

文章编号: 0254-5357(2006)04-0345-03

以苄基三乙基氯化铵为增敏剂催化光度法测定痕量铁

赵 仑, 王晓菊*, 郭锦泉, 高红伟
(长春师范学院化学系, 吉林 长春 130032)

摘要: 在增敏剂苄基三乙基氯化铵存在下, Fe(III) 对 H_2O_2 氧化溴甲酚绿具有催化作用, 据此建立了一种测定痕量 Fe(III) 的新方法。考察该反应的最佳条件, 测定反应动力学参数。催化反应的表现活化能 E_a 为 61.14 kJ/mol。方法的检出限为 2.8×10^{-8} g/L, 线性范围 0 ~ 600 $\mu\text{g/L}$ 。用于河水、自来水等样品中铁的测定结果满意, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) 小于 5%。

关键词: 苄基三乙基氯化铵; 催化分光光度法; 铁; 过氧化氢; 溴甲酚绿

中图分类号: O613.811; O657.32

文献标识码: A

Determination of Trace Iron(III) by Catalytic Spectrophotometry with Benzyl Triethylammonium Chloride as Sensitizer

ZHAO Lun, WANG Xiao-ju*, GUO Jin-quan, GAO Hong-wei

(Department of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

Abstract: The new catalytic spectrophotometric method for the determination of trace iron(III) has been developed. The method is based on the catalytic effect of iron(III) on oxidation of bromocresol green by hydrogen peroxide (H_2O_2) using cationic surfactant of benzyl triethylammonium chloride (BTEAC) as sensitizer. The optimum condition of the reaction, kinetic parameters were investigated. The apparent activation energy of catalytic reaction is 61.14 kJ/mol with detection limit of 2.8×10^{-8} g/L for Fe(III). The dynamic linear range of the method is 0 ~ 600 $\mu\text{g/L}$ with precision of less than 5% RSD ($n=6$). The method has been applied to the determination of Fe(III) in water samples with satisfactory results.

Key words: benzyl triethylammonium chloride; catalytic spectrophotometry; iron; hydrogen peroxide (H_2O_2); bromocresol green

铁广泛存在于环境之中, 很多环境样品中都存在铁。铁也是人体及动植物所必需的微量元素, 对机体的新陈代谢有重要的调节作用。因此, 研究测定痕量铁的分析方法一直受到人们的关注。

高灵敏度测定痕量铁的方法有示波极谱法^[1]、固相萃取光度法^[2]、原子吸收光谱法^[3]等。催化动力学分光光度法是在普通光度法的基础上发展起来的新型高灵敏度光度法, 具有仪器价廉、灵敏度高、操作简便、分析成本低、可以不用有毒有机萃取剂、便于推广运用等优点, 广泛用于各种元

素的测定^[4-7]。近年来, 随着研究工作深入, 在某些催化反应体系中引入表面活性剂, 方法的灵敏度或分析性能得到明显的提高或改善^[8-11]。

实验发现, Fe(III) 对 H_2O_2 氧化溴甲酚绿褪色反应有催化作用, 而体系中加入阳离子表面活性剂苄基三乙基氯化铵后, 测定的灵敏度有明显提高。本文详细研究了该催化体系的反应条件以及共存物质的影响, 建立了一种测定痕量铁的新方法。方法灵敏度高, 选择性好, 操作简便。

收稿日期: 2006-02-20; 修订日期: 2006-04-26

作者简介: 赵仑(1975-), 男, 吉林长春市人, 讲师, 从事有机合成及催化动力学方面研究。

通讯作者: 王晓菊(1962-), 女, 吉林长春市人, 教授, 从事催化及催化动力学方面研究。E-mail: wxj923@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

723 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);pHs-3C 型酸度计(上海第二分析仪器厂);YXS 型数显恒温水浴锅(山东华鲁电热仪器有限公司);SYZ-500 型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏金坛实验仪器厂);METLERAE 240 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)。

Fe(Ⅲ)标准溶液:取硫酸高铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 配制 1 g/L 储备液,使用时稀释成 1 mg/L。

溴甲酚绿溶液: 5.0×10^{-3} mol/L;EDTA 溶液: 1.0×10^{-3} mol/L; H_2O_2 溶液:5%(体积分数, φ);苄基三乙基氯化铵溶液: 5.0×10^{-2} mol/L; $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液。所有试剂均为分析纯以上。实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

于两支 25 mL 比色管中,分别加入溴甲酚绿溶液 1.00 mL、 H_2O_2 溶液 0.5 mL、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液 0.3 mL、苄基三乙基氯化铵溶液 0.5 mL,其中一支加入一定量的 Fe(Ⅲ)标准溶液,另一支不加 Fe(Ⅲ)标准溶液,用水稀释至 25 mL,摇匀,放入 80℃ 水浴中,加热 10 min 后,迅速取出比色管,然后滴加 EDTA 溶液 0.5 mL,冰水冷却 10 min 后,分别移入 1 cm 比色皿,以水作参比,在波长 615 nm 处测定催化反应吸光度 A 和非催化反应吸光度 A_0 ,计算 $\Delta A = A - A_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按 1.2 节实验方法配制反应溶液,在 400 ~ 700 nm 波长内,绘制吸收曲线(图 1)。

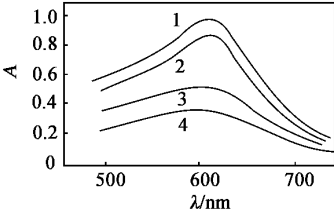


图 1 吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra

1—溴甲酚绿 + $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$; 2—(1) + H_2O_2 ;
3—(2) + Fe(Ⅲ)标准溶液; 4—(3) + 苄基三乙基氯化铵。

由图 1 可见,曲线 1、2 峰高降低表明 H_2O_2 能使溴甲酚绿褪色,曲线 2、3 表明 Fe(Ⅲ)有催化作用;曲线 3、4 表明苄基三乙基氯化铵起增敏、增溶作用;

所有曲线在 615 nm 处均有最大吸收峰,在此波长处,催化与非催化体系的吸光度之差 ΔA 最大。本实验选取 615 nm 作为测定痕量 Fe 的工作波长。

2.2 反应条件的选择

2.2.1 表面活性剂的选择

试验了溴化十六烷基吡啶、十二烷基磺酸钠、苄基三乙基氯化铵等表面活性剂作为催化体系的增敏剂。表面活性剂浓度均为 5.0×10^{-2} mol/L,加入量为 0.5 mL。结果表明,苄基三乙基氯化铵用量在 0.5 mL 时,催化作用最明显, ΔA 最大,为 0.961;其次为十二烷基磺酸钠(0.432),溴化十六烷基吡啶的增敏作用最低(0.0532)。本实验采用苄基三乙基氯化铵作增敏剂,用量 0.5 mL(图 2)。

2.2.2 溶液酸度的影响

试验了 HCl 、 H_3PO_4 、 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ 等多种介质,发现 Fe(Ⅲ)催化 H_2O_2 氧化溴甲酚绿这一指示反应,在 $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ 介质中最为强烈,其用量在 0.3 mL 时可获得较高的灵敏度, ΔA 值最大且稳定、重现性好(图 2)。本实验采取混合酸溶液 0.3 mL 控制体系的酸度为 pH 6.86。

2.2.3 试剂用量的影响

考察了指示剂用量的影响。实验表明,溴甲酚绿指示剂用量增大, ΔA 也增大。限于仪器的读数情况,实际指示剂用量为 1.0 mL、 H_2O_2 用量为 0.3 ~ 0.7 mL,催化作用最明显(图 2)。本实验采用溴甲酚绿溶液 1.0 mL、 H_2O_2 溶液 0.5 mL。

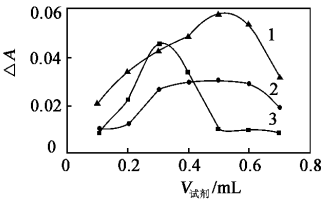


图 2 试剂用量的影响

Fig. 2 Effect of reagent dosage

1—苄基三乙基氯化铵; 2— H_2O_2 ; 3— $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ 。

2.2.4 反应温度和反应时间的影响

实验表明(图 3),加热温度低于 50℃,褪色反应进行不明显;温度高于 50℃,溴甲酚绿褪色开始进行,随着温度升高褪色加快, ΔA 增大;在 80℃ 水浴中, ΔA 最大且稳定。

加热时间在 8 ~ 12 min, ΔA 与加热时间呈良好的线性关系;12 min 后,偏离直线关系,这是由于非催化反应褪色加快, A_0 减小, ΔA 随之减小。本实验选择采用 80℃ 水浴加热,加热时间 10 min,可获得较大的 ΔA 值。

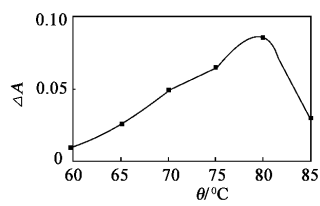


图 3 温度的影响
Fig. 3 Effect of temperature

2.2.5 终止体系的稳定性

实验表明,加入 0.5 mL EDTA 溶液,冷水浴中冷却 10 min 后,终止反应,6 h 内吸光度几乎不变,表明本催化体系具有很好的稳定性。

2.3 动力学参数

2.3.1 反应级数与速率常数

反应时间为 3 ~ 15 min, ΔA 与反应时间 t 呈线性关系,表明该催化反应为假零级反应,线性回归方程为: $\Delta A = -6.1 \times 10^{-2} t + 0.068$, 速率常数为 $6.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.3.2 表观活化能

根据 70 ~ 80 °C 溶液吸光度随时间变化关系曲线,求出反应速率常数 k 。对 $-\ln k$ 和 $1/T$ (开尔文温度, K) 作图得直线方程,求得表观活化能 $E_a = 61.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.4 工作曲线

按实验方法绘制工作曲线,结果表明,铁含量在 0 ~ 600 $\mu\text{g/L}$, ΔA 与铁浓度呈良好的线性关系,曲线回归方程为: $\Delta A = 0.3321C + 0.036$ (C 为 Fe 的浓度,单位 $\mu\text{g/L}$),相关系数为 0.9968。由空白标准偏差 $s_{bc} = 3.1 \times 10^{-3}$ ($n = 11$) 及工作曲线的斜率 K ,计算本法的检出限 $L_D = 3s_{bc}/K = 2.8 \times 10^{-8} \text{ g/L}$ 。

2.5 共存离子的影响

对于测定 25 mL 比色管中 0.2 $\mu\text{g Fe(III)}$, 当测定的相对误差在 $\pm 0.5\%$ 以内,共存离子的允许量为: Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 2 000; Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} 700; Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 VO_3^- 、 WO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 250; Co^{2+} 、 Ni^{2+} 20; Cu^{2+} 5。常见离子中除 Cu^{2+} 外,都有较高的允许量,说明该方法具有较高的选择性。由于实际样品中的共存离子一般不会超过所列浓度,多数情况下本法可直接测定 Fe(III) 的浓度。

3 样品分析

量取河水、自来水各 25 mL,加入 10 mL 浓 H_2SO_4 ,加热蒸发至干,加水溶液定容至 50 mL。取经过处理后的溶液视铁含量再适当稀释留作待测液。按实验方法操作测定上述溶液中铁含量。由表 1 结果可见,方法回收率为 99.0% ~ 102.0%,精密密度为 2.32% ~ 3.01% ($\text{RSD}, n = 6$)。

表 1 样品分析结果及回收率
Table 1 Analytical results and recovery test

试样	$\rho(\text{Fe})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				RSD/% ($n = 6$)	回收率 $R/\%$
	本法	原子吸收法	加入量	测定总量		
河水	46.82	46.12	40.00	87.62	3.01	102.0
自来水	86.13	86.83	80.00	165.33	2.32	99.0
人发 ^①	16.13	16.91	20	36.11	2.32	99.9

① 人发测定结果的单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

4 参考文献

[1] 李巧云,孟庆芳,闫月荣. $\text{Fe(III)}-\text{KIO}_4$ -胭脂红体系催化动力学单扫描示波法测定痕量铁的研究[J]. 分析科学学报,2006,22(1):52-54.

[2] 董学畅,王美香,郝南明,等. 8-氨基喹啉啶固相萃取光度法测定水中痕量铁(III)的研究[J]. 分析测试学报,2005,24(5):95-97.

[3] 苏耀东,李静,马红梅,等. 磷酸铈共沉淀原子吸收光谱法测定硫酸钴中的痕量铁[J]. 岩矿测试,2005,24(1):43-45.

[4] 罗川南,杨勇,田俊京. 催化动力学光度法测定痕量锆(IV)[J]. 分析化学,1998,4(26):470-473

[5] 朱国辉,蔡维平. 抑制褪色光度法测定痕量铜[J]. 分析化学,1999,27(5):574-577.

[6] 王建华,何荣桓. 催化动力学光度法测定痕量铝[J]. 分析化学,2000,28(1):91-94.

[7] 罗道成,易平贵,刘俊峰,等. 催化-分光光度法测定煤灰中痕量镍(II)[J]. 分析化学,2002,8(30):987-989.

[8] 林志芬,陈珠灵,郑肇生. 阳离子表面活性剂增敏催化光度法测定锰[J]. 分析化学,1999,15(2):115-118.

[9] 林志芬,郑肇生. 以 N-十二烷基二甲胺基乙酸为增敏剂催化光度法测定锰[J]. 分析化学,2000,28(1):72-76.

[10] 林志芬,郑肇生. 以 Triton X-100 作增敏剂催化光度法测定银[J]. 分析化学,2000,28(3):326-327.

[11] 王晓菊,郭飞军,陈瑞战. 阴离子表面活性剂增敏动力学光度法测定痕量铁(III)[J]. 分析科学学报,2004,20(1):81-83.