

# 环境污染分析中钛的分光光度测定

(过氧化氢比色法)

莫大伦

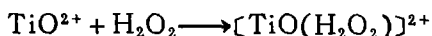
(地理学系)

钛有广泛的工业用途；四氯化钛及其水解物具有高毒。因此，有效地检测环境中钛污染的可能性及其程度具有一定意义。

我们在尽量简化操作手续，使用国内易于购得的试剂前提下，侧重探索了过氧化氢比色的各种条件及在环境污染分析中的应用。

## 一、原理

钛在酸性溶液中与过氧化氢形成黄色络合物，其溶液颜色深度与钛的浓度成正比，据此比色测定钛，其反应如下：



钒、铬、铈、及铀等也能和过氧化氢产生呈色反应，但在一般情况下，它们的含量极微，故不影响结果的准确度；只有当铁(Ⅲ)含量较高时，由于溶液呈棕黄色而对比色有干扰，但可在试液中加入适量磷酸，使铁(Ⅲ)络合为无色的化合物；在酸性溶液中氟离子与钛生成无色的络合物，严重干扰测定，可用硫酸冒烟除去。

本方法回收率为94%~104%，最低检出极限为0.2微克，样品经适当处理后，基本能满足环境污染分析要求。

## 二、器材

1、分光光度计、马福炉、电热板或电砂浴。

2、所用试剂均用不含钛的重蒸水或离子交换水配制。

硫酸(比重1.84,分析纯)；硝酸(比重1.42,分析纯)；盐酸(比重1.19,分析纯)；85%磷酸(分析纯)；60%高氯酸(分析纯)。

3%过氧化氢溶液(临用时配制)：取30%过氧化氢稀释10倍。

钛标准溶液：称取0.4432克草酸钛钾 $[\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (一级，预先在氯化钙干燥器中干燥过)，盛于烧杯中，加100毫升1:1硫酸及2克过硫酸铵，加热煮沸至溶

液无色为止,冷后移入1000毫升容量瓶中,以水稀释至800毫升,待冷,稀释至标线,摇匀,此溶液1毫升相当于100微克二氧化钛。

应用时可稀释至1毫升相当于50微克二氧化钛标准溶液。

### 三、方 法

#### 1、标准曲线绘制

分取0、0.2、0.4、0.6、0.8……2.0毫升钛标准溶液(1毫升相当于50微克二氧化钛)于25毫升具磨口塞的比色管或容量瓶中,各加入蒸馏水及1毫升浓硫酸、1毫升85%磷酸,摇匀,再加入1毫升3%过氧化氢溶液,用水稀释至标线,摇匀,15分钟后在分光光度计上用2厘米比色槽,420毫微米波长,以试剂空白为参比测其吸光度,绘制标准曲线。

#### 2、水中钛的测定

##### (1)样品处理

含钛量低的水样,可经适当浓缩富集;受钛污染的水样一般不经浓缩,可将水样经过滤或离心除去水中悬浮固体后直接进行测定;含有有机物的地面水和污水,根据颜色深浅,分别进行前处理:

①取适量水样置于100~250毫升烧杯中,在电热板或电砂浴上蒸发至10毫升左右(同时作试剂空白试验)。

②分别向空白或样品中加入相同量的硝酸(3~5毫升视有机物含量而定)及3毫升硫酸,盖上表皿加热消解,直至溶液透明无色为止。

③消化完全后,取出冷却,用少量水冲洗表皿,然后将水样蒸发至产生大量白色SO<sub>3</sub>烟雾,但不使样品蒸干。

④取下烧杯,稍冷后以少量蒸馏水及1毫升浓硫酸溶解残渣。

##### (2)比色测定

①将杯内溶液全部洗入25毫升比色管或容量瓶中。

②依次加入1毫升85%磷酸,1毫升3%过氧化氢溶液,用水稀释至标线,摇匀。

③以下按标准曲线绘制法操作测定吸光度。由标准曲线求出二氧化钛含量。

##### (3)计算

$$\text{钛(毫克/升)} = \frac{\text{测得二氧化钛量(微克)}}{\text{取样量(毫升)}} \times 0.5995$$

式中:0.5995为二氧化钛换算为钛的常数。

##### (4)说明

①如采样时已用硝酸酸化到pH2的水样,消解时可不加入硝酸。

②如经消解,水样仍不澄清,可再加入3~5毫升浓硝酸,继续加热至澄清。

#### 3、土壤中钛的测定

土壤样品用硫酸、磷酸混酸分解后,得到 $TiO^{2+}$ ,在一定酸度范围内与过氧化氢作用,生成黄色络合物,借以进行比色测定。

仪器、试剂与测定同水中钛的测定。

#### (1) 样品处理

土壤和淤泥: 取样后在室内自然风干, 研磨, 通过100目筛备用。

①称取0.1~0.25克风干样品, 放入100毫升烧杯中, 用少量蒸馏水湿润, 放入3~6毫升混合酸(硫酸: 磷酸: 水=1:2:1), 摇动, 盖上表皿(同时作试剂空白)。

②将样品及试剂空白的烧杯放在电热板或电砂浴上加热分解, 直至溶液产生大量 $SO_2$ 白烟, 溶液透明无色。

③取下冷却, 用10毫升水洗入25毫升比色管或容量瓶中, 稀释至标线。

#### (2) 比色测定

吸取2~5毫升试样消化液, 放入25毫升比色管或容量瓶中, 以下步骤按水中钛的比色测定②—③项进行。

#### (3) 计算

$$\text{钛(毫克/公斤)} = \frac{\text{测得二氧化钛量(微克)}}{\text{取样量(克)}} \times 0.5995$$

#### (4) 说明

①样品消化时要控制适宜的温度。温度太高时, 溶液易溅出, 使结果偏低, 且酸量消耗大; 温度太低, 速度慢, 溶液易形成胶状物, 消化不完全, 影响结果。加热温度以液面始终保持在微沸状态为宜, 整个消化过程约20~30分钟, 颜色变化大致是暗褐→深棕→灰黄→无色。

②如以绝干重表示分析结果, 应另取样同时测定含水率。

### 4、作物中钛的测定

作物样品经灼烧灰化或湿式消解后, 作物机体中的钛转入溶液, 在一定酸度范围内, 与过氧化氢生成黄色络合物, 借此进行比色测定。

#### (1) 样品处理

果蔬作物: 水洗后, 再用蒸馏水或离子交换水冲洗, 晾干, 立即放入烘箱中加热(80~90℃)15~30分钟, 以抑制酶的活动, 然后在65~70℃烘干, 研磨, 过40目筛备用。

谷物豆类: 稻谷脱壳, 用“四分法”取适量磨碎; 玉米、小麦、豆类经筛簸干净后直接取样研磨, 过40目筛备用。

破坏有机物的方法, 可根据具体情况选用干法(干灰化法)或湿法(湿灰化法)进行。

干法: 称取2~5克样品, 置于50毫升磁皿(坩埚)中, 先在电炉上炭化至无烟, 然后移入马福炉, 在500~550℃下加热, 至灰化完全为止。取下冷却, 用10毫升1:1盐酸溶解灰分, 加入浓硝酸2~3毫升, 继续加热至近干。再加入硫酸2~3毫升, 加热

煮沸片刻以赶尽残余的盐酸及硝酸,直至SO<sub>2</sub>烟雾大量产生试液呈粘稠状。取下冷却用少量水及1毫升硫酸溶解残渣,过滤于25毫升比色管或容量瓶中,以下步骤按水中钛的比色测定②~③项进行。

湿法(可选用下列方法中的一种)

①硫酸—过氧化氢消化法:称取2~3克样品于125毫升凯氏瓶中,加入浓硫酸15毫升,充分混匀,盖上小漏斗,放置过夜。次日,将凯氏瓶置于通风柜文火加热,待SO<sub>2</sub>白烟减少时,样品炭化呈茶褐色。取下凯氏瓶稍加摇动后,继续加热至固体完全溶解,呈棕红色透明液体。取下稍冷,滴加过氧化氢2~3毫升(此时溶液褪至黄色)摇匀,大火加热待瓶底没有小气泡。消化液如仍有色,可再加入过氧化氢1~2毫升,加热消化,反复1~2次至溶液完全无色。再煮沸3~5分钟使残余的过氧化氢分解。取下冷却,将消化液全部倾入50毫升容量瓶中,用少量水冲洗凯氏瓶,洗液并入容量瓶中最后加水至标线,备作测定。

②硝酸—硫酸消化法:称取2~3克样品于凯氏瓶中,加浓硝酸20毫升、浓硫酸10毫升浸泡样品,瓶口插入小漏斗,于通风柜文火加热。若消化液颜色加深表示硝酸不足,须继续滴加硝酸,加热至溶液澄清透明。放冷,用水将消化液全部洗入50毫升容量瓶中,用少量水冲洗凯氏瓶,洗液并入容量瓶中,最后加水至标线,备作测定。

③三酸消化法:称取2~3克样品于凯氏瓶中,加入20毫升三酸混合液(硫酸:硝酸:高氯酸=2:7:4),摇匀,瓶口插入小漏斗于通风柜中先用文火加热呈棕色至烟尽,然后增高温度消化至冒白烟,维持3~5分钟,如样品仍未完全变白,则加3~5毫升硝酸或高氯酸,继续加热,直至溶液透明无色为止,放冷,倾入50毫升容量瓶中,用少量水冲洗凯氏瓶,洗液并入容量瓶中,最后加水至标线,备作测定。

吸取上述消化液25毫升,放入150毫升烧杯中加热蒸发至近干,取下冷却,用少量水及1毫升硫酸溶解,倾入25毫升比色管或容量瓶中,以下操作按水中钛的比色测定②~③项进行。

(3)计算

$$\text{钛(毫克/公斤)} = \frac{\text{测得二氧化钛量(微克)}}{\text{样品重(克)}} \times 0.5995$$

(4)说明

①干法炭化样品时应小心慢慢加热,炭化过快,由于物质剧烈进行干馏而可能有少量样品颗粒被逸出的气体散失;若发现灰化不完全(尚有炭质存在)或由于强烈灼烧,硅酸盐熔融包围炭质难以氧化时,可冷却磁皿后加数滴蒸馏水湿润灰分,再加入2~3毫升硝酸或高氯酸,盖上表皿加热消化,当硝酸或高氯酸消尽后,重新放入马福炉1~2小时,直至灰化完全。

②硝酸—硫酸或三酸消化时,若样品经消煮后仍未变白,也可加入过氧化氢代替硝酸或高氯酸作氧化剂,直至溶液透明无色为止。为使残余的过氧化氢充分分解,应加热微沸3~5分钟。

③在溶解消化生物样品时,应先加硝酸消化,再加硫酸,因为先加硫酸时样品易脱水炭化,造成溶解的困难。消化时在低温进行,以免反应剧烈引起喷溅(淀粉含量高的

谷类样品应特别注意)。

④米、麦、玉米等粮食样品消化后,用水溶解一般无不溶物,所以不必过滤,而作物根、茎、叶(包括蔬菜)消化后,水溶时不溶性物质较多,必须过滤除去不溶性物质再进行测定。

#### 四、准确度与精密度

平行测定水、土、生物样品,其结果重现性较好,分析十一次水样的变动系数为2.2%,平均回收率水样为94~108%;土样为102~103%;生物样为95~102%。

#### 参 考 文 献

- [1] 松山良山,吉池昭夫等,土壤污染(日),白亚书房,1973.
- [2] 候学煜等,中国150种植物的化学成分及其分析方法,高等教育出版社,1959.
- [3] 曾北危编,环境分析化学,湖南人民出版社,1974.
- [4] A.B.彼坚布夫斯基著,农业化学分析,科学出版社,1964.

## Spectrophometric Determination of Titanium in Environmental Pollution Analysis (Colour Method)

*Mo Dalun*

### Abstract

In this paper a simple and rapid method to determine titanium in the presence of acidic solutions with  $H_2O_2$  as a developer has been put forward. Some trace elements contained in environmental sample (water, soil and biological sample) will not interfere in the determination. A great quantity of irons (II) and fluorine anions have influence on the analysis, but it can be removed with phosphoric acid as a masking agent and concentrated  $H_2SO_4$  fumes. The procedure is rather simple.

The yields of the method is 96—104%, the detection limit is  $0.2 \mu g$ . When environmental sample was previously treated a satisfactory result in chemical analysis will be obtained.

The method can be applied to the determination of a large quantity of samples in environmental pollution research.