

催化光度法测定水中痕量钒

詹汉英, 乔素华, 伊红英

(陕西师范大学 化学系, 陕西 西安 710062)

摘要:在柠檬酸存在下的硫酸介质中,钒(V)催化溴酸钾氧化结晶紫为指示反应,通过条件选择,建立了催化光度法测定痕量钒的新方法。在90℃恒温水浴中加热反应12 min,测定钒的线性范围为0.4~100 ng/25 mL,测定下限低达0.016 ng/mL。该法灵敏度高,选择性好,直接应用于环境水样中超痕量钒的测定,结果满意。

关键词:钒;催化光度法;结晶紫;水分析

中图分类号:O657.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(2001)01-0041-03

钒(V)对许多均相反应都有催化作用,利用其催化性质建立了许多高灵敏度测定痕量钒的动力学分析方法^[1-6],但绝大多数方法都受 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子的严重干扰,无法直接应用于样品分析。本文发现在稀硫酸介质中,当有柠檬酸存在时,钒(V)对溴酸钾氧化结晶紫褪色的反应有强烈的催化作用,以此作为指示反应建立了动力学光度法测定痕量钒的新方法,方法不仅灵敏度高,而且具有极好的选择性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

722 光栅分光光度计;CS501 型超级恒温器。

钒(V)标准溶液:使用偏钒酸铵配成1.000 mg/mL 贮备液,使用时适当稀释;结晶紫溶液:0.40 mmol/L;溴酸钾溶液:0.20 mol/L;柠檬酸溶液:1.0 mol/L;硫酸溶液:1.0 mol/L;醋酸钠溶液:2.0 mol/L。所用试剂均为分析纯或优级纯,水为二次去离子水。

1.2 实验方法

在25 mL 比色管中加入0.4 mL 硫酸溶液,0.4 mL 柠檬酸溶液,1.20 mL 结晶紫溶液,适量钒(V)标准溶液,0.15 mL 溴酸钾溶液,迅速用水稀释至刻度,放入90℃恒温水浴中加热反应,同时计时,准确加热12 min后,加入1.0 mL 醋酸钠溶液终止反应,

并将比色管置于冷水中冷却。待冷至室温后,以水作参比,用1 cm 比色皿在波长599 nm 处测定吸光度A,同时测定空白溶液吸光度 A_0 ,以 $\log(A_0/A)$ 对钒进行测量。为求直观、方便,以 $\Delta A(A_0 - A)$ 最大为选择的最佳条件。

2 结果与讨论

2.1 钒(V)对溴酸钾氧化结晶紫褪色的催化作用

结晶紫溶液在反应前后的吸收光谱如图1所示。比较曲线2与曲线1可以看出,溴酸钾可以缓慢

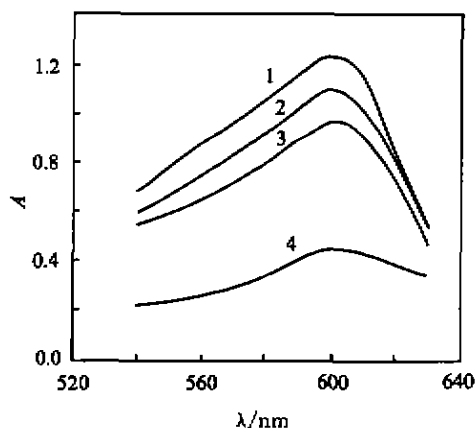


图1 结晶紫吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of crystal violet

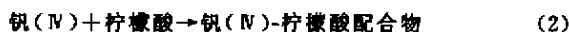
1 结晶紫+ H_2SO_4 ; 2 曲线1+ $KBrO_3$;
3 曲线2+钒(V); 4 曲线3+柠檬酸

收稿日期:2000-03-01

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(97H09)

作者简介:詹汉英(1966-),女,新疆哈密人,陕西师范大学实验师,从事分析化学及教学法实验研究。

地将结晶紫氧化褪色,此即空白反应。当有微量钒(V)存在时(曲线 3),最大吸收波长保持不变,但峰高降低,说明钒(V)对溴酸钾氧化结晶紫褪色具有催化作用;柠檬酸的存在(曲线 4)可使钒(V)的催化活性得到极大的加强,说明柠檬酸具有活化作用。结合实验现象,对可能的反应机理推断如下:



钒(V)在体系中起催化剂的作用,反应控制步骤是反应(1),故催化反应对钒(V)呈一级反应。

2.2 反应介质及反应物浓度的选择

该催化反应在酸性条件下进行,通过对盐酸、硫酸、磷酸反应介质的比较,发现在硫酸介质中反应效果最佳。硫酸用量的影响如图 2 所示,硫酸用量在 0.4 mL 以下,随加入量增加 ΔA 增大;硫酸用量超过 0.4 mL, ΔA 又有所下降。本法选择硫酸用量为 0.4 mL,此时体系中硫酸浓度为 16 mmol/L。

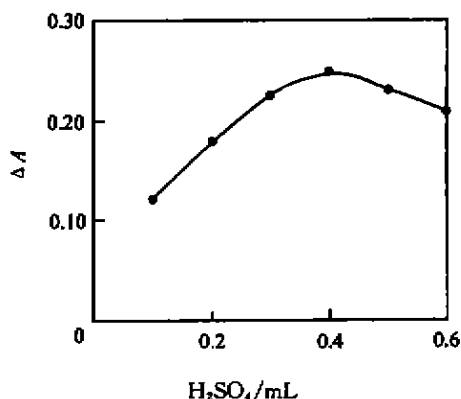


图 2 硫酸用量的影响

Fig. 2 Effect of sulfuric acid

催化反应和非催化空白反应速度都随溴酸钾浓度增大而加快,但溴酸钾用量在 0.15 mL 以下,随加入量增加 ΔA 增大;溴酸钾用量超过 0.15 mL, ΔA 有所下降。本法选择溴酸钾用量为 0.15 mL,此时体系中溴酸钾浓度为 1.2 mmol/L。

结晶紫是该催化褪色反应的指示剂,浓度过高非催化空白反应液吸光度值过大,产生较大的读数误差,过低又影响测定钒的线性范围。本文选择结晶紫溶液加入量为 1.2 mL,此时体系中结晶紫浓度为 0.02 mmol/L,非催化空白反应液吸光度值为 1.10。

2.3 活化剂的选择

柠檬酸、磺基水杨酸^[1,2,4]、抗坏血酸^[3,4]作为活化剂能使测钒灵敏度提高。本体系中加入柠檬酸确

能提高测钒灵敏度;磺基水杨酸无活化作用,反而有抑制作用;抗坏血酸活化能力虽高于柠檬酸,但加入后测钒无线性关系。因此,本法选择柠檬酸作活化剂,柠檬酸用量影响如图 3 所示,当加入柠檬酸溶液 0.4 mL 时,测钒灵敏度提高约 17 倍。

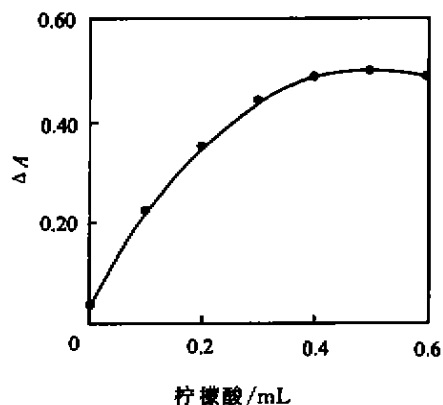


图 3 柠檬酸用量的影响

Fig. 3 Effect of citric acid

2.4 反应温度的影响

该催化反应在 50℃ 以下几乎不进行,50℃ 以上催化反应速度随温度升高迅速加快,但非催化空白反应速度也同时增加,温度升至 90℃ 时, ΔA 达最大值,此后 ΔA 有所降低。本文选择在 90±0.5℃ 水浴中加热反应。

2.5 反应时间与校准曲线

反应时间对测定钒的影响如图 4 所示,反应时间愈长,校准曲线斜率愈大,即测定灵敏度愈高,但线性范围缩小。

当反应时间为 12 min 时, $\log(A_0/A)$ 值与钒量之间在 0~100 ng/25 mL 范围内呈良好的线性关系。此时的测定下限低达 0.016 ng/mL 钒。

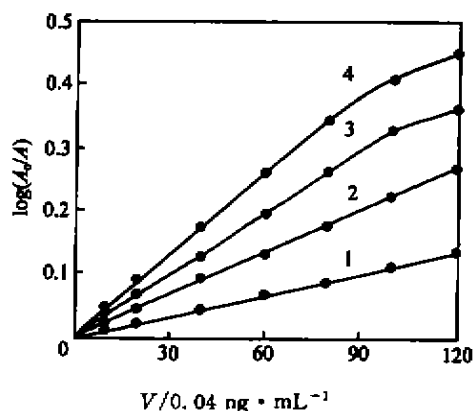


图 4 校准曲线

Fig. 4 Calibration graph

反应时间: 1 5 min; 2 8 min; 3 12 min; 4 15 min

2.6 共存离子的影响

对 50 ng/25 mL 钒的测定,500 倍量 Fe(Ⅱ), Cu(Ⅰ), Co(Ⅰ), Pd(Ⅰ), Cd(Ⅰ), Ag(Ⅰ), Mn(Ⅰ), Zn(Ⅰ), Mg(Ⅰ), Sr(Ⅰ), Hg(Ⅰ), Pb(Ⅰ), Ni(Ⅰ), Cr(Ⅲ), Ce(Ⅳ), W(Ⅵ), Ba(Ⅰ), Ca(Ⅰ), NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, I⁻ 不干扰测定,200 倍量 Br⁻, 40 倍量 Cr(Ⅵ) 和 0.01 mol/L H₂PO₄⁻ 也不干扰测定。这

表明本法具有很好的选择性,特别是允许 500 倍量以上的 Fe(Ⅱ), Cu(Ⅰ) 共存,这就优于多数测定痕量钒的催化光度法。

2.7 样品分析

水样采集后静置,必要时过滤,各取 10 mL 直接按实验方法进行分析,并作回收试验,结果列于表 1。

表 1 水样分析结果

Tab. 1 The results of determination for natural water sample

水 样	测得钒量*/ng	样品含量/μg·L ⁻¹	加入钒量/ng	测得总钒量/ng	回收率/%
机井水	1.7±0.15	0.17	20.0	22.5	104.0
			40.0	40.4	96.8
自来水	10.8±0.46	1.08	20.0	30.4	98.0
			40.0	48.3	93.8
植物园水	24.5±0.71	2.45	20.0	43.8	96.5
			40.0	61.6	92.8

* 四次测定平均值±标准偏差

参考文献:

- [1] ZHANG Z Q, LIU X P, ZHAN H Y. Flow injection catalytic determination of vanadium using the indicator reaction between victoria blue B and bromate and a citric acid activator[J]. Anal Lett, 1999, 32: 2 115-2 126.
- [2] MOTTOLA H A, PEREZ-BENDITO D. Kinetic determinations and some kinetic aspects of analytical chemistry[J]. Anal Chem, 1994, 66, 131-162.
- [3] SUGIYAMA M, HORI T. Air-segmented continuous-flow analysis for vanadium based on a catalytic reaction with Bindschedler's green leuco base[J]. Anal Chim Acta, 1992, 261, 189-196.
- [4] 薛封和, 张志琪, 陈 颢. 超痕量钒的催化比色测定[J]. 分析化学, 1989, 17: 622-624.
- [5] 刘国均, 李锦晰, 赵秀梅. 流动注射催化光度法测定化探样品中痕量钒[J]. 分析化学, 1996, 24: 838-840.
- [6] 张志琪, 詹汉英, 祝 辉. 以还原褪色反应催化光度法测定痕量钒[J]. 分析化学, 1996, 24: 172-174.

(编 辑 杨丙雨)

Catalytic spectrophotometry for the determination of trace vanadium based on the indicator reaction between crystal violet and potassium bromate

ZHAN Han-ying, QIAO Su-hua, YI Hong-ying

(Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: A new catalytic spectrophotometry for the determination of trace vanadium was developed. It is based on oxidation decoloration of crystal violet with potassium bromate in sulfuric acid medium and in the presence of citric acid as activator. The range of determination is from 0.4 to 100 ng/25 mL vanadium (V). This method is of good selectivity and has been applied directly to the determination of ultra-trace vanadium in natural water with satisfactory results.

Key words: vanadium; crystal violet; catalytic spectrophotometry; water analysis