

HZ-HJ-SZ-0119

水质—铁的测定—EDTA 滴定法

1 范围

本方法适用于炼铁、矿山、电镀、酸洗等废水中铁的测定。测定铁的适宜含量为 5~20mg。在测定条件下，铜、铝离子含量较高（大于 5.0mg）时，产生正干扰。其它多数离子对本方法没有影响。

2 原理

水样经酸分解，使其中铁全部溶解，并将亚铁氧化成高铁，用氨水调节至 pH2 左右，用磺基水杨酸作指示剂，用 EDTA 络合物滴定法测定样品中的铁含量。

3 试剂

3.1 硝酸。

3.2 硫酸。

3.3 盐酸。

3.4 1+1 氨水。

3.5 精密 pH 试纸。

3.6 磺基水杨酸溶液，50g/L。

3.7 六次甲基四胺溶液，300g/L。

3.8 铁标准溶液：称取 4.822g 硫酸高铁铵 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中，加 1.0mL 硫酸，移入 1000mL 容量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液的浓度为 0.010mol/L。

3.9 0.01mol/L EDTA 标准滴定溶液：称取 3.723g 二水合乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中，稀释至 1000 mL，贮于聚乙烯瓶中，按下法标定。

标定：吸取 20.00mL 铁标准溶液置锥形瓶中，加水至 100mL，用精密 pH 试纸指示，滴加 1+1 氨水调至 pH2 左右，在电热板上加热试液至 60℃左右，加磺基水杨酸溶液（3.6）2mL，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至深紫红色变浅，放慢滴定速度，至紫红色消失而呈淡黄色为终点，记下消耗 EDTA 标准滴定溶液的毫升数（ V_0 ），计算 EDTA 标准滴定溶液的准确浓度。

$$c(\text{Na}_2\text{-EDTA}) = 0.010\text{mol/L} \times 20.00 / V_0$$

4 仪器

25 或 50mL 酸式滴定管。

5 试样制备

如水样清澈，且不含有有机物或络合剂，则可取适量水样（合铁量约为 5~20mg）于锥形瓶中，加水至约 100mL，加硝酸 5mL，加热煮沸至剩余溶液约为 70mL，使 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} 。冷却加水至 100mL。

如水样混浊或有沉淀，或含有有机物，则分取适量混匀水样置锥形瓶中，加硫酸 3mL，硝酸 5mL，徐徐加热消解至冒三氧化硫白烟。试样应呈透明状，否则再加适量硝酸继续加热消解得透明溶液为止。冷却，加水至 100mL。

往上述处理过的水样中滴加 1+1 氨水，调节至 pH2 左右（用精密 pH 试纸检验）。

6 操作步骤

将调节好 pH 的试液，加热至 60℃，加磺基水杨酸溶液（3.6）2mL，摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定至深紫红色变浅，放慢滴定速度，至紫色消失而呈现淡黄色为终点，记录消耗 EDTA 标准滴定溶液的毫升数（ V_2 ）。

7 结果计算

$$c_{\text{铁}}(\text{Fe, mg/L}) = c \times 55.847 \times 1000 \times V_1 / V_2$$

式中， V_1 ——滴定所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积(mL)；

V_2 ——水样体积(mL);
 c ——EDTA 标准滴定溶液的摩尔浓度(mol/L);
 55.847——(Fe)的摩尔质量(g/mol)。

8 精密度和准确度

11 个实验室分别测定含 5~20mg 铁的标准样品, 相对标准偏差不超过 1.2%; 相对误差 不超过 0.4%。单个实验室测定实际废水样的精密度和回收率, 见表 1。

表 1 测定实际废水样的精密度和准确度

实验室 编号	废水名称	六次重复测定结果 (mL/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
1	炼铁废水	11.2	7.4	97.3
2	钢厂排水	153.6	0.25	101.0
3	化工厂排水	9.4	1.1	96.5
4	电镀车间	997.4	0.21	99.7
5	铁矿废水	7268.2	0.2	100.6
6	冷轧钢废水	594.3	0.1	101.2
7	机械厂电镀合金废水	376.1	0.3	97.6

注意事项:

(1) 含悬浮颗粒物或有机物多的样品, 应适当增加酸量进行消解。消解过程中要防止暴沸和蒸干, 否则会使结果偏低。

(2) 水样中若含铜、镍干扰离子, 应在预处理溶液中, 滴加 1+1 氨水至刚产生混浊, 再滴加 1+1 盐酸至溶液澄清, 加 2g 氯化铵, 滴加六次甲基四胺溶液 (3.7) 至出现混浊, 再过量 8mL。在水浴上加热至 80℃并保持 15min, 使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀絮凝, 放冷, 用中速滤纸过滤。

用 1+1 盐酸 10mL 将滤纸上沉淀溶解返回烧杯中; 用热水洗滤纸, 洗液并入烧杯中, 必要时再用少量 1+1 盐酸洗涤滤纸以使铁完全溶解。

冷却后溶液定容至 200mL, 分取适量, 调节 pH 后, 再进行滴定操作。

(3) 用 EDTA 标准滴定溶液滴定铁离子的适宜 pH 值为 1.5~2.0, 既可排除重金属离子的干扰, 又适宜于磺基水杨酸指示终点。pH 值过低使滴定终点不敏锐, pH 值过高将产生氢氧化铁沉淀而影响滴定。

(4) 由于铁离子与 EDTA 络合作用较慢, 因此滴定时试液应保持在 60℃左右。在接近终点时应缓慢滴定, 并剧烈振摇, 使其加速反应, 否则将导致测定结果偏高。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编, 水和废水监测分析方法 (第三版), pp. 182~184, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。