

两次双波长分光光度法同时测定痕量铝()和铁()

李天增 王艳玲 杨铭枢

(大庆职业学院化工系 黑龙江省大庆市 163255)

摘要 研究以 MTB 为显色剂、CTMAB 为增溶增敏剂,利用系数补偿和双峰双波长的两次双波长分光光度法,同时测定 Al()和 Fe()的实验条件,线性范围 Al: 0~25μg/25mL、Fe:0~30μg/25mL,该法用于合成水样和硅石试样的测定,结果满意。

关键词 铝 铁 双波长分光光度法

前言

Al()和 Fe()是两种常见的金属离子,在一些样品中往往同时存在。有文献报道了两种离子不经分离同时测定的分光光度法^{1~3},但是这些方法或者线性范围偏窄^{1,2},或者实验条件苛刻³。本文研究以甲基百里酚蓝(MTB)为显色剂、溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)为增溶增敏剂,同时测定 Al()和 Fe()的实验条件,Al 在 0~25μg/25mL、Fe 在 0~30μg/25mL 范围内符合朗伯-比耳定律,采用两次双波长分光光度法(一次系数补偿法,一次双峰双波长法)提高测定的灵敏度,该法用于硅石样品的测定,结果满意。

1 理论部分

对于浓度 c 分别为 c_M, c_N 的 M 和 N 两组分混合液,加入适量显色剂 R 后,分别形成配合物 MR_m 和 NR_n (m, n 为配合比),取 1cm 比色皿测定,设两配合物及显色剂的最大吸收波长分别为 λ_1, λ_2 和 λ_3 ,纯组分 MR_m 和 NR_n 在这三个波长处的吸光度 A 分别为 A_{M1}, A_{M2}, A_{M3} 和 A_{N1}, A_{N2}, A_{N3} ,混合组分的吸光度分别为 A_1, A_2, A_3 ,采用系数补偿法和双峰双波长法测定,公式推导见文献[4]。

$$K_1 A_2 + (1 - K_1 \cdot K_M) A_1 - A_3 = (M_1 - M_3) C_M \quad (1)$$

$$K_2 A_2 + (1 - K_2 \cdot K_N) A_2 - A_3 = (N_2 - N_3) C_N \quad (2)$$

K_1, K_2, K_M, K_N 及各个 λ 均可由标准液准确测得,视为常数,只要在三个最大吸收波长处测得混合液的各个 A 值,代入式(1)、(2),即可分别求得 M、N 的含量。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);pHS-3C 型酸度计

(上海第二分析仪器厂)。

标准储备液:取光谱纯铝粉和除去表面氧化物的高纯铁丝,分别溶于稀盐酸中,配成 1.000mg/mL 的 Al()和 Fe()储备溶液,用时稀释至 10μg/mL;

MTB:0.1%水溶液;

CTMAB:0.01mol L⁻¹水溶液;

乙酸-乙酸钠缓冲溶液:用酸度计调节配制 pH3.0~6.5 的缓冲溶液。

2.2 实验方法

移取适量 Al()或 Fe()标准溶液于 25mL 容量瓶中,加入 3.0mL 0.1% MTB 溶液,1.0mL 0.01mol L⁻¹CTMAB 水溶液,3mL pH4.0 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,用水稀释至刻度,摇匀,置于沸水浴上加热约 3min,流入冷至室温,用 1cm 比色皿在选定波长下测定吸光度。

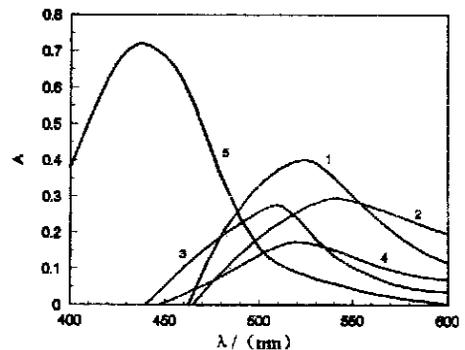


图1 Al、Fe 配合物吸收光谱

- 1. Al-MTB-CTMAB (对试剂空白);
- 2. Fe-MTB-CTMAB (对试剂空白); 3. Al-MTB (对试剂空白);
- 4. Fe-MTB (对试剂空白); 5. MTB-CTMAB (对水)。

3 结果与讨论

3.1 配合物的吸收光谱

分别取 15μgAl()或 Fe()标准溶液,按实验方法进行光谱扫描,得到吸收曲线(见图1),Al-MTB-CTMAB 和 Fe-MTB-CTMAB 对试剂空白的最大吸收波长分别为 526nm 和 539nm,Al-MTB 和 Fe-MTB

对试剂空白的最大吸收波长分别为 509nm 和 520nm,MTB-CTMAB 对水的最大吸收波长为 437nm。CTMAB 不仅使铝、铁与显色剂的吸收峰红移,且能提高灵敏度。

3.2 pH 对配合物形成的影响

按实验方法,仅改变酸度测定,铝、铁配合物分别在 pH3.0~5.5 和 pH2.5~6.0,乙酸-乙酸钠缓冲溶液用量均在 2.0~5.0mL 范围内吸光度最大且恒定,本文选择 pH4.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 3.0mL。

3.3 MTB 用量的选取

对于铝、铁配合物,0.1%MTB 水溶液加入量分别在 1.5~5.0mL 和 2.0~4.0mL 为宜,实验中选用 3.0mL。

3.4 CTMAB 用量

实验结果表明两配合物在 CTMAB (10^{-2} mol L^{-1}) 分别加入 0.8~3.0mL 和 0.5~1.2mL 时 A 值最大且恒定,本实验选用 1.0mL。

3.5 配合物的稳定性

铝配合物在室温显色不完全,置于水浴上加热 2min 以上,流水冷至室温测定,吸光度提高约 10%,1h 内吸光度不变;加热与否,对铁配合物的吸光度没有影响,至少可以稳定 3h。

3.6 线性范围的确定和运算式的求得

在 MTB-CTMAB 显色体系中铝铁吸光度具有加和性,可以单独测定它们在各波长下的吸光系数。分别取 0、5、10、15、20、25、30、35 μ g Al() 和 Fe() 标准溶液,按实验条件,各在 526、539 和 437nm 处测 A 值,以 A 值对 Al 和 Fe 浓度作图(见图 2、3)。

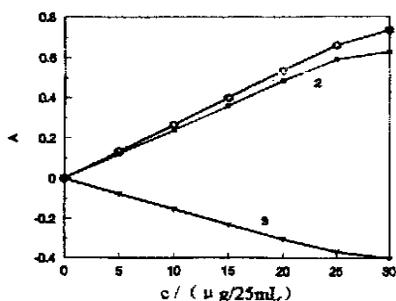


图 2 三波长下 Al 配合物吸光度与浓度的关系 (1、2、3 分别为 526nm、539nm、437nm 处的曲线)

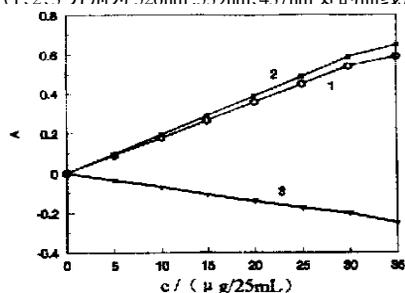


图 3 三波长下 Fe 配合物吸光度与浓度的关系 (1、2、3 分别为 526nm、539nm、437nm 处的曲线)

表 1 配合物在三个吸收峰处的摩尔吸光系数 ($\times 10^4$)

配合物	526	539	437
Al-MTB-CTMAB	1.801	1.624	1.035
Fe-MTB-CTMAB	2.520	2.753	0.965

从图 2、3 中可见:Al 在 0~25 μ g/25mL、Fe 在 0~30 μ g/mL 范围内符合比耳定律,所得直线斜率即为各波长处的摩尔吸光系数(见表 1)。将所得数值代入到各计算式中,求得:

$$K_{Al} = 0.903, \quad K_{Fe} = 0.915,$$

$$K_1 = -7.244, \quad K_2 = -8.481$$

$$\begin{cases} 7.541A_1 - 7.244A_2 - A_3 = 2.836 \times 10^4 C_{Al} \\ -8.481A_1 + 8.760A_2 - A_3 = 3.718 \times 10^4 C_{Fe} \end{cases}$$

由计算式可以得到:Al、Fe 配合物的摩尔吸光系数分别为 2.836×10^4 和 $3.817 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。

3.7 共存离子的影响

在选定的条件下,铝铁配合物不被大量的 EGTA(L = 醇 = 醚 = 胺四乙酸)所破坏,锌、铅、铜、锰和稀土元素等离子的配合物可被 EGTA 分解⁵。对于 15 μ g Al(), Fe(), 20mg Na(), K(), 2mg Ca(), 1mg Mg(), 200 μ g Co(), 50 μ g Ni(), 100 μ g Hg(), 200 μ g Cd(), 300 μ g Bi(), 50 μ g Ga(), 50 μ g Sn(), 100 μ g Cr() 以及 50mg 常见阴离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 等不影响测定。邻苯二甲酸根、草酸根、酒石酸根、柠檬酸根干扰测定,不能选择这些离子作为缓冲溶液的成分,V(V) 干扰严重。

4 试样分析

4.1 合成样品测定

对于合成不同含量的 Al、Fe 样品溶液,进行多次测定,其结果(见表 2),在线性范围内,两者互不干扰,回收率较高。

表 2 合成样品分析结果

序号	加入量(μ g)		测定结果(μ g)		回收率(%)	
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
1	10	10	9.9	9.8	99.0	98.0
2	15	20	13.8	20.3	92.0	101.5
3	20	25	20.0	24.2	100.0	96.8
4	15	30	14.8	28.5	98.7	95.0
5	20	15	19.9	14.4	99.5	96.0
6	20	0	19.7	0	98.5	100.0
7	5	5	5.2	4.8	104.0	96.0
8	0	10	0	9.9	100.0	99.0
9	25	30	23.3	28.6	93.2	95.3
10	10	15	9.4	14.0	94.0	93.3

4.2 硅石试样测定

称取 0.2000g 硅石试样于坩锅中,以 5mL HNO₃ (1+1)、10mL HCl (1+1) 加热溶解,定容至 200mL 容量瓶中。准确取 2.5mL 试液于 25mL 容量瓶中,按照实验方法测定,分析结果(见表 3)。

表 3 硅石样品分析结果

含量 ³ (%)	测定结果(%)					标准偏差(%)
Al ₂ O ₃	0.89	0.87	0.89	0.87	0.88	0.0096
Fe ₂ O ₃	0.71	0.70	0.68	0.69	0.69	0.0082

参考文献

1 陈亚华,林琳. 吸光光度法同时测定微量铝和铁 - 铬天

青 S 乳化剂 OP 体系,理化检验(化学分册),1987,9(1): 9~10

2 葛宣宁,徐爱萍,顾建华. 双显色剂双波长系数补偿法同时测定铝和铁的研究,理化检验(化学分册),1993,15(6): 332~334

3 何锡文,何华瑞,史慧明. 铁(铝) - 铬天青(S) - 十二烷基二聚氧乙烯基氨基甲酸多元络合物体系的双波长分光光度法,分析化学,1986,14(8):565~568

4 李天增. 两次双波长分光光度法同时测定痕量钴和镍的研究,大庆职工大学学报,2000,10(3):31~35

5 刘绮洪.MTB - CTMAB 光度法测定铁,分析实验室,1986,5(6):27~29

Simultaneous determination of aluminium() and iron() by twice dual - wavelength spectrophotometry

Li Tianzeng Wang Yanling Yang Mingshu

(Department of Chemical Engineering of Daqing Vocational College, Heilongjiang, Daqing 163255)

Abstract Making use of twice dual - wavelength spectrophotometric method, the compensating coefficient method and the dual peak dual wavelength method, a experimentation method had been developed for simultaneous determination of trace Aluminium () and Iron () with MTB as chromogenic reagent and CTMAB as surfactant. Beers law is obeyed over the range of 0~25 μ g/25mL for Al and 0~30 μ g/25mL for Fe. The method has been applied to the simultaneous determination of Al and Fe in the tap water and silica, the results coincided better.

Key words Aluminium Iron Dual-wavelength spectrophotometry

(上接第 21 页)

和碎片离子并配合保留时间既可定性又可定量,因此可作为确证法。

参考文献

1 齐文启,孙宗光等. 环境荷尔蒙研究的现状及其监测分析,现代科学仪器,2000,(4):32~38

2 DB22/T141 - 1997,纺织品中 2,4 - D 残留量检测方法[S]

3 DB22/T142 - 1997 纺织品中 2,4,5 - T 残留量检验方法[S]

4 左凤,夏敏,谷学新. 利用高效液相色谱检测两种苯氧乙酸类除草剂方法的研究,现代科学仪器,2003,(4):63~64

5 孙守威. 气相色谱和高压液相色谱及其与质谱连用技术发展近况,现代仪器,2003,(1):36~39

6 Thurman EM, Ferrer, I, Barcelo D. Anal Chem, 2001, 73(22): 5441~5449

Study of phenoxyacetic herbicide residues by HPLC/ APCI - MS/ MS

Alimjan Abaydulla¹ Xia Min² RanLinan¹ Zhang Xinwei³ WangXuelin¹

(1. Capital Normal University, Beijing 100037)

(2. Beijing Centre for Physical & Chemical Analysis, Beijing 100089)

(3. General Division of Criminal Investigation, Beijing Public Security Bureau, Beijing 100007)

Abstract Developing a method for determination of residues of 2,4 - D and 2,4,5 - T in the food and textile. 2,4 - D and 2,4,5 - T were determined by liquid chromatography - mass spectrometry (APCI, Negative ion) based on Full Mass Scan and Selected Reaction Monitoring (SRM) with the mobile phase of methanol - water (0.0125% formic acid) (55:45, V/V). The detection limits were 0.04 μ g/kg for 2,4 - D and 2,4,5 - T. The calibration curves linear from 0.05~2.5 μ g/mL. This method was specific, sensitive and suitable for determination of the residual 2,4 - D and 2,4,5 - T in the textile.

Key words HPLC/ APCI - MS/ MS 2,4 - D 2,4,5 - T Herbicide