

presence of NaCl, the determination limit of copper is down from $6 \times 10^{-3} M$ to $6 \times 10^{-7} M$, while in the presence of Cl^- and Al^{3+} , down from $6 \times 10^{-8} M$ to $6 \times 10^{-8} M$. The interference of diverse ions has been studied. A highly sensitive catalytic spectrophotometric method is proposed for the determination of microamounts of Cu in high-purity Zn and in blood serum.

荧光分光光度法测定天然水中微量氟

黄贤智 翁鹭滨* 林建云

(厦门大学化学系) (海洋局三所)

摘 要

本文叙述新建立的氟的Al-荧光络剂络合物荧光熄灭测定法, 该法激发波长365nm, 测试波长575nm, pH3.0和pH4.0时其线性范围分别为5-80ppbF⁻和5-300ppbF⁻, 40ppbF⁻时标准偏差为2ppbF⁻. 几种水样经和氟化镉电位法, 茜素络合剂分光法进行对照测定, 结果一致。

天然水中氟的定量分析方法有分光光度法^[1]、电位法(包括氟电极法)^[2]等几种, 荧光法未见报导。

荧光镱试剂和Al³⁺离子在微酸性介质中会生成一种会发荧光的络合物, 其激发峰在485nm, 荧光峰在576nm. 西川 泰治等^[3]首先以荧光镱试剂建立铝的荧光测定法并用于海水中微量铝的测定. Hydes等^[4]和兰士侯等^[5]也用此法测定过海水中的铝. 这些作者都指出, 氟会使Al-荧光镱试剂络合物的荧光强度相对下降(熄灭). 本文作者根据Al-荧光镱试剂的荧光强度会被氟离子熄灭这一事实建立微量氟的荧光测定法. 测定范围为5-300ppb (pH=4.0), 偏差约为2%. 几种水样, 经用新建立的荧光法对照电位法和茜素络合剂光度法, 测定结果相符。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂:

(1) 仪器:

- (a) YF-1型荧光分光光度计^[6], 厦门大学精密仪器厂产品. 配用电子稳压器.
- (b) 电热恒温水浴锅.

(2) 试剂:

- (a) 荧光镱试剂(二级, 英国). 配制成0.02%的水溶液, 此溶液可稳定一周;
- (b) 冰醋酸(二级);
- (c) 醋酸钠(二级);
- (d) 氟化钠标准溶液: 称取2.210g经400℃灼烧过的NaF, 用蒸馏水配制成每毫升含1mg的氟. 使用时, 移取上述溶液用蒸馏水稀释成每毫升含10μg氟的标准溶液(当天使用当

* 本文工作得到科学基金的资助。

天配制);

(e) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (二级): 用来配制含有10.0ppm铝的标准溶液。

2. 条件试验:

(1) 吸收光谱和荧光光谱的测绘: 往25ml的容量瓶, 依次加入含有 $2.5\mu\text{gAl}^{3+}$ 的溶液, 0.50ml $\text{pH} = 4.0$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液、0.25ml 0.02% 荧光镓试剂, 用水稀释至刻度, 置 80°C 的水浴锅中加热20分钟, 冷却, 分别于751型分光光度计和YF-1型荧光分光光度计测绘Al-荧光镓试剂络合物的吸收光谱和荧光光谱, 结果如图1。可见它的吸收峰有两个, 即350nm和490nm, 它的荧光峰位于575nm。因此, 选用365nm汞线为激发光, 575nm为荧光强度测试波长。

(2) 酸度的影响: 取不同酸度的醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 按氟工作曲线的步骤进行试验, 测得几种不同酸度下氟的工作曲线 (见图2)。可见, 氟离子对Al-荧光镓试剂的荧光熄灭作用随酸度的增加而提高。酸度高时, 方法的灵敏度也较高, 然而工作曲线较早弯曲, 氟的测定范围也变窄。一般可选在 $\text{pH} 3-4$ 的介质中测定氟, 但同一分析系统的工作曲线和水样的酸度要控制一样。

(3) 加热试验: 在室温下, Al^{3+} 离子与荧光镓试剂生成络合物的反应速度较慢, 结果见表1。可见, 在室温下, 即使含 Al^{3+} 和荧光镓试剂的溶液混合17小时后, 其荧光强度还在继续增强。为加速其反应, 可在 80°C 的水浴锅中加热20分钟, 试验结果表明 (数据没列出), 其反应基本完全, 荧光强度稳定, 测定结果精确度较好。加入微量氟后, 需在同样温度下加热15分钟, 才能获得满意的测定结果。

(4) 氟工作曲线的测绘:

(a) Al-荧光镓试剂络合物溶液的配制: 取5.0ml 10.0ppm 铝的标准溶液于200ml的容量瓶中, 依次加入5.0ml 醋酸-醋酸钠缓冲溶液、5.0ml 0.02% 荧光镓试剂溶液, 然后用蒸馏水稀释至刻度。让该溶液于 80°C 的水浴锅中加热20分钟, 取出冷却, 贮存于暗处。

(b) 氟工作曲线的绘制: 分别移取10.0ml 上述配制得的Al-荧光镓试剂络合物溶液于六个25ml的容量瓶 (或聚乙烯瓶) 中, 依次加入0.0、0.50、1.00、1.50、2.00和2.50 μg 氟离子的氟标准溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 于 80°C 水浴锅中加热15分钟, 取出, 用

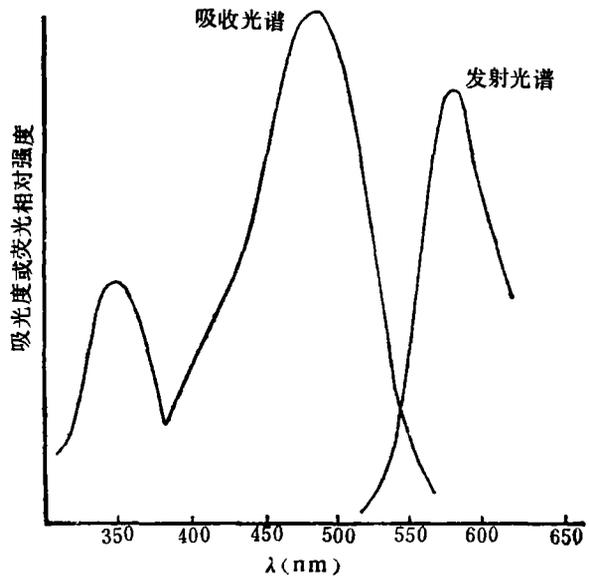


图1 Al-荧光镓试剂络合物的吸收光谱和荧光光谱

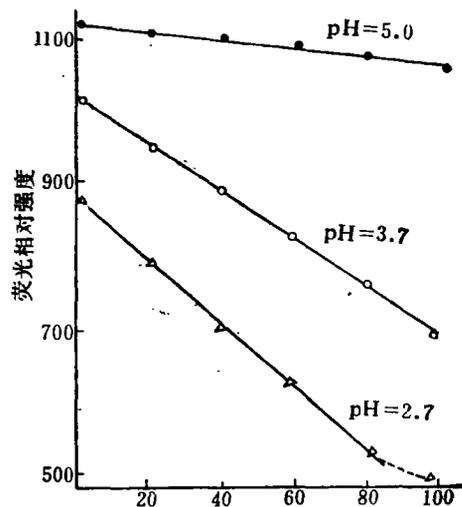


图2 不同酸度下氟的工作曲线

表1 Al³⁺离子与荧光镓试剂混合后荧光强度与时间的关系 (室温)

时间 (小时)	0.08	0.33	0.64	1.0	2.5	15.5	17.5
荧光相对强度	123	123	132	134	150	229	242

pH=4.0; 测量波长575nm; [Al³⁺]=80ppb; [荧光镓试剂]=2ppm.

水冷却, 于YF-1型荧光分光光度计以365nm光激发, 于575nm测量荧光相对强度, 然后以氟量对荧光相对强度绘制氟工作曲线 (见图2)。

pH=3.0时, 工作曲线线性范围5—80ppbF⁻; pH=3.5时线性范围5—150ppb; pH=4.0时线性范围5—300ppb.

(5) 方法精密度的试验: 取含氟最后浓度为40和80ppb的两组溶液各六份, 按上述步骤进行荧光相对强度测量, 然后由氟工作曲线查出氟含量, 结果见表2。六份测定的标准偏差分别为1.6和0.9ppb.

表2 方法的精密度

已知 氟量 ppb	测得 氟量 ppb	编 号							平均值 (ppb)	标准偏差 (ppb)
			1	2	3	4	5	6		
40.0			40.5	41.0	41.0	39.0	42.0	37.5	40.0	1.6
80.0			79.5	79.5	79.0	79.5	81.0	81.0	80.0	0.9

表3 方法回收率试验

自来水样	1	2	3	4	5
加入氟量 (ppb)	0	20.0	40.0	60.0	80.0
测得氟量 (ppb)	15.0	35.0	54.5	78.0	92.2
回收率 (%)		100	99	105	97
井水水样	1	2	3	4	5
加入氟量 (ppb)	0	20.0	40.0	60.0	80.0
测得氟量 (ppb)	20.0	41.0	61.5	77.5	100
回收率 (%)		105	104	96	100

表4 三种方法对照测定氟的结果

水 样	荧光法 (ppm)	氟化铈电极 法(ppm)	茜素络合剂分 光法(ppm)
自来水	0.12	0.12	
厦大井水	0.12	0.13	
九龙江水	0.15	0.16	0.20
厦门港海水	1.15	1.18	1.14

(6) 干扰离子试验: 按测定步骤, 分别对几种常见元素的离子进行试验, 结果表明, Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、CO₃²⁻、Cl⁻和Br⁻离子相应以海水中的量存在时对方法无明显影响。Al³⁺离子会引起负偏差, Fe³⁺、Fe²⁺和Cu²⁺离子会引起正偏差。但经过滤的天然水, 铁和铝含量极微, 不影响氟的测定。

(7) 方法回收率试验: 取天然水样 (井水, 自来水) 分别加入已知量的氟标准溶液, 然后按测定步骤进行试验, 结果见表3。方法回收率为96—105%。

(8) 荧光法、茜素络合剂分光法和氟化铈电极电位法对照试验: 取经过滤的水样, 分别用荧光法、分光法和电位法进行测定, 结果见表4。

结 语

以Al-荧光镓试剂络合物为试剂的氟的荧光熄灭测定法, 具有灵敏度高、线性范围宽的特点, 几种水样经和氟化铈电位法, 茜素络合剂分光法对照试验结果相符。Al、Fe、Cu有干扰。

参 考 文 献

- (1) R. Greenhalgh, J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, 25, 179(1961).
- (2) E. W. Baumann, *Anal. Chim. Acta*, 42, 127(1968).
- (3) 西川 泰治, ほか, 分析化学(日), 16, 692(1967).
- (4) D. J. Hydes, P. S. Liss, *Analyst*, 101, 922(1976).
- (5) 蓝士侯、林建云, 海洋学报, 1, 13(1983).
- (6) 黄贤智、翁心桥, 厦门大学学报(自然科学版), 20(4), 443(1981).

(收稿日期: 1985年5月3日)

FLUORIMETRIC DETERMINATION OF TRACE FLUORIDE IN NATURAL WATER

Huang Xianzhi and Weng Lubin

(Department of Chemistry, Xiamen University)

Lin Jianyun

(Third Institute of Oceanography, National Bureau of Oceanography, Xiamen)

ABSTRACT

A fluoro-quenching method for the determination of fluoride with Al-lumogallion complex is established. The excitation and emission wavelengths are 365 nm and 575 nm, respectively. Rectilinear ranges are 5—80 ppb in pH 3.0 and 5—300 ppb in pH 4.0 for fluoride. The standard deviation of determination is ± 2 ppb F^- for 40 ppb of fluoride. Results obtained agree with those by potentiometry with lanthanum fluoride and spectrophotometry with alizarin complexon.

中国金属学会理化检验学会征文通知

中国金属学会理化检验学会拟于1986年第四季度或1987年第一季度在四川峨嵋举办第二届金属中痕量元素分析学术会, 交流经验, 希望从事分析化学的工作者总结试验研究成果, 积极撰写论文参加交流。

一、征文内容: (1) 金属及其原料中的痕量元素分析 (ppm级及以下) 研究论文和研究简报, (2) 有关国内外痕量元素分析的新动向、基础理论、新方法、新技术等方面的评论、综述专论及数据处理; (3) 有关痕量分析方面的仪器、设备的研究与革新。

二、对论文要求: (1) 内容明确、论据充分、文字简练、图表清晰、数据完整、突出创新, (2) 用稿纸缮写清楚, 一般不超七千字, 并附有一千至一千三百字较详细摘要 (包括图表在内)。

三、论文报送时间及地点: 来稿从现在开始至1986年8月底止, 寄至北京西直门外钢铁研究总院十四室张月霞同志收, 请在信封上注明〈痕量分析征文稿件〉。

四、有关事项: (1) 应征论文需经本单位推荐; (2) 来稿需两份, 概不退稿, 请自留底稿; (3) 凡在国内外公开刊物上发表过的论文或在全国性学术会议上交流过的论文不在应征之列; (4) 由中国金属学会理化检验学会组织评选, 根据论文内容, 水平分别列为大会报告、书面交流; (5) 各单位参加会议的代表名额及其它具体事项, 将在会前另行通知。

中国金属学会理化检验学会

一九八六年一月二十日