

技术方法

偶氮氯膦-MK 分光光度法测定微量铍

孙国明¹, 孙晓燕², 刘兴玲³

(1. 山东省第一地质矿产勘查院, 山东 济南 250109; 2. 高唐县国土资源局, 山东 高唐 252800; 3. 山东省医学科学院附属医院, 山东 济南 250031)

摘要:在 pH 值为 5.8 的六次甲基四胺缓冲液的存在下, 用 EDTA 和酒石酸钠掩蔽, 铍与新型显色剂: 偶氮氯膦-MK 形成稳定络合物。最大吸收波长于 620 nm 处。表观摩尔吸收常数为 $2.32 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。铍含量在 0~5 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 内服从比耳定律。该方法用于水样中铍含量的测定, 得到较好效果。

关键词:微量铍; 分光光度法; 偶氮氯膦-MK

中图分类号: O614.412; X832

文献标识码: B

引文格式: 孙国明, 孙晓燕, 刘兴玲. 偶氮氯膦-MK 分光光度法测定微量铍[J]. 山东国土资源, 2016, 32(1): 78-81.

SUN Guoming, SUN Xiaoyan, LIU Xingling. Determination of Micro Beryllium by Using CPA-MK Spectrophotometric Method[J]. Shandong Land and Resources, 2016, 32(1): 78-81.

铍是一种环境有害元素, 相对不溶于水, 却能被油类物质紧密吸附。铍及其化合物可通过粉尘、蒸汽造成人畜呼吸道及肺部损害, 因此环境对铍含量的要求很高。铍的分析研究进展很快, 在分光光度法、荧光光度法、原子吸收法和发射光谱法方面都有较大进展^[1-3]。分光光度法是测定微量铍最常用方法^[4], Be-SCR-CTMAB 光度法测定铝及铝合金和镁及镁合金中的铍, 已定为国家标准分析方法。近年来测铍的新显色剂层出不穷, 使分析方法多样化, 并提高了分析的灵敏度和选择性。测铍的新显色剂主要有以下几类: 三苯甲烷类染料, 偶氮胂类, 偶氮氯膦类^[5-7], 三羟基荧光酮类。该文主要对偶氮氯膦-MK 法测定水中的铍的实验条件进行了最佳选择^[8-11]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1) 仪器: 721 型分光光度计, 上海雷磁 PHS-3C 型酸度计。

(2) 试剂: 铍标准溶液, 称取 0.694 0 g 高纯氧化铍于 400 mL 烧杯中, 加入 (1+1) 盐酸 30 mL 浓硫酸

10 mL, 加热搅拌溶解, 将溶液转移到 250 mL 容量瓶中, 以水定容, 用时稀释成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。

偶氮氯膦-MK 溶液: 0.04% 称取 0.0687 g 偶氮氯膦-MK 于 400 mL 烧杯中, 用无水乙醇溶解, 移入 250 mL 容量瓶中, 以无水乙醇定容。

六次甲基四胺缓冲液: pH=5.8, 称取 40 g 六次甲基四胺, 溶于 100 mL 水中, 加入 2 mL (1+1) 盐酸。

EDTA 溶液: 0.1 mol/L; 酒石酸钠: 0.1 mol/L。以上试剂均为分析纯及以上, 水为去离子水。

1.2 实验方法

移取一定量的铍标准溶液于 25 mL 容量瓶中, 加入 1.0 mL EDTA 和 1.0 mL 酒石酸钠溶液, 1.5 mL 偶氮氯膦-MK 溶液, 5.0 mL 六次甲基四胺缓冲液, 以水定容, 摇匀。放置 45 min 后, 用 1 cm 比色皿, 在波长 620 nm 处以试剂空白为参比测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 最佳波长的选取

取 3 mL 铍标液, 按照实验方法在不同波长下以试剂空白为参比测定其吸光度。由图 1 可知, 试剂空白最佳波长在 550 nm 处, 由图 2 知络合物最佳波

收稿日期: 2015-04-07; 修订日期: 2015-07-06; 编辑: 陶卫卫

作者简介: 孙国明 (1982—), 男, 淄博博山人, 工程师, 主要从事地质实验工作; E-mail: chemsun@126.com

长在 620 nm。

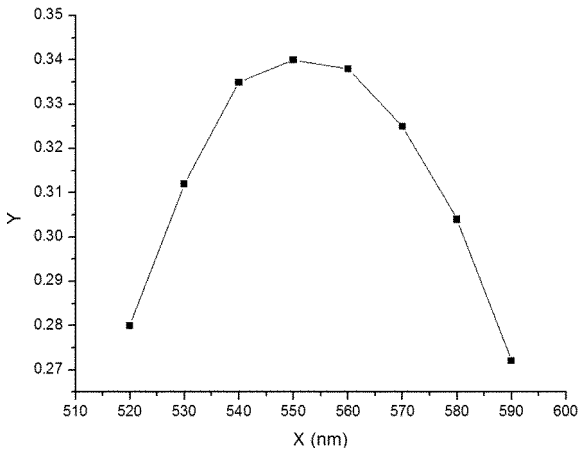


图 1 试剂空白最佳波长

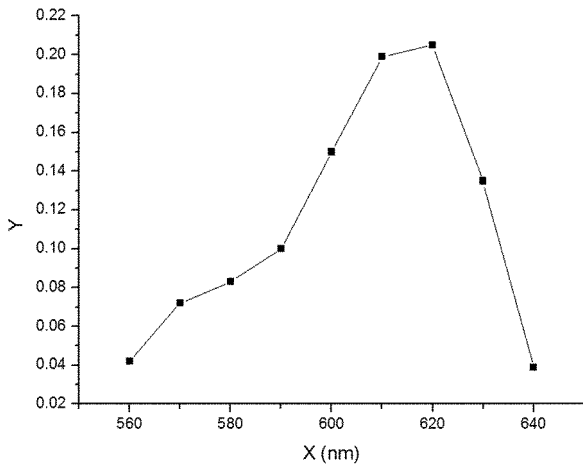


图 2 络合物最佳吸收波长

2.2 最佳显色时间的确定

移取 3 mL 的铍标液,按照实验方法放置一定时间后,进行测量。结果如图 3 所示,45 min 后络合物达到稳定状态。

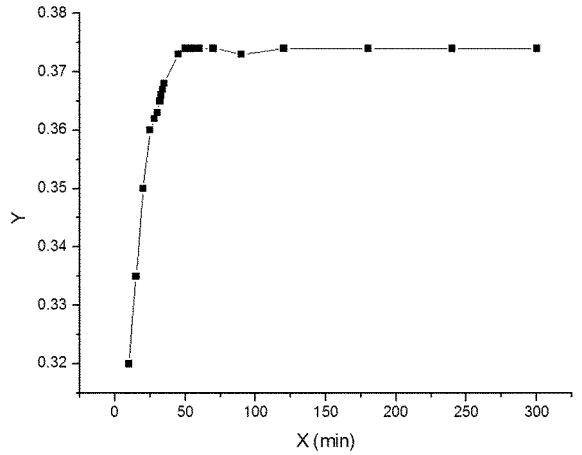


图 3 最佳反应时间

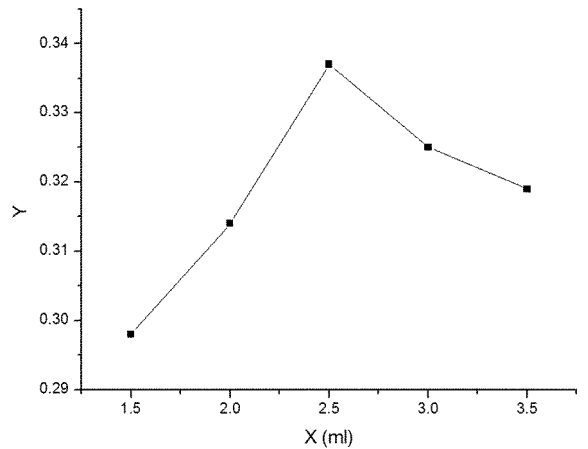


图 4 显色剂用量

2.3 显色剂用量的影响

按照实验方法,移取 3 mL 铍标液,加入不同量的 CPA - MK 显色剂,测定结果如图 4,由图 4 可知每微克铍对应 0.83 mL CPA - MK 显色剂时,吸光度最大。

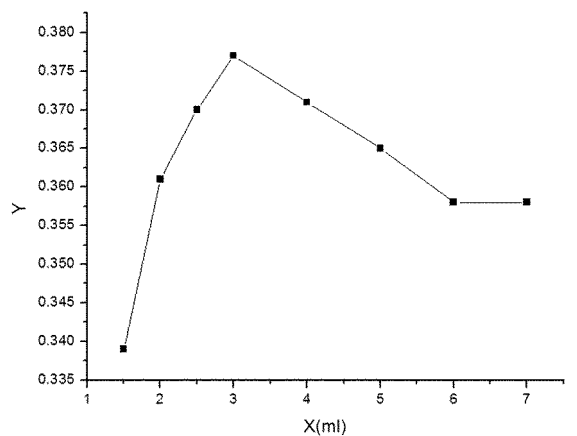


图 5 缓冲液用量

2.4 缓冲液用量的选取

按照实验方法,移取 3 mL 铍标液,加入不同量的缓冲溶液,测定结果如图 5,由图 5 可知每微克铍对应 1 mL 缓冲液时,吸光度最大。

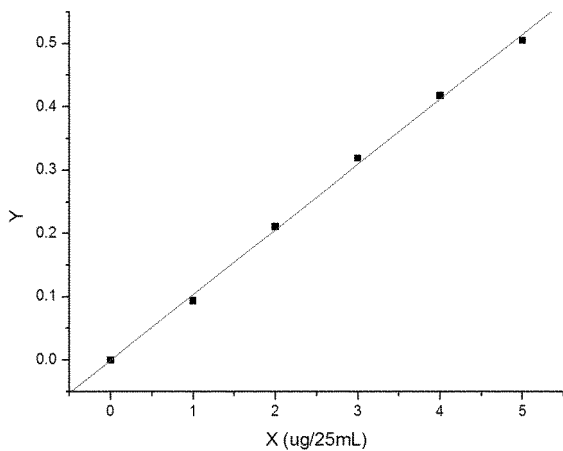
2.5 干扰离子的影响

根据实验方法,大部分离子被掩蔽,对结果无干扰。在 5 $\mu\text{g}/25\text{ mL}$ 铍存在下,相对误差在正负 5% 范围内,以下常见离子量 (μg) 不干扰: Sr^{2+} , Hg^{2+} ,

Mn²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ 各 1.0 mg; Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ 各 0.8 mg; Ca²⁺, Al³⁺ 各 0.4 mg; Ni²⁺ 0.1 mg; NO₃⁻, SO₄²⁻ 各 2.5 mg; F⁻ 2 μg。

2.6 工作曲线

在实验条件下改变铍标液的用量进行测试,结果如图 6 所示。由图可知,铍含量在 0~5 μg/25 mL 内服从比耳定律。工作曲线 $Y = 3.33333E-4 + 0.103 \times X$ 相关系数 $R = 0.99908 = 2.32 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。



X—加入铍标准溶液量; Y—吸光度

图 6 工作曲线

3 试样测定

3.1 自来水样中铍含量的测定

取 100 mL 自来水加入 3 mL HCl, 再加入一定量铍标液, 加热至小体积, 用去离子水定容到 100 mL 容量瓶中, 取一定量样品后按照实验方法进行测定, 结果如表 1。

表 1 模拟水样中铍的测定结果

水样	加入铍(ug)	测得铍(ug)	回收率(%)
1	5	4.76	95.2
2	10	9.52	95.2
3	15	14.76	98.4
4	20	19.76	98.8

3.2 模拟工业废水样中铍含量的测定

取 100 mL 自来水加入 3 mL HCl, 加入 Pb²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ 各 1.0 mg; Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ 各 0.8 mg; 再加入一定量铍标液, 加热至小体积, 用去离子水定容到 100 mL 容量瓶中, 取一定量样品后按照实验方法进行测定, 结果如表 2。

表 2 模拟废水样中铍的测定结果

水样	加入铍(ug)	测得铍(ug)	回收率(%)
1	5	5.15	103.0
2	10	9.73	97.3
3	15	15.21	101.4
4	20	20.46	102.3

4 结论

由表 1 和表 2 可知, 测定铍的回收率在 95.2% ~ 103.0% 之间符合实验要求。与其他方法相比此方法试剂配置简单, 显色速度快, 结果准确, 可作为环境监测铍的常用手段。由于没有找到合适的标样, 没能测试下固体样品。有条件者可做下镁合金及铝合金样品的测试, 并与 GB/T13748.11 - 2005GB/T20975.22 - 2008 方法做下对比。

参考文献:

- [1] 张文娟, 赵伟, 周长祥. 新显色剂 4-(3-磺基-4-氯苯基) 吡啶分光光度法测定微量铜[J]. 山东国土资源, 2014, 30(9): 99 - 102.
- [2] 宋鸽, 任凤莲, 刘志茹, 侯曼玲. 铍的分析方法进展[J]. 理化检验(化学分册), 2001, (8): 381 - 386.
- [3] 胡文兰, 张本宏. 铍测定方法的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, (9): 2204 - 2206.
- [4] 刘文春. 铬天青 R 分光光度法测定铝土矿中的铍[J]. 岩矿测试, 2010, (3): 328 - 330.
- [5] 刘绍璞, 王英. 偶氮氯膦 mK 与铍的荧光反应及其应用[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 1990, (3): 331 - 336.
- [6] 詹国庆. DBS-偶氮氯膦分光光度法测定铍[J]. 中南民族学院学报(自然科学版), 1996, (4): 38 - 41.
- [7] 么琳. 偶氮氯膦-mA 光度法测定铜合金中的铍[J]. 唐山高等专科学校学报, 2000, (2): 29 - 30, 42.
- [8] 邢书才. 分光光度法测定水中铍的最佳条件选择[J]. 中国环境监测, 1998, (4): 11 - 15.
- [9] 邢书才. 铬菁 R 分光光度法测定水和废水中痕量铍的方法评价[J]. 中国环境监测, 1998, (2): 35 - 37.
- [10] 陈国树, 王昌迅, 陈军. 水样中微量铍的测定[J]. 南昌大学学报(理科版), 2002, (4): 17 - 20.
- [11] 谢玉祥. 水中痕量铍的稳定性研究[J]. 干旱环境监测, 1991, (2): 82 - 85, 135.

Determination of Micro Beryllium by Using CPA – MK Spectrophotometric Method

SUN Guoming¹, SUN Xiaoyan², LIU Xingling³

(1. No.1 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Shandong Jinan 250109, China; 2. Gaotang Bureau of Land and Resources, Shandong Gaotang 252800, China; 3. The Affiliated Hospital of Shandong Academy of Medical Sciences, Shandong Jinan 250031, China)

Abstract: In the presence of hexamethylene tetramine buffer with the pH value of 5.8, using EDTA and sodium tartrate as masking, beryllium and chlorophosphonazo – MK can which is a new chromogenic reagent can form a stable complex. The maximum absorption wave length is at 620nm. The apparent molar absorption coefficient is $2.32 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The content of beryllium in the range of 0~5ug per 25mL should obeys beer's Law. By using this method, determination of beryllium content in water samples can obtain very good effect.

Key words: Micro beryllium; spectrophotometry; chlorophosphonazo – MK (CPA – MK)