

固相分光光度法测定枸杞中的痕量锆

倪 刚,袁 莉,高锦章*

(西北师范大学化学系,兰州 730070)

摘 要:建立了以苯基荧光酮为显色剂固相分光光度法测定痕量锆的新方法。在 0.15 mol/L HCl 介质中,锆吸附于树脂上,再与苯基荧光酮显色,直接在最大吸收波长 535 nm 处对树脂相进行测量。锆含量在 0~250 $\mu\text{g/L}$ 范围内符合比尔定律,表观摩尔吸光系数为 $2.6 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该法已应用于枸杞中痕量锆的测定。

关键词:固相分光光度法;锆;枸杞

中图分类号:O657.32 文献标识码:A

文章编号:1000-0720(2001)05-0017-03

锆是地壳中典型的稀散元素,锆及其化合物具有多种生物活性。光度法测定锆的方法主要有苯基荧光酮法^[1]、锆杂多酸-碱性染料离子缔合物法^[2~3]。但这些方法的干扰比较严重,多采用加入有机溶剂萃取分离。固相分光光度法是七十年代末兴起并发展的一种新型光度分析方法^[4]。该法集显色、分离、富集、测定于一体,具有选择性好、灵敏度高、操作简捷等优点,已应用于测定痕量钒^[5]、钼^[6]、铝和铍^[7]。本文研究了以苯基荧光酮(PFO)为显色剂的固相分光光度法测定痕量锆的新方法。利用锆在盐酸介质中形成 $[\text{GeCl}_n]^{(n-4)-}$,用阴离子交换树脂与之进行交换吸附,实现与一些干扰阳离子的分离,然后将吸附有锆的树脂加入苯基荧光酮显色剂中显色,直接对树脂相进行测定。本法的灵敏度和检测限均比上述溶液光度法提高 1~2 个数级,选择性也大为提高。已应用于不经萃取分离、浓缩而直接测定枸杞中的痕量锆。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯及二次蒸馏水。

锆标准储备液(100 mg/L):准确称取 0.1000 g 高纯锆,加热溶于 3~5 mL 30% H_2O_2 中,逐滴加入氨水至白色沉淀溶解,用 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ 溶液中和并过量 0.5 mL,移入 1 L 容量瓶中,稀释至刻

度,其它标准溶液用此储备液以水逐级稀释而成; $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 苯基荧光酮(PFO)溶液:称取 0.32 g PFO 加入 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+4)$ 3 mL,用无水乙醇稀释至 100 mL,过滤后使用;草酸溶液 100 g/L。717 型阴离子交换树脂(200 目),转型为氯型。

U-3400 型紫外-可见-近红外分光光度计(日本日立);WSZ-100 型振荡器(东明医疗仪器厂);pHS-10A 型数字酸度计。

1.2 实验方法

取含(0~20 μg)的锆标准溶液于 400 mL 烧杯中,加入 5 mL 3 mol/L HCl 和 1 mL 草酸溶液,用水稀释到 100 mL,加入 0.20 g 树脂。振荡 30 min(200 r/min)后,弃去上层清液,将树脂转移至 50 mL 烧杯中。再加入 10 mL 3 mol/L HCl,1 mL 草酸溶液,0.6 mL $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ PFO 溶液,振荡 30 min(200 r/min),将树脂转移装入 1 mm 比色皿中。以试剂空白树脂为参比,于 535 nm 处测吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法,测得络合物吸收光谱如图 1。在酸性溶液中 Ge 与 PFO 中形成 1:2 红色螯合物的最大吸收波长为 510 nm,在树脂相其最大吸收波长红移至 535 nm,且固相法较溶液光度法的灵

收稿日期:2000-12-22;修订日期:2001-03-01

作者简介:倪 刚(1971—),男,讲师,现在宁夏大学化学科学与工程系工作

万方数据

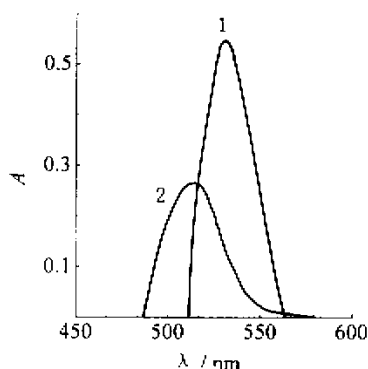


图 1 络合物吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra

1—树脂相吸收曲线(含 Ge 14 µg); 2—溶液相吸收曲线(含 Ge 22 µg)

灵敏度有明显提高。

2.2 酸度的影响

酸度对测定的影响很大,为保证锆以 $[\text{GeCl}_6]^{(n-4)-}$ 形式吸附在阴离子树脂上,盐酸介质的浓度应大于 0.1 mol/L,本文选用盐酸介质浓度为 0.15 mol/L。

2.3 显色剂用量的影响

按实验方法选加不同量 1.0×10^{-2} mol/L PFO 进行实验,结果表明 PFO 用量在 0~0.4 mL 时吸光度随显色剂用量的增大而增大,超过 0.4 mL 后吸光度最大且趋于恒定,本文采用加入量为 0.6 mL。

2.4 反应时间、树脂吸附及沉降时间的影响

对于 100 mL 溶液,加入 0.20 g 树脂,20 min 即可交换完全,本实验交换吸附时间选用 30 min;树脂显色在 20 min 以内完成,本实验选为 30 min;有色络合物在树脂相上至少可稳定存在 8 h。

2.5 树脂用量的影响

树脂用量对吸光度值影响很大,加入树脂越多则单位树脂上富集有色络合物越少测得吸光度值越小。实验条件下,吸光度与树脂用量 m ,成反比。对于 14 µg 锆,线性回归方程为 $A = 0.095 + 0.083/m$, ($r = 0.9971$),本实验选用 0.20 g 树脂。

2.6 试样取样体积的影响

对同一试液,在吸附完全的前提下,增加溶液取样体积则吸附富集到树脂上的有色络合物也多,有利于灵敏度的提高,本实验选用 100 mL 溶液。

2.7 工作曲线

按实验方法测定不同浓度锆样,绘制标准曲线。锆在 0~250 µg/L 范围内服从比尔定律。线性回归方程为 $A = 0.007 + 0.2617c$ ($c \times 10^{-4}$ mol/L) 相关系数 $r = 0.9991$,表观摩尔吸光系数为 $\epsilon = 2.62 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.8 共存离子的影响

实验条件下,对于 10 µg 锆以相对误差不大于 5% 为前提,下列干扰离子最大允许量倍数为: K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} (10000), Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} (5000), Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ti (N)、 Pb^{2+} (1000), Cr (V)、 Fe^{3+} 、 Sb^{3+} (500), Mo (VI)、 V (V) (200), Sn (IV) (10)。加入草酸可消除锡的干扰。

2.9 样品分析

将待测样品经恒温干燥后粉碎混匀,准确称取 10 g 于锥形瓶中,加入 50 mL HNO_3 和 5 mL H_2SO_4 后盖表面皿放置过夜。次日置于电热板上低温消解,待溶液冒白烟时,取下稍冷后缓缓加入 1 mL 过氧化氢,加热,重复两次。稍冷后转移至 400 mL 烧杯,按实验方法测定,结果见表 1。

表 1 枸杞中锆的测定结果

Tab. 1 Determination results of Ge in Chinese wolfberry

测得锆量 (µg/10g)	平均值 (µg/10g)	RSD (%)	加标量 (µg/10g)	测得量 (µg/10g)	回收率 (%)
2.89, 2.84, 2.78	2.84	2.2	2.00	4.94	105
2.90, 2.75, 2.88					

参考文献

- [1] 林 发, 黄美新. 冶金分析, 1996, 16(6): 38
- [2] 李祖碧, 许其亨. 分析化学, 1993, 21(8): 927
- [3] 王镇棣, 郑用熙. 化学通报, 1983, 50(7): 19
- [4] Yoshimura K, Waki H, Ohashi S. Micro. Talanta, 1976, 23, 449
- [5] Fernandezde M L Cordova, Molina Diaz A. Talanta, 1995, 42, 1057
- [6] Nukatsuka I, Nishimura A, Ohzeki K. Anal Chim Acta, 1995, 304, 243
- [7] Valencia M C, Boudra S, bosque J M. Anal Chim Acta, 1996, 327, 73

Determination of trace germanium in Chinese wolfberry by solid-phase spectrophotometry NI Gang, YUAN Li and GAO Jin-zhang (Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070), Fenxi Shiyanshi, 2001, 20(5):

17~19

Abstract: A new method for determination of trace germanium by resin-phase spectrophotometry was studied. Germanium in samples was determined by sorption onto an anion exchange resin from solution. It then reacted with phenylfluorone (PFO) to form a stable complex compound. The absorbance of the complex in resin phase was measured directly at 535 nm. Germanium was determined in the linear range of 0~250 $\mu\text{g/L}$ with RSD of 2.2%. The apparent molar absorptivities is $2.6 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. This method was applied to determination of germanium in fruit of Chinese wolfberry.

Keywords: Solid-phase spectrophotometry; Germanium; Chinese wolfberry

欢迎订阅 2002 年《上海有色金属》

《上海有色金属》是经国家科委批准,由上海市有色金属学会和上海市有色金属总公司联合主办的有色金属科学技术刊物,国内外公开发行人。主要报道我国有色金属生产、经营的发展战略研究及成果,发展有色金属高新技术产业和应用高新技术改造传统有色金属生产的战略、策略研究及成果,建立、健全企业科技创新体系的工作经验及成果,上海地区有色金属主导产品(铜冶炼、铜加工,铝加工,稀土材料,硅材料,稀有材料等)在节能、降耗、环保、质量等方面的通用工艺技术成果,上海有色金属的行业现状分析及发展战略、技术措施等。设有专论、述评、学术讲座、考察报告、技术革新成果、科技简讯和环保、节能、分析检测等栏目。

《上海有色金属》读者对象为有色金属、钢铁、机械、化工、机电、汽车、仪表、轻工、建材、通讯、航空航天、能源、环保等行业的工矿企业、科研院所、设计院所、高等院校和经营管理单位的有关人员。

《上海有色金属》为季刊,大 16 开,每斯 48 页。定价每期 8.00 元,全年 32.00 元(含邮费)。国内单位或个人订阅请直接向上海有色金属学会索取订单,办理订阅手续,也可向全国非邮发报刊联订服务部(天津市大寺泉集北里别墅 17 号,邮编:300381)订阅。国外读者请向中国出版对外贸易总公司(北京 782 信箱)预订,本刊国内外发行代号:DK31013。国内统一刊号:CN31-1646/TF,国际标准刊号:ISSN 1005-2046,国际刊名代码:CODEN SYJIEX。

上海有色金属学会地址:上海市中州路 101 号 701 室 邮编:200080

电话:(021)33010632,63254100 * 3099

传真:(021)33010632 E-mail:ysjshx@online.sh.cn

帐号:1001213909014413414 工行虹口武分处