

文章编号: 1006-9941(2006)02-0111-03

## 含能配合物 $[Cd(CHZ)_3](NO_3)_2$ 的极谱伏安行为

刘 影, 杨 利, 张同来, 张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 研究了  $[Cd(CHZ)_3](NO_3)_2$  的极谱伏安行为。结果表明, 通入高纯氮气除氧的时间 300 s,  $Cd^{2+}$  的峰电位  $-0.58$  V, 左右偏移  $0.05$  V, 起始电位  $-0.8$  V, 终止电位  $-0.45$  V, 平衡时间 10 s, 30% 的盐酸加入量 2.4 mL, 扫描时间 0.8 s, 扫描速度  $7.4$   $mV \cdot s^{-1}$ , 为样品伏安极谱测定的最优条件。大量的实验数据表明, 10 倍的  $K^+$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  均不干扰  $[Cd(CHZ)_3](NO_3)_2$  的测定, 对测定结果没有影响。还用循环伏安法研究了  $[Cd(CHZ)_3](NO_3)_2$  还原峰与氧化峰的电流性质, 发现电极反应不可逆, 但存在吸附性。

**关键词:** 分析化学; 含能配合物; 极谱伏安; 镉离子

**中图分类号:** O657.14; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引 言

$[Cd(CHZ)_3](NO_3)_2$  (I) 是一种硝酸盐含能配合物, 它既可以作为起爆药或炸药用于武器系统, 也可作为含能催化剂用于推进剂和产气剂中。1942 年, 英国专利<sup>[1]</sup>首次报道了硝酸铵在炸药中的应用, 它是硝酸盐化合物应用在含能材料领域中的首例, 自此国外的学者对硝酸盐含能配合物进行了大量的研究, 但国内对硝酸盐含能配合物的研究较少, 北京理工大学的马桂霞等人以碳酰肼为配体, 以硝酸根为外界阴离子, 制备了一系列的含能配合物, 并对他们的热分解性能和爆炸性能进行了研究<sup>[2]</sup>。配合物(I)的极谱伏安行为尚未见文献报道。本实验选用 30% 的稀盐酸和超纯水作底液, 研究了(I)的极谱伏安行为。与传统的微量元素分析和热重分析方法相比较, 此方法具有方法简单、成本低、精确度高等优点<sup>[3-5]</sup>。

### 2 实 验

#### 2.1 仪器及条件

伏安极谱仪: 瑞士万通公司的 797 VA Computrace。电极: MME/RDE(Au, Pt, Ultra Trace, Ag, GC); 自动化: 自动进样、加标、冲洗等。

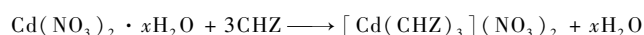
#### 2.2 试 剂

超纯水(18 MΩ)、浓盐酸、 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、硝酸钾、硝酸镍、硝酸锌、硝酸铁均为分析纯。碳酰肼

(CHZ), 自制。

#### 2.3 含能配合物 $[Cd(CHZ)_3](NO_3)_2$ (I) 的制备

(I) 是在弱酸条件下, 由 CHZ 水溶液与硝酸水溶液直接混合反应来制备的<sup>[6-10]</sup>。反应方程如下:



在化合器中, 以 CHZ 的水溶液为底液, 硝酸盐溶液为滴加液进行反应。为了保证 CHZ 过量, 采用了硝酸盐与 CHZ 按 1: 4 的摩尔比进行投料。用稀硝酸调节 CHZ 水溶液的 pH 值为 4~5, 反应温度维持在 65~70 °C 的温度范围内, 硝酸盐的滴加时间为 30~40 min, 硝酸盐溶液滴加完毕, 再保温反应 15~20 min, CHZ 溶液的浓度为 10%~15%。反应结束后自然冷却至室温出料, 真空抽滤, 并用乙醇洗涤两次, 在 50~60 °C 的水浴烘箱中烘干, 则可得配合物(I)。

### 3 配合物 (I) 极谱伏安曲线的测定

#### 3.1 测定条件的优化

##### 3.1.1 通氮气时间

通入高纯氮气 300 s 后, 还原波的峰电流基本稳定。否则氧气很快渗入电解质溶液中, 在仪器滴出的汞滴上发生还原反应, 出现氧气的还原峰, 影响测定结果。故通入高纯氮气 300 s 后再进行测试<sup>[7-9]</sup>。

##### 3.1.2 起始电位, 终止电位

起始电位为  $-0.8$  V 时, 峰电流最大, 此时不论起始电位负移或正移, 峰电流都会减小。为了使实验出现完整的峰, 则选定终止电位为  $-0.45$  V。因此本实验选定起始电位为  $-0.8$  V, 终止电位为  $-0.45$  V。

##### 3.1.3 平衡时间

随着扫描前平衡时间的增加, 峰电流增加, 峰电位

收稿日期: 2005-11-11; 修回日期: 2006-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC No. 20471008)

作者简介: 刘影(1982-), 女, 硕士研究生, 从事伏安极谱和离子色谱研究。通讯联系人: 张同来, 博导, e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

负移,但当扫描时间大于 10 s 时,峰电流基本保持不变。因此本实验溶液体系的平衡时间选择为 10 s。

### 3.1.4 实验操作

准确量取 20 mL 超纯水到样品池中,然后加入 0.5 mL 的样品溶液,再加入一定量 30% 的稀盐酸。本实验通过滴加定量  $\text{Cd}^{2+}$  标准溶液,采用外标法对样品溶液进行标定,仪器自动计算出样品的浓度。

在上述确定的优化条件下测得配合物(I)的极谱伏安曲线如图 1 所示,其中 1 为样品溶液的两次平行测定曲线,2 和 3 为先后加入 0.1 mL  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  标准溶液到样品溶液中进行标定,然后分别取得的两次平行测定曲线,最后实验仪器会自动根据外标法计算出样品溶液的浓度。

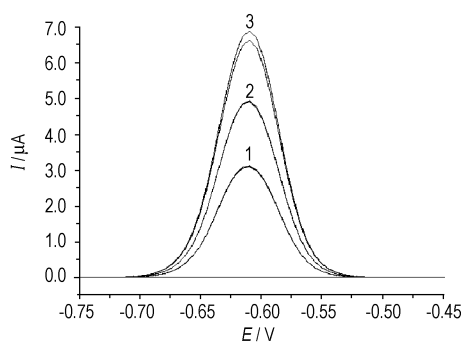


图 1  $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$  的极谱伏安图

Fig. 1 Voltammetric and polarographic curves of complex (I)

### 3.2 酸度的影响

酸度对配合物(I)的极谱伏安图影响很大。本实验以定量 30% 的稀盐酸和 20 mL 超纯水为底液,当逐渐改变 30% 稀盐酸的加入量时,底液的 pH 值也随之改变,配合物(I)含量(C)也随之改变。30% 的盐酸加入量与配合物含量之间的关系如图 2 所示。

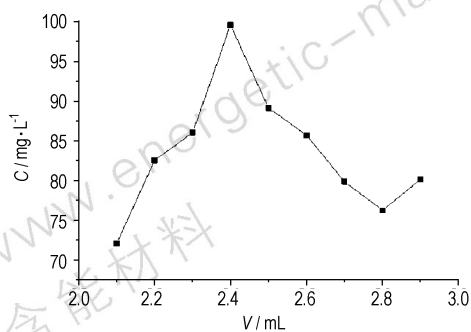


图 2 30% 的盐酸加入量与配合物(I)含量之间的关系

Fig. 2 The relationship between the quantity of 30% HCl and the concentration of (I)

实验结果表明:配合物(I)的含量先是随着 30% 稀盐酸加入量的增加而增加,当加入量为 2.4 mL 时,含量达到最大值,之后再加入稀盐酸,含量反而逐渐下降。

最终确定最佳底液组成为 2.4 mL 30% 稀盐酸和 20 mL 超纯水。

### 3.3 扫描速度对峰电流的影响

在同一浓度不同富集时间下,研究了扫描速度对样品测定结果的影响。富集时间越短,扫描速度越大;反之,则扫描速度越小<sup>[10,11]</sup>(见图 3)。样品的极谱伏安测定值随着扫描速度的增加,先上升,再下降;又上升,再缓慢下降;当扫描速度达到  $6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  左右时,测定值开始大幅度的上升,扫描速度为  $7.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,测定值达到最大值,之后测定值则随着扫描速度的增加而逐渐下降;当扫描速度为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  左右时,再增加扫描速度,测定值几乎不改变。因此可得扫描速度的最佳值为  $7.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

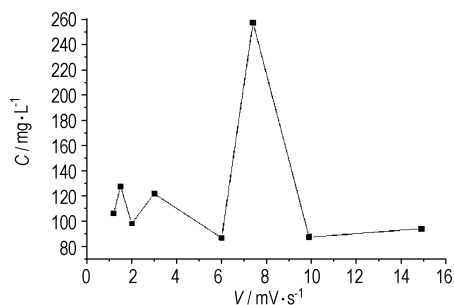


图 3 扫描速度与配合物(I)含量之间的关系

Fig. 3 The relationship between scanning rate and the concentration of (I)

### 3.4 干扰离子的影响

在实验确定的最优条件下,不断增大干扰物质的量,考察了干扰物质对测定  $0.5000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  配合物(I)的影响。假定测定误差为  $\pm 10\%$ <sup>[12]</sup>,结果发现,10 倍的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  均不干扰配合物(I)的测定。

### 3.5 循环伏安曲线

配合物(I)在  $-0.80 \sim -0.45 \text{ V}$  电位区间内进行循环伏安扫描,曲线见图 4,其中 1 为样品溶液的两次平行扫描曲线,2 和 3 为先后加入 0.1 mL  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  标准溶液到样品溶液中进行标定,然后分别取得的两次平行扫描曲线。由图 4 可见,在  $-0.556 \text{ V}$  处出现还原峰,在  $-0.60 \text{ V}$  处出现氧化峰,还原峰的峰电位( $E_{p,c}$ )和氧化峰的峰电位( $E_{p,a}$ )之差为 44 mV,小于可逆过程的  $\Delta E_p$  60 ~ 70 mV,还原峰的峰电流值和氧化峰的峰

电流值比  $i_{p,c}/i_{p,a} \neq 1$ , 因此可得知此体系为不可逆体系, 由于此伏安图形变动不大, 仅峰电流增加, 表明配合物 (I) 在汞电极表面具有吸附性。

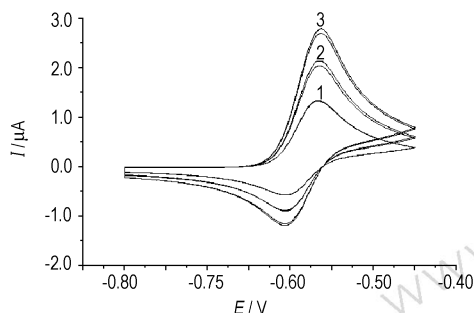


图 4  $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$  的循环伏安 (CV) 扫描图

Fig. 4 Cyclic voltammetry (CV) voltammograms of  $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$

## 4 结 论

$[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$  配合物极谱伏安法测定的最优条件为  $\text{Cd}^{2+}$  的峰电位  $-0.58 \text{ V}$ , 左右偏移  $0.05 \text{ V}$ , 起始电位  $-0.8 \text{ V}$ , 终止电位  $-0.45 \text{ V}$ , 平衡时间  $10 \text{ s}$ , 30% 的盐酸加入量  $2.4 \text{ mL}$ , 扫描时间  $0.8 \text{ s}$ , 扫描速度  $7.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。10 倍的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  均不干扰  $0.5000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$  的测定, 对测定结果没有影响。循环伏安曲线电流性质的研究表明,  $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$  在汞电极表面具有吸附性。

### 参考文献:

- [1] Cook M A, Davis C O, Lawson W E. Ammonium nitrate explosive [P]. British patent 544,582,1942.
- [2] 马桂霞. 硝酸盐高氮含能配合物的制备及性能研究[D]. 北京理工大学博士学位论文, 2005, 1.
- [3] Necati Menek, Yeliz Karaman. Polarographic and voltammetric investigation of 6'-butoxy-2, 6'-diamino-3, 3'-azodipyridine [J]. *Dyes and Pigments*, 2006, 68: 101 - 108.

- [4] Menek N, Basaran S, Turgut G, et al. Polarographic and voltammetric investigation of 3-allyl-4-hydroxyazobenzene [J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 61: 85 - 91.
- [5] Karolina Peckova, Jiri Barek. Polarographic and voltammetric determination of trace amounts of 2-nitronaphthalene [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 381: 520 - 525.
- [6] 赵永刚, 杨明敏. 咪喃丹的极谱法测定研究及应用 [J]. 分析化学研究简报, 2003, 31(5): 584 - 586.  
ZHAO Yong-gang, YANG Ming-min. Polarographic determination of carbofuran and its application [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(5): 584 - 586.
- [7] 李建平, 魏小平. 极谱(伏安)吸附平行催化波法研究及应用近况 [J]. 分析测试学报, 2001, 20(6): 90 - 95.  
LI Jian-ping, WEI Xiao-ping. Progress on adsorptive parallel catalytic polarography and voltammetry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2001, 20(6): 90 - 95.
- [8] Karolina peckova, Jiri Barek, Josino Costa Moreira. Polarographic and voltammetric determination of trace amounts of 2-nitronaphthalene [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381: 520 - 525.
- [9] 宋俊峰, 何平. 抗癌药物马蔺子素伏安行为及极谱催化波研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(4): 599 - 604.  
SONG Jun-feng, HE Ping. Studies on both voltammetric behavior and polarographic catalytic wave of antitumor irisquinone [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(4): 599 - 604.
- [10] Abdelilah Hilali, Juan Carlos Jimenez. Electrochemical reduction of cefminox at the mercury electrode and its voltammetric determination in urine [J]. *Talanta*, 2003, 59: 137 - 146.
- [11] 王小萍, 张勇, 潘景浩. 镉 II-meso-(4-磺基苯)卟啉络合物的极谱伏安行为 [J]. 分析化学研究简报, 2001, 29(3): 290 - 292.  
WANG Xiao-ping, ZHANG Yong, PAN Jing-hao. Polarographic and voltammetric behavior of cadmium II-meso-tetrakis (p-sulfophenyl) porphyrin complex [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 29(3): 290 - 292.
- [12] SUN Yuan-hua, ZHANG Tong-lai, MA Gui-xia. Study on rapid thermolysis of  $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(5): 282 - 286.

## Polarographic and Voltammetric Behaviors of $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$

LIU Ying, YANG Li, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The polarographic and voltammetric behaviors of  $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{NO}_3)_2$  were studied. The results show that optimized conditions are as follows: purging time  $300 \text{ s}$ , equilibration time  $10 \text{ s}$ , 30% HCl  $2.4 \text{ mL}$ , start potential  $-0.8 \text{ V}$ , end potential  $-0.45 \text{ V}$ , voltage step time  $0.8 \text{ s}$ , scanning rate  $7.4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , peak potential of  $\text{Cd}^{2+}$   $-0.58 \text{ V}$ , deviation  $\pm 0.05 \text{ V}$ . And lots of data show that ten times of  $\text{K}^+$ 、 $\text{Ni}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  have no effect on the determining results. Furthermore, the voltaic property of deoxidize peak and oxidation peak was studied by using cyclic voltammetry. Experiments indicate that the electrode reaction is not reversible, but adsorptivity on the surface of the electrode exists.

**Key words:** analytical chemistry; energetic compound; polarography and voltammetry; cadmium cation