

氟离子选择电极法测定稀土-镁中间合金中的氟*

余建平, 甘金朝, 林 燕, 胡珊玲*

(赣南师范学院 化学化工学院, 江西 赣州 341000)

摘 要:采用氟离子选择电极法测定了稀土-镁中间合金中的氟含量。稀土和镁基体对氟的测定干扰严重,以氢氧化钠将基体沉淀分离后,过量氢氧化钠造成的二次干扰需以标准加入法消除。试验确定的最终条件为,以30%氢氧化钠将基体沉淀分离,控制溶液pH值为5~6,以TISAB缓冲溶液调节溶液离子强度,由标准曲线确定一定温度下的斜率S,不使用格氏作图法,以单点标加法测定并计算合金样品中氟的含量。

关键词:稀土-镁中间合金; 氟; 氟离子选择电极; 计算法

中图分类号: O657.15 文献标识码: A 文章编号: 1004-0277(2012)03-0082-04

稀土镁合金作为性能优良的新型工程材料,其研制与生产都处于快速发展阶段,在进行合金熔炼时,稀土通常以稀土-镁中间合金的形式加入^[1,2]。而中间合金的生产可采用氟化物熔盐体系,以稀土氧化物和氧化镁为原料电解制得,该方法相对单一金属熔配法成本更低且合金成分更均匀^[3],但产品中易引入影响镁合金综合性能的杂质氟,因此需对其含量进行检测以控制产品质量。

氟的测定目前较常用的方法是氟离子选择电极法^[4-6],如稀土金属及氧化物中氟含量的测定国家标准采用格氏作图法,以氟量为横坐标,平衡电极电位为纵坐标,在HGDP离子电极用反对数坐标纸上作工作曲线来测定样品中氟含量^[7]。电解稀土-镁中间合金为研制开发的新产品,目前没有测定其中氟含量的相应分析方法,本文借鉴稀土金属及氧化物中氟含量的测定国家标准,以电解钐-镁中间合金为例,不使用反对数格氏作图法,建立了单点标加计算法测定稀土-镁中间合金中氟含量的新方法。本方法测定范围为F(%,质量分数):0.01%~0.5%。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 232型饱和甘汞电极; PF1型氟离子选择性电极; 85-2型恒温磁力搅拌器。

试剂: 氢氧化钠溶液(5%、30%); 钐溶液(40 mg/mL): 99.9%氧化钐配制,盐酸质量分数5%; 镁溶液(20 mg/mL): 99.9%金属镁配制,盐酸质量分数5%; 溴甲酚绿-二甲基黄指示剂: 取4份0.2%溴甲酚绿酒精溶液和一份0.2%二甲基黄酒精溶液混匀; TISAB溶液: 称取102 g硝酸钾、83 g醋酸钠、32 g二水合柠檬酸钠及18 mL醋酸配成100 mL溶液; 氟离子标准贮备液: 称取0.4199 g分析纯氟化钠(120℃干燥至恒重)于50 mL塑料烧杯中,加水溶解后移入100 mL容量瓶中,保存于塑料瓶中,此溶液氟含量为0.1000 mol/L,再分别将此标准溶液稀释为0.0100 mol/L、0.0050 mol/L等系列氟标准溶液。

1.2 分析步骤

称取合金样品0.5 g~0.8 g于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,加水约15 mL,逐滴加入5 mL盐酸(1+1)使样品缓慢分解,此时注意控制盐酸加入速度,避免温度过高使氟离子挥发损失。

在上述溶液中边搅拌边加入10 mL 30%氢氧化钠溶液,将溶液及沉淀移入50 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。用中速滤纸干滤后,根据样品中的

* 收稿日期: 2011-05-16

作者简介: 余建平(1962-),男,江西兴国人,学士,教授,主要从事应用化学教学与研究。

* 通讯联系人

氟含量取 5 mL~25 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 1 滴溴甲酚绿-二甲基黄指示剂,用硝酸(1+3)将溶液调至橙黄色,加入 10 mL TISAB 缓冲溶液,以水稀释至刻度,混匀。将溶液全部倒入 100 mL 烧杯中,加入搅拌子,将烧杯置于磁力搅拌器上,插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极,测定电位值 E 。

另取 0.5 mL 0.0050 mol/L (ω_F : 0.01% ~ 0.05% 时) 或 0.0100 mol/L (ω_F : 0.05% ~ 0.5% 时) 氟标准溶液于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL TISAB 缓冲溶液,以水稀释至刻度,混匀。与样品溶液同时,以单点标加法分三次再各加 0.5 mL 氟标准溶液,分别测定电位值,由标准曲线得斜率 S 。

测定样品溶液加标后的三次电位值 E_1 、 E_2 、 E_3 , 分别根据 1.3 公式计算样品中的氟含量,以三次计算结果的平均值为最终结果。

1.3 结果计算

计算公式:

$$C_x = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E/S} - 1},$$

$$\omega_F(\%) = \frac{C_x \times 50 \times 10^{-3} \times M_F \times \frac{50}{25}}{m_{\text{试样}}} \times 100\%$$

式中: C_x 为待测液中氟离子浓度, mol/L; ΔC 为加入的标准氟离子浓度, mol/L; ΔE 为加标后与待测液的电位差 ($E_i - E$), V; S 为标准曲线斜率; M_F 为氟摩尔质量, mol/g; $m_{\text{试样}}$ 为合金称样量, g; ω_F 为合金中氟质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 基体对氟测定的影响

电解稀土-镁中间合金中稀土约占 80%, 镁约占 20%, 溶液中大量存在的三价稀土离子和二价镁离子基体对溶液离子强度有影响, 进而影响到离子选择电位^[8]。为考察稀土-镁合金中基体对氟离子选择电极电位的影响情况, 以钷-镁中间合金为例, 在等浓度的氟离子溶液中, 比较含有与称样量匹配的基体溶液与不含基体溶液间的电位差值。

分别移取 1.00 mL 0.0100 mol/L 氟离子标准溶液于两个 50 mL 容量瓶中, 加 1 滴指示剂, 用硝酸(1+3)和 5% 氢氧化钠溶液调至溶液刚变为黄色, 即控制溶液酸度在 pH = 5~6 的最佳范围, 加 10 mL TISAB 缓冲溶液^[9] 结果见表 1。

由表 1 可见, 溶液中虽然加入了离子强度缓冲

溶液 TISAB, 基体元素稀土和镁对氟电极干扰仍然很大, 而稀土-镁中间合金电解时成分有一定波动, 无法在标准溶液中匹配基体, 因此测定前需将基体除去。参照国家标准^[7] 采用氢氧化钠沉淀分离基体。

表 1 稀土和镁基体对氟电位的影响

Table 1 Influence of matrixes on fluorine potential

C_F / (mol/L)	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
加入基体	0	0.4g Gd + 0.1g Mg
电位 / mV	192	305

2.2 基体分离试验

在 2.0×10^{-4} mol/L 氟离子溶液中, 加入与样品基体相匹配的 Gd 和 Mg (同表 1), 再分别加入不同量的 30% 氢氧化钠溶液, 余同分析步骤 1.2, 结果见表 2。

表 2 氢氧化钠用量对氟电位的影响

Table 2 Influence of sodium hydroxide precipitant on fluorine potential

30% 氢氧化钠溶液 / mL	5	10	20	30
电位 / mV	233	222	218	220

由表 2 可知, 30% 氢氧化钠溶液将基体分离可以明显减少基体对氟电位的干扰, 实验中发现 5 mL 氢氧化钠即可将大部分基体沉淀, 用量达 10 mL 以上时, 氟离子电位较接近, 但仍比无基体时的电位值高, 这可能是由于过量氢氧化钠产生了二次干扰, 因此用 10 mL 30% 氢氧化钠分离基体后, 还需采用标准加入法才可能将基体干扰完全消除。

2.3 标准加入法可行性试验

为验证基体分离后以标准加入法测定合金中氟含量的准确性, 用两个不同的氟电极, 在两种不同浓度的氟标准溶液中加入钷和镁基体, 余同 1.2。由 1.3 公式计算加入氟标准的回收率, 结果见表 3 及图 1、图 2。

表 3 结果表明, 不同氟电极斜率不一样, 且标准曲线斜率与标加实验曲线斜率较一致, 因此测定时需采用同一电极测定标准溶液及待测溶液; 由标加回收率可知, 基体分离后再采用标准加入法可完全消除干扰, 从而准确测定样品中氟离子的含量。

2.4 样品测定

按 1.2 分析步骤对钷-镁合金样品中氟的含量

进行了测定,由标准曲线得 $S = 0.0775$,以 1.3 计算 公式处理实验数据。结果见表 4。

表 3 标准加入法可行性实验结果

Table 3 Feasibility study on standard addition method

$C_{F-} / (\text{mol/L})$	氟电极 a(标准曲线 $S=0.0681$)				氟电极 b(标准曲线 $S=0.0757$)			
	2.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
lgC	-3.70	-3.52	-3.40	-3.30	-4.00	-3.70	-3.52	-3.40
E(V)	-0.223	-0.211	-0.203	-0.196	-0.244	-0.222	-0.208	-0.199
回收 $C_{F-} / (\text{mol/L})$	/	1.97×10^{-4}	2.04×10^{-4}	1.98×10^{-4}	/	1.04×10^{-4}	0.99×10^{-4}	1.01×10^{-4}
回收率/%	/	98	102	99	/	104	99	101

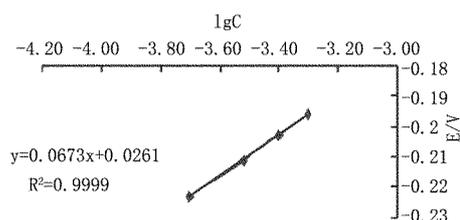


图 1 氟电极 a 标加实验曲线

Fig. 1 Recovery curve for fluorine electrode a

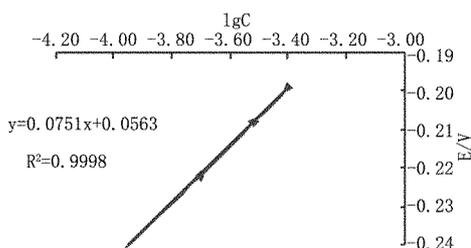


图 2 氟电极 b 标加实验曲线

Fig. 2 Recovery curve for fluorine electrode b

表 4 钆-镁合金样品测定结果

Table 4 Determination results of fluorine in Gd-Mg alloy samples

平行样	1	2	3	备注
称样量/g	0.6140	0.5067	0.5194	
E/mV	-281	-283	-281	
E_1 / mV	-258	-259	-255	F 加入量 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
$\omega_{F1} / \%$	0.016	0.018	0.021	
E_2 / mV	-246	-247	-243	F 加入量 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
$\omega_{F2} / \%$	0.018	0.019	0.018	
E_3 / mV	-239	-240	-235	F 加入量 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
$\omega_{F3} / \%$	0.019	0.022	0.019	
平均 $\omega_F / \%$	0.018	0.020	0.019	$\omega_F = (\omega_{F1} + \omega_{F2} + \omega_{F3}) / 3$

3 结论

以 30% 氢氧化钠将基体沉淀分离,控制溶液 pH 值为 5~6,以 TISAB 缓冲溶液调节溶液离子强度,采用氟离子选择电极法测定稀土-镁中间合金中的氟含量,消除了稀土和镁基体对氟的严重干扰,过量氢氧化钠造成的二次干扰需以标准加入法消除;另取该样品送有关质检部门,采用文献 7 国家标准分析方法,测定结果为 0.0172%,与本方法分析结果吻合较好。

参考文献:

- [1] 陈振华,严红革,陈吉华,等. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 张清,李全安,井晓天,等. 钇在耐热镁合金中的应用[J]. 稀土, 2011, 32(2): 71-75.
- [3] 杨素媛,张丽娟,张堡垒. 稀土镁合金的研究现状及应用[J]. 稀土, 2008, 29(4): 81-85.
- [4] 张艳茹,杨春晟,贾进锋. 离子选择性电极测定磁性材料中微量氟[J]. 材料工程, 2002, 12: 14-15.
- [5] 王虹,魏伟,苏明跃. 高压密封消解-氟离子选择电极-格氏作图法测定铁矿石中氟[J]. 冶金分析, 2007, 27(6): 48-50.
- [6] 胡丰,张永奇,龙志奇,等. 氟离子选择性电极法测定钍氟各级稳定常数[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(1): 24-28.
- [7] GB/T 12690.16-2010 稀土金属及氧化物中非稀土杂质化学分析方法第 16 部分: 氟量的测定 离子选择性电极法[S].
- [8] 王俊荣. 离子选择电极法测定氟化物过程中的质量控制[J]. 中国测试技术, 2005, 31(3): 113-114.
- [9] 周激,吴跃焕. 在酸性介质中用氟电极测定氟离子的新方法[J]. 分析实验室, 2006, 25(5): 82-84.

Determination of Fluorine in Rare Earth Magnesium Master Alloy by Fluorine Ion - selective Electrode Analysis

YU Jian-ping, GAN Jin-zhao, LIN Yan, HU Shan-ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Gannan Normal University, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Fluorine content in rare earth magnesium alloy was determined by fluorine ion - selective electrode analysis. Rare earth and magnesium intensively interfered fluorine electrode voltage. Thus sodium hydroxide was introduced to remove the matrices but causing second interference. Standard addition method was then applied to gain favorable accuracy and stability. The optimized conditions was as follows: Slope was obtained by standard curve in a certain temperature, precipitant usage was 10mL, pH value was between 5 ~ 6 and 10mL of TISAB buffer solution was used to maintain ion strength.

Key words: rare earth magnesium master alloy; fluorine; fluorine ion - selective electrode; stoichiometry

加企获资研究汽车用稀土镁合金抗腐蚀性

加拿大汽车研究组织 AUTO21 以及其赞助伙伴已经总获批 518 400 加元的资金于 Arch Biopartners 公司的科学家, 为加拿大汽车行业开展一项稀土镁合金的抗腐蚀项目。AUTO21 是加拿大政府支持的全国性汽车研究机构。

该项目研究通过加入稀土元素以及使用绿色生物有机金属涂层来加强应用于汽车上的镁合金的抗腐蚀性。项目为期两年, 于 2012 年 4 月 1 日开展。

项目旨在克服镁合金腐蚀问题以及研究稀土镁合金机械性能。

研究此项目的科学家包括 Arch 公司阿尔伯塔大学的主要科学教授 Li 和 Irvin 和瑞尔森大学的 Chen 教授以及萨斯卡彻温大学的 Szpunar 教授。

1. Li 在阿尔伯塔大学的研究团队可以使用诸如电弧熔炼、铸造、热等静压和烧结处理等不同工艺制造合金。其团队也开展了电子水平上原子结合的大量理论研究。他的团队将设计制造出一种稀土镁合金并提供相应的理论基础。

2. 阿尔伯塔大学致力于研究原用于细菌控制的一种合成肽的 Irvin 微生物学团队已经发现肽与钢铁反应可形成一种有机金属物质, 硬度更高且耐腐蚀性也更好。这对于其他金属材料也同样适合。

3. Chen 的团队可以评估诸如疲劳性能等材料机械特性。

4. Szpunar J A 博士的研究包括电化、涂层、腐蚀、质地、晶体和微结构特性。其团队将在不同的腐蚀处理过程中提供材料的特性分析和评估。使用拉曼光谱仪和 X 射线吸收近边结构谱可更好地理解抗腐蚀机制。

[半导体照明网]