

浅析用氟氯化铅法测定氟化盐中氟含量 分析操作中的几个关键点

崔步光

中国铝业股份有限公司连城分公司

DOI: 10.12238/ems.v6i10.9339

[摘 要] 氟化盐是炼铝的重要辅助材料, 主要产品是氟化铝和冰晶石。近几年来, 随着电解铝工业的大发展, 我国氟化盐工业也有了很大发展。并且采用高性能氟化盐能降低电解铝的生产成本, 提升经济效益, 同时我们应该注意到, 行业整合、淘汰落后产能在降低电解铝产量的同时无疑会对冰晶石需求产生负面影响。而且, 随着技术的进步, 各大铝厂都在努力降低原铝氟化盐单耗, 从 01 年至今的趋势也可以看出, 吨铝用氟化盐明显下滑, 这均将对氟化盐的需求产生影响。氟含量是衡量氟化盐质量的一个重要指标。

[关键词] 氟化盐、助溶剂、酸度、熔融、PH 值、氟含量、EDTA 标液、氟氯化铅、容量法。

Analysis on the determination of fluorine content in fluoride salt by lead fluoride
chloride method Analyze a few key points in the operation

Cui Buguang

Liancheng Branch of Aluminum Corporation of China

[Abstract] Fluoride salt is an important auxiliary material for aluminum smelting, the main products are aluminum fluoride and cryolite. In recent years, with the great development of electrolytic aluminum industry, China's fluoride industry has also developed greatly. And the use of high-performance fluoride salt can reduce the production cost of electrolytic aluminum, improve economic benefits, at the same time we should note that industry integration, the elimination of backward production capacity in reducing electrolytic aluminum production at the same time will undoubtedly have a negative impact on cryolite demand. Moreover, with the progress of technology, major aluminum plants are trying to reduce the consumption of primary aluminum fluoride salt, from 2001 to the current trend can also be seen, tons of aluminum fluoride salt has declined significantly, which will have an impact on the demand for fluoride salt. Fluorine content is an important index to measure the quality of fluoride salt.

[Keywords] fluoride salt, co-solvent, acidity, melting, PH value, fluorine content, EDTA standard solution, lead chloride fluoride, volumetric method.

氟氯化铅法分析氟化盐中的氟的分析方法要点：试样以氢氧化钠、氢氧化钾熔融，用水抽出熔融物，加硅酸钠，在一定酸度下，将铝以铝硅酸盐的形式沉淀，从而分离出氟化钾、氟化钠。控制 pH=9 左右，再次分离铝。调 pH=4，将氟转化为氟氯化铅沉淀，在 pH=5.5~5.8 的酸度下，用 EDTA 标准溶液滴定溶液中过量的铅离子，从而计算出氟的含量。针对当前分析操作中氟含量分析容易超差的实际问题，我简单的对氟氯化铅-EDTA 容量法测定氟化盐中的氟含量的操作中的关键点进行分析。

通过我多年的分析经验，我认为在分析过程中应注意的以下几个问题和疑点解析：

一、在分析操作开始试样熔融前，在试样中要加入一定

量的固体氢氧化钾和氢氧化钠助溶剂，同时盖好镍坩埚盖子，且试样必须与助溶剂在镍坩埚内混合均匀。开始时必须放在低温电热板上让其慢慢熔融，以免电热板温度过高致使试料崩溅，从而造成分析结果偏低。

实验室之间分析结果的差值应不大于下表所列的允许差。

氟含量%	允许差%
18.0~25.0	0.4
25.0~40.0	0.5
40.0~60.0	0.6
60.0~70.0	0.7

对比见表

试样编号	分析结果 F (%)	标准值 (%)	误差 (%)
BY	55.0	55.45	-0.45
F2103001	59.5	60.2 (出厂结果)	-0.7 (超差)
F2103001F	60.0	60.2 (出厂结果)	0.2

二、试样为何不用酸溶，或者碱性溶液溶解，而要在高温下熔融？

因为用酸溶解，可使氟化盐中的氟离子与酸中的氢离子结合生成氟化氢而挥发掉，从而无法进行氟含量的测定。如果用碱性溶液溶解试样，其反应比较缓慢，不能达到快速指导生产的目的。而用固体的氢氧化钾和氢氧化钠混合物做助熔剂，可使试样在高温下熔融成易溶于水的离子，这样有利于试样转换为溶液易于分析。所以，不用酸溶，或者碱性溶液溶解试样，而要在高温下熔融。

三、该方法在分析氟化镁中的氟时为何要加入氧化铝？

目的是加入的氧化铝中的铝离子与试样及助熔剂在高温下反应后，生成的 K^+ 、 Na^+ 、 Al^{3+} 与硅酸钠试剂中的硅酸根离子结合，生成铝硅酸盐沉淀。通过过滤，从而分离出氟化钾、氟化钠，从而有利于测定氟。

四、再加入 25%硅酸钠及碳酸铵前必须将试液的体积保持在 150ml 左右，此操作中试剂应在加热煮沸后慢慢加入，并同时用玻璃棒不断的搅拌，目的是防止溶液局部过热发生迸溅。加完试剂后，煮沸 2~3 分钟或稍更长时间，这样有利于在过滤铝硅酸盐沉淀时，过滤速度加快。

五、分析操作中，加入硅酸钠和碳酸铵的作用和目的是

什么？

加入硅酸钠可使试样中的铝离子与硅酸根离子反应，生成铝硅酸盐沉淀，从而达到除去铝离子（ Al^{3+} ）的目的。

加入碳酸铵[（ NH_4 ） $_2CO_3$]的目的是：使碳酸铵与过量的碱形成碳酸盐的碱性溶液。

六、在操作中，前后两次干滤时，都应用最初的滤液清

试样编号	分析结果 F（%）	标准值（%）	误差（%）
BY	55.2	55.45	-0.25
F2003001	61.4	62.2（出厂结果）	-0.8（超差）
F2003001f	62.3	62.2（出厂结果）	0.1

七、分析中，吸取 100ml 滤液，加 2 滴甲基橙指示剂后，以 2mol/l 的硝酸中和溶液呈红色时，一定要慢慢逐滴加入硝酸，这是为了控制酸度（这一步相当重要，一定要控制好）。变为红色

试样编号	分析结果 F（%）	标准值（%）	误差（%）
BY	55.8	55.45	0.35
F2008001	65.8	65.0（出厂结果）	0.8（超差）
F2008001F	65.2	65.0（出厂结果）	0.2

八、在分析中，加完 30ml 氯化钠后，在电板上加热时，温度必须严格控制在 43~45℃左右，因为该温度和前面的酸度都直接影响到氟氯化铅沉淀过程的完全。

九、分析中，添加 NaCl 的目的是为了使醋酸铅中的铅离子与氟离子以及氯离子形成氟氯化铅沉淀。

十、分析过程中，在滴加 50ml 醋酸铅标液后，必须继续搅拌至少 5 分钟后，再放置 40 分钟，从而使沉淀陈化。（陈化是指将有沉淀的溶液静置，使沉淀中的分子等有归律的排列，并排列紧密，还有使沉淀聚沉，颗粒变大。）

十一、分析中，再用 EDTA 标准溶液滴定过量的醋酸铅时，加入六次甲基四胺的目的是使溶液的 PH 值控制在 PH=5.5~5.8。该分析过程滴定接近终点时，滴定必须缓慢，同时在分析中的平行样的滴定速度应尽可能保持一致。当滴定快到终

洗三角瓶 2~3 次，并将其弃去。在过滤过程中，一定要注意不能太频繁地更换滤纸。如确需更换时，必须将过滤漏斗从三角瓶上移开，防止滤液被污染而影响测定结果的准确性。过滤必须遵从二低（滤纸低于漏斗边缘，过滤液低于滤纸的边缘）的规定，且每次过滤滤液不可超过滤纸的高度的三分之二。防止漏滤，造成结果偏差。

后再过量 2 滴 2M 的硝酸。操作中要严格控制酸度，使 PH 值控制在 PH=4 即可，这一步可用 PH 试纸试验。但不可加入 2M 的硝酸太多或太少。否则由于酸度控制不好，导致分析结果偏高或偏低。

点时，应半滴半滴的滴加，并用洗瓶冲洗三角瓶瓶壁，防止滴定过快超差。因为该方法 EDTA 滴定超一滴分析结果就超差，分析操作必须相当的精确。

结束语：

当然，分析中还有很多的注意点。以上仅是我个人的工作中的一些经验。总之，我认为只要我们熟练掌握这些关键点和注意事项，并严格的按照分析规程去操作，就可以避免分析结果的误差，提高分析的准确性。

[参考文献]

[1] 刘珍, 化验员读本[M], 北京: 化学工业出版社, 2010.
[2] 《冰晶石化学分析规程》
[3] 《氟化镁化学分析规程》
[4] 《氟化铝化学分析规程》