

文章编号: 1003-7837(2002)02-0149-04

超高灵敏显色反应乙基罗丹明 B—磷钒钼杂多酸—PVA 体系测定防火材料中痕量磷

唐维学^{1,2}, 任凤莲¹, 叶富华², 赖心²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083;

2. 广州有色金属研究院分析测试研究中心, 广东广州 510651)

摘要: 用乙基罗丹明 B—磷钒钼杂多酸—PVA 超高灵敏显色反应体系可在水相中直接测定防火材料中痕量磷. 测量波长 586 nm, 表观摩尔吸光系数为 $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 该法回收率 92%~112%, 对标准偏差为 2.46%~6.32%.

关键词: 乙基罗丹明 B; 磷钒钼杂多酸; 分光光度法; 磷; 痕量分析; 防火材料

中图分类号: O656.31 **文献标识码:** A

磷钒钼酸是分光光度法分析中应用最早的三元杂多酸之一, 其稳定性高, 只需过量很少的钼酸盐, 即可定量形成磷钒钼酸^[1]. 利用这一优点可以克服过量钼酸盐在形成离子缔合物时的影响. 试验表明, 在一定酸度的含聚乙烯醇(PVA)的水溶液中, 磷钒钼酸与乙基罗丹明 B 反应形成可溶性的离子缔合物, 溶液的颜色发生明显的变化. 据此可以在水相中直接测定微量及痕量磷. 该方法用于测定聚合物防火材料中痕量磷获得了满意的结果.

1 试验部分

1.1 仪器与主要试剂

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂).

过氧化钠(AR).

磷标准溶液: 称取优级纯 KH_2PO_4 , 按常规配制, 质量浓度 $\rho(\text{P})=2 \text{ mg/L}$.

混合酸: 将 50 mL 浓硫酸及 8 mL 的浓硝酸溶于水中, 稀释至 1 L.

硫酸: 1 mol/L, 2 mol/L, 4 mol/L.

钼钒混合液: 将 28 mL 40 g/L 钼酸钠(AR)溶液与 14 mL 12 g/L 偏钒酸铵溶液混匀, 稀释至 1 L.

收稿日期: 2002-02-06

作者简介: 唐维学 (1968-), 男, 湖南耒阳人, 工程师, 在职硕士研究生.

乙基罗丹明B(三级,北京化工厂):配成1 g/L水溶液.

聚乙烯醇溶液:质量浓度为5 g/L.

1.2 试验方法

于25 mL干的比色管中,依次加2.0 μg 磷,5.0 mL 2 mol/L H_2SO_4 ,4.0 mL 水,8.0 mL 钼钒混合液,2.0 mL 5 g/L 聚乙烯醇溶液和2.0 mL 1 g/L 的乙基罗丹明B,混匀,放置15 min. 于586 nm处,用1 cm比色皿,以试剂空白作参比测定吸光度.

2 结果与讨论

2.1 波长的选择

按试验方法进行波长扫描试验,缔合物的最大吸收波长为586 nm,表观摩尔吸光系数为 $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,故本试验选用586 nm作为测量波长.

2.2 试剂用量的选择

试剂用量试验结果表明: H_2SO_4 最佳浓度范围是0.14~0.22 mol/L, H_2SO_4 浓度过高或过低都将导致吸光度下降;钼钒混合液用量过高或过低均使吸光度降低,一般为8~10 mL为宜,本试验中钼钒混合液用量为8 mL;乙基罗丹明B试剂本身的颜色太深,用量太多对吸光度有一定的影响,太少,则影响缔合物的生成,其用量1~5 mL为宜,在本试验中乙基罗丹明B用量为2 mL.

2.3 显色时间及稳定性

向磷钒钼酸溶液中加入聚乙烯醇之后,再加乙基罗丹明B显色剂,溶液即开始发生颜色变化,并逐渐加深,而试剂空白的颜色则逐渐变浅.显色10 min后,吸光度达到最大值,稳定时间可达4 h.

2.4 共存离子的影响

凡能与钼酸根形成杂多酸的高价离子都可能产生干扰,所以对这类离子及其它常见离子进行了干扰试验.对于测定磷标准液($\rho(\text{P})=2 \text{ mg/L}$),在不加掩蔽剂的情况下,误差在 $\pm 5\%$ 之内,共存离子的允许量(mg): Cl^- 10, Mg^{2+} 20, Fe^{3+} 3.5, Pb^{2+} 2, Si^{4+} 0.6, Bi^{3+} 0.4, Sb^{3+} 0.2, Zr^{4+} 0.1, Ti^{4+} 0.04, W^{6+} 0.02, Ge^{4+} 0.02, Cr^{6+} 10, Cr^{3+} 15.试验表明, As^{5+} 干扰严重,可用盐酸羟胺将 As^{5+} 还原成 As^{3+} ,其共存量可达200 $\mu\text{g/L}$.此外,强氧化剂对显色剂也有一定的影响,应避免加入.

2.5 加料回收试验

按标准加入法往样品中加入不同量的磷标准溶液,回收试验结果列于表1.由表1可知,加料回收率在92%~112%之间.

3 样品分析

聚合物防火材料的表面涂有阻燃添加剂,其主要成分是高分子有机物.测定该样品材料中痕量磷的分析步骤如下:称取一定量的样品置于银坩锅中,加4 g过氧化钠,然后于马弗炉中加热到650 $^\circ\text{C}$,熔融10~15 min,待全熔后取出冷却,用水浸取,用 H_2SO_4 调成近中性,移入100 mL容量瓶中,定容.吸取5.0 mL样品试液于25 mL干的比色管中,加2.0 mL 1 mol/L H_2SO_4 ,8.0 mL 钼钒混合液,3.0 mL 水,1.0 mL 10 g/L 盐酸羟胺,摇匀,然后加入2.0 mL 5

g/L 聚乙烯醇溶液和 2.0 mL 1 g/L 乙基罗丹明 B 溶液,放置 15 min. 以试剂空白作参比,于 586 nm 处,用 1 cm 比色皿测定吸光度. 测定结果见表 2. 从表 2 可知,该法的精确度较高,相对标准偏差为 2.46%~6.32%.

表 1 加料回收试验结果
Table 1 Results of addition recovery test

称样量/g	磷质量/ μg	磷加入量/ μg	磷回收量/ μg	回收率/%
1.0000		0.25	1.33	112
1.0000		0.50	1.58	106
1.0000	1.05	1.00	2.07	102
1.0000		1.50	2.49	96
1.0000		2.00	2.89	92
0.5000		0.50	2.62	108
0.5000		1.00	3.14	106
0.5000	2.08	1.50	3.61	102
0.5000		2.00	4.06	99
0.5000		2.50	4.53	98

表 2 样品分析结果和精密度
Table 2 Results and precision of samples analysis

样品	测定值 $w(\text{P})/\%$	平均值 $w(\text{P})/\%$	相对标准偏差/%
PBT201	0.0080, 0.0070, 0.0080, 0.0080 0.0080, 0.0070, 0.0080, 0.0080	0.0077	6.32
PA66 原料	0.0053, 0.0050, 0.0049, 0.0051 0.0051, 0.0050, 0.0051	0.0051	2.46

4 结 论

用乙基罗丹明 B-磷钒钼杂多酸-PVA 体系测定防火材料中痕量磷,准确度高,相对标准偏差为 2.46%~6.32%,加料回收率在 92%~112%之间. 用该法可在水相中直接测定磷,而不用分离富集就能达到测定要求的灵敏度. 该法具有灵敏度高、操作简便等优点,并已在实践中应用.

参考文献:

- [1] 刘招璞,刘忠芳. 磷钒钼酸与碱性染料在水溶液中的离子缔合作用及其在分析中的应用[J]. 化学试剂,1981,3(6),51.

Determination of trace phosphorus in fireproof materials by the super sensitive color reaction of the ethyl rhodamine B—heteropoly-molybdovanadophosphoric acid—PVA system

TANG Wei-xue^{1,2}, REN Feng-lian¹, YE Fu-hua², LAI Xin²

(1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083 China; 2. Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: A new super sensitive color system of ethyl rhodamine B (ERB) — heteropoly-molybdovanadophosphoric acid—PVA has been studied. The trace phosphorus in fireproof materials can be determined directly in aqueous phase by use of the system. The maximum absorption wave of ion association is 586 nm, the apparent molar absorptivity is $1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The recovery is 92%~112% and the relative standard deviation is 2.46%~6.32%.

Key words: ethyl rhodamine B; molybdovanadophosphoric heteropolyacid; spectrophotometry; phosphorus; trace analysis; fire-proof materials

稀土三基色荧光粉

稀土三基色荧光粉是以铈激活的氧化钇、以铈铽激活的碱土金属铝酸盐、以低价铈激活的碱土金属铝酸盐,在 253.7 nm 紫外线激发下分别发射红色、绿色、蓝色荧光的荧光粉,主要用作荧光低压汞灯的三基色红、绿、蓝组分。广州有色金属研究院稀土室生产的稀土三基色荧光粉具有光效高、色可调、显色性好、耐紫外线辐射、光衰小及寿命长等优点。

稀土三基色荧光粉的主要光学物理性能

荧光粉名称	中心粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	比表面积 $/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	相对亮度 /%	色品坐标	
				x	y
红粉	$\leq(5.0 \pm 0.5)$	≥ 2600	≥ 99	0.650 ± 0.010	0.345 ± 0.010
绿粉	$\leq(7.0 \pm 0.5)$	≥ 2600	≥ 99	0.335 ± 0.010	0.595 ± 0.010
蓝粉	$\leq(6.0 \pm 0.5)$	≥ 2600	≥ 99	0.145 ± 0.010	0.080 ± 0.005
双峰蓝粉	$\leq(6.0 \pm 0.5)$	≥ 2600	≥ 99	0.150 ± 0.010	0.135 ± 0.010
发射主峰/nm	半宽度/nm	粒度分布 $d_{75} : d_{25}$	粉装密度 $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	密度 $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	
611±1	—	≤ 2	≤ 0.7	5.1±0.2	
543±2	≤ 10	≤ 2.2	≤ 0.8	4.2±0.2	
450±5	≤ 60	≤ 2.2	≤ 1.0	3.7±0.2	
453,515	≤ 60	≤ 2.2	≤ 1.0	3.7±0.2	