

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В НЕРУДНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

Н.П. Матвейко

Приведены результаты определения хлора в нерудных материалах ионометрическим методом. Определены условия выполнения анализа нерудных материалов, позволяющие получать результаты с относительной погрешностью, не превышающей 13%.

Хлор широко распространен в природе и входит в больших или меньших количествах в состав многих природных минералов. Хлор оказывает значительное влияние на физико-химические свойства минералов (взаимодействие с водой и другими веществами, электропроводность и т.д.). В больших количествах он может представлять опасность для человека и окружающей среды. Поэтому необходим контроль содержания хлора в нерудных минералах [1].

В настоящее время содержание хлора нормируется в графите, каолине, тальке, талькомагнезите, меле, сырье глинистом.

Для определения хлора в указанных минералах применяется преимущественно метод меркуриметрического титрования водной вытяжки [2-5], или метод, основанный на титровании водной вытяжки раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия [6]. Эти методы имеют высокую относительную погрешность и не всегда дают достоверные результаты. Кроме того, они требуют использования значительного перечня химических реактивов и являются достаточно трудоемкими. В этой связи разработка новых, экспрессных, не требующих дефицитных и дорогостоящих реактивов, нетрудоемких методик определения хлора в нерудных материалах представляет определенный теоретический и практический интерес.

Наиболее перспективным методом определения хлора в водных растворах является прямая потенциометрия (ионометрия). Метод прост, не требует дорогостоящих приборов и реактивов, имеет низкую относительную погрешность, является экспрессным и легко может быть автоматизирован [7].

Цель работы – разработка методики ионометрического определения хлора в нерудных материалах.

Исследования проводили с применением иономера марки И-160, хлоридсеребряного электрода сравнения, ионселективного мембранного кристаллического индикаторного электрода марки ЭМК-Cl-01, имеющего диапазон измерения концентраций ионов хлора от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

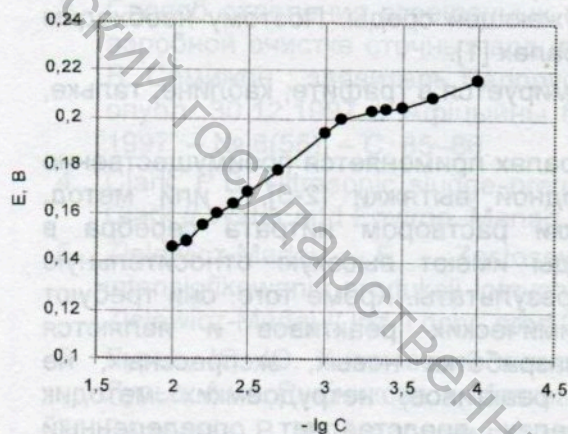
Растворы готовили на дистиллированной воде из реактивов марки «ЧДА». В качестве фонового электролита использовали растворы серной кислоты различной концентрации (моль/л): 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001. Для выбора состава фонового электролита строили зависимости потенциала индикаторного электрода (Е) от логарифма концентрации хлорид-ионов в растворе ($-\lg \text{CCl}$). Исследования проводили при концентрации хлорид-ионов $1 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $8 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Калибровочные графики строили по усредненным результатам трех измерений потенциала. Относительная погрешность единичного измерения не превышала 1%.

Подготовку пробы мела для анализа проводили следующим образом. Навеску массой 50 г помещали в стакан вместимостью 500 см³, приливали 200 см³ воды и кипятили в течение 10 минут, периодически помешивая стеклянной палочкой. Затем раствор отстаивали и отфильтровывали через двойной фильтр "белая лента" в мерную колбу вместимостью 500 см³. Осадок в стакане промывали горячей водой сначала декантацией 3 раза, затем перенесли на фильтр и промыли. После охлаждения раствор доводили до метки дистиллированной водой.

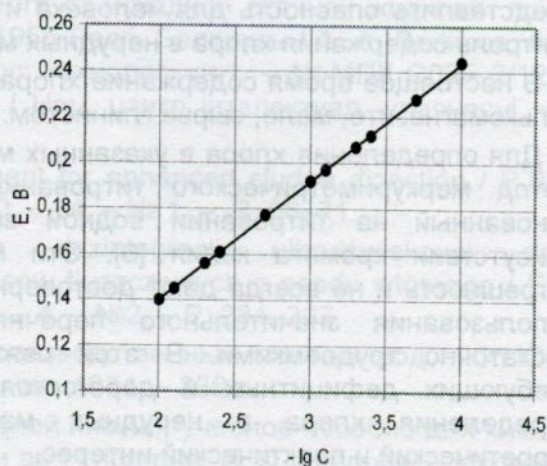
Пробу глины готовили следующим образом. Навеску массой 100 г помещали в коническую колбу вместимостью 1000 см³, приливали свежее кипяченую воду, закрывали пробкой и взбалтывали в течение 15 минут. Отстаивали 24 часа, затем отфильтровывали через воронку Бюхнера с двойным фильтром "синяя лента" в колбу Бунзена.

Для проведения анализа отбирали аликвоты по 10,0 см³ водных вытяжек мела и глины в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводили объемы до метки раствором серной кислоты таким образом, чтобы ее концентрация составляла 0,001 моль/л, и проводили измерение потенциалов индикаторного электрода. За результат принимали среднее арифметическое значение трех измерений.

На рисунке в качестве примера представлены зависимости $E - \lg C_{Cl}$, полученные для стандартных растворов в 0,1 и 0,001 моль/л растворах серной кислоты, содержащих ионы хлора.



а



б

Рисунок — Калибровочный график в фоновом электролите, содержащем H_2SO_4 (моль/л): а) 0,1; б) 0,001

Из рисунка а) видно, что зависимость потенциала индикаторного электрода от логарифма концентрации хлорид-ионов в 0,1 моль/л растворе серной кислоты можно условно разбить на два прямолинейных участка, отличающихся наклоном. Это значит, что в таком фоновом электролите определение хлорид-ионов в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л затруднительно.

Аналогичная зависимость $E - \lg C_{Cl}$ наблюдается при использовании в качестве фоновых электролитов 0,01 моль/л раствора серной кислоты.

В фоновом электролите, содержащем 0,0001 моль/л серной кислоты, зависимость $E - \lg C_{Cl}$ не может быть изображена прямой линией, причем наблюдается большой разброс точек. Кроме того, в таком электролите требуется значительно большее время для установления постоянного значения потенциала индикаторного электрода, чем в растворах серной кислоты большей концентрации.

Оптимальным фоновым электролитом является 0,001 М раствор серной кислоты — графическая зависимость $E - \lg C_{Cl}$ в таком электролите, как видно из рисунка б), выражается прямой линией во всем интервале исследованных концентраций. Поэтому все дальнейшие исследования проводили с использованием указанного фоновых электролитов.

Для расчета основных аналитических характеристик методики ионометрического определения ионов хлора в 0,001 М растворе серной кислоты использовали метод «введено-найденно». С этой целью исследованы стандартные растворы, содержащие $3 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ионов хлора. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Основные аналитические характеристики методики ионометрического определения ионов хлора

Введенное количество хлорид-ионов, моль/дм ³ ()	Найденное количество хлорид-ионов, моль/дм ³ (x _i)	x _i	= x _i -	² = (x _i -) ²	σ ²	S		
3,0·10 ⁻³	2,7·10 ⁻³	2,78·10 ⁻³	0,3·10 ⁻³	0,09·10 ⁻⁶	0,07·10 ⁻⁶	0,26·10 ⁻³	(2,78, 0,32)·10 ⁻³	10
	2,9·10 ⁻³		0,1·10 ⁻³	0,01·10 ⁻⁶				3,3
	2,7·10 ⁻³		0,3·10 ⁻³	0,09·10 ⁻⁶				10
	3,0·10 ⁻³		0	0				0
	2,6·10 ⁻³		0,4·10 ⁻³	0,16·10 ⁻⁶				13
3,0·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴	3,06·10 ⁻⁴	0	0	0,17·10 ⁻⁸	0,41·10 ⁻⁴	(3,06, 0,51)·10 ⁻⁴	0
	3,0·10 ⁻⁴		0	0				0
	3,4·10 ⁻⁴		0,4·10 ⁻⁴	0,16·10 ⁻⁸				13
	2,9·10 ⁻⁴		0,1·10 ⁻⁴	0,01·10 ⁻⁸				3,3
	3,0·10 ⁻⁴		0	0				0

Видно, что ионометрическое определение содержания ионов хлора с использованием в качестве фонового электролита 0,001 М раствора серной кислоты и индикаторного ионселективного мембранного кристаллического электрода марки ЭМК-СІ-012.5.3. позволяет получать результаты с относительной погрешностью, не превышающей 13%, и стандартным отклонением менее 0,3·10⁻³.

С целью апробации методики ионометрического определения ионов хлора проведен анализ проб мела школьного и глины огнеупорной. По измеренным значениям потенциала индикаторного электрода, используя градуировочный график, установлено, что содержание хлорид-ионов составляет (моль/дм³): в меле школьном – 7,36·10⁻⁴; в глине огнеупорной – 3,16·10⁻³. Такие количества хлорид-ионов не превышают допустимых концентраций, нормируемых в ТНПА (0,05 и 0,01 моль/дм³ соответственно) [5,6].

По результатам исследований можно сделать следующие выводы.

1. Определение ионов хлора в нерудных материалах можно проводить ионометрическим методом с применением ионселективного мембранного кристаллического индикаторного электрода марки ЭМК-СІ-01 на фоне 0,001 М раствора серной кислоты в интервале концентраций от 1·10⁻⁴ до 1·10⁻² моль/л.
2. Разработанная методика позволяет определять ионы хлора с относительной погрешностью, не превышающей 13%, и стандартным отклонением менее 0,3·10⁻³.

Список использованных источников

1. Фрумина, Н. С. Хлор / Н. С. Фрумина, Н. Ф. Лисиенко, М. А. Чернова. – Москва : Наука, 1983. – 200 с.
2. ГОСТ 17818.18–90. Графит. Метод определения хлорид-ионов в водной вытяжке. – Взамен ГОСТ 10273–79 ; введ. 1991–07–01.– Москва : Изд-во стандартов, 1990. – 4 с.
3. ГОСТ 19609.10–89. Каолин обогащенный. Метод определения хлорид-ионов в водной вытяжке. – Взамен ГОСТ 19609.10–79; Введ. 1991–01–01.–Москва : Изд-во стандартов, 1989. – 3 с.
4. ГОСТ 19728.13–2001. Тальк и талькомагнезит. Метод определения хлорид-ионов в водной вытяжке. – Взамен ГОСТ 19728.13–88 ; введ. 2003–01–01.– Москва : Изд-во стандартов, 2001. – 8 с.
5. ГОСТ 21138.3–85. Мел. Метод определения массовой доли хлорид-ионов в водной вытяжке. – Взамен ГОСТ 21138.3–75 ; введ. 1987–01–01. – Москва : Изд-во стандартов, 1985. – 4 с.

6. ГОСТ 21216.7–93. Сырье глинистое. Метод определения хлорид-ионов в водной вытяжке. Взамен ГОСТ 2216.7–81 ; введ. 1996–01–01. – Москва : Изд-во стандартов, 1993. – 6 с.
7. Демина, Л. А. Ионметрия в неорганическом анализе / Л. А. Демина [и др.]. – Москва : Химия, 1991. – 192 с.

Статья поступила в редакцию 26.01.2010 г.

SUMMARY

The technique of ionometry definitions of ions of chlorine in nonmetallic materials with use of the background electrolit containing sulfuric acid is offered.

УДК 537.226.4

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

А.В. Мясоедов, А.А. Сушинская

1 ВВЕДЕНИЕ

Германат свинца является уникальным сегнетоэлектрическим материалом, обладающим интересными свойствами с научной и практической точек зрения. По этой причине кристаллы германата свинца стали объектом многочисленных исследований, выполненных в последние годы различными авторами. В результате были получены значительные сведения о структуре и свойствах этих сегнетоэлектрических кристаллов.

В кристаллах германата свинца происходит обратимый фазовый переход II рода из электрически полярной в неполярную высокотемпературную фазу. Сегнетоэлектрическая точка Кюри равна 177°C. В области 20 – 177 С в кристаллах были зафиксированы петли диэлектрического гистерезиса с параметрами при комнатной температуре соответствующим величинам спонтанной поляризации $P_s = 4.6$ мкКл/см² и коэрцитивного поля $E_c = 16.0$ кВ/см. Переполяризация кристаллов подчиняется ряду закономерностей, установленных ранее для других сегнетоэлектриков. Наблюдается формовка петель диэлектрического гистерезиса. При импульсной переполяризации имеет место характерная для всех сегнетоэлектриков экспоненциальная зависимость, наблюдается также явление усталости. Зарегистрирована люминесценция кристаллов. Германат свинца является одноосным сегнетоэлектриком, поэтому у него возможны лишь 180 домены. Доменная структура наблюдается в поляризационном микроскопе из-за различия в знаках оптической активности доменов с разными направлениями P_s . Кристаллы германата свинца имеют сравнительно большую величину пьезоэлектрического коэффициента $= 0.95 \cdot 10^{-8}$ Кл/см².

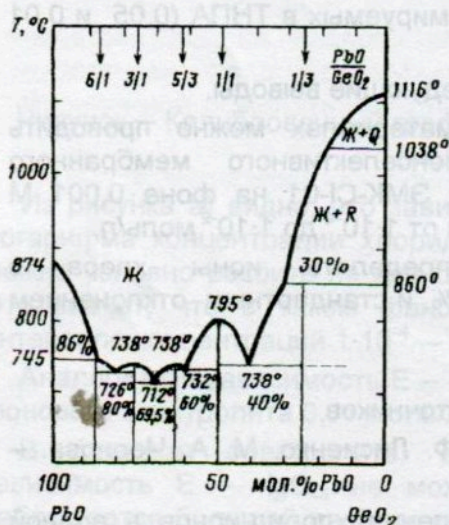


Рисунок 1

2 ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Диаграмма состояний системы $PbO-GeO_2$ изучалась рядом исследователей [1–3]. Результаты этих работ существенно различаются между собой по числу и составу промежуточных соединений, по координатам неинвариантных точек.