

冠醚类化合物在化学分析中的应用 —18-冠-6—溴甲酚绿光度测定钾

谢明贵 许建光 周礼泉

黄荣级 李大碚

(四川大学化学系)

(川地攀西地质大队实验室)

Takagi 等人^[1]首先合成了生色冠醚—4'-苦胺基苯并-15-冠-5, 经三氯甲烷萃取后可测定海水中的钾^[2], 经我们改进后可用于岩石和土壤中测定钾^[3]。Sumiyoshi 等人^[4]用苯萃取 18-冠-6—钾和溴甲酚绿用于血浆中钾的测定。但对测定的有关条件缺乏具体的研究。我们发现, 此法的灵敏度虽高, 但选择性不良, 特别是钙的存在有一定干扰, 因此在应用上受到了限制。为了扩大分析范围, 我们提出用草酸锂作为碱土金属离子的掩蔽剂并对有关测定的条件进行了详细研究。在此基础上制定的方法适用于水样及血清中钾的测定。

试 验 部 分

一、主要试剂

钾标准溶液, 10 微克/毫升: 用优级纯氯化钾溶于水中。

醋酸-醋酸锂缓冲溶液 pH 3.66: 向 190 毫升 0.2M 醋酸溶液中加入 0.1M 醋酸锂溶液 50 毫升。在酸度计上检查并进行校正。

溴甲酚绿溶液 0.12%: 120 毫克试剂溶于 40 毫升乙醇中, 加入 50 毫升 pH 3.66 的缓冲溶液, 用水稀释至 100 毫升; 试验乙醇用量时则将同样量的试剂溶于 4 毫升乙醇中, 加入缓冲液后稀至 100 毫升。

草酸-氢氧化锂溶液: 向 20 毫升 0.2M 草酸溶液中加入 33 毫升 0.2M 氢氧化锂溶液, 此溶液的 pH 3.7 左右。必要时在酸度计上检查并进行校正。

18-冠-6—苯溶液 0.3%: 0.75 克 18-冠-6 溶于 250 毫升苯中。

二、主要设备

pHS-2 型酸度计、Unicam SP500 型光度计和 SPECORD UV VIS 型自动笔录光度计。

三、实验方法

一定量钾的标准溶液于具有聚四氟乙烯塑料塞的干比色管中, 加入溴甲酚绿溶液 1.0 毫升, 用水稀至 5.0 毫升, 摇匀。用 5.0 毫升 18-冠-6 的苯溶液萃取 4 分钟, 分层后, 弃去水相, 将苯液置于 1 厘米比色池中, 于波长 410 毫微米用试剂空白参比测量吸光度。

结果与讨论

一、pH 的影响

在有 0.5 毫升 pH 3.66 的缓冲溶液存在下, 分别加入 0.2M 醋酸或醋酸锂至所需之 pH, 然后按实验方法操作。结果说明在 pH 3.4—3.8 范围内对钾的测定没有影响。pH 过高或过低吸光度均下降, 这主要是溴甲酚绿在不同 pH 下以三种型体存在:



而能够和 18-冠-6- K^+ (LK^+) 的络阳离子缔合的只有黄色的一价阴离子之故。

二、乙醇量的影响

我们在工作中发现乙醇存在的量对钾的测定有影响, 因此进行了试验。结果说明, 水相中乙醇的量为 8—10% 时是适宜的。低于 4% 不但空白值升高, 而且结果的重现性不良, 工作曲线不成直线关系。

三、溴甲酚绿的用量

溴甲酚绿的用量经试验, 是随着试剂用量的增加吸光度增高, 而且均成直线关系。这主要是 LK^+ 及其与溴甲酚绿形成的缔合物的稳定性都不是很高的, 一次萃取钾不可能全部进入有机相 (Sumiyoshi^[4] 报告只有 25% 左右), 它只能是随着试剂量的增高而增加。可以根据分析对象中含钾量的高低选择不同的试剂用量, 本实验是在固定试剂为 1.2 毫克的情况下进行的。

四、萃取后放置时间的影响

在两种情况下进行了试验: 一是萃取分相后将有机层移入干试管中密闭保存, 在不同时间内测量吸光度。在此种情况下, 空白和试液的吸光度均随着放置时间的增长而缓慢增加, 但在两小时之内仍成直线关系, 超过 4 小时直线逐渐变成弧形, 因为空白及钾含量低的试液吸光度增加比钾含量高的试液增加的比例要大。二是分相后不移出有机层在不同时间内抽出苯液测量吸光度。在此种情况下, 放置时间在两小时内试验及空白的吸光度的变化很小, 其影响可以忽视, 因此我们在后一种情况下工作。

五、两相比例的影响

由于钾的萃取率不高, 因此受试剂用量及相比等的影响很大。当有机相固定, 其吸光度随水相体积的增大而降低。我们固定水相与有机相比为 5:5, 两相体积的变化最好

不超过 0.2 毫升。

六、温度的影响

试验结果说明, 温度在 20—30℃ 之间对测定没有影响; 10° ± 2℃ 吸光度相对增高约 10%。

七、萃取时间的影响

在萃取时间为 2—5 分钟范围内进行了试验。查明, 萃取 3—5 分钟吸光度一致。我们固定萃取时间为 4 分钟。

八、吸收曲线及灵敏度

试剂空白及缔合物的吸收曲线如图 1 所示。图 1 中的曲线 1、3 和 2、4 是在水相中含溴甲酚绿分别为 1.2 和 2.4 毫克时测定的; 1、2 不含钾, 3、3 均含钾 15 微克。它们的吸收峰均位于波长 405—420 毫微米内, 但是随着溴甲酚绿用量的增加, 方法的灵敏度也提高。据此进行计算: 当溴甲酚绿用量为 1.2 毫克时, 有效表观克分子吸收系数为 4237 (灵敏度 0.0092 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$); 当增至 2.4 毫克时则为 5932 (灵敏度为 0.0066 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

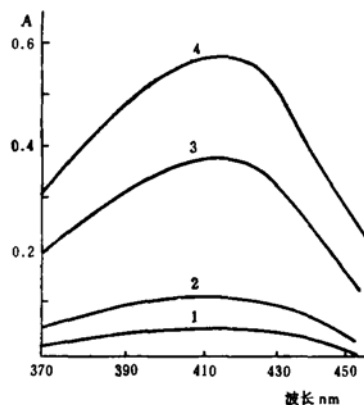


图 1 吸收曲线

九、其它离子的影响及干扰的消除

按实验方法规定的条件, 加入其它离子进行试验的结果说明镁 500 微克、钠 300 微克和铯 5 微克不影响钾的测定; 钙 100 微克使钾的测定结果增高约 2 微克; 铷、锶、钡和铵严重干扰测定。铷、钡和锶在一般物料中

含量不高或甚微，但钙通常都比较大量地存在，其影响是不能忽视的。我们提出用 pH 3.7 的草酸锂溶液作为碱土金属离子的掩蔽剂是有效的，试验结果，在 0.5 毫升草酸锂溶液（约 0.08M）存在下，多至 1 毫克的钙也不再干扰钾的测定。沉淀出的草酸盐分相后集于水相下部，不影响分相。钡、锶单独存在时不被草酸锂沉淀，但有 0.5 毫克钙共存时则发生共沉淀。在此种情况下，锶的影响可以消除，钡的影响可以减小。

草酸锂对测定钾有一定影响，有机相的吸光度随着草酸锂用量的增加而降低。为此我们建议在进行水质分析时，标准系列及试液中均加入 0.5 毫克钙（氯化钙溶液）及 0.5 毫升草酸锂溶液，以消除其影响。在此情况下，工作曲线仍成良好的线性关系，只是稍成弧形（见图 2 中的曲线 2）。

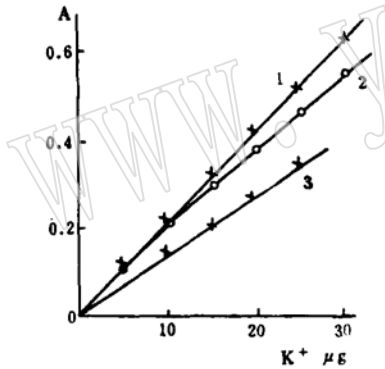


图 2 不同情况下的工作曲线

1—一般情况下；2—钙及草酸锂存在下；
3—三氯乙酸及乙酸锂存在下

此外，还查明 100 微克的铝和锰(II)不影响钾的测定，但 100 微克铁(III)使钾的结果降低约 2 微克。Kolthoff^[5]指出，由“硬”阴离子如 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等组成的络合物不溶于惰性溶剂中，如 LM^+Cl^- 一类的络盐被萃取的程度可以忽视，因此小量 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的存在不妨碍钾的测定。

十、血清中蛋白质的分离

从血清中除去蛋白质的方法较多。钨酸

法虽然有效，但要引入大量的硫酸钠，不利于用本法测定。乙醇法不易将蛋白完全除去。我们采用了下列两种分离方法：

(一) 是以三氯乙酸离心分离^[4]，试验的结果说明，对于 0.2 毫升血清，加入 2.25% 的三氯乙酸 3.8 毫升是适宜的。太少时蛋白质除去不完全，太多时对钾的测定不利。需要说明的是三氯乙酸虽然用乙酸锂中和至 pH 3.7，仍然对钾的测定有影响，因此标准系列中应加入同样量的三氯乙酸并进行中和才能消除其影响（见图 2 曲线 3）。

(二) 是用灼烧法除去蛋白。此法简单，但有两点应该注意：一是需要同时进行空白试验并对测定结果进行校正；二是灼烧温度不要太高，以避免氯化钾分解损失。

分析手续

一、水样中钾的测定

水样中不含铵盐或含量甚微，不足以影响钾的测定结果时可直接取样分析。如果含铵盐量较高，则应按下法处理：一、取水样于聚四氟乙烯坩埚内，蒸发至 1-2 毫升。加入 0.05M 氢氧化锂溶液 0.4 毫升，蒸至近干，再加入 1:1 盐酸数滴，蒸干至无酸气。用热水溶解后稀释至一定体积。二、取水样于光洁的磁坩埚内，蒸干并在 400℃ 左右灼烧除去铵盐，冷却后加入 1:1 盐酸数滴，蒸干至无酸气，用热水溶解后稀释至一定体积。

取部份上述溶液注于 25 毫升干比色管中，加入 0.5 毫升氯化钙溶液（1 毫克钙/毫升）、0.5 毫升草酸一氢氧化锂溶液及 1.0 毫升溴甲酚绿溶液，用水补至 5 毫升，摇匀。用 5 毫升 18-冠-6 的苯溶液按实验方法萃取，色比

标准系列：取 0、5、10、……30 微克钾的标准溶液注于 25 毫升比色管中，加入和试液

同样量的钙溶液及草酸—氢氧化锂溶液，按上述方法进行测定并绘制工作曲线。

二、血清中钾的测定

取血清 0.2 毫升注于 10 毫升离心试管中，加入 2.25% 三氯乙酸 3.8 毫升，摇匀，于 2000 转/分的速度离心 5 分钟。取上层清液 2.0 毫升注于 25 毫升干比色管中，加入 0.25M 乙酸锂溶液 1.0 毫升，此时溶液的 pH 为 3.7（由于试剂不同，最好预先试验后确定加入的数量，以中和至溶液的 pH 3.6—3.7 为准）。加入溴甲酚绿溶液 1.0 毫升，按

上述方法继续进行操作。

标准系列取 0、5、10、…30 微克钾的标准溶液注于 25 毫升干比色管中，加入和试液相同量的三氯乙酸及乙酸锂溶液，按上述分析手续进行测定并绘制工作曲线。

在 600—650℃ 灼烧除蛋白测定钾时，则标准系列中勿需加入三氯乙酸及乙酸锂溶液。

水样及血清中钾的测定结果如表 1 和表 2。

水样中钾的测定结果

表 1

编号	钾的测定结果 ppm		其它离子金属 ppm			
	本法	原子吸收法	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
1	3.83	3.65	18.5	37.1	10.3	0.0
2	2.60	2.05	0.3	21.6	7.8	痕量
3	1.67	1.60	3.5	58.1	26.7	痕量
4	0.87	0.72	1.1	26.4	14.8	痕量

血清中钠的测定结果

表 2

编号	钾的测定结果, ppm			
	本法		原子吸收法	
	A	B	A	B
1	183, 173	168	194, 176	162
2	202, 208	210, 200	212, 208	206, 188

注：A—三氯乙酸除去蛋白，B—灼烧除去蛋白。

参 考 文 献

- [1] Takagi, M. et al., 1977, *Analytical Letters*, 10 (13), 1115.
- [2] Nakamura, H. et al., 1979, *Talanta*, 26 (10), 921.
- [3] 谢明贵, 黄荣级等, 1981, 四川大学学报 (自然科学), 2, 121.
- [4] Sumiyoshi, H; Nakahamu, K. *Talanta*, 24, 763.
- [5] Kolthoff, L. M. *Anal. Chem.* 1979, 51 (5), 1R.

www.yskw.ac.cn

Application of Crown Ether Compounds in Chemical Analysis

—Determination of Potassium with 18-Crown-6-

Bromocresol Green

Xie Minggui, Xu Jianguong, Zhou Liquan

Huang Rongji, Li Dapei

Abstract

In this paper, the conditions for the determination of potassium with 18-crown-6-bromocresol green by spectrophotometric method have been studied in detail. The LiOH—H₂C₂O₄ solution (pH3.7) was chosen as a masking reagent, then the selectivity of this method was increased. This procedure can be applied directly in the concentration range of 0—30 μg of potassium in water samples containing no ammonium ion.