

# 燃烧碘量法测定硫滴定终点判断新方法

侯继人

(鞍钢职工大学,辽宁鞍山 114000)

**摘要:**为提高燃烧碘量法测硫滴定终点的判断准确性,避免由于肉眼观察产生的误差,采用比色法定量判定颜色的深浅程度,并通过实验数据分析确定适宜的测定条件,基准色吸光度值为 0.2 - 0.3,吸收液基准色调好后应放置 10 - 20 min。

**关键词:**硫;分光光度法;碘量法

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-4410(2005)02-0102-03

冶金原料中的硫元素测定,目前广泛采用红外仪器分析法,但传统的燃烧碘量法以其设备简单、操作容易在国家标准中仍占有一定地位,本文对此法终点判断作了新的探索。

一般滴定分析是基于被滴定溶液颜色的骤变,来指示终点的到达;终点前后溶液颜色的转变便于肉眼观察。燃烧碘量法终点时的色度与滴定前相同,颜色经过改变和恢复,对肉眼的观察力、敏锐性提出了较高要求。特别是一些低硫试样,在滴定过程中,较难观察到色度的改变和恢复,同时又由于视力的敏感程度因人而异,再现性和准确性受到较大制约。如果用分光光度计确认颜色的深浅,就可以解决上述问题,即把肉眼对色度的定性描述定量化。

## 1 实验设计

吸收液调好色度(基准色)后,用 721-100 型分光光度计测其吸光度值  $A$ 。然后,进行标样、试样分析,直到吸收液的吸光度值与基准色吸光度值相等,则到达终点。为此需:(1) 确定最佳入射光波长。比色分析,首先确定最大入射光波长( $\lambda_{max}$ ),其必要性在此不再赘述。(2) 保证吸收液色度稳定性。从生产实践看,吸收液色度调好后,如果放置一段时间,颜色会逐渐加深,估计是碘分子镶嵌于淀粉螺旋状结构中形成蓝色物质需要一定时间,而不是瞬间完成。如果在测试过程中,吸收液色度有较大变化,则测定的准确性就不能保证。(3) 确保再现性。对相同硫质量分数样品用相同滴定剂滴定,所消耗的体积必须基本相等;即再现性要好。这是本方法是否可行的必要条件。(4) 不同硫质量分数标准样品之间相互换算(比对)。以某一硫质量分数的标准样品为标准,换算其它已知硫质量分数的标样,看是否与标称值吻合,这决定了实验新方法是否最终成功。

## 2 实验过程

实验中,淀粉质量浓度为 0.4 g/L,碘溶液浓度为 0.003 12 mol/L,比色皿厚度为 1 cm。

(1) 最大入射波长确定。配两个不同色度的吸收液,在下列波长下测其吸光度值,数据见表 1。确

表 1 吸收溶液波长与吸光度关系

Tab. 1 Relation between absorb solution wave-length and absorbance

	/ nm														
	560	564	566	568	570	572	574	576	578	580	582	584	586	588	590
1 号吸收液	0.277	0.282	0.283	0.284	0.284	0.284	0.285	0.285	0.285	0.284	0.284	0.282	0.280	0.279	0.275
2 号吸收液	0.360	0.364	0.368	0.371	0.373	0.373	0.375	0.376	0.374	0.373	0.372	0.371	0.370	0.370	0.367

收稿日期:2004-05-18。

作者简介:侯继人(1963 - ),女,山东文登人,高级讲师。

定最大入射光波长 576 nm。

(2) 色度与时间变化。配 4 个不同色度的吸收液,在 576 nm 波长下,每间隔 2 min 测一个 A 值,数据见图 1。

色度稳定时间随初始(基准)色度的由浅到深而增加。所以吸收液基准色调好后,应依色度的深浅放置 10 - 20 min。

(3) 再现性。取磷铁标样 0.200 0 g,硫质量分数为 0.068 1%,共 5 个。基准色吸光度值为 0.265。所用碘溶液体积见图 2。

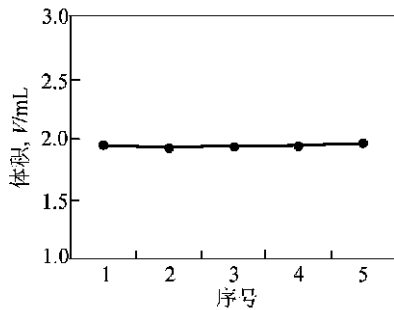


图 2 相同样品消耗标准溶液体积

Fig. 2 Same sample consumes the standard solution volume

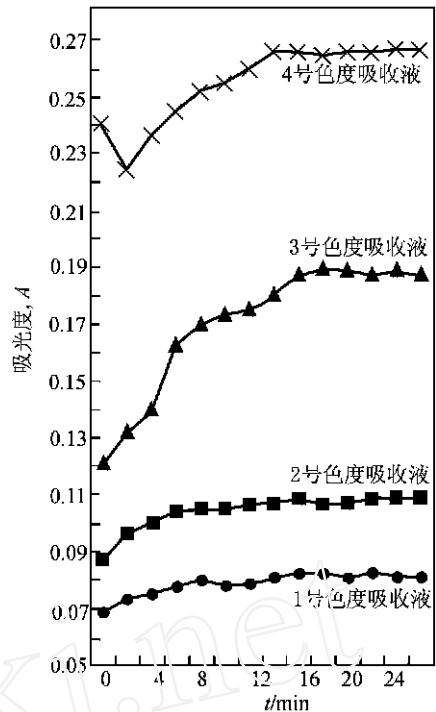


图 1 时间与吸光度关系

Fig. 1 Relation between time and absorbance

Darvid 检验:利用多个单次分析值的比较——Darvid 检验进行结果一致性判定。分别计算样本标准差  $S$  和极差  $R$ ,再计算统计量  $R/S$ ,查  $t$  化极差分布分位数  $d_{,n}$ (取显著水平 0.05),作为  $R/S$  的检验临界值。当  $R/S < d_{,n}$  时,则结果一致。

$$\frac{R}{S} = \frac{1.95 - 1.92}{0.0114} = 2.631 \quad (1)$$

因为  $d_{0.05,5} = 2.753$ ,所以  $R/S < d_{0.05,5}$ ,结果一致,再现性良好。

(4) 标样间比对。取磷铁、硅钙钡、硅锰标样各 0.200 0 g,硫质量分数分别为 0.086 1%、0.0510%、0.0130%,均做双样。基准色吸光度仍为 0.265,各标样所用碘溶液体积分别为:1.94、1.95、1.20、1.18、0.29、0.31。

以某一标样基准,把其他标样视为试样(当然其质量分数是已知)根据两者的滴定量按下式计算

$$W_E = W_S \times \frac{V_{ED}}{V_{SD}} \quad (2)$$

式中:  $W_E$  为试样质量分数;  $W_S$  为标样质量分数;  $V_{ED}$  为试样滴定量;  $V_{SD}$  为标样滴定量。表 2 给出了以磷铁为标样换算硅钙钡、硅锰质量分数,以硅钙钡为标样换算磷铁、硅锰质量分数,以硅锰为标样换算磷铁、硅钙钡质量分数的换算值。结果令人满意。

表 2 标准样品之间的换算

Tab. 2 Conversion between the standard samples

标准样品	$W_S(S) / \%$	以另两个标样(括号内)为基准的换算值	
FeP	0.086 1	0.083 4 (FeBaCaSi)	0.087 2 (FeMnSi)
FeBaCaSi	0.051 0	0.052 7 (FeP)	0.051 6 (FeMnSi)
FeMnSi	0.013 0	0.013 3 (FeP)	0.012 8 (FeBaCaSi)

### 3 结 论

(1) 从以上数据看,用分光光度法确定终点是可行的,再现性、准确性良好,特别是对低硫试样,如果用肉眼观察,很难判断和把握滴定量。

(2) 实验表明,基准色应控制在吸光度值 0.2 - 0.3 为宜。色度太深,对低硫试样时,色度变化不明显,不易控制滴定量;色度太浅,易由于滴定不及时,使二氧化硫溢出。

(3) 一般应在小于基准色吸光度值 0.01 - 0.015 个单位时,暂停滴定。一是防止过量,实验失败;二是停顿 2 - 3 min 后,吸光度值会有一个微幅上升。基准色色度越大,上升幅度也越大。停顿后如仍与基准色有差距,再次滴定,但量一定要控制好。

存在的问题是,实验时间比传统判定方法要长,而且滴定过程中要多次用吸收杯中取吸收液,比较麻烦。最好使比色测定能够连续自动进行,这就要改变仪器结构,涉及的问题比较复杂。

#### 参 考 文 献:

- [1] 鞍钢钢铁研究所,沈阳钢铁研究所.实用冶金分析——方法与基础[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1990:1044.  
 [2] 武汉大学.分析化学[M].北京:高等教育出版社,2000:221 - 228.  
 [3] 冶金工业信息标准研究院标准研究部.钢铁及铁合金化学分析方法标准汇编:上[S].北京:中国标准出版社,1999:62 - 64.

## New determination method of titration end in measuring sulfur with combustion iodimetry

HOU Ji-ren

(Angang College for Workers and Staff, Anshan 114032, China)

**Abstract:** In order to improve the accuracy to evaluate the end point of sulfur titration by burning iodimetry, and avoid the toberance caused by visual observation the colorimetry was used to evaluate the density of color by quantity. The suitable evaluation conditions were analyzed and determined with experimental data——absorption value of base color is 0.2 - 0.3, and the base color of absorption liquid should be settled for 10 - 20 minutes after mixture.

**Key words:** sulfur; spectrophotometry; iodimetry

( Received May 18, 2004 )

#### 待发表论文预报

### 指示离子方波极谱法测定维生素 B1

丁 宇<sup>1,2</sup>, 姜效军<sup>1</sup>

(1. 鞍山科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114044; 2. 鞍山师范学院 附属卫生学校, 辽宁 鞍山 114005)

**摘 要:** 利用  $Zn^{2+}$  对硫胺素 ( $V_{B1}$ ) 的指示作用, 建立一种用方波极谱法测定  $V_{B1}$  的新方法。在  $NH_3-NH_4Cl$  缓冲溶液中,  $Zn^{2+}$  在 - 1.330 V (vs. SCE) 处出现一个还原峰, 再加入  $V_{B1}$ , 在 - 0.360 V (vs. SCE) 处出现一个新的还原峰, 根据此还原峰峰高的变化可测定在  $NH_3-NH_4Cl$  缓冲溶液中不出峰的  $V_{B1}$  的含量。其线性范围为  $2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-3}$  mol/L。利用此方法对活肤胶囊中的  $V_{B1}$  的含量进行测定, 效果理想。