

邻菲罗啉在测定亚铁中的保护效果

张会堂, 刘瑄, 刘渝燕, 刘晶, 巩宝珍

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

摘要 样品在分解过程中, 亚铁易被空气部分氧化, 致使测试结果偏低, 采用在 HF-H₂SO₄ 溶矿过程中加入邻菲罗啉, 与亚铁形成络合物, 对保护亚铁具有较好的效果。拟定了在塑料坩埚中加邻菲罗啉、H₂SO₄ 及 HF, 中高温电热板溶矿, 容量法测定样品中的亚铁, 方法精密密度为 0.23%, 样品加标准回收率 98.8% ~ 101.9%。此方法具有较好的应用效果。

关键词 : 邻菲罗啉保护 ; 测定亚铁

中图分类号 : O625.6 ; O614.81⁺¹ ; P578.94

文献标识码 : A

硅酸盐中高铁通常与铝伴生, 亚铁则通常和镁伴生。通过测定亚铁及镁的含量, 可了解到铁、镁之间一系列组成和性质不一的中间矿物的形成, 从而进一步确定硅酸盐的类型^[1]。硅酸盐一般不易被氢氟酸以外的其他酸分解, 而硅酸盐试样在分解过程中会引起部分亚铁氧化, 特别是在氟离子存在下这种倾向比较显著。目前多采用 HF-H₂SO₄ 在铂金坩埚中分解样品, 容量法测定。由于亚铁的不稳定性, 易被空气氧化, 容易造成结果偏低, 且只能小批量测试, 测试效率低。本法采用在加热溶矿过程中加入邻菲罗啉, 与亚铁形成络合物^[2], 对抑制亚铁被氧化取得了满意的效果。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂材料

(1) 721 型分光光度计 (上海第三分析仪器厂);

(2) 邻菲罗啉 (C₁₂H₈N₂·H₂O): 固体分析纯;

(3) 重铬酸钾标准溶液 0.01 mol/L;

(4) FeO 标准溶液 5 g/L;

(5) 混合试剂: 120 mL 新煮沸并冷却的蒸馏水, 4 mL (2+1)H₂SO₄, 5 mL (1+1)H₃PO₄, 15 mL 饱和硼酸;

(6) 聚四氟乙烯坩埚。

1.2 实验方法

(1) 取 6g/L FeO 标准溶液 2 mL 于 100 mL 比色管中, 分别加入一定量的邻菲罗啉, 用水稀释至刻度, 摇匀, 比色, 波长 510 nm, 0.5 cm 比色池。

(2) 取 6g/L FeO 标准溶液 2 mL 于聚四氟乙烯塑料坩埚中, 加一定量邻菲罗啉及 (2+1)H₂SO₄, 3 ~ 4 mL HF, 摇匀, 加盖。置于已升温的中高温电热板上, 加热煮沸至一定时间后, 将坩埚放入盛有 145 mL 混合试剂的 250 mL 烧杯中, 加二苯胺磺酸钠指示剂 3 滴, 用 0.01 mol/L 的 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定至稳定的紫色。

2 结果与讨论

2.1 亚铁-邻菲罗啉络合物组成比的测定

根据实验方法 (1) 对亚铁-邻菲罗啉络合物的组成比进行了试验, 结果见表 1。

表 1 亚铁与邻菲罗啉不同摩尔比时络合物的吸光度

邻菲罗啉 (mg)	n (FeO) : n (C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O)	吸光度 (A)
16.7	1:0.5	0.100
33.4	1:1	0.194
66.8	1:2	0.400
100.2	1:3	0.448
200.4	1:6	0.448

收稿日期 2002-03-26, 修订日期 2002-10-17, 编辑 孟舞平

作者简介 张会堂 (1963-) 男, 山东陵县人, 工程师, 从事矿产应用及实验测试工作。

当 $\text{FeO}:\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比) 大于 1:3 时, 吸光度趋于稳定。经实验, 不同摩尔比时最大吸收都在 510 nm 处 (图 1)。

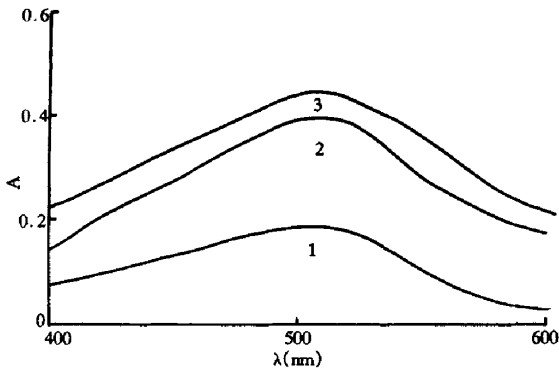


图 1 吸收曲线

1— $n(\text{FeO}) : n(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O})$ 为 1:1; 2— $n(\text{FeO}) : n(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O})$ 为 1:2; 3— $n(\text{FeO}) : n(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O})$ 为 1:3

2.2 邻菲罗啉对亚铁的保护作用

邻菲罗啉与亚铁盐的微酸性溶液作用后, 生成红色反应, 这是由于在微酸性溶液中形成金属络离子 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ 之故^[2]。根据实验方法 (2) 进行试验, 加热 3~5 min 后, 溶液红色消失, 将此溶液冷却, 再加亚铁离子, 不显红色。补加邻菲罗啉, 仍出现红色。可以认为, 在此条件下, 亚铁-邻菲罗啉络合物被破坏, 邻菲罗啉也被破坏。虽然络合物及邻菲罗啉均被破坏, 但对亚铁仍有一定的保护作用。加入邻菲罗啉溶矿时 FeO 回收率在 98% 以上, 而不加邻菲罗啉回收率在 95%~96% 之间。同时, 不论是否加入邻菲罗啉, 在加热 5 min 后 (这时溶液已沸或近沸), FeO 回收率并不随加热时间的延长而降低 (图 2)。这是由于煮沸后 (或近沸), 空气已不进入

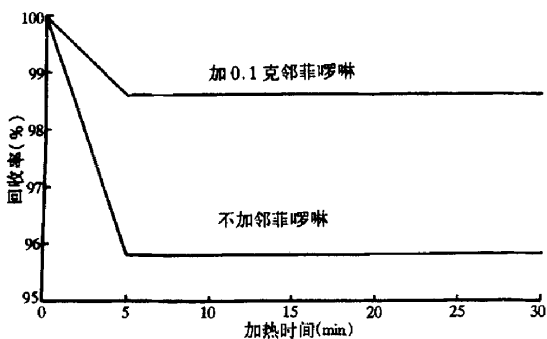


图 2 邻菲罗啉对回收率的影响

坩埚, FeO 不再被氧化。这时即使亚铁-邻菲罗啉络

合物在此酸度因加热被破坏, 但其保护亚铁离子的作用已经完成。正是络合物的红色消失, 而使容量法测定成为可能。

2.3 铁离子对结果的影响

大量铁离子对亚铁测定无明显的影响, 结果见表 2。

表 2 铁离子对结果的影响

mb/mg		回收率 (%)
Fe_2O_3	回收 FeO	
100	11.81	98.4

2.4 溶矿温度和时间的影响

试验结果表明, 中高温电热板溶矿比低温电热板溶矿为好。在中高温电热板上溶矿时要注意控制好时间 (因具体温度而定), 如时间太长, 硫酸会被浓缩而氧化部分亚铁离子; 另外, 塑料坩埚还有被熔化的可能。经试验证明, 10~15 min 较为适宜。

2.5 磷酸的影响

滴定前, 要加磷酸使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对电位降低。因为滴定等当点附近电位的突变在 0.86~1.26 V 之间, 而二苯胺磺酸钠指示剂的变色范围是在 0.82~0.88 V 之间, 与突变范围重合较少, 滴定误差较大。

3 样品分析

3.1 样品要求

为了避免样品粉碎过程中亚铁受到氧化, 测定亚铁的样品只需将岩石破碎到通过 100 目筛, 而且是风干样品。过细的破碎, 使样品表面积增大并使温度增高, 因而导致亚铁被氧化。如果要求样品粒度细些, 则应在无水乙醇的保护下进行研磨。研磨后, 无水乙醇会自然挥发, 无需加热除去。

3.2 分析手续

准确称取 0.2000 g 样品于 25 mL 塑料坩埚中, 加邻菲罗啉 0.1 g, 2 mL (2+1) H_2SO_4 , 4 mL HF, 摇匀, 加盖。置于已升温的中高温电热板上, 加热煮沸 10~15 min, 将坩埚放入盛有 145 mL 混合试剂的 250 mL 烧杯中, 加二苯胺磺酸钠指示剂 3 滴, 用 0.01 mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定至稳定的紫色。

3.3 回收实验

在3个标样中加入不同量的FeO标准溶液,按分析手续进行加标回收实验,结果见表3。

表3 标准加入回收实验结果

标准物质	$\omega(\text{FeO})/10^{-2}$			回收率(%)
	样品量	加入量	回收量	
GBW07101	2.42	0.80	3.21	98.8
		1.60	4.05	101.9
GBW07112	13.36	1.80	15.14	98.9
		2.80	16.20	101.4
GBW07221	24.18	2.60	26.80	100.8
		4.80	28.98	100.0

3.4 精密度和准确度

按分析手续对GBW07221进行12份平行分析以确定方法精密度,结果见表4。用国家一级标准物质,按分析手续操作,以确定方法准确度,结果见表5。

表4 精密度实验结果

$\omega(\text{FeO})/10^{-2}$				RSD(%)	
测定值		平均值			
24.24	24.16	24.18	24.20	24.21	0.23
24.14	24.18	24.28	24.12		
24.28	24.24	24.18	24.28		

表5 准确度实验结果

标准物质	$\omega(\text{FeO})/10^{-2}$		RE%
	标准值	测定值	
GBW07101	2.42	2.38	-1.6
GBW07112	13.36	13.58	1.6
GBW07221	24.18	24.28	0.4
GBW07111	3.08	3.06	-0.6

4 结论

采用HF-H₂SO₄溶矿,邻啡啉保护,容量法测定样品中的亚铁,具有安全、稳定、回收率高、不使用贵重器皿等优点,有很好的应用价值。

参考文献:

- [1] 李连仲. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 北京:地质出版社, 1991. 48-49.
- [2] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 上海:科学技术出版社, 1982. 320-321.

Protection Effects of Phenanthroline in Determing Ferrous Iron

ZHANG Hui-tang, LIU Xuan, LIU Yu-yan, LIU Jing, Gong Bao-zhen

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: Using phenanthroline to protect samples, HF-H₂SO₄ to solute minerals, volume analysis method to determine ferrous iron, some results are gained as follows: the precision is 0.23%, and extraction ratio of standard substance in samples is 98.1%~101.9%. Through standard sample test, the method is correct and reliable.

Key words: Phenanthroline protection; determine ferrous iron