

钛盐分光光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢

张瑛洁¹, 马 军¹, 张 亮², 姚 军², 陈 雷², 柳旭升², 赵 吉², 宋 磊²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江哈尔滨 150090;

2. 东北电力大学化学工程学院, 吉林市 132012)

[摘要] 钛盐光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢, 是基于在醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=4.37)中过氧化氢与钛离子生成稳定的橙色络合物的原理, 通过分光光度法测定过氧化氢的含量。结果表明, 在过氧化氢含量为 0~45 mg/L 时与吸光度呈线性关系, 摩尔吸光系数为 1 017 L/(mol·cm), 最低检测限 DL=0.12 mg/L, 测定系列过氧化氢浓度的相对偏差(RSD)均小于 5%, 样品加标平均回收率为 99.1%~103.0%。

[关键词] H₂O₂; 草酸钛钾; 酸性染料; Fenton 体系

[中图分类号] TQ425; TQ085 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2008)11-0072-03

Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in acidic dye system with titanium oxalate

Zhang Yingjie¹, Ma Jun¹, Zhang Liang², Yao Jun², Chen Lei², Liu Xusheng², Zhao Ji², Song Lei²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China)

Abstract: Spectrophotometry has been used for the determination of hydrogen peroxide concentration in acidic dyes with titanium oxalate. In this method, hydrogen peroxide is reacted with titanium ions in acetate-sodium acetate buffered solution(pH=4.37) to form a steady orange complex. The hydrogen content can be determined by spectrophotometry. The results show that the hydrogen peroxide whose content is within 0 to 45 mg/L has linear relationship with absorbance A. The moore absorbance coefficient is 1 017 L/(mol·cm), the DL is 0.12 mg/L, RSD is below 5%, and the average indexed recovery rate of the sample is 99.1%~103.0%.

Key words: hydrogen peroxide; titanium potassium oxalate; acidic dye; Fenton system

目前, 过氧化氢的测定方法主要有: 氧化还原法(如高锰酸钾法和碘量法)、用辣根过氧化氢酶的 DPD 法、草酸钛钾分光光度法^[1-5]。高锰酸钾法是常规的检测方法, 常用于过氧化氢标准浓度的配制与标定, 测定结果可靠, 操作简便。碘量法操作较繁琐, 检测限较高, 一般很少采用。但在 Fenton 和类 Fenton 体系中, 由于存在亚铁离子和有机污染物等可被高锰酸钾氧化的成分, 使测定结果产生偏差, 所以在该体系中采用氧化还原法误差较大, 而采用辣根过氧化氢酶的 DPD 法和钛盐分光光度方法较多。DPD 法是用辣根过氧化氢酶催化氧化 DPD (N,N-二乙基-对苯二胺), 氧化产物在 551 nm 有最大吸

光度, 摩尔吸光系数为 21 000 L/(mol·cm)。该方法对低浓度过氧化氢的测定较准确, 但辣根过氧化氢酶价格较贵, 还容易失活。钛盐光度法是基于过氧化氢与钛离子在酸性溶液中形成稳定橙色络合物——过钛酸, 此络合物颜色的深浅与样品中过氧化氢的含量成正比。姜成春等^[5]报道钛盐光度法测定过氧化氢含量时, 用 3 mol/L 硫酸酸化过的样品在 400 nm 处有最大吸收波长, 摩尔吸光系数为 1 010 L/(mol·cm), 检测限为 0.1 mg/L。但该方法用于染料体系如孔雀石绿(MG)中的过氧化氢的测定存在很大误差, 因为 3 mol/L 硫酸使 MG 的颜色发生变化, 变成黄色, 在 400 nm 波长处有强烈的吸收, 极大地

[基金项目] 教育部科技创新重大项目培育基金(705013)

干扰了过氧化氢的测定,所以,笔者针对 MG 和橙四这样的酸性染料体系,研究基于钛盐分光光度法的过氧化氢浓度的测定,并采用醋酸-醋酸钠缓冲溶液代替 3 mol/L 的硫酸进行酸化,使干扰降低,精确度和准确度提高。

1 试验部分

1.1 主要试剂与仪器

草酸钛钾,国药集团化学试剂有限公司;冰醋酸,天津化学试剂三厂;无水醋酸钠,上海试剂三厂;30%过氧化氢,天津化学试剂三厂;高锰酸钾,上海试剂三厂;孔雀石绿(MG),天津市天新精细化工开发中心;橙四,上海试剂三厂。以上试剂均为分析纯。

双光束紫外可见分光光度计 UV-4802,尤尼柯(上海)仪器有限公司;雷磁 pH-3C 型精密 pH 计。

1.2 试验方法

在蒸馏水、自来水体系中,将一定量的待测溶液加入系列 25 mL 带塞比色管中,分别加入一定量的醋酸-醋酸钠缓冲液(pH=4.37)和草酸钛钾溶液(0.1 mol/L),稀释至刻度并摇匀后放置一定时间,用 1 cm 比色皿在最大吸收波长下,以蒸馏水作参比,测定其吸光度。

在 MG 或橙四体系中测定过氧化氢浓度时,还应同时将等量待测溶液加入 25 mL 带塞比色管中用蒸馏水稀释至刻度,在最大吸收波长下测定 MG、橙四体系本底吸收值,并将其扣除。

2 结果与讨论

2.1 测定过程的参数优化

2.1.1 缓冲液用量和最大吸收波长的确定

用移液枪准确量取一定量的不同 pH(pH=1~11)的待测溶液放入 25 mL 带塞比色管中,加入不同量的醋酸-醋酸钠缓冲液,然后用蒸馏水稀释到刻度,当醋酸-醋酸钠缓冲液(pH=4.37)用量 ≥ 6 mL 时,对于不同 pH 条件下的待测液,其 pH 能稳定在 4.37,用双光束紫外可见分光光度计 UV-4802 扫描其最大吸收波长,其最大吸收波长为 375 nm。

2.1.2 草酸钛钾用量的确定

在最大吸收波长和 6 mL 醋酸-醋酸钠缓冲液的条件下,考察草酸钛钾的用量对测定过程的影响。实验结果如图 1 所示。由图 1 可见,2 mL 草酸钛钾(0.1 mol/L)与过氧化氢形成络合物溶液的吸光度最大,显色效果最好。

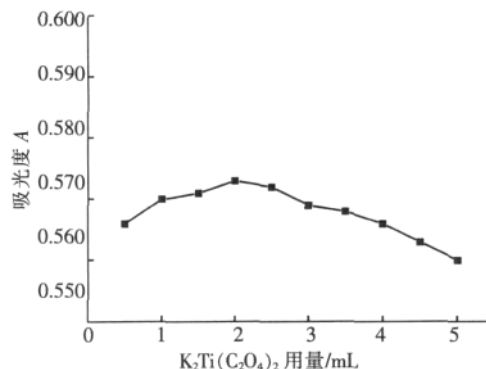


图 1 草酸钛钾用量对吸光度的影响

2.1.3 显色时间的确定

在缓冲液和草酸钛钾用量一定的条件下,测定不同时间下显色络合物的吸光度,结果如图 2 所示。

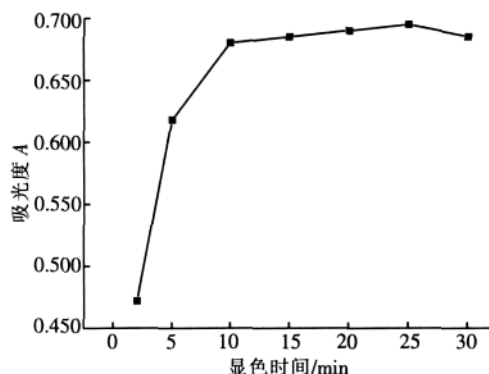


图 2 显色时间对吸光度的影响

在过氧化氢溶液中加入草酸钛钾后立即生成橙黄色络合物过钛酸,而且随着时间的延长,络合物的吸光度值越来越大,但当反应时间 >10 min 后,吸光值的变化趋于平缓,说明络合物较为稳定,可以准确测定过氧化氢含量。

2.2 标准工作曲线

在上述条件下得到的标准工作曲线见图 3。

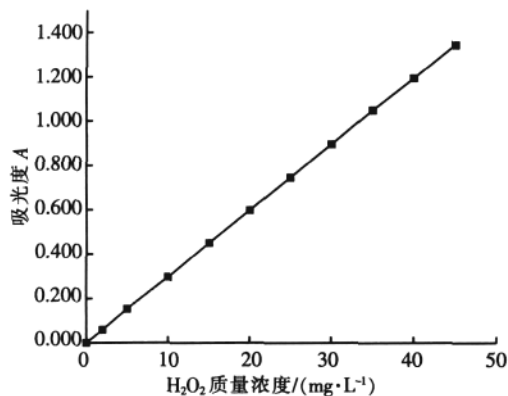


图 3 钛盐光度法测定过氧化氢

由图 3 可知,过氧化氢质量浓度在 0~45 mg/L 内与吸光度 A 呈线性关系,回归方程为 $A=0.0298C$,相

关系数 $r=0.999\ 96$ 。摩尔吸光系数为 $1\ 017\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。

2.3 两种方法对比试验

在蒸馏水体系中,用高锰酸钾标准方法和钛盐光度法分别测定不同浓度的过氧化氢样品,结果见表 1。

表 1 蒸馏水体系中高锰酸钾法与钛盐光度法比较

测定方法	H_2O_2									
高锰酸钾法/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.99	4.98	10.12	14.97	20.01	25.03	29.98	35.01	40.15	
钛盐光度法/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.02	5.12	9.93	14.93	20.01	25.17	30.26	34.86	39.85	
偏差/%	1.51	2.81	-1.88	-0.27	0	0.56	0.93	-0.43	-0.75	

2.4 方法检测限

按国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对检出限 DL 的规定:

$$\text{DL}=K\cdot S_b/a$$

式中: K ——根据一定置信水平确定的系数(取 $K=3$);

S_b ——空白多次测得信号的标准偏差;

a ——方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)。

该试验方法测定空白吸光度标准偏差为 1.21×10^{-3} ($n=24$),则最低检测限 $\text{DL}=0.12\ \text{mg/L}$ 。可见钛盐光度法测定过氧化氢具有较高的灵敏度,而且检测限较低。

2.5 方法精密度

配制了质量浓度分别为 5、10、40 mg/L 的过氧化氢标准溶液,分别平行测定 7 次,测定结果见表 2。

表 2 蒸馏水体系中精密度的测定

实际 H_2O_2 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)							SD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/ %
	1	2	3	4	5	6	7		
5	5.12	5.07	5.13	5.15	5.01	5.24	5.12	0.07	1.37
10	10.21	10.18	10.15	10.20	10.11	10.04	10.23	0.066	0.65
40	40.28	38.22	39.85	40.33	41.02	41.20	41.09	1.04	2.5

由表 2 可见,三个浓度的过氧化氢 RSD 分别为 1.37%、0.65% 和 2.5%,均小于 5%,达到了分析的要求,且重现性好。

2.6 方法回收率

分别以蒸馏水、自来水、0.1 mmol/L 橙四和 MG 为本底,在过氧化氢加标质量浓度分别为 5、10、25 mg/L 的情况下,分别平行测定三次,结果见表 3。

由表 3 可见,在橙四和 MG 体系中,过氧化氢的平均回收率为 99.1%~103%,所以该方法能够满足测定橙四和 MG 中体系过氧化氢的要求。

表 3 不同体系本底下的过氧化氢加标回收率

本底物	样品测定质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/%
蒸馏水	5.09	5	10.15	101.2
		10	15.12	100.3
		25	30.04	99.8
自来水	5.11	5	10.17	101.2
		10	15.12	100.1
		25	30.14	100.1
0.1 mmol/L 橙四	5.23	5	10.36	102.6
		10	15.45	102.2
		25	30.17	99.8
0.1 mmol/L MG	5.23	5	10.38	103.0
		10	15.14	99.1
		25	30.45	100.9

3 结论

利用钛盐分光光度法在橙四和 MG 体系中测量过氧化氢时,通过改变酸度条件,使测量的干扰降低,准确度和精密度提高。在加入醋酸-醋酸钠缓冲液条件下,测定过氧化氢的最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}=375\ \text{nm}$ 、醋酸-醋酸钠缓冲液($\text{pH}=4.37$)用量为 6 mL 、钛盐(0.1 mol/L)用量为 2 mL 、显色时间为 10 min ,摩尔吸光系数为 $1\ 017\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$,检测限为 0.12 mg/L 。测定系列过氧化氢浓度的相对偏差(RSD)均小于 5%,样品加标平均回收率为 99.1%~103.0%。在蒸馏水体系中,钛盐光度法与高锰酸钾标准方法的测定结果基本一致,在 MG 和橙四染料体系中测定过氧化氢准确度高。

[参考文献]

- [1] Brillas E, Casado J. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation process using a flow reactor for wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2002, 47: 241-248.
- [2] Gallard H, de Laat J. Kinetic modeling of $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation reaction in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound[J]. Wat. Res., 2000, 34(12): 3107-3116.
- [3] de Laat J, Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by $\text{Fe}(\text{II})$ in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 2726-2732.
- [4] Band H, Sturzenegger V, Hoigne J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N -diethyl- p -phenylenediamine(DPD)[J]. Wat. Res., 1988, 22(9): 1109-1115.
- [5] 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢[J]. 中国给水排水, 2006, 22(4): 88-91.

[作者简介] 张瑛洁(1969—),副教授,哈尔滨工业大学在读博士生,电话:0432-4807317,E-mail:ZhangYengjie@mail.neduedu.cn。

[收稿日期] 2008-07-05(修改稿)