

前 言

本标准非等效采用 ISO 5790:1979《工业用无机化工产品氯化物含量测定的通用方法 汞量法》，对 GB/T 3051—1982《无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 汞量法》进行修订。

本标准与 ISO 5790:1979 主要技术差异如下：

扩大了测量范围。ISO 5790 适用于氯含量超过 1 mg，本标准适用于氯化物含量为 0.01 mg～80 mg。

增加了乙醇-水溶液的滴定介质。ISO 5790 仅规定了水溶液一种滴定介质，本标准规定了水溶液和乙醇-水溶液两种滴定介质。规定在采用 0.02 mol/L 以下的标准滴定溶液时，应在乙醇-水溶液介质中滴定。

缩小了被测试液的体积。ISO 5790 规定被测试液的体积控制为 200 mL～350 mL，本标准规定被测试液的体积控制为 100 mL～200 mL（在乙醇-水溶液中应不大于 40 mL）。

通过大量试验，新增了 CN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 CNS^- 、 NO_2^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 六种干扰测定的离子，及其不产生干扰的限量。

通过试验验证，调整了 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 等四种离子的不产生干扰的限量。

增加了 CN^- 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 NH_4^+ 、 F^- 、 CNS^- 、 NO_2^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等七种干扰离子的排除方法。

本标准与原国标的主要技术差异为：

增加了 NaNO_3 、 KNO_3 、 SiO_2 、 CH_3COONa 、 Fe^{3+} 等五种干扰测定的物质或离子，并等同 ISO 5790 规定了它们的不产生干扰的限量。

等同 ISO 5790 规定了共同存在的干扰物质 SiO_2 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 和它们的不产生干扰的限量及其排除方法。

增加了干扰离子 Cr^{3+} 的排除方法，此方法等同于 ISO 5790。

本标准自实施之日起，代替 GB/T 3051—1982(1989)。

本标准的附录 A、附录 B 是标准的附录；附录 C、附录 D 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国原化学工业部提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会归口。

本标准起草单位：化工部天津化工研究设计院、青岛出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：姚锦娟、时洁、张萍、薛君华、刘亮、崔鹤。

本标准于 1982 年 4 月首次发布，1989 年确认。

本标准委托全国化学标准化技术委员会无机化工分会负责解释。

中华人民共和国国家标准

无机化工产品中氯化物含量 测定的通用方法 汞量法

GB/T 3051—2000
neq ISO 5790:1979

代替 GB/T 3051—1982(1989)

Inorganic chemical products for industrial use—General method
for determination of chloride content—Mercurimetric method

1 范围

本标准规定了无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法——汞量法。

本标准适用于氯化物(以 Cl 计)含量为 0.01 mg~80 mg 的试样,当使用的硝酸汞标准溶液浓度小于 0.02 mol/L 时,滴定应在乙醇-水溶液中进行。

K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 BO_3^{3-} 离子均不干扰测定; S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 NO_2^- 、 CNS^- 、 CN^- 等离子均干扰测定,其限量及排除方法参见附录 B(标准的附录)和附录 C(提示的附录)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

3 方法提要

在微酸性的水或乙醇-水溶液中,用强电离的硝酸汞标准滴定溶液将氯离子转化为弱电离的氯化汞,用二苯偶氮碳酰肼指示剂与过量的 Hg^{2+} 生成紫红色络合物来判断终点。

4 试剂和材料

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

本标准所用制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 603 之规定制备。

安全提示:本标准所用硝酸汞溶液有毒,强酸强碱均具有腐蚀性,使用者应小心操作,避免溅到皮肤上!如溅到皮肤应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

4.1 硝酸溶液:1+1。

4.2 硝酸溶液:1 mol/L。

量取 63 mL 硝酸,用水稀释至 1 000 mL。

4.3 氢氧化钠溶液:1 mol/L。

量取 52 mL 饱和氢氧化钠溶液,用水稀释至 1 000 mL。

4.4 氯化钠标准溶液: $c(NaCl)=0.1000$ mol/L 或 $c(NaCl)=0.0500$ mol/L。

准确称取 5.844 g(或 2.922 g)于 500℃~600℃灼烧至恒重的基准氯化钠,精确至 0.000 2 g,置于

烧杯中,加少量水溶解,将溶液全部移入 1 000 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

4.5 氯化钠标准溶液: $c(\text{NaCl})=0.0200\text{ mol/L}$ 。

将氯化钠标准溶液(4.4)准确稀释至所需的倍数。

4.6 硝酸汞标准滴定溶液: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 0.1 mol/L 或 $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 0.05 mol/L。

4.6.1 配制:称取 17.13 g(或 8.57 g)硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,置于 250 mL 烧杯中,加入 7 mL(或 4 mL)硝酸溶液(4.1),加入少量水溶解,必要时过滤,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

或者,称取 10.85 g(或 5.43 g)氧化汞,置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL(或 10 mL)硝酸溶液(4.1),加少量水溶解,必要时过滤,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

4.6.2 标定:用移液管移取 25 mL 氯化钠标准溶液(4.4),置于锥形瓶中,加 100 mL 水和 2~3 滴溴酚蓝指示液,滴加硝酸溶液(4.2)至溶液由蓝变黄,再过量 2~6 滴,加 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液,用相应浓度的硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液颜色由黄色变为紫红色。

将滴定后的含汞废液保留起来,按附录 D(提示的附录)规定进行处理。

同时作空白试验。

4.6.3 硝酸汞标准滴定溶液的物质的量浓度 $c(\text{mol/L})$ 按式(1)计算:

$$c = \frac{c_1 V_1}{V - V_0} \dots\dots\dots(1)$$

式中: c_1 ——氯化钠标准溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——移取氯化钠标准溶液的体积, mL;

V ——滴定所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL。

4.7 硝酸汞标准滴定溶液: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 0.02 mol/L。

4.7.1 配制:将硝酸汞标准滴定溶液(4.6)准确稀释所需倍数,稀释时应补加适量硝酸溶液(4.1),以防止硝酸汞的水解。

4.7.2 标定:用移液管移取 5 mL 氯化钠标准溶液(4.5),置于锥形瓶中,加 5 mL 水、30 mL 乙醇、2 滴溴酚蓝指示液,并滴加硝酸溶液(4.2)至试液由蓝变黄再过量 2~3 滴,加 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液,用相应浓度的硝酸汞标准滴定溶液滴定至试液的颜色由黄色变为紫红色。

同时作空白试验。

4.7.3 硝酸汞标准滴定溶液的物质的量浓度 $c(\text{mol/L})$ 按式(1)计算。

4.8 硝酸汞标准滴定溶液: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 0.01 mol/L, $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 0.005 mol/L, $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 0.001 mol/L 或其他浓度。

将硝酸汞标准滴定溶液(4.6)准确稀释所需倍数,稀释时应补加适量硝酸溶液(4.1),以防止硝酸汞的水解。

4.9 溴酚蓝指示液:1 g/L 乙醇溶液。

4.10 二苯偶氮碳酰肼指示液:5 g/L 乙醇溶液。

当变色不灵敏时应重新配制。

5 仪器、设备

微量滴定管:分度值为 0.01 mL 或 0.02 mL。

6 分析步骤

6.1 试验溶液的制备

称取适量试样,用合适的方法处理,或移取经化学处理后的适量试液〔使干扰离子不超过规定限量,参见附录 B(标准的附录),含氯为 0.01 mg~80 mg〕,置于锥形瓶中,控制总体积为 100 mL~200 mL

(如在乙醇-水溶液中进行滴定,则总体积应不大于 40 mL,乙醇与水之体积比为 3:1),加 2~3 滴溴酚蓝指示液,按下述步骤之一将溶液 pH 值调至 2.5~3.5。

若溶液为黄色,滴加氢氧化钠溶液(4.3)至蓝色,再滴加硝酸溶液(4.2)至恰呈黄色,再过量 2~6 滴(在乙醇-水溶液中应过量 2~3 滴);

若溶液为蓝色,滴加硝酸溶液(4.2)至恰呈黄色,再过量 2~6 滴(在乙醇-水溶液中应过量 2~3 滴);

6.2 滴定

向试液(6.1)中加入 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液,用适当浓度[参考附录 A(标准的附录)]的硝酸汞标准滴定溶液(4.6、4.7、4.8)滴定至试液的颜色由黄色变为紫红色。

同时作空白试验。

7 分析结果的表述

以质量百分数表示的氯化物(以 Cl 计)含量 X 按式(2)计算:

$$X(\%) = \frac{(V - V_0)c \times 0.03545}{m} \times 100 = \frac{c(V - V_0) \times 3.545}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——硝酸汞标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定试液所消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白试液所消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

m ——滴定移取试液中所含试料的质量, g;

0.03545——与 1.00 mL 硝酸汞标准滴定溶液 [$c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯的质量。

附录 A

(标准的附录)

试液中氯离子含量与对应的标准滴定溶液的浓度

本附录提供了预计试样中氯化物(以 Cl 计)的含量和建议采用的标准滴定溶液的浓度见表 A1:

表 A1

试样中 Cl ⁻ 含量,mg	0.01~2	2~25	25~80
标准滴定溶液浓度,mol/L	0.001~0.02	0.02~0.03	0.03~0.1

附录 B

(标准的附录)

不干扰测定的离子与干扰测定的离子及限量

本附录给出了在水溶液中滴定时的部分不干扰离子(表 B1)和干扰离子(表 B2)的限量及其规定的理由。

表 B1 不干扰测定的离子

离子名称	不产生干扰的限量,g/L
NaNO ₃	100
KNO ₃	100
NO ₃ ⁻	70
Pb ²⁺	100
Na ⁺	30
K ⁺	40
Zn ²⁺	100
Ca ²⁺	100
Mg ²⁺	40
CO ₃ ²⁻ (以 CO ₂ 计)	70

表 B2 干扰测定的离子

离子名称	不产生干扰的限量,mg/L	规定限量的理由	可采用的排除方法
SO ₄ ²⁻	10 000	有轻微缓冲作用	见附录 C 中 C1
SO ₃ ²⁻	1	与 Hg ²⁺ 反应	见附录 C 中 C2
S ²⁻	1	生成 HgS 沉淀	见附录 C 中 C3
Fe ²⁺	300	中和时出现浑浊和轻微黄色	见附录 C 中 C4
CrO ₄ ²⁻	1	氧化二苯偶氮碳酰肼	见附录 C 中 C5
CN ⁻	1	与 Hg ²⁺ 生成沉淀或络合物	见附录 C 中 C6
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1	与 Hg ²⁺ 生成沉淀	见附录 C 中 C7

表 B2 (完)

离子名称	不产生干扰的限量,mg/L	规定限量的理由	可采用的排除方法
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	与 Hg^{2+} 生成沉淀	见附录 C 中 C7
NH_4^+	300	与 Hg^{2+} 反应	见附录 C 中 C8
CNS^-	1	与 Hg^{2+} 生成沉淀	见附录 C 中 C9
NO_2^-	10		见附录 C 中 C10
F^-	100	生成 HgF_2	见附录 C 中 C11
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1	生成络合物	见附录 C 中 C12
Br^-	1	与 Hg^{2+} 反应	
I^-	1	与 Hg^{2+} 反应	
PO_4^{3-}	3.5	缓冲作用	控制所需 pH 值或用电位滴定法
Al^{3+}	1 000	形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀吸附指示剂	
Ni^{2+}	2 500	显示离子本身的颜色	用电位滴定法
Co^{2+}	1 000	显示离子本身的颜色	用电位滴定法
Cr^{3+}	200	显示离子本身的颜色	用电位滴定法
Cu^{2+}	200	与二苯偶氮碳酰肼产生变色反应	
Mn^{2+}	500	形成沉淀	
Hg^{2+}	0.5	与 Cl 络合	
Ag^+	0.5	生成 AgCl 沉淀	
SiO_2	1 000	防止 HgCl_2 生成	
CH_3COONa	2 000	颜色变化低于灵敏度	控制所需 pH 值
Fe^{3+}	10	生成难溶氢氧化物	

表 B3 共同存在的干扰物质

离子或化合物	不产生干扰的限量 g/L	规定限量的理由	可采用的排除方法
SiO_2	1	产生有吸附作用的沉淀	每升加入 5 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 〔在此条件下,溶液有轻微浑浊,仅引起轻微干扰(颜色变化,准确度降低一半)〕
Al^{3+}	1		
Zn^{2+}	1		
Mg^{2+}	1		
Fe^{3+}	0.05		
Mn^{2+}	0.05		
Cu^{2+}	0.02		
Ni^{2+}	0.02		
Cr^{3+}	0.02		
Co^{2+}	0.02		

附录 C
(提示的附录)
干扰离子的排除方法

C1 SO_4^{2-}

硫酸是二元酸,由于分步电离引起轻微的缓冲作用而干扰测定。

排除方法是:加入过量的 1 mol/L 硝酸溶液(一般为 1 mL~2 mL),视 SO_4^{2-} 含量不同而不同,严格控制所需 pH 值,初调时建议用 pH 计控制。

C2 SO_3^{2-}

在酸性溶液中, SO_3^{2-} 与 Hg^{2+} 反应,消耗硝酸汞标准滴定溶液,干扰测定。

在碱性介质中用过氧化氢将 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} 。

排除方法是:含量在 10 g/L 以下时,把被测溶液调至近中性(用溴酚蓝作指示剂由黄变蓝)后加 1 mol/L 氢氧化钠溶液 2 mL,缓慢滴加适量 30% 过氧化氢溶液,微微加热,最后加热煮沸至无小气泡产生为止。冷却后用硝酸调 pH 值后待测定。

C3 S^{2-}

S^{2-} 与 Hg^{2+} 生成 HgS 沉淀,影响测定。

在碱性介质中用过氧化氢把 S^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} 。排除方法同 C2。

C4 Fe^{2+}

含量在 0.3 g/L 以上时,中和时出现沉淀。

含量在 1 g/L 以下时,加 4 滴 1 mol/L 硝酸溶液之后沉淀立即溶解,轻微黄色不影响终点的观察。

C5 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

CrO_4^{2-} 在酸性介质中首先变成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙红色), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 具有较强的氧化性,使二苯偶氮碳酰肼氧化,影响测定。

当 CrO_4^{2-} 含量小于 50 mg/L 时,加入二苯偶氮碳酰肼后立即滴定,终点颜色由橙红变为紫红。当含量大于 50 mg/L 时,加入适量硝酸钡可生成 BaCrO_4 沉淀,过滤,除去 CrO_4^{2-} ,但是手续繁多。建议采用电位滴定法测定。

C6 CN^-

CN^- 与 Hg^{2+} 生成 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 沉淀或 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 络合物。

排除方法是:向被测试液中加入 2 倍于 CN^- 含量的甲醛。放置 20 min,再用硝酸调 pH 值后待测定。

C7 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 与 Hg^{2+} 生成沉淀,影响测定。

排除方法是:向被测试液中加入 2~3 倍于试样量的硝酸锌,加热至沸,冷却,全部移入容量瓶中,加水至刻度,摇匀,放置分层。用慢速滤纸干过滤,弃去初始滤液,剩余滤液供测定用。

C8 NH_4^+

NH_4^+ 与 Hg^{2+} 作用,消耗硝酸汞标准滴定溶液,影响测定。

排除方法是:把被测试液调至碱性,加热,煮沸,赶走 NH_3 。

C9 CNS⁻

CNS⁻与Hg²⁺生成Hg(CNS)₂沉淀,干扰测定。

排除方法是:向被测试液缓慢滴加适量30%过氧化氢溶液,加热煮沸至无小气泡产生。操作应在通风柜中进行。

C10 NO₂⁻

NO₂⁻含量大于10 mg/L时,对测定有明显干扰。

排除方法是:含量在1 g/L以下时,向含有NO₂⁻的试样中滴加100 g/L的氨基磺酸溶液至无气泡产生。

C11 F⁻

F⁻含量大于0.1 g/L时,滴定终点颜色变化缓慢,不易确定终点。加入硼酸可以排除其干扰,加入量为F⁻含量不大于1.2 g/L时加入0.4 g硼酸即可。

C12 S₂O₃²⁻

S₂O₃²⁻与Hg²⁺生成络合物,干扰测定。

排除方法是:向被测试液加入2滴2 mol/L氢氧化钠溶液,缓慢滴加适量的30%过氧化氢溶液,微微加热,最后加热煮沸至无小气泡产生。

C13 Cr³⁺

含量在200 mg/L以下时,溴酚蓝指示剂不能指示中和的终点。

排除方法是滴加1 mol/L氢氧化钠溶液直到试液呈黄绿色,再滴加1 mol/L硝酸溶液,至试液呈蓝灰色,并过量3滴。

附录 D

(提示的附录)

处理废液的方法

为了防止含汞废液的污染,建议将汞量法测定氯化物后所得的废液进行处理。

D1 方法提要

在碱性介质中,用过量的硫化钠沉淀汞,用过氧化氢氧化过量的硫化钠,防止汞以多硫化物的形式溶解。

D2 分析步骤

将废液收集于约50 L的容器中,当废液达约40 L时依次加入400 g/L氢氧化钠溶液400 mL、100 g硫化钠(Na₂S·9H₂O),摇匀。10 min后缓慢加入30%过氧化氢溶液400 mL,充分混合,放置24 h后将上部清液排入废水中,沉淀物转入另一容器中,由专人进行汞的回收。

上述操作中所用试剂均为工业级。