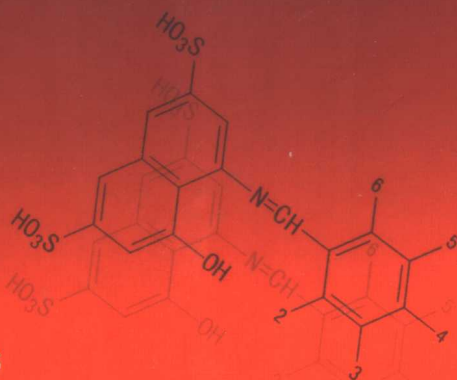
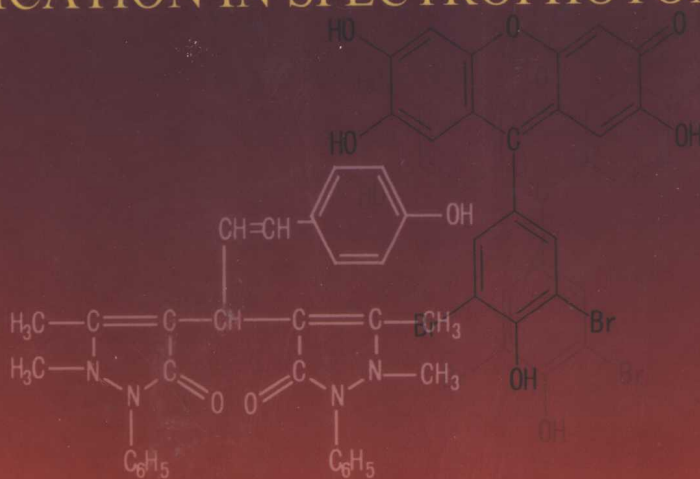


潘教麦 李在均 张其颖 方国臻 编著

新显色剂

及其在光度分析中的应用

NEW CHROMOGENIC REAGENTS AND THEIR
APPLICATION IN SPECTROPHOTOMETRY



化学工业出版社

新显色剂及其在光度分析中的应用

NEW CHROMOGENIC REAGENTS AND THEIR
APPLICATION IN SPECTROPHOTOMETRY

潘教麦 李在均 张其颖 方国臻 编著

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

新显色剂及其在光度分析中的应用/潘教麦等编著.
北京: 化学工业出版社, 2003. 9
ISBN 7-5025-4772-X

I. 新… II. 潘… III. ①色谱试剂-基本知识②色
谱试剂-应用-元素分析-比色法 IV. TQ421.3②0657.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 080958 号

新显色剂及其在光度分析中的应用
NEW CHROMOGENIC REAGENTS AND THEIR
APPLICATION IN SPECTROPHOTOMETRY

潘教麦 李在均 张其颖 方国臻 编著

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 蒋宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市振南印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 16½ 字数 401 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4772-X/TQ·1808

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

新试剂的分子设计及合成是分析化学中一个基础性研究领域。20 世纪上半叶化学反应性研究曾是分析化学发展的核心方向。在北美、西欧，继而在东欧、日本和我国，曾相继出现过有机分析试剂研究的兴盛期。这方面研究基本上集中在光度分析包括荧光分析领域。随着分析化学仪器进程的深化，传统的光度分析的研究工作已渐稀少，但在许多部门的例行分析工作中，光度分析由于简便易行且重现性较好，仍在继续采用。这类分析方法无需复杂的精密仪器，很适合我国国情，因而在我国的应用面仍相当广泛。这里讲的是传统光度分析方法，未包括诸如高效液相色谱、毛细管电泳、流动注射分析中紫外-可见光度检测器（是应用最广的检测器，例如高效液相色谱中有人估计约占 80%）。最近收到从荷兰寄来的国际分析化学期刊中，见到固相紫外光度法（solid phase ultraviolet absorptiometry）文章，这实际上就是本书中潘先生所称 ion-exchanger phase spectrophotometry。在当今开展的研究工作方面，光纤传感器（“光极”）、柱后衍生化光度检测等实际上是光度分析的直接延伸；电化学传感器、生物传感器中活性物质的合成、色谱柱材料的制备等则是分析试剂合成的发展。可以说，光度分析作为一种基础分析方法并未从分析实践中消失，分析试剂包括有机分析试剂的研究在分析化学研究中仍构成基础化学内涵的组成部分。潘先生长期从事有机分析试剂及其在光度分析中应用研究工作，著述甚丰。他还十分重视有关成果的实际应用，曾亲自下到仪器厂指导以光度分析为基础的用于快速分析的仪器生产。最近，潘先生与李在均、张其颖、方国臻等同志编写的《新显色剂及其在光度分析中的应用》的著作是有机分析试剂与光度分析方面很有参考价值的文献。潘先生嘱写几行话，是为序。

俞汝勤

2003 年 6 月

前言

20 世纪 80 年代以来,随着新型有机显色剂的研制成功和分光光度计的迅速普及,迎来了我国光度分析研究的兴盛期。现代光度分析具有灵敏度高、选择性好、仪器价格低廉、操作简单等显著特点,成为目前实际工作中使用最多的分析方法之一。在光度分析中,显色剂占据重要地位,新试剂的研制一直倍受关注,它是光度分析发展的源泉。20 多年来,我国分析工作者在金属离子显色剂的合成方面做了大量工作,其中许多研究达到国际领先水平。但这些成果分散在浩如烟海的文献之中,只有花费大量的时间和精力,才能查阅到所需要的信息。本书以新显色剂为题,目的是对显色剂的最新发展进行归纳和总结。全书共分七章,第一章是光度分析概述。从第二章开始,分门别类地介绍几类重要的显色剂。它们包括变色酸偶氮类、荧光酮类、吡啶类、三氮烯类、吡啶偶氮类、5-偶氮罗丹宁类、甲亚胺 H 类、偶氮苯类和安替比林甲烷类试剂。这些试剂在现代光度分析中不仅研究最多、应用最广泛,同时也反应了有机显色剂发展的趋势。

在编著过程中,作者始终坚持四个原则。一是系统性。每一类试剂的介绍均从试剂的结构、命名、合成、性能及应用这几个方面展开,层次分明,读者能方便地阅读和理解相关内容,具有较强的系统性。二是理论性。本书是在查阅大量文献并结合自己科研体会的基础上提炼而成。作者对试剂结构与性能之间的关系有较深入的理解,并在各章中作了较多的阐述,可为从事光度分析或相关学科的研究人员提供指导和借鉴作用。三是实用性。书中对每一类试剂的应用通过表格的形式列出,读者能方便地对新显色剂的全貌有一个基本认识。另外书中还较详细地介绍了 160 多种具体的分析方法。这些方法是从大量研究成果中精选出来的,它们涉及到几十种元素和诸多领域。其中绝大多数是经一线工作人员长期使用,因而方法具有可靠性高、适用面广的特点。为了方便查阅,在本书的附录中还编有方法索引。四是反应最新的科研成果。全书共参阅国内外文献 1000 篇以上,时间跨度从 20 世纪 80 年代直到 2002 年,书中集中反应出当代有机显色剂的合成及应用方面的最新成果及发展方向。鉴于有机显色剂已从光度分析渗透到其它诸多仪器分析领域,推动着整个分析化学学科的快速发展,书中对这些方面的情况也有一些介绍。另外,近年来吡啶试剂作为超分子化学研究的材料,在生物活性物质的分子识别、分子组装、超分子催化及模拟酶的研究中发挥重要作用,本书第四章吡啶类显色剂中进行专门介绍。

在我们的工作中,曾多次获得国家自然科学基金资助,许多朋友给予了热情鼓励 and 无私帮助,使我们的研究得以延续和深化。生产一线的化验人员协助并参与了大部分工作,使我们的成果不仅具有先进性,而且有更大的实用性。特别是中国科学院院士,湖南大学原校长俞汝勤教授为本书作序,在本书的出版过程中,化学工业出版社编辑给予大力支持。借此机会,向给予我们帮助、支持和关心的所有专家、学者、朋友们、同志们表示衷心感谢。但由于我们水平有限,书中难免会有缺点甚至错误,希望读者多提出批评和修改意见。

潘教麦 李在均 张其颖 方国臻

2003 年 6 月

内 容 提 要

上世纪 80 年代以来,以新试剂新方法为主要特色的现代光度分析获得空前发展,形成了有机光度试剂研究的兴盛期,我国科学家做了大量原创性工作,在很多方面的研究居国际领先水平。本书作者在有机分析试剂的合成、结构与功能分析方法建立,高速分析仪器研制等领域进行了深入细致的研究,取得了大量科研成果。本书是作者在工作经验及大量文献总结的基础上精心编撰而成,全书共七章,较系统、全面地介绍了变色酸偶氮类、荧光酮类、卟啉类、重氮氨基偶氮苯类、吡啶偶氮类、5-偶氮苯类、亚甲胺 H 类、偶氮苯类和安替比林试剂的合成及在光度分析中的应用。书中注重理论与应用性相结合,列出了 40 个元素的 150 个新方法,并引用了丰富的文献。

本书可供从事冶金、机械、电子、地质、环保、化工、食品等行业从事理化检验的一线人员使用,也可作为高等学校化学系师生的教学参考书,对从事其它分析或相关专业的人员也有很高的借鉴与参考价值。

目 录

第一章 光度分析	1
第一节 有机分析试剂的发展	1
第二节 显色反应体系的发展	2
一、三元络合物体系	2
二、混配化合物体系	3
三、离子缔合物体系	3
第三节 光度分析新方法	4
一、动力学光度法	5
二、流动注射光度分析	8
三、萃取及固相光度法	10
四、化学计量学光度法	11
参考文献	12
第二章 变色酸偶氮类显色剂	18
第一节 概述	18
第二节 偶氮肼和偶氮膦类显色剂	18
一、结构与性能	18
二、试剂的合成和纯化	21
三、在光度分析中的应用	22
（一）对甲基偶氮氯膦	28
（二）对氯偶氮氯膦	29
（三）对硝基偶氮氯膦	31
（四）对乙酰偶氮氯膦	34
（五）二溴对氯偶氮氯膦	35
（六）二溴硝基偶氮氯膦	36
（七）间磺酸基偶氮氯膦	37
（八）间氯偶氮氯膦	38
（九）间羧基偶氮氯膦	39
（十）间硝基偶氮氯膦	41
（十一）对羧基偶氮氯膦	42
（十二）均三溴偶氮氯膦	42
（十三）均三溴偶氮肼	44
（十四）二溴对磺酸基偶氮肼	45
（十五）二溴对甲偶氮羧肼	46
（十六）二溴对氯偶氮肼	48

(十七) 二溴对氯偶氮羧肼	49
(十八) 二溴对硝基偶氮肼	50
(十九) 二溴邻硝基偶氮肼	50
(二十) 二溴羧基偶氮肼	52
第三节 偶氮磺类试剂	53
一、试剂的结构与性能	53
二、偶氮磺类试剂在光度分析中的应用	53
(一) 二溴对甲偶氮磺	55
(二) 二溴对甲偶氮甲磺	56
(三) 二溴对甲偶氮氯磺	57
(四) 二溴对甲偶氮溴磺	58
(五) 二溴对氯偶氮甲磺	60
第四节 偶氮羧类试剂	60
一、结构与性能	60
二、在光度分析中的应用	61
(一) 间羧基偶氮羧	63
(二) 对羧基偶氮羧	63
(三) 二溴对甲基偶氮溴羧	64
(四) 对乙酰基偶氮羧	65
(五) 二溴对甲偶氮羧	65
第五节 其它类变色酸偶氮试剂	66
(一) 均三溴氯磺酚	66
(二) 间乙酰基氯磺酚	67
(三) 4,8-萘二磺酸偶氮氯磺酚	68
(四) 间磺酸偶氮安替比林	69
(五) 间羧基偶氮苦胺酸	69
(六) 间氯偶氮安替比林	70
(七) 苦胺酸偶氮变色酸	73
(八) 铬偶氮酚 KS	74
参考文献	74
第三章 荧光酮类显色剂	82
第一节 概述	82
一、结构与性能	82
二、合成与纯化	86
第二节 在光度分析中的应用	87
一、分光光度法	87
二、荧光光度法	103
三、显色剂的应用	104

(一) 水杨基荧光酮	104
(二) 邻硝基苯基荧光酮	106
(三) 二溴苯基荧光酮	108
(四) 二溴对羟基苯基荧光酮	109
(五) 5'-硝基水杨基荧光酮	112
(六) 邻氯苯基荧光酮	113
(七) 4,5-二溴邻硝基苯基荧光酮	115
(八) 对氯苯基荧光酮	115
(九) 三甲氧基苯基荧光酮	116
(十) 对羧基苯基荧光酮	116
参考文献	118
第四章 卟啉类显色剂	125
第一节 概述	125
一、结构与功能	125
二、卟啉试剂的合成	125
三、主要分析特征	126
第二节 卟啉试剂在光度分析中的应用	132
(一) <i>meso</i> -四(4-甲氧基苯基)卟啉	132
(二) <i>meso</i> -四(4-三甲胺苯基)卟啉	149
(三) <i>meso</i> -四(4-甲基-3-磺酸基苯基)卟啉	149
(四) <i>meso</i> -四(4-磺酸基苯基)卟啉	152
(五) 二溴羟基苯基卟啉	154
第三节 卟啉试剂在超分子化学方面的应用	156
一、分子识别及其分析应用	157
二、分子组装及其应用	158
三、超分子催化及模拟酶的分析应用	159
参考文献	159
第五章 三氮烯类显色剂	163
第一节 概述	163
一、试剂的合成及纯化方法	163
二、分子结构与分析性能	163
三、三氮烯试剂的分析性能特征	166
四、测定方法与应用范围的新发展	167
第二节 在光度分析中的应用	168
(一) 邻羧基苯基重氮氨基偶氮苯	182
(二) 1-(5-羧基-1,3,4-三氮唑基)-3-[4-(4-硝基苯基偶氮)苯基]-三氮烯	183
(三) 3,5-二溴-2-吡啶重氮氨基偶氮苯	184
(四) 2-羟基-3-羧基-5-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯	184

(五) 2-羟基-5-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯	186
(六) 邻甲氧基苯基重氮氨基偶氮苯	186
(七) 邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯	187
(八) 苯基重氮氨基偶氮苯	188
参考文献	190
第六章 吡啶偶氮类试剂	193
第一节 概述	193
一、吡啶偶氮类试剂的分类	193
二、结构与性能的关系	194
第二节 吡啶偶氮试剂在分析化学中的应用	196
一、光度分析	196
二、原子吸收光度法	203
三、色谱技术	203
四、萃取技术	204
五、电分析化学	204
六、金属离子指示剂	204
第三节 在光度分析中的应用	204
(一) 2-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚	204
(二) 2-(3,5-二氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺	205
(三) 5-(5-硝基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯	207
(四) 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚	207
(五) 1-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2-萘酚-6-磺酸	209
(六) 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚-6-磺酸	211
参考文献	211
第七章 其它类显色剂	216
第一节 概述	216
一、5-偶氮罗丹宁类试剂	216
二、亚甲胺 H 类试剂	218
三、偶氮苯类试剂	219
四、安替比林甲烷类试剂	220
五、其它类显色剂	224
第二节 应用	224
(一) 对氯苯酚偶氮罗丹宁	224
(二) 对溴苯酚偶氮罗丹宁	225
(三) 邻磺酸基苯偶氮罗丹宁	225
(四) 1-(2-羟基-3-甲氧基苯甲醛缩氨基)-8-羟基-3,6-萘二磺酸	226
(五) 2,3,4-三羟基-4'-碘偶氮苯	226
(六) 1-[(2,3,4-三羟基苯)偶氮]-4'-苯甲酸	227

(七) 三羟基-4'-磺基偶氮苯.....	227
(八) 二硫代二安替比林甲烷 (DTPM)	229
(九) 二安替比林苯乙烯基甲烷	230
(十) 1,5-二(2-羟基-5-溴苯)-3-氰基甲脞	232
参考文献.....	232
附录.....	235
I. 元素测定方法索引	235
II. 标准溶液配制	239
III. 某些金属离子的萃取条件	249
IV. 国际相对原子质量表	251

第一章 光度分析

20 世纪 80 年代以来,光度分析从迅速发展走向成熟和辉煌,在我国出现了一个有机试剂合成的兴盛期,广大分析学者做了大量原创性工作,在一些领域的研究达到国际领先水平。这一时期,有关光度分析的学术活动十分活跃,两年一届的全国多元络合物会议至今已连续举办 8 次,此外,还有全国有机分析、全国发光分析、动力学分析和全国分析化学年会等学术会议;光度分析的学术论文占同时期分析化学论文总数的 30%~40%;并有多部专著和教材面世,对光度分析的新试剂、新理论和新方法进行了较为系统的总结。随着研究的深入,现代光度分析应用范围不断扩大,已从传统的无机分析领域扩大到生命活性物质(核酸、蛋白质、氨基酸等)、环境污染物和形态分析,其中在生物分析方面的应用呈明显上升之势。如利用氯磺酚 S 与蛋白质的作用,检测 $\lambda = 632\text{nm}$ 处吸光度的变化,用于白蛋白、 γ -球蛋白、卵蛋白、血红蛋白、胃蛋白酶、溶菌酶、糜蛋白酶的测定;利用四氯苯醌与磺胺类药物的荷移反应进行药物分析。目前,在中国国家标准中,光度分析方法超过 70 种,它涉及金属、合金、钢铁、矿石、煤炭、轻工等行业各类样品中 50 多种元素的测定,此外,一些部颁标准或行业标准也涉及大量光度法。这些标准方法的确立极大地推动了光度分析在实际工作中的广泛使用。

第一节 有机分析试剂的发展

有机分析试剂的合成是光度分析最为基础的课题,近年来研究最为活跃的有机显色剂主要有变色酸偶氮类、荧光酮类、吡啶类、三氮烯类、吡啶偶氮类、噻唑偶氮类、安替比林类及生物探针试剂。其中我国科学家在无机金属离子显色剂的合成方面做了大量工作,取得了世人公认的成绩。如华东师范大学和武汉大学开展变色酸偶氮类试剂的合成应用 30 多年,曾多次获得国家自然科学基金资助,成功开发出上百种新型变色酸偶氮类试剂。这些试剂具有性能稳定、反应迅速、灵敏度高和选择性好等特点,成功地解决了轻稀土、重稀土、稀土总量及稀土伴生元素的化学分析。除此以外,该类试剂还应用于碱土金属、过渡元素的测定;荧光酮类试剂是主要应用于高价金属及两性元素分析,它灵敏度高,对大多数金属元素有较好的选择性,因此在金属材料、地质样品及生物样品中微量高价离子和两性元素的检测方面广泛使用,是较为理想的分析试剂之一。此类试剂的干扰主要来自高价金属离子或两性金属离子之间,但近年来人们通过在苯基荧光酮试剂中苯环上不同位置引入各种取代基以改善试剂的分析性能,收到了良好的效果。我们新近合成的三甲氧基苯基荧光酮,在高浓度的磷酸介质中,试剂与锆发生灵敏的显色反应,几乎所有的金属离子均有高的允许量,尤其是对钼、钨、钛等高价离子有很好的选择性,已成功地用于食品中痕量锆的测定,引起国外同行较大的兴趣,成为目前最为理想的锆试剂之一。吡啶类试剂被称为超高灵敏显色剂,它与金属离子形成的配合物的摩尔吸光系数一般在 10^5 以上,个别甚至达到 10^6 或 10^7 ,试剂的高灵敏度引起了分析工作者的极大关注,但这类试剂与金属离子的显色反应往往对比度小和

选择性差,极大地制约着它在实际分析中的应用,但这种现象近年已得到很大的改善。人们在苯基上引入卤素等供电子基团,使显色反应能在一个较宽酸度范围内进行,从而大大提高了试剂的选择性。如我们合成的 *meso*-四(3,5-二溴-4-羟基苯基)卟啉,它有较好的灵敏度和选择性。在氢氧化钠介质中,用 8-羟基喹啉作催化剂,仅有铅与试剂发生灵敏的显色反应,已用于生物样品中痕量铅的测定,方法简便可靠,是目前最为理想的铅试剂之一。三氮烯类试剂是 I B、II B 族元素的高灵敏显色剂,尤其是对镉和汞的分析取得了很大成功,这类试剂的特点是灵敏度高,它的摩尔吸光系数大都在 10^5 以上。在显色反应过程中, I B、II B 和 III V 族元素相互干扰,当它们共存时往往需要预先分离,这是有待解决的问题。本书将对目前应用最为广泛的变色酸偶氮类、荧光酮类试剂、卟啉类、三氮烯类和吡啶偶氮类试剂分章节详细讨论,其它类型试剂的情况可参阅相关的综述文献。

生化分析试剂种类较多,它用于生化反应机理、生物组织学及至亚细胞结构的研究,是一类十分重要而特殊的分析试剂。新型生化分析试剂的发展,可促进生物化学、临床及免疫学和食品安全等相关学科的发展。发达国家已开发出数量众多、品种齐全的功能性生化分析试剂及相关产品,如各种生化试剂盒。国内在这方面的研究还处于起步阶段,所使用的试剂主要来源于进口,因此在相关领域的研究难以取得原创性成果,这是我们今后应集中攻关的领域。

第二节 显色反应体系的发展

在光度分析的发展中,人们通过改变显色剂与测定组分生成配合物的方式来实现提高方法的灵敏度、选择性和试剂水溶性,建立了许多新的显色反应体系。在它们中最重要也是应用较多的有三元络合物、混配合物和离子缔合物体系,现分别加以讨论。

一、三元络合物体系

人们通常把由表面活性剂、被测组分和显色剂所组成的显色反应体系简称为三元络合物体系。三元络合物体系将一些有机显色剂如卟啉类、荧光酮类、三氮烯类和吡啶偶氮类试剂的研究引向深入,开辟了光度分析的新天地。从总体来看,表面活性剂在显色反应中的主要作用是对体系的增溶和增敏。

1. 增溶作用

表面活性剂溶液在形成胶束后,具有能使在某种浓度以上难溶于水的物质在水中溶解度显著增加,这种特性称为增溶作用,增溶物的化学位大大降低,使整个体系更为稳定。由于表面活性剂的增溶作用,可使原本水溶性差难以在水相中进行的显色反应得以完成,因此增溶作用是表面活性剂在分析化学中广泛应用的一个重要原因。值得注意的是在表面活性水溶液中加入无机盐电解质常使增溶作用变强。如在离子型表面活性剂溶液中,加入含有相反离子的无机盐其 CMC 浓度降低,增溶量增加,并随加入盐的浓度增大而增高。但是,一些无机盐加入也可能降低电中性有机物在水中的溶解度。

2. 增敏作用

经研究发现在许多显色反应体系中,加入适当的表面活性剂,不仅能提高试剂在水中的溶解度,而且还可大大地提高方法的灵敏度,这种效果甚至可以反过来测定样品中表面活性剂的浓度。增敏的机理目前尚无统一的认识。离子型表面活性剂增敏作用理论主要有西田宏

的“拟匀相萃取模型”和小原人司的“电荷胶束模型”。“拟匀相萃取模型”把胶束增敏归于高配络合物的形成，高配络合物的形成增加了有色分子的有效截面积，提高了显色反应的灵敏度。“电荷胶束模型”认为阳离子表面活性剂兼有浓缩效应和电荷效应，配位体在胶束界面的吸附、浓缩与胶束增溶和电荷集合体的电荷作用在一起，参与了高配络位物形成反应，从而引起增敏作用。我国学者郑用熙教授提出的“双区作用”模型认为表面活性剂的单分子对显色反应也能起增敏作用，单分子作用区和胶束作用区均可用于分光光度法测定。此外，还有从结构化学角度来解释增敏机理的理论“配位体-配位体相互作用理论及协同微扰机理”。

关于非离子表面活性剂增敏作用的“配位体-配位体相互作用”模型，认为显色剂中的羧基氧原子或烃基氢原子与非离子表面活性剂的醚氧原子形成氢键，显色剂的另一端与金属离子成键，导致更大范围的 π 电子跃迁，给电子和吸电子基作用相结合，导致吸收峰明显红移，摩尔吸光系数显著增大。Cabbhh等提出的胶束“催化场”模型，认为非离子表面活性剂胶束的作用，不仅可改变有机显色剂的离解平衡，而且还可能改变金属存在的状态，从而促进了配位物的形成。此外，还有人认为非离子表面活性剂使显色剂起反应的异构体稳定化，聚氧乙烯型非离子表面活性剂的醚氧能形成氢键的特性，可使有些显色剂发生显色反应的特色异构体稳定化，从而增敏该显色反应。

关于表面活性剂在光度分析中的应用已渗入以后各章节中，在此不再列表。

二、混配化合物体系

由多种组分形成的复杂配合物称为混配化合物，近年来在光度分析中获得应用，将其一部分列于表 1-1。

表 1-1 混配化合物在光度分析中的应用

元素	反应体系	反应条件	波长 /nm	应用对象	线性范围 /($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	文献
Bi	Sc-三溴偶氮肿	HCl	635	药品	0~15	1
	DBC-偶氮肿-Sc	0.24mol/L HCl	635	合金钢	0~9	2
Cd	邻苯二酚紫-KI-DPB	pH=5.0~6.0(HAc-NaAc)	710	水样	0~12	3
CN ⁻	3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮-吡啶-氯胺 T	pH=8.0(硼酸-硼砂)	617	废水	0.025~6	4
Cr	二安替比林基-对氯苯基甲烷-Mn(II)	H ₃ PO ₄	485	电镀废水	0~8	5
	二安替比林甲烷-Mn	H ₃ PO ₄	485	水样	0~8	6
Cu	10-(2-羧基苯偶氮)-9-菲醌-PVA	pH=5.3(HAc-NaAc)	543	钢铁, 铝合金	0~20	7
	铬天青 S-喹啉-溴化十六烷基三甲基铵	pH=6.9~8.0 (磷酸二氢钾-氢氧化钾)	592		0~20	8
	SCN-RB	H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄	595	铝粉	0~7.5	9
	meso-四(5-溴-2-羟基苯基)卟啉-SDS-吡啶	pH=3.0(HCl-NaAc)	417	废水	0~40	10
Fe	Phen-Mo	pH=4.0~7.0	421	铝粉	0~18	11
Mn	二安替比林-乙氧基苯基甲烷	H ₃ PO ₄	450	茶叶, 水样	0.05~1.0	12
Mo	5-Br-PADAP-OP	pH=3.2(HAc-NaAc)	610	钢铁	0~30	13
NH ₄ ⁺	水杨酸-亚硝基铁氰化钠	强碱性	698	土壤	0~25	14
Pb	Bi-三溴偶氮肿	0.1~0.6mol/L HCl	640	废水	0~8	15
Se	KI-结晶紫	1.0mol/L HCl	555	中草药	0~20	16

三、离子缔合物体系

被测组分与配体或其它金属离子形成的复杂化合物称为离子缔合物，尤其是近年出现了

一系列超高灵敏的离子缔合物体系，更加引起分析工作者的关注，使离子缔合物体系在光度分析中获得较大的应用（见表 1-2）。

表 1-2 离子缔合物体系在光度分析中的应用

被测物质	反应体系	反应条件	波长 /nm	应用对象	文献
As	钼酸铵-酒石酸锑钾-高锰酸钾	H ₂ SO ₄	720	碱式碳酸锌	17
Au	钨酸钠-耐尔蓝	1.4mol/L HCl	580	活性炭,矿砂	18
	钨酸钠-罗丹明 B-PVA	稀硫酸	565	矿砂	19
Bi	结晶紫-亚硝基 R 盐	pH=9.80	600	水样,合成试样	20
	溴邻苯三酚红-乙基紫-PVA	pH=2.5	500	铜合金	21
Cd	KI-吡啶红-PVA	稀 H ₃ PO ₄	580	金属,粮食,自来水	22
Co	对氯偶氮氯磷-NaAc	pH=2.0~2.5	764	钒钛磁铁矿	23
Cu	钨杂多酸-耐尔蓝-阿拉伯胶水样	1.0mol/L H ₂ SO ₄	580	人发,中药,蔬菜	24
	钨酸钠-丁基罗丹明 B-PVA	1.2mol/L H ₂ SO ₄	570	人发,中药	25
	钨酸钠-罗丹明 B-PVA	0.96mol/L H ₂ SO ₄	570	水样	26
Fe	结晶紫-KSCN	pH=1.38(HCl)	625	血清	27
I ⁻	碘酸盐-结晶紫-阿拉伯胶	H ₂ SO ₄	552	生物样品	28
IO ₃ ⁻	3,5-二溴-PADAP-SCN	2mol/L H ₂ SO ₄	620	海带	29
	5-Br-PADAP-SCN-Tween-80	3mol/L H ₂ SO ₄	550	氯酸钾,硝酸钠	30
Mo	4-(2-苯并噻唑偶氮)邻苯二酚-二苯胍合金	pH=4.5	546	钢	31
	硫氰酸盐-孔雀绿-PVA-Cu	H ₂ SO ₄	610	钢铁	32
	硫氰酸盐-结晶紫-PVA	9mol/L H ₂ SO ₄	614	钢铁	33
P	罗丹明 B-磷钼杂多酸-PVA	0.4mol/L H ₂ SO ₄	592	黑色食品	34
	钼酸铵-孔雀绿-PVA	0.3mol/L H ₂ SO ₄	645	水样	35
Pt	丁基罗丹明 B-KI-PVA	0.32mol/L HCl	595	催化剂	36
Rh	钼酸盐-罗丹明 B-PVA	HClO ₄	580	铝基催化剂	37
Si	钼酸铵-抗坏血酸	pH=1.3(HCl)	770	沸石分子筛	38
	钼酸铵-赤霉素	0.2mol/L H ₂ SO ₄	810	钢铁	39
Te	钨酸钠-丁基罗丹明 B-PVA	1.4mol/L H ₂ SO ₄	565	烟尘	40
Th	钼酸铵-PVA-耐尔蓝	HClO ₄	590	矿样	41
V	磷钨钼钒杂多酸		460	高速钢	42
Y	钼酸铵-PVA-耐尔蓝	HClO ₄	590	镁合金	43
	钼酸铵-丁基罗丹明 B-PVA	1.2mol/L HClO ₄	580	矿样	44
	钼酸铵-罗丹明 B-PVA	1.0mol/L HClO ₄	590	矿样	45
Zn	邻菲罗啉-四碘荧光素-阿拉伯树胶-TritonX-100	pH=5.4	560	自来水	46
氯氮平	7,7,8,8-四氟基对二亚甲基苯醌	丙酮	743	氯氮平片	47
头孢氨	苯四氯醌	乙二醇-甲醇-乙酰丙酮	450	先锋霉素胶囊	48
诺氟沙星	对苯醌	乙醇	490		49
	四氯对苯醌	pH=9.0(硼砂)	375		
	四溴对苯醌	pH=9.0(硼砂)	370		
	2,3-二氟-5,6-二氯-1,4-对苯醌乙醇药片		470		

第三节 光度分析新方法

新方法的研究也是光度分析中的一个重要内容，近年来出现了许多新方法并得到迅速的应用。如浮选技术、多波长及多元回归、流动注射示差光度法、等吸收波长分光光度法、多波长 K 系数法、树脂相光度法、吸光度负值应用、退色光度法、多波长组分加入法、在线分离光度法、计算导数分光光度法、转换曲线分光光度法和流动注射双光束分光光度法等。

在本节中我们将对动力学光度法、流动注射光度分析、萃取及固相光度法和化学计量学光度法作些简要的概述，其它光度分析新方法详见有关综述文献。

一、动力学光度法

动力学光度法是基于显色反应的动力学特性而建立起来的光度分析新方法，包括速差动力学光度法、胶束介质动力学光度法、催化动力学光度法和酶促动力学光度法等。催化动力学光度法因其特有的高灵敏度在光度法占有重要地位。近年来，利用催化反应测定的论文呈现上升之势，其测定范围已包括许多过渡金属、贵金属、非金属和无机阴离子，涉及的元素有汞、锡、银、钯、铁、钒、锰、铜、锌、钴、碘、铋、铬、钨、溴、钛、钙、锶、硒、镍、钨、钼和铝，涉及的阴离子有 SCN^- 、 BrO_3^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 。目前，催化动力学光度法在有机物分析中也得到较多应用，如草酸、苯胺、 α -萘胺、甲醛、胍、高锰酸和 α, α -联吡啶。酶催化动力学光度法具有高灵敏度、选择性好等特点，近年来也呈现快速发展的势头。如利用 β -CD-血红蛋白、酞青类化合物、血红蛋白作为过氧化物模拟酶，以某些苯胺衍生物、苯酚衍生物作氢供体，测定过氧化氢已有不少文献报道。过氧化物酶及其模拟酶对氢受体有比较严格的专一性，而对氢供体并没有很严格的限制，因此近年来对过氧化物酶底物体系进行了许多研究，以血红蛋白为模拟酶研究不同氯取代苯酚衍生物作氢供体底物时显色反应特性，显色反应灵敏度顺序为：

2,3,4-三氯苯酚>2,4-二氯苯酚>对氯苯酚>邻苯二酚>苯酚>2,3,4,6-四氯苯酚

最近研究表明，苯基荧光酮试剂也是一类很好的过氧化物酶及其模拟酶的氢供体底物。酶催化法也可用于测定酶的活性。胶束介质在动力学光度法中的应用（表 1-3）是值得注意的研究方向，胶束多相体系可以改变酶催化反应的平衡动力学和光谱性质，反相胶束介质可以模拟细胞膜的微环境，提高分析方法的灵敏度，基于 β -CD-血红蛋白的酶催化特性和 Brij-35 胶束介质的增敏效应，提高了测定过氧化氢的灵敏度，新近提出了一种基于检测茶碱中间体的高选择性动力学光度法。详细研究了各种内外源型黄嘌呤衍生物和其它相关生理条件下可能共存物的影响（如咖啡因研究及测定），可用于血清中茶碱的测定。

表 1-3 动力学光度法

被测物质	反应体系	反应条件	波长 /nm	应用对象	文献
Al	H ₂ O ₂ -桑色素	pH=10.5(氨水-氯化铵)	390	水,化学试剂	50
Ag	硫酸钾-维多利亚蓝-2,2'-联吡啶-TritonX-100 亚铁氰化钾	pH=5.0(HAc-NaAc) pH=2.5	620	黑白照相纸	51
			510	水样	52
As	玫瑰茄红-Sn-PVA 溴酸钾-KBr-锑试剂	pH=0.70(HCl-KCl) H ₂ SO ₄	553	废水	53
			512	工业废水	54
AsO ₄ ³⁻	Zr(IV)-MTB-CTMAB-La	0.18~0.20mol/L HCl		合成样品	55
Bi	H ₂ O ₂ -苯酚红	pH=8.8(硼砂-盐酸)	560	纯铅	56
BrO ₃ ⁻	二甲酚橙	0.8mol/L HCl	430	化学试剂	57
Ca	三溴偶氮胂-KIO ₄	稀 H ₂ SO ₄	530	水样	58
Ce	二甲基黄 H ₂ O ₂ -水杨基荧光酮 Cr ₂ O ₇ ²⁻ -EDTA	1.26mol/L H ₂ SO ₄ 0.02mol/L NaOH 稀 H ₂ SO ₄	520	稀土氧化物	59
			520	合成样品	60
			351	人发	61
ClO ₂ ⁻	中性红 甲酚红 甲酚红	2mol/L H ₂ SO ₄ pH=3.0 pH=3.0		水样	62
			573	生活用水	63
				水	64

续表

被测物质	反应体系	反应条件	波长 /nm	应用对象	文献
Co	KIO ₄ -敏试剂	pH=6.8	550	中草药,血清	65
	H ₂ O ₂ -水杨基荧光酮	pH=10.7(硼砂-KOH)	494	人发	66
	溴酸钾-酸性铬蓝 K	稀 H ₃ PO ₄	522	环境水,电镀废水	67
	H ₂ O ₂ -桑色素	pH=10.5	410	水	68
	S ₂ O ₈ ²⁻ -1,10-邻二氮菲	0.24mol/L HCl	510	人发	69
Cr	H ₂ O ₂ -藏红 T	pH=4.2(HAc-NaAc)	515		70
	H ₂ O ₂ -亚甲基蓝	0.06mol/L H ₂ SO ₄	650	废水,钢样	71
	H ₂ O ₂ -孔雀石绿	pH=4.0(HAc-NaAc)	620	水样	72
	H ₂ O ₂ -五号专利蓝	pH=4.0(HAc-NaAc)	590	电镀废液	73
Cu	抗坏血酸-甲基橙	HCl	505		74
	刚果红	pH=10.2	500	土壤	75
	高碘酸钾-藏红 T-联吡啶	稀 H ₂ SO ₄	530	水样,人发	76
	抗坏血酸-偶氮胭脂红 B-2,2'-联吡啶	pH=5.0(HAc-NaAc)	518	血清,面粉,白酒	77
	溴酸钾-2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚	稀 H ₂ SO ₄	435	水系沉积物	78
	H ₂ O ₂ -胭脂红-邻菲罗啉	pH=6.0	515	人发	79
	DBN-偶氮肿	HAc-NaAc	544	人发	80
	二安替比林-(邻乙氧基)苯基甲烷-Mn(II)-Cr(III)	H ₃ PO ₄		铅样	81
	二安替比林基邻溴苯基甲烷-Mn(II)-Cr(III)	H ₃ PO ₄	490	蔬菜,铁矿石,铸铁	82
	Fe ²⁺ -六氰合铁(III)酸钾	0.4mol/L HCl	700	水样	83
	KIO ₄ -溴邻苯三酚红 HAc-NaAc		560	茶叶	84
	H ₂ O ₂ -偶氮胭脂红氮	柠檬酸	512	水样	85
	H ₂ O ₂ -中性红硫酸		520	自来水	86
	Fe-H ₂ O ₂ -溴氯酚蓝	0.02mol/L H ₂ SO ₄	441	水样,人发	87
	抗坏血酸-苯基重氮氨基偶氮苯-邻菲罗啉-氯化十四烷基吡啶	H ₂ SO ₄	490	头发,奶粉	88
	H ₂ O ₂ -变色酸	pH=2.1~3.0(H ₃ PO ₄)	430	自来水	89
	H ₂ O ₂ -罗丹明 B	pH=8.3(硼酸-NaOH)	560	盐酸,硝酸	90
	H ₂ O ₂ -罗丹明 B-KSCN	弱酸性	550	水样	91
	H ₂ O ₂ -偶氮氯磷 I	pH=5.0(HAc-NaAc)	520	人发,饮用水	92
	H ₂ O ₂ -茜素紫 3B-邻菲罗啉	pH=4.5(HAc-NaAc)	560	铝合金,水样	93
	H ₂ O ₂ -甲基紫	0.0004mol/L H ₂ SO ₄	580	水样	94
Fe	溴酸钾-罗丹明 B	pH=4.0	554	蔬菜	95
	过硫酸铵-甲基红	pH=2(H ₂ SO ₄)	520	水样,茶叶	96
	对硝基苯基重氮氨基偶氮苯-溴化十四烷基吡啶硫酸		375	人发,水样	97
	H ₂ O ₂ -胭脂红	稀 H ₂ SO ₄	510	水,食品	98
	H ₂ O ₂ -对乙酰基偶氮肿-联吡啶	0.05mol/L H ₂ SO ₄	530	大米,小麦	99
	H ₂ O ₂ -磷钼蓝	0.4mol/L H ₂ SO ₄	780	自来水	100
	KIO ₄ -偶氮氯磷 III	0.1mol/L H ₂ SO ₄	550	食品	101
	邻羧基苯基偶氮桑色素	pH=5.6		食品	102
	KIO ₄ -H ₂ O ₂ -变色酸 2R			西洋参口服液	103
	H ₂ O ₂ -紫尿酸铵	pH=5.0(HAc-NaAc)		水样	104
	H ₂ O ₂ -甲基橙	H ₂ SO ₄	502	饮用水,湖水	105
	H ₂ O ₂ -对氨基苯磺酸	0.2mol/L H ₂ SO ₄	320	水,面粉	106
	H ₂ O ₂ -茜素红	pH=8.5(Na ₂ B ₄ O ₇ -HCl)	474	天然水	107
Hg	O ₂ -K ₄ [Fe(CN) ₆]	酸性介质		水样	108
H ₂ O ₂	4-氨基安替比林-苯酚-氯化血红素	pH=10.6(K ₂ HPO ₄ -NaOH)	505	环境样品	109