

中华人民共和国国家标准

水质 阴离子洗涤剂的测定
电位滴定法

GB 13199—91

Water quality—Determination of
anionic detergent—Potentiometric method

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定污染水体中阴离子洗涤剂的电位滴定法。
本标准采用直链烷基苯磺酸钠(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。
- 1.2 本标准适用于测定污染水体中的阴离子洗涤剂。
- 1.3 本标准的测定下限和测定上限
当滴定剂十六烷基溴化吡啶(以下简称 CPB)的滴定度为 0.12 mg/L 时,其测定下限为 5 mg/L,其测定上限为 24 mg/L,水样适当稀释,测定上限可以扩大。
- 1.4 干扰
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($3 \times 10^{-6} \sim \times 10^{-3}$ 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 ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	SCN	对甲基苯 磺酸根	氨基磺 酸 铵	苯 酚	苯 胺
干扰物浓度 LAS 浓度 (倍)	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:

$$E = E_0 - K \lg a_{\text{阴}}$$

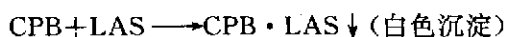
式中: E —— 电池电势, mV;
 E_0 —— 其值与所用参比电极, 接界电位, 膜的内表面膜电位等有关;
 K —— 能斯特方程的斜率, 即电极的级差;

国家环境保护局 1 991-08-31 批准 1992-06-01 实施

$\alpha_{\text{阴}}$ ——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 $[\text{LAS}^-]$ 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_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 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:80 g/L。称 4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 50 mL 水中,摇匀。
- 3.5 次氯酸钠溶液:有效氯为 10 g/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:用减量法准确称取 LAS 标准品(220~250 mg),称准至 0.0001 g,溶于新煮沸放冷的水中,在 250 mL 容量瓶中定容,4℃ 左右保存。
- 3.7 LAS 标准工作溶液:吸取 10.00 mL 储备液(3.6)于 100 mL 容量瓶中,用新煮沸放冷的水定容,然后取此液 10.00 mL 于 100 mL 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 50 mL 储备液(3.6)于 100 mL 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 20 mL 储备液(3.6)中,加入 3 mg 氯化钠,溶解后转入 50 mL 容量瓶中定容,4℃ 左右保存。
- 3.10 CPB 标准滴定溶液:称取 140 mg 左右 CPB,溶于新煮沸放冷的水中,并在 1000 mL 容量瓶中定容,其滴定度约为 0.12 mg/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 10.00 mL,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 50 mV 以上。
- 4.3 饱和甘汞电极。
- 4.4 2 mL 微量滴定管。
- 4.5 微孔可拆卸式过滤器:M 50 型。
- 4.6 0.45 μm 混合纤维滤膜。
- 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 $\text{pH}=4$,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 μm 滤膜(4.6)。试样应尽快分析,若需保存,应将其 pH 调至 ≤ 2 ,于 4℃ 冷藏,可保存三天。

6 步骤

6.1 试料

试样 LAS 含量>10 mg/L 时,取样体积为 10.00 mL;<10 mg/L 时,取样体积为 20.00 mL。试料分别置于 50 mL 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。

6.2.2 有色废水试料:每 10 mL 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±1 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 0.1 mL。且应在电势变化≤1 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 分析结果的表述

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 1.00 mL CPB 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 5.000 和 25.00 mg/L 的统一分发标准溶液的分析结果见表 2。

表 2 电位滴定法的精密度和准确度

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, %
5.000	1.5	3.2	-0.4
25.000	0.5	1.6	-3.4

附加说明：

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由北京轻工业学院、北京纺织科研所负责起草。

本标准主要起草人何亚明、江天。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。