

岩石、土壤、沉积物中氧化亚铁与氧化高铁的分离及测定

郑大中 郑若锋

四川省地矿局中心实验室

本文根据亚铁与邻菲罗啉在pH2—9范围内,形成稳定的络合物^[1-4]的事实,研究了亚铁与高铁的分离及分别直接测定。即以氟化氢铵—邻菲罗啉分解硅酸盐,然后加入盐酸溶解磁铁矿等。以硼酸消除氟的影响,用氢氧化铵沉淀高铁。亚铁在样品分解时即与邻菲罗啉生成橙红色络合物,不被空气氧化,也不被氢氧化铵沉淀。过滤使亚铁与高铁定量分离,沉淀以盐酸溶解,用容量法^[5]测高铁,滤液用光度法测亚铁。经用于岩石、土壤及水系沉积物中,获得满意的结果。

实 验 部 分

一、试剂与仪器

氟化氢铵—邻菲罗啉溶液 将10g邻菲罗啉溶于100ml饱和氟化氢铵溶液中,储于塑料瓶中备用;高铁标准溶液1mgFe₂O₃/ml,用基准三氧化二铁溶于盐酸(1+1)中。以水定容,溶液中含盐酸量为5%;亚铁标准溶液1mg/ml,用二级硫酸亚铁铵溶于2%硫酸中制得。加入几粒金属镉以保护亚铁不被氧化。用标准重铬酸钾校准其浓度;重铬酸钾标准溶液,1ml相当于1mgFe₂O₃,用一级重铬酸钾溶于水制得。用基准三氧化二铁校准其浓度。

ELKO II型光电比色计。

二、实验方法

实验方法同样品分析手续,并改变试验

所要求的个别条件。

结果与讨论

一、试样分解实验

取0.2000g GSR-5标准试样(FeO 1.38%, Fe₂O₃ 6.07%)于30ml铂坩埚中,加入各种溶(熔)剂,置于250℃±20℃垫有石棉布的电热板上溶解10分钟。如用固体熔剂,则将坩埚连同熔融物置入硼酸—氢氧化铵溶液中浸取;如用液体溶剂,则加入5ml浓盐酸,再加热溶解8分钟,立即将坩埚连同试液置入盛有25ml饱和硼酸+5ml浓氢氧化铵+150ml水的250ml烧杯中,搅匀,以水洗出坩埚,以下操作按试样分析手续相应部分进行。

实验结果(表1)表明,氟化铵、氟化氢铵固体吸水性较强,与试样不易混匀,熔融的温度较高,致使部分邻菲罗啉破坏;氟化铵饱和溶液对试样分解能力较弱,在规定的条件下,未分解的试样较多;氢氟酸—盐酸虽能将试样分解完全,但有少部分亚铁被氧化,均不足取。氟化氢铵饱和溶液对硅酸盐矿石中的硅、铝、钛、铌等组分有很强的络合能力,又具有一定的酸效应,使相当多的矿物岩石分解,但它对磁铁矿的分解速度较慢。因此,采用氟化氢铵液解硅酸盐后加入盐酸助溶,这样得到结果与标样结果相当吻合。

邻菲罗啉既是防止亚铁氧化的保护剂,又是亚铁与高铁分离的络合剂,还是比色测

表1 溶(熔)剂筛选实验

溶(熔)剂名称、形态、及溶解条件	FeO%		Fe ₂ O ₃ %	
	测得	误差	测得	误差
NH ₄ F固体4g + Phen 0.138g, 加热10分钟。*	0.89	-0.49	6.49	+0.42
NH ₄ HF ₂ 固体4g + Phen 0.138g, 加热10分钟。*	1.19	-0.19	5.36	-0.71
饱和NH ₄ F 5ml + Phen 0.138g, 加热10分钟,加HCl 5ml,再加 加热10分钟。	0.79	-0.59	5.65	-0.42
HF 3ml + Phen 0.138g,加热10 分钟,加HCl 5ml,再加加热10分钟。	1.19	-0.19	6.28	+0.21
饱和NH ₄ HF ₂ 3ml + Phen 0.138 g,加热10分钟,加HCl 5ml,再 加热10分钟。	1.40	+0.02	6.02	-0.05

* 部分邻菲罗啉(Phen)炭化分解,在铂坩埚上留下黑斑,影响以后用二氯化锡还原高铁。

定亚铁的显色剂,它的加入量须考虑这几方面的需要。实验表明,其量为它与亚铁反应理论量的2—20倍,对测定无明显影响。如用3ml饱和氟化氢铵—10%邻菲罗啉溶液溶解0.2000g样品,则可测定含FeO≤9%的样品,遇更高含量的可以减少取样或适当增加邻菲罗啉量。采用饱和氟化氢铵加入量为2—4ml,温度250℃±20℃,加热8—15分钟,再加5—10ml盐酸,并煮沸5—10分钟,对测定结果无影响。如加入溶剂少,加热温度低,溶解时间短,样品分解则不完全使结果偏低;而更长时间的加热会使部分邻菲罗啉破坏,影响分析结果。

二、亚铁与高铁分离实验

邻菲罗啉与亚铁、高铁都能生成络合物^[4],但在邻菲罗啉存在下氢氧化铵可使二者分离。试验取不同量的亚铁与高铁标准溶液,加入适量邻菲罗啉,以水稀释至150ml,用氢氧化铵调整溶液PH约为8(有氨味和混浊出现),煮沸使氢氧化物凝聚,趁热过滤,以2%氯化铵洗涤5—6次,将

滤液、洗液定容测亚铁;沉淀以盐酸溶解测高铁。

表2 亚铁与高铁分离实验结果

Phen量 (g)	FeO (mg)		Fe ₂ O ₃ (mg)	
	加入量	测得量	加入量	测得量
1.1	37.50	37.6	1.00	0.99
0.2	7.50	7.50	2.00	1.99
0.1	1.50	1.50	10.00	9.98
0.1	0.75	0.77	30.00	30.07

实验结果(表2)表明,在0.1—1.1g邻菲罗啉存在下,用氢氧化铵沉淀,可使1—30mg三氧化二铁与0.75—37.5mg氧化亚铁(Fe₂O₃:FeO为1:38—30:1)定量分离。Fe(phen)₃²⁺在氨性溶液中很稳定,即使氢氧化铵过量5—15ml,亦不能使它沉淀。只有在加入大量氢氧化钠(钾)时,它才被破坏并析出氢氧化物沉淀。为了使高铁沉淀完全,便于过滤、洗涤,故在调节溶液PH后将溶液煮沸。实验表明,煮沸10—30分钟对测定结果无影响。

在分解试样时引入了大量氟离子,它与高铁生成了络合物,致使高铁不易被氢氧化铵沉淀完全。因此,在试样分解时必须严格控制氟化物的加入量,饱和氟化氢铵一般用2—3ml即可,并在试样分解后加入25—50ml饱和硼酸以消除其影响。对含二氧化硅<30%,三氧化二铁<1%的试样,取样后应加入0.1g石英粉(100目)。对含硅高的试样取样不可太多,一般以0.2g为宜。为了减少吸附和降低氟离子的影响,沉淀高铁时应在大体积中进行。

三、试样分析实验

1. 氧化亚铁的测定

邻菲罗啉无色,它与亚铁生成的红色络合物稳定性高^[4],线性关系好,允许的条件范围宽,颜色至少可以稳定24小时,采用光度法测定。

2. 氧化高铁的测定

用重铬酸钾容量法^[5]测定铁前, 应将三价铁的盐酸溶液煮沸, 以破坏可能残留的邻菲罗啉与铁的络合物, 然后再用二氯化锡还原。

建立的方法经用于黑云母、花岗岩、石英角闪安山岩、橄榄玄武岩、砂岩、页岩、碳酸盐、土壤及水系沉积物中FeO含量为

0.22—7.60%, Fe₂O₃含量为0.69—17.59%, 均得到满意的结果。用本法测得的亚铁和高铁结果以三氧化二铁加和, 用Fe₂O₃ TR表示; 将全熔测得的铁总量换算的三氧化二铁以Fe₂O₃ TC表示, 两种结果相符(表3)。对含有少量黄铁矿的试样所得Fe₂O₃ TR略低于Fe₂O₃ TC是因为氟化氢铵-盐酸不能分解黄铁矿。

表 3 样品分析结果(%)

样品名称及编号	FeO		Fe ₂ O ₃		TFe ₂ O ₃	
	标准值	测得值	标准值	测得值	Fe ₂ O ₃ TC	Fe ₂ O ₃ TR
黑云母花岗岩 GSR—1	1.03	0.99	1.00	1.03	2.14	2.13
石英角闪安山岩 GSR—2*	2.43	2.22	2.38	2.20	4.90	4.67
橄榄玄武岩 GSR—3	7.60	7.71	4.86	4.96	13.40	13.53
砂岩 GSR—4	0.60	0.58	2.48	2.53	3.22	3.18
页岩 GSR—5	1.38	1.47	5.98	6.07	7.60	7.70
碳酸岩 GSR—6	1.64	1.53	0.63	0.69	2.52	2.39
土壤 GSS—1	1.27	1.29	3.78	3.90	5.19	5.33
同上 GSS—2	0.56	0.57	2.90	2.91	3.52	3.54
同上 GSS—3	0.48	0.47	1.17	1.52	2.00	2.04
同上 GSS—4	0.41	0.44	9.84	9.67	10.30	10.16
同上 GSS—5	0.22	0.39	12.38	12.06	12.62	12.49
同上 GSS—6	0.57	0.52	7.46	7.38	8.09	7.96
同上 GSS—7	1.05	0.96	17.59	17.55	18.76	18.62
同上 GSS—8	1.20	1.25	3.15	3.26	4.48	4.65
水系沉积物 GSD—9	1.52	1.47	3.17	3.13	4.86	4.76
同上 GSD—10	0.24	0.32	3.59	3.50	3.86	3.86
同上 GSD—11	0.34	0.40	4.01	3.97	4.39	4.41
同上 GSD—12	1.19	1.13	3.56	3.64	4.88	4.90

*含有少量黄铁矿。

3. 试样分析手续

称取0.2000g试样于30ml铂坩埚中, 加入氟化氢铵-邻菲罗啉溶液 3ml, 摇动使试样均匀地散开。盖好坩埚盖, 置于预先升温至250℃±20℃垫有石棉布的电热板上溶解8—10分钟。取盖, 加入5—10ml盐酸, 立即盖好坩埚盖, 继续溶解5—10分钟。取下, 立即放入预先盛有25ml饱和硼酸, 5—10ml氢氧化铵及150ml水的烧杯中。搅匀, 以水洗净坩埚和坩埚盖。如无沉淀析出, 则用

氢氧化铵中和至有沉淀析出并过量5ml。将烧杯置电热板上煮沸, 使氢氧化物凝聚, 必要时可补加氢氧化铵并继续煮沸。取下冷却至室温, 定容为250ml。用快速滤纸过滤, 取部分滤液于1ml吸收池中, 以空白溶液作参比, 在510nm处测其吸光度。用已知氧化亚铁结果的标样作标准计算亚铁含量。沉淀以2%氯化铵溶液洗涤6—8次, 用煮沸的盐酸(1+1)25ml溶解于300ml三角瓶中, 以水洗至无三价铁离子, 用重铬酸钾法测定高铁。

参 考 文 献

- [1] 岩石矿物分析编写小组编,《岩石矿物分析》, 234页,地质出版社,1974年。
[2] 凌进中,《分析测试通报》,5(1),36,1986。

- [3] 伊丽莹,《硅酸盐学报》,8(1),100,1980。
[4] 常文保,李克安编,《简明分析化学手册》, 124页,北京大学出版社,1981年。
[5] 熊功乡,曾雅成,《地质实验》,9辑,33页,地质出版社,1979年。

Separation and Determination of Ferrous Oxide and Ferric Oxide in Rocks, Soils and Sediments

Zheng Dazhong Zheng Ruofeng

The sample is decomposed with ammonium bifluoride, 1, 10-phenanthroline and hydrochloric acid. Boric acid and ammonium hydroxide are used to complex fluoride and to precipitate iron(III) while the colored iron(II) chetate remains in solution. The mixture is filtered and ferrous oxide is determined in the filtrate photometrically. The precipitate collected on the filter is dissolved in hydrochloric acid and titrated for the ferric oxide.