



中华人民共和国海洋行业标准

HY/T 169—2013

海水和卤水中溴离子的测定 容量法

Test method for bromide ion in seawater and brine—Volumetric analysis

2013-11-13 发布

2014-05-01 实施

国家海洋局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所提出。

本标准由全国海洋标准化技术委员会(SAC/TC 283)归口。

本标准起草单位:国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所。

本标准主要起草人:姚颖、王国强、张慧峰、蔡荣华、高书宝、高春娟、刘伟、张雨山。

海水和卤水中溴离子的测定 容量法

1 范围

本标准规定了容量法测定海水、浓海水和卤水中溴离子的试剂、仪器、测定方法、结果计算和精密度。

本标准适用于容量法测定溴离子含量小于 6 000 mg/L 的水样。

本标准检出限为 0.57 mg/L, 定量下限为 2.28 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

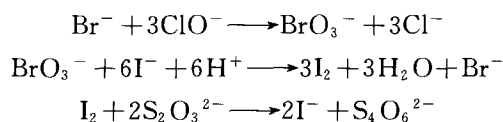
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 12805 实验室玻璃仪器 滴定管

GB 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 原理

在 pH 大于或等于 5.5 且小于或等于 7.0 的水样中, 次氯酸钠将溴离子定量氧化成溴酸根离子, 溴酸根氧化碘离子为碘单质, 以硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定碘单质, 确定碘单质的量, 即得到溴离子含量。反应方程式如下:



4 试剂

除非另有规定, 仅使用分析纯试剂。

4.1 水: 蒸馏水或去离子水, 符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

4.2 氧化钙(CaO)。

4.3 硼酸(H_3BO_3)。

4.4 碘化钾(KI)。

4.5 盐酸溶液(1+1): 量取 500 mL 浓盐酸, 注入 500 mL 水中混匀, 冷却至室温备用。通风橱内操作。

4.6 次氯酸钠溶液(1+1): 500 mL 安替福民(次氯酸钠溶液, 有效氯 $\geq 10.0\%$), 加入 500 mL 水中混匀, 18℃以下保存 1 个月。通风橱内操作。

4.7 甲酸钠溶液(0.2 g/g): 称取 200 g 甲酸钠, 加 800 g 水溶解。如溶液浑浊, 过滤后使用。

4.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$]

4.8.1 配置

按表 1 的规定称取硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)或无水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$),用刚煮沸冷却的水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,混匀,放置阴凉处。

表 1

硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/(\text{mol/L})$	硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)的质量 m/g	无水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)的质量 m/g
0.1	26	16
0.05	13	8
0.01	单标线吸量管吸取 50 mL 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液移入 500 mL 容量瓶中,用刚煮沸冷却的水稀释至标线,混匀。	

4.8.2 标定

按表 2 的规定称取碘酸钾(KIO_3 ,基准试剂,预先在 120 °C 烘 2 h,置于干燥器中冷却)溶于水中,全量移入 1 000 mL 棕色容量瓶中,稀释至标线,混匀。置于暗处,有效期为 1 个月。移取 10.00 mL 碘酸钾溶液,沿壁流入碘量瓶中,用少量水冲洗瓶壁,加入 0.5 g 碘化钾(4.4),沿壁注入 6 mL 盐酸溶液(4.5),塞好瓶塞,轻荡混匀,加少许水封口,在暗处放置 2 min。轻轻旋开瓶塞,沿壁加入 50 mL 水,在不断振摇下,用相应浓度的硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至呈淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(4.9),继续滴定至溶液由蓝色恰变为无色。重复标定,至两次滴定读数误差小于 0.05 mL 为止。

表 2

碘酸钾溶液的浓度 $c(1/6\text{KIO}_3)/(\text{mol/L})$	工作基准试剂碘酸钾的质量 m/g
0.100 0	3.566 7
0.050 0	1.783 3
0.010 0	单标线吸量管吸取 25 mL 0.100 mol/L 碘酸钾溶液移入 250 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,现用现配。

硫代硫酸钠标准滴定溶液以 1 L 水中含有的物质的量浓度 c 计,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按(1)式计算:

$$c = \frac{c_1 \times V}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- c —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_1 —— 碘酸钾溶液($1/6\text{KIO}_3$)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V —— 碘酸钾溶液的用量,单位为毫升(mL);
- V_1 —— 试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的量,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的量,单位为毫升(mL)。

计算结果表示到小数点后四位。

4.9 淀粉溶液(5 g/L):称取 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,加入 100 mL 煮沸的水,混匀,继续煮至透明,冷却备用,用时新配。

5 仪器及器皿

5.1 单标线吸量管:20 mL、25 mL,GB 12808 A 级。

5.2 碱式滴定管:25 mL、10 mL,GB 12805 A 级。

5.3 恒温水浴。

5.4 振荡器。

6 分析步骤

6.1 水样前处理

如水样混浊,测定前需过滤。如水样中存在有机物、水样中铁或锰含量较高时会干扰测定,应预先除去。取 100 mL 水样于具塞瓶中,加入 1 g 氧化钙(4.2),塞紧瓶塞,置于振荡器(5.4)中振荡 1 h,隔夜后过滤,弃去前 20 mL 滤液。以相同的方法取 100 mL 水做空白样。

6.2 测定

单标线吸量管(5.1)量取 25 mL 试样于 250 mL 锥形瓶中,加入 1.5 g 硼酸(4.3),摇匀,保持水样中有一部分硼酸没有溶解。吸取 6 mL 次氯酸钠溶液(4.6)加入试样中,摇匀至溶液变清后,置恒温水浴(5.3)中沸水浴 10 min。取出稍冷后(低于 60 ℃),加入 6 mL 甲酸钠溶液(4.7),仔细冲洗瓶壁,摇匀后再次放入恒温水浴(5.3)中沸水浴 10 min。取出冷却至室温,加入 2 g 碘化钾(4.4),8 mL 盐酸溶液(4.5),立即用相应浓度的硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.8)滴定至溶液呈淡黄色,加入 3 mL 淀粉溶液(4.9),继续滴定至溶液由蓝色恰变为无色。同时做空白试验。平行测定试样两次,两次滴定读数的允许误差小于 0.05 mL。取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

7 结果计算

溴离子以 1 L 试样中含有的毫克数 ρ 计,数值以毫克每升(mg/L)表示,按(2)式计算:

$$\rho = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times 79.90 \times 1\,000}{6 \times V_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的量,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的量,单位为毫升(mL);

V_2 ——试样用量,单位为毫升(mL);

79.90 ——溴离子的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

1 000 ——克换算为毫克的单位换算系数,单位为毫克每克(mg/g);

6 ——溴离子与消耗硫代硫酸钠之间的化学计量关系数。

计算结果表示到小数点后两位。

8 精密度

7 个实验室参加实验,浓度为 79.60 mg/L 时,重复性(r)为 3.51 mg/L,重复性相对标准偏差为 1.58%,再现性(R)为 8.51 mg/L,再现性相对标准偏差为 3.82%。

7个实验室参加实验,浓度为117.80 mg/L时,重复性(r)为5.77 mg/L,重复性相对标准偏差为1.75%,再现性(R)为12.45 mg/L,再现性相对标准偏差为3.78%。

7个实验室参加实验,浓度为266.97 mg/L时,重复性(r)为7.08 mg/L,重复性相对标准偏差为0.95%,再现性(R)为13.93 mg/L,再现性相对标准偏差为1.86%。

7个实验室参加实验,浓度为357.32 mg/L时,重复性(r)为9.02 mg/L,重复性相对标准偏差为0.90%,再现性(R)为19.15 mg/L,再现性相对标准偏差为1.91%。

7个实验室参加实验,浓度为1 000 mg/L时,重复性(r)为15.18 mg/L,重复性相对标准偏差为0.54%,再现性(R)为15.18 mg/L,再现性相对标准偏差为0.54%。

参 考 文 献

- [1] GB 17378.4—2007 海洋监测规范 第4部分:海水分析
 - [2] 曾诚璧,刘志达,李炳权,等. 海盐工业分析[M]. 北京:轻工业出版社,1989:322-326.
 - [3] ASTM D 3869-04 Standard test methods for iodide and bromide ions in brackish water, seawater and brines
-