

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2012.01.023

在 β -环糊精存在下催化动力学光度法测定铬(VI)

赵立杰^{1*} 靳凤丹² 汪建新¹ 白丽明¹

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化工学院 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
2. 燕山大学 环境与化学工程学院 河北 秦皇岛 066004)

摘要:在 β -环糊精存在下 根据铬催化溴酸钾氧化罗丹明 B 的褪色反应 建立了测定痕量铬的新方法. 实验结果表明: 方法的最大吸收波长为 575 nm, 铬量在 0.007 ~ 0.27 mg/L 范围内符合比尔定律 表观摩尔吸光系数为 $1.95 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 用于钢样中铬含量的测定 结果与认定值吻合.

关键词: 铬; 催化动力学光度法; β -环糊精

中图分类号: O657.3 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2012)01-0103-03

Determination of Trace Chromium(VI) by Catalytic Photometry in the Presence of β -Cyclodextrin

ZHAO Li-jie^{1*}, JIN Feng-dan², WANG Jian-xin¹, BAI Li-ming¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: A new catalytic spectrophotometric method for the determination of trace chromium(VI) was developed based on the oxidation of rhodamine B with potassium bromate catalyzed by chromium(VI) in the presence of β -cyclodextrin. The result showed that the maximum absorbance wave length is at 575 nm. The Beer's law is obeyed in the range of 0.007 ~ 0.27 mg/L with apparent molar absorption of $1.95 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The proposed method was applied to determination of trace chromium(VI) in steel samples and the results are agreement with certified values of samples.

Key words: chromium(VI); catalytic photometry; β -cyclodextrin

0 引言

铬(VI)是环境中主要的重金属污染物之一,也是环境监测的重要指标,测定铬的方法有很多^[1-2],其中动力学光度法所需仪器简单、灵敏度高、选择性好,是测定痕量金属元素的一种有效方法^[3].近年来有许多关于催化动力学光度法测铬的报道^[4-5],但多数方法的线性范围窄,选择性不够好,因此建立高灵敏度、高选择性和线性范围宽的分析方法很有实际意义.应用 β -环糊精(β -CD)作为增敏剂测定痕量铬尚未见报道.实验表明,在 β -环糊精存在下,溴酸钾氧化罗丹明 B 的褪色反应,铬具有明显的催化作用,其灵敏度高,选择性好,用于铁标样中痕量铬的测定,结果令人满意.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

721 型分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);pHS-3C 型酸度计(上海精密科学仪器有限公司).铬(VI)标准溶液:准确称取于 120 °C 下干燥 2 h 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物 0.025 00 g,用水溶解后转至 250 mL 容量瓶中,用水稀至刻线摇匀,则此铬溶液浓度为 17.68 mg/L($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度为 100 mg/L).用时稀释至 1 μg /L.罗丹明 B 溶液:0.1 g/L;溴酸钾溶液:150 g/L; β -糊精溶液:10 g/L;硫酸溶液:0.1 mol/L.以上试剂均为分析纯,所用用水为蒸馏水.

收稿日期:2011-06-18;修订日期:2011-10-06;* .通讯联系人,E-mail:15084591092@163.com

基金项目:国家教育部留学归国人员科研启动基金项目(2009-36-1341)

作者简介:赵立杰(1968-),女,黑龙江双城人,副教授,硕士,主要从事超分子化学领域的研究.

1.2 实验方法

于两只 25 mL 比色管中,一只加入一定量的铬标准溶液,一只不加,向两只比色管中分别依次加入硫酸溶液 3 mL,溴酸钾溶液 4 mL,罗丹明 B 溶液 2.0 mL,β-环糊精溶液 2 mL,每加一种溶液均需摇匀,最后用水稀释至刻线摇匀.将两只比色管同时放入 90 °C 的水浴中加热 15 min,迅速取出,用冰水冷却 5 min.用 1 cm 比色皿,以蒸馏水为参比,在 575 nm 处分别测催化反应的吸光度 A 和非催化反应的吸光度 A_0 ,计算 $\Delta A = A_0 - A$.

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法制备试液与空白试液,分别绘制其吸收光谱图(见图 1).图 1 表明,非催化反应及催化反应的吸收曲线的最大吸收波长均在 575 nm,故选 575 nm 作为测定波长.

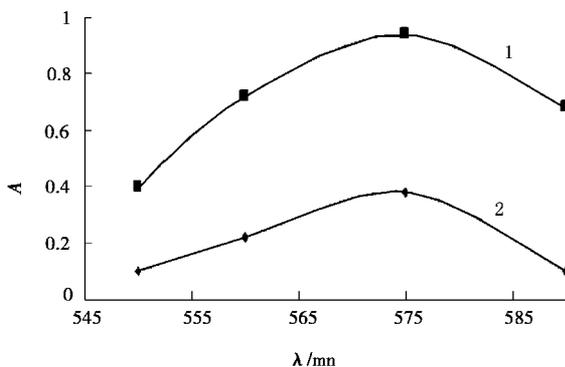


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1. 硫酸 + 溴酸钾 + 罗丹明 B / 水参比
2. (1) + Cr(VI) / 试剂空白参比

2.2 增敏剂的选择

考察了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠,阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲胺、氯化十四烷基苄基二甲胺、氯化十六烷基吡啶,非离子表面活性剂吐温 80、曲拉通 X-100 和 β-环糊精的影响.结果表明:β-环糊精效果最好,在 β-环糊精存在下,吸光度值明显降低,选择加入 2.0 mL β-环糊精,ΔA 值最大,且重现性好.

2.3 酸度的选择

催化反应适宜于酸性介质中进行,本实验选用不同 pH 的硫酸溶液进行实验.研究结果表明,采用 0.01 mol/L 硫酸溶液 2.0 ~ 4.0 mL,ΔA 值最大,故选择硫酸溶液的量 3.0 mL.

2.4 罗丹明 B 用量的选择

实验结果表明,罗丹明 B 用量在 1.5 ~ 2.5 mL 时催化效果最好,故实验选择 2.0 mL.

2.5 溴酸钾用量的选择

实验结果表明,溴酸钾用量在 3.0 ~ 5.0 mL 时催化效果最好,故实验选择 4.0 mL.

2.6 反应温度和应时间的确定

室温下 Cr(VI) 对氧化反应无催化作用,加热至 60 °C 时催化作用开始明显,90 °C 时 ΔA 值最大,催化效果最佳,故选择反应在 90 °C 水浴中进行.90 °C 时 10 ~ 15 min 内 ΔA 随时间的增加而加大,15 min 后 ΔA 减小,本实验选择反应时间为 15 min.

2.7 终止催化反应的方法

体系以冰水急剧冷却 5 min 即可有效地终止反应.冷却后 2 h 内,ΔA 值不变,体系稳定.

2.8 工作曲线

移取不同量的 Cr(VI) 标准溶液,按实验方法测定,以 ΔA 对 Cr(VI) 量绘制标准曲线,Cr(VI) 量在 0.007 ~ 0.27 mg/L 范围内符合比尔定律,其线性回归方程为: $\Delta A = 3.662\rho + 0.016$, $r = 0.9987$,表观摩尔吸光系数为 $1.95 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.9 共存离子的影响及干扰的消除

在 25 mL 溶液中,测定 8 μg Cr(VI) 时,分别加入不同量的干扰离子进行实验,相对误差在 ± 5% 以内的下列离子对体系无影响(括号内为干扰限量,单位均为 μg): Na⁺ (1 000)、K⁺ (1 600)、NH₄⁺ (1 000)、Ag⁺ (500)、Pb²⁺ (40)、Zn²⁺ (20)、Bi³⁺ (120)、Pb²⁺ (75)、Al³⁺ (150)、Ca²⁺ (800)、Mg²⁺ (700)、Sn²⁺ (60).加入 1% 的 EDTA 0.5 mL 可消除 Cu²⁺ 和 Fe³⁺ 的干扰.

2.10 样品分析

称取 0.100 0 g 合金钢样加入 5 mL 王水溶解后,加入 1 mL 硫酸加热,再用 100 g/L 的 NaOH 溶液调至强碱性(pH 约等于 12),加入 H₂O₂ 氧化 Cr³⁺ 为 Cr(VI),加热分解 H₂O₂,冷却,过滤除去不溶性杂质,滤液定溶于 100 mL 容量瓶中,摇匀,按实验方法进行测定,测定结果见表 1.

表 1 分析结果

| 样品 | 认定值 | 测定值 | $R_{SD}/\%$ |
|----------|------|-------|-------------|
| BH0507-2 | 0.27 | 0.275 | 2.0 |
| 136# | 0.86 | 0.864 | 1.8 |

3 结论

在 β -环糊精存在下, 铬催化溴酸钾氧化罗丹

明 B 褪色反应测定铬, 方法简便快速, 重现性好, 灵敏度高, 测定结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 李永强, 王金中, 王崇妍. 荧光猝灭法快速测定环境水中痕量铬(III) [J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2006, 19(2): 217-219.
- [2] 冯尚彩, 赵爱华. 铬(VI) - 溴酸钾- 结晶紫体系测定水中痕量铬(VI) [J]. 光谱实验室, 2006, 19(3): 383-385.
- [3] 陈国珍, 黄贤智, 刘文坛, 等. 紫外- 可见分光光度法(上册) [M]. 北京: 原子能出版社, 1993.
- [4] 曹永林, 陈恕华. 催化光度法分析电镀废液中 Cr(VI) [J]. 理化检验—化学分册, 1994, 30(3): 177-179.
- [5] 张珩, 刘杰, 于德华. 过氧化氢氧化罗丹明 B 催化分光光度法测定水中痕量铬(VI) [J]. 冶金分析, 1999, 19(4): 57-59.

责任编辑: 张建合

我校学报在河南省高校学报综合质量评估中成绩优异

中共河南省委高校工委、河南省教育厅日前公布了河南省高校学报综合质量评估结果, 我校学报成绩优异, 哲学社会科学版和自然科学版学报分别被评为“河南省高校学报综合质量评估优秀社会科学期刊”和“河南省高校学报综合质量评估优秀自然科学期刊”; 同时, 我校韩伟教授、张建合编审被评为河南省高校学报优秀主编。

我校学报定位准确, 始终坚持正确的办刊方向, 以质量求生存, 以特色谋发展, 深受社会各界好评, 哲社版学报入选“全国百强社科学报”, 自然科学版学报入选“全国中文核心期刊”。此次再获殊荣是省委高校工委、教育厅对我校学报质量的肯定与鼓励。

(本刊编辑部)

