

# 硫氰酸钾—吐温80光度法测定铁

高明雄 文桂明

(广西大学)

## 一、前言

硫氰酸盐光度法测定铁的最大缺点是随着反应的 $\text{SCN}^-$ 浓度的不同而分级络合,随着 $\text{SCN}^-$ 浓度的增大,生成颜色愈来愈深的高配位数络合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ 、 $\text{Fe}(\text{SCN})_5^2-$ ,溶液的颜色由橙黄变为血红色。因此,只有严格控制显色剂的用量,才能得到准确的结果〔1〕,而且 $\text{Fe}(\text{III})$ 易被硫氰酸或分解产物还原,故,重现性差,稳定性也不好,一般10分钟内就退色10%〔2〕。林谦次郎〔3〕、张荣灿〔4〕都研究了硫氰酸盐—Tritonx-100测铁的条件,前者测定了水中的铁,而后者指出,在Tritonx-100存在下测铁的灵敏度提高一倍以上( $\Sigma = 1.93 \sim 2.06 \times 10^4$ )。而王积祥〔5〕则用国产乳化剂OP代替Tritonx-100做实验,国产乳化剂OP用量少,国产易得。鉴于非离子表面活性剂吐温类既有增溶(和增稳作用),同时也发生增敏作用,尤其以强敏化作用给分析工作者一个新的研讨课题〔2〕。本文对表面活性剂吐温80存在下用硫氰酸钾光度法测定铁作了初步研究。结果表明,显色络合物36小时不退色,其灵敏度由 $\Sigma = 9.1 \times 10^3$ 提高到 $\Sigma = 1.83 \sim 2.01 \times 10^4$ 。本文实验结果表明,选用 $\text{PH} = 2$ 的缓冲溶液4ml, 20% Tween80 10ml, 20% KSCN溶液5ml, 含铁0~30 $\mu\text{g}$ /25ml符合比耳定律,络合物的最大吸收波长为480nm。本法应用于水泥生料、工业硫酸和工业盐酸中铁的测定,效果良好。

## 二、实验部份

### (一) 试剂和仪器

#### 主要试剂

铁标准溶液: 15 $\mu\text{g}/\text{ml}$  准确称取0.1295克AR级 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 置于烧杯中,加入3ml(1+1)HCl和少量水,溶解后转移到1升容量瓶中,用水稀释至刻度。

硫氰酸钾(A、R): 20%水溶液。

缓冲溶液:  $\text{PH} = 2$  取7.8克氨基乙酸,6.1克氯化钠和8.0毫升盐酸,加水稀释至1000ml。

吐温—80: 20%(V/V)水溶液

仪器: 721型分光光度计

### (二) 试验方法

吸取一定量的铁标准溶液于25ml容量瓶中，依次加入5ml20%KSCN，10ml20%Tween-80，4ml PH=2缓冲溶液，用水稀至刻度，摇匀，在波长480nm处用1cm比色皿，以试剂为空白作参比测定试液的吸光度。

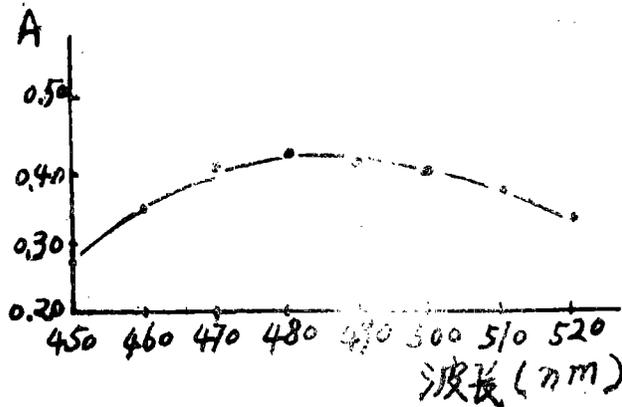
### (三) 条件试验

#### 1. 最大吸收峰的选择

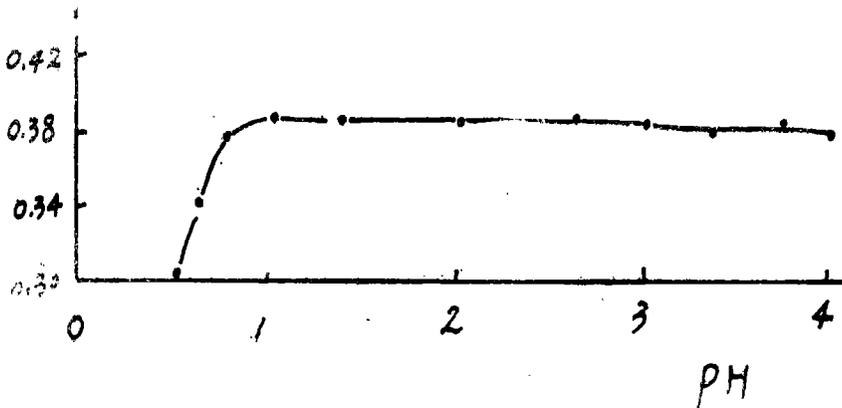
吸取含铁30 $\mu$ g的标液于25ml容量瓶中，加5ml20%KSCN，4ml20% Tween-80，2.5mlPH=2缓冲溶液，以水稀至刻度，摇匀，从450至520nm，以试剂为空白，用1cm比色皿测定试液的吸光度，结果表明，最大吸收峰在480nm处，见图一。

#### 2. 酸度的影响

吸取含铁30 $\mu$ g的标液于25ml容量瓶中，加入5ml20%KSCN，4ml20%Tween-80，分别加入不同量的0.5MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，用水稀至刻度，摇匀，在波长480nm处以试剂为空白，用1cm比色皿测定试验吸光度。结果表明，显色液在PH1~4范围内变化很小，本实验选用PH=2见图二。



图一 吸光度与波长的关系



图二 PH值对吸光度的影响

### 3. PH=2的缓冲溶液用量

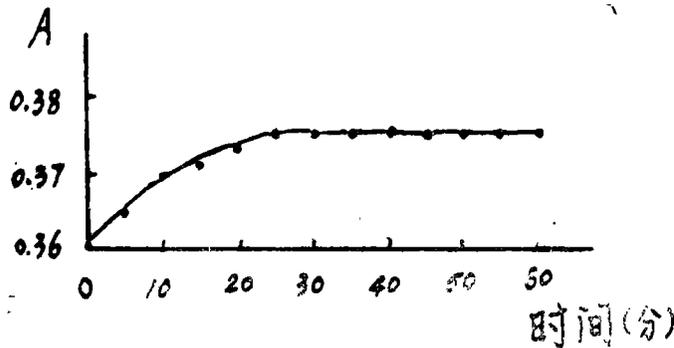
吸取含铁  $30\mu\text{g}$  的标液于  $25\text{ml}$  容量瓶中, 加入  $5\text{ml}$   $20\%$  KSCN,  $4\text{ml}$   $20\%$  Tween-80, 分别加入缓冲液: 2、4、6、8、10、 $12\text{ml}$  以水稀至刻度, 摇匀, 在波长  $480\text{nm}$  处以试剂为空白, 用  $1\text{cm}$  比色皿测定其吸光度, 结果列入F表1, 本文选用  $4\text{ml}$ 。

### 4. 有色液的稳定性

吸取  $30\mu\text{g}$  铁标液于  $25\text{ml}$  容量瓶中, 加入  $5\text{ml}$   $20\%$  KSCN,  $4\text{ml}$   $20\%$  Tween-80,  $4\text{ml}$  PH=2 的缓冲液, 以水稀释至刻度, 摇匀, 立即在波长  $480\text{nm}$  处用  $1\text{cm}$  比色皿, 以试剂为空白作参比测定吸光度, 每隔5分钟测定一次, 结果表明, 25分钟后稳定, 且稳定性好, 时间长(可达36小时), 本文选取显色25分钟后测A, 见图三。

表1 吸光度与缓冲液用量的关系

PH=2缓冲液(ml)	吸光度(A)
2	0.375
4	0.385
6	0.378
8	0.375
10	0.378
12	0.362



图三

### 5. 吐温-80的用量

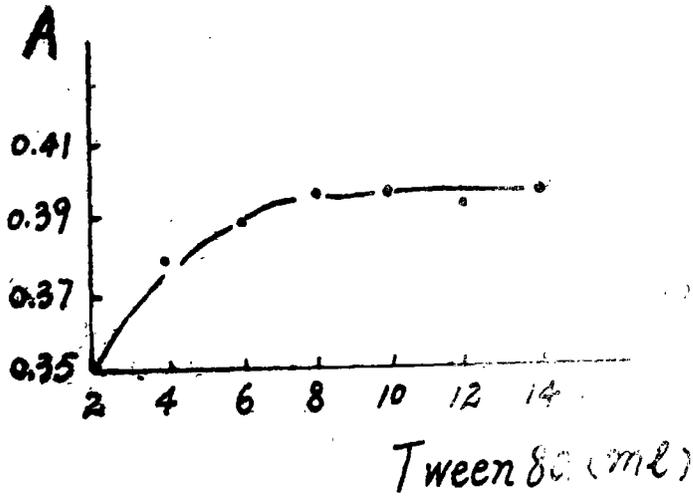
吸取含铁  $30\mu\text{g}$  的标液于  $25\text{ml}$  容量瓶中, 加入  $5\text{ml}$   $20\%$  KSCN,  $4\text{ml}$  PH=2 缓冲液, 分别加入吐温80的  $20\%$  溶液: 2、4、6、8、10、12、14、 $\text{ml}$ , 以水稀至刻度, 摇匀, 在波长  $480\text{nm}$  处用  $1\text{cm}$  比色皿以试剂空白为参比测其吸光度, 结果见图四, 本文选用  $10\text{ml}$ 。

### 6. 硫氰酸钾的用量

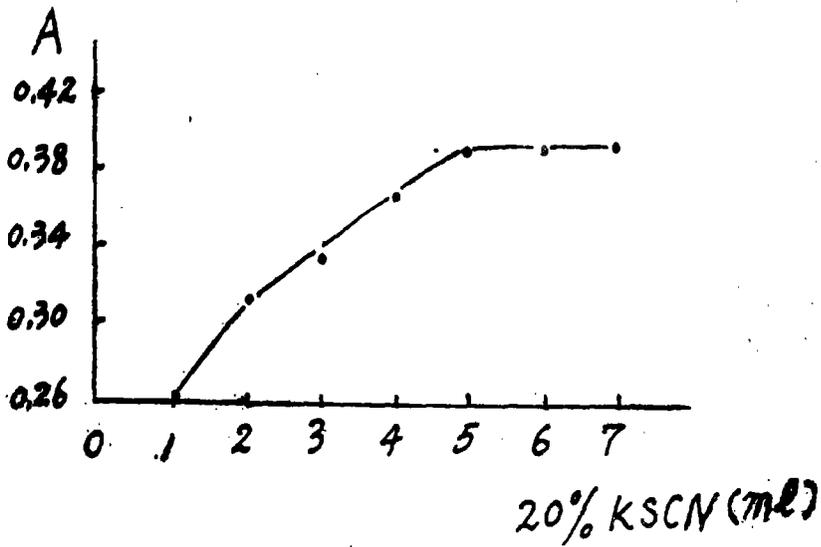
吸取含铁  $30\mu\text{g}$  的标液于  $25\text{ml}$  量瓶中, 加入  $20\%$  吐温80  $10\text{ml}$ , PH=2 的缓冲液  $4\text{ml}$ , 然后分别加入  $20\%$  KSCN 溶液: 1、2、3、4、5、6、 $7\text{ml}$ , 用水稀至刻度, 摇匀, 在波长  $480\text{nm}$  处, 用  $1\text{cm}$  比色皿, 以试剂空白为参比测定其吸光度, 结果见图五, 本文选  $5\text{ml}$ 。

### 7. 标准曲线的制作

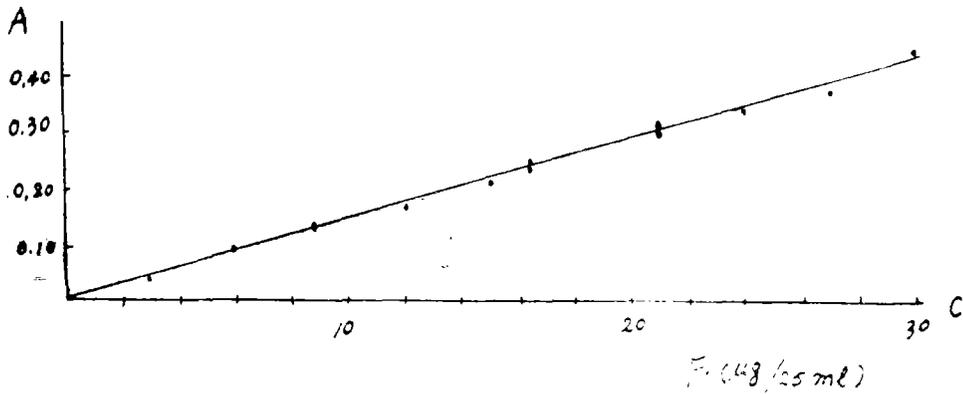
分别取含铁  $3\mu\text{g}$ 、 $6\mu\text{g}$ 、 $9\mu\text{g}$ 、 $12\mu\text{g}$ 、 $15\mu\text{g}$ 、 $21\mu\text{g}$ 、 $24\mu\text{g}$ 、 $27\mu\text{g}$ 、 $30\mu\text{g}$  的标液于  $25\text{ml}$  容量瓶中, 各加入  $5\text{ml}$   $20\%$  KSCN,  $10\text{ml}$  吐温80 ( $20\%$ ),  $4\text{ml}$  PH=2 缓冲液, 用水稀至刻度, 摇匀, 在  $480\text{nm}$  处, 用  $1\text{cm}$  比色皿, 以试剂为空白测定吸光度, 结果绘于图六中。



图四 吸光度与吐温80用量的关系



图五 吸光度与硫氰酸钾用量的关系



图六 标准曲线

对图六的数据进行回归分析，求得回归方程  $y = -0.00026 + 0.0137x$ ，图六的直线系回归直线，其相关系数  $p = 0.997$ ，所以在  $x, y$  之间配回归直线是合理的(6)。Fe(III)含量在0~30微克/25毫升，符合比耳定律，摩尔吸光系数为  $\Sigma = 1.83 - 2.01 \times 10^4$ 。(回归方程可写为： $A = -0.00026 + 0.0137C$ )

表2

加入离子	加入量mg	加入Fe <sup>3+</sup> , μg	测得Fe <sup>3+</sup> , μg
Mg <sup>2+</sup>	4820	12.0	12.1
Al <sup>3+</sup>	10	25.0	24.3
Ti(IV)	0.12	15	14.9
Ti(IV)	0.15	15	14.0
Co <sup>2+</sup>	0.5	28.5	28.6
Cu <sup>2+</sup>	0.025	25.8	26.1
Zn <sup>2+</sup>	1	25.8	27.8
Ni <sup>2+</sup>	0.5	25.5	25.7

8. 离子干扰试验，结果列于表2。

从表2的数据看出，Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>干扰较小，铜(II)的干扰较大。

(四) 试样分析及结果对照

1. 水泥生料中Fe<sup>3+</sup>的测定

水泥生料系柳州水泥厂标样7907，其组成如表(%)：

灼烧	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>
	36.17	11.52	3.22	44.19	0.71	0.18	0.29	0.07
								79.68

样品处理：称取0.6727克试样于银坩埚中，加入8克NaOH，放入已升温到400℃的马弗炉中，继续升温到700℃，熔融20分钟，取出冷却，将坩埚放入已盛100ml热水的烧杯中，于电炉上加热溶解。待熔块完全浸出后，取出坩埚用热的HCl(1+5)和水洗净，搅起溶液，一次加入25ml浓HCl，立即搅拌，再加入1ml浓硝酸，加热至沸，冷却后定量移入250ml量瓶中，稀释至刻度，摇匀，再取10ml稀至100ml，从中取2ml于25ml量瓶中，下面按试验方法操作，测得结果列入表3中。

2. 工业H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中铁的测定

取5ml工业硫酸，加入30ml水，在微热下加入几滴1%KMnO<sub>4</sub>，直至样品变成微红，

冷却后定量移入100ml量瓶中，从中取出1ml于25ml容量瓶，下面按试验方法操作。测得结果列于表4中。

表3 样品分析结果之一

样品	标准值 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	本法 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	相对标准 偏差%	绝对 误差%	不同实验 室允许绝 对误差%
水泥		3.27 3.24			
生料	3.22	3.23 3.33	1.40	0.05	0.20
7907		X=3.27			

表4

样品分析结果之二

样 品	邻菲罗啉法〔7〕测定Fe	本法测定Fe	误 差
工业H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.0 μg	11.0 μg	-0.1
	10.9 μg	10.8 μg	
	X=11.0 μg	X=10.9 μg	
工业盐酸	7.7 μg	7.8 μg	+0.1
	7.8 μg	8.0 μg	
	X=7.8 μg	X=7.9 μg	

### 3. 工业盐酸中铁的测定

取20ml工业盐酸于烧杯中加入水20ml，于微热下加入几滴1%KMnO<sub>4</sub>，直至样品变成微红，冷却，定量移入50ml量瓶中，从中取出5ml于25ml量瓶中，下面按试验方法操作，所得结果列于表4中。

从表3的结果可以看到，对柳州水泥厂的水泥生料标样进行了四次测定，相对标准偏差为1.40%，测得结果与标准值吻合较好。

## 结 论

本法适合于水泥生料、工业硫酸和工业盐酸中铁含量的分析，其测定铁的灵敏度比不加吐温80时的硫氰酸盐法高一倍以上，比邻菲罗啉法也高0.8倍。按本法条件测铁，其灵敏度、精密度、准确度及其选择性都较理想，且简便易行。

## 参 考 文 献

- 〔1〕武汉大学主编《分析化学》高等教育出版社，P.479（1986）
- 〔2〕戚文彬《表面活性剂与分析化学》（上册）中国计量出版社，P.220（1986）
- 〔3〕林谦次郎等，分析化学，（日）27，338（1978）
- 〔4〕张荣灿等，分析化学，9（4），499（1981）
- 〔5〕王积祥，冶金分析，3（4），218（1983）
- 〔6〕郑用熙《分析化学中的数理统计方法》科学出版社，P.241及P.340（1986）
- 〔7〕武汉大学主编《分析化学实验》第二版，高等教育出版社，P.354（1987）

# SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON BY POTASSIUM SULFOCYANATE WITH TWEEN-80

Gao MingXiong Wen GuiMing

(Department of Chemistry, Guangxi University, Nanning)

## ABSTRACT

A method of spectrophotometric determination of iron with potassium sulfocyanate in the presence of non-ionic surfactants Tween-80 was investigated. In a  $p^H$  range from 1.0 to 4.0 iron can form a stable complex with potassium sulfocyanate in the presence of Tween 80 exhibiting maximum absorption at 480nm. Beer's law is obeyed up to concentration of 30mg/25ml of iron.

In the presence of nonionic surfactants Tween 80 micelles the value of molar absorption coefficient of  $Fe^{3+} - SCN^-$  is larger ( $\Sigma_{Fe^{3+} - SCN^-} = 9.1 \times 10^3$  and  $\Sigma_{Fe^{3+} - SCN^- - TW_{0.001}} = 1.83 \sim 2.01 \times 10^4$ ). The results obtained are identical with that of  $1,10^-$  phenanthroline spectrophotometric determination of iron. This method for the determination of iron in materials produced cement, technical pure sulfuric acid and Hydrochloric acid has been developed with satisfactory results.