

HZ-HJ-SZ-0128

水质—酸度的测定—酸碱指示剂滴定法（碱标准溶液滴定法）

地表水中，由于溶入 CO_2 或由于机械、选矿、电镀、农药、印染、化工等行业排放的含酸废水的进入，致使水体的 pH 值降低。由于酸的腐蚀性，破坏了鱼类及其他水生生物和农作物的正常生活及生长条件，造成鱼类及农作物等死亡。因此，酸度是衡量水体变化的一项重要指标。从分析的角度来说，酸度亦是一项综合指标，表示它与强碱定量作用至一定 pH 的能力，只有当它的化学成份为已知时，才能被解释为具体的物质。

1 原理

在水中，由于溶质的解离或水解(无机酸类，硫酸亚铁和硫酸铝等)而产生氢离子，它们与碱标准溶液作用至一定 pH 值所消耗的量，定为酸度。酸度数值的大小，随所用指示剂指示终点 pH 值的不同而异。滴定终点的 pH 值有两种规定，即 8.3 和 3.7。用氢氧化钠溶液滴定到 pH8.3(以酚酞作指示剂)的酸度，称为“酚酞酸度”又称总酸度，它包括强酸和弱酸。用氢氧化钠溶液滴定到 pH3.7(以甲基橙为指示剂)的酸度，称为“甲基橙酸度”，代表一些较强的酸。

2 干扰及消除

2.1 对酸度产生影响的溶解气体(如 CO_2 、 H_2S 、 NH_3)，在取样，保存或滴定时，都可能增加或损失。因此，在打开试样容器后，要迅速滴定到终点，防止干扰气体溶入试液。为了防止 CO_2 等溶解气体损失，在采样后，要避免剧烈摇动，并要尽快分析，否则要在低温下保存。

2.2 含有三价铁和二价铁、锰、铝等可氧化或易水解的离子时，在常温滴定时的反应速率很慢，且生成沉淀，导致终点时，指示剂褪色。遇此情况，应在加热后，进行滴定。

2.3 水样中的游离氯会使甲基橙指示剂褪色，可在滴定前加入少量 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液去除。

2.4 对有色的或浑浊的水样，可用无二氧化碳水稀释后滴定，或选用电位滴定法(pH 表示终点值仍为 8.3 和 3.7)，其操作步骤按所用仪器说明进行。

3 试剂

3.1 无二氧化碳水：将 pH 值不低于 6.0 的蒸馏水，煮沸 15min，加盖冷却至室温。如蒸馏留水 pH 较低，可适当延长煮沸时间。最后水的 pH ≥ 6.0 。

3.2 氢氧化钠标准溶液(0.1mol/L)：称取 60g 氢氧化钠溶于 50mL 水中，转入 150mL 的聚乙烯瓶中，冷却后，用装有碱石灰管的橡皮塞塞紧，静置 24h 以上。吸取上层清液约 7.5mL 置于 1000mL 容量瓶中，用无二氧化碳水稀释至标线，摇匀。按下述方法进行标定。

称取在 105~110℃干燥过的基准试剂级苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)约 0.5g(称准至 0.0001g)置于 250mL 锥形瓶中，加无二氧化碳水 100mL 使之溶解，加入 4 滴酚酞指示剂，用待标定的氢氧化钠标准溶液滴定至浅红色为终点。同时用无二氧化碳水做空白滴定，按下式进行计算。

$$\text{氢氧化钠标准溶液浓度 } c(\text{mol/L}) = (m \times 1000) / [(V_I - V_0) \times 204.23]$$

式中： m ——称取苯二甲酸氢钾的质量(g)；

V_0 ——滴定空白时，所耗氢氧化钠标准溶液体积(mL)；

V_I ——滴定苯二甲酸氢钾时，所耗氢氧化钠标准溶液的体积(mL)；

204.23——苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)摩尔质量(g/mol)。

3.3 酚酞指示剂：称取 0.5g 酚酞，溶于 50mL 95%乙醇中，用水稀释至 100mL。

3.4 甲基橙指示剂：称取 0.05g 甲基橙，溶于 100mL 水中。

3.5 硫代硫酸钠标准溶液，($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1mol/L)：2.5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水，用无二氧化碳水稀释至 100mL。

4 仪器

4.1 25mL 或 50mL 碱式滴定管。

4.2 250mL 锥形瓶。

5 操作步骤

5.1 取适量水样置于 250mL 锥形瓶中，用无二氧化碳水稀释至 100mL，瓶下放一白瓷板，向锥形瓶中加入 2 滴甲基橙指示剂，用上述氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由橙红色变为桔黄色为终点，记录氢氧化钠标准溶液用量(V_1)。

5.2 另取一份水样于 250mL 锥形瓶中，用无二氧化碳水稀释至 100mL，加入 4 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液刚变为浅红色为终点，记录用量(V_2)。

如水样中含硫酸铁、硫酸铝时，加酚酞后，加热煮沸 2min，趁热滴至红色。

6 结果计算

甲基橙酸度(CaCO_3 , mg/L) = $c \times V_1 \times 50 \times 1000 / V$

酚酞酸度(总酸度 CaCO_3 , mg/L) = $c \times V_2 \times 50 \times 1000 / V$

式中： c ——标准氢氧化钠溶液浓度(mol/L)；

V_1 ——用甲基橙作滴定指示剂时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积(mL)；

V_2 ——用酚酞作滴定指示剂时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积(mL)；

V ——水样体积(mL)；

50——碳酸钙($1/2\text{CaCO}_3$)摩尔质量(g/mol)。

注意事项：

- (1) 水样取用体积，参考滴定时所耗氢氧化钠标准溶液用量，在 10~25mL 之间为宜。
- (2) 采集的样品用聚乙烯瓶或硅硼玻璃瓶贮存。并要使水样充满不留空间，盖紧瓶盖。若为废水样品，接触空气易引起微生物活动，容易减少或增加二氧化碳及其他气体，最好在一天之内分析完毕。对生物活动明显的水样，应在 6h 内分析完。

7 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 230~232，中国环境科学出版社，北京，1997。