

光度络合滴定 (I)

——微量铁(III)的滴定

陈永兆 陈焕光

(中山大学化学系)

摘 要

本文提出在 $\text{pH} = 0.8$ 和波长 540nm , 以二甲酚橙作指示剂, 用铋盐作回滴剂光度滴定 $3-100$ 微克铁。本法选择性很高, 大量铝、钛(IV)、铬(III)、铜、铅、锌、镉、锰、镧、铈(III)、钨(VI)、钼(VI)、钒(V)、砷(III)、镁、钙、银以及适量的汞、钍、铋(III)、镍、氟离子、氯离子和磷酸根等不干扰; 应用适当的隐蔽剂, 400 倍于铁的铝以及适量的钍、铈和锡也不干扰。应用本法, 不必分离便可滴定石英石、石英砂、铝合金、纯铝以及水样中的铁。

Fe(III)-EDTA 络合物的稳定常数为 $10^{25.1}$, 在 $\text{pH} = 1$ 时其表观稳定常数仍有 $10^{17.1}$, 本可以在 pH 为 1 时进行滴定。然而所有指示剂在 pH 为 1 时已不与铁络合显色, 或者络合极弱仅呈很弱的颜色, 因而难以判断终点, 故一般是在 $\text{pH} 2-3$ 之间进行滴定, 这样就丧失了利用酸效应以提高选择性的有利因素。同时, 往往需将溶液加热以加快铁与 EDTA 络合。尽管如此, 终点还是不够敏锐, 准确度受到影响。光度滴定可以提高方法的准确性和灵敏度, 可作微量铁的滴定, 也是由于未有指示剂配合, 一般也需在 $\text{pH} = 2$ 以上^[1-5]进行。

我们注意到 Bi-EDTA 络合物的稳定常数为 $10^{27.94}$ ^[6], 在 $\text{pH} = 1$ 时其表观稳定常数为 $10^{16.5}$, 这时 Bi-XO 络合物的表观稳定常数仍有 10^4 ^[7], 显示出相当深的红色。Kotrly' 等^[8]以 XO 作指示剂在 $\text{pH} = 1$ 时光度滴定微量铋。我们研究了 XO 和 Bi-XO 络合物在不同 pH 的吸收曲线, 发现利用分光光度滴定, 以铋盐作回滴剂, 在 $\text{pH} 0.8$ 和 540nm 仍能准确测定微量铁。被滴定溶液约 30 毫升, 铁最低量为 3 微克, 相当于 $2 \times 10^{-6} M$ 。

在回滴法的一般理论中, 要求 $K'_{M_1Y} \geq K'_{M_2Y}$, 即被测定的金属离子的 EDTA 络合物的表观稳定常数 (K'_{M_1Y}) 应大于或等于回滴剂的金属离子的 EDTA 络合物的表观稳定常数 (K'_{M_2Y}), 否则会发生置换反应而引起误差。在 $\text{pH} = 1$ 时, $K'_{\text{FeY}} < K'_{\text{BiY}}$, 似乎铋

会置换 Fe-EDTA 络合物中的铁。实验未发现有置换现象，这是由于 Fe-EDTA 是个惰性络合物，它一经生成之后便不易被铋置换。

在 pH 为 0.8 时，大多数其它金属离子已经不和 XO 发生显色反应，它们的 EDTA 络合物的表观稳定常数又是如此之小，实际上已不和 EDTA 络合，或者仅仅是弱络以致于容易被铋所置换。为了加速这个置换过程，以铋回滴过量的 EDTA 时，加入稍过量的铋（溶液呈明显红色），然后再用 EDTA 光度滴定剩余的铋，这样终点不会拖长，突跃明显。

本法选择性甚高，不必分离便可滴定石英石、石英砂、铝合金、纯铝以及水样等样品中的微量铁。

实 验

(一) 试剂和仪器

1. EDTA 标准溶液：0.01M，以 XO 作指示剂，用 0.01000M 锌标准溶液（以 99.99% 的锌配制）标定。0.001M EDTA 用 0.01M EDTA 稀释而得。

2. 硝酸铋溶液：0.001M 硝酸铋溶液，含 0.3N 硝酸（优级纯，下同），用光度滴定法求出硝酸铋溶液与 EDTA 溶液的比数。

3. 铁标准溶液：1 毫克 Fe/毫升，将高纯三氧化二铁（99.99%）以少量高氯酸加热溶解后，用水稀释而得；100 微克 Fe/毫升，将 1 毫克 Fe/毫升的溶液用水稀释而得；更低浓度的铁标准溶液可用 100 微克 Fe/毫升的溶液用 0.02N 硝酸稀释而得。

4. 二甲酚橙(XO)：0.001M XO 的 1:1 乙醇溶液。

5. 25 型酸度计：配用 231 型玻璃电极和 232 型甘汞电极，以 0.100N 盐酸溶液 (pH = 1.00) 作标准校正 pH 计。

试剂无特殊说明者均为二级品，干扰试验的离子溶液一般用相应的硝酸盐或硫酸盐配制，使用去离子水。

6. 光度测定仪：以上海第三分析仪器厂出产的 721 型分光光度计为基体，配上参比池和滴定池（长×厚×高分别为 50×12×56 和 50×30×56 毫米，光程为 50 毫米，由江苏宜兴和桥玻璃仪器仪表厂加工）以及池座；池盖表面涂黑漆，在适当位置钻有三个小孔，一个插入滴定管，一个插入搅拌轴，一个可被光电管开关的铁杆穿过，并配一适当金属块以供压开此开关。分刻度为 0.01 毫升的 3 毫升微量滴定管，管尖用细橡皮管连上一段细玻璃管，一直插到滴定池液面以下；搅拌器是用小型玩具电动机接上有机玻璃搅拌轴，以 1.5V 1 号干电池为电源。此装置的特点是在整个光度滴定过程中不必打开池盖或移开滴定管和搅拌器，还可随时校正零点。当把上述附件卸下以后，基体又是一台完整无损的分光光度计。

(二) pH 和波长的选择

吸收曲线的测绘：取 0.1 毫升的 0.001M XO 溶液于滴定池中，加入 20 毫升水，用 1:4 硝酸调 pH 至 1.5，用水稀释至 30 毫升。把滴定池放在光度测定仪的池座上，以水为对照，在波长 400—600nm 测量其吸光度。绘出 XO 的吸收曲线。再加入 0.1 毫升的

0.001M 硝酸铋溶液, 测绘 Bi-XO 络合物的吸收曲线。如上法, 测绘在 pH1.0、0.8 和 0.5 时 XO 与 Bi-XO 络合物的吸收曲线。结果见图 1。

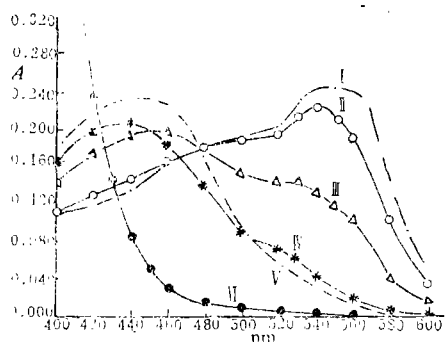


图 1 在不同 pH 下 XO 和 Bi-XO 的吸收曲线

Bi-XO 的吸收曲线: I. pH1.5; II. pH1.0;

III. pH0.8; IV. pH0.5.

V 为 XO 在 pH1.5 的吸收曲线, 在 pH1.0、0.8 和 0.5 基本相同。

VI 为在 pH1.5, 1mgFe(III)+2ml0.01MEDTA 的吸收曲线。

能在 pH>1 时使用。

根据图 1 求出在不同 pH 不同波长时的 ΔA , 列于表 1. $\Delta A = A_{\text{Bi-XO}} - A_{\text{XO}}$, ΔA 反映了滴定铋时等当点前后吸光度的差异, ΔA 越大, 滴定突跃越明显。从图 1 和表 1 可见: 在波长 540nm 具有较大的 ΔA . pH 降低, ΔA 减少。在 pH 为 0.8, ΔA 仍然有 0.099, 可望有明显的滴定突跃。在 pH 为 0.5, ΔA 太小, 终点突跃不会明显。为了提高选择性, 在 pH 0.8 滴定较恰当。Fe(III)-EDTA 络合物从波长 520—600nm 几乎没有吸收 (见图 1, VI), 所以它不影响 Bi-XO 络合物的吸光度。曾用相同的方法研究过 5-Br-PADAP 在本法中作指示剂的情况, 发现在 pH1.5 滴定突跃非常明显, 但是随着 pH 的下降, ΔA 迅速减少, 它只

表 1 在不同 pH 不同波长的 ΔA ($A_{\text{Bi-XO}} - A_{\text{XO}}$)

pH	nm						
	ΔA	520	530	540	550	560	570
1.5		0.152	0.195	0.217	0.227	0.229	0.199
1.0		0.127	0.167	0.195	0.188	0.179	0.142
0.8		0.070	0.087	0.099	0.095	0.090	0.064
0.5		0.003	0.008	0.012	0.003	0.007	0.002

(三) 微量铁(III)的滴定

操作步骤: 在滴定池中, 加入表 2 所列的铁(III)量, 继加入相当于铁量 (克分子比) 3—4 倍的 0.001M EDTA, 加水至 20 毫升。借助于 pH 计用 1:4 或 1:1 硝酸调节至指定的 pH, 加入适量 XO, 用微量滴定管加入 0.001M 硝酸铋溶液直至呈明显红色, 加水至 30 毫升。把滴定池移入光度滴定仪中, 以水作对照, 在 540nm 用 0.001M EDTA 滴定过量的铋。每加入一定体积的 EDTA, 搅拌后读取吸光度, 接近终点时每次加入 0.02 毫升 EDTA, 一直滴定至吸光度不变为止。以 EDTA 的毫升数为横坐标, 吸光度读数为纵坐标作图, 用外推法求出滴定终点。计算:

$$\text{铁(微克)} = (A - R \times B) \times 55.85,$$

式中 A 等于开始时加入 EDTA 和用外推法从滴定曲线求得 EDTA 的总毫升数, R 是 1 毫升铋溶液相当于 EDTA 溶液的毫升数, B 是所加铋溶液的毫升数, 55.85 是 1 毫升 0.001M EDTA 相当于铁的微克数。

图2 举出三条典型的滴定曲线，测定结果列于表2。

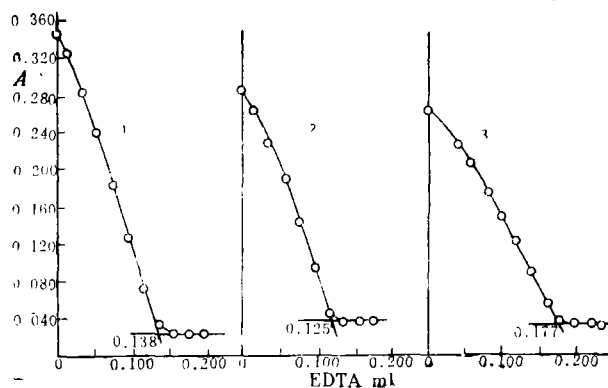


图2 铁(Ⅲ)的光度滴定曲线

- ① pH1.5, XO 0.15毫升, 100微克 Fe;
 ② pH0.8, XO 0.2毫升, 3微克 Fe;
 ③ pH0.8, XO 0.2毫升, 25微克 Fe, 2.000微克 Pb 共存。

表2 微量铁(Ⅲ)的光度滴定结果(微克)

铁加入量	pH1.5		pH0.8	
	铁测得量	差 值	铁测得量	差 值
100	100.9	+0.9	99.7	-0.3
50	50.4	+0.4	49.8	-0.2
25	24.6	-0.4	25.2	+0.2
12.5	12.1	-0.4	-	-
5	4.8	-0.2	5.0	0
3	2.8	-0.2	2.8	-0.2

注：每个结果均为两次测定的平均值。

在加入过量 EDTA 这一步，若仅仅稍为过量，铁的测量结果会偏低。实验证明，对于 3—100 微克铁，加入相当于铁量（克分子比）3—4 倍的 EDTA 较合适；如果有大量其它离子共存时，甚至要加 5—6 倍的 EDTA。曾作指示剂用量的试验，加入 0.1, 0.15 和 0.2 毫升 XO，测得铁的结果一致。在实际应用中，可选择适当的指示剂量，使吸光度的读数落在吸光度刻度较精密部分（0.2—0.5）。如在 pH1.5 用 0.15 毫升 XO，在 pH0.8 用 0.2 毫升 XO。

从图 2 可以看出，滴定突跃都极为明显，易以外推法求得终点。从表 2 也可以看出，测定的准确度是相当高的。还应指出，本法的滴定反应非常迅速，即稍为搅拌便可立即读出吸光值，这是迄今所有直接络合滴定铁的方法所不能比拟的。

（四）其它离子存在下微量铁(Ⅲ)的滴定

滴定方法如（三），只是每次滴定取 25 微克铁，加入表 3 所列的其它离子，有些加入适当的隐蔽剂。测定结果列于表 3。

表 3 其它离子存在下铁(25微克)的测定结果

共存离子(微克)	测得铁量 (微克)	差 值 (微克)	备 注	
Mg ⁺² 2,000	25.1	+0.1	在 pH0.8 滴定, 下同	
Ca ⁺² 2,000	25.3	+0.3		
Mn ⁺² 2,000	25.6	+0.6		
Zn ⁺² 2,000	24.6	-0.4		
Cd ⁺² 2,000	24.4	-0.6		
Pb ⁺² 1,000	24.6	-0.4		
2,000	24.3	-0.7		
Cu ⁺² 1,000	25.2	+0.2		
Ni ⁺² 100	24.8	-0.2		Ni-EDTA 是典型的情性络合物, 加过量的 铋后, 要放置30分钟才能滴定
Hg ⁺² 100	25.4	+0.4		
500	-	-	无法用外推法求终点	
Al ⁺³ 1,000	25.2	+0.2		
5毫克	25.9	+0.9	加4毫升0.1M NH ₄ F	
5毫克	25.2	+0.2		
10毫克	25.5	+0.5	加8毫升0.1M NH ₄ F	
Cr ⁺³ 1,000	25.0	0		
2,000	25.8	+0.8		
La ⁺³ 1,000	25.1	+0.1		
Ce ⁺³ 1,000	25.3	+0.3		
As ⁺³ 1,000	25.1	+0.1		
Sb ⁺³ 100	24.8	-0.2		
200	23.8	-1.2		
Ti ⁺⁴ 1,000	25.3	+0.3		
Th ⁺⁴ 50	24.4	-0.6		
500	22.4	-2.6		
Zr ⁺⁴ 500	24.5	-0.5	加10毫升0.1 M Na ₂ SO ₄	
25	29.1	+4.1		
200	24.7	-0.3	加 2 毫升 0.1 M NH ₄ F	
Sn ⁺⁴ 50	39.6	+14.6		
100	25.7	+0.7	加 3 毫升 0.1 M NH ₄ F	
Ag ⁺¹ 1,000	25.3	+0.3		
V ⁺⁵ 500	25.8	+0.8		
1,000	25.8	+0.8		
W ⁺⁶ 500	25.0	0		
1,000	23.9	-1.1		
Mo ⁺⁶ 500	24.3	-0.7		
1,000	25.2	+0.2		
Cr ⁺⁶ 10	26.5	+1.5		
Al ⁺³ 400, Ti ⁺⁴ 25, Ca ⁺² 100, Mg ⁺² 100, Mn ⁺² 25, Cu ⁺² 10, Ni ⁺² 10. F ⁻ 0.1 M NH ₄ F	25.2	+0.2		过多氟离子妨碍铋与XO显色
2毫升(3.8毫克F)	25.0	0		
4毫升(7.6毫克F)	-	-		
Cl ⁻ 0.05 M NaCl	24.7	-0.3		
20毫升(35.5毫克Cl)	24.8	-0.2	PO ₄ ⁻³ 0.001 M Na ₂ HPO ₄	
10毫升(0.95毫克PO ₄ ⁻³)	24.8	-0.2		
20毫升(1.9毫克PO ₄ ⁻³)	25.6	+0.6		

从表3可见,本法在pH0.8测定铁的选择性是很高的,1,000—2,000微克的铝、钛(IV)、铬(III)、铜、铅、锌、镉、锰、钨(III)、钨(VI)、钼(VI)、钒(V)、砷(III)、镁、钙、银,以及100微克的汞、铋(III)、镍、钆,还有相当大量的氯离子、氟离子和磷酸根等都不干扰。应用适当的隐蔽剂,还可以进一步提高选择性。例如用氯化铵,400倍于铁(25微克)的铝(10毫克)、100微克锡和200微克镉仍不干扰,用硫酸钠则500微克的钆也允许存在。本法钴(II)干扰,因它一经与EDTA络合,便会以一定的速度氧化为钴(III),Co(III)-EDTA络合物的稳定常数高达 10^{36} ,可与铁一起被滴定。

当含铁试液的酸度很大时($\text{pH} < 0.8$),在加入过量EDTA之后,先用氨水把pH调至2.5左右,放置约3分钟,使铁(III)与EDTA完全络合,再用硝酸把pH调回0.8,这样,铁的测定结果会更满意。

曾在pH1.5时用本法滴定铁,发觉只有10微克的铝存在,已使铁的测定结果偏高,而25微克镍的存在则严重地干扰铁的测定。这进一步说明尽量选用低pH以滴定铁的优越性。

(五) 应用

1. 石英石和石英砂中微量铁的测定

分析步骤:称取试样(石英石为1克,石英砂为0.5克)以氢氟酸除硅后,用碳酸钠-硼酸钠熔融,然后用硝酸溶解熔块,稀释至100毫升待用。石英石试样取10毫升试液,加0.001M EDTA 0.25毫升;石英砂试样取5毫升试液,加0.001M EDTA 1.800毫升。加水至约20毫升,先用1:1氨水把pH调至2.5左右,放置3分钟,用1:1硝酸把pH调回0.8,加XO 0.2毫升,以下操作步骤如(三)。同时做空白试验,结果为零。铁的测定结果见表4。

表4 石英石和石英砂中铁的测定结果

标样* 名称	Fe ₂ O ₃ (%)			备 注
	原 测 定 值	本 法		
		测 定 值	平 均 值	
图门石英石	0.005	0.0042 0.0040	0.004	含 SiO ₂ 99.79, Al ₂ O ₃ 0.020, TiO ₂ 0.005, 微量Ca, Mg, Ni
海南石英砂	0.13	0.125, 0.145 0.122, 0.126	0.13	含 SiO ₂ 94.93, Al ₂ O ₃ 2.30, TiO ₂ 0.21, 微量 Ca, Mg, Cu, Mn

* 标样的铁是用邻二氮菲比色法测定,全国十四个商检单位参加分析,经广州商检局统计处理而得出结果。

2. 自来水中微量铁的测定

分析步骤:取水样200毫升于烧杯中,加入高氯酸和硝酸各2毫升,煮沸蒸发至100毫升。每次测定取制备液10毫升(相当于原始水样20毫升),以下操作步骤如石英石分析。

平行测定结果含铁为3.8和3.7微克,平均3.75微克。即自来水中铁的含量为188微克/升。

另外,取制备液10毫升,加入3微克铁,平行测定结果含铁为6.7和6.6微克,平

均 6.65 微克。结果回收 2.9 微克。

3. 铝合金和纯铝中铁的测定

分析步骤：称取试样 0.1 克于银坩锅中，以氢氧化钠、过氧化氢加热溶解，然后用硝酸溶解〔9〕，稀释至 100 毫升。取 5 毫升试液，加入 3.5 毫升 0.1 M 氟化铵隐蔽铝，以下操作步骤如石英石分析。测定结果见表 5。

表 5 铝合金和纯铝中铁的测定结果

标样名称	Fe%			备 注	
	原 测 定 值	本 法			
		测定值	平均值		差 值
铝 合 金 Al 10	0.355	0.368	0.365	+0.01	含 Cu 7.47, Si 5.98, Mg 0.35
		0.374			
		0.354			
纯 铝 A ₂	0.48	0.492	0.49	+0.01	含 Si 0.555, Cu 0.0050, Zn 0.033, Ti 0.0106 Mn 0.0175, Mg 0.010
		0.496			

参 考 文 献

- 〔1〕 Flaschka, H., Garrett, J., *Talanta*, 11, 1651 (1964).
- 〔2〕 Berger, Selman A., Brian McKay, J., *Mikrochim. Acta*, (4), 665 (1974).
- 〔3〕 Musha, S., Ogawa, K., *Japan Analyst* 8, 161 (1959).
- 〔4〕 Novova, D., Lihareva, N., *Talanta*, 23, 439 (1976).
- 〔5〕 Malmstadt, H. V., Hadjiioannon, T. P., *Anal. Chim. Acta*, 23, 288 (1960).
- 〔6〕 Ramaiah, N. A., et al., *Talanta*, 15, 352 (1968).
- 〔7〕 Ringbom, A., *Complexation in Analytical Chemistry*, 368, Interscience Publishers, 1963.
- 〔8〕 Kotrly', S., Vřeštal', J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 25, 1148 (1960).
- 〔9〕 沪东造船厂质量检验组编, “金属的化学分析”, 209, 国防工业出版社, 1972.

SPECTROPHOTOMETRIC- COMPLEXOMETRIC TITRATIONS(I)

—THE TITRATION OF MICRO-QUANTITIES OF IRON(III)

Chen Yongzhao and Chen Huanguang

(Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The stability constant of Fe(III)-EDTA complex is rather large ($\log K = 25.1$). Iron should be titrated at as low as pH 1, but owing to no suitable indicator to give a sharp end point, it has to be titrated at pH 2-3, which minimizes the selectivity of the titration. Through the comparison of the absorption curves of Bi-xylene orange complex at different pH values, we found that at a wave length of 540 nm and at pH 0.8, the end point of the spectrophotometric titration of bismuth still was very clear. So we chose bismuth nitrate as the back titrant in the back titration of iron at a much lower pH value.

This paper reports the optimum conditions for the spectrophotometric titration of 3-100 μ g of iron in about 30 ml volume. The selectivity of this method is very high. 1 to 2 mg of Al, Ti(IV), Cr(III), Cu, Pb, Zn, Mn, La, Ce(III), W(VI), Mo(VI), V(V), As(III), Mg, Ca and Ag, and 100 μ g of Hg, Sb(III), Ni and Th, as well as large amounts of chloride, fluoride and phosphate anions do not interfere. Using ammonium fluoride as a masking agent, 10 mg of Al, 200 μ g of Zr and 100 μ g of Sn(IV) can be tolerated. Sodium sulfate can mask thorium up to 500 μ g. Co(II) is the only cation that interferes, and in the presence of EDTA it is easily oxidized to Co(III), which is cotitrated with iron.

Micro-quantities of iron in quartz, tap water, aluminium alloys and pure aluminium, without preliminary separation, can be successfully and accurately determined with this method.