

铬天青 S-铝抑制褪色光度法 测定茶叶中痕量氟

罗济文 陈宪明 黎中良 韦庆敏

(玉林师范学院化学与生物系 广西玉林市教育中路 299 号 537000)

摘 要 研究了在 $\text{pH} = 5.5$ 的六次甲基四胺缓冲液介质中, 氟离子对铬天青 S(CAS) 与铝离子的络合的阻抑作用, 由此建立了测定痕量氟的褪色光度法。以 545nm 为测定波长, 在有最佳测定条件下, 其校准线性方程为 $\Delta\lg A = -0.01784 + 2.5142C$, 相关系数为 $r = 0.99938$, 此方法测定的线性范围为 $0.01 \sim 0.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 检出限为 $1.1 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。用该法测定了茶叶中含的痕量氟, 分析结果令人满意。

关键词 褪色光度法, 铬天青 S, 铝, 氟, 茶叶。

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)05-0894-04

1 前言

氟对人体健康有很大影响, 一方面, 氟是人体必须的微量元素之一, 人体缺氟容易患龋齿病, 另一方面, 若人体摄入过多的氟, 也会导致急性或慢性氟中毒, 主要表现为牙斑釉和氟骨症。氟的测定是食品, 水样和药材检测的重要项目。常用于测定痕量氟的方法主要有离子选择电极法, 分光光度法, 离子色谱法, 抑制动力学荧光法等。分光光度法由于所用的仪器简单, 操作简便, 灵敏度高而受到广泛关注。其中, 氟试剂法^[1,2]和褪色光度法报道较多^[3-7]。本文研究了氟离子与紫红色的铝离子-铬天青 S 络合物的作用, 氟离子与铝离子络合生成无色而稳定的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 使紫红色褪去。褪色程度与氟离子浓度有关, 基于此原理建立了测定痕量 F^- 的新方法, 本方法操作简便快捷。已用于茶叶含氟的测定, 与氟离子选择电极电位法比较, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 主要仪器及试剂

TU-1901 紫外-可见光分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); pH S-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)。

氟标准溶液: 快速称取 0.111g 分析纯的氟化钠, 用适量的蒸馏水溶解并定容至 500mL 容量瓶中, 将此溶液转移储存于聚乙烯塑料瓶中, 此溶液含氟 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 使用时稀释为 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

铬天青 S(上海三爱思试剂有限公司); 称取 0.05g 铬天青 S, 加入蒸馏水 10mL 、无水乙醇 10mL , 热水浴加热溶解后, 加入乙醇定容至 100mL 。

六次甲基四胺(上海化学试剂厂, AR): 称取 250g 分析纯的六次甲基四胺, 用蒸馏水溶解后加

广西教育厅科研基金资助项目(200507218)

联系人, 电话: (0775) 2813637; E-mail: jwlytc@yahoo.com.cn

作者简介: 罗济文(1949—), 男, 广西陆川县人, 教授, 主要从事仪器分析研究。

收稿日期: 2007-06-11; 接受日期: 2007-06-27

入 6mol/L 的盐酸溶液调节 $\text{pH} = 5.5$, 定容至 1000mL 。

总离子强度调节缓冲液(TISAB): 于 1000mL 烧杯中加入 500mL 水和 57mL 冰乙酸、 58g NaCl 、 12g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 搅拌至溶解。将烧杯置于冷水中, 在 pH 计的监测下, 缓慢滴加 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 至溶液的 $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$, 冷却至室温, 转入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。转入洗净、干燥的溶液瓶中。以上试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

取两个 50mL 容量瓶, 一个加入一定量氟离子溶液, 另一个不加, 然后分别加入 $2\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铝标准液 1.5mL , 适当稀释后加入质量分数为 0.05% 的铬天青溶液 0.8mL , 再加入 $\text{pH} = 5.5$ 的六次甲基四胺缓冲液 5mL , 用蒸馏水稀释至刻度。在沸水浴中放置 1min , 取出冷却到室温, 以蒸馏水为参比在波长 545nm 测定吸光度, 不加氟离子的记为 A_0 , 加氟离子的记为 A 。计算 $\Delta\lg A = \lg A_0 - \lg A$ 。

3 结果与讨论

3.1 吸收曲线和测定波长的确定

在 8 个 50mL 容量瓶中分别加入 $2\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 氟离子标准溶液 $0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0\text{mL}$ 。按实验方法处理后, 以蒸馏水为参比, 在光度计上波长 $360 \sim 620\text{nm}$ 之间扫描得到图 1 所示吸收曲线。

由图 1 可知: 在实验条件下, 随着氟离子浓度增大在 545nm 的吸收峰值不断下降, 而 380nm 左右的吸收逐渐增高。前者正好是 Al^{3+} -铬天青 S 形成的紫红色络合物的吸收峰, 吸收值的下降表明其由于氟离子与铝离子配位, 而抑制了络合物的形成并使其浓度下降, 后者则是游离的铬天青 S 的吸收。因此, 选用 545nm 为测定波长。

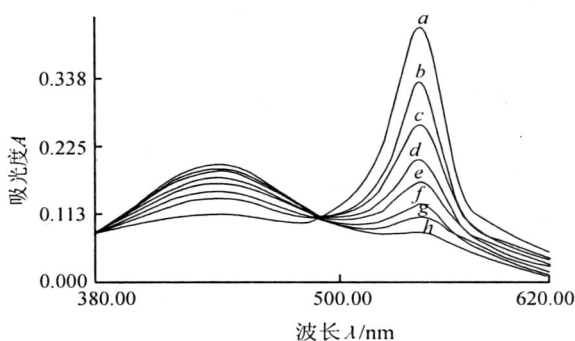


图 1 氟离子浓度对吸收曲线的影响

从 a 到 h 加入的氟标准溶液($2\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)的体积依次为:
 $0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0\text{mL}$ 。

3.2 酸度的影响

酸度对有色络合物的颜色影响很大, 酸度过大, 即 $\text{pH} < 5.1$ 时, 络合物的形成很困难, 酸性较强时氟离子还会形成 HF 气体而挥发。但当 $\text{pH} > 6.8$ 时, Al^{3+} 与 OH^- 形成羟基络合物, 残生沉淀。测试了酸度对抑制体系-非抑制反应体系吸光度差值 $\Delta\lg A$ 的影响, 结果表明 pH 在 $5.1 \sim 5.7$ 范围内的 $\Delta\lg A$ 的数值最大且稳定, 测量灵敏度较高, 本实验选用 $\text{pH} 5.5$ 六次甲基四胺缓冲液。

3.3 Al^{3+} 与铬天青溶液的用量

Al^{3+} 与铬天青的量比及总浓度对测定有很大影响, 改变两者的量比和浓度试验, 发现当 50mL 试液中加入铝标准液($2\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 2.0mL 、铬天青 S 溶液(质量分数为 0.05%) 1.0mL 时灵敏度和精密度最高。

3.4 显色温度及显色时间的影响

体系在室温条件下, 褪色较慢, 需 90min 左右吸光度 A 才达到稳定的最低值, 但提高温度可使反应加快。实验表明, 在沸水浴中 2min 后反应已趋于完全, 冷却到室温吸光度在 2h 保持不变。

3.5 校准曲线、检出限及精密度

3.5.1 校准曲线

按实验方法,取不同体积标准氟离子溶液试验测得图 2 所示校准曲线。线性回归方程为: $\Delta \lg A = -0.01784 + 2.5142C$, 相关系数 $r = 0.99938$ 。

3.5.2 检出限

按 $3\sigma/s$ 法计算,检出限为 $1.1 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。线性范围为 $0.01 \sim 0.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3.5.3 精密度试验

在 6 个容量瓶中分别加入 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氟标准溶液 3 mL, 然后按照实验方法测定, 测得 $\lg A$ 的值为 0.284, 0.280, 0.291, 0.282, 0.280, 0.286, 平均值为 0.284, 相对标准偏差为 1.20%。

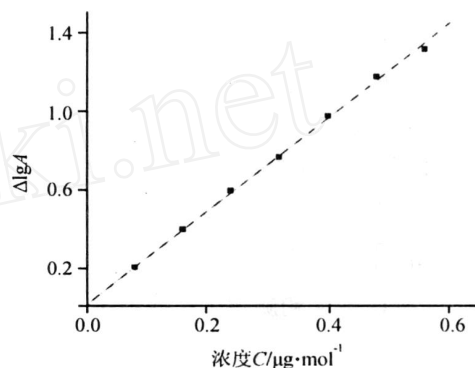


图 2 校准曲线

3.6 共存离子的影响

对一些常见离子进行了干扰实验, 取 $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ F^- 溶液进行测定, 按相对误差 $\leq \pm 5\%$, 共存离子允许量(以倍数计) Mg^{2+} (400), Ca^{2+} (360), Cd^{2+} (240), Zn^{2+} (100), Mn^{2+} (100), Co^{2+} (100), Ni^{2+} (40), Pb^{2+} (40), Ag^+ (20), S^{2-} (20), PO_4^{3-} (10)。 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 对本实验的干扰很大, 故采用本法测定时, 必须将此二种离子除去。但在经过碱溶处理后, 样品中铁和铝含量较低, 不影响氟的测定。

3.7 样品分析

取桂平西山茶 50g 磨细烘干后过 40 目筛, 准确称茶叶粉末 0.7830g 于镍坩埚中, 加入 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液 2 mL, 用玻璃棒充分搅匀, 在 90 的烘箱中充分干燥, 使样品呈干燥黑块, 再在电炉上加强热, 使样品充分炭化, 最后移至 750 马弗炉中灰化 3.5h, 取出冷却后加少量蒸馏水微热, 溶解, 过滤, 在搅拌下缓慢加入稀盐酸, 使溶液无浑浊, 并尽量使 pH 值接近 5.5, 然后用蒸馏水稀释, 定容至 100 mL 容量瓶中, 摇匀。取 5 mL 试液按实验方法测定 5 次。测得茶叶样品的氟含量为 $107 \mu\text{g/g}$ 干样。

对试液使用氟离子选择电极法^[8]进行测定, 在试液中加入总离子强度调节缓冲液(TISAB)后, 用校准曲线法进行测定。测得含量为 $101 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果与本文方法接近。

按实验方法做了 5 次回收试验结果回收率在 96%—103% 之间。

参考文献

- [1] 张玉明, 石庆 氟试剂分光光度法测定氟化物的方法分析[J]. 水文, 2002, 26(6): 50—53
- [2] 左锡贵, 李依建 氟试剂分光光度法测定饮用水氟的问题与建议[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(3): 596
- [3] 杨亚玲, 毕莉, 刘谋盛等 三元络合物褪色分光光度法测定黄磷中的痕量氟[J]. 分析科学学报, 2000, 16(6): 478—480
- [4] 何荣桓, 修焕红 三元络合物抑制分光光度法测定痕量氟[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 64—66
- [5] 宋元林, 张如祥 阻抑催化光度法测定茶叶中微量氟化物[J]. 分析试验室, 2002, 21(6): 55—56
- [6] 李晓湘, 王丽球, 邓云丽 阻抑-催化褪色光度法测定痕量 F^- 的研究[J]. 分析试验室, 2004, 23(5): 54—55
- [7] 张爱梅, 贾丽萍 阻抑动力学光度法测定微量氟[J]. 分析化学, 2003, 31(6): 765

[8] 戴海平, 王铮, 高淑琴. 水中微量氟含量的测定[J]. 水处理技术, 1996, 22(6): 332—334

Determination of Trace Fluorine in Tea by Decoloration Spectrometry of Chrome Azurol S-Aluminium

LUO JiWen CHEN XianMing LI ZhongLiang WEI QingMin

(Department of Chemistry and Biology, Yulin Teachers College, Yulin, Guangxi 537000, P. R. China)

Abstract A method for determination of trace amount fluorine in tea was developed based on the inhibition of the fluorine ion to the coordination of Al^{3+} with chrome azurol S (CA S) in a medium of hexamethylene tetramine buffer solution at 545nm. Under optimum determination conditions the standard linear equation is $\Delta \lg A = -0.01784 + 2.5142C$, $r = 0.99938$. The linear range is $0.01 - 0.6 \mu g \cdot mL^{-1}$ with a detection limit of $1.1 \times 10^{-2} \mu g \cdot mL^{-1}$. The method was used to determine the trace fluorine in the tea with satisfactory results.

Key words Inhibitory Spectrophotometry, Chrome Azurol S, Aluminium, Fluorine, Tea

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月 ——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期, 是尽早实现学术论文的社会效益的前提, 也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障, 因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此, 本刊在严格保证质量的条件下, 把尽快发表作者的论文, 视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求, 做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全, 符合本刊对稿件的各项要求; “清”即书写清楚, 段落分明, 便于排版和校对; “定”即做到稿件内容完整, 在排校过程中无须增删修改) 是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—8 个月), 请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信, 论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版, 用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gsys@263.net; 2) gsys81@citiz.net; 3) gsys@chinajournal.net.cn; 4) gsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿, 建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件, 并请作者发了邮件后, 打电话通知编辑部, 以便及时查询; 在尚未开通电子邮件业务的情况下, 作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址: 北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 100095。

本刊收到作者来稿后, 都会在 16 小时(遇公休日顺延)内发出“关于收到稿件的通知”。因此, 作者发送稿件后 5 日以上都没有消息, 一定要及时来电查询。

一篇论文出版, 常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系, 其中与作者的联系是最重要的一环, 一旦脱节, 必然中断编辑过程。因此作者来稿时, 务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部, 以便能与您及时联系。否则, 由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部