

用1,10-二氮杂菲分光光度法测定沉淀法白炭黑中的铁含量

李志澄

(河南轮胎厂, 焦作 454159)

摘 要

提出并研究了使用1,10-二氮杂菲分光光度法测定沉淀法白炭黑中铁含量的分析方法。其具体步骤为:首先用氢氟酸处理试样,使沉淀法白炭黑(二氧化硅)转化成四氟化硅气体逸出。而后在pH为4~5条件下,用盐酸羟胺处理剂将残留液中的三价铁离子还原成二价铁离子,加入1,10-二氮杂菲显色剂(与二价铁离子反应可生成橙红色络合物),再用分光光度法测定其中的铁含量。实验表明,本方法原理可靠,分析步骤简便,抗铜、锰离子干扰性强,精密度与准确度较高。

关键词:沉淀法白炭黑,1,10-二氮杂菲,分光光度法,铁含量

1 前言

随着我国钢丝子午线轮胎及工程机械轮胎的大力发展,沉淀法白炭黑的应用前景看好。但白炭黑中微量金属对橡胶制品的老化性能有影响,因此通过完善白炭黑产品监测手段来加强生产工艺质量管理至关重要。

按国家标准^[1]规定,沉淀法白炭黑中对加速橡胶制品老化的有害元素铜、锰、铁含量控制指标分别为30、50及1000mg/kg,测定方法均采用原子吸收光谱法。由于该仪器价格昂贵,在国内白炭黑生产企业与橡胶行业中普及率很低,给这些元素的含量测定带来困难,阻碍了沉淀法白炭黑国家标准的贯彻实施。为此笔者拟另辟蹊径,试用分光光度法测定上述元素的含量,本文专门讨论铁含量的测定方法。用分光光度法测定试样中铁含量常用的显色剂有向红菲罗啉、苯基-2-吡啶基酮肟、1,10-二氮杂菲、4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚、2,2'-联吡啶、7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸、硫氰化铵及磺基水杨酸^[2]等。日前在各种标准及资料^[3~5,7]中,1,10-二氮杂菲与盐酸羟胺合用于铁含量的测定应用很广,方法较成熟,为此本文提出用1,10-二氮杂菲分光光度法测定沉淀法白炭黑中铁含量的新方法

供参考。

2 试验

2.1 方法及原理

在硝酸介质中用氢氟酸处理试样,使白炭黑中的二氧化硅转化为四氟化硅气体逸出,残余物用稀硝酸溶解,在pH约4.5的条件下用盐酸羟胺将三价铁离子还原为二价铁离子,用1,10-二氮杂菲显色,在510nm波长下,用分光光度计测定橙红色显色液的吸光度。

2.2 适用范围

本方法适用于铁含量低于1000mg/kg,铜含量低于30mg/kg,锰含量低于50mg/kg的沉淀法白炭黑样品中铁含量的测定。

2.3 试剂和溶液

三氧化二铁,光谱纯;硝酸溶液Ⅰ,1+1(V+V);硝酸溶液Ⅱ,1+5(V+V);氢氟酸,40%(m/m);缓冲溶液(pH=4.6),100g无水乙酸钠溶于适量水,加100ml冰乙酸,加水至500ml,摇匀;盐酸羟胺溶液,100g/L;1,10-二氮杂菲(邻菲罗啉)溶液,2g/L;铁标准溶液Ⅰ(100μg/ml),称取0.1430g三氧化二铁(预先经105℃烘干),精确至0.1mg,加

30ml 硝酸溶液 I, 加热煮沸, 冷却后移入 1000ml 容量瓶, 加水至刻度并混匀; 铁标准溶液 II ($10\mu\text{g}/\text{ml}$), 吸取 10.0ml 铁标准溶液 I 于 100ml 容量瓶中, 加 5ml 硝酸溶液 II, 再加水至刻度并混匀(此溶液临用时配制)。

2.4 仪器

分光光度计, 可调波长至 510nm, 配有 10mm 吸收池; 分析天平, 精度为 0.1mg; 铂坩埚, 30 或 50ml; 其他为常用玻璃量器及用具。

2.5 分析步骤

2.5.1 标准曲线的绘制

按表 1 规定, 分别吸取铁标准溶液 II 于 50ml 容量瓶中, 加入 5ml 缓冲溶液及 1ml 盐酸羟胺溶液, 混匀并放置片刻再加 5ml 1,10-二氮杂菲溶液, 加水至刻度并混匀。停放 20min 后分别移入 10mm 吸收池, 以空白溶液(不加铁标准溶液)作参比溶液, 于 510nm 波长处, 在分光光度计上测吸光度。

表 1 铁标准溶液系列

序号	标准溶液 I 体积 ml	铁的浓度 $\mu\text{g}/\text{ml}$	含铁量 μg
1	0	0	0
2	0.5	0.1	5
3	2.5	0.5	25
4	5.0	1.0	50
5	10.0	2.0	100
6	15.0	3.0	150
7	20.0	4.0	200

以 50ml 标准溶液中的含铁量(μg)为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

2.5.2 试样溶液的制备

称取约 1g 试样, 精确至 0.1mg, 于铂坩埚中, 加 3~5ml 硝酸溶液 I 湿润试样, 缓缓加入 10ml 氢氟酸, 在电炉上用小火加热至不冒白烟、残余物恰好干涸。冷却后加 5ml 硝酸溶液 II, 搅拌加热至残余物溶解。将溶液过滤于 50ml 容量瓶中, 用少量水分 3~5 次

洗涤坩埚及滤纸, 滤液与洗液合并于容量瓶; 加水至刻度并混匀。

2.5.3 试液吸光度的测定

吸取 10.0ml 待测样品试液于 50ml 容量瓶中, 按 2.5.1 规定的步骤显色后停放 20min, 移入 10mm 吸收池, 于 510nm 波长处, 以空白溶液作参比, 测定吸光度。

2.6 结果的表示和计算

查标准曲线, 求得与试液吸光度对应的含铁质量(μg)。以毫克/千克(mg/kg)表示试样的铁含量, 按下式计算。

$$\text{铁含量}(\text{mg}/\text{kg}) = (m_1/m) \times 5$$

式中 m_1 ——从标准曲线上查得试液的含铁质量, μg ;

m ——试样的质量, g。

铁含量以 mg/kg 计与以 $\mu\text{g}/\text{g}$ 计数值相同。

对待测样品试液中吸取的体积若不是 10ml, 以 V 表示, 则该系数应改为 $50/V$ 。

铁含量结果应准确至 $1\text{mg}/\text{kg}$, 按数值修约规则^[6]修约。以两次平行试验结果的算术平均值报结果。

2.7 精密度

平行试验结果的平均相对偏差应小于 2%。

2.8 注意事项

①氢氟酸为强腐蚀性有害试剂, 使用时务必注意环境通风及有关人身安全事项。

②用氢氟酸加热处理试样忌用猛火, 一则避免溶液剧沸溅出损失, 二则避免过度蒸干使残余物(硝酸盐)分解, 给下一步酸溶带来困难。

③为保证显色时 pH 值稳定在 4.5 左右, 溶解残余物的硝酸溶液浓度不能大于硝酸溶液 II 之规定, 用量也不能随意增加。

④为避免酸不溶性杂质混入显色溶液, 在任何情况下均应按 2.5.2 规定过滤并洗涤。

⑤为保证在铁含量高低不等的情况下,

试液的吸光度在0.2~0.8之间,允许改变吸取待测样品试液的体积,同时在结果计算时相应变更计算系数。

⑥对于铁含量大于1000mg/kg的试样,可将试样称取质量减至0.5g,其余测定步骤不变。

3 结果和讨论

3.1 共存元素对铁含量测定的干扰情况

据报导^(2,7),使用1,10-二氮杂菲在pH=2~9的水介质中测定铁含量,Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Sn⁴⁺、Cr³⁺等会产生干扰。Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺可与该显色剂形成有色络合物。针对白炭黑样品,本工作主要考察铜、锰共存离子对铁含量测定的干扰情况。

3.1.1 铜铁离子共存时的干扰情况

取铁标准溶液Ⅰ与铜标准溶液(10μg/ml)按表2规定变量混合于50ml容量瓶,按相同方法显色,分别测定吸光度,结果见表2。应该指出,按本方法,1g试样制成的待测试液稀释5倍后显色,2.5、5.0、10.0、15.0、20.0ml铁标准溶液Ⅰ的含铁质量相当于125、250、500、750、1000mg/kg的试样铁含量。同理0.30、0.60ml铜标准溶液(10μg/ml)的含铜质量相当于15及30mg/kg的试样铜含量。

试验表明,在铁含量相同的一组试液中,在含铜、不含铜及铜含量不等的情况下,试液的吸光度基本吻合,因此在本方法的条件下,30mg/kg的铜含量对125mg/kg以上的铁含量的测定无显著干扰。

3.1.2 锰铁离子共存时的干扰情况

取铁标准溶液Ⅰ与锰标准溶液(10μg/ml)按表3规定变量混合于50ml容量瓶,按相同方法显色,分别测定吸光度,结果见表3。同样在本方法中1.0ml锰标准溶液(10μg/ml)的含锰质量相当于50mg/kg的试样锰含量。表3结果表明含锰及不含锰的试液在铁含量相同的一组内其吸光度基本一

致,因此试样中存在50mg/kg的锰对铁的测定无明显干扰。

表2 铜铁共存溶液的吸光度

铁标准溶液 ml	铜标准溶液 ml	铁铜质量比 m/m	试液吸光度
2.5	0	/	0.108
2.5	0.3	125/15	0.106
2.5	0.6	125/30	0.107
5.0	0	/	0.205
5.0	0.3	250/15	0.206
5.0	0.6	250/30	0.202
10.0	0	/	0.400
10.0	0.3	500/15	0.402
10.0	0.6	500/30	0.406
15.0	0	/	0.590
15.0	0.3	750/15	0.590
15.0	0.6	750/30	0.591
20.0	0	/	0.780
20.0	0.3	1000/15	0.782
20.0	0.6	1000/30	0.780

表3 锰铁共存溶液的吸光度

铁标准溶液 ml	锰标准溶液 ml	铁锰质量比 m/m	试液吸光度
2.5	0	/	0.103
2.5	1.0	125/50	0.100
5.0	0	/	0.205
5.0	1.0	250/50	0.200
10.0	0	/	0.393
10.0	1.0	500/50	0.397

3.1.3 铁铜锰离子共存时的干扰情况

考虑到实际样品中三种元素的共存情况,取铁标准溶液Ⅰ变量与铜、锰标准溶液(浓度均为10μg/ml)混合于50ml容量瓶中,按相同方法显色,分别测定吸光度。表4的结果表明,同一组试液中,三种离子的混合试液与纯铁试液的吸光度基本一致。由此证实同时含有30mg/kg的铜及50mg/kg的锰的试样,用本方法测定铁含量可获得较准确的结果。

3.2 显色的pH条件及缓冲溶液浓度的选择

表4 铁铜锰共存溶液的吸光度

铁标准溶液 ml	铜标准溶液 ml	锰标准溶液 ml	试液吸光度
2.5	0	0	0.103
2.5	0.6	1.0	0.106
5.0	0	0	0.205
5.0	0.6	1.0	0.206
10.0	0	0	0.393
10.0	0.6	1.0	0.392

用1,10-二氮杂菲分光光度法测铁含量,试液酸度可控制在2~9,一般常用pH=4~6范围,本方法先用原始pH值为4.6的乙酸钠-乙酸缓冲体系。由于制成的试液(2.5.2)酸度较高,按惯例,应先用稀碱溶液预中和至溶液pH值接近缓冲溶液原始pH值,然后再加入缓冲溶液。预中和的终点控制常用指示剂加入法(内指示)与pH试纸点试法(外指示)两种方法,在分光光度法中使用指示剂在中和终点时不能引进任何颜色(应无色),暂时找不到合适的指示剂供使用;若用pH试纸外指示终点又势必造成体积本来就不大的试液损失,为此采取加大缓冲溶液中缓冲物质浓度,提高缓冲溶液的缓冲容量的办法来解决。具体方法是:取消预中和步骤,直接在酸性试液中加入一定量的缓冲溶液,达到稳定并控制pH值的目的。本方法配制的500ml缓冲溶液中含有100g无水乙酸钠及100ml冰乙酸,按2.5.2~2.5.3步骤操作,加入缓冲溶液后根据理论计算原始pH值(4.6)的下降值小于0.2pH单位,可以满足测定要求。

3.3 显色停放时间的选择与显色液的光学稳定性

显色停放时间的选择取决于显色反应速度及显色溶液的光学稳定性。考察标准溶液与试样溶液在不同停放时间下的吸光度,表5的结果表明,从15~120min,橙红色显色液的吸光度几乎不变,光学稳定性优良。一般资料介绍显色液停放时间为10~15min,本方法选择20min。

表5 显色停放时间对吸光度的影响

停放时间 min	吸光度		
	标准溶液*	试样溶液1 [#]	试样溶液2 [#]
15	0.205	0.440	0.650
20	0.205	0.440	0.650
30	0.205	0.441	0.652
45	0.206	0.440	0.650
60	0.205	0.441	0.650
90	0.205	0.441	0.652
120	0.206	0.440	0.652

*此标准显色溶液50ml中含有5ml铁标准溶液Ⅱ。

3.4 试样实测结果及精密度

对七个不同产地的沉淀法白炭黑试样按本方法测定铁含量的结果见表6,试验表明,该方法精密度较高,且测定过程中无异常情况。

表6 试样实测结果及精密度

序号	测定值		平均值	平均相对偏差
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%
1	261	268	264	1.33
2	519	536	528	1.61
3	598	604	601	0.50
4	672	678	675	0.44
5	716	720	718	0.28
6	793	804	798	0.69
7	987	990	988	0.15

4 结论

①应用1,10-二氮杂菲分光光度法测定沉淀法白炭黑中铁含量获得成功,试验证明,本方法原理可靠,操作简便,抗铜、锰干扰性强、精密度较高。

②分光光度法测铁含量可作为原子吸收光谱法的一种补充,以满足不具备原子吸收光谱测试条件的实验室对沉淀法白炭黑中铁含量测定的需求。

③本方法经济、实用,实验室投资少,便于推广使用。

参 考 文 献

[1]GB 10517-89。

[2]杭州大学化学系分析化学教研室,分析化学手册,第三

分册, 414, 化学工业出版社, 北京, 1983。

[3] GB 2457-81。

[4] GB 4794-84。

[5] GB 11202-89。

[6] GB 8170-87。

[7] 上海化工学院分析化学教研组, 成都工学院分析化学教研组, 分析化学下册, 44, 人民教育出版社, 1978。

(收稿日期: 1993-04-05)

Determination of Iron Content in Precipitated Silica with 1,10-Phenanthroline Spectrophotometry

Li Zhicheng

(Henan Tyre Factory, Jiaozuo, Henan)

Abstract

An analytical method is proposed and studied for determination of the iron content in precipitated silica with 1,10-Phenanthroline Spectrophotometry. Its specific procedures are: first to treat the sample with hydrofluoric acid to convert the silica into a gas of silicon tetrafluoride to escape, and then at a pH value of 4 to 5 to treat the residual liquid with hydroxylamine hydrochloride to get the ferric ions reduced to ferrous ions. By the addition of 1,10-phenanthroline which reacts with the ferrous ions to produce an orange red complex compound, the iron content therein can be determined by the use of visible photometry. Experiments show that the method is reliable in principle, simple in procedure and functions well against the interference by copper and manganese ions, and also it proves to be good in precision and accuracy.

Key words: precipitated silica; 1,10-phenanthroline; visible photometry; iron content.

(上接第 30 页)

模块,因此在跟踪执行时,每个单元的源代码被加载到编辑器中。使用覆盖后,调试器在 IDE 中自动处理它,在编译器、编辑器和调试器之间来回切换。

5 结论

从上述对皮鞋楦及其展平面(CAD)设计的综合分析可以看出,微机辅助设计方法与传统的手工经验设计方法相比较,有很多改进之处。其特点表现在以下几个方面:

①帮样设计实现平面化,所设计楦面展平面图经检验后证实能较好地贴服于楦面上不起皱,其底边曲线能与楦底边轮廓相吻合,符合平面设计的要求,完全摆脱了经验设计的范畴,不需再在三维楦体空壳上进行设计;

②通用性广,适用于皮鞋、胶鞋、运动鞋、塑料鞋等相应的鞋楦设计及其展平设计;

③设计效率高,设计人员只需将设计参数输入到电脑,就能由电脑完成所有的设计步骤;

④采用微机辅助设计,能精确地确定各设计部位点、定位点、线的位置,打印输出的设计图精确度高;

⑤皮鞋设计工程化,得到的展平面图为进一步的帮样平面设计提供基础。

参 考 文 献

[1] 轻工业部制鞋工业科学研究所编著,中国鞋号及鞋楦设计,63,轻工业出版社,北京,1993。

[2] 轻工业部制鞋工业科学研究所编著,皮鞋帮样平面设计,43,轻工业出版社,北京,1981。

(收稿日期: 1993-04-05)