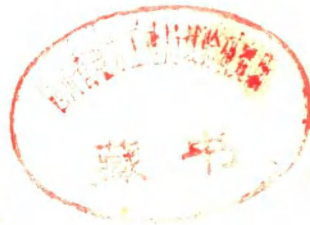


10603

工业废水废气分析方法



四川省环境保护科技情报网编

前 言

为贯彻执行四川省人民政府颁发的《四川省排放污染物收费与罚款的暂行办法》，急需一本《工业废水、废气分析方法》作监测指南。于1979年10月，在成都由四川省环境保护科技情报网召开了四川环境监测技术交流会，经会议商定，由四川省环境保护科技情报网负责，四川省环境保护科研监测所、成都市、重庆市、渡口市环境保护监测站，以及青白江区环境保护监测站等单位参加编写《工业废水、废气分析方法》，供我省各级环境保护监测站和厂矿企事业等单位的环境监测人员在实际工作中参考使用。

本着从实际情况出发，所选方法易于推广使用的原则，收集、参阅了有关书籍、资料，以比色法、容量法为主，在短时间内集中力量编写出废水三十二项，六十三种方法；废气十四项，二十四种方法。初稿已编印成册，虽经有关同志认真审阅校订，由于时间仓促和水平所限，难免有错误和不妥之处，望采用本方法的单位和同志们在实践中验证，发现问题，及时提出宝贵意见，以便进一步修改、补充完善，逐步统一我省环境分析方法。使之在消除污染，保护环境的工作中发挥积极作用。

四川省环境保护科技情报网

一九八一年元月

目 录

第一部份 工业废水分析方法

说明	
一、悬浮物的测定	(2)
二、PH值的测定	(3)
(一) 比色法	(3)
(二) PH电位计法	(4)
三、总硬度的测定	(4)
EDTA络合滴定法	(4)
四、氯离子的测定	(6)
(一) 摩尔法	(6)
(二) 硝酸汞容量法	(8)
五、硫酸根的测定	(9)
(一) 铬酸钡容量法	(9)
(二) 氯化钡比浊法	(10)
(三) 络合滴定法	(11)
六、磷酸根的测定	(12)
钼兰比色法	(12)
七、溶解氧的测定	(13)
(一) 叠氮化钠法	(13)
(二) 靛胭脂比色法(参考方法)	(15)
(三) 膜电极法	(17)
八、化学需氧量的测定	(20)
重铬酸钾法	(20)
九、生化需氧量的测定	(23)
十、氨氮的测定	(25)
(一) 容量分析法	(26)
(二) 直接比色法	(27)
(三) 蒸馏比色法	(29)
十一、亚硝酸盐氮的测定	(30)
盐酸 α -萘胺比色法	(30)
十二、硝酸盐氮的测定	(32)
(一) 酚二磺酸比色法	(32)
(二) 马钱子碱比色法	(35)
十三、氟的测定	(36)
(一) 离子选择电极法	(36)
(二) 氟试剂比色法	(37)
十四、氰化物的测定	(39)
(一) 硝酸银容量法	(39)
(二) 异烟酸吡啶酮比色法	(41)
十五、挥发酚的测定	(43)

(一) 溴化容量法	(43)
(二) 4—氨基安替比林—氯仿萃取比色法	(45)
(三) 直接比色法	(46)
十六、砷的测定	(48)
二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	(48)
十七、硫化物的测定	(50)
(一) 对二乙氨基苯胺比色法	(50)
(二) 碘量法	(52)
十八、铜的测定	(55)
(一) 二乙基二硫代氨基甲酸钠—四氯化碳萃取比色法	(55)
(二) 原子吸收分光光度法	(56)
(三) 阳极溶出伏安法	(56)
十九、铅的测定	(57)
(一) 双硫脲比色法	(57)
(二) 原子吸收分光光度法	(59)
(三) 阳极溶出伏安法	(59)
二十、镉的测定	(59)
(一) 双硫脲比色法	(59)
(二) 原子吸收分光光度法	(62)
(三) 阳极溶出伏安法	(62)
二十一、锌的测定	(62)
(一) 双硫脲比色法	(62)
(二) 锌试剂比色法	(63)
(三) 原子吸收分光光度法	(65)
(四) 阳极溶出伏安法	(65)
二十二、汞的测定	(65)
(一) 冷原子吸收法	(65)
(二) 双硫脲比色法	(66)
二十三、六价铬的测定	(68)
(一) TBP—DPC分光光度法	(68)
(二) 硫酸亚铁铵容量法	(70)
二十四、原子吸收分光光度法(铜、铅、锌、镉)	(71)
二十五、铜、铅、锌、镉的阳极溶出伏安法	(76)
二十六、苯的测定	(79)
(一) 硝化—丙酮比色法	(79)
(二) 气相色谱法	(80)
二十七、三硝基甲苯的测定	(81)
(一) 加碱比色法	(81)
(二) 气相色谱法	(82)
二十八、苯胺的测定	(83)
(一) R盐比色法	(83)
(二) 气相色谱法	(85)
二十九、硝基苯的测定	(87)
(一) 还原偶氮比色法	(87)

(二) 气相色谱法	(88)
三十、有机氯农药的测定	(89)
气相色谱法	(89)
三十一、有机磷的测定	(90)
(一) 钼兰比色法	(90)
(二) 气相色谱法	(91)
三十三、石油的测定	(93)
(一) 重量法	(93)
(二) 紫外分光光度法	(95)

附 录

一、双硫脲的性质及应用	(96)
二、用铜铁试剂萃取金属离子的条件	(101)
三、三氯甲烷的提纯	(103)
四、四氯化碳的回收及提纯	(104)
五、苯的提纯	(104)
六、甲苯的提纯	(105)
七、工业废水最高允许排放浓度及其他水质标准	(105)
1. 工业“废水”最高允许排放浓度	(105)
第一类工业“废水”最高允许排放浓度	(105)
第二类工业“废水”最高允许排放浓度	(106)
2. 地面水中有害物质的最高允许浓度	(106)
3. 地面水水质卫生要求	(108)
4. 生活饮用水水质标准	(108)
5. 渔业水域水质标准	(109)
6. 农田灌溉用水水质标准	(111)

附 表

表 1 主要试剂分子量及当量表	(112)
表 2 毫克/升与毫克当量/升互换表	(115)
表 3 实验室常用液体酸、碱规格表	(115)
表 4 几种硬度表示法及换算数	(115)
表 5 国际原子量表 (1978)	(116)

第二部份 工业废气分析方法

一、总 则	(119)
二、烟尘及生产性粉尘的测定	(123)
(一) 重量法	(123)
(二) 林格曼法	(124)
三、二氧化硫 (SO ₂) 的测定	(124)
(一) 碘量法	(124)
(二) 对品红比色法	(126)
四、硫化氢 (H ₂ S) 的测定	(128)
(一) 碘量法	(128)
(二) 亚甲基兰比色法	(129)
五、二硫化碳 (CS ₂) 的测定	(131)

二乙胺比色法.....	(131)
六、硫酸雾 (H ₂ SO ₄) 的测定.....	(133)
(一) 铬酸钡比色法.....	(133)
(二) 硫酸钡比色法.....	(134)
七、氮氧化物 (NO _x ——换算成NO ₂) 的测定.....	(135)
盐酸萘乙二胺比色法.....	(135)
八、一氧化碳 (CO) 的测定.....	(137)
(一) 奥氏气体分析器吸收法.....	(137)
(二) 气相色谱法.....	(138)
九、氟化物 (换算成F) 的测定.....	(139)
(一) 茜素络合剂比色法.....	(139)
(二) 氟离子电极法.....	(142)
十、氯 (Cl ₂) 的测定.....	(144)
(一) 碘量法.....	(144)
(二) 甲基橙比色法.....	(145)
十一、氯化氢 (HCl) 的测定.....	(146)
(一) 硝酸银容量法.....	(146)
(二) 硫氰酸汞比色法.....	(148)
十二、铅 (Pb) 的测定.....	(149)
(一) EDTA络合滴定法.....	(149)
(二) 双硫脲比色法.....	(151)
十三、汞 (Hg) 的测定.....	(153)
(一) 双硫脲比色法.....	(153)
(二) 冷原子吸收法.....	(155)
十四、铍化物 (换算成Be) 的测定.....	(156)
羊毛铬花青 R 比色法.....	(156)
十五、沥青烟的测定.....	(158)
荧光法.....	(158)

附 录

一、管道 (烟道) 气量测定记录表.....	(160)
二、等速采样流量读数记录表.....	(161)

附 表

表 1 空气体积换算成标准状况下的系数.....	(162)
表 2 不同温度下气体的克分子体积.....	(165)
表 3 有害物质的毫克/立方米与PPm 换算数.....	(165)
表 4 十三类有害物质的排放标准.....	(169)

说 明

单 位

本方法测定结果，除PH值、总硬度外，均以毫克/升表示。

试 剂

本方法所用试剂，除有说明者外，均指分析纯，有特殊要求的试剂，在方法中另作明确规定。

蒸 馏 水

在一般测定项目中，配制试剂和操作中所用之水，除特别注明外，一律为一次普通蒸馏水。

采 样

现场采样，本方法不作统一规定，根据情况协商决定，采集具有代表性的样品。水样的保存见下表。

水样的保存

测定项目	贮存用容器		保存温度 (°C)	保 存 剂	可保留时间 (小时或天)	备 注		
	塑料	玻璃						
酸 度	+	+	4		24小时			
碱 度	+	+	4		24小时			
PH	+	+	4		6小时		最好现场测定	
生化需氧量	+	+	4		6小时			
化学需氧量	+	+			加浓H ₂ SO ₄ 至 PH < 2		7天	
悬 浮 物	+	+	4		7天			
总 硬 度	+	+	4		7天			
溶 解 氧 (电极法)		+					现场测定	
溶 解 氧 (容量法)		+			加 2 毫升硫酸锰 (浓 度见方法)，再加 2 毫 升碱性碘化钾		4—8小时	现场固定根据 采样用的溶解氧 瓶的容积按300 毫升所加的硫酸 锰和碘化钾的 量。
正磷酸盐 (总溶解 性磷)	+	+	现场过滤 冷至 4 °C				24小时	加HgCl ₂
氟 化 物	+	+	4		7天			
氯 化 物	+	+			7天			

续前表

测定项目	贮存用容器		保存温度 (°C)	保 存 剂	可保留时间 (小时或天)	备 注
	塑料	玻璃				
氰化物	+	+	4	加NaOH至 PH=12	24小时	现场固定
氨 氮	+	+	4		24小时	
氨氮(凯氏法)	+	+	4	加浓H ₂ SO ₄ 至 PH<2	24小时	
硝酸盐	+	+	4	加浓H ₂ SO ₄ 至 PH<2	24小时	
亚硝酸盐	+	+	4		24小时	
硫酸盐	+	+	4		7天	
硫化物	+	+		2毫升醋酸锌 (浓度见方法)	24小时	采样量250毫升
砷	+	+		加浓HNO ₃ 至 PH<2	6个月	
金属离子	+		4	加浓HNO ₃ 至 PH<2	6个月	
溶解汞	+	+		加浓HNO ₃ 至 PH<2	13天	硬塑13天玻璃 28天, 现场过滤
六价铬		+		加浓HNO ₃ 至 PH<2	当天测定	用新硬质玻璃瓶
酚类		+	4	加浓H ₃ PO ₄ 至 PH<2 和1克CuSO ₄ /升	24小时	
油		+	4	加浓H ₂ SO ₄ 至 PH<2	7天	
有机氯农药		+		加入水样量0.1%的浓 H ₂ SO ₄	7天	

实验室取样测定金属离子时, 一律取经中速滤纸过滤并已按水样的保存方法加入了保存剂的水样(因测汞水样在采样时已经过滤, 此时可不再过滤)。测定其它项目按方法要求取样。

分析结果的表示

在记录分析结果、计算和报告时, 要注意有效数字问题。有效数字是表示数字的有效意义。报告结果时, 从数据的倒数第二位起的数应是准确无误的, 只有末位数是可疑的, 即只保留一位可疑数字。

一、悬浮物的测定

原 理

悬浮物是指过滤时留在滤器上的固体物质。直接测定法是先将所用滤纸在规定温度

下烘至恒重。将水样通过中速定量滤纸过滤后再在规定的温度下烘至恒重。总重量减去滤纸重量，即为悬浮物的重量。

仪 器

称量瓶。

中速定量滤纸。

步 骤

1. 将滤纸在103—105℃烘至恒重。
2. 剧烈振摇水样，迅速用量筒量取100毫升水样并使之全部通过滤纸。如果悬浮物太少，可增加取样体积。
3. 将滤纸及悬浮物在103—105℃至少烘干1小时，放入保干器内冷却后称重，重复烘干、称重直至恒重。（两次重量之差小于0.4毫克为止）。

计 算

$$\text{悬浮物(毫克/升)} = \frac{(A-B) \times 1000 \times 1000}{C}$$

式中：A——滤纸加残渣重（克）。

B——滤纸重（克）。

C——水样的毫升数。

注意事项

1. 树叶、棍棒、鱼、粪块等不均匀物质应从水中除去。
2. 水样不能保存，应尽快分析。
3. 滤纸上残渣太多时，能截留水分，应延长烘烤时间。
4. 如水样较清澈，可多取水样，最好能使残渣量在50—100毫克之间。

二 PH值的测定

PH值是水溶液中氢离子浓度（严格地说应是活度）的负对数。

$$PH = -\log(H^+)$$

纯净的水氢离子浓度和氢氧根离子浓度的乘积是一个常数，仅与温度有关，在25℃时等于 1×10^{-14} ，即 $(H^+)(OH^-) = 1 \times 10^{-14}$ ，或 $PH + POH = 14$ 。

天然水的PH值多在7.2~8.0之间。工业污水有时呈现高的酸性或碱性，不加处理的排放则造成污染，进入水体将导致水体PH值改变。对水体进行PH值测定可初步的推测水质污染状况，通过对PH值的测量，可以估计哪些金属离子已不可能在水中存在，哪些金属离子还可能留于水中。

(一) 比色法

比色法是利用酸碱指示剂，在PH值不同的溶液中能呈现不同的颜色这一原理，拟

订出来的一种PH值测定方法。

比色法测定PH值一般采用“精密PH值比色箱”。其方法是在一系列具有不同PH值的标准溶液中，分别加入一定量的指示剂后，即呈现不同的颜色。当水样（也加入与标准溶液相同量的指示剂）与标准PH溶液的颜色一致时，则其PH值相同。具体测定步骤，按“比色箱”使用说明书进行。

另外，PH值还可用PH试纸及混合指示剂进行粗略的测定，方法简便、快速。

(二) PH电位计法

电位计法是用PH计进行测定。以玻璃电极作指示电极，饱和甘汞电极作参比电极，可测量水体的响应电位（毫伏）值，从而计算出PH值。在25℃时，根据能斯特（Nernst）方程推导，每变化一个PH单位时引起电位差变动59.16毫伏，在仪器上直接以PH的读数表示。温度的差异在仪器上有补偿装置。

水的色度，混浊度及水中存在的胶体微粒、氧化剂、还原剂和大量的盐均对玻璃电极的响应电位影响不大。只有在碱性溶液（PH大于9.5）及大量钠离子存在下，会出现较大的误差，使读数偏低，这就是所谓“钠差”。另外，当用玻璃电极测定PH值小于1的强酸性溶液时，也发现PH值与电位之间不成直线关系，测得的PH值较真实值高，这就是玻璃电极的所谓“酸差”。由于这样，对PH值大于9或PH值小于2的水样，都不宜用玻璃电极作指示电极进行PH值测定，遇到这种情况，对碱性水样，可用碱度的测定法测定；对酸性水样，可用酸度的测定法测定。

电位计法测定PH值使用的电位计有精密酸度计PHS—1型或PHS—2型等。具体测定步骤按各种型号的仪器说明书进行。

三、总硬度的测定

EDTA络合滴定法

原 理

水样的总硬度是指水样中钙、镁离子的总量。钙、镁离子在一定的条件下，能与EDTA生成稳定的络合物。在该条件下钙、镁离子也能与所用的络合指示剂生成络合物，但它不如钙、镁与EDTA生成的络合物稳定。故当滴定到达终点时，与指示剂生成络合物的钙、镁离子被EDTA所夺取，游离出指示剂。在水溶液中指示剂与钙、镁生成的络合物的颜色与游离指示剂的颜色完全不同，借颜色的改变可知滴定终点的到达。

试 剂

1. 0.0200N EDTA标准溶液：准确称取优级纯EDTA·2Na·2H₂O 3.7224克，溶于去离子水中，再用去离子水稀释至1升。摇匀。

2. 氨性缓冲溶液：称取20克氯化铵溶于500毫升去离子水中，加入100毫升浓氨水（比重0.9），再用去离子水稀释至1升。

3. 0.5% 铬黑T指示剂：称取0.5克 铬黑T，加入10毫升上述氨性缓冲液，加95%乙醇使其溶解，然后再用95%乙醇稀释至100毫升。

步 骤

用移液管吸取100毫升经过滤的中性水样于250毫升锥形瓶中，加入5毫升氨性缓冲液，4~5滴铬黑T指示剂，在剧烈摇荡下，用0.0200N EDTA标准溶液滴定至溶液由红色刚变为纯蓝色为终点。记下EDTA标准溶液的用量（V毫升）。

计 算

$$\text{总硬度 (毫克当量/升)} = \frac{N \times V}{V_0} \times 1000$$

式中：N——EDTA标准溶液的当量浓度。

V——滴定时耗去EDTA标准溶液的体积（毫升）。

V₀——水样体积（毫升）。

注意事项

1. 取水样体积应根据硬度大小而异，可按下表取样，然后加蒸馏水至100毫升。

硬 度 (毫克当量/升)	0.5~5.0	5.0~10.0	10.0~20.0
水 样 量 (毫 升)	100	50	25

若硬度超过20.0毫克当量/升，可根据情况，适当提高EDTA标准溶液的浓度。

2. 若硬度以德国度表示，则将所得结果乘以2.8即得。

3. 加入氨性缓冲液后，若有氢氧化铁沉淀生成会妨碍终点观察，可过滤后滴定。

4. 反应条件以PH10为宜，若水样呈酸性或碱性应预先中和。滴定温度以30~40℃为佳，冬季可将水样加热。

5. 若水样含有较多的碳酸根时，会使结果偏高，此时，应将水样事先煮沸，除去二氧化碳，待溶液冷后，再加酸酸化以溶解可能生成的碳酸钙、镁沉淀，然后中和，取样测定。

6. 若水样带有较深颜色，影响终点观察。如为有机物所致，可将水样适当稀释或加入2毫升浓盐酸和少许过硫酸铵晶体，加热煮沸，一方面褪色，一方面分解过硫酸铵。过硫酸铵分解不完，将氧化指示剂，影响测定。

7. 水样中镁离子太少，会影响终点的灵敏度，此时，可加入一定量标准镁溶液后再滴定，最后从结果中扣除。

8. 其它干扰离子及消除办法见下表：

干扰离子	允许浓度 (mg/l)	超过允许浓度时的 干扰情况	消除办法	备注
Cu^{+2}	<0.1	终点变红或滴不到 终点	加 2% Na_2S 1~5 毫升	加 Na_2S 后终点 带绿色
Zn^{+2}		结果偏高	同上	掩蔽剂在加入 缓冲溶液之前加
Mn	<1	高价锰使指示剂褪 色, 低价锰使结果偏高	加 1% 盐酸羟胺 5 滴 或加 1~3 毫升三乙醇胺	同上
Fe^{+3}	<20	使终点改变, 呈灰色	过滤后滴定, 或加 1 ~ 3 毫升三乙醇胺, 也 可加 0.2 克酒石酸钾钠	同上
Al^{+3}	<10	使终点变红, 结果偏高	稀释后滴定, 或加 1 ~ 3 毫升三乙醇胺, 也 可加 0.2 克酒石酸钾钠	同上
$(\text{NaPO}_3)_x$		使结果偏低	加酸煮沸, 使水解成 磷酸盐	

四、氯离子的测定

(一) 摩尔法

原理

当水样中的氯离子与银离子作用时, 生成氯化银沉淀。在中性或微碱性条件下, 以铬酸钾作指示剂, 当水样中所有的氯离子被银离子完全沉淀后, 过量的硝酸银即与铬酸钾反应, 生成砖红色的铬酸银沉淀。红色沉淀的出现, 就表示终点到达。从硝酸银标准溶液的用量可计算出水样中氯离子的含量, 铬酸钾消耗硝酸银的量, 可用空白滴定扣除。

仪器和试剂

- 150毫升有柄瓷蒸发皿。
- 50毫升棕色酸式滴定管。
- 氯化钠标准溶液: 取保证纯氯化钠若干, 于一清洁的瓷坩埚内, 在马弗炉内加热至 $500\sim 600^\circ\text{C}$, 恒温 1 小时。取出, 在保干器中冷却后, 称取 8.2423 克, 溶于蒸馏水, 转入 500 毫升容量瓶内, 稀至刻度, 摇匀。吸取该液 10.0 毫升, 于一支 100 毫升容量瓶内, 释至刻度, 摇匀。此溶液 1.00 毫升含 1.00 毫克氯。

- 硝酸银标准溶液: 取硝酸银 2.40 克, 于一烧杯中, 加蒸馏水溶解, 转入 1 升容量瓶中, 加蒸馏水至刻度。用氯化钠标准溶液标定其准确浓度。方法如下:

吸取氯化钠标准溶液 10.0 毫升, 于有柄蒸发皿内, 加 40 毫升蒸馏水, 同时于另一有柄蒸发皿内, 加蒸馏水 50 毫升作空白。各加入 1 毫升铬酸钾溶液, 分别在玻棒不断搅拌下, 用硝酸银标准溶液滴定至氯化银沉淀呈砖红色为终点。分别记录硝酸银标准溶液

的用量(毫升)。硝酸银标准溶液浓度： $T = \frac{10}{V_2 - V_1}$

式中：T——每毫升硝酸银标准溶液相当于氯离子的毫克数。

V_2 ——滴定10毫升氯化钠标准溶液时，所消耗的硝酸银标准溶液的用量(毫升)。

V_1 ——滴定空白时，所消耗的硝酸银标准溶液的用量(毫升)。

5. 铬酸钾溶液：称取5克铬酸钾，溶于少量水中，滴加上述硝酸银标准溶液至红色沉淀不溶，搅拌均匀后，放置过夜，然后用滤纸过滤。将滤液用水稀至100毫升。备用。

6. 氢氧化铝悬浮液：称取125克化学纯硫酸铝钾($K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$)，溶于1升蒸馏水中，加热至60℃后，徐徐加入55毫升浓氢氧化铵，使成氢氧化铝沉淀，充分搅拌后静置。倾出上层清液；反复洗至倾出液无氯离子(用硝酸银检验)，最后加300毫升蒸馏水。使用时混匀。

7. 酚酞溶液：称取0.5克酚酞，溶于50毫升95%乙醇中，加50毫升蒸馏水，加微量氢氧化钠至溶液显微红色。

8. 0.05N硫酸。

9. 0.05N氢氧化钠。

10. 30%过氧化氢。

步骤

1. 水样的预处理：

(1)如果水样有色，则取150毫升水样，于250毫升三角瓶内，加2毫升氢氧化铝，振荡均匀后过滤，弃去最初20毫升。

(2)如果水样含硫酸盐和硫化物，则加氢氧化钠调节水样至碱性，加入1毫升30%过氧化氢搅拌。

2. 吸取水样(或初步处理后的水样)100毫升(或适当量，使氯离子含量在10~80毫克/升，然后再加蒸馏水至100毫升)，于蒸发皿内。

3. 加入酚酞溶液4滴，用0.05N氢氧化钠或0.05N硫酸，调节水样的PH值，使红色刚变为无色。

4. 另取50毫升蒸馏水，于另一蒸发皿内。

5. 于水样及蒸馏水的蒸发皿内，各加入1毫升铬酸钾溶液。

6. 分别自滴定管滴加硝酸银标准溶液，在不断搅拌下，直至出现砖红色为止。分别记录硝酸银标准溶液的用量(毫升)。

计算

$$\text{氯离子毫克/升, } (Cl^-) = \frac{(V_2 - V_1) \times T \times 1,000}{V}$$

式中： V_2 ——为水样消耗硝酸银标准溶液的用量(毫升)。

V_1 ——为蒸馏水消耗(空白消耗)的硝酸银标准溶液的用量(毫升)。

V——为水样体积(毫升)。

T——为每毫升硝酸银标准溶液相当的氯离子的毫克数。

说 明

1. 铬酸银能溶于酸, 若水样PH值低于6.3, 应先用不含氯离子的碱, 将PH调至中性或微碱性。此反应也不能在强碱性环境下进行。如果PH值大于10, 会产生氧化银沉淀, 此时要用不含氯离子的硫酸或硝酸中和至酚酞褪色。

2. 水样含硫化氢会干扰氯离子的测定, 此时可加入数滴30%过氧化氢, 在煮沸的情况下, 将硫化氢氧化除去。

3. 若水样含有有机物, 其耗氧量超过15毫克/升时, 应在水样中加少许高锰酸钾晶体, 煮沸后, 再加几滴乙醇, 滤去二氧化锰沉淀后滴定。

4. 水样中的溴化物, 碘化物(可溶性)均干扰测定, 但它们在一般水样中含量都不高, 可略而不计。

5. 在测定水中氯离子时, 不管采用什么方法, 所有用水均不得含有氯离子。

(二) 硝酸汞容量法

原 理

硝酸汞与水中氯化物生成离解度极小的氯化亚汞。以二苯碳酰二肼为指示剂, 当达到滴定终点时, 过量的硝酸汞与指示剂生成紫色络合物, 当溶液颜色由黄变为玫瑰色时, 即达终点。从硝酸汞的用量可计算出样品中氯离子的量。

采用本法应将溶液PH值控制在3.0~3.5之间, PH值太低, 终点提前, PH值高了, 终点推后。

样品中溴化物、碘化物、亚硫酸盐、铬酸盐均对测定有干扰。

试 剂

1. 混合指示剂: 称取0.5克二苯碳酰二肼(亦称二苯卡巴脲), 和0.05克溴酚兰, 溶于100毫升95%乙醇中, 储于棕色滴瓶内。

2. 0.05N硝酸溶液。

3. 0.05N氢氧化钠溶液。

4. 氯化钠标准溶液: 同(一)法。

5. 硝酸汞标准溶液: 称取硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)2.45克, 溶于含浓硝酸0.25毫升的100毫升蒸馏水中, 然后稀释至1升。取氯化钠标准溶液10.0毫升用与水样相同的操作步骤标定其浓度。

步 骤

1. 若水样中含有硫化物或水样带色, 须按(一)法水样的预处理, 处理水样。

吸取水样100毫升, 于250毫升三角瓶内(若氯离子含量太高, 可适当少取, 然后再加无氯离子蒸馏水至100毫升), 加混合指示剂1毫升, 用硝酸或氢氧化钠溶液, 调节溶液的PH值使颜色由兰刚变为黄, 再加入0.05N硝酸1毫升(此时溶液的PH约为3.3)。用硝酸汞标准溶液滴定至玫瑰色。记录硝酸汞标准溶液的用量(毫升)。

3. 用100毫升蒸馏水代替水样, 按上法作空白滴定。

计 算

$$\text{氯离子 (Cl}^-, \text{毫克/升)} = \frac{(V_2 - V_1) \times T \times 1,000}{V}$$

式中： V_2 为——滴定水样所消耗的硝酸汞标准溶液的用量（毫升）。

V_1 ——为滴定空白所消耗的硝酸汞标准溶液的用量（毫升）。

V ——为水样体积。

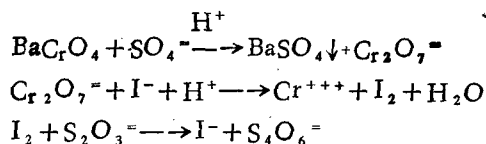
T ——为每毫升硝酸汞相当的氯离子的毫克数。

五、硫酸根的测定

(一) 铬酸钡容量法

原理

将铬酸钡溶解于稀盐酸中，此溶液中的钡离子与水样中硫酸根生成不溶于酸、碱的硫酸钡沉淀，溶液用碱中和后，过量的铬酸钡又沉淀出来。硫酸钡、铬酸钡可过滤除去，滤液中剩下为硫酸根所取代出的铬酸根离子。在滤液中加入碘化钾及盐酸，铬酸根离子与碘离子起氧化还原反应释放出相当量的碘。用硫代硫酸钠标准溶液滴定碘，即可计算出硫酸根的量（每一个硫酸根离子相当于3个碘离子），全部反应方程式如下：



试剂

1. 铬酸钡悬浮液：称取19.44克铬酸钾与24.44克氯化钡($\text{BaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)分别溶于1升蒸馏水中，加热至沸腾，将两种溶液共同倾入3升的烧杯中，此时生成黄色铬酸钡沉淀，待沉淀下沉后，倾出上层液体，并每次用约1升蒸馏水冲洗沉淀5次左右，最后用蒸馏水稀释成1升悬浮液。每次使用前应用力振荡。每5毫升铬酸钡悬浮液可以沉淀硫酸根离子48毫克左右。或取25克研细的 BaCrO_4 固体加蒸馏水至1升。

2. 1%淀粉溶液。

3. 1:2氢氧化铵溶液。

4. 2.5N盐酸溶液：将208毫升浓盐酸（比重1.19）加到792毫升蒸馏水中。

5. 10%碘化钾溶液。保存在棕色瓶内，最好用时新配。

6. 0.0250N硫代硫酸钠标准溶液：将经过标定的硫代硫酸钠标准溶液用适量水稀释至0.0250N。

硫代硫酸钠标准溶液的标定方法如下：称取24.82克硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于1升煮沸放冷的蒸馏水中，此溶液浓度约为0.1N，加入0.20克碳酸钠，以防分解。贮存于棕色瓶内，可保存数月。

准确称取约0.15克碘酸钾(KIO_3)（在150℃下烘干30分钟，在保干器中冷却）二份分别放入250毫升碘量瓶中，于每瓶中各加入100毫升蒸馏水，加热使碘酸钾溶解，

再加入3克碘化钾及10毫升冰醋酸，静置5分钟，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定，不断振荡，直至溶液呈淡黄色时，加入1毫升1.0%淀粉溶液，继续滴定至刚变无色为止，记下用量。

按下列公式计算硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度：

$$\text{硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度}(N) = \frac{\text{碘酸钾用量(克)} \times 1000}{\text{硫代硫酸钠标准溶液用量(毫升)} \times 35.67}$$

以多次标定(至少3次)的平均值作为标准溶液浓度。

步骤

1. 取200毫升水样于500毫升锥形瓶中(如水样硫酸根高于250毫克/升，应酌情稀释后测定)。用0.1N盐酸中和至中性后加热煮沸。
2. 另取200毫升蒸馏水于另一500毫升锥形瓶中，同样加热煮沸。
3. 于水样及蒸馏水内，加入5毫升铬酸钡悬浮液(或加入0.15克铬酸钡)及1毫升2.5N盐酸，再煮沸3分钟左右。
4. 于每瓶中，徐徐滴入氢氧化铵(1:1)中和至石蕊试纸刚变成蓝色。
5. 冷却后，再用石蕊试纸检查是否已中和。
6. 将各瓶中溶液分别倾入250毫升量瓶内，加蒸馏水至刻度。
7. 用滤纸分别进行干过滤；(注意滤液透明)，并弃去最初的20毫升滤液。
8. 吸取100毫升滤液于250毫升碘量瓶内。
9. 每瓶加入10毫升10%碘化钾溶液及5毫升2.5N盐酸，振荡混合。
10. 将瓶放在暗处静置20分钟。然后用0.0250N硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加1毫升淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚褪去，分别记下用量。

计算

$$\text{硫酸根}(\text{SO}_4^{2-}, \text{毫克/升}) = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 48.03 \times \frac{250}{100} \times 1000}{V_3}$$

式中： V_1 ——空白消耗硫代硫酸钠标准溶液毫升数。

V_2 ——水样消耗硫代硫酸钠标准溶液毫升数。

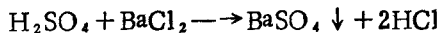
N ——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度。

V_3 ——水样体积(毫升)。

(二) 氯化钡比浊法

原理

硫酸盐与氯化钡在水溶液中反应生成白色细微的硫酸钡沉淀，使溶液产生混浊。



其浑浊程度和水样中硫酸盐含量成正比，从而进行比浊定量。

试剂

1. 10%氯化钡溶液。

2. 硫酸盐标准溶液：准确称取1.4787克烘干的无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 或1.8141克烘干的无水硫酸钾 (K_2SO_4) 溶于少量水中，倾于1000毫升容量瓶中，稀释至刻度。此溶液1.0毫升=1.00毫克硫酸根 (SO_4^{2-})。

3. 浓盐酸
步骤

取水样50毫升于150毫升三角瓶中，加2毫升浓盐酸，加热煮沸，转入50毫升比色管中，(如有沉淀可过滤)。另取50毫升比色管若干支，分别加入硫酸盐标准溶液0.0、0.50、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0毫升和2毫升浓盐酸。

样品及标准管中各加入5毫升10%氯化钡溶液，加水至刻度，摇匀，静置后立即与标准管比色。比色时充分混匀。

计算

$$\text{硫酸根} (\text{SO}_4^{2-}, \text{毫克/升}) = \frac{\text{相当于标准毫克数}}{\text{水样体积(毫升)}} \times 1000$$

注意事项

1. 采用硫酸钡比浊法测定硫酸根可用分光光度计在420毫微米波长处测定。先以硫酸盐标准系列作出标准曲线。然后，根据样品测得的消光值，从标准曲线求得样品中硫酸根含量。
2. 加入 BaCl_2 溶液后的搅动(或摇动)时间，速度，放置时间，均应一致。

(三) 络合滴定法

原理

在水样中加入过量的钡和镁混合溶液，使硫酸根生成硫酸钡沉淀，剩余的钡和镁用EDTA滴定。

试剂

1. 0.02N EDTA标准溶液(见总硬度的测定)。
2. 氨性缓冲溶液(见总硬度的测定)。
3. 刚果红试纸。
4. 盐酸：1:1。
5. 钡镁混和溶液：称取3.05克氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和2.54克氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，溶于1升蒸馏水中。
6. 0.5%铬黑T指示剂(见总硬度的测定)。

步骤

吸取50毫升水样于250毫升锥形瓶中，放入一小块刚果红试纸，加入盐酸酸化，至刚果红试纸由红色变为兰色。加热煮沸1~3分钟，除去二氧化碳，取下立即在不断摇幌下准确加入5毫升钡镁混合液，继续加热近沸。冷却至室温后，加入5毫升氨性缓冲溶液及3~4滴铬黑T指示剂，用EDTA标准溶液滴定至紫红色变为纯兰色。

另取50毫升蒸馏水按以上操作，作空白试验，以测定5毫升钡镁混合溶液所消耗的EDTA的用量。

计算