

# 加入标准Gran作图法测定炉渣中铝

## 氟离子选择电极的应用

洛阳耐火材料研究所物化室 李露明 李懋良

通常在应用EDTA法测定炉渣中铝时，需进行烦琐的分离手续，当铝含量较低时，分离更加困难。尤其对于含氟炉渣尚需事先除氟，否则将由于氟与铝络合，导致分析结果不准确。

随着离子选择电极技术的迅速发展，其应用范围也在不断扩大。应用氟电极作指示电极间接测铝的方法，国内陆续报导了预选电位法<sup>[1,2,3]</sup>，由于无需烦琐的分离手续，因而

表现出它独特的优越性。

我们也曾根据兄弟单位的经验，以氟电极作指示电极，在标准铝比较下，采用预选电位法测定过炉渣中的铝，确实感到简便。但发现测定含氟炉渣时，若不事先除氟，则由于本身所含氟与铝的络合，至使测定结果偏低，当氟含量高达一定程度时，甚至出现了试液的电位值在滴定之前就已低于预定电位值而无法再滴定的情况；此外，滴定速度还不够理想，特

别是在测定低含量的铝时，往往需要花费较长时间等待电位值达平衡，因而也感到有一定的局限性。为此，我们采用加入标准Gram作图法进行试验，即外加一定量的氟使之与铝定量络合并过量，然后测定过量氟存在下相应的电位值。这样，对于含氟炉渣则不必事先除氟，可将其视为测铝时的外加氟用以校正氟标液的体积，从而测得铝量。此外，本法所用氟标液的浓度比预选法大得多，并且是过量地加入试液中，这样就使氟与铝的络合反应速度加快，测定时电位值平衡也快。试验表明，本法既简便、又快速，而且无论样品中是否含氟以及含氟量的高低，均能准确测出铝量，克服了上述局限性。

## 一、实验部分

### (一) 测定方法

#### 1. 方法要点：

在PH3.8条件下，控制一定的离子强度，氟与铝基本上以 $AlF_2^+$ 形式络合[1, 2, 5]。用已知的标准铝作比较，选择适当浓度的氟化钠标准溶液，分别逐次加入体积为100毫升的样品溶液及标准铝溶液中，每次加1毫升，加至将铝全部络合并过量，分别测定氟过量后每次相应的电位值，在HDGP离子电极用反对数坐标纸上作图，所得直线在横轴上的截距即与铝络合的氟量，以标准铝所消耗的氟量作比较，从而求得样品中铝量。

#### 2. 仪器及试剂：

##### (1) 仪器：氟离子选择电极

饱和甘汞电极

PZ8型直流数字电压表

DZ—1型滴定装置

PH计

10毫升微量滴定管

##### (2) 作图纸：HDGP离子电极用反对数坐标纸(湖南大学化工系电极组提供)

421号半对数坐标纸。

(3) 试剂及配制：所用试剂均为优级纯或分析纯。

① 氟化钠标准溶液(1毫升含氟2毫克)的配制：准确称取在105℃烘2小时后的氟化钠4.4207克，用水溶解，移入1000毫升容量瓶中，准确稀释至刻度，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。所需其他稀浓度的氟标液则由此标液稀释而得。

② 三氧化二铝标准溶液(1毫升含三氧化二铝1毫克)的配制：准确称取纯金属铝片0.5292克，放入塑料烧杯中加水20毫升，再加20%氢氧化钠30~50毫升(必要时在水浴上加热)使其溶解，冷却后倒入600毫升玻璃烧杯中，用浓盐酸酸化，移入1000毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。所需其他稀浓度的铝标液均由此标液稀释而得。

#### ③ 离子强度调节和PH缓冲液：

i) 称取4.92克无水乙酸钠和14.4克氯化钠，溶于水中，加入17.3毫升冰醋酸，用水稀释至1000毫升。此溶液PH值为3.8，离子强度为0.3(以下简称缓冲液I)。

ii) 称取294.1克柠檬酸钠( $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ )和20.2克硝酸钾，溶于水中，稀释至1000毫升。此溶液PH值为6.5左右(以下简称缓冲液II)。

#### ④ 抗坏血酸：10%水溶液。

⑤ 乳酸：10%水溶液。⑥ 氢氧化钠：10%水溶液。

#### ⑦ 盐酸：1:1, 1:5。

#### 3. 测定手续：

(1) 样品的处理：称取于105℃烘干的试样0.2克于镍坩锅中，加入2克固体氢氧化钠及1克过氧化钠，放入高温炉中，初以低温，逐渐升高温度至650℃左右熔融，待试样分解完全后，取出冷却。用热水将熔块浸取于250毫升烧杯中，加入1:1盐酸25毫升，于电炉上小火加热并煮沸，待熔块全部溶解后取下冷却，移入100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，即为未知液。同样准备空白液一份。

(2) 氟的初测:

移取未知液10毫升于150毫升烧杯中，加入10%抗坏血酸1毫升(若黄色不退可适当增加)，用水稀释至50毫升左右，加入缓冲液I 5毫升(若试液中 $Al_2O_3$ 量超过5毫克时，需增加用量，以便充分掩蔽铝)，借助PH计，用10%氢氧化钠及1:5盐酸调节PH值为6.5，然后转移到100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，全部倾出于原烧杯中，插入氟电极和饱和甘汞电极，在电磁搅拌器搅拌下，用PZ8型直流数字电压表测定其电位值，将所得电位值对照氟电极在同样离子强度及PH值下的电位值—氟含量曲线，初步估计试液中的氟量，若氟量甚微，对铝的测定结果影响不大时，可忽略不计，若氟量不能忽略时，则需准确测定(铝与氟的络合克分子比为1:2时，其重量比约为1.34，因此，氟对铝的影响可由 $F\% \times 1.34 = Al_2O_3\%$ 初略估算)。

电位值—氟含量曲线的绘制:

分别取0.002, 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 1, 2毫克氟，按上述操作分别测定其平衡电位值，然后在半对数坐标纸上，以氟的毫克数为对数坐标，相应的毫伏值为厘米坐标作图(对于同一支氟电极，所得曲线可使用较长时间，不必每次都作)，如图1所示。

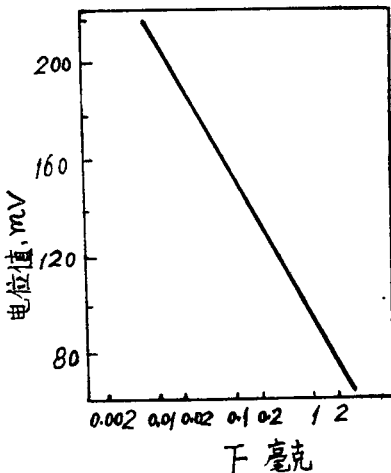


图1 电位值—氟含量曲线示意图

(3) 氟的准确测定:

使用DZ—1型滴定装置，配以10毫升微量滴定管，选用“手动”滴定开关，在不断搅拌下，向上述试液中准确加入氟化钠标准溶液(其浓度为试液中氟的40~100倍为宜)，每次加入1毫升并读取其平衡电位值，共加4~5次。同时取空白液一份，按同样方法测定各次电位值。然后在HDGP反对数坐标纸上，以加入氟标液的毫升数为横坐标，相应的毫伏值为纵坐标作图(如图2所示)，分别查出未知液及空白液直线在横轴上的截距，按下式计算:

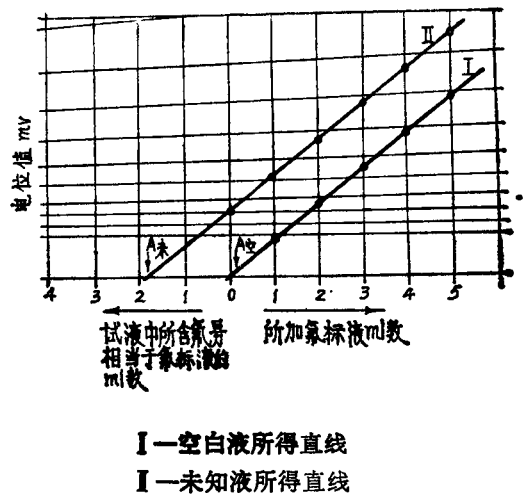


图2 加入法测氟作图示意图

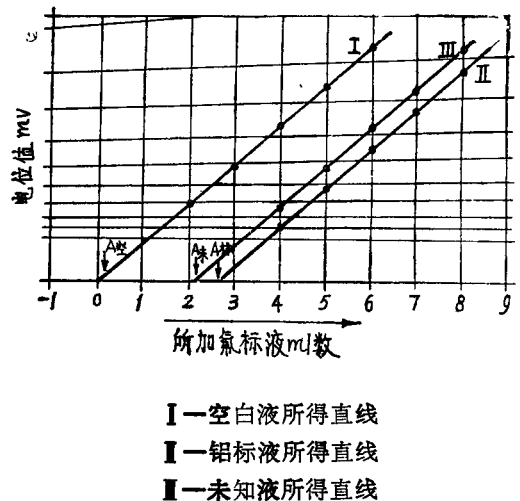


图3 加入法测铝作图示意图

$$F\% = \frac{(A_{未} - A_{空}) \times C_F \times \phi}{W \times 1000} \times 100$$

式中：A<sub>未</sub>——未知液直线在横轴上的截距

A<sub>空</sub>——空白液直线在横轴上的截距

C<sub>F</sub>——氟化钠标准溶液的浓度(氟毫克/毫升)

W——试样重(克)

φ——未知液总体积为分取体积的倍数。

(4) 三氧化二铝的测定：

吸取未知液10毫升，空白液10毫升以及取适当量铝标液(接近于所取未知液中铝含量)，

分别置于150毫升烧杯中，加入10%抗坏血酸1毫升(若黄色不退可适当增加)，10%乳酸1毫升，用水稀释至60~70毫升，加入缓冲液I 5毫升，借助PH计，用10%氢氧化钠及1:5盐酸调节PH值至3.8，移入100毫升容量瓶中，用水稀释至刻线，摇匀，然后全部倾出于原烧杯中，按空白液、铝标液、未知液的顺序，分别按下法测定：

将盛试液的烧杯置于DZ—1型滴定装置上，插入与PZ8型直流数字电压表相连接的氟电极及饱和甘汞电极，使用“手动”滴定开关，在不断搅拌下，从10毫升微量滴定管中，将适当浓度的氟化钠标液(其克分子浓度为未知试液中铝的40~100倍为宜)，依次加入溶

共存离子的影响试验

表1

加入三氧化二铝量 (毫克)	共存离子			测得三氧化二铝量 (毫克)	误差
	名称	加入形式	加入量(毫克)		
5.000	Si <sup>4+</sup>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	10.000	5.062	+0.062
1.000	"	"	10.000	1.007	+0.007
0.500	"	"	5.000	0.501	+0.001
0.200	"	"	5.000	0.211	+0.011
0.100	"	"	10.000	0.116	+0.016
5.000	Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	10.000	4.995	-0.005
1.000	"	"	10.000	1.015	+0.015
0.100	"	"	5.000	0.095	-0.005
5.000	Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	10.000	4.990	-0.010
1.000	"	"	20.000	0.963	-0.037
0.100	"	"	5.000	0.099	-0.007
5.000	Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	5.000	5.000	+0.000
*5.000	"	"	5.000	5.021	+0.210
1.000	"	"	5.000	0.094	-0.006
**1.000	Ti <sup>4+</sup>	TiCl <sub>4</sub>	1.000	0.930	-0.070
1.000	"	"	1.000	0.980	-0.020
0.500	"	"	0.100	0.501	+0.001
0.100	"	"	1.000	0.099	-0.001
1.000	Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.535	0.099	-0.001
0.100	"	"	5.535	0.105	+0.005
0.100	Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	2.000	0.102	+0.002
0.100	Cr <sup>6+</sup>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.910	0.102	+0.002
1.000	BO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.000	1.020	+0.020

\* 铁未经抗坏血酸还原，回收结果偏高。

\*\* 钛未经乳酸掩蔽，回收结果偏低。

液中，每次加入1毫升，让其反应片刻，如此一次次地加至溶液中的铝全部被络合，即能读出较为稳定的电位值时，再加4~5次，并分别读取过加时各次的平衡电位值。然后在HDGP反对数坐标纸上，以所加氟标液的毫升数为横坐标，相应的毫伏值为纵坐标作图（如图3所示）。查出各直线在横轴上的截距，按下式计算：

$$Al_2O_3\% = \frac{(A_{未} + A'_{未} - A_{空}) \times G}{A_{标} - A_{空}} \times \frac{\phi}{W \times 1000} \times 100$$

式中：

G——所取铝标液中三氧化二铝的毫克数。

A<sub>未</sub>——未知液直线在横轴上的截距。

A'<sub>未</sub>——未知液中所含氟量相当于氟化钠加入液的毫升数。

A<sub>标</sub>——铝标液直线在横轴上的截距。

A<sub>空</sub>——空白液直线在横轴上的截距。

W——试样重（克）。

φ——未知液总体积为分取体积的倍数。

### （二）共存离子的影响：

考虑到炉渣中含有若干其它元素，因此我们着重进行了常见共存离子中铝的回收实验。其结果列于表1。

从表1可见，大量Si<sup>4+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、

Ni<sup>2+</sup>，少量Mn<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup>及PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>对测定基本上无影响。Fe<sup>3+</sup>对测定有影响，但在加入抗坏血酸使之还原后，可消除其影响。Ti<sup>4+</sup>导致结果偏低，据资料介绍乳酸是铁的强络合剂，但乳酸与铝亦有些作用，而影响终点电位，我们在标准铝溶液中也加入同量乳酸，使标准铝溶液和待测液成份趋向一致。实验表明，这样既能起到掩蔽铁的作用，又能免除乳酸的影响，适当乳酸的存在，尚可加快反应速度。

## 二、实际应用

我们测定了部分含氟及不含氟炉渣标样中的铝含量，其结果列于表2。

各标样实测结果 表2

标样编号及名称	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %			F%
	本法测得值*	标准值	误差	标准值
BHO128平炉渣	2.50	2.56	-0.06	—
6853电炉渣	5.60	5.62	-0.02	5.54
BHO127高炉渣	11.43	11.13	+0.30	—
BHO126电炉渣	13.84	13.89	-0.05	0.41
7112锰渣	14.85	15.16	-0.31	—

\*表中各值均为3次以上测定结果平均值

含氟5.54%的6853电炉渣标样多次测定结果见表3。

表3

测 得 值										标准值
1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均	
5.77	5.44	5.37	5.27	5.93	5.49	5.85	5.48	5.78	5.60	5.62

以上结果表明，应用本法测定含氟以及不含氟炉渣中的铝，所得数据基本稳定、准确，其误差均能满足对炉渣分析的要求。

## 三、讨论

1.采用本法，试样经碱分解，酸化后，不

需任何分离手续，即可直接测定铝。剩余试液，尚可用于其它某些成份的分析，大大简化了炉渣的分析手续。

2.采用加入标准Gran作图法测铝，使络合反应在过量氟存在下进行，同时测量过量氟存在下电极的平衡电位值，这不仅使铝与氟的络合反应速度加快，而且也使电极响应快，电

位平衡时间显著缩短,从而加快了测定速度。对于含氟炉渣,通过用本身所含氟量对所加入氟标液的体积进行校正后,仍可获得较为准确的结果,弥补了预选电位法之不足。

3.所用仪器简单,操作简便。实验表明,所得数据基本稳定,准确度亦能满足对炉渣分析的要求。

4.在应用本法时,应注意所加氟标液的浓度必须选择适当。本试验认为,其克分子浓度加入液为待测液的40~100倍为宜,其中倍数较小者测量准确度比倍数较大者为高。以测定6853电炉渣标样中的氟为例,选用不同浓度的加入液测得结果如表4。

在实际测量时,可根据具体情况 进行 选

表4

标准值 F%	加入液为待测液浓度的100 倍时测得值					加入液为待测液浓度的40-60 倍时测得值				
	5.54	5.64	5.78	5.78	5.74	6.11	5.57	5.49	5.60	5.49
误差	+0.10	+0.24	+0.24	+0.20	+0.57	+0.03	-0.05	+0.06	-0.05	-0.05

择。但必须注意,在测定低含量氟时,所选加入液浓度不能低于电极的有效测定区间,而在测铝时,必须控制总加入量在10毫升以内,因为HDGP反对数坐标纸允许的最大加入量是10毫升。

5.本法系比较法,据资料介绍<sup>[1]</sup>, $AlF_2^+$ 络离子在溶液中的离解程度又与铝量的多少有关,因此为使测定条件尽量趋于一致,所取标准铝量应尽可能与样品含量相接近,以提高分析的准确度。

#### 参考资料

- 1.中国科学院上海冶金研究所,分析化学(3) 169 (1975)
- 2.冯德音、于天丰,白银有色金属公司矿冶研究所,矿物情报(1) 9 (1975)
- 3.威堡堰机车车辆厂等,理化检验(3) 16 (1976)
- 4.湖南大学化工系电极组,HDGP离子电极用反对数坐标纸使用说明。
5. B. Jaselskis and M. K. Bandemar, Anal. Chem, 41 (6) 855 (1969)