

离子选择性电极测定磁性材料中微量氟

Determination of Micro-fluorine in Magnetic Materials by Ion-selective Electrode

张艳茹, 杨春晟, 贾进铎 (北京航空材料研究院, 北京 100095)
ZHANG Yan-ru, YANG Chun-sheng, JIA Jin-duo
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 利用离子选择性电极建立了一种氟的分析测定方法, 应用氟离子选择电极对合金中的氟进行实验, 并对样品及合成试样进行测定, 该方法测量范围宽、简便、快速、准确, 获得了令人满意的结果。
关键词: 离子选择电极; 磁性材料; 氟
中图分类号: O657.15 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 12-0014-02

Abstract: The analytical method of fluorine in magnetic materials by the ion-selective electrode was studied. Experimental conditions and instrument parameters were optimized. The test sample were analyzed. The method is convenient, fast, accurate, and it has wide analytical range.
Key words: ion-selective electrodes; magnetic materials; fluorine

磁性材料近年来应用广泛, 国际市场需求增长迅速。氟是磁性材料中的有害杂质, 它的存在会对合金的质量产生影响, 必须严格控制^[1-3]。本研究应用氟离子选择电极对合金中的氟进行了条件实验, 并对样品及合成试样进行了测定, 方法简便、快速、灵敏、准确, 结果令人满意。

1 实验方法

1.1 试剂

硝酸, 乙二胺四乙酸二钠 (简称 EDTA) 溶液: 50g/L; 氢氧化钠溶液: 200g/L; 氟标准溶液 A: 1.00mg/mL; 氟标准溶液 B: 0.02mg/mL。总离子调节剂: 将 69.6g 柠檬酸三钠, 20g 硝酸钾溶于 900mL 水, 用 (1+1) 硝酸调节 pH=6, 稀释至 1L。

1.2 仪器

数字式离子计 (PXJ-1B); 氟离子选择性电极; 饱和甘汞电极 (参比电极); 磁力搅拌器。

1.3 分析方法

将 0.2000g 试样置于 100mL 烧杯中, 加入 2mL 硝酸溶解后, 加入 10mL 的 EDTA 溶液, 加入 20mL 总离子调节剂, 用氢氧化钠溶液调节试液 pH=6。用氟离子选择电极测量试液的电位, 从工作曲线上查得试样氟的质量。

1.4 工作曲线制备

称取 0.2000g 同一试样数份, 分别加入 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL 氟标准溶液 B, 以下按分析步骤进行, 按能斯特方程计算试样中氟的含量。

以 $m_x + 0.02$, $m_x + 0.04$, $m_x + 0.06$, $m_x + 0.08$, $m_x + 0.10$ mg 为横坐标, 以电位值为纵坐标, 于半对数坐标纸上绘制工作曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 电极电势读数稳定时间的选择

实验证明, 在 2min 左右, 离子计读数的电势变化小于 0.1mV/min, 这时候可以记录电势数值。

2.2 基体元素的干扰及消除

钕对测量氟的干扰及消除

在 6 个 100mL 烧杯中, 准确加入 3.00mL 氟标准溶液 (10.0 g/mL) 6 份, 按表 1 加入不同试剂, 结果也列于表 1。

表 1 元素钕对氟的干扰
Table 1 Interference of Nd with fluorion

编号	0	1	2	3	4	5
加入钕量/mg	0.0	6.0	18.0	30.0	42.0	54.0
两种都不加, 电位/mV	294.9	307.2	439.6	451.6	461.2	469.1
加 EDTA, 电位/mV	306.2	309.0	308.2	307.9	305.3	305.7
加 TISAB, 电位/mV	303.1	302.9	302.4	303.6	303.9	302.2
两种都加, 电位/mV	303.6	303.4	302.4	302.8	303.8	303.1

表 1 表明, 由于元素钕对 F^- 的掩蔽, 使 F^- 含量降低, 电位增高, 使测得的含量结果偏低, 而且电极电位不稳定。加入 EDTA 后, 试液的电位值降低, 且趋于一致, 并消除了钕对氟的干扰。两种溶液同时加入, 效果更好。
铁对测量氟的干扰及消除与钕相同。

硼对测量氟的干扰及消除

由于元素硼与氟可能形成氟硼酸根离子，对 F⁻ 造成掩蔽，影响测量结果，所以在不加 EDTA，不加 TISAB 的情况下测量结果很不稳定。加入 EDTA 后和 TISAB 后，测得的含量结果基本上变化不大，可以认为元素硼对 F⁻ 的掩蔽几乎全部被消除，其中机理尚有待于进一步研究。

元素钴对 F⁻ 的测量基本无影响。

2 3 EDTA 加入量的选择

称取 0 2000g 同一试样数份，加入不同量的 EDTA (50g/L)。结果表明，加入 EDTA 后，对基体中钕、铁等金属离子的干扰起到了掩蔽作用。加入 EDTA 5mL 以上试液的电极电位趋于一致，实验中选择加入 10mL EDTA。

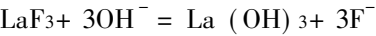
2 4 TISAB (总离子调节剂) 加入量的影响

称取 0 2000g 同一试样数份，加入不同量的 TISAB，结果表明，实验中加入 TISAB 后，电位值有所下降，证明 TISAB 不仅对溶液中干扰离子起到了掩蔽作用，而且稳定了溶液中的总离子强度，使氟离子的活度接近，测量结果比较稳定。

2 5 最佳 pH 值的选择

称取 0 2000g 同一试样数份，调 pH 值为 3 5, 4 0, 4 5, 5 0, 5 5, 6 0, 6 5, 7 0, 7 5, 8 0, 8 5。其余步骤按分析方法进行。

结果表明，pH 值较高时，电位偏低。pH 值较高时，由于氟离子选择性电极的敏感膜是 LaF₃ 单晶，主要干扰离子是 OH⁻，原因可能是在膜表面产生如下反应：



电极物质发生变化产生的影响造成了测定的正干扰。

pH 值较低时，电位偏高，因为在较高酸度时，由于 F⁻ 形成了 HF₂⁻ 而降低了 F⁻ 的活度，使测定的 F⁻ 活度偏低。因此测定 F⁻ 时需控制试液 pH 值在 5 ~ 6 之间，试验选择调节 pH= 6 时测量。

2 6 回收率的实验

2 6 1 确定试料中氟的含量

实验方法：称取 0 2000g 同一试样 (0001, 0002, 0003) 数份，分别加入 10 0 g/mL F⁻ 标准溶液 2 00, 4 00, 6 00, 8 00, 10 00mL，以下按分析步骤进行。

按能斯特方程计算原始试样中氟的含量， $m_x(0001) = 0\ 0019\text{mg}$, $m_x(0002) = 0\ 0018\text{mg}$ ，结果为： $m_x(0003) = 0\ 0020\text{mg}$ 。

2 6 2 加入试料总量的 0 03% 的 F⁻ 计算回收率

称取试样数份，分别加入 10 0 g/mL F⁻ 标准溶

液 2 00 mL，以编号 0001, 0002 的加入曲线为标准曲线，按分析步骤进行，结果如表 2。

表 2 加入 0 03% F⁻ 试样回收率

Table 2 Recoveries of fluorion

编号	0001	0001	0001	0001	0002	0002	0002	0002
应回收/ g	61 9				61 8			
实回收/ g	61 1	61 0	59 1	64 2	59 1	61 1	58 8	60 3
回收率/ %	98 7	98 5	95 5	103 7	95 6	98 9	95 1	97 6

结果证明：回收率在 95 1%~ 103 7% 之间。

2 7 精密度的实验

称取试样数份，分别加入 10 0 g/mL F⁻ 标准溶液 2 00 mL，以编号 0003 的加入曲线为标准曲线，按分析步骤进行，结果如表 3。

表 3 加入试料总量的 0 030% 的 F⁻ 的精密度

Table 3 Precision of fluorion

编号	0003	0003	0003	0003	0003	0003	0003	0003
应回收/ g	62 0							
实回收/ g	59 5	62 4	60 8	60 9	62 8	63 8	63 1	59 9
回收率/ %	96 0	100 6	98 1	98 2	101 3	102 9	101 8	96 6
RSD/ %	2 40							

实验证明，加入试料总量的 0 030% 的 F⁻ 时，精密度 RSD< 10%。

3 结论

本分析方法适用于磁性材料中氟的测定。可测氟含量范围 0 01% ~ 0 05%，实验中加入适量的 EDTA 和适量的 TISAB，可降低金属离子的干扰，且可调节溶液中总离子强度，测量电位稳定。经酸度试验，试液测量时最佳 pH= 6。回收率达 95 0% ~ 105 0%，相对标准偏差小于 10 0%。该方法设备简单，快速，准确，满足科研生产的需要。

参考文献

[1] 苑光武 实用化学分析 [M] 北京：石油工业出版社，1999
[2] 金文睿，魏继中，王新省，等 定量化学分析 [M] 济南：山东大学出版社，1999
[3] 许晓文，杨万龙，沈含熙 定量化学分析 [M] 天津：南开大学出版社，1999

收稿日期：2001-11-08；修订日期：2002-08-08
作者简介：张艳茹 (1977-)，女，助工，联系地址：北京 81 信箱 19 分箱 (100095)。