

碱熔-氟离子选择电极法测定煤中氟含量

王旭¹ 管嵩¹ 刘金禄¹ 丁仕兵¹ 张庆建^{2*}

(1. 青岛海关技术中心, 山东 青岛 266500; 2. 青岛理工大学 山东 青岛 266520)

摘 要 氟离子选择电极法是常用的测定氟含量的方法, 高温水解是目前标准中规定的测定煤中氟含量的前处理方法, 但该前处理过程操作繁琐、费时, 为了实现快速测定煤中氟含量, 对前处理过程进行研究, 利用碱熔融煤样, 并与高温水解方法进行对比研究。通过研究碱熔法中样品量和氢氧化钠比例、灰化温度及时间、熔融温度和定量分析方法对煤中氟含量测定的影响, 确定了碱熔法的实验条件, 同时讨论了方法检出限、方法准确度、精密度和稳定性。结果表明, 称取样品量 0.5~1.0 g 与 6.0 g 氢氧化钠混匀, 灰化温度为 400 °C, 熔融过程控制在 600 °C, 10 min, 然后用热水浸取, 加柠檬酸钠溶液, 以苯酚红为指示剂, 调节溶液 pH 值, 选用氟离子选择电极标准溶液加入法测定氟离子浓度。方法的检出限为 8.5 μg/g, 具有良好的准确度、精密度和稳定性, 而且操作简便、干扰少、能快速批量处理煤样, 能够满足进出口煤炭的快速检测。

关键词 煤炭; 氟含量; 碱熔-氟离子选择电极法; 高温水解法

中图分类号: O657.15 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)02-0111-06

Determination of Fluorine Content in Coal by Alkali Melt-Fluoride Ion Selective Electrode Method

WANG Xu¹, GUAN Song¹, LIU Jinlu¹, DING Shibing¹, ZHANG Qingjian^{2*}

(1. Technical Center for Qingdao Customs, Qingdao, Shandong 266500, China;

2. Qingdao University of Technology, Qingdao, Shandong 266520, China)

Abstract Fluoride ion selective electrode method is a commonly used method to determine the fluorine content. High temperature hydrolysis is the pretreatment method specified in the current standard for determining the fluorine content in coal, but the operation of this pretreatment process is cumbersome and time-consuming. In order to realize the rapid determination of the fluorine content in coal, the pretreatment process is studied. And the coal sample is melted with alkali, which is compared with the high temperature hydrolysis method. The experimental conditions of alkali melting method were determined by studying the effects of sample quantity and sodium hydroxide ratio, ashing temperature and time, melting temperature and quantitative analysis method on the determination of fluorine content in coal. At the same time, the detection limit, accuracy, precision and stability of the method were discussed. The results showed that 0.5—1.0 g of the sample was mixed with 6.0 g of sodium hydroxide, the ashing temperature was 400 °C, the melting process was controlled at 600 °C for 10 min. And then it was soaked in hot water, adding sodium

收稿日期: 2022-03-09 **修回日期:** 2022-08-15

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFF0108905); 海关总署科研计划项目 (2020HK248)

作者简介: 王旭, 女, 研究生, 主要从事矿产品检测鉴定研究。E-mail: 1554211240@qq.com

* **通信作者:** 张庆建, 男, 教授, 主要从事固体废物属性鉴别与资源化研究。E-mail: zqjianli@163.com

引用格式: 王旭, 管嵩, 刘金禄, 等. 碱熔-氟离子选择电极法测定煤中氟含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 111-116.
WANG Xu, GUAN Song, LIU Jinlu, et al. Determination of Fluorine Content in Coal by Alkali Melt-Fluoride Ion Selective Electrode Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 111-116.

citrate solution, adjusting the pH of the solution with phenol red as indicator. The fluorine ion concentration was determined by standard solution addition method of fluorine ion selective electrode. The detection limit of this method is $8.5 \mu\text{g/g}$, which has good accuracy, precision and stability. Moreover, it has the advantage of simple operation, less interference and rapid batch processing of coal samples, which could meet the rapid detection of imported and exported coal.

Keywords coal; fluorine content; alkali fusion-fluoride ion selective electrode method; high temperature hydrolysis process

氟是煤中存在的有害元素之一,主要是以无机状态赋存于煤中,但也有少部分以有机形态存在。我国煤中氟含量一般在 $50 \sim 300 \mu\text{g/g}$,少数矿区能达到 $3\ 000 \mu\text{g/g}$ 。煤在燃烧过程中,氟多以 HF 、 SiF_4 和 CF_4 等形态随烟尘排放到大气中,受不同气候的影响,一部分会留在空气中,一部分则会进入土壤和水域中。人体如若摄取过多的氟元素,可能会引起一系列的病理改变和中毒症状。我国对煤中氟含量也做了限量规定^[1],《商品煤质量管理暂行办法》从 2015 年 1 月 1 号开始实行,其中规定氟 $\leq 200 \mu\text{g/g}$,因此研究煤中氟含量的测定尤为重要^[2]。

测定氟含量的方法有离子选择电极法、分光光度法、离子色谱法和 X 射线荧光光谱法等方法。分光光度法^[3]操作步骤复杂,对实验化学试剂配制要求很高,容易引起测定误差,所以灵敏度和精确度都较低;离子色谱法^[4-5]应用比较广泛,但多适用于测定氟离子浓度较低的试样,而且采用此法很难去除煤样中复杂基体对结果的干扰;X 射线荧光光谱法^[6-7]相比于其他方法操作过程简单,但煤样基体复杂多样,对排除干扰要求很高;离子选择电极法^[8]具有方便快捷、精度和灵敏度高、选择性好等特点,能消除煤样中复杂基体成分的干扰问题。

目前方法均需要对煤进行前处理,常用的使固体样品中氟转化为氟离子的前处理方法有碱熔法^[9]、高温水解法^[10-13]、氧弹燃烧法等方法。氧弹燃烧法相对操作复杂,容易引入较多的测量误差,针对灰分较高的煤样还会出现氟元素分解不充分的现象,导致测定结果偏低^[14-15]。国家标准 GB/T 4633—2014《煤中氟的测定方法》,就是采用了高温水解前处理,但其操作步骤复杂,处理过程时间较长,对操作者要求较高。因此,本文主要研究碱熔法和高温水解法两种前处理方法的对比情况,并对结果进行分析比较,以评估碱熔方法的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

氟离子测定仪(CF-II 型,华通仪器有限公司),

马弗炉(Yamato F0410 型,Japan),复合氟离子选择电极(FL43-A0001 型号,ELECTRODE),电位测定仪(Bante 931-F,般特仪器),电热板,电磁搅拌器,瓷舟,镍坩埚。

石英砂(分析纯,国药化学试剂公司,粒度 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$),氢氧化钠、盐酸、硝酸、二水合柠檬酸三钠、硝酸钾、三乙醇胺、苯酚红、溴甲酚绿(分析纯,国药化学试剂公司),氟化钠(优级纯,天津红岩试剂厂),氧气(纯度 99.5% 以上)。

氟标准溶液($1\ 000 \mu\text{g/mL}$):称取预先在 120°C 干燥 2 h 的优级纯氟化钠 $2.210\ 1 \text{ g}$ 于烧杯中加水溶解,转移至 $1\ 000 \text{ mL}$ 容量瓶中并稀释至刻线,摇匀,移入干燥的塑料瓶中。稀释为 $10 \mu\text{g/mL}$ 供标准工作溶液使用。

柠檬酸钠溶液(294 g/L):称取 294 g 柠檬酸钠加水溶解,并定容至 1 L ,摇匀。

三乙醇胺溶液: 100 mL 三乙醇胺加入 64 mL 盐酸调至 $\text{pH}=6.5 \sim 7.0$,用水稀释至 500 mL 。

硝酸溶液(1+4)。

苯酚红溶液(2 g/L):称取 0.1 g 苯酚红加入 6 mL 氢氧化钠溶液(0.05 mol/L),用水稀释至 50 mL ,摇匀。

煤标准物质 GBW(E)110112, $c(\text{F})=72 \mu\text{g/g}$, $c(\text{U})=10 \mu\text{g/g}$ ($k=2$,济南众标科技有限公司),煤标准物质 GBW(E)110116, $c(\text{F})=122 \mu\text{g/g}$, $c(\text{U})=10 \mu\text{g/g}$ ($k=2$,济南众标科技有限公司),煤标准物质 GBW(E)110109, $c(\text{F})=158 \mu\text{g/g}$, $c(\text{U})=11 \mu\text{g/g}$ ($k=2$,山东省冶金科学研究院有限公司),煤标准物质 GBW(E)110108, $c(\text{F})=256 \mu\text{g/g}$, $c(\text{U})=18 \mu\text{g/g}$ ($k=2$,山东省冶金科学研究院有限公司)。

1.2 样品制备

参考标准 GB/T 474—2008《煤样的制备方法》,将煤样经破碎、混合、缩分和干燥等步骤制备成一般分析实验煤样,粒度小于 0.2 mm 。

1.3 实验方法

1.3.1 高温水解法

称取 0.50 g (精确至 $0.000\ 1 \text{ g}$) 一般分析实验

煤样和 0.5 g 石英砂混匀,再用约 0.5 g 石英砂铺在表面,在氧气和水蒸气混合气流中于高温燃烧水解装置中反应,煤中氟全部转化为挥发性氟化物溶于水并收集于容量瓶中。加入 3 滴溴甲酚绿指示剂,10 mL 总离子强度调节缓冲溶液,用水稀释至刻线,摇匀静置 30 min。然后将溶液转移至 100 mL 烧杯中,以氟离子选择电极作为指示电极,用标准加入法测定溶液中氟离子浓度,从而计算得出煤中氟含量。

1.3.2 碱熔法

称取 0.50~1.00 g(精确至 0.000 1 g)一般分析实验煤样置于镍坩埚中,加入 6 g 氢氧化钠混匀。低温升至不同温度并保持一段时间直至煤样全部灰化并与碱熔融(若出现煤样爆燃或体积膨胀严重则适当降低温度延长熔融时间),后升至 600 ℃保持 10 min,取出稍冷后置于 250 mL 烧杯中,用 50 mL 热水浸取,用水清洗容器至 80 mL 左右,加热煮沸 1 min,冷却后将溶液和沉淀一起转入 100 mL 容量瓶中,定容混匀。同时做空白实验。

分取 10.00 mL 滤液置于 50 mL 容量瓶中,加入 15 mL 柠檬酸钠溶液,1 滴苯酚红指示剂,用硝酸调至刚变黄色。加入 5 mL 三乙醇胺溶液,用水稀释至刻线混匀待测。以氟离子选择电极作为指示电极,用标准加入法测定溶液中氟离子浓度,计算煤中氟含量。

标准工作曲线:准确移取 0.50、1.00、2.00、5.00、10.00 mL 氟标准溶液(10 μg/mL)分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 空白实验溶液、15 mL 柠檬酸钠溶液和 1 滴苯酚红指示剂,用硝酸调至刚变黄色,再加入 5 mL 三乙醇胺溶液,用水稀释至刻线混匀。插入电极测定每个标准溶液的电位值。以电位值为纵坐标,浓度对数为横坐标作图,计算出电极的斜率。

2 结果与讨论

2.1 样品量与氢氧化钠比例

选用煤炭标准物质 GBW(E)110109 [$c(\text{F}) = 158 \mu\text{g/g}$, $c(\text{U}) = 11 \mu\text{g/g}$] 作为对象,样品量和氢氧化钠质量比对煤中氟含量的影响如表 1 所示,由表 1 中结果可知,在一定范围内改变称样量对结果影响不是很大。但是当称样量超过 1.0 g 时,测得的氟含量结果会偏低,主要是由于镍坩埚体积有限,称样量较大时易产生煤样体积膨胀过大或者从容器中溅出而不能全部与碱熔融导致部分氟的损失。当称

样量取 0.3 g 时,虽然测定值在标准值不确定度范围内,但考虑到样品量小及分取溶液的氟含量浓度较低不在标准工作曲线范围内,容易引起误差,将样品量和氢氧化钠比例控制在 0.8 g 和 6 g 比较合理。

表 1 样品量与氢氧化钠比例对煤中氟含量的影响

Table 1 Effect of sample quantity and sodium hydroxide ratio on fluorine content in coal

/(μg · g ⁻¹)							
样品量/氢氧化钠比例(g)	1	2	3	4	5	平均值	标准偏差 ¹⁾
0.3/6	156	158	157	155	155	156	1.3
0.5/6	159	161	160	157	158	159	1.6
0.8/6	160	158	159	158	160	159	1.0
1.0/6	158	162	160	160	156	159	2.3
1.5/6	102	100	105	97	101	101	2.9

注:1)单位为%,下同。

2.2 灰化温度及时间

碱熔法中低温灼烧温度是测定氟含量的关键影响因素,图 1 为不同灼烧温度下煤标准物质 GBW(E)110109 [$c(\text{F}) = 158 \mu\text{g/g}$, $c(\text{U}) = 11 \mu\text{g/g}$] 氟含量测定结果。从图 1 中可以看出,温度低于 400 ℃时,氟含量均偏低,即使延长灼烧时间,坩埚内仍然有未完全灰化的煤样,表明氟元素在此温度范围内不能完全释放出来。当灼烧温度高于 400 ℃时,虽然煤样完全灰化,但过高的温度导致煤样体积膨胀严重而与碱接触不充分,未接触到碱的部分在高温下容易导致氟挥发,从而使结果偏低。综上,低温灼烧温度控制在 400 ℃左右时,对煤中氟含量测定最准确。

煤的化学组成很复杂且种类众多,所以相同灼烧温度下灼烧时间会有所差异,为了确保氟元素全部熔融于碱中,最终判断依据为煤完全灰化没有黑色粉末。

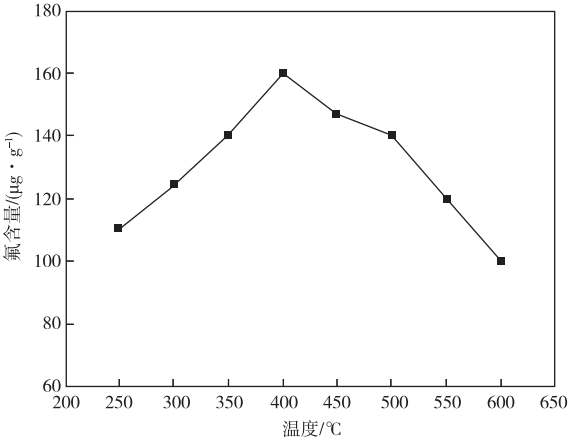


图 1 灼烧温度对煤中氟含量测定的影响

Figure 1 Effect of calcination temperature on determination of fluorine content in coal.

2.3 熔融温度的选择

低温灰化完成后,煤中的可燃物基本上燃尽,以有机形态结合的氟化物逐步释放出来,继续升高熔融温度,使煤中无机形态结合的氟化物全部释放出来并与碱完全熔融。本实验主要研究熔融温度、时间对氟含量测定的影响,如表 2 所示,当熔融温度为 550 ℃时,测得煤标准物质的氟含量均偏低,主要是由于温度较低时,氟不能完全释放出来;当温度升高到 650 ℃时,过高的温度易导致氟的挥发,氟含量也会偏低,结果表明过高或过低的熔融温度均会引起结果偏低,而加热时间对实验结果影响不大。故实验选择控制在 600 ℃熔融 10 min。

表 2 熔融温度对煤中氟含量的影响
Table 2 Effect of melting temperature on fluorine content in coal

fluorine content in coal		/(μg · g ⁻¹)		
熔融温度/℃	煤标准物质编号	1	2	平均值
550	GBW(E)110109	110	103	107
	GBW(E)110108	190	180	185
600	GBW(E)110109	151	154	153
	GBW(E)110108	251	250	251
650	GBW(E)110109	121	116	119
	GBW(E)110108	203	213	208

2.4 定量分析

氟离子溶液的测定采用标准加入法:将待测溶液倒入烧杯中,插入复合氟离子选择电极,打开搅拌器(插入深度、搅拌速度和测试温度与测定氟电极斜率时保持一致),待电位稳定后记录平衡电位值 E_1 ,立即加入 1.00 mL 氟标准溶液,待电位稳定后记录平衡电位值 E_2 (电位 $\Delta E = E_1 - E_2$,选择适当的氟标准溶液的浓度使 ΔE 在 20~40 mV 范围内)。根据氟电极实际斜率和 ΔE 来计算煤中氟含量。

标准加入法的优点在于能一定程度上减小因为溶液的温度或者所含离子成分与标准溶液不一致而引起的测定误差,而且对于成分复杂的煤样能消除

大部分复杂基体的干扰。

2.5 标准工作曲线和检出限

$\lg c$ 与电位值 E 呈现良好的线性关系(c 为氟浓度, $\mu\text{g/g}$),如图 2 所示,相关系数达到 0.999 9,氟离子选择电极的实际斜率为 55.39(>55.0 电极使用性能良好)。依据离子选择电极法检出限的计算方法,标准工作曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时,其交点所对应的浓度值即为检出限^[16]。电极稳定时空白电位为 449.2 mV,由此计算出检出限为 8.5 $\mu\text{g/g}$ 。

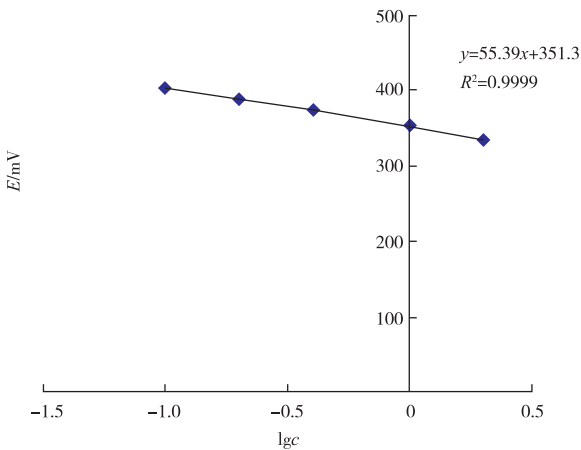


图 2 标准工作曲线

Figure 2 Standard calibration curve.

2.6 方法的精密度和准确性

选用 4 种不同氟含量的煤标准物质进行实验。采用高温水解法和碱熔法两种前处理方法,用 F 检验比较两种方法的精密度,用 t 检验比较准确性,测定结果及检验结果见表 3。结果表明,两种方法间精密度没有显著性差异,两种方法间测定结果没有显著性差异,碱熔法的测定结果和标称值没有显著性差异。

表 3 氟含量测定值及统计检验

Table 3 Fluorine determining results and statistical testing ($n = 10$)

煤标准物质编号	高温水解法 $F/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	碱熔法 $F/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	方法间 F 检验	方法间 t 检验	碱熔法和标称值 t 检验
GBW(E)110112	73 73 75 71 72	74 70 72 73 71	$1.242 < F_{0.05}(9,9) =$	$0.985 < t_{0.05}(18) =$	$1.287 < t_{0.05}(9) =$
	70 73 72 74 72	70 72 73 72 72	3.179	2.101	2.262
GBW(E)110116	126 124 124 120 121	120 120 123 125 123	$1.264 < F_{0.05}(9,9) =$	$1.209 < t_{0.05}(18) =$	$0.165 < t_{0.05}(9) =$
	124 123 120 125 125	124 124 120 121 121	3.179	2.101	2.262
GBW(E)110109	161 157 159 160 160	158 160 162 158 160	$1.317 < F_{0.05}(9,9) =$	$1.734 < t_{0.05}(18) =$	$1.984 < t_{0.05}(9) =$
	158 159 161 157 159	159 160 158 156 160	3.179	2.101	2.262
GBW(E)110108	254 255 253 254 255	257 258 255 251 252	$2.223 < F_{0.05}(9,9) =$	$0.374 < t_{0.05}(18) =$	$1.548 < t_{0.05}(9) =$
	256 253 257 253 256	256 256 255 255 254	3.179	2.101	2.262

煤标准物质 GBW(E)110116 的标准值为 122 $\mu\text{g/g}$,扩展不确定度 10 $\mu\text{g/g}$ 。按照碱熔-氟离子选择电极法,分两批次分别进行 10 次重复实验,

测定结果见表 4。测定结果均在不确定度范围内,标准偏差一致, t 值等于 $1.09 < t_{0.05}(18) = 2.101$,说明本方法稳定。

表 4 碱熔方法的稳定性
Table 4 Stability of alkali fusion method($n=10$) $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

测定时间		氟测定值										平均值	标准偏差 ¹⁾	两次结果 t 检验
第一次	2021 年 11 月 5 日	126	122	124	120	124	125	124	122	120	124	123.1	2.0	1.09
第二次	2022 年 1 月 5 日	119	122	122	126	123	120	122	124	123	120	122.1	2.1	

3 结论

1)高温水解-氟离子选择电极法在长期实验中具有良好的准确度和精密密度已被修订为国家标准方法,但其冷凝液中氟的回收极易受到高温水解过程中装置是否达到最佳状态的干扰,主要包括通水蒸气时间、氧气流量、水解温度、水解时间等因素。在高温水解阶段,水解温度和水解时间的控制尤为重要,为了确保燃烧温度达到实验要求,还需定期校准炉温。

2)从以上结果中可以看出碱熔-氟离子选择电极法针对不同氟含量的煤样测定结果重复性、准确度和精密密度良好。此方法主要使用到的仪器为马弗炉,相比于高温水解法能减少前处理过程中仪器装置操作繁琐带来的误差,而且还具有大批量处理样品的优势,可以解决高温水解装置操作繁琐、处理费时的问题,同时样品实现同批次处理还可以大大降低实验环境变化对测定结果的影响。碱熔法采用低温燃烧煤样,能先将煤样中的大部分有机物除去,然后碱熔的样品用热水即可提取完全,还可以使煤样中的铁、钛、铅、锰、稀土等干扰成分形成氢氧化物沉淀分离出去。

综上,碱熔-氟离子选择电极法作为煤样氟含量测定的前处理方法,具有无需特殊装置,操作简便,灵敏度高,干扰少等特点,适合煤样中氟含量的快速批量测定。

参考文献

[1] 梅达. 商品煤质量管理暂行办法[M]. 杭州:浙江人民出版社,2014.
MEI Da, Interim measures for the quality management of commercial coal[M]. Hangzhou: Zhejiang People's Publishing House, 2014.

[2] 刘震,陈萍,陆佳佳,等. 煤中氟的研究进展[J]. 山东工业技术, 2014, 5(12): 50-52.
LIU Zhen, CHEN Ping, LU Jiajia et al. Research

progress of fluorine in coal[J]. Shandong Industrial Technology, 2014, 5(12): 50-52.

[3] 刘春,王丹,常诚. 碱熔融-分光光度法测定富铌渣中氟的探讨[J]. 冶金分析, 2014, 34(4): 47-50.
LIU Chun, WANG Dan, CHANG Cheng. Determination of fluorine in niobium rich slag by alkali melting spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(4): 47-50.

[4] 刘玮,刘春峰. 碱熔-水蒸气蒸馏-离子色谱法测定锌精矿中的氟[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 14-17.
LIU Wei, LIU Chunfeng. Determination of fluorine in zinc concentrate by alkali melting steam distillation ion chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(2): 14-17.

[5] 王虹,魏秉炎,李异,等. 自动快速燃烧-离子色谱法测定铜精矿中的氟[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 69-72.
WANG Hong, WEI Bingyan, LI Yi, et al. Determination of fluorine in copper concentrate by automatic rapid combustion ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 69-72.

[6] 阿丽莉,张盼盼,贺攀红,等. X 射线荧光光谱法测定地质样品中的硫和氟[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 50-53.
A Lili, ZHANG Panpan, HE Panhong, et al. Determination of sulfur and fluorine in geological samples by XRF[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 50-53.

[7] 唐梦奇,刘顺琼,袁焕明,等. 粉末压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定进口铜矿石中的氟[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 254-257.
TANG Mengqi, LIU Shunqiong, YUAN Huanming, et al. Determination of fluorine in imported copper ore by wavelength dispersive-XRF [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 254-257.

[8] 张珍,魏宁,李侃社,等. 离子选择性电极法测定煤中氟含量的影响因素分析[J]. 煤质技术, 2014, 5(5): 16-20.
ZHANG Zhen, WEI Ning, LI Kanshe et al. Analysis of

- influencing factors on determination of fluorine content in coal by ion selective electrode method[J]. Coal Quality Technology, 2014, 5(5): 16-20.
- [9] 时天昊, 余蕾. 碱熔-离子选择电极法测定煤样中氟[J]. 广东化工, 2017, 44(14): 115-116.
SHI Tianhao, YU Lei. Determination of fluorine in coal by alkali fusion ion selective electrode method [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(14): 115-116.
- [10] 刘振德. 煤中氟测定方法中高温燃烧水解过程影响因素分析[J]. 煤质技术, 2016, 12(6): 39-41, 49.
LIU Zhende. Analysis on influencing factors of high temperature combustion hydrolysis process in the determination of fluorine in coal [J]. Coal Quality Technology, 2016, 12(6): 39-41, 49.
- [11] 周航, 杨斐, 史烨弘, 等. 高温水解-离子色谱法同时测定再生锌原料中氟和氯[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(3): 74-77.
ZHOU Hang, YANG Fei, SHI Yehong, et al. Simultaneous determination of fluorine and chlorine in regenerated zinc raw materials by high temperature hydrolysis ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(3): 74-77.
- [12] 秦立俊, 乔柱, 石慧, 等. 高温热水解-离子色谱法测定铬矿中氟含量[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 6-9.
QIN Lijun, QIAO Zhu, SHI Hui, et al. Determination of fluorine in chromium ore by high temperature thermal hydrolysis ion chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 6-9.
- [13] 齐庆杰, 刘建忠, 曹欣玉, 等. 煤燃烧过程中氟析出特性与生成机理[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 400-404.
QI Qingjie, LIU Jianzhong, CAO Xinyu, et al. Characteristics and formation mechanism of fluorine precipitation during coal combustion [J]. Journal of Fuel Chemistry, 2003, 31(5): 400-404.
- [14] 孙超. 对煤中氟元素含量测定方法的研究[J]. 黑龙江科学, 2014, 5(1): 30-31.
SUN Chao. Study on the determination method of fluorine in coal[J]. Heilongjiang Science, 2014, 5(1): 30-31.
- [15] 王五一, 徐立荣, 谭见安, 等. 煤中氟的研究进展[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 95-99.
WANG Wuyi, XU Lirong, TAN Jian'an, et al. Research progress of fluorine in coal[J]. Advances in Earth Science, 2004, 19(1): 95-99.
- [16] 姜大伟. 化学分析-方法检出限的综合探讨[J]. 吉林地质, 2012, 31(3): 92-94.
JIANG Dawei. Comprehensive discussion on detection limits of chemical analysis [J]. Jilin Geology, 2012, 31(3): 92-94.