

# 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)

韩林宝<sup>1</sup>, 代群威<sup>\*1,2</sup>, 党政<sup>1</sup>, 赵玉连<sup>1</sup>, 黄云碧<sup>1</sup>, 董发勤<sup>1,2</sup>

(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010; 2. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010)

**摘要:** 纤维水镁石中同时存在有不同价态的 Fe 即 Fe(II) 与 Fe(III), 这对开展水镁石相关研究具有重要意义。而不同价态 Fe 含量测定过程中存在 Fe(II) 在空气中易氧化成 Fe(III) 而导致测定不准确的问题。针对该问题, 实验采用厌氧培养箱作为操作环境, 对纤维水镁石的处理均在厌氧条件下进行。利用邻菲罗啉与经盐酸羟胺还原产生的总 Fe(II) 显色反应原理测定纤维水镁石中的总 Fe, 之后测定过程中不加盐酸羟胺与邻菲罗啉反应测定溶液中的 Fe(II), 利用总 Fe 与 Fe(II) 的差值测定 Fe(III), 从而实现了邻菲罗啉分光光度法对纤维水镁石中 Fe(II) 与 Fe(III) 的准确测定。试验发现在波长为 510 nm, 显色体系 pH 值为 2~5, 显色时间为 10 min 条件下, Fe(II) 质量浓度在 0.02~5.0 mg/L 范围内与其吸光度符合比尔定律, 校准曲线的相关系数为 0.9999。采用实验方法对两个纤维水镁石样品分别进行 6 次平行测定, 结果显示总 Fe、Fe(II) 及 Fe(III) 的相对标准偏差 (RSD,  $n=6$ ) 均小于 1%。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 进行全 Fe 测定结果对照, 结果表明两种方法的测定结果保持一致。

**关键词:** 纤维水镁石; Fe(II); Fe(III); 邻菲罗啉; 分光光度法

**文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-7571(2018)05-0025-05

水镁石是迄今为止发现的含镁量最高的镁系矿物<sup>[1]</sup>。按照存在的形态不同水镁石可分为块状水镁石和纤维水镁石。我国水镁石矿物资源独具特色, 东部以块状为主, 中西部以纤维型为主, 且纤维水镁石产量和储量居世界首位<sup>[2]</sup>, 纤维水镁石的应用研究也取得了诸多进展<sup>[3]</sup>。纤维水镁石是水镁石的纤维状变种, 是一种新型的水镁石资源类型和工业类型。纤维水镁石的主要组成是  $Mg(OH)_2$ , 天然产出的纤维水镁石中含有少量的 Fe、Mn、Zn、Cu 等元素, 这些元素呈类质同象的形式存在<sup>[4-5]</sup>。Fe 作为纤维水镁石中主要存在的元素之一, 根据其存在价态可分为 Fe(II) 和 Fe(III)。不同价态的 Fe 影响着纤维水镁石的组成, 对纤维水镁石的各项指标影响都很大<sup>[6-7]</sup>。因此需建立相应的方法以准确测定纤维水镁石中的 Fe(II) 与 Fe(III)。通常测定 Fe 的方法主要有滴定法<sup>[8]</sup>、分光光度法<sup>[9-10]</sup>、火焰原子吸收

光谱法 (AAS)<sup>[11]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)<sup>[12]</sup> 和电化学法<sup>[13]</sup> 等。单纯采用上述方法只能测定总 Fe 或单一价态的 Fe, 然而纤维水镁石中同时存在 Fe(II) 和 Fe(III), 由于 Fe(II) 在酸溶过程中很容易被空气氧化形成 Fe(III), 导致无论采用哪种测定方法都会使纤维水镁石中 Fe(II) 和 Fe(III) 的测定结果均不准确。为解决此问题, 本文采用厌氧培养箱作为空气隔离装置, 把对纤维水镁石的所有处理操作均处于无氧状态下进行, 通过酸溶分解试样以实现纤维水镁石溶液中 Fe(II) 和 Fe(III) 的共存。采用邻菲罗啉分光光度法<sup>[14]</sup> 分别测定试样中的总 Fe 和 Fe(II), 利用总 Fe 和 Fe(II) 的差值计算得出 Fe(III) 的含量, 建立了邻菲罗啉分光光度法测定纤维水镁石中 Fe(II) 与 Fe(III) 的分析方法, 对准确获得纤维水镁石中不同价态 Fe 含量以及该含量变化对纤维水镁石在作用过程所产生

收稿日期: 2017-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 41130746); 西南科技大学研究生创新基金 (No. 16ycx047)

作者简介: 韩林宝 (1991—), 男, 硕士生, 从事环境化学分析的研究; E-mail: linbao\_han@163.com

\* 通讯联系人: 代群威 (1978—), 教授, 硕士生导师, 从事新生污染物安全与调控方面的研究; E-mail: qw\_dai@163.com

的影响等信息有重要参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

UV-1600 型紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司); YQX-II 型厌氧培养箱(上海新苗医疗器械制造有限公司); X'Pert Pro 型 X 射线衍射分析仪(荷兰帕纳科公司); Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司); Axios 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)。

无氧水: 将去离子水通入  $N_2$  至饱和(以 200~300 mL/min 的速度通  $N_2$  约 20 min), 除去水中溶解氧, 将去离子除氧水立即盖严, 保存于玻璃瓶内, 如无特殊说明本实验用水均为去离子除氧水; 盐酸: 0.1 mol/L; 盐酸(1+1); Fe 标准溶液: 100 mg/L, 准确称取 0.7021 g 的  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  于烧杯中, 加入 20 mL HCl(1+1) 和少量水, 溶解后转移至 1000 mL 容量瓶, 定容, 摇匀; 邻菲罗啉溶液: 1.5 g/L, 新配置的水溶液; 盐酸羟胺溶液: 100 g/L(临用时配制); 醋酸钠溶液: 1.0 mol/L。

### 1.2 方法原理

邻菲罗啉是测定 Fe 非常好的显色剂。在 pH 1~9 的溶液中, 邻菲罗啉与 Fe(II) 可生成稳定红色络合物, 红色络合物的最大吸收峰在 510 nm 波长处。本方法的选择性很强, 相当于 Fe 含量 40 倍的  $Sn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ; 20 倍的  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ; 5 倍的  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  等均不干扰测定<sup>[14]</sup>。

采用厌氧培养箱, 在隔绝空气的条件下用 0.1 mol/L 盐酸溶解纤维水镁石样品, 保证试样中 Fe(II) 和 Fe(III) 的共存。其中 1 组利用邻菲罗啉分光光度法加入盐酸羟胺将溶液中 Fe(III) 还原成 Fe(II) 以测定试样中的全部 Fe。另 1 组在测定过程中不加入盐酸羟胺, Fe(III) 无法被还原成 Fe(II), 因而测定的只是纤维水镁石溶液中的 Fe(II), 前后测定结果差值即为纤维水镁石中 Fe(III) 的含量。同时对纤维水镁石进行 9 次平行测定保证实验结果的准确性, 最终的测试结果表明采用本方法可准确测定纤维水镁石中 Fe(II) 和 Fe(III)。

### 1.3 试样的制备及测定

测试样品的制备方法: 准确称取 0.1000 g 纤维水镁石并包装好, 将纤维水镁石样品和装有 100 mL 0.1 mol/L 盐酸的螺旋口锥形瓶置于厌氧培养箱, 经过厌氧培养箱 3 次除氧操作, 达到规定的无氧操作环境要求, 把纤维水镁石样品倒入锥形瓶并封盖,

于 25 °C 振荡培养箱以 150 r/min 振荡 4 h, 保证纤维水镁石样品完全溶解, 之后立即进行测试。

将样品分成两份, 第 1 份测定样品总 Fe, 具体方法是在 50 mL 比色管中加入 4 mL 待测试纤维水镁石溶解样品, 依次加入 1 mL 盐酸羟胺溶液、2 mL 邻菲罗啉溶液、5 mL 醋酸钠溶液, 每加入一种试剂后摇匀, 放置 10 min, 用 2 cm 比色皿在所选的波长下测定溶液的吸光度。第 2 份测定样品中的 Fe(II), 同样在 50 mL 比色管中加入 4 mL 待测试纤维水镁石溶解样品, 除不加入盐酸羟胺外, 其余均按照第 1 份测试方法进行。根据测试结果进行计算确定纤维水镁石中的不同价态 Fe 的准确含量, 最后进行 9 次重复试验, 检查实验数据结果的可信度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 波长选择

按照实验方法, 移取 1.0 mL Fe(II) 标准溶液, 进行紫外吸收光谱测定, 测定范围为 440~560 nm, 实验结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 不同波长的条件下, 吸光度呈先上升后下降的趋势, 在波长为 510 nm 的吸光度达到了最高值为 0.79, 这与 Fe(II) 与邻菲罗啉反应形成的红色络合物有关, 其  $lgK=21.3$  ( $K$  为络合物的累积稳定常数), 表观摩尔吸光度系数为  $1.1 \times 10^4$ , 因此本实验选择的最适宜波长为 510 nm。

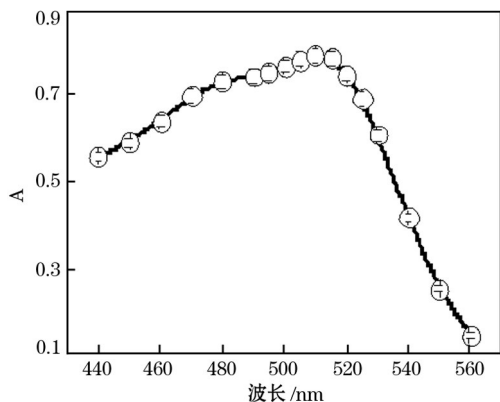


图 1 不同波长下显色反应对应吸光度变化

Fig. 1 Absorbance changes at different wavelengths

### 2.2 显色体系 pH 值

按照实验方法, 取 1.0 mL Fe(II) 标准溶液, 在不同 pH 值条件下测定显色液吸光度值, 实验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着 pH 值的变化吸光度呈先稳定后逐渐下降的趋势, pH 值为 2~5 的范围内, 吸光度值一直稳定在 0.8 左右, 这表明该

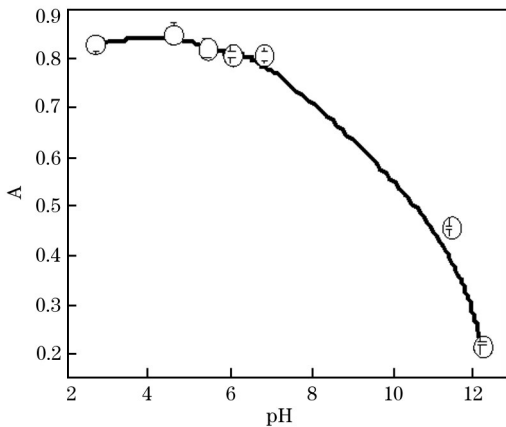


图2 不同 pH 值下显色反应对应吸光度变化  
Fig. 2 Absorbance changes at different pH

样品测试的实验条件是在酸性条件下进行,并且在酸性较强的范围内呈现出稳定的显色反应。同时,该方法的测试在酸性条件下进行减少了含 Fe 样品在中性甚至碱性条件下可能发生的水解反应和沉淀,减少了实验干扰因素,保证测试结果的准确性。

### 2.3 显色剂用量

在实验中加入 1.0 mL Fe(II)标准溶液,按照实验方法操作,依次分别加入 0.1~4.0 mL 显色剂邻菲罗啉,测定不同显色剂用量显色液的吸光度。结果表明,随着显色剂用量的增加,吸光度呈快速增加之后保持稳定。当显色剂用量达到 0.8~1.2 mL 时,吸光度值达到了最大值,之后一直保持稳定,说明试剂与 Fe(II)的反应产物稳定,呈现出稳定的显色反应,并不会因显色剂的过量使用导致吸光度值发生改变。实验时选择显色剂用量为 1.0 mL。

### 2.4 显色时间

移取 1.0 mL Fe(II)标准溶液,按照实验方法操作,在室温下测定不同显色时间下显色液的吸光度。试验结果表明,随着显色时间的增加,显色吸光度值呈现先上升后平稳的趋势,在 9~12 min 时达到显色最高值之后保持稳定。实验选择显色反应时间为 10 min。

### 2.5 校准曲线

在 6 个 50 mL 比色管中,用移液管分别加入 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 100 mg/L 的 Fe(II)标准溶液,分别加入 1 mL 盐酸羟胺溶液、2 mL 邻菲罗啉溶液、5 mL 醋酸钠溶液,每加一种试剂后摇匀,然后用水稀释至刻度,摇匀后放置 10 min。用 2 cm 比色皿,以试剂为空白,在波长 510 nm 处测定各溶液吸光度,并绘制校准曲线。Fe(II)质量浓度在 0.02~

5.0 mg/L 范围内,吸光度(A)与 Fe 质量浓度( $\rho$ )呈稳定的线性关系,校准曲线方程为  $A = 0.3832\rho + 0.0019$ ,相关系数为 0.9999。

## 3 样品分析

根据样品测试方法,选取 2 个不同的纤维水镁石样品进行测定,结果见表 1。由表 1 可以看出,测试纤维水镁石样品中总 Fe 质量分数分别为 5.21% 和 4.31%,同时将样品的 ICP-AES 测试计算结果 5.20% 及 4.31% 进行对比,两者的测定结果保持一致。通过平行测定结果可以看出不同价态 Fe 在总 Fe 的含量占比不同,Fe(III)含量偏低,而 Fe(II)含量则较高,但两者的测试结果相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )均小于 1%,说明不同价态 Fe 含量的测定数据结果同样可靠、准确。所有数据结果表明在厌氧条件下,利用邻菲罗啉分光光度法测定纤维水镁石中不同价态 Fe 含量的测定是可行的。

表 1 纤维水镁石样品中总 Fe、Fe(II)和 Fe(III)的测试结果  
Table 1 Determination results of total Fe, Fe(II) and Fe(III) in fiber brucite samples

样品 Sample	项目 Item	总 Fe	Fe(II)	Fe(III)
1#		5.21	3.81	1.40
		5.21	3.82	1.39
	测定值	5.20	3.81	1.39
	$w/\%$	5.21	3.82	1.39
		5.23	3.84	1.39
		5.21	3.80	1.41
	平均值 $w/\%$	5.21	3.81	1.40
RSD/%	0.17	0.32	0.55	
2#		4.30	2.96	1.39
		4.31	2.95	1.39
	测定值	4.32	2.96	1.40
	$w/\%$	4.30	2.96	1.40
		4.31	2.95	1.42
		4.31	2.94	1.39
	平均值 $w/\%$	4.31	2.95	1.36
RSD/%	0.16	0.25	0.83	

## 参考文献:

[1] Gong W, Wu D, Cheng Z, et al. Direct synthesis of porous Mg(OH)<sub>2</sub> nanoplates from natural brucite[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(3): 1333-1337.  
[2] 刘淑鹏,袁继祖,唐靖炎,等.纤维水镁石的研究进展与应用前景[J].矿业快报, 2007, 4(4): 14-17.  
LIU Shu-peng, YUAN Ji-zu, TANG Jing-yan, et al. Present research advances and application prospects of fiber brucite[J]. Express Information of Mining Industry, 2007, 4(4): 14-17.  
[3] Guan B W, Chen S F, Xiong R, et al. High temperature

- rheological characteristics of brucite fiber modified asphalt mastics [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 250: 703-706.
- [4] Wu W, Shao L, Chen J, et al. Investigation on mechanisms of  $\text{Cu}^{2+}$  immobilization by brucite [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2007, 16(1): 29-33.
- [5] Sharma U, Jeevanandam P. Synthesis of  $\text{Zn}^{2+}$ -doped MgO nanoparticles using substituted brucite precursors and studies on their optical properties [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 75(3): 635-648.
- [6] Arce G L A F, Soares Neto T G, Ávila I, et al. Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 141: 1324-1336.
- [7] Belevtsev A N, Baikova S A, Zhavoronkova V I, et al. Effectiveness of aquamag ground brucite in water treatment processes [J]. *Metallurgist*, 2007, 51(5-6): 295-297.
- [8] 胡跃波, 陈靳俊, 岳宇超. 碱熔-硼氢化钾还原重铬酸钾滴定法测定铁矿石中全铁 [J]. *冶金分析*, 2015, 35(5): 77-80.  
HU Yue-bo, CHEN Jin-jun, YUE Yu-chao. Determination of total iron ore by potassium borohydride reduction-potassium dichromate titration with sample preparation by alkali fusion [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(5): 77-80.
- [9] 李国强, 杨建君, 何家洪, 等. 分光光度法测定铁(III)的研究进展 [J]. *冶金分析*, 2014, 34(1): 34-44.
- LI Guo-qiang, YANG Jian-jun, HE Jia-hong, et al. Review of the research on the determination of trace iron (III) [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(1): 34-44.
- [10] Stucki J W, Anderson W L. The quantitative assay of minerals for  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  using 1,10-phenanthroline: I, sources of variability [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1981, 45(3): 633-637.
- [11] 俞金生. 火焰原子吸收光谱法测定载金炭中铜和铁 [J]. *冶金分析*, 2015, 35(12): 28-31.  
YU Jin-sheng. Determination of copper and iron in gold-loaded carbon by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(12): 28-31.
- [12] 谢健梅, 王振新, 陈育人, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定萤石中硅铝铁钾镁钛 [J]. *冶金分析*, 2017, 37(2): 30-35.  
XIE Jian-mei, WANG Zhen-xin, CHEN Yu-ren, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, potassium, magnesium and titanium in fluorspar by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(2): 30-35.
- [13] 孙洁, 张晓. 伏安极谱仪在电厂水汽中铁、铜的测定中重复性及准确性的研究 [J]. *浙江化工*, 2016, 47(4): 50-51.  
SUN Jie, ZHANG Xiao. Stripping voltammetry polarography determination in the study of repeatability and accuracy of power plant steam copper and iron [J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2016, 47(4): 50-51.
- [14] 武汉大学. 分析化学实验: 上册 [M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2010.

## Determination of Fe(II) and Fe(III) in fiber brucite by phenanthroline spectrophotometry under anaerobic condition

HAN Lin-bao<sup>1</sup>, DAI Qun-wei<sup>\*1,2</sup>, DANG Zheng<sup>1</sup>, ZHAO Yu-lian<sup>1</sup>  
HUANG Yun-bi<sup>1</sup>, DONG Fa-qin<sup>1,2</sup>

(1. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and the Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Fe(II) and Fe(III) coexists in fiber brucite, which has important significance to the study of brucite. During the determination of iron content with various valence states, Fe(II) is easily oxidized to Fe(III) in air, leading to the poor accuracy. Aiming at this problem, the anaerobic incubator was employed for the treatment of fibrous brucite under anaerobic conditions. Fe(III) was firstly reduced to Fe(II) using hydroxylamine hydrochloride, and total Fe in fiber brucite was then determined based on the coloring reaction between phenanthroline and Fe(II). Meanwhile, the content of Fe(II) in solution without addition of hydroxylamine hydrochloride was also determined by phenanthroline spectrophotometry. The difference between total Fe and Fe(II) was the content of Fe(III). Thus the accurate determination of Fe(II) and Fe(III)

in fiber brucite by phenanthroline spectrophotometry was realized. It was found that Beer's law was obeyed for absorbance and mass concentration of Fe(II) in range of 0.02-5.0 mg/L under the following experimental conditions: the wavelength was 510 nm, the pH of coloring system was 2-5, and the coloring time was 10 min. The correlation coefficient of calibration curve was 0.9999. Two fibrous brucite samples were determined according to the experimental method, and the standard deviations (RSD,  $n=6$ ) of total Fe, Fe(II) and Fe(III) were all less than 1%. The content of total Fe was also determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), and the found results were consistent with those obtained by experimental method.

**Key words:** fiber brucite; Fe(II); Fe(III); phenanthroline; spectrophotometry

## 《分析测试统计方法和质量控制》书讯

由武钢研究院曹宏燕等编著《分析测试统计方法和质量控制》于2017年1月由化学工业出版社出版,全书七十三万字,分十三章。中国工程院王海舟院士、清华大学邓勃教授为本书联袂作序。

本书介绍了分析测试及其试验研究中常用的数理统计方法,包括误差和误差的分布、统计检验、方差分析、正交设计、回归分析等统计方法的理论与实践;本书紧密结合国际标准(ISO)、国家标准(GB)及中国合格评定国家认可委员会(CNAS)等有关实验室管理规范、标准和认可要求,阐述了实验室协同试验和管理中测量结果准确度试验和应用、能力验证及其稳健统计、测量不确定度评定、标准物质研制及其应用、分析方法的评价及分析结果的表示、实验室认可、质量控制图中相关的数理统计方法和质量控制措施,以保证分析实践中分析人员间、实验室间的分析结果的可靠性、可比性和溯源性;本书还简要介绍了分析测试文献资源和检索方法、测试数据的统计处理软件应用等实用性内容。本书以较多实例解读数理统计方法在分析实践及实验室管理规范中的应用,并对其进行细致的分析和讨论;书后附有常用分析测试统计用表。

本书紧密结合分析测试实践和实验室内和实验室间的质量和技术管理,丰富翔实,实践性、可读性强,可供各行业从事分析测试、分析试验研究人员和实验室管理人员阅读,亦可供大专院校相关专业师生参考。

本书十三章的具体章节为:1 分析测试中的误差和误差分布;2 测量值的统计检验;3 方差分析;4 回归分析;5 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)试验及应用;6 测量不确定度及其评定;7 能力验证及其统计方法;8 分析方法的评价与分析结果的表示;9 标准物质及其研制中的统计方法;10 实验室认可;11 分析测试中的质量控制图;12 分析测试文献资源和检索方法;13 分析测试中统计软件应用简介;附录:分析测试统计用表。

本书16开本,464页,书号:ISBN 978-7-122-27707-7,定价98元。读者可通过当当网(<http://www.dangdang.com>),京东网([www.jd.com](http://www.jd.com)),化学工业出版社网站([www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn))及其天猫旗舰店([hxgycbs.tmall.com](http://hxgycbs.tmall.com))查询、购买,购书热线:(010)64518888,64519686(传真)。本书详细信息(内容提要、前言、目录、读者对象、购买等)可在化学工业出版社网站查询。