

高浓硫酸盐溶液中氯离子汞量法的改进

王波 冉广芬 朱广琴 薛园 李园

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:结合标准加入法,对高浓硫酸盐样品中低浓度氯离子测定的经典汞量法进行了改进。实验证实,改进后的汞量法能更好地用于高浓硫酸盐样品中低浓度的氯离子定量测定,具有终点颜色突变明显,测定结果准确可靠,实验操作十分简便,有利于节约实验时间和成本等优点。

关键词:改进汞量法;氯离子;高浓硫酸盐;容量法滴定;标准加入法

中图分类号:O655

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2014)03-0026-03

前言

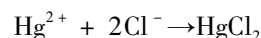
氯离子含量是电解液中监测的一项重要指标,建立简单、准确、快速和有效的氯离子测定方法非常必要。在分析检测过程中,经常会遇到酸性高浓硫酸盐电解液中氯离子的测定,其硫酸盐含量很高,氯离子较低。大量硫酸盐的存在对氯离子汞量法的测定产生严重干扰,造成滴定终点颜色突变不明显,终点延长,一般测定误差偏高1.4%^[1]。目前测定氯离子常用的方法有氯化银重量法、硝酸汞滴定法、电位滴定法、离子选择电极法和离子色谱法^[2-4]。其中电位滴定法、离子选择电极法和离子色谱法都需具备一定的仪器条件。摩尔法和法也斯法等硝酸银滴定法,需在中性或弱碱性溶液中进行,以铬酸钾为指示剂,铬酸根离子的浓度与沉淀形成时间有关,必须加入足量的指示剂。由于高浓度硫酸根的影响,稍过量的硝酸银与铬酸钾形成铬酸银沉淀时终点变色不敏锐,对操作经验要求很高。同时该法要求滴定剂的浓度较高(0.1 mol/L),高含量的硫酸可能形成硫酸银沉淀而对测定有干扰,这就造成了分析结果准确度差,误差大。标准加入法在水盐溶液的离子选择电极分析和其它仪器分析中应用很广

泛^[3,5-6],但目前尚未见到用于汞量法的测定。因此,本工作采用标准加入法,把被测样品中氯离子提高到能够准确测定的范围,分析结果稳定,准确度高,加标回收率在99.9%。

1 实验部分

1.1 实验原理

在中性或微酸性溶液中,二价汞离子与氯离子反应生成稳定的配离子。



当反应达到终点之后,稍过量的 Hg^{2+} 即与二苯偶氮碳酰肼反应生成紫蓝色络合物,作为反应终点的鉴别。

1.2 实验步骤

1) 溶液配制

配制0.072 28 mol·L⁻¹ NaCl标准溶液
准确称取2.112 3 g在580℃±10℃灼烧5 h并恒重后的基准NaCl并溶于二次水,转入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

配制0.03 mol·L⁻¹ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液
51.39 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (A. R.)于200 mL烧杯中,加100 mL水,加2 mL浓 HNO_3 (A. R.)搅拌使

收稿日期:2013-11-25;修回日期:2014-03-03

作者简介:王波(1964-),女,高级实验师,主要从事分析化学应用研究。

表1 标准加入法与未改进的汞量法测定 Cl^- 的结果对比Table 1 Comparison of determination results of Cl^- between standard addition method and the unimproved mercurimetry

No.	取样体积/mL	加入体积/mL	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 消耗体积/mL	样品中 Cl^- 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
未加入 NaCl 标准溶液测定结果				
1	50.00		3.41	135.9
2	50.00		3.75	149.5
3	50.00		3.53	140.1
4	50.00		3.22	128.3
5	50.00		4.01	160.0
加入标准 NaCl 溶液测定结果				
1	10.00	10.00	13.44	121.9
2	10.00	10.00	13.45	123.9
3	10.00	10.00	13.44	121.9
4	10.00	10.00	13.44	121.9
5	10.00	10.00	13.44	121.9
6	10.00	10.00	13.45	123.9

表2 回收率测定结果

Table 2 Determination results of Cl^- recovery rate

No.	样品中 Cl^- 质量浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NaCl 标准溶液中 Cl^- 的质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标样品中 Cl^- 的 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%
1	121.9	2 563	2 684	99.98
2	123.9	2 563	2 686	99.99
3	121.9	2 563	2 684	99.98
4	121.9	2 563	2 684	99.99
5	121.9	2 563	2 684	99.98
6	123.9	2 563	2 686	99.98

其溶解,转入 5 000 mL 试剂瓶中(必要时过滤),用水稀释到 5 000 mL,摇匀。其浓度用 0.072 28 mol/L NaCl 基准溶液标定。

混合指示剂配制 0.5 g 二苯碳酰肼和 0.05 g 溴酚兰溶于 100 mL 95% 乙醇中,溶液保存于棕色瓶中。

2) 实验步骤

用移液管移取待测溶液 10.00 mL 于 200 mL 锥形瓶中,再加入 10.00 mL 浓度为 0.072 28 mol $\cdot$ L $^{-1}$ NaCl 标准溶液,加入 10 滴混合指示剂,用 0.05 mol $\cdot$ L $^{-1}$ NaOH 中和到溶液黄色变为蓝色,再以 0.05 mol $\cdot$ L $^{-1}$ HNO $_3$ 溶液调到黄色,使 pH 值约在 3.0 ~ 3.5 之间,用已标定好的 Hg(NO $_3$) $_2$ 溶液滴定溶液由黄色突变为紫蓝色,记录 Hg(NO $_3$) $_2$ 溶液的耗量。计算公式如下,

$$\rho(\text{Cl}^-) = \frac{C \times (V_2 - V_1 - V_0) \times 35.453 \times 2}{V} \times 1000。$$

式中,

$\rho(\text{Cl}^-)$ ——待测样品中 Cl^- 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

C ——Hg(NO $_3$) $_2$ 标准滴定溶液的摩尔浓度 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V_2 ——样品加入 NaCl 标准溶液后所消耗的 Hg(NO $_3$) $_2$ 标准溶液的体积 μL ;

V_1 ——NaCl 标准溶液所消耗的 Hg(NO $_3$) $_2$ 标准溶液体积 μL ;

V_0 ——空白试验所消耗的 Hg(NO $_3$) $_2$ 标准溶液体积 μL ;

V ——样品的取样体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 对比实验

本方法由于取样的体积不受被测离子含量的限制,滴定剂浓度低(0.03 mol/L),操作简便,终点变色很敏锐,易于判断,较其它分析方

法有更高的准确度。测定酸性硫酸盐溶液 Cl^- 浓度以 mg/L 计,对样品进行了不同取样量的测定,相对偏差(RSD)均小于 0.35%。

表 1 列出部分实验结果的对比结果。未加入氯化钠标准溶液测定的结果,滴定终点很难观察,相对偏差很大,超过 12%。加入标准氯化钠溶液后,相对偏差 0.80%。结果表明,标准加入法对现有汞量法改进效果十分明显,是可靠的。

2.2 回收率计算

加标回收率 = $[(\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}) / \text{加标量}] \times 100\%$ 。

改进后的汞量法测定的氯离子回收率计算结果列于表 2,回收率在 99.9%,表明测定结果很理想。

2.3 讨论

本文所述方法滴定氯离子,终点变色很敏锐,易于判断。但要严格控制试液的 pH 值, pH 值在 3.0 ~ 3.5 之间,如果酸度和硫酸根量过大,汞离子与氯离子络合能力降低,使测定结果

偏高。若溶液的酸度过小,使测定结果偏低。

3 结 论

改进后的汞量法滴定氯离子,终点突变明显,测定结果准确可靠,实验操作十分简便,有利于节约实验资源,在低氯高硫酸盐氯离子测定时值得推广应用。

参考文献:

- [1] 典平鸽,马照民,焦桂枝. 酸性硫酸铜镀液中氯离子的测定[J]. 商丘师范学院学报, 2004, 20(2): 125 - 127.
- [2] 安泰莹,文庆珍,朱金华. 氯离子测定方法研究进展[J]. 2013, 30(3-4): 8 - 11.
- [3] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1988: 29 - 368.
- [4] Long G G, Hentz F C. Mercurimetric determination of chloride in lite salt—freshman chemistry experiment [J]. J. Chem. Educ., 1975, 52(11): 714 - 718.
- [5] 倪平英,杜秀月,吴国梁. 标准加入法测定卤水的硼[J]. 分析仪器, 1982, (1): 97.
- [6] 吴国梁,倪平英,张友亮. 碘离子选择电极指示——银量法测定溶液中的碘离子[J]. 分析化学, 1980, (4): 31 - 36.

An Improvement in Mercurimetry for Determining Chlorine Contents in Highly Concentrated Sulfate Sample

WANG Bo, RAN Guang-fen, ZHU Guang-qin, XUE Yuan, LI Yuan

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Classic mercurimetry for determination of chlorine ion of low concentration in high concentrated sulfate sample has been improved with combination of standard addition method in the paper. The experiments have been confirmed that the improved mercurimetry can be better used to quantitatively determine the chloride ion of low concentration in high concentrated sulfate samples. The color mutation at end point of the titration is very obvious, with many advantages, such as accurate and reliable results, simple operation, low experiment cost and time-saving etc.

Key words: Improved mercurimetry; Chloride; High concentrated sulfate; Volumetric titration; Standard addition method