



移动扫码阅读

孙广垠, 节梦瑞, 张会宁, 等. 铬酸钡法测定硫酸根的干扰因素研究, 2020, 34(1): 25-29.

SUN Guangyin, JIE Mengrui, ZHANG Huining, et al. Interference factor in sulfate determination by barium chromate spectrophotometry[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1): 25-29.

# 铬酸钡法测定硫酸根的干扰因素研究

孙广垠<sup>1</sup>, 节梦瑞<sup>1,2,3</sup>, 张会宁<sup>2,3,\*</sup>, 王汉青<sup>3,4</sup>

(1. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 浙江大学 宁波理工学院, 浙江 宁波 315000; 3. 宁波市城乡水污染控制技术重点实验室, 浙江 宁波 315000; 4. 浙江大学 工程师学院, 浙江 杭州 312000)

**摘要:** 为了探明有机物和金属离子对铬酸钡光度法测定硫酸根的影响, 选取不同种类的有机物(葡萄糖、尿素、柠檬酸、叔丁醇和正丁醇)和金属离子进行比对试验。结果表明: 葡萄糖对硫酸盐测试干扰最大, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和葡萄糖浓度分别为 200 mg/L 和 3 000 mg/L 的条件下, 硫酸盐回收率仅为 58.7%, 硫酸盐回收率随葡萄糖浓度的增大而降低; 尿素、柠檬酸、叔丁醇和正丁醇对硫酸盐测定结果没有显著影响。在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度、葡萄糖和金属离子(存在  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ ) 浓度分别为 200 mg/L、3 000 mg/L 和 20 mg/L 的条件下, 硫酸盐回收率分别为 65.8%、71.5%、62.3%、65.2%、86.7% 和 78.5%。

**关键词:** 硫酸盐; 葡萄糖; 有机物; 金属离子; 铬酸钡分光光度法

中图分类号: X502

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2020)01-0025-05

## Interference factor in sulfate determination by barium chromate spectrophotometry

SUN Guangyin<sup>1</sup>, JIE Mengrui<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Huining<sup>2,3,\*</sup>, WANG Hanqing<sup>3,4</sup>

(1. Hebei University of Engineering, College of Energy and Environmental Engineering, Handan 056038, China;

2. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315000, China;

3. Ningbo Key Laboratory of Urban and Rural Water Pollution Control Technology, Ningbo 315100, China;

4. Polytechnic Institute, Zhejiang University, Hangzhou 312000, China)

**Abstract:** Organic matter (glucose, urea, citric acid, tert-butanol, n-butanol) and metal ions were selected for comparison test to analyze their influences on sulfate determination by barium chromate spectrophotometry. The results showed that glucose had the biggest interference with sulfate test. Sulfate recovery rate decreased with increasing concentration of glucose and it was only 58.7% when  $\text{SO}_4^{2-} = 200$  mg/L and glucose = 3 000 mg/L. Urea, citric acid, tert-butanol and n-butanol had no significant effect on the sulfate determination. When  $\text{SO}_4^{2-} = 200$  mg/L and glucose = 3 000 mg/L, the sulfate recovery rates in the presence of 20 mg/L  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  and  $\text{FeSO}_4$  were 65.8%, 71.5%, 62.3%, 65.2%, 86.7% and 78.5%, respectively.

**Key Words:** Sulfate; Glucose; Organic matter; Metal ion; Barium chromate spectrophotometry

收稿日期: 2019-08-24

基金项目: 宁波市社会发展重大项目(2017C510006)

第一作者简介: 孙广垠(1974-), 男, 内蒙古宁城人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为废水处理理论与技术。Tel: 15930807043, E-mail: hdsy@163.com

通讯作者简介: 张会宁(1980-), 男, 河北宁晋人, 博士, 副教授, 研究方向为水质净化与水污染控制技术。Tel: 0574-88130283, E-mail: zhanghn@nit.zju.edu.cn

## 0 引言

燃煤电厂和化工等行业排放的废水中含有大量的硫酸盐,硫酸盐是废水中重要的污染物之一。目前,硫酸根的检测方法有重量法、铬酸钡间接原子吸收法、离子色谱法、铬酸钡分光光度法等<sup>[1]</sup>。重量法需经过沉淀过夜,耗时较长。铬酸钡间接原子吸收法操作繁琐、费时,工作效率低,不适用于常规分析<sup>[2]</sup>。朱国英<sup>[3]</sup>等对离子色谱法和铬酸钡分光光度法测硫酸盐进行比较发现,离子色谱法所需样品量少、操作简单快速、对低浓度质控样和饮用水的检测有较好的精密度和精确度,但是所需仪器较为昂贵;比色法所需仪器和试剂简单易得,在基层实验室中容易普及,对硫酸盐的检测有较好的回收率。但当采用铬酸钡分光光度法测定含有大量有机物及金属离子的水样中硫酸盐含量时,发现硫酸盐的回收率低于理论计算值。比如,碳酸根会与钡离子形成沉淀从而影响铬酸钡光度法对硫酸盐的测定。因此,了解水样中哪些物质影响铬酸钡光度法测定硫酸盐具有非常重要的意义。

为得出铬酸钡分光光度法测定污水中硫酸盐含量时不同种类有机物和金属离子对硫酸盐测定的影响,本文选取了几种不同种类的有机物和金属离子按照铬酸钡分光光度法测定其对硫酸盐回收率的影响,结果可为铬酸钡分光光度法的实际应用提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验原理

在酸性溶液中,铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀,并释放出铬酸根离子。溶液中和后多余的铬酸钡及生成的硫酸钡仍是沉淀状态,经过滤除去沉淀。在碱性条件下,铬酸根离子呈现黄色,测定其吸光度即可知硫酸盐的含量<sup>[1]</sup>。

### 1.2 仪器与试剂

#### 1.2.1 实验仪器

756S型紫外可见分光光度计(上海棱光技术有限公司)、比色管(50 mL)、锥形瓶(250 mL)、加热及过滤装置。

#### 1.2.2 实验试剂

实验试剂包括铬酸钾( $K_2Cr_2O_4$ )、硫酸亚铁(分析纯,上海展云化工有限公司);氯化钡( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ )、盐酸、葡萄糖、柠檬酸、硫酸银、氯化镍、氯化锰(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氨

水(分析纯,上海泰坦科技股份有限公司);尿素、正丁醇、叔丁醇(分析纯,阿拉丁试剂有限公司);硫酸铜(分析纯,天津市化学试剂厂);氯化钴(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)等。

#### 1.2.3 试验方法

(1)取适量水样稀释至50 mL置于150 mL锥形瓶中(加入几粒沸石可以防止煮沸过程中溶液外溅);

(2)向水样中加入1 mL 2.5 mol/L盐酸溶液,加热煮沸5 min左右。取下后各加2.5 mL铬酸钡悬浊液,再煮沸5 min左右;

(3)取下锥形瓶,待溶液稍冷后向各瓶中加入(1+1)氨水至溶液呈柠檬黄色,再多加两滴;

(4)用慢速定性滤纸过滤(滤纸最好用双层的,可以避免滤纸质量带来的实验误差)<sup>[4]</sup>,用蒸馏水洗滤锥形瓶及滤纸三次并稀释滤液至50 mL;

(5)在420 nm波长,用10 mm比色皿测量吸光度计算硫酸盐的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机物对硫酸盐测定的影响

#### 2.1.1 葡萄糖对测定结果的影响

葡萄糖作为常见的有机物,在废水处理中应用广泛且具有代表性的有机物之一。同时本实验是在以葡萄糖废水处理过程中发现葡萄糖对测定硫酸盐的影响。

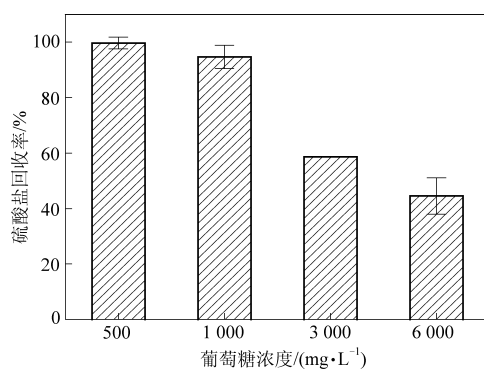
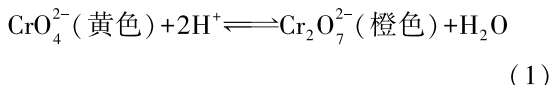


图1 不同浓度葡萄糖条件下硫酸盐的回收率( $n=3$ )

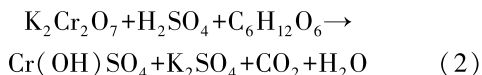
图1为 $SO_4^{2-}=200$  mg/L时,不同浓度葡萄糖条件下硫酸盐的回收率。葡萄糖浓度在500、1 000、3 000、6 000 mg/L时硫酸盐的回收率分别为99.7%、94.7%、58.7%和44.5%。方差分析 $P<0.01$ ,葡萄糖对硫酸盐回收率有极显著的影响( $P<0.01$ ),可知硫酸盐的回收率随着葡萄糖浓度的增大而减小。

原因是铬酸钡分光光度法为间接测定硫酸盐

含量,在酸性条件下,铬酸钡释放出的铬酸根离子与重铬酸根离子可相互转化,溶液由黄色变为橙色。反应方程式如下:



付丽红<sup>[5]</sup>等得出在酸性条件下水样中存在葡萄糖时会被重铬酸根氧化,葡萄糖起到还原剂的作用。葡萄糖与重铬酸根发生氧化还原其反应方程式如下:



由于葡萄糖分子结构中的羟基和醛基容易被氧化且氧化还原反应消耗了部分重铬酸根使得水样中铬酸根的含量降低,因此硫酸盐的回收率明显降低。

### 2.1.2 尿素、柠檬酸和醇类对测定结果的影响

表 1 为  $\text{SO}_4^{2-} = 200 \text{ mg/L}$  时,不同浓度梯度下的尿素、柠檬酸和醇类对硫酸盐回收率影响情况。有机物为尿素、柠檬酸、叔丁醇或正丁醇,浓度分别在 500、1 000 和 3 000 mg/L 时,测定结果进行方差分析  $P > 0.05$ ,说明尿素、柠檬酸、叔丁醇和正丁醇没有对硫酸盐的测定结果产生显著性影响。

表 1 不同浓度有机物对硫酸盐回收率 (%) 的影响 ( $n=3$ )

有机物名称	浓度 (mg/L)		
	500	1 000	3 000
尿素	97.9	100.7	100.2
柠檬酸	96.0	100.5	99.1
叔丁醇	102.1	99.9	97.6
正丁醇	99.6	98.5	92.2

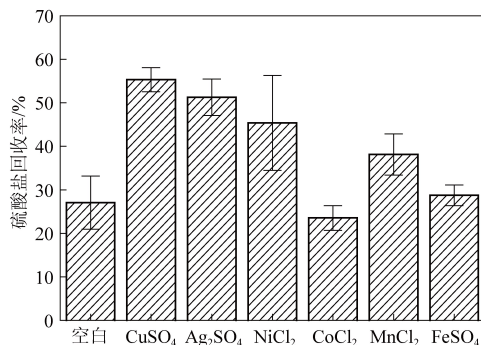
段毅平<sup>[6]</sup>采用重铬酸钾氧化法测定有机无机复混肥中有机质的含量时为了消除尿素对其测定干扰时发现重铬酸钾的浓度为 0.8 mol/L、浓硫酸用量为 5 mL、加热温度为 100 °C、加热时间为 15~20 min 时基本可以消除尿素对测定结果的干扰。当重铬酸钾的浓度越高、浓硫酸用量越多、加热温度越高和加热时间越长尿素中有机碳的氧化程度越大对有机质测定的干扰越严重。范宾<sup>[7]</sup>等发现重铬酸钾氧化有机物时若将温度控制在 100 °C (加热时间为 60 min) 可以避免尿素对测定的干扰。铬酸钡分光光度法中加入的 1 mL 2.5 mol/L 的盐酸、重铬酸盐的浓度低于 0.8 mol/L 和加热时间仅为 5 min 并未将尿素中的有机碳氧化。因此由以上分析可知尿素对铬酸钡分光光度法测定硫酸盐基本上不会产生干扰。

由于分子结构不同,有机物可被氧化的条件

也不相同。柠檬酸分子结构中羟基相连的碳原子上不存在  $\alpha$ -氢原子,均以碳碳键相连且碳碳键在此反应条件下难以断裂,故柠檬酸在此反应中不易被氧化,因此柠檬酸对硫酸盐的测定不产生影响。醇分子中由于羟基的影响, $\alpha$ -氢原子比较活泼,容易被氧化或脱氢,叔丁醇无  $\alpha$ -氢原子因此不易被氧化,需要在强氧化剂条件下才会发生碳碳键断裂,而铬酸钡分光光度法中只存在少量重铬酸根难以氧化叔丁醇,因此叔丁醇在硫酸盐测定中不会对测定结果产生影响。正丁醇为一元醇,含有  $\alpha$ -氢原子,可以被重铬酸根氧化,醇氧化过程常用铜、银或镍作催化剂,温度为 275~300 °C。铬酸钡光度法中只有铬酸钡转化的少量重铬酸根且加热温度为 100 °C,因此正丁醇在铬酸钡光度法测定硫酸盐中没有产生显著影响。

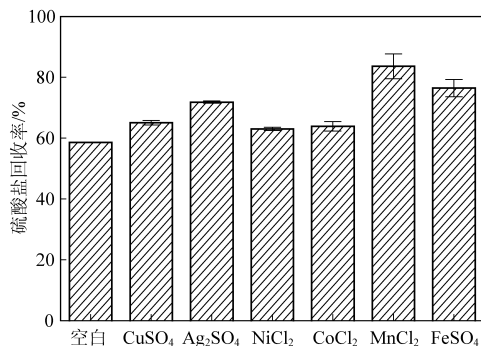
### 2.2 金属元素对硫酸盐的影响

在废水生物处理过程中,活性污泥的培养需要微量元素来满足微生物的生长代谢要求<sup>[8-9]</sup>,因此,已处理的废水中均含有的一些金属元素。其中金属元素对铬酸钡法测定硫酸盐的影响如图 2 和图 3 所示。



(空白为只含有硫酸盐和葡萄糖水样) ( $n=3$ )

图 2  $\text{SO}_4^{2-} = 100 \text{ mg/L}$ 、葡萄糖 = 3 000 mg/L 和各种金属离子 20 mg/L 时硫酸盐回收率



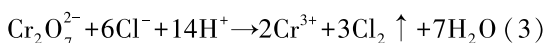
(空白为只含有硫酸盐和葡萄糖水样) ( $n=3$ )

图 3  $\text{SO}_4^{2-} = 200 \text{ mg/L}$ 、葡萄糖 = 3 000 mg/L 和各种金属离子为 20 mg/L 时硫酸盐回收率

由图2可知,  $\text{SO}_4^{2-} = 100 \text{ mg/L}$ 、葡萄糖 = 3 000 mg/L 时硫酸盐的回收率为 27.1%。水样中存在  $\text{CoCl}_2$  时硫酸盐的回收率为 23.5%, 低于无金属离子存在的水样, 水样中存在  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$  时硫酸盐的回收率分别为 55.3%、51.3%、45.4%、38.1% 和 28.8%, 均高于无金属离子存在的水样。图3可知,  $\text{SO}_4^{2-} = 200 \text{ mg/L}$ 、葡萄糖 = 3 000 mg/L 时硫酸盐回收率为 58.6%, 水样中存在  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$  时硫酸盐的回收率分别为 65.8%、71.5%、62.3%、65.2%、86.7% 和 78.5%, 均高于无金属离子存在的水样。由图2和图3中的数据对比可知, 当葡萄糖浓度相同、各金属离子含量相同和硫酸盐浓度增加一倍的情况下, 硫酸盐的回收率没有明显的线性增加。因此, 金属元素对铬酸钡法测定硫酸根的影响不仅取决于金属元素的种类还取决于水样中硫酸根离子的浓度。

由于在酸性条件下铬酸钡释放出的铬酸根离子与重铬酸根离子可相互转化, 因此水样中会存在部分重铬酸盐。梁柱<sup>[10]</sup>研究发现硫酸钴、硫酸锰、硫酸铝、硫酸铁、硫酸镍、硫酸铜等一系列金属盐对重铬酸盐氧化有机物的催化效果。结果发现, 不同的金属盐对不同的有机物催化氧化能力各不相同。重铬酸钾法测定化学需氧量(COD)时以  $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$  -  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{MnSO}_4$  -  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  替代  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  做催化剂均达到了实验要求, 说明  $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$  -  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{MnSO}_4$  -  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  对重铬酸钾法氧化有机物具有催化效果<sup>[11-13]</sup>。胡璇<sup>[14]</sup>等提出水样中铁易于硫酸根形成共沉淀, 造成硫酸根的测定结果偏低, 同时, 由于铁在 420 nm 波长处有强吸收, 又会导致硫酸根的测定结果偏高。

铬酸钡分光光度法中加入的盐酸溶液中的  $\text{Cl}^-$  有还原性。  $\text{Cl}^-$  极易被氧化剂氧化, 从而消耗氧化剂的量导致测量结果偏高, 而且氯离子将与银离子生成氯化银沉淀, 使催化剂中毒, 降低样品的氧化程度, 从而对样品的测定产生干扰, 且氯离子浓度越高, 测定结果的误差越大<sup>[15-17]</sup>。反应方程式如下:



由化学式(2)和(3)可知, 在酸性条件下重铬酸根会氧化水样中的  $\text{Cl}^-$  和有机物。当有金属离子时水样中的物质较为复杂, 此种条件下铬酸钡

分光光度法测定硫酸盐中可发生多个氧化反应, 其中金属离子所参与的反应和作用难以确定, 因此很难确定金属离子是如何影响铬酸钡光度法测定硫酸盐的含量。

### 3 结论

由于酸性条件下铬酸钡释放出的铬酸根离子与重铬酸根离子可相互转化, 铬酸钡分光光度法测定水样中硫酸盐含量时, 重铬酸根可氧化有机物存在使硫酸盐的回收率降低的可能, 一般而言, 金属离子可催化重铬酸根氧化有机物的反应。本文选取几种不同的有机物和金属离子分别测定其对硫酸盐测定的影响。实验结果表明:

(1) 重铬酸根氧化有机物使得硫酸盐的回收率降低。相同浓度的葡萄糖、尿素、柠檬酸、叔丁醇和正丁醇中葡萄糖对硫酸盐的测定结果产生显著影响。尿素、柠檬酸、叔丁醇和正丁醇对硫酸盐的测定结果不会产生显著影响。

(2) 硫酸盐的回收率随着水样中葡萄糖浓度的增大而减小。葡萄糖浓度在 500、1 000、3 000、6 000 mg/L 时硫酸盐的回收率分别为 99.7%、94.7%、58.7% 和 44.5%。

(3) 水样中存在有机物和金属离子时, 金属离子影响重铬酸根氧化有机物的反应, 进一步影响硫酸盐的回收率。

铬酸钡分光光度法适用于测定较为清洁水样中硫酸根浓度, 对于成分复杂水样中硫酸盐的测定误差较大。其他种类的有机物、金属离子以及金属离子的含量不同对铬酸钡法测定硫酸根是否有影响以及如何消除影响有待进一步的研究。

### 参考文献

- [1] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四版. 北京: 中国环境出版社, 1989: 156-167.
- [2] 蒋快良, 龙桂花, 谭群英, 等. 分光比浊法测定氯化钴中硫酸根 [J]. 冶金分析, 2012, 32 (11): 72-75.
- [3] 朱国英, 管健. 离子色谱法和铬酸钡分光光度法测定水中硫酸盐的比较 [J]. 环境与健康杂志, 2008, 25 (2): 171-171.
- [4] 雷崔丽. 影响铬酸钡分光光度法测定硫酸盐的因素 [J]. 化工管理, 2014 (18): 73.
- [5] 付丽红, 张铭让, 徐春林, 等. 葡萄糖还原重铬酸盐影响因素变化规律的研究 [J]. 皮革与化工, 2001, 18 (3):

- 1-5.
- [6] 段毅平. 有机无机复混肥中有机质含量的测定 [J]. 山西化工, 2002, 22 (2): 32-34.
- [7] 范宾, 范旭文. 有机-无机复混肥中有机质的测定 [J]. 腐植酸, 2002, 17 (1): 66-68.
- [8] 毕建培. 硫酸盐还原与反硝化脱硫工艺耦合及碳氮硫去除效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009: 13.
- [9] 王晓伟. 化学吸收-生物法烟气同步脱硫脱硝吸收液中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的生物转化 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 30.
- [10] 梁柱. 化学需氧量测定方法研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2006: 23-31.
- [11] 李在田. 硫酸镍做催化剂测定 COD [J]. 工业水处理, 2008, 28 (1): 72-73.
- [12] 赵登山. 采用  $\text{MnSO}_4$ - $\text{CuSO}_4$  催化剂快速测定 COD [J]. 中国给水排水, 2004, 20 (4): 97-98.
- [13] 杨娅, 艾仕云, 李嘉庆, 等. 用  $\text{MnSO}_4$ - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  协同催化快速测定 COD 的研究 [J]. 重庆环境科学, 2003, 25 (11): 30-31.
- [14] 胡璇, 匡玉云, 石磊. 铬酸钡分光光度法测定高硫铝土矿中硫酸根 [J]. 冶金分析, 2018, 38 (12): 59-63.
- [15] 赵波锐, 赵波, 谢春, 等. 高氯离子浓度对测定 COD 的影响及消除方法 [J]. 中国给水排水, 2015, 31 (24): 112-115.
- [16] 张莉, 许智, 张成福. COD 催化快速法中氯离子干扰问题及去除方法探讨 [J]. 环境工程, 2003, 21 (1): 59-61.
- [17] 刘鹏, 王强, 张岩, 等. 高浓度氯离子废水 COD 测定方法研究进展 [J]. 工业用水与废水, 2018, 49 (4): 8-12.