

氯酸盐及高氯酸盐工业分析

LU SUANYAN JI
GAO LU SUANYAN
GONG YE FEN XI

黄存礼 谢原寿 陈大元 编著

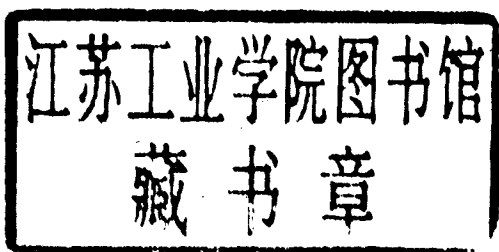


中南工业大学出版社

一九八七年八月

氯酸盐及高氯酸盐工业分析

黄存礼 谢原寿 陈大元 编著



中南工业大学出版社

湖南 长沙

1987年8月

内 容 提 要

该书是作者根据自己多年从事氯酸盐及高氯酸盐研究和生产的实践经验编著而成，并对各种分析方法的原理做了较为全面和详细的论述，是一本实用的工业分析工具书。其内容包括氯酸盐及高氯酸盐生产和二氧化铅电极镀制的例行、成品、原材料、环境分析等，书末附有工作中常用数据和参考文献。

本书可供化工厂的分析工作者和技术人员使用，并可作为大专院校分析化学专业师生的参考书。

氯 酸 盐 及 高 氯 酸 盐 工 业 分 析

黄存礼 谢原寿 陈大元 编著

*

中南工业大学出版社出版发行

湘潭大学教务处印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张：6 25 字数：145 千字

1987年8月第一版 1987年8月第一次印刷

印数0001—3000

*

ISBN 7—81020—089—5/TQ·001

统一书号：15442·033 定价：1.55元

前 言

本书内容是我们 在湖南零陵、怀化和广西梧州等地区进行氯酸盐及高氯酸盐生产的工艺规程之一，也是我们多年研究氯酸盐及高氯酸盐生产新工艺、新技术的成果之一。经过几年来的实践—总结—实践和专家、教授们的多次指导及审定^[1,2,3]，该书对我国氯酸盐及高氯酸盐的生产具有一定的帮助，现把它提供给读者，作为我们对四化建设的一份贡献。

考虑到中小型化工企业的条件和工业生产的要求，我们研究和选择分析方法的原则是以容量和比色分析方法为主，仪器分析方法为辅。并且力求方法快速，准确，易于掌握。

一个新生产工艺技术的实施要付出艰巨的劳动，书中所列分析方法虽经生产考核和多次修改，但可能仍有很多不足和错误之处，诚请读者指正。

本书编著过程中得到各方面同志的热情支持和帮助，中南工业大学化学系朱鹄、郑沛霖副教授对本书做了详细的审阅，李益恒等同志提了许多宝贵的意见。在此一并表示感谢。

第一作者感谢他的夫人黄美华同志为本书的资料收集、实验数据的整理及书稿的誊写所付出的辛勤劳动。

作者

1986.11于湘潭大学

凡 例

1. 书中所列分析方法的分析原理及注意事项, 使用时应预参阅。

2. 称取试样一般系采用分度值为万分之一的分析天平, 精确至 0.0001 克。

3. 计算公式中的换算系数, 标准溶液浓度或滴定度, 均应采用四位有效数字。

4. 显色剂和萃取溶剂的加入, 通常需精确至 0.1 毫升。例如: 加入三氯甲烷 2 毫升, 系指 2.0 毫升。取试液应精确至 0.01 毫升。例如: 吸取试液 5 毫升, 系指 5.00 毫升。

5. 所用试剂除特殊注明者外, 均为分析试剂。

6. 所用的水, 均为蒸馏水或去离子水。所配溶液除注明者外, 均为水溶液。

7. 方法试剂中未注明浓度的酸均为浓酸。例如: 盐酸, 系指比重 1.19 的浓盐酸。未经注明的氨水, 系指比重 0.90 的浓氨水。

8. 由固体试剂配制的溶液, 其浓度均以 100 毫升溶液中所含试剂的克数表示。例如: 6% 氯化钠, 系指 100 毫升溶液中含 6 克氯化钠。

9. 由液体试剂配制的溶液, 其浓度一般以试剂与水的体积比表示。例如: 硫酸, 1 + 8; 系指 1 体积的硫酸 (比重

1.84) 与 8 体积的水混合配制而成。

10.“灼烧或烘干至恒重”，一般系指连续两次灼烧或烘干后的称量差不超过 0.3 毫克。

11.光度分析中的“试剂空白”，系指不含被测成分的空白。

目 录

第一章 例行分析	(1)
一、氯化钠的测定	(1)
二、钙镁离子的测定	(2)
三、硫酸根的测定	(4)
I、铬酸钡法	(4)
II、盐酸联苯胺法	(6)
四、重铬酸钠的测定	(8)
I、容量法	(8)
II、铬酸根快速测定法	(10)
五、氯酸钠的测定	(11)
六、高氯酸钠的测定	(13)
I、容量法	(13)
II、离子选择电极法	(15)
七、次氯酸钠的测定	(16)
八、溴酸根的测定	(17)
九、pH值的测定——电位法	(18)
十、氟离子的测定——离子选择电极法	(21)
十一、钾的测定	(23)
I、四苯硼酸钠,汞(II)—EDTA容量法	(23)

Ⅲ、离子选择电极法·····	(26)
Ⅲ、四苯硼酸钠—季胺盐容量法·····	(28)
Ⅳ、原子吸收分光光度法·····	(30)
十二、电解液中游离氯的测定·····	(31)
十三、原子吸收分光光度法测定钙、镁、铬、 铅、铁、钾、砷、钴、铜、铋、铂、 钡、钇·····	(32)

第二章 成品分析·····(40)

一、工业氯酸钾的分析·····	(40)
(一)氯酸钾含量的测定·····	(40)
(二)水份含量的测定·····	(41)
(三)水不溶物含量的测定·····	(42)
(四)氯化物含量的测定·····	(42)
(五)溴酸盐含量的测定·····	(44)
(六)硫酸盐含量的测定·····	(45)
(七)铁含量的测定·····	(46)
(八)筛余物的测定·····	(48)
二、工业氯酸钠的分析·····	(48)
(一)氯酸钠含量的测定·····	(48)
(二)杂质含量的测定·····	(50)
三、工业亚氯酸钠的分析·····	(54)
(一)亚氯酸钠含量的测定·····	(54)
(二)碱量的测定·····	(55)
四、工业次氯酸钠的分析·····	(56)
(一)次氯酸钠含量的测定·····	(56)
(二)游离碱含量的测定·····	(57)

(三)铁含量的测定	(58)
五、工业高氯酸钾的分析	(59)
(一)高氯酸钾含量的测定	(59)
I、阳离子交换树脂法	(59)
II、亚硝酸钠熔融法	(60)
(二)杂质含量的测定	(60)
六、工业高氯酸铵的分析	(62)
(一)高氯酸铵含量的测定	(62)
(二)杂质含量的测定	(62)
七、工业高氯酸钠的分析	(62)
第三章 原材料分析	(63)
一、原盐的工业分析	(63)
(一)氯化钠含量的测定	(63)
(二)水不溶物含量的测定	(64)
(三)硫酸根含量的测定	(64)
(四)钙镁离子含量的测定	(67)
(五)氯化钾含量的测定	(68)
二、氯化钾的工业分析	(69)
(一)氯化钾含量的测定	(69)
(二)钾含量的测定	(70)
(三)氯化钾中杂质含量的测定	(70)
三、盐酸的工业分析	(70)
(一)氯化氢含量的测定	(70)
(二)铁含量的测定	(71)
(三)硫酸含量的测定	(72)
(四)砷含量的测定	(73)

四、纯碱的工业分析	(74)
(一)总碱量的测定	(74)
(二)氯化钠含量的测定	(75)
(三)硫酸钠含量的测定	(76)
(四)铁含量的测定	(76)
五、烧碱的工业分析	(78)
(一)试样溶液的制备	(78)
(二)氢氧化钠含量的测定	(78)
(三)碳酸钠含量的测定	(79)
(四)氯化钠含量的测定	(79)
(五)铁含量的测定	(80)
六、氯化钡的工业分析	(80)
(一)氯化钡含量的测定	(80)
(二)氯化钙含量的测定	(81)
(三)硫化物含量的测定	(83)
(四)水不溶物含量的测定	(84)
(五)铁含量的测定	(84)
七、氢氧化钡的工业分析	(85)
(一)氢氧化钡含量的测定	(85)
(二)杂质含量的测定	(86)
八、氟化钠的工业分析	(88)
(一)氟化钠含量的测定	(88)
I、阳离子交换法	(88)
II、硝酸钍容量法	(89)
(二)杂质含量的测定	(90)
九、重铬酸钠的工业分析	(94)
(一)重铬酸钠含量的测定	(94)

(二) 杂质含量的测定	(95)
第四章 环境分析	(97)
一、电解氯化钠的气体全分析	(97)
二、氢气的测定——爆炸法	(101)
三、电解氯酸钠的气体全分析	(104)
四、空气中氯气的测定——甲基橙比色法	(104)
五、空气中氯化氢的测定	(107)
I、硫氰酸汞比色法	(107)
II、硝酸银比浊法	(109)
六、废水中微量铬的测定	(111)
I、原子吸收分光光度法	(111)
II、催化示波极谱法	(111)
III、二苯碳酰二肼比色法	(112)
七、废水中氟离子的测定	(114)
八、废水(渣)中铅的测定——双硫脲比色法	(114)
第五章 镀制二氧化铅电极的例行分析	(118)
一、铅的测定	(118)
二、游离酸的测定	(119)
三、铁的测定	(120)
I、硫氰酸盐比色法	(120)
II、原子吸收分光光度法	(121)
四、氯离子的测定——电位滴定法	(121)
五、亚硝酸根的测定	(124)
六、氟离子的测定——氟离子选择电极法	(125)
七、钡的测定	(126)

I、1—亚硝基—2—萘酚光度法	(126)
II、亚硝基红盐光度法	(127)
八、铂的测定	(128)
九、铋的测定——硫脲光度法	(129)
十、钛的测定——二安替比林甲烷比色法	(130)
十一、钨的测定——亚汞吸收催化比色法	(131)

第六章 镀制二氧化铅电极的原材料分析 (135)

一、黄丹粉的工业分析	(135)
(一)一氧化铅含量的测定	(135)
(二)硝酸不溶物含量的测定	(136)
(三)二氧化铅含量的测定	(137)
(四)筛余物的测定	(137)
二、硝酸铅的工业分析	(138)
(一)硝酸铅含量的测定	(138)
(二)水不溶物含量的测定	(139)
(三)水份含量的测定	(139)
(四)氯化物含量的测定	(139)
(五)铁含量的测定	(139)
三、乙酸铅的工业分析	(139)
(一)乙酸铅含量的测定	(139)
(二)水不溶物含量的测定	(140)
四、乙酸的工业分析	(140)
(一)乙酸含量的测定	(140)
(二)甲酸含量的测定	(140)
(三)乙醛含量的测定	(142)

五、氨水的工业分析.....	(143)
(一)氨含量的测定.....	(143)
(二)氨含量的快速测定.....	(144)
六、过硫酸铵的工业分析.....	(145)
(一)过硫酸铵含量的测定.....	(145)
(二)氯化物及氯酸盐含量的测定.....	(146)
七、过氧化氢的工业分析.....	(146)
(一)过氧化氢含量的测定.....	(146)
(二)游离酸含量的测定.....	(147)
八、硝酸含量的测定.....	(148)
九、石墨中钼、铁的测定.....	(149)
(一)石墨中钼的测定.....	(149)
(二)铁的测定.....	(150)
第七章 标准溶液的配制.....	(152)
一、基本计算公式.....	(152)
(一)配制的计算公式.....	(152)
(二)溶液浓度的计算.....	(153)
(三)用已知浓度的标准溶液计算对任一被 测物质的滴定度.....	(159)
二、标准溶液的配制与标定.....	(161)
(一)0.1M 乙酸标准溶液.....	(161)
(二)0.5M及0.1M氢氧化钠标准溶液.....	(162)
(三)0.5M及0.1M盐酸标准溶液.....	(163)
(四)0.5M及0.1M硫酸标准溶液.....	(164)
(五)0.01667M 重铬酸钾标准溶液.....	(165)
(六)0.1M 硫代硫酸钠标准溶液.....	(166)

(七)0.1M 碘标准溶液.....	(167)
(八)0.1M 草酸标准溶液.....	(169)
(九)0.02M 高锰酸钾标准溶液.....	(169)
(十)0.1M 硫酸亚铁 (硫酸亚铁铵) 标准溶液.....	(170)
(十一)0.1M, 0.05M 及 0.02M 乙二胺四乙 酸二钠(EDTA) 标准溶液.....	(171)
(十二)0.05M 硝酸铅标准溶液.....	(173)
(十三)0.1M 氯化钠标准溶液.....	(174)
(十四)0.1M 硫氰酸钠 (硫氰酸铵) 标准溶液.....	(174)
(十五)0.1M 硝酸银标准溶液.....	(175)

附表一：氯酸盐及高氯酸盐工业所用无机化合

物在水中的溶解度.....	(177)
----------------------	--------------

附表二：某些气体混合物的爆炸极限.....(181)

附表三：国际原子量表.....(181)

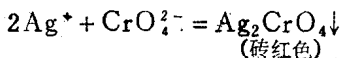
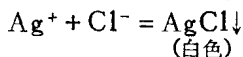
参考文献.....(183)

第一章 例行分析

一、氯化钠的测定^[4]

a、原理:

在中性溶液中,以铬酸钾为指示剂,用硝酸银标准溶液滴定氯离子。由于氯化银溶解度小于铬酸银,所以在滴定过程中氯化银先沉淀析出,待到达计量点后,银离子增加达到铬酸银溶度积而立即形成砖红色的铬酸银沉淀,即为终点。其反应式如下:



b、试剂:

硝酸银标准溶液, 0.1M;

铬酸钾, 5%; 滴加硝酸银溶液至出现砖红色沉淀, 然后过滤, 取滤液备用。

c、测定手续:

根据氯化钠的含量吸取试液(粗制盐水必要时过滤) 10.0 至 25.0 毫升于 250 毫升容量瓶中, 以蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。吸取该制备液 10.0 毫升于 150 毫升锥形瓶中加水 50 毫升, 加铬酸钾指示剂 1 毫升, 在充分摇动下用硝酸

银标准溶液滴定至溶液呈砖红色，经充分摇动后不消失，即为终点。

d、计算：

氯化钠浓度按下式计算

$$\begin{aligned}\text{NaCl(克/升)} &= \frac{MV \times \frac{58.45}{1000}}{V_1 \times \frac{10}{250}} \times 1000 \\ &= 1461.25 \times \frac{MV}{V_1}\end{aligned}$$

式中： V ——滴定时硝酸银标准溶液消耗量，（毫升）；

V_1 ——取样体积，（毫升）；

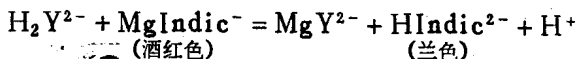
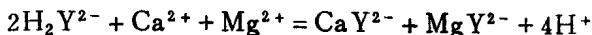
M ——硝酸银标准溶液的摩尔浓度；

58.45——氯化钠的摩尔质量，（克）。

二、钙镁离子的测定^[4]

a、原理：

在 NaCl 试样中， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子经常同时存在，因此可取试样溶液，调节 $\text{pH} = 10$ ，以铬黑 T 为指示剂， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子先与铬黑 T 形成红色络合物，用 EDTA 滴定时，由于 CaY^{2-} 、 MgY^{2-} 络合物比 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与铬黑 T 络合物稳定，EDTA 夺取 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子，而游离出指示剂的颜色，达计量点时，溶液由红色变为兰色，



（酒红色）

（兰色）

因而测得 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 两种离子总量。于另一份试液中，在 $\text{pH} > 12$ 时， Mg^{2+} 离子生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，加入钙指示

剂，用 EDTA 标准溶液单独滴定 Ca^{2+} 离子，用差减法即可求得 Mg^{2+} 离子含量。

铁、铝、铜等重金属离子均干扰 EDTA 的滴定，故加入三乙醇胺以掩蔽试液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ，铜试剂掩蔽重金属离子，而不干扰本法的测定。

b、试剂：

EDTA 标准溶液，0.01M；

三乙醇胺，30%；

氢氧化钠，8%；

钙指示剂，0.5%：0.5克钙指示剂和 1.5 克盐酸羟胺溶于 100 毫升乙醇中；

铜试剂，5%：称取 5 克铜试剂（二乙基二硫代氨基甲酸钠）溶于水，稀释至 100 毫升（临时配用）；

氨—氯化铵缓冲溶液， $\text{pH}=10$ ：6.7 克氯化铵溶于 20 毫升水中，加氨水（比重 0.91）57 毫升，以水稀释至 100 毫升；

铬黑 T，0.5%：称取 0.5 克铬黑 T 和 2 克盐酸羟胺溶于乙醇中，用乙醇稀至 100 毫升（临时配用）；

盐酸羟胺，1.0%。

c、测定手续：

（甲）钙离子的测定

吸取试样 50.0 毫升于 250 毫升锥形瓶中，加入三乙醇胺溶液 10 毫升，盐酸羟胺溶液 3 毫升，氢氧化钠溶液 3 毫升（调节溶液 pH 值为 12~14）；铜试剂溶液 1~2 毫升，钙指示剂 4 滴，在剧烈摇动下，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液从酒红色变成兰色即为终点（记录体积为 V_1 ）。

（乙）镁离子的测定