

痕量铁的光化学伏安分析新方法研究及应用

A Study on the Photochemical Voltammetric Method for Fe and Its Application

蒋治良

Jiang Zhiliang

(广西师范大学计算分析测试中心

桂林市三里店 541004)

(Center of Computer & Testing Analysis,

Guangxi Normal University, Sanliudian, Guilin, 541004)

梁爱惠

Liang Aihui

(桂林第三制药厂质检科

桂林 541004)

(Cuilin 3rd Pharmaceutical

Factory, Guilin, 541004)

摘要 在稀硫酸介质中及草酸存在条件下,痕量铁对金莲花橙 OO 光化学褪色反应有较强的催化作用,在氢氧化钠介质中,金莲花橙 OO 于 $-0.80V$ (vs. SCE) 处产生一灵敏的 2.5 次微分极谱波。采用 2.5 次微分极谱法研究了 Fe(III)-草酸-金莲花橙 OO 光化学新体系,建立了一个检出限和测定范围分别为 0.7 ng/mL 和 $2 \text{ ng/mL} \sim 100 \text{ ng/mL}$ 铁的光化学伏安分析新方法,并用于试样分析。

关键词 光化学伏安分析 铁 金莲花橙 OO

Abstract A novel photochemical voltammetric method for Fe was described, based on its catalytic effect on the photochemical reaction of tropaeolin OO irradiated by UV light under the conditions of pH 2.0 and existence of oxalic acid as activator, in which tropaeolin OO ($E_p = -0.80 \text{ V}$) could be measured by 2.5 order differential voltammetry. A calibration graph from 2 to 100 ng/mL Fe and detection limit of 0.7 ng/mL were obtained by the fixed-irradiation time procedure. Iron in tea and water samples was also analysed.

Key words Photochemical voltammetric analysis, Fe, Tropaeolin OO

中图分类号 O657.3; O614.811

光化学伏安法是基于物质吸收了紫外-可见辐射而引起诸如光分解、光氧化等光化学反应,导致物质的结构或性质发生了变化,如产生了电活性物质或原电活性物质被破坏等现象,从而建立起来的选择性测定痕量物质的一种新方法^[1,2]。

金莲花橙 OO (Tropaeolin OO) 是一种酸碱指示剂^[3]。文献 [4] 采用单扫描示波极谱法研究了 Ru(III)-KIO₄-金莲花橙 OO 催化体系,已用于超痕量钨的催化反应-示波极谱分析。实验发现,在稀硫酸介质中,痕量 Fe(III) 对金莲花橙 OO 光化学褪色反应有很强的催化作用,草酸对 Fe(III)-金莲花橙 OO 光化学催化反应有助催化作用。本文采用 2.5 次微分极谱法研究了 Fe(III)-草酸-金莲花橙 OO 光化学反应体系,建立了一个测定茶叶和水中痕量铁的光化学伏安分析新方法。

1 方法原理

光化学伏安分析法是光化学反应与伏安分析技术的有机结合,是以伏安分析技术作检测技术的光化学分析法。光化学反应可表示为:



如果光化学反应为某物质催化加速,即有:



其光动力学方程为:

$$-dC_R/dt = k_1HI \quad (3)$$

$$-dC_R/dt = k_2C_CHI + k_1HI \quad (4)$$

此式意即:在一定的吸光强度 I 时,反应速率与量子效率 H 成正比。(4) 式为光化学催化反应体系的动力学方程。根据朗伯-比尔定律得:

$$I = I_0(1 - e^{-k_3I C_R}) \quad (5)$$

故有:

$$-dC_R/dt = k_1HI_0(1 - e^{-k_3I C_R}) \quad (6)$$

$$-dC_R/dt = (k_2C_C + k_1)HI_0(1 - e^{-k_3I C_R}) \quad (7)$$

1996-03-18 收稿, 1996-06-07 修回。

当浓度 C_R 及吸收系数 k_3 很小时, $(1 - e^{-k_3 l C_R})$ 一项约等于 $k_3 l C_R$, 则 (6) 和 (7) 式简化为:

$$-dC_R/dt = k_1 k_3 l H I_0 C_R \quad (8)$$

$$-dC_R/dt = (k_2 C_c + k_1) k_3 l H I_0 C_R \quad (9)$$

对 (8) 和 (9) 式分别整理积分得:

$$-lg C_R = k_1 k_3 l H I_0 t + b \quad (10)$$

$$-lg C_R = (k_2 C_c + k_1) k_3 l H I_0 t + b \quad (11)$$

如 R 为电活性物质, 即有 $e'' = k_4 C_R$ (10) 和 (11) 式可化为:

$$-lg e''_b = k_1 k_3 l H I_0 t + (lg k_4 + b) \quad (12)$$

$$-lg e''_c = (k_2 C_c + k_1) k_3 l H I_0 t + (lg k_4 + b) \quad (13)$$

式中 e''_b 代表无铁存在体系中 R 物质的峰电流, e''_c 为有铁存在体系中 R 物质的峰电流. 由 (13) 减 (12) 得:

$$lg e''_b / e''_c = k C_c t \quad (14)$$

式中 $k = k_2 k_3 l H I_0$ (14) 式表明, 当其它条件一定时, $lg e''_b / e''_c$ 值与催化剂 C 浓度成正比

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

82-型新示波伏安仪(浙江丽水无线电厂), 三电极系统, 饱和甘汞电极作参比电极, 滴汞电极作工作电极, 铂丝作辅助电极. 光化学反应装置自制^[1].

铁(III)标准溶液: 准确称取 0.8634 g $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 用 0.10 mol/L 硫酸溶液溶解, 并定容至 100 mL, 其铁浓度为 1 mg/mL. 使用前用此液逐级稀释至所需浓度. 1.00×10^{-5} mol/L 金莲花橙 OO 溶液, 0.10 mol/L 草酸溶液, 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液.

2.2 实验方法

取一定量铁(III)于 50 mL 容量瓶中, 加入 3.0 mL 0.10 mol/L 草酸溶液, 0.80 mL 0.10 mol/L 硫酸溶液及 2.0 mL 1.00×10^{-5} mol/L 金莲花橙 OO 溶液, 用二次蒸馏水稀释至刻度. 取此液 25.00 mL 于烧杯中, 并置于紫外灯下 5 cm 处的电磁搅拌器上, 在不断搅拌下照射 10 min. 取此液 10.00 mL 并加入 2.5 mL 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液, 混匀. 原点电位置 -0.50 V, 滴汞周期 8 s, 扫描速度 250 mV/s, 进行阴极化扫描, 测量其 2.5 次微分极谱波高, 计算峰电流 e''_c 值. 不加铁(III), 按上述步骤做空白试验, 测极谱波高, 计算其 e''_b 值. 计算 $lg e''_b / e''_c$ 值.

3 结果与讨论

3.1 金莲花橙 OO 的伏安特性

金莲花橙 OO 系对-〔(对-苯胺基苯)偶氮〕苯磺酸钠盐, 其某些伏安特性已在前文^[4]讨论. 在

0.08 mol/L ~ 0.03 mol/L 氢氧化钠介质中, 金莲花橙 OO 产生一灵敏的 2.5 次微分极谱波 (图 1) 在 0.20 mol/L 氢氧化钠介质中, 金莲花橙 OO 在 0 mol/L ~ 10^{-6} mol/L 范围内与 e'' 成良好线性关系. 在 25°C ~ 45°C 范围内, 该波的平均温度系数为 -0.58% / °C. 扫描速度 $v^{1/2}$ 与峰电流 e'' 的关系如图 2, 这亦说明该波具有吸附性^[5]. 本文基于 Fe(III) 对金莲花橙 OO 光化学反应的催化作用, 以金莲花橙 OO 作指示组份, 首次将金莲花橙 OO 用于光化学伏安分析.

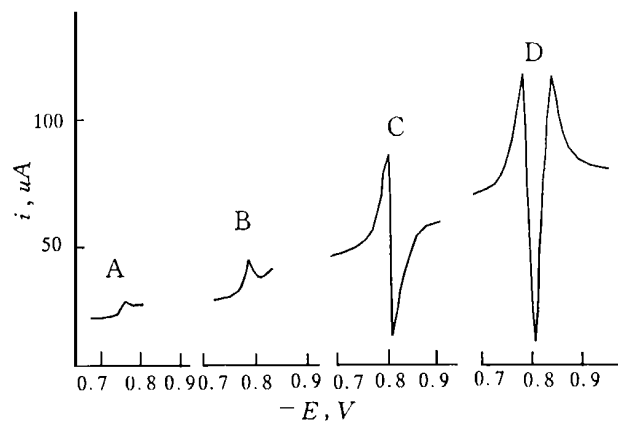


图 1 金莲花橙 OO 在 0.2 mol/L NaOH 介质中的极谱波
Fig. 1 Polarographic wave for tropaeolin OO in 0.2 mol/L

L NaOH medium

A 常规; B 半微分; C 1.5 次微分; D 2.5 次微分

A Normal; B 0.5 order differential; C 1.5 order differential; D 2.5 order differential.

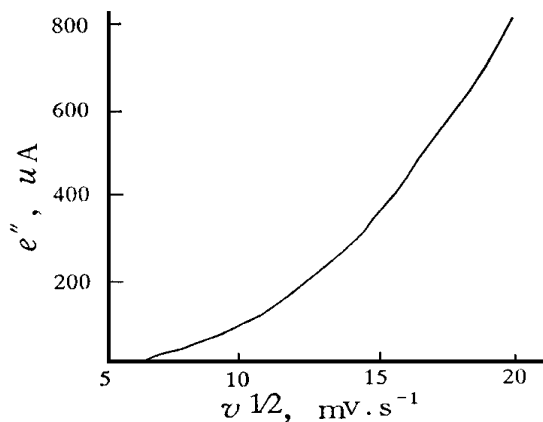


图 2 扫描速度 $v^{1/2}$ 与 e'' 的关系

Fig. 2 The relationship between potential scan velocity $v^{1/2}$ and e''

3.2 条件试验

当有催化剂 Fe(III) 存在时, 溶液 pH 值在 1.6 ~ 2.5 之间 e''_c 值较小, $lg e''_b / e''_c$ 值较大. 本文选择加入 0.80 mL 1.0 mol/L 硫酸溶液, 介质的 pH 值为 2.0. 随着草酸浓度 0 mol/L ~ 3×10^{-3} mol/L 增加

$\lg e''_b / e''_c$ 值增大, 高于 3×10^{-3} mol/L 后 $\lg e''_b / e''_c$ 值趋于稳定。本文选择 6.0×10^{-3} mol/L 草酸。当选用 4.0×10^{-7} mol/L 金莲花橙 OO 时, 方法灵敏度高, 线性范围宽。实验结果表明, 随着光照时间 (0 min~ 20 min) 延长, e''_b 值缓慢降低, 而 e''_c 值降低较快, $\lg e''_b / e''_c$ 值线性增大。权衡分析灵敏度和速度, 选取光照时间 10 min 按实验方法进行试验, 峰电流 e'' 至少在 24 h 内稳定。

3.3 工作曲线

在选定条件下, 改变 Fe(III) 浓度按实验方法进行试验, 结果表明 Fe(III) 浓度在 2.0 ng/mL~ 100 ng/mL 范围内与 $\lg e''_b / e''_c$ 值成良好线性关系。用最小二乘法处理得到工作曲线回归方程为:

$$\lg e''_b / e''_c = 0.0113C_{Fe} + 0.0086 \text{ (ng/mL Fe)}$$

线性相关系数 $r = 0.997$

对 10 ng/mL 和 50 ng/mL 铁分别平行测定 10 次, 求得其相对标准偏差分别为 3.7% 和 2.9%。根据文献 [6] 检出限定义, 本法检出限为 0.7 ng/mL Fe

3.4 共存离子影响

对常见 2 种离子进行了干扰试验, 结果如表 1

表 1 干扰离子试验 ($C_{Fe} = 50$ ng/mL)

允许限 Tolerance limit	干扰离子 Interfering ion
1000	$H_2PO_4^-$, Ac^- , Br^- , SiO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Zn^{2+}
500	V^{5+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+}
200	Mn^{2+}
100	As^{3+} , So^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+}
50	Hg^{2+}
10	Cu^{2+}
3	Cr^{6+}
1	NO_2^-

3.5 试样分析

取一定量茶叶置烘箱中于 $100^\circ C$ 下干燥 3 h, 冷却。准确称取 0.5000 g~ 1.0000 g 试样于 30 mL 瓷坩埚中, 碳化, 灰化 ($600^\circ C$) 后, 加入 5.0 mL 0.10 mol/L 硫酸溶液, 浸取 1 h, 过滤于 50 mL 容量瓶中, 用水定容, 取适量试液按实验方法测定, 结果如表 2 水样分析结果及回收率如表 3

表 2 茶叶中铁的测定

Table 2 Determination of Fe in tea

样品 Sample	本法结果* The results (μ g/g)	AAS 法 AAS method (μ g/g)	相对标准偏差 Related standard Deviation (%)
茉莉花茶 Jasmine tea	168	165	1.34
桂花茶 Osmanthus flower tea	183	190	1.71
铁观音茶 Tie guanyin tea	174	182	1.54

* 5 次测定平均值 Mean value for 5 determinations.

表 3 水中铁的分析结果及回收率

Table 3 Analytical results for Fe in wate and recovery

水样 Water samples	铁含量 Fe content (μ g/mL)	加入铁量 Fe added (μ g/mL)	测得铁量 Determination of Fe (μ g/mL)	回收率* Recovery (%)
1#	0.175	0.10	0.270	95.0
2#	0.590	0.30	0.870	93.3
3#	0.670	0.30	0.960	96.7

* 3 次测定平均值 Mean value for 3 determinations.

本文建立了一个测定茶叶和水中痕量铁的光化学伏安分析新方法。该法具有简便快速、试剂易得等特点, 拓宽了金莲花橙 OO 在分析化学中的应用范围。

参考文献

- 1 蒋治良等. 铁(III)-草酸-甲基橙光化学体系的伏安法研究及应用. 化学世界, 1996, 37(3): 156
- 2 蒋治良. 光化学新极谱法研究及应用. 化学通报, 1996, (6):
- 3 霍耳兹贝赫工等著. 中山大学等译. 无机分析中的有机试剂. 北京: 高等教育出版社, 1988. 434.
- 4 聂增荣等. 超痕量钨的催化反应-示波极谱法研究及应用. 广西师范大学学报(自然科学版), 1994, 12(1): 60.
- 5 姚修仁, 张立群. 极谱催化波图谱. 北京: 地质出版社, 1988. 17.
- 6 Jang Zhiliang. Catalytic method for the determination of trace amounts of manganese employing catalytic oxidation of fuchsin with oscillopolarographic detection. Anal Chim Acta, 1992, 260: 45.

(责任编辑: 莫鼎新 邓大玉)