

# Au<sup>3+</sup>-Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ce<sup>4+</sup>-对氯代苯羟乙酸 催化偶联反应的导数示波极谱研究\*

## Studies on Derivative Oscillopolarography of Au<sup>3+</sup>-Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ce<sup>4+</sup>-*p*-Chlorophenylglycollic Acid Catalytic Reaction

蒋治良  
Jiang Zhiliang

(广西师范大学计算分析测试  
中心 桂林市三里店 541004)

(Center of Computer & Analysis Testing, Guangxi  
Normal University, Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

蒋治利  
Jiang Zhili

(广西全州县水电局 全州 541500)

(Water and Electricity Bureau of Quanzhou  
County, Quanzhou, Guangxi, 541500)

覃诚真

Qin Chenzhen

(广西师范大学化学系 桂林市三里店 541004)

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

**摘要** 在 0.8~2.0 mol/L 硫酸及 90℃ 下, Au<sup>3+</sup> 对 Ce<sup>4+</sup> 氧化 Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 反应有强烈催化作用。用对氯代苯羟乙酸还原 Ce(IV) 中止反应, 生成极谱活性物质对氯苯甲醛 ( $E_p = -0.83\text{V vs. SCE}$ )。用固定时间法建立检出限和测定范围分别为 0.15 ng/mL 和 0.30~4.5 ng/mL 金的催化反应-导数示波极谱分析法。矿样中痕量金的测定结果表明该法效果较好。

**关键词** 催化反应, 导数示波极谱法, 金矿石, 痕量分析

**Abstract** A catalytic method with derivative oscillopolarographic for the determination of ultra-trace amounts of gold was described based on the catalytic effect of gold (III) on the redox reaction between Ce(IV) and Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> in 0.8~2.0 mol/L sulphuric acid at 90°C. *p*-chlorophenylglycollic acid was quenching reagent. The derivative oscillopolarography was used to detect *p*-chlorobenzaldehyde produced from the reaction between *p*-chlorophenylglycollic acid and Ce(IV). A detection limit of 0.15 ng/mL and determination range from 0.3 to 4.5 ng/mL Au were obtained. Trace gold in ores was analysed by this method with excellent results.

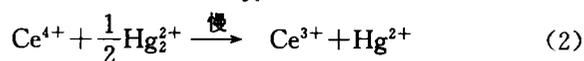
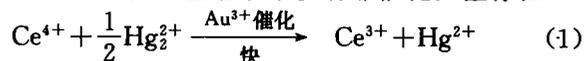
**Key words** catalytic reaction, derivative oscillopolarography, gold ore, trace analysis

用导数示波极谱研究催化反应已有报道<sup>[1~4]</sup>。但将催化反应与有机氧化反应偶联的导数示波极谱研究少见。对氯代苯羟乙酸是重量法测定锆和铪的一个重要试剂<sup>[5]</sup>, 至今尚未见用于催化反应-导数示波极谱分析。本文基于痕量 Au(III) 对 Ce<sup>4+</sup> 氧化 Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的催化作用, 试图用对氯代苯羟乙酸中止反应, 生成极谱活性物质对氯苯甲醛 ( $E_p = -0.83\text{V vs. SCE}$ ); 用

导数示波极谱研究偶联催化反应体系测定超痕量金的各种影响因素, 建立一个测定矿石中痕量金的新方法。

### 1 方法原理

在催化反应溶液中, 催化反应和非催化反应同时进行; 在非催化反应溶液中仅有非催化反应存在。

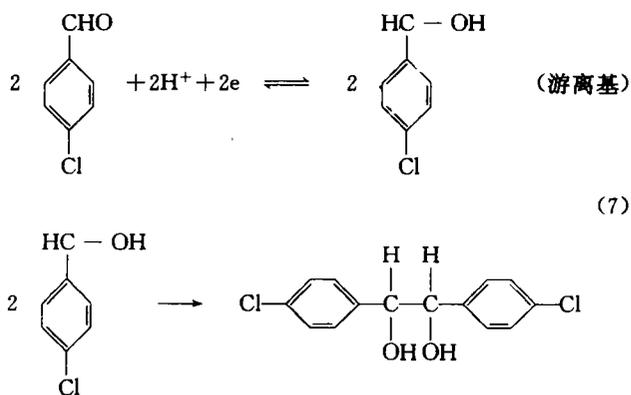


据文献 [6], 可导出 (3) 式

1994-12-07 收稿。

\* 国家自然科学基金资助项目, 广西青年科学基金资助项目及广西师大青年基金资助项目。





此外,我们试验过  $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  对该波的影响情况。结果表明,它们不影响对氯苯甲醛的导数示波极谱测量。

#### 4.2 反应介质的选择

我们分别试验过  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、作反应介质  $\text{Au}^{3+}$  对  $\text{Ce}^{4+}$  氧化  $\text{Hg}_2^{2+}$  反应的催化作用。结果表明,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质较好,其浓度在  $0.8 \sim 2.0 \text{ mol/L}$  (以总体积  $13 \text{ mL}$  计算,下同) 范围内  $\text{Au}^{3+}$  的催化活性最强,本文选择  $0.96 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 。

#### 4.3 硝酸亚汞用量

随着硝酸亚汞浓度增加,  $\lg$  值增大,当其浓度高于  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  后,  $\lg$  值趋于稳定。本文选择  $1.54 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  硝酸亚汞。

#### 4.4 硫酸铈铵用量

由于该指示反应中反应物和产物不能用示波极谱检测,故该指示反应不能直接用于金的催化-示波极谱分析。为此,我们试图通过加入某种有机试剂与  $\text{Ce}^{4+}$  反应生成电活性物质,以达到利用  $\text{Ce}^{4+}$ - $\text{Hg}_2^{2+}$ - $\text{Au}^{3+}$  催化体系-示波极谱法测定痕量金之目的。实验表明,对氯代苯羟乙酸可满足这一要求。显然,在该指示反应中,  $\text{Ce}^{4+}$  是指示组分,它的检测是通过  $\text{Ce}^{4+}$  与对氯代苯羟乙酸反应生成电活性物质对氯代苯甲醛来实现的。因此,  $\text{Ce}^{4+}$  的用量须准确。图 2 表明,  $\text{Ce}^{4+}$  浓度低,  $\lg$  值大(灵敏度高),但  $(I''_p)_{n,i}$  值小(测量误差大)。权衡方法灵敏度和精密度,本文选择  $1.54 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  硫酸铈铵。

#### 4.5 反应温度和时间的选择

实验表明,当反应温度低于  $40^\circ\text{C}$ ,催化反应很慢。随着反应温度 ( $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ) 升高,  $\lg$  值增大。为有较高的灵敏度及便于用恒温水槽控制温度,本文选择  $90^\circ\text{C}$ 。随着反应时间 ( $0 \sim 15 \text{ min}$ ) 延长,  $\lg$  值线性增大,这与理论推导一致。为有较高灵敏度和较快的分析速度,本文选择反应时间  $10 \text{ min}$ 。

#### 4.6 共存离子的影响

在选定条件下,考查了 28 种离子对测定

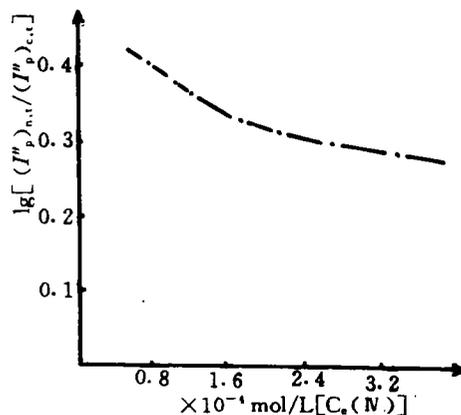


图 2  $\text{Ce(IV)}$  浓度的影响

Fig. 2 Effect of  $\text{Ce(IV)}$  concentration

2 ng/mL Au 的影响。结果表明 30000 倍的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ , 10000 倍的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ , 5000 倍的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ , 3000 倍的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ , 2000 倍的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ , 1000 倍的  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Br}^-$ , 100 倍的  $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Os}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ , 20 倍的  $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$ , 7 倍的  $\text{Ir}^{4+}$ 、 $\text{Rh}^{3+}$  均不干扰测定。

#### 4.7 工作曲线

在实验方法条件下,金的浓度在  $0.3 \sim 4.5 \text{ ng/mL}$  范围内与  $\lg[(I''_p)_{n,i}/(I''_p)_{c,i}]$  值呈良好线性关系。对  $1 \text{ ng/mL}$  和  $2 \text{ ng/mL Au}$  分别平行测定 7 次,求得其相对标准偏差分别为 3.0% 和 2.1%。本法的检出限为  $0.15 \text{ ng/mL Au}$ 。

#### 4.8 矿石中金的分析

称取  $1.0 \sim 10 \text{ g}$  矿样于  $30 \text{ mL}$  瓷坩埚中,置马弗炉,升温到  $500^\circ\text{C}$  后灼烧  $1 \text{ h}$ 。升温至  $700^\circ\text{C}$  后再灼烧  $1 \text{ h}$ 。冷却,移入  $250 \text{ mL}$  烧杯中,加入  $V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HCl}} : V_{\text{H}_2\text{O}}$  为  $1 : 4 : 2.5$  的混合酸  $20 \sim 100 \text{ mL}$ ,盖上表面皿,加热微沸约  $2 \text{ h}$ ,每隔数分钟搅动一下。试样分解后,蒸发盐类至糊状。加硫酸  $10 \text{ mL}$  重复蒸发。加  $50 \text{ mL } 2.5 \text{ mol/L HCl}$ ,加热煮沸数分钟,冷后,移入  $250 \text{ mL}$  分液漏斗中。准确加入  $10.0 \text{ mL}$  用  $2.5 \text{ mol/L HCl}$  平衡过的甲基异丁基甲酮,急剧振荡  $1 \text{ min}$ 。分层后,弃去水相,加  $15 \text{ mL}$  用甲基异丁基甲酮平衡过的  $0.10 \text{ mol/L HCl}$ ,振荡  $15 \text{ s}$ 。分层后,弃去水相。吸取澄清的有机相  $5 \sim 10 \text{ mL}$  于瓷坩埚中,加 3 滴  $0.1 \text{ mol/L KCl}$ ,低温蒸干。加入  $3 \text{ mL}$  盐酸,  $1 \text{ mL}$  硝酸,盖上表面皿,加热破坏有机物,蒸发至近干。加入  $1 \sim 2 \text{ mL}$  硝酸,在水浴上蒸干,重复 1 次加入硝酸,以除尽氯离子。取下,准确加入  $10 \text{ mL } 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液,搅拌均匀

匀。移部分试液于 25 mL 比色管中，以下操作同实验方法，结果如表 1。

表 1 矿石中金的分析结果

Table 1 Analytical results for gold in ores

试样 Sample	AAS 法 AAS (g/t)	本法 This method (g/t)	加入 Au Au added (g/t)	测得金 Au found (g/t)	回收率 Recovery (%)
1	2.35	2.27	2.00	1.97	98.5
2	1.73	1.60	1.00	0.98	98
3	0.83	0.81	0.80	0.77	96.2

### 参考文献

1 蒋治良. 痕量钒的催化反应-示波极谱分析. 稀有金属,

- 1988, 12 (4): 310.  
 2 Jiang Zhiliang, Liang Aihui. Polarographic determination of Osmium with the Os(VI)-Ce(IV)-As(III) System. Talanta, 1990, 37: 1077.  
 3 蒋治良, 梁爱惠, 戴国忠. 催化反应-示波极谱法测定痕量亚硝酸根. 高等学校化学学报, 1992, 13 (6): 749.  
 4 蒋治良, 覃诚真, 蒋治利. 亚硝酸根-橙黄 IV-酸盐催化体系的示波极谱研究及应用. 环境科学技术, 1994, 127: 18.  
 5 李中林, 莫小凤. 有机试剂合成与应用. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1986. 43.  
 6 蒋治良. Ag(I)- $\alpha, \alpha'$ -联吡啶-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-碱性藏红 T 催化体系的示波极谱研究及应用. 1991, 12 (2): 34.  
 7 Kolthoff I M, Lingane J J. 极谱学. 许大兴译. 北京: 科学出版社, 1958. 661.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)

## 《广西科学》征订启事

广西区科委、区教委、区科协和广西科学院联合主办的《广西科学》是以反映自然科学学术研究成果和高新技术应用基础理论研究成果为主的综合性期刊。主要刊登内容有：广西自然科学各领域中具有较高学术价值的学术论文和重要科研实验报告，代表广西科学先进水平的具有创造性的科研成果、新理论、新发现和高新技术的应用基础理论，技改和“星火”项目的新成就，科技政策、学术动态、信息简报等；同时也刊登国内外专家学者研究广西或在广西工作的科学技术研究成果。

《广西科学》治学力求严谨，编辑执行国家标准，印刷装帧讲究；主要读者对象是从事自然科学研究与开发的科技工作者、大专院校师生、教科文卫专业技术干部及科技管理干部。

《广西科学》为季刊，标准 16 开本，80 页；国内定价（含邮资）：每期 6 元，全年 4 期 24 元；国外定价：每期 6 美元，全年 4 期 24 美元。《广西科学》1994 年 2 月创刊，欢迎广大读者订阅；同时也欢迎广大作者投稿。

凡订阅《广西科学》者，请与《广西科学》编辑部联系，书款汇到（汇单上注明订阅《广西科学》），即寄发票。

汇款地址：广西南宁市江南路西一里广西科学院综合楼

收款人：邓大玉

邮政编码：530031 电话：(0771) 4830135

(转帐 开户名称：广西科技期刊编辑学会

开户行：广西南宁江南建行

帐号：2072386)

《广西科学》编辑部

1995 年 11 月