

二安替比林甲烷比色法测定土壤中钛含量

银 洪 (四川省林业科学研究院)

目前,国家标准所示土壤矿质分析中钛的测定方法有两种:即过氧化氢比色法和变色酸比色法。前者操作手续繁杂,后者虽简便易行,但显色剂变色酸不易保存,易变质使显色剂水溶液带色,从而严重影响测定的准确性。用二安替比林甲烷比色法定量分析钛,已广泛用于地矿冶金。用于土壤分析中,近年仅有大型精密仪器对包含钛的多种元素的连续测定的报道。

本试验拟定了用二安替比林甲烷测定土壤中钛含量的比色法,使用设备、操作手续简单,成本低,测定迅速、准确。经实样测定,结果满意。

主要仪器与试剂

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)

岛津 UV 2100 型 紫外分光光度计

掩蔽剂:1.5%抗坏血酸(分析纯)。

显色剂:5%二安替比林甲烷(DAPM)。5.0 g 二安替比林甲烷溶于 100 ml 1:1 盐酸溶液中,并加热至近沸。钛的标准溶液:略。

试验方法

准确吸取 5.0 ml 待测液于 50 ml 容量瓶中,依次加入 5 ml 1.5% 抗坏血酸,6 ml 5% DAPM 溶液,用蒸馏水定容至刻度。30 分钟后以试剂空白为参比,在 721 型分光光度计 390 nm 处,用 1 cm 比色皿进行比色。

条件试验

1. 吸收曲线 由图1知,此显色溶液在 388.5 nm 处有最大吸收值。摩尔吸光系数为 1.47×10^4 ,为了操作方便,选择紧邻的 390 nm 为测定波长。

2. 酸度影响 实验表明:在盐酸、硫酸介质中,二安替比林甲烷与钛的络合物有很宽的酸度范围。本法以盐酸实验,图 2 表明:当酸度在 0.5~4 N 时,络合物有稳定的吸收曲线。4.0 N 后的吸收曲线随时间推移有下降趋势。为了实验的简便,本法选择显色液酸度为 1 N,即原液引入酸度 0.096 N 和显色剂引入的酸度 0.96 N。

3. 显色剂用量的影响 按试验方法,加入不同量的 5% DAPM 溶液,结果如图 3 所示,随着试剂量的增加,吸光度逐渐上升,当使用试剂量为 4.0 ml 后,络合物的吸光度驱向恒定。因此,试验选择为 5% DAPM 液 6.0 ml。

4. 显色剂、显色时间及稳定时间 显色剂—二安替比林甲烷,白色结晶,不溶于水。醚、碱,溶于酸和醇。

5% DAPM 酸溶液在室温下可放置 3 周,显色液吸光度无改变。显色溶液在室温下 50 分钟后吸光度达到稳定值。如图 4(显色及稳定时间)曲线 I。溶液放置 72 小时以上吸光度无改变。说明络合物形成比较缓慢,但较为稳定。为了使络合物尽快形成并达到稳定值,本法采取加热 DAPM 溶液至近沸,趁热加入容量瓶中,显色半

小时即可达到稳定的吸光度。如图4(显色时间及稳定时间)曲线Ⅱ。

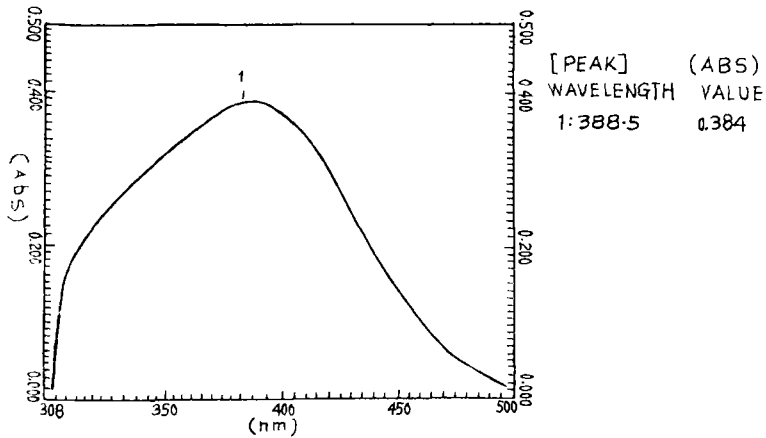


图1 络合物吸收曲线

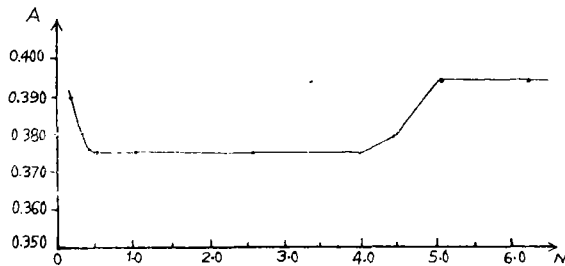


图2 酸度影响

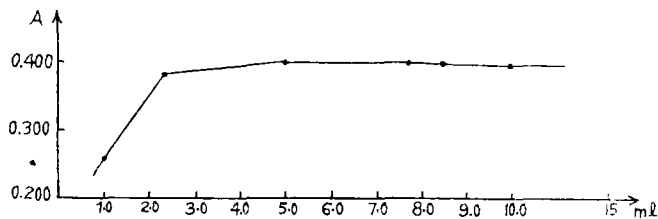
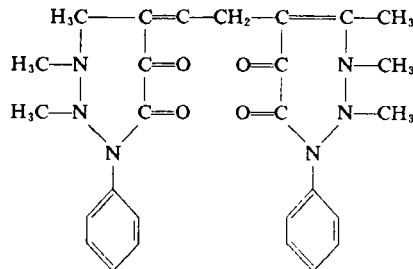


图3 显色剂影响

结构式为:



5. 掩蔽剂的影响及共存离子 待测液在不加掩蔽剂的情况下呈淡黄绿色,显色后呈桔红色,加入 1.5% 的抗坏血酸 3.5 ml 干扰即被消除,如图5。考虑到不同土壤样品中所含的干扰元素的量差异较大,故选择抗坏

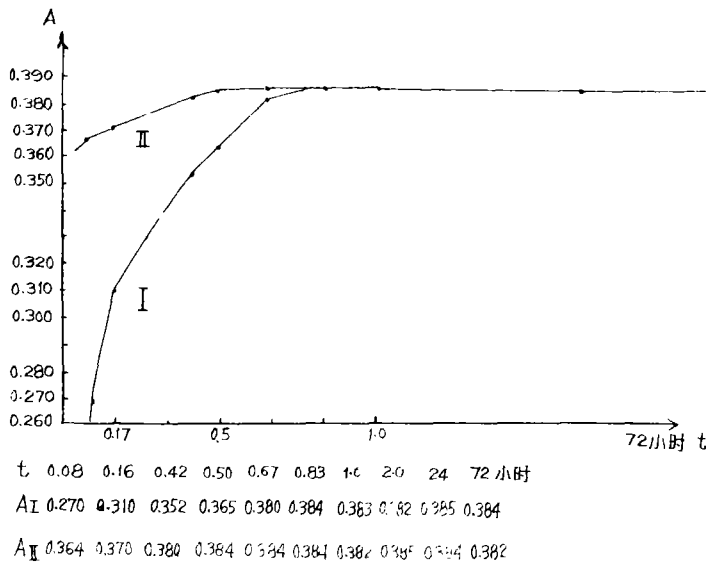


图4 显色时间及稳定时间

血酸的用量为 5 ml。

实验表明:本法对钛有较高的选择性。Fe、Al、Ca、Mg、Pb、Mn 等在一般用量下无干扰。酒石酸、柠檬酸及少量硝酸无影响。Na⁺、F⁺、H₂O₂有干扰。高氯酸可与试剂生成沉淀。

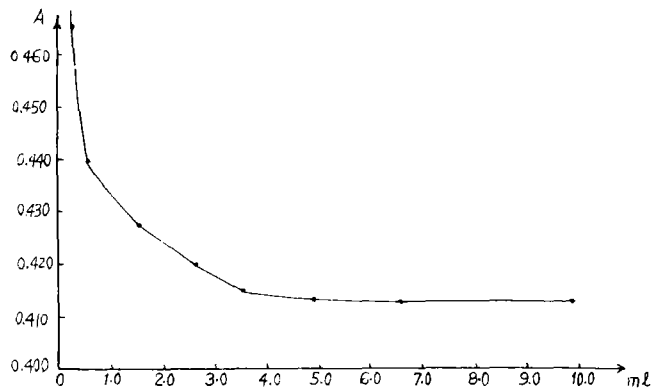


图5 掩蔽剂影响

1.5% 抗坏血酸	0.3	0.8	1.7	2.7	3.3	5.0	6.7	10.0
A	0.463	0.440	0.429	0.420	0.416	0.413	0.417	0.415

图5 掩蔽剂影响

工作曲线绘制

按照试验方法,依次加入不同量的标准钛溶液,在 390 nm 处测定吸光度,如图6。

工作曲线的线性回归方程:

$$A = 1.7143 \times 10^{-3} + 0.1836 C.$$

增量回收实验

依实验方法操作,取待测液 5.0 ml 于 50 ml 容量瓶中打底,再分别加入不同量的标准钛溶液,测定回收率,如表 1,回收率在 98.82~100.97% 之间。因此,本实验具有较高的准确度。

表 1 增量回收实验

加入 ppm	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	1.00	1.00	2.00	2.00	2.50	2.50
A	0.383	0.380	0.379	0.477	0.470	0.560	0.560	0.739	0.742	0.84	0.83
测得 ppm	2.086	2.070	2.064	2.598	2.560	3.050	3.050	4.025	4.041	4.575	4.521
回收率(%)				100.97	99.49	99.25	99.25	98.82	99.21	100.04	98.86

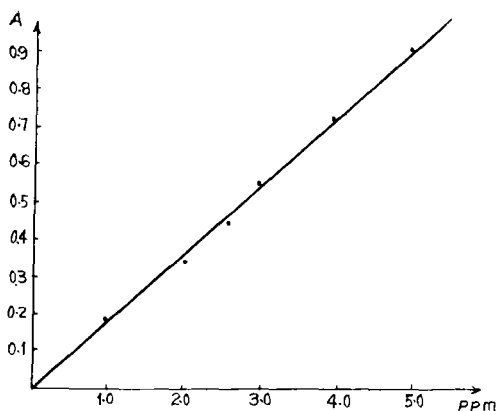


图 6. 标准曲线

PPM	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
A	0.187	0.372	0.455	0.550	0.739	0.92

图 6

样品测定

本法待测液可以是土壤全量测定中的脱硅液,即称取风干土样 1.0000 g,与碳酸钠混合,在温度 900~920 °C 下熔融半小时,脱硅处理后定容于 250 ml 容量瓶中;也可采用不脱硅溶液,即将熔融后的熔块用 40 ml 1:1 盐酸溶解,再完全洗入 250 ml 容量瓶中定容。溶液静置一液后上部清液作待测液。未脱硅液的结果略低于脱硅液所测的结果。如下:

脱硅待测液 A 0.420 0.420 0.417

未脱硅待测液 A 0.410 0.415 0.416

测定结果的误差在分光光度计误差允许范围内。

对样品 A 的测定结果表明本测定方法重现性好,结果如下。

测定值 %	平均值 \bar{x}	偏差 d	标准偏差
0.522		+0.001	
0.515		-0.006	
0.525	0.521	+0.004	3.67×10^{-3}
0.521		0.009	
0.520		-0.001	

小 结

本试验拟定了二安替比林甲烷比色法测定土壤中钛含量的条件和方法。实验结果:钛与 DAPM 在盐酸体系中,波长 390 nm 处,显色稳定,重现性好,准确度较高,具有较高的选择性和灵敏度,操作简单,唯络合物形成较为缓慢,但可以通过加热 DAPM 溶液来解决。