

Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA体系研究(Ⅳ) ——邻菲啰啉光度法测铁价态

赵梦月 吕灵翠 李随聚 张 松

(化工系)

提 要: 本文研究了萃取过程中Fe(Ⅲ)—phen体系光还原规律。实验发现在散射光中Fe³⁺—phen络合物发生显著的光还原反应,向体系中加入EDTA可阻止Fe³⁺—phen的光还原,但并不影响NH₂OH·HCl对Fe³⁺还原为Fe(Ⅱ)的反应。少量还原剂(S₂O₃²⁻)存在时不影响铁价态测定。本方法能用于Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA体系的铁价态测定。

关键词: 邻菲啰啉光度法 光还原

对于含有还原剂(S₂O₃²⁻)的Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA体系中铁价态比的测定,作者在第三报[1]中提出了不经萃取分离,直接测定该体系铁价态比的方法,但此法只适用于组成简单、干扰物质少、溶液颜色较浅的工作液。对于组成复杂,有色溶液该方法的应用就受到了限制。作者[2]曾应用邻菲啰啉萃取、铈盐滴定法成功地测定了铁的价态比,该法采用氯仿作萃取剂萃取分离Fe(Ⅱ),再用Ce⁴⁺滴定反萃取液(HCl作反萃取剂)的Fe(phen)₃²⁺。由于容量法分析速度受到一定的限制,而且氯仿的萃取效果不如硝基苯[5]。基于上述原因,本实验对Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA体系采用硝基苯萃取Fe(phen)₃²⁺,光度法测定铁价态比进行了研究。

众所周知,邻菲啰啉可与Fe²⁺迅速形成红橙色的,稳定的络合物Fe(phen)₃²⁺(lgK_稳=21.3),EDTA的存在不影响其定量形成[3][4],该红橙色络合物[Fe(phen)₃²⁺]在512nm有最大吸收,而Fe³⁺与phen形成的黄色络合物[Fe₂(phen)₄Ol₂]⁺⁺则吸收很小。PH⁺值在2—10之间时,硝基苯可从含有ClO₄⁻、I⁻、SCN⁻、CN⁻、BF₄⁻等大阴离子集团的溶液中,以离子缔合物的形式[Fe(phen)₃(ClO₄)₂]将其定量萃取[3][5][6],EDTA的存在不影响定量萃取,萃取液可在512nm进行分光光度测定。

本实验进一步证实,Fe(Ⅱ)(Ⅲ)和过量的phen共存时,在光照条件下,Fe(Ⅲ)与phen形成的黄色络合物[Fe₂(phen)₄Ol₂]⁺⁺可还原为红橙色的络合物Fe(phen)₃²⁺,从而使Fe(Ⅱ)的检出量远远大于加入量,实验发现,加入掩蔽剂EDTA后,则可阻止[Fe₂(phen)₄Ol₂]⁺⁺[8]络合物的光还原。

实验证实,PH在4.5左右硝基苯可定量地萃取Fe(phen)₃(ClO₄)₂,实验发现,S₂O₃²⁻的浓度在一定范围内对测定无影响,FeY⁻(Y⁻示EDTA)不被硝基苯萃取。

由此,该方法不但适用于简单的Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA体系,同样也适合于复杂的

体系,即干扰物质多的体系,如:岩石、矿样、土壤等铁价态比的测定。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

1.009×10^{-2} M的邻菲罗啉溶液 (phen)

3.824×10^{-4} M的标准 Fe^{2+} 溶液 (硫酸亚铁铵)

3.674×10^{-4} M的标准 Fe^{3+} 溶液 (硫酸铁铵)

1.978×10^{-3} M的EDTA溶液

1.023×10^{-3} M的硫代硫酸钠溶液

10%的盐酸羟胺溶液

0.5 M的高氯酸铵溶液

$\text{P}^{\text{H}} = 4.5$ $\text{P}^{\text{H}} = 3.6$ 的NaAC—HAC缓冲溶液

硝基苯

回收处理方法:将用过的硝基苯放入蒸馏瓶中,收集209—210℃的馏份,注意不要蒸干,以防意外,硝基苯回收80%即可。

72型分光光度计 1cm比色皿

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Fe}(\text{II})$ 的测定方法

在预先放入一定量邻菲罗啉的分液漏斗中加入一定量的标准 Fe^{2+} 溶液 (Fe^{2+} 与phen的摩尔比不低于1:6),加入缓冲溶液使 P^{H} 值在4.5左右,加入一定量的 Fe^{3+} 标准溶液、1.5ml高氯酸铵溶液。再加入15ml硝基苯。充分振摇(30秒),静置分层。将有机相转入25ml容量瓶中(若管壁沾有萃取液,可用少量硝基苯冲洗),用硝基苯稀释至刻度。在512nm处用1cm比色皿进行光度测定,参比液是除了铁外,其余试剂都加硝基苯萃取液。

1.2.2 总铁的测定方法

吸取一定量的标准 Fe^{2+} 溶液于盛有一定量邻菲罗啉的容量瓶中,加入缓冲溶液使 P^{H} 值为4.5左右,加入一定量的 Fe^{3+} 标准溶液,再加入一定量的还原剂盐酸羟胺(与 Fe^{3+} 的摩尔比约为1:2000)50℃水浴加热20分钟,冷却后,转入分液漏斗中,其余 Fe^{2+} 测定方法相同。参比液为含有一定量 Fe^{2+} ,而不含 Fe^{3+} ,其余试剂都加硝基苯萃取液。

1.2.3 工作曲线

吸取0.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50ml标准 Fe^{3+} 溶液,加入盛有3ml邻菲罗啉的50ml容量瓶中,加入10ml $\text{P}^{\text{H}} = 4.5$ 的缓冲溶液,再加1ml盐酸羟胺溶液,在50℃水浴上加热20分钟,冷却后转入分液漏斗中,其余步骤与 Fe^{2+} 的测定方法相同,参比液为不加 Fe^{3+} 标准溶液的试液。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{Fe}(\text{III})$ 对 $\text{Fe}(\text{II})$ 测定的影响

吸取0.00、2.00、2.50、3.00、3.50ml标准 Fe^{2+} 溶液(21.35 $\mu\text{g}/\text{ml}$),加入盛有1.5ml

邻菲罗啉溶液的分液漏斗中,再加入 10ml $\text{pH}=4.5$ 的缓冲溶液,加入 0.00、3.00、2.50、2.00、1.50ml 标准 Fe^{3+} 溶液 ($20.52\mu\text{g}/\text{ml}$),加入 1.5ml 高氯酸铵、15ml 硝基苯。充分振摇(30秒),静置分层,有机相转入 25ml 容量瓶中,用硝基苯稀释至刻度,进行分光光度测定(512nm 1cm 比色皿)。除铁外,其余试剂都加的萃取液为参比液,测定结果如下表 1

表1 Fe^{3+} 对 Fe^{2+} 测定的影响(本文所列铁量均为微克)

NO	1	2	3	4
$\text{Fe}(\text{III})$ 加入量	61.56	51.30	41.04	30.78
$\text{Fe}(\text{II})$ 加入量	42.70	53.38	64.05	74.72
$\text{Fe}(\text{II})$ 析出量	70.3	81.3	86.0	86.6
相 对 误 差	64.6%	52.3%	34.4%	15.9%

从实验结果可知,随着加入 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 $\text{Fe}(\text{I})$ 的比值不同, $\text{Fe}(\text{II})$ 对 $\text{Fe}(\text{I})$ 测定的影响也不同。比值越大, $\text{Fe}(\text{I})$ 析出量与加入量的差值也越大,引起的误差也越大。这种现象在不萃取时[1]也曾发现,但萃取比不萃取引起的误差更大,也就是 $\text{Fe}(\text{I})$ 的析出量更大。这是由于邻菲罗啉不但能与 Fe^{2+} 形成红橙色络合物,而且也能与 Fe^{3+} 形成黄色络合物 $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{OI}_2]^{2+}$,这个络合物在光照射下,可还原为红橙色络合物 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 。实验中发现 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原率,随其起始浓度的增加而增大,并且光照时间越长,还原率越大。因此,Stucki建议,若准确测定 $\text{Fe}(\text{I})$ 的含量,必须在暗处或红外光条件下测定。然而,这又给操作带来一定的困难。本作者认为可在溶液中加入能掩蔽 $\text{Fe}(\text{II})$ 而又不被光还原的试剂,以消除 Fe^{3+} 的干扰。

2.2 EDTA对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的掩蔽作用

实验方法基本上与实验1相同,只是在加入 $\text{Fe}(\text{III})$ 以前,先加入与总铁等摩尔的EDTA溶液。测定结果如下表 2。

表2 EDTA对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的掩蔽作用

NO	1	2	3	4	5
$\text{Fe}(\text{III})$ 加入量	30.78	51.30	71.82	102.6	123.12
$\text{Fe}(\text{II})$ 加入量	53.38	53.38	53.38	53.38	53.38
$\text{Fe}(\text{II})$ 析出量	53.2	53.4	52.9	53.4	53.4
相 对 误 差	0.43%	0.00%	0.86%	0.00%	0.00%

从实验结果可以看出, $\text{Fe}(\text{I})$ 的加入量与析出量是一致的。EDTA掩蔽 $\text{Fe}(\text{III})$ 的作用是非常理想的,它阻止了 $\text{Fe}(\text{III})$ 的光还原,消除了 $\text{Fe}(\text{III})$ 对 $\text{Fe}(\text{I})$ 测定的干扰。EDTA能作为掩蔽剂的原因,首先,是由于 $\text{Fe}(\text{III})$ 与EDTA生成的络合物非常稳定($\lg K_{\text{稳}}=25.2$),而 $\text{Fe}(\text{I})$ 与phen生成的络合物($\lg K_{\text{稳}}=21.3$)比 FeY^{2-} ($\lg K_{\text{稳}}=14.3$)要稳定的多。因此,在有EDTA和phen共存的溶液中 $\text{Fe}(\text{III})$ 主要以 FeY^{2-} 的形式存在,而 $\text{Fe}(\text{II})$ 与phen形成的络合物量很少,因而, $\text{Fe}(\text{III})$ 与phen形成的络合物光还原反应就不会发生。其次,是由于 Fe^{3+} 与EDTA形成络合物后, Fe^{3+} 的氧化性显著降

低 ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77$ 伏 $E^0_{\text{FeY}^-/\text{FeY}^{2-}} = 0.12$ 伏), 由此可推断, Fe^{3+} 与 EDTA 形成络合物后, 就不易被光照还原。实验也证实, EDTA 不影响萃取 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ [3] 通过实验验证, FeY^- 不被硝基苯萃取, 因 FeY^- 在溶液中不能形成离子缔合物。

2.3 还原剂 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 对萃取与测定 $\text{Fe}(\text{II})$ 的影响

操作步骤与实验一基本相同, 只是加入缓冲溶液使 $\text{pH} = 3.6$, 加入 EDTA 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 后, 再加入 0.00、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 ml 硫代硫酸钠溶液 ($161.3 \mu\text{g}/\text{ml}$)。测定结束后如下表 3

表 3 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对测定 $\text{Fe}(\text{II})$ 的影响

NO	1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 加入量	80.9	161.7	242.6	323.5	404.4
$\text{Fe}(\text{III})$ 加入量	51.30	51.30	51.30	51.30	51.30
$\text{Fe}(\text{II})$ 加入量	53.38	53.38	53.38	53.38	53.38
$\text{Fe}(\text{II})$ 析出量	52.7	53.2	52.9	53.2	53.3
相 对 误 差	1.29%	0.43%	0.86%	0.43%	0.21%

从测定结果可知, $\text{pH} = 3.6$ 左右时 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的存在不影响定量萃取 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, 而且不还原 FeY^- 中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 。即 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不影响 $\text{Fe}(\text{II})$ 的测定。从标准电极电位来讲, 作为还原剂的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 其 $E^0_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0.10$ 伏, 而作为氧化剂的 FeY^- 其 $E^0_{\text{FeY}^-/\text{FeY}^{2-}} = 0.12$ 伏, 二者电位接近, 因而, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可与 FeY^- 共存, 并且难以发生氧化还原反应。可见, EDTA 不仅可阻止 $\text{Fe}(\text{II})$ 发生光还原反应, 并且可阻止还原剂与 $\text{Fe}(\text{II})$ 发生氧化还原反应。

2.4 铁比的测定

测 $\text{Fe}(\text{II})$ 的操作步骤与实验二基本相同。对于总铁测定只是加入的 phen 为 7.5 ml, 加入的试剂先放入容量瓶中, 加入 EDTA 后, 再加入 2.5 ml 盐酸羟胺, 再将容量瓶放入 50°C 水浴加热 20 分钟, 然后再进行萃取及光度测定操作。参比液为含有一定量 Fe^{2+} 的溶液 (含有其余试剂) 硝基苯萃取液。测定结果如表 4

铁比测定结果

NO	1	2	3	4	5
$\text{Fe}(\text{II})$ 加入量	32.03	42.70	53.38	64.05	74.72
$\text{Fe}(\text{III})$ 加入量	71.82	61.56	51.30	47.09	30.78
总铁加入量	103.8	104.3	104.7	105.1	105.5
总铁析出量	103.7	104.6	105.0	105.8	106.1
总铁分析误差	-0.096%	0.29%	0.29%	0.76%	0.57%
Fe^{2+} 析出量	31.8	42.8	53.4	63.7	74.5
Fe^{2+} 分析误差	-0.62%	0.23%	0.00%	0.46%	-0.26%

从测定总铁的结果可知,过量的盐酸羟胺在 $\text{pH}=4.5$ 左右可定量地将 FeY^- 中 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原成 $\text{Fe}(\text{II})$,过量的phen对还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 是有利的,实验中发现 50°C 水浴加热,还原时间不易低于20分钟,否则还原不足,这是因为 FeY^- 中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化性降低了,从 $\text{Fe}(\text{II})$ 的测定结果也可知,EDTA能阻止 $\text{Fe}(\text{III})$ 的光还原。

2.5 含有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液全铁的测定

操作步骤与实验四基本相同,只是在加入盐酸羟胺以前,先加入0.1、0.5、1.0、1.5、2.0ml硫代硫酸钠溶液($333.3\mu\text{g}/\text{ml}$),参比液同实验4测定结果如下表5。

表5 含有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 铁的测定结果

NO	1	2	3	4
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 加入量	39.3	196.7	589.9	786.6
$\text{Fe}(\text{II})$ 加入量	32.03	42.70	64.05	74.72
$\text{Fe}(\text{III})$ 加入量	71.82	61.56	41.04	30.78
总铁加入量	103.9	104.3	105.1	105.5
总铁析出量	103.2	103.5	104.4	104.8
总铁分析误差	-0.58%	-0.77%	-0.57%	-0.66%

从实验结果可以看出,当 $\text{pH}=4.5$ 左右,盐酸羟胺可以定量地还原 FeY^- 中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 为 $\text{Fe}(\text{II})$,从而,可准确测定出总铁的含量,而实验三的方法,可准确测定出 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量,因此,应用这两个实验方法,即可准确地测定出含 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液的铁比,实验中发现,在有机相与水相之间有半透明不溶物产生,但不影响萃取。

3 小 结

从以上实验结果可知,本实验方法可准确测定 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA(含有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 还原剂)体系中铁价态比,而且比不萃取具有一定的优越性,不但适用于组成简单,干扰物质少的 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA体系,也适用于组成复杂,干扰物质多的铁价态比的测定。具体方法,首先取一份试样,加入phen,调节 pH 值在2—4左右,加入离子缔合剂(如高氯酸铵),用硝基苯萃取稀释到一定体积在512nm测定,求得 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量,另取一份试样,加入盐酸羟胺,在 50°C 水浴上加热20分钟左右,冷却后,萃取、测定,可得总铁的量,两个结果的差值为 $\text{Fe}(\text{III})$ 的含量。

参 考 文 献

- [1] 赵梦月等 $\text{Fe}(\text{II})(\text{III})$ —EDTA体系研究(Ⅱ) 郑州工学院学报 2, 133(1985)。
- [2] 赵梦月等 中国化学会《第三届全国分析化学年会文集》 57(1983)。
- [3] F.Vydia, Talanta 3 72(1959)。
- [4] F.Vydia et al, Chemistry—Analyst, 51, 76(1962)。
- [5] D.W.Margerum et al, Anal Chem, 26, 200(1954)。
- [6] M.KNIZEK, et al., Talanta, 15, 479(1968)。
- [7] A.E.Harveg et al, Anal Chem, 27, 26(1955)。
- [8] J.W.Stucki et al, Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 45. 633(1981)。

Study of The Fe (Ⅱ) (Ⅲ) —Edta System (Ⅳ)
—Determination of Iron Valence State With Phen.
Spectrophotometry

Zhao Mengyue Lü Lingcui Li sui ju Zhang Song

(Chemical Engineering Department)

Abstract This paper deals with the rule of photoreduction of system of Fe(Ⅱ) (Ⅲ)—phen in process of extraction.

It is discovered that in diffused light a remarable photoreduction of Fe^{3+} —phen complex occurs; that when EDTA is added into the system the photoreduction is prevented, however the reaction in which Fe (Ⅲ) is reduced into Fe (Ⅱ) by $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ is not influenced; and that the determination of iron valence state is not affected when a small amount of reduct($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) is present.

This method can be applied to the determination of Fe valeuce state in system of Fe (Ⅱ) (Ⅲ) —EDTA.

Keywords: phen spectrophotometry, photoreduction.