

藉过硫酸钾-茜素紫催化法测定痕量铅

顾志澄 张羽蓓

(同济大学化学系)

摘 要

茜素紫被过硫酸钾氧化褪色的反应能被 Pb^{2+} 催化,可用于催化光度法测定痕量铅。在 pH 8.2 的硼酸缓冲溶液中,过硫酸钾和茜素紫的浓度分别为 $[0.03$ 和 $3.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}]$ 时,用固定时间法测定铅的灵敏度为 $1.255 \text{ 吸光度值}(\mu\text{g/mL})^{-1}$ 。 $Bi^{3+} < 3.5 \mu\text{g/mL}$ 时不干扰。 Ag^{+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} 的干扰可用掩蔽除去,但 Ag^{+} 超过 $5 \mu\text{g/mL}$ 时不能掩蔽。

由于铅能抑制血红蛋白合成过程中的酶体系,而引起卟啉代谢障碍,以及对脑中葡萄糖的代谢过程有明显的抑制作用,并导致脑组织缺氧产生弥漫性脑损伤^[1],近年来环境中痕量铅的测定越来越被重视。为了保障健康,研究了天然水^[2]、气溶胶^[3]、食物如菠菜^[4]、软饮料^[5]、粮食和茶叶^[6]及盛食品的塑料盒^[7]中铅的测定。所用的方法有原子吸收^[2-4,6]、电化学法^[5]、催化法^[7]等。催化光度法灵敏度较高,而又不需特殊设备,易于推广。它主要借助于过硫酸钾氧化偶氮染料和三苯甲烷染料作为指示反应^[8-10]。我们发现铅能催化过硫酸钾氧化茜素紫,故可用作测定痕量铅的指示反应。

实 验 部 分

1. 仪器

微型计算机与分光光度计联机系统 本实验室组装。将 721 型分光光度计的比色座架拆除,改装成一恒温槽,恒温循环水由超级恒温槽供给。光度计的光电倍增管输出的电信号经电压放大器放大到 A/D 转换所需的量程范围,然后经 A/D 转换输入 Mic-80 计算机,在此 CPU 与 I/O 之间的信号传递采用同步方式。整套仪器经调试后得出的主要参数:光度检出信噪比为 100:0.024;实时控制相对误差为 0.1%。

酸度计 pH S-2 型。

2. 试剂

铅标准溶液 用硝酸铅配制成每毫升含 1mg 铅的溶液。用标准 EDTA 溶液标定其浓度,以此作为贮备液,临用前稀释至所需浓度。

硼酸缓冲液 0.1mol/L 硼酸和 0.025mol/L 硼砂按算出的比例混合,最后用酸度计测定,并调至所需的 pH 值。

过硫酸钾溶液 0.24mol/L, 临用前配制。

茜素紫(AV)溶液 3×10^{-3} mol/L, 临用前配制。

本实验所用的水均为亚沸蒸馏水, 所用的玻璃器皿均用 1:1 硝酸浸泡处理, 试剂均为分析纯。

3. 实验方法 含铅试液1ml, 加pH8.2硼酸缓冲液1ml, 过硫酸钾0.5ml, 水1ml, 混匀, 置比色皿中, 30℃恒温, 再加入 30℃的茜素紫 0.5ml, 迅速混匀。同时在 530nm 记录吸光度-时间曲线。外推至 $t = 0$, 求得反应的初速度 $v = -\frac{dA}{dt}$ 。

结果与讨论

1. 吸收光谱

图 1 为茜素紫 (1) 及其氧化产物 (2) 的吸收光谱。茜素紫在 530nm 有最大吸收, 而其氧化产物几乎无吸收, 故可在此波长测茜素紫的吸收减小。

2. 反应条件

2.1 pH的影响 图 2 为反应时间为 200s 时, $0.4\mu\text{g/ml Pb}^{2+}$ 存在下, 与空白溶液茜素紫吸光度的差值随pH的变化。在pH为8.2时, Pb^{2+} 对指示反应的催化效应最大。

2.2 试剂浓度的影响 实验得出, 缓冲溶液的浓度增大, 反应速度降低, 这可能是由于具有邻苯二酚结构的试剂能与硼络合所致。图 3 是 2.5×10^{-5} mol/L 茜素紫在不同浓度的 pH8.2硼酸缓冲液中的吸光度变化。由此可知, 增大缓冲液浓度, 无异是降低游离的茜素紫浓度, 因而使反应速度下降。故在保证足够缓冲量的前提下, 应尽量减小其用量。在本实验中采用1ml。

过硫酸钾浓度对反应速度的影响如图 4。考虑到操作中反应速度过快不易掌握, 实验中采用0.03mol/L。

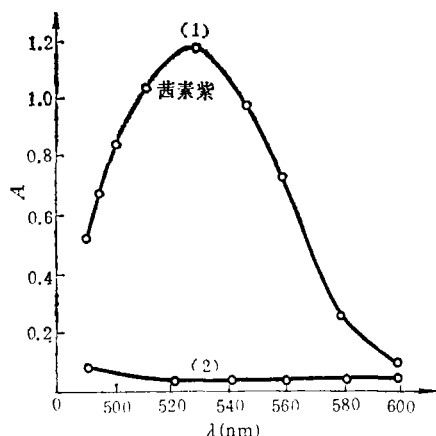


图 1 茜素紫及其氧化产物的吸收曲线
Fig. 1 Absorption spectra of alizarin violet(1) & its oxidation product(2)

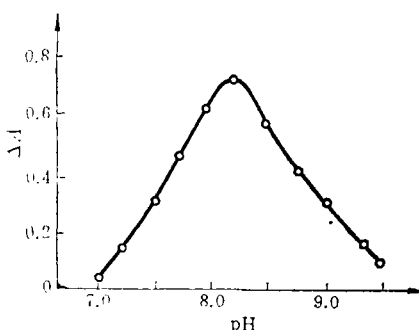


图 2 pH 的影响
Fig. 2 Effect of pH on reaction rate

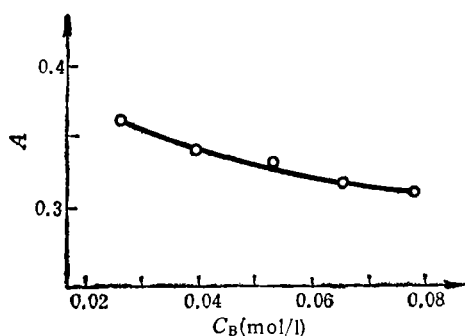


图 3 茜素紫的吸光度与硼浓度的关系
Fig. 3 Relation between absorbance of alizarin violet & the concentration of boron

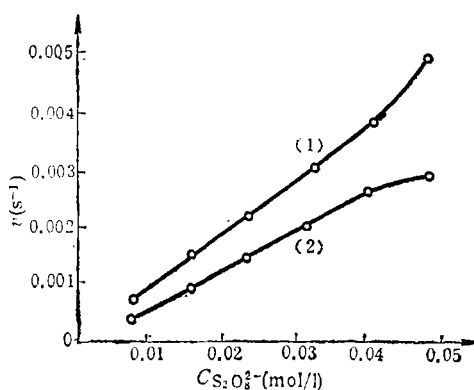


图 4 $K_2S_2O_8$ 的影响
Fig. 4 Relation between the reaction rate & the concentration of $K_2S_2O_8$
1. Catalyzed reaction
2. Uncatalyzed reaction

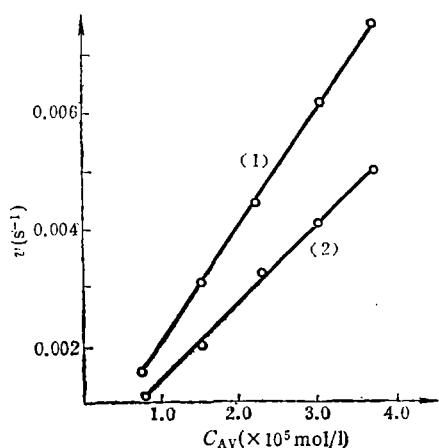


图 5 茜素紫浓度的影响
Fig. 5 Relation between the reaction rate & the concentration of AV
1. Catalyzed reaction
2. Uncatalyzed reaction

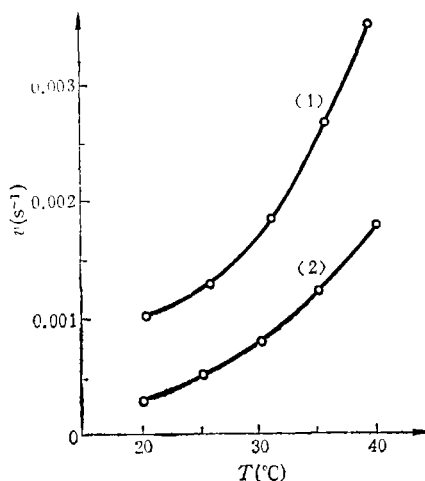


图 6 温度的影响
Fig. 6 Relation between the reaction rate & the temperature
1. Catalyzed reaction
2. Uncatalyzed reaction

茜素紫浓度增大, 反应速度呈线性增加 (图 5)。考虑到空白不宜过大, 实验中采用 $3.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

2.3 温度 温度对反应速度的影响如图 6。

因
$$v = -\frac{dA}{dt} = \varepsilon b \left(-\frac{dC}{dt} \right); \quad -\frac{dC}{dt} = k \Pi_c$$

式中, Π_c 为指示反应中各反应物浓度的乘积。

根据 Arrhenius 公式: $\ln k = -\frac{E}{RT} + B$

得: $\ln v = \ln k + \ln z = -\frac{E}{RT} + B'$

式中, $z = \varepsilon b \Pi_c$. 在一定条件下, 茜素紫的摩尔吸光系数 ε , 液层厚度 b 及反应物的初始浓度都是常数, 故 $\ln z$ 可归入常数项中, 即 $B' = B + \ln z$.

同理, 对于催化反应, $-\frac{dC}{dt} = k_K \Pi_c [\text{Pb}^{2+}]$. 当铅的浓度一定时, 也可得:

$$\ln v_K = -\frac{E_K}{RT} + B'_K$$

故 $\ln v$ 与 $1/T$ 呈线性. 图 7 为 $\lg v$ 与 $1/T$ 的关系. 用最小二乘法求出两直线之方程式分别为:

$$\text{非催化反应 } \lg v = 7.725 - 3277.8 / T$$

$$\text{催化反应 } \lg v_K = 5.680 - 2545.6 / T$$

由 Arrhenius 公式可知, 此直线之斜率为 $-\frac{E}{2.303RT}$, 由此求出反应的表观活化能

$E = 62.76 \text{ KJ/mol}$; $E_K = 48.74 \text{ KJ/mol}$; 催化剂使反应的活化能降低 14.02 KJ/mol .

3. 工作曲线

可用初始速度法和固定时间法. 用初始速度法所得的工作曲线(图 8)在 $\leq 1.5 \mu\text{g/ml}$ 有较好的线性. 图 9 给出固定时间为 100s 和 200s 时的工作曲线, 其线性范围为 $\leq 0.3 \mu\text{g/ml Pb}^{2+}$. 取固定时间为 200s 的数据, 用最小二乘法求出其校正函数的回归方程为:

$$\Delta A = 1.255C - 0.0002$$

从而得出分析函数为: $C = 0.797\Delta A + 0.00016$

对校正函数按文献 [11] 作统计处理, 可求出置信区间. 取 $\alpha = 0.01$, 因 $n = 7$, 查

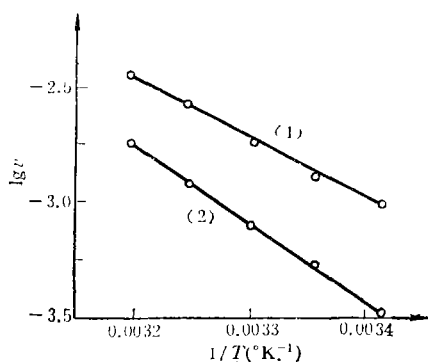


图 7 $\lg v$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 7 Relation between $\lg v$ and $1/T$
(1) Catalyzed reaction
(2) Uncatalyzed reaction

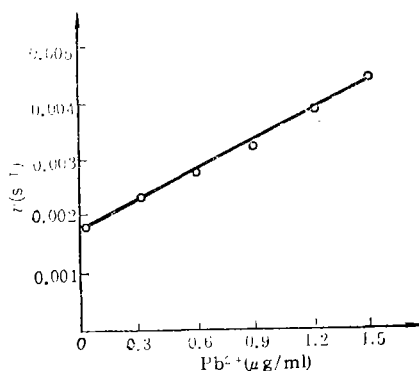


图 8 初始速度法的校正曲线
Fig. 8 Calibration curve of Pb by initial rate method

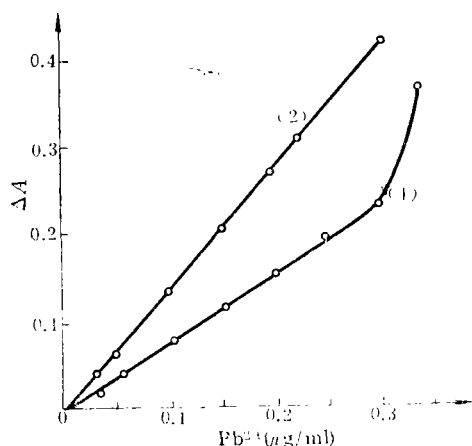
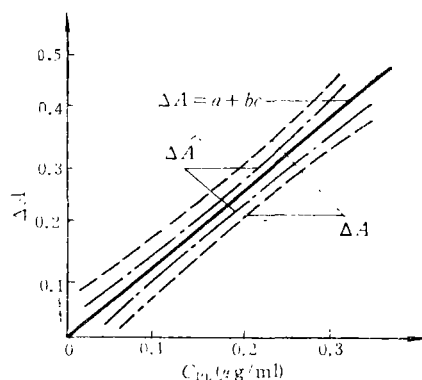


图 9 固定时间法的校正曲线

(1) 100s; (2) 200s

Fig. 9 Calibration curve of Pb by fixed-time method

图 10 ΔA 的置信区间Fig. 10 Confidence interval of ΔA

t 分布表得 $t_{\alpha/2, n-2} = 4.03$, 于是得 ΔA 的期望值 $\Delta \hat{A}$ 的置信区间及个别值的置信区间分别为:

$$1.255C - 0.0002 - 0.0381\sqrt{0.143 + 20.243(C - 0.14)^2}$$

$$< \Delta \hat{A} < 1.255C - 0.0002 + 0.0381\sqrt{0.143 + 20.243(C - 0.14)^2}$$

$$1.255C - 0.0002 - 0.0381\sqrt{1.143 + 20.243(C - 0.14)^2}$$

$$< \Delta A < 1.255C - 0.0002 + 0.0381\sqrt{1.143 + 20.243(C - 0.14)^2}$$

图10给出此置信区间。同时可得回归系数的期望值的置信区间:

$$-0.0287 < \hat{a} < 0.0283; 1.074 < \hat{b} < 1.376$$

按 IUPAC 推荐之灵敏度定义, 即是校正曲线之斜率 $b^{[12]}$, 故本法之灵敏度为 $1.255(\mu\text{g/ml})^{-1}$ 。文献中常用 $A = 0.001$ 时的浓度值作为灵敏度。则本法的灵敏度高于目前文献中报道过的任一种铅的催化光度法。

4. 干扰及其消除 对 $0.3\mu\text{g/ml}$ 铅以相对误差 $\leq 10\%$ 作为标准则 $25\mu\text{g/ml}$ K^+ , Na^+ , NO_3^- ; $8.25\mu\text{g/ml}$ Mg^{2+} ; $2.5\mu\text{g/ml}$ Br^- 和 $0.05\mu\text{g/ml}$ I^- 均不干扰测定。 Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的干扰较大, 只能容许 $0.3\mu\text{g/ml}$, 其干扰可用掩蔽剂消除。用 KCN 可掩蔽 $5.5\mu\text{g/ml}$ Zn^{2+} , $6.5\mu\text{g/ml}$ Cd^{2+} ; 用乙二胺掩蔽可容许 $6.5\mu\text{g/ml}$ Cu^{2+} ; 用 NH_3 掩蔽可容许 $2.5\mu\text{g/ml}$ Ag^+ ; 如用 KCN 则 Ag^+ 的容许量可达 $5\mu\text{g/ml}$ 。 Fe^{3+} 在不用掩蔽剂时只能容许 $< 3\mu\text{g/ml}$, 若用 F^- 掩蔽则可容许 $4.5\mu\text{g/ml}$ 。 Bi^{3+} 在 $\leq 3.5\mu\text{g/ml}$ 时不干扰。

5. 本法之精密度

在实验中所用的各种试剂, 都应准确配制和加入。由于在分析实验中测量容积的误差很小, 远小于测量吸光度的误差, 因而虽然 pH 及试剂浓度对反应浓度均有显著影

响,但不会引起很大误差。当制作标准曲线与试样测定使用同一瓶试剂溶液时,即使在配制试剂时稍有误差,但由于它同时影响标准与试样,误差是抵消的,故不会引起大的误差。在测试样时,需先将试液调至中性,然后再加入各种试剂,这是控制 pH 的关键。

催化法的数据处理有微分法和积分法两种形式,微分法处理简单,而且由于只需测初速度,故更为快速。但在手控时,对褪色反应常用积分法处理。因为在测初速度时误差较大,这一缺点为计算机联机所克服。因为计算机可在极短的时间内采集大量数据,因而提高了测量初速度的精度。为此本文实验采用微分法处理。

我们曾测定河水中的铅。水样取自黄浦江支流张家塘。将试样在 pH9.5 用双硫脲萃取,然后用 pH2—3 的硝酸反萃取。用本法测定 10 次的平均结果为 0.076 mg/L,相对标准偏差为 2.5%。用电热原子吸收法测定 10 次的平均值为 0.080 mg/L,相对标准差为 15%,两法结果吻合。

用标准加入法测回收,五次结果的回收率在 95.0—103.3% 之间,平均回收率为 98.1%。

参 考 文 献

- [1] Schroeder H A 著,陈荣三,张祖暄译,1979. 痕量元素与人. 科学出版社,北京
- [2] Савицкий В А, Пелешенко В И, Осадчий В И, 1987. ЖАХ, 42(4): 677
- [3] Sneddon J. 1984. *Anal. Chem.*, 56(11): 1982
- [4] Littlejohn D, Stephen S C, Ottaway J M, 1985. *Anal. Proc.*, 22(12): 376
- [5] Mannino S, 1984. *Analyst*, 109(7): 905
- [6] 潘铎、凌家煜. 1982. 分析化学, 10(3): 190
- [7] Rukio S, Gomez-Hens A, Valcarcel M, 1984. *Analyst*, 109(5): 597
- [8] Яснєкєне З И, Калєникайте С Э, 1988. ЖАХ, 23(8): 1169
- [9] Тоже, 1970. ЖАХ, 25(1): 87
- [10] Anderson R G, Brown B C, 1981. *Talanta*, 28: 365
- [11] Liteanu C, Rica I, 1980. *Statistical Theory & Methodology of Trace Analysis*, Chichester, Ellis Horwood
- [12] IUPAC, Anal. Chem. Division, Commission on Spectrochem. & Other Optical Procedure for Analysis, 1976. *Pure Appl. Chem.*, 45: 99

1989年6月26日收到。

DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF LEAD BY CATALYTIC KINETIC-PHOTOMETRY USING $K_2S_2O_8$ AND ALIZARIN VIOLET

Gu Zhicheng Zhang Yubei

(Department of Chemistry, Tongji University)

ABSTRACT

The decoloration of alizarin violet by the oxidation with $K_2S_2O_8$ can be catalyzed by lead (Pb^{2+}). Based on this, trace amount of lead could be determined by catalytic kinetic-photometry. In a boric acid buffer solution at pH8.2 containing 0.03mol/l $K_2S_2O_8$ and 3.75×10^{-5} mol/l alizarin violet, the calibration graph is rectilinear in the range $\leq 1.5 \mu\text{g/ml}$ of lead by initial rate method and $\leq 0.3 \mu\text{g/ml}$ of lead by fixed-time method. The interference of Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{3+} could be eliminated by masking when their amount is less than 5, 6.5, 6.5, 5.5 and $4.5 \mu\text{g/ml}$, respectively. An amount of Bi^{3+} more than $3.5 \mu\text{g/ml}$ interferes the determination.