



## 测定 $\text{Cl}^-$ 时大量 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 干扰的消除方法

刘占广, 郭鹏, 张开远, 周芳

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 研究大量硫代硫酸根离子对摩尔法测定  $\text{Cl}^-$  干扰的消除方法, 建立向样品中加硝酸使硫代硫酸根离子转变成单质硫沉淀和二氧化硫气体, 消除氯离子测定过程中硫代硫酸根离子干扰的方法, 确定最佳操作条件. 该方法精密度及准确度均较好, 并已应用于硫化黑工艺废液提取硫代硫酸钠过程中  $\text{Cl}^-$  的检测.

**关键词:** 氯离子; 硫代硫酸根; 消除干扰; 硫化黑

**中图分类号:** O655.24      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2009)06-0039-03

### Elimination Methods of Thiosulfate Anion Interference in Chloride Ion Determination

LIU Zhan-guang, GUO Peng, ZHANG Kai-yuan, ZHOU Fang

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The elimination method of thiosulfate anion interference on the chloride ion determination utilizing Mohr methods was investigated. To add the nitric acid to sample and turn the thiosulfate anion to the form of sulphurite precipitation and the sulfur dioxide gas. The interference of the thiosulfate anion on the chloride ion determination was eliminated and the optimum operation condition was obtained. The precision and accuracy of the method was good and the method was applied to determination of chloride ion in extraction of the thiosulfate sodium from the wastewater in the process of the Sulfur Black dyes.

**Keywords:** chloride ion; thiosulfate; interference elimination; Sulfur Black

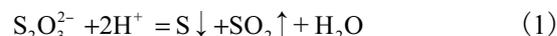
常量氯离子的测定方法有摩尔法、佛尔哈德法和法杨司法. 这三种方法均要使用硝酸银标准溶液, 样品中存在硫代硫酸根离子、硫离子时会与银离子发生络合或沉淀反应, 严重干扰氯离子的测定, 有人采用加入硝酸铜沉淀剂、加过氧化氢或过硫酸钾氧化剂的方法, 消除硫离子及硫代硫酸根离子的干扰<sup>[1-4]</sup>, 但这些措施对于硫化黑废液这种含大量硫代硫酸根离子的样品效果很差. 本文研究了大量硫代硫酸根离子对摩尔法测定  $\text{Cl}^-$  干扰的消除措施, 建立了向样品中加酸使硫代硫酸根转变成单质硫沉淀和二氧化硫气体的消除硫代硫酸根离子干扰的方法, 产生的二氧化硫气体加热蒸发去除, 单质硫沉淀可不经分离直接进行样品滴定. 在硫化黑废液提取硫代硫酸钠工艺过

程中, 需要先蒸发分离掉母液中的大量氯化钠, 再进一步蒸发结晶出大苏打<sup>[5]</sup>, 因此掌握氯离子浓度的变化对控制工艺过程进行非常重要, 本文建立的测定氯离子的方法, 消除了大量硫代硫酸根离子的干扰, 并成功应用于硫化黑废液提取硫代硫酸钠工艺过程中氯离子的测定.

### 1 实验部分

#### 1.1 方法原理

在酸性条件下硫代硫酸根离子会与酸发生反应:



反应后蒸发去除二氧化硫气体, 便可消除硫代硫酸根

收稿日期: 2009-03-25; 修回日期: 2009-05-21

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20070225)

作者简介: 刘占广(1965—), 男, 河北人, 副教授, lzg@tust.edu.cn.

离子的干扰. 将溶液调至 pH 呈中性, 用摩尔法测定氯离子含量.

## 1.2 原料与试剂

实验样品: 生料液、蒸发锅成料液、结晶锅成料液, 由天津中盐制盐工程技术研究院提供.

氯化钠, 基准试剂, 天津化学试剂厂; 硝酸银、硫代硫酸钠、硝酸等均为分析纯试剂, 天津化学试剂厂.

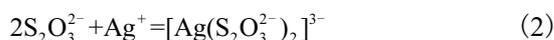
## 1.3 分析方法

准确移取样品溶液或样品稀释液 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加入约 50 mL 蒸馏水, 加入 2 mL 浓硝酸, 摇匀静置 10 min, 在电炉上加热沸腾, 蒸至锥形瓶中剩余液体 20 mL 左右, 冷却后加 1 滴酚酞, 用 2 mol/L 氢氧化钠调至溶液呈红色, 用 2 mol/L 硝酸调至红色消失, 再补加 2 滴, 加少量碳酸钙固体, 加入 3 滴 10% 铬酸钾指示剂, 用 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液滴定, 刚出现红色时为滴定终点.

## 2 结果与讨论

### 2.1 干扰机理及消除方法选择

向含硫代硫酸根离子溶液中加入银离子会发生如下反应:



反应开始不形成沉淀, 之后出现沉淀并且沉淀颜色发生如下变化: 白色 → 黄色 → 深黄 → 棕色 → 黑色. 因此硫代硫酸根的存在严重干扰氯离子的测定. 前人报道的加过氧化氢或过硫酸钾氧化剂消除硫代硫酸根离子干扰的方法<sup>[1-3]</sup>, 都是针对样品中存在的少量硫代硫酸根离子及硫离子干扰的消除. 实验过程中尝试采用这些方法消除大量硫代硫酸根离子对氯离子测定的干扰, 在加过氧化氢实验中, 采取了增加加入量、增大酸度、反应后加热分解等有利于消除干扰的措施, 但当加入铬酸钾指示剂时溶液都变绿, 说明硫代硫酸根离子未能完全消除. 加过硫酸钾实验中, 虽然指示剂变色正常, 但滴定结果相差很大. 总之, 加过氧化氢和加过硫酸钾氧化剂法都不能消除大量硫代硫酸根离子的干扰. 本文提出的加酸法, 经初步实验, 指示剂颜色变化正常且结果重现性较好, 故对该方法进行系统研究.

### 2.2 消除干扰实验条件选择

实验所用样品为浓度约为 0.1 mol/L 的氯化钠溶液和浓度均为 0.1 mol/L 左右的氯化钠与硫代硫酸钠

的混合溶液.

#### 2.2.1 硫沉淀的影响

取氯化钠溶液 10 mL, 直接用硝酸银滴定; 取 2 份氯化钠与硫代硫酸钠的混合溶液 (氯化钠溶液 10 mL + 硫代硫酸钠溶液 10 mL), 按分析方法消除硫代硫酸根离子干扰, 在用硝酸银滴定之前, 一份过滤除去单质硫, 另一份不过滤. 结果见表 1. 不过滤的试样测得结果与氯化钠溶液结果相比, 相对误差为 0.91%, 结果一致, 说明单质硫存在不影响氯离子测定. 过滤的试样应该彻底把单质硫分离出去, 但测得结果却比氯化钠溶液测得结果低 12.2%, 且 3 次数据平行性不好, 其原因应为过滤时硫沉淀的吸附及包藏导致氯离子损失. 因此, 该方法可不分离单质硫.

表 1 硫沉淀对氯离子测定的影响

Tab.1 Effect of element sulfur precipitation on determination of chloride ion

样品	消耗硝酸银 体积/mL	相对偏差/ %	相对误差/ %
氯化钠溶液	8.78	0.56	—
混合溶液(过滤)	7.71	4.41	12.20
混合溶液(不过滤)	8.70	0.61	0.91

注: 混合溶液指氯化钠与硫代硫酸钠混合溶液.

#### 2.2.2 静置时间的影响

分别取氯化钠与硫代硫酸钠的混合溶液进行蒸发前的静置时间实验, 结果见图 1, 加酸后立即蒸发会使结果偏低, 静置 5 min 后结果稳定, 本文选取静置 10 min.

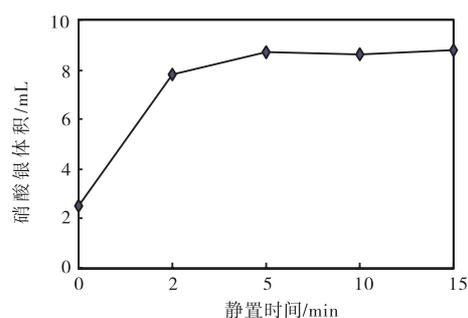


图 1 静置时间对氯离子测定的影响

Fig.1 Effect of standing time on determination of chloride ion

#### 2.2.3 酸种类及加入量的影响

从消除干扰的反应看, 加入硝酸、硫酸、盐酸等都可以, 但加盐酸会引入氯离子, 加硫酸形成的硫酸银微溶于水, 都会影响测定, 因此本实验选用硝酸. 硝酸加入量对氯离子测定的影响见表 2. 加入硝酸少于 0.5 mL 时, 滴定过程中溶液颜色变化不正常, 说明硫代硫酸根离子未完全去除. 加入 1 ~ 3 mL 结果均可, 本实验确定加入硝酸 2 mL.

表2 硝酸加入量对氯离子测定的影响

Tab.2 Effect of addition quantity of nitric acid on determination of chloride ion

硝酸加入量/mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0
硝酸银体积/mL	-	-	8.55	8.85	8.79	8.75	8.60	8.42

## 2.2.4 加热蒸发程度的影响

加热蒸发的目的是除去反应产生的 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,若溶液中存在 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 同样会干扰氯离子的测定.表3是实验获得的加热蒸发程度对测定的影响情况,本实验用蒸发时间这一参数表征蒸发程度,由于电炉的加热功率、锥形瓶所处的位置不同都会影响蒸发效果,因此本实验通过调整电炉功率,控制当蒸发5 min时,锥形瓶内溶液体积减少 1/2.由表3可见,当蒸发时间过短时(小于2 min)无法滴定,其现象为开始沉淀不明显,而后终点难以判断且沉淀逐渐变黑.蒸发时间超过7 min时,滴定终点变色虽然正常,但硝酸银消耗体积明显减少,所以加热时间以控制在3~6 min为宜.

表3 加热蒸发程度对氯离子测定的影响

Tab.3 Effect of the degree of evaporation on determination of chloride ion

加热时间/min	溶液体积蒸出率/%	硝酸银体积/mL
1	10	-
2	20	-
3	30	8.70
4	40	8.69
5	50	8.75
6	60	8.77
7	70	3.55
8	85	1.70
9	100	0.05

## 2.3 方法评价

对2.2中所使用氯化钠溶液采用摩尔法测定其中氯离子含量(标准值),氯化钠与硫代硫酸钠的混合溶液采用本文建立的方法消除干扰后测定氯化钠溶液中氯离子含量(样本值),对测定结果进行样本均值与标准值之间显著性差异检验.

硝酸银标准溶液滴定度为 3.477 5 g/L,10 mL 氯化钠溶液消耗硝酸银标准液体积 8.77 mL,则标准值为 3.050 g/L;对混合溶液测定 9 次,消耗硝酸银标准液体积分别为 8.75、8.62、8.73、8.85、8.79、8.75、8.60、8.69、8.77 mL,计算得样本均值为 3.035 g/L,标准偏差为 0.079 84,  $t = 0.56$ ,对于常量分析选取置信度水平  $P = 0.80$ ,查  $t$  值表<sup>[6]</sup>得: $t_{(0.80)} = 1.38$ ,由于  $t \leq t_{(0.80)}$ ,说明消除干扰后的测定值与标准值不存在显著性差异,本文建立的方法测定结果是可靠的.因此本方法可用于大量硫代硫酸根存在下氯离子的测定.

## 2.4 样品分析

用该方法对硫化黑生产废液提取硫代硫酸钠过程中的生料液、蒸发锅成料液、结晶锅成料液进行分析,结果见表4,样品加标回收率较好,分析测试结果与由相图分析预测结果相吻合.

表4 样品检验结果

Tab.4 Determination result of sample

样品	Cl <sup>-</sup> 质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	平均加标回收率/%
生料液	39.36	99.5
蒸发锅成料液	69.11	97.8
结晶锅成料液	116.40	101.1

## 3 结 语

(1) 建立了通过加酸使 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 转变成单质硫沉淀和二氧化硫气体,以消除 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对摩尔法测定 Cl<sup>-</sup> 干扰的方法,反应产生的二氧化硫需加热蒸发去除,单质硫沉淀对氯离子测定无影响.

(2) 消除硫代硫酸根离子对氯离子测定的干扰的操作条件确定为:若样品溶液体积为 20 mL,则加浓硝酸 2 mL,加酸后静置时间 5 min,加热蒸发时间 3~6 min(溶液体积蒸出率 30%~60%).

(3) 在置信度为 80%时该方法的测定结果可靠.该方法已在“利用硫化黑生产废液提取硫代硫酸钠”的工艺研究中得到应用.

## 参考文献:

- [1] Altunbulduk T, Meier Zu Köcker H, Frenzel W. Studies on the elimination of sulfide interference in the potentiometric determination of chloride using ion selective electrodes in a flow injection system[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1995, 351(7): 593-598.
- [2] Sheen H T, Kahler H L. Effect of ions on Mohr method for chloride determination[J]. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, 1938, 10(11): 628-629.
- [3] 沈志发, 李明芳. 水中氯离子测定时干扰物的消除[J]. 油气田环境保护, 1994, 4(2): 27-30.
- [4] Maglio M, Fazio Frank. Determination of chloride in presence of hydrosulfide or sulfide ion[J]. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, 1943, 15(4): 265-266.
- [5] 蒋照华. 二步浓缩法处理硫化染料废水回收大苏打[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(2): 23.
- [6] 奚旦立. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 424-427.