

氯化银比浊法测定水样中氯离子

张 宵, 曹文燕*, 田桂艳, 王丹慧, 高建军, 智丽慧, 包岗雪, 王 泽
(保定蒙牛饮料有限公司, 保定 072450)

摘要: **目的** 建立氯化银比浊法测定水样中氯离子的方法。**方法** 用硝酸调节溶液 pH, 加入硝酸银溶液, 使之与氯离子反应, 生成氯化银悬浊液, 利用分光光度法测定吸光度, 通过工作曲线确定浓度。**结果** 氯离子浓度为 0~6 $\mu\text{g/mL}$ 时线性方程为 $Y=0.0473X-0.0004$, 相关系数为 0.9995, 线性关系较好, 相对标准偏差为 2.0%, 回收率范围为 96.89%~108.25%。**结论** 此方法检测效率高, 适合测定氯离子含量较小的样品。**关键词:** 分光光度法; 氯化银悬浊液; 硝酸溶液; 硝酸银溶液; 工作曲线

Determination of chloride ion in water samples by silver chloride turbidimetry

ZHANG Xiao, CAO Wen-Yan*, TIAN Gui-Yan, WANG Dan-Hui, GAO Jian-Jun,
ZHI Li-Hui, BAO Gang-Xue, WANG Ze
(Baoding Mengniu Beverage Co., Ltd., Baoding 072450, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method of determination of chloride ion in water samples by silver chloride turbidimetry. **Methods** The pH of the solution was adjusted with nitric acid, and silver nitrate solution was added and react with chloride ions to form a silver chloride suspension. The absorbance was measured by spectrophotometry and the concentration was determined by the working curve. **Results** When the chloride ion concentration was 0~6 $\mu\text{g/mL}$, the linear equation was $Y=0.0473X-0.0004$, and the correlation coefficient was 0.9995. The linear relationship is good. The relative standard deviation was 2.0%, and the recovery range was 96.89%~108.25%. **Conclusion** This method has high detection efficiency, which is suitable for the determination of samples with small chloride ion content.

KEY WORDS: spectrophotometry; silver chloride suspension; nitric acid solution; silver nitrate solution; working curve

1 引言

水质检测的衡量指标涉及氯化物、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD5)、pH值、氨氮、总磷、总氮等,其中生活用水和工业用水受氯化物的影响较大。人们日常生活饮用的水大都采用液态氯消毒,水中含有少量氯,水中有时会出现刺激性气味或发苦咸的情况;从生态环境方面来

讲,废水的排放没有形成统一的标准,废水中的氯离子对土壤和相关的生态链会造成不可逆的危害^[1];从工业层面来讲,水中氯离子是评价锅炉给水、炉水、循环冷却水的主要指标,也是防止锅炉汽水共腾和金属腐蚀的重要指标^[2,3],因此水样中氯化物的监控是必不可少的。

水中氯化物的测定方法^[4]主要有常规化学分析法,电化学法,离子色谱法,共振散射光比浊法,连续流动注射法。常规化学法的使用较为普遍,主要为银量法和光度法,

*通讯作者: 曹文燕, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全, 食品检测和追溯系统。E-mail: caowenyan1@mengniu.cn

*Corresponding author: CAO Wen-Yan, Engineer, Mengniu Dairy (Baoding) Co., Ltd., South of Wangdu High Speed Lead Line, Baoding 072450, China. E-mail: caowenyan1@mengniu.cn

银量法的原理为以铬酸钾为指示剂, 使用硝酸银溶液滴定测定样品中的氯化物, 由于氯化银的微溶性质, 滴定终点受样品中色度和浑浊度的影响, 结果的准确性会出现偏差。

因此, 本研究用常规化学法中的分光光度法对水样中的氯化物含量(以 Cl⁻计)进行分析, 研究氯离子含量低的水溶液中, 不同波长条件与不同溶液浓度存在的线性关系, 以期发掘最适宜的反应条件, 为氯化物含量低, 常规滴定法难以判断终点颜色的情况提供准确的检测方法。

2 材料与方 法

2.1 材料与仪器

氯化钠、硝酸溶液、硝酸银溶液(分析纯, 天津市福晨化工试剂厂)。

ULF1710001 紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液的配 置

取适量体积的样液于 25 mL 比色管中, 加入 5 mL 硝酸溶液(1:3, V:V)^[5], 混匀后, 再加入 2 mL 硝酸银溶液(0.1 mol/L), 用纯水定容至刻度线处, 混匀, 暗处静置 30 min, 于 420 nm 波长下, 使用 1 cm 的比色皿, 测定吸光度。同时进行空白试验, 以此试验溶液为参比溶液。

空白试验: 取与样液同样体积的纯水(配制溶液的同一种纯水), 其他步骤参照样液的测定步骤。

2.2.2 标准曲线的绘制

取 25 mL 比色管 9 支, 分别加入 25 μg/mL 氯化钠标准工作溶液 0、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL, 用纯水稀释至 25 mL。向标准色列管中分别加入 5 mL 硝酸溶液(1:3, V:V), 混匀后再加入 2 mL 硝酸银溶液(0.1 mol/L), 混匀, 暗处静置 30 min, 于 420 nm 波长下, 使用 1 cm 的比色皿, 用纯水作参比溶液, 测定吸光度。以溶液浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

3 结果与分析

3.1 波长的确定

吸取 3.0 mL 氯化钠标准工作溶液, 按照实验方法的步骤进行检测, 对悬浊液进行光谱扫描^[6-8], 结果如图 1, 根据图中扫描曲线, 硝酸银溶液和硝酸溶液的吸光度在 400~500 nm 之间较平缓, 且二者的曲线相重合, 则二者在同一波长时对溶液体系的影响是一致的, 可以通过空白试验将二者的影响降低到最小(以空白试验溶液作为参比); 氯化银悬浊液扫描曲线从 350 nm 处趋于平缓, 由于氯化银没有特征峰值, 波长的不同只是造成散射强度不同, 不

同的波长选择对试验没有明显的影响^[9], 同时考虑不同光区的试剂吸收干扰以及体系的灵敏度和稳定性^[10]。故本研究选择波长选择 420 nm 作为试验波长。

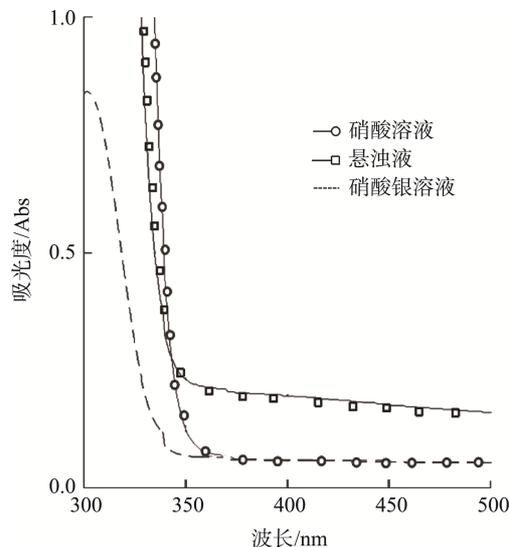


图 1 3 种溶液光谱扫描图

Fig.1 Spectroscopic scanning charts of 3 solutions

3.2 硝酸溶液加入体积的确定

溶液中的阴离子, 会与 Ag⁺结合生成沉淀^[11], 影响 AgCl 沉淀的测定, 对锅炉水的影响尤为重要^[12], 为了排除阴离子的影响, 需要对溶液进行酸化后再加入 AgNO₃。本研究使用硝酸溶液(1:3, V:V), 对硝酸溶液的加入量进行实验^[13], 确定较适合的加入体积, 如表 1。

表 1 不同硝酸加入体积对吸光度的影响
Table 1 Effect of different volumes of nitric acid on absorption

溶液浓度 /(μg/mL)	体积/mL			
	3	4	5	6
2.0	0.122	0.121	0.122	0.116
3.0	0.162	0.161	0.162	0.160
4.0	0.217	0.217	0.217	0.209
6.0	0.307	0.310	0.310	0.306

如表 1 所示, 在不同的浓度条件下, 硝酸体积的变化对吸光度的影响不显著。硝酸溶液的作用是为了消除溶液中阴离子的干扰, 保证溶液中硝酸的过量, 能够完全的发生反应即可。故本研究选择硝酸溶液的加入量为 5 mL。

水溶液中的阴离子, 普遍存在的为硫酸根离子, 硝酸根离子, 亚硝酸根离子, 碳酸根离子, 本研究在上述硝酸溶液体积加入量的条件下, 对不同阴离子含量的溶液进行比较, 结果如表 2。

表 2 不同阴离子浓度对吸光度的影响
Table 2 Influence of different anion concentration on absorbance

溶液浓度/(g/L)	阴离子			
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	CO ₃ ²⁻
0.04	0.187	0.156	0.171	0.180
0.12	0.188	0.155	0.171	0.180
0.20	0.188	0.155	0.171	0.180

如表 2 所示,不同的阴离子浓度所测得的吸光度是比较稳定的,说明 5 mL 的硝酸溶液可以消除阴离子对溶液的影响。

3.3 硝酸银溶液加入体积的确定

硝酸银溶液(0.1 mol/L),与样品中的氯离子发生反应生成氯化银,硝酸银溶液的量决定溶液中氯离子是否反应完全,为了确定硝酸银溶液的加入体积,保证溶液完全反应,对加入体积进行对比,如表 3。

表 3 不同硝酸银加入体积对吸光度的影响
Table 3 Effect of different volumes of silver nitrate on absorption

溶液浓度/(μg/mL)	体积/mL			
	1	1.5	2.0	2.5
2.0	0.123	0.122	0.122	0.117
3.0	0.171	0.173	0.173	0.170
4.0	0.215	0.215	0.215	0.213
6.0	0.291	0.290	0.291	0.291

如表 3 所示,加入体积在 1.0~2.5 mL 之间,对吸光度的影响不大,本研究选择硝酸银的加入体积为 2 mL。

3.4 反应时间的确定

取氯化物浓度不同的溶液进行检测,观察静置时间在 15~60 min 吸光度的变化,如图 2,15~25 min 的区间内,吸光度有缓步上升的趋势,代表反应仍在缓慢的进行;在 25~40 min 的区间内,吸光度比较平稳;在 40~60 min 的区间内,较高浓度溶液的吸光度出现下降的趋势,如 6.0 μg/mL 的溶液在 45 min 之后呈明显的下降趋势。综合以上各个浓度吸光度的趋势,本研究选择静置 30 min 后,进行吸光度的检测。

3.5 工作曲线的绘制

绘制工作曲线,不同的含量梯度对应不同的吸光度值。如图 3,工作曲线为 $Y=0.0473X-0.0004$,相关系数为 0.9995;此曲线具有较好的线性,可以投入使用。

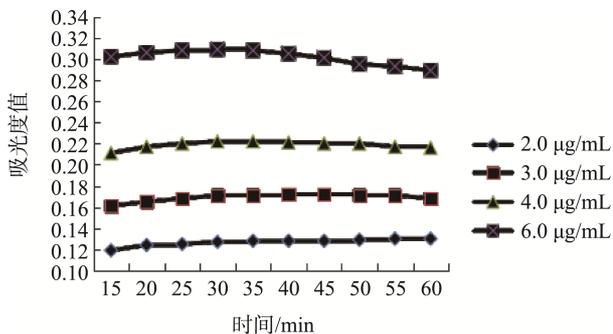


图 2 不同静置时间吸光度的值

Fig.2 Absorbance values at different rest times

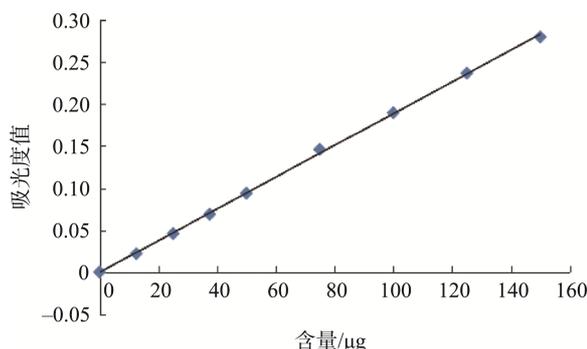


图 3 工作曲线

Fig.3 Working curve

3.6 方法对比

取 5 份水样,进行 2 种方法的对比试验^[14],即硝酸银容量法^[15]与氯化银比浊法,结果如表 4 所示,2 种方法结果的相对误差较小,均小于 10%;硝酸银容量法的变异系数为 0.038,氯化银比浊法的变异系数为 0.020,由此可见氯化银比浊法的离散程度小于硝酸银容量法,数据更具有均匀性。

表 4 方法对比试验
Table 4 Method comparison test

水样	硝酸银容量法/(μg/mL)	氯化银比浊法/(μg/mL)	相对误差/%
水样 1	3.72	3.52	5.52
水样 2	3.47	3.58	3.12
水样 3	3.47	3.48	0.29
水样 4	3.47	3.43	1.16
水样 5	3.72	3.60	3.28

3.7 重复性和回收率

取同一个样品,按照 2.2 的实验方法进行检测,重复次数为 10 次,进行重复性的检测^[16],结果如表 5;回收率的检测:取 5 个浓度点进行加标,对回收率进行计算,如表 6 所示。

表 5 重复性的检测(μg/mL)
Table 5 Repeatability testing (μg/mL)

结果 1	结果 2	结果 3	结果 4	结果 5	结果 6	结果 7	结果 8	结果 9	结果 10	平均值	相对偏差	相对标准偏差
3.39	3.39	3.48	3.52	3.43	3.48	3.52	3.58	3.60	3.48	3.49	0.07	2.0%

表 6 回收率的检测
Table 6 Rate of recovery testing

加标浓度/(μg/mL)	吸光度值	结果/(μg/mL)	回收率/%
2.0	0.102	2.165	108.25
3.2	0.156	3.307	103.34
3.5	0.215	3.391	96.89
4.5	0.241	4.554	101.20
5.0	0.160	5.104	102.08

如表 6, 此种方法的精密度以相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) 表示为 2.0%, 回收率值在 96.89%~108.25%之间, 精密度较高, 准确性可靠。

4 结 论

本研究对氯化银比浊法进行了探讨, 依据氯化银悬浊液的吸光度趋势线, 确定波长, 在此波长下寻找吸光度与溶液浓度的线性关系, 确定标准工作曲线并加以利用。此法确定的工作曲线为 $Y=0.0473X-0.0004$, 相关系数为 0.9995, 线性关系较好; 线性范围 0~6 μg/mL, 相对标准偏差为 2.0%, 回收率范围为 96.89%~108.25%, 精密度和准确性可靠; 且与滴定法相比, 此法涉及药品种类少, 检测效率高, 对于检测氯离子含量较小的样品, 有较高的优势。随着检测技术的提高, 此法还有较高的可扩展性, 即对于含氯离子较高的样品寻找适合的曲线, 来呈现吸光度与浓度的关系, 进而求得实际值。此法操作便捷, 准确度高, 精密度好, 在实际的检测工作中, 可以辅助使用。

参考文献

[1] 肖欣, 申湘忠. 不同水中氯离子含量的对比分析研究[J]. 湖南人文科技学院学报, 2014, (5): 133-137.
Xiao X, Shen XZ. Contrastive analysis on content of chloiride ion in different water [J]. J Hunan Univ Humanit, Sci Technol, 2014, (5): 133-137.

[2] 冯砚厅, 李中伟, 张东文, 等. 某生物电站锅炉水冷壁腐蚀原因分析[J]. 热加工工艺, 2011, 40(12): 202-203.
Feng YT, Li ZW, Zhang DW, et al. Analysis on corrosion cause of water wall in biologic power station boiler [J]. Mater Heat Treat, 2011, 40(12): 202-203.

[3] 张新英. 循环冷却水中氯离子的腐蚀影响探析[J]. 聚酯工业, 2012, 25(2): 32-35.
Zhang XY. Corrosion effect analysis of chloride ion in circulating cooling

water [J]. Polyester Ind, 2012, 25(2): 32-35.

[4] 贾波. 硝酸银比浊法测定水溶液中氯离子的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Jia B. The Study of determination chloride ion in aqueous solution by silver nitrate turbidimetry [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.

[5] GB 5009.44-2016 食品安全国家标准食品中氯化物的测定[S].
GB 5009.44-2016 National food safety standards determination of chloride in food [S].

[6] 郑倩, 李珊珊. 氯化银比浊法测定双甘膦中微量氯离子[J]. 环境与发展, 2014, 26(4): 178-180.
Zheng Q, Li SS. Determination of trace chloride in diglyphosate by silver chloride turbidimetry [J]. Environ Dev, 2014, 26(4): 178-180.

[7] 陈红梅, 朱春华. 氯化银比浊光度法测定含氯有机物中的氯含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2010, (3): 52-56.
Chen HM, Zhu CH. Etermination of chlorine content in organic compounds by turbidimetric method [J]. Anal Test Technol Inst, 2010, (3): 52-56.

[8] 刘春峰, 章连香. 氯化银比浊法测定镍钴锰三元素氢氧化物中氯离子[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4): 4-6.
Liu CF, Zhang LX. Determination of chloride ion in nickel cobalt manganese composite hydroxide by turbidimetry method [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2014, 4(4): 4-6.

[9] 贾波, 祁欣, 陈芑榭. 硝酸银比浊法测定软化水中氯离子的研究[J]. 热动力工程, 2017, (32): 94.
Jia B, Qi X, Chen PY. Determination of chloride ions in demineralized water by silver nitrate turbidimetry [J]. J Eng Therm Energy Power, 2017, (32): 94.

[10] 任小乐, 张慧然. 氯化银比浊法测定炉水中的微量氯离子[J]. 广东化工, 2011, (1): 193-194.
Ren XL, Zhang HR. The Test Determination of trace amount of chlorine ion in boiler water with silver chlorination nephelometry [J]. Guangdong Chem Ind, 2011, (1): 193-194.

[11] 李韩璞, 张旭, 毛圣华. 比浊法测定溶液中的微量氯离子的方法改进[J]. 江西理工大学学报, 2011, (1): 14-16.
Li HP, Zhang X, Mao SH. Study on turbidimetry for determination of micro chlorine [J]. Jiangxi Univ Sci Technol J, 2011, (1): 14-16.

[12] 林叶. 氯化银比浊法测定锌氧化物中氯量[J]. 福建分析测试, 2017, 26(3): 32-35.
Lin Y. Silver chloride turbidimetric method to determination of chlorine content in zinc oxide [J]. Fujian Anal Test, 2017, 26(3): 32-35.

[13] 金波, 赵昌华, 张云晖. 氯化银比浊法快速测定湿法炼锌过程溶液中微量氯离子[J]. 云南冶金, 2015, 254(5): 75-78.
Jin B, Zhao CH, Zhang YH. Rapid determination on trace chloride in zinc hydrometallurgy process liquor by silver chloride turbidimetry [J]. Yunnan Metall, 2015, 254(5): 75-78.

- [14] 於利慧. 硝酸银比浊法测定硫酸氧钒中氯离子[J]. 冶金分析, 2014, 34(9): 70-72.
Yu L.H. Determination of chloride ion in vanadyl sulfate by silver nitrate turbidimetry [J]. Metal Anal, 2014, 34(9): 70-72.
- [15] GB/T 5750. 5-2006. 生活饮用水标准检验方法无机非金属指标[S].
GB/T 5750. 5-2006. Standard test method for drinking water inorganic nonmetallic indicators [S].
- [16] 袁齐. 氢氧化钠熔融-氯化银比浊法测定铅锌矿中氯[J]. 冶金分析, 2014, 34(1): 79-81.
Yuan Q. Determination of chlorine in lead-zinc ore by silver chloride turbidimetry after sodium hydroxide fusion [J]. Metal Anal, 2014, 34(1): 79-81.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



张 宵, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: 780518247@qq.com



曹文燕, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全, 食品检测和追溯系统。

E-mail: caowenyan1@mengniu.cn