

金属离子 Bi(III)络合物体系的极谱法研究*

张建民** , 魏爱卿

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

摘要: 在络合剂与金属离子浓度比固定条件下, 改变溶液的 pH 值, 用示差脉冲极谱技术研究金属离子 Bi(III)-邻吡啶甲酸络合物体系. 根据实验得到的极谱峰电流和峰电位随溶液 pH 的变化, 设计合适的金属络合物体系模型. 极谱实验络合物形成曲线(ECFC)和理论络合物形成曲线(TCFC)被用来检验金属络合物体系模型和优化络合物稳定常数. 含有极谱实验参数(峰电位的移动和峰电流的变化)的实验络合物形成曲线是特定金属络合物体系的特征函数. 理论络合物形成曲线的计算是基于金属络合物体系的质量平衡方程. 通过求解体系的质量平衡方程及拟合实验络合物形成曲线, 用计算机分析程序 CFC-II 优化得到金属络合物的稳定常数及金属离子的各种形态分布图. 计算机分析结果表明, 在所研究的 pH 范围内, 溶液中存在五种金属络合物: MHL、ML、ML₂、ML₃、ML₃(OH) , 其稳定常数($\log \beta$)分别为 7.52 ± 0.15 、 7.48 ± 0.06 、 13.94 ± 0.02 、 18.12 ± 0.03 、 26.78 ± 0.03 .

关键词: 金属络合物体系; 稳定常数; 计算机分析程序; 铋

中图分类号: O614.53⁺2, O641.4 文献标识码: A

Polarographic Study on Metal Ion Bi(III) Complex System*

Zhang Jianmin** , Wei Aiqing

(Department of Chemistry , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052)

Abstract The Bi(III)-Ligand(pyridine-2-carboxylic acid) system was studied by the differential pulse polarography(DPP) at the fixed total-ligand to total-metal concentration ratio [L_T]:[M_T] and varied pH. An appropriate model for the metal complex system is designed according to polarographic peak parameters , that is , the observed shift in the peak potential and the change in the peak current with pH changes in the sample solution. The polarographic experimental complex formation curve(ECFC) and theoretical complex formation curve(TCFC) were used for checking the designed metal complex model as well as optimizing stability constants. The ECFC , in which experimental parameters (a shift in a peak potential and a variation in a peak current) are included , appears to be a characteristic function for a particular metal-ligand system. The TCFC is a theoretical curve calculated from mass-balance equations for the designed metal-ligand model. Using the computer analytical program , stability constants of metal complexes and species distribution diagrams are obtained by solving the mass-balance equations written for the metal complex system and fitting the complex formation curve. Five bismuth complexes MHL , ML , ML₂ , ML₃ , ML₃(OH) , and their stability constants as $\log \beta$ 7.52 ± 0.15 , 7.48 ± 0.06 , 13.94 ± 0.02 , 18.12 ± 0.03 and 26.78 ± 0.03 , respectively , are finally reported while the TCFC fits best the ECFC.

Keywords Metal complex system , Stability constant , Computer analytical program , Bismuth

* Project supported by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars , State Education Ministry.

** Corresponding author , E-mail : zhjm@zzu.edu.cn Received 25 August 2003 ; in final form 12 December 2003.

1 引 言

金属与有机配体形成的络合物广泛应用于催化^[1]、表面^[2,3]、生物医学^[4]等领域,因而一直是人们感兴趣的研究课题.金属络合物的稳定常数是体系最重要的热力学数据,其测定方法有许多种^[5].其中电位法是测定金属络合物稳定常数最常用、最可靠的一种分析方法,但对于一些特殊金属络合物体系,如强酸性金属离子(如 Bi(III))形成的相对较强的络合物和一些金属(如 Pb(II))形成的相对较弱的络合物,该方法则不适用.在研究上述两种体系时,实验需要在低的金属离子浓度(一般在 1~100 $\mu\text{mol/L}$)和高的络合剂与金属离子浓度比(有的体系要求该比值达几千)条件下进行,且强酸性金属离子需要在非常低的 pH 条件下进行研究.极谱分析技术很容易满足上面的要求,因此,被认为是研究上述体系的理想实验方法^[6,7].

本工作在络合剂与金属离子浓度比固定的条件下,通过体系 pH 值的变化,用示差脉冲极谱技术研究铋-邻吡啶甲酸络合物体系.实验数据处理过程,如极谱实验数据的分析、络合物稳定常数的计算以及金属离子形态分布图的描绘等,均是在自己编写的计算机分析程序 CFC-II 上完成的.应用本计算机分析程序可以同时得到体系中多种主要组份和次要组份的络合物稳定常数,不但克服了以前极谱技术不能测定次要组份稳定常数的不足之处^[8],而且使得优势组份稳定常数的测定精确度更高.

2 实 验

2.1 药品与仪器

络合剂邻-吡啶甲酸从 Aldrich 公司购买,实验中所用其它试剂均为分析纯.所有实验均是在带有夹套的电解池中进行的,恒温循环水系统维持电解液的温度为(25 \pm 0.1) $^{\circ}\text{C}$.通过磁力搅拌器使电解液混合均匀,用 PHI 72 型 pH 计(Beckman 公司)测量溶液的 pH 值(精确到 \pm 0.001 pH).示差脉冲极谱实验是在计算机控制的 663VA 极谱仪(Metrohm 公司)上进行的.本实验使用其汞滴电极模式,汞滴周期为 2 s.银/氯化银电极和铂电极分别作为参比电极和辅助电极.实验过程中,电位增量为 4 mV,脉冲高度为 50 mV,脉冲宽度和积分时间分别设置为 200 和 60 ms.

2.2 实验步骤

在 25 mL、含有 5.0×10^{-5} mol/L Bi(NO₃)₃、0.5 mol/L HNO₃ 的电解液中,用示差脉冲极谱技术首先得到一幅铋离子单独存在时的极谱图.根据所研究金属络合物体系的特点,称取一定量的邻-吡啶甲酸加入到上述溶液中,使得络合剂与金属离子浓度比在 100~150.测量上述金属络合物体系的 pH 值,并记录其示差脉冲极谱图.然后加入一定量 0.5 mol/L 的标准碱液(NaOH),使溶液的 pH 增加 0.10~0.15 pH.每次加入碱液后,得到一个新的极谱曲线.按照这种方式,逐步改变 pH 值,在每一个总络合剂浓度与总金属离子浓度比([L_T]:[M_T])固定的溶液中可以得到一组 30~40 个极谱曲线.所有极谱曲线都是在离子强度为 0.5 mol/L 下测定的.

3 结果与讨论

3.1 Bi(III)-邻吡啶甲酸络合物体系的极谱特征

从金属络合物体系的热力学稳定常数^[9]来看,Bi(III)-邻吡啶甲酸形成的络合物体系目前未见报道.本工作在络合剂与金属离子浓度比为 100:1~150:1 条件下,用示差脉冲极谱技术研究了该体系.对络合剂邻吡啶甲酸研究表明,该络合剂没有极谱活性,对所研究体系没有干扰.在 NaNO₃ 介质中,Bi(III)-邻吡啶甲酸体系得到的极谱图是一幅重复性好、形状规则的单一极谱峰(图 1 中的空心点).用经过修正的 Gaussian 曲线方程和线性背景方程拟合实验得到的示差脉冲极谱曲线,可以得到精确度为 \pm 0.05 mV 的极谱峰电位值(整条曲线的拟合方差为 \pm 0.025)(图 1 中的实线).在整个实验范围内该体系示差脉冲极谱峰的半峰宽为(51.0 \pm 1) mV,说明体系中存在的所有络合物组分在汞电极表面发生的电化学反应均具有良好的可逆性.示差脉冲极谱技术研究 Bi(III)-邻吡啶甲酸形成的络合物体系,其峰电流随 pH 值的变化如图 2 所示.图中曲线 a 为实验记录的峰电流,曲线 b 为假定该体系没有络合物形成时实验应观测到的峰电流(峰电流的降低只是由于电解液体积变化引起的),曲线 c 为体系的校正峰电流,即某一 pH 值下,曲线 a 上的实验值除以曲线 b 上的数值.从图 2 中可以看出体系的校正峰电流随 pH 值逐渐缓慢变化,没有突然降低的现象,这说明该体系形成的金属络合物均是易变态组份^[10],没有稳定态组份形成.

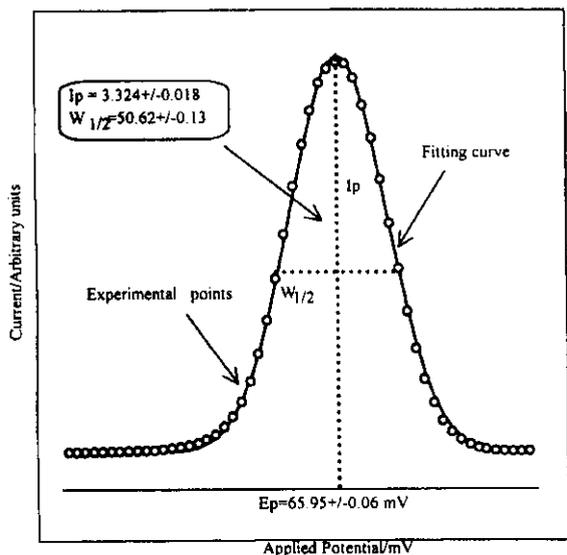


图 1 B(Ⅲ)-邻吡啶甲酸体系极谱图及其拟合曲线
Fig. 1 Differential pulse polarogram and fitting curve for B(Ⅲ)-ligand (pyridine-2-carboxylic acid) complex system
[M_T] = 49.95 μmol/L, [L_T]/[M_T] = 132.

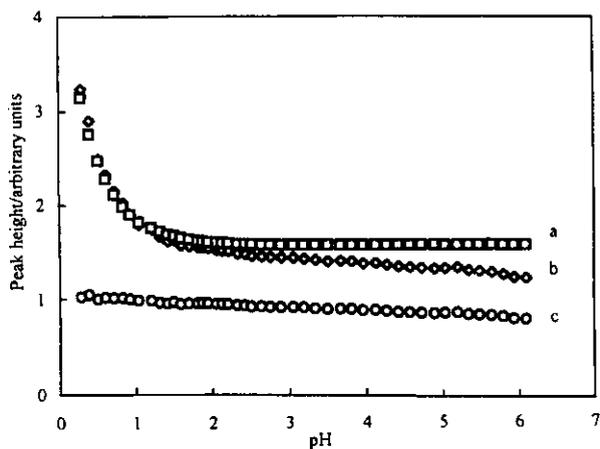


图 2 B(Ⅲ)-邻吡啶甲酸络合物体系的极谱峰电流随溶液的 pH 变化关系图

- a. 实验记录的峰电流 $I_p(\text{comp})$;
- b. 假定该体系没有络合物形成时观测到的 $I_p(\text{M})$;
- c. 体系的校正峰电流 $I_p(\text{comp})/I_p(\text{M})$.

Fig. 2 Variation in the DPP peak current with pH for the B(Ⅲ)-ligand (pyridine-2-carboxylic acid) complex system
[M_T] = 49.95 μmol/L, [L_T]/[M_T] = 132.

- a. $I_p(\text{comp})$, b. $I_p(\text{M})$ if the metal complexes were not formed,
- c. $I_p(\text{comp})/I_p(\text{M})$ for data obtained from the experiment.

3.2 形成组份的预测

该络合物体系峰电位的移动随 pH 值的变化关系如图 3 所示。根据极谱学知识,当一种金属络合物

组份在某一 pH 区间是主要存在形式,而且该区间内络合剂的质子化形式也是一种组份占绝对优势,则在 25℃ 下,可逆反应的极谱峰电位的移动随 pH 值的变化曲线的斜率约为 $m \times 59.16/n$ (其中 n 为电化学反应涉及的电子数, m 为反应过程涉及的质子数)。在整个研究区间内,极谱峰电位的移动表明一系列金属络合物逐渐形成。图 3 中很难确定清晰的 pH 区域,在每个区域内所有实验点成一条直线(其斜率表明在某个特定区域内,某一金属络合物组份占绝对优势)。然而,为了使讨论过程简单化,本工作仍然把整个区域分成四个部分并画出了表明斜率数值的实线,这些斜率有助于说明电极反应过程中参与的质子数。在图 3 区域 II 中,观察到直线的斜率约为 38 mV/pH,表明络合物还原过程涉及二个质子反应,因此,根据下面反应可以认为金属络合物 ML_2 是该 pH 范围内存在的主要组份。



同理可以推测,区域 III 的主要组分为 ML_3 ,区域 I 的溶液中主要形成了 MLH 和 ML 金属络合物,区域 IV 的溶液中可能形成了 $ML_3(OH)$ 金属络合物。

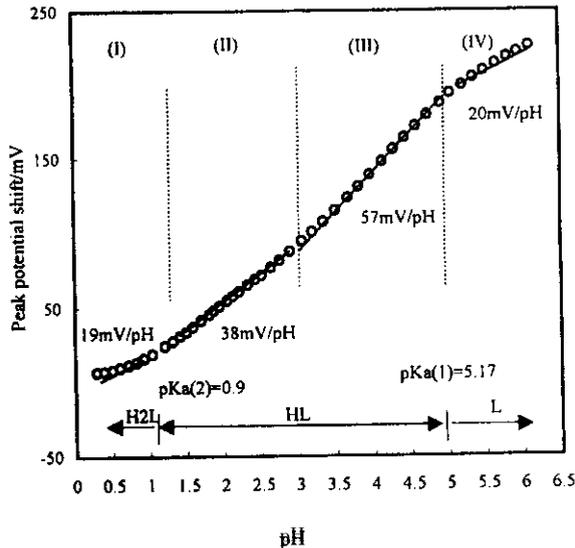


图 3 铋-邻吡啶甲酸络合物体系实验观测的极谱峰电位随溶液的 pH 变化关系图
 $pK_a(1)$ 和 $pK_a(2)$ 分别为络合剂邻吡啶甲酸的第一和第二质子化常数。

Fig. 3 The observed shift in the DPP peak potential for the Bi complex system as a function of pH for each experimental datum point taken from polarograms recorded on the solution described in Fig. 1. $pK_a(1)$ and $pK_a(2)$ are the protonation constants of the ligand pyridine-2-carboxylic acid.

上述预测的溶液中存在的金属络合物,从络合物体系峰电位的移动与自由络合剂浓度变化的半对数关系也得到进一步的验证.在这种变化关系中,区域 I 中斜率为 $20 \text{ mV}/\text{Log}[L_{\text{Free}}]$,表明有一个络合剂参与了络合物还原过程;区域 II 中曲线的斜率为 $38 \text{ mV}/\text{Log}[L_{\text{Free}}]$,说明有两个络合剂参与了络合物还原过程;区域 III 内的斜率是 $57 \text{ mV}/\text{Log}[L_{\text{Free}}]$,表明络合物还原过程涉及三个络合剂分子.综合上面的分析结果,可以得到在 $\text{Bi}(\text{III})$ -邻吡啶甲酸络合物体系中,随着 pH 的增加溶液中先后形成了 MLH 、 ML 、 ML_2 、 ML_3 、 $\text{ML}_3(\text{OH})$ 等金属络合物.该模型正确与否,将通过计算机优化分析程序得以验证.

3.3 实验络合物形成曲线和理论络合物形成曲线

在络合剂与金属离子浓度比固定和特定 pH 条件下进行示差脉冲极谱实验时,峰电位的移动和峰电流的变化(主要由各组份的扩散系数不同造成的)是由溶液中化合物的组成变化引起的,其数学表达式为^[11]:

$$\Delta E_p(i) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_p(M_{\text{comp}}(i))}{I_p(M_{\text{Free}}(i))} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{M_T(i)}{M_{\text{Free}}(i)} \right] \quad (2)$$

式中, $\Delta E_p(i)$ 为金属络合物体系的 pH 调节到某一个值 i 时,示差脉冲极谱实验观测得到的峰电位的移动(相对于金属离子单独存在时); $M_T(i)$ 和 $M_{\text{Free}}(i)$ 分别为溶液中总的金属离子浓度和自由金属离子浓度; $I_p(M_{\text{comp}}(i))$ 为实验观测得到的峰电流; $I_p(M_{\text{Free}}(i))$ 为在某一 pH(i)下,假定溶液中没有络合物形成或不存在络合剂时,示差脉冲极谱实验得到的峰电流.方程(2)左边的各个参数($\Delta E_p(i)$ 、 $I_p(M_{\text{comp}}(i))$ 和 $I_p(M_{\text{Free}}(i))$)都可以从极谱实验中得到,因此,可以计算其值.

$$F_E(\text{pH}) = \Delta E_p(i) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_p(M_{\text{comp}}(i))}{I_p(M_{\text{Free}}(i))} \quad (3)$$

$F_E(\text{pH})$ 随溶液 pH 变化的关系图称为实验络合物形成曲线(ECFC),该曲线是与溶液中存在的所有金属离子形态相关的体系特征曲线.由方程(3)计算每个数据点的 $F_E(\text{pH})$,然后对 pH 作图,得到邻吡啶甲酸络合物体系的实验络合物形成曲线(图 4 中的空心点).

方程(2)右边涉及溶液中总的金属离子浓度和自由金属离子浓度.自由金属离子浓度不能直接从实验求得,但可以通过求解金属络合物体系的质量

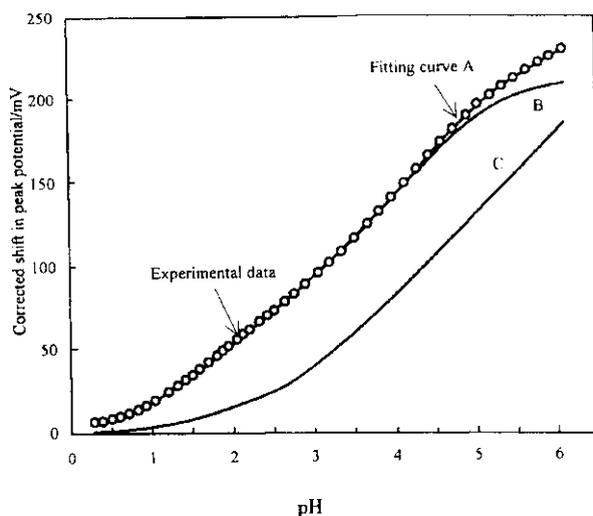


图 4 邻吡啶甲酸络合物体系的实验和理论络合物形成曲线

- A. MHL 、 ML 、 ML_2 、 ML_3 、 $\text{ML}_3(\text{OH})$ 和所有 $\text{Bi}_x(\text{OH})_y$;
 B. MHL 、 ML 、 ML_2 、 ML_3 和所有 $\text{Bi}_x(\text{OH})_y$;
 C. 只有 $\text{Bi}_x(\text{OH})_y$ 各种形式存在.

Fig. 4 Experimental and theoretical complex formation curves for the $\text{Bi}(\text{III})$ -ligand(pyridine-2-carboxylic acid) system (experimental parameters as in Fig. 1)

- A. The TCFC calculated from MHL , ML , ML_2 , ML_3 , $\text{ML}_3(\text{OH})$ and all known species $\text{Bi}_x(\text{OH})_y$.
 B. The TCFC calculated from MHL , ML , ML_2 , ML_3 and all known species $\text{Bi}_x(\text{OH})_y$.
 C. The TCFC obtained from species $\text{Bi}_x(\text{OH})_y$ only.

平衡方程得到.在建立金属络合物体系的模型时,应当考虑溶液中所有可能的离子形态存在形式,包括所要计算稳定常数的络合物组份($\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z$ 、 M_xL_y 和 $\text{M}_x\text{L}_y(\text{OH})_z$)和已知稳定常数的络合物组份($\text{M}_x(\text{OH})_y$ 和 H_xL_y),写出体系的质量平衡方程:

$$[M_{\text{Total}}] = [M_{\text{Free}}] + \sum \sum x [M_x(\text{OH})_y] + \sum \sum \sum x [M_x\text{L}_y\text{H}_z] + \sum \sum \sum x [M_x\text{L}_y] + \sum \sum \sum x [M_x\text{L}_y(\text{OH})_z] \quad (4)$$

$$[L_{\text{Total}}] = [L_{\text{Free}}] + \sum \sum y [H_x\text{L}_y] + \sum \sum \sum y [M_x\text{L}_y\text{H}_z] + \sum \sum \sum y [M_x\text{L}_y] + \sum \sum \sum y [M_x\text{L}_y(\text{OH})_z] \quad (5)$$

从方程(4)和(5)中求解自由金属离子浓度,然后用方程(6)计算每一个 pH(i)时的 $F_T(\text{pH})$ 值.

$$F_T(\text{pH}) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{M_T(i)}{M_{\text{Free}}(i)} \quad (6)$$

$F_T(\text{pH})$ 与 pH 相互关系图称为理论络合物形成曲

线(TCFC)。基于自己编写的计算机分析程序 CFC-II,选择金属络合物体系模型,固定已知络合物($M_x(OH)_y$ 和 H_nL)的稳定常数,用计算机优化所要计算的络合物稳定常数,使理论络合物形成曲线与实验得到的络合物形成曲线达到最佳吻合(图 4 曲线 A),最终得到各组份的络合物稳定常数如表 1 所示。从图 4 中可以看出,使用上述络合物模型拟合得到的理论络合物形成曲线与实验络合物形成曲线符合得相当完好,这充分说明所预测模型的正确性。为了证实峰电位的移动不仅仅是由 $Bi_x(OH)_y$ 形成的,图 4 中给出了 Bi-OH 体系的理论络合物形成曲线(曲线 C)。曲线 B 为上述模型中不包括 $ML_3(OH)$ 络合物时,拟合得到的理论络合物形成曲线。图 4 中清楚地显示曲线 B 与实验络合物形成曲线在 pH 大于 4.5 以后存在较大的差别,说明该络合物体系在较高 pH 范围内形成了碱式络合物 $ML_3(OH)$ 。

表 1 25°C 和溶液离子强度为 0.5 mol/L 下,应用极谱法得到铋-邻吡啶甲酸体系的络合物稳定常数

Table 1 The overall stability constants for bismuth(III) complexes with the Ligand pyridine-2-carboxylic acid obtained at 298K and an ionic strength of 0.5 mol/L

Equilibrium	Log β
$Bi^{3+} + HL = BiLH^{3+}$	7.52 ± 0.15
$Bi^{3+} + L^- = BiL^{2+}$	7.48 ± 0.06
$Bi^{3+} + 2L^- = BiL_2^+$	13.94 ± 0.02
$Bi^{3+} + 3L^- = BiL_3$	18.12 ± 0.03
$Bi^{3+} + 3L^- + OH^- = BiL_3(OH)^-$	26.78 ± 0.03

3.4 金属络合物体系的形态分布图

依据拟合优化得到的各金属络合物稳定常数(见表 1)以及已知的 $Bi_x(OH)_y$ 的稳定常数(见表 2),用计算机分析程序 CFC-II 得到铋-邻吡啶甲酸络合物体系的形态分布图(如图 5 所示)。图 5 中同时给出了络合剂邻-吡啶甲酸的各种存在形式分布曲线。从图 5 中可以看出,由于铋与氢氧根离子形成的络合物很强,因此即使是在 pH 等于零和络合剂邻-吡啶甲酸存在条件下,铋与氢氧根离子形成的络合物 $Bi(OH)^{2+}$ 仍然存在于水溶液中。

络合物体系的形态分布图与示差脉冲极谱得到的实验结果符合的相当好。从图中可以看到在铋与邻-吡啶甲酸络合体系中,随着 pH 的增加,溶液中先

表 2 邻-吡啶甲酸络合物体系稳定常数和形态分布计算过程中,所用已知的 $Bx(III)-OH$ 络合物的稳定常数、邻-吡啶甲酸的质子化常数和水的解离常数

Table 2 The overall stability constants for $Bx(III)$ complexes with OH^- , dissociation constant for water and stepwise protonation constants for the Ligand pyridine-2-carboxylic acid (all from Ref. [1]) included in the Bi-L-OH model and used in the refinement procedure of polarographic data described in the article

Equilibrium	Log β
$H^+ + OH^- = H_2O$	13.74
$Bi^{3+} + OH^- = Bi(OH)^{2+}$	12.42
$Bi^{3+} + 3OH^- = Bi(OH)_3$	31.88
$6Bi^{3+} + 4OH^- = Bi_6(OH)_4^-$	32.98
$9Bi^{3+} + 12OH^- = Bi_9(OH)_{12}^{6+}$	162.78
$9Bi^{3+} + 20OH^- = Bi_9(OH)_{20}^{7+}$	266.92
$9Bi^{3+} + 21OH^- = Bi_9(OH)_{21}^{6+}$	276.76
$Bi^{3+} + 22OH^- = Bi_9(OH)_{22}^{5+}$	278.30
$L^- + H^+ = HL$	5.17
$HL + H^+ = H_2L^+$	0.9

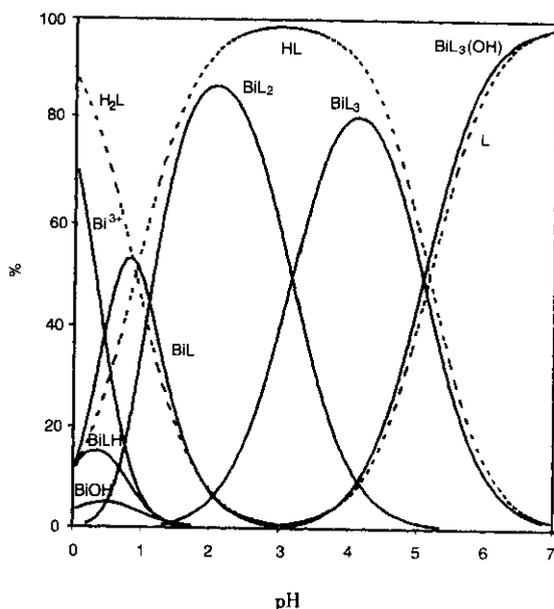


图 5 铋-邻吡啶甲酸络合物体系的形态分布图

Fig. 5 The species distribution diagram as a function of pH calculated for the Bi-Ligand (pyridine-2-carboxylic acid) system

$M_T = 4.995 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [L_T] / [M_T] = 132.$

后逐渐形成了 BLH^{3+} 、 BL^{2+} 、 BL_2^+ 、 BL_3 、 $BL_3(OH)^-$ 等金属络合物。由于各组份在溶液中的扩散系数可能存在差别,因此,随着 pH 的增加,实验得

到的极谱峰电流也随之变化(如图 2 所示). 在 pH 为 1.2~3.1 和 3.2~5.1 时, BiL_2 和 BiL_3 分别是溶液中存在的金属络合物的优势组份, 因此, 实验中峰电位的移动斜率分别为 38 mV/pH (如图 3 中区域 II 所示)和 57 mV/pH (图 3 中区域 III). 当电解液的 pH 大于 5.2 时, 溶液中逐渐形成 $\text{BiL}_3(\text{OH})^-$, 因此, 图 3 中区域 IV 得到的斜率约为 20 mV/pH. 在图 3 区域 I 中, 由于实验开始时溶液中自由金属离子为金属离子的主要存在形式, 因此曲线的斜率非常小. 随着 pH 增加, 溶液中逐渐形成金属络合物 BiLH^{3+} 、 BiL^{2+} 、 BiL_2^+ , 因此, 区域 I 中峰电位移动的斜率为溶液中金属离子各种存在形式(如 Bi^{3+} 、 BiLH^{3+} 、 BiL^{2+} 、 BiL_2^+ 等)在电极表面还原的平均结果.

3 结 论

本文介绍的计算金属络合物稳定常数的方法和数学模型是极谱技术用于金属络合物体系形态分布研究的通用方法. 该方法允许建立的体系模型包括任意数目的金属络合物, 这些络合物包括已知稳定常数的金属离子形态(如 $\text{M}_x(\text{OH})_y$)和所要计算络合常数的物种(如 $\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z$ 、 M_xL_y 及 $\text{M}_x\text{L}_y(\text{OH})_z$). 本工作用示差脉冲极谱技术研究了铋-邻吡啶甲酸络合物体系, 利用计算机分析系统 CFC-II 求解体系的质量平衡方程及拟合络合物形成曲线, 各络合物 BiLH^{3+} 、 BiL^{2+} 、 BiL_2^+ 、 BiL_3 、 $\text{BiL}_3(\text{OH})^-$ 平衡常数的优化结果, $\log \beta$ 分别为 7.52 ± 0.15 、 $7.48 \pm$

0.06 、 13.94 ± 0.02 、 18.12 ± 0.03 、 26.78 ± 0.03 . 金属离子形态分布图有助于解释极谱实验得到的结果, 分析溶液中各组份的存在区域, 能够帮助我们确定或否定所提出的金属络合物模型.

参 考 文 献

- [1] Liu Xiaohua (刘晓花), Yuan Maoqing (元茂青), Wang Xinkui (王心葵). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2000, **21**: 1748
- [2] Fang Kun (方堃), Zhou Gang (邹纲), He Pingsheng (何平笙). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 312
- [3] Zhou Gang (邹纲), Fang Kun (方堃), He Pingsheng (何平笙). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 227
- [4] Williams D R. *J. Inorg. Biochem.*, 2000, **79**: 275
- [5] Martell A E, Hancock R D. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Plenum Press, New York and London, 1996.
- [6] Cukrowski I, Hancock R D, Luckay R C. *Anal. Chim. Acta*, 1996, **319**: 39
- [7] Ternandez M, Arino C, Diaz-Cruz J M, et al. *J. Electroanal Chem.*, 2001, **505**: 44
- [8] Cukrowski I, Ngigi G. *Electroanalysis*, 2001, **13**: 1242
- [9] Smith R M, Martell A E. *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, 1997.
- [10] De Jong H G, Van Leeuwen H P. *J. Electroanal Chem.*, 1987, **234**: 17
- [11] Cukrowski I. *Anal. Chim. Acta*, 1996, **336**: 23