

HZ-HJ-SZ-0132

水质—游离二氧化碳的测定—酚酞指示剂滴定法

二氧化碳(CO₂)在水中主要以溶解气体分子的形式存在,但也有很少一部分与水作用成碳酸,通常将二者的总和称为游离二氧化碳。地表水中的二氧化碳主要来源是水和底质中有机物的分解,以及水生物的呼吸作用,亦可从空气中吸收。因此其含量的测定,可按指示出水体遭受有机物污染的程度。

地表水中游离二氧化碳的含量一般小于 10mg/L,当含量超过 40mg/L 时,表明水体污染已影响到鱼类的生长。

一般地下水中的含量多为 15~40mg/L,某些矿泉水中含量较高。

有两种常用的方法,即酚酞指示剂滴定法和电位滴定法。电位滴定法不受水样浊度、色度的影响,适用性较广。用酚酞指示剂滴定法简便快速,适用于现场试验、控制和例行检验工作。此外,还有图解法。

应尽量避免水样与空气接触。用虹吸法采样,样品测定尽可能在采样现场进行,特别当样品中含有可水解盐类或含有可氧化态阳离子时,应即时分析。如果现场测定困难,则应取满瓶水样,并在低于取样时的温度下妥善保存,分析前不应打开瓶塞,不能过滤、稀释或浓缩,并尽快地测定。

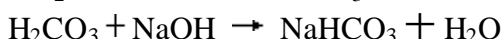
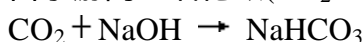
1 范围

酚酞指示剂滴定法适用于一般地面水,不适用于含有酸性工矿废水和酸再生阳离子交换器的出水。

水样混浊、有色均干扰测定,可改用电位滴定法测定。如水样的矿化度高于 1000mg/L,亚铁离子或铝离子含量超过 10mg/L 时,会对测定产生干扰,可于滴定前加入 1mL50%(m/V)酒石酸钾钠溶液,以消除干扰。铬、铜、胺类、氨、硼酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硫化物和无机酸类及强酸弱碱盐类均会影响测定。

2 原理

由于游离二氧化碳(CO₂ + H₂CO₃)能定量的与氢氧化钠发生如下反应:



当其到达终点时,溶液的 pH 值约为 8.3,故可选用酚酞作指示剂。根据氢氧化钠的标准溶液消耗量,可计算出游离二氧化碳的含量。

3 试剂

3.1 无二氧化碳水

用于制备标准溶液及稀释用水。用蒸馏水或去离子水,临用前煮沸 15min,冷却至室温。pH 值应大于 6.0,电导率小于 2 μ S/cm。

3.2 酚酞指示剂(10g/L)。

称取 1g 酚酞,溶于 100mL 95%的乙醇中,然后用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。

3.3 终点标准比色液。

终点标准比色液,即指 0.1mol/L 的碳酸氢钠溶液。称取碳酸氢钠(NaHCO₃)8.401g 于少量水中,移入 1000mL 容量瓶内,稀释至标线。使用时可吸取 10mL 上述溶液,加入酚酞指示剂 4 滴,摇匀,作为滴定时比较终点颜色用。

3.4 中性酒石酸钾钠溶液

称取酒石酸钾钠(KNaC₄H₄O₆)50g,溶于 100mL 水中,加入酚酞指示剂 3 滴,用 0.1mol/L 盐酸溶液滴至溶液红色刚刚消失为止。

3.5 氢氧化钠标准溶液

称取 60g 氢氧化钠, 溶于 50mL 水中, 冷却后移入聚乙烯细口瓶中, 盖紧瓶盖静置 4d 以, 而后吸取上层澄清溶液 1.4mL, 用水稀释至 1000mL, 此溶液约为 0.01mol/L。其精确浓度可用邻苯二甲酸氢钾标定, 标定方法如下:

取基准试剂级邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘至恒重。精确称取三份, 每份约 0.1g(称准至 0.0001g), 分别置于 250mL 锥形瓶中, 加入 100mL 水, 稍加温使之溶解。然后加入 4 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定至淡红色不褪为止。记下氢氧化钠标准溶液的用量(mL), 并按下式计算其浓度:

$$c = G \times 1000 / (V \times 204.22)$$

式中, c ——氢氧化钠标准溶液浓度(mol/L);

V ——滴定时氢氧化钠标准溶液用量(mL);

G ——邻苯二甲酸氢钾重量(g);

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

4 仪器

4.1 碱式滴定管: 25mL, 滴定管需按图 1 进行装置。

4.2 无分度吸管: 100mL, 为了在量取水样时不致于损失游离二氧化碳, 可将量取水样吸管的下端与插入水样瓶中的虹及管相连接(见图 2)。量取水样时, 先自吸管上端吸气。待水样灌满吸管, 且从上端溢出约 100mL 时, 取下吸管, 并同时用手指按住吸管上端, 待吸管中水样到达刻度处, 立刻将水注入锥形瓶中。

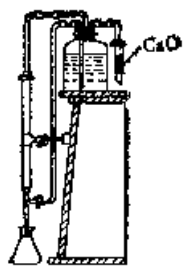


图 1 隔绝 CO_2 的滴定管装置

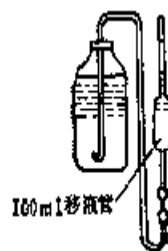


图 2 隔绝 CO_2 的移液管装置

4.3 锥形瓶: 250mL。

5 操作步骤

按图 2 用虹吸法移取水样 100mL, 注入 250mL 的锥形瓶中, 加入 4 滴酚酞指示剂。用连接在滴定管上的橡皮塞将锥形瓶塞好(见图 1), 小心振荡均匀, 如果产生红色, 则说水样中不含 CO_2 。

当水样不生成红色, 即迅速向滴定管中加入氢氧化钠标准溶液进行滴定, 同时小心振荡直至生成淡红色(与终点标准比色液颜色一致, 即为滴定终点)。记录氢氧化钠标准溶液用量。

6 结果计算

$$\text{游离二氧化碳}(\text{CO}_2, \text{mg/L}) = c \times V_1 \times 44 \times 1000 / V$$

式中: c ——氢氧化钠标准溶液浓度(mol/L);

V_1 ——氢氧化钠标准溶液用量(mL);

V ——滴定时所取水样体积(mL);

44——二氧化碳(CO_2)摩尔质量(g/mol)。

7 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: 含游离 CO_2 2.73~2028.0mg/L, 室内

标准偏差 0.06~8.39；变异系数 0.105~9.81%。

注意事项：

- (1) 被测水样不宜过滤。移取和滴定时，尽量避免与空气接触，操作尽量快速以免引起误差。
- (2) 根据水中游离二氧化碳的含量，选用不同浓度的氢氧化钠标准溶液。若游离二氧化碳含量小于 10mg/L，宜用 0.01mol/L 氢氧化钠标准溶液；大于 10mg/L 时，应采用 0.05mol/L 氢氧化钠标准溶液。
- (3) 如果水样在滴定中，发现有浑浊现象，说明水的硬度较大，或含大量铝离子、铁离子。可另取水样于滴定前加入中性酒石酸钾钠溶液 1mL，以消除干扰。
- (4) 分析中均采用无二氧化碳水。

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. 239~242，中国环境科学出版社，北京，1997。