

电位滴定仪在石化化工行业水质分析中的应用

梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司

摘要：水质分析的项目包括：测量氟离子浓度、pH值和电导率值，测定碱度（即氢氧根离子，碳酸根离子含量）和氯离子、硫酸根离子的含量，以及总硬度、COD_{Cr}值的测定等。通过合理的设计滴定分析的步骤，优化滴定分析的方法，只需要3个样品就能完成水质中多个分析项目的测量，极大地提高了分析速度和效率，完全实现了全自动化的滴定分析，充分体现电位滴定仪自动化的优势；同时滴定结束后的后续废水处理的量也得到了大幅度降低。

关键词：水质分析、电位滴定仪、T70、Rondo 15、COD_{Cr}值

我国是一个严重缺水的国家，人均水资源量只有世界平均水平的1/4。为了保护有限的水资源，全社会都需要对水资源的保护高度重视。石化化工行业中，水质分析是日常分析中经常性的分析项目（有后续的污水处理，有最初的水源分析、由中间过程的水质控制等）。

水质分析的项目通常包括：测量氟离子（用F⁻代替）浓度、pH值和电导率值，测定碱度（即氢氧根离子（用OH⁻代替）和碳酸根离子（用CO₃²⁻代替）含量）和氯离子（用Cl⁻代替）、硫酸根离子（用SO₄²⁻代替）的含量，以及总硬度（钙离子、镁离子的含量，常用氧化钙的量表示）、COD值（Chemical Oxygen Demand，化学耗氧量）的测定等。

常规的手工滴定过程中，标准滴定溶液添加的速度、摇晃溶液的程度、终点颜色的观察、玻璃滴定管刻度读数等都可能给结果带来误差。而使用电位滴定仪则可避免这些人为误差，极大地提高了分析的质量；而且操作简便，自动化程度高，易于现场测试和实现连续自动监测，精密度优良的特点，在理化指标的分析中应用非常广泛，如酸碱滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定、络合滴定、光度滴定等滴定分析。目前，电位滴定仪已被广泛应用于石化、化工、药物、食品、饮料、能源、环保、科研、教育、各类检测实验室等各种不同的行业和领域。

电位滴定仪是通过传感器（测量电极）测量滴定过程中被测溶液的电动势的变化来确定滴定终点的滴定分析法。测定的依据是：待测离子的活度与其电极电位之间的关系遵守能斯特方程。在滴定过程中，随着标准滴定溶液的不断加入，待测离子活度的不断变化导致电极电位E不断发生变化；在滴定到达终点前后，溶液中的待测离子浓度往往连续变化n个数量级，引起电极电位的突跃，此突跃点即化学计量点，也就是滴定反应的终点。电位滴定仪利用电位的突跃来指示滴定终点，根据突跃点（即化学计量点）对应的标准滴定溶液消耗量来计算被测物质的含量。

一、仪器设备和化学试剂

1.1. 仪器设备

1, 梅特勒-托利多（Mettler-Toledo）超越系列天平XS205

2, 梅特勒-托利多（Mettler-Toledo）超越系列自动电位滴定仪T70

- 包括：
- ①，电导率接口板(用CB代替)：同时接电导率电极和常规的pH/mV测量电极各1根
 - ②，常规电极接口板(用AB代替)：同时接常规的pH/mV测量电极2根，或者接常规的pH/mV测量电极和极化电极各1根
 - ③，DGi111智能酸碱滴定复合电极（智能电极指，电极头部内置智能芯片，电极一旦与电位滴定仪相连接，滴定仪能自动识别电极，并能进行智能查找电极，避免电极错误。下同）：测定和调节pH值、碱度（即OH⁻，CO₃²⁻离子含量）的测定
 - ④，DMi140智能氧化还原滴定复合电极：COD_{Cr}值的测定

- ⑤, DMi141 智能银量法滴定复合电极: Cl⁻含量的测定
- ⑥, InLab[®] 718 电导率电极: 测量溶液的电导率值和 SO₄²⁻含量的测定
- ⑦, DP 5 光度电极或 Hg141 (汞化 DM141) 电极或 DC240 复合钙离子选择性电极或 DX240 钙离子选择性电极加 DX200 参比电极: 总硬度的测定
- ⑧, DC219 复合氟离子选择性电极或 DX219 氟离子选择性电极加 DX200 参比电极: 测量 F⁻离子浓度
- ⑨, 2 个 SP 250 蠕动泵: 分别加 NH₃-NH₄Cl 缓冲液和铬黑 T 指示剂。
- ⑩, 5 根智能滴定管: 分别装 HNO₃、AgNO₃、BaCl₂、Li₂SO₄、EDTA 和(NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 共 5 种标准滴定溶液。

3, 梅特勒-托利多 (Mettler-Toledo) Rondo 15 自动样品进样器

- 包括: ①, 15 位样品转盘: 放置分析项目多, 需要大体积滴定杯的样品
- ②, 20 位样品转盘及 COD 附件: 无需样品转移, 直接放置样品消解后冷却的消解管, 直接测定 COD_{Cr} 值
- ③, 隔膜泵和冲洗单元: 每个样品滴定分析后, 自动强力喷射 360 度水流 (或其他合适的冲洗试剂) 冲洗干净整个滴定系统; 还可以用 2 种不同的冲洗试剂分别冲洗滴定系统
- ④, 浸洗滴定杯: 滴定系统冲洗干净后, 再进入最多 3 种不同的浸洗滴定杯中进行电极的浸洗活化, 最后进入下一个样品进行滴定分析

4, 国产的消解器和玻璃消解管

1.2, 仪器设备装置图



图 1: 超越系列电位滴定仪 T70 和 Rondo 15 自动样品进样器: 在同一个样品中进行多个分析项目的滴定分析



图 2: 超越系列电位滴定仪 T70 和 Rondo 20 自动样品进样器: 样品消解后无需转移, 消解管直接放置在转盘上测定 COD_{Cr} 值

1.3, 化学试剂

各种化学试剂的配制方法略。

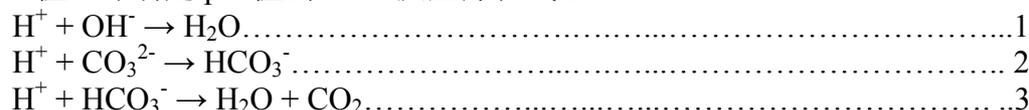
具体配制方法, 请参见 GB/T601-2002 化学试剂标准滴定溶液的制备。

二、水质分析的滴定过程

2.1, 滴定过程中的化学反应

水质中各种分析项目的化学反应方程式如下:

- a, 碱度 (即 OH⁻, CO₃²⁻ 离子含量) 的测定: 用 HNO₃ 或 H₂SO₄ 进行酸碱滴定; 分别有酚酞碱度 (通常称为 p 值, 即滴定 pH 值到 8.2, 反应方程式 1 和 2) 和甲基橙碱度 (通常称为 m 值, 即滴定 pH 值到 4.3, 反应方程式 3)



b, Cl ⁻ 含量的测定：调节溶液的 pH 值到 4.3，用 AgNO ₃ 进行沉淀滴定 Ag ⁺ + Cl ⁻ → AgCl.....	4
c, SO ₄ ²⁻ 含量的测定：用过量的 BaCl ₂ 充分沉淀 SO ₄ ²⁻ ，再微酸性环境下，用 Li ₂ SO ₄ 返滴定过量的 BaCl ₂ Ba ²⁺ + SO ₄ ²⁻ → BaSO ₄	5
d, 总硬度的测定：加 NH ₃ -NH ₄ Cl 缓冲液调节溶液的 pH 值到 10，加铬黑 T 指示剂，用 EDTA 络合滴定 Ca ²⁺ + EDTA → CaEDTA..... Mg ²⁺ + EDTA → MgEDTA.....	6 7
e, COD _{Cr} 值的测定：加过量的重铬酸钾（用 K ₂ Cr ₂ O ₇ 代替）和一定量的硫酸-硫酸银溶液，在 178℃ 加热回流 2 小时，K ₂ Cr ₂ O ₇ 氧化处理水样中的溶解性物质和悬浮物；冷却后用硫酸亚铁铵（用 (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 代替）标准溶液滴定剩余 K ₂ Cr ₂ O ₇ 。 消解过程：Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O..... 滴定过程：6Fe ²⁺ + 14H ⁺ + Cr ₂ O ₇ ²⁻ → 2Cr ³⁺ + 6Fe ³⁺ + 7H ₂ O.....	8 9

2.2, 滴定分析的操作步骤

本文中使用的 Mettler-Toledo 超越系列自动电位滴定仪 T70 完全采用微电脑程序全自动控制滴定过程、自动计算测量结果，最高的标准滴定溶液消耗体积精度可达 0.05 μL（采用 1 mL 的滴定管），分析结果精确，速度快捷，可完成各种滴定分析工作。同时仪器完全采用模块化设计，可以根据需要任意扩展模块和功能（如 T90 可以扩展到同时接 6 根不同的测量电极和 8 种不同的标准滴定溶液），实现完全的自动化分析。因此，为了提高分析的效率和自动化程度，对水质分析中的各被测项目，可以根据被测各参数化学反应的性质，将这些分析项目分成 3 组来分别测定：

- 第一组，测量水的 pH 值和电导率值，测定碱度（即 OH⁻，CO₃²⁻的含量）、Cl⁻含量
- 第二组，测量 F⁻浓度、测定 SO₄²⁻含量和总硬度；
- 第三组，COD_{Cr} 值的测定

当然，如果水质分析中的被测项目比较少，如只需要测量水的 pH 值和电导率值，测定碱度（即 OH⁻，CO₃²⁻的含量）、Cl⁻含量和总硬度，则可以在一个样品中同时完成全部分析项目的测定。质量检测中遇到的各种理化指标和各种不同样品的分析，也可以进行适当的优化。

待测样品的数量比较多时，自动样品进样器是提高效率的最佳工具。分析人员只需按要求取样，进行必要的前处理后将样品放置在转盘上，电位滴定仪将控制自动样品进样器自动进行这批样品的滴定分析：按顺序自动进行各种分析项目的滴定，滴定结束后启动隔膜泵和冲洗单元冲洗干净整个滴定系统；再进行电极的浸洗活化，最后才进入下一个样品中进行滴定分析。

2.2.1, 第一组的具体滴定分析步骤

采用 Rondo 15 进样器和 250mL 滴定杯，所有的分析项目均可在同一个样品中自动完成。

首先采用 DGi111 智能电极测量溶液的 pH 值；再用 InLab® 718 电导率电极测量电导率值（注：通常的操作过程是首先直接测量样品溶液的 pH 值和电导率值，再滴定分析酚酞碱度。也有一些行业（如锅炉中的水质分析），需要消除 OH⁻含量对电导率值的影响，以真实反映溶液中各种溶解性盐类的相对含量：要求先将溶液滴定到 pH 值 8.3 后，再测定电导率值）；然后 HNO₃ 和 DGi111 智能电极测定酚酞碱度；再 HNO₃ 和 DGi111 智能电极继续测定甲基橙碱度；此时溶液的 pH 值为 4.3，正好是 Cl⁻与 Ag⁺反应的最佳 pH 值，由 AgNO₃ 和 DMi141 智能电极进行 Cl⁻含量测定。

整个分析过程使用了 3 根电极和 2 种标准滴定溶液，如下图 3 所示。

2.2.2, 第二组的具体滴定分析步骤

采用 Rondo 15 进样器和 250mL 滴定杯, 所有的分析项目均可在同一个样品中自动完成。

首先采用 DC219 复合氟离子选择性电极或 DX219 氟离子选择性电极和参比电极测量 F^- 离子浓度; 再通过 2 个 SP 250 蠕动泵分别加 10mL 的 NH_3-NH_4Cl 缓冲液和 0.5mL 铬黑 T 指示剂, DP 5 光度电极 EDTA 标准滴定溶液测量总硬度 (注: 如果需要, 可以测量钙离子和镁离子分别的含量); 然后用 HNO_3 和 DGi111 智能电极调节溶液 pH 值到 6.5 (微酸性环境), 用智能滴定管精确加过量的 $BaCl_2$, 充分搅拌沉淀 SO_4^{2-} , 再用 Li_2SO_4 和 InLab® 718 电导率电极返滴定过量的 $BaCl_2$, 计算 SO_4^{2-} 的含量。

整个分析过程使用了 4 根电极和 4 种标准滴定溶液, 如下图 4 所示。

2.2.3, 第三组的具体滴定分析步骤

因为 COD_{Cr} 值的测定需要在 $178^\circ C$ 加热回流再冷却, 因此只能将它单独测量。

COD 是指一定条件(在强酸并加热条件)下, 用一定的强氧化剂(重铬酸钾/或高锰酸钾) 处理水样时所消耗氧化剂的量, 以氧的 mg/L 来表示。本文根据 GB 11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 (测量范围: 30-700mg/L) 完成测试过程。如果您需要采用高锰酸盐法测定 COD_{Mn} 的文章 (注: 要求溶液沸腾时滴定, 需要采用可达 $130^\circ C$ 的高温电极), 请与作者联系。

操作过程: 精确取 20.000 mL 水样放于消解管中, 精确加入 10.00 mL $K_2Cr_2O_7$ 标液 (通常用 $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 0.2500mol/L$), 加几粒沸石防止爆沸; 再加 30.0mL 硫酸-硫酸银溶液, 轻轻摇匀消解管中的混合溶液; 将消解管放入气冷的消解器中, $178^\circ C$ 加热回流 2 小时(自开始沸腾时计时); 取出消解管进行冷却, 用约 50mL 蒸馏水冲洗管壁, 再将消解管直接放在 20 位的样品转盘上, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定剩余 $K_2Cr_2O_7$, 计算 COD_{Cr} 值。

在电位滴定仪进行 COD_{Cr} 值滴定分析的同时, 准备新一批的样品进行加热消解。

2.2.4, 各组滴定分析具体步骤的简单示意图

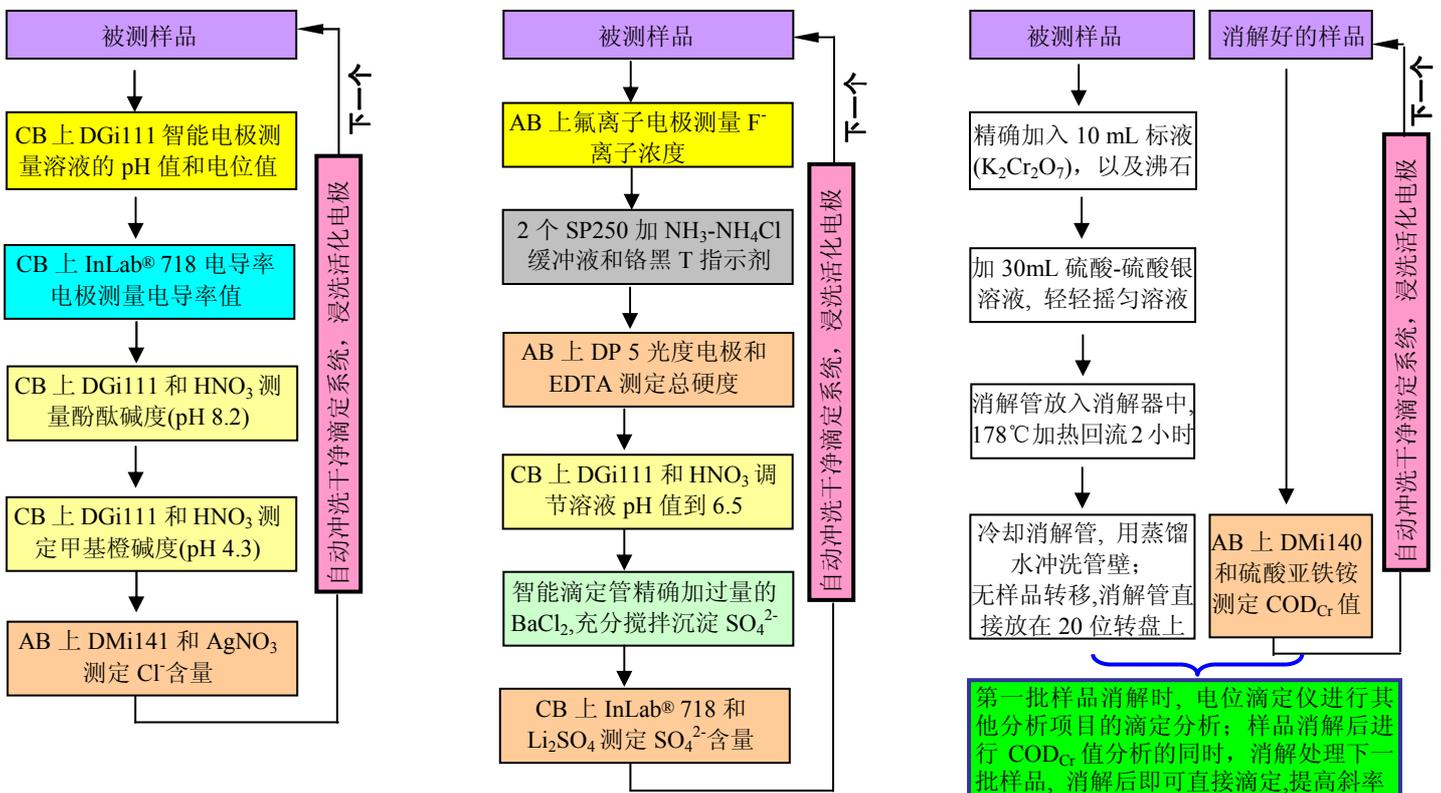


图 3: 第一组参数滴定分析过程示意图

图 4: 第二组参数滴定分析过程示意图

图 5: COD_{Cr} 分析过程示意图

三、测量结果

3.1, 第一组分析参数的滴定分析的结果 (测定 2 种不同的样品, 每个重复测定 3 次; 参数太多, 省略滴定曲线)

样品序号	pH 值 (pH)	电位值 (mV)	酚酞碱度 p 值 (mmol/L)	电导率值 (uS/cm)	甲基橙碱度 m 值 (mmol/L)	氯离子含量 (mg/L)	
1-1	8.322	79.4	0.229	264.28	3.005	10530.3	
1-2	8.311	75.8	0.220	264.43	2.991	10507.0	
1-3	8.311	76.3	0.234	264.50	2.992	10516.1	
统计结果	平均值	8.314	77.2	0.228	264.40	2.996	10517.8
	s (标准偏差)	0.006	1.950	0.007	0.112	0.008	11.743
	RSD(相对标准偏差)	0.076%	2.527%	3.116%	0.042%	0.261%	0.112%
2-1	8.311	74.5	0.217	264.54	2.993	20.12	
2-2	8.315	73.5	0.237	265.06	2.996	20.08	
2-3	8.311	73.7	0.214	265.03	2.992	20.24	
统计结果	平均值	8.312	73.9	0.223	264.87	2.994	20.15
	s (标准偏差)	0.002	0.529	0.012	0.292	0.002	0.083
	RSD(相对标准偏差)	0.028%	0.716%	5.615%	0.110%	0.070%	0.413%

3.2, 第二组分析参数的滴定分析的结果 (测定 2 种不同的样品, 每个重复测定 3 次; 参数太多, 省略滴定曲线)

样品序号	氟离子浓度 mg/L	总硬度, mg(CaO) /L	硫酸根离子含量 mg/L	
1-1	0.7506	144.574	882.82	
1-2	0.7511	144.462	884.34	
1-3	0.7501	144.356	883.12	
统计结果	平均值	0.7506	144.464	883.43
	s (标准偏差)	0.001	0.109	0.805
	RSD(相对标准偏差)	0.067%	0.075%	0.091%
2-1	1.7032	144.216	884.37	
2-2	1.7039	144.368	886.92	
2-3	1.7026	144.550	886.52	
统计结果	平均值	1.703	144.378	885.94
	s (标准偏差)	0.001	0.167	1.371
	RSD(相对标准偏差)	0.038%	0.116%	0.155%

3.3, 第三组的滴定分析的结果

根据 GB 11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法, 需要首先测定溶液的空白值, 即用蒸馏水代替样品, 测定硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗体积; 再测定具体的样品。本文为了验证消解后不需要转移样品, 在消解管中直接滴定分析的可行性, 采用由邻苯二甲酸氢钾配制的 COD_{Cr} 值约为 80 mg/L 的标准样品来进行测定

3.3.1, COD_{Cr} 值空白值的测定 (蒸馏水)

编号	注释/标识	开始时间	样品量	结果
1/3	K6Cr2O4	2008-11-7 15:42:48	10 mL	R1 = 24.982 mL Consumption
2/3	K6Cr2O4	2008-11-7 15:49:02	10 mL	R1 = 24.820 mL Consumption
3/3	K6Cr2O4	2008-11-7 15:55:18	10 mL	R1 = 25.118 mL Consumption

统计结果

Rx	名称	n	平均值	单位	s(标准偏差)	srel [%] (相对标准偏差)
R1	Consumption	3	24.973	mL	0.149	0.597

滴定曲线如下:

E-V 曲线 EQP 滴定 [1]
样品 1/3

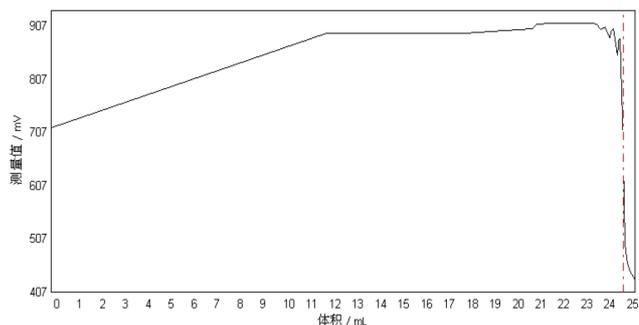


图 6: COD_{Cr} 值空白值(蒸馏水)测定的 E-V(电位-体积)滴定曲线, 曲线上自动标识化学计量点

dE/dV-V 曲线 EQP 滴定 [1]
样品 1/3

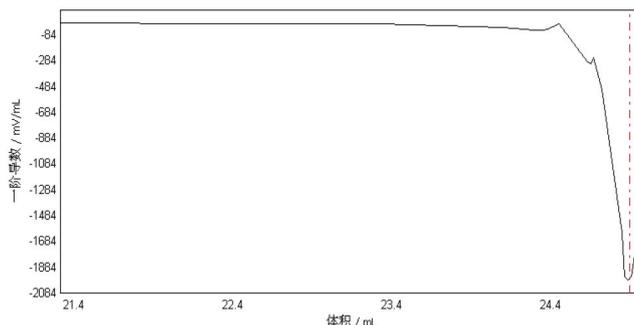


图 7: COD_{Cr} 值空白值(蒸馏水)测定的 dE/dV-V(电位体积的一阶导数)曲线, 出现明显突跃点, 即化学计量点

3.3.2, 标准 COD_{Cr} 样品测定 (测定邻苯二甲酸氢钾配制的 COD_{Cr} 值约为 80 mg/L 的样品)

编号	注释/标识	开始时间	样品量	结果
1/2	Water	2008-11-7 16:04:00	20 mL	R1 = 22.920 mL Consumption R2 = 82.199 mg/L COD
2/2	Water	2008-11-7 16:10:13	20 mL	R1 = 22.935 mL Consumption R2 = 81.606 mg/L COD

统计结果

Rx	名称	n	平均值	单位	s	srel [%]
R1	Consumption	2	22.928	mL	0.011	0.046
R2	COD	2	81.902	mg/L	0.419	0.512

滴定曲线如下:

E-V 曲线 EQP 滴定 [1]
样品 1/2

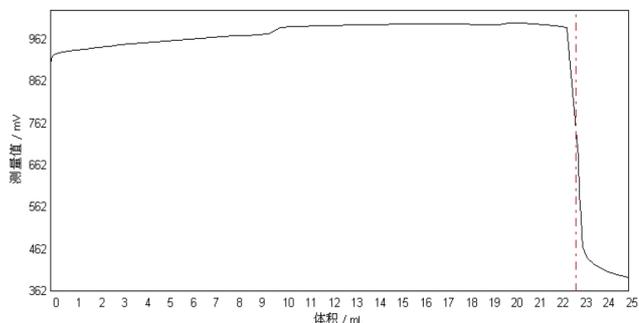


图 8: 标准样品 COD_{Cr} 值测定的 E-V(电位-体积)滴定曲线, 曲线上自动标识化学计量点

dE/dV-V 曲线 EQP 滴定 [1]
样品 1/2

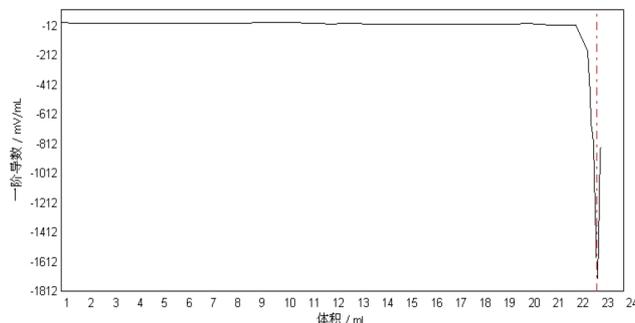


图 9: 标准样品 COD_{Cr} 值测定的 dE/dV-V(电位体积的一阶导数)曲线, 出现明显突跃点, 即化学计量点

四, 结论

通过灵活设计滴定分析的步骤, 只需要 3 个样品就能完成水质中多个分析项目的测量, 极大地提高了分析速度和效率, 完全实现了全自动化的滴定分析; 同时滴定结束后的后续废水处理的量也得到了大幅度降低。