

与 Fe(III) 共存的 Fe(II) 分光光度法测定^①

孙静娴^{1,2}, 丁煜^{1,2}, 李清曼^{1*}

(1 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: Fe(II) 的含量及变化与土壤和沉积物的氧化还原性质关系密切。当与 Fe(III) 共存时, Fe(II) 的测定往往受到干扰。本文研究了常用显色剂 2,2'-联吡啶和菲洛嗪 (Ferrozine) 测定土壤 Fe(II) 时存在的问题及解决办法。结果表明, Fe(III) 可与显色剂作用形成络合物, 该络合物对 Fe(II) 测定所用波段的光线具有吸收作用, 从而使 Fe(II) 浓度被过高估计。Fe(III) 对 Fe(II) 测定的干扰程度与其浓度及所选显色剂有关。当以 2,2'-联吡啶为显色剂时, 单位浓度 Fe(III) (1.0 mg/L) 将导致 Fe(II) 的测定值比实际值高 0.012 mg/L; 而当菲洛嗪为显色剂时, 单位浓度 Fe(III) 引起的 Fe(II) 高估值在 0.010 ~ 0.032 mg/L 之间。F⁻ 能够抑制 Fe(III)-显色剂络合物的形成。当 F⁻ 的加入量超过 Fe(III) 的 4 倍时, F⁻ 能有效地消除 Fe(III) 的干扰。实际样品的测定结果表明, 改进的 Fe(II) 分光光度法能够满足土壤及沉积物中 Fe(II) 的准确测定。

关键词: Fe(II); Fe(III); 分光光度法; 2,2'-联吡啶; 菲洛嗪

中图分类号: S151.9

Fe(II) 含量及变化与土壤和沉积物的氧化还原性质关系密切。土壤和沉积物中, Fe(III) 的含量往往较 Fe(II) 高。当与这些 Fe(III) 共存时, Fe(II) 的准确测定尤为重要。据估计, 土壤和沉积物中的 Fe(II) 一般不会超过总 Fe 的 50%, 最低则不足 1%^[1]。因此, 在测定土壤和沉积物中 Fe(II) 时, 应充分考虑测定体系中 Fe(III) 的干扰。

分光光度法是土壤和沉积物中 Fe(II) 测定的常规方法之一。通常使用的显色剂有 2,2'-联吡啶^[2-3]、5-磺基水杨酸^[4]、菲洛嗪^[5]、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉^[6]、1,10-菲罗啉^[7]、2,4,6-三(2'-吡啶基)-1,3,5-三嗪^[8-9]以及苯基 2-吡啶酮肟^[10]等。研究结果发现, 当使用上述任一显色剂测定 Fe(II) 时, Fe(III) 或多或少地会产生干扰^[7,9-12]。为了消除 Fe(III) 的干扰, 出现了多种改进方法。例如, To 等^[12]曾提出先测定总 Fe 和 Fe(III), 通过两者的差值计算 Fe(II)。Golterman 等^[13]则提出利用对照组实验, 估计 Fe(III) 的干扰。也有相关文献报道, 可在测定 Fe(II) 前通过沉淀去除 Fe(III)^[14]。这些方法在实际应用时存在一定的局限性, 不能广泛地用于大批量土壤和沉积物样品的测定。

在土壤和沉积物化学分析中, 掩蔽法是一种常用的消除物质干扰的方法。在 Fe(II) 测定时, 为抑制显

色剂与 Fe(III) 络合, 针对掩蔽剂的研究已有部分报道^[9,15-16]。2,2'-联吡啶常被用作分光光度法测定 Fe(II) 的显色剂。原因是选择性好, 价格便宜^[17-18]。菲洛嗪则因测定 Fe(II) 时灵敏度高^[5,19]而被广泛应用。然而, 在实际测定体系中, 当 Fe(III) 含量高时, 菲洛嗪不能直接用于 Fe(II) 测定。原因是 Fe(III) 与菲洛嗪作用, 生成沉淀, 影响 Fe(II) 测定^[11-12]。当 2,2'-联吡啶为显色剂时, Fe(III) 是否干扰 Fe(II) 测定, 则报道较少。

本文研究了以 2,2'-联吡啶和菲洛嗪为显色剂, 用分光光度法测定土壤和沉积物中 Fe(II) 时, Fe(III) 对测定的干扰。同时, 研究了用 F⁻ 掩蔽 Fe(III) 干扰的可行性。在此基础上, 提出了土壤和沉积物中 Fe(II) 测定的改进方法。

1 材料与方 法

1.1 溶液的配制

Fe(II) 标准液: 准确称取硫酸亚铁铵 ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O) 0.7020 g 溶于 50 ml (1+1) 硫酸 (浓硫酸与去离子水等体积混合), 转移至 1 000 ml 容量瓶中加去离子水定容。此溶液的 Fe(II) 浓度为 100.0 μg/ml, 用作贮备液^[20]。通过对贮备液的稀释可以得到系列 Fe(II) 标准使用液。

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40730528 和 40873061) 资助。

* 通讯作者 (qqli@ihb.ac.cn)

作者简介: 孙静娴(1984—), 女, 江苏苏州人, 硕士研究生, 主要研究领域为沉积物物理化学。E-mail: sunjx84@163.com

Fe(III) 标准液: 称取一定量(约 0.5 g)的氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 1.0 L 去离子水, 得到的溶液用作 Fe(III) 贮备液。此溶液的浓度通过标定得到。具体步骤如下: 吸取一定体积的该储备液, 用盐酸羟胺将 Fe(III) 还原为 Fe(II) 后, 用菲洛嗪显色, 分光光度法测定。用 1.0 mol/L 的醋酸铵溶液将 Fe(III) 贮备液调至 pH 5.0 后, 用去离子水稀释得到 Fe(III) 系列标准使用液。

2 g/L 2,2'-联吡啶溶液: 称取 2.0 g 2,2'-联吡啶溶于 20 ml 95% 乙醇溶液后, 用去离子水稀释至 1.0 L。

2 g/L 菲洛嗪溶液: 称取 2.0 g 菲洛嗪溶于 1.0 L 去离子水。

1.2 仪器

722 型分光光度计(上海第二光学仪器厂), M2-SpectraMax 酶标仪(molecular devices, USA)。

1.3 实验设计

Fe(III) 与 Fe(II) 共存时, 会使 Fe(II) 的吸光度增大, 本研究中设计了一系列不同 Fe(III)/Fe(II) 比值的实验组。即通过在已知浓度的 Fe(II) 溶液中添加不同量的 Fe(III), 加入醋酸铵调节 pH 为 5.0 左右, 分别以 2,2'-联吡啶和菲洛嗪为显色剂, 在 520 nm 和 562 nm 波长下分别测定其吸光度。

在研究 F^- 对 Fe(III) 的掩蔽作用时, 一方面向不同 Fe(III)/Fe(II) 比值的溶液中加入相同量的氟化铵; 另一方面, 在特定浓度的 Fe(III) 溶液中, 分别加入不同量的氟化铵, 测定 Fe(III) 的吸光值, 以此来确定 F^- 的掩蔽效应。

同时, 为了研究 F^- 是否干扰 Fe(II) 的测定, 设计了在 Fe(II) 溶液中, 添加氟化铵和对照(未添加氟化铵)的实验组别, 分别测定其吸光值。

以上实验均设计 3 个平行实验。

2 结果与讨论

2.1 Fe(III)-显色剂络合物的吸收光谱

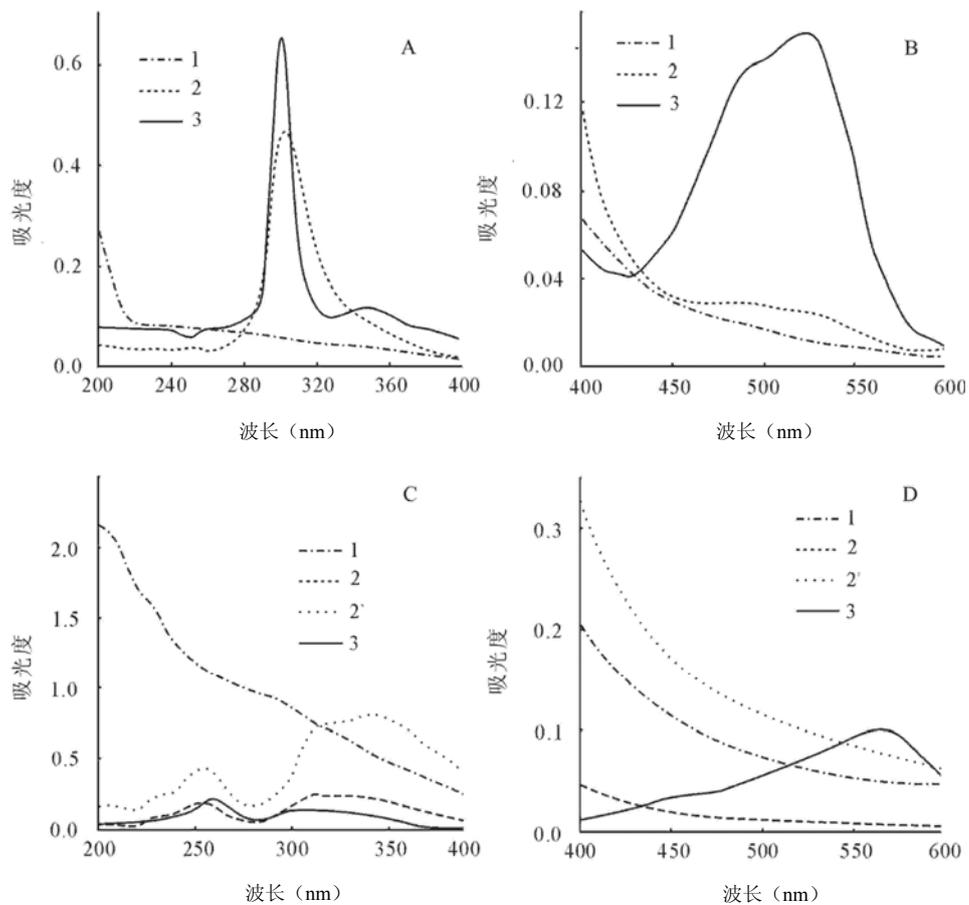
Fe(III) 的存在往往会对土壤和沉积物中 Fe(II) 的测定产生干扰。总结以往的文献资料, 干扰原因主要包括如下几方面: ① Fe(III) 与土壤和沉积物中的有机物形成具有一定吸光能力的络合物; ② 在 Fe(II) 测定的酸碱条件下, Fe(III) 水解产生系列水合物, 吸附 Fe(II) 与显色剂形成的络合物, 光衍射等; ③ Fe(III) 的光化学还原^[21]; ④ Fe(III) 与显色剂反应, 形成络合物^[7]。因此, 当 Fe(III) 和 Fe(II) 共存时, 了解 Fe(III) 以

何种机制影响测定是必要的。

图 1 是 Fe(II) 和 Fe(III) 分别在水、2,2'-联吡啶溶液和菲洛嗪溶液中的吸收光谱。从图 1 中可以看出, Fe(II)-2,2'-联吡啶络合物在波长范围 480 ~ 550 nm 内, 有明显的吸收峰, 说明 Fe(II)-2,2'-联吡啶络合物对此波段的光有较强吸收能力, 所以该波段的光线常选用于 Fe(II) 测定。由图 1 也可以看出, Fe(II)-2,2'-联吡啶络合物的吸光度远大于 Fe(III)。可见, 在此波段范围内 Fe(III) 对 Fe(II) 测定的干扰较小。但 Fe(III) 在 2,2'-联吡啶溶液中时, 其吸光度较在水溶液中大。可能原因是由于 Fe(III) 与 2,2'-联吡啶反应生成了 Fe(III)-2,2'-联吡啶络合物, 该物质具有一定的吸光性。当以菲洛嗪为显色剂时, 发现 Fe(III)-菲洛嗪的吸光度还与 Fe(III) 的浓度有关。当 Fe(III) 浓度较低时, 此络合物的吸光度相对较小; 而当 Fe(III) 浓度增高时, Fe(III)-菲洛嗪络合物的吸光度也增加, 从而对 Fe(II) 测定的干扰增大。由此看来, Fe(III)-2,2'-联吡啶、Fe(III)-菲洛嗪的络合物对 Fe(II) 测定的干扰, 并不能通过简单的对照实验来校准。

2.2 Fe(III) 干扰的估计

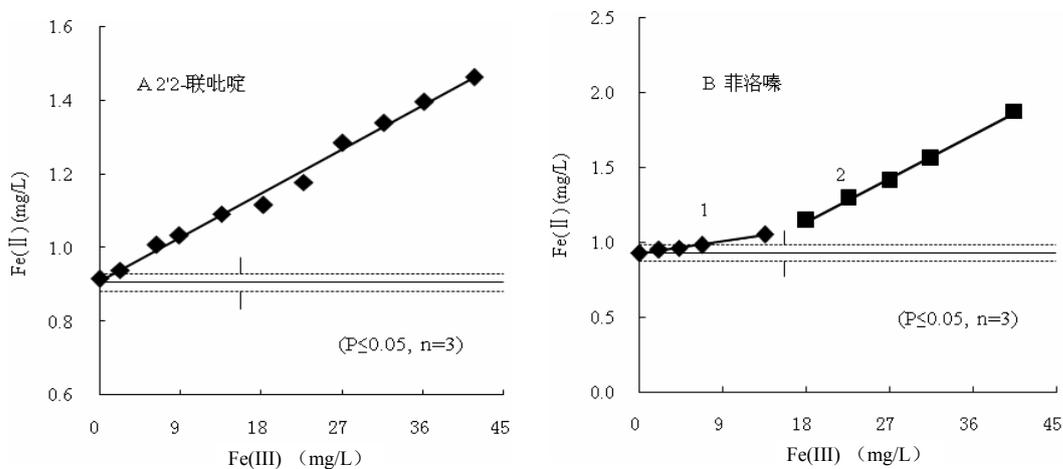
Fe(III) 分别与 2,2'-联吡啶和菲洛嗪作用形成络合物, 从而在不同程度上使测得的 Fe(II) 浓度偏高。实验发现, 测定体系中 Fe(III) 的浓度越高, 测定的 Fe(II) 浓度则偏离实际值越远(图 2)。Fe(III) 浓度和被过高估计的 Fe(II) 浓度之间能很好地用直线回归方程来描述。方程斜率的意义表示单位浓度 Fe(III) 对 Fe(II) 测定引起的高估值。据计算, 当以 2,2'-联吡啶为显色剂时, 单位浓度(mg/L) Fe(III) 引起 Fe(II) 浓度偏高 0.012 mg/L; 当以菲洛嗪为显色剂时, Fe(II) 浓度被高估的值则与 Fe(III) 浓度有关。当 Fe(III) 浓度小于 15 mg/L 时, Fe(II) 浓度高估值与以 2,2'-联吡啶为显色剂时的接近, 约为 0.010 mg/L; 而当 Fe(III) 浓度高于 15 mg/L 时, 单位浓度 Fe(III) 引起的高估值高达 0.032 mg/L。这可能与 Fe(III) 和菲洛嗪形成的络合物的溶解性有关。当 Fe(III) 浓度较低时, 产生的 Fe(III)-菲洛嗪络合物以溶解态存在, 这时对 Fe(II) 测定干扰相对较小。随着 Fe(III) 浓度的增加, Fe(III)-菲洛嗪络合物则以胶体状态存在, 对 Fe(II) 测定干扰较大。当 Fe(III) 浓度增加到一定程度时, Fe(III)-菲洛嗪络合物就会以沉淀的形式存在, 一方面此络合物会吸附 Fe(II) 与菲洛嗪形成的络合物, 另一方面会造成光衍射, 致使 Fe(II) 的测定无法进行。



(A 和 B 中, 曲线 1 和 2 分别表示 1.12 mg/L Fe(III) 在水和 2,2'-联吡啶溶液中的吸收光谱; 曲线 3 表示 1.12 mg/L Fe(II) 以 2,2'-联吡啶为显色剂时的吸收光谱。图 C 和 D 中, 曲线 1 表示 22.50 mg/L Fe(III) 在水中的吸收光谱; 曲线 2 和 2' 分别表示 2.25 和 7.85 mg/L 的 Fe(III) 在非洛嗪溶液中的吸收光谱; 曲线 3 则表示 0.50 mg/L Fe(II) 以非洛嗪为显色剂时的吸收光谱)

图 1 Fe 的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of various Fe species



(A, Fe(II) 0.92 mg/L, 以 2,2'-联吡啶为显色剂的回归方程: $y=0.012x+0.907$ ($R^2=0.991$);

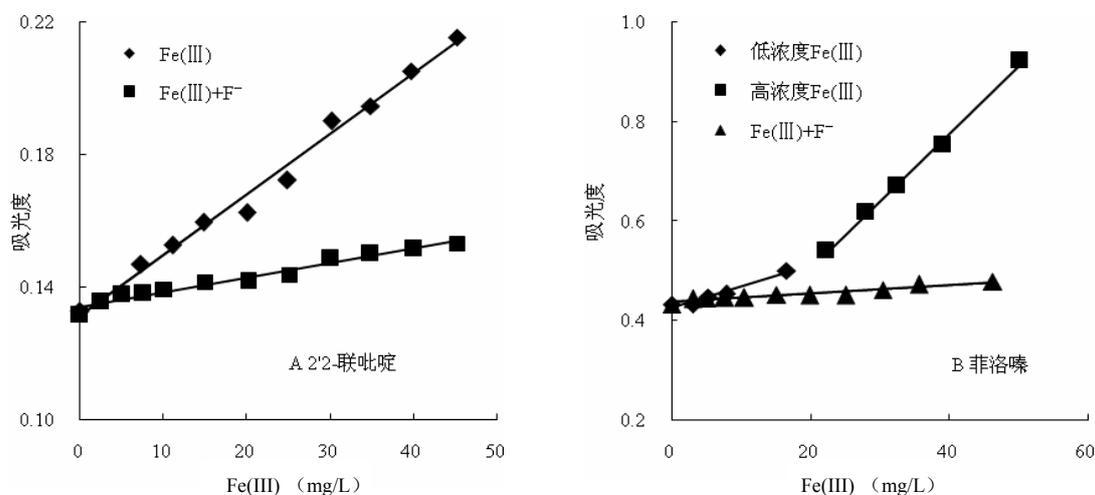
B, Fe(II) 0.90 mg/L, 以非洛嗪为显色剂, 1 和 2 的回归方程分别为: $y=0.010x+0.926$ ($R^2=0.993$) 和 $y=0.032x+0.493$ ($R^2=0.996$)

图 2 Fe(III) 与 Fe(II) 浓度高估值的关系

Fig. 2 Fe(III) dependence of Fe(II) overestimation

2.3 F⁻ 对 Fe(III) 的掩蔽

本实验中, 采用 F⁻ 作为掩蔽剂, 测定了其在 Fe(II) 和 Fe(III) 共存时对 Fe(III) 的掩蔽效果。根据图 3 中的直线回归方程, 可计算出 Fe(III)-2,2'-联吡啶络合物的摩尔吸光系数为 112 L/(mol·cm)。加入 F⁻ 后, 该值减小至 6 L/(mol·cm)。当菲洛嗪为显色剂且 Fe(III) 浓度低于 15 mg/L 时, 计算得到的 Fe(III)-菲洛嗪络合物的摩尔吸光系数为 224 L/(mol·cm); 而 Fe(III) 浓度高于 15 mg/L 时, 相应的摩尔吸光系数高达 784 L/(mol·cm)。



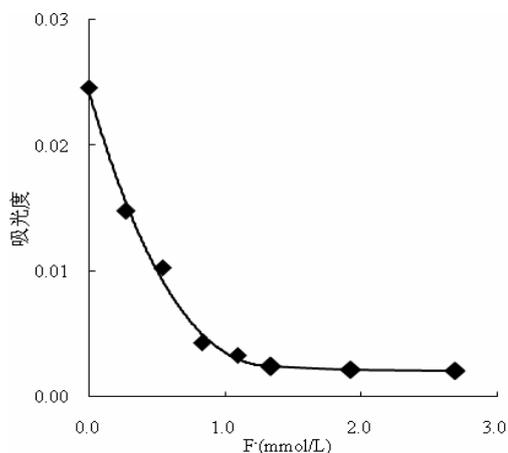
(A、B 中 F⁻ 的浓度均为 0.93 g/L, A、B 中 Fe(II) 浓度分别为 0.92 和 0.90 mg/L。A 中, 加 F⁻ 与不加 F⁻ 的吸光度与浓度的回归方程分别为: $y = 0.0001x + 0.135$ ($R^2 = 0.987$) 和 $y = 0.002x + 0.132$ ($R^2 = 0.988$)。B 中, 高浓度 Fe(III) 组、低浓度 Fe(III) 组以及添加 F⁻ 组的吸光度与浓度的回归方程分别为: $y = 0.014x + 0.232$ ($R^2 = 0.998$), $y = 0.004x + 0.420$ ($R^2 = 0.989$) 和 $y = 0.0003x + 0.421$ ($R^2 = 0.993$)

图 3 F⁻ 对 Fe(III) 的掩蔽效果

Fig. 3 Efficiency of fluoride to mask Fe(III)

F⁻ 之所以能够有效降低 Fe(III) 对 Fe(II) 测定的干扰, 是因为 F⁻ 具有较强配位能力。通过与 Fe(III) 络合, 有效地抑制 Fe(III)-显色剂络合物的生成。为确定 F⁻ 的合适加入量及评价过量 F⁻ 的加入是否会对 Fe(II) 测定带来干扰, 我们设计了不同 F⁻ 加入量的实验 (图 4)。结果发现, 随着 F⁻ 加入量的不断增大, Fe(III)-2,2'-联吡啶络合物的吸光度逐渐降低。当吸光度降低到一定程度时, 继续添加 F⁻ 将不会对溶液的吸光度产生影响。根据计算, 在测定体系中 F⁻ 与 Fe(III) 络合的摩尔比大约是 4:1 时, Fe(III) 对 Fe(II) 测定的干扰可以降至最小。因此, 为使 Fe(III) 的干扰降至最低, F⁻ 的添加量至少是 Fe(III) 的 4 倍。本实验中, 当 Fe(III) 浓度高到一定程度时, F⁻ 也并不能完全将其掩蔽, 消除干扰。这与 Krishnamurti 等^[9]和 Tamura 等^[21]的结论不一

加入 F⁻ 后, Fe(III)-菲洛嗪络合物的摩尔吸光系数也相应减小。如添加足量的 F⁻ 后, Fe(III)-菲洛嗪络合物的摩尔吸光系数降至 17 L/(mol·cm)。由计算结果可以看出, F⁻ 的添加不能完全消除 Fe(III) 的干扰, 且在两种显色剂中所获得的 Fe(III) 摩尔吸光系数不同。可能的解释是 Fe(III) 与 F⁻ 形成的络合物本身也具有较弱的吸光性。且在两种测定体系中, 所用的测定波段不同, 从而导致得到的 Fe(III)-F 络合物的摩尔吸光系数不同。



(Fe(III) 浓度为 0.25 mmol/L)

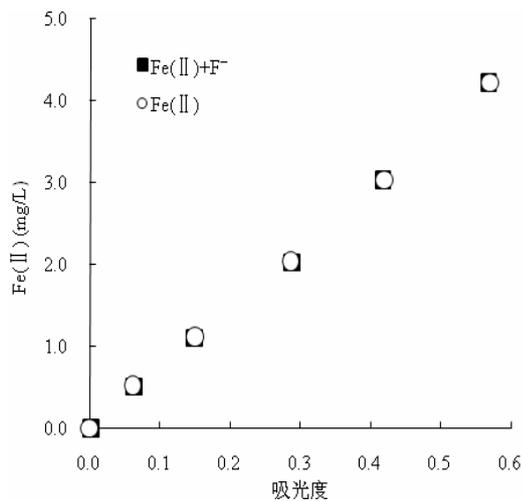
图 4 F⁻ 浓度与 Fe(III)-2,2'-联吡啶吸光度的关系

Fig. 4 Fluoride dependence of absorbance of Fe(III)-2,2'-bipyridine complex

致。其原因可能与测定体系的酸碱度有关。本实验的测定体系为弱酸性，而 Krishnamurti 等和 Tamura 等的测定体系为强酸性。

2.4 F⁻ 对 Fe(II)-显色剂络合物吸光度的影响

F⁻ 与 Fe(II) 和 Fe(III) 均能形成络合物，而与 Fe(II) 的络合可能会影响 Fe(II) 与显色剂的相互作用，从而影响测定结果。为此，实验以 2,2'-联吡啶为例，研究了 F⁻ 对 Fe(II) 显色的影响（图 5）。根据添加 F⁻ 和对照实验（未添加 F⁻）的 Fe(II) 标准吸收曲线可以发现，Fe(II)-显色剂络合物的形成受 F⁻ 的影响较小，可以忽略不计。因而可以认为，F⁻ 的加入不影响 Fe(II) 的测定。原因是 Fe(II)-2,2'-联吡啶络合物的稳定常数 (lgK = 17)^[22] 较 Fe(II)-F 的大，添加的 F⁻ 不足以使其解离。根据 Fe(II)-菲洛嗪络合物的稳定常数 (lgK = 15.56)^[23]，可以推断，F⁻ 对 Fe(II)-菲洛嗪络合物稳定性的影响也较小。



（以 2,2'-联吡啶为显色剂，加入的 F⁻ 的浓度为 0.93 g/L，其浓度与吸光度的回归方程为 $y = 7.290x - 0.004$ ($R^2 = 0.999$)，对照组的回归方程为 $y = 7.294x - 0.002$ ($R^2 = 0.999$)）

图 5 添加 F⁻ 对 Fe(II) 标准曲线的影响

Fig. 5 Standard calibration curves of Fe(II) with and without fluoride

2.5 实际样品中 Fe(II) 的测定

土壤和沉积物样品经 1.0 mol/L HCl 提取，得到 Fe(II) 和 Fe(III) 的浸提液。取一定量的浸提液（因样品含 Fe 量不同，所取浸提液的量也不同，一般来说应使浸提液稀释至 50.0 ml 后 Fe 的含量在 5 mg/L 以内），用醋酸铵溶液调节 pH 至 5.0 左右，加入 2.0 ml 2 g/L 2,2'-联吡啶（或菲洛嗪），显色 10 min 后再加入 5.0 ml 19.5 g/L 氟化铵溶液，用去离子水定容至 50.0 ml。混

匀，5 min 后，比色。

根据上面的测定步骤我们测定了不同土壤和沉积物中的 Fe(II) 含量，结果如表 1。由表 1 可以看出，传统方法与改进方法得到的 Fe(II) 含量之间存在差异。传统方法得到的 Fe(II) 含量偏高，特别是样品中的 Fe(II) 含量较低时，差异更明显。例如，当样品中 Fe(II) 含量小于总 Fe 的 13.6% 时，传统方法测得的值比实际值高出 23% ~ 72%。当 Fe(II) 含量较高时，传统方法与改进方法得到的值之间的差别并不明显。在实际应用中，为了使测定条件标准化，在不知道 Fe(II) 含量的情况下，加入定量的 F⁻（使最终用于比色的溶液中 F⁻ 浓度为 1 000 mg/L），可实现土壤和沉积物中 Fe(II) 的准确测定。

表 1 土壤、沉积物样品中 Fe(II) 的含量

Table 1 Fe(II) in soils and sediments determined with 2, 2'-dipyridine

样品	Fe(II) (传统方法)	Fe(II) (改良方法)	总 Fe
	($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/g}$)	
土壤 1	9.9 ± 0.6	6.0 ± 0.4	925.1 ± 44.1
土壤 2	14.3 ± 0.4	8.3 ± 0.5	927.7 ± 44.6
土壤 3	12.5 ± 0.6	8.3 ± 0.3	388.7 ± 7.0
土壤 4	27.8 ± 1.4	20.6 ± 1.2	506.6 ± 18.5
土壤 5	50.1 ± 5.6	33.8 ± 3.7	618.7 ± 18.5
土壤 6	56.9 ± 0.9	45.9 ± 2.3	336.8 ± 23.1
沉积物 1	154.8 ± 10.1	145.0 ± 10.0	582.2 ± 37.0
沉积物 2	164.8 ± 9.2	157.3 ± 8.4	484.0 ± 17.5

注：土壤、沉积物样品经 1.0 mol/L HCl 提取 24 h，2,2'-联吡啶为显色剂。

3 结论

Fe(III) 与 2,2'-联吡啶和菲洛嗪形成的络合物分别在波长 520 nm 和 562 nm 下，都具有一定的吸光性，干扰 Fe(II) 测定精确度。显色剂不同，干扰的机制与程度也不同。以 2,2'-联吡啶为显色剂时，干扰的程度可以用线性方程来表示。而以菲洛嗪为显色剂时，干扰程度还与 Fe(III) 的浓度有关。F⁻ 可用作 Fe(III) 干扰的掩蔽剂。当添加的 F⁻ 量为 Fe(III) 的 4 倍时，能够有效地消除 Fe(III) 的干扰。根据土壤和沉积物样品测定结果，进一步证实改进的方法能够有效地消除 Fe(III) 的干扰。

参考文献：

- [1] Stucki JW, Goodman BA, Schwertmann U. Iron in Soils and Clay Minerals. NATOASI Series. Dordrecht: D.reidel Publishing Company, 1989

- [2] Moss M, Mellon M. Colorimetric determination of iron with 2,2'-bipyridyl and 2,2',2''-terpyridyl. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 1942, 14: 862-865
- [3] Balashova VV, Zavarzin GA. Anaerobic reduction of ferric iron by hydrogen bacteria. *Microbioly*, 1980, 48(5): 635-639
- [4] Karamanev DG, Nikolov LN, Mamatarikova V. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions. *Minerals Engineering*, 2002, 15(5): 341-346
- [5] Stookey LL. Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry*, 1970, 42(7): 779-781
- [6] Smith G, McCurdy W, Diehl H. The colorimetric determination of iron in raw and treated municipal water supplies by use of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Analyst*, 1952, 77(917): 418-422
- [7] Harvey AE, Jr Smart JA, Amis ES. Simultaneous spectrophotometric determination of iron(II) and total iron with 1,10-phenanthroline. *Analytical Chemistry*, 1955(1), 27: 26-29
- [8] Collins P, Diehl H, Smith G. 2,4,6-tripyridyl-s-triazine as reagent for iron. determination of iron in limestone, silicates, and refractories. *Analytical Chemistry*, 1959, 31(11): 1 862-1 867
- [9] Krishnamurti GSR, Huang PM. Spectrophotometric determination of Fe(II) with 2,4,6-tri (2'-pyridyl)-1,3,5-triazine in the presence of large quantities of Fe(III) and complexing ions. *Talanta*, 1990(7), 37: 745-748
- [10] Chernin, R, Simonsen E. Spectrophotometric determination of iron in ethylene amines with phenyl-2-pyridyl ketoxime. *Analytical Chemistry*, 1964, 36(6): 1 093-1 095
- [11] Bet-Pera F, Srivastava AK, Jaselskis B. Spectrophotometric determination of iron(II) ferrozine complex for the indirect determination of phosphate. *Analytical Chemistry*, 1981(6), 53: 861-864
- [12] To TB, Nordstrom DK, Cunningham KM, Ball JW and McMeskey RB. New method for the direct determination of dissolved Fe(III) concentration in acid mine waters. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(5): 807-813
- [13] Golterman L, Clymo RS, Ohnstad MAM. *Methods for Physical and Chemical Analysis of Fresh Waters*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1978
- [14] Lovley DR, Phillips EJP. Rapid assay for microbially reduced ferric iron in aquatic sediments. *Applied Environmental Microbioly*, 1987, 53(7): 1 536-1 540
- [15] Teshima N, Gotoh S, Ida K and Sakai T. One-shot flow injection spectrophotometric simultaneous determination of copper, iron and zinc in patients' sera with newly developed multi-compartment flow cell. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 557(1/2): 387-392
- [16] Ohno S, Teshima N, Zhang H and Sakai T. Utilization of activating and masking effects by ligands for highly selective catalytic spectrophotometric determination of copper and iron in natural waters. *Talanta*, 2003, 60(6): 1 177-1 185
- [17] Oliveira PCC, Masini JC. Sequential injection determination of iron (II) in antianemic pharmaceutical formulations with spectrophotometric detection. *Analytical Letters*, 2001, 34(3): 389-397
- [18] Kleszczewska E. FIA-spectrophotometric determination of ascorbic acid in rat's lung by reduction of iron(III). *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 2003, 21(1): 85-94
- [19] Thompsen JC, Mottola HA. Kinetics of the complexation of iron(II) with ferrozine. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(4): 755-757
- [20] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 369
- [21] Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, Nagayama M. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III). *Talanta*, 1974, 21(4): 314-318
- [22] Baxendale JM, George P. The kinetics of formation and dissociation of the ferrous tris-dipyridyl ion. *Transaction of the Faraday Society*, 1950, 46(9): 736-744
- [23] Gibbs CR. Characterization and application of ferrozine iron reagent as a ferrous iron indicator. *Analytical Chemistry*, 1976, 48(8): 1 197-1 201

Accurate Spectrometric Determination of Fe(II) Co-existing with Fe(III) in Soils Using 2,2'-Dipyridine or Ferrozine

SUN Jing-xian^{1,2}, DING yu^{1,2}, LI Qing-man¹

(1 *Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China;*

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The amount and change of Fe(II) is tightly related to the oxidation-reduction properties of soils and sediments. Inaccurate evaluation commonly occurs in spectrometry because of co-existed Fe(III). In the present work, the reliable spectrometric determination of Fe(II) was investigated by using the alternative chromogenic reagent of 2,2'-dipyridine and ferrozine. The results indicated that co-existed Fe(III) resulted in the overestimation of Fe(II) due to the formation of Fe(III) complexes with chromogenic reagent, and the overestimation extent depended on Fe(III) concentration and the types of chromogenic reagent. When 2,2'-dipyridine was chosen, Fe(II) could be overestimated by 0.012 mg/L per mg/L Fe(III). If ferrozine employed, the overestimation magnitude of Fe(II) ranged from 0.010 to 0.032 mg/L per mg/L Fe(III), which depended on Fe(III) concentration. Fluoride ion could efficiently inhibit the formation of Fe(III) complexes with chromogenic reagents. While Fe(III) was masked completely, the amount of added fluoride was estimated to be at least 4 times higher than Fe(III). With the modified method, Fe(II) in extractants of soils and sediments could be determined with a satisfactory result.

Key words: Ferrous iron, Ferric iron, Spectrometry, 2,2'-Dipyridine, Ferrozine