

# 线性变位极谱法研究

## XVI. 铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸的配位吸附波

王晓平 张祖训

(南京大学化学系, 南京 210008)

本文提出了铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸三元配合物的极谱配位吸附波。在 pH 为 7.5-8.2 的醋酸、三乙醇胺、乙醇底液中, 该波的峰电位在  $-0.685V$  (vs.SCE)。在  $1.00 \times 10^{-7}$ - $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  范围内, 铀(VI) 浓度与峰电流呈线性关系。对极谱波的电流、电位性质进行了研究, 测定了配合物的组成、表观稳定常数和离解及生成速率常数。

关键词: 线性变位极谱法 配位吸附波 铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸三元配合物

铀(VI)-5-Br-PADAP 比色法是近年来地质、冶金部门广泛应用的测定微量铀的方法<sup>1-3</sup>。本文提出的铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸三元配合物的极谱配位吸附波, 其灵敏度较比色法高一个数量级。文中着重讨论了该波的电流、电位性质, 测定了配合物的组成、表观稳定常数和离解及生成速率常数。

### 仪器、试剂和方法

仪器: JP-2 型示波极谱仪, 滴汞电极为极化电极, 辅助电极为铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极, XJP-821 (B) 型极谱仪, 悬汞电极, CS501 型超级恒温器, pH5-3 型酸度计。

溶液: 铀(VI)标准溶液, 称取  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (C.P.) 0.1015 g, 加入 50ml HOAc (A.R.) 及少量水, 微热溶解后, 转移至 500ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 经校正, 其浓度为  $4.79 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。5-Br-PADAP 溶液, 准确称取该试剂 (A.R.) 0.0873g, 用 95% 乙醇 (A.R.) 溶解, 转移至 250ml 容量瓶中, 以 95% 乙醇稀释至刻度, 其浓度为  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。磺基水杨酸溶液, 2.542g 该试剂 (A.R.) 用少量水溶解后定容至 50ml, 其浓度为  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。该溶液现用现配。15% 三乙醇胺 (C.P.) 水溶液, 10% HoAc 和 20% NaOH 溶液, 石英亚沸重蒸馏水。

实验方法: 取一定量铀(VI)标准液于 25ml 容量瓶中, 依次加入适量的磺基水杨酸溶液, 以及三乙醇胺、5-Br-PADAP, 乙醇, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。放置 15 分钟后, 取部分试液放入电解池中, 通纯氮三分钟, 以 JP-2 型示波极谱仪记录电流-电位曲线, 起始电位为  $-0.400V$ , 温度控制在  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

### 结 果

#### 1. 铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸的极谱波

本文于1988年9月22日收到。  
国家自然科学基金资助的课题。

图1曲线(1)为 pH7.8 的醋酸、三乙醇胺、乙醇底液中, 有磺基水杨酸存在时 5-Br-PADAP 的极谱波,  $E_p$  为  $-0.590V$ 。在上述试液中加入铀(VI) ( $9.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 则在 a 波之后出现新的 b 波(曲线(2)), b 波随铀(VI) 浓度增加而升高, 同时 a 波逐渐下降直至消失(曲线(4))。若在底液中只加入铀(VI) 和磺基水杨酸, 则并无极谱波出现(曲线(3))。而在底液中仅加入铀(VI) 和 5-Br-PADAP 时, 虽在 b 波位置有极谱波出现, 但灵敏度很低, 且溶液混浊, 说明铀(VI) -5-Br-PADAP 的二元配合物不稳定。由此可见, b 波为铀(VI) -5-Br-PADAP-磺基水杨酸三元配合物的极谱波。如果试液中加入溴代十六烷基吡啶、Triton X-100、聚乙烯辛基苯基醚等表面活性剂, 均使配合物的极谱波峰电流降低, 甚至消失, 说明该配合物在滴汞电极表面吸附, 由测得的电毛细管曲线也证实了这一点。因此可以认为 b 波是铀(VI) -5-Br-PADAP-磺基水杨酸三元配合物的配位吸附波。

图1 铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸的极谱波

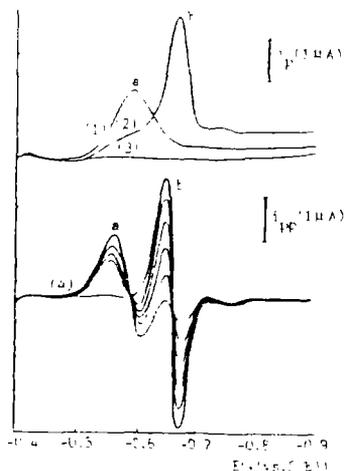


Fig.1 Polarograms of U(VI)-5-Br-PADAP-  
 $\text{HO}_2\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$

1,2,3 and 4 curves were obtained in solutions of

(1)  $[\text{5-Br-PADAP}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{Sal.}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;

(2)  $[\text{5-Br-PADAP}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{Sal.}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{U(VI)}] = 9.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;

(3)  $[\text{Sal.}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{U(VI)}] = 9.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;

(4)  $[\text{5-Br-PADAP}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{Sal.}] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$[\text{U(VI)}] = 1-9.94 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

## 2. 影响配位吸附波的因素

在氯酸、硝酸、醋酸分别和三乙醇胺组成的缓冲体系中, 以后者所得的配位吸附波波形最好。在 pH7.5-8.2 的该缓冲溶液中峰电流几乎不变, 因此实验中 pH 控制在该范围。由于铀(VI) 配合物在水中溶解度较小, 故需加入乙醇以增加其溶解度。乙醇含量在 25-30% 范围内, 峰电流为定值; 小于 25%, 则配合物不能完全溶解; 超过 30%, 则峰电流降低。乙醇含量 27% 为最好。由于配合物生成需要一定时间, 所以溶液应放置 15 分钟后才测定极谱波。配位吸附波的峰电流与磺基水杨酸及 5-Br-PADAP 的浓度关系见图 2 曲线(1) 及(2)。在浓度较低一段范围内,  $i_{pp}$  分别与  $[\text{磺基水杨酸}]^1$  及  $[\text{5-Br-PADAP}]^{1/2}$  呈线性关系(如图 2 曲线(1) ab 段及曲线(3)), 可见, 磺基水杨酸、5-Br-PADAP 和铀(VI) 生成 2: 1: 1 的三元配合物(参阅文献(4)式(27))。

## 3. 配位吸附波的电流-电位特性

在  $1.00 \times 10^{-7} - 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  浓度范围内, 铀(VI) 与峰电流呈线性关系,  $i_p$  与  $V$  (图 3) 及  $m^{2/3}$ ,  $t^{7/6}$  均有直线关系。半峰宽度 ( $W_{1/2}$ ) 为 45mV(25°C), 由公式(1)<sup>(4)</sup>

$$W_{1/2} = 3.52RT / nF = 90.4 \text{ mV} / n \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

求得  $n=2$ 。由导数极谱波求得  $i_p / i_p^*$  的比值为 1.06, 接近于 1, 说明配位吸附波为可逆

波<sup>(5)</sup>。根据配位吸附波峰电位与 pH 的线性关系 (图 4), 求得参加电极反应的氢离子数为 2。这表明配位吸附波的产生并非是配合物中 U (VI) 的还原而是配体 5-Br-PADAP 的还原。参照文献[6], 可写出其还原反应式如下:

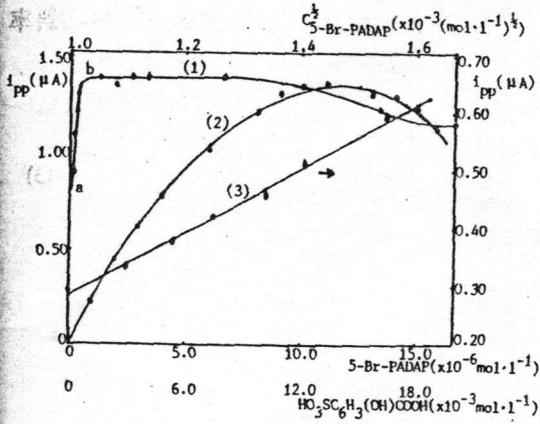
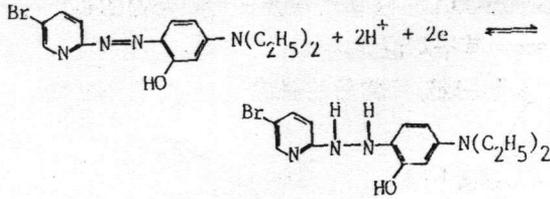


图 2  $i_{pp}$  与两种配体的关系(导数波)

Fig.2 Relationship between  $i_{pp}$  and two ligands

(1)- $i_{pp}$ -[ $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ ] plot

[U(VI)] =  $9.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , [5-Br-PADAP] =  $1.10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(2)- $i_{pp}$ -[5-Br-PADAP] plot

[U(VI)] =  $9.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , [HO<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)COOH] =  $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(3)- $i_{pp}$ -[5-Br-PADAP]<sup>1/2</sup> plot

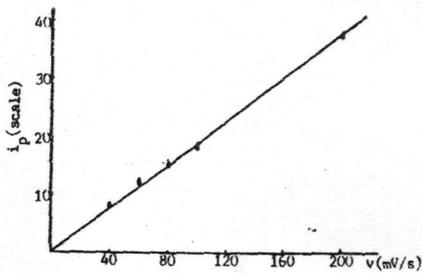


图 3  $i_p$  与  $v$  的关系

Fig.3  $i_p$ - $v$  plot

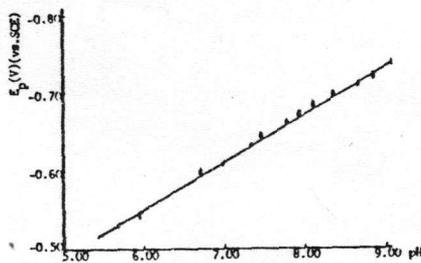


图 4  $E_p$  与 pH 的关系

Fig.4 Relationship between  $E_p$  and pH value

根据配位吸附可逆波方程式<sup>(4)</sup>, 可以求得该配合物的扩散系数. 浓度为  $6.00 \times 10^{-7}$ ,  $8.00 \times 10^{-7}$ ,  $10.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的配合物, 吸附峰的  $i_p$  分别为 0.0345, 0.0426,  $0.0541 \mu\text{A}$ , 实验时  $m = 0.00389 \text{ g/s}$ ,  $V = 0.255 \text{ V/s}$ , 在峰电位时  $t = 6.00 \text{ s}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , 由文献 [4] 式(26)求得铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸三元配合物的扩散系数为  $4.86 \times 10^{-6}$ ,  $4.12 \times 10^{-6}$ ,  $4.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 其平均值为  $4.42 \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

#### 4. 配合物的表现稳定常数和离解及生成速率常数的测定

由文献<sup>(7)</sup> 可得

$$1/i_{pp} = 1/(i_{pp})_{\max} + 1/(i_{pp})_{\max} K_{\text{稳}} C_L^x C_Q^y \quad (2)$$

式中  $C_L$ ,  $C_Q$  分别表示 5-Br-PADAP、磺基水杨酸的摩尔浓度,  $x$ ,  $y$  为配合物的配位比, 前已求得  $x = 1$ ,  $y = 2$ . 由图 2 结果, 以  $1/i_{pp}$  对  $1/C_L$  作图为一一直线, 从该直线的截距和斜率求得该配合物的表现稳定常数为  $1.29 \times 10^9 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{dm}^9$ .

参阅文献<sup>(8)</sup> 公式(27)(28)以及

$$K_{\text{稳}} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[\text{ML}_x\text{Q}_y]}{[\text{M}]C_L^x C_Q^y} = \frac{C_0}{(C_M - C_0)C_L^x C_Q^y} = \frac{1}{(\frac{1}{K} - 1)C_L^x C_Q^y} \quad (3)$$

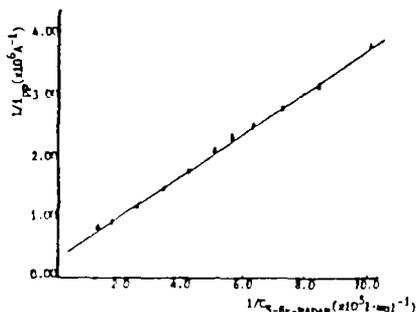


图 5  $1/i_{pp}$  与  $1/C_L$  的关系

Fig.5 Relationship between  $[i_{pp}]^{-1}$  and  $[C_L]^{-1}$

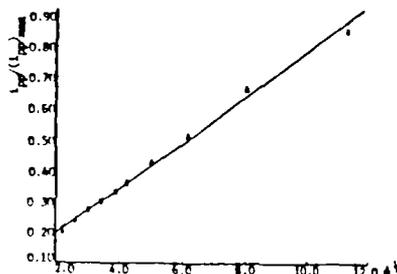


图 6  $i_{pp}/(i_{pp})_{\max}$  与  $\Phi^{1/2}$  的关系

Fig.6  $i_{pp}/(i_{pp})_{\max} - \Phi^{1/2}$  plot

可得

$$i_{pp}/(i_{pp})_{\max} = 0.810(k_f t \Phi)^{1/2} \quad (4)$$

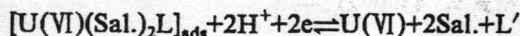
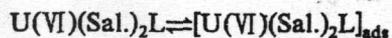
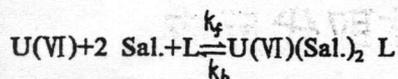
式中

$$\Phi = K_{\text{稳}} C_L^x C_Q^y / (1 + K_{\text{稳}} C_L^x C_Q^y) \quad (5)$$

根据图 2 结果, 以  $i_{pp}/(i_{pp})_{\max}$  对  $\Phi^{1/2}$  作图, 得到一条直线(图 6), 其斜率为  $0.735 \times 10^5$ , 其他参数为  $t = 6.00 \text{ sec}$ ,  $C_Q = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求得该配合物的离解速率常数 ( $k_b$ ) 为  $1.06 \text{ sec}^{-1}$ , 生成速率常数  $k_f$  为  $1.39 \times 10^9 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{dm}^9 \cdot \text{sec}^{-1}$ .

#### 5. 电极反应机理

综上所述, 铀(VI)-5-Br-PADAP-磺基水杨酸的配位吸附波属于 CAEL 过程<sup>(4)</sup>, 其反应机理可以表示如下:



式中, L 表示 5-Br-PADAP, L' 为其还原产物, Sal. 代表磺基水杨酸.

### 参 考 文 献

- (1) 吴铁民, 理化检验 (化学分册), 19(4), 52 (1983).
- (2) 薛光, 化学试剂, 6(1), 48 (1984).
- (3) 谢炳根, 化学试剂, 2(6), 37 (1980).
- (4) 张祖训、朱延宁, 化学学报, 41, 1021 (1983).
- (5) 甘知行、陈莉莉、曹广营、张祖训, 化学学报, 47, 78 (1989).
- (6) Florence, T.M., Johnson, D.A., Baflay, G.E., *J. Electroanal. Chem.*, 50, 113 (1974).
- (7) 高小霞、焦奎, 化学学报, 40, 611 (1982).

## INVESTIGATION ON POLAROGRAPHY WITH LINEARLY CHANGING POTENTIAL

### XVI. ADSORPTIVE-COMPLEX WAVE OF

### U(VI)-5-Br-PADAP-HO<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)COOH

Wang Xiaoping      Zhang Zuxun

(Department of Chemistry, Nanning University, Nanjing 210008)

A method has been elaborated which utilizes the adsorptive-complex polarographic wave of U(VI)-5-Br-PADAP-HO<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)COOH in HAc-TEA-Et.OH medium. The peak potential is -0.685V vs.SCE at pH 7.5-8.4. The peak current is linearly related to the concentration of U(VI) in the range of  $1.00 \times 10^{-7}$ - $1.00 \times 10^{-5}$  mol · l<sup>-1</sup>. The behavior of current-potential curve was studied and the composition, stability constant(K) and dissociation constant(K<sub>b</sub>) of the complex were determined.

**Keywords:** linear sweep polarography    adsorptive-complex wave

U(VI)-5-Br-PADAP-HO<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)COOH ternary complex