

# 称量滴定法分析硫酸根含量

吕 鹏<sup>1,2</sup>, 钟 远<sup>1</sup>, 孟瑞英<sup>1</sup>, 孙 柏<sup>1</sup>, 宋彭生<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:**依据茜素红容量法滴定硫酸根的原理, 采用称量滴定法分析硫酸根含量, 考察了滴定速度、指示剂浓度、醇含量、pH 对实验结果的影响。在确定了基本滴定条件后对实验方法的准确度、精密度以及加标回收进行了测定。消除了共存离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ )存在时对硫酸根含量分析结果的影响。当测定硫酸根含量在 19~103 mg 范围内, 均可使分析精度为  $\pm 0.3\%$ 。

**关键词:**硫酸根离子; 称量滴定法; 茜素红

中图分类号: O655.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)03-0005-09

## 引 言

盐湖中硫酸盐种类繁多, 如石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、泻利盐( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、芒硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )和天青石( $\text{SrSO}_4$ )等, 这些盐湖资源均具有开采利用价值<sup>[1]</sup>。硫酸钾作为主要无氯钾肥, 同时具有钾元素、硫元素双重肥效<sup>[2]</sup>, 因此, 硫酸根的准确分析对于盐湖资源的综合开发具有潜在的经济价值。

硫酸根的分析方法有很多, 例如重量法<sup>[3]</sup>、容量滴定法<sup>[3]</sup>、光度比浊法<sup>[3-6]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[7-9]</sup>、荧光光谱法<sup>[10-12]</sup>、铬酸钡光度法<sup>[13-15]</sup>、离子选择电极法<sup>[16-19]</sup>、毛细管区带电泳法<sup>[20-21]</sup>、ICP-MS 法<sup>[22-24]</sup>、原子吸收法<sup>[25]</sup>、离子色谱法<sup>[26-29]</sup>等。

人们分别用重量法、仪器分析法和容量滴定法对常量硫酸根的分析方法进行过研究, 可谓各有其特长和弱项。容量滴定法准确度高、操作简单快速、适用范围广, 较前两类分析方法具有一定的优势, 但易受碱金属和碱土金属离子影响, 滴定时有干扰, 引起分析偏差。

在容量滴定法中, 主要包括 EDTA 容量法<sup>[30-32]</sup>、毛细管滴定法<sup>[33]</sup>、示波极谱法<sup>[34-35]</sup>、电位滴定法<sup>[36-39]</sup>、铬酸钡容量滴定法<sup>[40]</sup>、盐酸联苯胺容量<sup>[41-43]</sup>、茜素红容量滴定法<sup>[44-47]</sup>等。

茜素红容量滴定法和盐酸联苯胺容量滴定法的精度、准确度和操作方法明显优于其它 5 种方法。相对于茜素红容量滴定法而言, 盐酸联苯胺容量滴定法涉及到沉淀的转移和溶解, 这使得实验步骤既繁琐又引入了误差。

但茜素红容量法滴定硫酸根, 主要适用于干扰离子浓度很小的样品分析。对于硫酸盐型和氯化物型前期卤水体系而言, 其组分复杂, 各种常量浓度的阴阳离子共存, 干扰离子对硫酸根含量分析带来了较大的误差。茜素红容量法分析卤水样品存在适用性问题。对于常量的干扰离子, 直至所对应的盐类饱和状态时, 茜素红容量滴定分析法未涉及。

本文对茜素红容量滴定法的基本滴定条件进行了深入研究, 并获得了消除共存离子干扰的方法, 使其精度和准确度进一步提高, 从而建立了一种快速、准确的分析方法。

收稿日期: 2015-01-18; 修回日期: 2015-03-26

作者简介: 吕 鹏(1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为分析化学。

通信作者: 孙 柏。Email: sunb@isl.ac.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 原理

茜素红容量法是在酸性乙醇—水溶液中,以茜素红作指示剂,用标准钡溶液对硫酸根进行直接滴定。硫酸根和钡离子反应,生成具有固定组成的晶型沉淀硫酸钡,当钡离子过量时与茜素红指示剂络合,使溶液由黄色变成粉红色,达到滴定终点。

### 1.2 试剂与仪器

水 经离子交换和二次蒸馏的纯水,电导率  $<1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,溶液配制及滴定实验均使用此水。

0.025 和 0.05  $m_{(\text{K}_2\text{SO}_4)}$  标准溶液  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (E. P.,天津市光复精细化工研究所)在  $750^\circ\text{C}$  恒重 4 h 后,分别精确称量 2.190 0 g 和 4.390 0 g 于 500 mL 试剂瓶中,并稀释到 500.00 g,摇匀。密封保存。浓度单位  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液。

0.025  $m_{(\text{BaCl}_2)}$  溶液 称取 5.2 g  $\text{BaCl}_2$  (A. R.,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)溶解于 1 000 mL 试剂瓶中,稀释至 1 000.0 mL,摇匀,密封保存。其浓度用 0.025 和 0.05  $m_{(\text{K}_2\text{SO}_4)}$  标准溶液进行 6 平行标定。浓度单位同上。

0.05  $m_{(\text{K}_2\text{SO}_4)}$  溶液 称取 4.35 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (G. R. 天津市光复科技发展有限公司),溶解转入 500 mL 试剂瓶中,加水稀释至 500.0 g 溶液,摇

匀。实验过程中所用的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液,都是由 0.025  $m_{(\text{BaCl}_2)}$  溶液标定得到。浓度单位同上。

0.1% 茜素红指示剂 称取 0.130 g 茜素红(9,10-二氢-3,4-二羟基-9,10-二氧代-2-蒽磺酸单钠盐,A. R.,天津市光复精细化工研究所)溶于 25 mL 烧杯中,待茜素红完全溶解后转入 130 mL 的指示剂瓶中,用水稀释到 130.00 g,溶液浓度约为 0.1%。

3 mol/L 醋酸溶液 移取 85 mL 冰乙酸(A. R.,天津市永大化学试剂制造有限公司)于 500 mL 试剂瓶中,并稀释至 500.0 mL。

无水乙醇(A. R.,天津市富宇精细化工有限公司)。

分析天平 BP 210S 型分析天平(德国赛多利斯公司)。

pH 测定仪 PHSJ-4F 型实验室 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

其它溶液按常规配制,所用试剂均为 G. R. 试剂。

### 1.3 分析方法

1) 氯化钡溶液的标定 分别准确称取 0.025  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $m_{\text{SO}_4}$ ) 硫酸钾标准溶液 10.000 0 g ( $w_{\text{SO}_4}$ ) 和 0.05  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $m_{\text{SO}_4}$ ) 硫酸钾标准溶液 5.000 0 g ( $w_{\text{SO}_4}$ ) 于锥形瓶中,分别加入 3  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸溶液 10 mL、无水乙醇 10 mL,滴加茜素红指示剂 6 滴,用氯化钡溶液 ( $w_{\text{Ba}}$ ) 滴定至溶液呈粉红色为终点。

表 1 滴定速度的影响实验  
Table 1 The effect of titration rate

| 编 号 | 滴定速度<br>$/(\text{d} \cdot \text{s}^{-1})$ | 测定 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度<br>$/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 理论 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度<br>$/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 相对误差<br>$/\%$ |
|-----|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1   | 0.57                                      | 0.025 25                                                         | 0.025 08                                                         | 0.67          |
|     | 0.60                                      | 0.025 16                                                         |                                                                  | 0.34          |
| 2   | 1.10                                      | 0.025 02                                                         |                                                                  | -0.21         |
|     | 1.00                                      | 0.025 04                                                         |                                                                  | -0.16         |
| 3   | 1.33                                      | 0.025 07                                                         |                                                                  | -0.03         |
|     | 1.47                                      | 0.025 14                                                         |                                                                  | 0.23          |
| 4   | 2.00                                      | 0.025 13                                                         |                                                                  | 0.20          |
|     | 1.97                                      | 0.025 01                                                         |                                                                  | -0.28         |
| 5   | 2.23                                      | 0.025 24                                                         |                                                                  | 0.64          |
|     | 2.27                                      | 0.025 19                                                         |                                                                  | 0.45          |

氯化钡浓度计算公式,  $m_{Ba} = \frac{m_{SO_4} \cdot w_{SO_4}}{w_{Ba}}$ 。(1)

式(1)中, $m_{Ba}$ 为氯化钡浓度( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); $w_{SO_4}$ 为标准样取样量(g); $w_{Ba}$ 为氯化钡溶液用量(g); $m_{SO_4}$ 为硫酸钾标准溶液浓度( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

2) 未知样分析 准确称取 10.000 0 g ( $w_{SO_4}$ )未知样溶液(约含  $\text{SO}_4^{2-}$  24 mg)于锥形瓶中,加入 3  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液 10 mL,加入约 10 mL无水乙醇溶液,滴加茜素红指示剂 6~8 滴,用氯化钡溶液( $w_{Ba}$ )滴定至粉红色为终点。样品溶液硫酸根计算公式,

$$W = \frac{w_{Ba} \times m_{Ba}}{w_{SO_4}} \cdot w_{SO_4} \cdot M_{SO_4} \text{。} \quad (2)$$

式(2)中, $W$ 为未知样硫酸根含量(mg); $w_{Ba}$ 为氯化钡溶液用量(g); $m_{Ba}$ 为氯化钡溶液浓度( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ); $w_{SO_4}$ 为未知样取样量(g); $M_{SO_4}$ 为硫酸根分子量。

上述实验方法中计量用分析天平称重,精确至 0.000 1 g。为便于计算,实验中采用  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶液。

2 结果与讨论

2.1 滴定速度实验

硫酸根和钡离子反应时,能快速达到平衡。沉淀反应中滴定速度会影响沉淀的形成与溶解、沉淀的吸附与包裹问题。本实验在不同滴定速度下,考察滴定速度对分析结果的影响,从而获得最佳滴定速度。滴定结果见表 1。

硫酸钡沉淀是一个快速的动态平衡,从表 1中可以看出,滴定速度太慢时,硫酸钡沉淀会逆向反应,发生溶解现象,影响样品分析效率。滴定速度太快时,硫酸钡在形成沉淀时容易包裹钡离子,引起分析误差。因此,在滴定样品时应尽量保持滴定速度一致,滴定速度以 1.0~2.0 滴/s 为宜。

2.2 醇含量实验

虽然硫酸钡的  $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$ ,但并不意味着硫酸钡不会在水中溶解,因此在滴定体系中加入一定量的无水乙醇,可以减小硫酸钡沉淀在水中的溶解度,进一步提高本方法的分析准确度。通过加入不同量的无水乙醇,考察无水乙醇含量对本方法的影响。实验结果见表 2。

表 2 醇含量影响实验结果  
Table 2 The effect of alcohol content on the analysis results of  $\text{SO}_4^{2-}$

| 编 号 | 无水乙醇<br>/mL | 测定 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度<br>/( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 理论 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度<br>/( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 相对误差<br>/% |
|-----|-------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 1   | 0           | 0.027 09                                                           | 0.025 14                                                           | 8.04       |
|     |             | 0.025 76                                                           |                                                                    | 2.73       |
| 2   | 5           | 0.025 09                                                           | 0.025 14                                                           | -0.20      |
|     |             | 0.025 07                                                           |                                                                    | -0.30      |
| 3   | 10          | 0.025 14                                                           | 0.025 14                                                           | 0.00       |
|     |             | 0.025 16                                                           |                                                                    | 0.06       |
| 4   | 15          | 0.054 21                                                           | 0.054 17                                                           | 0.07       |
|     |             | 0.054 23                                                           |                                                                    | 0.11       |
| 5   | 20          | 0.054 34                                                           | 0.054 17                                                           | 0.31       |
|     |             | 0.054 42                                                           |                                                                    | 0.46       |
| 6   | 25          | 0.025 56                                                           | 0.025 08                                                           | 1.93       |
|     |             | 0.025 33                                                           |                                                                    | 0.99       |

从表 2 中可以看出,无水乙醇加入量太少时,硫酸钡沉淀仍有一定的溶解,影响了样品分析准确度。无水乙醇加入量太多时,乙醇阻碍了钡离子与茜素红在水中的络合效应,使指示剂变色不灵敏。因此,在滴定样品时加入一定量的无水乙醇可以提高分析准确度,无水乙醇含量为滴定前总溶液量的 19.5% ~30.5% 为宜。

### 2.3 酸度的影响

茜素红不仅是酸碱指示剂而且还可作为络

合指示剂,其作为酸碱指示剂的变色范围 pH 3.7(黄)~5.2(紫),而作为络合指示剂使用时,茜素红需要先被磺化,然后才能与钡离子络合。因此,应控制其 pH <3.7。通过加入不同的缓冲溶液,考察 pH 对本方法的影响。结果列于表 3 中。

表 3 pH 的影响实验  
Table 3 The effect of pH on the analysis results of  $\text{SO}_4^{2-}$

| 编 号 | pH    | 测定 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度<br>$/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 理论 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度<br>$/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 相对误差<br>$/\%$ |
|-----|-------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1   | 1.389 | 0.053 01                                                         | 0.054 17                                                         | -2.14         |
|     | 1.384 | 0.053 03                                                         |                                                                  | -2.10         |
| 2   | 1.985 | 0.024 87                                                         | 0.025 08                                                         | -0.81         |
|     | 1.975 | 0.024 97                                                         |                                                                  | -0.41         |
| 3   | 2.381 | 0.025 02                                                         | 0.025 14                                                         | -0.49         |
|     | 2.376 | 0.024 93                                                         |                                                                  | -0.82         |
| 4   | 2.608 | 0.025 16                                                         | 0.025 14                                                         | 0.09          |
|     | 2.587 | 0.025 12                                                         |                                                                  | -0.09         |
| 5   | 3.103 | 0.025 82                                                         | 0.025 71                                                         | 0.44          |
|     | 3.119 | 0.025 83                                                         |                                                                  | 0.47          |
| 6   | 3.652 | 0.024 24                                                         | 0.025 14                                                         | -3.60         |
|     | 3.648 | 0.026 56                                                         |                                                                  | 5.64          |
| 7   | 3.834 | 0.051 08                                                         | 0.054 17                                                         | -5.71         |
|     | 3.848 | 0.052 07                                                         |                                                                  | -3.89         |

从表 3 中可以看出,pH 值偏低时,硫酸钡会在  $\text{H}^+$  离子的作用下出现一定的溶解现象,引起分析偏差;pH 偏高时,接近酸碱变色范围,会影响指示剂的变色灵敏度。因此,在滴定样品时 pH 值保证在一定的范围可以提高分析准确度,pH 值范围为 2.3 ~2.7,其中以 pH =2.5 为宜。

### 2.4 指示剂浓度的影响

本方法以茜素红作为指示剂,通过茜素红与钡离子的络合,形成粉红色突变来指示终点,

因此指示剂变色的灵敏度对分析结果起至关重要的作用。通过加入不同量的指示剂,考察指示剂的加入量对本方法的影响。结果列于表 4 中。

从表 4 中可以看出,指示剂的加入量偏低时,其终点颜色太浅不易观察,会引起一定的偏差。指示剂加入量偏高时,其基体颜色偏重,终点突变色不明显。因此,在滴定样品时指示剂加入量在一定的范围内可以提高分析准确度,滴定前体系中茜素红指示剂的百分含量以 0.000 655% ~0.001 641% 为宜。

表 4 指示剂浓度的影响实验

Table 4 The effect of indicator concentration on the analysis results of  $\text{SO}_4^{2-}$

| 编 号 | 滴 数 | 指示剂百分含量   | 测定 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度           | 理论 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度           | 相对误差  |
|-----|-----|-----------|------------------------------------|------------------------------------|-------|
|     |     | /%        | $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | /%    |
| 1   | 2   | 0.000 327 | 0.025 16                           | 0.025 08                           | 0.34  |
|     |     | 0.000 329 | 0.025 29                           |                                    | 0.86  |
| 2   | 4   | 0.000 655 | 0.025 02                           |                                    | -0.23 |
|     |     | 0.000 657 | 0.025 06                           |                                    | -0.06 |
| 3   | 6   | 0.000 983 | 0.025 02                           |                                    | -0.22 |
|     |     | 0.000 998 | 0.025 10                           |                                    | 0.10  |
| 4   | 8   | 0.001 312 | 0.025 07                           |                                    | -0.02 |
|     |     | 0.001 314 | 0.025 09                           |                                    | 0.06  |
| 5   | 10  | 0.001 641 | 0.025 06                           |                                    | -0.08 |
|     |     | 0.001 640 | 0.025 11                           |                                    | 0.14  |
| 6   | 12  | 0.001 972 | 0.025 27                           |                                    | 0.77  |
|     |     | 0.001 971 | 0.025 19                           |                                    | 0.43  |
| 7   | 14  | 0.002 310 | 0.025 27                           |                                    | 0.78  |
|     |     | 0.002 300 | 0.025 18                           |                                    | 0.42  |

2.5 精密度与准确度

本方法是采用基准硫酸钾溶液标定氯化钡溶液,再用标定过的氯化钡溶液二次标定实验

用的硫酸钾溶液。因此,在确定了实验条件情况下,采用氯化钡溶液滴定基准硫酸钾溶液,并考察该方法精密度与准确度,为后面数据的可靠性提供理论基础。结果见表 5。

表 5 准确度与精密度实验

Table 5 The accuracy and precision of this method

| 编 号 | 基准硫酸钾中 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量/mg | 氯化钡滴定 $\text{SO}_4^{2-}$ 含量/mg | 准确度 /% | 反算 $\text{BaCl}_2$ $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | $\text{BaCl}_2$ 平均值 $/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 精密度 /% |
|-----|---------------------------------|--------------------------------|--------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------|
| 1   | 29.53                           | 29.50                          | -0.09  | 0.024 12                                              | 0.024 10                                               | 0.083  |
| 2   | 29.52                           | 29.50                          | -0.09  | 0.024 12                                              |                                                        |        |
| 3   | 29.57                           | 29.60                          | 0.11   | 0.024 08                                              |                                                        |        |
| 4   | 27.46                           | 27.49                          | 0.10   | 0.024 08                                              |                                                        |        |
| 5   | 27.04                           | 27.01                          | -0.09  | 0.024 12                                              |                                                        |        |
| 6   | 26.99                           | 26.98                          | -0.03  | 0.024 11                                              |                                                        |        |
| 7   | 27.23                           | 27.28                          | 0.17   | 0.024 10                                              |                                                        |        |
| 8   | 27.08                           | 27.12                          | 0.17   | 0.024 10                                              |                                                        |        |
| 9   | 27.05                           | 27.11                          | 0.23   | 0.024 09                                              |                                                        |        |

由表 5 可看出,该方法的准确度和精密度都较高,分别为  $\pm 0.23\%$  和  $\pm 0.083\%$ 。因此,在无干扰离子存在时,本方法具有可靠性,实验数据具有可信性。

2.6 加标回收实验

分别准确称取约含硫酸根为 25.00 mg、49.00 mg、75.00 mg 试样,准确加入 0.01 mol/kg

的硫酸钾标准溶液 5.000 0 g 和 10.000 0 g 进行平行实验,以考察不同加标量下方方法的准确度。分析结果见表 6。

从表 6 可以看出,硫酸根回收率在 99.32% ~ 100.34% 之间,平均回收率为 99.83%。此方法适合硫酸根的分析,具有较高的准确性。

表 6 加标回收实验结果

Table 6 Results of the standard addition recovery experiment

| 编号 | 测定 $\text{SO}_4^{2-}$ 量<br>/mg | 加标 $\text{SO}_4^{2-}$ 量<br>/mg | 总测定 $\text{SO}_4^{2-}$ 量<br>/mg | 回收率<br>/% |
|----|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------|
| 1  | 24.85                          | 4.99                           | 29.82                           | 99.62     |
|    | 24.95                          | 4.96                           | 29.92                           | 100.19    |
| 2  | 24.97                          | 9.84                           | 34.79                           | 99.92     |
|    | 24.95                          | 9.86                           | 34.82                           | 100.14    |
| 3  | 49.93                          | 4.96                           | 54.89                           | 99.97     |
|    | 49.82                          | 4.96                           | 54.76                           | 99.56     |
| 4  | 49.62                          | 9.82                           | 59.48                           | 100.34    |
|    | 49.65                          | 9.80                           | 59.44                           | 99.85     |
| 5  | 75.23                          | 4.95                           | 80.16                           | 99.32     |
|    | 74.83                          | 4.94                           | 79.76                           | 99.65     |
| 6  | 74.80                          | 9.83                           | 84.59                           | 99.62     |
|    | 74.85                          | 9.85                           | 84.69                           | 99.96     |

2.7 分析含量范围实验

经典重量法可准确分析含量为 50 ~

100 mg的硫酸根,本方法以此为基础,扩大试验范围,获得了茜素红法准确测定硫酸根的范围,现将结果列于表 7。

表 7 分析含量范围实验结果

Table 7 Results of the range of analysis content

| 编号 | 理论 $\text{SO}_4^{2-}$<br>/mg | 测定 $\text{SO}_4^{2-}$<br>/mg | 相对误差<br>/% |
|----|------------------------------|------------------------------|------------|
| 1  | 19.44                        | 19.49                        | 0.28       |
|    | 19.58                        | 19.62                        | 0.19       |
|    | 19.55                        | 19.61                        | 0.28       |
|    | 102.89                       | 102.77                       | -0.12      |
| 2  | 101.66                       | 101.67                       | 0.01       |
|    | 103.09                       | 103.18                       | 0.08       |

从表 7 可以看出,该法相对于重量法而言,具有更广的分析范围,可准确分析 19 ~ 103 mg 的硫酸根,使得该方法的适用性更加广泛。

2.8 共存离子干扰实验

实际卤水常伴随有其它共存离子,需要考察共存离子对该滴定反应的影响。已知微酸性溶液中,硫酸根与  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等离子发生沉淀反应<sup>[48]</sup>,因此不再对这几种离子做研究。

本文考察  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  8 种常见离子对滴定结果的影响。共存离子溶液配制浓度见表 8,所用试剂中  $\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$  为分析纯或优级纯试剂经二次重结晶,其余皆为优级纯试剂。将配制的共存离子溶液,加入到已知硫酸钾浓度的溶液中,测定溶液中硫酸根浓度,将测定浓度与已知溶液浓度进行对比。

表 8 加入的盐溶液浓度

Table 8 Concentration of the added salt solution

| 盐种类  | $\text{CaCl}_2$ | $\text{LiCl}$ | $\text{MgCl}_2$ | $\text{NaCl}$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | $\text{KCl}$ | $\text{NH}_4\text{Cl}$ |
|------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------|------------------------|
| 含量/% | 3.00            | 30.01         | 10.23           | 8.33          | 2.16                     | 5.01                              | 20.55        | 3.37                   |

表9 共存离子对实验结果的影响  
Table 9 Effect of coexisted ions on experiment results

| 编号 | 加入<br>盐溶液                         | 考察离子                        | 与 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子<br>质量比 | $\text{SO}_4^{2-}$ 理论值<br>/mg | $\text{SO}_4^{2-}$ 测定值<br>/mg | 相对误差<br>/% |
|----|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
| 1  | $\text{CaCl}_2$                   | $\text{Ca}^{2+}$            | 3.16                           | 25.80                         | 25.82                         | 0.08       |
|    |                                   |                             | 3.15                           | 25.71                         | 25.75                         | 0.12       |
| 2  | $\text{LiCl}$                     | $\text{Li}^+$               | 12.91                          | 24.28                         | 24.24                         | -0.16      |
|    |                                   |                             | 12.48                          | 24.98                         | 24.92                         | -0.22      |
| 3  | $\text{MgCl}_2$                   | $\text{Mg}^{2+}$            | 7.03                           | 26.27                         | 26.21                         | -0.23      |
|    |                                   |                             | 7.13                           | 25.96                         | 25.93                         | -0.14      |
| 4  | $\text{NaCl}$                     | $\text{Na}^+$               | 5.15                           | 26.20                         | 26.15                         | -0.17      |
|    |                                   |                             | 5.13                           | 26.26                         | 26.23                         | -0.12      |
| 5  | $\text{Na}_2\text{CO}_3$          | $\text{CO}_3^{2-}$          | 1.84                           | 31.01                         | 31.04                         | 0.11       |
|    |                                   |                             | 1.84                           | 30.98                         | 30.91                         | -0.22      |
| 6  | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ | 7.38                           | 24.37                         | 24.34                         | -0.14      |
|    |                                   |                             | 7.42                           | 24.32                         | 24.25                         | -0.26      |
| 7  | $\text{KCl}$                      | $\text{K}^+$                | 22.54                          | 26.13                         | 26.19                         | 0.24       |
|    |                                   |                             | 22.68                          | 25.95                         | 25.99                         | 0.15       |
| 8  | $\text{NH}_4\text{Cl}$            | $\text{NH}_4^+$             | 1.61                           | 30.79                         | 30.82                         | 0.11       |
|    |                                   |                             | 1.61                           | 30.78                         | 30.82                         | 0.13       |

首先,定性考察  $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是否与硫酸根反应,向硫酸根溶液中分别逐滴加入表8中  $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,加到20滴(约0.8 g)时溶液中均未出现沉淀。这说明上述盐所含离子在一定的浓度下不与硫酸根发生沉淀反应。

其次,盐溶液浓度的选择,是根据溶解度手册而来,盐溶液达到饱和状态下,硫酸根含量最少时,使干扰离子与硫酸根的质量比达到最大,其中阳离子或阴离子与硫酸根的质量比分别为,  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比1.6、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比1.8、 $\text{Li}^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比12.9、 $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比7.2、 $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比22.5、 $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比3.1、 $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比5.1、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比7.4。

在实验中除了  $\text{NH}_4^+$  离子不干扰滴定外,其它离子均有不同程度的干扰。从表9中可以看出,在干扰离子的存在下,通过加入适当的掩蔽剂,使干扰离子得以掩蔽,从而可以精确分析硫酸根的含量。该方法可适用于体系复杂、高浓度的盐湖卤水体系,分析精度为  $\pm 0.3\%$ 。

### 3 结 论

该方法采用称量滴定法,获得了醇含量在19%~31%、pH在2.3~2.7、滴定体系中茜素红指示剂的百分含量为0.000 655%~0.001 641%,滴定速度在1~2 d/s的条件下,可准确分析19~103 mg的硫酸根,使分析精度为  $\pm 0.3\%$ 。同时对  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比为1.6,  $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比为1.8,  $\text{Li}^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比为12.9,  $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比为7.2,  $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比为22.5,  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比为3.1,  $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$  质量比为5.1,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比达到7.4的条件下,通过加入掩蔽剂,均可使分析精度为  $\pm 0.3\%$ ,使得该方法应用范围更广泛。

### 参考文献:

- [1] 袁瑞强,程芳琴.我国盐湖资源综合利用的探讨[J].盐湖研究,2008,16(1):67-72.
- [2] 宋彭生.盐湖及相关资源开发利用进展(续一)[J].盐湖研究,2000,8(2):33-58.
- [3] 中国科学院青海盐湖研究所.卤水和盐的分析方法[M].北京:科学技术出版社,1973.
- [4] Cordon T C, Maurer E W, Panasiuk O, et al. Analysis for

- sulfate ion the biodegradation of anionic detergents[J]. Am. Chem. Soc., 1968, 45(8): 560–562.
- [5] GB/T 8538–1995 饮用天然矿泉水检验方法 D.55[S].
- [6] 龚殿婷, 李凤华, 樊占国. 比浊法测定硼酸中的氯和硫酸根[J]. 无机盐工业, 2008, 40(12): 56–58.
- [7] 廖振寰, 张新英, 张宏. 等离子体原子发射光谱法间接测定水样中的硫酸根[J]. 分析科学学报, 1994, 10(3): 58–60.
- [8] Mroczek A, Werner A, Wennrich R, *et al.* Investigation of sulfur release in ETV-ICP-AES and its application for the determination of sulfates[J]. Fresenius J. Anal. Chem., 1998, 361(1): 34–42.
- [9] 苏瑾. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地表水和饮用水中痕量硫酸盐[J]. 理化检验—化学分册, 2009, 45(12): 1445–1446.
- [10] Wehausen R, Schnetger B. Determination of Major and Minor Ions in Brines by X-Ray Fluorescence Spectrometry: Comparison with Other Common Analytical Methods[J]. X-Ray Spectrom., 1999, 28: 168–172.
- [11] 姚永进, 洪水皆. 荧光法测定微量硫酸盐的研究[J]. 干旱环境监测, 1992, 6(1): 10–13.
- [12] Teixeira S G, Chaves J. Indirect determination of chloride and sulfate ions in ethanol fuel by X-ray fluorescence after a precipitation procedure[J]. Anal. Chimica Acta, 2009, 640: 29–32.
- [13] 奚干卿, 张长青. 用离子交换分离—铬酸钡比色法测定釉中微量硫酸根[J]. 原子能科学技术, 1965, 4: 358–363.
- [14] Hwang H, Dasgupta P K. Spectrophotometric determination of trace aqueous sulfate using barium-beryllon II[J]. Mikrochim. Acta[Wien], 1985, 85(5–6): 313–324.
- [15] 黄典文, 卢业玉, 温庆辉. 间接光度法测定水中硫酸根[J]. 理化检验—化学分册, 2006, 42(3): 210–211.
- [16] 吕翠美, 吴国梁. 四甘酞双(二(对辛基苯)胺)钡离子电极指示电位滴定水样中的硫酸根[J]. 化学传感器, 1985, 02: 54–57.
- [17] 吴国梁, 钱国英. 钡离子选择电极[J]. 化学传感器, 1988, 8(3): 1–5.
- [18] Ganjali M R, Naji L, Poursaberi T, *et al.* Novel sulfate ion-selective polymeric membrane electrode based on a derivative of pyrilium perchlorate[J]. Talanta, 2002, 58: 359–366.
- [19] Wang L H, Chin C Y. Determination of sulfur in cosmetic products using ion-selective electrode[J]. Anal. Chem., 2007, 62(7): 688–690.
- [20] Carvalhoa L M, Schwedt G. Sulfur speciation by capillary zone electrophoresis Determination of dithionite and its decomposition products sulfite, sulfate and thiosulfate in commercial bleaching agents[J]. Chromatography A, 2005, 1009: 185–190.
- [21] 徐伟东, 刘浩. 毛细管区带电泳—间接紫外检测氨基糖苷类抗生素中硫酸根[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(10): 1965–1969.
- [22] Schijf J. Alkali elements(Na, K, Rb) and alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr, Ba) in the anoxic brine of Orca Basin, northern Gulf of Mexico[J]. Chem. Geology, 2007, 243: 255–274.
- [23] Craddock P R, Rouxel O J. Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS[J]. Chem. Geology, 2008, 253: 102–113.
- [24] Seo J H, Guillong M. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS[J]. Chem. Geology, 2011, 284: 35–44.
- [25] 孔令东, 张永利, 李民宋. 硫酸根的原子吸收分光光度法测定[J]. 哈尔滨建筑工程学院学报, 1983, 2: 97–103.
- [26] Gennaro M C, Abrigo C, Saini G, *et al.* Sulfate determination in lagoon water(Venice) by reversed phase ion-interaction chromatography a method validation[J]. Fresenius J. Anal. Chem., 1994, 350(12): 702–705.
- [27] Morales J, Graterol L S, Mesa J. Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography[J]. Chromatography A, 2000, 884: 185–190.
- [28] Kapinus E N, Revelsky I A, Ulogov V O. Simultaneous determination of fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate and sulfate in aqueous solutions at  $10^{-9}$  to  $10^{-8}\%$  level by ion chromatography[J]. Chromatography B, 2004, 800: 321–323.
- [29] Kolotilina N K, Dolgonosov A M. Ion-chromatographic determination of borates and sulfides with the use of a developing column[J]. Anal. Chem., 2005, 60(8): 738–742.
- [30] 曾嘉欣. EDTA 滴定法测定硫酸根的探讨[J]. 高新技术, 2006, 18: 6–7.
- [31] 孙秋霞, 张福连, 陈丹云. EDTA 返滴定法测定硫酸根[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 1996, 9(4): 371–373.
- [32] Dedkov Y M, Korsakova N V, Sychkova V A. New metalochromic indicator for barium: determination of sulfate in water and soil extracts[J]. Anal. Chem., 2006, 12(61): 1154–1163.
- [33] 沈文闻, 蔡成翔. 水中硫酸根及其总硬度的 EDTA 滴定法[J]. 理化检验—化学分册, 2007, 43(8): 663–665.
- [34] 林建甫, 黄添平, 郑家武. 示波极谱滴定在岩石矿物分析中的应用 II 铬酸钾间接测定石膏中硫酸根[J]. 分析化学, 1982, 12(3): 201–203.
- [35] 翁筠蓉, 徐卫, 孙成. 示波极谱滴定的研究 VIII 四苯硼钠直接滴定钡和间接滴定硫酸根[J]. 冶金分析与测试(冶金分析分册), 1984, 4: 46–48.
- [36] Lutze O, Ross B, Cammann K. Gran's plot titration and flow-injection titration of sulfate in ground and drinking water with a barium ion-selective electrode[J]. Fresenius J A-

- nal. Chem, 1994, 350: 630 – 632.
- [37] 章钢娅, 张效年. 用钡电极指示微机控制电位滴定法测水土中的硫酸根[J]. 化学传感器, 1989, 9(2): 46 – 49.
- [38] Soleymanpour A, Asl E H, Nasseri M A. Chemically modified carbon paste electrode for determination of sulfate ion by potentiometric method[J]. Electro. Anal., 2006, 18(16): 1598 – 1604.
- [39] 殷学锋, 张晓东. 四苯硼钠电位滴定法测定环境水样中硫酸根[J]. 环境科学, 1987, 8(6): 63 – 66.
- [40] 中国医学科学院卫生研究所. 水质分析法[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1973. 41 – 43.
- [41] 罗绥明. 伯胺有机溶液中硫酸根的测定[J]. 化工冶金, 1983, 4: 41 – 43.
- [42] 王瑞斌. 硫酸联苯胺沉淀—碱滴定法测定原盐中硫酸根[J]. 冶金分析, 2007, 27(4): 62 – 64.
- [43] 王瑞斌. NaOH 间接滴定法快速测定工业废水中硫酸根[J]. 非金属矿, 2008, 31(2): 54 – 56.
- [44] James S. Fritz, Max Q. Freeland. Direct Titrimetric Determination of Sulfate[J]. Anal. Chem., 1954, 26: 1593 – 1595.
- [45] 马秀卿. 有常见阳离子存在下用改进的茜素红—S 法测定硫酸根的研究[J]. 太原工业大学学报, 1985, (1): 17 – 29.
- [46] 马茜. 用茜素红—S 法测定硫酸根及消除钾钠干扰的研究[J]. 山西化工, 1991, (3): 45 – 47, 53.
- [47] 黄尧刚. 茜素红—S 为指示剂直接滴定法测定土壤硫酸根的研究[J]. 土壤通报, 1990, 21(2): 92 – 93.
- [48] Dean J A. Lang's Handbook of Chemistry[S]. Fifteenth Edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1999: 8. 93 – 8. 94.

## Weighing Titration Analysis of the Sulfate Content

LV Peng<sup>1,2</sup>, ZHONG Yuan<sup>1</sup>, MENG Rui-ying<sup>1</sup>, SUN Bai<sup>1</sup>, SONG Peng-sheng<sup>1</sup>

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** Based on the principle of alizarin red S titration sulfate with volumetric method, the weighing titration analysis method of sulfate radical content was established. The influences of titration speed, indicator concentration, alcohol content, and pH on the results of the experiment were investigated. Accuracy, precision and standard addition recovery of this method were determined after the basic titration conditions. And the effects of the coexistence ions including  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  were eliminated. When the determination of sulfate radical content within 19 ~ 103 mg, the analysis accuracy are less than  $\pm 0.3\%$ .

**Key words:** Sulfate ions; Weighing titration; Alizarin red

## 《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有94–95年、96–97年、98–99年、2000年、2001–2002年、2003年、2004–2005年、2006–2007年、2008–2009年、2010–2011年、2012–2013年合订本,每年册仅收取工本费90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,电话:0971–6301683