

二溴羟基苯基荧光酮和溴化十六烷基吡啶 分光光度法测定镓

夏道沛^① 黄忠平 黄慧萍

(中国地质大学化系 武汉 430074)

摘 要 研究了 Ga 与二溴羟基苯基荧光酮、CPB 的显色反应。在 pH 6.1~6.6 间,配合物的最大吸收波长在 578 nm,摩尔吸光系数为 1.87×10^5 , 0~6 $\mu\text{g Ga}_2\text{O}_3/25$ ml 范围内符合比尔定律,应用于矿石中微量 Ga 的测定,结果满意。

关键词 分光光度法 二溴羟基苯基荧光酮 镓

二溴羟基苯基荧光酮(DBHPF)自合成以来已用于 Ti⁽¹⁾、Mo⁽²⁾、W⁽³⁾、Zr^(4,5) 等元素的光度分析。本文研究了在溴化十六烷基吡啶(CPB)存在下,试剂与 Ga 的显色反应。结果表明,在 pH 6.1~6.6 的六次甲基四胺—HCl 缓冲溶液中,该体系能形成紫红色的三元配合物,不但灵敏度高($\epsilon_{578} = 1.87 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),而且稳定性好,应用于矿石中微量 Ga 的测定,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

Ga 标准溶液 用 Ga_2O_3 配制成 $\rho(\text{Ga}_2\text{O}_3) = 100 \mu\text{g/ml}$ 的 Ga 标准贮备液,再稀释成 $\rho(\text{Ga}_2\text{O}_3) = 5 \mu\text{g/ml}$ 的 Ga 标准工作液。

DBHPF 乙醇溶液 0.4 g/L。

CPB 溶液 16 g/L(每 100 ml 溶液中含 40 ml 乙醇)。

六次甲基四胺—HCl 缓冲溶液 称取 20 g 六次甲基四胺溶于 100 ml 水中,在 pH 计上,用 HCl(2+1)调节至 pH 6.3。

721 型分光光度计。

1.2 实验方法

吸取适量的 Ga 标准工作液置于 25 ml

比色管中,加 1 滴对硝基酚,用稀 NaOH 中和至呈黄色,再用稀 HCl 中和至溶液无色,加 pH 6.3 的六次甲基四胺—HCl 缓冲溶液 5 ml、CPB 溶液 0.5 ml 及 DBHPF 溶液 0.5 ml,摇匀,置于 50~55℃ 水浴中加热 10 min。取出冷却后,用水稀至刻度,摇匀;在分光光度计上 578 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以试剂空白作参比测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

由图 1 可知, Ga^{3+} —DBHPF 二元配合物的 λ_{max} 在 550 nm, $\epsilon = 5.6 \times 10^4$ 。而 Ga^{3+} —DBHPF—CPB 三元配合物的 λ_{max} 则在 578 nm, $\epsilon = 1.87 \times 10^5$, 其灵敏度比二元配合物提高 3 倍多,最大吸收波长红移 28 nm。可见 CPB 已参与了配合物的组成。

2.2 酸度的影响

分别在弱酸性(HAc—NaAc, 六次甲基四胺—HCl)、弱碱性(硼砂—HCl)的溶液中进行试验。结果表明:在六次甲基四胺—HCl 缓冲溶液中灵敏度较高,在 pH 6.1~6.6 范围内,吸光度最大且恒定,故选用 pH 6.3。

2.3 显色剂的用量

^① 夏道沛 男,教授,从事分析化学的教学和科研工作。

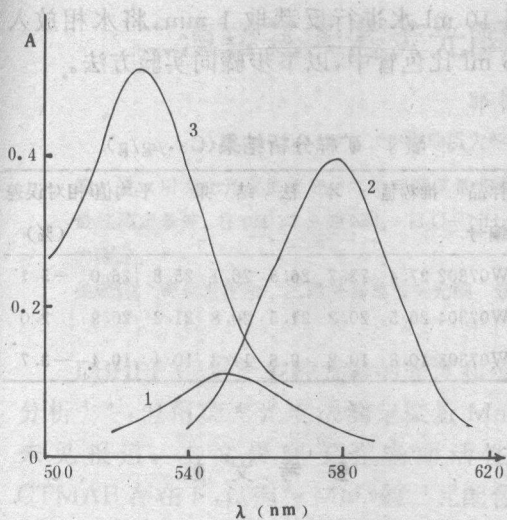


图1 吸收曲线*

1. Ga^{3+} -DBHPF(对试剂空白)
 2. Ga^{3+} -DBHPF-CPB(对试剂空白)
 3. DBHPF-CPB(对水)
- * 1、2 体系中含 $5 \mu\text{g Ga}_2\text{O}_3$

实验表明:DBHPF 的用量在 $0.4 \sim 0.6$ ml 时,吸光度最大且稳定,故选用 0.5 ml。

2.4 表面活性剂的选择及用量

分别试验了 CPB、CTMAB、乳化剂 OP、曲拉通 X-100 等对反应灵敏度的影响。结果表明:加入 CPB 时增敏效果较好,灵敏度较高。CPB 的用量在 $0.3 \sim 1.0$ ml 时,吸光度最大且恒定,故选用 0.5 ml。

关于 CPB 在显色体系中的增敏作用:把 $-\log[\text{CPB}]$ 控制在 $4.5 \sim 2.5$ 之间,用滴体积法测得本体系中 CPB 的表面张力曲线。另测得其相应的配合物吸光度曲线(图 2)。结果表明:在表面张力曲线折点(两条切线交点)处浓度,即为 CPB 的 CMC 值(4×10^{-4} mol/L),在其附近稍大于 CMC 值时,配合物吸光度可达最大值。可见 CPB 胶束对配合物的形成和增敏有重要影响。

2.5 显色温度及时间

室温时,配合物的形成速度较慢,但在 $50 \sim 55^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 10 min 即可显色完全,冷却后吸光度达到最大值,并可保持稳定 12 h。

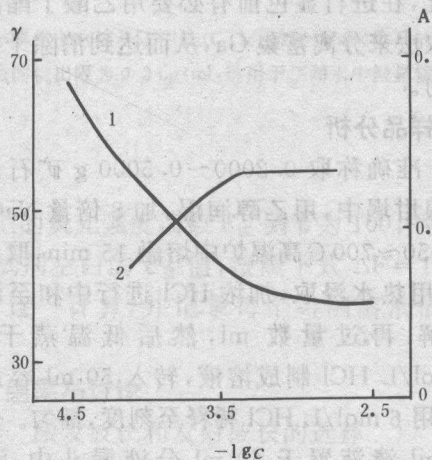


图2 表面张力曲线

1. CPB
2. 对应的吸光度曲线

2.6 工作曲线

实验结果表明:Ga 量在 $0 \sim 6 \mu\text{g Ga}_2\text{O}_3/25$ ml 范围内符合比尔定律。吸取 $\rho(\text{Ga}_2\text{O}_3) = 5 \mu\text{g/ml}$ 的标准工作溶液 1.0 ml 共 10 份,按实验方法进行平行测定,测得吸光度为 0.398 (3 次)、 0.400 (4 次)、 0.401 (2 次)、 0.402 (1 次)。求得平均值为 0.400 , S 为 1.3×10^{-3} , RSD 为 $2.5 \times 10^{-3}(\%)$ 。

2.7 配合物的组成

用摩尔比法、连续浓度变化法和平衡移动法测定配合物的组成比,结果一致, $\text{Ga} : \text{DBHPF} = 1 : 3$ 。另用平衡移动法图中的横轴截距法,计算得配合物的表观稳定常数 $K'_{\text{稳}} = 7.2 \times 10^{10}$ 。

2.8 共存离子的影响

实验了常见共存离子的干扰情况,对 $5 \mu\text{g Ga}_2\text{O}_3$ 的测定,误差 $\leq \pm 5\%$ 时,共存离子的允许量(μg)为: CaO 、 MgO (500)、 Cr^{6+} 、

Ag⁺(100), Fe³⁺(50), Cd²⁺, Sb³⁺(20), Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺(5) 及 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 等不干扰测定; 而 Al³⁺, Ti⁴⁺, W⁶⁺, Mo⁶⁺, Mn²⁺, In³⁺, Tl³⁺, V⁵⁺ 对测定有干扰。为此, 在进行显色前有必要用乙酸丁酯溶剂萃取法来分离富集 Ga, 从而达到消除干扰的目的。

3 样品分析

准确称取 0.2000~0.5000 g 矿石试样于镍坩锅中, 用乙醇润湿, 加 8 倍量 NaOH, 于 650~700℃ 高温炉中熔融 15 min, 取出稍冷, 用热水浸取, 加浓 HCl 进行中和至沉淀溶解, 再过量数 ml, 然后低温蒸干, 用 6 mol/L HCl 制成溶液, 转入 50 ml 容量瓶中, 用 6 mol/L HCl 稀释至刻度, 摇匀。分取 10 ml 清液置于 60 ml 分液漏斗中, 滴加 15% TiCl₃ 至溶液呈紫色, 再过量数滴, 放置 0.5 h 后, 加入乙酸丁酯 10 ml, 振荡萃取 1 min, 待分层后弃去水相, 再用 6 mol/L HCl

5 ml 振荡洗涤有机相 1~2 次, 又弃去水相。用 10 ml 水进行反萃取 1 min, 将水相放入 25 ml 比色管中, 以下步骤同实验方法。

表 1 矿样分析结果(Ga, μg/g)

样品编号	推荐值	本法	结果	平均值	相对误差 (%)		
GBW07302	27.4	25.7	26.5	26.1	25.8	26.0	-5.1
GBW07304	20.5	20.2	21.5	20.8	21.2	20.9	2.0
GBW07308	10.8	10.2	9.6	11.3	10.4	10.4	-3.7

参 考 文 献

- 1 潘教麦, 徐汝明. 理化检验(化), 1989, 25(4): 194.
- 2 潘教麦, 田 文等. 理化检验(化), 1991, 27(2): 70.
- 3 欧忠平, 孙 红等. 理化检验(化), 1991, 27(5): 259.
- 4 王弗孔. 地质实验室, 1994, 10(4-5): 277.
- 5 郭忠先, 张淑云. 地质实验室, 1996, 12(2): 93.

(收稿日期 1996-07-16)

Spectrophotometric Determination of Gallium with 2,3,7-Trihydroxy-9-dibromodihydroxyphenylfluorone and CPB

Xia Daopei, Huang Zhongping, Huang Huiqing

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

Abstract A sensitive colour developing reaction of Ga with DBHPF and cetylpyridinium bromide(CPB) was studied. The maximum absorption of the complex is measured at 578 nm in the pH range of 6.1~6.6, and the molar absorptivity is $1.87 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed for 0~6 μg Ga₂O₃/25ml. The method has been applied to the determination of Ga in ores with satisfactory results.

Key words Spectrophotometry, DBHPF, Gallium