

碱熔-电位滴定法测定锌冶炼氧化锌中的氯含量

刘千祥¹, 冯虎林^{1,2}, 郭 丹³, 温箐秀¹

(1. 新疆紫金有色金属有限公司, 新疆 克州 845450; 2. 福建紫金矿冶测试技术有限公司, 福建 龙岩 364200;
3. 新疆哈巴河阿舍勒铜业股份有限公司, 新疆 阿勒泰 836700)

摘要: 对样品前处理条件进行探索, 建立了碳酸钠碱熔-电位滴定法测定氧化锌中的氯含量。将样品置于瓷坩埚中, 经碳酸钠覆盖后于 750 °C 下碱熔 30 min, 用高纯沸水解脱, 定容后调节溶液 pH, 最后采用硝酸银标准溶液进行电位滴定。通过对比氢氧化钠、过氧化钠、碳酸钠等碱熔方式, 发现碳酸钠碱熔具有空白值低、对坩埚无腐蚀的优点。检出限为 0.011%, 测定范围为 0.044% ~ 2.84%, 测定结果与相关标准中所使用的离子色谱法一致, 加标回收率为 99.68% ~ 101.42%, 精密度和准确度良好。方法解决了直接水浸、酸溶氯释放不完全等问题, 操作简便快速, 适用于氧化锌生产中氯含量的准确测定与品质控制。

关键词: 碳酸钠; 电位滴定仪; 氧化锌; 氯含量

中图分类号: O657.1

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2025)05-0309-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2025.05.005

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2025.05.005

Determination of Chlorine Content in Zinc Oxide by Alkali Fusion-Potentiometric Titration Method

LIU Qianxiang¹, FENG Hulin^{1,2}, GUO Dan³, WEN Qingxiu¹

(1. Xinjiang Zijin Nonferrous Metals Co. Ltd., Kezhou 845450, Xinjiang China; 2. Fujian Zijin Mining and Metallurgy Testing Technology Co. Ltd., Longyan 364200, Fujian China; 3. Xinjiang Habahe Ashele Copper Industry Co. Ltd., Altai 836700, Xinjiang China)

Abstract: The conditions for sample pretreatment were explored, and a method for determination of the chlorine content in zinc oxide by sodium carbonate fusion-potentiometric titration was established. The samples were placed in sodium carbonate, covered with porcelain crucible, and alkali-fused at 750 °C for 30 min. The fused samples were then treated with high-purity boiling water to remove the residue, and the solution was adjusted to a certain volume and pH. Finally, potentiometric titration was performed using a standard silver nitrate solution. By comparing the fusion methods such as sodium hydroxide, sodium peroxide and sodium carbonate, it was found that sodium carbonate alkali fusion has the advantages of a low blank value and no corrosion to the crucible. The detection limit was 0.011%, and the determination range was 0.044% ~ 2.84%, which was consistent with the results of ion chromatography. The spiked recovery of standard addition was 99.68% to 101.42%, and the precision and accuracy were good. The method solved the problems of incomplete acid dissolution and insufficient chlorine release in direct water immersion. It is simple and rapid to operate, and suitable for the accurate determination and quality control of chlorine content in zinc oxide production.

Key words: sodium carbonate; potentiometric titrator; zinc oxide; chlorine content

收稿日期: 2025-07-04; 修订日期: 2025-09-01

基金项目: 高硅低铁硫化锌精矿精准冶炼技术研究项目(ZYYD2024ZY19)

作者简介: 刘千祥(1995—), 男, 化学分析工程师, 主要从事有色冶金技术及分析领域, E-mail: 1141535206@qq.com

通信作者: 冯虎林(1989—), 男, 化学分析工程师、化学检验技师, 主要从事有色选冶样品加工及检测领域, E-mail: fenghulin@126.com

在湿法锌冶炼过程中,若锌金属未能完全浸出,会有部分残留在浸出渣内。对于浸出渣中的这部分锌,可通过回转窑挥发工艺回收,利用锌的易挥发性,使氧化锌进入气相,经冷却收尘得到的氧化锌,可用于系统烟气脱硫等环节,从而实现资源回收及闭环使用。氧化锌中的氯主要来源于原矿中的伴生氯以及回转窑燃料引入的氯,由于氯离子的存在会对后续设备及管道腐蚀造成影响,因此必须准确检测其含量,以便为实际生产提供指导。

固体样品中氯含量的检测因基体组成复杂、流程长、干扰因素较多而难度较大,氧化锌中的氯常以难溶氯化物(如碱式氯化锌)或晶格包裹的形式存在,若直接采用水浸或酸溶处理,难以使氯完全释放,易导致测定结果偏低。目前常见的氯含量测定方法包括高温水解-离子色谱法^[1-3]、高温水解-电位滴定法^[4-5]、酸溶-电位滴定法^[6]、比浊法^[7-8]等,在上述方法中,高温水解法和比色法存在操作时间长、流程复杂等问题。因此,本试验采用碱熔-电位滴定法,以碳酸钠为碱熔剂,通过高温熔融破坏氧化锌晶格,使其中的氯转化为可溶性氯化钠,随后利用电位滴定仪直接测定氯含量。该方法不仅可有效避免检测过程中氯的挥发损失,还具有操作简便、适用性广、准确度高等优势,可为锌冶炼氧化锌中氯含量的高效、准确检测提供技术支持。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

G20 全自动电位滴定仪(梅特勒-托利多),配备搅拌桨和 20 mL 滴定管;复合银电极(梅特勒-托利多);万分之一电子天平:Secura224-1CEU,量程 0~220 g,赛多利斯科学仪器有限公司;十万分之一电子天平:MS205DU,量值:220 g/82 g(精细量程),梅特勒-托利多;马弗炉:TXC30,北京皮尔美特科技有限公司;纯水机:Million-Q Reference,默克密理博有限公司;瓷坩埚:30 mL,唐山市开平盛兴化学瓷厂。

溴甲酚绿:Ind10g,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇:≥99.7%,AR,国药集团化学试剂有限公司;氯化钠:基准级(500 °C±50 °C 灼烧 2 h 恒重),国药集团化学试剂有限公司;硝酸银:基准级,国药集团化学试剂有限公司;碳酸钠:天津市化试化学试剂有限公司。样品:选用新疆某公司生产过程中的控制样品,样品标号分别为 1#、2#、3#、4#、5#,其对应的氯含量分别为 0.082%、0.356%、0.510%、

0.786%、1.090%;1#~5#样品含量不一致,1#、3#、5#样品覆盖了低、中、高含量,用于条件验证,2#、4#样品含量段处于中间段,用于方法比对验证。

溴甲酚绿指示剂配制:称取 0.1 g 溴甲酚绿溶于 20 mL 无水乙醇中,用水作溶剂稀释至 100 mL,混匀,待用。0.001 0 mol/L 氯化钠溶液配制:称取 0.058 44 g 基准氯化钠,加少量水溶解后,全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀备用。0.010 0 mol/L AgNO₃ 标准滴定溶液配制:称取 1.698 80 g 基准硝酸银,加少量水溶解后,全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,摇匀待用。本试验试剂配制、样品前处理、溶液定容等均使用纯水机制备的高纯水,所用玻璃器皿在使用前均在 20% 硝酸溶液中浸泡 24 h 以上。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

称取 0.500 0 g 样品置于预先铺设 2.00 g 碳酸钠的坩埚中,混匀后在其表面再覆盖 2.00 g 碳酸钠。用电热板加热坩埚除去水分,随后移至马弗炉中,于 750 °C 熔融 30 min。取出稍冷却后将瓷坩埚置于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 高纯沸水并滴加 2~3 滴乙醇,待水浸反应完成后,将溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中,加水定容,摇匀后静置至澄清。

取 50 mL 样品溶液,用 HNO₃ 溶液(体积比 1:1)调节 pH 至溴甲酚绿指示剂变黄后,再过量滴加 2 滴。采用 G20 电位滴定仪测定,以 0.010 0 mol/L AgNO₃ 标准溶液滴定,终点判定采用二阶微分法($\Delta^2 E/\Delta V^2=0$)。注:随同样品做空白试验。

1.2.2 结果计算

氯的质量分数以 ω 计,按公式(1)计算:

$$\omega = \frac{C \times (V - V_0) \times M \times V_2}{m \times V_1} \times 10^{-3} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C —AgNO₃ 标准滴定溶液的浓度, mol/L; V —滴定样品消耗 AgNO₃ 标准滴定溶液的体积, mL; V_0 —滴定试样空白所消耗 AgNO₃ 标准滴定溶液的体积, mL; V_1 —分取试液体积, mL; V_2 —试样后定容体积, mL; m —待测样品质量, g; M —氯的摩尔质量, 35.45 g/mol。计算结果保留至小数点后三位。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方式的选择

氢氧化钠、过氧化钠和碳酸钠是最常见的碱熔熔剂,本试验熔融温度设为 750 °C。基于此,针对熔

融剂的选择及配套坩埚的适配性, 本试验开展了如下探究, 具体试验参数与操作如下: (1) 镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠: 称取 1.00 g 过氧化钠铺设于坩埚底部, 再取 2.00 g 过氧化钠覆盖在样品上方, 熔融时间设定为 15 min; (2) 镍坩埚/高铝坩埚+氢氧化钠: 称取 2.00 g 氢氧化钠铺于坩埚底部, 再取 2.00 g 氢氧化钠覆盖样品, 熔融时间同样设为 15 min; (3) 瓷坩埚+碳酸钠: 称取 2.00 g 碳酸钠铺设于坩埚底, 再取 2.00 g 碳酸钠覆盖样品, 熔融时间调整为 30 min. 除上述熔融剂种类、坩埚类型及熔融时间外, 其余操作步骤同 1.2 项试验方法, 结果如表 1 所列.

由表 1 可知, 3 种碱熔方式所得结果基本一致. 使用镍坩埚/高铝坩埚+过氧化钠/氢氧化钠碱熔, 熔融时间虽短但存在空白值高、坩埚腐蚀的缺点. 使用碳酸钠作为碱熔剂时, 虽然熔融时间较长, 但碳酸钠具有对瓷坩埚无腐蚀性、熔融后易溶解脱出、试剂空白值低、快速定容等优点. 其次氧化锌本身具有助熔作用, 与碳酸钠搭配构成艾斯卡试剂^[7-9]用于熔融样品, 碳酸钠碱熔过程主要发生以下化学反应:

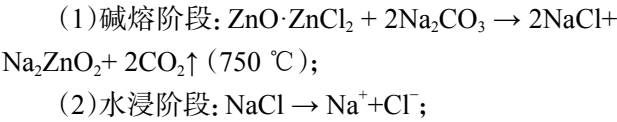
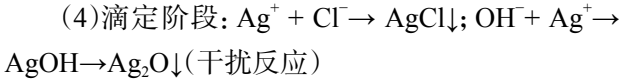
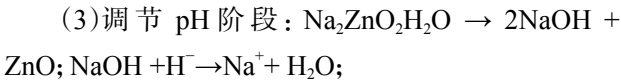


表 1 不同碱熔方式的结果
Table 1 Results of different alkali fusion methods /%

样品	过氧化钠 碱熔结果		氢氧化钠 碱熔结果		碳酸钠碱 熔结果
	镍坩埚	高铝坩埚	镍坩埚	高铝坩埚	
空白	0.020	0.018	0.036	0.035	未检出
1#	0.083	0.079	0.086	0.080	0.084
3#	0.507	0.515	0.510	0.509	0.512
5#	1.104	1.089	1.103	1.116	1.104

注: 样品 1#、3#、5#结果是扣除空白后的结果



因此, 本试验最终用瓷坩埚+碳酸钠碱熔方式.

2.2 熔样时间的选择

本方法以碳酸钠为碱熔剂在 750 °C 进行熔融, 在此温度下, 选取 1#、3#、5#样品, 考察不同熔样时间对样品熔融结果的影响, 结果如表 2 所列.

由表 2 可看出, 熔样时间为 10 min 时, 样品测

表 2 不同熔样时间的结果
Table 2 Results of different fusion times of samples

样品	熔样时间/min	测定值/%	平均值/%	相对标准偏差 (RSD, n=7)/%	离子色谱法 测定值/%
1#	10	0.080、0.085、0.078、0.077、0.075、0.073、0.085	0.079	5.89	0.082
	20	0.080、0.079、0.086、0.080、0.082、0.081、0.076	0.081	3.78	
	30	0.081、0.083、0.081、0.085、0.082、0.087、0.085	0.083	2.76	
	40	0.080、0.081、0.086、0.082、0.080、0.084、0.083	0.082	2.69	
	50	0.086、0.081、0.083、0.080、0.085、0.085、0.084	0.083	2.67	
3#	10	0.485、0.486、0.492、0.487、0.509、0.492、0.504	0.492	2.22	0.510
	20	0.496、0.521、0.491、0.512、0.501、0.502、0.509	0.505	2.02	
	30	0.511、0.519、0.497、0.531、0.497、0.531、0.506	0.513	2.81	
	40	0.498、0.522、0.501、0.529、0.512、0.534、0.501	0.514	2.85	
	50	0.503、0.491、0.510、0.528、0.508、0.516、0.527	0.512	2.57	
5#	10	1.044、0.899、0.982、0.988、1.009、1.007、1.002	0.990	4.53	1.109
	20	1.041、1.003、1.012、1.031、1.088、1.061、1.074	1.044	3.03	
	30	1.103、1.135、1.107、1.143、1.052、1.106、1.098	1.106	2.66	
	40	1.116、1.089、1.079、1.115、1.114、1.063、1.145	1.103	2.50	
	50	1.142、1.128、1.087、1.129、1.092、1.107、1.052	1.105	2.81	

定结果偏低, 这表明样品未完全熔融; 当熔样时间在 20~40 min 时, 样品测定结果与离子色谱法测定结果接近, 表明融解完全. 因此, 本试验选择熔样时间为 30 min.

2.3 pH 的调控

样品前处理后分取 50 mL 溶液直接上机测定, 发现滴定结果偏高且颜色呈土黄色 [图 1(a)]. 这是因为采用碳酸钠融样引入过量碱, OH^- 和 Ag^+ 反应生成 AgOH , 并进一步转化为 Ag_2O 沉淀(土黄色), 该沉淀导致 AgNO_3 标准滴定溶液的消耗增加. 为消除碳酸钠融样引入过量的 OH^- , 可将 pH 值调节至微酸性. 对比常见酸碱指示剂的观察结果, 具体如表 3 所列.

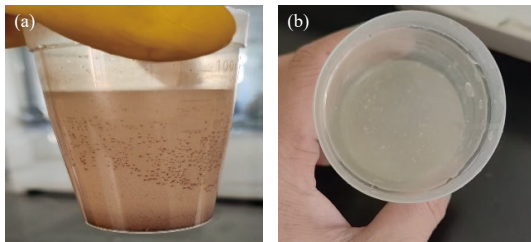


图 1 (a)直接滴定颜色, (b)调节 pH 值后滴定颜色

Fig. 1 Color of direct titration, (b) titration color after pH adjustment

表 3 常见酸碱指示剂

Table 3 Common acid-base indicators

指示剂名称	变色范围	酸性色	中性色	碱性色
甲基橙	3.1~4.4	红	橙	黄
甲基红	4.4~6.2	红	橙	黄
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄	绿	蓝
酚酞	8.2~10.0	无色	浅红	红
紫色石蕊	5.0~8.0	红	紫	蓝

由表 3 可看出, 溴百里酚蓝变色范围为 6.0~7.6, 其在酸性(黄)、中性(绿)、碱性(蓝)状态下颜色差异明显, 便于肉眼观察. 调节分取液的 pH 值后, 滴定结果与颜色 [图 1(b)] 均无异常. 因此, 本试验选择溴百里酚蓝作为 pH 调节指示剂.

2.4 称样量与氯含量的关系

本次试验采用梅特勒-托利多的 G20 自动电位滴定仪, 配置滴定管体积为 20 mL. 为减少滴定误差, 按照电位定义说明书, 将滴定体积控制在 20 mL 以内. 在工艺生产控制中氧化锌中氯含量 $\leq 1.0\%$, 因

此称样量需要根据样品含量确定, 具体称样量与含量关系如表 4 所列.

表 4 称样量与氯含量的关系

Table 4 Relationship between sample mass and chlorine content

氯质量分数/%	称样量/g	备注
0~1.00	1.000 0	接近 2/3 体积计算最高含量
1.00~2.84	0.500 0	

2.5 方法检出限和测定范围

采用样品滴定过程绘制 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线, 找到能产生显著信号的突跃体积. 选择低浓度 1#样品滴定, 电位突跃明显(图 2). 突跃点滴定体积为 1.227 mL, 其突跃前后滴定体积分别为 1.186、1.258 mL, 两者差值为 0.072 mL, 预估为最小突跃体积.

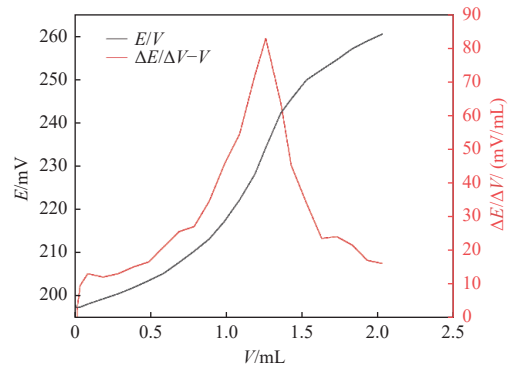


图 2 1#样品滴定曲线

Fig. 2 Titration curves of sample 1#

使用基准氯化钠加高纯水配制质量浓度为 0.010 0 g/L 的标准溶液, 分别移取 1.00、3.00、5.00、10.00 mL, 并按样品测定步骤进行滴定. 其中分取 1.00、3.00 mL 的溶液未滴定出结果; 分取 5.00 mL 时, 仪器成功识别到滴定终点体积, 但 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线显示突跃不明显; 分取 10.00 mL 时, 仪器识别滴定终点明显, 且 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线突跃清晰(图 3).

根据 HJ 168—2020^[10] 附录 A.1.1, 方法检出限通过 3~5 倍信噪比确定. 由最小突跃体积 0.072 mL 推算, AgNO_3 标准滴定溶液消耗体积应为 0.216~0.360 mL. 经过验证, 氯化钠(0.010 0 g/L)溶液分取 10.00 mL 时, 滴定体积 0.302 mL(具体如表 5 所列)落在此范围内, 且 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线突跃明显 [图 3(b)].

自动电位滴定仪检测限取决于滴定剂浓度、消耗体积及突跃大小, 因此选择 0.302 mL 作为自动电

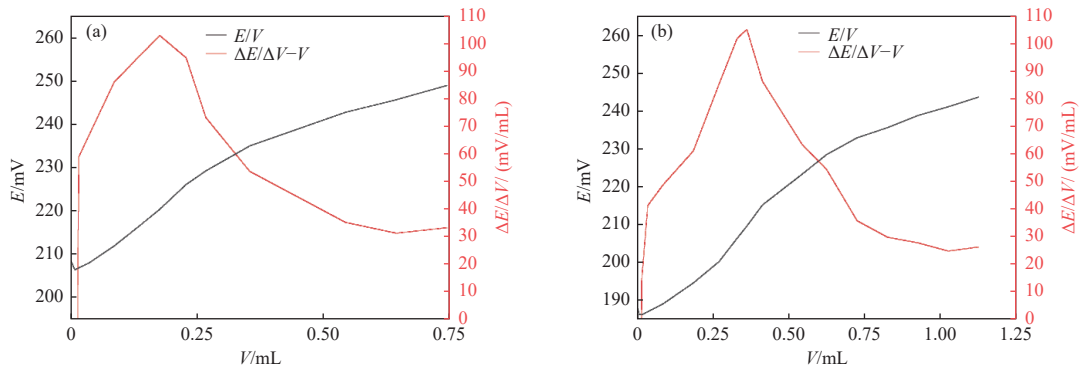


图 3 分取 (a) 5.00 mL、(b) 10.00 mL 氯化钠溶液时的滴定曲线

Fig. 3 Titration curves for (a) 5.00 mL and (b) 10.00 mL sodium chloride solutions

表 5 滴定液的滴定体积

Table 5 Titration volumes of titration solution /mL		
移取体积	AgNO ₃ 标准溶液	
	滴定体积	平均值
10.00	0.295、0.305、0.298、0.320、0302、0.295、0.298	0.302

位滴定仪产生的最小 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线突跃明显体积. 依据 HJ 168—2020^[10]附录 A.1.3 滴定法公式计算检出限为 0.011%, 并以 4 倍检出限(附录 A.2)作为测定下限(0.044%).

结果表明, 采用自动电位定仪并使用 AgNO₃ 标

准滴定溶液测定氧化锌中的氯, 检测范围为 0.044%~2.84%.

2.6 方法对比验证

按照称样量与氯含量的关系称取待测样品, 加入碳酸钠作为碱熔剂在 750 °C 条件下进行熔融. 将本试验方法与 YS/T 1171.5—2017^[11]再生锌原料化学分析方法 第 5 部分: 氟量和氯量的测定离子色谱法进行对比, 参照 GB 17378.2—2007^[12]中 5.3 关于两组数据差异的显著性检验方法, 先采用 F 检验法(具体如表 6 所列)判断两种方法检测数据的精密度(方差)是否具有齐性. 当显著性水平 $P=0.05$ 、自由度 $\gamma=7-1=6$, 由 GB 17378.2—2007^[12]中表 15 查得 $F_{0.05(6,6)}=4.28$.

表 6 两种检测方法精密度验证

Table 6 Precision verification of two detection methods

样品	方法	测定值/%	均方S	F
2#	本试验方法	0.352、0.358、0.378、0.361、0.348、0.371、0.358	0.000 109	1.02
	标准中的离子色谱法	0.345、0.350、0359、0.374、0.362、0.354、0.350	0.000 107	
4#	本试验方法	0.783、0.778、0.768、0.802、0.788、0.802、0.806	0.000 204	1.08
	标准中的离子色谱法	0.769、0.804、0.778、0.801、0.768、0.796、0.786	0.000 221	

按照公式(2)~(4)计算:

$$S_1^2 = \frac{\sum (X_1 - \bar{X}_1)^2}{n-1} \tag{2}$$

$$S_2^2 = \frac{\sum (X_2 - \bar{X}_2)^2}{n-1} \tag{3}$$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} (S_1^2 \geq S_2^2) \tag{4}$$

经计算, F 分别为 1.02、1.08, 均 $<F_{0.05(6,6)}$, 说明两种检测方法精密度相等, 可以采用 t 检验法比较

结果的准确性(具体如表 7 所列). 取置信概率为 95%, $\alpha=0.05$, 自由度 $\gamma=n-1=6$, 由 GB 17378.2—2007^[12]中表 22 查得临界值 $t_{0.05}(6)=2.447$.

按照公式(5)~(7)计算:

$$\bar{d} = \frac{\sum d}{n} \tag{5}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2 - \frac{(\sum d)^2}{n}}{n-1}} \tag{6}$$

表 7 两种检测方法准确性验证
Table 7 Accuracy verification of two detection methods

样品	本方法测 定值/%	离子色谱法 测定值/%	d	$\sum d$	$(\sum d)^2$	统计 值 t
2#	0.352	0.349	0.003	0.037	0.001 34	1.014
	0.358	0.346	0.012			
	0.378	0.359	0.019			
	0.361	0.347	-0.013			
	0.348	0.362	-0.014			
	0.371	0.354	0.017			
	0.358	0.345	0.013			
4#	0.783	0.769	0.014	0.025	0.001 81	0.558
	0.778	0.804	-0.026			
	0.786	0.778	-0.010			
	0.802	0.801	0.001			
	0.788	0.768	0.020			
	0.802	0.796	0.006			
	0.806	0.786	0.020			

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S/\sqrt{n}} \tag{7}$$

经计算得到 t 分别为 1.014、0.558, 均小于 $t_{0.05}(6)$, 说明两种检测方法无显著差异, 本试验方法可用于日常检测.

2.7 加标回收率

由表 8 数据可知, 该方法的加标回收率较好. 样品 1#、3#取样量为 1.000 0 g、5#取样量为 0.500 0 g, 加入对应氯的量, 按照试验方法测定, 得出的加标测定值平均值与理论值接近, 且回收率在 99.68%~101.42% 之间, 这表明该方法可行性良好, 且具有良好的重复性和稳定性. 用 t 检验验证回收率的准确性, 加标回收率偏差范围满足 GB/T 27417—2017 附录 A^[13] 的要求, 统计量 [式(8)]:

$$t = \frac{|\bar{x} - u|}{s/\sqrt{n}} \tag{8}$$

取置信概率为 95%, $\alpha=0.05$, 自由度 $f=n-1=6$, 由 GB/T 35657—2017 附录 J^[14] 查得临界值 $t_{0.05}(6)=2.45$. $t<t_{0.05}(6)$, 说明在日常检测中, 不需要采用回收率校正检测结果.

表 8 加标回收率试验
Table 8 Test of spiked recoveries

样品	本方法 测定值/%	加氯的 质量/g	理论值/%	测量值/%	平均值/%	回收 率/%	统计 值 t	临界 值 t
1#	0.083	0.300 0	0.383	0.381、0.379、0.392、0.398、0.388、0.382、0.398	0.388	101.38	1.75	2.45
3#	0.513	0.200 0	0.713	0.706、0.717、0.710、0.706、0.719、0.710、0.707	0.711	99.68	1.14	2.45
5#	1.106	0.100 0	1.306	1.333、1.362、1.308、1.307、1.336、1.328、1.298	1.325	101.42	2.23	2.45

3 结论

本试验建立了碳酸钠碱熔-自动电位滴定仪法, 可有效测定氧化锌中的氯含量. 该方法通过高温熔融使氯得到完全释放, 避免了直接水浸、酸溶等前处理过程中的不足, 操作简便、准确度高, 检出限为 0.011%, 测定范围为 0.044%~2.84%, 适用于氧化锌生产过程中的品质控制.

参考文献:

[1] 黎香荣, 黄园, 罗明贵, 等. 高温水解和水蒸气蒸馏样品处理法在氧化锌中氟和氯含量测定的比较 [J]. 云南化工, 2020, 47(2): 55-58. [LI Xiangrong, HUANG Yuan, LUO Minggui, et al. The comparison of pyro-

hydrolysis and steam distillation in the determination of fluoride and chloride in zinc oxide[J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(2): 55-58.]
[2] 孙家亮, 史烨弘, 房胜楠, 等. 全自动高温水解-离子色谱法测定氧化镧铈中氟、氯 [J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(5): 615-621. [SUN Jialiang, SHI Yehong, FANG Shengnan, et al. Determination of fluorine and chlorine in lanthanum cerium oxide by ion chromatography with automatic high temperature hydrolyser[J]. China Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(5): 615-621.]
[3] 黎香荣, 黄园, 赖天成. 高温水解-离子色谱法测定有色金属矿中氟和氯 [J]. 冶金分析, 2018, 38(2): 53-58. [LI Xiangrong, HUANG Yuan, LAI Tiancheng. Determination of fluoride and chloride in nonferrous

- metal ore by pyrohydrolysis-ion chromatography[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(2): 53-58.]
- [4] 梁文舫, 何龙凉, 黄园, 等. 高温水解-电位滴定法测定氧化锌物料中氯含量 [J]. *当代化工研究*, 2025(6): 64-66. [LIANG Wenfang, HE Longliang, HUANG Yuan, et al. Determination of chlorine content in zinc oxide material by pyrohydrolysis-potentiometric titration[J]. *Modern Chemical Research*, 2025(6): 64-66.]
- [5] 李震, 赵莹, 侍玉苗, 等. 高温燃烧水解-电位滴定测定煤中氯含量方法的改进 [J]. *山东科技大学学报 (自然科学版)*, 2005, 24(3): 94-96, 100. [LI Zhen, ZHAO Ying, SHI Yumiao, et al. Improvement of high temperature combustion hydrolyzing electric potential titration method for chlorine determination in coal[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology*, 2005, 24(3): 94-96, 100.]
- [6] 乔蓉, 李新家. 电位滴定法测定除尘灰中的氯含量 [J]. *中国检验检测*, 2022, 30(4): 67-69.
- [7] 赵德云. 碳酸钠-氧化锌半熔-氯化银比浊法测定土壤中微量氯 [J]. *质量与市场*, 2021(18): 114-116.
- [8] 田晶杰, 程素敏, 陆守平, 等. 碳酸钠-氧化锌法测定植物样中的氯元素 [J]. *微量元素与健康研究*, 2017, 34(2): 57-58.
- [9] 吴赫, 王龙山, 张艳, 等. 艾斯卡试剂熔矿、动态树脂交换-等离子体质谱法测定土壤样品中的痕量碘 [J]. *陕西地质*, 2009, 27(2): 97-102.
- [10] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Environmental monitoring-technical guideline on drawing and revising analytical method standards: HJ 168—2010[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008.]
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 再生锌原料化学分析方法第5部分: 氟量和氯量的测定离子色谱法: YS/T 1171.5—2017[S]. 中国有色金属工业标准计量质量研究所, 2017.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第2部分: 数据处理与分析质量控制: GB 17378.2—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. The specification for marine monitoring: Part 2: Data processing and quality control of analysis: GB 17378.2—2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.]
- [13] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Conformity assessment-guidance on validation and verification of chemical analytical methods: GB/T 27417—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.]
- [14] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 基于样品消解的金属组分分析: GB/T 35657—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Guideline for verification and validation of chemical analysis method and internal quality control-metal component analysis based on sample digestion: GB/T 35657—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.]