

## meso-四(对-三甲铵基苯基)卟啉与铋显色反应的研究

夏 华 王 伟 黄桂芳<sup>①</sup>

中国地质大学应用化学系 武汉 430074

**摘要** 研究了在催化剂苯羟乙酸的存在下, meso-四(对-三甲铵基苯基)卟啉与 Bi(Ⅲ)的显色反应。在 pH 5.7 的 HAc-NaAc 介质中, 于沸水浴中反应 5 min 完成, 配合物的最大吸收波长为 464 nm, 表观摩尔吸光系数为  $3.15 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , Bi(Ⅲ)含量在 0~0.48  $\mu\text{g}/\text{ml}$  范围内呈线性关系, 配合物的组成为 Bi(Ⅲ):T(4-TAP)P = 2:3。方法可用于矿样中痕量 Bi 的测定。

**关键词** 铋 meso-四(对-三甲铵基苯基)卟啉[T(4-TMAP)P] 分光光度法

自 1974 年日本的青村和夫等用水溶性卟啉 TPPS<sub>3</sub> 测定  $10^{-9}$  级的 Cu(Ⅱ)以来, 由于方法简便、灵敏度高使卟啉类化合物在分析化学中得到了广泛的重视。目前, 卟啉类化合物已应用于 10 余种金属离子的测定<sup>[1-3]</sup>, 但应用于 Bi(Ⅲ)的分析报道较少。我们试验了水溶性 meso-四(对-三甲铵基苯基)卟啉〔简称 T(4-TMAP)P〕与 Bi(Ⅲ)的显色反应, 所得体系是目前测定 Bi(Ⅲ)的最灵敏的显色反应之一。同时, 本文对苯羟乙酸的催化机理进行了探讨。

结合阴离子交换树脂分离<sup>[4]</sup>、硫脲和 KSCN 联合掩蔽, 方法可用于矿石中痕量 Bi 的测定。获得了令人满意的结果。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及主要试剂

日立 557 型双光束双波长分光光度计, 721 型分光光度计, 雷磁 pH5-2C 精密级酸度计。

Bi(Ⅲ)标准溶液: 称取高纯金属铋(99.999%) 0.5000 g, 用浓 HNO<sub>3</sub> 溶解, 配成浓度为 1.00 mg/ml 的储备液, 含 0.04% HNO<sub>3</sub>。使用时, 再稀释到所需浓度。

T(4-TMAP)P,  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的水溶液。

HAc-NaAc 缓冲溶液, 移取一定量的 0.1 mol/L 的 HAc 与 0.1 mol/L 的 NaAc 溶液混合, 调至所需 pH 值。

其它试剂均为分析纯。

#### 1.2 实验方法

在 25 ml 比色管中, 加入适量的 Bi(Ⅲ)标准溶液, 用稀 HNO<sub>3</sub> 和稀 NaOH 调至近中性。加入 0.7 ml 0.2% 苯羟乙酸, 2.5 ml  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  T(4-TMAP)P 水溶液, 于沸水浴上加热 5 min, 流水冷却至室温。加入 1.0 ml 的 pH 为 5.7 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 用水定容。以试剂空白为参比, 于 721 型分光光度计上 464 nm 处, 用 1 cm 比色杯测量溶液的吸光度。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 吸收光谱

按实验方法, 在日立 557 型双光束双波长分光光度计上测量 4 种不同情况的吸收曲线(图 1)。试剂的最大吸收在 414 nm, 配合物的最大吸收在 464 nm, 对比度 50 nm。

<sup>①</sup> 夏 华 男, 讲师, 研究方向为痕量元素分析。  
王 伟 男, 91 届毕业生, 现在南京综合岩矿测试中心工作。  
黄桂芳 女, 副教授, 研究方向为痕量元素分析。

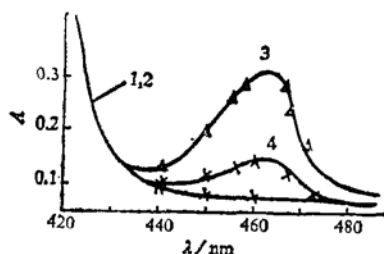


图1 吸收光谱

1—试剂空白 水作参比 有催化剂; 2—试剂空白 水作参比 无催化剂; 3—配合物 试剂作参比 有催化剂; 4—配合物 试剂作参比 无催化剂。  
(Bi 5  $\mu\text{g}$ , b = 1 cm)

## 2.2 催化剂的选择与研究

Bi(III)与T(4-TMAP)P的显色反应速度较慢,在无催化剂的情况下,沸水浴中加热100 min仍未达到平衡。为了加快其反应速率,曾尝试加入Hg(II), Cd(II)、 $\alpha, \alpha'$ -联吡啶、咪唑、邻菲罗啉、抗坏血酸、邻苯二甲酸氢钾、邻氨基苯甲酸、苯羟乙酸等作为催化剂。结果发现,邻苯二甲酸氢钾、邻氨基苯甲酸和苯羟乙酸等具有一定的效果。其中,苯羟乙酸的催化效果最佳(图2),可以使反应在pH 5.7介质中,沸水浴5 min完成。

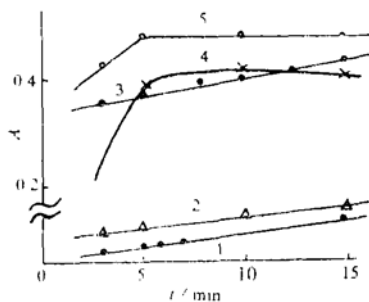


图2 催化剂的选择

1—无催化剂; 2—抗坏血酸; 3—邻氨基苯甲酸;  
4—邻苯二甲酸氢钾; 5—苯羟乙酸。

苯羟乙酸的用量在0.1~1.0 ml之间催化效果最佳,使配合物的吸光度能在较短的时间内达到最大且恒定。本实验选择加入0.2%苯羟乙酸0.7 ml。

试验中,加与未加苯羟乙酸的吸收光谱

未见配合物吸收峰位置发生变化。说明苯羟乙酸未作为配位体参与反应。苯羟乙酸是有机弱酸,不可能促使卟啉环上的氢离解而加速反应。因此,笔者推测苯羟乙酸加速反应原因如文献[5, 6]所报道是通过与金属离子形成活性中间体改变了金属离子溶液状态,使其更容易置换出卟啉环上的质子,从而加快了显色反应的速率。

## 2.3 酸度的影响和缓冲溶液的用量

试验表明,体系的酸度对显色反应有较大的影响,在pH 5.3~6.3的HAc-NaAc缓冲溶液中,吸光度最大且恒定。试验中用pH 5.7的缓冲溶液1.0 ml。

## 2.4 显色剂的用量及配合物的稳定性

$2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  T(4-TMAP)P的用量在2.0~4.0 ml范围内最佳。本文加入2.5 ml显色剂。

试剂的加入顺序对体系反应速度和配合物的稳定性有较大的影响,按照实验方法所述的试剂加入顺序,才能得到稳定的测量结果。配合物一经形成至少可以稳定20 h。

## 2.5 表面活性剂的影响

在卟啉显色剂与金属离子的显色反应中,应用表面活性剂增敏已有报道。但本文试验了多种表面活性剂对显色体系的影响,其结果是无增敏现象。

## 2.6 配合物的组成测定

用等摩尔连续变化法和摩尔比法测定了配合物的组成(如图3和图4),结果Bi(III)与T(4-TMAP)P形成2:3的配合物,其结构式可能为“双层夹心面包型”。

## 2.7 标准曲线

按实验方法配制不同浓度的Bi(III)标准溶液,测量其吸光度。结果表明,Bi(III)的含量在0~0.48  $\mu\text{g/ml}$ 的范围内符合朗伯-比尔定律。表观摩尔吸光系数 $\epsilon$ 为 $3.15 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

对9份浓度为0.16  $\mu\text{g/ml}$ 的含Bi(III)

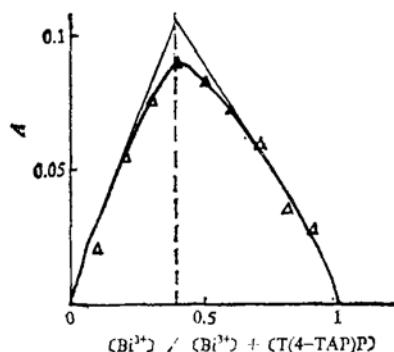


图 3 等摩尔连续变化法测配合物组成  
 $[\text{Bi}^{3+}] = [\text{T}(4\text{-TAP})\text{P}] = 4.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

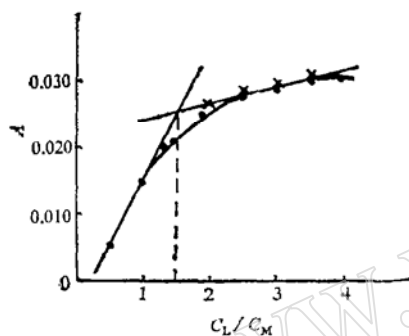


图 4 摩尔比法测配合物组成  
 $[\text{Bi}^{3+}] = 3.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

溶液进行测定,吸光度的相对标准偏差为 1.2%。

## 2.8 共存离子的影响及干扰的消除

在 25 ml 体积中含 Bi(III) 量为 4.0 μg, 其测量的相对误差 ≤ ± 5 % 时, 共存离子的最大允许量为 (μg):  $\text{SO}_4^{2-}$  (10000),  $\text{F}^-$  (1000),

$\text{Cl}^-$  (200),  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  (500),  $\text{Mo(VI)}$  (20),  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ge(IV)}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (10),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sc(III)}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (5),  $\text{Ag}^+$  (3)。而  $\text{B(III)}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{W(VI)}$  严重干扰。在 0.5 ml 2% 硫脲与 0.5 ml 0.2 mol/L KSCN 混合液的存在下, 部分干扰离子的允许量提高 (μg):  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  (8),  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$  (5),  $\text{Hg}^{2+}$  (4),  $\text{Zn}^{2+}$  (2), 但仍不能消除大部分干扰元素。因此, 我们采用阴离子交换树脂法分离干扰元素<sup>[4]</sup>。

## 3 分析应用

称取一定量的矿样于聚四氟乙烯坩埚中, 用 2.0 ml HF 和 1.0 ml 浓  $\text{HNO}_3$  溶解。并于低温电热板上小心蒸发至干, 加入 1.0 ml HF 蒸干。并重复 1 次。加 1+1  $\text{HNO}_3$  5.0 ml 蒸干。然后加入 5.0 ml 2 mol/L  $\text{HNO}_3$ -0.03 mol/L HBr 混合溶液, 微热溶解并冷却后, 补加适量的 Bi(III) 标准液, 通过 717 型强碱性阴离子交换树脂柱, 控制流速为 0.3 ml/min。弃去流出液, 用 1.0 ml 4 mol/L  $\text{HNO}_3$  淋洗并弃去洗液再加入 20 ml 0.28 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗脱。将洗脱液定容 50 ml。取 2.0 ml 洗脱液, 加入 0.25 ml 2% 的硫脲溶液和 0.25 ml 0.2 mol/L 的 KSCN 溶液。按照实验方法测量其吸光度, 结果见下表。

表 样品分析结果

| 样 号        | 称样量 (g) | 含 Bi 量① | 加入 Bi 量 | 测得值                 | μg        |         |
|------------|---------|---------|---------|---------------------|-----------|---------|
|            |         |         |         |                     | $\bar{x}$ | 回收率 (%) |
| H-15-17    | 1.0000  | 42.0    | 0.00    | 37.5 40.0 40.0 42.5 | 40.0      | —       |
| S 59-Ym-62 | 1.0000  | 3.66    | 46.0    | 49.0 50.0 50.0 52.2 | 50.5      | 101.7   |
| GSS-5 ②    | 0.0650  | 2.67    | 46.0    | 47.7 50.0 51.0 52.0 | 50.2      | 103.1   |
| GSS-6 ②    | 0.1510  | 7.40    | 42.0    | 47.5 50.0 50.0 52.5 | 50.0      | 101.2   |

① 原结果或推荐值。

② GSS-5 和 GSS-6 的推荐值分别为 41.08 μg/g 和 49.01 μg/g。

#### 4 参考文献

- 1 刘恒椽, 吴斌才, 瞿煜心. 卟啉类显色剂. 理化检验(化学分册). 1986, 22(2): 118.
- 2 蔡维平, 欧阳耀国, 许国钧. Ag(I)-Phen-TPPS<sub>1</sub>水溶液体系中显色反应研究. 分析化学. 1989, 17(3): 204.
- 3 孙国斌, 陈海森, 李启隆, 童沈阳. meso-四(N-甲基-3-吡啶基)卟啉与金(III)反应的分光光度研究. 分析化学. 1984, 18(1): 34.
- 4 刘万昌, 肖秋菊. 离子交换富集分离 SAF-吐温-80 光度法测定痕量铋. 全国岩矿分析学术会议论文摘要, 全国岩矿分析学术会议. 青岛, 1985, A54.
- 5 张传铀, 殷芬, 程介克. 卟啉在分析化学中的应用 IV. 在催化剂存在下以四-(4-三甲铵基)卟啉吸光光度法测定痕量铋. 分析化学. 1984, 12(2): 110.
- 6 李金和, 韩超, 史慧明. 铅-四(对磺酸基苯基)卟啉-邻菲罗啉的显色反应及其催化机理研究. 分析化学. 1988, 16(10): 883.

〈收稿日期:1991-08-12,修回日期:1992-03-23〉

### A Study on the Colour Reaction of Bismuth(III) with meso-Tetra (4-Trimethylammoniumphenyl) Porphyrin

Xia Hua, Wang Wei and Huang Guifang

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

The colour reaction of meso-tetra(4-trimethylammoniumphenyl) porphyrin [T(4-TMAP)P] with bismuth(III) was studied in the presence of phenylhydroxyacetic acid as catalyst. In pH 5.7 HAc-NaAc medium, the complex formation reaction can be completed by heating at 100°C for 5 min. The complex has a maximum absorption at 464 nm with a molar absorptivity of  $3.15 \times 10^5$ . Beer's law is obeyed for bismuth(III) in the range 0~480 ng/ml. The composition of the complex is Bi:T(4-TMAP)P=2:3. The method has been applied to determining bismuth(III) in ores.

**Key words:** Spectrophotometry, bismuth, meso-tetra (4-trimethylammoniumphenyl) porphyrin