

铋-亚硝基 R 盐-乙基紫体系高灵敏分光光度法测定痕量铋

A Sensitive Spectrophotometry for Determining Trace Bismuth in the System of Bismuth-Nitroso-R Salt-Ethyl Violet

李寿芬 唐宁莉* 罗玉琼*
Li Shoufen Tang Ningli Luo Yuqiong

(桂林医学院药理学系 桂林市屏风路 8 号 541004)

(Dept. of Pharmaceutical Science, Guilin Medical College, 8 Pingfenglu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 在 pH 值为 9.8 的碱性溶液中, 95% 乙醇存在下, 90°C 水浴加热 30 min, 铋 (III) 与亚硝基 R 盐及乙基紫反应生成紫色络合物, $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{590} = 4.17 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。铋浓度在 0 ng/L ~ 400 ng/L 范围内遵守比耳定律。据此, 建立基于铋-亚硝基 R 盐-乙基紫反应体系的一个高灵敏测定痕量铋的分光光度法。该法用于测定水样中的铋, 结果较为满意。

关键词 铋-亚硝基 R 盐-乙基紫 分光光度法

中图分类号 O 657.3

Abstract In NH₃ solution of pH value = 9.80 and the presence of 95% ethyl alcohol, heated at 90°C for 30 min, bismuth reacts with ethyl violet and nitroso-R salt to form a violet ion-association complex. There is a maximum absorption at 590 nm with an apparent molar absorptivity of $4.17 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range of 0 ng/L to 400 ng/L for Bi(III). A higher sensitive spectrophotometry is developed for determining trace bismuth in the system of bismuth-nitroso-R salt-ethyl violet. This method has been used to determining bismuth in water samples with satisfactory results.

Key words bismuth, nitroso-R salt, ethyl violet, spectrophotometry

铋是一种微量元素, 在自然界中的含量不多, 一般以 Bi(III) 离子形式存在于矿物、水质和生物体中。在食品、医药、环境卫生等方面对其含量都有一定的要求, 故对铋测定方法的研究具有重要意义。有关铋的光度分析方法已有很多文献报道, 且已有专著评述^[1]。近年来, 由于在测定体系中加入表面活性剂, 使铋分析方法的灵敏度提高很多, 但其表观摩尔吸光系数 ϵ 基本上都在 10^5 数量级^[2-5], 超过 10^5 数量级的仅见几例^[6-8]。迄今为止, 铋的光度法测定中, 灵敏度最高的是朱展才等研究的亚硝基 R 盐-结晶紫-铋 (III) 体系, 表观摩尔吸光系数高达 $3.0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[8]。我们通过实验发现在碱性溶液中, 铋能与亚硝基 R 盐及乙基紫反应生成一种紫色络合物, 表观摩尔吸光系数可达 $4.17 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 且选择性好, 线性范围宽, 可用于直接测定多种类型水样中

的铋, 结果较为满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计, 50 型超级恒温槽

铋标准溶液: 用高纯金属铋粒配制浓度为 1.000 g/L 的 Bi(III) 储备液 (介质为 1.5 mol/L HNO₃), 用前逐级稀释为 0.01 mg/L 的工作液。

乙基紫溶液 (EV): $2.45 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; 亚硝基 R 盐溶液 (R): $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; 氨溶液: 0.75 mol/L。所用试剂均为分析纯以上, 水为蒸馏水。

1.2 实验方法

吸取一定量的铋标准溶液于 25 ml 比色管中, 然后依次加水 5 ml、氨溶液 0.70 ml (控制显色溶液的 pH 值为 9.80)、亚硝基 R 盐溶液 0.20 ml、乙基紫溶液 4 ml、95% 乙醇溶液 2.4 ml, 加水稀释至刻度, 摇匀, 同时配制试剂空白。放入 90°C 水浴中加热 30 min 后, 取出于冷水中冷却 5 min, 在 30 min 内, 用 1 cm 比色皿于 590 nm 处, 以蒸馏水为参比测量试剂空白

2001-03-17 收稿, 2001-06-04 修回。

* 桂林工学院材料工程系, 桂林, 541004 (Dept. of Material Eng., Guilin Institute of Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China)

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法,分别测定不同体系在不同波长处的吸光度,绘成吸收曲线如图1由图可知,曲线1曲线2曲线3的最大吸收峰均在590 nm处,但络合物在此处的吸光度明显比空白高,故选择590 nm作为测定波长。

2.2 氨用量的影响

由实验可知,当氨用量小于0.7 ml时,络合物的吸光度随氨用量的增加而增大,在0.7 ml吸光度达到最大值,而后就随着氨用量的增加而减小,故本法选用加入氨溶液为0.7 ml,控制显色液 pH值为9.80 ± 0.10

2.3 亚硝基 R盐用量的影响

只改变亚硝基 R盐用量,按实验方法显色,结果表明亚硝基 R盐的用量在0.15 ml~ 0.25 ml之间吸光度较大且较稳定,在0.2 ml处有最大值,选用亚硝基 R盐加入量为0.2 ml

2.4 乙基紫用量的影响

实验结果表明,络合物的吸光度随着乙基紫用量的增加而迅速增大,在4.0 ml处达到最大,再增大乙基紫的量就开始减小。本法选用的乙基紫加入量为4.0 ml

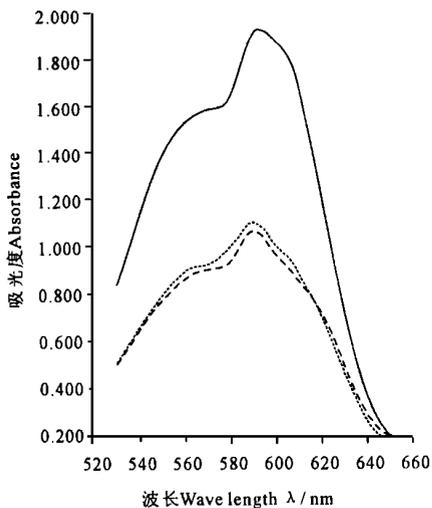


图1 吸收曲线

Fig. 1 Absorbion Curves

..... EV+ alcohol, pH值为9.80 (水为参比, Water as CK); ---- EV + R+ alcohol, pH值为9.80 (水为参比, Water as CK); —— EV+ R + alcohol+ 10 ng Bi (III), pH值为9.80 (水为参比, Water as CK).

2.5 乙醇用量的影响

由实验可知,乙醇对体系有增敏、增稳作用,故

本实验除加入各种必需试剂外,还加入95%乙醇。当95%乙醇用量为2.4 ml时,增敏、增稳效果最好,故选用该用量

2.6 温度的影响

该显色反应在低于40°C时不发生,温度高于40°C,随温度的升高络合物的吸光度逐渐增大;在90°C~ 100°C,吸光度基本稳定。考虑到乙醇的挥发性,选择加热温度为90°C。

2.7 加热时间的影响

络合物的吸光度值随加热时间的增加而逐渐增大,在加热30 min时达到最大值,而后随加热时间的增加,吸光度反而逐渐减小,故选用加热时间为30 min

2.8 络合物的稳定性

在90°C反应30 min后,在冷水中冷却5 min,络合物至少可稳定30 min

2.9 标准曲线

在选定的最佳条件下, Bi (III) 在0 ng/L~ 400 ng/L范围内符合比耳定律,标准曲线的回归方程为:

$$A = 0.405 + 1.998C \text{ (ng/ml)} \quad r = 0.9983$$

根据标准曲线斜率计算得表观摩尔吸光系数 ϵ_{590} 为 $4.17 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。平行测定9次,空白的标准差 s 为0.014,按3 s 计算得本法的检出限为0.013 ng/ml

2.10 共存离子的影响

在25 ml溶液中,对5 ng Bi (III) 进行测定,当相对误差控制在± 5%以内时,允许下列倍数的外来离子存在: Ac^- (7.7×10^6); Na^+ (3×10^6); I^- (2×10^6); Br^- (1×10^6); PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} (4×10^5); CO_3^{2-} (2.6×10^5); $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (2×10^5); SO_4^{2-} (2×10^4); K^+ (1×10^4); Co^{2+} (8×10^3); Ba^{2+} 、 $\text{As}(\text{V})$ (4×10^3); Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ce^{2+} 、 Cl^- (2×10^3); Cu^{2+} (1.2×10^3); Cd^{2+} 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ (1×10^3); Ca^{2+} 、 Pb^{2+} (8×10^2); Mg^{2+} (4×10^2); Mn^{2+} 、 $\text{V}(\text{V})$ (2×10^2); Al^{3+} (1.4×10^2) 可见本法共存离子的量至少在100倍以上,选择性较好。

2.11 络合物的组成

用平衡移动法测得 $[\text{Bi}^{3+}]$: [乙基紫] = 1: 2, $[\text{Bi}^{3+}]$: [亚硝基 R盐] = 1: 4,故铋络合物的组成比为 Bi: EV: R = 1: 2: 4,由此推测铋络合物的组成为: $\text{EV}_2 \cdot \text{BiR}_4$

3 分析应用

分别取适量自来水、东江水和井水,按实验方法测定,结果见表1同时做了加标回收实验,回收率在

99% ~ 108% 之间。

表 1 水样分析结果

Table 1 Analytical results of water samples

| 样品 Sample | 单次测定值 Single test ($\times 10^3$ mg/L) | 平均值 Average ($\times 10^3$ mg/L) | 回收率 Recovery (%) |
|-------------------------|---|---|------------------------|
| 自来水 Tap water | 1.57 | 1.58 | 101 |
| | 1.57 | | 102 |
| | 1.62 | | 102 |
| 东江水 Dong River water | 0.80 | 0.82 | 107 |
| | 0.82 | | 107 |
| | 0.84 | | 108 |
| 井水 Well water | 1.04 | 1.03 | 99 |
| | 1.01 | | 100 |
| | 1.03 | | 103 |

参考文献

1 赵慧春, 张永安. 铋的光度分析近况. 冶金分析, 1991, 11

(1): 41-44

2 李春香, 马军营, 闫永胜. 三元配合物光度法测定铋. 理化检验 (化学分册), 2000, 36 (8): 373-375.
 3 吕明, 李春仁, 马玉环. Bi (III) 苯酚红-甲基紫-聚乙烯醇体系光度法测定痕量铋. 理化检验 (化学分册), 2000, 36 (1): 20-23.
 4 侯明. 铋 (III) 溴邻苯三酚红-乙基紫体系高灵敏显色反应的研究. 分析实验室, 1996, 15 (4): 61-64.
 5 杨茹, 卢燕, 李秀玲等. 对羧基偶氮氯膦与铋 β 型显色反应的研究及应用. 分析化学, 1998, 26 (12): 1518.
 6 陈莉华, 赵凤林, 李克安. 丁基罗丹明-B 铋钼杂多酸光度法测定铋. 分析实验室, 2000, 19 (4): 47-49.
 7 魏琴, 罗川南, 杜斌等. 超高灵敏显色反应及其应用研究: Bi (III) -T-EV-Tween-20体系测定痕量铋. 痕量分析, 1992, 8 (1): 30-34.
 8 朱展才, 王扬春, 黄建华. 藉铋-亚硝基-R盐-结晶紫反应高灵敏分光光度测定痕量铋. 分析化学, 1996, 24 (11): 1269-1272.

(责任编辑: 蒋汉明)

(上接第 19 页 Continue from page 191)

表 1 样品测试结果

Table 1 Detection of samples

| 样品 Sample | 测定值 Measure (μ g/L) | | | | 平均值 Average (μ g/L) | RSD (%) | 原值 Before added (ng) | 加入值 Addition (ng) | 测得值 Measure (ng) | 回收率 Recovery (%) |
|-----------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|------------|----------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 瓶装矿泉水 Bottled mineral water | 0.021 | 0.023 | 0.021 | 0.020 | 0.0214 | 5.33 | 0.0428 | 0.040 | 0.081 | 95.5 |
| | 0.022 | | | | | | | | 0.082 | 98.0 |
| | | | | | | | | | 0.079 | 90.5 |
| 漓江水 Water of Li River | 0.034 | 0.034 | 0.033 | 0.030 | 0.0323 | 4.97 | 0.0626 | 0.064 | 0.125 | 97.5 |
| | 0.031 | 0.031 | 0.033 | | | | | | 0.126 | 99.1 |
| | | | | | | | | | 0.128 | 102.2 |
| 井水 Well water | 0.033 | 0.031 | 0.031 | 0.032 | 0.0316 | 2.83 | 0.0632 | 0.064 | 0.128 | 101.2 |
| | 0.031 | | | | | | | | 0.124 | 95.0 |
| | | | | | | | | | 0.128 | 101.2 |

由表可见, 本法用于多种天然水样中超痕量钴的测定, 回收率为 90.5% ~ 101.2%, 相对标准偏差小于 6%。

参考文献

1 孙登明, 吴峰. 用铜 (II) 过氧化氢-三苯碳酰二胍-氟仿体系催化萃取光度法测定铜. 分析化学, 1996, 24 (6): 673.
 2 李步海, 杨波. 吐温-80-盐-水液-固萃取体系. 科学通报, 1990, 35 (3): 192.
 3 李步海, 邹群, 孙小梅. 聚合物-盐-水液-固萃取新体系的研究现状与前景. 分析化学, 1998, 26 (8): 1022.

4 王沦, 朱昌青. 8-羟基喹啉氢氧化物-Co (II) -H₂O₂化学发光体系的研究. 分析化学, 1995, 23 (3): 325.
 5 张玉洲, 孙登明, 阮大文. 催化褪色光度法测定痕量钴的研究. 分析实验室, 1998, 17 (1): 13.
 6 刘佳铭. 三乙醇胺活化钴 (II) 催化过硼酸钠氧化荔枝红色素褪色光度法测定痕量钴. 分析化学, 1998, 26 (8): 994.
 7 Angelova M C, Alexiev A A. Kinetic spectrophotometric method for the determination of urinary cobalt based on its catalytic effect on the oxidation of L-adrenalina hydrochloride by hydrogen peroxide. Anal Chim Acta, 1994, 290, 363.

(责任编辑: 蒋汉明)