

$M^{n+}-Br^{-}-R6G-PVA-AG$ 高灵敏 显色比较研究*

吴绍祖 李跃峰

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究在 PVA-AG(聚乙烯醇-阿拉伯胶)存在和不同酸度下, $M^{n+}-Br^{-}-R6G$ (金属离子-溴化物-罗丹明 6G)的显色体系。文中列出几个摩尔吸收系数 $\epsilon > 4.3 \times 10^5$ 的高灵敏显色体系的分析特性, 并用于测定水样中铅。

关键词 铅(II), 罗丹明 6G, 溴化钾, 聚乙烯醇, 阿拉伯胶

分类号 O 657.32

在表面活性剂存在下金属离子-电负性配位体-碱性染料的高灵敏的显色反应具有理论意义和实际应用, 近年来这类方法获得可喜的进展, 我国学者在这一领域的研究相当活跃, 并已取得许多成果^[1~6]。这类分光光度法其灵敏度很高, 表观摩尔吸光系数 ϵ 往往高达 $1.0 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。多数学者认为在表面活性剂存在、高浓度电负性配位体及碱性染料条件下, 离子缔合型的络合物超额吸附若干个电负性配位体与碱性染料构成分子, 从而生成复杂离子缔合型络合物。作者对金属离子与负性配位体形成络阴离子, 然后与碱性染料生成离子缔合型络合物进行了比较多的研究, 如浮选-原子吸收光谱法的研究^[7~12]。由于浮选分离富集能使测定灵敏度提高百倍以上, 且选择性也大为改善。浮选光度法测定汞^[13], 离心光度法测定金^[14], 表观摩尔吸光系数高达 $1.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。本文系统研究了在聚乙烯醇-阿拉伯胶存在下, 金属离子与 Br^{-} 形成络阴离子, 然后与罗丹明 6G 在不同酸度下的显色反应, 对于六个高灵敏的显色体系, 找出各自最佳的显色酸度范围及其分析特性, 筛选出几个表观摩尔吸光系数 $\epsilon > 4.3 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的体系, 并用于样品分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

金属离子标准溶液: 按常规方法配制; 并稀释成适用的工作溶液; 48% KBr 水溶液; $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 6G(R6G)水溶液; 1.0% 阿拉伯胶(AG)水溶液; 1.0% 聚乙烯醇(PVA)(PVA₁₂₄)水溶液; 721 型分光光度计, PHS-2 酸度计。

* 本文 1993-11-11 收到

1.2 试验方法

取一定量金属离子于25mL 量瓶中,加入适量硫酸调至合适的酸度,加入2.0~4.0mL 的48% KBr 溶液,1.5~2.5mL 1.0% PVA, 加入1.5~2.0mL 1.0% AG 溶液,加入2.0~3.5 mL 的 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ R6G 溶液,摇匀,用蒸馏水稀释至刻度,再摇匀,放置30min, 在各自相应的最大吸收波长 λ_{\max} 处,用1cm 比色皿,用试剂空白作参比,测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

在不同硫酸酸度下测量 R6G 体系的吸收光谱,结果表明在硫酸浓度 $0.050 \sim 0.54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内 R6G, R6G $^{+}$ -Br $^{-}$, R6G $^{+}$ -Br $^{-}$ -PVA, R6G $^{+}$ -Br $^{-}$ -AG 和 R6G $^{+}$ -Br $^{-}$ -PVA-AG 和吸收光谱的最大吸收波长 λ_{\max} 均为 525 nm. 而金属离子(M^{n+})与 Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 生成复杂的离子缔合型的络合物的吸收光谱发生了明显的变化,且与酸度有关,大多数络合物的 λ_{\max} 发生紫移。由表1可知 Au $^{3+}$ -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 紫移了 35 nm, Cd $^{2+}$ -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 紫移了 23 nm; Pb $^{2+}$ -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 紫移了 37 nm; In $^{3+}$ -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 紫移了 27 nm; Pt $^{2+}$ -Br $^{-}$ -R6G-PVA 紫移了 37 nm. 附图示出 In $^{3+}$ -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 的吸收光谱。

表1 M^{n+} -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 体系的光谱性质

M^{n+}	溴化物配合物 $\log \beta$	0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		0.18 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		0.54 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		0.90 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		最佳酸度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
		λ_{\max}/nm	$\epsilon \times 10^5$	λ_{\max}/nm	$\epsilon \times 10^5$	λ_{\max}/nm	$\epsilon \times 10^5$	λ_{\max}/nm	$\epsilon \times 10^5$	λ_{\max}/nm	$\epsilon \times 10^5$
Ag $^{+}$	9.20(β_4)	484	0.67	498	0.82	498	1.27				
Tl $^{+}$	31.00(β_6)	480	0.65	480	0.51						
Cd $^{2+}$	3.70(β_4)	500	4.40	504	5.70	502	7.80	498	3.10	502 0.38~0.54	7.80
Hg $^{2+}$	21.00(β_4)	494	1.00	494	2.10			490	4.30	490 0.90~1.00	4.30
Pd $^{2+}$	13.10(β_4)	488	0.06	482	0.05	482	0.28	488	0.41	488 1.00~1.20	1.10
Pb $^{2+}$	3.00(β_4)	488	1.60	488	14.30	488	14.30			488 0.18~0.54	14.30
Pt $^{2+}$	20.50(β_4)	488	5.60	486	4.10					488 0.04~0.05	5.60
Au $^{3+}$	12.40(β_2)	492	0.10	492	13.10	490	14.10	490	6.50	490 0.61~0.65	16.10
Ga $^{3+}$		486	0.32	482	0.74	486	0.83	486	1.30		
Te $^{3+}$		486	0.88	486	1.40			486	0.59		
Sb $^{3+}$		498	1.30	490	2.00	484	0.49	470	0.04		
In $^{3+}$		498	3.00	488	1.60	488	0.86			498 0.01~0.02	19.80
Bi $^{3+}$	9.70	492	0.16	486	0.71	494	1.10				

2.2 在不同酸度下 M^{n+} -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 体系的光谱特性

表1列出 M^{n+} -Br $^{-}$ -R6G-PVA-AG 体系在不同酸度下的光度特性,由表1可知那些能与

Br^- 形成络阴离子的金属离子首先形成金属溴络离子,然后再与 R6G^+ 缔合生成离子型缔合物产生有用的显色反应. 我们还实验了 Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 等离子在 $\text{M}^{n+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}$ 体系的显色反应,但实验结果表明上述这些元素的离子均不能产生显色反应. 这是由于这些金属离子不能与 Br^- 形成络阴离子,因而也不能与 R6G^+ 缔合生成离子缔合络合物的缘故. 除了 In^{3+} 和 Pt^{2+} 在较低酸度下产生灵敏的显色反应外,其余多数则是在较高酸度下产生灵敏的显色反应,且显色最佳酸度各不相同. 故控制酸度可提高方法的选择性,同时选择各自最大吸收波长 λ_{\max} 和反应平衡时间,可进一步提高其方法的选择性.

2.3 高灵敏度的原因的初步讨论

表 2 列出六个高灵敏显色体系最佳酸度条件和分析特性.

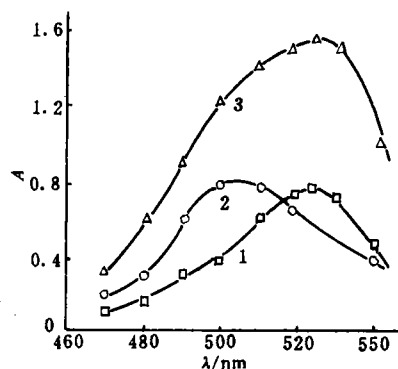
表 2 六个高灵敏显色体系的分析性质

体系	最佳酸度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	λ_{\max}/nm	$\epsilon \times 10^5$	符合比耳定律浓度 范围 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{Au}^{3+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}$	0.61~0.65	490	16.1	0~0.305
$\text{Cd}^{2+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}$	0.38~0.50	502	7.8	0~1.070
$\text{Hg}^{2+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}$	0.90~1.00	490	4.3	0~0.997
$\text{Pb}^{2+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}$	0.18~0.54	488	14.3	0~0.290
$\text{In}^{3+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}^{\text{①}}$	0.01~0.02	498	19.8	0~0.523
$\text{Pt}^{2+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}$	0.04~0.05	488	5.6	0~1.030

① 在 pH 值为 1.80~1.50 的条件下

2.3.1 表面活性剂的影响 我们比较了表面活性剂 PVA, AG, 动物胶, OP, Triton x-100 对显色反应的影响(包括它们单独存在或混合存在下的影响),结果表明 PVA, AG 均有增溶和增敏作用. 但两者混合共用时,具有显著的增敏作用,故选择表面活性剂 PVA 与 AG 混合使用. 实验结果表明,产生高灵敏显色反应的主要原因:(1) 在混合的 PVA 和 AG 作用下,离子缔合络合物的吸收光谱普遍地发生了紫移,即对比度提高了. 于是降低了试剂空白的影响,也就是降低了试剂空白值,故络合物的吸光度(以试剂空白为参比)就提高了;(2) 在混合的表面活性剂作用下,试剂空白会逐渐退色,从显色开始至 30 min 内,试剂空白不断退色. 在显色 30~60 min 时间内试剂空白不再退色,并保持恒定. 离子缔合型络合物本身比较稳定,于是这期间络合物的吸光度(以试剂空白为参比)达到最大值且恒定不变,所以在显色 30~60 min 时间内测量络合物的吸光度,可获得满意的结果. 这种情况与文[6]相类似.

2.3.2 离子缔合络合物超额携带染料分子 实验表明, R6G 浓度必须大于金属离子浓度 100 倍以上, KBr 浓度必须大于 3×10^5 以上,才能获得高的灵敏度, ϵ 高达 $4.3 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上. 这类反应多数人^[1~6]认为是由于超额携带生成了高缔合比的复杂缔合络合物的缘故.



附图 $\text{In}^{3+}-\text{Br}^- - \text{R6G}-\text{PVA}-\text{AG}$ 的吸收光谱

1. 试剂空白(水参比);

2. 络合物(空白参比);

3. 络合物(水参比)

实验结果还表明使用 KBr 效果比 $NaBr$ 好. 用无机酸控制溶液酸度时, 硫酸效果最好, 盐酸其次, 硝酸最差.

2.4 样品分析

2.4.1 工作条件 我们研究了 $Pb^{2+}-Br^{-}-R6G-PVA-AG$ 显色体系中, 其光度测量的工作条件如用量 W , 显色温度 θ 等, 实验结果列于表 3. 表中所列条件范围内, 络合物吸光度最大且恒定不变, 即络合物吸光度为一平台. 例如 $Pb^{2+}-Br^{-}-R6G-PVA-AG$ 体系中最优的硫酸浓度 C 范围为 $0.18 \sim 0.54 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 故在进行光度测量时应选用所列的条件范围内.

表 3 $Pb^{2+}-Br^{-}-R6G-PVA-AG$ 显色体系的工作条件

λ_{max}/nm	$C/mol \cdot L^{-1}$	W_{R6G}	$W_{KBr}/$	W_{PVA}/mL	W_{AG}/mL	$\theta/^{\circ}C$
		$\times 10^{-4}/mol \cdot L^{-1}$	$mol \cdot L^{-1}$			
488	0.18~0.54	1.20~1.60	0.93~1.30	1.70~2.10	1.70~2.10	18.0~22.0

2.4.2 共存离子的影响 进行了共存离子对 Pb^{2+} 的影响试验. 结果表明: 在 $\pm 5\%$ 误差范围内, NO_3^{-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 各 (100) (μg 以下同); Na^{+} , Cl^{-} , PO_4^{3-} 各 (300); SiO_3^{2-} 各 (250); Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} 各 (20); Ag^{+} , Hg^{2+} , In^{3+} 各 (10); Fe^{3+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} 各 (5), 不干扰 $1 \mu g Pb$ 的测定.

2.4.3 水样分析 取水库水样 100 mL 蒸发浓缩至 10 mL 左右, 移入 25 mL 量瓶中. 按表 3 的工作条件和上述的试验方法显色测定 (取样量 $m_{样}$ 和加入量 $m_{加}$), 并做了回收率 $\eta_{回}$ 实验, 结果见表 4.

表 4 水库水样中铅含量 $C_{铅}$ 的测定

$m_{\text{样}}/\text{mL}$	$m_{\text{加}}/\mu\text{g}$	$m_{\text{测}}/\mu\text{g}$	$\eta_{\text{回}}/(\%)$	$C_{\text{铅}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
10	0	—		
10	0.50	0.51	92~112	
100 ^①	0	0.51		0.025
100	0.50	1.03	96~116	

① 本项实验平行测定 6 次, 变异系数 CV 为 9.8%

参 考 文 献

- 王超, 袁秀顺. 钨的高灵敏显色反应的研究. 化学学报, 1987, 45(3): 387~390
- 赵敏政, 胡盛文. $Ru-SnCl_2-CV-PVA$ 高灵敏显色反应体系的研究. 分析化学, 1988, 16(10): 865~868
- 程刚, 许生杰. 超高灵敏显色反应及其应用研究 (I) 汞 (II)-乙基罗丹明 B-碘化物体系. 分析化学, 1989, 17(2): 112~115
- 李晓明, 马侠. 丁基罗丹明 B-KI-阿拉伯胶-Triton x-100 体系高灵敏显色测定铋. 分析化学, 1988, 16(9): 797~800
- 李祖碧, 徐其亨. 钨-硫氰酸盐-结晶紫高灵敏显色反应的研究. 分析化学, 1989, 17(5): 395~397
- 方文焕, 吴绍祖. 镉超高灵敏显色反应的研究. 华侨大学学报 (自然科学报), 1993, 14(1): 47~51
- 吴绍祖. 浮选-原子吸收法连续测定 ppb 级 Ag, Pb, Cd, Au, Bi, Cu . 光谱学与光谱分析, 1989, 9(6): 59~63
- 吴绍祖, 方文焕. 浮选-原子吸收光谱的研究. 分析化学, 1991, 19(3): 286~290

- 9 李谦义, 方文焕, 吴绍祖. 痕量 Au, Bi 和 Cd 的萃取浮选及原子吸收光谱法测定. 应用化学, 1989, 6(4): 78~80
- 10 方文焕, 吴绍祖. 离子缔合三元络合物的溶剂浮选分离富集-原子吸收光谱法测定矿石中微量金. 冶金分析, 1990, 10(2): 18~22
- 11 方文焕, 吴绍祖, 张继红. 金属氯化物浮选行为研究及在金分析中应用. 理化检验(化学分册), 1993, 29(1): 18~20
- 12 方文焕, 吴绍祖. 三元离子缔合物浮选-原子吸收法的研究, 金属离子- SCN^- -RB 体系. 华侨大学学报(自然科学版), 1992, 13(4): 481~487
- 13 方文焕, 吴绍祖. 汞的高灵敏光度法研究- Hg^{2+} - Br^- -R6G 萃取浮选体系. 化学试剂, 1991, 13(3): 187~188
- 14 吴绍祖, 方文焕. 溴金酸-罗丹明 B 和氯金酸-罗丹明 6G 超高灵敏显色反应的研究-高心光度法测定金. 分析化学, 1993, 21(2): 148~152

A Comparative Study of the Sensitive Color Developing System of Metal Ion-Bromide-Rhodamine 6G-Polyvinyl Alcohol-Arabic Gum

Wu Shaozu Li Yuefeng

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract In the presence of polyvinyl alcohol and arabic gum, the color developing systems of metal ion-bromide-rhodamine 6G is studied under variable acidity. Several high sensitive color developing systems of metal ion-bromide-rhodamine 6G are obtained through screening; and their characteristics of analysis are enumerated. These systems have been applied to the determination of trace lead in water sample.

Keywords lead ions, rhodamine 6G, potassium bromide, polyvinyl alcohols, arabic gum