

分光光度法与容量法测定稀土抛光粉中氟量的探讨

周凯红^{1,2*}, 张立锋^{1,2}, 张翼明^{1,2}, 张术杰^{1,2}, 赵 静^{1,2}

(1. 包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030;

2. 瑞科稀土冶金及功能材料国家工程研究中心, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 氢氧化钠与过氧化钠熔融分解稀土抛光粉样品后, 热水提取, 将氟与稀土等金属离子分离, 分别以茜素萘胺络合剂分光光度与氯化钼络合容量法测定氟离子。以流程空白为参比, 在 pH 5.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液中氟离子与茜素萘胺络合剂显色剂络合显色, 于分光光度计 630 nm 处进行比色测定, 建立茜素萘胺络合剂分光光度方法测定氟离子含量; 在 pH 2.6~3.0 的溶液中, 加入过量氯化钼标准溶液, 使氟生成氯化钼沉淀, 过量氯化钼标准溶液在 pH 5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色即为终点, 建立氯化钼络合容量法间接测定氟的含量。通过两种方法回收率验证及与国标方法—氟离子选择性电极法比对验证方法的准确度。

关键词: 稀土抛光粉; 氟; 碱融; 分光光度法; 容量法

中图分类号: O657.32; O655.25

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2019)04-0117-06

中国的稀土抛光粉行业经过近 50 年的发展, 在生产、应用、市场和技术设备等方面已取得很大的成就, 在世界同行业中已占主导地位, 并成为世界稀土抛光粉的生产和供应大国。铈基稀土抛光粉是较为重要的稀土产品之一, 因其具有切削能力强、抛光时间短、抛光精度高、操作环境清洁等优点, 已广泛应用在各种光学玻璃器件、电视机显像管、光学眼镜片、示波管、平板玻璃、半导体晶片和金属精密制品等的抛光。为了增加铈基抛光粉的抛光速度, 通常在氧化铈抛光粉加入氟以增加磨削率, 通常掺杂 3%~10% 的氟^[1]。而氟的含量会影响

抛光粉的性能, 所以准确、快速测定氟的含量是十分必要的。

目前测定氟含量的方法有氟离子选择电极法^[2,3]、离子色谱法^[4-6]、容量法^[7-9]、分光光度法^[10,11]、X 荧光光谱法^[12]等, 这些测定方法已广泛应用在地质、环境、食品、稀土金属、稀土合金等方面, 但在稀土抛光粉中的报道较少。虽然已建立国家标准^[13]测定稀土抛光粉中的氟含量的方法, 但应用标准时为保证分析的准确度, 氟离子选择电极标定和测定样品的温度、离子强度、搅拌速度甚至电极对伸入试液的深度等条件都要求一致, 影响因素

收稿日期: 2017-07-12

作者简介: 周凯红 (1983-), 女, 内蒙古包头人, 工程硕士, 工程师, 主要从事冶金分析的研究。

* 通讯联系人 (E-mail: 13754120124@163.com)

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.201904015

较多,也比较苛刻。因此本文拟通过研究茜素萘羧络合脘分光光度与氯化镧络合容量法测定条件,建立快速、准确地测定稀土抛光粉中氟量的分析方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠,过氧化钠,乙酸钠,纯锌(基准试剂),EDTA(基准试剂),氧化镧(REO>99%, ω /REO>99.99%),氨水,盐酸,丙酮,乙酸。

乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.5):称取500g结晶乙酸钠,用水溶解,加入冰乙酸25mL,稀释到2500mL。

六次甲基四胺缓冲溶液(pH=5.5):200g六次甲基四胺溶于200mL水中,加30mL浓盐酸,用水定容在1000mL容量瓶中。

锌标准溶液[$c(\text{Zn})=0.028\text{ mol/L}$],EDTA标准溶液[$c(\text{EDTA})=0.028\text{ mol/L}$]和氯化镧标准溶液[$c(\text{LaCl}_3)=0.028\text{ mol/L}$]按常规方法配置。

茜素萘羧络合脘显色剂:称取茜素萘羧络合脘0.0482g于250mL烧杯中,加入1mL氨水(1+1)将其溶解,加入125mL丙酮,8.95mL氯化镧标准溶液和50mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液,充分混合溶解后,移入250mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

氟标准贮备溶液:1000 $\mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心产品)。氟标准使用溶液2 $\mu\text{g/mL}$ 。试剂除注明外,其余均为分析纯。实验所用水均为去离子水。722型光栅分光光度计(上海精密公司)。

1.2 实验方法

称取0.2g(精确到0.0001g)试料置于盛有1g氢氧化钠、1g过氧化钠的30mL镍坩埚中,再加2g氢氧化钠、0.5g过氧化钠。在低温电热板上烘去水分,盖上坩埚盖。将坩埚及试料放入750 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中熔融8min,取出稍冷,连同坩埚一起置于预先盛有100mL沸水的塑料瓶中,洗净坩埚及盖,移入200mL容量瓶中,流水冷却至室温,以水稀释至

刻度,摇匀,干过滤,待用,此溶液为A。随同试验做空白试验。

1.2.1 分光光度法

移取5mL溶液A于100mL容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀,此溶液为B。移取5mL溶液B于25mL比色管中,以酚酞为指示剂,依次用盐酸(1+1)、氢氧化钠(5%)和盐酸(1+19)调节馏分酸度,使溶液呈无色(pH=7~8),依次加入5mL茜素萘羧络合脘显色剂、5mL丙酮,用水稀释至刻度,混匀。显色液在40 $^{\circ}\text{C}$ ~45 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中保温50min,以流程空白为参比,于分光光度计630nm波长^[10]处,用2cm比色皿测其吸光度,从工作曲线上查出氟量。

移取0、1.00mL、3.00mL、5.00mL、6.00mL浓度为2 $\mu\text{g/mL}$ 的氟标准溶液于25mL比色管中,依照实验方法(1.2.1)进行显色,测量吸光度值。以吸光度为横坐标,氟量为纵坐标,绘制工作曲线。

1.2.2 滴定法

移取100mL溶液A于400mL烧杯中,以酚酞为指示剂,用盐酸(1+1)调节至无色加入15.0mL氯化镧标准溶液,再用氢氧化钠(5%)和盐酸(1+19)调至pH值约为3(可用精密pH试纸试验),加热煮沸5min,体积控制在150mL,取下,流水冷却至室温。加入15mL六次甲基四胺缓冲溶液于烧杯中,加入二甲酚橙指示剂2滴,用EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色,即为终点。通过氯化镧标准溶液与EDTA标准溶液计算得到氟含量。

2 结果与讨论

2.1 样品溶(熔)解方式

方法a为高氯酸冒烟-水蒸气蒸馏方式;方法b为选用氢氧化钠和过氧化钠熔融方式。方法a在分离氟元素的过程中,溶液温度在130 $^{\circ}\text{C}$ ~170 $^{\circ}\text{C}$ 之间,水蒸气蒸馏30min~50min。溶液温度过高,高氯酸反应剧烈,操作需十分小心,否则会出现蒸馏瓶爆炸现象。方法b在溶解样品时相对方法a比较安全,而且含稀土抛光粉中磷、硅含量较低,稀土元

素通过碱分离除去,均不会干扰后续测定,因此本文选用方法 b 进行熔解样品。

2.2 熔融时碱用量的选择

固定熔样温度为 800 °C,其它条件不变。分别改变氢氧化钠(0, 1 g, 2 g, 3 g, 4 g)与过氧化钠(4.5 g, 3.5 g, 2.5 g, 1.5 g, 0.5 g)用量进行实验。结果表明,熔剂中只要存在过氧化钠,样品可以完全溶解;随着过氧化钠的增加,镍坩埚的腐蚀越严重,但过氧化钠用量较少时,增加熔解时间。本文选用氢氧化钠 3 g、过氧化钠 1.5 g 溶解样品。

2.3 熔融温度及时间的选择

固定其它实验条件,分别考察了熔融温度(600 °C ~ 900 °C)和熔融时间(5 min ~ 10 min)对氟的影响。结果表明,熔融温度在 700 °C 以后,熔融时间在 6 min 以后,待测元素的结果基本不变。本文选择熔融温度为 750 °C,熔融时间为 8 min。

2.4 溶液煮沸时间及滴定温度的影响

为确定溶液煮沸时间和滴定温度对氟测定的影响,固定其它条件,分别改变煮沸时间(2 min ~ 8 min)和滴定时溶液温度(20 °C ~ 40 °C),考察对氟测定结果的影响。结果表明,溶液在煮沸 4 min 以后,滴定时溶液的温度在 30 °C 以下,氟的测定结果稳定。本实验选择溶液煮沸 5 min 后冷却至 25 °C (室温)进行滴定。

2.5 缓冲溶液用量

以二甲酚橙为指示剂的滴定法,滴定溶液的 pH 值应保持在 5.5 左右。为保证 pH 值在 5.5 左右,需考察六次甲基四铵缓冲溶液的用量。固定其它条件不变,在待测溶液中分别加入缓冲溶液(5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL, 25 mL),考察对氟测定的影响。结果表明,缓冲溶液低于 10 mL,溶液浑浊,氟的测定结果偏低;缓冲溶液高于 15 mL 时,溶液清亮,氟的测定结果基本一致。本文选择缓冲溶液加入量为 15 mL。

2.6 确定分光光度法最佳条件

分光光度法是实验室中比较传统的分析手段,建立分光光度法测定氟离子的测定方法,需要研究

显色剂用量、丙酮用量、显色温度、保温时间等因素,设计 4 因素、4 水平的正交实验表。因素和水平见表 1,实验结果见表 2。

表 1 因素、水平表

Table 1 The tables of factors and levels

Level	Factors			
	Chromogenic agent/mL	Acetone/mL	Chromogenic temperature/°C	Holding time/min
	A	B	C	D
1	5	8	40	40
2	3	5	45	60
3	10	3	50	70
4	8	10	35	50

表 2 实验结果

Table 2 The experimental results

Number	A	B	C	D	The Content of the fluoride/%
1	1	1	1	1	7.03
2	1	2	2	2	7.38
3	1	3	3	3	6.49
4	1	4	4	4	5.96
5	2	1	2	3	6.78
6	2	2	1	4	6.96
7	2	3	4	1	6.23
8	2	4	3	2	6.71
9	3	1	3	4	5.75
10	3	2	4	3	6.59
11	3	3	1	2	5.86
12	3	4	2	1	6.01
13	4	1	4	2	5.86
14	4	2	3	1	6.47
15	4	3	2	4	6.76
16	4	4	1	3	6.21
K ₁	26.86	25.42	26.23	25.75	
K ₂	26.68	27.40	26.76	24.64	
K ₃	24.21	25.34	24.41	26.06	
K ₄	25.30	24.89	25.65	26.60	
K _{1平}	6.72	6.36	6.56	6.44	
K _{2平}	6.67	6.85	6.69	6.16	
K _{3平}	6.05	6.34	6.10	6.52	
K _{4平}	6.33	6.22	6.41	6.65	
Range	2.65	2.51	2.35	1.96	
Factor primary and secondary order					A>B>C>D
Optimal levels	A ₁	B ₂	C ₂	D ₄	

由表 2 可知,分光光度法测定氟离子的各个影响因素最佳条件组合: A₁B₂C₂D₄。由表 2 还可看出, C 因素的 K₁ 和 K₂ 值十分接近, 表明在水平 1 和水平 2 的条件下, 对氟测定的影响比较小, 而且基本一致。并且温度控制在一点, 有一定困难, 所以最终确定的最佳条件是: 显色剂加入量为 5 mL, 丙

酮加入量为 5 mL, 显色温度为 40 ℃ ~ 45 ℃, 保温时间为 50 min。

2.7 回收率实验

按照实验方法对铈基含氟抛光粉进行测定, 同时加入氟标准液进行加标回收实验, 结果见表 3。

表 3 回收率实验结果/%

Table 3 Results of recovery test (n = 10) / %

Number	Spectrophotometric method				Titrimetric method			
	Found	Added	Total found	Recovery	Found	Added	Total found	Recovery
1	3.78	2.00	5.86	104	3.69	4.00	7.60	98
2	8.38	2.00	10.32	97	8.48	4.00	12.56	102

3 样品分析

按照实验方法分别选取低、中、高 4 个样品(样品编号分别为 1、2、3 和 4)进行测定, 并由国家标准方法进行结果对照, 结果见表 4。

表 4 稀土抛光粉检测结果/%

Table 4 Test results of rare earth polishing powder / %

Number	Spectrophotometric method		Titrimetric method		Found by national standard method
	Average	RSD (n = 6)	Average	RSD (n = 6)	
	1	3.39	2.22	3.26	
2	6.78	0.95	6.50	1.03	6.64
3	8.38	1.02	8.63	1.17	8.49
4	9.56	0.70	9.34	1.08	9.45

4 结论

用氢氧化钠和过氧化钠分解样品, 建立了分光光度法和容量法测定稀土抛光粉中氟的含量方法, 与国家标准(GB/T 20166. 2-2012)严格的要求相比此方法操作简单、快速、结果准确。

参考文献:

- [1] 杨国胜, 崔凌霄, 谢兵, 吴文远. 氟对铈基稀土抛光粉性能的影响研究[J]. 稀土, 2016, 37(6): 80-85.
Yang G S, Cui L X, Xie B, Wu W Y. The influence of fluorine on the performance of ceria-based rare earth polishing powder[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(6): 80-85.
- [2] 肖芳, 倪文山, 毛香菊, 李贤珍, 张宏丽, 刘璐. 混合碱熔融-离子选择性电极法测定矿石中氟[J]. 冶金分析, 2015, 35(9): 77-82.
Xiao F, Ni W S, Mao X J, Li Z X, Zhang H L, Liu L. Determination of fluorine in ore by mixed alkali fusion-ion selective electrode method[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(9): 77-82.
- [3] 孙娟, 徐荣, 任兰, 陆喜红. 碱融浸取-离子选择电极法测定固体废物中的总氟[J]. 化学分析计量, 2016, 25(1): 50-53.
Sun J, Xu R, Ren L, Lu X H. Determination of total fluoride in solid waste by ion selective electrode method with alkali fusion extraction[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(1): 50-53.
- [4] 曹晴, 张艳平, 谭玉玲, 刘宇, 王洪昌, 王相凤, 张凡. 离子色谱法测定烟气中的氟和氯[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(2): 249-254.

- Cao Q, Zhang Y P, Tan Y L, Liu Y, Wang H C, Wang X F, Zhang F. Determination of fluorine and chlorine in flue gas by ion chromatography[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2017, 7(2):249-254.
- [5] 袁从慧,阮毅,邹学权,王如星. 氧瓶燃烧-离子色谱法测定铜精矿中氟[J]. *冶金分析*, 2016, 36(8):30-34.
- Yuan C H, Ruan Y, Zou X Q, Wang R G. Determination of fluorine in copper concentrate by oxygen flask combustion-ion chromatography[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(8):30-34.
- [6] 李颖娜,徐志彬,张志伟. 高温水解-离子色谱法测定铁矿石中氟和氯[J]. *冶金分析*, 2016, 36(6):23-28.
- Li Y N, Xu Z B, Zhang Z W. Determination of fluorine and chlorine in iron ores by pyrohydrolysis chromatography[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(6):23-28.
- [7] 刘春,郝茜,崔爱端. 水蒸汽蒸馏-EDTA 滴定法测定氟化镧中氟[J]. *冶金分析*, 2013, 33(7):68-72.
- Liu C, Hao Q, Cui A D. Determination of fluorine in dysprosium fluoride by steam distillation-EDTA titrimetry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(7):68-72.
- [8] 潘建忠,朱岚. 稀土氟化物中氟的测定方法研究[J]. *江西有色金属*, 2004, 18(4):36-38.
- Pan J H, Zhu L. Study on the determination of content of fluorine in rare earth fluoride [J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 2004, 18(4):36-38.
- [9] 乔永莲,沙春鹏,张敏,严鹏飞. EDTA 滴定法测定钛合金化钛液和酸洗液中氟的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(6):652-655.
- Qiao Y L, Sha C P, Zhang M, Yan P F. EDTA titrimetric determination of fluorine in chemical milling solution and acid pickling solution for titanium alloys[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2016, 52(6):652-655.
- [10] 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 C, Wang D, Chang C. Discussion on alkali fusion-spectrophotometric determination of fluorine in niobium-enriched slag [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(4):47-50.
- [11] 刘春,郝茜,崔爱端. 水蒸汽蒸馏-分光光度法测定钕镁合金中氟量[J]. *稀土*, 2014, 35(5):80-84.
- Liu C, Hao Q, Cui A D. Determination of fluorine content in Gd-Mg alloy by water vapor distillation-spectrophotometry chemical analysis method[J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(5):80-84.
- [12] 袁建,夏晨光,刘高辉,刘香英. X 射线荧光光谱法测定高氟地质样品中氟、钙等元素[J]. *铀矿地质*, 2016, 32(3):175-179.
- Yuan J, Xia C G, Liu G H, Liu X Y. Determination of F, Ca and other major elements in high fluoride concentration samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Uranium Geology*, 2016, 32(3):175-179.
- [13] 崔凌霄. GB/T 20166. 2-2012, 稀土抛光粉化学分析方法 第2部分:氟量的测定 离子选择性电极法[S]. 北京:中国标准出版社, 2013年.
- Cui L X, GB/T 20166. 2-2012. Chemical analysis methods of rare earth polishing powder-part 2: determination of fluorine content-ion selective electrode analysis [S]. Beijing:China Standard Press, 2013.

Discussion on Spectrophotometric and Volumetric Determination of Fluorine Content in Rare Earth Polishing Powder

ZHOU Kai-hong^{1, 2*}, ZHANG Li-feng^{1, 2}, ZHANG Yi-ming^{1, 2}, ZHANG Shu-jie^{1, 2}, ZHAO Jing^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

2. National Engineering Research Centre of Rare Earth Metallurgy and Functional Materials, Baotou 014030, China)

Abstract: Content of fluoride in rare earth polishing powder was determined with spectrophotometric method and volumetric method, respectively. Rare earth polishing powder sample was melted and decomposed by sodium hydroxide and sodium peroxide. Fluoride was extracted from the sample with hot water and separated from rare earth and other metal ions. Colorimetric assay was conducted based on color reaction of fluoride ion with alizarin complexone dihydrate in acetic acid-sodium acetate buffer solution with pH value 5.5 in spectrophotometer at 630 nm. And volumetric determination was carried out by adding excess lanthanum chloride standard solution into fluoride solution with pH value 2.6 to 3.0 and generating lanthanum fluoride precipitate, following EDTA titration in pH 5.5 hexamethylenetetramine buffer solution with xylenol orange as indicator. The accuracy was verified by the recovery of the two methods and the comparison of national standard method for fluoride ion selective electrode.

Key words: rare earth polishing powder; fluoride; alkali melt; spectrophotometry; volumetric method