

用直接电位法测定不锈钢酸洗液中 硝酸和氢氟酸*

曹大均

张昭珏

(上海师院)

(上海钢铁五厂)

摘 要

本法采用了氢醌电极和饱和甘汞电极组成的电池测定 HNO_3 含量, 采用了氢醌电极和氟离子选择电极组成的电池测定 HF 含量。在加入 KCNS 后可消除 Fe(II) 的干扰。本法测定 HNO_3 的变动系数为 1.6%~3.0%, 测定 HF 的变动系数为 1.4%~2.8%, HNO_3 的回收率为 92.5%~106%。由本法测定的 HNO_3 和 HF 的总和与容量法测得的总酸度相比, 平均相对偏差在 0.5%~4% 之间。

不锈钢酸洗液中硝酸和氢氟酸的含量会影响酸洗速度和质量, 关于它们的测定方法已有不少报道。D. P. Bartell 利用硫氰酸铁被 HF 的褪色反应测定 HF ^[1], 但硫氰酸铁不稳定, 且铁氟络合物浓度大时也会出现褪色现象。J. P. Mekaveny^[2] 报导了在 0.1 N HNO_3 介质中利用乙酰丙酮铁褪色测定 HF , 但 Ti(IV) 有干扰。1970 年他又报导了用半导体电极测定酸洗液中的强酸^[3~5] 和 HF ^[6]。J. R. Entwistle 等人^[7] 用氢醌电极测定强酸, 用氢醌电极和氟离子选择电极组成的电池测定 HF 含量。Thorsten Eriksson^[8,9] 和猪熊康夫等^[10~12] 用阳离子交换膜电极测定 HNO_3 , 用阳离子交换膜电极与氟离子选择电极组成的电池测定 HF 。高张友夫^[13] 曾用 H_3BO_3 在 $\text{PH} 1.6$ 以下电位滴定测定 HF 。

从我国当前的条件出发, 我们参照文献^[7] 对上钢五厂酸洗车间的不锈钢酸洗液进行了试验。由于该酸洗液已循环使用较长时间, 其中含有大量氟铁络合物, 且存有未络合的三价铁, 三价铁对测定有干扰。经试验选用 KCNS 消除了铁的干扰, 获得较满意的结果。本法的变动系数如下: HNO_3 为 1.6%~3.0%, HF 为 1.4~2.8%。 HNO_3 的回收率为 92.5%~106%。由本法测得的 HNO_3 和 HF 的总和与容量法^[14] 测得的总酸度相比较, 平均相对偏差在 0.5%~4% 之间。

一、测定原理

利用氢醌电极作为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 组成电池, 氢醌电极的电位与氢离子活度的对数成线性关系, 藉此可测定 HNO_3 含量。

* 陆红玉和钱忠同志参加了部分测定工作。

本文于 1984 年 1 月 17 日收到。

$$\begin{aligned}
 2QH(\text{固}) &= H_2Q + Q \\
 H_2Q &= Q + 2H^+ + 2e \\
 E_Q &= E_Q^\ominus + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}} \\
 &= E_Q^\ominus + \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+} + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Q]}{[H_2Q]} \\
 &\quad + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{f_Q}{f_{H_2Q}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

此处 $[Q]$ 和 $[H_2Q]$ 分别为醌和氢醌在水溶液中的浓度, E_Q^\ominus 为电极的标准电位, f_Q 和 f_{H_2Q} 分别为醌和氢醌的活度系数。在酸性溶液中, $[Q] \approx [H_2Q]$ 在 1 M 以下的离子强度下, $f_Q = f_{H_2Q}$, 所以, 电极电位 E_Q 是 PH 的函数。(1)式可改写为:

$$E_Q = E_Q^\ominus - 0.059\text{PH} \quad (2)$$

在 HNO_3 和 HF 的混合溶液中, HF 是弱酸, 当 HNO_3 浓度不是很低时, 由 HF 解离或缔合而产生的 H^+ 可以忽略, 因此测得值即为 HNO_3 的含量。

利用氢醌电极和氟离子选择电极组成的电池, 可测得 HF 的含量。

$$E_{H^+} = E_{H^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln[H^+] \quad (3)$$

$$E_{F^-} = E_{F^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln[F^-] \quad (4)$$

E_{H^+} 和 E_{F^-} 分别为氢醌电极和氟离子选择电极的半电池对同一参比电极的电位; $E_{H^+}^\ominus$ 和 $E_{F^-}^\ominus$ 分别为氢醌和氟电极的标准电位; $[H^+]$ 和 $[F^-]$ 分别为 H^+ 和 F^- 的浓度。(3)式和(4)式之差以 E_{HF} 表示, 则:

$$E_{\text{HF}} = (E_{H^+}^\ominus - E_{F^-}^\ominus) + \frac{RT}{F} \ln [H^+] [F^-] \quad (5)$$

HF 的解离常数

$$K_{\text{HF}} = \frac{[H^+][F^-]}{[\text{HF}]},$$

将 $K_{\text{HF}}[\text{HF}]$ 代入(5)式得:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{HF}} &= (E_{H^+}^\ominus - E_{F^-}^\ominus) + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{HF}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{HF}] \\
 &= E_{\text{HF}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln [\text{HF}] \quad (6)
 \end{aligned}$$

所以该电池的电位差与 HF 含量的对数成线性关系。

二、实验方法

1. 试剂和仪器

醌氢醌 化学纯 (使用前经过水洗^[15])

HNO_3 分析纯

HF 分析纯

KNO_3 溶液 1 M

KCNS 溶液 0.5 M

盐桥：琼脂 3 克，加热溶于 100 ml 4 M 溶液中，将此溶液趁热注入塑料 U 形管中。

饱和甘汞电极 217 型

铂电极和氟离子选择电极（均为塑料杆）

电磁搅拌器

塑料烧杯 50 ml

塑料微量吸液器 0.2 ml（上海求精玻璃仪器厂）

毫伏计 PXS-215 型（或其它型号）

2. 方法步骤

(1) HNO_3 的测定

取 1 M KNO_3 溶液 25.0 ml 于 50 毫升塑料烧杯中，加入醌氢醌少许，搅拌 5 分钟，使达到溶解平衡，加入 0.5 M KCNS 1.00 ml，再在各个烧杯中分别加入不同浓度的标准 HNO_3 溶液 0.20 ml，插入铂电极，参比电极插在 1 M KNO_3 液中通过盐桥与被测液相接，分别测出毫伏数，作标定曲线。如上操作，取 0.20 ml 样品溶液代替标准溶液，测出毫伏数，由标定曲线上查出相应的 HNO_3 含量。

(2) HF 的测定

取 1 M KNO_3 溶液 25.00 ml 于 50 ml 塑料烧杯中，加入 0.10 ml、5 M HNO_3 ，加入醌氢醌少许，搅拌 5 分钟，使达到溶解平衡。加入 0.5 M KCNS 1.00 ml，在各个烧杯中分别加入不同浓度的标准 HF 溶液，插入铂电极和氟离子选择电极，测量它们的毫伏数，作标定曲线。如上操作，用 0.20 ml 样品溶液代替标准溶液（此时不必加入 0.10 ml 5 M HNO_3 ），测出毫伏数，由标定曲线上查出相应的 HF 含量。

三、结果和讨论

1. HNO_3 含量对 HF 响应的影响

如图 1 所示，纯 HF 标准液所做的标定曲线不呈线性，加入一定量 HNO_3 后曲线变直。这可能是因为 HNO_3 的存在抑制了 HF 的解离和缔合。根据我们所测样品酸度的范围，选用了加入 5 M HNO_3 0.10 ml 于 25.00 ml 1 M KNO_3 溶液中。

2. HF 存在对 HNO_3 响应的影响

不同比例的 HNO_3 和 HF 混合液的响应曲线与纯 HNO_3 的响应曲线比较，如图 2 所示。当 $[\text{HNO}_3]/[\text{HF}]$ 大于 1 时，响应曲线和纯 HNO_3 的响应曲线一致，表明此时 HF 的解离可以忽略。酸洗液试样中的 HNO_3 浓度均大于 HF 浓度，故测得的 H^+ 含量即为 HNO_3 的含量。

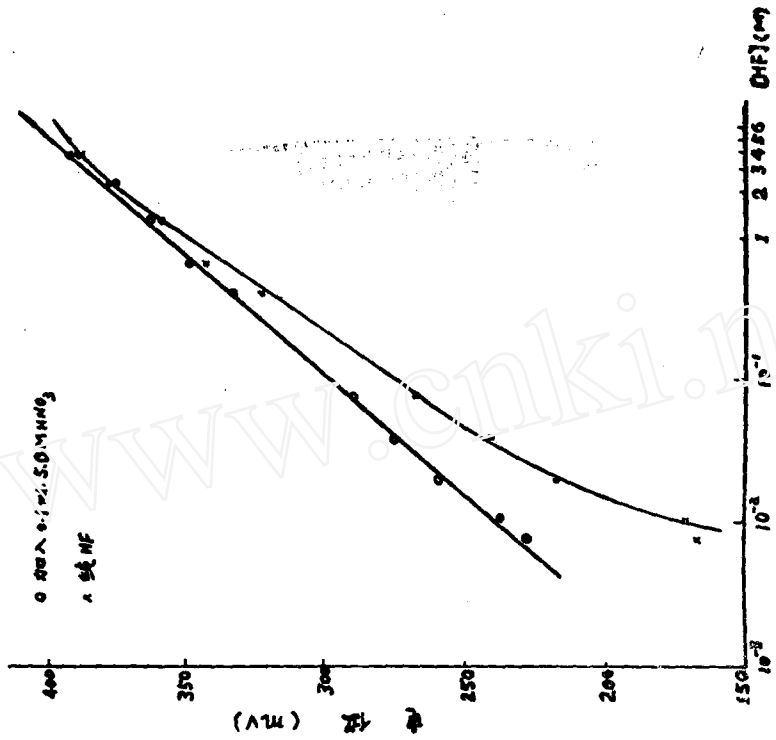


图 1 HNO₃ 浓度对 HF 响应的影响

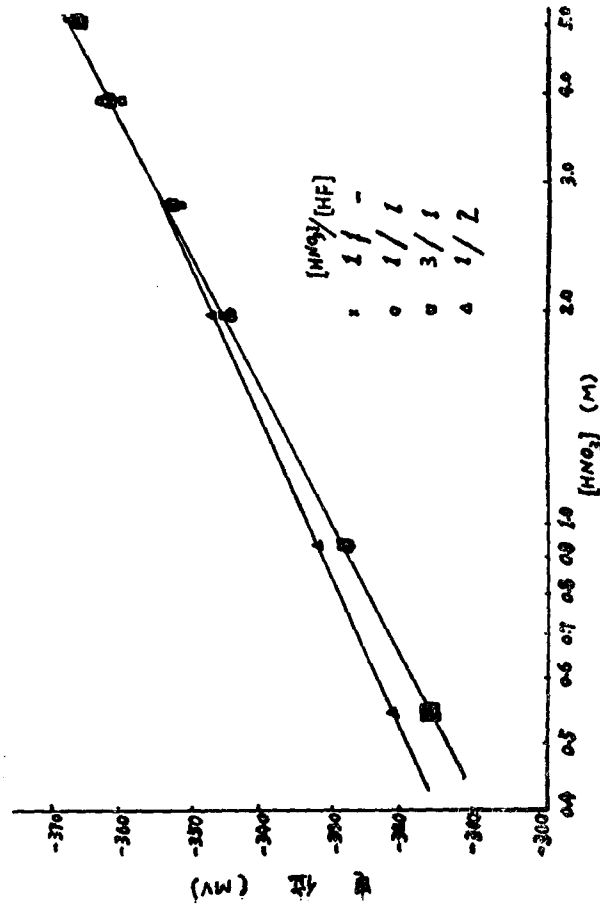


图 2 HF 存在对 HNO₃ 响应的影响

注：上两图的横坐标为对数坐标

3. KCNS 浓度对 HNO₃ 响应的影响

因样品中含有 Fe(Ⅲ)，干扰测定，加入 KCNS 作为掩蔽剂，加入 0.5 M KCNS 2.00 ml 未见对纯 HNO₃ 和纯 HF 响应有影响。在测定样品时，加入 0.5 M KCNS 1.0~1.6 ml 未见响应有变化(见图 3)，我们选用 0.5 M KCNS 1.0 ml 加于 25.00 ml 1M KNO₃ 中。

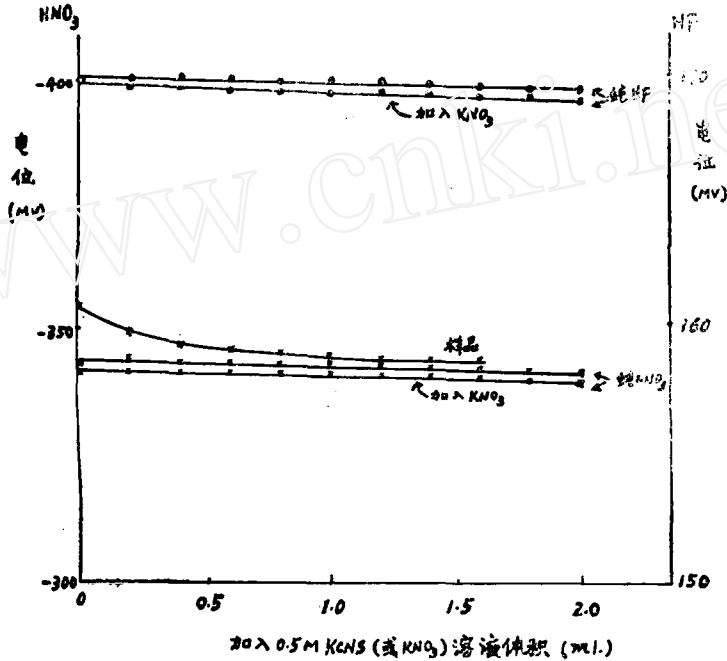


图 3 KCNS 含量对 HNO₃ 和 HF 响应的影响

4. HNO₃ 的回收率**

加入不同量的 HNO₃ 于各样品中，求得 HNO₃ 总量与样品中 HNO₃ 含量的差值，测得回收率在 92.5% 至 106% (见表 1)。

HNO₃ 的回收率

表 1

样品中 HNO ₃ 含量 (M)	加入 HNO ₃ (M)	测得值 (M)	回收值 (M)	回收率 %
1.67	0.53	2.16	0.49	92.5
1.50	0.53	2.00	0.50	94.3
3.70	0.53	4.26	0.56	105.7
1.67	1.84	3.55	1.88	102.2
1.50	1.84	3.34	1.84	100.0
3.70	1.84	5.50	1.85	100.5

** 加入 HF 会移动铁氟络合物和硫氰酸铁的平衡，无法作 HF 的回收率试验。

5. 方法精确度

测定样品 8 次的变动系数, HF 最大为 2.75%, HNO₃ 为 3.0% (见表 2 和表 3)。所测得 HNO₃ 与 HF 浓度的总和 (即总酸度) 与容量法测得结果相比, 平均相对偏差在 0.5%~4% 之间 (见表 4)。

HF 测定的变动系数 表 2

样 品	混合酸 1	混合酸 2	样 1	样 2	样 3
测得含量 (M)	0.44	1.63	0.15	0.84	1.19
变动系数 (%)	2.43	0	1.42	1.56	2.75

HNO₃ 测定的变动系数 表 3

样 品	混酸 1	混酸 2	样 1	样 2	样 3
测得含量 (%)	0.60	2.09	1.87	1.31	3.50
变动系数 (%)	2.60	1.70	3.0	2.45	1.62

容量法与电位法测得的总酸度比较 表 4

样 品	电 位 法			容量法 总酸度	两法差值 (M)	平均相对偏差 %
	HNO ₃ (M)	HF (M)	总酸度			
混酸 1	0.60	0.44	1.04	1.00	0.04	3.92
混酸 2	2.09	1.63	3.72	3.84	-0.12	3.17
样 1	1.87	0.75	2.62	2.58	0.04	1.54
样 2	1.31	0.84	2.15	2.14	0.01	0.47
样 3	3.50	1.19	4.69	4.60	0.09	1.94
***样 4	0.75	0.59	1.34	1.37	-0.03	2.21

*** 样 4 为 3 次测定值的平均值, 其它均为 8 次测定的平均值。

参 考 文 献

- [1] D. P. Bartell: U. S. Patent 3027240(1962)
- [2] J. P. Mekaveney: Anal. Chem. 40(8) 1276(1968)
- [3] J. P. Mekaveney 和 C. J. Byrnes: Anal. Chem. 42, 1023(1970)
- [4] J. P. Mekaveney: Anal. Lett. 3, 17(1970)
- [5] J. P. Mekaveney 和 C. J. Byrnes: Anal. Chem. 44, 290(1972)
- [6] J. P. Mekaveney: Anal. Lett. 4, 407(1971)
- [7] J. R. Entwistle 等: Chem. & Ind. 9, 433(1973)
- [8] Thersten Eriksson: Anal. Chim. Acta 63, 445(1973)
- [9] 同 上 同上 63, 417(1973)
- [10] 猪熊康夫等: 铁と钢 78-S812(1978)
- [11] 猪熊康夫等: 日本化学会志 105(9), 1469(1980)
- [12] 猪熊康夫等: 日本公开特许公报 80, 33682(1980)
- [13] 高张 友夫: 分析化学(日) 25, 192(1976)
- [14] 王志鉴、赵藻藩: 理化检验(B化学分册) 18, 1, (1982)
- [15] I. M. 柯尔蜀夫, N. H. 富尔曼: 电位滴定——理论和实践 中国工业出版社 (1962) p. 209

Determination of the Concentration of Nitric Acid and Hydrofluoric Acid in Stainless Steel Pickling Baths with Direct Potentiometric Method

Cao Dajun Zhang Zhaojue

Abstract

The content of nitric acid and hydrofluoric acid in stainless steel pickling baths has been determined with quinhydrone electrode and saturated calomel electrode and with quinhydrone electrode and fluoride ion-selective electrode respectively.

Potassium sulfocyanate is added for masking ferric ions. The variable coefficient in determining nitric acid and hydrofluoric acid is 1.6%-3.0% and 1.4-2.8% respectively.

The recovery percent of nitric acid is 92.5%-106%. Comparing the sum of the concentration of nitric acid and hydrofluoric acid determined by this method with the total acidity determined by volumetry, we found the mean relative deviation is 0.5-4%.