

知识与经验

对氧化还原滴定法测定铁还原 Fe() 时
用甲基橙代替氯化高汞的正交分析

孟 哲

(河北邢台学院 化学系, 邢台 054001)

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1001-4020(2007)01-0073-02

早在 20 世纪 80 年代,文献[1,2]已提出由于 HgCl₂ 剧毒,用量大(每个样品消耗 20~30 mL 的 100 g·L⁻¹ HgCl₂ 溶液),为避免汞对环境的污染,应采用无汞定铁法。如 KIO₃-Ag₂SO₄-K₂Cr₂O₇ 法^[1],由于 Ag₂SO₄ 加入量的控制不易确定,则严重影响终点观察,同时重金属银的引入又将造成再次的环境污染;再如氯代磺酞 S-SnCl₂-K₂Cr₂O₇ 法^[2],氯代磺酞 S 颜色变化不敏锐,易造成 SnCl₂ 过量,使结果偏高。因无汞定铁法的不完善,未得到推广。本文就定量分析化学^[3,4]中,铁矿石中全铁含量测定的经典方法 HgCl₂-K₂Cr₂O₇ 法^[1]进行改进。采用甲基橙(MO)-K₂Cr₂O₇ 无汞定铁法,通过正交设计,从极差的大小判断影响分析结果的主要因素,寻找一种无毒、无污染,操作简单,能准确测定常量铁的方法,对普及无汞定铁法具有重要的意义。

1 试验部分

1.1 主要试剂

重铬酸钾标准溶液:0.020 00 mol·L⁻¹;MO 溶液:1.00 g·L⁻¹;铁标准溶液:0.100 0 g·L⁻¹,称取 Fe(NO₃)₃·9H₂O 0.072 15 g 定容至 100 mL 容量瓶中;铁矿样溶液:称取铁矿样 2.996 4 g 定容至 500 mL 容量瓶中。

1.2 试验方法

移取铁矿样溶液 25.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中,加入浓盐酸 8 mL 加热至近 90℃,边震荡边滴加 6.00 g·L⁻¹ 氯化亚锡溶液,待反应液变为浅黄色,停止滴加氯化亚锡溶液。冷至近 60℃,加入

MO 溶液 1 mL,继续缓慢滴加 6.00 g·L⁻¹ 氯化亚锡溶液,待红色褪为浅红停止,迅速加入混合酸 (V_{H₂SO₄} + V_{H₃PO₄} + V_{H₂O} = 150 + 150 + 700) 25 mL 和 2 g·L⁻¹ 二苯胺磺酸钠溶液 4 滴,以 0.020 00 mol·L⁻¹ 重铬酸钾标准溶液滴至终点。

1.3 MO-K₂Cr₂O₇ 无汞定铁的正交试验设计及分析

在酸性条件下,利用甲基橙指示 SnCl₂²⁻ 还原 Fe() 的反应终点,及消除多余 SnCl₂²⁻,准确测定铁矿石中全铁含量的正交试验设计,见表 1。

表 1 正交分析的试验设计

Tab. 1 Orthogonal analysis of experimental design				
因素	SnCl ₂ 浓度 Concn. of SnCl ₂ /(g·L ⁻¹)	MO 加入 顺序 Order of addition of MO	MO 的加入量 Vol. of MO added V/mL	SnCl ₂ ²⁻ 还原 Fe() 的反应温度 Temp. of redox reaction between Fe() and SnCl ₂ ²⁻ /t/
一水平	6.0	先加	0.2	25
二水平	25.0	期间	1	60
三水平	50.0	后加	5	100

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

根据表 1 进行正交试验,将各个因素不同水平的试验结果记录下来,进行计算和分析。从极差来看,SnCl₂ 浓度(g·L⁻¹)和 SnCl₂²⁻ 还原 Fe() 的反应温度对测定铁矿石中铁含量的影响最大。可见 SnCl₂ 浓度为 6 g·L⁻¹ 最好,50 g·L⁻¹ 最不好,极差为 0.323,所以 SnCl₂ 的浓度不宜过高,否则过量的 SnCl₂²⁻ 将影响测定结果;同理反应温度对测定结果的影响也较大;MO 的加入量和加入顺序对测定结果影响较小。通过以上分析表明,在 MO-K₂Cr₂O₇ 无汞定铁法中,影响准确测定铁矿石中全

收稿日期: 2005-06-14

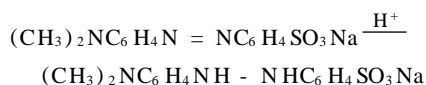
基金项目: 高等院校实施绿色化学实验教学的探讨 (No. 2012410)

铁含量的主要因素依次是 SnCl₂ 浓度、SnCl₄²⁻ 还原 Fe() 的反应温度、MO 溶液加入的顺序。

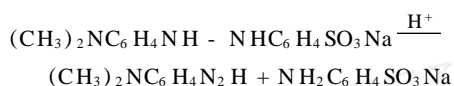
正交试验结果,最佳的因素和水平为:6 g · L⁻¹ SnCl₂ 溶液;MO 加入的顺序为后加;MO 的加入量为 1 ~ 2 mL;SnCl₄²⁻ 还原 Fe() 的反应温度为 60 。

2.2 MO 的作用原理

使用 MO 指示 SnCl₄²⁻ 还原 Fe() 终点的原理,实质为 SnCl₄²⁻ 将 Fe() 还原后,过量的 SnCl₄²⁻ 可将 MO 还原为氢化 MO 而褪色,从而指示还原的终点。反应如下:



SnCl₄²⁻ 还能继续使无色的氢化 MO 还原



以上反应均为不可逆反应。保持微量的 MO (浅红色),可以很好地指示 SnCl₄²⁻ 还原 Fe() 的终点及作为消除多余 SnCl₄²⁻ 的信号,同时 MO 的还原产物不消耗重铬酸钾。

2.3 试验结果对照与回收率

称取铁矿样 2.996 0 g 定容至 500 mL 容量瓶中,按试验方法进行分析,按下式计算结果^[3]:

$$w_{\text{Fe}} / \% = \frac{(6c \cdot V / 25) \times 500 \times 10^{-3} \times M}{m_s}$$

式中 c ——重铬酸钾标准溶液的浓度, mol · L⁻¹;
 V ——消耗重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

M ——铁的摩尔质量, g · mol⁻¹;

m_s ——试样质量, g。

MO- K₂Cr₂O₇ 无汞定铁法与 HgCl₂- K₂Cr₂O₇ 有汞定铁法的试验对照结果见表 2。

表 2 铁矿石中铁含量的结果对照及加标回收试验 (n=6)

Tab. 2 Results of determination of iron in iron ore by this method and the original method and the results of recovery test

试验方法 Testing method	Fe 测定值 Amount of iron found	加标量 Std. Fe ³⁺ added	测定总量 Fe ²⁺ found	回收率 Recovery / %	RSD / %
HgCl ₂ - K ₂ Cr ₂ O ₇	3.716 8	0.60	4.334 8	103.0	0.14
MO- K ₂ Cr ₂ O ₇	3.718 0	0.60	4.307 8	98.3	0.34

试验结果表明,MO- K₂Cr₂O₇ 无汞定铁法的相对标准偏差略大于 HgCl₂- K₂Cr₂O₇ 有汞定铁法的相对标准偏差。可见 MO- K₂Cr₂O₇ 无汞定铁法测定铁矿石中全铁含量的重现性较好。

参考文献:

- [1] 吴海林. 碘酸钾-硫酸银-重铬酸钾容量法测定铁[J]. 理化检验-化学分册, 1979, 15(4): 5-6.
- [2] 易补容, 夏顺光. 氯代磺酚 S-SnCl₂- K₂Cr₂O₇ 法[J]. 理化检验-化学分册, 1988, 24(3): 155-156.
- [3] 徐书坤, 张渔夫. 分析化学试验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980: 147-149.
- [4] 赵藻藩, 罗齐昭. 分析化学试验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 200-202.

(上接第 72 页)

表 1 硫酸钠中硫酸根的测定结果

Tab. 1 Results of determination of SO₄²⁻ in Na₂SO₄ samples

Na ₂ SO ₄ 称取量 Mass of Na ₂ SO ₄ taken m/ g	滴定剂 BaCl ₂ 标准溶液 滴定量 Vol. of BaCl ₂ std. sol consumed in titration V/ mL	Na ₂ SO ₄ 回收率 Recovery of Na ₂ SO ₄ / %
0.119 1	8.40	100.48
0.122 3	8.60	100.18
0.124 2	8.75	100.37
0.123 1	8.60	99.53
0.127 0	8.90	99.84
0.127 6	8.99	100.37
0.121 8	8.59	100.47
		\bar{x} 100.20

采用滴定法测定硫酸钠中硫酸根含量,在对试验条件加以控制后滴定终点明显,误差范围小,精确度较高,与重量法测定结果比较,相对偏差为 0.1%。

参考文献:

- [1] HG/T 520-80 无水硫酸钠的测定[S].
- [2] 杭州大学化学系. 分析化学手册: 第二册[M]. 北京: 北京化工出版社, 1987: 468.
- [3] 徐和平, 李永忠, 何久康. DBS-CPA 作为指示剂的硫酸根分析新方法的研究[J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 1990, 21(4): 597.
- [4] 何久康, 彭姝丽. 分光光度法研究稀土与 DBS-偶氮膦的络合物形成反应[J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 1990, 21(2): 235.