

CPA 矩阵法同时测定镍、钴、铜

张小玲, 阎宏涛

(西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

摘要: 利用新合成的显色剂 5-溴-(2-噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸(简称 5-Br-TAMB) 通过各种条件试验, 建立了镍、钴、铜三元素同时测定且选择性良好的分析体系, 采用计算机自动选择最佳波长的 CPA 矩阵法处理所得数据, 可以迅速而准确地给出各组分的含量, 测量误差不超过 5%。

关键词: 噻唑偶氮苯甲酸; 镍、钴、铜同时测定; CPA 矩阵法

中图分类号: 0657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X(2001)04-0305-03

噻唑偶氮苯甲酸类染料是一类灵敏度较高的光度试剂, 广泛地用于镍^[1]、钴^[2]、铜^[3]、铈^[4]、钼^[5]等元素的测定。但是, 这些元素之间的互相干扰, 特别是镍钴对显色剂的封闭作用, 使一般的络合掩蔽方法难以奏效。鉴于此, 本文利用试剂的高灵敏性, 同时采用计算机处理实验数据既弥补了其选择性差的不足, 又实现了多元素同时测定。多元素的同时测定, 必须有一个适合于多元素同时显色的分析体系。我们合成的新试剂 5-溴-(2-噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸(简称 5-Br-TAMB) 能满足这一要求, 以 5-Br-TAMB 为显色剂, 试验了镍钴铜三元素同时测定的最佳显色反应条件, 建立了合适的分析体系, 采用以计算机自动选择最佳波长的 CPA 矩阵法处理实验数据, 同时引入空白校正, 迅速而准确地给出各组分的含量, 测量误差不超过 5%。

1 测定原理

对于含有 n 个组分且各组分吸光度值在同一波长处具有加和性的体系, 依据比耳定律有

$$A_i = \sum_{j=1}^n K_{ij} \cdot C_j$$

$$(i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n, m \geq n) \quad (1)$$

式中 A_i 为体系在第 i 波长处的吸光度, K_{ij} 为第 j 组分在第 i 波长处的吸光系数, C_j 为第 j 组分的浓度。式(1)中 K_{ij} 的确定可采用已知浓度的标准溶液校

准的方法, 即配制 r 组浓度已知的不同比例混合标准溶液, 在各波长处测定吸光度有

$$A_{il} = \sum_{j=1}^n K_{ij} \cdot C_{jl}$$

$$(i = 1, 2, \dots, m, l = 1, 2, \dots, r, r \geq n) \quad (2)$$

其中 C_{jl} 为第 l 个标准溶液中第 j 组分的浓度, A_{il} 是第 l 个标准溶液在第 i 波长处的吸光度。将式(2)用矩阵形式表示有

$$\bar{A} = K \cdot \bar{C} \quad (3)$$

式(3)经适当矩阵运算可得

$$\bar{C} = P \cdot \bar{A} \quad (4)$$

$$\text{其中 } P = \bar{C} \cdot \bar{A}^T (\bar{A} \cdot \bar{A}^T)^{-1} \quad (5)$$

在矩阵 $(\bar{A} \cdot \bar{A}^T)$ 求逆时, 我们首先形成一个新的矩阵 $(\bar{A} \cdot \bar{A}^T, E)$, 然后对此矩阵进行一系列的初等变换变成 $[E, (\bar{A} \cdot \bar{A}^T)^{-1}]$ 。由 P 矩阵就可以计算未知体系的浓度

$$C = P \cdot A \quad (6)$$

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

日本岛津 UV-260 紫外可见分光光度计。镍、钴、铜标准溶液按常规方法配制; 显色剂 5-Br-TAMB: 1.0 mmol/L 乙醇溶液; 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH=5.0); 十二烷基硫酸钠 $w(\text{NaLS})$ 为 1%; $w(\text{KIO}_4)$ 为 0.4%。

收稿日期: 2000-08-25

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(99H07)

作者简介: 张小玲 (1963-), 女, 陕西佳县人, 西北大学博士生, 从事分析化学中新型有机试剂的合成及应用研究。

所用试剂均为分析纯,水为二次交换水。

2.2 实验方法

准确移取一定量不同比例的镍、钴、铜混合溶液于 25 mL 容量瓶中,再依次加入 3 mL 0.4% KIO_4 , 2.5 mL pH=5.0 HAc-NaAc 缓冲溶液,4 mL 1.0 mmol/L 的 5-Br-TAMB, 1 mL 1% NaLS, 7 mL 丙酮,室温下显色 10 min,用水稀释至刻度,以试剂空白为参比,在 1 cm 比色皿中于波长为 570~710 nm 范围内每隔 10nm 测量吸光度。

3 结果与讨论

3.1 吸收曲线

按实验方法绘制 5-Br-TAMB 及其与镍、钴、铜元素形成配合物的吸收曲线见图 1。

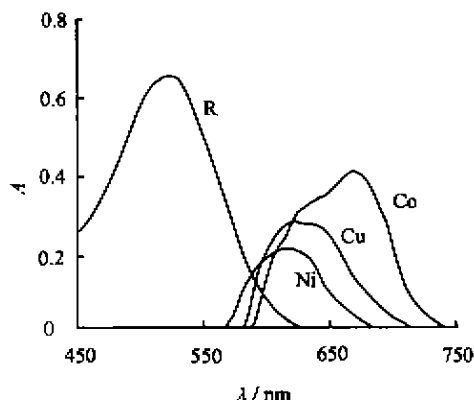


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra

TAMB 以水作参比,配合物以试剂空白为参比

由图可知,试剂的最大吸收为 530 nm,而镍、钴、铜与试剂形成配合物的最大吸收依次位于 622, 670, 626 nm 处。摩尔吸光系数依次为 1.20×10^5 , 1.09×10^5 , 0.54×10^5 。

3.2 显色条件试验

镍、钴、铜与 5-Br-TAMB 分别显色的条件试验

表 1 CPA 法对合成样品(均含有 5 μ g 的 Rh(III)和 Pd(II))的测定结果

Tab. 1 Analytical results of synthesized samples by CPA matrix method

样品号	Ni		Co		Cu	
	加入量(计算值)/ μ g	回收率/%	加入量(计算值)/ μ g	回收率/%	加入量(计算值)/ μ g	回收率/%
6	3.0(2.9)	96.6	10.0(9.7)	97.0	5.0(5.1)	102
7	3.0(3.1)	103.3	9.0(9.1)	101.1	6.0(5.8)	96.6
8	4.0(3.8)	95	8.0(7.9)	98.75	7.0(7.2)	102.8
9	4.0(4.1)	102.5	7.0(6.9)	98.57	8.0(8.3)	103.7
10	5.0(4.9)	98	6.0(6.2)	103.3	9.0(8.8)	97.7
11	5.0(5.2)	104	5.0(5.1)	102	10.0(9.8)	98

表明:镍与试剂在 pH=4.6~8.1,室温下瞬时可定量显色,加入阴离子表面活性剂 NaLS 对体系有增敏作用, KIO_4 的加入对体系无影响。在 KIO_4 存在下,钴与试剂在 pH=3.7~5.4 范围内,室温下 10 min 显色完全,加入丙酮对体系有增敏作用。铜与试剂在 pH=5~9 范围内室温 5 min 显色完全,NaLS、丙酮和 KIO_4 的加入对体系均无影响。镍、钴、铜三元素的同时测定,选择 pH=5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,同时加入一定量的 NaLS、丙酮和 KIO_4 ,室温显色 10 min 后进行测定。 KIO_4 的加入不仅使测定钴的灵敏度大大提高且干扰镍、铜的测定,还能够与严重干扰的铈、钡离子形成沉淀使等量的铈钡对该体系无干扰。

3.3 镍、钴、铜三组分体系的同时测定

按实验方法配制 11 个混合标准样品溶液,在波长 570~710 nm 范围内每隔 10 nm 测量其吸光度,第 1~5 号样品作校正集,第 6~11 号样品为预报集。选择不同的波长组合按式(5)计算其 P 矩阵,然后在式(6)中代入上述波长处测量的合成样品的吸光度值,计算出其浓度值。经过选择得出在波长 690,680,620,610 nm 处本体系的线性加和性最佳。合成样品预报结果列于表 1。

值得指出的是,由于加入量的不同,使得空白对吸光度的影响程度因各组分含量大小而异,我们在计算中把试剂空白作为第四种组分,从而在一定程度上保证了在不同的浓度组合中以等量的试剂空白为参比,使计算结果大为改善。另外,在此种显色体系中,在波长 690,680,620,610 nm 下光谱的线性独立性较好,可以较准确地进行镍钴铜的同时测定。本法方便、快速、工作量小。

参考文献:

- [1] FAN Xue-zhong, ZHU Chun-bua. 2-[2-(6-methylbenzothiazolyl)azo]-5-diethyl-amino benzoic acid as a new analytical reagent for spectrophotometric determination of nickel[J]. *Mikrochimica Acta*, 1997, 126:59-62.
- [2] 张光,杨合情. 2-[2-(6-溴-苯并噻唑)偶氮]-5-二甲氨基苯甲酸的合成及与钴显色反应的研究[J]. *分析试验室*, 1991, 10(3):1-4.
- [3] 张光,张林林,万秀琴,等. 2-[2-(6-硝基-苯并噻唑)偶氮]-5-二甲氨基苯甲酸与铜显色反应的研究及应用[J]. *分析化学*, 1994, 22(11): 1155-1157.
- [4] 张光,张林林,张小玲. 2-(噻唑偶氮)-3,5-二乙氨基苯甲酸同时测定钡铯的研究[J]. *分析化学*, 1994, 22(4):430.
- [5] KATAMI T. HAYAKAWA T. FURUKAWA M. *et al.* Spectrophotometric determination of palladium(II) with 2-(2-benzothiazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic acid[J]. *Bunseki Kagaku*, 1984, 33: 676-678.

(编辑 杨丙雨)

Simultaneous determination of nickel, cobalt and copper with 5-Br-TAMB using CPA matrix method

ZHANG Xiao-ling, YAN Hong-tao

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The colour reaction of nickel(II), cobalt(III) and copper(II) with 5-bromo-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminobenzoic acid(5-Br-TAMB) was discussed. And a colour reaction system suitable for nickel, cobalt and copper all was developed. By using this analytical system and CPA matrix, a novel method for the simultaneous photometric determination of nickel, cobalt and copper has been proposed. In the presence of acetone, KIO₄ and anion surfactant (NaLS), nickel, cobalt and copper all can react with 5-Br-TAMB to form stable complex in HAc-NaAc buffer solution of pH=5. Their molar absorptivity are 1.20×10^5 (nickel at 622 nm), 1.09×10^5 (cobalt at 670 nm), and 5.4×10^4 (copper at 626nm). This method is simple, rapid, selective and can simultaneously determine three components directly without separation.

Key words: Thiazolylazo benzoic acid; simultaneous determination of nickel, cobalt and copper; CPA matrix

(上接第 304 页)

参考文献:

- [1] CHINYUAN Cheng. Engineering strategies to optimize plasmid stability and protein production in recombinant *saccharomyces cerevisiae* fermentation [J]. *Biotech and Bioeng*, 1993, 53:116-121.
- [2] 山根恒夫,生化反应工程[M]. 周斌编译. 西安:西北大学出版社,1992. 234-236.
- [3] 俞俊棠,唐孝宜. 生物工艺学[M]. 上海:华东理工大学出版社,1997. 158-162;181-187.

(编辑 杨丙雨)

The research of cultivating the recombinant yeast in 2L fermenter

ZHANG Xiao-li, ZHAO Bin-xia, XIA Zhao-jie, SUN Yong, JIA Zhi-hua

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The recombinant yeast, which expresses α -amylase enzyme in the 2L fermentor was studied. The strategy of feeding the media with the separating process and the strategy of exponential feeding were employed. Those two strategies have the remarkable positive effect on both yeast cell growth and the expression of α -amylase enzyme. In the research of dissolved oxygen, the sufficient oxygen has the positive effect on production of α -amylase enzyme.

Key words: recombinant yeast; fed-batch; fermentation; genetic product