

文章编号 1000-5013(2005)02-0141-04

双硫腙分光光度法测定水样中的三苯基锡

杨传孝 刘 斌 孙向英

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 在 pH 值为 10.32 的碱性介质中, 双硫腙与三苯基锡发生反应, 经二氯甲烷萃取后, 在 450 nm 和 609 nm 处产生两个特征吸收峰. 450 nm 处的吸光度与三苯基锡量在 0 ~ 14 mg · L⁻¹ 范围内, 服从 Beer 定律, 其表观摩尔吸光系数为 1.21 × 10⁻⁴ L · (mol · cm)⁻¹. 用于合成样的测定, 其回收率在 90.6 % ~ 106.9 %.

关键词 三苯基锡, 双硫腙, 分光光度法

中图分类号 O 627.4; O 657.32

文献标识码 A

由于三丁基锡、三苯基锡化合物具有较强的抗生活性, 在造船业等方面有极为广泛的用途. 但这两种物质对真菌、藻类和软体动物具有特殊的毒性作用^[1,2]. 因此, 痕量三丁基锡和三苯基锡的分析测定研究具有重要的意义. 目前, 有机锡化合物的测定首先是利用气相色谱或液相色谱分离, 然后用原子吸收分光光度法(AAS)、等离子体耦合发射光谱法(ICP)、火焰光度检测器(FPD)^[3~5]等进行定量分析. 这些方法的灵敏度高, 但联用设备价格昂贵, 在实际应用中受到限制. 本文用无胶头滴管直接把比色管中的有机相移至吸收池, 测定其吸光度, 建立了一种简单、快速测定水样中三苯基锡的分光光度法.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

UV-2102 型尤尼柯紫外-可见分光光度计(上海仪器有限公司); 奥立龙 CHN060 型酸度计(美国奥立龙公司). 双硫腙(Dithizone, DTZ)标准溶液(称取适量双硫腙, 用二氯甲烷进行溶解, 配制成浓度为 1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹ 的储备液. 使用时用二氯甲烷稀释, 操作溶液浓度为 1.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹). 三苯基锡 TPHT, 东京化成工业株式会社标准溶液(称取适量纯试剂, 加入 2 mL 丙酮, 充分溶解后用甲醇定溶, 配制成浓度为 1.0 × 10⁻³ g · mL⁻¹ 的储备液. 使用时用水稀释, 操作溶液为 20 mg · L⁻¹). 丁基锡标准溶液(称取适量的 Bu₃SnCl, Bu₂SnCl₂, BuSnCl₃, 先用少量丙酮充分溶解, 后用甲醇配制成储备液. 使用时用水稀释, 操作溶液浓度均为 20 mg · L⁻¹). 上述试剂均保存于 4 °C 的冰箱中. 二氯甲烷(广东汕头市西陇化工厂), BR 缓冲溶液(pH = 10.32), 二次蒸馏水. 试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

取适量的 TPHT 或样品溶液, 加入 10 mL 比色管中. 然后, 加入 1.0 mL BR 缓冲溶液, 用水稀释至 5 mL, 再加入 2.5 mL 浓度为 1.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ 双硫腙, 充分振荡几分钟. 静置后, 加入 2.5 mL CH₂Cl₂, 再次振荡, 并静置约 5 min. 用无胶头滴管直接吸取比色管下部的有机相于 1 cm 吸收池中, 在波长 450 nm 处, 通过 UV-2102 型紫外-可见分光光度计(蒸馏水为参比), 测量试样的吸光度值 A.

2 结果与讨论

2.1 有机锡化合物与双硫腙作用的吸收光谱

如图 1 所示, DTZ 及 DTZ 与 TPHT 作用的吸收光谱在 350 ~ 700 nm 范围内均有两个吸收峰, 分

收稿日期 2004-09-08

作者简介 杨传孝(1970-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事生化环境分析的研究. E-mail: cxyang@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(D0310016, D0410019); 国务院侨务办公室科研基金资助项目(03QZR12)

别位于 450 nm 和 609 nm 处. 图中, DTZ 浓度 (C_{DTZ}) 为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TPHT 浓度 C_{TPHT} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0, 4.0, 8.0, 12.0, 并分别对应图中曲线 1, 2, 3, 4. pH 值为 10.32, 蒸馏水为参比, 双硫脲一般表现为二元酸, 有两种互变异构体^[6], 在碱性介质中, 它能与三苯基锡发生作用, 最大吸收峰在 450 nm 处. 即在 540 nm 处出现等吸收点. 这说明, DTZ 在二氯甲烷溶液中存在两种互变异构体, 450 nm 处的吸收峰是由 DTZ 硫醇式引起的, 而 609 nm 处的吸收峰是由 DTZ 硫酮式引起的^[7]. 450 nm 处的吸光度随 TPHT 量的增加而成比例增加, 而 609 nm 处的吸光度则成比例减少. 这是由于随 TPHT 量的增加, DTZ 的硫醇式与 TPHT 作用增加, 使得另一种 DTZ 硫酮式的含量减少. 一丁基锡与双硫脲作用的吸收光谱, 与三苯基锡同双硫脲作用不同 450 nm 和 609 nm 处的吸收值均随一丁基锡量的增加而成比例增加, 整个光谱范围内没有等吸收点. 二丁基锡、三丁基锡与双硫脲作用的吸收光谱三苯基锡与双硫脲作用的吸收光谱相似, 在 350 ~ 700 nm 波长范围内, 均有两个吸收峰和一个等吸收点出现. 但二丁基锡、三丁基锡与双硫脲作用的最大吸收峰已不在 450 nm 处, 而是发生峰位移, 分别移至 478 nm 和 470 nm 处. 在 609 nm 处的吸收峰位没发生变化, 并且吸光值随二丁基锡、三丁基锡量的增加而成比例降低.

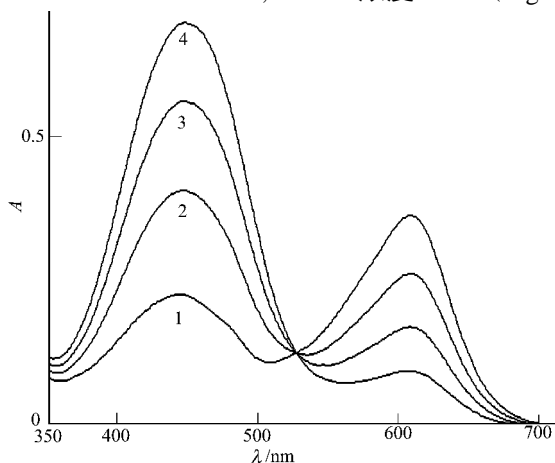


图1 TPHT与DTZ作用的吸收光谱

2.2 条件优化

2.2.1 酸度的影响 如图 2 所示, 溶液的 pH 条件对体系的吸光度有较大的影响. 图中实验条件为 $C_{DTZ} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{TPHT} = 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda = 450 \text{ nm}$. 随着 pH 值的增大, DTZ 及 DTZ-TPHT 的吸光度逐渐降低(图 2 中曲线 1, 2). 这是由于 DTZ 能溶于碱性溶液^[6]. 随着 pH 值的增大, DTZ-TPHT 的吸光度增量 (ΔA) 先增大, 后减少, 在 pH 值为 10.00 ~ 10.32 范围内时, ΔA 达到最大(图 2 中曲线 3). 所以, 本实验选择 pH 值为 10.32 的 BR 缓冲溶液控制溶液的酸度.

2.2.2 双硫脲浓度的影响 实验条件为 pH = 10.32, $\lambda = 450 \text{ nm}$, $C_{TPHT} = 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 如图 3 所示, 当 TPHT 的量一定时, 随着 DTZ 浓度的增加, TPHT-DTZ 的吸光度增加(图 3 中曲线 2). 但

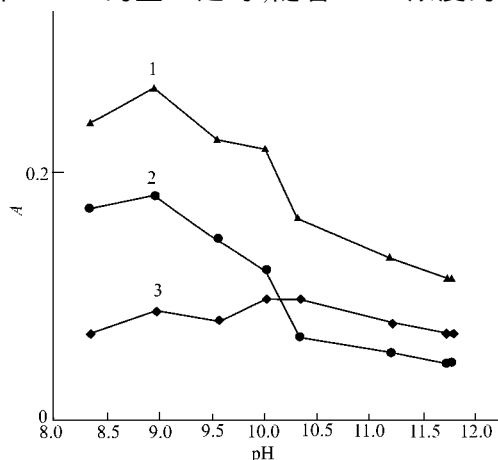


图2 pH值的影响

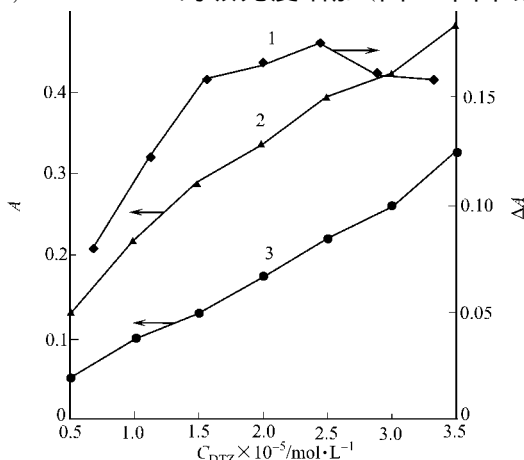


图3 双硫脲浓度的影响

TPHT 与双硫脲作用的吸光度的增量(图 3 中曲线 1), 却随着双硫脲浓度的增加先增后减, 到双硫脲浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 达到最大. 这是由于双硫脲浓度小于 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着双硫脲的量的增加, 双硫脲与 TPHT 的结合增加, 到双硫脲浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 两者刚好完全反应. 当双硫脲浓度大于 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, TPHT-DTZ 吸光度的增加主要是由双硫脲本身的吸收增加引起的(图 3 中曲线 3). 本实验选用双硫脲浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2.3 离子强度的影响 实验条件为 $\text{pH} = 10.32$, $\lambda = 450 \text{ nm}$, $C_{\text{TPHT}} = 4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{DTZ}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.如图 4 所示,随着离子强度的增加,DTZ 和 TPHT-DTZ 的吸光度增加(图 4 中曲线 1, 2),但 TPHT-DTZ 的吸光度的增量 (ΔA) 则基本保持不变. 本实验不考虑离子强度的影响.

2.3 TPHT 与 DTZ 的结合比

用等摩尔系列法测定不同摩尔比的 TPHT 和 DTZ 相互作用的吸光度,如图 5 所示. 实验条件为 $C_{\text{DTZ}} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{TPHT}} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 10.32$, $\lambda = 450 \text{ nm}$. 结果表明,TPHT 与 DTZ 的最佳结合比为 1 : 1.

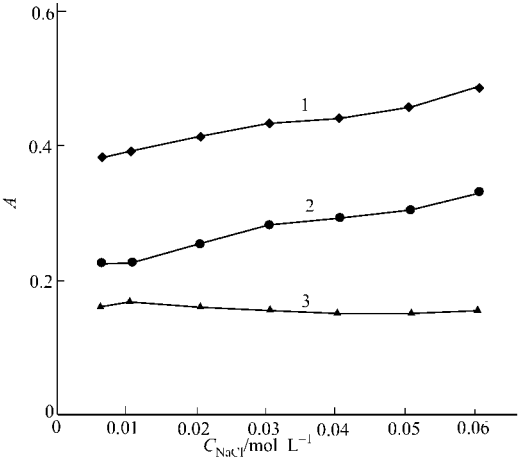


图 4 离子强度的影响

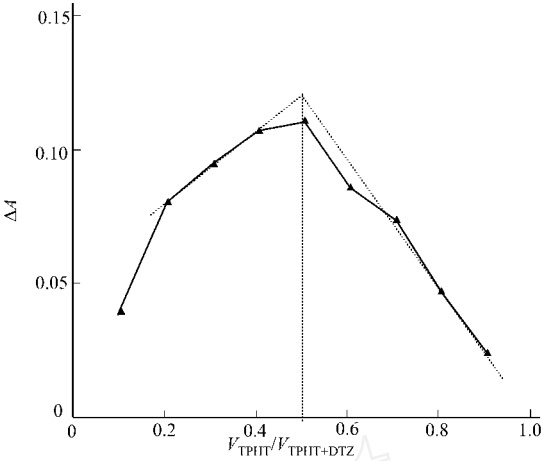


图 5 TPHT 与 DTZ 的结合比

2.4 共存物质的影响

实验的条件下不变,考察常见的金属离子、表面活性剂,以及其它有机锡化合物对测定 TPHT 吸光度的影响,结果如表 1 所示.表中 C_m 为最大允许浓度, ρ 为相对误差. 由于利用 CH_2Cl_2 进行萃取,所以大部分阳离子、表面活性剂对测定的干扰很小. 干扰较大的阳离子有 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Co^{2+} ,它们都能与 DTZ 作用. 实际水样测定中,可以萃取分离加以消除. 其它有机锡化合物的实验结果表明,一丁基锡的干扰很小,在二丁基锡、三丁基锡有用干扰. 这说明本方法还可用于二丁基锡、三丁基锡的测定.

表 1 共存物的干扰

干扰物质	$C_m \times 10^{-4} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho / (\%)$	干扰物质	$C_m \times 10^{-4} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho / (\%)$
$\text{Ca}^{2+} (\text{Cl}^-)$	2.000	- 1.31	$\text{Mn}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.600	- 1.88
$\text{Cu}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.020	- 0.23	$\text{NH}_4^+ (\text{Cl}^-)$	6.000	8.94
$\text{Fe}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.200	- 0.68	环糊精	11.120	- 0.71
$\text{Pb}^{3+} (\text{NO}_3^-)$	2.000	- 0.92	十二烷基硫酸钠	2.000	- 1.41
$\text{Ni}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.200	2.82	十二烷基磺酸钠	2.000	- 0.23
$\text{Zn}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.040	- 0.23	溴代十四烷基吡啶	10.000	- 6.80
$\text{Cd}^{2+} (\text{Cl}^-)$	0.020	- 1.41	BuSnCl_3	$11.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6.80
$\text{Co}^{2+} (\text{SO}_4^{2-})$	0.040	- 9.16	Bu_2SnCl_2	$0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	- 0.23
$\text{Hg}^{2+} (\text{Cl}^-)$	0.10	- 1.41	Bu_3SnCl	$1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	9.13
$\text{Fe}^{3+} (\text{Cl}^-)$	0.400	2.83	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.200	9.56
$\text{Na}^+ (\text{PO}_4^{3-})$	4.000	- 7.31	$\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.200	4.66
$\text{Mg}^{2+} (\text{Cl}^-)$	20.00	9.41	苄基十四烷基	2.000	- 2.80
$\text{Al}^{3+} (\text{Cl}^-)$	0.400	7.53	二甲基氯化铵		

2.5 标准曲线及样品测定

根据以上确定的实验方法,分别研究不同的有机锡与 DTZ 作用的吸光度的增量 (ΔA) 随有机锡浓度变化的关系,如表 2 所示.对不同的有机锡,测定二丁基锡的灵敏度(表观摩尔吸光系数)最高,但线性范围 C 较窄.对同一种有机锡,以 TPHT 的测定为例,随着 DTZ 浓度的增加,测定 TPHT 的线性范围增加,但灵敏度却变化不大. 根据表 1 共存物质的干扰特性,合成了 3 个含不同干扰组分 TPHT 样品,测定结果如表 3 所示. 干扰组分浓度 ($\times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),分别为 Ca^{2+} ,10; Sn^{4+} , 1.0; Mg^{2+} ,100;十

二烷基磺酸钠,10; Fe^{2+} ,0.2; Pb^{2+} ,20; Co^{2+} ,0.2;溴代十四烷基吡啶,50; PO_4^{3-} ,4; NH_4^+ ,30; Al^{3+} ,0.2;苄基十四烷基二甲基氯化铵,10.测定结果较好,回收率()在90.6%~106.9%.

表 2 测定有机锡化合物的标准曲线

物质	$C_{\text{DTZ}} \times 10^{-5} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	/ nm	$C / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$C / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R	$\times 10^4 / \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$
TPHT	3.0	450	$A = 0.018\ 730\ C + 0.002\ 06$	0~7.2	0.997 0	1.20
TPHT	4.0	450	$A = 0.031\ 040\ C + 0.013\ 41$	0~8.4	0.990 9	1.19
TPHT	5.0	450	$A = 0.028\ 675\ C + 0.025\ 30$	0~14.0	0.997 7	1.21
TPHT	6.0	450	$A = 0.028\ 980\ C - 0.001\ 89$	0~16.0	0.994 2	1.12
Bu_3SnCl	5.0	470	$A = 0.081\ 600\ C - 0.084\ 47$	0~5.0	0.990 2	2.63
Bu_2SnCl_2	5.0	478	$A = 0.189\ 040\ C - 0.017\ 95$	0~3.0	0.998 6	5.70
BuSnCl_3	5.0	450	$A = 0.003\ 000\ C - 0.004\ 95$	0~29.8	0.993 8	0.85

表 3 测定合成样中 TPHT 的含量

样品	$C_{\text{TPHT}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	干扰组分	$C / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	/ (%)
1	5.0	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{4+} , 十二烷基磺酸钠	5.2 ± 0.35	103.1 ± 3.8
2	5.0	Fe^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , 溴代十四烷基吡啶	4.6 ± 0.03	91.0 ± 0.4
3	5.0	PO_4^{3-} , NH_4^+ , Al^{3+} , 苄基十四烷基二甲基氯化铵	4.8 ± 0.34	96.0 ± 2.6

3 结束语

本文用二氯甲烷在比色管中萃取双硫胺与三苯基锡作用的产物.然后,用天胶滴管直接把有机相移至吸收池测定其吸光度,建立一种新型的萃取分光光度法测定水样中的三苯基锡.该方法简便、快速.

参 考 文 献

- 郭 磊,江桂斌.高效液相色谱及其联用技术在有机锡形态测定中的应用[J].环境科学进展,1999,7(6):45~57
- 周名江,颜 天.中国海洋生态毒理学的研究进展[J].环境科学研究,1997,10(3):1~6
- Scott B F, Chau Y K, Firoos A R. Determination of butyltin species by GC/atomic emission spectroscopy[J]. Appl. Organomet. Chem., 1991,5:151~157
- Liu Y, Lopez A V, Alcaraz M, et al. Off line complexation/supercritical fluid extraction and gas chromatography with atomic emission detection for the determination and speciation of compounds in soils and sediments[J]. Anal. Chem., 1994,66:3 788~3 796
- 江桂斌,徐福正,何 滨等.有机锡化合物测定方法研究进展[J].海洋环境科学,1999,18(3):61~67
- 曾云鸮,张华山,陈震华.现代化学试剂手册(第四分册)[M].北京:化学工业出版社,1986.436~437
- 慈云祥,周天泽.分析化学中配位化合物[M].北京:北京大学出版社,1986.213~224

Spectrophotometric Determination of Triphenyltin in Water Sample with Dithizone

Yang Chuanxiao Liu Bin Sun Xiangying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract The reaction of triphenyltin chloride with dithizone occurs in an alkaline medium of pH 10.32. After extracting with dichloromethane, there emerge two characteristic absorption peaks at 450 nm and 609 nm respectively. The one at 450 nm shows an absorbance proportional to the concentration of triphenyltin chloride and obeys Beer's law in the range of 0~14 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. It shows an apparent molar absorptivity of $1.21 \times 10^{-4} \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$. This method has been applied to the determination of triphenyltin chloride in synthetic sample, with a recovery of 90.6%~106.9%.

Keywords triphenyltin chloride, dithizone, spectrophotometry