

2-(2'-噻唑偶氮)-5-二乙基胺基酚 与Fe(II)的显色反应及其在环境 分析中的应用

冯建章 常新安

(北京大学化学系)

摘 要

本文研究了TADAP与Fe(II)的显色条件,测定了试剂的离解常数,确定络合物组成为1:2,摩尔吸光系数 $\epsilon=3.18 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、稳定常数 $K=2.26 \times 10^{14}$ 。利用络合物在762nm这一特征吸收能选择性测定Fe(II)。该方法测定Fe(II)比邻二氮菲法灵敏度高三倍且选择性好,已用于环境样品与生物样品中铁的测定,获得满意结果。

2-(2'-噻唑偶氮)-5-二乙基胺基酚(以下简称TADAP)是一类灵敏度较高的显色剂。文献已报导了它的性质与应用(1-3)。本文研究了合成的TADAP与Fe(II)的显色反应,实验指出在表面活性剂存在下形成可溶性的紫色络合物,它在562nm与762nm有两个吸收峰,而其它过渡金属离子与试剂形成的络合物其吸收峰在500—600nm之间,若选762nm工作波长,有可能选择性测定Fe(II)。因此研究了实验条件,拟定了分析方法,用于环境样品与生物样品中铁的测定。

实验部分

一、试剂与仪器

1、铁标准溶液:准确称取纯铁0.2000克溶于1:1盐酸中,转移至200毫升容量瓶中,用水稀至刻度(1.0毫克/毫升)。取上述溶液适量配制铁浓度分别为20微克/毫升, $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

2、TADAP乙醇溶液:0.1%, $6 \times 10^{-4} \text{ M}$

3、聚乙二醇辛基苯基醚(简称OP)溶液:10%

4、抗坏血酸溶液:0.5%

5、醋酸铵溶液:2M

6、Specord UV—Vis 自记分光光度计(东德)

7、730型分光光度计:(上海第三分析仪器厂)

8、pH S-2型酸度计

[27] Van Dijk, H., Geiderman, J., p.53-65 (1971).

[28] DeMumbrum, L.E. & Jackson, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 21, p.662 (1957).

[29] Hodgson, J.F., Tilker, K.G. & Fellows, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, p.42-46 (1964).

二、实验方法

取铁适量 (≤ 40 微克) 于 25 毫升容量瓶中, 加抗坏血酸 0.5 毫升, 用 NH_4Ac 溶液调 $\text{pH} \sim 7$, 加 OP 1.5 毫升, 加 TADAP 溶液 1.0 毫升, 用水稀至刻度, 摇匀后放置 5 分钟, 以试剂空白为参比 1 厘米比色皿在 762 nm 测其吸光度。

三、实验条件确定

(一) 吸收曲线: TADAP 与某些过渡金属离子络合物的吸收曲线如图 1 所示: $\text{Fe}(\text{II})$ 在 $\lambda_{562\text{nm}}$ 与 $\lambda_{762\text{nm}}$ 处有两个吸收峰, 其它金属离子分别为: $\lambda_{\text{Zn}} = 558\text{nm}$; $\lambda_{\text{Ni}} = 555\text{nm}$; $\lambda_{\text{Co}} = 560\text{nm}$; $\lambda_{\text{Co}} = 572\text{nm}$ 。而试剂的 $\lambda_{\text{max}} = 510\text{nm}$ 。很明显, 若选 $\lambda_{762\text{nm}}$ 为工作波长, 则试剂对 $\text{Fe}(\text{II})$ 的选择性和对比性都很好。

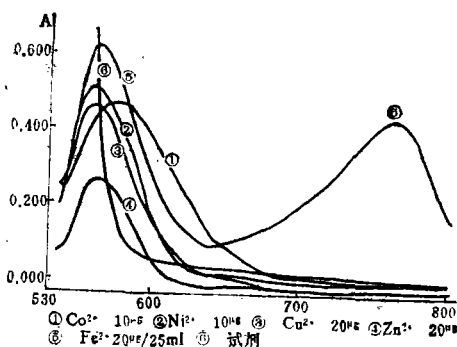


图 1 吸附曲线

(二) 酸度对反应的影响: 按实验方法改变显色时的酸度, 结果表明 (图 2) 在 $\text{pH} 6 \sim 8$ 之间吸光度恒定。在实验选 $\text{pH} \sim 7.0$ 时显色, 以 NH_4Ac 控制溶液的酸度。

(三) 显色剂用量的影响: 按实验方法改变试剂的用量, 结果表明 (图 3) 0.1% 显色剂 0.5 毫升, 吸光度最大且恒定。

(四) 还原剂用量的影响: 实验指出: 0.5% 抗坏血酸 0.25 毫升吸光恒定。用盐酸羟胺代替抗坏血酸得到同样效果。

(五) 表面活性剂用量: TADAP 与

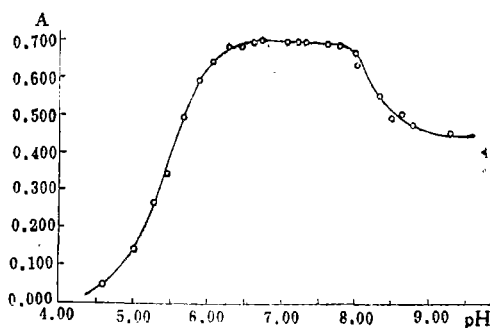


图 2 酸度的影响

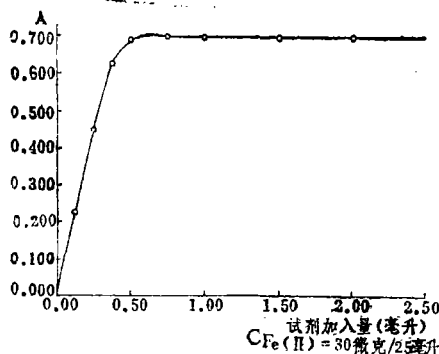


图 3 试剂用量的影响

$\text{Fe}(\text{II})$ 形成的络合物不溶于水, 若加入表面活性剂如 Triton X-100 或 OP (10% 水溶液) 1 毫升可使络合物完全溶解。为确保络合物的稳定, 故加 1.5 毫升。在上述条件下络合物吸光度 3 小时内无变化。

(六) 比耳定律适用范围: 按实验确定的最佳条件绘制工作曲线, 结果见图 4, 铁含量在 0—1.6 微克/毫升服从比耳定律。

(七) 共存离子的影响: 铁含量 20 微克/25 毫升相对误差小于 5% 时, 各干扰离子允许量 (以毫克计) 为: K^+ 和 Na^+ (20); Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} (10); Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Pb (2.0); V (V) (1.0); Bi^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mo (VI) 和 Sn^{2+} (0.5); Pd^{2+} (0.4);

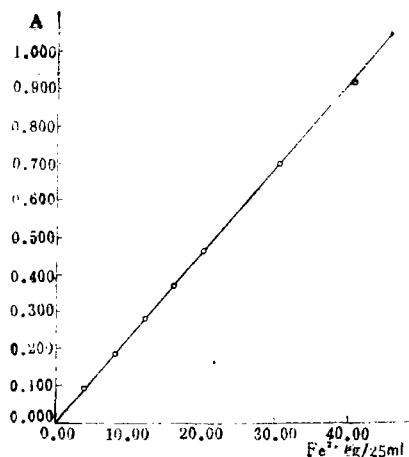


图4 工作曲线

可用光度法测定试剂的离解常数, 若配制一系列不同酸度的溶液而试剂浓度与溶液的离子强度 (0.1) 恒定, 在光度计上扫描可得一组曲线 (见图5), 选一特定波长测其吸光值, 绘制

$\lg \frac{A - A_b}{A_a - A} \sim \text{pH}$ 曲线, 从图6知当 $\lg \frac{A - A_b}{A_a - A} = 0$ 时, 溶液的 pH 或 Ho (若酸的浓度较大时用 Ho 代替 pH, “Ho” 叫哈来特函数) 为 pKa, 用同样方法可测各 pKa 值, 结果列于表1。

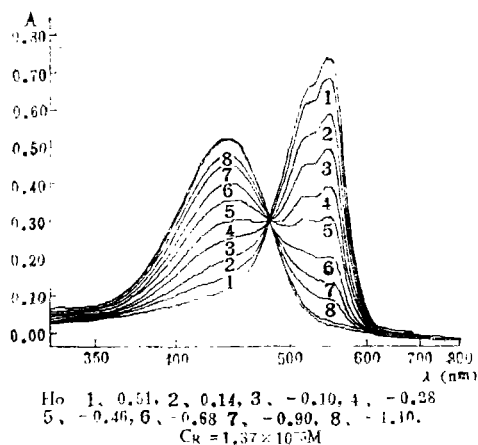


图5 吸附光谱

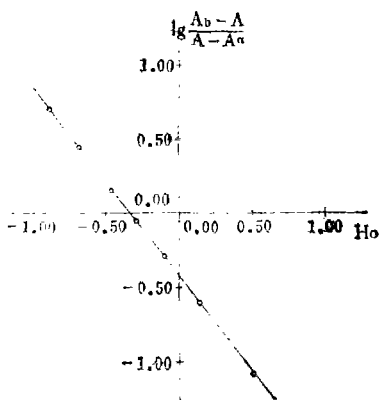


图6 图解法求 pKa

Cr^{3+} (0.25); Zr (0.2); Cu^{2+} 和 Ti (IV) (0.1); Co^{2+} 和 Ni^{2+} (0.06)。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 SCN^- (30.0); $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、柠檬酸盐、和酒石酸盐 (5.0); HPO_4^{2-} (2.0)。若显色剂用量增加1倍时, 则 Al^{3+} (1.6); Bi^{3+} 和 Sn^{2+} (1.0); Co^{2+} 与 Ni^{2+} (0.15) 允许量约增大2—3倍。

四、络合平衡的研究

(一) TADAP 离解常数测定: 若用 H_3R^{2+} 代表试剂, 在不同酸度下有以下四种形式存在:

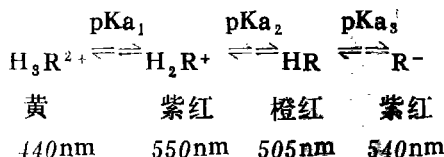


表1 TADAP pKa 值 25℃ I = 0.1

方法	pKa	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃	介 质
本 法		-0.33±0.14	3.28±0.09	9.47±0.13	20% 乙醇
文献值 ^[1]		—	2.91	9.32	乙醇水溶液

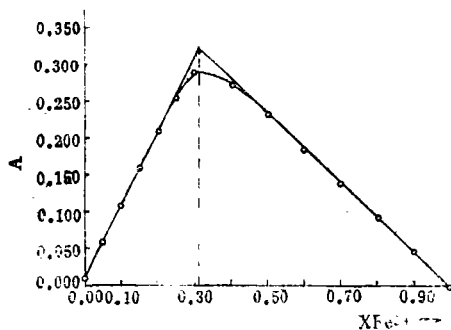


图 7 连续变化法测定络合物组成

$$C_{Fe(II)} + C_R = 3.0 \times 10^{-5} M$$

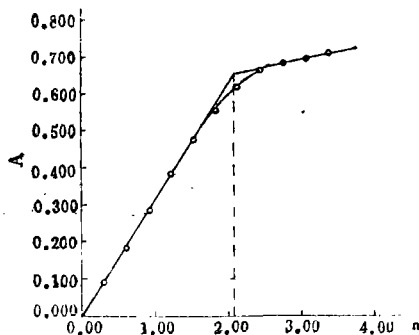


图 8 摩尔比法测定络合物

$$C_{Fe(II)} = 2.14 \times 10^{-5} M$$

(二) 络合物组成测定: 用 Job's 法与摩尔比法测定了络合物组成如图7、8所示, 均为 1:2。

(三) 摩尔吸光系数测定: 络合物摩尔吸光系数是光度分析中的重要系数, 通常都是从比耳定律计算其表观吸光系数, 对稳定性较差的络合物偏差较大。本文采用 Комарь(4) 法测定了真实摩尔系数, $\epsilon = 3.18 \times 10^4$ 。

(四) 稳定常数: 用 Job's 法与 Комарь 法计算了络合物的表观稳定常数, 分别是 6.58×10^{11} 与 9.04×10^{11} 。本文已测定了试剂的离解常数, 故络合物稳定常数 $K = K' \alpha_{R(H)} = 7.81 \times 10^{11} \times 289 = 2.26 \times 10^{14}$ 。

$$(\alpha_{R(H)} = 1 + \beta_1 [H^+] + \beta_2 [H^+]^2 + \beta_3 [H^+]^3)。$$

五、应用

(一) 天然水中微量铁的测定: 取一定量水样经预处理后按实验方法进行并与常规方法比较结果列于表2。

表 2 水 样 的 测 定

	未 名 湖 水	北 大 西 门 污 水	通 惠 河 水
本 法 (mg/l)	0.15	0.45	0.86
邻=氮菲法 (mg/l)	0.15	0.53	0.80

(二) 猪血中铁的测定: 称取适量血样于小锥形瓶中, 加浓硝酸低温硝化, 必要时可补加硝酸直至消化完全。然后加高氯酸2毫升继续加热至冒大量白烟为止。冷后用水冲洗瓶壁定量地转移至容量瓶中, 稀至刻度。取上述溶液适量于25毫升容量瓶中, 以下按实验方法进行结果列于表3。

表 3 猪 血 中 铁 的 测 定

	铁 含 量 ($\mu g/g$)	测 量 样 品 数 (n)	标 准 偏 差 (S)
本 法	354.2	6	18.1
邻二氮菲法	342.8	6	21.8

结 语

本文研究了Fe(II)与TADAP的显色条件,测定了试剂的离解常数、络合物组成、摩尔吸光系数和稳定常数。利用Fe(II)与TADAP形成的络合物在762nm处有一特征吸收,能选择性测定Fe(II)。该方法简便,比邻二氮菲法灵敏度高3倍,用于环境样品与生物样品中铁的测定获得满意结果。

(1982年8月11日收到)

参 考 文 献

- [1] H. R. Hovind, *Analyst*, 100, 769 (1975).
- [2] 洪水皆, 邓新鉴, 科学通报, 17(2), p. 84 (1986).
- [3] 俞汝勤等 化学学报, 1981增刊, p. 131.
- [4] H. JI, *Комаръ, ж. А. Х.* 5, 140 (1960)