

# 离子色谱法测定电镀液中 $F^-$ 和 $Cl^-$

朱子平

(宝山钢铁股份公司宝钢分公司制造管理部检测中心, 上海 200941)

**摘要:** 提出了离子色谱法检测电镀液中  $F^-$  和  $Cl^-$  的方法。根据高沸点酸置换低沸点酸, 用硫酸作为蒸馏剂, 在一定的温度下, 将  $F^-$  和  $Cl^-$  一起蒸馏出进行分离和富集, 消除了电镀液中大量共存离子的干扰和对色谱柱的污染。使用 IonPacAS14A 作为色谱柱, 在合适的色谱条件下,  $F^-$  和  $Cl^-$  的色谱峰能很好地分离, 其检出限分别为  $0.84 \mu\text{g/L}$  和  $0.37 \mu\text{g/L}$ , 相对标准偏差  $F^-$  小于 7.3%,  $Cl^-$  小于 4.2% ( $n=10$ ), 加标回收率  $F^-$  在 91%~107%、 $Cl^-$  在 95%~105% 之间 ( $n=10$ ), 电镀液中共存离子对  $F^-$  和  $Cl^-$  的测定无干扰。方法用于电镀液中  $F^-$  和  $Cl^-$  的同时测定, 具有很好的可行性和实用性。

**关键词:**  $F^-$ ;  $Cl^-$ ; 离子色谱; 蒸馏法; 电镀液  
中图分类号: O657.7 文献标识码: A

电镀液中  $F^-$  和  $Cl^-$  主要来自于配制电镀液的原料和介质。 $F^-$  的存在对电镀槽中不溶性电极危害极大, 当电镀液中  $F^-$  浓度大于  $1 \text{ mg/L}$  时会造成电极中毒而失效;  $Cl^-$  能使电镀锌表面产生斑迹, 影响产品质量。因此准确测定电镀液中  $F^-$  和  $Cl^-$  含量并加以严格控制, 对于确保电镀生产十分必要。

$F^-$  测定方法很多, 如氟离子选择电极法<sup>[1]</sup>、氟试剂分光光度法<sup>[2]</sup>等;  $Cl^-$  测定方法主要有比浊法、分光光度法<sup>[3]</sup>、氯离子选择电极法<sup>[4]</sup>、电位滴定法<sup>[5]</sup>、原子吸收间接法<sup>[6]</sup>等。这些方法存在着  $F^-$  和  $Cl^-$  不能同时测定、电镀液中大量共存离子干扰测定及测定灵敏度低等缺点, 不能满足实际分析要求。离子色谱法是分析化学领域中发展较快的分析方法之一, 它为阴离子、有机酸等分析提供了快速简便的方法, 并实现了多成分的同时测定<sup>[7]</sup>。本文利用离子色谱具有选择性好、灵敏度高、可连续化测定等特点, 快速、简便测定电镀液中微量氟和氯。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及色谱条件

### 离子色谱仪

; 分离柱: IonPacAS14A 和 IonPac AG14A 保护柱, A SRS-ULTRA (自身再生循环模式); CD20 电导检测器。

淋洗液:  $3.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 - 1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$  溶液; 流速:  $1.0 \text{ mL/min}$ ; 样品注射体积:  $50 \mu\text{L}$ 。

### 1.2 主要试剂

$F^-$  标准溶液:  $1000 \text{ mg/L}$ ;  $Cl^-$  标准溶液:  $1000 \text{ mg/L}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 。

### 1.3 实验方法

取  $100 \text{ mL}$  电镀液于蒸馏瓶, 加入  $25 \text{ mL}$   $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ , 用水冲洗瓶口, 放入无氟碎磁片 5~7 片, 接好蒸馏装置并导入水蒸气, 将馏出液导入接受瓶中, 当刚冒硫酸白烟时停止蒸馏, 将接收液转移至  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒸馏剂的选择

本方法根据高沸点酸置换低沸点酸的原理, 将  $F^-$  转换成氟硅酸或氟化氢,  $Cl^-$  转成氯化氢,

收稿日期: 2008-03-03

作者简介: 朱子平(1964-), 男, 高级技师, 主要从事钢铁涂镀层分析, Tel: 021-26646367, E-mail: zhuzipingzyp@163.com。

以此分离、富集电镀液中微量氟和氯,满足此要求的酸有硫酸、磷酸等。磷酸蒸馏温度高,但加热时间不宜过长,否则会析出焦磷酸盐,同时腐蚀玻璃,生成聚硅磷酸而粘结于皿底<sup>[8]</sup>;硫酸蒸馏平稳,蒸馏终点容易判别,为此我们采用硫酸作蒸馏剂。

## 2.2 硫酸浓度及用量

用硫酸作为蒸馏剂加入试液中会放出大量的热,使试液表面温度升高而导致氟的损失,回收率偏低。选用硫酸(1+1)作为蒸馏剂,并且用量在20 mL以上便能满足实验要求,本文采用25 mL硫酸(1+1)。

## 2.3 蒸馏温度

收集不同蒸馏温度的馏出液,用离子色谱进行检测,并绘制氟、氯、硫酸温度蒸馏曲线,见图1。由蒸馏曲线得到: $F^-$ 蒸馏温度在120~160℃、 $Cl^-$ 蒸馏温度在180~250℃、在250℃时可以观察到硫酸冒烟。此时 $F^-$ 和 $Cl^-$ 已被全部蒸馏出,我们以此为蒸馏终点。

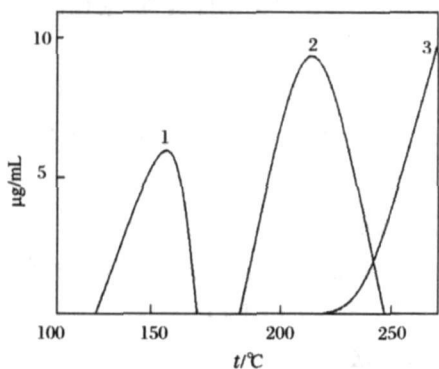


图1 蒸馏曲线

Fig. 1 Distillation curve

1  $F^-$ : 1 000  $\mu\text{g}$ ; 2  $Cl^-$ : 1 000  $\mu\text{g}$ ; 3  $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ : 25 mL。

## 2.4 色谱条件选择

淋洗液强度和流速对测定组分保留时间影响较大<sup>[9]</sup>。流速增加或淋洗液强度增加,保留时间缩短, $F^-$ 色谱峰易受水负峰的影响;反之保留时间增大,色谱峰分辨率提高,但试液中其他组分

(如 $\text{SO}_4^{2-}$ )不易被洗脱,将影响下一个样品测定。综合考虑,我们选择流速为1.0 mL/min、淋洗液为3.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -1.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ 溶液作为色谱条件。试液色谱图见图2。

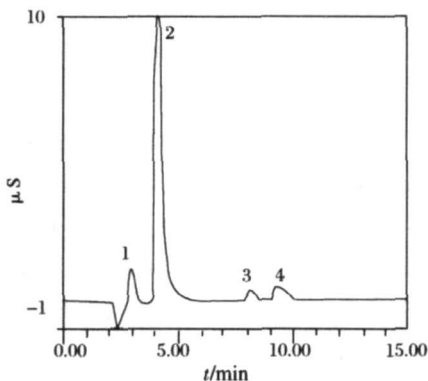


图2 试液色谱图

Fig. 2 Chromatogram of sample

1.  $F^-$ ; 2.  $Cl^-$ ; 3.  $\text{NO}_3^-$ ; 4.  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

## 2.5 $\text{SO}_4^{2-}$ 对测定的影响

在实验条件下, $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $F^-$ 、 $Cl^-$ 的分离度分别为 $R_{\text{SO}_4^{2-}/F^-} = 3.2$ ,  $R_{\text{SO}_4^{2-}/Cl^-} = 2.3$ ,因此 $\text{SO}_4^{2-}$ 不影响 $F^-$ 和 $Cl^-$ 的测定。但大量的 $\text{SO}_4^{2-}$ 存在会使本底电导增大, $F^-$ 和 $Cl^-$ 分离峰拖尾,并且 $\text{SO}_4^{2-}$ 洗脱时间长,对样品测定不利。因此在蒸馏时必须掌握好蒸馏终点。

## 2.6 方法检出限

取蒸馏水7份,在实验条件和色谱条件下进行平行测定,根据标准偏差的3倍计算得出本方法 $F^-$ 检出限为0.84  $\mu\text{g/L}$ , $Cl^-$ 检出限为0.37  $\mu\text{g/L}$ 。

## 3 样品分析

### 3.1 精密度试验

取数份电镀液样品(编号:0401),按测定步骤及色谱条件进行精密度试验。方法的相对标准偏差 $F^-$ 小于7.3%, $Cl^-$ 小于4.2%( $n=10$ ),结果见表1。

表1 精密度试验( $n=10$ )

Table 1 Precision test

离子 Ion	测定结果(mg/L) Found	平均值(mg/L) Average	相对标准偏差(%) RSD
$F^-$	0.52, 0.46, 0.45, 0.48, 0.51, 0.49, 0.53, 0.54, 0.47, 0.56	0.50	7.3
$Cl^-$	8.37, 7.98, 8.32, 7.43, 8.51, 7.94, 7.82, 8.07, 7.64, 8.14	8.02	4.2

## 3.2 加标回收试验

按照实验方法, 在电镀液样品(编号: 0401)中加入已知量的 F<sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 标准溶液进行回收试验。

方法的加标回收率 F<sup>-</sup> 在 91% ~ 107%、Cl<sup>-</sup> 在 95% ~ 105% 之间( $n=10$ )。结果见表 2。

表 2 加标回收试验( $n=10$ )

Table 2 Recovery test

离子 Ion	加入量(mg/L) Added	实测量(mg/L) Found	回收率(%) Recovery
F <sup>-</sup>	1.00	0.91, 0.97, 1.07, 1.04, 0.92, 1.06, 0.99, 1.02, 1.04, 0.94	91~107
Cl <sup>-</sup>	5.00	4.78, 5.12, 4.81, 4.94, 5.23, 4.97, 4.76, 5.17, 5.07, 5.07	95~105

## 参考文献:

- [1] Pakalns P. Non ionic detergent as a complexing agent in the determination of fluoride with the fluoride electrode[J]. Microchimica Acta, 1983, 79(12): 29-35.
- [2] 何良汉. 氟试剂分光光度法测定水中氟化物[J]. 工业水处理(Industrial Water Treatment), 2007, 27(1): 107-108.
- [3] Francesc T, Marina C. Spectrophotometric determination of chloride in barium sulphate precipitates following isolation of the analyte[J]. Fresenius's Journal of Analytical Chemistry, 1994, 349(10-11): 734-737.
- [4] 唐维学, 赖心. 离子选择电极法测定镀铬液中氯的研究[J]. 冶金标准化与质量(Metallurgical Standardization & Quality), 2008, 2: 107-108.

- [5] Wolfgang F. Application of flow injection potentiometry to the determination of chloride in various matrices[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1989, 335(8): 931-937.
- [6] 王传化. 原子吸收分光法间接测定湿法磷酸中微量氯[J]. 磷肥与复肥(Phosphate & Compound Fertilizer), 2006, 4: 76-77.
- [7] 催丽英, 王泽俊, 冷家俊. 离子色谱法测定大气硫酸盐化率方法的改进[J]. 化学分析计量(Cheical Analysis and Meterage), 2002, 11(2): 40.
- [8] 武汉大学主编. 分析化学(第2版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982.
- [9] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用(第1版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

## Determination of fluoride and chloride in electroplate liquid by ion chromatography

ZHU Zi ping

(Testing & Analysis Center, Manufacture Management Department, Baosteel Branch, Baoshan Iron & Steel Co. Ltd., Shanghai 200941, China)

**Abstract:** An ion chromatographic method for the determination of fluoride and chloride in electroplate liquid was proposed. According to the high boiling acid can replace low boiling acid, by using sulfuric acid as distillation solvent, fluoride and chloride were distilled at certain temperature. Thus the interference caused by coexisting ions in the electroplate liquid and the poisoning of the chromatographic column could be eliminated after the separation and enrichment of F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>. With IonPac AS14A chromatographic column and under the suitable chromatographic conditions, the peaks of fluoride and chloride could be well separated. The detection limit of fluoride and chloride are 0.84 μg/L and 0.37 μg/L, the relative standard deviations of F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> are less than 7.3% and 4.2% ( $n=10$ ). The standard addition recoveries for F<sup>-</sup> in the samples are 91%–107% and Cl<sup>-</sup> are 95%–105% ( $n=10$ ). The coexistent ions in electroplate liquid did not interfere in the determination of F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>. It is feasible and practical to determine fluoride and chloride in electroplate liquid.

**Key words:** fluoride; chloride; ion chromatography; distillation; electroplate liquid