

自动电位滴定法测定脱硫系统中氯化物

宋晓红, 高 珊, 杨 杰, 马东伟

(河北省电力研究院, 石家庄 050021)

摘要: 应用自动电位滴定法,在总离子强度缓冲溶液存在的情况下,在 pH 5 的微酸性水溶液中,用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银标准溶液作为滴定剂,测定了脱硫系统样品中氯化物含量。试样用水浸取溶出氯化物,共存亚硫酸盐的干扰采用在近中性条件下加入过氧化氢煮沸至无小气泡产生予以消除,对试样的预处理方法以及各项影响测定的参数等做了试验并予以优化。方法用于测定脱硫废水、脱硫浆液和脱硫石膏样品中氯化物,加标回收率在 95.7%~102.0%之间,相对标准偏差($n=5$)在 1.2%~5.9%之间。

关键词: 自动电位滴定法; 氯化物; 脱硫系统

中图分类号: O657.15

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)06-0684-03

Automatic Potentiometric Determination of Chloride in Desulfurizing System

SONG Xiao-hong, GAO Shan, YANG Jie, MA Dong-wei

(Hebei Electric Power Research Institute, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: The content of chloride in desulfurizing system was determined by automatic potentiometric titration using $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 standard solution as titrant in a weakly acidic solution of pH 5, containing total ionic strength buffer. Soluble chloride in the sample was extracted with water. Interference of sulfite was eliminated by boiling the nearly neutral sample solution with H_2O_2 until ceasing of gas-bubbling. Methods of pretreatment of sample, and various parameters affecting the titration were studied and optimized. The proposed method was applied to the determination of chloride in desulfurizing samples of waste water, pasty liquor and gypsum, giving values of recovery and RSD's ($n=5$) in the ranges of 95.7%—102.0% and 1.2%—5.9% respectively.

Keywords: Automatic potentiometric titration; Chloride; Desulfurization system

随着湿法烟气脱硫工艺的普及,燃煤电厂每天都会产生大量的脱硫石膏及一定量的脱硫废水。为了保证脱硫系统的正常运行及确保脱硫石膏的品质合格,需要及时测定脱硫浆液、石膏及废水中的氯化物含量(以下简称脱硫系统氯化物)。测定脱硫系统中氯化物含量的方法主要参考 JC/T 1073—2008 用硫氰酸铵容量法测定氯离子含量,GB/T 3050—2000 用电位滴定法在乙醇-水溶液中测定氯化物含

量,以及用铬酸钾作指示剂用硝酸银滴定法直接测定氯离子含量^[1]。目前尚无脱硫系统氯化物含量的国家标准测定方法。

对于湿法脱硫系统,由于受脱硫工艺参数的影响,湿法脱硫系统待测物通常呈现土黄色到黑褐色不同程度的颜色,且湿法脱硫系统组成复杂,影响测定的成分较多。采用上述各方法会出现滴定终点颜色不明显、滴定终点误判或不出现滴定终点的现象;试验中使用剧毒物质对人体危害也较大。

本工作提出向待测样品溶液中加入一种总离子强度缓冲溶液,采用硝酸银电位滴定法测定脱硫系统中氯化物含量。

收稿日期: 2010-04-11

作者简介: 宋晓红(1966—),女,河北人,高级工程师,硕士,主要从事电力环保方面的分析测试。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Metrohm 794 Titrand 自动电位滴定仪; Metrohm 复合银电极; 磁力搅拌器。

总离子强度缓冲溶液: 称取硝酸钾 100 g 置于烧杯中, 加乙酸 50 mL, 加去离子水稀释至 500 mL, 用 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节 pH 至 5, 用去离子水稀释定容至 1 L。

氯化钠标准溶液: 称取预先在 160°C 下干燥 2~4 h 的基准氯化钠 2.922 1 g, 溶于少量水中, 定容至 1 L 容量瓶中, 摇匀, 配成 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠标准溶液。

硝酸银标准溶液: 称取硝酸银 8.5 g, 用水溶解并稀释至 1 L, 摇匀后存放于棕色玻璃试剂瓶中, 用氯化钠标准溶液标定其准确浓度。

所用试剂为分析纯, 水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 硝酸银标准溶液的标定

移取 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠标准溶液 5.00 mL 两份, 置于 250 mL 烧杯中, 加入 10 mL 总离子强度缓冲溶液, 稀释至 100 mL。

放入搅拌棒, 将烧杯放在电磁搅拌器上, 插入复合银电极, 使电极浸入溶液中, 在中速搅拌下(不溅失, 无气泡产生)用硝酸银标准溶液进行电位滴定, 记录到达滴定终点时消耗硝酸银标准溶液体积 V , 同时做空白试验, 记录空白溶液消耗硝酸银标准溶液体积 V_0 。按下式计算硝酸银标准溶液浓度 c_{AgNO_3} :

$$c_{\text{AgNO}_3} = (0.05 \times 5) / (V - V_0)$$

1.2.2 样品处理方法

待测样品为固体石膏时, 先将样品过 61 mm 标准试验筛, 然后在干燥箱中于 45°C 烘干 1~2 h 直至恒重。称取烘干后的石膏试样 10 g 与纯水 60 mL 制成悬浮液, 搅拌加热后, 用砂芯玻璃坩埚或慢速滤纸过滤, 并用热的去离子水冲洗坩埚或滤纸。将滤液静置冷却后加去离子水至 100 mL。待测样品为脱硫浆液或废水时, 直接按以下步骤测定。

移取 20.00 mL 滤液(或适量的脱硫浆液、废水样品)于 100 mL 烧杯中, 加入少量碳酸钙至溶液 pH 为 7 左右, 加入过氧化氢 1 mL, 摇匀, 静置 1 min 后, 搅拌加热保持溶液微沸至不再产生小气泡为止, 以除去多余的过氧化氢, 取下冷至室温。

加入总离子强度缓冲溶液 10 mL 及适量水至

溶液体积约 50 mL, 用硝酸银标准溶液进行电位滴定, 记录消耗硝酸银标准溶液的体积 V_1 , 同时做空白试验, 记录消耗硝酸银标准溶液的体积 V_0 。

2 结果与讨论

2.1 总离子强度缓冲溶液的选择

由于氯化银在有机试剂中的溶解度比其在水中的低, 因此所得电位滴定曲线较水中的突跃更加明显^[2]。在不加入总离子强度缓冲溶液的条件下, 分别以水、水-乙醇、水-丙酮为介质进行试验, 结果表明: 在上述 3 种介质中, 滴定曲线终点电位突跃都不稳定, 开始测定时就显示滴定终点到达(即出现虚幻等当点), 且常出现多个滴定终点, 导致无法准确确定终点。尤其在脱硫浆液的测试中, 这种现象更加明显。

考察了加入总离子强度缓冲溶液 5, 10, 15 mL 时对滴定结果的影响, 结果表明: 加入总离子强度缓冲溶液 10 mL 时, 包括对脱硫浆液测定在内, 试样均可获得稳定的测试结果, 保证了滴定终点的重复、稳定性。

2.2 等当点识别判据值的选择

在进行电位滴定时, 通常需要根据不同的滴定反应选择适宜的仪器的等当点识别判据值(EPC), 试验分别考察了 EPC 为 5, 10, 20, 30 时对滴定结果的影响, 结果表明: 加入总离子强度缓冲溶液时, 几种 EPC 都能取得良好的测试结果, 均未出现“虚幻等当点”, 试验选择 EPC 为 20。

2.3 搅拌速度的选择

考察了搅拌速度对滴定结果的影响, 搅拌速度太慢, 电极表面吸附反应产生的沉淀使电极响应灵敏度降低, 电极平衡速度慢, 终点推后; 搅拌速度太快, 电极表面产生气泡, 同时易使溶液溅出烧杯外。结果表明: 搅拌速度在 $720 \sim 1440 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 分析结果较好。试验选择搅拌速度为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.4 不同样品前处理方法的选择

2.4.1 脱硫废水

脱硫废水的 pH 值通常在 6~9 之间, 可不用碳酸钙调节酸度; 同时由于其悬浮物含量及亚硫酸盐含量均很低, 所以无需过滤也不必加入过氧化氢消除干扰, 直接移取适量试液, 加入总离子强度缓冲溶液进行测定。

2.4.2 脱硫浆液

对于脱硫浆液, 若 pH 值在 6~7 之间, 可不用

碳酸钙调节酸度;若 pH 值小于 6,则应用碳酸钙调节酸度。当浆液中悬浮物量较低,固体颗粒不粘附在电极银环表面时,可不经过滤直接测定,否则应对试液进行过滤后再滴定。

当浆液中氯化物质量浓度为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 半水亚硫酸钙($\text{CaSO}_3\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)溶液不干扰测定,可以不加过氧化氢消除干扰;超过此含量时,则应加入过氧化氢消除其干扰。

2.4.3 脱硫石膏

脱硫石膏配制成的水溶液 pH 值通常在 6~7 之间,可不用碳酸钙调节酸度。当石膏中氯化物含量较高,取样量在 10 g 以下时,通常不需过滤即可测定;当氯化物含量较低,取样量较大时,通常需过滤,取滤液测定;当石膏中氯化物含量很低时,可采用标准加入法进行测定。石膏中亚硫酸盐含量通常较低,可不加过氧化氢消除其干扰。

2.5 滴定终点的判断方法

仪器可以根据滴定过程中电位值发生突跃,电位变化值(ΔE)最大时判断为滴定终点。图 1 为添加总离子强度缓冲溶液 10 mL 时,典型滴定曲线。

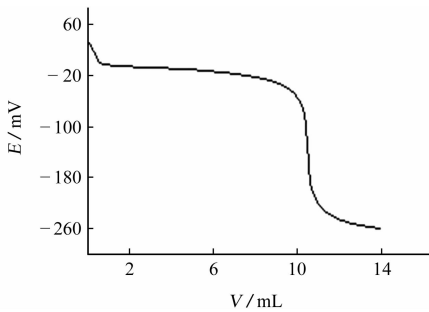


图 1 典型滴定曲线
Fig. 1 Typical titration curve

由图 1 可见:电位发生了明显的突跃,可以非常

容易地判断终点。

2.6 方法的精密度

按试验方法分别对脱硫废水、脱硫浆液及脱硫石膏样品中氯化物含量进行 5 次平行测定,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果($n=5$)

Tab. 1 Results of test for precision

样品	测定值 $m/\mu\text{g}$	标准偏差 $m/\mu\text{g}$	RSD /%
脱硫废水	54,54,56,57,58	1.79	3.2
脱硫浆液	148,149,150,152,152	1.79	1.2
脱硫石膏	33,33,34,37,37	2.05	5.9

2.7 方法的回收率

在样品中加入氯化钠标准溶液后,按试验方法对氯化物总量进行测定,计算回收率结果见表 2。

表 2 回收试验结果

Tab. 2 Results of test for recovery

样品	测定值 $m/\mu\text{g}$	标准加入量 $m/\mu\text{g}$	测定总量 $m/\mu\text{g}$	回收率 /%
脱硫废水	55.8	50	106.3	101.0
脱硫浆液	150.2	100	252.2	102.0
脱硫石膏	34.8	30	63.5	95.7

从表 2 可以看出:加标回收率在 95.7%~102.0%之间,说明方法的准确度较好。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002:180-182.
- [2] 卢振国,黄文娟. 自动电位滴定法测定铁矿石中水溶性氯化物[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43(9): 732-734.

关于开展材料成分、化验(检验)人员职业资格考核培训通知

材料成分、化验(检验)人员职业资格考核培训即将在南京市开班。授课以应用为主线,理论为基础,内容实用,取材广泛,涵盖材料成分、化验(检验)应知应会的全部基础专业知识。

材料成分、化验(检验)人员职业资格培训分高级、中级、初级三种,培训结束后经技术理论和技能操作考核,合格者由劳动和社会保障部、国家局质量技术监督职业技能鉴定指导中心颁发材料成分检验《职业资格证书》。培训考核地点

在南京市。

有关报名、考核等详情,可向南京计量测试技术成果应用开发中心咨询。欢迎各企事业单位、大专院校、研究所,有关单位积极报名。培训通知等有关资料,来电即寄。并可在 <http://www.china-geyan.com> 网上“信息发布”栏上查阅。

通讯地址:南京市解放路 9 号;邮政编码:210016;联系电话:025-84480505, 84480506, 84490505;传真:025-84580972。南京计量测试技术成果应用开发中心