

水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

Water quality—Determination of chloride—
Silver nitrate titration method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了水中氯化物浓度的硝酸银滴定法。

本标准适用于天然水中氯化物的测定,也适用于经过适当稀释的高矿化度水如咸水、海水等,以及经过预处理除去干扰物的生活污水或工业废水。

本标准适用的浓度范围为 10~500 mg/L 的氯化物。高于此范围的水样经稀释后可以扩大其测定范围。

溴化物、碘化物和氰化物能与氯化物一起被滴定。正磷酸盐及聚磷酸盐分别超过 250 mg/L 及 25 mg/L 时有干扰。铁含量超过 10 mg/L 时使终点不明显。

2 原理

在中性至弱碱性范围内(pH6.5~10.5),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出来后,然后铬酸盐以铬酸银的形式被沉淀,产生砖红色,指示滴定终点到达。该沉淀滴定的反应如下:



3 试剂

分析中仅使用分析纯试剂及蒸馏水或去离子水。

3.1 高锰酸钾, $C(1/5 \text{KMnO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

3.2 过氧化氢(H_2O_2), 30%。

3.3 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 95%。

3.4 硫酸溶液, $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

3.5 氢氧化钠溶液, $C(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

3.6 氢氧化铝悬浮液:溶解 125 g 硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)于 1 L 蒸馏水中,加热至 60℃,然后边搅拌边缓缓加入 55 mL 浓氨水放置约 1 h 后,移至大瓶中,用倾泻法反复洗涤沉淀物,直到洗出液不含氯离子为止。用水稀至约为 300 mL。

3.7 氯化钠标准溶液, $C(\text{NaCl}) = 0.0141 \text{ mol/L}$,相当于 500 mg/L 氯化物含量:将氯化钠(NaCl)置于瓷坩埚内,在 500~600℃ 下灼烧 40~50 min。在干燥器中冷却后称取 8.240 0 g,溶于蒸馏水中,在容量瓶中稀释至 1 000 mL。用吸管吸取 10.0 mL,在容量瓶中准确稀释至 100 mL。

1.00 mL 此标准溶液含 0.50 mg 氯化物(Cl^-)。

3.8 硝酸银标准溶液, $C(\text{AgNO}_3) = 0.0141 \text{ mol/L}$; 称取 2.3950 g 于 105℃ 烘半小时的硝酸银(AgNO_3), 溶于蒸馏水中, 在容量瓶中稀释至 1 000 mL, 贮于棕色瓶中。

用氯化钠标准溶液(3.7)标定其浓度:

用吸管准确吸取 25.00 mL 氯化钠标准溶液(3.7)于 250 mL 锥形瓶中, 加蒸馏水 25 mL。另取一锥形瓶, 量取蒸馏水 50 mL 作空白。各加入 1 mL 铬酸钾溶液(3.9), 在不断的摇动下用硝酸银标准溶液滴定至砖红色沉淀刚刚出现为终点。计算每毫升硝酸银溶液所相当的氯化物量, 然后校正其浓度, 再作最后标定。

1.00 mL 此标准溶液相当于 0.50 mg 氯化物(Cl^-)。

3.9 铬酸钾溶液: 50 g/L; 称取 5 g 铬酸钾(K_2CrO_4)溶于少量蒸馏水中, 滴加硝酸银溶液(3.8)至有红色沉淀生成。摇匀, 静置 12 h, 然后过滤并用蒸馏水将滤液稀释至 100 mL。

3.10 酚酞指示剂溶液: 称取 0.5 g 酚酞溶于 50 mL 95% 乙醇(3.3)中。加入 50 mL 蒸馏水, 再滴加 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液(3.5)使呈微红色。

4 仪器

- 4.1 锥形瓶, 250 mL。
- 4.2 滴定管, 25 mL, 棕色。
- 4.3 吸管, 50 mL, 25 mL。

5 样品

采集代表性水样, 放在干净且化学性质稳定的玻璃瓶或聚乙烯瓶内。保存时不必加入特别的防腐剂。

6 分析步骤

6.1 干扰的排除

若无以下各种干扰, 此节可省去。

6.1.1 如水样浑浊及带有颜色, 则取 150 mL 或取适量水样稀释至 150 mL, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 2 mL 氢氧化铝悬浮液(3.6), 振荡过滤, 弃去最初滤下的 20 mL, 用干的清洁锥形瓶接取滤液备用。

6.1.2 如果有机物含量高或色度高, 可用茂福炉灰化法预先处理水样。取适量废水样于瓷蒸发皿中, 调节 pH 值至 8~9, 置水浴上蒸干, 然后放入茂福炉中在 600℃ 下灼烧 1 h, 取出冷却后, 加 10 mL 蒸馏水, 移入 250 mL 锥形瓶中, 并用蒸馏水清洗三次, 一并转入锥形瓶中, 调节 pH 值到 7 左右, 稀释至 50 mL。

6.1.3 由有机质而产生的较轻色度, 可以加入 0.01 mol/L 高锰酸钾(3.1) 2 mL, 煮沸。再滴加乙醇(3.3)以除去多余的高锰酸钾至水样退色, 过滤, 滤液贮于锥形瓶中备用。

6.1.4 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(3.5)将水样调至中性或弱碱性, 加入 1 mL 30% 过氧化氢(3.2), 摇匀。一分钟后加热至 70~80℃, 以除去过量的过氧化氢。

6.2 测定

6.2.1 用吸管吸取 50 mL 水样或经过预处理的水样(若氯化物含量高, 可取适量水样用蒸馏水稀释至 50 mL), 置于锥形瓶中。另取一锥形瓶加入 50 mL 蒸馏水作空白试验。

6.2.2 如水样 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, 用稀硫酸(3.4)或氢氧化钠的溶液(3.5)调节至红色刚刚退去。

6.2.3 加入 1 mL 铬酸钾(3.9)溶液¹⁾, 用硝酸银标准溶液(3.8)滴定至砖红色沉淀刚刚出现即为滴定终点。

同法作空白滴定。

注：1) 铬酸钾在水样中的浓度影响终点到达的迟早，在 50~100 mL 滴定液中加入 1 mL 5% 铬酸钾溶液，使 CrO_4 浓度为 $2.6 \times 10^{-3} \sim 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。在滴定终点时，硝酸银加入量略过终点，可用空白测定值消除。

7 结果的表示

氯化物含量 C (mg/L) 按下式计算：

$$C = \frac{(V_2 - V_1) \times M \times 35.45 \times 1000}{V}$$

式中： V_1 —— 蒸馏水消耗硝酸银标准溶液量，mL；

V_2 —— 试样消耗硝酸银标准溶液量，mL；

M —— 硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V —— 试样体积，mL。

8 精密度和准确度

6 个实验室测定含氯化物 88.29 mg/L 的标准混合样品结果(1987 年 1 月)如下：

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差 0.27%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差 1.2%。

8.3 准确度

相对误差 0.57%。

加标回收率 $100.21 \pm 0.32\%$ 。

附录 A
矿化度很高的咸水和海水的测定
(补充件)

A1 对于矿化度很高的咸水或海水的测定,可采取下述方法扩大其测定范围¹⁾:

- a. 提高硝酸银标准溶液的浓度到 1 mL 标准溶液相当于 2~5mg 氯化物。
- b. 对样品进行稀释,稀释度可参考表 1:

表 1 高矿化度样品稀释度

比 重	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 25 mL 滴定	25
1.025~1.050	25 mL 稀释至 100 mL, 取 50 mL	12.5
1.050~1.090	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 1 000 mL, 取 25 mL	0.625

注: 1) 此范围值摘自 Annual Book of ASTM Standards, Designation D4458-85。

附加说明:

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由水电部水质试验研究中心负责起草。

本标准主要起草人鲁光四。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。