

氯离子电极法测定高纯烧碱中的微量氯

章宗穰 陆红玉 吴霞琴

提 要

前已报道了应用氯化银—硫化银烧结陶瓷膜氯电极测定试剂氢氧化钾中微量氯的方法。本文报道了应用氯化亚汞高灵敏度氯电极及浓度直读式离子活度计测定高纯烧碱中微量氯的方法,介绍了测试方法,列出了回收率测定结果及碱液试样测定结果,并对不同仪器的测定结果进行了比较。测定结果符合要求,并在有关工厂试用。

离子交换膜电解法制碱新工艺在七十年代得到了迅速发展,用此法可得到仅含微量氯离子的烧碱。国内有关单位也正在进行生产性试验。由此法所得高纯烧碱中的氯离子含量一般在 10^{-4} M(约3.5ppm)左右。国内生产单位沿用的微量氯离子分析方法为硝酸银比浊法,准确度不高。近年来,有些单位试用了硫氰酸汞比色法,但亦有其缺陷,且试剂供应时常脱节。为配合试验工作的进行,我们与燎原化工厂协作进行了离子选择电极法测定微量氯的研究工作,得到了满意的结果,已在燎原化工厂中试室试用。本法具有快速、简便的优点,测试精度远较沿用的比浊法为好,且可望用以实现自动监测。

前已报道了应用自制的氯化银—硫化银烧结陶瓷膜氯电极测定试剂氢氧化钾中微量氯离子的方法^[1],其检测灵敏度可达1ppm。近年来,国内已试制及生产了以氯化亚汞—硫化汞为活性材料的高灵敏度氯离子选择电极,可达到更低的检测下限^{[2] [3] [4]}。带有反对数转换器的直读浓度离子活度计也已试制成功,并由有关单位生产。本文报道了应用上述电极及仪表所进行的工作,适用于类似试样中微量氯的测定,其灵敏度可达0.1ppm左右。

实 验

一、仪器及药品

仪器——pHS-3型数字pH计
PXS-201型离子活度计
SL-2型数字离子计
901型微电脑离子计
高灵敏度氯离子选择电极

药品——1:1HNO₃(优级纯)

12.5% NaNO₃溶液(优级纯)

氯离子标准溶液: 10^{-6} M~ 10^{-2} M, 10ppm, 5ppm, 2ppm, 1ppm。

二、电极线性范围及斜率

本文1981年12月18日收到

以氯化亚汞—硫化汞为活性材料的高灵敏度氯离子选择电极的适用 pH 范围在 3 左右。我们在 12.5% NaNO₃ 底液(溶液 pH 值调节为 3)中测定了电极的线性范围及斜率。

电 极 \ 浓 度	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M
804-17	63	81	129	186	244
	18		48	57	58
804-22	66	83	129	186	244
	17		46	57	58

从上述测试数据可知,该电极的线性范围为 $5 \times 10^{-5} \text{M} \sim 10^{-2} \text{M}$,检测下限可达 10^{-5}M ,其间的平均斜率为 57mv。

为了适应本测试工作的需要,我们又用 PXS-201 型离子活度计及 901 型离子计测定了 $5 \times 10^{-5} \text{M} \sim 5 \times 10^{-4} \text{M}$ 及 1~10ppm 间的斜率,其平均值分别为 56mv 及 55.4mv。

三、试样测试方法

取碱液试样(浓度约 25%) 25ml,用 1:1 HNO₃ 中和,调节溶液 pH 值为 3 左右。然后用去离子水稀释到 50ml,供测试用。

用两种不同浓度的氯离子标准溶液(一般为 5ppm 及 1ppm)测得近似于实际体系(以 12.5% NaNO₃ 溶液调节离子强度)的电极斜率。将其设定于离子活度计上,经标准溶液定位后,即可测定碱液试样中的氯离子量。

高纯碱液试样中干扰物含量极低,对电极测定不致发生影响,故不需进行消除干扰的预处理。

四、回收率测定

分别用 pH S-3 型数字酸度计、SL-2 型离子活度计及 901 型离子计进行了回收率测定,结果如下。

1. pH S-3 型数字酸度计,以 pCl4 标准液定位。

a. 加入量——5ppm

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测 定 值	5.13	5.13	5.01	4.90	4.90	5.14	4.90	4.90	5.01

$$\bar{x} = 5.01, S = 0.11, \rho_s = 2.2\%$$

平均回收率 = 100.2%

b. 加入量——1ppm

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测 定 值	1.15	1.12	1.20	1.23	1.23	1.17	1.20	1.23	1.23

$$\bar{x} = 1.20, S = 0.041, \rho_s = 3.39\%$$

平均回收率 = 120%

2. SL-2 型离子活度计,以 1 ppm 标准液定位。

a. 加入量——5ppm

序号	1	2	3	4	5	6	7
测定值	4.79	4.71	4.72	4.70	4.69	4.71	4.68

$$\bar{x}=4.71, S=0.036, \rho_s=0.76\%$$

平均回收率=94.2%

b. 加入量——2ppm

序号	1	2	3	4	5	6	7
测定值	2.07	2.08	2.04	2.03	2.05	2.04	2.02

$$\bar{x}=2.05, S=0.021, \rho_s=1.03\%$$

平均回收率=102.5%

3. 901型离子计,以1ppm标准液定位。

a. 加入量——5ppm

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测定值	5.00	4.97	4.96	4.98	4.96	4.95	4.95	4.94	4.95

$$\bar{x}=4.96, S=0.0186, \rho_s=0.37\%$$

平均回收率=99.2%

b. 加入量——1ppm

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测定值	1.00	0.996	0.998	1.00	0.997	1.01	1.00	1.00	0.997

$$\bar{x}=0.999, S=0.004, \rho_s=0.4\%$$

平均回收率=99.9%

五、碱液试样测试结果

按前述试样测试方法进行了测定。

1. 1号试样,用pHS-3型数字酸度计测定,

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测定值	0.93	0.95	0.91	0.93	0.95	0.93	0.91	0.93	0.93

$$\bar{x}=0.93, S=0.014, \rho_s=1.5\%$$

2. 2号试样,用901型离子计测定

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测定值	5.02	5.03	5.08	5.06	5.05	5.07	5.07	5.06	5.03

$$\bar{x}=5.05, S=0.0211, \rho_s=0.42\%$$

讨 论

1. 从回收率试验及碱液试样测试结果来看,用高灵敏度氯离子选择电极所进行的微量氯离子测定工作具有较好的测定精度,符合测试工作要求。

2. 高纯碱液中只含微量杂质,不致干扰测定。但溶液 pH 值必须调节到 3 左右,否则会影晌测定工作的精度。

3. 测定工作最好采用具有反对数转换线路的浓度直读式离子活度计,不仅可简化数据处理手续,且可较大程度地提高测试精度。

从回收率试验的一例(加入量 1ppm,以 pHs-3 型数字酸度计测定)可看出:

pCl 的平均测定值为 4.47,与加入量(pCl, 4.55)之间的相对误差为 1.76%,标准偏差为 0.011,相对标准偏差为 0.25%。若据此换算为浓度值(ppm),则相对误差扩大为 20%,标准偏差为 0.041,相对标准偏差为 3.39%,测定值相对误差及相对标准偏差均扩大十倍以上。

若采用较高精度的浓度直读离子活度计(如 901 型离子活度计),所得数据的精度更可提高。

参 考 文 献

- [1] 章宗禧:“试剂氢氧化钾中微量氯的测定”,1978.5(交流资料)
- [2] 杨永乐等:“高灵敏度氯离子电极及其在水质分析中的应用”,《分析化学》,8,112(1980)
- [3] 上海电光器件厂:“高灵敏度氯离子选择电极试制报告”,1980,11(鉴定会资料)
- [4] J. F. Lechner et al, J. Electroanal. 57, 317-323(1974)