

连续自动再生化学抑制-离子色谱法测定石膏及其制品中的氟和氯

钟坚海^{1,2}, 郑瑞娟³, 陈金凤^{1,2}, 陈章捷^{1,2}, 张艳燕^{1,2}, 林亚妹^{1,2}, 刘明健^{1,2}

(1. 国家矿产品检测重点实验室, 福建 龙岩 364000;

2. 龙岩出入境检验检疫局, 福建 龙岩 364000;

3. 龙岩学院化学与材料学院, 福建 龙岩 364012)

摘要: 测定石膏及其制品中的氟化物和氯化物, 传统分析方法过程复杂, 分析速度慢, 准确度及灵敏度低。本文采用超声提取技术提取样品中的氟和氯, 以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 作为淋洗液, 色谱柱分离后通过抑制器降低背景电导, 用电导检测器进行检测。通过优化样品前处理和离子色谱分离条件, 在测定范围内氟和氯的含量与峰面积呈良好的线性关系 (相关系数 > 0.9998), 方法检测限为 0.15 ng/mL (氟) 和 0.28 ng/mL (氯), 加标回收率为 $95.0\% \sim 99.7\%$, 精密度 (RSD) 均小于 5% ($n=8$)。本方法采用超声提取技术, 无需净化处理即可直接分析, 半小时内完成前处理, 且避免了目标分析物的损失。与离子选择电极法相比, 检测限由 $\mu\text{g/mL}$ 提升至 ng/mL 级别。

关键词: 石膏及其制品; 氟化物; 氯化物; 超声提取; 离子色谱法

中图分类号: O657.71; O613.41; O613.42

文献标识码: B

石膏的主要化学成分是硫酸钙, 是一种用途广泛的工业和建筑材料。石膏在堆放过程中, 含有的氟化物和氯化物被雨水冲刷后流入地下水或河流中, 对土壤、水质造成严重污染。当可溶性氟和氯含量太高时, 石膏板的强度降低, 容易导致纸板分离; 此外, 氟离子和氯离子具有很强的可被金属吸附的能力而引起设备腐蚀。研究表明, 随着氯含量的增加, 对钢铁的腐蚀作用增强, 当含量达到 3% 时腐蚀速度增至最大^[1], 因此相关国家标准对石膏及其制品中氟化物和氯化物的含量有严格的限制。GB/T 23456—2009 规定磷石膏中水溶性氟含量不能大于 0.5% , JC/T 2074—2011 规定烟气脱硫石膏中氯含量不得高于 400 mg/kg , HJ/T 211—2005 规定化学石膏制品类环境标志产品浸出液中的氟和氯浓度应低于 0.5 mg/L 和 100 mg/L 。

国家标准 GB/T 5484—2012 中及传统的氟、氯离子检测方法主要是离子选择电极法^[2-3]、容量法、库伦滴定法^[4]、比色法^[5], 这些方法存在样品提取过程复杂、准确度及稳定性较差、灵敏度较低及易造成污染环境的缺点。离子色谱法已成为阴离子分析

领域的重要方法, 在矿产^[6-9]、冶金^[10]、环境^[11-20]等各个领域均有广泛应用, 然而未见该方法在石膏及相关领域的研究报道。超声提取技术是一种使用简单、提取效率高的样品提取技术, 在铁矿石及土壤检测中已有一定的应用^[7,10,18], 然而由于离子色谱法对待测试液基体要求较高, 通常需在较低浓度的盐分及干扰杂质含量下测试, 因此通常需对试液进行净化处理^[7,18]。本文采用超声提取技术提取石膏及其制品中的氟和氯, 然后对制备的试液进行适当稀释, 改善氟和氯的分离, 以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 作为淋洗液体系, 试液经阴离子分离色谱柱分离后通过抑制器降低背景电导, 最后用电导检测器检测氟和氯的含量。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

850 型离子色谱仪 (瑞士万通公司): 包括连续自动再生化学抑制器、电导检测器; Metrosep A Supp 5 阴离子分离柱 ($4 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$)。仪器工作条件

收稿日期: 2014-02-08; 修回日期: 2015-05-07; 接受日期: 2015-05-17

作者简介: 钟坚海, 工程师, 从事色谱与光谱分析及相关研究。E-mail: 13850606002@163.com。

为:淋洗液为 3.2 mmol/L 碳酸钠 - 1.0 mmol/L 碳酸氢钠溶液,流速 0.7 mL/min,柱温 30℃,进样量 20 μL 。

Mili-Q 纯水仪(美国 Milipore 公司);KQ-500DE 型超声波清洗器(江苏昆山公司);5 mL 注射器;0.22 μm 过滤膜。

1.2 标准溶液和主要试剂

氟、氯离子标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$):购自钢铁研究总院。

碳酸钠(分析纯)、碳酸氢钠(分析纯):购自西陇化工股份有限公司。

实验用水为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。

1.3 实验方法

实验所用的石膏板样品购自某地石膏市场。石膏板样品需先用纸片去除干净,试样经破碎、研磨至通过 0.125 mm 试验筛,并于 $45 \pm 3^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。称取 0.5 g 试样置于 100 mL 钢量瓶中,加入 70 mL 水,摇匀,放于已升温至 70℃ 的超声清洗器,超声提取 15 min,取出钢量瓶摇匀后再继续超声 15 min。取出钢量瓶,冷却至室温后用水稀释至标线,摇匀,静置澄清。准确移取 25 mL 上述试液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。将空白溶液和试样溶液用 0.22 μm 滤膜过滤,用离子色谱仪进行检测,根据色谱峰保留时间进行定性,色谱峰面积进行定量。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

2.1.1 提取温度及时间的确定

温度和时间是影响石膏中氟和氯溶出的重要溶解动力学因素。实验考察了提取温度为 25℃、35℃、55℃、70℃、80℃ 时的提取效率。结果表明,氟和氯的溶出量随着温度的升高而增加,当温度大于 55℃ 时,温度对样品中氟和氯的浸出影响较小,实验选择 70℃ 作为提取温度。在 70℃ 提取温度下,考察了不同提取时间的提取效率。实验发现,当提取时间大于 20 min 时基本达到溶解平衡,本方法选择的提取时间为 30 min。

2.1.2 对离子峰影响的消除

由于石膏微溶于水,样品浸提液中有较高浓度的硫酸钙及相关杂质溶解,因此含有较高浓度的钙离子及其他阳离子,阳离子在阴离子分析色谱柱中不保留,但其含量超出抑制器的抑制能力,导致剩余的阳离子随流动相进入检测器被检测,并最终导致

在死时间处出现一个较高且严重拖尾的对离子峰(图 1a)。由于 F^- 出峰时间较短,对离子的峰拖尾对 F^- 的检测造成严重影响。研究发现,对试液进行适当稀释,可以大大降低对离子峰高,从而改善 F^- 的分离。随着稀释倍数的增大,对离子峰逐渐减小, F^- 的分离效果逐渐改善;当稀释倍数大于 3 倍时,对离子峰完全消失,死时间处恢复为水的负峰, F^- 与 Cl^- 均得到很好的分离(图 1b)。另一方面,通过适当稀释,样品浸出液中的 SO_4^{2-} 浓度大大降低,可有效保护色谱柱和检测器。文献[20]采用钡离子小柱可有效除去溶液中的高浓度 SO_4^{2-} ,实现了海水中 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 的检测。然而本研究发现,在用钡离子小柱去除 SO_4^{2-} 时,溶液中 F^- 浓度也大大降低,这可能是由于钡离子小柱对 F^- 的非特异性吸附能力较强所致。同时由于稀释倍数增大时方法的灵敏度降低,综合考虑,本方法最终选择将提取溶液稀释 4 倍后上机检测。

2.2 色谱条件的选择

2.2.1 淋洗液组分的确定

常见的用于分析阴离子的淋洗液有 KOH、

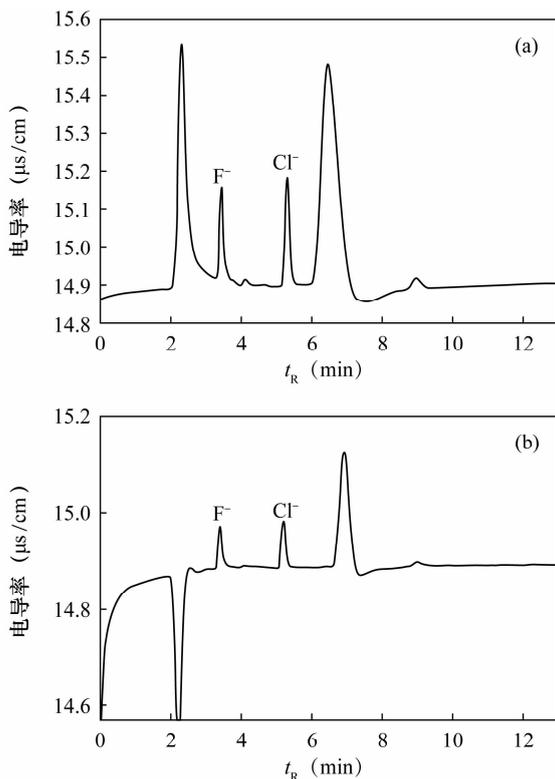


图1 样品浸出液稀释前后离子色谱图

Fig. 1 Chromatograms of solution before (a) and after (b) diluting

a—浸出液稀释前的离子色谱图;b—浸出液稀释后的离子色谱图。

Na₂CO₃、Na₂CO₃ - NaHCO₃ 等,其中 Na₂CO₃ - NaHCO₃体系对一价、二价离子具有较好的分离作用。实验考察了 Na₂CO₃ - NaHCO₃ 浓度比分别为 1.4:1.0、3.2:1.0 和 5.0:1.0 的分离效果,结果表明,随着淋洗液中 Na₂CO₃ - NaHCO₃ 浓度比的增大,出峰时间提前,但分离度下降,同时峰面积减小。综合考虑检测时间和检测的灵敏度,最终选择 3.2 mmol/L Na₂CO₃ - 1.0 mmol/L NaHCO₃ 作为淋洗液。

2.2.2 淋洗液流速的确定

淋洗液的流速对离子的出峰时间、分离度和灵敏度皆有影响。为确定合适的流速,分别测试了流速为 0.3、0.5、0.7、0.9、1.1 mL/min 的分离效果。流速增大时,出峰时间提前,峰面积减小,灵敏度下降(表1)。综合考虑最终选择淋洗液的流速为 0.7 mL/min。

表1 淋洗液流速对目标离子分离结果的影响

Table 1 Effect of the flow velocity of eluting solution on anions separation

淋洗液流速 (mL/min)	保留时间 (min)		峰面积 ($\mu\text{S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-1}$)		分离度
	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻	
0.3	7.91	11.96	0.61423	0.39410	1.75
0.5	4.76	7.21	0.36618	0.23519	2.25
0.7	3.42	5.17	0.26329	0.16848	1.70
0.9	2.68	4.05	0.20517	0.13262	1.34
1.1	2.22	3.35	0.16822	0.10895	1.49

2.2.3 柱温的选择

实验考察了柱温为 15~45℃ 时目标离子的分离情况,表2的结果表明在考察的温度范围内柱温对峰面积基本无影响,随着柱温的升高,F⁻ 的出峰时间略有延长,Cl⁻ 的出峰时间提前,分离度下降。本方法选择 30℃ 作为分离温度。

表2 柱温对目标离子分离结果的影响

Table 2 Effect of column temperature on anions separation

淋洗液流速 (mL/min)	保留时间 (min)		峰面积 ($\mu\text{S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-1}$)		分离度
	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻	
15	3.4	5.44	0.26310	0.17062	1.85
20	3.4	5.34	0.26232	0.16873	1.76
25	3.41	5.25	0.26345	0.16911	1.67
30	3.41	5.18	0.26269	0.16849	1.60
35	3.43	5.11	0.26293	0.16762	1.52
40	3.44	5.06	0.26316	0.16941	1.47
45	3.45	5.02	0.26182	0.16828	1.42

2.3 线性方程及方法检测限和定量限

通过逐级稀释配制氟离子和氯离子浓度分别为 0、0.015、0.050、0.15、0.50、1.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列校准溶液,按照浓度从低到高的顺序,依次测定各级溶液的色谱峰面积。以离子浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标,用最小二乘法进行线性回归,得出氟和氯的校准曲线分别为 $y = 0.2696x - 0.0003$ ($R^2 = 0.9999$) 和 $y = 0.1704x + 0.0002$ ($R^2 = 0.9998$)。以 3 倍信噪比计算氟离子和氯离子的检测限分别为 0.15 ng/mL 和 0.28 ng/mL,以 10 倍信噪比计算定量限分别为 0.52 ng/mL 和 0.93 ng/mL,因此该方法的检测限和定量限均达到 ng/mL 级别,远低于相关标准对氟离子和氯离子的限量要求。相对于检测氟和氯常用的离子选择电极法,该方法的灵敏度提高了约 1000 倍。

2.4 加标回收率及方法比对

按照实验方法测定样品中的氟和氯离子,并通过在样品中定量加入氟和氯离子的标准溶液进行加标回收实验,回收率分别为 95.0% 和 99.7%。同时,对该实际样品进行 8 次重复测试,氟化物和氯化物分析结果的相对标准偏差分别为 3.0% 和 3.5%。

用离子色谱法和离子选择电极法测定石膏中 F⁻ 和 Cl⁻ 浓度,两种分析方法的测定结果接近(表3),表明本方法准确、可靠。

表3 离子色谱法与离子选择电极法测定结果对比

Table 3 A comparison of analytical results by ion chromatography and ion selective electrode method

样品编号	目标离子	含量(mg/kg)	
		离子色谱法 (本法)	离子选择电极法
样品1	F ⁻	24.92	25.06
	Cl ⁻	36.54	36.86
样品2	F ⁻	27.71	28.12
	Cl ⁻	80.91	79.98
样品3	F ⁻	341.72	342.77
	Cl ⁻	515.77	517.65

2.5 实验室间协同实验

对 4 个氟和氯含量水平的石膏及石膏板样品进行 8 家实验室间的协同实验,按照 GB/T 6379.2—2004 计算方法的重复性和再现性,得出在给定范围内氟和氯的重复性限与测得平均值之间的关系分别满足 $r = 2.21 + 0.0213m$ 和 $\text{lgr} = -0.651 + 0.661gm$,再现性限要求分别为 $R = 2.08 + 0.115m$ 和 $\text{lg}R = -0.483 + 0.771gm$ 。

3 结论

本研究采用超声提取前处理技术,结合离子色谱法实现了石膏及其制品中有害阴离子氟和氯的同时测定。与当前通常采用的方法相比,本方法具有以下优势:①超声提取技术操作方便,试液制备简单快速,半小时内即可完成前处理工作;②对制备的试液进行适当稀释,并通过在线电导抑制,无需对试液净化处理即可直接分析,避免了净化过程中目标分析物的损失;③采用离子色谱分析方法大大缩短了检测周期。

该方法灵敏度高、稳定性好,与离子选择电极法相比,检测限由 $\mu\text{g/mL}$ 提升至 ng/mL 级别,能满足石膏及其制品的日常检测要求。通过扩大测试范围,该方法同样适用于石膏及其制品中 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等阴离子的检测,同时对其他矿样的阴离子检测具有一定的参考意义。

4 参考文献

- [1] 肖佳,赵金辉,陈雷,等.水泥-石灰石粉胶凝材料在硫酸盐和氯盐共同作用下的腐蚀破坏[J].混凝土,2009,231:32-35.
Xiao J, Zhao J H, Chen L, et al. The Corrosion Deterioration of Cement-ground Limestone Cementitious Material under Interaction of the Sulfate and Chloride [J]. Concrete, 2009, 231: 32-35.
- [2] 李红英,王海宝,何晓波.离子选择电极法测定磷石膏中全氟含量[J].无机盐工业,2009,41(3):59-61.
Li H Y, Wang H B, He X B. Determination on Total Fluorine Content in Phosphogypsum by Ion Selection Electrode Method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(3): 59-61.
- [3] 赵立晶,赵萍,魏月仙.流动分析-离子选择电极法测定水中痕量氟化物[J].分析化学,2011,39(10):1526-1530.
Zhao L J, Zhao P, Wei Y X. Determination of Trace Fluoride in Water with Flow Analysis-Ion Electrode [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(10): 1526-1530.
- [4] ASTM C471M—2014, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Gypsum and Gypsum Products[S].
- [5] 普学伟,蒋永金,崔庆雄,等.过氧化氢-钛(IV)-氟化物体系褪色光度法测定熔盐中氟[J].冶金分析,2013,33(2):42-46.
Pu X W, Jiang Y J, Cui Q X, et al. Determination of Fluorine in Fused Salt by Decoloration Photometry in Hydrogen Peroxide-Titanium(IV)-Fluoride System [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2): 42-46.
- [6] 王梅英,王敏捷,李鹏程,等.离子色谱法同时测定天然碱矿中氯离子和硫酸根离子[J].岩矿测试,2013,

32(4):586-589.

- Wang M Y, Wang M J, Li P C, et al. Determination of Chloride and Sulfate in Trona Ores by Ion Chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 586-589.
- [7] 胡德新,马德起,安鹏升,等.超声提取-离子色谱法测定铁矿石中水溶性氟氯溴及硝酸根[J].岩矿测试,2012,31(2):287-290.
Hu D X, Ma D Q, An P S, et al. Determination of Water Soluble Fluoride, Chloride, Bromide and Nitrate in Iron Ores by Supersonic Extraction-Ion Chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 287-290.
 - [8] Peng B X, Wu D S, Lai J H, et al. Simultaneous Determination of Halogens (F, Cl, Br, and I) in Coal Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography [J]. Fuel, 2012, 94: 629-631.
 - [9] 彭炳先,吴代赦.高温热水解离子色谱法快速同时测定粘土中的卤素[J].分析化学,2013,41(10):1499-1504.
Peng B X, Wu D S. Simultaneous Determination of Halogens in Clay Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography [J]. Chinese Journey of Analytical Chemistry, 2013, 41(10): 1499-1504.
 - [10] 陈永欣,曾雪灵,黎香荣,等.免试剂离子色谱法测定入境冶炼渣浸出液中阴阳离子[J].冶金分析,2012,32(2):32-37.
Chen Y X, Zeng X L, Li X R, et al. Determination of Anion and Cation in Leaching Solution of Imported Smelting Slag by Reagent Free Ion Chromatography [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(2): 32-37.
 - [11] Zhang Z W, Xu Y B, Wang C H, et al. Direct Determination of Hydrogen Cyanide in Cigarette Mainstream Smoke by Ion Chromatography with Pulsed Amperometric Detection [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 1016-1019.
 - [12] Zakaria P, Bloomfield C, Shellie R A, et al. Determination of Bromate in Sea Water Using Multi-dimensional Matrix-elimination Ion Chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 9080-9085.
 - [13] Wang R Q, Wang N N, Ye M L, et al. Determination of Low-level Anions in Seawater by Ion Chromatography with Cycling-Column-Switching [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1265: 186-190.
 - [14] Elkin K R. Portable, Fully Autonomous, Ion Chromatography System for On-site Analyses [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1352: 38-45.
 - [15] 李朦,于泓,郑秀荣.离子色谱-紫外检测法同时分析碘酸根、碘离子、溴酸根和溴离子[J].色谱,2014,32(3):299-303.

- Li M, Yu H, Zheng X R. Simultaneous Analysis of Iodate, Iodide, Bromate and Bromide by Ion Chromatography with Ultraviolet Detection [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(3): 299 – 303.
- [16] Subhani Q, Huang Z P, Zhu Z Y, et al. Simultaneous Determination of Imidacloprid and Carbendazim in Water Samples by Ion Chromatography with Fluorescence Detector and Post-column Photochemical Reactor [J]. Talanta, 2013, 116: 127 – 132.
- [17] Olkowska E, Polkowska Z, Namieśnik J. A Solid Phase Extraction-Ion Chromatography with Conductivity Detection Procedure for Determining Cationic Surfactants in Surface Water Samples [J]. Talanta, 2013, 116: 210 – 216.
- [18] 林琳, 劳月娥, 许健, 等. 在线渗析 - 离子色谱法测定土壤中有效氟 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 497 – 500.
- Lin L, Lao Y E, Xu J, et al. Quantification of Available Fluorine in Topsoil Samples by On-line Dialysis-Ion Chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 497 – 500.
- [19] Srijaranai S, Autsawaputtanakul W, Santaladchaiyakit Y, et al. Use of 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol as the Post Column Reagent for Ion Exchange Chromatography of Heavy Metals in Environmental Samples [J]. Microchemical Journal, 2011, 99: 152 – 158.
- [20] 林红梅, 林奇, 张远辉, 等. 在线样品前处理大体积进样离子色谱法直接测定海水中亚硝酸盐、硝酸盐和磷酸盐 [J]. 色谱, 2012, 30(4): 374 – 377.
- Lin H M, Lin Q, Zhang Y H, et al. Direct Determination of Nitrites, Nitrates and Phosphates in Seawater Using Suppressed Conductivity Ion Chromatography with Large Volume Injection and On-line Sample Preparation Techniques [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(4): 374 – 377.

Determination of Fluoride and Chloride in Gypsum and Its Products by Ion Chromatography with Continuous Self-regenerated Chemical Suppressor

ZHONG Jian-hai^{1,2}, ZHENG Rui-juan³, CHEN Jin-feng^{1,2}, CHEN Zhang-jie^{1,2},
ZHANG Yan-yan^{1,2}, LIN Ya-mei^{1,2}, LIU Ming-jian^{1,2}

(1. State Key Testing Laboratory of Mineral, Longyan 364000, China;

2. China Longyan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Longyan 364000, China;

3. College of Chemistry and Materials Science, Longyan University, Longyan 364012, China)

Abstract: Traditional determination of fluoride and chloride in gypsum and its products has the disadvantages of complicated pretreatment, long detection time, poor accuracy and low sensitivity. To remedy this, an ion chromatography method which can simultaneously determine the fluoride and chloride in gypsum and its products has been successfully developed. The sample was extracted firstly by ultrasonic processing and eluted by Na₂CO₃-NaHCO₃. The solution was then separated by anion column and suppressed by self-electric chemistry suppressor. Finally, the solution was detected using a conductivity detector. By optimizing the pretreatment and separate conditions, the concentrations of the fluoride and chloride have good linear relationships with the peak area in the measured range with correlation coefficients of 0.9999 and 0.9998 for F⁻ and Cl⁻, respectively. The proposed method yielded the detection limits of 0.15 ng/mL and 0.28 ng/mL for F⁻ and Cl⁻, respectively, the recovery of 95.0% – 99.7% and the RSD of less than 5% (n = 8). The proposed method utilizes ultrasonic extraction and avoids purification. The pretreatment can be completed in less than 0.5 h and the loss of target analyte can be avoided. Compared with the ion selective electrode method, the detection limit of this method improves from μg/mL to ng/mL.

Key words: gypsum and its products; fluoride; chloride; ultrasonic extraction; Ion Chromatography