

Triton X-305 苯基荧光酮-乳化剂 OP光度法测定微量钛

吴 乾 丰

(陕西省环境保护监测中心站)

微量钛的测定,目前应用较多的仍是过氧化氢^[1]和二安替比林甲烷(DAM)比色法^[2],但这些方法灵敏度较低。最近,国内已有人研究出高灵敏度测定微量钛的方法如苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲基铵(SAF-CTAB)^[3],苯芴酮-溴化十六烷基吡啶(PF-CPB)^[4]和苯芴酮-CTAB^[5]等胶束增溶光度法,这些方法都偏重于用阳离子表面活性剂做增溶剂。

我们发现,某些非离子表面活性剂如Triton X-305或乳化剂OP,也能做Ti-PF二元络合物的增溶剂,而且灵敏度和选择性很好,其中又以Triton X-305-OP联用的显色体系灵敏度高,摩尔吸光系数可达 1.63×10^5 ,比PF-CTAB或PF-CPB体系还高。由于文献中尚未见到与此类似的非离子表面活性剂联用的胶束增溶显色反应。因此,本文对该显色体系的特征、条件、络合物的组成比、干扰离子及样品消化等条件进行了研究。拟定出在抗坏血酸存在下,不经任何分离直接快速测定各类土壤、作物中的微量钛,可获满意结果。

一、仪器

721型分光光度计

二、试剂

1. 0.03%PF溶液 称取0.3000g试剂溶于50ml 1:1硫酸及500ml乙醇中,转入1升容量瓶中,再用乙醇稀释至刻度,摇匀,吸取上液150ml与300ml乙醇混合,加入3ml浓硫酸,摇匀,配成0.01%PF工作液。上述溶液均贮于棕色瓶中并避光放置。

2. Triton X-305-OP混合溶液 吸取2ml国产乳化剂OP溶于100ml水中,加入5g Triton X-305,温热使之溶解完全。

3. 钛标准溶液 准确称取光谱纯二氧化钛0.1668g于小烧杯中,加20ml浓硫酸及10g硫酸铵,加热至溶解完全,冷却后用水稀释至1升。吸取上液10ml于500ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液每毫升为2.0μg钛。

4. pH1.0—2.2缓冲溶液 按资料^[6]HCl-NaCl缓冲体系配制。

三、实验方法

于25ml容量瓶中加入5μg钛标准溶液、5ml pH1.6缓冲溶液、4ml 0.01%PF工作液、3ml Triton X-305-OP混合液,用水稀释至刻度,轻轻摇匀,放置7min后于

540nm处,以试剂空白作参比,用1 cm比色皿测量吸光度。

四、实验结果

1. 络合物的吸收曲线 Ti(IV)的络合物吸收曲线如图1所示。由图可知,当pH1.6

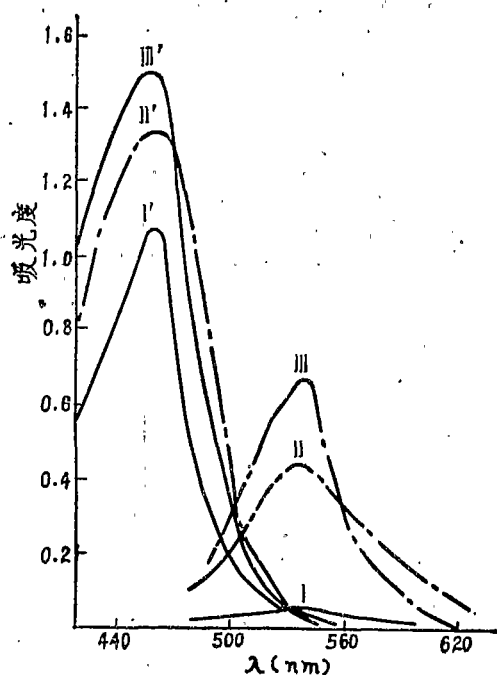


图1 试剂及络合物吸收曲线

I. Ti-PF络合物; II. Ti-PF-OP络合物;
III. Ti-PF-Triton X-305-OP络合物 (试剂空白作参比)
I'. PF溶液; II'. OP溶液; III'. Triton X-305-OP溶液 (以水体参比); Ti 5 μ g, l = 1 cm, pH 1.6.

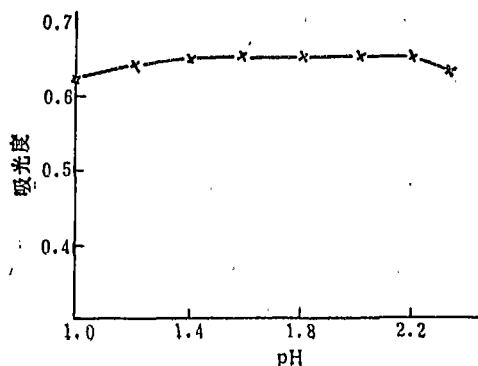


图2 酸度的影响

及没有非离子表面活性剂存在时, Ti-PF二元络合物的最大吸收为540nm, 灵敏度很低;当加入OP或Triton X-305后,即形成相应的红紫色络合物,最大吸收都在540nm, 而不论有无非离子表面活性剂存在时,试剂空白的最大吸收均在470nm。有趣的是当Triton X-305-OP联用时则有强烈的增敏作用,灵敏度最高。因此,本文选择Ti-Triton X-305-OP体系进行研究。

2. 酸度的影响 用0.2N HCl-NaCl缓冲溶液调节溶液的酸度,测量不同pH值下显色溶液的吸光度,结果如图2所示。最佳pH为1.4—2.2, 本法选用pH 1.6作为显色酸度,在此条件下, Ti-PF-Triton X-305-OP红紫色络合物显色较快,一般经7 min后即可达到最大吸光度,并可稳定40min。

3. 试剂用量的影响 经实验证明, 0.01%PF的用量为4.0ml较为适宜, 过多过少均使吸光度下降。本法中采用5%抗坏血酸消除某些高价氧化性离子的干扰, 其最佳用量为2 ml。

4. 非离子表面活性剂的选择及用量的影响 Triton X-305和OP对Ti-PF络合物均有增敏作用,前者灵敏度比后者高, 5% Triton X-305或2%OP最佳用量都为2—4 ml (见图3)。当两者合用时则显示出强烈的增敏作用 (见表1), 这说明Ti-PF-Triton X-305-OP络合物的增敏作用是Triton X-305和OP协同催化的结果。故本法选用3 ml Triton X-305-OP混合溶液。

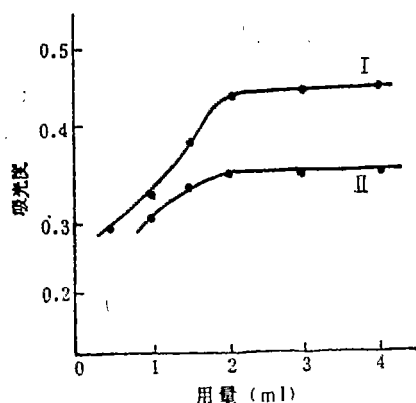


图 3 Triton X-305和OP用量的影响

1. 5% Triton X-305; 2. 2% OP

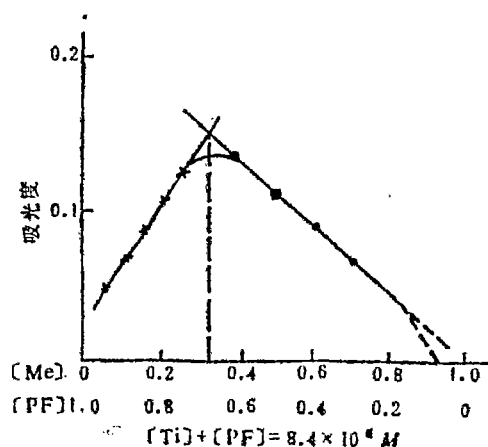


图 4 等克分子连续变化图

 $[Ti] + [PF] = 8.4 \times 10^{-6} M$

表 1 非离子表面活性剂对Ti-PF显色反应的影响(pH1.6)

体 系	R λ_{max} (nm)	MR λ_{max} (nm)	λ (nm)	$\epsilon \times 10^4$
Ti-PF	470	540	70	3.4
Ti-PF-OP	470	540	70	10.8
Ti-PF-Triton X-305	470	540	70	12.9
Ti-PF-Triton X-305-OP	470	540	70	16.3

5. 络合物的组成比及标准曲线 用等克分子连续变化法求得络合物中Ti与PF之比为1:2(见图4),用克分子比法也得出相同的结果。参照实验方法绘制钛的标准曲线,结果如图5所示。根据标准曲线计算得摩尔吸光系数 $\epsilon_{540} = 1.63 \times 10^5$,钛含量在0—5 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内符合比尔定律,如果与同类型的显色体系相比,本法的灵敏度可与Ti-SAF-CTAB法相当(表2),是目前所知灵敏度最高的方法之一。

表 2 胶束增溶光度法测定钛的比较

显 色 体 系	显色酸度	λ (nm)	$\epsilon \times 10^4$	文 献
Ti-苯基荧光酮-Triton X-305-OP	pH 1.4—2.2	540	16.3	本 法
Ti-水杨基荧光酮-CTAB	0.1—0.3N H_2SO_4	540	16.4	[3]
Ti-苯酚酮-CPB	0.08—0.2N HNO_3	535	14.6	[4]
Ti-苯基荧光酮-CTAB	pH 1.2—2.0	540	12.1	[5]
Ti-磺基苯基荧光酮-CPB	pH 1.0	610	12.0	[6]
Ti-溴二羟基苯偶氮苯磺酸钠-CTAB	pH 2.6—4.6	515	6.2	[7]

6. 共存离子干扰及消除方法 本文试验了十多种常见金属离子和阴离子对测定3.0 μg 钛的干扰情况,结果见表3。除EDTA和 F^- 以外(F^- 可用浓硫酸冒烟除去),大量

的阴离子和阳离子均不干扰, 高价氧化性离子如 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{7+} 等可用抗坏血酸还原消除, 可见本法有较高的选择性。

表 3 共存离子干扰试验 (加入钛 $3.0\mu\text{g}$)

加入离子	加入量 (mg)	测得钛量 (μg)	加入离子	加入量 (mg)	测得钛量 (μg)
Zn^{2+}	0.5	3.0	Zr^{4+}	0.3	3.0**
Ni^{2+}	0.5	3.0	Mo^{6+}	0.025	3.0***
Cu^{2+}	0.5	3.0	PO_4^{3-}	100.0	2.8
Cd^{2+}	0.5	3.0	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.5	2.8
Co^{2+}	0.5	3.0	F^-	0.2	2.4
Al^{3+}	0.5	3.0	EDTA	4.0	2.7
Pb^{2+}	0.1	3.0	NO_3^-	大量	3.0
Mn^{7+}	0.5	3.0*	Cl^-	大量	3.0
Cr^{6+}	0.5	3.1*	抗坏血酸	100.0	2.9
V^{5+}	0.03	2.9*	盐酸羟胺	300.0	2.8
Fe^{3+}	10.0	3.1*	酒石酸钠	50.0	3.1

* 加入 2 ml 5 % 抗坏血酸还原。

** 加入 0.2 ml 1 % EDTA 掩蔽。

*** 加入 2 ml 10 % 盐酸羟胺和 0.2 ml 1 % EDTA 煮沸 10 分钟。

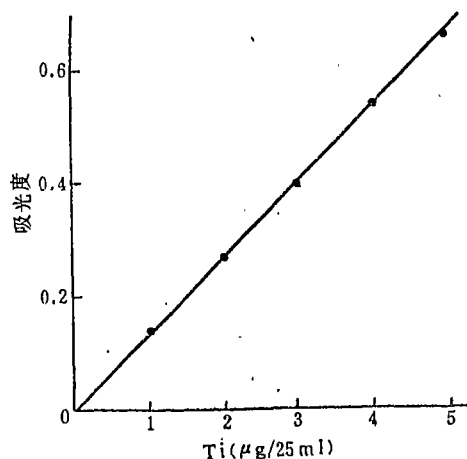


图 5 标准曲线

五、应用实例

1. 土壤中钛的测定 称取 0.10g 自然风干土样 (100目) 于 100ml 三角瓶中, 加入 8 ml 硫酸-磷酸混酸 (1 + 1), 采用湿消化法^[8]分解样品, 消化完毕后用水将消化液连同残渣一并转入 100ml 容量瓶中并定容摇匀。干过滤 (弃去最初滤液), 吸取 1 ml 滤液于 25ml 容量瓶中, 加 1 滴 0.1% 对硝基苯酚、2.2ml 4 % NaOH - NaCl 溶液, 用 1 N HCl 调节酸度 (黄色变无色), 过量 5 滴, 加入 2 ml 5 % 抗坏血酸, 以下步骤与实验方法相同。

2. 作物样品中钛的测定 称取 2 g 大米、小麦样品于 100 ml 三角瓶中, 加入 10ml 硝酸-硫酸-高氯酸 (8 + 1 + 1), 按资料^[9]用湿法消化样品, 将消化好的溶液用水转入 25ml 容量瓶中, 定容并摇匀。吸取 5 ml 消化液, 加入 2 ml 4 N NaOH, 以下操作与土样步骤相同。

我们用本法对六种不同类型土样和二种作物样进行钛含量测定并与 DAM 法比较, 结果基本一致 (见表 4), 土样平均相对标准偏差为 0.56%, 粮样平均相对标准偏差为 2.52%; 回收率分别为 82—94% 和 91.2—91.8%。

表 4 土壤和粮食中钨的测定

样品名称	本法结果* (%)	C. V (%)	DAM 法结果 (%)	样品名称	本法结果 (%)	C. V (%)	DAM 法结果 (%)
红土	0.34	0.34	0.35	冲积土-2	0.30	0.72	0.31
黑土	0.32	0.55	0.32	紫色土	0.24	1.75	0.24
黄土	0.32	0.36	0.34	大 米	0.00022	2.62	0.00024
冲积土-1	0.22	0	0.22	小 麦	0.00024	2.41	0.00025

* 三次平行测定平均值。

参 考 文 献

- [1] 岩石矿物分析编写小组, 岩石矿物分析, 地质出版社, 第308—309页, 1974年。
- [2] 同上, 第310—311页。
- [3] 沈含熙等, 分析化学, 6, 665 (1981)。
- [4] 吴太白等, 分析化学, 7, 529 (1983)。
- [5] 刘绍璞等, 化学世界, 4, 107 (1982)。
- [6] 杭州大学化学系分析化学教研室编, 分析化学手册 (第二分册), 化学工业出版社, 第20页, 1982年。
- [7] Белолосова, В. В., Чернова, Р. К., Ж.А.Х., 32, 1669 (1977)。
- [8] Wakamatsu Yoshinobu, *Anal. Chim. Acta*, 89, 199 (1977)。
- [9] 环境污染分析方法科研协作组, 环境科学丛刊, 5—6, 45—47 (1980)。

1984年3月24日收到。