

HZ-HJ-SZ-0142

水质—钡的测定—EDTA 滴定法

1 范围

本法适用于天然水中硫酸盐含量为 10-200mg/L 范围。但经过稀释或浓缩,可以扩大适用范围。凡影响镁离子测定的金属离子均干扰本法对硫酸盐的滴定,消除干扰的方法见钙、镁的 EDTA 滴定法(HZ-HJ-SZ-0015,水质—钙和镁总量的测定—EDTA 滴定法)。

2 原理

先用过量的氯化钡将溶液中的硫酸盐沉淀完全。过量的钡在 pH 10 介质中以铬黑 T 作指示剂,用乙二胺四乙酸二钠盐(简称 EDTA)溶液滴定。为了使终点明显。应添加一定量的镁盐。从加入钡、镁所耗 EDTA 的量(用空白试验求得)减去沉淀硫酸盐后剩余钡、镁所消耗 EDTA 量,即可计算出用于沉淀硫酸盐的钡量,从而求出硫酸盐含量。

水中钙、镁也消耗 EDTA 用量,可以在计算硫酸盐含量时,扣除由钙、镁所消耗的 EDTA 用量。

3 试剂

3.1 EDTA($G_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$)标准溶液($\approx 0.01mol/L$):称取 3.72g 二水合乙二胺四乙酸二钠溶于少量水中,移入 1000mL 容量瓶中,再加蒸馏水稀释到标线。用下列方法以锌标准溶液(或碳酸钙标准溶液)标定其准确浓度。

精确称取 0.6538g 纯锌,溶于 1+1 盐酸溶液 6mL 中,待其全部溶解后移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,即为 0.0100mol/L 锌标准溶液。吸取此液 25.00mL 置锥形瓶中,加 75mL 水及 10mL 缓冲溶液,少许(20-30mg)铬黑 T 指示剂,摇匀后,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由淡紫红色变为蓝色即为终点。记录用量,用下式计算其浓度

$$c_1 = c_2 V_1 / V_2$$

式中, c_1 ——EDTA 标准溶液浓度(mol/L);

V_1 ——EDTA 标准溶液体积 (mL);

c_2 ——锌标准溶液浓度(mol/L);

V_2 ——锌标准溶液体积(mL)。

3.2 缓冲溶液:称取 20g 氯化铵,溶于 500mL 水中,加 100mL 浓氨水,用水稀释至 1000mL。

3.3 铬黑 T 指示剂:称取 0.5g 铬黑 T,加 100g 固体氯化钠,研磨均匀后贮于棕色瓶中,紧塞备用。

3.4 钡、镁混合溶液:称取 3.05g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)和 2.54g 氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)溶于 100mL 水中,转移入 1000mL 容量瓶,用水稀释至标线。此溶液浓度($Mg^{2+} + Ba^{2+}$) $\approx 0.025mol/L$ 。

3.5 1+1 盐酸溶液。

3.6 氯化钡溶液, 100g/L:称取 10g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于水中并稀释至 100mL。

4 仪器

4.1 锥形瓶: 250mL。

4.2 滴定管: 25mL。

4.3 加热及过滤装置。

5 操作步骤

5.1 水样体积和钡、镁混合液用量的确定:取 5mL 水样于 10mL 试管中,加 1+1 盐酸 2 滴,氯化钡溶液(3.6) 5 滴,摇匀。观察沉淀生成情况,按表 1 确定取水样量及钡、镁混合液剂量。

5.2 测定水样的总硬度($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)。

5.3 根据上法在大致确定硫酸盐含量后,取适量水样置 250mL 锥形瓶中,加水稀释至

表 1 加入 10%BaCl₂ 溶液后略测硫酸盐含量及钡、镁混合液用量

浑浊情况	硫酸盐含量 (mg/L)	取样体积 (mL)	钡、镁合剂用量 (mL)
数分钟后略浑	25	100	4
立即浑浊	25~50	50	4
浑浊	50~100	25	4
生成沉淀	10~200	25	8
生成大量沉淀	200	取少量稀释	10

100mL，大于 100mL 的浓缩至 100mL。滴加 1+1 盐酸，使刚果红试纸由红色变为蓝色，加热煮沸 1~2min，以除去二氧化碳。

5.4 趁热加入表 1 所规定的钡、镁混合液，同时不断搅拌，并加热至沸。沉淀陈化 6h(或放置过夜)后滴定。如沉淀过多，可过滤，并用热水洗涤沉淀及滤纸。洗涤液并入滤液后滴定。

5.5 加入 10mL 缓冲溶液，少量铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为蓝色，记录 EDTA 标准溶液用量。

5.6 取 100mL 蒸馏水，同法作空白试验。

6 结果计算

$$c_{\text{硫酸盐}}(\text{SO}_4^{2-}, \text{mg/L}) = [V_1 - (V_2 - V_3)] \times c_1 \times 1000 \times 96.06 / V$$

式中， V_1 ——空白消耗 EDTA 溶液量(mL)；

V_2 ——滴定试样消耗 EDTA 溶液量(mL)；

V_3 ——滴定同体积试样总硬度所消耗 EDTA 溶液量(mL)；

V_4 ——试样量(mL)；

c_1 ——EDTA 溶液浓度(mol/L)，

96.06——硫酸盐 (SO_4^{2-}) 摩尔质量(g/mol)。

7 精密度和准确度

硫酸盐浓度 93.83g/L 的标准混合样品，经五个实验室分析，室内相对标准偏差为 0.68%；室内相对标准偏差为 2.24%；相对误差为 1.33%；加标回收率 99.3 ± 7.8%。

对我国有代表性的 14 个江、河、湖、库水样进行了分析。浓度范围在 7~105mg/L 时，相对标准偏差为 0.16~5.2%；加标回收率为 94.4~106.2%。

注意事项：

(1) 试样中硫酸盐浓度不宜大于 200mg/L，当 25mL 水样中硫酸盐含量大于 5mg 时，即应稀释后测定。

(2) 加入的钡、镁混合液必须适当过量，以维持溶液中剩余的 Ba^{2+} 达到一定的浓度。但 Ba^{2+} 剩余量太多时，又易使滴定终点不明显，建议使 Ba^{2+} 量为 SO_4^{2-} 量的 1 倍为合适；在钡、镁按 1:1 混合时，当到达滴定终点时， Ba^{2+} 与 Mg^{2+} 的比例应为 1:2，即可得到明显的终点。由此可见，用此法获得正确结果的关键在于选择适当的钡、镁混合剂的用量及取试样量。否则将造成很大的误差。

(3) 由于 BaSO_4 的溶度积较小，根据络合滴定中关于不需进行沉淀分离的判别式计算。在试验条件下， BaSO_4 不易溶解。由此，理论上不必分离沉淀而直接滴定。在实际操作时，为避免 BaSO_4 沉淀吸附部分 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 而影响结果，可于滴定接近终点时，用力摇动 0.5~1min，以使可能被吸附在沉淀表面的离子分散到溶液中，然后迅速滴至终点。当大量沉淀影响到终点的观察时，可采取过滤的方法除去之。

(4) BaSO_4 沉淀陈化的条件和时间应掌握好，至少放置 6h 或过夜。必要时，为缩短陈化时间，可将加沉淀剂后的试样置沸水浴上保温陈化 2h，冷却后再滴定。

(5) 铬黑 T 的终点如不很敏锐，则可能是 Ba^{2+} 剩余量大所引起，可加入过量的 EDTA，再加入已知量的 MgCl_2 标准液，然后再用 EDTA 滴定。计算时，应对增加的 MgCl_2 量加以扣除。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 324~326，中国环境科学出版社，北京，1997。