

动力学光度法测定痕量氟的研究

张贵珠* 李敏 史慧明

(南开大学化学系, 天津, 300071)

摘 要

本文详细研究了 F^- 对多元配合物 Zr-CAB-CTMAB 的催化作用, 建立了测定痕量氟的新的动力学光度法。方法灵敏度高, 0~80ng/ml 范围内线性良好, 测定下限为 1ng/ml, 重现性好, 具有一定选择性, 仅 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 量大于 F^- 时干扰。用于高纯试剂中氟的测定, 效果良好。

关键词: 动力学, 分光光度法, 氟。

目前测定氟的方法很多, 主要是离子选择电极法和分光光度法。离子选择电极法灵敏度低, 不能满足目前测定痕量, 超痕量氟的需要, 分光光度法多以金属配合物的褪色反应(称游离染料法)或三元配合物直接光度法为主, 而游离染料法的缺点是影响因素多, 重现性差, 三元配合物直接光度法虽然克服了游离染料法的上述缺点, 但其形成条件苛刻, 也给测定带来不便。所以人们一直在为寻找更灵敏、更完善的测定氟的方法而努力^[1]。West^[2]提出的测定氟的动力学光度法, 是基于 F^- 对二甲酚橙与轻度水解锆之间慢反应的催化作用。櫻川昭雄^[3]在此基础上, 引入了表面活性剂, 进一步提高了测定 F^- 的灵敏度。

CAB-Zr-CTMAB 体系是目前光度法测定锆的最灵敏体系之一^[4], 但用于动力学光度法测定 F^- 尚未见报道。本文详细研究了 F^- 对 CAB-Zr-CTMAB 多元配合物的催化作用, 建立了测定氟的新的动力学光度法。此法比常用的离子选择电极法, 游离染料法及三元配合物法的灵敏度高2~3个数量级, 比櫻川昭雄的XO-Zr-CTMAB动力学法灵敏度也有很大提高, 而且采用常温陈化锆的方法, 克服了XO-Zr-CTMAB体系中工作曲线不通过原点的不足, 降低了测定下限, 能测定ng/ml级的氟, 对40ng/ml F^- 的测定, 相对标准偏差为1.5%。

实 验 部 分

(一) 试剂及仪器

1. 锆标准溶液: 称取适量光谱纯 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 用0.02mol/L的盐酸溶解, 配成浓度为 1×10^{-2} mol/L的贮备液。用两种方法进行陈化, 常温放置24h和40℃恒温水浴放置4h, 然后再用0.02mol/L HCl 稀释成 2×10^{-4} mol/L的工作液。贮备液需半月配制一次, 工作液一周配制一次。

2. 氟标准溶液: 配1mg/ml的贮备液, 盛于塑料瓶中, 用时稀释成不同浓度。每周配制一次。

3. 铬天青B(CAB): 1×10^{-3} mol/L的水溶液。

4. 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB), 两性表面活性剂(DDMAA), 分别配成0.1%,

0.2%的水溶液。

5. 722型光栅光度计; TB-85型超级恒温槽。

(二) 实验方法

于25ml比色管中, 依次加入CTMAB溶液(或DDMAA)1ml, CAB溶液1.4ml, 氟标准溶液1ml(1 μ g/ml), 每加入一种试剂要摇匀。用2mol/L的HCl调节pH约为1.8, 加入3.5ml锆标准溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀后放入25 $^{\circ}$ C恒温水浴中, 记时20min, 以不加氟的试液为参比, 于640nm处测其吸光度。

结果和讨论

1. 配合物的吸收光谱: CAB是Zr(IV)的灵敏显色剂。在表面活性剂存在下可形成蓝绿色的多元配合物, 最大吸收位于640nm处, 表观摩尔吸光系数为 $2.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 锆溶液经陈化后, 反应速度很慢, 而氟离子则能加速这一反应。从图1可以看出, F⁻的加入, 使吸收强度大幅度增加, 但最大吸收波长并未改变, 也未出现新的吸收带。初步说明F⁻的加入不是形成新的多元配合物, 而是加速了原配合物的形成。

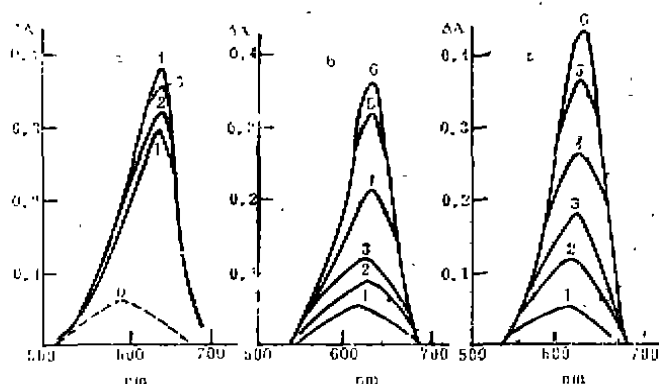


图1 各种条件下配合物的吸收光谱

$C_{Zr} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{CAB} = 5.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $V_{CTMAB} = 1 \text{ ml}$, $\text{pH} = 1.8$

a. 用新配Zr标准溶液

$C_{F^-} = 40 \text{ ng/ml}$

0, CAB-Zr

1, 2, 3, 4分别为Zr-

CAB-CTMAB放置

30, 40, 50, 60min.

b. 用陈化Zr标准溶液

$C_{F^-} = 40 \text{ ng/ml}$

1, 2, 3, 4, 5, 6分

别是Zr-CAB-CTMAB

放置1, 2, 4, 24,

30, 48h.

c. 用陈化Zr标准溶液

1, 2, 3, 4, 5, 6

分别为 $C_{F^-} = 0, 5,$

10, 20, 30, 40ng/ml

2. 锆溶液陈化时间的影响: F⁻的加入, 抑制了Zr(IV)的水解聚合, 加快了反应速度, 其催化作用与溶液的陈化时间和陈化方式密切相关。试验证明, 在室温(18 $^{\circ}$ C)需陈化24h以上, 在40 $^{\circ}$ C水浴中需陈化4h, 才能使F⁻得到良好的催化效果。

3. 酸度的影响: 实验表明, 锆溶液在0.01~0.03mol/L的盐酸介质中陈化为宜(Zr(IV)的浓度为0.01mol/L), 而测定F⁻时, 其酸度控制在pH1.4~2.2为宜。

4. 显色剂用量的影响: 从图2可以看出, 因锆溶液的陈化方式不同, 所需CAB的量也有差异。使用常温陈化的锆标准溶液, CAB的用量在1.4~1.6ml, 采用加热陈化的锆标准溶液, 用量为1.0~1.6ml。

5. 表面活性剂用量的影响: F⁻对Zr-CAB二元配合物的形成也有一定的催化作用, 但

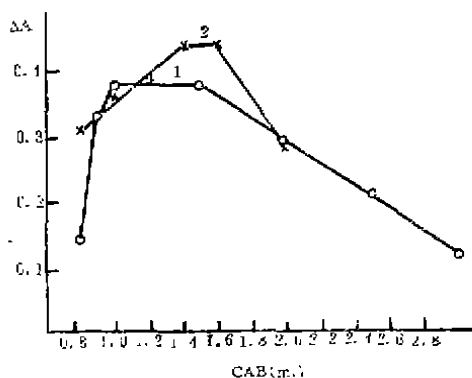


图 2 CAB用量的影响

$C_{F^-} = 40 \text{ ng/ml}$, $C_{Zr} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

CTMAB = 1ml, pH = 1.8

1. 使用加热方式陈化的锆标准溶液;

2. 使用常温方式陈化的锆标准溶液.

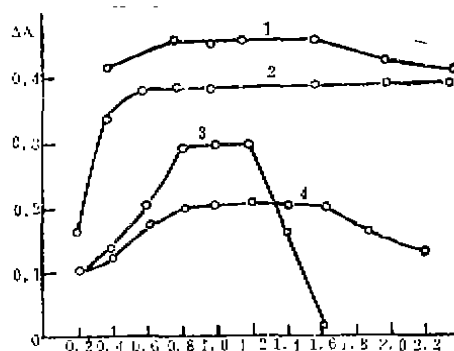


图 3 表面活性剂用量的影响

1、2 为CTMAB体系, 分别是采用加热, 常温陈化的锆标准溶液,

3 为DDMAA体系, 4 为乳化剂OP体系

其它条件同图1.

灵敏度较低。表面活性剂的加入, 可提高 F^- 催化反应的灵敏度, 如图3所示。阳离子表面活性剂和两性表面活性剂对 F^- 的催化作用, 都有良好的增敏效果。非离子表面活性剂效果较差, 阴离子表面活性剂无增敏效果。试验时选用了阳离子表面活性剂体系, 其用量范围为0.5~2.0ml时, 稳定性良好。

6. 锆用量的影响: 锆量对 F^- 的催化作用有很大影响, 而且陈化方式不同, 其用量相差颇大。加热陈化的锆体系, 在1.8~2.5ml之间, 而室温陈化的锆体系, 在3.5~4.0ml之间, 吸光度才有稳定的最大值。所以锆量的选择, 需根据陈化方式而定。

7. 反应时间的影响: 从 F^- 的反应速度试验得知, 没有 F^- 存在, 反应进行40min, 体系的吸光度才达0.15, 而60ng/ml F^- 存在下, 反应进行40min, 吸光度可达0.8。如果再延长反应时间, 吸光度还会增加。为了快速测定的需要, 把时间固定为20min即可。

8. 反应机理初探: 为了进一步探讨 F^- 的催化作用, 在文献^[2]的基础上, 又用电化学法进行了试验。因为氟离子选择电极只响应溶液中游离 F^- , 以共价或配合态存在的氟在电极上没有或有较弱的响应。所以通过测定溶液中游离 F^- 的活度变化, 便可以判断 F^- 在反应中所起的作用。取一定量的 F^- 溶液(其浓度大于以上催化体系, 用电极法较催化法灵敏度低), 测其电位, 逐渐加入锆标准溶液, 可以看到电位明显降低, 再加入CAB时, 电位又复上升。这一现象说明, 锆标准溶液的加入, 使 F^- 与反应速度较慢的聚合态锆反应, 生成反应较快的配合物(ZrF^{4-n}), 所以电位降低。再加入CAB后, 又发生了如下的置换反应: $ZrF^{4-n} + R^n \rightleftharpoons ZrRn^{4-n} + (4-n)F^-$ (R为CAB), 游离出的 F^- 使电位升高。然而 F^- 又与聚合态锆反应, 就这样反复进行, 加速了反应的进行。

9. 干扰试验: 经试验得知, 大多数阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等均不干扰 F^- 的测定; Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 等阴离子也不干扰 F^- 的测定, 但 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对 F^- 的测定有严重的干扰, 但是目前分离 F^- 的方法已很成熟, 如离子交换法, 蒸馏法^[5], 扩散法^[6]等, 必要时可进行分离。详细结果见表1。

10. 工作曲线及样品测定: 采用固定时间法, $t = 20 \text{ min}$, 对两种不同方式陈化的锆标准溶液做工作曲线, 得知用加热法陈化的锆标准溶液, 其灵敏度较低, F^- 在5~80ng/ml范围内服从比尔定律。而采用常温陈化的锆标准溶液, 灵敏度高, 工作曲线通过原点, F^- 在0~

表 1 某些物质对测定F⁻的影响(Cr-40ng/ml)

加入物	加入物:F ⁻ (mol比)	吸光度	加入物	加入物:F ⁻ (mol比)	吸光度
—	—	0.420	K ⁺	10000	0.420
Cl ⁻	10000	0.415	Na ⁺	10000	0.415
Br ⁻	10000	0.405	Ca ²⁺	100	0.420
I ⁻	750	0.415	Mg ²⁺	100	0.410
ClO ₄ ⁻	1000	0.420	Sr ²⁺	100	0.410
NO ₃ ⁻	10000	0.420	Be ²⁺	100	0.420
CH ₃ CH ₂ COO ⁻	1000	0.420	Cd ²⁺	100	0.410
酒石酸	100	0.415	Pb ²⁺	100	0.405
AsO ₄ ³⁻	10	0.500	Hg ²⁺	100	0.415
C ₂ O ₄ ²⁻	100	褪色	Ti(V)	100	0.405
	10	0.480	V(V)	100	0.415
SO ₄ ²⁻	10	0.360	Zn ²⁺	100	0.415
	5	0.410	Al ³⁺	100	0.400
PO ₄ ³⁻	10	0.300		50	0.405
	1	0.415	Fe ³⁺	10	0.500
				2	0.420

80ng/ml范围内线性良好,故采用后一种方法为佳。该法用于高纯KCl、NaCl及分析纯KCl、NaCl中痕量氟的测定,做了回收试验。结果列于表2。

表 2 样品测定结果

样 品	测得F ⁻ 量(ng/ml)				平均值 (ng/ml)	加入F ⁻ (ng/ml)	测得总F ⁻ (ng/ml)	回 收 率 (%)
高纯KCl (E. Merck)	6.010	6.500	6.200	6.240	6.240	8	14.10	99.3
高纯KCl (天津试剂三厂)	19.18	19.01	19.20	19.33	19.18	12	31.30	101.0
高纯NaCl (E. Merck)	24.01	23.92	23.98	24.00	23.96	16	39.06	94.4
分析纯NaCl (天津试剂三厂)	19.56	19.44	19.20	20.00	19.55	8	27.40	99.1

本文系国家自然科学基金资助项目。

参 考 文 献

- [1] 徐其亨、章道昆, 分析试验室, 1988, 7(11), 36.
- [2] Maria Luisa, Cabello-Tomas, West.T.S., Talanta, 1969, 16, 78.
- [3] 櫻川昭雄, 田正博, 奥谷忠雄, 内海喻, 分析化学(日), 1982, 31(5), 224.
- [4] 李金和, 史慧明, 分析化学, 1986, 13(6), 418.
- [5] Moffitt, K.D., Anal. Chem., 1956, 28, 1356.
- [6] Willard, H.H., Ind. Eng. Chem. Anal., 1933, Ed(5), 784.

(收稿日期: 1989年10月14日)

Study on the Kinetic Spectrophotometric Method for Determination of Trace Fluoride

Zhang Guizhu*, Li Min, Shi Huiming

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071*)

Abstract

A new kinetic spectrophotometric method based on the catalytic effect of F^- on the reaction among slightly aged solution of Zr, CAB and CTMAB is proposed for the determination of trace F^- . Beer's law is obeyed for F^- over the range of 0~80ng/ml and the relative standard deviation is 1.5% at the 40ng/ml F^- level. The proposed method has been successfully applied to the determination of trace F^- in chemicals samples.

Key words: Fluoride, Spectrophotometry, Kinetic method.

(Received October 14, 1988)