

分析监测

四苯硼钠电位滴定法测定环境水样中硫酸根*

殷学锋 张晓东

(山东省环境保护科学研究所)

环境水样中硫酸根的测定,通常采用重量法与比浊法^[1],但重量法操作繁琐,比浊法误差大,实用中受到限制。

我们在四苯硼钠电位滴定^[2]的基础上,进一步探讨了用反滴法测定环境水样中硫酸根的方法。实验说明,本法适应范围宽,硫酸根含量从 $62.5\ \mu\text{g}$ 至 $25\ \text{mg}$ 都能测定;方法精密度好,准确度高,硫酸根离子 $1.274\ \text{mg}$ 时变动系数为 0.3% ,与重量法比较,误差仅 $\pm 1.2\%$;选择性好,常见阴离子均不干扰测定;操作简单,硫酸钡沉淀完全后几分钟内即可完成实样分析。应用于雨水、自来水、泉水、湖水、河水、污水中硫酸根的测定,均获得满意结果。

本文还讨论了滴定介质的选择;校正滴定度的方法、干扰及排除方法;对反滴法中影响结果精密度的因素亦作了初步探讨。

实 验

一、仪器

四苯硼酸根离子选择电极 自制

217 型饱和甘汞电极 (盐桥充 $0.1\ \text{mol LiAc}$)

Radiometer DTS 833 自动电位滴定仪
使用 $2.500\ \text{ml}$ 滴定管,精度 $0.001\ \text{ml}$ 。

二、试剂

1. 硫酸根标准溶液 用 105°C 干燥 $2\ \text{h}$ 光谱纯硫酸钠制备含硫酸根 $12.50\ \text{mg/ml}$ 贮备液,稀溶液由此逐级稀释制得。

2. 钡标准溶液 用分析纯氯化钡制备含钡 $40.00\ \text{mg/ml}$ 贮备液,其准确浓度可用硫酸钡重量法校正,稀溶液由此逐级稀释制得。

3. 聚乙二醇 PEG 1000 配制 20% 和 2% 水溶液。

4. 滴定剂 按文献^[3]配制 $0.275\ \text{mol}$ 四苯硼钠水溶液, $2.75 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ 及 $2.75 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ 由此逐级稀释制得。在 $0.04\ \text{mol}$ (HAc-NaAc-NaCl) 介质中分别测定它对钡的滴定度 $T_{\text{Ba/TPB}}$ 。

所用试剂均为分析纯。

三、操作步骤

1. 四苯硼钠滴定度的标定 $0.275\ \text{mol NaTPB}$ 的标定: 移取 $0, 12.50, 25.00, 37.50, 50.00\ \text{mg}$ 硫酸根标准液,加入 $2\ \text{ml}\ 1\ \text{mol HCl}$ 和 $20\ \text{ml}\ 4.000\ \text{mg/ml}$ 钡溶液,加热煮沸,待沉淀完全后,冷却并转移到 $50\ \text{ml}$ 容量瓶中定容;干过滤后,用 $25\ \text{ml}$ 移液管取其滤液于测试杯中,加入 $2\ \text{ml NaAc}$, $1\ \text{ml}\ 20\% \text{PEG 1000}$, 插入电极,用键盘输入稳定度指令 $K = 12$,滴定速度选 $60 (1.5\ \text{ml/min})$,室温下进行滴定。根据消耗滴定剂的体积计算它的滴定度。

$2.75 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ 和 $2.75 \times 10^{-3}\ \text{mol NaTPB}$ 的标定: 取硫酸根和钡的系列稀释液及 $2\% \text{PEG 1000}$ 按上述步骤进行。

* 本文曾于 1985 年离子选择电极国际讨论会交流。

2. 样品分析 根据样品浓度移取一定体积的水样, 选用适当浓度的滴定剂, 重复上述步骤进行滴定。如阳离子 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NH_4^+ 等含量较高, 可用阳离子交换树脂除去干扰。

结 果 与 讨 论

一、滴定介质的选择

不同介质中四苯硼根电极对 TPB^- 和 铕离子 $\text{nEu}-\text{Ba}^{2+}$ 的响应特性曲线示于图 1。结果表明: (1) 电极对 TPB^- 呈亚能斯特响应, 除在柠檬酸钠介质中响应斜率较低 (41 mv) 外, 在其它介质中均约为 50 mv。(2) 聚乙二醇及其衍生物能与 Ba^{2+} 形成铕离子 $\text{nEu}-\text{Ba}^{2+[4]}$, 电极对阳离子 $\text{nEu}-\text{Ba}^{2+}$ 在 5×10^{-6} 至 10^{-2} mol 范围内呈良好线性响应, 这是由于 $\text{nEu}-\text{Ba}^{2+}$ 是一个亲脂性较强的铕离子所至, 但其响应斜率大于能斯特响应, 约为 40 mv。(3) 阴离子对 TPB^- 测定的干扰均不大, 其干扰顺序为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Ac}^- < \text{Cit}^-$; Na^+ 对 $\text{nEu}-\text{Ba}^{2+}$ 的测定稍有干扰。考虑到硫酸钡在盐酸介质中沉淀可抑制弱酸根的干扰, 而氯化钠和硝酸钠无缓冲能力, 磷酸二氢根在 pH 高时有可能

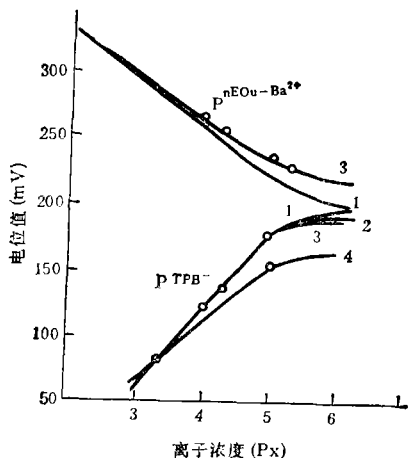


图 1 电极在不同介质中对 TPB^- 和 $\text{nEu}-\text{Ba}^{2+}$ 的响应特性曲线

1. H_2O 2. 0.1mol NaH_2PO_4 3. 0.1mol NaNO_3 , NaCl , NaAc . 4. 0.1mol NaCit .

与钡形成沉淀, 故选择 $\text{NaAc}-\text{NaCl}-\text{HAc}$ 体系作为滴定介质, 并选用 0.04 mol ($\text{NaAc}-\text{HAc} + \text{NaCl}$) 进行滴定。

二、滴定度的校正

不同介质中滴定 4 mg 钡离子所需滴定剂的体积示于表 1。结果说明: 在相同离子强度的介质中消耗滴定剂的体积大致相同; 离子强度越大, 消耗滴定剂体积越多。我们曾测定了在 0.2 mol $\text{NaNO}_3 + 0.04$ mol NaCl 与 0.2 mol $\text{NaNO}_3 + 0.08$ mol NaCl 介质中消耗 NaTPB 的体积, 结果分别为 2.138 ($n=3$) 和 2.141 ml ($n=3$), 由此可见引起终点位置变化的原因是由于离子强度的变化而不是这些离子本身的干扰。

表 1 不同介质中滴定 4 mg 钡消耗 2.75×10^{-2} mol NaTPB 毫升数

介质名称 介质浓度 (mol)	NaCl	NaNO_3	NaH_2PO_4	NaAc	NaCit
0.04	2.097	2.099	2.094	2.094	2.098
	2.098	2.097	2.092	2.097	2.098
	2.101	2.101	2.099	2.098	2.104
0.1	2.116	2.112	2.111	2.109	2.117
	2.115	2.109	2.111	2.119	
	2.110	2.109	2.111	2.113	2.124
0.2	2.134	2.136	2.142	2.132	2.139
	2.130	2.132	2.138	2.135	
	2.137	2.133	2.138	2.136	2.144
0	2.084		2.087	2.081	

设加入钡量为 W_{Ba} , 四苯硼钠对钡的滴定度为 T_{Ba}/TPB , 当硫酸根含量为 W_{SO_4} 时消耗滴定剂的体积为 V_{TPB} , 则 $W_{\text{SO}_4} = 0.6996 W_{\text{Ba}} - 0.6996 T_{\text{Ba}}/\text{TPB} \cdot V_{\text{TPB}}$ ①, W_{SO_4} 与 V_{TPB} 应呈线性关系。我们在 0.04 mol ($\text{NaAc} + \text{NaCl} + \text{HAc}$) 介质中, 测定了 W_{SO_4} 和 V_{TPB} 的关系示于图 2。理论上回归直线 1, 2, 3 的斜率应依次相差 10 倍, 但实际上稍有出入, 这可能是由于沉淀反应中的内在误差^[5]所致。因此, 我们对三种浓度滴定剂分别进行标定, 这样可以减少测定误差。由于

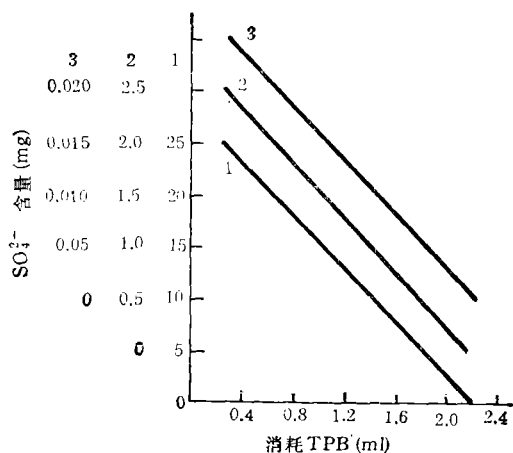


图 2 不同硫酸根含量与消耗滴定剂量的关系
滴定剂浓度 (mol) 加入 Ba^{2+} (mg) 相关系数 $|r|$

直线	$1.2.75 \times 10^{-3}$	40.00	1.000
	$2.2.75 \times 10^{-2}$	4.000	0.9999
	$3.2.75 \times 10^{-3}$	0.4000	0.9997

回归线 1, 2, 3 $|r| \geq 0.9997$, 线性很好, 因此我们用钡标准溶液在此介质中标定其滴定度亦不会引入较大误差, $T_{Ba}/TPB = \frac{W_{Ba}}{V_0}$ ②, V_0 为滴定 W_{Ba} 所需滴定剂毫升数。

三、共存离子的影响

1. pH 取硫酸根 1.250mg, 加 Ba^{2+} 4.000 mg, 沉淀完全后, 用盐酸和氢氧化钠调节 pH, 滴定结果 (表 2) 说明, pH 3 至 9 均合适。

表 2 不同 pH 时的滴定结果

pH	3	5	7	9
消耗 NaTPB (ml)	1.201	1.197	1.199	1.201

2. 阳离子 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等易在硫酸钡沉淀时产生共沉淀, 污水中的有机阳离子^[6,7]亦能被四苯硼钠沉淀, 均能使结果偏低。大量 NH_4^+ (> 10 ppm) 存在时, 对测定有干扰。这些干扰均可用阳离子交换树脂除去。滴定剂较稀时 (2.75×10^{-2} mol), K^+ 不引起严重干扰 (表 3)。

3. 阴离子 在 HCl 介质中, 硫酸钡沉淀反应对阴离子有很好的选择性。四苯硼根离子电极选择性亦好^[8], 干扰四苯硼钠滴定钡锌离子的阴离子亦少。

表 3 K^+ 对测定的影响 (硫酸根加入量 1.250mg)

加入 K^+ 量 (mg)	5	10
硫酸根测得量 (mg)	1.259	1.280

四、影响结果精密度的因素

假设在多次平行测量中 W_{Ba} 和 T_{Ba}/TPB 的变化很小, 它们引入的误差可忽略不计, 从 ①式可以得到分析结果的标准偏差。

$$S_{SO_4} = 0.6996 T_{Ba}/TPB S_V \quad (3)$$

S_V 为滴定的标准偏差。

结果的变动系数

$$D_{SO_4} = \frac{S_{SO_4}}{W_{SO_4}} = \frac{0.6996 T_{Ba}/TPB S_V}{W_{SO_4}} \quad (4)$$

不同浓度滴定剂测定 SO_4^{2-} 的滴定曲线示于图 3。结果可知, 浓度越大, 终点突跃越大, S_V 越小 (表 4)。但由 ④式可知, 测定结果的精密度不但与 S_V 有关, 还与被测硫酸根含量有关。用浓的滴定剂滴定低含量硫酸根, 由于 $V_0 - V_{TPB}$ 太小, D_{SO_4} 增加精密度反而差。正确地根据被测物的含量选择合适的滴定剂浓度有利于提高测定精度。表 4 可供选用时参考。

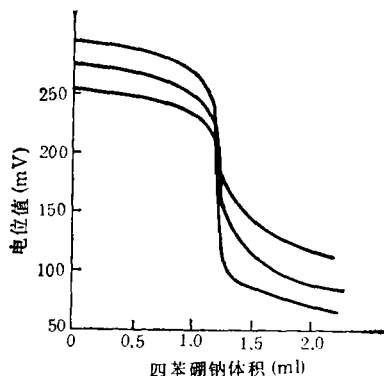


图 3 不同浓度 NaTPB 的滴定曲线

1. 0.275mol NaTPB 滴 SO_4^{2-} 12.50mg
2. 2.75×10^{-2} mol NaTPB 滴 SO_4^{2-} 1.250mg
3. 2.75×10^{-3} mol NaTPB 滴 SO_4^{2-} 0.1250mg

滴定过程中硫酸钡沉淀的溶介转化对精密度有影响。实验中发现, 转化与滴定剂浓度有关, 浓度越大, 转化越明显, 测定精密度亦

表 4 三种浓度 NaTPB 测定 SO_4^{2-} 的范围及精密度

滴定剂浓度 (mol)	加入钡 (mg)	V_0 (ml)	$V_0 - V$ (ml)	测定 SO_4^{2-} 范围 (mg)	$S_V^*, n-1$ (ml)	$D_{\text{SO}_4^{2-}}$ (%)
2.75×10^{-1}	40.0	2.13	0.33—1.63	21—4.3	3.5×10^{-3}	0.2—1
2.75×10^{-2}	4.00	2.13	0.33—1.63	2.1—0.43	4.6×10^{-3}	0.3—1.4
2.75×10^{-3}	0.400	2.13	0.33—1.63	0.21—0.043	9.7×10^{-3}	0.6—2.9

* $n = 7$

表 5 水样测定与回收结果

名称	取样量 (ml)	测得硫酸根量 (mg)	平均值 (mg)	浓度 (ppm)	变动系数 (%)	加入硫酸根量 (mg)	回收量 (mg)	回收率 (%)
雨水	10.00	0.175, 0.175, 0.174, 0.174, 0.177, 0.176, 0.176, 0.177.	0.176	17.6	0.68	0.0625	0.0616	98.6
自来水	20.00	0.412, 0.416, 0.420, 0.409, 0.423, 0.409.	0.415	20.7	1.4	0.625	0.633	101.3
泉水	20.00	0.487, 0.471, 0.487, 0.475, 0.481, 0.475, 0.479, 0.481, 0.483.	0.480	24.0	1.1	0.625	0.618	98.9
大明湖水	20.00	0.519, 0.527, 0.526, 0.525, 0.515, 0.527, 0.521, 0.530.	0.523	26.2	1.0	0.625	0.635	101.6
小渭河水*	12.50	1.278, 1.269, 1.277, 1.273, 1.276, 1.277, 1.269.	1.274	101.9	0.3			
污水**	5.00	1.426, 1.423, 1.430, 1.412, 1.418, 1.430, 1.423, 1.429, 1.415, 1.428, 1.416.	1.423	285	0.45			

* 重量法分析结果 103.0, 103.2 ppm.

** 重量法分析结果 286.5, 286.8 ppm.

差,此时应将沉淀滤去。但使用 2.75×10^{-3} mol NaTPB 滴定时,沉淀转化很不明显,可不必滤出。

此外, DTS 833 电位滴定仪选择 $K = 12$ 键盘输入稳定指令和使用 pH 档进行滴定,均可提高低浓度测定时的精密度。

五、样品分析结果

各种水样的分析与回收结果列于表 5。

致谢: 本工作得到中国科学院上海冶金研究所汪厚基高级工程师和张国雄工程师指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 美国公共卫生协会, 美国自来水协会, 水污染控制联合会编著, 张曾惠等译, 《水和废水标准检验法》第 13 版, 232 页, 235 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1977.
- [2] 殷学锋, 张国雄, 汪厚基, 分析化学, **11**, 866 (1983).
- [3] 张国雄, 尹杏娟, 汪厚基, 分析化学, **11**, 532 (1983).
- [4] Levins, J., M. Ikeda, *Anal. Chem.*, **37**, 671 (1965)
- [5] Carr, P. W., *Anal. Chem.*, **43**, 425 (1971).
- [6] Vytras, K., M. Dajkova, V. Mach, *Anal. chim. Acta*, **127**, 165 (1981).
- [7] Christopoulos, T. K. E. P. Diamandis, T. P. Hadjioannou, *Anal. Chim. Acta*, **143**, 143 (1982).
- [8] 片岡正光, 工藤惠, 神 富民, 電気化学すび工業物理化学, **46**, 548 (1978).