

阳离子表面活性剂存在下锆与 2, 3, 7-三羟基-9-取代荧光酮 显色反应的研究

沈含熙* 王连生
(南开大学化学系, 天津)

本文研究了八种 2, 3, 7-三羟基-9-取代荧光酮在阳离子表面活性剂存在下与锆的胶束增敏显色反应。发现水杨基荧光酮及邻硝基苯基荧光酮在强酸性介质中可以同溴化十六烷基三甲基铵形成高灵敏的胶束三元配合物。较详细地研究了用邻硝基苯基荧光酮与溴化十六烷基三甲基铵分光光度法测定微量锆的实验条件。并探讨了有关配合物的组成以及胶束增敏反应的机理。此法可不经分离, 直接快速测定铅锌矿中的微量锆, 结果比较满意。

在水相介质中测定微量锆, 目前以 2, 3, 7-三羟基-9-取代荧光酮与阳离子表面活性剂联合使用的胶束增敏分光光度法为最灵敏。例如, 以苯基荧光酮与氯(溴)化十六烷基三甲基铵分光光度法测定锆时, 配合物溶液的摩尔吸光系数可达 $(1.5 \sim 1.7) \times 10^5$ ^[1, 2]。但是, 苯基荧光酮的溶解度小, 显色过程中容易析出沉淀。使用水杨基荧光酮则可完全避免上述不足, 而灵敏度则比苯基荧光酮更高 ($\epsilon = 1.89 \times 10^5$)^[3]。

我们研究了八种具有代表性的 2, 3, 7-三羟基-9-取代荧光酮在阳离子表面活性剂存在下与锆的反应情况。结果表明, 水杨基荧光酮以及邻硝基苯基荧光酮与锆的反应, 具有较高的灵敏度和选择性, 是测定锆的比较理想的显色剂。在反应对比的基础上, 较详细地研究了以邻硝基苯基荧光酮及溴化十六烷基三甲基铵分光光度法测定微量锆的实验条件以及配合物的组成和胶束增敏反应的机理。

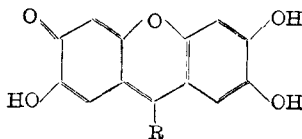
实 验

仪器

72 型分光光度计; 751G 型紫外-可见分光光度计。

试剂

2, 3, 7-三羟基-9-取代荧光酮 本文选用的显色剂名称及结构式如下:



1982年3月22日收到。

* 通讯联系人。

市售甲基萤光酮(MF, **1**, $R=CH_3$); 市售苯基萤光酮(PF, **2**, $R=C_6H_5$); 对溴苯基萤光酮(*p*-BPF, **3**, $R=p-BrC_6H_4$); 对二甲胺基苯基萤光酮(*p*-DMPF, **4**, $R=p-(CH_3)_2NC_6H_4$); 间硝基苯基萤光酮(*m*-NPF, **5**, $R=m-NO_2-C_6H_4$); 邻硝基苯基萤光酮(*o*-NPF, **6**, $R=o-NO_2-C_6H_4$); 水杨基萤光酮(SAF, **7**, $R=o-HO-C_6H_4$); β -羟基萘基萤光酮(β -HNF, **8**, $R=\beta-HO-C_{10}H_7$). 其中 **3~8** 六种试剂均按 Петрова 等^[4] 及 Sano^[5] 报道的方法, 用 1, 2, 4-三羟基苯三乙酸酯与相应的醛缩合制备。

使用时, 分别称取 1×10^{-4} mol 的试剂, 用 5 mL 4 *N* 盐酸溶液及适量乙醇溶解, 移入 200 mL 容量瓶中, 并用乙醇稀释至刻度后摇匀。避光保存, 其浓度均为 1×10^{-3} M。

锆的标准溶液 置 0.1441 g 光谱纯二氧化锆于小烧杯中, 加入少量氢氧化钠溶液后加热溶解, 以 1:1 硫酸中和, 并过量 1 mL, 然后移入 1 L 容量瓶中, 稀释至刻度摇匀, 此溶液每毫升含锆 0.100 mg。将上述贮备液再用逐步稀释法配成每毫升含锆 2.00 μ g 的工作溶液。

溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)溶液(1×10^{-3} M) 3.6446 g 试剂温热溶于水中, 并移入 1 L 容量瓶, 用水稀释至刻度摇匀。

实验方法

于 25 mL 容量瓶中, 加入 1~2 mL 锆标准溶液及不同量的硫酸溶液, 然后依次加入显色剂及 CTMAB 溶液, 稀释至刻度摇匀。于 72 型或 751G 型分光光度计上, 在最大吸收波长处, 用厚度 1 cm 的吸收池, 以试剂空白作参比, 测量溶液吸光值。

2, 3, 7-三羟基-9-取代萤光酮及 CTMAB 与锆的显色反应的比较

试剂及配合物的吸收光谱

分别对八种显色剂在 CTMAB 存在下以及它们与锆的配合物的吸收光谱作图(图 1)。由图可知, 在阳离子表面活性剂存在下, 上述试剂的吸收峰均位于 453~475 nm, 溶

表 1 2, 3, 7-三羟基-9-取代萤光酮及 CTMAB 与锆的显色反应的特征常数

(The characteristics of colour reactions of germanium with 9-substituted
-2, 3, 7-trihydroxyfluorones and CTMAB)

显色体系 (Colour system)	显色酸度范围 (Range of acidity) ($N_{H_2SO_4}$)	λ (nm)		$\Delta\lambda$ (nm)	ε 配合物 (complex) ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
		R+CTMAB	Ge+R+CTMAB		
Ge-MF-CTMAB	0.2~1.0	453	497	44	1.50×10^5
Ge-PF-CTMAB*	0.3~4.0	466	510	44	1.63×10^5
Ge- <i>p</i> -BPF-CTMAB*	3.5~6.5	475	510	35	1.59×10^5
Ge- <i>p</i> -DMPF-CTMAB	0.05~0.17	470	505	35	1.09×10^5
Ge- <i>m</i> -NPF-CTMAB	0.75~3.0	470	517	47	1.48×10^5
Ge- <i>o</i> -NPF-CTMAB	0.8~5.5	468	512	44	1.81×10^5
Ge-SAF-CTMAB	0.5~5.5	470	512	42	1.89×10^5
Ge- β -HNF-CTMAB*	0.05~2.0	460	503	43	1.72×10^5

* 酸度较低或试剂用量较多时, 溶液易混浊、沉淀。

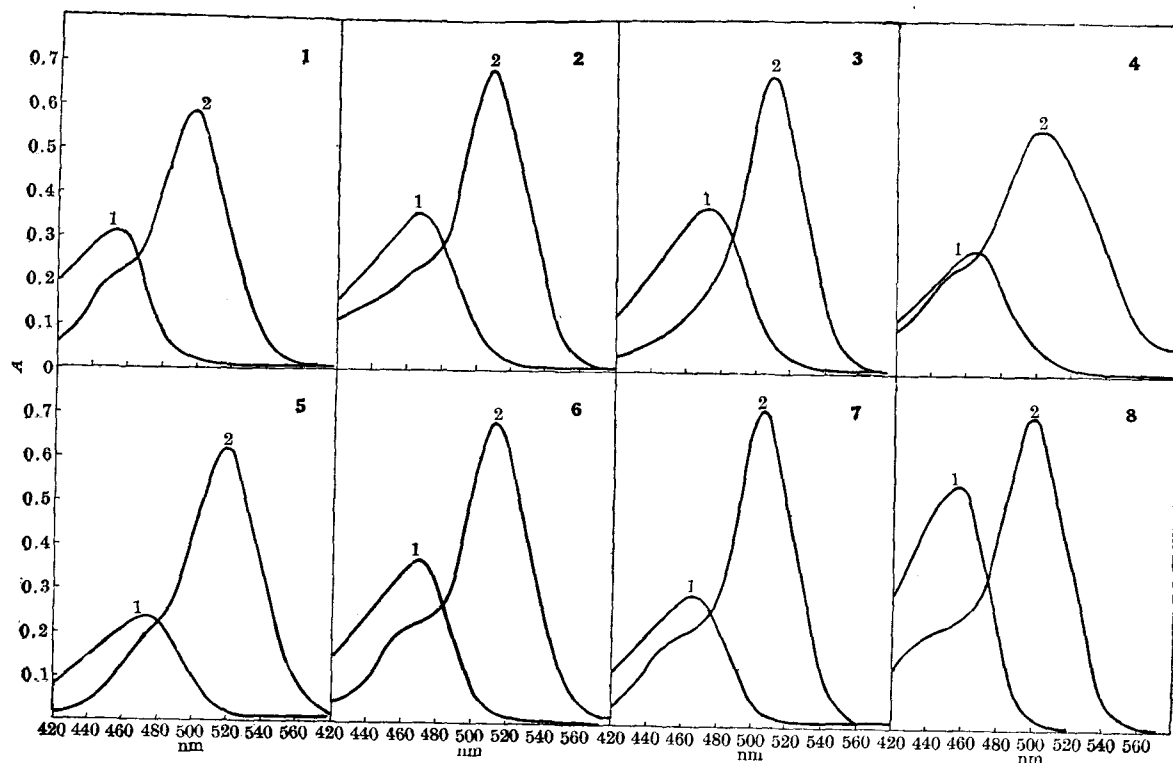


图1 CTMAB存在下2, 3, 7-三羟基-9-取代荧光酮(R)及其锗配合物的吸收光谱的比较

[Absorption spectra of 9-substituted-2, 3, 7-trihydroxyfluorones(R) and their germanium complexes in the presence of CTMAB]

1— $[R] = 1 \times 10^{-5} M$, $[CTMAB] = 2 \times 10^{-3} M$; 2— $[R] = 8 \times 10^{-5} M$,

$[CTMAB] = 2 \times 10^{-3} M$, $[Ge] = 5 \times 10^{-6} M$

(参比溶液: $[R] = 6 \times 10^{-5} M$, $[CTMAB] = 2 \times 10^{-3} M$)

液呈浅黄色。而它们与锗所形成的多元配合物的吸收峰则位于 497~517 nm, 溶液呈橙至红色。

显色反应的酸度范围

分别对上述各显色体系的酸度影响范围的试验结果表明, MF、*p*-DMPF 以及 β -HNF 与锗的反应酸度较低, 而其它试剂均可在较高浓度的硫酸介质中与锗进行反应。说明荧光酮类试剂对锗的反应可能具有较高的选择性。

有关上述各种显色体系的分光光度特征吸收峰波长、配合物的摩尔吸光系数及反应的酸度范围均列于表 1。

根据以上试验, 我们认为, 以 SAF 或 *o*-NPF 作显色剂、CTMAB 作增敏剂的分光光度法将是测定锗的较好方法。

o-NPF-CTMAB 高灵敏分光光度法测定微量锗

以 SAF 为试剂的分光光度法测定锗的研究, 我们已经作了报道^[3]。本文则详细报道

以 *o*-NPF-CTMAB 分光光度法测定微量锆的工作条件以及有关配合物的组成及反应机理。

配合物的吸收光谱

如图 2 所示, 当无 CTMAB 时, 在显色酸度条件下, 锆与 *o*-NPF 并不形成有色配合物(曲线 1 与 2 完全重合)。其它试剂也有相同情况。但当有 CTMAB 存在时, 则可形成灵敏度很高的有色配合物。值得注意的是, 在不同实验条件下, 锆可以与显色剂及 CTMAB 生成具有不同吸收峰的配合物。当显色剂过量时, 配合物在 512 nm 处具有一强吸收峰(曲线 4); 而当金属浓度过量时, 则可形成另一种吸收峰在 530 nm 吸收最大的配合物(曲线 5)。

反应酸度的影响

我们分别试验了盐酸及硫酸酸度对配合物生成的影响。结果表明, 在盐酸介质中, 配合物的稳定区为 0.5~3.5 N; 而在硫酸介质中, 配合物的稳定范围为 0.8~5.5 N。配

合物在硫酸介质中的稳定范围大于盐酸介质, 其原因可能与氯离子对锆有一定的配合能力有关。根据实际情况, 我们认为, 采用硫酸介质有可能使方法得到更好的选择性。在实际工作中选用 5 N 的硫酸溶液

作为反应介质(图 3)。

试剂用量的影响

实验结果表明, 当 *o*-NPF 的用量为 0.5~3.0 mL $1 \times 10^{-3} M$ 的溶液以及 CTMAB 的用量为 3~6 mL $1 \times 10^{-3} M$ 的溶液时, 配合物溶液均可获得最大吸光值。实验中选择的合理用量, 前者为 1.0 mL; 后者为 5 mL。

显色时间的影响

锆-*o*-NPF-CTMAB 配合物的生成速度较快。在室温条件下, 一般在加入试剂后即可显色, 五分钟后可使溶液在 512 nm 的吸光值升至最大, 并可稳定三天不变。

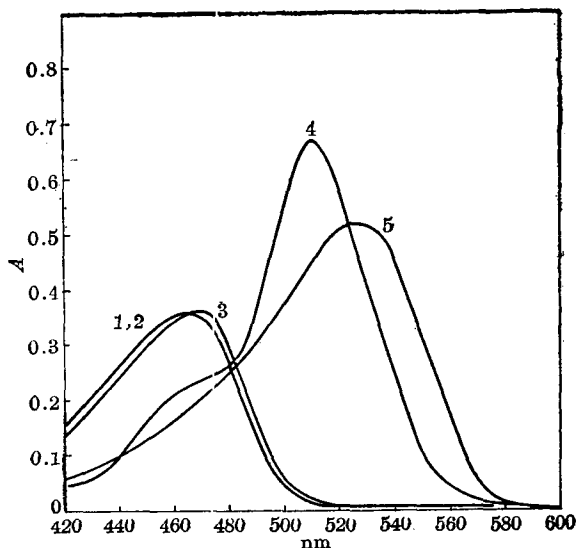


图 2 锆-*o*-NPF-CTMAB 配位体系的吸收光谱

(Absorption spectra of Ge-*o*-NPF-CTMAB complexes)

1—[*o*-NPF] = $1 \times 10^{-5} M$; 2—[*o*-NPF] = $1 \times 10^{-5} M$,
[Ge] = $2 \times 10^{-5} M$; 3—[*o*-NPF] = $1 \times 10^{-5} M$, [CTMAB] = $2 \times 10^{-3} M$;
4—[*o*-NPF] = $8 \times 10^{-5} M$, [CTMAB] = $2 \times 10^{-3} M$, [Ge] = $5 \times 10^{-6} M$;
(参比溶液: [*o*-NPF] = $6 \times 10^{-5} M$, [CTMAB] = $2 \times 10^{-3} M$);
5—[*o*-NPF] = $1 \times 10^{-5} M$, [Ge] = $4 \times 10^{-5} M$, [CTMAB] = $2 \times 10^{-3} M$

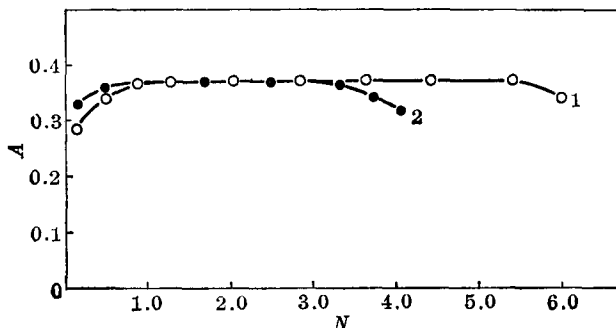


图 3 反应介质酸度的影响

(Influence of acidity of solution)

1— H_2SO_4 ; 2—HCl

工作曲线

于 25 mL 容量瓶中分别加入 0~6 μg 锗标准溶液, 然后依次加入 5 mL 25 N 硫酸溶液、5 mL $1 \times 10^{-3} M$ CTMAB 溶液及 1 mL $1 \times 10^{-3} M$ 的 *o*-NPF 溶液, 用水稀释至刻度后摇匀。在 72 型分光光度计上选择 512 nm, 以试剂空白溶液作参比, 用厚度 1 cm 吸收池测量溶液吸光值。在硫酸介质中测定锗的工作曲线的直线范围为 0~6 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 。

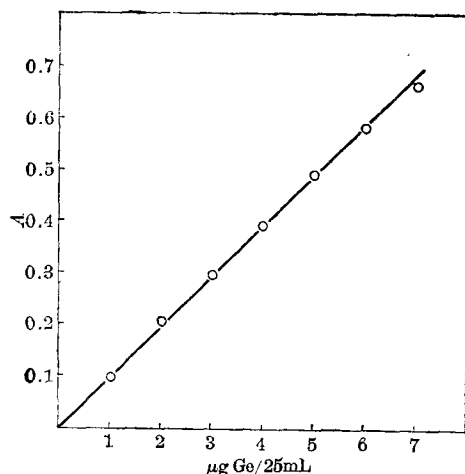


图 4 在硫酸溶液中测定锗的工作曲线
(Calibration curve for the determination of Ge in sulfuric acid solution)

其它离子的干扰试验

与 SAF-CTMAB 法相似^[3], 在本法中各种低价金属离子均不干扰锗的测定。对于高价金属离子的抗干扰能力则优于 SAF 法。例如, 钼(VI)及钨(VI)的存在, 均不需加入任何掩蔽剂, 其允许存在量分别可达到 60 及 30 μg 。有关各种金属及非金属物质的干扰试验结果见表 2。

表 2 各种金属离子及其它物质的干扰试验 (每个试验均加入 4.00 μg 锗)

(Interference of various metal ions and other substances, each test contains 4.00 μg Ge)

外加物质 (Foreign substances)	外加物质质量 (Foreign substances added) (mg)	锗测得量 (Ge found) (μg)	外加物质 (Foreign substances)	外加物质质量 (Foreign substances added) (mg)	锗测得量 (Ge found) (μg)
Ca^{2+}	0.50	4.00	W(VI)	0.030	4.00
Ba^{2+}	0.60	4.00	NaF	10.0	3.97
Pb^{2+}	0.30	4.00	苦杏仁酸	20.0	3.97
Fe^{3+}	5.00	4.00	乳酸	100.0	3.97
Bi^{3+}	0.20	4.00	柠檬酸	200.0	4.00
Sb^{3+}	0.25	4.05	酒石酸	100.0	4.00
Cr^{3+}	10.0	4.00	抗坏血酸	200.0	4.00
Ti^{4+}	0.50	4.00	EDTA	75.0	4.00
Zr^{4+}	0.10	4.00	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	100.0	4.00
Sn^{4+*}	0.010	4.00	NO_3^-	100.0	4.00
Nb(V)*	0.50	4.00	PO_4^{3-}	100.0	4.00
Mo(VI)	0.060	4.00			

* 有 Sn(IV) 及 Nb(V) 存在时, 加入 5~10 mg 氟化钠。

试样分析

取 0.1~0.5 g 铅锌矿试样于 100 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 硝酸及 5 mL 硫酸, 并加入数滴氢氟酸, 于电炉上小心加热, 并驱尽黄色 NO_2 烟雾, 直至溶液澄清或不溶残渣呈灰白色为止。冷却后将试液移入 100 mL 容量瓶, 用水稀释至刻度并摇匀。若有不溶物, 则须滤除。用移液管分取 5~10 mL 试液于 25 mL 容量瓶中, 加入 0.1 mL 0.5 M 氟化钠溶液

(试样如不含锡则可不加)。然后按照工作曲线的操作步骤显色。最后用纯锆溶液绘制的工作曲线查找试样中的锆含量。从数种铅锌矿的微量锆分析结果(见表 3)可知, 本法测得的结果与 PF 法^[6]的测定结果完全符合。

表 3 铅锌矿中微量锆的测定

(Determination of micro amounts of germanium in lead-zinc ores)

矿 样 编 号 (Samples)	Ge(%)			
	苯基荧光酮法 ^[6] (Found by phenylfluorone method)	本 法 (Found by this method)		
铅锌矿 1 号	0.0043	0.0043	0.0044	0.0044
铅锌矿 2 号	0.0051	0.0049	0.0051	0.0051
铅锌矿 3 号	0.0054	0.0051	0.0055	0.0052
铅锌矿 4 号	0.0049	0.0048	0.0049	0.0048

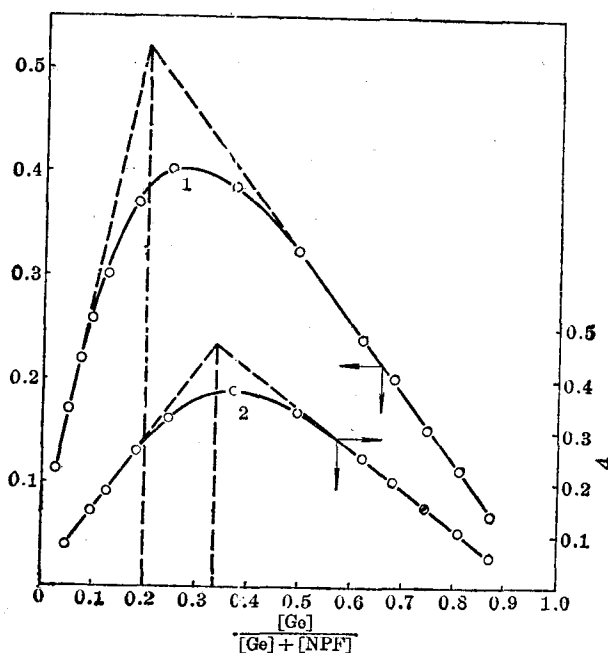
多元配合物组成的测定

在吸收光谱的研究(图 2)中曾经发现, 在不同条件下锆与 *o*-NPF 及 CTMAB 可形成两种不同的配合物。本文采用等摩尔连续变化法及平衡移动法对两种配合物的组成进行了研究。

通过对锆与 *o*-NPF 之间组成比的测定(见图 5、6)发现, 在 512 nm 吸收最大的配合物中锆与 *o*-NPF 之比为 1:4, 而在 530 nm 吸收最大的配合物中锆与 *o*-NPF 之比为 1:2。

然后, 我们又对配合物中锆与 CTMAB 以及显色剂与 CTMAB 的摩尔比进行了测定。从图 7、8 可知, 当显色剂过量时, 多元配合物中锆与 CTMAB 之比为 1:4。如果与图 5、6 的结果综合, 则可以认为, 当显色剂过量时, 倾向于形成 512 nm 吸收最大的配合物, 其中各组分之比为 $\text{Ge}:\text{o-NPF}:\text{CTMAB}=1:4:4$ 。

当金属离子浓度过量时, 通过等摩尔连续变化法确定多元配合物倾向于 530 nm 吸收最大, 其中显色剂(*o*-NPF)与 CTMAB 的摩尔比为 1:2。同样, 与前面的结果结合分析, 可以确定 530 nm 吸收最大的多元配合物中各组分之比为 $\text{Ge}:\text{o-NPF}:\text{CTMAB}=1:2:4$ 。

图 5 等摩尔连续变化法测定配合物中锆与 *o*-NPF 的组成比(Estimation of molar ratio of Ge and *o*-NPF in complexes by method of isomolar continuous variation) $[\text{CTMAB}]=2 \times 10^{-3} \text{M}; [\text{Ge}]+[\text{o-NPF}]=1.6 \times 10^{-5} \text{M}$

1—512 nm; 2—530 nm

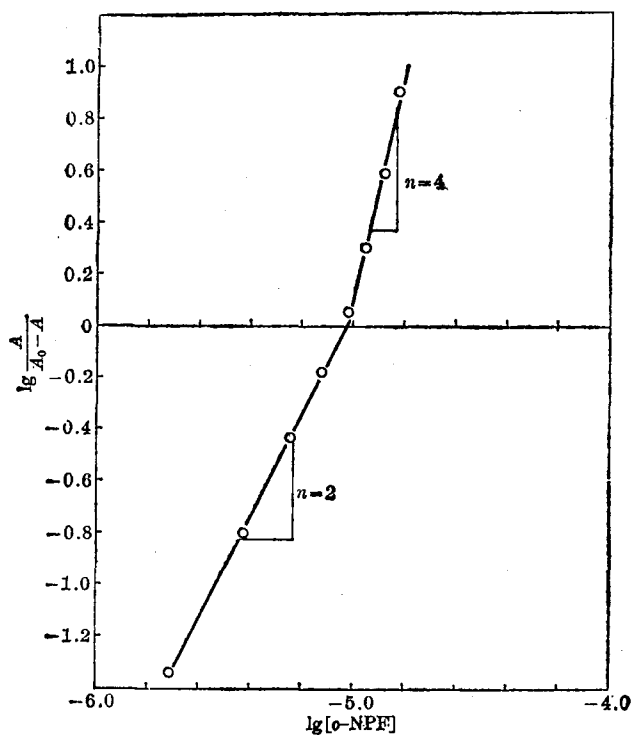


图6 平衡移动法确定配合物中锗与 *o*-NPF 的组成比
(Estimation of molar ratio of Ge and *o*-NPF in complexes
by method of equilibration shift)

[CTMAB] = $2 \times 10^{-3} M$; [Ge] = $3.4 \times 10^{-6} M$

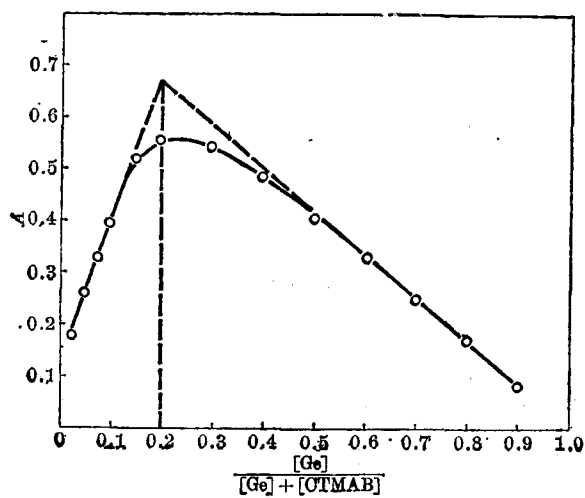


图7 多元配合物中锗与 CTMAB 摩尔比的测定 (512 nm 光吸收)

[Estimation of molar ratio of Ge and CTMAB in complex (absorption at 512 nm)]

[*o*-NPF] = $8 \times 10^{-5} M$; [Ge] + [CTMAB] = $4 \times 10^{-5} M$

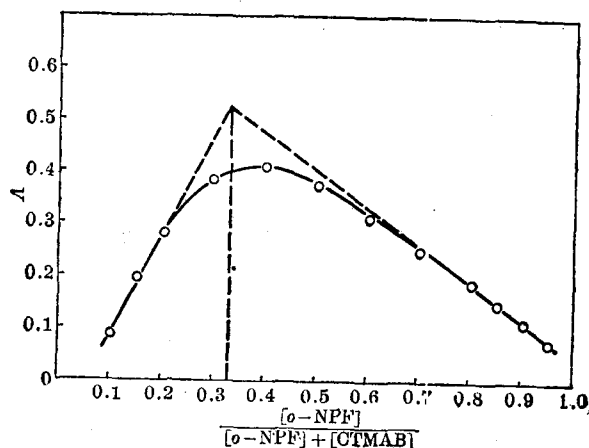


图8 多元配合物中 *o*-NPF 与 CTMAB 摩尔比的测定 (530 nm 光吸收)
 [Estimation of molar ratio of *o*-NPF and CTMAB in complex (absorption at 530nm)]
 $[Ge] = 8 \times 10^{-5} M$; $[o-NPF] + [CTMAE] = 4 \times 10^{-5} M$

表面活性剂胶束对配合物形成的影响

我们采用铂环法^[7]测定了在不同浓度的表面活性剂下配合物溶液的表面张力, 并通过与配位反应形成率的对比发现 (见图 9), 本体系中 CTMAB 的 cmc 值为 $6.3 \times 10^{-5} M$; 从溶液吸光值又可知, 当 CTMAB 浓度大于 $5 \times 10^{-6} M$ 时, 开始有多元配合物形成, 但完全反应则所需的 CTMAB 浓度在 $1 \times 10^{-3} M$ 以上. 说明, 配合反应开始于 cmc 值附近, 而真正的完全反应是在 cmc 值到达之后才能完成. 以上反应过程基本符合目前大多数胶束增敏反应的过程^[8]. 说明胶束的存在是多元配合物形成的必要条件.

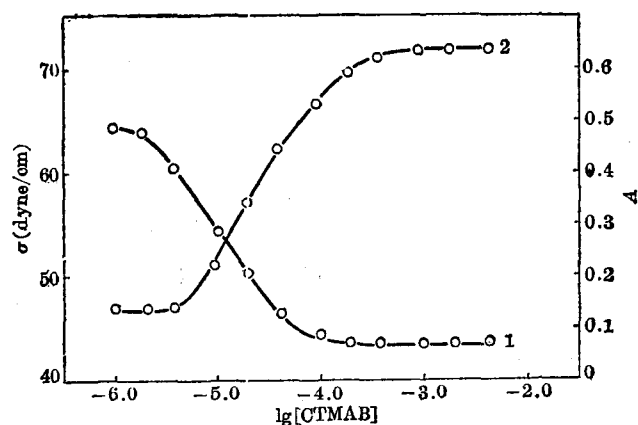


图9 胶束浓度对多元配合物形成的影响
 (Influence of micellar concentration on the formation of complex)
 1—表面张力值; 2—512 nm 下的吸光值

本试验所用铅锌矿及原测定结果, 均系贵阳冶炼厂提供, 谨此志谢。

参 考 文 献

- [1] 四条好雄, 武内次夫, 分析化学 (日) **16**, 51 (1967).
- [2] 张德良, 许洪沛, 分析化学 **3**, 203 (1975).
- [3] 沈含熙, 王振清, 冶金分析 (1), 8 (1981).

- [4] Г. С. Петрова, Д. М. Лукин, Е. Е. Балкевич, *Ж. прикл. хим.* **43**, 1644 (1970).
[5] H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **31**, 974 (1958).
[6] 岩石矿物分析编写小组, “岩石矿物分析”, 第 573 页, 北京地质出版社, 1973.
[7] 北京大学物理化学教研室实验课教学组, “物理化学实验”, 第 288 页, 北京大学出版社, 1981.
[8] 郑用熙, “胶束增溶分光光度法反应机理的探讨”, 北京地质出版社, 1980.

A STUDY ON THE COLOUR REACTIONS OF GERMANIUM WITH 9-SUBSTITUTED-2, 3, 7-TRIHIDROXYFLUORONES IN THE PRESENCE OF A CATIONIC SURFACTANT

SHEN HAN-XI* WANG LIAN-SHENG

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

In this paper the sensitization of micelle colour reactions of germanium with eight 9-substituted-2, 3, 7-trihydroxyfluorones (methyl, phenyl, *p*-bromophenyl, *p*-dimethylaminophenyl, *m*-nitrophenyl, *o*-nitrophenyl, salicyl and β -hydroxynaphthyl) in the presence of cationic surfactant CTMAB have been investigated. It is found that in a strong acid medium all these reagents give colour reactions with germanium ions and CTMAB, the most sensitive ones are salicyl- and *o*-nitrophenyl-fluorone.

on the base of comparing and screening properties of reagents the conditions of determining germanium by means of the ternary complex Ge-*o*-nitrophenylfluorone-CTMAB have been studied. The molar ratio of the components in the complexes is estimated and the possible reaction mechanism of sensitization of micelle is proposed.

A new method has been developed for the rapid determination of micro amounts of germanium in lead-zinc ores without its separation from accompanying elements with satisfactory results.