

锅炉用水和冷却水分析方法
硫酸盐的测定 电位滴定法

UDC 628.175:621
.187.1:543.06

GB 6911.3—86

Methods for analysis of water
for boiler and for cooling
—The determination of sulfate—
Potentiometric titration method

本标准适用于测定天然水和循环冷却水中硫酸根离子。

测定范围：15~220mg/L。

本标准遵循GB 6903—86《锅炉用水和冷却水分析方法 通则》的有关规定。

1 方法概要

以铅电极作为指示电极，在pH=4条件下，以高氯酸铅标准溶液电位滴定75%乙醇体系中的硫酸根离子，此时能定量地生成硫酸铅沉淀，过量的铅离子使电位产生突跃，从而求出滴定终点。水样中的重金属、钙、镁等离子可事先用氢型强酸性阳离子交换树脂除去。磷酸盐和聚磷酸盐的干扰可用稀释法或二氧化锰共沉淀法来消除。

2 仪器

- 2.1 酸度计或离子计：精度2mV。
- 2.2 电磁搅拌器。
- 2.3 铅电极（固体膜）。
- 2.4 双盐桥饱和甘汞电极。
- 2.5 微量滴定管：5ml，分度0.05ml。
- 2.6 气体洗涤器：G3。
- 2.7 离子交换柱：高度500~580mm，内径20~22mm。

3 试剂

- 3.1 1mol/L硝酸钠溶液：8.5g硝酸钠溶于Ⅲ级试剂水中，稀释至100ml。
- 3.2 0.1mol/L氢氧化钠溶液：0.4g氢氧化钠溶于Ⅲ级试剂水中，稀释至100ml。
- 3.3 3mol/L盐酸溶液：25ml浓盐酸用Ⅲ级试剂水稀释至100ml。
- 3.4 0.02mol/L高氯酸溶液：于100mlⅢ级试剂水中加3~4滴高氯酸。
- 3.5 无水乙醇。
- 3.6 5%硝酸锰溶液。
- 3.7 0.1%酚酞溶液（含50%乙醇）。
- 3.8 混合指示剂：1份0.1%溴甲酚绿钠水溶液与1份0.02%甲基橙水溶液，混匀。
- 3.9 硫酸钾标准溶液（1ml含0.1mgSO₄²⁻）。
 - 3.9.1 准确称取1.815g已在700℃灼烧30min的硫酸钾于250ml烧杯中，用Ⅲ级试剂水溶解，转移至1L容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，此溶液为A液（1ml含1mgSO₄²⁻）。

3.9.2 准确吸取10ml A液于100ml容量瓶中，用Ⅲ级试剂水稀释至刻度，摇匀，该稀释溶液的浓度含硫酸根离子0.1mg/ml。

3.10 高氯酸铅标准溶液。

3.10.1 配制方法：称取0.9g高氯酸铅溶于1L Ⅲ级试剂水中，此溶液的浓度约为 2×10^{-3} mol/L左右。

3.10.2 标定方法：

3.10.2.1 标定前将酸度计（或离子计）接通电源，预热半小时后，根据说明书“调零”和“校正”，然后将双盐桥甘汞电极接正极，指示电极-铅电极接负极，放入内盛有Ⅲ级试剂水的50ml烧杯中，在电磁搅拌下，进行清洗2~3min，按下“测量”开关，看是否已清洗到该电极出厂清洗电位附近，若未达到，换Ⅲ级试剂水继续清洗，一直洗至电位基本稳定为止。

3.10.2.2 吸取5ml硫酸钾标准溶液（1ml含0.1mg SO_4^{2-} ）于50ml烧杯中，用量筒加入15ml无水乙醇和1~2滴混合指示剂。若溶液颜色变为黄色，可滴加0.1mol/L氢氧化钠至溶液变为绿色，再用0.02mol/L高氯酸滴至刚变黄色（pH约4.5左右）。

3.10.2.3 将事先已用Ⅲ级试剂水清洗好的铅电极与双盐桥甘汞电极一起插入上述溶液中，按下“测量”开关，电磁搅拌3min后读取电位值。然后用高氯酸铅标准溶液滴定，每次加入0.1ml，过1分钟后读取电位值，一直滴至电位值突变最大（约20mV以上），预示已到终点，继续滴定并读取电位值二次，此时电位值变化反而变小。当二次微商 $\Delta^2 E / \Delta V^2 = 0$ 时，对应的体积即为终点时滴定剂的体积（V）。按表1进行记录和计算：

例：用表1的测定数据，求高氯酸铅标准溶液的终点体积（V）。

表1 电位滴定法终点体积的确定

编号 i	加入高氯酸铅 的体积, ml	电位值 (E_i) mV	$\Delta E / \Delta V$ mV/0.1ml	$\Delta^2 E / \Delta V^2$ (mV/0.1ml) ²
4	0.50	-200	7	12
5	0.60	-193	19	11
6	0.70	-174	30	21
7	0.80	-144	9	4
8	0.90	-135	5	1
9	1.00	-130	4	
10	1.10	-126		

注： $\Delta E = E_{i+1} - E_i$ ， $\Delta^2 E = \Delta E_{i+1} - \Delta E_i$ 。

从表1数据可以看出，因 $\Delta^2 E / \Delta V^2 = 0$ 时即为滴定终点，故滴定终点在 $\Delta^2 E / \Delta V^2 = 11$ 和-21之间，终点体积在0.70~0.80ml之间，其准确的终点体积V按式（1）计算：

$$V = 0.70 + (0.80 - 0.70) \times \frac{11}{11 - (-21)} = 0.73 \text{ ml} \dots\dots\dots (1)$$

3.10.2.4 测定完毕后，随即用Ⅲ级试剂水清洗铅电极至初始电位附近，即可继续作下一个测定。

3.10.2.5 高氯酸铅标准溶液的滴定度T可按式（2）计算：

$$T = \frac{C \times 5}{V} \text{ (mg/ml)} \dots\dots\dots (2)$$

式中：V——高氯酸铅标准溶液的终点体积，ml；

C——硫酸钾标准溶液的浓度，mg/ml。

3.11 氢型强酸性阳离子交换树脂。