

离子选择电极法测定镀铬液中的氯

唐维学, 赖 心

(广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510650)

摘 要: 用乙醇-乙酸及过氧化氢还原 Cr^{6+} 来消除对测定氯离子的干扰, 用柠檬酸二钠掩蔽 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 等离子, 用氯离子选择电极, 通过多次标准添加作图法测定镀铬液中的氯离子。该法相对标准偏差小于 2%, 加料回收率为 96%~104%, 可测定氯离子最低含量为 0.2 mg/L。

关键词: 离子选择电极; 氯离子; 铬酸根

中图分类号: O657.15

文献标识码: A

有关用氯离子选择电极测定氯离子含量的报道已有很多, 但用于测定镀铬液中的氯离子含量还未见报道。由于镀铬溶液中含有大量的铬酸根和重铬酸根及少量的三价铁、二价铜离子和锡离子, 且铬酸根和重铬酸根与银离子可生成铬酸银沉淀^{[1]3-25}, 加之溶液本身有颜色, 因此, 不能用常规的硝酸银比浊法测定氯离子。用离子选择电极测定氯离子含量, 也同样存在六价铬对测定的干扰^[2]。试验中曾采用 Pb^{2+} 沉淀法及还原法消除干扰^{[1] 205-228}, 但因镀铬液中六价铬、三价铁及二价铜的含量不定, 故本试验采用乙醇-乙酸(1+1)及过氧化氢^[2]还原六价铬来消除干扰, 再通过多次标准添加作图法测定氯离子。这样可以不必配制标准级差, 减少温度等因素带来的误差^[1]。

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(500 mg/L): 用在 105℃ 烘干 1h 的优级纯氯化钠配制; 乙醇-乙酸溶液(1+1); 分析纯乙醇与分析纯冰乙酸等体积混合; 过氧化氢

(分析纯); 柠檬酸二钠溶液: 称取 105g 柠檬酸, 用约 300 mL 水溶解, 然后加入 40g 氢氧化钠, 溶解后用水定容 500 mL, 溶液浓度为 1.0mol/L; 硫酸溶液: 用分析纯配制成 9mol/L; 氨水(分析纯)。

1.2 干扰及消除

镀铬液的主要成分是铬酸和少量的重铬酸盐, Fe^{3+} , Ca^{2+} , I^- , Br^- 等杂质的含量很低。由于 Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 等离子对测定镀铬液中的氯无干扰^[1], 因此, 主要考虑 H^+ , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 和 Cr^{3+} 是否有干扰。

取 2 份氯离子含量分别为 4mg/L 和 20mg/L 溶液, 加入不同量的 Cr^{6+} , 测其电位值, 可得图 1 中的曲线 2 和曲线 4。由图 1 中的曲线 2 和曲线 4 可知, 随着 Cr^{6+} 含量增加, 电位负值增加; Cl^- 含量越低, Cr^{6+} 对氯离子测定的影响越大, 说明铬酸根对氯含量低的测定有干扰。

另取 3 份 Cl^- 含量分别为 2, 4, 20g/mL 溶液, 加入不同量的 Cr^{3+} , 测其电位值, 结果见图 2。由图 2 可知, Cr^{3+} 对 Cl^- 没有干扰。因 Cr^{6+} 对氯离子测定有干扰, 同时对电极膜有腐蚀作用, 故应将镀铬液中的 Cr^{6+} 及 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} 来消除干扰。

本试验在酸性废水中加入一定量的乙醇-乙酸

收稿日期: 2005-11-30

作者简介: 唐维学(1968-), 男, 湖南耒阳人, 高级工程师, 硕士。

溶液(1+1),同时滴加 H_2O_2 ,然后加热,使 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} ,并用氨水调节 pH 约为 3,测其电位值,结果见图 1 中曲线 1 和曲线 3.由图 1 中的曲线 1 和曲线 3 可知,镀铬液中的 Cr^{6+} 含量虽有变化,但电位保持恒定.可见,将镀铬液中的 Cr^{6+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原后,对测定 Cl^- 无干扰.

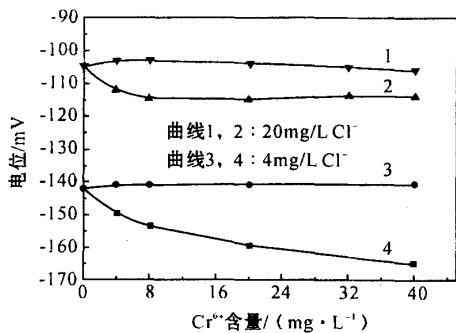


图 1 Cr^{6+} 含量对测定电位的影响

Fig. 1 Effect of Cr^{6+} content on the determined electric potential

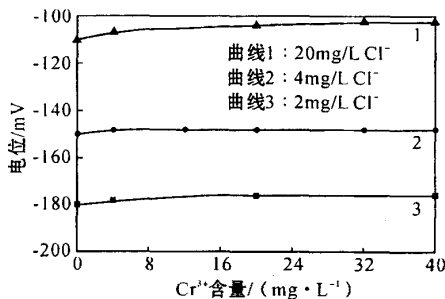


图 2 Cr^{3+} 含量对测定电位的影响

Fig. 2 Effect of Cr^{3+} content on the determined electric potential

镀铬液中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 含量极少,可通过柠檬酸二钠配合掩蔽.

1.3 溶液酸度的影响

氯离子选择电极的 pH 范围通常为 2~10,为消除碳酸根等阴离子的干扰,常取 pH 为 2~4.2.含有 Cr^{3+} 的柠檬酸二钠体系酸度对测定氯的影响见图 3.由图 3 可知,当此体系 pH 为 2~4 时,对氯的测定结果基本无影响.实际分析时选择 pH 为 3.

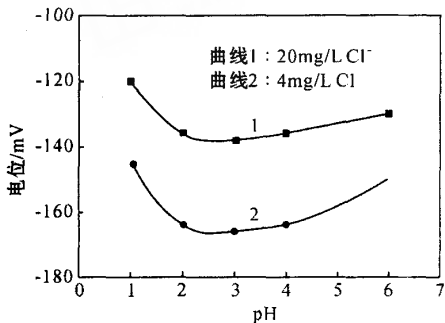


图 3 pH 对测定电位的影响

Fig. 3 Effect of pH value on the determined electric potential

1.4 柠檬酸二钠加入量的影响

考虑到本体系中存在大量的 Cr^{3+} 和少量的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} ,采用柠檬酸二钠配合金属离子,以控制 pH 和离子强度.试验结果(表 1)表明,在 25 mL 试液中加入 1.5~2.5 mL 柠檬酸二钠溶液,对测定结果无影响.实际分析时,在 25 mL 试液中加入 2.0 mL 柠檬酸二钠溶液.

表 1 柠檬酸二钠加入量对测定结果的影响

Table 1 Effect of added amount of disodium citrate on the determination result

柠檬酸二钠溶液加入量 ¹⁾ /mL	0	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	4.00	5.00
测得 $\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	39.3	39.1	39.4	39.4	39.4	41.8	41.5	45.0

注:1)在 25 mL 试液中所加 1.0mol/L 柠檬酸二钠溶液的体积.

2 分析手续

取镀铬液 10.0 mL(视 Cl^- 含量而定)置于 50 mL 烧杯中,加硫酸约 5 滴,使其呈酸性(如果镀铬液本身为酸性可不加),然后加入乙醇一乙酸溶液 5.0 mL,并滴加 H_2O_2 ,将其放在电炉上煮沸至溶液完全转为深绿色(注意不能呈黄绿色)并冒大泡,以消除多余的 H_2O_2 ,冷却至室温,移入 25 mL 容量瓶

中,用氨水调节 pH 约为 3,加入 2.0 mL 柠檬酸二钠溶液,用水定容,摇匀.同时做一空白试验.将上述溶液移入 50 mL 烧杯中,插入经过活化的氯离子选择电极和参比电极,连续三次,每次加入 0.25 mL 氯离子标准溶液,并读取电位值.在反对数坐标纸上作出氯离子加入体积与电位值的关系曲线,外推到横轴,求得外推值 V.对空白采用同样的方法,可求得 $V_{\text{空}}$,则得:

$$\rho(\text{Cl}^-) = (V - V_{\text{空}}) \times 500 \times 0.25 / V_{\text{样}}, \quad (1)$$

式(1)中: $V_{\text{样}}$ 为所取样品的体积, mL; $\rho(\text{Cl}^-)$ 为镀铬液中氯离子含量, mg/L.

按分析手续对实际样品进行测定, 结果列于表 2. 由表 2 可知, 测定结果的相对标准偏差小于 2%, 标准偏差皆小于 0.2mg/L, 符合分析要求. 此方法可测定氯离子最低含量为 0.2~0.3mg/L.

3 测定实际样品的精密度

表 2 实际样品测定结果

Table 2 Determination results of the practical samples

镀铬液样品	测得 $\rho(\text{Cl}^-)$ /(mg · L ⁻¹)	$\rho(\text{Cl}^-)$ 平均值 /(mg · L ⁻¹)	标准偏差 /(mg · L ⁻¹)	相对标准 偏差/%
1 号	6.50, 6.35, 6.50, 6.50, 6.53	6.48	0.07	1.1
2 号	39.4, 39.1, 39.4, 39.4, 39.2	39.3	0.14	0.4

4 加料回收

不同量的氯离子标准溶液, 按分析手续进行测定, 结果列于表 3. 由表 3 可知, 回收率为 96%~104%.

将镀铬液 1 号和 2 号样品各取 5 份, 分别加入

表 3 加料回收结果 (n=5)

Table 3 The result of addition recoveries

镀铬液 1 号				镀铬液 2 号			
原液 $\rho(\text{Cl}^-)$ /(mg · L ⁻¹)	Cl ⁻ 加入量 /(mg · L ⁻¹)	回收 $\rho(\text{Cl}^-)$ /(mg · L ⁻¹)	回收率 /%	原液 $\rho(\text{Cl}^-)$ /(mg · L ⁻¹)	Cl ⁻ 加入量 /(mg · L ⁻¹)	回收 $\rho(\text{Cl}^-)$ /(mg · L ⁻¹)	回收率 /%
6.48	1.00	1.01	101.0	39.3	4.00	4.06	101.5
	2.00	2.04	102.0		8.00	7.71	96.4
	3.00	2.90	96.7		12.0	12.5	104.1
	4.00	4.14	103.5		15.0	15.5	103.0
	5.00	5.19	103.8		16.0	15.7	98.1

5 结 论

在酸性介质加热的条件下, 采用乙醇—乙酸及过氧化氢还原六价铬来消除干扰, 柠檬酸二钠掩蔽 Fe²⁺ 和 Cu²⁺ 等离子, 在 pH 为 3 时, 用氯离子选择电极, 通过多次标准添加作图法测定镀铬液中的氯, 其加料回收率为 96%~104%, 相对标准偏差小于

2%(n=5). 本方法操作简单、测定快速.

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.

[2] 黄德培, 沈子琛, 吴国梁. 离子选择电极的原理和应用[M]. 北京: 新时代出版社, 1982: 291-296.

Determination of chloride in chrome-plating solution with ion selective electrode

TANG Wei-xu, LAI Xin

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

Abstract: Chloride in chrome-plating solution was determined by the standard addition method with the chloride ion selective electrode. The interference of chromate can be eliminated by the ethanol-acetic acid-hydrogen peroxide system. The proposed procedure is simple and rapid; the relative standard deviation of which is less than 2.0% and the standard addition recovery 96%—104%. The content of chloride ion for determination is as low as 0.2 mg/L.

Key words: ion selective electrode; chloride ion; chromate