

催化光度法测定痕量硫氰酸根

Determination of Trace Thiocyanate by Catalytic Spectrophotometric

唐宁莉 李清海

Tang Ningli Li Qinghai

(桂林工学院材料工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Dept. of Material Eng., Guilin Institute of Tech., 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 在磷酸介质中,硫氰酸根对溴酸钾氧化茜素红的褪色反应具有较强的催化作用,据此建立了催化光度法测定痕量硫氰酸根的新方法。在选定的条件下,方法的检出限为 $1. \times 10^{-9} \text{ g/mL}$, 测定范围为 $0.045 \text{ mg/L} \sim 0.64 \text{ mg/L}$ 。用于直接测定唾液、湖水中的硫氰酸根,结果满意。

关键词 茜素红 硫氰酸根 催化光度法 痕量分析

中图分类号 O 657.3

Abstract Based on the catalytic effect of thiocyanate on the oxidation of alizarine red by potassium bromate, a new catalytic spectrophotometric method for the determination of trace thiocyanate was developed. In the selected conditions, Beer's law was obeyed for thiocyanate in the range of 0.045 mg/L to 0.64 mg/L , and the detection limit is $1. \times 10^{-9} \text{ g/mL}$. The method was applied to determine thiocyanate in lake water and saliva samples with satisfactory results.

Key words alizarine red, thiocyanate, catalytic spectrophotometry, trace analysis

硫氰酸根存在于污水、工业废水以及农药残渣中,对环境、人体都有重大影响;此外,硫氰酸根还以烟草烟中化合物的代谢降解产物的形式存在于人体中,其含量被认为是区分吸烟者与不吸烟者的重要标志之一^[1],因而硫氰酸根的测定具有非常重要的意义。但近年来采用灵敏度高的动力学分析法测定硫氰酸根的报道非常少,在已经发表的少数几篇文献中^[2-3],硫氰酸根均起阻抑作用,而且大多数体系反应时间长(20 min以上),操作不够方便(反应试剂须分两步加入),起催化作用的尚未见有报道。我们通过实验发现,在磷酸介质中,硫氰酸根能催化溴酸钾氧化茜素红的褪色反应,且硫氰酸根含量在 $0.045 \text{ mg/L} \sim 0.64 \text{ mg/L}$ 范围内与 ΔA 呈良好的线性关系,由此建立的测定硫氰酸根的方法操作简便、快速,所有试剂一次加入,反应时间只需 5 min,可用于直接测定湖水、唾液中的硫氰酸根,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722型光栅分光光度计, LB801型超级恒温槽

硫氰酸根标准溶液:用分析纯硫氰酸铵配成浓度为 2.00 mg/mL 的贮备液,用时稀释成 $5 \mu\text{g/mL}$ 的工作液;溴酸钾溶液: 0.20 mol/L ;茜素红溶液: $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;磷酸溶液: 1+5;氨水: 1+3

1.2 实验方法

在两支刻度一致、具塞的 25 mL 比色管中,分别加入 2.2 mL 磷酸, 2.8 mL 茜素红,在其中一支管中加入一定量的硫氰酸根标准溶液(条件实验加 $5 \mu\text{g}$, 起催化反应,吸光度为 A),另一支管不加(为非催化反应,吸光度为 A_0),再在两支管中分别加入 1.0 mL 溴酸钾溶液,加水稀释至 10 mL 刻度,摇匀后,半启塞子,放入 85°C 恒温水浴中加热 5 min 后,迅速取出,在每只管中加入 1.0 mL 氨水,并用流水冷却 3 min。然后用 1 cm 比色皿,以水为参比,在波长 420 nm 处分别测定非催化反应和催化反应的吸光度,计算 $\Delta A = A_0 - A$

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按实验方法,分别测定非催化反应和催化反应的吸光度 A_0 和 A ,并绘制吸收曲线如图 1。由图 1 可知,催化反应和非催化反应的最大吸收峰均位于

420 nm 处, 故选 420 nm 为测定波长。

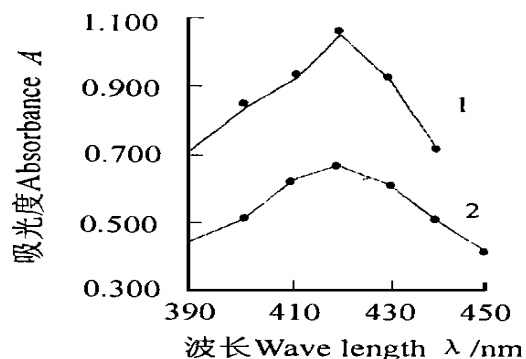


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

1. 非催化反应 Uncatalyzed reaction; 2. 催化反应 Catalyzed reaction

2.2 反应介质及反应酸度的影响

分别试验硫酸、盐酸、磷酸等介质对该催化反应的影响。结果表明该催化反应只能在盐酸和磷酸介质中进行,但在磷酸中的灵敏度、稳定性均比在盐酸中好,故选磷酸为反应介质。当磷酸用量在 1.8 mL~2.2 mL 时, ΔA 值随磷酸用量增加而增大; 2.2 mL 时达到最大值; 超过 2.2 mL, ΔA 值随磷酸用量增加而减小,故本实验选用磷酸 2.2 mL。

2.3 反应时间的影响

改变加热时间,按实验方法测定并计算 ΔA 值,结果表明,在 3 min~5 min 内, ΔA 值与时间 t 呈线性关系,在此时间范围内,该催化反应可视为假零级。本实验选定反应时间为 5 min,时间曲线的回归方程为:

$$\Delta A = -0.3614 + 0.1558t, \quad r = 0.9999.$$

2.4 反应温度的影响

改变反应温度,按实验方法测定并计算 ΔA 值,结果表明,当温度低于 65°C 时,催化反应进行得非常缓慢;高于 65°C,随着温度的升高,反应速率逐渐加快;85°C 时反应速率最快, ΔA 值达到最大值;温度高于 85°C 后,由于非催化反应加速, ΔA 值逐渐减小。本实验选择反应温度为 85°C,采用高温反应完后加入阻抑剂并用流水冷却的方法中止反应。

根据 Arrhenius 公式,在温度成直线的范围内 (65°C~85°C),以 $-\lg \Delta A$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,得一直线,该直线的回归方程为:

$$-\lg \Delta A = 3.764 \times 10^3 \frac{1}{T} - 10.13, \quad r = 0.9992,$$

由斜率求得表观活化能为 72.1 kJ/mol。

2.5 溴酸钾用量的影响

溴酸钾用量在 0.8 mL~1.0 mL 时, ΔA 值随溴酸钾用量的增加而增大,1.0 mL 时达到最大;超过 1.0 mL, ΔA 值随溴酸钾用量的增加而减小,故溴酸钾选用 1.0 mL。

2.6 茜素红用量的影响

实验表明,当茜素红用量为 2.4 mL~2.8 mL 时, ΔA 值随其用量的增加而增大;超过 2.8 mL 时, ΔA 值随其用量的增加而减小。本实验选取 ΔA 值最大时所对应的茜素红用量为 2.8 mL。

2.7 体系的稳定性

该体系在 85°C 反应结束后,加入 (1+3) 的氨水 1.0 mL 并用流水冷却 3 min,体系至少能稳定 30 min。

2.8 标准曲线

在选定的条件下, SCN^- 含量在 0.045 mg/L~0.64 mg/L 范围内与 ΔA 呈良好的线性关系,线性回归方程为:

$$\Delta A = -0.4642 + 1.016C \text{ (mg/L)}, \quad r = 0.999$$

2.取 $\Delta A = 0.001$, 根据标准曲线回归方程计算出检测限^[4]为 $1. \times 10^{-9}$ g/mL。

2.9 共存离子的影响

在 11 mL 溶液中,对 $1 \mu\text{g SCN}^-$ 进行测定,当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内时,允许下列倍数的外来离子存在: SO_4^{2-} (7500); CH_3COO^- (3000); Cu^{2+} (1800); K^+ 、 Na^+ (1400); F^- (1300); CO_3^{2-} (800); Cs^+ (400); Mo(VI) 、 Ba^{2+} (250); Cl^- (240); NO_3^- (170); Mg^{2+} 、 Ni^{2+} (150); Mn^{2+} (100); Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} (80); Ag^+ 、 Hg^{2+} (50); Al^{3+} (40); Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} (20); I^- (3); Br^- 、 NO_2^- (0.5)。可见本法除 I^- 、 Br^- 、 NO_2^- 干扰严重外,多数常见离子允许倍数较大。

3 样品分析

3.1 唾液中 SCN^- 含量的测定

分别取吸烟者和不吸烟者唾液 10 mL,稀释至 50 mL,然后取 2 mL 所得试液,按实验方法测定,结果列于表 1。同时做回收率实验,结果见表 1。

表 1 样品分析结果及回收率

Table 1 Analytical results of samples and recovery

样品 Sample	单次测定值 Single test ($\mu\text{g/mL}$)	平均值 Average ($\mu\text{g/mL}$)	RSD (%)	回收率 Recovery (%)
吸烟者唾液 Smoker saliva	14.30 15.65 15.05 16.10	15.28	5.1	93 104 100 106
不吸烟者唾液 Nonsmoker saliva	6.50 7.45 6.20 7.10	6.81	8.3	93 107 92 106
榕湖水 Rong-lake water	0.894 0.932 1.030 1.100	0.989	9.5	95 101 102 104

3.2 榕湖水中 SCN^- 含量的测定

取水样 500 mL, 经快速滤纸过滤后, 静置 4 h, 移取上部清液 2.0 mL, 按实验方法测定, 结果见表 1

同时做了回收率实验, 结果也列于表 1

样品分析结果的相对标准偏差均小于 10%, 回收率在 93% ~ 107%, 符合痕量分析要求

参考文献

1 张贵珠, 张清海, 郭 薇等. 荧光动力学法测定痕量硫氰

根离子的研究. 分析科学学报, 1994, 10 (3): 52~ 54.

2 张贵珠, 刘善军, 何锡文等. 动力学分光光度法测定痕量硫氰酸根的研究. 分析化学, 1993, 21 (8): 905~ 907.

3 王术皓, 杜凌云, 张爱梅等. 动力学分光光度法测定痕量亚硝酸根和硫氰酸根. 分析实验室, 1997, 16 (2): 32~ 34.

4 陈四箴, 吴淑淇. 实用动力学分析. 北京: 地质出版社, 1989. 181.

(责任编辑: 蒋汉明)