

## 用 $\text{Ag}_2\text{S}$ 电极电位滴定法测定海水氯度

刘开祥

(江苏海水综合利用研究所)

本文以 $\text{Ag}_2\text{S}$ 银离子电极为指示电极, 第二种离子选择电极为参比电极组成无液接测量系统, 对海水中高含量氯的测定进行了研究。试验表明, 以氟电极或玻璃电极作参比电极, 在酸性溶液中, 电位突跃约为140mV, 终点明显, 尤其是氟电极作参比电极, 电位较稳定。证明了在酸性溶液中, 可以不加有机试剂直接测定海水中高含量氯。

### 一、实验部分

#### (一) 仪器与试剂

1. ZD-2型自动电位滴定计, DZ-1型滴定装置(国产)。
2. 314型硫离子选择电极(江苏电分析仪器厂)。
3. 氟离子选择电极(长沙半导体材料厂)。
4. 231型玻璃电极(上海电光器件厂)。
5. 氯标准溶液。将基准 $\text{NaCl}$ 在400—500°C灼烧二小时, 恒重。称取0.8240g于烧杯中, 加去离子水溶解后, 移入500ml容量瓶中, 定容。此液1ml = 1mg  $\text{Cl}^-$ 。贮于塑料瓶中备用。
6. 0.05M (或0.1M) 硝酸银液。称取8.750g溶于水, 加几滴 $\text{HNO}_3$ 后, 用水稀至1L。贮于棕色瓶中备用。

标定, 称取基准 $\text{NaCl}$ 或吸取标准溶液, 使体系保持在50ml, 加1+1  $\text{HNO}_3$  7滴, 插入电极, 在搅拌下用待标 $\text{AgNO}_3$ 溶液滴定到确定的终点电位, 计算浓度或滴定量。

7. 硝酸钡, AR, 固体;  $\text{HNO}_3$ , 1+1; 人工海水按Kalle配方配成。

#### (二) 分析方法

1. 终点电位的确定和仪器校正: 吸取氯标准液于100ml烧杯中, 加去离子水至50ml, 1+1  $\text{HNO}_3$  7滴, 插入 $\text{Ag}_2\text{S}$ 电极和氟电极, 在搅拌下以0.05M (或0.1)  $\text{AgNO}_3$ 液滴定至电位无显著变化为止。由绘制E-V滴定曲线图确定终点电位。或者以电位最大突跃为终点, 而不再作图。按文献(1)校正仪器后测定。

2. 海水氯的测定: 准确移取海水2ml, 加去离子水至50ml, 加1+1  $\text{HNO}_3$  7滴, 在搅拌下插入 $\text{Ag}_2\text{S}$ 电极和氟电极, 以0.05M 硝酸银自动滴定至终点, 待终点指示灯熄灭后, 由消耗 $\text{AgNO}_3$ 的体积计算结果。

如 $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ 单独计量时, 可参照文献(2)的方法处理后测定。

### 二、结果与讨论

#### (一) 电极的选择及滴定曲线

电位滴定法测定氯时, Pt, Ag电极,  $\text{AgCl}$ 电极, 氯离子电极均可作指示电极, 但必须在有机介质中进行滴定。本试验证明, 以 $\text{Ag}_2\text{S}$ 电极作指示电极与氟电极或玻璃电极组成测量系统, 在酸性溶液中, 以0.09965M  $\text{AgNO}_3$ 滴定氯(50mg  $\text{Cl}^-$ ), 均可得到电位突跃较大的滴定曲线, 如图。

由图所示, 电位突跃150mV, 当氯含量低至 $2.8 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Cl}^-$ 时, 仍有较大的突跃。如果以 $\Delta E/\Delta V$ -V作图确定终点时, 可测得更低。

用 $\text{Ag}_2\text{S}$ 电极作指示电极, 由于其溶度积比卤化银的溶度积小得多, 就可以避免固态氯离子电极敏感膜成分的 $\text{AgCl}$ 在海水中。由于微量 $\text{Br}^-$ 的作用, 部分转化为 $\text{AgBr}$ 固溶体, 与

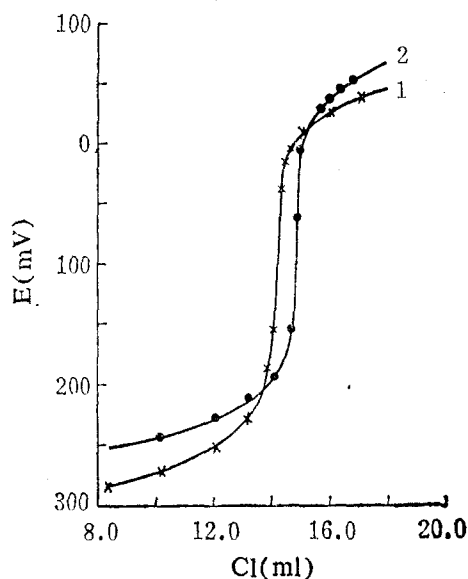


图1 滴定曲线图

1 为氟离子电极作参比电极；2 为玻璃电极作参比电极。

海水形成相平衡，使电极产生漂移；而用 $\text{Ag}_2\text{S}$ 电极则不存在此弊病。从上述原因考虑， $\text{AgI}$ 膜电极作电位滴定测氯的指示电极也是理想的。

### (二) 滴定条件

1. 滴定酸度：在硝酸溶液中进行滴定，结果列表1。采用硝酸调节酸度有利于降低沉淀对测定离子的吸附作用，进而提高方法的灵敏度。为此，也可加其它硝酸盐。本试验在硝酸溶液中再加入固体 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，对海水样品进行测定。由于已加入了硝酸，故 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的解吸作用似乎不太明显。因此，在有 $\text{NO}_3^-$ 根存在的溶液中可不再加其它硝酸盐，如表2。

2. 滴定速度：氯化银的光化学反应很灵敏，在光照下能使 $\text{Ag}^+$ 还原为胶体银，游离出氯离子造成测定误差，为此，必须在避开光线直照的条件下滴定。海水氯量较高，滴定时间长就会产生误差。在不影响精度的情况下，尽量少取样，缩短滴定时间，提高速度。

### (三) 海水中共存离子试验

表1 酸度试验结果

$[\text{Cl}^-] = 5.63 \times 10^{-4} \text{M}$   $\text{Ag}^+ = 0.005635$

pH	5	4	3	2	1.5
$\text{AgNO}_3(\text{ml})$	3.85	4.95	5.30	5.35	5.30
终点突跃	不明显	较明显	明显	明显	明显

表2 解吸作用〔加0.5g固体 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 〕

试样	1105	1105 (解吸)	标准氯 20mg	标准氯 20mg (解吸)
$\text{AgNO}_3(\text{ml})$	5.20	5.35	5.70	5.70
氯量 (mg)	18.39	18.93	20.16	20.16

表3 氯度及F/Cl比值

海水样	人工海水	1101	1102	1103	1106	1107
氯量(g Cl/L)	18.87	17.40	17.25	17.03	18.22	18.37
氯度(g Cl/kg)	19.30	17.02	16.88	16.93	17.82	17.95
S (%)	34.87	30.74	30.49	30.58	32.92	32.43
F/Cl ( $\times 10^{-5}$ )	7.03	7.03	7.03	6.62	6.57	6.24
F/Cl (平均值)	与理论值相符	6.697 $\times 10^{-5}$				

表4 海水氯量分析的精密性

样品号	测定结果 (g Cl/L)				平均值 (g Cl/L)	相对标准偏差 (%)
1102	17.51	17.26	17.33	17.33	17.35	$\pm 0.61$
	17.33	17.51	17.25	17.26		
	18.11	18.23	18.21	18.39		
1108	18.39	18.39	18.23		18.28	$\pm 0.61$
河海混合水	0.099	0.101	0.099	0.099	0.0996	$\pm 0.98$
	0.099	0.101	0.099			

海水中共存的主要离子 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$ 及 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等在测量体系中等量和过量百分之百时，对测定无影响。而 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子干扰测定，由于其在海水中含量甚微，可忽略不计。根据氯度的定义，氯量包括了 $\text{Br}^-$

表5 海水加入回收率

样号	海水氯量 (mg/ml)	加入量 (mg/ml)	测得量 (mg)	回收 (mg)	回收率 (%)
83-1106	17.66	15.0	32.87	15.21	101.4
83-1108	18.04	35.0	53.41	35.37	101.0
人工海水	18.86	10.0	28.79	9.93	99.3

表6 测定结果比较

样号	测定结果 (gCl/L)		绝对误差
	氟电极作参比	玻璃电极作参比	
84201	17.17	17.40	0.23
84202	17.33	17.25	0.08
84203	17.33	17.30	0.03
84204	17.69	18.23	0.54
84205	18.22	18.37	0.15
84206	18.39	18.66	0.27
84207	18.57	18.37	0.20
84208	18.22	18.23	0.01

和I<sup>-</sup>量, 因此, 就可以直接测定海水中氯量, 而不要考虑Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>的分离。

#### (四) 氯度及F/Cl值的计算

通过电位滴定法求出海水的含氯量(g/L), 然后由氯度, 氯容相互转换表求出因数, 计算氯度, 并与同一样品测得的氟含量求其比值, 列表3。

上表数据表明, 所测得的人工海水的数值与理论计算值一致, 各海水样的F/Cl比值的平均值也与大洋海水值基本一致, 证明所拟的电位滴定法是可靠的。

#### (五) 海水样品分析的精密度和回收率

分别对不同站位的海水样和河海混合水样进行了分析, 计算了精密度和回收率, 并对以氟电极和玻璃电极作参比电极测定的结果进行了比较, 列表4、表5、表6。方法的相对标准偏差在±1%内, 回收率在99.3—101%之间, 两种测量体系的结果基本一致。

### 三、结 语

本文研究了以Ag<sub>2</sub>S电极作指示电极, 第二种离子电极作参比电极, 组成无液接电池, 电位滴定法测定了不同站位海水中氯量, 两种离子选择电极作参比电极得到了一致的结果。由所测得的数据计算了氯度、盐度及F/Cl比值, 与报道的结果相符。方法的相对标准偏差为±1%, 样品标准加入回收率为99.3—101%。

#### 主要参考文献

- [1] 刘开祥, 1984. 离子选择电极 通讯 3(4): 55.
- [2] 王昌益, 1978. 理化检验 (化学分册) 1: 27.

## DETERMINATION OF CHLORINITY IN SEAWATER BY POTENTIOMETRIC TITRATION WITH SILVER SULFIDE ELECTRODE

Liu Kaixiang

(Institute of Seawater Comprehensive Utilization, Jiangsu)

#### Abstract

In this paper, the chlorinity of seawater was determined by potentiometric titration with AgNO<sub>3</sub> solution using a silver sulfide electrode as the indicator electrode and a LaF<sub>3</sub> electrode or glass electrode as a reference, with a large potentiometric break occurring in the process. The relative standard deviation in determining chloride content was ±1%. Recovery of chloride was 99.3—102%.