

# 铁(Ⅲ)—邻菲罗啉溶液体系的光化学还原

## I. 溶液体系发生光化还原反应的条件、 影响因素及完成程度

颜 科 沙德仁 谭明霞

(南京玻璃纤维研究设计院)

在有过量邻菲罗啉(phen)存在的铁(Ⅲ)—phen溶液体系中,当溶液pH>1.0~1.5时(与Fe(Ⅲ)浓度有关),能够发生光化还原反应,形成配离子 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 。导致光化还原反应的光的有效波长与溶液体系组成有关:当溶液不含其他有机配体时,有效波长为 $<300\text{nm}$ ;含有柠檬酸等有机配体时,为 $420\sim 450\text{nm}$ ;而含有乙酸时,在上述两波长范围内均可缓慢地发生光化还原反应。反应速率随照射光强度的增大而增大。太阳光、荧光高压汞灯、高压钠灯等是光化反应的有效光源。 $\text{OH}^-$ 、 $\text{X}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等能与Fe(Ⅲ)配位的无机离子初始阶段严重抑制光化反应。除大量 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 外,一般金属离子对光化反应无干扰。Fe(Ⅲ)浓度( $<10\mu\text{g-Fe/ml}$ )较低时,量子产率近似与Fe(Ⅲ)浓度成正比;Fe(Ⅲ)浓度( $>50\mu\text{g-Fe/ml}$ )较高时,还原反应难以完全。

**关键词:** 铁(Ⅲ) 邻菲罗啉 光化学还原

1898年F. Blau就曾观察到配离子 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 在阳光下能缓慢地被还原<sup>[1]</sup>。本世纪以来,一些化学家相继发现并研究了phen比色法测铁中的异常现象<sup>[2-4]</sup>。配离子 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 只能由 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 经氧化而得<sup>[5]</sup>。Fe(Ⅲ)与phen在溶液中直接生成的是双核配离子或多核配合物<sup>[6-8]</sup>。Wehry等研究过 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ 的光化还原现象<sup>[9]</sup>,David等研究过双核配离子的光化反应<sup>[10]</sup>,而Stucki等曾试图建立光化还原测铁法<sup>[11,12]</sup>。但对于含有其他有机配体L的铁(Ⅲ)—phen-L溶液体系的较复杂的光化学还原研究迄今尚未见报导。

本文对这方面工作作了尝试,报导了Fe(Ⅲ)-phen溶液体系发生光化还原反应的条件、影响因素及反应完成程度等的研究成果。该研究成果在分析化学上将能改进phen比色法测铁技术,具有重要的价值和意义。

## 实 验

### 一. 仪 器

pHs-2型酸度计,721型分光光度计,光化反应箱(自制),WDF型反射式单色光

本文于1986年4月22日收到。

计, 300W超高压钢灯, 110W高压钠灯, GGY-125荧光高压汞灯, GD30紫外灯等。

## 二. 试剂

试剂均为A.R.级以上; 试验用水为蒸馏水或去离子水。

四种铁标准溶液的浓度均为0.10mg-Fe/ml, 分别以纯铁丝、硫酸亚铁铵、光谱纯 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和硫酸铁铵配制。

phen溶液(加少量硫酸) 1%, 2%;

硼酸溶液 4%; 氢氟酸 40%;

NaAc-HAc缓冲溶液, pH5.0~5.5。

## 三. 实验原理

溶液中的 $\text{Fe(Ⅲ)}$ 经光化还原后形成 $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$ , 该配离子溶液在510nm处的摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.1 \times 10^4$ 为定值, 因而, 测定和比较试液在不同条件下光照前后的吸光度 $A_{510}$ , 即能定量地知道 $\text{Fe(Ⅲ)}$ 的光化还原程度。

## 四. 操作方法

向100ml塑料杯中移入需用量的铁标准溶液、1%phen溶液以及其他试剂, 若加入HF, 则应加入适量硼酸, 使总体积为50ml左右, 然后在酸度计上, 用稀硫酸, 稀NaOH溶液或缓冲溶液调节至所需pH值(注意: pH>1以上的溶液操作均在避光或在钠灯、红灯下进行), 总体积达80ml左右, 转入100ml容量瓶中, 加水至刻度, 置暗室中供实验用。

测定吸光度均用1cm比色皿, 波长510nm, 721型分光光度计, 以水或试剂空白(照光或未照光的)为参比, 记为 $A_{510}$ 。

用灯光源照光时, 光源距容量瓶的距离均为20cm。

对pH<3.0的试液测定 $A_{510}$ 前, 应避光调节到pH $\geq$ 3.0。

## 五. 步骤说明

用连续光谱源太阳光为光源, 研究pH值、溶液中共存离子及配体等对光化反应的影响。

用经过WDF型反射式单色光计(W灯)的单色光为光源, 在185~700nm波长范围内, 对已被太阳光证明易于发生光化反应的试液(含有柠檬酸盐, pH $\geq$ 3.0)逐点照光3小时, 测定和比较 $A_{510}$ 值。找出有效波长范围, 再用已知光谱能量分布的灯光源加以验证, 从而选出适用的光源。

光化还原反应的完成程度是通过与加入化学还原剂法的标准铁溶液的还原显色比较而得出结果的, 并可根据 $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$ 的摩尔吸光系数进行计算和对照。

## 六. 结果表示

因为配离子 $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$ 的摩尔吸光系数为定值, 故本文测定结果均以吸光度 $A_{510}$ 值表示。

# 结果与讨论

## 一. 溶液pH值及光源强度的影响

化学组成相同(各含 $\text{Fe(Ⅲ)}$ 0.20mg、1%phen 2 ml, 柠檬酸溶液 5 ml)、pH值

0.0~9.0的三组相同试液,置于不同强度的日光下一定时间后,避光测定试液的 $A_{510}$ 值,结果如图1所示。

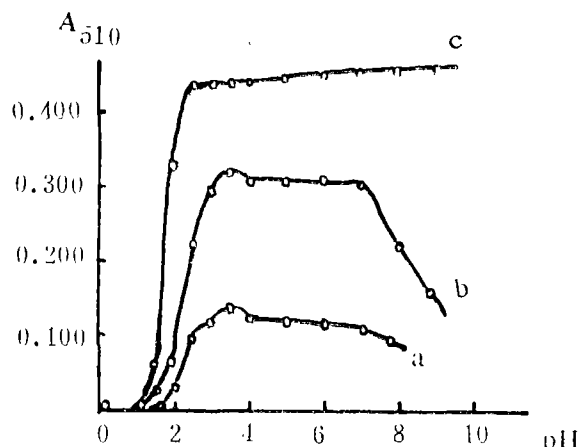


图1 溶液pH值及光源强度对光化还原的影响

Fig. 1 Influence of pH value and light source strength on photoreduction  
a. within doors daylight, 1hr. b. without doors daylight, 1hr.  
c. under sunlight, 1hr.

图1表明,试液 $\text{pH} < 1.0$ ,不发生光化还原反应; $\text{pH} > 1.5$ ,光化反应明显; $\text{pH}$ 值 $3 \sim 7$ ,光化反应速度较快; $\text{pH} > 7$ ,光化反应又变慢。这说明, $\text{Fe(III)-phen}$ 溶液体系的光化还原反应与溶液的 $\text{pH}$ 值有关。而 $\text{pH}$ 值决定 $\text{Fe(III)}$ 在溶液中的存在形式<sup>[5,13]</sup>,显然,只有当 $\text{pH}$ 值高达 $\text{Fe(III)}$ 与 $\text{OH}^-$ 配位时,溶液才能发生光化反应。而过高的 $\text{pH}$ 值,导致产生 $\text{Fe(OH)}_3$ 沉淀或凝聚,抑制光化反应,故 $\text{pH} > 7$ ,光化还原速度下降。但到终点时,较高的 $\text{pH}$ 值能使形成 $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$ 的配位反应更完全,故有稍高的 $A_{510}$ 值(图1)

图1还表明,比较a、b、c三组的试验结果,对同一光源(日光),光源强度愈大,反应速度愈快。

## 二. 溶液体系化学组成的影响

溶液体系的化学组成影响光化还原反应(表1)。表1数据表明,含有柠檬酸盐试液的光化反应的速率比不含此盐的试液快得多,即溶液的光化学稳定性与其化学组成有关。而同样溶液的光化速率随光源强度增大而增大。

## 三. 导致光化反应的光波长和有效光源

有关导致光化反应的光波长的报导说法不一,一般在 $300 \sim 590 \text{ nm}$ <sup>[10,11,14,15]</sup>。

上述No. 1、2号试液,用WDF型单色光计逐点用单色光照射后,测得吸光度 $A_{510}$ 值如图2。

由图2可见,照射光波长 $> 460 \text{ nm}$ ,溶液体系中不发生光化还原反应,而波长 $< 300 \text{ nm}$ 的紫外光能使2号试液发生缓慢的光化还原反应;使1、2号试液均有效地发生光化反应的波长在 $420 \sim 450 \text{ nm}$ 。最佳波长在 $435 \text{ nm}$ 左右。显然光化反应与溶液组成和波长有关,也可能与水分子光解,形成水合电子的机制有关<sup>[12]</sup>。

表1 溶液组成对光化反应的影响

Table 1 Effect of the Composition of Solution on Photo-Chemical Reduction

| No | composition<br>(V = 100ml) | pH  | $A_{510}$        |       |                         |       |                  |        |
|----|----------------------------|-----|------------------|-------|-------------------------|-------|------------------|--------|
|    |                            |     | in the dark      |       | within doors<br>dayhght |       | under sunlight   |        |
|    |                            |     | initial<br>value | 30min | initial<br>value        | 20min | initial<br>value | 20 min |
| 1  | *                          | 3.0 | 0.001            | 0.002 | 0.001                   | 0.089 | 0.001            | 0.408  |
| 2  | **                         | 3.0 | 0.000            | 0.000 | 0.001                   | 0.074 | 0.074            | 0.342  |

\* 溶液中含Fe(Ⅲ)0.20mg, 2%phen 1 ml, HAc-NaAc 缓冲溶液20ml, 柠檬酸钠溶液 5 ml

\* solution contains Fe(Ⅲ) 0.20mg, 2% phen 1 ml, HAc-NaAc buffer solution 20 ml, sodium citrate 5 ml

\*\* 不含柠檬酸钠, 其余同No. 1

\*\* no sodium citrate present, the reat idem guod No.1

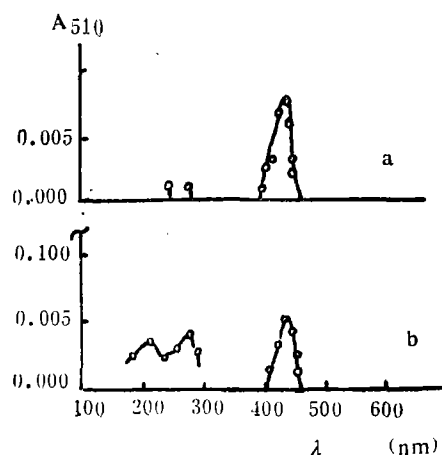


图2 波长对溶液体系光化还原的影响  
Fig. 2 Effect of light wavelength on  
photoreduction in solution

No. 1 solution

No. 2 solution

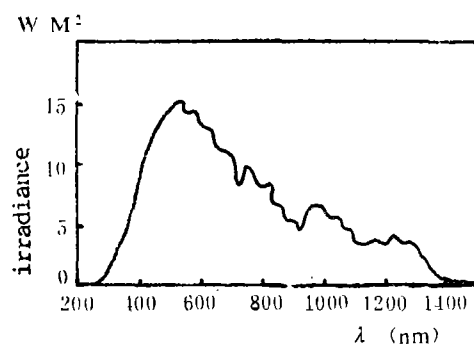


图3 地球表面的太阳光光谱功率分布<sup>(16)</sup>  
Fig. 3 Dispersal of sunlight spectral  
radiant power on earth surface.

太阳光是连续光谱,图3表明,地球表面的太阳光在420~450nm有很大的光谱功率分布。图4是几种灯光源的光谱功率分布图。

实验证明,太阳光、荧光高压汞灯、高压钠灯等在420~450nm 有较强辐射的光源是该类光化还原反应的有效光源。例如,在南京(北纬32°)冬季(12月份)晴天中午前后的阳光下,照射1号试液20分钟左右,Fe(Ⅲ)-phen形成 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的光化还原反应已完全。而光谱功率分布集中在253.7nm的GD30紫外灯,以及>500nm的高压钠灯,普通日光灯等光源的效应极低,至反应完全在30小时以上或几乎不作用。白炽灯泡发热量大,使溶液挥发。

#### 四. 溶液中其他离子或配体的影响

一些离子和配体对光化还原反应的影响列于表2(含Fe(Ⅲ)量均为0.20mg-Fe/100ml)。

由表2可见,OH<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等无机离子,初始能严重抑制光化反应,可能与这些离子具有较强的对Fe(Ⅲ)的配位或结合作用有关。但照光数小时后,光化还原反应仍可进行完全。柠檬酸、酒石酸、8-羟基喹啉等有机配体(L),能大大加速Fe(Ⅲ)-phen溶液的光化还原反应,很可能是它们先参与了对Fe(Ⅲ)的配位作用,形成Fe(Ⅲ)-phen-L的较复杂的电子给予体—接受体配合物(DAC),然后发生光化作用,生成 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ,有关机理将在另文中讨论。

#### 五. 光化还原反应的完成程度

表3列出了用不同的铁标准试剂配制的几种浓度相同的试液(各含柠檬酸钠5ml,pH均为3.0),分别进行光化还原和化学还原后,测得的 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的吸光度 $A_{510}$ 值。

由表3可见,铁浓度相同的溶液,采用光化还原法的测定结果与加入化学还原剂的化学还原法的测定结果相比较,吸光度 $A_{510}$ 值相同。计算得溶液中 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的摩

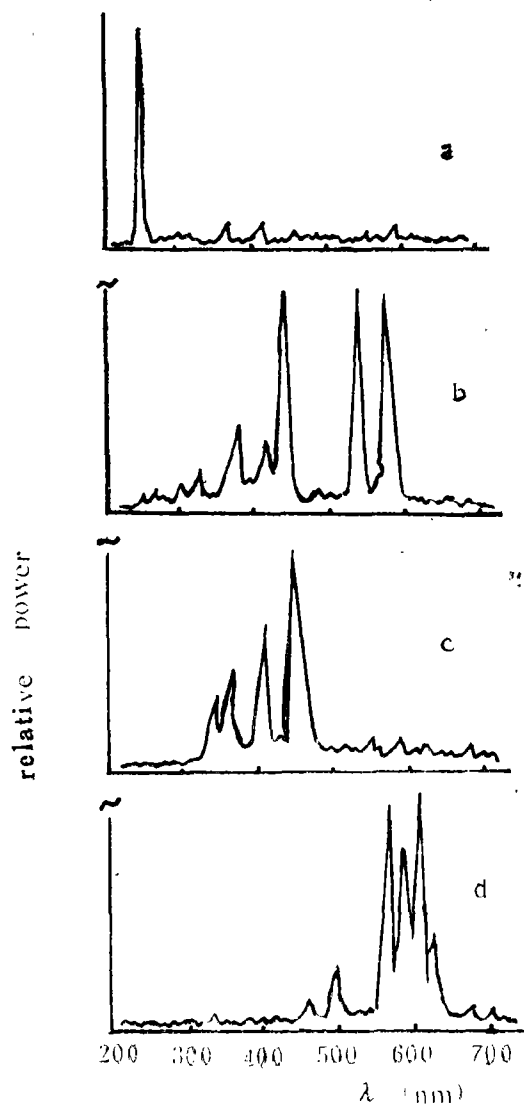


图4 几种灯光源的光谱分布  
Fig. 4 Relative power dispersal of some lamphouse  
a. GD 30 UV-lamp  
b. GGY-125W high-pressure fluorescent bulb  
c. 300W high-pressure In-lamp  
d. 110W high-pressure Na-lamp

表 2 一些离子和配体对光化还原反应的影响

Table 2 Effect of Different Ions and Ligands on Photoreduction Reaction

| compound                  | ion or<br>ligand                      | $A_{510}$ , outside room sunshine |       |       |       |       |
|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                           |                                       | 10 min                            | 1hr   | 3hr   | 4hr   | 7hr   |
| NaOH                      | $\text{OH}^-$                         | 0.025                             | 0.063 | 0.160 | —     | 0.420 |
| $\text{NH}_4\text{OH}$    | $\text{OH}^-$                         | 0.023                             | 0.056 | 0.143 | —     | 0.421 |
| $\text{NH}_4\text{F}$     | $\text{F}^-$                          | 0.019                             | 0.047 | 0.137 | —     | 0.448 |
| NaCl                      | $\text{Cl}^-$                         | 0.028                             | 0.056 | 0.101 | —     | 0.421 |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{PO}_4^{3-}$                    | 0.032                             | 0.054 | 0.183 | —     | 0.421 |
| NaAc                      | $\text{Ac}^-$                         | 0.060                             | 0.250 | 0.408 | 0.417 | 0.420 |
| 8-Hydroxyquinoline        | $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$       | 0.170                             | 0.380 | 0.418 | 0.419 | —     |
| acetylacetone             | $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$      | 0.100                             | 0.408 | 0.418 | 0.418 | —     |
| thiourea                  | $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$       | 0.119                             | 0.396 | 0.418 | 0.426 | —     |
| EDTA                      | EDTA                                  | 0.092                             | 0.348 | 0.386 | 0.388 | —     |
| sodium tartrate           | $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{=}$  | 0.417                             | 0.417 | 0.418 | 0.420 | —     |
| sodium citrate            | $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ | 0.416                             | 0.416 | 0.416 | 0.417 | —     |
| sodium oxalate            | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$           | 0.410                             | 0.416 | 0.416 | 0.416 | —     |

表 3 光化学还原与化学还原结果比较

Table 3  $A_{510}$  Values of Solutions after Photoreduction and Chemical Reduction Reaction

| iron standard                                                       | iron content<br>(mg-Fe/<br>100ml) |            | $A_{510}$ |       |                                         |       |                        |       |                                                    |       |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------|-----------|-------|-----------------------------------------|-------|------------------------|-------|----------------------------------------------------|-------|
|                                                                     |                                   |            | sunlight* |       | under GGY-<br>125wfluore-<br>scent bulb |       | quinhydrone<br>(20 mg) |       | $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$<br>(50 mg) |       |
|                                                                     | Fe<br>(I)                         | Fe<br>(II) | 30 min    | 2hr   | 30 min                                  | 2hr   | 30 min                 | 2hr   | 30 min                                             | 2hr   |
| Pure iron-wire                                                      | 0.10                              | —          | 0.218     | 0.220 | 0.218                                   | 0.219 | 0.218                  | 0.220 | 0.202                                              | 0.218 |
| Pure iron-wire                                                      | 0.20                              | —          | 0.420     | 0.422 | 0.418                                   | 0.420 | 0.410                  | 0.418 | 0.395                                              | 0.420 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                             | —                                 | 0.10       | 0.220     | 0.220 | 0.222                                   | 0.220 | 0.190                  | 0.220 | 0.153                                              | 0.218 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                             | —                                 | 0.20       | 0.420     | 0.422 | 0.416                                   | 0.420 | 0.358                  | 0.424 | 0.270                                              | 0.426 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.10                              | —          | 0.216     | 0.218 | 0.218                                   | 0.219 | 0.215                  | 0.218 | 0.209                                              | 0.210 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.20                              | —          | 0.420     | 0.421 | 0.418                                   | 0.420 | 0.415                  | 0.416 | 0.418                                              | 0.420 |
| $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$    | —                                 | 0.10       | 0.224     | 0.224 | 0.218                                   | 0.220 | 0.198                  | 0.226 | 0.188                                              | 0.219 |
| $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$    | —                                 | 0.20       | 0.426     | 0.426 | 0.425                                   | 0.426 | 0.406                  | 0.438 | 0.388                                              | 0.406 |

\* Nanjing, December, pm, 2:00~4:00, without doors, fine

尔吸光系数为  $\epsilon = 1.1 \times 10^4$ , 也与文献值完全一致。这表明, Fe(III)-phen溶液体系的光化学还原反应已进行到底。表 3 中数据还表明, 光化学还原法比化学还原法优越, 不受还原剂的化学干扰, 反应更快速, 结果更准确, 稳定。

综上所述, 在一定条件下, Fe(III)-phen溶液体系的光化学还原反应能够迅速而完全地进行到底, 形成配离子  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 。这在分析化学上, 对于改行现在通用的 phen显色分光光度测铁技术是十分有用并具有一定意义。

### 参 考 文 献

- [1] Blau, F., *Monatsh*, 19, 647—683(1898).
- [2] Harvey, A.E., Jr., et al., *Anal. Chem.*, 27, 26—29(1955).
- [3] Fadrus, H. and Maly, J., *Chem.Soc.Exp.; Synops.J.Mark* I, 3(1975).
- [4] Shapiro, Prof. Pap. U.S. Geol.Surv.(400B), 469(1960).
- [5] Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and sons(1972)
- [6] Khedekar, A.V., Lewis, J., Mabbs, F.E. and Weigold, H., *J.Chem. Soc.*, A, 1561(1967).
- [7] Reiff, W.M., Baker, W.A., Jr. and Erickson, N.E., *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 4794(1968).
- [8] Gaines, A., Jr., Hammett, I.P. and Walden, G.H., Jr., *J.Amer.Chem. Soc.*, 58, 1668(1936).
- [9] Wehry, E.L. and Ward, R.A., *Inorg.Chem.*, 10(12), 2660(1971).
- [10] David, P.G., Richardson, J.G., Wehry, E.L., *J.Inorg.nucl.chem.*, 34, 1333—1346(1972).
- [11] Stucki, J.W. and Anderson, W.L., *Soil. Sci. Soc. Am.J.*, 45, 633—637 (1981).
- [12] *ibid* 638—641(1981).
- [13] [美] 莱蒂南, H.A, 哈里斯, W.E.著, 南京大学等六校译, 化学分析, 人民教育出版社, 273页(1982).
- [14] Novak, J., Arend, H., *Talanta*, 11, 898—899(1964).
- [15] Kitagawa, T., Kyogoku, Y., Izuka, I. and Stito, M.I., *J.Amer.Chem. Soc.*, 98, 5169(1976).
- [16] Henderson, S.T., Marsdon, A.M., *Lamps and Lighting*, Thorn Lighting Ltd. (1972)

## PHOTOREDUCTION OF IRON(Ⅲ)-1,10-PHENANTHROLINE IN SOLUTION

### I. CONDITIONS, EFFECTIVE FACTORS AND DEGREE OF FINISH OFF FOR PHOTOREDUCTION REACTION IN AQUEOUS SOLUTION

Yan Ke Sha Deren Tan Mingxia

(*Nanjing Fiberglass Research and Design Institute*)

In the aqueous solution of Fe(Ⅲ)-1,10-phenanthroline (hereafter referred to as "phen") with excess phen, when pH value is larger than 1.0~1.5 (depending on the concentration of Fe(Ⅲ)), photoreduction to complex ion  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  can take place. The effective wavelengths of the light for the photoreduction depend on the composition of solution. If no organic ligands were added, the effective wavelengths would be less than 300nm. when citric acid was added, they were 420~450 nm. In the presence of acetic acid photoreduction reaction will occur slowly between 420-450 nm or less than 300 nm. The rate of reaction increases with radiation strength of the light sources. Sunlight, GGY-125W high-pressure fluorescent bulb, high-pressure In-lamp et al. are suited for photoreduction. Inhibitive effects were found for some inorganic ligands, which coordinated with  $\text{Fe}^{3+}$ , such as  $\text{OH}^-$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and so on, at starting. General metal ions don't develop inhibitive effects with the exception of a great number of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . when the concentration of Fe(Ⅲ) is low ( $<10 \mu\text{g-Fe/ml}$ ), the quantum yield is approximately proportional to the concentration of Fe(Ⅲ). When the concentration of Fe(Ⅲ) is large ( $>50 \mu\text{g-Fe/ml}$ ), the photoreduction reaction fall to finish degree.

**Keywords** iron 1,10-phenanthroline photochemical reduction