

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 $\text{Fe}(\text{II}) \cdot \text{R} = 1/2$, 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 $\epsilon_{488} = 3.3 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。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 Fe(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 657.7² 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^[1], 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)^[2-4]作增溶增敏剂的, 也有用阳离子表面活性剂溴化十六烷三甲基胺(CTMAB)作增溶剂显色测定的^[5], 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 Fe(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 MilliporeMilli-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 1000mL, 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); HAc-NaAc 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], pH S-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 μg Fe(II)于 25mL 比色管中, 加纯水到 10mL, 加入 1.0mL 抗坏血酸溶液, 摆匀, 放置 20min。再加入 1.0mL 溴代十六烷基吡啶溶液、4.0mL HA c-NaAc 缓冲溶液、2.0mL 5-Br-PADA P 溶液, 用水定容至 25mL, 摆匀, 静置 20min, 以试剂空白为参比, 1cm 比色皿, 在波长 748nm 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 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-Br-PADA P 作显色剂与 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-Br-PADA P 的吸收峰在 445nm, 络合物有两个吸收峰, 分别为 556nm 和 748nm, 其中 748nm 是 Fe(II)络合物的特征吸收峰, 其他金属(如铜、锌、钴)与 5-Br-PADA P 络合物的吸收峰在 500—600nm^[2, 6, 7], 因此选择 748nm 测定 Fe(II)比较合适。

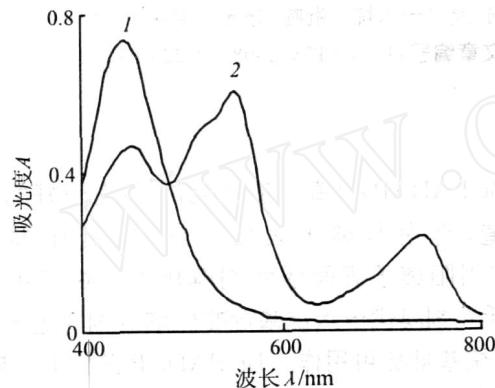


图 1 试剂与络合物的吸收曲线

1——R-溴代十六烷基吡啶;

Fe²⁺-R-溴代十六烷基吡啶(R 为 5-Br-PADAP, 以纯水为参比)。

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 pH 为 3—11, 再转移到 25mL 比色管中, 用纯水定容至 25mL, 静置 20min, 比色测定。结果见图 2, 在 pH 6—11 之间显色稳定。由于在碱性条件下, 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 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—2.5mL 的 5-Br-PADA P 均能达到恒定的最大吸收, 实验选用 2.0mL。

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—2.5mL 时, 吸光度稳定, 实验选用 1.0mL; pH 为 6 的缓冲溶液为 0.5—5.0mL 时, 吸光度稳定, 实验选用 4.0mL。

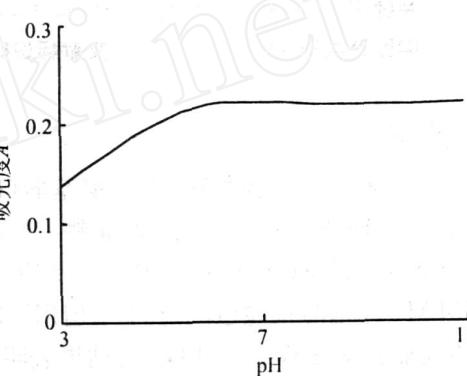


图 2 pH 对显色反应的影响

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—4.0mL,络合物吸光度最大且恒定,实验选用加入1.0mL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30min后即达到最大且恒定,24h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比为 $n(5\text{-Br-PADA P}) : [Fe(\text{II})] = 1:2$ 。如图3,图4。

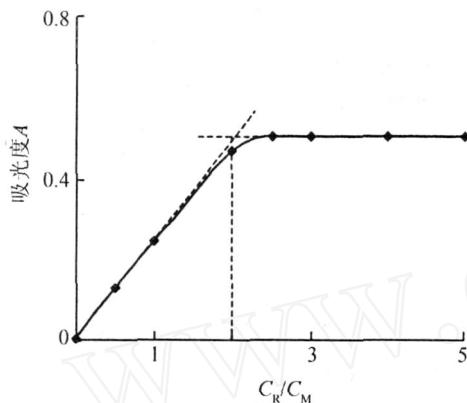


图3 摩尔比法测定配合物组成

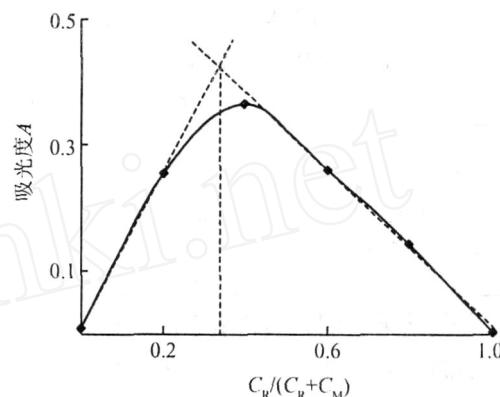


图4 等摩尔比连续变化法测定配合物组成

3.3 校准曲线及线性范围

按实验方法,做 $Fe(\text{II})$ 含量在0—40 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内的校准曲线,结果见图5,在0—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0.21mg/L、1.00mg/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±5%,下列离子不干扰测定: Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} (0.1mg)、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} (0.5mg)、 Cu^{2+} (0.01mg),一般阴离子及一价金属阳离子无影响。

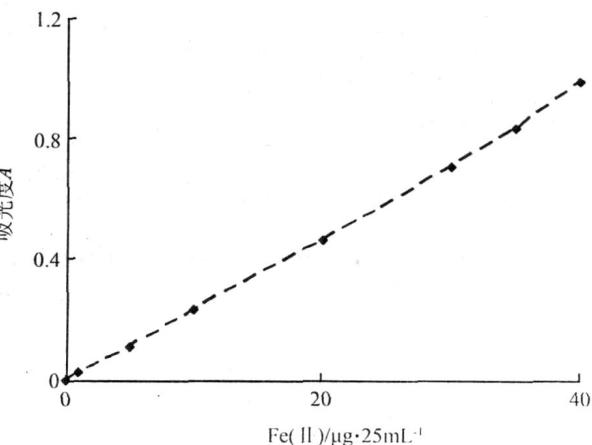


图5 校准曲线

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#	0.217	0.212	0.213	0.214	0.213
2#	1.004	0.991	1.00	0.996	1.009	0.996	0#	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 μ g/25mL	$y = 0.0241x + 0.0037$	0.9999	3.4×10^4
溴代十六烷基吡啶	0—30 μ g/25mL	$y = 0.0237x + 0.0026$	0.9994	3.3×10^4
乳化剂OP	0—30 μ g/25mL	$y = 0.0238x - 0.0011$	0.9996	3.3×10^4

实验结果表明, 三种情况下线性范围均为0—30 μ g/25mL, 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-PADA P 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-PADA P 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. Fe²⁺-5-Br-PADA P-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-PADA P 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-PADA P 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-PADA P 分光光度法测定环境水中微量锌[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-PADA P 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-diethylamino phenol (5-Br-PADA P) 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 ϵ_{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 μ 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-PADA P, Hexadecylpyridinium Bromide, Spectrophotometry.