

DOI:10.19948/j.12-1471/P.2024.03.11

曾江萍,王娜,王家松,吴磊,刘义博. 2024. 滴定硅酸盐岩石与土壤中氧化亚铁的对比研究[J]. 华北地质, 47(3):107-110.

Zeng Jiangping, Wang Na, Wang Jiasong, Wu Lei, Liu Yibo. 2024. Comparative study on titration of ferrous oxide in silicate rocks and soil[J]. North China Geology, 47(3):107-110.

滴定硅酸盐岩石与土壤中氧化亚铁的对比研究

曾江萍,王娜*,王家松,吴磊,刘义博

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心(华北地质科技创新中心),天津300170)

摘要:【研究目的】由于硅酸盐岩石与土壤的成分不同,开展硅酸盐岩石与土壤中氧化亚铁的对比研究有利于更加准确地滴定氧化亚铁的含量。【研究方法】本文对重铬酸钾滴定法滴定硅酸盐岩石与土壤中氧化亚铁进行了对比,重点比较了溶样时间对氧化亚铁的影响,实验使用硫酸(1+1)和氢氟酸溶样,多余的氟用硼酸络合,以二苯胺磺酸钠为指示剂,重铬酸钾标准溶液滴定氧化亚铁。【研究结果】分析结果表明,溶样时间对硅酸盐岩石和土壤中氧化亚铁影响较大,硅酸盐岩石和土壤样品分别在溶液完全沸腾0~2 min和8~10 min时滴定为宜;方法经国家一级标准物质分析验证,结果与参考值相符,硅酸盐岩石和土壤的精密度RSD(n=10)分别为1.94%、1.78%。【结论】因此,在实际操作中应根据样品的类型选择合适的溶样时间,能够更加准确地确定氧化亚铁的含量。

关键词:氧化亚铁;硅酸盐岩石;土壤;溶样时间

创新点:根据样品的不同类型确定溶样时间,以更准确地滴定氧化亚铁的含量。

中图分类号: P585

文献标识码: A

文章编号: 2097-0188(2024)03-0107-04

Comparative study on titration of ferrous oxide in silicate rocks and soil

ZENG Jiangping, WANG Na, WANG Jiasong, WU Lei, LIU Yibo

(Tianjin Center, China Geological Survey(North China Center for Geoscience Innovation), Tianjin 300170, China)

Abstract: This paper is the result of titration of ferrous oxide.

[Objective] Due to the different compositions of silicate rocks and soil, conducting comparative studies on ferrous oxide in silicate rocks and soil is beneficial for more accurate titration of ferrous oxide. **[Methods]** This article compared the titration of ferrous oxide in silicate rocks and soil using potassium dichromate titration method, with a focus on the effect of sample dissolution time on ferrous oxide. The sample was dissolved with sulfuric acid (1+1) and hydrofluoric acid, the excess fluorine was complexed with boric acid, and ferrous oxide was titrated with sodium diphenylamine sulfonate as indicator and potassium dichromate standard solution. **[Results]** The results showed that the dissolution time had great influence on the ferrous oxide in rock and soil, and it was appropriate to titrate the rock and soil samples when the solution was completely boiled for 0~2 min and 8~10 min, respectively. The results were verified by the national standard material analysis, the results agreed with the reference values. The precision RSD (n=10) of rock and soil were 1.94%, 1.78% respectively. **[Conclusions]** Therefore, in practical operation, the appropriate dissolution time should be selected according to the type of sample, in order to more accurately titrate the content of ferrous oxide.

收稿日期: 2024-01-11

基金项目: 中国地质调查局项目: “地质调查标准化与标准制修订”(DD20190472)

作者简介: 曾江萍(1983-), 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究, E-mail: zengjiangping@163.com。

*通讯作者: 王娜(1985-), 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究, E-mail: 1078260360@qq.com。

Key words: ferrous oxide; silicate rocks; soil; dissolution time

Highlights: According to the different types of samples, choosing the appropriate dissolution time can get more accurate titration results.

About the first author: Zeng Jiangping, female, born in 1983, senior engineer, mainly engaged in rock and mineral analysis research. E-mail: zengjiangping@163.com.

About the corresponding author: Wang Na, female, born in 1985, senior engineer, mainly engaged in rock and mineral analysis research. E-mail: 1078260360@qq.com.

Fund support: Supported by Geological Survey Project of China Geological Survey (No.DD20190472)

在硅酸盐岩石分析中氧化亚铁是必测组分,测定其含量有助于确定硅酸盐岩石的类型(凌进中,1984);土壤中氧化亚铁的测定则较少,但氧化亚铁含量的高低可以确定土壤的氧化还原性质(王旭刚等,2018),因此,土壤中氧化亚铁的滴定也很重要。

近年来硅酸盐岩石全分析取得了丰硕的成果,利用X-射线荧光光谱仪(林桂芝,2022;王兢等,2015;李婵贞,2022;秦海娜等,2023)和电感耦合等离子体发射光谱仪(陈丽春,2023;卜露露等,2021)能够快速、准确地测定硅酸盐中的主量元素,但是氧化亚铁的测定仍停留在化学分析法上。测定氧化亚铁的方法包括重铬酸钾容量法(帅林阳等,2021;姚成虎,2021)、1,10-邻二氮菲光度法(潘涵香等,2007)、电位滴定法(张珂等,2018)和硫酸亚铁铵滴定法(秦立俊等,2011)等,由于光度法步骤繁杂,所以容量法应用更为广泛。

矿石中氧化亚铁的滴定已有很多报道,如车巨龙(车巨龙,2022)对重铬酸钾滴定法测定球团矿中氧化亚铁含量进行了实验研究,王娜(王娜,2016)研究了超基性岩中氧化亚铁的测定,但是还没有检索到关于硅酸盐岩石和土壤中氧化亚铁对比的研究报道。目前,测定氧化亚铁的溶样方式以氢氟酸-硫酸溶样体系为主,本文利用硫酸(1+1)和氢氟酸处理样品,过剩的氟用饱和硼酸络合,重点比较了溶样时间对重铬酸钾滴定法测定硅酸盐岩石和土壤中氧化亚铁的影响,实验结果表明,本法精密度和准确度都能满足DZ/T 0130.3-2006分析技术要求。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

封闭式电炉(天津拓至明实验仪器技术开发有

限公司,型号AP46A-50-3)。

硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$),氢氟酸($\rho=1.15\text{ g/mL}$),磷酸($\rho=1.69\text{ g/mL}$),硫酸(1+1)溶液,饱和硼酸溶液。所有试剂均为分析纯。

硫-磷混和酸:量取150 mL硫酸缓慢倒入700 mL水中,期间不停搅拌,冷却后加入150 mL磷酸,混匀,备用。

重铬酸钾标准滴定溶液 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.002\ 319\text{ mol/L}$:准确称取经105℃干燥2 h的重铬酸钾基准试剂1.364 8 g,溶解于水中,移入2 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。此溶液1 mL含1.000 0 mg氧化亚铁,即 $T(\text{FeO}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=1.000\ 0\text{ mg/mL}$ 。

二苯胺磺酸钠溶液(8 g/L):称取0.8 g二苯胺磺酸钠溶解于水中,加入2滴硫酸(1+1),用水稀释至100 mL,摇匀,备用。

1.2 实验试样

硅酸盐岩石国家一级标准物质GBW 07103(花岗岩)、GBW 07105(玄武岩)、GBW 07106(石英砂岩),均由地球物理地球化学勘察研究所(廊坊)制备;土壤国家一级标准物质GBW 07401(暗棕壤)、GBW 07402(栗钙土)、GBW 07448(棕漠土),均由地球物理地球化学勘察研究所(廊坊)制备。

1.3 分析方法

称取试样0.10~0.25 g置于铂坩埚中,用少量水润湿,加入10 mL硫酸(1+1),置于已升温的封闭式电炉上,加入3 mL氢氟酸,盖上坩埚盖,加热沸腾后,保持微沸状态(硅酸盐岩石样品保持0~2 min;土壤样品保持8~10 min),取下,立即将坩埚放入预先盛有200 mL含有15 mL硫-磷混和酸和25 mL饱和硼酸溶液的烧杯中,滴加2滴二苯胺磺酸钠溶液,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈稳定的紫色。

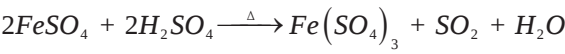
2 结果与讨论

2.1 溶样温度与时间选择

在溶样过程中溶液需保持微沸状态,若温度过低,达不到微沸的状态,溶样可能不完全,若温度过高,可能导致溶液喷溅,均可造成结果偏低。因此,溶样温度需根据电炉的情况预先调好,本实验是在封闭式电炉上进行,优点是受热均匀、控温好,电压在 100~110 V 之间为宜。

本文的溶样时间是指溶液沸腾后开始计时的时间。硅酸盐岩石和土壤样品溶样时间对比结果见表 1。从表 1 可以看出,硅酸盐岩石样品在沸腾后 0~2 min 之内取下滴定,滴定值与参考值一致,随着溶样时间的增加,滴定值逐渐降低,可能是因

为加热时间的延长发生了氧化反应,将二价铁氧化成了三价铁:



对土壤样品而言,当溶样时间达到 8 min 后滴定值才能与参考值吻合,在 10 min 后滴定值逐渐降低。溶样时间的长短对岩石和土壤样品的影响显而易见,土壤样品需要更长的时间溶样时间,可能是因为土壤样品成分复杂,里面含有硫化物、有机质等物质,需要更长的时间分解。因此,在实际操作中,硅酸盐岩石应在沸腾后里 2 min 内取下滴定,土壤样品应在沸腾 8~10 min 内取下滴定。

2.2 酸用量选择

目前,氢氟酸-硫酸溶样的重铬酸钾容量法是

表 1 溶样时间对岩石和土壤中氧化亚铁的影响
Table 1 The effect of sample dissolution time on ferrous oxide in rocks and soil

样品性质	标准物质	测定值/%		溶样时间/min								
		参考值/%	0	1	2	3	5	8	10	12	15	
岩石	GBW07103	1.03	1.04	1.05	1.02	0.97	0.92	0.86	0.81	-	-	
岩石	GBW07105	7.60	7.62	7.61	7.59	7.52	7.48	7.39	7.33	-	-	
岩石	GBW07106	0.62	0.62	0.63	0.61	0.58	0.55	0.53	0.48	-	-	
岩石	GBW07122	10.80	10.78	10.77	10.78	10.62	10.56	10.51	10.47	-	-	
土壤	GBW07401	1.27	1.01	1.07	1.14	1.16	1.20	1.28	1.29	1.21	1.15	
土壤	GBW07402	0.57	0.46	0.47	0.48	0.49	0.51	0.56	0.58	0.53	0.49	
土壤	GBW07448	1.40	1.21	1.24	1.25	1.29	1.31	1.42	1.39	1.36	1.29	

滴定氧化亚铁的首选方法,硫酸是一种强酸,在溶样过程中与氢氟酸一起能有效地溶解大多数硅酸盐岩石和土壤样品。氢氟酸与二氧化硅作用生成易挥发的四氟化硅以达到除硅的目的,但在溶液中由于氟离子能与铁(Ⅲ)反应生成稳定配合物而加快铁(Ⅱ)的氧化(《岩石矿物分析》编委会,2011),所以氢氟酸的用量不宜过大,实验表明,10 mL 硫酸(1+1)和 3 mL 氢氟酸足以溶解本法中的试样。

2.3 主要干扰及消除

硫化物和高价锰是影响氧化亚铁的主要干扰。硫化物主要存在于黄铁矿中,溶样时部分硫化物被酸分解放出硫化氢,可将三价铁还原为二价铁,导致氧化亚铁结果偏高;低价锰对氧化亚铁的测定没有影响,但当锰以高价形态存在时会氧化二价铁,导致结果偏低。氯化高汞能与硫化物形成难溶的 HgS·HgSO₄ 白色沉淀,在滴定亚铁时此化合物不消耗重铬酸钾滴定液,因此处理含硫化物试样时,可

在溶样过程中加入一定量的氯化高汞溶液;当高价锰大量存在时,可加入盐酸羟胺作为高价锰的选择性溶剂,亚铁不受影响。由于在一般的硅酸盐岩石和土壤中,硫化物和锰的含量都很低,干扰常常可忽略,在本试验中的所有国家标准物质中,没有发现干扰元素的影响。

2.4 精密度试验

选择国家一级标准物质 GBW07103、GBW07448 进行方法精密度试验(表 2)。同一实验室,由同一操作者使用相同的仪器,按本方法独立进行 10 次滴定,计算方法精密度。方法精密度满足 DZ/T0130 的分析技术要求,GBW07103、GBW07448 的相对标准

表 2 精密度
Table 2 Precision experiment

GBW 07103

偏差(RSD, $n=10$)分别是1.94%、1.78%。

3 结论

本文采用氢氟酸-硫酸体系溶样进行氧化亚铁的滴定,重点比较了硅酸盐岩石和土壤中氧化亚铁的溶样时间,结果表明溶样时间的影响较大,硅酸盐岩石和土壤样品分别在溶液完全沸腾0~2 min和8~10 min时滴定效果最佳,说明由于试样种类的不同,氧化亚铁的滴定存在差异,本方法的建立有助于在实际操作中更好地进行氧化亚铁的滴定。

在溶样过程中,铂金盖需留一点缝隙,不仅可以防止溶液沸腾时溅出,也可以帮助观察坩埚内沸腾的情况;分解样品时,氟离子与三价铁能生成稳定配合物而促使二价铁被氧化,因此氢氟酸的用量不宜过量;为防止氧化亚铁被氧化,样品分解后应迅速滴定,放置时间不宜过长;当样品中硫含量高时会造成氧化亚铁严重偏低,所以本法不适合含硫高的试样。

中文参考文献

卜道露,张志翔,熊韬,等. 2021. 碱熔-ICP-OES和XRF测定硅酸盐样品中主量元素的比较[J]. 应用化工, 50(增刊1):378-385.
车巨龙. 2022. 重铬酸钾滴定法测定球团矿中氧化亚铁含量的研

究[J]. 山西冶金, 195(1):89-90, 95.

陈丽春. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰岩样品中氧化钾、氧化钠的方法改进[J]. 福建分析测试, 2023, 32(6):55-59.

李婵贞. 2022. X射线荧光光谱法 硅酸盐岩石主成分测定的探讨及建议[J]. 四川有色金属, (2):48-51.

林桂芝. 2022. X射线荧光光谱法测定硅酸盐岩石中主量成分结果异常时的质量控制[J]. 理化检验(化学分册), 58(2):216-219.

凌进中. 1984. 硅酸盐岩石中氧化亚铁的分析方法[J]. 理化检验(化学分册), 4:53-55.

潘涵香, 胡超涌, 王红梅, 等. 2007. 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, 26(3):198-200.

秦海娜, 尚世超, 耿丽婵, 等. 2023. 熔融制片-X射线荧光光谱法测定碳酸盐岩石中主量元素[J]. 分析仪器, (3):64-68.

秦立俊, 郑光煜, 王通胜, 等. 2011. 硫酸亚铁铵容量法测定铬铁石中氧化亚铁[J]. 山东化工, (40):46-48.

帅林阳, 卜道露, 成俊烨. 2021. 硅酸盐岩石中氧化亚铁量测定方法的改进[J]. 辽宁化工, 50(7):1102-1105.

王兢, 袁伟哲, 王佳丽, 等. 2015. X荧光光谱法测定岩石、土壤、水系沉积物中的主量元素[J]. 吉林地质, 34(4):129-131.

王娜. 2016. 超基性岩中氧化亚铁的测定[J]. 新疆有色金属, 39(6):59-60.

王旭刚, 孙丽蓉, 张颖蕾, 等. 2018. 豫西旱作褐土剖面土壤的氧化铁还原与亚铁氧化特征[J]. 土壤学报, 55(5):1199-1211.

《岩石矿物分析》编委会. 2011. 岩石矿物分析(第四版第二分册)[M]. 北京:地质出版社.

姚成虎. 2021. 重铬酸钾滴定法测定金属化球团中氧化亚铁含量[J]. 安徽冶金科技职业学院学报, 31(1):9-11.

张珂, 马明, 马龙, 等. 2018. 电位滴定法测定铁矿石中氧化亚铁[J]. 冶金分析, 38(5):66-71.

(上接本期第96页)

文俊, 李占斌, 郭相平, 等. 2010. 水土保持学[M]. 北京:中国水利水电出版社.

汪朝霞, 吴娇. 2022. 三峡库区生态系统服务功能重要性评价及其空间分布研究[J]. 三峡生态环境监测, 7(1):8-14.

吴英迪, 蒙古军. 2022. 中国自然资源生态服务重要性评价与空间格局分析[J]. 自然资源学报, 37(1):17-33.

王冲, 张景, 彭博, 等. 2023. 基于“双评价”的国土空间格局优化研究——以江西省安远县为例[J]. 华北地质, 46(2):69-78.

王跃, 刘家福, 周林鹏, 等. 2023. 基于AHP-SPCA熵权模型的松花江流域生态脆弱性时空演变及预测[J]. 水土保持通报, 43(2):212-219+360.

徐新良. 2017. 中国气象要素平均状况空间插值数据集[DS/OL]. 资源环境科学数据注册与出版系统.

徐新良. 2018. 中国年度植被指数(NDVI)空间分布数据集[DS/OL]. 资源环境科学数据注册与出版系统.

杨帆, 李纯斌, 吴静, 等. 2020. 基于生态系统服务功能重要性及生态敏感性分析的生态空间分布与保护方向研究[J]. 国土