

电位滴定法测定微量氯离子含量

1 前言

微量氯离子一直是众多企业产品中必测的项目之一，通过近一段时间接触的样品了解到，需检测的微量氯离子含量多在 1ppm-50ppm 间。本文采用氯化钠水溶液作为样品，排除样品中的其他成分对电极信号的干扰，寻找其检测限和定量限。实验结果证明，T960 的检测限是 2ppm，定量限是 5ppm。

2 仪器与设备

2.1 仪器

T960 电位滴定仪、10mL 滴定管、

Hamilton 银复合电极、



2.2 试剂

硝酸银溶液（0.05mol/L）、氯化钠溶液（0.01、0.0005 和 0.00005mol/L）

3 实验方法

3.1 参数设置

滴定模式：	动态滴定	搅拌速度：	5
电极平衡时间：	10s	预搅拌时间：	8s
电极平衡电位：	0.5mv	滴定速度：	标准
最小添加体积：	0.02mL	预滴定添加体积：	0mL
结束体积：	10mL	预滴定搅拌时间：	6s
滴定前平衡电位：	10mV	补液速度：	6
电位突跃量 1：	90	预控 mV 值：	无

3.2 实验步骤

(1) 配制三种氯化钠溶液 (0.01、0.0005 和 0.00005mol/L), 再按比例稀释成 17、10、5、2ppm 的溶液。

(2) 用硝酸银溶液滴定相应浓度的氯化钠溶液, 若电极响应信号较弱时可尝试加入硝酸或无水乙醇。

4 结果与讨论

4.1 结果

(1) 准确吸取 5mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L), 加入 95mL 水, 配制成约含 17.73ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.0104mol/L) 滴定至终点。结果如表 1

表 1

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量* (mg/kg)
1	5.0	4.939	0.08	17.91
2		4.716		17.09
3		5.01		18.18
平均值	--	--	--	17.73

注：*含量单位应该是 mg/kg, 95mL 水称重 94.7g, 默认 95g, 氯化钠溶液 5mL 默认为 5g, 下同。

从表 1 中三次重复实验结果可以看出, T960 检测 17.7ppm 的氯离子时平行性良好, 所以后续试验需要继续降低氯离子浓度。

(2) 准确吸取 2mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L), 加入 68mL 水, 配制成约含 10.13ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.0104mol/L) 滴定至终点。结果如表 2

表 2

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	2.0	2.009	0.08	10.16
2		1.98		10.01
3		2.025		10.24
平均值	--	--	--	10.13

从表 2 三次重复实验结果可知，T960 检测 10.1ppm 的氯离子时平行性良好，所以后续试验需要继续降低氯离子浓度。

(3) 准确吸取 1mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L)，加入 69mL 水，配制成约含 5.06ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.0104mol/L) 滴定至终点。结果如表 3

表 3

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	1.0	1.054	0.08	5.13
2		0.996		4.82
3		0.996		4.82
平均值	--	--	--	4.92

从表 3 三次重复实验结果可知，T960 检测 5.0ppm 的氯离子时平行性良好，所以后续试验需要继续降低氯离子浓度。

(4) 准确吸取 0.5mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L)，加入 80mL 水，配制成约含 2.2ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.0104mol/L) 滴定至终点。结果如表 4

表 4

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	0.5	0.36	0.08	1.28
2		0.42		1.56
平均值	--	--	--	1.42

从表 4 两次重复实验结果可知，T960 检测 2.2ppm 左右的氯离子时结果与理论值有偏差，且实时图谱在终点附近峰形不明显。原因可能是由氯离子浓度较低导致电信号较弱造成的。

(7) 准确吸取 0.5mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L)，加入 80mL 水，再加入 10mL 硝酸溶液 * (1+10)，配制成约含 1.96ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.0104mol/L) 滴定至终点。结果如表 5。

表 5

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	0.5	0.561	0.08	1.96
2		0.34		1.06
3		0.32		0.98
平均值	--	--	--	--

注：*硝酸溶液提供酸性环境。

从表 5 三次重复实验结果可知，加入硝酸后所测结果与理论值有偏差，且峰形不明显，同时若使用自动进样器易提前判断终点。

(8) 准确吸取 0.5mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L)，加入 60mL 水，加入 10mL 硝酸溶液 * (1+10)，20mL 无水乙醇，配制成约含 2.05ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.0104mol/

L) 滴定至终点。结果如表 6。

表 6

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	0.5	无	0.08	无
2		0.681		2.56
平均值	--	--	--	--

注：*有文献称硝酸溶液提供酸性环境，无水乙醇能提高电信号。无水乙醇的密度是 0.8g/mL。

从表 6 两次重复实验结果可知，加入硝酸和无水乙醇后所测结果与理论值亦有偏差，且峰形不明显。说明硝酸和无水乙醇并不能在微量氯离子测定中提高电信号。

(9) 准确吸取 5.0mL 氯化钠溶液 (0.0005mol/L)，加入 45mL 水，配制成约含 1.77ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.00104mol/L) 滴定至终点。结果如表 7。

表 7

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	5.0	无	0.08	无
2		无		无

本次试验使用了更低浓度的氯化钠和硝酸银溶液，旨在探寻理论滴定体积大于 1mL (约 2.5mL) 时峰形的变化状态。两次重复试验后发现杯内均产生了白色悬浊沉淀，但仪器无明显峰形，导致仪器无法判定结果。

(10) 准确吸取 0.5mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L), 加入 80mL 水, 配制成约含 2.2ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.00104mol/L) 滴定至终点。结果如表 8。

表 8

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	硝酸溶液 (1+10)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	0.5	无	无	0.08	无
2		无			无
3		无	5.0		无

本次试验使用了更低浓度的硝酸银溶液来试验。三次重复试验后发现杯内均产生了白色悬浊沉淀, 但在 5mL 理论滴定体积处仪器无明显峰形, 导致仪器无法判定结果。

(11) 准确吸取 0.5mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L), 加入 60mL 水, 加入 5mL 浓硝酸, 20 mL 丙酮*, 配制成约含 2.2ppm 氯离子的溶液。用硝酸银溶液 (0.0104 和 0.00104mol/L) 滴定至终点。结果如表 9。

表 9

编号	取样量 (mL)	硝酸银浓度 (mol/L)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	0.5	0.0104	无	0.08	无
2		0.00104	无		无

注: *有文献称硝酸提供酸性环境, 丙酮能提高电信号。

两次试验中杯内均有白色悬浊沉淀, 但在 0.5mL 或 5mL 理论值处无峰形, 证明添加了硝酸和丙酮后并不能提高其电信号。结合表 7、8 和 9 的结果可以得知, T960 电位滴定仪搭配银复合电极无法直接检测 2ppm 左右的氯离子, 同时也可以得知仪器对浓度在 0.0010mol/L 左右的硝酸银溶液响应较差, 建议在以后的氯离子试验中不再使用此种浓度的硝酸银溶液。

(12) 准确吸取 1.0mL 氯化钠溶液 (0.01mol/L), 加入 69mL 水, 约含 5.06ppm 氯离子的溶液, 再准确取 100mL 氯化钠溶液 (0.00005mol/L), 约含 1.77ppm 的氯离子, 两者合并至烧杯中, 计算约含 3.1ppm 氯离子。用硝酸银溶液 (0.0104mol/L) 滴定至终点, 理论应该消耗 1.5mL。通过此方法检测仪器能否测定 2ppm 的氯离子。结果如表 10。

表 10

编号	取样量 (mL)	滴定体积 (mL)	空白体积 (mL)	含量 (mg/kg)
1	170	1.529	0.08	3.14
2		1.601		3.3
平均值	--	--	--	3.22

两次重复试验得知, 仪器对于 3ppm 左右的氯离子能够直接测出, 所以判定仪器搭配银复合电极的定量限约为 3ppm。同时, 若以 5ppm 的氯化钠溶液为内标, 减去表 3 中的相应体积后, 也可粗略得出剩余的 1.7ppm, 所以推测仪器的检测限为 2ppm 左右。

计算公式:

$$X = \frac{V \times c \times 35.45 \times 1000}{m}$$

式中:

X --氯离子含量, ppm;

V --滴定氯离子时硝酸银溶液的消耗量, mL;

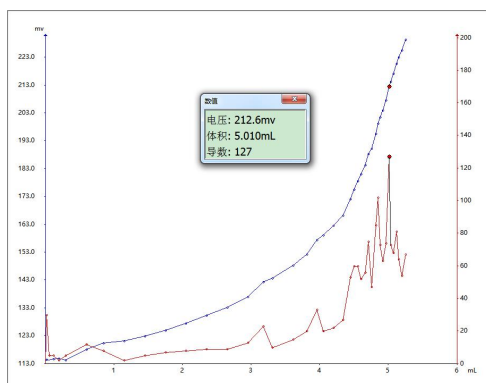
m --滴定杯内所有溶液的质量总和, mL;

c --硝酸银溶液的浓度, mol/L;

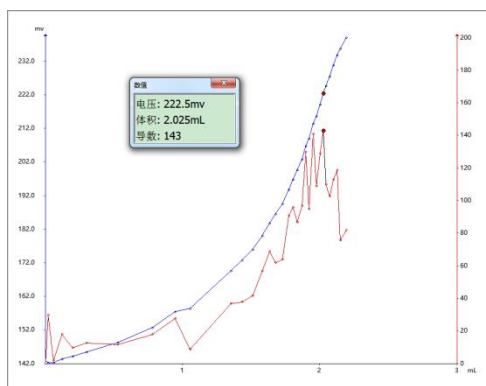
35.45 --氯离子的摩尔质量, g/mol。

4.2 图谱

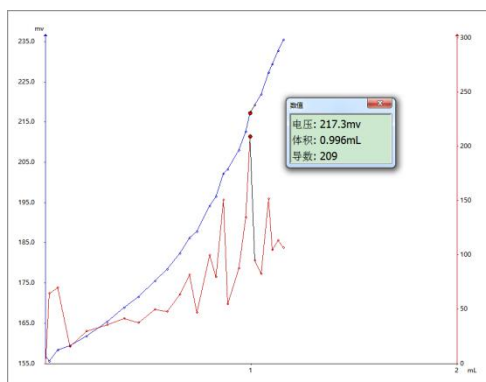
(1) 17.7ppm



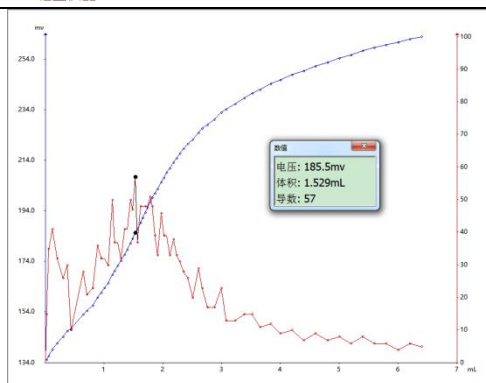
(2) 10ppm



(3) 5ppm



(5) 3ppm



4.3 结论

本文采用单一的氯化钠水溶液探寻仪器对于氯离子的定量限和检测限，通过实验结果和图谱可以看出，仪器的定量限约为 3ppm，检测限约为 2ppm，结果平行较好，且能够搭配自动进样器进行大批量检测。本文仅使用了一种电极进行试验，所以在后续实验中可能会再加入其他电极进行微量氯离子的测定。

注意事项

若滴液管和电极靠得太近会造成样品杯中溶液电位不稳定，影响滴定结果。可以通过观察搅拌水样产生的漩涡来调节搅拌速度。