

锆与槲皮素的显色反应及其应用

程先忠 马自诚 何应律

宜昌地质矿产研究所 中国地质大学应化系, 武汉

摘要 本文试验了阿拉伯胶存在下锆与槲皮素在强盐酸介质中的络合反应。显色反应适宜酸度(1.35—3.75NHCl)范围宽, $\lambda_{\max} = 468\text{nm}$, $\epsilon = 1.03 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。锆含量在0—5 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 范围内服从比尔定律。所拟定测锆方法有好的选择性和高的灵敏度。

槲皮素为黄酮类试剂, 用于荧光分析和高价金属离子的显色剂。文献^[1-3]报道过在 pH6.4—7.1的弱酸性介质中, 用槲皮素测定锆的方法。由于反应酸度低, 选择性差,

灵敏度不高 ($\epsilon_{400} = 7.1 \times 10^3$), 难以满足微量锆的测定要求。本文研究了分散剂阿拉伯树胶存在下, 锆与槲皮素在强酸性介质中的络合显色反应。结果表明, 在 1.35—3.75 mol/L 的盐酸介质中, 络合物在 468nm 处有最大吸收, 摩尔吸光系数为 $1.03 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 灵敏度比文献^[1-3]报道的方法高。锆含量在 0—0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内符合比尔定律。试验了多种外来离子的干扰情况。方法选择性好, 灵敏度高, 操作简便、快速, 可以直接测定某些单矿物中微量锆或经简单萃取分离测定复杂地质样品中微量锆, 结果令人满意。

实验部分

一、试剂与仪器

锆标准溶液: 称取经 600°C 灼烧过的 GeO_2 基准 0.0720 克, 溶解于热水中, 然后用水定容至 500ml, 此溶液锆含量为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$; 取上述溶液用水稀释为 2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 5.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 作为标准工作溶液。

槲皮素 (上海试剂二厂): 0.04% 的 75% 乙醇溶液。

阿拉伯树胶 (ArG): 1% 水溶液。

日立 220A 双光束分光光度计。

二、实验方法

取 3 微克锆于 10ml 比色管中, 依次加入 1ml 0.04% 槲皮素溶液, 2.5ml 9mol/L HCl, 以及 1ml 1% 阿拉伯树胶溶液, 用水稀至刻度, 摇匀。在波长 468nm 处, 用 1cm 比色池, 以试剂空白为参比, 测量溶液的吸光度。

表 1 表面活性剂及分散剂的作用 (2.25mol/L HCl)

体 系	无表面活性剂	阿拉伯胶	明 胶	PVA-124	SLS	CTMAB	Tween-80
浓 度	—	0.1%	0.1%	0.05%	0.12%	0.05%	0.5%
$\epsilon \times 10^4$	8.70	10.3	10.1	8.93	8.87	1.23	1.10
稳定时间 (hr)	0.75	9	7	4	3	—	—

三、酸度的影响

结果与讨论

一、络合物的吸收曲线

按实验方法, 绘制络合物吸收曲线 (如图 1) Ge(IV) -槲皮素和 Ge(IV) -槲皮素-ArG 两体系的最大吸收波长均为 468nm。但体系中不存在 ArG 时 (曲线 2), 灵敏度低 ($\epsilon = 8.70 \times 10^4$), 络合物稳定性较差。有 ArG 存在时, 灵敏度得到提高 (曲线 3), 其摩尔吸光系数 1.03×10^5 , 并且稳定性也得到增强 (见表 1)。放置九小时, 吸光度不发生改变。

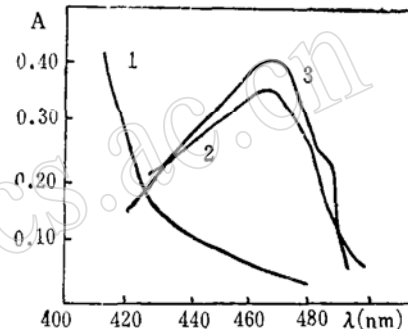


图 1 吸收曲线

1. 槲皮素-ArG (水作参比);
2. Ge(IV) -槲皮素 (相应试剂空白作参比);
3. Ge(IV) -槲皮素-ArG (相应试剂空白作参比)。
 $[\text{Ge}] = 4.13 \times 10^{-6} \text{M}$, $[\text{槲皮素}] = 1.32 \times 10^{-4} \text{M}$
 $[\text{ArG}] = 0.1\%$

二、表面活性剂及分散剂的影响

实验中试验了各种表面活性剂和分散剂对络合物的增溶作用, 结果如表 1 所示。以明胶、阿拉伯胶增溶增敏效果最佳, 由于明胶不宜放置过久, 实验中选用阿拉伯胶, 适宜浓度范围为 0.05—0.2%。

试验结果表明, 盐酸浓度在 1.35—3.75

mol/L 的范围内,吸光度最大且变化平缓。本方法反应酸度高,适量范围宽、实验中选用2.25mol/LHCl。

四、试剂用量

如图2所示,0.04%槲皮素用量的最佳范围为0.6—1.5ml,实验中选用1.0ml。试验中发现络合物吸光度受乙醇浓度的影响,适量的乙醇能提高灵敏度,过量的乙醇降低显色反应的灵敏度(曲线2),当乙醇浓度大于27.5%时,吸光度趋近于零。另外,乙醇的允许量随着显色剂浓度增加而增大。乙醇适宜浓度范围为5—15%。实验中乙醇随试剂一起加入。

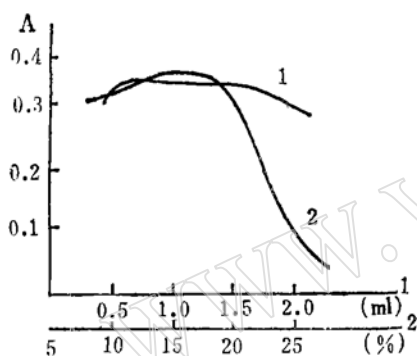


图2 试剂用量的影响

1. 显色剂用量与吸光度的关系;
2. 乙醇浓度与吸光度的关系
(Ge:3μg, 2.25mol/L HCl)

五、工作曲线

锆含量在0—5μg/10ml范围内符合比尔定律,直线通过原点,浓度高于0.6μg/ml

时,曲线发生弯曲。工作曲线线性回归方程为:

$$A = 0.1216C + 0.0018 (c = \mu\text{g}/10\text{ml}), \text{ 相关系数 } \gamma = 0.998.$$

六、方法的选择性

在选定条件下,试验了三十多种共存物质的影响,发现下列物质共存量(mg)不干扰3μg锆的测定。Ca²⁺、Mg²⁺(20), Al³⁺(16), Zn²⁺(12), Pb²⁺(14), Fe³⁺(6), Th⁴⁺(4), Zr(IV)* (2.0), Hg²⁺(1.5), Cu²⁺、Co²⁺、Mn(11)(1), Ni²⁺、Ce(IV)(0.5) Be²⁺Bi³⁺(0.3), Sn(IV), V(v), Cr₂O₇²⁻, Ti(IV)*, (0.2), Ag⁺, Nb(v)* (0.1), In³⁺• W(VI), Mo(VI)(0.05), F⁻(1.5), PO₄³⁻(50), SO₄²⁻(50), 大量抗坏血酸、EDTA、酒石酸、草酸、焦磷酸钠不干扰锆的测定。以上结果表明,许多常见元素大量存在时没有影响,少数高价金属元素Ti(IV)、Zr(IV)、Nb(v)大量存在时的干扰可用焦磷酸钠、F⁻、EDTA等掩蔽消除。方法选择性高,可以直接测定某些单矿物中微量锆;对于锆含量低,钛含量高的复杂地质样品,通过铜铁试剂—氯仿萃取分离大量钛成份和其它元素,可以测定地质样品中低含量的锆。

样品分析

方法1,称取0.1000—1.000g矿样(方铅矿、闪锌矿)于聚四氟乙烯坩埚中。加入5ml HNO₃, 5ml HF, 在电热板上加热溶

表2 锆的分析结果(ppm)

样品	推荐值	本法结果	平均值	相对误差(%)
GSD-11	1.8	2.0, 1.5, 1.7, 1.8	1.8	0.01
GSD-12	1.8	2.0, 1.8, 1.8, 1.9	1.9	0.04
方铅矿	31.0*	31.0, 30.0, 29.0, 30.0	30.0	0.03
闪锌矿	24.0*	23.0, 25.0, 24.0, 24.0	24.0	0.00

*分析结果为本所CCl₄萃取苯基荧光光度法值。

* 未作上限。

解,并蒸干。再加5ml H₃PO₄, 5ml HNO₃, 5ml HF溶解,蒸至1ml左右,稍冷,用水溶

解后, 移入25ml比色管中定容, 摇匀, 放置澄清或干过滤。取2.5ml清液于10ml比色管中, 加入10mg抗坏血酸, 0.5ml%焦磷酸钠-0.25%NaF混合溶液, 以下同实验方法。

方法2, 称取0.500—1.000g地质样品于聚四氟乙稀坩埚中。同方法1溶解样品, 溶液移入25ml比色管中, 加入2ml 6mol/L HCl, 水稀至刻度。干过滤, 滤液移入另外一个25ml比色管中, 加50mg铜铁试剂, 用10ml氯仿萃取两分钟, 分层后取上层水相2.5ml于10ml比色管中, 以下操作同实验方

法。样品分析结果见表2。

参考文献

- [1] Ora, Y., and Matsuo, S., J. Chem. Soc. Jpn., 76, 610 1955.
- [2] M. Finkelsteinaite, et. al., Ref. Zh. Khim., Aistr, NO 7G87, 1972.
- [3] E. D. Snell, Photometric and Fluorimetric Methods of Analysis (Metals), Part 1 and 2, P539, 582. Wiley, New York, 1978.

〈收稿日期: 1988年1月25日〉

Colour Reaction of Ge with Quercetin and Its Application

CHENG Xianzhong, MA Zicheng and HE Yinglu

A spectrophotometric procedure for the determination of microamounts of Ge with quercetin in the presence of Gum Arabic has been developed. The maximum absorption is at 468 nm and the molar absorptivity of the complex is $1.03 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in a 2.25 mol/L HCl medium. Beer's law is obeyed in the range 0—5 μg Ge(IV)/10ml. The composition of the complex is found to be Ge(IV): quercetin = 1:3. The effect of coexisting ions has been examined. The method is simple, rapid and highly selective, and has been successfully applied to the analysis of geological samples,