

氯离子的测定——硝酸银滴定法

一、方法原理

土壤中普遍都含有 Cl^- ，它的来源有许多方面，但在盐碱土中它的来源主要是含氯矿物的风化、地下水的供给、海水浸漫等方面。由于 Cl^- 在盐土中含量很高，有时高达水溶性总盐量的 80% 以上，所以常被用来表示盐土的盐化程度，作为盐土分类和改良的主要参考指标。因而盐土分析中 Cl^- 是必须测定的项目之一，甚至有些情况下只测定 Cl^- 就可判断盐化程度。

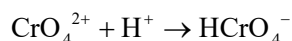
以二苯卡贝肼为指示剂的硝酸汞滴定法和以 K_2CrO_4 为指示剂的硝酸银滴定法（莫尔法），都是测定 Cl^- 的离子的好方法。前者滴定终点明显，灵敏度较高，但需调节溶液酸度，手续较繁。后者简便快速，应用较广，滴定在中性或微酸性介质中进行，尤其适用于盐渍化土壤中 Cl^- 测定，待测液如有颜色可用电位滴定法。氯离子选择性电极法也被广泛使用。

用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- 是以 K_2CrO_4 为指示剂，其反应如下：

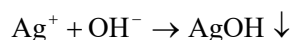


AgCl 和 Ag_2CrO_4 虽然都是沉淀，但在室温下， AgCl 的溶解度 ($1.5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 小于 Ag_2CrO_4 的溶解度 ($2.5 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)，所以当溶液中加入 AgNO_3 时， Cl^- 首先与 Ag^+ 作用形成白色 AgCl 沉淀，当溶液中 Cl^- 全被 Ag^+ 沉淀后，则 Ag^+ 就与 K_2CrO_4 指示剂作用，形成棕红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，此时即达终点。

用 AgNO_3 滴定 Cl^- 时应在中性溶液中进行，因为在酸性环境中会发生如下反应：



因而降低了 K_2CrO_4 指示剂的灵敏性，如果在碱性环境中则：



而 AgOH 饱和溶液中的 Ag^+ 浓度比 Ag_2CrO_4 饱和液中的小，所以 AgOH 将先于 Ag_2CrO_4 沉淀出来，因此，虽达 Cl^- 到达滴定终点而无棕红色沉淀出现，这

样就会影响 Cl^- 的测定。所以用测定 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 以后的溶液进行 Cl^- 的测定比较合适。在黄色光下滴定，终点更易辨别。

如果从苏打盐中提出的浸出液颜色发暗不易辨别终点颜色变化时，可用电位滴定法代替。

二、试剂

1. $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬酸钾指示剂：溶解 K_2CrO_4 5 g 于大约 75 mL 水中，滴加饱和的 AgNO_3 溶液，直至出现棕红色 Ag_2CrO_4 沉淀为止，避光放置 24 h，倾清或过滤除去 Ag_2CrO_4 沉淀，半清液稀释至 100 mL，贮在棕色瓶中，备用。

2. $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银标准溶液：将 105°C 烘干的 AgNO_3 4.2468 g 于溶解于水中，稀释至 1 L。必要时用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液标定其准确浓度。

三、操作步骤

用滴定碳酸盐和重碳酸盐以后的溶液继续滴定 Cl^- 。如果不用这个溶液，可另取两份土壤浸出液，用饱和 NaHCO_3 溶液或 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液调至酚酞指示剂红色褪去。

每 5 mL 溶液加 K_2CrO_4 指示剂 1 滴，在磁搅拌器上，用 AgNO_3 标准溶液滴定。无磁搅拌器时，滴加 AgNO_3 时应随时搅拌或摇动，直至刚好出现棕红色沉淀不再消失为止。

四、结果计算

$$\text{土壤中} \text{Cl}^- \text{含量} (\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{c \times V \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{土壤中} \text{Cl}^- \text{的含量} (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{Cl}^-, (\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.3545$$

式中：V——消耗 AgNO_3 标准液体积 (mL)；

c—— AgNO_3 摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)；

0.03545—— Cl^- 的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。