

邻苯二酚荧光光谱法测定铁(III)的研究^①

聂伟安 龙立平^② 聂明明 周攀登
(湖南城市学院化学与环境工程系 湖南省益阳市 413049)

摘 要 基于铁(III)对荧光试剂邻苯二酚的荧光熄灭,建立了测定微量铁的荧光分析方法。在 0.3mol/L 的 HCl 介质中,最大激发与发射波长分别为 277nm 和 313nm,铁的荧光强度与浓度呈良好的线性关系,测定铁浓度的线性范围为 1.59×10^{-5} — 1.26×10^{-3} mol/L,检出限为 7.14×10^{-6} mol/L,常见的共存离子不干扰测定。本方法用于环境水中铁(III)的测定,结果满意。

关键词 荧光光度法, 荧光熄灭, 邻苯二酚, 铁(III)。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)02-0208-04

1 前言

铁是自然界中重要的金属元素,也是生命体不可缺少的一种微量元素。目前,常用来测定铁的方法有分光光度法^[1]、原子吸收法^[2]、液相色谱法^[3]等,这些方法有的灵敏度低、线性范围窄,有的仪器操作繁琐、分析费用高。荧光光度法测定以其有灵敏度高、选择性好和操作简便等优点而得到了广泛的应用。已有用荧光光度法测定铁的报道,但其荧光试剂的获得往往需较复杂的合成^[4-6]。邻苯二酚是一种常见的有机化工原料,而以邻苯二酚作荧光试剂,来测定 Fe(III)的研究尚未见报道。本文研究了邻苯二酚与 Fe(III)配合反应,发现 Fe(III)能与邻苯二酚发生电荷转移反应,生成不发荧光的络合物,而使邻苯二酚荧光熄灭,从而建立了荧光光度法测定 Fe(III)的新方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Hitachi F-2500 型荧光分光光度计(日本日立公司);pHS-3C 精密 pH 计(上海第三分析仪器厂);FC104 电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。

Fe(III) 储备液: 准确称取 0.5697g 铁粉(光谱纯,上海化学试剂厂),用 200mL (1+2) 的稀 HCl 溶解,移至 1000mL 容量瓶中,用二次蒸馏水定容,配制成 1.02×10^{-2} mol/L 的储备液。不同浓度的 Fe(III) 测试液由 0.3mol/L 的 HCl 稀释而成。

邻苯二酚标准液: 准确称取 0.0332g 邻苯二酚(上海化学试剂厂),用水溶解、移入 200mL 容量瓶中,配制成 1.21×10^{-3} mol/L 的邻苯二酚标准液,置于棕色的容量瓶中低温保存。

本实验除标明的外,所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

① 基金项目:湖南省教育厅科学研究基金资助项目(03C116)和湖南省科技计划基金资助项目(03JZY3034,03JZY3042)

② 联系人,电话:(0737) 6834819; E-mail:llping401@163.com

作者简介:聂伟安(1966—),男,湖南省益阳市人,讲师,主要从事仪器分析的教学与研究工作。

聂明明系我系 2005 届毕业生。

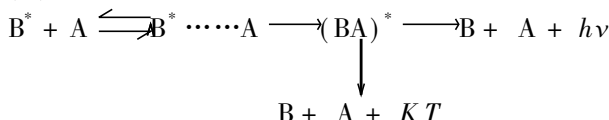
2.2 实验方法

于 10mL 的具塞试管中加入 1mL 邻苯二酚标准液, 然后加入 $(1.02 \times 10^{-7} - 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$ 范围内的 Fe(III) 溶液, 用 0.3 mol/L 的 HCl 定容至 10mL, 充分摇匀。选择激发/发射狭缝宽度为 $2.5 \text{ nm}/2.5 \text{ nm}$, 激发/发射波长为 $277 \text{ nm}/313 \text{ nm}$, 光电倍增管电压为 400 V , 用 1 cm 的比色皿测定试液的荧光强度。所有实验均在 $20 \pm 1^\circ \text{C}$ 下进行。

3 结果与讨论

3.1 邻苯二酚对铁离子的荧光响应与测量原理

邻苯二酚由于有较大的共轭体系的分子结构, 具有强的电荷供体的性质, 可以和电荷受体分子形成电荷转移络合物^[7], 同时铁离子是强的电子受体, 这样当铁离子受体分子(A)与邻苯二酚供体分子(B)相互碰撞时, 先形成“遭遇络合物”, 而后形成实际的电荷转移络合物。



其结果使得激发态的 B^* 产生非辐射去活化过程, 于是宏观上表现为荧光熄灭作用^[8]。图 1 为邻苯二酚与 0.3 mol/L 的 HCl 与不同浓度的铁离子溶液平衡后的荧光发射光谱图。

由图 1 可知, 随着铁离子浓度的不断加大, 其对邻苯二酚的荧光熄灭程度越高, 此为测定铁含量的理论依据。

设铁离子 A(aq) 与邻苯二酚 B(aq) 作用形成组成比为 $m:n$ 的电荷转移络合物 $\text{A}_m\text{B}_n(\text{aq})$, 则铁离子与邻苯二酚之间存在以下平衡:



如果忽略铁离子浓度与活度之间的差别, K 为平衡常数即络合物的形成常数为:

$$K = \frac{C_{\text{A}_m\text{B}_n(\text{aq})}}{C_{\text{A(aq)}}^m \cdot C_{\text{B(aq)}}^n} \quad (2)$$

为便于数据处理, 引入相对荧光响应值 α α 为游离的邻苯二酚浓度 $C_{\text{B(aq)}}$ 与总浓度 $C_{\text{B0(aq)}}$ 之比:

$$\alpha = \frac{C_{\text{B(aq)}}}{C_{\text{B0(aq)}}} \quad (3)$$

α 可用检测到的荧光信号表示:

$$\alpha = \frac{F - F_0}{F_1 - F_0} = \frac{F}{F_1} \quad (4)$$

式中 F_1 、 F_0 分别为 $\alpha = 1$ (邻苯二酚全部以游离态存在) 和 $\alpha = 0$ (全部以络合物形式存在, 此时荧光完全熄灭 $F_0 = 0$) 时的荧光强度。由此可建立相对荧光响应值 α 同铁离子浓度之间的关系式:

$$\frac{\alpha^n}{1 - \alpha} = \frac{1}{nK C_{\text{B0(aq)}}^{n-1} C_{\text{A(aq)}}} \quad (5)$$

由(5)可知, 溶液中待测铁离子浓度与相对荧光响应值 α 有确定的函数关系, 是荧光法测定铁的定量依据。

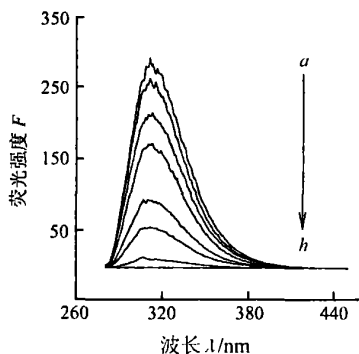


图 1 邻苯二酚($1.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)与不同浓度的铁离子接触时的荧光发射光谱

- a ——0(缓冲溶液) mol/L ;
 b —— $1.02 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 c —— $4.08 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 d —— $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 e —— $3.06 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 f —— $4.08 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 g —— $6.12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;
 h —— $1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

3.2 最佳条件的选择

3.2.1 邻苯二酚用量的选择

荧光试剂邻苯二酚用量影响测定铁的灵敏度大小及线性范围。浓度过低, 荧光响应值小, 仪器测量的信噪比低; 浓度过高, 由于荧光内滤效应产生熄灭, 使测定铁离子溶液的浓度范围变窄。故从测定的灵敏度及线性范围综合考虑, 本实验选用邻苯二酚浓度为 $1.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

3.2.2 反应介质及浓度的选择

在 $1.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的邻苯二酚存在的条件下, 实验了 0.3 mol/L 的 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 不同酸性介质对测定铁离子荧光响应的影响。结果表明在 HCl 介质中相对荧光强度变化较大且稳定, 故选用 HCl 为反应介质。同时也考察了 HCl 浓度对邻苯二酚测定铁离子的影响, 结果如图 2 所示。图中 F_0 与 F 分别为不同酸性条件下邻苯二酚中未加入和加入铁离子形成络合物的荧光强度。在 0.3 mol/L 的 HCl 介质中相对荧光强度 F_0/F 有稳定的最大值。故实验时选用 0.3 mol/L 的 HCl 作为测试底液。

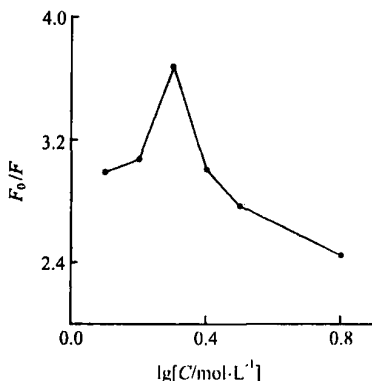


图 2 HCl 浓度对浓度为 $1.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的邻苯二酚溶液的影响

3.3 共存离子的影响

运用 $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的铁离子溶液作测试对象, 在其测量过程中加入共存的离子或物质, 干扰物质存在下所测定的荧光强度变化的相对误差小于或等于 $\pm 5\%$, 来评价常见离子或物质对测定铁离子溶液的影响, 结果表明 1000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Ac^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} ; 500 倍的 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} ; 100 倍的 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ ; 50 倍的 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 等一些常见离子或物质对测定无干扰, 可用于实际样品中铁离子含量的测定。

3.4 校准曲线、测定范围及精密度

由公式(5)可知, 当络合比不同时, 相对荧光响应值 α 与溶液中铁离子的浓度之间有不同的函数关系。改变 m 和 n 的比值, 调节反应的平衡常数 k 值, 根据公式(5)拟合实验数据, 所得结果如图 3 所示。

结果表明, 当 $m = 1, n = 1$ (曲线 b) 即络合比为 $1:1$ 时, 实验点能很好地与理论曲线拟合, 所得平衡常数 $k = 8.50 \times 10^3$ 。从实验证明邻苯二酚与铁离子形成电荷转移络合物的组成比为 $1:1$, 曲线 b 可作为测定铁的校准曲线。从图 3 可知, 测定铁的线性响应范围为 $1.59 \times 10^{-5} \sim 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 检出限为 $7.14 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

3.5 样品分析

取 3 个自来水样各 1 mL , 加入 1 mL $1.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的邻苯二酚溶液置于 10 mL 的具塞试管中, 用 0.3 mol/L 的 HCl 溶液定容至 10 mL 刻度, 充分摇匀。按测定校准曲线的实验方法测定各样品的荧光强度, 然后按校准曲线进行定量分析, 结果见表 1。其回收率在 $92.2\% \sim 101.2\%$ 之间。

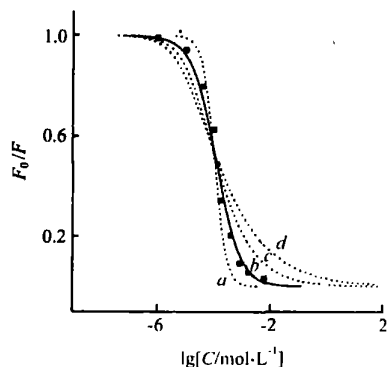


图 3 实验数据与按式(5)拟合情况

- a — $m = 2, n = 1, K = 9.5 \times 10^7$;
- b — $m = 1, n = 1, K = 8.5 \times 10^3$ (拟合);
- c — $m = 1, n = 2, K = 8.5 \times 10^5$;
- d — $m = 1, n = 3, K = 1.0 \times 10^8$ 。

表 1 实际样品测定结果 (n= 5)

样品	本法 ($\times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	AAS 法 ($\times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量 ($\times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得总量 ($\times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD (%)	回收率 (%)
1	1.05	1.03	5.00	6.12	2.50	101.2
2	1.45	1.46	5.00	5.95	3.70	92.2
3	2.21	2.02	10.00	11.82	1.21	96.8

4 结论

- (1) 运用邻苯二酚作荧光试剂, 铁离子能有效地熄灭其荧光, 据此可以测定铁离子的浓度。
- (2) 测定铁离子的最佳条件选择为: 浓度为 $1.21 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 邻苯二酚荧光试剂, 0.3mol/L 的 HCl 作为测试底液。
- (3) 将 k, m, n 代入式 (5) 得测定铁离子的线性方程为 $\frac{1}{a} = 1 + 8.5 \times 10^3 C$, 测定铁的线性响应范围为 $1.59 \times 10^{-5} - 1.26 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, 检出限为 $7.14 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ 。
- (4) 运用本法自来水样中铁离子的含量, 回收率在 92.2%—101.2 % 之间, 且选择性好, 可用于实际样品中铁离子的分析。

参考文献

[1] 李玉贤, 斐晓红. 直接光度法测定啤酒中的微量铁[J]. 光谱实验室, 2005, 22(3): 284—286.

[2] 黄艳梅, 程巢宣, 吕朝贵. 火焰原子吸收光谱法测定酒中的铁[J]. 酿酒科技, 2005, 2(1): 82—84.

[3] 郭敬华, 张六之, 庄国顺. 超痕量铁的高效液相色谱测定及在大气化学研究中的应用[J]. 分析化学学报, 2005, 24(1): 42—45.

[4] 蔡亚岐, 揭念芹. 对氨基酚荧光光度法测定铁[J]. 分析化学, 2000, 28(6): 753—755.

[5] 冯素玲, 陈小兰, 张桂恩, 樊静. 过氧化氢氧化罗明丹 6G 催化荧光法测定铁[J]. 理化检验(化学分册), 2003, 39(4): 221—222.

[6] 崔毅. 催化荧光熄灭法测定天然水中微量铁[J]. 分析化学, 1993, 21(4): 494.

[7] 龙立平, 王柯敏, 杨荣华等. 用于测定铁离子的光化学敏感膜[J]. 应用化学, 2003, 20(4): 341—345.

[8] 王柯敏. 光化学传感器理论与方法[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 1995. 52.

Study on the Determination of Iron (III) with Catechol Spectrophotofluorimetry

NIE Wei-An LONG Li-Ping NIE Ming-Ming ZHOU Pan-Deng

(Department of Chemistry & Environmental Engineering, Hunan City College, Yiyang, Hunan 413049, P. R. China)

Abstract A new and sensitive fluorimetric method for determination of trace iron (III) was developed based on the quenching effect of iron (III) on the fluorescence of catechol solution in 0.3mol/L hydrochloric acid solution with the maximum excitation and emission wavelengths of 277nm and 313nm, respectively. The liner ranged is $1.59 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ to $1.26 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ with detection limit of $7.14 \times 10^{-6}\text{mol/L}$. The method was applied to the direct determination of iron in environmental water with the satisfactory result without interferes of common anions and cations.

Key words Spectrophotofluorimetry, Fluorescence Quench, Catechol, Iron (III).