

文章编号: 0254-5357(2007)02-0165-02

硫酸亚铁铵氧化还原滴定法测定钠硝石中硝酸根的含量

彭玉玲, 唐妙红

(新疆地矿局第一地质大队, 新疆 鄯善 838204)

摘要: 试样用盐酸分解, 硫酸亚铁铵将硝酸根还原为氧化氮, 用重铬酸钾标准溶液滴定剩余二价铁, 由消耗硫酸亚铁铵的量换算成硝酸根含量。对盐酸的用量、样品的煮沸时间进行了试验。对实际钠硝石样品重复测定8次, 方法的精密度(RSD)为0.73%~2.00%, 加标回收率为99.0%~101.0%。方法适用于钠硝石矿石中1%以上的硝酸根测定。

关键词: 氧化还原滴定法; 硝酸根; 硫酸亚铁铵; 钠硝石

中图分类号: O655.23; P578.5 **文献标识码:** B

Determination of Nitrate in Nitratite Samples by Oxidation-Reduction Titrimetry with Ammonium Ferrous Sulfate

PENG Yu-ling, TANG Miao-hong

(First Geology Team of Xinjiang Geology and Mineral Exploration, Shanshan 838204, China)

Abstract: In this paper a method for the determination of nitrate in nitratite samples by oxidation-reduction titrimetry with ammonium ferrous sulfate was developed. The samples were dissolved with HCl and nitrate was reduced to NO by ammonium ferrous sulfate, then potassium dichromate was used to titrate excessive Fe^{2+} . The dose of HCl and heating time of sample solution were optimized. The method has been applied to the determination of nitrate in practical samples with precision of 0.73%~2.00% RSD ($n=8$). The recovery of the method is 99.0%~101.0%. The results show that the method is suitable for the determination of nitrate in nitratite ores with >1% of nitrate.

Key words: oxidation-reduction titrimetry; nitrate; ammonium ferrous sulfate; nitratite

钠硝石又名智利硝石, 主要由腐烂有机物受硝化细菌分解作用而产生的硝酸根与土壤的钠质化合而成, 其共生矿物有石膏、芒硝、石盐等。由于最易被水溶解流失, 炎热干燥的沙漠地带是钠硝石富集的良好条件。

1995~2006年, 新疆地矿局第一地质大队在新疆鄯善县境内进行了三次有针对性的地质勘查, 目前发现了总面积超过3000 km²的钠硝石矿床, 查明硝酸钠远景资源量达到1.7亿吨。经专家证实, 钠硝石为新疆独有矿种, 这样大规模的资源量在世界上仅次于智利, 是第二大天然硝酸盐资源, 具有广阔的工业利用价值。准确测定钠硝石中硝酸根的含量, 可为钠硝石的综合利用提供技术支撑。

各类水中硝酸根的常规方法一般采用二磺酸酚、变色酸、离子色谱法^[1-2]、分光光度法^[3]、极谱法^[4]及毛细管电泳法^[5], 但只限于对含量比较低的硝酸根的测定。钠硝石中NO₃⁻含量比较高, 其分析方法尚无国家标准或行业标准, 也未见相关文献报道。本文采用(NH₄)₂Fe(SO₄)₂氧化还原滴定法进行测定^[6, 7], 试样用HCl分解, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂将NO₃⁻还原为氧化氮, K₂Cr₂O₇标准溶液滴定剩余Fe²⁺, 从而达到分析NO₃⁻的目的。

1 实验部分

1.1 标准溶液及主要试剂

NO₃⁻标准溶液: 称取0.5000 g(精确至0.0001 g)已在100℃烘干2 h的NaNO₃(分析纯, 西安化学试剂厂), 溶于水, 移入250 mL容量瓶中, 稀释至刻度(此溶液1 mL含1.459 mg NO₃⁻)。

K₂Cr₂O₇标准溶液(0.05 mol/L): 用基准K₂Cr₂O₇, 按常规方法配制。

(NH₄)₂Fe(SO₄)₂标准溶液(0.1 mol/L): 用试剂(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, 按常规方法配制[φ=0.2%(体积分, 下同)的H₂SO₄介质], 棕色容量瓶中保存。

标定: 吸取亚铁盐标准溶液10 mL于250 mL三角瓶中, 加入20 mL HCl、50 mL水、5 mL H₃PO₄和两滴二苯胺磺酸钠指示剂, 用K₂Cr₂O₇标准溶液滴定至溶液呈稳定的紫色。

二苯胺磺酸钠指示剂(5 g/L): 称取0.5 g二苯胺磺酸钠溶于100 mL H₂O中。

10 g/L的钼酸铵溶液[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]。

无水NaHCO₃(分析纯); HCl、H₃PO₄、H₂SO₄均为分析纯; 实验用水为蒸馏水。

收稿日期: 2006-06-15; 修订日期: 2006-08-28

作者简介: 彭玉玲(1964-), 女, 湖南湘潭人, 工程师, 从事岩矿测试分析工作。E-mail: dzyd_tmh@163.com。

① 新疆地质局实验室. 矿物原料分析法. 1972: 112-114.

1.2 实验方法

取一定量的 NO₃⁻ 标准溶液,准确加入 20.0 mL (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 标准溶液,加入一定量 NaHCO₃、钼酸铵溶液、25 mL HCl,煮沸 5 min,流水冷却,加入 5 mL H₃PO₄、两滴二苯胺磺酸钠指示剂,用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定至呈稳定的紫色为终点。

2 结果与讨论

2.1 盐酸的用量

称取 5 份试样,按 1.2 节实验方法,分别加入 15.0、20.0、25.0、30.0、35.0 mL HCl,结果表明,HCl 的用量低于 20 mL,试样溶解不完全,滴定无终点;用量为 25 mL 以上,矿样溶解完全。本方法选用 HCl 用量为 25 mL。

2.2 煮沸时间

准确移取 10.0 mL NO₃⁻ 标准溶液(含 NO₃⁻ 14.59 mg),按 1.2 节实验方法,分别煮沸 1、3、5、7 min。煮沸时间太短,反应产物氧化氮挥发不完全,影响滴定终点(如煮沸 1 min 时无终点,无法测定);煮沸 3 或 5 min,测定值为 14.50 mg 和 14.60 mg,回收率为 99.4% 和 100.1%;煮沸时间过长,测定结果偏高(煮沸 7 min,测定值为 15.00 mg)。

2.3 方法精密度

选取 6 个钠硝石样品,按本文的实验方法进行 8 次平行测定。表 1(仅列 3 个样品)结果表明,方法的精密度(RSD)为 0.73%~2.00%。

2.4 回收率

在钠硝石样品中加入 NO₃⁻ 进行回收试验,表 2 结果表明,加标回收率为 99.0%~101.0%。

表 1 方法的精密度
Table 1 Precision test of the method

样品编号	m _{样品} /g	u(NO ₃ ⁻)/%				RSD/%
		测定值		平均值		
钠硝石-13	0.25	6.76	6.74	6.64	6.59	1.45
		6.86	6.70	6.67	6.86	
钠硝石-27	0.25	1.69	1.73	1.74	1.75	2.00
		1.72	1.71	1.80	1.77	
钠硝石-52	0.10	11.20	11.36	11.15	11.24	0.73
		11.30	11.32	11.40	11.28	

表 2 方法的回收率试验
Table 2 Recovery test of the method

样品编号	m _{样品} /g	m(NO ₃ ⁻)/mg			回收率 R/%
		样品含量	加入量	测定总量	
钠硝石-27	0.2500	4.35	14.59	18.80	99.0
钠硝石-28	0.2500	7.60	7.30	14.92	100.3
钠硝石-19	0.2500	1.22	14.59	15.96	101.0

3 样品分析及方法验证

称取试样 0.1000~1.000 g 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 3 mL (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 溶液、1~2 g NaHCO₃,准确加入 20.0 mL 0.1 mol/L (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 标准溶液[NO₃⁻ 含量高时需多加适量(NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 标准溶液;或减少取样量,但最小取样量不少于 0.1000 g],加 25 mL HCl,立即盖上特制的胶塞(图 1),煮沸 5 min,取下,在冷水中冷却至室

温,用水稀释至 150 mL,加 3~5 H₃PO₄、2~4 滴二苯胺磺酸钠指示剂,用 K₂Cr₂O₇ 标准溶液滴定至呈稳定的紫色为终点。随同试样进行三份空白试验。

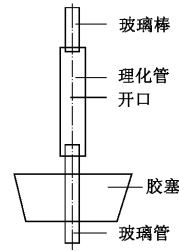


图 1 特制胶塞

Fig. 1 Specially designed rubber stopper

样品中 NO₃⁻ 的含量(w,质量分数)按下式计算:

$$u(\text{NO}_3^-) = \frac{\frac{1}{3}(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 62.01}{m \times 1000} \times 100\%$$

式中:c₁、V₁分别为(NH₄)₂Fe(SO₄)₂标准溶液的浓度和消耗的体积(mL);c₂、V₂分别为K₂Cr₂O₇标准溶液的浓度和消耗的体积(mL);m为样品质量(g)。

用本方法测试了试剂 NaNO₃、KNO₃(分析纯)中的 NO₃⁻ 含量,表 3 结果表明,测定值与理论值接近。

表 3 方法验证

Table 3 Verification test of the method

试剂名称	m _{样品} /mg	u(NO ₃ ⁻)/%	
		本法测定值	理论值
NaNO ₃ (分析纯,西安产)	20.0	72.55	72.92
NaNO ₃ (化学纯,西安产)	20.0	72.40	72.92
KNO ₃ (分析纯,天津产)	20.0	61.40	61.19
KNO ₃ (分析纯,天津产)	10.0	61.75	61.19

4 结语

- ① 整个操作过程要在短时间内完成,并有一定的 NaHCO₃ 存在,同时尽量避免与空气接触,防止 Fe²⁺ 被氧化。
- ② 根据试样中 NO₃⁻ 含量的高低决定取样量。
- ③ 硫酸亚铁铵标准溶液不稳定,每次必须标定。随同试样进行三份空白试验,同一批样品所用试剂须取自同一瓶试剂。
- ④ 溶矿采用可调温电炉,温度不能太高,但氧化氮一定要挥发完全。

5 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析[M]. 2版. 北京:地质出版社,1974:860-862.
- [2] 佟柏龄,史世云. 离子色谱法测定天然水中氟、氯、硝酸根和硫酸根[J]. 岩矿测试,1987,6(3):202-204.
- [3] 王林. 紫外导数分光光度法直接测定饮用水中的硝酸根含量[J]. 环境科学,1999,20(1):98-99.
- [4] 秦汉明. 扫描极谱法同时测定环境水样中微量硝酸根和亚硝酸根[J]. 环境科学与技术,2001,97(5):30-31.
- [5] 姚巍,徐淑坤. 流动注射-毛细管电泳法直接测定环境中硝酸根和亚硝酸根[J]. 分析化学,2002,30(7):836-838.
- [6] 科尔蜀夫. 容量分析[M]. 北京:科学出版社,1963:164-166, 559-560.