

文章编号: 1008-1542(2008)03-0200-04

双氧水分光光度法测定天竹纤维中 TiO_2 含量

田宝勇, 杨晓华

(河北科技大学河北省分析测试研究中心, 河北石家庄 050018)

摘要: 针对天竹纤维中添加纳米二氧化钛的含量标识问题, 对天竹纤维样品采用高温硝化、混酸溶解的前处理方式, 以抗坏血酸作 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的掩蔽剂, 以一定浓度的双氧水作为显色剂, 用分光光度法在波长 $\lambda = 410 \text{ nm}$ 处测定了天竹纤维中纳米二氧化钛含量。钛的质量浓度在 $0.05 \sim 3.20 \text{ mg/L}$ 范围内呈现良好的线性关系, 线性方程为 $y = 0.0851x + 0.0093 (R^2 = 0.9992)$, 检测限为 0.050 mg/L , 平均回收率达 98.5% 以上, RSD 为 0.58%。

关键词: 天竹纤维; 二氧化钛; 双氧水; 分光光度法

中图分类号: O657 文献标识码: A

Spectrophotometric determination of TiO_2 in bleaching bamboo fiber with H_2O_2

TIAN Baoyong, YANG Xiaohua

(Hebei Research Centre of Analysis and Testing, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: The method to determinate the concentration of TiO_2 in bleaching bamboo fiber is reported. Sample is nitrified with burning and dissolved in mix acid. Spectrophotometric determination with H_2O_2 is the analysis method. Optimum analytical conditions are studied. Ascorbic acid is shelter reagent of Fe^{3+} and Cu^{2+} , H_2O_2 is displaying color reagent. Detection wavelength is 410 nm . The detection limit of trace TiO_2 can amount to $0.05 \sim 3.20 \text{ mg/L}$. The function of standard curve is $y = 0.0851x + 0.0093 (R^2 = 0.9992)$. The average recovery ratio is 98.5% upwards, and relative standard deviation (RSD) is 0.58%.

Key words: bamboo fiber; TiO_2 ; H_2O_2 ; spectrophotometric

无机纳米材料 TiO_2 添加到纤维或天然纺织品中, 可以制备出具有无毒、耐高温、防辐射、抗静电、防紫外线等特点的功能纤维制品^[1~4]。近年来对含纳米二氧化钛的功能纤维产品的研制与生产已成为纺织行业的热点。二氧化钛添加量的多少成为纤维品质的一个表征。吉藁化纤股份有限公司开发生产的天竹纤维是以天然竹为基本原料, 添加纳米二氧化钛而制成的, 是继天丝、大豆蛋白纤维、甲壳素纤维等产品之后又一种新型纺织原料, 是具有天然抗菌、抑菌和良好的吸湿性、透气性、防紫外线等功能的新服饰面料, 属新型的绿色环保产品^[5]。但天竹纤维中二氧化钛含量的测定方法还没有建立相关的国家标准和行业标准, 也尚未见文献报道。二氧化钛含量测定方法的研究, 将对天竹纤维产品质量的控制及产品标识的确定具有积极意义。

微量钛含量的测定方法主要有 X 射线荧光光谱法^[6]、原子吸收光谱法^[7,8]、电感耦合等离子体发射光谱法^[9,10]等, 这些测定方法所需仪器设备价格昂贵, 试剂消耗量大, 而且主要适用冶金、矿山等金属样品或天然矿样的测定。双氧水在硫酸、磷酸介质条件下与钛反应生成稳定的黄色络合物^[11], 利用其紫外吸收特点可

收稿日期: 2008-03-12; 责任编辑: 张士莹

作者简介: 田宝勇(1968), 男, 河北廊坊人, 高级研究员, 主要从事分析测试方面的研究。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

进行定性、定量测定二氧化钛含量。笔者对采用双氧水分光光度法测定天竹纤维中二氧化钛含量进行了大量实验研究,取得了满意的测定结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外分光光度计(日本岛津公司提供);马弗炉(天津市华北实验电炉厂提供)。

钛标准溶液(1 000 mg/L,以 Ti 计,GSBG 62014—1990(2201),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供);硫酸,磷酸,双氧水,抗坏血酸,所用试剂均为分析纯。

天竹纤维(吉藁化纤股份有限公司提供)。

1.2 样品的制备

将待测天竹纤维样品于 60 °C 恒温箱中干燥 1 h 后,转至干燥器中冷却至室温。称量 3~5 g 干燥样品于瓷坩埚中,放置马弗炉内,阶梯升温至(600±15) °C,保持 6 h。冷却至室温后加 50% (体积分数)硫酸 5 mL,50% (体积分数)磷酸 5 mL,于低温电热板上加热至微沸,待残渣全部溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容,作为样品供试液。

1.3 标准曲线的绘制及样品的测定

移取适量钛标准贮备液于 50 mL 容量瓶中,加 50% (体积分数)硫酸 5 mL,50% (体积分数)磷酸 5 mL,3% (体积分数)双氧水 10 mL,2% (质量分数)抗坏血酸溶液 5 mL,蒸馏水定容至 50 mL,配制成为具有一定质量浓度梯度的钛标准溶液。摇匀静置 40 min,于 410 nm 处,用 5 cm 比色皿测定吸光度,以标准溶液浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

移取制备好的样品供试液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 50% (体积分数)硫酸 5 mL,50% (体积分数)磷酸 5 mL,3% (体积分数)双氧水 10 mL,2% (质量分数)抗坏血酸溶液 5 mL,用蒸馏水定容至 50 mL,摇匀静置 40 min,于 410 nm 处测定吸光度,于标准曲线上读取溶液浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 样品处理条件选择

2.1.1 硝化方法的选择

分别选用湿法硝化和干法硝化 2 种方式进行样品前处理。实验过程中发现,天竹纤维主体成分为天然植物,基体结构较为复杂,用湿法硝化反应时间长,试剂消耗量大,硝化不彻底。同时,敞开式硝化方法存在二次污染,而且硝酸在加热过程中产生的游离 NO_2 呈现黄色,对紫外吸收测定的影响不容忽视。空白样品的吸光度差异非常大,是由于游离 NO_2 量的大小不均匀所致,所以宜选用干法硝化。实验结果显示,干法具有易于统一温度、时间、试剂用量等优点,而且硝化完全彻底,样品硝化完全后定容所得硝化液澄清透明、无杂质,显色反应无干扰,检测结果准确度高。

2.1.2 硝化温度及时间的选择

干法硝化法采用马弗炉加热。实验表明:加热温度小于 550 °C 时,加热 6 h 样品不能完全硝化,仍有黑色焦团存在,这是天然织物炭化所致;加热温度大于 600 °C 时,样品加热 6 h,检测结果损失率为 35.04%~42.57%。因此,选择硝化温度为 550~600 °C,保持时间为 6 h 左右。

2.2 检测条件选择

2.2.1 检测波长的确定

将配制好的待测样品溶液于 290~550 nm 范围内进行紫外扫描。扫描结果表明,在 410 nm 处存在最大吸光度,紫外扫描图见图 1,因此确定检测波长为 410 nm。

实验中分别选用 2,3,5 cm 共 3 种不同厚度的玻璃比色皿,对钛质量浓度(以钛计,下同)为 0.05 mg/L 的钛标准溶液进行实验,吸光度分别为 0.001,0.002 和 0.005,对同一实验样品来说,由于 5 cm 比色皿光程长,吸光度大且稳定,线性范围较宽,有利于低含量样品的检测,故选用 5 cm 比色皿。

2.2.2 酸性介质的选择

双氧水与钛(IV)的络合反应需在酸性介质中进行,考虑到样品前处理过程,酸性介质的选择在常用的无

机酸中进行。 HNO_3 分解所产生的游离氮会带来色度的影响; 盐酸有助于显色, 但会使还原后的 Fe^{2+} 引起的吸光度值增高。本实验选择磷酸与硫酸混合作为酸性介质。通过实验表明, 每 50 mL 样品溶液中加入 50% (体积分数) 硫酸 5 mL 以及 50% (体积分数) 磷酸 5 mL 时实验效果最为理想。

2.2.3 金属掩蔽剂的选择

天竹纤维属天然植物纤维, 制品中含有多种金属元素, 其中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 可以与双氧水发生络合反应, 从而影响检测结果。采用火焰原子吸收法测定实验样品, 结果表明 1 kg 样品中 Fe^{3+} 平均含量为 18.43 mg, Cu^{2+} 平均含量为 2.30 mg。在磷酸与硫酸混合作为酸性介质的条件下, 选用抗坏血酸可同时掩蔽 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} [12]。

2.2.4 双氧水用量的选择

实验基于双氧水在酸性条件下与钛生成黄色络合物, 该络合物在 410 nm 处的吸光度与浓度符合朗伯-比尔定律, 从而定性、定量测定样品中的 TiO_2 含量。因此, 宜过量使用双氧水, 使样品中的钛能够完全与双氧水络合, 以保证测定的准确性。

实验选用标准系列中最大的质量浓度 (3.20 mg/L) 钛标准液来确定双氧水的加入量。随着双氧水用量的加大, 吸光度加大, 当双氧水用量高于 10 mL 时, 吸光度不再增加。这说明此时钛与双氧水的络合反应已完全, 双氧水用量选择为每 50 mL 样品溶液中加入 10 mL 体积分数为 3% 的双氧水。

2.2.5 显色时间的选择

处于聚合状态的钛不具有与双氧水迅速反应的条件, 在显色反应条件下, 钛解聚过程需要较长时间。以质量浓度为 3.20 mg/L 的钛标准溶液作为考察对象, 在显色反应条件下记录不同时间段的吸光度变化。实验结果显示: 显色反应时间为 40 min 时, 吸光度达到最大值, 说明显色反应已进行完全。随着反应时间的延长, 络合物大分子逐渐沉降, 导致吸光度逐渐降低。因此, 显色反应时间定为 40~80 min, 参见图 2。

2.3 方法的检测限、回收率及精密度

2.3.1 检测限及线性范围的确定

移取适量钛标准贮备液 (1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 按 1.3 所示标准溶液配制方法配制 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20, 1.40, 1.60, 2.00, 2.40, 2.80, 3.20 mg/L 共 14 个质量浓度级别的钛标准溶液。以标准溶液钛质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制曲线图, 见图 3。标准溶液中钛质量浓度低于 0.05 mg/L 时, 所得吸光度值小于 0.003, 为仪器基线噪音的 3 倍, 因此本实验的检出限为 0.05 mg/L。标准溶液中钛质量浓度为 3.20 mg/L 时, 所得吸光度不符合线性方程的线性趋势, 呈不规则下降 (图中未示出)。因此双氧水分光光度法测定钛的检测限范围为 0.05~3.20 mg/L, 所得吸光度曲线方程为 $y = 0.0851x + 0.0093$ ($R^2 = 0.9992$)。

2.3.2 回收率实验

采用加标回收法, 向医用纤维棉中加入一定量 Ti 标准溶液作为标准样品, 考察方法的回收率。

称取 4 份 5 g 医用纤维棉 (不含 TiO_2) 于瓷坩锅中, 分别向坩锅中加入钛标准溶液, 质量浓度为 0.20, 0.40, 0.80, 1.60 mg/L, 按前述 1.2 和 1.3 样品液制备方法处理标准样品, 测定结果见表 1。从表 1 中可见,

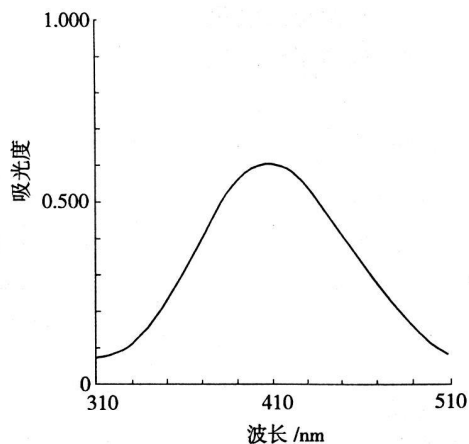


图 1 紫外扫描图

Fig. 1 UV scan

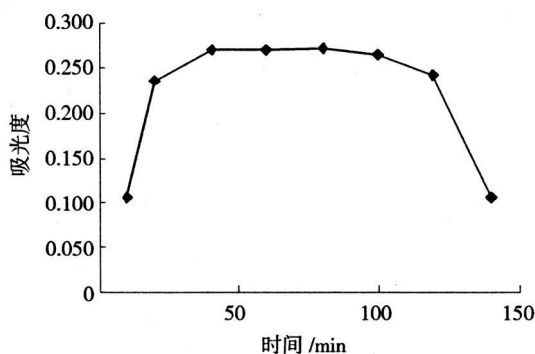


图 2 络合反应时间-吸光度曲线

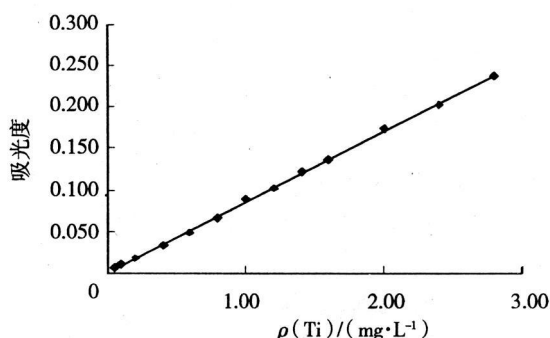


图 3 标准曲线

Fig. 3 Standard curve

该方法对于不同质量浓度的 Ti 的测定, 其平均回收率可达到 98.5% 以上。

表 1 回收率实验结果
Tab.1 Result of recovery ratio

$\rho_{\text{加}}(\text{Ti})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{测}}(\text{Ti})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率/ %
0.20	0.203	101.5
0.40	0.398	98.5
0.80	0.812	101.5
1.60	1.597	99.8

2.3.3 精密度实验

将同一天竹纤维样品(钛含量为 103.00 mg/kg 的已检样品)按前述 1.2 和 1.3 样品液制备方法制备, 共制备 6 个待测样品, 分析结果见表 2。该种方法的相对标准偏差(RSD)为 0.58%。

表 2 精密度实验结果
Tab.2 Result of precision

序号	测定结果/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD/ %
1	103.50	103.58	0.58
2	103.10		
3	102.80		
4	104.70		
5	103.80		
6	103.60		

3 结 论

1) 采用马弗炉加热, 温度为 550~ 600 $^{\circ}\text{C}$, 保持 6 h, 对天竹纤维样品进行前处理可使样品中添加的钛实现完全硝化。

2) 用双氧水作为显色剂, 在硫酸、磷酸共同存在的介质中, 选用抗坏血酸作为掩蔽剂, 用紫外分光光度法在波长为 410 nm 处测定天竹纤维中 TiO_2 的含量。

3) 该方法的检出限为 0.05 mg/L, 线性范围为 0.05~ 3.20 mg/L, 平均回收率为 98.5% 以上, 相对标准偏差(RSD)为 0.58%。该方法准确可靠, 可用于实际样品的检测和质量控制。

参考文献:

- [1] 魏绍东, 夏林胜. 纳米 TiO_2 的现状与发展[J]. 化工科技市场, 2005, (2): 7-11.
- [2] 沈国良, 宁桂玲. 纳米 TiO_2 在功能纤维中的应用[J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2001, 17(4): F4.
- [3] 潘婉莲, 铎晓群, 曹 谨, 等. 聚酯纤维中 TiO_2 含量的分析测定[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(5): 63-65.
- [4] 邓 桦, 张纪梅, 李秀明, 等. 纳米二氧化钛多功能织物整理剂的制备与性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(3): 92-94.
- [5] 宋德武, 顾宇鹭. 天竹纤维的性能及其鉴别方法[J]. 针织工业, 2005, (9): 10-12.
- [6] 朱纪夏, 李庆美. X 射线荧光光谱法快速测定生铁中硅锰硫磷钛[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(4): 233-236.
- [7] 孙宝莲, 张小燕, 李 波. 石墨炉原子吸收法测定合金钢、铜合金及铝合金中微量钛[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(1): 66-69.
- [8] 吴少尉, 吴吉炎, 余爱农, 等. 富氧空气乙炔火焰原子吸收光谱法测定地质样品中钛[J]. 光谱实验室, 2003, 20(6): 856-858.
- [9] 田丹华, 李 莉. ICP-AES 法测定铝合金中 Fe, Si, Mo, Zr, Ti, Y 的研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(1): 65-71.
- [10] 李洁云, 林丽华. 用 ICP-AES 法测定钢铁中的 V, Ti, Al_s[J]. 冶金丛刊, 2002, (4): 29-30.
- [11] 吴 诚. 金属材料分析方法的选择和施行[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(2): 121-122.
- [12] 华东理工大学分析化学教研组. 分析化学[M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1998.