

实验技术与方法

催化动力学光度法测定痕量铁(Ⅲ)及机制探讨

葛笑兰 张振新

(淮北师范大学化学与材料科学学院,安徽 淮北 235000)

摘要:目的 建立了测定痕量铁的双波长双指示剂催化动力学光度分析的新方法。研究在盐酸介质中,铁(Ⅲ)催化过氧化氢氧化亚甲基蓝使其褪色反应的最佳条件及探讨其反应机制。方法 通过测量催化体系和非催化体系在610 nm和666 nm下吸光度的变化,用双波长指示催化动力学光度法以测定痕量铁(Ⅲ)。结果 线性范围为0.2~3.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$,检出限为 $9.24 \times 10^{-11}\text{ g/ml}$ 。结论 本方法灵敏度高,体系稳定,操作简便,用于实际样品中铁的测定,结果较为满意。

关键词:铁;催化动力学光度法;亚甲基蓝;反应机制

中图分类号:O657.32 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)04-0326-03

Catalytic Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Iron (Ⅲ) and Its Reaction Mechanism

GE Xiao-lan, ZHANG Zhen-xin

(College of Chemistry and Materials Science, Huaibei Normal University,
Anhui Huaibei 235000, China)

Abstract: Objective To establish a dual-indicator catalytic kinetics spectrophotometric method for the detection of trace amounts of iron (Ⅲ). The test was based on the remarkable catalytic effect of iron (Ⅲ) on the oxidation of methylene blue by hydrogen peroxide in hydrochloric acid medium. **Method** Determining the absorbance at 610 nm and 666 nm for catalytic and uncatalytic systems with the dual-wavelength catalytic spectrophotometric method to detect trace amount of iron (Ⅲ). The best experimental condition and the reaction mechanism were studied. **Results** The linear range was 0.2-3.0 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$. The detection limit was $9.24 \times 10^{-11}\text{ g/ml}$. **Conclusion** This method was sensitive, stable and easy operated. The practical use on the detection of trace iron in tea samples was satisfactory.

Key words: Iron; Catalytic Kinetics Spectrophotometry; Methylene Blue; Reaction Mechanism

铁是人体中必不可少的微量元素,对于人体的生理功能、营养、保健等方面都有重要的影响,因此,研究铁的测定方法具有重要的意义。目前催化光度法测定微量铁的报道很多^[1,2],但大多都是使用单指示剂,在单波长下进行测定,进一步提高方法的灵敏度往往较为困难。若在双波长条件下进行测定,将指示反应的反应物浓度变化信号和产物浓度变化信号叠加,则检测灵敏度将成倍提高,开辟了提高动力学分析法灵敏度的一条新途径。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

FA2004型电子天平,精度为0.1 mg(上海良平

仪器仪表有限公司);722S型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);UV-3600(日本岛津);HH-6数显恒温水浴锅(国华电器有限公司)。

铁标准溶液(1 mg/ml);盐酸溶液(上海苏然化学试剂有限公司)0.15 mol/L;亚甲基蓝(北京化工厂) $5.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$;过氧化氢(上海苏然化学试剂有限公司),6%(体积分数)。

1.2 标准溶液的配制

铁标准溶液:用干燥的硫酸铁铵(含量不少于99.0%)准确配制成含铁1.000 0 g/L的储备液,用时再稀释成1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液。

以上所用试剂均为分析纯,水为亚沸水。

1.3 前处理方法

称取2 g经充分干燥的茶叶样品于瓷坩埚中,低温碳化后,移于550 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中,灼烧至白色灰烬。冷却后,用5 ml 8 mol/L的硝酸溶解并转入100 ml容量瓶,用亚沸水定容,摇匀。

称取2.00 g大米(或面粉)样品,加入15 ml浓

收稿日期:2009-11-26

基金项目:安徽省教育厅自然科学基金(2006KJ163C)

作者简介:葛笑兰 女 硕士生 研究方向为催化动力学光度分析

通信作者:张振新 女 教授 E-mail: zzx620618@163.com

硝酸浸泡12 h,然后在电热板上加热消化至样品完全溶解,冷却后加入几滴高氯酸,加热至白烟冒尽,冷却后用水稀释,蒸馏水定容于100 ml容量瓶。

1.4 实验方法

取25 ml带塞玻璃比色管两支,分别加入次甲基蓝1.5 ml,盐酸溶液4.5 ml,过氧化氢溶液3.0 ml,于其中一支比色管内加入一定量的铁离子标准溶液(催化体系,吸光度为 A_{610} 和 A_{666}),另一支比色管内不加铁离子标准溶液(非催化体系,吸光度为 A_{0610} 和 A_{0666}),两支比色管均以水定容至刻度,摇匀,同时放入沸水浴中加热10 min,取出,用自来水冲淋冷却3 min,移入1 cm比色皿中,以亚沸水为参比,在分光光度计上于610 nm和666 nm波长处测定吸光度 A 和 A_0 。分别计算 $\Delta A_{610} = A_{0610} - A_{610}$, $\Delta A_{666} = A_{0666} - A_{666}$, $\Delta A = \Delta A_{610} + \Delta A_{666}$ 。

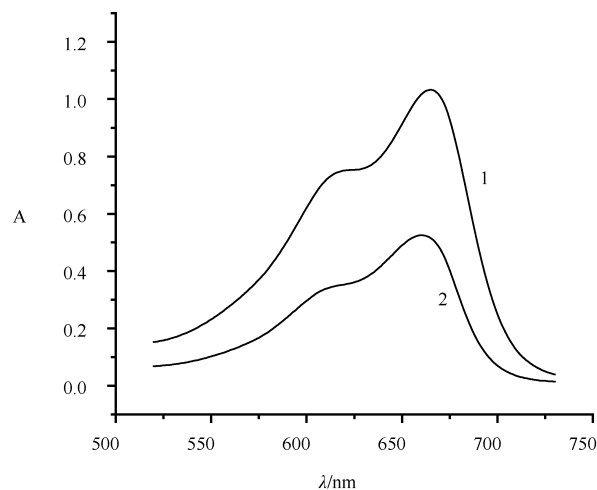
2 结果

2.1 吸收光谱曲线

取1.0 μg Fe(Ⅲ)按实验方法操作,并绘制吸收曲线。体系在610 nm和666 nm波长处有最大吸收峰,Fe(Ⅲ)对过氧化氢氧化亚甲基蓝反应有明显催化作用,故实验选用610 nm和666 nm作为测定波长。吸收曲线见图1。

2.2 线性范围和检出限

在最佳实验条件下,按实验方法,分别取不同量的铁标准溶液进行实验,绘制工作曲线,结果见表1。



注:1为非催化曲线;2为催化曲线。

图1 反应体系吸收光谱

表1 线性范围

波长	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g}/25\text{ ml}$)	r
610 nm	$y = 0.0637 + 0.2252x$	0.2 ~ 3.0	0.9962
666 nm	$y = 0.0882 + 0.3474x$	0.2 ~ 3.0	0.9971
610 + 666 nm	$y = 0.1519 + 0.5726x$	0.2 ~ 3.0	0.9973

对空白进行12次测定的标准偏差为 4.4×10^{-3} ,计算本方法的检出限(以3 s/K计)为 9.24×10^{-11} g/ml。

2.3 样品测定

在最佳实验条件下,按实验方法,分别对茶叶、面粉及大米样品中铁的含量进行分析,结果见表2。

表2 样品分析结果

试样	测定值	平均值	RSD(%)	加入量(μg)	回收率(%)
茶叶	0.437, 0.428, 0.407, 0.398, 0.405, 0.432 mg/g	0.418 mg/g	3.83	1.0	101.2
面粉	7.21, 7.49, 7.16, 7.34, 7.75, 7.67 $\mu\text{g}/\text{g}$	7.44 $\mu\text{g}/\text{g}$	2.68	1.0	102.8
大米	11.91, 12.14, 12.39, 12.27, 12.01, 12.83 $\mu\text{g}/\text{g}$	12.26 $\mu\text{g}/\text{g}$	3.25	1.0	98.3

3 讨论

3.1 反应介质和试剂用量

分别实验了 H_2SO_4 、 HCl 、 H_3PO_4 、 HNO_3 、 HAC 、 NaAC 缓冲溶液等介质对测定的影响,结果表明,在盐酸介质中,Fe(Ⅲ)的催化效果最好;0.15 mol/L的 HCl 溶液用量在4.5 ml时,催化效果最为显著,实验选用4.5 ml;6%的 H_2O_2 溶液用量在2.5 ~ 5.0 ml时 ΔA 最大且稳定,实验选用3.0 ml; 5.0×10^{-4} mol/L的亚甲基蓝溶液用量在0.6 ~ 1.5 ml时, ΔA 随用量增加而增大,此后又下降,实验选用1.5 ml。

3.2 反应温度及时间

试验了反应温度对催化反应及非催化反应速率的影响,结果表明,当反应温度低于80 $^\circ\text{C}$ 时,催化反应及非催化反应均非常缓慢,在80 ~ 100 $^\circ\text{C}$ 之间,

ΔA 随温度(T)的增加而增加,100 $^\circ\text{C}$ 时,催化效果最为明显。在100 $^\circ\text{C}$ 条件下,当反应时间小于10 min时, ΔA 随时间增长而增大;当时间超过10 min后,由于非催化反应速率的加快倍数比催化反应的速率加快倍数大, ΔA 值反而减少。故本实验选用10 min为反应时间。

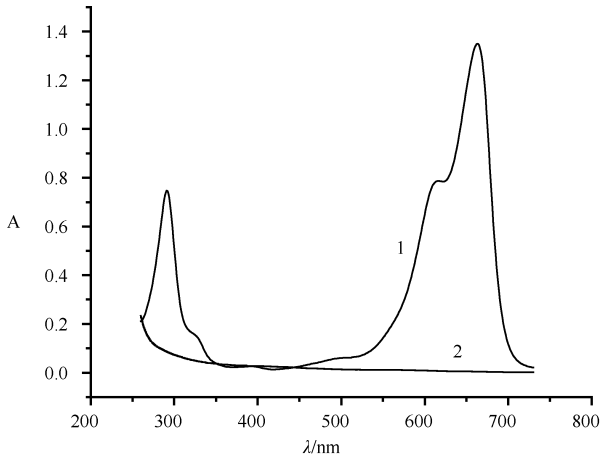
3.3 共存离子的影响

按试验方法对多种常见离子进行干扰实验。结果表明,当Fe(Ⅲ)的浓度为0.5 $\mu\text{g}/25\text{ ml}$,相对误差在 $< \pm 5\%$ 时,各共存离子的允许倍量为: Cl^- 、 Br^- (2000); NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} (1500); Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- (1000); NH_4^+ 、 Ba^{2+} (500); SO_3^{2-} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} (200); Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 Mo(VI) 、 Hg^{2+} (100); Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 F^- (50); I^- (20); Cr(VI) 、 V^{5+} 、 Cr(VI) (10); Cr^{3+} (5); Cu^{2+} (同倍),该方法的选择

性较好。

3.4 反应机制探讨

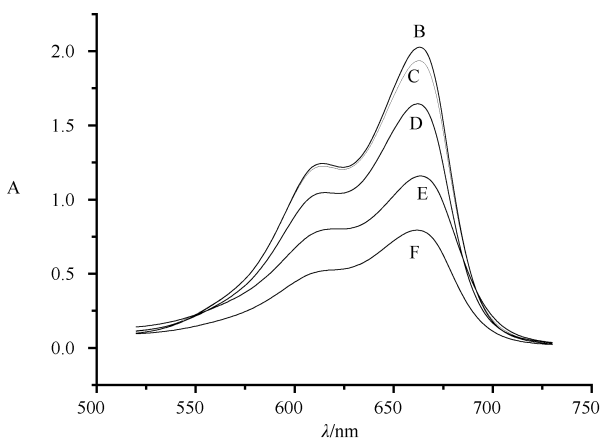
亚甲基蓝在浓度较低时,主要以单体的形式存在,664 nm为单体的特征峰;而在浓度较高时,主要以二聚体的形式存在,610 nm处为二聚体的特征峰^[3]。



注:1. 亚甲基蓝;2. 完全氧化之后。

图2 亚甲基蓝氧化后产物的吸收光谱

苯环的B带吸收在230~270 nm之间,溶剂的极性越强,谱带越向长波方向位移^[4],由图2可知,亚甲基蓝被完全氧化后,290 nm处的峰消失说明整个大π键已经被破坏。



注:B:亚甲基蓝;C:亚甲基蓝+过氧化氢;

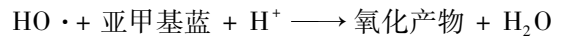
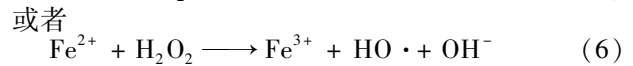
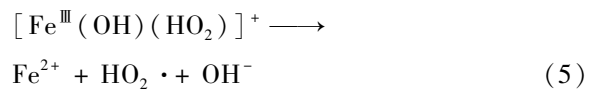
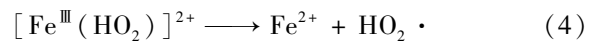
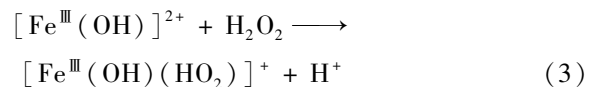
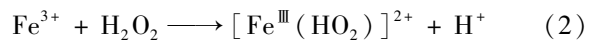
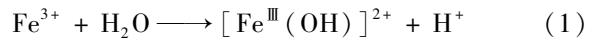
D:亚甲基蓝+过氧化氢+Fe³⁺;

E:亚甲基蓝+盐酸+过氧化氢(非催化体系);

F:亚甲基蓝+盐酸+过氧化氢+Fe³⁺(催化体系)。

图3 不同体系的吸收光谱

按实验方法扫描了纯亚甲基蓝及亚甲基蓝与各种试剂作用后的吸收曲线。结果表明,亚甲基蓝和盐酸或Fe³⁺作用后的吸收曲线几乎与纯亚甲基蓝的重合,说明这两者对亚甲基蓝的氧化褪色没有作用。由图3中B、C和E曲线可知,在实验条件下,过氧化氢在水溶液中几乎不能氧化亚甲基蓝,在酸介质中可以生成自由基氧化亚甲基蓝,褪色效果明显。D与C比较说明Fe³⁺能够催化过氧化氢氧化亚甲基蓝褪色。F的吸光度明显低于D和E,说明Fe³⁺和盐酸共同作用,使得反应更快地进行,催化效果更为明显。故本文推测,在盐酸介质中,Fe³⁺催化过氧化氢氧化亚甲基蓝的反应机制^[5]如下。



4 结论

本文研究了在盐酸体系中催化过氧化氢氧化亚甲基蓝褪色的反应,建立了双波长催化光度法测定铁的新方法,提高了方法的灵敏度。该方法操作简便,条件易于控制,选择性较好,体系稳定,用于茶叶等样品中铁的测定,结果满意。

参考文献

[1] 范润珍. 溴酸钾氧化甲基红褪色催化光度法测定微量铁[J]. 理化检验-化学分册, 2007,43(7):597-598.
 [2] 郑怀礼,李方,王文元. 催化动力学光度法测定痕量铁[J]. 光谱学与光谱分析, 2003,23(6):1217-1220.
 [3] 江洪流,袁伟恩,蒋治良. 四苯硼钠-亚甲蓝体系的共振散射光谱研究及应用[J]. 广西师范大学学报:自然科学版,2003,21(1):311-312.
 [4] 范康年. 谱学导论[M]. 北京:高等教育出版社,2004:88-89.
 [5] 朱明斌. 浅谈氯化铁溶液滴入过氧化氢溶液实验新现象[J]. 化学教育,2008(12):70-71.