

HZ-HJ-SZ-0144

水质—硫化物的测定—硫离子选择电极电位滴定法（试行）

1 范围

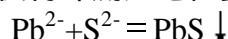
本法适用样品中硫离子浓度范围 $10^{-1} \sim 10^3 \text{ mg/L}$ ，检测下限浓度为 0.2 mg/L 。经六个以上实验室验证，本法可用于制革、化工、造纸、印染等工业废水以及地表水中硫离子含量的测定。

工业废水大多色深、浑浊，含有机物、阳离子、阴离子，成份复杂；且硫离子极易被氧化，不易保持稳定的浓度。

本法不受色深、浑浊的影响 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等干扰测定。加入抗氧缓冲溶液(SAOB)，可防止硫离子的氧化。SAOB 溶液中含有水杨酸，能与多种金属离子如 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 等生成稳定的络合物，也能与 Pb^{2+} 络合，但很不稳定。故能游离出金属硫化物中的硫离子于溶液中。SAOB 溶液中的抗坏血酸能还原 Ag^+ 、 Hg^{2+} 。阴离子 CN^- 、 SH^- 的干扰可在滴定前加入几滴丙烯腈的异丙醇(10%)溶液予以消除。阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 等不干扰本法测定。若水样中含有胶体，如考胶等存在，在滴定前加入约 0.2 g 固体硝酸钙破坏胶体。

2 原理

用硫离子选择电极作指示电极，双桥饱和甘汞电极为参比电极，用标准硝酸铅溶液滴定硫离子，以伏特计测定电位变化指示反应终点。



硫化铅的溶度积 $[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-28}$ 。等当点时，硫离子浓度为 10^{-14} mol/L ，若在等当点前 $[\text{S}^{2-}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，此时浓度变化 8 个数量级。根据能斯特方程：

$$E = E_0 - 29 \log a_{\text{S}^{2-}} \quad (25^\circ\text{C})$$

式中， E ——电极电位；

E_0 ——标准电极电位；

$a_{\text{S}^{2-}}$ ——硫离子活度。

从方程中看出、硫离子浓度变化 8 个数量级时，电位变化 $29 \times 80 \text{ mV}$ 。在终点时电位变化有突跃。用二阶微分法算出硝酸铅标准溶液的用量，即可求出样品中硫离子的含量。

3 试剂

3.1 0.1000 mol/L 标准硝酸铅溶液：准确称取分析纯硝酸铅 33.120 g 溶于去离子水中，转移到 1000 mL 容量瓶中并稀释至标线。用时可将此溶液再准确稀释成 0.0100 mol/L 或 0.0010 mol/L 的标准溶液。

3.2 标准硫化钠溶液：取硫化钠晶体($\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)，用去离子水冲洗表面，配成 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的溶液。该浓度用标准硝酸铅溶液来标定；

3.3 SAOB(硫化物抗氧缓冲溶液)贮备液：溶解 80 g 氢氧化钠于 500 mL 去离子水中，慢慢加入 320 g 水杨酸钠，搅拌至所有固体溶解后，再加入 72 g 抗坏血酸，并加水至 1 L 。通氮气 5 min 除氧后，用塞子塞紧放于暗处备用。此溶液可保存 1.5 个月。当此溶液变黑时即失效。若无氮气，亦可用新煮沸并冷却的去离子水配制，先将氢氧化钠和水杨酸钠配好，用时再按比例加入抗坏血酸。

3.4 SAOB(1+1)：取上述贮备液与等体积去离子水混合。

4 仪器

4.1 精密酸度计或毫伏计。

4.2 硫离子选择电极。

注：电极转换系数在 90% 以上或级差为 27 mV 以上的即可用。

4.3 双盐桥饱和甘汞电极。

4.4 电磁搅拌器。

4.5 微量滴定管：10.0mL 或 5.0mL(1/10 或 1/20 刻度)。

5 试样制备

采集水样时，应立即准确加入等体积 SAOB(50%)溶液，用塞子塞紧瓶口。样品应尽块分析。水样在 3 天内，其被测组分浓度下降 3%。

6 操作步骤

吸取上述试样 50.00mL 于 100mL 烧杯中，放入搅拌子，将烧杯置于电磁搅拌器上，插入硫离子选择电极和双盐桥饱和甘汞电极，开动搅拌器，搅拌以不起漩涡为宜。将滴定管的管尖刚好插入液面(如不够长，可按一个尖嘴玻管)，慢慢加入标准硝酸铅溶液。同时记录电位值。当电位发生突变后，再加入 0.1mL 滴定液，记录电位值和消耗标准硝酸铅溶物体积数(mL)。

注：使用标准硝酸铅溶液的浓度，应根据水样中硫化物浓度确定，如表 1 所示。

表 1 标准硝酸铅的浓度

使用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度(mol/L)	适合的硫化物浓度(mg/L)
10^{-1}	$10^3 \sim 10^2$
10^{-2}	$10^2 \sim 10$
10^{-3}	$10 \sim 10^{-1}$

7 结果计算

先以二阶微分法求出 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的终点时准确体积数。

例：准确吸取 50.00mL 试样(实际水样为 25.00mL)用 0.0100mol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴定，其记录为：

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	(mL)	0.00		0.10		0.20		0.30		0.40		0.50
电位	(mV)	720		712		685		456		452		449
一阶微分			8		27/0.1		229/0.1		4/0.1			
二阶微分						-202/0.1 ²		225/0.1 ²				

终点时二阶微分为零，故在“-”与“+”之间，其终点体积在 0.20~0.30mL 之间。

$$V = 0.20 + \frac{\frac{202}{(0.1)^2}}{\frac{202}{(0.1)^2} + \frac{225}{(0.1)^2}} \times 0.10 = 0.20 + \frac{202}{427} \times 0.10 = 0.247 \text{ mL}$$

上述微分可简化写成：

$$\begin{array}{ccccccc} 712 & 685 & 456 & 452 \\ 27 & 229 & 4 & \\ -202 & +225 & & \end{array}$$
$$V=0.2+202/(202+225) \times 0.10=0.247$$

接着可求出水样中硫离子含量为：

$$M V \times 32.06 \times 1000 / V_{\text{试}} \quad (\text{mg/L})$$

式中，M——标准 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度(mol/L)；

V——标准 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴定的准确值(mL)；

$V_{\text{试}}$ ——水样体积(mL)。

将数值代入计算，求出硫化物含量为：

$$0.0100 \times 0.247 \times 32.06 \times \frac{1}{25.00} \times 1000 = 3.16(\text{mg/L})$$

8 精密度和准确度

13 个实验室对工业废水中硫化物浓度 $10^1 \sim 10^3 \text{mg/L}$ 范围测定的相对偏差为 3%；回收率为 95% 以上。

注意事项：

(1) 标准硫化钠溶液的配制，用于本方法的验证与回收率试验。当用碘量法标定 Na_2S 溶液浓度时，因 Na_2S 中杂质含量将耗用碘，故标定数据要加以校正。

(2) 抗氧化缓冲溶液中的水杨酸钠可用 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 盐代替。即溶解 120g 氢氧化钠和 186g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 盐于 600mL 水中，定容至 1L，贮于塑料瓶中，用时将抗坏血酸量按取此液 100mL 7.2g 加入。此液可使用较长时间。

(3) 因为是沉淀反应，为了保护和清洗电极方便，滴定样品中硫化物的浓度不宜太高。该法的测定下限一般可到 $5 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 。

9 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. 333~335，中国环境科学出版社，北京，1997。