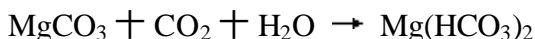
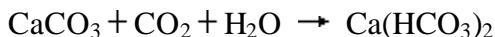


HZ-HJ-SZ-0134

水质—侵蚀性二氧化碳的测定—甲基橙指示剂滴定法

天然水中含有的游离二氧化碳，可与岩石中的碳酸盐建立下列的平衡关系



如果水中游离的二氧化碳的含量大于上式的平衡，就会溶解碳酸盐，使平衡向右移动。这部分能与碳酸盐起反应的二氧化碳，称为侵蚀性二氧化碳。

侵蚀性二氧化碳对土工建筑物具有侵蚀破坏作用，当侵蚀性二氧化碳与氧共存时，对金属(铁)具有强烈侵蚀作用。因此，对水体进行侵蚀性二氧化碳的测定，有着重要的实用意义。

有两种常用的方法，即酸滴定法和电位滴定法。电位滴定法不受余氯的干扰，不受水样浊度、色度的影响，通用性较广。用酸滴定法简便快速，适用于现场测定。如水样的各种碱度和游离二氧化碳已经测定，则可使用计算法。计算法简单快速，但不适用于较复杂的废水。

用虹吸法采样。吸管插入采样瓶底，取满瓶水样，妥善保存，避免与空气接触。同时在现场另采集一份水样，加入碳酸钙(CaCO_3)粉末。

1 范围

酸滴定法(甲基橙指示剂滴定法)适用于一般地面水和地下水。水样中的色度、浊度过高干扰测定，可改用电位滴定法测定。如水样中有余氯存在并破坏指示剂时，加入 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液 1~2 滴，以消除干扰。

2 原理

水中侵蚀性二氧化碳能与碳酸钙(CaCO_3)作用，析出相当量的碳酸氢根离子，其反应如下：



由此，可在水样中加入碳酸钙(CaCO_3)粉末放置 5 天，待水样中侵蚀性二氧化碳完全与其作用之后，以甲基橙为指示剂，用盐酸标准溶液滴定，其反应如下：



根据滴定到达终点时，盐酸标准滴定液的消耗量，减去采样当天用同一盐酸标准溶液滴定(未加碳酸钙粉末)的消耗量，即可求出水样中侵蚀性二氧化碳的含量。

3 试剂

如无说明，本方法所用水均为无二氧化碳水。

3.1 碳酸钙(CaCO_3)粉末：化学纯。

3.2 甲基橙指示剂(1g/L)：称取甲基橙 0.1g 溶于 100mL 水中。

3.3 盐酸标准溶液($\approx 0.1\text{mol/L}$)：量取 9mL 分析纯浓盐酸($\rho = 1.19\text{g/mL}$)，注入 1000mL 容量瓶内，用水稀释至刻度。此溶液约为 0.1mol/L。用下述方法进行标定。

准确称取三份在 180℃烘干 2h 的基准试剂无水碳酸钠(Na_2CO_3)，每份约 0.1~0.15g(称准至 0.0001g)。分别置于 250mL 锥形瓶中，加入 100mL 水，加 3 滴 0.1% 甲基橙指示剂，用盐酸标准溶液滴至溶液出现淡桔红色为止，记录其用量。

标定同时作一空白滴定，并在滴定碳酸钠时所消耗的盐酸用量中扣除。

按下式计算盐酸标准溶液的浓度：

$$c = W \times 1000 / (V \times 52.995)$$

式中， c ——盐酸标准溶液浓度(mol/L)；

V ——盐酸标准溶液用量(mL)；

W ——无水碳酸钠的重量(g)；

52.995——无水碳酸钠($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$)摩尔质量(g/mol)。

3.4 盐酸标准滴定液($\approx 0.025\text{mol/L}$)：将 0.1mol/L 盐酸标准溶液稀释 4 倍即得。

4 仪器

4.1 25mL 酸式滴定管。

4.2 500mL 具塞水样瓶(玻璃或聚乙烯塑料瓶)。

4.3 250mL 锥形瓶。

5 操作步骤

5.1 在取样的当天吸取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中, 加入 0.1% 甲基橙指示剂 3 滴用盐酸标准溶液滴至溶液由桔黄色变为淡桔红色为止, 记录其用量(V_1)。

5.2 用虹吸法采样于 500mL 具塞水样瓶中(吸管插入采样瓶底, 直至瓶口溢流为止, 加入碳酸钙粉末约 3g, 小心盖紧瓶盖, 勿使瓶中产生气泡。此步操作应在采样现场进行。

5.3 将加入碳酸钙粉末的水样放置 5 天, 每天振荡水样 2~3 次。

5.4 5 天后, 经过上述加碳酸钙粉末处理后的水样, 用慢速滤纸过滤, 弃去最初几十毫升滤液。然后吸取 100mL 滤液于 250mL 锥形瓶中, 加入 0.1% 甲基橙指示剂 3 滴, 用盐酸标准溶液, 滴定至溶液由桔黄色变为淡桔红色为止, 记录其用量(V_2)。

5 结果计算

$$\text{侵蚀性二氧化碳}(\text{CO}_2, \text{mg/L}) = c(V_2 - V_1) \times 22 \times 1000 / V$$

式中, c ——盐酸标准滴定液浓度(mol/L);

V_1 ——当天(未加碳酸钙粉末时)滴定时所消耗的盐酸标准滴定液用量(mL);

V_2 ——五天后(加过碳酸钙粉末)滴定时所消耗的盐酸标准滴定液用量(mL);

V ——水样体积(mL);

22——侵蚀性二氧化碳($1/2\text{CO}_2$)的摩尔质量(g/mol)。

6 精密度和准确度

本方法用于河水(黄河、安徽省区河水、福建省区河水)、自来水、水库水、湖水、矿泉水、瓶装矿泉水等 17 种水样的分析, 测得其浓度范围: 含侵蚀性 CO_2 0~86.68mg/L, 室内标准偏差 0~0.923; 变异系数 0~15.09%。

注意事项:

(1) 若水样总碱度小于 0.2mmol/L 时, 应使用 10mL 微量滴定管滴定。

(2) 当测定结果中 $V_2 = V_1$ 或 $V_2 < V_1$ 则说明水中不含侵蚀性二氧化碳。

(3) 应在打开水样瓶后立即进行滴定, 滴定时避免强烈的摇动, 以防止气体溶入。

(4) 含有机物较高的水体在放置 5d 中, 易被微生物分解, 与溶解氧作用生成二氧化碳, 使结果偏高。此时可采取降低温度, 振荡 6h 的方法来消除影响。

(5) 过滤水样时要特别小心, 勿使碳酸钙粉末漏入滤液中。

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. 243~245, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。