

文章编号: 0254-5357(2009)02-0139-04

热水解-离子选择电极法测定海相碳酸盐岩中的氟

高宏宇, 杨 祥*, 宋桢桢, 周朝昕

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用热水解法对样品进行预处理, 离子选择电极法简易快速测定海相碳酸盐岩中氟元素的含量。方法检出限为 25.1 $\mu\text{g/g}$, 精密度(RSD, $n=11$) 为 5.28%, 回收率为 96.5% ~ 107.8%, 结果令人满意。

关键词: 热水解; 离子选择电极法; 海相碳酸盐岩; 氟

中图分类号: O657.15; O613.41; P588.245 **文献标识码:** A

Determination of Fluorine in Marine Carbonate Rocks by Pyrohydrolysis-Ion Selective Electrode Method

GAO Hong-yu, YANG Xiang*, SONG Zhen-zhen, ZHOU Chao-xin

(Department of Applied Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: A method for the determination of fluorine in marine carbonate rocks by ion selective electrode with pyrohydrolysis sample pretreatment has been developed. The detection limit of the method is 25.1 $\mu\text{g/g}$ for fluorine and the recovery is 83.80% ~ 107.90% with precision of 5.28% RSD ($n=11$). The method has been applied to the determination of fluorine in marine carbonate rock samples with satisfactory results and provides the advantages of high efficiency and simple operation.

Key words: pyrohydrolysis; ion-selective electrode; marine carbonate rock; fluorine

海洋的初级生产力控制了温室气体 CO_2 在海洋和大气中的分配, 进而影响着全球气候变迁, 只有通过运用不同的生产力标志物才能探讨地质历史上海洋初级生产力的变迁及其对气候的影响。国内外在古海洋生产力研究领域使用的方法主要有生源物质累积率、底栖有孔虫标志物和地球化学标志物等^[1], 这些方法中的标志物主要是有机物、金属离子、营养元素和同位素; 但是在运用生产力标志物研究古生产力时, 不同标志物存在不同适用性和局限性。因此, 寻找一种新的生产力指标对古

海洋环境重现、现代油气勘察和地质矿样研究有着重要的地质意义。研究海相碳酸盐岩层(经海洋动力过程产生的一系列沉积岩, 富含化石)是油气富集与分布的关键^[2], 而氟是生物体内重要的微量元素之一。氟通过各种生物地球化学作用如生物生产过程、食物链传递、产物的沉降和分解等, 最终会停留在深海沉积物中, 它们所保留的信息能够反映当时海洋以及沉积环境演化的很多信息; 氟也是一种典型的亲石元素, 能够活跃地参与成矿成岩作用。因此把生物富集沉积而成的海相碳酸盐岩

收稿日期: 2008-07-24; 修订日期: 2008-09-22

基金项目: 中石化“海相优质烃源岩形成的地球生物学过程——烃源岩形成的生物地球化学记录及埋藏过程”项目资助(G0800-06-2S-319)

作者简介: 高宏宇(1981-), 男, 山西中阳县人, 硕士研究生。E-mail: sailor31011@163.com。

通讯作者: 杨祥(1962-), 男, 云南永胜县人, 教授, 从事分析化学、油田化学等研究。E-mail: ying@cug.edu.cn。

中的氟离子作为一种新的生产力指标来研究,对其准确测定就显得非常重要。

矿样中氟的测定,前人已进行了许多研究,其中采用热水解对样品预处理、吸收后用电导检测器离子色谱法测定氟、氯、溴,结果非常理想^[3]。在这些研究中人们更多关注的是样品预处理,预处理方法主要采取酸蒸馏法^[4]、碱熔法^[5]、半熔法^[6]和热水解法^[7]。酸蒸馏法具有能使碘与基体组分分离、测定空白值低的优点,但操作麻烦;碱熔法具有样品分解完全、样品处理快速的优点,但必须克服共存组分对测定的干扰,测定空白值高;半熔法具有操作简单、样品处理较快速和空白值低的优点,是批量测定的首选方法,但也必须克服共存组分的干扰;热水解法能使待测元素与基体组分分离,分解样品时间较短,在样品预处理中具有较大优势。

离子选择电极法^[8]是测定低含量氟的常用方法,仪器设备简单,操作简易,选择性强,灵敏度高,便于快速测定氟元素,适合于批量测定,普通实验室就可以配备。离子色谱法^[7]可同时分析多个阴离子的含量;但离子色谱仪器昂贵,普及程度不高。鉴于实验条件及大量的矿样,本文选择热水解法对含氟石灰石标样进行预处理,采用氟离子选择电极测定海相碳酸盐岩中的氟,结果较为理想。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

SRJK-13型高温燃烧管式炉、KSY-6-16型电炉温度控制器(北京市永光明医疗仪器厂);浮标式氧气吸入器(浙江省慈溪市三北镇精艺阀门厂);HH-syl1-Nil型电热恒温水浴锅(北京长源试验设备厂);XD-2型通用离子计(江苏江分电分析仪器有限公司);PF-1型氟电极、232型参比电极(上海宇权仪器有限公司);CJJ-781型磁力加热搅拌器(江苏金坛大地自动化仪器厂)。

1.2 标准溶液和主要试剂

氟标准储备溶液(1 mg/mL):称取1.050 g优级纯NaF(经500℃焙烘15 min),溶于去离子水中,然后将此溶液用去离子水冲移入500 mL容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。转移至塑料瓶中贮存。

氟标准溶液:吸取上述氟标准储备溶液,逐级稀释成10 μg/mL、100 μg/mL的氟标准溶液。

样品吸收液(1.000 g/L的NaOH溶液):称取1.0 g(精确至0.001 g)NaOH,溶于去离子水中,转

移至1000 mL容量瓶中,定容,摇匀。

离子浓度缓冲溶液(TISAB):称取60 g柠檬酸钠、12 g NaCl、3.6 g EDTA,溶于500 mL去离子水中,用6 mol/L NaOH溶液调节pH至5.0~6.0,转入1000 mL容量瓶中定容,摇匀。

1.3 样品处理

称取300 mg样品放入小瓷舟中,加入约0.3 g CuO(催化剂),搅匀,再覆盖约0.3 g CuO。待热解炉温度升至900℃,热水温度升至85℃时,将小瓷舟推入热解炉恒温区,以1.0 L/min通入潮湿氧气,热解20 min,用10 mL NaOH溶液吸收热解产物。

1.4 氟标准系列配制与测量

分别吸取一定量的氟标准溶液于25 mL容量瓶中,分别加入5 mL TISAB缓冲溶液,定容,摇匀,可得浓度为0、20、50、100、200、500、1 000、2 000 μg/L的氟标准系列。

从空白开始,采用氟离子选择电极法测出各点电位值 E 。用氟标准样品做条件实验,热解后的样品吸收液与氟标准系列做同样处理,在氟标准曲线上求出浓度,对比标准含量求出回收率。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

根据1.4节所得数据,以 $\lg \rho$ 对 ΔE (空白电位与各点电位的差值)作图,如图1所示,可得氟标准校准曲线($R^2=0.9948$)。

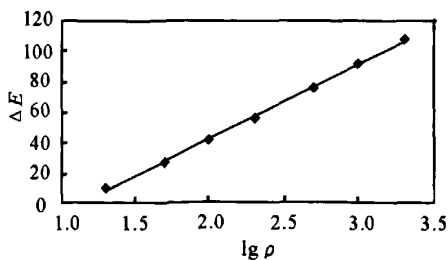


图1 校准曲线

Fig.1 Calibration curve

2.2 热水解条件的选择

采用石灰石国家标准物质GBW 07120进行条件优化实验,先用热水解法处理样品,再用氟离子选择电极法测得数据,最后确定热水解的炉温、水

温、氧气流量、催化剂和热水解时间。本实验采用石英管热水解装置^[9]。

2.2.1 热解炉温

热解炉温度是地质样品中卤族元素释放的主要条件。选用 700 ℃、800 ℃、900 ℃、1000 ℃、1100 ℃进行试验,从图 2 热解炉温曲线可知,热解温度越高,分解反应越趋于完全;但温度太高会引起样品飞溅,造成回收率下降和石英管寿命缩短。本实验热解炉温采用 900 ℃。

2.2.2 水浴温度

氧气通过热水润湿,有利于在热解炉中发生热湿反应。试验了 65 ℃ ~ 90 ℃ 的热解效率,由图 2 水浴温度曲线可知,水浴温度过低会使样品回收率太低;水浴温度过高又会使结果不稳定,当水浴温度达到 85 ℃ 以上时,产生的蒸气使回收率较高且趋于稳定。本实验选定水浴温度为 85 ℃。

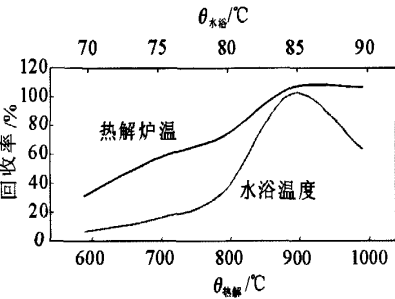


图 2 热解炉温和水浴温度对回收率的影响
Fig.2 Effect of pyrolysis temperature and water bath temperature on the recovery

2.2.3 氧气流量

分别在氧气流量 0.5 L/min、1.0 L/min、1.5 L/min、2.0 L/min 的条件下,氟离子选择电极法测定标准样品中的氟元素。由图 3 看出,氧气流量大于 1.0 L/min 时,回收率有下降趋势。本实验氧气流量选用 1.0 L/min。

2.2.4 催化剂

分别采用催化剂 Al₂O₃、Cu、CuO (均为粉状)进行试验,表 1 结果表明,以 CuO 催化反应时,回收率最佳。本实验选用 CuO 作催化剂。

2.2.5 热水解反应时间

分别对热水解 10、15、20、25、30 min 进行试验,由图 4 结果可知,当热水解反应时间达到 20 min 时样品中氟已基本挥发完全。实验选用样品热水解反应时间为 20 min。

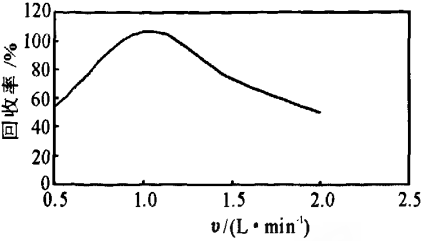


图 3 氧气流量对回收率的影响
Fig.3 Effect of oxygen flow rate on the recovery

表 1 催化剂对回收率的影响

催化剂	回收率/%						
	1	2	3	4	5	6	7
无	55.3	58.2	55.3	52.8	55.3	55.3	52.8
Al ₂ O ₃	23.2	22.1	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2
Cu	28.5	27.2	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5
CuO	101.9	101.9	101.9	106.8	101.9	101.9	101.9

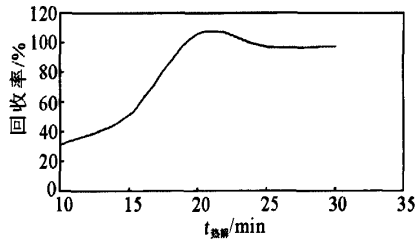


图 4 热水解反应时间对回收率的影响
Fig.4 Effect of pyrohydrolysis reaction time on the recovery

以 CuO 为催化剂,氧气流量为 1.0 L/min,热解炉温度为 900 ℃,水浴温度为 85 ℃,热水解时间 20 min。在这个优化条件下测定若干氟标准样品,样品平均回收率可达到 103%,结果稳定。另外,将标准样品热水解完成后剩下的样渣用适量 HAc 溶解,测量样渣中基本已不含氟,这说明热水解条件理想。

2.3 检出限和精密度

分别称取 11 个空白样品,经热水解样品预处理后,用氟离子选择电极法测量,以 3 倍标准偏差计算得到氟的检出限为 25.1 μg/g;相对标准偏差为 5.28%。

3 样品测定

测定了海相碳酸盐岩样品 R-1-2 和 R-5-1 中的氟含量,在样品中分别加入了一定量的

GBW 07120标样[F含量标准值(242 ± 21) $\mu\text{g/g}$]。由表2可知,方法回收率在96.5%~107.8%,结果良好。

表2 海相碳酸盐岩样品中氟的测定

Table 2 Analytical results of fluorine in marine carbonate rocks

样品编号	$m(\text{F})/\mu\text{g}$		回收率 R/%
	样品测定值	标准加入量	
R-1-2	28.829		67.800
	30.308	36.703	69.441
	27.388		66.965
R-5-1	44.625		81.187
	48.681	35.988	83.424
	46.671		81.963

4 结语

采用热水解-离子选择电极法测定海相碳酸盐岩中的氟,方法快速,回收率高,精密度好,检出限低和干扰小,所需仪器常见,操作简单,易于大批量地质矿样测定。

5 参考文献

- [1] 倪建宇,姚旭莹.古海洋生产力的研究方法[J].海洋地质动态,2004,20(3):30-39.
- [2] 金之钧.中国海相碳酸盐岩系油气勘探特殊性问题[J].地质前缘,2005,12(3):15-22.
- [3] 蒋仁依,王克娟.热水解离子色谱法测定地质物料中的卤族元素[J].有色金属矿产与勘查,1997(6):62-65.
- [4] 王家仪,张兴德.蒸馏法测定氟的几点改进意见[J].新疆有色金属,1983(1):77-80.
- [5] 孙剑秋,颜约义,陈红陵,张丕训,叶秋.阳离子静态交换-离子色谱法同时测定地质试样中微量氯、溴及硫[J].岩矿测试,1986,5(1):15-18.
- [6] 曹萍,郁萍,邢飞,张丽.溴、碘的半熔法-电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定[J].吉林地质,2005(3):84-87.
- [7] 周丽沂,王芳,苏瑾.热水解离子色谱法连续测定地质物料中的氟、氯、硫[J].物探与化探,1989,13(1):61-65.
- [8] 叶家瑜,江宝林.区域地球化学勘查样品分析方法[M].北京:地质出版社,2004:144-147.
- [9] 王芳,周丽沂.热水解离子色谱法测定血液中的氟、氯、氮和硫[J].分析仪器,1991(2):58-60.

中国地质学会2008年度十大地质找矿成果 (排名不分先后)

安徽省庐枞深部发现泥河大型铁矿

项目由安徽省地质调查院承担。主要完成人是吴明安、杜建国、王克友、赵文广等。

河南省唐河县周庵发现含铂族-铜镍硫化物矿床

项目由河南省地质矿产勘查开发局第一地质勘查院承担。主要完成人是李胜利、马庚杰、刘勤安、王建明等。

黑龙江省东宁县金厂发现超大型金矿

项目完成单位是中国人民武装警察部队黄金第一支队。主要完成人是贾国志、王振忠、杨兆光、边红业等。

湖北省铜绿山铜铁矿深部找矿取得重大突破

项目的主要完成单位是湖北省鄂东南地质大队和大冶有色金属公司。主要完成人是魏克涛、熊继传、张国胜、邓世品等。

湖北省宜昌磷矿深部勘查取得重大突破

项目的主要完成单位是中化地质矿山总局湖北地质勘查院。主要完成人是郑门关、方邵平、瞿长青、曾德军等。

内蒙古二连盆地中东部地区发现大型铀矿床

项目由核工业二〇八大队承担勘查工作,核工业北京地质研究院作了大量综合研究工作。

主要完成人是申科峰、旷文战、李洪军、于恒旭等。

山西省灵丘县支家地铅锌银矿深部找矿取得重大突破

项目由中国冶金地质总局第三地质勘查院承担勘查工作,第三地质勘查院太原分院作了大量综合研究工作。

主要完成人是曹国雄、李兵院、李怀谦、李树臣等。

四川省攀枝花市宝鼎煤矿找矿取得重大突破

项目由四川煤田地质工程勘察设计院承担勘查工作,中国矿业大学参与了聚煤规律研究。

主要完成人是苏时才、孙应珠、邵龙义、汪为作等。

塔河油田奥陶系碳酸盐岩中发现大型油气田

项目由中石化西北油田分公司勘探开发研究院承担。主要完成人是漆立新、云露、李宗杰、吕海涛等。

准噶尔盆地发现第一个千亿方大气田——克拉美丽气田

项目的主要完成单位是中国石油新疆油田公司,中国石油新疆油田公司研究院作了大量综合研究工作。

主要完成人是陈新发、匡立春、况军、吕焕通等。

详情见中国地质学会网站:

http://www.geosociety.org.cn