

新显色剂 o -Br-DMHFCDA与铝的显色反应研究

任志华 何应律 胡修权 赵锦端 陈均良
中国地质大学应用化学系, 武汉, 430074

摘要 本文研究了邻溴二甲基二羧基羟基品红酮与Al的显色反应, 在CTMAB存在下, pH为4.6—5.6时能形成稳定的配合物。其最大吸收在640nm处, 表观摩尔吸光系数为 $1.26 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Al量在0—5 μg /25ml范围内遵守比耳定律。方法灵敏度高, 用于石英和石灰石的分析可以得到满意结果。

关键词 分光光度法 邻溴二甲基二羧基羟基品红酮(o -Br-DMHFCDA) 铝

目前, 测定Al的方法很多, 其中分光光度法测定Al的报道也不少^[1-3]。我们新近合成了新试剂邻溴二甲基二羧基羟基品红酮, 成功地应用于Ga的测定^[4]。本文研究了该试剂在表面活性剂CTMAB和稳定剂聚乙烯醇存在下, 与Al形成配合物的最佳条件: 在pH为4.6—5.6的HAc-NaAc介质中, 配合物的最大吸收为640nm, 在40—60℃的水浴上加温15min吸光度达到最大, 且可稳定5h以上, 表观摩尔吸光系数为 $1.26 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Al含量在0—5 μg /25ml范围内符合比耳定律。考察了多种共存物质对测定Al的影响, 试验证明其选择性具有一定的局限性, 可采用分离方法来消除干扰。而对石英、石灰石、灰岩试样只需碱熔后直接测定其中所含的痕量Al, 结果令人满意。

实验部分

一、仪器和主要试剂

XG-125型分光光度计(厦门分析仪器厂)。

Al标准溶液 用金属Al(99.99%)制备, 并转化成HCl溶液, 将此母液按需要配制成工作溶液。

o -Br-DMHFCDA溶液 0.1%的乙醇

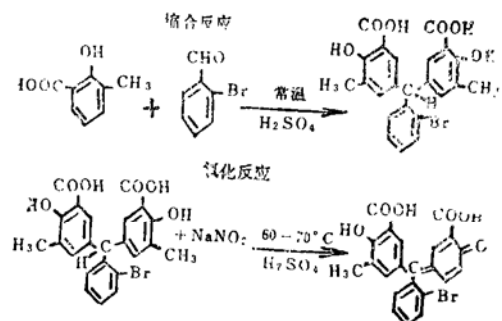
溶液, 称取适量的 o -Br-DMHFCDA, 用少量无水乙醇溶解后加1滴2mol/L的NaOH溶液, 再用无水乙醇稀释至一定刻度。

HAc-NaAc缓冲溶液(pH为5.2) 将0.2mol/L HAc和0.2mol/L NaAc溶液按体积比21:79混合而成。

二、试剂的合成反应和性质

邻溴二甲基二羧基羟基品红酮属于三苯甲烷类的酸性染料。以品红酮(Fuchson) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle=\text{O}$ 为母体来命名, 称为2''-溴-3,3'-二甲基-4'-羟基品红酮-5,5'-二羧酸, 英文名称为2''-Bromo-3,3'-Dimethyl-4'-Hydroxy Fuchson-5,5'-Dicarboxylic Acid, 缩写为 o -Br-DMHFCDA。

o -Br-DMHFCDA的合成反应为:



试剂是紫红色结晶、粉末状, 微溶于水

和乙醇,其水溶液随酸度不同而发生颜色变化。试剂及其与金属离子形成的配合物具有不同的最大吸收,可用于Ga、Al、Be、Fe和Ti等金属离子的测定。

三、试验方法

于25ml比色管中加入2 μ g Al标准溶液,用水稀至约5ml,加1滴0.1%对硝基酚,用稀NaOH和稀HCl调至溶液刚变无色,加入pH为5.2的HAc-NaAc缓冲溶液3ml,2%的聚乙烯醇水溶液1ml,再加0.1%的o-Br-DMHFCDA 1ml, 2×10^{-3} mol/L的CTMAB 2ml(每加完一种试剂均需摇匀)。用水稀至刻度,摇匀。置于40—60℃水浴上加热15min然后流水冷至室温,以试剂空白为参比,用1cm比色杯于640nm处测定吸光度。

结果和讨论

一、吸收光谱

参考实验方法,分别测定了显色剂和配合物的吸收光谱(下图)。在CTMAB存在下显色剂最大吸收峰在460nm处,Al同显色剂的配合物的最大吸收峰在640nm处, $\Delta\lambda$ 为180nm,在640nm处试剂空白吸收值较小,本法选用测定波长为640nm。

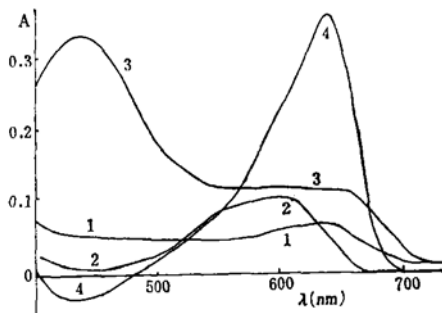


图 吸收光谱

1—试剂空白(二元,水作参比);2—二元配合物(试剂空白参比);3—试剂空白(三元,水作参比);4—三元配合物(试剂空白参比);(2 μ gAl/25ml,比色池1cm)

二、酸度的影响

按实验方法,分别采用不同pH值的

HAc-NaAc缓冲溶液为介质进行试验,结果表明在pH为4.6—5.6之间A值最大,且恒定,故选用pH为5.2的缓冲介质。其最佳用量在2—9ml范围内,选用3ml。

三、表面活性剂的选择及用量

按实验方法分别用CTMAB、Triton X-100、Triton X-305、乳化剂OP等表面活性剂以及 β -CD进行比较性试验。结果表明采用CTMAB效果最好,其用量是 2×10^{-3} mol/L的CTMAB在1.5—2.5ml范围内,A值最大且恒定,故选用2.0ml。

四、聚乙烯醇作用及其用量选择

聚乙烯醇的引入主要是为了提高有色配合物的稳定性(见表1),其用量在0.5—1.5ml范围内均可,本实验选用1.0ml。

表 1 体系稳定性比较

时间 (min)	A 值 (加聚乙烯醇)	A 值 (不加聚乙烯醇)
20	0.352	0.338
40	0.373	0.353
60	0.378	0.375
80	0.381	0.366
100	0.380	0.350
120—300	0.383	—

五、o-Br-DMHFCDA的用量选择

按实验方法,改变o-Br-DMHFCDA的用量进行试验。结果表明:其用量在0.5—1.5ml范围内,A值最大且恒定,选用1.0ml。

六、试剂加入顺序的影响

按实验方法,对聚乙烯醇、CTMAB、o-Br-DMHFCDA三种试剂的加入顺序进行选择比较。结果表明,按聚乙烯醇、o-Br-DMHFCDA、CTMAB顺序加入的A值最大,且很快能达到稳定。其它顺序加入试剂灵敏度降低,且需要较长时间才能稳定。故本实验须按实验方法规定的顺序加入各种试剂,不可颠倒。

七、稳定时间

体系在各种试剂加完后,若在室温下放置1.5h后A值才达到最大并趋于恒定,而在40—60℃水浴中加热只需15min,可大大缩短反应时间,经流水冷至室温即可测定,灵敏度不受影响并在室温下至少放置5h A值不变。

八、精密度

按试验方法,同时取9份2 μ g Al标准溶液进行测定。测得A值分别为0.394、0.390、0.395、0.388、0.389、0.380、0.391、0.390、0.385,经计算得方法的精密度RSD=1.17%。

九、工作曲线的绘制

取0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 μ g Al的标准溶液于25ml比色管中,按实验方法测定吸光度并绘制标准曲线。其回归方程为: $A=0.1759C+0.0172$ (C为 μ gAl/25ml),相关系数 $R=0.9969$ 。结果表明,本法的线性范围在0—5 μ g Al/25ml之间,根据工作曲线计算出其摩尔吸光系数为 $1.26 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

十、共存物质的影响

在2 μ g Al存在下,按照实验方法做了多种离子对测定的影响实验。当测定误差不超过 $\pm 5\%$ 时,各种干扰离子允许存在的倍数如下: Cr(VI)、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、Mo(VI) 500, PO_4^{3-} 400, Mg^{2+} 300, Ge(IV)、 Zn^{2+} 50, Ti(IV)、Sn(IV)、 Pb^{2+} 5, Be^{2+} 、Ga(III)、In(III)、Tl(III) 0.05, Fe^{3+} 0.35, Fe^{2+} 3.5, Ni^{2+} 2, Mn^{2+} 10。其中Mo、Mn、Pb、P等元素超过允许量时为负干扰。另外,有机试剂如抗坏血酸、盐酸羟胺、酒石酸

盐、草酸盐,邻菲罗啉、EDTA、EGTA等均有不同程度的干扰,硫脲无干扰。

样品分析

称取0.1000g石英或石灰石矿样于银坩埚中加数滴无水乙醇润湿,再加1g NaOH,置于马弗炉中逐渐升温至650—700℃熔融15min,取出,冷却。置于150ml烧杯中,以沸水提取,洗净坩埚后煮沸,冷却,转入250ml容量瓶中,以水稀至刻度,摇匀,静置。视含量分取适量溶液,按试验方法测定,测定结果见表2。

表2 样品分析结果 (Al: %)

样 品	原结果	本 法 结 果				相对 误差 (%)
		分 次 结 果			平均 结果	
石英A	0.106	0.105	0.104	0.099	0.103	2.83
石英1	0.81	0.80	0.77	0.76	0.78	3.70
石灰石 R39	1.14	0.95	1.01	1.09	1.02	4.53
灰岩89307	1.65	1.64	1.68	1.74	1.69	2.42
灰岩89114	2.14	2.21	2.12	2.15	2.16	0.93

参考文献

- [1] 慈云祥、杨若明,《分析化学》,10(9), 529, 1982。
- [2] Fuge, R, *Chem. Geol.*, 10, 245, 1972。
- [3] A. D. Wilson and G. A. Sergeant, *Analyst*, 88, 109, 1963。
- [4] 陈均良、郑建华、刘晓黎、任志华、何应律,《分析化学》18(7), 649, 1990。

〈收稿日期: 1990年3月26日〉

Study on Colour Reaction of Aluminum with *o*-Br-DMHFCDA

*Ren Zhihua, He Yinglü, Hu Xiuquan, Zhao Jinduan and
Chen Junliang*

(Department of Applied Chemistry, China University of Geosciences,
Wuhan, 430074)

The synthesis of a new colour reagent 2''-bromo-3,3'-dimethyl-4'-hydroxyfuchson-5,5'-dicarboxylic acid (*o*-Br-DMHFCDA) and optimum conditions for spectrophotometric determination of aluminum with this reagent in the presence of CTMAB have been described. The maximum absorption wavelength is 640nm, the molar absorption coefficient is $1.26 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in HAc-NaAc buffer solution at pH 4.6-5.6.

Beer's law is obeyed in the range of 0-5 μ g/25ml for aluminum. This method has been applied to the determination of Al in limestones and siliciliths.

Key words: spectrophotometry, *o*-Br-DMHFCDA, aluminum determination