

高温水解-离子色谱法测定有色金属矿中氟和氯

黎香荣¹, 黄园², 赖天成¹

(1. 广西防城港出入境检验检疫局综合技术服务中心, 广西防城港 538001;

2. 广西东盟技术转移中心, 广西南宁 530001)

摘要:采用自动化高温水解装置处理样品,建立了高温水解离子色谱法测定有色金属矿中氟和氯含量的方法。对比了水蒸气蒸馏法和高温水解法的样品前处理效果,确定了高温水解法为样品前处理方法。考察了高温水解过程催化剂的使用情况,并采用高温灼烧的方法驱除了催化剂中的氟和氯,消除其对测定结果的影响。实验方法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 R^2 均为0.9999;方法检出限为0.11 ng/mL(氟)和0.24 ng/mL(氯)。按照实验方法对有氟含量认定值的铜精矿及没有氟和氯认定值的多金属矿有证标准物质进行测定,统计测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于5%($n=11$);铜精矿中氟的测定值与认定值一致,多金属矿中氟和氯的加标回收率为97.0%~100.0%。对来自不同国家的铅精矿、铜精矿和锌精矿进行检测,氟、氯的测定结果分别与离子选择电极法和电位滴定法的测定结果基本一致。实验方法与离子选择电极法相比,检出限由g/mL降低至ng/mL;采用的高温水解法与现有的水蒸气蒸馏法相比,待测组分提取率更高,解决了水蒸气蒸馏法不能有效提取硫含量较高的铜精矿、铅精矿和锌精矿等样品中氟和氯的问题。

关键词:高温水解;离子色谱法;有色金属矿;氟;氯

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2018)02-0053-06

氟和氯在矿产品的冶炼过程中不仅会造成周边环境的污染,还会对相关设备造成腐蚀,在进口矿产品如铜精矿中,氟是必检项目。近年来我国硫化精矿的进口量逐年增大,氟、氯的检测引起了矿产品检测工作者的重视。氟离子、氯离子的检测方法主要有电位滴定法^[1-3]、离子选择性电极法^[4-6]和离子色谱法^[7-14]等。离子色谱法作为阴离子的重要检测手段相对前两种方法具有检测速度快、灵敏度高、选择性好等诸多优点。高温水解法是War^[15]提出的,目前是一个较成熟的方法,它具有高温热解与水蒸气蒸馏的特点,其原理为水蒸气流过样品与催化剂的混合物,在高温条件下将样品分解,并将卤化物转化为氢卤酸溶于水蒸气中。目前高温水解主要应用于煤炭、土壤和地质样品中卤素的检测。本文利用高温水解技术将有色金属矿产品试样基体与氟、氯分离,利用连续再生抑制器-离子色谱法测定其中的氟、氯含量,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器和条件

Dionex ICS-1100 型离子色谱(美国 Thermo Fisher);配备的 RFC-30 淋洗液自动发生器与 EGC KOH,可产生梯度 KOH 淋洗溶液;Chromleon 7.0 色谱工作站,ECD-1 电导检测器;AS-DV 自动进样器;AERS 500(4 mm)阴离子连续再生抑制器;0.22 μ m 混合纤维树脂微孔滤膜(德国 CNW 公司);Milli-Q 超纯水一体机(美国 Millipore 公司);5E-FL2200 自动测氟仪(中国开元仪器公司);配备自动高温水解装置,燃烧管按温度不同设定 4 个位置,分别为 300、600、900、1100 $^{\circ}$ C,各设定位置的温度需计量部门计量检定;氧气;载气及助燃气,纯度大于 99.5%,流速为 0.45 L/min。

色谱条件:高容量 IonPactm AS19 阴离子分析柱(4 mm \times 250 mm);AG19 阴离子保护柱(4 mm \times

收稿日期:2017-05-27

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(20171K065);广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能14123006-17);广西出入境检验检疫局科研项目(2017GXCIQ110)

作者简介:黎香荣(1979—),女,高级工程师,硕士,从事矿产品分析检验;E-mail:lixiangrong110@163.com

50 mm); 柱箱温度为 30℃; 抑制器电流为 112 mA; 淋洗液流速为 1.0 mL/min; 进样体积为 25 μL; 以峰面积定量。

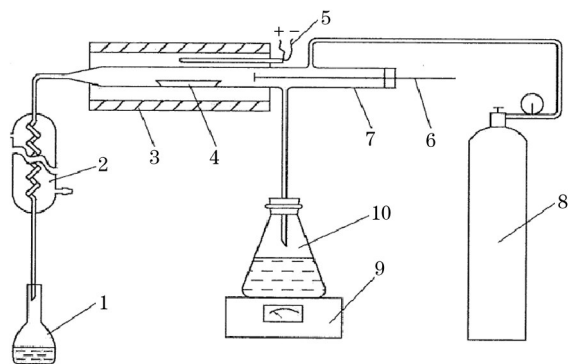
所有玻璃器皿使用前均需依次用 2 mol/L 氢氧化钠溶液和水分别浸泡 4 h, 然后用水冲洗 3~4 次, 晾干备用。实验用水为 Milli-Q 纯水系统制备的超纯水(电阻率为 18.25 MQ·cm)。

1.2 试剂材料

石英砂(二氧化硅): 分析纯, 使用前在 1100℃ 灼烧 1 h, 在干燥器中冷却备用; 氢氧化钠溶液: 8.0 g/L, 称取 8 g 优级纯氢氧化钠溶于 1000 mL 水; 氟标准储备溶液: 1.00 mg/mL, 称取 2.2110 g 在 105~110℃ 干燥 2 h 的氟化钠基准物质, 以水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀; 氯标准储备溶液: 1.00 mg/mL, 称取 1.6485 g 预先在 500~600℃ 灼烧至恒量的氯化钠基准物质, 以水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

1.3 实验方法

称取 0.5 g(精确至 0.0001 g) 预干燥试样, 置于 10 mL 瓷舟中, 加入 0.5 g 二氧化硅, 小心混合均匀, 再用约 0.5 g 二氧化硅铺盖在上面。将试样放入高温水解装置样品盒中, 当水蒸气发生装置温度上升至 50℃ 时, 将样品推入燃烧管中(见图 1)。



1. 容量瓶; 2. 冷凝管; 3. 高温炉; 4. 瓷舟; 5. 铂铑-铂热电偶; 6. 进样推棒; 7. 燃烧管; 8. 氧气钢瓶; 9. 调温电炉; 10. 烧瓶。

图 1 高温水解装置

Fig. 1 Pyrohydrolysis device

图 1 中燃烧管已按不同的温度设定 4 个位置, 样品分解按表 1 步骤进行。在试液接收器中加入 10.0 mL 氢氧化钠溶液(8.0 g/L), 吸收分离的氟和氯。试液收集约 70 mL 时停止接收。将试液完全转移至 100 mL 容量瓶中, 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, 按照离子色谱测定条件, 测定试液中氟、氯含量。

表 1 样品分解条件

Table 1 Sample decomposition conditions

温度 Temperature/℃	300	600	900	1100
分解时间 Time/min	5	5	5	15

2 结果与讨论

2.1 样品处理

现有的采用离子色谱法测定矿产品中氟和氯的样品前处理方式是水蒸气蒸馏法^[11], 该方法是将矿产品(铁矿石)试样经硫酸分解, 氟和氯随水蒸气逸出与样品分离。本文分别采用高温水解法和水蒸气蒸馏法两种不同的样品前处理方式对来自不同国家的铜精矿、锌精矿和铅精矿进行处理, 并用离子色谱仪测定。结果如表 2 所示。

表 2 不同前处理方法测定结果比对

Table 2 Comparison results of the different

样品名称 Sample name	样品编号 Sample No.	pretreatment methods		w/%	
		高温水解法 Pyrohydrolysis method	水蒸气蒸馏法 Steam distillation method	F ⁻	Cl ⁻
		F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻
铜精矿	338	0.053	0.026	0.042	0.019
铜精矿(硫含量高)	235	0.089	0.016	0.053	0.010
锌精矿(硫含量低)	123	0.060	0.046	0.040	0.043
锌精矿(硫含量高)	530	0.065	0.089	0.037	0.061
铅精矿(硫含量高)	374	0.089	0.011	0.039	0.0027

表 2 结果表明: 采用水蒸气蒸馏法处理样品, 待测组分提取不完全, 对于含硫量较高的锌精矿和铅精矿, 提取效率更低, 氟和氯测定结果较高温水解法明显偏低。实验过程发现采用水蒸气蒸馏法处理铅精矿样品, 样品在硫酸介质中呈粘稠糊状, 不能完全消解, 氟和氯测定结果明显偏低。图 2~图 5 为采用水蒸气蒸馏法和高温水解法处理硫含量不同的铜精矿、铅精矿和锌精矿的色谱图(色谱图横坐标: 时间/min; 纵坐标: 电导率/μS)。

铜精矿、锌精矿和铅精矿等有色金属矿多数为硫化矿, 其中的硫含量较高, 而水蒸气蒸馏法多使用硫酸分解样品, 待测溶液中硫酸根浓度远高于高温水解法试液中的硫酸根浓度, 如图 2 所示, 过高的硫酸根离子峰会对待测组分的分析结果造成影响。此外, 如图 3 所示, 经水蒸气蒸馏法处理的硫化铜精矿中氯离子色谱峰(8.9 min)较近的位置可能出现干扰色谱峰(9.5 min)(硫含量较低的氧化矿中没有干扰峰), 当样品中氯离子含量较低时, 该干扰峰会影

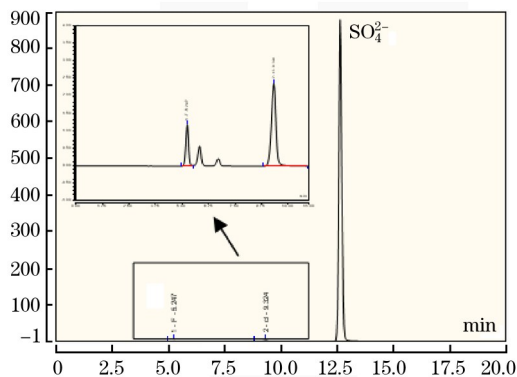


图2 水蒸气蒸馏法处理锌精矿的离子色谱图
Fig. 2 Ion chromatogram of zinc concentrate by steam distillation method

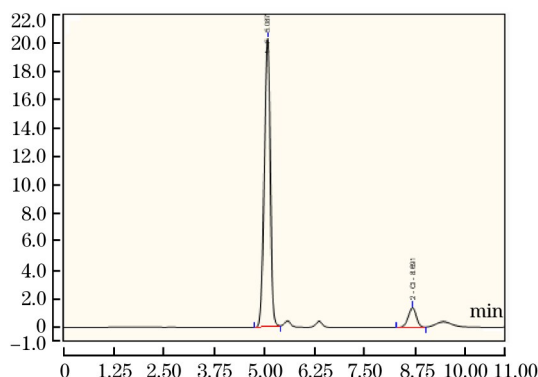


图3 水蒸气蒸馏法处理氟、氯含量较高铜精矿的离子色谱图
Fig. 3 Chromatogram of copper concentrate with high content of fluoride and chloride by steam distillation method

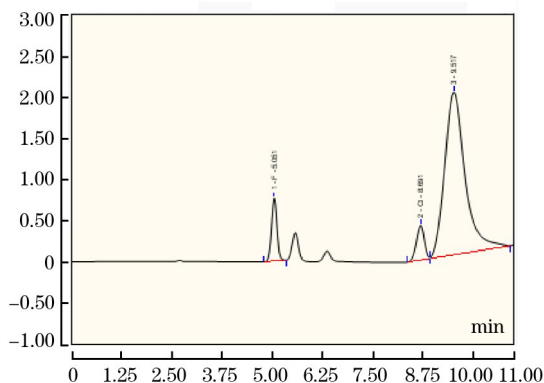


图4 水蒸气蒸馏法处理氟、氯含量较低锌精矿的离子色谱图
Fig. 4 Chromatogram of zinc concentrate with low content of fluoride and chloride by steam distillation method

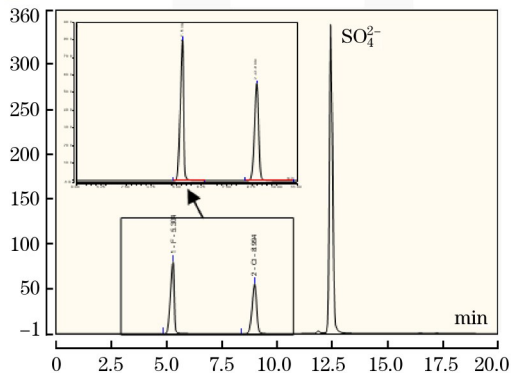


图5 高温水解法处理铅精矿的离子色谱图
Fig. 5 Chromatogram of lead concentrates by pyrohydrolysis method

不仅费时且增加测定成本,不利于样品测定。高温水解法具有待测组分提取完全、干扰少、样品处理过程中产生的硫酸根离子浓度较水蒸气蒸馏法低等特点,更能满足检测要求。高温水解法处理硫含量较高的铅精矿样品的色谱图如图5所示,可见测定无干扰,结果良好。

二氧化硅能促进矿产品中的氟转化为挥发性氟化物(氟化硅、氟化氢等)并能有效溶于水中。本实验比较了样品处理过程中添加二氧化硅与不添加的效果,结果表明,不添加二氧化硅时,实验结果稍有偏低。本实验选择在样品处理时添加二氧化硅。另外,由于市场上销售的石英砂(二氧化硅)含有微量的氟化物及氯化物,实验采用在1100℃将石英砂灼烧1h,以除去石英砂中氟化物和氯化物。

2.2 离子色谱条件的选择

高温水解法处理矿产品样,能将氟、氯与矿样基体分离,但待测溶液中还有大量的硫酸根离子。由于硫酸根离子与氟离子和氯离子保留时间差别大,为了保证氟、氯有效分离的同时,又能将硫酸根离子等保留时间较长、浓度较高的离子在短时间被洗脱,本实验在仪器开发商推荐的氟、氯测定的氢氧化钾淋洗液浓度为10 mmol/L的洗脱方法基础上,在氟离子峰出现后迅速增大洗脱液浓度,既能将氟、氯等保留时间相近的干扰离子有效分离,又能快速将高浓度硫酸根离子洗脱。实验采用的淋洗液自动发生器及EGC KOH淋洗溶液可在线自动生成0.1~100 mmol/L梯度浓度的氢氧化钾溶液。在实验选择的淋洗梯度条件下(表3),氟、氯能较好地分离,并且不受其他组分干扰,硫酸根离子能在20 min内快速洗脱。

响测定结果,如图4所示。为优化分离效果,确保待测组分的测定正确度,需大大增加样品的测定时间,

表 3 KOH 淋洗液梯度

Table 3 Program of gradient elution KOH

时间 Time/min	KOH 淋洗液浓度 Concentration of KOH/(mmol/L)
0	10
8.0	10
8.1	45
16	45
20	10

2.3 校准曲线及检出限

通过逐级稀释配制质量浓度分别为 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氟、氯标准溶液系列,根据质量浓度与色谱峰面积拟合氟和氯的校准曲线分别为: $y=0.5013x+0.0267(R^2=0.9999)$; $y=0.3108x-0.0077(R^2=0.9999)$ 。以 3 倍信噪比计算氟离子的检出限为 0.11 ng/mL ,氯离子的检

出限为 0.24 ng/mL 。相对于检测氟、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 精密度与正确度验证

矿产品中仅有铜精矿中氟含量有认定值的标准物质,氟和氯都有认定值的有证标准物质比较缺乏;铅精矿和锌精矿中氟和氯没有有证标准物质。为了验证方法的精密度与正确度,按照实验方法对铜精矿、多金属矿等有证标准物质进行测定,统计测定结果的相对标准偏差(RSD),并与认定值或其他方法的测定值进行比对,结果见表 4。由表 4 的结果可以看出,采用本方法测定,标准物质的测定值与认定值一致,加标回收率在 97.0%~100.0%之间,RSD ($n=11$)均小于 5%。

利用本方法对来自不同国家的铅精矿、铜精矿和锌精矿进行检测,检测结果如表 5 所示。

结果表明本方法高温水解处理样品离子色谱测

表 4 氟、氯含量测定的精密度与正确度结果

Table 4 Results of the precision and trueness results of fluoride and chloride

项目 Item	铜精矿 Copper concentrate GSB04-2710-2011(338)				多金属矿 Polymetallic ore GBW07163			
	F ⁻		Cl ⁻		F ⁻		Cl ⁻	
认定值 $w/\%$	0.050±0.006 *				0.069 * *			
测定值 $w/\%$	0.051, 0.050, 0.055, 0.056	0.027, 0.025, 0.025, 0.025	0.074, 0.074, 0.073, 0.074	0.018, 0.018, 0.017, 0.018	0.052, 0.050, 0.051, 0.053	0.026, 0.027, 0.027, 0.026	0.072, 0.073, 0.073, 0.072	0.018, 0.019, 0.017, 0.019
平均值 $w/\%$	0.054, 0.055, 0.052	0.026, 0.027, 0.027	0.074, 0.074, 0.073	0.017, 0.018, 0.018	0.053	0.026	0.073	0.018
相对标准偏差(RSD)/%	4.0	3.4	1.1	3.9	加标量 $w/\%$	0.030	测得总量 $w/\%$	0.048
回收率/%		97.0		100.0				

注: * 为标准物质认定值; ** 为碱融-离子选择电极法^[5]测定结果。

表 5 铅精矿、铜精矿和锌精矿中氟和氯的测定结果

Table 5 Results of fluoride and chloride in lead concentrates, copper concentrates and zinc concentrates $w/\%$

样品名称 Sample	国别 Country	样品编号 No.	本法 This method		离子选择电极法 Ion selective electrode method	电位滴定法 Potentiometric titration
			F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻
铅精矿	摩洛哥	296	0.044	0.016	0.044	
	墨西哥	133	0.592	0.585	0.586	0.579
	伊朗	104	0.016	0.072	0.011	0.070
铜精矿		338	0.052	0.026	0.05±0.006	0.022
	墨西哥	235	0.089	0.016	0.082	
	波兰	222	0.121	0.418	0.100	
	加拿大	61	0.012	0.005	0.010	
	秘鲁	232	0.060	0.013	0.052	
锌精矿	阿联酋	213	0.028	0.029	0.020	
	秘鲁	1049	0.063	0.045	0.059	
	伊朗	530	0.065	0.089	0.064	0.086
	摩洛哥	151	0.029	0.018	0.023	
	玻利维亚	846	0.017	0.026	0.010	

定氟和氯的结果分别与现有碱融-离子选择电极法^[5]和碱融-电位滴定法^[3]测定结果基本一致, 总体测定结果稍有偏高, 正确度满足检测要求。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2261—2009 铁矿中水溶性氯化物的测定 电位滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [2] 史静, 孟萌萌, 路遥, 等. 电位滴定法测定铜精矿中氯[J]. 冶金分析, 2016, 36(10): 52-56.
SHI Jing, MENG Meng-meng, LU Yao, et al. Determination of chloride in copper concentrate by potentiometric titration[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(10): 52-56.
- [3] 胡晓静, 卢琪, 姜莉, 等. 基体分离-电位滴定法测定高硫金属矿中的微量氯[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 80-82.
HU Xiao-jing, LU Qi, JIANG Li, et al. Determination of micro-amount of chloride in high sulfur-metallic ores by matrix separation-potentiometric titration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1): 80-82.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 6730. 64—2007 铁矿石 水溶性氯化物含量的测定 离子选择电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1819. 15—2006 锡精矿化学分析方法 氟量的测定 离子选择电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 3884. 5—2012 铜精矿化学分析方法 第 5 部分: 氟量的测定 离子选择电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [7] 崔海容, 陈建华, 谢建峰, 等. 水蒸气蒸馏-离子色谱法测定磷矿石中氟化物和氯化物[J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 92-95.
CUI Hai-rong, CHEN Jian-hua, XIE Jian-feng, et al. Simultaneous determination of fluoride and chloride in phosphorus rock by steam distillation-ion chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2005, 24(6): 92-95.
- [8] 阳兆鸿, 李华昌, 于力, 等. 水蒸气蒸馏-离子色谱法测定

硫化矿石中氟和氯[J]. 冶金分析, 2015, 35(4): 34-38.

- YANG Zhao-hong, LI Hua-chang, YU Li, et al. Determination of fluoride and chloride in sulfide ores by steam distillation ion chromatography[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(4): 34-38.
- [9] 李颖娜, 徐志彬, 张志伟. 高温水解-离子色谱法测定铁矿石中氟和氯[J]. 冶金分析, 2016, 36(6): 23-28.
LI Ying-na, XU Zhi-bin, ZHANG Zhi-wei. Determination of fluorine and chlorine in iron ores by pyrohydrolysis-ion chromatography[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(6): 23-28.
 - [10] 胡德新, 侯书建, 孟凯, 等. 水蒸气蒸馏-离子色谱法测定锰矿石中氟和氯[J]. 冶金分析, 2012, 32(9): 64-67.
HU De-xin, HOU Shu-jian, MENG Kai, et al. Determination of fluorine and chlorine in manganese ore by steam distillation-ion chromatography[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(9): 64-67.
 - [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 6730. 69—2010 铁矿石 氟和氯含量的测定 离子色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
 - [12] 窦怀智, 陆彩霞, 侯晋. 离子色谱法测定镍矿中氟和氯[J]. 冶金分析, 2012, 32(8): 59-62.
DOU Huai-zhi, LU Cai-xia, HOU Jin. Determination of fluoride and chloride in nickel ore by ion chromatography[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(8): 59-62.
 - [13] 刘建权, 赵峰华, 刘璟, 等. 氧弹燃烧-离子色谱法测定煤中氯含量[J]. 分析化学, 2009, 37(8): 1152-1156.
LIU Jian-quan, ZHAO Feng-hua, LIU Jing, et al. Determination of chlorine in coal by oxygen bomb-ion chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(8): 1152-1156.
 - [14] 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 Bing-xian, WU Dai-he. Simultaneous determination of halogens in clay using pyrohydrolysis combined with ion chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(10): 1499-1504.
 - [15] Warf J C, Cline W D, Tevebaugh R D. Pyrohydrolysis in determination of fluoride and other halides[J]. Anal. Chem., 1954, 26(2): 342-346.

Determination of fluoride and chloride in nonferrous metal ore by pyrohydrolysis-ion chromatography

LI Xiang-rong¹, HUANG Yuan², LAI Tian-cheng¹

(1. Polytechnic Service Center of Fangchenggang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang 538001, China; 2. Guangxi-ASEAN Technology Transfer Center, Nanning 530001, China)

Abstract: The sample was treated in automatic pyrohydrolysis device. The determination method of fluoride and

chloride contents in nonferrous metal ore by pyrohydrolysis-ion chromatography was established. The pretreatment effect of sample by steam distillation and pyrohydrolysis was compared. The sample pretreatment method of pyrohydrolysis was selected in this study. The use condition of catalyst in pyrohydrolysis process was investigated. The fluoride and chloride in catalyst was removed by pyrohydrolysis to eliminate their influence on determination results. The content of fluoride and chloride in determination range had good linear relationship to the peak area. The correlation coefficients were both 0.9999. The detection limit of fluoride and chloride in this method was 0.11 ng/mL and 0.24 ng/mL, respectively. The copper concentrate with certified value of fluoride as well as certified reference materials of polymetallic ore without certified values of fluoride and chloride were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, $n=11$) were all less than 5%. The found result of fluoride in copper concentrate was consistent with the certified value. The spiked recoveries of fluoride and chloride in polymetallic ore were between 97.0% and 100.0%. The lead concentrate, copper concentrate and zinc concentrate samples from different countries were determined, and the found results of fluoride and chloride were basically consistent with those obtained by ion selective electrode method and potentiometric titration method, respectively. The experimental method was compared with the ion selective electrode method, and the detection limit was reduced from g/mL to ng/mL. Compared to the existing steam distillation method, the pyrohydrolysis process improved the extraction rate of testing components. It solved the problem that the fluoride and chloride in copper concentrate, lead concentrate and zinc concentrate samples with high sulfur content could not be extracted by steam distillation method.

Key words: pyrohydrolysis; ion chromatography; nonferrous metal ore; fluoride; chloride