

HZ-HJ-SZ-0045

水质—硫酸盐的测定—重量法

1 范围

1.1 本方法规定了测定水中硫酸盐的重量法。

本方法适用于地面水、地下水、含盐水、生活污水及工业废水。

本方法可以准确地测定硫酸盐含量 10mg/L(以 SO_4^{2-} 计)以上的水样, 测定上限为 5000mg/L(以 SO_4^{2-} 计)。

1.2 干扰

样品中若有悬浮物、二氧化硅、硝酸盐和亚硝酸盐可使结果偏高。碱金属硫酸盐, 特别是碱金属硫酸氢盐常使结果偏低。铁和铬等影响硫酸钡的完全沉淀, 形成铁和铬的硫酸盐也使结果偏低。

在酸性介质中进行沉淀可以防止碳酸钡和磷酸钡沉淀, 但是酸度高会使硫酸钡沉淀的溶解度增大。

当试料中含 CrO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 大于 10mg, NO_3^- 1000mg, SiO_2 2.5mg, Ca^{2+} 2000mg, Fe^{3+} 5.0mg 以下不干扰测定。

在分析开始的预处理阶段, 在酸性条件下煮沸可以将亚硫酸盐和硫化物分别以二氧化硫和硫化氢的形式赶出。在废水中他们的浓度很高, 发生 $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 3\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应时, 生成为单体硫应该过滤掉, 以免影响测定结果。

2 原理

在盐酸溶液中, 硫酸盐与加入的氯化钡反应形成硫酸钡沉淀。沉淀反应在接近沸腾的温度下进行, 并在陈化一段时间之后过滤。用水洗到无氯离子, 烘干或灼烧沉淀, 称硫酸钡的重量。

3 试剂

本方法所用试剂除另有说明外, 均为认可的分析纯试剂, 所用水为去离子水或相当纯度的水。

3.1 盐酸, 1+1。

3.2 二水合氯化钡溶液, 100g/L: 将 100g 二水合氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于约 800mL 水中, 加热有助于溶解, 冷却溶液并稀释至 1L。贮存在玻璃或聚乙烯瓶中。此溶液能长期保持稳定。此溶液 1mL 可沉淀约 40mg SO_4^{2-} 。

注意: 氯化钡有毒, 谨防入口。

3.3 氨水, 1+1。

注意: 氨水能导致烧伤、刺激眼睛、呼吸系统和皮肤。

3.4 甲基红指示剂溶液, 1g/L: 将 0.1g 甲基红钠盐溶解在水中, 并稀释到 100mL。

3.5 硝酸银溶液, 约 0.1mol/L: 将 1.7g 硝酸银溶解于 80mL 水中, 加 0.1mL 浓硝酸, 稀释至 100mL, 贮存于棕色玻璃瓶中, 避光保存长期稳定。

3.6 碳酸钠, 无水。

4 仪器

4.1 蒸汽浴。

4.2 烘箱, 带恒温控制器。

4.3 马福炉, 带有加热指示器。

4.4 干燥器。

4.5 分析天平, 可称准至 0.1mg。

4.6 滤纸, 酸洗过, 无灰分, 经硬化处理过能阻留微细沉淀的致密滤纸, 即慢速定量滤纸及

中速定量滤纸。

4.7 滤膜，孔径为 0.45 μ m。

4.8 熔结玻璃坩埚，G4，约 30mL。

4.9 瓷坩埚，约 30mL。

4.10 铂蒸发皿，250mL。

注：可用 30~50mL 代替 250mL 铂蒸发皿。水样体积大时，可分次加入。

5 试样制备

5.1 样品可以采集在硬质玻璃或聚乙烯瓶中。为了不使水样中可能存在的硫化物或亚硫酸盐被空气氧化，容器必须用水样完全充满。不必加保护剂，可以冷藏较长时间。

5.2 试料的制备取决于样品的性质和分析的目的。为了分析可过滤态的硫酸盐，水样应在采样后立即在现场(或尽可能快地)用 0.45 μ m 的微孔滤膜过滤，滤液留待分析。需要测定硫酸盐的总量时，应将水样摇匀后取试料，适当处理后进行分析。

6 操作步骤

6.1 预处理

6.1.1 将量取的适量可滤态试料(例如含 50mg SO_4^{2-})置于 500mL 烧杯中，加两滴甲基红指示剂(3.4)用适量的盐酸(3.1)或者氨水(3.3)调至显橙黄色，再加 2mL 盐酸(3.1)，加水使烧杯中溶液的总体积至 200mL，加热煮沸至少 5min。

6.1.2 如果试料中二氧化硅的浓度超过 25mg/L，则应将所取试料置于铂蒸发皿(4.10)中，在蒸气浴上蒸发到近干，加 1mL 盐酸(3.1)，将皿倾斜并转动使酸和残渣完全接触，继续蒸发到干，放在 180℃ 的烘箱内完全烘干。如果试料中含有机物质，就在燃烧器的火焰上炭化，然后用 2mL 水和 1mL 盐酸(3.1)把残渣浸湿，再在蒸气浴上蒸干。加入 2mL 盐酸(3.1)，用热水溶解可溶性残渣后过滤。用少量热水多次反复洗涤不溶解的二氧化硅，将滤液和洗液合并，按 6.1.1 调节酸度。

6.1.3 如果需要测总量而试料中又含有不溶解的硫酸盐，则将试料用中速定量滤纸过滤，并用少量热水洗涤滤纸，将洗涤液和滤液合并，将滤纸转移到铂蒸发皿(4.10)中，在低温燃烧器上加热灰化滤纸，将 4g 无水碳酸钠(3.6)同皿中残渣混合，并在 900℃ 加热使混合物熔融，放冷，用 50mL 水将熔融混合物转移到 500mL 烧杯中，使其溶解，并与滤液和洗液合并，按 6.1.1 调节酸度。

6.2 沉淀

将 6.1 预处理所得的溶液加热至沸，在不断搅拌下缓慢加入 10 ± 5 mL 热氯化钡溶液(3.2)，直到不再出现沉淀，然后多加 2mL，在 80~90℃ 下保持不少于 2h，或在室温至少放置 6h，最好过夜以陈化沉淀。

注：缓慢加入氯化钡溶液、煮沸均为促使沉淀凝聚减少其沉淀的可能性。

6.3 过滤、沉淀灼烧或烘干

6.3.1 灼烧沉淀法

用少量无灰过滤纸纸浆与硫酸钡沉淀混合，用定量致密滤纸过滤，用热水转移并洗涤沉淀，用几份少量温水反复洗涤沉淀物，直至洗涤液不含氯化物为止。滤纸和沉淀一起，置于事先在 800℃ 灼烧恒重后的瓷坩埚里烘干，小心灰化滤纸后(不要让滤纸烧出火焰)，将坩埚移入高温炉里，在 800℃ 灼烧 1h，放在干燥器内冷却，称重，直至灼烧至恒重。

6.3.2 烘干沉淀法

用在 105℃ 干燥并已恒重后的熔结玻璃坩埚(G4)过滤沉淀，用带橡皮头的玻璃棒及温水将沉淀定量转移到坩埚中去，用几份少量的温水反复洗涤沉淀，直至洗涤液不含氯化物。取下坩埚，并在烘箱内于 105 ± 2 ℃ 干燥 1~2h，放在干燥器内冷却，称重，直到干燥至恒重。

洗涤过程中氯化物的检验：

在含约 5mL 硝酸银溶液(3.5)的小烧杯中收集约 5mL 的洗涤水，如果没有沉淀生成或者不显浑浊，即表明沉淀中已不含氯离子。

7 结果计算

硫酸根(SO₄²⁻)的含量 *c* (mg/L) 按下式进行计算。

$$c = \frac{m \times 411.6 \times 1000}{V}$$

式中: *m*——从试料中沉淀出来的硫酸钡重量, g;

V——试料的体积, mL;

411.6——BaSO₄ 质量换算为 SO₄ 的因素。

8 精密度

样品	试料体积 mL	硫酸盐浓度 mg/L	SI mg/L	VI %	SR mg/L	VR %	备 注
1	200	50	3.3				一个实验室 9 个自由度
2	20	210	3.3	1.6	6.9	3.3	10 个实验室 37 个自由度
3	20	583	8.4	1.4	6.9	3.3	10 个实验室 35 个自由度
4	20	1160	9.3	0.8	11.6	1.0	9 个实验室 32 个自由度
5	20	1500	21.3				同 1
6	20	5000	29.4				同 1

注: SI—再现性标准偏差; VI—再现性变异系数; SR—重复性标准偏差; VR—重复性变异系数。

9 参考文献

GB11899-89。

附 录 A
(参考件)

A1 使用过的熔结玻璃坩埚的清洗可用每升含 5g 2Na—EDTA 和 25mL 乙醇胺 [CH₂(OH)CH₂NH₂]的水溶液将坩埚浸泡一夜, 然后将坩埚在抽吸情况下用水充分洗涤。

A2 用少量无灰滤纸的纸浆与硫酸钡混合, 能改善过滤并防止沉淀产生蠕升现象, 纸浆与过滤硫酸钡的滤纸可一起灰化。

A3 将 BaSO₄ 沉淀陈化好, 并定量转移是至关重要的, 否则结果会偏低。

A4 当采用灼烧法时, 硫酸钡沉淀的灰化应保证空气供应充分, 否则沉淀易被滤纸烧成的炭还原(BaSO₄+4C→BaS+4CO↑), 灼烧后的沉淀将会呈灰色或黑色。这时可在冷后的沉淀中加入 2~3 滴浓硫酸, 然后小心加热至 SO₃ 白烟不再发生为止, 再在 800℃灼烧至恒重。