

铅-铁-三溴偶氮胂-邻菲罗啉混合多核络合物 显色反应的研究及其应用

胡浩^①

江苏海安磷肥厂 海安 226600

宗焯

江苏海安县绢纺厂 226621

摘要 铅-铁-三溴偶氮胂-邻菲罗啉共显色反应是由于生成多核络合物所致,在实验条件下,5 min 显色反应完成,吸光度至少稳定 6 h,其最大吸收峰在 630 nm 处,对 Pb 的表现摩尔吸光系数为 $9.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,符合比尔定律的浓度范围是 $0 \sim 0.32 \mu\text{g/ml Pb}$ 。方法灵敏度高、选择性好,已成功地应用于硫铁矿和工业废水中痕量 Pb 的测定。

关键词 多核络合物 光度分析 铅

目前,多核络合物的显色反应研究日益受到人们的重视和应用^[1~2]。文献^[3]曾研究了 Pb-Fe-三溴偶氮胂(TBA)显色反应体系,并用于 Pb 的测定。本文研究表明,在上述体系中加入邻菲罗啉不仅提高显色反应的灵敏度(摩尔吸光系数由 5.7×10^4 提高到 9.2×10^4),而且选择性也大为提高,毫克级的常见金属离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mo(VI) 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 不干扰测定。方法成功地应用于硫铁矿样和工业废水中痕量 Pb 的测定,获满意结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

721 型分光光度计;pHS-2 型酸度计。

Pb 标准溶液: 0.1 mg/ml , 0.05% HNO_3 介质。用时稀释至 $2 \mu\text{g/ml Pb}$, 0.0007% HNO_3 介质。

Fe 标准溶液: 0.1 mg/ml , 0.14% H_2SO_4 介质。

缓冲溶液:pH 4.0,量取 164 ml 的 0.2

mol/L HAc 和 36 ml 的 0.2 mol/L NaAc 溶液混合而成,再经酸度计校正。

1.2 试验方法

移取适量 Pb 标准溶液于 25 ml 容量瓶中,依次加入含 0.6 mg Fe 的标准液, $3.0 \text{ ml } 0.05\%$ TBA 水溶液, $1.5 \text{ ml } 1.0\%$ 邻菲罗啉(乙醇溶液), $5.0 \text{ ml pH } 4.0$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,摇匀。反应 5 min 后,水定容,用 2 cm 的比色皿于波长 630 nm 处以相应的试剂空白做参比,测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

由图可知,Fe 与三溴偶氮胂-邻菲罗啉或 Pb 与三溴偶氮胂-邻菲罗啉体系的吸光度都较低,但当 Pb 和 Fe 共存时,吸光度大增,吸收峰也发生移动。与不加邻菲罗啉相比,邻菲罗啉的参与不仅使多元络合物吸光度提高近 1 倍,而且试剂的空白值也下降;吸收峰移动,说明邻菲罗啉参与络合,生成了新的多元络合物。多元络合物的最大吸收波长在 630

① 胡浩 男,工程师,从事光度分析技术研究;宗焯 女,助理工程师,工业分析专业。

nm处,试剂在532 nm处有最大吸收。

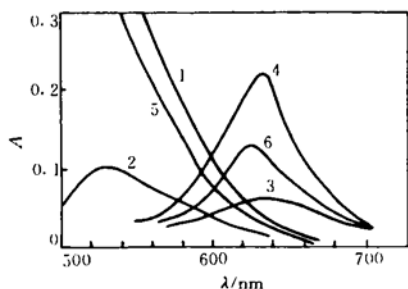


图 吸收曲线

- 1—TBA+Phen,水参比;
2—Fe+TBA+Phen,试剂空白参比;
3—Pb+TBA+Phen,试剂空白参比;
4—Pb+Fe+TBA+Phen,试剂空白参比;
5—Fe+TBA+Phen,水参比;
6—Fe+Pb+TBA,试剂空白参比。
[Fe³⁺]=4.29×10⁻⁴ mol/L,
[Pb²⁺]=1.16×10⁻⁶ mol/L,
b=2 cm

2.2 最佳显色条件

在pH 3.4~4.6的HAc-NaAc缓冲介质中,络合物的吸光度基本一致且最大,试验选用pH 4.0的HAc-NaAc为显色介质,用5.0 ml缓冲溶液控制酸度。

0.05%三溴偶氮胂用量在1.5~4.0 ml,1.0%邻菲罗啉用量在1.0~2.0 ml,Fe量在0.4~2.0 mg时,吸光度最大且一致。本试验选择三溴偶氮胂用量为3.0 ml,邻菲罗啉1.5 ml,Fe量为0.6 mg。

2.3 络合物的稳定性

室温下,加入各种试剂后5 min,络合物显色完全,且吸光度至少6 h保持不变。

2.4 工作曲线

在选定条件下测得工作曲线,Pb量在0~0.32 μg/ml内遵循比耳定律,由工作曲线斜率求得络合物的摩尔吸光系数为9.2×10⁴ L·mol⁻¹·cm⁻¹。

2.5 络合物的组成比

用等摩尔连续变化法和摩尔比法测得络合物组成为Pb:Fe:三溴偶氮胂:邻菲罗啉=1:1:1:3。

2.6 反应机理探讨

在Pb-Fe-TBA共显色反应体系中加入邻菲罗啉,由于邻菲罗啉参与分子络合,增大了络合物分子的有效吸光面积,最大吸收波长红移,摩尔吸光系数增高。同时反应体系加入邻菲罗啉后,与原体系Fe-三溴偶氮胂相比,空白值下降,可能是邻菲罗啉抑制Fe-三溴偶氮胂显色反应所致,空白值的下降提高了显色反应的灵敏度和准确性。由于参与反应的离子必须同时具有与三溴偶氮胂和邻菲罗啉反应的属性,故而该体系的选择性较高,常见离子不干扰测定。

2.7 共存离子的干扰

在25 ml体积中测定6 μg的Pb,误差≤±5%时,下列共存离子量^①(mg)不影响测定:K⁺、Na⁺ 5.0^{*};Mg²⁺ 4.0;Fe³⁺、Hg²⁺ 2.5;Mo(VI) 2.0;Ba²⁺ 1.6;Ca²⁺、Mn²⁺ 1.2;Sr²⁺ 1.0;Cu²⁺ 0.9;Ni²⁺ 0.6;Cd²⁺ 0.5;Zn²⁺ 0.2;Ti(N)、Cr(VI) 0.10;Al³⁺ 3.0^{**};Ce²⁺ 0.08;La³⁺ 0.02;Bi³⁺ 0.4;Cl⁻、Br⁻ 5.0^{*};NO₃⁻、PO₄³⁻ 3.0;I⁻ 4.0;SO₄²⁻ 2.5;EDTA 20;酒石酸根 15;5% NaF 2.0 ml。

3 样品分析

3.1 硫铁矿样中Pb含量的测定

准确称取适量(视Pb含量而定)经磨细并在80℃下干燥2 h的矿样于150 ml烧杯中,用HCl-HNO₃分解试样,并调节待测试液为0.1 mol/L HCl介质^[4]。分取5.0 ml试液于25 ml的容量瓶中,以下按试验方法进行,结果见下表。

① 带*者未做到最大量,带**者为加入5% NaF溶液2 ml的结果。

表 样品中 Pb 的测定结果

 $w(\text{Pb})/10^{-2}$

定吸光度,结果见左表。

试 样	原结果	本 法		
		$\bar{x}$ ②	RSD(%)	回收率(%)
英德硫铁矿样	0.0082	0.0084	0.02	101
龙游硫铁矿样	0.012	0.011	0.48	97
白银硫铁矿样	0.48	0.48	0.36	99
工业废水-1①	0.076	0.078	0.86	98
工业废水-Ⅱ①	0.16	0.15	0.17	96

① 结果单位为 $\mu\text{g}/\text{ml}$,原结果为按文献[5]方法的分析结果。
② 5 次平均值。

3.2 工业废水中 Pb 含量分析

按文献^[5]消解试样,转入 25 ml 比色管中,调节 pH 至中性,按试验方法显色后,测

4 参考文献

- 1 沈含熙,许曾宁. 稀土元素共显色效应的研究. 分析化学. 1982,10(7):339.
- 2 李红双,罗庆尧. 铈-铋-三溴偶氮胂多核络合物显色反应及其在铈光度分析中的应用. 分析化学. 1993,21(8):908.
- 3 曹为平. 铅-铁-三溴偶氮胂异金属多元络合物研究和分折应用. 理化检验(化学分册). 1993,29(4):203.
- 4 胡浩. 苯基荧光酮-CPB 光度法测定铜. 岩矿测试. 1991,10(2):114.
- 5 侯明. Pb(Ⅱ)-SAF-CTMAB 显色体系吸光光度法测定微量铅. 理化检验(化学分册). 1991,27(6):349.

(收稿日期:1994-01-24,修回日期:1994-08-03)

A Study on Colour Reaction of Mixed Polynuclear Complex of Lead-Iron-Tribromo-arsenazo-*o*-phenanthroline and Its Applications

Hu Hao

(Hai'an Phosphorous Fertilizer Plant, Jiangsu, 226600)

Zong Ye

(Hai'an Silk Yarn Spinning and Weaving, 226621)

The colour is due to the formation of a mixed polynuclear complex. The colour development is complete in 5 min. and the absorbance is stable for at least 6 h. The apparent molar absorptivity of the lead complex is $9.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 630 nm. and Beer's law is obeyed over the range 0~0.32 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Pb. Most common metal ions do not interfere. The method has been applied to the determination of lead in pyrites and industrial waste water with satisfactory results.

Key words: lead. spectrophotometry. polynuclear complex