

# 5'-硝基水杨基荧光酮分光光度法 测定水泥中微量钛<sup>①</sup>

汤家华<sup>②</sup> 汪淼

(巢湖学院化学与材料科学系 安徽省巢湖市半汤新村 238000)

**摘要** 研究了用 5'-硝基水杨基荧光酮(NSAF)分光光度法测定水泥中微量 Ti(IV)。在硫酸介质中,表面活性剂 CTMAB 作用下,5'-硝基水杨基荧光酮与钛发生灵敏的显色反应,生成红色配合物,最大吸收波长为 546nm,表观摩尔吸光系数为  $1.93 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,Ti(IV) 含量在 0.4—2.4 $\mu\text{g}/25\text{mL}$  范围内符合比耳定律,线性回归方程为  $A = 0.03158 + 0.1455C (\mu\text{g}/25\text{mL})$ 。对于溶液中的一些共存离子,在抗坏血酸的掩蔽下均不干扰测定。方法简便,灵敏,可以不需分离,直接测定水泥中微量钛的含量,结果令人满意。

**关键词** 5'-硝基水杨基荧光酮;分光光度法;水泥;钛

**中图分类号:** O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2011)04-1796-04

## 1 引言

水泥是重要的建筑材料,广泛应用于土木建筑、水利、国防等工程,水泥中  $\text{TiO}_2$  能与熟料矿物形成固溶体,特别是对  $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$  起稳定作用,能够提高熟料的质量;但如果二氧化钛含量过多,与氧化钙反应生成没有水硬性的钙钛矿( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ),消耗了氧化钙,从而影响水泥强度。因此,测定水泥中二氧化钛的含量具有重要的意义。目前微量钛含量的测定方法主要有 X 射线荧光光谱法<sup>[1]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[2,3]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[4,5]</sup>等,这些测定方法所需仪器设备价格昂贵,试剂消耗量大,难以普及。分光光度法因仪器价廉、操作简便等优点应用更为广泛。5'-硝基水杨基荧光酮是一种较新的显色剂,已用于钼<sup>[6]</sup>、镓<sup>[7]</sup>、钽<sup>[8]</sup>的测定,未曾见过用于水泥中钛含量的测定。经研究发现,在硫酸介质中,表面活性剂 CTMAB 作用下,5'-硝基水杨基荧光酮与钛生成红色配合物,最大吸收波长为 546nm,表观摩尔吸光系数为  $1.93 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,钛含量在 0.4—2.4 $\mu\text{g}/25\text{mL}$  范围内符合比耳定律。该法简便快速,灵敏度高,加抗坏血酸作掩蔽剂,不需分离可直接测定水泥样品中钛的含量,结果令人满意。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器和试剂

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);722 型可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)。

钛(IV)标准溶液:1mg/mL,称取光谱纯  $\text{TiO}_2$  0.1668g 于烧杯中,加  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  5g 和少量水,

① 安徽省高等学校自然基金项目(KJ2009B231Z)

② 联系人,电话:(0565)2361426;手机:(0)13856548668;E-mail:jiahuatang@tom.com

作者简介:汤家华(1963—),女,安徽省巢湖市人,高级实验师,本科,主要从事分析测试研究工作。

收稿日期:2010-09-11;接受日期:2010-11-18

再加 20mL 浓硫酸微热溶解, 冷却后定量地转移至 100mL 容量瓶。移取 0.5mL 上述溶液, 用 (5+95) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 稀释至 250mL, 即为 2 $\mu$ g/mL 工作液。5'-硝基水杨基荧光酮: 0.4g/L, 称取 5'-硝基水杨基荧光酮 100mg 溶于体积分数 95% 乙醇中, 加 5mL 5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 移入 250mL 的容量瓶中, 用体积分数 95% 乙醇定容, 摇匀后备用。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1mol/L。抗坏血酸: 100mg/mL (现配现用)。CTMAB: 20mg/mL。所用试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

## 2.2 实验方法

移取 2 $\mu$ g Ti(IV) 标准溶液于 25mL 容量瓶中, 依次加入 4.5mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.5mL CTMAB、2.0mL 5'-硝基水杨基荧光酮, 用水稀释至刻度, 放置 15min, 以试剂空白为参比, 用 1cm 比色皿在 546nm 处测定吸光度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 配合物的吸收曲线

在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中, 表面活性剂 CTMAB 作用下, Ti(IV) 与 5'-硝基水杨基荧光酮发生灵敏显色反应, 形成红色配合物, 吸收曲线见图 1。为了获得高的灵敏度, 本实验选择 546nm 为测定波长。

### 3.2 酸度的影响

按实验方法, 其他条件不变, 改变介质 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用量, 当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液用量为 1.0—5.0mL, 吸光度最大且基本不变。本实验选用 4.5mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 来控制体系的酸度。

### 3.3 表面活性剂种类及用量的影响

试验了不同类型表面活性剂(OP、CTMAB、CPB) 对体系的影响, 聚乙二醇辛基苯基醚(OP) 增敏效果差, 显色时间长, 稳定性差; 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB) 和溴化十六烷基吡啶(CPB) 均有增敏效果, CTMAB 增敏效果更好, 故选用 CTMAB 作为增敏剂。当 CTMAB 的用量在 0.5—1.0mL 之间, 吸光度最大且基本恒定。故采用 0.5mL 的 CTMAB 溶液。

### 3.4 显色剂的用量

其他条件不变, 改变显色剂 5'-硝基水杨基荧光酮的用量, 当 5'-硝基水杨基荧光酮用量在 1.5—2.5mL 之间, 络合物的吸光度最大且基本恒定。故选用显色剂的用量为 2.0mL。

### 3.5 显色时间及稳定性

在室温下, 按实验方法对显色时间的影响进行了测试, 在不同时间内进行吸光度的测定, 5'-NASF-Ti 在 15min 时显色完全, 且络合物至少可以稳定 3h。因此实验采用 15min 为显色时间。

### 3.6 温度的影响

按实验方法, 讨论温度对显色反应的影响。在 10—30℃ 这范围内配合物的稳定性良好, 所以选择显色反应在室温下进行。

### 3.7 共存离子的影响

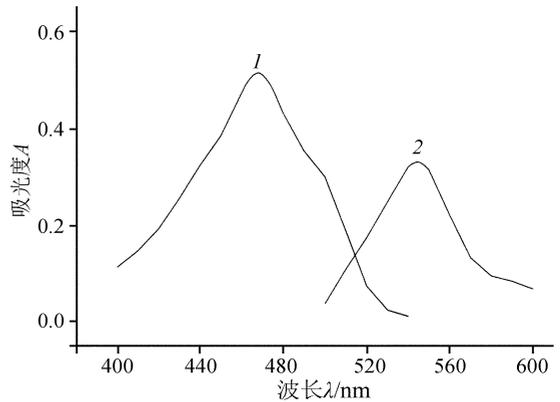


图 1 吸收曲线

1——试剂空白(以水为参比);

2——配合物(以试剂空白为参比)。

Mg<sup>2+</sup> (10), Zn<sup>2+</sup> (5), Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup> (4), Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup> (1), PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (5), 抗坏血酸(100)。

### 3.8 校准曲线

在 25mL 容量瓶中, 分别加入不同量的 Ti(IV) 标准溶液, 按实验方法显色测定其吸光度, 以 Ti(IV) 的含量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线, 钛含量为 0.4—2.4 μg/25mL 时, 符合比耳定律, 其线性回归方程  $A = 0.03158 + 0.1455C (\mu\text{g}/25\text{mL})$ , 相关系数  $r = 0.9995$ 。由校准曲线斜率算出表观摩尔吸光系数为  $1.93 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 3.9 样品分析

准确称取 0.15g 左右水泥样品, 于银坩埚中, 加入 6g 氢氧化钠, 盖上坩埚盖(留有缝隙), 放入高温炉中, 从低温升起, 在 650—700℃ 的高温下熔融 20min, 期间取出振动一次, 取出冷却, 将坩埚放入已盛有约 100mL 沸水的 300mL 的烧杯中, 盖上表面皿, 在电炉上适当加热, 待熔块完全浸出后, 取出坩埚, 用水冲洗坩埚和盖, 在搅拌下加入 25mL 浓盐酸, 再加入 1mL 浓硝酸, 用 30mL 热盐酸(1+5)洗涤坩埚和盖。将溶液加热煮沸, 冷却至室温后, 移入 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 备用。移取 0.5mL 样品试液于 25mL 的容量瓶中, 加入抗坏血酸 1.0mL, 按实验方法对水泥样品 Ti(IV) 含量进行测定, 并换算成 TiO<sub>2</sub>%, 结果见表 1、2。

表 1 标样 TiO<sub>2</sub> 分析结果

(%)

标样号	标准值	测定值						平均值	RSD
GSB 08-1356-2001	0.32	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	0.31	0.29	4.2

表 2 水泥样品 TiO<sub>2</sub> 分析结果

样品	测定值 (μg/mg)			平均值 (μg/mg)	加入量 (μg)	加标后平均测得总量 (μg)	回收率 (%)	RSD (%)
1	3.3	3.1	3.2	3.2	1.0	0.983	98.3	2.4
	3.2	3.3	3.2					
2	2.8	2.7	2.6	2.7	1.0	1.042	104.2	4.4
	2.8	2.7	2.6					

## 4 结论

通过对 5'-硝基水杨基荧光酮与 Ti(IV) 显色反应的研究, 确定了显色反应的最佳条件。在硫酸介质中, 在 CTMAB 作用下, Ti(IV) 与 5'-NASF 能生成红色的络合物, 显色反应有好的稳定性和选择性, 可不经分离直接测定水泥样品中钛, 精密度好, 准确度高, 具有一定的实用价值。对水泥中钛含量的测定取得了较好的结果。

## 参考文献

- [1] 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—236.
- [2] 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.
- [3] 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]. 光谱实验室, 2003, 20(6): 856—858.
- [4] 田丹华, 李莉. ICP-AES 法测定铝合金中 Fe, Si, Mo, Zr, Ti, Y 的研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(1): 65—71.
- [5] 李洁云, 林丽华. 用 ICP-AES 法测定钢铁中的 V、Ti、Al[J]. 冶金丛刊, 2002, (4): 29—30.
- [6] 张立芳, 曹伟, 傅艳静等. 5'-硝基水杨基荧光酮分光光度法测定钼[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 43(9): 751—755.
- [7] 李艳辉, 许兴友, 马卫兴等. 微乳液增敏 5'-硝基水杨基荧光酮分光光度法测定痕量镓[J]. 冶金分析, 2008, 28(8): 63—65.
- [8] 白乌云, 囊音, 李胜. 离子交换分离 5'-硝基水杨基荧光酮-CTMAB 分光光度法测定稀土矿中微量钪[J]. 稀土, 2003, 24(3): 56—58.

# Determination of Trace Titanium in Cement by Spectrophotometry with 5'-Nitro Salicylfluorone

TANG Jia-Hua WANG Miao

(Department of Chemistry and Material Science, Chaohu College, Chaohu, Anhui 238000, P. R. China)

**Abstract** The new method for the determination of trace titanium in cement was established by spectrophotometry with 5'-nitro salicylfluorone (NSAF). The sensitive color reaction between 5'-nitro salicylfluorone and titanium occurred effect in sulfuric acid medium and the presence of surface active agent CTMAB, then the red coordination compound was formed with the maximum absorption wavelength of 546 nm and the apparent molar absorptivity of  $1.93 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Titanium (IV) obeyed Beer's law in range of 0.4—2.4  $\mu\text{g}/25\text{mL}$ , and the linear regression equation was  $A = 0.03158 + 0.1455C (\mu\text{g}/25\text{mL})$ . A large number coexistence of ions in solution did not interfere with the determination under the cover of ascorbic acid. The method is simple, sensitive and without separation, that is applied to the direct determination of the content of trace titanium content in cement with satisfactory results.

**Key words** 5'-Nitro Salicylfluorone; Spectrophotometry; Cement; Titanium

欢迎您投稿 “高效、保质、宽容”的中文核心期刊  
《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50% - 75%)为 5—9 个月,

少数(20% - 45%)为 1—5 个月,极少数(0- 7%)为 15—30 天

及时发表科技论文,是尽快实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的可靠保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快(“高效、保质、宽容”)发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作中有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”,而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即文字、表格、图片等齐全,并符合本刊《投稿须知》的各项要求;“清”即文字、图片打印清楚,不得有模糊不清的图片(包括上面的文字和数字);若有彩色图片及彩色曲线,请转化为清晰的黑白图片和黑色曲线,并清除图片和曲线上的背景,便于排版和复制;“定”即做到稿件内容(文字、表格、图片等)完整,无需再作增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsy@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在 3 日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后 7 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,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、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,由此而产生的后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是交流学术,而不是为了应付“评职称”、“拿文凭”。

《光谱实验室》编辑部