

动力学光度法测定环境样品中微量钒

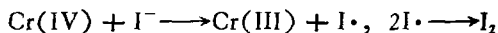
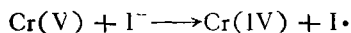
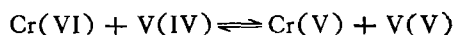
王建华 周全法 阮文举

(烟台师范学院化学系, 烟台市 264000)

摘要 本文研究了 $V(IV)$ 对 $Cr_2O_7^{2-}-I^-$ -淀粉氧化还原反应体系的诱导作用, 以此为基础提出了一种测定微量钒的动力学新方法, 并建立了测定最佳条件: $[Cr_2O_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[I^-] = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH = 2.1$, 585 nm . 在此条件下, 钒 (IV) 含量在 $0-6.6 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 范围内符合比尔定律, 方法检测限为 $0.02 \mu\text{g V}(IV) \cdot \text{ml}^{-1}$. 除 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{3+} 外, 其它共存离子不影响测定. 用本方法测定了几种环境样品中的微量钒, 结果满意, 标准加入回收率为 $95.1-98.3\%$.

关键词 钒, 测定, 动力学光度法, 环境样品.

环境样品中微量钒的常用测定方法有极谱法^[1]、原子吸收光谱法^[2]和比色法^[3]等, 这些方法已用于不同样品中钒的测定; 但由于灵敏度或选择性的限制, 使这些方法的应用受到局限. 动力学光度法一般具有较高的灵敏度而在微量钒的测定中具有重要意义, 但目前有关此类方法的报道不多^[4,5]. 利用 $V(IV)-Cr_2O_7^{2-}$ 反应对 $Cr_2O_7^{2-}-I^-$ -淀粉氧化还原反应体系的诱导作用而进行钒的测定尚无报道. 我们在用光度法研究单电子金属还原剂对 $Cr_2O_7^{2-}-I^-$ -淀粉体系的诱导作用机理时, 发现 $V(IV)$ 的诱导作用很显著^[6], 诱导作用机理可能是:



即生成了铬中间体并快速氧化 I^- 而加快了反应速度. 本文据此提出了一种测定微量钒的动力学新方法, 本法操作简单, 重现性好, 用于环境样品中微量钒的测定, 结果满意.

一、实验部分

1. 主要试剂和仪器

(1) 钒 (IV) 标准溶液 准确称取 V_2O_5 , 0.6597 g 溶于适量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中, 然后向体系中加入 $2 \text{ ml } 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 和适量金属锌粉, 充分搅拌使 $V(V)$ 完全还原为 $V(IV)$ 后, 过滤, 滤液酸度调至 $pH=2.1$, 并以相同酸度

的蒸馏水稀释至 500 ml ; 取此溶液 10.0 ml 稀释至 100 ml , 得到含 $V(IV) 74 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的溶液.

(2) $K_2Cr_2O_7$ 溶液 称取于 110°C 下烘干的基准 $K_2Cr_2O_7$, 0.205 g 溶于适量蒸馏水中, 调其酸度至 $pH = 2.1$, 用蒸馏水定容至 1000 ml , 此溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 的浓度为 $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(3) KI 溶液 $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 使用前配制

(4) $\text{HCl}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液 $pH = 2.1$

(5) 1% 淀粉溶液 使用前配制

(6) 大孔苯乙烯系螯合树脂

(7) 721 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂)

(8) PHS-2 型酸度计 (上海雷兹仪器厂)

(9) JY-501B 型超级恒温槽 (上海仪器商店)

(10) 实验中所用溶液均由分析纯化学试剂配成.

2. 实验方法

于一系列 25 ml 比色管中各加入 $K_2Cr_2O_7$ 溶液 3.0 ml , 缓冲溶液 2.0 ml 和淀粉溶液 0.5 ml ; 摇匀后, 在 25°C 下静置数分钟, 然后定时向每支比色管中同时加入 KI 溶液 1.5 ml 和 $V(IV)$ 标准溶液 $V_0 \text{ ml}$ ($V_0 = 0.00, 0.20, 0.50$,

1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00), 用 $\text{pH} = 2.1$ 的蒸馏水稀释至刻度并充分摇匀(所有溶液均预热至 25°C), 在 25°C 恒温下反应 30min 后, 以不加 V(IV) 的体系作参比, 测定体系在 585nm 处的吸光度, 并以此吸光度对 V(IV) 浓度绘制工作曲线。样品测定时按同样操作步骤进行。

二、结果与讨论

1. 工作波长的确定

向一支比色管中加入有关试剂, 使体系中各组分浓度为 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{I}^-] = 2.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{V(IV)}] = 4.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\text{pH} = 2.1$; 另一体系中 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.1$; 在 25°C 恒温反应 30min 后, 测定其吸收曲线。结果表明, 体系中 I_2 -淀粉络合物在 580nm 附近有最大吸收, 此时体系中其它组分的吸收可忽略不计; 故本文选择实验测定波长为 585nm。

2. 体系的酸度

实验表明, 酸度对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - I^- - V(IV) -淀粉和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - I^- -淀粉体系的反应速度影响极为显著, 图 1 中分别给出了此二体系在不同酸度下

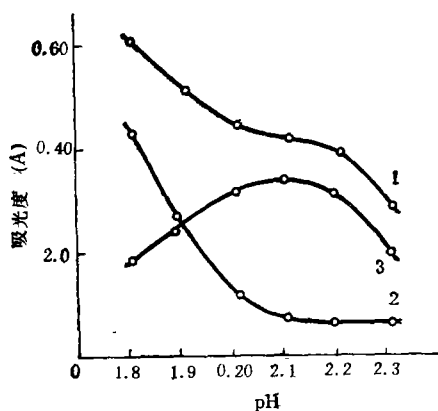


图 1 酸度的影响

1. $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 2.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $4.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{V(IV)}$ 2. $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 2.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3. A 与 B 之差

反应 30min 后所测得的吸光度。很明显, 酸度过高(即 $\text{pH} < 1.8$) 时, 反应进行得很快, 诱导-非诱导体系的吸光度差减小; 但酸度降低

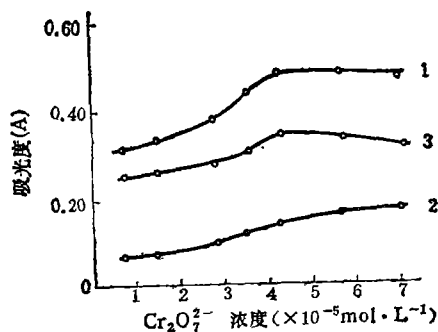


图 2 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度的影响

1. $[\text{I}^-] = 2.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $4.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{V(IV)}$; $\text{pH} = 2.1$ 2. $[\text{I}^-] = 2.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 2.1$ 3. A 与 B 之差

($\text{pH} > 2.5$) 时, 反应明显变慢, 且吸光度之差也减小。当体系酸度为 $\text{pH} = 1.9 \sim 2.3$ 时, 反应速度适中, 且此时诱导-非诱导体系吸光度之差最大并稳定。本文选择实验时体系酸度 $\text{pH} = 2.1$, 以 HCl-NaAc 缓冲溶液控制。

3. 试剂的浓度

在固定体系中其它条件的情况下, 考察了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 I^- 浓度对测定的影响, 结果分别如图 2、图 3 所示。从图中可以发现, 诱导及非诱导

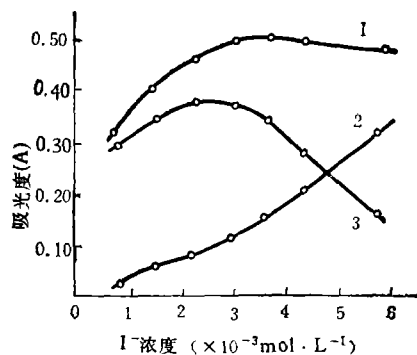


图 3 I^- 浓度的影响

1. $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $4.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{V(IV)}$; $\text{pH} = 2.1$ 2. $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 2.1$ 3. A 与 B 之差

体系的反应速度均随反应物浓度的增大而加快。当体系中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度大于 $4.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 体系吸光度之差达最大且恒定; 而当 I^- 浓度处于 $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时, 吸光度之差最大且变化较小。本文选

择实验测定时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 I^- 浓度分别为 $8.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4. 反应时间和温度

实验表明, 温度对 I_2 -淀粉体系的测定灵敏度影响极大; 在本文确定的实验条件下, 体系在常温时的反应速度适中, 易于测定; 随温度升高, 反应加快, 但同时络合物趋于不稳定而降低灵敏度, 且空气对 I^- 的氧化也加快。为避免络合物分解和空气的氧化, 本文选择反应在 25°C 下进行。对 25°C 下反应曲线的研究表明, 反应进行 25min 后, 诱导-非诱导体吸光度之差已达最大且变化很小。本文选择反应时间为 30 min。

5. 工作曲线

在已经确定的实验条件下, 向体系中加入不同浓度的 V(IV) , 分别测定诱导-非诱导体系的吸光度及其差值, 结果表明, 当溶液中

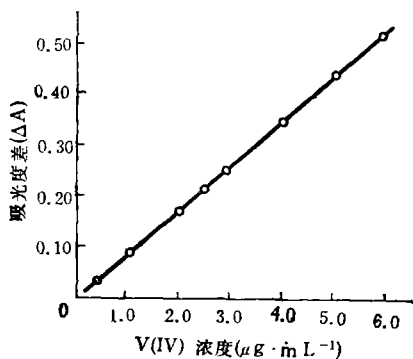


图 4 工作曲线

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 8.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{I}^-] = 2.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 2.1$

V(IV) 浓度处在 $0-6.6 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 之间时, 其浓度与吸光度之差呈良好的线性关系 (如图 4 所示); 经测定, 本方法的检测限为 $0.02 \mu\text{g V(IV)} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

6. 共存元素的干扰试验

本文对常见的几十种离子进行了干扰试验, 结果表明, 以本文确定的实验条件, 当最后溶液中钒浓度为 $1.48 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 时, 在误差允许范围内 ($\pm 5\%$), 1000 倍量的碱金属, 碱土金属离子以及 Zn^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , CH_3COO^- ; 300 倍量的 Hg^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , W^{6+} , 酒石酸盐、柠檬酸盐; 100 倍量的 Sb^{3+} , Mo^{6+} , 草酸、乳酸; 50 倍量的 Cu^{2+} , Pb^{2+} , As^{3+} 等离子对测定无干扰; 但 10 倍量的 Fe^{3+} , Sn^{2+} , S^{2-} 和等量的 Fe^{2+} , Ti^{3+} 影响测定, 必须消除其影响。采用离子交换法富集钒, 除 Mo、W 以外的其它多数离子均流过交换柱而很好地消除干扰^[7], 钒的回收率在 95.1—98.3% 之间。

三、样品分析结果

1. 废水

取已经处理过的澄清水样 100ml 于 500ml 烧杯中, 加入 2.5ml 浓盐酸, 在调温电炉上蒸发至杯中溶液为 10—20ml, 调其酸度为 $\text{pH} \approx 5$ 后, 此溶液通过事先用硝酸交换处理好的氢型大孔苯乙烯系螯合树脂柱; 用 $2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水淋洗, 洗脱液调至酸性, 再加入适量浓盐酸和金属锌粉, 充分搅拌使还原完全, 过滤。滤液调 $\text{pH} = 2.1$, 用相同酸度的蒸馏水定容至 100ml

表 1 样品分析结果(最后溶液中的钒含量)

样 品	原结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	文献法结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	本法结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	加入量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	测得总量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	回收率 (%)
标准水样	2.96	2.88	2.85			
		2.78	2.83			
		2.84	2.91			
废水		0.86	0.84	1.98	2.74	95.1
		0.84	0.79		2.68	
		0.85	0.82		2.69	
土壤		1.05	0.93	1.98	2.83	98.3
		0.96	0.99		3.01	
		1.02	1.01		2.93	

备用。

2. 土壤

称取 10g 土壤样品于 100ml 烧杯中, 加入 35ml 1:1H₂SO₄ 和 25ml 浓 HNO₃, 在通风柜中加热至沸并蒸发至杯中溶液为 15—20ml; 冷却后用 20ml 蒸馏水冲洗杯壁并过滤, 滤液酸度调至 pH = 5; 其余操作同废水的处理。滤液定容至 100ml。取上述溶液各 2.5ml 和标准水样 1.0ml, 按文中方法和文献方法^[1]测定钒含量, 结果列于表 1 中。

由表 1 结果可见, 本法的精密度和准确度尚可, 样品加入回收率亦较高, 能满足要求, 是一种可供选择的方法。

四、结 论

1. 以 V(IV)-Cr(VI) 反应对 Cr(VI)-I-淀粉反应体系的诱导作用为依据, 提出了一种

(上接第 91 页)

由本次调查结果看, 目前郑州市居室甲醛污染较轻, 一般接近室外空气水平, 部分受到污染的居室也低于国外居室平均污染水平。新近装饰的豪华宾馆、商场非释放甲醛商品经营处、浓度接近国外平均污染水平 0.04ppm。豪华商场释放甲醛商品经营处及家俱店污染水平较高, 在 22 个测定数据中超过 0.1ppm 的有 11 个, 占 50%。

该市新装修房间初始甲醛浓度范围 0.037—0.099 ppm, 比日本新房屋 0.2ppm 相差还较远。

3. 减轻甲醛污染与危害的建议

(1) 室外清洁空气甲醛浓度很低, 良好的通风对即时甲醛浓度降低很有效果。家俱、服装最好在空气流通的地方经营。

(2) 全部由人造板制成的新家俱内有较高的甲醛浓度。建议这些柜中不要放食品及婴幼儿贴身衣物。

(3) 我国目前已出现室内空气甲醛污染, 并有加重趋势。因此应尽快全面系统地开展研究及控制工作。

三、结 论

1. 该市室内空气已出现甲醛污染, 但污染较重的

测定微量钒的动力学新方法, 本法对 V(IV) 具有较好的选择性。

2. 在最佳实验条件下, 线性范围为 0—6.6 $\mu\text{gV(IV)} \cdot \text{ml}^{-1}$, 方法检测限为 0.02 $\mu\text{gV(IV)} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。实际样品测定表明本法的准确度和精密度均可, 标准加入回收率为 95.1—98.3%。

参 考 文 献

- 1 Morales A et al. *Chem. Analyst*, 1967, 5:89
- 2 Jackson K W et al. *Anal. Chem.*, 1973, 45:240
- 3 杨念琴, 林小洁. 化学试剂, 1990, 12(3): 190
- 4 Fukasawa T et al. *Anal. Chem. Acta*, 1986, 183: 269
- 5 Amberson J A et al. *Anal. Chem. Acta*, 1986, 185: 201
- 6 何秉恒, 王建华. 烟台师范学院学报, 1991, 7(1): 42
- 7 陈国珍等. 海水微量元素分析, 北京, 海洋出版社, 1987: 第 24 章
- 8 夏道沛. 分析化学, 1983, 11: 845

面积尚小。所调查的居室、办公室、宾馆、公共设施等均未达到国外常用标准 0.1ppm。所调查地点中豪华商场释放甲醛商品经营处及家俱店超过标准的约占 50%。一般情况各类场所甲醛浓度平均值范围 0.012—0.147ppm。

2. 室内甲醛污染的主要来源为室内装饰材料, 新家俱加上不良的通风。

3. 新木柜内甲醛浓度为 0.358—0.456ppm, 4—7 年后降为 0.06ppm, 某些全人造板新柜浓度为 1.777 ppm, 使用 7 年后仍达 1.678ppm。

参 考 文 献

- 1 Pickard, A D et al. *Talanta*, (1984) 31 (IOA), 763
- 2 松村年郎, 村守学, *PPM*, (1982)(3), 2
- 3 土屋博信. 公害と対策, (1985)(9), 42
- 4 Sexton, K et al. *Journal of the Air Pollution Control Association* (1986) 36(6), 698
- 5 Shah, J J et al. *Environ. Sci. Technol.*, (1983) 22(12), 1381
- 6 松村年郎. *PPM*, (1983)(11), 5

vels in groundwater.

Key Words: liquid scintillation, ^{222}Rn , groundwater.

Determination of Trace Amount of Vanadium in Environmental Samples with a Kinetic Spectrophotometric Method. Wang Jianhua, Zhou Quanfa, Ruan Wenjiu (Department of Chemistry, Yantai Normal College): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(2), 1992, pp 80—83

A novel kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amount of vanadium was proposed based on the inductive effect of V(IV) on $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -I $^-$ -starch redox reaction. The optimal conditions for the determination were established as: $8.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ I $^-$, pH = 2.1 and the determination should be carried out at a wavelength of 585nm. The calibration graph was linear for vanadium (IV) concentration ranging from 0 to $6.6 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ under optimal conditions mentioned above, and the detection limit was determined to be $0.02 \mu\text{gV(IV)} \cdot \text{mL}^{-1}$. The procedure is highly selective for V(IV) since most coexisted foreign ions have no interference on the determination except for Fe^{3+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} and Ti^{3+} . Trace amount of vanadium waste in water and soil was determined and satisfactory were obtained. the recovery was observed to be 95.1—98.3%.

Key Words: vanadium, kinetic spectrophotometry.

Environmental Organisms Investigation and Environmental quality Assessment of Changjiang Water Intakes, the Second Water Source of Shanghai—Benthos, Fish and Residual Toxicity in Organisms. Zhao Lihua, Yao Gendi, Guo Luji, Sun Zhenzhong, Zheng Liexun, Jiang Xinpo, Zhang min (Shanghai Fisheries Research Institute), Yang Hequan (Shanghai Fisheries University): *Chin. J.*

Environ. Sci., 13(2), 1992, pp.84—88

The environmental quality of two water intakes in the Changjiang River, the second water source of Shanghai, was assessed by applying the phase-dividing method of saprobic system of benthos and fishes and measuring the remnant toxin contents of the system. Two sampling stations, Liuhe and Langgang, both located on the southern shore of Changjiang Estuary, were selected for study. Benthos investigations were conducted at the sections of the stations in low water (Feb. to March) and high water (July) periods of 1989. From April to July, species and quantity of fishes were sampled twice a month and study on index species was conducted. In addition, total concentrations of Hg, Cu, Zn, Cd, Pb, 666(BHC) and DDT in four benthos, i.e. *Cladophora* sp., *Spirogyra* sp., *Corbicula jiluminea* and *Sesarma deheni* were determined. Results of synthetic assessment showed that the two intakes under study could be classified as β -mesosaprobic Zone, within the area of clean zone. However, the environmental quality of the two water intakes indicated the complexity of the estuary environment.

Key Words: Changjiang water intake, environmental organism, assessment of water quality.

Formaldehyde Level of Indoor Air and Its Evaluation. Chen Yan, Huang Hongen, Sun Donghong (Henan Provincial Institute of Environmental Protection, Zhengzhou): *Chin. J. Environ. Sci.* 13(2), 1992, pp.89—91

During 1989, formaldehyde concentrations in indoor air were measured in apartments, offices, department stores, hotels and in wardrobes across the city of Zhengzhou. The results show that formaldehyde level of indoor air varied from 0.002 to 0.595 ppm with the mean values ranging from 0.012 to 0.147 ppm. Formaldehyde concentrations in wardrobes varied from 0.066 to 1.77 ppm changing with the age and type of wardrobes.

Key Words: indoor air pollution, formaldehyde.

最新成果重要资料

欢迎订购“中国卫星影像图”

中国科学院遥感应用研究所科技人员选用 584 幅美国陆地卫星多光谱扫描图像,经光学合成假彩色像片,以等角圆锥投影为控制基础,镶嵌编制成“中国彩色卫星影像图”。原图编稿比例尺为 1:100 万。

“中国卫星影像图”以清晰的地物影像,综合的地理信息,协调的色彩,丰富的层次,生动形象地展现出中国地理环境的概貌和特征,反映出中国地理景观的复杂性和资源环境的多样性。因此,它不仅可为我国地质工作者宏观分析中国地表形态、结构和规律,进行资源环境动态的研究提供丰富的影像信息,还可为广大地质、地理、农村、水利、国土等专业部门的生产、科研、教学以及各级领导部门进行区域规划、宏观管理和

决策提供服务。

为适应各方面的需要,该图现分为 1:600 万(1 全张)、1:400 万(2 全张)、1:250 万(6 全张)和 1:150 万(15 全张)四种比例尺,由科学出版社出版,香港制版印刷。

另外,为满足某些专业的特殊需要,我们还可提供多种规格的全国或局部地区卫星影像图复制稿,投影仪用彩色片和幻灯片。欲购者可直接与中科院遥感所影像图编制组石军梅联系。地址:北京安定门外大屯路 917 大楼遥感所。邮政编码:100101。联系电话:4919944—663