

文章编号: 0254 - 5357(2013)04 - 0586 - 04

离子色谱法同时测定天然碱矿中氯离子和硫酸根离子

王梅英, 王敏捷, 李鹏程, 李艳华, 杜晓冉

(国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012)

摘要: 通过测定氯离子和硫酸根离子可以确定天然碱矿中石盐和芒硝的含量, 目前分析方法比较少, 且流程冗长, 容易污染, 生产效率低。本文建立了离子色谱-抑制电导法测定天然碱矿中氯离子和硫酸根的分析方法。样品中水溶性阴离子经热水溶解进入溶液, 以 30 mmol/L 氢氧化钾溶液作为淋洗液, 利用 AG19 阴离子保护柱、AS19 阴离子分离柱分离样品中的氯和硫酸根, CRD 200 碳酸盐消除装置去除了碳酸根的干扰。方法检出限氯离子为 0.01 mg/L, 硫酸根为 0.02 mg/L; 加标回收率为 100.9% ~ 104.1%; 精密度(RSD, $n=10$) 小于 2.5%。实际样品分析结果与滴定法的测定值基本吻合。本法操作简单, 重现性好, 灵敏度高, 结果可靠, 不受样品复杂组分及形成缓冲溶液体系的干扰, 很好地解决了传统方法费时、耗材、不能同时测定氯离子和硫酸根的问题。

关键词: 天然碱矿; 氯离子; 硫酸根; 离子色谱法

中图分类号: P575; O613.42; O613.51; O657.75

文献标识码: B

天然碱是制碱工业的重要原料, 也是玻璃工业原料和冶金工业制取氧化物的辅助原料, 在造纸、塑料、无机化学制品、医药以及橡胶翻新等方面已有广泛的应用, 因此其矿物化学成分分析备受关注。天然碱矿一般是湖相沉积形成, 组分比较复杂, 主要成分为碳酸钠和碳酸氢钠, 伴生组分有石盐、芒硝、黏土矿物、微量有机物以及泥沙等。其伴生组分不仅影响天然碱矿的质量, 也需要加以综合回收利用, 而通过测定 Cl^- 和 SO_4^{2-} 来确定天然碱矿中石盐和芒硝的含量很重要。

目前天然碱矿中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的经典分析方法有: 重量法^[1]、滴定法^[1-3]、比浊法^[1]、离子选择电极法^[4]等。这些方法大多是纯手工操作或结合小型仪器进行测定, 不仅操作手续冗长, 易污染, 难过滤, 而且样品溶液中复杂组分及形成的缓冲体系对测定存在干扰^[1-2,5], 准确度、灵敏度较低。这些经典分析方法测定 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的检出限分别为 1.00 mg/mL、5.00 mg/mL^[3,6-7]。容量法测定 Cl^- 的分析误差根据其不同含量有所不同, 含量越低误差越大, 最高误差达到 20% 以上^[3]; 重量法测定 SO_4^{2-} 的相对标准偏差为 4%^[6]; 比浊法测定 Cl^- 和 SO_4^{2-} 时采

用目视或比色计, 形成的悬浮沉淀易凝聚, 从而导致结果的误差较大, 满足不了地质发展对分析测试的需要。因此, 建立一种简单快速准确测定其含量的分析方法势在必行。

离子色谱法在分析无机阴离子领域是一种成熟的技术, 具有操作简单、多组分同时测定、成本低等优点。文献报道中采用不同的淋洗液, 如碳酸钠^[6,8-15]、氢氧化钾^[7,16]和邻苯二甲酸氢钾^[17]对水、海藻、味精等样品进行测定, 通常需要在碳酸钠和邻苯二甲酸氢钾淋洗液中需要添加其他改进剂成为混合体系, 存在需要寻找合适配比浓度的弊端。本文针对天然碱原矿中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 进行实验研究, 选用以 30 mmol/L 氢氧化钾溶液作为淋洗液, 利用 AG19 阴离子保护柱、AS19 阴离子分离柱分离样品中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 采用 CRD 200 碳酸盐消除装置去除碳酸根的干扰, 实现了一份溶液可同时测定 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 满足了地质样品批量分析测试的需要。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ICS-2000 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司),

收稿日期: 2012-12-12; 接受日期: 2013-01-26

基金项目: 河南省国土资源厅两权价款地质科研项目(2011-622-16)

作者简介: 王梅英, 高级工程师, 长期从事岩矿测试及分析方法研究工作。E-mail: 1223467030@qq.com。

AS19 阴离子分离柱(4 mm × 250 mm), AG19 阴离子保护柱(4 mm × 50 mm), CRD 200 碳酸盐消除装置。仪器工作条件为:氢氧化钾淋洗液浓度 30 mmol/L, 流速 1.00 mL/min, 抑制器电流 100 mA, 柱温 30℃。

1.2 标准溶液和主要试剂

氯化钠、硫酸钾、氢氧化钾:均为优级纯。

氢氧化钾淋洗液(30 mmol/L):由自动电解发生器在线产生。

氯离子标准储备液(1.00 mg/mL):称取 1.6484 g 已于 500 ~ 600℃ 灼烧至恒重的氯化钠,用水加热溶解,移入 1000 mL 容量瓶中,定容备用。

硫酸根离子标准储备液(1.00 mg/mL):称取 1.8141 g 已于 105℃ 干燥 2 h 的硫酸钾,用水加热溶解,移入 1000 mL 容量瓶中,定容备用。

实验用水均为电阻率 18.2 MΩ · cm 的二次去离子水。

1.3 样品分解

称取 1.0000 g 在 40℃ 烘干的样品于 400 mL 烧杯中,加入 250 mL 水。置于电热板上,加热至微沸,保温 2 h。取下冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,用新煮沸并冷却的水稀释至刻度,摇匀,备用。

1.4 标准曲线

分别吸取 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 标准溶液 0、0.10、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mL 于 8 支 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,含 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的质量浓度分别为 0、1.0、2.5、5.0、10、20、50、100、200 mg/L; 在离子色谱仪上测定其峰面积,绘制 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的标准曲线。

1.5 样品测定

分取样品制备液 1.0 mL,用水稀释至 10 mL,按选定的仪器优化条件下,在离子色谱仪上测定 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 对应的峰面积,用外标法计算其含量。

2 结果与讨论

2.1 分析样品的加工制备

天然碱矿主要成分是碳酸钠和碳酸氢钠。由于碳酸氢钠易分解,在 50℃ 以上就开始分解,因此样品于低温 40℃ 烘干或风干为宜。样品加工至粒度为 0.25 ~ 0.178 μm 即可,加工时应放大对辊间距,多次轻磨,防止磨盘间运转时温度过高而导致样品分解。

2.2 氢氧化钾淋洗液的浓度

选择合适的淋洗液浓度有效分离各离子是准确分析的重要一步,当以分离度(R_s)表示分离效果时,

$R_s > 1.5$, 相邻离子基线分离,能准确定量。本文利用戴安公司新一代在线淋洗液发生器制备氢氧化钾淋洗液,选用了不同浓度的淋洗液系列(20、25、30、35 mmol/L),利用 $\rho(\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}) = 5.0 \text{ mg/L}$ 混合标准溶液,测定了各离子的保留时间(t_R)及分离度(R_s)。表 1 分析结果表明,当淋洗液的浓度为 30 mmol/L 时,Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离度较大,分离效果良好。

表 1 不同淋洗液离子的保留时间及分离度

Table 1 Retention time and separating degree of different eluent ions

淋洗液离子	指标	氢氧化钾淋洗液浓度 $c(\text{KOH})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$			
		20	25	30	35
Cl ⁻	t_R/min	4.68	4.28	4.36	4.12
	R_s	2.87	3.04	3.57	3.30
SO ₄ ²⁻	t_R/min	6.26	5.99	5.91	5.42
	R_s	1.98	4.79	6.41	6.45

2.3 淋洗液的流速

淋洗液的流速对离子的分离度和灵敏度都有一定的影响。本文在选定氢氧化钾淋洗液浓度为 30 mmol/L 的基础上,以不同流速(1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mL/min)对离子分离度进行测定。结果表明,不同流速对离子都有较好的分离。但流速越低,灵敏度越高,泵压越小,出峰时间越长;当流速提高到 1.6 mL/min 时,基线开始漂移,灵敏度降低;流速越大,系统压力越大,对柱子不利^[3]。综合考虑,选择最佳流速为 1.0 mL/min。

2.4 基体的干扰和消除

样品分析的离子色谱图见图 1。离子色谱法在测定 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 时,主要是阴离子之间的相互干扰,天然碱矿主要矿物组分的阴离子为 Cl⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻, 还含有少量的 F⁻、Br⁻、NO₃⁻ 等。HCO₃⁻ 在溶矿过程中分解转化为 CO₃²⁻, 测定时采用 CRD 200 除碳装置消除溶液中的 CO₃²⁻, 从而不干扰目标离子的测定。样品经稀释后 F⁻、Br⁻、NO₃⁻ 含量很低,各离子间分离度大于 3.0, 显示出良好的分离效果^[16], 对 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的测定不产生影响。

2.5 方法检出限和测定范围

在仪器优化的条件下,用含 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度为 1 mg/L 的标准混合溶液,依次稀释 2、10、20、50、100 倍直至能定量测出该离子的最小浓度值,求得检出限^[10], Cl⁻ 的方法检出限为 0.01 mg/L, SO₄²⁻ 的方法检出限为 0.02 mg/L。

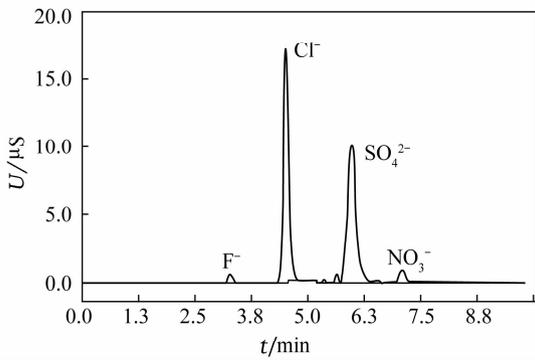


图1 天然碱矿中阴离子的离子色谱图
Fig.1 Ion chromatogram of anions in trona

以10倍检出限作为方法测定范围的最小值。用1.4节标准系列进行测定,以离子浓度 x 对应的峰面积 y 绘制曲线,方法的测定范围、线性方程见表2。

表2 方法检出限和测定范围

Table 2 Detection limit and determination range of the method

阴离子	测定范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性方程	相关系数	检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Cl ⁻	0.1~200	$y=0.2938x-0.1837$	0.9999	0.01
SO ₄ ²⁻	0.2~200	$y=0.2151x-0.0177$	1.0000	0.02

2.6 方法精密度

选取含Cl⁻和SO₄²⁻的天然碱矿样品1件,按照样品分析的操作步骤平行测定10次,计算10次平行测定的相对标准偏差(RSD),方法精密度见表3。Cl⁻的RSD小于1.5%,SO₄²⁻的RSD小于2.5%,均符合DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。

表3 方法精密度

Table 3 Precision tests of the method

样品测定 次数	Cl ⁻		SO ₄ ²⁻	
	$A/(\mu\text{S} \cdot \text{min})$	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$A/(\mu\text{S} \cdot \text{min})$	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	8.51	30.05	4.679	22.8
2	8.62	30.42	4.815	23.43
3	8.803	31.03	4.759	23.17
4	8.519	30.08	4.784	23.28
5	8.73	30.79	4.524	22.08
6	8.587	30.31	4.633	22.58
7	8.883	31.3	4.813	23.42
8	8.718	30.75	4.715	22.96
9	8.636	30.47	4.598	22.42
10	8.791	30.99	4.691	22.85
平均值	8.68	30.62	4.701	22.9
RSD/%	1.37	1.30	2.04	1.84

2.7 加标回收试验

在天然碱矿样品中分别加入3种不同浓度的Cl⁻和SO₄²⁻混合液进行测定,加标回收试验结果见表4。Cl⁻的回收率为100.9%~102.5%,SO₄²⁻的回收率为102.8%~104.1%。

表4 加标回收试验

Table 4 Recovery tests of the method

元素	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			回收率/%	平均回收率/%
	样品含量	加标量	回收量		
Cl ⁻		8.00	8.07	100.9	101.9
	7.69	16.00	16.39	102.4	
		40.00	41.00	102.5	
SO ₄ ²⁻		8.00	8.33	104.1	103.3
	6.08	16.00	16.44	102.8	
		40.00	41.21	103.0	

2.8 实际样品分析与比对

选取河南省桐柏地区的天然碱矿样品作为试验研究对象,样品颜色呈灰白色、浅土黄色、白色,矿物组分相对简单,含碳酸钠和碳酸氢钠,伴有岩盐、芒硝等,在空气中易潮解,易溶于水,有碱味,块状或层状构造。利用本文建立的方法和经典的硝酸盐或EDTA滴定法对该地区的6组不同样品进行测定。由表5可见,本法测定Cl⁻和SO₄²⁻的结果与滴定分析法的测定值相符。

表5 分析结果比对

Table 5 Comparison of analytical results of elements in samples

样品编号	$w(\text{Cl}^{-})/\%$		$w(\text{SO}_4^{2-})/\%$	
	本法	硝酸银滴定法	本法	EDTA滴定法
样品1	1.57	1.63	3.75	3.71
样品2	2.38	2.44	8.14	8.37
样品3	10.65	10.58	5.67	5.58
样品4	4.43	4.42	2.35	2.24
样品5	5.86	5.70	1.87	1.92
样品6	0.36	0.45	12.65	12.78

3 结语

本文初次将离子色谱法应用于天然碱原矿分析,一份溶液,同时测定Cl⁻和SO₄²⁻,很好地解决了传统方法费时、耗材、不能同时测定这两种离子的问题。与经典分析方法相比,本方法Cl⁻和SO₄²⁻的检出限比常规滴定分析方法分别低100倍和250倍;其相对标准偏差和分析误差均优于常规分析方法,具有操作简单、高效、准确,重现性好、灵敏度高等特点,适合批量地质样品的分析测试。

本方法采用了经典的天然碱矿样品溶矿方法,溶矿时间较长,有待进一步对样品分解进行试验研究并加以改进,缩短溶矿时间。离子色谱法具有多组分同时测定、成本低等优点,还可应用于天然碱矿中其他阴离子(如氟、碳酸根、硝酸根、溴等)的测定,今后需要对此进一步探索和研究。

4 参考文献

- [1] 河南省地质局实验室. 矿物原料分析[M]. 1974.
- [2] 张晓梅. 天然碱矿中硫酸根含量的快速测定[J]. 化工矿物与加工, 2004(8): 32-34.
- [3] 王萍. 电位滴定法测定天然碱中的 Cl^- [J]. 纯碱工业, 1988(1): 41-43.
- [4] 段胜利. 天然碱仪器分析[J]. 纯碱工业, 1984(1): 65.
- [5] 王梅英. 天然碱中碳酸钠、碳酸氢钠、总碱度的分析方法研究[J]. 南阳师范学院学报: 自然科学版, 2004, 3(9): 47-50.
- [6] 吴伟杰, 王恒. 测定味精中硫酸盐的离子色谱法[J]. 浙江预防医学, 2012, 24(3): 93-94.
- [7] 孙明山, 孙忠萍, 牛朝红, 王艳玲, 赵保成, 李琳. 离子色谱法对生活饮用水中氟、氯、硫酸根、硝酸根阴离子的测定[J]. 农业与技术, 2004, 27(4): 89-90.
- [8] 蔡茜. 离子膜电渗析法在天然碱卤水脱盐中的应用及离子色谱分析研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [9] 郭开强. 离子色谱测定岩盐样品中硫酸根及氯离子方法[J]. 新疆有色金属, 2011(1): 46-47.
- [10] 王敬花, 张锦梅, 胡加鹏. 氧弹燃烧-离子色谱法测定海藻酸钠中氯离子和硫酸根离子[J]. 化学分析计量, 2011, 20(6): 30-32.
- [11] 叶明立, 朱岩, 施青红. 离子色谱法测定有机溶剂中痕量阴离子[J]. 分析化学, 2005, 33(2): 187-190.
- [12] 杨海军, 丁明玉. 抑制型离子色谱测定纳米金刚石粉末表面吸附的阴离子[J]. 分析化学, 2002, 30(12): 1497-1500.
- [13] 陈梅兰, 焦霞, 朱岩. 离子色谱法测定环丁砜中痕量阴离子[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(5): 409-413.
- [14] 徐咏薇, 王海波. 离子色谱法测定高浓度碳酸盐基质中痕量阴离子[J]. 中国卫生检验杂志, 2008(6): 1037-1038.
- [15] 周丽浙, 王芳, 苏瑾. 热水解-离子色谱法测定连续测定地质物料中的氟、氯和硫[J]. 物探与化探, 1989, 13(1): 61-65.
- [16] 王红伟, 刘俊妮, 路凯, 林少彬. 离子色谱法同时测定水中的五种阴离子的研究[J]. 现代科学仪器, 2007(2): 103-105.
- [17] 周爽, 于泓, 艾红晶. 直接电导检测离子色谱法分离测定氟硼酸根及常见无机阴离子[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1521-1525.

Determination of Chloride and Sulfate in Trona Ores by Ion Chromatography

WANG Mei-ying, WANG Min-jie, LI Peng-cheng, LI Yan-hua, DU Xiao-ran

(Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, Ministry of Land and Resources, Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: Through the determination of chloride and sulfate, the contents of salt and sodium sulfate in natural trona ore can be obtained. At present analysis methods are inefficient, causing disadvantages, such as having a time-consuming process, easy pollution and low production efficiency. This study establishes the analysis method which detects chloride and sulfate in natural trona ore by the ion chromatography-suppression conductivity measurement. The anions were dissolved into the solution by hot water and the chloride and sulfate were separated by using AG-19 type anion protect column and AS-19 type anion separation column with 30 mmol/L KOH as the eluent. The interference from carbonate ion was eliminated by a Carbonate Removal Device (CRD). Under optimal conditions, the detection limits of chloride and sulfate were 0.01 and 0.02 mg/L, respectively. The recoveries were between 100.9% - 104.1% and the precisions of the method (RSD, $n = 10$) were less than 2.5%. The results for the actual samples were consistent with those obtained by the titration method. This method is simple and avoids interferences by the complicated components of the sample and the buffer solution system, while also being economical, accurate, giving good reproducibility and high sensitivity.

Key words: trona ores; chloride; sulfate; Ion Chromatography