МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Всероссийский научно-исследовательский институт
минерального сырья им. Н.М.Федоровского



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Инструкция N 358 - Х

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ

Отраслевая методика III категории

Москва,
1994

gost.e-ecolog.ru

N 358-Х ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ

РАЗРАБОТАНА: Всероссийским институтом минерального сырья (ВИМС)

ИСПОЛНИТЕЛИ: Г.И. Бебешко, Е.Г. Кононова, Е.М. Нестерина

ПРЕДСТАВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ: Научным советом по аналитическим методам при ВИМСе (протокол N 64 от 12.12. 1990 г.)

Председатель НСАМ Г.В. Остроумов

Председатель секции химических методов Л.Н. Любимова

Ученый секретарь НСАМ Н.А. Нициевская

УТВЕРЖДЕНА: Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья

Заместитель директора ВИМС Г.В. Остроумов

Редактор О.А. Богомолова

Инструкция составлена и аттестована в соответствии с ОСТ 42-08-205-81 "Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья анализа подземных вод".

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ

Назначение и область применения методики

Методика предназначена для определения содержания хлора в силикатных и карбонатных горных породах и почвах в интервале содержаний от 0,01 до 0,5 %.

Сущность методики

Ионометрическое определение хлора основано на измерении концентрационного потенциала, возникающего на границе хлоридселективного электрода и раствора, содержащего хлорид-ион. Потенциал хлоридселективного электрода измеряют относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, контакт с которым в анализируемом растворе осуществляют с помощью электролитического мостика, заполненного 3М KNO_3.

Гальваническую ячейку можно представить следующей схемой:

$$\begin{array}{c|c|c|c|c} \textit{Хлоридселективный} & \textit{Анализируемый} & 3M & 3M & \\ \textit{электрод} & \textit{раствор} & KNO_3 & KCl & Ag, AgCl. \end{array}$$

Хлоридселективные электроды имеют кристаллическую мембрану, состоящую из смеси хлорида и сульфида серебра [1]. Носителем заряда в мембране является ион серебра. Когда электрод контактирует с водой, ион серебра диссоциирует с поверхности мембраны, и возникает потенциал, соответствующий активности серебра. Так как произведение растворимости хлорида серебра является величиной постоянной, активность серебра, перешедшего в раствор, зависит от активности хлорид-иона. Таким образом, в растворе, содержащем хлорид-ион, электрод реагирует на изменение его активности.

Зависимость величины электронного потенциала от активности Cl^- при концентрациях хлорид-иона более 10 мкг/см^3 подчиняется уравнению Нернста:

$$E = E_0 - 2{,}3RT/F \lg a_{Cl^-}, \qquad (1)$$

где

E - величина Э.Д.С. в анализируемом растворе;

E_0 - величина Э.Д.С. в растворе с активностью ионов хлора, равной 1;

a_{Cl^-} - активность ионов хлора в анализируемом растворе;

R - газовая постоянная;

T - температура, $^\circ K$;

F - число Фарадея.

При активности хлорид-иона менее 10 мкг/см^3 зависимость величины потенциала электрода от логарифма активности является криволинейной и не подчиняется уравнению Нернста [2]. Это связано с частичным поступлением хлорид-иона из мембраны в разбавленный раствор. Однако определение возможно и в этом случае, так как результаты измерений потенциала электрода хорошо воспроизводятся.

Для повышения чувствительности определения и воспроизводимости результатов в одну цепь соединяют последовательно две электрохимические ячейки [3]. В результате чувствительность в интервале концентраций хлора 10 - 100 мкг/см^3 составляет приблизительно 80 $мВ / pCl$ ($мВ / pCl$ - единица, характеризующая изменение величины потенциала электрода при изменении концентрации ионов хлора на порядок), а в интервале 1 - 10 мкг/см^3 приблизительно 50 $мВ / pCl$.

Для большей устойчивости потенциала заменяют в измерительном электроде проволочный контактный полуэлемент на миниатюрный проточный хлоридсеребрянный электрод. Использование во внутренней и внешней цепи сравнения одинаковых полуэлементов оказывает компенсирующее действие на чувствительную мембрану электрода [4].

Потенциал электрода не зависит от кислотности среды в интервале значений pH 2-10.

Измерениям с хлоридселективным электродом не мешают анионы:

$$SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-, ClO_4^-, CH_3COO^-, Cr_2O_7^{2-}, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$$ [4].

Могут мешать определению анионы, соединения которых с серебром имеют меньшую растворимость, чем хлорид серебра, и которые влияют на электродный потенциал:

$$S^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, I^-, Br^-, CN^-, CO_3^{2-}.$$

Для переведения хлора из твердой пробы в раствор используют высокотемпературное спекание пробы со смесью карбоната натрия и оксида цинка или оксида магния и последующее выщелачивание спека водой. При этом соединения двух- и четырехвалентной серы и йодид-ион окисляются и не мешают в процессе измерения потенциала электрода.

Цианид-ион, а также бромид-ион практически отсутствуют в анализируемых объектах. Мешающее влияние карбонат-иона устраняют подкислением раствора и кипячением.

При используемом способе разложения пробы хлорид-ион не образует растворимых комплексных соединений, а труднорастворимые соединения с $Ag^+, Hg^+, Cu^+, Pb^{2+}$ образуются в незначительном количестве. Поэтому специальных мер для удержания хлорид-иона в растворе не предпринимают.

Концентрацию хлорид-иона в анализируемом растворе находят по градуировочному графику. Для этого параллельно с анализируемым раствором измеряют Э.Д.С. в стандартных растворах на фоне раствора холостого опыта.

Средства измерения и вспомогательные устройства

1. Весы аналитические лабораторные типа ВЛР-200. Весы поверяют 1 раз в год.

2. Весы технические типа ВЛТ-200. Весы поверяют 1 раз в год.

3. Прибор для измерения Э.Д.С. с высоким входным сопротивлением (порядка 10^{12} Ом) и точностью измерений не хуже 0,5-1 мВ. Используют иономеры типа: И-115, И-135, И-120 или цифровые вольтметры с отключенной автокалибровкой типа: Щ 1516, Щ1413, Щ 4200, В7-23, В7-27. Диапазон измеряемых значений Э.Д.С. составляет от +100 до +500 мВ.

4. Измерительный электрод - хлоридселективный электрод марки ЭМ-Cl-01 (ТУ 25.05.1910) или аналогичный. В качестве внутреннего полуэлемента используют полуэлемент от фторидселективного электрода типа ЭF-yI (ТУ 48-1301-61). Используют одновременно два измерительных электрода.

5. Электрод сравнения - лабораторный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3 (ТУ 25.05.2181) или аналогичный. Используют одновременно два измерительных электрода.

6. Магнитная мешалка типа ММ3М или входящая в комплект pH-метра или иономера. Рабочую поверхность мешалки покрывают для теплоизоляции асбестовым листом. Интенсивность перемешивания должна быть умеренной и постоянной, для чего регулятор вращения мешалки сохраняют в одном положении. Используют одновременно две мешалки.

7. Якорь магнитной мешалки. Железный стержень (от гвоздя) диаметром 1-1,5 мм и длиной 15-20 мм помещают в полиэтиленовую трубку примерно такого же диаметра и запаивают с обоих концов. Изготавливают в количестве 50-100 штук.

8. Электролитический мостик - делительная воронка на 100 - 200 $см^3$. Воронку укрепляют вертикально на штативе магнитной мешалки. В верхнем отверстии воронки устанавливают электрод сравнения, а к нижнему выходному отверстию с помощью гибкого шланга подсоединяют капилляр или наконечник электролитического мостика от pH-метра марки РН-340. Используют одновременно два таких мостика.

9.Муфельная печь марки СНОЛ 6251/11-М1, МП-2УМ или аналогичная.

10. Тигли фарфоровые №3, ГОСТ 9147.

11. Стеклянная мерная посуда.

Реактивы и материалы.

1. Азотная кислота, хч, ГОСТ 4461, разбавленная 1:9.

2. Смесь Эшка ($MgO : Na_2Co_3 = 2:1$), чда, ТУ 6-09-4516.

3. Калия нитрат, хч, ГОСТ 4217.

4. Калия хлорид, хч, ГОСТ 4234.

5. Натрия карбонат, хч, ГОСТ 83.

6. Натрия хлорид, осч 6-4, ТУ 6-09-3658.

7. Цинка оксид, хч, ГОСТ 10262.

8. Индикатор α -динитрофенол, чда, ТУ 6-09-1883. 0,1% спиртовой раствор.

9. Смесь для спекания. 1 весовую часть карбоната натрия растирают в фарфоровой ступке с 3 весовыми частями оксида цинка.

10. Раствор для заполнения хлоридселективного электрода - 0,1М KCl. Навеску 0,745 г KCl растворяют в 100 см^3 воды.

11. Раствор для заполнения электрода сравнения - 3М KCl, насыщенный $AgCl$. Навеску 2,24 г KCl растворяют в 100 см^3 воды, добавляют несколько крупинок свежеосажденного $AgCl$. (Хлорид серебра готовят, прибавляя к 0,1М раствору нитрата серебра разбавленную 0,1М соляную кислоту. Осадок декантируют, дважды промывают водой, переносят на фильтровальную бумагу и высушивают на воздухе в темноте. Полученный реактив хранят в темном месте).

12. Раствор для заполнения электролитического мостика - 3М KNO_3. 151,5 г KNO_3 растворяют в 500 см^3 воды.

13. Стандартные растворы.

Раствор А. Навеску 1,6486 г $NaCl$, прокаленного при $500^\circ C$, растворяют в 1000 см^3 дистиллированной воды. В 1 см^3 полученного раствора содержится 1000 мг хлорид-иона.

Раствор Б. 100 см^3 раствора А помещают в мерную колбу на 200 см^3, доводят до метки водой. В 1 см^3 полученного раствора содержится 500 мкг хлорид-иона.

Раствор В. 20 см^3 раствора А помещают в мерную колбу на 200 см^3, доводят до метки водой. В 1 см^3 полученного раствора содержится 100 мкг хлорид-иона.

Раствор Г. 20 $см^3$ раствора Б помещают в мерную колбу на 200 $см^3$, доводят до метки водой. В 1 $см^3$ полученного раствора содержится 50 мкг хлорид-иона.

Раствор Д. 20 $см^3$ раствора В помещают в мерную колбу на 200 $см^3$, доводят до метки водой. В 1 $см^3$ полученного раствора содержится 10 мкг хлорид-иона.

Раствор Е. 20 $см^3$ раствора Г помещают в мерную колбу на 200 $см^3$, доводят до метки водой. В 1 $см^3$ полученного раствора содержится 5 мкг хлорид-иона.

14. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

15. Бумага полулогарифмическая, ПЛН, ГОСТ 334.

16. Фильтр «синяя лента», ТУ 6-09-1678, диаметром 15 см.

Подготовка к измерению и выполнение анализа.

1. Подготовка измерительной установки.

Установка должна находится вдали от обогревательных устройств, в помещении с постоянным освещением. Измерительный прибор и мешалка должны быть заземлены. Прибор включают за 20-30 минут до начала измерений.

Измерительный электрод заполняют раствором 0,1М KCl, погружают в него полуэлемент от фторидселективного электрода и герметизируют с помощью клейкой ленты. Не бывший в употреблении электрод предварительно вымачивают в течение суток в растворе, содержащем 100 мкг/$см^3$ хлорид-иона (стандартный раствор В). В перерыве между измерениями электрод хранится в том же растворе. Перед измерениями электрод обмывают водой и осторожно обсушивают фильтровальной бумагой. При потускнении или загрязнении поверхности мембраны ее полируют круговыми движениями на влажной ткани из ацетатного шелка до получения блестящей поверхности.

Электрод сравнения заполняют раствором 3М KCl, насыщенным $AgCl$. Выбирают электрод с низкой скоростью истечения раствора (0,1-0,3 $см^3$ в сутки). Ее контролируют по величине мокрого следа на фильтровальной бумаге. При соприкосновении выходного отверстия электрода с бумагой через 20-30 сек контакта мокрый след не должен превышать размеров выходного отверстия.

Электролитический мостик заполняют раствором 3М KNO_3, и следят за тем, чтобы скорость истечения раствора была такой же, как из электрода сравнения.

Составляют электрохимическую цепь из двух последовательно соединенных гальванических ячеек. На штативе каждой из двух магнитных мешалок устанавливают электролитический мостик - делительную воронку с опущенным в нее хлоридсеребрянным электродом сравнения[1], и в отдельном, перемещающемся по штативу держателе - измерительный электрод и наконечник электролитического мостика. Одну пару электродов - измерительный и электрод сравнения с разных штативов соединяют между собой, другую пару - подсоединяют к измерительному прибору согласно маркировке. На каждую магнитную мешалку помещают стеклянный стакан на 50 $см^3$ с анализируемым раствором. В раствор погружают измерительный электрод и наконечник электролитического мостика, укрепленные на одном штативе.

2. Ход анализа.

Навеску пробы 0,5 г помещают в фарфоровый тигель, добавляют 3 г смеси для спекания или смеси Эшка, ставят в муфель, нагретый до $300^{\circ}C$, поднимают температуру до $800-850^{\circ}C$ и выдерживают 15 минут. Спек выщелачивают кипящей водой (~30 $см^3$) в стакан на 300 $см^3$, ставят на горячую плитку, закрывают покровным стеклом, кипятят 5-7 минут. На стакане емкостью 150 $см^3$ делают метку на 80 $см^3$. В этот стакан фильтруют пробу через фильтр «синяя лента», предварительно смоченный кипящей водой. Осадок на фильтре несколько раз промывают горячей водой до метки. К фильтрату добавляют 2 капли индикатора и нейтрализуют азотной кислотой до обесцвечивания. Закрываю стакан покровным стеклом и кипятят раствор не более 5 минут. Остывший раствор переводят в колбу на 100 $см^3$.

Параллельно ведут анализ трех холостых проб. После нейтрализации растворы кипятят, объединяют в мерном стакане. После остывания доводят до метки 300 $см^3$ и называют этот раствор «нулевым».

Для приготовления шкалы градуировочных растворов в колбы на 50 $см^3$ вносят по 5 $см^3$ растворов А, Б, В, Г, Д, Е, доливают до метки «нулевым» раствором и перемешивают. Градуировочные растворы содержат 100, 50, 10, 5, 1 и 0,5 мкг/ $см^3$ хлорид иона и готовы к измерению.

3. Определение содержания хлора в пробе.

Сначала измеряют Э.Д.С. в градуировочных растворах, начиная с самого концентрированного. Для этого раствор, содержащий 100 мкг/ $см^3$ хлорид- иона, разливают по двум стакан приблизительно по 25 $см^3$ в каждый, опускают в стаканы якорь магнитной мешалки, устанавливают стаканы на мешалки, погружают электроды в каждый стакан и записывают установившееся значение Э.Д.С., изменяющееся не более чем на 0,5 мВ в минуту. Затем обе пары электродов обмывают водой, обсушивают фильтровальной бумагой и погружают в следующий градуировочный раствор.

После замеров Э.Д.С. в шкале градуировочных растворов измеряют аналогичным образом Э.Д.С. в первых пяти анализируемых растворах. Повторяют замеры в шкале градуировочных растворов, затем также измеряют Э.Д.С. в остальных 20-30 растворах проб.

Для построения градуировочного графика используют данные повторного замера. Графики строят на полулогарифмической бумаге, откладывая по оси ординат значения Э.Д.С. в линейном масштабе (1 мм соответствует 1 мВ) и по оси абсцисс - величину концентрации хлорид-иона в логарифмическом масштабе (10 см соответствуют 1 порядку концентрации).

Вычисление результатов измерений.

По градуировочному графику находят содержание хлорид-иона в растворе и рассчитывают содержание хлора (C_{Cl}) по формуле:

$$C_{Cl} = \frac{a \cdot 100}{10^6 \cdot H} \cdot 100\%, \qquad (2)$$

где

a - концентрация хлорид-иона, найденная по графику, мкг/см^3;

H - навеска пробы.

Численные значения показателей точности.

В табл 1. Приведены допустимые относительные среднеквадратические отклонения ($\sigma_{Д,r}$, %), фактические относительные среднеквадратические отклонения ($\widetilde{\sigma}_{\Sigma,r}$, %), запас точности ($Z = \sigma_{D,r} / \widetilde{\sigma}_{\Sigma,r}$) и категории анализа.

Таблица 1

Допустимые и фактические среднеквадратические отклонения, запас точности и категория анализа

Интервал концентраций, %	Относительное среднее квадратическое отклонение, %		Запас точности	Категория точности
	допустимое $\sigma_{Д,r}$	фактическое $\widetilde{\sigma}_{\Sigma,r}$	Z	
0,01 - 0,1	17	16,2	1,05	III
0,1 - 0,5	12	15,0	0,93	III

Требования к обеспечению точности анализа.

Во избежании потерь хлора при спекании не допускается длительное спекание пробы и превышение температуры выше $850^{\circ}C$.

Для полного переведения пробы в раствор выщелачивание следует проводить кипящей водой.

Кипячение раствора после нейтрализации должно длиться не более 5 минут. В противном случае возможны потери хлора из раствора.

Необходимо соблюдать условия подготовки электродов и прибора к измерению. Регистрируют установившееся значение потенциала электрода. При содержании хлора от 0,1 до 0,5 % время установления потенциала составляет 0,5-1 мин., при содержании хлора от 0,01 до 0,1 % - 3-5 мин. Э.Д.С. в шкале градуировочных и «нулевых» растворов измеряют в тот же день, что и в растворах партии проб.

В случае необходимого перерыва в работе, навески проб с плавнем могут быть оставлены на хранение в течение нескольких дней в чистом эксикаторе без осушающих средств. Отфильтрованные или нейтрализованные растворы в колбах, закрытых пробками, могут сохраняться в течение нескольких дней. Растворы, подготовленные к измерениям и разлитые по стаканам, хранятся только в течение рабочего дня.

Необходимо следить за чистотой используемой посуды и помещения, в котором выполняется анализ.

Требования к технике безопасности.

При работе следует соблюдать требования «Инструкции по технике безопасности при лабораторных работах», ВИЭМС, М., 1976 г.

Литература.

1. Радченко А.Ф., Бебешко Г.И., Чуков С.П. /ЖАХ, 1987, т. 42, № 5, стр. 904-906.

2. Любимова Л.Н., Хализова А.А., Бебешко Г.И. и др./Отчет. Разработать химические методы определения редких и халькофильных элементов с целью повышения чувствительности, точности, экспрессности анализа. ВИМС, 1987 г.

3. Suzuki K., Tohda K., Shirai T./Anal. Lett., 1987, 20, № 11, 1773-1779.

4. Камман К. Работа с ионселективными электродами./ М., Мир, 1980 г.

gost.e-ecolog.ru

В перерывах между измерениями электрод сравнения вынимают из самого мостика и хранят на воздухе.