

卡尔曼滤波分光光度法同时测定钛锡钼钨^①

陈同森 陈展光 何 波 李志良

(湖南大学化学化工系, 长沙 410082)

摘 要 以两性表面活性剂溴化十六烷基二甲基氨基乙酸作为新增效试剂, 研究了钛、锡、钼、钨-邻氯苯基荧光酮显色体系的光度性质, 并用卡尔曼滤波分光光度法进行同时测定。合成试样中钛、锡、钼、钨的回收率范围及相对标准偏差分别为 96.2% ~ 106.3%、96.7% ~ 104.5%、92.2% ~ 107%、97.7% ~ 105.6% 和 3.76%、3.24%、5.09%、2.81%; 合金钢样中微量钛、锡、钼、钨测定的相对误差为 5.0% ~ 11.8%。

关键词 卡尔曼滤波 多组分分光光度法 邻氯苯基荧光酮 钛 锡 钼 钨

近年来, 化学计量学, 如偏最小二乘法 (PLS)^[1]、因子分析法 (FA)^[2]、回归分析法 (RA)^[3] 及卡尔曼滤波法 (KF)^[4] 等, 用于光度法同时测定无机多组分已取得长足进展。增效显色分光光度法分别或同时测定钼、钨、钛、锡, 已报道的具有代表性的显色体系和方法有 W、Mo-BG-PPOSA 多波长线性回归法 (MWR)^[5], Mo、W-BTAPC-DPG PLS 法^[6], Mo、W-SAF-PHDAC KF 法^[7], Mo、W Tr-SAF-CTMAB 改进矩阵法 (CPA)^[8], W、Mo、Sn、Tr-PF-CTMAB 主成分分析法 (PCA)^[9] 等。三羟基荧光酮衍生物^[10] 是一类优良显色剂, 而颇具潜力的两性表面活性剂如溴代十六烷基二甲基氨基乙酸 (DDMAA) 作为其增效试剂报道不多^[11]。我们分别研究了 Ti、Sn、Mo、W-邻氯苯基荧光酮 (O-CPF)-CDMAA 胶束配合物的形成条件和光度性质, 并结合化学掩蔽用 KF 分光光度法同时测定了合成试样及合金钢样中的 Ti、Sn、Mo、W, 结果比较满意。

1 实验部分

1.1 卡尔曼滤波光度法原理与算法简介

对于多组分显色反应体系, 可建立如下量

测模型 (向量点积分)^[4]: $A(k) = B'(k) \cdot C(k) + V(k)$, 式中 $B'(k)$ 为各显色物种 i ($i = 1, 2 \dots n$) 在波长 k ($k = 1, 2, \dots n$) 处的吸光系数 $B_i(k)$ 构成的 n 维行向量, $C(k)$ 为组分浓度列向量, $V(k)$ 为吸光度 $A(k)$ 的量测噪声, 通常假定为高斯零均白噪声, 其方差为 $R(k)$ 。经卡尔曼滤波处理, 可得到各组分浓度的最优估计值 $X(k)$ 与滤波增益 $G(k)$ 、 $D(k)$ 以及信息序列 $D(k)$ 与 $X(k)$ 、 $B'(k)$ 、 $A(k)$ 的关系式^[4, 12] 分别为:

$$X(k) = X(k-1) + G(k) \cdot D(k)$$

$$D(k) = A(k) - B'(k)X(k-1)$$

程序用 BASIC 编写, 在 IBM-PC/AT-486 上运算。

1.2 主要仪器与试剂

UV-730 型双光束自动记录分光光度计, pHs-3C 酸度计, IBM-PC/AT386, 486 微机用于运行、编制 KF 源程序及有关计算。

钛、锡、钼、钨标准溶液: 按常规方法配制 Ti(IV) 10.0 mg/L, Sn(IV) 10.0 mg/L, Mo(VI) 10.0 mg/L 和 W(VI) 20.0 mg/L。O-CPF 乙醇 (95%) 溶液: $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; CDMAA 水溶液: $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 其它试剂均为分析纯并用去离子水。

① 收稿日期: 1995-12-26; 修回日期: 1996-05-13 陈同森, 男, 教授

1.3 实验方法

分别取 $2.5 \mu\text{g}$ 钛、 $7.5 \mu\text{g}$ 锡、 $5.0 \mu\text{g}$ 钼及 $8.0 \mu\text{g}$ 钨标准溶液于 25 ml 容量瓶中, 依次加入 4.0 ml CDMAA 溶液, 4.0 ml O-CPF 溶液, 1.25 ml 硫酸溶液($5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 用水定容、摇匀。放置 20 min 后, 用 1 cm 吸收池以试剂空白为参比, 在 UV-730 分光光度计上扫描, 绘制各组分的吸收光谱(见图 1)。按以上方法测量 $500 \sim 600 \text{ nm}$ 波长范围每间隔 2 nm 处的吸光度, 输入微机, 计算相应波长下各组分 3 种浓度溶液的吸光系数并取平均值, 构成量测矩阵。

在钛、锡、钼、钨测量线性范围内, 以适当比例将各组分混合配成合成试样, 按上述方法测定。取 $X_{010} = 0$, $P_{010} = 0.1\text{I}$, $R(R) = 10^{-3}$ 进行递推滤波计算。

2 结果与讨论

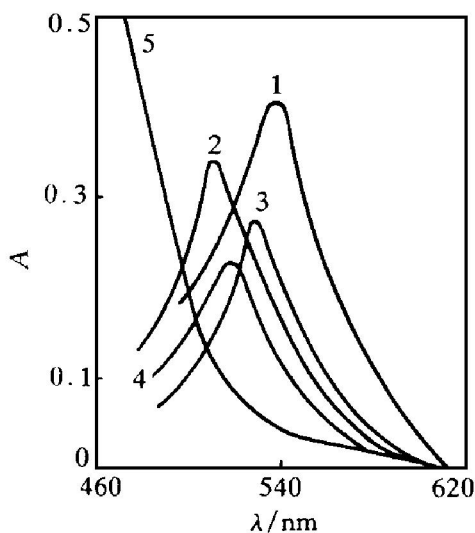


图 1 配合物及试剂的吸收光谱

$C(\text{O-CPF}) = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$C(\text{CDMAA}) = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

1— $C(\text{Ti}) = 2.09 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

2— $C(\text{Sn}) = 2.70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3— $C(\text{Mo}) = 2.08 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4— $C(\text{W}) = 2.72 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

5—O-CPF-CDMAA 以水为参比的吸光度

2.1 钛、锡、钼、钨胶束配合物的吸收光谱

在优化条件下, 钛、锡、钼、钨配合物的吸收光谱如图 1 所示, 其配合物的最大吸收波长 λ_{max} 分别为 542 nm 、 516 nm 、 530 nm 和 520 nm , 各组相互重叠。混合组分的 λ_{max} 为 529 nm , 试剂空白的 λ_{max} 在 474 nm 处。

2.2 配合物的形成条件

2.2.1 溶液酸度的影响

在 λ_{max} 处, 分别测定不同酸度时各配合物的吸光度, 绘制酸度曲线, 结果见图 2。各组分最佳酸度范围为钛 $0.10 \sim 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、锡 $0.2 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、钼 $0.05 \sim 0.38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、钨 $0.05 \sim 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (均为 H_2SO_4 介质)。

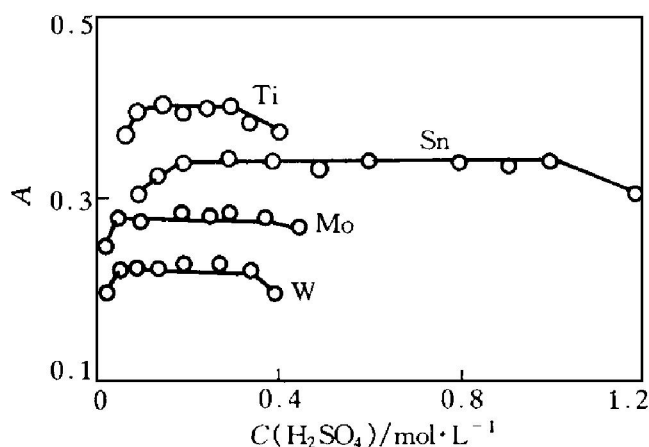


图 2 酸度的影响

试验时选用 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即在 25 mL 容量瓶中加入 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 1.25 mL 。

2.2.2 试剂用量的影响

试验表明, 钛、锡、钼、钨在 O-CPF 量分别为 $2.5 \sim 7.5 \text{ mL}$ 、 $1.25 \sim 7.5 \text{ mL}$ 、 $2.0 \sim 5.0 \text{ mL}$ 、 $2.0 \sim 6.5 \text{ mL}$ 时, CDMAA 量分别为 $2.5 \sim 7.5 \text{ mL}$ 、 $2.5 \sim 8.5 \text{ mL}$ 、 $1.5 \sim 5.0 \text{ mL}$ 、 $1.5 \sim 7.5 \text{ mL}$ 时, 各配合物吸光度最大且恒定, 试验时选用 O-CPF 和 CDMAA 各 4.0 mL 。

2.2.3 显色时间及配合物的稳定性

试验结果表明, 在室温下各配合物经 20 min 显色后, 锡、钼和钨可稳定 5 h , 钛配合物可稳定 10 h 。

2.3 线性范围及吸光度的加和性

加入 1% 抗坏血酸溶液 2.5 mL , 按实验方

法配制钛、锡、钼、钨标准系列溶液,并在各组分最大吸收波长处测定吸光度。工作曲线表明钛和锡量在 0~ 0.4 g/L,钼量在 0~ 0.64 g/L,钨量在 0~ 0.8 g/L 范围内符合比尔定律。由标准混合组分溶液吸光度值与各组分吸光度之和的计算值对照,表明加和性良好。

2.4 配合物组成的测定

实验表明,在 CDMAA 存在下用等摩尔连续化法和摩尔比法均测得 Mo: O-CPF= 1: 2, W: O-CPF= 1: 2, 用平衡移动法测得 Sn: O-CPF= 1: 3, Ti: O-CPF= 1: 4。表 1 列出各增效显色体系的光度性质。

2.5 共存离子的影响与消除

为考察分析方法的选择性,试验了 20 余种金属离子对含 2.5 μg 钛、7.5 μg 锡、5.0 μg 钼、8.0 μg 钨的混合显色溶液最大吸收波长 529 nm 处吸光度值的影响(相对误差 ≤ ± 5%)。结果表明,碱金属和碱土金属不干扰测定,允许 Mn²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺、Hg²⁺ 2 mg, Co²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺ 1.5 mg, Al³⁺ 5 mg, Bi³⁺ 1.0 mg, Sb³⁺ 0.4 mg, Zr⁴⁺ 0.5 mg 存在,加入 1.0% 抗坏血酸溶液 2.5 mL 还原,可消除 Fe(Ⅲ)、V(V)、Cr(VI)的影响。

2.6 合成试样及合金钢样分析

合成试样经 KF 处理,其回收率范围分别为 Ti 96.2%~ 106.3%、Sn 96.7%~

104.5%、Mo 92.2%~ 107%、W 97.7%~ 105.6%,相对标准偏差(RSD)分别为 Ti 3.76%、Sn 3.24%、Mo 5.09%和 W 2.81%。

准确称量 0.1 g 左右合金钢样于 50 mL 洁净烧杯中,加入 10 mL 硫磷混酸(浓硫酸+ 浓磷酸+ 水= 3+ 10+ 2)缓慢加热至试样溶解,再加入数滴浓硝酸并煮沸除去氮氧化物,继续加热至冒 SO₃ 白烟 1~ 2 min,稍冷,加入 10 mL 水并温热溶解盐类,冷却、用水定容于 100 mL 容量瓶中、摇匀。分取适量试液于 25 mL 容量瓶中,加入 1% 抗坏血酸溶液 2.5 mL、摇匀。按实验方法显色并依次加入各种试剂,测量吸光度及计算各组分浓度。

本文将卡尔曼滤波法与化学掩蔽结合,用于两个合金钢样(材字 M-250 和 M-252)的分析,结果列于表 2。钢样中微量组分测定的相对误差范围为 5.0%~ 11.8%,与用 PCA 法^[9]同时测定钢样中 W、Mo、Sn、Ti 相当。

2.7 滤波信息

随着滤波测量点 K 的增加,滤波所得浓度的估计值 $X(K)$ 逐渐收敛于真实浓度,滤波估计的误差协方差 $P(K)$ 随之下降并接近某稳定下界,信息序列 $D(K)$ 绝对值随 K 增加而迅速下降,再后呈互不相关与均值为零的统计特征,滤波达到最优,表明量测模型正确,分析结果可靠。

表 1 钛、锡、钼、钨-O-CPF-CDMAA 胶束配合物的光度性质

配合物	酸度范围 $C(H_2SO_4)/mol\cdot L^{-1}$	λ_{max} /nm	$\Delta\lambda$ /nm	组成比	稳定时间 t/h	ϵ / $10^5 L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$	线性范围 / $g\cdot L^{-1}$
Ti	0.10~ 0.30	542	68	1: 4	10	1.90	0~ 0.40
Sn	0.20~ 1.0	516	42	1: 3	5	1.36	0~ 0.40
Mo	0.050~ 0.38	530	56	1: 2	5	1.34	0~ 0.64
W	0.050~ 0.30	520	46	1: 2	5	1.25	0~ 0.80

表 2 合金钢样中微量钛、锡、钼、钨的分析结果

试样	标准值/ %				本法测得值/ %				相对误差/ %			
	Ti	Sn	Mo	W	Ti	Sn	Mo	W	Ti	Sn	Mo	W
M ₂₅₀	0.001 7	0.003 0	0.259	0.033	0.001 9	0.003 3	0.246	0.035	11.8	8.3	- 5.0	6.1
M ₂₅₂	0.007 3	0.011	0.010	0.004 9	0.007 8	0.012	0.009 3	0.005 3	6.9	6.4	- 7.0	8.2

参考文献

- 1 Otto M, Wegscheider W. Anal Chem, 1985, 57: 63.
- 2 何锡文, 李洪, 史慧明. 分析化学, 1986, 14(1): 34.
- 3 王保宁, 李占双. 化学学报, 1983, 43(8): 709.
- 4 李志良, 石乐明, 李梦龙, 林辉概, 俞汝勤. 化学学报, 1990, 48: 1101.
- 5 刘昆元, 俞汝勤. 化学学报, 1987, 44(6): 584.
- 6 王镇浦, 罗国安, 周国华. 分析化学, 1989, 17(4): 317.
- 7 Liu Y M, Yu R Q. Analyst, 1986, 112(8): 1135.
- 8 王振清, 周哲人, 沈含熙. 化学学报, 1988, 46(10): 995.
- 9 倪永年, 陈晓东. 分析化学, 1990, 18(7): 618.
- 10 沈含熙, 王连生. 化学学报, 1983, 41(8): 700.
- 11 陈同森, 张建云, 赵欣, 金玲. 湖南大学学报, 1993, 20(4): 67.
- 12 Brown S D, Anal Chim Acta. 1986, 181: 1.

SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRY DETERMINATION OF TITANIUM, TIN, MOLYBDENUM, TUNGSTEN BY KALMAN FILTER

Chen Tongsen, Chen Zhan'guang, He Bo, Li Zhiliang
*Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan University, Changsha 410082*

ABSTRACT A new spectrophotometry of M-O-CPF-CDMAA has been investigated systematically based on the colour reaction of Ti(IV), Sn(IV), Mo(VI) and W(VI) with sensitive reagent O-chlorophenyl fluorine (O-CPF), and a newly good enhancing reagent cetyl dimethylaminoacetic acid (CDMAA). Kalman filter has been applied to simultaneous determination of the above four metallic ions in various samples with satisfactory results. The recoveries of Ti, Sn, Mo, W of synthetic samples are 96.2% ~ 106.3%, 96.7% ~ 104.5%, 92.2% ~ 107%, 97.7% ~ 105.6%, respectively and the relative errors of alloy steel samples are 5.0% ~ 11.8% for Ti(IV), Sn(IV), Mo(VI), W(VI).

Key words Kalman filter multicomponent spectrophotometry O-chlorophenyl fluorine alloy steel titanium tin molybdenum tungsten

(编辑 吴家泉)