四(4-三甲铵苯基)卟啉与金的显色反应研究及应用[1]

黄桂芳[2]　王海燕　夏　华
中国地质大学应化系　武汉　430074

摘要　研究了Cd(Ⅱ)作催化剂，Au(Ⅲ)与T(4-TMAP)P和二苯胍形成三元络合物的条件，Au(Ⅲ)含量4～200ng/ml内呈线性关系，$\varepsilon_{410}=6.62\times10^5$ L·mol^{-1}·cm^{-1}。测定9份含Au 2.0μg的标准溶液，其RSD=0.87%。所拟方法适用于测定矿样中痕量Au。

关键词　金　四(4-三甲铵苯基)卟啉[T(4-TMAP)P]　分光光度法

卟啉试剂已广泛用于Cd、Co、Cu、Pb、Zn、Ni、Hg和Mg等元素的光度测定[1]。本文研究了在Cd(Ⅱ)催化作用下，Au(Ⅲ)与T(4-TMAP)P和二苯胍形成三元络合物的高灵敏显色反应。实验表明，该体系显色速度快、络合物稳定，是目前分光光度法测Au灵敏度最高的显色反应之一[2,3]。结合活性炭吸附分离，测定矿样中痕量Au结果满意。

1　实验部分

1.1　主要试剂及仪器

Au(Ⅲ)标准溶液：10μg/ml(含10% HCl以及0.4% KCl)；二苯胍($C_{13}H_{13}N_3$)：0.5%无水乙醇溶液；NaOH-$Na_2B_4O_7$缓冲溶液：0.1mol/L NaOH溶液与0.05 mol/L $Na_2B_4O_7$溶液混合，在pH计上校准至pH为10.3。

721型分光光度计。

1.2　实验方法

于25ml比色管内加入2μg Au(Ⅲ)标准溶液，1滴0.1%对硝基苯酚，用0.1 mol/L NaOH及HNO_3调至浅黄色刚褪去。试剂空白的比色管内补加0.2ml的10% HCl及0.4% KCl溶液。加3.5 ml pH 10.3的NaOH-$Na_2B_4O_7$缓冲溶液，1.8 ml 2.0×10^{-4} mol/L T(4-TMAP)P溶液，2.5ml 10μg/ml Cd(Ⅱ)溶液，2.5 ml 0.5%二苯胍溶液(每加入一种试剂均需摇匀)。沸水浴加热5min，流水冷却，用水稀至刻度，摇匀。以试剂空白为参比，于410nm处，1cm比色皿测量吸光度。

2　结果与讨论

2.1　吸收光谱

从图可知，络合物的最大吸收峰在410nm处，试剂空白最大吸收峰在436nm处，对比度$\Delta\lambda=26$nm。

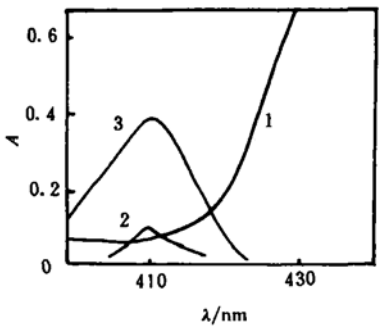

图　吸收光谱

1－试剂空白，水参比；2－Au(Ⅲ)-T(4-TMAP)P-Cd(Ⅱ)，试剂空白参比；3－Au(Ⅲ)-T(4-TMAP)P-二苯胍-Cd(Ⅱ)，试剂空白参比。(Au(Ⅲ)：2μg)。

[1] 本课题为地质行业基金资助项目(9303206)。

[2] 黄桂芳　女，教授，从事岩矿分析教学和科研工作。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

2.2　酸度条件选择

本文试验了多种缓冲溶液控制体系的 pH 值。结果表明,加入 2.8～4.0 ml pH 9.8～10.8 的 NaOH-$Na_2B_4O_7$ 缓冲溶液,络合物的吸光度最大且恒定。本文选用 pH 10.3 的 NaOH-$Na_2B_4O_7$ 缓冲溶液 3.5ml。

2.3　显色剂的用量

2.0×10^{-4} mol/L T(4-TMAP)P 用量在 1.2～2.0ml 内,络合物吸光度最大且恒定,本实验选用 1.8ml。

2.4　辅助络合剂的选择与用量

试验了高铁试剂、钛铁试剂、邻菲啰啉、苯羟乙酸、8-羟基喹啉、二苯胍等辅助络合剂。发现二苯胍作辅助络合剂,不仅有增溶作用;当它与 Cd(Ⅱ)联用时有很好的增敏作用。二苯胍的加入使三元络合物比二元络合物的灵敏度提高了 3 倍多(见图)。

加入 0.5%二苯胍 1.7～3.0ml 时,体系吸光度最大且恒定,选用 2.5ml。

2.5　催化剂的选择与用量

室温下,Au(Ⅲ)与 T(4-TMAP)P 反应速度极慢,甚至不发生反应;在沸水浴加热并加入多种催化剂:钛铁试剂、苯羟乙酸、Cd(Ⅱ)+咪唑、Bi(Ⅲ)、As(Ⅲ)、Cd(Ⅱ)等进行了试验。结果表明 Cd(Ⅱ)催化效果良好。Cd(Ⅱ)用量 20～30μg 时吸光度最大且稳定,选用 25μg 的加入量。

2.6　加热时间与络合物稳定性

在沸水浴加热 3～15min,络合物吸光度最大且恒定,选用加热 5min。生成的络合物在 12h 内稳定。试剂加入顺序对本实验结果没有影响。

试验了多种表面活性剂的作用,结果表明,它们对体系均无影响。

2.7　工作曲线及精密度

Au(Ⅲ)含量 4～200ng/ml 内呈线性关系,计算络合物的表观摩尔吸光系数 $\varepsilon_{410}=6.62\times10^5$ L·mol^{-1}·cm^{-1}。

按实验方法平行测定 9 份含 Au(Ⅲ) 2.0μg 的标准溶液,计算得 RSD=0.87%,方法精密度好。

2.8　络合物的组成

采用浓度连续变化法、斜率比法测得 Au(Ⅲ):T(4-TMAP)P:二苯胍=3:1:1,有关组成的机理有待进一步探讨。

2.9　共存离子影响及消除

按实验方法取 2μg Au 进行干扰试验。相对误差在 5%以内的共存离子允许量(μg)为:Bi^{3+}、Sn^{2+}、Sb^{3+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Pt(Ⅳ)、Pb^{2+}、Cu^{2+}、As(Ⅲ)、Hg^{2+} 2;Fe^{3+}、Mn^{2+} 4;Tl^{3+}、Ni^{2+}、Pd^{2+} 5;Cr^{3+} 20;Cl^- 1mg;NO_3^- 2mg。

试验了用柠檬酸、酒石酸、EDTA、丙三醇、NH_4HF_2 等做掩蔽剂,以丙三醇掩蔽效果最好。0.1% 丙三醇 2.0 ml 不影响体系的吸光度,实验用 1.5 ml 丙三醇可以掩蔽 3μg Fe^{3+},7μg Zn^{2+}、Co^{2+},5μg Sn^{2+}、Sb^{3+}。样品通过活性炭吸附分离,并在待测试液中加入丙三醇掩蔽剂,即可消除上述干扰。

3　样品分析

称取 20g 矿样于 400ml 烧杯中,用水润湿,加入 1+1 王水 60ml,加热溶解约 1h,冷却后转入 100ml 容量瓶中,加王水 3ml,水定容,摇匀。待试液澄清后吸取上层清液 20ml,用活性炭吸附分离,布氏漏斗抽滤,用热 1+95 HCl 20ml 洗涤 2 次,1+5 柠檬酸 20ml 洗涤 2 次,水洗涤数次。将活性炭层连同滤纸移入瓷坩埚内,低温炭化后在 600℃高温炉中灼烧至无黑色炭粒(约 1h)取出冷却。加王水 3ml 浸取,转入 50ml 容量瓶中,水稀至刻度,摇匀。分取适量试液,按实验方法进行测量。样品分析结果见下表。在试样中的加标回收率为 94%～100%范围。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

表 分析结果 $w(Au)/10^{-6}$

样品	推荐值	本法结果					
		分次测定					RSD%
23 GRD-59	4.25	4.00	4.25	4.13	4.00	3.63	5.8
混合样①	13.5	13.42	13.85	13.85	13.42	13.56	1.6

① 由中国地质大学应化系中心实验室提供。

4 参考文献

1 吴诚,颜菊英.高灵敏度显色剂卟啉化合物研究现状.分析试验室.1988,7(11):28.

2 薛光.我国分光光度法测定微量金的新进展.地质实验室.1991,7(6):361.

3 孙国斌,陈国森,李启隆.meso-四(N-甲基-3-吡啶)卟啉与金(Ⅲ)反应的分光光度研究.分析化学.1990,18(1):34.

〈收稿日期:1992—06—22,修回日期:1992—12—10〉

Spectrophotometric Determination of Gold with T-(4-TMAP)P

Huang Guifang, Wang Haiyan and Xia Hua

(Department of Applied Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, 430074)

Gold(Ⅲ) reacts with meso-tetra-(4-trimethylammoniumphenyl)porphyrin and diphenylguanidine to form a ternary complex at pH 10.3 in the presence of Cd(Ⅱ) as catalyst. The molar absoptivity of the complex is 6.62×10^5 L·mol^{-1}·cm^{-1} at 410 nm. The proposed method has been applied to the analysis of gold samples with satisfactory results.

Key words: spectrophotometry, porphyrin, gold

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn