

水处理剂聚合硫酸铁中铁含量检测方法的研究

刘飞宇 高远东 刘丹丹

成都天投环境有限公司

DOI: 10.12238/ems.v6i7.8198

[摘要] 在对聚合硫酸铁中铁含量的国标检测方法进行探讨的基础上, 提出新的检测方法——三氯化钛-加热法和络合滴定法, 并对各方法的优缺点、注意事项、危险化学品使用情况进行分析对比。通过理论分析和具体实验, 新的分析方法与国标三氯化钛法的分析数据无显著差异, 且具有较好的精密度和准确性。国标重铬酸钾法准确度高可用于仲裁, 但方法中使用剧毒化学品, 不利用方法推广应用; 络合滴定法使用的危险化学品种类和数量最少。

[关键词] 水处理剂; 聚合硫酸铁; 铁含量; 检测方法; 方差分析

Study on the detection method of iron content in polymeric ferric sulfate water treatment agent

Liu Feiyu, Gao Yuandong, Liu Dandan

Chengdu Tiantou Environment Co., Ltd

[Abstract] Based on the exploration of the national standard detection method for iron content in polymeric ferric sulfate, new detection methods - titanium trichloride heating method and complexometric titration method - are proposed, and the advantages and disadvantages, precautions, and use of hazardous chemicals of each method are analyzed and compared. Through theoretical analysis and specific experiments, the new analysis method has no significant difference from the analysis data of the national standard titanium trichloride method, and has good precision and accuracy. The national standard potassium dichromate method has high accuracy and can be used for arbitration, but it uses highly toxic chemicals and does not promote its application; The complexometric titration method uses the fewest types and quantities of hazardous chemicals.

[Keywords] water treatment agent; Polymeric ferric sulfate; Iron content; Testing methods; variance analysis

聚合硫酸铁 (PFS) 作为一种高效无机高分子絮凝剂, 广泛应用于饮用水、工业废水、城市污水的净化处理^[1]。聚合硫酸铁的工业品为红褐色液体或淡黄色至黄褐色的无定形固体, 其主要成分为 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} , 其化学式可表示为 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$, 其中 $0 < n < 2$, m 代表聚合度, 一般 $m > 10$ ^{[2][3]}。

聚合硫酸铁中铁的质量分数是产品质量和性能的重要表征。在现行有效的国家标准《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016) 中对铁含量有明确要求, 且推荐了两种实验方法——重铬酸钾法(仲裁法)、三氯化钛法, 两种方法均为氧化还原滴定法^[4]。本文对国标推荐方法进行讨论, 并应用三氯化钛法对某液体产品的铁含量进行分析; 同时开展了另外

两种实验方法——三氯化钛-加热法、络合滴定法, 为各化验室在具备不同试剂和实验条件的情况下, 提供更多方法选择。

一、实验方法

(一) 方法一: 国标重铬酸钾法(仲裁法)

1 方法来源及原理

国标 GB/T 14591-2016《水处理剂 聚合硫酸铁》5.2.1 中推荐使用方法。

强酸性环境下, 氯化亚锡将三价铁还原为二价铁, 加入氯化汞, 与过量的氯化亚锡反应, 然后用重铬酸钾标准溶液滴定。

2 试剂

盐酸溶液: 1+1。

氯化亚锡溶液: 250g/L。

氯化汞溶液: 饱和溶液。

硫-磷混酸: 15+15+70。

二苯胺磺酸钠指示液: 5g/L。

重铬酸钾标准滴定溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 约 0.1mol/L。

3 分析步骤

称取约 1.0g 液体产品, 加 20mL 水、10mL 盐酸溶液(1+1), 加热至溶液沸腾, 趁热滴加氯化亚锡溶液 (250g/L) 使溶液黄色消失后再过量一滴。快速冷却溶液, 加 5mL 氯化汞饱和溶液, 摇匀静置 1 分钟, 加 50mL 水、10mL 硫-磷混酸 (15+15+70)、4-5 滴二苯胺磺酸钠指示液 (5g/L), 用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至紫色且半分钟内不褪色, 即为终点。

(二) 方法二: 国标三氯化钛法

1 方法来源及原理

国标 GB/T 14591-2016《水处理剂 聚合硫酸铁》5.2.2 中推荐使用方法。

酸性环境下, 以钨酸钠为指示剂, 滴加三氯化钛将三价铁还原为二价铁, 此时钨酸钠呈现还原态“钨蓝”。在铜盐催化下, 过量的三氯化钛与溶液中的溶解氧反应, 溶液蓝色消失, 之后以二苯胺磺酸钠为指示剂, 用重铬酸钾标准溶液滴定铁含量。

2 试剂

盐酸溶液: 1+1。

硫酸溶液: 1+1。

钨酸钠指示液: 25g/L。

三氯化钛溶液: 25 (三氯化钛) +20 (盐酸) +55 (水)。

硫酸铜溶液: 5g/L。

磷酸溶液: 1+17。

二苯胺磺酸钠指示液: 5g/L。

重铬酸钾标准滴定溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 约 0.1mol/L。

3 分析步骤

称取约 0.5g 液体产品, 加 10mL 盐酸溶液 (1+1)、10mL 硫酸溶液 (1+1)、1mL 钨酸钠指示液 (25g/L)。边摇动边滴加三氯化钛溶液至刚好出现蓝色。加水稀释至约 150mL, 加入 2 滴硫酸铜溶液 (5g/L), 充分摇动至蓝色消失, 加入 10mL 磷酸溶液 (1+17)、2 滴二苯胺磺酸钠指示液 (5g/L), 立即用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至紫色且半分钟不褪色, 即为终点。

(三) 方法三: 三氯化钛-加热法

1 方法原理

本方法在国标三氯化钛法的基础上做出调整, 测定原理与其基本相同 (见本文 1.2.1)。做出的调整为:

(1) 在氧化过量三氯化钛步骤中, 不使用铜盐做催化剂, 改用加热方式促进反应。

(2) 增大磷酸溶液浓度。

2 试剂

盐酸溶液: 1+1。

硫酸溶液: 1+1。

钨酸钠指示液: 25g/L。

三氯化钛溶液: 25 (三氯化钛) +20 (盐酸) +55 (水)。

磷酸溶液: 1+1。

二苯胺磺酸钠指示液: 5g/L。

重铬酸钾标准滴定溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)$ 约 0.1mol/L。

3 分析步骤

称取液体产品约 0.5g, 精确至 0.2mg, 置于 250mL 的锥形瓶中。加盐酸溶液 (1+1) 10mL, 硫酸溶液 (1+1) 10mL 和钨酸钠指示液 (25g/L) 1mL。边摇动边逐滴加入三氯化钛溶液直至溶液黄色消失或刚好出现蓝色。用水冲洗锥形瓶内壁, 加热水稀释至约 120mL。

加热溶液至沸, 立即用流水冷却, (如溶液仍呈现蓝色, 则滴加重铬酸钾标准溶液至蓝色消失), 加入磷酸溶液 (1+1) 10mL, 加入 3 滴二苯胺磺酸钠指示液, 立即用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至紫色 (30s 不褪) 即为终点。

按照下式计算结果:

$$w = \frac{VcM \times 10^{-3}}{m} \times 100$$

式中:

V—消耗重铬酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

c—重铬酸钾标准滴定溶液的准确浓度, mol/L;

M—铁的摩尔质量的数值, g/mol, $M(Fe) = 55.85$;

m—试料的质量的数值, g。

(四) 方法四: 络合滴定法

1 方法原理

在酸性溶液中, 磺基水杨酸与铁离子形成紫色络合物, 但此络合物不如 EDTA-Fe 稳定。以磺基水杨酸作指示剂, 用 EDTA 溶液滴定, 磺基水杨酸-铁络合物中的铁离子被 EDTA 取代, 至逐步形成亮黄色 EDTA-Fe 络合物, 从而测定其含量^[5]。溶液由紫红色变成亮黄色即为滴定终点。

2 试剂

硫酸溶液: 1+9。

醋酸铵溶液: 400g/L。称取 40.0g 醋酸铵, 先加少量纯水溶解, 继续加水稀释到 100mL, 装入带胶头滴管的滴瓶中。

磺基水杨酸: 20g/L。

EDTA 标准滴定溶液: $C(EDTA)$ 约 0.05mol/L。

3 分析步骤

称取液体产品约 0.5g 于烧杯中, 加硫酸溶液(1+9)10mL, 用水冲洗锥形瓶内壁, 并稀释至约 50mL。滴加醋酸铵溶液 (400g/L) 至溶液 pH=1~2。

加沸水约 100mL, 加入磺基水杨酸 (20g/L) 5mL, 趁热用 EDTA 标准滴定溶液滴定, 至溶液由紫红色变为亮黄色为终点。

按照下式计算结果:

$$w = \frac{VcM \times 10^{-3}}{m} \times 100$$

式中:

V—消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

c—EDTA 标准滴定溶液的准确浓度, mol/L;

M—铁的摩尔质量的数值, g/mol, M (Fe) =55.85;

m—试料的质量的数值, g。

二、结果与讨论

采用以上方法二、方法三、方法四开展实验, 验证各方法的精密度、准确度和方法间差异性。(由于方法一中使用剧毒化学品, 本文未开展具体检测。)

(一) 实验数据

1 精密度实验

采用不同方法对同一聚合硫酸铁产品开展精密度实验, 通过 8 组平行实验数据计算标准偏差, 结果见表 1。由表 1 可知, 各方法相对标准偏差均小于 2%, 具有较高的精密度。

表 1 精密度实验

Table 1 Precision Experiment

序号	质量分数/%			RSD/%
	实验方法	测定值	平均值	
1	国标三氯化钛法	11.62, 11.42, 11.12, 11.25, 11.53, 11.23, 11.06, 11.63	11.36	1.97
2	三氯化钛-加热法	11.46, 11.54, 11.64, 11.10, 11.58, 11.36, 11.11, 11.33	11.39	1.81
3	络合滴定法	11.16, 11.33, 11.43, 11.38, 11.18, 11.40, 11.42, 11.40	11.34	0.96

2 加标回收实验

由于水处理剂聚合硫酸铁无标准样品, 采用加标回收方法验证实验方法准确度, 加标物质为相似基体物质——硫酸

高铁铵基准试剂, 实验结果见表 2。由表 2 可知, 样品的加标回收率为 94%~109%, 方法准确度良好。

表 2 加标回收实验

Table 2 Labeling Recovery Experiment

序号	质量分数/%				回收率/%
	实验方法	样品测定值	加标量	加标测定值	
1	国标三氯化钛法	11.36	2.42	14.01	109
		11.36	1.09	12.40	96
2	调整后的三氯化钛法	11.39	2.37	13.62	94
		11.39	1.10	12.49	100
3	络合滴定法	11.34	2.29	13.69	103
		11.34	1.16	12.45	96

3 方法对比

三种方法的分析数据箱线图如图 1。使用方差分析讨论三种方法间的差异, 显著性系数 (P 值) 为 0.851, 说明三种方法间并无显著差异 (P 值小于 0.05 则有显著差异), 见图 2^[6]。

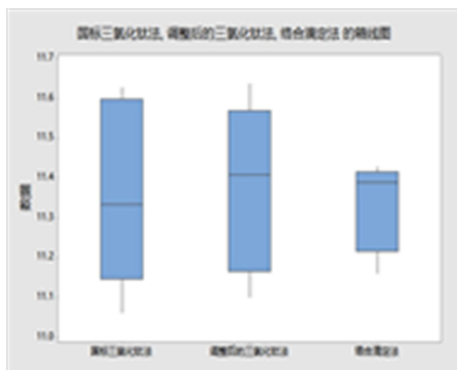


图 1 分析数据箱线图

Fig.1 Analysis Data Box Line Diagram

方差分析

来源	自由度	Adj SS	Adj MS	F 值	P 值
因子	2	0.01123	0.005617	0.16	0.851
误差	21	0.72390	0.034471		
合计	23	0.73513			

图 2 方差分析结果图

Figure 2 Analysis of Variance Results

(二) 方法注意事项

1 国标重铬酸钾法 (仲裁法)

由于未对该方法开展实际检测, 仅对其原理和方法特点做理论探讨:

(1) 该方法属于氧化还原反应, 使用强氧化剂重铬酸钾做滴定剂, 理论上该反应终点变色敏锐, 可观测性强, 能够保证准确度^[7]。

(2) 该方法使用的危险化学品:

剧毒化学品: 氯化汞^[8];

易制毒化学品: 硫酸、盐酸;

易制爆危险化学品: 重铬酸钾。

其中“氯化汞”(又名氯化高汞、二氯化汞、升汞)在我国《危险化学品目录》中定义为剧毒化学品, CAS号(美国化学文摘社对化学品唯一登记号)7487-94-7。在使用过程中对操作人员具有较大安全隐患, 且化验室对剧毒化学品的采购、管理流程繁琐。

2 国标三氯化钛法

(1) 加入磷酸溶液前应充分冷却。

实际操作中发现室温较高时(25℃以上), 易出现滴定终点颜色变化不敏锐的情况, 表现为溶液在滴定过程中颜色逐渐由无色变化为绿色再变化为黄黑色, 未出现紫色终点; 如果在加入磷酸前对反应溶液进行充分冷却, 则能够达到理想的终点现象。

其原因为: 磷酸的作用为络合滴定过程中生成的三价铁, 形成无色络合物, 同时降低铁的电位数, 使终点更加敏锐。而在较高温度下, 不利于磷酸的络合作用。

(2) 三氯化钛应逐滴加入, 不能过量太多。

标准中规定加入三氯化钛“直至溶液刚好出现蓝色为止”, 实际操作中应注意三氯化钛要逐滴加入避免过量太多, 也可以在溶液黄色消失还未出现蓝色时停止加入(此时加水稀释后仍会出现蓝色)。否则在氧化过量三氯化钛时, 三氯化钛反应不完全, 溶液蓝色不易消失, 会导致结果偏高。

(3) 该方法使用的危险化学品:

易制毒化学品: 硫酸、盐酸;

易制爆危险化学品: 重铬酸钾。

3 三氯化钛-加热法

(1) 加热前要彻底摇匀。

硫酸比重较大, 反应体系易分层, 未彻底混匀即加热容易造成迸溅。

(2) 滴定前避免重铬酸钾过量加入

加热至沸过程中蓝色可能会消失, 此时不需要再滴加重铬酸钾标准溶液, 可直接加入磷酸溶液和指示剂后滴定。若加热后仍呈蓝色, 则需要用重铬酸钾氧化钨蓝, 每加一滴重铬酸钾后要充分摇动, 避免过量。

(3) 与国标三氯化钛法相比, 该方法减少重金属试剂(硫酸铜)的使用; 同时加大磷酸用量, 保证与铁离子的络合反应完全, 出现预期的终点颜色。

(4) 该方法使用的危险化学品:

易制毒化学品: 硫酸、盐酸;

易制爆危险化学品: 重铬酸钾。

4 络合滴定法

(1) 严格控制溶液的 pH 值。

溶液 pH 值应保持在 1~2 之间。pH 值过低, 铁与 EDTA 络合能力减弱, 不能保证 1 比 1 反应; pH 值过高, 溶液中的金属离子易发生水解使溶液浑浊, 且容易产生干扰。醋酸铵溶液(400g/L)的加入量大约为 15 滴, 此时溶液应为浅黄色。

(2) “趁热”滴定。

铁与 EDTA 络合反应不及氧化还原反应速度快, 滴定过程应在较高温度下进行(50℃以上), 以加快铁离子与 EDTA 的络合, 使终点颜色变化明显。

(3) 方法适用于亚铁含量可忽略的正常产品, 否则应提前做氧化处理。

本方法理论上测定的是聚合硫酸铁中的三价铁离子, 在亚铁含量较低、聚合硫酸铁产品基本正常的前提下, 可代替国标方法用于全铁含量的测定。通过本方法检测达标的产品, 实际的全铁质量分数必然达标。对于亚铁含量异常高的特殊产品, 可以用本方法测得的三价铁含量加上亚铁含量作为产品中的全铁总含量, 或预先加入过氧化氢氧化, 过量的双氧水在加入沸水后会分解。

(4) 该方法使用的危险化学品仅易制毒化学品: 硫酸。

三、结语

通过对国标重铬酸钾法、国标三氯化钛法、三氯化钛-加热法及络合滴定法的理论探讨以及对后三种方法的实操验证, 以上方法均可实现对水处理剂聚合硫酸铁中铁含量的准确测定。分析人员可根据所具备的试剂和实验条件做出选择。由于国标重铬酸钾法使用剧毒化学品, 给实验人员造成较高的安全隐患, 且会提高化验室试剂管理成本, 建议仅应用于仲裁分析。国标三氯化钛法、三氯化钛-加热法及络合滴定法更适用于非仲裁情况下的日常分析。在试剂的使用方面, 络合滴定法使用危险化学品种类最少, 且用量小于其他方法。

[参考文献]

[1] 秦怀婷, 曾小林, 刘程琳. 聚合硫酸铁的制备、改性及应用研究进展[J]. 工业水处理. <https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2022-0522>.

[2] CHENG W P. Hydrolysis characteristic of polyferric sulfate co-agulant and its optimal condition of preparation[J]. Colloid & Surfaces A, 2001, 182 (1): 57-63.

[3] 张英香, 龚京莉, 郑斯成. 水处理剂—聚合硫酸铁分析的研究[J]. 环境工程, 1990, 9 (3): 50-53.

[4] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 水处理剂 聚合硫酸铁 5.2 全铁含量的测定: GB/T 14591-2016[S]. 中国标准出版社, 2020.

[5] 韩风扬, 唐卫华, 吴小玲. 镍铜合金中铁元素化学分析方法[J]. 化学工程与装备, 2021, 11: 217-219.

[6] 陈少卿, 陈青丽. 单因子方差分析在数据分析中的应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2006, 07: 27-30.

[7] 张静萍, 侯继萍. 氧化还原滴定法在分析化学中的应用[J]. 化工管理, 2020, 06: 39-40.

[8] 孟哲. 对氧化还原滴定法测定铁还原铁(III)时用甲基橙代替氯化高汞的正交分析[J]. 理化检验—化学分册, 2007, 43: 73-74.

作者简介: 刘飞宇(1986—), 女, 高级工程师, 主要从事水处理相关工作。

通信作者: 高远东, 男, 高级工程师, 主要从事水处理相关工作。