

因子分析分光光度法同时测定 Cu(II)-Zn(II)-Mn(II)混合组分^①

任凤莲 谭翠英

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘要 用分光光度法采用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚作显色剂, 用目标检测因子分析程序处理数据, 不经分离和富集同时测定铜锌锰三组分混合体系。选择波长范围 500~600 nm, pH 8.8~10.6。线性测定范围为 $0 \sim 40 \times 10^{-5}$ g/25 mL, 检测限为 10^{-8} g/mL, 回收率为 98%~103%。

关键词 因子分析 铜锌锰同时测定 废水 分光光度法

基于化学计量学原理的现代化学分析方法的特征之一是进行多维信号量测及多组分的同时测定。采用迭代目标转换因子分析法可以很方便的实现这一目标。关于这方面的研究已有不少报导^[1, 2], 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(简写 PAN)能与许多金属离子形成有色配合物, 且其吸收光谱彼此重叠严重。若不采用掩蔽或预分离手段很难用于多组分共存体系的测定。为解决马钢南山矿凹山采场废酸矿水处理工艺中多种金属离子的测定问题, 以 PAN 为显色剂, 在选定的最佳实验条件下, 利用因子分析法原理、严格挑选测定波长点、在限定的误差范围内确定出因子数目, 采用自编的优化迭代目标检测因子分析程序, 成功地实现了大量金属离子共存时铜、锌、锰的快速测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器、试剂和实验步骤

吸光度测定用 721 型分光光度计。铜、锌、锰标准溶液, 按常规方法配制, 使用时稀释成 10^{-6} g/mL 的工作溶液; 氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液, pH = 9.8; 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚

(PAN) 配成 5×10^{-3} mol/L 的乙醇溶液; 聚乙二醇辛基苯基醚(OP) 配成 10% 的水溶液; 乙二胺为 5×10^{-3} mol/L 的水溶液。

分别吸取一定量的铜、锌、锰标准溶液于 25 mL 比色管中, 依次加入 PAN 乙醇溶液 3 mL, pH 为 9.8 的缓冲溶液 3 mL, OP 水溶液 3 mL, 用蒸馏水稀至刻度摇匀, 以试剂空白为参比, 用 1 cm 比色皿, 在 500~600 nm 波长范围内, 每间隔 5 nm 测定一次吸光度。

1.2 条件实验

按实验步骤分别绘制铜、锌、锰三组分体系的吸收光谱(图 1)。

在不同 pH 值的氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液中测定吸光度, 找出铜、锌、锰显色最佳酸度分别为 pH = 8.4~10.6, pH = 8.0~11.0, pH = 8.8~10.7, 取三者的共同部分, 选定 pH = 9.0~10.5。实验证明加入 pH = 9.8 的 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 3 mL 可把体系的 pH 值控制在 9~10.5 范围内; 另外, 实验发现溶液在显色前后 pH 改变 0.3 左右。

改变 PAN 用量, 结果表明: PAN 在 2~6 mL 范围内, 铜、锌、锰吸光度大且恒定不变, 选 3 mL 用量为宜。

① 收稿日期: 1995-07-03; 修回日期: 1996-02-02 任凤莲, 女, 48 岁, 副教授

加入 OP 后, 溶液混浊的现象消失, 呈清亮透明状。当 OP 用量在 1~4 mL 范围内, 吸光度大且恒定, 故选择加入 10% 的 OP 溶液 3 mL。

于室温下按实验操作步骤进行, 铜、锌、锰的显色反应均在瞬间完成, 其中 Cu(Mn)-PAN-OP 可稳定 45 min, Zn-PAN-OP 可稳定 50 min, 因此在显色后的 45 min 内测定均得到稳定的吸光度。

图 1 铜、锌、锰的吸收光谱

1—Cu-PAN-OP 体系吸收光谱(以试剂空白为参比); 2—Zn-PAN-OP 体系吸收光谱(以试剂空白为参比); 3—Mn-PAN-OP 体系吸收光谱(以试剂空白为参比); 4—试剂空白的吸收光谱(以水为参比)(铜、锌、锰浓度为 1×10^{-5} mol/L, PAN 浓度为 5×10^{-3} mol/L, OP 为 10% 的水溶液)

取铜锌锰标液按不同比例混合、配成 8 个不同配比的混合标准溶液, 在 560 nm 波长下测定吸光度, 其中以 A_E 表示实测的吸光度, A_T 表示某一浓度在选定的波长下(560 nm) 10 次测定的吸光度的平均值。二者比较有非常好的加和性。

实验表明铜锌锰在 $0 \sim 40 \times 10^{-5}$ g/25 mL 范围内有非常好的线性关系。另以铜工作曲线为标准, 在其中加入 $5 \mu\text{g Zn}^{2+}$ 和 $5 \mu\text{g Mn}^{2+}$ 后, 所得的工作曲线与原铜的工作曲线互相平行, 进一步表明三种元素的络合物有很好的加和性(图 2)。

把废水样中可能存在的常见离子逐一加入

图 2 加和性实验及工作曲线

铜锌锰混合标液中。结果表明 $\leq 2 \times 10^{-4}$ g/25 mL 的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等不干扰测定; 而 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 这四种离子均干扰测定, 选用乙二胺作掩蔽剂, 加入 5×10^{-3} mol/L 的乙二胺溶液 2 mL, 可掩蔽 2×10^{-5} g/25 mL 的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 。

1.3 样品分析步骤

我们把建立的分析方法直接用于马钢南山矿的酸水样品分析, 首先把样品澄清、酸化、过滤除去残渣及漂浮物。取此水样 1 mL 进 25 mL 容量瓶, 加入乙二胺溶液 2 mL, 其它操作同实验步骤, 在 500~600 nm 范围内测定 21 个波长点处的吸光度(波长间隔为 5 nm)。结果见表 1。

2 结果与讨论

2.1 优化条件的选择

因 Cu(Zn, Mn)-PAN-OP 体系形成的络合物可见光谱严重重叠, 相关系数很大, 有良好的加和性, 其中 Cu: Zn: Mn = 10: 1: 1 或 1: 1: 10 均可, 因此用一般的分离掩蔽方法很难实现测定^[3], 所以, 采用最佳显色条件下, 在 500~600 nm 波长范围, 波长间隔为 5 nm, 测定 21 个波长点的吸光度值, 形成由 21 个波长点组成的集合, 算出 Cu(Zn, Mn)-PAN-OP

表 1 铜、锌、锰三组分混合体系合成样品分析结果

Cu				Zn				Mn			
测量值 / μg	理论值 / μg	回收率 / $\%$	方法对照 (原子吸收 法)/ μg	测量值 / μg	理论值 / μg	回收率 / $\%$	方法对照 (原子吸收 法)/ μg	测量值 / μg	理论值 / μg	回收率 / $\%$	方法对照 (原子吸收 法)/ μg
15.78	16.00	98.6	15.83	2.05	2.00	102.5	2.07	2.10	2.00	105	2.13
1.87	2.00	93.5	2.06	16.18	16.00	101.1	16.17	2.06	2.00	103	1.92
2.10	2.00	105	2.03	1.89	1.00	94.5	1.86	15.76	16.00	98.5	15.78
10.33	10.00	103	9.64	5.06	5.00	101.2	5.03	5.04	5.00	100.8	5.11
5.11	1.00	102	5.17	10.11	10.00	101.1	10.18	5.00	5.00	100	5.06
5.05	5.00	101	4.94	5.01	5.00	100.2	4.93	9.95	10.00	99.5	10.07
11.71	12.00	97.6	11.70	4.15	4.00	103.8	4.17	4.08	4.00	102	4.07
4.16	4.00	104	4.23	3.90	4.00	97.5	4.09	11.76	12.00	98	12.18

体系中, Cu, Zn, Mn 间的相关系数, 结果为 0.9625。

2.2 因子数的确定

按因子分析法的有关原理和公式可得 20×10 的吸光度数据矩阵 D , 采用自编的目标检测因子分析程序在长城 386 微型计算机上运行, 确定出因子数 $R = 3$, 即体系中含三组分, 预测与事实相符(体系含铜、锌、锰三元素)。

2.3 样品的测定结果

按实验步骤, 分别测定试剂空白、八个混合的合成样品在选定的 21 个波长处的吸光度及二个马钢南山酸矿水样, 前者的结果已示于表 1; 后者示于表 2 中。

表 2 试样分析结果

样品 编号	待测 离子	实测值 ($n=10$) / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	方法对照 (原子吸收法) / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	加标回 收率/ $\%$	RSD / $\%$
C-3	Cu	3.04	3.02	99.4	0.52
	Zn	0.83	0.87	98.7	0.67
	Mn	15.11	15.03	99.1	0.48
E-4	Cu	3.01	2.93	99.3	0.69
	Zn	0.86	0.85	98.9	0.82
	Mn	14.81	14.75	100.4	0.53

参考文献

1 何锡文等. 分析化学, 1994, 22(3): 218.
2 俞汝勤. 现代分析化学的信息论基础. 长沙: 湖南大学出版社, 1987.
3 耿显武等. 中南工业大学学报 B 集, 1995, 26(3): 110.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF Cu-Zn-Mn
USING FACTOR ANALYSIS SPECTROPHOTOMETRY

Ren Fenglian, Tan Cuiying

Department of Chemistry, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT A method for simultaneously spectrophotometric determination of Cu, Zn, Mn in their mixture by factor analysis of target testing has been developed. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol was used as development reagent. The selected wavelength range was from 500 to 600nm, and pH range was 8.8~ 10.6. In the trace range of Cu, Zn, Mn from 0~ 1.6×10^{-6} g/mL the beer's law was obeyed. The detection limit was 10^{-8} g/mL. The recovery ratio was 98% ~ 103% .

Key words factor analysis simultaneous determination of Cu, Zn, Mn photometric analysis

(编辑 吴家泉)