

离子选择电极测定光学玻璃原料中微量氯

白 颖 倪成贤

随着光学仪器工业的发展,要求光学玻璃具有高透明度和稳定性。玻璃中微量着色杂质Cr, Ee, Co, Ni, Mn及 Cl^- , SO_4^{2-} 等都会使玻璃着色和降低玻璃质量。因此,精密测定这些杂质在玻璃及原料中的含量,对制造高质量光学玻璃有重要意义。

本文介绍用格兰图解法,测定光学玻璃原料中 Cl^- 的方法。

以前光学玻璃原料中氯根的测定,通常用容量法和比浊法。这些方法,手续繁锁,费时,灵敏度差。容量法精度虽能达到 $\pm 5\%$,但对低含量的氯根灵敏度差, $< 20\text{ppm}$ 不能分析。比浊法灵敏度好, $< 10\text{ppm}$ 可被测定,但精密度差达 $\pm 15\%$ 。

近来由于离子选择性电极问世,对低含量氯根,逐渐被离子选择电极格兰作图法,电位滴定法与连续加入标准法所代替。该法手续简单、快速、易掌握等优点,适于光学玻璃工厂可溶性原料中氯的测定。

一、原 理

用离子选择性电极,分析计算未知物浓度的方法有校正曲线法、标准加入法、格兰作图法,可以提高测定灵敏度。它是利用多次加入标准物的浓度,测定其电位值,然后以 $(V_0 + V_n) \cdot E/S$,对 V_n 作图得一条线,外推与横轴座标相交其交点为 V_x ,则 $C_x = \frac{V_0 V_x}{V_x}$ 。或 Cl^- 的含量(每升中含的毫克数) = 格氏线上查得的 Cl^- 量 $\times 1000 /$ 取样毫升数。目前,应用格兰作图法,求未知物的含量,是一个较为重要的方法。

二、实 验

1. 仪器与试剂

PXJ-1型数字式离子计

磁力搅拌器

301型氯离子选择电极 ($\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$)

801型双液界甘汞电极

ISA缓冲液($\text{pH} = 3.5 - 4.5$): 取5克分子浓度 NaNO_3 溶液,用稀硝酸和10% KOH 调节 $\text{pH} = 4$ 。

氯的标准溶液: 取SP纯 NaCl 于清洁坩埚内,加盖小心加热至 $500-600^\circ\text{C}$,冷却后称取

8.2423克，溶于去离子水中，移入500毫升容量瓶中，并稀至刻度。

此溶液1毫升=10.00毫克氯化物(Cl^-)，使用时，取1.0毫升稀至100毫升，此溶液为1.0毫升=100微克氯化物(Cl^-)，此液为应用液。

0.5克分子浓度氯化钾标准溶液：称取已在125℃烘2小时的基准氯化钾7.445克，溶于去离子水中，移入200毫升容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀，转入干燥塑料瓶保存。

电极内充液：0.1克分子浓度 KNO_3 溶液。

2. 分析操作手续

(1) 将离子计接通电源，预热30分钟，调节零点，装好参比电极和指示电极。

(2) 样品分析，准确称取0.500—1.000克试样，置于50毫升烧杯中，加少许去离子水溶解。再加5毫升离子强度调节液，然后全部移入100毫升容量瓶中。冷却，用水稀至刻度。再全部倾入100毫升于烧杯中，以氯电极为指示电极，801型双液界甘汞电极为参比电极。

在PXJ-1型数字式离子计上，测其电位值，同时根据样品含量加入适当的氯标准溶液。每加1.000毫升，读取一电位值，连续添加5次，记下电位读数。以 ΔE 值为纵坐标，添加标准液体积 V 为横坐标，用707格氏坐标纸上作 $\Delta E \sim V$ 的曲线，即可求得氯的含量。

三、实验结果

1. 电极的响应特性

图1为溶液氯离子浓度= $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 5 \times 10^{-5}$ 克分子浓度时， PCl 与测得电位 E 之关系图。

从图1可以得知：在 10^{-1} — 5×10^{-5} 克分子浓度 Cl^- 范围内， $\text{PCl}-E$ 呈线性关系，符合能斯特方程，其能斯特斜率（即电极的响应灵敏度或响应曲线）=57.5毫伏。

2. 响应时间

取 $10^{-1}, 10^{-4}$ 克分子浓度 Cl^- 离子浓度溶液，于不同时间，测其电位与时间关系，其结果见表1。由实验查明：空白溶液最难达到平衡，当氯离子浓度在 10^{-1} 克分子浓度时，电极电位只需2分钟达到平衡电位。氯离子浓度在 10^{-4} 克分子浓度时，电极电位的响应时间为5分钟即可达到稳定。

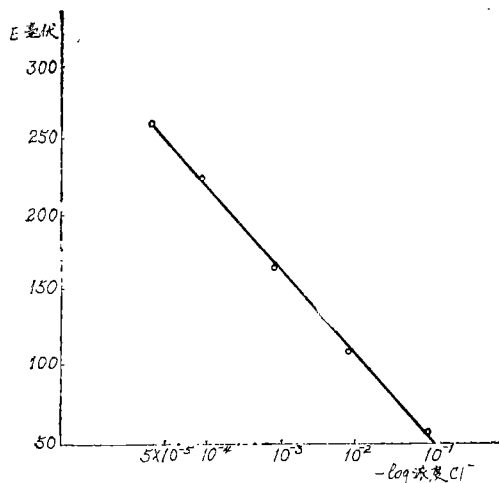


图1 电极响应曲线

表1 电极平衡时间试验结果

时间 (分)	电位读数 (毫伏)		
	0 微克 (空白)	10^{-1}MCl^-	10^{-4}MCl^-
2	276.8	44.7	220.4
5	276.3	44.8	224.2
7		44.5	224.3
10	277.6	44.5	224.5
15	278.5		224.5
20	279.6		
25	279.7		
30	279.7		

3. 稳定性

将同一支电极，不同时间，两次分别测其对应之电位，其斜率极为相似，说明该电极的再现性基本良好，见表2。

表2 氯离子选择电极相对稳定性试验

Cl ⁻ 浓度 (微克)	日期	8月11日	8月13日
		电位(毫伏)	电位(毫伏)
100		235.7	234.8
300		208.0	207.3
500		195.2	194.3
700		186.7	185.3
900		180.8	179.6
1000		177.6	176.8

5. 共存离子的影响

于一系列50毫升容量瓶中，加一定量氯标准液，和不同量的铁、铝、锰、钙、镁、钛、硅、磷酸根、硫酸根等。用稀硝酸和10%氢氧化钾溶液，调节pH=3-5。然后再加入离子强度调节剂5毫升，用去离子水稀至刻度。测其电极电位，结果列于表3中。

由表3得知：一定量铁、铝、钙、镁、钛、硅、磷酸根、硫酸根均不影响氯的测定。同时，在NaNO₃≥0.5 M或KNO₃≥0.5 M的离子强度调节液中，电极测定能达到减少接界电势的变化，络合干扰和达到浓度代替活度的测定。

4. pH影响

从离子选择性电极产品应用说明书介绍，301型氯电极对pH的适应范围广泛(2.0-12.0)。经实验得知：当PCl=2，pH在4-6之间时，电位是稳定的。

当PCl=3，pH在3-6之间时，电位也是较为平稳的。而当pH>7时，电位偏低，直线向下弯曲，见图2。

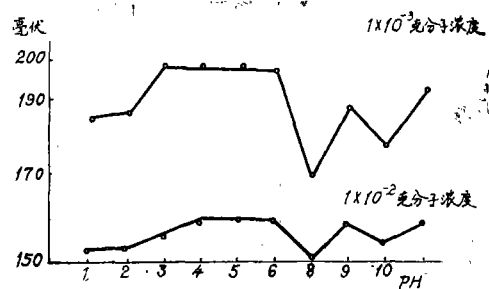


图2 pH对电极的影响

表3

共存离子的影响试验

pH	氯标准 (ν)	加入组分	加入量 (ν)	电极电应 (毫伏)	pH	氯标准 (ν)	加入组分	加入量 (ν)	电极电应 (毫伏)
4.0	100	—	—	243.4	5.0	100	Ti ⁴⁺	5	243.3
4.10	100	—	—	243.3	5.10	100	Ti ⁴⁺	10	243.1
4.0	100	Al ³⁺	5	242.9	4.5	100	Ti ⁴⁺	20	243.1
4.20	100	Al ³⁺	10	243.2	5.0	100	Mn ²⁺	5	240.0
4.10	100	Al ³⁺	15	243.1	5.1	100	Mn ²⁺	10	243.0
4.60	100	Fe ³⁺	5	243.1	5.3	100	Mn ²⁺	20	243.4
4.10	100	Fe ³⁺	10	243.5	4.9	100	Si ⁴⁺	5	241.2
3.70	100	Fe ³⁺	15	243.6	5.0	100	Si ⁴⁺	10	242.2
5.0	100	Ca ²⁺	5	243.4	4.5	100	Si ⁴⁺	20	242.2
5.2	100	Ca ²⁺	10	243.3	4.5	100	PO ₄ [≡]	5	243.2
5.1	100	Ca ²⁺	20	242.4	4.9	100	PO ₄ [≡]	10	243.1
5.1	100	Mg ²⁺	5	243.1	5.0	100	PO ₄ [≡]	20	243.6
5.1	100	Mg ²⁺	10	243.1	4.5	100	SO ₄ ⁼	10	243.2
5.2	100	Mg ²⁺	20	243.0	5.1	100	SO ₄ ⁼	20	243.5

6. 标准回收结果(见表4)

表 4

标准回收

样品名称	含氮百分数 (%)	称样量 (毫升)	相当氮量 (v)	加入标准氮量 (v)	回收氮量 (v)	回收率 (%)
K ₂ CO ₃	0.00704	1005.7	70.8	200	267.78	98.9
	0.00704	1553.6	109.37	200	306.07	98.9
	0.00704	1554.2	109.42	200	319.33	103.2
	0.00704	1517.9	106.86	200	319.68	104.1
	0.00704	1515.2	106.67	200	312.30	101.8
	0.00704	1511.4	106.40	200	294.16	96.00
	0.00704	1514.3	106.60	200	298.62	97.39
KNO ₃	0.0109	563.7	61.44	100	164.82	102.09
	0.0109	525.6	57.29	100	161.49	102.67
	0.0109	535.8	58.40	100	160.00	101.0
	0.0109	549.5	59.89	100	164.84	103.0
	0.0109	542.3	59.11	100	159.65	100.3
	0.0109	1010.7	110.16	100	199.95	95.14
	0.0109	1012.9	110.40	100	209.35	95.51
	0.0109	1015.4	110.67	100	199.91	94.89
	0.0109	1014.7	110.60	100	211.61	100.48
	0.0109	1012.4	110.35	100	199.21	94.70

7. 原料分析结果 (见表 5)

表 5

分析结果对照

样品名称	分 析 方 法			
	格兰作图法 (%)	一次加入标准法 (%)	连续加入标准法 (%)	两点定位法 (%)
KNO ₃	0.0115	0.010	0.012	0.0113
	0.0110	0.0101	0.0096	0.0120
	0.0098	0.0109	0.0096	0.0106
	0.0108	0.011	0.0098	0.0109
	0.0098	0.0106	0.010	
K ₂ CO ₃	0.0077	0.0062	0.0079	
	0.0072	0.0065	0.0078	
	0.0066	0.0068	0.0080	

精密度, 列于表 6 中。

表 6

样品名称	分析结果 (%)	偏 差	标 准 值	$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$
K ₂ CO ₃	0.00674	-0.00030	0.00704	0.0428
	0.006828	-0.00011		
	0.007678	+0.00063		
	0.007885	+0.00084		
	0.007412	+0.00037		
	0.00623	-0.00071		
	0.00651	-0.00053		

续表6

样品名称	分析结果(%)	偏差	标准值	$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$
KNO ₃	0.0115	+0.0006	0.0109	0.062
	0.0117	+0.0008		
	0.0112	+0.0003		
	0.0118	+0.0009		
	0.0110	+0.0001		
	0.00989	-0.00001		
	0.0108	-0.0001		
	0.00984	-0.00006		
	0.0110	+0.0001		
	0.0098	-0.0011		

四、讨 论

1. 301型氯离子选择电极实测线性范围为 $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-5}$ 克分子浓度, 测定结果良好。电极响应时间为2~5分钟。

2. 该法不需任何分离手续, 简单、快速、精密度和准确度均可达到一般测定要求。

3. 按本法处理样品并测量结果, 氯的回收率为96—104%。

4. 由实验得知, 氯电极的性能还不十分稳定, 经不起大量实验工作的考验, 使用一段时间, 氯功能会降低或完全失效。

5. 格兰作图时, 在电动势轴(纵轴)标志测点时, 注意添加前后各测出电动势分布在上中段(每小格1毫伏)区间, 此时误差较小。

6. 作图时, 只需添加体积多的几点在一直线上, 就可划线外延与V₀轴相交, 不必强求添加体积小的点, 也在直线上。

7. 对1价离子添加前后, 电动势变化的合理范围25—40毫伏。

参 考 文 献

[1] 姜南; 离子选择电极通讯, 1981, 1.

[2] 赵藻藩, 周性尧等; 离子选择电极通讯, 1981, 2, 36.

[3] 王昌益; 分析仪器, 1980, 2, 1.