

含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液的形态分析方法 —— Fe-Ferron 与 β -Silicomolybdate 法相结合

王东升 汤鸿霄 栾兆坤

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文对含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液的形态分析方法进行了研究. 对其中 pH 以及 Fe(III) 浓度对反应的影响作了一定的探讨. 实验结果表明, 在 pH 为 5.0, 控制 Fe(III) 浓度在 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下较为适宜. 应用 Ferron 法与 β -Silicomolybdate 法相结合, 可以分别获得含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液中 Fe(III) 与 Silica 的赋存形态及其分布. 因此, 可以进一步应用于各种条件下含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液中的形态分布及其转化规律的研究.

关键词: 形态分析, Ferron 法, β -Silicomolybdate 法, 水解 Fe(III), 硅酸盐, 絮凝剂.

无机高分子絮凝剂 (IPF) 是六十年代以来在传统的铝盐、铁盐混凝剂基础上发展起来的一类新型水处理药剂^[1-3]. 研制高效无机高分子絮凝剂需要解决的一个首要问题是如何建立一种简便可行的形态鉴定方法. 有关 Fe(III) 水解形态的鉴定, 至今先后使用过的除一般化学分析外, 主要有电位滴定、红外光谱、穆斯堡耳谱、透射电镜、X-射线衍射光谱、激光光散射、X-射线吸收光谱等仪器分析法. 此外, 应用 Ferron 法可以把形态进行粗略分类, 也有着一定的应用. 与此同时, 对混凝过程中所形成或转化了的水解形态的确切鉴定仍然是现存的难题.

目前, 即使把这些方法综合运用, 也还未能全面确切地解决形态鉴定问题. 这在一定程度上制约着混凝作用机理的深入研究, 阻碍着无机高分子絮凝剂向更高的阶段发展. 同时以往的研究着重于单一体系的形态表征, 对于复合型体系的研究较为少见. 随着复合型混凝剂品种的日趋增多, 需要有结合其特性与之相适应的形态分析方法. Fe-Ferron 法与 β -Silicomolybdate 法相结合应用于含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液的形态分析尚未见文献报导. 本文主要就其应用过程中的影响条件及特性进行研究, 为研制新型高效铁硅复合型混凝剂提供研究方法.

1 实验部分

1.1 试剂

2.3 mol \cdot l⁻¹ FeCl₃ 贮存液: 取一定量的分析纯 FeCl₃ \cdot 6H₂O 溶于去离子水中, 以 EDTA 容量法标定^[4].

1.0mol·l⁻¹ Na₂SiO₃·9H₂O 贮存液: 取一定量的分析纯 Na₂SiO₃·9H₂O 溶于去离子水中, 以氟硅酸钠容量法标定^[5].

1.0mol·l⁻¹ NaHCO₃ 贮存液: 取一定量的分析纯 NaHCO₃ 溶于去离子水中, 并加以标定.

1.2 含硅酸盐水解 Fe(Ⅲ) 溶液的制备

将 2.3mol·l⁻¹ FeCl₃ 贮存液中移取一定量的原液于 100ml 烧杯中, 加入一定量的 HCl (以中和后续加入的 Na₂SiO₃ 的碱度), 而后在快速搅拌条件下滴加定量 (使 Si/Fe=1) 的 1.0mol·l⁻¹ Na₂SiO₃·9H₂O 贮存液混合, 然后用定量的 1.0mol·l⁻¹ NaHCO₃ 缓慢滴定至预定 B 值, 最后用去离子水稀释至 50ml.

1.3 Ferron 法

参照文献[6]的实验方法, 只是显色剂使用前先混合, 而后取用 5.5ml. 于 597nm 处用 DU-650 (Beckman) 分光光度计测定其吸光值.

1.4 β-Silicomolybdate 法

参照文献 [5] 的实验方法, 用岛津 UV-120-2 分光光度计测定其吸光值.

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Fe-Ferron 反应的影响

有关 Ferron 法应用于水解铝的形态分析已有大量文献报导^[7,8,9], 对于其测定过程中 pH 影响的重要性早有认识, 但直至 Hsu (1991) 等^[10] 的详细研究才得到进一步的明确. 而将 Ferron 法应用于水解 Fe(Ⅲ) 溶液的形态分析则有其一定的特殊性, 因为 Fe(Ⅲ) 比 Al(Ⅲ) 具有更强的水解趋势. pH 对 Fe-Ferron 反应的影响, 主要表现在两方面: 其一, pH 值决定了 Ferron 比色液的形态分布^[10], 从而影响了其与 Fe(Ⅲ) 单体的反应, 且同时引起了其本底吸光值的变化; 其二, pH 对 Fe(Ⅲ) 及其水解形态有着较大的影响. pH 值过低将导致酸解, 过高则诱发进一步的水解. 据 Murphy 等^[11] 报导, Fe-Ferron 反应在 pH4.4—4.6 范围内比较合适, 而田宝珍等^[6] 则引用 Al-Ferron 反应的条件在 pH5.0—5.2.

本文以进一步的实验来确定最佳 pH 条件. 分别用 1mol·l⁻¹ HCl 与 1mol·l⁻¹ NaOH 调节比色液的 pH 值, 使分别为 1.16, 2.05, 3.56, 4.03, 4.68, 4.97, 5.84, 6.32, 7.02, 7.97, 然后加入 Fe(Ⅲ) 使浓度均为 5.1×10⁻⁴mol·l⁻¹, 分别静置 0.5h 与 3.5h 后, 于 597nm 处测定其吸光值. 其结果如图 1 所示.

由图 1 中曲线可见, 在 pH4.2—5.8 区域内有一平台, 低于这一区域, 则反应不完全, 静置 3.5h 后所测得的吸光度无甚变化, 说明 Fe(Ⅲ) 与 H⁺ 对 Ferron 反应态的竞争很快达到平衡. 而高于这一区域, 则随时间增长吸光值增加, 说明 Ferron 与 OH⁻ 对 Fe(Ⅲ) 的竞争在缓慢进行. 另外, 对不同 pH (1—5) 条件下的比色液进行全波长扫描, 结果如图 2 所示, pH 对 Ferron 比色液的本底吸光值在 597nm 处 (接近零) 无甚影响, 其扫描曲线与文献[10]所示区域情况相类似. 为保持数据的可比性, 本文采用文献[6]的酸度条件, 即 pH5.0.

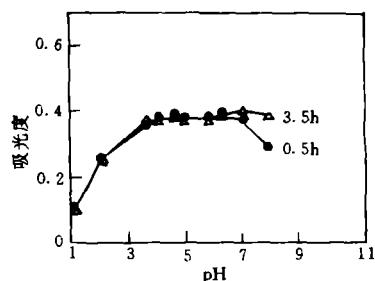


图 1 pH 对 Fe-Ferron 反应的影响

Fig. 1 Effect of pH on Fe-Ferron reaction

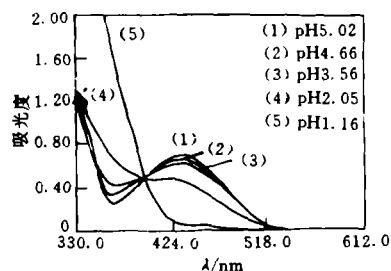


图 2 不同 pH 条件下比色液的扫描曲线

Fig. 2 The absorption curve of Ferron reagent vs various pH

2.2 Fe(III) 浓度对 β -Silicomolybdate 反应的影响

在 25ml 钼酸比色液中分别加入 0, 5, 20, 40, 60 μl $0.2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Fe(III), 分别含有 0, 0.08, 0.4, 0.8, 1.6, $3.2 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Fe(III), 而后加入 5ml $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 SiO_2 标准液, 进行逐时络合比色, 测定结果如图 3 所示。

在不含 Fe(III) 的情况下, Si-Mo 反应为假一级反应, 在 5min 内反应基本完全. 由图 3 可见, 当比色液中含有较大量的 Fe(III) 时, 对 Si-Mo 反应无甚影响, 即反应均在 5min 内达到平衡. 但是, 由于 Fe(III) 及其水解产物在该波长范围内有一定的吸收而造成正误差, 可以通过空白扣除方式进行一级近似处理。

2.3 含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液的形态分析

对 $B=0.8$, Fe/Si 摩尔比为 1 的含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液, 自制备完成后, 即以 Ferron 法与 β -Silicomolybdate 法按熟化时间分别为 0, 1, 3, 5, 8, 24h 同时进行测定 (分别在两台分光光度计上进行), 结果见图 4。

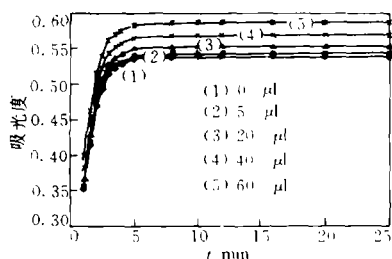


图 3 Fe(III) 对 Si-Mo 反应的影响

Fig. 3 Effect of Fe(III) on Si-Mo reaction

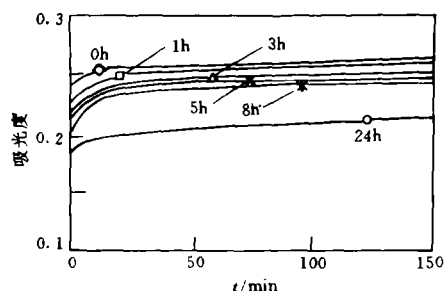


图 4 熟化时间对形态分布的影响 (Ferron 法)

Fig. 4 Effect of ageing time on species distribution (Ferron assay)

2.3.1 Ferron 法

Ferron 法的测定结果如图 4 所示. 从图 4 曲线来看, 含硅酸盐水解 Fe(III) 溶液与

Ferron 法之间的反应呈典型的动力学特征: 初始反应非常迅速, 吸光度呈快速上升趋势 (然而限于仪器条件只能检测到 1min 以后的反应). 而后反应速度减慢, 1—2h 后只有极微弱的反应, 曲线已接近平台状. 如按实验操作条件 (从曲线的走势趋向平台), 可以将 Fe (T) 划分为: 1min 以内、1—150min 和 150min 以后反应的 Fe (a), Fe (b), Fe (c). 由此可以得到不同熟化时间下的形态分布, 如表 1 所示.

由表 1 数据可见, 随着熟化时间的增加, Fe (a), Fe (b) 的含量逐渐减少, 而 Fe (c) 则逐渐增加, 说明熟化初期内, 水解形态及其结构发生着迅速的变化, 随着熟化时间的增加, 其反应活性逐渐降低.

2.3.2 β -Silicomolybdate 法

β -Silicomolybdate 法的测定结果如图 5 所示. 从图 5 可见, 体系也呈现出显著的动力学特征. 以未反应硅含量的对数对时间作图得到图 6, 表现出典型的假一级反应特征. 因此, 可以利用文献 [5] 的方法, 将 2min 内反应的部分划分为 Si (a), 而将图中曲线的直线延长至坐标轴所得即 Si (c), 最后所剩部分即 Si (b). 测得结果如表 2 所示.

表 1 不同熟化时间内的形态分布特征
(Ferron 法)

Table 1 The speciation distribution with different ageing time (Ferron assay)

熟化 时间/h	0	1	3	5	8	24
Fe(a)/%	83.0	84.2	82.3	79.1	78.1	71.3
Fe(b)/%	15.1	13.9	13.2	14.5	13.6	9.1
Fe(c)/%	1.9	1.9	465	6.4	8.3	19.6

表 2 不同熟化时间内的形态分布特征
(β -Silicomolybdate 法)

Table 2 The speciation distribution with different ageing time (β -Silicomolybdate assay)

熟化 时间/h	0	1	3	5	8	24
Si(a)/%	25.4	21.0	16.8	16.1	13.3	10.5
Si(b)/%	16.1	5.8	6.6	0.7	1.8	1.7
Si(c)/%	58.5	73.2	76.6	83.2	84.9	87.8
k	0.05059	0.0455	0.0351	0.0297	0.0206	0.0106

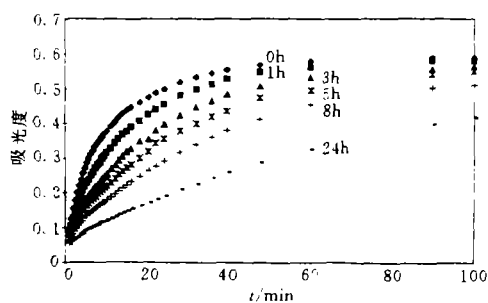


图 5 熟化时间对形态分布的影响 (Si-Mo 法)

Fig. 5 Effect of ageing on species distribution

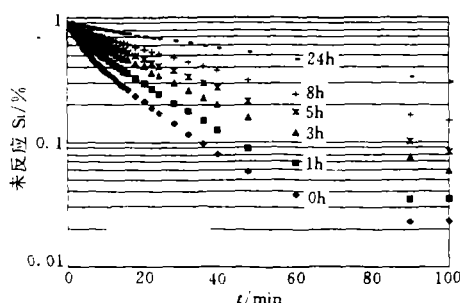


图 6 熟化时间对形态分布的影响 (Si-Mo 法)

Fig. 6 Effect of ageing on species distribution

从表 2 中数据可见, 应用 β -Silicomolybdate 法可以得到含硅酸盐水解 Fe (III) 溶液中硅的存在形态分布. 随着熟化时间的增加, Si (a), Si (b) 逐渐减少, Si (c) 而则显

著增加。另外,表中所列反应速率常数随熟化时间的增加而减小说明颗粒在逐渐增大,由反应速率常数来估算^[5]颗粒粒径约在 2nm 以上。

3 结论

上述的实验结果表明,应用 Ferron 法与 β -Silicomolybdate 法可以分别得到含硅酸盐水解 Fe (III) 溶液中 Fe (III) 与 Silica 的形态分布,分别以 Fe (a), Fe (b), Fe (c) 与 Si (a), Si (b), Si (c) 来表示。这在一定程度上反映了 Fe (III) 与 Silica 在溶液中的赋存状态。在该溶液制备过程中,Fe (III) 与 Silica 倾向于形成结合体,表现在熟化初期较高的 Fe (a), Fe (b), Si (a) 与 Si (b) 的总量上。但其稳定性较差,随着熟化时间的增加各自转化为更稳定的胶体颗粒,表现出 Ostwald 效应。然而由于上述形态划分的依据只是按操作时间进行简单区分,因而是较为粗略的,对于其真实结构无法作出明确的判断。Fe (c) 与 Si (c) 两者可能为部分的聚集体,也可能为独立的聚集体,Fe (b) 与 Si (b) 则为其为过渡态。上述的形态划分方法具有一定的人为性,还在于对其反应机理的认识尚存在一定的模糊之处,对于其反应过程中的各种效应尚缺乏深入的探讨与研究。尽管如此,由于上述方法具有操作简便易行,仍不失为一种形态分析的好方法,可以作为得力工具应用于聚合铁硅型混凝剂的研制之中。 β -Silicomolybdate 法与 Ferron 法近年来也得以成功地应用于含硅酸水解铝盐的形态分析^[12]。

综上所述,我们认为:

(1) 在 Fe-Ferron 反应中, pH 在 4.2—5.8 区域内有一平台,因此,选用 pH5.0 条件比较合适。

(2) Fe (III) 的存在对 Si-Mo 反应有较大的影响,必须将 Fe (III) 控制在 $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下才能得到可靠的实验结果。

(3) Ferron 法与 β -Silicomolybdate 法相结合应用于含硅酸盐水解 Fe (III) 溶液中的形态分析尚是较新的尝试。实验结果表明,两者相结合可以分别得到溶液中 Fe (III) 与 Silica 的形态分布,因此,可以将其应用于含硅酸盐水解 Fe (III) 溶液的进一步研究。

(4) 逐时络合比色法应用于形态分布的表征具有较大的人为性,有待于进一步的深入研究。

参 考 文 献

- [1] 汤鸿霄, 无机高分子絮凝剂的基础研究, 环境化学, 1990, 9 (3) : 1—12
- [2] Steve R et al., Drinking Water Aluminum Bioavailability. *J. AWWA*, 1995, 87 (5) : 86—100
- [3] 姚重华, 混凝剂与絮凝剂, 中国环境科学出版社, 1991
- [4] 国家环保局等编, 水与废水监测分析方法 (第三版). 中国环境科学出版社, 1989
- [5] Iler R K, *The Chemistry of Silica*. Wiley N Y, 1979
- [6] 田宝珍等, Ferron 逐时络合比色法测定 Fe (III) 溶液聚合物的形态. 环境化学, 1989, 8 (4) : 27
- [7] Smith R W et al., Reaction Among Equilibrium and Nonequilibrium Aqueous Species of Aluminum Hydroxy Complexes. *Adv. Chem. Ser.*, 1971, 106 : 250—279
- [8] Smith R W et al., Effect of Ageing on Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solutions, U. S. Geological

Survey Water Supply Paper. 1972. 1827-D

- [9] Bersillon J L et al. , Characterization of Hydroxylaluminum Solutions, *Soi. Sci. Soc. Am. J.* , 1980, **44** : 630
- [10] Hsu P H et al. , Effect of Acidity on Al-Ferron Assay. *Soil Science*. 1991, **152** (3) : 210—219
- [11] Murphy P J et al. , Chemistry of Iron in Soil. *Austr. J. of Soil. Res.* , 1975, **13** : 189—201
- [12] Wada K et al. . *J. of Soil Sci.* , 1980, **31** : 457~467

1996年11月2日收到.

SPECIATION ANALYSIS METHOD OF HYDROLYZED Fe(Ⅲ) SOLUTION CONTAINING SILICA——THE COMBINATION OF Fe-FERRON AND β-SILICOMOLYBDATE METHOD

Wang Dongsheng Tang Hongxiao Luan Zhaokun

(Research Center for Eco-Enviromental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

The speciation analysis method of hydrolyzed Fe (Ⅲ) solution containing silica was studied. The results showed that it was best to control the reaction on the condition of pH 5.0 and Fe (Ⅲ) concentration less than $8 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. With the combination of Fe-Ferron assay and β-Silicomolybdate method, the speciation distribution of hydrolyzed Fe (Ⅲ) and silica could be obtained respectively. And thus it could be applied to the study of new inorganic polymer flocculant-copolymerlyzed ferri-silicate.

Keywords: speciation analysis, Ferron assay. β-Silicomolybdate method, hydrolyzed Fe (Ⅲ), silica, flocculant.