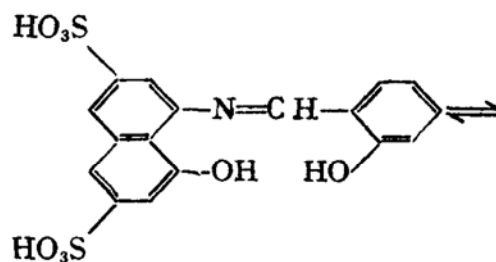


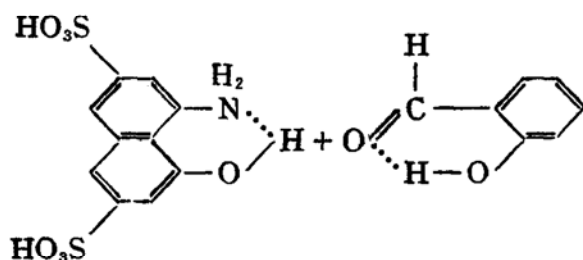
甲亚胺—H酸法测定硼的反应机理讨论

中国地质科学院岩矿测试技术研究所

朱玉伦 邵济馨

甲亚胺—H酸[1-羟基-8-(邻羟基苯甲亚胺基)萘二磺酸-3,6]被广泛采用为分光光度法测定硼的显色剂^[1-4]。其反应机理有认为甲亚胺—H酸在水溶液中有下述可逆平衡^[1-3]：





硼的存在可与羟基酯化, 切断 H-酸 和水杨醛中的内氢键, 促进平衡向左移动使得黄色加深。但没有新物质生成。另外, 也有人提出反应生成离子缔合物^[4], 或认为硼与试剂形成摩尔比为 1:2^[5] 或 1:3 的络合物^[6], 说法不一, 也缺乏论证。

本文详细观察了甲亚胺-H 酸及其与硼和有关金属离子反应后的吸收光谱特征; 试剂及其与硼的生成物在二苯胍存在下, 对磷酸三丁酯萃取过程中的行为差异, 确认硼与甲亚胺-H 酸的络合物的存在, 并证实络合物组成为 B:R=1:2。比较了不同 pH 介质中络合物显色速度和灵敏度。采用 pH6 的醋酸铵-醋酸介质中完成显色, 然后加入冰醋酸降低至 pH4.2。这样既可加快反应速度又可提高反应的灵敏度。干扰元素用 2,2,4-三甲基戊二醇-1,3 萃取分离^[7]。方法简便, 结果可靠。取毫克量试样可测单矿物中常量硼。

实验部分

一、主要仪器和试剂

分光光度计 PYEUNICAM PU8800
纯制蒸馏水 石英蒸馏器中, 少许甘露醇存在下蒸馏纯水, 收集在塑料容器内。

甲亚胺-H 酸, 1% 水溶液 (现用现配)。1g 甲亚胺-H 酸, 2g 抗坏血酸加入 50ml 蒸馏水, 放于电热板上微热, 不断搅动直至溶液清澈透明, 稀释至 100ml。

硼标准溶液 称取 40—45℃ 烘干 1 小时的光谱纯硼酸 0.285g 于石英烧杯中, 用蒸馏水溶解。转入 100ml 石英容量瓶中, 用水冲稀至刻度, 摇匀 (贮于塑料瓶中)。此溶液

含 B 500 μg/l。用此溶液逐步稀释成工作溶液。

缓冲溶液 50% 醋酸铵溶液 200ml, 加入冰醋酸 20ml, 此溶液 pH 为 6。贮于塑料瓶中。

TMPD-CHCl₃ 溶液 2% 三氯甲烷溶液。称取 2g 2,2,4-三甲基戊二醇-1,3 溶于 100ml 三氯甲烷中 (纯水清洗过), 贮于石英瓶中。

二、实验方法

取标准硼溶液放入 25ml 无硼比色管中, 加入 5ml pH6 的醋酸铵-醋酸缓冲溶液, 5ml 1% 甲亚胺-H 酸溶液。混匀, 放于暗处。半小时后加入 5ml 冰醋酸, 用水稀释至刻度, 摇匀。用 1cm 比色池, 415nm 处以试剂空白作参比在 PU8800 分光光度计上测量吸光度。

结果与讨论

一、反应机理

1. 吸收光谱

用甲亚胺-H 酸测定硼通常都给出最大吸收 415nm。Кульберг^[1] 曾用较高浓度试剂在 400—600nm 可见光范围内观察硼与甲亚胺-H 酸共存液。认为溶液中没有新的络合物生成, 硼仅仅是促成甲亚胺-H 酸的缩合。要是按上述观点硼的存在只能使甲亚胺-H 酸试剂浓度增加。据此, 我们观察了不同浓度甲亚胺-H 酸溶液的吸光光谱。由图 1 可见只是试剂浓度高低的差别在可见光部分 415nm 处没有最大吸收。仅在紫外区 340—380nm 之间出现吸收峰。如果按前述方程式平衡, 应该同时有一定量的甲亚胺-H 酸存在, 这一吸收可能为甲亚胺-H 酸的吸收峰。如用较稀的试剂溶液考察试剂、试剂同硼共存液的吸光光谱。可见有硼、无硼存在时的明显差别 (图 2)。无硼时试剂溶液的特征峰在 235nm (H-酸特征峰), 255nm (水杨

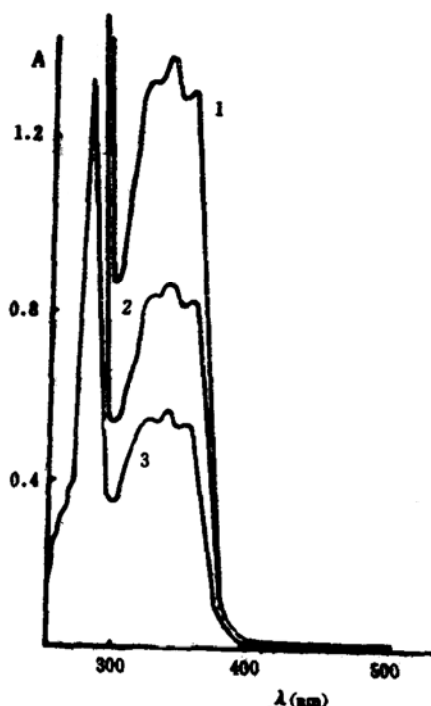


Fig 1 Absorption spectra of Azomethine-H

图 1 甲亚胺-H酸的吸收光谱
(0.2cm比色池)

1. 甲亚胺-H酸0.4mg/ml, 以水为参比;
2. 甲亚胺-H酸0.24mg/ml, 以水为参比;
3. 1以2为参比。

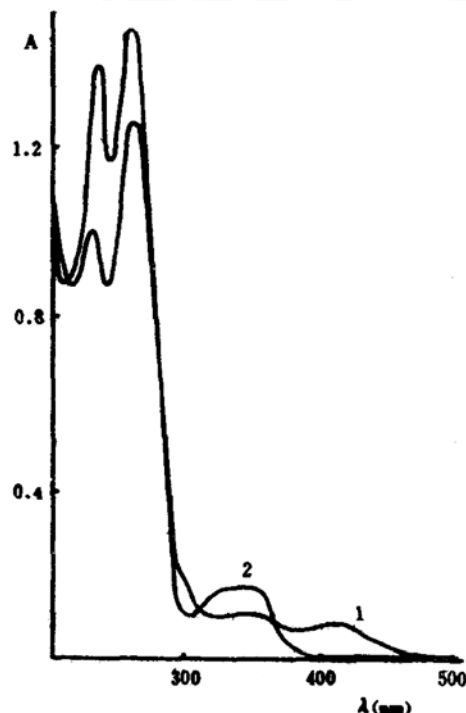


Fig 2. Absorption spectr of Azomethine-H and B-Azomethine-H complex

图 2 甲亚胺-H酸及其与硼共存液吸收光谱

(0.5cm比色池, 以水为参比)

1. 每毫升含甲亚胺-H酸2μg, 硼0.1μg;
2. 每毫升含甲亚胺-H酸2μg。

醛)、360nm (甲亚胺-H酸)。有硼存在时, 于415nm处出现新吸收峰。试剂溶液原有的三个特征峰保留且均有下降。说明试剂消耗在平衡式三种物质以外的新产物上。利用水杨醛和H-酸的混合溶液得同样结果 (图3)。415nm处出现的最大吸收无疑即是硼与甲亚胺-H酸形成的络合物的特征吸收。

2. 络合物的萃取行为

在二苯胍存在下, 甲亚胺-H酸同硼显色完全后, 借磷酸三丁酯(TBP)萃取。发现有硼和无硼存在的溶液都只是过量试剂进入有机相。使有机相呈试剂的亮黄色 (图4-1)。萃取后含硼试液的有机相以试剂空白有机相为参比, 在415nm处未出现络合物吸收 (图4-2) 而在甲亚胺-H酸特征峰360nm处出现负吸光度。这正说明因生成新物质而消耗了试剂的结果。而硼同试剂生成的络合物仍

留于水相 (图4-3)。特征吸收在415nm处。

这个过程可以认为是甲亚胺-H酸分子中由于离解出现 SO_3^- , 加入二苯胍阳离子, 使其得到缔合; 同时试剂分子具有-OH基团, 通过氢原子与TBP分子中氧原子形成氢键, 从而使甲亚胺-H酸进入TBP层。但是当有硼存在时, 因为硼与甲亚胺-H酸中的-OH脂化形成络合物。不能再与TBP作用。致使络合物留于水相。试验明确区分出甲亚胺-H酸及其与硼的共存液在性质上的差别, 进一步证实了络合物的存在。因此, 不能认为硼的存在只是促进了甲亚胺-H酸的缔合。甲亚胺-H酸法测定硼的基础应该是甲亚胺-H酸与硼形成络合物, 络合物的最大吸收在415nm。

3) 络合物的组成

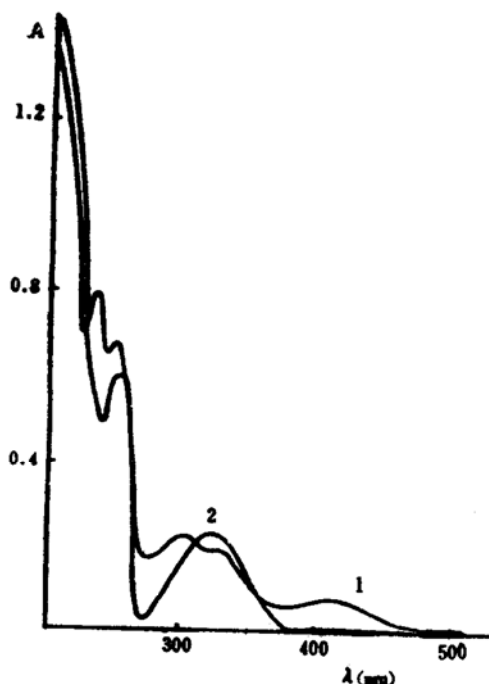


Fig 3. Absorption spectra of mixing salicylaldehyde-H-acid and boron with them

图3 H-酸水杨醛及其与硼共存液吸收光谱

(0.5cm比色池, 以水为参比)

1. 每毫升含H-酸9μg, 水杨醛11μg, 硼0.5μg;
2. 每毫升含H-酸9μg, 水杨醛11μg,

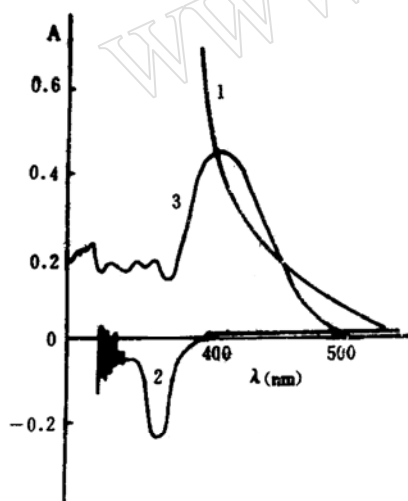


Fig 4. Absorption spectra of azomethine-H and B-azomethine-H complex after extraction with TBP

图4 磷酸三丁酯萃取后的吸收光谱

- 1) 萃取后的有机相, 以TBP为参比;
2) 含硼溶液有机相以试剂空白有机相为参比;
3) 萃取后, 含硼溶液水相以空白水相为参比。

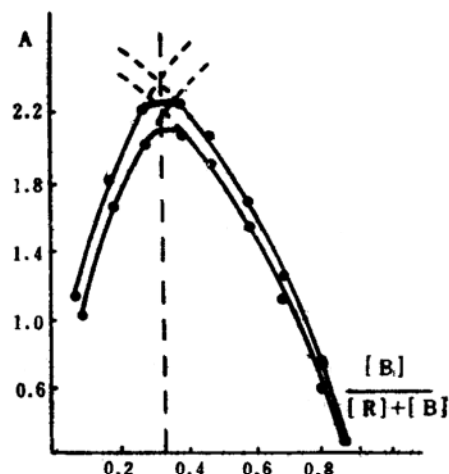


Fig 5. Continuous variation method
图5 连续浓度变更法

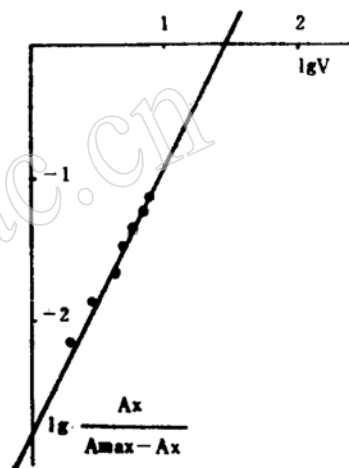


Fig 6. Equilibrium movement method
图6 平衡移动法

由连续浓度变更法(图5)得: $B:R = 0.34:0.66 = 1:1.94$; 平衡移动法(图6)得:

$$B:R = \lg V : \lg \frac{A_x}{A_{max} - A_x} = 1:1.93.$$

两种方法所测结果得出络合物摩尔比是: 硼: 甲亚胺-H酸 = 1:2。

二、甲亚胺-H酸同一些金属离子的作用

试验表明: 其它金属离子 $Al(III)$ 、 $Ga(III)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Ti(IV)$ 、 $Be(II)$ 、 $V(V)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Mo(IV)$ 和 $W(VI)$ 都与甲亚胺-H酸生成络合物。这些络合物的最大

吸收峰比较接近(380-440nm)但也各有所异。摩尔吸收 $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}=3 \times 10^4$; $\epsilon_{\text{Ga}}=1.8 \times 10^4$; $\epsilon_{\text{BeO}}=1.1 \times 10^4$; $\epsilon_{\text{V}_2\text{O}_5}=4.5 \times 10^4$ 。可见甲亚胺-H酸的应用还可以扩展。

以上干扰成分由先前报道的2,2,4-三甲基戊二醇-1,3 (TMPD) 萃取可以除去^[7]。

三、单矿物中常量硼的测定

常见的甲亚胺-H酸法测硼操作都在 pH 4.5左右的醋酸铵-醋酸介质中显色。一般需要放置过夜或至少12小时后可显色完全。我们考查了在醋酸铵-醋酸介质中不同pH条件下的显色速度和灵敏度(图7)由图可见

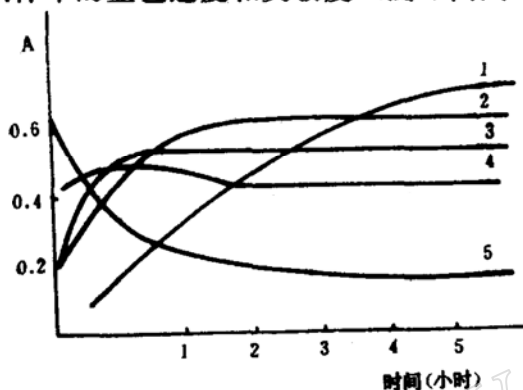


Fig 7. Effect of pH on the rate of developing colour

图 7 pH对显色速度的影响

(40 μ gB/50ml, 1cm比色池, 415nm, 以相应试剂空白为参比)

1, pH4.5; 2, pH5.5; 3, pH6; 4, pH6.5; 5, pH7.3

pH值高显色速度快, pH7.3时可瞬时达最大吸收。但络合物不稳定,吸光度很快下降。而pH值较低时灵敏度较高但显色速度很慢。我们采用在pH6的缓冲液中,快速显色完全,经30-40min后加入5ml冰醋酸,降低pH为4.2,这样可以得到较高的稳定吸收和较快的显色速度(图8)。

甲亚胺-H酸法测定硼受温度影响很大^[4], 应予注意(图9)。

本文推荐称取毫克量试样,经碱熔制备1mol/l硫酸溶液,用2,2,4-三甲基戊二醇-1,

3分离干扰^[7],按实验方法进行样品分析。分析结果见表I。

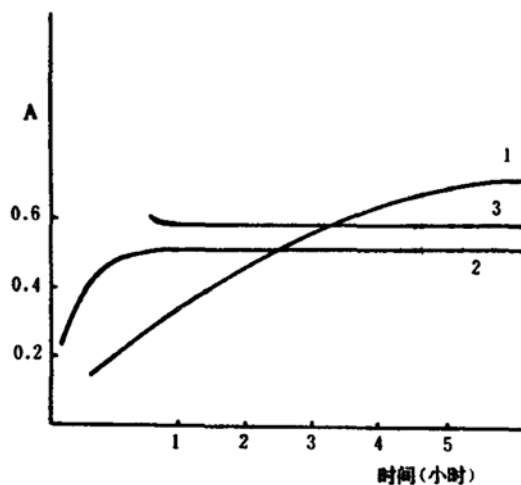


Fig 8. Selecting medium of developing colour

图 8 显色介质的选择

40 μ gB/50ml, 1cm比色池, 415nm以试剂空白为参比

1, pH4.5; 2, pH6; 3, pH6后加入冰醋酸5毫升

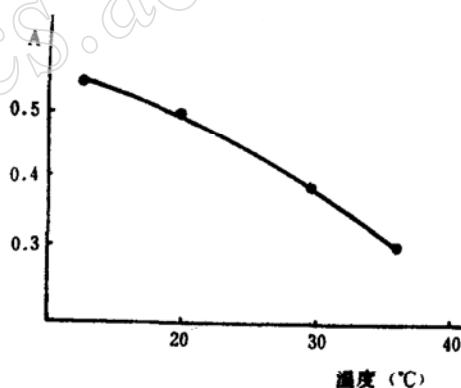


Fig 9. Effect of temperature on developing colour

图 9 温度对显色的影响

40 μ gB/50ml

参考文献

- (1) Л. М. Кульверг ИДР., ЖАХ., 20, 555 1954.
- (2) R. Caplle, Anal. Chim. Acta, 24, 655 1961.
- (3) F. J. Krug, et. al., Anal. Chim. Acta, 125, 29 1981.
- (4) R. A. Edwards, Analyst, 105, 139 1980.

表 1 样品分析结果 ($B_2O_3\%$)

Table 1 Analytical results in variant samples

样 品	本 法	矿物标样	铍试剂法*
电 气 石	10.24	10.26	10.19
玻 璃	11.84	11.82	11.80
电 气 石	9.98		10.11
电 氟 石	9.95		10.08
符 山 石	0.209		0.213

〔5〕 黄添平, 湖南地质局实验室资料 1983。

〔6〕 张先鸾, 分析化学, 9, 724 1981。

〔7〕 朱玉伦 黄宇光 理化检验(化学分册) 4, 3 1984。

〔8〕 朱玉伦 邵济馨 分光光度法中过量显色剂隐色的研究—铍试剂测定矿物中微量硼的新方法, 1984 (待发表)。

The Discussion on Reaction Mechanism of Determining Boron with Azomethine-H

Zhu Yu-lun

The characteristic spectra of azomethine-H(R) and the B-R complex were surveyed in detail. The behaviors for R and its complex with boron are differentiated by extraction with TBP in the presence of diphenylguanidine. It is confirmed that a complex formed between boron and R is present and the molar ratio is 1:2.

This method has been applied to the determination of boron in tourmaline after the interfering ions were separated by 2, 2, 4-trimethylpentanediol-1, 3.