

文章编号:0253-9721(2007)08-0008-04

二安替比林甲烷分光光度法测定功能纤维中 TiO_2 含量

杨晓华,赵星洁,刘英华

(河北科技大学 河北省分析测试研究中心,河北 石家庄 050018)

摘要 针对功能纤维中添加 TiO_2 的含量测定问题,对功能纤维样品采用高温消化、混酸溶解的前处理方式,以抗坏血酸作 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的掩蔽剂,二安替比林甲烷作为显色剂,用分光光度法在 $\lambda = 390 \text{ nm}$ 波长处测定功能纤维中纳米 TiO_2 的含量。钛的质量浓度在 $0.005 \sim 0.65 \text{ mg/L}$ 范围内标准液质量浓度与吸光度呈良好的线性关系,线性方程为 $y = 1.4071x - 0.0093$ ($R^2 = 0.999$),检测限为 0.005 mg/L ,平均回收率 98% 以上, $RSD = 0.59\%$ 。该方法简便快速,准确度高,实用性强。

关键词 功能纤维; TiO_2 ; 二安替比林甲烷; 分光光度法

中图分类号:O657 文献标识码:A

Spectrophotometric determination of TiO_2 in functional fiber with DAPM

YANG Xiaohua, ZHAO Xingjie, LIU Yinghua

(Hebei Research Centre of Analysis and Testing, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract To determinate the concentration of TiO_2 in functional fiber for labeling purpose, the sample was nitrified with burning and dissolved in mix acid as pretreatment and then its concentration of TiO_2 was determined by spectrophotometric method with ascorbic acid as shelter reagent of Fe^{3+} and Cu^{2+} and diantipyryl methane (DAPM) as developer at wavelength $\lambda = 390 \text{ nm}$. A good linear relationship was exhibited with the mass concentration of Ti at the range of $0.005 \sim 0.65 \text{ mg/L}$, linear equation $y = 1.4071x - 0.0093$ ($R^2 = 0.999$), the detection limit was 0.005 mg/L , the average recovery ratio was above 98% , and relative standard deviation (RSD) was 0.59% . The method is simple and fast, high accuracy and practicability.

Key words functional fiber; TiO_2 ; diantipyryl methane; spectrophotometric method

将无机纳米材料 TiO_2 添加到纤维或天然纺织品中,可以制备具有无毒、耐高温、防辐射、抗静电、保暖性能好等特点的功能纤维制品^[1-4]。近年来对含纳米 TiO_2 功能纤维产品的研制与生产已成为纺织行业的热点。 TiO_2 添加量的多少成为功能纤维品质的一个表征,但功能纤维中 TiO_2 含量的测定方法还没有相关的国家标准和行业标准。有关功能纤维中 TiO_2 含量测定方法的研究,将对产品质量的控制及产品标识的确定具有积极意义。

微量钛含量的测定方法主要有 X 射线荧光光谱法^[5]、原子吸收光谱法^[6-7]、电感耦合等离子体发射光谱法^[8-9]等,但这些方法所用仪器与设备价格

昂贵,试剂消耗量大,而且主要适用于冶金矿山等金属样品或矿样分析。二安替比林甲烷(以下简称 DAPM)属离子缔合物形成显色剂,在酸性条件下与钛(IV)以 3:1(物质的量比)比例反应生成黄色络合物^[10],利用其紫外吸收特点可定性定量测定 TiO_2 含量。本文对采用二安替比林甲烷分光光度法测定功能纤维中 TiO_2 含量进行了大量实验研究,取得了满意的测定结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外分光光度计(日本岛津);马弗炉(天津市华

收稿日期:2006-12-28 修回日期:2007-03-15

作者简介:杨晓华(1967-),女,工程师。主要从事分析测试研究。E-mail:yxhj11995@163.com。

北实验电炉厂)。

钛标准溶液(1 000 mg/L,以钛计 GSBG 62014—90(2201),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院);硫酸、盐酸、二安替比林甲烷、抗坏血酸,所用试剂均为分析纯。

功能纤维,吉藁化纤股份有限公司提供。

1.2 样品的制备

将待测功能纤维样品于60℃恒温箱中干燥1 h转至干燥器中冷却至室温。称3~5 g干燥样品于瓷坩埚中,放入马弗炉,阶梯升温至(600±15)℃,保持6 h,冷却至室温后加体积分数50%硫酸5 mL,体积分数50%盐酸2 mL,于低温电热板上加热至微沸,待残渣全部溶解后转移至100 mL容量瓶中,蒸馏水定容,作为样品供试液。

1.3 标准曲线的绘制及样品的测定

移取适量钛标准液于50 mL容量瓶中,分别加2.5 mol/L硫酸5 mL,2 mol/L盐酸2 mL,质量分数1%的DAPM溶液20 mL,质量分数2%的抗坏血酸溶液5 mL,蒸馏水定容至50 mL,配制成具有一定浓度梯度的钛标准溶液,静置35 min,于390 nm处测定吸光度,以标液浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

移取10 mL样品供试液于50 mL容量瓶中,加2.5 mol/L硫酸5 mL,2 mol/L盐酸2 mL,1% DAPM溶液20 mL,2%抗坏血酸溶液5 mL,蒸馏水定容至50 mL,静置35 min,于390 nm处测定吸光度,于标准曲线上读取溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品处理条件选择

2.1.1 消化方法选择

分别选用湿法消化和干法消化2种方式进行样品前处理。实验过程中发现,由于功能纤维机体结构不同,湿法消化所用试剂的品种和用量很难统一,并且消化反应时间长,试剂消耗量大,消化不彻底,消化反应10 h后仍有大量黑色物质未去除。同时,敞开式消化方法存在二次污染,而且加入硝酸所带来的黄色对紫外吸收测定的影响不容忽视。干法消化具有易于统一温度,耗时短,试剂用量低,消化彻底等优点,样品消化完全后定容所得消化液澄清、透明、无杂质,检测结果准确度高,因此选用干法消化处理样品。

2.1.2 消化温度及时间选择

干法消化法采用马弗炉加热,加热温度小于550℃时,加热6 h样品不能完全消化,仍有黑色焦团存在;加热温度大于600℃时,样品加热6 h,检测结果损失率为35.04%~42.57%,因此,选择消化温度550~600℃,加热时间为6 h左右。

2.2 检测条件选择

2.2.1 检测波长的确定

将配制好的待测样品溶液在290~550 nm范围内进行紫外扫描。扫描结果表明,在390 nm处存在最大吸收,因此确定检测波长为390 nm。

2.2.2 酸性介质的选择

DAPM与钛(IV)的络合反应需在酸性介质中进行,考虑到样品前处理过程,酸性介质的选择在常用无机酸中进行。硝酸对DAPM有消化作用,不利于显色,且硝酸分解所产生的游离氮不易彻底驱除,会带来色度的影响;高氯酸的 ClO_4^- 离子能与DAPM生成白色沉淀,有碍显色;盐酸有助于显色,但会使还原后的 Fe^{2+} 引起吸光度增高;硫酸作介质时虽也能显色,但会使灵敏度稍降低;磷酸作介质也可以显色,但显色反应时间太长,与其他掩蔽剂配合后最长显色时间可达4 h。综合上述因素,选择盐酸与硫酸混合作酸性介质。通过实验表明,每50 mL中加入2.5 mol/L硫酸5 mL,2 mol/L盐酸2 mL时实验效果最为理想。

2.2.3 金属掩蔽剂的选择

功能纤维制品中含有多种金属元素,其中 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 可以与DAPM发生络合反应,从而影响检测结果。通过火焰原子吸收法测定实验样品,结果表明,样品中 Fe^{3+} 平均含量为18.43 mg/kg, Cu^{2+} 平均含量为2.3 mg/kg。在盐酸与硫酸混合作酸性介质条件下,选用抗坏血酸可同时掩蔽 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} [11]。

2.2.4 DAPM用量的选择

实验基于酸性条件下,DAPM与钛(IV)以3:1(物质的量比)生成黄色络合物,该络合物在390 nm处的吸光度与浓度符合朗伯-比尔定律,从而定性定量测定样品中 TiO_2 含量,因此,DAPM必须过量,使样品中的钛(IV)能够完全与DAPM络合,以保证测定的准确性。

实验选用标准系列中最大质量浓度钛标准液(0.65 mg/L)来确定DAPM加入量,DAPM用量曲线见图1。可以看到,随着DAPM用量的加大,吸光度加大,当DAPM用量高于20 mL时,吸光度不再增加。这说明此时钛与DAPM的络合反应已完全,因此,从

试剂节约角度考虑, DAPM 用量选择为 20 mL/50 mL。

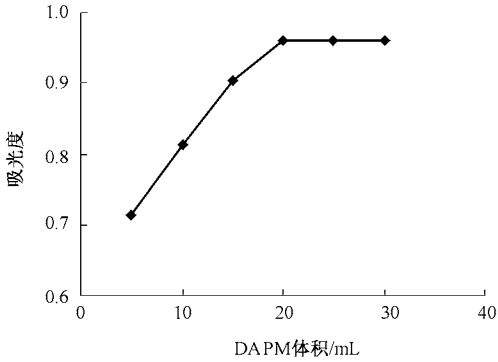


图 1 DAPM 用量曲线

Fig.1 Dosage curve of DAPM

2.2.5 显色时间的选择

处于聚合状态的钛(IV)不具有与 DAPM 迅速反应的条件,在显色反应条件下,钛(IV)解聚过程需要较长时间。以质量浓度为 0.65 mg/L 的钛标准液作为考察对象,在显色反应条件下记录不同时间段的吸光度变化,绘制显色反应时间曲线图,见图 2。可以看到,显色反应时间为 35 min 时,吸光度达到最大值,说明显色反应已进行完全。随反应时间延长,络合物大分子逐渐沉降,导致吸光度逐渐降低,因此,显色反应时间定为 35 min。

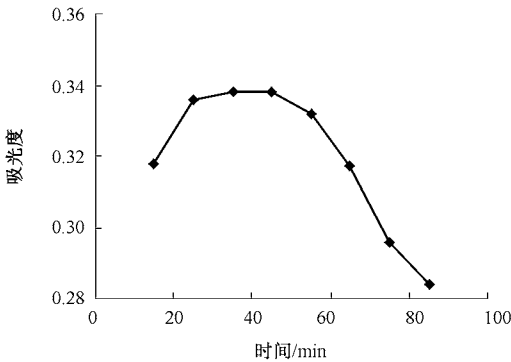


图 2 显色反应时间曲线

Fig.2 Time curve of displaying color reaction

2.3 检测限和回收率及精密度

2.3.1 检测限实验

移取适量钛标准储备液(1 000 μg/mL),按 1.3 的方法配制 0.005 ~ 0.75 mg/L 等 17 个质量浓度级别的钛标准溶液。以标准液质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制曲线图,如图 3 所示。标准液质量浓度低于 0.005 mg/L 时,所得吸光度值小于 0;质量浓度为 0.70 mg/L 时所得吸光度值超出 1,因此 DAPM 分光光度法测定钛的检测限为 0.005 mg/L,所

得吸光度曲线函数为 $y = 1.4071x - 0.0093$ ($R^2 = 0.999$)。

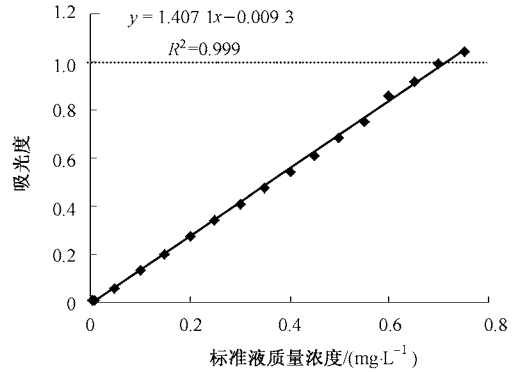


图 3 标准曲线

Fig.3 Standard curve

2.3.2 回收率实验

采用加标回收法,向医用纤维棉中加入一定量钛标准液作为标准样品,考察回收率。按 1.2、1.3 样品液制备方法处理标准样品,测定结果见表 1。从表可见,该方法对不同浓度的钛的测定,回收率均可达到 98% 以上。

表 1 回收率实验结果

Tab.1 Result of recovery ratio

Ti 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	测得值/ (mg·L ⁻¹)	平均回收率/ %	标准偏差 RSD/ %
0.10	0.098	98.20	0.85
0.30	0.298	99.40	0.44
0.60	0.598	99.63	0.14

2.3.3 精密度实验

将同一纤维样品按 1.2、1.3 方法制备,共 6 个待测样品,每组样品称样量 2.0 g,分析结果见表 2。该方法的标准偏差 RSD 为 0.59%。

表 2 精密度实验结果

Tab.2 Result of precision

序号	精密度结果/ (mg·kg ⁻¹)	平均值/ (mg·kg ⁻¹)	标准偏差 RSD/ %
1	133.4	133.8	0.59
2	133.8		
3	132.6		
4	134.4		
5	134.2		
6	134.4		

3 结论

1) 用高温炉在 550 ~ 600 °C,保持 6 h 左右对功能纤维样品进行前处理可使样品中添加的钛实现完

全消化。

2)用 DAPM 作为显色剂,在硫酸、盐酸共同存在的介质中,用紫外分光光度法在 λ 为 390 nm 处测定功能纤维中 TiO_2 含量,该方法准确可靠,可用于实际样品的检测和质量控制。

FZXB

参考文献:

- [1] 魏绍东,夏林胜.纳米 TiO_2 的现状与发展[J].化工科技市场,2005(2):7-11.
- [2] 沈国良,宁桂玲.纳米 TiO_2 在功能纤维中的应用[J].辽阳石油化工高等专科学校学报,2001,17(4):1-4.
- [3] 潘婉莲,铉晓群,曹谨,等.聚酯纤维中 TiO_2 含量的分析测定[J].合成纤维工业,2005,28(5):63-65.
- [4] 邓桦,张纪梅,李秀明,等.纳米二氧化钛多功能织物整理剂的制备与性能[J].纺织学报,2006,27(3):92-94.

- [5] 朱纪夏,李庆美.X射线荧光光谱法快速测定生铁中硅锰硫磷钛[J].理化检验:化学分册,2004,40(4):233-234,236.
- [6] 孙宝莲,张小燕,李波.石墨炉原子吸收法测定合金钢、铜合金及铝合金中微量钛[J].稀有金属材料与工程,2003,32(1):66-69.
- [7] 吴少尉,吴吉炎,余爱农,等.富氧空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中钛[J].光谱试验室,2003,20(6):856-858.
- [8] 田丹华,李莉.ICP-AES法测定铝合金中Fe、Si、Mo、Zr、Ti、Y的研究[J].光谱试验室,2003,17(1):65-71.
- [9] 李洁云,林丽华.用ICP-AES法测定钢铁中的V、Ti、Al、S[J].冶金丛刊,2002,140(4):29-30,49.
- [10] 吴诚.金属材料分析方法的选择和施行[J].理化检验:化学分册,2004,40(2):121-122.
- [11] 华东理工大学分析化学教研组.分析化学[M].4版.北京:高等教育出版社,1998:165.