

检测分析

引文格式:王芳,周明俊,王津. 火焰原子吸收光谱法测定氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾中钠含量[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(5): 121-127.

WANG Fang, ZHOU Mingjun, WANG Jin. Determination of sodium content in potassium fluotitanate, potassium fluoborate and potassium fluorozirconate by flame atomic absorption spectrometry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5): 121-127.

火焰原子吸收光谱法测定氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾中钠含量

王芳, 周明俊, 王津

(广东省科学院工业分析检测中心, 广东 广州 510650)

[摘要] 钠的含量是评价氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾产品质量的重要指标,但目前无相关标准方法对氟钛酸钾、氟锆酸钾中钠的含量进行检测。针对此问题,本研究进行了多种酸对样品进行前处理的试验,并考察了钛基体和锆基体对钠测定的影响。结果表明,采用“硫酸溶解+硫酸冒烟赶氟”的方法对氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾样品进行预处理,三个样品均可以溶解完全;在选定的条件下,钛和锆基体对钠元素测定无影响;测定过程无需加入消电离剂氯化铯和氯化铷;该方法的加标回收率在84.0%~113.9%之间,与电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定结果一致;本法的相对标准偏差在5.39%~9.5%之间,能够满足快速准确测定氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾中钠含量的需要,测定范围为0.005 0%~0.500 0%。本研究结果对于现有标准关于氟化盐中钠的测定具有重要的补充作用。

[关键词] 氟化盐; 钠测定; 火焰原子吸收光谱法; 硫酸溶解+硫酸冒烟赶氟; 氟钛酸钾; 氟硼酸钾; 氟锆酸钾

[中图分类号] O657.3; TF801+.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0121-07
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.013

氟化盐工业对我国的经济的发展起着非常大的作用^[1],近年来,我国氟化盐行业产量与需求均呈现出波动增长态势。2016—2022年期间氟化盐增长率2%,氟化盐产量达一百多万吨。氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾均属于无机氟化盐,是重要的化工原料^[2-9]。氟硼酸钾主要用途有:用作热焊和铜焊的助熔剂;在铝镁浇筑生产时,用作生产含硼合金的原料;用于电化学过程试剂;用于低铬酸镀铬及铅锡合

金电解液中的关键添加剂;用于铝合金的纹理蚀刻及钛、硅片的蚀刻;熔接和融合银、金、不锈钢时,能提净轻金属的渣滓;在用树脂作磨料黏合剂的重型磨轮中用作填充料;用于制作三氟化硼和其他氟盐的原料。氟钛酸钾主要用于制造铝钛硼合金或铝加工晶型细化剂,用作有机合成催化剂、阻燃剂、镁熔炼除铁,或用于制造钛酸和金属钛。氟锆酸钾主要用于生产金属锆和其他锆化合物的原料,也可用于电器材料、耐火材料、真空技术材料、陶瓷和玻璃的生产等。

氟钛酸钾、氟硼酸钾有相关的产品标准^[10-11],氟锆酸钾没有相关的产品标准。氟硼酸钾有相关钠测定的检测标准^[12];氟钛酸钾没有钠测定标准;氟锆酸钾中主含量氟锆钾的测定,已有文献报道^[13],

[收稿日期] 2025-04-30 [修订日期] 2025-06-04

[录用日期] 2025-06-05 [出版日期] 2025-10-01

[第一作者] 王芳(1980—),女,安徽肥东人,硕士,高级工程师,主要从事化学分析检测工作。

[基金项目] 高性能稀散金属复合材料省级质量标准实验室(1425159001)。

氟锆酸钾中杂质元素的测定,尚未见报道。上述三种氟化盐产品标准及实际生产中对钠的要求见表1。由表1可知,氟钛酸钾产品标准对钠含量没有要求,但是实际生产的氟化盐产品对钠含量都有要求。

随着氟化盐产业的发展,产品标准规定的主要技术指标、产品的化学成分检测项目及其成分要求发生了较大变化,亟需修订以满足市场的需求。GB/T 22661.7—2008《氟硼酸钾化学分析方法 第7部分:钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》测定含量范围($\leq 0.5\%$),未给出测定方法的检测下限范围,本文对氟硼酸钾、氟钛酸钾、氟锆酸钾中钠含量

的测定进行了研究。原子吸收光谱法测定氟化盐中钠元素含量的主要问题是氟离子的存在会导致管路腐蚀,需除去氟离子,实验室中去除氟离子的方法主要是硫酸或高氯酸冒烟。研究发现高氯酸冒烟赶氟后,钛及锆生成四氯化物,四氯化物水解生成难溶二氧化物并可能对钠产生吸附作用。

根据上述分析,本方法选择硫酸溶样+硫酸冒烟的方式进行前处理,然后采用盐酸和水溶解氟硼酸钾、氟钛酸钾、氟锆酸钾;并探究了硫酸的加入量对钠测定结果的影响,考察了钛基体和锆基体对钠测定的影响。

表1 钠含量要求对照表

Table 1 Comparison of sodium content requirements

产品或标准	氟钛酸钾		氟硼酸钾		氟钛酸钾		氟硼酸钾		氟锆酸钾	
	GB/T 22668—2008		GB/T 22667—2008							
牌号	PFT—1	PFT—2	PFB—1	PFB—2	PFT—1	PFT—2	PFB—1	PFB—2	PFZ—1	PFZ—2
钠/%	无要求	无要求	≤ 0.10	≤ 0.15	≤ 0.05	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.10

1 实验部分

1.1 主要仪器和设备

PinAAcle900F型原子吸收分光光度计(美国PerkinElmer公司);电子分析天平,精确至0.000 1 g;烘箱,控制温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$;塑料王烧杯。

1.2 试剂

盐酸($\rho = 1.19\text{ g/mL}$,分析纯);硫酸($\rho = 1.84\text{ g/mL}$,分析纯);高氯酸($\rho = 1.76\text{ g/mL}$,分析纯);氯化钠(粉末,工作基准试剂);氯化锶(粉末,优级纯);氯化铯(粉末,高纯试剂);硫酸(1+1);氯化锶溶液(100 g/L);氯化铯溶液(25 g/L);1 000 $\mu\text{g/mL}$

钠标准溶液(准确称取2.542 1 g基准氯化钠,以水溶解,并移至1 000 mL容量瓶中,稀释至标线摇匀,并转入聚乙烯瓶中保存);30 $\mu\text{g/mL}$ 钠标准溶液(移取15.0 mL钠标准溶液1 000 $\mu\text{g/mL}$ 至500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀);实验用水为超纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 试验样品的选择及样品消解

1)试验样品的选择。为考察本方法对样品中不同含量钠(含量范围在0.005 0%~0.500 0%)的测定都能满足,分别选择了氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾三种产品的低、中、高含量的样品,用于条件试验及精密度试验。各样品名称及其对应的钠含量见表2。

表2 样品名称及其对应的钠含量(质量分数)

Table 2 Sample name and its corresponding sodium content(mass percent)										%
样品编号及名称	1 [#] -氟硼酸 钾-低	2 [#] -氟硼酸 钾-中	3 [#] -氟硼酸 钾-高	4 [#] -氟钛酸 钾-低	5 [#] -氟钛酸 钾-中	6 [#] -氟钛酸 钾-高	7 [#] -氟锆酸 钾-低	8 [#] -氟锆酸 钾-中	9 [#] -氟锆酸 钾-高	
钠含量	0.008 9	0.056	0.11	0.010	0.060	0.11	0.029	0.13	0.17	

2)样品消解。称取0.5 g样品(精确至0.000 1 g),置于250 mL聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加入2 mL(1+1)硫酸,用电炉加热至冒白烟,继续加热蒸发至近干,取下,稍冷。加入5 mL盐酸,20 mL水,低温加热至盐类溶解,取下,冷却。移入100 mL塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

1.3.2 钠含量的测定

按表3分取试液到100 mL塑料容量瓶中并补加5 mL盐酸,用水稀释至刻度,混匀。空白试液按此法同样操作。于原子吸收分光光度计波长589.6 nm处,用空气-乙炔火焰,以水调零,测量钠的吸收光度。

表 3 试液的分取

Table 3 Separation of test solution

钠的质量分数/%	分取试液体积/mL
0.0050 ~ 0.050	/
0.050 ~ 0.50	10.00

1.3.3 工作曲线的绘制

用移液管分别移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 钠标准溶液于 100 mL 塑料容量瓶中。向每个容量瓶中加入 5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此校准溶液钠的含量范围为 (0 ~ 3.0) $\mu\text{g/mL}$ 。于火焰原子吸收光谱仪上波长 589.6 nm 处,用空气-乙炔火焰,以水调零,测定钠的吸光度,以质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。工作曲线线性相关系数应不小于 0.999。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件试验

高氯酸或硫酸冒烟能有效地去除样品中的氟离子,避免氟离子对后续测试工作中使用的原子吸收光谱仪造成损害。GB/T 22661.7—2008 标准中是用硫酸赶氟,加热至硫酸烟冒尽后,用盐酸和水溶解氟硼酸钾样品。本研究采用多种前处理方法对氟锆酸钾和氟钛酸钾样品进行前处理,观察其是否能完全溶解清亮,结果见表 4。

表 4 样品处理条件试验

Table 4 Sample processing condition test

前处理方式	能否完全溶解清亮
加入 10 mL 硫酸(1+1),冒烟至近干	是
加入 10 mL 硫酸(1+1),加热至开始冒烟	是
加入 10 mL 硫酸(1+1)和 10 mL 王水,冒烟至近干	是
加入 10 mL 硫酸(1+1)和 10 mL 盐酸,冒烟至近干	是
加入 5 mL 高氯酸和 10 mL 王水,冒烟至近干	否
加入 5 mL 高氯酸和 10 mL 盐酸,冒烟至近干	否

由表 4 可知,采用高氯酸溶样+高氯酸冒烟的方法,无法完全溶解氟钛酸钾和氟锆酸钾,高氯酸冒烟赶氟后,钛及锆生成四氯化物,四氯化物加热水解生成难溶二氧化物;采用硫酸溶样、硫酸冒烟的方式对样品进行前处理,能够使样品完全溶解清亮,硫酸

冒烟赶氟后,钛及锆生成硫酸盐,硫酸钛和硫酸锆在加热情况下都能溶解在稀酸溶液中。由此可知,本研究的前处理方式对于氟硼酸钾、氟钛酸钾、氟锆酸钾中钠含量的测定均适用。

2.2 硫酸对钠测定的影响

由于样品消解时采用硫酸,因此需考察硫酸对测定结果的影响。按照实验方法,在不同浓度的钠标准溶液中加入不同体积的硫酸及 5 mL 盐酸,分别测定其吸光度,随同试样做空白试验,考察硫酸对钠测定的影响,结果见表 5。

表 5 硫酸用量试验

Table 5 Test of sulfuric acid

钠标准溶液浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	硫酸用量/mL				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.5	0.118 0	0.117 8	0.117 7	0.117 9	0.117 7
1.5	0.346 1	0.345 8	0.345 4	0.333 9	0.333 0
2.5	0.563 8	0.561 6	0.561 0	0.560 7	0.555 7

按照实验方法,于“氟硼酸钾-中”“氟钛酸钾-中”“氟锆酸钾-中”样品中加入不同体积的硫酸,用电炉加热至冒白烟,继续加热蒸发至近干,取下,稍冷,加入 5 mL 盐酸,定容至 100 mL,分别测定其吸光度,考察实际样品中硫酸对钠测定的影响,结果见表 6。

表 6 硫酸用量试验

Table 6 Test of sulfuric acid

硫酸用量/mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0
氟硼酸钾-中	0.146 7	0.146 9	0.147 1	0.147 3	0.147 7
氟钛酸钾-中	0.161 4	0.161 3	0.162 4	0.160 9	0.162 4
氟锆酸钾-中	0.495 3	0.497 2	0.500 4	0.492 9	0.494 6

由表 5、表 6 可知,随着硫酸用量的增加,钠的吸光度无明显变化,硫酸用量对钠的测定变化率不超过 5%,基本没有影响。样品消解时,采用加热冒烟至近干的方式,硫酸用量对钠的测定影响将进一步减少。

2.3 基体的影响

2.3.1 钛基体影响试验

由于钛在氟钛酸钾中的含量为 20%,按照实验方法,在不同浓度的钛基体中加入不同浓度的钠标准溶液,考察钛基体对钠测定的影响,结果见表 7。

由表 7 可知,钛基体加入量对吸光度值以及样品检测值的变化率不超过 5%,影响很小,说明钛基体元素对钠元素测定无干扰,无需基体匹配。

表 7 钛基体浓度的影响

Table 7 Influence of titanium concentration				
钠标准溶液浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	钛基体浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	0	1.0	1.5	2.0
0.5	0.114 2	0.110 3	0.106 5	0.103 4
1.5	0.332 5	0.329 0	0.317 7	0.301 3
2.5	0.510 7	0.504 8	0.489 5	0.475 5

2.3.2 锆基体影响试验

由于钾在氟锆酸钾中的含量为 31% ,按照实验方法,在不同浓度的锆基体中加入不同浓度的钠标准溶液,考察锆基体对钠测定的影响,结果见表 8。

表 8 锆基体浓度的影响

Table 8 Influence of zirconium concentration				
钠标准溶液浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	锆基体浓度量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	0	1.5	2.0	3.0
0.5	0.118 8	0.112 4	0.109 8	0.107 6
1.5	0.350 2	0.343 1	0.335 2	0.326 9
2.5	0.530 9	0.528 8	0.520 3	0.516 7

由表 8 可知,锆基体加入量对曲线吸光值以及样品检测值影响很小,变化率不超过 5% ,说明锆基体元素对钠元素测定无干扰,无需基体匹配。

2.4 特征浓度试验

特征浓度是指能产生 0.004 4 吸光度时,被测元素在水溶液中的浓度。在与测定溶液的基体相一致的溶液中,钠的特征浓度应不大于 0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。按照实验方法,分别配制浓度为 0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钠标准溶液;采用与试料测定相同的条件,以试剂空白为参比,分别测量三次标准溶液,得到对应浓度吸光度。对测定结果进行数理统计,计算特征浓度,测定结果见表 9。

表 9 钠特征浓度试验

Table 9 Characteristic concentration test of sodium				
钠浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	吸光度值	平均值	特征浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	
0.20	0.028 2、0.028 8、0.028 4	0.028 5	0.031	
0.40	0.067 2、0.067 2、0.066 5	0.066 9	0.026	
1.00	0.203 4、0.203 8、0.204 9	0.204 0	0.022	
2.00	0.425 3、0.425 6、0.426 4	0.425 8	0.021	

由表 9 可知,在与测定试液的基体相一致的标

准溶液中,钠的特征浓度均小于 0.08 $\mu\text{g}/\text{mL}$,说明该仪器灵敏度满足指标要求。

2.5 消电离剂用量试验

火焰原子吸收光谱法测定钠含量时易发生电离效应,现行标准采用在试液中加入氯化铯作为消电离剂。试验分别以“氟硼酸钾-中”“氟钛酸钾-中”和“氟锆酸钾-中”样品作为考察对象,按实验方法对以上样品进行预处理,分取试液 10 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,在溶液中同步加入不同体积的氯化铯溶液(100 g/L),测量其吸光度,数据见表 10。

表 10 氯化铯加入量的影响

Table 10 Effect of strontium chloride					
分析样	氯化铯溶液加入量/ mL				
	0	1	2	3	5
氟硼酸钾-中	0.154 2	0.170 5	0.172 5	0.175 4	0.177 2
氟钛酸钾-中	0.169 3	0.179 3	0.186 2	0.189 2	0.190 1
氟锆酸钾-中	0.517 2	0.518 9	0.518 6	0.516 9	0.518 5

由表 10 可知,氯化铯加入量对曲线吸光值以及样品检测值影响很小,说明氯化铯加入量对钠元素测定没有影响,故无需加入氯化铯溶液。

相同的,试液中加入氯化铯作为消电离剂。试验分别以氟硼酸钾-中、氟钛酸钾-中和氟锆酸钾-中样品作为考察对象,按试验方法对以上样品进行预处理,分取试液 10 mL 于一组 100 mL 容量瓶中,在溶液中同步加入不同体积的氯化铯溶液(25 g/L),测量其吸光度,数据见表 11。

表 11 氯化铯加入量的影响

Table 11 Effect of cesium chloride					
分析样	氯化铯溶液加入量/ mL				
	0	1	2	3	5
氟硼酸钾-中	0.114 6	0.115 7	0.113 1	0.116 0	0.113 7
氟钛酸钾-中	0.151 9	0.152 1	0.151 7	0.151 1	0.152 3
氟锆酸钾-中	0.324 4	0.325 6	0.326 9	0.319 8	0.327 6

由表 11 可知,氯化铯加入量对曲线吸光值以及样品检测值影响很小,说明氯化铯加入量对钠元素测定没有影响,故无需加入氯化铯溶液。

2.6 称样量的选择

以氟硼酸钾-低、氟钛酸钾-低和氟锆酸钾-低作为考察对象,分别称取 0.2 g、0.5 g、1.0 g 各两份,按实验方法对以上样品进行预处理,并在其中一份试液中加入 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液,测量其吸光度,

并计算回收率,结果见表 12。

表 12 基体对测定的干扰
Table 12 Interference of matrix

样品名称	称样量	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	吸光度	回收率/ %
标准溶液	—	0.0	0.000 0	/
	—	1.0	0.241 0	/
氟硼酸钾-低	0.2	0.0	0.000 7	/
		1.0	0.237 4	98.2
	0.5	0.0	0.001 4	/
		1.0	0.196 3	80.9
	1.0	0.0	0.001 6	/
		1.0	0.146 5	60.1
氟钛酸钾-低	0.2	0.0	0.066 3	/
		1.0	0.301 4	97.6
	0.5	0.0	0.123 8	/
		1.0	0.325 9	83.8
	1.0	0.0	0.195 4	/
		1.0	0.356 3	66.8
氟锆酸钾-低	0.2	0.0	0.194 3	/
		1.0	0.415 0	91.6
	0.5	0.0	0.398 4	/
		1.0	0.596 1	82.0
	1.0	0.0	0.477 1	/
		1.0	0.627 1	62.2

由表 12 可知,基体对钠元素测定有一定的抑制作用。称样量为 0.2 g 时,回收率大于 90%;称样量为 0.5 g 时,回收率大于 80%;称样量为 1.0 g 时,回收率低于 70%。根据规定,当被测组分的含量为小于 1 mg/L 时,加标回收率的允许限为 80% ~ 120%,考虑到方法的测定下限为 0.005 0%,可选择 0.5 g 作为试验称样量。

2.7 方法检出限

按国际理论与应用化学家联合会(IUPAC)规定,用样品空白溶液在所选条件下测定 11 次,计算其标准偏差,用 3 倍的标准偏差作为方法的检出限。结果见表 13。

由表 13 可知,钠标准偏差为 0.003 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$,3 倍的标准偏差计该方法的检测限为 0.009 7 $\mu\text{g}/\text{mL}$,测定下限为 0.000 19%,满足本方法测定下限为 0.005 0%的要求。

2.8 方法精密度

平行称取 1[#]~9[#]样品各 11 份,按照实验方法进行测定。对测定结果进行统计,计算其相对标准偏差,结果见表 14。

由表 14 可以知,钠的相对标准偏差在 5.39% ~ 9.56%之间,小于 10%,说明该方法精密度很好,数据可靠。

表 13 方法检出限
Table 13 Detection limits of methods

空白溶液检测值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	标准偏差/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	方法检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
0.005、0.009、0.009、0.009、0.007、0.002、0.005、0.008、0.001、0.003、0.001	0.003 2	0.009 7

表 14 精密度试验
Table 14 Precision Test

样品名称	测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差 %
1 [#] -氟硼酸钾-低	<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0、<0.005 0	<0.005 0	—	—
2 [#] -氟硼酸钾-中	0.056、0.057、0.057、0.057、0.062、0.057、0.050、0.061、0.050、0.057、0.053	0.056	0.38	6.83
3 [#] -氟硼酸钾-高	0.099、0.109、0.110、0.108、0.118、0.100、0.094、0.114、0.091、0.120、0.120	0.108	1.03	9.56
4 [#] -氟钛酸钾-低	0.009 7、0.010 0、0.010 0、0.009 2、0.010 6、0.011 3、0.009 1、0.009 7、0.009 5、0.010 6、0.010 8	0.010 0	0.07	6.97
5 [#] -氟钛酸钾-中	0.065、0.063、0.055、0.069、0.064、0.058、0.058、0.056、0.059、0.058、0.051	0.060	0.51	8.62
6 [#] -氟钛酸钾-高	0.11、0.12、0.11、0.11、0.11、0.12、0.12、0.11、0.11、0.11、0.10	0.11	0.60	5.39
7 [#] -氟锆酸钾-低	0.030、0.026、0.028、0.025、0.032、0.031、0.028、0.028、0.026、0.032、0.028	0.029	0.24	8.49
8 [#] -氟锆酸钾-中	0.14、0.12、0.14、0.14、0.13、0.11、0.12、0.12、0.12、0.12、0.12	0.13	1.04	8.26
9 [#] -氟锆酸钾-高	0.15、0.18、0.19、0.16、0.17、0.17、0.20、0.16、0.18、0.15、0.16	0.17	1.61	9.49

2.9 方法准确度

根据试样中钠的含量,按照实验方法进行样品溶解,分别加入不同量的钠标准溶液测定其结果,计算加标回收率。见表 15。

表 15 加标回收试验
Table 15 Recovery test

样品名称	原含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}$)	测得值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}$)	回收率/ %
1 [#] -氟硼酸钾-低	<0.25	0.3	0.31	104.3
		0.5	0.53	106.8
		0.8	0.73	90.9
2 [#] -氟硼酸钾-中	2.80	0.5	3.31	102.0
		1.0	3.78	98.0
		3.0	5.42	87.3
3 [#] -氟硼酸钾-高	5.40	1.0	6.32	92.2
		3.0	8.58	106.0
		6.0	11.03	93.8
4 [#] -氟钛酸钾-低	0.50	0.1	0.61	106.7
		0.2	0.67	86.5
		0.5	0.93	86.1
5 [#] -氟钛酸钾-中	3.00	0.5	3.43	85.9
		1.0	4.02	101.5
		3.0	6.23	107.7
6 [#] -氟钛酸钾-高	5.50	1.0	6.34	84.0
		3.0	8.12	87.3
		6.0	11.76	104.3
7 [#] -氟锆酸钾-低	1.45	0.5	1.94	97.1
		1.0	2.43	97.7
		2.0	3.49	102.0
8 [#] -氟锆酸钾-中	6.50	1.0	7.56	106.2
		3.0	9.71	107.0
		7.0	13.35	97.8
9 [#] -氟锆酸钾-高	8.50	2.0	10.47	98.3
		5.0	12.90	88.1
		9.0	18.75	113.9

由表 15 可知,钠的加标回收率在 84.0% ~ 113.9% 之间,满足检测要求。由于钠的灵敏度非常高,在测定时,稳定性相对降低,因此回收率波动较大,在 80.0% ~ 120% 之间,都可以认为满足方法检测要求。

3 结论

针对目前标准 GB/T 22661.7—2008 中《氟硼酸钾化学分析方法 第 7 部分:钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》没有同时检测其他氟化盐产品钠含

量的问题,本研究采用“硫酸溶解 + 硫酸冒烟赶氟”的方法对不同钠含量的氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾样品进行前处理,然后采用盐酸和水溶解并测定钠含量,得到以下主要结论。

1) 用硫酸冒烟可消除氟的干扰,硫酸、钛基体、锆基体的存在对钠的测定无影响,不需基体匹配,无需加入消电离剂氯化铯和氯化铷。

2) 方法的加标回收率在 84.0% ~ 113.9% 之间,与电感耦合等离子体原子发射光谱法的测定结果一致。

3) 本法的相对标准偏差在 5.39% ~ 9.56% 之间,能够满足快速准确测定氟钛酸钾、氟硼酸钾、氟锆酸钾中钠含量的需要,测定范围为 0.005 0% ~ 0.500 0%。

[参考文献]

[1] 冯好收,席志渊,李继涛,等. 我国氟化盐工业存在的主要问题与对策[J]. 当代化工研究, 2018(11): 38-39.
FENG Haoshou, XI Zhiyuan, LI Jitao, et al. The Main Problems and Countermeasures of Fluoride Industry in China[J]. Chemical intermediat, 2018(11): 38-39.

[2] 刘建勃,刘建睿,黄卫东. 氟硼酸钾对镁合金的除铁作用及组织结构的影响[J]. 铸造技术, 2009(8): 1042-1046.
LIU Jianbo, LIU Jianrui, HUANG Werdong. Effect of KBF₄ on Iron Reduction and As-cast Microstructure in the Process of Magnesium Smelting[J]. Foundry Technology, 2009(8): 1042-1046.

[3] 林春梅,冯义成,张德军. 采用纯钛粉和氟硼酸钾制备 Al-Ti-B 合金研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(16): 165-167.
LIN Chunmei, FENG Yicheng, ZHANG Dejun. Preparation of Al-Ti-B master alloy by pure Ti particles and KBF₄. [J]. Hot Working Technology, 2009(8): 1042-1046.

[4] 刘洪波,仇伟,陈开锐,等. 稀土元素 Nd 和 KBF₄ 对镁合金除 Fe 的影响[J]. 贵州科学, 2013, 31(4): 51-55.
LIU Hongbo, QIU Wei, CHEN Kairui, et al. Effect of rare earth Nd and KBF₄ on Iron reduction in magnesium alloy [J]. Guizhou Science, 2013, 31(4): 51-55.

[5] 杨静芳,刘中君. 氟钛酸钾用于毛线阻燃的研究[J]. 现代纺织技术, 2005(6): 1-2.
YANG Jingfang, LIU Zhongjun. Application of potassium fluotitanate on wool flame retardation [J]. Advanced Textile Technology, 2005(6): 1-2.

[6] 贾鑫,刘建睿,沈淑娟,等. 氟钛酸钾在镁熔炼中的除铁作用[J]. 铸造技术, 2006(5): 474-477.
JIA Xing, LIU Jianrui, SHEN Shujuan, et al. Effect of K₂TiF₆ on Fe reduction in the process of magnesium smelting [J]. Foundry Technology. 2006(5): 474-477.

[7] 常星岚,顾雅洁,孙盛睿,等. 氟锆酸钾加入量对粉煤灰基发

- 泡陶瓷性能的影响[J]. 耐火材料, 2023(3): 194–199.
- CHANG Xinglan, GU Yajie, SUN Shengrui, et al. Effect of potassium hexafluorozirconate addition on properties of foamed ceramics from fly ash [J]. Refractories, 2023(3): 194–199.
- [8] 王文礼, 张梦奇, 王伟, 等. 氟锆酸钾盐混合物对 Mg–3Y–3.5Sm–2Zn 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020(4): 1151–1158.
- WANG Wenli, ZHANG Mengqi, WANG Wei, et al. Effect of potassium fluorozirconate salts mixture on the microstructure and mechanical properties of Mg–3Y–3.5Sm–2Zn alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020(4): 1151–1158.
- [9] 胥晓强, 董立新, 刘力菱, 等. 氟锆酸钾变质对 ZL104 合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2017(12): 1269–1272.
- XU Xiaoliang, DONG Lixin, LIU Liling, et al. Effect of K₂ZrF₆ modification on microstructures and properties of ZL104 alloy [J]. Foundry, 2017(12): 1269–1272.
- [10] 全国有色金属标准化技术委员会. 氟钛酸钾: GB/T 22668—2008 [S]. 中国标准出版社, 2008.
- National Nonferrous Metals Standardization Technical Committee. Potassium fluotitanate: GB/T 22668—2008 [S]. Standards Press of China, 2008.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会. 氟硼酸钾: GB/T 22667—2008 [S]. 中国标准出版社, 2008.
- National Nonferrous Metals Standardization Technical Committee. Potassium fluoborate: GB/T 22667—2008 [S]. Standards Press of China, 2008.
- [12] 全国有色金属标准化技术委员会. 氟硼酸钾化学分析方法第 7 部分: 钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法: GB/T 22661.7—2008 [S]. 中国标准出版社, 2008.
- National Nonferrous Metals Standardization Technical Committee. Chemical analysis methods of potassium fluoborate-Part 7: Determination of sodium content-Flame atomic absorption spectrometric method: GB/T 22661.7—2008 [S]. Standards Press of China, 2008.
- [13] 熊文, 赖心. 氟锆酸钾中氟、锆、钾的测定[J]. 冶金分析, 2005(3): 93–94.
- XIONG Wen, LAI Xin. Determination of fluorine, zirconium, and potassium in potassium fluorozirconate [J]. Metallurgical Analysis, 2005(3): 93–94.

Determination of sodium content in potassium fluotitanate, potassium fluoborate and potassium fluorozirconate by flame atomic absorption spectrometry

WANG Fang, ZHOU Mingjun, WANG Jin

(Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The content of sodium are important indexes to evaluate the quality of potassium fluotitanate, potassium fluoborate and potassium fluorozirconate. At present, there are no relevant standard methods for the analysis of sodium in potassium fluotitanate and potassium fluorozirconate. The determination method of sodium in potassium fluoborate can no longer meet determination of sodium in potassium fluotitanate and potassium fluorozirconate. In order to solve this problem, this study carried out experiments of pretreatment of samples with various acids, and investigated the effects of titanium matrix and zirconium matrix on sodium determination. The results show that potassium fuotitanate, potassium fluoborate and potassium fluorozirconate samples can be completely dissolved by the method of “sulfuric acid dissolution + sulfuric acid smoking” to drive away fluorine. Under the selected conditions, titanium and zirconium matrix have no effect on the determination of sodium; Deionizing agents cesium chloride and strontium chloride are not needed in the determination process. The recovery rate of this method is between 84.0% and 113.9%, which is consistent with the determination results of inductively coupled plasma emission spectrometry. The relative standard deviation of this method is between 5.39% and 9.56%, which can meet the needs of rapid and accurate determination of sodium content in potassium fluotitanate, potassium fluoborate and potassium fluoacetate, and the determination range is 0.005 0% ~ 0.500 0%. The study is an important supplement to the existing standards for the determination of sodium in fluoride salt.

Key words: fluoride salt; sodium determination; flame atomic absorption spectrometry; sulfuric acid dissolution + sulfuric acid smoke to drive fluoride; potassium fluotitanate; potassium fluoborate; potassium fluorozirconate