

文章编号: 1674-9057(2011)04-0586-05

# 沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量

刘顺珍, 张丽霞, 黄燕敏

(广西师范学院 化学与生命科学学院, 南宁 530001)

**摘要:** 采用沉淀电导滴定法, 用硝酸银标准溶液滴定水样中氯离子的含量, 利用单因素法设计实验, 研究了pH值、水样体积、滴定剂浓度、搅拌强度、滴定剂滴加速度、干扰离子等因素的影响。结果表明, 在充分搅拌和用硝酸作为掩蔽剂、保持pH=2~7的酸度条件下, 用0.1 mol/L的AgNO<sub>3</sub>标准溶液作为滴定剂, 可以快速准确地测定水中氯离子含量。采用该方法分析了自来水、雨水、河水、山泉水、井水和锅炉水等不同水样中的氯离子含量, 结果令人满意。

**关键词:** 沉淀; 电导滴定法; 水质分析; 氯离子

**中图分类号:** O655.24; O657.11

**文献标志码:** A

水质分析中, 氯离子含量的测定是一项基本内容。水中氯离子含量的高低对水使用性能的影响越来越引起人们的关注<sup>[1]</sup>, 它不但是评价锅炉给水、炉水、循环冷却水、蒸汽品质的主要指标, 也是防止锅炉汽水和金属腐蚀的重要指标。不同的企业对水中氯离子含量要求有不同的标准, 正确选择测定方法是科学准确检测的关键。

氯离子的检测方法很多, 包括: 分光光度法<sup>[2]</sup>、原子吸收法<sup>[3-4]</sup>、离子选择电极法<sup>[5-6]</sup>、比浊法<sup>[7]</sup>、自动电位滴定法<sup>[8]</sup>、莫尔法<sup>[9]</sup>等。电导滴定法是一种用途广泛的分析方法<sup>[10-15]</sup>, 是将滴定与电导测定相结合, 利用滴定过程中系统电导率的变化转折指示滴定终点。由于滴定过程中溶液的电导率发生变化, 化学计量点会发生突跃, 通过作图判断出滴定的终点。电导滴定可用于酸碱中和、生成沉淀、氧化还原等各类滴定反应。本文采用沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量, 并对实验条件进行了探讨。采用本方法和莫尔法对比分析了自来水、河水、雨水、山泉水、井水和锅炉水中氯离子的含量。实验结果表明, 与传统的莫尔法比较, 该方法测量准确度较高、检测极限较低、检测范围较广, 具有一定的推广价值。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

电导滴定法是根据滴定过程中溶液电导率的变化来确定滴定终点的一种容量分析方法。在电导率滴定过程中, 滴定剂与溶液中被测离子生成水、沉淀、难离解的化合物, 使溶液的电导率发生变化, 而在等当点时滴定曲线出现转折点, 指示滴定终点<sup>[16]</sup>。

### 1.2 仪器与药品

仪器: (美国奥立龙 310c-01) 电导率仪; EMZ-13A 型小型磁力搅拌器; 20 mL 棕色滴定管; 5 mL 棕色微量滴定管; 50 mL 移液管, 刻度吸量管 (2、1 mL); 棕色微量注射器 (250、500、1 000  $\mu$ L)。

药品: 硝酸银 (GR)、硫酸钠 (AR)、磷酸钾 (AR)、碳酸钠 (AR)、亚硫酸钠 (AR)、氯化钠 (GR)、草酸钠 (AR)、硝酸 (AR)、铬酸钾 (AR) 和氢氧化钠 (AR)。

### 1.3 溶液的配制

氯离子储备液 (1 mg/mL) 的配制: 准确称取 1.648 5 g 在 105  $^{\circ}$ C 下干燥 2 h 的基准氯化钠, 溶于少量的水中, 定容至 1 L, 摇匀后在室温下放置。

收稿日期: 2011-04-22

基金项目: 广西自然科学基金项目 (2010GXNSFA0130520)

作者简介: 刘顺珍 (1966—), 女, 实验师, 分析化学专业, liushunzhen1966@126.com。

引文格式: 刘顺珍, 张丽霞, 黄燕敏. 沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量[J]. 桂林理工大学学报, 2011, 31(4): 586-590.

模拟水样的配置: 用氯离子储备液、硫酸钠、磷酸钾、亚硫酸钠、草酸钠和碳酸钠, 配制氯离子浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、45.0、50.0 和 60.0 mg/L 的模拟水样。

滴定剂储备液 (0.100 0 mol/L) 的配制: 称取 8.493 5 g 基准硝酸银溶于去离子水, 转移到 500 mL 的容量瓶, 定容后存于棕色瓶中, 使用时稀释至所需的浓度。

用浓硝酸配制 0.1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$ ; 用铬酸钾配制 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  的指示剂。

#### 1.4 水样来源

雨水, 2011-03-06 收集于南宁市; 自来水, 2010-12-05 取自南宁市自来水厂; 城市河水, 2010-12-09 采于南宁市邕江; 乡间河水, 2010-12-07 采于广西全州县石塘镇青山大队绵烟家村; 井水, 2010-12-11 采于广西合浦县公馆镇坡滕大队排上村; 滨海山泉水, 2010-12-11 采于广西合浦县公馆镇坡滕大队排上村; 内陆山泉水, 2010-12-07 采于广西兴安县华江乡; 锅炉水, 2011-03-05 广西师范学院食堂锅炉。

#### 1.5 实验方法

沉淀电导滴定实验: 在烧杯中加入一定量的水样, 先加入 0.1 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  溶液调 pH 为 6 左右, 以屏蔽其他离子的干扰, 插入电导电极置于磁力搅拌器上, 然后用棕色微量注射器逐次加入不同体积的  $\text{AgNO}_3$  标准溶液, 用磁力搅拌器充分搅拌, 记录平衡后溶液的电导率值, 用电导率数值对加入标准液的体积作图, 即得沉淀电导率滴定曲线。从曲线上得出等当点时消耗  $\text{AgNO}_3$  标准溶液的体积  $V$ 。

莫尔法实验: (1) 用移液管移取一定量的水样置于干净的锥形瓶中。如果水样显中性, 可直接滴定, 否则用稀硝酸和氢氧化钠溶液调其 pH 使之成为中性。用移液管加入 1 mL 5%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  指示剂, 在不断振动下用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液滴定至溶液呈砖红色刚出现为终点, 记录消耗  $\text{AgNO}_3$  标准溶液的体积  $V_2$ 。

(2) 另取一锥形瓶用去离子水做空白实验, 记录消耗  $\text{AgNO}_3$  的体积  $V_1$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量可行性实验

首先用自来水和乡间河水考察了沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量的可行性。在烧杯中分别加入 50 mL 自来水、100 mL 的河水, 按沉淀电导滴定法对水样进行精密度和加标回收率实验, 结果见表 1~表 3。

用沉淀电导滴定法测定自来水中氯离子含量结果的标准偏差  $S$  是 0.142 4 mg/L, 相对标准偏差  $RSD$  为 0.69%; 测定河水中氯离子含量结果的标准偏差  $S$  是 0.052 7 mg/L, 相对标准偏差  $RSD$  为 0.92%。说明本方法的终点容易判断, 因而测得结果的重现性好。

回收率实验一般用来说明方法的可靠性, 对微量组分加标回收率要求在 90%~110%。从表 3 可见, 该方法测定自来水和河水的加标回收率都在 90%~110%, 说明本方法可靠性高, 系统误差小。

以上分析结果表明, 采用沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量是可行的。

表 1 自来水精密度的实验结果

Table 1 Measured data and calculation of tap water sample in refined experiment

	样品编号											平均值
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
$V(\text{AgNO}_3)/\mu\text{L}$	289	291	287	293	292	290	289	291	288	292	289	
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	20.49	20.63	20.34	20.77	20.70	20.56	20.49	20.63	20.42	20.70	20.49	20.57

表 2 河水精密度的实验结果

Table 2 Measured data and calculation of river water sample in refined experiment

	样品编号											平均值
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
$V(\text{AgNO}_3)/\mu\text{L}$	161	164	162	159	163	161	162	160	163	161	160	
$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	5.71	5.81	5.74	5.64	5.78	5.71	5.74	5.67	5.78	5.71	5.67	5.72

表3 水样回收率实验测得数据及计算结果

Table 3 Measured data and calculation results of water sample in recovery rate experiment

水样	Cl <sup>-</sup> 加入量/mg	Cl <sup>-</sup> 测定量/mg	回收率/%
河水	0	0.572 0	-
	0.20	0.788 1	108
	0.30	0.890 2	106
	0.40	0.975 8	101
	0.50	1.067 3	99
	0.60	1.189 3	103
自来水	0	1.029 5	-
	0.50	1.564 3	107
	0.75	1.734 8	94
	1.00	2.019 6	99
	1.25	2.304 2	102
	1.50	2.604 7	105

## 2.2 单因素对滴定结果的影响

2.2.1 水样体积的影响 用0.1 mol/L的AgNO<sub>3</sub>标准溶液作为滴定剂,考察了不同氯离子质量浓度下模拟水样的取样量对滴定结果的影响。以实际测定值与模拟水样中氯离子含量的误差最小为依据,对不同氯离子质量浓度的模拟水样的取样体积选择如下:ρ(Cl<sup>-</sup>)为1~5 mg/L时取水样体积为200 mL;ρ(Cl<sup>-</sup>)为5~10 mg/L时取水样体积为100 mL;ρ(Cl<sup>-</sup>)为10~30 mg/L时取水样体积为50 mL;ρ(Cl<sup>-</sup>)为30~60 mg/L时取水样体积为25 mL。再各加去离子水25 mL。

2.2.2 滴定剂浓度的影响 以浓度为0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mol/L的AgNO<sub>3</sub>标准溶液作为滴定剂,测定了氯离子质量浓度为20.00 mg/L的模拟水样,探讨滴定剂浓度对滴定结果的影响。

从表4可知,滴定剂浓度对测定结果有一定的影响,滴定剂浓度越低测定值与理论值相差越大。

表4 不同浓度的滴定剂对模拟水样滴定结果的影响

Table 4 Conductometric titration result of simulation water with different concentrated titrants

c(AgNO <sub>3</sub> )/(mol·L <sup>-1</sup> )	0.005 0	0.010 0	0.020 0	0.040 0	0.060 0	0.080 0	0.100 0
ρ(Cl <sup>-</sup> )/(mg·L <sup>-1</sup> )	22.37	21.05	20.93	20.71	20.39	20.07	20.03

表5 不同酸度条件下掩蔽剂的掩蔽效果

Table 5 Making effect results of simulation water with different pH

	ρ(Cl <sup>-</sup> )/(mg·L <sup>-1</sup> )								
	pH								
	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
测定值	20.02	20.01	20.03	20.01	20.04	20.08	25.78	32.16	43.72
实际值	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00

原因是:当滴定剂浓度过低时,会使滴定曲线的突跃过程过长,影响滴定曲线的绘制,容易造成误差;此外,由于滴定剂浓度过低而使滴定剂的消耗量过多,整个滴定过程中前后溶液体积变化太大,从而影响电导率的变化,使测量的数据误差增大。因此本文实验选定滴定剂浓度为0.1 mol/L。

2.2.3 滴定体系酸度的影响 以氯离子质量浓度为20.00 mg/L的标样为例,用0.10 mol/L的AgNO<sub>3</sub>标准溶液作为滴定剂,考察了不同酸度条件下标样中氯离子含量,并将测定值与实际值比较。结果发现:在pH<10时,测定值与实际值很接近;当pH>10时,其pH值越大测定值越小,测定值与实际值相差越大。其原因是当溶液碱性较强时,银离子部分与氢氧根离子结合而生成Ag<sub>2</sub>O,从而使测定值小于实际值。因此选择pH<10的酸度条件。

2.2.4 搅拌强度的影响 实验发现不同的搅拌强度对氯离子含量的测定结果存在一定的影响,如果搅拌速度过慢,则测定结果偏低,因此在滴定过程中应充分搅拌。原因是滴定过程中生成的氯化银沉淀会吸附氯离子,充分搅拌后能使氯化银沉淀吸附的氯离子及时释放出来,防止终点提前。

2.2.5 共存离子的掩蔽实验 一般水样中除含有氯离子外,还含有能与银离子生成沉淀的阴离子如SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>,这些离子的存在会影响测定结果。以ρ(Cl<sup>-</sup>)为20.00 mg/L,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度各为2×10<sup>-4</sup> mol/L的模拟水样为实验对象。用0.1 mol/L的HNO<sub>3</sub>作掩蔽剂,在不同酸度条件下测定氯离子含量,并将测定值与实际值比较,其结果见表5。

当pH>7时,测定值明显大于实际值,而pH=2~7时,测定值与实际值很相近,表明用硝酸作为掩蔽剂适宜的酸度条件为pH=2~7。

为了测定时的方便和快速，本实验选择在测定水样时，先加入 0.1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 溶液调其溶液的 pH 值为 6 左右，以保证掩蔽效果。

另外，实验发现滴定剂的滴加速度对实验结果没有影响，只与读数过程中电导率的数值稳定时间有关；水样的颜色和浊度对滴定结果也没有影响。

经过上述系列优选实验，最后确定该方法测定水中氯离子含量的最佳条件如下：pH = 2 ~ 7；滴定剂硝酸银溶液浓度为 0.1 mol/L；滴定时应充分搅拌；加入 0.1 mol/L 的 HNO<sub>3</sub> 溶液调溶液的 pH 值为 6 左右，以排除其他离子的干扰；依据条件按照 2.2.1 节所述方法选定水样体积。

### 3 电导滴定法的检测极限实验

在上述选定的最佳实验条件下，用沉淀电导滴定法分别对氯离子含量为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 8.0 mg/L 的模拟水样溶液进行标定，每个样品平行滴定 13 次，测得浓度的平均值和相对标准偏差 RSD 见表 6。

检测极限是指可被接受的相对标准偏差为 2% 的最低检测量，由表 6 可知，本方法的检测极限为 1.5 mg/L。

### 4 水样分析

在优选的实验条件下，分别采用本方法和莫尔法对比分析了各种水样中氯离子含量，测定结果见表 7，沉淀电导滴定曲线见图 1。

从表 7 可见，采用莫尔法测得雨水、滨海山泉水和河水中氯离子含量比电导滴定法高，原因是当氯离子较低时，莫尔法的终点颜色变化不太明显，

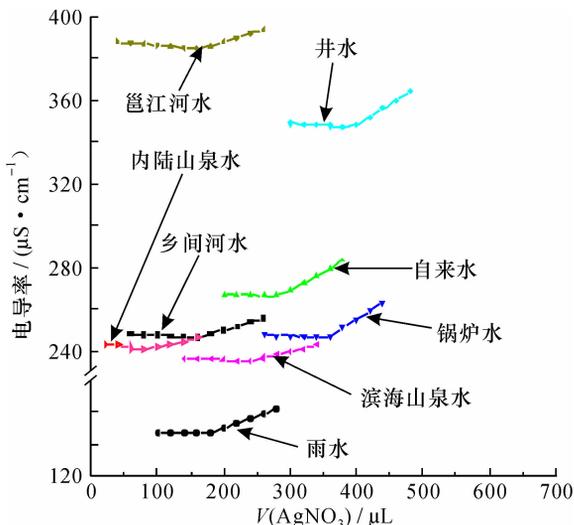


图 1 不同水样的电导滴定曲线

Fig. 1 Curves of conductometric titration of different water samples

判断终点拖后，造成结果偏高。两种方法对自来水、锅炉水和井水的测定结果相近。另外还发现，滨海山泉水中氯离子含量比内陆山泉水中氯离子含量高，而乡间河水中氯离子含量比城市河水中氯离子含量低。通过回收率实验证明：采用电导滴定法测定所采水样的加标回收率都在 90% ~ 110%，符合准确度的要求；采用莫尔法测定的雨水、滨海山泉水、内陆山泉水和乡间河水的加标回收率，不符合测定要求，其他水样的加标回收率符合要求。以上结果表明电导滴定法比莫尔法的测定范围较广。

另外，现场取样后，如何估计水样中氯离子的含量，对样品的处理及氯离子含量的准确测定有很大影响。在实验过程中通过反复摸索，发现可通过如下方法估计样品中氯离子的含量：取 5 mL 水样，先加入 2 滴 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液，振荡后再加入 3

表 6 检测极限实验结果  
Table 6 Results of detection limit

	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$								
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	8.0
测定平均值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测不出	0.87	1.56	2.08	3.09	4.07	5.08	6.09	8.03
RSD/%		5.23	2.01	1.49	1.06	0.91	0.87	0.83	0.79

表 7 沉淀电导滴定法与莫尔法对水样中氯离子含量的分析结果  
Table 7 Analysis results of Cl<sup>-</sup> in water sample by conductometric titration and mohl method  $\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$

测定方法	水样名称							
	雨水	自来水	锅炉水	井水	滨海山泉水	内陆山泉水	邕江河水	乡间河水
沉淀电导滴定法	3.19	20.59	25.42	28.01	4.25	1.60	12.09	5.67
莫尔法	3.61	20.63	25.47	27.98	4.58	2.04	12.23	5.93

滴 0.02 mol/L AgNO<sub>3</sub>, 观察沉淀析出情况。如有微弱浑浊, 估计  $\rho(\text{Cl}^-)$  为 1 ~ 10 mg/L; 如有强烈浑浊, 估计  $\rho(\text{Cl}^-)$  为 10 ~ 50 mg/L; 如观察到有片状物, 不是立刻析出, 而是出现在中低部, 估计  $\rho(\text{Cl}^-)$  为 50 ~ 100 mg/L; 如观察到在上部就出现体积较大的白色沉淀, 然后往底部扩大并下沉, 估计  $\rho(\text{Cl}^-)$  大于 100 mg/L。

## 5 结 语

本文采用沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量, 对该方法的实验条件, 如酸度、滴定剂浓度、搅拌强度、取样体积、某些干扰离子的消除, 以及检测极限进行了探讨, 并得出最佳测定条件; 采用该方法测定了自来水、河水、雨水、山泉水、井水和锅炉水等样品中氯离子含量, 结果表明该方法相对莫尔法而言测定范围较广, 因此不同企业和单位可以根据本身的实际情况和检测要求采用本研究提供的方法。

### 参考文献:

[1] 李永生, 郭慧. 工业水中氯离子测定方法的进展 [J]. 工业水处理, 2007, 27 (4): 1-5.  
 [2] 李永生, 董宜玲, 吕淑清. 炉水中微量氯离子的流动注射分光光度测定法 [J]. 华东电力, 2003 (7): 70-74.  
 [3] 顾永祚, 杨洪高, 潘杨, 等. 间接原子吸收法测定水中氯

化物研究 [J]. 四川环境, 1994, 13 (1): 23-25  
 [4] 杨延, 薛来, 刘永昌. 用原子吸收法间接测定电厂水中的痕量氯离子 [J]. 上海电力学院学报, 2000, 16(1): 8-12.  
 [5] 盛良全, 倪军, 吴守国. 离子选择电极流动注射分析同时测定钾和氯 [J]. 分析化学, 2001, 29 (7): 862.  
 [6] Lexa J, Stulik K. Discontinuous-flow determination of chloride in large-volume wall-jet cell using an ion-selective electrode based on a silver chloride film chemically deposited on a silver iodide support [J]. Talanta, 1994, 41 (2): 301-307.  
 [7] 王兆喜, 王敬武. 反向流动注射比浊法测定水中氯离子 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2003, 27 (3): 248-251.  
 [8] 佟琦, 高丽华. 莫尔法与自动电位滴定法测定水中氯离子含量的比较 [J]. 工业水处理, 2008, 28(11): 69-71.  
 [9] 四川大学化工学院, 浙江大学化学系. 分析化学实验 [M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 104-107.  
 [10] 周雷, 杜红英, 陈港泉, 等. 沉淀电导滴定法用于敦煌莫高窟壁画地仗中阴离子的现场快速分析 [J]. 敦煌研究, 2009 (6): 50-54.  
 [11] 杨春生, 汤永铭. 电导滴定法快速测定硅铁稀土镁中间合金中钙和镁 [J]. 冶金分析, 1999, 19 (4): 40-42.  
 [12] 王遵尧, 翟志才, 徐茂蓉. 电导滴定法快速测定钾的含量 [J]. 分析化学, 1998, 26 (9): 1159.  
 [13] 顾鸿语, 王遵尧. 电导滴定法快速测定不同水样中硫酸根的含量 [J]. 重庆环境科学, 1997, 19 (4): 52-54.  
 [14] 黄宝成, 王遵尧. 电导滴定测定镍的含量 [J]. 理化检验-化学分册, 2002, 38 (1): 19-20.  
 [15] 魏鹏月. 介绍电导滴定法的应用 [J]. 中国造纸, 1988 (3): 65.  
 [16] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 等. 仪器分析 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1998: 354-357.

## Measurement of Chloride Ion Content in Water by Conductometric Titration

LIU Shun-zhen, ZHANG Li-xia, HUANG Yan-min

(College of Chemistry and Life Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

**Abstract:** The content of chloride ion is determined in different water samples by conductometric titration with nitric acid silver standard solution. The experiment conditions, such as pH range, water volume, concentration of titrant, stir intensity, drops of acceleration of titrant, interference ion are investigated by single factor analysis. The optimum conditions of experiment are as following: while solution is stirred strongly, the range of solution pH is from two to seven, with nitric acid as masking agent, 0.1 mol/L nitric acid silver standard solution as titrant. The results show that the method is quick and accurate. The present method can be applied to determination content of chlorine ion in tap water, rain water, river water, spring water, well water, boiler water of samples with satisfaction.

**Key words:** precipitation; conductometric titration; water analysis; chloride ion