

A stylized orange fish logo, possibly a carp, is positioned on the left side of the cover. It is composed of a solid orange outline and a series of fine, concentric orange lines that form the body of the fish. The fish is facing right, with its head slightly curved.

水产养殖常用 水化学指标测定及常见问题

主 编 王 丽
副主编 邢殿楼
主 审 杨 凤

大连海事大学出版社

©王丽 2013

图并查数据库(CIP)数据

水产养殖常用

水化学指标测定及常见问题

主 编 王 丽
副主编 邢殿楼
主 审 杨 凤

大连海事大学出版社

© 王 丽 2013

图书在版编目(CIP)数据

水产养殖常用水化学指标测定及常见问题 / 王丽主编. — 大连: 大连海事大学出版社, 2013. 5

ISBN 978-7-5632-2859-1

I. ①水… II. ①王… III. ①水产养殖—水化学测量 IV. ①S912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 093875 号

大连海事大学出版社出版

地址:大连市凌海路 1 号 邮编:116026 电话:0411-84728394 传真:0411-84727996

<http://www.dmupress.com>

E-mail: cbs@dmupress.com

大连日升印刷厂印装

大连海事大学出版社发行

2013 年 5 月第 1 版

2013 年 5 月第 1 次印刷

幅面尺寸:185 mm × 260 mm 印张:8.5

字数:183 千

印数:1 ~ 1000 册

出版人:徐华东

责任编辑:姜建军 张 慧

版式设计:叶 子

封面设计:王 艳

责任校对:杨冠尧

ISBN 978-7-5632-2859-1

定价:19.00 元

目 录

前 言

第一部分 滴定分析

本书是编者在总结长期实验教学和生产实践的基础上,广泛吸取水化学多位老教师的宝贵经验,参阅有关文献资料进一步整理编写而成。

本书具有简洁和实用的特点。全书共分两部分,第一部分为滴定分析,第二部分为比色分析。全书较全面地概括了水产养殖水环境中常用指标的测定方法和常见问题,其中一些常用水化指标的测定收集了多种方法,可供实验人员和技术人员根据实际情况进行多种选择。另书中还详细地介绍了各种指标测定过程中可能出现的问题并对问题加以解决。

在本书的编写过程中,得到大连海洋大学水产与生命学院和大连海事大学出版社的大力支持,在此一并致以衷心的感谢。大连海洋大学雷衍之教授和金送笛教授对本书提出了许多宝贵意见,对于编写助益良多,谨此致谢。大连海洋大学杨凤副教授在百忙中对书稿进行认真审阅,提出一些建设性的修改意见,特此表示真挚的谢意。

本书既可作为高等院校水产养殖学、生物科学和水生生物等相关专业的教学参考用书,也可作为研究机构中研究人员及相关从业者的工作参考用书。

由于时间和水平所限,书中难免会有不妥之处,恳请广大读者和同行批评、指正。

编 者
2012. 11

实验一 水质的测定方法 / 17

方法一 酸碱性测定 / 27

方法二 硬度测定 / 29

常见问题 / 30

实验二 总硬度测定的测定方法 / 33

方法一 总硬度的测定方法(EDTA 容量法) / 33

方法二 钙离子测定和镁离子含量的计算 / 35

常见问题 / 36

实验六 天然水中硫酸盐的测定方法 / 38

方法一 EDTA 容量法 / 38

常见问题 / 40

实验七 氨水氮的测定方法 / 43

方法一 纳氏试剂法 / 43

目 录

第一部分 滴定分析

实验一 天然水溶解氧的测定方法 / 1

- 方法一 碘量法(Winkler 法) / 1
- 方法二 膜电极法 / 4
- 常见问题 / 5

实验二 水中游离 CO₂ 的测定方法 / 12

- 方法 酸碱中和法 / 12
- 常见问题 / 13

实验三 天然水化学耗氧量的测定方法 / 17

- 方法一 碱性高锰酸钾法 / 17
- 方法二 酸性高锰酸钾法 / 19
- 常见问题 / 20
- 方法三 重铬酸钾法 / 24
- 常见问题 / 25

实验四 碱度的测定方法 / 27

- 方法一 酸碱滴定法 / 27
- 方法二 碱度的 pH 测定法 / 29
- 常见问题 / 30

实验五 总硬度和钙镁的测定方法 / 33

- 内容一 总硬度的测定方法(EDTA 容量法) / 33
- 内容二 钙离子的测定和镁离子含量的计算 / 35
- 常见问题 / 36

实验六 天然水中硫酸盐的测定方法 / 38

- 方法 EDTA 容量法 / 38
- 常见问题 / 40

实验七 淡水氯离子的测定方法 / 43

- 方法 硝酸银滴定法 / 43

常见问题 / 44

实验八 海水氯度的测定方法 / 46

方法一 银量法 / 46

方法二 半微量银量法 / 48

方法三 电导率测定海水氯度法 / 49

常见问题 / 50

实验九 海水盐度的测定方法 / 51

方法一 比重计法 / 51

方法二 盐度计法 / 52

常见问题 / 53

实验十 pH 的测定方法 / 54

方法 玻璃电极法 / 54

常见问题 / 57

实验十一 天然水中总含盐量的测定方法 / 59

方法 离子交换法 / 59

常见问题 / 61

实验十二 钾离子的测定和钠离子含量的计算 / 64

内容一 钾离子的测定方法(四苯硼钠法) / 64

内容二 钠离子含量的计算 / 66

常见问题 / 67

实验十三 水中余氯和漂白粉有效氯的测定 / 68

内容一 水中余氯的测定方法(N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法) / 68

常见问题 / 70

内容二 漂白粉有效氯的测定 / 71

常见问题 / 73

第二部分 比色分析

实验一 水中氨态氮的测定方法 / 74

方法一 纳氏试剂法 / 74

方法二 靛酚蓝法 / 77

方法三 次溴酸盐氧化法 / 79

常见问题 / 81

实验二 亚硝酸盐氮的测定方法 / 85

方法 分光光度法 / 85

常见问题 / 87

实验三 硝酸盐氮的测定方法 / 88

方法一 酚二磺酸法(淡水) / 88

方法二 镉柱还原法 / 90

方法三 锌镉还原法 / 93

常见问题 / 94

实验四 可溶性活性磷的测定方法 / 97

方法一 抗坏血酸还原法 / 97

方法二 二氯化锡还原法 / 98

常见问题 / 100

实验五 海水中可溶性硅酸盐的测定方法 / 102

方法 硅钼蓝法 / 102

常见问题 / 103

实验六 总氮总磷的测定方法 / 105

内容一 总氮的测定方法(过硫酸钾氧化法) / 105

常见问题 / 107

内容二 总磷的测定方法(过硫酸钾氧化法) / 108

常见问题 / 109

内容三 总磷总氮联合消化测定 / 110

常见问题 / 112

实验七 地下水中总铁的测定方法 / 113

方法 盐酸羟氨-邻菲罗啉法 / 113

常见问题 / 114

实验八 海水中锰的测定方法 / 116

方法 高碘酸钾氧化分光光度法 / 116

常见问题 / 117

实验九 天然水中硫化物的测定方法 / 118

方法一 碘量法 / 118

方法二 N,N-对氨基二乙基苯胺比色法 / 119

常见问题 / 121

附表

附表1 海水水质标准 / 122

附表2 渔业水质标准 / 124

附表3 在不同温度盐度下水中溶解氧饱和值 / 125

附表4 化学元素相对原子质量表(部分) / 126

附表5 海水密度盐度查对表 / 127

参考文献 / 128

第一部分 滴定分析

实验一 天然水溶解氧的测定方法

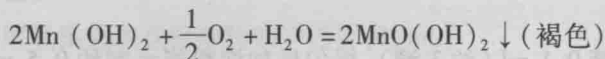
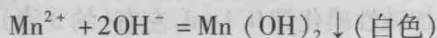
溶解氧是养殖生物生存所必需的。缺氧可引起养殖生物浮头甚至窒息死亡,长期处于低氧状态,会降低养殖生物的摄食量,导致生长速度减慢,饵料系数增大,发病率上升,并能影响胚胎的正常发育,增加毒物的毒性;溶解氧还能决定很多化学物质的存在形态,从而间接影响生物的生长和存活。因此,溶解氧是天然水中非常重要的水质指标,在养殖生产中检测溶解氧非常必要。

水中溶解氧的测定有碘量法(GB/T 7489—1987 和 GB17378.4—1998—32)、气体分析法、分光光度法与电化学分析法。用碘量法测定溶解氧,可能会有干扰。当水样中 NO_2^- - N 的含量大于 $50 \mu\text{g/L}$, Fe^{2+} 不大于 1 mg/L 时,可采用叠氮化钠碘量法;如果水样中 Fe^{2+} 过多,应使用高锰酸钾碘量法(参考《水和废水监测分析方法》,第三版)。在这里我们介绍常用的碘量法和电化学方法中的膜电极法。要求重点掌握碘量法测定溶解氧的原理、方法、注意事项;了解溶解氧测定的干扰因素;掌握亚硝酸氮干扰的原理及消除方法。了解膜电极法的测定原理和一种溶解氧测定仪的使用方法。另外学习试剂的配制操作和天平的使用。

方法一 碘量法(Winkler 法)

(一) 原理

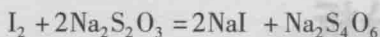
向水样中加入过量的 MnSO_4 (或 MnCl_2) 和 $\text{KI} - \text{NaOH}$ 溶液,则 Mn^{2+} 与碱作用生成白色氢氧化锰沉淀,并立即被溶解氧氧化为四价锰化合物的褐色沉淀:



加入酸,四价锰化合物与 KI 作用定量地转化为 I_2 :



以淀粉作指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定上述反应生成的 I_2 ,并由此计算水中溶解氧的浓度。



碘量法又称 Winkler 法,准确度和精密度都很高。但是,在有氧化性干扰物(如 Fe^{3+} 、 NO_2^- 等)共存时,可使 I^- 变成 I_2 ,使测定结果偏高。相反,在有还原性干扰物(如 H_2S 、 Fe^{2+} 等)共存时,可使 I_2 变成 I^- ,使测定结果偏低。可以采用不同方法消除干扰,详见 GB/T 7489—1987。

(二) 主要仪器和试剂

1. 仪器

150 mL DO 瓶、25 mL 碱式滴定管、三角烧瓶等(没有溶氧瓶也可用质量较好的磨口试剂瓶代替)。

2. 试剂

(1) KIO_3 标准溶液($c_{1/6\text{KIO}_3} = 0.010\,0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):称取 KIO_3 固体(AR,于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 2 h) 0.356 7 g,溶于少量纯水,转移至 1 000 mL 容量瓶定容至刻度。

(2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液($0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$):2.5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体溶于经煮沸冷却的纯水中,加入约 0.2 g 碳酸钠,移入棕色瓶中,并稀释至 1 L。也可加 1 滴 CS_2 做保护剂^[1]。

(3) 淀粉溶液(0.5%):0.5 g 可溶性淀粉,先用少量纯水调成悬浊状,倾入沸水中煮沸并稀释至 100 mL^[2]。

(4) 锰盐溶液:称取 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 480 g 或 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 410 g(二级或三级试剂)溶于 500 mL 纯水,然后稀释至 1 000 mL。所用锰盐不应含有三价铁离子,否则应用重结晶法除去。溶液如有沉淀可静置后取上清液使用。

(5) 碱性 KI 溶液:称取 150 g KI 溶于 100 mL 水中,另取 500 g NaOH 溶于 300 ~ 400 mL 水中。冷却后将溶液混合,并稀释至 1 000 mL,盛于具橡皮塞的棕色试剂瓶中。

(6) H_2SO_4 溶液:(1 + 1)。

(7) 固体 KI(分析纯)。

(8) 硫酸溶液:(1 + 3)。

(三) 操作步骤

选择两种饱和度的水样(一个充分曝气,一个密闭放置一段时间),做如下操作:

1. 学习检查水中氧化性干扰物的方法。

(1) 量取水样约 30 mL,加碱性碘化钾 0.1 mL 左右(约 3 滴)及(1 + 1)的硫酸 0.2 mL(6 滴),摇匀;

(2) 再加锰盐溶液 0.1 mL(约 3 滴),摇匀后加淀粉指示剂约 0.5 mL。如果水样变蓝则有氧化性干扰物存在。

(如果用纯水代替水样进行上述实验,可以检查该测定溶氧试剂中是否有氧化性干扰物

存在。)

2. 配制碘酸钾标准溶液($c_{1/6\text{KIO}_3} = 0.010\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 250 mL。

3. 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。

移取 KIO_3 标准溶液 20.00 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加入 0.5 g 固体 KI 和 (1+3) 的硫酸 2 mL, 盖上瓶口混匀, 然后加纯水约 30 mL。以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴至淡黄, 加入淀粉溶液 1 mL, 继续滴至溶液呈无色为止, 读取滴定管读数 V (双样滴定取平均值), 依下式计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的准确浓度:

$$\{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}\}_{\text{mol/L}} = \frac{0.010\ 00 \times 20.00}{\{V\}_{\text{mL}}}$$

4. 测定水样的溶氧^[3]。

测定实验室准备的两种不同饱和度的水样的 DO。操作步骤如下:

(1) 采样: 用胶管从采水器或水样桶中导出水样。胶管要插入溶氧瓶^[4]底部。先刷洗水样瓶 2 次。装满后并溢出部分水样 (瓶体积的 2~3 倍), 抽出水管并盖上瓶盖。

(2) 固定: 打开水样瓶盖, 迅速依次加入锰盐溶液和碱性碘化钾溶液各 1 mL (也可按照 100 mL 水样约加固定试剂 0.5 mL 的用量掌握)^[5]。立即盖上瓶盖 (加盖后瓶中应无空气泡存在)。用迅速旋转水样瓶的方法, 按紧瓶盖反复旋转 20 次左右使之混合均匀, 瓶中应没有空气泡。静置。待沉淀降至瓶中部后再混合一次。

(3) 酸化与滴定^[6]: 待固定水样中的沉淀沉降至一半以下时, 小心打开水样瓶瓶盖, 立即加入 (1+1) 的 H_2SO_4 溶液 2 mL, 盖上瓶盖摇动水样瓶使沉淀完全溶解, 取 50.00 mL 酸化后的溶液于 250 mL 三角烧瓶中, 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴至淡黄色, 加入淀粉溶液 1 mL 再继续滴至蓝色刚刚消失为止, 记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量 V 。

(四) 结果与计算

1. 计算公式

$$\{\rho_{\text{DO}}\}_{\text{mg/L}} = \frac{\{c\}_{\text{mol/L}} \times \{V\}_{\text{mL}} \times 8 \times 1\ 000}{\{V_{\text{样}}\}_{\text{mL}} \left(1 - \frac{\{V_{\text{剂}}\}_{\text{mL}}}{\{V_{\text{瓶}}\}_{\text{mL}}}\right)}$$

式中: c —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的准确浓度;

V ——滴定水样消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积;

$V_{\text{剂}}$ ——固定溶氧时加入的固定试剂的体积;

$V_{\text{瓶}}$ ——水样瓶容积;

$V_{\text{样}}$ ——滴定用水样体积;

8——氧的相当量值。

2. 把水样中的溶解氧换算为在标准状态下的体积 (mL)

$$\{\rho_{\text{DO}}\}_{\text{mL/L}} = \{\rho_{\text{DO}}\}_{\text{mL}} \times 0.70$$

3. 溶解氧饱和度

$$DO\% = \frac{DO}{DO_s} \times 100\%$$

式中:DO——水样中溶解氧的浓度;

DO_s ——相同温度和含盐量条件下水体中溶解氧的饱和浓度。

(五) 注释

[1] 硫代硫酸钠不稳定,易被酸(甚至碳酸等)、氧气及微生物分解。配制时加碳酸钠或氢氧化钠的作用是使之成碱性,加 CS_2 的作用是抑止微生物活动。两种方法均可增加硫代硫酸钠溶液的稳定性。

[2] 如在含 I_2 溶液中加入淀粉指示剂后不呈蓝色而呈紫红色,则表示淀粉已变质,应重配。下述配制方法可稳定一年:称取 2 g 可溶性淀粉加入 200 mL 纯水中。在不断搅拌下,加入 200 g/L 的 NaOH 溶液,直至淀粉液变为厚糖浆状透明液为止(约用 200 g/L 的 NaOH 30 mL)。放置 1~2 h,然后用浓 HCl 中和呈中性或微碱性,再加 1 mL 冰醋酸做保护剂,最后用纯水稀释至 400 mL。混匀后密塞于试剂瓶中备用。

[3] 采样须及时并避免阳光的强烈照射;水样固定后,如不能立即进行酸化滴定,必须把水样瓶放入桶内没于水中,但一般不得超过 24 h。这一措施对瓶口密封不够好的水样尤为重要。

[4] 水样瓶可采用磨口试剂瓶(100 mL 左右),其容积需预先准确测定。最好使用瓶盖下端斜割去一部分的专用溶氧瓶,以便加盖时不易引入空气泡。

[5] 在加入 $MnSO_4$ 溶液和 KI-NaOH 溶液固定水样溶解氧时,有要求把移液管末端插到水面以下的,但这样容易造成上述试剂污染。

[6] 在正常情况下,酸化后沉淀物应全部溶解。当水中溶氧含量很高时,酸化后沉淀可能不完全溶解,可能是碘化钾不足,可补加少量固体 KI,摇匀(此时黑色固体物应该逐渐溶解),然后再取样滴定。

方法二 膜电极法

(一) 原理

膜电极法是利用只能透过气体分子而无法透过其他溶质的薄膜,把电极内溶液与水样分开。电解型溶氧探头(传感器)内有一个小室,室内有两个贵金属电极(材质一般是高纯金和高纯银)并充有电解质(一般为氯化钾溶液),用选择性薄膜(一般采用聚乙烯或聚氟乙烯制成)将小室封闭。水和可溶解物质离子不能透过这层膜,但氧和一定数量的其他气体可透过这层薄膜。测定溶解氧时可将这种探头浸入水中,两电极间的外加电压使透过膜的氧气在阴极还原。由此所产生的电流与通过膜进入电解质液层的氧的传递速度成正比,而这个传递速度又与水中的氧分压成正比,因而该电流与给定温度下水样中氧的分压成正比。

膜外水的流速、膜的厚度及透氧性能,都会影响电信号的大小。温度会影响膜对气体的渗

透性,也影响氧气在水中的分压,所以必须进行温度补偿。一般测氧仪器中都设置了这种调节旋钮,进行手动补偿;或者安装热敏元件利用电极回路进行自动补偿。

(二) 主要仪器和试剂

1. 仪器

溶解氧测定仪和温度计等。

2. 试剂

(1) 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)或七水合亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

(2) 二价钴盐,如六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

(三) 操作步骤(参见中国环境保护标准汇编 水质分析方法 GB/T 11913—1989)

1. 在测试之前必须按仪器说明书的要求装配仪器探头,并灌入电极内的支持电解质;对使用过的仪器探头必须检查电极状态,如发现电极内有气泡和铁锈物质,必须卸下薄膜,处理后重新装配^[1]。

2. 零点校正:

将仪器探头浸泡于无氧水(通常采用 Na_2SO_3 的饱和溶液)中^[2],进行仪器调零。

3. 校准:

用碘量法测定某水样的溶解氧浓度,然后将调零后的仪器探头放入该水样中,在不断搅拌的情况下调节旋钮,把仪器的指针调到该水样溶解氧浓度数值的位置上。也可以按仪器说明书要求利用空气中的氧分压校准。后者比较方便。

4. 经校准后的仪器即可对水样进行测定,带有手动温度补偿的需先测水温,按实际温度旋动补偿旋钮(目前大部分仪器采用自动温度补偿),然后将探头放入待测水体,测定水体中溶解氧。如果待测水体为静止水体,必须使探头不断上下活动,使膜外水不断流动,防止膜外形成过厚的溶解氧扩散水层,降低溶解氧的扩散速度。

(四) 结果与计算

按仪器上显示结果记录数据。必要时查氧的溶解度表计算饱和度。

(五) 注释

[1] 更换或安装膜时,不得用手接触膜的活性表面。在更换电解质和膜后,或当膜干燥时,都要使膜湿润,只有在读数稳定后,才能进行校准。当将探头浸入水中时,应保证没有空气泡吸附在膜上。

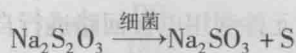
[2] 无氧水也可由 1 g/L 的亚硫酸钠溶液中加入约 1 mg 钴盐而得到。

常见问题

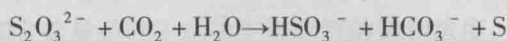
1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度为什么要用基准物来标定?

因为结晶的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 一般都含有少量的杂质,如 S、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、NaCl 等,所含的结晶水数目也与分子式不严格符合,而且 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液不稳定,容易分解,原因如下:

①细菌作用

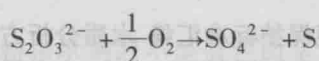


②溶解在水中的 CO_2 作用



此分解在制成溶液的最初十天内进行,使溶液浓度“增加”:因为一分子 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 只与 $\frac{1}{2}\text{I}_2$ 作用,而一分子 NaHSO_3 会与一分子 I_2 作用: $\text{NaHSO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + 2\text{HI}$ 。

③空气中的氧气作用



④水中微量 Cu^{2+} 或 Fe^{2+} 也能促使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液分解

在溶解配制后的最初半个月内溶液变化是显著的,所以应提前半个月配好溶液,放置半月后再标定,以后保存得好可两个月校正一次浓度,如溶液出现混浊($\text{S} \downarrow$),则需重配,当测定不需十分精确,又可购到一级的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 时,则可采用直接称量法配制,可不标定(可达3位有效数字)。

2. 配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液时,为什么在溶液里加入少量 NaOH 或 Na_2CO_3 ?

为了减少水中 CO_2 对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的分解作用。

3. 学了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 性质后,有同学提出,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 来进行滴定时,滴到酸化的水样中,这样不引起 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分解了吗?

如在滴定中注意:不使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 局部过浓,这分解所带的误差可忽略,因为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在酸性溶液中的分解速度要小于与 I_2 的反应速度。

4. 碘量法测定用淀粉为指示剂的原理是什么?

在有少量 I^- 存在下, I_2 加淀粉生成蓝色吸附络合物,在室温及 I^- 存在下,该反应灵敏度为 $[\text{I}_2] = (1 \sim 2) \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。无 I^- 时,反应灵敏度降低, I^- 浓度太大,终点变色不灵敏。反应的灵敏度还随溶液温度升高而迅速降低(50°C 时之灵敏度只有 25°C 的 $1/10$), 乙醇及甲醇的存在均降低其灵敏度。

5. 用放置过久的淀粉为指示剂,为什么与 I_2 作用不呈蓝色而呈现紫蓝色或红色?

原因在于淀粉已有部分变质,这种红紫色络合物在用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定时褪色慢,使终点不敏锐,遇此情况,应重新配制淀粉溶液。

6. 如何做到固定溶氧时瓶内无气泡?

溶氧瓶的瓶塞下部是做成了斜平面,盖瓶塞时不会在瓶内留下气泡。用带塞的磨口细口瓶代替溶氧瓶时,加固定溶氧的试剂后,采用快速、用力把瓶塞盖上的方法,可以减少气泡的形成。许多磨口试剂瓶的瓶塞,下部向内凹进,即使满瓶水,盖盖时也难以不留气泡。需在瓶塞凹陷处点上融化的蜡块,且令其突出。这样当瓶内充满水样后,将瓶塞迅速盖上,就不致在瓶内残留气泡。

7. DO 的两种表示单位 (mg/L) 与 (mL/L) 换算关系是什么? 如何换算?

DO 的两种表示单位 (mg/L) 与 (mL/L) 的换算关系是:

$$1 \text{ mL/L} = 32/22.4 \text{ mg/L} = 1.43 \text{ mg/L}$$

所以, 溶氧含量用不同单位表示时的换算公式为:

$$\{ \text{DO} \}_{\text{mL/L}} = \{ \text{DO} \}_{\text{mg/L}} \times \frac{22.4}{32} = \{ \text{DO} \}_{\text{mg/L}} \times 0.70$$

$$\{ \text{DO} \}_{\text{mg/L}} = \{ \text{DO} \}_{\text{mL/L}} \times \frac{32}{22.4} = \{ \text{DO} \}_{\text{mL/L}} \times 1.43$$

8. 固定后的水样不盖紧瓶塞行否? 如盖紧瓶塞能保持多长时间而不影响测定结果?

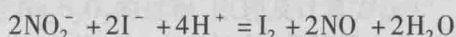
不行。因为根据测定原理, 空气中 O_2 很容易溶入瓶内水样中, 且迅速发生 $\text{Mn}(\text{OH})_2 +$

$\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MnO}(\text{OH})_2$ 反应。如盖紧瓶塞, 保证空气不溶入瓶内, 避开直射日光, 固定后的水样可保存一天。酸化后的水样不能保存, 需尽快滴定。

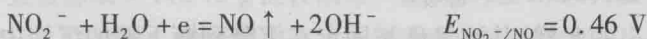
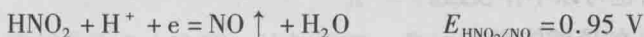
9. 测定 DO 中有哪些干扰因素? 干扰因素发生在哪一步操作中? 起了什么干扰反应? 对测定结果影响如何?

干扰因素包括 NO_2^- 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} , 原因如下:

① 氧化性干扰物有: NO_2^- 、 Fe^{3+}

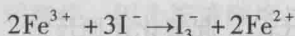


从标准电极电位 E^0 值可看出:



从中可看出: NO_2^- 的干扰发生在酸化操作之后, 使测定结果偏高。如有 NO_2^- 干扰, 测定中的现象是: 滴定到终点后, 蓝色返回很快。据初步试验, 水中含 NO_2^- 0.10 mg/L 就会使溶氧测定结果偏高 0.05 mg/L 以上, 滴定操作时间越长误差越大。水中含 NO_2^- 0.40 mg/L 则无法判断滴定终点。

$\text{Fe}^{3+} < 10 \text{ mg/L}$ 时干扰可忽略; $\text{Fe}^{3+} = 10 \text{ mg/L}$, 可使溶氧测定结果偏高 0.04 mg/L。 Fe^{3+} 很容易水解而沉淀, 天然水中一般含量不高, 干扰可以忽略。 Fe^{3+} 的浓度较大时, 干扰现象是: 水样滴定到终点后蓝色返回较快, 其干扰反应为:



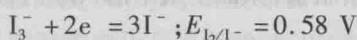
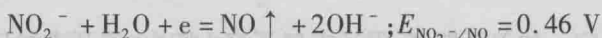
② 还原性干扰物有 Fe^{2+} 、 H_2S 、 CNS^- 、 S^{2-}

Fe^{2+} 含量 $< 1 \text{ mg/L}$ 无干扰, 2 mg/L 以上产生明显干扰。 Fe^{2+} 干扰发生在酸化操作之前, 因为在碱溶液中 Fe^{2+} 比 Mn^{2+} 更易被氧化, 溶氧使 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 而酸化后 Fe^{3+} 不能迅速与 I^- 反应回到 Fe^{2+} , 使测定结果偏低。

10. 检查 NO_2^- 等氧化性物质干扰的方法、原理及反应是什么?

检查方法是依次进行如下操作:①取样,②加 $\text{KI}-\text{NaOH}$,③加浓 H_2SO_4 ,④摇动混匀,⑤加 MnSO_4 ,⑥再摇动混匀,⑦加淀粉指示剂。以上试剂用量可按照溶氧测定中固定和酸化的试剂用量。溶液呈蓝色表示有氧化性干扰物存在,无色则不存在。

原理:检查对测定溶氧的氧化性干扰物,需要创造一个让氧化性干扰物能够参与反应,而溶氧不被固定的环境。下面以亚硝酸离子的干扰为例讲述其原理。根据测 O_2 原理,在碱性条件下,有 Mn^{2+} 存在时,水中溶氧被固定,反应为: $\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Mn}(\text{OH})_2} \text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow$ 。上述①、②两步虽然使水样变成碱性,但水中无 Mn^{2+} ,溶氧没有参与反应。第②步虽已在水样中加入了还原剂 I^- ,但在碱性介质中



NO_2^- 此时也不能氧化 I^- ,干扰反应还没有发生。第③步加入了硫酸,溶液成了酸性环境, NO_2^- 的氧化能力提高了 ($\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, $E_{\text{HNO}_2/\text{NO}} = 0.95 \text{ V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}$),能发生以下干扰反应: $\text{NO}_2^- + 3\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{I}_3^- + \text{NO} + 2\text{OH}^-$ 。

第⑤步加 MnSO_4 ,目的是为了保持条件与测 O_2 过程接近,以防万一有需 Mn^{2+} 催化才起氧化干扰的物质存在。

11. 在溶氧计算公式中,水样体积为什么需要乘以 $[(\{V_{\text{瓶}}\}_{\text{mL}} - \{V_{\text{剂}}\}_{\text{mL}}) / \{V_{\text{瓶}}\}_{\text{mL}}]$ 作校正?

固定溶氧时加入的碱性碘化钾及硫酸锰溶液比重大,直接沉到瓶的下部。加盖时排出了相应体积的水样,这部分水样中的溶氧没有被固定。所以对水样体积要做以上校正。

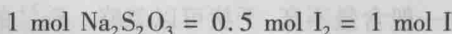
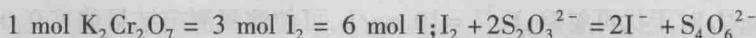
如不需要非常精确的溶氧数据,也可以不作校正。

为什么 $V_{\text{剂}}$ 中不包括酸化时加入的硫酸体积 $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$?

因为加 H_2SO_4 之后盖瓶塞时排出的水样,其溶氧已被固定在沉降到瓶下部的沉淀中了,不影响测定结果。

12. 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和用 KIO_3 都可以,问两种方法的反应原理和特点是什么?

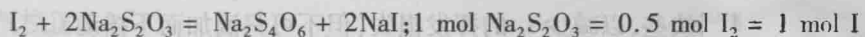
①用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法进行标定,反应原理为:



因此,1 mol 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 相当于 6 mol 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。此反应中不能用 HCl 而需要用硫酸来维持足够的酸度,因为 HCl 能与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 起氧化还原反应。由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 作用较慢,应放置暗处 5 min,等作用完全后才用水稀释。也不能过早稀释,否则溶液浓度和酸度降低,使反应速度减慢,反应不完全。在滴定到终点时,蓝色不断反复出现,使结果不正确。

②用 KIO_3 进行标定,反应原理为:





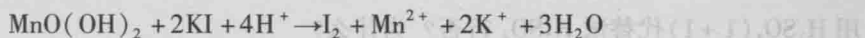
KIO_3 在弱酸性溶液中(一般以 $0.2 \sim 0.4 \text{ mol/L}$ 为宜)与过量 KI 反应生成相当于 KIO_3 量的 I_2 , 后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。 KIO_3 与 KI 的反应速度快, 加酸后反应迅速完成, 可以立即用硫代硫酸钠滴定。

13. 分取酸化后的水样来滴定时为什么要事先摇匀?

因为养鱼池水中常常有许多悬浮物, 酸化后, 这些悬浮物能吸附 I_2 (沉淀颜色呈棕或棕褐色), 如不摇匀, 水样就不均匀, 测定结果可能偏低或偏高。

14. 在酸化后的水样中, 即使加进多量浓 H_2SO_4 仍有较多棕黑色的沉淀不溶解(不是亚锰酸沉淀也不是藻类吸附), 从测 O_2 原理分析这可能是什么原因? 应作何处理?

根据原理, 酸化操作后, 水样中起如下反应



此时水中 O_2 转化为以相当量的 I_2 形式存在, 而 I_2 在水中的溶解度很小 (0.00133 mol/L), 当溶液中存在过量 KI 时, $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$, I_3^- 易溶于水。如遇水中 DO 含量过高, 以致加进的 KI 绝大部分与 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 反应生成 I_2 , 剩余的 KI 浓度不足以使 I_2 溶解(转变为 I_3^-), 水样中会有大量 I_2 析出。处理办法是于酸化水样中添加少量固体 KI , 摇匀, 即可见棕色沉淀消失。此水样一般还可以继续用于滴定溶氧。

15. 用 KIO_3 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的过程、原理及计算方法?

① 配制 $0.02000 \text{ mol/L KIO}_3$ 溶液 200 mL , 称药量是多少?

需称取固体 KIO_3 的量:

$$\{w_{\text{KIO}_3}\}_g = 0.02000 \times \frac{M_{\text{KIO}_3}}{n} \times \frac{200}{1000} = 0.02000 \times \frac{214.00}{6} \times \frac{200}{1000} = 0.14270$$

直接称取 0.14270 g 比较困难一些, 也可在 $0.14 \sim 0.15 \text{ g}$ 附近称取某一准确重量(至小数点后 4 位)配制, 然后按下式计算溶液的准确浓度:

$$\{c_{\text{KIO}_3}\}_{\text{mol/L}} = \{w_{\text{KIO}_3}\}_g \times \frac{6}{214.00} \times \frac{1000}{200}$$

② 标定: 取 10.00 mL KIO_3 标准溶液, 加入 0.5 g 碘酸钾, 加纯净水 40 mL , 待 KI 溶解后加 $\text{HCl}(1+1) 0.5 \text{ mL}$ 摇匀后, 立即用硫代硫酸钠滴定至淡黄色, 加淀粉指示剂约 1 mL , 续滴至蓝色刚消失, 且在 30 s 内不返回为止。

碘酸钾与碘化钾的反应为: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

操作中应注意以下几点:

a: 加 $\text{HCl}(1+1) 0.5 \text{ mL}$ 使呈弱酸性。因为溶液酸度过大, I^- 易被空气中 O_2 氧化 ($2\text{H}^+ + 2\text{I}^- + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$), 该反应随 $[\text{H}^+]$ 增大而加快。酸度一般以 $0.2 \sim 0.4 \text{ mol/L}$ 为宜。

b: KI 宜直接使用固体, 不用溶液, KI 溶液易被氧化析出 I_2 。 KI 用量过多会使淀粉与 I_3^- 呈紫色且变色不敏锐。

c: 酸化后立即进行滴定以减少 I_2 挥发损失。滴定时要均匀, 缓慢地摇动锥形瓶, 不要刷

烈摇动,滴定速度可适当快些,以减少 I_2 的挥发损失(但不可只滴加而不摇动)。

③计算 $Na_2S_2O_3$ 的准确浓度 c

根据 $c_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3} = c_{KI O_3} \times V_{KI O_3}$, 来计算 $c_{Na_2S_2O_3}$ 。

16. 为什么在检查有无氧化性干扰物时,不能用含叠氮化钠的碱性碘化钾试剂? 检查时把加试剂次序改为“ $MnSO_4$ —浓 H_2SO_4 —摇匀— $KI - NaOH$ —再摇匀”行不行? 为什么?

因为叠氮化钠可以与亚硝酸离子反应: $NaN_3 + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow N_2 + N_2O + H_2O + Na^+$, 且反应速度比亚硝酸离子与碘离子反应快, 因此不能用含 NaN_3 的试剂来检查有无氧化性干扰。

检查时把加试剂次序改成以上次序不行, 因为加 $MnSO_4$ 和浓 H_2SO_4 后, 整个溶液虽呈酸性, 但因加入 $KI - NaOH$ 时, 会造成局部的碱性环境, 有 $Mn(OH)_2$ 生成, 使 O_2 参与了反应。

17. $KI - NaOH$ 和 $MnSO_4$ 溶液的浓度是否需要很准确? 为什么? 将其浓度均减半行不行? 用 $H_2SO_4(1+1)$ 代替浓 H_2SO_4 行否? 为什么?

(1) 不需很准确。因为从测定原理看, $KI - NaOH$ 和 $MnSO_4$ 只是作为反应条件, 并不参加测定结果的计算, 但二者的用量必须过量, 以保证水样 DO 完全反应。配制试剂溶液时, 一般只需要用粗天平称取固体试剂。但是将二者浓度均减半则不妥, 有两种情况:

①如把减半浓度后的 $KI - NaOH$ 和 $MnSO_4$ 还按原剂量加入, 则恐怕不能保证水样中溶解氧完全反应。如果固定溶氧时加大用量, 则排出的水样增多, 增加了测定误差。

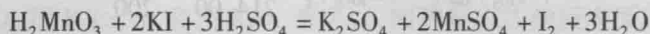
②试剂溶液中也会有氧气在其中溶解, 增加浓度可以减少氧气在溶液中的溶解度, 减少测定误差。

(2) 用 $H_2SO_4(1+1)$ 代替浓 H_2SO_4 完全可以, 只是需要将用量增加一倍。这样, 硫酸加入体积增大虽然会使排出的水样体积也增大, 但这水样的溶氧已经固定到沉淀中去了, 不会影响测定结果。此处 H_2SO_4 的作用是中和强碱, 造成酸性介质, 使 I_2 离析出来。反应如下:

首先起中和反应: $2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$



同时发生氧化还原反应:



18. 黑白瓶测 O_2 时应注意什么问题?

①保证灌瓶时, 瓶内 O_2 含量一样(为此, 第1个、最后1个瓶用作测原初 O_2)。

②挂瓶方向以保证不使瓶内遮光为宜。

③如灌瓶数多, 则要注意取样的均匀性, 即灌取几个瓶后, 把桶内水样混匀, 以免浮游动物集群, 使取样不均。

④装水样后瓶内不能留有气泡。

19. 溶氧仪在使用前如何校正?

①化学法

在一定温度下, 把电极浸入水样中, 同时用化学法取样分析水样溶解氧量。以化学法测得的值为标准来校正仪器的读数。