

钌(II)-邻菲罗啉-十二烷基硫酸钠体系 荧光光度法的研究

李仲后 曾东华 李平 马明

郑州大学化学系

摘要 在 pH5.5—6.5 的介质中 Ru(Phen)_3^{2+} 与十二烷基硫酸钠形成 1:2 的荧光配合物。其 $\lambda_{\text{ex}} = 437.0 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617.0 \text{ nm}$ 。荧光法测定钌的检测限为 0.4 ng/ml , 浓度范围是 $0.4 \text{ ng} - 2.0 \mu\text{g/ml}$ 。用于合成试液中钌的测定相对标准偏差为 5.6% ($n=6$)。

钌(II)是具有抗磁形式结构的金属离子,可以形成强发光的配合物^[1]。文献^[2]曾报导过钌的荧光测定。通过对 Ru(II)-phen

-SLS 体系的荧光光谱性质及共存离子的影响和掩蔽效果的研究,拟定了钌(II)的分析方法。

实验部分

1. 主要试剂和仪器

钌(Ⅱ)标准溶液 将氯亚钌酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 配制为含10%盐酸的浓度为 $100\mu\text{g}/\text{ml}$ 钌的贮备液。根据需要用10%盐酸配制不同浓度的钌标准溶液。邻菲罗啉: $1.0 \times 10^{-2}\text{mol}/\text{L}$ 水溶液。盐酸羟胺 $0.20\text{mol}/\text{L}$ 水溶液(临时配制)。十二烷基硫酸钠(SLS)1.0%及 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ 水溶液。伯瑞坦—罗比森缓冲溶液^[3]100ml 三酸混合液(磷酸, 乙酸, 硼酸, 浓度均为 $0.04\text{mol}/\text{L}$)中, 加入 $0.2\text{mol}/\text{L}$ 氢氧化钠溶液若干毫升, 并于酸度计上核对, 配成不同 pH 值缓冲溶液。

日立850型荧光分光光度计。CS-501型超级恒温器。

2. 实验方法

于25ml带塞刻度式比色管中, 加入适量的钌标准溶液, 依次加盐酸羟胺溶液2.50ml, phen溶液2.50ml。然后加1滴甲基红指示剂, 以8%氢氧化钠溶液中和至溶液呈现淡黄色, 加 pH6.0缓冲溶液2.50ml, SLS溶液3.00ml, $3.0\text{mol}/\text{L}$ 氯化钠水溶液2.50ml, 用水定容, 摇匀。置于 95°C 的恒温水浴中恒温60min。取出后, 水冷却至室温, 测定荧光强度, 液池1cm, $\lambda_{\text{ex}} = 437.0\text{nm}$, 狭缝5.0nm, $\lambda_{\text{em}} = 617.0\text{nm}$, 狭缝10.0nm, 同时进行试剂空白测定。

结果与讨论

1. 配合物的激发与发射光谱

在上述实验条件下, $4.0 \times 10^{-7}\text{mol}/\text{L}$ Ru(Ⅱ)-phen 的 $\lambda_{\text{ex}} = 435.0\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 594.0\text{nm}$; 而 Ru(Ⅱ)-phen-SLS 的 $\lambda_{\text{ex}} = 437.0\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617.0\text{nm}$ 。荧光波长红移23nm, 且峰高增加0.8倍。

2. 表面活性剂的选择

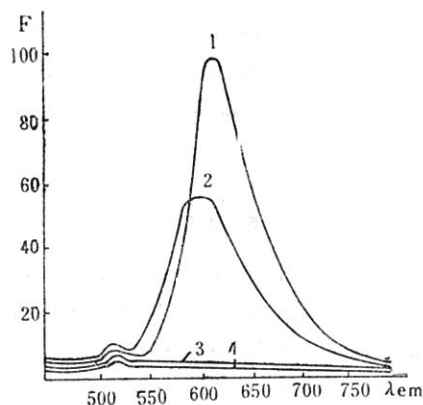


图 1. 荧光光谱图

- 1, Ru(Ⅱ)-phen-SLS 溶液;
- 2, Ru(Ⅱ)-phen 溶液;
- 3, phen-SLS 空白溶液;
- 4, phen 空白溶液。

在前述条件下, 试验各种表面活性剂, 测定其荧光强度。实验表明, 非离子表面活性剂聚乙烯醇, 乳化剂OP。吐温-80没有增敏作用; 阳离子表面活性剂氯化十四烷基吡啶, 氯化十六烷基吡啶, 溴化十六烷基三甲铵没有明显的增敏作用, 虽然十二烷基苯磺酸钠有一定的增敏作用, 但却显著低于十二烷基硫酸钠。根据 SLS 对荧光光谱的增敏及红移现象, 说明 Ru(Ⅱ)-phen-SLS 三元配合物的生成。

3. 三元配合物的最佳形成条件

当体系的酸度在 pH5.5—6.5, SLS 溶液用量在2.00—5.00ml, $0.2\text{mol}/\text{L}$ 盐酸羟胺溶液用量在2.00—3.00ml, $1.0 \times 10^{-2}\text{mol}/\text{L}$ phen 溶液用量在1.50—3.50ml; 加热温度在 $80-95^\circ\text{C}$ 范围时标准曲线斜率接近, 95°C 加热50—100min, 可使试液荧光强度达到最大值, 并稳定2h。由此, 本实验选用 pH6.0的缓冲溶液2.50ml, SLS溶液3.0ml, phen溶液2.50ml, 95°C 加热60min。为了降低绘制标准曲线的溶液和测定试液之间离子强度的显著差别, 有利于提高分析准确度, 加入 $3.0\text{mol}/\text{L}$ 氯化钠水溶液2.50ml 作离子强度调节剂, 可使荧光强度稳定。

4. 配合物组成的测定^[4]

实验中采用 1.0×10^{-4} mol/L 钌标准溶液和 1.0×10^{-3} mol/L SLS 溶液在上述实验条件下, 按照摩尔比法和平衡移动法测定 Ru(phen)_3^{2+} :SLS = 1:2。

5. 标准曲线

按照上述最佳实验条件绘制标准曲线, 在 0.4—4.0 ng/ml (仪器增益 HIGH), 4.0—40.0 ng/ml, 40.0—400.0 ng/ml, 0.40—2.00 $\mu\text{g/ml}$ (后三者仪器增益 NORMAL) 范围内, 直线关系良好。

6. 共存离子的影响及消除

测定 1.0 μg 钌相对误差 $< \pm 5\%$ 的共存离子允许量(μg)为: Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 3.0, Os(IV) 5.0, Zn^{2+} 7.0, Pd(II) 12.0, Pt(IV) 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Au(III) 、 Ir(IV) 、 Rh(III) 30.0, Cd^{2+} 230.0, Mg^{2+} 2500, Ca^{2+} 4000, F^- 20000, 柠檬酸 8000, EDTA 20000。加入 25 微摩尔 EDTA 为掩蔽剂后可以提高共存离子允许量(μg)为: Fe^{3+} 10.0, Pd(II)

30.0, Zn^{2+} 35.0, Cu^{2+} 60.0, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 50.0, Pt(IV) 80.0, Mn^{2+} 120, Cd^{2+} 600.0, Ca^{2+} 20000, Mg^{2+} 15000。

7. 合成试液分析

试验取 Ru(II) 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ru(II) 、 Pt(IV) 、 Pd(II) 、 Cd^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ru(II) 、 Rh(III) 、 Ir(IV) 、 Mn^{2+} 、 Au(III) 三种合成试液共六组进行分析, 结果是钌的回收在 94—95.8% 范围, 相对标准偏差在 5.2—6.3% 范围。符合痕量分析的要求。

参考文献

- [1] 陈国珍主编《荧光分析法》, 科学出版社, P28, 1975。
- [2] Hans Veening, Anal. Chem, 32 (11), 1426, 1950。
- [3] 常文保等编《简明分析化学手册》, 北京大学出版社, P264, 1983。
- [4] 崔万仓等《化学试剂》, 1, 16, 1984。

(收稿日期: 1987年9月2日)

Fluorimetric Reaction of Ru with Phen and SLS

Li Shenhua, Zeng Donghua, Li Ping and Ma Ming

The sensitization effect of various surfactants on the fluorimetric reaction of Ru(II) and Phen was tested. SLS was found to be the best reagent. Optimum experimental conditions for the determination of trace Ru were established. EX wavelength of the Ru(II) -Phen-SLS system is 437.0 nm and EM wavelength is 617.0 nm while EM of the Ru(II) -Phen system is 594.0 nm the determination limit is 0.4 ng/ml, and the concentration range of linearity response is 0.4 ng-2.0 $\mu\text{g/ml}$. Interferences of 19 ions were studied.