

Discussion on Rapid Repair Methods for the Performance of Composite Fluorine Ion Electrodes

Yanyan Shi Qiangkun Tian Chao Li Hailiang Zhang Chunrong Zhang

Chuxiong Dianzhong Nonferrous Metals Co., Ltd., Chuxiong, Yunnan, 675000, China

Abstract

The repetition of the direct measurement of the perfectION™ composite fluoride ion electrode is $\pm 2\%$. In the neutral solution, the lower detection limit of the electrode is 10^{-6} mol/L (0.02 mg/L), and the upper detection limit is saturated fluoride ion solution, which is suitable for the determination of different fluoride content in our factory. In this paper, polishing the sensitive surface of the composite fluoride ion electrode with 2000 items, which can restore the slope of the fluoride electrode to 90% (i. e., the correlation coefficient is above $r 0.995$). The method is simple and feasible, can greatly save the analysis time; and easy to master, easy to popularize, to meet the needs of electrochemical analysis, with a strong guidance.

Keywords

fluorine ion electrode; electrode performance; slope value; repair

复合氟离子电极性能快速修复方法探讨

施艳艳 田强坤 李超 张海亮 张春蓉

楚雄滇中有色金属有限责任公司, 中国·云南 楚雄 675000

摘要

perfectION™复合氟离子电极直接测量的重复性为 $\pm 2\%$ 。在中性溶液中, 该电极的检测下限为 10^{-6} mol/L (0.02mg/L), 检测上限为饱和氟离子溶液, 适合某厂高低不同氟含量的测定。论文提出用2000目抛光条抛光复合氟离子电极敏感表面, 可修复电极性能, 使氟电极测量斜率值快速恢复到 $\geq 90\%$ (即相关系数 $r \geq 0.995$ 以上)。方法简便可行, 可大大节省分析用时; 且易于掌握, 便于推广, 适应电化学分析的需要, 具有很强的指导性。

关键词

氟离子电极; 电极性能; 斜率值; 修复

1 引言

某冶炼厂新开展的氟分析项目中, 需对铜精矿、中和渣、煤样、石灰石、污酸、铜及铜合金六种不同类型的样品进行氟量测定。用 Seven Excellence S500-F 氟离子计 (梅特勒-托利多) 与 perfectION™ 复合氟离子电极 (梅特勒-托利多) 对以上六种试液中氟离子浓度进行测定, 从而得出试样中氟含量。然而在实际工作中发现复合氟离子电极的参比电极和指示电极整合在一支电极中, 底部玻璃膜为有孔过滤膜, 长期在铜精矿、中和渣、铜及铜合金等六种不同类型试液中进行氟含量的测定, 敏感表面膜被堵塞、腐蚀或受到化学物污染, 固态电极的敏感表面会慢慢老化, 造成漂移、重复性差、低浓度样品响应时间长等现象^[1]。导致测量斜率值 $< 70\%$ (即相关系数 $r < 0.8773$), 要求相关系数 $r \geq 0.995$ 以上方为合格^[4], 这种现象给测定工作造成了许多不便。

【作者简介】施艳艳 (1985-), 女, 中国云南楚雄人, 本科, 工程师, 从事分析检测研究。

论文采用不同目数的抛光条、不同时间的抛光、不同浓度浸泡液、抛光电极后电极性能的一系列实验验证的基础上, 排除测定试液温度、测定试液中干扰物、测定试液 pH 值、络合剂对测定氟含量的影响, 探讨了用 2000 目抛光条恢复氟离子电极性能的研究。

2 实验部分

2.1 仪器

① Seven Excellence S500-F 氟离子计 (梅特勒-托利多): 电源输入 12V/10W, 工作环境温度 5°C 至 40°C , 序列号 C012171202。

② perfectION™ 复合氟离子电极 (梅特勒-托利多): 货号 51344715, 要求溶液的温度在 20°C ~ 25°C 时, 离子浓度每改变 10 倍相应两个电位值相差 54 至 60mV。

③ 聚四氟乙烯搅拌子: C 型 ($7 \times 30\text{mm}$)。

④ 聚乙烯塑料烧杯 (100mL)。

2.2 试剂

① 离子参比液 A (3mol/LKCl), 在二级水中浸泡

30min 以上, 使之活化后再进行测定; 电极在使用前应填充^[2]。

②氟标准溶液: 1000ug/mL。

③总离子强度缓冲液 (TISAB): 称取 58.8g 二水合柠檬酸钠 85g 硝酸钠, 加水溶解, 用盐酸调节 pH 值至 5.5, 转入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线摇匀。提供稳定的背景离子强度, 分解氟化物和调节溶液 pH。

④去离子水。

2.3 实验步骤

2.3.1 抛光电极

剪下 2.5cm 长的 2000 目抛光条, 握住电极, 敏感表面朝上, 用几滴蒸馏水湿润敏感表面, 抛光条粗糙的一面朝下, 轻轻压住敏感表面。旋转电极约 30 秒。用蒸馏水冲洗电极, 然后把电极浸泡在 1mg/L 氟离子标准液中 10 分钟。

2.3.2 检查电极性能 (斜率)

选取以上 100mg/L、10mg/L、1mg/L 氟离子标准液 30mL 试液于 100mL 聚乙烯烧杯中, 加入 30mL 总离子强度缓冲液, 放入一只磁力搅拌子, 插入电极, 连续搅拌溶液, 待电值稳定时读取电位值, 测量之后用水清洗电极, 记下各标液平衡电压值及所用的时间。以标准溶液浓度取负对数为横坐标, 测得平衡电位值作为纵坐标, 绘制工作曲线, 要求相关系数 $r \geq 0.995$ 以上再进行下一步测定。溶液温度在 20°C~25°C 时, 离子浓度每改变 10 倍相应两个电位值相差 -54~-60mV。且相关系数 r 为 0.9987, 满足 ≥ 0.995 以上的要求^[3]。

3 结果讨论

3.1 不同目数抛光条的抛光效果实验

在实际工作中, 氟含量的测定范围为 0.025%~3.00%, 斜率值对高浓度氟量测定影响不大, 往往对浓度小于 1mg/L 的氟影响较大, 那么我们选了不同目数的抛光条对浓度小于 1mg/L 的氟标准溶液进行效果实验, 结果见表 1。

表 1 不同目数抛光条的抛光效果实验

浓度 ρ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	1000 目	1500 目	2000 目	3000 目
	平衡电压值 /mv			
0.025	100.1	123.7	149.9	147.8
0.05	95.7	123.0	135.0	134.5
0.1	80.9	100.9	117.8	116.2
0.2	73.1	88.7	101.0	100.8
0.6	50.5	63.9	78.7	77.1

由表 1 可见, 2000 目、3000 目抛光条抛光后对应平衡电压值吻合度高, 按照电极性能 (斜率) 检查的方法绘制工作曲线, 2000 目抛光条抛光后, 电极斜率值满足要求。即选择 2000 目抛光条修复电极性能效果最佳^[4]。

3.2 不同时间的抛光效果实验

我们选了 2000 目抛光条, 进行不同时间的抛光效果实

验, 结果见表 2。

表 2 不同时间的抛光效果实验

氟标准浓度 (mg/L)	抛光前平衡电压值 (mv)	抛光前斜率值 (%)	抛光 20s 平衡电压值 (mv)	抛光 20s 斜率值 (%)	抛光 30s 平衡电压值 (mv)	抛光 30s 斜率值 (%)
0.05	179.1	76.2	150.7	87.0	135.0	94.3
0.5	67.6		77.7		82.3	
5	11.3		17.3		18.0	
50	-30		-25.5		-25.3	

从表 2 可以看出, 氟电极随着抛光时间的增长, 电极斜率值越接近 90%, 电极抛光至 30s 氟电极的斜率值效果最好^[5]。

3.3 不同浓度的浸泡液效果实验

我们配制了几种不同浓度的浸泡溶液, 进行氟离子选择性电极的敏感膜表面更新而恢复其性能的效果实验, 结果见表 3。

表 3 不同浓度的浸泡液效果实验

氟标准浓度 (mg/L)	浸泡到最短测定响应时间 (S)					
	120	240	360	480	600	720
0.1	567	497	307	271	92	85
1	498	432	399	164	50	47
10	401	276	112	37	29	20

从表 3 可以看出, 氟离子选择性电极的敏感膜为 LaF₃ 单晶膜 (掺有微量 EuF₂, 利于导电), 只有浸泡在与平时所测定样品的相近浓度溶液中, 可使氟化镧晶格缺陷增多, 电极表面更新而恢复其性能。电极测定响应时间缩短, 提高测定效率^[6]。

3.4 抛光电极后电极性能实验

为了观察用抛光电极后电极的性能是否发生了改变, 我们做了多次抛光电极实验, 抛光后对标样进行多次测定, 结果见表 4。

表 4 经多次抛光电极性能实验结果

序号	抛光至斜率值 ≥ 90 次数	标样测定值 (mg/L)
1	1	0.521
2	2	0.499
3	3	0.526
4	4	0.511

由表 4 可以看出, 多次抛光, 对电极性能没有任何影响, 电极响应效率没有改变, 多次进行的标准样品的测定, 数据的重现性很好^[7]。

4 精密度与准确度的考察

4.1 精密度试验

取 7 组不同的试样, 分别是标准物质 (ZBK338 定值 0.052%)、铜精矿、中和渣、煤样、石灰石、污酸、铜及

铜合金六种不同类型的样品进行氟量测定,各试样分别独立地进行7次测定,分析结果如表5所示^[8]。

由表5可见,采用2000目抛光条抛光电极后,测定不同种类的试样氟分析结果重现性和稳定性好。

4.2 加标回收试验

实验选用浓度为10、15、20 μg 的3个标准溶液作为本

底样品,以国家一级标准物质氟标准溶液作为加标样品,进行样品加标回收实验,通过回收率,再次验证方法准确度,结果见表6^[9]。

由表6可见,采用2000目抛光条抛光电极后,加标回收率为98.83%~101.05%,精密度好、准确度高,满足分析检测要求。

表5 精密度实验

样品名称	F (%)									
	参考值	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD
ZBK-338	0.052	0.054	0.048	0.050	0.051	0.049	0.052	0.056	0.052	5.08
TJK-01	0.771	0.771	0.772	0.773	0.770	0.788	0.767	0.783	0.774	1.10
YJT-01	0.101	0.108	0.107	0.098	0.099	0.105	0.104	0.102	0.103	3.52
ZHZ-01	2.33	2.38	2.30	2.36	2.37	2.34	2.35	2.31	2.34	1.20
M-01	0.075	0.070	0.075	0.074	0.073	0.071	0.073	0.072	0.073	2.48
SHS-01	0.078	0.073	0.077	0.075	0.076	0.077	0.078	0.076	0.076	2.19
WS-01	3.78	3.84	3.85	3.74	3.76	3.80	3.79	3.81	3.80	0.985

表6 加标回收试验

样品名称	加入氟量 (μg)	加标前	加标后	回收率
		氟离子浓度 (μg)	氟离子浓度 (μg)	(%)
10 μg	10	11.1	21.2	101
	20	10.09	30.3	101.05
	30	10.11	40.05	99.8
15 μg	10	16.01	25.97	99.6
	20	15.97	36.03	100.3
	30	16.12	45.77	98.83
20 μg	10	20.07	30.1	100.3
	20	19.97	40.01	100.2
	30	20.11	50.02	99.7

5 结语

排除氟电极性能下降不是测定试液温度、测定试液中干扰物、测定试液pH值、络合剂影响的情况下,使用2000目抛光条抛光复合氟离子电极敏感表面,可修复电极性能,使氟电极测量斜率值快速恢复到 $\geq 90\%$ (即相关系数 $r \geq 0.995$ 以上),满足斜率值要求,即溶液温度在 $20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 时,离子浓度每改变10倍相应两个电位值相差 $-54 \sim -60\text{mV}$ 。采用不同目数的抛光条、不同时间的抛光、不同浓度浸泡液、抛光电极后电极性能的一系列实验验证的基础上,探讨了用2000目抛光条恢复氟离子电极性能方法简便可靠,可大大节省分析用时。结果表明,采用该方法修复氟电极后,测定不同种类的试样氟分析结果重现性和稳定性好,其测定结果准确可靠,加标回收率为98.83%~101.05%,精密度好、准确度高,满足分析检测要求^[10]。

参考文献

[1] 虞振新.离子选择性电极分析应用指南第一版[M].昆明:云南人

民出版社,1986.

[2] 国家环保局.水和废水监测分析方法第三版[M].北京:中国环境科学出版社,1989.

[3] 武汉大学等.无机化学第一版[M].北京:高等教育出版社,1987.

[4] 郑和辉,林少彬,井海宁,等.离子选择电极法和离子色谱法测定水中氟化物的比较[J].环境与健康杂志,2003,20(1):37-38.

[5] 黄一石,吴朝华,杨小林.仪器分析[M].北京:化学工业出版社,2013.

[6] 周卫华.氟离子电极空白值快速恢复方法探讨[J].仪器仪表与分析监测,1997(4):44-46.

[7] 赵朴素.废旧甘汞电极的修复[J].河北理科教学研究,2002(2):65.

[8] 季虹,徐丽丽.离子选择电极法测定水中氟化物的几点经验[J].污染防治技术,2010,23(6):9-10.

[9] 姜红伟,杜利敏,赵建民.氟离子选择法测定水中氟的方法探讨[J].河南预防医学杂志,2009,20(5):382-383.

[10] 陈庆华.离子电极标准加入法测定废水中氟离子抗干扰的探讨[J].上海有色金属,1994,15(1):37-40.