氯化物测定方法

氯　化　物

氯化物（Cl^-）是水和废水中一种常见的无机阴离子。几乎所有的天然水中都有氯离子存在，它的含量范围变化很大。在河流、湖泊、沼泽地区，氯离子含量一般较低，而在海水、盐湖及某些地下水中，含量可高达数十克/升。在人类的生存活动中，氯化物有很重要的生理作用及工业用途。正因为如此，在生活污水和工业废水中，均含有相当数量的氯离子。

若饮水中氯离子含量达到 250mg/L，相应的阳离子为钠时，会感觉到咸味；水中氯化物含量高时，会损害金属管道和构筑物，并防碍植物的生长。

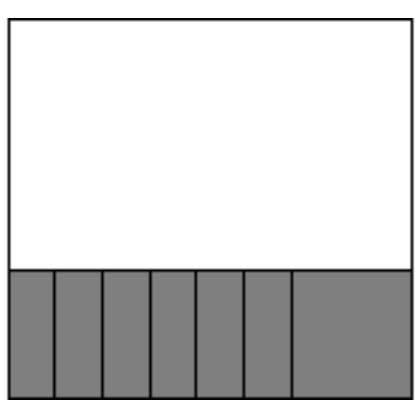
1.　方法的选择

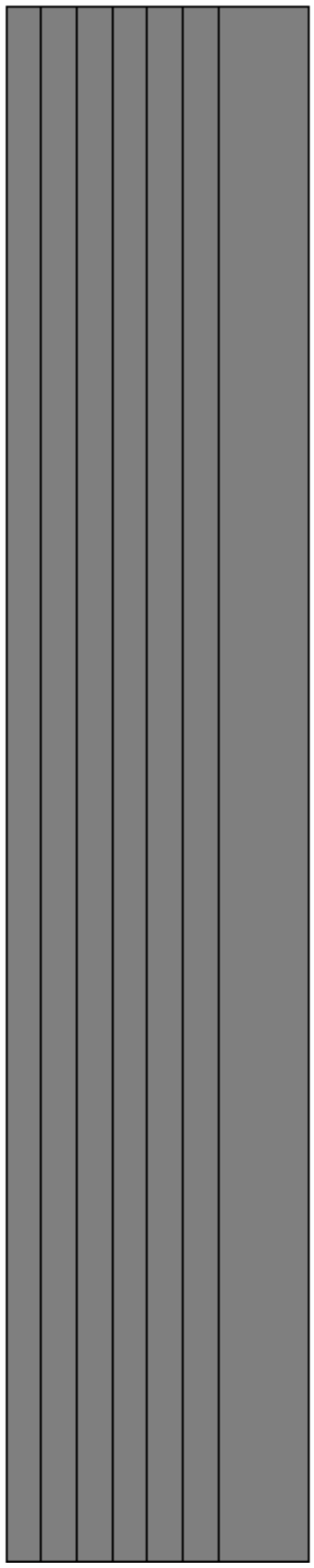
有四种通用的方法可供选择；（1）硝酸银滴定法；（2）硝酸汞滴定法；（3）电位滴定法；（4）离子色普法。（1）法和（2）法所需仪器设备简单，在许多方面类似，可以任意选用，适用于较清洁水。（2）法的终点比较易于判断；（3）法适用于带色或浑浊水样；(4)法能同时快速灵敏地测定包括氯化物在内的多种阴离子，具备仪器条件时可以选用。

2. 样品保存

要采集代表性水样，放在干净而化学性质稳定的玻璃瓶或聚乙烯瓶内。存放时不必加入特别的保存剂。

（一） 硝酸银滴定法





GB11896--89

概　　述

1．　方法原理

在中性或弱减性溶液中，以铬酸钾为指示剂，用硝酸银滴定氯化

物时，由于氯化银的溶解度小于铬酸银的溶解度，氯离子首先被完全沉淀后，铬酸银才以铬酸银形式沉淀出来，产生砖红色，指示氯离子滴定的终点。沉淀滴定反应如下：

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgC2\ Ag^{+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

铬酸根离子的浓度，与沉淀形成的迟早有关，必须加入足量的指示剂 。且由于有稍过量的硝酸银与铬酸钾形成铬酸银沉淀的终点较难判断，所以需要以蒸馏水作空白滴定，以作对照判断（使终点色调一致）。

2． 干扰及消除

饮用水中含有的各种物质在通常的数量下不发生干扰。溴化物、碘化物和氰化物均能与氯化物相同的反应。

硫化物、硫代硫酸盐和亚硫酸盐干扰测定，可用过氧化氢处理予以消除。正磷酸盐含量超过 25 mg/L 时发生干扰：铁含量超过 10 mg/L 时使终点模糊，可用对苯二酚还原成亚铁消除干扰；少量有机物的干扰可用高锰酸钾处理消除。

废水中有机物含量高或色度大，难以辨别滴定终点时，用 600℃灼烧灰化法预处理废水样，效果最好，但操作手续烦琐。一般情况下尽量采用加入氢氧化铝进行沉降过滤法去除干扰。

3． 方法的适用范围

本法适用于天然水中氯化物测定，也适用于经过适当稀释的高矿化废水（咸水、海水等）及经过各种预处理的生活污水和工业废

水。

本法适用的浓度范围为 10~500 mg/L。高于此范围的样品，经稀释后可以扩大其适用范围，低于 10 mg/L的样品，滴定终点不易掌握，建议采用硝酸汞滴定法。

曾选取有代表性江、河、湖、库水样检验本法对地表水的适用性。13 个样品测定结果统计表明，氯离子浓度范围 2~290 mg/L 时，相对标准偏差为 0~3.18%；加标回收率为 96.6~102%。

仪　　器

（1） 锥形瓶：250ml。

（2） 棕色酸式滴定管：50 ml 。

试　　剂

（1） 氯化钠标准溶液（NaCl=0.0141mol/L ）；将氯化钠置于坩埚内，在 500~600℃加热 40~50min。冷却后称取 8.2400g 溶于蒸馏水，置 1000 ml 容量瓶中，用水稀释置至标线。吸取 10. 0 ml，用水定溶至 100 ml ，此溶液每毫升含 0.500 mg 氯化物（CL^-）。

（2） 硝酸银标准溶液（$AgNO_3$≈0.0141 mol/L ）：称取 2.395 g 硝酸银，溶于蒸馏水并稀释至 1000 ml ，贮存于棕色瓶中。用氯化钠标准溶液标定其准确浓度，步骤如下：

吸取 25. 0 ml 氯化钠标准溶液置 250 ml 锥形瓶中，加水 25 ml。另取一锥形瓶，吸取 50 ml 水作空白。各加入 1 ml 铬酸钾指示剂，在不断摇动下用硝酸银标准溶液滴定，至砖红色沉淀刚刚出

现。

（3） 铬酸钾指示液：称取 5 g 铬酸钾溶于少量水中，滴加上述硝酸银至有红色沉淀生成，摇匀。静置 12 小时，然后过滤并用水将滤液稀释至 100 ml 。

（4） 酚酞指示液：称取 0.5 g 酚酞，溶于 50 ml 95%乙醇中，加入 50 ml 水，再滴加 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液使溶液呈现微红色。

（5） 硫酸溶液（1/2H_2SO_4）：0.05 mol/L 。

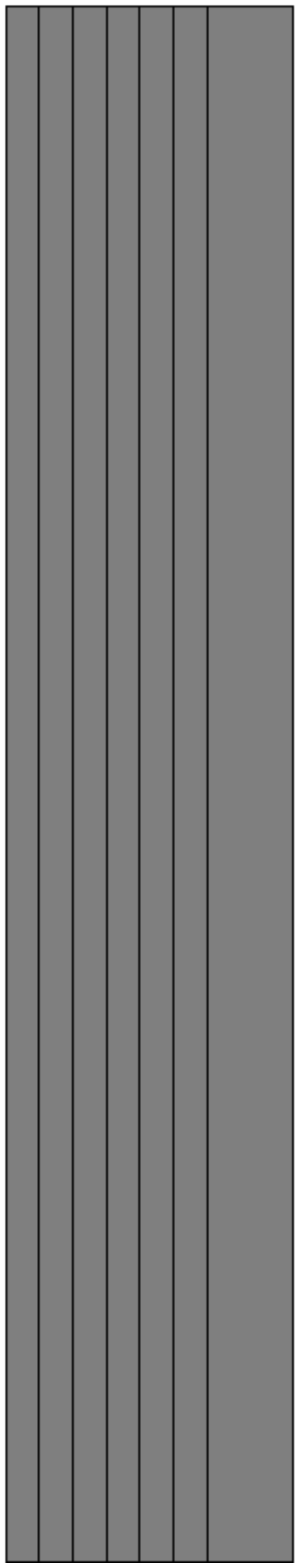
（6） 0.2%（m/V）氢氧化钠溶液：称取 0.2 g 氢氧化钠，溶于水中并稀释至 100 ml 。

（7）氢氧化铝悬浮液：溶解 125 g 硫酸铝钾〔$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕或硫酸铝铵〔$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕于 1L 蒸馏水中，加热至 60℃，然后边搅拌边缓缓加入 55 ml 氨水。放置约 1 小时后，移至一个大瓶中，用倾斜法反复洗涤沉淀物，直到洗滤液不含氯离子为止。加热至悬浮液体积为 1L。

（8） 30%过氧化氢（H_2O_2）。

（9） 高锰酸钾。





（10） 95%乙醇。

步　　骤

1. 样品预处理

若无以下各种干扰，此预处理步骤可省略。

（1） 如水样带有颜色，则取 150 ml 水样，置于 250 ml 锥形瓶

内，或取适当的水样稀释至 150 ml。加入 2 ml 氢氧化铝悬浮液，振荡过滤，弃去最初滤出的 20 ml 。

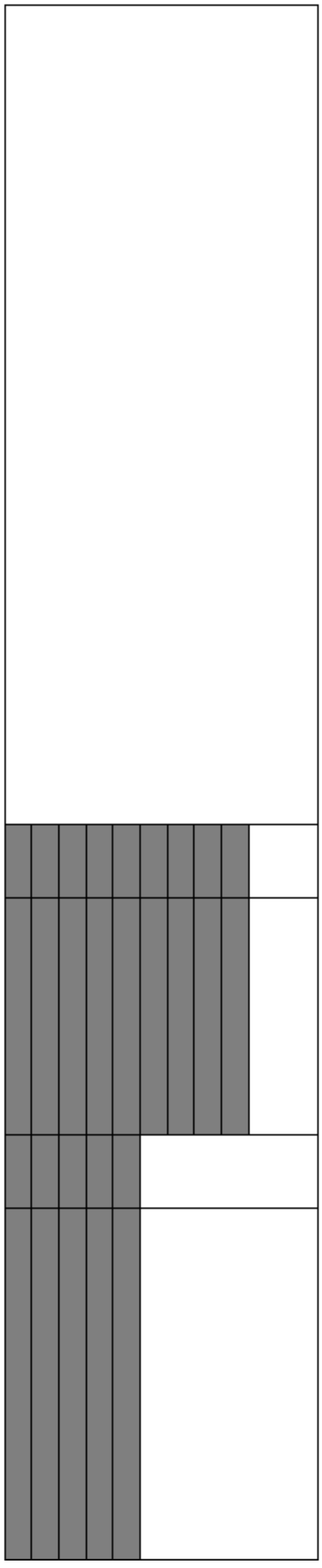
（2） 如果水样有机物含量高或色度大，用（1）法不能消除其影响时，可采用蒸干后灰化法预处理。取适量废水样于坩埚内，调节 pH至 8~9，在水浴上蒸干，置于马福炉中在 600℃灼烧 1 小时，取出冷却后，加 10 ml 水使溶解，移入 250 ml 锥形瓶，调节 pH至 7 左右，稀释至 50 ml 。

（3） 如果水样中含有硫化物、亚硫酸盐或硫代硫酸盐，则加氢氧化钠溶液将水调节至中性或弱减性，加入 1 ml 30%过氧化氢，摇匀。1 分钟后，加热至 70~80℃，以除去过量的过氧化氢。

（4） 如果水样的高锰酸钾指数超过 15 mg/L，可加入少量高锰酸钾晶体，煮沸。加入数滴乙醇以除过多余的高锰酸钾，再进行过滤。

2． 样品测定

（1） 取 50 ml 水样或经过处理的水样（若氯化物含量高，可取适量水样用水稀释至 50 ml ）置于锥形瓶中，另取一锥形瓶加入 50 ml 水作空白。



2） 如水样的pH值在6.5~10.5范围时，可直接滴定，超出此范围的水样应以酚酞作指示剂，用 0.05 mol/L 硫酸溶液或0.2%氢氧化钠溶液调节至pH为8.0左右。

（3） 加入1 ml 铬酸钾溶液，用硝酸银标准溶液滴定至砖红色沉淀刚刚出现即为终点。同时作空白滴定。

计算

氯化物（Cl ，mg/L）=

式中，V_1—蒸馏水消耗硝酸银标准溶液体积（ml）；

V_2—水样消耗硝酸银标准溶液体积（ml）；

M —硝酸银标准溶液浓度（mol/L）；

V —水样体积（ml）；

35.45—氯离子（Cl^-）摩尔质量（g/ mol ）。

精密度和准确度

氯化物浓度为88.29 mg/L的标准混合样品，经6个实验室分析，室内相对标准偏差为0.27%；室间相对标准偏差为1.24%；相对误差为0.57%；加标回收率为100.2±0.32%。

注意事项

（1） 本法滴定不能在酸性溶液中进行。在酸性介质中CrO_4^{2-}按下式反应而使浓度大大降低，影响等当点时Ag_2CrO_4沉淀的生成。

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2HCrO_4^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 2HO_2$$

本法也不能在强碱性介质中进行因为，Ag^+将形成Ag_2O沉淀。

pH范围为6.5~10.5，测定时应注意调节。

（2）铬酸钾溶液的浓度影响终点到达的迟早。在50~100 ml滴定液中加入5%（m/V）铬酸钾溶液1 ml，使（CrO_4^{2-}）为2.6′10^{-3}到5.2′10^{-3} mol/L

。在滴定终点时，硝酸银加入量略过终点，误不超0.1，可用空白测定消除

（3对于矿化度很高的咸水或海水的测定可采用下述方法扩其测定范围①提高硝酸银标准溶液的浓度至每毫升标准溶液可作

氯化物

②对样品进行稀释，稀释度可参考下表。

高矿化度样品稀释度

比重（g/ ml ） 稀释度 相当取样量（ml）

1.000~1.010 不稀释，取 50 ml 滴定 50 1.010~1.025 不稀释，取 50 ml 滴定 25

1.025~1.050 25 ml 稀释至 100 ml，取 50 ml

12.5 1.025~1.090 25 ml 稀释至 100 ml，取 25 ml

6.25 1.090~1.120 25 ml 稀释至 500 ml，取 25 ml

1.25 1.120~1.150

25 ml 稀释至 1000 ml，取 25 ml

0.625

（二） 硝酸汞滴定法

概 述

1． 方法原理

酸化了的样品（pH=3.0—3.5）以硝酸汞进行滴定时，与氯化物生成难离解的氯化汞。滴定至终点时，过量的汞离子与二苯卡巴腙生成蓝紫色的二苯卡巴腙的汞络合物指示终点。

2． 干扰及消除

饮用水中的各种物质在通常的浓度下不发生干扰；溴化物和碘化物象氯化物一样被滴定；铬酸盐、高铁和亚硫酸盐离子含量超

10 mg/L时，对滴定有干扰的；锌、铅、溴、亚铁及三价铬离子的存在，对滴定终点的色度有影响，但它们即使含量高达100 mg/L时，也不致影响准确度；铜的允许限为50 mg/L；硫化物有干扰；季胺盐达1~2 mg/L 时有干扰；深的色度形成干扰。

所述重金属离子含量在100 mg/L 时，对滴定终点颜色的影响，应由操作人员配制相应的标准溶液，通过实验掌握终点颜色变化情况，以消除其影响。还可于指示剂中加入一种背景色的子种绿染料，以改善终点变色的敏锐性。高铁及六价铬离子的干扰用对苯二酚还原消除；硫化物干扰用过氧化氢消除。

3. 方法的适用范围

本法适用于天然水中氯化物的测定及经过预处理后，能消除干扰的其他类型的废水。本法适用的浓度范围为2.5~500 mg/L 。

曾选取有代表性的江、河、湖、库水样检验本法对地表水的适用性。13个样品测定结果统计表明，氯离子浓度范围2~290 mg/L时，相对标准偏差为0.03~3.37%；加标回收率为86~102.3%。

仪　　器

（1） 锥形瓶：250 ml。

（2） 微量滴定管：1 ml，5 ml。

试　　剂

（1） 氯化钠标准溶液（NaCl=0.0250 mol/L）：称取经过600℃灼烧1小时的氯化钠1.4613g 溶于蒸馏水中，移入1000 ml容量

（２） 氯化钠标准溶液（NaCl=0.0141 mol/L ）：见硝酸银法。

（３） 硝酸汞标准溶液〔1/2Hg（NO_3）$_2$=0.025mol/L 〕：溶解 4.283 g 硝酸汞〔Hg（NO_3）$_2$·H_2O〕于 50 ml 用 0.5 ml 浓硝酸酸化了的蒸馏水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至标线。必要时过滤，按操作步骤 2. 以 0.0250 mol/L 氯化钠标准溶液标定之。贮存于棕色瓶中。

（４） 硝酸汞标准溶液〔1/2Hg（NO_3）$_2$=0.0141mol/L 〕：溶解 2.42 g 硝酸汞〔Hg(NO）$_2$·H_2O〕于 25 ml 用 0.25 ml 浓硝酸酸化了的蒸馏水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至标线。必要时过滤，按操作步骤 2. 以 0.0141 mol/L 氯化钠标准溶液标定之。贮存于棕色瓶中。

（５） 混合指示液：溶解 0.5 g 结晶二苯卡巴腙和 0.05 g 溴酚蓝粉末于 75 ml 95%乙醇稀释至 100 ml。贮存于棕色瓶中，可保存 6 个月。

（６） 3%硝酸溶液。

（７） 1%（m/V）氢氧化钠溶液。

（８） 30%过氧化氢。

（９） 1%（m/V）对苯二酚溶液：溶解 1 g 对苯二酚水中，用水稀释至 100 ml 。

步　　骤

．　样品预处理

如无以下各种干扰，此步骤可省去。

（1）若水样含有硫化物或颜色,则按硝酸银滴定法处理水样。

（2） 若水样含有高铁离子或铬酸盐离子，可加入 2 ml 新配制的对苯二酚溶液。

2．　样品测定

（1） 取 50 ml 水样或经过预处理的水样置于锥形瓶中，另取一锥形瓶加入 50 ml 蒸馏水作空白试验。

（2） 加 5~10 滴混合指示液，摇匀。

（3） 若试样呈兰色或红色，则滴加 3%硝酸溶液直到溶液转变为黄色后，再多加 1 ml。

（4） 若试样加指示液后立即出现黄色，则滴加 1%氢氧化钠溶液至溶液变为兰色后，逐滴加入硝酸溶液，按上述（3）法调节酸度。

（5）用 0.025 mol/L 硝酸汞标准溶液滴定至蓝紫色即为终点。若氯化物浓度小于 2.5 mg/L ，则改用 0.0141 mol/L 硝酸汞标准溶液滴定，并使用容量为 1 ml 的微量滴定管进行。若氯化物浓度小于 0.1 mg/L ，则取适量水样浓缩至大于 2.5 mg/L 后滴定。用同法滴定一个蒸馏水空白。

计　　算

氯化物（Cl^-，mg/L）=

式中，V_1—蒸馏水消耗硝酸汞标准溶液体积（ml）;

—水样消耗硝酸汞标准溶液体积 m)

—硝酸汞标准溶液浓度 mol/ ）

V —水样体积（ml)；

35.45—氯离子（Cl^-）摩尔质量（g/ mol ）。

精密度和准确度

氯化物浓度为 88.29 mg/L的标准混合样品，经 5 个实验室分析，室内相对标准偏差为 0.04%；室间相对标准偏差为 1.02%；相对误差为 0.43%；加标回收率为 100.6±0.47%。

注意事项

（1） 应严格掌握 pH值，酸度过大，硝酸汞络合氯离子的能力下降，使测定结果偏高；反之，在溶液中尚有较多氯离子时即生成有色络合物，又会使结果偏低。为此，必须严格并仔细调节 pH3.0~3.5 。由于硝酸汞标准溶液 pH较低，因此滴定液的加入量最好不超过 5 ml 。

（2） 按氯化物浓度范围选用硝酸汞标准溶液浓度，以便控制滴定量并扩大测定浓度范围。按下表执行。

标准溶液选择范围值

氯化物浓度（mg/L） 硝酸汞浓度（mol/L）

≥20 0.141 20~5.0 0.025 5.0~2.5

0.0141 <0.1（浓缩至 2.5） 0.0141

（三） 电位滴定法

概　　述

1．　方法原理

电位滴定法测定氯化物，是以氯电极为指示电极，以玻璃电极或双液接参比电极为参比，用硝酸银标准溶液滴定，用伏特计测定两电极之间的电位变化。在恒定地加入小量硝酸银的过程中，电位变化最大时仪器的读数即为滴定终点。

2．　干扰及消除

溴化物、碘化物能与银离子形成溶解度很小的物质，干扰测定；氰化物为电极干扰物质；高铁氰化物会使结果偏高；高铁的含量如果显著地高于氯化物也引起干扰；六价铬应预先使还原为三价，或者预先去除。重金属、钙、镁、铝、二价铁、铬、HPO_4^{2-}、SO_4^{2-}等均不干扰测定。硫化物、硫代硫酸盐和亚硫酸盐等的干扰可用过氧化氢处理予以消除。Br^-、I^-的干扰，可用加入定量特制的Ag粉末，或者从测得得总卤量中扣除Br^-、I^-的含量的方法消除。

3．　方法的适用范围

本方法可用于测定地表水、地下水和工业废水中氯化物。水样有颜色、浑浊均不影响测定。温度影响电极电位和电离平衡，需注意调节仪器的温度补偿装置，使标准溶液与水样的温度一致。方法的检测下限可达 10^{-4} mol/L Cl^-（即 3.45 mg/L Cl^-）.

仪　　器

（1） 指示电极：银—氯化银电极或者氯离子选择性电极。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/178040067117006137