

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

水的碱度是指水中所含能与强酸定量作用的物质总量。

水中碱度的来源是多种多样的。地表水的碱度，基本上是碳酸盐、重碳酸盐及氢氧化物含量的函数，所以总碱度被当作这些成分浓度的总和。当水中含有硼酸盐、磷酸盐或硅酸盐等时，则总碱度的测定值也包含它们所起的作用。废水及其他复杂体系的水体中，还含有有机碱类、金属水解性盐类等，均为碱度组成部分。在这些情况下，碱度就成为一种水的综合性特征指标，代表能被强酸滴定的物质的总和。

碱度的测定值因使用的终点 pH 值不同而有很大的差异，只有当试样中的化学组成已知时，才能解释为具体的物质。对于天然水和未污染的地表水，可直接用酸滴定至 pH8.3 时消耗的量，为酚酞碱度。以酸滴定至 pH 为 4.4~4.5 时消耗的量，为甲基橙碱度。通过计算可求出相应的碳酸盐、重碳酸盐和氢氧根离子的含量；对于废水、污水，则由于组分复杂，这种计算无实际意义，往往需要根据水中物质的组分确定其与酸作用达终点时的 pH 值。然后，用酸滴定以便获得分析者感兴趣的参数，并作出解释。

碱度指标常用于评价水体的缓冲能力及金属在其中的溶解性和毒性，是对水和废水处理过程的控制的判断性指标。若碱度是由过量的碱金属盐类所形成，则碱度又是确定这种水是否适宜于灌溉的重要依据。

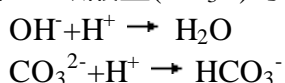
用标准酸滴定水中碱度是各种方法的基础。有两种常用的方法，即酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。电位滴定法根据电位滴定曲线在终点时的突跃，确定特定 pH 值下的碱度，它不受水样浊度、色度的影响，适用范围较广。用指示剂判断滴定终点的方法简便快速、适用于控制性试验及例行分析。二法均可根据条件和需要选用。

样品采集后应在 4℃ 保存，分析前不应打开瓶塞，不能过滤、稀释或浓缩。样品应于采集后的当天进行分析，特别是当样品中含有可水解盐类或含有可氧化态阳离子时，应及时分析。

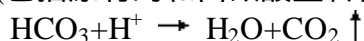
1 原理

水样用标准酸溶液滴定至规定的 pH 值，其终点可由加入的酸碱指示剂在该 pH 值时颜色的变化来判断。

当滴定至酚酞指示剂由红色变为无色时，溶液 pH 值即为 8.3，指示水中氢氧根离子(OH⁻)已被中和，碳酸盐(CO₃²⁻)均被转为重碳酸盐(HCO₃⁻)，反应如下：



当滴定至甲基橙指示剂由桔黄色变成桔红色时，溶液的 pH 值为 4.4~4.5，指示水中的重碳酸盐(包括原有的和由碳酸盐转化成的)已被中和，反应如下：



根据上述两个终点到达时所消耗的盐酸标准滴定溶液的量，可以计算出水中碳酸盐、重碳酸盐及总碱度。

上述计算方法不适用于污水及复杂体系中碳酸盐和重碳酸盐的计算。

2 干扰及消除

水样浑浊、有色均干扰测定，遇此情况，可用电位滴定法测定。能使指示剂褪色的氧化还原性物质也干扰测定。例如水样中余氯可破坏指示剂(含余氯时，可加入 1~2 滴 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液消除)。

3 方法的适用范围

此法适用于不含有上述干扰的物质水样。

4 试剂

4.1 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 $2\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。

4.2 酚酞指示液：称取 1g 酚酞溶于 100mL 95%乙醇中，用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。

4.3 甲基橙指示剂。称取 0.1g 甲基橙溶于 100mL 蒸馏水中。

4.4 碳酸钠标准溶液($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.0250\text{mol/L}$)。称取 1.3249g(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。

4.5 盐酸标准溶液(0.0250mol/L)。用分度吸管吸取 2.1mL 浓盐酸($\rho=1.19\text{g/mL}$)，并用蒸馏水稀释至 1000mL，此溶液浓度 $\approx 0.025\text{mol/L}$ 。其准确浓度按下法标定：

用无分度吸管吸取 25.00mL 碳酸钠标准溶液于 250mL 锥形瓶中，加无二氧化碳水稀释至约 100mL，加入 3 滴甲基橙指示液，用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色，记录盐酸标准溶液用量。按下式计算其准确浓度：

$$c = 25.00 \times 0.0250 / V$$

式中， c ——盐酸标准溶液浓度(mol/L)；

V ——盐酸标准溶液用量(mL)。

5 仪器

5.1 酸式滴定管，25mL。

5.2 锥形瓶，250mL。

6 操作步骤

6.1 分取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中，加入 4 滴酚酞指示液，摇匀。当溶液呈红色时，用盐酸标准溶液滴定至刚刚褪至无色，记录盐酸标准溶液用量。若加酚酞指示剂后溶液无色，则不需用盐酸标准溶液滴定，并接着进行下项操作。

6.2 向上述锥形瓶中加入 3 滴甲基橙指示液，摇匀。继续用盐酸标准溶液滴定至溶液由桔黄色刚刚变为桔红色为止。记录盐酸标准溶液用量。

7 结果计算

对于多数天然水样，碱性化合物在水中所产生的碱度，有五种情形。为说明方便，令以酚酞作指示剂时，滴定至颜色变化。所消耗盐酸标准溶液的量为 P mL，以甲基橙作指示剂时盐酸标准溶液用量为 M mL，则盐酸标准溶液总消耗量为 $T = M + P$ 。

第一种情形， $P = T$ 或 $M = 0$ 时：

P 代表全部氢氧化物及碳酸盐的一半，由于 $M = 0$ 表示不含有碳酸盐，亦不含重碳酸盐。因此， $P = T = \text{氢氧化物}$ 。

第二种情形， $P > \frac{1}{2} T$ 时：

说明 $M > 0$ ，有碳酸盐存在，且碳酸盐 $= 2M = 2(T - P)$ 。而且由于 $P > M$ ，说明尚有氢氧化物存在，氢氧化物 $= T - 2(T - P) = 2P - T$ 。

第三种情形， $P = \frac{1}{2} T$ ，即 $P = M$ 时：

M 代表碳酸盐的一半，说明水中仅有碳酸盐。碳酸盐 $= 2P = 2M = T$ 。

第四种情形， $P < \frac{1}{2} T$ 时：

此时， $M > P$ ，因此 M 除代表由碳酸盐生成的重碳酸盐外，尚有水中原有的重碳酸盐。碳酸盐 $= 2P$ ，重碳酸盐 $= T - 2P$ 。

第五种情形， $P = 0$ 时：

此时，水中只有重碳酸盐存在。重碳酸盐 $= T = M$ 。

以上五种情形的碱度，示于表 1 中。

表 6-1 碱度的组成

滴定的结果	氢氧化物 (OH^-)	碳酸盐 (CO_3^{2-})	重碳酸盐 (HCO_3^-)
$P=T$	P	0	0
$P>1/2T$	$2P-T$	$2P-T$	0
$P=1/2T$	0	$2P$	0
$P<1/2T$	0	$2P$	$T-2P$
$P=0$	0	0	T

按下述公式计算各种情况下总碱度、碳酸盐、重碳酸盐的含量。

(1) 总碱度(以 CaO 计, mg/L) = $c(P+M) \times 28.04 \times 1000 / V$

总碱度(以 CaCO_3 计, mg/L) = $c(P+M) \times 50.05 \times 1000 / V$

式中, c ——盐酸标准溶液浓度(mol/L);

28.04——氧化钙 ($1/2\text{CaO}$) 摩尔质量 (g/mol);

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

(2) 当 $P=T$ 时, $M=0$

碳酸盐 (CO_3^{2-}) = 0

重碳酸盐(HCO_3^-) = 0

(3) 当 $P>\frac{1}{2}T$ 时:

碳酸盐碱度 (以 CaO 计, mg/L) = $c(T-P) \times 28.04 \times 1000 / V$

碳酸盐碱度 (以 CaCO_3 计, mg/L) = $c(T-P) \times 50.05 \times 1000 / V$

碳酸盐碱度 ($1/2\text{CO}_3^{2-}$, mol/L) = $c(T-P) \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度 (HCO_3^-) = 0

(4) 当 $P=\frac{1}{2}T$ 时, $P=M$

碳酸盐碱度 (以 CaO 计, mg/L) = $c \cdot P \times 28.04 \times 1000 / V$

碳酸盐碱度 (以 CaCO_3 计, mg/L) = $c \cdot P \times 50.05 \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度 ($1/2\text{CO}_3^{2-}$, mol/L) = $c \cdot P \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度 (HCO_3^-) = 0

(5) 当 $P<\frac{1}{2}T$ 时:

碳酸盐碱度(以 CaO 计, mg/L) = $c \cdot P \times 28.04 \times 1000 / V$

碳酸盐碱度(以 CaCO_3 计, mg/L) = $c \cdot P \times 50.05 \times 1000 / V$

碳酸盐碱度($1/2\text{CO}_3^{2-}$, mol/L) = $c \cdot P \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度(以 CaO 计, mg/L) = $c(T-2P) \times 28.04 \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度(以 CaCO_3 计, mg/L) = $c(T-2P) \times 50.05 \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度(HCO_3^- , mol/L) = $c(T-2P) \times 1000 / V$

(6) 当 $P=0$ 时:

碳酸盐 (CO_3^{2-}) = 0

重碳酸盐碱度(以 CaO 计, mg/L) = $c \cdot M \times 28.04 \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度(以 CaCO_3 计, mg/L) = $c \cdot M \times 50.05 \times 1000 / V$

重碳酸盐碱度(HCO_3^- , mol/L) = $c \cdot M \times 1000 / V$

8 精密度和准确度

五个实验室对人工配制的统一标准进行方法验证的结果如下: 在 HCO_3^- 含量为 43.50mg/L

时，总碱度的室内相对标准偏差为 0.71%；室间相对标准偏差为 1.46%；相对误差为 0.75%；加标回收率为 $99.6 \pm 7.5\%$ 。

取 15 个地表水水样进行测定，浓度范围在 14.0~88.50mg/L 时，相对标准偏差为 0.1~1.4%，加标回收率为 96.0~102%。

注意事项：

（1）若水样中含有游离二氧化碳，则不存在碳酸盐，可直接以甲基橙作指示剂进行滴定。

（2）当水样中总碱度小于 20mg/L 时，可改用 0.01mol/L 盐酸标准溶液滴定，或改用 10mL 容量的微量滴定管，以提高测定精度。

9 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. 234~238，中国环境科学出版社，北京，1997。