

氧瓶燃烧前处理与电位滴定仪联用测试卤素方法的可行性探究

李巧连 罗晓菲

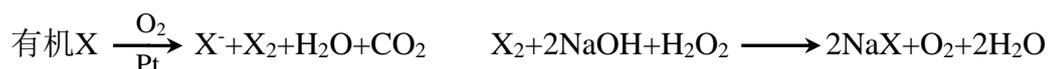
(分析测试中心元素分析组 Tel: 010-62554625 Email: liqiaolian@iccas.ac.cn)

氧瓶燃烧汞液滴定法是经典的氯溴定量方法，该测试方法无需高端仪器，耗材成本低，但是滴定过程对测试人员的操作要求很高，因此，本文探究了氧瓶燃烧前处理和电位滴定仪联用方法测试氯元素的可行性，为卤素的精确定量提供新的方法参考。

一、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：

(1) 称量包样

用镊子夹取干燥的定量滤纸（ $\phi=11\text{ cm}$ ），按照图1所示方法进行剪裁折叠。用锡杯称量样品2-3 mg（天平精度为1 μg ），将样品小心倒在滤纸中心黑色圆心位置，将滤纸按照图示方法进行折叠。将倒空的锡杯再次称重后，差重法计算重量即为样品的绝对质量。

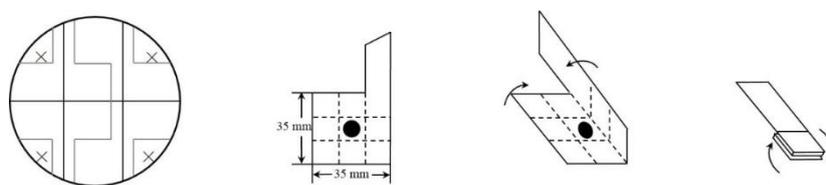


图1、滤纸剪裁及折叠法

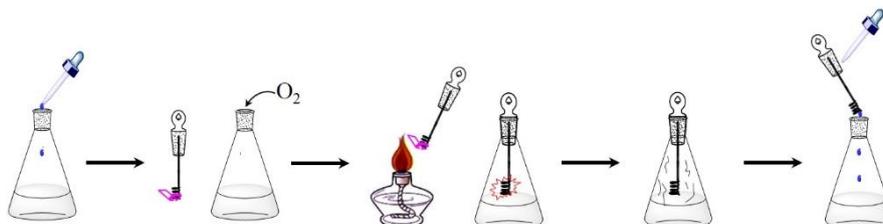


图2、氧瓶燃烧法流程图

(2) 配吸收溶液，充氧燃烧，吸收氧化，淋洗

在锥形瓶中加入4 ml H₂O₂溶液及2滴KOH溶液。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乙醇少量多次淋洗瓶塞、铂丝及瓶壁，淋洗液待用。

2. 测试方法——电位滴定仪法

工作原理：在滴定过程中用电极测量溶液电位，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。常用来作为氯离子检测的有银环电极和氯离子选择性电极。

标准溶液的配制及标定：将NaCl标准样品在120 ℃烘干后置于干燥器中冷却至室温，用去离子水配制浓度为0.01 mol/L的NaCl标准溶液。配制浓度为0.005 mol/L的AgNO₃标准溶液，并用NaCl标准溶液对AgNO₃标准溶液进行标定(标定三次取平均值，滴定度为0.9949)。

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：

$$\text{Cl}\% = \frac{\text{TITER} \times c(V - V_0) \times M}{m \times 1000}$$

TITER —— 滴定度

c —— 硝酸银标准溶液浓度 mol/L

V —— 样品消耗硝酸银标准溶液体积 ml

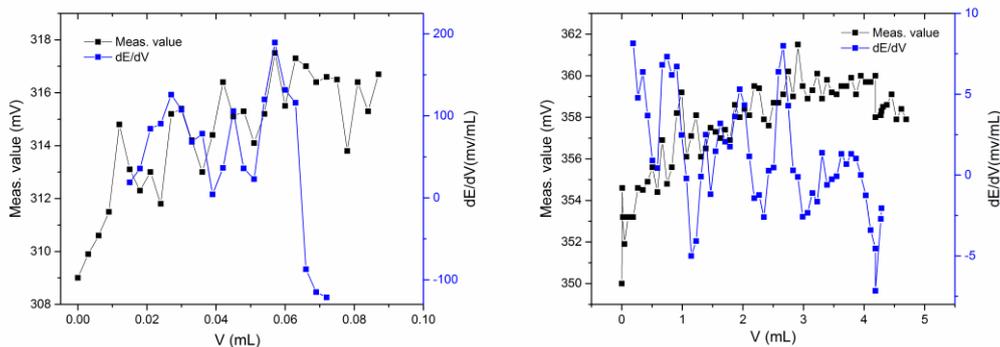
*V*₀ —— 空白消耗硝酸银标准溶液体积 ml

M —— 氯元素摩尔质量 35.453 g/mol

m —— 样品绝对质量 g

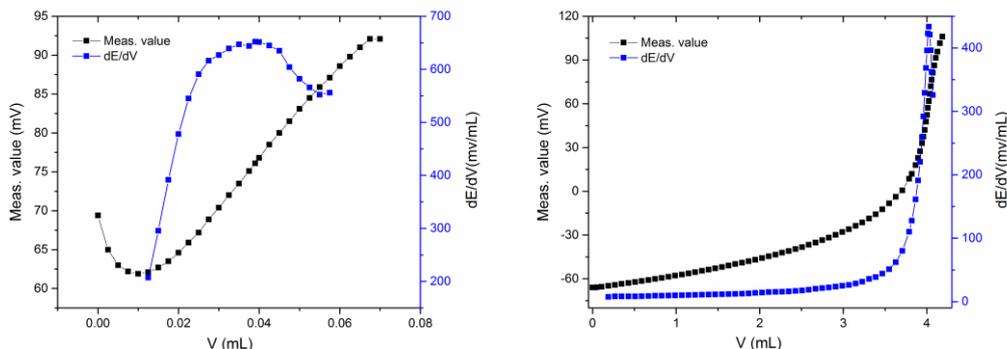
(1) Ag环电极

将空白样品及标准样品IV4按照样品前处理方法处理，淋洗液分别加入10滴5%的HNO₃溶液调节酸度后进行电位滴定实验，但滴定过程中其实时电位变化均毫无规律，无法正确识别滴定终点（图3）。



●图3、空白样品（左）及标准样品IV4（右）电位滴定图
($m_{IV4} = 2.781 \text{ mg}$)

对前处理过程中添加的乙醇, KOH溶液及 H_2O_2 溶液分别进行单因素变量实验进行验证, 发现加入 H_2O_2 溶液时实时电位变化即变得毫无规律, 如果只加乙醇和KOH溶液, 而不加 H_2O_2 溶液, 空白样品和标准样品其电位变化均正常(见图4), 说明 H_2O_2 溶液对Ag环电极有影响, 导致其不能正常工作。因此Ag环电极不能用于样品前处理后的电位滴定测试。



●图4、未加 H_2O_2 溶液的空白样品（左）及标准样品NaCl（右）电位滴定图
 $c_{\text{NaCl}} = 0.01 \text{ mol/L}$, $V_{\text{NaCl}} = 2 \text{ mL}$, $\text{Cl}\%_{\text{测试}} = 60.80\%$, $\text{Cl}\%_{\text{理论}} = 60.66\%$

(2) 氯离子选择性电极

用氯离子选择性电极进行空白样品测试, 滴定过程中实时电位变化趋势正常, 可以正确识别滴定等当点(图5左)。在吸收液中直接加入标准NaCl溶液进行滴定实验, 测试NaCl中氯元素含量为60.56%, 与理论值60.66%误差低于3%, 测试结果准确(图5右)。对其他含氯标准样品IV4, III9, III22氧瓶燃烧前处理后验证, 其两次测试误差均低于3%, 稳定性非常好, 且测试结果与理论值误差均低于3% (见表1), 说明氧瓶燃烧法和氯离子选择性电极电位滴定法联用可以用于氯元素的精确定量分析。用该方法对三种未知样品进行测试, 测试结果见表2。

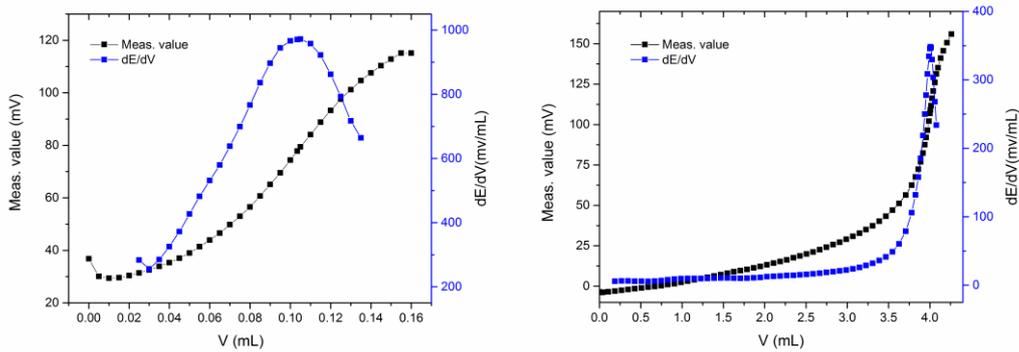


图5、加H₂O₂溶液的空白样品（左）及NaCl标准样品（右）电位滴定图

$c_{\text{NaCl}} = 0.01 \text{ mol/L}$, $V_{\text{NaCl}} = 2 \text{ mL}$, $\text{Cl}\%_{\text{测试}} = 60.56\%$, $\text{Cl}\%_{\text{理论}} = 60.66\%$

表1 氯离子选择性电极对空白样品及标准样品的电位滴定测试结果

| 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% | 理论值 Cl% |
|----------|------------|--------------|----------------|------------------|------------|
| 空白-1 | 0 | 0.0588 | | | |
| 空白-2 | 0 | 0.0538 | | | |
| IV4-1 | 2.410 | 2.4545 | | 17.55 | 17.49 |
| IV4-2 | 2.356 | 2.3993 | 0.0563 | 17.54 | 17.49 |
| III9-1 | 2.239 | 2.2854 | | 17.56 | 17.50 |
| III9-2 | 2.296 | 2.3632 | | 17.72 | 17.50 |
| III22-1 | 2.227 | 2.9131 | | 22.62 | 22.65 |
| III22-2 | 2.146 | 2.8238 | | 22.74 | 22.65 |

IV4——S-苄基异硫脲盐酸盐，III9——2,4-二硝基氯苯，III22——对氯苯甲酸

表2 氯离子选择性电极对未知样品的测试结果

| 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-1 | 0 | 0.1034 | | |
| 空白-2 | 0 | 0.1072 | | |
| 木屑-1 | 6.332 | 1.1937 | | 3.03 |
| 木屑-2 | 6.331 | 1.1618 | 0.1053 | 2.94 |
| 水稻-1 | 6.354 | 0.7033 | | 1.66 |
| 水稻-2 | 6.329 | 0.6643 | | 1.56 |
| 玉米-1 | 6.524 | 2.0480 | | 5.25 |
| 玉米-2 | 6.261 | 1.9158 | | 5.10 |

3. 氯离子选择性电极电位滴定法对样品要求及测试影响因素

该测试方法可检测的氯元素绝对含量范围为50 μg -1.773 g。与银离子生成难

溶沉淀或络合物的离子及 MnO^4 等均干扰测定^[3]，另外强还原性溶液会形成银表面层，造成电极故障。氯离子选择性电极常见干扰离子及其最大允许浓度和对应干扰消除方法见表3。

表3 氯离子选择性电极常见干扰离子及其最大允许浓度

| 干扰离子 | 干扰离子与氯离子 允许最大摩尔浓度比率 | 干扰消除方法 |
|---------------------|------------------------|---|
| (a) OH^- | 80 | (a)用1 mol/L HNO_3 调节pH值为4，除去 OH^- |
| (b) Br^- | 3×10^{-3} | (b)(c)使用氯离子氧化剂(溴酸钠($NaBrO_3$ 的硝酸溶液)可以氧化 500 mg/L S^{2-} 、100 mg/L Br^- 或 I^- 、100 mg/L NH_3 ，或超过 Cl^- 100 倍的 |
| (b) I^- | 5×10^{-7} | |
| (c) S^{2-} | 10^{-6} | CN^- ，去除干扰物 |
| (c) CN^- | 2×10^{-7} | |
| (c) NH_3 | 0.12 | (d) 选择已知增量法测试 |
| (d) Mn^{2+} 等金属离子 | 0.4 - 200 | |

二、结论

与经典的氧瓶燃烧汞液滴定法相比，氧瓶燃烧电位滴定法测试氯元素最大的优越性在于滴定过程全部由仪器自动控制，测试人员无需进行长时间的培训练习即可掌握，且数据的稳定性更高，相应其测试效率也更高，但是电位滴定法同样也存在很多的干扰因素会影响测试的准确性，因此在使用的过程中必须要采取相应的祛除干扰措施才可以得到准确的测试结果。

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.
- 3、GB/T 3050-2000 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 电位滴定法. **2000**.

致谢

感谢梅特勒公司提供电位滴定仪样机！感谢丁丽萍老师审核编辑！