

硫酸根分析及应用现状

冉广芬 马海州

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:就近年来硫酸根检测分析技术及应用现状作一综述,并着重对重量法、滴定法、原子吸收法、光度法、荧光法、离子色谱法、离子选择电极法、ICP-AES法测定硫酸根进行了评述,为在医药、食品、化工生产和环境监测方面的应用提供了依据。
关键词:硫酸根; 分析; 方法
中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2009) 04—0058—05

1 前言

硫在地壳中的重量百分含量为 0.052%,它在自然界中以单质硫和化合态硫两种形态出现。天然的硫化合物包括金属元素的硫化物和硫酸盐两大类。在天然的硫酸盐中以石膏和芒硝为最丰富。硫酸及硫酸盐被广泛应用于化工、冶金、电解、印染、造纸、选矿、农药等行业及实验室。一般地下水、地面水中均含有硫酸盐。水中少量硫酸盐对人体健康没有什么影响,但水中硫酸根含量过高,不仅使水生植物的新陈代谢作用受影响,而且被人体摄入后,会引起腹泻及肠胃炎等疾病。石油化工生产中含硫气体经物理化学变化,形成的硫酸是造成酸雨危害的一种主要因素。在化工生产中,许多介质、产品中都含有一定量的 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 的含量对产品质量也有直接影响。由此,硫酸根含量的测定越来越引起人们的关注,检测硫酸根就显得尤为重要。

2 硫酸根分析方法

测定硫酸根的方法很多,有重量法、滴定法、分光光度法、离子色谱法、比浊法、电感偶合

等离子发射光谱法等。近代科学技术的发展给阴离子的分析已带来了巨大的突破,本文就硫酸根检测分析技术及应用现状作一综述。

2.1 重量法^[1]

硫酸盐和氯化钡在强酸性溶液中生成白色沉淀,经灼烧恒重后,根据硫酸钡的准确重量计算硫酸盐含量。基于以下反应:

$$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$$

重量法是测定 SO_4^{2-} 的经典方法,方法成熟,适用范围广,准确度高,耗时较长。测定 SO_4^{2-} 时,沉淀 BaSO_4 生成的晶粒大小与相对饱和度有关,溶液的酸度、氯化钡溶液的加入速度、搅拌等都有适宜的条件要求。在溶液浓度为 0.04 mol/L,酸度 0.05 mol/L,沉淀剂过量 20%~30%时,经陈化可得到理想的结果。样品中含有悬浮物、二氧化硅、亚硫酸盐等会使结果偏高,铁、铬等使结果偏低。

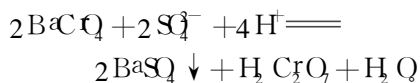
2.2 滴定法

1) EDTA容量法测定硫酸根^[2-4] 在酸性溶液中,加入适量的氯化钡—氯化镁标准溶液,使试样中的硫酸根生成难溶的硫酸钡沉淀,过剩的钡、镁离子及试样中的钙、镁离子以铬黑 T

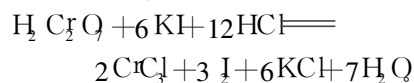
为指示剂,在 $\text{pH} \approx 10$ 缓冲溶液中,用 EDTA 标准溶液滴定,间接测定硫酸根。在滴定反应中,镁离子存在能使滴定终点清晰,灵敏度提高。因此,测定硫酸根时,向溶液中加入一定量的镁溶液。如试样中镁含量很高时,即 $\text{Mg}/\text{Ba} > 2$ 可不加入镁盐,如卤水、光卤石等样品中硫酸根离子的测定。滴定硫酸根离子时,由于硫酸钡沉淀的存在会吸附指示剂,可以在近终点时,补加 2 滴铬黑 T 指示剂,使终点易观察。曲启恒等加入乙醇有效地降低硫酸钡沉淀的溶解度,亦使终点易观察,结果偏差小于 2.5%,乙醇加入量以总体积 20% ~ 30% 为宜。本方法适宜 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} > 6:1$ (摩尔比) 的盐样和卤水样。

2) 茜素红容量法测定硫酸根^[5-6] 在酸性乙醇-水溶液中,加入过量的 BaCl_2 标准溶液,以茜素红作指示剂,用 Na_2SO_4 标准溶液滴定过剩的 Ba^{2+} ,间接测定 SO_4^{2-} 含量。终点时, SO_4^{2-} 可使 Ba^{2+} -茜素红在 BaSO_4 沉淀表面生成的红色物质消失,终点明显。茜素红作为酸碱指示剂, $\text{pH} > 3.7$ 茜素红紫色影响终点观测, $\text{pH} < 2.0$ 不生成 Ba^{2+} -茜素红,故 pH 以 2.0 ~ 3.7 为宜。此方法不适用 Ca^{2+} 含量高的试样,因大量 Ca^{2+} 存在会使 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 形成 CaSO_4 沉淀,而影响测定结果。该法是一种可满足生产需要的快速分析方法。

3) 铬酸钡容量法测定硫酸根^[7] 铬酸钡溶解于稀盐酸,但硫酸钡则不能溶解,所以在试样中加入过量铬酸钡的稀盐酸溶液就生成下列反应:



将处理后的试样进行中和及过滤。此时加入碘化钾及盐酸,释放相当量的碘:

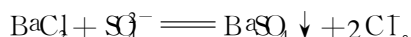


然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定。该方法操作繁琐,使用药剂较多,应用较少。

4) 盐酸联苯胺容量法测定硫酸根^[8-9] 在酸性溶液中,盐酸联苯胺和硫酸根生成难溶的硫酸联苯胺沉淀,沉淀经过滤并溶于沸水中,以酚酞为指示剂,用标准氢氧化钠溶液滴定至终点。测定 0.1g SO_4^{2-} ,相对误差小于 $\pm 5\%$ 时,

共存离子 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 含量小于 100 mg N^{3+} 、 CO_3^{2-} 含量小于 120 mg 对测定无影响。该方法简便、快速、干扰小,可用于生活污水、工业废水、地表水等中的硫酸根测定。

5) 电导滴定法测定硫酸根^[10-13] 电导滴定法在容量分析中,以测量指示电极电位突跃来确定滴定终点的方法。电导滴定法常用于测定浑浊溶液或终点不易观测时所采用。电导率是度量电解质溶液电导能力的物理量,在一定范围内,溶液中单位体积内参加导电的离子的数目越多,导电能力越强,导电率的值越大。当把 BaCl_2 溶液滴加到卤水中时,卤水中的 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 发生如下沉淀反应:



当超过滴定终点时,加入 BaCl_2 溶液,使导电离子数目增加,溶液的导电能力增强,实现硫酸根含量的测定。该方法测定的回收率在 98% ~ 102% 之间,试样适宜的 pH 值在 5 ~ 8 不受样品的浊度和色度的影响。可用于海水、卤水、工业废水、地表水等中的硫酸根测定。

2.3 原子吸收法测定硫酸根^[13-16]

原子吸收光谱法特别适宜分析微量和痕量金属和半金属元素,是在待测元素特定和独有的波长下,通过测量试样所产生的原子蒸汽对辐射光的吸收,来测定试样中该元素浓度的一种方法。利用原子吸收光谱法测定离子的报道较多,但大多数是针对阳离子的测定,而对阴离子的测定报道很少。侯占忠利用 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 反应生成 BaSO_4 沉淀,原子吸收法测定溶液中剩余的 Ba^{2+} 量,间接测定 SO_4^{2-} 的含量。该方法沉淀完全,损失少,操作简便、迅速,具有良好的选择性和灵敏度,适宜地面水和饮用水的分析。孙智敏等利用硫酸根与铬酸钡悬液反应释放出铬酸根,以原子吸收光谱法测定溶液中游离的铬酸根,间接测定硫酸根。该法可用于企业常规分析和快速测定。

2.4 光度法

1) 光度比浊法测定硫酸根^[11-17-19] 近来,应用光度比浊法测定硫酸根引起重视。表面活性剂在分析化学中应用广泛,在光度分析中尤

为突出。光度比浊法测定硫酸根，关键是要选择一个良好的表面活性剂作为分散剂，分散剂能吸附在液—固界面上，从而降低其界面自由能，对沉淀起很好的分散作用。光度比浊法测定硫酸根，是利用 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 反应生成 BaSO_4 沉淀， BaSO_4 细微沉淀结晶，产生一定的溶液混浊，其混浊度与 SO_4^{2-} 含量成线性关系，以此实现 SO_4^{2-} 的测定。硫酸钡比浊法测定硫酸根，多采用甘油、明胶、吐温 80、聚乙烯醇等作分散剂。为了保证分析结果重现性和准确性，在测定过程中，须严格控制电磁搅拌时间、搅拌速度、放置时间、固体的粒度和试剂加入顺序。此方法可应用于水质分析、环境保护检测、盐湖卤水和盐中微量硫酸根的测定。对色度、混浊度和硫酸盐含量高的样品不宜采用此法。

2) 铬酸钡光度法测定硫酸根^[20-24] 铬酸钡光度法是间接测定硫酸根的方法，是在稀盐酸介质中 BaCl_2 与 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 沉淀，并定量置换出 CrO_4^{2-} 。溶液经煮沸，并调节酸碱度，除去 BaSO_4 及过量的 BaCl_2 沉淀，滤液呈现的黄色是 SO_4^{2-} 所定量换出 CrO_4^{2-} 的颜色。滤液于 420 nm 处以水作参比测 CrO_4^{2-} 的吸光度，此方法在 8~120 $\mu\text{g/mL}$ 范围内符合比耳定律，检出限为 4.0 $\mu\text{g/mL}$ ，回收率在 97.0%~103%。黄典文等将滤液中存在的 CrO_4^{2-} 与溴邻苯三酚红反应生成黄色产物，间接测定出 SO_4^{2-} 含量。此方法在 0~25 $\mu\text{mol/L}$ 范围内符合比耳定律，表观摩尔吸光系数为 $2.6 \times 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ ，回收率在 97% 以上。还有将滤液中存在的 CrO_4^{2-} 与二苯碳酰二肼反应，间接测定 SO_4^{2-} 含量。此方法在 0~50 $\mu\text{g/mL}$ 范围内符合比耳定律，表观摩尔吸光系数为 $2.8 \times 10^4 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ ，该方法可用于雨水、地下水、废水、油田水及盐中硫酸根的测定。

2.5 离子色谱法测定硫酸根^[25-29]

离子色谱法问世以来，一直是分析化学领域中发展最快的分析技术之一。随着物理、化学、计算机和材料科学的综合运用，离子色谱具备了高效分离柱，灵敏的温度补偿电化学检测器及耐

腐蚀的全塑系统，成为一种高分离度、高选择性和高灵敏度的分析方法。它是利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定量分析。杨文英用离子色谱法测定食盐中的硫酸盐，在 30 μ 和 100 μ 量程档的线性范围分别为 0.1~25.0 mg/L 和 0.5~120 mg/L 。方法的回收率在 93.3%~104.0%。作为新技术的离子色谱法，能同时测出几个 10^{-9} 至数百个 10^{-6} 数量级的多种离子，具有操作简便、多组分可同时测定、线性范围宽、灵敏、准确等优点，广泛应用于环境、水文地质、医药、食品、工业等领域中离子的分析。

2.6 荧光光谱法测定硫酸根^[30-32]

原子荧光光谱法 (AFS) 是介于原子发射光谱 (AES) 和原子吸收光谱 (AAS) 之间的光谱分析技术。主要用于金属元素的测定，在环境科学、高纯物质、矿物、水质监控、生物制品和医学分析等方面有广泛的应用。

荧光分析法的突出优点是灵敏度高，其测定下限比一般分光光度法低 2 至 4 个数量级。目前可用荧光法测定的元素已达 60 多种。荧光法测定硫酸根大多是利用锆、钼与有机试剂形成络合物，在硫酸根离子存在时产生荧光增强或减弱而进行测定。姚永进等研究了钒与桑色素形成的络合物在紫外光照射下产生淡绿色荧光，受硫酸根的影响而减弱，其荧光强度的降低量与硫酸根浓度呈线性关系。适宜的测定范围 0~1.6 mg/L SO_4^{2-} 。该法可应用于地热水、自来水、泉水、海水和一些分析纯化学试剂中的微量硫酸盐的测定。邓军桂等研究了 TX-100-硫酸钡微粒体系的荧光光谱特性，将其用于硫酸根的分析。适宜的 SO_4^{2-} 浓度测定范围在 2.0~80 $\mu\text{g/mL}$ ，回收率在 97.0%~102%。

王修德等采用 X 射线荧光法测定硫酸盐，选择合适的条件，用钡盐沉淀过滤的方法实现了可提取态的硫酸盐 XRF 法快速准确测定。沉淀过滤不仅消除了基体干扰，而且使硫酸盐得到富集，提高了分析灵敏度。该方法可应用于土壤、雨水、天然水和其它溶液中硫酸根的测定。

2.7 离子选择电极法测定硫酸根^[33-34]

离子选择性电极测定 SO_4^{2-} 研究较活跃。由 PVC 和四氯苯醌酸钡制成的固体膜电极对 SO_4^{2-} 具有良好的选择性,可用于测定聚合物和海水中的 SO_4^{2-} 。测定范围 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。固态硫酸盐镀锌电极对水中的 SO_4^{2-} 测定较灵敏,响应时间约为 20 min。生物电极在 SO_4^{2-} 的测定中也得到应用, *Thiobacillus ferrooxidans* 首先在氧电极表面上失活, Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 通过一层尼龙膜与细菌接触, Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 同时消耗溶解氧导致氧电极上的电流降低。 SO_4^{2-} 的浓度可以加速 Fe^{2+} 的氧化,从而加快氧的消耗, SO_4^{2-} 的浓度与电流的降低在 $0 \sim 200 \mu\text{mol/L}$ 的范围内具有很好的线性关系;响应时间为 30 min,温度为 30°C , pH 为 $2 \sim 3$ 。

2.8 ICP-AES 法测定硫酸根^[35-38]

ICP-AES 法是以等离子体原子发射光谱仪为手段的分析方法,成为无机定性分析中一种极其重要的手段。等离子光谱法主要用于测定金属元素和部分易激发的非金属元素。可对溶液样品或经化学处理能转变成溶液的样品中 70 余种元素进行定性、半定量和定量分析,是常量、微量和痕量无机元素同时分析的理想方法,已在盐湖卤水、冶金、地质、生化、环境、医药及法庭鉴定等方面获得广泛应用。由于其具有检出限低、准确度高、线性范围宽且多种元素同时测定等优点,因此,与其它分析技术如原子吸收光谱、X-射线荧光光谱等方法相比,显示了较强的竞争力。电感耦合等离子发射光谱法测定硫酸根,是在试样中加入过量的 $\text{BaCl}_2\text{-MgCl}_2$ 混合液,使 SO_4^{2-} 完全沉淀,过滤后,用 ICP-AES 法测定滤液中剩余的钡,然后间接测定 SO_4^{2-} 的含量。加标回收率在 98%。

3 结 语

综上所述,现今硫酸根的分析技术较为成熟,方法较为全面,能对各种不同组分的含硫酸根样进行分析。然而,由于经济条件不一,对一

些应用大型仪器测硫酸根的方法,虽然手段先进,但在基层单位尚难普及。随着科学技术和经济建设的不断发展,简捷、灵敏、准确度高的测定硫酸根分析技术、方法,将会不断完善和推广普及。

参考文献:

- [1] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学技术出版社, 1973.
- [2] 曲启恒, 曹宇容. EDTA 络合滴定法间接测定盐湖卤水中的硫酸根[J]. 山西化工, 1997(3): 35-37.
- [3] 孙秋霞, 张福连, 陈丹云. EDTA 返滴定法测定硫酸根[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 1996, 9(4): 371-373.
- [4] Yu M, Pedkov N, Korsakova V, et al. New metallochromic indicator for barium determination of sulfate in water and soil extracts[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2006, 61(12): 1154-1162.
- [5] 李启军. 硫酸钠沉淀滴定法间接测定卤水中硫酸根含量[J]. 中国井矿盐, 1994(3): 37-38.
- [6] 杨建元, 邓天龙, 张勇, 等. 滴定法快速测高含量硫酸根[J]. 理化检验. 化学分册, 1998, 34(12): 558-559.
- [7] 中国医学科学院卫生研究所. 水质分析法[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1973.
- [8] 王建国, 王瑞斌. 盐酸联苯胺-酸碱滴定法测定实验室废水中硫酸根研究[J]. 科学技术与工程, 2007, 7(17): 4438-4440.
- [9] 王瑞斌. NaOH 间接滴定法快速测定工业废水中硫酸根[J]. 非金属矿, 2008, 31(2): 54-56.
- [10] 顾鸿语, 王遵尧. 电导滴定法快速测定不同水中硫酸根的含量[J]. 重庆环境科学, 1997, 19(4): 52-54.
- [11] 崔玉红, 张桂香, 马若欣, 等. 电导法快速测定卤水中 SO_4^{2-} 的含量[J]. 中国井矿盐, 1999(6): 38-41.
- [12] Soleimanpour A, Asl-EH, Nasserim A. Chemically modified carbon paste electrode for determination of sulfate ion by potentiometric method[J]. Electroanalysis, 2006, 18(16): 1598-1604.
- [13] Luze Q, Ross B, Cammann K. Gran plot titration and flow-injection titration of sulfate in ground and drinking water with a barium ion-selective electrode[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1994, 350(10-11): 630-632.
- [14] 侯占忠. 原子吸收法间接测定水中的硫酸根[J]. 张家口师专学报, 2003, 19(6): 65-71.
- [15] 孙智敏, 张德强, 孙汉文. 火焰原子吸收光谱法间接测定水中的硫酸盐[J]. 理化检验—化学分册, 2005, 41(8): 573-576.
- [16] 谢建鹰, 吴国英. 原子吸收光谱法间接测煤中形态硫[J]. 理化检验—化学分册, 2000, 36(8): 350-351.

[17] GB8638—87, 矿泉水的检测方法(S).

[18] 许龙福. 硫酸钡比浊法测定食盐中硫酸根[J]. 理化检验—化学分册, 1995, 31(1): 33—34

[19] Corlton T C, Maurer E W, Panasiuk O, et al. Analysis for sulfate ion the biodegradation of anionic detergents[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1968, 45(8): 560—562

[20] 黄典文, 卢业玉, 温庆辉. 间接光度法测定水中硫酸根[J]. 理化检验—化学分册, 2006, 42(3): 210—211.

[21] 李源流, 李军, 张永富, 等. 分光光度法测定油田水样中的硫酸根[J]. 应用化学, 2008, 37(5): 579—581.

[22] 邱勋鹏, 黄承玲, 鄢建平. 间接光度法测定水和废水中硫酸盐[J]. 理化检验—化学分册, 2003, 39(12): 711—712

[23] Hwang H, Dasgupta P K. Spectrophotometric determination of trace aqueous sulfate using barium beryllate[J]. Mikrochimica Acta, 1985, 1(5—6): 313—324

[24] Frenzel W, Rauteberg A. High speed determination of sulfate by nonsuppressed ion chromatography[J]. Mikrochimica Acta, 1992, 106(3—6): 175—182

[25] 韩宝华, 郑鸿. 离子色谱法测定放射性废液中硫酸根[J]. 理化检验—化学分册, 2008, 44(2): 177—180.

[26] 李怡, 刘晓松, 周帆, 等. 离子色谱法快速分析饮用水中的四种阴离子[J]. 理化检验—化学分册, 2006, 42(10): 836—838

[27] 杨文英, 王艳春. 离子色谱法测定食盐中的硫酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 12(6): 732—733

[28] Kobutkina N K, Dolgonosov A M. Ion chromatographic determination of borates and sulfides with the use of a developing column[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2005, 60(8): 738—742

[29] Genmaio M C, Abrigo C, Saini G, et al. Sulfate determination in lagoon water(Venice) by reversed phase ion interaction chromatography: a method validation[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1994, 350(12): 702—705.

[30] 姚永进, 洪水皆. 荧光法测定微量硫酸盐的研究[J]. 干旱环境监测, 1992, 6(1): 10—13

[31] 邓军桂, 赵长风, 蒋治良. 荧光光谱法测定水泥中硫酸根含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(1): 10—12

[32] 王修德, 黄衍初, 庞叔薇. X射线荧光法测定土壤中可提取态硫酸盐[J]. 环境化学, 1991, 10(5): 51—54

[33] Wang L H, Chin C Y. Determination of sulfur in cosmetic products using ion-selective electrode[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2007, 62(7): 688—690

[34] Kulapina E G, Mikhailova N M, Slonakov S L. Separate determination of homologous sodium alkyl sulfates with ion-selective electrodes[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2004, 59(5): 487—490

[35] 余锦豪. ICP-AES法间接测定精盐水中硫酸根含量[J]. 氯碱工业, 2004(4): 40—41.

[36] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[37] 谢华林. ICP-AES法测定水泥中硫的研究[J]. 水泥工程, 2004(3): 60—61

[38] Mroczek A, Weimer A, Wemrich R, et al. Investigation of sulfur release in ETV- ICP-AES and its application for the determination of sulfates[J]. Journal of Analytical Chemistry, 1998, 361(1): 34—42

Sulfate Analysis Methods and Its Application Status

RAN Guang fen, MA Hai zhou

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Methods of monitoring and determining sulfate such as gravimetric method, titration, atomic absorption, spectrophotometric, fluorescence method, ion chromatography, ion selective electrode method and ICP-AES are reviewed. It can provide the basis for medicine, food, chemical production and environmental monitoring, etc.

Key words: Analysis Method, Sulfate