

催化光度法测定痕量 Cr^{6+} Catalytic Spectrophotometric Determination of Trace Cr^{6+}

唐宁莉

Tang Ningli

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 根据 pH值为 5.0的 HAc-NaAc溶液中, Cr^{6+} 催化 H_2O_2 氧化四氯四碘荧光素二钠的褪色反应, 建立催化动力学光度法测定痕量 Cr^{6+} 的新方法。新方法的检出限为 1.05×10^{-9} g/ml, 测定线性范围为 0~ $35 \mu\text{g/L}$ Cr^{6+} 。新方法用于天然水中痕量 Cr^{6+} 的测定, 结果良好。

关键词 催化动力学光度法 Cr^{6+} 四氯四碘荧光素二钠

中图分类号 O657.32

Abstract A new sensitive kinetic method is proposed for the determination of Cr^{6+} . The method is based on its catalytic effect on the redox reaction between hydrogen peroxide and tetrachlorotetraiodo-fluorescein disodium in HAc-NaAc solution of pH= 5.0. The detection limit of Cr^{6+} in this method is 1.05×10^{-9} g/ml and the linear response is in the range of 0~ $35 \mu\text{g/L}$ Cr^{6+} . The method has been applied to the determination of Cr^{6+} in natural water samples with satisfactory results after the water samples being treated by 732 positive ion exchange resin.

Key words catalytic kinetic spectrophotometry, Chromium (VI), tetrachlorotetraiodo-fluorescein disodium

铬在工业中应用广泛,对环境造成污染的影响也较大,特别是 Cr^{6+} 易被人体吸收和积蓄,毒性较大,因此, Cr^{6+} 是环境监测中的必测项目之一。催化动力学光度法测定 Cr^{6+} 已有报道^[1,2],作者在实验中发现,在 pH值 5.0的 HAc-NaAc溶液中, Cr^{6+} 对 H_2O_2 氧化四氯四碘荧光素二钠(虎红)的褪色反应具有较强的催化作用。据此本文建立催化动力学光度法测定痕量 Cr^{6+} 的新方法。方法的检出限为 1.05×10^{-9} g/ml,测定线性范围为 0~ $35 \mu\text{g/L}$ Cr^{6+} ,经 732型阳离子交换树脂分离干扰后,用于天然水中痕量 Cr^{6+} 的测定,结果良好。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722型光栅分光光度计, 501型超级恒温器, 秒表。

HAc-NaAc缓冲溶液: pH值为 5.0; H_2O_2 溶液:

15%; 虎红溶液: 0.01%水溶液; Cr^{6+} 标准溶液: 用分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配成含 Cr^{6+} 1g/L的储备液,用时稀释至 $0.1 \mu\text{g/ml}$ 的工作液; 732型阳离子交换树脂: 使用前用盐酸浸泡,再用蒸馏水洗至中性。以上所用试剂为分析纯以上,所用水为一次蒸馏水。

1.2 实验方法

分别取两支 25 ml具塞比色管,依次加入 pH值为 5.0的 HAc-NaAc缓冲溶液 0.3 ml, H_2O_2 溶液 0.9 ml, 虎红溶液 2.5 ml, 其中一支管中加入一定量的 Cr^{6+} 标准液(条件实验时加 $0.2 \mu\text{g}$),另一支不加水稀释到 10 ml刻度。摇匀,半开玻璃塞,放入沸水浴中加热 20 min后取出,盖上玻璃塞,流水冷却 5 min 然后在 722型分光光度计上,用 1 cm比色皿,以蒸馏水为参比,于 545 nm处分别测定非催化反应和催化反应的吸光度 A_0 和 A , 并求 $\Delta A = A_0 - A$

2 结果与分析

2.1 吸收曲线

按实验方法操作,分别测定不同体系溶液在 510

~ 570 nm 的吸光度, 并作吸收曲线如图 1 由图可知, 曲线 1 与 2 几乎完全重合, 说明 Cr^{6+} 对虎红无氧化作用; 曲线 3 说明 H_2O_2 能氧化虎红并使其褪色, Cr^{6+} 的加入使反应速度明显加快, 所以起催化作用。各体系在 545nm 处 ΔA 值最大, 灵敏度最高, 故选择 545 nm 为测定波长。

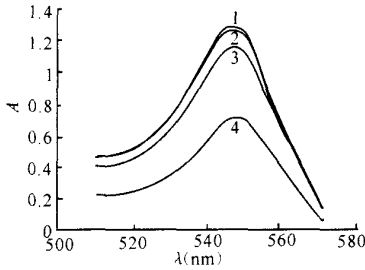


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

1: 缓冲液+ 虎红, 水为对照; 2 缓冲液+ 虎红+ Cr^{6+} (0.2g), 水为对照; 3 缓冲液+ 虎红+ H_2O_2 , 水为对照; 4 缓冲液+ 虎红+ H_2O_2 + Cr^{6+} (0.2g), 水为对照。

1: Color reagent, water as CK; 2 Color reagent+ Cr^{6+} , water as CK; 3 Reagent blank, water as CK; 4 Reagent blank+ Cr^{6+} , water as CK.

2.2 条件实验

2.2.1 反应介质的选择和缓冲液的影响

在 pH 值不同的 HAc-NaAc 缓冲液中, 体系的反应结果见表 1 由表可知, 当 pH 值小于 5.0 时, ΔA 值随 pH 值的增大而增大, 当 pH 值大于 5.0 时, ΔA 值随 pH 值的增大而减小, pH 值等于 5.0 时, ΔA 值最大, 故选用 pH 值为 5.0 的缓冲液为反应介质。

表 1 不同 pH 值 HAc-NaAc 缓冲液的影响

Table 1 Effect of different pH value of HAc-NaAc

pH 值	pH value	ΔA
3.8	3.8	0.012
4.6	4.6	0.334
5.0	5.0	0.403
5.6	5.6	0.183

表 2 显示当 pH 值 5.0 的 HAc-NaAc 缓冲液用量在 0.3~ 0.4ml 时, ΔA 值较大且较稳定, 故本文选用 0.3ml

表 2 pH 值为 5.0 时 HAc-NaAc 缓冲液的影响

Table 2 Effect of HAc-NaAc of pH value 5.0

HAc-NaAc (ml)	ΔA
0.0	0.345
0.1	0.563
0.2	0.494
0.3	0.422
0.4	0.427
0.5	0.287

2.2.2 反应温度的影响

从表 3 可知, 温度低于 50°C 体系基本上不反应, 50~ 90°C 反应很慢, 90°C 以后反应速率明显增大, 100°C 达到最大值 故选择 100°C 为反应温度, 并采用流水冷却终止反应

表 3 温度和反应时间的影响

Table 3 Effect of temperature and reaction time

温度	ΔA	反应时间	ΔA
Temperature (°C)		Reaction time (min)	
40	0.001	15	0.297
50	0.005	17	0.335
70	0.014	19	0.399
90	0.084	20	0.421
100	0.458	21	0.445
		22	0.464
		23	0.490
		24	0.480
		25	0.477

2.2.3 反应时间的影响

从表 3 可知, 反应时间为 15~ 23 min 时, ΔA 与 t 成线性关系其线性回归方程为: $\Delta A = - 0.07503 + 0.02464t, r = 0.9975$ 本文选用加热时间为 20min

2.2.4 H_2O_2 用量的影响

从表 4 可知, H_2O_2 用量在 0.8~ 1.0 ml 时, ΔA 值较大且较稳定。本文选用 0.9 ml

表 4 过氧化氢和虎红的影响

Table 4 Effect of H_2O_2 and tetrachlorotetraiodo-fluorescein disodium

H_2O_2 (ml)	ΔA	虎红	
		Tetrachlorotetraiodo-fluorescein disodium (ml)	ΔA
0.6	0.353	1.0	0.187
0.8	0.412	1.5	0.295
0.9	0.413	2.0	0.411
1.0	0.416	2.5	0.487
1.1	0.459	3.0	0.496
1.2	0.490	3.5	0.501
1.4	0.441		

2.2.5 虎红用量的影响

从表 4 可知, 虎红用量小于 2.5 ml 时, 反应速率随其用量的增大而增大; 大于 2.5 ml 以后, 反应速率随其用量的增大而缓慢增大。经多次实验验证, 用量超过 2.5 ml 时, 体系的稳定性和重现性会下降, 所以选用虎红的量为 2.5 ml

2.3 体系的稳定性

在 100°C 反应 20 min 后, 用流水冷却 5 min, 体系

至少可稳定 75 min

2.4 工作曲线

在选定的最佳条件下, Cr^{6+} 为 $0 \sim 35 \mu g/L$ 时与 ΔA 有良好的线性关系, 其线性回归方程为:

$$\Delta A = 2.78 \times 10^{-3} + 2.34 \times 10^{-2} C (\mu g/L), r = 0.9996$$

2.5 精密度与检出限

同时测定 11 份空白和含 $0.2 \mu g Cr^{6+}$ 标准的试液, 其标准偏差分别为 0.008 和 0.0079, 相对标准偏差分别为 0.69% 和 1.13%。由此可见方法的精密度较好。

按 11 次空白实验的标准偏差的 3 倍除以工作曲线的斜率求出检出限为 $1.05 \times 10^{-9} g/ml$

2.6 共存离子的影响

在 10 ml 溶液中, 测定 $0.2 \mu g Cr^{6+}$, 当相对误差 $\leq \pm 10\%$ 时, 下列离子 (倍数) 不干扰测定: F^-

表 5 水样中 Cr^{6+} 测定结果

Table 5 Determination results of Cr^{6+} in water samples

样品 Sample	测定值 Single test (μg)				RSD (%)	水样中 Cr^{6+} 含量 Content ($\mu g L^{-1}$)	平均加标量 Addition (μg)	平均加标 测得值 Total (μg)	回收率 Recovery (%)
	1	2	3	平均值 Average					
东江水 Dongjiang water	0.0475	0.0450	0.0458	0.0461	2.8	2.56	0.2	0.251	102
井水 Well water	0.0471	0.0437	0.0428	0.0445	5.1	2.23	0.2	0.235	95

由表 5 可知, 样品经 732 型阳离子交换树脂处理消除干扰后, 测定结果的相对标准偏差小于 5%, 2 种样品的回收率分别为 95% 和 102%, 符合痕量分析要求。

参考文献

- 1 项苏留, 陆振荣. 用过氧化氢氧化溴邻苯三酚红的催化动力学光度法测定钢中的微量铬. 光谱实验室, 1999, 16(3):

(8550); SO_4^{2-} (8000); Cl^- (5875); Na^+ (5750); NO_3^- (3220); Mg^{2+} (2000); NO_2^- (1500); K^+ , Ca^{2+} (1000); NH_4^+ , Ba^{2+} (560); Br^- (500); Pb^{2+} , As^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mo^{6+} (100); Bi^{3+} , Cu^{2+} (50); Zn^{2+} (40); I^- (15); Hg^{2+} (10); Co^{2+} (3); Fe^{3+} (2); Al^{3+} (1); Cr^{3+} (0.5) 允许量较小的金属离子的干扰可经 732 型阳离子交换树脂处理除去^[3]。

3 实例应用

分别取东江水 450 ml, 井水 500 ml, 其中东江水样用滤纸干过滤, 2 种水样都经 732 型阳离子交换树脂处理 (过柱) 之后滴 滴浓硝酸蒸发至 30 ml 左右, 调节酸度至中性, 定容于 50 ml 容量瓶中。东江水浓缩 9 倍, 井水浓缩 10 倍。再分别移取 2 ml 水样按实验方法进行测定, 并做加标回收实验 结果见表 5

251~ 253.

- 2 何荣桓, 王建华. 新催化动力学光度法测定花青 - H_2O_2 体系测定痕量铬 (VI). 分析实验室, 2000, 19(1): 24~ 26.
- 3 刘 峥, 王学燕. 催化动力学光度法测定痕量铬 (VI) 的研究. 分析化学, 1996, 24(2): 164~ 167.

(责任编辑: 邓大玉)

用合成的碳水化合物制造疫苗

科学家合成了一种安全、有效的基于碳水化合物的疫苗, 这个疫苗是针对一种引起髓膜炎的细菌的。这一合成碳水化合物疫苗的成功显示, 有了合成碳水化合物的生产, 人们也许能较廉价和容易地制造针对其它细菌疾病的疫苗。文章作者报告说, 这个疫苗和靠从细菌采集碳水化合物制造的传统疫苗效果一样。专家们评价这是第一个大规模生产的、并经临床评估的合成碳水化合物疫苗。他们描述了用一个来自 B 型流感嗜血杆菌的合成碳水化合物抗原批量成产和评估疫苗的过程。

据《科学时报》