

超高光度法的现状 (二)

四川地质局中心实验室 黄荣叙

四川地质局攀西地质大队 张达生

第二部分 高比缔合物形成的光度法

为了进一步提高光度分析的灵敏度,一些分析工作者对缔合物的发展是:研究和选择适宜条件,使中心离子和配位体形成配位饱和而电价不饱和的、体积庞大的多价络阴离子(例如中心离子和某些酸性染料形成的螯合阴离子,和二氯化锡形成的双金属络阴离子以及和钼、钒等形成的杂多酸等)或多价络阳离子(例如中心离子和邻菲罗啉、吡啶等形成的络阳离子),然后在必要时改变反应条件(如原有条件适合于缔合反应则不改变),使之和多个强烈显色的抗衡离子(前者主要是碱性染料的 RH^+ 型体,后者主要是卤代荧光素或三苯甲烷酸性染料的阴离子)缔合。由于在反应中增大了显色分子和中心离子的缔合比(一般是2:1—5:1),因此新发展起来的这类光度法的克分子吸收系数多为

$(2-5) \times 10^4$ 。这是其它反应类型所不及的。基于其高比例的特点,我们建议把这种缔合物称为高比缔合物。一则是和过去的缔合物相区别;二则是基于胶束增溶作用以增大显色分子和中心离子之比的高次络合物^[1]相区别。

由于以三苯甲烷碱性染料形成的缔合物的吸收光谱一般都和游离染料的吸收光谱基本上重叠;以吡啶染料形成的缔合物的吸收光谱,有的虽然能和游离试剂的吸收光谱分开,但空白的背景值较高,因此以往的工作常常是选择既能很好溶解缔合物而又不过多地带入游离试剂的有机溶剂进行萃取—光度测定。但是,新发展起来的、分子极为庞大的缔合物大都具有既不溶于水也不溶于非极性溶剂的特点,如果没有行之有效的方法,则光度分析不能顺利进行。为此,Багко^[2]把浮选技术作为一种分离手段引入到光度分析中来。

为了能够比较系统地说明问题,现以和金属离子生成络合物的配位体为基础分类综述如下:

1. 酸性染料和金属离子的螯合阴离子与碱性染料络合。

一些常用于光度分析的偶氮染料(如苦胺—埃卜西隆(Пикралин—Эпсилон)、PAR等)、茜素络合剂、羟基荧光酮和三苯甲烷酸性染料(如铬天青S、埃铬青R)等和金属离子形成螯合物的反应虽然具有较高的灵敏度,但一般的克分子吸收系数均小于 1×10^5 ,一些研究者考虑到上述酸性染料常常是以二啞配位体和金属离子螯合的,染料本身总是或多或少地存在有自由基。如果在适宜条件下,自由基再和强烈发色的、以一价阳离子型体(RH^+)存在的碱性染料盐化,则有可能大大地提高方法的灵敏度。根据这种设想,Педков等人^[40]将他们以前用于光度测定锆(钼)的、选择性较好但灵敏度不甚高的方法^[41]重新作了研究:使苦胺—埃卜西隆(ПЭ)—络合物中空着的羟基(可能还有磺基)和乙基罗丹明B(ERB)的 RH^+ 型体盐化,用苯浮选,得到了 $Zr:ПЭ:ERB=1:2:5$ 的络合物。表现克分子吸收系数为 3.2×10^5 ,灵敏度比原方法几乎提高了一个数量级。Фляптыкова等人^[42]将锆—茜素络合剂(AC)的螯合物进一步和罗丹明6G($R6G$)反应,用四氯化碳和三苯甲烷的混合物浮选,得到 $Ge:AC:R6G=1:3:5$ 的络合物, $\epsilon=2.0 \times 10^5$ 。

由于这类方法主要是以测定络合物分子中的碱性染料的颜色强度来确定金属离子含量的,因此当络合物中染料和金属离子的比例大,而且染料本身又强烈发色时,方法的灵敏度就高(上述二例可以说明);反之,则灵敏度相对下降。例如用苯—异丁基甲酮萃取钼—PAR螯合阴离子与结晶紫(CV)形成的络合物,络合物的组成比为 $VO_3^+:PAR:CV=1:1:1$, $\epsilon=1.1 \times 10^5$ ^[43]。再如,钼—铬天青S(CAS)—Zephiramine体系测定钼,虽然 $Pd:CAS:Zep=1:2:3$,但作为抗衡的阳离子部分本身不发色,因此 $\epsilon=1.17 \times 10^5$ ^[44]。

根据这些初步的规律,可以识为应用强烈发色的碱性染料作为抗衡阳离子来改造过去的、以酸性染料螯合金属离子的二元络合物比色法是很有前途的,但目前开展得并不普遍,很值得我们深入研究。最近本水晶二等人^[45]用1—烷基—4—(—4—二乙胺基苯偶氮—)吡啶的鎇离子(C^+)作为抗衡阳离子与亚硝基—NW酸(H_2R)—铁(II)螯合阴离子反应是一种新型的超高灵敏方法($\epsilon=2.1 \times 10^5$),

亦应引起足够重视。

2. 金属—Sn(II)—Cl⁻络阴离子与碱性染料反应

近期Marczenko等人^[47]用苯浮选 $Rh(III)-Sn(II)-Cl^-$ 络阴离子和孔雀绿形成的络合物,沉淀溶于丙酮和水中比色, $\epsilon=3.5 \times 10^5$ 他们又用苯浮选 $Pt(II)-Sn(II)-Cl^-$ 络阴离子和结晶紫形成的络合物,沉淀溶于乙醇中比色^[48],灵敏度也是很高的。我们用丁基罗丹明B分别与 $Pt(II)$ 的 $Sn(II)-Cl^-$ 络阴离子反应,表现克分子吸收系数为 $(1.45-1.50) \times 10^5$,而且勿须分离过剩试剂,以明胶作为稳定剂,在水溶液中比色^[49]。看来,应用这一类反应来提高光度测定微量铂族元素的灵敏度是很有前途的。

3. 金属和卤素或硫氰酸根的多价络阴离子与碱性染料反应

已知 TaF_6^{3-} 、 BF_4^- 、 $AuCl_4^-$ 、 $CaCl_4^-$ 等一价络阴离子与一个 RH^+ 型体的碱性染料络合并有效地应用于光度分析。近期一些研究结果说明,在适当条件下,有的金属离子可以和卤素或硫氰酸根形成多价的络阴离子并与两个以上 RH^+ 型体的碱性染料分子络合,从而成倍地提高了分析方法的灵敏度。例如Гаваро等人^[50]先在3-4N硫酸介质中使钼和过量 $10000-12500$ 倍的硫氰酸根作用生成 $(MoO(SCN)_2)^{3-}$,然后降低酸度至 $0.6-1.2N$,用苯浮选和结晶紫组成的络合物— $[MoO(SCN)_2]^{3-} \cdot 2(CV^+)$ 。沉淀经洗涤后溶于乙醇中比色, $\epsilon=2.3 \times 10^5$ 。类似的方法还有,用苯或甲苯浮选 $[TeBr_5]^{2-} \cdot 2(R6G^+)^{[51]}$,用甲苯浮选 $[Os(SCN)_4]^{3-} \cdot 3(MB^+)^{[52]}$,用甲苯浮选 $[PdBr_5]^{3-} \cdot 3(R6G^+)^{[53]}$ 及用苯浮选 $(CdI_4)^{2-} \cdot 2(CV^+)^{[54]}$ 络合物,均可得到超高的灵敏度。

4. 杂多酸与碱性染料反应

最近Гаваро等人^[57]认为磷钼杂多酸不但可以在广阔的pH范围内形成,而且它和磷钼杂多酸比较具有更高的稳定性,因而可以减少钼酸铵的过剩量而排除需要多次洗涤的繁琐手续。基于此,该作者研究了磷钼杂多酸和一系列碱性染料反应。从 $0.5N$ HCl介质中用醋酸乙酯浮选 $(HPMo_{11}VO_6)^{3-} \cdot 3(CV^+)$ 络合物,沉淀溶于丙酮中比色, $\epsilon=3.1(\pm 0.03) \times 10^5$ 。

Mirzoyan等人在Popa^[58]用吡啶染料作为抗衡离子的基础上研究了用结晶紫^[59]、亚甲蓝^[60]和钼杂多酸反应的条件,制定光度测定钼的方法灵敏度很高, $\epsilon=4.2 \times 10^5$ (结晶紫)和 4.5×10^5 (亚甲蓝)。

应用杂多酸和碱性染料反应以测定微量钼和砷

高比络合物反应的特性

表 2

元素	配位体和抗衡离子	工作条件	络合物组成	波长 (nm) 及 ϵ	遵从比耳定律范围	选择性及应用	文献
Zr	in ₃ 和ERB	从0.1N的 H ₂ SO ₄ 溶液中浮选	Zr:in ₃ : ERB = 1:2:5	560nm, 3.2×10^5	0.1—5 μ g 10ml ⁻¹	20mgFe(II), 10mg Al, 1mg Se, Cu, Th, U, La, Y, Co, Ni, Cd, Zn, Ca, Cr, 100 μ g Ta, Sn, Ga, V(IV)不干扰。	[40]
Ge	AC和R6G	从 pH5—6 的水溶液 中用 CHCl ₃ 和 CCl ₄ 混合物浮选	Ge:AC:R6G = 1:3:5	520nm, 2.9×10^5	0.02—1 μ g GeO ₂ ml ⁻¹	F ⁻ , SO ₄ ²⁻ 不影响; Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ 微弱影响, 预先萃取分 出锗, 可用于工业分析。	[42]
V	PAR和CV	从 pH4.6—5.1 的 缓冲溶液中用苯— 异丁基甲醚浮选	VO ₂ ⁺ :PAR: CV = 1:1:1	580nm, 1.1×10^5	0.05—0.5 μ g ml ⁻¹	预先从4N HCl中用 CHCl ₃ 萃 取钒的 N-苯甲酰-N-苯 胺络 合物以分离干扰元素, 用于植 物灰份分析。	[43]
Mo	卟-硝基苯 萤光酮 (O- NPF) 和二 安替比林甲 烷 (DAM)	从 1N HCl 溶液中 用 CHCl ₃ 萃取比色	Mo:O-NPF: DAM = 1: 3:2	530nm, $1.31 (\pm$ $0.02) \times 10^5$	0.5—4 μ g 7ml ⁻¹	1400倍 Zn, 1000倍 Fe, 600倍 Ni, 250倍 Cr 和 20倍 V 不干 扰。Ti, Zr 和 DAM 发色, 但 不和 O-NPF 作用。用于 Fe- Ni-Mo 电液膜分析。	[45]
Fe	亚硝基-NW 酸 (H ₂ R) 和 1-烷基-4-(4-二乙基基 苯偶氮) 吡 啶 (C*)	PH>8.2 的水溶液 中用 CHCl ₃ 萃 取 比色	Fe(II): H ₂ R:C* = 1: 3:4	2.1×10^5			[46]

II 金属—Sn (II) —Cl⁻络阴离子与碱性染料反应

Rh	氯化锡(II) 和孔雀绿 (MG)	从0.65MHCl 溶液 中用异丙醚浮选, 沉淀溶于丙酮和水 中比色	Rh:MG = 1: 5, 如从6.5 MHCl 中浮 选, 则为1:2	627nm, 3.4×10^5 或 1.44×10^5	0.2 μ g 以内 ml ⁻¹	Pd, Pt, Ir 存在的量等于 铽 时 干扰。	[47]
Pt	氯化锡(II) 和结晶紫 (CV)	从 2NHCl 中用 苯 浮选, 沉淀溶于乙 醇中比色		585nm	1—10 μ g 25ml ⁻¹	Na ₂ SO ₄ 和 NaNO ₃ 小于 1M 不 干扰。Ir, Rh 和 Pd 干扰。	[48]
Pt, Pd	氯化锡(II) 和丁基罗丹 明 B (BuRB)	30% 盐酸溶液中分 别测定铂和钯		目视	0.1—7 μ g Pt 10ml ⁻¹ 和 0.1—4 μ g Pd 10ml ⁻¹	预先用 CHCl ₃ 萃取 Pd-丁 基罗丹明 B 进行分离, 用于矿石 分析	
Pt	氯化锡(II) 和 BuRB	1.3 NHCl 溶液 中 以明胶作稳定剂进 行光度测定	Pt: BuRB = 1:4	580nm, (1.45— 1.50) $\times 10^5$	0—4 μ g 10ml ⁻¹	Al, Ca, Mg, Pb 各 2mg, Fe, Zn, Ni, Co, Mn 各 1mg, Cu, 0.5mg, Ti 0.25mg, Cr, Bi, Mo, Be 各 0.2mg, W 10 μ g, Ag 20 μ g, Ru, Ir, Os 各 2 μ g 不干扰。 Au, Pd, Rh 干扰。用于岩石分 析。	[49]

III. 金属离子和卤素或硫氰酸根的多价络阴离子与碱性染料反应

Mo	SCN ⁻ 和CV	3—4NH ₂ SO ₄ 溶液中生成 [MoO(SCN) ₂] ²⁻ , 0.6—1.2 N 酸度下浮选, 沉淀溶于乙醇中比色	Mo:SCN ⁻ : CV = 1:5:2	595nm, 2.3 × 10 ⁵	0.5—4 μg 10ml ⁻¹	300 倍的 Ga, 200 倍的 Zr 和 Ti, 25 倍的 Nb, W, Co, 10 倍的 V 和 5 倍的 Zn, In 不干扰。	[50]
Te	Br ⁻ 和R6G	4.6—5.1 MH ₂ SO ₄ 溶液中浮选, 沉淀溶于乙醇中比色	Te:Br ⁻ : R6G = 1:6:2	1.7 × 10 ⁵	0.1—2.5 μg 5ml ⁻¹	2000 倍的 NO ₃ ⁻ , 700 倍的 As, 100 倍的 Ge 和 Cu, 100—200 倍的 Tl, Au, Ga, In, Sc 等不干扰。用于工业材料 and 产品分析。	[51]
Os	SCN ⁻ 和亚甲蓝 (MB)	甲苯浮选, 沉淀溶于丙酮中比色	Os:SCN ⁻ : MB = 1:6:3	655nm, 2.2 × 10 ⁵		钨有类似反应, 以 OsO ₄ 形式蒸馏分离。用于钨坩埚分析	[52]
Pd	Br ⁻ 和R6G	苯浮选, 沉淀溶于二甲替甲酰胺中比色	Pd:Br ⁻ : R6G = 1:5:2	3.0 × 10 ⁵	0—0.3 μg ml ⁻¹	10 倍的 Ru 和 Os, 100 倍的 In 和 Tl(III), 1000 倍的 Zn, Ni, Co, Fe(III), Sn(IV), Sb(III) 不干扰。Pt 干扰。Rh, Ir, Hg, Mo, Cd, Au, Bi, Mn, Ga 超过一定量时干扰。	[53]
	SCN ⁻ 和MB	苯浮选, 沉淀溶于丙酮中比色	Pd:SCN ⁻ : MB = 1:4:2	660nm, 1.7 × 10 ⁵	0.05—0.5 μg ml ⁻¹	100 倍的 Au, 1000 倍的 V(V), Re(VI), Ti, Cd, Ga, In, Tl, Al, Sc 不干扰。Ag, Pt, Ru, Mo, W 干扰。	[54]
Cd	I ⁻ 和CV	0.5—1NH ₂ SO ₄ 溶液中苯浮选, 沉淀溶于乙醇中比色	Cd:I ⁻ :CV = 1:4:2	2.25 × 10 ⁵	0—10 μg 10ml ⁻¹	Co, Ni, Al, Mn(II), Cr(VI), As(III), Mo(VI) 各 50 μg, Ti 25 μg, V(V), Sn(IV) 各 20 μg, In 5 μg 不干扰。Cu 和 Pb 可用掩蔽剂消除其影响。	[55]

IV 杂多酸和碱性染料反应

P	钼酸和CV	pH < 1 浮选, 沉淀溶于丙酮中比色	P:CV = 1:3, 1:5 或 1:7	3.1 × 10 ⁵ , 5 × 10 ⁵ 或 7 × 10 ⁵		磷干扰	[56]
	钼酸、钨酸和CV	从 0.1NHCl 中浮选, 沉淀溶于丙酮中比色	(HPMo ₁₁ VO ₁₀) ³⁻ , 3 (CV ⁺)	590nm, (3.1 ± 0.03) × 10 ⁵	0.1—0.6 μg 10ml ⁻¹	Cu, Ni, Fe 不干扰。用于 Fe ²⁺ Ni 磁性膜的分析	[57]
Ge	钼酸和CV	pH 6.5 沉淀, 分离后溶于丙酮中比色	[GeMo ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ , 4 (CV ⁺)	4.2 × 10 ⁵			[58]
	钨酸和 MB	0.5NHNO ₃ 溶液中沉淀, 离心分离后溶于含有硝酸的丙酮中比色	[GeMo ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ , 4 (MB ⁺)	660nm, 4.5 × 10 ⁵	0.007—1.2 μg ml ⁻¹	B500, Ga100, Al25, Fe(III) 20, In10, Hg(II) 10, PO ₄ ³⁻ 20, AsO ₄ ³⁻ 10 倍 (克分子比) 及相当大量的碱、碱土元素和 Cu, Co, Ni 不干扰, 但 Si 干扰。	[60]

Si	钼酸和罗丹明 B(RB)	从 0.5M HNO ₃ 中用异丙醚浮选, 沉淀溶于乙醇中比色	[SiMo ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ , 4(RB ⁺)	555nm, 5 × 10 ⁵	0.03μg 以内 ml ⁻¹		[61]
	钼酸和 BuRB	先在 0.23NH ₄ SO ₄ 中生成硅钼酸, 后在 3.6NH ₄ SO ₄ 中还原并和 BuRB 反应。	Si:BuRB = 1:2 或 1:5	492nm, 1.1 × 10 ⁵	0—18μg 100ml ⁻¹	Ca, Mg, Mn(II), Al, Cu, Ni 30mg, F ⁻ , Fe(III) 15mg, Co, V, W, Cr(VI) 0.5mg, Pb 0.1 mg, As 和 P 各 0.05mg 不干扰	[62]
As	钼酸和 BuRB	0.2—0.4NH ₄ SO ₄ 溶液中浮选, 沉淀溶于丙酮中比色		35ml 溶液中可测 0.1 μg AS	0.1—1μg 9ml ⁻¹	200 倍的 Ti, Ta, Nb, Zr, In, Tl, Ga, Al, B, Sb, Ca, Mg, Pb, Cu, Fe, Hg, Ag, Sn 不干扰, 8μg Si 和 0.05μg P 干扰。用于盐水分折。	[63]

V. 金属和中性色基的络阳离子与三苯甲烷酸性染料或卤代萤光素反应

RE	Phen 和 TBF	pH7 用甲苯和丁酮 (1+1) 萃取比色	[RE(Phen) ₃] ³⁺ •3 (TBF ⁻)	535nm, (1.2—1.6) × 10 ⁵	0.39—9.3 μg 15ml ⁻¹	以 NaF 掩蔽, 可能用于轻稀土混合物中测定铈和在钇存在下测定铈。	[66]
Pd	Phen 或 Py 和 RBE	pH8 用 CHCl ₃ 萃取比色	[Pd(Phen) ₂] ²⁺ • (RBE ²⁻)	570nm, 1.25 × 10 ⁵	0.2—10 ppm	以 EDTA 掩蔽, 22 个阳离子 (包括 Ag, Au 和铂族) 和 7 个一般阴离子的影响很小。	[66]

* 未公开发表。

亦有不少报导^[61-63], 这些方法的特性列入附表 II 中。此外, 利用这类反应测定微量 钨、钨 (钨)、钍亦有人作过尝试^[64]。

5. 金属和中性色基的络阳离子与卤代萤光素或三苯甲烷酸性染料反应

某些金属离子常常和中性色基, 如邻菲罗啉 (phen)、吡啶 (py) 等形成配位饱和但电价不饱和的络阳离子。此种络阳离子进一步和卤代萤光素或三苯甲烷酸性染料的阴离子络合, 有的也具有很高的灵敏度。例如, Аляновская^[65]用正丁醇萃取 [RE(phen)₃]³⁺•3(TBF⁻) (TBF—四溴萤光素) 测定稀土元素, $\epsilon = (1.2-1.6) \times 10^5$, Dagnall^[66]以 [Pd(Py)₂]²⁺•(RBE²⁻) (RBE—四氯四碘萤光素) 络合物测定钨, $\epsilon = 1.25 \times 10^5$ 。

参考文献

- 38 郑用熙,《束束增溶分光光度法反应机理的探讨》,地质出版社, (1980)。
- 39 А. К. Бабко, Зав. Лаб, 32, 270 (1966)
- 40 Ю. М. Дедков, Ж. А. Х., 23, 437 (1977)。
- 41 Ю. М. Дедков, Ж. А. Х., 25, 650 (1970)。

- 42 Г. В. Флянткова, Ж. А. Х., 30, 1349 (1975)。
- 43 J. Minczewski, Analyst, 100, No. 1195, 708 (1975)。
- 44 堀内芳文, 分析化学 (日), 16, 1018 (1967)
- 45 Л. И. Ганаго, Ж. А. Х., 35, 1138 (1980)。
- 46 本水晶二, 分析化学 (日), 30, 245 (1981)。
- 47 Z. Marczenko, Anal. Chim. Acta, 108, 261 (1979)。
- 48 Z. Marczenko, Chem. Anal. 24, 341 (1979)。
- 49 黄荣级、吴润身, 一九八〇年全国岩矿分析经验交流会论文集, 地质出版社, (1982), 496。
- 50 Л. И. Ганаго, Ж. А. Х., 27, 713 (1972)。
- 51 В. Г. Скрипчук, Ж. А. Х., 29, 1823 (1974)
- 52 Z. Marczenko, Anal. Chim. Acta, 123, 271 (1981)。
- 53 Z. Marczenko, Talanta, 28(8), 516 (1981)。
- 54 Z. Marczenko, Analyst, 106, No. 1264, 751 (1981)。
- 55 云南大学化学系分析组, 分析化学, 6(4), 281 (1978)。

56 Ф. В. Мирзоян, Ж. А. Х., **33**, 2283 (1978).

57 Л. И. Ганаго, Ж. А. Х., **34**, 481 (1979).

58 Gr. Fura, *Talanta*, **16**, 315 (1969).

59 F. V. Mirzoyan, *Talanta*, **27**, 1055 (1980).

60 F. V. Mirzoyan, *Anal. Chim. Acta*, **124** 185 (1981).

61 A. Golkowska, *Talanta*, **20**, 749 (1973).

62 吴干卿, 分析化学, **9** (1), 6 (1981).

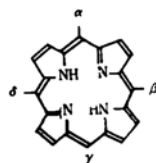
63 А. К. Бабко, *Зав. Лаб.*, **32**, 270 (1966).

64 M. Katsuo, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 349 (1969).

65 Л. А. Аляновская, Ж. А. Х., **23** 2347 (1970).

66 R. M. Dagnall, *Talanta*, **15**, 1353 (1968).

上期“叶分核 (H_2P)”结构式有误, 应如下图所示,



叶分核 (H_2P)