

含氟稀土精矿焙烧逸出气体中氟化物的测定^①

吴志颖^{1,2}, 吴文远^{1*}, 孙树臣¹, 边 雪¹, 涂赣峰¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. 渤海大学, 辽宁 锦州 121001)

摘 要:应用衍生气相色谱法测定含氟稀土精矿焙烧逸出气体中的氟化物。焙烧逸出气体经过 NaOH 溶液吸收, 三甲基氟硅烷衍生气, 生成气态氟硅烷 (TMFS), 在气相色谱仪中利用氢火焰离子化检测器 (FID) 检测, 以峰高外标法测定其氟含量。实验表明, 在 500 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, FID 检测器的响应值与 TMFS 的浓度成正比, 其相关系数 $r = 0.99941$; 且在合理选择吸收气体流量的前提下, 测量的相对标准偏差 (RSD) 为 1.43 %, 加标回收率在 96.9 % ~ 103.3 % 之间, 其 RSD 为 2.75 %, 具有较高的精密度和准确度。此法也可用于稀土矿物中含氟率的测定。

关键词:含氟稀土精矿; 焙烧; 衍生气; 气相色谱; 氟含量

中图分类号: O614.33; O657.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2008)01-0008-05

氟是自然界常见的元素, 具有很高的化学活性和生物活性。据统计^[1], 岩石中的氟含量约为 $625 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$; 土壤中氟含量约为 $160 \times 10^{-6} \sim 715 \times 10^{-6}$; 水中含氟从微量到大量, 主要受水的酸碱度和流经区域地层中氟含量的影响; 未受污染的空气含氟极少。然而, 在含氟矿物的开采、冶炼及氟化物产品的生产过程中都不可避免地产生氟污染, 对整个生命界和生物圈造成严重的威胁, 尤其是大气中的氟, 因其随气流、降水向周围地区扩散而最终落到地面, 被植物、土壤吸收或吸附, 对人类和其他生物的影响较大。因此, 监测和控制含氟矿物焙烧逸出气体中的氟化物不仅是研究焙烧反应机理的关键环节, 也是实现清洁生产的基础。目前, 关于氟离子的分离与测定已有不少报道^[2~7], 国家标准是采用氟试剂分光光度法、硝酸钍容量法和氟离子选择性电极法进行测定^[8~10]。因为氟能生成氟化物沉淀或形成稳定的金属-氟络合物, 所以分析时干扰离子相当多, 铁、铝及硅酸盐等离子都会干扰氟的测定。为此, 在测定前进行复杂的前处理来分离氟是这些分析方法的主要缺点。另外, 测量中温度、共存离子浓度、电极性能、响应时间、搅拌速度等均会对结果产生影响, 带来较大误差^[11]。本文采用气相

色谱法测定焙烧前、后及逸出气体中的氟, 既避免了化学法繁琐的分离步骤, 又克服了样品中铁、铝及硅酸盐等离子存在对测定的干扰, 测定结果准确度高, 精密度好, 可实现焙烧逸出气体中氟的快速、准确测量, 为进一步弄清焙烧过程的反应机理、探索新的抑氟焙烧工艺提供理论依据。

1 实验方法

1.1 实验原理

气相色谱法是将水中的无机氟离子在一定的条件下转化为有机氟, 用气相色谱仪测定, 其原理是: 含氟稀土精矿焙烧时, 逸出气体中的氟化物用量浓度为 0.001 mol/L 的 NaOH 溶液吸收, 吸收液中的氟在酸性条件下与三甲基氟硅烷 (TMCS) 反应生成挥发性的三甲基氟硅烷 (TMFS), 采用 FID 的气相色谱测定, TMFS 的响应值与氟化物的浓度成正比, 从而可计算出吸收液中的氟含量^[12]。

1.2 主要仪器及试剂

DWT-702 型控温仪、箱式电阻炉、多孔玻板吸收瓶、LZB-6 转子流量计、PK-4512 微型真空泵、WTK-305 直流稳压稳流电源、Y-501 型超级恒温器、GC122 气相色谱仪、N2010 色谱工作站、HGA-2L

① 收稿日期: 2007-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (50574031); 高等学校博士点专项科研基金 (20030145015)

作者简介: 吴志颖 (1963-), 女, 辽宁沈阳人, 博士研究生, 副教授, 从事稀土冶金方面的研究。

* 通讯联系人

空气发生器、721 - 分光光度计等。

本实验选用的氟碳铈矿是产自四川冕宁的天然晶体,经破碎、研磨、筛分成粒度 < 45 μm 的粉末,氟碳铈矿 - 独居石混合型稀土精矿(以下简称混合稀土精矿)由包钢稀土高科技股份公司提供,颜色呈灰色,其化学成分见表 1、表 2。其他化学试剂均为分析纯。

表 1 氟碳铈矿精矿粉末化学成分/ %(质量分数)

Table 1 Constitutions of bastnaesite

成分	RE ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	Fe	F
含量	> 70	2.91	0.35	0.19	0.20	0.27	10.0

表 2 混合稀土精矿化学成分/ %(质量分数)

Table 2 Constitutions of mixed rare earth concentrate

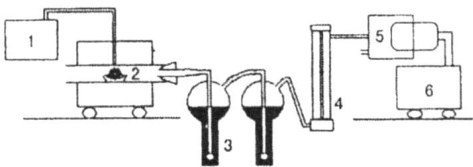
成分	RE ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Fe	F
含量	51.66	1.38	13.15	8.74	2.46	9.83

1.3 实验方法

实验分为含氟稀土精矿焙烧气体吸收、吸收液衍生气化和含氟量测定三个部分。

1.3.1 焙烧气体吸收

准确称取一定量的含氟稀土精矿于不锈钢坩埚中,利用控温仪控制箱式电阻炉中的温度和焙烧时间,刚玉管(内衬不锈钢)左端与空气相通,右端连接两个装有 50mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶,通过与微型真空泵相连的直流稳压电源控制吸收瓶中气体的流量,使焙烧气体中的氟化物能更有效地被吸收液吸收。实验装置见图 1。



1. 控温仪;2. 焙烧矿物;3. 吸收装置;
4. 流量计;5. 真空泵;6. 直流稳压电源

图 1 焙烧气体吸收装置图

Fig. 1 Installation of absorbing gas

1.3.2 吸收液衍生气化

取一定量吸收液于顶空气化瓶中,补加去离子水至 10mL 后,加入 0.001mol L⁻¹ 的 NaOH 溶液 10mL, 6mol L⁻¹ 的 HCl 溶液 5mL,摇匀,再加入三甲基氯硅烷

10 μL ,迅速盖紧、摇匀并放至超级恒温器中,在 45 $^{\circ}\text{C}$ ~50 $^{\circ}\text{C}$ 温度下保持 60 分钟,取出待测^[13]。

1.3.3 含氟量测定

利用气相色谱仪 FID 离子检测手段,取衍生气后的液上气体 1mL 加入进样器中,通过数据分析系统测出峰高,由峰高外标法确定吸收液中的含氟量。色谱条件为:色谱柱长 2m,内径 3mm,内装 20% 阿匹松 -L/ Chromosorb. ANW (60 目~80 目);色谱柱、汽化室、检测室的温度分别为 85 $^{\circ}\text{C}$ 、110 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$;载气(N₂)、氢气(H₂)、空气的流量分别为 35mL min⁻¹、40mL min⁻¹、400mL min⁻¹。

2 实验结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

精确称取在烘箱 105 $^{\circ}\text{C}$ ±1 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h 后,置于干燥器中冷却至室温的分析纯氟化钠 0.2210g,用蒸馏水溶解后定容至 1000mL,摇匀,储存于聚乙烯瓶中,此溶液的氟离子浓度为 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 。用移液管分别吸取 0.0mL、0.20mL、0.40mL、0.60mL、1.0mL、1.50mL、2.0mL、2.50mL、3.0mL、3.5mL、4.0mL、4.50mL、5.0mL 的氟化钠标准溶液加入顶空气化瓶中,加 0.001mol L⁻¹ 的 NaOH 溶液 10mL,补加蒸馏水至 20mL,再加入 6mol L⁻¹ 的盐酸 5mL,三甲基氯硅烷 10 μL 。迅速拧紧盖子、摇匀,放入 45 $^{\circ}\text{C}$ ~50 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴箱中反应 60min 左右。取液上气体 1mL 进行分析,测定峰高,以峰高和氟化物含量为参数,绘制标准曲线,如图 2 所示。在标准曲线上查找或根据回归方程求出氟化物的含量。

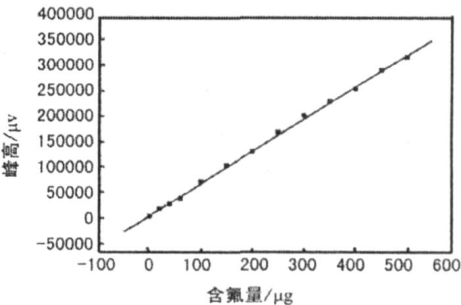


图 2 氟标准曲线

Fig. 2 Standard curve of fluorine

该曲线的回归方程为: $Y = 5056.46226 + 631.02642 \times X$, 相关系数 $r = 0.99941$,表明在 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好。

2.2 焙烧逸出气体中氟化物的测定

2.2.1 气体流量对氟吸收的影响

焙烧逸出气体中氟化物的吸收效率是决定测量准确性的关键^[14]。实验中发现,在相同时间、温度、湿度下,取一定量含氟稀土精矿焙烧,改变吸收瓶中气体的流速时,吸收液中的含氟量呈现如图 3 所示的变化规律。

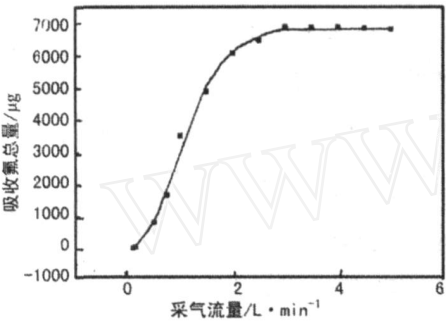


图 3 气体流量对氟吸收的影响

Fig.3 Effect of flow of gas on absorbing fluorine

由图 3 可见,通过吸收瓶的气体流量改变时,吸收液中的含氟总量会随之发生变化。当气体流量为 3.00L min⁻¹时,吸收液中的含氟总量达到最大值;此后,随气体流量的增加,吸收液中的含氟总量基本保持不变;但是,当气体流量超过 5.00L min⁻¹时,吸收液中的含氟总量反而呈现下降的趋势,其原因在于气体流量过大导致吸收液对氟化物的吸收不完全,同时造成吸收液的部分损失。因此,实验中吸收气体的流量选择 3.00L min⁻¹为宜。

2.2.2 吸收液用量及吸收时间的确定

为确定吸收液的用量,在焙烧温度为 700℃、空气湿度为 60%、吸收气体流量为 3.00L min⁻¹的条件下,分别用容量为 10mL 的多孔玻板吸收管和容量为 50mL 的多孔玻板吸收瓶进行含氟气体吸收实验,吸收时间为 30min,测量结果见表 3。

表 3 吸收液用量实验结果(N=8)
Table 3 Experiment results of absorbing liquid amount(N=8)

吸收液 用量/mL	吸收液中含 氟量/mg	焙烧前矿物中 含氟总量/mg	焙烧后矿物中 含氟总量/mg	偏差 /mg	吸收效 率/%
10	12.36	783.23	770.10	0.77	94.14
50	13.04	783.23	770.06	0.13	99.01

数据表明,采用 50mL 的吸收液进行实验时,吸收效率可达 99.01%,完全符合实验要求。进一步利用 50mL 多孔玻板吸收瓶进行不同时间条件下的含氟气体吸收实验,得到吸收效率随吸收时间变化的关系曲线如图 4。

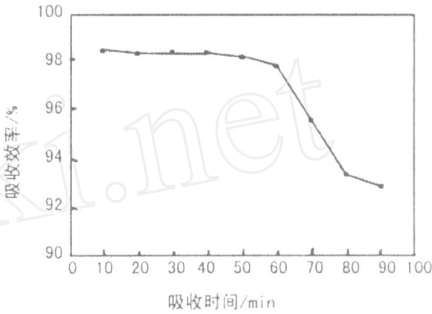


图 4 吸收时间对吸收效率的影响

Fig.4 Effect of absorbing time on absorbing efficiency

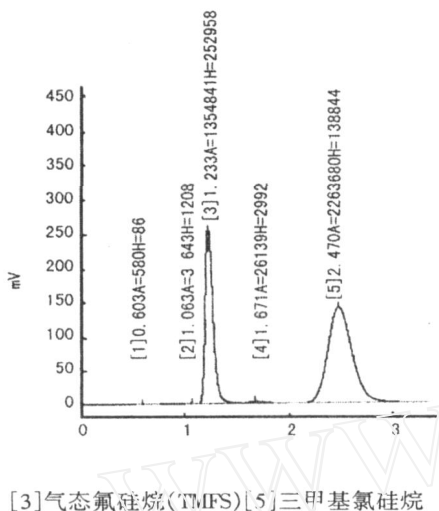
图 4 中曲线表明,吸收含氟气体时,吸收效率会随吸收时间发生变化,但在 40min 内这种变化不大,吸收时间超过 1h 时,吸收效率呈下降趋势,故选取 30min 为标准吸收时间。在进行较长时间的焙烧气体吸收时,则采用每隔 30min 更换一次吸收液的方法以保证吸收效率。

2.2.3 焙烧逸出气体中氟化物的测量

精确称取一定量氟碳铈矿样品放入电阻炉内焙烧,用相互串联、各装有 50mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶吸收焙烧逸出气体,其流量控制在 3.00L · min⁻¹。根据焙烧逸出气体中氟含量的多少,每隔一定时间更换一次吸收液,以保证吸收效果。实验发现,两吸收瓶中液体的含氟量有很大差别,焙烧逸出的含氟气体大多数被前一瓶中的吸收液所吸收。将吸收液准确定容后,移取适量吸收液按 2.1 中的方法进行衍生气,测出峰高,并由回归方程计算出吸收氟总量。图 5 为某被测吸收液的色谱图。

2.2.4 焙烧逸出气体中氟化物测量的精密度和准确度

为了检验该测量方法的精密度和准确度,分别取同一吸收液 10mL 移至 1#~6# 瓶中,按 2.1 操作进行色谱分析,测得含氟量分别为 178.61μg、178.47μg、172.74μg、173.30μg、176.58μg、176.80μg,平均为 176.08μg,相对标准偏差为 1.43%。



[3]气态氟硅烷(TMFS)[5]三甲基氯硅烷

图 5 样品气相色谱图
Fig. 5 Chromatogram of sample

同时利用已知含氟量的吸收液进行加标回收率试验。取一定量的含氟吸收液,适量加入氟离子浓度为 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的氟标液 0.3mL、0.6mL、0.9mL、1.2mL、1.5mL、1.8mL,按 2.1 操作进行色谱分析,其结果见表 4。

表 5 含氟液体中氟总量测量方法比较
Table 5 Comparison of analysis fluorine in liquid containing fluorine by different methods

样品号	氟总量/ μg							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
分光光度法	139.35	133.65	128.80	95.60	146.81	127.05	128.81	141.98
气相色谱法	137.98	129.17	121.16	100.06	151.26	129.99	130.66	149.47

由统计学分析可知 $P>0.05$,两种方法无显著差异。

为:焙烧温度 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、空气湿度 60%、吸收气体流量 $3.00\text{L}/\text{min}$ 、焙烧时间 2h。利用衍生气相色谱法和茜

表 4 分析方法的回收率试验结果

Table 4 Results of recoveries of the analysis method

序号	原有量/ μg	加入量/ μg	实测量/ μg	回收率/%	平均回收率/%
1	88.025	30	117.099	96.9	99.65 (RSD = 2.75 %)
2	88.025	60	148.478	100.8	
3	88.025	90	175.517	97.2	
4	140.864	120	263.303	102.0	
5	140.864	150	287.398	97.7	
6	140.864	180	326.811	103.3	

可见,6 份平行样本的测量结果为 $176.08\mu\text{g}$,相对标准偏差 RSD 为 1.43%,加标回收率在 96.9%~103.3%之间,其 RSD 为 2.75%,具有较高的精密度和准确度。

2.2.5 测定液体中氟化物的不同方法比较

为了检验本方法的可靠性,实验中分别用茜素络合分光光度和衍生气相色谱分析两种方法对 8 份含氟液体中的含氟量进行了对比测量,见表 5。

2.3 含氟稀土精矿焙烧前后氟总量分析

选择 1[#] 氟碳铈矿和 2[#] 混合稀土精矿,其条件

素络合分光光度对焙烧前、后及逸出气体进行多次测量,结果见表 6。

表 6 含氟稀土精矿焙烧前后氟总量测量结果
Table 6 Measuring results of the total fluorine in different phases

样号	焙烧前			焙烧逸出气体 含氟量/ mg	焙烧后			偏差/ mg
	重量/ g	含氟率/%	含氟总量/ mg		重量/ g	含氟率/%	含氟总量/ mg	
1 [#] 氟碳铈矿	8.0003	9.91	793.10	30.32	6.5618	11.67	765.76	2.98
2 [#] 混合矿	8.0003	9.79	783.23	25.56	7.1719	10.55	756.64	1.03

焙烧前、后矿物中含氟率的测量采用茜素络合分光光度和气相色谱两种方法进行。具体方法是:精确称取一定量的矿物与过氧化钠混合,用无水

碳酸钾钠覆盖后放入马弗炉中熔融;取出冷却并在沸水中洗净铁坩埚;加入硝酸锌、用硝酸调整 pH 值后再煮沸、冷却、定容、干过滤,制成含氟溶液待测。

从表 6 中可以看出,焙烧前 1[#] 氟碳铈矿和 2[#] 混合矿含氟率的平均值分别为 9.91 %和 9.79 %,与成分表 1、表 2 中的 10.0 %和 9.83 %相比,其相对标准偏差均小于 1 %。实验表明,通过化学反应分离氟离子,进而衍生气测定矿物中氟含量的方法是行之有效的;在误差范围内,焙烧前稀土矿物中的含氟量等于焙烧过程中逸出气体中的含氟量与焙烧后矿物中残留氟量的总和,满足质量守恒方程;同时也进一步证实了文献^[15]中指出的溶液中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等物质不会对衍生气产生影响的结论。

3 结论

1. 利用衍生气相色谱法可以方便、快捷地测量含氟稀土矿物焙烧逸出气体中的含氟量,其相对标准偏差为 1.43 %,加标回收率在 96.9 %~103.3 %之间,其 RSD 为 2.75 %,具有较高的精密度和准确度。

2. 含氟稀土精矿焙烧逸出气体吸收时,其吸收气体流量应控制在 3.00 L/min,吸收液用量为 50 mL,标准吸收时间为 30 min,此时的吸收效率最高且不会造成吸收液的流失。

3. 利用碱熔与衍生气结合,探索出一种测量稀土矿物含氟率的新方法,为稀土精矿分解工艺各个环节中氟的实时监测提供了有效途径。

参考文献:

[1] 邱定番. 资源、环境、能源是影响中国有色金属工业可

持续发展的基本要素[J]. 矿冶, 2003, 12(3): 34.

- [2] 马运明,马蔚. 氟化物分析方法进展[J]. 环境与健康杂志, 2003, 3(2): 125.
- [3] 陈翠琴. 电极法测定磷矿石中氟化物含量[J]. 广东微量元素科学, 2003, (6): 63.
- [4] 张宁,张小明,陈青. 离子色谱法测定磷酸氢钙中的氟化物[J]. 化学分析计量, 2002, (2): 9.
- [5] 刘勇利. 测定饮用水中氟化物的几种方法[J]. 仪器仪表与分析监测, 2001, (2): 25.
- [6] 汪世侯. 氟化铝母液中氟含量的测定[J]. 湿法冶金, 1998, 12(4): 62.
- [7] 孙红英. 海水中微量氟的测定[J]. 广东有色金属学报, 2002, 5(1): 68.
- [8] GB 8258 - 87,饲料级磷酸氢钙[S].
- [9] GB 13083 - 91,饲料中氟测定方法[S].
- [10] 袁蕴璞,汪龙. 稀土氟化物中氟含量的测定—蒸馏分离、容量滴定法[J]. 江西冶金, 1999, 4(2): 46.
- [11] 李毅. 氟含量检测中应注意的问题[J]. 标准与检测, 1999, (2): 46.
- [12] 霍广进,刘桂英. 环境水中微量氟的测定[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2005, 29(4): 390.
- [13] 陶巧凤. 衍生气相色谱法测定盐酸芬氟拉明片的纯度[J]. 色谱, 2001, 5(3): 270.
- [14] 刘静. 牙膏中氟化物的气相色谱测定方法[J]. 中国热带医学, 2003, 5(3): 362.
- [15] 高元海. 牙膏中氟化物的气相色谱测定方法研究[J]. 职业与健康, 2000, 1(1): 34.

Determination of Fluoride Compound Derived from the Overflowing Calcined Gas out of the Rare Earth Concentrates Containing Fluorine

WU Zhi-ying^{1,2}, WU Wen-yuan^{1*}, SUN Shu-chen¹, BIAN Xue¹, TU Gan-feng¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Bohai University, Jinzhou 121001, China)

Abstract :Derivative gas chromatography is used to analyze the fluorinated compound derived from the gas out of the rare earth concentrates containing fluorine. After absorbed by the NaOH solution, the trimethylchlorosilane is added into gas and the TMFS being generated. Then, used FID detector to analyze it in gas chromatography and analyze the content of fluorine. The experiments show that in the category of 0.5g/L, the response value of FID detector is directly proportional to the concentration of TMFS, and the relative rate $r = 0.99941$. Furthermore, under the state that the absorbing gas is in a proper flow-rate, the relative standard deviation (RSD) is 1.43 %; the indexed recovery ratio is between 96.9 % and 103.3 %, with RSD at a rate of 2.75 %, which has a relatively high degree of precision and accuracy. This method can also be used to measure the fluorine containing rate in rare earth ore

Key words :rare earth concentrates containing fluorine; calcining; derivation; gas chromatography; fluorine