

文章编号:1003-7837(2000)01-0070-05

# 离子选择电极法测定 金属硒及硒碲合金中氯的研究

赖 心, 陈小兰

(广州有色金属研究院分析测试研究中心, 广东 广州 510651)

**摘 要:** 用氯离子选择电极以多次标准添加作图法测定金属硒、硒碲合金中的微量氯离子, 对于大量硒、碲对测定的干扰, 可用氟离子络合掩蔽消除。该法简单、快速, 测定的相对标准偏差小于 8%, 加料回收率为 96%~104%, 可测定氯离子的下限为 0.001%。

**关键词:** 离子选择电极; 氯离子; 金属硒; 硒碲合金

**中图分类号:** O657.15 **文献标识码:** A

硒广泛应用于静电复印、电子、玻璃、化工、冶金及医药等行业。氯离子含量的测定和控制是生产金属硒和硒碲合金过程中很重要的环节。

氯离子选择电极测定氯离子的方法已广泛应用于相关行业, 但用于测定金属硒和硒碲合金中的氯离子含量还未见报导。用常规的硝酸银比浊法测定氯离子, 由于在硝酸条件下溶液中含有的大量硒和碲的酸根或亚酸根容易与银离子形成沉淀, 分析的结果偏高; 加之常规方法存在准确度较低, 操作时人为造成的误差较大, 难以满足测氯准确到 0.001% (质量分数, 下同) 的生产要求。国标 GB2118-80 硫氰酸汞吸光光度法测定金属硒中的氯量, 方法准确可靠, 但手续繁琐, 而且严重污染环境。用离子选择电极测定, 大量的硒、碲同样存在干扰<sup>[1]</sup>。另外硒、碲与硝酸反应太激烈, 易使结果偏低。经过试验, 采用氢氧化钠溶液溶样、硝酸酸化、氟化钾络合掩蔽硒和碲以消除干扰及多次标准添加作图法来测定氯离子<sup>[2,3]</sup>, 可以不必配制标准级差, 减少如温度等带来的误差。此方法手续简单快速, 结果满意。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和试剂

氯离子选择电极(江苏电分析仪器厂); GD 型固体参比电极(核工业部北京化冶院); PXS-215 型离子活度计(上海雷磁仪器厂); 电磁搅拌器。

氯离子标准溶液(100 g/L): 用优级纯氯化钠, 经 105℃ 烘干 1 h 配制。

柠檬酸二钠溶液(1.0 mol/L):称取 105 g 柠檬酸,用约 300 mL 水溶解,然后加入 40 g 氢氧化钠,反应后用水定容 500 mL.

硝酸:用优级纯硝酸,按体积比 1 : 1 加水配制.

氢氧化钠:优级纯.

氯化钾:分析纯.

1.2 干扰及消除

金属硒和硒碲合金中主要成分是硒和碲,其它杂质很少,氯离子主要是在工艺过程中带来的.为了测定金属硒和硒碲合金中的氯,首先要考虑的是硒和碲的干扰是否存在.

取两组氯离子质量分别为 500  $\mu\text{g}$  和 50  $\mu\text{g}$ ,加入不同量的硒(碲的性质与硒相似),用水定容 25 mL,测定其电位值,分别以电位对硒含量作图,得图 1 中曲线 a 和曲线 b.从图 1 中可见,硒含量增加,电位值增加;氯离子含量越少,影响越大.这说明硒、碲对氯的测定有干扰.

因氟离子对硒和碲有络合掩蔽的作用<sup>[3]</sup>,而对氯的测定无干扰<sup>[4]</sup>,所以另取两组氯质量离子分别为 500  $\mu\text{g}$  和 50  $\mu\text{g}$ ,加入不同量的硒.加 100 g/L 氟化钾溶液 2.5 mL,用水定容 25 mL,测定其电位值,以电位对硒含量作图,得图 1 中曲线 c 和曲线 d.由曲线 c,d 可知,在 25 mL 试液中加 0.25 g KF,其电位不受硒量的影响,说明用 KF 可消除硒对测定氯的干扰.

1.3 溶液酸度的影响

氯离子选择电极工作的 pH 范围通常为 2~10. 在测定氯离子,特别是微量氯离子时,为消除碳酸根等阴离子的干扰,常取 pH2~4.2. 本文试验了硒-氟-柠檬酸二钠体系中酸度的影响.结果表明,在此体系中,pH 在 2~4 之间对测定结果基本无影响,见图 2. 实际分析中取 pH 为 3.

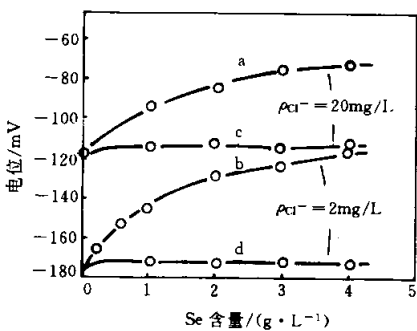


图 1 Se 对氯电位的干扰

Fig. 1 Effect of Se on the potential of chlorion

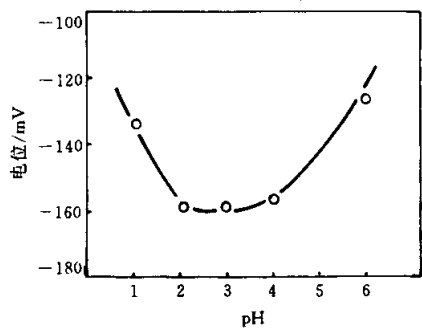


图 2 pH 对氯电位的干扰

Fig. 2 Effect of pH on the potential of chlorion

1.4 温度的影响

温度是影响电极斜率的主要因素.为使测定准确,应保持待测溶液温度恒定.

1.5 柠檬酸二钠加入量的影响

考虑到体系中有大量的硒,除氟化钾络合硒外,采用柠檬酸二钠也同时络合部分的硒离子,控制 pH 和离子强度.试验结果表明,在 25 mL 试液中加入  $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3}$  mol 柠檬酸二钠溶液,对结果无影响(见表 1).实际分析中采用 25 mL 试液含  $2.0 \times 10^{-3}$  mol 柠檬酸二钠.

表 1 柠檬酸二钠加入量对测定硒-碲合金中氯离子的影响

Table 1 Addition of sodium citrate on the determination of Cl<sup>-</sup> in Se-Te alloy

柠檬酸二钠的加入量 /10 <sup>-3</sup> mol	测得 Cl <sup>-</sup> 含量 /%	柠檬酸二钠的加入量 /10 <sup>-3</sup> mol	测得 Cl <sup>-</sup> 含量 /%
0.00	0.0039	2.50	0.0018
1.00	0.0019	3.00	0.0019
1.50	0.0020	4.00	0.0012
2.00	0.0019	5.00	0.0010

2 分析步骤

称取 1.0000g 金属硒或硒碲合金置于 50 mL 烧杯中,用少许水润湿,加入 300 g/L 氢氧化钠溶液 5 mL,微热溶解样品,直到全部样品溶解.冷却后,用硝酸(1+1)中和溶液至 pH 小于 3,低温加热,使反应基本完全.然后加入 2.5 mL 100 g/L 氟化钾溶液,用硝酸(1+1)和氨水中和至 pH 约为 3,加入 2.0 mL 1.0 mol/L 柠檬酸二钠溶液,用水定容 25 mL,摇匀.同时做一空白.将溶液移入 50 mL 烧杯中,插入经过活化的氯离子选择电极和参比电极,连续加入 0.25 mL 100 mg/L 的氯离子标准溶液 3 次,并读取电位值.在反对数坐标纸上以电位对加入氯离子的体积作图,外推到横轴,求得外推值  $V$ .对空白同样操作,求得  $V_{\text{空}}$ .则得<sup>[1]</sup>

$$w_{\text{Cl}^-} = \frac{(V - V_{\text{空}}) \rho \times 0.25 \times 10^{-6}}{m} \times 100\%$$

式中  $\rho$ ——加入标准溶液的质量浓度(100 mg/L); $m$ ——称样质量,g;0.25——每次加入标准溶液量(为测定溶液体积的 1%),mL.

3 试验结果

3.1 实际样品测定的精密度

按分析手续对实际样品 H-0108(Se-Te 合金)、金属硒和加氯金属硒进行测定,结果见表 2.

表 2 样品测定结果

Table 2 Analysis results of the samples

样品名称	测得 Cl <sup>-</sup> 含量/%					平均值/%	标准偏差/%	相对标准偏差/%
H-0108 (Se-Te 合金)	0.0020	0.0019	0.0019	0.0018	0.0019	0.0019	0.00007	3.7
金属硒	0.0010	0.0010	0.0009	0.0010	0.0009	0.0010	0.00007	7.0
加氯金属硒	0.13	0.13	0.13	0.15	0.15	0.14	0.011	7.9

从表 2 可见,所得相对标准偏差在 4%~8%之间,最低可测定氯离子含量为 0.001%,符合分析要求。

3.2 GB2118-80 方法与本法测定结果的比较

取上述 3 个样,按本法分析步骤及 GB2118-80 方法测定氯离子含量,结果如表 3 所列.

表 3 两种方法测氯结果比较

Table 3 Comparison of the results of two chlorion determination methods

样品名称	本法测 Cl <sup>-</sup> 含量/%	GB2118-80 测 Cl <sup>-</sup> 含量/%
H-0108 (Se-Te 合金)	0.0019	0.0017
金属硒	0.0010	0.0010
加氯金属硒	0.14	0.13

3.3 加料回收试验

在上述 3 个试样中,各取 3 份,分别加入不同量的氯离子标准溶液,按分析步骤进行测定,结果见表 4.

表 4 加料回收试验结果

Table 4 Results of recovery test of added material

样品名称	原液中 Cl <sup>-</sup> /μg	加入 Cl <sup>-</sup> /μg	回收 Cl <sup>-</sup> /μg	回收率/%
H-0180 (Se-Te)合金	19	20	20.5	102.5
		50	49.3	98.6
		100	98.0	98.0
金属硒	10	10	10.30	103.0
		30	30.8	102.7
		50	51.8	103.6
加氯硒	1400	1000	998.5	99.9
		1500	1447	96.5
		2000	1968	98.4

4 结 论

用氢氧化钠溶液溶样,氟离子掩蔽硒碲以消除干扰,氯离子选择电极测电位及多次标准添加作图法测定金属硒和硒碲合金中的氯的新方法经实际应用,证明是可行的. 加料回收率为 96%~104%,相对标准偏差小于 8%(n=5). 测定结果与国家标准方法测定结果相吻合. 该法简单、快速和准确.

参考文献:

[1] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 上海:上海科学技术出版社,1964. 482—509.

[2] 黄德培, 沈子琛, *et al.* 离子选择电极的原理和应用[M]. 北京:新时代出版社,1982. 242—243, 256—261, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

[3] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990. 368—369.

## Determination of chlorion in selenium and selenium-tellurium alloy with ion selective electrode

LAI Xin, CHEN Xiao-lan

*(Analytical Testing Research Center under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)*

**Abstract:** Micro chlorion in selenium and selenium-tellurium alloy has been determined by standard addition method with a chlorion selective electrode. The interference of selenium and tellurium in a large quantity can be eliminated by fluorion complexing. The proposed method is simple and fast, with a relative standard deviation less than 8% and standard addition recoveries of 96%~104%. This method can determine chlorion in a quantity as low as 0.001%.

**Key words:** ion-selective electrodes; chlorion; selenium; selenium-tellurium alloy