

# Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA 体系中铁 与 EDTA 含量测定(I)

## ——TBP 萃取分离容量法

化工系 赵梦月 何大超

Fe(Ⅱ)(Ⅲ)—EDTA 络合物在工业上的应用越来越广泛。除迅速发展的 EDTA 络合铁脱硫法外,在锅炉用水处理及锅垢的洗除上,EDTA 的应用在国内外也在迅速发展。这些工作液的基本组成都是 Fe(Ⅱ)(Ⅲ)EDTA 络合物。因而近年来对于该体系的分离与分析方法已成为众所关注的课题。

过去对该体系组成的测定多采用沉淀分离法(1),手续较繁,另外当 Fe(Ⅱ)含量高时沉淀不完全(2),影响分析的准确度。

TBP 对 Fe(Ⅲ)的萃取性能早有报导,石森富太朗(3)及斯皮克(SPECKER)(4)发现,TBP 在 4 M HCl 溶液中对 Fe(Ⅲ)的萃取系数大于  $10^3$ ,并随酸度的增加,萃取系数有所增大。当 HCl 浓度为 8 M 时,萃取系数可为  $10^5$ ,对 Fe(Ⅲ)的萃取率可达 99.999%。但是至今对 Fe—EDTA 体系中的铁的 TBP 萃取还未见有报导。

$H_2O_2$  可定量地将 Fe(Ⅱ)氧化为 Fe(Ⅲ)(5)。 $FeY^{2-}$  ( $Y^{4-}$  表示 EDTA 的酸根)中的络合态的铁更易为氧化剂所氧化 ( $E^\circ_{FeY^-/FeY^{2-}} = 0.117$  伏低于  $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77$  伏)。EDTA 本身在一定条件下较难被氧化(6)。

本文研究了  $H_2O_2$  定量氧化  $FeY^{2-}$  为  $FeY^-$  而 EDTA 不被氧化的条件;并找到了 TBP 从 Fe(Ⅲ)—EDTA 系统中定量地萃取 Fe(Ⅲ)的条件;同时研究了 TBP 对 EDTA 的萃取性能。从而提出了 EDTA 络铁脱硫工作液中总铁与 EDTA 的 TBP 萃取分离及容量测定方法。

### 一、主 要 试 剂

1. 0.05M  $Fe^{2+}$  标准溶液
2. 0.05M  $Fe^{3+}$  标准溶液
3. 0.05M  $Zn^{2+}$  标准溶液
4. 0.05M EDTA 标准溶液
5. 1.5%  $H_2O_2$
6. 5% TBP 苯溶液。处理方法:将 TBP 和苯等体积混合,然后用含有浓度为 1%  $HNO_3$  和 0.1M  $K_2Cr_2O_7$  的等体积混合溶液萃取洗涤一次,再用浓度为 10%  $Na_2CO_3$  溶液洗涤二

次,用水洗至中性。(用过的萃取剂也可用此法再生)

7. 重铬酸钾定铁法的全部试剂

8. EDTA络合滴定 $Zn^{2+}$ 的全部试剂

## 二、实验方法与结果

### 1. $Fe(III)$ -EDTA中 $Fe(III)$ 的萃取性:

将一定量的浓盐酸放入分液漏斗中,再加入30ml TBP萃取剂。然后加入等摩尔的 $Fe^{3+}$ 与EDTA。振摇一分钟,待分层后,分出水相。有机相用60ml水分三次反萃取,而后向反萃取液中加入 $SnCl_2$ 将 $Fe^{3+}$ 还原成 $Fe^{2+}$ ,按 $K_2Cr_2O_7$ 法规定手续测定反萃取液中铁含量。结果如表1所示。

TBP对 $Fe(III)$ -EDTA中 $Fe(III)$ 的萃取

表1

酸 度 (HCl) M	$Fe^{3+}$ 加入量 (毫摩尔数)	萃取出 $Fe^{3+}$ 量 (毫摩尔数)	萃取率% (有机相铁量/总铁量)
6	0.136	0.130	95.6%
8	0.340	0.324	95%
8	0.136	0.131	96%
9	0.340	0.328	96.5
10	0.136	0.134	98%

从表1结果可以看出,在盐酸浓度大于6M时,TBP可将 $FeY^-$ 中的铁定量萃取(实验所得的萃取率可以满足工业分析要求)。

### 2. TBP对EDTA的萃取性

准确吸取10ml 0.05M EDTA于分液漏斗中,加入一定量的浓盐酸,再加入30ml TBP萃取剂,振摇一分钟,待分层后,将水相分至锥形瓶中,有机相用10ml HCl(浓度与萃取时相同)洗涤,洗液与水相合并。然后向锥形瓶中加入50ml  $H_2O$ ,用NaOH小心调节PH近中性。再加入5ml三乙醇胺及10ml氨性缓冲溶液。加入10ml标准 $Zn^{2+}$ 溶液,滴加三滴铬黑T溶液,用标准EDTA溶液滴至兰色。计算其中EDTA含量。结果如表2所示。

TBP对EDTA的萃取性 表2

HCl 浓度M (初始浓度)	EDTA ml		
	加入量	检出量	误差
6	5	4.95	-0.05
8	5	5	0
10	5	4.83	-0.17

从实验结果看出,TBP对EDTA的萃取能力是很差的,在酸度小于8M时,可以认为TBP不萃取EDTA。

### 3. $H_2O_2$ 对EDTA的氧化性

准确吸收5ml 0.05M EDTA于锥形瓶中,加入一定的酸或碱和一定量的 $H_2O_2$ ,摇匀之。加水50ml,调PH近中性后再加入5ml的三乙醇胺及10ml氨性缓冲溶液(PH=10)。加入10ml标准 $Zn^{2+}$ 溶液及3滴铬

$H_2O_2$ 对EDTA的氧化性 表3

$H_2O_2$		酸 度	EDTA (ml)		
浓 度	加入量 ml		加入量	测出量	误 差
1.5%	7.5	6 M	5	4.75	-0.25
1.5%	15	6 M	5	4.76	-0.24
1.5%	1	PH 14	5	4.94	-0.06
1.5%	2	PH 14	5	4.97	-0.03
1.5%	5	PH 14	5	4.93	-0.07

黑T溶液。用标准EDTA (0.05M) 滴至兰色。结果如表3所示。

从实验结果可以看出, 在酸性条件下, EDTA可被 $H_2O_2$ 氧化, 而在碱性介质里, EDTA基本上不被 $H_2O_2$ 所氧化。

#### 4. 过氧化氢定量氧化 $FeY^{2-}$ 为 $FeY^-$ 的条件

准确吸取等摩尔的 $Fe^{2+}$ 与EDTA于分液漏斗中, 用HCl或NaOH调节酸度后加入一定量的 $H_2O_2$ 。加入30ml萃取剂, 振摇一分钟, 将水相分至锥形瓶中, 用实验3的方法测定水相中的EDTA含量。有机相用60ml水分三次反萃取, 然后用 $K_2Cr_2O_7$ 法测定其中铁含量。实验结果如表4所示。

$H_2O_2$ 对 $FeY^{2-}$ 的氧化 表4

$H_2O_2$	酸 度	EDTA (ml)			Fe (mg)		
		加 入 量	测 出 量	误 差	加入量	测出量	误 差
1.5%							
5 滴	PH14	5	4.91	0.09	5.757	5.634	-0.123
5 滴	PH14	5	4.99	0.01	5.757	5.936	+0.1790
0.5ml	PH14	5	4.94	0.06	5.757	5.858	+0.101
1 ml	PH14	5	4.91	0.09			
2 ml	PH14	5	4.85	0.15	5.757	5.859	+0.100
3 ml	6 M	5	4.26	0.74	14.410	14.370	-0.040
5 ml	6 M	5	4.24	0.76			

从以上实验结果可以看出, 在碱性介质中, 微量的 $H_2O_2$ 可将 $FeY^{2-}$ 定量地氧化为 $FeY^3^-$ 。同样条件下,  $H_2O_2$ 对EDTA氧化轻微。但 $H_2O_2$ 量太大也可使EDTA破坏。

上面四个实验结论如下: TBP可定量地萃取 $FeY^3^-$ 中的 $Fe(III)$ 而不萃取EDTA; 微量 $H_2O_2$ 可以定量地将 $FeY^{2-}$ 氧化成为 $FeY^3^-$ 而不氧化EDTA。这就为TBP萃取法分离 $Fe(III)$ —EDTA体系中铁与EDTA, 进而测定它们的含量奠定了基础。

### 三、EDTA络铁法脱硫工作液中EDTA与全铁的测定

取5ml工作液于分液漏斗中, 滴加NaOH至沉淀出现, 加1.5% $H_2O_2$ 10至20滴(据其中还原性物质 $S_2O_3^{2-}$ 等含量而定), 混合均匀。加入40ml TBP-苯溶液及10ml液HCl, 振摇

一分钟，静止分层，分出水相，有机相用 8 ml 8 NHCl 洗涤两次，洗涤液与水相合并。用实验 2 的方法测定水相中 EDTA 含量。有机相用 60 ml 水分三次反萃取，合并反萃取液，加入 10 ml 浓 HCl，用  $K_2Cr_2O_7$  法测定其中铁含量。结果如表 5 所示。

工作液中 EDTA 与 Fe 含量测定结果

表 5

工作液		EDTA 含量 (毫摩尔数)		铁含量 (毫摩尔数)	
号	数	体	积	萃取法	沉淀法
1		5 ml		0.0885	0.0905
2		5 ml		0.0825	0.0865
3		5 ml		0.0800	0.0825
4		5 ml		0.0510	0.0580
				0.0816	0.0782
				0.0780	0.0770
				0.0814	0.0790
				0.0694	0.0676

从分析结果可以看出，萃取法与沉淀法测得结果基本一致。其中萃取法测得铁含量较高，这是因为沉淀法对  $Fe(III)$  沉淀不完全 (2) 而使结果偏低。萃取法测得的 EDTA 含量低于沉淀法。这是由于工作液用硬水配制其中含有较多的钙镁，沉淀法可以分离一部分钙镁，而萃取法不能分离钙镁，它们仍留在水相中，因此萃取法所测的 EDTA 结果偏低。但误差仍在工业生产中间控制允许范围之内，

## 四、讨 论

1. 在 8 M HCl 中，TBP 可定量萃取  $FeY^-$  中  $Fe(III)$ ，在 7-9 M HCl 中  $Fe(III)$  以  $HFeCl_4 \cdot 2 TBP$  形式进入有机相。〔1〕

2. TBP 作为萃取剂优点很多，该试剂萃取系数大，一次萃取即可使  $Fe(III)$  较完全分离；该试剂没有气味，易于再生；TBP 溶介度小 (0.6 克/升水)，TBP 损失小。

TBP 如果处理不好，会使 Fe 的收率降低，有时使分层困难。这可能是由于经使用后由于 HCl 的作用分解为二烷基磷酸 (DBPA) (8)，该化合物的存在会使 Fe 的反萃困难，因它和金属形成的络合物很稳定。该化合物还是一种乳化剂，造成分层困难。因此无论新的 TBP 还是用过的 TBP 必须经过处理。处理过程中， $K_2Cr_2O_7$  可以将还原性杂质 (醇醛等) 氧化掉，而碱洗可以除出酸性杂质 DBPA 等。这样处理的 TBP 已能满足一般的分析要求。如果要研究萃取机理还要更进一步减压蒸馏。

3. 在相当大的酸度范围内，TBP 对 EDTA 萃取量极少。这也可能是由于 EDTA 中含有极性键所致。这种性质为 TBP 萃取法分离  $Fe(III)$  与 EDTA 提供了根据。

4.  $FeY^{2-}$  中  $Fe(III)$  很易被  $H_2O_2$  定量氧化为  $Fe(III)$ ， $H_2O_2$  用量可以远远低于化学计算量，这可能是  $H_2O_2$  氧化  $Fe(III)Y^{2-}$  时诱导了氧气对  $Fe(III)$  的氧化作用 (9) (10)。这种诱导作用的存在，对工作液的分析十分有利，一方面  $H_2O_2$  用量可以减到很少，另外又可避免  $H_2O_2$  对 EDTA 的氧化。

5. 碱性介质中纯EDTA与在 $\text{FeY}^{2-}$ 中的EDTA基本上都不被少量的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化。而在酸性介质中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 可以氧化EDTA。这可从 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的电极电位得到解释： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1.77$ 伏， $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$   $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0.88$ 伏。显然在酸性介质中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 是强氧化剂，而在碱性介质中其氧化能力较弱。

6. TBP萃取分离法与沉淀测定工作液中全铁与EDTA含量结果基本一致。但操作时间可以缩短。另外当测定 $\text{Fe(II)}$ 含量较高的溶液时，可能萃取法更为准确。因EDTA的存在 $\text{Fe(II)}$ 沉淀不完全，致使沉淀测定铁结果偏低。

7. 测定EDTA时，用铬黑T为指示剂（ $\text{PH}10$ ）不能消除 $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$ 的干扰。因此换用能在较低 $\text{PH}$ 使用的指示剂，结果可能更准确。

（1978.1）

### 参 考 文 献

- [1] 广西科技 1 (1976)
- [2] D.D培林“化学反应的隐蔽与解蔽”科技出版社 (1976) P62
- [3] Tomitaro Bul Chem Soc Japan 33 636(1960)
- [4] D.H.Specker Angew Chem 71.492 (1959)
- [5] D.G.Peters等“Chemical Separations and Measurements Of Analytical Chemistry” (1974) P307
- [6] 杨俊德“络合滴定的理论和应用” (1965) P202, P420
- [7] Y.Marcus A.S.Kertes “Ion Exchange and Solvent Extraction Of Metal Complexes” London (1969) P634-645, P954
- [8] 袁承业“原子能科学技术” 12.908 (1962)
- [9] I.M.Kolthoff等 “Quantitative Chemical Analysis” 第四版 (1969) P766
- [10] 栗树吉见等 Bul Chem Soc Japan Vol 41 2234 (1968)