

高铁酸钾制备新方法 with 光谱表征

郑怀礼^{1,2}, 邓琳莉³, 吉方英¹, 蒋绍阶², 张 鹏²

1 重庆大学教育部三峡库区生态环境重点实验室, 重庆 400045

2 重庆大学城市建设环境工程学院, 重庆 400045

3 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘 要 以次氯酸钙为原料制备了高纯度高铁酸钾, 研究内容包括: 高铁酸钾的性质反应温度对产率的影响, 重结晶温度对产率的影响, 反应时间对产率的影响, 次氯酸钙用量对产率的影响。确定了反应温度为 25 °C, 重结晶温度为 0 °C, 反应时间为 40 min, 反应所需的次氯酸钙用量为理论用量的 1.2 倍, 产率为 75% 以上。利用直接分光光度法对产物纯度进行了分析, 测得产物纯度达到 92% 以上。论文以红外光谱法、紫外分光光度法、X 衍射法对产物进行表征, 证明以次氯酸钙为原料制得的产物为高铁酸钾。

关键词 高铁酸钾; 光谱分析; 表征; 次氯酸钙; 制备

中图分类号: O655.4; X505 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)10-2646-04

引 言

高铁酸钾(K_2FeO_4)是一种新型高效的多功能水处理剂, 它具有氧化、吸附、絮凝、助凝、杀菌、除臭等多种功能, 并且在反应过程中不会产生二次污染和其他有毒副产物^[1-4]。近年来, 高铁酸钾的氧化性能和独特的水处理功能引起了人们的关注。

高铁酸钾在水处理效果方面比一些普通无机絮凝剂更有效, 这主要是由于高铁酸钾在被还原为 Fe^{3+} 的过程中, 经历了六价到三价不同电荷离子的中间形态演变, 因此表现出一些独特的絮凝效果。通过高铁酸钾的絮凝处理, 可去除水中的固体悬浮物。水中共存的某些无机和有机污染物含量也显著下降。高铁酸钾除了具有絮凝作用外, 其氧化能力也很强, 可以氧化多种有机物和无机物。高铁酸根在水溶液中能杀死大肠杆菌及一般细菌, 起到很好的净水作用。絮凝法是最重要的水处理方法之一, 絮凝剂是水处理领域研究的热点^[5-7]。铁系絮凝剂是目前最安全的无机絮凝剂之一。因此, 研究和开发具有絮凝和氧化功能的高铁酸钾是有意义的工作。

高铁酸钾的制备方法通常有高温氧化法, 电解法和次氯酸钠法^[8-11], 其中以次氯酸钠法工艺较成熟。本研究中选择以次氯酸钙为原料制备高铁酸钾, 次氯酸钙氯含量较高, 完

全满足制备高铁酸钾所需要的氯, 实验中不需要另外制备氯气, 可有效降低实验室制备高铁酸钾的危险性和难度。以次氯酸钙为原料制备高铁酸钾的方法尚未见报道。本研究主要利用次氯酸钙与饱和氢氧化钾反应得到次氯酸钾, 最终制得高铁酸钾。本文利用紫外分光光度法、X 衍射法、红外光谱法对产物进行表征, 并主要采用直接分光光度法和 EDTA 滴定法对产物进行了定量分析。本论文不仅可为红外光谱法、紫外分光光度法和 X 衍射法提供分析新对象, 也可为新型含铁多功能絮凝剂的制备提供新方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

紫外分光光度计(TU-1810型, 北京普希通用); X 衍射仪(XRD-6000型, 日本岛津); 红外光谱仪(IR Prestige 21型, 日本SHIMADZU); 电动增力搅拌机(JF-1型, 常州奥华电机厂); 真空抽滤泵(SHZ-D(III), 河南予华仪器有限公司); 真空恒温干燥箱(DHG-9023A型, 国产); 恒温水箱(DK型, 上海精密实验设备有限公司)。次氯酸钙, 氢氧化钾, 九水硝酸铁等所用试剂均为分析纯。

1.2 高铁酸钾的制备

室温下, 将一定量的饱和氢氧化钾缓慢加入到次氯酸钾中, 充分混合后静置 10 min, 滤液移入三颈瓶中备用。称取

收稿日期: 2009-11-02, 修订日期: 2010-02-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777095), 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育基金项目(708071)和国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2009ZX07424-004)资助

作者简介: 郑怀礼, 1957年生, 重庆大学教育部三峡库区生态环境重点实验室教授 e-mail: zhl6512@126.com; zhenghl@cat.cq.cn

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

一定量的九水硝酸铁, 缓慢加入到三颈瓶中, 同时剧烈搅拌, 反应 40 min, 析出高铁酸钾晶体, 通过抽滤获得晶体粗产物, 用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶解, 再抽滤, 除去不溶的固体杂质, 滤液用冰水浴冷却, 并加入一定量氢氧化钾固体, 高铁酸钾晶体重新析出, 抽滤后分别用正戊烷、甲醇、乙醚洗涤, 置于真空干燥箱中 70°C 下烘干, 得高铁酸钾产物, 产率 75% 以上, 纯度达 92% 以上。

2 结果和讨论

2.1 高铁酸钾的性质

高铁酸钾为紫黑色略有金属光泽的粉末状结晶体, 极易溶于水形成深紫色溶液, 其水溶液无论在酸性还是碱性溶液中均表现出极强的氧化性, 这主要是由于高铁酸钾在酸性或是碱性介质中都具有较高的氧化还原电极电位^[12, 13]。在晶体中, 高铁酸根呈畸变扭曲的四面体结构, 其中铁原子位于四面体的中心, 4 个氧原子位于四面体的四个顶角上^[14]。

2.2 高铁酸钾制备条件

2.2.1 反应温度对产率的影响

当反应时间为 40 min, 重结晶温度为 0°C , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 用量为理论用量的 1.2 倍, 当温度低于 25°C 时, 产率随温度升高而明显增大, 当温度高于 25°C 时, 产率随温度的升高而减小。可见在制备过程中, 在一定温度范围内, 温度的升高可加快反应速率, 提高生产效率。由于反应物 KClO 易分解、产物高铁酸钾易水解, 温度过高加速了 KClO 的分解和高铁酸钾的水解, 降低了产品的产率。为了保障产物的产率和纯度, 在稍低温度下可适当延长合成时间。因此选择反应温度为 25°C 。

2.2.2 重结晶温度对产率的影响

当反应时间为 40 min, 反应温度为 25°C , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 用量为理论用量的 1.2 倍, 重结晶过程中产物的产率随着温度的升高明显的降低。主要原因是温度越高高铁酸钾分解越快, 在洗涤过程中与有机物发生反应也越快。产率在温度为 -5°C 最高, 由于 0°C 更容易控制, 因此选择 0°C 作为重结晶温度。

2.2.3 反应时间对产率影响

当反应温度为 25°C , 重结晶温度为 0°C , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 用量为理论用量的 1.2 倍, 随时间增长, 产物产率逐渐增加, 但是当时间增加到 40 min 时产率停止增加, 40 min 后随着时间的增加产率开始缓慢降低。主要原因是: 随着时间的增长, 高铁酸钾受杂质及环境影响开始分解, 因此根据实际条件考虑, 反应时间控制在 40 min 左右。

2.2.4 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 用量对产率的影响

当反应时间为 40 min, 重结晶温度为 0°C , 反应温度为 25°C , 在实验过程中, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 用量比理论用量过量约 20% 可以达到最高产率。主要是因为如果硝酸铁浓度过高, 容易产生多余的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 加速高铁酸钾的分解, 使产率和纯度受到影响。当 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 实际用量高于理论用量 20% 后, 产率也开始缓慢降低, 主要是由于过量的 Cl^- 开始加速高铁酸钾的分解。因此, 实验过程中要使用过量 20% 的 Ca

(ClO)₂。

2.3 产物纯度分析

本研究主要采用直接分光光度法对产物进行了纯度分析。由于 FeO_4^{2-} 的不稳定性, 因此使用直接分光光度法测定 FeO_4^{2-} 浓度前必须先对自制的 FeO_4^{2-} 标准溶液进行标定。采用 Fe^{2+} -phen 光度法在 515 nm 波长下测定不同浓度下 Fe^{2+} 的吸光度, 并建立 Fe^{2+} 浓度与吸光度的线性回归方程, 将标准溶液中的 FeO_4^{2-} 完全还原成 Fe^{2+} , 通过测定还原后产生的 Fe^{2+} 吸光度间接计算出 FeO_4^{2-} 标准溶液的浓度。然后量取上述已知浓度的标准溶液配制成一系列不同浓度的 FeO_4^{2-} 溶液, 在 504 nm 波长处依次直接测定吸光度, 建立吸光度与 FeO_4^{2-} 浓度的线性回归方程, 直接测定未知样在 504 nm 处的吸光度即可得知 FeO_4^{2-} 的浓度。用该方法检测产物纯度, 在 92% ~ 96%。实验还利用 EDTA 滴定法来分析产物纯度在 95% ~ 98%。2 种检测方法结果相近, 说明产物纯度确实比较高。

2.4 产物表征

2.4.1 产物的 XRD 表征

对纯度为 52% 和纯度为 95% 的产品进行了 XRD 分析, 分析结果见图 1, 图 2 和图 3。从图 2 与图 3 知: 纯度为 52% 的产物杂峰明显多于纯度 95% 的产物。图 2 中, 在 2θ 为 30.10° 处出现最强衍射峰, 为高铁酸钾的特征衍射峰, 同时也出现了其他特征峰及杂质峰, 但基本可以确定产物中含有

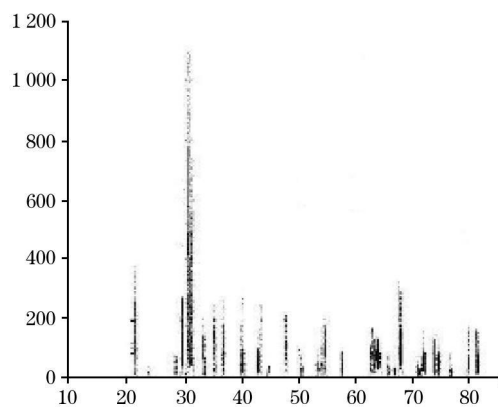


Fig 1 XRD standard patterns of potassium ferrate

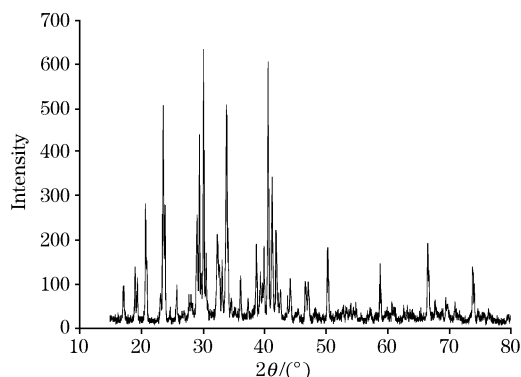


Fig 2 XRD patterns of potassium ferrate with purity of 52%

高铁酸钾; 图 3 在 2θ 为 30.06° 处出现最强衍射峰, 该处衍射强度为 598, 为高铁酸钾的特征衍射峰。同时在 2θ 为: 20.7° , 29.72° , 34.72° , 45.32° , 58.62° , 73.7° 等处也出现了特征衍射峰。通过与标准图谱进行比对, 数据基本一致, 说明所制产物为高铁酸钾。图 3 在 2θ 为 33.56° , 42.32° , 54.06° 等处也出现了衍射峰, 主要是由产物中少量杂质所致。

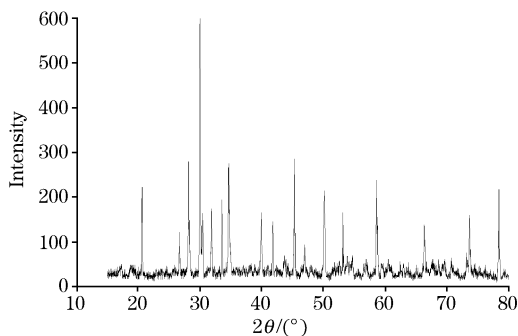


Fig 3 XRD patterns of potassium ferrate with purity of 95%

2.4.2 产物的紫外光谱表征

高铁酸钾在可见光区有明显的吸收峰, 因此实验对浓度为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高铁酸钾溶液进行了紫外可见吸收光谱测定, 扫描范围选定 $350 \sim 750 \text{ nm}$, 结果见图 4。检测到的最大吸收波长和最大吸收值分别为: 504 nm 和 0.364 。其特征波长据不同参考文献存在差异^[15], 但均在 $503 \sim 508 \text{ nm}$ 范围之内, 之所以产生差异, 可能是由于测量仪器和待测物浓度差异导致, 本研究测得 504 nm , 在许可范围之内。

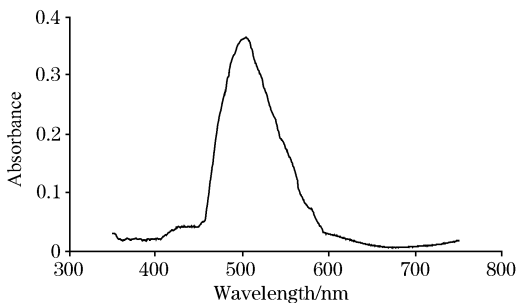


Fig 4 UV spectra of $0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ potassium ferrate

2.4.3 产物的红外光谱表征

图 5 为纯度 52% 的高铁酸钾红外光谱图。纯度为 52% 的产物在 810 和 1380 cm^{-1} 左右出现了强衍射峰, 810 cm^{-1} 出现的强衍射峰为高铁酸钾晶体中 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的特征衍射峰, 而 1380 cm^{-1} 处出现的强衍射峰则为杂质峰, 可能是硝酸根引起的。通过特征峰比对, 该产物中确实含有高铁酸钾, 只是杂质较多, 纯度较低。图 6 是纯度为 95% 的高铁酸钾产物

的红外光谱图。产物在 810 cm^{-1} 左右处出现了强衍射峰, 此为高铁酸钾晶体中 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的特征衍射峰, 在 1110 cm^{-1} 附近出现了一个弱的 $\text{Fe}-\text{O}$ 键特征衍射峰, 在 1384 cm^{-1} 处出现衍射峰, 可能是由产物中有机物洗涤剂所产生的。由于实验仪器的局限性, 在低于波长 350 cm^{-1} 以下的吸收峰不能出现, 但是以上吸收峰也可以证明该产物为高铁酸钾。

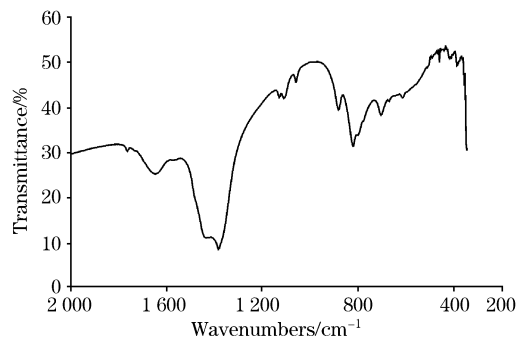


Fig 5 IR spectra of potassium ferrate with purity of 52%

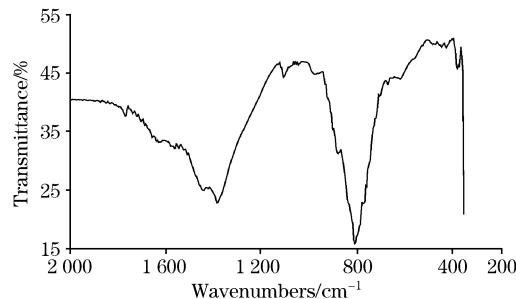


Fig 6 IR spectra of potassium ferrate with purity of 95%

3 结 论

(1) 实验以次氯酸钙为原料制备高纯度高铁酸钾, 确定了反应条件: 反应温度为 25°C ; 重结晶温度为 0°C ; 反应时间为 40 min ; 确定次氯酸钙的用量比理论用量多 20%。

(2) 实验利用紫外分光光度法, 红外光谱, X 衍射对产物进行表征, 证明了以次氯酸钙为原料制备的最终产物是高铁酸钾, 且纯度能达到 92% 以上。

(3) 证明次氯酸钙可以直接制备高铁酸钾, 实验过程中不需要通入氯气。实验的反应条件(重结晶温度 0°C , 40 min)与以次氯酸钠为原料制备高铁酸钾的条件(重结晶温度 -5°C , 反应时间 1 h)^[16] 相比较, 温度更容易控制, 反应时间也有所缩短, 且原料廉价易得, 为实验室制备高铁酸钾提供了更安全和快捷的方法。

参 考 文 献

- [1] Jiang Jiaqian, Wang S A. Panagouloupoulos. Chemosphere, 2006, 63: 212.
- [2] Ma Jun, Liu Wei. Water Research, 2002, 36: 871.
- [3] YANG-Ru chun, WAN Ping yu, XU Hui min, et al (阳如春, 万平玉, 许惠敏, 等). Journal of Beijing University of Chemical Technology

- gy(北京化工大学学报), 2005, 32(5): 81.
- [4] LIU Wei, MA Jun(刘 伟, 马 军). China Water & Wastewater(中国给水排水), 2001, 17(7): 70.
- [5] ZHENG Huaili, HUANG Xiaohong, HE Qiang, et al(郑怀礼, 黄小红, 何 强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(3): 543.
- [6] Zheng Huaili, Sun Xiuping, He Qiang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110: 2461.
- [7] Zeng Yubin. Junboun Park. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 334: 147.
- [8] Li C, Li X Z, Graham N. Chemosphere, 2005, 61: 537.
- [9] JIANG Hong-quan, JIN Shizhou, WANG Peng(姜洪泉, 金世洲, 王 鹏). Industrial Water Treatment(工业水处理), 2001, 21(2): 4.
- [10] JI Qing-jie, WU Yaoguo, ZHANG Weicun, et al(吉青洁, 吴耀国, 张文存, 等). Industrial Water Treatment(工业水处理), 2005, 25(4): 12.
- [11] Francois Lapicque, Gerard Valentin. Electrochemistry Communications, 2002, 4: 764.
- [12] HE Weichun, WANG Jiaming, ZHOU Li, et al(何伟春, 王建明, 周 利, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2007, 65(20): 2261.
- [13] Jiang Jiaqian, Wang S, A. Panagouloupoulos. Desalination, 2007, 210: 266.
- [14] Sharma Virender K. Advances in Environmental Research, 2002, 6: 143.
- [15] Nigel Graham, Jiang Chengchun, Li Xiangzhong, et al. Chemosphere, 2004, 56: 949.
- [16] MA Ronghua, LIU Chuntao(马荣华, 刘春涛). Technology of Water Treatment(水处理技术), 2003, 29(5): 297.

A New Method for the Preparation of Potassium Ferrate and Spectroscopic Characterization

ZHENG Huaili^{1, 2}, DENG Lirli³, JI Fangying¹, JIANG Shaorjie², ZHANG Peng²

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China
2. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract Calcium hypochlorite was used as the raw material for preparation of the high purity potassium ferrate. The study includes the effects of reaction temperature, recrystallization temperature, reaction time, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ dosage, and the amount of calcium hypochlorite on the yield. It was determined that when the reaction temperature was 25 °C, recrystallization temperature 0 °C and reaction time 40 min, the yield was more than 75%. The purity was detected by direct spectrophotometric method to be more than 92%. The product was characterized by infrared spectrum(IR), X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet spectrum (UV) methods and proved to be potassium ferrate that was prepared by calcium hypochlorite as the raw material.

Keywords Potassium ferrate; Spectral analysis; Characterization; Calcium hypochlorite; Preparation

(Received Nov. 2, 2010; accepted Feb. 6, 2010)