

大量銅少量鈷共存时測定微量鉄

中国科学院化工冶金研究所

1960 年 4 月

大量銅少量鈷共存时測定微量鉄

近几年来,比色法測微量鉄,大多建議用有机試剂:2,2-联吡啶、磷基水楊酸、亚硝基-R-盐、磷二氮菲等得到一定的推广。实际工作中得到更頻繁的应用还是硫氰酸盐。

很早就知道,硫氰酸鉄反应是最灵敏中的一个,但是对于比色測鉄不完全方便。

象 Бабров^[1]指出: $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$ 絡离子常数等于 5×10^{-3} , 其常数很很不稳定, 因此, 温度, CNS^- 离子浓度、同其他离子的存在, 会強烈的引起顏色強度的变化。

Даниелб 同 Гарнер^[2]指出: 鉄-硫氰化物絡合物, 甚至在异戊醇中也不稳定, 而顏色的強度是依賴于酸的性質与温度。

Овенстон 与 Паркер^[3]指出: 絡合物顏色急定度在20—25分钟。

而上述有机試剂, 及用硫氰酸盐比色法測微量鉄时, 銅与鈷即使是少量存在也会引起严重干涉⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

本法利用磷二氮菲-鉄(II), 同氰化物在中性溶液中进行反应形成紫罗蓝色氰化物-磷二氮菲-鉄(II) [$\text{dicyano-(1:10-phenanthroline)-iron}^{II}$] 的絡合物; 然后用有机試剂提取, 进行比色。此法可应用測 1γ — 10γ 鉄在大量銅和少量鈷存在时。

是依据氰化物-磷二氮菲-鉄(II) 的絡合物的紫罗蓝顏色进行比色; 当溶液含有鉄和磷二氮菲, 后用氰化物处理, 然后用有机試剂进行提取; 銅在低价状态是轉变成无色的 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 絡合物离子; 鈷(II)轉变成黃色 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 絡合物离子; 它們比銅(I)-磷二氮菲离子(Cuprous-phenanthroline)更稳定, 这种性質正需要。則在此混合物中鉄(II)-磷二氮菲(ferrous-1:10 phenanthroline)然后用氰化物进行处理。如果將此手續反过来, 先用氰化物处理鉄的溶液, 然后加入磷二氮菲, 則鉄-磷二氮菲(iron 1:10 phenanthroline)的化合物不形成。

由于銅同鉄之間的浓度存在着很大的差异, 依据質量作用定律磷二氮菲同銅之間的反应比鉄快。此方法建議銅以硫氰化亚銅沉淀的形式从反应中除去, 在加入磷二氮菲之前。硫氰化亚銅然后加入氰化物再溶解, 而沉淀中所夹杂的鉄又可回到溶液中。

氯仿对于提取鉄-磷二氮菲-氰化物(iron phenanthroline Cyanide)是滿意的。每样提取4到5次鉄从溶液中完全除去。

应用此法在大量銅少量鈷以及鉄(III)共存时測定两价鉄, 作了某些尝试, 結果不理想。

实 驗

1. 時間与顏色的关系:

將紫罗蓝色鉄絡合物的氯仿溶液每隔一段時間进行比色一次其結果如图(1)所示。

从图(1)可知含鉄絡合物的氯仿溶液在1.5小时内是稳定的从1.5小时后顏色逐漸加深然后达到稳定状态。

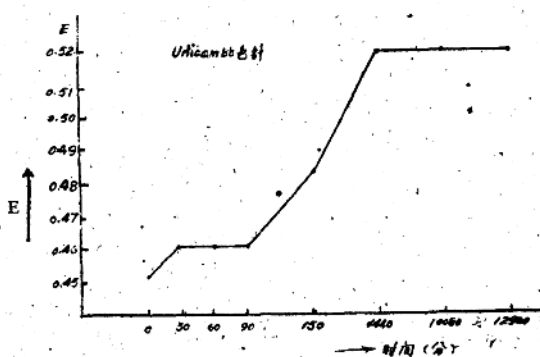


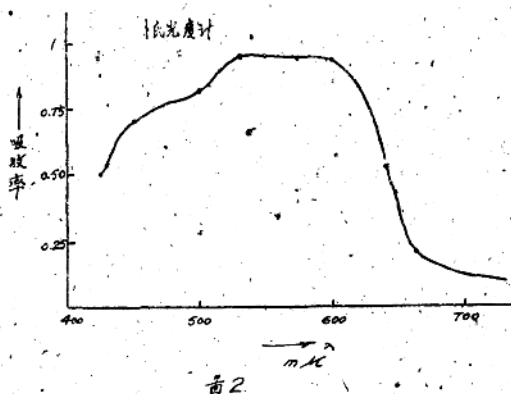
表1 时间与颜色的关系

时间(分)	0	30	60	90	150	1440	10080	12960
ϕ/ml	E							
2	0.125	0.127	0.127	0.127	0.142	0.150	0.150	0.156
6	0.301	0.312	0.312	0.312	0.360	0.380	0.380	0.380
10	0.451	0.461	0.461	0.461	0.481	0.520	0.520	0.520

2. 标准曲线之绘制:

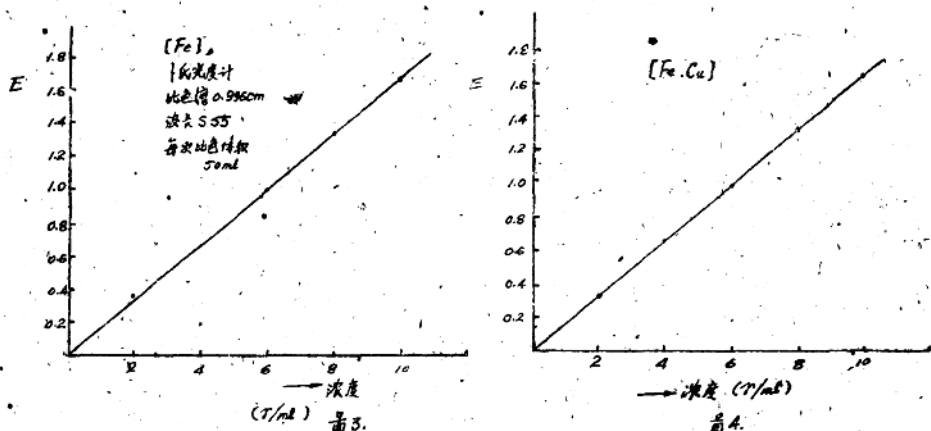
① 铁-磷二氮菲-氯化物络合物吸收曲线及滤光片的选择:

从卜氏光度计绘制成的铁-磷二氮菲-氯化物的吸收曲线图(2)得出 S_{53} 为最好实际工作所应用的为 S_{550}



② 标准曲线绘制:

i 铁标准曲线: 分别取 $0.1 mg^{Fe}$, $0.2 mg^{Fe}$, $0.3 mg^{Fe}$, $0.4 mg^{Fe}$, $0.5 mg^{Fe}$ 注入 125ml 分液漏斗中加盐酸羟胺 50% 10ml, 加 NaAc 50% 10ml, 加 K CNS 50% 10ml, 加磷二氮菲 0.1% 10ml, 加 2g KCN, 然后用氯仿提取, 放入 50ml 容量瓶中进行比色。而得图(3)。



ii 每分鉄标准溶液加銅 50mg. 其余操作条件同上. 而得图(4)。

表 2 将上述表中数据总结列入

加入干涉 (mg)	0	50mg(Cu)	10mg(CO)	50mg(Cu) 10mg(Co)	誤差
γ/ml E					
2	0.350	0.340	0.340	0.352	+2.5%
	0.345	0.345	0.346	0.347	
	0.348	0.348	0.330	0.338	
4	0.645	0.650	0.640	0.650	+1.5%
	0.650	0.660	0.648	0.643	
	0.640	0.662	0.650	0.660	
6	1.030	1.010			+0.8%
	0.980	0.970			
	1.05	1.070			
8	1.330	1.341	1.330	1.340	+1.6%
	1.350	1.350	1.345	1.380	
	1.300	1.330	1.300	1.420	
10	1.650	1.635	1.640	1.642	-0.5%
	1.660	1.645	1.635	1.635	
	1.595	1.600	1.580	1.600	

iii 每分鉄标准溶液加鈷 10mg 磷二氮菲量适当增加其余条件同上而得图(5)。

iv 每分鉄标准溶液加入 50mg Cu, 10mg 鈷磷二氮菲量适当增加其余条件同上而得图(6)。

需要的试剂

1. 标准三价鉄溶液: 溶解 0.864g 硫酸高鉄鉄在水中加入 10ml 浓 HCl 和用水稀释到 1 升。1ml = 0.1mg Fe^{+++} 。

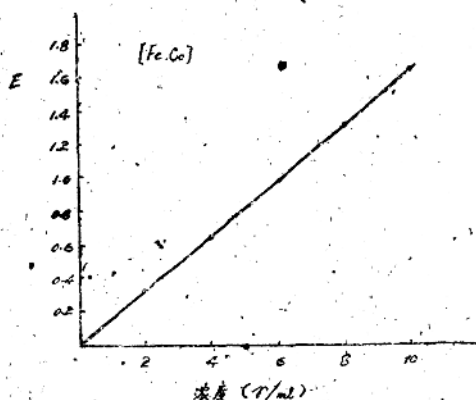


圖 5.

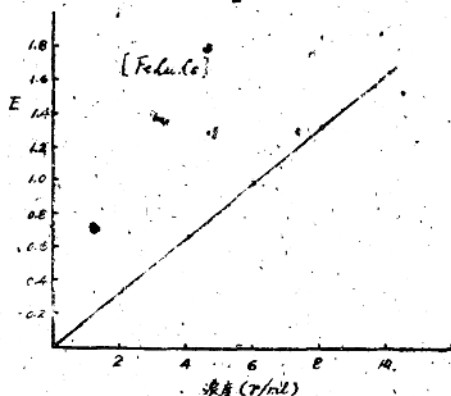


圖 6.

2. 磷二氮菲: 0.1% 溶液。溶解 0.10g 磷二氮菲水合物在 100 ml 水中。

3. 醋酸钠: 无铁的水溶液, 溶解 50g 醋酸钠晶体在 100ml 水中加入 10ml 盐酸羟胺, 和 5ml 磷二氮菲, 用异戊醇提取, 到铁完全除去。然后用氯仿提取无铁的水溶液三次, 除去异戊醇。

4. 盐酸羟胺: 无铁的水溶液溶解 50g 盐酸羟胺在 100ml 水中, 加入 10ml 醋酸钠 5ml 磷二氮菲用异戊醇提取到铁完全除去。然后用氯仿提取无铁的水溶液三次, 以除去异戊醇。

5. 硫氰化鉍: 无铁的水溶液, 溶解 50g 硫氰化鉍在 100ml 水中, 加 10ml 盐酸羟胺, 和 10ml 的醋酸钠溶液, 5ml 的磷二氮菲溶液, 用异戊醇提取铁到完全除去。然后用氯仿提取三次, 以除去异戊醇。

操 作 手 續

根据鉄含量的多少取一定体积的溶液到 125ml 的分液漏斗中用水稀释到 25ml 左右, 加入 10ml 盐酸羟胺, 和蒸馏过的 NH_4OH , 使溶液呈中性, 或稍微硷性。加入 10ml 醋酸钠溶液, 再加入 10ml 硫氰化鉍溶液。假若溶液是足够的硷性, 则溶液有颜色, 和有乳白状的沉淀。(当有铜存在时) 在此点上。否则应该继续加入 NH_4OH , 加入 10ml 的磷二氮菲溶液, 摇匀, 加入 2g 的氰化鉀, 每次用 10ml 氯仿提取 4 到 5 次。永許混合物放置 5 分钟, 放入下层的氯仿到 50ml 容量瓶中, 用氯仿稀释到刻度。加入不多的晶体氰化鉀摇匀, 在 550mu 讀消光数字。在 1—1.5 小时内测定。同标准曲线进行比较。

結 論

1. 此方法可测定金属銅中的鉄。
2. 此法测鉄时有鉍存在显色剂的量須适当增加。
3. 此法指出鉄同磷二氮菲灵敏反应等于 1—10 γ/ml 鉄。

文 献

- [1] A. K. Бако. Зав лаб. 149. 1028 (1948).
- [2] Daniel. Garner Chem. Zentralblt 1, 2415 (1935.)

- [3] T. C. I. Overton & C.A. Parke Anal. Chem. Acta, V 3, p 277 (1949).
- [4] Theory and practice quantitative inorganic Analysis 1955 p 645-64
- [5] G Charlot and D Bezhr quantitative inorganic analysis 1957, p 445-455.
- [6] D. Margerum and C.V. Ranks Analyt. Chem. 1954, 26, 200
- [7] A.A. Schiff J. Amer. Chem. Soc 1957, 79, 5421
- [8] S. E. Kreimer and N.V. Tuzhilina Zavodskaya Lab. 1957, 23, 543. (Analyt. Abstr. 1957, 3568).
- [9] Harvey Diehl and E. B. Buchanan Jr (Iowa State coll Ames) Talanta 1 76-9(1958).