

文章编号: 1003-7837(2001)02-0154-04

# 离子选择电极法 测定三氧化二锑中微量氯的研究

蔡志红, 赖 心, 谢 辉

(广州有色金属研究院精细化工研究开发中心, 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三氧化二锑中微量 $\text{Cl}^-$ , 锑对测定 $\text{Cl}^-$ 的干扰, 可用酒石酸和柠檬酸络合掩蔽消除。该方法流程简单、检测快速, 相对标准偏差小于7%, 加料回收率为96%~103%, 可测定氯离子含量 $w_{\text{Cl}^-}$ 的下限为0.0005%。

**关键词:** 离子选择电极; 氯离子; 三氧化二锑

**中图分类号:** O657.15; O614.53+1 **文献标识码:** A

高纯三氧化二锑(商品名锑白)作为集成电路板的阻燃剂, 其中杂质氯的含量是重要指标之一。用氯离子选择电极测定氯离子很广泛, 但用于测定 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 中微量 $\text{Cl}^-$ 的含量鲜有报道。常规的硝酸银比浊法测定氯离子准确度低, 操作时人为造成的误差较大, 难以满足氯的含量 $w$ 精确到0.001%的要求。本研究以酒石酸溶样<sup>[1]</sup>, 氨水调节酸度, 酒石酸、柠檬酸联合掩蔽锑以消除干扰, 用氯离子选择电极以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。此方法分析手续简单, 检测快速, 结果准确。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器和试剂

氯离子选择电极(江苏分析仪器厂); GD型固体参比电极(核工业部北京化工冶金研究院); 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 mg/L): 用优级纯氯化钠(105℃烘干1 h)配制。柠檬酸氢二钠溶液(1.0 mol/L): 称105 g 柠檬酸, 用约300 mL水溶解, 然后加入40 g NaOH, 反应后用水定容至500 mL。氨水(分析纯); 酒石酸(分析纯); 硝酸(优级纯)。

### 1.2 干扰

高纯 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 中主要成分是锑, 其他杂质极微量,  $\text{Cl}^-$ 主要是在生产过程中带入的。测定 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 中的 $\text{Cl}^-$ , 首先要考虑锑对测 $\text{Cl}^-$ 是否有干扰。取 $\text{Cl}^-$ 分别为500  $\mu\text{g}$ 和50  $\mu\text{g}$ 的两组溶

收稿日期: 2000-11-23

作者简介: 蔡志红(1969-), 女, 湖南华容县人, 硕士, 工程师。

液,加入不同量的锑,用水定容至 25 mL,则两组溶液中  $\text{Cl}^-$  质量浓度  $\rho$  分别为 20 mg/L 和 2 mg/L. 测其电位值,分别以电位对锑含量作图,得图 1 中曲线 1 和 3. 从图 1 可见,锑含量增加,氯电位增加; $\text{Cl}^-$  含量越少,影响越大. 这说明锑对氯的测定有干扰.

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  $\text{Cl}^-$ ,特别是微量  $\text{Cl}^-$  时,为消除  $\text{CO}_3^{2-}$  等阴离子的干扰,常取  $\text{pH} 2\sim 4$ . 本文试验了锑-酒石酸-柠檬酸氢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 pH3.

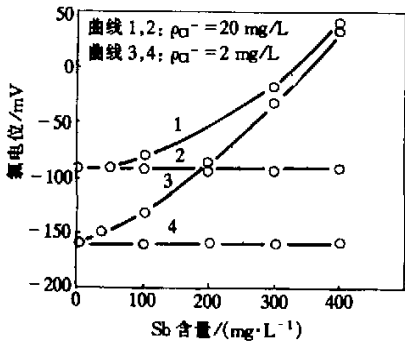


图 1 Sb 含量对氯电位的影响

Fig. 1 Influence of Sb content on the potential of  $\text{Cl}^-$

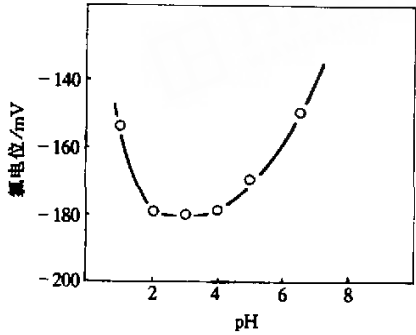


图 2 pH 对氯电位的影响

Fig. 2 Influence of pH on the potential of  $\text{Cl}^-$

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,待测定溶液应保持室温.

1.5 柠檬酸氢二钠溶液加入量的影响

考虑到体系中有大量的锑,除了采用酒石酸络合锑外,还同时采用柠檬酸氢二钠络合部分锑离子<sup>[3]</sup>及控制 pH 和离子强度. 试验结果表明,在 25 mL 试液中有 1.0~4.0 mmol 柠檬酸氢二钠,对结果无影响(见表 1). 实际分析中采用 25 mL 试液中有 2.5 mmol 柠檬酸氢二钠.

表 1 柠檬酸氢二钠加入量对测定  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  中  $\text{Cl}^-$  的影响

Table 1 Influence of the consumption of disodium citrate on the determination of  $\text{Cl}^-$  in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

柠檬酸氢二钠加入量 mmol	测得 $w(\text{Cl}^-)$ /%	柠檬酸氢二钠加入量 /mmol	测得 $w(\text{Cl}^-)$ /%
0.00	0.0059	2.50	0.0035
1.00	0.0035	3.00	0.0034
1.50	0.0035	4.00	0.0033
2.00	0.0035	5.00	0.0025

1.6 分析步骤

称取 1.000 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  置于烧杯中,加入 400 g/L 酒石酸溶液 1.0 mL,微热溶解样品,冷却后用氨水调节 pH 为 3,加入 2.5 mL 1.0 mol/L 柠檬酸氢二钠溶液,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,分 3 次

各加入 0.25 mL 100  $\mu\text{g/L}$  的氯离子标准溶液,并分别读取电位值.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  $V_s$ .对空白同样操作,求得  $V_p$ .试样中的  $\text{Cl}^-$  含量按下式求得:

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

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

## 2 试验结果

### 2.1 实际样品测定的精确度

按分析手续对实际样品进行测定,结果见表 2.从表 2 可知,所得相对标准偏差在 5%~7%之间,最低可测定氯离子含量  $w_{\text{Cl}^-}$  为 0.0005%,符合分析要求.

表 2 样品测定结果

Table 2 Analysis results of the samples

样品编号	测得 $w(\text{Cl}^-)/\%$					平均值 $w/\%$	标准偏差/ $\%$	相对标准偏差/ $\%$
1	0.0034	0.0035	0.0035	0.0036	0.0038	0.0035	0.00019	5.4
2	0.0034	0.0035	0.0035	0.0038	0.0039	0.0036	0.00022	6.1

### 2.2 加料回收试验

上述试样 1 号和 2 号各 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 3.由表 3 可知,加料回收率为 96%~103%.

表 3 加料回收试验结果

Table 3 Results of recovery test of addition

样品编号	原液中 $m(\text{Cl}^-)/\mu\text{g}$	加入 $m(\text{Cl}^-)/\mu\text{g}$	回收 $m(\text{Cl}^-)/\mu\text{g}$	回收率/ $\%$
1	35	30	30.5	101.3
	35	50	49.6	99.2
	35	100	96.0	96.0
2	36	30	30.7	102.3
	36	50	49.8	99.6
	36	100	101.0	101.0

## 3 结 论

用酒石酸溶样,同时掩蔽消除锑的干扰,氯离子选择电极测电位及多次标准添加作图法测定  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  中微量氯的新方法,经实际应用证明是可行的.此方法的加料回收率为 96%~103%,相对偏差小于 7%( $n=5$ ).该法流程简单,检测快速、准确.

**参考文献:**

- [1] GB3254.1-82, 碘量法测定三氧化二锑.
- [2] 黄德培, 沈子琛, 吴国梁, *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.
- [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 micro chlorion in $\text{Sb}_2\text{O}_3$ with ion selective electrode

CAI Zhi-hong, LAI Xin, XIE Hui

(Research & Development Center of Fine Chemicals under Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** Micro chlorion in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  has been determined by standard addition method with a chlorion selective electrode. The interference of antimony in a large quantity can be eliminated by tartaric acid and citric acid complexing. The proposed method is simple and fast, with a relative standard deviation less than 7% and standard addition recovery of 96%~103%. This method can determine chlorion in a quantity as low as 0.0005%.

**Key words:** ion selective electrode; chlorion;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$