

# 离子交换树脂分解磷矿测定氟、氯、碘

孙 剑 秋 储 亮 齐

(湖北省地质实验室)

磷矿中氟、氯、碘的定量分析,通常采用分别取样,碱熔测定,手续比较麻烦。有人早已报导离子交换树脂可在水溶液中分解难溶块,文献<sup>[1]</sup>介绍可以分解磷灰石,并用于测定氟。其后,则未见有实际应用的报导。我们在此基础上,详细地试验了用国产732型阳离子交换树脂分解磷矿的条件。试验证明,在分解样品后所得的溶液中,由于阳离子被分离除去,可以直接分取溶液采用一般方法测定氟、氯和碘。手续简便,效果较好。

## 试验部分

### 一、主要试剂

1. 732型阳离子交换树脂。于玻璃碾钵磨细后,筛选0.3—0.7mm粒度树脂,用4N盐酸溶液、水及1N氢氧化钠溶液相继浸泡,反复处理三次,然后用蒸馏水洗至中性,凉干,备用。

2. 取氟化钠,氯化钠和碘化钾,按常法配制氟、氯和碘的标准溶液。

3. 1M柠檬酸三钠溶液:称取294克柠檬酸三钠溶于1000毫升水中,加10毫升1:1硝酸,于酸度计上调pH=6.8。

### 二、分解条件试验

为了解离子交换树脂分解磷矿的最佳条件,我们选取了不同含量,不同地区的五个最常用管理样品,按本文矿样分析手续,对离子交换树脂的粒度、称样量、振摇时间,水浴温度和静置交换时间等五个条件进行了试验,在试验时,仅改变其中一项条件,其余条件不变。结果见表1。

### 三、精密度和准确度

取二种含量不同的管理样品,称取9—16份,按本文矿样分析手续进行分析,氟、氯和碘的标准偏差分别为5.14和4。

分解条件试验 表1

试样及原结果 分解条件		F%				
		鄂磷 11高	川磷 11高	川磷 11中	鄂磷 11中	鄂室管
		1.98	3.06	2.18	0.69	1.03
交换树脂 的粒度 m. m	<0.1	1.98	3.02	2.22		
	0.1—0.3	1.98	3.00	2.26		
	0.3—0.7	2.00	3.10	2.30		
	0.7—1.0	2.06	3.09	2.26		
	>1.0 (未磨)	1.30	1.89	—		
样品称量 (克)	<0.1	2.00	3.00	2.22		
	0.2	2.00	2.95	2.15		
	0.3	1.97	3.01	2.08		
	0.4	1.95	2.95	2.08		
	0.5	1.95	2.88	2.00		
摇动时间 (小时)	0.5	1.80			0.67	1.03
	1	2.03			0.76	1.19
	2	2.06			0.75	1.17
	3	2.10			0.72	1.16
水浴温度 (c)	16°	2.02	3.12	2.25		
	55°	2.02	3.12	2.25		
	75°	2.02	3.00	2.25		
	90—100°	2.00	2.95	2.15		
静置交 换时间 (小时)	0	2.08				
		2.08				
	1	2.10				
		2.08				
	3	2.05				
		2.05				
	5	2.05				
		2.05				
	放置过夜	2.10				
		2.00				
		1.98				

精密度和准确度 表 2

测定 样项 结果	F %		Cl %		I %	
	鄂磷 11中	黔磷 11高	黔磷 11高	鄂磷 11中	鄂磷 11中	川磷 11高
n	16	13	13	10	10	9
$\bar{X}$	0.7175	3.5277	0.0072	0.0255	0.0012	0.0173
S	0.0437	0.1827	0.0013	0.0036	0.00026	0.00068
RSD%*	6.09	5.18	18.06	14.12	21.67	3.93
RE' **	3.83	0.35	2.78	131.8	66.7	—

注: \*  $RSD\% = \frac{S}{\bar{X}} = 100\%$

\*\*  $RE' = \frac{X_0 - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$

$\bar{X}$  为平均结果

$X_0$  为管理矿样定值结果

## 矿 样 分 析

称取0.0500—0.5000克样品于100毫升(或50毫升)塑料瓶中,加入10克732型阳离子交换树脂(已洗净晾干或再生洗净晾干的),加蒸馏水40毫升,盖好瓶的内外盖,摇动一小时,用定性滤纸过滤于250毫升(或100毫升)容量瓶中,待树脂全部转入滤纸上,洗瓶子三次,然后洗滤纸12次,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

### 氟的测定(氟离子选择电极法)

吸取含样5—10毫克的滤液于50毫升容量瓶中,加入20毫升1M柠檬酸三钠溶液,用水稀释至刻度,

转入50毫升烧杯中,以氟电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,以数字式离子计(或pH计)测定其电极电位。

### 氯的测定(氯化银比浊法)

吸取50毫升滤液于100毫升容量瓶中,加入3毫升1:1硝酸,在不断摇动下加入10毫升0.2%硝酸银溶液,用水稀释至刻度,摇匀,置于40℃水浴上,使溶液全部浸在水中,保温30分钟,取出,在流水下冷却至室温。在分光光度计上,于波长490毫微米处。用5厘米比色池,以水作参比,测量消光值。

### 碘的测定(碘蓝比色法)

吸取10毫升滤液于25毫升比色管中,加1.5毫升饱和氯化钠溶液,0.5毫升1:3磷酸及10滴(0.5毫升)饱和溴水,摇匀,放置5分钟。在沸水浴上加热氧化6—7分钟,取下,趁热加20%甲酸钠0.5毫升,摇匀,继续加热2—3分钟,取下,于流水中冷却至室温,准确加入1%碘化钾溶液1毫升,摇匀,放置一分钟,再加入0.5%淀粉溶液1毫升,摇匀,放置5分钟,在分光光度计上,于波长570毫微米处,用1厘米比色池,以水作参比,测量消光值。

按上述手续对6个管理样及3个外检样品中氟、氯和碘三个项目进行测定,结果见表3。

## 结 果 与 讨 论

磷矿中氟、氯和碘三元素的测定是常作项目,其中以氟含量较高,本文以氟为代表,进行条件实验。从表1所列数据可以看出,离子交换树脂的粒度,对分解样品有影响。未经磨细颗粒较粗的交换树脂,交换能力较差,结果偏低,应以0.3—0.7mm

结 果 对 照

表 3

样 号	F %		I %		Cl %	
	本法结果	原结果 *	本法结果	原结果 *	本法结果	原结果 *
鄂磷11高	1.95, 1.98, 2.00	1.98	0.0014, 0.0022	0.002	0.023, 0.031	0.012
鄂磷11中	0.70, 0.75, 0.63	0.69	0.0017, 0.0014	0.002	0.020, 0.025	0.011
川磷11高	3.02, 3.00, 3.10	3.06	0.0184, 0.0164	—	0.015, 0.012	0.021
川磷11中	2.22, 2.06, 2.26	2.18	0.0062, 0.0068	0.005	0.028, 0.027	0.024
黔磷11高	3.39, 3.62, 3.75	3.54	0.0012, 0.0011	—	0.006, 0.007	0.007
鄂室管	1.16, 1.17, 1.19	1.03	0.0014, 0.0009	—	0.023, 0.021	0.016
1	1.21, 1.30	1.21	0.0042, 0.0039	0.0035		
2	1.68, 1.76	1.74	0.0022	0.002		
3	2.62, 2.73	2.69	0.0039	0.004		

\* 皆为管理样定值结果

为宜。10克凉干(潮湿)的树脂,可以交换分解0.5000克样品,如样品需要同时测定氟、氯、碘三个项目时,称取0.5000克样品为好,如只作氟的测定,可以少称样品。有时滤液比较浑浊,主要为试样中的酸不溶物,对氟测定没有影响,待澄清后取清液测定氯、碘也无影响。摇动时间一般在一小时以上为好。水温一般在20℃左右为好,不宜低于15℃。静置交换时间一般影响不大。样品细度未作试验,估计样品粒度越细越好。

从6个管理样及11个外检样品结果看,结果基本一致。精密度和准确度基本符合要求,但碘含量在0.005%以下样品,难以达到0.001%的允许误差要求,主要是痕量碘显色颜色波动比较大,属测量方法本身的问题。此外,由于目前仅分析了为数不多的样品,对不同地区、不同含磷的样品未作详细考查,故适用范围尚需在实践中探索。

此文由地质科学院测试所审稿,认为在磷矿的氟、氯、碘的定量分析中以阳离子交换树脂分解矿

样代替了常规用酸碱制备溶液。不被沾污也不引入大量盐类,既分解完全又分离干扰元素。手续简便,结果良好,值得推广。并应用此方法测试了五个管理样,结果极佳。

以氟为例验证结果

样 品	F %		备 注
	本法	原结果	
鄂磷11高	2.01	2.00	} 管理样定值结果
鄂磷11中	0.71	0.71	
黔磷11高	3.49	3.52	
块状磷灰石	2.32	2.72	} 此值系一般生产方 法的结果
皮壳状磷灰石	3.00	3.42	

## 参 考 资 料

1. Schafer H. N. S, Anal. Chem. 35, 53(1963)

## Dissociation of Phosphate Rocks with Cation Exchange Resin and the Determination of Fluorine Chlorine and Iodine

Sun Jianqiu    Chu Liangchai

### Abstract

The factors affecting dissociation of phosphate rocks in water with cation exchange resin (Model 732) was investigated, and a simple rapid procedure for simultaneous determination of fluorine, chlorine and iodine were described. The results were in good agreement with those obtained by the routine methods. The C. V. % of analytical results for fluorine, chlorine and iodine were 5, 14 and 4 respectively.