

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.11.016

电位滴定法测定冷轧含铬污泥中氯离子含量

董礼男*, 张继明, 赵希文, 朱春要

(江苏省(沙钢)钢铁研究院, 江苏 张家港 215625)

摘要: 冷轧含铬废水经过一系列化学反应、沉淀、压滤后产生的固体废弃物称为冷轧含铬污泥。其主要成分有铬的化合物、有机物及少量铜、铁、锌、镍及氯等杂质元素。近几年, 国家提出针对固废资源环保处理并充分回收利用的政策, 因此, 准确测定有害元素氯离子含量对含铬污泥的后续处理具有重要的指导意义。样品经高温灼烧、酸消解后, 可消除各类难溶物的干扰, 加碱液生成沉淀, 过滤后得到的滤液, 以消除共存元素铬对氯离子检测的干扰, 采用硝酸银标准滴定溶液进行电位滴定。建立了电位滴定法测定含铬污泥中氯离子含量的方法, 讨论了灼烧温度、消解酸、共存元素对氯离子检测的影响。确定了在 800 °C 进行高温灼烧, 分别加入 15 mL 硝酸、10 mL 硫酸、5 mL 过氧化氢对样品进行消解, 加入碱液生成沉淀, 得到的滤液酸化后进行仪器测定。结果表明: 在仪器最佳滴定条件下, 方法的检出限为 0.0022%, 按照本实验方法对含铬污泥中氯离子含量进行测定, 检测结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$) 小于 2.00%, 加标回收率在 98.30%~101.70% 之间。

关键词: 冷轧含铬污泥; 氯离子; 电位滴定法

Determination of chloride ion content in cold-rolled chromium-containing sludge by potentiometric titration

Dong Linan*, Zhang Jiming, Zhao Xiwen, Zhu Chunyao

(Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu Province/Shan-Steel, Zhangjiagang 215625, China)

Abstract: Cold rolling chromium-containing sludge is the solid waste caused by a series of chemical reactions, precipitation, and filtration of cold rolling chromium containing wastewater. It contains chromium compounds, organic compounds and less copper, iron, zinc, nickel and chlorine. Accurately measuring the content of harmful elements such as chloride ions has important guiding significance for the subsequent treatment of chromium containing sludge because of the government has proposed policies for environmental protection treatment and full recycling of solid waste resources in recent years. Determination of chloride ion content in chromium-containing sludge by potentiometric titration method was established that the sample is added with alkaline solution to form a precipitate after high-temperature burning and acid digestion. The resulting filtrate is acidified and placed in a potentiometric titrator for potentiometric titration using silver nitrate standard titration solution. The sample high-temperature burning, digestion acid, aging time and titration conditions on chloride ion detection were discussed. The results show that high-temperature burning at 800 °C, 15 mL nitric acid, 10 mL sulfuric acid, and 5 mL hydrogen peroxide to digest the sample, added alkaline solution to form precipitate, and the resulting filtrate was acidified before instrument measurement. Under the optimized working condition of instrument, the detection limit of method was 0.0022%. According to the test method, the

收稿日期: 2024-05-22

修回日期: 2024-06-23

作者简介: 董礼男(1988—), 女, 工程师, 主要研究领域为钢铁冶金、金属表面处理等检测方法开发, email: 853596157@qq.com

relative standard deviations (RSD, $n=10$) of chloride ion content in cold-rolled chromium-containing sludge was less than 2.00%, and the recoveries were 98.30%–101.70%.

Keywords: cold-rolled chromium-containing sludge; chloride ion; potentiometric titration

含铬污泥是冷轧产品在涂镀过程中产生的固体废弃物,主要成分有铬的化合物、有机物,少量铜、铁、锌、镍及氯等杂质元素^[1-3]。含铬污泥的传统处理多采用填埋和倾倒的方法,已造成严重的环境污染并引发社会各界的广泛关注。为响应国家提倡环保及固废资源充分回收利用的政策,此类方法正逐步被淘汰^[4-6]。近年来,越来越多的建材企业和钢铁企业使用含铬污泥来制备水泥和用做烧结原料,以达到无公害、资源充分利用的目的,方法逐渐走向成熟,有望进行大规模推广应用^[1,7-8]。

由于氯元素的特殊性,其存在会造成水泥钢筋及烧结烟气管道在不同程度上的腐蚀损坏,因此建材和钢企在对含铬污泥回收过程中会密切关注氯元素含量。由此可见,准确测定含铬污泥中氯元素含量对其后续处理具有重要的指导意义^[9-12]。目前,含铬污泥中氯元素的检测尚无相关国家标准,且相关文献资料中也少有此类检测方法的报道,因此建立一种测定冷轧含铬污泥中氯离子含量的方法具有重要的现实意义。

氯离子常见的检测方法有比浊法^[13-14],但操作步骤复杂繁琐且人为误差较大;也有采用离子色谱法检测氯离子含量^[15-16],但仪器分析使用的色谱柱易损坏,且仪器本身价格较贵,无法在大多数企业进行推广。近几年,电位滴定仪检测氯离子的方法日渐成熟^[17-20],检测原理为:以银电极为指示电极,饱和氯化钠的甘汞电极为参比电极,以硝酸银为滴定液,滴定过程中指示电极的电位发生变化,通过滴定终点时消耗硝酸银的体积数来计算氯离子含量。方法操作简便、准确度高。

含铬污泥中含有大量难溶物,若直接用电位滴定仪检测,溶液中的难溶物会降低电极的灵敏度,导致仪器滴定终点不明显,且溶液中的铬酸根易与银离子发生反应,生成铬酸银沉淀,也会影响滴定结果的准确性。为消除上述因素的干扰、提高检测准确性,本文采用将样品高温灼烧、酸消解的前处理手段,除去难溶物的干扰;加入碱液生成氢氧化铬沉淀,过滤后检测滤液以除去铬元素的干扰。检测结

果表明:在仪器最佳滴定条件下,方法的检出限为0.0022%,按照本方法检测含铬污泥中氯离子含量,检测结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)小于2.00%,加标回收率在98.30%~101.7%之间。方法操作简单、快速,检测结果准确度高,可广泛应用于生产现场,满足了冷轧含铬污泥中氯离子含量的日常检测需求。

1 实验

1.1 测定原理

电位滴定法是通过标准滴定溶液在滴定过程中的电位值变化来确定最终的滴定终点。在本实验中,指示电极采用216型银电极,参比电极采用217型饱和甘汞电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定待测溶液中的氯离子,指示电极银电极指示溶液中氯离子浓度变化并将其转为电位值的变化,当电位值变化出现最大时即为滴定终点,最后根据到达滴定终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积数计算出样品中氯离子含量。

1.2 主要仪器

ZDJ-4A型自动电位滴定仪(雷磁),配有指示电极:216型银电极和参比电极:217型饱和甘汞电极;高温炉(N31/H型,德国Nabertherm);振动磨样机(ZHM-1A,北京众合);电热鼓风干燥箱(FT101A(S)P-3型,镇江丰泰化验制样设备有限公司);电子天平(XP204,梅特勒-托利多);超纯水器(美国密理博公司)。

1.3 试剂

氯标准溶液, $c(\text{Cl}^-)=0.05000 \text{ mol/L}$,称取2.9221 g氯化钠(基准试剂,式量为58.443),在500℃~600℃灼烧处理至恒重,溶于水中,转移至1000 mL容量瓶,用水稀释至刻度,混匀待用。

硝酸银标准滴定溶液, $c(\text{Ag}^+)=0.050 \text{ mol/L}$,称取8.4937 g硝酸银(AgNO_3 ,基准试剂,式量为169.873,于硫酸干燥器中干燥至恒重),溶于水中,转移至1000 mL棕色容量瓶,用水稀释至刻度,混匀待用。

硝酸($\rho=1.42\text{ g/cm}^3$)、硫酸($\rho=1.83\text{ g/cm}^3$)、过氧化氢($\rho=1.13\text{ g/cm}^3$)均为优级纯。

100 g/L 氢氧化钠溶液:称取 100 g 氢氧化钠固体于烧杯中,加入蒸馏水中,不断搅拌至固体完全溶解,然后定容。

实验用水为超纯水(电阻率大于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$);所有器具均用体积分数为 20% 的稀硝酸溶液浸泡 48 h,超纯水冲洗后使用。

1.4 实验方法

1.4.1 烘干、研磨

现场取回含铬污泥样品,置于 $105\text{ }^\circ\text{C}\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱内烘干不少于 2 h,烘干后样品于振动磨研磨 60~80 s,过粒度为 120 目金属网筛。

1.4.2 高温灼烧

称取烘干、研磨后的样品 1.0000 g(精确至 0.0001 g)于预先灼烧处理至恒重的方瓷舟中,置于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉内灼烧至恒重,计算烧失系数 L_c 。

烧失系数 L_c 的计算公式为:

$$L_c = 1 - \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为灼烧处理前称取样品的质量, g; m_2 为灼烧处理过的方瓷舟质量, g; m_3 为灼烧处理后方瓷舟和样品的含量, g; L_c 为样品的烧失系数。

1.4.3 酸消解

称取灼烧得到样品 0.2000 g,用少量水润湿,分别加入 15 mL 硝酸和 10 mL 硫酸,低温加热至样品完全溶解后,缓慢滴加 5 mL 过氧化氢溶液,使溶液颜色由黄绿色变为深绿色。

1.4.4 沉淀、过滤

溶液中加入 40 mL 水,煮沸,缓慢加入 20 mL、100 g/L 的氢氧化钠溶液,产生绿色沉淀,再补加 5 mL,立即用慢速定量滤纸过滤,用水冲洗容器和沉淀不少于 3 次,回收滤液及洗液。

1.4.5 酸化、得到待测液

滤液中加入 10 mL、体积分数为 50% 的稀硝酸,加热至液体体积为 100 mL 左右,冷却后得到待测溶

液。随同进行空白试验。

1.5 标准溶液的标定

准确移取 20.00 mL 氯标准溶液于烧杯中,加入 30 mL 蒸馏水,在电位滴定仪上,用 0.050 mol/L 的硝酸银标准滴定溶液进行 3 次平行试验,计算出硝酸银标准滴定溶液的实际浓度。

1.6 样品测定及结果计算

在电位滴定仪上,用标定过的硝酸银标准滴定溶液对待测溶液进行滴定,记录滴定体积 V_1 ,随同进行空白试验,记录滴定体积 V_0 ,那么含铬污泥中氯离子含量计算公式为:

$$\omega(\text{Cl}^-) = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times L_c \times 35.45}{1000m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\omega(\text{Cl}^-)$ 为样品中氯离子含量, %; c 为硝酸银标准滴定溶液的浓度, mol/L; V_1 为滴定样品时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积, mL; V_0 为滴定空白时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积, mL; L_c 为样品的烧失系数; m 为称取样品的质量, g; 35.45 为 Cl 原子的摩尔质量, g/mol。

2 结果与讨论

2.1 含铬污泥的形成机理及组成成分

在冷轧生产过程中,产生的含铬废水需经过化学处理才可达到排放要求。处理工艺为:在酸性条件下,含铬废水进入调节池调节溶液 pH;进入还原池,还原剂亚硫酸氢钠将废水中六价铬还原为三价铬;进入中和池,与石灰乳反应产生氢氧化铬沉淀;在凝聚池内,加入 PAC、PAM,使沉淀凝聚增大;最后在压滤机中进行脱水,调节溶液 pH,最后产生的固体废弃物被称为含铬污泥。

为明确含铬污泥成分,对样品分别进行红外碳硫(CS)分析和 X 射线荧光光谱(XRF)半定量分析,结果见表 1。由表 1 结果再结合工艺流程可知:含铬污泥主要成分有铬的氧化物和氢氧化物、有机物、硫酸钙、亚硫酸钙等。若不处理直接用电位滴定仪检测,其中的难溶物会影响指示电极的灵敏度,造成滴定结果误差,因此检测前要除去难溶物的干扰。

表 1 CS 仪和 XRF 半定量分析结果

Tab.1 Qualitative analysis results by CS and XRF

元素	C	S	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	MgO	Na ₂ O
含量/(wt.%)	21.20	7.15	22.97	29.82	2.24	3.58	8.23	2.20	1.35

2.2 高温灼烧温度

本文采用高温灼烧除去样品中有机物,分别考察 600 °C、650 °C、700 °C、750 °C、800 °C、850 °C、900 °C、950 °C,8 个温度下的灼烧情况,结果见表 2。由表 2 结果可知:随着灼烧温度的升高,有机物逐渐被除去,当 800 °C 时,有机物完全除去,此时样品加酸消解后的消解液呈现澄清状;同时对已知含量的

3 个样品中的待测元素进行检测,随着灼烧温度的升高,有机物对滴定结果影响逐渐减小,当 800 °C 时,测定结果理想,当温度达到 900 °C 时,待测元素测定值偏低明显,说明出现损失。根据除去有机物和待测元素损失情况综合考虑:本方法采用高温灼烧温度为 800 °C。

表 2 不同温度下灼烧结果讨论

Tab.2 Burning results at different temperatures

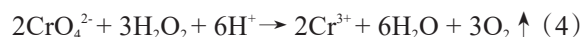
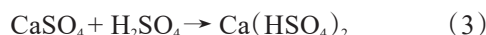
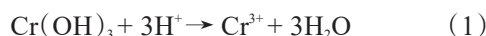
T/°C	灼烧后加酸消解现象	氯离子含量测定值 $\omega/\%$			总结
		1# (理论值 0.585)	2# (理论值 1.241)	3# (理论值 1.978)	
600	消解液出现大量浑浊物	—	—	—	有机物未完全除去,无法进行后续检测,不可行
650	消解液出现大量浑浊物	—	—	—	有机物未完全除去,无法进行后续检测,不可行
700	消解液中有少量浑浊物	0.508	0.975	1.793	少量有机物未除去,残存有机物对仪器检测产生干扰,待测元素检测结果偏低,不可行
750	消解液中有微量浑浊物	0.552	1.098	1.856	有机物尚未完全除去,残存有机物对仪器检测产生干扰,待测元素检测结果偏低,不可行
800	溶液澄清	0.582	1.246	1.982	有机物完全除去,待测元素,结果无损失
850	消解液澄清	0.588	1.243	1.975	有机物完全除去,待测元素结果无损失,结果理想
900	消解液澄清	0.560	1.215	1.931	有机物完全除去,灼烧温度过高,待测元素少量损失,检测结果偏低,不可行
950	消解液澄清	0.541	1.086	1.861	有机物完全除去,灼烧温度过高,待测元素明显损失,检测结果偏低,不可行

2.3 消解液组合及用量

2.3.1 消解酸组合

本文采用将高温灼烧后样品中加入消解液以消解无机不溶物。根据含铬污泥中无机不溶物成分特点,选择硝酸+硫酸+过氧化氢消解液组合来溶解样品。

首先加入硝酸,溶解氢氧化铬沉淀的同时将亚硫酸钙氧化生成硫酸钙;之后加入硫酸,与硫酸钙反应生成可溶的硫酸氢钙;最后加入过氧化氢,将样品中的六价铬完全还原为三价铬,以避免在滴定过程中的六价铬形成的铬酸根与银离子反应生成铬酸银沉淀,影响滴定结果的准确性。主要发生的化学反应为:



2.3.2 消解酸用量

消解过程中,消解液的加入量也是至关重要的,保证样品完全消解且消解时间适宜。同时对已知含量的个组样品中的待测元素进行检测,分别试验不同消解酸用量时的消解情况,结果见表 3。由表 3 结果可知:随着消解酸用量的增加,无机不溶物逐渐被消解,当加入 10 mL 硝酸+10 mL 硫酸+5 mL 过氧化氢时,无机不溶物完全消解,测定结果理想,随着消解酸用量的增加,消解时间逐渐变短至平稳。综合

考虑:选择消解酸用量为 15 mL 硝酸+10 mL 硫酸+ 5 mL 过氧化氢,消解效果理想且用时短。

表 3 消解酸用量试验

Tab.3 Digestive acid addition test

消解酸加入量	样品的消解现象	氯离子含量测定值 $\omega/\%$			消解用时 t/min	总结
		1#(理论值 0.585)	2#(理论值 1.241)	3#(理论值 1.978)		
5 mL 硝酸+3 mL 硫酸+ 3 mL 过氧化氢	大部分未消解	0.482	0.886	1.626	30	不可行
5 mL 硝酸+5 mL 硫酸+ 3 mL 过氧化氢	大部分未消解	0.505	0.982	1.837	30	不可行
10 mL 硝酸+5 mL 硫酸 +5 mL 过氧化氢	少量未消解	0.549	1.054	1.965	20	不可行
10 mL 硝酸+10 mL 硫酸 +5 mL 过氧化氢	完全消解	0.578	1.239	1.975	20	可行,用时长
15 mL 硝酸+10 mL 硫酸 +5 mL 过氧化氢	完全消解	0.586	1.244	1.980	15	可行,用时短
15 mL 硝酸+15 mL 硫酸 +5 mL 过氧化氢	完全消解	0.582	1.248	1.982	15	可行,用时短,酸用 量较多
20 mL 硝酸+15 mL 硫酸 +15 mL 过氧化氢	完全消解	0.588	1.246	1.979	15	可行,用时短,酸用 量较多

2.4 共存元素干扰

根据 2.1 中含铬污泥的组成成分及含量,考察含铬污泥中共存元素铬、钙、硫、铁、铝对待测元素氯的检测结果是否造成干扰,分别向已知含量的 2 个样品中加入不同含量的铬、钙、硫、铁、铝标准溶液,测

定氯离子的实际含量,结果见表 4。由表 4 结果可知:随着铬元素含量的增加,氯离子的测定结果明显偏低,说明共存元素铬对待测元素的测定产生负干扰,本方法中加入氢氧化钠溶液产生氢氧化铬沉淀,过滤,以消除铬带来的干扰。

表 4 共存元素对氯离子测定结果的影响

Tab. 4 Effect of coexisting elements on determination results of Cl^- to be measured

共存元素		对氯离子测量的干扰				
元素	含量 $\rho/\%$	理论值 0.10%	理论值 0.50%	理论值 1.00%	理论值 2.00%	理论值 5.00%
Cr	15.00	0.099	0.475	0.982	1.750	4.530
	25.00	0.099	0.466	0.977	1.630	4.250
Ca	15.00	0.103	0.493	1.050	1.990	5.040
	25.00	0.104	0.505	0.996	2.020	4.960
S	2.00	0.098	0.504	0.996	2.040	4.950
	5.00	0.102	0.495	1.040	1.960	5.010
Fe	5.00	0.104	0.502	1.030	2.050	4.960
	10.00	0.100	0.498	1.020	1.970	5.980
Al	2.00	0.100	0.497	0.998	1.940	5.050
	5.00	0.103	0.504	0.995	2.020	4.940

2.5 检出限

按 1.4 的实验方法,对 10 个空白溶液进行连续测定,以测定结果标准偏差的 3 倍作为方法的检出限,检测限的 5 倍作为方法的测定下限,结果可知:10 次测定结果的标准偏差为 0.0007%,方法的检出

限为 0.0022%,测定下限为 0.0110%。

2.6 精密度试验

按照本文实验方法,现场随机取 3 个不同批次(编号为样 1#、样 2#、样 3#)的含铬污泥样品,测定氯离子含量,每个样品平行测定 10 次,计算平均值和

相对标准偏差(RSD, $n=10$), 结果见表5, 以此来考察方法的精密度。由表5结果可知: 氯离子测定结

果的相对标准偏差为0.62%~1.15%, 小于2.00%, 结果满意。

表5 精密度试验结果($n=10$)

Tab.5 Precision test for the determination($n=10$)

样品号	测定值/%										平均值/%	RSD($n=10$)/%
1#	0.579	0.586	0.580	0.588	0.569	0.564	0.590	0.582	0.585	0.592	0.582	1.15
2#	1.241	1.248	1.244	1.238	1.235	1.251	1.255	1.234	1.227	1.260	1.243	0.83
3#	1.985	1.972	1.988	1.979	1.967	1.998	1.966	1.975	1.963	1.995	1.979	0.62

2.7 准确度试验

因冷轧含铬污泥无相关标准样品, 故采用加标回收试验来验证方法的准确性。按照本文实验方法, 现场随机取2个不同批次(编号为4#、5#样品)的

含铬污泥样品, 分别进行3个浓度的加标回收试验, 结果见表6, 以此来考察方法的准确度。由表6结果可知: 氯离子的加标回收率在98.30%~101.70%之间, 结果满意。

表6 加标回收试验结果

Tab.6 Recovery test for the determination

样品号	本底值/%	加标量/%	测得总量/%	回收率/%
4#	1.472	1.00	2.455	98.30
		1.50	2.968	99.73
		2.00	3.453	99.05
5#	0.858	0.50	1.364	101.20
		1.00	1.875	101.70
		1.50	2.341	98.87

2.8 比对试验

分别采用本文建立的电位滴定法和容量法^[21]测定已知浓度的氯标液(氯离子含量为1.00%、1.50%、2.50%), 结果见表7。由表7结果可知: 2种方法的检测结果基本一致, 说明本方法具有可行性。

表7 两种方法比对结果

Tab.7 Test results of two methods

氯标液含量/%	检测结果	
	电位滴定法/%	容量法/%
1.00	1.03	1.02
1.50	1.47	1.48
2.50	2.51	2.49

3 结语

本实验用电位滴定法测定冷轧污泥中氯离子含量。样品经高温灼烧除去有机物, 酸消解无机不溶物, 有效除去各类难溶物对电位滴定的干扰, 通过加入氢氧化钠生成三价铬沉淀, 以消除共存元素铬对氯离子检测的干扰。比对了本方法与传统容量法的测定结果, 结果基本一致, 证明本方法具有可行性,

且操作简单、快速, 可广泛应用于生产现场与相关实验室的日常检测中。

参考文献

- [1] 武宏毅, 张怡, 刘杨茜雅, 等. 含铬污泥处理及其资源化利用技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(5): 1395-1402.
- [2] 王伟杰, 金会心, 张延玲, 等. 含铬固废的资源化处理及循环利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022, 10(5): 64-70.
- [3] 高天锐, 蓝卓越, 吕晋芳, 等. 电镀污泥中有价金属综合回收技术研究现状[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(11): 42-47.
- [4] 郭宇晨, 刘庆林, 蒋金洋, 等. 含铬污泥资源化方法研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(2): 575-584.
- [5] 张政, 张浩峰, 黄凯华, 等. 含铬电镀污泥碱性氧化浸出试验[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(9): 68-75.
- [6] 杨东海, 华煜, 武博然, 等. 双碳背景下有机固废资源化处置技术发展思考[J]. 环境工程, 2022, 40(12): 1-8, 36.
- [7] 张垒, 刘尚超, 张道权, 等. 烧结炼铁协同处置含铬污泥

- 的应用研究[J]. 烧结球团, 2018, 43(5): 61-64.
- [8] 肖朝忠, 汪晶, 叶传勇. 酒钢不锈钢除尘灰生产含铬烧结矿试验[J]. 现代矿业, 2019, 35(1): 132-133, 172.
- [9] Guo Y, Li H Y, Shen S, et al. A novel process of comprehensive resource utilization of hazardous chromium sludge progressive recovery of Si, V, Fe and Cr[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405(5): 1-10.
- [10] 霍建梅. 混凝土材料性能检测及其影响因素[J]. 江苏建材, 2024(1): 47-48.
- [11] 赵汝英, 祝雯, 张硕, 等. 影响混凝土水溶性氯离子含量测试值的因素分析[J]. 广东建材, 2020, 36(10): 9-13.
- [12] 杨杨, 周庭, 梁晓琳. 氯元素在烧结系统影响及应对措施[J]. 中国金属通报, 2022(3): 7-9.
- [13] 蒋心泰, 鲁逢霖, 施煌禹, 等. 酒钢铁前系统氯元素迁移行为[J]. 钢铁, 2023, 58(6): 53-60.
- [14] 欧彦楠, 谢英豪, 余海军, 等. 比浊法测定镍钴铝酸锂中氯离子[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(2): 235-237.
- [15] 刘林, 龚厚亮, 仲利, 等. 超声波加速溶解-硝酸银比浊法测定海绵钛中氯[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 78-82.
- [16] 吕长宽, 唐碧玉, 吴琼, 等. 超声提取-离子色谱法测定钨尾矿中水溶性氟氯和硫酸根[J]. 冶金分析, 2023, 43(3): 21-26.
- [17] 李冰茹, 高冲, 李杨, 等. 水浴提取-正己烷净化-离子色谱法测定三七中氯离子的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(2): 210-214.
- [18] 刘朵, 何积铨. 电位滴定法测定铁质文物除氯碱液中氯离子含量[J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1301-1303.
- [19] 丰瑛, 田涛. 电位滴定法的混凝土氯化物含量测定[J]. 当代化工, 2016, 45(7): 1546-1548.
- [20] 唐冬梅, 马兵兵, 肖飞, 等. 微波消解-硝酸银电位滴定法测定氧化铝和氢氧化铝中氯[J]. 冶金分析, 2023, 43(12): 92-96.
- [21] 王晓红, 李建. 电位滴定法测定酸性镀锌溶液中氯化锌浓度[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(8): 21-25.
- [22] 冯开文. 实用电镀溶液分析方法手册[M]. 上海: 华东理工大学出版社有限公司, 2011.