

分光光度法同时测定铝(III)和铁(II)

李文典 张东军

(漯河职业技术学院轻工系 河南省漯河市大学路 123 号 462002)

摘 要 以甲基百里酚蓝(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分光光度法同时测定铝(III)和铁(II)的结果令人满意。

关键词 铝,铁,双波长分光光度法。

中图分类号:O657.32 文献标识码:A 文章编号:1004-8138(2007)04-0711-04

1 引言

铝(III)和铁(II)是两种常见的金属离子,在一些样品中往往同时存在。有些文献报道了两种离子不经分离同时测定的分光光度法,但是这些方法或是线性范围偏窄^[1,2],或是实验条件苛刻^[3]。本文研究了以MTB 为显色剂,CTMAB 为增溶增敏剂作为同时测定铝(III)和铁(II)的实验条件,Al 在 0—25 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 、Fe 在 0—30 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 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。

2 理论部分

浓度为分别为 C_M 和 C_N 的 M 和 N 两组分,加入适量显色剂 R 后,分别形成配合物 $M R_m$ 和 $N R_n$,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 , $M R_m$ 和 $N R_n$ 在该三个波长处的吸光度分别为 λ_{11} 、 λ_{12} 、 λ_{13} 和 λ_{21} 、 λ_{22} 、 λ_{23} ,混合组分的吸光度分别为 A_{11} 、 A_{21} 、 A_{31} ,采用系数补偿法和双峰双波长法测定,公式推导参见文献[4]。

$$K_1 A_{21} + (1 - K_1 K_M) A_{11} - A_{31} = (\epsilon_{11} - \epsilon_{13}) C_M \quad (1)$$

$$K_2 A_{11} + (1 - K_2 K_N) A_{21} - A_{31} = (\epsilon_{21} - \epsilon_{23}) C_N \quad (2)$$

式中 K_1 、 K_2 、 K_M 、 K_N 及各个 ϵ 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,代入公式(1)、(2),即可分别求得 M 、 N 的含量。

3 实验部分

3.1 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 1.000 mg/mL 的铝(III)和铁(II)储备溶液,用时稀释至 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

联系人,手机:(0)13949889896;E-mail: lwd2967011@163.com

作者简介:李文典(1964—),男,河南省漯河市郾城区人,讲师,主要从事分析化学与检测分析工作。

收稿日期:2007-06-01;接受日期:2007-06-10

甲基百里酚蓝 (MTB): 0.1% 水溶液; 溴化十六烷基三甲胺 (CTMAB): 0.01 mol/L 水溶液。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液: 用酸度计调节配制 pH 3.0—6.5 的缓冲溶液。

3.2 实验方法

移取适量铝 (III) 或铁 (II) 标准溶液于 25.0 mL 容量瓶中, 加入 3.0 mL 0.1% MTB 溶液, 1.0 mL 0.010 01 mol/L CTMAB 水溶液, 3 mL 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 3 min, 流水冷至室温, 用 1 cm 比色皿在选定波长下测定吸光度。

4 结果与讨论

4.1 配合物的吸收光谱

分别取 15 μg 铝 (III) 或铁 (II) 标准溶液, 进行光谱扫描, 吸收曲线如图 1, Al-MTB-CTMAB 和 Fe-MTB-CTMAB 对试剂空白的最大吸收波长分别为 526 nm 和 539 nm, Al-MTB 和 Fe-MTB 对试剂空白的最大吸收波长分别为 509 nm 和 520 nm, MTB-CTMAB 对水的最大吸收波长为 437 nm。CTMAB 不仅使铝、铁与显色剂的吸收峰产生红移, 同时还能提高灵敏度。

4.2 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 pH 3.0—5.5 和 pH 2.5—6.0, 乙酸-乙酸钠缓冲溶液用量均在 2.0—2.5 mL 范围内的吸光度最大, 且恒定, 本实验选择 pH 4.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 3.0 mL。

4.3 MTB 用量的选取

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

4.4 CTMAB 用量的选取

实验结果表明, 在两配合物分别加入 0.01 mol/L CTMAB 0.8—3.0 mL 和 0.5—1.2 mL 时 A 值最大, 且恒定, 本实验选用 1.0 mL。

4.5 配合物的稳定性

铝配合物在室温下显色不完全, 置于水浴加热 2 min 以上, 流水冷至室温, 吸光度提高约 10%, 1 h 内吸光度不变。加热与否对铁配合物没有影响, 至少可以稳定 3 h。

4.6 线性范围的确定

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、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 μg Al(III) 和 Fe(II) 标准溶液, 按实验条件, 各在 526、539 和 437 nm 波长下测定 A 值, 以 A 值对 Al 和 Fe 浓度作图, 如图 2 和图 3 所示。

从图中可见, Al 在 0—25 μg/25 mL、Fe 在 0—30 μg/25 mL 范围内符合比耳定律, 所得直线斜率即为各波长的摩尔吸光系数, 结果见表 1。

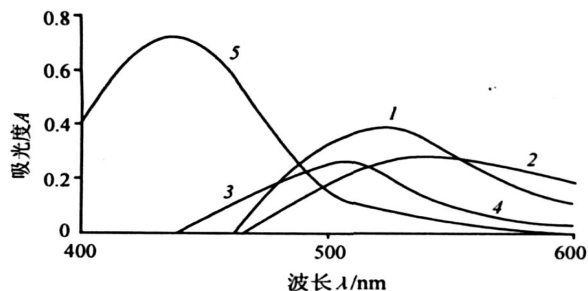


图 1 Al-Fe 配合物的吸收光谱

- 1—Al-MTB-CTMAB/试剂空白;
- 2—Fe-MTB-CTMAB/试剂空白;
- 3—Al-MTB/试剂空白;
- 4—Fe-MTB/试剂空白;
- 5—MTB-CTMAB/水空白。

将所得的数值代到各计算式中, 求得

$$K_{Al} = 0.903, K_{Fe} = 0.915, K_1 = -7.244, K_2 = -8.481$$

将上述数值代入(1)、(2)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 $3.718 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

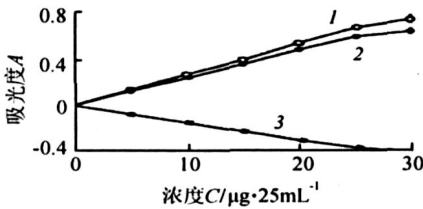


图 2 三波长下 Al 配合物吸光度与浓度的关系
1—3 分别为 526、539 和 437nm 波长处的曲线

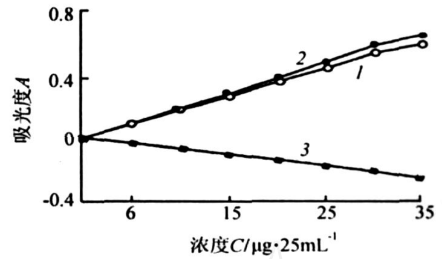


图 3 三波长下 Fe 配合物吸光度与浓度的关系
1—3 分别为 526、539 和 437nm 波长处的曲线

表 1 配合物在三个吸收峰处的摩尔吸光系数 ($\epsilon \times 10^4$)

配合物	ϵ_{526}	ϵ_{539}	ϵ_{437}
Al-MTB-CTMAB	1.079	1.599	1.097
Fe-MTB-CTMAB	2.498	2.789	0.996

4.7 共存离子的影响

在选定条件下, Al-Fe 配合物不被大量的 EGDA 所破坏, Zn、Pb、Cu、Mn 和稀土元素等离子的配合物可被 EGDA 分解^[5], 对于 $15 \mu\text{g Al(III)}$ 、 Fe(III) 、 20mg Na(I) 、 K(I) 、 2mg Ca(II) 、 1mg Mg(II) 、 $200 \mu\text{g Co(II)}$ 、 $50 \mu\text{g Ni(II)}$ 、 $100 \mu\text{g Hg(II)}$ 、 $200 \mu\text{g Cd(II)}$ 、 $300 \mu\text{g Bi(III)}$ 、 $50 \mu\text{g Ga(III)}$ 、 $50 \mu\text{g Sn(IV)}$ 、 $100 \mu\text{g Cr(III)}$ 以及 50mg 常见阴离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 等均不影响测定。邻苯二甲酸根、草酸根、酒石酸根、柠檬酸根均干扰测定, 不能选择这些离子作为缓冲溶液的成分, V(V) 干扰严重。

4.8 试样分析

4.8.1 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, 结果列于表 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(μg)		测定结果(μg)		回收率(%)	
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
1	10	10	9.4	9.8	99.4	98.7
2	15	20	14.2	20.3	94.6	101.8
3	20	25	18.9	24.2	99.6	97.8
4	15	30	14.3	18.5	98.1	95.6
5	20	15	19.2	14.4	99.8	96.0
6	20	0	19.4	0	100.0	100.0
7	5	5	4.9	5.2	101.2	98.0
8	0	10	0	9.8	100.00	99.0
9	25	30	24.3	29.7	95.3	97.6
10	10	15	9.8	14.1	96.7	97.8

4.9 硅石试样测定

称取 0.2000g 硅石试样于坩埚中,以 5mL HNO₃(1+1)、10mL HCl(1+1) 加热溶解,定容于 200mL 容量瓶中。准确取 2.5mL 试液于 25.0mL 容量瓶中,按照实验方法测定。结果见表 3。

表 3 硅石试样样品分析结果

	含量(%)	测定结果(%)	标准偏差(%)
Al ₂ O ₃	0.89	0.88, 0.89, 0.87, 0.88	0.0095
Fe ₂ O ₃	0.71	0.71, 0.69, 0.68, 0.69	0.0079

参考文献

- [1] 陈亚华, 林琳. 吸光度法同时测定微量铝和铁——铬天青 S 乳化剂 OP 体系[J]. 理化检验(化学分册), 1987, 9(1): 9—10
- [2] 葛宣宁, 徐爱萍, 顾建华等. 双显色剂双波长系数补偿法同时测定铝和铁的研究[J]. 理化检验(化学分册), 1993, 15(6): 332—334
- [3] 何锡文, 何华瑞, 史慧明等. 铁(铝)-铬天青 S-十二烷基二四聚氧乙烯基甲酸多元络合物体系双波长分光光度法[J]. 分析化学, 1986, 14(8): 565—568
- [4] 李大增. 两次双波长分光光度法同时测定钴和镍的研究[J]. 大庆职工大学学报, 2000, 10(3): 31—35
- [5] 刘绮洪. 甲基百里酚蓝-CTMAB 光度法测定铁[J]. 分析试验室, 1986, 5(6): 27—29

Simultaneous Determination of Aluminium (III) Iron (II) by Spectrophotometry

LI Wen-Dian ZHANG Dong-Jun

(Luohue Vocational and Technical College, Luohue, Henan 462002, P. R. China)

Abstract MTB as the colour-display reagent, CTMAB as melting and keenness reagent, double peak and double wave magnitude methods were used for the measurement of aluminium as well as iron with a satisfactory result.

Key words Aluminium, Iron, Dual Wave Spectrophotometry.

致本期及以往各期每篇论文的联系 拟赠 2004 年 1- 6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1- 6 期已出版完毕, 共发表论文 349 篇, 涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有参考价值的话, 可以赠送你一套, 净重 2.2kg, 邮资自付(普通印刷品 11 元, 挂号另加 3 元, 请用邮票支付), 有意者请来信告知收件人和详细地址, 同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

电话: (010)62452937, 电邮: gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn.

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095.