

# 氟离子选择电极法测定氟化锂含量

张卫江,王祥梅,徐 姣\*  
(天津大学化工学院,天津 300072)

**摘要:** 国标 GB/T 22660—2008 中规定了氟化锂含量的测定方法,但是其操作复杂,测定耗时长,误差大。笔者利用氟化锂溶于硝酸的特性,使用氟离子选择电极测定溶解于硝酸中的氟含量,进而得出氟化锂的含量。

**关键词:** 氟离子选择电极;氟化锂;硝酸

**中图分类号:** O657

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)12-0165-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.045

## Fluoride ion selective electrode method for determination of the content of lithium fluoride

ZHANG Wei-jiang, WANG Xiang-mei, XU Jiao\*

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** In GB/T 22660—2008, a method for determination of the content of lithium fluoride is presented. However, its operations are complex, time-consuming and with large error. Based on the solubility characteristic of lithium fluoride in nitric acid, a new method for determination of the content of lithium fluoride is established by using fluoride ion selective electrode.

**Key words:** fluoride ion selective electrode; lithium fluoride; nitric acid

在陶瓷工业中,氟化锂可以降低窑内烧结温度,缩短烧结时间,提高陶瓷耐热、耐磨、耐腐蚀性能,增加陶瓷器具表面光泽度;金属焊接和盐熔化学工艺中,可与硼酸盐、氯化物和其他氟化物共同作助溶剂;在航天技术中,被引进作储存太阳辐射热能的载热剂;高纯氟化锂制成的氟化玻璃棱镜,可用于分光光度计和 X 射线单色仪;在高温蓄电池中,是电解质的组分之一<sup>[1-2]</sup>。不同用途的氟化锂,其纯度也不尽相同,目前氟化锂含量的测定方法主要依据国标 GB/T 22660—2008 中的规定<sup>[3]</sup>。然而该方法需将氟元素转化为氟化氢,通过蒸馏的方法将氟化氢分离出来,然后以茜素磺酸钠和次甲基蓝为指示剂,用硝酸钍溶液标定。此方法的工艺复杂,并且氟化氢收集过程误差较大。笔者提出了新的测定方法——氟离子选择电极法。通常氟化锂难溶于水,不溶于醇,但溶于强酸,如硝酸、硫酸<sup>[4]</sup>,利用氟化锂的溶解特性可配置一定浓度的硝酸溶液用于溶解氟化锂,利用氟离子选择电极测定氟离子,通过测定氟离子的浓度,进而得到氟化锂的纯度。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

氟化钠为优级纯;氟化锂、氯化钠、硝酸、柠檬酸

钠、冰醋酸、氢氧化钠均为分析纯;蒸馏水电导 $\leq 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。上海仪电科学仪器股份有限公司生产的 PF-1-01 型氟离子选择电极和 PHS-25 型雷磁数字式 pH 计;哈纳沃德仪器有限公司生产的 HI253 型离子计;北京市永光明医疗仪器厂生产的 DZKW 型恒温水浴锅。

### 1.2 测定基本原理和方法<sup>[5]</sup>

样液中的游离态氟离子( $\text{F}^-$ )与氟电极上的氟化镧( $\text{LaF}_3$ )单晶膜表面上的氟离子产生选择性电化学反应,使两相界面上的电荷分布发生变动, $\text{LaF}_3$ 单晶膜的内外两面产生电位差,用离子计测得该电位值。因电位值随试液中氟离子浓度的对数改变而变化的规律符合 Nernst 方程,因而通过测量电位值可计算出试液中的氟离子浓度。

氟离子的活度随试液的本底离子浓度变化,为确保检测准确性,应使待测试样与标准系列样品之间的总离子强度基本一致,从而控制活度系数对测定的影响。氟离子电极只能感应游离态的氟离子( $\text{F}^-$ ),对金属-氟络合态的氟不能感应。因此应加入能与金属离子结合置换出氟离子的试剂,如柠檬酸、乙酰丙酮等。氟离子电极也不能感应 HF 态的氟。由于当 pH 比较低时,氟离子以 HF 的形式存在;pH > 5 时,氟完全离子化;pH 较大时,氟电极对

$\text{OH}^-$  也有感应,当  $\text{OH}^-$  浓度大于 10 倍  $\text{F}^-$  浓度时,  $\text{OH}^-$  会干扰测定,因此要调节试液的 pH 维持在 5 ~ 6 范围内。为解决上述 3 个问题,在电极测量中常需加入由金属络合剂、惰性电解质及 pH 缓冲液所组成的总氟离子强度调节剂 (TISAB),以消除离子强度、金属离子以及 pH 对测定结果的影响。

### 1.3 溶液配置方法

(1) TISAB 试剂配制<sup>[5]</sup>:称取氯化钠 58 g,柠檬酸钠 12 g,溶于 800 mL 蒸馏水中,再加入冰醋酸 57 mL,用 6 mol/L NaOH 溶液调节 pH = 5 ~ 6,定容至 1 000 mL。

(2) 0.05 mol/L 氟化钠标准溶液的配制:使用分析天平称取优级纯氟化钠 1.05 g,溶解于去离子水中,并定容至 500 mL 容量瓶中。

(3) 样品含氟量的测定:将固体样品溶于硝酸中,移取 25 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中,定容至刻度线。然后从容量瓶中移取 10 mL 样液到比色管,加 5 mL 的 TISAB,稀释到 50 mL 刻度线,用氟离子选择电极测定电位值。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 标准曲线

取不同体积的 0.05 mol/L 的氟化钠标准溶液于比色管中,加 5 mL 的 TISAB,调节 pH,然后稀释到 50 mL,配成不同浓度的标准溶液,用氟离子选择电极从低浓度到高浓度逐一测定,测定的电势数值如图 1 所示。

经线性拟合得到氟离子标准曲线方程为:

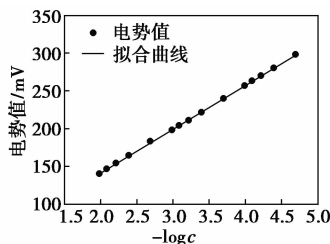


图 1 氟离子标准曲线

$y = 57.845x + 25.687$ , 判定系数  $R^2$  为 0.999 8, 其中  $x$  为  $-\log c$ ,  $y$  为所测电势。因此由所测溶液的电势值就可得到溶液的浓度。

### 2.2 氟化锂在硝酸中的溶解性研究

为获得较准确的测定值,需要了解氟化锂在硝酸中的溶解性,以确定用于溶解氟化锂的硝酸的浓度。

氟化锂溶于硝酸中的过程实质是强酸制弱酸的过程,在  $\text{pH} < 5$  时,氟化氢未完全离子化,会以 HF 分子的形式存在,此反应过程离子方程式为:  $\text{H}^+ + \text{LiF} \longrightarrow \text{HF} + \text{Li}^+$ , 因此,从离子方程式可看出,硝酸中起溶解氟化锂作用的是  $\text{H}^+$ 。

配置不同浓度的硝酸溶液,用氢氧化钠标准溶液标定浓度,将足量的氟化锂试剂溶解于硝酸溶液中,在恒温摇床中放置 24 h,考虑到实验进行时的气候原因,将摇床温度设定为  $30^\circ\text{C}$ 。由于氟化锂在水中有一定的溶解度,因此设定空白实验——将氟化锂溶解于去离子水中,测定氟化锂的溶解度。由硝酸的浓度计算出理论溶解氟化锂的量,如表 1 所示。

(上接第 164 页)

[6] 项超. 萃取法生产结晶硫酸镍的新工艺实践[J]. 冶金丛刊, 2005, 6: 28 - 29.

[7] 李立元, 陈学田. P507 萃取剂在钴、镍分离系统中的应用[J]. 世界有色金属, 1997, 10: 26 - 28.

[8] 姚文, 刘大星, 李继梅, 等. GC-MS 检测 Cyanex 272 萃取剂的研究[J]. 有色金属, 2001, 53(1): 35 - 37.

[9] 邓南圣, 田世忠, 刘赞, 等. 酸性磷酸酯的气相色谱分析[J]. 环境科学, 1997, 18(6): 68 - 70.

[10] 张瑞华. Cyanex272 的性质、合成、提纯和分析[J]. 江西科学, 2001, 19(4): 238 - 243.

[11] 孙海红, 钱叶苗, 宋相丽, 等. 固相萃取技术的应用与研究新进展[J]. 现代化工, 2011, S2: 21 - 24.

[12] 汪雨, 支辛辛, 张玲金. 利用碳纳米管固相萃取气相色谱法对水中有机氯农药和多氯联苯的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27

(5): 493 - 496.

[13] 刘耀驰, 项伟中, 徐伟箭. 分子印迹技术在固相萃取中的应用与展望[J]. 化工学报, 2004, 55(10): 1602 - 1607.

[14] Li Y, Yang J J, Huang C N, et al. Dendrimer-functionalized mesoporous silica as a reversed-phase/anion-exchange mixed-mode sorbent for solid phase extraction of acid drugs in human urine[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1392: 28 - 36.

[15] Surma M, Wiczkowski M, Cieslik E, et al. Method development for the determination of PFOA and PFOS in honey based on the dispersive Solid Phase Extraction (d-SPE) with micro-UHPLC-MS/MS system[J]. Microchemical Journal, 2015, 121(7): 150 - 156.

[16] Guo M C, Shi T Y, Duan Y H, et al. Investigation of amino acids in wolfberry fruit (Lycium barbarum) by solid-phase extraction and liquid chromatography with precolumn derivatization[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 42(9): 84 - 90. ■

表1 不同硝酸浓度溶解氟化锂量

硝酸浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	理论 LiF 质量浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )	电势/ mV	测定 LiF 浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	测定 LiF 质量浓度/ (g·L <sup>-1</sup> )
1.78 × 10 <sup>-5</sup>	4.61 × 10 <sup>-4</sup>	231.5	0.0553	1.4355
2.09 × 10 <sup>-4</sup>	5.42 × 10 <sup>-3</sup>	232.5	0.0532	1.3794
2.34 × 10 <sup>-3</sup>	6.08 × 10 <sup>-2</sup>	230.9	0.0567	1.4702
1.95 × 10 <sup>-2</sup>	0.5058	227.2	0.0657	1.7034
0.1738	4.51	199.1	0.1714	5.2133
空白实验		232.4	0.0534	1.3849

由表1可以看出,在硝酸的浓度较低即  $1.78 \times 10^{-5}$ 、 $2.09 \times 10^{-4}$ 、 $2.34 \times 10^{-3}$  mol/L 时,测定氟化锂浓度与空白实验值即水的溶解量相当,远大于理论氟化锂浓度,硝酸溶液中的 H<sup>+</sup> 并没有起到溶解氟化锂的作用,起溶解作用的主要是水;当硝酸浓度达到  $1.95 \times 10^{-2}$  mol/L 时,其溶解的氟化锂的量相当于水溶解的量和 H<sup>+</sup> 所起作用溶解的量之和;当浓度达到 0.1738 mol/L 时,此时硝酸浓度较高,氟化锂的溶解度大大增加,此时起溶解作用的主要是 H<sup>+</sup>,水的溶解作用已很小。考虑到氟化氢在水中浓度较高时,与盐酸一样具有挥发性,为使测量时 TISAB 试剂能起到调节溶液 pH 的作用,所使用的硝酸浓度不宜过高。本实验中用于溶解固体副产物中氟化锂所使用的硝酸浓度为 0.1738 mol/L。

## 2.3 氟化锂含量的测定

将三氟化硼与氢氧化锂反应得到的粗固体副产物作样品,将其干燥后用分析天平称取 0.8575 g,并溶解于 0.1738 mol/L 硝酸溶液中,用滤纸过滤掉不溶物,并定容至 250 mL 容量瓶中,然后用移液管移取 25 mL 上层澄清溶液,定容至 100 mL 容量瓶中,再从 100 mL 容量瓶中移取 10 mL 样液,加 5 mL 的 TISAB,稀释至 50 mL,用氟离子选择电极测定得电势为 153.4 mV,计算得到氟化锂质量为 0.8037 g,则固体副产物中氟化锂质量分数为 93.72%。此结果与 GB/T 22660—2008 规定的方法所测值一致。

## 3 结论

用氟离子选择电极法测定溶于硝酸中的氟化锂含量具有可行性,并且操作方便,准确度高,误差小。因此,该方法可替代 GB/T 22660—2008 规定的硝酸钍滴定法。

## 参考文献

- [1] 《化学化工大辞典》编委会,化学工业出版社辞书编辑部. 化学化工大辞典(上)[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 司徒杰生,王光建. 化工产品手册:无机化工产品[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3] GB/T 22660—2008. 氟化锂化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2009-11-01.
- [4] 郭珠. 氟与口腔医学[M]. 北京:科学技术文献出版社,2000.
- [5] GB 7484—1987. 水质 氟化物的测定 离子选择电极法[S]. 北京:中国标准出版社,1987-08-01. ■

## 陶氏化学与华体集团打造绿色体育新梦想

2015年11月26日,奥林匹克全球合作伙伴陶氏化学公司与中国最大的体育场馆专业化设计施工运营公司华体集团,共同向客户和合作伙伴展示双方采用先进技术,在鸟巢部分区域全新打造了环保地坪。

此次鸟巢的部分地坪改造项目,采用陶氏建筑用化学品业务部最新推出的易广道™(ECOGROUND™)新型水性复合 NEH 树脂和陶氏微生物控制技术业务部的创新技术 Rocima™ 342 防霉防藻抗菌剂,使地坪和步道更加健康环保,持久如新。其中 Rocima™ 342 是一种用于保护环氧地坪的高性能、广谱性、零 VOC、可降解的环保型液体防霉防藻抗菌剂,在水中溶解度极低,即使遭遇日晒雨淋也具有极强的抗浸出性,可对地面形成持久保护。

随着“鸟巢”部分地坪环保改造项目的顺利竣工,陶氏与华体集团正式签署了 2016—2018 年市场合作协议,承诺双方将本着“责任”和“共赢”的理念,着力关注体育和教育领域,助力实现绿色体育新梦想。

陶氏目前已经面向教育系统推出了“健康运动新环境”的整体解决方案,包括运动球场、室内外地坪、防滑走道、弹性屋面涂料、无甲醃保温等技术和产品,为建设绿色校园提供安全、环保、节能的整体解决方案。陶氏基于 NEH 树脂的水性跑道目前已在上海、北京、吉林、江苏、安徽、湖南、福建、河南、江西、重庆等多地的小学、中学和大学以及健身步道、训练基地等场地应用,受到施工单位和用户的广泛好评,陶氏的校园整体解决方案在教育系统获得了越来越多的认可和使用。(倪文忠)