

# 测定盐土中 $\text{Cl}^-$ 的 $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 比色法

徐明岗

张建新

(中国科学院南京土壤所 南京 210008)

(陕西省黄土高原测试中心)

## 摘 要

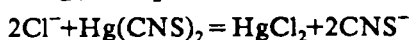
$\text{Hg}(\text{CNS})_2$ — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 比色法测定盐土中 $\text{Cl}^-$ 快速准确,其变异系数小于5%,回收率98.5%—102.4%,与莫尔法相比,其绝对相差 $<0.1\text{g}/\text{kg}$ ,尤其适宜于批量样品及现代化的仪器分析。其适宜工作条件是:在50ml比色液中加 $0.75\text{g}/\text{L}$   $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  8ml,  $20\text{g}/\text{L}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  10ml,定容10分钟后于460nm下用3cm光径比色。

**关键词** 盐土; 氯离子;  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  比色法

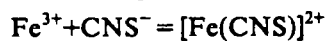
测定 $\text{Cl}^-$ 的经典方法是在中性或微碱性环境中用 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 作指示剂,以 $\text{AgNO}_3$ 滴定,即莫尔法。莫尔法测定 $\text{Cl}^-$ 快速准确,但它不适宜于现代化的仪器分析。国外有人报道了测定 $\text{Cl}^-$ 的 $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 比色法<sup>(1)</sup>,国内还未见这方面的报道。本文对该比色法进行了初步研究,结果表明,在进行批量分析时它不仅具有快速、准确的优点,而且克服了莫尔法的滴定误差<sup>(2)</sup>。

## 1 方法原理

在酸性环境中,待测 $\text{Cl}^-$ 与 $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ 发生置换反应,释放出等当量的 $\text{CNS}^-$ :



产生的 $\text{CNS}^-$ 与 $\text{Fe}^{3+}$ 作用生成橙黄色的 $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ <sup>(3)</sup>:



该有色络合物的生成量与 $\text{CNS}^-$ 含量在一定浓度范围内成正比,由此可比色测定出 $\text{Cl}^-$ 含量。

## 2 测定方法

### 2.1 仪器和试剂

2.1.1 72型分光光度计(或其它型号比色计)。

2.1.2  $\text{Cl}^-$ 标准溶液( $25\text{mg}/\text{L}$   $\text{Cl}^-$ ):称取1.650g  $\text{NaCl}$ (分析纯,在 $105^\circ\text{C}$ 下烘8小时)溶解后定容至1000ml,吸取此液25ml稀释至1000ml,即成 $25\text{mg}/\text{L}$ 的 $\text{Cl}^-$ 标准液。

2.1.3  $0.75\text{g}/\text{L}$   $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ 溶液:称取0.75g分析纯 $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ 用水洗入1000ml容量瓶,充分摇动,以使其达到溶解饱和,静置后上部清液即为之。

2.1.4  $20\text{g}/\text{L}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :称取20.2g分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,溶解后加水至500ml左右,加浓 $\text{HNO}_3$ 至褪色,用水定容到1000ml。

### 2.2 待测样液的制备

称取 10g 过 0.25mm 筛的风干土样，加水 50ml，间摇 30 分钟后过滤，滤液用作测定 Cl<sup>-</sup>。

### 2.3 Cl<sup>-</sup>的测定

吸取上述待测液 2—5ml 稀释至 100ml，再吸取稀释液 4ml 置于 50ml 容量瓶中，加 0.75g/L Hg(CNS)<sub>2</sub> 8ml，20g/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 10ml，定容，10 分钟后于 460nm 下用 3cm 光径比色。

### 2.4 标准曲线的制作

吸取 Cl<sup>-</sup> 25mg/L 的标准液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、10.0ml 分别置于 50ml 容量瓶中，同样品中 Cl<sup>-</sup> 的测定显色和比色，以含 Cl<sup>-</sup> 量与吸光度绘制标准曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 测定条件试验

3.1.1 吸收光谱 在 0.5—5mg/L 浓度范围内对 Cl<sup>-</sup> 显色液的吸收光谱进行测定，结果 (图 1) 表明，各种浓度的最大吸收峰均在 460nm，在波长 455—465nm 之间吸光度基本一致；>465nm 或 <455nm 时吸光度都迅速下降，故选用 460nm 测定。

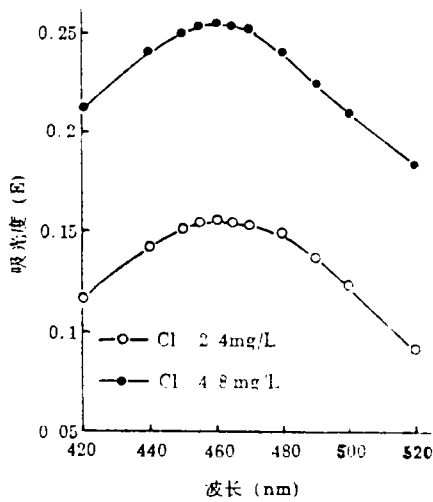


图 1 Cl<sup>-</sup> 显色液的吸收光谱

3.1.2 Hg(CNS)<sub>2</sub> 的用量 于 Cl<sup>-</sup> 标准系列中分别加 0.75g/L Hg(CNS)<sub>2</sub> 4、5、8、15ml，定容至 50ml 后 10 分钟于 460nm、3cm 光径下比色。结果 (表 1) 说明，随 Hg(CNS)<sub>2</sub> 用量的增多，吸光度也随之增大。由于上述用量中吸光度最大值均不超过 0.60，处于比色的灵敏吸光度区间，且每一用量的线性相关系数都很好，故认为选择 4—15ml 皆可。从安全与节约两方面考虑，以选用 Hg(CNS)<sub>2</sub> 8ml 为宜。

表 1 不同 Hg(CNS)<sub>2</sub> 用量的吸光度 (波长 460nm, 3cm 光径)

Hg(CNS) <sub>2</sub> 用量(ml)	Cl <sup>-</sup> 浓度(mg/L)							相关系数 r
	0	0.5	1	2	3	4	5	
4	0	0.076	0.134	0.210	0.270	0.334	0.373	0.991**
5	0	0.075	0.135	0.219	0.290	0.351	0.400	0.992**
8	0	0.086	0.166	0.273	0.348	0.435	0.498	0.992**
15	0	0.089	0.167	0.275	0.385	0.485	0.572	0.998**

3.1.3 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的用量 给 Cl<sup>-</sup> 标准系列加 0.75g/L Hg(CNS)<sub>2</sub> 8ml，再分别加 20g/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 4、10、20ml，定容至 50ml 比色。结果是随着 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 用量的增加，吸光度随之增加，在 4—20ml 用量内吸光度均未超出分析的灵敏吸光度区间；且随 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 用量的增加，单位 Cl<sup>-</sup> 吸光度增加值也随之增大。所以，从测定范围宽、灵敏度高两方面考

虑, 选用  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  以 10ml 最佳。

**3.1.4 比色杯光径**  $\text{Cl}^-$  这一比色反应吸光度较小, 用 1cm 或 2cm 比色杯时, 1 mg/L  $\text{Cl}^-$  引起吸光度变化仅为 0.02—0.04, 这样就使测定误差较大, 灵敏度低。改用 3cm 光径, 可使 1 mg/L  $\text{Cl}^-$  的吸光度提高到 0.065(表 2), 这就大大提高了灵敏度, 因此宜选用 3cm 比色杯。

**3.1.5 有色络合物的稳定性**  $\text{Cl}^-$  标准系列显色后 10 分钟、30 分钟、60 分钟、10 小时测定吸光度, 其值在  $\text{Cl}^-$  浓度为 1mg/L 时依次为 0.091、0.091、0.091、0.090; 在  $\text{Cl}^-$  浓度为 5mg/L 时依次为 0.288、0.287、0.287、0.285。此结果说明, 形成的有色化合物很稳定, 10 小时内吸光度保持不变。

表 2 不同光径的吸光度及其斜率

光径 (cm)	$\text{Cl}^-$ 浓度(mg/L)							平均斜率
	0	0.5	1	2	3	4	5	
1	0	0.030	0.054	0.075	0.097	0.118	0.129	0.0215
2	0	0.056	0.086	0.138	0.177	0.216	0.244	0.0418
3	0	0.076	0.134	0.210	0.270	0.334	0.374	0.0655

## 3.2 测定盐土中 $\text{Cl}^-$ 的结果

**3.2.1 回收率** 该比色法对盐土提取液加入  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  和  $\text{HCl}$  的  $\text{Cl}^-$  回收率依次为 99.1%、98.5% 和 102.4%, 准确度很高, 符合分析要求。

**3.2.2 精密度** 该比色法对两种不同组成成分盐土的  $\text{Cl}^-$  进行多次反复测定, 测得  $\text{Cl}^-$  的标准差 < 0.2g/kg, 变异系数 < 5%(表 3), 符合分析的精度要求。

**3.2.3 与莫尔法的一致性** 两法测得盐土中  $\text{Cl}^-$  的结果(表 3), 其绝对相差 < 0.1g/kg, 相对相差低于 2%, 说明两法结果很一致, t 检验无显著差异。

表 3 比色测定盐土  $\text{Cl}^-$  的精密度及与莫尔法的结果比较

样 品	比 色 法				莫尔法 (g/kg)	两法比较	
	重复次数	平均值 (g/kg)	标准差 (g/kg)	变异系数 (%)		绝 差 (g/kg)	相 差 (%)
青海盐土	17	5.28	0.17	3.4	5.32	0.04	0.8
陕西盐土	14	6.30	0.19	2.8	6.36	0.06	1.0

## 4 注意事项

**4.1**  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  有毒, 操作中要注意防止入口, 实验完后要洗手。

**4.2** 严格控制  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  的用量, 为减少实验误差, 标准曲线的制作应与样品测定同时进行。

**4.3** 计算样品中  $\text{Cl}^-$  的浓度, 最好用 0—2mg/L 和 2—5mg/L 的分段标准曲线, 以取得最准确的结果。

## 参 考 文 献

- [1] Fuge, R., The automated colorimetric determination of fluorine and chlorine in geological samples. Chem. Geol. 1976, 17: 34—43.
- [2] 贺瑶琴, 对  $\text{Cl}^-$  测定的一点看法, 土壤肥料, 1980, 6: 17—18.
- [3] 武汉大学分析化学教研室编, 化学分析(下册), 人民教育出版社, 1978, 148—205.