

催化动力学分光光度法测定痕量 Fe(III) 的研究

朱 洪 涛^①

(华北电力大学环境科学与工程学院 河北省保定市永华北大街 619 号 071003)

摘 要 在 HAc-NaAc 缓冲溶液中, 利用 Fe(III) 对过氧化氢氧化亚甲基蓝褪色的催化行为建立了测定痕量铁的催化动力学分析法。该体系测量痕量 Fe(III) 方法的线性范围为 $0-20\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $3.49 \times 10^{-6} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用于水样中痕量 Fe(III) 的测定, 结果令人满意。

关键词 铁; 催化分光光度法; 亚甲基蓝; 过氧化氢

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)02-0723-04

1 引言

铁是人体必需的微量元素之一, 也是各种原材料常测元素之一。测定铁的分析方法很多, 主要有原子吸收光谱法、伏安法、流动注射法、高效液相色谱法等。随着催化动力学分光光度法的迅速发展, 尤其是金属离子对有机试剂的氧化还原褪色反应的研究日益增多, 铁的催化动力学分析方法研究越来越多^[1-6]。此方法灵敏度高, 反应选择性好, 操作简单快速, 易于推广。本文依据 Fe(III) 在 HAc-NaAc 缓冲溶液中对过氧化氢氧化亚甲基蓝褪色的催化行为建立了测定痕量铁的催化动力学分析法, 其方法简单, 线性范围较宽, 是一种测定 Fe(III) 的有效方法。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

722 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); pH-3 型酸度计(上海雷磁仪器厂); HH-6 数显恒温水浴锅(常州华普达仪器制造厂); FA1004 电子分析天平(上海上天精密仪器有限公司)。

铁标准溶液: 取硫酸铁铵配制 $0.1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液; HAc-NaAc 缓冲溶液: pH = 3.6; H_2O_2 溶液: 15%; 亚甲基蓝(MB) 溶液: $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 邻菲罗啉(Phen) 溶液: $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 所用试剂均为分析纯以上。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

采用固定时间法, 于 25mL 比色管中加入 0.5mL MB 溶液、2.0mL HAc-NaAc 缓冲溶液、0.3mL H_2O_2 溶液、1.0mL Phen 溶液、适量 Fe^{3+} 标准溶液, 用水定容至刻度, 摇匀。置于 100°C 沸水浴中加热 10min 后取出, 流水中冷却 15min, 以水作参比, 用 1cm 比色皿于 660nm 处测其吸光度 A , 同时进行试剂空白实验, 测定空白溶液的吸光度 A_0 , 计算 ΔA 值。

① 联系人, 电话: (0312) 7522581; E-mail: zhuhtmy@163.com

作者简介: 朱洪涛(1970—), 女, 河北省黄骅市人, 副教授, 硕士, 主要从事基础化学及水处理相关研究工作。

收稿日期: 2010-07-02; 接受日期: 2010-08-05

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

按上述实验方法绘制吸收光谱, 见图 1, 曲线 1 和曲线 2 说明了 H_2O_2 可使 MB 褪色, 曲线 3 说明 Fe(III) 可催化该褪色反应, 曲线 4 说明 Phen 有活化作用, 所有曲线在 660nm 处均有最大吸收。所以, 本法选择 660nm 作为测定波长。

3.2 确定最佳反应条件

3.2.1 pH 值的影响

用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节不同 pH 值, 按实验方法进行实验, 测定吸光度 A 和 A_0 , 计算 ΔA , 结果见图 2。由图 2 可看出, 当溶液 pH 为 3.2—4.0 之间时, ΔA 值最大且稳定; pH 为 3.6 时 ΔA 值重现性好。本实验选用 2.0mL HAc-NaAc 缓冲溶液 ($\text{pH} = 3.6$) 控制体系 pH 值。

3.2.2 亚甲基蓝溶液用量的确定

分别取不同体积的亚甲基蓝溶液, 按实验方法进行实验, 测定吸光度 A 和 A_0 , 计算 ΔA , 结果见图 3。由图 3 可以看出, 当亚甲基蓝溶液用量在 0.4—0.6mL 之间时, ΔA 值最大且稳定, 本实验选用亚甲基蓝溶液 0.5mL。

3.2.3 H_2O_2 溶液用量的确定

分别取不同体积的过氧化氢, 按实验方法进行实验, 测定吸光度 A 和 A_0 , 计算 ΔA , 结果见图 4。由图 4 可以看出, 当 H_2O_2 溶液用量在 0.2—0.4mL 之间时, ΔA 值最大且稳定, 本实验选用 H_2O_2 溶液用量 0.3mL。

3.2.4 Phen 溶液用量的确定

分别取不同体积的 Phen 溶液, 按实验方法进行实验, 测定吸光度 A 和 A_0 , 计算 ΔA , 结果见图 5。由图 5 可以看出, 当 Phen 溶液用量在 0.7—1.2mL 之间时, ΔA 值最大且稳定, 本实验选用 Phen 溶液用量 1.0mL。

3.2.5 反应温度及反应时间的确定

按实验方法进行实验, 分别确定反应温度及反应时间的影响。结果表明, 80°C 后反应速度随温度升高而明显加快, 为使测定有较高灵敏度, 选择反应温度为 100°C 。当反应时间超过 10min 后, ΔA 值基本不变, 故选择反应时间 10min。

3.3 校准曲线及检出限

铁含量在 0— $0.5\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内与 ΔA 值呈良好的线性关系, 其回归方程为: $\Delta A = 1.1457 C$

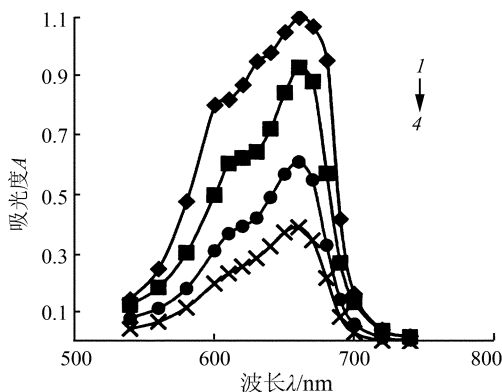


图 1 吸收光谱

- 1——MB+ 缓冲溶液;
- 2——MB+ 缓冲溶液+ H_2O_2 ;
- 3——MB+ 缓冲溶液+ H_2O_2 + Fe^{3+} ;
- 4——MB+ 缓冲溶液+ H_2O_2 + Fe^{3+} + Phen。

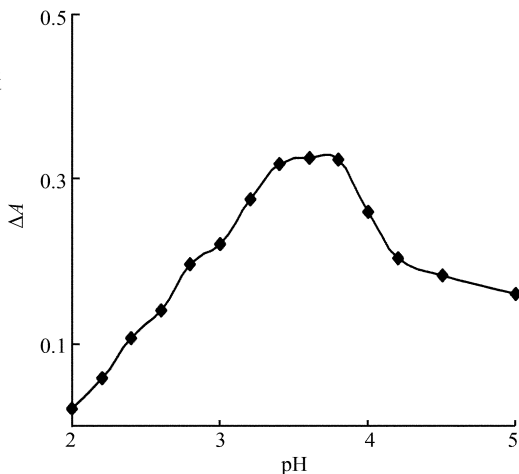


图 2 pH 值对反应的影响

- 0.0667 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$), $r^2 = 0.9989$ 。对试剂空白进行 11 次测定, 根据 $C_L = 3S_{be}/K$, 可计算出本法检出限为 $3.49 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

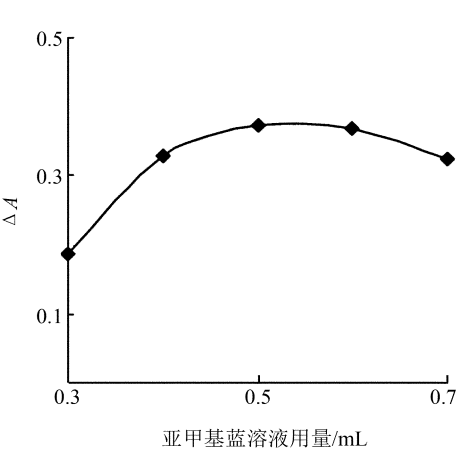


图 3 亚甲基蓝溶液用量对反应的影响

3.4 共存离子的影响

Fe(III) 浓度为 $0.4 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 、测定相对误差 $< \pm 5\%$ 时, 各共存离子的允许倍量为: K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- (3000); Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} (1000); Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 MnO_4^{2-} (500); Cr^{3+} (100); Ni^{2+} (50); Hg^{2+} 、 Ag^+ (20); Mn^{2+} (10); Cu^{2+} (5), 结果表明本方法选择性

3.5 水样分析

按实验方法测定水样, 并采用水样中加标回收的方法测定回收率, 结果见表 1。由表 1 可见, 用本法测定水样中痕量铁, 结果令人满意。

4 结论

Fe(III) 对过氧化氢氧化亚甲基蓝发生的反应有强烈的催化作用, 在分析范围 $0\text{--}20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 内检出限达到 $3.49 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用于水样中痕量 Fe(III) 的测定, 加标回收率为 98%, 是测量痕量铁的新方法。许多元素在高倍量存在下无干扰, 方法有较高的选择性。

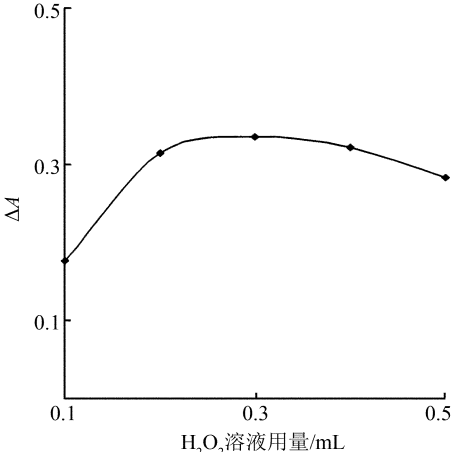


图 4 H₂O₂ 用量对反应的影响

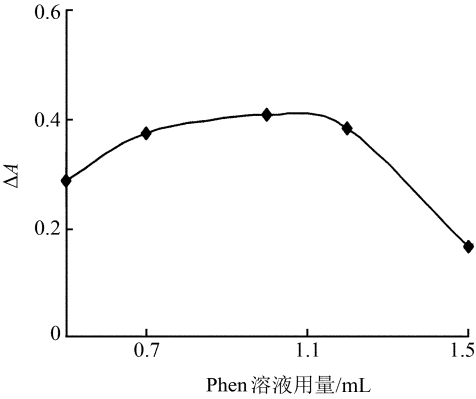


图 5 Phen 溶液用量对反应的影响

表 1 水样分析结果及回收率

试样	3 次测定样品 Fe ³⁺ 原含量($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	加入 Fe ³⁺ 量 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	加标后测定 Fe ³⁺ 总量 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	回收率 (%)	RSD (%)
自来水	0.435	0.2	0.631	98	2.8

参考文献

[1] 鲁绪会, 柯敏. Fe(III)-H₂O₂-甲基紫体系催化褪色光度法测定痕量铁(III)[J]. 安康师专学报, 2003, 15(3): 66—68.
[2] 邵水源. 水中痕量铁测定方法的研究[J]. 西安科技学院学报, 2002, 22(3): 288—290.

- [3] 徐茂蓉. 过氧化氢-铁(III)-罗丹明 B 催化体系测定痕量铁[J]. 盐城工学院学报(自然科学版), 2003, 16(2): 35—37.
- [4] 陈瑞战, 王晓菊, 曲雅焕. 催化动力学光度法测定痕量铁(III)的研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(4): 463—465.
- [5] 谢建鹰, 高星才, 涂明启. 催化褪色光度法测定痕量铁-亚甲基蓝-铁(III)-过氧化氢体系[J]. 上饶师范学院学报, 2005, 25(3): 52—54.
- [6] 陈贤光, 邹小勇, 梁起等. 茜素红 S 催化动力学光度法测定痕量铁(III)及反应机理探讨[J]. 分析化学研究简报, 2006, 34(3): 371—374.

Determination of Trace Fe(III) by Catalytic Kinetic Spectrophotometry

ZHU Hong-Tao

(School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding, Hebei 071003, P. R. China)

Abstract A catalytic kinetic spectrophotometric method for determination of trace iron (III) was established based on the Fe(III) catalyzation of the discoloring reaction of hydrogen peroxide with methylthionine chloride in the presence of HAc-NaAc solution. The limit of detection is $3.49 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in the range of $0-20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. This method was applied to the determination of iron in water with satisfactory results.

Key words Fe; Catalytic Spectrophotometry; Methylthionine Chloride; Hydrogen Peroxide

欢迎您投稿 “高效、保质、宽容”的中文核心期刊
《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50%—75%)为5—9个月,

少数(20%—45%)为1—5个月,极少数(0—7%)为15—30天

及时发表科技论文,是尽早实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的可靠保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”,而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即文字、表格、图片等齐全,并符合本刊《投稿须知》的各项要求;“清”即文字、图片打印清楚,不得有模糊不清的图片(包括上面的文字和数字);若有彩色图片及彩色曲线,请转化为清晰的黑白图片和黑色曲线,并清除图片和曲线上的背景,便于排版和复制;“定”即做到稿件内容(文字、表格、图片等)完整,无需再作增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsys@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在3日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后7日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的不良后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是交流学术,因而提倡“高效、保质、宽容”的精神,欢迎将被判为“没有发表价值”的佳作投寄本刊,而不是为了应付“评职称”、“拿文凭”等。

《光谱实验室》编辑部