

钙指示剂体系稳定性研究*

吴晓红, 刘 硕, 蒋彩云, 王维敏, 胡静华, 李小华

(江苏经贸职业技术学院, 江苏 南京 211168)

摘 要: 采用紫外可见分光光度法探讨了不同钙指示剂体系的稳定性。结果发现, 常用固体钙指示剂与钙指示剂的乙醇溶液稳定性差, 向钙指示剂的乙醇溶液中加入一定量的三乙醇胺或盐酸羟胺, 使钙指示剂稳定性增加, 再加入表面活性剂吐温-80 使钙指示剂的稳定性进一步提高。将其应用于钙含量的测定, 指示终点变色敏锐, 精密度和回收率高, 有利于分析工作的进行。

关键词: 钙指示剂; 三乙醇胺; 盐酸羟胺; 表面活性剂

中图分类号: O652.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2014)018-0074-03

Study on Stability of Calconcarboxylic Acid System*

WU Xiao-hong, LIU Shuo, JIANG Cai-yun, WANG Wei-min, HU Jing-hua, LI Xiao-hua

(Jiangsu Institute of Commerce, Jiangsu Nanjing 211168, China)

Abstract: The stability of different calconcarboxylic acid system was investigated by UV-visible spectrophotometry. The results found that the common solid calconcarboxylic acid and calconcarboxylic acid in ethanol solution had poor stability. The stability was improved when triethanolamine or hydroxylamine hydrochloride was added into calconcarboxylic acid solution. And the stability was further enhanced when the surfactant Tween-80 was added. The indicator was applied to determination of calcium. The sharp color changed at end point, with high precision and recovery. It was conducive to carry out the analytical work.

Key words: calconcarboxylic acid; triethanolamine; hydroxylamine hydrochloride; surfactant

钙指示剂又称钙红、NN 指示剂, 是一种黑色粉末, 常用于测定钙离子含量的指示剂。在 pH 12~14 时, 钙指示剂显蓝色, 与钙离子生成酒红色的络合物, 根据二者颜色的不同可以指示滴定终点。由于钙指示剂的水溶液不稳定, 所以在分析化学实验中将其与 NaCl 按照一定的比例配成固体指示剂使用^[1-4], 但实验中发现, 固体指示剂使用几天就失效, 滴定速度慢时也观察不到蓝色终点, 对教学与分析工作带来不便, 而且固体指示剂的用量定量麻烦, 常粗略加入, 而指示剂用量的不确定性, 造成终点颜色深浅不一, 对结果影响较大, 平行测定重现性较差, 给测定带来较大误差。针对以上问题, 本文用分光光度法测定了常用固体钙指示剂体系的稳定性, 并试验了几种液体钙指示剂体系的稳定性, 尝试找到一种更加稳定的钙指示剂体系。加入三乙醇胺或盐酸羟胺的钙指示剂体系较固体钙指示剂稳定性更好, 且取用量容易控制。表面活性剂可以增强液体钙指示剂的稳定性^[5-7], 本文采用加入表面活性剂吐温-80, 使钙指示剂体系的稳定性进一步增加, 应用于测定钙含量时, 具有终点变色敏锐, 精密度高的优点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CaCO₃(s); 钙指示剂; NaOH; 无水乙醇; 盐酸羟胺; 三

乙醇胺; 吐温-80; EDTA; NaCl; 浓盐酸; 去离子水; 紫外-可见分光光度计(UV1801); 电子天平(FA2004); 滴定管; 容量瓶; 锥形瓶; 比色管; 烧杯。

1.2 试剂配制

0.01 mol/L EDTA 溶液的配制及标定: 称取 2.0 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于 250 mL 温热水中, 溶解后转移入 500 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 用 CaCO₃ 标定。

20% NaOH 溶液: 称取 20 g NaOH 固体, 去离子水溶解, 定容至 100 mL。

固体钙指示剂: 钙指示剂与 NaCl 分别以 1:100 混合磨匀, 置于广口试剂瓶。

液体钙指示剂的配制:

0.10 g 钙指示剂-100 mL 无水乙醇;

0.10 g 钙指示剂-50 mL 三乙醇胺-50 mL 无水乙醇;

0.10 g 钙指示剂-100 mL 无水乙醇-1.0 g 盐酸羟胺;

0.10 g 钙指示剂-50 mL 无水乙醇-1.0 g 盐酸羟胺-50 mL 三乙醇胺;

0.10 g 钙指示剂-50 mL 三乙醇胺-50 mL 1% (V/V) 吐温-80 乙醇溶液。

1.3 实验方法

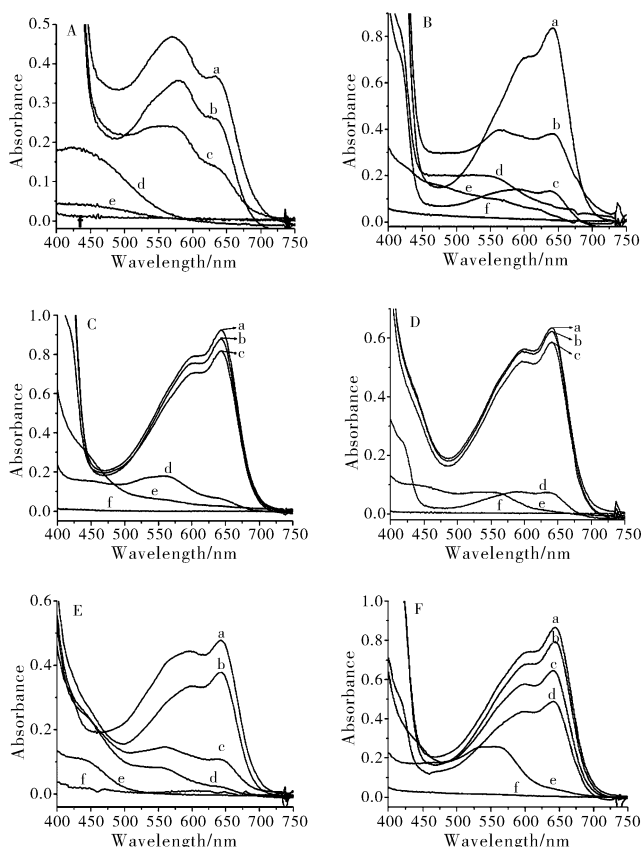
室温下, 按照上述比例配制各种钙指示剂体系 100 mL, 于试剂瓶中放置第 1 d、2 d、3 d、7 d、21 d、28 d 时, 准确量

* 基金项目: 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划资助项目(编号 201312047014Y)。

作者简介: 吴晓红(1981-), 女, 讲师, 硕士研究生, 已发表论文 25 篇, 从事分析化学教学与食品安全检测研究。

取 5.00 mL 加入到 25 mL 容量瓶中,加入适量 20% 的 NaOH 溶液调节 pH 在 13 左右,去离子水定容至刻度。用去离子水作参比,1 cm 比色皿,在 UV1801 仪器上进行光谱扫描,扫描范围 400 ~ 750 nm。

2 结果与讨论



A-固体钙指示剂; B-钙指示剂+无水乙醇; C-钙指示剂+三乙醇胺+无水乙醇;
D-钙指示剂+盐酸羟胺+无水乙醇; E-钙指示剂+盐酸羟胺+三乙醇胺+无水乙醇;
F-钙指示剂+吐温-80+三乙醇胺+无水乙醇; a-f 对应各体系配制第 1 d、2 d、3 d、
7 d、21 d、28 d 后配成 pH 为 13 水溶液的吸收曲线

图 1 钙指示剂体系随时间变化的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of calconcarboxylic acid system at different time

2.1 固体钙指示剂稳定性

准确称取 0.5 g 钙指示剂,用去离子水溶解,加入适量 NaOH 溶液,调节 pH 13,去离子水定容至 25 mL。用去离子水作参比,1 cm 比色皿扫描吸收光谱。每隔不同时间进行一次溶液配制与光谱测定,方法同上。测定结果见图 1A。

由图 1A 看出,新配制的固体钙指示剂,配成 pH 13 的水溶液,测得吸收曲线 a,最大吸收峰在 570 nm 和 634 nm,固体指示剂密封放置到第 3 天时配成溶液,测定的吸收曲线 c 形状变化不大,吸光度降低约 50%,溶液仍呈现蓝色,但颜色变浅,说明有一部分钙指示剂发生了变化;放置到第 7 天时,光谱曲线 d 形状发生改变,溶液呈土黄色,不能指示滴定终点。由此推测固体钙指示剂可用 4 ~ 5 天。

2.2 钙指示剂乙醇溶液稳定性

新配制的钙指示剂乙醇溶液,配成 pH 13 的水溶液,测得吸收光谱见图 1B 中曲线 a,最大吸收波长在 641 nm,溶液呈蓝色。钙指示剂乙醇溶液密封放置到第 2 天,测得吸收光谱见图 1B 中曲线 b,曲线形状不变,吸光度降低 50%;钙指示剂乙醇

溶液密封放置到第 3 天,测得吸收曲线形状基本不变,但吸光度降低 84%;放置到第 7 天时,测得曲线形状发生变化,溶液呈土黄色,不能指示滴定终点。由此推测该液体钙指示剂最多可用 3 天。

2.3 还原剂对液体钙指示剂的影响

为考察还原剂对钙指示剂的影响,向钙指示剂乙醇溶液中分别加入一定量的三乙醇胺、盐酸羟胺、三乙醇胺与盐酸羟胺混合物,配制成三个液体指示剂体系,放置不同时间后,测定吸收光谱见图 1C、D、E。由 C、D 看出,三乙醇胺与盐酸羟胺对钙指示剂的影响相似,在配制的前 3 天,640 nm 左右的吸收峰强度变化很小,到第 7 天时,吸收曲线形状略有变化,吸光度降低了 92%、89%,溶液呈现淡绿色。由此推测, C、D 两种体系用作指示剂可用近一周。三乙醇胺体系吸光度大于盐酸羟胺体系,故指示滴定终点更加灵敏,前者优于后者。

三乙醇胺与盐酸羟胺混合物体系中,光谱吸收曲线形状与 C、D 体系相近,但最大吸收峰强度偏小,而且放置到第 3 天吸光度降低了 77%。由此推测该体系用作指示剂可用 3 ~ 4 天。

2.4 表面活性剂对液体钙指示剂的影响

为了增强液体钙指示剂的稳定性,向三乙醇胺钙指示剂乙醇溶液中加入表面活性剂,如:吐温-80,司本, triton X-100,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),及乳化剂 OP 等。试验发现在 pH 为 13 时,吐温-80 的效果最好。图 1F 是钙指示剂+吐温-80+三乙醇胺+无水乙醇体系随时间变化的吸收光谱,可以看出指示剂配制放置 1 周,644 nm 的吸收峰强度降低 43%,吸收曲线形状不变,说明有一部分钙指示剂发生了变化;放置 3 周后,吸收曲线形状变化,但 644 nm 仍有弱吸收,溶液呈浅绿色。4 周后,钙指示剂完全变质。由此推测,该体系用作指示剂可用 2 周左右。

2.5 钙指示剂各体系在水溶液中的稳定性

实验考察了各钙指示剂体系在水溶液中的稳定性,固体钙指示剂与钙指示剂乙醇溶液在水溶液中约 3 min 颜色变黄,故用此指示剂指示滴定终点时,需要控制滴定时间不超过 3 min。盐酸羟胺+钙指示剂+无水乙醇体系的水溶液约 5 min 颜色变绿,8 min 变黄。有三乙醇胺存在的两种体系水溶液在 10 min 后变黄色。从钙指示剂体系的稳定性及在其在水溶液中的稳定性考虑,可得出钙指示剂+吐温-80+三乙醇胺+无水乙醇体系是钙指示剂最佳体系。

3 应用

将钙指示剂最佳体系应用于实际样品的测定,测定碳酸钙试样中钙含量及加标回收率。准确称取 0.25 ~ 0.3 g 碳酸钙试样于烧杯中,加少量水润湿,盖上表面皿。取 5 mL 1:1 HCl 分数次加入,使之完全溶解后,加 50 mL 去离子水稀释,定量转入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。移取 25.00 mL 试液于锥形瓶中,摇匀。加 20% NaOH 溶液调 pH 约 13,加 1 mL 钙指示剂-三乙醇胺-无水乙醇-吐温-80 指示剂,立即用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液颜色由紫红色变纯蓝色,终点颜色变色敏锐。平行测定 5 次,计算得到钙的平均回收率为 98.6%,相对标准偏差为 0.15%。

可见钙指示剂-三乙醇胺-无水乙醇-吐温-80 液体钙指示剂体系,稳定性好,可定量加入,因此应用于实际测定中,平行测定结果好,精密度提高,回收率高,并且该体系简单、经济、使用方便,具有较好的应用价值。

(下转第 98 页)

相比而言,由路线B制备复合材料的拉伸强度随着 Nano-SiO₂ 含量的增加而增加,其增加程度明显优于路线A, Nano-SiO₂ 含量为(ω) 5% 时,拉伸强度为 28.9 MPa。可见 Nano-SiO₂/ACR 沙袋结构对复合材料具有显著的增强作用。

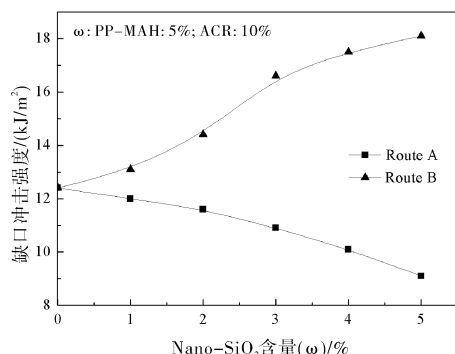


图5 Nano-SiO₂/ACR/PP 复合材料的冲击强度

图5为路线A和B中 Nano-SiO₂ 的含量对 Nano-SiO₂/ACR/PP 复合材料冲击强度的影响。随着 Nano-SiO₂ 含量的增加,路线A制备复合材料冲击强度减小;而路线B制备复合材料的冲击强度随着 Nano-SiO₂ 含量的增加而增大,可见 Nano-SiO₂/ACR 沙袋结构对复合材料具有显著的增韧作用。当 Nano-SiO₂ 含量(ω) 为 5% 时,路线B制备复合材料冲击强度为 19.1 kJ/m²,与 PP/PP-MAH/ACR 共混体系相比提高了 40%。

2.3 SEM 分析

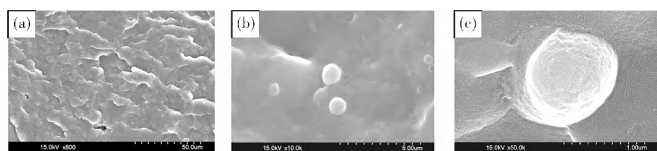


图6 Nano-SiO₂/ACR/PP 复合材料断面 SEM 照片

图6为路线B制备 Nano-SiO₂/ACR/PP 复合材料的断面 SEM 照片。由图6a可见, Nano-SiO₂/ACR 共混物颗粒均匀分散在 PP 基体中,粒度为微米级(图6b)。图6c为该复合材料断面放大 10 000 倍后的 SEM 照片,PP 基体中 Nano-SiO₂/ACR 共混物颗粒在冲击过程中产生明显的形变,吸收一定变形功,对 PP 基体起到良好的增韧效果。

3 结论

通过路线B方法制备 Nano-SiO₂/ACR/PP 复合材料,当 Nano-SiO₂/ACR/PP/PP-MAH 重量比为 5/10/80/5 时, Nano-SiO₂/ACR/PP 复合材料拉伸强度、冲击强度及杨氏模量为 28.9 MPa、19.1 kJ/m² 和 1.20 GPa,与基体树脂相比,分别提高了 40%、23% 和 13%。Nano-SiO₂/ACR 共混物的沙袋结构 PP 基体树脂起到增韧增强的作用。

参考文献

- [1] 钟明强,俞延丰,应建波. 聚烯烃纳米复合材料研究进展[J]. 石化技术与应用,2004,22(2): 82-84.
- [2] YU T. S., LIN J. P., XU J. F. Novel polyacrylonitrile/Na-MMT/silica nanocomposite: co-incorporation of two different form nano materials into polymer matrix[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15-16): 3219-3225.
- [3] WANG N., LI M. T., ZHANG J. S. Polymer-filled porous MCM-41: An effective means to design polymer-based nanocomposite[J]. Materials Letters, 2005, 59(21): 2685-2688.
- [4] ARUN K., SUBRAMANIAN C. T. S. Enhancing compressive strength of unidirectional polymeric composites using nanoclay[J]. Composites Part A, 2006, 37(12): 2257-2268.
- [5] ZUIDERDUIN W. C. J., WESTZAAN C., HUETINK J., et al. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles[J]. Polymer, 2003, 44(3): 261-275.
- [6] ZHOU H. J., RONG M. Z., ZHANG M. Q., et al. Effects of reactive compatibilization on the performance of nano-silica filled polypropylene composites[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(17): 5767-5770.
- [7] 刘涛,周琦. 聚丙烯/纳米二氧化硅复合材料性能研究[J]. 现代塑料加工应用,2008,20(3): 13-16.
- [8] WANG X., SUN J., HUANG R. Influence of the compounding route on the properties of polypropylene/nano-CaCO₃/ethylene-propylene-diene terpolymer tercomponent composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5): 2268-2272.
- [9] WANG X., XU K. J., XU X. B., et al. Selective particle distribution and mechanical properties of nano-CaCO₃/ethylene-propylene-diene terpolymer/polypropylene composites with high content of nano-CaCO₃[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(4): 2485-2491.

(上接第 75 页)

参考文献

- [1] 华中师范大学. 分析化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 128-130.
- [2] 宋秀丽,易伟. 固体钙指示剂的配比研究[J]. 太原师范学院学报: 自然科学版, 2012, 11(1): 117-121.
- [3] 李栋婵,孙柏,邓天龙. EDTA 容量法测定钙方法的优化研究[J]. 广东微量元素科学, 2007, 14(1): 56-50.

- [4] 朱云勤,陈玲,夏文品. EDTA 测定钙的指示剂选择[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 1999, 16(1): 30-34.
- [5] 张爱梅,崔慧. PVP 增加钙指示剂稳定性的研究[J]. 大学化学, 1993(8): 4-47.
- [6] 李炳焕,刘会媛,马炳存. 表面活性剂对钙指示剂影响的研究[J]. 无机盐工业, 2007, 39(12): 48-51.
- [7] 刘冬莲,刘会媛. 钙指示剂-吐温-80 法测定白云石中的钙含量[J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 52-53.