

用氟硼酸根选择电极测定硼镁矿中硼

北京铀矿选冶研究所 彭路生 辛平

BF_4^- 选择电极测定硼, 不仅有较高的灵敏度和很宽的测量范围, 而且操作简便、快速、易于掌握。现已用于水、土壤^[1]、硼钢^[2]、钢铁^[3]、硅^[4]以及硼硅酸玻璃^[5]中硼的测定。我们直接用 HF 分解试样 (铀浓缩物), 将硼转化为 BF_4^- , 用 Na_2CO_3 掩蔽大量铀, 不需进行任何分离, 成功地测定了铀浓缩物中的微量硼 ($>0.002\%$)^{*}。本法硼的回收率为 95—103%。

本文叙述了用 BF_4^- 选择电极测定硼镁矿及其精矿中高含量硼的方法。试样中大量钙、镁及其它金属离子对测定无干扰。

实验部分

(一) 仪器和试剂

BF_4^- 选择电极: (江苏泰县无线电厂)

参比电极: 217 型甘汞电极, 套管内充 0.5M Na_2SO_4 (上海电光厂)。

PXJ—IB 数字式离子计 (江苏泰县无线电厂)

裂解石墨坩埚 (本所生产)

硼标准溶液: 准确称取 2.8600 克硼酸 (优级) 溶于水, 稀释至 500 毫升, 此溶液每毫升含硼 1.000 毫克, 贮于塑料瓶中。然后稀释配制成每毫升含硼 0.1、0.05、0.025 毫克的标准溶液。

离子强度缓冲液: 142 克无水 Na_2SO_4 、74.4 克 EDTA、18 克 NaOH 用水溶解后, 加入冰醋酸 58 毫升, 稀释至 2000 毫升, 此为 0.5M Na_2SO_4 、0.1 M EDTA、 $\text{pH}4.2 \pm 0.2$ 的离子强度缓冲液 (简称离子液)。

指示剂: β -二硝基酚, 0.1% 水溶液。

(二) 操作步骤

1. 校正曲线的绘制: 移取含 0.025、0.05、0.1、1、5 毫克硼标准溶液于 50 毫升塑料烧杯中, 用水稀释至约为 10 毫升, 加入 0.3 毫升 HF (40%) 于沸水浴中氟化 3 分钟, 冷却后, 用 2N NaOH 和 1N H_2SO_4 调节至指示剂由无色变黄 (或在酸度计上调节

* 北京铀矿选冶研究所, 内部报告 (1982)。

pH为 4.2 ± 0.2), 加入5毫升离子液, 转移至50毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度, 将溶液倒入原塑料烧杯中, 插入 BF_4^- 电极和参比电极, 在搅拌状态下, 从离子计上读取电位值(一般在2分钟之内达到平衡), 在单对数坐标纸上作曲线。

2. 样品分析: 准确称取0.1克试样于25毫升裂解石墨坩锅中, 加入4克KOH, 置于带有保温罩、功率为2瓦的电炉上(或在 400°C 的马弗炉中)熔融半小时, 然后用水浸出, 转移至100毫升容量瓶中, 用水冲稀至刻度, 移取1—10毫升试液于50毫升塑料烧杯中, 用 β -二硝基酚作指示剂, 滴加1N

H_2SO_4 使呈酸性, 加水至体积约为10毫升, 以下操作同校正曲线的绘制。

条件试验

(一) 转化条件的选择

将硼转化为 BF_4^- 与氟化试剂的浓度、酸度以及氟化时间、温度有关。文献^[1-4]均有报道。本文归纳最佳条件为: 在 $\text{pH} 4.2 \pm 0.2$, 采用40%氢氟酸0.3毫升, 在沸水浴中保温3分钟, 即完成转化过程。

(二) 干扰试验

1. 选择性系数: 表2列出了用溶液法测定的 BF_4^- 相对于十余种阴离子的选择性系数。

选择性系数 ($\text{BF}_4^- = \text{A}^{n-} = 10^{-2}\text{M}$)

表1

离子	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	Ac^-	AO_3^-
$K_{\text{BF}_4^-/\text{A}^{n-}}^{\text{pot.}}$	2.0×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.2×10^{-3}	0.2	1.3×10^{-3}	8.0×10^{-5}	2.3×10^{-3}
离子	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	SO_4^{2-}	EDTA	$\text{M}_2\text{O}_4^{2-}$	Cit^{3-}	
$K_{\text{BF}_4^-/\text{A}^{n-}}^{\text{pot.}}$	1.3×10^{-5}	9.1×10^{-6}	8.1×10^{-6}	4.8×10^{-6}	2.5×10^{-5}	8.9×10^{-6}	

从表中可见, I^- 对测定有干扰, 但硼镁矿中不含碘。

2. 某些阳离子的允许共存量

在含硼标准的溶液加入被试验的阳离子, 然后进行氟化, 最后测量电势值的变化情况。

阳离子的允许共存量 表2

(50ml体系中含0.1mg硼, $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$)

加入离子	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Sn^{2+}
允许共存量(mg)*	10	10	10	10	10	5

* 未继续试验更高允许共存量

从表3可以看出, 大量钙、镁、铝、铁、锰、锡对测定无干扰。经光谱半定量分析得知, 硼镁矿中主要含大量钙、镁、硼和少量铝、铁、锰、锡、硅……。可以认为用 BF_4^- 选择电极采用校正曲线法能直接测定硼。为

了消除其它阳离子可能引起的干扰, 离子液中含有EDTA。

(三) 试样的分解

经x衍射结构分析表明硼镁矿为一种含钙、镁、硼、铝、铁、锰、硅……的碳酸盐。用盐酸或硝酸在电炉上加热极易溶解, 但硼在酸性介质中高温时极易损失。我们曾试验过在沸水浴中用不同浓度的盐酸、硝酸、硫酸以及王水, 逆王水分解试样, 结果发现均有不同程度的不溶物存在, 因此采用碱熔融分解试样。操作步骤见样品分析。经光谱半定量分析表明, 氢氧化钾熔融试样所得的氢氧化物沉淀中不含硼, 因此, 试样经碱熔后不必再用酸酸化。同时也表明氢氧化钾熔融分解试样是完全的。

我们已试验了用氢氧化钾分解试样, 温度在 $250-600^\circ\text{C}$ 时熔融半小时, 所得结果一致。本方法选用 400°C 熔样时间半小时。用

不同取样量的测定结果 表3

编 号	取 样 量	测 定 结 果(%)	
		以 B 计	以 B_2O_3 计
原矿-1	$0.1g \times \frac{1}{100}$	4.00	12.88
	$0.1g \times \frac{2}{100}$	3.88	12.48
	$0.1g \times \frac{4}{100}$	3.95	12.71
原矿-2	$0.1g \times \frac{1}{100}$	3.95	12.71
	$0.1g \times \frac{2}{100}$	3.98	12.80
	$0.1g \times \frac{4}{100}$	3.93	12.65
棱矿-1	$0.1g \times \frac{1}{100}$	10.95	35.25
	$0.1g \times \frac{2}{100}$	11.02	35.47
	$0.1g \times \frac{4}{100}$	11.00	35.42

带有保温罩(功率为2瓩)的电炉熔样完全能满足要求。

(四) 样品分析结果(见表3)

本法同样适用于由硼镁矿提取硼的碱法流程中间产物及矿渣中硼的测定。

张风华工程师为本工作提供了光谱半定量分析结果,特致谢意。

参 考 资 料

- [1] 张国雄等,离子选择电极通讯,1(2)67(1981)。
- [2] 丰达明,理化检验,4,32(1979)
- [3] 铁道部戚墅堰机车车辆研究所等,理化检验,16(6)34(1980)
- [4] P. Lanza, Anal. Chim. Acta, 75(1)149(1975)
- [5] R. L. Kochen, Anal. Chim. Acta, 71(2)451(1974)。

Determination of Boron in Ascharite by Using Fluoborate Ion-selective Electrode

Peng Lu-sheng Xin Ping

A rapid method for determination of boron in acidic medium by using fluoborate ion-selective electrode was studied. This method was based on converting of boron into tetrafluoborate ion with hydrofluoric acid and then the concentration of tetrafluoborate was measured with fluoborate ion-selective electrode. Macro amounts of iron, aluminum, calcium, magnesium and manganese etc did not cause interference. The recoveries of boron were 95-103%