

钪-4,5-二溴苯基荧光酮-CTMAB-吐温-60 多元配合物的分光光度法研究

王东进^① 吴菊英 庄锦英 陈 辛 钟文琪

福州大学化学系 350002

摘要 研究表明,在混合表面活性剂 CTMAB-吐温-60 存在下的 pH 5.7~6.5 的缓冲介质中,Sc(Ⅲ)与 4,5-二溴苯基荧光酮(DBPF)形成高灵敏的多元配合物,其 $\epsilon_{590}=2.26 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,组成比为:Sc:DBPF:CTMAB=1:2:4。采用混合表面活性剂使增溶增敏作用更为显著,并加速了显色反应,增强了配合物的稳定性。而 Na_2SO_4 的加入能显著提高体系的灵敏度。Sc 量在 0~0.36 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内遵守比尔定律。方法可直接测定合成混合稀土中的 Sc,回收率在 98%~105%;结合沉淀分离和 PMBP 萃取分离,实现了地质试样中痕量 Sc 的测定。

关键词 钪 4,5-二溴苯基荧光酮 分光光度法

钪的分光光度法的研究日渐增多,一般灵敏度都较高。较常用的显色剂是三苯甲烷染料,如 CAS、ECR 等^[1~4];近年合成的一系列新的变色酸双偶氮衍生物^[5~8],但灵敏度尚不高;三羟基荧光酮与 Sc 的反应已有研究^[9~11]。为了进一步提高灵敏度和改善反应条件,本文在文献^[10,11]的基础上,研究了混合表面活性剂(Sf)对显色反应的影响,结果表明混合 Sf 比单一的 Sf 具有更多的优点;讨论了 Na_2SO_4 对提高灵敏度的机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

Sc 标准溶液:准确称取光谱纯 Sc_2O_3 ,以 1+1 HCl 加热溶解,用 5% HCl 稀释成 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Sc 的储备液;再用水稀释成为 2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Sc 的工作液。

DBPF 溶液: $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的乙醇溶液,按文献^[10]配制。

缓冲溶液:用 14% 六次甲基四胺及不同

浓度的 HCl 在酸度计上调节成 pH 6.2 及 pH 5.5。

混合掩蔽剂溶液 I: 0.02 mol/L 邻二氮菲-10% 盐酸羟胺;混合掩蔽剂溶液 II: (1+3) 三乙醇胺(TEA)-2% 甘露醇。

1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮(PMBP)-醋酸丁酯溶液: 0.01 mol/L, 贮于棕色瓶中。

以上试剂皆用去离子水配制。

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

pH S-2 型酸度计(上海雷磁仪器厂)。

1.2 实验方法

移取 2.0 μg Sc(Ⅲ)标准溶液(或试液)于 10 ml 容量瓶中,依次加入 0.5 ml 邻二氮菲溶液(测定样品时,加入 0.4 ml 混合掩蔽剂 I 溶液,0.2 ml 5% 酒石酸钾钠水溶液,0.8 ml 混合掩蔽剂 II 溶液,0.8 ml 2% 半胱氨酸溶液),2~3 滴 0.04% 2,4-二硝基酚,用稀 HCl 调至无色,稀 NaOH 溶液中和至淡黄色,加

① 王东进 男,教授,从事有机试剂与多元配合物的研究。

2.0ml pH 6.2 缓冲溶液, 1.0ml CTMAB 溶液, 0.5ml DBPF 溶液, 0.3ml 吐温-60 溶液, 0.5ml 1.0mol/L Na_2SO_4 溶液, 用水定容。置于 65℃ 水浴中加热 12min, 取出, 流水冷却至室温。用 0.5cm 比色皿以试剂空白为参比, 在 590nm 波长处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

由图 1 可知, 当体系不存在 CTMAB (曲线 1) 或吐温-60^[11] 时, 配合物的灵敏度较低 (ϵ 为 6.4×10^4 或 1.54×10^5)。而当 CTMAB 与吐温-60 联用时 (曲线 2), 吸光度剧增 (ϵ 为 2.26×10^5), 灵敏度提高, 使之成为目前钪的光度法中灵敏度最高的显色体系之一。

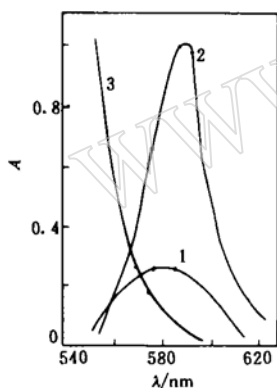


图 1 吸收光谱

- 1—Sc-DBPF-吐温-60;
2—Sc-DBPF-吐温-60-CTMAB;
3—DBPF-吐温-60-CTMAB。
($4.0 \mu\text{g Sc}$, $b=0.5\text{cm}$)

2.2 温度的影响和配合物的稳定性

试验表明, 在 60~70℃ 水浴中加热 10min 吸光度达最大且恒定, 试验采用在 65℃ 水浴中加热 12min。

采用混合 Sf 体系, 将显色液加热后再冷却至室温, 吸光度在 7min 可达最大值, 且配合物至少稳定 20h; 若单用 CTMAB, 则虽经

65℃ 加热 12min, 但在室温下仍须放置 40min 吸光度才达最大, 且只能稳定 80min。可见, 混合 Sf 体系既加速反应又具有增稳作用。

2.3 酸度的影响

图 2 表明, 仅存在 CTMAB 时, 其酸度范围较窄, 吸光度变化也较大 (曲线 1); 当 CTMAB 与 Triton X-100 联用时, 虽酸度范围有所增宽, 但吸光度降低较大 (曲线 2); 而当 CTMAB 与吐温-60 联用时, 则不仅增大了吸光度而且酸度范围也增宽了 (pH 5.7~6.5), 故本体系采用 pH 6.2 的六次甲基四胺缓冲溶液控制 pH 值。

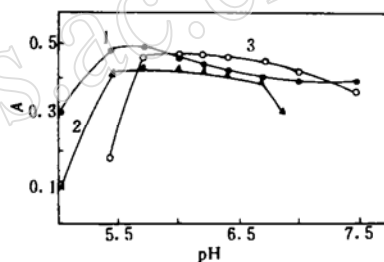


图 2 酸度的影响

- 1—CTMAB 体系;
2—CTMAB-Triton X-100 体系;
3—CTMAB-吐温-60 体系。
($2.0 \mu\text{g Sc}$)

2.4 DBPF 用量的影响

$1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的 DBPF 用量在 0.2~1.0ml 时, 吸光度达最大且恒定, 故实验采用 0.5ml。

2.5 表面活性剂的选择与用量

图 3 表明, CTMAB 的灵敏度高于 CPB; 并且当 CTMAB 与吐温-60 联用时, 加宽了 CTMAB 的用量范围, 故采用 1.0ml 的 CTMAB。试验表明, 当固定 1.0ml CTMAB 时, 非离子表面活性剂对灵敏度的影响顺序为吐温-60 > 吐温-80 > 乳化剂 OP > Triton X-100。当 10% 吐温-60 用量在 0.2~0.4ml 时, 吸光度最大且恒定。试验用 5.0×10^{-2}

mol/L CTMAB 1.0ml, 10%吐温-60 0.3ml 的混合表面活性剂。

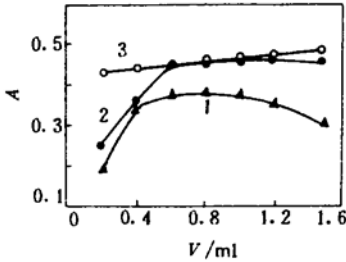


图 3 表面活性剂的影响
1—CPB; 2—CTMAB;
3—CTMAB-吐温-60。
 $C_{Sf}: 5.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$

2.6 配合物组成的测定

用连续变化法及摩尔比法测得了在混合 Sf 存在下,多元配合物的组成比为 $Sc(\text{III}): DBPF: CTMAB=1:2:4$ 。

2.7 标准曲线

Sc 浓度在 $0 \sim 0.36 \mu\text{g/ml}$ 范围内,遵守比尔定律。由直线的斜率求得表观摩尔吸光系数 ϵ 为 $2.26 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.8 电解质对显色体系的影响

试验了无机电解质对灵敏度的影响。结果表明,电解质对体系有增敏效应,其顺序如表 1 所示,加入 Na_2SO_4 比无盐的吸光度增大 36%。从表 1 还可看出,同是钠盐,实际是电解质中阴离子在起增敏作用。这个有趣的现象,在 Sc 的光度法中未见报道。

戚文彬指出^[12],加入盐对 Sf 的临界胶束浓度(CMC 值)有影响,其中最重要的是反离子的电荷数(在这里 SO_4^{2-} 及 Cl^- 就是 CTMA⁺ 的反离子)和浓度;电解质通常使非离子表面活性剂的表面活性增加,它们对表面张力(δ)的影响几乎全是由于无机阴离子,其降低 δ 能力的顺序为 $SO_4^{2-} > Cl^-$ 。本文实验结果与此论述相类似, SO_4^{2-} 的电荷数大于 Br^- 及 NO_3^- ; 在显色体系中加入 Na_2SO_4 可能

使 δ 下降得比 NaCl 及 $NaNO_3$ 更快。而 CMC 值愈低,则表面活性愈大,形成胶束的倾向也愈大,所以加入 SO_4^{2-} 之后的灵敏度高于 Cl^- 。从表 1 可知,如固定盐的阴离子(Cl^-),则阳离子(NH_4^+ , K^+ 及 Na^+)对吸光度几乎没有影响。这可能是这些阳离子不是 CTMA⁺ 的反离子,它们之间不产生静电引力之故。

表 1 电解质对本显色体系灵敏度的影响

电解质 (0.05mol/L)	摩尔吸光系数 ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	λ_{max} (nm)
无盐	1.55×10^5	583
NaCl	1.69×10^5	585
KCl	1.73×10^5	585
HNH_4Cl	1.84×10^5	585
$NaNO_3$	1.91×10^5	588
NaBr	1.98×10^5	586
Na_2SO_4	2.26×10^5	590

表 2 在掩蔽剂存在下共存离子的允许量 μg

共存离子	允许量	共存离子	允许量
La(III)	>1000	Cr(III)	35
Y(III)	800	Cd(II)	30
Yb(III)	120	Sn(IV)	25
Ca(II)	110	Sb(III), Nb(V) Cr(VI)	20
Mg(II), Mn(II)	100	Ge(IV)	18
Pb(II), Al(III)	100	Ti(IV), U(VI)	15
Bi(III)	90	Gd(III)	12
Hg(II)	75	Sr(II), Nd(III)	10
Cu(II), Zr(IV)	70	Sm(III), Pt(IV)	10
Zn(II)	60	Ce(IV)	8
Fe(III), Mo(VI)	50	W(VI)	5
Co(II), Ni(II)	40	Be(II)	3
V(V), Pd(II)	40	Ta(V)	2

2.9 共存离子的影响

钪的光度法的选择性普遍较差。为了提高体系中共存物质的允许量,试验了 10 种掩

蔽剂的影响。结果表明,在邻二氮菲、盐酸羟胺、三乙醇胺、甘露醇、酒石酸钾钠和半胱氨酸混合掩蔽剂存在下,当测定 2.0 μ g Sc 时,以相对误差小于 $\pm 5\%$ 作为允许量,其结果如表 2 所示。从表中可知,La(Ⅲ)、Y(Ⅲ)的允许量很大,故进行了某些人工混合稀土中 Sc 的回收试验,其回收率在 98%~105%(见表 3)。常见金属离子的允许量也较大,但是 Ta(V)、W(VI)、Be(Ⅱ)的允许量较低。为此,本文利用在碱性介质中,EDTA-TEA-H₂O₂ 存在下,外加 Mg(Ⅱ),使 Sc(Ⅲ)和 Mg(OH)₂

共沉淀,藉此可使 Sc(Ⅲ)和大量的共存离子分离。此时稀土氢氧化物虽也沉淀,但恰好在掩蔽剂存在下,它们的允许量较大,又参考文献^[6~8],采用 PMBP 萃取 Sc(Ⅲ),测定了矿石中的痕量 Sc,得到了较为满意的结果。

3 分析应用

3.1 人工混合稀土中 Sc 的回收

加入不同量的稀土离子,按加入掩蔽剂的步骤进行测定,其结果见表 3。

表 3 人工混合稀土中 Sc 的回收^①

稀土离子加入量 (μ g)	测得 Sc 量 (μ g)					$\bar{x}$	回收率 (%)
La(1000)+Y(800)	2.03	2.01	2.10	1.98	2.06	2.04	102
La(1000)+Y(800)+Ce(6)	2.01	1.98	2.07	2.01	2.04	2.02	101
La(1000)+Gd(10)+Sm(8)+Eu(5)	1.96	1.97	2.01	1.94	1.98	1.97	98.5
La(800)+Y(600)+Yb(100)	2.01	2.08	2.12	2.10	2.07	2.08	104
La(600)+Y(600)+Nd(8)+Ce(5)	2.09	2.11	2.08	2.08	2.08	2.09	105
La(200)+Y(200)+Yb(100)+Ce(5)+Nd(4)	2.01	2.00	1.98	2.01	1.98	2.00	100

① 加入 2.0 μ g Sc。

表 4 地质试样中 Sc 的测定结果

样品名称	Sc		$w(\text{Sc})/10^{-2}$	
	相对误差			
	推荐值	单次测定值	$\bar{x}$	(%)
岩石 GSR-5		0.00183		
	0.00187	0.00192	0.00196	+4.8
		0.00213		
土壤 GSS-4		0.00215		
	0.00202	0.00216	0.00218	+7.9
		0.00223		

淀,浓缩试液。将它转入分液漏斗中,在 pH 5.5 介质中,以 PMBP-醋酸丁酯萃取 Sc(Ⅲ),先用水洗有机相 3 次,再用 3% HCl 反萃取有机相两次,用 25ml 容量瓶承接反萃取液,水定容(以相同方法绘制工作曲线)。分取 1.0~2.0ml 反萃取液,按实验方法进行测定,部分结果列于表 4。可见,方法可用于地质试样中痕量 Sc 的测定。

4 参考文献

1 Jurkeviciute J, Malat M. Study of the Interactions of Scandium and Chromazurol S with Cetylpyridinium, Cetyltrimethylammonium or Carbethoxypentadecyltrimethylammonium Bromide. *Collect Czechoslov Chem Commun.* 1979, 44(11):3236.
2 史慧明, 张贵珠. 两性表面活性剂胶束增溶显色反应机

3.2 地质样品中痕量 Sc 的测定

试样用 H₂SO₄-HF-HNO₃ 加热分解。以下参照文献^[6~8],在碱性介质中,分别加入 TEA-EDTA-H₂O₂ 及 MgCl₂ 溶液,使 Sc(Ⅲ)与 Mg(OH)₂ 共沉淀,以热(1+1)HCl 溶解沉

- 理及应用的研究Ⅰ. DDMAA-CAS 高灵敏度分光光度法测定微量钪. 分析化学. 1982, 10(12): 716.
- 3 周始民, 郑用熙. 氯化十四烷基二甲基苄基铵存在下用漂蓝 6B 分光光度法测定痕量钪. 化学试剂. 1983, 5(4): 198.
 - 4 Jarosz M, Marczenko Z. Spectrophotometric Study of Reactions of Scandium, Yttrium and Lanthanum Ions with Some Triphenylmethane Dyes in the Presence of Cationic Surfactants. *Anal Chim Acta*. 1984, 159(1): 309.
 - 5 乔玉兰, 吴斌才. 偶氮溴磷-pSN 光度法测定地质样品中微量钪. 岩矿测试. 1988, 7(2): 101.
 - 6 陈婉如, 凌亚庆, 潘教麦, 等. 用对氯偶氮磷光度法测定矿石中痕量钪. 华东师范大学学报(自然科学版). 1988(3): 37.
 - 7 黎心懿, 杨丽华. 6,8-萘二磺酸偶氮磷与钪、钪显色反应的研究和应用. 分析实验室. 1986, 5(7): 29.
 - 8 胡有云, 潘教麦. 间羧基偶氮磷光度法测定矿石中微量钪. 岩矿测试. 1986, 5(2): 144.
 - 9 Luo Zongming, He Weiming. Spectrophotometric Determination of Microamounts of Scandium with *o*-Chlorophenylfluorone and Cetyltrimethylammonium Bromide. *Talanta*. 1990, 37(6): 641.
 - 10 潘庆洪, 王东进, 蔡志高, 等. 高灵敏显色剂 4,5-二溴苯基荧光酮的合成及其分析性能的研究. 化学试剂. 1985, 7(6): 321.
 - 11 罗宗铭, 王秀云, 刘娟美. 4,5-二溴苯基荧光酮光度法测定钪矿中微量钪. 地质实验室. 1989, 5(5): 255.
 - 12 戚文彬. 表面活性剂与分析化学. 北京: 中国计量出版社, 1986. 62, 221~222.

(收稿日期: 1993-07-01, 修回日期: 1994-02-22)

Spectrophotometry of the Scandium-4,5-Dibromophenylfluorone-CTMAB-Tween-60 Complex

Wang Dongjin, Wu Juying, Zhuang Jinying, Chen Xin, Zhong Wenqi

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

In the presence of mixed surfactant CTMAB and Tween-60, scandium(Ⅲ) forms a highly sensitive multicomponent complex at pH 5.7~6.5 with 4,5-dibromophenylfluorone (DBPF). The development requires a 12min heating at 65℃, and the complex is stable for at least 20h. The molar absorptivity is $2.26 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 590nm. The composition ratio of Sc(Ⅲ): DBPF: CTMAB is 1:2:4. The use of a mixed surfactant sensitizes the color reaction remarkably, it also increases the speed of the reaction, and enhances the stability of the complex. Addition of Na_2SO_4 produces an improvement in the sensitivity of the system. Beer's law is obeyed in the range 0~0.36μg/ml for scandium. Tolerance limit has been shown for 37 cationic ions with the combined use of masking agent and PMBP extraction. The method has been applied to the determination of trace scandium in ores with satisfactory results.

Key words: scandium determination, 4,5-dibromophenylfluorone, spectrophotometry