

二溴苯芴酮和CTAB分光光度测定微量铈

李焕然 容庆新 刘德育 周 雄 潘庆洪

(化 学 系)

摘 要

发现了二溴苯芴酮[4,5-二溴-2,6,7-三羟基-9-苯基氧杂蒽-3-酮]显色剂在溴化十六烷基三甲基铵存在下,于0.2至0.6N硫酸介质中与三价铈形成可溶性紫红色1:1络合物。其最大吸收波长为535nm,摩尔吸光系数 7.8×10^4 ,桑德尔灵敏度0.0015微克/厘米²。测定范围0—10微克铈/25毫升,是分光光度测定微量铈的灵敏方法之一。

普通金属离子如Mg(18毫克)、Ca(15)、Zn(25)、Mn(9)、Cu(10)、Cd(5)、Co(4)、Ni(4)、Fe(Ⅱ)(5)、Pb(0.2)、Al(10)、Bi(0.02)、Cr(Ⅲ)(0.5)、La(0.5)、Au(Ⅲ)(0.005)、Tl(Ⅰ)(2)、Ag(0.05)、Ta(V)(0.015)、W(VI)(0.003)不干扰。Fe(Ⅲ)、Tl(Ⅲ)、Sn(Ⅳ)、V(V)、Mo(VI)干扰,它们可用焦磷酸钠、硫酸羟胺、氟化物掩蔽。只有Ti(Ⅳ)干扰。一定量的阴离子:柠檬酸、酒石酸、苦杏仁酸、乳酸、草酸、磷酸根、硝酸根、氟离子、氯离子等不干扰。

本法可直接在水溶液中测定,曾应用于测定铜合金、锌合金中微量铈,操作简便,分析结果准确。

测定铈的灵敏显色剂不多,能应用于胶束增溶光度法的更少。基于三元络合物分光光度测定微量铈多用孔雀绿法^[1,2]、吡啶偶氮染料法(如PAN^[3], $\epsilon_{670} = 1.56 \times 10^4$; PAR^[4], $\epsilon_{660} = 2.5 \times 10^4$; 5-Br-PADAP^{[5][6]}, $\epsilon_{630} = 5.5 \times 10^4$, $\epsilon_{610} = 5.9 \times 10^4$ 和邻苯二酚紫-三正辛基胺($\epsilon_{630} = 3 \times 10^4$)^[7]法,它们都用苯和甲苯萃取。

苯芴酮曾用于测定铅、砷中微量铈^[8]。可以预料,苯芴酮分子中引入卤素可提高灵敏度。我们参考文献[9]的方法合成了二溴苯芴酮,并详细地研究了在溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)存在下,水溶液中二溴苯芴酮(DBPF)分光光度测定微量铈(Ⅲ)的合适条件。在0.2—0.6N硫酸介质中形成紫红色络合物, $\epsilon_{535} = 7.8 \times 10^4$,是目前测定铈的灵敏显色剂之一。二溴苯芴酮与铈的络合比为1:1,碱土金属重金属等不干扰。对于干扰离子的处理是,焦磷酸钠可掩蔽锡(Ⅳ)、铁(Ⅲ),硫酸羟胺还原钒(V)、钼(VI)和铬(VI)。总之除了钛(Ⅳ)外二十多种阳离子和十几种阴离子不干扰,无需萃取而直接在水溶液中测定合金中微量铈。该方法灵敏度高,有一定的选择性。

主要试剂与仪器

1. 铈标准溶液:称取0.2500克金属铈粉(99.5%),用30毫升浓硫酸加热溶解。冷

本文于1982年9月收到,刘德育、周雄为化学系81级毕业生。

却,用硫酸水溶液稀释并转移入500毫升容量瓶,继续稀至刻度(稀释和转移过程共加入浓硫酸40毫升)。此溶液含锑0.500毫克/毫升,酸度为5N硫酸。

吸取上述锑标准溶液10毫升于250毫升容量瓶中,用5N硫酸稀释至刻度。此为中间液,含锑(Ⅲ)20微克/毫升。

用中间液配成工作液,含锑(Ⅲ)5微克/毫升,酸度为2.5N硫酸。

2.二溴苯芴酮及其他试剂:称取二溴苯芴酮48毫克,溶于95%乙醇中,可温热溶解,并加入2毫升5N硫酸,为提高其稳定性,再加入10%硫酸羟胺1毫升,然后用95%乙醇稀至100毫升。此溶液浓度为 $1 \times 10^{-3}M$,置于暗处。

溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)为1%的10%乙醇溶液。

其它试剂均为分析纯。

72型分光光度计。

实验方法及条件

实验方法:准确吸收锑标准溶液1.00毫升(含Sb5微克)于25毫升容量瓶中,加入2毫升5N硫酸(使最后测定酸度为0.5N),用水稀至约15毫升,加1%CTAB溶液2.0毫升。二溴苯芴酮溶液0.7毫升,用水稀至刻度,摇均,于波长535nm,2厘米比色皿,以试剂空白作参比,测量光吸收。

1.吸收曲线:用上述试验方法,在不同波长测量光吸收,结果见图1。同时比较了其它阳、中、阴性表面活性剂在各自合适的酸度范围内的光谱特性列于表1。从图1及表1中看出在有CTAB存在下,络合物最大吸收在535nm,其摩尔吸光系数最高。中性表面活性剂存在,吸收峰红移,这可能是由其醚基与二溴苯芴酮的羟基形成氢键^[9]所致。

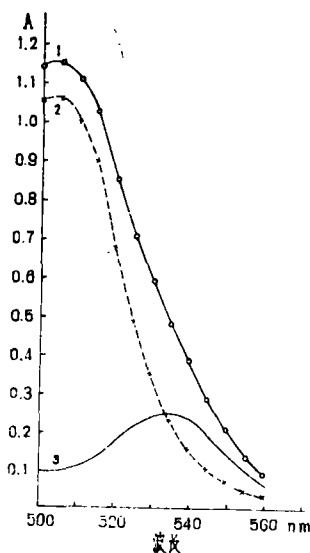


图1 Sb-二溴苯芴酮-CTAB吸收曲线
 $[Sb] = 1.6 \times 10^{-6} M$, $[二溴苯芴酮] = 2.8 \times 10^{-5} M$
 1.络合物,以水作参比
 2.试剂空白,以水作参比
 3.络合物,以试剂作参比

表1 各表面活性剂的光谱特性

名称	λ_{max}	ϵ	适宜酸度
CTAB	535	7.8×10^4	0.2-0.6N硫酸
CPB	535	7.7×10^4	0.1-0.4N硫酸
乳化剂OP	555	5.6×10^4	0.4-1.2N硫酸
吐温-80	555	4.5×10^4	0.4-0.6N硫酸
十二烷基磺酸钠	520	4.8×10^4	0.8-1.5N硫酸

2. 酸度: 用上述试验方法, 用硫酸调至不同酸度测量光吸收, 结果见图 2。从图 2 中看出在 0.2 至 0.6N 硫酸介质, 络合物的吸光度最大且保持恒定。为了减少外来离子的干扰及因酸度变化所引起空白吸光值的改变, 我们选用 0.5N 硫酸介质。

3. 表面活性剂和显色剂的用量: 二溴苯芴酮与锑(Ⅲ)在所测定酸度下生成沉淀, 加入足够量的 CTAB 可使沉淀溶解, 其用量在 0.5 至 4 毫升之间为合适, 我们选用 2 毫升。

从实验得知, 乙醇超过 2 毫升吸光值明显下降, 虽然过量显色剂不影响测定, 但由于使用的是显色剂的乙醇溶液, 故显色剂合适用量是 0.6 至 1.2 毫升。

4. 试剂及络合物稳定性: 二溴苯芴酮的乙醇溶液稳定性较差, 虽经三次提纯, 一般仅稳定两天, 若把试剂放于暗处, 或冰冷地方也无效。经试验, 加入 10% 硫酸羟胺 1 毫升, 试剂可稳定五天。至于络合物的稳定性, 显色后在 30 分钟内吸光值恒定, 一小时稍为下降, 故应在 30 分钟内测量完毕。

5. 络合物的组成: 将显色剂(纯度为 90%)与 Sb(Ⅲ)溶液配成一系列浓度的溶液后, 用摩尔连续变化法和斜率法测得 Sb³⁺与二溴苯芴酮的摩尔数之比为 1:1。

6、工作曲线

在一系列 25 毫升容量瓶中分别加入 0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 及 10.0 微克锑(Ⅲ), 一定量的 5N 硫酸(使最后酸度为 0.5N), 10% 焦磷酸钠溶液(掩蔽 Sn⁴⁺、Fe³⁺等) 1.5 毫升, 水稀至 15 毫升, 加 1% CTAB 溶液 2.0 毫升, 摇匀, 加二溴苯芴酮 1.0 毫升, 水稀至刻度。于波长 535nm, 2 厘米比色皿, 以试剂空白作参比测量光吸收, 作工作曲线。

7、外来离子的影响与消除: 用前述实验方法, 只是加入一定量的外来离子。结果是(括号里为允许量, 以微克表示): Mg²⁺(18000)、Ca²⁺(15000)、Zn²⁺(25000)、Mn²⁺(9000)、Cu²⁺(10000)、Cd²⁺(5000)、Co²⁺(4000)、Ni²⁺(4000)、Fe²⁺(5000)、Pb²⁺(200)、Al³⁺(10000)、Fe³⁺(用 10% Na₄P₂O₇ 1.5 毫升掩蔽, 1000)、Bi³⁺(20)、Cr³⁺(500)、La³⁺(500)、Au³⁺(5)、Tl³⁺(硫酸羟胺还原, 100)、Tl⁺(2000)、Ag⁺(50)、Sn(Ⅵ)(用 10% Na₄P₇O₇ 1.5 毫升掩蔽, 200)、Ta(Ⅵ)(15)、V(Ⅴ)(10% 硫酸羟胺 2 毫升, 70℃ 还原, 20)、As(Ⅴ)(200)、Mo(Ⅵ)(硫酸羟胺还原、F 掩蔽, 30)、W(Ⅵ)(3)。

阴离子(括号里表标允许量, 以毫克表示) 柠檬酸(50), 酒石酸(50), 苦杏仁酸(200), 乳酸(300), 草酸(10), EDTA(10), 焦磷酸钠(150), 铬酸根(1), 硝酸根(12), 氯离子(12), 氟离子(0.5)。

Ti(Ⅳ)严重干扰。

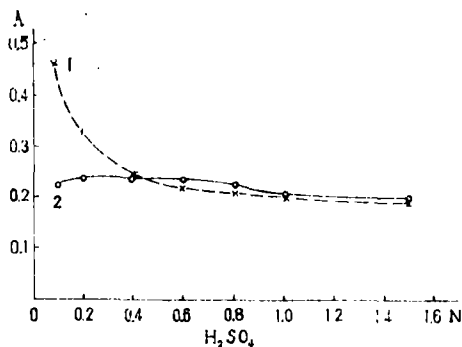


图2 酸度的影响

1. 以水作参比; 2. 以试剂作参比。

样品分析

1. 铈(V)的还原: 如果分析样品是用氧化性酸如硝酸或硝酸-盐酸溶解时, 铈是以正五价状态存在, 铈(V)不与二溴苯芴酮反应, 故必须将其还原为三价, 我们试验过用抗坏血酸、硫酸羟胺、次亚磷酸钠及亚硫酸钠还原, 只有亚硫酸钠合适。故在样品溶解后的一定酸度下加入固体或饱和亚硫酸钠溶液将铈(V)还原为铈(III)。酸度对还原过程影响很大, 酸度过大, 亚硫酸钠分解快, 还原不完全; 若酸度过低, 铈(III)会进一步被还原。最好的还原酸度是1.5至3.5N硫酸, 亚硫酸钠用量在1—2克, 分多次加入。

2. 铜合金中微量铈的测定: 称0.3—0.5克铜合金试样, 加入5毫升1:1盐酸和5毫升1:1硝酸, 微热溶解后加入2毫升浓硫酸, 加热蒸干后用25毫升稀硫酸(2.5N)冲洗烧杯壁及表面皿, 加饱和亚硫酸钠溶液4毫升(或固体1.2克), 小心煮沸十分钟, 使铈(V)还原为三价铈, 冷却, 移入100毫升容量瓶中并加入5.2毫升浓硫酸, 用水稀至刻度, 此试液酸度为2.5N硫酸。

吸取试液1.00毫升于25毫升容量瓶中, 加5N硫酸2.0毫升, 10%焦磷酸钠溶液1.5毫升掩蔽 Sn^{4+} 、 Fe^{3+} 等, 加水至约15毫升, 2毫升CTAB, 摇匀, 再加入1.0毫升二溴苯芴酮并用水稀至刻度。于波长535nm, 2厘米比色皿, 以同样试剂空白作参比, 测量光吸收, 从工作曲线上查得铈量后计算样品的百分含量, 结果列于表2。

3. 锌中微量铈的测定: 称取1.000克样品, 加10毫升硝酸(1:2), 加热溶解, 加4毫升浓盐酸, 加热至近干。加6毫升硫酸(1:1), 加热至刚冒 SO_2 白烟。冷却后加约25毫升水, 加热使生成的盐溶解, 冷却后分次加入固体无水亚硫酸钠, 加热煮沸5分钟, 除尽 SO_2 。冷却后转入50毫升容量瓶中, 用水稀至刻度, 此试液酸度为1.25N硫酸。

吸取试液2毫升, 其余步骤同(2), 结果见表2。

表2 标样中铈的测定结果

样品牌号*	样品含铈量 (%)	测得结果 (%)	平均值 (%)	差值 (%)
BY2058-1 铸造铜合金	0.21	0.22; 0.21; 0.21; 0.21; 0.21	0.21	0
ZHA1-60-1 铜合金	0.098	0.098; 0.097	0.098	0
BY2001-1 锡青铜	0.13	0.12; 0.12; 0.14; 0.13; 0.12 0.12	0.125	-0.005
BY4-3 三类锌	0.0108	0.0110; 0.0113; 0.0110	0.0111	+0.0003

*BY-2058-1, Si 0.0094, Fe 0.19, Zn 6.90, Ni 1.00, Sn 3.96, Sb 0.21, pb 5.03.

ZHA1-60-1 Cu 58.85, Sn 0.53, Sb 0.098, Al 1.18, Fe 0.96, Mn 0.41, Pb 0.33, P 0.0098.

BY2001-1 Cu 84.44, pb 4.46, Zn 5.61, Sn 4.95, Al 0.020, Fe 0.097, Sb 0.13, Ni 0.050.

BY4-3, Zn 99.5, pb 0.30, Cd 0.070, Fe 0.032, Cu 0.0022, As 0.0052, Sb 0.0108, Sn 0.0021.

参 考 文 献

1. 冶金部北京冶金研究院, 矿石及有色金属分析, 1971.
2. 广东地质中心实验室, 矿石岩石化学分析, 1972.
3. 何立书等, 化学通报, 1965, 3, 56.
4. 焦作矿山机械厂检查科试验室, 理化检验, 1975, 1, 5.
5. 高建力等, 分析化学, 6(1978), 3, 165.
6. 渡辺 裕等, 分析化学(日), 29(1980), 2, 142.
7. I. Tsukahara, et al., *Anal. chim. Acta*, 92(1977), 2, 379.
8. Iyer, S. Ganapathy, et al., *Indian J. Chem.*, 11 (1973), 4, 385.
9. В. П. Антонович. и др., *Ж. А. Х.*, 33 (1978), 3, 458.
10. А.А. Немодрук, и др., *Ж. А. Х.*, 34 (1979), 7, 1266.

Spectrophotometric Determination of Micro-amount of Antimony (III) with Dibromophenylfluorone and Cetyltrimethylammonium Bromide

Li Huanran Rong Qingxiu Liu Deyu Zhou Xiong. Pan Qinghong

Abstract

It is found experimentally that dibromophenylfluorone [4, 5-dibromo-2, 6, 7, trihydroxy-9-phenylxanthen-3-one] is a good reagent for spectrophotometric determination of Sb (III).

Trivalent Sb reacts with the named reagent in presence of cetyltrimethylammonium bromide in 0.2 to 0.6 N H₂SO₄ medium to form a soluble 1:1 (Sb:ligand) complex which exhibits max. absorption at 535 nm ($\epsilon = 7.8 \times 10^4$). Sandell's sensitivity is 0.0015 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Beer's law is obeyed for 0.02 to 0.40 $\mu\text{g ml}^{-1}$ of Sb. Many common metals such as Mg, Ca, Zn, Mn, Cu, Cd, Co, Ni, Fe²⁺, Pb, Al, Cr³⁺ La, Bi do not interfere. Fe³⁺, Sn⁴⁺, Tl³⁺, V(V), Mo (VI) and W(VI) can be masked by Na₂P₂O₇, hydroxylamine sulfate and fluoride, however Ti (IV) interferes. The method is highly sensitive and selective and could be used advantageously to the determination of antimony in Sb-containing alloys such as copper alloys and Zinc alloys.