

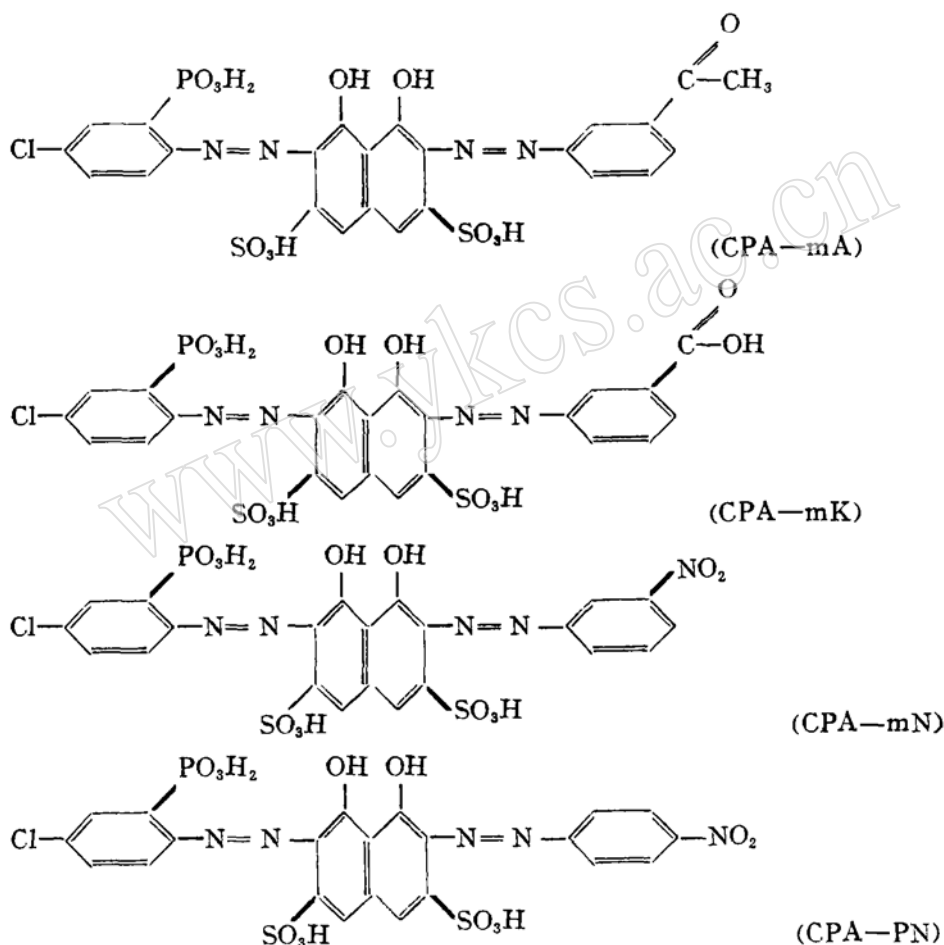
一些不对称双偶氮氯膦类显色剂测定钪的比较

胡有云 黄肇敏* 吴 成*

中国有色金属工业总公司矿产地质研究院

华东师大合成的不对称双偶氮氯膦类显色剂是一类新型的稀土显色剂。这类显色剂有偶氮氯膦-mA, 偶氮氯膦-mN, 偶氮氯

膦-mK, 偶氮氯膦-PN(以下简称 CPA-mA, mN, mK, pN) 它们的结构式分别为:



这些试剂均为多元弱酸, 它们有共同的特征, 在酸性溶液中显紫红色, 强酸性溶液中(1.5N以上)出现蓝色沉淀, 碱性溶液中呈蓝紫色。

利用偶氮氯膦-mA⁽¹⁾、-mN⁽²⁾、-mK⁽³⁾,

-PN⁽⁴⁾测定钪, 已有不少报道。这类显色剂与Sc有两类显色反应, 即 α 型和 β 型显色反应。 α 型显色反应具有发色迅速, 形成络合物稳定, 工作曲线范围广等特点, 已用于实际工作中。 β 型显色反应是一类新型的显色反应,

* 武汉地质学院86届毕业生。

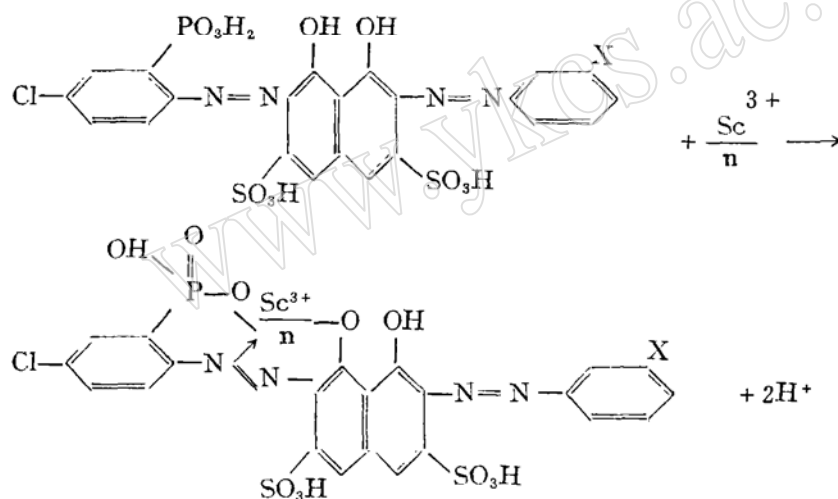
其显色条件较难控制,但因具有灵敏度高,干扰元素允许量大,对比度大等优点,引起人们极大的兴趣。

本文在以前的工作基础上,研究了上述试剂与 Sc 的 α 、 β 型显色反应,并比较了反应的灵敏度,稳定性,发色速度,显色酸度等;还研究了 Sc 与 mN 的 β 型显色反应的最佳条件,克服了反应速度慢,易出现沉淀,不稳定,重现性差等缺点,拟定了 mN—Sc 的 β 型显色反应测定矿石中低含量钪的方法。

一、主要仪器与试剂

Superscan 3 型紫外—可见分光光度计(澳大利亚产)。

偶氮氯膦-mN, -mK, -mA, -pN



(X 代表试剂结构中间或对位上取代基) 根据近代理论^[4]有机化合物的生色概念,有机化合物的生色首先取决于共轭体系的状态及大小,共轭体系的状态的任何改变,立即导致化合物颜色的改变,从上面的反应式中看出,发色基团 $-N=N-$ 直接参与了反应,阳离子 Sc^{3+} 参加了组成,且起极强的带正电的助色团作用,从而导致试剂颜色的强烈改变而加深。

α -型显色反应中,由于显色剂苯基结

构上助色功能团的不同及位置的差异,从而导致了各显色剂与 Sc 作用的灵敏度。对比度,酸度,稳定性等不同(见表 1)。

阿拉伯树胶, 1% 称取 1.0 克阿拉伯树胶于烧杯中,加入蒸馏水 100ml,加热至沸,使阿拉伯树胶溶解,趁热过滤待用。

钪标准溶液, $5\mu g/ml$ 称取三氧化二钪 0.0500 克于烧杯中,加 1:1 HCl 20ml,低温加热溶解,移入 500 毫升容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Sc_2O_3 为 $100\mu g/ml$,分取此溶液稀释成含 Sc_2O_3 $5\mu g/ml$ 的标准溶液。

二、 α 型显色反应测定钪的比较

上述试剂中,由于功能团 $-PO_3H_2$ 及 $-OH$ 的成盐作用,以及偶氮基中一氮原子孤对电子参与络合,形成了具有两个六元环的络合物结构;

构上助色功能团的不同及位置的差异,从而导致了各显色剂与 Sc 作用的灵敏度。对比度,酸度,稳定性等不同(见表 1)。

显色剂的灵敏度与有色分子的截面积,引入的助色团有关。在具有相同的分析功能团而又存在一些不同取代基的试剂中,反应灵敏度也有明显差别。助色团 $-COOH$, $-COCH_3$, $-NO_2$ 是含双键的电子接受体,其吸电子强弱顺序是:

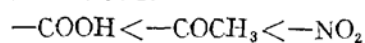


表 1 几种显色剂对Sc的 α 型显色反应

试 剂	CPA-mA	CPA-mN	CPA-mK	CPA-PN
络合物的最大吸收(nm)	675	660	660	680
试剂的最大吸收(nm)	540	545	550	540
对比度(om)	135	115	110	140
摩尔吸光系数 $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	2.02×10^4	3.45×10^4	3.8×10^4	2.3×10^4
工作曲线范围(μg)	0—10	0—10	0—10	0—10
显色酸度(HCl介质)	0.29N	0.12—0.48N	0.12—0.48N	0.22N
络合比(Sc/R)	1:2, 1:4	1:2, 1:4	1:2, 1:4	1:2, 1:4
稳定性	1.5小时	1.5小时	24小时	至少1小时
发色速度	立即	立即	立即	立即
显色温度	室温	室温	室温	室温

助色团-COOH的电负性小,有利于 α 型反应,反应灵敏度高(见表1)。

mK与Sc作用灵敏度较高, α 型显色反应进行得迅速,完全,形成的络合物稳定性好,因此,我们认为mK测定Sc(α 型显色反应)是这四种显色剂中的最优者。

三、 β 型显色反应的比较

β 型反应现象,首先由日本人竹田津富次^[5]于1974年提出,他发现偶氮磷Ⅲ与重稀土的络合物在放置中可以转化为另一种络合物,其吸收峰发生了红移,而在同样条件下,轻稀土络合物无此现象。他将此现象称为 β 型反应。通过实验,我们发现mA、mK、mN、pN等试剂与Sc作用亦有类似的红移现象(见图1)。mN-Sc的 α -型络合物放置7小时后转化为 β -型络合物。

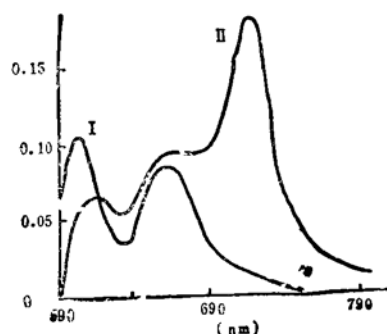


图 1 CPA-mN-Sc络合物的转化

I. 显色后的吸收曲线

II. 7 小时后的吸收曲线

β -型络合物的形成与试剂本身结构有关,助色团电负性大,有利于 β -型显色反应的进行,反之则反应进行缓慢。此外, β -型显色反应还与显色酸度,试剂浓度,金属离子浓度,放置时间等外界因素有关。金属离子浓度大,放置时间增长,均有利于 β 型络合物的形成。一般地说, β -型显色反应具有灵敏度高,颜色对比度大,选择性好等优点。我们研究了 β -型反应的主要特征,结果见表2。

上述试剂的 β -型反应进行快慢及其灵敏度主要决定于助色基团。助色基团-NO₂电负性大,具有未共用的P电子,因此-NO₂产生的诱导效应强,P电子还会产生共轭效应,这两种效应通过试剂分子的大 π 键传递到酸性基团上,使其电子云密度降低,易于起质子化作用,有利于 β 型反应提高灵敏度。

由表2可见,mN,pN的灵敏度高。另外,显色体积与发色时间关系很大。采用小体积发色,实质上使反应达到一定酸度和金属离子浓度, β -型络合物形成加快。

四、钪的测定

(一) mK- α 型显色反应测定钪

由上面的比较可以看出,mK测定Sc的灵敏度高,而且络合物稳定时间长,mK测定矿石中钪已有报导^[3],本文不再详述。

表 2 几种显色剂对Sc的 β 型反应

试 剂	CPA-mA		CPA-mN		CPA-mK		CPA-PN	
试剂的最大吸收(nm)	540		545		550		540	
络合物的最大吸收(nm)	718		715		718		723	
对比度(nm)	178		170		168		183	
酸度(HCl介质)	0.29N		0.29N		0.29N		0.29N	
显色体积(ml)	25	10	25	10	25	10	25	10
显色时间	8小时	5-30分钟	1小时	5-30分钟	2天	5-30分 无 β 反应	2.5小时	5-30分钟
灵敏度($l \cdot m \cdot l^{-1} \cdot cm^{-1}$)	3.1×10^4		8.9×10^4		4.2×10^4		5.5×10^4	
温度	室温		20°—40℃ 无影响		室温		室温	

(二) mN- β 型显色反应测定钪

实验表明, mN-Sc的 β 型显色反应灵敏度高, 表现摩尔吸光系数可达 $8.9 \times 10^4 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, 是 mN-Sc的 α 型的2.5倍, 抗干扰能力强, 利用 β 型显色反应测定矿石中的微量钪, 将是一种行之有效的方法。

1. 实验方法

取一定量(如10微克)钪标准溶液于25毫升带刻度的比色管中, 加1.2毫升1:1HCl, 用水定容于6毫升, 再加入2毫升1%阿拉伯树胶, 2毫升0.05% mN溶液, 摇匀, 放置半小时。冲稀至刻度, 摇匀。用1厘米比色杯, 试剂空白为参比, 在715 nm处测定吸光度。

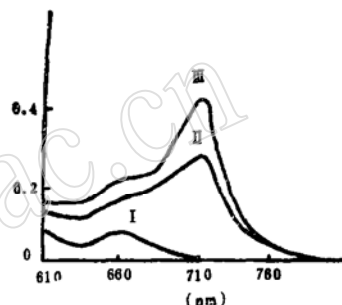
2. 条件实验

(1) 试剂吸收曲线 实验表明, 试剂的最大吸收峰在545nm处。

(2) β 型络合物吸收曲线 以试剂空白为参比, 扫描记录络合物吸收曲线。其最大吸收于715nm处。但 Sc_2O_3 量少于5 μg 时基本上无 β 型络合物生成(图2)。

(3) 温度对 β 型反应的影响 试验表明, 20—40℃的室温下, 温度对显色反应无显著影响, 并且升高温度不能加快 β 型络合物的形成。

(4) 酸度实验 试验表明在 0.19 N—0.38N 盐酸介质中溶液的吸光度基本一致故

图 2 络合物吸收曲线
试剂空白参比

I 5 $\mu g Sc_2O_3$
II 8 $\mu g Sc_2O_3$
III 10 $\mu g Sc_2O_3$

实验选用 0.25N 盐酸。

(5) 试剂用量实验 β 型络合物的形成与金属对试剂的摩尔比有关, 增大或减小摩尔比均可使吸光度降低。实验表明: 1~2毫升0.05% mN吸光度平稳。实验选择2毫升0.05% mN溶液。

(6) 阿拉伯树胶的用量 使用阿拉伯树胶可增加 β 型络合物的稳定性, 长时间无沉淀出现。实验表明, 1—3毫升1%阿拉伯树胶对吸光度无影响。

(7) 钪浓度对显色速度的影响 β 型络合物形成速度与钪的浓度有关。当溶液中 Sc_2O_3 量一定时, 体积大则络合物形成慢, 体积小则生成快。实验表明, 7 μg 的 Sc_2O_3 在5-15毫升体积中半小时即可发色完全, 若

低于 $7\mu\text{g}$ 则发色速度相当慢。

(8) 显色放置时间与稳定性 实验表明, 显色后放置30分钟, 反应较完全且 β 型络合物可稳定3小时保持吸光度不变。

(9) 主要干扰元素的影响 各干扰元素允许量: Fe_2O_3 ($50\mu\text{g}$)、 $\text{Ti}^{(IV)}$ ($20\mu\text{g}$)、 U_3O_8 ($10\mu\text{g}$)、 Th ($10\mu\text{g}$)、 CaO ($100\mu\text{g}$)、 Ba^{2+} ($40\mu\text{g}$), 其允许量均较 α 型显色反应大。但 $10\mu\text{gZrO}_2$ 产生负干扰, CeO_2 、 Y_2O_3 $10\mu\text{g}$ 均可与试剂形成 β 型络合物而产生正干扰。

Ce 、 Y 、 Zr 等干扰元素可采用 PMBP-醋酸丁酯萃取分离除去。

(10) 工作曲线 在上述实验条件下, $7\text{--}13\mu\text{g Sc}_2\text{O}_3$ 符合比耳定律, 见图3。

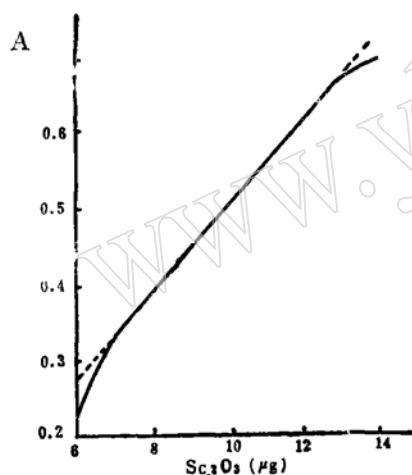


图3 工作曲线

$7\mu\text{g}$ 以下低于 β 型络合物生成的金属离子浓度, 故在 $0\text{--}7\mu\text{g}$ 不符合比耳定律。

3. 分析方法

(1) 分析步骤 准确称取 $0.1\text{--}1.0\text{g}$ 矿样于预先垫有 $0.5\text{gNa}_2\text{O}_2$ 的高铝坩埚中, 混匀。上面再覆盖 $3\text{--}5\text{gNa}_2\text{O}_2$, 烘去水份后, 在高温炉 750°C 下熔融10分钟, 取出冷却, 放入盛有 10ml 三乙醇胺 (1:1)、 2ml 5% EDTA、 2ml 30% H_2O_2 的烧杯中热浸取, 用水稀释至 100ml 左右, 加 10% MgCl_2 1ml

(必须有明显沉淀出现) 搅拌后, 静置半小时, 用中速定量滤纸过滤, 用 2% 的 NaOH 溶液洗涤沉淀5—8次。用含数滴 H_2O_2 的热盐酸 (1:1) 溶解沉淀于原烧杯。用沸水洗净滤纸, 将溶液加热浓缩至 10ml 左右, 移入 25ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。摇匀备用。

分取上述溶液 $5\text{--}10\text{ml}$ 于分液漏斗中, 加 4ml 20% 磺基水杨酸, $5\text{--}10\text{mg}$ 抗坏血酸, 再加入 1% 溴甲酚绿1滴, 用氨水调节至蓝色, 再用 $1:1$ 盐酸调至刚刚变黄, 加 $\text{pH}5.5$ 缓冲溶液 5ml , 加 PMBP-醋酸丁酯 15ml , 萃取1分钟。分层后, 弃去水相。有机相中加入 5% 甲酸 15ml , 萃取半分钟, 弃去水相除去稀土等元素。再用 5% 甲酸 10ml 反复萃取3—4次 (萃取4次可除去2毫克稀土) 每次摇动15秒, 弃去水相, 加 15ml 3% 盐酸于有机相中, 反萃取1分钟, 水相移至小烧杯中, 加热浓缩至近干, 加 1.2ml $1:1$ 盐酸, 将溶液用少量水洗至 25ml 比色管中, 控制体积在 6ml 左右。加 2ml 1% 的阿拉伯树胶, CPA-mN (0.05%) 2ml , 摇匀放置半小时, 用水冲稀至刻度, 摇匀。在 715nm 处以试剂空白为参比, 1cm 比色池测定吸光度。

(2) 标准曲线的绘制

取含 Sc_2O_3 0.8 、 10 、 12 、 $14\mu\text{g}$ 的标准溶液于一组分液漏斗中, 同试样操作手续在 715nm 处以试剂空白为参比, 1cm 比色池测定吸光度, 绘出工作曲线。

(3) 分析结果对照

按上述分析方法进行了一组矿样测定, 结果如表3所示。

表3 矿样分析结果对照

样号	原分析结果 ($\mu\text{g/g}$)	本法结果 ($\mu\text{g/g}$)
GSD-2	3.7—5.1	3.6
GSD-7	13.2—16.0	13.7
GSD-8	5.3—6.1	5.2
黑钨矿	0.039—0.042 (%)	0.040 (%)

由表3可见,本法测定结果令人满意。

五、讨论

(一) 关于 α 型络合物转变为 β 型络合物

一般认为, α 型络合物的最大吸收波长小于700nm,而 β 型络合物则大于700nm、如图1所示。反应开始时,Sc与mN瞬间形成 α 型络合物(吸收峰660nm)、随时间增长,715nm吸收峰逐渐上升,而660nm吸收峰逐渐下降,因此认为 β 型络合物是 α 型络合物转化而成。

据动力学实验, α 型络合物转变为 β 型络合物的反应是一级反应。

(二) 关于工作曲线

实验表明,在上述实验条件下,7—13 μ g Sc_2O_3 符合比耳定律。7 μ g以下未能达到 β 型络合物的金属离子浓度,从而使7 μ g以下不能符合比耳定律。由此不能测定7 μ g以下 Sc_2O_3 成为本法缺点。为克服这一缺点,可考虑在萃取完成后,给矿样和标准系列同加

7 μ g Sc_2O_3 ,然后显色,比色,这样就可测定样品中0—7 μ g的 Sc_2O_3 。

结 束 语

钪同CPA-mK的 α 型显色反应迅速,形成络合物稳定,测定条件易于控制,摩尔吸光系数达 $3.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。可用于一般矿石中钪的分析。钪同CPA-mN的 β 型显色反应、抗干扰能力强、灵敏度高达 $8.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 可用于矿石中低含量钪的测定。

参 考 文 献

- [1]胡有云,《冶金分析》,4(4),246 1983。
- [2]胡有云,《分析试验室》,4(12) 1985。
- [3]胡有云,潘教葵,《岩矿测试》,5(2),144-145 1986。
- [4]武汉大学化学系等编《稀土元素分析》(上)。
- [5]竹田富津次,《分析化学》(日),25,134,1976。

A Comparison of Some Chromogenic Reagents for the Determination of Scandium

Hu Yunyun Huang Zhaomin Wu Xu

Chlorophosphonazo-mA, mK, mN and pN react with Sc in different ways, the α -type reaction and the β -type reaction. It was found that mK is the best for α -type Sc-determination in routine analysis. The β -type reactions are more sensitive.

The β -type complex of mN and Sc has an absorption maximum at 715nm. The complex formation is complete within 30 minutes in 10ml of aqueous solution containing 1.2 ml of 1:1 HCl and 2 ml of 1% Arabic gum as stabilising agent, the complex is stable for over 2 hours after dilution. The molar absorptivity is $8.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 715nm. Beer's law is followed in the concentration range from 7 μ g to 13 μ g Sc_2O_3 with good precision.