

联机—速差动力学分析法同时测定铁钛的研究

陈焯璞 胡学铮 刘俊康 吉红念 朱振中

(无锡轻工大学化学工程系, 无锡 214036)

摘要 利用 5-溴水杨基荧光酮, CTM AB 与 Fe(III), Ti(IV) 形成的三元配合物显色体系, 采用联机检测技术, 结合流动注射方法, 对双组分金属离子进行了速差动力学同时测定的研究, 并且测定了电铸液中 Fe(III) 的含量。结果表明, 该方法不仅排除了 Ti(IV) 的干扰, 而且测定了 Ti(IV) 的含量。方法的回收率在 96% ~ 106% 之间。样品处理简便, 电铸液中其它组分基本不干扰测定。

关键词 流动注射分析; 速差动力学分析法; 电铸液; 铁(III); 钛(IV); 5-溴水杨基荧光酮

中图分类号 O657.98

0 前言

采用计算机与分析仪器联机检测, 配合流动注射进行速差动力学分析, 用于性质相似而不易分离的多组分体系同时测定, 具有一定的意义。由于联机操作系统重复定时准确, 可以用很快的速度进行采样, 所以对于象 Fe(III), Ti(IV) 等与 5-BSAF 很快就达到平衡的快速显色反应也可以进行速差动力学分析。通过事先确定的程序由计算机自行处理采集的数据, 输出测定结果。作者利用这一方法对镍电铸液中的 Fe(III) 和 Ti(IV) 进行了同时测定的探索。

1 原理

设金属离子 M_1, M_2 同时与 R 反应生成有色配合物:



如果 $[R] \gg [M_1] + [M_2]$, 则反应可视为准一级反应。令 P_1 的吸光度为 A_1 , P_2 的吸光度为 A_2 。若 P_1, P_2 两物质吸光度的加和性良好, 比色皿厚度为 1 cm 时, 则 t_b 和 t_{1b} 两时刻的吸光度分别为:

$$A_a = A_{1a} + A_{2a} = [M_1] K_{1a} + [M_2] K_{2a} \quad (3)$$

$$A_b = A_{1b} + A_{2b} = [M_1] K_{1b} + [M_2] K_{2b} \quad (4)$$

式中 K 为瞬时吸光系数。若 (2) 式反应速度远大于 (1) 式, 则当 (2) 式趋于平衡后就有 $A_{2a} \approx A_{2b}$, 并有 $K_{2a} \approx K_{2b}$ 。所以当 (2) 式趋向平衡后,

$$\Delta A = A_b - A_a = A_{1b} - A_{1a} = [M_1] K_{1b} - [M_1] K_{1a} \quad (5)$$

所以有:

$$[M_1] = \frac{\Delta A}{K_{1b} - K_{1a}} \quad (6)$$

只要事先用已知 M_1 浓度的溶液求得 P_1 在反应进行到 a 秒和 b 秒时的吸光系数 K_{1a} , K_{1b} , 则根据体系在 a 秒和 b 秒的吸光度差, 即可求得 M_1 离子的浓度。如果还要同时求得 M_2 的浓度, 只要再用已知 M_2 浓度的溶液按同样方法求得 P_2 在 a 秒和 b 秒时的吸光系数 K_{2a} , K_{2b} , 代入 (3) 式或 (4) 式即可求得 M_2 离子的浓度。方法原理图^[1], 见图 1。

由于全部操作由微机控制, 采样由程序准确定时, 数据处理由程序自动执行, 所以测定结果重现性良好, 操作也比较简便, 快捷。

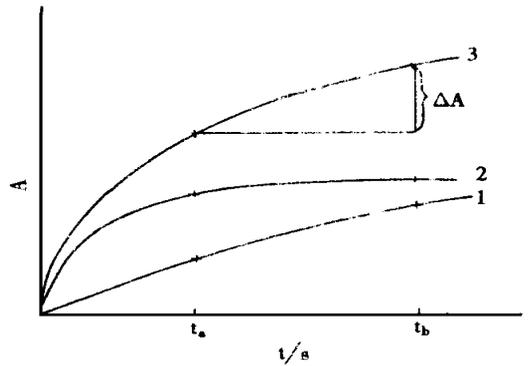


图 1 方法原理图

- 1 Al(III)-5-BSAF-CTMBA体系的 A-t 曲线
- 2 Fe(III)-5-BSAF-CTMBA体系的 A-t 曲线
- 3 [Al(III)+Fe(III)]-5-BSAF-CTMBA体系的 A-t 曲线

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

Fe(III) 标准溶液: $2.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$, 酸度 $\times 10^3 \text{ mol/L HCl}$; Ti(IV) 标准溶液: $2.00 \times 10^3 \mu\text{g/L}$, 酸度 $\times 10^3 \text{ mol/L HCl}$; 5-溴水杨基荧光酮 (5-BSAF): $5.0 \times 10^{-4} \text{ g/L}$ 乙醇溶液, 1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液; CTMBA $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ UV-240 分光光度计 (岛津), 722 分光光度计 (上海第三分析仪器厂), 电磁阀, 恒温槽, 流动池, 微机, 联机控制仪 (自制)

2.2 测定装置和测定程序

自动测定装置方框图, 见图 2。

自动测定程序用 BASIC 语言编制, 可随时根据需要增减程序功能, 或者改编新的操作和计算程序, 应用灵活便利。测定程序框图, 见图 3。

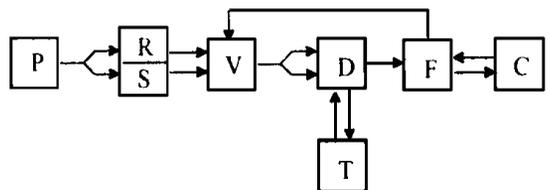


图 2 自动测定装置方框图

R 试剂; S 试样; P 气压源; D 光度计; T 恒温槽;
F FIA-SF 控制仪; C 微机; V 电磁阀

作者自行研制的联机控制仪是全系统的关键部分, 它主要由光电隔离、电压放大、采样保持、A/D 和 D/A 转换、调整电路、驱动电路等部分组成。可以进行多路采样和多路控制。最小重复采样间隔时间约为 3.5 ms 。

2.3 实验方法

在 25 ml 容量瓶中加入 5.00 ml 缓冲液、 2.00 ml 显色剂、 2.00 ml CTMBA, 用二次蒸馏水稀释至刻度。配制相同酸度的金属离子操作液 (试液)、空白液和显色剂操作液 (试剂)^[1]。在微机控制下, 电磁阀打开, 试剂和试液以相同流速向前推进, 试剂试液的混合比为 1:1, 流速为 2 ml/min , 在流动池入口处汇合, 混合进入流动池光路。关闭电磁阀, 液流停止。在

580 nm处,微机自动采集随时间变化的吸光度值,并将样品数据与空白数据自动比较处理,绘制样品的 $A-t$ 曲线,贮存并处理测定数据,按需要选择输出方式。本文中采用电磁阀可以避免蠕动泵流速脉动的干扰^[1]。但一定要挑选关闭后无泄漏的电磁阀。流体动力源采用低压气瓶,压力稳定而均衡。

3 结果与讨论

3.1 测定条件

3.1.1 吸收曲线 在 pH为 2 的条件下, Ti(IV) 和 Fe(III) 与 5-BSAF 的吸收曲线见图 4。由图可知,选择 580 nm 作为同时测定的测定波长。

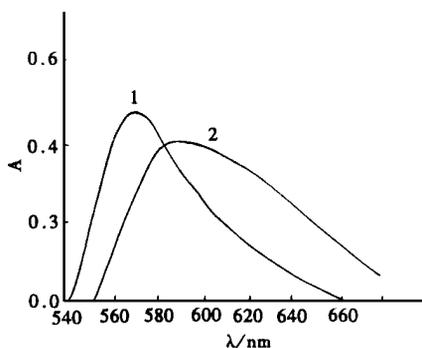


图 4 吸收曲线

- 1 Ti(IV) 配合物的吸收
- 2 Fe(III) 配合物的吸收

3.1.2 酸度的影响与加合性试验 体系酸度对反应速度和灵敏度、准确度都有很大影响。本文中选取 pH2.3 作为反应酸度,酸度对 $A-t$ 曲线的影响见图 5。体系加合性见图 6。由图可知,5 s 后体系已符合本文式 (3)~(6) 的条件。

3.1.3 其它条件的选择 本文条件下,选定恒温 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。另由平衡实验确定: 5-BSAF 用量为 2.00 ml/25ml, CTM AB 为 2.00 ml/25 ml,即可满足 $[\text{Fe(III)}] + [\text{Ti(IV)}] \leq 20 \mu\text{g}/25\text{ml}$ 条件下显色反应以准一级反应进行。

3.2 瞬时吸光系数 K_t 的求取

按实验方法,用标准溶液由微机绘制曲线,如图 6 的曲线 1 和曲线 2,重复 3 次。选择 $t_a = 5$ s, $t_b = 20$ s 处的吸光度值,取平均值,可得 A_a 和 A_b , 求出 K_5 和 K_{20} 。从两种离子的标准溶液可以获得两组上述参数。再根据本文原理部分所述,求得未知混合离子的浓度。所有数据处

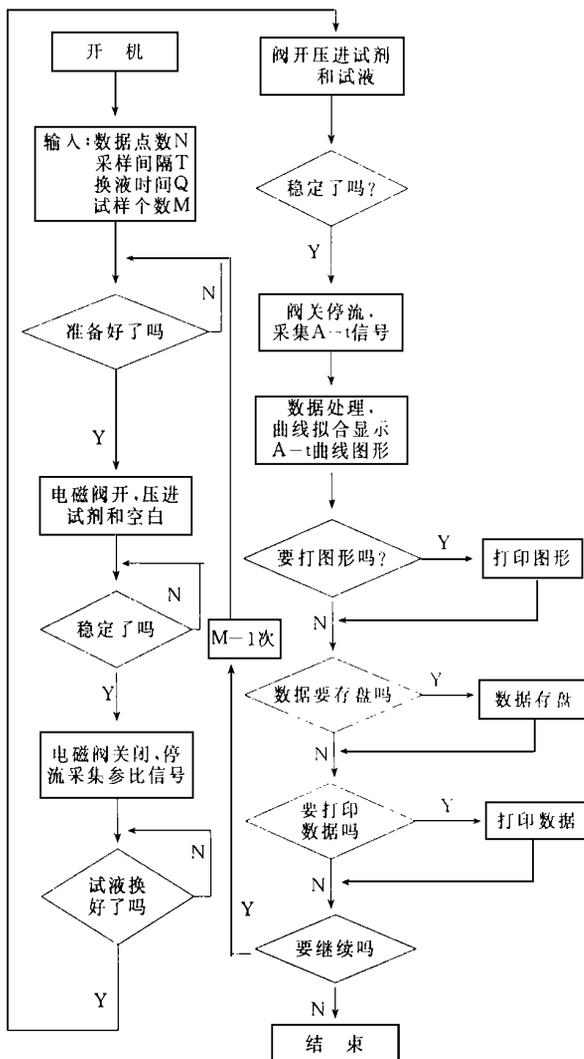


图 3 程序框图

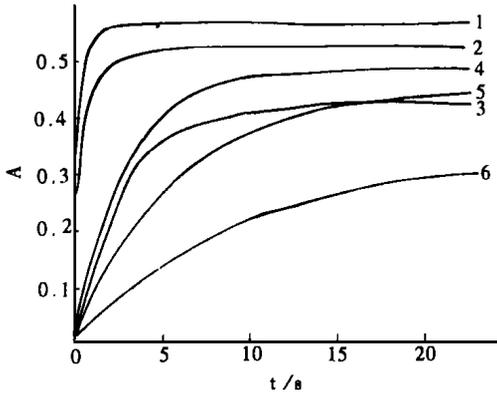


图 5 酸度的影响

Ti: 1 pH= 3.5, 2 pH= 2.5, 3 pH= 1.5;
 Fe: 4 pH= 3.5, 5 pH= 2.5, 6 pH= 1.5

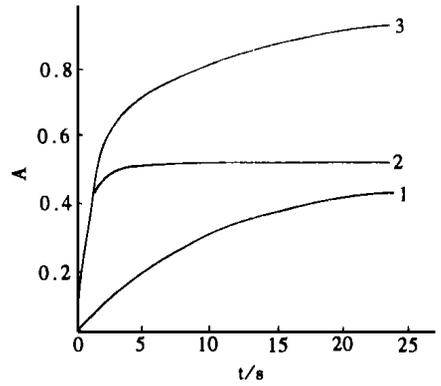


图 6 体系加合性

1 Fe(III), 2 Ti(IV), 3 Fe(III)+ Ti(IV)

理由微机编程自动完成。在本文条件下, 两组 K_t 为:

$$K_{Fe5} = 0.0241 \quad K_{Fe20} = 0.0498$$

$$K_{Ti5} = 0.0630 \quad K_{Ti20} = 0.0650$$

3.3 回收率与干扰离子

对不同含量、不同比例的 Fe(III)-Ti(IV) 做加入回收试验。结果表明, 本方法回收率在 96% ~ 106% 之间。当试液中离子总量为 10ug/25ml, 并保证测定误差不大于 10% 的情况下, 下列离子和含量不干扰测定 (25ml 试液中):

- 1) mg 级: Ni²⁺ 100, SO₄²⁻ 100, 氨基磺酸 10, 十二烷基硫酸钠 10, Zn²⁺ 10, 硼酸 1, Fe²⁺ 5, 糖精 2, BE 光亮剂 1, C₂O₄²⁻ 1, Co²⁺ 1.5;
- 2) ug 级: Ca²⁺ 400, Mg²⁺ 400, Cd²⁺ 20, Mo 6, Al 5, Cu²⁺ 10, SCN⁻ 8;
- 3) EDTA, F⁻, ClO₄⁻, PO₄³⁻ 均有干扰

3.4 样品测定^[2]

采用本文方法测定了电铸镍的电铸液中 Ti(IV) 和 Fe(III)。一般电铸液使用较长时间以后, 钛篮不可避免地有 Ti(IV) 溶入槽液中, 当达到一定浓度时可以干扰 Fe(III) 的测定。采用本文同时测定的方法, 不仅可以排除 Ti(IV) 的干扰, 而且可以比较准确地知道槽液中含 Ti(IV) 情况。另外, 实验中发现, 在本文实验条件下, 电铸液中其它成分基本上不干扰测定。这就使得样品处理简化了。具体操作为: 取 25.00 ml 电铸液, 稀释 10 倍, 用 250 ml 容量瓶定容。吸取 1.00 ml 稀释液到 25 ml 容量瓶中配制金属离子操作液。其余步骤“按 2.3 实验方法”操作。

表 1 几种方法的比较

$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

曾经实际测定了无锡某厂两个电铸槽的槽液情况, 结果见表 1。

实际工作情况是 1 号槽工作正常, 2 号槽的电铸件经常出现区域性褐色密集针孔和毛刺。分析结果确

测定方法	1号槽(软槽)		2号槽(硬槽)	
	操作液	槽液	操作液	槽液
本文 含 Fe(III)	3.8	38	14	140
方法 含 Ti(IV)	1.8	18	2.2	22
文献[2] 含 Fe(III)	0.41	41	1.5	150
文献[3] 含 Fe(III)		未检出		130

认含 Fe(III) 超量, 槽液经活性炭处理后恢复正常^[4]。

4 结 语

速差动力学分析是不经分离同时或连续测定混合物中性质密切相关的多组分体系的重要方法。这一方法不仅可以测定各种无机离子的混合体系, 也可以用于有机、生物混合物的多组分体系分析^[5]。随着检测方法和仪器的进步以及计算机联机检测技术和化学计量学的运用, 速差动力学分析法的研究已成为分析化学重要的前沿课题之一。

参 考 文 献

- 1 陈焯璞, 蔡汝秀, 曾云鹤. 流动注射-动力学法同时测定铁(III)和铝(III). 分析化学, 1996, 24(10): 1166~ 1169
- 2 陈焯璞, 陆潜秋, 周军, 任春兰. 镀镍液中微量铁测定的研究. 无锡轻工大学学报, 1996, 15(3): 230~ 233
- 3 徐红娣, 李光萃. 常用电镀溶液的分析(第三版). 北京: 机械工业出版社, 1993. 129~ 130
- 4 曾华梁, 吴仲达. 电镀工艺手册. 北京: 机械工业出版社, 1989. 514~ 519
- 5 言国栋, 郭忠先. 速差动力学分析及其应用进展. 分析化学, 1993, 21(11): 1347~ 1354

On Computerized Kinetic Analytical Method for the Simultaneous Determination of Trace-amount of Iron(III) and Titanium (IV)

Chen Yepu Hu Xuezhen Liu Junkang Ji Hongnian Zhu Zhenzhong

(Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Abstract The computerized kinetic analytical method has been developed for the simultaneous determination of trace iron (III) and titanium (IV) in electrocasting solution, by detection of the coloration system of 5-bromo-salicylfluorone with CTM AB and Fe^{3+} or Ti (IV). The method can detect Fe^{3+} , Ti (IV) without the interference of Ti (IV). The recovery is 96~ 106%, and the sample processing procedure is simple. Other components in the electrocasting solution don't interfere the determination.

Key-words kinetic analysis; electrocasting solution; iron; titanium; 5-bromosalicylfluorone

(责任编辑: 秦和平)