氟化镧单晶膜电极的制备、性能及其分析上应用

中国科学院上海冶金研究所分析室

目前在离子选择电极中氟离子选择电极应用最广,介绍的文献亦最多^[1]。自 Frant 与 Ross^[2] 提出后,电极性能至今仍以氟化镧单晶膜构成者为最佳,其他难溶氟盐制成不均态膜电极^[3,4],由于灵敏度下限较差,尚无应用。Тарасянц^[5] 亦做了 LaF_3 单晶膜电极,可能因纯度欠佳,灵敏性能并不高。我所利用自制 LaF_3 单晶制成电极,响应氟离子活度从 10^{-1} — 10^{-6}M 间呈线性关系,性能稳定,适用于氟的测定及钢铁与合金分析中以它为指示电极作铝的间接滴定。

电极制备及测量方法

氟化镧由四个 9 纯度氧化镧在高温下,通无水氟化氢转化而成,然后在熔点 $1,420$ — $1,450^\circ\text{C}$ 附近获得棒状单晶^[6]。单晶直径 6—8 毫米,切成厚 1.5—2.0 毫米薄片,洗净后即供电极膜用,上述单晶并掺加 1% Pr 或 Nd、Ho。

电极架用聚四氟乙烯管,把单晶片夹在两个“O”形硅橡胶垫圈之间,捻紧勿使它漏水,或用玻璃 pH 电极割去原来玻璃膜,代以 LaF_3 单晶片,胶粘在管口。内溶液均为 0.1M NaCl—0.1M NaF,内参比用 AgCl—Ag 电极。

测量方法按一般测 pH 方法,参比电极用电光仪器厂饱和甘汞电极,测量仪器用上海电表厂 PZ5 或 PZ8 型直流数字电压表,使用 2 伏一挡(阻抗 $>500\text{M}\Omega$)。测量前在纯水中电位值系在 $+340\text{mV}$ 以上,若小于此值,经过长时间搅拌更换蒸馏水几次。直至接近此值,初用时,浸洗一、二天才能达到;否

则就要检漏或因单晶表面沾污,必须重装或清洗。

实验结果及讨论

一、电极的阻抗及不对称电位

我们制备的电极用 Echfeldt 与 Perky^[7] 方法测得内阻为 $3\text{M}\Omega$ 。又在内外浓度完全一致的溶液中,插入和内部相同的 AgCl—Ag 电极代饱和甘汞电极,测得不对称电位约为 $+3\text{mV}$ 。

二、电极的响应

图 1 即我们制备的电极用纯 NaF 作出的响应曲线。从图中看出,电极最高线性接近于 $1 \times 10^{-6}\text{M}$, 10^{-3}M 以上浓度与活度有差别,电极的响应斜率为 $59.1(26^\circ\text{C})$ (表 1)。由此可知氟离子电极是一个很好的浓差电极。

图 1 试制的氟离子选择电极的响应曲线

本文 1973 年 12 月 20 日收到。

表 1 电极的响应斜率 (在 26℃ 时)

[F ⁻] 浓度 (M)	对应活度系数 ^[8]	测得电位 (mv)	校正电位 (mv)	浓度斜率	活度斜率	平均活度斜率	活度斜率与平均活度斜率的误差
1×10 ⁻⁶	1	+332.1	—	—	—		
1×10 ⁻⁵	1	+283.4	—	—	—		
1×10 ⁻⁴	1	+223.8	+223.8	59.6	59.6		+0.5
1×10 ⁻³	0.975	+164.9	+164.2	58.9	59.6	59.1	+0.5
1×10 ⁻²	0.926	+107.8	+105.8	57.1	58.4		-0.7
1×10 ⁻¹	0.81	+ 52.5	+ 47.1	55.3	58.7		-0.4

同时,我们也做了掺 1% Nd 或 1% Ho 的 LaF₃ 单晶,初步证明,掺 1% Ho 的 LaF₃ 单晶膜电极线性稍差一些。

电极的响应时间随浓度有一定差异。当浓度在 10⁻⁶—10⁻⁵MF⁻ 时,本电极响应时间为 5 分钟 (4 分钟搅拌,静止一分钟后读数),而在 10⁻³MF⁻ 以上时响应较快 (少于 1 分钟)。

电极的稳定性在测 1×10⁻⁴MF⁻ 溶液时,不同日期电极平均误差为 ±1 mV (图 2)。

图 2 电极的稳定性

三、使用的 pH 范围

不同 pH 时测量电位的情况见图 3。不同 F⁻ 离子浓度, pH 影响亦不同。低浓度影响大。在 10⁻⁵MF⁻ 时 pH 允许范围为 5—7, 而在 10⁻³MF⁻ 时为 5—10。

四、温度的影响

从 Nernst 方程式得知温度是一个重要因素,加之参比电极的电位亦与温度有关,所以温度的影响是比较复杂的,有正负二者误差,通过实验观察在 23—28℃ 之间,电位变化较少。

五、干扰情况

我们以 10⁻⁴MF⁻ 溶液做试验,在 10³ 倍 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 时其对应电位值增加 7—10

图 3 pH 对电极的影响

mV, 10⁵ 倍增高至 20—26 mV,基本上与 Frant^[2]数据一致。电位的增加主要是由于离子强度在改变,故具体应用时必须控制总离子强度。

其他能与 La⁺⁺⁺、F⁻ 离子起络合作用的阴离子和阳离子均有一定的影响。

六、电极在分析上的应用

电极除了在直接电位法中可作氟离子浓度的测定外,还可用在电位滴定中作指示电极。我们用 La³⁺ 做滴定剂,于 60% 乙醇溶液与水溶液滴定 F⁻ 作了比较,前者突跃更为明显,与 Lingane^[9] 的结果一致。

在实际工作中应用制备的电极,做过矿样中氟的直接测定^[10]及合金钢、合金、硅酸盐中铝的测定^[11]。测定氟的方法,操作步骤简便,比经典方法为优越,其中铝的干扰可以在柠檬酸或磺基水杨酸铵介质中免除。间接测定铝的滴定方法是以 Jaselskis 法^[12]为根据,修正滴定终点的选择、pH 的影响、滴定速度、离子强度及其他离子干扰等关系,在上述对

象中不需要分离即可测定,操作简便。

操 作 法

一、矿样中氟的直接测定

称 0.1—0.5 克样品 (100 目), 用 3 克 NaOH 和 1 克 Na_2O_2 在镍坩埚中熔融, 冷却, 熔块热水浸出, 用紧密滤纸过滤于 100 毫升容量瓶中, 洗涤, 稀至刻度, 混匀。用(甲)、(乙)两法均可进行测定。

(甲) 用磺基水杨酸铵-EDTA 溶液作络合剂: 吸取上述等分溶液, 加入 25 毫升 0.4M 磺基水杨酸铵-0.1 M EDTA 溶液(pH 9), 滴加 HCl, 调节至 pH 9, 移至 50 毫升容量瓶, 稀至刻度。

将标准溶液和样品溶液尽可能按照浓度从低至高的次序, 以氟电极指示测读平衡时电位数。氟离子浓度在 10^{-4}M , 一般平衡时间为 10 分钟, 浓度高时平衡时间将缩短, 第一号溶液其平衡时间稍增加一些。

在电位和标准氟溶液浓度的半对数表上, 求出样品氟含量。

(乙) 以柠檬酸钠作络合剂: 吸取等分样品溶液, 加入 25 毫升 0.2M 柠檬酸钠-0.2M KNO_3 溶液, 以盐酸中和至 pH 6.5, 移入 50 毫升容量瓶, 稀至刻度。

取接近于样品含量、浓度不同的数份氟标准溶液, 加入 4 克 NaOH, 25 毫升柠檬酸钠- KNO_3 溶液中和至 pH 6.5, 在容量瓶内稀至 50 毫升。

将电极预先用所取的最低浓度氟标准溶液平衡半小时, 然后采用固定时间读数法, 按氟量从低至高次序测读电位每一溶液搅拌 10 分钟后读数 2—3 分钟。

在电位与氟标准溶液浓度关系的半对数表上, 求出样品氟含量。

二、合金钢、合金、硅酸盐中铝的测定

(1) 合金钢、合金中铝的测定 样品用盐酸溶解(如用过硝酸, 需要蒸发除去), 溶

解完后, 蒸发至 2—3 毫升, 用水稀至 50 毫升, 吸取等份 5—10 毫升(铝量低于 25 毫克, 可全量做)。加入 2—4 毫升 20% 抗坏血酸溶液, 样品含钛时再加入 2 毫升 10% 乳酸溶液, 滴加 NaOH(1N) 和 NaAC(10%) 溶液, 中和至 pH 3.5—4.0, 加入 5 毫升缓冲溶液(8.16 克 NaAC · $3\text{H}_2\text{O}$ 和 14.4 克 NaCl 溶于水, 加入 17.3 毫升冰醋酸, 稀至 1 升, pH 为 3.8, 离子强度为 0.37, 稀至 25 毫升, 用 0.08M 或 0.008M 氟标准溶液, 以氟离子电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 不断搅拌下进行电位滴定(速度 0.06—0.1 毫升/分)。滴定终点选接近样品铝含量, 加入 2 倍克分子数氟离子测出电位数为准。滴定温度应保持在 20—35℃ 范围内。

(2) 硅酸盐中铝的测定 样品用 NaOH— Na_2CO_3 熔融, 以水浸出, 过滤于 100 毫升容量瓶中。吸取 5—10 毫升等份溶液, 中和至 pH 3.5—4.0, 加入缓冲溶液照上述步骤同样测定。

参 考 文 献

- [1] 上海冶金研究所, 氟离子选择电极, 待发表。
- [2] Frant, M. S. and Ross, J. W., *Science*, 154 (1966), 1553.
- [3] MacDonald, A. M. G. and Toth, K., *Anal. Chim. Acta*, 41 (1962), 99.
- [4] Матерова, Е. А., Гринберг, Г. П. и Еястифеева, М. М., *ЖАХ*, 24 (1969), 821.
- [5] Тарасянц, Р. Р., Хоцепкие, Р. Н., Розе, В. П. и Бондареская, Е. А., *ЖАХ*, 27 (1972), 808.
- [6] 上海冶金研究所, 关于氟化铷单晶的制备, 待发表。
- [7] Echfeldt, E. L. and Perley, G. A., *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951), 37.
- [8] Kielland, G. *J.A.C.S.*, 59 (1937), 1675.
- [9] Lingane, J. J., *Anal. Chem.*, 39 (1967), 881; 40 (1968), 935.
- [10] 上海冶金研究所, “矿样中氟的直接测定”, “1973 年全国岩矿分析会议论文汇刊”(编排中)。
- [11] 上海冶金研究所, 合金钢、合金、硅酸盐中铝的测定, 分析化学(编排中)。
- [12] Jaselskis, B. and Bandemar, M. K., *Anal. Chem.*, 41 (1969), 855.