

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 的氨性溶液中, 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氨性溶液中, 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

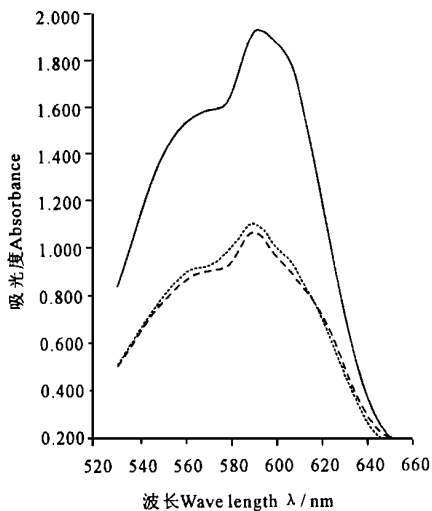


图1 吸收曲线

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

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℃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)