

# Fe( )-phen-溴甲酚蓝-乙醇体系 光度法测定铁<sup>\*</sup>

方文焕 吴绍祖

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

**摘要** 提出联用配合物形成-离心-光度测量技术测定高铁的新方法. 在 Fe( )-phen(邻菲啉)-溴甲酚蓝-乙醇的有色型体溶液中, 于  $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$  处测得表现摩尔吸光系数  $\bar{\epsilon}$  为  $1.8 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ . Fe( ) 的浓度在  $1.074 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内服从比尔定律, 其灵敏度比 Fe( )-phen 二元有色型体液相光度法测定提高了 18 倍. 该方法应用于离体血清和矿泉水样品中的高铁直接测定, 结果满意.

**关键词** 铁, 邻菲啉, 溴甲酚蓝, 矿泉水, 血清

**分类号** O 614. 811 O 657. 3

现代医学研究表明<sup>[1]</sup>, 血清铁与恶性肿瘤有关, 因此血清铁的测定具有重要的临床意义. 目前, 检测铁多采用硫氰酸盐法、邻菲啉(phen)法和  $\alpha, \alpha$ -联吡啶法等<sup>[2,3]</sup>, 这些方法灵敏度低, 其中邻菲啉法还需要把高铁还原为高铁. 本文拟定的 Fe( )-phen-溴甲酚蓝-乙醇高灵敏显色体系离心光度法直接测定高铁未见报道, 用于离体静脉血清铁和矿泉水中铁的测定, 结果与 FAAS 测定相吻合. 与 Fe( )-phen 二元有色体系光度法测定铁<sup>[1]</sup>相比较, 不仅不需要将高铁还原为高铁, 而且灵敏度提高了 18 倍.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂  $1.790 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Fe( ) 标准溶液,  $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  邻菲啉溶液, 重量百分数为 0.001 的溴甲酚蓝乙醇溶液, 无水乙醇, 所用试剂均为 AR 级.

1.1.2 仪器 310 型原子吸收分光光度计, 723G 型分光光度计, pH5-2C 型酸度计, 800 型高速离心机, 玻璃毛细管真空抽吸装置(自装).

### 1.2 实验方法

准确移取一定量 Fe( ) 于盛有适量水的 25 mL 烧杯中, 加入 3.50 mL 邻菲啉溶液. 用稀 HCl(或 NaOH) 溶液调节至水相所需的酸度, 再将溶液转入 10 mL 离心管中, 加入 1.30 mL 的溴甲酚蓝乙醇溶液, 用水定容至 10.0 mL. 摇匀, 放置 30 min, 再置于离心机中离心 20

min(转速为  $3\,500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 取出离心管用玻璃毛细管真空抽吸装置抽除水相<sup>[6]</sup>, 粘附在离心管内壁的三元离子缔合物呈沉积状态. 用  $10.0\text{ mL}$  无水乙醇溶解并摇匀, 直接注入少许于  $0.5\text{ cm}$  比色皿中, 在  $\lambda_{\text{max}}$  为  $425\text{ nm}$  处对试剂空白溶液测定其吸光度(高吸光度测量采用减光片法).

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱

吸收光谱曲线如图 1 所示, 图中曲线 1~4 分别为  $\text{Fe}(\text{---})\text{-phen/}$  无水乙醇、试剂空白/无水乙醇、 $\text{Fe}(\text{---})\text{-phen-}$  溴甲酚蓝/试剂空白和  $\text{Fe}(\text{---})\text{-phen-}$  溴甲酚蓝/无水乙醇体系的吸收曲线. 曲线 1 表明,  $\text{Fe}(\text{---})\text{-phen}$  在乙醇中于  $395\sim 455\text{ nm}$  内无明显吸收; 曲线 2~4 在  $425\text{ nm}$  处均有最大吸收, 这三者吸收曲线形状相似.  $\text{Fe}(\text{---})\text{-phen-}$  溴甲酚蓝有色型体在乙醇中所产生的吸收值( $A$ )几乎是由溴甲酚蓝所贡献的.

### 2.2 水相介质及 pH 值对有色型体形成的影响

实验结果如图 2 所示, 表明在盐酸介质中比在硝酸(或硫酸)介质中, 其有色型体形成快, 沉淀、吸附、分离均更完全(原因待进一步探讨). 图 2 中曲线 1, 2 分别为试剂空白/乙醇、 $\text{Fe}(\text{---})\text{-phen-}$  溴甲酚蓝/乙醇体系, 实验最佳 pH 值为  $2.22\sim 2.34$ , 实验选用  $2.30$ . 在最佳 pH 值范围内, 有色型体离心完全、稳定, 可获得较低的空白值和最大的吸光度, 且离心前后水相的 pH 值保持不变.

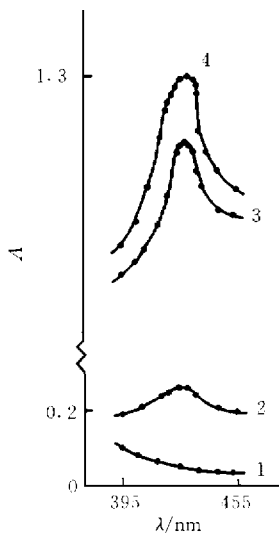


图 1 吸收曲线

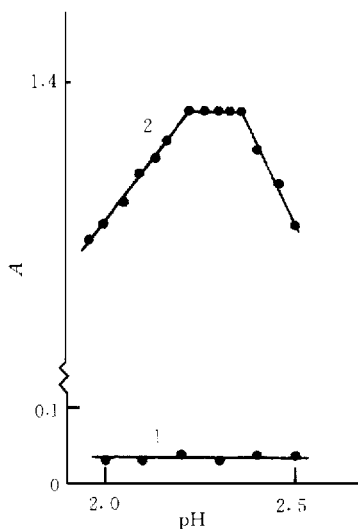


图 2 pH 值对显色反应的影响

### 2.3 邻菲 啉的用量

实验结果如图 3 所示, 邻菲 啉的用量( $C$ )在  $1.50 \times 10^{-3} \sim 200 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 有色型体稳定且吸光度最大, 实验选用  $1.75 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的邻菲 啉. 图 3 中曲线 1, 2 分别为试剂空白/乙醇、 $\text{Fe}(\text{---})\text{-phen-}$  溴甲酚蓝/试剂空白体系.

### 2.4 溴甲酚蓝的用量

实验结果如图 4 所示, 溴甲酚蓝用量(  $V$  )在 1.20 ~ 1.40 mL 的范围内, 有色型体的吸光度恒定且最大, 故选用 1.30 mL 的溴甲酚蓝.

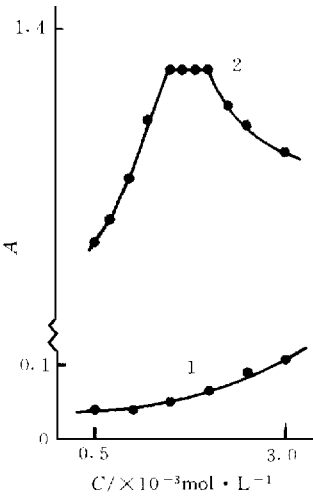


图 3 邻菲 啉浓度对显色反应的影响

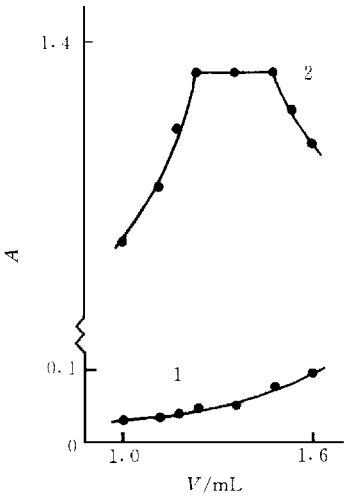


图 4 溴甲酚蓝用量对显色反应的影响

2.5 有色型体形成时间和离心分离时间的确定

离心光度法是配合物形成-分离-光度联用的测定方法. 有色型体显色完毕后, 立即离心分离并测其吸光度, 发现有色型体沉淀较少, 灵敏度不够高. 表 1 说明有色型体吸光度(  $A$  )随

表 1 显色反应时间对配合物吸光度的影响

$t/\text{min}$	15	20	25	30	60	90	120	150
$A$	0.09	0.50	1.40	1.40	1.38	1.40	1.40	1.36

有色型体显色形成时间(  $t$  )的增长而增大. 在显色 25 ~ 120 min 时间内, 所获得配合物的吸光度才能恒定且最大, 表明在这期间内, 显色吸附才趋于平衡, 有色型体沉淀分离完全. 这是因为这类型沉淀是由数目众多的小粒子参与反应, 需要足够充分的反应、吸附时间, 才能使有色型体获得恒定的组成. 选在显色 30 min 后进行离心分离测定, 便可符合要求. 实验还表明 10.0 mL 水在  $3\,500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  转速下需离心 15 min, 才能达到完全离心分离的目的, 本实验选用离心 20 min. 实验中还发现, Fe( )-phen-溴甲酚蓝乙醇溶液的颜色非常稳定, 其吸光度可在 7 d 内一直不变.

2.6 工作曲线和灵敏度

取不同量 Fe( )标准溶液按实验方法测定, 绘制工作曲线, 其线性范围为  $4.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相关系数  $\gamma$  为 0.994, 表观摩尔吸收系数  $\bar{\epsilon}$  为  $1.8 \times 10^5\text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ . 结果比传统二元配合物 Fe( )-phen<sup>(8)</sup>的灵敏度提高 18 倍.

2.7 共存离子的影响

在测定  $1.170 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Fe( )时, 共存离子允许量(相对误差  $\pm 5\%$ , 非最大允许量)为  $10^6$  倍的  $\text{Cl}^-$ , 500 倍的  $\text{NO}_3^-$ ,  $10^4$  倍的  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , 2 000 倍的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , 400 倍的  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , 70 倍的  $\text{Ni}^{2+}$  和 15 倍的  $\text{Cd}^{2+}$ .

2.8 样品分析

取 0.50 mL 血清样品(经  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  消化等处理)或 5.00 mL 矿泉水(深圳益力康原饮品有限公司)样品,按实验方法进行离心光度测定,5 次测定结果的平均值如表 2 所示,5 次回收率测定分别为 9.8%,100%,100%,100%。表中  $RSD$  为相对标准偏差, $C^*$  为火焰原子吸收法测定值。

表 2 样品分析结果

样 品	$\bar{C}_{\text{Fe}} / \times 10^{-5}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$RSD / (\%)$	$C^* / \times 10^{-5}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
血 清 1 <sup>#</sup>	2.636	1.700	2.650
血 清 2 <sup>#</sup>	2.761	0.560	2.757
血 清 3 <sup>#</sup>	2.679	0.470	2.686
矿泉水 1 <sup>#</sup>	0.520	0.350	0.521
矿泉水 2 <sup>#</sup>	0.520	0.390	0.520

## 参 考 文 献

- 1 裘家奎,顾庆超.元素与人.南京:江苏科学技术出版社,1979.3~6;33~35
- 2 马钦科著.元素的分离和分光光度测定.郑用熙等译.太原:山西高校联合出版社,1992.272~281
- 3 上海市医学化验所编.临床生化检验(上册).上海:上海科学技术出版社,1980.180~190
- 4 张济新,孙海霖,朱明华.仪器分析实验.北京:高等教育出版社,1994.223~224
- 5 方文焕,吴绍祖.铁-硫氰酸盐-结晶紫体系-离心-光度法测定血清中铁.分析化学,1996,24(12):1 405~1 408

## Photometric Determination of $\text{Fe}(\text{II})$ by Adopting $\text{Fe}(\text{II})\text{-O-Phen-Bromocresol Alcohol System}$

Fang Wenhuan      Wu Shaozu

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** For determining  $\text{Fe}(\text{II})$ , the authors present a new method which jointly adopts the techniques of coordination compound and centrifugation and photometry. In the colorful and configurative solution of  $\text{Fe}(\text{II})\text{-ortho-phenanthroline-bromocresol blue-alcohol}$ , a molar absorptivity  $\bar{\epsilon}$  of  $1.8 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$  is shown at  $\lambda_{\text{max}} 425 \text{ nm}$  and Beer's law is obeyed by  $\text{Fe}(\text{II})$  in the concentration range of  $0 \sim 1.074 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and the sensitivity is 18 times higher than that of  $\text{Fe}(\text{II})\text{-O-phenanthroline}$  solution. The method has been applied to the direct determination of  $\text{Fe}(\text{II})$  in the samples of blood serum and mineral water, with satisfactory results.

**Keywords** iron, ortho-phenanthroline, bromocresol blue, mineral water, blood serum