

微乳液离子液体协同增敏磷钼杂多酸-结晶紫显色体系

张莹琪, 白建武, 赵 策

(太原工业学院 化学与化工系, 山西 太原 030008)

摘要:利用分光光度法研究了 O/W 型微乳液 Triton X-100/*n*-C₅H₁₁OH/*n*-C₉H₂₀/H₂O 与氯代-1-丁基-3-甲基咪唑离子液体协同对结晶紫-磷钼杂多酸显色体系的增敏作用。在 18℃ 下, 通过实验确定了反应的最大吸收波长; 显色反应的稳定时间; 微乳液和离子液体的体积比及微乳液和离子液体混合液的用量; 显色体系的酸度; 钼酸铵、结晶紫的用量。在较佳显色条件下, 绘制了标准工作曲线, 得到的线性回归方程为 $y = 0.1719x - 0.0061$, 摩尔吸光系数为 $1.3 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 比单一微乳液中摩尔吸光系数提高了 40%。用等摩尔系数法测得磷钼杂多酸与结晶紫缔合比为 3:7, 方法的检出限为 $4 \times 10^{-6} \text{ g/L}$ 。对 5 种标准钢样中磷质量分数进行测定, 其相对标准偏差均小于 3%。通过测定结晶紫的分配系数初步探讨了反应机理。

关键词:微乳液; 离子液体; 增敏; 磷; 结晶紫; 钼酸铵; 分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0205-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.050

Synergistic sensitization of phosphorus molybdenum heteropolyacid-crystal violet chromogenic system by microemulsion and ionic liquid

ZHANG Ying-qi, BAI Jian-wu, ZHAO Ce

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Synergistic sensitization effect of the O/W microemulsion Triton X-100/*n*-C₅H₁₁OH/*n*-C₉H₂₀/H₂O and chlorinated 1-butyl-3-methyl imidazole ionic liquids on crystal violet-phosphorus molybdenum heteropolyacid chromogenic system has been studied by spectrophotometric method for the first time. The maximum absorption wavelength and the stability time of the chromogenic reaction, the volume ratio of microemulsion and ionic liquid, the amount of microemulsion and ionic liquid mixture, acidity of chromogenic system and the optimal dosage of ammonium molybdate and crystal violet have been determined under the conditions of 18℃ in the experiment. The standard working curves under the best chromogenic conditions have also been plotted. The linear regression equation has been obtained as $y = 0.1719x - 0.0061$. The molar absorption coefficient is $1.3 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is 40% higher than that in the single microemulsion system. The association ratio of phosphorus molybdenum heteropolyacid and crystal violet is measured to be 3:7 with equimolar coefficient method and the detection limit is $4 \times 10^{-6} \text{ g/L}$. Relatively standard deviation of this method is less than 3% in the determination of phosphorus content in five kinds of standard steel samples. The reaction mechanism has been preliminarily explored by distribution constant of crystal violet.

Key words: microemulsion; ionic liquids; sensitization; phosphorus; crystal violet; ammonium molybdate; spectrophotometric method

磷是钢铁中 5 大元素之一, 磷的质量分数直接影响钢铁的性能, 因此, 对钢铁中磷的分析极为重要。传统测定磷的方法主要有磷钼蓝光度法、乙酸丁酯萃取光度法等^[1], 由于这些方法灵敏度较低, 操作繁琐^[2-3], 因此, 以三苯甲烷类碱性染料-杂多酸离子缔合物显色反应为基础的光度法得到了迅速的发展。但该体系多数在水相中溶解度较小, 不可直接测定。为此, 人们通过加入表面活性剂、水溶性大分子、微乳液等为反应介质, 改变体系的水溶性,

增加测定的灵敏度^[4-5]。近年来, 离子液体以其独特的物理化学性质引起众多领域的广泛关注^[6-9], 朱霞石课题组报道了微乳液与离子液体协同增敏光度分析法测定苯酚和钨的研究^[10-11], 但对其他物质的测定尚未见报道。笔者在微乳液与离子液体协同增敏下, 对结晶紫-磷钼杂多酸显色体系进行了研究, 灵敏度较单一微乳液介质中提高了 40%, 用于多种钢样的测定结果准确可靠, 并通过分配系数的测定初步探讨了微乳液与离子液体协同增敏机理。

收稿日期: 2016-08-10

基金项目: 山西省高校科技研发项目(20111028)

作者简介: 张莹琪(1962-), 女, 本科, 教授, 主要从事光度分析的研究工作, zhangyingqi0814@163.com。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷标准溶液:由 KH_2PO_4 配制;钼酸铵溶液: 2.5×10^{-2} mol/L(以 MoO_4^{2-} 计);结晶紫溶液(CV): 1.0×10^{-3} mol/L;硫酸溶液:0.5 mol/L; $V(\text{微乳液原液}):V(\text{TritonX-100}):V(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}):V(n\text{-C}_9\text{H}_{20}:\text{H}_2\text{O})=5.0:3.3:0.8:90.9$;氯代-1-丁基-3-甲基咪唑离子液体:0.5 mol/L。

722 型分光光度计。

1.2 实验方法

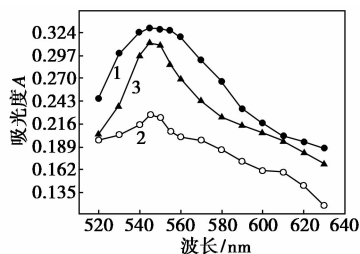
缔合物吸光度测定:准确移取 2.0 mL 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷标准溶液于 25 mL 容量瓶中,依次加入 0.5 mol/L 硫酸 7.5 mL, 2.5×10^{-2} mol/L 钼酸铵 1.7 mL,体积比为 1:8 的微乳液原液与 0.5 mol/L 离子液体混合液 5.4 mL, 1×10^{-3} mol/L 结晶紫 2.5 mL,加水定容,摇匀。在 18 $^\circ\text{C}$ 水浴中恒温 20 min 后,用 1.0 cm 比色皿,试剂空白为参比,测其吸光度。

分配系数测定:参照文献[10]。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

只加离子液体或微乳液,同时加微乳液和离子液体时显色系统的吸收曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,3 种介质中缔合物的最大波长均为 545 nm,微乳液和离子液体共同作介质时吸光度值最大,协同增敏作用明显。



1—微乳液、离子液体;2—离子液体;3—微乳液

图 1 加入不同介质的吸收曲线

2.2 稳定时间

按实验方法测定显色不同时间缔合物的吸光度值,实验结果表明,显色 15 min 后达到最大吸光度值,之后可稳定 15 min,本实验中,选取显色时间为 20 min。

2.3 试剂比例和用量

采用单因素实验法确定 0.5 mol/L 硫酸的最佳

用量为 7.5 mL,微乳液和离子液体的最佳体积比为 1:8,其混合液最佳用量为 5.4 mL, 2.5×10^{-2} mol/L 钼酸铵的最佳用量为 1.7 mL, 1×10^{-3} mol/L 结晶紫的最佳用量为 2.5 mL。

2.4 缔合物组成

用等摩尔系列法测定磷钼杂多酸-结晶紫缔合物组成,结果表明,磷钼杂多酸与结晶紫的缔合比为 3:7。

2.5 工作曲线

通过改变磷的加入量测定吸光度值,得到标准工作曲线的回归方程为 $y = 0.1719x - 0.0061$,相关系数为 0.9995,磷质量分数在 0.028 ~ 0.24 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合朗伯-比尔定律,表观摩尔吸光系数为 1.3×10^5 L/(mol·cm)。而只加微乳液时表观摩尔吸光系数为 7.7×10^4 L/(mol·cm)^[5],协同增敏效果较好。

2.6 检出限测定

利用 $D_L = 3S/m$ 测得该方法的检出限为 4×10^{-6} g/L。

2.7 干扰实验

在 0.16 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷显色体系中,加入不同量共存离子,当实验相对误差小于 5% 时,1000 倍量的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 Mg^{2+} ;700 倍量的 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} ;500 倍量的 NO_3^- 、 Al^{3+} ;100 倍量的 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Si(IV) ;50 倍量的 Fe^{3+} ;10 倍量的 Ni^{2+} 、 Cr(VI) 、 V(V) 对实验基本不产生干扰。

2.8 样品分析

样品处理参照文献[1]。

样品测定:取处理后的钢样溶液 4 mL,调节酸度后,按实验方法加入其他试剂,显色 20 min,测定吸光度值,分析结果如表 1 所示。

表 1 样品分析结果($n=6$)

样品	91-24	91-22	35 [#]	15 [#]	45 [#]
碳素钢					
碳钢					
普碳钢					
磷标准值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.1997	0.09984	0.05760	0.07296	0.1190
磷实测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.1987	0.09860	0.05644	0.07116	0.1180
相对标准 偏差/%	1.7	2.8	1.5	1.9	1.6

2.9 协同增敏机理初探

由图 1 可知,微乳液和离子液体对结晶紫-磷钼

杂多酸显色体系有协同增敏作用,增敏机理可从结晶紫显色剂在微乳液和离子液体形成的液滴内外的分配系数解释。结晶紫在微乳液和离子液体体系和单个微乳液、离子液体体系的分配系数如表2所示。由表2可知,结晶紫在微乳液和离子液体体系的分配系数大于单个微乳液、离子液体体系的分配系数。分配系数越大表示显色剂在介质中的增溶量越大。因此结晶紫在微乳液和离子液体体系的增溶能力强于单个微乳液、离子液体体系的增溶能力。其原因是在微乳液和离子液体介质中,氯代-1-丁基-3-甲基咪唑离子液体的阳离子、阴离子与水及TX-100与水之间能够形成氢键,减弱了离子液体阴阳离子对的相互作用^[12-13],而咪唑正离子与TX-100之间存在静电作用、阳离子- π 、 π - π 作用,使其易进入微乳液滴栅栏层,从而增加了微乳液的稳定性^[14-16]。结晶紫为大 π 共轭平面结构,—N(CH₃)₂基团N上有孤对电子,与咪唑类阳离子存在 π -阳离子、 π - π 、P- π 作用,同时由于咪唑类阳离子的正电性,使部分栅栏层间距增加^[10],有利于将更多的显色剂分子增溶于微乳液滴中。

表2 显色剂结晶紫在不同介质中的分配系数

介质	微乳液	微乳液+离子液体	离子液体
分配系数	4750 ^[5]	9754	654

3 结论

用722型可见分光光度计研究了Triton X-100/*n*-C₅H₁₁OH/*n*-C₉H₂₀/H₂O O/W非离子型微乳液与氯代-1-丁基-3-甲基咪唑离子液体对结晶紫-磷钼杂多酸显色体系的协同增敏效应。通过实验确定了显色反应的最大吸收波长为545 nm,反应的稳定时间为20 min。用等摩尔系数法测得磷钼杂多酸与结晶紫的缔合比为3:7,方法的检出限为 4×10^{-6} g/L。测得磷标准工作曲线的回归方程为 $y = 0.1719x - 0.0061$,计算得到该反应的摩尔吸光系数为 1.3×10^5 L/(mol·cm),单一微乳液体系的摩尔吸光系数为 7.0×10^4 L/(mol·cm),灵敏度增加了40%。该

法用于5种钢样中微量磷的测定结果良好。微乳液与离子液体具有协同增敏结晶紫-磷钼杂多酸显色体系的重要原因是结晶紫能更多地增溶于微乳液与离子液体形成的液滴内。

参考文献

- [1] 李广超. 工业分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 79.
- [2] 黄易勤, 唐文霞, 甘露. 难溶矿石中低含量磷的测定[J]. 湿法冶金, 2012, 31(3): 194-196.
- [3] 沈九凤, 曾会书. 硅铁中锰、磷、铬的联合测定[J]. 冶金分析, 2012, 32(3): 70-73.
- [4] 开小明. 在淀粉存在下结晶紫-磷钼杂多酸光度法测定微量磷[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(3): 451-452.
- [5] 朱霞石, 郭荣. 非离子型微乳液对结晶紫-磷钼杂多酸光度分析的增敏作用[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 1-4.
- [6] Pádua A A H, Costa Gomes M F, Canongia Lopes J N A. Molecular solutes in ionic liquids: A structural perspective[J]. Acc Chem Res, 2007, 40: 1087-1096.
- [7] Martins M A P, Frizzo C P, Moreira D N, et al. Ionic liquids in heterocyclic synthesis[J]. Chem Rev, 2008, 108: 2015-2050.
- [8] 董彬, 郑利强. 离子液体参与构筑的微乳液: 离子液微乳液[J]. 中国科学, 2010, 40(9): 1266-1275.
- [9] 孟雅莉, 李臻, 夏春谷. 离子液体微乳液体系的应用研究[J]. 化学进展, 2011, 23(12): 2-7.
- [10] 姜蓉蓉, 朱霞石. 微乳液/离子液体协同增敏分光光度法测定水中苯酚[J]. 分析化学, 2011, 39(6): 945-946.
- [11] 郑民, 姜蓉蓉, 朱霞石. Triton X-100/[bmim][PF₆]/水离子液体微乳液增敏荧光猝灭法测定钨(VI)[J]. 分析科学学报, 2012, 28(5): 643-646.
- [12] 张晓红, 许红岩, 葛玲玲, 等. 表面活性离子液体溴化N-十二烷基异喹啉与非离子表面活性剂Triton X-100在水溶液中的混合胶束[J]. 物理化学学报, 2016, 32(1): 356-364.
- [13] 翟翠萍, 刘学军, 王键吉. 核磁共振波谱技术在室温离子液体研究中的应用[J]. 化学进展, 2009, 21(5): 1040-1045.
- [14] 姜文清, 郝京诚. 水相和特殊介质中有序聚集体的结构、性质和应用(I)[J]. 日用化学工业, 2008, 38(4): 257-265.
- [15] 朱朝俞, 乐长高, 谢宗波. 咪唑类离子液体在微环境中形成聚集体的研究进展[J]. 化学试剂, 2011, 33(6): 511-517.
- [16] 秦承宽. 咪唑类离子液体表面活性剂的合成及其形成微乳液的增溶能力研究[J]. 化学试剂, 2011, 33(11): 1029-1032. ■