

文章编号: 0254 - 5357(2009)04 - 0397 - 02

亮绿 SF - 过氧化氢体系催化动力学光度法测定痕量钒

陈宗保, 谢建鹰*
(上饶师范学院化学系, 江西 上饶 334001)

摘要: 在硫酸介质中, 痕量钒(V)能明显催化过氧化氢氧化亮绿 SF 褪色, 通过研究该反应的最佳实验条件和动力学参数, 建立了测定痕量钒的新催化动力学光度法。该方法选择性强、操作简便、快速, 其线性范围为 0.0 ~ 40 ng/mL, 检出限为 5.2 ng/L。方法用于水样及茶叶中痕量钒(V)的测定, 结果满意。
关键词: 亮绿 SF; 过氧化氢; 催化动力学光度法; 钒
中图分类号: O657.32; O614.511 **文献标识号:** B

Determination of Trace Vanadium by Catalytic Kinetic Spectrophotometry in Light Green SF-hydrogen Peroxide System

CHEN Zong-bao, XIE Jian-ying*
(Department of Chemistry, Shangrao Normal College, Shangrao 334001, China)

Abstract: Based on the catalytic effect of vanadium on the discoloring reaction of light green SF oxidized by H₂O₂ in medium of sulfuric acid, a new method for the determination of vanadium(V) was proposed. The optimum determination condition and kinetic parameters have been investigated. The detection limit is 5.2 ng/L with linear range of 0.0 ~ 40 ng/mL for vanadium(V). The method has been applied to the determination of trace vanadium in water and tea samples with satisfactory results.
Key words: light green SF; hydrogen peroxide; catalytic kinetic spectrophotometry; vanadium

钒是生命必需的微量元素, 被生物无机化学列为抗癌元素之一^[1], 因此, 环境样品及食品中痕量钒的测定具有重要意义。催化动力学分析法灵敏度高、操作简便, 近年来利用催化体系测定钒的报道较多^[2-11]。但利用钒催化过氧化氢氧化亮绿 SF 褪色的方法未见报道。本文利用在 H₂SO₄ 介质中, 钒对过氧化氢氧化亮绿 SF 褪色反应有显著催化作用, 且在一定范围内催化反应速度与钒的含量成正比, 建立了测定痕量钒的光度法, 方法适用于水样及茶叶中痕量钒的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

UV - 1201 单光束紫外 - 可见分光光度计(北京瑞利仪器分析公司); TG328A 电光分析天平(上海第二天平仪器厂); JX - 501 型超级恒温器(上海实验仪器厂)。
钒标准储备溶液: 称取 0.1149 g 钒酸铵(NH₄VO₃)溶于 50 mL 热水中, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液 ρ(V) = 50 mg/L。
钒标准溶液: 由钒标准储备溶液逐级稀释为 ρ(V) = 0.10 μg/L 的标准溶液。

亮绿 SF 溶液(1 × 10⁻³ mol/L); H₂SO₄ (0.01 mol/L); H₂O₂ (市售); 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)溶液(1 × 10⁻³ mol/L)。
所用试剂均为分析纯或优级纯, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

于 25 mL 具塞比色管中, 依次加入 4.5 mL 0.01 mol/L H₂SO₄、3.0 mL 亮绿 SF 溶液、适量的钒标准溶液、1.5 mL H₂O₂、0.50 mL CTMAB 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。同时, 做试剂空白。置于 90 ℃ 的恒温水浴中, 保温 20 min, 取出, 立即用流水冷却至室温。然后, 在紫外 - 可见分光光度计上, 用 1 cm 比色皿, 以水为参比, 于波长 635 nm 处, 分别测定催化反应体系的吸光度 A 和试剂空白的吸光度 A₀, 并计算 ΔA 值(即 A₀ - A)。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按 1.2 节的实验方法操作, 在体系中加入一定量的钒标准溶液, 在紫外 - 可见分光光度计上扫描并绘制吸收曲线(见图 1)。结果表明, H₂O₂ 能氧化亮绿 SF 褪色, 而痕量 V(V) 的加入能明显加速 H₂O₂ 氧化亮绿 SF 的褪色反应, 且氧化褪色反应与所加入的 V(V) 量在一定的范围内成正比。所有曲线在

收稿日期: 2008-11-01; 修订日期: 2009-01-24
基金项目: 江西省自然科学基金项目资助(0420025); 上饶师范学院科研基金项目资助(0710)
作者简介: 陈宗保(1978 -), 男, 江西鄱阳县人, 讲师, 从事分析化学教学与科研工作。E-mail: czb19780920@163.com。
通讯作者: 谢建鹰(1957 -), 男, 江西奉新县人, 教授, 从事痕量分析研究。E-mail: xjy8359@sina.com。

635 nm处均有最大吸收值,故实验选择测定波长为 635 nm。

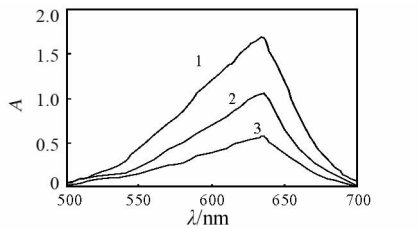


图1 吸收曲线

Fig.1 Absorption curves

1—亮绿 SF + 稀 H₂SO₄; 2—亮绿 SF + 稀 H₂SO₄ + H₂O₂;
3—亮绿 SF + 稀 H₂SO₄ + H₂O₂ + V(V)。

2.2 反应介质的选择

考察了 H₂SO₄、HCl、H₃PO₄、HNO₃ 等常见酸对反应体系的影响,结果表明,在 H₂SO₄ 介质中灵敏度最高,且 0.01 mol/L H₂SO₄ 用量为 4.0 ~ 5.0 mL 时,有较大及恒定的 ΔA 值。本文选择 H₂SO₄ 溶液用量 4.5 mL。

2.3 过氧化氢氧化剂的用量

实验表明,H₂O₂ 用量多,反应速度快,灵敏度低;用量太少,反应速度慢,灵敏度也低;用量在 1.5 mL 时,ΔA 值最大。本文选择 H₂O₂ 用量 1.5 mL。

2.4 CTMAB 表面活性剂的用量

实验表明,CTMAB 等表面活性剂对催化反应有一定的促进作用,且 CTMAB 溶液用量在 0.5 mL 时,ΔA 值最大。本文选择 CTMAB 溶液用量 0.5 mL。

2.5 亮绿 SF 指示剂的用量

亮绿 SF 在褪色反应体系中作指示剂。实验表明,1.0 mmol/L 的亮绿 SF 用量在 3.0 mL 时,灵敏度高且吸光度适宜。本文选择亮绿 SF 溶液用量为 3.0 mL。

2.6 反应温度和反应时间

实验发现,在 60℃ 以下催化反应几乎不进行;当温度在 75 ~ 90℃ 时,随着温度的升高,ΔA 明显增加;温度达到 90℃ 时,ΔA 达到最大值。本实验采用 90℃ 加热条件。在 90℃ 加热下,随着反应时间的增加,ΔA 逐渐增大,20 min 达到最大值。本文选择在反应温度为 90℃ 条件下保温 20 min。

2.7 标准曲线和检出限

在选定的实验条件下,V 的含量在 0 ~ 40 ng/mL 与 ΔA 呈良好的线性关系,其线性回归方程为 ΔA = 7.9153ρ + 0.03712,相关系数为 0.9934。以 11 次空白试验得出标准偏差的 3 倍计算方法检出限为 5.2 ng/L。

2.8 共存离子的影响

对于 1.0 μg V(V),按“1.2 实验方法”操作,相对误差在 ±5% 时,共存离子的允许量(倍数)Mo(VI)、Cd²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Ti(IV)、Li⁺(300)、Cr(VI)、Sn(IV)、Co²⁺(100)、Nb(V)、Ta(V)、K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺(1500)、Pb²⁺、Al³⁺、SiO₃²⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻(1000)、Sr²⁺、Ba²⁺、W(VI)、Ag⁺、Se(IV)、Mn²⁺(20),但等量 Fe³⁺、Cu²⁺ 干扰。实验采用萃取方法进行萃取分离 V(V)^[9],回收率为 99.5%,从而可排除 Fe³⁺、Cu²⁺ 的干扰。

2.9 动力学参数

催化动力学光度法测定 V(V) 的化学反应总方程式可表示如下:

亮绿 SF + H₂SO₄ + H₂O₂ + V(V) → 反应产物

该反应速率方程式可表示为:

-dc_{SF}/dt = k₁c_{SF}^αc_{V(V)}^βc_{H₂SO₄}ⁿc_{H₂O₂}^m

当固定 H₂SO₄ 和 H₂O₂ 的用量,则 c_{H₂SO₄}ⁿ、c_{H₂O₂}^m 可视为常数,上述反应速率方程式可表示为: -dc_{SF}/dt = k₂c_{SF}^αc_{V(V)}^β
采用孤立法测定反应级数,测得 α = 0,β = 1,即本反应对亮绿 SF 为零级反应,对 V(V) 为一级反应。

3 样品分析

3.1 水样分析

取一定量水样于烧杯中,加 HNO₃ - HClO₄ 混合酸,加热蒸发至干,用 0.01 mol/L H₂SO₄ 溶解残渣,用萃取方法萃取分离 V,并转入 50 mL 容量瓶中,定容。

3.2 茶叶分析

将茶叶洗净,烘干,称取 1.0 ~ 2.0 g(精确至 0.0001 g)试样置于瓷坩埚中,在电炉上炭化后,在马弗炉中于 700℃ 灰化。冷却后,加入 5 mL 水和数滴 1 mol/L HCl,再加数滴 H₂O₂,加热至沸。冷却后,用萃取方法萃取分离 V,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

分别移取水样和茶叶配制而成的溶液 3.0 mL,按 1.2 节实验方法操作,测定结果见表 1。

表1 水样和茶叶样品中钒的测定^①

Table 1 Determination results of vanadium in water and tea samples

样品	分次測定值 (n = 5)					平均值	钒标准加入量 /μg	回收率 R/%	RSD/%
水样 1	1.135	1.155	1.148	1.143	1.172	1.15	1.0	99.4	4.67
水样 2	0.475	0.485	0.477	0.474	0.489	0.48	0.50	98.5	5.83
茶叶 1	1.210	1.229	1.232	1.238	1.231	1.23	1.0	101.2	2.76
茶叶 2	0.655	0.643	0.649	0.651	0.653	0.65	0.50	99.8	3.4

① 水样中钒的测定值单位为 μg/mL,茶叶为 μg/g。

4 参考文献

[1] 魏磊磊. 钒与人类[J]. 健康微量元素与健康研究, 2003, 20(6): 64 - 65.
[2] 莎仁,阿古拉,庄晓娟. 催化动力学褪色光度法测定痕量钒[J]. 分析试验室, 2005, 24(8): 36 - 41.
[3] 韩长秀,王爱香,冯尚彩. 钒 - KBrO₃ - 偶氮胭脂 B 催化光度法测定痕量钒(V)[J]. 分析科学学报, 2005, 21(4): 438 - 440.
[4] 王爱香. 甲基绿 - 钒(V) - 溴酸钾催化体系测定超痕量钒的研究[J]. 分析试验室, 2005, 24(10): 40 - 43.
[5] 李志梅,陈国树. 催化动力学的新体系测定痕量钒(V)[J]. 分析试验室, 2004, 23(5): 56 - 58.
[6] 谢建鹰,彭杰,何俊涛. 亮绿 SF - 过氧化氢催化动力学光度法测定痕量铁[J]. 冶金分析, 2007, 27(8): 73 - 75.
[7] 杨志毅,李祖碧,郭洁,曹秋娥. 核固红 - 溴酸钾催化动力学光度法测定痕量钒[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(5): 324 - 326.
[8] 李志梅,陈国树. 催化动力学分光光度法测定痕量钒(V)[J]. 分析化学, 2004, 32(9): 1171 - 1174.
[9] 李志梅,陈国树. 催化动力学光度法测定痕量钒(V)的研究[J]. 分析科学学报, 2004, 20(6): 616 - 618.
[10] 陈华萍,王照丽,黄乾明,印家健. 溴酸钾 2RB 体系催化动力学光度法测定痕量钒[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(4): 426 - 429.
[11] 徐琼,周之荣. 偶氮胭脂 B - 重铬酸钾体系催化动力学光度法测定痕量钒[J]. 食品科技, 2008(4): 174 - 178.