

两次双波长分光光度法同时测定铝(Ⅲ)和铁(Ⅱ)的研究

李天增 杨铭枢

(大庆职业学院化工系 大庆 163255)

摘要 本文研究了以 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)的实验条件,线性范围 Al:0~25 μg/25mL、Fe:0~30 μg/25mL,该法用于合成水样和硅石试样的测定,结果令人满意。

关键词 铝 铁 双波长分光光度法

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,同时测定铝(Ⅲ)和铁(Ⅱ)的实验条件,Al 在 0~25 μg/25mL、Fe 在 0~30 μg/25mL 范围内符合朗白-比尔定律,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,该法用于合成水样和硅石试样的测定,结果令人满意。

1. 理论部分

有浓度为分别为 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 MR_m 和 NR_n (m 、 n 为配合比),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 , MR_m 和 NR_n 在该三个波长处的吸光度分别为 A_{M1} 、 A_{M2} 、 A_{M3} 和 A_{N1} 、 A_{N2} 、 A_{N3} ,混合组分的吸光度分别为 A_1 、 A_2 、 A_3 ,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]。

$$K_1 A_2 + (1 - K_1 K_M) A_1 - A_3 = (\epsilon_{M1} - \epsilon_{M3}) C_M \quad (1)$$

$$K_2 A_1 + (1 - K_2 K_N) A_2 - A_3 = (\epsilon_{N2} - \epsilon_{N3}) C_N \quad (2)$$

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。

2. 实验部分

2.1 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责任公司);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 1.000mg/mL 的铝(Ⅲ)和铁(Ⅲ)储备溶液,用时稀释至 10 μg/mL;

甲基百里酚蓝(MTB):0.1%水溶液;

溴化十六烷基三甲胺(CTMAB):0.01mol/L 水溶液;

乙酸-乙酸钠缓冲溶液:用酸度计调节配制 pH3.0~6.5 的缓冲溶液。

2.2 实验方法

移取适量铝(Ⅲ)或铁(Ⅲ)标准溶液于 25.0mL 容量瓶中,加入 3.0mL 0.1%MTB 溶液,1.0 mL 0.01mol/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 3min,流水冷至室温,用 1cm 比色皿在选定波长下测定吸光度。

3. 结果与讨论

3.1 配合物的吸收光谱

分别取 15 μg 铝(Ⅲ)或铁(Ⅲ)标准溶液,按实验方法进行光谱扫描,得到吸收曲线,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 526nm 和 539nm,Al-MTB 和 Fe-MTB 对试剂空白的最大吸收波长分别为 509nm 和 520nm,MTB-CTMAB 对水的最大

大吸收波长为 437nm。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。

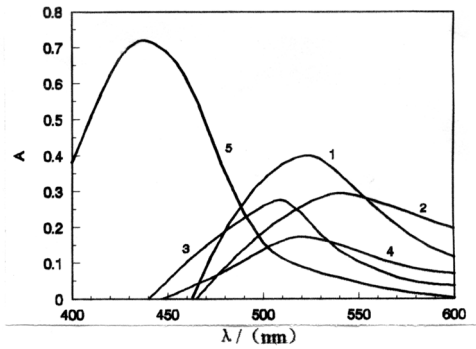


图1 Al、Fe 配合物的吸收光谱

3. 2pH 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 pH3.0~5.5 和 pH2.5~6.0，乙酸-乙酸钠缓冲溶液用量均在 2.0~2.5mL 范围内的吸光度最大，且恒定，本实验选择 pH4.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液 3.0mL。

3. 3MTB 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 1.5~5.0mL 和 2.0~4.0mL 为宜，实验中选用量为 3.0mL。

3. 4CTMAB 用量的选取

实验结果表明，在两配合物分别加入 0.01mol/L CTMAB0.8~3.0mL 和 0.5~1.2mL 时 A 值最大，且恒定，本实验选用 1.0 mL。

3. 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 2min 以上，流水冷至室温，吸光度提高约 10%，1h 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 3h。

3. 6 线性范围的确定和运算式的求得

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、10、15、20、25、30、35 $\mu\text{g Al (III)}$ 和 Fe (III) 标准溶液，按实验条件，各在 526、539 和 437nm 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。

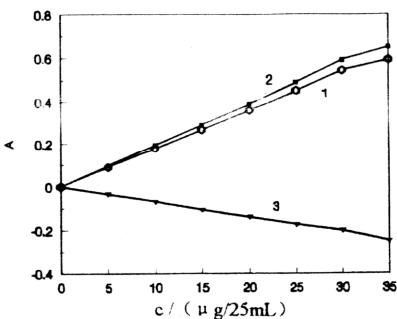
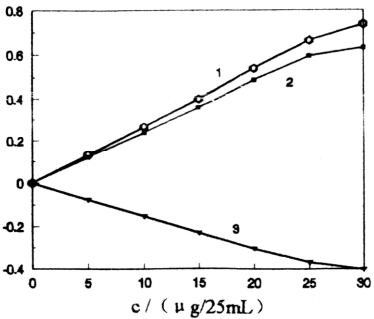


图2 三波长下 Al 配合物吸光度与浓度的关系 图2 三波长下 Fe 配合物吸光度与浓度的关系
(1、2、3 分别为 526、539 和 437nm 波长处的曲线)

从图中可见，Al 在 0~25 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 、Fe 在 0~30 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内符合比尔定律，所得

直线斜率即为各波长的摩尔吸光系数，结果见表 1。

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} | E_{437} |
|--------------|------------------|------------------|-----------|
| Al-MTB-CTMAB | 1.081 | 1.624 | 1.035 |
| Fe-MTB-CTMAB | 2.520 | 2.753 | 0.965 |

将所得的数值代到各计算式中，求得 $K_{Al}=0.903$ ， $K_{Fe}=0.915$ ， $K_1=-7.244$ ， $K_2=-8.481$
 $7.541 A_1-7.244 A_2-A_3=2.836 \times 10^4 c_{Al}$
 $-8.481 A_1+8.760 A_2-A_3=3.718 \times 10^4 c_{Fe}$

由计算式可以得到，Al、Fe 配合物的摩尔吸光系数分别为 2.836×10^4 和 $3.718 \times 10^4 L/mol \cdot cm$ 。

3.7 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 $15 \mu g Al(III)$ 、 $Fe(III)$ 、 $20mg Na(I)$ 、 $K(I)$ 、 $2mg Ca(II)$ 、 $1mg Mg(II)$ 、 $200 \mu g Co(II)$ 、 $50 \mu g Ni(II)$ 、 $100 \mu g Hg(II)$ 、 $200 \mu g Cd(II)$ 、 $300 \mu g Bi(III)$ 、 $50 \mu g Ga(III)$ 、 $50 \mu g Sn(IV)$ 、 $100 \mu g Cr(III)$ 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. 试样分析

4.1 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 | 9.9 | 9.8 | 99.0 | 98.0 |
| 2 | 15 | 20 | 13.8 | 20.3 | 92.0 | 101.5 |
| 3 | 20 | 25 | 20.0 | 24.2 | 100.0 | 96.8 |
| 4 | 15 | 30 | 14.8 | 18.5 | 98.7 | 95.0 |
| 5 | 20 | 15 | 19.9 | 14.4 | 99.5 | 96.0 |
| 6 | 20 | 0 | 19.7 | 0 | 98.5 | 100.0 |
| 7 | 5 | 5 | 5.2 | 4.8 | 104.0 | 96.0 |
| 8 | 0 | 10 | 0 | 9.9 | 100.0 | 99.0 |
| 9 | 25 | 30 | 23.3 | 29.6 | 93.2 | 95.3 |
| 10 | 10 | 15 | 9.4 | 14.0 | 94.0 | 93.3 |

5.2 硅石试样测定

称取 $0.2000g$ 硅石试样于坩锅中，以 $5mL HNO_3(1+1)$ 、 $10mL HCl(1+1)$ 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 硅石试样分析结果

| | 含量/% ^[3] | 测定结果/% | 标准偏差/% |
|-----------|---------------------|------------------------|--------|
| Al_2O_3 | 0.89 | 0.87, 0.89, 0.87, 0.88 | 0.0096 |
| Fe_2O_3 | 0.71 | 0.70, 0.68, 0.69, 0.69 | 0.0082 |

参考文献:

1. 陈亚华, 林琳. 吸光光度法同时测定微量铝和铁——铬天青 S 乳化剂 OP 体系. 理化检验 (化学分册). 1987.9 (1): 9, 10

2. 葛宣宁, 徐爱萍, 顾建华. 双显色剂双波长系数补偿法同时测定铝和铁的研究. 理化检验 (化学分册). 1993. 15 (6): 332-334
3. 何锡文, 何华瑞, 史慧明. 铁 (铝) — 铬天青 S — 十二烷基二聚氧乙烯基氨基甲酸多元络合物体系的双波长分光光度法. 分析化学. 1986. 14 (8): 565-568
4. 李天增, 两次双波长分光光度法同时测定痕量钴和镍的研究. 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. 分析试验室. 1986. 5 (6): 27-29