

## 用铅离子选择性电极测定海水中硫酸根

周锦帆

(北京铀矿选冶研究所)

海水中硫酸根的测定至今仍用费时的重量法<sup>[1]</sup>。铅离子选择性电极虽能准确地测定 $\text{SO}_4^{2-}$ ，但样品中大量的 $\text{Cl}^-$ 干扰 $\text{SO}_4^{2-}$ 的测定。Mascini<sup>[2]</sup>为使海水中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Cl}^-$ 分离，将海水样品通过 $\text{Ag}^+$ 型阳离子交换树脂分离海水中的 $\text{Cl}^-$ ，接着又通过 $\text{H}^+$ 型阳离子树脂(树脂层均为 $15 \times 0.5 \text{ cm}$ )分离 $\text{Ag}^+$ ，最后将流出液调到 $\text{pH} 5-6$ 后，用铅离子选择性电极为指示电极进行电位滴定。该方法较烦，且树脂易被 $\text{Ag}^+$ 氧化而使交换容量变得很低<sup>[2]</sup>。Scheide<sup>[3]</sup>采用将样品稀释100倍，不经分离而直接在80%异丙醇溶液中进行Gran法滴定。该方法未考虑样品中 $\text{Ca}^{2+}$ 引起的负干扰以及 $\text{CO}_3^{2-}$ 引起的正干扰。作者采用小型活性氧化铝柱使样品中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子分离，然后用铅离子选择性电极为指示电极、以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为滴定剂滴定 $\text{SO}_4^{2-}$ ，方法简便且准确度高。

### 一、实验部分

#### 1. 仪器与试剂

铅离子选择性电极：江苏省电分析仪器厂。

参比电极：217型双接界甘汞电极，外室充 $0.5 \text{ M NaNO}_3$ 。

pH计：OP-208型数字式精密pH计(匈)，精密度为 $\pm 0.1 \text{ mV}$ 。

活性氧化铝：上海分子筛厂，46-75目。

小型 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 柱：取约10g活性氧化铝置于150ml烧杯中，加入50ml水，搅拌后倾去上部浑浊液，重复两次。然后用滴管将1ml活性氧化铝装入柱，柱内 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层为 $4.4 \times 0.54 \text{ cm}$ 。依次用20ml 2N  $\text{HClO}_4$ ，40ml水，20ml 1N  $\text{NH}_4\text{OH}$ 和40ml水洗，最后用8ml 1.5N  $\text{HClO}_4$ 将活性氧化铝转成 $\text{ClO}_4^-$ 型，备用。

柱的再生：用30ml水洗去柱内 $\text{NH}_4\text{OH}$ ，然后用8ml 1.5N  $\text{HClO}_4$ 转成 $\text{ClO}_4^-$ 型。

硫酸根标准溶液：称取0.7393g硫酸钠(二级)溶于500ml水， $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度为1.0 mg/ml。

硝酸铅： $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 。滴定度的标定：在25ml烧杯中吸取1.0ml  $\text{SO}_4^{2-}$ 标准液，加水到5ml，加15ml 95%乙醇，用 $5.0 \times 10^{-3} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ 滴定。由电位滴定终点计算滴定度(两次的平均值)。本实验中，滴定度为 $0.475 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{ml}$ 。

滴定管：5ml酸式滴定管，管口接一拉细的聚乙烯管，使一滴液滴的体积为0.02ml。

高氯酸：1.5N和2.0N。

氢氧化铵: 1.0 N。

实验中均用分析纯试剂和去离子水。

## 2. 分析手续

吸取 2.0 ml 海水样品置于 20 ml 烧杯中, 加入 5ml 1.5 N HClO<sub>4</sub>, 混匀后过柱。样品流空后用 10 ml 2N HClO<sub>4</sub> 淋洗 Cl<sup>-</sup>, 重复 3 次, 再用 10 ml 水洗去柱内残留 H<sup>+</sup>, 重复 3 次, 最后用 6 ml 1N NH<sub>4</sub>OH 将 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 洗下并收集于 25 ml 烧杯, 流速均为 2.5 ml/min。将烧杯加热并蒸到体积约 0.5 ml, 取下后加约 10 ml 水并转入 25 ml 容量瓶, 加水到刻度, 摇匀。该溶液称为稀液 I。取 5.0 ml 稀液 I 置于 25ml 烧杯中, 加 15ml 95% 乙醇, 插入玻璃电极和 217 型甘汞电极, 在搅拌下用 5.0 × 10<sup>-3</sup> M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 滴定, 同时记录电位计的毫伏读数, 并求出滴定终点(通常为 -185 mV 处)和计算样品中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的量。

## 二、结果与讨论

### 1. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 的分离

取 0.40ml 海水样品, 加水到 5ml, 再加 15ml 95% 乙醇, 用 Pb<sup>2+</sup> 滴定样品中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 发现达到平衡电位很慢且没有电位突跃。其原因是样品中有大量 Cl<sup>-</sup>, 此外, 还有 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

表 1 海水中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱上的行踪\*

实 验 步 骤	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg)	Cl <sup>-</sup> (mg)	Br <sup>-</sup>
2.0ml 样品+5ml 1.5N HClO <sub>4</sub>	—	21.5	+
2N HClO <sub>4</sub> (ml)			
0—5	—	16.0	+
5—10	—	1.6	—
10—15	—	0.36	—
15—20	—	0.16	—
20—25	—	0.09	—
25—30	—	0.06	—
水 (ml)			
0—5	—	<0.05	—
5—10	—	<0.05	—
10—15	—	<0.05	—
15—20	—	<0.05	—
20—25	—	<0.05	—
25—30	—	<0.05	—
1N NH <sub>4</sub> OH (ml)			
0—1	—	} 0.17	}
1—2	0.06		
2—3	3.09		
3—4	2.02		
4—5	—		
5—6	—		
6—7	—		

\* 样品为青岛公海-1 样品。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 用硫酸钡比浊法测定, Cl<sup>-</sup> 用氯电极法测定。Br<sup>-</sup> 用高效液相色谱作定性分析。

和  $\text{Ca}^{2+}$  等干扰离子。因此,必须使  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  分离。

用离子交换法分离毫克级的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  在分析化学上是个难题,至今文献没有快速且简便的方法。我们根据在活性氧化铝上  $\text{SO}_4^{2-}$  的亲合力大于  $\text{Cl}^-$  的原理<sup>[4]</sup>,观察了海水样品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  按分析手续在小型活性氧化铝柱上的行踪,结果见表 1。

由表可见,  $\text{Cl}^-$  容易被 1.5—2.0 N  $\text{HClO}_4$  洗下,而  $\text{SO}_4^{2-}$  不被淋洗;  $\text{SO}_4^{2-}$  容易被 1 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗下。在最后的 7 ml 1 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  淋洗液中  $\text{Cl}^-$  仅为 0.17 mg,即分离了约 99.6% 的  $\text{Cl}^-$ 。  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  由分离前的 7.7/1 变为 0.033/1,所以分离是成功的。

另外,分离后  $\text{HCO}_3^-$  已不存在。至于  $\text{Br}^-$ ,虽然干扰试验表明 260 mg  $\text{Br}^-$  对 1000 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  的滴定没有影响,但样品中的  $\text{Br}^-$  大部分与  $\text{Cl}^-$  一起被分离了。

### 2. 样品中 $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 柱上的行为

因为活性氧化铝是无机阴离子交换剂,所以,它不吸附阳离子。我们将青岛公海-1 样品按上述分析手续进行分离,测定了 6 ml 1 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  淋洗液中  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的量,结果见表 2。由表可见,该四个元素已定量分离。

表 2 样品经分离后残留在  $\text{NH}_4\text{OH}$  淋洗液中的金属离子\*

	$\text{Na}^+$ (mg)	$\text{K}^+$ (mg)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg)
柱-1	<12.5	<12.5	<2.5	<2.5
柱-2	<12.5	<12.5	<2.5	<2.5
柱-3	<12.5	<12.5	<2.5	<2.5
柱-4	<12.5	<12.5	<2.5	<2.5

\* 采用原子吸收法测定。

### 3. 交换柱的工作容量

实验所用的小型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层仅 1.0 ml,为了解该柱在上述分析手续中吸附海水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的容量,作了如下试验:吸取 8.0 ml 青岛公海-1 样品置于 25 ml 烧杯中,加 5 ml 1.5 N  $\text{HClO}_4$ ,以下手续同分析手续。测定 6 ml 1 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  淋洗液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的量,则该柱能吸附样品中 18 mg 以上的  $\text{SO}_4^{2-}$  (表 3)。而按分析手续(即取样为 2.0 ml),则样品中的  $\text{SO}_4^{2-}$  约为 5mg,小于柱的工作容量的 30%。

表 3 小型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱的工作容量

	柱-1	柱-2	柱-3	柱-4	平均
吸附 $\text{SO}_4^{2-}$ 的量 (mg)	18.64	18.76	18.64	18.17	18.55

### 4. 电位滴定曲线

电位滴定时在终点附近电位突跃的大小直接影响方法的精密度。为提高终点的电位突跃,我们在分离了样品中 99% 以上的  $\text{Cl}^-$  之后,采用所谓“分取滴定法”,即将分离出的  $\text{SO}_4^{2-}$  取其 1/5 进行滴定,以减少滴定  $\text{SO}_4^{2-}$  时  $\text{ClO}_4^-$  的共存量。我们将上述的分析手续(称为方法 A)与下述的分析手续(称为方法 B)进行比较。

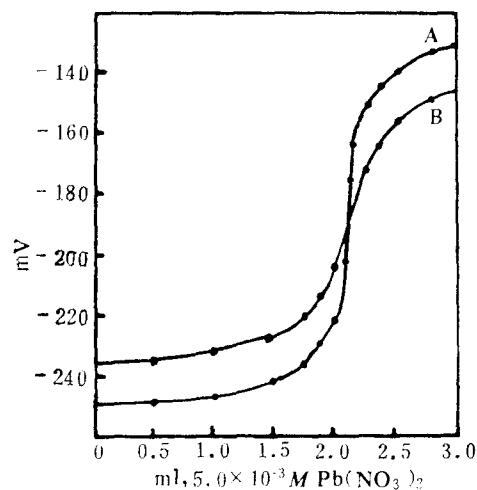


图1 滴定曲线

A. 方法 A; B. 方法 B

方法 B: 取 0.40 ml 样品置于 25 ml 烧杯中, 加 5 ml 1.5N HClO<sub>4</sub>, 混匀后过柱, 分离手续同方法 A。最后, 将 6 ml 1N NH<sub>4</sub>OH 淋洗液蒸到近干后, 用水稀释到 5 ml (称为稀液 II), 加 15 ml 95% 乙醇, 用 Pb<sup>2+</sup> 滴定。

方法 A 的电位突跃比方法 B 的电位突跃明显地大 (图 1), 原因是后者在滴定时共存的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 约为前者的 6 倍 (表 4), 也就是说, 采用“分取滴定法”使共存的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 减少了约 83%。

表 4 滴定 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 时在 5ml 稀液中共存的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (mg)\*

	稀液 I	稀液 II
柱-1	3.9	23.8
柱-2	4.1	24.0
平均	4.0	23.9

\* 用 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 电极法测定

表 5 样品分析与精密度

样品编号	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/l)	平均 (g/l)	相对标准偏差(±%)
青岛公海-1	2.55, 2.57	2.56	0.61
	2.54, 2.58		
	2.55, 2.57		
天津沿海-1	2.08 2.05	2.07	
	2.07 2.08		
天津公海-2	2.45 2.47	2.45	
	2.46 2.43		

表 6 加入回收

样品编号	2.0ml 样品中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg)	加入 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg)	测 得 (mg)	回 收 (mg)	回收率 (%)
青岛公海-1	5.120	2.000	7.101	1.981	99
			7.172	2.052	103
			7.054	1.934	97
			7.101	1.981	99
		4.000	9.144	4.024	101
			9.144	4.024	101
			9.025	3.905	98
			9.069	3.949	99

### 5. 样品分析、加入回收和精密度试验

样品分析、加入回收和精密度试验的结果见表 5, 6。方法的相对标准偏差为  $\pm 0.61\%$ , 回收率为 97—103%。

## 三、结 论

用 1.5—2.0 N HClO<sub>4</sub> 作淋洗剂在小型活性氧化铝柱上成功地使海水中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 分离, 同时也分离了样品中的 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>。分离后, 样品中的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 已不存在。在以铅电极为指示电极对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 进行电位滴定时, 由于采用了“分取滴定法”, 使共存的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 显著减少, 从而终点的电位突跃非常明显。本方法能分析海水中 0.5—5.0 g/l 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 相对标准偏差为  $\pm 0.61\%$ 。分析 6 个样品约需 2 小时。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Grasshoff, K., 1976. *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie. Weinheim, p. 204.
- [ 2 ] Mascini, M., 1973. Titration of sulfate in mineral waters and Sea water by using the solid-state lead electrode *Analyst* 98: 325.
- [ 3 ] Scheide, E. P. and R. A., Durst, 1977. Indirect determination of sulfate in natural waters by ion-Selective electrode. *Anal. Lett.* 10: 55.
- [ 4 ] 周锦帆, 1980. 活性氧化铝在硫酸根等阴离子分离中的应用. *化学试剂* 2: 375.

## DETERMINATION OF SULFATE IN SEAWATER BY LEAD ION-SELECTIVE ELECTRODE

Zhou Jinfan

*(Beijing Research Institute of Uranium Ore Processing, Beijing)*

### ABSTRACT

A procedure is described for the determination of sulfate in seawaters by using a lead ion-selective electrode.

Chloride and metal ions are separated from the sample by passing it through an activated aluminum oxide column (4.4×0.54cm). The solution recovered is titrated in 75 percent ethanol with  $5.0 \times 10^{-3} M$  lead nitrate solution. The potential break is very sharp. The reproducibility is  $\pm 0.61$  percent.