

白酒工业废水中挥发性脂肪酸的测定 酸化蒸馏滴定法

The determination of volatile fatty acids in Chinese spirits industry waste water by
acidification distillation titration method

地方标准信息服务平台

2015 - 11 - 10 发布

2015 - 12 - 10 实施

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由安徽省浓香型白酒标准化技术委员会提出并归口。

本标准起草单位：安徽瑞思威尔科技有限公司、安徽古井贡酒股份有限公司。

本标准主要起草人：梁金辉、周庆伍、李安军、万春环、张良东、卢闪闪、李艳、张扬、聂加燕、杨恩贺。

本标准验证单位：安徽瑞福祥食品有限公司。

地方标准信息服务平台

白酒工业废水中挥发性脂肪酸的测定 酸化蒸馏滴定法

1 范围

本标准规定了白酒工业废水中厌氧消化过程中消化液挥发酸含量的测定方法。

本标准适用于白酒工业废水厌氧消化液挥发酸的测定。

本标准的挥发酸性脂肪酸检出限为 2.9 mg/L，测定下限为 11.6 mg/L（以乙酸计）。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

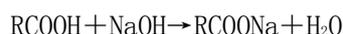
挥发性脂肪酸 volatile fatty acid, VFA

碳原子数在 10 以下的具有挥发性的有机脂肪酸，包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等及它们的异构体。

4 原理

将水样以磷酸酸化后，从中蒸发出挥发性脂肪酸，再以酚酞为指示剂，采用氢氧化钠溶液进行中和滴定，以消耗氢氧化钠滴定溶液的量计算挥发性脂肪酸的含量。

其反应式为：



5 干扰与消除

5.1 本标准规定的条件下可以蒸馏出来的能够与碱反应的物质均干扰测定。例如：CO₂、H₂S、SO₂ 等气体。

5.2 样品中的甲酸、乙酸、丙酸、丁酸等挥发性的有机脂肪酸在酸性条件下被蒸馏出来，馏出液经回流以除去 CO₂、H₂S、SO₂ 等气体，趁热以酚酞为指示剂用氢氧化钠标准溶液滴定，结果以乙酸计。

6 试剂与材料

- 6.1 本标准中所用的水，均指符合 GB/T 6682 中要求的三级水。所用试剂，均指分析纯（A.R）。
- 6.2 NaOH 溶液（10%）：称取氢氧化钠 100 g 于烧杯中，先用少量水溶解，冷却后转移至 1000 mL 的容量瓶中，定容，摇匀备用。
- 6.3 磷酸溶液（10%）：量取 70 mL 密度 1.7 g/cm 的磷酸用水稀释至 1 L。
- 6.4 NaOH 标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=0.1000 \text{ mol/L}$]：按 GB/T 601 配制与标定。

6.4.1 配制

称取 110 g 氢氧化钠，溶于 100 ml 无二氧化碳水中，摇匀，注入聚乙烯容器中，密闭放置至溶液清亮。吸取上层清液 5.4 mL，用无二氧化碳的水稀释至 1000 mL，摇匀。

6.4.2 标定

称取于 105℃~110℃电烘箱中干燥至恒重的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾约 0.75 克（精确至 0.0001 g），加无二氧化碳水溶解，加 2 滴酚酞指示剂（5.4），用配制好的氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色，并保持 30 s。同时做空白试验。

氢氧化钠标准滴定溶液的浓度 [$c(\text{NaOH})$]，数值以摩尔每升 (mol/L) 表示，按公式（1）计算：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2)M} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- m —— 邻苯二甲酸氢钾的质量的准确数值，单位为克（g）；
- V_1 —— 氢氧化钠溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_2 —— 空白试验氢氧化钠溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- M —— 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol） [$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=204.22$]。

注：所得结果表示至四位有效数字。

- 6.5 酚酞指示剂（10 g/L）：0.5 g 酚酞溶于 50 mL 95%乙醇中。
- 6.6 玻璃珠。
- 6.7 防沫剂，如石蜡碎片。

7 主要仪器与设备

- 7.1 蒸馏装置：由 500 mL 蒸馏瓶、蛇形冷凝管和导管组成，冷凝管末端可连接一段适当长度的滴管，使出口尖端浸入吸收液液面下。
- 7.2 锥形瓶：250 mL。
- 7.3 碱式滴定管：50 mL。
- 7.4 电子万用炉。
- 7.5 量筒：50 mL、100 mL。

8 样品

8.1 水样采集与保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶中，采集好的水样应在 24 h 内测定。在 0℃~4℃保存，一般可保存 2 d。

8.2 试样的制备

水样中含厌氧颗粒污泥，取上清液或离心液进行测定。

9 测定步骤

9.1 蒸馏

9.1.1 量取 100 mL 待测水样(如挥发性脂肪酸含量高,可适当少取水样,加水至 100 mL),置于 500 mL 蒸馏瓶中,加 3 滴酚酞指示剂,用 NaOH 溶液(6.1)调至粉红色,使溶液呈碱性,加入数粒玻璃珠,必要时加入防沫剂(6.6)。

9.1.2 连接蒸馏装置,以 50 mL 量筒作为接收器,开启冷却水,加热蒸馏,使馏出液速率约为 10 mL/min。待馏出液达 40 mL~50 mL 时,停止蒸馏,馏出液为氨态氮,弃去。

9.1.3 馏出液数量确定方法:在蒸馏瓶口用 pH=6.4~8.0 的试纸测定气体的 pH 值,若 pH≤8.0,即可停止蒸馏。

9.1.4 向蒸馏瓶中补加 40 mL~50 mL 蒸馏水(保持原来体积不变)和 10 mL 磷酸溶液(6.2)。

9.1.5 将 50 mL 蒸馏水作为吸收液移入 250 mL 锥形瓶中,以 250 mL 锥形瓶作为接收器,确保冷凝管出口在蒸馏水液面之下,继续蒸馏,直至剩余液为 10 mL~20 mL。

9.2 测定

向馏出液中加 3 滴酚酞指示液,用 NaOH 标准溶液(6.3)滴定溶液由无色变成粉红色,并保持 30S 不褪色。记录消耗 NaOH 标准溶液的体积 V_1 。

9.3 空白试验

同时做空白试验。

10 结果计算

挥发性脂肪酸含量按公式(2)计算如下:

$$VFA(\text{以乙酸计, mg/L}) = \frac{(V_1 - V_0) \times C}{V_S} \times 60 \times 1000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_1 —— 试验测定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 —— 空白滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c —— 氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_S —— 被测水样的体积,单位为毫升(mL);

60 —— 乙酸的摩尔质量,单位为(g/mol)。

或挥发性脂肪酸含量按公式(3)计算如下:

$$VFA(\text{mmol/L}) = \frac{(V_1 - V_0) \times C}{V_S} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_1 —— 试验测定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c ——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_s ——被测水样的体积，单位为毫升（mL）；

注：所得结果表示至小数点后一位。

11 准确度和精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值，不得超过算术平均值的 20%。

12 质量控制与质量保证

12.1 蒸馏器的清洗

向蒸馏瓶中加入 350 mL 水，加数粒玻璃珠，装好仪器，蒸馏到至少收集了 100 mL 的水，馏出液及瓶内残留液弃去。

12.2 蒸馏

12.2.1 蒸馏过程中，有些挥发性气体很可能与挥发性脂肪酸同时馏出，对测定有干扰，其中有些物质（CO₂、H₂S、S₀2）可以在煮沸回流除去。

12.2.2 在蒸馏刚开始时，氨气蒸出速度较快，加热不能过快，否则造成水样暴沸，馏出液温度升高，氨蒸馏不完全。馏出液速率应保持在 10 mL/min 左右。

12.2.3 白酒工业废水，可加入石蜡碎片等做防沫剂。

地方标准信息服务平台