

# 稀土元素的电分析化学研究(I)

## —铈的极谱研究

李瑞樾 高小霞

(北京大学化学系)

### 摘 要

用交流极谱法比较了  $\text{Eu}^{+3}$  离子在  $\text{NH}_4\text{SCN}$ 、 $\text{EDTA-NaCl}$ 、 $\text{DTPA-NaCl}$  三种底液中的极谱行为, 其中以在  $\text{DTPA-NaCl}$  底液中的极谱可逆性为最好。使用  $\text{DTPA-NaCl}$  底液测定  $\text{Eu}^{+3}$  的最宜条件为:  $\text{pH} > 6.5$ ,  $\text{NaCl}$  浓度  $> 0.3M$ ,  $\text{DTPA}$  浓度略大于溶液中全部可与  $\text{DTPA}$  络合的金属离子的总浓度。在此条件下, 用交流极谱或单扫示波极谱法测定  $\text{Eu}^{+3}$  的下限为  $2 \times 10^{-6}M$ , 用微分脉冲极谱法测定为  $2 \times 10^{-7}M$ 。其他稀土离子不干扰。还测定了某些稀土氧化物样品中少量的  $\text{Eu}$ , 得到满意的结果。

在  $\text{Eu}^{+3}-\text{VO}^{+2}-\text{KI}$  溶液中, 由于  $\text{Eu}^{+3}$  的电极还原产物  $\text{Eu}^{+2}$  被  $\text{VO}^{+2}$  重新氧化为  $\text{Eu}^{+3}$ , 得到一个极谱平行催化波。催化波的波形以在  $0.1M$   $\text{KI}$  溶液中为最好。波高与  $\text{Eu}^{+3}$  浓度及  $[\text{VO}^{+2}]^{1/2}$  成正比。在  $\text{pH} 1-3.7$  范围内波高与  $\text{pH}$  无关。反应  $\text{Eu}^{+2} + \text{VO}^{+2} \xrightarrow{k} [\text{VOEu}^{+4}]$  为决定速率的步骤。用直流极谱法测定其反应速度常数  $k = 1.84 \times 10^3 M^{-1} \text{sec}^{-1}$ 。

### 引 言

稀土 17 个元素的化学性质十分相似, 它们的分离和分析一直是一个比较复杂的课题。目前稀土元素的分析除用光栅光谱、质谱等物理方法外, 化学分析主要用光度分析法。我们试用电分析化学来研究各个稀土元素的分析。国内外在这方面的工作都比较少, 原因是稀土元素的大多数离子在极谱上的还原电位都在  $-1.7$  到  $-2.0$  伏(对 SCE) 之间, 不宜作分析之用。只有  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$  和  $\text{Sm}$  的离子在这电位之前有较好的极谱还原波, 其中以  $\text{Eu}^{+3}$  的还原电位最正, 为  $-0.67$  伏, 不受其它稀土离子的干扰。因此, 在大量稀土元素存在下测定少量的  $\text{Eu}$  时, 极谱法是个很好的方法。

为了提高某一金属离子的极谱分析灵敏度可以选择适当的底液和络合剂, 提高电极

反应速率,改善极谱波的可逆性,以便采用单扫示波极谱、交流极谱、脉冲极谱等灵敏度较高的极谱方法.不少作者<sup>[1-4]</sup>曾研究过  $\text{Eu}^{+3}$  在一般无机盐 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$  的盐等) 以及一些有机络合剂如 EDTA, DTPA 等底液中的极谱行为.有的<sup>[5-7]</sup>还深入研究了它们的电极反应过程.但用于测定实际稀土样品中的 Eu 时往往只应用氯化物和 EDTA 等少数底液<sup>[8-10]</sup>.关于 Eu 的极谱催化波至今未见报导.我们工作的目的在于选择适当的底液,比较它们在直流极谱、交流极谱、单扫描示波极谱和脉冲极谱上的行为,以便进一步提高测定的灵敏度,并对 Eu 的极谱催化波进行初步的探索.

## 实 验 部 分

### 仪器设备

柳本 PA-102 型交直流极谱仪,滴汞电极流速  $m = 0.648 \text{ mg/sec}$ , 在  $0.1 \text{ M KI}$ 、 $5 \times 10^{-3} \text{ M VOCl}_2$  溶液中电极电位为  $-0.65$  伏时滴落时间  $t_1 = 4.83$  秒; 成都 JP-1A 型示波极谱仪,  $m = 0.549 \text{ mg/sec}$ , 采用三电极系统; JP-M1 型脉冲极谱仪; pHS-3 型酸度计; 在自制示波极谱仪上测试一滴汞的  $i-t$  曲线并绘制. 除注明外所有极谱图都在  $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$  下记录. 所有的电位都是对饱和甘汞电极而言.

$\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 纯度  $> 99.8\%$ , Fluke 产品, 称量前在  $600^\circ \text{C}$  下烘烤 1 小时. 二乙撑三胺五乙酸(DTPA), 德国 Schuchard Munchen 产品, 纯度  $98\%$ , 熔点  $230^\circ \text{C}$ . 其余化学试剂皆为国产分析纯试剂. 溶液全部用重蒸水配制. 每次记录前溶液通纯氮 10 分钟.

### 实验结果

#### (一) 底液的选择与 Eu 的测定

我们选用了  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ , EDTA, DTPA 等常用试剂为底液进行比较. 表 1 的结果说明, 相同浓度的  $\text{Eu}^{+3}$  在不同的底液中所测得的扩散电流  $i_d$  以及单扫示波极谱峰电流  $i_p$  各自相差很小, 各微分脉冲极谱峰高有所差别, 而它们的交流极谱峰高  $i_{ac}$  却相差十几倍之多. 这是因为交流极谱峰高主要决定于电极反应的速率, 电极反应越快,  $i_{ac}$  越大, 半峰宽  $W_{\frac{1}{2}}$  越小. 对可逆的电极反应,  $W_{\frac{1}{2}} = \frac{90}{n}$  毫伏,  $n$  为电子转移数目. 因此我们利用  $i_{ac}$  和  $W_{\frac{1}{2}}$  来进行底液条件试验并用来比较电极反应的可逆性. 在上述底液中其可逆性有以下次序:



这和 W.F. Kinaro 等<sup>[3]</sup>用其他方法所得的下列次序大致相同:



我们对  $\text{SCN}^-$ 、EDTA、DTPA 这前三种底液再作比较:

#### 1. $\text{NH}_4\text{SCN}$ 底液

表 1 中以  $\text{NH}_4\text{SCN}$  中的交流极谱峰最高. J.E.B. Randles<sup>[5]</sup>, J.H. Sluyters<sup>[6]</sup>, F.C. Anson<sup>[7]</sup> 等都认为  $\text{SCN}^-$  的存在能大大加快  $\text{Eu}^{+3}$  的电极反应并认为  $\text{SCN}^-$  的

表 1 不同底液下Eu(III)的极谱波 (Eu(III)浓度:  $5 \times 10^{-4} M$ )

底液	直流极谱		单扫示波极谱		交流极谱			微分脉冲极谱
	$i_d$ ( $\mu A$ )	$E_{1/2}$ (V)	$i_p$ ( $\mu A$ )	$E_p$ (V)	$i_{ac}$ ( $\mu V$ )	$E_p$ (V)	$W_{1/2}$ (mV)	峰高 (mm)
0.1M NH <sub>4</sub> Cl	0.87	-0.620	2.25	-0.715	23.5	-0.675	122	63.9
0.2N HCl	0.85	-0.670	2.11	-0.755	13.4	-0.755	128	39.7
0.1M NH <sub>4</sub> SCN	0.86	-0.605	2.15	-0.680	165	-0.616	110	91.9
0.1M NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	0.85	-0.616	2.40	-0.704	35	-0.664	120	58
0.1M NH <sub>4</sub> I	0.87	-0.599	2.30	-0.670	97	-0.619	116	95.2
0.01M EDTA, pH5.4 0.1M NaCl	0.78	-1.087	2.03	-1.150	103.2	-1.094	117	79
0.01M DTPA, pH8.5 0.1M NaCl	0.74	-1.328	2.15	-1.380	128	-1.333	105	86.8

作用在于形成某种直接参加电极反应的Eu(III)-SCN<sup>-</sup>络合物<sup>[6]</sup>或形成配位桥<sup>[7]</sup>。我们的试验说明,在NH<sub>4</sub>SCN底液中加入等量或过量的Cl<sup>-</sup>,ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>或SO<sub>4</sub><sup>-</sup>阴离子,Eu<sup>+3</sup>的交流极谱峰显著降低(表2), $W_{1/2}$ 增大。此情况对样品分析十分不利,因为样品中的其它稀土氧化物用无机酸溶解后都要变成各种盐。这就大大降低了用SCN<sup>-</sup>底液测定Eu<sup>+3</sup>的灵敏度。我们曾

试验用尽可能少的HClO<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>的影响最小)溶解100mg La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后配成10ml 2M NH<sub>4</sub>SCN底液,用交流极谱法最低只达到 $10^{-5} M$ 的Eu<sup>+3</sup>。

## 2. EDTA底液

E. I. Onstatt<sup>[1]</sup>最早用直流极谱法研究了Eu(III)-EDTA络合物的组成。A. A. Vlček<sup>[2]</sup>认为在EDTA底液中Eu<sup>+3</sup>的极谱波是可逆的。B. Я. Каплан等<sup>[3]</sup>在EDTA-NaCl底液中用方波极谱法测定稀土氧化物中的Eu。他们指出,在pH 8—10之间波高与pH无关。我们的结果说明,Eu(III)-EDTA的交流极谱峰受pH影响很大。在pH 5.5和2.4附近 $i_{ac}$ 最大, $W_{1/2}$ 最小(100mV),可逆性最好。但在这pH值的前后 $i_{ac}$ 迅速减小。因此pH 2—7这一区域不宜利用。在pH 7—8.5间 $i_{ac}$ 有所降低, $W_{1/2}$ 增至114mV。pH > 8.5时 $i_{ac}$ 降低更多, $W_{1/2}$ 更大,为120mV。在0.2M EDTA, 0.1M LaCl<sub>3</sub>, pH = 9的底液中交流极谱测定Eu<sup>+3</sup>的最低浓度为 $1 \times 10^{-5} M$ 。

Eu(III)在EDTA底液中的还原电位在-1.1伏左右,这正是第二个氧波的后半部。由于溶液中的氧不容易完全除去,因此在单扫示波极谱和脉冲极谱中微量的Eu<sup>+3</sup>还原电流叠加在氧波之中,这妨碍进一步提高测定的灵敏度。可见EDTA底液不是最理想的。

表 2 支持电解质对Eu<sup>+3</sup>-SCN<sup>-</sup>交流极谱波的影响(溶液含 $5 \times 10^{-4} M$  Eu<sup>+3</sup>)

底液	$i_{ac}$ ( $\mu V$ )	$W_{1/2}$ (mV)
0.2M NH <sub>4</sub> SCN	168	105
0.2M NH <sub>4</sub> SCN, 0.5M NH <sub>4</sub> Cl	93.5	119
0.2M NH <sub>4</sub> SCN, 0.5M NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	107	117
0.2M NH <sub>4</sub> SCN, 0.5M KNO <sub>3</sub>	87	121
0.2M NH <sub>4</sub> SCN, 0.25M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27	160

### 3. DTPA 底液

S. Misumi, A. Iwase<sup>[4]</sup> 研究了 Eu(III)-DTPA 络合物的直流极谱行为, 但尚未见到极谱法用此络合剂测定  $\text{Eu}^{+3}$  的报导。

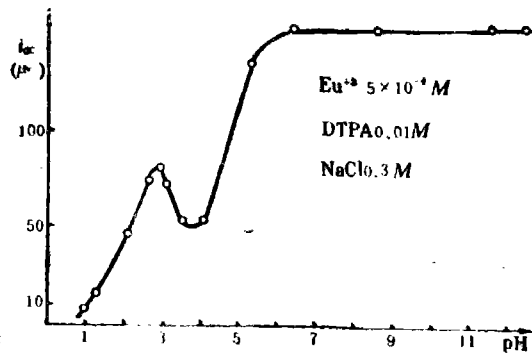
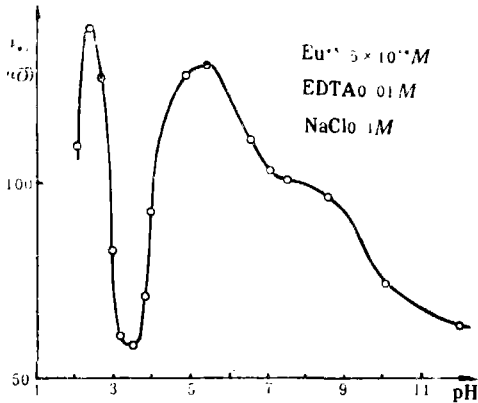


图1 pH对  $\text{Eu}^{+3}$ -EDTA 交流极谱峰高的影响 图2 pH对  $\text{Eu}^{+3}$ -DTPA 交流极谱峰高的影响

#### (1) pH 的影响

当  $\text{pH} > 6.5$  时交流极谱峰高  $i_{ac}$ 、峰电位和半峰宽  $W_{1/2}$  都基本不变,  $W_{1/2}$  在 99—101mV 之间, 可逆性良好; 当  $\text{pH} < 6.5$  时, 随着 pH 减小峰电位向正方向移动,  $W_{1/2}$  不断变大, 可逆性变坏。因此 pH 可以选在 6.5—12.5 之间。

#### (2) DTPA 浓度的影响

实验结果表明: 当  $\text{Eu}^{+3}$  浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  时, DTPA 浓度只要大于  $10^{-3} \text{M}$ , 当 10ml 溶液中除了少量的  $\text{Eu}^{+3}$  外还含有 100mg  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{La}^{+3}$  浓度约  $6.1 \times 10^{-2} \text{M}$ ) 时, DTPA 浓度只要大于  $6.7 \times 10^{-2} \text{M}$ , 所得的 Eu(III) 的交流极谱峰高不再变化。这是因为 DTPA 和  $\text{Eu}^{+3}$  及其它稀土离子形成十分稳定的 1:1 络合物, 因此 DTPA 的克分子用量只要有少量的过量就足以将  $\text{Eu}^{+3}$  全部络合。

#### (3) 支持电解质的影响

增加支持电解质的浓度能略提高 Eu(III)-DTPA 交流极谱峰的峰高并使  $W_{1/2}$  减小(表3)。在 NaCl,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  几种底液中以 NaCl 的影响最大。这对稀土样品的分析是有利的, 因为用 HCl 溶解样品后用 NaOH 调 pH 时会引入大量 NaCl。NaCl 浓度大于 0.3 M 以后,  $i_{ac}$  就不再增加了。支持电解质的这种作用看来是通过改变电双层电位从而提高电极反应速率而引起的。

#### (4) 其他稀土元素的干扰问题

没有发现其它稀土离子在  $\text{Eu}^{+3}$  的还原电位上出现极谱波。但大量稀土离子会使

表3 支持电解质对 Eu(III)-DTPA 交流极谱峰的影响

(溶液含  $5 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{Eu}^{+3}$ ,  $10^{-2} \text{M}$  DTPA, pH 8.5—9.0)

支持电解质	$i_{ac}$ ( $\mu\text{A}$ )	$W_{1/2}$ (mV)
0.1M NaCl	132	104
0.3M NaCl	152	100
0.5M NaCl	151	98
0.3M $\text{NaNO}_3$	148	100
0.3M $\text{NH}_4\text{ClO}_4$	147	100
0.15M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	141	102

Eu(III)-DTPA 的交流极谱峰略为降低。在  $2 \times 10^{-4} M$   $Eu^{+3}$ ,  $6.7 \times 10^{-2} M$  DTPA 溶液中加入  $5.1 \times 10^{-2} M$   $LaCl_3$  后, 峰高  $i_{ac}$  由  $55.6 \mu V$  降为  $52 \mu V$ 。因此在使用交流极谱法测定稀土样品时, 在标准  $Eu^{+3}$  溶液中也应加入相应数量的稀土氧化物。

从上面结果看出, 使用 DTPA 底液时最宜条件为:  $pH > 6.5$ ,  $NaCl$  浓度  $\geq 0.3 M$ , DTPA 浓度只要略大于全部可络合的金属离子的总浓度。

#### (5) 定量关系

在上述条件下的 DTPA-NaCl 底液中,  $Eu^{+3}$  浓度在  $10^{-6} M$  和  $10^{-5} M$  的数量级范围内,  $Eu^{+3}$  的交流极谱峰高、单扫示波极谱峰高及微分脉冲极谱峰高都有良好的线性定量关系。脉冲极谱法还能测出低至  $2 \times 10^{-7} M$  的  $Eu^{+3}$ , 但在  $10^{-7} M$  数量级范围内误差较大。我们没有试验  $10^{-4} - 10^{-3} M$  间的定量关系, 因为在这样大的浓度下用直流极谱在常用的  $NH_4Cl$  或  $HCl$  底液中就可以得到满意的结果。

微分脉冲极谱的操作条件为: 延迟时间 2 秒; 扫描速度 7.5 分/伏; 积分放电时间 20 毫秒, 积分门时间 20 毫秒; 灵敏度  $\frac{1}{8}$  档; 记录器倍率  $\times 5$ ; 脉冲电压 25 毫伏。

表 4 含与不含大量  $La^{+3}$  时交流极谱峰高与  $Eu^{+3}$  的定量关系

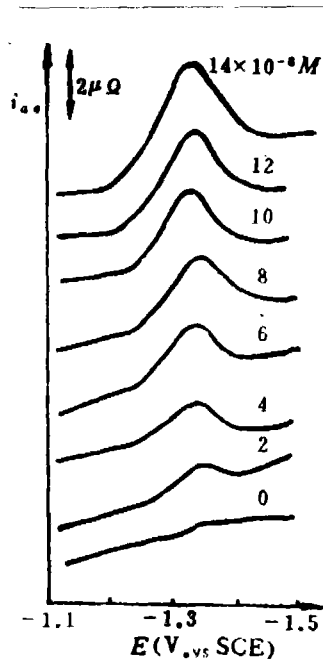
0.01M DTPA 0.3M NaCl		pH8.9-9.1		0.07M DTPA 0.06M $LaCl_3$ 0.3 M NaCl, pH9.0	
$[Eu^{+3}]$ (M)	$i_{ac}$ ( $\mu V$ )	$[Eu^{+3}]$ (M)	$i_{ac}$ ( $\mu V$ )	$[Eu^{+3}]$ (M)	$i_{ac}$ ( $\mu V$ )
$2 \times 10^{-6}$	0.64	$2 \times 10^{-5}$	6.0	$2 \times 10^{-6}$	0.58
$4 \times 10^{-6}$	1.25	$4 \times 10^{-5}$	12.2	$4 \times 10^{-6}$	1.10
$6 \times 10^{-6}$	1.80	$6 \times 10^{-5}$	17.9	$6 \times 10^{-6}$	1.66
$8 \times 10^{-6}$	2.5	$8 \times 10^{-5}$	23.7	$8 \times 10^{-6}$	2.28
$10 \times 10^{-6}$	3.0	$10 \times 10^{-5}$	28.6	$10 \times 10^{-6}$	2.82

表 5 单扫示波极谱峰高与  $Eu^{+3}$  浓度关系  
(溶液含 0.01M DTPA, 0.3M NaCl, pH8.9-9.0)

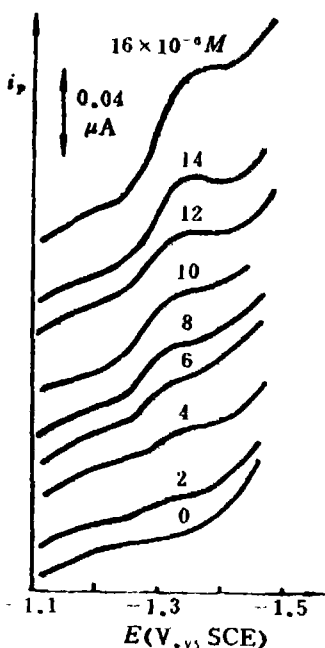
$[Eu^{+3}]$ (M)	$i_p$ ( $\mu A$ )	$[Eu^{+3}]$ (M)	$i_p$ ( $\mu A$ )
$2 \times 10^{-6}$	0.008	$2 \times 10^{-5}$	0.087
$4 \times 10^{-6}$	0.016	$4 \times 10^{-5}$	0.160
$6 \times 10^{-6}$	0.024	$6 \times 10^{-5}$	0.240
$8 \times 10^{-6}$	0.033	$8 \times 10^{-5}$	0.325
$10 \times 10^{-6}$	0.040	$10 \times 10^{-5}$	0.425

表 6 微分脉冲极谱峰高与  $Eu^{+3}$  浓度的关系  
(溶液含 0.01M DTPA, 0.3M NaCl, pH8.9-9.0)

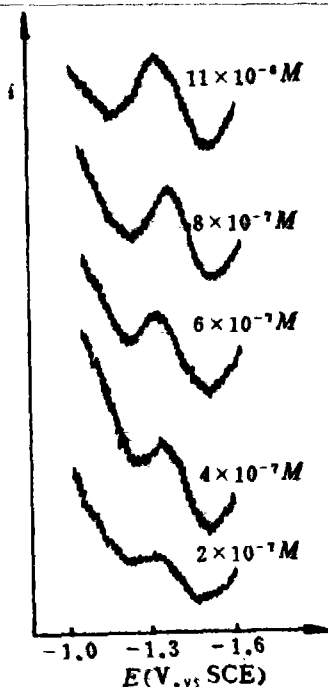
$[Eu^{+3}]$ (M)	峰高 (mm)	$[Eu^{+3}]$ (M)	峰高 (mm)
$1 \times 10^{-6}$	11.4		
$2 \times 10^{-6}$	21.8	$2 \times 10^{-7}$	3.0
$4 \times 10^{-6}$	44.8	$4 \times 10^{-7}$	5.2
$6 \times 10^{-6}$	62.0	$6 \times 10^{-7}$	7.0
$8 \times 10^{-6}$	84	$8 \times 10^{-7}$	9.2
$10 \times 10^{-6}$	106	$10 \times 10^{-7}$	12.3



DTPA 0.11M,  
LaCl<sub>3</sub> 0.1M NaCl 0.1M,  
Eu<sup>3+</sup>浓度标于曲线上.



DTPA 0.11M,  
LaCl<sub>3</sub> 0.1M,  
Eu<sup>3+</sup>浓度标于曲线上.



DTPA 0.01M,  
NaCl 0.3M,  
Eu<sup>3+</sup>浓度标于曲线上.

图3 Eu<sup>3+</sup>的交流极谱图 图4 Eu<sup>3+</sup>的单扫描示波极谱图 图5 Eu<sup>3+</sup>的微分脉冲极谱图

#### (6) 稀土氧化物中少量Eu的测定

选用  $6.75 \times 10^{-2} M$  DTPA, pH 8—9, 0.3M NaCl 溶液为底液测定了有色金属研究院的稀土氧化物样品中的Eu.

分析步骤: 样品在  $600^\circ C$  下烘烤一小时, 冷却后准确称取 100mg 多份, 分别加入尽量少的 1:1 HCl 和  $H_2O_2$ , 小火加热溶解, 将过量的  $H_2O_2$  加热除去, 往所得溶液中加入 1.35ml 0.5M DTPA 溶液, 1.0ml 3M NaCl 溶液, 用 NaOH 溶液调 pH 为 8—9, 将溶液全部转移到 10ml 容量瓶中, 稀释到刻度. 溶液除氧后用交流极谱和示波极谱进行测定. 用同样方法配制用作标准曲线的溶液: 称取 100 mg  $La_2O_3$  多份, 其它操作步骤同上. 在所得溶液中分别加入系列标准  $Eu^{3+}$  溶液, 调 pH 并用水稀释至刻度. 所得结果与该单位分析结果一致.

表7 稀土氧化物样品中Eu的测定结果

平行 样品	交流极谱 $i_{ac}(\mu V)$	换算结果		示波极谱 $i_p(\mu A)$	换算结果	
		含 $Eu_2O_3$ 量 (mg)	Eu%		$Eu_2O_3$ 含量 (mg)	Eu%
1	36.1	0.231	1.99	0.594	0.225	1.95
2	36.2	0.232	2.00	0.607	0.231	1.99
3	35.8	0.230	1.99	0.594	0.225	1.95
平均	36.1	0.231	1.99	0.598	0.227	1.96

表 8 Eu(III) 的标准工作曲线  
(底液  $6.75 \times 10^{-2} M$  DTPA,  $0.3 M$  NaCl,  $6.1 \times 10^{-2} M$  LaCl<sub>3</sub>)

Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 (mg/10ml)	0.09	0.18	0.27	0.36
交流极谱 $i_{ac}$ ( $\mu V$ )	14.3	28.0	42.1	54.5
示波极谱 $i_p$ ( $\mu A$ )	0.238	0.468	0.71	0.95

#### 4. 讨论

稀土氧化物往往用 HCl 溶解, 因此用酸性 NH<sub>4</sub>Cl 或 HCl 作底液能大大简化操作步骤。但氯化物底液中 Eu<sup>+3</sup> 的电极反应速度最慢。当溶液的酸度大时, 由于 H<sup>+</sup> 放电使 Eu<sup>+3</sup> 的还原波上部倾斜。因此 NH<sub>4</sub>Cl 或 HCl 底液只能用来测定浓度大于  $10^{-4} M$  的 Eu<sup>+3</sup>。SCN<sup>-</sup> 底液中电极反应的可逆性很好, 但它几乎受所有无机阴离子的影响, 即使用 HClO<sub>4</sub> 溶解样品也只能测定  $10^{-5} M$  以上的 Eu<sup>+3</sup>。EDTA-Eu(III) 络合物有比较高的电极反应速度, 也较为稳定, 但由于络合物组成较复杂<sup>[1]</sup>, 受 pH 影响较大, 在碱性底液中可逆性变坏。DTPA 底液有以下优点: DTPA 和 Eu<sup>+3</sup> 的络离子比 EDTA 的更稳定, 在碱性溶液中络离子组成单一, 在很大的 pH 范围内 (pH > 6.5) 交流极谱峰电位、半峰宽和峰高都不变, 这有利于改善分析的重现性; 电极反应速度比在 EDTA 中的要快; DTPA-Eu(III) 络合物还原电位在第二个氧波的平台处, 因此 Eu<sup>+3</sup> 的电流峰受溶液中残余的氧影响较小, 有利于进一步提高测定的灵敏度。但采用 DTPA 络合剂也有其缺点: 由于稀土氧化物样品中的其它稀土元素消耗了绝大部分的 DTPA, 而 DTPA 的溶解度是有限的, 因此想通过增加称样量来进一步提高分析的灵敏度就很困难。而且当 DTPA 用量增大时, 不能忽视试剂中重金属杂质对 Eu(III) 波的影响。这种影响在单扫示波极谱法和脉冲极谱法中尤为明显。为了避免杂质的影响, 须用标准工作曲线而不用加入法定量。

#### (二) 平行化学反应极谱催化波

Eu<sup>+3</sup> 的极谱还原产物 Eu<sup>+2</sup> 仍溶在溶液中。如果选择适当的氧化剂和催化络合剂, 将 Eu<sup>+2</sup> 重新氧化为 Eu<sup>+3</sup>, 而氧化剂本身在 Eu<sup>+3</sup> 的还原电位上不还原, 那么就可以提高 Eu<sup>+3</sup> 的还原电流, 得到一个平行化学反应的极谱催化波。作为氧化剂我们试验了 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, VO<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 NH<sub>2</sub>OH 等; 作为催化络合剂我们试用了 Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, EDTA, DTPA, 联吡啶和邻苯二酚等。只发现在 VO<sup>+2</sup> 作用下得到一个极谱催化波。

##### 1. 底液的影响

VO<sup>+2</sup> 在酸性溶液中在 -0.85 伏有一个双电子反应的不可逆还原波<sup>[12]</sup>。Eu<sup>+3</sup> 的还原波在它之前约 0.2 伏。在含 Eu<sup>+3</sup> 的酸性溶液中加入 VO<sup>+2</sup> 时, Eu<sup>+3</sup> 的波高增加。这波高和波形受支持电解质影响。在 SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 溶液中, 因 Eu<sup>+3</sup> 波向负移, 与 VO<sup>+2</sup> 的还原波分不开。在 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 或 Cl<sup>-</sup> 溶液中还原电流上升缓慢, 波形不好, 因此需要设法加大两波电位之差并改善 Eu<sup>+3</sup> 波的可逆性。在 SCN<sup>-</sup>, EDTA 等底液中 VO<sup>+2</sup> 波提到 Eu<sup>+3</sup> 波之前, 不能采用。在 0.1M KI 溶液中无论在波形、波高及两波的分离等方面都有较大的改善。NH<sub>4</sub>I 的效果和 KI 的一样, 在 0.1M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NI 底液中虽然

$\text{VO}^{+2}$  波向负移了很多,  $E_{1/2}$  为  $-1.005$  伏,  $\text{Eu}^{+3}$  的波形很好, 但  $\text{Eu}^{+3}$  波高增加不多.  $\text{KI}$  浓度在  $0.05\text{M}$  到  $0.2\text{M}$  之间  $\text{Eu}^{+3}$  波高和半波电位不变. 我们选用  $0.1\text{M}$   $\text{KI}$  底液.

表9 各底液中的  $\text{Eu}(\text{III})-\text{VO}^{+2}$  催化波  
(溶液含  $2 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Eu}^{+3}$ ,  $2 \times 10^{-3}\text{M}$   $\text{VO}^{+2}$ )

底液	$\text{Eu}^{+3}$ 扩散波高 $i_d(\mu\text{A})$	$\text{Eu}^{+3}$ 催化波高 $i_c(\mu\text{A})$	$i_c/i_d$	$\text{Eu}^{+3}$ 催化波 $E_{1/2}(\text{V})$	$\text{VO}^{+2}$ 波 $E_{1/2}(\text{V})$	催化波波形
$0.1\text{M}$ $\text{NH}_4\text{ClO}_4$	0.36	1.30	3.6	$-0.630$	$-0.830$	不好
$0.1\text{M}$ $\text{NH}_4\text{Cl}$	0.37	1.35	3.6	$-0.640$	$-0.823$	不好
$0.1\text{M}$ $\text{KI}$	0.38	1.78	4.6	$-0.597$	$-0.812$	好
$0.1\text{M}$ $\text{NH}_4\text{I}$	0.36	1.72	4.8	$-0.597$	$-0.817$	好
$0.1\text{M}$ $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	0.36	1.05	2.9	$-0.641$	$-1.005$	好

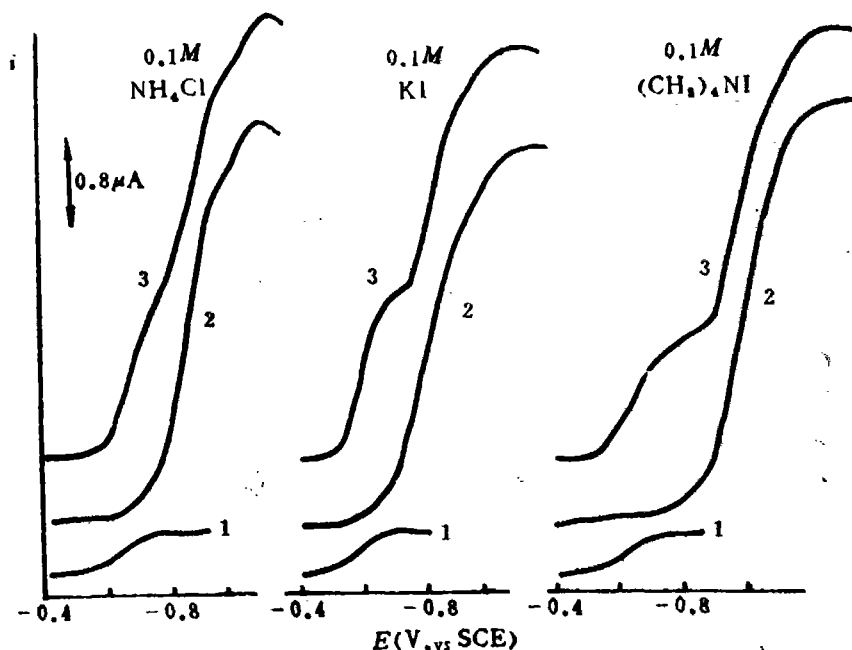


图6  $\text{Eu}^{+3}-\text{VO}^{+2}$  在不同底液中的直流极谱波

- $2 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Eu}^{+3}$  的扩散波.
- $2 \times 10^{-3}\text{M}$   $\text{VO}^{+2}$  的还原扩散波.
- $2 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Eu}^{+3}$ ,  $2 \times 10^{-3}\text{M}$   $\text{VO}^{+2}$  的极谱催化波.

## 2. pH 的影响

在  $0.1\text{M}$   $\text{KI}$ ,  $2 \times 10^{-3}\text{M}$   $\text{VO}^{+2}$ ,  $2 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Eu}^{+3}$  的溶液用  $\text{HClO}_4$  调 pH, 在 pH 1—3.7 范围内所得  $\text{Eu}^{+3}$  波高  $i_c$  和半波电位  $E_{1/2}$  都没有明显的变化. 但当  $\text{pH} > 3.7$  时,  $i_c$  开始减小,  $\text{VO}^{+2}$  的扩散波亦变小.  $\text{pH} > 4.5$  时溶液出现混浊.

## 3. $\text{VO}^{+2}$ 浓度与波高关系

在  $0.1\text{M}$   $\text{KI}$  和一定的  $\text{Eu}^{+3}$  浓度下,  $\text{Eu}^{+3}$  波高  $i_c$  与  $[\text{VO}^{+2}]^{1/2}$  成正比 (表10).

随着  $\text{VO}^{+2}$  浓度的增加两波逐渐接近, 波形变坏。二者浓度之比  $[\text{VO}^{+2}]/[\text{Eu}^{+3}]$  以 10—15 为宜。

表10  $\text{Eu}(\text{III})-\text{VO}^{+2}$  催化波高和  $\text{VO}^{+2}$  浓度的关系  
(溶液含  $2 \times 10^{-4} \text{ M Eu}^{+3}$ ,  $0.1 \text{ M KI}$ ,  $\text{pH } 2.7-3.5$ )

$[\text{VO}^{+2}]$ (M)	$i_c$ (mm)	$i_c/i_d$	$t_1$ (sec)	$\sqrt{[\text{VO}^{+2}] \cdot t_1}$ ( $\text{M}^{1/2} \text{ sec}^{1/2}$ )	$K$ ( $\text{M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )
0	$i_d=9.7$				
$1 \times 10^{-3}$	33.4	3.44	4.75	$6.89 \times 10^{-2}$	$1.90 \times 10^3$
$2 \times 10^{-3}$	47.0	4.85	4.83	$9.83 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^3$
$3 \times 10^{-3}$	57.0	5.87	4.85	$12.1 \times 10^{-2}$	$1.81 \times 10^3$
$4 \times 10^{-3}$	65.9	6.79	4.82	$13.9 \times 10^{-2}$	$1.82 \times 10^3$
$6 \times 10^{-3}$	79.2	8.15	4.70	$16.8 \times 10^{-2}$	$1.80 \times 10^3$

平均  $1.84 \times 10^3$

#### 4. 波高与 $\text{Eu}^{+3}$ 浓度的关系

在  $5 \times 10^{-4} \text{ M VO}^{+2}$ ,  $0.1 \text{ M KI}$  溶液中,  $\text{Eu}^{+3}$  浓度在  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  到  $10^{-4} \text{ M}$  范围内,  $i_c$  与  $\text{Eu}^{+3}$  浓度成正比。

表11  $\text{VO}^{+2}-\text{Eu}^{+3}$  催化波波高与  $\text{Eu}^{+3}$  浓度的关系  
( $5 \times 10^{-4} \text{ M VO}^{+2}$ ,  $0.1 \text{ M KI}$ )

$[\text{Eu}^{+3}]$ (M)	$2 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
$i_c$ ( $\mu\text{A}$ )	0.110	0.195	0.298	0.388	0.493

#### 5. 温度系数、汞柱高关系及 $i-t$ 曲线

$5 \times 10^{-4} \text{ M Eu}^{+3}$ , 对  $5 \times 10^{-3} \text{ M VO}^{+2}$ ,  $0.1 \text{ M KI}$ ,  $\text{pH}$  为 2.9 的溶液, 温度自  $8.1^\circ\text{C}$  升到  $40^\circ\text{C}$ , 测得  $i_c$  自 32mm 增至 81mm, 因此在此范围内温度系数平均为 2.9%。

汞柱高自 50cm 增至 80cm,  $i_c$  不变。

对第一滴汞的  $i-t$  曲线, 根据  $i \propto t^\alpha$  关系式作  $\log i - \log t$  的图得一直线。求得直线斜率  $\alpha = 0.66$ 。

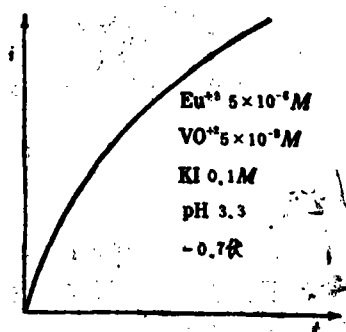
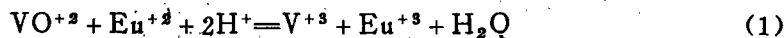


图7 第一滴汞的电流—时间曲线

#### 6. 讨论

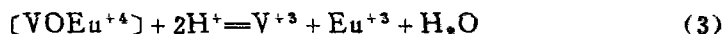
以上结果说明, 这是一个一级催化反应的极谱催化波。波高的增加是因为  $\text{Eu}^{+3}$  还原产物  $\text{Eu}^{+2}$  被  $\text{VO}^{+2}$  重新氧化为  $\text{Eu}^{+3}$  所引起的。

J.H.Espenson<sup>[13]</sup> 曾用化学分析与光度分析方法研究了  $\text{VO}^{+2}$  与  $\text{Eu}^{+2}$  间的化学反应。他们认为总的反应为:

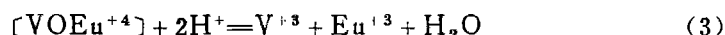
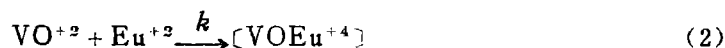


虽然  $\text{V}^{+3}$  还可以继续将  $\text{Eu}^{+2}$  氧化, 但其反应速度很慢, 可以忽略不计。他们亦发现在一定  $\text{pH}$  范围内反应速度与  $\text{pH}$  无关。因此反应 1 可以分为两步:





其中反应 3 是很快的。在总的反应 1 中决定速率的步骤是反应 2，极谱催化波也有类似的情况。在 pH 1—3.7 范围内波高  $i_c$  及  $E_{1/2}$  都与 pH 无关，当 pH > 3.7，溶液中  $\text{H}^+$  浓度小，甚至比  $\text{VO}^{+2}$  浓度还小，使反应 3 难以向右进行，因此  $i_c$  减小。可以认为催化电流大小决定于反应 2。在 0.1 M KI 溶液中  $\text{V}^{+3}$  在  $\text{Eu}^{+3}$  波前有一个还原至  $\text{V}^{+2}$  的可逆波， $E_{1/2}$  为 -0.46 伏。可以认为，反应产物  $\text{V}^{+3}$  在电极表面上会马上还原为  $\text{V}^{+2}$ 。因此，全部电极反应和平行化学反应的过程应包括：



其中最慢的一步是反应 2。

对于这种一级催化反应的极谱催化波有公式<sup>[11]</sup>

$$\frac{i_c}{i_d} = 0.81 \sqrt{2k[\text{VO}^{+2}]t_1}$$

其中  $i_c$  为平均极限催化电流， $i_d$  为不含  $\text{VO}^{+2}$  时  $\text{Eu}^{+3}$  的平均扩散电流， $t_1$  为滴汞周期。 $k$  为决定反应速率步骤的反应速度常数。式中的系数 2 是考虑到反应 5 而乘上的。将  $i_c$  对  $\sqrt{[\text{VO}^{+2}]t_1}$  作图得一条通过原点的直线。从直线的斜率或根据公式求得反应 2 的速度常数，其平均值为  $k = 1.84 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ，而 J.H.Espenson 所得结果为  $k = 2.64 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。此外我们用上述同样的溶液，用单扫示波极谱法测定不同  $\text{VO}^{+2}$  浓度 ( $C_2^0$ ) 下的峰电流  $i_p$ 。根据高鸿等<sup>[14]</sup>推导的公式

$$\frac{i}{i_p} = \left( \frac{RT}{nFv} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{0.447} \cdot (kC_2^0)^{\frac{1}{2}}$$

求得  $k$  的平均值为  $1.38 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。

$\text{I}^-$  对催化波的作用看来有两方面：在含有 0.1 M  $\text{NH}_4 \text{ClO}_4$  的  $\text{VO}^{+2}$ - $\text{Eu}^{+3}$  溶液中， $\text{I}^-$  浓度的增加使催化波的  $E_{1/2}$  逐渐向正的电位移动，并且波形得到改善。这说明了  $\text{I}^-$  能通过电双层的作用或配位桥的作用加快了  $\text{Eu}^{+3}$  在汞电极上的反应速度，改善了  $\text{Eu}^{+3}$  波的可逆性。另一方面，在 0.1 M  $\text{NH}_4 \text{I}$  中的  $i_c$  比在 0.1 M  $\text{NH}_4 \text{ClO}_4$  中的要大，分别为  $1.72 \mu\text{A}$  与  $1.30 \mu\text{A}$  (表 9)，而在不含  $\text{VO}^{+2}$  时它们的扩散电流是几乎一样的。这说明在催化波达到极限电流  $i_c$  后扩散到电极上去的  $\text{Eu}^{+3}$  数量是一样的，因此  $i_c$  的差别反映了在  $\text{ClO}_4^-$  和  $\text{I}^-$  不同底液中反应 2 的速度常数  $k$  的差别。J.H.Espenson 等也观察到类似的现象。他们指出： $\text{SCN}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和叠氮离子都能提高  $\text{VO}^{+2}$  和  $\text{Eu}^{+2}$  间的反应速度常数。溶液中加入大于 0.1 M  $\text{SCN}^-$  时， $k$  由原来的  $2.64 \times 10^3$  提高到  $3.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。在这种情况下和  $\text{Eu}^{+2}$  反应的四价钒的离子应为  $\text{VO}(x)^+$ ，其中  $x$  为  $\text{SCN}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等。因此，也可以认为，在  $\text{VO}^{+2}$ - $\text{Eu}^{+3}$  极谱催化波的反应过程中  $\text{I}^-$  也通过  $\text{VO}(\text{I})^+$  起着同样的作用。

## 结 论

1. 比较了用  $\text{NH}_4\text{SCN}$ 、 $\text{EDTA-NaCl}$ 、 $\text{DTPA-NaCl}$  三种底液中测定 Eu 的条件和分析的灵敏度, 其中以  $\text{DTPA-NaCl}$  底液为最好。在这底液中交流极谱法和单扫示波极谱法可测出小至  $2 \times 10^{-6} M$  的  $\text{Eu}^{+3}$ , 脉冲极谱法可测至  $2 \times 10^{-7} M$ 。大量其他稀土离子不干扰。

2.  $\text{VO}^{+2}-\text{Eu}^{+3}-\text{KI}$  体系有良好的平行化学反应极谱催化波。讨论了反应机理和  $\text{I}^-$  的作用。决定速率的反应步骤为  $\text{VO}^{+2} + \text{Eu}^{+2} \xrightarrow{k} [\text{VOEu}^{+4}]$ , 用直流极谱法测定其反应速率常数  $k = 1.84 \times 10^5 M^{-1} \text{sec}^{-1}$ 。

## 参 考 文 献

- [1] Onstatt, E.I., *J.A.C.S.*, **74**, 3773 (1952).
- [2] Vlček, A.A., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 181 (1959).
- [3] Kinaro, W.F., Philp, R.H. Jr., *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 373 (1970).
- [4] Misumi, S., Iwase, A., *Modern Aspects of Polarography*, 146, Plenum Press, New York, 1966.
- [5] Randles, J.E.B., Smoerton, K.W., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 937 (1952).
- [6] De Krenk, C.W., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J.H., *J. Electroanal. Chem.*, **33**, 287 (1971).
- [7] Weaver, M.J., Anson, F.C., *ibid.*, **65**, 759 (1975).
- [8] Каплан, Б.Я., Сороковская, И.А. *Зав. Лаб.*, **28**, 1424 (1962).
- [9] Илькова, С.Б., Барковский, В.Ф., Чистякова, Е.А., *Ж.А.Х.*, **23**, 1158 (1968).
- [10] Steeman, E., Temmerman, E., Verbeek, F., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **86**, 491 (1977).
- [11] Heyrovsky', J., Křitá, J., 极谱学基础 (汪尔康译), 295, 科学出版社, 1966年.
- [12] Kolthoff, I.M., Lingane, J.J., 极谱学 (许大兴译) 第二册, 432页, 科学出版社, 1957年.
- [13] Espenson, J.H., Christensen, R.J., *J.A.C.S.*, **91**, 7311 (1969).
- [14] 高鸿、张祖训、张文彬, *南京大学学报 (化学版)*, **1**, 65 (1963).

# ELECTROCHEMICAL STUDIES OF RARE EARTH ELEMENTS—I

## —POLAROGRAPHIC STUDY OF EUROPIUM

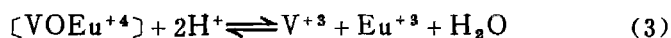
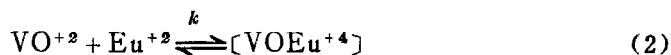
Li Ruiliang and Gao Xiaoxia(Kao Sheau-shya)

(Department of Chemistry, Beijing University Beijing)

### ABSTRACT

The ac polarographic behavior of  $\text{Eu}^{+3}$  ions in three base solutions ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{EDTA-NaCl}$ ,  $\text{DTPA-NaCl}$ ) has been compared. In  $\text{DTPA-NaCl}$  solution the polarographic reversibility of  $\text{Eu(III)}$  is the best among them. The optimum conditions for the polarographic determination of  $\text{Eu(III)}$  are:  $\text{pH} \geq 6.5$ ,  $\text{NaCl}$  concentration  $\geq 0.3M$ , the concentration of  $\text{DTPA}$  should be slightly higher than the total concentration of all the metal ions which can form complexes with  $\text{DTPA}$ . Under these conditions, the lower limit of detection of  $\text{Eu(III)}$  is  $2 \times 10^{-6}M$  by ac polarography or single sweep oscillographic polarography, or  $2 \times 10^{-7}M$  by differential pulse polarography. Other rare earth ions do not interfere. Small amounts of  $\text{Eu}$  in samples of mixed rare earth oxides were determined by this method with satisfactory results.

In the acidic  $\text{Eu(III)-VOCl}_2\text{-KI}$  solutions, based on the reaction between  $\text{Eu(II)}$  and  $\text{VO}^{+2}$  to regenerate  $\text{Eu(III)}$ , a well defined dc polarographic catalytic wave of  $\text{Eu(III)}$  was observed. The presence of  $0.1M$   $\text{KI}$  is necessary for the catalytic wave to be separated from the reduction wave of  $\text{VO}^{+2}$ . The catalytic wave height is proportional to the concentration of  $\text{Eu(III)}$  and to the square root of the concentration of  $\text{VO}^{+2}$  and is independent of  $\text{pH}$  in the range from 1 to 3.7. The catalytic wave was proved to be a chemically parallel catalytic wave without the complexity due to adsorption. The electrode and chemical reactions involved may be summarized as follows:



Reaction(2) is the rate determining step and its rate constant was determined to be  $1.84 \times 10^3 M^{-1} \text{sec}^{-1}$  by dc polarography.