

氨基 C 酸偶氮氯磷-溴化十六烷基吡啶与 稀土元素三元络合物的显色反应研究

过乃蓉 罗庆尧 陈震华 曾云鹭

(武汉大学分析化学研究室)

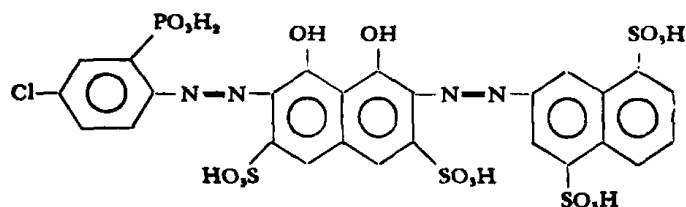
胶束增溶分光光度法由于在提高灵敏度方面很有成效,所以近年来发展很快。

在稀土胶溶络合物中,迄今使用的螯合剂大多是三苯甲烷染料^[1-5],这类体系,一般灵敏度都比较高,但由于显色酸度较低,所以选择性受到一定限制。

氨基 C 酸偶氮氯磷是我室最近合成的新的稀土显色剂,它能在酸性介质中与钪组稀土元素生成胶溶络合物,其中钪络合物的表观摩尔吸光系数可达 2.12×10^5 。在相同条件下,钇组稀土元素基本不显色。本文研究了显色反应的基本条件,探讨了该体系中乙醇的作用机理,提出了在钇组稀土存在下测定钪组稀土元素的方法。

主要试剂和仪器

氨基 C 酸偶氮氯磷, 0.05%, 用蒸馏水配制



单个稀土标准溶液: $1.227 \times 10^{-4} M$,
均用光谱纯氧化物配制。

溴化十六烷基吡啶 (CPB): 1.0%, 用
乙醇配制。

其它试剂均为分析纯。

UV-300 型分光光度计(日本岛津)。

XG-125 型分光光度计(厦门分析仪器厂)。

实验结果及讨论

1. 实验方法 在 25 毫升容量瓶中,加入适量稀土标准液,然后依次加入 1N 盐酸 3.50 毫升,5% 的草酸溶液 3.0 毫升,溴化十六烷基吡啶的乙醇溶液 7.0 毫升,和显色剂溶液 2.50 毫升,用水稀释至刻度,摇匀。十分钟后,在 690—700nm 波长处,用 1 厘米比色皿,以试剂空白作参比,测定吸光度。

2. 显色反应条件

(1) 吸收光谱: 研究了全部镧系元素及钇的多元络合物的吸收光谱,其中钪组元素络合物的极大吸收波长在 692nm 附近,比相应的二元络合物的最大吸收波长红移 20nm,摩尔吸光系数有较大的增加(表 1)。在相同条件下,钇组稀土元素基本不显色。图 1 是相同摩尔浓度的各稀土元素络合物的吸光度。

本文 1981 年 10 月 9 日收到。

(2) 显色酸度: 实验结果表明, 在 0.08 N 至 0.15 N 酸度范围内, 络合物的吸光度恒定。

(3) 显色剂用量: 实验表明, 显色剂量在 2.4 至 3.5 毫升范围内, 络合物的吸光度恒定。

(4) 溴化十六烷基吡啶和乙醇的用量: 实验结果表明, CPB 溶液在 6.0 至 10.0 毫升范围内, 络合物的吸光度恒定。加入乙醇的量在 6.0

表 1 La—R 络合物和 La—R—CPB 络合物的光吸收性质

络合物	La—R	La—R—CPB
$\lambda_{\max}^R(\text{nm})$	553.0	558.0
$\lambda_{\max}^{\#}(\text{nm})$	672.0	692.0
$\Delta\lambda(\text{nm})$	119.0	134.0
$\epsilon_{\max}^{\#}(\times 10^4)$	6.8	18.6

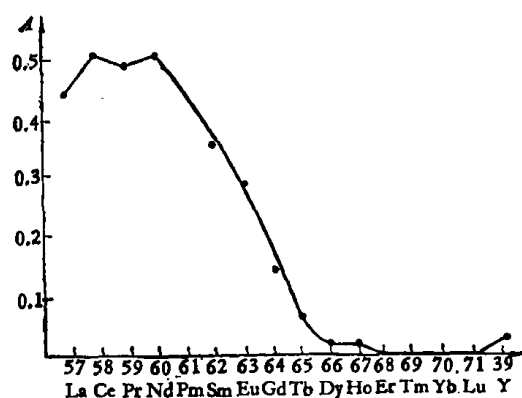


图 1 相同摩尔浓度的各稀土元素络合物的吸光度
[RE³⁺] = 2.454 × 10⁻⁴ M

至 8.0 毫升范围内, 络合物的吸光度恒定。当乙醇量少于 6.0 毫升时, 溶液发浑, 当乙醇量多于 8.0 毫升时, 吸光度下降。所以在每次实验中加入 1% 溴化十六烷基吡啶的乙醇溶液 7.0 毫升。

(5) 放置时间的影响: 络合物显色后, 吸光度迅速达到最大, 并且在 40 分钟内保持恒定。

(6) 络合物的组成: 用改进了的平衡移动法^[6]测得在 CPB 存在下, 络合物中 La:R 为 1:4。由于络合比较高, 分子吸光截面积增大, 因此灵敏度高。

(7) 工作曲线: 准确量取适量稀土标准溶液于 25 毫升容量瓶中, 按实验方法显色, 测定吸光度并绘制工作曲线。在 25 毫升溶液中, 含有 0—10 微克稀土时符合比耳定律。

(8) 共存离子的影响: 实验结果列于表 2, 许多常见的二价和三价干扰元素均可允许存在数毫克至数十毫克。

表 2 各种离子对测定 10 微克镧的影响

共存离子	加入量 (毫克)	测得 La (微克)	误差 (微克)	La/共存离子	共存离子	加入量 (毫克)	测得 La (微克)	误差 (微克)	La/共存离子
Pb ²⁺	2.0	9.7	-0.3		Pd ²⁺	0.2	10.3	+0.3	
Ni ²⁺	2.0	9.5	-0.5		V ^(V)	0.5	9.5	-0.5	
Sn ²⁺	2.0	9.6	-0.4		Mo ^(VI)	0.08	10.4	+0.4	
Mg ²⁺	2.0	10.3	+0.3		UO ₂ ²⁺	0.08	10.1	+0.1	
Al ³⁺	2.0	9.6	-0.4		W ^(VI)	0.03	10.0	0	
Cr ³⁺	2.0	9.5	-0.5		Ti ^(IV)	0.02	9.8	-0.2	
Fe ³⁺	2.0	10.2	+0.2		*K ⁺	40.0	10.0	0	
Ga ³⁺	2.0	10.3	+0.3		*Na ⁺	10.0	9.9	-0.1	
Ca ²⁺	1.0	9.5	-0.5		*NH ₄ ⁺	10.0	9.9	-0.1	
Zn ²⁺	4.0	10.0	0		*EDTA	100.0	10.0	0	
Cd ²⁺	4.0	10.5	+0.5		*柠檬酸	100.0	10.0	0	
Co ²⁺	40.0	10.2	+0.2		*抗坏血酸	100.0	9.8	-0.2	
Mn ²⁺	40.0	10.0	0		*PO ₄ ³⁻	20.0	10.0	0	

* 未加草酸。

3. 钇组稀土存在下测定铈组稀土

本方法适宜于测定混合稀土中铈组稀土元素分量, 表 3 列出了部分的测定结果, 同时也表

示测定误差不大于 5% 时钇组稀土元素允许存在量。

4. 讨论

(1) 从显色剂结构式可知, 该试剂含有多个磺酸基, 均能与阳离子表面活性剂作用, 因此在实验中所需的表面活性剂量较大。在高浓度表面活性剂条件下难于测定 La 与 CPB 的络合比。

(2) 在水溶液中, 稀土离子的最高配位数为 8, 从络合物的组成比为 1:4 可知, 每个显色剂分子仅能与稀土离子生成一个螯环。钇组稀土离子因半径较小, 不能容纳四个显色剂分子

表 3 钇组稀土存在下测定 10 微克镧

钇组稀土	加入量 (微克)	测得 La (微克)	误差 (微克)	轻重稀土 之比	钇组稀土	加入量 (微克)	测得 La (微克)	误差 (微克)	轻重稀土 之比
Tb	30.0	10.1	+0.1	1:3	Tm	300.0	10.1	+0.1	1:30
Dy	40.0	10.1	+0.1	1:4	Yb	300.0	10.2	+0.2	1:30
Ho	150.0	10.5	+0.5	1:15	Lu	400.0	10.1	+0.1	1:40
Er	200.0	10.5	+0.5	1:20	Y	150.0	10.3	+0.3	1:15

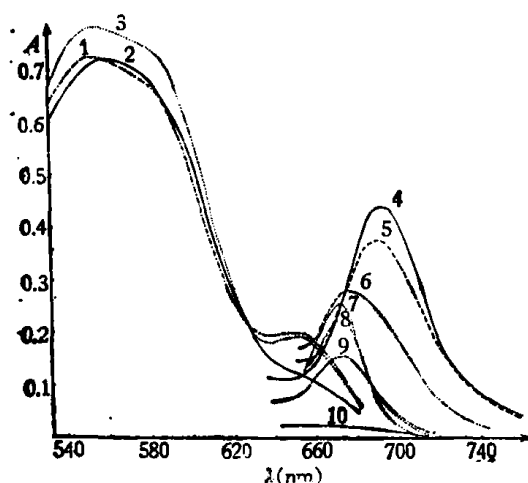


图 2 乙醇作用机理

1. R (以水为参比); 2. R + CPB + 7.0ml 乙醇 (以水为参比); 3. R + CPB + 15.0ml 乙醇 (以水为参比); 4. La + R + CPB + 7.0ml 乙醇 (以试剂空白为参比); 5. La + R + CPB + 10.0ml 乙醇 (以试剂空白为参比); 6. La + R + CPB + 12.0ml 乙醇 (以试剂空白为参比); 7. La + R + CPB + 15.0ml 乙醇 (以试剂空白为参比); 8. La + R + 7.0ml 乙醇 (以试剂空白为参比); 9. La + R (以试剂空白为参比); 10. La + R + CPB (以试剂空白为参比)

吸收光谱(曲线 9)的极大吸收波长, 同时显色剂的吸收光谱(曲线 3)也恢复到没有表面活性剂存在时的形状(曲线 1)。

配位, 即由于体积效应使得钇组稀土元素不显色。

(3) 图 2 所示的吸收光谱清楚地表明了体系中乙醇的作用。当体系中没有乙醇时, 大量表面活性剂除与磺酸基作用外, 也封闭了显色剂分子的络合物形成基— PO_3H_2 , 因此不能形成络合物, 吸收曲线呈现为近乎于平滑曲线(见图曲线 10)。当加入适量(7 毫升)乙醇时, 由于乙醇解除了表面活性剂对显色剂络合物形成基— PO_3H_2 的束缚, 显色剂的吸收光谱(曲线 2)上, 533nm 处的极大吸收峰略有红移并且改变了形状, 在 640nm 附近的小峰近乎消失, 而络合物的吸收光谱(曲线 4)显示了明显的多元络合物吸收光谱的性质, 即吸收峰比相应二元络合物的吸收峰(曲线 9)红移 20nm, 摩尔吸光系数提高了约三倍。当加入乙醇的量大于 8 毫升时, 乙醇不仅解除了表面活性剂对络合物形成基— PO_3H_2 的束缚, 也解除了表面活性剂对磺酸基的作用, 因此随着乙醇用量的不断增加, 络合物吸收光谱的最大吸收就逐渐紫移(曲线 5—7), 直至返回二元络合物

参 考 文 献

- [1] Svoboda, V. et al., *Talanta*, **13**(1966), 237.
- [2] Сердюк, Л. С. и др., *ЖАХ*, **32**(1977), 12: 2361.
- [3] 堀内芳藏、西田宏, *分析化学(日)*, **17**(1968), 1486.
- [4] 史慧明等, *分析化学*, **8**(1980), 1: 38.
- [5] 慧云祥等, *化学试剂*, 1981, 3: 148.
- [6] Лазарев А. И. и др., *Зав-Лаб.*, **41**(1975), 5: 534—537.