维普资讯 http://www.cqvip.com

第19卷 第1期 西北农业大学学报 Vol.19 No.1
1991年3月 Acta Univ.Agric.Borcali – occidcntalis March 1991

邻二氮菲分光光度法同时测定水稻土中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)

曲 东 王保莉
(基础课部) (中心实验室)

摘 要 在 HAc–NaAc 缓冲系中，Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的邻二氮菲络合物的吸收光谱在 390.5nm 有等吸收交叉点，同时 Fe(Ⅱ)络合物的最大吸收波长为 510nm．在此波长下 Fe(Ⅲ)也有吸收．本文选择上述两波长，按双组分分光光度计算法，导出了吸光度与 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)浓度的相关计算公式．在 0～15μg／mL Fe(Ⅱ)及 0～25μg／mL Fe(Ⅲ)范围服从 Beer 定律．标准混合物测定误差 Fe(Ⅱ)为−3.43%～2.33%；Fe(Ⅲ)为−1.15%～+1.55%．并用于水稻土中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的同时测定．铁的回收率为 Fe(Ⅱ) 90.6%～98.3%；Fe(Ⅲ) 97.4%～102%．对 19 种阴阳离子作了干扰试验．

关键词 水稻土，铁，分光光度法同时测定
中图分类号 S151.95，O657.32

铁的测定方法已有很多报道．邻二氮菲比色法测定铁则具有灵敏度高、显色稳定，操作简便，快速等优点．通常是将样品中高铁还原为亚铁，测定铁的总量．1955 年 Harvey 也曾对菲绕啉体系同时测定 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)作了理论上研究[1]，但忽略了 510nm 测 Fe(Ⅱ)时 Fe(Ⅲ)的干扰．1980 年袁秀顺等报道了采用差减法同时测定 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)．1988 年王迪民等将此方法用于冶金分析中 Fe(Ⅲ)的快速测定[2]．我们综合上述方法，注意到选用不同 pH 缓冲剂时其吸收光谱有差异的特点，并同时考虑 Fe(Ⅲ)在 510nm 也有吸收，选用 HAc–NaAc 缓冲系，对同时含有 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的水稻土样品作了同时测定方法的探讨，提出了适合于土壤分析的快速 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)同时测定方法及计算公式．

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UVIKON 810 紫外可见分光光度计；$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$（A·R），配成 50μg／mL Fe(Ⅱ)标准溶液；$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$（A·R），配成 50μg／mL Fe(Ⅲ)标准溶液；1.5g／L 邻二氮菲水溶液；1mol／L NaAc 溶液；1mol／L 盐酸溶液．

1.2 实验条件选择

测定波长 从 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)络合物的吸收光谱（见图 1）可见，510nm 为 Fe(Ⅱ)络合物的最大吸收波长，同时 Fe(Ⅲ)络合物也有吸收，在 390.5nm 为等吸收交叉点．

文稿收到日期：1990–03–13．

维普资讯 http://www.cqvip.com

上述两波长用于Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的同时测定.

显色剂用量 在含4μg/mL Fe(Ⅱ)和8μg/mL Fe(Ⅲ)的溶液中，分别加入0.25～10.00mL 0.15%邻二氮菲，加入1mol/L NaAc溶液5.00mL,定容，分别测定390.5和510nm下的吸光度，选择显色剂的合适用量.

络合物稳定性 用含4μg/mL Fe(Ⅱ)和8μg/mL Fe(Ⅲ)的混合溶液显色后，连续监测7h，绘制吸光度随时间变化曲线.

1.3 同时测定计算公式

分别用10μg/mL Fe(Ⅱ)和20μg/mL Fe(Ⅲ)溶液，9次平行测定得出吸光系数的平均值为：$a_{510}^{Fe(Ⅱ)}=0.2042mL\cdot\mu g^{-1}\cdot cm^{-1}$；$a_{510}^{Fe(Ⅲ)}=6.15\times10^{-3}mL\cdot\mu g^{-1}\cdot cm^{-1}$；$a_{390.5}=a_{390.5}^{Fe(Ⅱ)}=a_{390.5}^{Fe(Ⅲ)}=5.15\times10^{-2}mL\cdot\mu g^{-1}\cdot cm^{-1}$.

按双组分分光光度同时测定原理，当b为1cm时，得出Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)浓度与吸光度的计算公式：

$$C_{Fe(Ⅱ)}=5.049A_{510}-0.6029A_{390.5}\qquad C_{Fe(Ⅲ)}=20.02A_{390.5}-5.049A_{510}$$

利用上述计算式，对Fe(Ⅱ)在0～15μg/mL，相关系数r为0.9997；Fe(Ⅲ)在0～25μg/mL范围r为0.9999.

1.4 标准混合物测定

配制不同配比的Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)标准混合溶液，测定390.5和510nm下的吸光度，代入计算公式中求出Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的浓度.

1.5 干扰离子影响

在4μg/mL Fe(Ⅱ)和8μg/mL Fe(Ⅲ)混合液中，分别添加Ca^{2+}，Mg^{+1}，Al^{3+}，Pb^{2+}，Cr^{3+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+}，Cu^{2+}，Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}，Ac^-，CO_3^{2-}，PO_4^{3-}，NO_2^-，酒石酸根、草酸根、柠檬酸根离子，按上述方法测定、计算，得出干扰离子的影响程度.

1.6 水稻土样品的采集处理及测定

土壤样品采集于陕西杨陵地区消河岸边，属于沉积母质水稻土，称取新鲜水稻土样10.00g，加50mL1 mol·L^{-1}盐酸溶液，置于85℃水浴中浸提1h[3～5]，冷却、离心、过滤，取滤液5.00mL稀释至100mL，再取5.00mL稀释液于25mL容量瓶中，加入5.00mL 1mol·L^{-1}NaAc溶液和5mL 1.5g/L邻二氮菲，定容，以试剂为空白,测定510和390.5nm的吸光度,根据上述计算公式求样品中Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)的浓度,按样品稀释倍数换算出铁的百分含量.

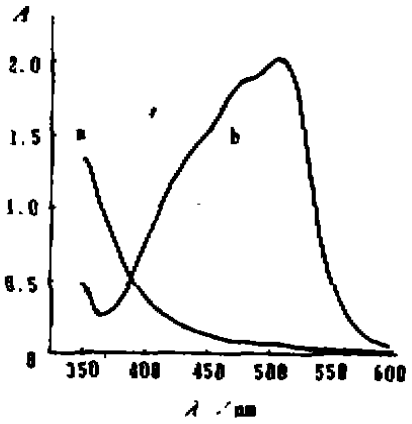

图1 吸收光谱曲线

a.含Fe(Ⅲ)10μg/mL; b.含Fe(Ⅱ)10μg/mL

1.7 土壤样品中回收试验

取上述稀释液5.00mL于25mL容量瓶中,分别添加不同量的Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)标准溶液，测定并计算铁的回收率.

维普资讯 http://www.cqvip.com

2　结果与讨论

图 1 为在 HAc-NaAc 缓冲系中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)络合物的吸收曲线．390.5nm 为等吸收交叉点．Harvey 曾在邻苯二甲酸氢钾缓冲液中测得为 396nm．表明缓冲液不同直接影响测定波长．在我们确定的浓度范围中，HAc-NaAc 系其等吸收点波长变化为 390.5 ± 0.1nm．另一测定波长选择 Fe(Ⅱ)络合物的最大吸收波长 510nm．图 2 表示显色剂用量与吸光度的关系．选用 5mL 1.5g／L 的邻二氮菲溶液可充分满足 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)络合反应需求．图 3 表明在上述条件下，Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)络合物是十分稳定的．

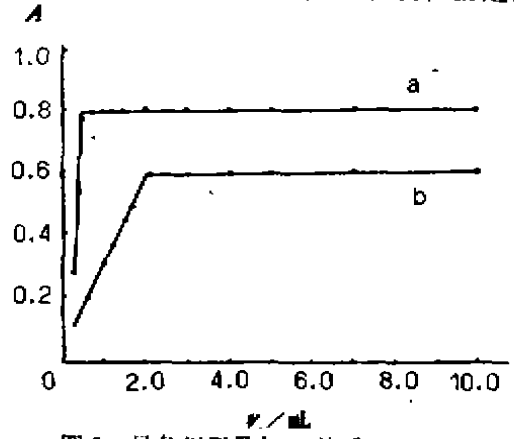

图 2　显色剂用量与 A 关系

a.510nm；b.390.5nm

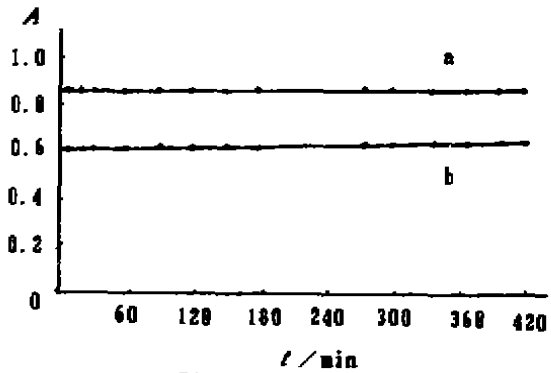

图 3　络合物稳定性

a.510nm；b.390.5nm

标准混合物的测定结果列于表 1 中，测定误差为：Fe(Ⅱ) −3.43%～−2.33%；Fe(Ⅲ) −1.15%～+1.55%，表明方法准确，可靠．

表 1　标准混合物测定结果　　μg／mL

No	$C_{Fe(II)}$			$C_{Fe(III)}$		
	理论值	实测值	误　差(%)	理论值	实测值	误差(%)
1	4.0	3.876	−3.10	16.0	15.87	−0.81
2	6.0	5.856	−2.40	14.0	14.03	+0.21
3	8.0	7.777	−2.78	12.0	12.01	+0.08
4	10.0	9.746	−2.54	10.0	9.885	−1.15
5	12.0	11.72	−2.33	8.0	7.946	−0.68
6	14.0	13.52	−3.43	6.0	6.093	+1.55

水稻土样品的测定结果及土壤样品中回收试验结果见表 2 和表 3.回收率为 Fe(Ⅱ)90.6%～98.3%；Fe(Ⅲ) 97.4%～102%．

表 2　水稻土中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)含量　　%

No	Fe(Ⅱ)	Fe(Ⅲ)
1	0.244 1 ± 0.000 2	0.115 9 ± 0.003 3
2	0.397 4 ± 0.000 9	0.105 9 ± 0.003 5

不同的阴阳离子在下列浓度范围内不影响此方法的测定：k^+，Na^+，NH_4^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Al^{3+}1000μg／mL；Pb^{2+} 250μg／mL；Gr^{3+} 25μg／mL；Cd^{2+} 20μg／mL；

维普资讯 http://www.cqvip.com

n^{2+} 15μg/mL; Zn^{2+}, Cu^{2+} 10μg/mL; Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} 500μg/mL; Ac^- 1000μg/mL; CO_3^{2-}, 酒石酸根、草酸根、柠檬酸根, PO_4^{3-}10 μg/mL 等. NO_2^- 对测定影响较大, 10μg/mL NO_2^- 对 Fe(Ⅱ)的影响误差为 15%左右. 对 Fe(Ⅲ)为 8%左右. 但实际上水稻土中 NO_2^- 含量很低, 又在酸性条件下测定, 故对土壤溶液的测定并无明显干扰.

表 3 土壤浸提液中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的回收 μg

No	样品	Fe(Ⅱ)量			Fe(Ⅲ)量		
		添加量	回收量	回收率(%)	添加量	回收量	回收率(%)
1		100	98.30	98.3	100	97.50	97.5
2	1	80	76.78	96.0	150	146.1	97.4
3		60	56.38	94.0	200	197.4	98.7
4		40	36.23	90.6	250	248.7	99.5
5		100	93.30	93.3	100	101.7	102
6	2	80	74.30	92.9	150	149.1	99.4
7		60	55.05	91.8	200	196.8	98.4
8		40	36.25	90.6	250	243.8	97.5

参 考 文 献

1 Harvey A E. Simultaneous Spectrphotometric Determination of Iron (Ⅱ) and Total Iron With 1, 10-Phenanthroline. *Anal Chem*, 1955, 27(1): 26~29

2 王迪民. 利用邻菲罗啉与Fe(Ⅲ)的显色反应快速测定铁. 冶金分析, 1988, 8 (4): 56

3 于天仁. 土壤分析化学. 北京: 科学出版社, 1988. 267, 351

4 方 伦. 仪器分析在土壤学和生物学中的应用. 北京: 科学出版社, 1983. 21

5 沃尔什 L M著; 周鸣铮译. 土壤测定与植物分析. 北京: 农业出版社, 1982. 100~113

6 Zygmunt Marczenko著; 郑用熙译. 元素的分光光度测定. 北京: 地质出版社, 1983. 265~278

Simultaneous Determination of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) by Spectrophotometry with 1,10-Phenanthroline in Paddy Soil

Qu Dong (*Department of Basic Course*) Wang Baoli (*Central Laboratory*)

Abstract In HAc-NaAc buffer system, two complexes of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) with 1,10-phenanthroline have an identical absorbance coefficient at 390.5nm. The Fe(Ⅱ) complex has an absorbance maximun at 510nm. At this wavelength, there is also a little absorption by Fe(Ⅲ) complex. According to the simultaneous determinated law of doublecomponent spectrophotometry, a formula is obtained for Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) determination in the same solution at 390.5 nm and 510 nm. Beer's Law was obeyed over the range of 0 to 15 ppm for Fe(Ⅱ) and 0 to 25 ppm for Fe(Ⅲ). The determinated errors of standard mixtures are respectively less than 3.5% for Fe(Ⅱ) & 1.6% for Fe(Ⅲ) Amounts of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) in paddy soil were determined. Recovery rates were 90.6 to 98.3% for Fe(Ⅱ) and 97.4 to 102% for Fe(Ⅲ). Also, interference experiments for ions were conducted.

Key words paddy soil, Fe, simultaneous determination by spectrophotometry