

# 在溴代十六烷基吡啶存在下 5-Br-PADAP 分光光度法测定水中微量铁的研究

张秋菊 崔世勇 樊珠凤 于 科

(上海市宝山区疾病预防控制中心理化科 上海市宝山区月明路 158 号 201901)

**摘 要** 研究了显色剂 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(简称为 5-Br-PADAP)与铁(II)显色反应条件,在 pH=6.0 的醋酸-醋酸钠缓冲体系中,采用阳离子表面活性剂溴代十六烷基吡啶增溶增敏。铁(II)与显色剂形成的配合物组成为  $\text{Fe}(\text{II}) \text{R} = 1:2$ , 络合物具有两个吸收峰,分别位于  $\lambda_1 = 556\text{nm}$  与  $\lambda_2 = 748\text{nm}$ 。选择 748nm 进行测定,其摩尔吸光系数为  $\epsilon_{748} = 3.3 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。铁含量在 0—30  $\mu\text{g}/25\text{mL}$  范围内服从比耳定律。此法用于水样中微量铁的测定,结果准确可靠。

**关键词**  $\text{Fe}(\text{II})$ , 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚, 溴代十六烷基吡啶, 分光光度法。

中图分类号: O 657. 7<sup>+</sup> 2

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)02-229-04

## 1 前言

2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(简称为 5-Br-PADAP)是高灵敏显色剂,具有较好的选择性<sup>[1]</sup>,用 5-Br-PADAP 测定微量铁(II)已有报道,有用非离子表面活性剂(乳化剂 OP、Triton X-100、Tween 80)<sup>[2-4]</sup>作增溶增敏剂的,也有用阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲基胺(CTMAB)作增溶剂显色测定的<sup>[5]</sup>,但用阳离子表面活性剂溴代十六烷基吡啶作增溶剂的还未见报道,本文就这方面作了一些探讨。结果表明:溴代十六烷基吡啶可用作 5-Br-PADAP 测定  $\text{Fe}(\text{II})$  的增溶剂,效果与非离子表面活性剂乳化剂 OP 及阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠相比无显著性差异。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂与仪器

实验用水为高纯水( $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ),由 Millipore Milli-Q 系统(Molsheim France)制得,所用玻璃器皿均用 1+1 盐酸浸泡过夜,然后用高纯水淋洗至中性,晾干后使用。

**铁(II)标准溶液:**准确称取 7.0260g 硫酸亚铁(II)铵 $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,加少量高纯水溶解,再加入 2mL 浓硫酸,用水稀释至 100mL,得 1.00mg/mL 标准溶液。临用前再稀释到 10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  作为标准使用液。

**5-Br-PADAP 溶液**( $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  甲醇溶液);**乳化剂 OP**(5% 水溶液);**溴代十六烷基吡啶**(5% 乙醇溶液);**HA c-NaA c 缓冲溶液**(pH=6.0);**抗坏血酸溶液**(1%),临用新配;

**UV-2800 型紫外可见分光光度计**[尤尼柯(上海)仪器有限公司],**2100 型分光光度计**[尤尼柯(上海)仪器有限公司],**pHS-3F 酸度计**(上海电子光学技术研究所)。

联系人,电话: (021) 33796729; E-mail: qjzhang006@126.com

作者简介: 张秋菊(1967—),女,河南省原阳县人,博士,主管检验技师,主要从事卫生检验,环境监测研究。

收稿日期: 2007-12-20; 接受日期: 2008-01-07

## 2.2 实验方法

取  $10.0\mu\text{g Fe(II)}$  于  $25\text{mL}$  比色管中, 加纯水到  $10\text{mL}$ , 加入  $1.0\text{mL}$  抗坏血酸溶液, 摇匀, 放置  $20\text{min}$ 。再加入  $1.0\text{mL}$  溴代十六烷基吡啶溶液,  $4.0\text{mL}$   $\text{HAc-NaAc}$  缓冲溶液,  $2.0\text{mL}$   $5\text{-Br-PADAP}$  溶液, 用水定容至  $25\text{mL}$ , 摇匀, 静置  $20\text{min}$ , 以试剂空白为参比,  $1\text{cm}$  比色皿, 在波长  $748\text{nm}$  处比色测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收曲线

按实验方法, 配制溶液后于  $\text{UV-2800}$  型紫外可见分光光度计上绘制吸收光谱, 如图 1。实验表明, 在未有表面活性剂存在下, 络合物产生沉淀现象, 因此用  $5\text{-Br-PADAP}$  作显色剂与  $\text{Fe(II)}$  络合需要用表面活性剂做增溶剂。在阳离子表面活性剂溴代十六烷基吡啶存在下, 显色剂  $5\text{-Br-PADAP}$  的吸收峰在  $445\text{nm}$ , 络合物有两个吸收峰, 分别为  $556\text{nm}$  和  $748\text{nm}$ , 其中  $748\text{nm}$  是  $\text{Fe(II)}$  络合物的特征吸收峰, 其他金属(如铜、锌、钴)与  $5\text{-Br-PADAP}$  络合物的吸收峰在  $500\text{—}600\text{nm}$ <sup>[2, 6, 7]</sup>, 因此选择  $748\text{nm}$  测定  $\text{Fe(II)}$  比较合适。

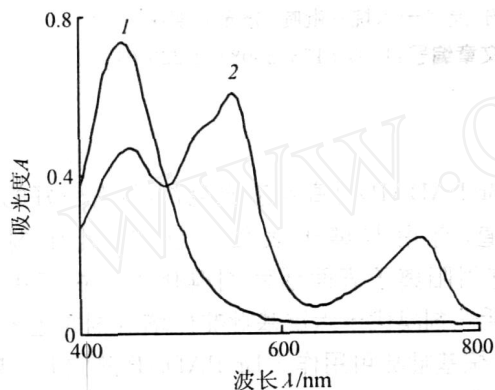


图 1 试剂与络合物的吸收曲线

1——R-溴代十六烷基吡啶;

$\text{Fe}^{2+}$ -R-溴代十六烷基吡啶(R 为  $5\text{-Br-PADAP}$ , 以纯水为参比)。

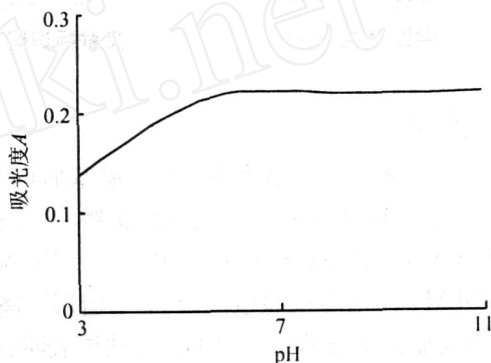


图 2 pH 对显色反应的影响

### 3.2 实验条件的选择

#### 3.2.1 pH 对显色反应的影响

按实验方法, 先不加缓冲溶液, 在酸度计上用稀盐酸和稀氨水调节溶液  $\text{pH}$  为  $3\text{—}11$ , 再转移到  $25\text{mL}$  比色管中, 用纯水定容至  $25\text{mL}$ , 静置  $20\text{min}$ , 比色测定。结果见图 2, 在  $\text{pH } 6\text{—}11$  之间显色稳定。由于在碱性条件下,  $\text{Fe(II)}$  会分解, 生成水合离子, 影响显色反应的速度和完全程度, 故选择  $\text{pH}$  为 6 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液。

#### 3.2.2 显色剂用量的选择

按 2.2 实验方法, 改变显色剂的用量, 结果表明: 加入  $1.0\text{—}2.5\text{mL}$  的  $5\text{-Br-PADAP}$  均能达到恒定的最大吸收, 实验选用  $2.0\text{mL}$ 。

#### 3.2.3 还原剂用量及缓冲溶液用量的选择

实验结果表明,  $1\%$  抗坏血酸用量为  $0.1\text{—}2.5\text{mL}$  时, 吸光度稳定, 实验选用  $1.0\text{mL}$ ;  $\text{pH}$  为 6 的缓冲溶液为  $0.5\text{—}5.0\text{mL}$  时, 吸光度稳定, 实验选用  $4.0\text{mL}$ 。

### 3.2.4 表面活性剂用量的影响

在选定条件下, 加入不同量的溴代十六烷基吡啶进行试验。结果表明, 加入0.5—4.0 mL, 络合物吸光度最大且恒定, 实验选用加入1.0 mL的溴代十六烷基吡啶溶液。

### 3.2.5 络合物的稳定性

按实验方法配制溶液, 于显色反应后不同时间测定吸光度, 结果表明, 配合物30 min后即达到最大且恒定, 24 h保持不变。

### 3.2.6 络合物的配位比

用摩尔比法和等摩尔连续变化法测得络合物的组成为  $n(5\text{-Br-PADAP}) : n[\text{Fe}(\text{II})] = 1 : 2$ 。如图3, 图4。

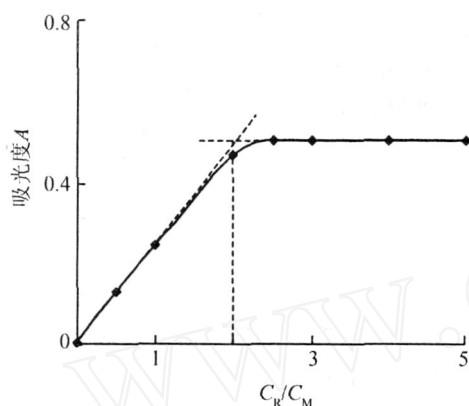


图3 摩尔比法测定配合物组成

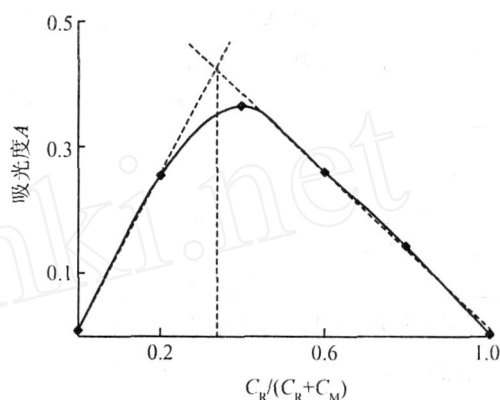


图4 等摩尔比连续变化法测定配合物组成

### 3.3 校准曲线及线性范围

按实验方法, 做  $\text{Fe}(\text{II})$  含量在  $0\text{—}40\mu\text{g}/25\text{mL}$  范围内的校准曲线, 结果见图5, 在  $0\text{—}30\mu\text{g}/25\text{mL}$  范围内符合比耳定律, 回归方程为  $A = 0.0237C (\mu\text{g}/25\text{mL}) + 0.0026$ , 相关系数  $r = 0.9997$ 。由直线斜率计算得表观摩尔吸光系数为  $3.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 3.4 精密度及准确度试验

分析两份水样, 进行6次测定, 平均浓度分别为  $0.21\text{mg/L}$ 、 $1.00\text{mg/L}$ , 相对标准差为 3.75% 和 0.64%。做加标回收试验, 回收率为 95.7%—103.5%。

### 3.5 干扰试验

在选定的实验条件下, 取  $20\mu\text{g Fe}(\text{II})/25\text{mL}$ , 相对误差为  $\pm 5\%$ , 下列离子不干扰测定:  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  ( $0.1\text{mg}$ )、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  ( $0.5\text{mg}$ )、 $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.01\text{mg}$ )、一般阴离子及一价金属阳离子无影响。

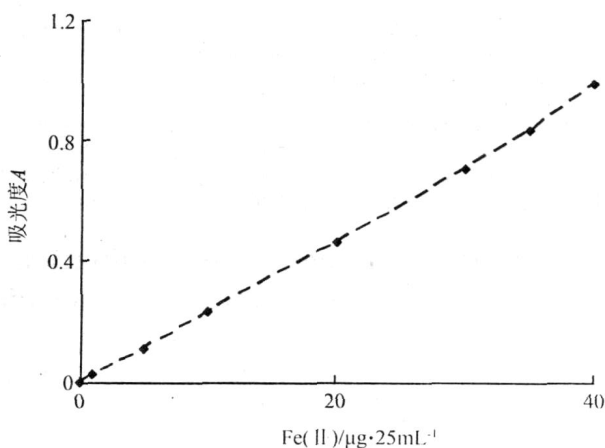


图5 校准曲线

### 3.6 与原子吸收光谱法比较

取两份样品按本法和国标方法(GB 5750-2006)原子吸收法进行测定, 6 次测定结果如表 1。

表 1 样品中铁分析结果对照

编号	本法测定结果(mg/L)						原子吸收法测定结果(mg/L)					
1#	0.213	0.209	0.217	0.204	0.200	0.221	0.217	0.212	0.213	0.214	0.213	0.215
2#	1.004	0.991	1.00	0.996	1.009	0.996	0.990	0.994	0.991	1.004	1.000	1.001

经两样本  $t$  检验,  $p > 0.05$ , 两法测定结果没有显著性差异。

### 3.7 与其他表面活性剂作为增溶剂的比较

分别用非离子表面活性剂乳化剂 OP, 阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠代替溴代十六烷基吡啶作增溶剂进行实验, 结果表明: 除十二烷基磺酸钠无增溶作用, 仍产生沉淀外, 乳化剂 OP 和十二烷基硫酸钠存在下络合物的吸收曲线基本一致, 而 pH 适用范围: 乳化剂 OP 为 4—11, 溴代十六烷基吡啶和十二烷基硫酸钠均为 6—11, 线性范围及校准曲线如表 2。

表 2 不同表面活性剂存在下的校准曲线参数

表面活性剂	线性范围	线性方程	相关系数	表观摩尔吸光系数 ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
十二烷基硫酸钠	0—30 $\mu g/25 mL$	$y = 0.0241x + 0.0037$	0.9999	$3.4 \times 10^4$
溴代十六烷基吡啶	0—30 $\mu g/25 mL$	$y = 0.0237x + 0.0026$	0.9994	$3.3 \times 10^4$
乳化剂 OP	0—30 $\mu g/25 mL$	$y = 0.0238x - 0.0011$	0.9996	$3.3 \times 10^4$

实验结果表明, 三种情况下线性范围均为 0—30  $\mu g/25 mL$ , 相关系数均较好。经统计学分析, 不论是阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠、阳离子表面活性剂溴代十六烷基吡啶, 还是非离子表面活性剂乳化剂 OP 作为增溶增敏剂, 铁的校准曲线没有显著性差异( $p > 0.05$ )。

## 参考文献

- [1] 马卫兴. 5-Br-PADAP 在分析化学中的应用进展[J]. 理化检验(化学分册), 1994, 30(3): 180—183
- [2] 斯钦, 贾长宽, 赛音娜. Tween-80-5-Br-PADAP 光度法同时测定微量铁和钴[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(15): 747—748
- [3] 于荣, 廖晓峰, 周发连等.  $Fe^{2+}$ -5-Br-PADAP-OP 显色反应的研究及水中价态铁的测定[J]. 华东地质学院学报, 2000, 23(4): 296—300
- [4] 叶小琴, 杨光煜, 蔡文选. TritonX-100-5-Br-PADAP 光度法测定发样中铁[J]. 广东微量元素科学, 2000, 7(10): 45—50
- [5] 郭航, 叶素芳. 乳化剂 CTMAB-5-Br-PADAP 分光光度法测定微量铁[J]. 光谱实验室, 2001, 18(4): 506—508
- [6] 周文辉, 周秀林. 5-Br-PADAP 分光光度法测定环境中微量锌[J]. 工业水处理, 2006, 26(4): 74—76
- [7] 王志畅, 陆宽. 改进型双波长分光光度法同时测定铜和铁[J]. 华东地质学院学报, 1997, 20(2): 153—158

## Spectrophotometric Determination of Trace Iron with 5-Br-PADAP in the Presence of Hexadecylpyridinium Bromide

ZHANG Qiu-Ju CUI Shi-Yong FAN Zhu-Feng YU Ke  
(The Center for Disease Prevention and Control, Baoshan, Shanghai 201901, P. R. China)

**Abstract** 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP) reacts with  $Fe(II)$  in the presence of NaAc-HAc buffer solution (pH is 6.0) and hexadecylpyridinium bromide, a 1:2 stable purple-red complex is formed with two absorption wavelengths at 556nm and 748nm. The apparent molar absorption coefficient  $\epsilon_{48}$  is  $3.3 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Beer's law is obeyed in the range of 0—30  $\mu g/Fe(II)$  per 25mL. The operation is very simple, sensitive, and accurate. The method is applied to determine trace iron in water with satisfactory results.

**Key words**  $Fe(II)$ , 5-Br-PADAP, Hexadecylpyridinium Bromide, Spectrophotometry.