



中华人民共和国国家标准

GB/T 3049—2006/ISO 6685:1982
代替 GB/T 3049—1986

工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法

Chemical products for industrial use—General method for determination
of iron content—1,10-Phenanthroline spectrophotometric method

(ISO 6685:1982, IDT)

2006-12-29 发布

2007-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 6685:1982《工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法》。

本标准与国际标准 ISO 6685:1982(E)在技术内容上相同,但包含下述小的编辑性修改:

- 用小数点“.”代替逗号“,”;
- 用“本标准”代替“本国际标准”;
- 将“附录”改为“附录 A(资料性附录)”。

本标准代替 GB/T 3049—1986《工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法》。

本标准与 GB/T 3049—1986 相比,主要变化如下:

- 试验中所用试剂的浓度均有所改变(1986 年版第 3 章,本版第 4 章);
- 由于试剂浓度的变化,因此加入的试剂量也发生了改变(1986 年版第 5 章,本版第 6 章);
- 增加了光程为 4 cm 或 5 cm 的比色皿,取消了 0.5 cm 和 3 cm 光程的比色皿(1986 年版 4.2,本版 5.1);
- 规定显色时间不少于 15 min(本版第 6 章);
- 依据国际标准,取消了附录 B 中不干扰离子 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Th^{4+} 、 ClO_4^- 、 CO_3^{2-} (1986 年版附录 B,本版第 2 章);
- 取消了附录 C、附录 D 中干扰离子 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、 MnO_4^- 、 Cr^{3+} 、 F^- 及相应的消除干扰方法(1986 年版附录 C、附录 D,本版附录 A);
- 增加了部分干扰离子的消除方法(1986 年版附录 C 和附录 D,本版附录 A)。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准主要起草单位:天津出入境检验检疫局、山东出入境检验检疫局、天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:刘绍从、赵祖亮、刘幽若、孙书军、陆思伟。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:GB/T 3049—1986。

工业用化工产品 铁含量测定的通用方法

1,10-菲啰啉分光光度法

1 范围

本标准规定了测定化工产品中铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法。

本标准描述了溶液中铁含量的测定技术。在制备试验溶液时,应参考与所分析产品有关的标准对本方法进行必要的修改使其适合产品的测定。

2 适用领域

本标准适用于所取试液中铁含量为 $10\ \mu\text{g}$ ~ $500\ \mu\text{g}$,其体积不大于 60 mL。

大量的碱金属、钙、锶、钡、镁、锰(II)、砷(III)、砷(V)、铀(VI)、铅、氯离子、溴离子、碘离子、硫氰酸根、乙酸根、氯酸根、硫酸根、硝酸根、硫离子、偏硼酸根、硒酸根、柠檬酸根、酒石酸根、磷酸根和 100 mg 以下的锆(IV)在试验溶液中,对测定无干扰。如试验溶液中存在柠檬酸根、酒石酸根、砷酸根或大于 100 mg 的磷酸根,显色速度变慢。

干扰和消除的方法参见附录 A。

3 原理

用抗坏血酸将试液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 。在 pH 值为 2~9 时, Fe^{2+} 与 1,10-菲啰啉生成橙红色络合物,在分光光度计最大吸收波长(510 nm)处测定其吸光度。

在特定的条件下,络合物在 pH 值为 4~6 时测定。

4 试剂

分析时只能使用分析纯试剂,蒸馏水或纯度相当的水。

4.1 盐酸,180 g/L 溶液

将 409 mL 质量分数为 38% 的盐酸溶液($\rho=1.19\ \text{g/mL}$)用水稀释至 1 000 mL,并混匀(操作时要小心)。

4.2 氨水,85 g/L 溶液

将 374 mL 质量分数为 25% 氨水($\rho=0.910\ \text{g/mL}$)用水稀释至 1 000 mL 并混匀。

4.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,在 20℃ 时 pH=4.5

称取 164 g 无水乙酸钠用 500 mL 水溶解,加 240 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL。

4.4 抗坏血酸,100 g/L 溶液

该溶液一周后不能使用。

4.5 1,10-菲啰啉盐酸一水合物($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$),或 1,10-菲啰啉一水合物($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 1 g/L 溶液

用水溶解 1 g 1,10-菲啰啉一水合物或 1,10-菲啰啉盐酸一水合物,并稀释至 1 000 mL。

避光保存,使用无色溶液。

4.6 铁标准溶液,每升含有 0.200 g 的铁(Fe)

按下法之一制备。

4.6.1 称取 1.727 g 十二水硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,精确至 0.001 g,用约 200 mL 水溶

解,定量转移至 1 000 mL 容量瓶中,加 20 mL 硫酸溶液(1+1),稀释至刻度并混匀。

4.6.2 称取 0.200 g 纯铁丝(质量分数为 99.9%),精确至 0.001 g,放入 100 mL 烧杯中,加 10 mL 浓盐酸($\rho=1.19\text{ g/mL}$)。缓慢加热至完全溶解,冷却,定量转移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度并混匀。

1 mL 该标准溶液含有 0.200 mg 的铁(Fe)。

4.7 铁标准溶液,每升含有 0.020 g 的铁(Fe)

移取 50.0 mL 铁标准溶液(4.6)至 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度并混匀。

1 mL 该标准溶液含有 20 μg 的铁(Fe)。

该溶液现用现配。

5 仪器设备

一般实验室仪器和以下设备。

5.1 分光光度计,带有光程为 1 cm、2 cm、4 cm 或 5 cm 的比色皿。

6 测定步骤

6.1 称样和试液的制备

称样量和试液制备方法按有关产品标准的规定。

6.2 空白试验

在测定试液的同时,用制备试液的全部试剂和相同量制备空白溶液,稀释至相同体积,移取与测定试验时同样体积的试验空白溶液进行空白试验。

6.3 标准曲线的绘制

6.3.1 标准比色液的配制

适用于光程为 1 cm、2 cm、4 cm 或 5 cm 比色皿吸光度的测定。

根据试液中预计的铁含量,按照表 1 指出的范围在一系列 100 mL 容量瓶中,分别加入给定体积的铁标准溶液(4.7)。

6.3.2 显色

每个容量瓶都按下述规定同时同样处理:

如有必要,用水稀释至约 60 mL,用盐酸溶液(4.1)调至 pH 为 2(用精密 pH 试纸检查)。加 1 mL 抗坏血酸溶液(4.4),然后加 20 mL 缓冲溶液(4.3)和 10 mL 1,10-菲啰啉溶液(4.5),用水稀释至刻度,摇匀。放置不少于 15 min。

6.3.3 吸光度的测定

选择适当光程的比色皿(见表 1),于最大吸收波长(约 510 nm)处,以水为参比,将分光光度计(5.1)的吸光度调整到零,进行吸光度测量。

表 1

试液中预计的铁含量/ μg					
50~500		25~250		10~100	
铁标准溶液(4.7)	对应的铁含量	铁标准溶液(4.7)	对应的铁含量	铁标准溶液(4.7)	对应的铁含量
mL	μg	mL	μg	mL	μg
0 ^a	0	0 ^a	0	0 ^a	0
2.50	50	3.00	60	0.50	10
5.00	100	5.00	100	1.00	20

表 1 (续)

试液中预计的铁含量/ μg					
50~500		25~250		10~100	
铁标准溶液(4.7)	对应的铁含量	铁标准溶液(4.7)	对应的铁含量	铁标准溶液(4.7)	对应的铁含量
mL	μg	mL	μg	mL	μg
10.00	200	7.00	140	2.00	40
15.00	300	9.00	180	3.00	60
20.00	400	11.00	220	4.00	80
25.00	500	13.00	260	5.00	100
比色皿光程/cm					
1		2		4 或 5	
a 试剂空白溶液。					

6.3.4 绘图

从每个标准比色液的吸光度中减去试剂空白试液的吸光度,以每 100 mL 含 Fe 量(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

6.4 测定

6.4.1 显色

取一定量的试液(6.1),其中铁含量在 60 mL 中不超过 500 μg,另取同样体积的试剂空白溶液,必要时,加水至 60 mL,用氨水溶液(4.2)或盐酸溶液(4.1)调整 pH 值为 2,用精密试纸检查 pH。将试液定量转移至 100 mL 的容量瓶内,按 6.3.2 从“加 1 mL 抗坏血酸溶液(4.4)……”开始进行操作。

6.4.2 吸光度的测定

显色后,按 6.3.3 规定的步骤,测定两个试液(6.4.1)的吸光度。

7 结果表述

7.1 计算

由显色后测得的相应的吸光度值从标准曲线(6.3.4)中查得试液和试验空白溶液中的铁含量。与产品相关的国际标准将给出合适的最终结果的计算公式。

7.2 重现性和再现性

7 个试验室对三种铁含量水平的硫酸铝、硫酸铵和硼砂进行比对实验,表 2 给出了其统计结果。

表 2

项 目	硫酸铝			硫酸铵			硼 砂		
平均值(以 Fe 计)/(μg/mL)	2.209	3.874	6.833	1.152	3.973	5.375	1.189	2.825	5.727
重现性 ^a	1.00	1.16	1.17	0.77	1.11	1.15	1.35	1.77	0.77
再现性 ^a	5.9	3.6	2.5	5.6	4.4	2.2	7.0	3.6	2.3
a $\frac{\text{标准偏差}}{\text{平均值}} \times 100$									

8 试验报告

试验报告应包括以下部分:

- a) 样品的鉴定。

- b) 依据的通用方法和相关产品的国际标准。
- c) 结果和表述方法。
- d) 在测定过程中任何异常情况的提示。
- e) 在本标准或相关的产品标准中不包括的操作或随意的操作情况。

附 录 A
(资料性附录)
干 扰

A.1 某些阳离子,特别是锡(V),锑(III),锑(V),钛,锆,铈(III)和铋在 pH 约为 4 的乙酸盐溶液中会水解。但如果有足够的柠檬酸盐和酒石酸盐存在,这些离子仍保持在溶液中。如果用柠檬酸钠(或酒石酸钠)缓冲溶液代替乙酸盐缓冲溶液(4.3),这些阳离子在高达 100 mg 时也不会产生沉淀。如果溶液的温度升至沸点时,显色将加速。如果用柠檬酸盐或酒石酸盐缓冲溶液,6.4.1 规定的试剂添加次序是至关重要的。

另外,柠檬酸盐的存在也能防止不溶磷酸盐的生成。

A.2 如果按通常的步骤,铝离子存在可能会产生水解现象。用柠檬酸盐或酒石酸盐缓冲溶液取代乙酸盐缓冲溶液时,这种干扰可以消除(钛和锆的存在也是如此),如在 pH 值为 3.5 和 4.2 时显色,铝离子无干扰(见 ISO 805¹⁾)。

A.3 镉、锌、镍、钴和铜离子和 1,10-菲罗啉形成可溶性络合物。如果这些金属存在,会妨碍显色,降低吸光度。每 0.1 mg 的铁含量最少显色剂(4.5)用量为 1.7 mL,但当这些干扰金属存在时,需增加要求的试剂。对于每 0.1 mg 的镍、钴或铜,0.5 mg 锌和 3 mg 的钙,需增加 1 mL 的试剂用量。

A.4 溶液中含有带色离子时不能用水做参比测定。以和试液相同组分但不加 1,10-菲罗啉的溶液当作参比。

A.5 如果存在钨(V)或钼(VI),尤其是大量存在时,反应在 pH 为 7 时进行,并应做以下修改:

对含有钨和钼的试液,加 300 g/L 酒石酸溶液 1 mL,用盐酸溶液(4.1)或氨溶液(4.2)调整,至溶液对石蕊稍显碱性。再加 1 mL~2 mL 氨溶液(4.2),稀释至 75 mL,加 1 mL 抗坏血酸溶液(4.4),10 mL 显色剂(4.5)。在 90℃~100℃加热 5 min~10 min,冷却至室温,并稀释至 100 mL。用此方法试液中高达 250 mg 的钨和钼无干扰。

A.6 银与显色剂(4.5)和盐酸形成不稳定的络合物,按以下步骤加入硫代硫酸盐可以防止络合物的生成:

加入足够的 NaCl 溶液使所有的银离子沉淀。加入缓冲溶液调整 pH 值为 3~5,按 6.3.2 的规定加入抗坏血酸。然后加入 25 g/L 五水硫代硫酸钠溶液至沉淀恰好溶解,加 10 mL 显色剂(4.5)以下按 6.3.2 规定继续。用此方法试液中存在高达 100 mg 的银无干扰。

A.7 如果试液有汞(I)或汞(II)存在,那么试液中不允许有氯离子。在这种情况下,用 252 g/L 的硝酸溶液调整 pH 值。试液中每存在 5 mg 的汞,那么除按规定加入显色试剂外,要额外加入 10 mL 的试剂(4.5)。

A.8 试液中存在高于 10 mg 的铈能形成 1,10-菲罗啉高铈酸盐的沉淀。

A.9 焦磷酸盐存在,铁离子显色减慢并且影响铁(III)还原成铁(II)的反应。如果 30 min 后读取吸光值,试液中 2 mg 的焦磷酸盐不会产生严重干扰。通过提高 pH 值,显色将加快,在 pH 值为 8.8 时,试液中允许存在 30 mg 的焦磷酸盐。

1) ISO 805《制铝用氧化铝中铁含量测定 1,10-菲罗啉分光光度法》。

- A. 10 试液中允许存在 500 mg 草酸盐,高于此量显色将不完全。
- A. 11 试液中允许存在 250 mg 的氟化物,高于此量的显色将不完全。铁(Ⅲ)还原成铁(Ⅱ)的反应受影响。
- A. 12 试液中 200 mg 的钒(V)无干扰。
- A. 13 试液中任何硒的存在将被氧化成硒酸盐。1 000 mg 的硒酸盐无干扰。
- A. 14 1 mg 的氰化物无干扰。
-