

Fe(II)(III)—EDTA体系的研究(III)

——邻菲罗啉光度法测定铁价态比*

赵梦月 张 松 李随聚 王连才 吕灵翠

(化工系)

提 要

本实验发现EDTA可阻止 Fe^{3+} -phen络合物的光化学还原作用,据此本文提出了利用 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 光度法,在普通光照条件下测定Fe(II)(III)体系及Fe(II)(III)-EDTA- Na_2SO_3 体系铁价态比的方法。该方法具有简单、迅速、准确等优点。

Fe(II)(III)—EDTA络合体系在工业上的应用日益广泛。如:工业上用EDTA络合铁脱硫法,锅炉用水的处理,水垢的洗除以及土壤、矿岩中铁价态比分析上,所采用的分析液,基本组成都是Fe(II)Fe(III)—EDTA络合体系(EDTA作为掩蔽剂),因此,很有必要来研究该体系的分析方法。

对于含有还原剂(如 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)存在下的Fe(II)Fe(III)—EDTA体系,[1]提出的TBP萃取容量法,只能测定全铁与EDTA,不能用于铁的价态分析。这是因为,空气中的氧更易使 FeY^{2-} 氧化, ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.12$, 低于 $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77$ 伏),而影响测定结果的准确性。常用的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法(测定 Fe^{2+})[3],也因 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 能和还原剂($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)作用,而不能应用。另外, Ti^{3+} 滴定法[8]也不能适用于该体系,这主要是因为 $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.12$ 伏, $E^0_{\text{TiY}/\text{TiY}^-} = 0.03$ 伏电位接近,因而反应不能定量进行,且需要在酸性条件下滴定,这时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的还原性使Fe(III)量减少,因而对于含有还原剂存在的Fe(II)(III)—EDTA体系,上述方法均不能采用。[2]提出的 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 萃取铈盐滴定法,虽然可测含有还原剂的Fe(II)Fe(III)—EDTA体系的铁价态比,但手续较繁。本实验对 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 光度法测铁比进行了探讨。

该光度法是利用 Fe^{2+} 与邻菲罗啉可迅速形成稳定的红色络合物 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ [5][4] ($\lg K_{\text{稳}} = 21.3$)。该红色络合物在 $\text{pH} = 3 \sim 9$ 稳定性很高,EDTA的存在并不影响其定量形成[5],在波长 $= 512\text{nm}$ 处有最大吸收[4],溶液中的邻菲罗啉与 Fe^{3+} 形成一浅黄色的络合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_4\text{O}]^{3+}$ [6]该络合物在为 512nm 的波长处吸收非常小[4],与红色络合物 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ 相比较可以忽略。因而用分光光度计很容易直接测定Fe(II)(III)—EDTA体系中的Fe(II),总铁可通过还原剂还原后测定,因此,本实验对于测定含有还原剂

*本文曾在河南省化学会84年年会上宣读。吕灵翠在郑州轻工业学院工作,张松、李随聚为郑州大学分校学生。

($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)的 $\text{Fe}(\text{II})$ (III)——EDTA体系的铁价态比优点很多。

本实验发现,用EDTA作掩蔽剂,可以完全阻止 $\text{Fe}(\text{III})$ 的光还原,消除了 $\text{Fe}(\text{III})$ 对测 $\text{Fe}(\text{II})$ 的影响,并使操作可以在普通光照下进行,从而大大降低了实验操作要求,EDTA与 Fe^{3+} 形成的络合物在512nm波长吸收极小,也不影响测定。

实验发现,PH>3.9时,一定量的(12倍于 Fe^{3+}) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,对 $\text{Fe}(\text{II})$ 测定无影响。

因此,有还原剂存在时,用 $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ 光度法测定 $\text{Fe}(\text{II})$ (III)——EDTA体系中铁价态比具有操作简便,迅速准确等特点。

实 验 方 法

1.主要试剂与仪器:

- ① $1.009 \times 10^{-2} \text{M}$ 邻菲罗啉溶液
- ② $3.824 \times 10^{-4} \text{M}$ 标准 Fe^{2+} 溶液
- ③ 3.674×10^{-4} 标准 Fe^{3+} 溶液
- ④ $1.978 \times 10^{-3} \text{M}$ EDTA溶液
- ⑤ 10% 盐酸羟胺溶液
- ⑥ $1.023 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液
- ⑦ PH=4.5与PH=3.6的NaAC—HAC缓冲溶液
- ⑧ 72型分光光度计 1cm比色皿

2.标准工作曲线

分别收取0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 6.00, 7.00ml标准 Fe^{3+} 溶液,放入盛有邻菲罗啉的50ml容量瓶中,加入10ml PH=4.5的NaAC—HAC缓冲溶液,加入1ml10%盐酸羟胺溶液,50℃水浴上加热10分钟,冷却,稀释至刻度,用光度计测定其吸光度($\lambda = 512\text{nm}$),参比为不加 Fe^{3+} 其它同上的溶液。

3.总铁的测定

吸取一定量的 Fe^{2+} 溶液,放入盛有一定量的邻菲罗啉50ml容量瓶中,($\text{Fe}:\text{phen}$ 摩尔不低于1:6),加入缓冲溶液10ml,加入一定量的 Fe^{3+} 标准溶液,再加入一定量的盐酸羟胺,50℃水浴加热10分钟冷却,稀释至刻度,示差法(512nm)测吸光度,参比液为含标准 Fe^{2+} 5ml的溶液。

4. Fe^{2+} 的测定

方法同2,只是不加还原剂,参比液为不加 Fe^{2+} 的溶液。

实验结果与讨论

1. Fe^{3+} 加入量对 Fe^{2+} 测定的影响

实验操作方法同上,只是固定 Fe^{2+} 改变 Fe^{3+} 的量,结果如表1。(本文列出铁量均为 μg)

表 1 Fe^{3+} 加入量对 Fe^{2+} 测定的影响

NO	1	2	3	4	5	6
Fe ³⁺ 加入量	61.54	102.56	143.59	205.13	246.15	307.67
Fe ²⁺ 加入量	106.25	106.25	106.25	106.25	106.25	106.25
Fe ²⁺ 检出量	111.3	113.8	115.0	111.3	117.6	119.5
相对误差	4.21%	6.55%	7.68%	8.89%	10.11%	11.89%

从上述测定结果来看, 溶液中随着Fe³⁺含量的逐渐增加测出的Fe²⁺量越来越大, 这一实验现象, Begheijn [7] 与Stucki [6] 等人也曾观察到, 他们认为Fe³⁺与phen形成浅黄色络合物 $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{ol}_2]^{2+}$ 在光照的条件下能发生光还原反应, $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{ol}_2]^{2+}$

$\xrightarrow[\text{phen}]{h\nu} \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, 当然 $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{ol}_2]^{2+}$ 的量越多, 光还原的量就越大, 本实验的结果证明了这一点, 为阻止光还原的发生, Stucki [6] 建议在暗处或红光下操作, 显然, 这给实验者带来很大不便。

2. EDTA对Fe³⁺—phen络合物光敏性的影响

我们用EDTA作掩蔽剂, 避免 $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{ol}_2]^{2+}$ 光还原, 准确地测定了Fe²⁺, 下面是测定结果, 操作步骤同前, 只是在加Fe(Ⅲ)所前加入与三价铁等摩尔的EDTA。结果如表2所示。

表2 EDTA对Fe³⁺的掩蔽效果

NO	1	2	3	4	5	6
Fe ³⁺ 加入量	61.34	102.56	148.59	205.13	246.15	307.69
Fe ²⁺ 加入量	106.75	106.75	106.75	106.75	106.75	106.75
Fe ²⁺ 检出量	107.0	106.75	107.24	106.5	106.75	107.24
相对误差	0.23%	0.00%	0.46%	-0.23%	0.00%	0.46%

从上述实验结果中可以明显地看出, 分析液中加入EDTA络合剂, 从根本上消除了Fe³⁺的光化学还原对测Fe²⁺的影响, 从而达到了可以在普通光照的实验条件下, 定量测定Fe²⁺的目的。EDTA可与Fe³⁺生成非常稳定的络合物($\lg K = 25.2$)从而阻止了phen与Fe³⁺络合物的形成。EDTA与Fe²⁺生成的络合物($\lg K = 14$)其稳定性远小于Fe(phen)₃²⁺($\lg K = 21$), 因而EDTA的加入对Fe(phen)₃²⁺的形成影响不大。

3. 还原剂S₂O₃²⁻对Fe(Ⅲ)的影响

在研究Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA体系时, 还应考虑到常有一些还原物与该体系共存的情况, 赵梦月[2]对该体系进行研究, 认为PH低于4时, 测得的Fe²⁺量大于加入量,

主要原因是 $S_2O_3^{2-}$ 的 $E^\circ S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} = 0.10$ 伏, $E^\circ FeY^-/FeY^{2-} = 0.12$ 伏二者非常接近, 因此在酸度不高时, FeY^- 难以离解, 而不易发生氧化还原反应, 即 FeY^- 不易被还原, 当酸度增加时, FeY^- 逐渐被破坏, 此时, $Fe(III)$ 氧化性增强, 可以被 $S_2O_3^{2-}$ 还原。但酸度不可过高。以防($PH > 10$) $Fe(OH)_3$ 沉淀的生成, 基于上述原因本实验对 Fe^{2+} 的测定在 $PH = 3.6$ 时进行。

操作步骤同前, 仅在加入 Fe^{3+} 后, 加一定量的 $Na_2S_2O_3$ 溶液, 参比液不加铁。其结果如表3。

表3 $Na_2S_2O_3$ 加入量对 Fe^{2+} 测定的影响

NO	1	2	3	4	5	6
$Na_2S_2O_3$ 加入量	253.9	507.8	761.6	1015.5	1269.4	1777.1
Fe^{3+} 加入量	102.7	102.7	102.7	102.7	102.7	102.7
Fe^{+} 加入量	106.75	106.75	106.75	106.75	106.75	106.75
Fe^{2+} 检出量	107.25	107.25	107.25	107.76	107.76	108.0
相对误差	0.47%	0.47%	0.71%	0.95%	0.95%	1.18%

从上述测定结果中可以看出, 一定量的 $Na_2S_2O_3$ (12倍于 Fe^{3+}) 对 Fe^{2+} 的测定无影响 ($PH = 3.6$)

4. $Fe(II)(III)$ —EDTA体系铁比的测定

操作步骤同2, 只是加入 Fe^{3+} 以后, 加入一定量的盐酸羟胺, 实验结果见表4

表4 $Fe(II)(III)$ —EDTA体系铁比的测定

NO	1	2	3	4
$Fe(II)$ 加入量	106.75	106.75	106.75	106.75
$Fe(III)$ 加入量	61.56	102.56	143.64	205.20
总铁检出量	168.5	208.9	250.9	310.9
误差	0.11%	-0.18%	0.24%	-0.34%
$Fe(III)$ 检出量	61.8	102.2	144.2	204.2
误差	0.42%	-0.35%	+0.39%	-0.87%

从实验结果中, 我们可以看出, 用过量盐酸羟胺作还原剂, 测定结果比较准确, 从而确认盐酸羟胺可以定量还原 $Fe(II)(III)$ —EDTA中的 $Fe(III)$, 也准确地测定了该体
(下转122页)

(上接136页)

系的价态比。

5. $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体系铁比的测定

操作步骤同前,只是在加入盐酸羟胺以前,加入一定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,本实验数据见表5

表5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对铁比测定的影响

NO	1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 加入量	1269.4	1269.4	1269.4	1269.4	1269.4	1269.4
$\text{Fe}(\text{I})$ 加入量	64.05	85.40	106.75	128.10	149.45	170.8
$\text{Fe}(\text{III})$ 加入量	147.78	123.24	102.70	82.160	61.62	41.08
总铁检出量	207.5	208.9	209.2	209.4	209.7	211.6
相对误差	-0.096%	0.19%	0.19%	-0.38%	-0.14%	-0.094%

从上述数据可以看出, $\text{PH}=4.5$ 时,一定量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA体系对全铁的测定无影响,这说明,酸度较低时($\text{PH}=4.5$) FeY^- 能被盐酸羟胺定量还原,用上述结果与该体系 $\text{Fe}(\text{II})$ 的测定结果相比,可以定量测出 $\text{Fe}(\text{III})$ 进而作出了该体系铁比的测定。

小 结

本实验提出的 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA(含有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 还原剂)体系铁价态分析方法具有操作简便,迅速准确等优点,适于干扰物质少,溶液颜色浅的含该工作液体系的测定。

参 考 文 献

- [1] 赵梦月等,《中国化学会第三届分析化学年会文集》, 56(1983)。
- [2] 赵梦月等,《中国化学会第三届分析化学年会文集》, 57(1983)。
- [3] 北京矿冶研究院编,《矿石及有色金属分析法》,科学出版社,116(1973)。
- [4] A. E. Hawey, et al. Anal Chem, 27, 26(1955)。
- [5] F. Vydra, Talanta, 3, 72(1959)。
- [6] J. W. Stucki et al, Soil Sci Soc Am. J., Vol 45, 633(1981)。
- [7] L. Th. Begheijn, Anal. Chem., 104, 1055(1979)。
- [8] 段群章, 分析化学, 4, 229(1982)。