

# 固相萃取分光光度法测定水中铁 ( ) 方法的探讨

李红英

(宁夏大学化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

**摘要:**以乙醇-盐酸混合溶液洗脱吸附在 Sep-pak C<sub>18</sub> 柱上的 Fe( )-邻二氮菲 (以下称 Fe( )-phen) 络合物, 分光光度法测定水中 Fe( ), 该洗脱液的洗脱效果优于乙醇等洗脱液, 提高了分析的准确度, 同时用人工海水观察了盐的质量浓度变化对分析测定的影响; 该方法的最低检测限  $2.9 \mu\text{g/L}$  ( $n=10, p=0.05$ ), 相对标准偏差  $0.9\%$  ( $n=8$ ), 回收率  $92.5\% \sim 101\%$ , 可用于环境水样中痕量 Fe( ) 的测定。

**关键词:**固相萃取; 洗脱; 分光光度法; 二价铁; 测定

**中图分类号:** O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2007)06-0047-03

## Discussion on Analytical Method of Fe( ) in Water Samples with Solid-phase Extraction

LI Hong-ying

(Chemistry and Chemical Engineering College, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China)

**Abstract:** It was discussed that a method of determination Fe( ) in environmental water samples with Sep-pak C<sub>18</sub> cartridges by spectrophotometry. The result was obtained by using mixed solution of ethanol and hydrochloric acid as eluate. The effect of salinity in the samples on determination of Fe( ) was also observed. MLD of the method for Fe( ) in the water was  $2.9 \mu\text{g/L}$  ( $n=10, p=0.05$ ), the relative standard deviation  $0.9\%$  ( $n=8$ ) and the recovery  $92.5\% \sim 101\%$ . The method is applicable to determine Fe( ) in fresh water and sea water.

**Key words:** Solid-phase extraction; Elution; Spectrophotometry; Fe( ); Determination

铁是决定水环境中氧化还原过程的重要元素之一, 确定 Fe( ) 的质量浓度对了解水体氧化还原状态及水环境质量非常重要。用 Sep-pak C<sub>18</sub> 柱在采样现场萃取 Fe( ) 与显色剂形成的有色络合物, 在实验室洗脱吸附在 Sep-pak C<sub>18</sub> 柱上的有色络合物, 用分光光度法测定 Fe( ) 质量浓度<sup>[1-4]</sup>。原方法的乙醇洗脱液在实际应用中效果不理想, 为提高方法准确性, 需重新确定洗脱液的组成。另外不同水体盐的质量浓度差异很大, 影响 Fe( ) 的测定, 有必要通过实验确定测定方法。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

Shimadzu UV-160 分光光度仪, F-22 pH 计, SMP-23 Cassette 泵, Sep-pak C<sub>18</sub> 柱 (Waters, Mil-

ipore Co)。

#### 1.2 试剂

分析纯的六水合硫酸铁 ( ) 铵, 1, 10-邻二氮菲 (1, 10-phen), 乙醇, 醋酸钠, 盐酸。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 乙醇和盐酸的比对洗脱效果的影响

洗脱剂中乙醇和盐酸的配比直接影响从 Sep-pak C<sub>18</sub> 柱洗脱 Fe( )-phen 络合物的效果, 在纯乙醇溶液中加入  $10 \text{ mol/L}$  HCl 溶液能有效提高洗脱效率。洗脱剂中  $10 \text{ mol/L}$  盐酸的体积分数从

收稿日期: 2007-03-23; 修订日期: 2007-09-25

基金项目: 宁夏大学自然科学基金资助项目 (L0512)。

作者简介: 李红英 (1961—), 女, 河北冀县人, 副教授, 硕士, 从事分析化学教学和研究。

10%到 80%都可取得较好的洗脱效果。试验选用  $V(10 \text{ mol/L 盐酸}) : V(\text{乙醇}) = 1 : 4$  的溶液。5 mL 该洗脱剂中  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  络合物的吸光值在 48 h 能够稳定, 见图 1。

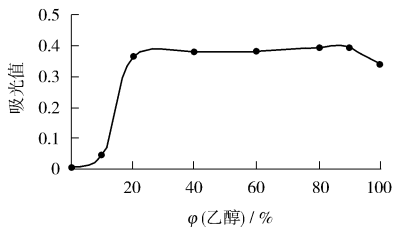


图 1 乙醇和盐酸配比对 0.10 mg/L  $\text{Fe}(\text{II})$  洗脱效果的影响

### 2.2 不同洗脱剂中 $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$ 络合物的最大吸收波长

对有色络合物  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  在乙醇及乙醇/盐酸混合溶液中对光的吸收进行比较。 $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  络合物在上述两种溶液中的最大吸收波长依次为 508 nm 和 509 nm, 表明两种溶液中  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  的吸收波长基本一致。

### 2.3 溶液酸度对 $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$ 络合物的影响

乙醇和乙醇/盐酸混合溶液介质的酸度对  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  络合物形成有影响。在乙醇中形成稳定的  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  络合物的适宜 pH 值为 4~6, 见图 2, 在乙醇/盐酸混合溶液中为 pH 值 2~6, 见图 3。

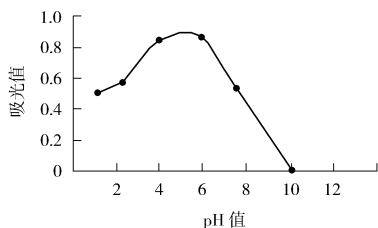


图 2 乙醇溶液中酸度对  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  络合物的影响 ( $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度 400  $\mu\text{g/L}$ )

### 2.4 $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$ 络合物在不同洗脱剂中吸光值的比较

对乙醇和乙醇/盐酸混合溶液的洗脱剂吸光值进行了比较。当  $\text{Fe}(\text{II})$  质量浓度相同, 以乙醇/盐酸混合溶液为洗脱剂,  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  络合物的吸光值高于以乙醇为洗脱剂的吸光值, 表明乙醇/盐酸

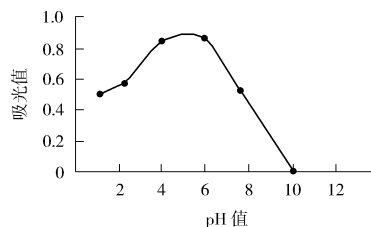


图 3 乙醇/盐酸混合溶液中酸度对  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{phen}$  络合物的影响 ( $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度 400  $\mu\text{g/L}$ )

酸混合溶液的洗脱效果好于纯乙醇, 见表 1。

表 1 不同质量浓度的  $\text{Fe}(\text{II})$  在 5 mL 两种洗脱剂中吸光值的比较

[ $\text{Fe}(\text{II})$ ] /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	吸光值	
	乙醇洗脱剂	乙醇/盐酸洗脱剂
0.00	0.002	0.002
0.02	0.033	0.046
0.10	0.168	0.198
0.20	0.333	0.386
0.40	0.697	0.772
0.80	1.434	1.630

### 2.5 样品盐的质量浓度和酸度改变对 $\text{Fe}(\text{II})$ 测定的影响

该试验用人工海水观察了样品盐的质量浓度对  $\text{Fe}(\text{II})$  测定的影响。人工海水按 Lyman 和 Fleming<sup>[5]</sup> 方法配制 (盐的质量浓度为 34 g/L), 结果表明样品中盐的质量浓度对  $\text{Fe}(\text{II})$  的测定有显著影响。样品采集后加入盐酸至 pH 值为 2 再进行显色反应, 对  $\text{Fe}(\text{II})$  测定的影响可消除, 结果见表 2。

表 2 不同盐的质量浓度和酸化处理对 0.10 mg/L  $\text{Fe}(\text{II})$  溶液吸光值的影响

(盐) /( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	未酸化		酸化后	
	吸光值	吸光值偏差 / %	吸光值	吸光值偏差 / %
0	0.188		0.189	
5.0	0.179	- 4.7	0.191	1.1
10.0	0.148	- 20.7	0.192	1.6
20.0	0.128	- 31.9	0.194	2.6
30.0	0.114	- 39.4	0.189	0.0
34.0	0.101	- 46.3	0.190	0.5

在  $\text{Fe}(\text{II})$  的质量浓度相同, 当溶液盐的质量浓度达 20 g/L 时  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Phen}$  的测定吸光值比

不含盐溶液的吸光值低 31.9%。分别选择  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  加入溶液逐一进行判断,发现  $\text{HCO}_3^-$  是  $\text{Fe}(\text{II})$  - Phen 络合物吸光值降低的主要原因,见表 3。

表 3 不同质量浓度的离子对 0.10 mg/L  $\text{Fe}(\text{II})$  溶液吸光值的影响

加入离子名称	$/(g \cdot L^{-1})$	吸光值
未加	0	0.190
$\text{Na}^+$	10.0	0.189
$\text{Ca}^{2+}$	4.00	0.191
$\text{Mg}^{2+}$	3.00	0.195
$\text{K}^+$	4.00	0.195
$\text{SO}_4^{2-}$	3.00	0.187
$\text{HCO}_3^-$	0.140	0.006
	0.015 0	0.178
	0.010 0	0.187

2.6 干扰离子对  $\text{Fe}(\text{II})$  测定的影响

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  对测定  $\text{Fe}(\text{II})$  的吸光值有影响。当这些离子的质量浓度不超过表 4 中所示值时,对  $\text{Fe}(\text{II})$  分析测定结果影响不大<sup>[6-7]</sup>。

表 4 干扰离子对 0.10 mg/L  $\text{Fe}(\text{II})$  溶液吸光值的影响

干扰离子名称	$/(mg \cdot L^{-1})$	吸光值
未加	0	0.190
$\text{Cu}^{2+}$	3.00	0.189
$\text{Zn}^{2+}$	4.00	0.189
$\text{Mn}^{2+}$	10.0	0.197
$\text{Ni}^{2+}$	5.00	0.199
$\text{Al}^{3+}$	20.0	0.190
$\text{Fe}^{3+}$	1.00	0.238

2.7 回收率

比较不同盐的质量浓度对  $\text{Fe}(\text{II})$  的洗脱回收率。以乙醇-盐酸混合溶液为洗脱剂,  $\text{Fe}(\text{II})$  的回收率高于乙醇洗脱的结果,加入的  $\text{Fe}(\text{II})$  可从样品中定量回收,见表 5。

2.8 方法的最低检测限和精密度

以乙醇-盐酸混合溶液为洗脱剂测定  $\text{Fe}(\text{II})$ , 方法的最低检测限为  $2.9 \mu\text{g/L}$  ( $n=10, p=0.05$ ),

表 5 不同洗脱剂处理  $\text{Fe}(\text{II})$  的测得量和回收率

(盐) $/(g \cdot L^{-1})$	样品 质量 $m/\mu\text{g}$	加入 质量 $m/\mu\text{g}$	乙醇洗脱剂		乙醇-盐酸洗脱剂	
			测得量 $m/\mu\text{g}$	回收率 /%	测得量 $m/\mu\text{g}$	回收率 /%
5	1.834	2.000	3.112	63.9	3.782	97.4
	1.834	3.000	4.341	83.6	4.870	101
10	1.649	2.000	3.262	80.7	3.577	96.4
	1.866	3.000	4.348	82.7	4.683	93.9
30	1.866	2.000	3.474	80.4	3.744	93.9
	1.649	3.000	4.034	79.5	4.425	92.5
	1.866	4.000	5.219	83.8	5.818	98.8

相对标准偏差 0.9% ( $n=8$ ), 工作曲线的线性范围为  $0.8 \text{ mg/L} \sim 8 \text{ mg/L}$ , 相关系数为 0.999 6。

3 结论

乙醇-盐酸混合溶液洗脱吸附在 Sep-pak  $\text{C}_{18}$  柱上的  $\text{Fe}(\text{II})$  - phen 络合物, 能够满足分光光度法测定  $\text{Fe}(\text{II})$  定量分析的要求。样品盐的质量浓度对  $\text{Fe}(\text{II})$  显色反应有影响, 应在采样后或者显色前加盐酸至溶液 pH 值为 2, 以消除  $\text{HCO}_3^-$  干扰。

[参考文献]

- [1] EATONE A D, CLOSCER I L S, GREENBERG A E. Standard methods for the examination of water and wastewater 19<sup>th</sup> edition [S]. Washington D. C : APHA AWWA WEF, American Public Health Association, 1995.
- [2] 徐光明, 叶映雪, 殷学锋, 等. 在线固相萃取预富集原子吸收联用测定痕量  $\text{Fe}(\text{II})$  和总铁量 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (3): 20 - 23.
- [3] 陈代红. 有机萃取-火焰原子吸收法测定海水中总铁 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13 (3): 35 - 35.
- [4] OKUMURA M, SEIKE Y, FUJINAGE K, et al. In situ preconcentration method for iron (II) in environmental water samples using solid extraction followed by spectrophotometric determination [J]. Analytical Sciences, 1997, 13 (4): 231 - 235.
- [5] IAN L, MARR, CRESSER M S. Environmental Chemical Analysis [M]. London : International Textbook Company, 1983: 104 - 114.
- [6] RILEY J P, SKIRROW G. Chemical Oceanography [M]. New York: Academic Press, 1965: 648.
- [7] 国家环境保护局. GB 5750 - 85 地面水环境质量标准 总铁含量测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.