

诱导动力学-停流流动注射光度法 测定水中铁的价态分布

王建华 何荣桓

(烟台师范学院化学系,烟台 264000)

摘要 依据 $\text{Fe(III)}-\text{Cr(VI)}$ 反应对 $\text{Cr(VI)}-\text{I}^-$ 氧化还原反应的诱导作用,提出了诱导动力学-停流光度法测定 Fe(III) 的方法并建立了测定条件: $[\text{Cr(VI)}]=1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{I}^-]=2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=1.9$, 590nm ; 在此条件下,线性范围为 $0-2.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,检测限为 $0.009 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Fe(III)}$; 25 倍的 Fe(III) 对测定无干扰。测定 Fe(III) 后,将 Fe(III) 还原为 Fe(II) 并测定总铁;从总铁含量中减去 Fe(III) 含量即可得到 Fe(II) 的含量。 Fe(III) 的加标回收率大于 98%; 用本法对部分样品中铁的价态分布进行了分析,将所得结果与文献法结果进行了比较,结果满意。

关键词 铁,价态分布,动力学光度法。

铁的形态变化对水体性质有重要影响,研究其形态变化规律,对于全面了解水体的性质具有实际意义。近年的研究表明,流动注射分析技术在元素价态分析方面具有广阔的应用前景。自 1979 年首次用流注法实现了铁的价态分析^[1]以来,有关此类测定的报道时有出现^[2-4];文献^[3]方法的流路简单,操作方便,但其与文献^[4]所报道的方法均以 $\text{Fe(II)}-\text{邻二氮菲}$ 为显色体系,由于邻二氮菲体系本身的灵敏度所限,使测定的灵敏度难以明显提高。本文依据 Fe(III) 对 $\text{Cr(VI)}-\text{I}^-$ 氧化还原反应体系的诱导作用,以 I^- 淀粉络合物为指示剂,用停流光度法研究了其反应动力学,并提出了测定微量 Fe(III) 的诱导动力学-停流光度法。25 倍的 Fe(III) 对 Fe(II) 的测定无干扰;用本法测定 Fe(III) 的含量后,用锌粉将 Fe(III) 还原至 Fe(II) ,并用同一方法测定全铁含量,进而用差减法即可实现铁价态分布的研究。

本文用微机控制采样、进样并适时停流,操作方便、快速,重现性很好,且其测定灵敏度明显高于文献法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

FIA-2400 流动注射分析仪(中科院信通公司)

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)

pHS-2 型酸度计(上海雷兹仪器厂)

FIA-T01 高精度温控仪(中科院信通公司)

Fe(III) 标准溶液:准确称取 0.0875g 分析纯试剂 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,用 $\text{pH}1.9$ 的蒸馏水溶解并保持酸度,定容至 500mL ,此溶液中含 Fe(III) 为 $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

Cr(VI) 贮备液: $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准物配制,内含 0.1% 淀粉。

KI 溶液: $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=1.9$,当天配制。

载液: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 稀溶液, $\text{pH}=1.9$ 。

1.2 实验流路及方法

按图 1 所示联接好实验流路。本实验所用流注仪为双泵调速仪器,由微机控制采样、进样及停流时间,预先测定试剂空白,测定中扣除之。

选择采样、进样时间各为 10s ,样品在流通池中停流 20s ;在 590nm 波长处测定 I_2 淀粉络合物的吸光度(本文以相对峰高代替吸光度)。

2 结果与讨论

2.1 流路参数的选择

实验流路选用内径为 0.5mm 的聚四氟乙

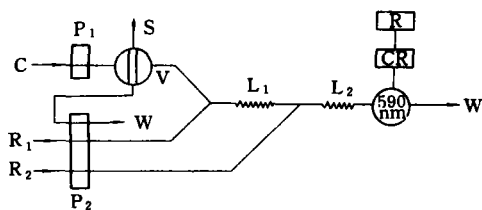


图 1 实验流路

P_1, P_2 : 蠕动泵 V : 进样阀 L_1, L_2 : 混合盘管 R : 记录仪

CR: 微机控制及数据处理系统

C: 载液 S: 样品 W: 废液 R_1 : KI 溶液

R_2 : Cr(VI) 溶液 采样环体积 $40\mu\text{L}$ 。

烯管, 并且选择混合盘管的长度分别为 $L_1 = 30\text{cm}$, $L_2 = 15\text{cm}$ 。

选择主泵 P_1 的不同转速以改变载液流速, 结果发现, 在 $1.8 - 6.2\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内, 载液流速的变化对测定灵敏度影响不大, 故本文选择载液流速为 $3.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Cr(VI) 和 I^- 溶液流速均为 $3.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 介质的酸度

酸度对测定的影响如图 2 所示。显然, 当体系 $\text{pH} < 1.4$ 或 $\text{pH} > 2.2$ 时, 相对峰高均较小, 测定灵敏度较低; 而当 $\text{pH} = 1.6 - 2.0$ 时, 相对峰高值最大且较稳定, 此时测定灵敏度最高且重现性好, 故本文选择体系 $\text{pH} = 1.9$ 。

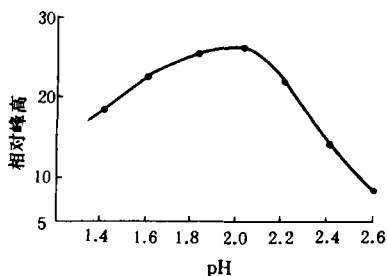


图 2 介质酸度的影响

$[\text{Cr(VI)}] = 1.8 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{I}^-] = 2.0 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{Fe(II)}] = 0.6\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

2.3 Cr(VI) 和 I^- 的浓度

在固定体系中其他条件的情况下, 分别研究了 Cr(VI) 或 I^- 浓度变化对测定结果的影响。实验结果表明, 在一定范围内 ($[\text{Cr(VI)}] < 1.2 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 增加 Cr(VI) 的浓度可使相对峰高显著增大, 测定灵敏度提高; 但当体系中 $[\text{Cr(VI)}] > 1.5 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 相对峰高随 Cr(VI) 浓度的变化趋于缓慢, 继续增大 Cr(VI) 浓度对灵敏度影响很小。另一方面, 在所实验的浓度范围内, 相对峰高随 I^- 浓度的增加而一直增大; 但结果表明, 当体系中 $[\text{I}^-] > 2.5 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 管道记忆效应显著, 重现性明显降低; 综合考虑, 为使测定灵敏度尽量提高并保持较好的重现性, 本文选择实验测定时 Cr(VI) 和 I^- 的浓度分别为 $1.8 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 反应温度和停流时间
本实验的体系在常温时的反应速度已可满足测定的要求, 且灵敏度足够高; 为操作方便, 选择反应在 25°C 下进行。另外, 实验结果还表明, 样品在流通池中停流时间超过 40s 时, 相对峰高已接近最大, 反应 50s 时呈缓慢下降趋势; 为缩短分析周期, 提高进样频率, 并使测定灵敏度足够高, 本文选择停流时间为 20s, 在此条件下, 进样频率为 90 次/h。

2.5 工作曲线

取不同浓度的 Fe(II) 标准溶液配成标准系列, 按文中所拟方法条件进行测定, 实验结果表明, 在 $0 - 2.2\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内, 相对峰高与 Fe(II) 浓度之间呈很好的线性变化关系, 图 3 中给出了标准系列的工作曲线; 线性回归方程为:

2.6 干扰试验

$H = 48.1524[\text{Fe(II)}] - 1.9527, r = 0.9995$ 。
经测定, 以空白测定标准偏差 3 倍计, 本方法的检测限为 $0.009\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Fe(II)}$; 对 $0.75\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Fe(II)}$ 平行测定 10 次, 变异系数为 $\text{RSD} = 1.08\%$; 加入 $0.5\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Fe(II)}$ 作加标回收试验, 回收率大于 98%。

考察部分常见的共存离子对测定 Fe(II) 的影响结果表明, 在误差允许范围内 ($\pm 5\%$), 以本文所拟条件, 25 倍 Fe(III) 不影响 $0.6\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}\text{Fe(II)}$ 的测定, 并且除了 10 倍量的 As^{3+} 及等量的 V^{2+} , Ti^{3+} 外, 其余多数共存离子均具有较大的允许共存量而对测定无干扰。实验得到各种离子的允许共存倍量分别为: Al^{3+} (1000); Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , WO_4^{2-} (300); Cu^{2+} (100);

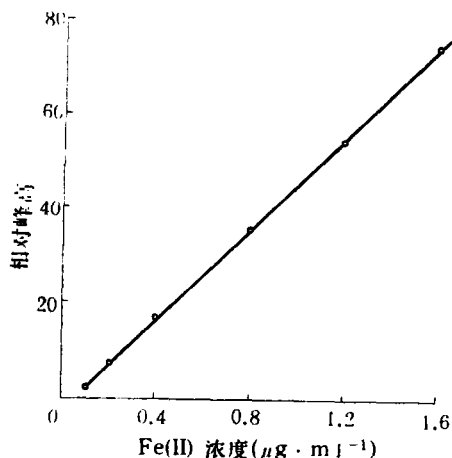


图 3 工作曲线

Pb^{2+} , MoO_4^{2-} (50); Sn^{2+} , Se^{4+} , Te^{4+} , Bi^{3+} (40); As^{3+} (10); VO^{2+} , Ti^{3+} (等量)。

3 样品分析

移取经澄清处理过的废水及天然水样品各两份 50ml, 其中一份用稀 HCl 调其酸度为 pH=1.9 后, 再用相同酸度的蒸馏水定容至 100ml; 另一份中加入 10ml HCl(1+1) 和约 0.5g 金属锌粉, 充分搅拌数分钟后, 过滤, 滤液用稀 NaOH 溶液仔细调其酸度至 pH=1.9 (注意调试过程中不要使体系 pH>3), 然后用 pH=1.9 的蒸馏水定容至 100ml 待测。

另取适量 Fe(Ⅲ) 和 Fe(Ⅱ) 溶液混合, 按上述方法处理后作为模拟样品待测。

将上述所得溶液分别按文中所拟实验方法及条件进行测定, 并将测得结果与邻二氮菲法所得结果进行比较^[5], 列于表 1 中。

表 1 样品分析结果¹⁾

样品	文献法结果 ^[5]		本法结果		
	总铁量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	总铁量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	铁(Ⅱ)量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	铁(Ⅲ)量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	测 Fe(Ⅱ) 相对标准 偏差(%)
天然水	0.49	0.50	0.33	0.17	1.2
废 水	1.68	1.70	0.43	1.27	0.8
模拟样	1.14	1.18	0.56	0.62	1.6

1) 表中结果为 6 次测定平均值。

由表 1 中结果可见, 本方法的精密度及准确度均较好, 符合铁价态分析的要求。

4 结论

(1) 依据 Fe(Ⅱ) 对 Cr(VI)-I 氧化还原反应的诱导作用建立于铁价态分析的动力学-停流光度法, 本法重现性很好; 实际样品的测定结果也与文献法(邻二氮菲法)的结果很吻合。

(2) 本法的测定灵敏度明显高于邻二氮菲法。

参 考 文 献

- 1 Anderson I. et al. *Anal. Chim. Acta*, 1979, **110**:123
- 2 Pacey G E, Bubnis B P. *Int. Lab.*, 1984, **14**(7):26
- 3 徐荃, 袁秀顺. 环境化学, 1989, **8**(4):35
- 4 陈丹华, 蔡汝秀, 曾云鹏, 分析化学, 1992, **20**(1):88
- 5 Analytical. *Methods Committee. Analyst*. 1978, **103**:521

研究替代 PCB 废物焚烧的生物方法

根据欧洲共同体委员会授予 4 家研究所的新的研究补助金, 将研究可用来替代多氯联苯(PCB)废物焚烧的生物方法。这项价值约为 150 万美元的 3 年补助金, 来自欧共体的“保护与恢复环境规划”。德国乌珀塔尔的贝尔吉施大学, 正在研究利用需氧菌部分分解 PCBs; 荷

兰瓦赫宁根农业大学将承担厌氧方法的研究; 英国坎特伯雷的肯特大学将研制一种用于降解 PCBs 的生物反应器。第 4 家参加单位是比利时摩尔的 VLAAMSE 技术研究所。

小康译自 ES&T, 1993, **27**(6):995

ng/ml. The characteristic mass and detection limit of copper were 22.0ng and 6.6ng/ml, respectively. The results of analysis of the National Bureau of Standard (NBS), Standard Reference Material (SRM) No. 1648, urban particulate matter, gave recovery of 98% and a precision of 3.3% RSD.

Key words: trace copper, atmospheric particulate matter, graphite probe, atomic absorption spectrometry.

Distribution Pattern of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere in Huhhot City. Gao Chunmei et al. (Inner Mongolian Scientific Research Institute of Environmental Protection, Huhhot 010010); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 79—81

The PAHs in the vapor phase and on the particulates have been collected simultaneously through PUF and fiberglass filter film. The batch collecting samples have been carried out respectively in both inhabited areas and clean meadow areas in the two seasons of winter and summer. The contents of PAHs, such as anthracene, pyrene, chrysene, perylene, benzo(a) pyrene, dibenz(a, h) anthracene and benzo[ghi]-perylene, have been determined by using HPLC. The results show that over half of the PAHs of below four rings were found in the vapor phase and most of the PAHs of over four rings were found in particulates; the percentage of each of PAHs in the vapor phase in summer was higher than that in winter; the percentages of the PAHs in the vapor phase and on particulates in clean meadow areas were different from those in inhabited areas; and in winter the time at which the pollution in inhabited areas was most serious was 10:00-11:30 and 17:30-21:30 but in summer the time was 6:00-10:00 and 18:00-22:00.

Key words: polyurethane foam (PUF), polycyclic aromatic hydrocarbons, vapor phase and particulates, high performance liquid chromatography (HPLC).

Determination for Valence Distribution of Iron with a Stopped Flow-Kinetic Spectrophotometric Method. Wang Jianhua et al. (Department of Chemistry, Yantai Teacher's College, Yantai 640000); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 82—84

A stopped flow-kinetic spectrophotometric method for the determination of Fe(II) was proposed based on the inductive effect of Fe(II)-Cr(VI) reaction on the Cr(VI)-iodide redox reaction systems under the optimal conditions

of: $[Cr(VI)] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[I^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.9$ 590nm. The calibration graph is linear for 0-2.2 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ Fe(II) and the detection limit is 0.009 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ Fe(II). 25 times higher concentrations of Fe(II) do not interfere with the determination of Fe(II). Fe(II) was reduced to Fe(II) and total iron content was measured after the determination of Fe(II) content and the recovery of Fe(II) was greater than 98%. Valence distributions of iron of several samples were analysed with the proposed method and the results are satisfactory.

Key words: iron, valence distribution, kinetic spectrophotometry.

A Review on the Methods for Determining Partition Coefficient (K_d). Ye Yanmei et al. (Chengdu College of Geology, chengdu 616059); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 85—89

The factors affecting partition coefficient (K_d) were discussed, based on experimental data. It is considered that the key to precisely determining a partition coefficient is to have an experimental model which is sufficiently imitable to the natural system. An experimental method for determining K_d by dynamical simulation is suggested. The K_d values calculated with this method are close to the real values in many cases and the method is found to be simple, convenient and practical. In some cases such as quick reaction, the K_d values may be determined by using a static simulation experiment which is more simple and a special case of the dynamical simulation experiment, and the results are also close to the real situation.

Key words: partition coefficient, dynamical simulation experiment, affecting factors.

Use of Dimethyl Silicone Oil for Defoaming in the Measurement of Aniline. Zhang Qun et al. (Yancheng Environmental Monitoring station, Jiangsu 224002); *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(5), 1993, pp. 90

This paper deals with the use of a dimethyl silicone oil (Silicone Oil I) as a defoaming agent in the measurement of aniline present in a textile dyeing and printing wastewater which has a quite dark colour and a higher content of phenols. In the pre-distillation-diazotization-colorimetric determination of the above aniline, a large volume of foams formed during the distillation is an important factor affecting the precision of results and can be defoamed by adding the above silicone oil. It has been