

**HZ-HJ-SZ-0067**

**水质—阴离子洗涤剂的测定—电位测定法**

**1 范围**

本方法规定了测定污染水体中阴离子洗涤剂的电位测定法。

本方法采用直接链烷基苯磺酸钠(以下简称 LAS)作标准物,其烷基碳链的平均数为 12,平均分子量为 344.4。

本方法适用于测定污染水体中的阴离子洗涤剂。当滴定剂十六烷基溴化吡啶(以下简称 CPB)的滴定度为 0.12mg/L 时,其测定下限为 5mg/L,其测定上限为 24mg/L,水样适当稀释,测定上限可以扩大。

试样中存在的,能与 LAS 生成比离子缔合物 CPB、LAS 更稳定的离子缔合物的阳离子干扰测定,产生负误差;能与 CPB 生成比 LAS 更稳定的离子缔合物的阴离子干扰测定,产生正误差。

在 PVC—AD 电极的能斯特响应区( $3 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ mol/L LAS)内,一些无机和有机离子产生 1%干扰的允许量见表 1。

表 1

干扰物	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup>	对甲基苯磺酸根	氨基磺酸铵	苯酚	苯胺
干扰物浓度 LAS 浓度	278	182	167	128	104	63	40	263	83	20	14

**2 原理**

以 PVC—AD 电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,组成工作电池;以 CPB 为滴定剂对污染水体中阴离子洗涤剂进行电位滴定。在工作电极的能斯特响应区内,电池电势与阴离子洗涤剂浓度有如下关系:

$$E = E_0 - K \lg a_{\text{阴}}$$

式中:  $E$ —电池电势, mV;

$E_0$ —其值与所用参比电极,接界电位,膜的内表面膜电位等有关;

$K$ —能斯特方程的斜率,即电极的级差;

$a_{\text{阴}}$ —阴离子洗涤剂离子的活度。

当温度一定时,电极的  $E_0$  和  $K$  是常数。

滴定反应:



随着 CPB 的滴入,水样中的 LAS 浓度不断下降,相应地电池电势也将随之升高。在等当点附近,溶液中(LAS<sup>-</sup>)将有一个突变,电池电势也将发生突变。用二阶微分法求出滴定终点,由终点所对应的 CPB 消耗量(毫升数)求得样品中阴离子洗涤剂的质量。

**3 试剂**

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准分析纯试剂,去离子水或同等纯度的水。

3.1 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):  $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 次氯酸钠碱溶液(安替福民): C.P.,有效氯含量不小于 8.5%。

3.3 硫酸溶液: (1+4)。

3.4 氢氧化钠溶液: 80g/L。称 4g 氢氧化钠(NaOH)溶于 50mL 水中,摇匀。

3.5 次氯酸钠溶液: 有效氯为 10g/L。稀释次氯酸钠碱溶液(3.2)制得。4℃左右保存,保存期

半月。

3.6 LAS 标准储备液：用碱量法准确称取 LAS 标准品(220~250mg)，称准至 0.0001g，溶于新煮沸放冷的水中，在 250mL 容量瓶中定容，4℃左右保存。

3.7 LAS 标准工作溶液：吸取 10.00mL 储备液(3.6)于 100mL 容量瓶中，用新煮沸放冷的水定容，然后取此液 10.00mL 于 100mL 容量瓶，稀释至标线。该液应在使用当天配制，供标定 CPB 用。

3.8 PVC—AD 电极活化液：量取 50mL 储备液(3.6) 于 100mL 容量瓶中，用新煮沸放冷的水定容，4℃左右保存。

3.9 PVC—AD 电极内充液：在 20mL 储备液(3.6)中，加入 3mg 氯化钠，溶解后转入 50mL 容量瓶中定容，4℃左右保存。

3.10 CPB 标准滴定溶液：称取 140mg 左右 CPB，溶于新煮沸放冷的水中，并在 1000mL 容量瓶中定容，其滴定度约为 0.12mg/mL，用 LAS 标准工作溶液(3.7)进行标定。标定时，取标准工作溶液 10.00mL，用所配 CPB 溶液进行电位滴定。

#### 4 仪器

一般实验室仪器和

4.1 数字式离子计(或酸度计)：精度为 $\pm 1\text{mV}$ 。

4.2 PVC—AD 电极：级差 50mV 以上。

4.3 饱和甘汞电极。

4.4 微量滴定管，2mL。

4.5 微孔可拆卸式过滤器：M50 型。

4.6 混合纤维滤膜，0.45 $\mu\text{m}$ 。

4.7 pH 精密试纸 (0.5~5.0)。

注：玻璃器皿需用铬酸洗液清洗。

#### 5 采样及样品

采集和保存样品应使用清洁玻璃瓶。水样采集后用硫酸溶液(3.3)酸化至 pH=4，并视样品的清洁度决定是否需要过滤。滤器可用慢速定量滤纸或 0.45 $\mu\text{m}$  滤膜(4.6)。试样应尽快分析，若需保存，应将其 pH 调至 $\leq 2$ ，于 4℃冷藏，可保存三天。

#### 6 操作步骤

##### 6.1 试料

试样 LAS 含量  $>10\text{mg/L}$  时，取样体积为 10.00mL； $<10\text{mg/L}$  时，取样体积为 20.00mL。试料分别置于 50mL 烧杯内。

##### 6.2 预处理

6.2.1 无色废水试料：调试料(6.1)pH 值至 4，待测。

4.2.2 有色废水试料：每 10mL 有色废水试料(6.1)中，加 1 滴次氯酸钠溶液(3.5)，测其 pH 值，用硫酸溶液(3.3)调 pH 值至 2，混匀，在电炉上加热至冒气(70℃)。冷却至室温，用氢氧化钠溶液(3.4)调至 pH=4，待测。

##### 6.3 电位滴定

###### 6.3.1 电极和仪器的准备

PVC—AD 电极需在活化液(3.8)中浸泡半小时，若长时间不用，则要浸泡过夜。离子计或酸度计需预热半小时。将活化好的电极和甘汞电极插入放有搅拌子的水杯中清洗，边搅拌边记电势。需用水多次清洗，直到两次清洗的电池电势相差为 $\pm 1\text{mV}$ ，说明电极已清洗完毕。此时的电池电势记为  $E_{\text{水}}$ 。

###### 6.3.2 滴定

在试样杯内，放入搅拌子，将 PVC—AD 电极和甘汞电极插入水样中，边搅拌边滴定，每加入一定体积的 CPB (3.10)，记录相应的电池电势。由于滴定终点时电池的电势一般与  $E_{\text{水}}$  相近，因此可用  $E_{\text{水}}$  估计终点。滴定开始时，加入体积可多些，终点附近应尽可能(以单位

体积增量的电势变化 $\Delta E/\Delta V$  变化明显为标准)少些,一般每次加 0.1mL。且应在电势变化 $\leq 1\text{mV/min}$  时读取电势。终点时 $\Delta E/\Delta V$  最大,用二阶微分法确定。滴定完毕后,电极需用水多次清洗至电势稳定。若当天不再使用,将电极从水中取出,戴好电极帽。

注:电极的使用需符合电极产品说明书的有关规定。

7 结果计算

7.1 阴离子洗涤剂的含量,以 LAS (mg/L) 计,由下式给出:

$$\frac{V_2 \times c \times 0.3444}{V_1} \times 10^{-6}$$

式中:  $c$ —CPB 标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V_1$ —试料体积, mL;

$V_2$ —CPB 标准滴定溶液(3.10)的体积, mL;

0.3444—与 1.00mLCPB 标准滴定溶液 [ $c(\text{CPB})=1.000\text{mol/L}$ ] 相当的以克表示的 LAS 的质量。

8 精密度和准确度

六个实验室协作试验测定含 LAS 5.00 和 25.00 mg/L 的统一分发标准溶液的分析结果见表 2。

表 2

样品浓度 mg/L	重复性 相对标准偏差, %	再现性 相对标准偏差, %	相对误差 %
5.00	1.5	3.2	-0.4
25.00	0.5	1.6	-3.4

9 参考文献

GB 13199-1991。