

海洋沉积物中铁的流动注射分析

袁有宪

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛)

提要 本文提出铁(II)-向红邻菲罗啉-TritonX-100体系流动注射分析(FIA), 进样体积为 $50\mu\text{l}$, 频率可达100次/h, 其线性范围和最小检出限分别为0.5—4.0ppm和0.02ppm, 对3.0ppm铁试液测定的变动系数为2.0%。用于海洋沉积物中铁的快速测定, 获得了满意结果。本法还可应用于其他样品中对微量铁的测定。

流动注射分析(FIA)是七十年代后发展起来的一种新的分析技术^[1,11], 其中流动注射比色分析法近几年来发展特别迅速。已建立了钙^[7-9]及钙和镁的连续测定^[12], 土壤中活性铝^[5]、速效磷^[2]及其浸出液中的铁^[4], 植物材料中总氮和磷^[10]及海洋沉积物中微量铜^[3]的测定方法。

向红邻菲罗啉(4, 7-二苯基-1, 10-菲罗啉, BPT)是铁的选择性试剂, 其萃取光度法已推荐为铁的分析方法^[6], 但由于BPT及其络合物不溶于水, 故操作繁琐, 误差较大。我们曾经用非离子表面活性剂Triton X-100增溶BPT光度法水相测定海洋生物组织及水中微量铁, 获得了满意的结果^[3]。为提高分析速度, 简化操作步骤及降低分析费用, 本文提出Fe(II)-BPT-TritonX-100体系流动注射光度分析。研究表明, 该方法测定铁的线性范围为0.5—4.0ppm, 检出限为0.02ppm。对前一样品的携出量小于1%时, 进样频率可达100次/h。应用于海洋沉积物中铁的测定, 结果令人满意。

实验部分

1. 仪器设备

- (1) Gilson Minipuls 2 蠕动泵(法国)。
- (2) 将 Gilson $8\mu\text{l}$ 流动吸收池装入 UV-365 自记分光光度计(日本岛津)样品槽内, 作为检测器兼记录仪。
- (3) Rheodyne 7125 进样阀(美国), 采样环为 $50\mu\text{l}$ 。
- (4) 反应管道为内径 0.8mm 的聚四氟乙烯管, 管道长为 120cm。
各部分连接及参数见图 1。

2. 试剂

- (1) 铁的标准贮备液: 称取 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 43.17g, 溶于水后, 加硫酸(1:1)10ml, 以水稀释至 1000ml, 摇匀。此溶液为 5mg Fe/ml。
- (2) 铁的工作标准: 取铁的贮备液 0.2ml, 置于 100ml 容量瓶中, 以水稀释至刻度。

收稿日期: 1985年7月6日。

- 1) 袁有宪, 1985。铜(I)-向红亚铜灵-TritonX-100络合体系的流动注射分析——海洋沉积物中微量铜的快速测定。全国化学分析和分离方法学术讨论会论文集。中国化学会, 上海。

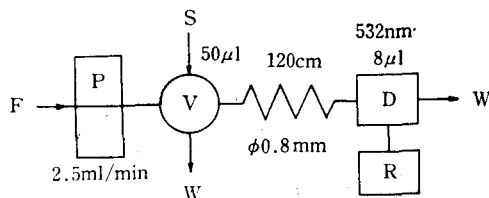


图1 FIA 分析示意图

F: 试剂载流; P: 蠕动泵; V: 进样阀; S: 样品; D: 检测器; R: 记录仪; W: 废液。

此溶液为 $10 \mu\text{g Fe/ml}$ (用时现配)。

(3) 向红邻菲罗啉 (BPT, Fluka AG): 0.1% (W/V) 乙醇溶液。

(4) Triton X-100 (Rohm Mass): 10% (W/V) 水溶液。

(5) 盐酸羟胺: 10% (W/V) 水溶液(置冰箱中保存)。

(6) 乙酸缓冲液: 60ml 乙酸, 加无水乙酸钠 50g, 以水稀释至 1L, pH 为 4.5。

(7) 硫脲: 5% (W/V) 水溶液。

(8) 试剂载流: 取 100ml 乙酸缓冲液, 40ml 盐酸羟胺溶液, 50ml BPT 乙醇溶液, 40ml Triton X-100 水溶液, 40ml 5% 硫脲, 以水稀释至 1000ml, 摇匀。

所用水均为全玻璃蒸馏器二次水, 未标明的试剂均为分析纯或以上。

3. 实验方法

开启蠕动泵、检测器及记录仪。定置载流流速为 2.5 ml/min , 检测器波长 532 nm , 记录仪满刻度为 0.500 吸光度。俟基线稳定后, 用 1 ml 注射器取样, 通过带 $50 \mu\text{l}$ 采样环的进样阀进样, 每隔 40 秒进样一次, 同时记录吸收峰。标准系列为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 ppm 铁。以峰高(吸光度)对浓度作工作曲线(图 2)。

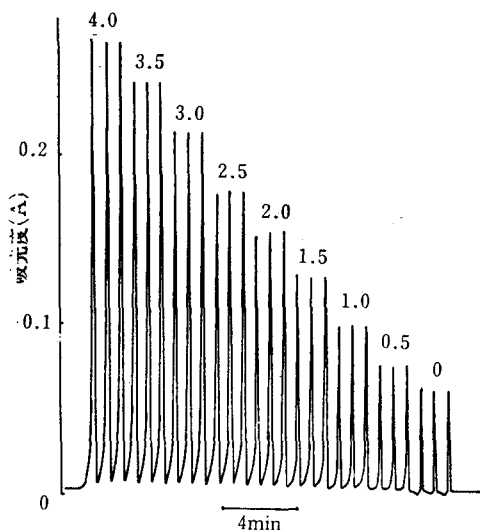


图2 铁的 FIA 分析标准系列记录图

自左至右分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 ppm Fe; 进样体积: $50 \mu\text{l}$; 检测波长: 532 nm ; 进样频率: 90 次/h; 流速 2.5 ml/min ; 反应管道长度: 120 cm 。

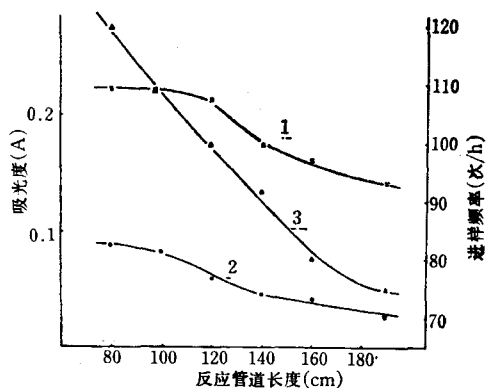


图3 反应管道长度与灵敏度及进样频率的关系

1: 3ppm Fe 的吸光度曲线; 2: 空白的吸光度曲线; 3: 3ppm Fe 的进样频率曲线; 其他条件同图 2。

结 果 与 讨 论

1. 分析条件的选择

在流动注射分析中, 化学反应是在管道中进行的, 其先决条件是反应物的充分混合; 但为保证有足够高的灵敏度和进样频率, 又要尽可能减少反应产物在管道中的分散度。影响反应物混合和反应产物分散的主要因素是反应管道的内径、长度及载流流速。当反应管道内径确定后, 其管道长度主要影响样品及产物的自然扩散; 载流流速主要影响样品及产物的对流分散。

(1) 反应管道长度和灵敏度及进样频率之间的关系: 我们选定内径为 0.8mm 的聚四氟乙烯反应管道, 载流流速为 2.5ml/min, 对反应管道长度进行了选择(图 3)。实验表明, 当管道长度为 120cm 时, 其灵敏度最大, 进样频率可达 100 次/h。管道太短时, 蒸馏水空白的吸光度偏高; 管道过长, 使反应产物扩散度增大, 灵敏度降低。本文选用 120cm。

(2) 载流流速与灵敏度及进样频率之间的关系: 载流流速直接影响试样和试剂的混合。我们定反应管道长为 120cm, 对流速进行了最佳化实验(图 4)。结果表明, 流速为 2.5ml/min 时灵敏度最高, 且进样频率可达 100 次/h。当流速太慢时, 由于对流扩散程度不够, 铁和试剂未能迅速混合、反应, 达不到最大灵敏度; 且由于试样在管道中流出的过程太长, 使进样频率太低, 流速过高时, 虽然对流扩散程度足够, 但试样和试剂混合后, 来不及反应便随载流流出, 加上已生成的络合物扩散程度亦增加, 使灵敏度降低。本文选用 2.5ml/min。

(3) BPT 在载流中的浓度对灵敏度的影响: 载流中络合剂浓度的增大, 会有利于铁的完全络合, 以致有较大的灵敏度。在这里 BPT 在 532nm 处无吸收, 所以增大试剂浓

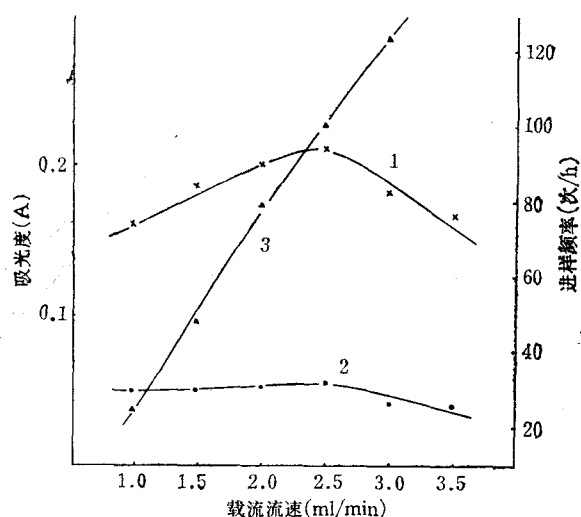


图 4 载流流速与灵敏度及进样频率的关系

1: 3ppm Fe 的吸光度曲线; 2: 空白的吸光度曲线;
3: 3ppm Fe 的进样频率曲线; 其他条件同图 2。

度不会提高背景吸收,只对络合平衡产生影响。实验表明,对 3ppm 铁, 0.1% BPT 溶液在载流中的用量为 5% (V/V) 时,吸光度可达最大(图 5),当浓度太低时,络合反应进行不完全,灵敏度太低;过高时,空白吸光度略高。故本实验选用了用量为 5%。

2. 共存离子的影响及其消除

在胶束增溶光度法中,只有铜(I)对铁的测定有干扰^[3],可加硫脲消除。在此,将硫脲直接配制在试剂载流中,同样可以消除铜的干扰。对于 2ppm 铁的测定,5% 硫脲在载流中用量为 4% (V/V) 时,铜的允许存在量为 8ppm。一般在沉积物或生物样品中,铁的含量要比铜的含量高,只要硫脲存在,铜不会影响铁的测定结果。

3. 工作曲线、灵敏度及检出限量

工作曲线的绘制见实验方法,线性范围在 0.5—4.0ppm (图 2)。检出限量为 0.02ppm ($S/N = 2$, S 为灵敏度, N 为短周期噪音)。对 3ppm 试液 7 次测定的结果分别为 3.0, 3.0, 3.0, 3.1, 3.0, 3.1, 3.0, 标准差为 0.06, 变动系数为 2.0%。

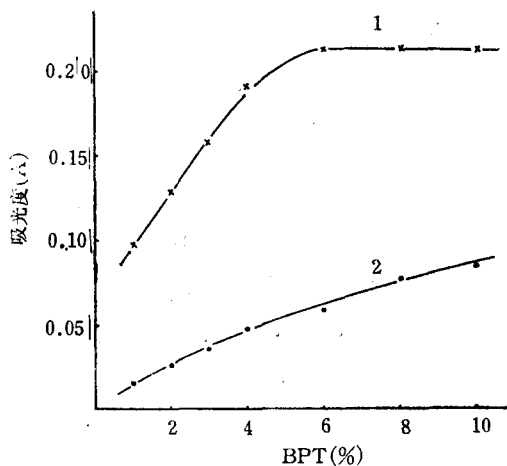


图 5 BPT 用量对吸光度的影响
1: 3ppm Fe; 2: 蒸馏水空白。

样 品 分 析

1. 样品制备

取风干海洋底质样品,过 160 目分样筛¹⁾。称取 5.00g²⁾ 样品,置于 250ml 硬质三角瓶中,用少量水润湿。慢慢加入 20ml 王水(硝酸 5ml, 盐酸 15ml), 盖上小漏斗, 逐渐升温至保持微沸(约 140—160°C)。让其充分分解。温度不宜过高,防止溅出。当激烈反应完后,取下三角瓶,冷却后沿壁加入 15ml 高氯酸,继续加热分解,直至有高氯酸白烟冒出,试样成糊状。继续加热,驱尽残留高氯酸,适当降温,加热到几乎无白烟为止,此时样品发白近干。取下三角瓶,冷却至室温,加入 20ml 1% 硝酸,加热溶解,冷却。用中速滤

表 1 海洋沉积物中铁的测定结果

样 品*	测 定 结 果 (mg/g)	平 均 值 (mg/g)	变 动 系 数 (%)	回 收 率** (%)
1	32.9, 30.4, 30.8, 30.4, 32.9, 30.4, 31.4, 30.4, 30.4	31.1	3.44	90—105
2	12.2, 12.2, 11.3, 12.2	12.0	3.76	95—100

* 样品 1 为崂山县沙子口养虾池底质,样品 2 为崂山县沙子口滩涂底质。均为本所郭素英同志提供。

** 回收率为加不同量铁的多次实验结果。

1) 国家海洋局, 1975。海洋调查规范。IV—35—IV—36。

2) 亦可视铁的含量而定。这里称取 5.00g, 处理后也可供其他微量元素的测定。

纸滤入 100ml 容量瓶中。用 1% 硝酸洗涤沉淀数次, 洗涤液均转入容量瓶中, 最后用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀(一般为透明无色)。

2. 样品测定

将处理好的样品稀释若干倍(视含量而定), 直接用 1ml 注射器取样, 按本文“实验方法”进行测定。结果表明, 对于海洋沉积物中铁的测定, 变动系数为 3.44—3.76%, 铁的回收率为 90—105%。

结 语

用非离子表面活性剂 Triton X-100 作增溶剂与乙酸缓冲液 (pH 4.5)、盐酸羟胺和硫脲配制在一起作为试剂载流, 进行了铁的流动注射分析。方法简便快速, 易于掌握。铁的线性范围为 0.5—4.0ppm, 变动系数为 2.0%, 较文献 [4] 的灵敏度高两倍余。用于海洋沉积物中铁的测定, 获得了良好的结果。

本法除用于沉积物中铁的测定外, 还可作土壤、生物组织和其他样品中微量铁的快速测定。特别适宜于海洋调查、地球化学研究等大宗样品的测定。

参 考 文 献

- [1] 方肇伦, 1981. 流动注射分析. 分析化学 9(3): 369—372.
- [2] 孙励敬、高瞻、李琳等, 1981. 土壤中速效磷的流动注射分析. 分析化学 9(5): 586—588.
- [3] 袁有宪, 1985. 铁-4, 7-二苯基-1, 10-菲罗啉-Triton X-100 体系的三元胶束络合物分光光度法的研究. 分析化学 13(1): 47—49.
- [4] 崔洪波、方肇伦, 1984. 土壤浸出液中铁的流动注射分析. 分析化学 12(8): 759—761.
- [5] 崔洪波、孟立红、朱兆海, 1984. 土壤活性铝的自动流动注射比色分析法. 分析化学 12(8): 754—756.
- [6] Analytical Methods Committee, the Chemical Society, 1978. General method for the determination of iron with 4,7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (bathophenanthroline). *Analyst* 103: 521—524.
- [7] Hansen, E. H., J. Ruzicka and A. K. Ghose, 1978. Flow injection analysis for calcium in serum, water and waste water by spectrophotometry and by ion-selective electrode. *Anal. Chim. Acta* 100: 151—165.
- [8] Jacintho, A. O., E. A. G. Zagatto, B. F. Reis et al, 1981. Merging zones in flow injection analysis part 6. determination of calcium in natural waters, soil and plant materials with glyoxal bis (2-hydroxyanil). *Anal. Chim. Acta* 130: 361—368.
- [9] Nakagawa, G., H. Wada and C. Wei, 1983. Spectrophotometric determination of calcium with a flow injection system. *Anal. Chim. Acta* 145: 135—141.
- [10] Reis, B. F., E. A. G. Zagatto, A. O. Jacintho et al, 1980. Merging zones in flow injection analysis part 4. simultaneous spectrophotometric determination of total nitrogen and phosphorus in plant materials. *Anal. Chim. Acta* 119: 305—311.
- [11] Ruzicka, J. and E. H. Hansen, 1975. Flow injection analysis part I. a new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta* 78: 145—157.
- [12] Wada, H., K. Ohshita and G. Nakagawa, 1983. Simultaneous spectrophotometric determination of magnesium and calcium with flow injection system. *Anal. Chim. Acta* 159: 289—298.

A FLOW INJECTION ANALYSIS OF IRON IN MARINE SEDIMENTS

Yuan Youxian

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Qingdao)

ABSTRACT

In this paper, a flow injection analysis (FIA) with the system of iron (II)-bathophenanthroline-Triton X-100 has been established. The method is simple and very selective. One hundred determinations can be run in an hour, and 50 μ l of sample volume is required for each determination. The linear range for calibrations curve and detection limit are 0.5—4.0 ppm Fe and 0.02 ppm Fe respectively. Variation coefficient for 3.0 ppm Fe solution has been found to be 2.0%. This method was applied to rapid determination of iron in marine sediments with satisfactory results and it can be applied also to determine microamounts of iron in other samples.