

间接碘量法测定氧化铝生产流程样品铝酸钠溶液中硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根

马兵兵, 苏中华, 弥海鹏, 王亚森, 邓 雄

(重庆市计量质量检测研究院, 重庆 400020)

摘要:通过控制不同的条件,先在铝酸钠溶液中加入过量的碘,使碘分别与铝酸钠溶液中的硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根反应,再用硫代硫酸根标准溶液返滴定过量的碘,最后,通过差减法得到硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根各自的含量,从而建立了间接碘量法测定铝酸钠溶液中硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根的方法。同时,运用碘酸钾与碘化钾在中性条件下不发生化学反应而在酸性条件下可反应生成碘的特性,在中性条件下使用基准碘酸钾与过量碘化钾配制了碘标准溶液,在实际测试时,只需通过向样品溶液加酸及碘标准溶液即可得到定量的碘,避免了由碘性状不稳定所带来的含量变化问题。将实验方法应用于不同生产流程中铝酸钠溶液(高压溶出液、粗液、种分母液)进行测定,5次平行测定硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根结果的相对标准偏差分别为0.68%~0.82%、0.26%~0.44%、0.38%~0.74%。按照实验方法对3种合成铝酸钠标准溶液中硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根进行测定,测定值均和理论值相符。

关键词:间接碘量法;铝酸钠溶液;硫离子;硫代硫酸根;亚硫酸根;返滴定

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2016)11-0041-05

铝酸钠溶液为工业上拜耳法^[1]生产氧化铝的主要中间产物。在生产铝酸钠溶液的过程中,矿石中的硫化物会一起溶解进入铝酸钠溶液,随着反应温度的升高及反应时间的增长,会进一步生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 及 $\text{Na}_2\text{S}^{2-3}$ 。硫在铝酸钠溶液中的富集对氧化铝生产造成诸多不利影响^[4-7]:各种形态的硫会造成碱耗增加; S^{2-} 造成溶液中铁增加,影响最终氧化铝品质; S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 引起钢材设备的严重腐蚀;溶液中的 S^{2-} 和 SO_4^{2-} 会使种分分解率下降,使溶出设备和蒸发设备结疤。所以,准确地测定铝酸钠溶液中 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} ,对指导氧化铝生产显得特别重要。

目前,对 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 这3种形态硫同时测定的方法有碘量法^[8-9]、分光光度法^[10]、电化学分析方法^[11]和离子色谱法^[12],而对铝酸钠溶液中这3种形态硫同时测定的方法主要采用碘量法^[9,13]。文献^[9,13]均采用直接碘量法测定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,滴定终点

为由无色变为浅蓝色。考虑到终点颜色变化为由无色到浅蓝色时颜色变化较为不明显,使得终点观察较为困难,本文先加入过量碘,再采用硫代硫酸根标准溶液返滴定过量的碘来间接测定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$,该方法的终点颜色变化为由深蓝色变为无色,终点判断较为容易。另外,本文运用 KIO_3 与 KI 在中性条件下可以稳定存在并不发生化学反应,而在酸性条件下可反应生成碘的特性,在中性条件下使用基准 KIO_3 与过量 KI 配制了碘标准溶液,在实际测试时,只需通过向样品溶液加酸及碘标准溶液即可得到定量的碘,避免了由纯碘性状不稳定^[14]所带来的含量变化问题。与文献^[9,13]直接使用由碘单质配制的碘标准溶液的方法相比,该法进一步提高了测定的正确度。

1 实验部分

1.1 试剂

乙酸锌溶液:50 g/L,称取50 g分析纯乙酸锌

收稿日期:2016-01-07

作者简介:马兵兵(1986—),男,工程师,主要从事化学检测及仪器分析工作;E-mail:mabing1986310@qq.com

于 500 mL 烧杯中,加水溶解后移入 1 L 试剂瓶中,加 5.0 mL 冰乙酸抑制水解;淀粉指示剂:5.0 g/L,称取 0.5 g 淀粉于 250 mL 烧杯中,加 10.0 mL 冷水调匀,搅拌加入 90 mL 煮沸过的水,继续煮沸 5 min,冷却后盛于 100 mL 试剂瓶备用;甲醛溶液:质量分数为 36%;氨水:质量分数为 28%; Na_2S 标准溶液:0.010 0 mol/L,称取 2.401 8 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,稀释溶解定容于 1 L 棕色容量瓶中,用碘标准溶液标定; Na_2SO_3 标准溶液:0.010 0 mol/L,称取 1.260 4 g 无水 Na_2SO_3 ,稀释溶解定容于 1 L 棕色容量瓶中,用碘标准溶液标定;冰乙酸,无水乙醇,碘化钾,氢氧化钠,氢氧化铝。

KIO_3 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为基准试剂,其余试剂均为分析纯,实验用水为去离子水,氢氧化铝和铝酸钠溶液取自中国铝业重庆分公司生产流程。

1.2 标准溶液配制与标定

碘标准溶液:0.005 00 mol/L,称取 0.356 7 g 在 105 °C 烘干的基准 KIO_3 和 10 g 分析纯 KI,用水溶解稀释于 1 L 棕色容量瓶中定容摇匀,此溶液 KIO_3 浓度为 0.001 667 mol/L,相当于 $c(\text{I}_2)$ 为 0.0050 0 mol/L 的碘标准溶液。需要说明的是,在中性条件下, KIO_3 与 KI 可以稳定存在并不发生化学反应,故在测试开始前,因未加乙酸,碘标准溶液中的碘元素还是分别以 KIO_3 和 KI 的形式存在,此时并未有碘单质产生,可避免碘单质因性状不稳定而导致的碘含量细微变化。在测试开始后,因加入了乙酸溶液,在酸性条件下基准 KIO_3 与 KI 可定量生成碘单质并参与反应。

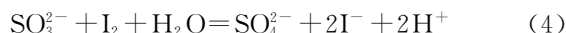
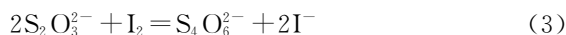
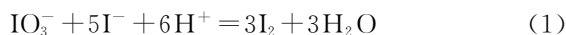
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液:0.010 0 mol/L,称取 2.32 g 基准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,0.2 g 分析纯碳酸钠,用煮沸冷却后的水溶解并稀释于 1 L 棕色容量瓶中,摇匀。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的标定:取 15.0 mL 冰乙酸加入已加有 100 mL 水的碘量瓶中,移取 20.00 mL 碘标准溶液,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色,加 2.0 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色刚好消失,滴定体积为 V (mL),则 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 20 \times 2 \times 0.0050 0/V$,单位为 mol/L。

1.3 实验原理

在酸性条件下,基准 KIO_3 和 KI 反应可定量生成碘单质。通过控制不同的条件,先在铝酸钠溶液中加入过量的碘,使碘分别与铝酸钠溶液中的 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 反应,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液返滴定过量的碘,最后,通过差减法得到 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、

SO_3^{2-} 各自的含量。第 1 步,在所取铝酸钠溶液中加入过量的碘标准溶液,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液返滴定过量的碘单质从而测定了 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 含量。第 2 步,在所取铝酸钠溶液中加入乙酸锌溶液,使乙酸锌与铝酸钠溶液中 S^{2-} 反应生成 ZnS 沉淀。考虑到过量 Zn^{2+} 会与铝酸钠溶液中 OH^- 反应生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,而 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀量远大于 ZnS 沉淀量,会吸附大量离子,影响测定,故在加入乙酸锌后需加入浓氨水使其与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀发生络合反应从而避免 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成。过滤除去 ZnS 沉淀后,用与第一步相同的间接滴定法测定铝酸钠溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 含量。第 3 步,向过滤除去 ZnS 沉淀的滤液中加入甲醛溶液,因甲醛可以和 SO_3^{2-} 反应生成稳定的羟基甲基磺酸钠,从而掩蔽滤液中的 SO_3^{2-} ,再用同样的间接滴定法测定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量。实验过程中发生的主要化学反应如下:



1.4 实验方法

1.4.1 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 含量的测定

用移液管移取 20.00 mL 铝酸钠溶液(称为原液)于 100 mL 容量瓶中,定容至刻度摇匀,这称之为一次稀释液。取 20.00 mL 一次稀释液(相当于原液 4.00 mL)再次稀释定容到 100 mL,这称之为二次稀释液。取 25.00 mL 该二次稀释液(相当于 1.00 mL 原液)置于已盛有 100 mL 水、20.00 mL 碘标准溶液、15.0 mL 冰乙酸的 500 mL 碘量瓶中,边加边摇至析出的氢氧化铝沉淀完全溶解,盖上瓶盖放置于暗处约 3 min,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定过量的碘,待溶液出现淡黄色时,加入 2.0 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色变浅时,滴滴快摇,一滴一滴添加,直至蓝色消失为终点,滴定用去的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积为 V_1 (mL)。

1.4.2 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 含量的测定

移取 20.00 mL 一次稀释液于 100 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 无水乙醇减缓 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被空气中氧气氧化,充分摇匀,加 5.0 mL 乙酸锌溶液沉淀 S^{2-} ,摇匀,加入 5.0 mL 氨水溶解 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,充分摇匀,定容至刻度。用双层慢速滤纸、干燥漏斗滤去沉淀,取 25.00 mL 滤液(相当于 1.00 mL 原液)加入盛有 100 mL 水、20.00 mL 碘标准溶液、15.0 mL

冰乙酸的 500 mL 碘量瓶中,边加边摇,盖上瓶盖放置于暗处约 3 min,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定过量的碘,待溶液出现淡黄色时,加入 2.0 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色变浅时,滴滴快摇,逐滴添加,直至蓝色消失为终点,滴定用去的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积为 V_2 (mL)。

1.4.3 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 含量的测定

移取 1.4.2 中沉淀分离后的滤液 25.00 mL 加入到已盛有 100 mL 水、8.0 mL 甲醛溶液和 15.0 mL 冰乙酸的 500 mL 碘量瓶中,边加边摇,最后加 20.00 mL 碘标准溶液,盖上瓶盖放置于暗处约 3 min,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定过量的碘,待溶液出现淡黄色时,加入 2.0 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色变浅时,滴滴快摇,逐滴添加,直至蓝色消失为终点,滴定用去的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积为 V_3 (mL)。

1.5 结果的计算

根据 3 步滴定消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积,可以计算铝酸钠溶液中 3 种低价硫各自的含量,计算结果单位为 g/L,计算公式如下:

$$\rho(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = [2 \times c(\text{I}_2) \times 20 - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V_3] \times 112 \quad (5)$$

$$\rho(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (V_3 - V_2) \times 80/2 \quad (6)$$

$$\rho(\text{S}^{2-}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (V_2 - V_1) \times 32/2 \quad (7)$$

式中: $\rho(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ 、 $\rho(\text{SO}_3^{2-})$ 、 $\rho(\text{S}^{2-})$ 分别对应试样中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 的质量浓度, g/L; $c(\text{I}_2)$ 为碘标准溶液的浓度, mol/L; $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度, mol/L; V_1 、 V_2 、 V_3 分别为 3 步滴定所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积, mL; 112 为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的摩尔质量, g/mol; 80 为 SO_3^{2-} 的摩尔质量, g/mol; 32 为 S^{2-} 的摩尔质量, g/mol。

1.6 铝酸钠合成溶液的配制

称取一定量的氢氧化钠于 1 L 烧杯中,加水搅拌溶解,再加入一定量的氢氧化铝,加热使氢氧化铝溶解,最后再分别加入一定量的 Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_3 标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 冰乙酸用量

氧化铝生产各个流程铝酸钠溶液中 Na_2O 和 Al_2O_3 的含量不尽相同,每个生产厂家都各有差异。因为铝酸钠溶液中碱和氧化铝的含量对冰乙酸用量的影响很大,且酸度不够时,会影响 KIO_3 与 KI 的

定量反应,即影响碘单质的生成。故实验选择配制碱浓度较大的铝酸钠溶液来考察冰乙酸用量对测定的影响,其中 Na_2O 的质量浓度为 280.0 g/L、 Al_2O_3 为 150.0 g/L, S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 分别为 1.28、4.48、3.60 g/L (Na_2O 、 Al_2O_3 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 含量均大于常见生产流程铝酸钠溶液中各自浓度)。移取 25.00 mL 合成铝酸钠溶液二次稀释液,分别加冰乙酸 5.0~20.0 mL 进行试验。结果发现,当冰乙酸加入量为 5.0~10.0 mL 时,析出的氢氧化铝较难溶解;当冰乙酸加入量为 12.0 mL 时,析出少量氢氧化铝沉淀,摇动片刻或通过加热,析出的氢氧化铝可以溶解;当冰乙酸加入量大于 15.0~20.0 mL 时,氢氧化铝不易析出。溶液酸度过大时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 容易分解成亚硫酸和硫以及 I^- 容易被空气中氧气氧化^[14],会造成分析误差增大,所以冰乙酸添加量不易太大。实验选择加 15.0 mL 冰乙酸。

2.2 淀粉指示剂用量

淀粉指示剂应在滴定至近终点时加入,如果过早地加入,淀粉会吸附较多的碘单质,使滴定结果产生误差^[14],故实验选择在滴定至溶液变淡黄色时加入淀粉指示剂。选择 2.1 节中合成的铝酸钠溶液试验,加入 1.0~5.0 mL 淀粉指示剂进行试验。结果发现,当淀粉指示剂加入量为 2.0~5.0 mL 之间时,溶液颜色即呈现深蓝色,滴定终点颜色变化明显。考虑到淀粉对溶液中离子有吸附作用,加入量不宜太大,实验最终选择淀粉指示剂加入量为 2.0 mL。

2.3 无水乙醇用量

由于氧气在乙醇的溶解度远大于在水中溶解度,而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不溶于乙醇,所以乙醇的加入可以减缓 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被空气中氧气氧化。选择 2.1 节中合成铝酸钠标准溶液进行无水乙醇的用量试验。移取 20.00 mL 该合成铝酸钠标准溶液一次稀释液,选择加入 3.0~15.0 mL 无水乙醇,按实验方法测定溶液中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。结果发现,当无水乙醇用量为 8.0~15.0 mL 时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 测定结果稳定且与理论值相符,实验选择无水乙醇用量为 10.0 mL。

2.4 氨水用量

移取 5.0 mL 乙酸锌溶液于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 30 g/L NaOH 溶液,分别加入氨水 1.0~6.0 mL 试验其对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀的溶解效果。结果表明,当氨水为 4.0~6.0 mL 时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀可被完全溶解。考虑到滴定需要在弱酸性环境中进

行,氨水的加入会改变溶液 pH 值,加入量不宜太大,实验选择氨水用量为 5.0 mL。

2.5 甲醛溶液用量

选择 2.1 节中合成铝酸钠标准溶液进行甲醛溶液的用量试验。移取 25.00 mL 该合成铝酸钠溶液沉淀分离后的滤液,分别加 1.0~9.0 mL 甲醛溶液以考察甲醛溶液用量对 $S_2O_3^{2-}$ 测定的影响,结果发现,当甲醛用量为 5.0~9.0 mL 时, $S_2O_3^{2-}$ 测定结果稳定,且与理论值相符。为了能完全掩蔽溶液中的 SO_3^{2-} ,实验选择甲醛用量为 8.0 mL。

2.6 共存离子的影响

铝酸钠溶液的主要成分有 $Al(OH)_4^-$ 、 Na^+ 、 OH^- ,其他离子有 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_3^{2-} 等^[13],除了 3 种低价硫外,铝酸钠溶液中具有氧化还原能力的离子主要为 Fe^{2+} ,而 Fe^{2+} 和碘单质不发生反应,不影响测定。铝酸钠溶液中共存离子对测定的影响可忽略。

2.7 精密度试验

按实验方法对中国铝业重庆分公司不同生产流程中 3 个铝酸钠溶液样品进行精密度试验,结果见表 1。其中,高压溶出液是由磨细的铝矿石、苛性碱

和石灰组成的原矿浆在高温高压下反应后形成的溶液;粗液为原矿浆在高压溶出后经过稀释、沉降分离除掉赤泥后还未净化的溶液;种分母液为粗液在添加石灰过滤净化后的精液中添加氢氧化铝精种而析出氢氧化铝后形成的溶液。

表 1 精密度试验结果

Table 1 Results of precision test

样品 Sample	成分 Component	测定值 Found/ (g/L)	平均值 Average/ (g/L)	相对标准 偏差 RSD (n=5)/%
高压 溶出液	S^{2-}	0.80,0.81,0.80,0.80,0.81	0.80	0.68
	$S_2O_3^{2-}$	1.24,1.24,1.25,1.25,1.25	1.25	0.44
	SO_3^{2-}	2.26,2.27,2.29,2.28,2.26	2.27	0.57
粗液	S^{2-}	0.55,0.55,0.55,0.54,0.55	0.55	0.82
	$S_2O_3^{2-}$	2.11,2.10,2.10,2.11,2.10	2.10	0.26
	SO_3^{2-}	2.19,2.20,2.20,2.19,2.21	2.20	0.38
种分 母液	S^{2-}	0.153,0.153,0.154,0.152,0.155	0.153	0.73
	$S_2O_3^{2-}$	3.16,3.18,3.15,3.17,3.18	3.17	0.41
	SO_3^{2-}	1.20,1.21,1.21,1.19,1.21	1.21	0.74

2.8 正确度试验

配制 3 个铝酸钠合成溶液,并按实验方法对铝酸钠合成溶液平行测定 3 次,结果见表 2。

表 2 铝酸钠合成溶液中硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根的测定结果(n=3)

Table 2 Determination results of sulfur ion, thiosulfate and sulfite in sodium aluminate synthetic solution

样品 Sample	苛性碱 Na_2O	氧化铝 Al_2O_3	成分 Component	理论值 Theoretical value	测定平均值 Average of found
1#	83.5	129.3	S^{2-}	0.96	0.93
			$S_2O_3^{2-}$	1.12	1.13
			SO_3^{2-}	2.40	2.42
2#	74.5	113.4	S^{2-}	0.32	0.31
			$S_2O_3^{2-}$	2.24	2.22
			SO_3^{2-}	1.60	1.62
3#	268.0	132.9	S^{2-}	0.64	0.63
			$S_2O_3^{2-}$	3.36	3.36
			SO_3^{2-}	0.80	0.82

参考文献:

[1] 郭万里. 氧化铝制取工[M]. 太原:山西人民出版社, 2006:7-13.

[2] 王宝奎,郑桂兵,曾克文. 高硫铝土矿脱硫方法研究[J]. 轻金属, 2011(7):12-14.
WANG Bao-kui, ZHENG Gui-bing, ZENG Ke-wen. Study of eliminating sulfur from high sulfur bauxite[J]. Light Metals, 2011(7):12-14.

[3] 谢巧玲,陈文汨. 铝酸钠溶液中 S^{2-} 对低合金钢腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(12): 3462-3469.

XIE Qiao-ling, CHEN Wen-mi. Effect of S^{2-} on corrosion behavior of low alloy steel in sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(12): 3462-3469.

[4] 陈文汨,刘诗华. 用 MnO_2 脱除工业铝酸钠溶液中 S^{2-} 的研究[J]. 轻金属, 2011(10):20-24.
CHEN Wen-mi, LIU Shi-hua. A study on removal of S^{2-} from industrial sodium aluminate solution with MnO_2 [J]. Light Metals, 2011(10):20-24.

[5] 胡小莲,陈文汨. 采用湿式氧化法脱除铝酸钠溶液中硫的研究[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2011, 42(10): 2911-2916.

- HU Xiao-lian, CHEN Wen-mi. Desulfurization from sodium aluminate solution by wet oxidation[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(10): 2911-2916.
- [6] 王熙慧,于海燕,卢东,等. 硫酸钠对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 材料与冶金学报, 2007, 6(3): 184-187. WANG Xi-hui, YU Hai-yan, LU Dong, et al. Effect of Na_2SO_4 on seed precipitation process of sodium aluminate solution[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007, 6(3): 184-187.
- [7] 何璞睿,车蓉,田忠良,等. 从工业铝酸钠溶液中湿法除硫工艺研究[J]. 湿法冶金, 2001, 20(4): 186-190. HE Pu-wei, CHE Rong, TIAN Zhong-liang, et al. A study on removal of sulfur from industrial sodium aluminate solution by wet process[J]. Hydrometallurgy of China, 2001, 20(4): 186-190.
- [8] 杨淑琴,朱利培. 硫离子、亚硫酸根和硫代硫酸根分析方法的研究[J]. 浙江冶金, 2012(3): 36-37. YANG Shu-qin, ZHU Li-pei. A study on analytical method of S^{2-} , SO_3^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [J]. Zhejiang Metallurgy, 2012 (3): 36-37.
- [9] 陈文汨,胡琴. 铝酸钠溶液中低价硫分析测定方法的研究[J]. 轻金属, 2012(10): 17-20. CHEN Wen-mi, HU Qin. Research on the analysis of low-valence sulphur in sodium aluminate solutionz[J]. Light Metals, 2012(10): 17-20.
- [10] 王孝镛. 硫离子、亚硫酸根和硫代硫酸根的分光光度测定[J]. 烟台师院学报:自然科学版, 1986, 2(2): 18-22. WANG Xiao-rong. Spectrophotometric determination of S^{2-} , SO_3^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [J]. Yantai Normal University Journal: Natural Science, 1986, 2(2): 18-22.
- [11] 俞泽穆,汪尔康. 硫离子、亚硫酸根和硫代硫酸根的导数脉冲极谱法测定[J]. 分析化学, 1984, 12(3): 174-179. YU Ze-mu, WANG Er-kang. Derivative pulse polarographic determination of sulfide, sulfite and thiosulfate [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1984, 12(3): 174-179.
- [12] 朱岩,龚跃,朱利中,等. 离子色谱法同时测定硫的各种形态[J]. 中国环境监测, 1992, 8(1): 1-3. ZHU Yan, GONG Yue, ZHU Li-zhong, et al. Simultaneous determination of various forms of sulfur by ion chromatography[J]. Environmental Monitoring in China, 1992, 8(1): 1-3.
- [13] 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会. 轻金属冶金分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992: 67-69.
- [14] 刘珍. 化验员读本上册[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 259-263.

Determination of sulfur ion, thiosulfate and sulfite in sodium aluminate solution in aluminum oxide production process by indirect iodometry

MA Bing-bing, SU Zhong-hua, MI Hai-peng, WANG Ya-sen, DENG Xiong
(Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 400020, China)

Abstract: Excessive iodine was added into sodium aluminate solution to react with S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and SO_3^{2-} by controlling the different conditions. Then, the excessive iodine was back-titrated using thiosulfate standard solution. Finally, the content of S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and SO_3^{2-} was obtained by subtraction method. Thus, the determination method of S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and SO_3^{2-} in sodium aluminate solution by indirect iodometry was established. KIO_3 did not react with KI under neutral condition, but the reaction occurred under acidic condition to form iodine. According to this characteristic, the iodine standard solution was prepared using reference KIO_3 and excessive KI under neutral condition. During testing, the quantitative iodine could be obtained by adding acid and iodine standard solution into the sample solution, which avoided the concentration changing problem of iodine due to the instability. The proposed method was applied to the determination of sodium aluminate solution (high-pressure stripping liquid, crude liquid, seeded liquor) during different production processes. The relative standard deviation (RSD, $n=5$) for S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and SO_3^{2-} was 0.68%-0.82%, 0.26%-0.44% and 0.38%-0.74%, respectively. The content of S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and SO_3^{2-} in three synthetic standard sodium aluminate solutions was measured by experimental method. The found results were consistent with the theoretical values.

Key words: indirect iodometry; sodium aluminate solution; sulfur ion; thiosulfate; sulfite; back-titration