

库伦滴定法测定岩矿试样中氯

侯 磊 金秉慧

中国地质科学院矿床所, 北京, 100037

摘要 本文提出用电生 Ag^+ 库伦滴定岩矿样品中痕量氯的方法。经对电解液组成、不同电解电流下的电流效率、干扰元素的分离等进行了实验研究, 确定了最佳分析条件。实验结果表明: 当测定氯量 $\geq 100\mu\text{g}$ 时, 回收率达99.5~99.9%, 相对标准偏差0.33~0.03%; 测定氯量 $\geq 10\mu\text{g}$, 回收率为98.6~98.9%, 相对标准偏差2.5~0.58%, 方法准确, 重现性好, 操作简便。用岩石和土壤一级标准物质检验及参加建材一级标准物质协作定值, 结果满意。

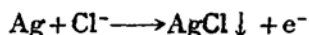
目前测定岩矿样品中痕量氯的方法较少, 常用方法为硫氰酸汞间接比色法、 AgCl 比浊法、色谱法等。在标准物质定值

及某些要求严格的样品分析上, 还存在准确度较差等问题。本文探索用库伦法测定地质样品中痕量氯具有明显的实际意义。

库伦分析的理论基础是法拉第定律。即发生电极反应的物质的量与所通过的电量成正比^[1]。

$$W = KQ \left(Q = \int_0^t I dt \right)$$

只要准确测定反应过程:



中消耗的电量即可得到准确的物质含量。

库伦法测定氮的文献很多,但大多检测量较高,对于干扰元素的研究少,不适合地质样品使用。本文作者借鉴前人工作^[2-14],对选用电极、电解池组装,电解液组成,终点指示方法以及干扰元素的分离等进行了全面的实验研究,确定了最佳条件,提出了岩矿样品中库伦测定氮的方法。实验结果表明,本法优于文献报导的准确度及检出限。

实 验 部 分

一、主要仪器与试剂

FH₄-921库伦仪(原子能研究院)。

直流稳压电源(自制)。

AC 15/4直流复射式检流计。

Cl⁻标准溶液 按常规方法用光谱纯NaCl配制1mg/ml Cl⁻储备液。用时逐级稀释至所需浓度。

动物胶溶液 用1:1甲醇配制5mg/ml动物胶溶液。

二、条件试验

库伦分析的基础是测量电解过程中消耗的电量。测定结果的准确与否关键在于电解电极反应的电流效率应非常接近或达到100%,以及灵敏的终点指示系统。为此进行了一系列条件实验。

1. 电解池的组装

选用30ml高型烧杯为电解池。高纯银丝作发生电极。铂丝作电解阴极,为防止Ag⁺的阴极还原,将其置于砂心玻璃管中。选用经实验证明较灵敏的双银电极为指示电极。

库伦滴定及终点指示系统电路和各电极相对位置如图1。

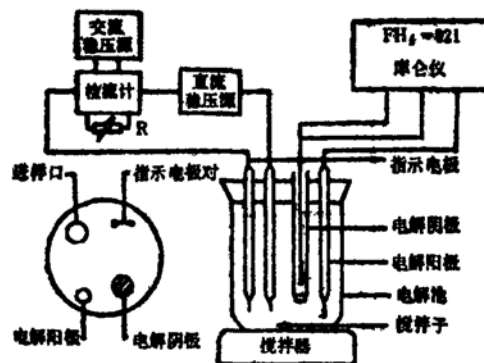


图1 电路图及电解池盖示意图

因AgCl具有光敏感性,测定时要避光,否则发生光解反应使结果偏高。

2. 指示条件

采用灵敏的二极化电极电流法(或称死停终点法)指示终点。指示电极的极化曲线说明:指示电压在高电位电化区即160—200mV之间时,终点指示灵敏,响应速度快,信噪比高,抗干扰能力强。

3. 电解液的组成

电解液应具有良好的导电性,同时对AgCl具有极低溶解度。对强电解质NaNO₃水溶液和不同浓度的甲醇,乙醇,丙酮,甲醛及醋酸等5种有机介质中含不同HNO₃及动物胶浓度共27个体系进行了实验。结果表明:选择HAc+HNO₃体系比较理想。

在此体系中,HAc可降低AgCl的溶解度,但其浓度影响溶液电导。研究不同浓度HAc溶液的电导,结果见图2。选用50% HAc溶液做电解液。

此外,电解液中的HNO₃可改善其电导(见图3),同时可保证电生Ag⁺所需的酸度。但酸度不宜过高,以免引起阳极膜破裂,使体系不稳。实验结果证明以在15ml电解液中加1ml HNO₃为宜。

为防止AgCl在电极表面沉积而降低电

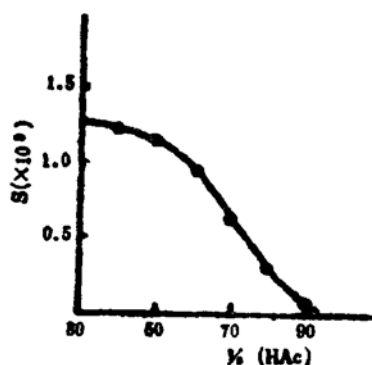


图2 HAc浓度对电导的影响

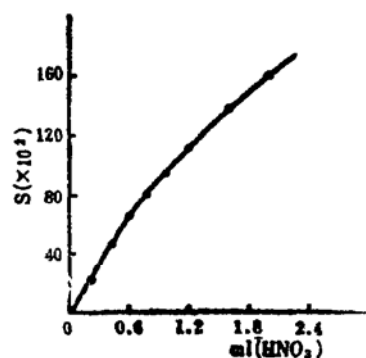


图3 HNO₃含量对电导的影响

流效率,需在电解液中加入少量动物胶。动物胶的量也影响溶液电导(见图4)。在15ml电解液中加1ml 0.5%的动物胶溶液效果较好。

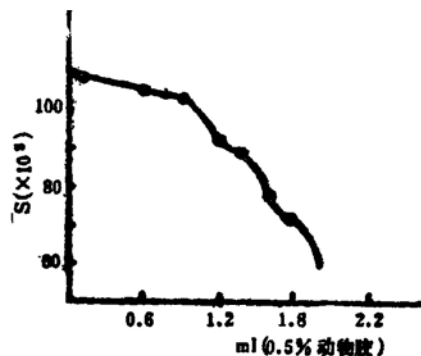


图4 动物胶含量对电导的影响

根据以上实验结果,确定最佳电解液组成为:15ml 50% HAc+1ml HNO₃+1ml 0.5%的动物胶。

4. 电解电流的可选范围

电解电流是直接影响电流效率的主要因素。试验了不同电解电流下电解阳极反应

表1 不同电解电流的电流效率

电解电流 (mA)	15.0	10.0	4.0	3.5	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0.2	0.1
电流效率 (%)	93.6	96.8	98.5	99.4	99.1	99.0	99.4	100.1	99.4	99.7	100.6

($\text{Ag}-\text{e} \rightarrow \text{Ag}^+$)的电流效率,可据表1所列结果,视银的绝对量在0.1~2.0mA范围内选择电解电流。

5. 温度的影响

考查了在20、40、60和80(℃)时滴定10μg,25μg,50μgCl⁻的情况,得知温度对回收率无显著影响。升高温度虽可加大传质速度,但使AgCl溶解度增大,体系不稳。故实验在室温(16~28℃)下进行。

6. 酸度的影响

此滴定反应必须在酸性介质中进行,以

免银电极表面形成Ag₂O薄膜。实验表明:在较广泛的酸性条件下电生Ag⁺的电流效率均可接近或达到100%,获得良好的回收率,见表2。

7. 标准回收实验

在选定最佳条件下不同量Cl⁻的回收实验结果见表3。

我们认为若再通过改进终点指示系统的灵敏度和准确度,有可能继续降低方法的检测下限。

三、干扰与分离

表2 不同酸度条件下的回收率

电解液组成 (动物胶 + HAc)	HAc (%)							
	30 ^①	40	50	60	70	80	90	50 (加几滴 HNO ₃)
回收率 (%) ^②	97.39	98.33	97.49	97.79	97.94	97.71	97.67	97.55

① HAC浓度均匀V/V。

② 回收率为10—50 μ g Cl测定的平均值。

表3 标准回收实验结果

Cl (μ g)	1500	1000	500	250	100	50	25	10	5
理论电量 (mC)	4076.92	2717.94	1358.9	679.49	271.79	135.90	67.95	27.18	13.59
实测电量 ^① (mC)	4079.82	2718.75	1360.06	680.43	273.03	137.43	68.82	28.74	15.60
S	1.32	0.94	0.42	0.72	0.91	0.81	0.60	0.72	0.85
C.V.(%)	0.03	0.03	0.03	0.10	0.33	0.58	0.87	2.5	5.4
回收率 (%)	99.93	99.97	99.92	99.86	99.55	98.88	98.74	94.58	87.14

① 6次测定的平均值。

在本实验中样品采用碱熔, 水提取, 过滤等前处理, 在酸化滤液中, 有 Br^- , I^- , S^{2-} 干扰测定。测定前可采用717阴离子交换树脂将 Cl^- 与它们分离^[14-15], 文献^[15]报导以1.0mol/L NaOH为洗脱液, 但测得结果表明拖尾较长, 回收率偏低(91.6%)。我们采用1.5mol/L NaOH洗脱既可消除拖尾又保证定量分离 Br^- , I^- , S^{2-} , (见图5), Cl的回收率在97.5~99.2%范围内。

四、样品分析

1. 分析步骤

称取0.5—2g试样, 置于铂坩埚(或新的磁坩埚)中。加6—8倍无水 Na_2CO_3 -ZnO (5:2)混合熔剂, 搅匀, 再覆盖1—2g。置马弗炉中, 升温至850℃, 烧结1h, 取出冷却, 用热水在250ml烧杯中浸取(含高价锰时, 滴加数滴乙醇还原)。搅拌使可溶盐溶解。转移于100ml容量瓶中, 水稀释至刻度, 摇匀。不溶物沉降后干过滤适量滤液于150ml

图5 Cl^- 的淋洗曲线1—250 μ g; 2—500 μ g; 3—1000 μ g

烧杯中。滤液用 HNO_3 酸化至pH6—7(试纸检验)。上柱分离, 用1.5 mol/L的NaOH洗脱, 洗出液用1:1 HNO_3 酸化至pH 3以下

表 4 标准物质测定结果 (Cl%)

样品编号	标准值	单 次 测 定 值					平均值	标准偏差	相对标准偏差 (%)
DZS-1	0.57	0.573	0.579	0.570	0.576	0.578	0.574	0.00335	0.58
		0.574	0.571	0.571	0.573	0.572			
		0.572	0.571	0.581	0.573	0.577			
DZS-2	0.022	0.0236	0.0237	0.0231	0.0228	0.0228	0.0236	0.00084	3.55
		0.0245	0.0235	0.0260	0.0237	0.0236			
		0.0224	0.0238	0.0232	0.0234	0.0237			
水泥-1①	0.014	0.0154	0.0148	0.0130	0.0144	0.0145	0.0142	0.0008	5.71
		0.0149	0.0136	0.0142	0.0132				
水泥-2①	0.011	0.0113	0.0101	0.0104	0.0108	0.0109	0.0110	0.0005	4.63
GSR-1	0.0127	0.0131	0.0130		0.0133	0.0128	0.0131	0.0002	1.59
GSR-3	0.0114	0.0118	0.0110		0.0117	0.0114	0.0115	0.0004	3.48
GSS-6	0.0098	0.0097	0.0092		0.0102	0.0092	0.0096	0.0005	5.21
GSD-11	0.0290	0.0278	0.0285		0.0293	0.0297	0.0288	0.0009	2.94
GSD-12	(0.0163)②	0.0162	0.0173		0.0161	0.0179	0.0169	0.0009	5.17

① 建材部研制标准物质, 参加定值数据。

② 此值原为参考值

(试纸检验), 蒸发至小体积(10—25ml)定容, 吸移部分溶液于电解池中测定。

2. 分析结果及讨论

(1) 分析了 9 个含量不同的一级标准物质, 结果列于表 4。

(2) 影响准确测定的操作因素 A. 搅拌作用及速度, 搅拌可保证电流效率, 基本消除 AgCl 沉淀对 Cl⁻ 的少量吸附, 并加大传质速度。但搅拌速度不能过快, 否则搅拌噪音过大, 或搅拌子碰损电极。适宜的搅拌速度是使搅拌子在池心平稳转动, 电解液仅起轻微旋涡。

B. 电极的活化及维护 银电极在电解过程中, 由于银电极的氧化及氯在其表面特性吸附形成氯化银薄膜而产生钝化现象。钝化的程度及速度与电流密度及构成膜化合物的溶解度均成反比。钝化了的银电极可在 5% KCN 和 1:1 的温热 HNO₃ 中活化, 然后

使用。处理好的银电极应浸泡于电解液中备用。

参 考 文 献

- [1] 方惠群, 《电化学分析》第一版, 原子能出版社, 1983。
- [2] 严辉宇, 《库仑分析》, 第一版, 24—25 页, 新时代出版社, 1985。
- [3] 张金锐, 《微库仑分析原理及应用》第一版, 121—138 页石油工业出版社, 1984。
- [4] 柳景昕, 《化工环保》3(5), 272—277, 1983。
- [5] E. Jacobsen and G. Tandborg, Anal. Chim. Acta 64(2), 280, 1983。
- [6] 夏宇凤, 《环境化学》5(4), 84—88, 1985。
- [7] 严辉宇, 《环境化学》1(1), 286—291, 1982。
- [8] Hulanicki, A, Mikrochim. Acta 34(3—4), 203—212, 1982。
- [9] A. Cedergren, Talanta 18(8), 917, 1971。

- [10] Nagy, G., Anal. Chem., 47, 1460, 1975. Acta, 50, 185, 1970.
- [11] Larina, N. I., Zh. Anal. Khim., 41(3), 561—563, 1986. [14] 肖惠祥, 《1985年度岩矿测试科研与试验成果汇编》, 1986.
- [12] Kostromin, A. I., idom 40(12), 2204—2207, 1985. [15] 滝浦洁, 《分析化学》(日) 10(5), 488—493, 1961.
- [13] W. W. Wend Landt, Analytica.Chimica
- 〈收稿日期: 1990年1月4日〉

Determination of Trace Chlorine in Geological Materials by Coulometric Titration

Hou Lei and Jin Binghui

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

Trace chlorine in excess of 10 μ g can be accurately determined by constant-current coulometric titration with electrogenerated silver ion. A series of experiments have been carried out to find the optimum conditions. The recovery is over 98%, with a coefficient of variation 0.58—2.5%. The method has been tested with a number of reference samples with chlorine contents ranging from 0.01 to 0.57%, the obtained results compared favorably with the recommended values.

Key words: chlorine determination, coulometric titration