

测定红层砂岩亚铁含量的邻菲罗啉分光光度法 标准化研究

孙海洋¹, 杨根兰^{1,2}, 蒋文杰^{1,2}, 朱健^{1,2}, 黄崇平²

1. 贵州大学 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025; 2. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025

摘要: 为快速高效测定红层砂岩亚铁元素含量以确定岩层的风化程度, 本文建立了标准化测定红层砂岩亚铁元素含量的邻菲罗啉分光光度计法, 对该方法过程中所用的相关试剂(HF、H₂SO₄、邻菲罗啉、NH₄HCO₃、硼酸、乙酸-乙酸铵等)用量、浓度及流程进行了标准化。以砂岩消解效果、加标回收率、亚铁吸光度值稳定性为关键指标, 对所用试剂的用量和浓度、试剂加入顺序、水浴时长进行单因素实验, 根据实验结果确定各试剂用量取值范围及浓度, 并对标准化方法进行适用性研究。结果表明, 不同试验条件下邻菲罗啉分光光度计法测定红层砂岩亚铁含量有明显差异; 标准化方法的浓度检出限约为0.08 mg/L, Fe(II)分析方法加标回收率为89.04%~100.8%, 全铁分析方法的加标回收率为85.97%~113.6%, 表明标准化方法稳定可靠。

关键词: 红层砂岩; 亚铁; 邻菲罗啉; 分光光度法; 标准化

中图分类号: P585.3 文章编号: 1007-2802(2024)06-1229-10 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240100

A study on the standardization of phenanthroline spectrophotometry for the determination of ferrous iron content in red layered sandstone

SUN Hai-yang¹, YANG Gen-lan^{1,2}, JIANG Wen-jie^{1,2}, ZHU Jian^{1,2}, HUANG Chong-ping²

1. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment (Guizhou University), Ministry of Education, Guizhou University, Guizhou 550025, China;

2. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guizhou 550025, China

Abstract: In order to rapidly and efficiently measure the ferrous iron content in red layered sandstone for conveniently determining the degree of rock weathering, this study established a standardized phenanthroline spectrophotometric technique with the standardization of usages, concentrations, and procedures of relevant reagents (HF, H₂SO₄, o-phenanthroline, NH₄HCO₃, boric acid, acetic acid-ammonium acetate, etc.) involved in the analytical process. Using sandstone digestion effectiveness, spike recovery rates, and stability of ferrous iron absorbance as key indicators, single-factor experiments have been conducted on the reagent quantities and concentrations, reagent addition sequences, and water bath durations. Based on the experimental results, the optimal quantities and concentrations of reagents have been determined, and the applicability of the standardized method has been evaluated. The results show that there are significant differences in ferrous iron contents of red layered sandstones measured by using the phenanthroline spectrophotometric technique under various experimental conditions. The standardized method has detection limit of approximately 0.08 mg/L, with spike recovery rates ranging from 89.04% to 100.8% for the Fe(II) analytical method and from 85.97% to 113.6% for the total iron analytical method, indicating the stability and reliability of the standardized method.

收稿编号: 2024-0043, 2024-3-11 收到, 2024-7-28 改回

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2021]—一般200)

第一作者简介: 孙海洋(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 地质工程. E-mail: 2920133389@qq.com.

*通信作者简介: 杨根兰(1977—), 女, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向: 岩体稳定及环境地质工程. E-mail: yanggenlan@163.com.

引用此文:

孙海洋, 杨根兰, 蒋文杰, 朱健, 黄崇平. 2024. 测定红层砂岩亚铁含量的邻菲罗啉分光光度法标准化研究. 矿物岩石地球化学通报, 43(6): 1229–1238.

doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240100

Sun H Y, Yang G L, Jiang W J, Zhu J, Huang C P. 2024. A study on the standardization of phenanthroline spectrophotometry for the determination of ferrous iron content in red layered sandstone. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 43(6): 1229–1238. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240100

Key words: red layered sandstone; ferrous; phenanthroline; spectrophotometry; standardization

0 引言

自然界中的铁元素通常以Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)形式稳定存在(Minotti and Aust, 1987)。而根据沉积物中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值的高低和赋存形态的不同,可在一定程度上判断其氧化还原环境(李学刚等, 2003; 朱光有等, 2020)。

我国红层的形成时期主要在侏罗纪、白垩纪、三叠纪和古近纪,是由钙质、硅质或含铁质矿物胶结组成,主色调为红色的一套陆相、湖相及河湖交替相碎屑岩。红层在我国西南地区分布最为广泛,云贵川地区红层总面积约为27.4万 km^2 ,约占全国陆地面积的2.85%,是我国红层分布最多的地区(许强和唐然, 2023)。通过测定红层砂岩中的少量铁元素含量,利用其变化可以准确分析红层在风化过程中的氧化还原状态(邓义楠等, 2015)。这种关系可作为红层砂岩风化程度以及深度的划分依据,这对研究红层砂岩风化作用有一定的意义(Shoenfelt et al., 2019; 王大娟等, 2020; Wu et al., 2021)。

红层砂岩中亚铁元素含量为少量(0.10%~0.74%),而分光光度法特别适用于少量组分的测定(朱咏煊, 1982; 张夏红等, 2020; 黄崇平, 2023)。但在分光光度法测定铁元素实验中,在分解岩样时Fe(Ⅱ)极易被氧化,因此利用排气试剂防止Fe(Ⅱ)氧化作用,准确测定试样中的少量Fe(Ⅱ)含量是重点和难点(姚进一等, 2017)。根据显色剂的不同又可分为碘基水杨酸法、荧光酮法、铭天青法、硫氰酸钾法、邻菲罗啉法等测定方法。其中由于邻菲罗啉在 $\text{pH}=2\sim 9$ 环境中能与亚铁离子生成稳定的橙色络合物,并且邻菲罗啉分光光度法

测定铁元素具有操作简单、灵敏度高、成本低廉、环保等特点(田伦富等, 2018; 吴小说等, 2021; 李涛等, 2022),被广泛应用到多个领域中测定铁含量(王平等, 2006; 吴永明等, 2018; 熊其碧等, 2021)。

在使用传统邻菲罗啉分光光度法测定红层砂岩亚铁含量时,存在样品前处理时岩样无法完全消解导致亚铁元素不能完全解离出来(徐芳和陈宇豪, 2018)、岩样消解时过量F离子会影响测定结果(吴王锁等, 1997)、加入缓冲液过少导致溶液不显色(李婷等, 2023)等问题。因此,亟需对该方法进行改进,以满足红层砂岩中少量亚铁含量的测定。

黔北赤水地区发育着以赤壁丹崖为特色的丹霞地貌景观,成景地层为白垩系嘉定组的砖红、鲜红色碎屑岩。近年来,人们对该地区的研究主要集中在地层基本特征、地质演化、生物多样性等,对丹霞地貌成景地层的沉积学研究较少(谯常等, 2021)。因此本文针对传统方法存在的问题,以赤水丹霞地貌区嘉定组厚层红砂岩为样本,对传统邻菲罗啉分光光度法中试剂的用量及浓度、实验条件等进行标准化研究,为快速有效的利用该方法获取红层砂岩中亚铁元素含量提供有效的技术支撑。

1 邻菲罗啉分光光度法流程示意

该方法可以分成三个部分(图1),一是对岩样进行消解,提取样品中的待测元素;二是利用显色剂与待测元素进行络合显色;三是利用分光光度计进行比色,获得样本吸光度,然后利用标准曲线计算浓度。

岩样消解阶段:准确称取过200目筛15 mg粉末状样品加入透明离心管中,依次加入0.5 mL 4%邻菲罗啉

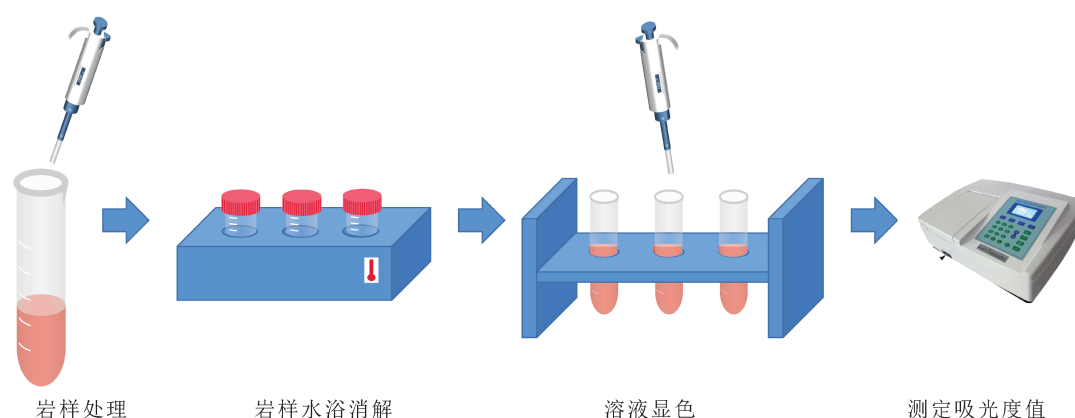


图1 邻菲罗啉分光光度法测定亚铁含量流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the process for measuring the ferrous iron content by using the phenanthroline spectrophotometry

溶液、5 mL 40%的 H_2SO_4 、0.5 mL HF和1.0 g NH_4HCO_3 ,在90℃恒温下水浴加热3 h。待自然冷却后,加入10 mL 5%的硼酸溶液、1.0 g NH_4CO_3 ,再水浴加热4 min,以确保过量的 F^- 能被络合。自然冷却至室温后,定容至25 mL,摇匀,静置。此阶段中的 H_2SO_4 、HF、邻菲罗啉、硼酸、碳酸氢铵的用量和水浴时间会影响岩样的消解程度和亚铁离子的氧化,从而影响到测定结果的准确性。

显色阶段:测定 Fe^{2+} 含量时,取15 mL消解液于比色管中,依次加入0.5 mL 4%的邻菲罗啉、8 mL缓冲液,定容至25 mL。测定全铁含量时,取5 mL消解液于比色管中,先加入2 mL 10%的盐酸羟胺将 Fe^{3+} 全部还原为 Fe^{2+} ,再依次加入0.5 mL 4%的邻菲罗啉、3 mL缓冲液,定容至25 mL。显色20 min后比色。此阶段中缓冲液的用量会影响到溶液的显色效果。

比色阶段:将显色液室内静置后用分光光度计进行比色。获得 $\text{Fe}(\text{II})$ 和全铁吸光度值后,根据标准曲线可计算出样品的浓度,再根据定容体积、分取液体积、样品称量质量计算 $\text{Fe}(\text{II})$ 和全铁的质量百分比,最后利用差减法计算 $\text{Fe}(\text{III})$ 的质量百分比。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

V-5600可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);10 mm玻璃比色皿;恒温水浴锅。

固体邻菲罗啉、HF溶液、 H_2SO_4 溶液、硼酸溶液、乙酸-乙酸铵溶液、盐酸羟胺溶液。

$\text{Fe}(\text{II})$ 铁标准溶液:称取0.3510 g硫酸亚铁铵加入到装有25 mL 50%的 H_2SO_4 的烧瓶中,用玻璃棒搅拌碾碎,完全溶解后倒入定容瓶,并且用去离子水润洗玻璃棒和烧瓶,润洗液倒入瓶中,定容至500 mL。

2.2 标准曲线绘制

分别移取浓度为25 mg/L的不同体积的 $\text{Fe}(\text{II})$ 标准溶液于比色管中,依次加入1 mL 50%的盐酸、1 mL 10%的盐酸羟胺、0.5 mL 10%的邻菲罗啉和5 mL缓冲溶液,定容至50 mL。静置20 min后,于波长510 nm处测定吸光度,以 $\text{Fe}(\text{II})$ 的质量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。亚铁的浓度与吸光度呈线性关系,线性方程为:

$$y = -4.77816 \times 10^{-5} + 0.20357x, R^2 = 0.9994$$

2.3 标准化实验方法

2.3.1 样品用量 于透明离心管中依次加入过200目筛的不同质量红砂岩样、0.5 mL 4%的邻菲罗啉溶液、5 mL 40%的 H_2SO_4 、0.5 mL HF和1.0 g NH_4HCO_3 ,在90℃恒温下水浴加热3 h。观察红砂岩溶解效果,测定 Fe^{2+} 与全铁的吸光度值。

2.3.2 HF用量和浓度 为探究HF用量对 Fe^{2+} 测定的影响,于透明离心管中依次加入1 mL $\text{Fe}(\text{II})$ 标准液(100 mg/L)、0.5 mL 10%的邻菲罗啉溶液、5 mL 40%的 H_2SO_4 、不同用量HF和1.0 g NH_4HCO_3 ,水浴1 h,测定 Fe^{2+} 吸光度值数据,计算加标回收率。

2.3.3 H_2SO_4 体积分数 于透明离心管中依次加入0.5 mL $\text{Fe}(\text{II})$ 标准液(100 mg/L)、0.5 mL 10%的邻菲罗啉溶液、5 mL不同体积分数 H_2SO_4 、1.0 g NH_4HCO_3 ,水浴1 h,测定 Fe^{2+} 吸光度值数据。通过不同 H_2SO_4 体积分数对红砂岩中亚铁吸光度值的影响来分析确定最佳浓度。

2.3.4 水浴时长对测定结果的影响 分别对 Fe^{2+} 标准液和红砂岩样对水浴时长的响应设计实验。于透明离心管中分别依次加入1 mL $\text{Fe}(\text{II})$ 标准液(100 mg/L)和15 mg红砂岩样、0.5 mL 4%的邻菲罗啉溶液、5 mL 40%的 H_2SO_4 、0.5 mL HF和1.0 g NH_4HCO_3 ,在90℃恒温下水浴加热不同时间。以各个时长对 Fe^{2+} 吸光度值的影响来确定最佳水浴消解时间。

2.3.5 邻菲罗啉浓度及用量 对红砂岩消解阶段的邻菲罗啉浓度实验设计,于透明离心管依次加入1 mL $\text{Fe}(\text{II})$ 标准液(100 mg/L)、0.5 mL不同浓度邻菲罗啉溶液、5 mL 40%的 H_2SO_4 、0.5 mL HF和1.0 g NH_4HCO_3 进行实验,明确 Fe^{2+} 吸光度值与邻菲罗啉浓度之间关系。在显色阶段对红砂岩溶清液加入不同用量的相同浓度的邻菲罗啉溶液,探明邻菲罗啉用量对 Fe^{2+} 吸光度值的影响。

2.3.6 排气试剂的选择与用量 对比 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 NH_4HCO_3 三种排气试剂加入消解过程沉淀情况,确定排气试剂的选择与用量。

2.3.7 硼酸浓度及用量 在HF和 H_2SO_4 对红砂岩消解过后,加入不同浓度和不同用量的硼酸,测定 Fe^{2+} 吸光度值。

2.3.8 乙酸-乙酸铵(缓冲液)用量 在显色阶段,会根据需要合理加入乙酸-乙酸铵缓冲溶液调节显色液的pH,在加入不同缓冲液后使用pH试纸检测显色效果,探讨缓冲液的最佳用量。

3 结果与讨论

3.1 样品用量的确定

在实验中,样品用量需要试验评估。若用量过少,由于红层砂岩中亚铁含量较低,会导致测定的吸光度值过小,测定误差增大;若用量过多,由于部分铁赋存在石英、长石等耐腐蚀的矿物表面或者内部晶体结构中,而这些矿物在红层砂岩中含量较高,使得岩样难以消解,测定过程效率缓慢,并且大量岩样经过长时间

水浴,增大了亚铁氧化的可能,使得测试结果可靠性降低。实验结果如表1所示。可以看到,在3 h的加热时间下,若样品用量大于15 mg,所测得的亚铁含量和全铁含量均呈现下降趋势,这是因为对于大于15 mg的样品量来说,3 h的水浴时间未能充分将岩样消解,导致邻菲罗啉无法将与亚铁离子络合而产生吸光度值变低的问题。因此为确保消解效果,最终选取过200目筛的15 mg红层砂岩样品进行实验。

表1 岩样用量对消解程度和铁含量的影响
Table 1 Influence of the rock sample dosage on the digestion degree and iron content

取样量/ mg	3h消解 程度	亚铁吸 光度	亚铁含量 /%	全铁吸 光度	全铁含量 /%
5	完全消解	0.046	0.1745	0.095	1.081
10	完全消解	0.086	0.1727	0.173	1.042
15	完全消解	0.127	0.1734	0.264	1.081
20	基本消解	0.165	0.1672	0.350	1.064
25	残留沉淀	0.18	0.1462	0.425	1.036
30	少量沉淀	0.194	0.1307	0.490	0.9898
40	大量沉淀	0.246	0.1256	0.570	0.8729

3.2 HF用量

HF作为分解硅酸盐的重要溶剂,其电离的F⁻对破坏红层砂岩中的硅酸盐矿物晶格具有极佳的效果(刘勇胜等,2021),配合硫酸在离心管水浴加热,能较快的分解红砂岩样,提取赋存其中的铁元素。氢氟酸用量越大,分解红层砂岩效果越强,能极大缩减消解时间。但过量F⁻的存在对Fe²⁺的测定有较强的干扰,一方面是在水浴过程中,使Fe²⁺容易氧化,导致测定结果偏低;另一方面则是会腐蚀玻璃器皿,使比色时测定值不稳定,一直快速上升,导致无法获得可靠的Fe²⁺吸光度值数据。由表2可知,HF用量在0.3~0.8 mL以内,Fe²⁺保护效果良好。为兼顾消解速率与Fe²⁺保护效果,选择HF最佳用量为0.5 mL。

3.3 H₂SO₄体积分数

前人研究了Fe²⁺在不同介质中热稳性,研究结果表明Fe²⁺在稀硫酸中最为稳定,可以对Fe²⁺起到保护作用(翟丽萍等,2010; Wermink and Versteeg,2017; Zhang et al.,2018)。因此本文选择用稀硫酸作为消解介质。为在选择合适的酸浓度以保证不对Fe²⁺测定结果产生明显影响的基础上,保证消解速度。由图2可知,硫酸体积分数在45%以内,对Fe²⁺具有良好的保护作用,而体积大于45%后,这种保护效果迅速减弱。这是因为45% H₂SO₄质量分数为58.8%,而硫酸质量分数大于60%以后开始具有氧化性,会将Fe²⁺氧化(Pham

表2 HF用量对亚铁测定的影响

Table 2 Effect of the HF dosage on the determination of ferrous iron

HF用量 /mL	空白加标量 /mg	吸光 度值	Fe ²⁺ 含量 /mg	加标回收率 /%
0.3	0.1	0.205	0.1007	100.7
0.4		0.203	0.0997	99.7
0.5		0.198	0.0973	97.3
0.6		0.193	0.0948	94.8
0.7		0.192	0.0943	94.3
0.8		0.19	0.0934	93.4
0.9		0.181	0.0889	88.9
1		0.176	0.0865	86.5
1.1		0.178	0.0875	87.5

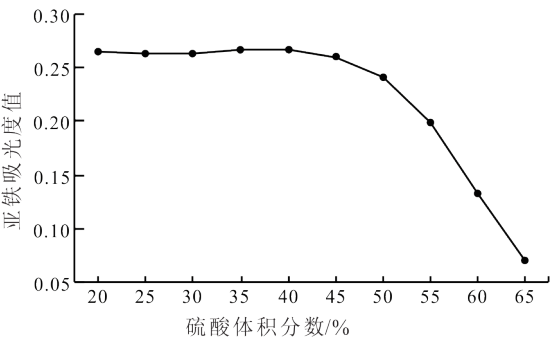


图2 H₂SO₄体积分数对Fe²⁺测定的影响

Fig.2 Effect of the H₂SO₄ volume fraction on the determination of Fe²⁺

and Waite,2008; Jones et al.,2015;李嘉会和梁永锋,2018)。

实验过程中发现,消解过程中HF和H₂SO₄加入顺序的不同,对Fe²⁺测定结果也会产生较大的影响,并且这个影响会随着HF用量的增加逐渐明显。因此,本文在水浴1 h、其余条件不变的情况下,研究HF和H₂SO₄加入顺序不同对Fe(Ⅱ)标准液的Fe²⁺的测定影响。研究结果表明(图3),随HF用量的增大,两种顺序所测的Fe²⁺吸光度值都呈现减小趋势,但先加HF的Fe²⁺吸光度值减小幅度要大于先加H₂SO₄。这说明先加入HF会导致Fe²⁺离子加速氧化,而先加入H₂SO₄可以有效保护Fe²⁺。因此为减小消解过程中Fe²⁺的损失量,确保测定效果,在本实验消解过程中,H₂SO₄加入顺序优于HF。

3.4 水浴时长对测定结果的影响

消解过程中发现,水浴时长对于Fe²⁺测定结果也存在一定的影响(Tang et al.,2009)。水浴时间过长,则可能发生如下反应:

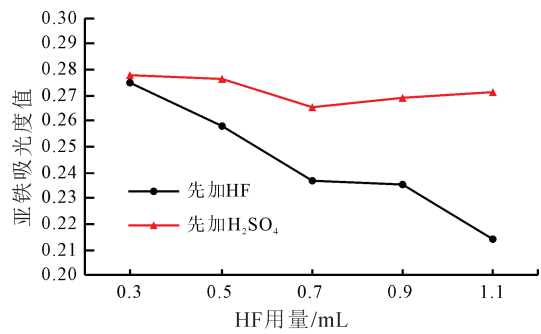
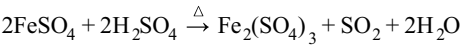


图3 HF和H₂SO₄加入顺序对测定结果的影响
Fig.3 Effect of the addition order of HF and H₂SO₄ on determination results



使得Fe²⁺测定值偏低,尤其是大量F⁻存在下,因此需要对水浴时间进行控制。

先将Fe(Ⅱ)标准液进行水浴加热,探究Fe²⁺的热稳定性。实验结果如图4所示,随水浴时长的增加,Fe²⁺的吸光度值在超过6 h后开始逐渐降低,表明Fe²⁺不能长时间水浴受热,水浴时长不要超过6 h。

另外再对红砂岩进行水浴消解。实验结果如表3所示,表明水浴时长在3~5 h内,Fe²⁺与全铁的吸光度测定效果稳定,因此为保证实验效率,在对红砂岩进行消解时,选择3h为最佳水浴消解时间。

3.5 邻菲罗啉浓度及用量

在消解过程中加入邻菲罗啉能使溶出的Fe(Ⅱ)与邻菲罗啉、F⁻形成稳定的三元络合物,起到保护Fe²⁺

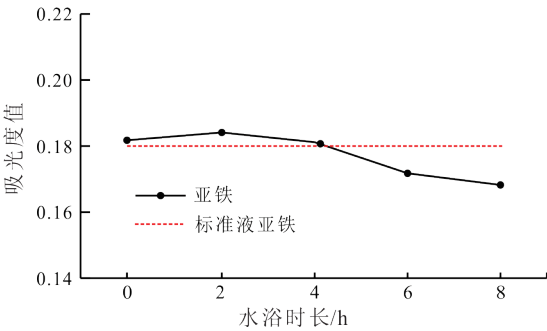


图4 水浴时长对标准液Fe²⁺测定效果的影响
Fig.4 Effect of the water bath duration on the determination of Fe²⁺ in standard solution

表 3 水浴时长对岩样Fe²⁺测定的影响

Table 3 Effect of the water bath duration on the determination of Fe²⁺ in rock samples

水浴时长/h	2	3	4	5	6
亚铁吸光度值	0.114	0.128	0.125	0.124	0.114
全铁吸光度值	0.680	0.720	0.734	0.717	0.727

的作用(王献科和魏黎明,1990;Kraus and Mandler, 2006;Bellér et al., 2010;Gautam et al., 2021)。

实验结果(图5)表明,消解阶段的邻菲罗啉浓度变化对Fe²⁺测定结果具有显著影响。在一定范围内,邻菲罗啉浓度与Fe²⁺测定结果呈正相关,邻菲罗啉浓度在4%~10%之间Fe²⁺保护效果良好,最佳邻菲罗啉浓度为4%。

前人研究认为,显色阶段不补加邻菲罗啉的条件下,测得的样品亚铁、全铁吸光度可能偏低(杨朋兵等, 2016)。原因可能为消解过程中,邻菲罗啉与其他金属离子络合导致量不足,同时Fe²⁺-邻菲罗啉-F⁻三元络合物被硼酸破坏,游离出来的Fe²⁺需要补充邻菲罗啉进行络合。因此,显色阶段不同用量4%邻菲罗啉对样品中Fe²⁺、全铁测定结果的影响如图6所示。实验结果表明,补加4%邻菲罗啉后,样品Fe²⁺、全铁吸光值均有所提升,但幅度较小。由于红层砂岩中的Fe²⁺含量在0%~0.8%之间,极小的波动都可能对结果产生显著的影响,所以在显色阶段选择补加0.5 mL的10%邻菲罗啉确保显色效果。测定全铁时,需加入过量盐酸羟胺将Fe³⁺全部还原为Fe²⁺。

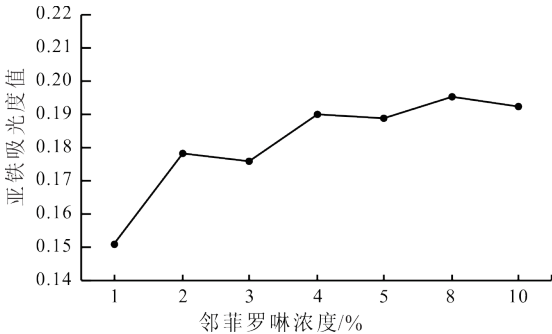


图5 不同邻菲罗啉浓度对Fe²⁺的测定影响
Fig.5 Effect of different phenanthroline concentrations on the determination of Fe²⁺

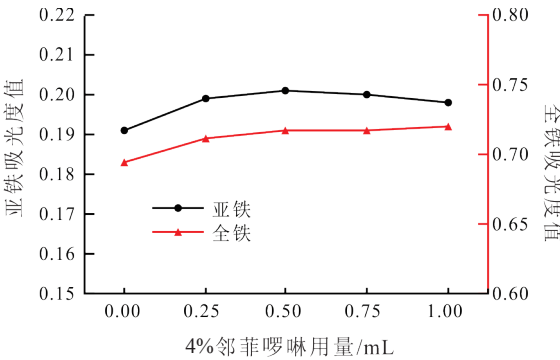


图6 显色阶段加入邻菲罗啉对Fe²⁺、全铁测定结果的影响
Fig.6 Effect of added phenanthroline in color development stage on measured contents of Fe²⁺ and total iron

3.6 排气试剂的选择和用量

在长时间的水浴加热过程中,离心管内的 O_2 会通过液面接触氧化部分的 Fe^{2+} ,使得分析结果不稳定、偏低,需采取保护措施防止氧化,利用碳酸氢盐与酸反应生成 CO_2 排除容器中的 O_2 是理想的选择(凌进中, 1986;殷纯嘏和关贵荣, 1988; Feng et al., 2021)。对比 $NaHCO_3$ 、 $KHCO_3$ 、 NH_4HCO_3 三种碳酸氢盐的效果发现,加入 $NaHCO_3$ 、 $KHCO_3$ 后,消解过程中会逐渐生成大量的白色-淡黄色沉淀物包裹红层砂岩样品,使得消解进行缓慢甚至无法进行,并且沉淀物在停止加热后不会消失。因此,利用碳酸氢盐与酸反应生成 CO_2 排除容器中的 O_2 在硅酸岩中很难获得成效,而红层砂岩中 Fe^{2+} 含量为少量,测定结果极易受氧化作用的干扰。

在经过大量尝试后发现,加入 NH_4HCO_3 生成的 NH_3 与 CO_2 不仅可以离心管腔内的 O_2 排除,同时也不会有白色沉淀生成,分析结果良好,较为圆满的处理了碳酸氢盐与酸在硅酸岩中生成沉淀物的问题。实验过程中有两处要加入 NH_4HCO_3 ,一处是在加入HF和 H_2SO_4 后,另一处是在加入硼酸溶液后。根据实验测定效果与理论计算, NH_4HCO_3 加入量为0.5~1.5 g均可。因此本文选择在这两处加入的 NH_4HCO_3 用量为1.0 g。

3.7 硼酸浓度及用量

实验过程中发现,过量的 F^- 会腐蚀玻璃器皿,使比色时吸光度值不稳定,一直快速上升,导致无法获得可靠的亚铁吸光度值数据,因此需要进行消除,加入硼酸溶液是常用的方式(Proost et al., 2008; Abadi et al., 2012)。已有研究与实验表明(游建南, 2003),氟化物的变化与硼酸用量和温度有关。硼酸浓度大,介质转化快;温度高,时间长,对转化有利。硼酸的加入方式有两种,一种是直接加入粉末,一种是加入饱和溶液。实验过程中发现,直接加入粉末的方式,会瞬间生成晶体状沉淀物,直接加热或者加水后加热都不会溶解,而

加入饱和溶液则不存在这样的问题。所以多数研究都选择加入硼酸溶液。本实验探究了硼酸浓度及用量对 Fe^{2+} 测定的影响(图7),实验结果表明,硼酸溶液浓度越高,测定的亚铁吸光度值会有所升高,总体在3%~5%之间较为稳定。但在实验过程中发现,在常温下加入浓度大于5%的硼酸溶液后,配制时容易析出硼酸晶体,会影响测定效果;随5%硼酸用量的增大,测定的亚铁吸光度值呈现先上升后下降的趋势,说明在5%硼酸用量为10 mL时,硼酸能够很好的将溶液当中过量的 F^- 进行消除,确保获得更准确、更可靠的结果。因此本实验最终选择加入10 mL 5%的硼酸溶液。加入硼酸溶液后,为确保络合效果,还需再水浴加热4 min。

3.8 乙酸-乙酸钠(缓冲液)用量

乙酸-乙酸钠缓冲溶液的作用是调节显色液的pH,使络合物处在一个稳定的环境中显色。在测定 Fe^{2+} 时,缓冲液用量过少, Fe^{2+} -phen络合物处于过酸的显色环境中,显色缓慢、不充分甚至不显色;缓冲液用量过多,室温低的情况下,显色时容易析出晶体,定容后晶体不溶解的情况下会影响测定结果。因此,要根据需要合理加入。在大量实验下,发现测定 Fe^{2+} 时,加入8 mL缓冲液;测定全铁时,加入3 mL缓冲液。此时试纸检测pH在4~6,显色效果以及速率较为理想。实验过程中发现显色时合理加入的缓冲液遇冷也会析出晶体,若出现这种问题,可调节室温至25℃以上,或将样品放置于30℃水浴锅。

4 标准化方法适用性研究

4.1 方法检出限

本文采用浓度法计算方法检出限(伊郎等, 2015; Sadler, 2016)。首先,分别测定20次 Fe^{2+} 与全铁空白溶液的吸光度并计算浓度值。实验发现, Fe^{2+} 与全铁的空白溶液吸光度相等,空白溶液的吸光度及浓度值见表4。

浓度法的检出限(LOD)计算公式为:

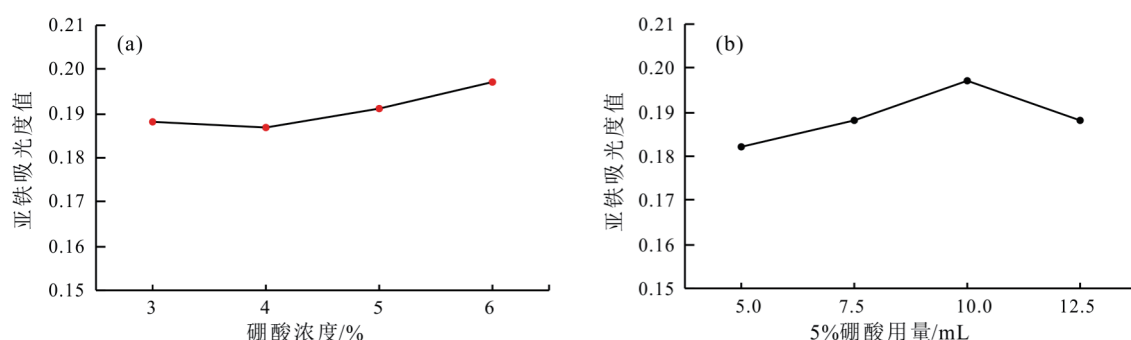


图7 硼酸浓度及用量对 Fe^{2+} 测定的影响

Fig.7 Effects of boric acid concentrations and dosages on the determination of Fe^{2+}

表 4 空白溶液的Fe²⁺吸光值与其对应的浓度值

Table 4 The Fe ²⁺ absorption values of the blank solutions and its corresponding concentration values											S _{wb}
检出值										平均值	
吸光度	0.023	0.024	0.022	0.025	0.022	0.023	0.024	0.023	0.025	0.021	0.02335
	0.021	0.021	0.026	0.021	0.024	0.025	0.026	0.025	0.025	0.021	
浓度	0.226	0.236	0.217	0.246	0.217	0.226	0.236	0.226	0.246	0.207	0.22885
	0.207	0.207	0.246	0.207	0.236	0.246	0.246	0.246	0.246	0.207	

$$\text{LOD} = 2\sqrt{2} \times t_f \times S_{wb} = 2\sqrt{2} \times 1.7247 \times 0.0161$$
$$= 0.0785 \text{ mg/L}$$

式中： t_f 表示显著水平为0.05(单侧)；自由度为 f 时的 t 值(本文 $f=20$ ，查 t 分布表得 $t_f=1.7247$)； S_{wb} 为空白液多次测得的浓度值的标准偏差。

因此综合浓度法计算出该分析方法的浓度检出限约为0.08 mg/L。

4.2 精密度与加标回收率实验

分别将2个砂岩样品(样品1和样品2)独立进行8次测定,结果见表5。可以看出,2个样品Fe²⁺和全铁检测结果的相对标准偏差(RSD)均在3%以内,表明标准化方法精密度良好,完全能满足红砂岩中少量亚铁元素的分析要求。

本实验分别选用两种试样进行了样品加标回收率实验(表6)。结果显示,样品的亚铁分析方法加标回收率为89.04%~100.8%,全铁分析方法的加标回收率为85.97%~113.6%,表明标准化方法稳定可靠。

4.3 标准化方法应用

红层中的铁元素含量可以帮助研究者了解该地区的地质特征和沉积环境。通过铁元素的含量分析,可以推断岩石的成因、沉积物来源以及地质历史。此外,铁元素还可以作为指示元素,帮助研究者识别岩石类型和确定其中可能存在的矿产资源。因此,本文使用标准化方法对赤水丹霞地貌区不同地层、部分其他区域红层砂岩开展了铁含量测试工作,测试结果如表7所示。

表 5 精密度实验结果

Table 5 Precision test results								
样品编号	检测项目	吸光度测定值				平均值	质量分数/%	RSD/%
样品1	Fe ²⁺	0.124	0.125	0.128	0.125	0.1236	0.12	2.77
		0.124	0.119	0.126	0.118			
	全铁	0.73	0.738	0.706	0.73	0.7294	1.79	1.58
		0.746	0.727	0.732	0.726			
样品2	Fe ²⁺	0.145	0.145	0.142	0.141	0.1418	0.14	1.76
		0.138	0.14	0.14	0.143			
	全铁	0.474	0.467	0.486	0.478	0.4731	1.16	1.7
		0.462	0.465	0.479	0.474			

表 6 加标回收实验结果

Table 6 Results of spike recovery experiments					
样品编号	加标量/mg	亚铁测定值/mg	亚铁加标回收率/%	全铁测定值/mg	全铁加标回收率/%
样品1	0	0.0242	/	0.1609	/
	0.02	0.0438	98.25	0.1836	113.6
	0.04	0.0645	100.8	0.1996	96.71
	0.06	0.0819	96.2	0.2149	90.06
样品2	0	0.0188	/	0.2604	/
	0.02	0.0369	90.06	0.2776	85.97
	0.04	0.0545	89.04	0.3021	104.39
	0.06	0.0733	90.74	0.3255	108.48

注：“/”表示加标量为0。

表7 赤水丹霞地层及其他红层地区亚铁与全铁测定结果
Table 7 Analytical results of ferrous iron and total iron in the Danxia red layered sandstones in the Chishui area and other areas in China

地区	岩性	亚铁/%	全铁/%
贵州	嘉定组一段红砂岩	0.1092	1.236
	嘉定组二段红砂岩	0.1734	1.081
	蓬莱镇组紫色砂岩	0.7138	3.636
	蓬莱镇组紫色泥岩	0.7407	3.826
	嘉定组残坡积土	0.3821	2.309
四川	自贡荣县红砂岩	0.1493	1.525
山东	日照莒县红砂岩	0.0956	0.6142

5 结论

(1)基于对测定红砂亚铁含量的邻菲罗啉分光光度法原理的深入理解,对方法中的相关试剂的用量、浓度和种类进行探讨。确定了在15 mg岩样消解过程中HF-H₂SO₄酸溶体系的40% H₂SO₄用量为5 mL,优级纯HF用量为0.5 mL, 4%邻菲罗啉溶液为0.5 mL,水浴时长为3 h,且H₂SO₄加入顺序优于HF时,消解效果最好。

(2)在显色阶段,测定Fe²⁺含量时,依次加入4%邻菲罗啉0.5 mL和8 mL缓冲液;测定全铁含量时,先加入2 mL的10%盐酸羟胺,再依次加入0.5 mL的4%邻菲罗啉和3 mL缓冲液;整个测定过程中的排气试剂选择加入1.0 g的NH₄HCO₃,将离心管内空气排出,使得分析结果良好。

(3)利用浓度法计算出标准化方法的浓度检出限约为0.08 mg/L,Fe(Ⅱ)和全铁的RSD(*n*=8)均小于3%,表明标准化方法精密度良好。样品亚铁分析方法内加标回收率为89.04%~100.8%,全铁分析方法的加标回收率为85.97%~113.6%,表明标准化方法稳定可靠。将标准化方法应用于红层区不同地层中铁元素含量测试,利用Fe含量的变化关系,可厘定赤水丹霞风化程度。

作者贡献声明:孙海洋,设计实验、分析测试、数据处理和分析、图件绘制、论文撰写;杨根兰,论文构思和指导撰写;朱建,实验指导;蒋文杰,实验设计、实验指导;黄崇平,图件绘制、数据分析。

利益冲突声明:作者保证本文无利益冲突。

参考文献 (References):

Abadi M D M, Ashraf N, Chamsaz M, Shemirani F. 2012. An overview of liquid phase microextraction approaches combined with UV-Vis spectrophotometry. *Talanta*, 99: 1–12

孙海洋等:测定红层砂岩亚铁含量的邻菲罗啉分光光度法标准化研究

Bellér G, Lente G, Fábián I. 2010. Central role of phenanthroline mono-N-oxide in the decomposition reactions of tris(1, 10-phenanthroline)iron(II) and-iron(III) complexes. *Inorganic Chemistry*, 49(9): 3968–3970

邓义楠, 郭庆军, 朱茂炎, 张俊明. 2015. 湘西下寒武统牛蹄塘组黑色岩系的微量元素地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 34(2): 410–418 [Deng Y N, Guo Q J, Zhu M Y, Zhang J M. 2015. Trace element geochemistry characteristics of niutitang formation from lower Cambrian black rock series in western Hunan. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(2): 410–418 (in Chinese with English abstract)]

Feng L L, Yin X C, Tan S Y, Li C, Gong X Y, Fang X, Pan Y J. 2021. Ammonium bicarbonate significantly accelerates the microdroplet reactions of amines with carbon dioxide. *Analytical Chemistry*, 93(47): 15775–15784

Gautam M, Tanaka S, Sekiguchi A, Nakajima Y. 2021. Long-range metal–ligand cooperation by iron hydride complexes bearing a phenanthroline-based tetradentate PNNP ligand. *Organometallics*, 40(22): 3697–3702

黄崇平. 2023. 基于铁氧化的赤水丹霞红层砂岩风化特征及力学性质研究 (硕士学位论文): 贵州: 贵州大学 [Huang C P. 2023. Weathering characteristics and mechanical properties of Chishui Danxia red sandstone based on iron oxidation. Guizhou University (in Chinese with English abstract)]

Jones A M, Griffin P J, Waite T D. 2015. Ferrous iron oxidation by molecular oxygen under acidic conditions: The effect of citrate, EDTA and fulvic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 117–131

Kraus S, Mandler D. 2006. Complexation of ferrous and cupric ions by phenanthroline and terpyridine Langmuir films. *Langmuir*, 22(18): 7462–7464

李嘉会, 梁永锋. 2018. 浓度对硫酸性质影响的实验研究. *化学教育(中英文)*, 39(3): 57–59 [Li J H, Liang Y F. 2018. Effect of concentration on properties of sulfuric acid. *Chinese Journal of Chemical Education*, 39(3): 57–59 (in Chinese with English abstract)]

李涛, 张力久, 栗生辰, 王长华, 李蒙, 邓楠, 李娜, 朱冬霞. 2022. 硅钼蓝分光光度法测定氮化硼中Si含量. *分析试验室*, 41(8): 925–929 [Li T, Zhang L J, Li S C, Wang C H, Li M, Deng N, Li N, Zhu D X. 2022. Determination of silicon content in boron nitride by silicon molybdenum blue spectrophotometry. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 41(8): 925–929 (in Chinese with English abstract)]

李婷, 汪小玉, 税丕先, 张家伟, 石厚银, 沈骅睿. 2023. 沙苑子总黄酮显色条件及提取工艺优选研究. *中国医药科学*, 13(23): 73–76 [Li T, Wang X Y, Shui P X, Zhang J W, Shi H Y, Shen H R. 2023. Optimization study on chromogenic conditions and extraction process of total flavonoids from *Astragalus complanatus*. *China Medicine and Pharmacy*, 13(23): 73–76 (in Chinese with English abstract)]

李学刚, 吕晓霞, 孙云明, 李宁, 袁华茂, 詹天荣, 宋金明. 2003. 渤海沉积物中的“活性铁”与其氧化还原环境的关系. *海洋环境科学*, 22(1): 20–24 [Li X G, Lü X X, Sun Y M, Li N, Yuan H M, Zhan T R, Song J M. 2003. Relation of active iron and redox environments in the sediments of Bohai Sea. *Marine Environmental Science*, 22(1): 20–24 (in Chinese with English abstract)]

凌进中. 1986. 硅酸盐中氧化亚铁的微量分析法. *分析测试通报*, 5(1): 36–39 [Ling J Z. 1986. Microanalysis of ferrous oxide in silicate. *Journal of Instrumental Analysis*, 5(1): 36–39(in Chinese)]

刘勇胜, 屈文俊, 漆亮, 袁洪林, 黄方, 杨岳衡, 胡兆初, 朱振利, 张文. 2021.

- 中国岩矿分析测试研究进展与展望(2011—2020). 矿物岩石地球化学通报, 40(3): 515–539, 776 [Liu Y S, Qu W J, Qi L, Yuan H L, Huang F, Yang Y H, Hu Z C, Zhu Z L, Zhang W. 2021. Advances and perspectives of researches on rock and mineral analyses in China (2011–2020). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 40(3): 515–539, 776 (in Chinese with English abstract)]
- Minotti G, Aust S D. 1987. An investigation into the mechanism of citrate- Fe^{2+} -dependent lipid peroxidation. Free Radical Biology and Medicine, 3(6): 379–387
- Pham A N, Waite T D. 2008. Oxygenation of Fe(II) in the presence of citrate in aqueous solutions at pH 6.0–8.0 and 25 °C: interpretation from an Fe(II)/citrate speciation perspective. The Journal of Physical Chemistry A, 112(4): 643–651
- Proost J, Santoro R, Abu Jeriban S, Guiot I. 2008. Spectrophotometric determination of silicon in ultrapure, dilute hydrofluoric acid solutions. Microchemical Journal, 89(1): 48–51
- 譙常, 王波, 朱华利, 岳龙, 韩雪. 2021. 黔北习水地区丹霞地貌成景地层粒度分析与沉积环境讨论. 贵州地质, 38(3): 263–268 [Qiao C, Wang B, Zhu H L, Yue L, Han X. 2021. Analysis on grain size of scenery layer and sedimentary environment of Danxia landform in Xishui Area, northern Guizhou. Guizhou Geology, 38(3): 263–268 (in Chinese with English abstract)]
- Sadler W A. 2016. Using the variance function to estimate limit of blank, limit of detection and their confidence intervals. Ann Clin Biochem, 53(pt 1): 141–149
- Shoenfelt E M, Winckler G, Annett A L, Hendry K R, Bostick B C. 2019. Physical weathering intensity controls bioavailable primary iron(II) silicate content in major global dust sources. Geophysical Research Letters, 46(19): 10854–10864
- Tang J J, Wang Y, Jiao Z, Wu M H. 2009. Self-assembly nanostructures of one-dimensional antimony oxide and oxychloride. Materials Letters, 63(17): 1481–1484
- 田伦富, 代以春, 邹德霜. 2018. 镉-碘化钾-罗丹明B体系分光光度法测定微量镉. 光谱学与光谱分析, 38(S1): 301–302 [Tian L F, Dai Y C, Zou D S. 2018. Spectrophotometric determination of small amounts of cadmium with potassium iodide and rhodamine B. Spectroscopy and Spectral Analysis, 38(S1): 301–302(in Chinese)]
- 王大娟, 杨根兰, 向喜琼, 蒋文杰, 朱健. 2020. 邻菲罗啉分光光度法测定红层砂岩中Fe(II)和全铁的方法探讨. 岩矿测试, 39(2): 216–224 [Wang D J, Yang G L, Xiang X Q, Jiang W J, Zhu J. 2020. Determination of Fe(II) and total iron in red sandstone by o-phenanthroline spectrophotometry. Rock and Mineral Analysis, 39(2): 216–224 (in Chinese with English abstract)]
- 王平, 翟新怀, 孙胜奇. 2006. 邻菲罗啉分光光度法测定磁铁原矿中铁含量. 中国铝业, 30(4): 46–47, 56 [Wang P, Zhai X H, Sun S Q. 2006. Measuring iron content in ferromagnet crudes o-phenanthroline spectrophotometry. China Molybdenum Industry, 30(4): 46–47, 56 (in Chinese with English abstract)]
- 王献科, 魏黎明. 1990. 用铁(II)—邻菲罗啉络合物和氧化还原滴定法测定亚铁. 冶金分析, 10(4): 51–52 [Wang X K, Wei L M. 1990. Determination of ferrous by iron(II)-phenanthroline complex and redox titration. Metallurgical Analysis, 10(4): 51–52(in Chinese)]
- Wermink W N, Versteeg G F. 2017. The oxidation of Fe(II) in acidic sulfate solutions with air at elevated pressures. part 2. influence of H_2SO_4 and Fe(III). Industrial & Engineering Chemistry Research, 56(14): 3789–3796
- Wu S L, Liu Y J, Southam G, Robertson L M, Wykes J, Yi Q, Hall M, Li Z, Sun Q, Saha N, Chan T S, Lu Y R, Huang L B. 2021. Rhizosphere drives biotite-like mineral weathering and secondary Fe–Si mineral formation in Fe ore tailings. ACS Earth and Space Chemistry, 5(3): 618–631
- 吴王锁, 陈励权, 岳廷盛, 张燕春, 欧兵. 1997. 离子交换法分离/分光光度法测定四氯化铀中的微量钍. 原子能科学技术, 31(4): 328–333 [Wu W S, Chen L Q, Yue T S, Zhang Y C, Ou B. 1997. Determination of trace th in UO_2Cl_4 sample by ion exchange separation spectrophotometric analysis. Atomic Energy Science and Technology, 31(4): 328–333(in Chinese)]
- 吴小说, 夏婷, 岑呈安, 陈建兵. 2021. 亚铁氰化钾分光光度法测定微量铁含量. 应用化工, 50(7): 2022–2024, 2029 [Wu X S, Xia T, Cen C A., Chen J B. 2021. Determination of trace iron content by potassium ferrocyanide spectrophotometry. Applied Chemical Industry, 50(7): 2022–2024, 2029 (in Chinese with English abstract)]
- 吴永明, 陶武, 黄飞雪, 陈学娟, 钟广蓉. 2018. 邻菲罗啉示差分光光度法测定铁矿石中全铁含量. 化学试剂, 40(1): 45–48 [Wu Y M, Tao W, Huang F X, Chen X J, Zhong G R. 2018. Measurement of total iron content in iron ore by phenanthroline spectrophotometry. Chemical Reagents, 40(1): 45–48 (in Chinese with English abstract)]
- 熊其碧, 李文君, 陈绍宇. 2021. 邻菲罗啉分光光度法测定食用盐中柠檬酸铁铵的实际运用. 中国井矿盐, 52(5): 34–36 [Xiong Q B, Li W J, Chen S Y. 2021. Practical application of o-phenanthroline spectrophotometric determination of ferric ammonium citrate in edible salt. China Well and Rock Salt, 52(5): 34–36 (in Chinese with English abstract)]
- 徐芳, 陈宇豪. 2018. 分析岩石矿物中硅酸盐的微波消解法. 现代盐化工, 45(5): 20–21 [Xu F, Chen Y H. 2018. Analysis on the microwave digestion of silicate in rock minerals. Modern Salt and Chemical Industry, 45(5): 20–21 (in Chinese with English abstract)]
- 许强, 唐然. 2023. 红层及其地质灾害研究. 岩石力学与工程学报, 42(1): 28–50 [Xu Q, Tang R. 2023. Study on red beds and its geological hazards. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 42(1): 28–50 (in Chinese with English abstract)]
- 杨朋兵, 林兴, 李祥, 黄勇, 潘杨. 2016. 邻菲罗啉分光光度法测定含EDTA溶液中 Fe^{3+} 的改进. 实验室研究与探索, 35(12): 22–25 [Yang P B, Lin X, Li X, Huang Y, Pan Y. 2016. Improvement on determination of Fe^{3+} with the solution containing EDTA by phenanthroline spectrophotometry. Research and Exploration in Laboratory, 35(12): 22–25 (in Chinese with English abstract)]
- 姚进一, 白晓龙, 花海蓉, 荣梅娟, 金洁蓉, 施桃红. 2017. 如何提高分光光度分析的准确度. 中国环境监测, 33(2): 116–121 [Yao J Y, Bai X L, Hua H R, Rong M J, Jin J R, Shi T H. 2017. Study on how to improve the accuracy of the spectrophotometric analysis. Environmental Monitoring in China, 33(2): 116–121 (in Chinese with English abstract)]
- 伊郎, 宋盼盼, 刘宏. 2015. 检出限选择性计算方法研究. 计量与测试技术, 42(12): 50–51, 54 [Yi L, Song P P, Liu H. 2015. Calculation method for the selective detection limit. Metrology & Measurement Technique, 42(12): 50–51, 54 (in Chinese with English abstract)]
- 殷纯暇, 关贵荣. 1988. 硅酸岩中亚铁的封闭溶矿测定法. 岩矿测试, 7(4): 332–333 [Yin C G, Guan G R. 1988. Determination of ferrous in silicate by closed dissolution method. Rock and Mineral Analysis, 7(4): 332–333 (in Chinese)]

游建南. 2003. 封闭溶矿-分光光度法测定铀矿石中的亚铁. 湿法冶金, 22(3): 162-166 [You J N. 2003. Determination of ferrous Ion in Uranium Ore by Decomposition in Sealed Vessel-spectrophotometry. Hydrometallurgy of China, 22(3): 162-166 (in Chinese with English abstract)]

Zhang J, Huang Z W, Du Y Y, Sánchez-Ochoa F, Wu X M, Jing G H. 2018. Identification of active sites over Fe2O3-based architecture: The promotion effect of H2SO4 erosion synthetic protocol. ACS Applied Energy Materials, 1(6): 2385-2391

翟丽萍, 孟杰, 裴力民, 曾凤彩. 2010. 酸度对硫酸亚铁/硫酸亚铁铵溶液稳定性影响. 精细与专用化学品, 18(12): 29-31 [Zhai L P, Meng J, Pei L M, Zeng F C. 2010. Influence of acidity on the stability of the ferrous sulfate and ammonium ferrous sulfate solution. Fine and Specialty Chemicals, 18(12): 29-31 (in Chinese with English abstract)]

张夏红, 董雁, 章丽燕, 郑培洪, 何立芳. 2020.4-硝基邻苯二胺缩水杨醛分光光度法测定水中微量钴(Ⅱ). 冶金分析, 40(9): 82-86 [Zhang X H, Dong Y, Zhang L Y, Zheng P H, He L F. 2020. Determination of micro cobalt(Ⅱ) in water by 4-nitro-phenylenediamine-salicylaldehyde spectrophotometry. Metallurgical Analysis, 40(9): 82-86 (in Chinese with English abstract)]

朱光有, 赵坤, 李婷婷, 付小东, 张志遥, 陈志勇, 王鹏举. 2020. 中国华南地区下寒武统烃源岩沉积环境、发育模式与分布预测. 石油学报, 41(12): 1567-1586 [Zhu G Y, Zhao K, Li T T, Fu X D, Zhang Z Y, Chen Z Y, Wang P J. 2020. Sedimentary environment, development model and distribution prediction of Lower Cambrian source rocks in South China. Acta Petrolei Sinica, 41(12): 1567-1586 (in Chinese with English abstract)]

朱詠煊. 1982. 岩矿微量元素分析中分光光度法的作用. 矿物岩石地球化学通讯, 1(2): 17-20 [Zhu Y X. 1982. The role of spectrophotometry in the analysis of trace elements in rocks and minerals. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1(2): 17-20(in Chinese)]

(本文责任编辑：龚超颖；英文审校：张兴春)

·学会之声·

中国矿物岩石地球化学学会2024年第三季度新会员发展公告

经秘书长审核,以下5名同志为本会2024年7月1日至9月30日发展的新会员。自公布之日起承认其会籍,接受学会的服务。

中国矿物岩石地球化学学会
2024年10月1日

序号	姓名	性别	工作单位	会员登记号
1	赵敏	女	中国科学院地球化学研究所	S130005520S
2	郑天元	男	中国海洋大学	S130008249S
3	张方毅	男	中国科学院海洋研究所	S130012308S
4	胡宇思	女	中国科学院地球化学研究所	S130012328S
5	纪伟强	男	中国科学院地质与地球物理研究所	S130512309S