

文章编号 1000-5013(2001)02-161-05

Fe^{3+} - SCN^- -CV 高灵敏显色反应

吴大军 吴绍祖

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 研究铁的离心光度法测定, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{612} = 3.08 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$, Fe^{3+} 含量在 $0.4 \sim 6.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内呈线性关系. 应用于某些纯化学试剂中微量铁的分析, 分析结果与标准值吻合.

关键词 铁, 分光光度法, 结晶紫

中图分类号 O 614.82⁺ 1 : O 657.3

文献标识码 A

在表面活性剂存在的条件下, 采用碱性染料的显色反应已有广泛的研究^[1~7]. 由于表面活性剂的增溶、增敏作用, 使 ϵ 值达到 10^6 数量级. 然而, 由于试剂空白较高及其它原因, 限制了灵敏度的进一步提高, 而且这类显色反应必须严格操作. 有些学者^[8~11] 试图用离心光度法, 使试剂空白尽可能降低. 而有些离心光度法中在特定的工作条件下, 络合物能超额携带一定数量显色剂生成复杂络合物. 只有同时具备上述两种条件, 才可能大幅度提高显色反应的灵敏度. 本文采用离心光度法, 详细研究多种金属离子与 SCN^- 形成络阴离子, 在不同酸度下与结晶紫显色反应的灵敏度. 其高灵敏显色反应物的生成条件、光度特性和反应机理与文献 [9] 的离心光度法不同, 也和浮选法^[12~13] 不同. 本方法已直接用于测定纯化学试剂中的铁, 分析结果与标准值相符.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1) 试剂: 金属离子标准溶液(按常规方法配制, 并稀释成适用的工作溶液), $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 结晶紫(CV)水溶液, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液. (2) 仪器: 721 型分光光度计, pH S-2 酸度计, 800 型离心沉淀器.

1.2 实验方法

取一定量的金属离子($0.5 \mu\text{g}$ 或 $1.0 \mu\text{g}$) 于 10 mL 离心管中, 加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KSCN 溶液 1.0 mL 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的结晶紫(CV)水溶液 1.2 mL , 加水至 10 mL , 倒入 20 mL 小烧杯中. 调节所需酸度, 置离心管中于离心沉淀器离心 10 min ($3500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$). 取出离心管, 用玻璃毛细管把溶液抽吸除去. 粘附在管壁上的络合物沉淀用 0.50 mL 的 DMF(质量

分数为 0.05) 溶解, 加水 9.5 mL. 以同样的条件制备试剂空白作参比, 在 612 nm 处用 0.5 cm 比色皿测量吸光度.

2 结果与讨论

2.1 金属离子显色反应的比较

把金属离子(M^{n+})与 SCN^- 生成络阴离子, 然后再与 CV 形成离子缔合型的络合物. 按实验方法操作, 比较各金属离子的显色条件和分析性质, 结果列于表 1 中. 由表可知, $Fe^{3+}-SCN^-$ -CV 体系的灵敏度最高, 因此着重研究其工作条件和实际应用.

2.2 吸收光谱

图 1 分别绘制了 $Fe^{3+}-SCN^-$ -CV 络合物及试剂空白的吸收光谱, 最大吸收波长均为 λ_{max} 为 612 nm. 图中曲线 1~4 分别为试剂空白/DMF, $Fe^{3+}-SCN^-$ -CV 络合物/DMF, $Fe^{3+}-SCN^-$ -CV 络合物/试剂空白和 CV/DMF. 结果表明, 络合物沉淀的 DMF 溶解液的吸收值主

表 1 $M^{n+}-SCN^-$ -CV 体系酸度条件和分析性质

| M^{n+} | pH | λ_{max}/nm | $\epsilon/L \cdot (mol \cdot cm)^{-1}$ |
|-----------|-------------|--------------------|--|
| Fe^{3+} | 1.22 ~ 1.05 | 612 | 30.8×10^5 |
| In^{3+} | 1.22 ~ 1.00 | 612 | 16.0×10^5 |
| Pd^{2+} | 1.52 ~ 1.14 | 612 | 5.7×10^5 |
| Bi^{3+} | 1.20 ~ 1.00 | 612 | 6.2×10^5 |
| Hg^{2+} | 1.25 ~ 1.00 | 612 | 4.0×10^5 |
| Cu^{2+} | 1.32 ~ 1.14 | 612 | 3.2×10^5 |
| Co^{3+} | 1.44 ~ 1.22 | 612 | 2.7×10^5 |
| Zn^{2+} | 2.00 ~ 1.52 | 612 | 1.6×10^5 |
| Au^{3+} | 1.08 ~ 0.96 | 612 | 1.3×10^5 |
| Ag^+ | 1.52 ~ 1.30 | 612 | 1.1×10^5 |

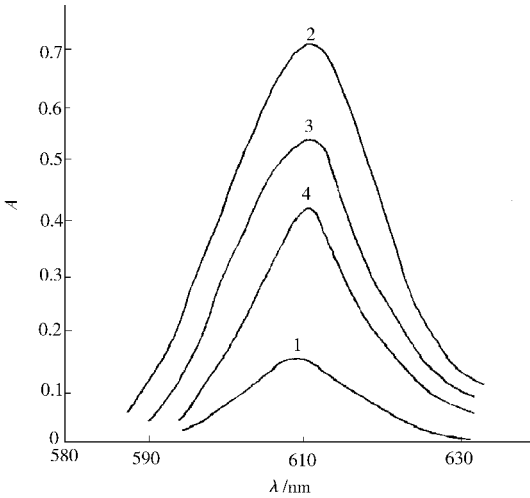


图 1 $Fe^{3+}-SCN^-$ -CV 吸收光谱

要是由碱性染料 CV 贡献的. 因为络合物吸附了一定量染料, 形成复杂的络合物沉淀, 而空白中 SCN^- 与 CV^+ 在同一工作条件下沉淀极少. 于是, 以空白作为参比进行测量时, 具有很高的灵敏度.

2.3 测定工作条件的选择

2.3.1 显色酸度的选择 按实验方法操作, 仅用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节酸度, 分别测量在各酸度下络合物的吸光度(A), 如图 2 所示. 图中曲线 1~2 分别为试剂空白/DMF 和 $Fe^{3+}-SCN^-$ -CV 络合物/DMF.

SCN^- -CV 络合物/试剂空白. 结果表明, pH 值在 1.05~1.20 的范围内, 络合物吸光度最大且恒定不变. 故选用 pH 值 1.12 为显色酸度. 可见在最佳酸度范围内, 络合物离心沉淀完全且稳定.

2.3.2 KSCN 的用量的选择 在 pH 值为 1.12 和 CV 为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别测量不同 KSCN 的用量(C_{KSCN})的络合物吸光度, 如图 3 所示. 图 3 中曲线 1~2 分别为 Fe^{3+} -

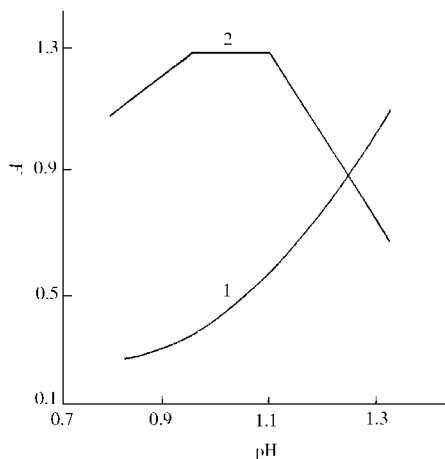


图2 pH 值与络合物的吸光度的关系

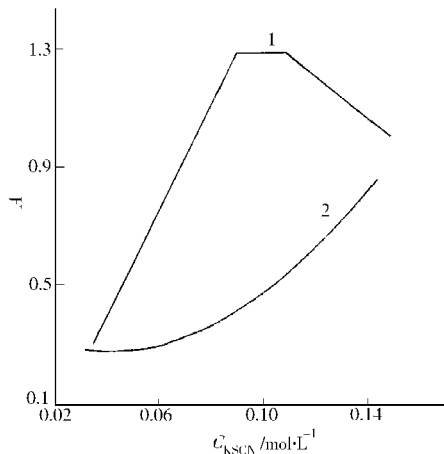


图3 KSCN 用量与络合物的吸光度的关系

SCN^- -CV 络合物/试剂空白和试剂空白/DMF. 结果表明, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 的用量选在 0.9~1.1 mL 的范围内, 络合物的吸光度为一平台. 因此, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 的用量选用 1.0 mL. KSCN 与 CV 也能形成沉淀, 所以随 KSCN 用量的增加, 空白值也随之增高. 合理控制 KSCN 的用量使空白尽可能低, 可获得高的灵敏度.

2.3.3 CV 用量的选择 在 pH 为 1.12 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 的条件下, 分别测量不同的 CV 用量(C_{CV})的络合物吸光度, 如图 4 所示. 图中曲线 1~2 分别为 Fe^{3+} - SCN^- -CV 络合物/试剂空白和试剂空白/DMF. 结果表明, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CV 的用量在 1.0~1.4 mL 的范围内, 络合物吸光度为一平台. 因此, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CV 的用量选用 1.2 mL. 同样, 随 CV 用量的增加, 空白值也随之增大(曲线 2). 在保证络合物沉淀完全前提下, 控制 CV 用量使空白值尽可能低, 可获得满意的灵敏度.

2.3.4 显色时间的影响和络合物的稳定性 在最佳工作条件(pH 值为 1.12, 1.0 mL KSCN, 1.2 mL CV)下, 显色放置时间(t)对络合物吸光度的影响, 结果如图 5 所示. 结果表明, 显色后马上离心分离或在 15 min 内离心分离, 络合物的吸光度最大. 可见, 该显色反应很快就达到平衡. 超过 15 min 以后再离心分离, 络合物的吸光度就开始下降. 所以, 显色反应应在 15 min 内离心分离. 实验表明, KMF 络合物溶液的颜色非常稳定, 可数周内吸光度不变.

2.3.5 工作曲线和灵敏度 在最佳工作条件下, 按实验方法制作工作曲线. 铁含量在 $4.0 \sim 60.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 符合比耳定律, 其表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{612} = 3.08 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$.

2.3.6 共存离子的影响 在测定 $0.40 \mu\text{g}$ 铁时, Na^+ (40 mg), Cl^- (35 mg), NO_3^- (35 mg), Al^{3+} (30 mg), Ca^{2+} (30 mg), Mg^{2+} (30 mg), NH_4^+ (30 mg), SiO_3^{2-} (25 mg), SO_4^{2-} (20 mg), Ni^{2+} (2.0 mg), Mn^{2+} (2.0 mg), Sn^{2+} (1.0 mg), Sb^{3+} (1.0 mg), Cr^{3+} (2.0 mg), Cd^{2+} (10 mg), Pb^{2+} (2.0 mg).

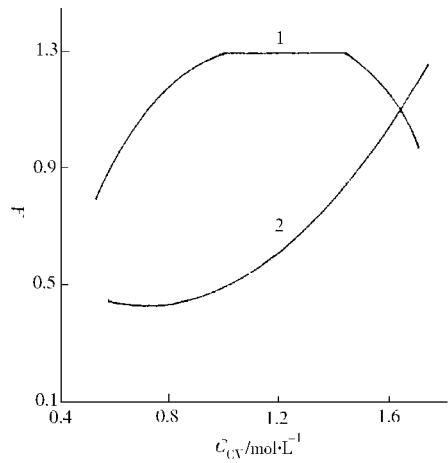


图 4 CV 用量与络合物的吸光度的关系

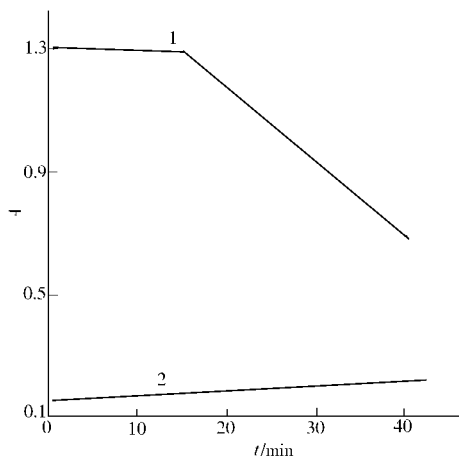


图 5 放置时间对络合物吸光度的影响

(10 mg), Pd^{2+} (2.0 μg), Bi^{3+} (2.0 μg), Hg^{2+} (2.0 μg), Co^{3+} (2.0 μg), Cu^{2+} (2.0 μg), Zn^{2+} (2.0 μg), Au^{3+} (2.0 μg), Ag^{+} (2.0 μg) 不干扰测定, 其允许误差 $\pm 5\%$.

2.4 样品分析

本方法用于测定纯化学试剂中微量铁。(1) 分别称取 1.0 g 的 NaCl , NH_4Cl 和 KNO_3 样品于烧杯中, 用蒸馏水溶解, 定量转移于 100 mL 容量瓶中, 以蒸馏水稀释至刻度。分别移取 5.00 mL 试液于 10 mL 离心管中, 按实验方法进行测定, 结果如表 2 所示。(2) 分别称取 1.0 g 的 Na_2CO_3 和 CaCO_3 于烧杯中, 加约 20 mL 蒸馏水, 滴加盐酸至完全溶解。煮沸除去 CO_2 , 定量移至 100 mL 容量瓶中, 以水稀至刻度。分别移取 5.00 mL 试液于 10 mL 离心管中, 按实验方法进行测定, 结果如表 2 所示。表中样品的取样量为 M , 标准值(质量分数)为 δ , 测得值(质量分数)为 δ^* , 相对标准偏差为 σ , 每个试样均测定 6 次。

表 2 纯试剂试样分析结果

| 试 样 | $\delta \times 10^{-6}$ | $\delta^* \times 10^{-6}$ | $\sigma / (\%)$ | M / mg |
|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| NaCl | 2.00 | 2.30 | 4.2 | 50.0 |
| KNO ₃ | 2.00 | 1.80 | 4.5 | 50.0 |
| NH ₄ Cl | 5.00 | 5.20 | 3.8 | 50.0 |
| Na ₂ CO ₃ | 10.00 | 11.00 | 3.2 | 50.0 |
| CaCO ₃ | 10.00 | 10.00 | 3.5 | 50.0 |

3 结束语

采用离心光度法, 详细比较多种金属离子与 KSCN-CV 的显色反应。结果表明, $\text{Fe}^{3+}-\text{SCN}^{-}-\text{CV}$ 显色体系灵敏度最高, 其最佳工作条件: pH 值为 1.05 ~ 1.22, KSCN 最佳用量为 0.9 ~ 1.1 mL, CV 最佳用量为 1.0 ~ 1.4 mL。实验表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{612} = 3.08 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$, Fe^{3+} 含量在 $4.0 \sim 6.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内呈线性关系, 多种共存元素基本不干扰测定。应用本方法测定纯化学试剂 NaCl , NH_4Cl , KNO_3 , CaCO_3 和无水碳酸钠中的微量铁, 结果令人满意。实验结果还表明, 采用离心光度法应使试剂空白尽可能低。在特定的显色条件

下, Fe^{3+} - SCN^- -CV 络合物能生成超额携带一定数量的显色剂, 生成复杂的络合物。

参 考 文 献

- 1 王 超, 袁秀顺. 钨的高灵敏显色反应的研究[J]. 化学学报, 1987, 45(3): 387~390
- 2 程 刚, 许生杰. 超高灵敏反应及其应用研究——汞(11)-乙基罗丹明 B-碘化物体系[J]. 分析化学, 1989, 17(2): 112~115
- 3 赵敏政, 胡盛文. Ru-SnCl₂-CV-PVA 高灵敏反应体系的研究[J]. 分析化学, 1988, 16(10): 865~868
- 4 李晓明, 马 侠. 丁基罗丹明 B-KI-阿拉伯胶-T ritonx-100 体系高灵敏显色测定铋[J]. 分析化学, 1988, 16(9): 797~800
- 5 李祖碧, 徐其享. 铅-硫氰酸盐-结晶紫高灵敏显色反应的研究[J]. 分析化学, 1989, 17(5): 395~397
- 6 吴绍祖, 李跃峰. M^{n+} - Br^- -R6G-PVA-AG 高灵敏显色比较研究[J]. 华侨大学学报(自然科学报), 1994, 15(3): 280~284
- 7 方文焕, 吴绍祖. 镉超高灵敏显色反应的研究[J]. 华侨大学学报(自然科学学报), 1993, 14(1): 47~51
- 8 李振亚, 赵敏政. 钨(11)-氯化亚锡-孔雀绿超高灵敏显色反应体系的研究——离心光度法测钨[J]. 分析化学, 1989, 17(11): 966~969
- 9 Mirzoyan F V, Taraian V M, Hairyan K H, et al. The mechanism of interaction between molybdenic acid and the basic dye crystal violet[J]. Talanta, 1980, 27(12): 1055~1062
- 10 吴绍祖, 方文焕. 溴金酸-罗丹明 B 和氯金酸-罗丹明 6G 超高灵敏显色反应的研究——离心光度法测定金[J]. 分析化学, 1993, 21(3): 148~153
- 11 吴绍祖, 方文焕. 镉-溴化物-RB 高灵敏显色反应的研究——离心光度法测定镉[J]. 分析化学, 1995, 23(11): 1247~1250
- 12 吴绍祖. 浮选-原子吸收法连续测定 PPb 级 Ag, Pb, Cd, Au, Bi, Cu. 光谱学与光谱分析[J]. 1989, 9(6): 59~63
- 13 吴绍祖, 方文焕. 浮选-原子吸收光谱的研究[J]. 分析化学, 1991, 19(3): 286~290

A Study on Highly Sensitive Color Reaction of Fe^{3+} - SCN^- -CV

Wu Daiun Wu Shaozu

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study is made on the determination of iron by centrifugation-photometry. The results revealed an apparent mole absorptivity $\epsilon_{412} = 3.08 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$, and a linearity of Fe^{3+} content 0.4~6.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The method had been applied to the analysis of trace iron in pure chemical reagent. Analytical results tally with normalized value.

Keywords iron, spectrophotometry, crystal violet