

# 硫氰酸钾—邻菲啰啉—吐温—20 分光光度法测定植物中的铁

何 斌

(广西农业大学林学院, 南宁 530001)

## 摘 要

本文研究了在吐温—20存在下,于硝酸介质中,铁(Ⅲ)与硫氰酸钾和邻菲啰啉的显色反应条件。结果表明,所形成的红色配合物的最大吸收波长为518nm,表观摩尔吸光系数为 $2.06 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,铁(Ⅲ)含量在0~50 $\mu\text{g}$ 范围内服从比耳定律。本法具有操作简便,选择性高,重复性好等优点,可不经分离和掩蔽,直接用于植物中铁的测定,结果满意。

关键词 铁测定 硫氰酸钾 邻菲啰啉 吐温—20 植物 分光光度法

铁是植物生长发育所必需的重要营养元素之一。分光光度法测定植物中铁含量,通常采用 $\alpha, \alpha'$ -联吡啶法<sup>[1]</sup>,该法具有操作简便、选择性好等优点,但需要显色4小时后方可测定,并且灵敏度不高。近年来,利用表面活性剂存在下的胶束增溶、增敏作用,应用于土壤和植物中有关元素含量的分光光度法测定,已有不少报道<sup>[2-7]</sup>。本文在以上文献的基础上,较详细地研究了在非离子表面活性剂吐温—20(聚氧乙烯山梨醇酐单月桂酸酯)存在下,铁(Ⅲ)与硫氰酸钾和邻菲啰啉的显色反应。在所选择的最佳实验条件下,所生成的红色配合物的最大吸收波长为518 nm,表观摩尔吸光系数为 $2.06 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,铁(Ⅲ)量在0~50 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内服从比耳定律,相关系数为0.9999。方法具有良好的选择性,只要把植物样品处理成溶液,不经分离和掩蔽即可直接测定铁含量。本法具有操作简便、快速、灵敏度高,重复性好等优点,对7种植物样品分析的结果表明,本法的相对标准偏差为0.95%~3.42%,标准加入回收率为97.0%~102.2%。为测定植物中的铁含量提供了一种良好的分析方法。

## 一、材料与方法

### (一)试剂配制

铁(Ⅲ)标准溶液:称取0.4317g $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于10mL 1mol/L  $\text{HNO}_3$ 中,转入500mL容量瓶中,用水定容,即得含铁(Ⅲ)100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准贮备液,使用时再用水稀释成10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准工作液。

硫氰酸钾溶液:25%,称取125g硫氰酸钾溶于水,稀释至500mL。

邻菲啰啉(phen)溶液:1%,称取1.0g邻菲啰啉溶于100mL95%乙醇中。

吐温—20溶液:5%,吸取5.0mL吐温—20溶于水,稀释至100mL。

硝酸溶液:1mol/L。

(二)实验方法

吸取20μ g铁(Ⅲ)溶液于25mL容量瓶中,依次加入3.0mL 1mol/L硝酸溶液,2.0mL5%吐温-20溶液,1.0 mL 1%邻菲罗啉溶液,5.0mL 25%硫氰酸钾溶液,用水稀释至刻度,摇匀。用2cm比色皿,以试剂空白为参比,在波长518nm处测定吸光度。

二、结果与讨论

(一)吸收光谱

按实验方法显色,绘制试剂空白和配合物的吸收光谱。由图1可知,在吐温-20存在下,Fe(Ⅲ)-SCN-phen配合物的最大吸收波长为518nm,试剂空白在该处几乎无吸收。因此,本实验选择测定波长为518nm。

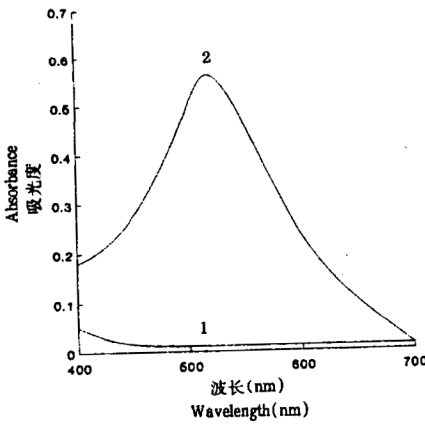


图1 吸收光谱

1. 试剂空白对水 2. 配合物对试剂空白

Fig.1 Absorption spectra

1. Reagent(against water) 2. Fe(Ⅲ) complex(against reagent blank)

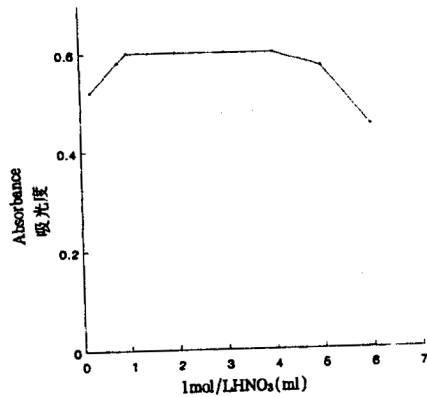


图2 酸度的影响

Fig.2 Effect of acidity

(二)酸度的影响

实验结果(图2)表明,1mol/L HNO<sub>3</sub>用量在1.0~3.5mL时,吸光度最大且恒定。同时还表明,在上述范围内,硝酸用量越大,配合物的稳定时间越长。故实验选用3.0mL。

(三)硫氰酸钾用量的影响

实验表明,25%硫氰酸钾用量在3~8mL范围内变化,显色体系的吸光度最大且基本不变。本实验选用5.0mL。

(四)邻菲罗啉用量的影响

邻菲罗啉对吸光度的影响见图3。当1%邻菲罗啉用量在0.7~1.66mL范围内时,配合物的吸光度最大且恒定,本实验选用1.0mL。

(五)吐温-20用量的影响

不加吐温-20,显色液颜色浅且浑浊;加入少量吐温-20后,显色液颜色深且清亮。说明吐温-20对显色反应具有明显的增溶和增敏作用。从图4可知,5%吐温-20用量在0.5~4.0mL范围内,配合物的吸光度最大且稳定不变。本实验选用2.0mL。

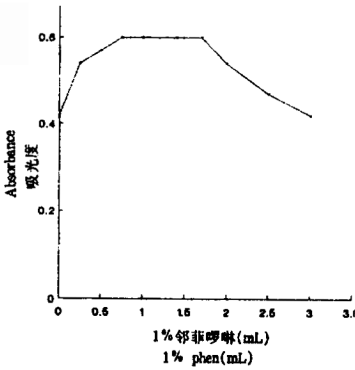


图3 邻菲罗啉用量的影响

Fig.3 Effect of amount of phen on obsorbance

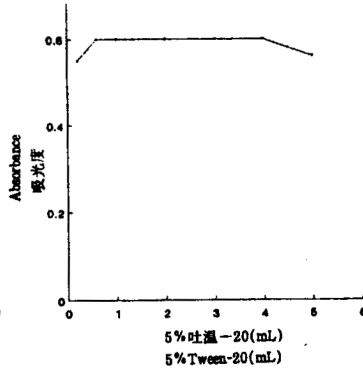


图4 吐温-20用量的影响

Fig.4 Effect of amount of Tween-20 on obsorbance

(六)配合物的形成速度及其稳定性

在室温下,铁(Ⅲ)与硫氰酸钾和邻菲罗啉的配合物立即形成,其吸光度至少在50分钟内稳定不变。

(七)工作曲线及灵敏度

吸取一定量铁(Ⅲ),按确定的实验条件进行显色和测定,绘制工作曲线。由图5可知,铁(Ⅲ)浓度在0~50μ g/25mL范围内服从比耳定律,其线性回归方程为:A = 0.0038 + 0.0294C(C为μ g/25mL),相关系数r = 0.9999,表观摩尔吸光系数为2.06 × 10<sup>4</sup>L · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>桑德尔灵敏度为0.0027μ g · cm<sup>-2</sup>,比α,α'-联吡啶法高的1.4倍。

(八)共存离子的影响

在选定实验条件下,试验了20多种常见离子对显色反应的影响,结果见表1。表明本法的选择性良好,一般植物中共存的其它元素对测定均无明显干扰<sup>[2]</sup>。不经分离和掩蔽即可直接用于植物中铁含量的测定。

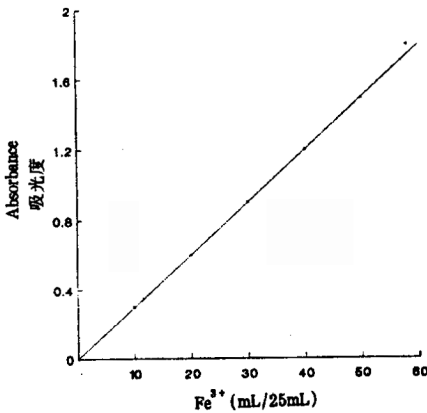


图5 工作曲线

Fig.5 Working curse

三、样品分析

(一)分析步骤

称取过0.5mm筛孔径70℃烘干的植物样品1~2g(精确至0.001g)于25mL瓷坩埚中,先在电炉上缓缓加热进行预灰化,待试样大部分炭化后,移入高温电炉于500℃灰化,至灰分呈灰白色到浅灰色。用少量水润湿灰分,加入2mL 1:1 HNO<sub>3</sub>,在电炉上微微加热使灰分完全溶解,移入50mL容量瓶中,用水定容。

表 1 共存离子的影响( $\text{Fe}^{3+}$  20 $\mu$  g/25mL)

Table 1 Effect of diverse ions

| 共存离子<br>Diverse ion<br>(mg) | 测得Fe<br>Fe Found<br>( $\mu$ g) | 相对误差<br>Relative error<br>(%) | 共存离子<br>Diverse ion<br>(mg) | 测得Fe<br>Fe Found<br>( $\mu$ g) | 相对误差<br>Relative error<br>(%) |      |      |
|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|------|
| $\text{Na}^+$               | 200                            | 20.3                          | +1.5                        | $\text{Ni}^{2+}$               | 0.1                           | 20.6 | +3.0 |
| $\text{NH}_4^+$             | 200                            | 20.6                          | +3.0                        | Se(IV)                         | 0.05                          | 20.9 | +4.5 |
| $\text{Ca}^{2+}$            | 50                             | 20.7                          | +3.5                        | V(V)                           | 0.02                          | 19.7 | -1.5 |
| $\text{Al}^{3+}$            | 50                             | 20.8                          | +4.0                        | $\text{Cu}^{2+}$               | 0.02                          | 19.1 | -4.5 |
| $\text{Mg}^{2+}$            | 20                             | 20.6                          | +3.0                        | $\text{Cd}^{2+}$               | 0.02                          | 20.7 | +3.5 |
| $\text{Mn}^{2+}$            | 2                              | 20.5                          | +2.5                        | $\text{Co}^{2+}$               | 0.01                          | 19.6 | -3.0 |
| $\text{Ag}^+$               | 2                              | 19.1                          | -4.5                        | B(m)                           | 200                           | 20.2 | +1.0 |
| $\text{Hg}^{2+}$            | 2                              | 19.6                          | -3.0                        | $\text{SO}_4^{2-}$             | 200                           | 20.1 | +0.5 |
| $\text{Pb}^{2+}$            | 2                              | 20.4                          | +2.0                        | $\text{Cl}^-$                  | 200                           | 20.5 | +2.5 |
| Cr(VI)                      | 0.5                            | 20.6                          | +3.0                        | $\text{PO}_4^{3-}$             | 20                            | 20.8 | +4.0 |
| Ti(IV)                      | 0.5                            | 19.3                          | -3.5                        | $\text{SiO}_3^{2-}$            | 5                             | 21.0 | +5.0 |
| Mo(VI)                      | 0.1                            | 20.8                          | +4.0                        | I $^-$                         | 5                             | 19.3 | -3.5 |

吸取部分待测液(含Fe10~50 $\mu$  g)于25mL容量瓶中,加1滴0.2% 2,6-二硝基酚指示剂,用2mol/L NaOH和1mol/L HNO<sub>3</sub>调至微黄色,按实验方法显色和测定,计算样品含铁量。

## (二)样品分析结果

用本法对7种不同植物样品进行测定,并与原子吸收法进行比较,结果基本一致(表2)。本法5次测定结果的相对标准偏差为0.95~3.42%,精密度良好。

表 2 植物样品中铁的测定结果

Table 2 Determination results of iron in plant materials

| 样品<br>Sample             | 测得Fe值<br>Fe Found<br>( $\mu$ g/g) | 平均值<br>Average<br>( $\mu$ g/g) | 相对标准偏差<br>RSD<br>(%) | 原子吸收法<br>AAS method<br>( $\mu$ g/g) |      |        |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------|--------|
| 桃 叶<br>Peach leaves      | 407.00<br>409.50                  | 404.10<br>403.60               | 412.90               | 407.40                              | 0.95 | 415.60 |
| 肉桂叶<br>Cinnamom leaves   | 122.20<br>124.40                  | 121.00<br>122.50               | 120.10               | 122.00                              | 1.38 | 124.30 |
| 桉树叶<br>Eucalyptus leaves | 106.00<br>107.70                  | 106.90<br>110.10               | 108.10               | 107.80                              | 1.42 | 105.40 |
| 茶 叶<br>Tea               | 167.00<br>164.30                  | 167.00<br>158.90               | 162.20               | 163.90                              | 2.11 | 162.80 |
| 小 麦<br>Wheat             | 49.97<br>47.76                    | 50.65<br>52.01                 | 48.44                | 49.77                               | 3.42 | 50.61  |
| 黄 豆<br>Soybean           | 87.50<br>85.25                    | 88.42<br>84.32                 | 86.13                | 86.32                               | 1.92 | 87.36  |
| 绿 豆<br>Mung bean         | 73.08<br>70.35                    | 71.55<br>71.04                 | 71.89                | 71.58                               | 1.42 | 71.10  |

表 3 铁的回收试验结果  
Table 3 Results of recovery for Fe(Ⅲ)

| 样品<br>Sample             | 含Fe量<br>Fe Konwn<br>( $\mu$ g) | 加入Fe量<br>Fe added<br>( $\mu$ g) | 测得总Fe量*<br>Total found<br>( $\mu$ g) | 回收率<br>Recovery<br>(%) |
|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 桃 叶<br>Peach leaves      | 407.4                          | 400                             | 795.7                                | 97.1                   |
| 肉桂叶<br>Cinnamom leaves   | 244.0                          | 200                             | 440.8                                | 98.4                   |
| 桉树叶<br>Eucalyptus leaves | 215.6                          | 200                             | 413.2                                | 98.8                   |
| 茶 叶<br>Tea               | 327.8                          | 200                             | 337.1                                | 102.2                  |
| 小 麦<br>Wheat             | 99.5                           | 100                             | 197.0                                | 97.5                   |
| 黄 豆<br>Soybean           | 172.6                          | 200                             | 373.7                                | 100.4                  |
| 绿 豆<br>Mung bean         | 143.2                          | 200                             | 337.1                                | 97.0                   |

\* 三次测定平均值。 Average of three determinations

### (三)标准加入回收试验

按上述分析步骤在植物样品炭化后加入一定量铁(Ⅲ)标准溶液,进行加标回收试验,结果(表3)表明,各试样的回收率在97.0%~102.2%之间,说明本法的准确度是可靠的。

### 参 考 文 献

- 1 中国土壤学会农业化学专业委员会编,1983:土壤农业化学常规分析方法,科学出版社,294~295。
- 2 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著,1979:土壤和植物中微量元素分析方法,科学出版社,122~266。
- 3 张树成,姜郁,1994:Cu(Ⅰ)高灵敏度显色反应的研究Ⅱ,及其在绿茶测定中的应用。分析试验室,13(2):31~33。
- 4 李士和,魏雁声,刘长松,1988:痕量磷的高灵敏度分光光度法测定。化学试剂,10(3):171~172。
- 5 李士和,张阅军,李生泉,1993:高选择性分光光度法测定农业样品中痕量铝。分析试验室,12(6):23~26。
- 6 何斌,1993:孔雀绿-磷钼杂多酸络合物光度法直接测定土壤水中微量磷。土壤通报,24(5):236~237。
- 7 何斌,1996:铜试剂-吐温-20胶束增溶分光光度法测定植物中微量铜。植物营养与肥料学报,2(2):175~180。

# SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON IN PLANT WITH POTASSIUM THIOCYANATE AND 1,10-PHENANTHROLINE IN THE PRESENCE OF TWEEN-20

He Bin

(Forestry College, Guangxi Agric Univ, Nanning 530001)

## Summary

It is reported that iron(III) forms a red complex with potassium thiocyanate and 1,10-phenanthroline in the presence of Tween-20 and in nitric acid solution. The absorption maximum wavelength of the complex is 518nm, and its apparent mole absorptivity is  $2.06 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Beer's law is obeyed for iron in the range of 0-50 $\mu$ g/25mL, correlation coefficient is 0.9999. The advantages of this method are simple operation, less time-consuming, high selectivity and repeatability. It has been applied to determine iron in plant with satisfactory results, without the need for preliminary separation and masking steps.

**Key words** Iron determination Potassium thiocyanate 1,10-phenanthroline  
Tween-20 Plant Spectrophotometry.