

电导滴定法快速测定不同水中硫酸根的含量

顾鸿语 王遵尧

(盐城工学院化学工程系, 盐城, 224003)

摘要 采用电导法, 用氯化钡标准溶液滴定水样中硫酸根的含量, 对测定结果的影响因素进行了探讨。本方法测定的回收率在 98%~102% 之间, 装置简单, 试样测定时间仅需几分钟, 准确度高, 适用于海水、卤水、自来水、深井水、雨水和部分工业废水等硫酸根含量的测定。

关键词 电导法 滴定 标准溶液 硫酸根 测定

分类号 O65

引言

水中硫酸根含量的高低对其使用的性能影响越来越引起人们的关注, 若含量高, 它将直接减小水的电阻而增加腐蚀性, 间接地涉及到硫酸盐还原菌的循环和生物腐蚀的传播, 另外, 水中可溶性的硫酸盐与水泥中游离石灰作用生成硫酸钙, 转化为膨胀性坎德拉 (Candlot) 盐 (也称为灰矾土), 也会与水泥中的铝酸盐转换为坎德拉盐, 其猛烈地膨胀 (膨胀系数 2~2.5), 使水泥剥蚀、强度减小^[1]。德国拟定了评价水中硫酸根对标准类型混凝土的侵蚀性时使用的限值^[2]。现行的测定水中硫酸根的各种方法中, 浓度较高时 (如海水和卤水) 采用硫酸钡重量法, 浓度较低时采用比浊法、比色法^[3,4]和示波滴定法^[5]。本文采用氯化钡标准溶液滴定, 电导法确定终点, 方法快捷, 准确度高, 不受水样的浑浊度、色度等影响, 适用于海水、卤水、自来水、深井水、雨水和部分工业废水中硫酸根的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

电导率的测定采用 DDS-12A 型数字电导率仪, 测定相对误差小于 5×10^{-4} , 216 型电导电极经 KCL 标准溶液标定, 电导池常数为 0.7638。氯化钡为分析纯试剂, 配成溶液后采用硫酸钡重量法标定的浓度是 0.1003mol/L。用于测定回收率的硫酸钠溶液用硫酸钡重量法标定的浓度是 0.1008mg/L。采用半微量滴定管滴加标准溶液。

1.2 样品来源

- 雨水: 一九九六年九月八日收集于江苏省盐城市;
- 自来水: 一九九六年八月二十五日江苏省盐城市自来水厂生产;
- 深井水: 一九九六年九月三日采于盐城工学院深井房;
- 海水: 一九九六年四月二十日采于江苏省启东黄海边;
- 卤水: 一九九六年三月十日采于江苏省射阳盐场。

1.3 基本原理和实验方法

吸取一定量的水样于烧杯中,置于磁力搅拌器上,插入电导电极,先在静止的状态下用半微量滴定管滴加氯化钡标准溶液 0.200mL, Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 , 30s 后一边搅拌一边滴加氯化钡标准溶液,同时测定加入不同体积的氯化钡标准溶液时水样的电导率,随着氯化钡标准溶液不断加入, BaSO_4 沉淀不断生成,此时溶液中 Cl^- 增加, SO_4^{2-} 减少, Cl^- 增加的摩尔数近似等于 SO_4^{2-} 减少的摩尔数的 2 倍,因此,溶液的电导率变化很小。在化学计量点附近,由于溶液中 SO_4^{2-} 浓度较小, $[\text{Ba}^{2+}]$ 有所增加,溶液的电导率也有所增加。在化学计量点后,基本无 BaSO_4 沉淀生成,加入的 BaCl_2 溶液使溶液的电导率提高,溶液的电导率上升较快。表 1 是用 0.1003mol/L BaCl_2 溶液滴定 200mL 自来水样的实验数据和结果,根据二次微商法^[6]确定的终点为 $V_{\text{BaCl}_2}=0.963\text{mL}$,硫酸根含量的计算公式为:

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L})=V_{\text{BaCl}_2} \times C_{\text{BaCl}_2} \times M_{\text{SO}_4^{2-}} \times 1000/V_{\text{样品}}$$

式中 C_{BaCl_2} 是 BaCl_2 标准溶液的浓度 (mol/L), $M_{\text{SO}_4^{2-}}$ 是 SO_4^{2-} 的分子量, $V_{\text{样品}}$ 是水样的体积 (mL),由此可计算出自来水水样中 SO_4^{2-} 的含量为 47.3mg/L。

表 1 用 0.1003mol/L 的 BaCl_2 溶液滴定 200mL 自来水的电导率和二次微商处理结果

BaCl_2 加入量 (ml)	电导率 k ($10^{-2}\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)	Δk ($10^{-2}\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)	Δv (mL)	$\Delta k/\Delta v$	$\Delta(\Delta k/\Delta v)$	$\Delta k^2/\Delta^2 v$
0.000	5.55					
0.200	5.67					
0.300	5.71	0.04	0.100	0.4		
0.400	5.75	0.04	0.100	0.4		
0.500	5.80	0.05	0.100	0.5		
0.600	5.85	0.05	0.100	0.5		
0.700	5.90	0.05	0.100	0.5	0.1	1
0.800	5.96	0.06	0.100	0.6	0.1	1
0.900	6.03	0.07	0.100	0.7	0.5	5
1.000	6.15	0.12	0.100	1.2	-0.3	-3
1.100	6.24	0.09	0.100	0.9	0.0	0
1.200	6.33	0.09	0.100	0.9		

在化学计量点前等量地加入 BaCl_2 标准溶液,在用二次微商法处理数据时,可用 Δk 代替 $\Delta k/\Delta v$,用 Δk^2 代替 $\Delta k^2/\Delta^2 v$,简化数据处理过程,提高处理速度。

用 0.1008mg/L 的氯化钡标准溶液滴定时,雨水和自来水取样 200mL,深井水取样 100mL,海水、卤水和含 SO_4^{2-} 较高的工业废水定量稀释至 SO_4^{2-} 的含量为 100~200mg/L,取 100mL 滴定为宜。

2 结果与讨论

2.1 晶核对测定结果的影响

根据实验发现,在测定自来水、深井水和放置后的雨水时,如果在滴定开始时一边搅拌一边滴加 BaCl_2 标准溶液,溶液的电导率呈线性上升,没有突跃,溶液在短时间内没有 BaSO_4 沉淀生成,放置一段时间后会突然生成 BaSO_4 沉淀。这是由于水样比较清洁,固体微粒较少,生成 BaSO_4 沉淀时主要依靠均相成核作用,在过饱和度较小的情况下,均相成核作用不明显,晶核形成速度很慢。为此滴定开始时,使水样静止,加入少量的 BaCl_2 标准溶液,使溶液局部过

浓,静置 30S,依靠均相成核作用生成 BaSO_4 沉淀,再一边搅拌一边滴加 BaCl_2 标准溶液,从而避免生成过饱和溶液。在测定河水、新收集的雨水、海水和卤水时,由于其中含有相对较多的固体杂质,不会生成过饱和溶液。

2.2 水样 pH 值的影响

通常,海水、卤水和地表水呈中性,雨水呈弱酸性,地下水呈弱碱性,这些水样中溶解的 CO_2 ,电离生成 CO_3^{2-} ,可能与 Ba^{2+} 反应生成 BaCO_3 沉淀而干扰测定,但在 $\text{pH}=7$ 时, CO_3^{2-} 的分配系数为 4.5×10^{-5} , CO_3^{2-} 的浓度很小,不会干扰滴定。笔者以深井水为例,用盐酸或氢氧化钠溶液调节水样的 pH 值,用本方法测定其硫酸根的含量,以比色法^[3]为参照值,计算测定值的绝对误差见表 2。

表 2 调节深井水水样在不同的 pH 时的测定的误差(mg/L)

pH	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
CO_3^{2-} 分配系数	2.35×10^{-12}	2.35×10^{-10}	2.26×10^{-8}	1.65×10^{-6}	4.5×10^{-5}	5.4×10^{-4}	5.5×10^{-3}	5.3×10^{-2}	5.67×10^{-1}
测定结果	91	111	128	127	124	136	141	169	246
绝对误差	-38	-18	-1	-2	-5	1	12	40	117

从表 2 可见,水样的 $\text{pH} < 5$ 时,测定结果偏低; $\text{pH} > 9$ 时,测定结果偏高,此时水样中的 CO_3^{2-} 的浓度较大,与 Ba^{2+} 反应生成 BaCO_3 沉淀使终点滞后,形成正误差。因此,本方法测定适宜的 pH 在 5~8。

2.3 回收率的测定

添加不同体积的 $0.1008 \text{mg/LNa}_2\text{SO}_4$ 于 200mL 自来水水样中,测得的回收率在 98%~102%之间(见表 3)。

表 3 测定自来水水样时的回收率

加入 Na_2SO_4 (mL)	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
相当加入 SO_4^{2-} (mg)	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
SO_4^{2-} 测定量(mg)	9.50	11.47	13.42	15.62	17.45	19.36
回收率(%)		98.50	98.00	102.00	99.40	98.60

2.4 与其它方法的比较

将本方法对各种水样平行测定 5 份,其平均值与其它方法进行了比较,海水、卤水和深井水与硫酸钡重量法比较,深井水、自来水和雨水与比浊法和比色法^[3]比较,结果见表 4。

表 4 各种测定方法测定结果的比较(g/L)

	本方法	硫酸钡重量法	比浊法	比色法
海水	2.747	2.723		
卤水	50.33	50.48		
深井水	0.124	0.108	0.11	0.129
自来水	0.0473		0.040	0.0463
雨水	0.0254		0.030	0.0243

从表 4 可见,本方法测定海水和卤水的结果与硫酸钡重量法接近;深井水的测定结果与比浊法和比色法接近,但与硫酸钡重量法相差较大,这是由于深井水中 SO_4^{2-} 浓度较小,采用硫酸钡重量法测定的误差较大;自来水和雨水的测定结果与比浊法和比色法接近。

(下转第 18 页)

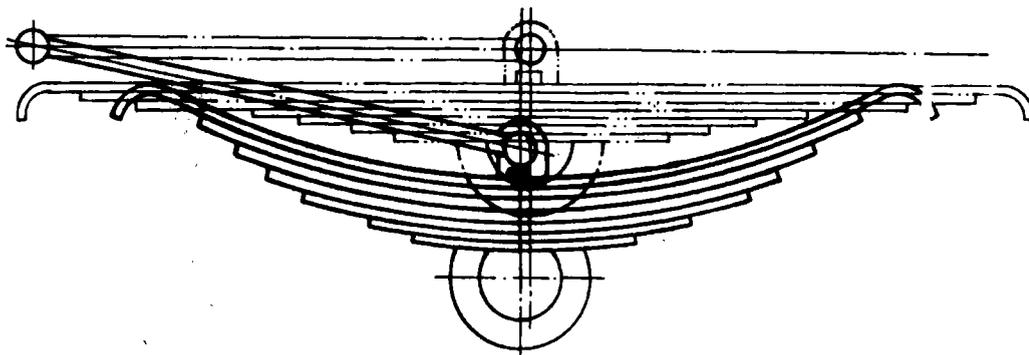


图 4 改进后后悬挂示意图

通过上述改进设计,实现了将后悬挂系统的联体后桥最大后移量控制在 5mm 左右,彻底解决了制动系统中出现“自行”制动现象、换档系统出现的换档困难和易脱档现象、传动系统中 V 带易磨损现象以及联体后桥中离合器轴易弯曲断裂的现象。

通过对 TY-950 型三轮运输车换档、后悬挂系统的改进设计,使该车结构更加优化,质量和使用性能有很大的提高,取得了较好的经济效益和社会效益。

(上接第 32 页)

3 结论

本方法测定的回收率在 98%~102% 之间,水样适宜的 pH 值在 5~8,不受水样的浊度和色度的影响,测定时间短,准确度高。

参考文献

- 1 [法]德格雷蒙公司编著.王业俊,潘南鹏,秦裕珩等译.水处理手册.北京:中国建筑工业出版社,1987.26~29
- 2 德国标准 DIN 4043
- 3 艾有年,阎立荣主编.环境监测新方法.北京:中国环境科学出版社,1990.52~59
- 4 徐泽民,郁陵庄,谭黎阳.1,3-N,N'-双-[4-(4'-硝基苯偶氮)苯基]异方酸二酰胺-二甲亚砷体系光度法测定水中的硫酸根.分析化学,1995,23(12):1472~1473
- 5 李静,周曾昊,康代温.硫酸盐的测定——交流示波极谱滴定在海水分析中的应用.青岛海洋大学学报,1991,21(1):144~150
- 6 南京药学院主编.分析化学.北京:人民卫生出版社,1979.261~264