

Fe(III)-BPR-CPB-PVA显色反应的研究及应用

Study and Application of the Colour Reaction of Iron(III)-BPR-CPB-PVA

唐宁莉 陈永和* 程辉

Tang Ningli Chen Yonghe Cheng Hui

(桂林工学院材料工程系 桂林市建干路12号 541004)

(Dept. of Material Eng., Guilin Institute of Tech. 12 Jangganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 研究在溴化十六烷基吡啶 (CPB) 和聚乙烯醇 (PVA) 混和表面活性剂存在下, Fe(III) 与溴邻苯三酚红 (BPR) 的显色反应条件。结果表明, 在 pH 值 = 4.0 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, Fe(III) 与 BPR 生成的有色配合物的最大吸收波长为 640 nm, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 5.33 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Fe(III) 浓度在 $0 \mu\text{g/L} \sim 800 \mu\text{g/L}$ 范围内符合比耳定律。据此拟定的分析方法用于水样、发样和某些化学试剂中微量铁的测定, 获得满意结果。

关键词 铁 溴邻苯三酚红 溴化十六烷基吡啶 聚乙烯醇 分光光度法

中图法分类号 O 657.3

Abstract In pH = 4.0 HAc-NaAc buffer solution, iron (III) reacts with bromopyrogallol red to produce a colour complex in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) and cetyl pyridinium bromide (CPB). The complex's maximum absorption wavelength is at 640 nm. The molar absorptivity is $5.33 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The Beer's law is obeyed for iron (III) in the range of 0 to $800 \mu\text{g/L}$. The method has been applied to the determination of micro iron in water, human hair and some chemical reagents with satisfactory results.

Key words iron, bromopyrogallol red, cetyl pyridinium bromide, polyvinyl alcohol, spectrophotometry

铁在地壳中含量丰富, 分布广泛, 光度法测定铁常用的邻菲罗啉法, 灵敏度不高, ϵ 仅为 $1. \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。近年来, 表面活性剂在光度分析中的广泛应用, 使得某些体系的灵敏度有所提高, 如张文德^[1]用 Fe(III)-邻苯三酚红体系测得 $\epsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 体系中加入阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶后, $\epsilon = 2.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 灵敏度提高 2.2 倍。笔者通过实验发现, 在溴化十六烷基吡啶 (CPB) 和聚乙烯醇 (PVA) 混和表面活性剂的协同作用下, Fe(III) 可与溴邻苯三酚红 (BPR) 发生灵敏的显色反应, $\epsilon = 5.33 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 灵敏度比邻菲罗啉法高 4 倍, 可用于直接测定水样、发样和某些化学试剂中的微量铁, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

722型光栅分光光度计。

Fe(III) 标准溶液: 准确称取 0.8635 g 高铁矾 ($\text{FeNH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 溶于含有 0.5 ml 浓硫酸的适量水中, 并用蒸馏水稀至 100 ml, 得到含 Fe(III) 为 1 mg/ml 的贮备液, 同时用 0.005 mol/L 的硫酸溶液稀释成 $10 \mu\text{g/ml}$ 的工作液^[2]; BPR 0.05%, 称取 0.2501 g BPR, 用 80 ml 95% 乙醇溶解后, 用蒸馏水定容至 500 ml; HAc-NaAc 缓冲液: pH 值 = 4.0; CPB 1%, 称 1.0 g CPB, 用 10 ml 95% 乙醇溶解后, 用蒸馏水定容至 100 ml; PVA 1% 水溶液。

1.2 实验方法

准确移取 $10 \mu\text{g}$ Fe(III) 标准溶液于 25 ml 比色管中, 依次加入 2.0 ml HAc-NaAc 缓冲液, 0.5 ml CPB 溶液, 1.0 ml PVA 溶液, 1.4 ml BPR 溶液, 加蒸馏水至 25 ml 刻度, 混匀, 同时配制试剂空白, 静置 45 min 后, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 于波长 640 nm 处测量吸光度。

2 结果与分析

2.1 吸收光谱

分别测定不同体系的吸收光谱如图 1 由图 1 可

2000-03-27 收稿, 2000-06-15 修回。

* 柳州市九中, 柳州, 545002 (The No. 9 Middle School of Liuzhou, Liuzhou, Guangxi, 545002, China).

知, 显色剂 BPR的 λ_{\max} = 540 nm, Fe(III) 与 BPR形成的有色配合物的 λ_{\max} = 640 nm, 加入混和表面活性剂 CPB和 PVA后, Fe(III) -BPR-CPB-PVA体系的 λ_{\max} = 640 nm, 但吸光度明显增大, 说明 CPB和 PVA有显著的增敏作用。本实验选择 640 nm为测定波长。

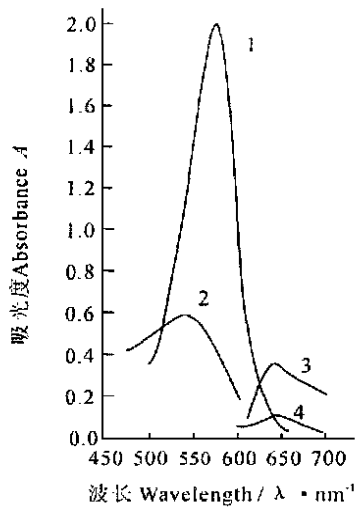


图 1 吸收曲线

Fig. 1 Absorption curves

1: BPR-CPB-PVA (水为参比 Water as CK); 2: BPR (水为参比 Water as CK); 3: Fe(III) -BPR-CPB-PVA (试剂空白为参比 Reagent blank as CK); 4: Fe(III) -BPR (试剂空白为参比 Reagent blank as CK)

2.2 缓冲溶液 pH及缓冲溶液用量的影响

配制一系列不同 pH值的 HAc-NaAc缓冲溶液, 按实验方法测量吸光度, 结果表明, pH值在 4.0~5.0内, 体系吸光度最大且稳定, 本实验选择 pH值 = 4.0的缓冲溶液为介质。当 pH值 = 4.0的 HAc-NaAc缓冲液用量在 2.0 ml~ 4.0 ml时, 吸光度较大且基本稳定, 本实验选用 2.0 ml

2.3 表面活性剂的选择及用量

试验不同表面活性剂溴化十六烷基三甲铵、溴化十六烷基吡啶、聚乙烯醇、阿拉伯胶、乳化剂 OP及它们的混和物对 Fe(III) -BPR显色体系的影响, 结果表明 CPB和 PVA混和表面活性剂对体系的增敏、增稳效果最好。且当其用量体积比 CPB:PVA为 1:2时效果最好。在 CPB:PVA为 1:2的配比下, 当 CPB用量为 0.5 ml~ 1.2 ml, PVA用量为 1.0 ml~ 2.4 ml时, 吸光度最大且稳定, 故本实验选择加入 CPB为 0.5 ml, 加入 PVA为 1.0 ml

2.4 BPR用量的影响

实验结果表明, 当显色剂 BPR用量在 0.8 ml~ 1.6 ml范围内, 吸光度较大且数值较稳定, 本实验选

用 BPR 1.4 ml

2.5 配合物的稳定性

在选定的实验条件下, 配合物在室温下 40 min内显色完全, 至少可以稳定 50 h

2.6 标准曲线

在选定的最佳条件下, Fe(III)的浓度在 $0 \mu\text{g/L}$ ~ $800 \mu\text{g/L}$ 范围内符合比耳定律。标准曲线的回归方程为:

$$A = 0.3150C - 0.9520C (\text{mg/L}), r = 0.9981$$

由回归方程斜率计算得表观摩尔吸光系数为 $\epsilon = 5.33 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.7 共存离子的影响

在 25 ml溶液中, 对 $10 \mu\text{g Fe(III)}$ 进行测定, 当相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内时, 下列离子的量不干扰 (μg): K^+ 、 CO_3^{2-} ($\times 10^4$); Zn^{2+} 、 Mg^{2+} (5×10^3); Ca^{2+} ($\times 10^3$); F^- (3.8×10^3); SO_4^{2-} ($\times 10^3$); 柠檬酸根 (2×10^3); Cl^- (1.5×10^3); Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 NO_3^- ($\times 10^3$); W(VI) 、 NH_4^+ ($\times 10^2$); Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} ($\times 10^2$); Cu^{2+} 、 Co^{2+} (80); Mo(VI) 、 Ga^{3+} (60); Ge(IV) (55); Hg^{2+} 、 Mn^{2+} (50); Cr^{3+} (20); Bi^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{4+} (10); Ti^{4+} (7); Se^{4+} (5); Cr(VI) (2) 可见本法有一定的选择性

表 1 样品分析结果及回收率

Table 1 Analytical results of samples and recovery

样品 Sample	标准值 Standard value (%)	单次测定 值 Single test (%)	平均值 Average (%)	RSD (%)	回收率 Recovery (%)
NaOH	1.00	1.03	1.00	5.4	102
		0.96			
		0.95			
		1.06			
KH ₂ PO ₄	1.00	0.98	1.02	2.9	100
		1.03			
		1.01			
		1.05			
NaHSO ₃	1.00	1.06	1.03	2.1	102
		1.03			
		1.02			
		1.01			
水样* Water sample	/	107.4	108.4	0.88	102
		109.0			
		109.4			
		107.8			
		107.8			
发样* Human hair	/	31.8	31.8	1.3	97
		31.8			
		32.2			
		31.2			

* 水样测定结果单位为 mg/L, 发样测定结果单位为 $\mu\text{g/g}$ mg/L for water sample, $\mu\text{g/g}$ for human hair

(下转第 274 页 Continue on page 274)

表1 Pt-SCPE与 Pt-LCPE催化性能比较

Table 1 The comparison of electrocatalytic characters of Pt-SCPE and Pt-LCPE

电极 Electrode	峰电位 Peak potential (V)	线性范围 Linearity range (mol/L)	校正曲线* Calibration curve	检出限 Detection limit (mol/L)
Pt-LCPE	0.10	$8.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-6}$	$\lg i_p = -1.88 + 0.135 \lg C$ (0.9950)	6.2×10^{-7}
Pt-SCPE	0.18	$1.0 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^{-7}$	$\lg i_p = -1.76 + 0.260 \lg C$ (0.9998)	7.5×10^{-8}

* 括号内数字为曲线的相关系数 The values in brackets are correlation coefficient.

表2 样品分析结果

Table 2 Analytical results of samples

样品 Sample	测定值 Measured values (mol/L)				平均值 Average (mol/L)	RSD (%)	KMnO ₄ 法 (mol/L)	
消毒水 1 Sterilized water 1	0.611	0.625	0.625	0.625	0.611	0.619	1.2	0.624
消毒水 2 Sterilized water 2	0.583	0.570	0.583	0.570	0.583	0.578	1.2	0.569
雨水 Rainfall	2.64×10^{-6}	2.91×10^{-6}	2.64×10^{-6}	2.73×10^{-6}	2.73×10^{-6}	2.73×10^{-6}	4.0	-

另取上述试液进行加标回收试验,测得回收率为 100.5% ~ 105.0%

2.4 电极的使用寿命与重现性

将制得的 Pt-SCPE连续使用 2个月,催化性能(校准曲线)无明显变化。每周 1次对 1.0×10^{-5} mol/L H₂O₂进行测定,相对标准偏差为 10.2% (n = 9)。

3 应用

取适量雨水及经稀释的消毒水(1号样分别为江西扬子洲制药厂和广东恒键制药厂产品),采用 Pt-SCPE按实验方法进行测定,同时用 KMnO₄容量法^[7]比较,结果见表 2

参考文献

1 Wang J, Naser N, Angnes L et al. Metal-dispersed carbon paste electrodes. Anal Chem, 1992, 64 (11): 1285-

1288.
2 董绍俊,车广礼,谢远武.化学修饰电极.北京:科学出版社,1995.14.
3 毛庆禄,吴守国,张汉吕.固体石蜡作粘合剂的碳糊电极.分析化学,1995,23(6):648-651.
4 王怀生,张爱梅,崔慧.固体石蜡作粘合剂的纯碳糊电极的电化学活性及其应用于色氨酸的测定.分析化学,1997,25(1):85-88
5 李建平,刘碧波,吴秉功.固体石蜡碳糊硅钼酸电极的研制及应用.分析化学,1998,26(3):279-282
6 李建平,吴秉功.固体石蜡碳糊磷钼酸根电极的研制与应用.理化检验-化学分册,1998,34(12):533-535.
7 中华人民共和国标准:GB1616-88.
8 李启隆.电分析化学.北京:北京师范大学出版社,1995.64.

(责任编辑:蒋汉明)

(上接第 27 页 Continue from page 271)

3 样品分析

3.1 化学试剂中微量铁的测定

准确称取分析纯邻苯二甲酸氢钾(KHC₈H₄O₄)、氢氧化钠、亚硫酸氢钠各 1.0000 g,以少量水溶解,用稀硫酸把氢氧化钠溶液调至 pH 值 4~5,邻苯二甲酸氢钾和亚硫酸氢钠不用调 pH 值,定容至 50 ml 移取 5.0 ml 试液于 25 ml 比色管中,按实验方法测定,同时做加标回收试验,结果见表 1

3.2 水样中微量铁的测定

取饮用水 500 ml,加入少许盐酸,加热浓缩至约 25 ml,冷却,用氢氧化钠调 pH 值至 4~5,定容至 50 ml,取适量水样按实验方法测定,同时做加标回收试验,结果见表 1

3.3 发样中微量铁的测定

采集成人发样 1 g~2 g,洗净,放入 100℃~110℃烘箱中,干燥 2 h,冷却。准确称取洗净烘干的发样 0.5000 g,加入 10 ml 浓硝酸,于 20℃左右的电热板上加热消解至体积约 4 ml (溶液呈深黄色),取下稍冷,加入 4.0 ml 高氯酸和 4.0 ml 浓硫酸,继续加热蒸发至溶液清亮,保持体积约 2.0 ml,冷却,用氢氧化钠调 pH 值 4~5,定容至 50 ml 取适量发样溶液,按实验方法测定,同时做加标回收试验,结果见表 1

参考文献

1 张文德. Fe(III)-PGR-CPC 显色反应的研究及其应用.理化检验(化学分册),1993,29(3):146-148.
2 Z 马钦科著,元素的分光光度测定.郑用熙等译.北京:地质出版社,1983.266

(责任编辑:蒋汉明)