ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КИСЛОТА АЗОТНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ

Определение содержания хлорид-ионов. Потенциометрический метод

Nitric acid for industrial use.
Determination of chloride ions content.
Potentiometric method

Дата введения 1995—07—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает потенциометрический метод определения содержания хлорид-ионов в технической азотной кислоте. Метод применяют для веществ с массовой долей хлорид-ионов (Cl^-), равной или более $2 \cdot 10^{-4}$ %.

Дополнительные требования, отражающие потребности народного хозяйства, выделены курсивом.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328—82 Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ТУ 64—1—1411 Шкафы сушильные электрические круглые 2В-151

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод основан на потенциометрическом титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра в среде азотная кислота — ацетон — вода с использованием серебряного измерительного электрода и каломельного электрода сравнения.

4 РЕАКТИВЫ

В ходе анализа следует применять реактивы химически чистые и чистые для анализа.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода эквивалентной чистоты.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор с массовой долей 68 % ($\rho = 1{,}4$ г/см^3).

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор молярной концентрации приблизительно $c(AgNO_3) = 0{,}1$ моль/дм^3 (0,1 н.). Навеску азотнокислого серебра массой 8,5 г (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и растворяют в воде. Раствор перемешивают, разбавляют водой до метки и снова перемешивают — раствор А.

Раствор А хранят в склянке из коричневого стекла.

Серебро азотнокислое, раствор молярной концентрации приблизительно $c(AgNO_3) = 0{,}01$ моль/дм^3 (0,01 н.).

50 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают — раствор Б.

Раствор Б готовят непосредственно перед использованием.

Серебро азотнокислое, раствор молярной концентрации приблизительно $c(AgNO_3) = 0{,}004$ моль/дм^3 (0,004 н.).

20 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают — раствор В.

2

Раствор В готовят непосредственно перед использованием.

Серебро азотнокислое, раствор молярной концентрации приблизительно $c(AgNO_3) = 0{,}001$ моль/дм³ (0,001 н.).

5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают — раствор Г.

Раствор Г готовят непосредственно перед использованием.

Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234, раствор молярной концентрации $c(KCl) = 0{,}1$ моль/дм³ (0,1 н.).

3,7276 г хлористого калия, предварительно высушенного при температуре 130 °С в течение одного часа и охлажденного в эксикаторе, растворяют в небольшом объеме воды, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают — раствор А¹.

Раствор А¹ готовят непосредственно перед использованием.

Калий хлористый, раствор молярной концентрации $c(KCl) = 0{,}01$ моль/дм³ (0,01 н.).

50 см³ раствора помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают — раствор Б¹.

Используют свежеприготовленный раствор.

Калий хлористый, раствор молярной концентрации $c(KCl) = 0{,}004$ моль/дм³ (0,004 н.).

20 см³ раствора А¹ помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают — раствор В¹.

Раствор готовят непосредственно перед использованием.

Калий хлористый, раствор молярной концентрации $c(KCl) = 0{,}001$ моль/дм³ (0,001 н.).

5 см³ раствора А¹ помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают — раствор Г¹.

Раствор готовят непосредственно перед использованием.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации $c(HCl) = 0{,}1$ моль/дм³ (0,1 н.).

5 АППАРАТУРА

Весы лабораторные общего назначения типа ВЛКГ-500г-М по ГОСТ 24104 или весы аналогичного типа с пределом взвешивания 500 г, с ценой деления $1 \cdot 10^{-2}$ г, 4-го класса точности и весы лабораторные общего назначения типа ВЛР-200 по ГОСТ 24104 или весы аналогичного типа с пределом взвешивания 200 г, с ценой наименьшего деления не более $1 \cdot 10^{-4}$ г, не ниже 2-го класса точности.

Таблица 1

Ожидаемое содержание хлорид-ионов (Cl^-), %	Молярная концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм³	Молярная концентрация раствора хлорида калия, моль/дм³	Масса пробы, г
От 0,0002 до 0,001 включительно	0,001	0,001	50, с точностью до 0,01
Свыше 0,001 до 0,01 включительно	0,004	0,004	10—20, с точностью до 0,01
Свыше 0,01 до 0,1 включительно	0,01	0,01	1—10, с точностью до 0,001
Свыше 0,1	0,1	0,1	1—3, с точностью до 0,001

6.2 Определение точной молярной концентрации раствора нитрата серебра

6.2.1 Используя бюретку вместимостью 25 см³, 5,00 и 10,00 см³ раствора хлорида калия соответствующей концентрации помещают в две мензурки и титруют содержимое каждой из мензурок следующим образом: в мензурки добавляют по 5 см³ раствора азотной кислоты, 120 см³ ацетона и воды до объема 150 см³; размешиватель мешалки помещают в мензурку, ставят мензурку на мешалку и приводят размешиватель в движение, перемешивая содержимое мензурки. Серебряный электрод и свободный конец моста погружают в раствор, подсоединяют к потенциометру электроды и после установки потенциометра на нуль отмечают значение начального потенциала.

Используя бюретку вместимостью 25 см³, помещают в мензурки 4 и 9 см³ раствора нитрата серебра молярной концентрации, соответствующей молярной концентрации хлорида калия. Затем, используя бюретку вместимостью 2 см³, титруют содержимое мензурок раствором нитрата серебра той же концентрации, добавляя по 0,2; 0,1 или 0,05 см³ раствора, в зависимости от молярной концентрации хлорида калия (0,001; 0,004 или 0,01 и 0,1 моль/дм³ соответственно).

Очередную порцию раствора добавляют после стабилизации потенциала.

Объемы раствора нитрата серебра (с учетом добавленной очередной порции раствора) и соответствующие им потенциалы E записывают в первых двух графах таблицы, составленной в соответствии с таблицей А.1, приведенной в приложении А.

В третьей графе таблицы отмечают величину последовательного возрастания (прирост) потенциала E (разность между каждым последующим значением потенциала и предыдущим) — $\Delta_1 E$.

В четвертой графе отмечают разность между величинами, характеризующими последовательный прирост потенциала (разность, положительную или отрицательную, между каждым последующим значением прироста потенциала и предыдущим) — $\Delta_2 E$.

Конец титрования соответствует добавлению 0,2; 0,1 или 0,05 см³ раствора нитрата серебра, при котором достигается максимальное значение $\Delta_1 E$.

Точный объем раствора нитрата серебра, соответствующий концу реакции V_{EQ} в кубических сантиметрах вычисляют по формуле

$$V_{EQ} = V_0 + V_1 \cdot \frac{b}{B}, \qquad (1)$$

где V_0 — общий объем раствора нитрата серебра, предшествующий объему, при котором достигается максимальный прирост потенциала $\Delta_1 E$, см³;

V_1 — объем порции добавляемого раствора нитрата серебра (0,2; 0,1 или 0,05), в зависимости от его молярной концентрации, см³;

b — последнее положительное значение $\Delta_2 E$;

B — сумма абсолютных значений последнего положительного значения $\Delta_2 E$ и первого отрицательного значения $\Delta_2 E$.

Пример расчета V_{EQ} приведен в приложении А.

6.2.2 Расчет молярной концентрации раствора нитрата серебра

Молярную концентрацию раствора нитрата серебра C в молях на кубический дециметр вычисляют по формуле

$$C = C_0 \frac{5}{V_2 - V_3}, \qquad (2)$$

где C_0 — молярная концентрация раствора хлорида калия, моль/дм³;

V_2 — объем нитрата серебра (V_{EQ}), израсходованный на титрование 10 см³ раствора хлорида калия, см³;

V_3 — объем нитрата серебра (V_{EQ}), израсходованный на титрование 5 см³ раствора хлорида калия, см³;

5 — разность между двумя исходными объемами раствора хлорида калия, см³.

6.2.3 Расчет результатов холостого опыта

Объем раствора нитрата серебра в холостом опыте V_4 в кубических сантиметрах вычисляют по формуле

$$V_4 = 2V_3 - V_2, \qquad (3)$$

где V_2 и V_3 — см. 6.2.2.

6

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Отбор пробы

В невысоком стаканчике вместимостью 250 см³ взвешивают пробу, массу которой выбирают по таблице 1 раздела 6 в зависимости от ожидаемого содержания хлорид-ионов. По разности результатов взвешиваний стаканчика с пробой и пустого стаканчика вычисляют массу навески с точностью, указанной в таблице 1.

6.3.2 Титрование

В стакан с навеской добавляют 5 см³ раствора азотной кислоты, 120 см³ ацетона и разбавляют содержимое водой до объема около 150 см³.

Примечание — Для пробы массой 50 г не следует добавлять воду, т. к. общий объем раствора равен приблизительно 160 см³, при этом соотношении объемов ацетона и воды титрование проходит удовлетворительно.

Размешиватель магнитной мешалки помещают в стакан, ставят стакан на мешалку и приводят размешиватель в движение. Серебряный электрод и свободный конец моста погружают в раствор, присоединяют электроды к потенциометру и после установки его на нуль отмечают значение начального потенциала.

Содержимое стакана титруют раствором нитрата серебра молярной концентрации, соответствующей массе взятой пробы (таблица 1), добавляя из бюретки порции раствора нитрата серебра, как указано в 6.2.1.

Результаты титрования и соответствующие значения потенциалов $\Delta_1 E$ и $\Delta_2 E$ отмечают в таблице, составленной в соответствии с таблицей А.1.

Примечание — Если содержание хлорид-ионов является очень низким и объем раствора нитрата серебра, использованного для титрования, менее 1 см³, необходимо добавить в титруемый раствор точно измеренный объем (например 5,00 см³) раствора хлорида калия соответствующей концентрации, который необходимо учесть при обработке результатов.

7 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю хлорид-ионов C_1 в процентах вычисляют по формуле

$$C_1 = (V_5 - V_4) \cdot C \cdot 0{,}03545 \cdot \frac{100}{m} = \frac{3{,}545 \cdot C \cdot (V_5 - V_4)}{m}, \qquad (4)$$

где C — молярная концентрация раствора нитрата серебра, использованного для титрования, моль/дм³ (по 6.2);

V_4 — объем раствора нитрата серебра, рассчитанный по результатам холостого опыта, см³ (по 6.2.3);

7

V_5 — общий объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование, см³ (по 6.3.2);

0,03545 — масса хлорид-ионов, соответствующая 1 см³ раствора нитрата серебра молярной концентрации точно $c(AgNO_3) = 1$ моль/дм³ (1 н.), г;

m — масса навески азотной кислоты, г (по 6.3.1).

Приложение А
(обязательное)

ПРИМЕР РАСЧЕТА V_{EQ} (см³)

Таблица А.1

Объем раствора нитрата серебра V_0, см³	Потенциал E, мВ	$\Delta_1 E$	$\Delta_2 E$
4,80	176		
		35	
4,90	211		+37
		72	
5,00	283		—49
		23	
5,10	306		—10
		13	
5,20	319		

$$V_{EQ} = 4{,}9 + 0{,}1 \cdot \frac{37}{37+49} = 4{,}943. \qquad (А.1)$$

УДК 661.56:543.24:006.354 Л12 ОКСТУ 2109

Ключевые слова: азотная кислота, химический анализ, определение содержания, хлориды, потенциометрический анализ

Редактор *Л. И. Нахимова*
Технический редактор *Л. А. Кузнецова*
Корректор *Н. И. Гавришук*

Сдано в наб. 01.11.94. Подп. в печ. 22.12.94. Усл. печ. л. 1,86. Усл. кр.-отт. 1,86. Уч.-изд. л. 1,23. Тираж 725 экз. С 1960

gost.e-ecolog.ru

Ордена «Знак Почета» издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2133
ПЛР № 040138