

离子色谱法测定三氧化二铁粉中的硫酸根

雷勇, 易建春, 赵朝辉, 郑浩, 余滔, 刘淑君

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 自然资源部战略性矿产综合利用工程技术创新中心, 四川 成都 610041)

摘要: 实验建立了一种抑制电导检测器离子色谱测定三氧化二铁粉中硫酸根含量的方法。实验采用浓盐酸分解样品, 3.2 mmol/L 碳酸钠-1.0 mmol/L 碳酸氢钠作为淋洗液, 流速为 0.7 mL/min, 柱温 35 °C, 进样体积为 20 μ L。结果表明, 硫酸根离子在 0.5~100 mg/L 浓度范围内线性关系良好, 线性方程为 $y=0.228\ 9x-0.038\ 3$, 线性相关系数 $R^2=0.999\ 96$ 。样品加标回收率为 97.38%~104.42%, RSD 为 1.01%, 检出限为 0.002%。该方法操作简单、灵敏度高、重现性好, 可作为三氧化二铁粉中硫酸根离子的定量检测方法。

关键词: 矿物分析; 三氧化二铁粉; 离子色谱; 硫酸根

doi:10.12476/kczhly.202403130100

中图分类号: TD912 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 04-0221-04

引用格式: 雷勇, 易建春, 赵朝辉, 等. 离子色谱法测定三氧化二铁粉中的硫酸根[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 221-224.

LEI Yong, YI Jianchun, ZHAO Chaohui, et al. Determination of sulfate ion in ferric oxide powder by ion chromatography[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 221-224.

钢铁冶金以铁矿石作为基础原料。其中, 钒钛磁铁、赤铁矿黄铁矿因其丰富的储量和较高的铁品位, 成为与铁矿粉配合进行高炉或非高炉冶炼的关键含铁氧化物^[1-2]。然而, 在追求高效、优质铁水的同时, 原料及工艺过程中伴生的有害元素始终是行业面临的关键瓶颈, 其中以硫元素的危害尤为突出。在冶炼工艺层面, 硫是极具破坏力的“隐形杀手”。即使微量硫进入生铁和后续钢产品中, 也会严重恶化钢铁的机械性能, 显著增加其热脆倾向, 导致钢铁材料在高温加工时极易开裂, 成为影响最终钢材强度、韧性和焊接性能的致命缺陷。同时, 硫化物在炉内高温环境下的腐蚀作用加速了耐火材料的损耗, 缩短设备寿命, 抬高了生产成本。更不容忽视的是, 在冶炼与燃烧过程中, 硫元素极易转化为二氧化硫排放, 对环境造成严重的污^[3-4]。因此, 在三氧化二铁铁粉的利用过程中, 需要对进硫元素行严格的检测和

精准监控, 做好硫元素的源头削减与过程脱除。

实验研究对象为钛白粉副产物硫酸亚铁溶液经过绿色选冶工艺制备的三氧化二铁粉, 是生产软磁性材料的主要原料。三氧化二铁粉中二氧化硅、三氧化二铝、氧化钙、氧化锰、硫酸根等元素含量是其材料性能的重要指标, 在 GB/T 24244—2009^[5] 中对硫酸根做出了明显的规定。目前测定三氧化二铁粉(氧化铁粉)中杂质的检测方法报道比较多, 闻向东等^[6-9]采用 ICP-AES 测定氧化铁粉中的硅、铝、钙、锰和硫; 张庆建等^[10]采用高频燃烧红外吸收法测定氧化铁皮中的硫含量; 攀志刚等^[11]采用 X 射线荧光光谱法测定氧化铁粉中的铁及杂质; 陈绯等^[12]采用离子色谱法测定氧化铁粉中痕量氯离子; 陈亦安^[13]采用燃烧碘量法测定氧化铁中硫酸根的含量; 张丽英等^[14]采用硫酸钡比浊法测定氧化铁中硫酸根。

目前采用离子色谱法测定三氧化二铁中硫酸

收稿日期: 2024-03-13

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目 (DD20230039)

作者简介: 雷勇 (1982-), 男, 工程师, 主要从事分析方法研究。

根报道比较少。通过盐酸低温溶样, 加标回收实验, 国家标准方法对比验证等方式建立起了一种离子色谱法测定三氧化二铁中硫酸根离子含量的方法, 该方法操作简便、灵敏度高、结果准确、可测定含量 0.002%~10.000% 范围内的硫酸根、满足 GB/T 24244—2009 对硫酸根的检测要求。

1 实验

1.1 仪器与试剂

IC 940 离子色谱仪 (metrohm), metrosep A supp 5- 250/4.0 色谱柱 (metrohm), 858 profession sample processor 自动进样器 (metrohm), 硫酸根标准溶液 (GBW(E)082686, 标准值: 1 000 mg/L), Na_2CO_3 (光谱纯), NaHCO_3 (光谱纯), 超纯水: 电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, CS-3600GG 高频红外碳硫分析仪 (钢研纳克)。

1.2 色谱条件

采用 Metrohm A Supp 5-250 分离柱; 3.2 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 淋洗液; 经 $0.25 \mu\text{m}$ 水相过滤膜真空过虑; 流速 0.7 mL/min; 进样量 25 μL ; 柱温 35°C ; 电导检测器。

1.3 溶液配制

1.3.1 标准溶液的配制

准确移取硫酸根标准溶液于一组 100.0 mL 容量瓶中, 用淋洗液稀释定容, 配制成 0.0、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 mg/L 系列浓度。

1.3.2 待测样品溶液的配制

准确称取 0.100 0~0.500 0 g 样品于 25 mL 烧杯中, 加入 5 mL 1:1 盐酸, 盖上表面皿, 低温缓慢加热至试料溶解完全, 用淋洗液转移至 100.0 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀, 备用。平行制备两份, 同时制备空白溶液。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 色谱柱的选择

本实验分别考查了 metrosep A supp 5- 250、metrosep A supp 5- 150 两种强离子交换柱。由于采用大量盐酸溶样, 制备的样品溶液中含有大量氯离子, 在采用 Metrohm A Supp 5-150 色谱柱时, 由于其柱容量小、理论塔板数少、出峰时间早, 氯离子峰饱和且拖尾严重与硫酸根无法有效分

离。采用 metrosep A supp 5- 250 色谱柱, 氯离子虽然也拖尾, 但氯离子与硫酸根离子分离良好, 图 1 为样品分析色谱图。

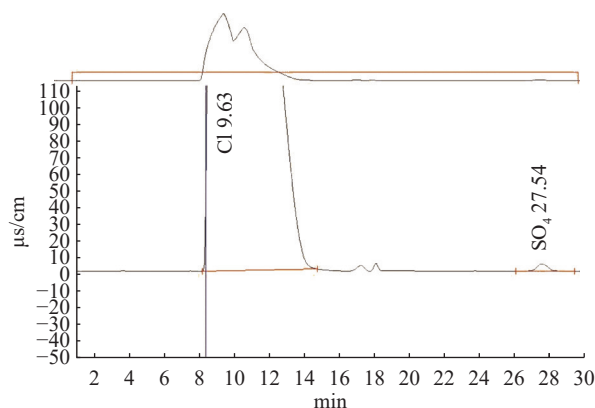


图 1 样品色谱

Fig.1 Chromatogram of samples

2.1.2 洗液浓度及流速的选择

采用 3.2 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 作为淋洗液, 进行样品分析。选择淋洗液的流速为 0.5、0.7、1.0、1.5 mL/min。结果表明在这 4 种流速下, 0.5 mL/min 流速时氯离子拖尾严重并将硫酸根峰基线抬升, 分离不完全; 流速为 1.0、1.5 mL/min 时, 硫酸根出峰时间前移, 无法与氯离子尾峰有效分离; 流速为 0.7 mL/min 氯离子虽然也拖尾, 但氯离子与硫酸根离子分离度良好, 可用于样品分析。

2.2 方法的检出限、线性范围和回归方程

配制一系列不同浓度的标准溶液, 分别进样, 在上述的色谱条件下以峰面积对离子浓度绘制工作曲线, 求出线性回归方程, 计算检出限。方法的线性范围、回归方程、相关系数和检出限见表 1。

表 1 线性范围、回归方程、相关系数和检出限

Table 1 Linear range、regression equation、correlation of coefficient and detection limit

被检测离子	线性范围/(mg/L)	回归方程	相关系数	检出限/%
SO_4^{2-}	0.5~100	$y=0.228 \ 9x-0.038 \ 3$	0.999 96	0.002

2.3 精密度实验

随机选取一份样品, 按 1.3.2 平行制备 8 份待测液, 连续测定 8 份待测液的结果相对标准偏差为 1.01%, 该方法精密度良好, 结果见表 2。

2.4 准确度

为了考查方法的可靠性, 进行加标回收实

表 2 精密度实验结果
Table 2 Results of precision

保留时间/min		硫酸根离子 峰面积/($\mu\text{s}/\text{cm}\cdot\text{min}$)	RSD/%
1	27.62	1.433	1.01
2	27.61	1.451	
3	27.62	1.436	
4	27.62	1.425	
5	27.62	1.469	
6	27.61	1.443	
7	27.61	1.432	
8	27.63	1.427	

验。随机选取 2 份样品，按 1.3.2 各平行制备 3 份待测液，分别加入 0.050、0.50、5.0 mg 硫酸根离子，按方法检测，计算回收率为 97.38%~104.42%，实验结果见表 3。

表 3 回收率
Table 3 Rate of recovery

样品	本底值/ (mg/L)	加标量/ (mg/L)	加标后测定值/ (mg/L)	回收率/%
1	2.257	0.50	2.879	104.42
1	2.257	5.00	7.346	101.22
1	2.257	50.00	51.452	98.46
2	40.468	0.50	39.895	97.38
2	40.468	5.00	46.668	102.64
2	40.468	50.00	89.265	98.67

2.5 样品分析

分别采用本方法、SN/T 3323.2—2012 《氧化铁皮 第 2 部分：硫含量的测定 高频燃烧红外线吸收法》、GB/T 6730.16—2016 《铁矿石 硫含量的测定 硫酸钡重量法》三种方法对实际样品进行检测，结果见表 4。结果显示在方法测定范围内，三种方法检测结果一致。

表 4 样品结果
Table 4 Results of samples

流程 样品	本法/%	SN/T 3323.2—2012/%	GB/T 6730.16—2016/%
1	2.65		2.61
2	0.81		0.83
3	0.13	0.12	
4	0.080	0.083	
5	0.045	0.047	
6	0.026	0.029	

3 结 论

采用离子色谱法对三氧化二铁中硫酸根进行

分析，实验表明回收率、重现性都比较好，采用国家推荐标准、商检行业推荐标准进行对比，测定的结果显示一致。该方法操作简便、灵敏度高、测定含量范围广、结果准确，可作为三氧化二铁中硫酸根离子的定量检测方法。

参考文献：

[1] 刘应冬, 魏友华, 陈超, 等. 攀枝花钒钛磁铁矿尾矿资源特征及综合利用建议[J]. 矿产综合利用, 2023(4):35-41.
LIU Y D, WEI Y H, CHEN C, et al. Tailings resource characteristics and multipurpose utilization suggestions of Panzhihua vanadium-titanium magnetite, SW China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(4):35-41.
[2] 孙宁岳, 李国武, 申俊峰, 等. 黄铁矿精细结构与晶胞参数的关系及其标型意义[J]. 西北地质, 2022, 55(4):333-342.
SUN N Y, LI G W, SHEN J F, et al. Relationship between fine structure and cell parameters of pyrite and its significance of labelling[J]. Northwest Geology, 2022, 55(4):333-342.
[3] 吴恩辉, 李军, 侯静, 等. 钒钛铁精矿钛白废酸浸出提钒实验[J]. 矿产综合利用, 2022(5):20-24.
WU E H, LI J, HOU J, et al. Extraction of vanadium from vanadium titanomagnetite concentrates by leaching process with titanium white waste acid[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(5):20-24.
[4] 薛爱芬, 胡兴航, 王秋林, 等. 硫酸氧钛水解法制备重晶石/二氧化钛复合粉[J]. 矿产综合利用, 2022(5):135-139.
XUE A F, HU X H, WANG Q L, et al. Preparation of barite/titanium dioxide composite powder by hydrolysis of titanium oxysulfate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(5):135-139.
[5] 中国国家标准化管理委员会. 铁氧体用氧化铁: GB/T 24244—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
National Standardization Administration of China. Iron oxide for ferrite: GB/T 24244 —2009[S]. Beijing: China Standard Press, 2010.
[6] 闻向东, 曹宏燕, 杨芸. ICP-AES 法测定氧化铁粉中的硅、铝、钙、锰和硫[J]. 钢铁研究, 2008(4):45-47.
WEN X D, CAO H Y, YANG Y. Determination of oxides of silicon, aluminium, calcium, manganese and sulphur in iron oxide powder by ICP-AES[J]. Research on Iron and Steel, 2008(4):45-47.
[7] 耿丽君, 毛敬伟, 刘信文, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定氧化铁粉中 11 种微量组分[J]. 冶金分析, 2008, 28(6):72-75.

GENG L J, MAO J W, LIU X W, et al. Determination of eleven trace components in iron oxide powder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(6):72-75.

[8] 杨丽荣, 于媛君, 顾继红. 微波消解 ICP-AES 法测定氧化铁粉中的微量元素[J]. 鞍钢技术, 2008(3):28-31.

YANG L R, YU Y J, GU J H. Determination of trace element in iron oxide powder by ICP-AES with microwave digestion method[J]. Angang Technology, 2008(3):28-31.

[9] 肖颖. 电感耦合等离子体发射光谱法测定选冶流程样品—高钛渣中杂质元素[J]. 矿产综合利用, 2019(3):89-92.

XIAO Y. Determination of calcium oxide, magnesium oxide and aluminum trioxide in high titanium slag by ICP-AES[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):89-92.

[10] 张庆建, 张晓敏, 管嵩, 等. 高频燃烧红外吸收法测定氧化铁皮中的硫含量[J]. 冶金能源, 2019, 38(38):51-53.

ZHANG Q J, ZHANG X M, GUAN S, et al. Determination of sulfur content in mill scale by high frequency combustion infrared-adsorption method[J]. Energy For Metallurgical Industry, 2019, 38(38):51-53.

[11] 樊志刚. X 射线荧光光谱法测定氧化铁粉中的铁及杂质[J]. 岩矿测试, 2002: 110-111.

FAN Z G. Analysis of ferric oxide by X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2002:110-111.

[12] 陈绯, 于媛君, 胡海滨. 离子色谱法测定氧化铁粉中痕量氯离子[J]. 理化检验·化学分册, 2009, 45(12):1391-1393.

CHEN F, YU Y J, HU H B. Ion-chromatographic determination of trace amounts of chloride ion in ferric oxide powder[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis), 2009, 45(12):1391-1393.

[13] 陈亦安. 燃烧碘量法测定氧化铁中硫酸根的含量[J]. 化学工程与装备, 1983(1):34-37.

CHEN Y A. Combustion iodometric method to determine the sulfur content in ferric oxide powder[J]. Chemical Engineering & Equipment, 1983(1):34-37.

[14] 张丽英, 李斌. 硫酸钡比浊法测定氧化铁中硫酸根[J]. 山东冶金, 2000(4):47-48.

ZHANG L Y, LI B. Determining sulfate radical in iron oxide by barium sulfate nephelometry[J]. Shan Dong Metallurgy, 2000(4):47-48.

Determination of Sulfate Ion in Ferric Oxide Powder by Ion Chromatography

LEI Yong, YI Jianchun, ZHAO Chaohui, ZHENG Hao, YU Tao, LIU Shujun

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract: To establish a method for the determination of sulfate ion in ferric oxide powder by ion chromatography with suppression conductivity detector. The hydrochloric acid was used to decomposed samples, with 1.0 mmol/L sodium bicarbonate and 3.2 mmol/L sodium carbonate as mobile phase, and the flow rate was 0.7 mL/min, the column temperature was 35 °C, inject volume was 20 µL. The results show that the sulfate had a good calibration linear relationship in the range of 0.5~100 mg/L, the linear equation of sulfate was $y=0.2289x-0.0383$, $R^2=0.99996$. The recovery from 97.38% to 104.42%, RSD=1.01%, and the limit of detection was 0.002%. This method has the benefits of easy operation, highly sensitive, and good reproducibility. It can be used as a quality detection method of sulfate ion in ferric oxide powder.

Keywords: mineral product analysis; ferric oxide powder; ion chromatography; sulfate ion