

离子选择电极法测定有机胺贫液中氟含量

胡改霞, 都业俭, 杨春玲, 康凯, 刘巧, 赵红霞

(包头华美稀土高科有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 有机胺贫液中含有的氟离子对稀土焙烧过程的烟气处理效果有一定影响, 需要对氟离子进行准确的测定, 为此建立了离子选择电极法测定有机胺贫液中氟离子含量的方法。研究了 pH 值、温度、共存离子、有机胺基体等对测定结果的影响, 并进行了共存离子干扰消除试验。研究表明, 有机胺基体对氟测定的影响可以忽略, 以乙酸—乙酸钠控制 pH 值 5.0 ~ 6.0、加入 10 mL 总离子强度缓冲液可以掩蔽共存离子的干扰, 在检测温度与工作曲线绘制温度相同的条件下测定, 搅拌 5 min 以上达到最佳分析效果。本方法氟离子的质量浓度在 0.04 ~ 40.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内呈现良好的线性关系, 方法检出限为 0.021 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 定量限为 0.069 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。按照方法对 3 个有机胺贫液样品进行加标回收试验, 回收率为 97.22% ~ 104.10%。此方法用于 3 个有机胺贫液中氟离子测定, 结果的相对标准偏差 (RSD, $n=11$) 为 1.9% ~ 2.4%, 所得结果与色谱法测定结果基本一致。

关键词: 离子选择电极法; 有机胺贫液; 氟离子; 共存离子; 测定

中图分类号: O657.1

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2022)04-0086-05

Determination of Fluorine Content in Barren Liquor of Organic Amine with Ion Selective Electrode Method

Hu Gai-xia, Du Ye-jian, Yang Chun-ling, Kang Kai, Liu Qiao, Zhao Hong-xia

(Baotou Huamei Rare Earth High-tech Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: There are certain influences of fluorinon contained in barren liquor of organic amine on the effects of flue gas treatment in the process of roasting rare earth, so the accurate determination of fluorinon is required. Thus, the ion selective electrode method for determining the content of fluorinon in barren liquor of organic amine is established. The effects of pH value, temperature, accompanying ion and organic amine matrix on the determination results are studied as well as the interference elimination test of accompanying ion is carried out. The research results showed that the influences of organic amine matrix on determination of fluorine could be ignored, pH value was controlled at 5.0 ~ 6.0 with acetic acid-sodium acetate, interference of accompanying ion could be masked by adding 10 mL of total ionic strength adjustment buffer, analysis effect was the best with stirring for more than 5 min. when determined under the condition that the temperatures of detection and drawing working curves were the same. For this method, the mass concentration of fluorinon shows good linear relationship within the range of 0.04 ~ 40.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$, detection limit is 0.021 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and quantification limit is 0.069 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The standard recovery experiment for three barren liquor of organic amine samples is carried out based on this method and the recovery rate is 97.22% ~ 104.10%. The method is applied for determining the fluorinon in three

barren liquor of organic amine samples and the relative standard deviation (RSD, $n = 11$) of results are 1.9% ~ 2.4%. The results are basically consistent with those obtained with the chromatography.

Key words: ion selective electrode method; barren liquor of organic amine; fluorinion; accompanying ion; determination

稀土冶炼工艺主要包括焙烧、水浸、萃取、碳沉、灼烧、混料等过程,其中焙烧过程是以稀土精矿和浓硫酸进行高温焙烧,产生硫酸混合稀土,同时产生大量的烟气,其主要成分为 SO_2 、HF 等气体,直接排入大气对环境污染较严重,因此需要对焙烧的烟气进行处理^[1],目前主要采用有机胺吸收法^[2-4]。有机胺是专门针对尾气中的 SO_2 气体所设计的一种新型高效吸收剂,主要成分是有有机胺类化合物,对尾气中的 SO_2 气体吸收效率高,可达到 99.5% 以上,并且运行成本低,经济效益明显,不存在二次污染,可回收再生循环使用。回收再生后的有机胺称贫液,主要杂质有含硫化合物、氟离子、氯离子以及金属离子等。这些杂质成分的多少对有机胺处理焙烧尾气的效率影响较大^[5],因此需要对这些杂质进行准确测定。

目前氟离子的测定,主要采用分光光度法^[6]、离子色谱法^[7-8]、氟离子选择电极法^[9]。分光光度法检测范围较小,且有机胺贫液中杂质较多,使测定结果不稳定;离子色谱法相对准确,但适用于氟离子浓度较低的样品,且要求样品透明、不含杂质;氟离子选择电极法具有选择性好、操作简单、灵敏、测定范围较广等优点。

本文通过对氟离子选择性电极法测定有机胺贫液中氟离子分析方法的研究,提出在含硫化合物和金属离子等杂质存在的情况下,采用 TISAB 作掩蔽剂测定有机胺贫液中氟离子的方法,用于实际样品的测定中,结果较为满意。

1 试验部分

1.1 仪器

上海精密科学仪器有限公司生产的 PHS-25 型数字式离子计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产的 PF-2-01 型氟离子电极、232-01 型饱和甘汞电极,江苏杰瑞尔电器有限公司生产的 78-1 磁力搅拌器,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的 ALI04 型电子分析天平。

1.2 试剂及材料

氟标准贮存溶液:1.0 g/L,准确称取 2.210 1 g

预先在 105 ~ 110 °C 下烘干的氟化钠 (GR),置于烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中定容,置于干燥的塑料瓶中备用;并依次稀释配制 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氟标准溶液;总离子强度缓冲液(简称 TISAB):称取 58.8 g 柠檬酸钠和 85 g 硝酸钠溶于水中,用(1+1)盐酸调节 pH = 6 后用水稀释至 1 000 mL;氨水(1+4);对硝基酚水溶液(2 g/L);硫酸(1+5);乙酸钠(50 g/L); Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 标准溶液均为 1 mg/mL;实验用水为 GB/T 6682 规定的二级去离子水。

1.3 试验样品

有机胺原液和贫液样品均来自包头华美稀土高科有限公司,有机胺原液为新购进未使用的有机胺液态样品,氟离子含量忽略不计;有机胺贫液为处理稀土焙烧烟气所用的有机胺,经回收再生后得到的液态样品。

1.4 检测方法

1.4.1 氟离子检测方法

取 5 mL 试样移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。移取一定量的试液(依据氟离子含量)于 50 mL 容量瓶中,加入 1 滴对硝基酚水溶液(2 g/L),用氨水(1+4)调至颜色变浅黄色,用硫酸(1+5)调至无色,过量 1 滴,加 2 mL 乙酸钠(50 g/L),加 10 mL 总离子强度缓冲液,稀释至刻度,摇匀,待测。随同样品做空白试验。

将氟离子选择电极和甘汞电极连接在离子计上,并插入盛有纯水的塑料烧杯中,加入搅拌子,在磁力搅拌器上搅拌至电位值 370 mV 以上。

将待测溶液和空白溶液分别倒入干燥的 50 mL 塑料烧杯中,放入搅拌子,置于电磁搅拌器上,将氟离子选择电极和甘汞电极插入溶液中,打开电源,搅拌约 5 min 数值稳定后,读取数值。

1.4.2 标准工作曲线的绘制

采用 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氟标准溶液分别配制 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氟标准溶液于 50 mL 容量瓶中,按

上述检测方法测定。以氟离子质量浓度的负对数为横坐标,对应的电位值为纵坐标绘制标准工作曲线,计算回归方程。

1.4.3 计算公式

按下列公式计算:

$$\rho(\text{F}^-) = \frac{(m - m_0) \times n \times 10^{-3}}{V} \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{F}^-)$ 为试样的质量浓度,mg/mL; m 为从标准工作曲线上查得待测试液中 F^- 的质量, μg ; m_0 为从标准工作曲线上查得空白试液中 F^- 的质量, μg ; V_0 为试样的体积,mL; n 为稀释倍数。

2 试验结果与讨论

2.1 溶液 pH 值的影响

分别配制 0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氟标准溶液于 50 mL 容量瓶中,加氨水和硫酸(1+5)溶液调 pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0(用精密 pH 试纸检验),按 1.4 检测方法检测其电位值(E),结果见图 1。

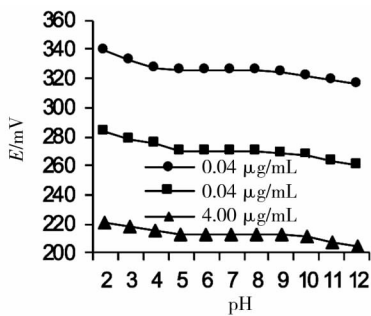


图 1 不同 pH 值条件下氟离子电极电位

pH 值的大小对氟离子测定有影响^[10]。由图 1 可以看出,当 pH 小于 5.0 时,电位值随着 pH 值的减小而增大,这主要是由于溶液中发生如下化学反应: $2\text{F}^- + \text{H}^+ = \text{HF}^{2-}$,而氟电极对 HF 或 HF^{2-} 无响应,从而使试液中的 F^- 减少,电位值升高,检测结果偏低;当 pH 大于 8.0 时,电位值随着 pH 值的增大而减小,这主要是由于溶液中的 OH^- 与氟电极膜表面发生如下化学反应: $\text{LaF}_3 + 3\text{OH}^- = \text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{F}^-$,从而使试液中的 F^- 增大,电位值降低,检测结果偏高。当 pH 值在 5.0~8.0 时,对氟测定无影响;综合考虑本方法的 pH 值控制在 5.0~6.0,采用乙酸-乙酸钠缓冲溶液控制 pH 值。

2.2 温度的影响

配制 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氟标准溶液,分别在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下检测,结果见表 1。

表 1 不同温度下氟离子测定结果 $\mu\text{g}/\text{mL}$

氟标准溶液 质量浓度	测定值				
	20 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	35 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$
10.00	10.38	9.98	9.59	9.22	8.87
100.00	101.80	98.01	94.12	90.48	86.99

电极电位随着温度的改变而发生变化,导致电极实际响应斜率 S 值改变,从而影响氟离子测定。由表 1 可知,温度升高,标液中氟离子的实测值逐渐降低。因此,在实际测定中,为保证检测结果的准确、稳定,电极响应斜率 S 值与试样中氟离子的检测均应保持温度一致。

2.3 共存离子干扰分析及消除

采用氟离子选择性电极法测定游离状态的氟离子浓度,通过氟离子指示电极的 LaF_3 单晶作用,使待测液中的游离氟离子迁移到指示电极的内液中,待测溶液与内液中的氟浓度达到一致,从而通过测定内液中氟含量而得到待测溶液中的氟含量。试验表明,在搅拌条件下,需稳定 5 min 以上,内液与待测溶液中氟浓度能达到一致。

在测定过程中共存离子干扰的方式主要有两种,一种是共存离子与 LaF_3 单晶作用,与 La^{3+} 或 F^- 形成络合物,影响电位测定;另一种是共存离子和待测液中 F^- 络合,影响电位测定。本文采用二水柠檬酸钠溶液做掩蔽剂,消除 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等共存离子对氟电极电位的干扰^[11-14],并加入一定量的惰性电解质(如硝酸钠),稳定总离子强度和液接电势。

有机胺贫液中主要共存离子有 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ,针对有机胺贫液中主要共存离子进行干扰试验。移取 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氟标准溶液于 1 mL 于 50 mL 容量瓶中,按表 2 加入单一共存离子和 TISAB,按检测方法分别测定电位值,结果见表 2。

由表 2 可知, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{4+} 对测定结果影响较大, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对测定结果影响较小,TISAB 加入量为 10 mL 可完全消除共存离子的影响。根据文献[15]有机胺贫液中所含共存离子的最大质量浓度均小于本试验设定共存离子质量浓度。综合考虑,本方法选择 TISAB 加

入量为 10 mL。

表2 不同共存离子质量浓度和 TISAB 加入量下测定氟离子电极电位

共存离子	共存离子加入量/mg	氟离子电极电位/mV		
		不加 TISAB	加 5 mL TISAB	加 10 mL TISAB
Fe ³⁺	0.50	289	289	289
	1.00	292	289	289
	5.00	299	294	289
Ca ²⁺	5.00	291	289	289
	10.00	295	289	289
Al ³⁺	1.00	290	289	289
	2.00	292	289	289
Ce ⁴⁺	4.00	316	293	289
	0.50	290	289	289
	1.00	294	289	289
Mg ²⁺	2.00	298	289	289
	5.00	292	289	289
	10.00	296	289	289
Pb ²⁺	5.00	290	289	289
	10.00	291	289	289
Zn ²⁺	5.00	289	289	289
	10.00	291	289	289
Mn ²⁺	5.00	289	289	289
	10.00	291	289	289
Cl ⁻	5.00	289	289	289
	10.00	291	289	289
SO ₄ ²⁻	5.00	289	289	289
	10.00	290	289	289

2.4 基体的干扰

移取有机胺原液 0.05 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,分别加入 10.00 μg 氟标准溶液,按检测方法测定,结果见表 3。

表3 不同基体浓度下氟离子测定结果

基体加入量/mL	加标量/μg	测定值/μg
0.05	10.00	10.10
0.10	10.00	10.09
0.50	10.00	10.10
1.00	10.00	10.08
2.00	10.00	9.94
5.00	10.00	9.91
10.00	10.00	9.89

从表 3 可以看出,有机胺基体对氟离子测定影响较小,可以忽略。

2.5 线性范围及检出限

按检测方法 1.4.2 进行测定,并以 $-\lg \rho(\text{F}^-)$ 为横坐标,电位 (E) 为纵坐标绘制标准工作曲线,见图 2。

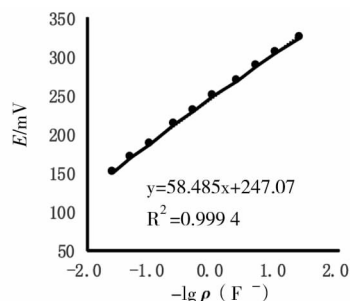


图2 标准工作曲线

由图 2 可知, F^- 的质量浓度在 0.04 ~ 40.00 μg/mL 的范围内 $-\lg \rho(\text{F}^-)$ 与电位 (E) 呈现良好的线性关系, $E = -58.485 \lg \rho(\text{F}^-) + 247.07$, 响应斜率 $S = 58.485$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9994$ 。

根据 IU - PAC 对离子选择电极的检出限 (LOD) 的定义,对空白溶液进行 11 次测定,计算其标准偏差为 0.006 93 μg/mL,以 3 倍的标准偏差确定本方法的检出限 (LOD) 为 0.021 μg/mL。

以 10 倍的标准偏差确定本方法的定量限 (LOQ) 为 0.069 μg/mL。

2.6 回收率试验

将有机胺贫液 1[#]、2[#]、3[#] 样品按 1.4 检测方法制成待测溶液并向其中分别加入 20.00 μg、50.00 μg 的氟标准溶液,进行回收率试验,测定结果见表 4。

表4 回收率试验测定结果

样品编号	本底值/μg	加标量/μg	测定值/μg	回收率/%
1 [#]	53.96	20	73.72	98.80
	53.96	50	102.57	97.22
2 [#]	75.53	20	95.04	97.55
	75.53	50	123.81	96.56
3 [#]	106.23	20	127.05	104.10
	106.23	50	155.24	98.02

由表 4 可以看出,加标回收率为 97.22% ~ 104.10%,结果准确。

2.7 样品分析

选取有机胺贫液 1[#]、2[#]、3[#] 样品,按 1.4 检测方

法进行测定,并采用国标 GB/T 40111—2021 燃烧-色谱法进行方法比对试验,结果见表5。

表5 精密度试验测定结果(n=11)

样品 编号	平均值 /(mg·mL ⁻¹)	SD /(mg·mL ⁻¹)	RSD /%	色谱法测定值 /(mg·mL ⁻¹)
1 [#]	1.08	0.026	2.4	1.10
2 [#]	1.51	0.031	2.0	1.49
3 [#]	2.12	0.041	1.9	2.09

由表5可以看出,测定结果的相对标准偏差(RSD,n=11)为1.9%~2.4%,方法的精密度较高,稳定性较好,所得结果与色谱法测定结果基本一致。

3 结束语

采用乙酸-乙酸钠控制pH值,二水柠檬酸钠溶液消除共存离子干扰,使操作更简便、快速,测定结果稳定、准确,与色谱法测定结果基本一致,完全能够满足有机胺贫液中氟离子的分析检验要求。

参 考 文 献

- [1] 吴锦绣,李梅,胡艳宏,等. 稀土冶金中“三废”治理方案的探讨[J]. 稀土,2008,29(6):106-107.
- [2] 翁淑容. 有机胺湿法烟气脱硫实验研究[D]. 南京:南京理工大学,2007.
- [3] 童晨. 有机胺在填料塔内吸收烟气中SO₂的研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2011.
- [4] 王智友,陈雯,耿家锐. 有机胺烟气脱硫现状[J]. 云南冶金,2009,38(1):39-42.
- [5] 刘建芳. 无机酸和Fe²⁺/Fe³⁺对有机胺吸收/解吸SO₂气体的影响[D]. 合肥:合肥工业大学,2012.
- [6] 沙鸥,马卫兴,卢敏,等. 分光光度法测定牙膏中游离氟的含量[J]. 日用化学工业,2011,41(1):76-78.
- [7] 高素虹,蔡梦华,洪祥奇. 灰化蒸馏-氟试剂比色法与离子色谱法测定茶叶中氟含量的比较[J]. 预防医学论坛,2010,16(6):549-550.
- [8] 白艳华,罗雨. 有机胺液中F⁻、Cl⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻的测定离子色谱法[J]. 工程技术,2016,8(18):267-267.
- [9] 郝淑娟. 离子选择电极法测定铁矿中氟量的方法优化[J]. 包钢科技,2015,41(4):70-73.
- [10] 王婷. pH值对氟离子选择电极法测定水中氟化物的影响探讨[J]. 天津化工,2010,24(4):43-44.
- [11] 肖芳,倪文山,毛香菊,等. 混合碱熔融-离子选择性电极法测定矿石中氟[J]. 冶金分析,2015,35(9):77-82.
- [12] 徐荣,孙娟,叶瑾. 钙、镁、铁、铝离子对土壤中总氟化物检测干扰的消除[J]. 化学分析计量,2018,27(4):16-20.
- [13] 许康,张旭,沈庆峰,等. 氟离子选择性电极-标准加入法测定硫酸锌溶液中氟[J]. 冶金分析,2014,34(5):41-45.
- [14] 余建平,甘金朝,林燕,等. 氟离子选择电极法测定稀土-镁中间合金中的氟[J]. 稀土,2012,33(3):82-85.
- [15] 薛建萍,都业俭,孙二凤,等. 快速测定有机胺中氟离子含量[J]. 包钢科技,2021,47(1):91-94.