

# 稀土元素的电分析化学研究(VI)

## —钐-罗丹明B-氯化铵体系的极谱研究

叶宪曾 高小霞

(北京大学化学系)

### 摘 要

在单扫示波极谱仪上,罗丹明B在氯化铵底液中(0.4M)的导数波(-1.45V, SCE)是一个吸附波,加入 $\text{Sm}^{3+}$ 能降低它的波高,二苯胍( $1 \times 10^{-4}M$ )的存在使罗丹明B( $8.4 \times 10^{-5}M$ )的波形稳定, $\text{Sm}^{3+}$ 浓度为 $3 \times 10^{-7}$ — $2 \times 10^{-5}M$ 时,浓度与波峰的降低呈线性关系。

在直流极谱仪上,在有二氧六圜存在的氯化铵底液中,钐(III)-罗丹明B络合物在-1.7V(SCE)有一个吸附还原波。在最佳条件下(0.1M氯化铵,  $4.2 \times 10^{-5}M$ 罗丹明B和10%二氧六圜, pH=5.0),在浓度为 $2 \times 10^{-6}$ — $2 \times 10^{-5}M$ 范围内,波高与 $\text{Sm}^{3+}$ 浓度有正比关系。

比较了稀土-罗丹明B在二氧六圜中的极谱波,铈比钐灵敏,铈最灵敏;但是罗丹明B的吸附波妨碍了在它后面的络合物波的灵敏度进一步提高。

在前文<sup>[1]</sup>中,我们看到钐、铈、钆三个中间稀土在罗丹明B-二苯胍-氯化铵体系中的示波极谱行为。其中铈的灵敏度最差,钐和钆几乎相同,因此又作了(1)钐在上述体系中的示波极谱;(2)钐在罗丹明B-氯化铵-10%二氧六圜体系中的直流极谱。从而进一步说明罗丹明B虽然与稀土离子都能生成络合物<sup>[2,3]</sup>,但是由于它在极谱上有一个相对很大的第二步吸附波<sup>[4]</sup>,妨碍了灵敏度的进一步提高。

### 实 验 部 分

#### (一) 仪器

1. SJP-1A型示波极谱仪(浙江丽水无线电厂)。滴汞电极汞流速  $m = 0.40\text{mg/sec}$ , 汞高 = 49cm。

2. RP-2型极谱仪。 $m = 1.50\text{mg/sec}$ , 汞高 = 71cm。

## 3. 79-1型伏安分析仪(济南无线电四厂)。

## (二) 试剂

1.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ : 含量99.9% (北京大学化学系工厂)。称取0.1744克  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  溶于少量盐酸中, 配制在100毫升容量瓶中, 即得  $1.0 \times 10^{-2}$  克离子钐的溶液。用时再稀释到所需要的浓度。

2. 罗丹明 B: 保证试剂 (德国 E. Marck)。

3. 二苯胍: 化学试剂 (上海福中化工厂)。

其他试剂均系分析纯试剂, 溶液用离子交换水配制。实验在  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  下记录极谱图。

## 结果与讨论

## (一) 钐-罗丹明 B-二苯胍-氯化铵体系的示波极谱

在氯化铵底液中, 罗丹明 B 能在滴汞电极上还原, 呈现两个波, 其峰电位  $E_p$  (V, SCE) 分别为  $-0.94\text{V}$  和  $-1.45\text{V}$  (图 1 曲线 1)。这与文献〔4〕的实验结果是相似的。按文献〔4〕的结论, 第一个波是罗丹明 B 的还原波, 第二个波是吸附随后波。我们的实验证明, 第一个波的大小受扩散控制, 与罗丹明 B 的浓度呈线性关系, 不受二苯胍和钐离子的影响。而对于第二个波, 当加入二苯胍后, 则波形变佳, 波峰变大 (图 1 曲线 2)。当同时加入二苯胍和钐离子, 由于形成钐-罗丹明 B-二苯胍的三元络合物, 该络合物在电极表面的吸附能力大于罗丹明 B 的, 以致第二个波峰变小 (图 1 曲线 3)。随着  $\text{Sm}^{3+}$  浓度增加, 波峰逐渐变小。在  $\text{Sm}^{3+}$  浓度在  $3 \times 10^{-7}\text{M}$ — $2 \times 10^{-6}\text{M}$  范围内,  $\text{Sm}^{3+}$  浓度与波峰大小有线性关系 (图 2)。

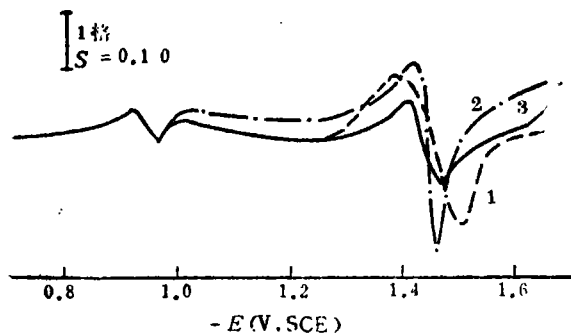
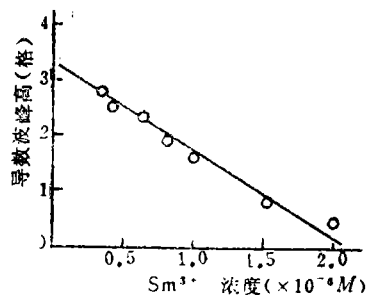


图 1 三种情况的示波导数波

1.  $0.4\text{M NH}_4\text{Cl}$ ,  $8.4 \times 10^{-5}\text{M}$  罗丹明 B 的示波导数波,
2. 同 1, 加  $1 \times 10^{-4}\text{M}$  二苯胍,
3. 同 2, 加  $1 \times 10^{-6}\text{M Sm}^{3+}$ , pH 5.0.

图 2  $\text{Sm}^{3+}$  浓度与示波导数波峰高的关系

- $0.4\text{M NH}_4\text{Cl}$ ,  $8.4 \times 10^{-5}\text{M}$  罗丹明 B,  
 $1 \times 10^{-4}\text{M}$  二苯胍, pH 5.0,  $S = 0.10$ .

## 1. 底液组成的选择

试验了底液 pH, 罗丹明 B、二苯胍、氯化铵浓度对波峰大小的影响。由图 3、图 4 可见, 采用 pH = 5, 罗丹明 B 的浓度为  $8.4 \times 10^{-5}\text{M}$  (即 0.002%) 较合适。二苯胍浓

度在  $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} M$  的范围内, 有  $Sm^{3+}$  与无  $Sm^{3+}$  波峰降低的变化仅在 15% 左右, 因此采用二苯胍浓度为  $1 \times 10^{-4} M$ 。不加二苯胍时, 罗丹明 B 与  $Sm^{3+}$  络合物的波形不好。氯化铵浓度在  $0.3 \sim 0.5 M$  时波峰基本不变, 故采用  $0.4 M$ 。当不加氯化铵而采用其它盐类 (如  $NaCl$ ,  $LiCl$  等) 为支持电解质时, 或者几乎不起波, 或者波形不佳。这是由于稀土离子比较容易水解, 在微酸性的铵盐溶液中能防止水解。

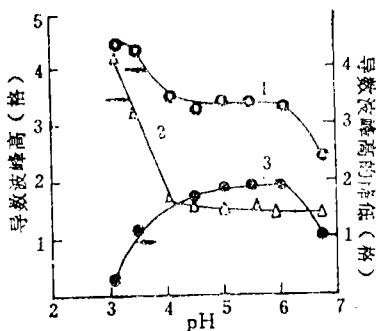


图 3 pH 的影响

1.  $0.4 M NH_4 Cl$ ,  $8.4 \times 10^{-5} M$  罗丹明 B,  $1 \times 10^{-4} M$  二苯胍,  $S=0.10$ 。
2. 同 1, 加  $1 \times 10^{-6} M Sm^{3+}$ 。
3. 由曲线 1 减曲线 2。

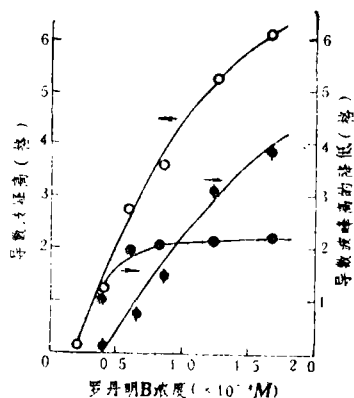


图 4 罗丹明 B 浓度的影响

1.  $0.4 M NH_4 Cl$ ,  $1 \times 10^{-4} M$  二苯胍,  $pH 5.0$ ,  $S=0.10$ 。
2. 同 1, 加  $1 \times 10^{-6} M Sm^{3+}$ 。
3. 由曲线 1 减曲线 2。

根据以上的实验结果, 底液的最佳条件是  $0.4 M$  氯化铵,  $8.4 \times 10^{-5} M$  罗丹明 B,  $1 \times 10^{-4} M$  二苯胍,  $pH = 5.0$ 。

## 2. 温度的影响

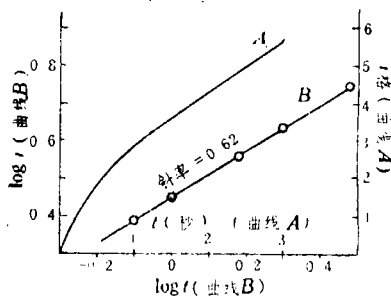
当温度低于  $5^\circ C$  时几乎不呈现波, 作极谱测定时温度要高于  $15^\circ C$ 。随着温度上升,  $\ln(\Delta i)$  与温度 ( $^\circ C$ ) 呈线性关系 ( $\Delta i$  表示有  $Sm^{3+}$  与无  $Sm^{3+}$  时导数波波高的降低)。温度系数  $\frac{\partial \ln(\Delta i)}{\partial t} = 9.7\%/^\circ C$ 。温度系数较大, 说明电极过程不是由扩散所控制, 具有吸附波的特性。

## 3. $i-t$ 曲线和循环伏安图

在  $-1.50$  伏处作  $i-t$  曲线, 根据  $i \propto t^\alpha$  关系式作  $\log i - \log t$  的图得一直线, 直线斜率  $\alpha = 0.62$  (图 5), 而罗丹明 B 在第一个波电位处 ( $-0.95$  伏) 和第二个波电位处 ( $-1.50$  伏) 的  $\alpha$  值分别为  $0.25$  和  $0.50$  [1]。有钐(III)和二苯胍存在时第二个波的  $\alpha$  值比扩散波的  $\alpha$  的理论值  $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{6}$  大得多, 也比仅有罗丹明 B 的稍大, 说明钐(III)-罗丹明 B-二苯胍络合物在滴汞表面的吸附有所加强, 电流随时间增加得较快。

循环伏安图 (图 6) 的还原支上在  $-1.5$  伏和  $-1.85$  伏处出现两个峰, 前者为钐(III)-罗丹明 B-二苯胍的吸附还原, 由于罗丹明 B 为不可逆还原, 所以氧化支上没有还原产物的氧化波, 而后者是钐(III)的还原, 相应于氧化支上有一个氧化波。

从电毛细曲线也清楚地看到了络合物吸附的影响 [1]。

图5  $i-t$  曲线

0.4M NH<sub>4</sub>Cl, 8.4×10<sup>-6</sup>M NH<sub>4</sub>Cl,  
8.4×10<sup>-5</sup>M 罗丹明 B, 1×10<sup>-4</sup>M 二苯胍,  
2×10<sup>-6</sup>M Sm<sup>3+</sup>, pH5.0, -1.50V.

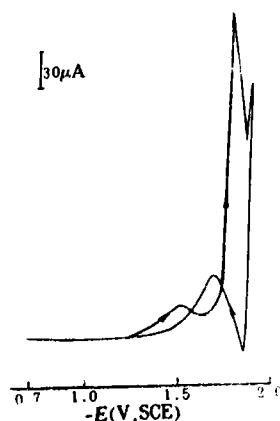


图6 循环伏安图

0.3M NH<sub>4</sub>Cl, 8.4×10<sup>-4</sup>M 罗丹明 B,  
4×10<sup>-4</sup>M 二苯胍, 4×10<sup>-5</sup>M Sm<sup>3+</sup>,  
pH5.0.

## (二) 钐-罗丹明 B-氯化铵-10%二氧六圈(或10%乙醇)体系的直流极谱

我们按文献[12]的实验条件测钐, 结果不甚满意。考虑到在水-有机溶剂或非水溶液中, 某些稀土离子可以有电位较正的良好极谱波, 故试用有机溶剂。例如 J. Sancho 等[5]研究了 Sc(III)和 Y(III)在水、乙醇-水、绝对乙醇以及乙腈中的极谱行为。还有用苯腈[6]、丙酮[7]、乙腈[8]、二甲基甲酰胺[9]、乙二胺[10]等, 稀土离子的半波电位均正移, 而且二价稀土离子, 如 Eu(II)、Sm(II)和 Yb(II)在这些有机溶剂中也更趋稳定。由于稀土元素的配位数较高, 在溶液中往往是溶剂化的, 有机溶剂的溶剂化能力低于水, 使稀土离子在电极上较易还原, 因此它们的半波电位正移。

### 1. 钐-罗丹明 B-氯化铵-10%乙醇体系

钐(III)在 4.2×10<sup>-6</sup>M 罗丹明 B, 0.1M 氯化铵, 10% 乙醇体系中的极谱图呈峰形, 峰电位在 -1.50—-1.55 伏, 随钐的浓度增大而略负移。该电位恰好与罗丹明 B 的吸附波的峰电位相当。钐(III)的浓度与峰高呈线性关系的范围较窄, 在 1μg/10ml—6μg/10ml 内 (约 1.5×10<sup>-6</sup>M—4×10<sup>-6</sup>M)。

### 2. 钐-罗丹明 B-氯化铵-10%二氧六圈体系

上面提到罗丹明 B 能在 dc 极谱上还原, 产生两个波, 第二个波是吸附波。在 0.1M 氯化铵-10%二氧六圈的底液中, 这两个波的  $E_{1/2}$ (SCE) 分别是 -0.85V 和 -1.45V。第二个波较第一个波大得多。另一方面, Sm<sup>3+</sup> 能在滴汞电极上还原为 Sm<sup>2+</sup>, 但是在水溶液中还原时  $E_{1/2}$  要负于 -1.8V[11]。并且, 如果 Sm<sup>3+</sup> 的浓度小于 1×10<sup>-4</sup>M 时就几乎不显示波形。而在 0.1M 氯化铵-10%二氧六圈的底液

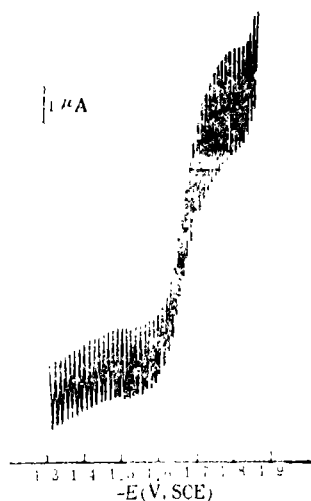


图7 钐的极谱图

[Sm<sup>3+</sup>]=2×10<sup>-5</sup>M, 0.1M  
NH<sub>4</sub>Cl, 4.2×10<sup>-5</sup>M 罗丹  
明 B, 10%二氧六圈, pH5.0.

中,  $\text{Sm}^{3+}$  的  $E_{1/2} = -1.7\text{V}$ , 较水溶液中正移了一百多毫伏。在  $0.1\text{M}$  氯化铵- $4.2 \times 10^{-5}\text{M}$  罗丹明 B-10% 二氧六圈体系中加入  $\text{Sm}^{3+}$ , 除了在  $-0.85\text{V}$  和  $-1.45\text{V}$  出现较小的极谱波外(由于罗丹明 B 的浓度较小), 在  $-1.7\text{V}$  又出现了一个新的波, 它是罗丹明 B 和  $\text{Sm}^{3+}$  络合物的吸附还原波(图 7)。当  $\text{Sm}^{3+}$  浓度在  $2 \times 10^{-6}\text{M} - 2 \times 10^{-5}\text{M}$  范围内时, 波高与  $\text{Sm}^{3+}$  浓度呈线性关系。

(1) 底液组成的选择 试验了 pH, 氯化铵、罗丹明 B 及二氧六圈浓度对波高的影响, 确定底液可以选  $0.1\text{M}$  氯化铵,  $4.2 \times 10^{-5}\text{M}$  (0.002%) 罗丹明 B, 10% 二氧六圈,  $\text{pH} = 5.0$ 。

(2) 温度的影响 在  $9-35^\circ\text{C}$  的范围内, 波高的自然对数与温度( $^\circ\text{C}$ )具有线性关系。计算温度系数  $\frac{\partial \ln h}{\partial t} = 2.3\%/^\circ\text{C}$ 。这个值稍大于由扩散控制的电极过程的温度系数, 说明电极表面可能有吸附。

(3)  $i-t$  曲线和循环伏安图 在  $-1.7$  伏作  $i-t$  曲线, 并从  $\log i - \log t$  对数分析得斜率  $\alpha = 0.40$  (图 8)。循环伏安图(图 9)的还原支在  $-1.7$  伏处有一个波, 而在氧

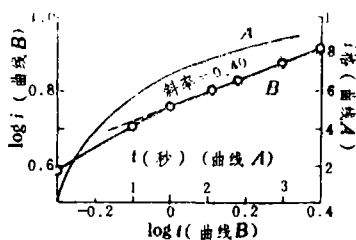


图 8  $i-t$  曲线

$0.1\text{M NH}_4\text{Cl}$ ,  $2 \times 10^{-5}\text{M Sm}^{3+}$ ,  $\text{pH} 5.0$ ,  
 $4.2 \times 10^{-5}\text{M}$  罗丹明 B, 10% 二氧六圈,  $-1.7\text{V}$ 。

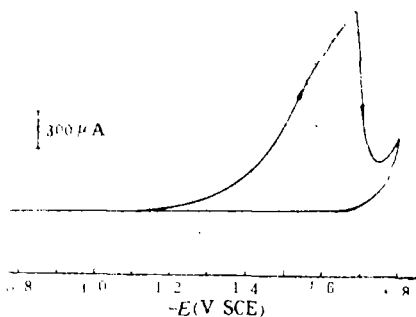


图 9 循环伏安图

$4 \times 10^{-4}\text{M Sm}^{3+}$ ,  $0.1\text{M NH}_4\text{Cl}$ ,  
 $8 \times 10^{-4}\text{M}$  罗丹明 B, 10% 二氧六圈,  $\text{pH} 5.0$ 。

化支上无波。说明钐(Ⅲ)-罗丹明 B 络合物在滴汞表面有吸附, 而且发生电极反应的是罗丹明 B。

(4) 罗丹明 B 与其它稀土元素的极谱

罗丹明 B 与其它稀土元素都呈现或大或小的极谱波(图 10)。重稀土的极谱波大于轻稀土。一些没有价态变化的稀土元素也有极谱波, 说明在  $-1.7$  伏处不是稀土元素本身的还原, 而是从稀土和罗丹明 B 的络合物中离解出来的罗丹明 B 在电极上的还原。其中 Eu 比 Sm 灵敏, 而 Er 最灵敏, 对此尚未能一一作出解释。

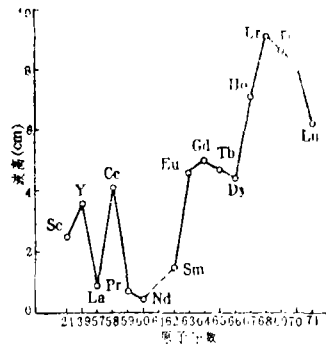


图 10 罗丹明 B 与稀土元素极谱波高比较图  
[ $\text{RE}^{3+}$ ] =  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ , 底液同图 7。

## 结 论

(一) 罗丹明 B 在  $-1.45\text{V}(\text{SCE})$  有一个吸附波, 加入二苯胍后使示波导数波波形变佳, 钐(III)-罗丹明 B-二苯胍三元络合物在该电位处也能在电极上吸附, 使罗丹明 B 的吸附波高随  $\text{Sm}^{3+}$  浓度的增加而降低。当  $\text{Sm}^{3+}$  浓度在  $3 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-6}\text{M}$  时, 波高的降低与  $\text{Sm}^{3+}$  浓度呈线性关系。

(二) 在  $0.1\text{M}$  氯化铵-10%二氧六圆底液中, 钐(III)的半波电位正移到  $-1.7\text{V}(\text{SCE})$ 。在该电位处, 钐(III)与罗丹明 B 的络合物产生一个吸附还原波。在直流极谱上, 当  $\text{Sm}^{3+}$  浓度在  $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}\text{M}$  时,  $\text{Sm}^{3+}$  浓度与波高呈线性关系。与常用的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  或  $\text{LiCl}$  水溶液相比较, 加入二氧六圆及罗丹明 B 能提高钐(III)的灵敏度。但由于罗丹明 B 在  $-1.45\text{V}(\text{SCE})$  处有一个吸附波, 妨碍了灵敏度的进一步提高。

## 参 考 文 献

- [1] 焦奎、高小霞 高等学校化学学报, 3(3), 327 (1982).
- [2] Полуэктов Н.С., Бельтюкова С.В., и Мешкова С.Б., Ж.А.Х., 27(2) 266 (1972).
- [3] Мищенко В.Т., Ломакина Е.Г., Целик Е.И., и Полуэктов Н.С., ЖАХ., 29(12) 2396 (1974).
- [4] Pályi G., Péter F., Szeberényi I., Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 32, 387 (1962).
- [5] Sancho J., Aldaz A. and Pujante A., J. Electroanal. Chem., 25, 511 (1970).
- [6] Headridge J.B., *ibid.*, 15, 312 (1967).
- [7] Coetzee J.F. and Siao W.S., Inorg. Chem., 2, 14 (1963).
- [8] Coetzee J.F., McGuire D.K., J. Phys. Chem., 67, 1814 (1963).
- [9] Gritzner G., Gutmann V. and Schober G., Monatsh. Chem., 96, 1056 (1965).
- [10] Flanigan D.A. and Hall D., Anal. Chem., 35, 2108 (1963).
- [11] Heyrovsky J. and Kuta J., Principles of Polarography, 544, Prague, 1965.
- [12] 杨静勤, 地质部门极谱分析经验交流会文集, 4-8. 1979.

## ELECTROANALYTICAL CHEMICAL STUDIES OF RARE EARTH ELEMENTS ( VI )

—POLAROGRAPHIC STUDIES OF SAMARIUM-RHODAMINE  
B-AMMONIUM CHLORIDE SYSTEM

Ye Xianzeng and Gao Xiaoxia(Kao Sheau-shya)

(*Chemistry Department, Peking University, Beijing*)

### ABSTRACT

The polarographic behavior of rare earths with rhodamine B in ammonium chloride solution has been further studied with  $\text{Sm}^{3+}$  as an another example. (1) In the presence of a small amount of diphenylguanidine, the addition of  $\text{Sm}^{3+}$  decreases the height of the adsorptive single-sweep derivative wave ( $-1.45\text{V}$ , SCE) as in the case of  $\text{Y}^{3+}$  does(1). There is a linear relationship between the concentration of  $3 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-6} \text{M}$   $\text{Sm}^{3+}$  and the decreases of wave heights. (2) In the ammonium chloride solution with 10% dioxane, the complex of  $\text{Sm}^{3+}$ -rhodamine B exhibits a reductive *dc* polarogram at  $-1.70\text{V}$  (SCE). The wave height is directly proportional to the concentration of  $\text{Sm}^{3+}$  within the range of  $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5} \text{M}$ . Since the adsorptive wave of rhodamine B precedes the complex wave, it is hard to further increase the sensitivity either by *dc* or single-sweep polarography.

A comparison of RE-rhodamine B complexes in dioxane was made in which Eu is more sensitive than Sm and Er is the most sensitive one among them.