

3,5-二溴-4-偶氮变色酸苯基荧光酮与铝显色反应及应用^①

黄应平^② 张华山 黎心懿

武汉大学化学系 武汉 430072

摘要 研究了在阳离子表面活性剂 CTMAB 存在下, Al(III) 与 3,5-二溴-4-偶氮变色酸苯基荧光酮(DBACPF)的显色反应条件和光度性质。在 pH 6.0 的 HAc-NaAc 缓冲介质中, Al(III) 与试剂形成 1:2 的红色配合物, 最大吸收峰位于 560 nm 处, 表观摩尔吸光系数为 $1.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Al(III) 的质量浓度为 0~0.2 mg/L 时符合比尔定律。拟定方法用于铝黄铜及石灰石样品中铝的测定, 结果与标准值相符。

关键词 3,5-二溴-4-偶氮变色酸苯基荧光酮 铝 分光光度法

3,5-二溴-4-偶氮变色酸苯基荧光酮是新近合成的一种苯基荧光酮类衍生试剂^[1,2], 已用于钼的光度测定^[3]。本文详细研究了在表面活性剂 CTMAB 存在下, DBACPF 与铝的显色反应条件和光度性质。显色反应的灵敏度高于 Al(III)-SAF-CPB ($\epsilon = 1.2 \times 10^5$)^[4], Al(III)-o-CIPF-CTMAB ($\epsilon = 1.05 \times 10^5$)^[5], Al(III)-DBH-PF-CPB ($\epsilon = 1.18 \times 10^5$)^[6], Al(III)-F-o-NPF-CPC ($\epsilon = 9.31 \times 10^4$)^[7], Al(III)-m-NPF-CTMAB ($\epsilon = 1.10 \times 10^5$)^[8] 等同类试剂胶束增溶分光光度法测铝的体系。拟定方法直接测定铝黄铜及石灰石样品中微量铝, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV_3000 型分光光度计(日本岛津), 721 型分光光度计, DF_801 型酸度计。

Al 标准溶液: 储备溶液 Al(III) 的质量浓度 ρ 为 100 mg/L, 工作液的 ρ 为 2 mg/L, 0.24 mol/L HCl 介质。

DBACPF 溶液: $w = 0.05\%$, 取 0.050 0

g 3,5-二溴-4-偶氮变色酸苯基荧光酮(自制), 滴加几滴 9 mol/L H₂SO₄ 润湿, 用乙醇溶解, 转入 100 mL 容量瓶中, 用乙醇稀释至刻度, 摇匀。

CTMAB 溶液: $w = 0.36\%$ 的水溶液。

缓冲溶液: pH 4.0~7.0 的 HAc-NaAc, 200 g/L 的 NaAc 溶液用 8.5 mol/L HAc 在 pH 计上配制所需缓冲溶液。

1.2 试验方法

移取小于 5 μg 的 Al 标准溶液于 25 mL 容量瓶中, 依次加入 6 mL pH 6.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, 5 mL CTMAB, 1.0 mL DBACPF, 用水定容, 摇匀, 放置 5 min, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 在 UV_3000 型分光光度计上扫描吸收曲线; 在 721 型分光光度计上于 560 nm 波长处进行条件试验和样品分析。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法测绘试剂及配合物的吸收曲线(图 1)。

① 湖北省教委重点科研资助课题(项目号 95.83)。

② 黄应平 男, 副教授, 从事痕量元素分析工作。

由图可见,不加表面活性剂时,Al(III)与显色剂形成灵敏度较低的配合物(ϵ 为 6.74×10^4),吸收峰位于552 nm处;加入表面活性剂CTMAB后,Al与DBACPF形成灵敏度较高的三元胶束配合物(ϵ 为 1.25×10^5),最大吸收峰红移至560 nm处,试剂空白的最大吸收峰位于505 nm,对比度 $\Delta\lambda$ 为55 nm。

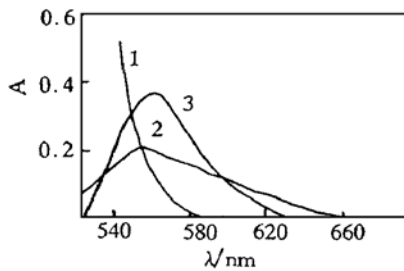


图1 吸收曲线

- 1—DBACPF+CTMAB,水作参比;
2—Al(III) 2 μg+DBACPF,试剂空白参比;
3—Al(III) 2 μg+CTMAB+DBACPF,试剂空白参比。

2.2 介质及酸度的影响

试验了 KH_2PO_4 - NaOH 、 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ - HCl 、 HAc - NaAc 缓冲体系对显色反应吸光度的影响,结果表明三元配合物在 HAc - NaAc 介质中灵敏度最高,且在pH 5.5~7.2吸光度最大且恒定。实验选用pH 6.0的 HAc - NaAc 缓冲溶液6 mL控制体系酸度。

2.3 显色剂用量及配合物稳定性

2 μg Al(III)在25 mL显色体系中,按实验方法进行,当显色剂DBACPF加入量为0.8~1.5 mL时,吸光度最大且恒定。实验选用1.0 mL。

在室温条件下,配合物5 min显色完全且至少稳定24 h。

2.4 表面活性剂的选择及用量

试验了CTMAB、Triton X_100、SDS三类表面活性剂(Sf)对显色反应的影响,表1结果表明,阳离子及非离子表面活性剂对显色反应有较大的增敏作用,效果为CTMAB

> Triton X_100 > SDS。本实验选用CTMAB, $w = 0.36\%$ 的CTMAB用量在2~10 mL配合物吸光度最大且恒定,实验选用5 mL。

表1 表面活性剂对显色反应的影响

表面活性剂	$w(\text{Sf})/\%$	$V_{\text{加入}}/\text{mL}$	$\epsilon \times 10^{-4}$
SDS	1	6	6.82
Triton X_100	0.5	6	11.4
CTMAB	0.36	5	12.5

2.5 配合物组成的测定

在CTMAB过量存在下,用平衡移动法测得配合物中 $n_{\text{Al(III)}}:n_{\text{DBACPF}}=1:2$ 。

2.6 工作曲线

按试验条件绘制测定Al(III)的工作曲线,结果表明,Al(III)的质量浓度在0~0.2 mg/L符合比尔定律。根据工作曲线的斜率计算出配合物的表观摩尔吸光系数为 $1.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.7 共存离子的影响

取2 μg Al(III)在25 mL体积中进行测定,测定误差小于±5%,共存离子允许量(mg计): K^+ 、 Na^+ 30, Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 As(V) 3.5, Ca^{2+} 、 La^{3+} 2, As(III) 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 2.5, Ni^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 1, Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Pd^{2+} 6.5, Nb(V) 、 Sn(IV) 、 Ce(IV) 0.02, V(V) 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 0.02, Cr(VI) 、 Ti(IV) 、 Sb^{3+} 0.01, W(VI) 、 Zr(IV) 0.002, Ga^{3+} 0.004, Fe^{3+} 0.1(加1 mL 0.05 mol/L抗坏血酸), Cu^{2+} 1(加4 mL 1.2 mol/L硫代硫酸钠), NO_3^- 15, SiO_3^{2-} 25, 抗坏血酸 9.5, 硫代硫酸钠 760, F^- 、 EDTA 、 ClO_4^- 有明显干扰。

3 试样分析

3.1 铝黄铜样品中铝的测定

称取100.0 mg试样于小烧杯中,加入20 mL 6 mol/L HCl和2 mL $\varphi = 15\%$ 的

H₂O₂ 溶液, 加热溶解试样且煮沸除去过量 H₂O₂, 冷却, 转入 250 mL 容量瓶中定容。

取上述试液适量于 25 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 1.2 mol/L Na₂S₂O₃, 1 mL 0.05 mol/L 抗坏血酸溶液, 摇匀, 以下按实验方法显色和测定, 结果见表 2。

表 2 标样分析结果 $w(\text{Al}) / 10^{-2}$

标 样 ^①	标准值	测定值			平均值	RSD/ %
铝黄铜 BYG1911_1 ^②	1.04	1.02	1.03	1.02	1.03	1.28
		1.04	1.05			
石灰石 GBW 03105	0.077	0.076	0.078	0.075	0.076	2.46
		0.076	0.073			
石灰石 JS86_47	0.23	0.23	0.25	0.24	0.24	3.60
		0.24	0.23			

① BYG1911_1 为西北铜加工厂承制标样, JS86_47 为行业标准物质。

② 铝黄铜标样中, $w(\text{Cu}) = 59.58\%$, $w(\text{Fe}) = 0.92\%$ 。

3.2 石灰石样品中铝的测定

称取 500.0 mg 试样, 按文献[9]制备试液。取适量试液于 25 mL 容量瓶中, 加入 1

mL 0.05 mol/L 抗坏血酸, 以下按实验方法进行, 测定结果见表 2。

4 参考文献

- 1 张华山, 黄应平, 黎心懿, 等. 新型取代苯基荧光酮的合成、提纯、鉴定及离解的研究. 化学试剂. 1995, 17(4): 197.
- 2 张华山, 黄应平, 黎心懿, 等. 新型取代苯基荧光酮与金属离子显色反应的研究. 化学试剂. 1995, 17(4): 201.
- 3 黄应平, 黎心懿, 张华山. 新试剂 3, 5-二溴-4-偶氮变色酸苯基荧光酮的合成及其应用研究. 分析试验室. 1996, 15(4): 32.
- 4 吴心传, 成国庆. 氮肥厂循环冷却水中微量铝的直接光度法测定. 环境化学. 1989, 8(4): 74.
- 5 杨炯. 铝-邻氯苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲胺显色反应的研究及应用. 理化检验(化). 1988, 24(6): 351.
- 6 付佩玉, 曹伟, 王正祥, 等. 二溴羟基苯基荧光酮与铝显色反应的研究及应用. 岩矿测试. 1994, 13(4): 274.
- 7 李主和, 张阅军, 李生泉. 高选择性分光光度法测定农业样品中痕量铝的研究. 分析试验室. 1993, 12(6): 23.
- 8 罗宗铭, 李国华. 铝-邻-间-对硝基苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲胺显色体系的研究及其应用. 分析化学. 1988, 16(5): 437.
- 9 中国建材科学研究院编. 水泥化学分析. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 501.

(收稿日期: 1996_07_12 修回日期: 1996_11_04)

Color Reaction of Aluminum (III) with DBACPF and Its Application

Huang Yingping, Zhang Huashan, Li Xinyi

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

In pH 6.0 HAc-NaAc buffer solution and in the presence of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB), aluminum (III) reacts with 2, 3, 7-trihydroxy-9-[3, 5-dibromo-4-(1, 8-dihydroxy-3, 6-disulfonic acid) naphtha_oleneazo] phenyl fluorone (DBACPF) to form a 1:2 red micellar complex. The maximum absorbance is at 560 nm with molar absorption of $1.25 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the concentration range of 0~2.0 mg/L for Al(III). The method has been applied to the determination of Al in brass and limestone samples with satisfactory results.

Key words: aluminum, 2, 3, 7-trihydroxy-9-[3, 5-dibromo-4-(1, 8-dihydroxy-3, 6-disulfonic acid) naphtha_oleneazo] phenyl fluorone (DBACPF), spectrophotometry