

有机物中微量氯的测定*

徐茂蓉 宋 萌 许 泾 凌 周

(盐城工学院化工系 江苏盐城 224003)

摘 要:介绍了一种测定非卤化有机物中微量氯的方法,即以碱性 H_2O_2 溶液为吸收液,用 HNO_3 溶液调节 pH 为 7~9.5,以 K_2CrO_4 溶液为指示剂,用 AgNO_3 标准溶液滴定。回收率在 97%~101%,相对标准偏差为 1.8%~4.7%。

关键词:对苯醌 微量氯 测定 氧瓶燃烧法

中图分类号:O656.31

文献标识码:A

文章编号:1671-532X(2004)01-0054-04

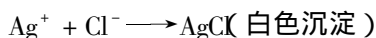
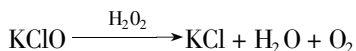
在许多化工产品的质量控制指标中,对杂质氯的含量有严格的限制。以对苯醌为例,国外的质量指标中要求 $\omega(\text{Cl}) < 0.03\%$,而国内一些企业生产的对苯醌氯含量波动较大,有时高达 0.1%。

目前,有机产品中微量氯的测定方法主要有离子选择性电极法^[1]、分光光度法^[2]、直接溶样法或真空蒸馏法等^[3]。

本文介绍一种改进后的氧瓶燃烧法测定对苯醌及原料苯胺中微量氯的方法,即采用氧瓶燃烧法分解较多的样品,以 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 6\%$ 的碱性 H_2O_2 溶液为吸收液,用 HNO_3 溶液调节其 pH 至中性,以 $\omega(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 5\%$ 的 K_2CrO_4 水溶液为指示剂,用 $c(\text{AgNO}_3) = 0.00498 \text{ mol/L}$ 的 AgNO_3 标准溶液滴定吸收液中的氯离子,同时做空白实验,扣除相应的空白值。该测定方法快速简便,具有较高的准确度和精密性,适用于其它非卤化有机物中微量氯的测定。

1 原 理

非有机卤化物(含有微量的氯) $\xrightarrow{\text{在 } \text{O}_2 \text{ 中燃烧}}$
 $\text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$



到达终点时,过量 AgNO_3 溶液即与 CrO_4^{2-} 离

子生成砖红色沉淀。

2 实验部分

2.1 仪器

氧瓶:500 mL 玻璃三角碘量瓶,氧瓶磨口塞下部焊接一铂钩。

微量滴定管(10 mL),FA1604 N 型电子天平,磁力搅拌器,pHS-3C 型酸度计。

2.2 试剂

KOH、 HNO_3 为优级纯试剂, H_2O_2 、 AgNO_3 、 K_2CrO_4 、乙醇和酚酞均为 AR 试剂, μNaCl 为基准试剂,氧气为工业品。

$c(\text{AgNO}_3) = 0.005 \text{ mol/L}$ AgNO_3 标准溶液的配制和标定:称取 0.21 g AgNO_3 ,溶于 250 mL 二次蒸馏水中,将溶液转入棕色细口瓶中,置暗处保存。移取 5 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0.0250 \text{ mol/L}$ 的 NaCl 标准溶液置于 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 二次蒸馏水及 1 mL $\omega(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 5\%$ 的 K_2CrO_4 溶液,在振荡下用 AgNO_3 溶液滴定,至溶液中出现砖红色沉淀即为终点。同时,做空白试验。

AgNO_3 标准溶液的浓度 $c(\text{AgNO}_3)$ 计算公式为:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3} - V_0} \quad (1)$$

* 收稿日期:2003-12-27

作者简介:徐茂蓉(1967-),女,江苏盐城市人,硕士,盐城工学院讲师

其中: $c(\text{NaCl})$: NaCl 标准溶液的浓度, mol/L

V_{NaCl} : NaCl 标准溶液的体积, mL

V_{AgNO_3} : 消耗的 AgNO_3 标准溶液的体积, mL

V_0 : 空白试验消耗的 AgNO_3 标准溶液的体积, mL

标定的 $c(\text{AgNO}_3)$ 为 0.00498 mol/L 。

2.3 样品分析方法

2.3.1 样品称量

固体样品称量: 在电子天平上准确称取样品, 置于剪好的定量滤纸的恰当位置上(见图 1), 再将滤纸按 a、b、c、d、e 的次序包裹好, 最后将样品部分夹于铂钩中燃烧。

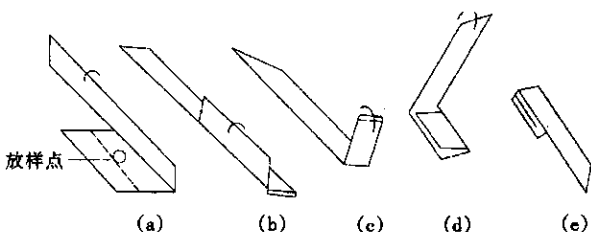


图 1 样品在滤纸中的包析法

Fig. 1 The packing method of samples in filter paper

苯胺等液体样品的称量: 用如图 2(c) 所示的包样滤纸称取液体样品。先称出滤纸的重量, 再用毛细管加入 $3 \sim 5 \text{ mg}$ 的样品于滤纸中, 封住开口的一端如图 2(d) 称其总重量, 前后两次重量之差, 即为样品重量。然后将装有样品的胶纸小袋放在图 1 所示的滤纸上, 像固体样品一样的包裹好, 置于铂钩上夹紧, 即可开始燃烧。

2.3.2 测定步骤

充氧气: 在氧瓶中加入 $5 \text{ mL } c(\text{KOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$ 的 KOH 溶液及 25 mL 浓度为 $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 6\%$ 的 H_2O_2 溶液作为吸收液, 将折好的样品滤纸包挂于铂丝钩中, 滤纸的尖头朝下供点火用。向瓶中充氧, 边通氧边慢慢地将橡皮管往上提, 约 1 min 即可使燃烧瓶充满氧气。

燃烧: 充氧完毕, 立即点燃包样滤纸的尖端纸头, 拔出氧气管, 并迅速将带有燃着纸头的铂丝磨口塞塞入燃烧瓶, 用手按紧磨口塞, 避免燃烧时因气压太大而把瓶塞冲开。待滤纸和样品完全燃烧后, 分解产物被吸收液吸收, 瓶内的压力随之降低, 瓶塞即被自动吸紧。

燃烧分解只需几秒钟即可完全, 若发现吸收液中有残渣掉入, 则说明样品未被分解完全, 必须重做燃烧实验。

吸收: 待样品燃烧完后, 将燃烧瓶剧烈振荡 3 min , 使分解产物尽快被吸收液吸收。静置 15 min 至瓶中白烟消失。进行多次燃烧、充氧、燃烧、吸收, 循环进行, 再用少量的去离子水冲淋瓶塞和铂丝入瓶中, 与吸收液合并作测定用。

煮沸: 向溶液中加入 $1 \sim 2$ 滴酚酞指示剂, 将碘量瓶置于电热炉上加热, 随后, 溶液变微红色, 且有大气泡出现。此时, 多余的 H_2O_2 已分解。

滴定及滴定终点的判断: 将碘量瓶冷却, 滴加 $c(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ mol/L}$ 的 HNO_3 溶液, 使 pH 调至 $7 \sim 9.5$ 左右。在溶液中加入 $3 \sim 4$ 滴 K_2CrO_4 溶液。用 $c(\text{AgNO}_3) = 0.00498 \text{ mol/L}$ 的 AgNO_3 标准溶液滴定至砖红色为滴定终点。另做一份空白试验。

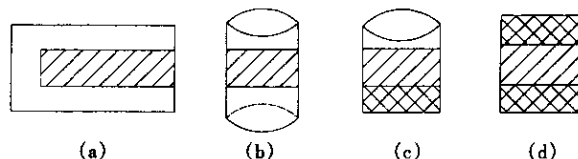


图 2 样品放在包样滤纸中的包析法

Fig. 2 The packing method of samples in filter paper to pack

2.3.3 结果计算

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{(V_{\text{AgNO}_3} - V_0) \times c(\text{AgNO}_3) \times 35.453}{W} \times 100\% \quad (2)$$

其中: $c(\text{AgNO}_3)$: AgNO_3 的浓度, mol/L

V_{AgNO_3} : 样品消耗 AgNO_3 标准溶液的体积, mL

V_0 : 空白值消耗 AgNO_3 标准溶液的体积, mL

W : 被测样品的重量, mg

35.453 : Cl 的原子量

3 结果与讨论

3.1 燃烧瓶的容氧量对微量氯测定的影响

在称取样品时, 要充分考虑燃烧瓶的容氧量, 因此, 样品的量不可过大, 否则会因氧气不足而不能充分燃烧, 致使测定结果偏低。对于 500 mL 的氧瓶, 每次的固体称样量不能大于 0.1 g , 液体称样量不能大于 0.08 g 。

3.2 吸收对微量氯测定的影响

在燃烧后, 要对氧瓶进行剧烈的振荡 3 min , 并静置 15 min 左右, 每隔一段时间摇动 1 min , 以保证燃烧后生成的气体被充分吸收。否则, 会因气体未完全吸收, 使测定结果偏低。

3.3 溶液的 pH 值对滴定终点的影响

在滴定中,如果酸度过高, K_2CrO_4 指示终点滞后,如果酸度过低,则生成黑色的 Ag_2O 沉淀。我们将 $c(NaCl)=0.0250\text{ mol/L}$ 的标准溶液 1.00 mL 调至不同的酸度,分别用 $c(AgNO_3)=0.00498\text{ mol/L}$ 的标准溶液进行滴定,得到的硝酸银标准溶液的消耗量随 pH 的液化如图 3 所示, $pH > 10.5$ 后,滴入 $AgNO_3$ 标准溶液后溶液呈暗绿色。从图 3 可见,适宜的 pH 范围为 $7 \sim 9.5$ 。

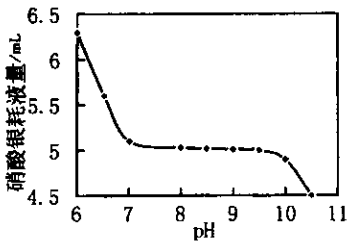


图 3 溶液的 pH 值对滴定终点的影响曲线
Fig.3 Effect of pH to the end - point of titration

3.4 对苯醌中微量氯的测定

第一组样品 称 10 次样品,每次样品的重量分别为 0.0633 g 、 0.0669 g 、 0.0599 g 、 0.0632 g 、 0.0917 g 、 0.0771 g 、 0.0673 g 、 0.1021 g 、 0.0593 g 、 0.0573 g 总的样品重量为:

$$\sum_{i=1}^{10} W = 0.7081\text{ g}$$

用 $c(AgNO_3)=0.00498\text{ mol/L}$ 的 $AgNO_3$ 标准溶液滴定至终点,消耗 $AgNO_3$ 标准溶液体积为 1.81 mL ,同时做空白试验,进行 10 次空白燃烧,用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定的空白值为 0.41 mL ,根据公式 2 计算得氯含量为 0.035% 。同时进行 6 次平行测定,所得数据如表 1 所示,氯平均含量为 0.036% 。

表 1 对苯醌中微量氯的测定结果

Table 1 Analytical results of p - Benzoquinone samples

样品总量 W	V_{AgNO_3}	V_0	$\alpha(Cl)$	$\bar{\alpha}(Cl)$
g	mL	mL	%	%
0.7081	1.81	0.41	0.035	0.036
0.6866	1.84	0.43	0.036	
0.7796	1.90	0.40	0.034	
0.7184	1.85	0.32	0.038	
0.6981	2.00	0.50	0.038	
0.7033	2.29	0.82	0.037	

标准偏差 $S = 0.0017\%$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 0.0017\% \quad (3)$$

其中 x_i : 每次所测样品中微量氯的百分含量

$\bar{x}$: 该组样品中微量氯的平均百分含量

n : 该组样品的所测次数

相对标准偏差 RSD 为: $RSD = S/\bar{x} = 4.7\% \quad (4)$

3.5 苯胺中微量氯的测定

苯胺中微量氯的测定,测量方法参照 3.4 中所示,进行 10 次平行测定,所得数据如表 2 所示,氯的平均含量为 0.049% ,标准偏差 $S = 0.0017\%$,相对标准偏差 $RSD = 3.5\%$ 。

表 2 苯胺中氯的测定结果

Table 2 Analytical results of aniline samples

样品总量 W	V_{AgNO_3}	V_0	$\alpha(Cl)$	$\bar{\alpha}(Cl)$
g	mL	mL	%	%
0.1120	1.80	1.50	0.047	0.049
0.1683	2.29	1.82	0.050	
0.2199	2.40	1.82	0.047	
0.1926	2.34	1.82	0.048	
0.1925	3.05	2.50	0.051	
0.2089	3.09	2.50	0.050	
0.2625	3.23	2.50	0.049	
0.2812	3.59	2.81	0.049	
0.3042	3.70	2.81	0.052	
0.2853	3.60	2.81	0.050	

3.6 对苯醌中游离氯的测定

对苯醌中微量氯可能主要以二种形式存在:一种是有机氯化物,另一种是无机氯化物。为了探明对苯醌中氯以何种形态存在,我们进行了以下实验:

称取 1 g 对苯醌样品,加 50 mL 二次蒸馏水进行溶解,然后将溶液过滤。加 $3 \sim 4$ 滴 K_2CrO_4 指示剂于所得的滤液中,用 $AgNO_3$ 标准溶液进行滴定,消耗 $AgNO_3$ 标准溶液 0.20 mL 。另取 50 mL 二次蒸馏水做空白实验,消耗 $AgNO_3$ 标准溶液同样是 0.20 mL ,由此可知对苯醌中存在的微量氯基本是有机氯,无机氯离子几乎没有。

3.7 回收率的测定

按上述氧瓶燃烧法进行燃烧吸收,将 pH 调至 8.5 ,分别加入不同量 $c(KCl)=0.05\text{ mol/L}$ 氯化钾标准溶液,测得回收率在 $97\% \sim 101\%$ 之间。

4 结论

用氧瓶燃烧法多次分解样品 ,以碱性的 H_2O_2 溶液为吸收液 ,用较小浓度的 HNO_3 调节至中性 ,以 K_2CrO_4 水溶液为指示剂 ,用 AgNO_3 标准溶液滴

定吸收液中的氯离子 ,同时做空白实验 ,扣除相应的空白值。该方法测定速度快、方法简便 ,相对标准偏差为 $1.8\% \sim 4.7\%$,回收率在 $97\% \sim 101\%$ 之间。

参考文献 :

- [1] 钟国清 . 离子选择性电极法测定饲料中的微量氯 [J]. 饲料工业 ,2002 ,23 (6) :40 – 42 .
- [2] 陈迪钊 . 分光光度法测定水中微量氯 [J]. 怀化师专学报 ,1995 ,14 (2) :40 – 42 .
- [3] 马时申 ,俞晓琛 ,孙世平 ,等 . 核级金属钠中微量氯的分析 [J]. 原子能科学技术 ,2000 ,34 (6) :534 – 536 .

Determination of Microamount Chlorine in Non – halogenated Organics

XU Mao-rong ,SONG Meng ,XU Jing ,LING Zhou

(Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology ,Jiangsu Yancheng 224003 ,China)

Abstract :A method for determination of microamount chlorine in non – halogenated organics is introduced . To do this , alkaline H_2O_2 solution is chosen as absorbing liquid , and the pH of the solution is adjusted to $7 \sim 9.5$ with HNO_3 solution . Using K_2CrO_4 solution as indicator , the absorbing liquid is then titrated with AgNO_3 standard solution . The recovery efficiency of this method is in the range of $97\% \sim 101\%$, and the relative standard deviation is about $1.8\% \sim 4.7\%$.

Keywords :p – Benzoquinone ; Microamount chlorine ; Determination ; Oxygen – flask combustion method