

络合物组成的自动快速测定^①

陈秋影 张志军 黄 宁 徐金华

(中南工业大学化学系过程分析中心, 长沙 410083)

摘 要 利用流动注射分析(FIA)的流通分光光度法, 结合梯度稀释技术, 在非平衡条件下, 仅用中心离子和配体各一个标准溶液测定络合物的组成, 方法简单。测定了几组二元及三元络合物体系, 其结果令人满意。

关键词 流通分光光度法 梯度稀释 络合物组成

传统的光度法测定络合物的组成, 需配制标准系列, 且与配体的数目成正比, 操作较繁, 试剂消耗量大。

本研究应用梯度稀释技术, 将金属离子和配体各一个标准溶液配制出“标准系列”, 在文献[1]的基础上, 改变络合物的测定条件, 使注入试剂的每一点都与常量过量的第二组分反应, 由斜率比法确定其组成。结合单片机技术, 进行自动的数据采集和处理, 本法能够在1 min内完成一种络合物的测定。

其中 C^0 为注入的试样浓度; $C(t_i)$ 为试样分散后任一时刻 t_i 时的试样点浓度。对确定的流路系统, 在注入待测试样前, 若能用配制简单的有色溶液确定该流路系统的分散系数 $D(t_i)$, 则注样后对应时刻的试样点的浓度 $C(t_i)$ 也可推算为:

$$C(t_i) = C^0 / D(t_i) \quad (2)$$

即用一个高浓度标准配制“标准系列”。

1 实验部分

1.1 实验原理

(1) 方法原理

FIA 是基于把一定体积的试样溶液注入到一个连续流动着的、由适当液体组成的载流中。注入的试样形成一个试样带, 此带被传送到检测器, 检测器连续地记录由于样品通过流通池而引起的吸光度、电极电位或其它物理量的变化。

在 FIA 系统中, 试样受控分散呈梯度分布, 如图 1 所示。任一时刻 t_i 试样的分散系数 $D(t_i)$ 定义为:

$$D(t_i) = C^0 / C(t_i) \quad (1)$$

图 1 FIA 梯度稀释示意图

(2) 非平衡条件下测定络合物组成的原理

设络合反应 $mM + nR = M_mR_n$, M 和 R 在测定波长处均无吸收或基本无吸收, 但它们能形成有色络合物。

在连续 FIA 中, 对确定的流路系统及特定的反应, 其反应进行的程度相同。用 K 表示反应进行的程度, 则有:

$$K = [M_mR_n] / [M]^m [R]^n \quad (3)$$

① 收稿日期: 1995-03-18; 修回日期: 1995-05-19 陈秋影, 女, 23岁, 硕士

式中 t_k 为 M 与 R 的反应时间; K 为平衡时和非平衡时形成的络合物浓度的比值。

对图 2 的双管路流路系统, 使注入的组分在汇合点处始与常量过量的第二组分反应。若将配体 R 的浓度大量过剩并保持常数, 注入金属离子 M, 则络合物形成浓度 $[M_mR_n(t_k)]$ 将正比于各延迟时刻 t_i 时的金属离子浓度 $C(M)_{t_i}$, 即

$$[M_mR_n] = K[M_mR_n(t_k)] = C(M)_{t_i}/m \quad (4)$$

$C(M)_{t_i}$ 可由式(2) 获得。由朗伯比尔定律, 络合物的吸光度(注入金属离子时以 $A(M)_t$ 表示, 注入配体时以 $A(R)_t$ 表示) 为:

$$A(M)_t = \epsilon[M_mR_n(t_k)] \quad (5)$$

式中 ϵ 为络合物的摩尔吸光系数; l 为光程。

将式(4) 代入式(5), 并将 K 并入 ϵ , 得:

$$A(M)_t = \epsilon C(M)_t/K_m = \epsilon' l C(M)_t/m \quad (6)$$

以络合物在 t 时刻的吸光度 $A(M)_t$ 对金属离子浓度 $C(M)_t$ 作图, 就得斜率 $\text{tg}\theta_1$ 为 $\epsilon' l/m$ 的直线; 同理, 若注入 R, M 常量过剩, 可得 $\text{tg}\theta_2$ 为 $\epsilon'' l/n$ 的直线。

由于每次注入 M 或 R 时, R 或 M 过量的倍数相同, 且 M 和 R 在测定波长处无吸收, 故 ϵ' 和 ϵ'' 的值相同。

1.2 仪器及流路

实验所用仪器有: LZ-1010 型流动注射仪、721-100 型分光光度计及 3086-X-Y 函数记录仪。

本法测定络合物的组成采用图 2 所示的双

管路流路系统。

1.3 络合物体系的测定条件

本法选用了 Fe(II)-phen、Cu(II)-5-Br-PADAP 及 Cu(II)-phen-CAS 等三种络合体系。其浓度及其它测定条件如表 1 所示, 分散系数的测定采用 0.2 mol/L 的 CuSO₄ 溶液, 水为载流, 测定波长为 700 nm。

表 1 络合物体系的测定条件

测定 条件	络合物体系		
	Fe(II)-phen	Cu(II)-5-Br-PADAP	Cu(II)-phen-CAS
$S/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	5×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
$C_2/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2×10^{-3}	1×10^{-3}	a
$C_1/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2mol/L 的 NaAc 溶液	H ₂ O	pH= 8.4 的硼砂缓冲溶液
$Q_1/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	2.8	5.5	2.5
$Q_2/\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	0.6	1.6	0.8
$V_s/\mu\text{L}$	25	20	25
RC/cm	130	110	50
λ/nm	508	556	620

注: 表中 a 表示浓度均为 $1\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的 Cu(II)、phen 及 CAS 的如下混合液: phen: CAS= 1: 1, Cu: phen= 1: 1, Cu: CAS= 1: 1; V_s 为采样体积。

1.4 测定步骤

先以 0.2 mol/L CuSO₄ 溶液为 C_1 和 C_2 , 响应为一平台; 再以水为 C_1 、 C_2 , 将 0.2 mol/L CuSO₄ 溶液经进样阀注入到 C_1 中, 记录其分散带响应曲线 $A(t)$, 从响应曲线峰值起确定合适的延时间隔 Δt , 由式(1) 算出不同延时时刻

图 2 FIA 流路系统图

P—蠕动泵; S—样品; LC—采样环: C_1 —载流; C_2 —试剂; f—汇合点(120°); RC—反应管; D—检测器; RE—记录仪; W—废液; t_k —反应时间; Q_1 —载流流量; Q_2 —试剂流量

t_i 时的分散系数 $D(t_i)$ 。

各络合物响应曲线的获得以测定 Cu(II) - phen-CAS 的组成为例说明如下。

(1) 以 pH = 8.4 的硼砂缓冲溶液为 C_1 , 以 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 phen 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 CAS 1: 1 混合液为 C_2 , 注入单标准 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Cu(II) 并扫描其分散带响应曲线 $A(M)_i$, 以 $A(M)_{t_i}$ 对 $C(M)_{t_i} = C(M^0)/D(t_i)$ 作图, 计算斜率 $\text{tg}\theta_1$ 。

(2) C_1 保持不变, 以 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Cu(II) 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ CAS 1+ 1 混合液为 C_2 , 注入单标准 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ phen, 并扫描其分散带响应曲线, 同理可得 $\text{tg}\theta_2$ 。

(3) C_1 不变, 注入 CAS 溶液, 求得 $\text{tg}\theta_3$ 。

通过计算两斜率比, 可确定络合物组成。

2 数据处理与结果

对三种络合物, 选择适当的延时间隔 Δt , 将不同延时时刻 t_i 的响应值(吸光度) $A(t_i)$ 和对应的试样点浓度 $C(t_i)$ 进行线性回归, 具体处理方法见表 2、表 3。

表 2 二元络合物体系的数据处理

Fe(II)-phen 络合体系				
序号 i	分散度 $D(t_i)$	浓度 $C(t_i)$ $/10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	吸光度 $A(M)_{t_i}$	吸光度 $A(R)_{t_i}$
1	4.804	1.041	0.712	0.145
2	5.004	0.999	0.695	0.136
3	5.249	0.953	0.662	0.122
4	5.679	0.880	0.617	0.106
5	6.348	0.788	0.565	0.087
6	7.234	0.691	0.506	0.072

Cu(II)-5-Br-PADAP 络合体系				
序号 i	分散度 $D(t_i)$	浓度 $C(t_i)$ $/10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	吸光度 $A(M)_{t_i}$	吸光度 $A(R)_{t_i}$
1	3.869	0.258	0.565	0.598
2	4.514	0.222	0.472	0.502
3	5.580	0.179	0.364	0.370
4	8.603	0.116	0.192	0.192
5	11.368	0.088	0.140	0.140

由 $A(M)_{t_i}$ 对 $C(M)_{t_i}$ 、 $A(R)_{t_i}$ 对 $C(R)_{t_i}$ 进行线性回归, 得:

(1) Fe(II)-phen 络合体系的回归方程为 $A(M) = 0.5953 C(M) + 0.0954$; $A(R) = 0.1954 C(R) - 0.0622$; 络合比 Fe: phen = 1: 3.05, 与文献[1]的测定值 1: 2.95、文献[3]的测定值 1: 3 相符。

(2) Cu-5-Br-PADAP 络合体系的回归方程为 $A(M) = 0.2541 C(M) - 0.0922$; $A(R) = 0.2755 C(R) - 0.1154$; 它的络合比 Cu: 5-Br-PADAP = 1.07: 1(文献[1]的测定值为 1: 0.983, 文献[3]的测定值为 1: 1)。

表 3 三元络合物 Cu(II)-phen-CAS 数据处理

序号 i	分散度 $D(t_i)$	浓度 $C(t_i)$	吸光度 $A(M)_{t_i}$	吸光度 $A(R)_{t_i}$	吸光度 $A(CAS)_{t_i}$
1	6.245	0.160	0.180	0.192	0.477
2	6.427	0.156	0.172	0.180	0.462
3	6.800	0.147	0.157	0.161	0.440
4	7.374	0.136	0.137	0.137	0.399
5	8.153	0.123	0.115	0.115	0.350
6	9.092	0.110	0.095	0.101	0.306

回归方程分别为: $A(M) = 1.7452 C(M) - 0.0994$, $A(R) = 1.8319 C(R) - 0.1061$, $A(CAS) = 3.4274 C(CAS) - 0.0689$; 络合比 Cu: phen: CAS = 2.06: 1.96: 1, 而文献[2]测定值为 1.9: 1.9: 1, 文献[5]测定值为 2: 2: 1。

3 讨论

(1) 载流和试剂管路流量大小对本法准确度的影响很大, 对图 2 所示的双管路系统, 汇合点处有:

$$C_{1\text{合}} = \frac{C_1 Q_1}{Q_1 + Q_2} \quad (7)$$

$$C_{2\text{合}} = \frac{C_2 Q_2}{Q_1 + Q_2} \quad (8)$$

$$\frac{C_{1\text{合}}}{C_{2\text{合}}} = \frac{C_1 Q_1}{C_2 Q_2} \quad (9)$$

对未知络合物 $M_m R_n$, 当 $m: n > 1$ 时, 注入的少量低浓度 M 与常量过量的 R 难以在汇合点后的管路中以 $m: n$ 络合, 而注入 R 却无此现象, 故可能导致结果不准; 同理, 当 $m: n$

< 1 的时候, 也有注入 R 以后难以以 $m:n$ 络合的情况。

由式(9), 适当增大 $Q_1: Q_2$ 的值, 使汇合点处注入组分的浓度增大, 有利于络合。

本实验通过绘制 $Q_1: Q_2$ 比值对峰值大小的影响曲线, 确定了合适的流量比 $Q_1: Q_2$ 为 2.5: 5.5。

(2) 本法分析速度快, 重现性好, 适用于一般条件下反应较快的体系。对三元络合体系, 其二元络合物的灵敏度低于三元络合物的灵敏度, 在汇合点后的管路里, 反应向三元产物的方向进行, 且二元络合物或单各组分在所选的波长处基本无吸收, 这是本法得以进行的重要条件之一。

4 结论

利用 FIA 技术研究化学计量关系测定化学常数, 不失为一种简单而快速的方法。

参考文献

- 1 杨建男等. 化学学报, 1990, 48: 806–810.
- 2 张树成等. 分析化学, 1985, 13: 829.
- 3 武汉大学编. 分析化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1986.
- 4 宋恩烈等译. 无机应用比色分析. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1986: 618.
- 5 罗宗铭编. 三元络合物及其在分析化学中的应用. 北京: 人民教育出版社, 1986: 56.

AUTOMATIC AND RAPID DETERMINATION OF COMPOSITION OF COMPLEXES

Chen Qiuying, Zhang Zhijun, Huang Ning, Xu Jinhua

Department of Chemistry, Process Analysis Center,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Based on flow injection analysis (FIA), a flow-spectrophotometric method has been developed for the determination of composition of complexes with single standard gradient techniques under non-equilibrium state. Only one central ion standard solution and one coordinator standard solution are needed in this simple method. Satisfactory results have been obtained for the composition of some binary and tertiary complex systems.

Key words flow-spectrophotometry gradient-dilution composition of complex

(编辑 李 军)