

# 三氯化铝浸取-火焰原子吸收光谱法测定水系沉积物中低含量的碳酸铁

王娜, 滕新华, 吴彦涛, 曾江萍, 吴良英, 陈枫

(中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170)

**摘要:** 传统的氯化铵浸取-重铬酸钾滴定法(邻二氮菲比色法)可有效分析试样中较高含量的碳酸铁(7.5%~80%),但试剂消耗量大、测定步骤冗长、分析误差相对较大,水系沉积物中碳酸铁含量较低,采用此方法分析时其他含铁矿物的干扰易引入测量误差。本研究采用三氯化铝水浴加热浸取,建立了火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定水系沉积物中低含量碳酸铁(0.1%~6.0%)的分析方法。使用80 mL浓度为100 g/L的三氯化铝溶液水浴加热60 min,可完全浸取试样中的碳酸铁;在标准曲线中加入与待测样品浓度相同的三氯化铝,有效地避免了浸取剂三氯化铝的基体干扰。碳酸铁的检出限为0.015  $\mu\text{g/mL}$ ,精密密度为2.3%~4.0% ( $n=12$ ),加标回收率为95.0%~107.5%。沉积物中常见的含铁矿物(如赤铁矿和磁铁矿)对碳酸铁的测定干扰可忽略,磁黄铁矿的干扰可通过加入氯化汞消除。本法比传统化学分析方法的操作简便,准确度和精密度高,解决了其他含铁矿物的干扰问题。

**关键词:** 水系沉积物; 碳酸铁; 三氯化铝浸取; 火焰原子吸收光谱法; 基体匹配; 含铁矿物

**中图分类号:** O657.31

**文献标识码:** B

碳酸铁( $\text{FeCO}_3$ )是在缺氧的环境下形成的含铁矿物质,是一种价值很高的铁矿石,通常以碎屑颗粒或者胶结物的形式广泛分布于沉积岩中,尤其是在海相和湖相等水系沉积物中十分常见,其存在状态、含量及后期转化会严重干扰古地磁研究结果<sup>[1-2]</sup>,因此建立水系沉积物中碳酸铁的分析方法具有重要的工业价值和理论意义。有效地分离水系沉积物中的碳酸铁是影响测试准确度的重要因素,因此提取剂的选择至关重要。稀盐酸、稀高氯酸、冰醋酸和过氧化氢都是浸取碳酸铁的有效溶剂<sup>[3-5]</sup>,但水系沉积物中含量较高的绿泥石等硅酸盐铁矿物会部分溶解于上述提取剂中,给低含量碳酸铁的分析带来正误差。三氯化铝水解后的pH约为2.9,加入适量的碳酸氢钠中和后(pH=3.45)可完全溶解碳酸铁,同时浸取溶剂酸度的降低以及同离子效应(大量铝离子的存在)可大大抑制绿泥石的溶解<sup>[3,5]</sup>,所以三氯化铝可作为浸取碳酸铁的有效溶剂。

碳酸铁经浸取后以 $\text{Fe(II)}$ 形式存在于提取液中, $\text{Fe(II)}$ 的分析方法主要是GB/T 6730.8—1986

的重铬酸钾滴定法<sup>[6-8]</sup>和邻二氮菲比色法<sup>[9-11]</sup>。重铬酸钾滴定法因 $\text{Fe(II)}$ 易被氧化而导致测定结果偏低,尤其对 $\text{Fe(II)}$ 含量较低(0.2%以下)的样品的分析误差较大<sup>[7,9]</sup>。邻二氮菲比色法能有效地避免 $\text{Fe(II)}$ 氧化<sup>[9]</sup>,但试剂耗量大、分析过程繁琐、分析速度较慢。目前分析铁矿石中的高含量碳酸铁(7.5%~80%)主要采用氯化铵浸取-重铬酸钾滴定法<sup>[3,5]</sup>,但由于水系沉积物中的碳酸铁含量较低(0.1%~6.0%),其他低价铁矿物的干扰易引入测量误差。本文采用三氯化铝水解浸取水系沉积物中的碳酸铁,加入一定量的氯化汞消除磁黄铁矿的干扰,同时在标准曲线中加入三氯化铝消除基体干扰,建立了应用火焰原子吸收光谱法(FAAS)准确、快速测定低含量碳酸铁的分析方法<sup>[12-16]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

AAAnalyst 300型原子吸收光谱仪(美国PerkinElmer公司),配铁空心阴极灯,采用氘灯扣背景。测定铁的主要工作参数见表1。

表1 仪器主要工作参数

Table 1 Main measurement parameters of the FAAS instrument

| 工作参数 | 设定条件     | 工作参数 | 设定条件      |
|------|----------|------|-----------|
| 波长   | 248.3 nm | 乙炔流量 | 2.5 L/min |
| 狭缝宽度 | 0.2 nm   | 空气流量 | 6.0 L/min |
| 灯电流  | 15 mA    |      |           |

## 1.2 标准溶液与主要试剂

铁标准储备溶液(浓度 1 mg/mL):准确称取 1.0000 g 高纯金属铁于 200 mL 烧杯中,加入 50% 硝酸 50 mL,盖上表面皿微热溶解完全,冷却后转移至 1000 mL 容量瓶中,2% 硝酸定容至刻度,摇匀。

铁标准工作溶液(浓度 100 μg/mL):准确吸取 1 mg/mL 铁标准储备溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸定容至刻度,摇匀。

三氯化铝溶液(浓度 100 g/L):称取 100 g 水合三氯化铝( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )于 1000 mL 烧杯中,加入 400 mL 水溶解,稀释至 1000 mL。

实验用水均为二次去离子水,试剂均为分析纯。

## 1.3 标准曲线

分别吸取 100 μg/mL 铁标准工作溶液 0、0.50、1.00、2.00、5.00 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,并准确加入 100 g/L 三氯化铝溶液 8.00 mL,用蒸馏水定容至刻度,摇匀。

## 1.4 样品处理和吸收光谱分析方法

样品采集自渤海湾西岸沿海低地,颗粒细而分选好,属海相沉积物。

称取 0.4000 g 样品置于 150 mL 塑料瓶中,准确加入 100 g/L 三氯化铝溶液 80 mL、碳酸氢钠 0.5 g,加盖,置于沸水浴中浸取 60 min(浸取过程中要不时摇动,防止结底),冷却后用快速滤纸过滤至 100 mL 容量瓶中,蒸馏水定容至刻度,摇匀。取 10 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中,蒸馏水定容摇匀。随同试样做空白,在选定仪器条件下将标准系列与样品一同进行 FAAS 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸取条件的优化选择

#### 2.1.1 三氯化铝浸取剂的浓度

碳酸铁可被强酸、部分弱酸及强酸弱碱盐溶解,为防止沉积物中除了碳酸铁外的其他含铁矿物被溶解,通常采用酸性较弱的强酸弱碱盐浸取<sup>[3-5]</sup>。浸取剂的浓度会直接影响碳酸铁的溶解率,本文选取含有较高碳酸铁的试样(1.59%),在浸取时间足够长的条件下(120 min),试验了不同浓度的三氯化铝

对碳酸铁的浸取效果,结果如图 1a 所示。三氯化铝浓度在 0 ~ 100 g/L 范围内,吸光信号随三氯化铝的浓度增加而迅速增大,并在 100 g/L 时,吸光度达到最大,表明此时试样中的碳酸铁浸取完全。考虑到浸取剂浓度太高,基体效应会随之增大,因此实验选取浓度为 100 g/L 的三氯化铝作为浸取剂。

#### 2.1.2 浸取时间

浸取时间是影响碳酸铁提取效果的另一重要因素,为保证沉积物中的碳酸铁浸取完全,在上述浸取剂浓度下,进行了浸取时间对提取碳酸铁(含量为 1.59%)的影响实验。如图 1b 所示,当浸取时间小于 60 min 时,吸光度随时间逐渐增大,表明此时浸取时间未能使 100 g/L 三氯化铝完全提取出试样中的碳酸铁;当浸取时间大于 60 min 时,吸光度最大且不再变化,表明碳酸铁提取量达到最大。为了节省样品处理时间,实验确定浸取时间为 60 min。

#### 2.1.3 浸取液的体积

在浸取液浓度及浸取时间固定的前提下,浸取液体积越大,试样与浸取液接触越充分,对碳酸铁的提取越完全,但浸取液体积过大易使溶液中铁的浓度降低,影响方法检出能力<sup>[17]</sup>,不利于低含量碳酸铁的检测。本文选取上述含 1.59% 碳酸铁的沉积物试样 0.4 g,分别加入不同体积的 100 g/L 三氯化铝进行浸取,结果如图 1c 所示。当浸取剂用量大于 80 mL 时,体系吸光度达到最大且趋于稳定,故实验选择浸取液体积为 80 mL,此时固液比为 1:200。

## 2.2 浸取剂的干扰及消除

铁原子吸收波长为 248.3 nm,铝原子吸收波长为 309.3 nm,二者的吸收波长接近,且大量基体铝离子难原子化而产生严重的背景吸收,导致测定液中的提取剂三氯化铝会对铁测定产生正干扰。本文试验了不同浓度的三氯化铝对碳酸铁测定的干扰,结果表明,浸取剂三氯化铝产生的正干扰与其浓度成正比。因此在配制的标准曲线中加入与测定液相同浓度的三氯化铝(8.0 g/L),利用基体匹配来消除三氯化铝的干扰。

### 2.3 方法检出限

按照 1.3 节样品处理方法,全流程处理制备 12 份空白,在空白液中加入与测定液相同浓度的三氯化铝(8.0 g/L),在选定的仪器工作条件下对空白溶液连续测定 12 次,以 3 倍标准偏差计算方法的检出限为 0.015 μg/mL。赵如琳等<sup>[10]</sup>用盐酸-过氧化氢溶样,邻二氮菲分光光度法测定亚铁,检出限为 0.038 μg/mL。彭靖如等<sup>[18]</sup>用超声波提取,FAAS 法测定土壤中的铁,检出限为 0.017 μg/mL。本方

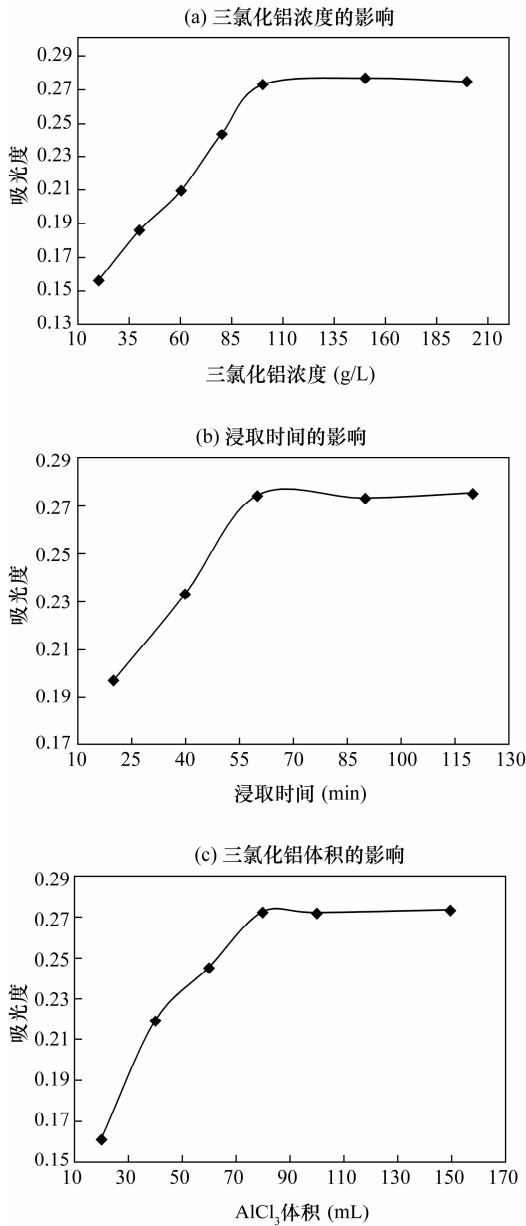


图1 三氯化铝浓度(a)、浸取时间(b)、三氯化铝体积(c)对检测体系吸光度的影响

Fig. 1 Effect of  $\text{AlCl}_3$  concentration (a), leaching time (b), volume of  $\text{AlCl}_3$  solution (c) on the absorbance

法分析铁的检出限较以上文献更低,满足了水系沉积物中低含量碳酸铁的检测要求。

## 2.4 方法精密度和准确度

选取碳酸铁含量不同的4个水系沉积物样品,采用本文建立的方法处理后,独立进行12次测定,计算相对标准偏差(RSD)为2.3%~4.0%,说明本方法的重现性好。

由于水系沉积物标准物质中缺乏对碳酸铁的定值,故采用加标回收实验进行验证方法的准确度,计

算加标回收率为95.0%~107.5%(表2)。

表2 方法回收率试验

Table 2 Recovery tests of the method

| 样品编号 | 碳酸铁含量(mg) |      |       | 回收率(%) |       |
|------|-----------|------|-------|--------|-------|
|      | 原含量       | 加标量  | 测定量   |        |       |
| 样品1  | 1.71      | 1.50 | 3.25  | 1.54   | 102.7 |
|      |           |      | 3.15  | 1.45   | 96.7  |
|      |           |      | 3.30  | 1.59   | 106.0 |
| 样品2  | 4.29      | 3.00 | 7.42  | 3.13   | 104.3 |
|      |           |      | 7.14  | 2.85   | 95.0  |
|      |           |      | 7.18  | 2.89   | 96.3  |
| 样品3  | 6.49      | 4.00 | 10.84 | 4.35   | 107.5 |
|      |           |      | 10.43 | 3.94   | 98.5  |
|      |           |      | 10.62 | 4.13   | 103.3 |

将溶解完全的样品分别用本法、邻二氮菲比色法和重铬酸钾滴定法进行比对试验,由表3的结果可以看出,3种方法的测定值接近,但本方法测定碳酸铁的精密密度明显优于另外两种方法,说明本方法准确可靠,具有较强的实用性。

表3 本法与传统分析方法对比试验

Table 3 A comparison of analytical results with this study and traditional methods

| 样品编号 | 碳酸铁含量测定平均值(%) |         |         | RSD(%) |         |         |
|------|---------------|---------|---------|--------|---------|---------|
|      | 本方法           | 邻二氮菲比色法 | 重铬酸钾滴定法 | 本方法    | 邻二氮菲比色法 | 重铬酸钾滴定法 |
| 样品1  | 0.43          | 0.41    | 0.39    | 4.0    | 4.5     | 5.5     |
| 样品2  | 1.03          | 1.12    | 0.98    | 2.9    | 3.3     | 4.9     |
| 样品3  | 1.59          | 1.53    | 1.49    | 2.3    | 2.7     | 3.3     |

## 3 水系沉积物中含铁矿物的干扰及消除

水系沉积物除了含有碳酸铁矿物,还含有其他的含铁矿物,常见的含铁矿物有赤铁矿、磁铁矿及磁黄铁矿。本文考察了这几种含铁矿物对碳酸铁测定的干扰。按照实验方法,在沉积物样品中分别加入10 mg 赤铁矿、磁铁矿和磁黄铁矿,结果表明赤铁矿和磁铁矿不干扰碳酸铁的测定,而磁黄铁矿在三氯化铝中有较高的浸取率,使碳酸铁测定结果偏高。为消除磁黄铁矿的干扰,可在浸取剂中加入氯化汞,使磁黄铁矿表面形成硫化汞沉淀膜包裹体,阻止磁黄铁矿的溶解<sup>[5]</sup>。从表4结果可知,在含有磁黄铁矿的样品中加入0.2 g 氯化汞,经浸取后测得溶液的吸光度与未加干扰矿物的样品吸光度基本一致,说明有效地消除了磁黄铁矿的干扰。

表4 常见含铁矿物对碳酸铁测定的干扰情况

Table 4 Interference of common ferrous minerals on FeCO<sub>3</sub> determination

| 样品编号 | 含铁矿物名称  | 含铁矿物加入量 (mg) | 加入氯化汞前的吸光度 | 氯化汞加入量 (g) | 加入氯化汞后的吸光度 |
|------|---------|--------------|------------|------------|------------|
| 样品1  | 沉积物(对照) | 0            | 0.271      | -          | -          |
| 样品2  | 赤铁矿     | 10           | 0.275      | -          | -          |
| 样品3  | 磁铁矿     | 10           | 0.269      | -          | -          |
| 样品4  | 磁黄铁矿    | 10           | 0.345      | 0.2        | 0.273      |

## 4 结语

建立的火焰原子吸收光谱法测定碳酸铁的分析方法,克服了重铬酸钾滴定法和邻二氮菲比色法测定 Fe(II) 步骤冗长、操作繁琐、二次污染、易被氧化等缺点,提高了测定沉积物中 Fe(II) 的准确度和精密度。该方法适合于水系沉积物中低含量碳酸铁 (0.1% ~ 6.0%) 的批量快速分析,也为其他岩石、土壤、矿物样品中碳酸铁的测定提供了借鉴。

## 5 参考文献

- [1] 潘永信,林緬,郝锦琦. 菱铁矿热转变过程中岩石磁学性质基本特征[J]. 地球物理学报, 1999, 42(61): 756-763.  
Pan Y X, Lin M, H J Q. Rock-Magnetic Properties Related to Thermal Mineral Alterations in Siderite Samples[J]. Chinese Journal of Geophysics, 1999, 42(61): 756-763.
- [2] 迟振卿, 闵隆瑞, 吴志军. 河北阳原盆地井儿洼钻孔岩心氧化铁变化的古环境记录[J]. 地质通报, 2002, 21(10): 632-637.  
Chi Z Q, Min L R, Wu Z J. Paleoenvironmental Record of Iron Oxides Variations in Drill Core from Jing'erwa, Yangyuan Basin, Hebei Province[J]. Geological Bulletin of China, 2002, 21(10): 632-637.
- [3] 王忠贤. 铁的碳酸盐矿物的选择性溶解[J]. 冶金分析, 1986, 6(4): 61-65.  
Wang Z X. The Selective Dissolution of Ferro-carbonate Minerals[J]. Metallurgical Analysis, 1986, 6(4): 61-65.
- [4] 孙剑, 朱祥坤, 陈岳龙. 碳酸盐矿物铁同位素测试的选择性溶解方法研究——以白云鄂博矿床赋矿白云岩为例[J]. 岩矿测试, 2013, 32(1): 28-33.  
Sun J, Zhu X K, Chen Y L. The Selective Dissolution of Carbonate Minerals for Fe Isotope Determination—A Case Study on the Ore-hosting Dolomite Marble in the Bayan Obo Ore Deposit[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(1): 28-33.

- [5] 郭恒忠. 三氯化铝法测定铁矿石中碳酸铁误差的探讨[J]. 冶金分析, 1986, 6(5): 35-39.  
Guo H Z. Investigation on Error in the Determination of the Ferrous Carbonate in Iron Ore with Aluminum Trichloride Method [J]. Metallurgical Analysis, 1986, 6(5): 35-39.
- [6] 郑玲, 陶俊. 三氯化铁分解-重铬酸钾滴定法测定直接还原铁中亚铁[J]. 冶金分析, 2010, 30(2): 78-80.  
Zheng L, Tao J. Determination of Iron (II) in Direct Reduced Iron by Iron Trichloride Decomposition-Postassium Dichromate Titration [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(2): 78-80.
- [7] 白金峰, 何小辉, 张勤, 等. 重铬酸钾滴定法测定地质样品中氧化亚铁结果的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2008, 28(4): 77-80.  
Bai J F, He X H, Zhang Q, et al. Evaluation of Uncertainty for Determination Results of Iron Protoxide in Geological Samples by K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Titrimetry [J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(4): 77-80.
- [8] 王欣, 曲月华, 王一凌, 等. 碘-乙醇非水体系分离-重铬酸钾滴定法测定炉渣中金属铁与氧化亚铁[J]. 冶金分析, 2013, 33(8): 28-32.  
Wang X, Qu Y H, Wang Y L, et al. Determination of Metallic Iron and Ferrous Oxide in Furnace Slag by Potassium Dichromate Itration after Separation in Iodion-Ethanol Non-aqueous System[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(8): 28-32.
- [9] 潘涵香, 胡超涌, 王红梅, 等. 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): 198-200.  
Pan H X, Hu C Y, Wang H M, et al. Determination of Trace Fe(II) in Carbonate Phase by Spectrophotometry with 1, 10-Phenanthroline [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(3): 198-200.
- [10] 赵如琳, 杨伯康, 白家源, 等. 铁(II)-邻二氮菲直接分光光度法测定锡锭中铁[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(5): 621-623.  
Zhao R L, Yang B K, Bai J Y, et al. Direct Spectrophotometric Determination of Tin in Iron with Iron(II)-1, 10-Phenanthroline [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(5): 621-623.
- [11] 宋兴良, 梁恕坤. 浊点萃取-邻二氮菲分光光度法测定海水中痕量铁[J]. 冶金分析, 2010, 30(10): 70-73.  
Song X L, Liang S K. Determination of Trace Iron in Seawater by Cloud Point Extraction Coupled with Orthophenanthroline Spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(10): 70-73.

- [12] 杨平平,孙宝莲,周恺,等. 火焰原子吸收光谱法测定钛及钛合金中铁[J]. 稀有金属材料与工程,2011,40(2):121-123.  
Yang P P, Sun B L, Zhou K, et al. Determination of Iron Content in Titanium and Titanium Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(2): 121-123.
- [13] Ozbek N, Akman S. A Slurry Sampling Method for the Determination of Iron and Zinc in Baby Food by Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Food Additives and Contaminants, 2012, 29(2): 208-216.
- [14] 刘琳娟,张琪,陆培培. 标准加入-原子吸收光谱法测定钢渣中的铁[J]. 岩矿测试,2010,29(6):695-698.  
Liu L J, Zhang Q, Lu P P. Determination of Iron in Steel Slag by Standard Addition-Atomic Absorption Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6): 695-698.
- [15] Cabon J Y, Giamarchi P, le Bihan A. Determination of Iron in Seawater by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Atomic Fluorescence Spectrometry: A comparative study [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 664(2):114-120.
- [16] Ashino T, Morimoto S, Wagatsuma K. Comparative Measurement of Gas Temperature in a Graphite Atomizer by a Two-line Method of Iron and Nickel Spectral Lines in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. Analytical Sciences, 2010, 26(12):1301-1304.
- [17] 肖芳,汤志勇,郝志红,等. 超声提取-氢化物发生-原子荧光光谱法测定水系沉积物中As(III)和As(V)[J]. 岩矿测试,2011,30(5):545-549.  
Xiao F, Tang Z Y, Hao Z H, et al. Determination of As(III) and As(V) in Stream Sediments by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with Ultrasonic Extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 545-549.
- [18] 彭靖如,甘志勇,农耀京. 超声波提取-火焰原子吸收光谱法连续测定土壤中有效铜铁锌锰[J]. 分析科学学报, 2011, 27(2):261-263.  
Peng J R, Gan Z Y, Nong Y J. Continuous Determination of Available Cu, Fe, Zn and Mn in Soil by Ultrasonic Extraction-Flame Atomic Absorption Spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2011, 27(2): 261-263.

## Determination of Low-content Iron Carbonate in Stream Sediments by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Aluminum Chloride Extraction

WANG Na, TENG Xin-hua, WU Yan-tao, ZENG Jiang-ping, WU Liang-ying, CHEN Feng  
(Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

**Abstract:** Potassium dichromate titration (orthophenanthroline spectrophotometry) with ammonium chloride extraction is a reliable technique to determine the high-content iron carbonate (7.5% - 80%) in samples. However, the traditional methods have the disadvantages of complicated operation, large reagent consumption and analytical error. Moreover, due to the low-content iron carbonate in stream sediments, the interferences caused by other ferrous minerals easily leads to the increase of measurement error. A highly sensitive and selective method for determination of low-level iron carbonate (0.1% - 6.0%) in stream sediments has been developed by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) combined with aluminum chloride extraction in water bath and is reported in this paper. Extraction conditions were optimized so that iron carbonate in stream sediments could be completely extracted when the concentration of aluminum chloride is 100 g/L, the heating time is 60 min for water bath, and extract dosage is 80 mL. The addition of aluminum chloride with the same concentration in the standard curve can eliminate matrix interference. The detection limit of iron carbonate was 0.0015  $\mu\text{g/mL}$ , the relative standard deviation ( $n=12$ ) was 2.3% - 4.0% and the recovery ranges from 95.0% to 107.5%. Some ferrous minerals in stream sediments such as hematite and magnetite have negligible interference on the determination of iron carbonate and the interference from pyrrhotine could be also effectively eliminated by mercuric chloride. Compared with the chemical method, the proposed method is simple and easy to operate and has high accuracy and precision.

**Key words:** stream sediments; iron carbonate; aluminum chloride extraction; Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS); matrix matching; ferrous minerals