

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}(\text{III})\text{-}$ 麝香草酚蓝催化体系 测定超痕量铁

刘长增 郭士城

(山东省临沂师专化学系)

王淑仁

(山东大学化学系)

摘 要

通过实验发现： $\text{Fe}(\text{III})$ 在HCl介质中以2,2'-联吡啶作活化剂催化过氧化氢，氧化麝香草酚蓝褪色的新指示反应。研究了影响反应速度的最佳条件，探讨了反应机理，建立了测定超痕量铁的新分析方法，方法灵敏度是 $4.6 \times 10^{-12} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，测定范围为0.00—80ng/25ml。该方法具有专属性，用于水体及分析纯级盐酸和碳酸钡试剂中铁的测定，获得了满意的结果。

分光光度法测定铁目前应用较多的是 $\text{Fe}(\text{III})$ 与亚铁试剂、 $\text{Fe}(\text{III})$ 与酚类化合物的显色反应，其摩尔吸光系数大都局限在 $19\text{--}2.2 \times 10^4$ 范围内^[1]，灵敏度低不能满足痕量分析的需要。应用吡啶类试剂测定铁虽然其 ϵ' 可达 1.3×10^5 ，但 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等都有较严重干扰^[2]。催化动力学法测定铁具有灵敏度高、方法简单等特点，渐趋引起人们重视，目前报道较多的是利用 $\text{Fe}(\text{III})$ 催化过氧化氢氧化指示剂类有机试剂测定铁的方法，多数方法的灵敏度为 $10^{-9}\text{--}10^{-11}$ 克数量级^[3-6]，最新报道可达 10^{-12} 克数量级^[7]，但仍存在常见离子（如 Cu^{2+} ）的严重干扰。我们在实验中发现 $\text{Fe}(\text{III})$ 在盐酸介质中催化过氧化氢，氧化麝香草酚蓝褪色的高灵敏度指示反应，研究了反应的最佳条件，探讨了反应机理，建立了测定超痕量铁的又一新方法，该方法灵敏度为 $4.6 \times 10^{-12} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，无论从灵敏度和选择性看都优于目前文献所报道的方法。将本法直接用于水体、分析纯级盐酸、分析纯级碳酸钡中痕量铁的测定均获得了满意结果。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

分光光度计（721型），超级恒温槽（CS501型），秒表。

麝香草酚蓝（AR）0.002M（50%乙醇溶液）；6% H_2O_2 （GR）；0.1M HCl（GR）；1.0M H_2SO_4 （GR）；2,2'-联吡啶（AR）0.06M（20%乙醇溶液）； $\text{Fe}(\text{III})$ 标准溶液：准确称取分析纯 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.8635g于250ml烧杯中用0.1M H_2SO_4 溶解，

移入1升容量瓶中用0.1M H_2SO_4 定容至刻度,取此液1.00ml于1升容量瓶中以水定容至刻度,此液含 $Fe(III)$ $0.10\mu g \cdot ml^{-1}$,为工作液。

分析用水均为二次蒸馏水再通过阴阳离子交换树脂。

2. 实验方法

选用带有10、25ml两种刻度的具塞比色管两支,在其中一支中加入 $0.10\mu g Fe(III)$,然后再各加入 HCl 1.00ml, 2,2'-联吡啶 0.80ml, H_2O_2 1.50ml, 麝香草酚蓝 0.50ml,均用水定容到10ml刻度,摇匀后同时放入沸水浴中($100 \pm 0.2^\circ C$)加热并同时开动秒表计时,当加热到7 min 时将比色管迅速取出启盖,流水冷却2 min,再分别加入1 M H_2SO_4 2.00ml显色并定容至25.00ml刻度,摇匀后用2 cm 比色皿以水为参比在550nm波长下测定 A° (非催化)和 A (催化)值,计算 $\lg A^\circ/A$ 值。

结 果 和 讨 论

1. 吸收曲线

按实验方法取两支比色管做催化和非催化反应的吸收曲线,见图1.由图看出 $Fe(III)$ 对过氧化氢氧化麝香草酚蓝褪色的反应存在着强烈的催化效应,并指出反应最灵敏的测定波长为550nm,本实验选用550nm。

2. 实验条件的选择

(1) 试剂用量对反应速度的影响 通过固定其他条件依次改变一种试剂用量的方法反复实验测定了麝香草酚蓝、盐酸、过氧化氢和2,2'-联吡啶试剂用量对催化褪色反应速度的影响曲线,结果见图2。图2中曲线I说明随着麝香草酚蓝用量减少,反应速

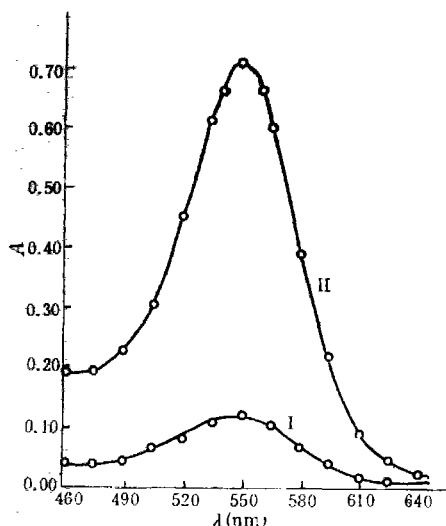


图 1 吸收曲线

I. 催化($0.1\mu g Fe^{3+}$), II 非催化

Fig.1 Absorption curve

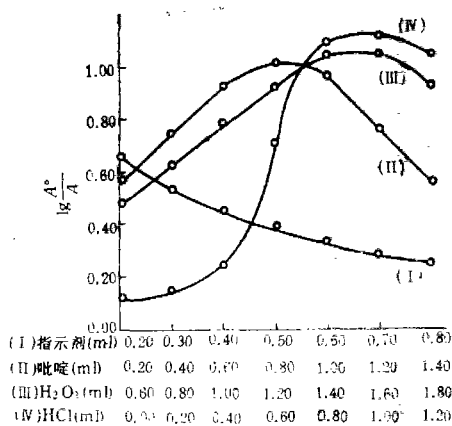


图 2 试剂的用量对反应速度的影响

Fig.2 Effect of the amount of reagent on the reaction rate

度明显增快,考虑到测量吸光度不能太小并兼顾灵敏度,本文选用0.50ml。曲线Ⅵ说明HCl对反应速度的影响开始呈二次曲线关系,但当增大到一定程度又变得平稳,其用量范围在0.80—1.20ml,本文选用1.00ml,曲线Ⅱ说明2,2'-联吡啶用量对催化褪色反应速度影响呈峰形曲线关系,其用量在0.80ml最佳,本文选用0.80ml。曲线Ⅲ说明 H_2O_2 用量与催化褪色速度呈正比,但超过1.40ml后曲线弯曲,其用量在1.40—1.80ml范围 $\lg A^0/A$ 高而且较平稳,本文选用1.50ml。

(2) 温度影响及反应的终止 温度对催化反应和非催化反应的影响见图3,由图看出温度对催化和非催化反应的影响皆呈指数曲线关系,温度对催化反应的影响更为显著,在100℃时两反应速度差别较大,为了便于温度控制,选用了沸水加热。由图同时看出当温度低于70℃以下催化和非催化反应速度都变得十分缓慢,因此利用流水冷却完全可以终止反应,本文采用流水冷却2 min。

利用温度曲线上85.0—100.0℃测得的反应速度 $\left(r = \lg \frac{A^0}{A}\right)$,利用Arrhenius公式进行回归处理得如下两条直线方程:

$$\lg r_{\text{催}} = 13.00 - 4.30 \times 10^3 / T \quad (\text{相关系数: } -0.983)$$

$$\lg r_{\text{非催}} = 15.90 - 6.05 \times 10^3 / T \quad (\text{相关系数: } -0.998)$$

由两式的斜率计算得反应的表现活化能为 $E_{\text{催}} = 82.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{非催}} = 115.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 反应时间的确定 实验表明,在沸水浴中加热7 min以后,动力学曲线开始弯曲,而且吸光度变得很小,因此本实验采用沸水加热7 min。

3. $\text{Fe}(\text{II})$ 的检量线

在以上选定的实验条件下, $\text{Fe}(\text{II})$ 的浓度在0.0—3.2 $\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ 范围内与催化褪色速度($\lg A^0/A$)呈良好的线性关系,见图4。若以 $\lg A^0/A = 0.001$ 时所能检测到的最低被测物质含量为方法的灵敏度^[7],该方法的灵敏度为 $4.6 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。

4. 外来离子的影响

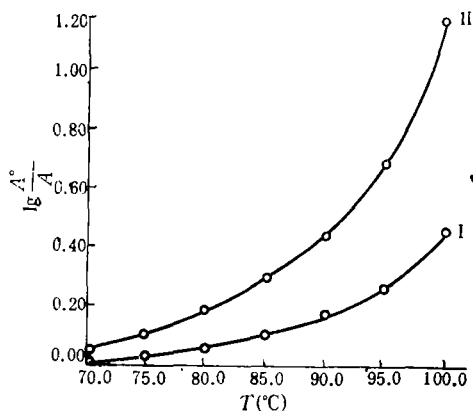


图3 温度的影响

I. 非催化 II. 催化

Fig.3 Effect of temperature

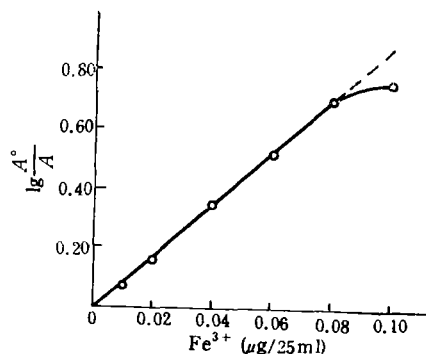


图4 $\text{Fe}(\text{II})$ 的检量线

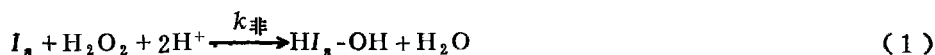
Fig.4 Calibration curve for (Fe II)

当Fe(Ⅱ)含量为70ng/25ml时,对常见的21种离子进行干扰实验,结果表明:2000倍量的Cu²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, K⁺, NH₄⁺, Bi³⁺, 1500倍量的PO₄³⁻; 800倍量的As(Ⅲ); 400倍量的Ag⁺, Mn²⁺, Sb³⁺, 200倍量的I⁻; 50倍量的Ti³⁺, V(V)不干扰测定,可见方法具有较高的选择性。

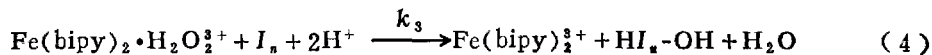
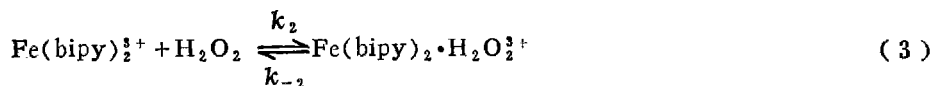
5. 反应机理的探讨

我们认为在本文的实验条件下,催化和非催化反应的结果是过氧化氢将麝香草酚蓝氧化成无色的甲醇型HIn-OH(In代表麝香草酚蓝)。2,2'-联吡啶的存在提高了催化反应的速度和测定的灵敏度,因此2,2'-联吡啶是一种活化剂,其活化作用是由和Fe³⁺生成二配体配位化合物引起的(若生成三配体配合物Fe³⁺将被掩蔽,因为lgK_{FeL}=4.2, lgK_{FeL₂}>5, lgβ₃=17.06^[8]),在二配体配合物中2,2'-联吡啶的共轭π轨道和Fe³⁺的d电子形成了反馈π键,使H₂O₂易配位取代水分子,生成了一种反应活性很高的异配位体配合物。反应步骤可能是:

非催化反应:



催化反应的机理是:



反应(3)中生成的Van't Hoff Complex很快和麝香草酚蓝反应同时释出Fe(bipy)₂³⁺,这样实质上构成了Fe³⁺的催化循环过程。对上述机理用稳态法处理得如下动力学方程:

非催化反应的速度方程

$$-\frac{d[I_n]}{dt} = k_{\text{非}}[I_n][H_2O_2][H^+]^2 \quad (5)$$

固定[H₂O₂][H⁺]且≫[I_n]积分得:

$$\ln \frac{C_{I_n}^0}{[I_n]^0} = K_{\text{非}} t \quad (6)$$

其中C_{I_n}⁰为t=0时麝香草酚蓝的原始浓度, [I_n]⁰为反应到t时的浓度。

催化反应总的速度方程:

$$\begin{aligned} -\frac{d[I_n]}{dt} &= \frac{\beta_2 k_3 k_2 C_{Fe^{3+}} + [bipy]^2 [H_2O_2] [I_n] [H^+]^2}{(1 + \beta_1 [bipy] + \beta_2 [bipy]^2 + \beta_3 [bipy]^3)(k_{-2} + k_3 [I_n] [H^+]^2)} \\ &\quad + k_{\text{非}} [I_n] [H_2O_2] [H^+]^2 \\ &= \delta_{Fe(bipy)_2^{3+}} \frac{k_3 k_2 C_{Fe^{3+}} + [H_2O_2] [I_n] [H^+]^2}{k_{-2} + k_3 [I_n] [H^+]^2} + k_{\text{非}} [I_n] [H_2O_2] [H^+]^2 \quad (7) \end{aligned}$$

在本文的实验条件下 ($[I_n] \doteq 10^{-5}$ 、 $[H^+] \doteq 10^{-3} M$)，若 $k_{-2} \gg k_3[I_n][H^+]^2$ ，〔7〕式可写成：

$$-\frac{d[I_n]}{dt} = (k_3 k_2 / k_{-2}) \delta_{Fe(bipy)}^{3+} [H_2O_2][I_n][H^+]^2 C_{Fe^{3+}} + k_{非}[H_2O_2][I_n][H^+]^2 \quad (8)$$

固定 $[H_2O_2][bipy][H^+]$ 且 $\gg [I_n]$ 则〔8〕式可写成：

$$-\frac{d[I_n]}{dt} = K_{催}[I_n] C_{Fe^{3+}} + K_{非}[I_n] \quad (9)$$

积分〔9〕式得：

$$\ln \frac{C_{I_n}^0}{[I_n]} = (K_{催} C_{Fe^{3+}} + K_{非}) t \quad (10)$$

$C_{I_n}^0$ 为反应 $t = 0$ 时麝香草酚蓝的原始浓度， $[I_n]$ 反应到 t 时的浓度。将〔10〕式减去〔6〕式取常用对数得：

$$\lg \frac{[I_n]^0}{[I_n]} = K'_{催} t C_{Fe^{3+}} \quad (11)$$

将 $[I_n]^0/[I_n]$ 用吸光度表示得：

$$\lg \frac{A^0}{A} = K''_{催} t C_{Fe^{3+}} \quad (12)$$

〔12〕式即为本文测定超痕量 Fe(II) 的基本理论公式。

将〔8〕式固定其他条件可以看出 H_2O_2 的用量与反应速度呈正比关系，这与图 2 中曲线Ⅲ是吻合的。〔7〕式中若固定其他条件改变盐酸的用量，开始应呈二次曲线关系，随着盐酸用量的加大曲线开始趋于平稳，这与图 2 中实验曲线Ⅳ完全相符。若将〔7〕式中其他条件固定并分离出变数 $[I_n]$ 积分得 $\lg A^0/A = A - B(C_{I_n}^0 - [I_n])$ 这与图 2 中曲线Ⅰ相符。〔7〕式也能解释 2,2'-联吡啶用量对反应速度影响实验曲线峰（图2-Ⅲ）是对应着 $\delta_{Fe(bipy)}^{3+}$ 的最大值（考虑到温度对各级常数的影响），这说明 Fe^{3+} 是通过结合两配位体的 2,2'-联吡啶而起催化作用的。为了进一步证实这一推断，我们又做了如下实验：取相同体积 $\text{Fe}^{3+}:\text{bipy}$ 不同摩尔比的试剂（1:1；1:2；1:3…）固定其他相同的条件，最后测定反应速度，结果表明只有当 $\text{Fe}^{3+}:\text{bipy}$ 摩尔比为 1:2 时反应速度最快。

试样分析和结果

利用本法对一次蒸馏水、沂河水、分析纯级盐酸和碳酸钡试剂进行分析。一次蒸馏水取 2.00ml 直接测定；河水煮沸、冷却、静置，取 10.00ml 稀释 10 倍，取 1.00ml 测定；分析纯级盐酸取 10.00ml 低温加热至近干，冷却后加水溶解并定容至 100ml，取 1.00ml 测定；分析纯级碳酸钡称取 1.000g 加 5 ml 水和 2.00ml HCl(G·R) 溶解，蒸至近干，加水溶解再调至 $\text{pH} = 6$ ，定容至 100ml，取 1.00ml 测定，由工作曲线计算结果，测定结果及回收率见表 1 和表 2。

表 1 样品分析结果

Table 1 Analytical results of sample

试样名称	测得含量(1- $\mu\text{g}/\text{ml}$ s-%)			标准偏差	相对标准偏差(%)
一次蒸馏水	0.0050	0.0048	0.0051	1.87×10^{-4}	3.7
	0.0053	0.0049	0.0052		
沂 河 水	0.27	0.28	0.25	1.47×10^{-2}	5.4
	0.29	0.26	0.28		
A.R HCl	0.050	0.048	0.049	1.87×10^{-3}	3.8
	0.047	0.052	0.051		
A.R BaCO_3	4.7×10^{-4}	5.2×10^{-4}	4.9×10^{-4}	7.72×10^{-5}	3.5
	4.9×10^{-4}	4.8×10^{-4}	5.0×10^{-4}		

表 2 回收率实验

Table 2 Recovery test

试样名称	Fe^{3+} 加入量(μg)			测得量(μg)			回收率(%)		
一次蒸馏水	0.030	0.040	0.020	0.032	0.043	0.021	106	107	105
沂 河 水	0.020	0.025	0.030	0.021	0.026	0.032	105	104	107
HCl(A.R)	0.010	0.020	0.030	0.0095	0.020	0.032	95	100	106
BaCO_3 (A.R)	0.010	0.020	0.030	0.011	0.023	0.032	110	115	106

参 考 文 献

- [1] 张孙玮, 吴永生, 1981. 有机试剂在分析化学中的应用. 科学出版社, p 195—196
- [2] 张传铤, 姚元东, 程介克, 1985. 高等学校化学学报. 分析化学合订本, 1080
- [3] Budanov V V, 1963. C.A., 58:2338a
- [4] 杨志斌, 王小燕, 桂惠琴, 1987. 分析化学, 15(8):751
- [5] 陈国树, 1985. 分析化学, 13(5):333
- [6] 张惠琪等, 1988. 分析实验室, 7(10):12
- [7] 陈国树, 1988. 分析化学, 16(3):230
- [8] 程广禄, 上野景平, 今村寿明著, 1985. 有机分析试剂手册. 地质出版社, 242

1989年3月14日收到。

DETERMINATION OF ULTRATRACE IRON(Ⅲ) BY H_2O_2 -Fe(Ⅲ)-THYMOL BLUE CATALYTIC SYSTEM

Liu Changzeng Guo Shicheng

(Department of Chemistry, Lenyi Teachers College, Shondong)

Wang Shuren

(Department of Chemistry, Shandong University)

ABSTRACT

Using 2,2'-bipyridyl as activator, Fe(Ⅲ) can catalyze the decolorizing reaction in HCl resulting from the reaction of thymol blue with hydrogen peroxide. The optimum conditions that influence the rate of the reaction and reaction mechanism have been studied. A highly selective method of determining ultratrace iron(Ⅲ) has been obtained, the sensitivity of this method is $4.6 \times 10^{-12} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. The range of determination is 0 to $3.2 \text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ for Fe(Ⅲ). The method has been used to determine trace Fe in natural water, distilled water, A.R. hydrochloric acid and A.R. barium carbonate samples.