

文章编号: 1003-7837(2003)02-0153-04

离子选择电极法测定铝型材厂 封闭液和废水中的氟

赖 心, 唐维学

(广州有色金属研究院分析测试研究中心, 广东 广州 510651)

摘 要: 用氟离子选择电极以多次标准添加作图法测定铝型材厂酸蚀法封闭液和废水中的氟离子, 因大量的铝与氟离子络合而带来的干扰, 可由钛铁试剂和柠檬酸根络合消除. 该法流程简单、检测快速, 相对标准偏差小于 2.0% ($n=6$), 加料回收率为 96.1%~103.4%, 最低可测定 0.1 mg/L 的氟离子.

关键词: 离子选择电极; 氟; 铝

中图分类号: O657.15

文献标识码: A

近几年, 一些铝型材厂采用酸蚀法代替碱蚀法进行铝型材阳极氧化前处理, 以降低生产成本和改善产品的品质. 酸蚀法封闭液中氟含量需严加控制, 否则将直接影响产品的质量, 且工业废水中氟含量要达到排放标准. 所以, 氟离子含量的测定对采用酸蚀法的铝型材厂尤为重要.

用蒸馏分离硝酸钍容量法或分光光度法测定氟离子, 结果准确可靠, 但分析时间较长, 手续繁琐, 不适合于在线分析, 而且硝酸钍容量法所带来的污染严重. 分光光度法应用范围较窄, 干扰较多, 灵敏度有限, 手续繁琐. 用离子选择电极法直接测定, 样品中大量的铝会与氟离子络合而干扰测定^[1]. 经过试验, 采用钛铁试剂和柠檬酸根络合试样中大量的铝, 用 1.0 mol/L 柠檬酸钠 + 20 g/L 硝酸钾作总离子强度调节缓冲剂可消除干扰, 以多次标准添加作图法^[2]可测定氟离子. 采用该法不必配制标准级差, 可减少盐类对电位的影响等带来的误差, 且手续简单、分析快速.

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

氟离子选择电极(长沙特种硬质合金工业公司); GD 型固体参比电极(核工业部北京冶化院); PXS-25 型离子活度计(上海雷磁仪器厂); 电磁搅拌器.

收稿日期: 2003-04-25

作者简介: 赖心 (1965-), 女, 广东汕头人, 大学本科, 高级工程师.

氟离子标准溶液:用优级纯氟化钠(105℃烘干2 h)配制;硝酸(1+1);氢氧化钠溶液(100 g/L);钛铁试剂(100 g/L):10 g 钛铁试剂溶于100 mL 水;总离子强度调节缓冲液(TISAB):1.0 mol/L 柠檬酸钠+20 g/L 硝酸钾;溴甲酚绿:0.1 g 溴甲酚绿溶于100 mL 体积分数20%的乙醇溶液。

1.2 分析方法

分取废水5.00~10.00 mL 或酸蚀处理过程水样1.00 mL(或根据含量稀释后再分取)于25 mL 容量瓶中,加1滴溴甲酚绿,用HNO₃(1+1)和氢氧化钠溶液(100 g/L)中和至溶液从红色刚变为黄色,然后加入5 mL TISAB 液,定容,摇匀。同时作一空白。将全部溶液移入干燥的50 mL 烧杯中,在电磁搅拌器搅拌下完成下述测试操作。插入经过活化的氟离子选择电极和参比电极,加入0.25 mL 氟离子标准溶液[废水 $\rho(\text{F}^-)=50 \text{ mg/L}$,酸蚀处理过程水 $\rho(\text{F}^-)=1000 \text{ mg/L}$],读取电位值,连续加入0.25 mL 氟离子标准溶液三次,并依次记录稳定的电位值。

1.3 数据处理

根据格兰氏作图法原理^[1],以加入标准溶液的体积 V_x 为横坐标, $(V_x+V_s) \cdot 10^{E/S}$ 为纵坐标,用计算机作图,进行线性回归,在纵坐标为零处,求得 V_s ,空白为 V_0 。根据 $C_x = -C_s V_s / V_x$,可求得样品中氟离子的含量(mg/L):

$$\rho(\text{F}^-) = \frac{(V_s - V_0) \cdot C_s \cdot V_s}{V_x} \quad (1)$$

式(1)中: V_s 为每次加入标准溶液的体积(mL),是测定时体积的1%; C_s 为加入标准溶液的质量浓度(mg/L); V_x 为分取样量(mL)。

2 结果与讨论

2.1 干扰及消除

样品中大量的铝与氟形成难离解的络合物,影响氟离子总浓度的测定,使测定结果偏低。25 mL 测定溶液中含5.0 mL TISAB 只能掩蔽不足2 mg 的 Al^{3+} ,而试样液中 Al^{3+} 含量高达每毫升几十毫克,TISAB 中的柠檬酸钠不能完全抑制 Al^{3+} 的干扰^[2],但可加入钛铁试剂联合掩蔽^[3]。按1.2方法制备三组各25 mL 溶液:(1)原液;(2)加入5.0 mL TISAB;(3)加入5.0 mL TISAB 及5.0 mL 100 g/L 钛铁试剂。分别测其电位值,以电位对铝离子浓度作图,相应得图1中曲线1,2,3。曲线3表明,25.00 mL 溶液中含5.0 mL TISAB 及5.0 mL 100 g/L 钛铁试剂可以消除铝的干扰,电位基本恒定。

2.2 溶液酸度的影响

氟离子选择电极的pH 范围通常为5~7,当 $\text{pH} > 7$ 时, OH^- 严重干扰测定^[1]。在铝离子-TISAB 体系中酸度的影响如图2所示。图2表明,在此体系中pH 在6~8之间对测定结果基本无影响。实际分析中取pH 为7,用溴甲酚绿作指示剂。

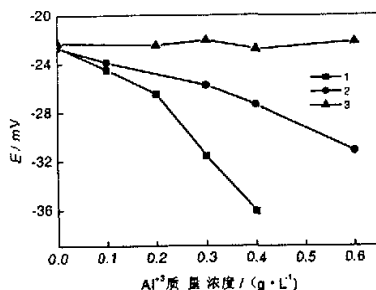


图1 Al^{3+} 浓度对电位的影响

Fig. 1 Effect of Al^{3+} concentration on potential

2.3 温度的影响

离子选择电极在线性响应范围内,温度是影响能斯物因子的主要因素.为使测定准确,应保持测定溶液温度恒定(室温).

2.4 TISAB 加入量的影响

TISAB 溶液的作用在于减少离子强度变化的影响,消除杂质的干扰,维持溶液的 pH 稳定.按 1.2 方法取一组溶液,用 $\text{HNO}_3(1+1)$ 调节 pH 后,分别加入 0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0 mL 的 TISAB 溶液及 5.0 mL 100 g/L 钛铁试剂,水定容 25 mL,摇匀,测定电位值.结果如图 3 所示.由图 3 可见,TISAB 加入量大于 4.0 mL 时,电位趋于稳定.实际分析中采用 25 mL 试液中加 TISAB 5.0 mL.

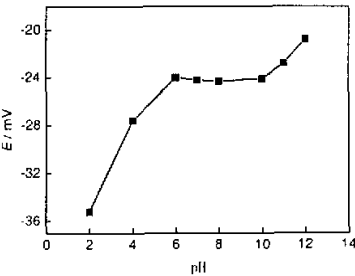


图 2 pH 对电位的影响
Fig. 2 Effect of pH on potential

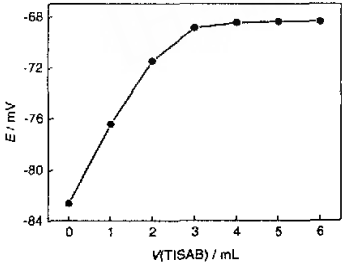


图 3 TISAB 加入量对电位的影响
Fig. 3 Effect of TISAB on potential

2.5 实际样品测定的精密度

按 1.2 分析步骤对实际样品测定,结果列于表 1.

表 1 样品分析结果($n=6$)
Table 1 Analysis of the samples

样品	测得 $\rho(\text{F}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值 $\rho(\text{F}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对标准偏差/%
废水	3.69, 3.75, 3.75	3.76	1.2
010422	3.75, 3.81, 3.81		
酸蚀水	662.5, 670.0, 670.0	673.3	1.2
010425	675.0, 675.0, 687.5		

2.6 加料回收试验

取 4 份试样,分别加入不同量的氟离子标准溶液,按 1.2 分析手续进行测定,结果列于表 2.

表 2 加料回收试验结果
Table 2 Results of addition recovery test

样品	原液中 $m(\text{F}^-)$ / μg	加标量 $m(\text{F}^-)$ / μg	测得结果 $m(\text{F}^-)$ / μg	回收率/%
废水	37.6	40.0	41.36	103.4
酸蚀水	134.7	100.0	102.8	102.8
酸蚀水	336.6	300.0	288.4	96.1
酸蚀水	673.3	700.0	676.7	96.7

3 结 论

用钛铁试剂络合大量的铝以消除其干扰,用 1.0 mol/L 柠檬酸钠+20 g/L 硝酸钾作为 TISAB,用氟离子选择电极以多次标准加入作图法测定铝型材厂阳极氧化前酸蚀法封闭液及废水中的氟(实际应用中常用的标准比较法也是可行的)。此法的加料回收率为 96.1%~103.4%,相对标准偏差小于 2.0% ($n=6$)。本方法流程简单、检测快速、结果准确。

参考文献:

- [1] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990. 366.
- [2] 黄德培,沈子琛,吴国梁,等. 离子选择电极的原理及应用[M]. 北京:新时代出版社,1982. 242-243, 256-261, 282-290.
- [3] 吴克义. 离子选择电极测定铝中微量氟[J]. 分析试验室,1990,64(2):9.

Determination of fluorine in sealing liquid and wastewater of aluminum shapes processing with ion selective electrode

LAI Xin, TANG Wei-xue

(Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Fluorine in sealing liquid and wastewater of aluminum shapes processing is determined by the standard addition method with a fluorine selective electrode. Interference of aluminum can be eliminated by addition of tiron and citric acid complexing Al^{3+} . The proposed method is simple in operation and fast in determination, with a relative standard deviation less than 2% and standard addition recovery of 96.1%—103.4%. The method can determine fluorine in a quantity as low as 0.1 mg/L.

Key words: ion selective electrode; fluorine; aluminum