

2

河北省水质污染 监测检验方法操作规程 (试行本)



河北省卫生防疫站
一九七七

目 录

绪 论.....	(1)
一、试剂、蒸馏水及玻璃仪器.....	(1)
二、水样的采集与保存.....	(2)
三、测定结果的可靠性.....	(3)
四、分析结果的表示与数据处理.....	(4)
分 析 项 目.....	(5)
一、PH 值.....	(5)
甲、酸度计法.....	(5)
乙、比色法.....	(7)
二、总固体 重量法.....	(9)
三、溶解氧.....	(10)
甲、碘量法.....	(10)
乙、溶解氧测定仪测定法.....	(13)
四、生化需氧量 希释碘量法.....	(13)
五、耗氧量.....	(16)
甲、酸性高锰酸钾法.....	(16)
乙、碱性高锰酸钾法.....	(17)
丙、重铬酸钾法.....	(18)
六、氯化物.....	(20)
甲、硝酸汞容量法.....	(20)
乙、莫尔容量法.....	(21)
丙、电位滴定法.....	(23)
七、硫化物.....	(25)
甲、对氨基二乙苯胺比色法.....	(25)
乙、碘量法.....	(26)
八、铁.....	(27)
甲、硫氰酸钾比色法.....	(28)
乙、邻二氮菲比色法.....	(29)
九、铜.....	(29)
甲、二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法.....	(30)
乙、双环己酮草酰二脲比色法.....	(32)

丙、原子吸收分光光度法	(33)
十、锌	(33)
甲、双硫脲比色法	(33)
乙、原子吸收分光光度法	(34)
十一、砷	(35)
甲、二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	(35)
乙、砷斑法	(37)
十二、汞	(39)
甲、双硫脲比色法	(39)
乙、汞蒸汽测定仪法	(42)
十三、铬 二苯碳酰二肼比色法	(43)
甲、六价铬	(43)
乙、总 铬	(45)
十四、镉	(46)
甲、双硫脲比色法	(46)
乙、原子吸收分光光度法	(48)
十五、铅	(48)
甲、双硫脲比色法	(48)
乙、原子吸收分光光度法	(50)
十六、酚类 4-氨基安替比林比色法	(53)
十七、氟化物	(56)
甲、异烟酸吡唑酮法	(56)
乙、吡啶联苯胺比色法	(57)
丙、硝酸银容量法	(60)
十八、有机磷农药	(61)
甲、酶化学法	(61)
乙、气相色谱法	(64)
十九、有机氯农药	(65)
甲、薄层层析法	(65)
乙、气相色谱法	(67)
二十、二硫化碳 二乙胺-醋酸铜比色法	(68)
二十一、石油类	(70)
甲、重量法	(70)
乙、紫外线分光光度法	(71)
二十二、氟化物	(73)
甲 氟试剂比色法	(73)
乙、茜素锆比色法	(74)

二十三、苯胺类 偶氮比色法.....	(75)
二十四、硝基苯类.....	(76)
甲、还原—偶氮比色法.....	(76)
乙、极谱仪法.....	(78)
附 录	(79)
一、常用酸碱的含量.....	(79)
二、工业“三废”排放试行标准.....	(80)
三、工业企业设计卫生标准.....	(80)

绪 论

在人类生活中,水和空气、土壤一样,是不可缺少的物质。除供作饮用及生活用水外,工业生产、农田灌溉和渔业养殖等都离不开水。因此,水是人类环境中重要的因素之一。随着工业生产的发展,大量工业废水、生活污水排入水体,造成人为的污染,使水质恶化。影响工农业生产的发展,甚至对人体健康产生危害。这种情况,在资本主义国家中表现得十分严重,震动世界的日本水俣病,就是典型的事例。

在伟大领袖和导师毛主席和党中央的亲切关怀下,各行各业向“三废”开战,大搞综合利用,废水治理。在防止水污染方面,取得了巨大成绩。

水质分析就是通过物理和化学的方法,对各种水的性状和成分进行科学分析,作出恰当的评价,为废水治理和水污染防治提供科学依据。为保护人体健康和工农业大上服务。这是一项关系重大的工作,为了提高分析结果的可靠性,特在以下几个方面作了统一规定,供省内从事环境监测工作的同志参考。

一、试剂、蒸馏水及玻璃仪器

1. 试剂:

国产试剂规格共分四级,一级为优级纯(G.R.),二级为分析纯(A.R.),三级为化学纯(C.P.),四级为实验试剂(L.R.)。水质分析中多用分析纯。本检验方法中所用试验规格,都根据实验要求作了规定。某些试剂易于变质,应按规定方法进行配制和保存。所用试剂配制方法均在各有关项目中说明。

2. 蒸馏水:

在一些要求不高的测定项目中,使用普通蒸馏水即可。普通蒸馏水中常含有微量金属离子、氨、挥发酸等杂质,环境监测的微量分析中,通常使用纯度较高的离子交换水。离子交换水可去除微量金属离子,但不能除尽水中有机污染物。必要时,还要作特殊处理。在测定某物质时,蒸馏水中不允许含有该物质。

①重蒸馏水:用全玻璃蒸馏器将普通蒸馏水重蒸馏一次。蒸馏时勿使空气中的灰尘落入收集水的容器中。

②不含氨的蒸馏水:于每升蒸馏水中加入2毫升化学纯浓硫酸及少量化学纯高锰酸钾,使水保持紫红色、重蒸馏。

③不含酚及碘的蒸馏水:于每升蒸馏水中加入1克化学纯氢氧化钠,重蒸馏。

3. 玻璃仪器:

器皿的清洁是取得良好结果的基本保证。所有玻璃器皿,使用前均需彻底清洗。清洗方法可根据化验项目的要求,采用肥皂、洗涤剂,洗液、或硝酸、盐酸、有机溶剂等。通

常多用洗液浸泡，浸泡前，器皿先用清水冲洗，将水沥干，在洗液中浸泡过夜，取出后（防止滴溅！）先用自来水，再用蒸馏水彻底冲洗，干燥后使用。

洗液的配制方法多种多样，现仅介绍其中一种，供参考。在2升烧杯中，加入100克工业用重铬酸钾及375毫升清水，加热溶解。冷却后，慢慢加入600毫升粗硫酸，并用玻棒不行搅拌。配好的洗液呈深红色，具有很强的氧化能力。长期使用后，溶液变绿，不再具有氧化能力，可用高锰酸钾再生或弃去。

二、水样的采集与保存

1. 采 样：

水样的采集是进行水质分析的一个重要环节。供分析的水样，应该具有代表性。如果在取样时发生错误，将会对水质作出不正确的评价。采样的总要求是水样应该均匀、有代表性，不改变其原有的理化特性。具体要求如下：

①. 采样容器用具磨口玻璃塞的细口瓶，或聚氯乙烯塑料瓶，经彻底清洗后，晾干备用。采样体积一般为2—3升。

②. 水样采集的次数、深度、时间等，根据调查目的决定。河流、湖泊经过合理布点后，再行采样。采集表层水样时，应该将采样瓶浸入水面下20厘米处。采集不同深度的纵剖面水样时，应用深水采样器（图1）放至要求的深度进行采样。

③. 采集水样前，应先用水样洗涮样瓶2—3次，然后再将水样收集于样瓶中。采集的水样液面距离瓶塞应不少于2厘米。

④. 采集溶解氧水样时，应避免空气中的氧气溶入。采样时将溶解氧

瓶和一个500毫升的大瓶按图2装好，将采样装置系至所需的深度，待气泡冒出，两瓶均装满水后，取下样瓶，进行固定。

⑤. 采集工业废水前，应充分了解工艺过程，和废水排放情况。除采集总排放口外，不同车间、工段的分排放口也要进行采样。废水排放情况变化很大，对排放情况比较稳定的，可采集一个班或一日的平均样品，即每隔1—2小时采样一次，每次采等量样品。各次混合，得到一个平均样品。如

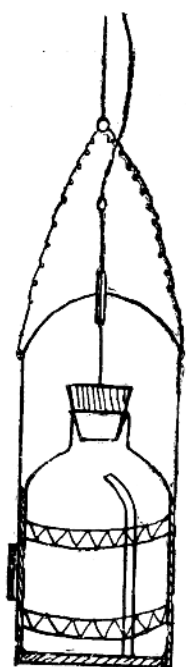


图1. 深水采样器

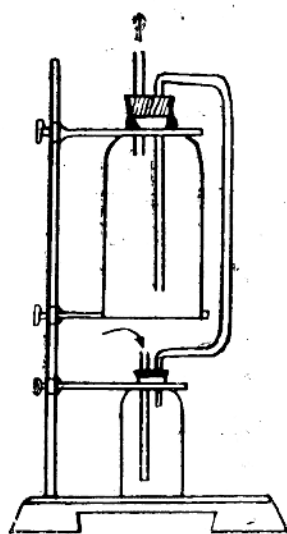


图2. 溶解氧采样装置

果排放量相差悬殊，时多时少，应采集比例平均样品，即排放量大时按比例多采，排放量小时按比例少采，将各次混合而成。为了了解废水成份在一天中不同时间的变化情况，可将一日中不同时间采集的样品，分别进行分析。要想可靠地了解一个工厂废水的质量，需要进行多次采样分析。

水样采集后，在水样瓶外部应贴上标签或编上号，详细注明取水地点、取水种类，取水日期、取水位置及深度、记录水文、气象条件。

2. 保 存:

为了不使水样的理化特性发生改变，采样后，应尽快进行分析。采样和分析的时间间隔越短，分析结果越可靠。能在现场测定的项目尽量在现场测定，不能现场测定的，加试剂固定、保存。回实验室后，应先分析不稳定的项目。

应该现场测定的项目有水温、pH、溶解氧、硫化氢等，不能现场测定时，应予固定。

酚、氰水样应加碱保存，加氢氧化钠使 $\text{pH} > 11$ 。

耗氧量、含氮化合物、石油，各种金属离子应加酸保存。加硫酸或硝酸使 $\text{pH} < 2$ 。

生化需氧量水样，不能加保存剂，应在低温条件下运输、保存、尽快进行测定。

即使保存固定后，一些不稳定的项目如溶解氧、硫化氢、耗氧量、氨氮、酚、氰等也应尽快分析。

三、测定结果的可靠性

保证测定结果的可靠性是环境监测工作中最基本的要求。测定结果的可靠性关系到工业“三废”排放标准执行情况和治理效果的评定，关系到环境质量的评价。不可靠的结果会导致错误的结论，实行错误的治理措施。不但影响环境质量的改善，还会造成国家财产的巨大浪费。提高测定结果的可靠性，除寻找准确度高的分析方法和注意分析样品的代表性外，应注意以下几个方面：

1. 测定样品前：必须熟练掌握所用方法，作好标准曲线和回收率。回收率的作法是：在一个水样中，加入已知量的欲测物质的标准液，然后与原水样同时测定。测定结果之差应等于加入的标准物质量。

$$\text{回收率: } \frac{X_2 - X_1}{A} \times 100\%$$

X_1 ——水样中某物质的测定值。

X_2 ——水样加某物质标准液后的测定值。

A ——所加某物质标准物的量。

准确度高的方法、操作误差小时，回收率应接近100%，一般要求误差不宜超过 $\pm 10\%$ 。

2. 增加测定次数：测定次数越多，产生偶然误差的机会就越少。因此，每份水样必须作平行样品，一般要求平行样品之间的误差，滴定法不超过2%，比色法不超过20%。对可靠性无把握的项目，更需多次重复测定。关系重大的可疑项目要经过两名以上有经验

的化验人员复核。

3. 作空白试验: 测定水样的同时, 必须作空白试验。计算结果时从水样测定值中减去空白值。这样就可抵消试剂和许多尚明了的因素的影响。对操作步骤比较复杂的项目, 作空白试验更为重要。

四、分析结果的表示与数据处理

1. 结果报告:

①原始资料经全面检查无误后, 才能进行整理和填写报告单。如发现有错, 应予核对订正或重作实验。

②最小检出值应报检验方法灵敏度以上的数值。灵敏度以下的数值, 应报“未检出”, 不应报“0”。为便于统计分析, 也不宜报“痕迹量”。“痕迹量”为方法的灵敏度所左右, 其间难以比较, 其意义并不超出“未检出”的范围。譬如, 用4-氨基安替比林法测酚(蒸馏后用氯仿提取), 灵敏度为 $0.5\mu\text{g}/10\text{ml}$, 取水样250毫升时, 最低检出值应报 $\frac{0.5\mu\text{g}}{250\text{ml}} \times 1000\text{ml} = 0.002\text{mg/l}$ 。小于0.002毫克/升的数值应报“未检出”。从光密度来说, 一般认为小于0.02时, 作为“未检出”。改变水样体积, 最低检出值也随之改变。

③有效数字的取舍: 报告结果时, 要几位数, 要有意义, 不能随意增加或减少位数。一个数据的最后一位数字可以是可疑数, 末后第二位是可靠数。可疑数以后是无意义数。所以在结果报告中, 只能报告一位可疑数, 不能列入无意义数。可疑数以后的数字可根据四舍五入的原则处理。当几个数据相加、减时, 有效位数不应超过最短的那个数。例如 $2.03 + 1.1 + 1.1034$ 时, 答数应是4.2, 而不应是4.2334。当几个数据相乘除时, 有效位数也不应多于最短的那个数。例如 $2.03 \times 1.1 \times 1.1034$ 时, 乘积不应写作2.4638922, 而应写作2.5。若为四个以上的数相平均时, 则平均数的有效数可增加一位。

2. 误差的表示:

测定结果和真实值之间的偏差叫误差。误差有一部分是由方法本身、仪器、试剂等带来的叫系统误差, 还有一部分是由操作者及许多未知因素造成的叫偶然误差。误差的表示方法一般是用相对误差、平均偏差和标准差等概念表示。相对误差是测定值和真实值的差数对真实值的百分比。实际工作中真实值往往不知道, 经过多次测定后所得的平均值与每个测定值之间的相对误差之和除以测定次数即得平均偏差。统计学中常用标准差表示误差。

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

式中 σ ——标准差, X ——测定值, $\bar{X}$ ——测定平均值,

n ——测定次数, Σ ——综合符号。

如果在几次测定中，出现极高或极低的测定值，此极端值与均值之差超过3倍标准差时，则此值应该弃去。这样更能增加结果的可靠性。

相对误差用以表示方法的准确度。相对误差越小，测定值越接近真实值，准确度就越高，说明测定结果越好。通常所作的回收率也是表示准确度的一种方式。平均偏差和标准差用以表示方法的精密度。各次测定之间的偏差小，精密度就高，说明方法稳定，重现性好，偶然误差小。某一测定可以有高的精密度而准确度很差，也可能是精密度较差而准确度尚可。前一种情况回收率低，后一种情况偶然性大。所以对一个测定既要求有高的准确度，又要求有高的精密度。

分 析 项 目

一、pH 值

pH值为水中氢离子浓度倒数的负对数值。用以表示水的酸碱度。pH为7时呈中性， $\text{pH} > 7$ 为碱性， $\text{pH} < 7$ 为酸性。天然水的pH多在7—8之间，受到酸性或碱性工业废水污染时，pH值可发生急剧变化。pH值过低或过高，影响饮用、水生物生长和农田灌溉。各种用水的pH值都有相应规定。

甲、酸 度 计 法

（一）原 理：

以玻璃电极和饱和甘汞电极为两极，在25°C时，每相差一个pH单位时，产生59.1毫伏的电位差，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、胶体微粒，游离氯、氧化剂、还原剂以及较高含盐量对玻璃电极的干扰影响比较小。但是在碱性溶液中，即pH大于9.5，当有大量钠离子存在时，会产生很大误差，使读数偏低，即通常所称的“钠差”。

（二）仪 器：

pH电位计，例如雷磁25型pH计。

（三）试 剂：

下列缓冲液均用无二氧化碳的蒸馏水配制，并贮于硬质试剂瓶中，最好贮于塑料瓶中，此液能稳定1—2月。

1. 邻苯二甲酸氢钾溶液（pH4.0）：

称取邻苯二甲酸氢钾（GR）10.21克，溶于蒸馏水中，并稀释至1000毫升。此溶液pH为4.0左右。

2. 磷酸二氢钾——磷酸氢二钠缓冲液（pH7.0）：

称取磷酸二氢钾 (G、R) 3.40克和磷酸氢二钠 (G、R) (Na_2HPO_4) 3.55克, 溶于无 CO_2 的重蒸馏水中, 并稀释至1000毫升。此溶液PH为7.0左右。

3. 硼酸钠溶液:

称取硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 3.81克 (G、R), 溶于1000毫升无 CO_2 的重蒸馏水中。此溶液PH为9.0左右。

以上三种标准缓冲液的PH值随温度不同而稍有差异, 其变化关系如下表:

表 1 不同温度时标准缓冲液的PH值

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	标 准 缓 冲 溶 液		
	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	KH_2PO_4 Na_2HPO_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
0	4.01	6.98	9.46
5	4.01	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.27
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.44	9.10
40	4.03	6.44	9.07

(四) 方 法:

按不同型号仪器的说明书进行操作, 如用雷磁25型酸度计, 可按下法操作:

1. 开启电流开关, 指示灯发红色, 30分钟后进行操作。
2. 按“+”、“-”极接好玻璃电极和甘汞电极。
3. 把选择器扭至PH处。
4. 向烧杯内注入已知PH值的标准缓冲液, 把玻璃电极和甘汞电极浸入其中, 使前者的球状体及后者的毛细管完全浸入水中, 轻轻摇动烧杯。
5. 将温度补偿扭调节到与烧杯内缓冲液温度一致。
6. 将范围开关扭至“7—0”或7—14处。
7. 旋转零点调节器, 使刻度盘的指针指在PH 7 处。
8. 按下读数按钮, 并略予转动定位开关, 使刻度盘的读数恰为已知标准缓冲液的PH值, 放开读数按钮, 刻度盘指针应恢复至7 处。否则应重复7、8二步骤, 直至指

针分别与缓冲液pH值及7符合为止。在以后测定过程中，把定位调节器固定起来不再变动。

9. 取出电极，用蒸馏水冲洗后，再用滤纸轻轻吸去水份，然后把电极插到待测水样中，轻摇烧杯数次，使溶液和电极密切相接，这时应注意勿将电极碰破。

10. 未知溶液温度应与缓冲液相同，如不相同，则将温度补偿器改指在未知液温度处。

11. 让电极和溶液接触2—3分钟后，按下读数按钮（注意未按下前指针应在7处，否则用零点调节器调至7处）或放开按钮数次，这时刻度盘所指读数即溶液的pH值，如指针指到pH范围以外，应转换范围开关的位置（例如从7—14处转到0—7处，或从0—7处转到7—14处），然后再进行测定。

12. 记录读数，取三次读数的平均值。

13. 测定完毕后，将读数按钮放开，把测定开关扭至“0”处，立即用蒸馏水冲洗电极，切断电沅。

（五）注意事项

1. pH计不用时，应关闭电沅，把玻璃电极浸在蒸馏水中，把甘汞电极头用橡皮套套好。玻璃电极壁薄易碎，操作时应仔细。如长期不用可放在纸合中保存。

2. pH值大于9.5的水样不宜用玻璃电极测定。

3. 使用甘汞电极前应检查是否有过剩的KCl，若无，应从侧口投入若干KCl结晶体，以保持溶液的饱和状态。检查里面有无气泡，以防短路。不用时不得浸入蒸馏水或其它溶液中。

4. 不可测量油液，如玻璃膜上沾有油污，应先浸入酒精中，然后移入乙醚或四氯化碳中，再移到酒精中，最后用蒸馏水洗净浸入水中，方可测量水溶液。

5. 在硷溶液中所引起的迟钝作用，可浸在希盐酸中以消除之，由酸引起的迟钝作用，可浸在水中消除之。

6. 每次测定时需注明采样时间和测定时水样温度以为必要时作温度校正之用。

7. 酸度计在使用中要接地线，否则影响仪器的稳定性。

乙、比 色 法

（一）原 理：

一种指示剂在一定的pH范围显示不同的颜色，反应很灵敏。所以在标准缓冲液中加入指示剂，以其所显示的颜色作为标准，和水样加上相同指示剂的显色溶液相比较，就可以测出水样的pH。用这种方法测定的误差可小于0.2pH单位。

但是当水样有色和混浊度高时，比色就十分困难，误差也很大。水样中有较多的氧化剂、还原剂、游离氯等杂质可能使指示剂失去作用。在这种情况下，本法就不能应用。

(二) 仪 器:

pH比色计:

pH比色计的种类很多, 目前以“氢离子浓度测定比色计”最为普遍, 分为四列、六列、九列数种, 比色计中各种指示剂溶液用完后, 可按表2的方法配制。

表2 指示剂配方与变色范围

指 示 剂 名 称	PH范围	颜 色 变 化	配 制 方 法	
			0.1克指示剂应加 0.01N NaOH体积 (毫升)	溶液浓度
苦味酸	0.6~1.3	无色—黄		—
百里酚兰	1.2~2.8	红—黄	21.5	0.04%水液
二硝基酚	2.4~4.0	无色—黄		0.1%乙醇液
溴酚兰	3.0~4.6	黄—兰	14.9	0.04%水液
甲基橙	3.1~4.4	红—橙		0.1%水液
溴甲酚绿	3.8~5.4	黄—兰	14.3	0.1%水液
甲基红	4.2~6.3	红—黄	37.0	0.1%用60%乙醇配
氯酚红	4.8~6.4	黄—红	23.6	0.04%水液
溴甲酚紫	5.2~6.8	黄—紫	18.5	0.04%水液
溴百里酚兰	6.2~7.6	黄—兰	16.0	0.05%水液
酚红	6.8~8.4	黄—红	28.2	0.05%水液
百里酚兰	8.0~9.6	黄—兰	21.5	0.04%水液
酚酞	8.3~10.0	无色—紫		0.05%用50%乙醇配
百里酚酞	9.3~10.5	无色—兰		0.04%用50%乙醇配
茜素黄GG	10.0~12.0	无色—黄		0.1%乙醇液
硝胺	10.8~13.0	无色—橙		0.01%水液

(三) 方 法:

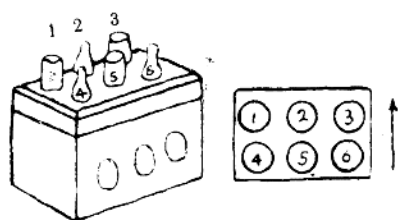
1. 取5毫升澄清水样(如水样较浑浊, 可先行过滤)置于小玻璃管内, 加入0.25毫升适宜的指示剂(视PH范围而定), 混合均匀, 插入比色架的5号孔内(见图)。

2. 另取同样的小玻璃管2支, 各加入5毫升水样, 插入比色架的1号及3号孔内。

3. 取出颜色相当的标准比色管2支, 插入比色架的4号和6号孔内。

4. 在2号孔内放入1支蒸馏水管。

5. 手持比色架,眼睛从前面平视观察,记录颜色与水样最相近的标准管的PH值。



PH 比色架

二、总 固 体

水中总固体是溶解性固体及悬浮性固体(包括胶体)的总称。总固体是指一定体积的水样蒸发至干时所残留的固体总量。也叫蒸发残渣。它的组成包括有机化合物、无机化合物及各种生物体。水体受到污染后,总固体往往增高。

重 量 法

(一) 方 法:

1. 将瓷蒸发皿予先洗净,在105~110°C烘箱中,烘干2小时,取出,于干燥器内冷却至室温。

2. 在分析天平上称重。

3. 取均匀水样100毫升放在称重的蒸发皿内。

4. 将蒸发皿放在沸水浴上蒸发至干,再将蒸发皿移入烘箱内,105~110°C烘干1小时,取出放入干燥器内,冷却至室温称重。

(二) 计 算:

$$\text{总固体(毫克/升)} = \frac{(W_2 - W_1)}{V} \times 1000 \times 1000$$

W_1 ——瓷蒸发皿的重量(克)

W_2 ——瓷蒸发皿和总固体的重量(克)

V ——水样体积(毫升)

(三) 附注:

如果水样含有强烈潮解性物体时,同时称重两个瓷蒸发皿。一个准确加100毫升水样,水浴锅上先蒸干,再于180°C烘箱内干燥,取出于干燥器内冷却,并加入2%碳酸钠溶液10毫升。于另一蒸发皿中加10毫升2%碳酸钠溶液,将两个蒸发皿同时在水浴锅上蒸干,再于180°C烘箱内烘干(约2小时)称重。根据两蒸发皿残渣的差重,可算出水样总固体含量。

2. 根据实践经验,烘干2小时,可接近恒重,冷却时间约半小时。

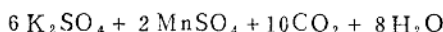
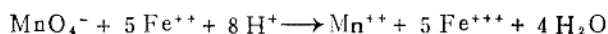
三、溶解氧

溶解于水中的氧气称为溶解氧。水中溶解氧的含量与温度、气压等有密切关系。清洁地面水、溶解氧近于饱和状态。水生植物茂盛时，可出现过饱和状态。当水体受到污染，尤其受到大量有机废水污染后，可使溶解氧明显降低，甚至完全消失。这样不但影响水体自净，使水质发臭，更严重的是危害鱼类生存。水中溶解氧低于3—4毫克/升时，一般鱼类也不易生存。

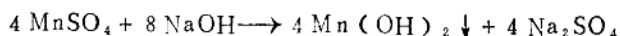
甲、碘量法

(一) 原理:

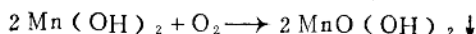
水样酸化后，高锰酸钾将水样中的无机还原性物质 (Fe^{++} , S^{--} , SO_3^{--} , NO_2^{--}) 和有机物氧化，过量的高锰酸钾用草酸除去。



加入硫酸锰及硷性碘化钾，使生成性质极不稳定的氢氧化锰沉淀，而与水中溶解氧，化合成偏(亚)锰酸。

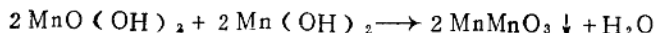


肉色沉淀



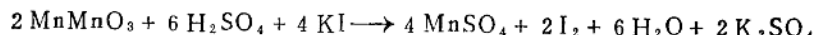
(棕色或棕黄色沉淀)

偏(亚)锰酸

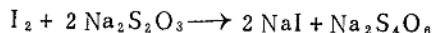


偏(亚)锰酸锰

加入硫酸使已经化合的溶解氧(以 MnMnO_3 的形式存在)与溶液中所加的碘化钾起氧化作用而释出碘。



释出的碘的含量用标准的硫代硫酸钠滴定，由此可计算出水样中溶解氧的含量。



(二) 试剂:

1. 浓硫酸—化学纯，比重1.84。

2. 硫酸锰溶液—称取480克硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于蒸馏水中，过滤后希释至1000毫升。

3. 硷性碘化钾溶液—称取500克分析纯氢氧化钠，溶于300~400毫升蒸馏水中。称取

150克分析纯碘化钾，溶于200毫升蒸馏水中。将以上两溶液合并，加蒸馏水稀释至1000毫升。静置24小时使碳酸钠下沉，倾出澄清液备用。

4. 0.1000N硫代硫酸钠标准溶液——称取25克分析纯硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于煮沸放冷的蒸馏水中，稀释至1000毫升，此溶液约为0.1N。加入0.4克氢氧化钠，或0.2克无水碳酸钠贮存于棕色瓶中保存以防分解。溶液可保存数月。

5. 0.0250N硫代硫酸钠标准溶液——吸取上述0.1N硫代硫酸钠溶液适量，配成1升0.025N硫代硫酸钠溶液，贮于棕色瓶中，用前，以下法标定：

(1) 0.025N重铬酸钾标准溶液——将分析纯的重铬酸钾于180°C烘箱中干燥后，称取1.2257克，溶于蒸馏水中稀释至1升。

(2) 于250毫升带塞三角瓶中，加入1克碘化钾及50毫升蒸馏水，自滴定管加入15毫升0.025N重铬酸钾溶液及5毫升6N硫酸，静置5分钟后，自滴定管滴加入硫代硫酸钠溶液，至成淡黄色时，加入1毫升淀粉溶液，继续滴定至兰色刚褪去，溶液呈淡绿色为止。记录用量，根据公式 $N_1V_1 = N_2V_2$ 求出硫代硫酸钠的准确浓度。

6. 1%淀粉溶液。

7. 高锰酸钾溶液——称取3.16克分析纯高锰酸钾，溶于蒸馏水中，稀释至500毫升。

8. 2%草酸钾溶液——称取2克分析纯草酸钾($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于蒸馏水中，稀释到100毫升。

(三) 样品的采集：

用刚从水体吸出的水，仔细清洗溶解氧瓶(或碘量瓶)，然后将连接好的虹吸管插到瓶底，将水样放满，并向外溢出数分钟，取出橡皮管，迅速盖好瓶塞，使瓶中不能有气泡存在。

(四) 水样测定：

水样采集后：

1. 取下瓶塞，用吸管沿瓶口加入0.7毫升浓硫酸(切勿过量)。

2. 将吸管插入瓶口液面下加入1毫升高锰酸钾溶液。

3. 盖紧瓶塞，把样瓶颠倒混合3次，此时水样应保持淡红色，并持续5分钟以上，否则应继续加入高锰酸钾溶液。

4. 5分钟后，用吸管加入1.0毫升2%草酸钾溶液(吸管插入液面下)。盖紧瓶塞，颠倒混合，静置数分钟，使水样中高锰酸钾的红色完全退去，如红色退不尽应再加2%草酸钾0.5毫升。

5. 用吸管插入液面下加入1毫升硫酸锰溶液及3毫升硷性碘化钾溶液，边加边将吸管向上提起，但不能提出液面之上，盖紧瓶塞，颠倒混合3次，静置。

6. 待沉淀下降至半途，加以混合，如此重复混合2次。

以上步骤为固定溶解氧。

7. 用吸管沿瓶口加入1毫升浓硫酸，盖紧瓶塞，颠倒样瓶加以混合，使沉淀全部溶解。

8. 用大肚吸管取出100毫升水样于250毫升带塞三角瓶中，用0.0250N硫代硫酸钠滴定，至淡黄色时，加入1毫升淀粉溶液，继续滴至兰色褪去为止，记录用量V。

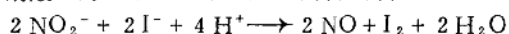
(五) 计算:

$$\text{溶解氧 (O}_2\text{毫克/升)} = \frac{V \cdot 0.025 \times \frac{16}{2000} \times 1000 \times 1000}{100}$$

$$\text{简化后, 溶解氧 (O}_2\text{毫克/升)} = V \times 2$$

(六) 注意事项:

1. 步骤 1 ~ 6 应在现场进行。
2. 如水样较清洁, 则步骤 1 ~ 4 可以省去, 同时, 硷性碘化钾加入量改为 1 毫升,
3. 草酸钾加入量以刚能使高锰酸钾红色退尽为宜, 过多过少都会影响结果。
4. 配制硫代硫酸钠标准液时最好用新煮沸放冷的蒸馏水。配制后放 7 ~ 10 天。
5. 加淀粉后, 滴至兰色消失, 如兰色又重新呈现, 则可不管。因为, 如水中仅含有极微量亚硝酸盐时, 也存在下面反应而析出碘:



生成的氧化氮立刻被空气中氧气氧化成二氧化氮。二氧化氮再和碘离子反应, 所以碘化物氧化反应不断地进行。

6. 溶解氧饱和百分率, 按下式计算

$$\text{溶解氧饱和百分率 (\%)} = \frac{\text{水样的溶解氧}}{\text{采样温度下氧在水中的饱和溶解度}} \times 100\%$$

760毫米大气压力下, 空气中含氧20.9%时, 氧在淡水中不同温度下的溶解度见表 3。

表 3 不同温度下氧的溶解度

水 温 (°C)	溶解氧 (毫克/升)	水 温 (°C)	溶解氧 (毫克/升)	水 温 (°C)	溶解氧 (毫克/升)	水 温 (°C)	溶解氧 (毫克/升)
0	14.62	10	11.33	20	9.17	30	7.63
1	14.23	11	11.08	21	8.99	31	7.50
2	13.84	12	10.83	22	8.83	32	7.40
3	13.48	13	10.60	23	8.68	33	7.30
4	13.13	14	10.37	24	8.53	34	7.20
5	12.86	15	10.15	25	8.38	35	7.10
6	12.48	16	9.95	26	8.22	36	7.00
7	12.17	17	9.74	27	8.07	37	6.90
8	11.87	18	9.54	28	7.92	38	6.80
9	11.59	19	9.35	29	7.77	39	6.70

乙、溶解氧测定仪测定法

(一) 原理:

溶解氧测定仪是测定水中溶解氧浓度的电子化学仪器。它通过一覆有薄膜的银铅电极,将溶解氧浓度信号转换为电信号,再经晶体管差分放大器放大后,由电表直接指示溶解氧浓度读数。因覆膜电极转换信号时与被测水的温度有关,故仪器设有温度补偿调节装置。

(二) 使用方法:

以TH-2型溶解氧测定仪为例:

1. 打开仪器后背电池盖板,装入电池(装电池时注意电池正、负极)。接入探头,拧去探头前部盛水罐,换上保护罩(随机附件)将探头置于被测液体中。

2. 测定水温:将测试选择开关(右起第二个大旋钮)顺时针方向拨至“满度”档,调节“满度”旋钮,使指针指满度。再将测试选择开关拨至“测温档”,此时指针所示温度值(由电表下划线读数)即为水温测定值。

3. 调节温度补偿器:将温度补偿旋钮(右上及右起第一个大旋钮配合使用)拨至所测定的水温值。

4. 测定溶解氧值,将测试选择开关拨至“调零”档,调节“调零”旋钮使指针指零值,继续将测试选择开关拨至“测氧档”,此时应将探头在水中作左右往复摆动,其速度为每分钟50次左右。待一、二分钟后,电表指针即稳定。读出刻度所示浓度值(由电表上划线读数),即为每升被测水中所含溶解氧的浓度(单位:毫克/升)。

5. 测量完毕后,关闭电源,即将测试选择开关拨至“关”,并将探头置于盛有蒸馏水的盆或水槽中,最好放于亚硫酸钠溶液中。

注:该仪器测氧量程: 0—15mg/l

测温量程: 0—50°C

测氧温度补偿范围: 0—40°C

测氧速度: 1—2分钟

测温速度: 1—3秒钟

测氧误差: 不大于 $\pm 0.3\text{mg/l}$

测温误差: 不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$

四、生化需氧量

水体中的有机物质,由于微生物的代谢活动而被降解,水中溶解氧也随着降低。在此过程中所消耗的氧称为生化需氧量。目前采用的方法在20°C培养5天称五日生化需氧量。也有人试用提高温度、缩短时间的办法,和标准方法相比较,找出一个换算系数。五日生化需氧量在生活污水大约相当于全部生化需氧量的70%,工业废水变动较大。全部生物降解过程大约100多天才能完成。生化需氧量是有机废水生物处理过程中的重要指标。有机废