

自动电位滴定法测定工业碳酸钠中氯化钠含量

马兵兵

(重庆市计量质量检测研究院, 重庆 400020)

摘要 采用自动电位滴定法,用硝酸银标准溶液作为滴定剂,测定工业碳酸钠中氯化钠含量。方法检出限为 0.13 mg/L,不同含量氯化钠样品加标回收率为 99.7%~100.3%,相对标准偏差($n=5$)为 0.17%~2.0%,方法简单、快速,精密度和准确度高,适合大批量快速分析样品。

关键词 电位滴定法;工业碳酸钠;氯化钠

中图分类号:O657.15;TH832.3⁺3 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0053-03

Determination of Sodium Chloride in Sodium Carbonate by Automatic Potentiometric Titration

MA Bingbing

(Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 400020, China)

Abstract The content of sodium chloride in sodium carbonate was determined by automatic potentiometric titration using a AgNO_3 standard solution as a titrant. The detection limit was 0.13 mg/L. The recovery was 99.7%~100.3% with 0.17%~2.0% RSD($n=5$). The proposed method was simple and quick, and could be suitable for rapid analysis of large quantities of samples with high accuracy and precision.

Keywords potentiometric titration; sodium carbonate; sodium chloride

0 前言

碳酸钠俗称纯碱、苏打,是一种重要的化工原料,广泛应用于化工、玻璃、冶金、造纸、印染、合成洗涤剂、石油化工等行业。目前,工业上生产碳酸钠的方法主要有氨碱法、联碱法和天然碱法三种^[1],由于生产原料和工艺条件的限制,工业碳酸钠杂质以氯化钠为主^[2],占到了杂质总含量的 90%以上,氯化钠含量也成为工业碳酸钠质量控制的主要指标之一。

氯化物测定方法主要有银量法、汞量法、浊度法和电位滴定法^[3-6],工业碳酸钠中氯化钠含量测定国家标准方法采用汞量法和电位滴定法,与电位滴定法比较,其它三种方法存在操作复杂,终点颜色判别困难及试剂污染等缺点。采用自动电位滴定法测定工业碳酸钠中氯化钠含量,银离子与氯离子生成氯

化银沉淀,滴定至终点, Ag^+ 浓度发生突跃,引起电极电位发生突跃,滴定仪自动指示终点,较国家标准方法中手动电位滴定法简单、快速,方法精密度和准确度高,适合大批量快速样品分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

T70 型全自动电位滴定仪(瑞士梅特勒·托利多公司),配 100 mL 专用塑料滴定杯;Rondolino TTL 型样品转换器(自动进样器);DMi141-SC 银环复合电极;10 mL 智能驱动滴定管(DV1010)。

硝酸银标准溶液(0.01 mol/L);硝酸溶液(3 mol/L);过氧化氢(30%);氯化钠标准溶液(0.010 0 mol/L);优级纯碳酸钠。

硝酸银、硝酸、过氧化氢为分析纯,氯化钠为基

收稿日期:2014-11-12 修回日期:2015-01-14

作者简介:马兵兵,男,工程师,主要从事仪器分析研究工作。E-mail:mabing1986310@qq.com

准,实验用水为二次去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制与标定

称取 8.75 g 硝酸银,用去离子水溶解,移入 5 L 棕色瓶中,加 10 mL 浓硝酸抑制硝酸银水解,稀释至刻度,摇匀,避光保存,其浓度为 0.01 mol/L,用氯化钠标准溶液标定。

称取 0.292 2 g 于 500 °C 灼烧至质量恒定的基准氯化钠,用去离子水溶解稀释于 500 mL 容量瓶中定容至刻度线,摇匀,配成浓度为 0.010 0 mol/L 的氯化钠标准溶液。

用移液管移取 10 mL 氯化钠(0.010 0 mol/L)标准溶液于 100 mL 塑料滴定杯中,加 0.5 mL 硝酸(3 mol/L)溶液,加水稀释至 50 mL,置于电位滴定仪上,用硝酸银标准溶液滴定,平行测定 3 次取平均值,结果保留至小数点后 4 位,此结果为硝酸银标准溶液浓度。

1.2.2 样品分析

称取 1 g(精确至 0.000 2 g)在 250~300 °C 灼烧至恒重的碳酸钠样品,置于 100 mL 塑料滴定杯中,先加 20 mL 水溶解,再加硝酸(3 mol/L)溶液至合适酸度,加水稀释至 50 mL,用硝酸银标准溶液滴定,DMi141-SC 银环复合电极作指示电极,采用等当点滴定(EQP 模式),滴定至终点,Ag⁺浓度发生突跃,引起电极电位发生突跃,滴定仪自动指示终点,终止滴定,显示结果。采用 Rondolino TTL 型自动进样器,分析完毕自动冲洗电极和搅拌器,一次称取可连续自动分析 9 个样品。

2 结果与讨论

2.1 滴定曲线

按实验方法对样品进行测定,滴定曲线见图 1。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 滴定条件

设置预搅拌时间 30 s,搅拌速度 1 140 r/min,控制模式采用内置正常模式(极低含量氯化钠测定宜采用自定义模式),评估和识别模式采用标准模式,阈值 50 mV/mL,终止 EQP 点数为 1,即滴定至第一个等当点时终止滴定。

2.2.2 酸度

中和 1 g 碳酸钠需要 6.3 mL 硝酸(3 mol/L)溶液,实验称取 1.000 0 g 碳酸钠 6 份,分别加 0, 6, 6.3, 7, 8, 10 mL 硝酸(3 mol/L)溶液,稀释到 50 mL,置于电位滴定仪上测定。实验发现:随着酸

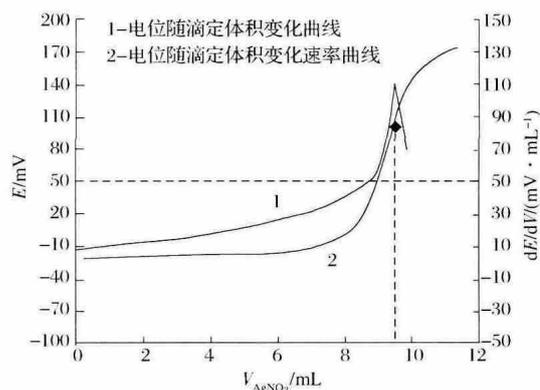


图 1 滴定曲线

Figure 1 Titration curve

度的增加,滴定起始电位从 -11 mV 减小到 -23 mV,滴定终止电位从 112 mV 增加到 176 mV 后减小到 137 mV,在添加 6.3 mL 硝酸即中性时达到最大值 176 mV, dE/dV 在添加 7 mL 硝酸时达到最大值 145 mV/mL,不加硝酸即强碱性条件下, dE/dV 小于 50 mV/mL,不利于终点识别,酸度对氯化钠测定结果无影响。实验选择加 7 mL 硝酸(3 mol/L),中和后硝酸浓度约 0.04 mol/L。

2.2.3 滴定速度

实验了高、中、低不同速度对不同含量氯化钠测定结果的影响,实验发现:在滴定剂采用动态添加模式时,滴定仪会根据接收到的测量值自动调整滴定速度,滴定初始和滴定终点附近会自动减小滴定剂添加量,不同含量氯化钠在不同速度条件下都可获得稳定准确的结果。在滴定极低含量氯化钠时,可采用慢速获得较准确的结果。

2.3 干扰及消除

CO₃²⁻, SO₄²⁻, 金属离子均不干扰测定; I⁻, Br⁻ 等干扰在稀硝酸介质中加过氧化氢氧化后萃取; S²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻ 等的干扰可缓慢滴加过氧化氢(30%),加热除去过量的过氧化氢冷却后测定。工业碳酸钠杂质主要以 Cl⁻ 为主,含有少量的 SO₄²⁻, Fe³⁺, 对于常量氯化钠的测定,杂质的影响可以忽略不计。

2.4 检出限

由于电位滴定法空白测量无信号,使用空白加低浓度标准溶液,美国环境保护局(EPA)对方法的检出限描述为能够被检出并在被分析物浓度大于零时能以 99% 置信度报告的物质的最低浓度^[7-8]。在测定 MDL 时,加标浓度一般为预期 MDL 值的 1~5 倍,并按照给定分析方法的全过程进行处理的测定。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

式中:MDL—方法检出限;

t —自由度为 $n-1$,置信度为 0.99 时的 t 分布;

S — n 次平行测定的标准偏差。

实验称取 1 g 优级纯碳酸钠,加 7 mL 硝酸(3 mol/L)溶液作为空白,加 5 mL 氯化钠(1×10^{-4} mol/L)标准溶液,用水稀释至 50 mL 后相当于 NaCl 浓度为 1×10^{-5} mol/L,控制模式采用自定义模式,每次滴定剂添加量(dV)最大 0.01 mL,最小 0.001 mL,用自动电位滴定仪平行测定 7 次,计算得 7 次平行测定的标准偏差 S 为 6.06×10^{-7} ,当自由度为 6,置信度为 0.99 时,查表知 t 为 3.71,计

算得 MDL 为 2.25×10^{-6} mol/L,MDL < 加标浓度 < 5 MDL,因此,该检出限可以接受,即该方法检出限 NaCl 浓度为 0.13 mg/L。

2.5 准确度和精密度实验

实验称取 1 g 优级纯碳酸钠(氯化钠空白低于检出限),用水溶解后分别加 1,5,10 mL 氯化钠(0.010 0 mol/L)标准溶液,相当于 NaCl 百分含量为 0.058%,0.292%,0.584%,加 7 mL 硝酸(3 mol/L)溶液,不同含量的样品加标平行测定 5 次,结果见表 1。实验发现:不同含量的碳酸钠样品加标回收率为 99.7%~100.3%,相对标准偏差为 0.17~2.0%。

表 1 准确度和精密度实验结果

Table 1 Accuracy and precision of the proposed method($n=5$)

/%

加标量	回收量					平均值	回收率	RSD
	1	2	3	4	5			
0.058	0.057	0.059	0.056	0.058	0.058	0.058	100.0	2.0
0.292	0.292	0.293	0.293	0.294	0.292	0.293	100.3	0.29
0.584	0.582	0.583	0.581	0.583	0.581	0.582	99.7	0.17

3 结语

用全自动电位滴定仪,将硝酸银标准溶液作为滴定剂,测定工业碳酸钠中氯化钠含量,方法较国家标准分析方法中手动电位滴定法简单、快速,方法精密度和准确度高,适合大批量快速分析样品。

参考文献

- [1] 裴正建. 纯碱生产工艺综述[J]. 内蒙古石油化工, 2010(21):95-96.
 [2] 杨林梅. 工业纯碱质量鉴定方法的探讨[J]. 河南化工, 2006,23(5):43-44.

- [3] 李晓瑜,胡军凯. 自动电位滴定法测定铜精矿中高含量氯[J]. 中国无机分析化学,2014,4(2):11-13.
 [4] 刘珍. 化验员读本上册[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
 [5] 刘春峰,章连香. 氯化银比浊法测定镍钴锰三元素氢氧化物中氯离子[J]. 中国无机分析化学,2014,4(4):4-6.
 [6] 梁玉英. 比浊法测定工业离子膜液碱中氯化钠含量[J]. 中氮肥,2007(6):62-63.
 [7] 刘丽君,张秀忠,陈坤明. 水质分析中的检出限及其确定方法[J]. 净水技术,2003,22(1):37-39.
 [8] 李莉,郑璇,赵彬,等. 自动电位滴定仪测定氯化物的探讨[J]. 环境科学与技术,2012,35(4):104-106.