

催化动力学分光光度法测定水中痕量铝

程晓宏, 谢超, 叶青华

摘要: [目的] 建立测定痕量铝的测定方法。[方法] 利用分光光度计记录沸水浴中 Al^{3+} 催化 KBrO_3 氧化甲基红褪色前后的光密度。[结果] 方法的线性范围为 40~800 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数 $r=0.9989$, 检出限为 8.0 $\mu\text{g/L}$ 。[结论] 建立了测定水中痕量铝的简单、灵敏、准确的催化动力学分光光度法。

关键词: 动力学分光光度法; 水; 铝

Determination of Trace Aluminum in Water by Catalytic Kinetic Spectrophotometry CHENG Xiao-hong, XIE Chao, YE Qing-hua (Nantong Center for Disease Control and Prevention, Nantong, Jiangsu 226007, China) · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a solution to determination of trace aluminum. [Methods] A spectrophotometer was used to record before-and-after absorbances of an oxidative fading reaction of methyl red by potassium bromate catalyzed by aluminum in boiling water bath. [Results] The linear range of the proposed method was 40-800 $\mu\text{g/L}$, the correlation coefficient (r) was 0.9989, and the detection limit was 8.0 $\mu\text{g/L}$. [Conclusion] A simple, sensitive and accurate catalytic kinetic spectrophotometric method for aluminum determination in water is established.

Key Words: kinetic spectrophotometry; water; aluminum

铝的生物学毒性及其对人体健康的影响越来越受到重视。人体中铝含量过多, 可引发早老性痴呆等多种疾病^[1]。因此, 建立痕量铝的测定方法具有一定的意义。水中痕量铝的测定常用光度法和原子吸收法: 光度法简单, 但灵敏度低; 原子吸收法受仪器等外界条件限制。目前检验铝的光度法主要有铝试剂法^[2]、铬天青 S 法^[3]等, 但这些方法仍有不足之处, 如灵敏度不够高, 检测浓度范围窄, 采用萃取剂使操作较复杂等。催化动力学分光光度法是一种简单、灵敏、快速测定的方法^[4]。在盐酸介质中, 我们已发现 Al^{3+} 能灵敏地催化 KBrO_3 氧化甲基红褪色, 据此建立了催化动力学分光光度法测定痕量铝的方法, 并用于水中铝的分析。

1 材料与方法

1.1 仪器

TU-1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司), TAS-990 火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器公司), 恒温水浴锅(上海精宏实验设备公司)。

1.2 试剂

水中铝标准溶液, 标准值 100 $\mu\text{g/mL}$ [GBW(E)080219, 国家标准物质研究中心], 工作液 1 $\mu\text{g/mL}$ 。盐酸溶液(0.6 mmol/L), KBrO_3 溶液(0.66 mmol/L), 甲基红乙醇溶液(0.2 g/L)。本实验所

用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

取一定量的 Al^{3+} 工作液于 25.0 mL 比色管中, 依次加入盐酸、甲基红、 KBrO_3 各 1.0 mL, 用水稀释至 25.0 mL 后摇匀, 置于沸水浴中反应 10 min 后取出, 流水冷却 10 min 至室温。于 520 nm 波长处, 用 1 cm 比色皿, 以纯水为参比(非催化体系), 分别测定催化(加 Al^{3+})与非催化体系(纯水, 不加 Al^{3+})的光密度 D (催化)和 D_0 (非催化), 并计算 $\lg(D/D_0)$ 值。

2 结果

2.1 吸收光谱

按实验方法, 分别测定了甲基红- KBrO_3 和 Al -甲基红- KBrO_3 体系的吸收光谱, 见图 1。结果表明, 催化和非催化体系的光密度之差 ΔD 在 520 nm 附近最大, 故确定 520 nm 为体系的测定波长。

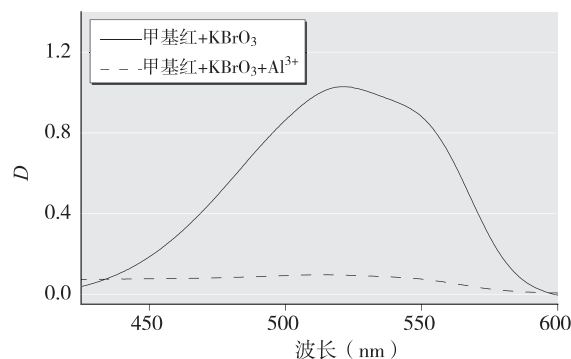


图 1 催化体系与非催化体系的吸收光谱

[基金项目] 江苏省预防医学科研立项指导项目(编号: YZ201007)

[作者简介] 程晓宏(1983—), 男, 博士, 助理研究员; 研究方向: 卫生检验; E-mail: xhcheng131@163.com

[作者单位] 江苏省南通市疾病预防控制中心, 江苏 南通 226007

2.2 实验条件

2.2.1 介质和酸度的影响 按照实验方法对 HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄ 等介质的催化效果进行比较。结果表明 HCl 较其他酸催化效果好。对 HCl 浓度及用量进行考察,其最佳条件为 HCl 浓度为 0.6 mol/L,其用量为 1.0 mL。

2.2.2 其他试剂用量 按照实验方法,在催化体系中加入 10 μg 铝,逐一改变甲基红与 KBrO₃ 的加入量,测定体系催化反应前后的光密度值并计算 Δ*D*。根据实验结果,选择 Δ*D* 最大时试剂的用量:0.66 mmol/L KBrO₃ 1.0 mL、0.2 g/L 甲基红 1.0 mL。

2.2.3 温度的影响 实验结果表明:当温度低于 80℃,催化反应褪色较慢;高于 80℃,催化反应较明显;在 100℃时,Δ*D* 最大。为尽量减少温度控制产生的误差,故本实验选择在 100℃沸水浴中进行。

2.2.4 加热时间及终止反应 Al³⁺ 催化 KBrO₃ 氧化甲基红在初始阶段很快,10 min 左右反应趋于完成,延长反应时间对光密度没有太大影响,因此选择催化反应时间为 10 min。流水冷却至室温终止反应。

2.2.5 工作曲线、检出限、精密度 Al³⁺ 在 40~800 μg/L 范围内与 lg*D*₀/*D* 线性关系良好,线性回归方程为 lg*D*₀/*D*=0.439 5*c*+0.349,线性相关系数 *r*=0.998 9,式中 *c* 为 Al³⁺ 浓度。用 3 倍的空白标准偏差除以回归方程的斜率求得方法的检出限为 8.0 μg/L。平行 20 次测定 400 μg/L 铝,相对标准偏差(RSD)为 2.8%。

2.2.6 干扰实验 对于 200 μg/L 铝在 ±5% 测定相对误差范围内,按照实验方法考察共存离子的影响。部分共存离子允许量为:K⁺、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 均为 200 mg;Br⁻、SO₃²⁻ (30);Mg²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺、Ni²⁺、Ba²⁺、Ca²⁺、IO₃⁻、CrO₄²⁻ 均为 20 mg;Ag⁺、Co²⁺、C₂O₄²⁻ (6);Fe³⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 均为 1 mg;Cu²⁺ 为 0.2 mg。

2.2.7 样品测定 参照样品处理方法^[5],可有效除去其他离子干扰。分别准确移取废水、自来水、湖水 2 L 于大烧杯中,并加入新鲜 H₂O₂ 1.0 mL(废水和湖水样中加入)煮沸至约 150 mL,冷却后加入 0.01 mol/L 的 Na₂S 溶液 5.0 mL,加入 1 mol/L 的 NaOH 至出现沉淀(稍过量),溶液 pH 值调至略大于 13,煮沸约 5 min,冷却后用慢速滤纸滤去沉淀。再用 1 mol/L 的 NaOH 溶液 5.0 mL 洗涤沉淀 3 次,洗涤液和滤液一起并入 250 mL 容量瓶中,再用 1 mol/L HCl 调至 pH=3.0 左右,定容至刻度线。按照实验方法测

定处理好的废水、自来水、湖水水样中 Al³⁺ 的含量。结果可见,本法与原子吸收光度法测定结果基本吻合,对样品进行加标回收率试验,加标回收率为 97.5%~105.0%,见表 1。

表 1 废水、自来水、湖水中铝分析结果(*n*=6, μg/L)

试样	原子吸收光度法 测得本底值	本法测得 本底值	RSD (%)	加标量	本法加标 测得值	回收率 (%)
废水	340	335	3.8	300	650	105.0
自来水	78	82	1.6	80	160	97.5
湖水	225	230	2.7	200	428	99.0

3 讨论

常用的测定铝的方法有吸光光度法、原子吸收法、原子荧光法和发射光谱法等。吸光光度法、原子吸收法快速简便,适用性广,是测定铝最常用的方法。原子荧光法和发射光谱法灵敏度较高,但需相对较昂贵的仪器,较强的专业人员操作。催化动力学光度法是一种高灵敏度的分析方法,究其本质而言仍然是光度法,其在痕量元素分析中的应用日益广泛。目前生活饮用水卫生标准分析方法中尚无催化动力学分光光度法测定铝,作为成本低、灵敏度高、准确度较好的方法,对水质中痕量铝的测定有一定的实际意义和参考价值。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

[1] 王劲. 铝的生物学作用研究概况[J]. 卫生研究, 2002, 31(4): 320-322.
[2] 郭虹. 铝试剂分光光度法测定食品中的铝[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(1): 47-48.
[3] 孔令坤, 陈白珍. 铬天青 S 分光光度法测定贮氢合金中的铝[J]. 电池, 2010, 40(2): 115-117.
[4] 龚仁敏, 陈秋宜, 刘志礼. 过氧化氢氧化灿烂甲酚蓝动力学光度法测定痕量铝[J]. 分析实验室, 2004, 23(3): 71-73.
[5] 黄湘源, 余慧剑. 催化氧化靛蓝胭脂红褪色反应动力学测定痕量铝(Ⅲ)的研究[J]. 分析科学学报, 2005, 21(6): 643-645.

(收稿日期: 2011-08-08)

(英文编审: 金克峙; 编辑: 王晓宇; 校对: 葛宏妍)