

6-溴-苯并噻唑偶氮变色酸双波长标准加入法 同时测定铁和铝的研究^①

夏心泉^② 赵书林 刘春华 薛芳

沈阳化工学院高分子材料与工程系 沈阳 110021

摘要 于55℃水浴加热条件下,在阳离子表面活性剂CTMAB存在的HAc-NaAc(pH 6.2)缓冲介质中,Fe(Ⅲ)和Al(Ⅲ)均能与6-溴-苯并噻唑偶氮变色酸(6-Br-BTCA)形成有色配合物,其最大吸收波长分别为664 nm和642 nm,表观摩尔吸光系数分别为 1.14×10^5 和 $1.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,配合物吸光度至少稳定24 h,组成比均为 $n_M:n_R=1:2$ 。用双波长标准加入法同时测定铁和铝,方法灵敏度高且消除了吸收光谱严重重叠的影响,用于硅砖、石灰石中铁和铝的同时测定,结果满意。

关键词 双波长标准加入法 分光光度法 6-溴-苯并噻唑偶氮变色酸 铁 铝 同时测定

6-溴-苯并噻唑偶氮变色酸(简称6-Br-BTCA)是作者新合成的一种杂环偶氮类显色试剂,已用于微量钛的测定^[1]。实验表明,在弱酸性介质中,当有阳离子表面活性剂CTMAB存在时,该试剂亦能与铁、铝发生灵敏的显色反应,但两种配合物的吸收光谱严重重叠。

双波长标准加入法^[2]用于两个相互干扰的组分同时测定,既不降低测定的灵敏度,又可提高测定的准确度,且不用求解联立方程或进行复杂的计算。为此本文采用该法对Fe(Ⅲ)-6-Br-BTCA和Al(Ⅲ)-6-Br-BTCA显色体系进行了研究,确定了两元素同时显色的反应条件,解决相互干扰问题,从而建立了同时光度测定微量铁、铝的新方法。对硅砖、石灰石等试样中铁、铝的测定分析结果表明,该方法简便、快速、准确可靠。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

Fe(Ⅲ)、Al(Ⅲ)标准溶液 按常法配成0.1 g/L的储备液,使用时稀释成10 mg/L的工作溶液。

显色剂 $\rho(6\text{-Br-BTCA}) = 1 \text{ g/L}$,二甲基甲酰胺溶液。

721型分光光度计,PHS-2型酸度计,LB-801-2超级恒温水浴。

1.2 实验方法

移取一定量的铁(铝)标准溶液,于10 mL容量瓶中,依次加入2 mL pH 6.2的HAc-NaAc缓冲溶液,1.5 mL 1 g/L的6-Br-BTCA溶液,2 mL 5 g/L的CTMAB水溶液,用水稀释至刻度,摇匀。在55℃恒温水浴中加热5 min,取出流水冷却后,以试剂空白作参比,用0.5 cm比色皿,在不同波长下或在664 nm、642 nm波长处,测定溶液的吸光度。

采用双波长标准加入法测定时,在一组10 mL容量瓶中,各加入等量的铁、铝标准溶液,再加入不同量的铁标准溶液,其它显色条件同上,以试剂空白作参比,0.5 cm比色皿,

① 辽宁省自然科学基金资助项目。

② 夏心泉 男,教授,从事光度分析、有机结构分析研究工作。

在 664 nm 和 620 nm 波长处测定吸光度。
然后以 A_{664} 、 A_{620} 对 $m_{\text{加Fe}}$ 作图。

2 结果与讨论

2.1 共显色反应的条件试验

2.1.1 吸收光谱

分别取一定量的 Fe(III)、Al(III) 标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 按实验方法显色后, 在不同波长下, 测定 Fe(III)、Al(III) 配合物溶液的吸光度, 并绘制吸收曲线如图 1 所示。

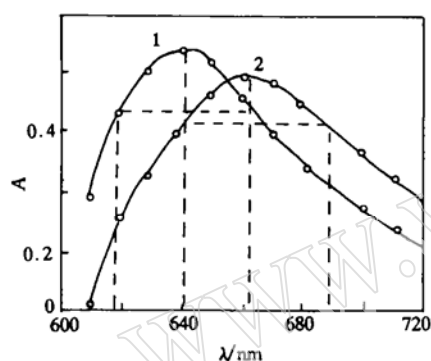


图1 吸收曲线

1—Al(III)-6-Br-BTCA-CTMAB, 试剂空白作参比,

$c_{\text{Al}} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;

2—Fe(III)-6-Br-BTCA-CTMAB, 试剂空白作参比,

$c_{\text{Fe}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

两配合物的最大吸收波长分别为 664 nm 和 642 nm, 两配合物的吸收光谱严重重叠, 故本文采用双波长标准加入法进行铁、铝的同时测定。

2.1.2 显色酸度

酸度对显色反应的影响见图 2。为实现两配合物的共同测定, 本文选用 pH 6.2 的 HAc-NaAc 缓冲体系。

2.1.3 试剂用量

各试剂用量的试验结果见图 3 和图 4。由图可见, 缓冲溶液的用量选用 2.5 mL, 显色剂的用量为 1.5 mL 为宜。

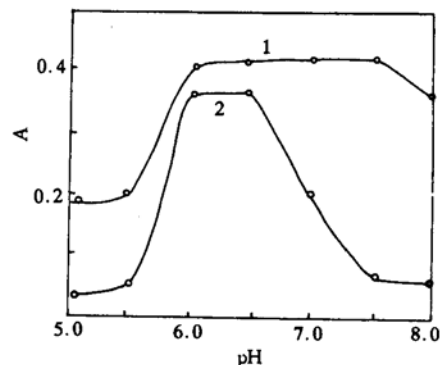


图2 pH 值对吸光度的影响

1—Al-6-Br-BTCA 配合物, $c_{\text{Al}} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;

2—Fe-6-Br-BTCA 配合物, $c_{\text{Fe}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

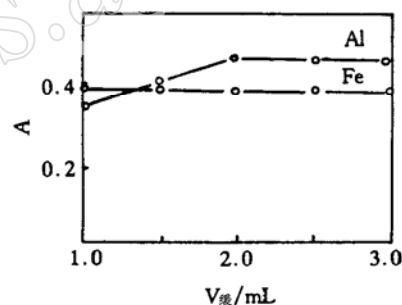


图3 缓冲溶液用量曲线

$c_{\text{Al}} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;

$c_{\text{Fe}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

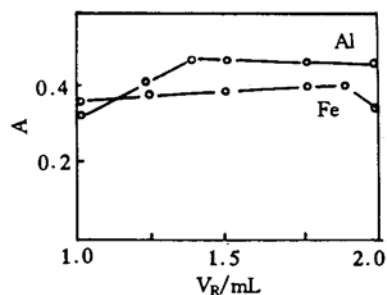


图4 显色剂用量曲线

$c_{\text{Al}} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;

$c_{\text{Fe}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

另外, 表面活性剂 CTMAB 溶液的用量

在1.0~3.0 mL内吸光度一致,故选择其用量为2.0 mL。

2.1.4 配合物的稳定性

按试验方法显色后,常温下铁配合物的吸光度于5 min内可达最大值且稳定不变。而铝配合物在常温下显色反应速度很慢,在沸水浴上加热后退色,经试验在50~60℃水浴上加热5 min,经流水冷却,吸光度稳定且达最大值,并对铁配合物的吸光度无影响。故本方法采用于55℃水浴上加热5 min后测定两配合物的吸光度,并且吸光度24 h可稳定不变。

2.2 配合物组成的测定

用直线法和平衡移动法,测定了在CTMAB存在下,铁、铝与6-Br-BTCA配合物的组成为 $n_{\text{Fe}}:n_{\text{6-Br-BTCA}}=1:2$ 和 $n_{\text{Al}}:n_{\text{6-Br-BTCA}}=1:2$ 。

2.3 吸光度的加和性

根据双波长标准加入法的原理,在各测定波长下,两配合物的吸光度必须具有良好的加和性。为此试验了铁、铝两配合物在波长610~700 nm之间的吸光度加和行为。结果表明,在波长610 nm~670 nm时,含铁、铝的质量比为10:1~1:1的混合物中,两配合物的吸光度均有良好的加和性,相对误差均在±5%以内。

2.4 测定波长的确定

2.4.1 作图法求近似值

根据等吸收点法原理作图,结果在图1中以虚线表示。由图可见, $\lambda_1=664\text{ nm}$, $\lambda_2=620\text{ nm}$ 为铁的测定波长对; $\lambda_1=642\text{ nm}$, $\lambda_2=690\text{ nm}$ 为铝的测定波长对。

2.4.2 波长对的精选

在一组10 mL容量瓶中,先加入等量的铁标准溶液,再加入不同量的铝标准溶液,按实验方法显色,以试剂空白作参比,首先在上述初选的波长下测定溶液的吸光度,求得吸光度差,然后在初选的等吸收波长附近做几

次小的波长变动,记录吸光度差变化的大小和方向,找出各种浓度下吸光度差差别最小的波长组合。

结果表明,吸光度差差别趋于零的波长组合为664 nm和620 nm,与初选结果基本吻合。由于689 nm处两种配合物的吸光度加和性不好,因此本文最后确定以测定铁的波长组合664 nm~620 nm为测定波长对。测定时以铁作标准加入组分。

2.5 共存离子的影响

在含有2 μg Fe(III)和2 μg Al(III)的显色体系中,加入各种共存离子,分别测定664 nm和620 nm处的吸光度,试验了20余种常见离子及络合剂对测定的影响,以相对误差≤5%为限,共存离子的允许量(以μg计)是:K⁺、Na⁺、NH₄⁺ 2 000, Ca²⁺、Sr²⁺ 500, Ba²⁺ 300, Co²⁺、Mg²⁺ 200, Pb²⁺、Cd²⁺ 50, Cu²⁺、V(V) 20, La³⁺、Zr(IV)、Mo(VI) 10, Cr(VI)、W(VI)、Zn²⁺ 5,而Sn²⁺、Ti(IV)严重干扰。Phen、CyDTA 2 000,丁二酮肟1 000。

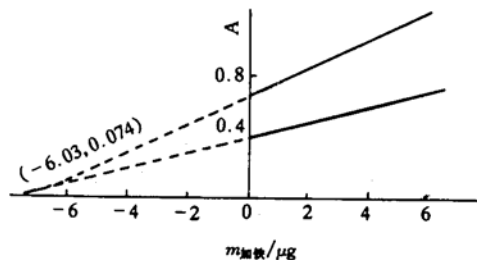


图5 混合标准溶液测定曲线

2.6 单波长工作曲线

在上述选定的条件下,铁和铝的含量分别在0~1.0 mg/L和0~0.5 mg/L内符合比尔定律。回归方程分别为 $A_{\text{Fe}}=0.006+0.096C$, $r=0.9996$; $A_{\text{Al}}=0.014+0.187C$, $r=0.9991$ 。表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{664}^{\text{Fe}}=1.14\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{642}^{\text{Al}}=1.08\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.7 混合标准溶液的测定

为了考察方法的适应范围,取不同比例的铁、铝混合标准溶液,按实验方法操作,在664 nm和620 nm处测定吸光度,并以 A_{664} 和 A_{620} 对 $m_{\text{加铁}}$ 作图,图5为 $m_{\text{Fe}}:m_{\text{Al}}=10:$

1时测得的曲线(其余比例的曲线从略)。由图可见,外推后可求得 Fe(III) 的含量,再从铝的单波长工作曲线上即可查得 Al(III) 的含量。不同比例铁、铝混合标准溶液的测定结果及回收率列于表1。

表1 标准混合溶液的测定结果

编号	标准混合加入量(μg)		$m_{\text{Fe}}:m_{\text{Al}}$	测得结果(μg)		回收率(%)	
	Fe	Al		Fe	Al	Fe	Al
1	6.0	0.60	10:1	6.03	0.60	100.5	100
2	5.0	1.0	5:1	4.96	1.02	99.2	102
3	4.0	1.0	4:1	4.07	1.01	101.8	101
4	3.0	1.0	3:1	2.94	1.02	98	102
5	4.0	2.0	2:1	3.83	1.98	95.8	99
6	2.0	2.0	1:1	2.00	2.03	100	101.5

3 样品分析

称取0.1000 g硅砖试样于铂坩埚中,加1 mL 18 mol/L H_2SO_4 , 10 mL浓HF,于电炉上加热分解试样并蒸发至近干;取下冷却后再加入1 mL 18 mol/L H_2SO_4 ,再次加热蒸至 SO_3 冒尽。冷却后加入4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$,于煤气灯上熔融至透明。冷却后加20~30 mL水,加热使熔融物溶解,冷却后定容于100 mL容量瓶中。

石灰石试样处理同硅砖试样,先用 H_2SO_4 -HF处理,冷却后加1 g Na_2CO_3 、1 g H_3BO_3 ,于煤气灯上熔融至透明,冷却后用水20~30 mL加热溶解,并定容于100 mL。

分别取上述试液1.0~2.0 mL于10 mL容量瓶中,按实验方法操作,测定试液的吸光度,计算分析结果(见表2)。

表2 试样中铁和铝同时测定 $w_{\text{B}}/10^{-2}$

样品名称	标准值		测定值 ^①		RSD	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
硅砖 421	1.23	0.15	1.24	0.155	1.0	1.6
石灰石 8601	0.14	0.21	0.151	0.211	1.5	1.9

①5次测定平均值。

4 参考文献

- 1 夏心泉,赵书林,薛芳,等.新显色剂Br-BTCA的合成及与钛的显色反应研究.分析化学.1996,24(4):452.
- 2 林辉概,李梦龙,石乐明,等.标准加入双波长光度法用于锰的选择测定.高等学校化学学报.1991,12(2):180.

(收稿日期:1995-07-27,修回日期:1996-01-10)

Simultaneous Determination of Iron and Aluminium with 6-Bromo-benzothiazolylazo-chromotropic Acid by Dual Wavelength Standard Addition Method

Xia Xinquan, Zhao Shulin, Liu Chunhua, Xue Fang
(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, 110021)

In a buffer solution of HAc-NaAc (pH 6.2) and in the presence of cation surfactant CTMAB, iron and aluminium ions react respectively with 6-bromo-benzothiazolylazo-chromotropic acid at 55 °C and form colored complexes. The maximum absorbance are at 664 nm and 642 nm and the apparent molar absorptivities of the complexes are 1.14×10^5 and $1.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectively with stability longer than 24 hours. The composition ratio for both is proved to be $n_M : n_R = 1 : 2$. The chromatogenic reactions have been applied to the simultaneous determination of iron and aluminium in silicon bricks and limestones by dual wavelength spectrophotometry with standard addition. The spectra overlaps are eliminated and high sensitivity are provided by this method. The analytical results are satisfactory.

Key words: dual wavelength, spectrophotometry, standard addition method, simultaneous determination, iron, aluminium, 6-bromo-benzothiazolylazo-chromotropic acid

《分析试验室》1997 年征订启事

《分析试验室》为“中文化学类核心刊物”，是由中国有色金属工业总公司和中国有色金属学会主办的，由北京有色金属研究总院编辑出版的综合性分析化学学术刊物。《分析试验室》主要刊登国内分析化学具有创新性和实用性的论文，该刊每期均设有定期评述专栏，分别定期评述国内分析化学各个领域的进展和各种应用领域的进展，提供了大量系统的信息。该刊的特点在于内容的创新及实用性、知识性和信息资料的系统性。《分析试验室》适合于冶金、地质、机械、石油化工和环保分析，以及药物和商品检验等领域从事检验和研究工作的厂矿、公司、高等院校、科研院所等单位和个人订阅。全国各地邮局订阅，也可向编辑部订阅。邮发代号 82-431。《分析试验室》为双月刊，16 开，每期 116 页，每期定价 8.00 元。编辑部地址：北京新街口外大街 2 号，邮编：100088。电话：62014488—5112。