

电位滴定仪对固体样品中低含量氯元素的准确定量

► 李巧连

(分析测试中心元素分析组 Tel: 010-62554625 Email: liqiaolian@iccas.ac.cn)

固体样品中氯元素定量一般多采用经典的氧瓶燃烧法对样品进行前处理，之后进行电位滴定。低含量样品在滴定过程中滴加体积很小，电位变化小，且容易发生过量滴定，不能准确判定等当点，造成测试不准确。本文探究了固体样品中低含量氯元素的定量方法，为卤素的精确定量提供新的方法参考。

一、实验方法介绍

1. 前处理方法——氧瓶燃烧法

精确称量的含Cl样品在密闭充氧的锥形瓶中，在Pt的催化下燃烧分解，以过氧化氢的碱溶液吸收生成的卤化氢，使卤素以离子态存在于溶液中^[1,2]。



具体的前处理实验步骤如下：

称量包样 → 配吸收溶液 → 充氧燃烧 → 吸收氧化 → 淋洗

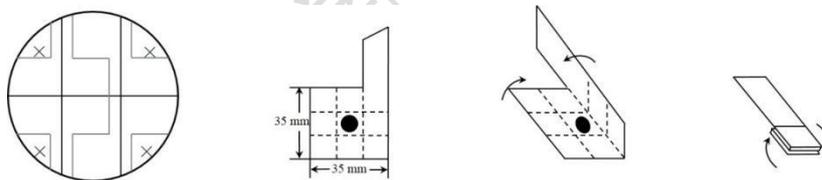


图 1、滤纸剪裁及包样折叠

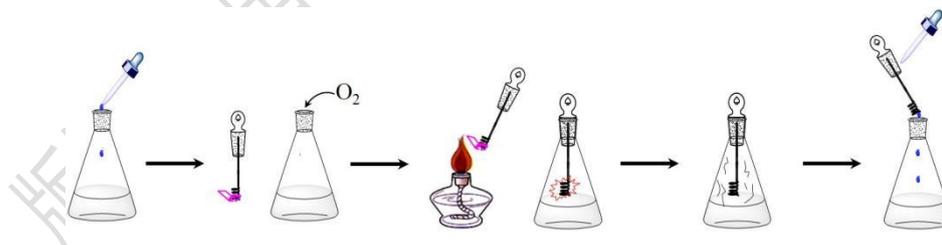


图 2、氧瓶燃烧法流程图

在锥形瓶中加入4 ml 30%的 H_2O_2 溶液及2滴KOH溶液 ($c_{\text{KOH}} = 0.1 \text{ mol/L}$)。将折叠包好样品的滤纸夹在玻璃塞铂丝的末端，将滤纸条长尾端引燃后迅速插入充满氧气的锥形瓶中，用力按压并用少量水密封瓶口以防漏气，样品完全燃烧后，用手轻轻震荡锥形瓶至白烟消失，静止1小时。用50 ml超纯水少量多次淋洗瓶塞、

铂丝及瓶壁，收集淋洗液待用。

2. 测试方法——电位滴定法

工作原理：在滴定过程中用氯离子选择性电极测量溶液电位，随着滴定剂加入，被测离子浓度不断变化，指示电极的电位也相应地变化，在等当点附近发生电位的突跃，以此确定滴定终点。

标准溶液的配制及标定：用NaCl标准样品及超纯水配制浓度为0.002 mol/L的NaCl溶液。用NaCl标准溶液对理论浓度0.01 mol/L的AgNO₃标准溶液（外购）进行标定（标定三次取平均值，滴定度为1.010）。

每个测试样品至少做两次平行实验，氯元素含量按照以下公式计算：

$$\text{Cl}\% = \{(V_{\text{样品}} - V_{\text{空白}}) \times c \times \text{TITER} \times M\} / (m \times 1000)$$

$V_{\text{样品}}$ ——样品消耗滴定剂体积 ml

$V_{\text{空白}}$ ——空白消耗滴定剂体积 ml

c ——AgNO₃名义浓度 mol/L

TITER——滴定度

M ——氯元素摩尔质量 35.453 g/mol

m ——样品质量 g

二、实验过程

将空白样品（空白-1，空白-2为平行样）及未知低含量样品7（7-1，7-2为平行样）按照样品前处理方法处理，淋洗液分别加入0.5 ml 5%的HNO₃溶液调节酸度后进行电位滴定实验，用水淋洗瓶壁瓶塞后收集的淋洗液其主要介质为水，其初始电位值比较高（约180 mV），在整个滴定过程中其电位没有发生明显突越，无法正确识别滴定终点，不能得到空白样品的滴定体积（图3左）。同样，未知样品在滴定过程中电位变化也不明显，由于小范围电位波动，出现了多个小突越，系统无法准确识别滴定终点，造成测试结果不准确（图3右），2个平行样之间测试结果重复性差，测试结果不可信（表1）。

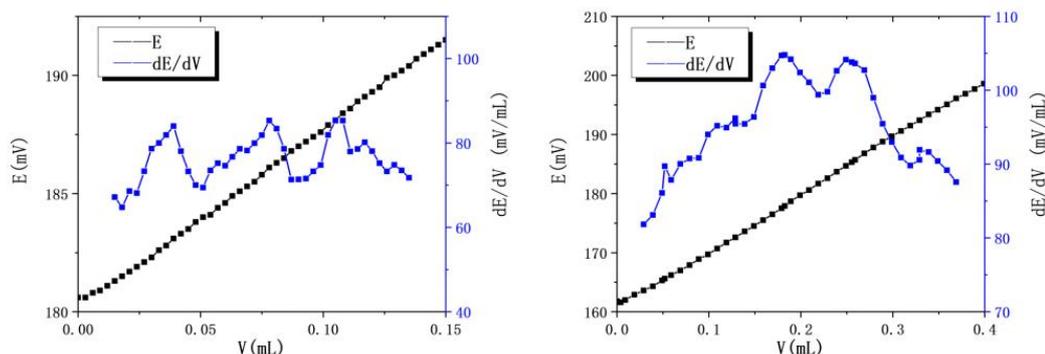


图3、空白样品1（左）及未知样品7-1（右）电位滴定图（ $m_{7-1} = 7.425 \text{ mg}$ ）。

表1、空白及未知样品的电位滴定测试结果（水介质）

样品编号	质量 (mg)	消耗体积 (ml)	平均空白体积 (ml)	测试结果 (未扣空白) Cl%
空白1	0	—	—	—
空白2	0	—	—	—
7-1	7.425	0.052	—	0.251
7-2	7.198	0.101	—	0.504

根据参考文献报道在卤素滴定过程中加入醇类试剂可以降低产物的溶解度，且增加电位突跃^[1]，因此氧瓶燃烧后用乙醇代替水对瓶壁瓶塞进行淋洗，此时体系中主要介质为乙醇，用同样的方法进行滴定（滴定参数见表2），从图4左图可以看到在乙醇介质中空白样品的起始电位明显低于在水中的起始电位，当滴定完成时其电位约 220 mV，电位变化明显，滴定曲线有明显的电位突越，可以得到准确的空白样品滴定体积，2 个空白样品的平均值为 0.041 mL。

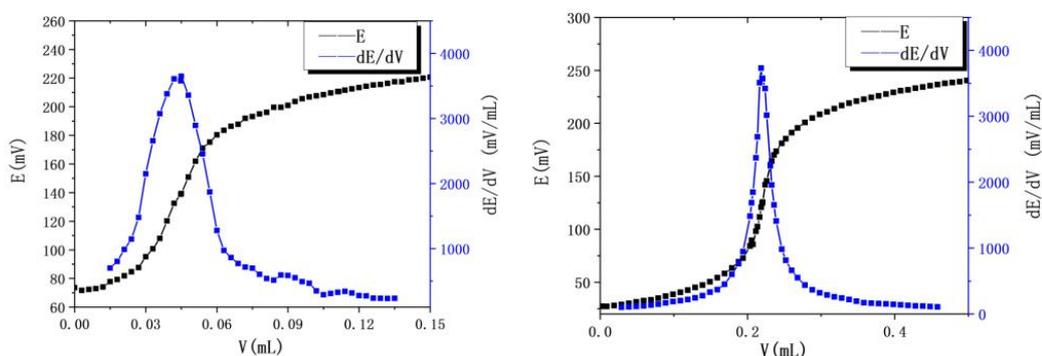


图4、空白样品3（左）及未知样品7-4（右）电位滴定图（ $m_{7-4} = 8.401 \text{ mg}$ ）。

表2、空白及未知样品的电位滴定方法参数（乙醇介质）

	空白样品	未知样品
搅拌速度 [%]	30	30
控制		
滴定剂添加模式	增量添加模式	动态添加模式
dE [mV]		5
dV [ml]	0.003	
dV _(最小) [ml]		0.002
dV _(最大) [ml]		0.01
模式		
	固定时间	平衡控制模式
dE [mV]		0.5
dt [s]	5	1
t _(最小) [s]		5
t _(最大) [s]		30
评估与识别		
阈值 [mV/ml]	100	50
附件EQP标准	最陡突越	最陡突越
最陡突越	1	1
终止		
最大体积 [ml]	0.15	0.5

从空白样品的滴定结果可以看出，将滴定介质更换为乙醇后，其起始电位降低很多，达到突跃时其电位变化更大，确实可以达到增大电位突越的目的，同样对未知样品滴定也得到了完整的滴定曲线，其电位突越非常明显，可以准确识别等当点（图4右），得到准确的滴定体积，2个平行样之间的测试结果重复性也很好，测试结果分别为0.729%、0.763%，平均值为0.746%，见表3。

表3、空白及未知样品的电位滴定测试结果（乙醇介质）

样品编号	质量 (mg)	消耗体积 (ml)	平均空白体积 (ml)	测试结果 (扣空白) Cl%
空白3	0	0.037		
空白4	0	0.045	0.041	
7-3	8.736	0.219		0.729
7-4	8.401	0.220		0.763

三、结论

电位滴定仪对固体样品中低含量氯元素进行定量时，以水作为介质，其电位变化非常小，未出现明显的电位突跃，不能准确识别滴定终点，空白及样品含量都不能准确定量，更换乙醇作为介质，可以明显增大电位突跃，得到完整的滴定曲线，进而得到准确的空白及样品含量，更有益于低含量样品的准确定量。高含量样品的测试比低含量样品更加简单，可以直接用水作为介质进行滴定，其空白样品消耗的滴定液体积可以忽略不计，并不影响测试结果的准确性。

参考文献:

- 1、兰州大学化学系, 中国科学院上海药物研究所. 有机微量定量分析. 北京: 科学出版社, 1978, 8.
- 2、王约伯, 高敏. 有机元素微量定量分析. 北京: 化学工业出版社, 2013, 9.

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有