

# 活化剂存在下 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化间乙酰基偶氮氯膦 催化光度法测定痕量铁(III)<sup>①</sup>

莎仁<sup>②</sup> 张志颖

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院 呼和浩特市 010022)

**摘 要** 基于  $\text{HAc-NaAc}$  ( $\text{pH } 3.0$ ) 缓冲介质中, 邻菲罗啉对  $\text{Fe(III)}$  催化过氧化氢氧化间乙酰基偶氮氯膦褪色反应的活化作用, 建立了催化光度法测定痕量铁的新反应体系。当有邻菲罗啉存在时  $\text{Fe(III)}$  才对褪色反应起显著催化作用, 对于  $10\text{mL}$  溶液测定铁的线性范围  $0.0008\text{--}1.0\mu\text{g}$ , 回归方程  $\Delta A = 0.427C - 0.00092$ ,  $r = 0.9997$ , 检出限为  $2.4 \times 10^{-11}\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 反应表观活化能  $127.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。应用于蒙药样品中痕量铁的测定, 取得了满意的结果。

**关键词** 铁(III), 催化光度法, 邻菲罗啉, 蒙药。

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)03-0446-04

## 1 引言

催化动力学光度法是以测定催化反应速度为基础的定量分析法, 其被测组分是催化剂, 因此与普通光度法相比, 灵敏度很高, 适合于痕量分析而得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。通过试验发现, 在  $\text{HAc-NaAc}$  ( $\text{pH } 3.0$ ) 的缓冲介质中, 有邻菲罗啉存在时痕量铁(III)对过氧化氢氧化间乙酰基偶氮氯膦褪色反应有明显催化作用, 且在一定范围内  $\text{Fe(III)}$  的含量与吸光度之差  $\Delta A$  值呈定量关系, 据此建立了  $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}_2$ -间乙酰基偶氮氯膦-邻菲罗啉准零级反应体系测定铁的方法。利用此反应体系测定痕量铁的方法尚未见报道。研究表明, 方法灵敏度高, 一般的干扰离子如  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  都对它干扰不大。用于测定蒙药样中痕量铁, 结果满意。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

722N 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); Z-8000 塞曼偏光原子吸收分光光度计(日本日立公司); LB801-2 型超级恒温器(辽阳恒温仪器厂)。

$\text{Fe(III)}$  储备液( $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 用  $\text{NH}_4\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  配制, 使用时逐级稀释成  $1.0\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  以及  $0.1\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$   $\text{Fe(III)}$  工作溶液;  $0.013\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  间乙酰基偶氮氯膦溶液; 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液; 0.1% 邻菲罗啉溶液;  $\text{pH } 3.0$   $\text{HAc-NaAc}$  缓冲溶液。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

取两只  $10\text{mL}$  具塞比色管, 分别加入  $0.013\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  间乙酰基偶氮氯膦溶液  $1.5\text{mL}$ 、 $\text{pH}$  为  $3.0$  的  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲溶液  $2.0\text{mL}$ , 其中一只加入适量  $\text{Fe(III)}$  标准溶液(吸光度为  $A$ ), 另一只不加(吸

① 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(200408020213)

② 联系人, 电话: (0471) 4392444; E-mail: sr@imnu.edu.cn

作者简介: 莎仁(1963—), 女(蒙古族), 内蒙古卓资县人, 副教授, 从事光谱分析研究。

收稿日期: 2005-11-05; 接受日期: 2005-12-20

光度为  $A_0$ )。然后于两只比色管中分别加入 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 0.1% 邻菲罗啉各 1.0 mL, 迅速稀释至刻度并摇匀。于  $80^\circ\text{C}$  恒温水浴中加热 14 min 后流水冷却 5 min, 以蒸馏水为参比, 用 1 cm 比色皿于波长 550 nm 处分别测定催化和非催化反应的吸光度  $A$  和  $A_0$ , 计算吸光度的差值  $\Delta A = A_0 - A$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 吸收光谱与催化反应的确定

图 1 为不同反应体系的吸收曲线。图中曲线  $a, b$  分别为间乙酰基偶氮氯膦与  $\text{HAc-NaAc}$  体系及间乙酰基偶氮氯膦, 邻菲罗啉与  $\text{HAc-NaAc}$  体系的吸收曲线, 其峰很高, 说明各试剂之间均不发生褪色反应; 曲线  $c$  为间乙酰基偶氮氯膦,  $\text{H}_2\text{O}_2$  与邻菲罗啉与  $\text{HAc-NaAc}$  的反应体系,  $d$  为在  $c$  体系中加入痕量  $\text{Fe}^{3+}$ , 可见  $c, d$  曲线较  $a, b$  曲线的峰降低了, 尤其是  $d$  线, 说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  对间乙酰基偶氮氯膦具有氧化褪色作用, 而  $\text{Fe}^{3+}$  对该褪色反应具有强烈的催化作用, 同时实验了只有痕量  $\text{Fe}^{3+}$  而没有邻菲罗啉体系的吸收曲线  $e$ , 由  $e$  的峰值比  $d$  曲线的峰值要高说明邻菲罗啉起了活化作用<sup>[5]</sup>, 使反应灵敏度显著提高。各条曲线均在 550 nm 处有最大吸收, 实验选择测量波长为 550 nm。

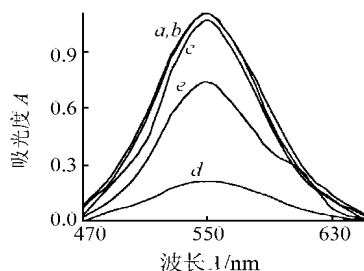


图 1 不同反应体系的吸收曲线

- $a$ —— $\text{HAc-NaAc} + \text{间乙酰基偶氮氯膦}$ ;
- $b$ —— $\text{HAc-NaAc} + \text{间乙酰基偶氮氯膦} + \text{邻菲罗啉(Phen)}$ ;
- $c$ —— $\text{HAc-NaAc} + \text{间乙酰基偶氮氯膦} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Phen}$ ;
- $d$ —— $\text{HAc-NaAc} + \text{间乙酰基偶氮氯膦} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Phen} + \text{Fe}^{3+}$ ;
- $e$ —— $\text{HAc-NaAc} + \text{间乙酰基偶氮氯膦} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$ 。

#### 3.2 氧化剂的选择及用量确定

按实验方法, 实验了高碘酸钾、溴酸钾、过氧化氢等氧化剂, 痕量铁(III)只对过氧化氢的氧化起催化作用, 用量为 0.6—1.2 mL 范围时  $\Delta A$  出现稳定值且最大, 本文选择 3% 过氧化氢溶液 1.0 mL。

#### 3.3 活化剂及其用量的影响

我们研究了常用活化剂氨三乙酸、乙二胺、邻菲罗啉对本指示反应的影响。结果表明: 邻菲罗啉的活化作用最明显, 继续考察用量对反应的影响, 发现用 0.1% 邻菲罗啉 1.0 mL 时效果最佳。

#### 3.4 反应温度的影响及表观活化能的计算

反应温度的影响如图 2 所示,  $55^\circ\text{C}$  以后  $\Delta A$  开始增大,  $80^\circ\text{C}$  以后逐渐下降, 根据 Arrhenius 公式<sup>[6]</sup>, 在温度为  $65\text{—}80^\circ\text{C}$  范围内以  $-\ln\Delta A$  对  $1/T(\text{K})$  作图, 得一条直线, 从中我们得出  $-\ln\Delta A = 15.39 \times 10^3/T - 42.72$ ,  $r = 0.9985$ , 由此计算出催化反应的表观活化能  $E_a = 127.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 体系在  $80^\circ\text{C}$  下加热 14 min 才能得到较大灵敏度。

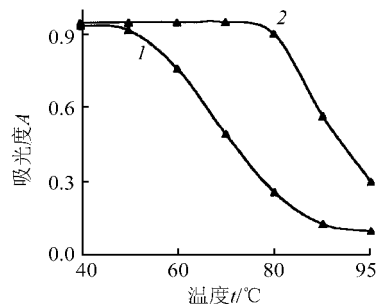


图 2 反应温度的影响

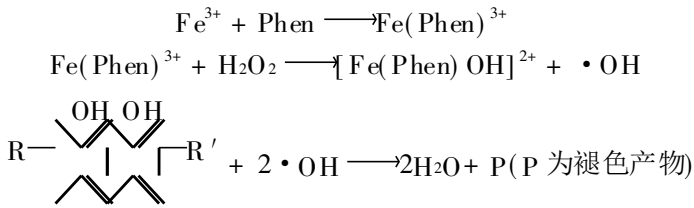
- 1——催化反应; 2——非催化反应。

#### 3.5 反应时间的影响及速率常量的计算

按实验方法, 固定其他条件, 使反应体系在不同的时间下进行测定, 结果表明, 恒温时间在 14 min 前随着时间的增加  $\Delta A$  值增大, 但 15 min 后非催化体系的褪色反应开始加速使  $\Delta A$  减小, 所以选择恒温时间为 14 min。且发现反应时间在 6—14 min 范围内  $\Delta A$  值与  $t$  呈线性关系, 表明此时体系为准零级反应, 回归方程  $\Delta A = 0.0305t(\text{min}) - 0.004$ ,  $r = 0.9975$ , 据此计算出该反应的表观速率常量为  $5.08 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3.6 催化反应机理初探

根据文献[5]的报道,痕量 Fe(III) 催化过氧化氢氧化有机试剂的反应中 Fe(III) 离子与过氧化氢反应产生 ·OH 游离基, ·OH 游离基才是有机还原的实际氧化剂,依据本反应体系及实验现象,初步推测反应机理可能为:



3.7 校准曲线、线性范围及检出限

按实验方法做校准曲线,Fe(III) 浓度在 0.0008—1.0μg/10mL 范围内与 ΔA 呈良好的线性关系,回归方程为:ΔA= 0.427C- 0.00092(C: μg/10mL),r= 0.9997,另按实验方法对空白溶液进行 11 次平行测定,计算其相对标准偏差,推算出本法的检出限为 2.4×10<sup>-11</sup>g·mL<sup>-1</sup>。

3.8 共存离子的影响

对于浓度为 0.08μg/10mL Fe<sup>3+</sup>,分别加入不同量常见离子进行实验,控制相对误差≤ ±5%,下列倍数的共存离子不干扰测定:K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 1000 (未做最高限);Ac<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、柠檬酸根(500);Al<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> (200);Zn<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup> (100);Ni<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup> (80);Cd<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、W(VI) (50);Ca<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> (30);Hg<sup>2+</sup>、Cr(VI) (20);Mn<sup>2+</sup>、Sn(II,IV) (10);Cu<sup>2+</sup>、V(V) (1)。用 AAS 法测定所选蒙药样中共存离子的结果表明,大部分金属离子在允许范围之内,只有 Ca<sup>2+</sup> 超出允许量,掩蔽实验表明,用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 饱和溶液 0.5mL 可消除 Ca<sup>2+</sup> 的干扰。

4 样品分析

准确称取经干燥后过 0.45mm 筛的蒙药样品查干德尔,扫日老,嘎布日,洵其日甘-5,乌珠目-7 各 0.3000g 于瓷坩埚中,在 200℃ 的电热板上加热完全炭化至烟冒尽,移入高温炉 540℃ 灼烧灰化 4h,取出坩埚。冷却后用水润湿灰分,用 6mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 溶解残渣,在电热板上煮沸蒸发近干,除去氮的氧化物,再用 0.5mol·L<sup>-1</sup> HCl 5mL 溶解残渣后,以快速滤纸过滤到 250mL 容量瓶中,用水定容,摇匀待测。取适量试液于 10mL 比色管中,加入(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 饱和溶液 0.5mL,以下按实验方法测定,结果见表 1。

| 表 1 蒙药样品分析 |        |        |        |        |        |        |     | ( % )  |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|--------|
| 样品         | 本法测定值  |        |        |        |        | 平均值    | RSD | AAS 法  |
| 查干德尔       | 0.0830 | 0.0819 | 0.0798 | 0.0821 | 0.0817 | 0.0817 | 1.4 | 0.0814 |
| 扫日老        | 0.0758 | 0.0685 | 0.0729 | 0.0762 | 0.0691 | 0.0725 | 4.9 | 0.0724 |
| 嘎布日        | 0.0682 | 0.0669 | 0.0711 | 0.0676 | 0.0624 | 0.0672 | 4.6 | 0.0674 |
| 洵其日甘-5     | 0.0566 | 0.0559 | 0.0582 | 0.0560 | 0.0528 | 0.0559 | 3.5 | 0.0554 |
| 乌珠目-7      | 0.0365 | 0.0369 | 0.0348 | 0.0351 | 0.0362 | 0.0359 | 2.5 | 0.0356 |

参考文献

[1] 王志军,郭飞君,王晓菊.动力学光度法测定痕量铜(II)及反应机理[J].光谱实验室,2004,21(3):559—562.  
[2] 莎仁,宝迪,乌地等.催化动力学光度法测定蒙药及发样中痕量锌[J].光谱学与光谱分析,2004,24(12):1646—1648.  
[3] 高峰,张德兴,葛治清等.耐尔蓝-高碘酸钾-溴代十六烷基吡啶-氨三乙酸体系催化动力学光度法测定锰[J].分析化学,2003,31(10):1217—1219.

- [4] 杨秀英, 冯尚彩. 催化动力学光度法测定茶叶中的痕量锰[J]. 光谱实验室, 2002, 19(2): 282—284.  
[5] 陈四箴. 动力方法概况[J]. 分析化学, 1978, 6(1): 42—59.  
[6] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 713.

## Catalytic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iron(III) with $\text{H}_2\text{O}_2$ Oxidizing *m*-Acetylchlorophosphonazo in the Existence of Active Agent

SHA Ren ZHANG Zhi-Ying

(Chemistry & Environment Science College of Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, P. R. China)

**Abstract** A new catalytic kinetic spectrophotometry for determination of trace amount of iron(III) was developed based on catalytic discoloration reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and *m*-acetylchlorophosphonazo by iron(III) in  $\text{HAc-NaAc}$  ( $\text{pH} = 3$ ) medium in the present of phenanthroline as active agent. The regression equation of  $\Delta A = 0.427C - 0.00092$ ,  $r = 0.9997$ , in the range of  $0.0008 - 1.0 \mu\text{g}$  with  $10 \text{ mL}$  solution was obtained. The limit of detection is  $2.4 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  and apparent activation energy is  $127.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . This method was applied to the determination of trace amounts of iron(III) in Mongolian medicine with satisfactory results.

**Key words** Iron(III), Catalytic Spectrophotometry, Phenanthroline, Mongolian Medicine.

### 致本期及以往各期每篇论文的联系 人 拟赠《光电光谱分析》一书的通知

各有关同志:

《光电光谱分析》是我们编辑出版的一套丛书, 共分 4 册(净重 1.7kg), 主要内容如下文所述。如果你认为对你有参考价值的话, 可以赠送你一套(邮资自付, 普通印刷品 8 元, 挂号另加 3 元, 请用邮票支付), 有意者来信告知收件人和详细地址, 同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

2006 年 5 月 25 日

电话: (010) 62452937, 电邮: gsys@263.net; gsys81@citiz.net; gsys@public.sti.ac.cn,

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095

#### 《光电光谱分析》主要内容如下:

本书(增刊)由周开亿主编, 韦雅文、谢荣厚等为技术顾问。由《光谱实验室》编辑部编辑, 已出版。1 套 4 册, 16 开, 共 1236 页, 185 万字。

第 1 册: 光电光谱分析原理, 30 万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。

第 2 册: 光电光谱仪, 70 万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构, 特点, 功能, 软件, 日常操作等。由各个公司提供材料, 主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。

第 3 册: 光电光谱分析方法和应用, 65 万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析、同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。

第 4 册: 附录. 光电光谱分析简明手册, 20 万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数, 常用分析线波长, 谱线和背景干扰状况, 试样化学处理方法, 计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写, 中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验, 比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用, 是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

《光电光谱分析》1 套 4 册, 价值 110 元。