

Fe(II)(III)-EDTA 体系研究(V)

—Fe(III)-Phen-EDTA 光还原方法及其应用*

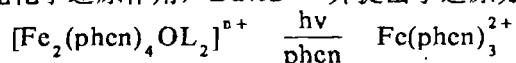
赵梦月 吕灵翠 张松 王连才

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文研究了 Fe(III)-phen 和 Fe(III)-phen-EDTA 体系的光还原条件, 实验发现, 当用高压汞灯液内照射时, 上体系中的 $100\sim 300\mu\text{gFe}$ 在 $6\sim 15$ 分钟能被还原为 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 。这种光还原方法用于 GSD-1 标准矿样中铁的分析, 其结果与推荐值一致。

关键词: 光还原, Fe(III)-phen 配合物

人们早已发现, Fe^{3+} -phen 配合物具有光敏性^{[1][2]}, 即 Fe^{3+} -phen 配合物在光照射下会发生光化学还原作用, David^[2] 并提出了还原方程式:



其中 L 为溶液中含有的一种配体, $[\text{Fe}_2(\text{phen})_4\text{OL}_2]^{n+}$ 为 Fe^{3+} -phen 配合物可能的存在形式。

不少作者忽略了这种光化学还原现象, 因此 Fe(II)-Fe(III)体系铁比的分析结果变动性较大。Begheijn^[3] 虽然发现了这一问题, 但他利用缩短操作时间来减少光的影响, 然而这种方法往往作不到, STUCKI^{[4][5]} 则建议在红光中或暗处操作, 显然, 这种方法也不够方便, 笔者^{[6][7]} 也曾发现对 Fe(II)(III)-phen 体系如不采取防光措施, 其 Fe(II)测出量则大于加入量, 还成功地使用了 EDTA 作为 Fe^{3+} 的掩蔽剂, 不仅阻止了散射光对 Fe^{3+} -phen 配合物的光化学还原, 使分析不必在暗室中进行, 并可以减小 Fe^{3+} 的氧化能力 (FeY^- 很稳定)。

Fe^{3+} -phen 配合物的光化学还原, 虽然给分析工作带来了许多困难, 但是也启发人们利用光化学还原代替还原剂进行总铁测定。STUCKI^[5] 用荧光灯作为光源对 Fe^{3+} -phen 体系进行照射, 成功地将矿物溶液中的 Fe(III)定量还原为 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, 其分析结果比盐酸羟胺还原法更可靠, 然而照射时间要长达 36 小时, 致使这一方法的应用还很困难。

笔者从 Fe^{3+} -phen 系统在紫外光区有几个较大的吸收峰 (图 3), 而在可见光区吸光度很小受到启发, 改用发射大量紫外线的汞灯作为光源, 并将 STUCKI 的液外照射改为

* 收稿日期: 1989.06.02

液内照射, 使得 Fe^{3+} 定量还原时间缩短为数分钟。

实验还观察到, Fe^{3+} -EDTA 及 Fe^{3+} -EDTA-phen 系统中 Fe^{3+} 都可被紫外光定量还原, 但这些体系在散射光中则比较稳定。

根据 Fe^{3+} -phen 的光还原性质, 我们制订了矿物中 (或其它物料) 铁的分析方法, 并利用国家标样 (GSD-1) 进行了验证分析。

本方法光源易得, 分析手续简便, 结果准确, 不仅适用于微量 Fe 的分析还适用于常量铁的分析, 可望在铁的容量分析中代替还原剂。

1 仪器与试制

① 光源: 照明用高压汞灯内胆 (125W、80W、50W 均可), 镇流器 (高压汞灯或荧光灯用均可)。

② 还原器: 置于磁力搅拌器上的一平底玻管。

③ 72 型分光光度计。

④ 矿样溶解器: 聚乙烯瓶 (带盖) 60ml (最好用聚丙烯瓶)。

⑤ 试剂: 邻菲罗啉溶液: 0.2% 水溶液、10% 乙醇溶液。

标准 Fe^{3+} 溶液 ($20.52\mu\text{gFe}/\text{ml}$) 用 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配制;

EDTA 溶液: 0.01978M; NaAc-HAc 缓冲溶液: $\text{pH}=4.5$; H_2SO_4 : 3.6N; HF: 42% (23M)。

2 实验结果与讨论

2.1 Fe^{3+} -phen 配合物光还原条件

2.1.1 光照方式与光还原速度的关系:

将 5ml 标准 Fe^{3+} 溶液 (含 $102.6\mu\text{g}$ 铁) 注入还原器玻管内, 然后再加入 15ml 0.2% phen 溶液, 10ml NaAc-HAc 缓冲溶液, 固定玻管 (还原器) 于磁力搅拌器上, 将高压汞灯内胆插入液内, 开动搅拌并接通汞灯电源。数分钟后将反应液移至 50ml 容量瓶中, 冷却至室温, 稀释至刻度, 在 512nm 下测吸光度。在不搅拌情况下或把光源置于液面上, 重复上述实验, 结果如图 1。

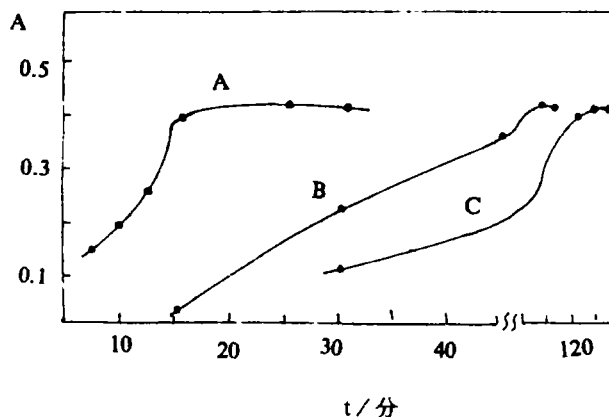


图 1 光照方式与还原速度关系曲线

A: 液内照射, 搅拌; B: 液外照射, 搅拌; C: 液外照射, 不搅拌

从图 1 可以看出, 液内照射还原速度远大于液外照射, 而搅拌又可大大提高还原速度, 液外照射, 光源发出的大部分光线照不到液面上, 光能利用率低, 反应速度必然小;

而将光源置于液体内部,可认为全部光线都经过溶液,因而光能的利用率大大提高,还原速度当然高。

实验还观察到,静止照射时,首先变红(Fe^{3+} 被还原)的是靠近光源的一薄层溶液,这说明紫外线的穿透能力有限,因而离光源较远的液层不能被还原。搅拌时,溶液中的 Fe^{3+} 都有机会接受紫外线照射,因而使反应速度提高。另外,在将光源置于液外照射,进行搅拌时,液体由于高速旋转而形成中间空虚的锥面,从而增大了液体吸光的表面积,也使得还原速度加快。另外,液内照射还有下列优点:紫外线被溶液完全吸收,从而避免了紫外线作用于空气产生有害的臭氧以及紫外线对眼睛的伤害。

综上所述,我们在下面的实验均采用高效的液内照射。

2.1.2 光源电压对于还原速度的影响

利用 125W (标牌功率) 高压照明汞灯内胆(配 125W 镇流器)作光源,用调压变压器改变电压,按实验 1 的操作步序,进行相同时间的液内照射(搅拌),吸光度与电压的关系如图 2。

由图 2 可见,约在 180~200 伏时(实际功率约为 22W)反应速度最大,这是因为,汞灯在不同电压时,放出的紫外线波长并不一样,很可能对于 125W 汞灯在本实验温度下(约 80℃),180 伏时放出的紫外光正是 Fe^{3+} -phen 比较敏感的。

已知 Fe^{3+} -phen 配合物吸收曲线:紫外光区如图 3,可见光区参考文献[10]。

从这些吸收曲线可以看出,在 $\lambda > 400\text{nm}$ 的可见光区, Fe^{3+} -phen 的吸光度很小,而在紫外光区有较大的吸光度,且有吸收峰,由此可解释紫外光的还原效率大于可见光,另外,某些波长的紫外光(相当于峰值附近)可能效率更高。

本实验中由于将灯泡插入溶液中,温度不会太高,因而灯泡内汞蒸汽的压力也不会太高,实际上高压汞灯变成了低压汞灯。而这时主要发射 $\lambda < 253\text{nm}$ 的紫外线^[9],这正是 Fe^{3+} -phen 最敏感的波长范围。当光源电压太低时,又使功率太小,而影响紫外线的强度,因此我们选用的电压为 180 伏。

2.1.3 Fe^{3+} -phen 配合物还原率与时间的关系:

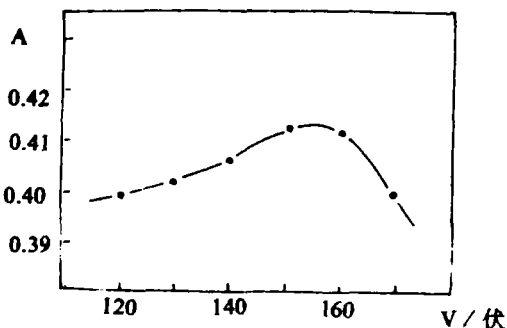


图 2 光源电压与还原速度的关系曲线
 Fe^{3+} 量: 102.6 μg ; 照射时间: 5 分钟

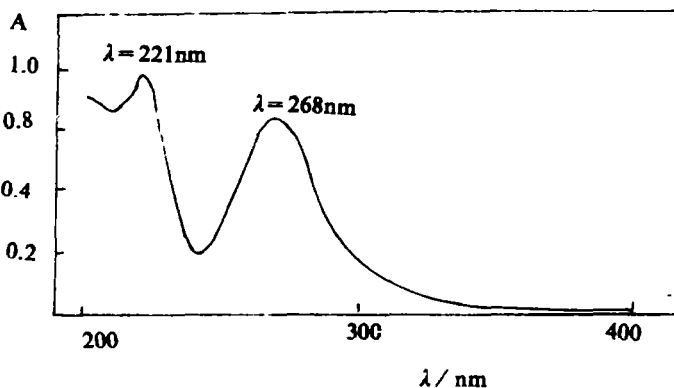


图 3 Fe^{3+} -phen 配合物紫外吸收曲线
C: 0.08P.P.m

将 5ml Fe^{3+} 标准溶液放入还原器, 其它药品同上, 125W 汞灯, 180 伏下照射, 还原率与时间的关系如图 4 所示。另外图 1 曲线 A, 吸光度与时间的关系也可以推算还原率跟时间的关系。(吸光度为 0.412 时的定量还原)

从图 4 可看出对 $102.6\mu\text{gFe}^{3+}$, 照射 6—10 分钟就可以定量还原。

2.1.4 定量还原的时间与铁量的关系:

分别取 5ml ($102.6\mu\text{gFe}$)、7ml ($143.6\mu\text{gFe}$)、10ml ($205.2\mu\text{gFe}$)、15ml ($307.8\mu\text{gFe}$) 标准 Fe^{3+} 溶液, 在 180 伏下, 用 125W 汞灯液内照射, 定量还原时间与铁量的关系如图 5。

从图 5 可看出, 虽然铁量增加, 还原时间也相应增加, 但二者并不成比例关系, 当铁量增加一倍时, 还原时间增加不是一倍, 这说明铁的浓度增大可提高紫外光的利用率。

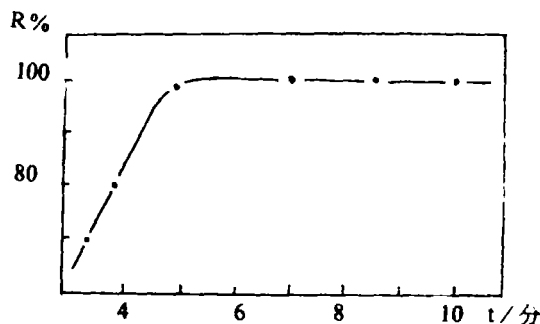


图 4 Fe^{3+} -phen 配合物还原率与时间的关系曲线
铁量: $102.6\mu\text{g}$

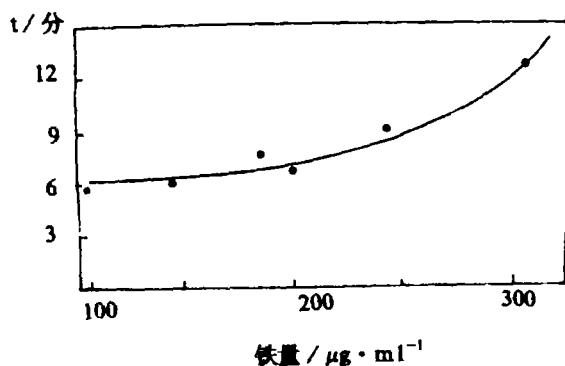


图 5 铁量与还原时间的关系

铁量 / $\mu\text{g ml}^{-1}$

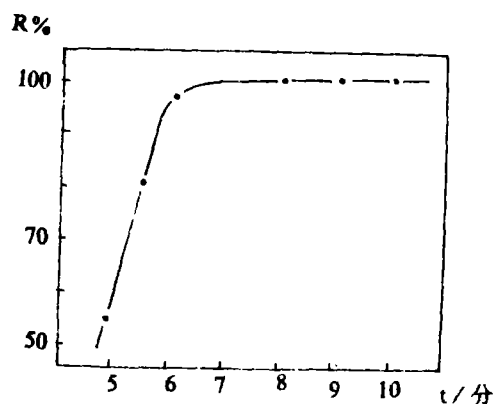


图 6 Fe^{3+} -phen-EDTA 系统还原率与时间的关系曲线

Fe^{3+} 量: $102.6\mu\text{g}$

2.1.5 Fe^{3+} -phen-EDTA 系统的光还原:

将等物质的量的 Fe^{3+} 和 EDTA 放入反应器, 其它条件同上, Fe^{3+} 光还原率与时间的关系如图 6。

由图 6 可以看出, Fe^{3+} -phen 加入 EDTA 后, 其紫外光还原时间并没有大的增加, 另外, 我们已知道^{[6][7]} 在散射光照射下, Fe^{3+} -phen-EDTA 系统是很稳定的, 不会发生显著的光还原作用。该体系的这种性质, 正是测铁比所期望的, 在 Fe^{2+} - Fe^{3+} 体系中加入 EDTA 后, 即可阻止 Fe^{3+} -phen 的光还原, 从而能准确地用光度法测 Fe^{2+} , 然后用紫外光照射使 Fe^{3+} 定量还原为 $\text{Fe}(\text{phen})_2^{2+}$, 即可测总铁, 从而可求出铁的价态比。

为了研究 EDTA 的作用, 曾将一定量的 Fe^{3+} -EDTA (FeY^-) 配合物用上述的紫外光源照射 10 分钟, 然后加入 phen, 溶液立刻变为红色, 在 512nm 测其吸光度, 得知 Fe^{3+}

的还原率已达 99.5%。由此可见 FeY^- 也可以发生光还原反应 (紫外光下), 因而, 可推断, Fe^{3+} -EDTA-phen 体系紫外光照射时, 发生光还原作用的物种可能是 FeY^- , 并不一定为 Fe^{3+} -phen 配合物, 由于 FeY^- 稳定常数很大, 系统中 Fe^{3+} 主要以 FeY^- 形式存在。

FeY^- 化学特征可由其吸收曲线

(图 7) 加以说明。 FeY^- 颜色很淡, 在大于 240nm 至可见光区无明显吸收, 这也是 FeY^- 在可见光中稳定的原因, FeY^- 在紫外光区有较大吸收, 尤其在 $\lambda < 220\text{nm}$ 时, 吸光度急剧上升, 因而 FeY^- 容易被紫外光还原。

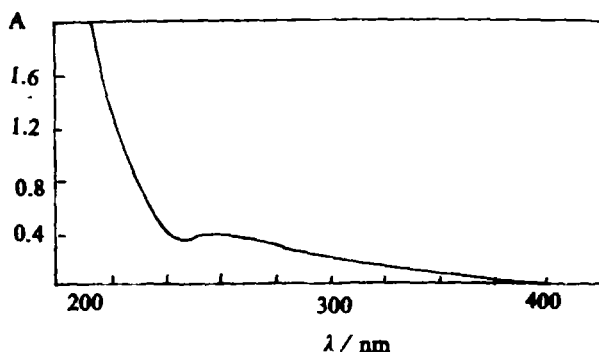


图 7 Fe^{3+} -EDTA(FeY^-)紫外吸收曲线

对紫外光敏感的 Fe^{3+} 配合物还有三草酸合铁^[8]、柠檬酸及酒石酸和 Fe^{3+} 的配合物^[1], 这些 Fe^{3+} 的光敏感配合物都含 $\text{Fe} \leftarrow \text{O}$ 或 $\text{Fe} \leftarrow \text{N}$ 配键, 很可能这些键上的电子容易激发, 在紫外光照射下而导致 Fe^{3+} 的还原。

以上述实验结果, 我们可以得到如下结论: 对于含有 Fe^{3+} - Fe^{2+} 的体系只要加入掩蔽剂 EDTA, 就可用 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 光度法, 准确测出 Fe^{2+} 含量。然后再用紫外光液内照射, 几分钟就可将 Fe^{3+} 定量还原为 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, 从而可进行总铁的光度法测定, 由于还原 Fe^{3+} 时不用还原剂, 还可避免一些误差的产生, 另外这种还原方法, 如果用于氧化还原滴定测铁, 不仅可以避免了汞盐对环境的污染, 又可以提高准确度及测定速度, 因而光还原测铁是一种有广阔前途的方法。

2.2 矿样中全铁的光还原测定

为了验证光还原的可靠性, 用国家标准矿样 (GSD-1) 进行了全铁测定, 步序如下:

准确称取 0.1g 矿样, 放入 60ml 聚乙烯瓶中, 然后加入混合酸 (20ml 3.6 NH_2SO_4 、7ml 42% HF) 放入沸水浴中, 加热 30 分钟, 冷却后加入 45ml NaAc-HAc 缓冲溶液, 6ml 浓氨水, 4g H_3BO_3 , 将溶液完全转移至 100ml 容量瓶中, 稀释到刻度, 取上述溶液 5ml, 放入还原器玻管中, 再加入 20ml 缓冲溶液, 将光源插入, 使灯泡刚被浸没, 接通光源的电源, 开动搅拌, 光照 20 分钟后, 冷却、转移至 100ml 容量瓶中, 稀释至刻度。用分光光度计测其吸光度 (521nm, 1cm), 用标准曲线求出 Fe 含量, 标准曲线的制作手续和上述操作基本相同, 结果如下表 1。

表 1 全国地球化学水系沉积物标准矿样(GSD-1)全铁光还原分析结果

样 品 重 (g)	标准总铁量 (mg)	测得总铁量 (mg)	误 差
0.0925	4.75	4.67	-1.7%
0.1095	5.63	5.62	-0.2%
0.0905	4.65	4.50	-3.2%

由上分析结果可以看出, 光化学还原法测铁是可行的。

参 考 文 献

- (1) J.Novak, H.Arend, Talanta, 11, 898(1964)
- (2) P.G.David, et al, J.Inorg. Nucl. Chem, 34, 1333(1972)
- (3) T.Th. Begheijn, Analyst, 104, 1055(1979)
- (4) J.W.Stucki and W.L.Anderson, Soil. Sci. Soc. Am. J, 45, 633(1981)
- (5) J.W.Stucki, Soil. Sci. Am. J, 45, 638(1981)
- (6) 赵梦月等, 郑州工学院学报, 2, 133(1985)
- (7) 赵梦月等, 郑州工学院学报, 4, 15(1988)
- (8) 宋心琦译. 光化学原理. 167(1983)
- (9) 同[8] P47
- (10) A.E.Harvey, et al, Anal. Chem. 27,26(1955)

Study of the System of Fe(II)(III)-EDTA(V) —The Method of Photoreduction of Fe(III)-phen-EDTA Complex and its Application

Zhao Mengyue Lu Lingcui ZhangSong Wang Liancai
(ZhengZhou Institute of Technology)

Abstract: This paper deals with photoreduction condition for system of Fe(III)-phen and Fe(III)-phen-EDTA. It is discovered that when the system is irradiated by high pressure mercury lamp which is placed in liquid, 100~300 μ g of iron can be reduced into Fe(phen)₃²⁺ in 6~15 min.

The method of photoreduction has been applied to the analysis of GSD-1 standard mineral sample for iron, the results obtained are in accordance with recommended value.

Keywords: photoreduction Fe³⁺-phen complex