

HZ-HJ-SZ-0131

水质—碱度(总碱度、重碳酸盐和碳酸盐)的测定—电位确定法

1 范围

本方法适用于饮用水、地表水、含盐水及生活污水和工业废水碱度的测定。

脂肪酸盐、油状物质、悬浮固体或沉淀物能覆盖子玻璃电极表面致使响应迟缓。但由于这些物质可能参与酸碱反应,因此不能用过滤的方法除去。为消除其干扰,可采用减慢滴定剂加入速度或延长滴定间歇时间,并充分搅拌至反应达到平衡后再增加滴定剂的办法。搅拌应采用磁力搅拌器或机械法,不能通气搅拌。

2 原理

测定水样的碱度,用玻璃电极为指示电极,甘汞电极为参比电极,用酸标准溶液滴定,其终点通过 pH 计或电位滴定仪指示。

以 $\text{pH}=8.3$ 表示水样中氢氧化物被中和及碳酸盐转为重碳酸盐时的终点,与酚酞指示剂刚刚褪色时的 pH 值相当。以 $\text{pH}=4.4\sim 4.5$ 表示水中重碳酸盐(包括原有重碳酸盐和由碳酸盐转成的重碳酸盐)被中和的终点,与甲基橙刚刚变为桔红色的 pH 值相当。对于工业废水或含复杂组分的水,可以 $\text{pH}=3.7$ 指示总酸度的滴定终点。

电位滴定法可以绘制成滴定时 pH 值对酸标准滴定液用量的滴定曲线,然后计算出相应组分的含量或直接滴定到指定的终点。

3 试剂

3.1 无二氧化碳水。用于制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水,临用前煮沸 15min,冷却至室温。pH 值应大于 6.0,电导率小于 $2\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。

3.2 碳酸钠标准溶液 ($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$) 浓度: 0.0500mol/L 。碳酸钠标准溶液 ($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0250\text{mol/L}$)。称取 2.6498g (于 250°C 烘干 4h)的无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于少量无二氧化碳水中,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮于聚乙烯瓶中,保存时间不要超过一周。

3.3 盐酸标准溶液(HCl)浓度: 0.05mol/L 。盐酸标准溶液可按下述方法进行标定:按使用说明书准备好仪器和电极,电极用 pH 标准缓冲溶液进行校准。用分度吸管吸取 4.1mL 浓盐酸($\rho = 1.17\text{g/mL}$),并用蒸馏水稀释至 1000mL ,此溶液浓度为 0.05mol/L 。按下法标定其准确浓度:

用无分度吸管吸取 25.00mL 碳酸钠标准液置于 200mL 高型烧杯中,加入 75mL 无二氧化碳水,将烧杯放在电磁搅拌器上,插入电极连续搅拌,用盐酸标准溶液滴定。当滴定至 pH 值 $4.4\sim 4.5$ 时,记录所耗盐酸标准溶液用量,并按下式计算其浓度:

$$c=25.00 \times 0.0500 / V$$

式中 c ——盐酸标准溶液浓度(mol/L);

V ——盐酸标准溶液用量(mL)。

4 仪器

4.1 pH 计、电位滴定仪或离子活度计,能读至 0.05pH ,最好有自动温度补偿装置。

4.2 玻璃电极。

4.3 甘汞电极。

4.4 磁力搅拌器。

4.5 滴定管: 50mL , 25mL 及 10mL 。

4.6 高型烧杯: 100mL , 200mL 及 250mL 。

5 操作步骤

5.1 分取 100mL 水样置于 200mL 高型烧杯中,用盐酸标准溶液滴定,滴定方法同盐酸标准溶液的标定。当滴定到 $\text{pH}=8.3$ 时,到达第一个终点,即酚酞指示的终点,记录盐酸标准溶

液消耗量。

5.2 继续用盐酸标准溶液滴定至 pH 值达 4.4~4.5 时, 到达第二个终点, 即甲基橙指示的终点, 记录盐酸标准溶液用量。

6 结果计算

参见 HZ-HJ-SZ-0130, 水质—碱度(总碱度、重碳酸盐和碳酸盐)的测定—酸碱指示剂滴定法, 第 7 条。

7 精密度与准确度

五个实验室对人工配制的统一标样进行方法验证的结果, 在 H_2CO_3 含量为 43.50mg/L 时, 总碱度的室内相对标准偏差为 1.0%; 室间相对标准偏差为 1.29%; 相对误差为 0.93%; 加标回收率为 $100.5 \pm 9.75\%$ 。

根据 15 个地表水水样的测定, 在浓度范围 28~139mg/L 时 (CaO), 相对标准偏差为 0~0.78%; 加标回收率 97.4~100.3%。

注意事项:

(1) 对于低碱度的水样, 可改用 0.02mol/L 盐酸标准溶液滴定, 并用 10mL 微量滴定管以提高测定精度。对于高碱度的水样, 当 0.05mol/L 标准溶液用量超过 25mL 时, 可改用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定。

(2) 对于复杂水样, 可制成盐酸标准液滴定增量对 pH 值的滴定曲线。有时可能在曲线上看不出明显的突跃点, 这可能是由于盐类水解反应较慢, 不易达到电极反应平衡所致, 不同组分的反应速度各异, 为此, 应放慢滴定速度, 采用较长的时间间隔, 以便达到平衡时使突跃点明显可辨。

8 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. 238~239, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。