

# BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子选择性电极测定 三价镀铬液中的H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

郑怀礼

(基础科学系)

**摘要** 本文研究了利用BF<sub>4</sub><sup>-</sup>离子选择性电极测定三价镀铬液中H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>的新方法。本方法不需分离Cr<sup>3+</sup>,也不用调整pH,设备简单,手续简便。回收率为95%—104%,相对标准偏差为2.5%,线性范围为 $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检测下限可达 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。镀铬液各组分含量变化影响也小。本方法适合于测定不同配方镀铬液中的H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>。

**关键词** 硼酸, 镀铬液, 离子选择性电极

将硼转化为BF<sub>4</sub><sup>-</sup>后,可用BF<sub>4</sub><sup>-</sup>离子选择性电极测定。已见报导用于土壤<sup>[1-2]</sup>、水<sup>[3]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—碳化硼<sup>[4]</sup>、单晶硅<sup>[5]</sup>、钢铁<sup>[6]</sup>、海洋沉积物<sup>[7]</sup>中硼或硼化物的测定。还未见报导用于镀铬液中H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>的测定。目前,三价镀铬液中H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>的测定常用容量分析法,需分离Cr<sup>3+</sup>,手续冗长。本文研究了用BF<sub>4</sub><sup>-</sup>离子选择性电极测定H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>的新方法。将H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>转化为BF<sub>4</sub><sup>-</sup>后,以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc—NaAc为离子强度调节剂和缓冲溶液。不需分离Cr<sup>3+</sup>,不用再调节pH就可直接测定。方法简便快速,线性范围宽( $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、检测限低( $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),选择性好,镀铬液各组分浓度变化影响亦小。适用于不同配方的三价镀铬液中H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>的测定。

## 1 主要仪器和试剂

### 1.1 仪器

指示电极: 15—15型BF<sub>4</sub><sup>-</sup>离子选择性电极。江苏省金坛县分析仪器厂制。

参比电极: 217型双接界饱和甘汞电极。上海电光仪器厂制。

pHS-3型酸度计: 上海第二分析仪器厂制。

### 1.2 试剂

本文1990年11月20日收到。

$\text{HF}(40\%)$ : 市售分析纯。

$\text{HF}(4\%)$ : 用40% $\text{HF}$ 稀释。

$\text{BF}_4^-(1.000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 标准溶液: 称取分析纯  $\text{H}_3\text{BO}_3$  30.92克于400ml塑料烧杯中, 加入约15ml  $\text{H}_2\text{O}$ 和120ml  $\text{HF}(40\%)$ 。在沸水浴中氟化20分钟, 冷却后, 转移入500ml容量瓶中, 稀至刻度, 浓度为  $1.000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。转储于塑料瓶中备用。用时可按需稀释。

$\text{H}_3\text{BO}_3(20.00\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 标准溶液: 称取分析纯  $\text{H}_3\text{BO}_3$  10.00克, 加水稀释至500.0ml。转入玻璃试剂瓶中备用。用时可按需稀释。

$\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液( $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ): 用分析纯的冰醋酸和无水  $\text{NaAc}$  配制。 $\text{HAc}$ 与  $\text{NaAc}$ 的摩尔比为1:1。

$\text{Na}_2\text{SO}_4(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 溶液: 用分析纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 配制。

二次去离子水。

合成基底液: 用分析纯试剂配制。组成为:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(0.06\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ,  $\text{CHOONH}_4(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}(1.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ,  $\text{KCl}(1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}(0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 。

## 2 试验方法

### 2.1 工作曲线法

准确吸取1.00ml待测试样溶液, 加入3.0ml  $\text{HF}(4\%)$ 溶液。置沸水浴上氟化三分钟, 加入10.0ml  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液, 转移到100ml容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 再倒回原塑料杯中。在搅拌状态下, 测其平衡电位。在工作曲线上查出  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 含量。

工作曲线的绘制: 准确吸入不同量的  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 标准溶液, 按制备试样溶液的手续处理后, 在搅拌状态下测平衡电位。绘制  $\log C_{\text{H}_3\text{BO}_3} - E$ 工作曲线。

### 2.2 标准加入法

准确吸取1.00ml待测试样溶液, 如前述处理成100ml后, 准确吸取50.0ml于塑料杯中。在搅拌状态下测其平衡电位。然后准确加入一定体积的  $1.000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{BF}_4^-$ 标准溶液, 在搅拌状态下测其平衡电位。据两次测出的电位差, 按下式计算  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 含量。

$$C_x = \frac{V_s C_s}{V_s + V_x} (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1}$$

$V_s$ —— $\text{BF}_4^-$ 标准溶液体积(ml)。

$C_s$ —— $\text{BF}_4^-$ 标准溶液浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

$V_x$ ——样品溶液体积(ml)。本文为50.0ml。

$C_x$ ——样品溶液浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

$\Delta E$ ——两次测出的电位差(mV)

$S$ ——实际电极系数

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{BF}_4^-$ 标准溶液的稳定性

用  $\text{NaBF}_4$ 配制溶液,  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 可稳定一天,  $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 可稳定6小时, 而  $2 \times$

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  则立即水解<sup>[9]</sup>。若有HF存在,  $\text{BF}_4^-$  稳定性大大增加<sup>[9]</sup>。按本文前述方法配制成的  $\text{BF}_4^-$  标准溶液,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  至少可稳定1个月,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  至少可稳定15天。

### 3.2 pH的影响

分别以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1\%$  合成基底液和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1\%$  合成基底液为离子强度调节剂, 按试验方法测定pH对平衡电位的影响。见图1和图2。当pH在3—9时, 其平衡电位基本不变。若  $\text{Cr}^{3+}$  浓度较高, 在pH=6附近, 将出现  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀。但不影响平衡电位。本实验选用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc}-\text{HAc}$  缓冲溶液为离子强度调节剂。在  $[\text{H}_3\text{BO}_3] \leq 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 可控制pH在3~4.8范围内, 同时控制了离子强度, 在此强度下还避免了  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀的析出。可使操作手续简化。

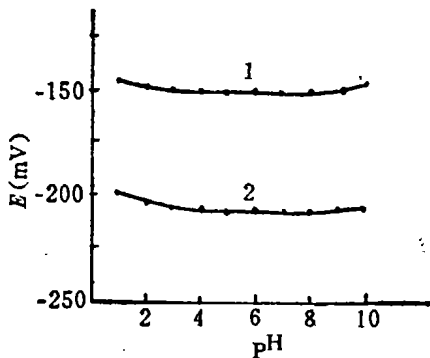


图1 pH的影响

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1\%$  合成基底液

1— $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$

2— $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$

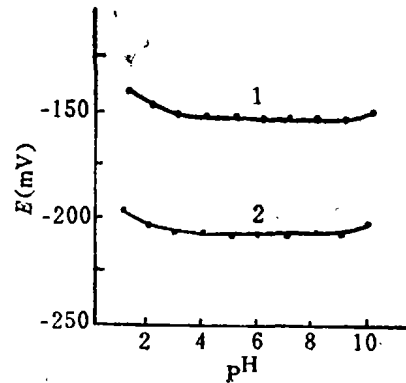


图2 pH的影响

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 1\%$  合成基底液

1— $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$

2— $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$

### 3.3 干扰试验及 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{CHOO}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 的选择性系数

分别加入镀铬液中常见的共存离子, 用工作曲线法做干扰试验。结果见表1。从表1知, 共存离子均不干扰。

表1 共存离子干扰试验 ( $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.50 \text{ mg}$ )

共存离子	$\text{C}^{3+}$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CHOO}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$
共存离子量(mg)	104	80	170	230	300	96	190	700	100
$\text{H}_3\text{BO}_3$ 回收值(mg)	0.48	0.49	0.49	0.49	0.50	0.51	0.50	0.51	0.50
$\text{H}_3\text{BO}_3$ 回收率(%)	96	98	98	98	100	102	100	102	102

一些常见离子的选择性系数已见报道<sup>[10]</sup>, 但未见报导  $\text{Ac}^-$ 、 $\text{CHOO}^-$ 、 $\text{Br}^-$  的选择性系数, 而镀铬液中又存在这几种离子。本文按固定干扰法测出  $\text{Ac}^-$ 、 $\text{CHOO}^-$ 、 $\text{Br}^-$  的选择性系数分别为  $9.5 \times 10^{-5}$ ,  $1.4 \times 10^{-3}$ ,  $5.2 \times 10^{-4}$ 。

### 3.4 氟化条件的选择

#### 3.4.1 4% HF用量

因  $\text{F}^-$  对电位影响很小, 因此HF用量可适当过量。但HF过量太大, 酸度太高,  $0.10 \text{ mol}$

$\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液容量有限,将不能控制  $\text{pH} > 3$ 。因此,当样品  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 含量小于100mg时,可加入3—4ml 4%HF,当含量大于100mg时,每100mg  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 增加3—4ml 4%HF。若HF用量过多,可用NaOH调节pH在3—6。对测定结果无影响。

### 3.4.2 氟化时间

用工作曲线法测定氟化时间对氟化程度的影响,结果见表2。从表2知,在沸水浴中氟化一分钟就能完全氟化。本文取氟化时间3分钟。

表2 在沸水浴中氟化时间对氟化程度的影响( $\text{H}_3\text{BO}_3 = 60.0\text{mg}$ )

氟化时间(分)	1	3	5	6	7	10
测得 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 值(mg)	59.0	60.1	58.3	61.0	58.0	60.1
$\text{H}_3\text{BO}_3$ 回收率(%)	98	100	97	102	97	100

### 3.5 工作曲线的线性范围

按试验方法测工作曲线的线性范围。见图3。实验知:在三价镀铬溶液体系中,工作曲线线性范围为  $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。平均斜率为54.5 (12℃时)。在  $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围,工作曲线虽出现弯曲,但亦可用内插法检测。

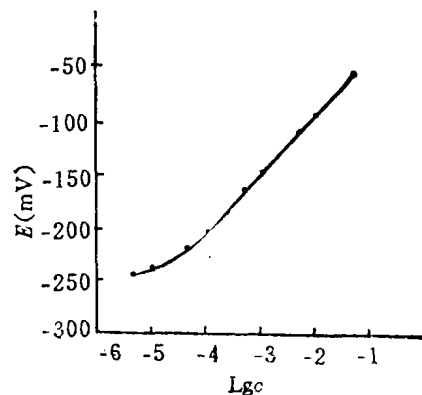


图3 工作曲线的线性范围

### 3.6 回收率及重现性

#### 3.6.1 合成样

取1.0ml合成基底液,加入不同的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,按试验方法处理后测定。结果见表3。其回收率在96%—103%。

对表3中2号试样用工作曲线法测定了11次,得标准偏差为1.5mg,相对标准偏差为2.5%。

#### 3.6.2 样品溶液

表3 合成样回收率试验

编号	1	2	3	4	5	6	7
方法		工作曲线法			标准加入法		
加入 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 量(mg)	300	60.0	50.0	2.00	5.00	1.00	0.50
回收 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 量(mg)	306	59.4	51.1	1.94	5.13	0.96	0.51
回收率(%)	102	99	102	97	102	96	103

取某三价镀铬液1.0ml,加入不同量的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,用工作曲线法测定,结果见表4。其回收率为95%—104%。

表4 样品回收率试验

样品编号	1		2		3		4		5		6	
加入H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 量(mg)	0.0	30.0	0.0	30.0	0.0	30.0	0.0	60.0	0.0	60.0	0.0	60.0
测得H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 量(mg)	56.1	87.4	55.8	87.2	56.8	85.4	56.2	119.0	55.3	115.0	55.0	113.1
回收值(mg)	31.3		31.4		28.6		61.9		59.7		58.1	
回收率(%)	104		102		95		103		100		97	

## 参 考 文 献

- 1 张春熙等, 理化检验, 21(1), 47(1985)
- 2 R.M. Carlson and J.L. Paul, Soil. Sci, 1969, 108(4):226
- 3 R.M. Carlson and J.L. Paul, Soil. Sci, 1968, 40(8):1292,
- 4 H. Willett, Anal chem, 1973, 48(8):1526
- 5 P.L. Ianga and N.L. Buldini, Anal chim Acta, 1975, 75:149
- 6 戚野堰机车车辆研究所等, 理化检验, 1980, 16(6):34
- 7 徐章法、吴无龙. 理化检验, 1984, 20(2):83
- 8 韦达明. 理化检验, 1978, 14(4):32
- 9 张国雄. 理化检验, 1981, 17(1):31
- 10 张国雄等. 化学学报, 1980, 38(3):223

(编辑: 刘家凯)

## DETERMINING H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> IN THREE-VALENCE CHROMIUM-PLATING SOLUTION WITH BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ION-SELECTIVE ELECTRODE

Zheng Huaili

(Department of Natural Science)

**ABSTRACT** A Simple, easy and reliable method is described for determining H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> in three valence chromium-plating solution using BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ion-selective electrode. The linear range of method is  $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The limit of detection is  $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> recovery is 95%—104%. The relative standard deviation is 2.9%(n=11).

**KEY WORDS** boronic acide, chromium-plating solution, ion-selective electrode