

DB61

陕 西 省 地 方 标 准

DB 61/T 1306—2019

水质 氯化物的测定 全自动电位滴定法

Water quality—Determination of Chloride—Automatic Potentiometric Titrators

2019 – 12 – 30 发布

2020 – 01 – 30 实施

陕西省市场监督管理局 发 布

目 次

前 言..... II

引 言..... III

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 试剂和材料要求..... 1

4 仪器和设备..... 2

5 样品..... 2

6 分析步骤..... 2

7 结果计算与表示..... 3

8 精密度和准确度..... 3

9 质量保证和质量控制..... 4

10 技术要求..... 4

前 言

本标准根据GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由陕西省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：陕西省环境监测中心站、杨凌示范区环境监测站、渭南市环境保护监测站、宝鸡市环境监测中心站。

本标准主要起草人：吴卫东、周弛、郭晋君、刘建利、刘旗龙、张沛、王晓岩、宁西翠、王国强、张炜。

本标准由陕西省生态环境厅负责解释。

本标准首次发布。

联系信息如下：

单位：陕西省环境监测中心站

电话：029-85429136

地址：西安市西影路106号环保综合办公大楼九层

邮编：710054

引 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境、保障人体健康，规范水中氯化物的测定方法，制订本标准。

方法原理：选用银电极作为指示电极，银/氯化银或pH玻璃膜作为参比电极与被测溶液组成一个工作电池。随着硝酸银滴定剂的加入，硝酸银和水中的氯化物反应生成氯化银沉淀，水样中氯化物的浓度不断发生变化，指示电极的电位随之变化。在滴定终点附近，氯离子浓度发生突变引起电极电位的突跃，从而确定滴定终点，根据滴定硝酸银的消耗量计算出氯化物的质量浓度。

水质 氯化物的测定 全自动电位滴定法

1 范围

本标准规定了全自动电位滴定法测定水中氯化物的试剂和材料要求、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、技术要求等。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氯化物的测定。

当取样量为50.0 ml时,本方法的检出限为0.60 mg/L,测定下限为2.40 mg/L,测定范围为2.40 mg/L~200 mg/L。水样中氯化物的浓度大于200 mg/L时,需稀释后测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 试剂和材料要求

3.1 基本要求

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水均为新制备的蒸馏水。

3.2 试剂要求

3.2.1 浓硝酸(HNO_3 , 70%): 优级纯。

3.2.2 硝酸溶液: 取2 ml 70%浓硝酸(见3.2.1)于100 ml容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线。

3.2.3 硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$): 分析纯。

3.2.4 浓氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%): 优级纯。

3.2.5 氢氧化铝悬浊液: 溶解125 g硫酸铝钾(见3.2.3)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(见3.2.4)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。用蒸馏水稀释至约为300 ml。

3.2.6 氯化钠(NaCl , 0.0141 mol/L): 将氯化钠(基准试剂)置于瓷坩埚内,在500℃~600℃下灼烧40 min~50 min。在干燥器中冷却后称取8.2400 g,溶于蒸馏水中,在容量瓶中稀释至1000 ml,用吸管吸取10.0 ml,在容量瓶中准确稀释至100 ml,此溶液相当于500 mg/L氯化物含量。亦可购买市售有证标准溶液。

3.2.7 硝酸银(AgNO_3): 优级纯。

3.2.8 硝酸银标准滴定溶液(0.0141 mol/L):

- a) 称取2.3950 g于105℃烘30 min的硝酸银(见3.2.7)溶于蒸馏水中,在容量瓶中准确稀释至1000 ml,贮于棕色玻璃瓶中;

- b) 标定方法：准确吸取 25.0 ml 的氯化钠标准溶液（见 3.2.6）于测量杯中，加蒸馏水 25.0 ml。另取一测量杯，量取蒸馏水 50.0 ml 作为空白。置于搅拌装置下，在不断搅动下由仪器自动滴定至终点。记录硝酸银的消耗量，按式（1）计算硝酸银标准溶液的准确浓度：

$$C_{AgNO_3} = \frac{0.0141 \times 25.0}{V_{AgNO_3} - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V_0 ——滴定空白溶液消耗硝酸银标准溶液的体积，ml；

V_{AgNO_3} ——滴定氯化钠标准溶液消耗硝酸银标准溶液的体积，ml。

3.3 材料要求

中速定性滤纸：直径12.5 cm。

4 仪器和设备

4.1 自动电位滴定仪：配备搅拌装置、复合银电极。

4.2 一般常用实验室仪器和设备。

5 样品

5.1 样品采集和保存

5.1.1 按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集与保存样品。采集样品体积不得少于 250 ml。

5.1.2 样品采集后，于 1℃～5℃ 下避光保存，30 d 内测定。

5.2 试样的制备

5.2.1 对于不含悬浮物的样品可直接测定。

5.2.2 对于含有悬浮物的样品可通过静置，取上清液测定。

5.2.3 对于通过静置而不能沉降的悬浮物，各种颗粒物会附着在电极上从而影响电极的测定，采用絮凝沉淀法预处理。取 150 ml 或适量水样稀释至 150 ml，置于 250 ml 锥形瓶中，加入 2 ml 氢氧化铝悬浊液（见 3.2.5），振荡，用中速定性滤纸（见 3.3）过滤，弃去初滤液 20 ml，收集后续滤液置于锥形瓶中待测。

5.2.4 硫离子、碳酸根离子干扰氯化物的测定，可采用加入硝酸溶液形成硫化氢、二氧化碳逸出去除干扰。

5.2.5 色度、有机物、铁等各种金属离子等对滴定终点颜色判断有影响的干扰物质对本实验均无干扰。

6 分析步骤

6.1 全自动电位滴定仪参考条件

参考条件具体要求如下：

- a) 氯离子含量低于 10 mg/L 采用等体积电位模式测定。滴定参数：滴定速度为用户自定义，体积增加量为 0.02 ml，最小等待和最大等待时间同为 5 s，信号漂移为 20 mV/min，等当点识别标准为 10 mV，等当点识别为最大；

- b) 氯离子含量高于 10 mg/L 采用动态电位模式测定。滴定参数：滴定速度为用户自定义，体积增量最大为 0.50 ml，最小为 0.02 ml；最小等待时间 0 s，最大等待时间为 26 s，信号漂移为 50 mV/min，等当点识别标准为 20 mV，等当点识别为最大；
- c) 实际测试时，应参照仪器说明，设定最佳测定参数。

6.2 试样测定

取50.0 ml水样或经过预处理的水样置于测量杯中（若氯离子含量高于200 mg/L，可取适量水样用蒸馏水稀释至50.0 ml），加入1 ml硝酸溶液（见3.2.2），轻轻振摇，置于电位滴定仪样品测试架，按设定的仪器参数（见6.1）滴定，记录硝酸银标准滴定溶液（见3.2.8）的消耗体积 V_2 。

6.3 空白试验

取50.0 ml实验用水，按照与试样测定（见6.2）相同的步骤进行空白试验，记录下空白滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液（见3.2.8）的体积 V_1 。

7 结果计算与表示

7.1 结果计算

样品中氯化物的质量浓度（mg/L），按照公式（2）进行计算：

$$\rho = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 35.45 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- ρ ——样品中氯化物的质量浓度，mg/L；
- V_1 ——空白试验所消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，ml；
- V_2 ——水样测定所消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积，ml；
- V ——水样体积，ml；
- C ——硝酸银标准滴定溶液的浓度，mol/L；
- 35.45——氯离子（Cl⁻）摩尔质量，g/mol。

7.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字。

8 精密度和准确度

8.1 精密度

精密度具体要求如下：

- a) 六家实验室分别对 201848（参考值（131±5） mg/L）、201849（参考值（15.0±0.4） mg/L）两种有证标准样品进行测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.65 %~1.40 %、0.35 %~1.00 %；实验室间相对标准偏差分别为：1.17 %、0.71 %；重复性限 r 分别为：3.40 mg/L 和 0.63 mg/L；再现性限 R 分别为：5.24 mg/L 和 0.65 mg/L；
- b) 六家实验室分别对某地表水、地下水和工业废水浓度范围为：80 mg/L~600 mg/L 的实际水样进行分析测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.22 %~0.79 %、0.30 %~1.54 %和

0.32 %~1.40 %；实验室间相对标准偏差分别为：0.80 %、0.98 %和17.4 %；重复性限 r 分别为：1.44 mg/L、14.7 mg/L 和 6.55 mg/L；再现性限 R 分别为：2.28 mg/L、20.2 mg/L 和 9.38 mg/L。

8.2 准确度

准确度具体要求如下：

- a) 六家实验室分别对 201848（参考值 (131 ± 5) mg/L）、201849（参考值 (15.0 ± 0.4) mg/L）两种不同含量水平的有证标准样品进行测定，相对误差的范围分别为：-3.80 %~1.40 %、-2.00 %~0.51 %；相对误差均值分别为：-1.15 %、-0.69 %；相对误差的标准偏差分别为：1.68 %、0.89 %；相对误差最终值分别为： (-1.15 ± 3.36) %和 (-0.69 ± 1.78) %；
- b) 六家实验室分别对地表水、地下水和工业废水三种不同类型的实际水样进行加标回收率测定，其中地表水加标量分别为：0.5 mg、1.0 mg、1.5 mg；地下水加标量分别为：1.5 mg、2.5 mg、5.0 mg；工业废水加标量分别为：1.0 mg、2.0 mg、3.0 mg。地表水、地下水和工业废水加标回收率范围分别为：96.5 %~104 %、99.2 %~103 %、96.9 %~101 %；地表水加标回收率最终值分别为： (101 ± 4.80) %、 (99.4 ± 2.76) %和 (99.0 ± 4.66) %；地下水分别为： (100 ± 1.68) %、 (101 ± 2.66) %和 (100 ± 1.18) %；工业废水分别为： (98.7 ± 1.84) %、 (99.3 ± 1.72) %和 (99.2 ± 2.70) %。

9 质量保证和质量控制

9.1 空白试验

每批样品（不超过20 个）至少做一个全程序空白，空白值应低于检出限值。

9.2 平行样测定

每批样品（不超过20 个）至少测定10 %的平行双样。样品数量少于10 个，应至少测定一个平行双样，测定结果相对偏差应小于10 %。测定结果以平行双样的平均值报出。

9.3 准确度控制

每批样品（不超过20 个）测定时，应分析一个有证标准物质，其测定值应在保证值范围内。或至少测定10 %的加标样品，加标回收率应在80 %~120 %。

10 技术要求

10.1 硝酸银标准滴定液每次测定前均需标定。

10.2 每次测定前需要测定试剂空白，空白测定值应低于检出限值。

10.3 测定样品前，需要清洗电极和滴定头，测定样品时电极和滴定头需要充分浸没在待测溶液中。

10.4 测试完毕后，如电极上附着有白色沉淀，可先用滤纸轻轻擦去，再用蒸馏水冲洗干净。

10.5 测定完毕，清洗电极后浸泡在蒸馏水中。