

# 顶空气相色谱法测定镍电解液中磺化煤油

李亦婧<sup>1</sup>, 周 通<sup>2</sup>, 卢建波<sup>2</sup>, 王得祥<sup>2</sup>, 郑军福<sup>2</sup>, 郭 勇<sup>\*1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃兰州 730030; 2. 金川集团股份有限公司, 甘肃金昌 737100)

**摘 要:**镍电解液中残留的有机物会导致镍板表面形成气孔, 影响产品外观质量。为检测电解液中重要的有机物组分磺化煤油的含量, 实验使用静态顶空气相色谱法, 基于氢焰离子化(FID)检测器, 无需萃取直接进样测定。通过试验优化了顶空分析的主要条件, 确定了最佳的平衡温度(80 °C)和平衡时间(60 min)。在最佳条件下, 方法的检出限为 0.008 mg/L(3S/N), 线性范围为 0.1~100 mg/L, 校准曲线线性相关系数大于 0.96。对比镍电解液实际样品与磺化煤油标准溶液的色谱图, 各组分出峰位置一致; 2 个样品测定结果的相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为 5.3%和 4.5%, 回收率为 92%~104%。

**关键词:**顶空气相色谱法; 镍电解液; 有机物; 磺化煤油; 直接进样

**文献标志码:**A **文章编号:**1000-7571(2016)01-0025-04

湿法炼镍工艺是镍生产的主流工艺, 镍的电解是其中的重要步骤。如果镍溶液中存在杂质金属就会严重影响电镍纯度、增加直流电耗, 因此, 国内外在提高新液质量方面主要是监测一些需要控制的有害元素(Cu、Co、Fe、Pb、Zn)<sup>[1-5]</sup>, 并将其控制在一定范围内。近年来, 随着萃取净化除杂质技术的广泛应用, 镍电解液中的有机物逐步引起人们的关注, 因为有机物在电解槽中不断富集会影响电解过程中的电流效率, 导致镍板表面晶核形成受阻, 产生气孔, 直接影响镍产品的外观质量<sup>[6-8]</sup>。目前金川公司镍电解阴极液中的有机物主要来源于有机磷萃取剂及萃取剂的稀释剂磺化煤油, 其中磺化煤油由于比例较大, 成为了镍电解液中有有机物杂质的主要成分, 因此建立镍电解液中磺化煤油的定量分析方法是十分必要的。由于磺化煤油的组分较为复杂, 这为分析带来了一定的难度; 另一方面镍电解液中金属离子浓度高, 干扰影响因素多, 导致许多检测手段无法应用, 因此有关镍电解液中磺化煤油含量测定的方法一直鲜见报道。

静态顶空气相色谱法是在已达到平衡的密闭容器中液体或固体分析物的顶部空间取气态样品, 并与气相色谱结合对气态样品进行分析的一种比较特

殊的分析技术<sup>[9]</sup>。该法采用气体直接进样方式, 气相中挥发性组分即为原始样品的组成, 能够大大消除溶剂带来的干扰, 克服前处理复杂、萃取效率低、取样量大、灵敏度低、成本高等缺点, 其操作简便且对色谱柱污染小。因此本文采用静态顶空分析法测定硫酸镍溶液中磺化煤油的含量, 获得了较好的线性和检出限, 在实际样品的检测中也有较好的回收率。该法为镍电解液中磺化煤油的检测提供了一条有效的途径, 适合在电镀、冶金等领域推广。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

Agilent7890A 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); 带有分流/不分流进样口, 氢焰离子化检测器(FID); SE-54 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.33 μm)(兰州凯迪公司), 20 mL 顶空瓶及带聚四氟乙烯的配套瓶盖。

高纯氮气; NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O(天津丰越化学品有限公司); 镍电解阴极液、磺化煤油(金川公司)。

### 1.2 仪器条件

#### 1.2.1 顶空条件

加热温度: 80 °C; 平衡时间: 60 min; 气液体积

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 甘肃省科技重大专项项目(143GKDC012)

作者简介: 李亦婧(1989-), 女, 硕士, 主要从事分析分离及材料合成工作; E-mail: 1044313997@qq.com

\* 通讯联系人: 郭 勇, 研究员, 主要从事分析分离材料及天然物质的化学修饰; E-mail: guoyong@licp.cas.cn

比:1:1;进样量(液上体积):1.00 mL。

### 1.2.2 色谱条件

采用程序升温,初始温度 50 °C,以 5 °C/min 的升温速度升至 100 °C,保持 2 min;再以 2 °C/min 的升温速度升到 280 °C,升温时间共 42 min;进样口温度为 300 °C,压力为 50 kPa;检测器温度为 300 °C;载气流量为 3 mL/min,氢气流量为 30 mL/min,空气流量为 400 mL/min,不分流。

### 1.3 实验操作

#### 1.3.1 标准溶液系列的制备

金川公司镍冶炼厂的镍电解液其主要成分为硫酸镍,为绘制校准曲线,采用质量浓度为 60 g/L 的硫酸镍溶液配成 100 mg/L 的磺化煤油样品,再将 100 mg/L 的磺化煤油溶液逐级稀释,分别配制质量浓度依次为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L;1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L;10、30、50、70、100 mg/L 3 个磺化煤油标准溶液系列。

#### 1.3.2 实验方法

准确移取 10.0 mL 样品入顶空瓶后用带硅橡胶垫的螺纹盖密封好,保温 60 min 后进样,按气相色谱条件进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 顶空温度

为选择顶空平衡的最优温度,以加热温度为 60、70、80、90 °C 进行 4 组对比分析。优化过程使用磺化煤油质量浓度为 10.0 mg/L 的硫酸镍溶液样品,在每个温度条件下以同样的加热时间加热后进样 3 次,取峰面积的平均值,并绘制峰面积随平衡温度变化的关系曲线,得到图 1。

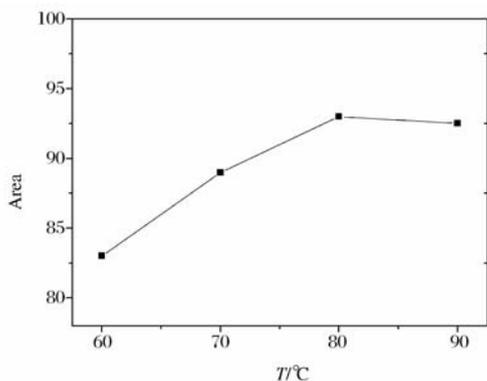


图 1 不同平衡温度下磺化煤油的峰面积变化

Fig. 1 Effect of equilibrium temperature change on peak area of sulfonated kerosene

由图 1 可以得出:在加标量相同,保温时间相同的情况下,温度为 80 °C 时,各组分峰平均响应值最高;温度继续升高至 90 °C,由于温度的升高样品中水蒸气含量增大导致磺化煤油出峰受影响,峰面积反而略有降低。因此本方法选择顶空平衡温度为 80 °C。

### 2.2 平衡时间

为考察最优的顶空平衡时间,采用磺化煤油质量浓度为 10.0 mg/L 的硫酸镍溶液样品,在加热温度为 80 °C 的条件下,分别以 30、40、50、60、70 min 为平衡时间测定峰面积并进行比较试验,在每个条件下进样 3 次,绘制平衡时间与峰面积平均值的关系曲线,见图 2。由图 2 可以看出:随着平衡时间的增加,峰面积呈增大趋势;加热 60 min 后进样平均峰面积较大,延长后峰面积并未明显增大。因此本实验的平衡时间定为 60 min。

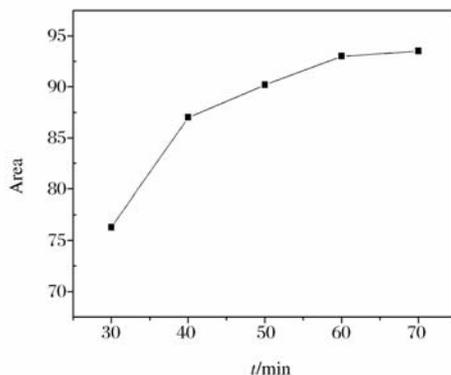


图 2 不同平衡时间对磺化煤油峰面积的影响

Fig. 2 Effect of equilibrium time change on peak area of sulfonated kerosene

### 2.3 校准曲线与检出限

按实验方法对 1.3.1 节制备的标准溶液系列进行测定,取所得谱图 10~30 min 内的所有峰面积之和 A 对质量浓度  $\rho$  (mg/L) 进行回归分析(表 1)。表 1 结果表明:硫酸镍溶液中的磺化煤油在低质量浓度范围内,校准曲线相关系数在 0.96 以上,在高质量浓度范围内可达 0.97 以上。以信噪比(S/N)等于 3 确定样品检出限为 0.008 mg/L。

表 1 硫酸镍中磺化煤油的线性方程

Table 1 Linear equation of sulfonated kerosene in nickel sulfate

线性范围 Linear range/ (mg/L)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient
0.1~1	$y=88.418x+34.5$	0.968 5
1~10	$y=52.409x+166.23$	0.963 4
10~100	$y=40.577x+309.17$	0.978 8

### 3 样品分析

按照实验方法分别平行测定 2014 年 12 月 20 日与 2015 年 11 月 8 日所取的电解槽内镍电解液(分别为 1# 和 2#)中的磺化煤油各 6 次,同时对

1# 样品进行加标回收试验,结果见表 2。由表 2 可见:两个样品的回收率在 92%~104% 之间。对实际样品的气相色谱图(图 3)与 20 mg/L 磺化煤油标准溶液的色谱图(图 4)进行对照,可见磺化煤油各组分出峰位置一致,且无干扰峰。

表 2 镍电解液中磺化煤油的测定结果

Table 2 Determination results of sulfonated kerosene in nickel electrolyte

样品编号 Sample No.	测定值 Found/(mg/L)	平均值 Average/(mg/L)	相对标准偏差 RSD/%	加标量 Added/ (mg/L)	测定总量 Total found/ (mg/L)	回收率 Recovery/%
1#	15.88,15.80,14.90	15.56	5.3	10.00	24.72	92
	16.69,14.35,15.75			30.00	46.67	104
2#	20.11,18.54,19.88	19.81	4.5			
	19.06,20.75,20.72					

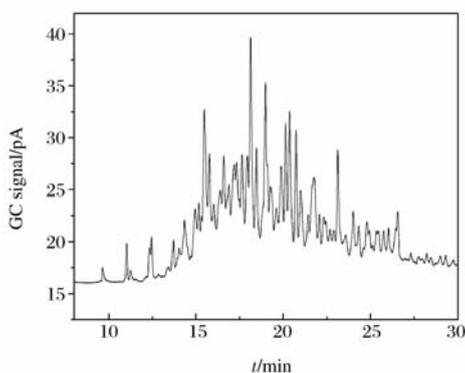


图 3 实际样品的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatogram of practical sample

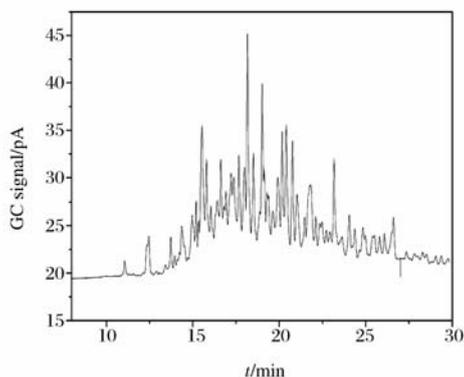


图 4 磺化煤油标准溶液气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of sulfonated kerosene standard solution

### 4 结语

本研究方法的灵敏度和正确度均可满足生产需要,可应用于镍冶炼厂电解液中磺化煤油的检测,为镍冶炼厂的净化除油处理工艺改进提供可靠的实验

数据。并可推广至其他金属的电解液、电镀液中磺化煤油的检测。

### 参考文献:

- [1] Sampaio R M M, Timmers R A, Kocks N, et al. Zn-Ni sulfide selective precipitation; the role of supersaturation [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74 (1):108-118.
- [2] Karbanee N, Van Hille R P, Lewis A E. Controlled nickel sulfide precipitation using gaseous hydrogen sulfide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008,47(5):1596-1602.
- [3] Lewis A, van Hille R. An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal[J]. Hydrometallurgy,2006,81(3):197-204.
- [4] 陈飞宇,吴烽. 高纯硫酸锰制备中除重金属新工艺的研究[J]. 中国锰业,2012,30(2):26-28.  
CHEN Fei-yu, WU Feng. A new technology in MnS with high purity acid manganese in preparation process off heavy metals[J]. China's Manganese Industry,2012, 30(2):26-28.
- [5] 陈爱良,孙培梅,赵中伟,等. 用离子交换法从镍电解阳极液中除铜的研究[J]. 矿冶工程,2006,25(6):51-54.  
CHEN Ai-liang, SUN Pei-mei, ZHAO Zhong-wei, et al. Copper removal from nickel anodic electrolyte by ion exchange [J]. Mining and Metallurgical Engineering,2006, 25(6):51-54.
- [6] 何旭漓. 有机物及油类对锌电解沉积的影响分析[J]. 湖南有色金属,2010,26(4):30-33.  
HE Xu-li. The effect and analysis of the organic and oilon zinc electrowinning [J]. Hunan Nonferrous Metals,2010,26(4):30-33.
- [7] 高天星,李仕雄,刘爱心. 镍电解阴极过程中添加剂的作

- 用及其在线监控[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1806-1811.
- GAO Tian-xing, LI Shi-xiong, LIU Ai-xin. Role of additive in nickel electrolysis cathodic process and its on-line control[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(10): 1806-1811.
- [8] 周纯益, 龚乾. 季胺硫氰酸盐对镍电解影响的考察[J]. 化工冶金, 1984(2): 51-61.
- ZHOU Chun-yi, GONG Qian. Studies on effect of quaternary ammonium and thio-cyanate on nickel electrolysis [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 1984(2): 51-61.
- [9] 柴欣生, 付时雨, 莫淑欢, 等. 静态顶空气相色谱技术[J]. 化学进展, 2008, 20(5): 762-766.
- CHAI Xin-sheng, FU Shi-yu, MO Shu-huan, et al. Static headspace gas chromatography technology[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(5): 762-766.

## Determination of sulfonated kerosene in nickel electrolyte by headspace gas chromatography

LI Yi-jing<sup>1</sup>, ZHOU Tong<sup>2</sup>, LU Jian-bo<sup>2</sup>, WANG De-xiang<sup>2</sup>, ZHENG Jun-fu<sup>2</sup>, GUO Yong\*<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730030, China;

2. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

**Abstract:** The residual organic matters in nickel electrolyte would cause air holes on nickel plate surface, thus influencing the appearance quality of products. In order to determine the content of sulfonated kerosene (which was an important component of organic matters) in nickel electrolyte, the static-state headspace gas chromatography was adopted in the experiment. The hydrogen flame ionization detector (FID) was used for direct sampling and determination without extraction. The experimental conditions of headspace analysis were optimized. The optimal equilibrium temperature (80 °C) and equilibrium time (60 min) were obtained. Under the optimized conditions, the detection limit of method was 0.008 mg/L (3S/N), the linear range was 0.1-100 mg/L, and the linear correlation coefficient of calibration curve was higher than 0.96. The chromatograms of actual nickel electrolyte sample and standard solution of sulfonated kerosene were compared. It was found that the peak position of each component was consistent. The relative standard deviation (RSD,  $n=6$ ) of determination results of two samples was 5.3% and 4.5%. The recoveries were between 92% and 104%.

**Key words:** headspace gas chromatography; nickel electrolyte; organic matter; sulfonated kerosene; direct injection