

文章编号: 1006-544X(2003)04-0469-04

# 催化动力学光度法测定微量钒(V)

刘 峥<sup>1</sup>, 冯小珍<sup>2</sup>

(1. 桂林工学院 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004; 2. 桂林南药股份有限公司, 广西 桂林 541002)

**摘要:** 研究了 pH=2 的弱酸性介质中, 钒(V) 催化溴酸钾氧化靛蓝胭脂红褪色的指示反应和反应机理, 确定了催化褪色反应测定钒(V) 的动力学条件, 考察了 20 多种共存物质对测定的影响, 建立了一种新的测定微量钒(V) 的动力学方法. 方法的线性范围: 0 ~ 0.278 mg/L, 0.278 ~ 0.833 mg/L. 用于食品样、矿样中钒(V) 的测定, 结果满意.

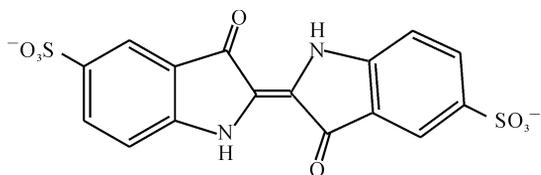
**关键词:** 钒(V); 催化动力学光度法; 靛蓝胭脂红

**中图分类号:** O657.32

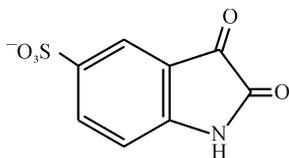
**文献标识码:** A<sup>①</sup>

催化动力学方法由于其具有低的检测限和高的灵敏度, 操作简便, 分析速度快, 不需要价格昂贵、结构复杂的仪器设备, 只利用普通的分光光度计即可完成测试任务, 便于推广使用等特点, 日益受到广大分析工作者的重视. 已报道测定微量钒(V) 的体系有几十种<sup>[1]</sup>, 但用靛蓝胭脂红作为指示剂, 利用催化动力学光度法测定微量钒(V) 未见报道.

靛蓝胭脂红(IC) 是一种染料, 结构式为



能被氧化剂氧化成无色物质, 其结构式为<sup>[2]</sup>



本文利用钒(V) 催化溴酸钾氧化靛蓝胭脂红褪色的指示反应, 定量测定了钒(V), 方法用于食品样、矿样中钒(V) 的测定, 结果满意.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和主要仪器

钒(V) 标准储备液: 浓度为 1 000  $\mu\text{g/mL}$ ; 称取 0.229 5 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶于适量水中; 定容于 1 000 mL 容量瓶中. 用时稀释成 10  $\mu\text{g/mL}$ .  $\text{KBO}_3$  溶液: 浓度为 0.03 mol/L. 靛蓝胭脂红(IC) 溶液: 浓度为 0.001 0 mol/L; 称取 0.116 6 g 靛蓝胭脂红(IC) 溶于适量水中, 定容于 250 mL 容量瓶中. pH=2 缓冲溶液; pH=9.4 缓冲溶液. 抗坏血酸溶液:  $w=5\%$ ; 称取 2.5 g 抗坏血酸, 定容于 50 mL 容量瓶中, 现用现配. 所用试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水.

7210 型分光光度计, 上海分析仪器厂; LB801 型超级恒温器, 辽阳恒温仪器厂.

### 1.2 实验方法

在 2 支刻度一致的具有玻璃塞的 25 mL 比色管中, 分别加入 pH=2 缓冲溶液 5 mL, 0.03 mol/L  $\text{KBO}_3$  溶液 0.7 mL, 0.001 0 mol/L 靛蓝胭脂红 1.7 mL, 在其中 1 支比色管中加入 20  $\mu\text{g}$  钒(V) (催化反应, 溶液吸光度为  $A_{\text{催}}$ ), 另一支比色管不加钒(V) (非催化反应, 溶液吸光度为  $A_{\text{非}}$ ), 用水稀释到刻度, 摇匀, 置于  $(45 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  的恒温水浴中加热, 同时开动秒表计时, 9 min 后取出, 迅速放

① 收稿日期: 2003-01-07; 修订日期: 2003-03-14

作者简介: 刘 峥 (1962-), 女, 江西兴国人, 博士研究生, 教授, 化学专业.

入装有冷水的大烧杯中,加入 2 mL ( $w=5\%$ ) 抗坏血酸溶液,摇匀,以终止反应.以蒸馏水作参比,使用 1 cm 比色皿,在 630 nm 处分别测定吸光度  $A_{\text{催}}$  和  $A_{\text{非}}$ ,计算  $\Delta A$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收曲线

按 1.2 实验方法,配制不同组成的溶液,在不同波长下测定吸光度并作出吸收曲线,有关数据见图 1.

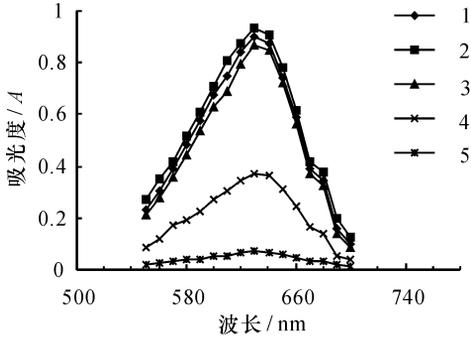


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra

其中: (1) 1.7 mL IC + 5 mL 缓冲溶液; (2)  $\text{KBrO}_3$  + (1);  
(3)  $20 \mu\text{g V}(\text{V})$  + (1); (4)  $20 \mu\text{g V}(\text{V})$  + (2);  
(5)  $25 \mu\text{g V}(\text{V})$  + (2)

从图 1 可看出,曲线 1、2 重叠,说明在本实验条件下,溴酸钾不能氧化靛蓝胭脂红(IC).曲线 3 与 1、2 相比,它们的最大吸收波长相同,没有发生位移,证明没有新的有色物质生成,但峰高有所降低,表明钒(V)起氧化作用,使 IC 褪色,但速度较慢.曲线 3、4 钒量相同,有溴酸钾存在时,IC 褪色速度快.曲线 4、5 表明,相同量溴酸钾,钒(V)量增大,IC 褪色速率加快,且由图 1 可知,各种反应液的最大吸收波长均在 630 nm 处,故选 630 nm 为测定波长.

### 2.2 最佳实验条件的确定

本测定中,影响指示反应褪色的因素有指示剂靛蓝胭脂红(IC)的浓度、酸度、温度、时间、溴酸钾用量等 5 个. IC 浓度过高,非催化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(V)的线性范围.试验发现,当取 1.7 mL ( $0.0010 \text{ mol/L}$ ) 靛蓝胭脂红(IC)时,非催化反应的吸光度大约在 0.8 左右,因此固定该 IC 浓度,以  $\Delta A$  为指标,应用析因设计进行实验,探讨因素的主效应和交互效应.由表 1 数据计算各因素的主效应及交互效应,利用模型  $Y_{n \times 1} = X_{n \times n} A_{n \times 1}$  [3],  $A = X^{-1} Y$ , 又  $X^{-1} = X^T/n$ ,

则  $A = X^T Y/n$ . 由此可得因素 A 的主效应为  $A = a_1 = (-0.088 + 0.081 - 0.147 + 0.138 - 0.104 + 0.102 - 0.170 + 0.199 - 0.083 + 0.098 - 0.145 + 0.119 - 0.081 + 0.117 - 0.212 + 0.200)/16 = 0.0015$ . 同理,  $B = a_2 = 0.036, C = a_3 = 0.0179, D = a_4 = 0.001625$ . 因素间交互效应:  $AB = a_5 = -0.00375, AC = a_6 = 0.004875, AD = a_7 = 0.000125, BC = a_8 = 0.0111, BD = a_9 = 0.001125, CD = a_{10} = 0.00275$ . 平均贡献  $I = 0.13$ .

主效应分析:由  $a_1, a_2, a_3, a_4$  值可知,在反应中,酸度、溴酸钾用量对试验指标影响不显著,而温度、反应时间的影响显著,是试验的主因素,且为正效应,因此可预期升高反应温度,延长反应时间对反应有利.交互效应分析:由  $a_5, a_6, a_7, a_8, a_9, a_{10}$  值可知,  $a_8$  值较大,说明 B 和 C 之间存在明显的交互效应,其它交互效应较小.

根据  $\text{FD}(2^4)$  分析结果,以  $\Delta A$  为指标,固定对指标影响不大的  $\text{KBrO}_3$  用量(0.7 mL)、pH(2),改变反应温度、反应时间,并考虑二者之间效应,选用  $L_9(3^4)$  做实验,将正交试验结果进行直观分析、趋势图分析、交互效应分析,得出最佳实验条件,即温度( $45^\circ\text{C}$ )、时间(9 min).通过实验可知,首先经 FD 分析,得出主效应和交互效应,在安排正交表时,就可以去掉一些次要因素,缩小试验范围,这样可以大大减小实验次数.

### 2.3 反应温度的影响和表观活化能的计算

指示反应体系在室温下反应较缓慢.按 1.2

表 1  $\text{FD}(2^4)$  试验方案与结果

Table 1 Project and results of  $\text{FD}(2^4)$  experiment

No	I	A (pH 值)	B(温度) / $^\circ\text{C}$	C(时间) /min	D( $\text{KBrO}_3$ 用量)/mL	$\Delta A$
1	+	-(2)	-(30)	-(4)	-(0.5)	0.088
2	+	+(3)	-(30)	-(4)	-(0.5)	0.081
3	+	-(2)	+(40)	-(4)	-(0.5)	0.147
4	+	+(3)	+(40)	-(4)	-(0.5)	0.138
5	+	-(2)	-(30)	+(6)	-(0.5)	0.104
6	+	+(3)	-(30)	+(6)	-(0.5)	0.102
7	+	-(2)	+(40)	+(6)	-(0.5)	0.170
8	+	+(3)	+(40)	+(6)	-(0.5)	0.199
9	+	-(2)	-(30)	-(4)	+(0.8)	0.083
10	+	+(3)	-(30)	-(4)	+(0.8)	0.098
11	+	-(2)	+(40)	-(4)	+(0.8)	0.145
12	+	+(3)	+(40)	-(4)	+(0.8)	0.119
13	+	-(2)	-(30)	+(6)	+(0.8)	0.081
14	+	+(3)	-(30)	+(6)	+(0.8)	0.117
15	+	-(2)	+(40)	+(6)	+(0.8)	0.212
16	+	+(3)	+(40)	+(6)	+(0.8)	0.200

实验方法,在不同温度(32~47℃)的恒温水浴中加热9 min,结果见图2.温度在38~47℃变化时,ΔA与T(℃)呈良好的线性关系,根据Arrhenius公式,在反应温度曲线的直线部分取点,以 -lg ΔA ~ 1/T作图得一直线,直线回归方程为 -lg ΔA = 5.021 9 × 10<sup>3</sup> × 1/T - 15.449, r = 0.995 7,表观活化能 E<sub>a</sub> = 96.16 kJ/mol.

### 2.4 反应时间影响及表观速率常数的确定

按1.2实验方法,仅改变反应时间做实验,结果见图3.在6~10 min以内,ΔA与时间t(min)呈良好的线性关系,因此本体系为假零级反应.线性回归方程为:ΔA = 0.105 4 t (min) - 0.414, r = 0.999 6.由回归方程的斜率得到催化反应速率常数为:K = 1.045 × 10<sup>-1</sup>/min = 1.74 × 10<sup>-3</sup>/s.

### 2.5 体系稳定性和反应终止方式的确定

按1.2实验方法,终止反应后,放置不同时间,测定体系的吸光度值,结果表明,非催化反应吸光度值基本不变,催化反应吸光度在30 min内基本不变,30 min后,A<sub>催</sub>有所下降,故ΔA有所增加,测量体系吸光度应在30 min内进行,以便不引起误差.同时也说明了加入的抗坏血酸(w=5%)溶液,能很好地终止反应.

### 2.6 方法精密度的测定

对空白进行11次平行测定,相对标准偏差为0.316%.

### 2.7 标准曲线的绘制及灵敏度和检出限的计算

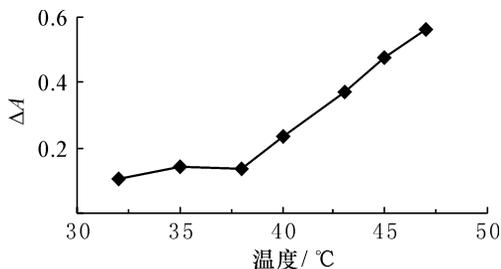


图2 ΔA与温度的关系  
Fig.2 Relation graph of ΔA - T

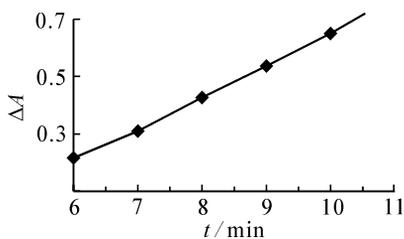


图3 ΔA-t关系  
Fig.3 Relation graph of ΔA - t

取不同钒(V)标准溶液按1.2实验方法进行实验,结果表明,钒(V)量在0~0.278 mg/L,0.278~0.833 mg/L存在良好的线性关系,其线性回归方程分别为:

$$\Delta A = 0.653 5 C(\text{mg/L}) + 0.000 3 (r = 0.999 7, \varepsilon = 3.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{检出限 } 3 s/K = 14.5 \mu\text{g/L});$$

$$\Delta A = 1.148 5 C(\text{mg/L}) - 0.139 4 (r = 0.999 9, \varepsilon = 5.82 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{检出限 } 3 s/K = 8.2 \mu\text{g/L}).$$

### 2.8 共存离子的影响及消除

2.8.1 干扰试验 按1.2实验方法,对27 mL中20 μg钒(V)做干扰实验,控制相对误差在±5%以内.结果见表2,Cr(VI),Cu<sup>2+</sup>,Fe<sup>3+</sup>,磷酸根,Bi<sup>3+</sup>和Mo(VI)干扰严重,必须予以消除,否则影响钒(V)的测定.

2.8.2 消除方法 本文拟定用8-羟基喹啉分离干扰离子<sup>[4]</sup>.其原理为:在pH = 2.5~4.5的弱酸性溶液中,8-羟基喹啉与钒(V)形成络合物,用氯仿萃取.此时铁(III)及部分铝、钴、锌、镍、钼(VI)、钨(VI)、铀(VI)、铜(II)、钛(IV)和铋(III)也被萃取,其它金属离子则留在水相,达到与钒(V)分离目的,而后用pH = 9.4(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O和NH<sub>4</sub>Cl配制)碱性水溶液反萃取,钒(V)又进入水相,而铁(III)和其他金属则留在氯仿中,也达到与钒(V)分离的目的.由于8-羟基喹啉在弱碱性水溶液中溶解度较大,所以此时的水相除钒(V)外,还有少

表2 干扰试验结果

Table 2 Results of interference experiments

干扰离子	加入形式	允许倍数	相对误差/%
Cr(VI)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	同倍	51.19
W(VI)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>5</sub> [H <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] · H <sub>2</sub> O	同倍	-2.1
Mo(VI)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	同倍	6.5
Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	褪成无色	\
Ni <sup>2+</sup>	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	8倍	-3.6
Co <sup>2+</sup>	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	30倍	-5.0
Mg <sup>2+</sup>	MgSO <sub>4</sub>	50倍	4.2
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	40倍	3.2
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50倍	2.2
Cd <sup>2+</sup>	3 CdSO <sub>4</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	10倍	3.9
Fe <sup>3+</sup>	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	褪成无色	\
Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	25倍	-4.3
Zn <sup>2+</sup>	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	30倍	-4.3
K <sup>+</sup>	KCl	500倍	-4.6
Na <sup>+</sup>	NaCl	450倍	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100倍	-4.2
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10倍	2.2
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	同倍	10.2
Bi <sup>3+</sup>	金属铋	褪成无色	\
Al <sup>3+</sup>	AlCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	同倍	-1.9
氨基乙酸	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	45倍	-1.1
蔗糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	100倍	1

量8-羟基喹啉,经试验,这些8-羟基喹啉在测定条件下有干扰,为消除干扰,将反萃水相加热除 $\text{NH}_3$ ,使溶液呈中性,分离试验结果见表3.

### 3 样品分析

称取粉碎后烘干的小米、花生、面粉样分别为15.000 g, 20.000 g, 30.000 g, 置于洗净的瓷坩埚中,先于电炉上低温炭化,然后放入马弗炉中于700℃灼烧2 h以上至完全灰化,取出,稍冷,分别加少许稀HCl和 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,加热煮沸.过滤,用8-羟基喹啉法分离干扰离子,最后定容至100 mL.分别取适量按1.2实验方法测定,同时进行

加标回收实验,结果见表4.

本方法还用于标准矿样中钒(V)的测定(编号: BH0103),与推荐值的相对误差为0.3%.

表3 分离试验结果

Table 3 Results of separating experiment

No.	取样体积 /mL	理论含钒 (V) / $\mu\text{g}$	测得钒 (V) / $\mu\text{g}$	回收率 /%
1	5.00	20.0	19.86	99.3
2	5.00	20.0	19.91	99.55
3	5.00	20.0	19.84	99.2
4	4.00	16.0	16.36	102.2
5	4.00	16.0	16.48	103

注:分离试验中, $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Mo(VI)}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 及 $\text{PO}_4^{3-}$ 与V(V)的质量比不大于50.

表4 生物样中钒(V)的测定与回收结果

Table 4 Determination and Recovery results of Vanadium in biological samples

样品名	质量 /g	测定结果			回收结果					
		单次测定值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	均值 /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	RSD /%	取样体积 /mL	钒(V)含量 / $\mu\text{g}$	加入钒(V)量 / $\mu\text{g}$	测得值 / $\mu\text{g}$	回收率 /%	
小米	15.000	2.36	2.47	3.4	5.00	1.85	0.00	1.85	\	
		2.47			5.00	1.85	4.00	5.78	98.3	
		2.57			5.00	1.85	5.00	7.01	103.2	
		2.52								
		2.41								
花生	20.000	2.64	2.67	1.95	5.00	2.67	0.00	2.67	\	
		2.72			5.00	2.67	5.00	7.43	95.2	
		2.72			5.00	2.67	10.00	12.29	96.2	
		2.68								
		2.60								
面粉	30.000	1.45	1.48	2.99	5.00	2.22	0.00	2.22	\	
		1.51			5.00	2.22	3.00	5.20	99.3	
		1.43			5.00	2.22	5.00	7.22	100	
		1.54								
		1.48								

### 参考文献

- [1] 陈国树. 催化动力学分析法及其应用 [M]. 南昌: 江西高校出版社, 1991. 405-419.  
 [2] Tavallali H, Massoumi A. Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of vanadium(V) and iron(III) [J]. Talanta, 1998, 47(2): 479-485.

- [3] 刘树深, 易忠胜. 基础化学计量学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 7-12.  
 [4] 刘绍璞, 朱鹏鸣, 张国轩, 等. 金属化学分析概论与应用 [M]. 成都: 四川科技出版社, 1985.

## Catalytic spectrophotometry for the determination of trace vanadium(V)

LIU Zheng<sup>1</sup>, FENG Xiao-zhen<sup>2</sup>

(1. Department of Materials and Chemistry Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guilin South Drug Ltd, Guilin 541002, China)

**Abstract:** A new catalytic-spectrophotometry method is studied for the determination of trace vanadium(V), based on the vanadium(V) catalyzed reduction of indigo carmine(IC) by potassium bromate in weak acidic medium at pH = 2. The linear range of the method is 0 ~ 0.278 mg/L and 0.278 ~ 0.833 mg/L. The method is applied to the determination of vanadium(V) in biological samples and mineral samples with satisfactory results.

**Key words:** vanadium(V); catalytic spectrophotometry; indigo carmine