

用高灵敏度氯离子选择性电极 测定氯化锂中微量氯

欧阳荣添 李集福 唐梅香 刘星明

提出了一个用高灵敏度氯离子选择性电极测定氯化锂中微量氯的简便和快速的方法。将氯化锂水解、中和转化成硝酸盐,控制pH在2左右,用直接电位法进行测定。 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , $Si(IV)$ 等不干扰,可分析氯含量 >20 ppm的氯化锂样品。样品分析结果的精密度优于5%,样品重加回收率 $>95\%$ 。

氯的测定方法有:比色法,容量滴定法,光谱法,中子活化法,离子选择性电极电位法等,其中离子选择性电极直接电位法较为简单,已用于各种对象的分析测定^[1-7]。

AgCl-AgS型氯离子选择性电极的灵敏度一般在 $10^{-5}M$ 左右,用于微量氯的测定比较困难。

1974年以后,有人提出以 Hg_2Cl_2-HgS 为材料,制成全固态氯离子选择性电极,灵敏度达到 $10^{-6}M$ ^[8,9]。最近国外有人用这种电极研究了高纯水和重水中微量氯的测定^[10,11]。

本文是用自制的 Hg_2Cl_2-HgS 压片膜全固态氯离子选择性电极,研究了氯化锂中微量氯的测定问题,并提出了一个简便、快速的测定方法。

试剂和仪器

标准氯溶液。准确称取光谱纯的NaCl 2.9220克,用水溶解成50毫升,即得1.000M标准氯溶液。由此配成氯的标准系列。NaCl在称量前,需于 $100^\circ C$ 烘4小时以上。

硝酸锂溶液。称取一定量的LiH(含氯约10 ppm)置于100毫升三角烧瓶中,慢慢滴加入水,直至成透明溶液止,以标准 HNO_3 滴定,求出Li含量。取一定量上述LiOH溶液置于烧杯中,用 HNO_3 中和至 $pH=3\sim 5$,用水稀释至适当体积,计算出该溶液的 $LiNO_3$ 或相当于LiH的含量。一般配成相当于20毫克LiH/毫升为宜。

硝酸(特纯)。其它试剂为分析纯。所用水为去离子水再经二次石英器皿蒸馏。

氯离子选择性电极。自制, Hg_2Cl_2-HgS 压片膜全固态型,在 $0.01N HNO_3$ 介质中,响应曲线的直线部分的下限为 $5 \times 10^{-6}M$ 。

PZ-8型直流数字电压表。Cd-Hg参比电极(上海电光器件厂试制)。电磁搅拌器及恒温水杯(温度控制在 $25 \pm 0.5^\circ C$)。秒表。pH计等。

结果和讨论

1. 电极在 $LiNO_3$ 介质中的响应曲线 取数个10毫升容量瓶,分别加入860毫克的

LiNO₃ (相当于 100 毫克左右的 LiH), 不同量的标准氯和 0.7 毫升 0.10 N HNO₃, 用水稀释到刻度。摇匀, 转入 20 毫升烧杯中, 放入搅拌子。将烧杯置于恒温水杯内, 插入电极 (选择性电极和参考电极分别接电压表的正端和负端)。搅拌, 10 分钟后记录电位值。将电位值与氯浓度的对数作图, 即得响应曲线。

由于纯 LiH (氯含量 < 0.1 ppm) 难以得到, 故只能用已知含氯量 (10 ppm 左右) 的 LiH 代替。作响应曲线时, 对氯的浓度要进行校正。

图 1 表示用二个不同含氯量的 LiH 重加标准氯所得的响应曲线。曲线表明: (1) 在 LiNO₃ 介质 (1.25 M) 中, 氯浓度为 $7 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3} M$ 时, 响应曲线具有直线形式, 斜率近似 56 毫伏/pCl, 可作定量分析; (2) LiNO₃ 对 Hg₂Cl₂-HgS 压片膜电极也是一种合适的介质, 可以利用 LiH 转变成 LiNO₃ 溶液直接测定其中微量氯; (3) 如果取洋量按 100 毫克 LiH 计, 可分析氯含量 > 25 ppm 的样品。

2. 不同 pH 对电位测定的影响 当 LiNO₃ 浓度固定为 86 毫克/毫升 (相当于 10 毫克 LiH/毫升) 时, 不同 pH 对电位测定的影响如图 2 所示。由图可知在 pH < 1.8 时, 电位随 pH 增大而增大; pH > 1.8 以后, 电位随 pH 增大而降低; pH 在 1.8~3.3 之间变化, 对电位影响最小。这一结果说明, 在 LiNO₃ 介质中, 电极对 pH 的变化还是比较敏感的。

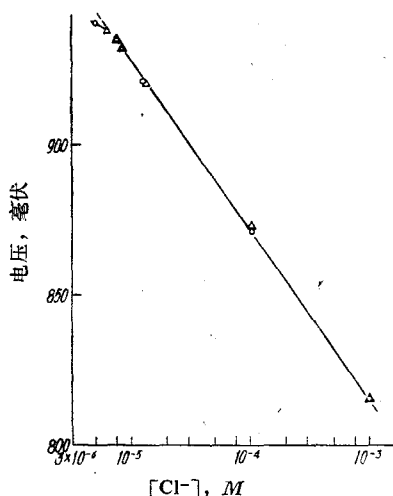


图 1 电极在 LiNO₃ 介质中的响应曲线
[LiNO₃]=86 毫克/毫升; pH≈2;
△和○表示二个不同含氯量的 LiH 样品所得的结果。

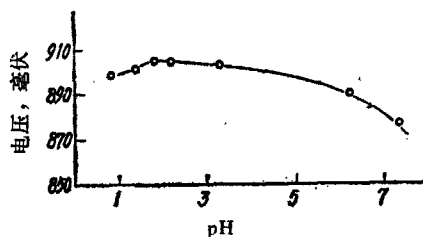


图 2 pH 对电位的影响
[Cl⁻]=1 × 10⁻⁵ M; [LiNO₃]=86 毫克/毫升。

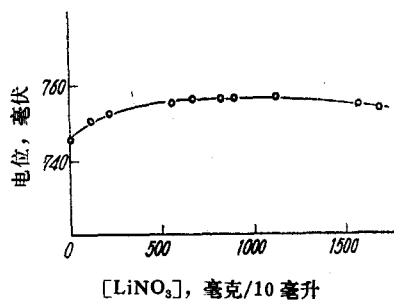


图 3 LiNO₃ 量的影响
[Cl⁻]=1 × 10⁻² M, pH=2。

根据上述实验结果, 同时考虑到 Hg₂Cl₂ 的水解问题^[9], 选用 pH=2±0.2 作为测定条件比较适宜。

为使测定时溶液的 pH 能控制在 2±0.2, 可以在 LiH 水解后, 用 HNO₃ 中和到 pH=3~5, 再加入 0.70 毫升 0.10 N HNO₃ (指测定溶液的体积为 10 毫升) 即可。中和时, pH 指示剂可用甲基橙或甲基红, 它们都不影响电位的测量; 也可以使用 pH 试纸。

3. 不同 LiNO₃ 量对电位的影响 为使取样方便, 试验了不同量的 LiNO₃ 对电位的影

响。结果如图 3 所示。

由图可知, LiNO₃ 的量在 670~1130 毫克范围内变动, 对电位不影响。换句话说, LiH 的量在 80~130 毫克内变化, 不影响分析结果。我们用同一个样品, 分别取样 100 毫克和 130 毫克进行分析, 结果一致(数据见表 2)。因此, 如果取样量按 130 毫克 LiH 计, 则可以分析含氯量 > 20 ppm 的样品。

4. 共存离子对测定的影响 检查了共存离子对测定的影响, 结果列于表 1。

表内数据指出: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Si(IV) 等不干扰氯的测定。所以, 只要将样品水解, 中和, 调 pH 等简单操作后, 即可进行直接测定, 而不需要化学分离。

5. 样品分析结果及精密度 为避免样品吸潮和氯分布不均匀的影响, 分析测定和进行核实时, 先将样品配成 LiNO₃ 溶液, 而后定量分取。

样品溶液的配制方法如下: 称取约 3.5 克样品, 置于 150 毫升三角烧瓶中, 慢慢加水至样品全部水解, 这时溶液呈透明。用水将水解液稀释到 100 毫升左右, 用标准 HNO₃ (1N 左右) 标定 Li 的含量。准确移取 90 毫升左右经过标定的 Li 水解液, 用浓 HNO₃ 中和到 pH ≈ 6~7, 而后用 1 N HNO₃ 中和到 pH ≈ 3~5, 转至 150 毫升容量瓶中, 用水冲到刻度, 此即样品溶液, LiNO₃ 含量约为 170 毫克/毫升, 相当于 LiH 含量约为 20 毫克/毫升, 供分析与核对用。

表 1 共存离子的影响

溶液组成: LiNO₃ ~ 860mg (1.25M), Cl⁻ ~ 4μg (≈ 1.1 × 10⁻⁵M); 溶液体积: 10 毫升, pH = 2。

共存离子	加入形式	加入量, 微克	电位值, 毫伏
			905.0
K ⁺	硝酸盐	150	904.9
Na ⁺	硝酸盐	500	904.8
Ca ²⁺	硝酸盐	300	905.4
Cu ²⁺	硝酸盐	30	904.8
Mg ²⁺	硝酸盐	15	904.1
Mn ²⁺	硝酸盐	10	904.6
Ni ²⁺	硝酸盐	50	904.8
Al ³⁺	硝酸盐	36	904.0
Cr ³⁺	硝酸盐	50	905.0
Fe ³⁺	硝酸盐	10	905.0
Si(IV)	硅酸钠	50	904.8
混合*			905.2

* 即按上述加入量, 将全部试验离子混合加入。

分析样品时, 移取一定量的样品溶液(相当于 100 毫克左右 LiH)置于 10 毫升容量瓶中, 加入 0.70 毫升 0.10N HNO₃, 用水冲稀到刻度, 摇匀, 转入 20 毫升烧杯里, 加入搅拌子, 将烧杯放入恒温水杯内, 插入电极、搅拌, 10 分钟后记下电位值, 由响应曲线查出被测溶液的氯离子浓度, 并由下面公式计算样品中氯的含量:

$$\text{氯含量(ppm)} = M \cdot C \cdot V \cdot W^{-1} \cdot 10^6$$

其中 M 代表氯的克原子量; C 代表由曲线查出的氯的浓度, 以克分子浓度表示; W 代表样

品重量, 以克表示; V 代表测定溶液的体积, 以升表示。若以 $M=35.4$, $V=0.01$ 代入, 则公式简化为:

$$\text{氯含量(ppm)} = 35.4 \times 10^5 \times C \times V^{-1}$$

表 2 列出了实际样品的分析结果、精密度和标准重加回收率。用本方法得到的结果与微量滴定法, 比色法得到的结果基本符合(见表 3)。

表 2 样品分析结果

样品号	取样量, 毫克	氯含量,* ppm	精密度, %	标准氯重加回收		
				重加, ppm	回收, ppm	回收率,**%
1	100.0	33.3	4.2			
2	98.0	29.7	3.3	14.2	14.1	99.3
	127.3	30.1	3.5			
3	90.0	86.0	1.3	75.0	72.6	96.8

* 6次测定平均值; ** 3次测定平均值。

表 3 不同方法的分析结果

样品号	本方法	Hg ²⁺ 滴定法	硫酸汞比色法
1	29.7	28.4	
2	86.0	90.3	86.0
3	48.6		50.0

6. 电极的处理和保存

不同的电极处理和保存方法会影响其性能和分析结果。

电极的处理。使用前, 先用水冲洗, 而后在 0.01 N HNO₃ 中洗到电位 >950 毫伏, 再用 LiNO₃ 溶液(由含氯量 ≈ 10 ppm 的 LiH 样品配成, 10 毫克 LiH/毫升, pH ≈ 2)洗 2~3 次, 每次 10 分钟。

电极的保存。测定完毕后, 用水冲洗, 而后用 0.01 N HNO₃ 洗到电位 ≈ 950 毫伏, 最后浸入 1 × 10⁻⁵ M 标准氯溶液(HNO₃ 介质, pH ≈ 2)中保存。

结 论

1. 对于 Hg₂Cl₂-HgS 压片膜电极, LiNO₃ 也是一种合适的介质, 因此氯化锂中微量氯可以经水解、中和、控制 pH ≈ 2, 用离子选择性电极直接进行测定, 方法简便, 快速。

2. K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Si(IV) 等离子共存, 不干扰测定。

3. 方法可分析氯含量 > 20 ppm 的氯化锂样品。实际样品分析的精密度优于 5%。样品标准重加回收率 > 95%。

(下转第 398 页)

四、结 论

本文叙述了自镅和其他元素中用 0.05 M PMBP + 0.025 M TOPO 的环己烷溶液为协萃剂的萃取色层分离和测定镅的方法。研究了 Ag^+ 离子催化 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 Am(III) 到 Am(VI) 的条件、色层柱的流速、柱高、协萃剂量等对 ^{241}Am 收率和 $^{152,154}\text{Eu}$ 分离的影响。

在所选择条件下按给定的操作步骤操作, 镅的收率为 $91.9 \pm 4.4\%$ 。并研究了对 ^{242}Cm , ^{239}Pu 和混合裂变产物的分离, 对 ^{242}Cm 的去污因子为 $3 \times 10^4 \sim 10^5$ 。

卢百铨同志参加了部分实验工作, 佟伯庭同志和张增瑞等同志分别进行了 α 能谱和 γ 能谱的测定工作。

参 考 文 献

- [1] B. S. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668 (1959).
- [2] *Ibid.*, **13**, 1890 (1959).
- [3] 施薰等, 原子能科学技术, **4**, 376 (1980).
- [4] Ю. А. Золотов и др., ДАН СССР, **165**, 117 (1965).
- [5] И. П. Ефимов и др., ЖАХ, **28**, 267 (1973).
- [6] 彭春霖等, 分析化学, **1** (3), 33 (1973).
- [7] 毛家骏等, 原子能科学技术, **6**, 724 (1964).
- [8] З. К. Каралова и др., ЖАХ, **23**, 1564 (1968).
- [9] М. К. Чмутова и др., ЖАХ **24**, 1757 (1969).
- [10] Там же, **25**, 710 (1970).
- [11] Н. Е. Кочкова и др., ЖАХ, **27** (4) 678 (1972).
- [12] V. F. Myasoedov et al., Proceeding of the ISEC 71, Society of Chemical Industry, London, 1971, Vol. 1, p. 815—819.
- [13] Б. Ф. Мясоедов и др., ЖАХ, **26** (10), 1984 (1971).
- [14] F. L. Moore, *Anal. Chem.*, **40** (14), 2130 (1968).
- [15] 吴克明等, PMBP-TOPO-环己烷溶液萃取和测定镅, 内部报告 (1974).
- [16] R. A. Penneman et al., Proc. Inter. Conf. Peaceful Uses At. Energy, P/838, Vol. 7, p. 355, United Nations, 1956.

(上接第 418 页)

参 考 文 献

- [1] S. S. M. Hassan, *Z. Anal. Chem.*, **266**, 272 (1973).
- [2] C. Fuchs et al., *Z. Anal. Chem.*, **279**, 150 (1976).
- [3] K. Torrance, *Analyst*, **99**, 203 (1974).
- [4] B. W. Hipp et al., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **2**, 237 (1971).
- [5] N. Shibata et al., *Anal. Chim. Acta*, **76**, 452 (1975).
- [6] E. J. Duff, J. L. Stuart, *Talanta*, **22**, 823 (1975).
- [7] J. D. Murray, *J. Oil Chem. Ass.*, **56**, 210 (1973).
- [8] J. F. Lechner, I. Sekerka, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **57**, 317 (1974).
- [9] 复旦大学放射化学教研组, 分析化学, **5**, 12 (1977).
- [10] I. Sekerka et al., *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 625 (1977).
- [11] G. B. Marshall et al., *Analyst*, **103**, 438 (1978).