СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ

СОВЕЩАНИЕ РУКОВОДИТЕЛЕЙ

ВОДОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОРГАНОВ СТРАН-ЧЛЕНОВ СЭВ

**ХЛОРИДЫ**

ЧАСТЬ I

Методы химического анализа вод

Том 1

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ

Издание четвертое

МОСКВА -1987

Оглавление

[ХЛОРИДЫ 3](#_Toc330387036)

[АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 5](#_Toc330387037)

[МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 8](#_Toc330387038)

[ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ИСЭ 11](#_Toc330387039)

# ХЛОРИДЫ

Хлориды являются составной частью большинства естественных вод. Большое содержание хлоридов геологическо­го происхождения в поверхностных водах - явление ред­кое. По этой причине обнаружение большого количества хлоридов служит показателем загрязнения воды бытовыми сточными и некоторыми промышленными водами. В промыш­ленных сточных водах содержание хлоридов завесит от характера производства. Постепенное повышение содержа­ния хлоридов в поверхностных водах может служить мери­лом загрязнения водоемов сточными водами.

Определение хлоридов производится в питьевых, по­верхностных и сточных водах аргентометрическим титрова­нием по Меру или меркуриметрически с применением дифенилкарбазона в качестве индикатора, а также потенциометрически с ИСЭ.

Ревультатм выражаются в миллимолах или миллиграм­мах хлоридов в 1 л; ммолCl­- =35,453 мг С1- ;1 мг Cl­-=0,0282 ммолCl­-.

\

КАЧЕСТВЕННОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Приблизительно 10 мл пробы в пробирке окисляют несколькими каплями азотной кислоты /1:4/ и приливают около 0,5 мл 1%-ного раствора нитрата серебра. В зависимости от концентрации хлоридов возникают опалесценция, муть или выпадает осадок. При добавлении аммиака в избытке раствор становится прозрачный.

# АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В нейтральное или слабощелочной среде /рH 7-10/ осаждают хлорид-ионы титрованным раствором нитрата се­ребра в виде малорастворимого хлорида серебра. Произве­дение растворимости хлорида серебра при 25°С составляет 1,56\*10-10. В качестве индикатора применяют раствор хро­мата калия, который реагирует с избыточными ионами се­ребра, вызывая переход лимонно-желтой окраски в оранже­во-желтую. При потенциометрическом определении применя­ют потенциометр с серебряным и каломельным электродами. Титруемый раствор соединяют с электродом сравнения во­левым мостиком, содержащим раствор нитрате калия.

Метод применяется для определения хлоридов при со­держании их, превышающем ***2***мг/л; без разбавления можно титровать пробы с содержанием хлоридов до 400 мг/л. Для точного определения хлоридов при концентрациях меньше 10 мг/л пробы надо предварительно упаривать. В зависимости от концентрации хлоридов в пробе титруют 0,1 мол/л; 0,05 мол/л или 0,02 мол/л раствором нитрата серебра.

Мешающие влияния

Окраску прозрачных, но окрашенных проб устраняют встряхиванием 100 мл пробы примерно с 0,5 г активирован­ного угля /препарат не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым опытом с дистиллированной водой/.

После обесцвечивания пробы ее фильтруют черев плотный бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр промывают дистиллированной водой.

При наличии мути и окраски, мешающих определению, пробу осветляют суспензией гидроокиси алюминия или обесцвечивают активированным углем. К 100 мл пробы прибавляют 3 мл суспензии гидроокиси алюминия и смесь встряхивают до обесцвечивания жидкости, затем фильтруют черев фильтр средней плотности/"белая лента"/ и осадок промы­вают дистиллированной водой. Хлориды определяют во всем объеме фильтрата.

Аргентометрически вместе с хлоридами определяются бромиды, иодиды и цианиды. Цианиды можно предварительно разрушить перекисью водорода в щелочной среде.

Определению мешают сульфиты, сульфиды и тиосульфаты. Сульфиты устраняют прибавлением перекиси водорода к нейтральной пробе. Сульфиды и тиосульфата разлагают пе­рекисью водорода в щелочной среде.

Фосфаты мешают, если присутствуют в концентрациях, превышающих 25 мг/л, так как они тогда осаждаются иона­ми серебра в виде фосфата серебра.

Железо в концентрациях, превышающих 10 мг/л, меша­ет точному нахождению точки эквивалентности.

Реактивы

*Бидистиллят.*

*Серная кислота*, приблизительно 0,5 мол/л раствор. Разбавляют 28 мл концентрированной ч.д.а. дистиллированной водой до 1 л.

*Едкий натр*, приблизительно 1 мол/л раст­вор. Растворяют 40 г NaOHч.д.а. в бидистилляте до 1 л

*Фенолфталеин* , 0,5%-ный раствор /приго­товление см. "Кислотность"/.

*Хромат калия*, 5%-ный раствор. Раство­ряют 50 г К2СгО4ч.д.а. в небольшом объеме бидистиллята и прибавляют раствор нитрата серебра до начала образования красного осадка. После двухчасового отстаива­ния раствор фильтруют и доводят бидистиллятом до 1 л.

*Нитрат серебра*, 0,1 мол/л; 0,05 мол/л или 0,02 мол/л раствор. Растворяют 16,9874 г /8,4937 г или 3,3975 г/AgN03ч.д.а., высушенного при 105°С, в бидистилляте и доводят объем до 1 л. Титр или поправку определяют титрованием 5 мл раствора хлорида натрия со­ответствующей нормальности, разбавленного до 100 мл би­дистиллятом. Титруют описанным ниже методом при помощи микробюретки.

*Хлорид натрия*, 0,1 мол/л; 0,05 мол/л или 0,02 мол/л раствор. Растворяют в бидистилляте 5,8443 г /2,9221 г или 1,1684 г/NaClч.д.а., высушенного при 105°С, и доводят объем до 1 л при 20°С.

Ход определения

Для определения берут 100 мл профильтрованной про­бы или меньшее ее количество и доводят до 100 мл биди­стиллятом. Кислые и щелочные пробы нейтрализуют едким натром или серной кислотой по фенолфталеину, прибавив ничтожно малый избыток кислоты, чтобы раствор после нейтрализации был бесцветным. Пробы, рН которых состав­ляет 7-9, предварительно не подготавливают. Затем к про­бе прибавляют 1 мл раствора хромата калия и при постоян­ном перемешивании титруют раствором нитрата серебра до перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую.

Таким же способом проводят холостое определение с бидистиллятом.

Расчёт

Содержание хлорид-ионов в ммол/л /х/ или вм*г/л* /у/ вычисляют по формулам:



где а - объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы, в мл;

b - объемраствора нитрата серебра, израсходованного на титрование в холостом опыте, в мл;

М - молярность титрованного раствора;

к - поправочный коэффициент к молярности титро­ванного раствора нитрата серебра; V - объем пробы, взятой для определения, в мл;

Округление результатов.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Диапазон в мг/л | 1,0-101/ | 10-50 | 50-100 | 100-200 | 200-500 |
| Округление в мг/л | 0,1 | 1 | 2 | 5 | 10 |
| Округление в ммол/л | 0,002 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,2 |

# МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Низкая константа диссоциации хлорида ртути /П/ / 2,6.10-15 / позволяет достаточно точно определять хло­рид-ионы при титровании раствором нитрата ртути /П/» Точку эквивалентности определяют дифенилкарбавоном,ко­торый вместе с избытком ионов ртути образует соедине­ние фиолетовой окраски. Титрование производят при рН 2,5±0,1.

Без разбавления в объеме 100 мл пробы можно опре­делить хлориды в концентрациях до 100 мг/л. Для точно­го определения хлоридов при концентрациях менее 10 мг/л пробу необходимо уваривать.

Мешающие влияния

Резкость перехода окраски индикатора в значитель­ной степени зависит от концентрации водородных ионов. В растворах, рН которых равен 2,0, индикатор не окраши­вается, при рН 3,0 возникновение окраски запаздывает. Точное установление рН предусмотрено в ходе определе­ния.

Определению мешают сульфиты, хроматы и железо */Ш/ в* концентрациях, превышающих 10 мг/л.

Вместе с хлоридами этим методом определяются иодиды и бромиды, присутствие которых в обычных условиях не предполагается. Мешающее влияние сульфидов, цианидов,

Реактивы

*Бидистиллят.*

*Азотная кислота*, примерно 2 мол/л раствор. Разбавляют 12,7 мл концентрированной азотной кислоты ч.д.а. без хлоридов бидистиллятом до 1 л.

*Едкий натр*,0,1 мол/л раствор. Раство­ряют 4,0 г едкого натра ч.д.а, в 1 л бидистиллята.

*Смешанный индикатор*. Растворяют 0,6 г дифенилкарбазонач.д.а. и 0,06 г бромфенолового синего в 100 мл 95-ного этилового спирта. Раствор со­храняют в темной бутыли.

*Нитрат ртути* /П/, 0,026 мол/л раствор. Увлажняют 8,5 г Hg/N03/2.1/H2Oч.д.а. 1 мл концент­рированной азотной кислоты ч.д.а. и доводят объем до 1 л /для приготовления раствора можно применять также окись ртути: 5,5 г HgO ч.д.арастворяют в небольшом избытке концентрированной азотной кислоты ч.д.а./. Поправку к титру определяют титрованием 5 мл 0,05 мол/л основного раствора хлорида натрия, доведенного до 100 мл бидистил­лятом. Титрование проводят, как при анализе пробы.

*Хлорид натрия* ,0,06 мол/л основной раствор /приготовление см. "Аргентометрическое опреде­ление по Мору"/.

Ход определения

Для работы берут 100 мл фильтрованной пробы или меньшее количество и доводят до 100 мл дистиллирован­ной водой. В колбе для титрования к пробе прибавляют 0,3 мл раствора индикатора, далее по каплям добавляют 1 мл 0,2 мол/л раствора азотной кислоты для доведения значения рН до 2,5.

При определении сильнокислых проб, окрашивающихся после прибавления индикатора в желтый цвет, необходимо прибавить 0,1 мол/л раствор едкого натра до появления сине-зеленой окраски. Затем пробу подкисляют азотной кислотой, как указано выше, и титруют раствором нитрата ртути /П/ до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Количество раствора нитрата ртути /П/, необходи­мое для »вменения окраски, определяют холостым опытом со 100 мл бидистиллята.

Расчет

Содержание хлорид-ионов в *мг/л* /х/ или в ммол/л /у/ вычисляют по формулам:



где а - объем 0,025 мол/л раствора нитрата ртути /П/, израсходованного на титрование пробы, в мл;

Ь - объем 0,025 мол/л раствора нитрата ртути /П/, израсходованного на титрование холостой пробы, в мл;

к - поправочный коэффициент к молярности титрован­ного раствора нитрата ртути /П/;

V- объем пробы, взятой для определения, в мл.

Округление результатов

Результаты округляют, как и при аргентометрическом определении.

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ИСЭ

Определение хлоридов с помощью ионно-селективного мембранного электрода КРИТУР тип 17-17 основано на спо­собности мембраны монокристалла хлорида серебра создавать потенциал, который зависит от концентрации хлорид­ных ионов в растворе. Потенциал ионноселективной хлоридной мембраны немеряют по отношению к каломельному референтному электроду в пробе воды после добавления буферного раствора.

Метод можно использовать для определения хлоридных ионов в концентрациях 3,5 мг - 2100 мг/л в питьевых и поверхностных водах.

Мешающие влияния

Определению содержания хлоридных ионов опомощью ионно-селектавного электрода Критур тип 17-17 мешают ионы, которые образуют с ионами серебра и хлоридов не­растворимые соединения или прочные комплексы. Кон­станты селективности /для наиболее мешающих ионов являются Вг- - 108, J--105, S2O8 -10,CN- -102 , S2- - не должны присутствовать, NH3-10-1 ,OH-3-8\*10-2. Мешающее влияние оказывают сереб­ро, медь, ртуть, свинец и таллий. Мешающие влияния вы­сокомолекулярных органических веществ можно устранить добавлением нитрате алюминия.

Аппаратура

*Потенциометр* с входным сопротивлени­ем больше 1011Ом с чувствительностью не менее 1 мВ.

*Электрическая мешалка* с ре­гулируемым числом оборотов.

*Хлоридный электрод*.Критур тип 17-17 или другой тип, снабженный хорошо экранированным соосным кабелем и коннектором. Угловой коэффициент ка­либровочной кривой должен быть в пределах 56 мВ - 59 мВ при 20°С. Электрод, который еще не был в эксплуата­ции, следует погрузить в раствор хлоридов, концентра­ции 300 мг/л на время 24 часов. Использованный электрод нет надобности сохранять в воде. Перед измерением хлоридный электрод погружают на час в раствор хлорида ка­лия концентрации 300 мг/л, затем электрод активируют повторным измерением различных концентраций хлоридных ионов, а именно 30 и 300 мг/л, до удовлетворительной воспроизводимости потенциала измеряемых величин.

*Насыщенный каломельный электрод* с ограниченной диффузиейКС1 /нельзя применять графитный электрод с графитным, или фибровым жидкостным соединением/. Для низких концентраций и точного измерения рекомендуется пользоваться соляным мостом с раствором KNO3 с концентрацией 1 мол/л.

Реактивы

*Буферный раствор*.В 100 мл ди­стиллированной воды растворяют 60 нитрата калия, 10 гнитрата алюминия и 40 г ацетата натрия крист. При потенциометрическом контроле стеклянным электродом до­водят значение рН на 3,5 с помощью уксусной кислоты, и затем дистиллированной водой объем до 1000 мл.

*Xлорид калия* основной раствор: Основ­ной раствор - 3 мг Сl- в 1 мл. 6,3088 г хлорида калия, высушенного при 106 °С, растворяют в дважды дистилли­рованной воде и доводят объем до 1000 мл. Сохраняет в стеклянной бутылке.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| мл основного раствора в 100мл | 0,1 | 0,5 | 1 | 3 | 5 | 10 | 30 | 50 | 70 |
| Cl- мг/л | 3 | 15 | 30 | 90 | 150 | 300 | 900 | 1500 | 2100 |

Указанные калибровочные растворы обрабатывает спо­собом, описанным в разделе Ход определения. Измеренные данные потенциала электрода в мВ наносят на график про­тив концентрации хлоридов калибровочных растворов в мг/л. Для построения калибровочной кривой пользуются полулогарифмической бумагой; на линейную шкалу наносят значения потенциала в мВ, на логарифмическую шкалу кон­центрацию хлоридов в мг/л.

Ход определения

В стакан примерно на 800 мл отмеривают 100 мл про­бы, приливают 10 мл буферного раствора и тщательно пере­мешивают. В течение измерения температуру пробы и ка­либровочных растворов поддерживать на постоянном уровне оточностью ±1°С. В намеряемый раствор погружают хло­ридный электрод и соляной мост, поскольку не применя­ется каломельный электрод с ограниченной диффузией. Включают измерительнуюцепт. измерительного аппарата и раствор перемешивают электрической мешалкой при скоро­сти 300 об/мин, вплоть до уравновешивания потенциала.

Значение потенциала отсчитывают не прерывая перемешивание. Время отчета потенциала и остальные условия при измерение с проб должны соответствовать условиям при измерение калибровочных растворов. При каждой серии иене рений контролируют калибровочную кривую путем намере­ния двух калибровочных растворов перед намерением и после него.

Расчет

Концентрацию хлоридов /С1-/ отсчитывают на калиб­ровочной кривой, которая была скорректирована по ре­зультатам измерения калибровочных растворов с данной серией проб.