王大娟, 杨根兰, 向喜琼,等. 邻菲啰啉分光光度法测定红层砂岩中 Fe(Ⅱ)和全铁的方法探讨[J]. 岩矿测试,2020,39(2):216 – 224.

WANG Da – juan, YANG Gen – lan, XIANG Xi – qiong, et al. Determination of Fe(Ⅱ) and Total Iron in Red Sandstone by *o* – phenanthroline Spectrophotometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(2):216 – 224.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201906200088】

邻菲啰啉分光光度法测定红层砂岩中 Fe(Ⅱ)和全铁的方法探讨

王大娟[1], 杨根兰[1*], 向喜琼[2], 蒋文杰[1], 朱健[1]

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州大学自然资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 红层砂岩是丹霞地貌区的一套陆相或浅水湖相沉积碎屑岩,准确分析红层砂岩中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)在风化过程中的氧化还原关系,可作为该岩块风化程度以及深度的划分依据。在应用邻菲啰啉分光光度法测定铁含量过程中,Fe(Ⅱ)极易被氧化而导致结果偏低,有效防止氧化作用是准确测量 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)含量的重点。本文利用 Fe(Ⅱ)与邻菲啰啉形成有色络合物的特点,在红层砂岩样品中滴加适量显色剂后用氢氟酸 – 稀硫酸溶解,取同一溶清液分别经过盐酸羟胺还原、邻菲啰啉显色、乙酸 – 乙酸铵缓冲液调节 pH 等步骤后,在分光光度计下测定微量 Fe(Ⅱ)和全铁含量。该分析方法测定 Fe(Ⅱ)的检出限为 0.002%,RSD(n=8)小于 2%,加标回收率为92.6% ~94.7%。利用该分析方法测定赤水丹霞地貌区红层砂岩中 Fe(Ⅱ)含量在0.01% ~0.1%,全铁为 0.7% ~1.5%,差减法计算得 Fe(Ⅲ)含量在 0.7% ~1.5%,测定结果与 X 射线荧光光谱法、重络酸钾滴定法一致。本方法采用显色剂和氢氟酸 – 稀硫酸溶解,能有效保存砂岩中原生 Fe(Ⅱ),使用同一溶清液既能测定全铁,也能准确测定 Fe(Ⅱ),为分析红层砂岩中各类铁含量提供了一种简单、准确的分析方法。

关键词: 红层砂岩; Fe(Ⅱ); 全铁; 酸溶; 分光光度法; 邻菲啰啉

要点:

(1) 测定红层砂岩中铁的含量,关键是防止 Fe(Ⅱ)氧化作用。

(2) 探讨了显色剂、氢氟酸和稀硫酸在溶解试样中对原生 Fe(Ⅱ)的保护作用。

(3) 测定了赤水丹霞地貌区红层砂岩中的微量 Fe(Ⅱ)和全铁含量。

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

铁元素是地壳表层中广泛存在的物质,稳定性较高,不易流失,通常以 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)形式存在。铁元素在沉积过程中,其形态的变化受环境因素的影响,Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)价态的变迁,揭示了地表氧化、还原环境的变化[1-3]。红层砂岩是丹霞地貌区的一套陆相或浅水湖相沉积碎屑岩,主要由钙质、硅质或含铁质矿物胶结在一起,铁氧化物以胶结物的形式富集在大颗粒的矿物之间而呈现红色、深红色或褐色。红层砂岩中铁元素平均含量较非红层中的多[4]。如能充分利用铁的价态共存特性与红层砂岩中铁的高含量特点,准确分析红层砂岩中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)在风化过程中的氧化还原关系,

收稿日期: 2019 – 06 – 20; **修回日期:** 2019 – 08 – 25; **接受日期:** 2019 – 10 – 21

基金项目: 贵州省科技平台及人才团队计划项目(黔科合平台人才[2017]5402 号);贵州省科学技术项目(黔科合 J 字 2244);贵州省专业学位研究生课程案例库[黔教合 YJSCXJH(2018)089]

作者简介: 王大娟,硕士研究生,地质工程专业。E – mail: 876756269@qq.com。

通信作者: 杨根兰,副教授,博士,硕士生导师,主要从事岩体稳定及环境地质工程的研究。E – mail: yanggenlan@163.com。

则可把这种关系作为该岩块风化程度以及深度的划分依据。所以测定红层砂岩中 Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)对砂岩风化具有一定的研究意义。

分光光度法特别适用于微量组分的测定,是工业、农业、医药检验、卫生防疫、环境保护等部门广泛采用的一种传统的化学分析方法。其中,根据显色剂的不同又可分为磺基水杨酸法、荧光酮法、铬天青法、硫氰酸钾法、邻菲啰啉法等测定方法。根据邻菲啰啉与 Fe(Ⅱ)能生成十分稳定的 Fe(Ⅱ)-phen 络合物,在 pH=2~9 的环境下显现橙色这一原理,邻菲啰啉被广泛应用到多个领域中测定全铁含量,且邻菲啰啉分光光度法测定铁具有操作简单、敏感性高、成本低廉、环保等特点[5-10]。在岩矿领域内,已有学者采用邻菲啰啉分光光度法对岩矿中的铁含量进行测定,针对不同的岩矿,提出的测定方法均具有一定的可靠性[11-15],但测定过程复杂、试剂多样且测定目标唯一。

在分光光度法测定实验中,Fe(Ⅱ)极易被氧化,有效防止氧化作用,准确测定试样中的 Fe(Ⅱ)含量是重点和难点,精准操作每个环节是提高实验准确度的关键[16]。若 Fe(Ⅱ)被氧化而导致分析结果偏低,必然影响实验的可靠度。本文以赤水丹霞地貌区窝头山组的厚层红层砂岩作为测定对象,在粉末状红层砂岩中滴加适量显示剂,再经过氢氟酸-稀硫酸消解后,取一定量的溶清液,加入邻菲啰啉显色、乙酸-乙酸铵缓冲液调节 pH 后,在分光光度计下测定红层砂岩中的微量 Fe(Ⅱ)。全铁含量的测量方法是取适量相同的溶清液,先加入盐酸羟胺将 Fe(Ⅲ)全部还原为 Fe(Ⅱ),再利用与测定 Fe(Ⅱ)相同的步骤进行测定。Fe(Ⅲ)最简便的方法是用差减法计算,即全铁含量减去 Fe(Ⅱ)含量。本文在采用酸溶法溶解试样前先加入适量的显色剂,能有效保存砂岩中原生 Fe(Ⅱ),使得同一溶清液既能测定全铁,又能测定 Fe(Ⅱ)[17],在很大程度上解决了实验操作复杂、试剂繁杂、测定目标唯一的问题。

1　实验部分

1.1　实验仪器

UV 752N 型紫外可见光光度计,上海元析仪器有限公司;10mm 玻璃比色皿。

1.2　标准与主要试剂

Fe(Ⅱ)标准储备溶液(100mg/L):准确称取 0.7020g硫酸亚铁铵,溶于 50mL 50% 的硫酸中,定容至 1000mL。

25mg/L Fe(Ⅱ)标准溶液:准确移取 25mL Fe(Ⅱ)标准储备溶液于 100mL 容量瓶中,定容至刻度。

3.6mol/L 稀硫酸:将 1 个单位的浓硫酸缓慢倒入 4 个单位的纯水中,冷却至室温。Fe(Ⅱ)在酸性溶液中保存,可有效防止发生氧化反应[18-19]。

0.5% 邻菲啰啉溶液:准确称取 0.5g 邻菲啰啉(购自天津市科密欧化学试剂有限公司)倒入装有 40mL 纯水的烧杯中,滴加 3~5 滴浓盐酸帮助溶解,溶解后定容至 100mL,现配现用。邻菲啰啉与 Fe(Ⅱ)能生成十分稳定的 Fe(Ⅱ)-phen 络合物,在 pH=2~9 的环境下显现橙色,作为显色剂。

10% 盐酸羟胺溶液:准确称取 10g 盐酸羟胺(购自天津市科密欧化学试剂有限公司)倒入装有 40mL 纯水的烧杯,溶解后定容至 100mL,现配现用。盐酸羟胺可将溶液中 Fe(Ⅲ)全部还原为 Fe(Ⅱ),作为还原剂。

40% 乙酸-乙酸铵缓冲液:准确称取 40g 乙酸铵,倒入 50mL 冰乙酸,定容至 100mL。乙酸铵购自成都金山化学试剂有限公司,冰乙酸购自天津市富宇精细化工有限公司。乙酸-乙酸铵缓冲溶液的作用是调节显色液的 pH,使络合物处在一个稳定的环境中并显色。

上述实验试剂除浓硫酸、浓盐酸是实验室领取外,其他购买的均为符合国家标准的分析纯(AR),实验用水为新制备的去离子水。

氢氟酸:优级纯,购自上海沃凯生物科技有限公司。氢氟酸能够烈强腐蚀含硅物质,所以利用其腐蚀特点溶解红层砂岩中的石英,同时也作为掩蔽剂掩蔽共存的 Fe(Ⅲ)。

1.3　标准曲线

分别移取浓度为 25mg/L 的不同体积的Fe(Ⅱ)标准溶液于比色管中,依次加入 1mL 30% 的盐酸、1mL 10% 盐酸羟胺、2mL 0.5% 邻菲啰啉和 5mL 缓冲溶液,定容至 50mL。30℃水浴 20min 后以加 0mL 为空白参照,于波长 510nm 处测定吸光度,得到 Fe(Ⅱ)浓度-吸光度的标准曲线。Fe(Ⅱ)浓度与吸光度呈现出非常好的线性关系,直线回归方程为:$y=4.8355x-0.0164$,相关系数 $R^2=0.9999$。

1.4　实验方法

溶清液:准确称取 200 目、50mg 粉末状红层砂岩于透明离心管中,依次加入 1mL 0.5% 邻菲啰啉溶液、0.8mL 氢氟酸和 8mL 3.6mol/L 稀硫酸,在 90℃恒温下水浴加热 2h,溶液红色逐渐褪去直至成

为无色透明液体,此为溶清液。(90℃恒温水浴可达到理想高温,同时避免水沸对溶样的影响。)

显色液:测定 Fe(Ⅱ)含量时,取 3mL 溶清液于比色管中,依次加入 0.5mL 邻菲啰啉溶液和 5mL 缓冲液,定容至 10mL(可根据具体的显色情况确定是否定容或定容至多少毫升)。测定全铁含量时,取 0.5mL溶清液于比色管中,先滴加 1mL 10% 盐酸羟胺将 Fe(Ⅲ)全部还原为 Fe(Ⅱ),再依次加入 0.5mL邻菲啰啉和 5mL 缓冲液,定容。

比色:将刚制备好的显色液放置于 30℃恒温水浴锅中(当室温大于 25℃时,室温放置),放置 20min 后比色,放置时间不超过 40min。以不称取试样的为空白参照,于波长 510nm 处校准分光光度计,再分别测定 Fe(Ⅱ)和全铁吸光度。

利用邻菲啰啉分光光度法测定赤水丹霞地貌区红层砂岩中铁元素的质量分数,Fe(Ⅱ)在 0.01% ~ 0.1% 之间,全铁为 0.7% ~1.5%,计算得 Fe(Ⅲ)在 0.7% ~1.5% 之间。

2　结果与讨论

2.1　试样用量

为避免外来铁元素的影响,采用带金刚石钻头的手持式打磨机在砂岩相应位置打磨取样,并用尼龙筛筛分。石英耐磨,筛分目数不宜太大;目数太小又会导致试样太粗,较难消解。故取 200 目的粉末状红层砂岩试样烘干,密封保存于干燥器中。

称取不同质量的相同试样进行溶解分析,发现称样量过少,称量误差增大,测定误差随之增大;称样量过多时,一方面试样不易溶清,另一方面试剂用量增大,环保问题凸显。因此,本文在控制称量误差、保证试样溶清,同时秉持绿色思想的前提下,选用 50mg 烘干粉末状试样进行实验。

2.2　样品溶解

对岩矿和土壤样品快速有效的消解方法的研究一直是化学分析领域的热点[20-22]。矿物的溶解方法主要是根据矿物组成成分来决定。因为红层砂岩中二氧化硅含量较高,故实验采用氢氟酸 - 稀硫酸酸溶法。体系酸度的高低影响样品的溶解速率和测定方法的灵敏度,本实验选用 3.6mol/L 稀硫酸。含铁矿物在酸性条件下消解可以防止矿物中溶出的 Fe(Ⅱ)被氧化,其次稀硫酸可以帮助溶解矿物。溶样时,稀硫酸用量过少,溶出的 Fe(Ⅱ)易被氧化而导致 Fe(Ⅱ)检测结果偏低,且试样很难完全溶清。反之,虽有利于矿物的溶解,但溶液中 Fe(Ⅱ)浓度较低,导致显色不显著,吸光度低,从而增大测量误差。氢氟酸的作用是溶解二氧化硅,其次是作为掩蔽剂掩蔽共存的 Fe(Ⅲ)。但过量的 F^- 会与Fe(Ⅱ)发生反应,影响邻菲啰啉与 Fe(Ⅱ)络合[23-24],导致测定结果偏低。当加入微量氢氟酸时,短时间内二氧化硅难以溶解,不能保证 Fe(Ⅱ)被完全溶出。故需要进行大量的实验,确定酸溶法中稀硫酸和氢氟酸的最佳用量。

准确称取相同试样若干组,分别加入 1mL 0.5% 邻菲啰啉、不同体积的氢氟酸和稀硫酸,在 90℃恒温水浴锅中加热溶解。实验发现,在相同稀硫酸用量下,氢氟酸用量越多,溶液褪色越快,溶解矿物所需时间越短;氢氟酸用量以 0.6mL 为界,当氢氟酸用量小于 0.6mL 时,在相同氢氟酸用量下,稀硫酸的用量越大,溶液越难褪色,甚至很难溶清;当氢氟酸用量大于 0.6mL 时,在相同氢氟酸用量下,稀硫酸的用量对溶解影响较小,试样在 2h 内均能完全溶清。为避免时间对溶解的影响,将氢氟酸用量小于 0.6mL、2h 后还未溶清的组合舍弃。其中加入 8mL 3.6mol/L 稀硫酸和 0.8mL 氢氟酸在溶解 30min 后褪色,溶解 70min 后完全溶清、无沉淀。综合考虑,使用微量氢氟酸满足溶解二氧化硅的要求和足量稀硫酸保存 Fe(Ⅱ),本试样溶解时酸的最佳搭配为 8mL 3.6mol/L 稀硫酸和 0.8mL 氢氟酸。

为进一步防止消解过程中 Fe(Ⅱ)被氧化,溶样前先加入 1mL 0.5% 邻菲啰啉,使溶出的 Fe(Ⅱ)与显色剂先生成稳定的络合物[25-26]。选择 5 处不同位置的试样,分别进行滴加显色剂和不滴加显色剂溶样。从实验结果(图 1)不难看出,滴加显色剂测定的吸光度均大于未滴加显色剂测定的吸光度,且吸光度越大,差值越大。因此,在溶解试样前滴加显

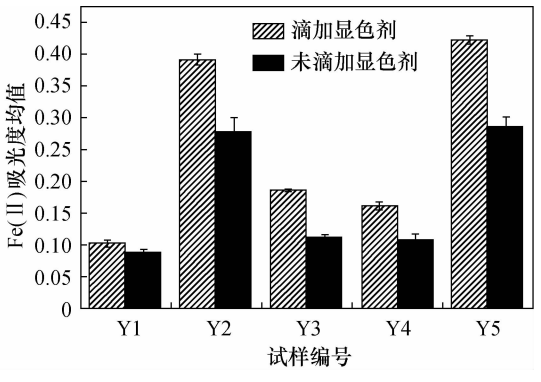


图 1　消解过程中显色剂使用效果分析

Fig. 1　Analysis on the effect of color reagent in digestion process

色剂是提高实验精准度必不可少的步骤。

溶解过程中,适量 F^- 掩蔽了 Fe(Ⅲ),在排除 Fe(Ⅲ)对原生 Fe(Ⅱ)的影响的条件下,溶出的原生 Fe(Ⅱ)先与邻菲啰啉形成稳定的络合物,未络合的 Fe(Ⅱ)在酸性环境中保存也能有效防止被氧化。上述双重保存原生 Fe(Ⅱ)的溶解方法能有效防止高价铁的影响和氧化。

2.3　显色

制备显色液时,试剂的添加顺序对显色的效果有显著影响[8,27],应严格按照溶清液、还原剂、显色剂、缓冲液的先后顺序依次滴加。

2.3.1　还原剂

测定全铁时,需加入过量盐酸羟胺将 Fe(Ⅲ)全部还原为 Fe(Ⅱ)。本文选用 HJ/T 345—2007《水质铁的测定——邻菲啰啉分光光度法》中的 1mL 10% 盐酸羟胺。根据盐酸羟胺与 Fe(Ⅲ)的还原关系,1mL 10% 盐酸羟胺满足本实验还原作用。

2.3.2　显色剂

实验中应加入过量邻菲啰啉,充分与二价金属离子络合,确保全部 Fe(Ⅱ)与邻菲啰啉生成 Fe(Ⅱ)-phen 络合物。红层砂岩中其他二价金属离子含量较低,10 倍于铁时不会干扰 Fe(Ⅱ)的测定,且分光光度计在 510nm 下只吸收橙色,所以其他离子不会影响本文的探讨[14]。为确保 Fe(Ⅱ)完全络合,除溶样前加入 1mL 邻菲啰啉外,制备显色液时还需加入一定量显色剂。如表 1 所示,选取 3 种不同试样,分别测定不同显色剂用量下 Fe(Ⅱ)和全铁的吸光度。显然,显色液中不加入显色剂测定的吸光度偏小,当加入 0.2 ~ 0.4mL 邻菲啰啉的显色液后吸光度达到最大值,随着用量增加吸光度基本保存稳定。由此,在制备 Fe(Ⅱ)和全铁的显色液时均选择滴加 0.5mL 过量的邻菲啰啉。

表 1　显色液中显色剂用量分析

Table 1　Analysis of the color reagent dosage in color solution

显色剂用量 (mL)	Fe(Ⅱ)吸光度			全铁吸光度		
	Y1	Y2	Y3	Y1	Y2	Y3
0.0	0.086	0.165	0.361	0.182	0.174	0.205
0.2	0.099	0.187	0.399	0.643	0.548	0.543
0.4	0.102	0.184	0.415	0.642	0.540	0.554
0.6	0.098	0.188	0.413	0.650	0.539	0.550
0.8	0.101	0.186	0.415	0.648	0.546	0.556
1.0	0.102	0.188	0.414	0.640	0.541	0.553

2.3.3　缓冲液

在测定微量 Fe(Ⅱ)时,过量的缓冲液会导致显色液显色不明显;相反,缓冲液用量太少,Fe(Ⅱ)-phen 络合物处于过酸的显色环境中,会导致显色不充分。取溶清液后,依次加入还原剂和显色剂,再逐量加入乙酸 - 乙酸铵缓冲液,用试纸检测 pH 在 4 ~ 6范围内即可。测定 Fe(Ⅱ)时,加入 4mL 缓冲液,pH 约为 4,为使显色液处于稳定环境,本实验选用 5mL 缓冲液。因冰乙酸的凝固点为16.6℃,故进行实验时,实验室室温不应低于冰乙酸的凝固点温度。

2.3.4　显色时间和显色温度

显色液制备好后需放置一定时间,使络合物充分显色,但长时间在空气中放置易导致 Fe(Ⅱ)被氧化为 Fe(Ⅲ),显色液颜色逐渐褪去。韩林宝等[11]、杨朋兵等[26]、姚雪霞等[28]认为,显色液制备好后应在放置 10min 或 15min 时测定全铁吸光度,但这些文献中并未讨论不同温度的影响以及测定原生 Fe(Ⅱ)的显色时间。

实验中发现,显色液在不同室温下放置,显色效果不同。不同室温下测定 Fe(Ⅱ)时,当显色液制备好后放入 30℃水浴锅中恒温水浴,20min 后吸光度达到峰值并在 20min 内基本保持稳定;当在室温大于 25℃条件下放置 20min 时,吸光度达到峰值并在一段时间内保持稳定。测定全铁时,无论是室温小于 25℃时的水浴放置还是室温大于 25℃时的室温放置,10min 后吸光度便达到峰值并在 1h 内基本保持稳定。测定 Fe(Ⅱ)和全铁,显色液在制备好后放置 20min 吸光度均达到峰值,在 20 ~ 40min 内吸光度的变化在 0 ~ 0.008 范围,质量分数相差不大于 0.002%。为减少显色时间和显色温度带来的影响,本实验建议显色液制备好后应水浴或室温放置一段时间,并在放置 20 ~ 40min 内完成比色。

3　样品分析

3.1　方法检出限

采用光度法和浓度法分别计算仪器检出限与方法检出限[29-30]。首先,分别测定 20 次 Fe(Ⅱ)与全铁空白溶液的吸光度并计算浓度值。实验发现,Fe(Ⅱ)与全铁的空白溶液吸光度相等,空白溶液的吸光度及浓度值见表 2。

(1) 光度法

根据IUPAC中的贝塞尔公式计算。光度法的

表 2　空白溶液的吸光值与其对应的浓度值

Table 2　Absorbance value of blank solution and its corresponding concentration value

参数	检出值										平均值	标准偏差
吸光度	0.075	0.074	0.076	0.074	0.076	0.075	0.076	0.073	0.075	0.074	0.0745	0.0011
	0.076	0.075	0.075	0.073	0.074	0.074	0.073	0.073	0.074	0.075		
浓度	0.3463	0.3414	0.3511	0.3414	0.3511	0.3463	0.3511	0.3366	0.3463	0.3414	0.3438	0.0051
(mg/L)	0.3511	0.3463	0.3463	0.3366	0.3414	0.3414	0.3366	0.3366	0.3414	0.3463		

检出限(LOD)计算公式为:检出限 $=\frac{Ks}{b}$;K 是根据一定置信度水平确定的系数,本文 $n\leqslant 20$,故取 $K=3$;s 为空白液多次测得的吸光度的标准偏差;b 表示方法的灵敏度(即标准曲线的斜率,见 1.3 节标准曲线)。

$$\mathrm{LOD}=\frac{3\times 0.0011}{4.8255}\approx 0.0007(\mathrm{mg/L})$$

(2) 浓度法

《水环境监测规范》中提出了综合浓度法,计算过程更全面,精确度更高。浓度法的检出限(LOD)计算公式为:$\mathrm{LOD}=2\sqrt{2}\cdot t_f\cdot s_{\mathrm{wb}}$

式中:t_f表示显著水平为 0.05(单侧)、自由度为 f 时的 t 值(本文 $f=20$,查 t 分布表得 $t_f=1.7247$);s_{wb}为空白液多次测得的浓度值的标准偏差。

$$\mathrm{LOD}=2\sqrt{2}\cdot 1.7247\cdot 0.0051\approx 0.0249(\mathrm{mg/L})$$

由以上计算结果可知,光度法计算出仪器浓度检出限约为 0.001mg/L;综合浓度法计算出该分析方法的浓度检出限约为 0.025mg/L。根据方法浓度检出限计算得 Fe(Ⅱ)质量分数的检出限为 0.0016%,全铁的检出限为 0.01%。

3.2　精密度与加标回收率实验

按照分析方法分别测定两种试样中的微量 Fe(Ⅱ)和全铁,进行 8 次平行试验,并计算精密度(RSD)。测定 Fe(Ⅱ)和全铁的分析方法的 RSD 均小于 2%(表 3)。

表 3　精密度实验

Table 3　Experimental precision analysis

样品编号	检测项目	吸光度测定值	吸光度平均值	质量分数(%)	RSD(%)
样品 1	Fe(Ⅱ)	0.838　0.85　0.847　0.867	0.8536	0.27	1.56
		0.856　0.832　0.857　0.882			
	全铁	0.595　0.578　0.614　0.600	0.5985	1.13	1.21
		0.611　0.596　0.606　0.588			
样品 2	Fe(Ⅱ)	0.126　0.137　0.13　0.145	0.1345	0.25	0.56
		0.134　0.137　0.133　0.134			
	全铁	0.407　0.418　0.41　0.417	0.4134	0.78	0.44
		0.413　0.409　0.419　0.414			

分别选用两种试样进行空白加标回收率实验和样品加标回收率实验。空白加标回收率实验不需要称取试样,直接加入不同体积的 Fe(Ⅱ)标准溶液,样品加标回收率实验称取试样后再加入不同体积的 Fe(Ⅱ)标准溶液,然后分别按照测定 Fe(Ⅱ)的分析方法进行实验。结果显示,Fe(Ⅱ)空白加标回收率在 95.2% ~101.4% 之间,样品加标回收率在 92.6% ~94.7% 之间(表 4)。

同理,测定全铁分析方法的加标回收率,结果为空白加标回收率在 103.5% ~112.0% 之间;样品加标回收率在95.0% ~114.0% 之间。

3.3　对比分析

广州澳实矿物实验室通过 X 射线荧光光谱法

表 4　测定微量 Fe(Ⅱ)分析方法的加标回收率数据

Table 4　Data of standard addition recovery for determination of trace Fe(Ⅱ) analysis

样品编号	试样加入量(mg)	Fe(Ⅱ)标准液加入量(mL)	计算值(mg)	测定值(mg)	回收率(%)	平均值(%)	样品编号	试样加入量(mg)	Fe(Ⅱ)标准液加入量(mL)	计算值(mg)	测定值(mg)	回收率(%)	平均值(%)
样品 1	0	0.5	0.05	0.0488	97.6	95.2	样品 2	0	0.5	0.01	0.0097	96.7	101.4
		1	0.1	0.0951	95.1				1	0.02	0.0209	104.4	
		1.5	0.15	0.1392	92.8				1.5	0.03	0.0309	102.9	
	50	0	/	0.1436	/	94.7		50	0	/	0.0288	/	92.6
		0.5	0.1936	0.1908	94.3				0.5	0.0388	0.0384	95.9	
		1	0.2436	0.2427	99.1				1	0.0488	0.0468	90.2	
		1.5	0.2936	0.2799	90.8				1.5	0.0588	0.0563	91.5	

测定红层砂岩试样中 TFe_2O_3 为 1.3% ~1.6%,得全铁的质量分数为 1.0111% ~1.2444%,在本实验的测定结果范围内。同时通过 GB/T 6730.8—2016《铁矿石 亚铁含量的测定》中的重铬酸钾容量法(该方法已通过 CMA)测定红层砂岩中 Fe(Ⅱ)的含量,测定结果与本文邻菲啰啉分光光度法的测定数据对比见表 5,两者基本一致。

以上分析表明,本文建立的邻菲啰啉分光光度法测定 Fe(Ⅱ)和全铁的分析方法,检出限低、精准度高、可操作性强。

表 5　不同测定方法的数据分析

Table 5　Data analysis of different determination methods

样品编号	Fe(Ⅱ)测定值(%)	
	重络酸钾容量法	邻菲啰啉分光光度法
Y-1	0.1089	0.1082
Y-2	0.0544	0.0558
Y-3	0.1089	0.1146
Y-4	0.0389	0.0435
Y-5	0.0467	0.0476

4　结论

结合红层砂岩矿物组成特征,通过对试剂用量、溶解、显色等关键步骤的分析与讨论,建立了邻菲啰啉分光光度法测定红层砂岩中微量 Fe(Ⅱ)和全铁的化学分析方法。邻菲啰啉分光光度法的低检出限、高精密度以及加标回收率实验数据表明,该分析方法测定红层砂岩中微量 Fe(Ⅱ)和全铁,精准度高、可操作性强。

溶解前加入适量显色剂,使溶出的 Fe(Ⅱ)先与邻菲啰啉形成稳定的络合物,未能络合的 Fe(Ⅱ)在酸性条件下也难以被氧化,该双重保护能有效防止了原生 Fe(Ⅱ)在溶解时发生氧化作用。氢氟酸中的 F^- 作为掩蔽剂能掩蔽共存的 Fe(Ⅲ),消除了 Fe(Ⅲ)对 Fe(Ⅱ)的影响,进一步增强了测定原生 Fe(Ⅱ)的可靠度。实现了同一溶清液的多目标测定,在很大程度上解决了实验操作复杂、试剂繁杂等问题。应用邻菲啰啉分光光度法测定红层砂岩中 Fe(Ⅱ)和全铁,该化学分析方法的建立,可为测定岩矿样品中铁元素的分析方法提供借鉴。

5　参考文献

[1] 朱诚. 对用 Fe^{3+}/F^{2+} 探讨庐山地区第四纪古温度的讨论[J]. 地质论评,1994(3):216-220.
Zhu C. The quaternary paleotemperature in Lushan area is discussed by Fe^{3+}/F^{2+} [J]. Geological Review,1994(3):216-220.

[2] 迟振卿,闵隆瑞,武志军. 河北阳原盆地井儿洼钻孔岩心氧化铁变化的古环境记录[J]. 地质通报,2002,21(10):632-637.
Chi Z Q,Min L R,Wu Z J. Paleoenvironmental records of changes in core iron oxide in Jingerwa,Yangyuan Basin,Hebei Province[J]. Geological Bulletin of China,2002,21(10):632-637.

[3] 张飞飞,彭乾云,朱祥坤,等. 湖北古城锰矿 Fe 同位素特征及其古环境意义[J]. 地质学报,2013,87(9):1411-1418.
Zhang F F,Peng Q Y,Zhu X K,et al. Fe isotopic characteristics and paleoenvironmental significance of Gucheng manganese mine,Hubei Province[J]. Acta Geologica Sinica,2013,87(9):1411-1418.

[4] 肖育雄,黎晏彰,丁竑瑞,等. 湖南新宁崀山丹霞红层天然半导体矿物的矿物学特征研究[J/OL]. 北京大学学报(自然科学版):1-11[2019-08-12]. https://doi.org/10.13209/j.0479-8023.2019.065.
Xiao Y X,Li Y Z,Ding X R,et al. Mineralogical characteristics of natural semiconductor minerals in Danxia red layer,Langshan,Xinning,Hunan[J/OL]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis:1-11[2019-08-12]. https://doi.org/10.13209/j.0479-8023.2019.065.

[5] 苏洋. 邻菲罗啉光度法测定钒铝合金中铁[J]. 冶金分析,2019,39(2):77-81.
Su Y. Determination of iron in vanadium aluminum alloy by *o*-phenanthroline spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis,2019,39(2):77-81.

[6] 陈建津,陈嘉敏,张志强,等. 邻菲啰啉分光光度法测定白砂糖中铁含量[J]. 现代食品,2016(12):79-81.
Chen J J,Chen J M,Zhang Z Q,et al. Determination of iron in sugar by *o*-phenanthroline spectrophotometry[J]. Modern Food,2016(12):79-81.

[7] 祁极冰,刘有智,罗莹,等. 邻菲啰啉分光光度法测定络合铁脱硫液中铁的含量[J]. 现代化工,2016,36(1):187-190.
Qi J B,Liu Y Z,Luo Y,et al. Determination of iron in complex iron desulfurization solution by *o*-phenanthroline spectrophotometry[J]. Modern Chemical Industry,2016,36(1):187-190.

[8] 徐勋达,胡璐,余国贤,等. 改进邻菲啰啉分光光度法测定络合铁中亚铁含量[J]. 江汉大学学报(自然科学版),2016,44(1):48-51.

Xu X D, Hu L, Yu G X, et al. Improving the spectrophotometry for the determination of iron content in Central Asia with complex iron[J]. Journal of Jianghan University (Natural Science Edition), 2016, 44(1): 48-51.

[9] 尹辉,施鸿金,龙春月,等. 邻二氮菲分光光度法测定几种日常食物中的铁含量[J]. 科教导刊,2015(3): 36.
Yin H, Shi H J, Long C Y, et al. Determination of iron in several daily foods by phenanthrene spectrophotometry [J]. The Guide of Science and Education, 2015(3): 36.

[10] 傅翠梨,陈文瑞,郭阿明,等. 邻菲啰啉光度法测定高岭土中可溶铁和非可溶铁[J]. 岩矿测试,2012,31(4):621-626.
Fu C L, Chen W R, Guo A M, et al. Determination of soluble iron and non-soluble iron in kaolin by *o*-phenanthroline spectrophotometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(4): 621-626.

[11] 韩林宝,代群威,党政,等. 厌氧环境下邻菲罗啉分光光度法测定纤维水镁石中 Fe(Ⅱ)与 Fe(Ⅲ)[J]. 冶金分析,2018,38(5):25-29.
Han L B, Dai Q W, Dang Z, et al. Determination of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) in fiber brucite by *o*-phenanthroline spectrophotometry in anaerobically environment[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 25-29.

[12] 吴永明,陶武,黄飞雪,等. 邻菲罗啉示差分光光度法测定铁矿石中全铁含量[J]. 化学试剂,2018,40(1): 45-48.
Wu Y M, Tao W, Huang F X, et al. Determination of total iron in iron ore by *o*-phenanthroline differential spectrophotometry [J]. Chemical Reagents, 2018, 40(1): 45-48.

[13] 李令,朱云勤,张菊,等. 邻二氮菲分光光度法测定赤泥和石灰石混匀度[J]. 岩矿测试,2009,28(4): 394-396.
Li L, Zhu Y Q, Zhang J, et al. Determination of mixing degree of red mud and limestone by phenanthrene spectrophotometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(4): 394-396.

[14] 冉广芬,马海州. 分光光度法同时测定岩盐中微量 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的研究[J]. 盐湖研究,2008(1):22-26.
Ran G F, Ma H Z. Simultaneous determination of trace Fe^{2+} and Fe^{3+} in rock salt by spectrophotometry[J]. Journal of Salt Lake Research, 2008(1): 22-26.

[15] 潘涵香,胡超涌,王红梅,等. 邻二氮菲分光光度法测定碳酸盐相中微量亚铁[J]. 岩矿测试,2007,26(3): 198-200.
Pan H X, Hu C Y, Wang H M, et al. Determination of trace ferrous in carbonate phase by *o*-phenanthrene spectrophotometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(3): 198-200.

[16] 姚进一,白晓龙,花海蓉,等. 如何提高分光光度分析的准确度[J]. 中国环境监测,2017,33(2):116-121.
Yao J Y, Bai X L, Hua H R, et al. How to improve the accuracy of spectrophotometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2017, 33(2): 116-121.

[17] Alexandre S. Anastácio, Harris B, Yoo H I, et al. Limitations of the ferrozine method for quantitative assay of mineral systems for ferrous and total iron [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(20): 0-5008.

[18] Remucal C K, Sedlak D L. The role of iron coordination in the production of reactive oxidants from ferrous iron oxidation by oxygen and hydrogen peroxide [J]. ACS Symposium Series, 2011, 1071: 177-197.

[19] 武汉大学. 分析化学(第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,2000.
Wuhan University. Analytical Chemistry (The Fourth Edition)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000.

[20] Satyanarayanan M, Balaram V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1): 1-15.

[21] Yin X, Wang X, Chen S, et al. Trace element determination in sulfur samples using a novel digestion bomb prior to ICP-MS analysis [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(4): 137-141.

[22] Oral E V. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in ore samples from the Keban Region in Elazig, Turkey [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(5): 198-202.

[23] 温建淳. 在高铁背景下二价铁含量的测定方法浅析[J]. 科技创新导报,2017,14(30):103-107.
Wen J C. Analysis on the determination method of divalent iron content under the background of high iron [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2017, 14(30): 103-107.

[24] Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, et al. Spectrophotometric determination of iron(Ⅱ) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of

iron(Ⅲ)[J]. Talanta,1974,21(4):314 – 318.

[25] 张会堂. 邻菲啰啉助溶保护 – 容量法测定电气石中的氧化亚铁[J]. 山东国土资源,2018,34(6):80 – 83.
Zhang H T. Determination of the ferrous oxide in the tourmaline by the solubility protection – capacity method of the *o* – phenanthrene [J]. Shandong Land and Resources,2018,34(6):80 – 83.

[26] 杨朋兵,林兴,李祥,等. 邻菲罗啉分光光度法测定含 EDTA 溶液中 Fe^{3+} 的改进[J]. 实验室研究与探索,2016,35(12):22 – 25.
Yang P B, Lin X, Li X, et al. Improvement in determination of Fe^{3+} in EDTA – containing solution by *o* – phenanthroline spectrophotometry[J]. Research and Exploration of Laboratory,2016,35(12):22 – 25.

[27] 曾子琦,李欣,李跑. 邻二氮菲比色法测定铁含量的条件优化研究[J]. 广州化工,2018,46(14):77 – 80.
Zeng Z Q, Li X, Li P. Study on the optimization of the conditions for the determination of iron content by *o* – phenanthrene colorimetric method [J]. Guangzhou Chemical Industry,2018,46(14):77 – 80.

[28] 姚雪霞,戴存礼,李晓林,等. 邻菲罗啉分光光度法测定微量铁实验条件的探讨[J]. 实验室研究与探索,2015,34(3):16 – 19.
Yao X X, Dai C L, Li X L, et al. Study on the experimental conditions for the determination of trace iron by *o* – phenanthroline spectrophotometry [J]. Research and Exploration of Laboratory, 2015, 34(3): 16 – 19.

[29] 陈爽,徐接胜. 关于检出限的定义、分类及估算方法的探讨[J]. 广州化工,2014,42(18):137 – 139.
Chen S, Xu J S. On the definition, classification and estimation of detection limit [J]. Guangzhou Chemical Industry,2014,42(18):137 – 139.

[30] 伊郎,宋盼盼,刘宏. 检出限选择性计算方法研究[J]. 计量与测试技术,2015,42(12):50 – 51.
Yi L, Song P P, Liu H. Study on the calculation method of detection limit selectivity [J]. Metrology and Measurement Techniques,2015,42(12):50 – 51.

Determination of Fe(Ⅱ) and Total Iron in Red Sandstone by *o* – phenanthroline Spectrophotometry

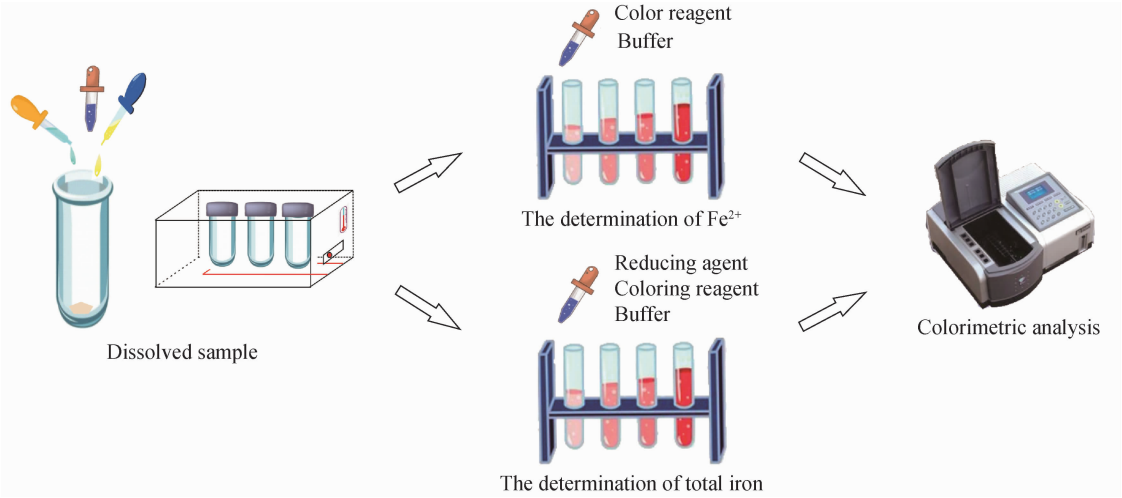
WANG Da – juan[1], *YANG Gen – lan*[1*], *XIANG Xi – qiong*[2], *JIANG Wen – jie*[1], *ZHU Jian*[1]
(1. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. Key Laboratory of Karst Environment and Geological Disaster, Ministry of Natural Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

HIGHLIGHTS

(1) The key for determination of iron content in red bed sandstone was to prevent Fe(Ⅱ) oxidation.

(2) The protective effect of color reagent, hydrofluoric acid and dilute sulfuric acid on primary Fe(Ⅱ) in dissolved samples was discussed.

(3) The contents of trace Fe(Ⅱ) and total iron in red sandstone in Danxia geomorphological area of Chishui were determined.



ABSTRACT

BACKGROUND: Red bed sandstone is a set of continental or shallow lake clastic rocks in the Danxia landform. Accurate determination of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) in red bed sandstone that indicates the redox relationship during weathering can serve as the dividing basis of weathering degree and depth of the block. During the determination of iron content by phenanthroline spectrophotometry, Fe(Ⅱ) is easily oxidized and the result is a lower value than it should be. Effective prevention of oxidation is the focus of accurate measurement of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) content.

OBJECTIVES: To explore the preservation method of Fe(Ⅱ) during dissolution and establish a spectrophotometric method for the determination of Fe(Ⅱ) and total iron in red sandstone.

METHODS: Color reagents were added in the samples, and the samples were dissolved by hydrofluoric acid and dilute sulfuric acid, in a constant temperature water bath at 90℃. Hydroxylamine hydrochloride was used as a reducing agent, *o* – phenanthroline was used as a chromogenic agent, pH was adjusted by acetate – ammonium acetate buffer, and trace Fe(Ⅱ) and total iron were determined by spectrophotometer.

RESULTS: The detection limit of Fe(Ⅱ) was 0.002%, relative standard deviation (RSD, $n=8$) was less than 2%, and the standard recovery was between 92.6% and 94.7%. The Fe(Ⅱ) content of red sandstone in the Danxia landform area of Chishui was determined by this analysis method. The content of Fe(Ⅱ) ranged from 0.01% to 0.1%, the total iron content was 0.7% – 1.5%, and the content of Fe(Ⅲ) calculated by subtraction was 0.7% – 1.5%. The measurement results were consistent with those of X – ray fluorescence spectrometry and potassium complexate titration method.

CONCLUSIONS: This method uses developer and hydrofluoric acid – dilute sulfuric acid to dissolve the samples, which can effectively preserve the original Fe(Ⅱ) in sandstone. The same solution can be used for the determination of both total iron and Fe(Ⅱ) which provides a simple and accurate analysis method for various types of iron content in red bed sandstone.

KEY WORDS: red sandstone; Fe(Ⅱ); total iron; acid dissolution; spectrophotometry; *o* – phenanthroline