

总盐度的测定——离子交换树脂法*

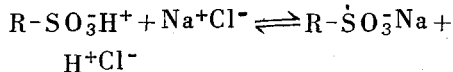
中国科学院海洋研究所 张燕霞 范晓

水质总盐度(总电解质)是一个极为重要的化学参量。在一般化学分析中常以溶解性固体作为总盐度,或以某种无机离子的变化代表总盐度的变化,这是不妥当的。根据有关文献报道^[1-3],应用离子交换树脂的交换吸附原理,可以测定溶液的总含盐量。本文基于这一原理,使用国产732强酸阳离子交换树脂和717强碱阴离子交换树脂分析溶液的总盐度,并对有关干扰因素进行了研究。

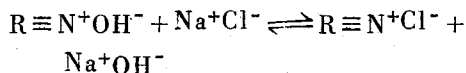
一、原理

根据离子交换树脂的离子交换作用, H型阳离子交换树脂中的H⁺与水中所有阳离子交换,使水质变为酸性溶液;而OH型阴离子交换树脂中的OH⁻跟水质中所有阴离子交换,使水质变为硷性溶液。这样我们便可以简便地用酸硷滴定的方法测定出流出液的总酸度或总硷度。这一总酸度或总硷度(当量浓度)即等于该溶液的总盐度。其反应机理如下。

强酸阳离子交换树脂的交换反应:



强硷阴离子交换树脂的交换反应:



为了保证上述反应向右方进行,使溶液中全部阴阳离子被交换,只要选用合适的树脂,而且树脂量相对于溶液的盐度要足够大即可。两种树脂必须是性能稳定,具有较强的吸附力,而对各种无机离子的选择吸附性尽量地小

等特点。我们所选用的国产732型强酸阳离子交换树脂和717型阴离子交换树脂完全具备上述条件。

二、试验内容

(一) 测定装置和试剂

1. 测定装置 玻璃离子交换柱两支。 $\phi 20mm, 140cm$ 。分别装阴阳离子交换树脂。如图1所示。

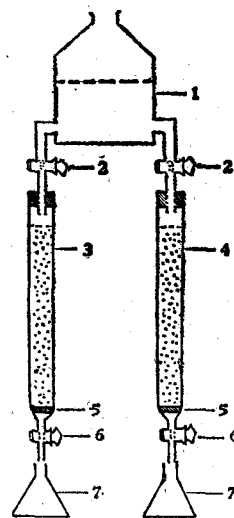


图1 阴阳离子交换柱装置

2. 试剂 取用HCl和NaOH皆为A、R级。

3. 离子交换树脂的性能 我们所使用的732和717两种阴阳离子交换树脂皆为上海树脂厂生产,经测定,其理化性能如表1。

(二) 试验方法

1. 离子交换树脂的转型 一般商品树脂均为盐基型(Na型或Cl型),分析之前必须将其转化为H型和OH型。首先将干品阴树脂用1N的NaOH浸泡一夜,阳树脂也用1N的HCl浸泡一夜。弃

* 本文承纪明侯先生审改,谨此致谢。

表1

性能	树脂种类	
	732型阳树脂	717型阴树脂
交换容量(毫克当量/克)	7.0	3.5
粒度(筛孔)	50—60	50—60
交换基	磺酸基	季胺基
形状	球形	球型
密度	0.75	0.67
pH范围	0—14	1—10.5

上层废酸(硷)液后,用蒸馏水洗至中性装入离子交换柱中,保持水面高出树脂层1cm左右。为避免树脂柱内出现气泡,须用水装法。装好柱后,阴阳离子交换柱中的树脂分别用化学纯的1N的NaOH及1N的HCl淋洗,一直到柱前和柱后的流出液的酸硷浓度完全相等为止。然后再用蒸馏水洗至中性。此时,阳离子交换柱中完全没有 Na^+ ,而阴离子交换柱中完全没有 Cl^- 。这样处理后的树脂便可使用。

2. 通柱 将待测溶液以每分钟15滴左右(1ml/分)的慢流速分别通入阴阳柱。每30分钟取样分析一次。也可以用部分收集器进行收集,最后总分析。两根柱中流出液酸硷度的变化开始时,随着时间的延长而增大,升到某一最高值后,相当长一段时间保持不变。此时说明流出液中所有阴离子或阳离子全部被树脂中的 OH^- 或 H^+ 交换。当树脂到达贯流点(即树脂达到饱和吸附量)之前,这一最高值是恒定的。到达贯流点时,酸硷度便开始下降,表示树脂已开始失效,此后的酸硷度已不再代表总盐度了。贯流点之前的最高恒定值即为真正的待测溶液的总盐度。

(三) 计算

阳离子交换柱:

$$\text{酸度(毫克当量/升)} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{流出液}}}$$

阴离子交换柱:

$$\text{硷度(毫克当量/升)} = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{流出液}}}$$

总盐度 = 酸度(阳树脂柱) + 硷度(阴树脂柱)

三、试验结果

(一) 标准单盐溶液盐度的测定

如上所述,将0.0250N的标准NaCl溶液通柱测定。流出液的分析结果如图2、图3所示。

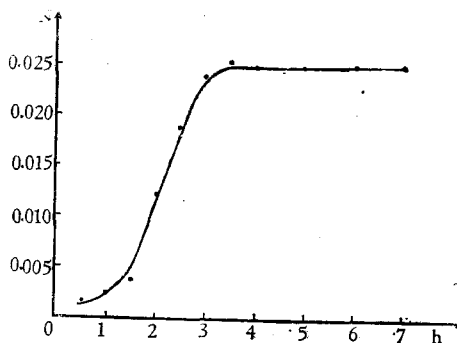


图2 732阳树脂测定曲线

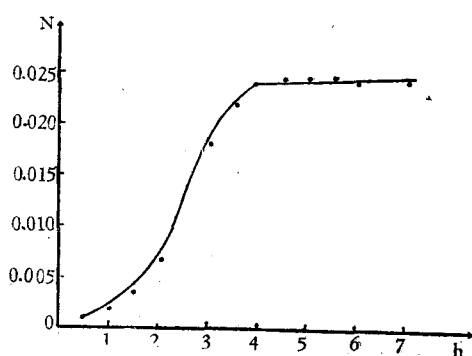


图3 717阴树脂测定曲线

由图可知,用732阳离子交换树脂测得流出液的酸度值为0.0251N,而用717阴离子交换树脂测得流出液的硷度值为0.0246N。即总盐度为二者的平均值。 $(0.0251\text{N} + 0.0246\text{N}) \div 2 = 0.0249\text{N}$ 。

(二) 标准混合盐溶液总盐度的测定

用分析天平精确称取分析纯的NaCl、 K_2CO_3

SO₄、NH₄Cl、Ca₃(PO₄)₂各若干克，配制2,000ml总盐度为0.0640N的标准混合盐溶液。按上述操作步骤进行通柱分析。结果如表2。

表 2

时间 (小时)	树脂种类	732树脂 测定(克 当量/升)	717树脂 测定(克 当量/升)
0.5		0.0004	0.0008
1.0		0.0010	0.0051
1.5		0.0271	0.0270
2.0		0.0468	0.0384
2.5		0.0542	0.0593
3.0		0.0588	0.0621
3.5		0.0613	0.0632※
4.0		0.0636※	0.0632※
4.5		0.0636※	0.0632※
5.0		0.0636※	0.0632※
5.5		0.0636※	0.0632※
6.0		0.0636※	0.0632※

注：带有※者表示流出液的酸硷度达到稳定值，即该值就是总盐度值。

标准混合盐溶液用732和717两种树脂测得总盐度值分别为0.0636 N和0.0632 N。通柱时间和酸硷度值的关系曲线如图4、5所示。

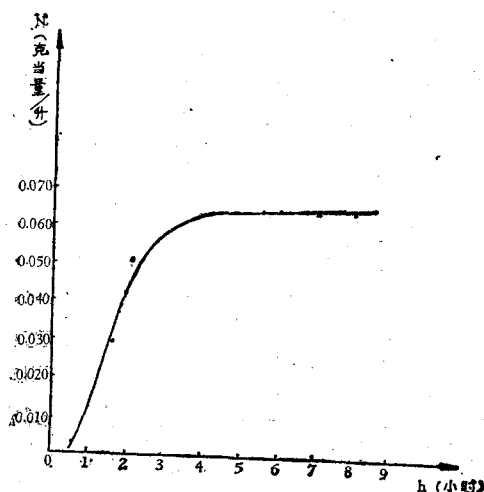


图4 732阳树脂测定的酸硷度曲线

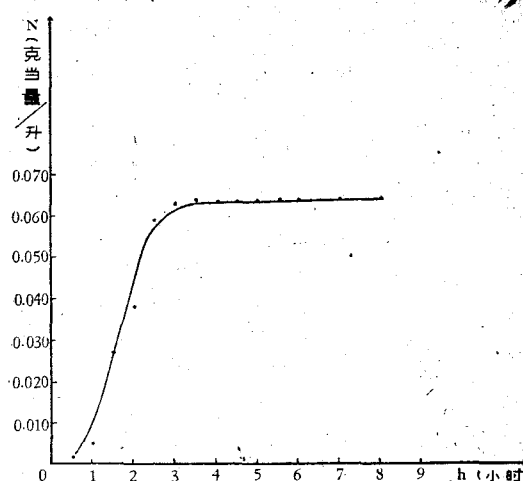


图5 717阴树脂测定的酸硷度曲线

(三) 含有氧化剂、高价金属离子、CO₃²⁻ (或HCO₃⁻) 以及大量有机杂质等盐溶液的盐度测定

在上述标准混合盐溶液 (N=0.0640) 分成四份，并分别定量加入 K₂CrO₄、CaCl₂、NaHCO₃ (或Na₂CO₃) 及淀粉、琼胶等有机物质。用两种树脂测得它们的回收率，列表于3。

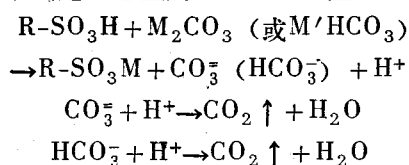
表 3

回收率 添加盐	树脂种类	用732阳树脂 测得回收率 (%)	用717阴树脂 测得回收率 (%)
K ₂ CrO ₄		99.95%	100.00%
CaCl ₂		100.00%	*
NaHCO ₃ (Na ₂ CO ₃)		*	100.00%
淀粉等		无影响	无影响

注：带*者表示有干扰，测不出结果

由表3可知：(1) 当溶液含有氧化剂时，用732阳树脂或717阴树脂测定其总盐度时效果一样，一般不影响分析效果。这也说明强酸型阳离子交换树脂和强硷型阴离子交换树脂其化学性能较稳定，有一定的抗氧化性。(2) 当

溶液中含有较大量的高价金属离子时,用717阴离子交换树脂测定有时往往能产生相当大的误差。这是因为当溶液中含有大量的 Ca^{++} 、 $\text{I}g^{++}$ 或其他重金属离子时,在通过阴离子交换树脂时,树脂上被交换下来的 OH^- 使溶液呈碱性。根据难溶化合物的溶度积原理,即 $\text{Mg}^{++} \cdot (\text{OH})^2 > K_{sp}$ (溶度积) 时就会产生沉淀。上述试验中由于产生氢氧化物沉淀,从而流出液中的 OH^- 浓度降低,这样我们测得的流出液的硬度必定小于实际的总盐度值。在这种情况下(高硬度水或含大量重金属离子的溶液),就不能用阴树脂测定总盐度,须用阳离子交换树脂测定。(3) 由表3可知,当盐溶液中含有大量的 HCO_3^- 和 CO_3^{--} 时,用732阳离子交换树脂来测定其总盐度也会产生误差。原因是:



也就是说, CO_3^{--} 、 HCO_3^- 在酸性介质中会产生 CO_2 气体逸出,耗掉一部分 H^+ ,从而使总盐度(即总盐度)降低,造成分析误差。对于这样的水质,用阳离子交换树脂测定其总盐度是不适宜的。所以,在进行半微量或微量分析时,最好先分析待测溶液的碳酸根和重碳酸根硬度后再进交换柱。总盐度等于流出的硬度加上通柱前的原液的硬度(即 CO_3^{--} 和 HCO_3^- 的浓度)。实际上,也就是用标准酸中和滴定后再进柱,这时的流出液的总酸度即为总盐度。通过如此处理,比单独用阴离子交换树脂测定准确度要高。并且也可以预防盐溶液中既含有大量的高价金属离子又含有较多的 CO_3^{--} 和 HCO_3^- 带来的分析误差。(4) 一般非离子型的有机化合物不影响总盐度的测定,因它不跟树脂起作用。

(四) 海带浸泡水总盐度的测定及回收试验

为了验证这一分析方法的准确度,我们将

某化工厂的海带浸泡水用732阳树脂测定其总盐度。(这种水硬度大,不宜用阴树脂测)并测定该盐度的海带浸泡水经电渗析淡化后的总盐度。然后再用蒸干称量法测定两种水质的重量百分比盐度,以此做为对照。此两种方法测出的电渗析脱盐率完全相等。见表4。

表 4

测定方法 水 样	用732树脂测定值 (克当量/升)	蒸干法测定值 (g/l)
电渗析前海带水	0.2619	1.82
电渗析后海带水	0.0512	0.34
脱盐率	81%	81%

同时,我们还将海带浸泡水进行过 KCl 的添加回收试验。即在原海带浸泡水中添加 0.0283N 的 KCl ,测定它的回收率,如图6, KCl 的回收率为100%。

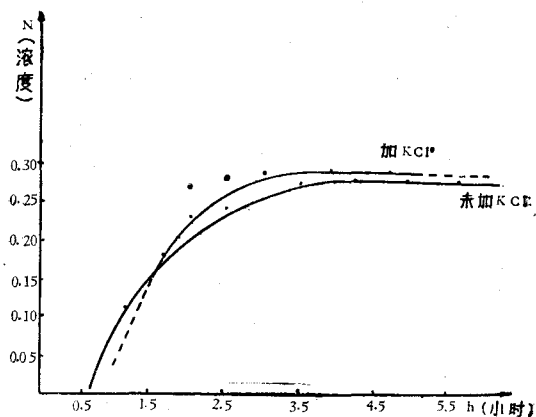


图6 海带水总盐度及 KCl 的回收曲线

四、结 论

(1) 本方法对于一般水质的分析,精确度较高,相对误差在1%以下。很适用于天然水、江河水、苦咸水、自来水等总盐度或盐度变化的测定。

(2) 用离子交换树脂测总盐度,必须使用强硷性或强酸性树脂。不能用弱硷性或弱酸性树脂。因为它们具有比前两种树脂较大的选

择吸附性。对某些弱硷性或弱酸性盐类吸附性弱，甚至不吸附。这就会造成分析误差。

(3) 对某些复杂的水质如海水，曾有文献报导^{(8)、(9)}，可以用离子交换树脂测其盐度，但用国产732和717树脂是否可以，我们没有做进一步研究。还有一些特殊水质，如含苯甲酸的溶液因能形成难溶性的盐类⁽⁶⁾。再如含有大量络合离子（如 $K_3Fe(CN)_6$ 、 $K_4Fe(CN)_6$...）都会造成分析误差⁽⁵⁾。测定时须加注意。

(4) 如果要进行常量或半微量分析，最好同时使用两种树脂，取测定值较高者即可。

本法因需要保持慢流速，所需时间较长，不适于中间控制分析。

主要参考文献

- (1) 许景文编译，1959。离子交换树脂，上海科学技术出版社，64—89页，135—149页。
- (2) 吉野谕吉·藤本昌利，1957。イオン交換法，

共立出版社株式会社。

- (3) 垣花秀武、村濑武男，1960。イオン交換樹脂使用法(Ⅱ)，分析化学 9(9)。
- (4) 平田博行，1960。阳イオン交換樹脂による天然水の分析法，日本化学会志，81，927—931。
- (5) 石桥信彦，1965。イオン交換(Ⅵ)イオン交換樹脂态用(3)电气化学，33，385—388。
- (6) Pomerang, Y. and C. Linder, 1954. The determination of the total electrolyte concentration of sugar products. Anal. Chem. Acta. 11: 239.
- (7) Pomerang, Y. and C. Linder, 1956. The uses of ion exchangers for determining the grade of flour, Anal. Chem. Acta, 15: 330.
- (8) D. E. Carritt, 1962. Use of Anion-exchange Resins in the Analysis sea water, J. Geophys. Res. 67(7—12): 3,548.
- (9) F. Culkin and R. A. Cox, 1966. Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium and Strontium in sea water, Deep-sea Res 13(5): 789—804.

(上接第31页)

转暖。孢粉组合反映出针叶树种虽然仍有相当数量，但是以栎属为代表的阔叶树种则增多。草本植物却无明显变化。说明当时海面虽有抬升但幅度不大，处于相对稳定。

由此可知，全新世时期，本区海面可能有四次波动，其中第二次波动幅度最大，是冰后期海浸范围最大的一次。此后海面虽仍有波动但变化幅度都不大，渤海的基本轮廓就形成了。

五、结 语

以上所述，可以得出如下初步看法：

1. 海洋沉积物中孢子花粉的含量十分丰富，种属也繁多。本区剖面地层的孢粉组合也反映这一特点，说明陆缘植被茂密。而剖面上孢粉组合的差异，反映了气候和陆缘植被的变化，它为地层划分和对比、恢复古地理环境以及探讨海面的变化提供了有利条件。

2. 渤海中部更新世末期以来植被群落的演替可划分为五个阶段。而全新世时期本区气

候波动可与全球性的气候波动进行对比。参考邻近地区钻孔剖面的资料，本区剖面中泥炭层是在晚更新世结束全新世开始时生成，其形成时间在距今10,000年左右，全新世地层下限应划在剖面7米左右。剖面7米以下地层为晚更新世末期的陆相沉积，7米以上地层为全新世海相沉积。全新世地层进一步划分为：7.0—5.0米为早全新世沉积地层，5.0—2.5米为中全新世前期的沉积地层，2.5—1.5米为中全新世后期的沉积地层，1.5—0米为晚全新世的沉积地层。

3. 全新世时期，渤海海面有四次波动，即早全新世(北方期)，中全新世前期(大西洋期)，中全新世后期(亚北方期)，晚全新世(亚大西洋期)。其中中全新世前期的海面变动幅度最大，是冰后期海浸范围最大的一次。

主要参考文献

- (1) 赵松龄等，1978。关于渤海湾西岸海相地层与海岸线问题。海洋与湖沼 9(1)。
- (2) 陈承惠等，1977。辽宁省南部一万年来自然环境的演变。中国科学，6。