

264-274

锆的多元络合物显色反应的研究——锆-埃 铬菁 R-邻菲啰啉-溴代十六烷基吡啶体系

向 阳 范瑾初[√] 高廷耀

(环境工程学院)

0614.412

摘 要

本文讨论了埃铬菁 R、邻菲啰啉、溴代十六烷基吡啶与锆组成的显色络合体系的分光光度测定,结果表明:当 pH=7.0 时,体系形成深蓝色溶液,最大吸收峰为 600nm,络合物表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{600}=8.7 \times 10^4$ 。

本文还讨论了用单因素法、正交试验法、单纯形优化法对光度测定中各试剂的最佳用量的确定试验,结果表明:只有采用单纯形优化法才能取得最佳实验条件,最后用 Lewis-skoog 法对此四元体系的组成进行了测定,证明其配合比为:锆:埃铬菁 R:邻菲啰啉:溴代十六烷基吡啶=4:8:1:4。

关键词: 锆, 四元络合体系, 分光光度法。

多元络合物, 显色反应

一、引 言

锆的光度测定已有综述^[1], 但由锆、埃铬菁 R (ECR)、邻菲啰啉 (Phen) 和溴代十六烷基吡啶 (CPB) 组成的四元显色体系尚未见报导。经过对此体系进行试验, 证明当 pH=7.0 时, 络合物在 600nm 处有吸收峰, 此波长处体系的表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{600}=8.7 \times 10^4$ 。用三种实验设计方案: 单因素变化法, 正交设计法和改进单纯形优化法, 对此四元体系的试剂最佳用量进行确定, 证明只有单纯形优化技术才能对试剂的最佳用量进行确定。同时实验还证明: 为了防止锆在水溶液中的水解, 必须注意测定中试剂的加入顺序。最后, 实验采用 Lewis-skoog 法对此四元体系的组成进行了测定, 证明此四元体系的配合比为锆:埃铬菁 R:邻菲啰啉:溴代十六烷基吡啶=4:8:1:4。

二、实 验 部 分

1. 试剂与仪器

锆 (IV) 标准溶液的配制: 取 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ (Johanson Matthey Co., Limited, Britain 光谱纯) 2.5g, 溶于 5ml 浓硝酸中, 再用 5mol/l 硝酸稀释至 250ml 容量瓶。用

本文收到日期: 1992 年 9 月 28 日

EDTA 对溶液浓度进行标定,测得其浓度为 $2.4115 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 。实验中所用低浓度溶液由此标定溶液逐级稀释而得。

埃铬菁 R 溶液的配制:取埃铬菁 R 固体粉末 0.5383g 溶于水中,稀释至 100ml 容量瓶,避光保存,浓度为 $4.55 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 。工作溶液由此逐级稀释而成。

邻菲罗啉溶液的配制:称取邻菲罗啉晶体 0.600g 溶于水中,制成 $3.00 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 的邻菲罗啉溶液,避光保存。

溴代十六烷基吡啶溶液的配制:先将溴代十六烷基吡啶纯化^[2]。取纯化后的试剂晶体 1.006g,用水溶解后稀释至 250ml,浓度为 $1.05 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ 。

醋酸-醋酸铵缓冲溶液的配制:移取醋酸 30ml,用氢氧化铵调至 $\text{pH} = 7.0$,再用水稀释至 250ml。

上述溶液均使用二次重蒸水配制。

岛津 UV-240 紫外可见分光光度计,721 分光光度计,PHS-2 型酸度计。

2. 实验步骤

在 25ml 容量瓶中,依次加入埃铬菁 R、锆工作溶液,于 50°C 水浴中加热 1min,再依次加入邻菲罗啉、溴代十六烷基吡啶溶液,最后用 1mol/l 的醋酸-醋酸铵稀释至刻度。放置 5min 后,于 1cm 比色皿中,用岛津 UV-240 分光光度计扫描吸收光谱曲线,或用 721 型分光光度计,在 600nm 处测定体系的吸光度值。

三、结 果 与 讨 论

1. 吸收曲线

按上述实验方法,用试剂空白为参比,用岛津 UV-240 分光光度计扫描吸收光谱曲线(图 1)。可见四元络合体系在 $\lambda = 600\text{nm}$ 处有最大吸收。锆的测定波长定在 600nm。

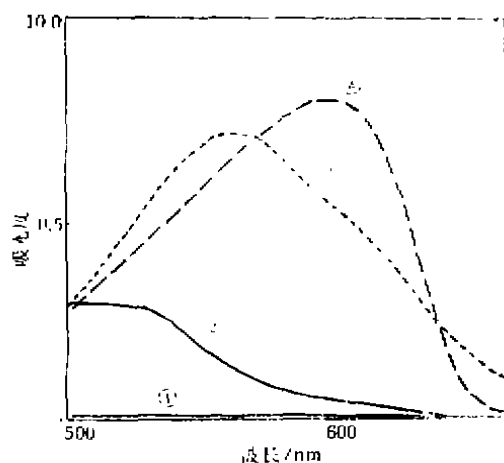


图 1 Zr-ECR-Phen-CPB 体系的吸收光谱曲线
①参比溶液; ECR-Phen-CPB; ②Zr-ECR-Phen;
③Zr-ECR-CPB; ④Zr-ECR-Phen-CPB; 其中:
[Zr] = $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$; 1cm 液槽; $\text{pH} = 7.0$

Fig. 1 Spectrum of Zr-ECR-Phen-CPB system

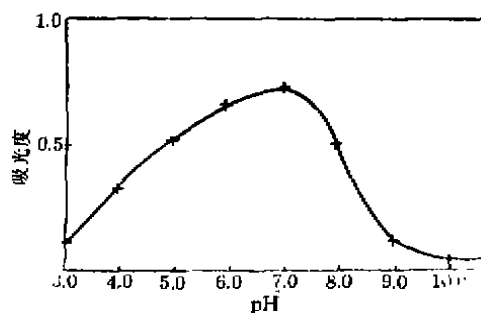


图 2 pH 值对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of pH on absorbance

2. 酸度的影响

此体系随 pH 值的变化影响见图 2。当 $\text{pH} > 10$ 时, 体系明显褪色。本实验将 pH 值定于 7.0。在此 pH 值下, 缓冲溶液用量对体系显色影响不大, 实验用 1mol/l 缓冲溶液将显色体系稀释至刻度。

3. 埃铬菁 R、邻菲罗啉和溴代十六烷基吡啶用量的确定

本实验采用了三种实验设计方案:

(1) 单因素变化法: 用此法测得当 $\text{pH} = 7.0$ 时, 在 25ml 容量瓶中埃铬菁 R 浓度为 $8.0 \times 10^{-5}\text{mg/l}$, 邻菲罗啉为 $1.2 \times 10^{-4}\text{mol/l}$, 溴代十六烷基吡啶为 $1.2 \times 10^{-4}\text{mol/l}$, 对应的摩尔吸光系数为: $\epsilon_{660} = 5.0 \times 10^4$ 。

(2) 正交试验设计^[3]: 以吸光度作为考核指标, 埃铬菁 R、邻菲罗啉、溴代十六烷基吡啶用量及 pH 作为考核因素, 考核水平定为 3, 选用有交互作用的正交表 $L_9(3^4)$ 。按操作步骤于 $\lambda = 600\text{nm}$ 处测定吸光度值, 结果见表 1。从表 1 看出第 4 点为最优点, 经计算 $\epsilon_{\text{max}} = 7.4 \times 10^4$ 。

表 1 ECR、Phen、CPB 和 pH 值的正交试验结果 (表中浓度均换算为 25ml 容量瓶中)

编号	pH 值	ECR/(mol/l)	Phen/(mol/l)	CPB/(mol/l)	吸光度
1	6.0	1.2×10^{-4}	4.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	0.55
2	6.0	6.0×10^{-5}	8.0×10^{-6}	2.0×10^{-4}	0.55
3	6.0	1.2×10^{-4}	8.0×10^{-6}	1.0×10^{-4}	0.045
4	7.0	1.2×10^{-4}	8.0×10^{-6}	1.0×10^{-4}	1.48
5	7.0	6.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	0.55
6	7.0	1.2×10^{-5}	4.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	0.025
7	8.0	1.2×10^{-4}	8.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	0.45
8	8.0	6.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.1
9	8.0	1.2×10^{-5}	8.0×10^{-6}	2.0×10^{-5}	0.16

Tab. 1 The orthogonal design results of ECR, Phen and CPB

由正交试验表可得出试验的方差分析结果 (表 2)。从方差分析结果可看出, 除邻菲罗啉外, 其它各因素对体系的测量结果都有显著影响。

表 2 正交试验的方差分析

变异来源	差方和	自由度	均方	F 值	临界值
A. 酸度 pH	$Q_A = 40.6$	$f_A = 2$	$Q_A/f_A = 20.3$	22.5	$F_{0.05(2;4)} = 6.94$
B. ECR	$Q_B = 171.35$	$f_B = 2$	$Q_B/f_B = 85.7$	95.2	$F_{0.10(2;4)} = 4.32$
C. Phen	$Q_C = 3.62$	$f_C = 2$	$Q_C/f_C = 1.8$	2.0	$F_{0.20(2;4)} = 2.5$
D. CPB	$Q_D = 28.09$	$f_D = 2$	$Q_D/f_D = 140.5$	156	$F_{0.25(2;4)} = 2.0$
E. 误差	$Q_E = 0$	$f_E = 0$	$\frac{Q_C + Q_E}{f_C + f_E} = 0.9$		
F. 总误差	$Q_T = 243.66$	$f_T = 8$			

Tab. 2 Variance analysis of the orthogonal test

表 3 列出了埃铬菁 R、溴代十六烷基吡啶交互作用的方差分析结果。从表中看出, 埃铬

表 3 ECR、CPB 交互作用方差分析表

变异来源	差方和	自由度	均 方	F	临界值
A (ECR)	40.6	2	20.3	2.56	$F_{0.05(2,4)} = 6.94$
B (CPB)	171.35	2	85.68	6.10	$F_{0.01(2,4)} = 18$
A×B	203.62	2	101.81	7.25	
误 差	28.09	2	14.04		
总 和	443.66	6			

Tab. 3 Variance analysis of interaction between ECR and Phen

菁 R 和溴代十六烷基吡啶之间的交互作用是十分显著的,因此单因素变化法不能得出最佳实验条件^[4]。

(3) 单纯形优化法: 此处采用改进单纯形优化法 (MSM) 进行试验^[6], 优化埃铬菁 R、邻菲啰啉和溴代十六烷基吡啶三种试剂的用量。在单纯形模型图中, 此三因素构成了一个四面体。单纯形优化法的试验条件为: 25ml 容量瓶中, 锆 (IV) 浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, 各试剂初始用量分别为: 埃铬菁 R ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$) 1.0ml; 邻菲啰啉 ($1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$) 1.0ml; 溴代十六烷基吡啶 ($5.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$) 1.0ml; 单纯形移动初始步长为 0.25, pH = 7.0, 考核指标为吸光度值。按实验步骤配制显色溶液, 对各因素进行单纯形寻优, 结果列于表 4。从表中看出, 第 17 点为最佳试验点。经计算可得出, 25ml 容量瓶中, 埃铬菁 R 的浓度为 $6.6 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, 邻菲啰啉为 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, 溴代十六烷基吡啶为 $1.06 \times 10^{-4} \text{mol/l}$, 摩尔吸光系数可达 $\epsilon_{\max} = 8.0 \times 10^4$ 。从前面的正交试验的数据可知, 各试验因素之间存在明显的交互影响, 因此只有使用单纯形优化技术才能确定试验的最佳条件。在光度分析中, 因素之间的交互作用总是或多或少的存在, 单纯形法可避开这一干扰因素直接对试验条件进行寻优。其

表 4 单纯形法寻找最优实验条件

实验点	ECR/(ml)	Phen/(ml)	CPB/(ml)	吸光度	单纯形构成	操 作
1	1.25	1.25	1.25	0.39		
2	2.25	1.25	1.25	0.33		
3	1.75	2.116	1.25	0.40		
4	1.75	1.539	2.067	0.53		
5	0.9165	2.02	1.79	0.33	1,2,3,4	反射 2
6	1.92	1.44	1.38	0.40	1,2,3,4	内收缩 2
7	2.36	2.15	1.88	0.53	1,3,4,6	反射 1
8	2.64	2.37	2.04	0.47	1,3,4,6	扩张 1
9	2.27	1.31	2.31	0.56	3,4,6,7	反射 3
10	2.34	1.89	2.79	0.635	4,6,7,9	反射 6
11	2.44	2.00	3.14	0.66	4,6,7,9	扩张 6
12	2.96	2.10	2.82	0.60	4,7,9,11	反射 4
13	2.76	1.45	3.63	0.70	7,9,11,12	反射 7
14	3.17	2.39	4.08	0.74	9,11,12,13	反射 9
15	2.62	1.80	4.41	0.71	11,12,13,14	反射 12
16	3.25	1.75	4.94	0.73	11,13,14,15	反射 11
17	3.27	2.50	5.33	0.80	13,14,15,16	反射 13

Tab. 4 The experimental optimum conditions were searched with modified simplex method

原理简单、快速准确, 适于在分析实验室中广泛应用。

4. 试剂加入顺序的影响

锆(IV)在水中极易水解, 形成含羟基配位体的水解产物 $Zr(OH)_4^{4-n}$ ($n=1\sim6$)。pH 值越大, n 值越大。并且微量锆可能在玻璃容量瓶壁产生吸附。为了防止锆(IV)的水解反应以及在玻璃器壁上的吸附, 实验中按顺序加入试剂, 先加入埃铬菁 R, 再加入锆(IV)溶液, 随后加入邻菲罗啉和溴代十六烷基吡啶。待显色反应平衡后, 加入缓冲液稀释至刻度。

5. 显色时间的影响

实验证明, 显色时间对形成此络合物影响极大。由于锆(IV)在酸性介质(1mol/l 硝酸)中仍然存在水解, 因此在与埃铬菁 R 形成络合体时, 存在着埃铬菁 R 同锆与羟基同锆之间的竞争络合反应。在室温下锆(IV)与埃铬菁 R 的络合反应需较长的时间才能平衡, 在 50℃ 水浴中只需 1min, 图 3 和图 4 分别反映了这两种情形。加入邻菲罗啉和溴代十六烷基吡啶, 所需显色时间很短, 几乎立即平衡, 并在 1h 内体系显色稳定, 实验在加入这些试剂 5min 后测定锆。

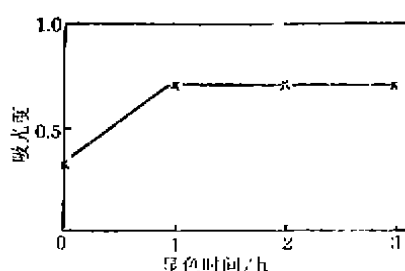


图 3 室温下体系的平衡时间

Fig. 3 Systematic equilibrium time at room temperature

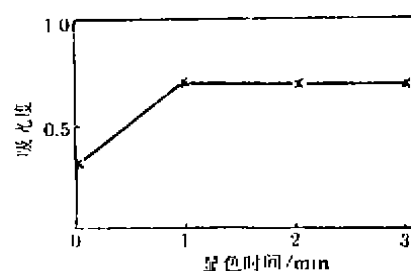


图 4 50℃ 下体系的平衡时间

Fig. 4 Systematic equilibrium time at 50℃

6. 络合物组成的测定

采用 Lewis-skoog 法测定络合物组成^[6], 结果列于表 5。根据此方法原理, 四条回归线斜率之比可代替配合物组成比, 即: 锆: 埃铬菁 R: 邻菲罗啉: 溴代十六烷基吡啶 = $k_1:k_2:k_3:k_4=4:8:1:4$ 。

表 5 络合物组成测定结果 (A 为吸光度, [x] 为浓度)

试验条件	$\lg A \sim \lg [x]$ 回归方程	相关系数	斜率 k	配位数
改变 Zr 用量	$\lg A = 0.5042 \lg [Zr] - 0.251$	0.98	0.5042	4
改变 ECR 用量	$\lg A = 0.981 \lg [ECR] - 0.749$	0.96	0.981	8
改变 Phen 用量	$\lg A = 0.128 \lg [Phen] - 0.111$	0.90	0.111	1
改变 CPB 用量	$\lg A = 0.512 \lg [CPB] - 0.103$	0.95	0.512	4

Tab. 5 The determination results of metal ligand ratio

7. 工作曲线测定

按实验方法, 改变锆(IV)的加入量, 绘制工作曲线, 证明当锆(IV)含量低于 10μg/25ml 时, 均符合 Beer 定律(图略)。

参 考 文 献

- [1] 张孝松等. 锆的光度测定. 化学试剂, 1980, 2(5): 14.
- [2] 戚文彬. 表面活性剂在分析化学中的应用. 北京: 中国计量出版社, 1987.
- [3] 郑用熙. 分析化学中的数据统计方法. 北京: 科学出版社, 1983.
- [4] Massart D L et al. Chemometrics: A textbook, Amsterdam: Elsevier, 297, 1988.
- [5] Nelder J A, Mead R. A simplex method for function minimization. Comput J, 1965, 7(1): 308.
- [6] 华东化工学院分析化学教研组等. 分析化学. 北京: 人民教育出版社, 1983.

A Study on Zr Quaternary Colorimetric System

Xiang Yang Fan Jinchu Gao Tingao

(Institute of Environmental Engineering)

Abstract

The colorimetric system is examined in this paper: Zr Eriochrome Cyanine R-o-phenantheroline-Cetylpridinium bromide quaternary complex. The result demonstrates that the colour of this quaternary complex solution is deep-purple at pH 7.0. The maximum absorbance is measured at 600nm with apparent mole absorption coefficient $8.7E4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The experimental conditions of this system is optimized by single-factor method, orthogonal design and simplex optimization method, respectively. The metal ligand ratio Zr:ECR:Phen:CPB of this quaternary complex is 4:8:1:4, determined by lewis-skoog method.

Keywords: Zr, Quaternary, Spectrophotometry.