

实验方法和实验技术

利用过氧化氢和苯胺测定微量钒

西田 宏

序 言

在硫酸性溶液中二苯胺或联苯胺等被过氧化氢氧化时利用钒的催化作用测定微量钒的方法已经作过报导。看来,用此相同的操作方法,苯胺亦有可能用于钒的测定。用苯胺与用二苯胺和联苯胺的灵敏度相近,但硫酸浓度、加热时间、过氧化氢浓度等影响较二苯胺法小。此外还有较联苯胺法空白低的优点。

用苯胺测定钒时,虽然在硝酸性溶液中利用钒氧化苯胺生成蓝绿色染料反应的方法及在8-羟基喹啉存在时,利用钒催化氯酸钾和苯胺反应方法等已有报告,但在灵敏度方面远远不及本法。

试剂和仪器

苯胺溶液: 特级苯胺(关东化学制)0.100克溶解于50毫升硫酸。

过氧化氢水溶液: 30%过氧化氢10毫升用水稀释成100毫升。

钒标准溶液: 偏钒酸铵1.148克溶解于温水及用水稀释至500毫升。此溶液用水进一步稀释制备标准溶液(V 1微克/毫升, V 0.1微克/毫升和 V 0.01微克/毫升)。

光密度用东京光电(株)制二重分光光度计12型及1厘米比色杯测定。

分析步骤和工作曲线

取含0.02~2微克钒标准溶液放在目视比色管(内径1厘米,容量30毫升)中,用水稀

至2毫升,加H₂SO₄10毫升并用水冷却至室温,加过氧化氢水溶液0.50毫升,摇匀,用水冷却至室温,加入苯胺溶液0.50毫升,充分摇匀后,将比色管在沸水中加热8分钟,立即从沸水中取出比色管,在冷水中急速冷却至室温。取其一部分溶液放在1厘米比色杯中,在波长435mμ测定光密度。按照上述相同的步骤制作测定钒的工作曲线,工作曲线如图1所示。

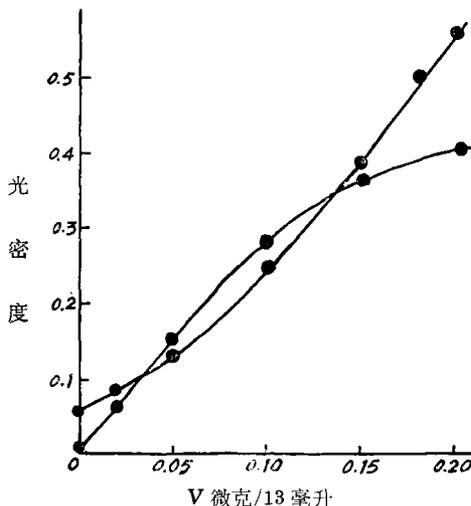


图1 测定钒的工作曲线

加热时间8分钟

加H₂SO₄量:(a)10毫升,(b)9毫升

波长:(a)435 mμ,(b)630 mμ

1厘米比色杯,参比溶液:水。

图1中曲线b是加硫酸9毫升的工作曲线,如4.1节中所示,在曲线a的条件下比较容易受硫酸量的影响,因此用工作曲线a测定钒的量偏大,灵敏度偏低。

取0.100微克及0.050微克钒用a的条件

各测定 10 次的结果平均值为 0.1004 微克, 标准偏差 0.0015 微克及 0.0503 微克, 标准偏差 0.0011 微克。

分析步驟的討論

4.1 硫酸量的影响:

取钒 0.10 微克放在比色管中, 加不同量的硫酸, 按 3 节的分析步驟使溶液发色, 研究了硫酸量的影响。结果如图 2 所示。

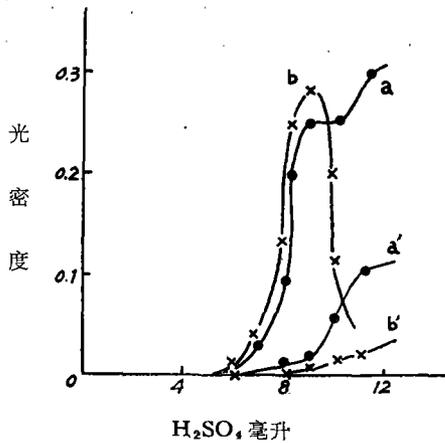


图 2 硫酸量对光密度的影响
加钒量: a, b 0.10 微克; a', b' 空白;
波长: a, a' 435 mμ; b', b' 630 mμ

随着硫酸量增加, 溶液的颜色依次变为黄、蓝黑、黄褐色。图 3 说明这样的变化。黄褐色中带有的一点蓝黑的溶液。蓝黑色中混有黄褐色

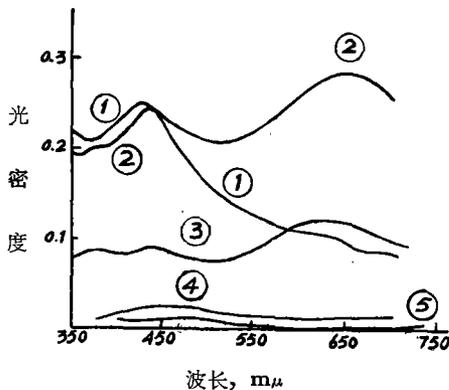


图 3 硫酸量对吸收曲线的影响
① ② ③ ④ ⑤
加硫酸量(毫升): 10 9 8 7 10
取钒量: ①~④ 0.10 微克; ⑤ 空白

的溶液、蓝黑色溶液及黄色溶液的吸收曲线各如图 3 中 1、2、3、4 所示; 最大吸收的波长各为 430~440mμ、630mμ、630mμ、440mμ。

如图 2 所示, 在 435mμ 的光密度, 当硫酸量加到 9~10 毫升时变成一定的数值, 此外, 在 630mμ 的光密度当硫酸量加到 9 毫升时变成最大, 硫酸量的影响大。因此, 在本实验中加硫酸 10 毫升, 在 435mμ 测量光密度。

4.2 过氧化氢水溶液量的影响:

取钒 0.10 微克, 按 3 节所述的步驟改变加过氧化氢水溶液量, 研究了光密度的变化, 如图 4 所示, 溶液用水调节总体积为 13.0 毫升。

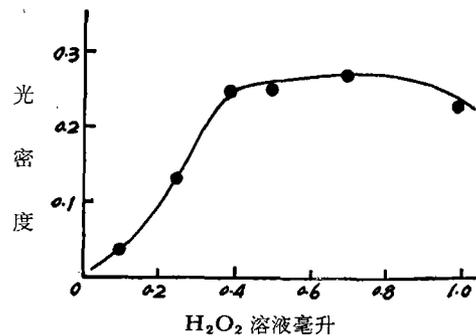


图 4 过氧化氢水溶液量对光密度影响

如图 4 所示, 过氧化氢水溶液加到 0.4~0.6 毫升时, 光密度的变化最小, 因此本实验中加 0.50 毫升。

4.3 苯胺溶液量的影响:

用 2 节的分析步驟, 改变加苯胺溶液量并相应地改变加硫酸量使硫酸总浓度成一定的数值, 苯胺溶液量对光密度影响如图 5 所示。

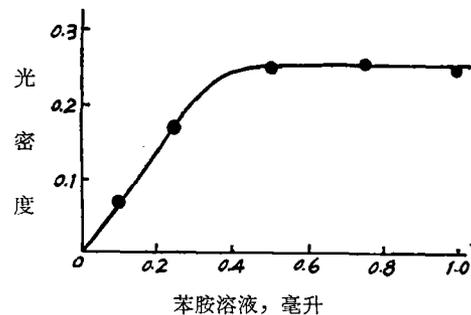


图 5 苯胺溶液量对光密度影响

从图5可以看出,苯胺溶液加到0.40毫升以上时,光密度趋于一定的数值。因此在本实验中加0.50毫升。

4.4 加热时间的影响:

取钒0.20微克,按3的分析步骤试验加热时间对光密度的影响,如图6所示。

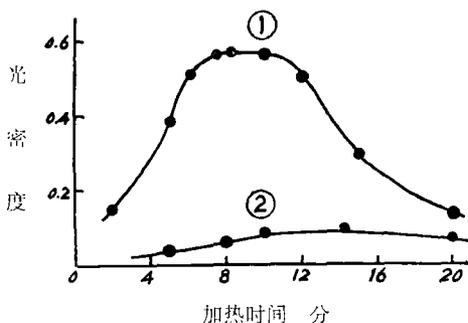


图6 在沸水中加热时间对光密度影响

由图6所示,加热时间在7~10分钟之间,光密度达一定的数值而且最大,故本实验采用加热8分钟。

4.5 放置时间的影响:

据3节分析步骤发色的溶液在室温放置,如图7所示,在1小时内稳定。

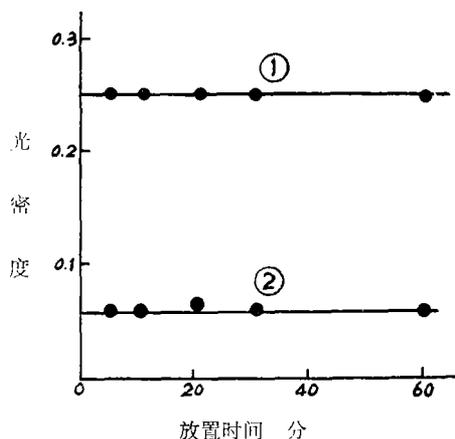


图7 在室温(14℃)放置时间对光密度影响
取钒量: ①0.10微克, ②空白

4.6 共存金属离子的影响:

按3的分析步骤试验了若干金属离子的影响,如表1所示。

表1 共存金属离子的影响

加离子量 (微克)	加入的形式	测得钒量 (微克)	误差 (微克)
Fe(II) 111.6	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.250	+0.150
Fe(II) 55.8	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.190	+0.090
Fe(II) 12	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.146	+0.046
Fe(II) 6	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.135	+0.035
Fe(II) 2	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.120	+0.020
Fe(II) 1	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.108	+0.008
Fe(III) 12	Fe ₂ (SO ₄) ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.145	+0.045
Fe(III) 2	Fe ₂ (SO ₄) ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.120	+0.020
Fe(III) 1	Fe ₂ (SO ₄) ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0.104	+0.004
Mo 100	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.112	+0.012
Mo 50	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.104	+0.004
Mo 10	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.102	+0.002
W 100	Na ₂ WO ₄	0.099	-0.001
W 50	Na ₂ WO ₄	0.100	0
W 10	Na ₂ WO ₄	0.101	+0.001
Cr 114	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.097	-0.003
Cr 57	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.104	+0.004
Cr 11	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.100	0
Mn 100	KMnO ₄	0.100	0
Mn 50	KMnO ₄	0.100	0
Mn 10	KMnO ₄	0.100	0
Ti 100	Ti(SO ₄) ₂	0.135	+0.035
50	Ti(SO ₄) ₂	0.118	+0.018
10	Ti(SO ₄) ₂	0.104	+0.004
Cu 100	CuSO ₄	0.255	+0.155
50	CuSO ₄	0.175	+0.075
10	CuSO ₄	0.118	+0.018
5	CuSO ₄	0.110	+0.010
1	CuSO ₄	0.103	+0.003

取钒量: 0.100微克

由表1所示,铁及铜产生正误差。铁(或铜)和钒各为单独存在时,各个光密度之和较等量之铁(或铜)和钒共存时的光密度低,在铜共存时,最大吸收波长从435mμ变为540mμ,这些变化情况如图8所示。

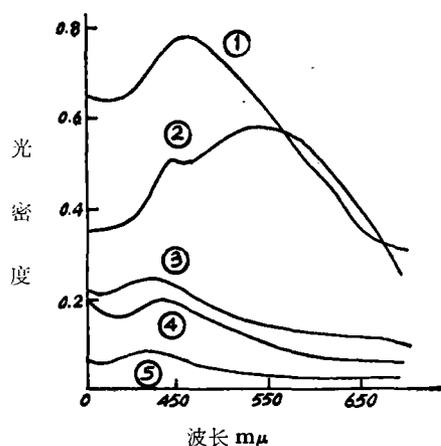


图8 铁和铜对钒的吸收曲线的影响

	①	②	③	④	⑤
取钒量(微克)	0.10	0.10	0.10	0	0
加铁量(微克)	116	0	0	116	0
加铜量(微克)	0	50	0	0	50

由图8所示的结果看来，用3节的分析步骤测定钒时加入一定量的铁或铜可以提高其灵敏度，图9是说明加50微克铜时测定钒的工作曲线。

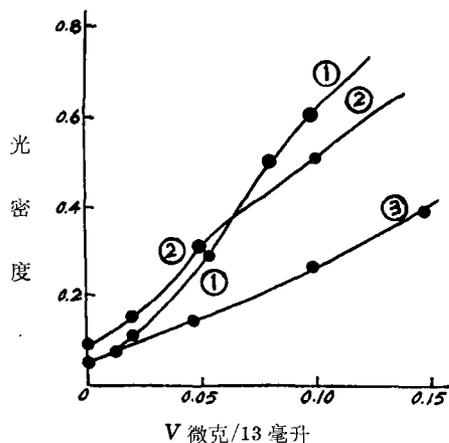


图9 铜对测定钒的工作曲线的影响

加铜量: ①② 50 微克; ③ 0 微克
波 长: ① 540 mμ; ②, ③ 435 mμ

如图9所示，加入50微克铜时可以提高灵敏度约2倍，此外表1说明，加入铜愈多，光密度越大，灵敏度也增大，根据同样的分析步骤，在一定量的铜存在下可以进行钒的测定。

利用退色的速度测定钒的方法

根据3的分析步骤所得的溶液在沸水中加热时，如图6所示，开始颜色强度增大，到一定的数值后逐渐褪色、褪色的速度在钒量越多时越大，因此颜色达一定强度后测定其褪色时间，可以进行钒的测定。为了确定褪色的终点，取钒0.10微克，按3节分析步骤，溶液在沸水中加热40分钟，用水冷却至室温，放置借肉眼测量变到与此溶液的强度相等的时间，这是因为反应在100℃附近进行，不能使用光度计测定。

图10是钒量和褪色所需时间(分)的倒数关系图。

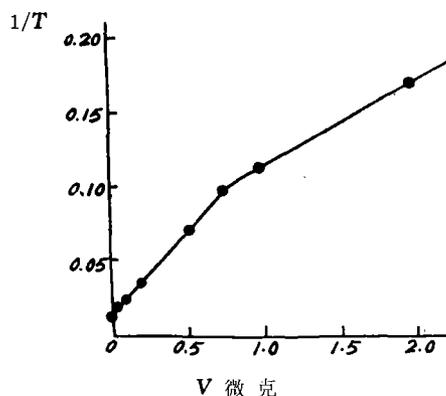


图10 钒量和1/T的关系图
T 褪色所需时间(分)

图10所示，可以测定0.02~2微克钒。

(任镇章译自分析化学1965, 14 №11, 1009~1013文献略)