

文章编号: 0254 - 5357(2009)04 - 0394 - 03

邻二氮菲分光光度法测定赤泥和石灰石混匀度

李 令¹, 朱云勤^{1*}, 张 菊¹, 刘凯萍², 孟铁宏¹, 江 鸥¹

- (1. 贵州大学理学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州平坝宏大铝化工有限公司, 贵州 安顺 561108)

摘要: 用盐酸提取赤泥和石灰石的混合料后, 通过邻二氮菲分光光度法测定提取液中铁含量, 进而求得混合料中氧化铁的质量分数, 以此来衡量混匀度。结果表明, 该法与重铬酸钾法比较, 精密度和准确度均无显著性差异, 测定混匀度的相对误差在±2%, 且方法简便、快速、准确、对环境友好, 可用于生产实时监控。

关键词: 邻二氮菲; 分光光度法; 赤泥; 石灰石; 混匀度

中图分类号: O657.2 **文献标识码:** B

Determination of Mixedness Degree of Red Mud and Limestone by Spectrophotometry with 1,10-Phenanthroline

LI Ling¹, ZHU Yun-qin^{1*}, ZHANG Ju¹, LIU Kai-ping², MENG Tie-hong¹, JIANG Ou¹

- (1. College of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. Guizhou Pingba Hongda Aluminates Chemicals Company Limited, Anshun 561108, China)

Abstract: A method for the determination of mixedness degree of red mud and limestone by spectrophotometry with 1,10-phenanthroline was developed. The mixture of red mud and limestone was dissolved by hydrochloric acid, and iron content in the sample solution was determined by spectrophotometry with 1,10-phenanthroline. The mass fraction of Fe₂O₃ in the mixture was calculated and used as a representation of mixedness degree. The results of the study show that the new method provides similar precision and accuracy for the mixedness degree determination with the dichromate titration method with relative errors of about 2%. The new method also provides the advantages of simple operation, more efficiency, environment-friendly and is in favor of real-time monitoring in production.

Key words: 1,10-phenanthroline; spectrophotometry; red mud; limestone; mixedness degree

赤泥是氧化铝生产的碱性废弃物, 排放量大, 污染严重, 其综合利用是一个世界性难题, 一般都是将赤泥改性后再进行利用^[1-2]。贵州大学-贵州平坝宏大铝化工有限公司技术开发中心将拜耳法赤泥和石灰石按一定配比在一定温度下烧结改性后, 对其中的铝、碱进行回收, 取得了很好的成效。赤泥和石灰石混合料(简称混合料)的混合均匀程度(简称混匀度)直接影响回收率, 因此混匀度的准确测定对实际生产具有重要指导意义。以混合料中氧化铁的含量(质量分数)来衡量混匀度未见文献报道。混合料中的常量铁可采用重铬酸钾法^[3]进行测定, 简便快速, 准确度高, 但由于需要使用 HgCl₂, 污染环境, 现已逐渐被无汞定铁法、光度法等取代^[3-10]。本文采用 1,10-邻二氮菲分光光度法测定混合料中氧化铁的含量(质量分数)以衡量混匀度, 力求寻找一种快速、简便、准确、对环境友好, 并能对生产进行实时监控的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

722 型分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司); FA2004 分析天平。

1,10-邻二氮菲-盐酸羟胺-乙酸-乙酸钠混合液: 称取 100 g 无水乙酸钠和 5 g 盐酸羟胺, 分别溶于水; 称取 0.25 g 1,10-邻二氮菲溶于 15 mL 乙酸中, 将 3 种溶液混合, 用水稀释至 1 L。

铁标准溶液: 称取一定量经高温灼烧过的高纯 Fe₂O₃, 用 HCl 加热溶解, 用水稀释配制成 0.1000 mg/mL 的标准溶液。

所用试剂除标明外, 均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

称取 0.70 g(精确至 0.0001 g)混合料(取自贵州平坝宏大铝化工有限公司), 置于 250 mL 烧杯中, 加入 50 mL

收稿日期: 2008-09-12; 修订日期: 2008-12-29

基金项目: 贵州省重点技术创新项目——赤泥综合利用技术研发资助(081016)

作者简介: 李令(1985-), 男, 湖南衡阳人, 在读硕士研究生, 主要从事资源化工、分析化学研究。E-mail: lilingle19851216@163.com。

通讯作者: 朱云勤(1951-), 男, 湖南衡阳人, 教授, 主要从事分析化学、资源化工研究。E-mail: qinzhushu5152@sina.com。

3 mol/L HCl 作为提取液,盖上表面皿,在电炉上微沸加热 45 min,取下,置于冷水中冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,以酸性水(pH≈4 的 HCl 溶液)洗涤烧杯 3 次,洗涤液并入容量瓶,定容,摇匀,放置 5 min,干过滤(弃去最初 15~20 mL)得分析液。取 1.00 mL 分析液置于 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 1,10-邻二氮菲-盐酸羟胺-乙酸-乙酸钠混合液,定容,摇匀,用 1 cm 比色皿,以酸性水为参比,于波长 510 nm 处测定吸光度,计算混合料中 Fe_2O_3 的含量(质量分数)来衡量混匀度。

2 结果与讨论

2.1 提取条件的选择

2.1.1 样品称样量

考察样品称样量对吸光度测定的影响,以确定样品称样量的范围。称取系列不同质量赤泥,提取后进行测定,以吸光度(A)对样品质量(m)作图(见图 1)。当赤泥量在 0~0.70 g 时,线性相关系数为 0.9998,这说明在 HCl 充足的情况下,赤泥中铁离子的溶出率不变。由此可以得出,当称样量<0.70 g 时,采用 HCl 溶样进行实验是完全可行的,而不必采用碱熔样或混合酸溶样;并且在测定混匀度时,混合料称样量应根据配比相应变化,使混合料中赤泥质量约为 0.50 g,此时吸光度在 0.5 左右,读数误差小,准确度高。

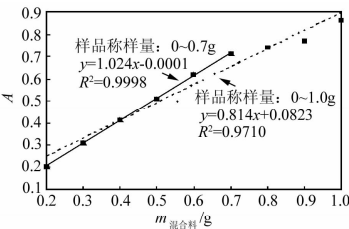


图 1 样品称样量对铁测定的影响

Fig. 1 Effect of the sample test proton weight on iron determination

2.1.2 盐酸浓度

考察 HCl 浓度对铁离子溶出率的影响。称取 0.70 g 赤泥 13 份,加入 50 mL 不同浓度的 HCl,提取后进行测定。图 2 结果表明,在 HCl 浓度达到 3 mol/L 时,吸光度趋于稳定,说明铁离子溶出率趋于稳定。

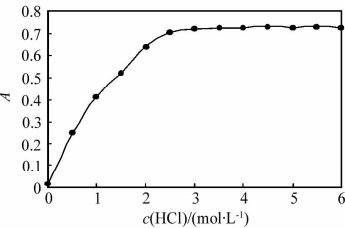


图 2 HCl 浓度对铁测定的影响

Fig. 2 Effect of concentration of hydrochloric acid on iron determination

2.1.3 盐酸用量

考察 HCl 用量对铁离子溶出率的影响。称取 0.70 g 赤泥 10 份,加入不同体积的 3 mol/L HCl,提取后进行测定。表 1 结果表明,在 3 mol/L HCl 体积达到 30 mL 的情况下,吸光度趋于稳定,说明此时铁离子溶出率趋于稳定。为防止在煮沸过程中造成酸蒸发过多而导致产生胶状物影响过滤并对铁离子产生吸附,所以本实验选取 HCl 用量为 50 mL。

表 1 HCl 用量对铁测定的影响

Table 1 Effect of volume of hydrochloric acid on iron determination			
$V(\text{HCl})/\text{mL}$	吸光度 A	$V(\text{HCl})/\text{mL}$	吸光度 A
15	0.719	40	0.728
20	0.718	45	0.724
25	0.711	50	0.727
30	0.724	55	0.725
35	0.730	60	0.729

2.1.4 提取温度

考察提取温度对铁离子溶出率的影响。称取 0.70 g 赤泥 3 份,一份在常温下(25 ± 5)℃放置搅拌 45 min,一份置于(50 ± 5)℃电炉上微热搅拌 45 min,一份置于电炉上微沸 45 min,提取后进行测定,铁的吸光度分别为 0.344、0.438、0.726。这表明为了使铁离子充分溶出,必须在加热煮沸的情况下进行提取;否则测定结果严重偏低,导致对混匀度误判。

2.1.5 提取时间

考察提取时间对铁离子溶出率的影响。称取 0.70 g 赤泥 6 份,提取后进行测定。表 2 结果表明,在提取时间达到 45 min 时,吸光度基本趋于稳定,铁离子的溶出率趋于稳定。为了达到快速测定的效果,提取时间控制为 45 min 即可。

表 2 提取时间对铁测定的影响

Table 2 Effect of dissolving time on iron determination			
$t_{\text{提取}}/\text{min}$	吸光度 A	$t_{\text{提取}}/\text{min}$	吸光度 A
15	0.702	60	0.726
30	0.719	75	0.732
45	0.730	90	0.734

2.2 石灰石量的影响

测定混匀度时,若固定混合料称样量,则混合料配比不同时,石灰石的量也不同,故有必要考察石灰石量对铁离子溶出的影响。

固定赤泥称样量为 0.50 g,加入不同量的石灰石,提取后进行测定,计算赤泥中 Fe_2O_3 的含量(质量分数)。表 3 结果表明,测定 Fe 的精密度为 0.63%,结果稳定,故当 $m_{\text{赤泥}}:m_{\text{石灰石}}$ 在 1:0.2~1:0.6 时,石灰石不影响赤泥中铁离子的溶出。

2.3 线性范围

取 0.1000 mg/mL 铁标准溶液 1、2、3、4、5、6 mL 分别置于一系列 100 mL 容量瓶中,以蒸馏水为参比,进行测定。

回归方程为 $A = 0.1339\rho + 0.0036$, $r = 0.9999$, 线性范围为 $0 \sim 0.006 \text{ mg/mL}$ 。

表 3 石灰石量对铁测定的影响

Table 3 Effect of limestone dosage on iron determination

$m_{\text{赤泥}}:m_{\text{石灰石}}$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$m_{\text{赤泥}}:m_{\text{石灰石}}$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$
1:0.2	7.75	1:0.5	7.81
1:0.3	7.73	1:0.6	7.84
1:0.4	7.75		

2.4 精密度和准确度

人工制取混合料(0.50 g 赤泥 + 0.20 g 石灰石)5 份,提取后采用重铬酸钾法和本法分别进行测定,结果见表 4。测定数据通过 F 、 t 检验^[4]可知,两种方法的精密度、准确度均无显著性差异。

表 4 分析结果对照

Table 4 Comparison of analytical results

測定方法	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$						RSD/%
	分次測定値					平均値	
本法	7.82	7.72	7.82	7.81	7.75	7.78	0.62
重鉻酸鉀法	7.76	7.68	7.75	7.74	7.70	7.73	0.45

2.5 回收率

表 5 加标回收试验结果表明,本法用于混合料中铁的测定,准确度完全达到要求。

表 5 加标回收试验

Table 5 Recovery tests of the method

$m_{\text{试样}}/\text{mg}$		回收率 $R/\%$	$m_{\text{试样}}/\text{mg}$		回收率 $R/\%$
加标量	测定量		加标量	测定量	
0.0500	0.0488	97.7	0.2000	0.2012	100.1
0.1000	0.1041	104.1	0.2500	0.2445	97.8
0.1500	0.1512	100.1			

3 混匀度的测定

在例行分析中,批量赤泥中 Fe_2O_3 的质量分数存在一个相对固定值 w 。为使混匀度测定快速,计算方便,固定混合料称样量为 m ,当测得混合料中 Fe_2O_3 含量(质量分数) w' 时,可以推出配比计算公式:

$$\frac{m_{\text{赤泥}}}{m_{\text{石灰石}}} = \frac{\frac{w' \times m}{m - \frac{w' \times m}{w}}}{\frac{w}{w - w'}} = \frac{w'}{w - w'}$$

（1）

将配比转换为 $m_{\text{赤泥}}:m_{\text{石灰石}} = 1:x$ 形式,则

$$x = \frac{w}{w'} - 1$$

（2）

由于本实验对赤泥改性采用的配比 $m_{\text{赤泥}}:m_{\text{石灰石}} = 1:0.4$,为使赤泥量约 0.50 g,故在测定混匀度时,将混合料

称样量固定为 0.70 g,提取后测定,计算出混合料中 Fe_2O_3 质量分数 w' 。以式(2)计算出 x ,从而确定混匀度,指导生产。

为检验式(2)的准确性,人工制取 5 份赤泥和石灰石不同配比的混合料,提取后测定,计算 w' 。以表 4 光度法测定结果 7.78 作为 w ,采用式(2)计算 x ,进行对比。表 6 结果表明,该法衡量混匀度的相对误差(RE)在 $\pm 2\%$,完全满足赤泥和石灰石配料精度要求,所以该方法可用来进行生产实时监控。

表 6 混匀度测定

Table 6 Analytical results of mixedness degree

配比	$m_{\text{赤泥}}/\text{g}$	$m_{\text{石灰石}}/\text{g}$	A	w'	x	相对误差 RE/%
1:0.30	0.5385	0.1615	0.556	5.97	0.303	1.06
1:0.35	0.5185	0.1815	0.534	5.74	0.355	1.54
1:0.40	0.5000	0.2000	0.519	5.58	0.394	-1.43
1:0.45	0.4828	0.2172	0.500	5.37	0.449	-0.27
1:0.50	0.4667	0.2333	0.486	5.22	0.490	-1.92

4 结语

采用 1,10-邻二氮菲光度法测定混合料中铁的含量来衡量混匀度,方法操作简便、快速,精密度高,结果准确,而且可以同时测定多个样品。1,10-邻二氮菲光度法代替重铬酸钾有汞定铁法,消除了使用 HgCl_2 带来的环境污染。1,10-邻二氮菲光度法衡量混匀度能对生产进行实时监控,满足配料精度要求,是一种切实可行的有效方法。

5 参考文献

[1] 韩毅,王京刚,唐明述.用改性赤泥吸附废水中的六价铬[J].化工环保,2005,25(2):132-136.

[2] 于华通,陈明,谭科艳,冯流,曹晓娟.用赤泥去除酸性矿井水中重金属污染物的初步研究[J].岩矿测试,2006,25(1):45-48.

[3] 武汉大学.分析化学实验[M].北京:人民教育出版社,1978:89-91,92-94.

[4] 武汉大学.分析化学[M].4版.北京:高等教育出版社,2000:162,251-254.

[5] 杜超,申德君,龙星宇,陆安会.“重铬酸钾法测定铁矿石中铁的含量”实验的改进[J].贵阳学院学报:自然科学版,2006(1):34-35.

[6] 刘琴琴,李又红,冯永兰,莫运春,屈景年.亚硫酸钠-硫酸铈滴定法测铁及小型化学实验探讨[J].大学化学,2006,21(5):37-40.

[7] 王瑞斌.无汞定铁新方法[J].新技术新工艺,1993(4):39-40.

[8] 王瑞斌.盐酸羟胺-重铬酸钾无汞滴定法测定铁矿石中铁[J].冶金分析,2005,25(4):89-90.

[9] 潘涵香,胡超涌,王红梅,马仲武.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):89-90.

[10] 黄兰芳,汪炳武.全差示光度法测定水土壤沉积物中铁[J].理化检验:化学分册,1997,33(7):324-325.