

邻菲啰啉分光光度法测定络合铁 脱硫液中铁的含量

祁极冰^{1,2}, 刘有智^{1,2*}, 罗莹^{1,2}, 张中哲^{1,2}

(1. 中北大学 山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西 太原 030051;
2. 超重力化工过程山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要:以邻菲啰啉为显色剂, 采用紫外-可见分光光度计测定 Fe-NTA 体系中全铁、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度。分别考察了 Fe-NTA 脱硫液中的络合比例、温度、电解质浓度等因素对溶液吸光度的影响。结果表明, 当 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+})=1.5:1$, 温度为 298 K 时, 脱硫液吸光度值有最大响应值, 脱硫液中电解质 NaCl 的浓度为 0~0.2 mol/L 对铁离子的吸光度没有显著影响。在上述条件下, 波长为 512 nm 处得到 Fe-NTA 脱硫液的标准曲线方程为: $A=0.00239+0.0116c$, $R^2=0.9995$ 。铁离子检测适用范围为 20~200 $\mu\text{mol/L}$, 根据标准曲线方程可计算 Fe-NTA 脱硫体系中全铁、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的浓度。

关键词: 紫外-可见分光光度计; 邻菲啰啉; 络合铁; 吸光度

中图分类号: TQ014

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0187-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.046

Determination of iron content in chelated iron desulphurization solution by phenanthroline spectrophotometry

QI Ji-bing^{1,2}, LIU You-zhi^{1,2*}, LUO Ying^{1,2}, ZHANG Zhong-zhe^{1,2}

(1. Research Center of Shanxi Province for High Gravity Chemical Engineering and Technology,
North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Province Key Laboratory of
Higee-Oriented Chemical Engineering, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The concentration of total iron, chelated ferrous ion and chelated ferric iron of Fe-NTA system are determined by UV-Vis spectrophotometer with the chromogenic agent phenanthroline. The effect of the complex proportion of Fe-NTA, temperature and electrolyte concentration are investigated. The results show that, when $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+})=1.5:1$ and $T=298\text{ K}$, the absorbance of the desulfurization solution has the maximum response value. The concentration of the electrolyte NaCl has no significant effect on the absorbance. Under the above conditions, standard curve equation of Fe-NTA obtained at 512nm is shown as follows: $A=0.00239+0.0116C$, $R^2=0.9995$. The detection range of iron ion is 20-200 $\mu\text{mol/L}$. According to the standard curve equation, the concentration of total iron, chelated ferrous ion and chelated ferric iron can be calculated.

Key words: UV-Vis spectrophotometer; phenanthroline; chelated iron; absorbance

铁是一种重要的工业原料,也是人体内重要的微量元素之一。目前,铁(Ⅲ)的测定方法有多种,其中分光光度法因灵敏快速、成本低廉、操作简单等优点而成为检测铁(Ⅲ)最常用的方法之一^[1]。

分光光度法测定铁(Ⅲ)是利用铁(Ⅲ)的化学活性,使某些试剂显色或褪色,根据吸光度与铁浓度的线性关系测定铁(Ⅲ)的含量。与铁直接进行显色反应的试剂主要包括邻菲啰啉、苯基荧光酮类、磺基水杨酸等^[1-6]。邻菲啰啉是典型的测定铁的试剂。邻菲啰啉法通过氮原子配位与铁(Ⅱ)形成稳定的五元环橙红色螯合物,此络合物在 512 nm 有一

最大吸收峰 $\epsilon=1.1\times 10^4$, 在 pH 为 2~9 时生成橙红色的络阳离子,可用于检测络合铁中铁离子的浓度^[7]。在波长为 512 nm 处,吸光度值与 Fe^{3+} 浓度呈正比,由此建立了许多测定痕量铁的光度分析法体系。

目前,络合铁法是一种重要的可再生的 H_2S 脱除技术。络合铁的浓度是催化剂筛选的主要依据,也是表征脱硫液脱硫及再生性能的主要参数^[8-9]。但是,络合铁脱硫液成分复杂,目前对络合铁浓度的测定方法的研究比较少。郭峰^[10]采用重铬酸钾滴定法测定络合铁脱硫液中亚铁及全铁含量,但由于

收稿日期:2015-06-19

作者简介:祁极冰(1989-),女,硕士生,研究方向为络合铁法脱硫的研究, zbdxqjb@126.com;刘有智(1958-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为超重力场中多相流质与化学反应, 通讯联系人, lyzzhongxin@126.com。

在强酸条件下,脱硫液中不同形态的铁可与重铬酸钾发生氧化还原反应,很难精确测定体系中的络合铁浓度。而且滴定法本身存在一些缺点,滴定终点显色有时不易观察到。刘有智^[11]以磺基水杨酸与铁络合,研究了磺基水杨酸合铁(Ⅲ)的测定方法,这是目前关于络合铁浓度的测定方法较为详细的介绍。罗莹等^[12]以磺基水杨酸合铁(Ⅲ)为研究对象,采用邻菲罗啉法进行铁离子浓度检测,在 512 nm 下测体系吸光度,显色剂邻菲罗啉用量为 10 mL(邻菲罗啉质量浓度为 0.1 g/L),显色稳定时间为 30 min。但是这些研究中没有涉及络合铁脱硫液中电解质浓度、络合剂与 Fe^{3+} 的摩尔比等对吸光度的影响。

笔者建立了一种快速、有效测定 Fe-NTA 络合铁脱硫液中全铁、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度的紫外-可见分光光度法。采用邻菲罗啉为显色剂,抗坏血酸为还原剂,以试剂空白作参比,在 512 nm 处测定体系吸光度,重点考察 Fe-NTA 的络合比例、温度、电解质浓度对吸光度的影响,并根据该条件下的铁离子标准曲线计算 Fe-NTA 络合铁脱硫液中全铁、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

三氯化铁,天津市天力化学试剂有限公司生产;次氨基三乙酸(NTA),东京化成工业株式会社生产;邻菲罗啉,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产;抗坏血酸,天津市瑞金特化学品有限公司生产;无水乙酸钠,天津市光复科技发展有限公司生产;冰乙酸,天津市光复科技发展有限公司生产;无水乙醇,天津市光复科技发展有限公司生产;氯化钠,天津市光复科技发展有限公司生产。以上试剂均为分析纯。

L5 型紫外-可见分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司生产;AUY120 电子天平,日本岛津生产;HH-S 数显恒温水浴锅,上海艾牧生物科技有限公司生产;pHS-3C 型 pH 计,上海仪电分析仪器有限公司生产。

1.2 实验方法与步骤

1.2.1 测量方法

络合铁脱硫液中含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 。用紫外-可见分光光度计在波长 512 nm 处测定体系吸光度,建立 $Abs-C$ 标准曲线,可直接计算出络合物中的全铁

浓度和 Fe^{2+} 浓度,由 $c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{全铁}} - c_{\text{Fe}^{2+}}$ 推算出 Fe^{3+} 的浓度。

全铁的测量:先向容量瓶中加入 20 mL pH 为 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,然后加入待测样品,再加入 5 mL 质量浓度为 20 g/L 的抗坏血酸溶液,抗坏血酸将脱硫液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,摇匀后加入 10 mL 质量浓度为 1 g/L 的邻菲罗啉溶液,用蒸馏水定容至 100 mL,测出吸光度,根据标准曲线方程,即可求得全铁浓度。

Fe^{2+} 的测量:先向容量瓶中加入 20 mL pH 为 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,然后加入待测样品,摇匀后加入 10 mL 质量浓度为 1 g/L 的邻菲罗啉溶液,用蒸馏水定容至 100 mL,测出吸光度,根据标准曲线方程,即可求得 Fe^{2+} 浓度。

1.2.2 溶液的配制

准确称取 0.270 5 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),用去离子水充分溶解后移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度线,此溶液铁离子浓度为 0.01 mol/L。

准确称取 0.191 g NTA,用去离子水充分溶解后移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度线,此溶液 NTA 浓度为 0.01 mol/L。

按 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1:1, 1.1:1, 1.2:1, 1.3:1, 1.4:1, \dots, 1.8:1, 1.9:1, 2:1$ 配制 Fe-NTA 溶液。

2 实验结果与讨论

2.1 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+})$ 对吸光度的影响

根据上述实验方法分别配制 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1:1, 1.1:1, 1.2:1, 1.3:1, 1.4:1, \dots, 1.8:1, 1.9:1, 2:1$ 的 Fe-NTA 络合体系,在 512 nm 处,以邻菲罗啉为显色剂,抗坏血酸为还原剂,考察络合剂与 Fe^{3+} 的摩尔比对脱硫体系吸光度值的影响。实验结果如图 1 所示。

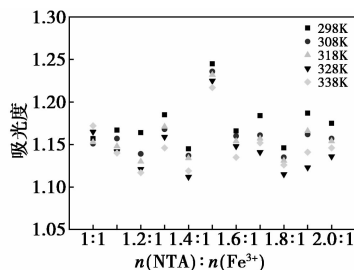


图 1 络合剂与铁离子的摩尔比对吸光度的影响

由图 1 可知,当溶液温度在 298 ~ 338 K 内, $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+})$ 的比值从 1:1 增大到 2:1 时,吸光

度值的范围为 1.1 ~ 1.25; 当 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1.5:1$ 时, 不同温度下的溶液吸光度都达到最大值。文献[13]中报道, NTA 与铁离子的最佳摩尔比为 1.1:1 ~ 2:1。笔者对 NTA 与铁离子的摩尔比在 1:1 ~ 2:1 范围内的研究表明, 温度在 298 ~ 338 K 时, 最佳的络合剂与铁的摩尔比为 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1.5:1$ 。这与文献中报道的络合剂适当过量的观点一致, 当 NTA 的浓度大于铁离子浓度时, 过量的络合剂包围了溶液中 Fe^{3+} , 铁离子可被完全络合, 满足络合铁脱硫液对催化剂的浓度要求。

2.2 温度对吸光度的影响

实验中, 配制 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1.5:1$ 的 Fe-NTA 溶液, 在 512 nm 处, 考察温度(298, 303...333, 338 K)对脱硫体系吸光度的影响, 实验结果如图 2 所示。

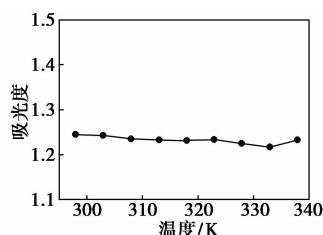
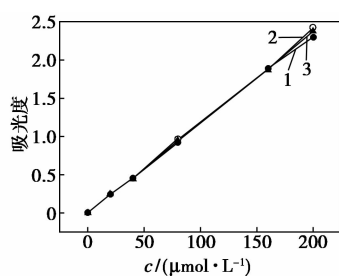


图2 温度对吸光度的影响

由图 2 可知, 对于 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+})$ 一定的溶液, 随着温度从 298 K 增大至 338 K, 脱硫液的吸光度值处于 1.2 ~ 1.3 之间, 吸光度值浮动范围较小, 表明温度对脱硫液的吸光度无显著影响。从长期运行成本角度出发, 选择脱硫液温度 $T = 298$ K。

2.3 电解质 NaCl 的浓度对吸光度的影响

实验中, $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1.5:1$, $T = 298$ K, $c(\text{Fe}^{3+})$ 分别为 20、40、80、160、200 $\mu\text{mol/L}$, 依次考察电解质 NaCl 浓度(0、0.1、0.2 mol/L)对 Fe-NTA 脱硫体系吸光度的影响, 实验结果如图 3 所示。



1— $c(\text{NaCl}) = 0$ mol/L; 2— $c(\text{NaCl}) = 0.1$ mol/L;
3— $c(\text{NaCl}) = 0.2$ mol/L

图3 电解质 NaCl 的浓度对吸光度的影响

由图 3 可知, 溶液中电解质 NaCl 的浓度为 0、0.1、0.2 mol/L 时, 脱硫体系吸光度值无明显区别。由此可知, 脱硫液中电解质的浓度对吸光度影响很小, 脱硫液中电解质 NaCl 浓度为 0 ~ 0.2 mol/L 时, 在 512 nm 波段不吸收紫外线, 没有光谱干扰。Simon^[14] 也指出, 电解质 NaCl 在 512 nm 波段无光谱干扰, 与笔者的研究结论一致。

根据上述研究结果, 分光光度法测定脱硫液中铁离子浓度的适宜条件为: 在 512 nm 时, 1 g/L 的邻菲罗啉 10 mL, pH 为 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 20 mL, 20 g/L 的抗坏血酸 5 mL, $T = 298$ K, 显色时间为 30 min, 最佳的络合剂与铁的摩尔比为 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1.5:1$, 电解质 NaCl 的浓度范围为 0 ~ 0.2 mol/L。

2.4 建立 Fe-NTA 标准曲线

根据上述结果, 建立 Fe-NTA 脱硫体系中铁离子标准曲线, 如图 4 所示。

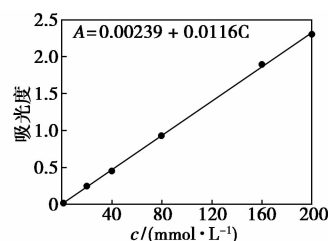
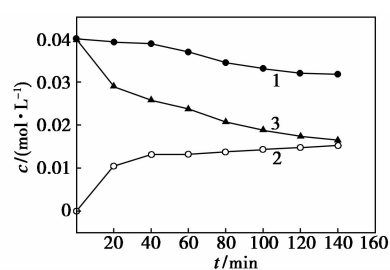


图4 Fe-NTA 标准曲线

实验中, Fe-NTA 脱硫体系 Fe^{3+} 的标准曲线方程为: $A = 0.00239 + 0.0116c$, 线性相关度 $R^2 = 0.9995$, 以下实验均采用标准曲线计算 Fe^{3+} 浓度。

2.5 吸收过程中全铁、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度的变化

以上述结果为基础, 采用初始 Fe^{3+} 浓度为 0.04 mol/L 的 Fe-NTA 脱硫溶液吸收硫化氢, 实时测定吸收过程中全铁浓度、 Fe^{2+} 浓度和 Fe^{3+} 浓度, 结果如图 5 所示。



1—全铁浓度; 2— Fe^{2+} 浓度; 3— Fe^{3+} 浓度

图5 吸收过程中全铁、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度随时间的变化

由图 5 可知,当全铁浓度为 0.04 mol/L,在脱硫过程中,溶液中的 Fe^{3+} 浓度逐渐减小, Fe^{2+} 浓度逐渐增大。脱硫过程中由于络合剂降解,全铁存在一定损耗,故全铁浓度呈下降趋势,但在 0 ~ 140 min 内, $c_{\text{全铁}} = c_{\text{Fe}^{2+}} + c_{\text{Fe}^{3+}}$ 。因此,邻菲罗啉紫外-可见分光光度法可实时检测 Fe-NTA 脱硫液中的铁离子浓度,适用于快速检测铁离子浓度。

3 结论

在波长为 512 nm 处建立邻菲罗啉紫外-可见分光光度法检测 Fe-NTA 脱硫体系的铁离子浓度,结论如下:

(1) 适宜的实验条件为:1 g/L 的邻菲罗啉 10 mL,pH 为 4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 20 mL,温度 $T = 298 \text{ K}$,最佳的络合剂与铁的摩尔比为 $n(\text{NTA}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1.5:1$,电解质 NaCl 浓度为 0 ~ 0.2 mol/L。

(2) Fe^{3+} -NTA 的标准曲线方程为: $A = 0.00239 + 0.0116c$,线性相关度 R^2 为 0.9995。

(3) 该方法可快速、实时、有效地检测 Fe-NTA 脱硫液中的全铁浓度、 Fe^{2+} 浓度和 Fe^{3+} 浓度。

参考文献

- [1] 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.
- [2] David Meyer,Ralf D Prien,Olaf Dellwing, et al. In situ determination of iron(III) in the anoxic zone of the central baltic sea using ferene as spectrophotometric reagent[J]. Marine Chemistry,2012,

130/131:21-27.

- [3] 刘希洋. 邻菲罗啉分光光度法测定海水中全铁[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(4):49-50.
- [4] 刘辉,田亚红. 邻菲罗啉分光光度法测定蔬菜中铁的含量[J]. 化学与生物工程,2008,25(3):77-78.
- [5] 陈萍,陈俊杰,葛亚明,等. 分光光度法测定血清铁含量[J]. 光谱实验室,2012,29(3):1645-1648.
- [6] 斯琴格日乐,恩德,季倩祎,等. 怀地黄中微量铁的测定[J]. 广东微量元素科学,2011,18(7):40-44.
- [7] 陈国珍,黄智贤,刘文远,等. 紫外-可见分光光度法[M]. 北京:原子能出版社,1987:164-166.
- [8] McManus D,Martell A E. The evolution, chemistry and applications of chelated iron hydrogen sulfide removal and oxidation processes[J]. J Mol Catal A,1997,117:289-297.
- [9] Harrup M K,Hill C L. Polyoxometalate catalysis of the aerobic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur[J]. Inorg Chem,1994,33:5448-5455.
- [10] 郭峰. 络合铁法脱除 H_2S 工艺的研究[D]. 北京:中国石油大学,2007.
- [11] 刘有智,高海茹,潘红霞. 铁基脱硫剂中络合铁浓度的测定方法研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工),2010,35(4):75-78.
- [12] 罗莹,刘有智,祁贵生,等. 紫外可见分光光度法测定络合铁离子浓度[J]. 天然气化工(C1 化学与化工),2013,38(5):75-78,84.
- [13] Girish M Deshmukh,Aparna Shete,Deepali M Pawar. Oxidative absorption of hydrogen sulfide using iron-chelate based process:Chelate degradation[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2013,88(3):432-436.
- [14] Piché S. Kinetic studies about the oxidation of hydrogen sulfide with iron aminopolycarboxylate complexes in presence of dissolved oxygen[D]. Québec:Laval University,2006. ■

林德为高品质金属加工用户提供气体解决方案

随着“工业 4.0”概念和“中国制造 2025”目标的推出,中国的工业制造将加速产业升级的步伐。其中,高品质的金属部件和产品加工水平将决定产业升级的高度,而作为基本工艺的焊接/切割水平对于金属成品的品质更起着关键作用。全球领先的综合性气体和工程公司——林德集团,正致力于将满足不同行业需求的焊接/切割气体解决方案引入中国。

2015 年 12 月 15 日,林德公司发布消息,面对不断扩大且细分的中国焊接市场,林德针对不同焊接材质,推出了一系列代表世界领先水平的焊接保护气解决方案,不但能够提高金属加工的品质,更能够通过节省工序或耗材的方式,为客户降低成本,提高投资回报率。

除了用途广泛的铁基焊接材料,还有铝合金、铜合金和钛合金等广泛应用于汽车、发电和石化行业等领域的非铁

基材料。林德推出的万焊刚 VARIGON® 解决方案就是针对这些材料的保护利器。由于它们很容易氧化,且对于水气以及焊缝中的杂质非常敏感,而万焊刚 VARIGON® 恰能有效抑制这些影响焊接品质的因素,使非铁基材料得到完美的焊接效果,并能为客户节约预热的费用和时间。

在金属切割领域,激光切割作为一种柔性加工技术,具有高精度、高效率、热变形小和适应性强等优点。林德的 LASERLINE® 激光切割气体解决方案正在广泛为中国用户所采用,上海电器厂实业有限公司就是其中之一,该公司利用这一气体解决方案进行冷轧钢板和不锈钢板的加工,超高纯度的气体不但提供了切割效率,显著减少了切割面的氧化及不锈钢变色等问题,而增强了工件的耐腐蚀性,延长了使用寿命。(胡笑菲)