

## 常规仪器操作

实验室中的每一样药品、化验试剂、器具都有其固定的摆放位置，使用时，从哪里取，用完放回哪里。而且摆放要整齐，标签向外。时刻保持实验室的清洁。及时处理化验时产生的废弃物和废水。妥善保管有危险的药品及试剂。

### 一、化验常用的化验操作：

1. 化验试剂使用时的操作常规：从化验试剂的固定的位置取出试剂瓶，打开瓶盖，瓶盖倒置朝上放在实验台上，闻气味时，鼻子需离试剂瓶口 20~30cm，然后用手在试剂瓶口的上方轻轻朝鼻子扇动，决不能用鼻子直接在试剂瓶口的上方闻。用量筒、试管、比色管、滴定管烧杯等倒取试剂时，左手拿量筒，量筒口微微向右倾斜，右手拿试剂瓶，试剂瓶上的标签向手心，使试剂瓶口紧靠在量筒口上面慢慢的倾斜试剂瓶，使试液慢慢的沿着量筒壁流下，读数时，眼睛的视线要水平，与凹液面的最低点向切，此时视线和量筒壁上相交刻度即为量取的体积。倒完后，立即盖上试剂瓶的[瓶盖，放回原处。
2. 溶解和稀释酸时要取酸用玻璃棒引流慢慢地沿仪器壁流入预先准备好的蒸馏水中，决不能拿水往酸液里倒。
3. 常见化学毒物的急性致毒作用和救治方法

（严重者现场急救处理后速送医院）

分类	名称	主要致毒作用和症状	救治方法
酸	硫酸、盐酸、硝酸	1.接触：硫酸局部红肿，重者起水泡、呈烫伤症状；硝酸和盐酸腐蚀性小于硫酸。 2.吞服：强烈腐蚀口腔、食道、胃粘膜 3.眼烧伤：	1.立即用大量流动清水冲洗，再用 2%碳酸氢钠水溶液冲洗，然后清水冲洗。 2.初服可洗胃，时间长忌洗胃以防穿孔；应立即服 7.5%氢氧化镁悬液 60mL，鸡蛋清调水或牛奶 200mL。 3.大量清洁冷水淋洗，每次 15min，间隔 15min。
碱	氢氧化钠	1. 接触：强烈腐蚀性，化学烧伤 2. 吞服：口腔、食道、胃粘膜糜烂	1. 迅速用水、柠檬汁、稀乙酸或 2% 硼酸水溶液洗涤。 2. 禁洗胃或催吐，给服稀乙酸或柠檬汁 500mL，或 0.5% 盐酸 100~500mL，再服蛋清水、牛奶、淀粉糊、植物油等

无机物	铬酸、重铬酸钾等铬化合物	1. 铬酸、重铬酸钾对粘膜有剧烈的刺激，产生炎症和溃疡；铬的化合物可以致癌	用 5% 硫代硫酸钠溶液清洗受污染皮肤
气体	氮氧化物	1. 呼吸系统急性损害 2. 急性中毒：口腔、咽喉粘膜、眼结膜充血，头晕，支气管炎、肺炎、废水肿 慢性：呼吸道病变	移至新鲜空气处，必要时吸氧

## 二、实验室玻璃仪器的洗涤

能用毛刷刷洗的玻璃仪器（细口试剂瓶、细口玻璃瓶、广口瓶、下放口水瓶、吸滤瓶、碘氧瓶、滴瓶、锥形瓶、全玻璃回流冷凝装置、比色管、磨口具塞比色管、烧杯、量筒、量杯、玻璃棒、玻璃漏斗、布氏漏斗、瓷坩埚、聚乙烯瓶、洗瓶、塑料瓶、塑料桶、塑料杯、表面皿、扁形称量瓶）

1. 常规洗涤法：先用自来水冲洗 1-2 遍除去灰尘后，用毛刷蘸取去污粉（热肥皂液或洗涤剂）仔细筛净内外表面，尤其注意容器磨砂部分。然后用水冲，边筛洗至看不出有肥皂液时，用自来水冲洗 3-5 次，再用蒸馏水冲洗 3 次。洗净时应按少量多次的原则用水冲洗，每次充分振荡后倾倒干净。使用筛子洗筛时不能用硬质筛子猛力擦洗器具内壁，因易使容器内壁表面毛糙，易吸附离子或其他杂质，影响测定结果或者难以清洗而造成污染。

2. 不使用毛刷刷洗的仪器（容量瓶、凯氏烧瓶、移液管、滴定管等）：可根据污垢的性质选择不同的洗涤液进行浸泡，共煮，再按常法用水冲净。（洗涤液的配制见附件）

3. 凯氏微量定氮仪的洗涤，每次使用前应将整个装置连同接受瓶用蒸气处理 5 分钟，以便去处装置中的空气和前次实验所遗留的玷污物，从而减少误差。

4. 分光光度计上的比色皿，使用后应用无水乙醇浸泡洗净，必要时可用硝酸浸洗。但要避免用重铬酸钾洗液洗涤，用酸浸后，先用水冲净，再以蒸馏水洗净晾干，不宜在较高温度的烘箱中烘干如应急使用而要除去比色皿内的水分时，可先用滤纸吸干大部分水分后，再用无水乙醇或丙酮洗涤除尽残存水分，晾干即可使用。参比池也应同样处理。如比色皿沾上颜色，可用乙醇浸泡处理。

## 三、玻璃仪器的干燥和保存

干燥：将洗净的玻璃仪器倒置在滴水架上或专用柜内控水晾干。

保存：将干净的玻璃仪器倒置于专用柜内，柜的隔板上衬垫清洁滤纸，也可在玻璃仪

器上覆盖清洁纱布，关闭柜门防止落尘。

各种玻璃仪器还要根据其特点、用途、实验要求等按不同方法加以保管，例如：

1. 吸管可置于有盖的搪瓷盘、盒中，垫以清洁的纱布。也可以置于移液管架上并罩以塑料薄膜。
2. 滴定管可置于滴定架上，或盛满蒸馏水，上口加套指形管或小烧杯，使用中的滴定管（内装滴定液）在操作暂停是也应加套以防灰尘落入。
3. 清洁的比色皿、比色管、离心管要放在专用盒内，或倒置在专用架上
4. 具磨口塞的清洁玻璃仪器，如量瓶、称量瓶、碘量瓶、试剂瓶等要衬纸加塞保存。
5. 凡有配套塞、盖的玻璃仪器，如比色管、称量瓶、量瓶、滴定管等都必须保持原装配套，不得拆散使用和存放。
6. 专用的组合式仪器，如凯氏微量定氮仪等洗净后要加罩防尘。

#### 四、干燥器的使用方法

干燥器是具有磨口盖子的密闭厚壁玻璃器皿，常用以保存坩埚、称量瓶、试样等物。它的磨口边缘涂一薄层凡士林，使之能与盖子密合。

干燥器底部盛放干燥剂，最常用的干燥剂是变色硅胶和无水氯化钙，其上搁置洁净的带孔瓷板。坩埚等即可放在瓷板孔内。

使用干燥剂时应注意下列事项：

- a) 不可放得太多，以免沾物坩埚底部。
- b) 搬移干燥器时，要用双手拿着，用大拇指紧紧按住盖子，，
- c) 打开干燥器时，不能往上掀盖，应用左手按住干燥器，右手小心地把盖子稍微推开，等冷空气徐徐进入后，才能完全推开，盖子必须仰放在桌子上。
- d) 不可将太热的物体放入干燥器中。
- e) 有时将太热的物体放入干燥器中后，空气受热膨胀会把盖子顶起来，为了防止盖子被打翻，应当用手按住，不时把盖子稍微推开（不到 1s），以放出热空气。
- f) 灼烧或烘干后的坩埚和沉淀，在干燥器内不宜放置过久，否则会吸收一些水分而使质量略有增加。
- g) 变色硅胶干燥时为蓝色（含无水 $\text{Co}^{2+}$ 色），受潮后变粉红色（水合 $\text{Co}^{2+}$ 色）。可以在 120℃烘受潮的硅胶待其变蓝后反复使用，直至破碎不能用为止。

## 五、滴定管的使用常识

滴定管分酸式滴定管和碱式滴定管两种，在滴定管的下端有一玻璃活塞的称为酸式滴定管；带有尖嘴玻璃管和胶管连接的称为碱式滴定管。碱式滴定管下端的胶管中有一个玻璃珠，用以堵住液流。玻璃珠的直径稍大于胶管内径，用手指捏挤玻璃珠附近的胶管，在玻璃珠旁形成一条狭窄的小缝，液体就沿着这条小缝流出来。

酸式滴定管适用于装酸性和中性溶液，碱式滴定管适宜于装碱性溶液。与胶管起作用的溶液（如 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{AgNO}_3$ 等溶液）不能用碱式滴定管。有些需要避光的溶液，可以采用茶色（棕色）滴定管。

**滴定管的洗涤：**无明显油污不太脏的滴定管，可直接用自来水冲洗，或用肥皂水或洗衣粉水泡洗，但不可用去污粉筛洗，以免划伤内壁，影响体积的准确测量。若有油污不易洗净时，可用铬酸洗液洗涤。洗涤时将酸式滴定管内的水尽量除去，关闭活塞，倒入10~15mL洗液于滴定管中，两手端住滴定管，边转动边向管口倾斜，直至洗液布满全部管壁为止，立起后打开活塞，将洗液放回原瓶中。如果滴定管油垢较严重，需用较多洗液充满滴定管浸泡十几分钟或更长时间，甚至用温热洗液浸泡一段时间。洗液放出后，先用自来水冲洗，再用蒸馏水淋洗3~4次，洗净的滴定管起内壁应完全被水均匀地润湿而不挂水珠。

碱式滴定管的洗涤方法与酸式滴定管基本相同，但要注意铬酸洗液不能直接接触胶管，否则胶管变硬损坏，为此，最简单的方法是将胶管连同尖嘴部分一起拔下，滴定管下端套上一个滴瓶塑料帽，然后装入洗涤液。让洗液浸泡一段时间后放回原瓶中。然后用自来水冲洗，用蒸馏水淋洗3~4次备用。

**酸式滴定管的涂油：**酸式滴定管活塞套应密合不漏水，并且转动要灵活，为此，应在活塞上涂一薄层凡士林。涂凡士林的方法是：将活塞取下，用干净的纸或布把活塞和塞套内壁擦干。用手指蘸少量凡士林在活塞的两头涂上薄薄一圈，在紧靠活塞孔的两旁不要涂凡士林；以免堵住活塞孔。涂完，把活塞放回套内，向同一方向旋转活塞几次，使凡士林分布均匀呈透明状态。然后用橡皮圈套住，将活塞固定在套内，防止滑出。

碱式滴定管不涂油，只要将洗净的胶管、尖嘴和滴定管主体部分连接好即可。

**试漏：**酸式滴定管，关闭活塞，装入蒸馏水至一定刻线，直立滴定管约2min。仔细观察刻线上的液面是否下降，滴定管下端有无水滴滴下，及活塞隙缝中无水渗出。然后将活塞转动180度后等待2min再观察，如有漏水现象应擦干涂油，重新涂凡士林。

碱式滴定管，装蒸馏水至一定刻线，直立滴定管约2min，仔细观察刻线上的液面

是否下降，或滴定管下端尖嘴上有无水滴滴下。如有漏水，则应调换胶管中的玻璃珠，选择一个大小合适比较圆滑的配上再试。玻璃珠太小或不圆滑都可能漏水，太大操作不方便。

**装溶液和赶气泡：**准备好滴定管即可装标准溶液。装之前应将瓶中标准溶液摇匀，使凝结在瓶内壁的水混入溶液，为了除去滴定管内残留的水分，确保标准溶液浓度不变，应先用此标准溶液润洗滴定管 2~3 次，每次用约 10mL，从下口放出少量（约 1/3）以洗涤尖嘴部分，然后关闭活塞横持滴定管并慢慢转动，使溶液与管壁内处处接触，最后将溶液从管口倒出弃去，但不要打开活塞，以防活塞上的油脂冲入管内。尽量倒空后再洗第二次，每次都要冲洗尖嘴部分。如此洗 2~3 次后，即可装入标准溶液至“0”刻度以上，然后转动活塞使溶液迅速冲下排出下端存留的气泡，再调节液面在 0.00mL 处。如溶液不足，可以补充，如液面在 0.00mL 下面不多，也可以读数，不必补充溶液再调，但一般是调在 0.00mL 处较方便，这样可以不记初读数了。

碱式滴定管赶气泡的方法，将胶管向上弯曲，用力捏挤玻璃珠使溶液从尖嘴喷出，以排除气泡。碱式滴定管的气泡一般是藏在玻璃珠附近，必须对光检查胶管内气泡是否完全赶尽，赶尽后再调节液面至 0.00mL 处，或记下初读数。

装标准溶液时应从盛标准溶液的容器内直接将标准溶液倒入滴定管中，尽量不用小烧杯或漏斗等其他容器帮忙，以免浓度改变。

**滴定：**滴定最好在锥形瓶中进行，必要时也可在烧杯中进行。滴定操作是左手进行滴定，右手摇瓶。使用酸式滴定管的操作：左手的拇指在管前，食指和中指在管后，手指略微弯曲，轻轻向内扣住活塞。手心空握，以免活塞松动或可能顶出活塞使溶液从活塞隙缝中渗出。滴定时转动活塞，控制溶液流出速度，要求做到能逐滴放出，只放出一滴，使溶液成悬而未滴的状态，即练习加半滴溶液的技术。碱式滴定管的操作：左手的拇指在前，食指在后，捏住胶管中玻璃珠所在部位稍上处，捏挤胶管是其与玻璃珠之间形成一条缝隙，溶液即可流出。但注意不能捏挤玻璃珠下方的胶管，否则空气进入而形成气泡。

滴定前，先记下滴定管液面的初读数，如果是 0.00mL，当然可以不记。用小烧杯内壁碰一下悬在滴定管尖端的液滴。

滴定时，应使滴定管尖嘴部分插入锥形瓶口（或烧杯口）下 1~2cm 处。滴定速度不能太快，以每秒 3~4 滴为宜，切不可成液柱流下。边滴边摇（或用玻璃棒搅拌烧杯中溶液），向同一方向作圆周旋转而不应前后振动，因那样会溅出溶液。临近终点时，应 1 滴或半滴地加入，并用洗瓶吹入少量水冲洗锥形瓶内壁，使附着的溶液全部流下，然后摇动锥形瓶，观察终点是否已达到（为便于观察，可在锥形瓶下放一块白瓷板），如终点未到，继续滴定，直至准确到达终点为止。

**滴定管读数：**由于水溶液的附着力和内聚力的作用，滴定管液面呈弯月形。无色水溶液的弯月面比较清晰，有色溶液的弯月面清晰程度较差，因此，两种情况的读数方法稍有不同。为了正确读数，应遵守下列规则：

1. 注入溶液或放出溶液后，需等待 30s~1min 后才能读数（使附着在内壁上的溶液流下）。
2. 滴定管应垂直地夹在滴定台上读数或用两手指拿住滴定管的上端使其垂直后读数。
3. 对于无色溶液或浅色溶液，应读弯月面下缘实线的最低点。为此，读数时视线与弯月面下缘实线的最低点相切，即视线与弯月面下缘实线的最低点在同一水平面上。对于有色溶液，应使视线与液面两侧的最高点相切。初读数和终读数应用同一标准。
4. 有一种蓝线衬背的滴定管，它的读数方法（对无色溶液）与上述不同，无色溶液有两个弯月面相交于滴定管蓝线的某一点，读数时视线应与此点在同一水平面上，对有色溶液读数方法与上述普通滴定管相同。
5. 滴定时，最好每次都从 0.00mL 开始，或从接近零的任一刻度开始，这样可固定在某一段体积范围内滴定，减少测量误差。读数必须准确到 0.01mL。
6. 为了协助读数，可采用读数卡，这种方法有利于初学者练习读数，读数卡可用黑纸或涂有黑长方形（3×1.5cm）的白纸制成，读数时，将读数卡放在滴定管背后，使黑色部分在弯月面下约 1mm 处，此时即可看到弯月面的反射层成为黑色，然后读此黑色弯月面下缘的最低点。

**注意事项：**（1）用毕滴定管后，到去管内剩余溶液，用水洗净，装入蒸馏水至刻度以上，用大试管套在管口上。这样，下次使用前可不必再用洗液清洗。（2）酸式滴定管长期不用时，活塞部分应垫上纸。否则，时间一久，塞子不易打开。碱式滴定管不用时胶管应拔下，蘸些滑石粉保存。

## 六、移液管和吸量管的使用常识（通称吸管）

移液管又称无分度吸管，是中间有一膨大部分（称为球部）的玻璃管，球的上部和下部均为较细窄的管颈，出口缩至很小，以防过快流出溶液而引起误差。管颈上部刻有一环形标线，表示在一定温度（一般为 20℃）下移出的体积。吸量管又称分度吸管，是具有分刻度的玻璃管，两头直径小，中间管身直径相同，可以转移不同体积的液体。

**吸管的洗涤：**移液管和吸量管均可用自来水洗涤，再用蒸馏水洗净。较脏时（内壁

挂水珠时)可用铬酸洗液洗净。其洗涤方法是右手拿移液管或吸量管,管的下口插入洗液中,左手拿洗耳球,先把球内空气压出,然后把球的尖端接在吸管的上口,慢慢松开左手手指,将洗液慢慢吸入管内直至上升到刻度以上部分,等待片刻后,将洗液放回原瓶中。如果需要比较长的时间浸泡在洗液中时(一般吸量管需要这样做),应准备一个高型玻璃筒或大量筒,筒底铺些玻璃毛,将吸管直立于筒中,筒内装满洗液,筒口用玻璃片盖上。浸泡一段时间后,取出吸管,沥尽洗液,用自来水冲洗,再用蒸馏水淋洗干净。洗净的标志是内壁不挂水珠。干净的吸管应放在干净的移液管架上。

**吸取溶液:**用右手的拇指和中指捏住吸管的上端,将管的下口插入欲取的溶液中,插入不要太浅或太深,太浅会产生吸空,把溶液吸到洗耳球内弄脏溶液,太深又会在管外沾附溶液过多。左手拿洗耳球,接在管的上口把溶液慢慢吸入,先吸入吸管容量的  $\frac{1}{3}$  左右,取出,横持,并转动管子使溶液接触到刻度以上部位,以置换内壁的水分,然后将溶液从管的下口放出并弃去,如此用欲取溶液润洗 2~3 次后,即可吸取溶液至刻度以上,立即用右手的食指按住管口。

**调节液面:**将吸管向上提升离开液面,管的末端仍靠在盛溶液器皿的内壁上,管身保持直立,略微放松食指(或用右手的拇指和中指微微转动吸管),使管内溶液慢慢从下口流出,直至溶液的弯月面底部与标线相切为止,立即用食指压紧管口。将尖端的液滴靠壁去掉,移出吸管,插入承接溶液的器皿中。

**放出溶液:**承接溶液的器皿如是锥形瓶,应使锥形瓶倾斜,吸管直立,管下端紧靠锥形瓶内壁,放开食指,让溶液沿瓶壁流下,流完后管尖端接触瓶内壁约 15 秒,再将吸管移去。残留在管末端的少量溶液,不可用外力强使其流出。但有一种吹出式吸量管,管口上刻有“吹”字,使用时必须使管内的溶液全部流出,末端的溶液也需吹出,不允许保留。另外有一种吸量管的分刻度只刻到距离管口尚差 1~2cm 处,刻度以下溶液不应放出。

**注意事项:**为了减少测量误差,吸量管每次都应从最上面刻度为起始点,往下放出所需体积,而不是放出多少体积就吸取多少体积。

## 七、容量瓶的使用常识

容量瓶是一种细颈梨形平底的玻璃瓶,带有玻璃磨口塞或塑料塞,颈上有一环形标线,表示在所指定的温度(一般为  $20^{\circ}\text{C}$ )下液体充满标线时,液体的体积恰好等于瓶上所标明的体积(如瓶上标有“ $\text{E}20^{\circ}\text{C} \ 250\text{mL}$ ”字样,“E”指“容纳”意思,表示这个容量瓶若液体充满至标线, $20^{\circ}\text{C}$ 时恰好容纳 250mL)。容量瓶常用来把某一数量的浓溶液稀释到一定体

积，或将一定量的固体物质配成一定体积的溶液。

**试漏：**使用前，应先检查容量瓶瓶塞是否密合，为此，可在瓶内装入自来水到标线附近，盖上塞，用手按住塞，倒立容量瓶，观察瓶口是否有水渗出，如果不漏，把瓶直立后，转动瓶塞约 180 度后再倒立试一次。为使塞子不丢失不搞乱，常用塑料线绳将其栓在瓶颈上。

**洗涤：**先用自来水洗，后用蒸馏水淋洗 2~3 次。如果较脏时，可用铬酸洗液洗涤，洗涤时将瓶内水尽量倒空，然后倒入铬酸洗液 10~20mL，盖上盖，边转动边向瓶口倾斜，至洗液布满全部内壁。放置数分钟，倒出洗液，用自来水充分洗涤。再用蒸馏水淋洗后备用。

**转移：**若要将固体物质配制一定体积的溶液，通常是将固体物质放在小烧杯中用水溶解后，再定量地转移到容量瓶中，用一根玻璃棒插入容量瓶内，烧杯嘴紧靠玻璃棒，使溶液沿玻璃棒慢慢流入，玻璃棒下端要靠近瓶颈内壁，但不要太接近瓶口，以免有溶液溢出。待溶液流完后，将烧杯沿玻璃棒稍向上提，同时直立，使附着在烧杯嘴上的一滴溶液流回烧杯中。残留在烧杯中的少许溶液，可用少量蒸馏水洗 3~4 次，洗涤液按上述方法转移合并到容量瓶中。如果固体溶质是易溶的，而且溶解时又没有很大的热效应发生，也可将称取的固体溶质小心地通过干净漏斗放入容量瓶中，用水冲洗漏斗并使溶质直接在容量瓶中溶解。如果是浓溶液稀释，则用移液管吸取一定体积的浓缩液，放入容量瓶中，在按下述方法稀释。

**稀释：**溶液转入容量瓶后，加蒸馏水，稀释到约 3/4 体积是，将容量瓶平摇几次（切勿倒转摇动），作初步混匀。这样又可避免混合后体积的改变。然后继续加蒸馏水，近标线时应小心地逐滴加入，直至溶液的弯月面与标线相切为止。盖紧塞子。

**摇匀：**左手食指按住塞子，右手指尖顶住瓶底边缘，将容量瓶倒转并振荡，再倒转过来，仍使气泡上升到顶，如此反复 15~20 次，即可混匀。

**注意事项：**（1）不要用容量瓶长期存放配好的溶液。配好的溶液如果需要长期存放，应转移到干净的磨口试剂瓶中。（2）容量瓶长期不用时，应该洗净，把塞子用纸垫上，以防时间久后，塞子打不开。



## 水样的采集

1. 采样点：总进水口，总排放口。
2. 采样类型：瞬时废水样。
3. 采样容器：聚乙烯瓶
4. 样品管理：对采集到的每一个水样都要做好记录，并在每一个瓶子上做上相应的标记（记录样品编号、采集者姓名、气候条件等）
5. 采样的安全防护

采样时应注意下述危险：

- ① 污水管道系统中爆炸性气体混合可能爆炸的危险。
- ② 有毒性气体，如硫化氢、一氧化碳等引起的中毒危险。
- ③ 缺氧引起的窒息危险。
- ④ 致病生物引起的染病危险。
- ⑤ 淹死的危险。
- ⑥ 掉物砸伤的危险。

针对上述危险，要采取预防措施，配置相应的设备和仪器，避免危险的发生。

**说明：**本厂水样即采即分析，水样不保存。采样容器采样前必须充分清洗，清洗时应注意聚乙烯瓶易吸附油分、沉淀物及有机物，难以除掉。并应设法防止瓶口受到污染，分析量取时应充分摇匀水样。

## 水样的保存

各种水质的水样,从采集到分析这段时间里,由于物理的、化学的和生物的作用会发生各种变化。为了使这些变化降低到最小程度,必须在采样时根据水样的不同情况和测定的项目,采取必要的保护措施,并尽可能快的进行分析,特别当被分析的组份浓度低到微克/升的范围时。

### 一、水样保存的要求

适当的保护措施虽然能够降低变化的程度或减缓变化的速度,但是并不能完全抑制其变化有些测定项目特别容易发生变化,必须在采样现场进行测定。有一部分项目可以在采样现场采取一些简单的预处理措施后,能够保存一段时间。水样允许保存的时间,与水样

的性质、分析的项目、溶液的酸度、储存容器、存放温度等各种因素有关。

保存水样的基本要求是：

1. 缓减生物作用。
2. 缓减化合物或者络合物的水解及氧化还原作用。
3. 减少组份的挥发和吸附损失。

保存措施多采用：

1. 选择适当材料的容器。
2. 控制溶液的 PH。
3. 加入化学试剂抑制氧化还原反应和生化作用。
4. 冷藏或冷冻以降低细菌活性和化学反应速度。

## 二、容器材质的选择

保存水样容器材质的选择原则是：

1. 容器不能是新的污染源。例如测定硅、硼不能使用硼硅玻璃瓶。
2. 容器器壁不应吸收或吸附某些待测组份。例如测定有机物不应使用聚乙烯瓶。
3. 容器不应与某些待测组份发生反应。例如测氟的水样不应储存于玻璃瓶中。
4. 测定对光敏感的组份，其水样应储存于深色瓶中。

**注意：**根据水样的测定项目的要求来确定清洗容器的原则，所用洗涤剂的类型要随待测组份来确定。例如，测定硫酸盐或铬不能用铬酸钾—硫酸洗液；测定磷酸盐不能用含磷的洗涤剂来清洗容器；测定油和脂类的容器不宜用肥皂洗涤。某些项目，如细菌检验，在容器清洗后还需作灭菌处理。

## 三、推荐的水样保存技术

推荐的水样保存技术如表所示，只作为一般指导。

序号	测定项目	容器材质	保 存 方 法	保存时间	备 注
1	温 度	P、G			现场测定
2	悬浮物	P、G	2-5℃冷藏		尽快测定
3	色 度	P、G	2-5℃冷藏	24 小时	现场测定
4	嗅	G		6 小时	最好现场测定
5	浊 度	P、G			最好现场测定
6	pH	P、G	低于水温（2-5℃冷藏）	6 小时	最好现场测定
7	电导率	P、G	2-5℃冷藏	24 小时	最好现场测定
8	Ag	P、G	用浓氨水将水样调至呈碱性，每 100ml 水样加入 1ml 碘化氰 (CNI) 混匀，静置 1 小时后分析	数月	CNI：将 6.5gCNK、5ml1mol/L 碘溶液和 4ml 浓氨水加到 50ml 水中，稀释至 100ml。可稳定两周
9	As	P、G	加硫酸酸化至 Ph<2	7 天	
10	(可溶态) Al ----- (总量)	P、G	现场过滤，加硝酸酸化至 pH<2 加硝酸 酸化至 pH<2	6 个月	Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Zn、Mn 方法同此
11	Th、U	P	加硝酸 至硝酸浓度为 1mol/L	6 个月	
12	(六价) Cr ----- (总量)	P P、G	加 NaOH 至 Ph 为 8-9 加硝酸 酸化至 Ph<2	半个月	当天测定
13	Hg	G	加硝酸酸化至Ph<2, 并加入K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 使浓度为 0.05%	数月	
14	硬度	P、G	2-5℃冷藏	7 天	
15	酸度及碱度	P、G	2-5℃冷藏	24 小时	最好现场测定
16	二氧化碳	P、G			现场测定
17	电极法 溶解氧----- 碘量法	G G	加硫酸锰和碱性碘化钾试剂	4-8 小时	现场测定
18	嗅氧				现场测定
19	氨氮、凯氏氮、硝酸盐氮	P、G	加硫酸酸化至 Ph<2, 2-5℃冷藏	24 小时	

20	亚硝酸盐氮	P、G	2-5℃冷藏		立即分析
21	总氮		加硫酸酸化至 Ph<2	24 小时	
22	可溶性磷酸盐	G	采样后立即过滤, 2-5℃冷藏	48 小时	
23	总磷	P、G	加硫酸至 Ph<2, 2-5℃冷藏	数月	
24	氟化物、氯化物	P	2-5℃冷藏	28 天	
25	总氰化物	P、G	加氢氧化钠至 Ph>12	24 小时	
26	游离氰化物	P、G	保存方法取决于分析测定方法		
27	溴化物	P、G		28 天	
28	碘化物	P、G	2-5℃冷藏	24 小时	
29	余 氯	P、G		6 小时	最好现场测定
30	硫酸盐	P、G	2-5℃冷藏	28 天	
31	硫化物	P、G	用氢氧化钠调至中性, 每升水样加 2ml 1mol/L 乙酸锌和 1ml 1mol/L NaOH	7 天	
32	硼	P		28 天	
33	COD	P、G	加硫酸酸化至 Ph<2	7 天	最好尽早测定
34	BOD5	P、G	冷冻 Ph<2	1 个月 4 天	
35	总有机碳	G	加硫酸酸化至 Ph<2, 冷冻	7 天	
36	油;脂	G	加硫酸酸化至 Ph<2, 2-5℃冷藏	24 小时	
37	有机磷农药	G	2-5℃冷藏		现场萃取
38	有机氯农药	G	2-5℃冷藏	24 小时	
39	挥发酚	P、G	每升加 1g 硫酸铜抑制生化作用, 用磷酸酸化至 Ph<2	24 小时	
40	离子性表面活性剂	G	计入氯仿, 2-5℃冷藏	7 天	
41	非离子性表面活性剂	G	加入 40%的甲醛, 使样品含 1%甲醛, 并使容器完全充满, 2-5℃冷藏	1 个月	
42	细菌总数		冷藏	6 小时	
43	大肠杆菌		冷藏	6 小时	

\*G---硼硅玻璃

P---塑料

## 生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)

### 稀释与接种法

GB7488--87

生活污水与工业废水中含有大量各类有机物。当其污染水域后,这些有机物在水体中分解时要消耗大量溶解氧,从而破坏水体中氧的平衡,使水质恶化。水体因缺氧造成鱼类及其它水生生物的死亡。

水体中含有的有机物成分复杂,难以一一测定其成分。人们常常利用水中有机物在一定条件下所消耗的氧,来间接表示水体中有机物的含量,生化需氧量即属于这类的一个重要指标。

生化需氧量的经典测定方法,是稀释接种法。

测定生化需氧量的水样,采集时应充满并密封于瓶中。在 0—4℃ 下进行保存。一般应在 6 小时内进行分析。若需要远距离转运,在任何情况下,贮存时间不应超过 24 小时。

#### 概 述

##### 1. 方法原理

生化需氧量是指在规定条件下,微生物分解存在水中的某些可氧化物质、特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。此生物氧化全过程进行的时间很长,如在 20℃ 培养时,完成此过程需 100 多天。目前国内外普遍规定于 20±1℃ 培养 5d,分别测定样品培养前后的溶解氧,二者之差即为 BOD<sub>5</sub> 值,以氧的毫克/升 (mg/L) 表示。

对某些地面水及大多数工业废水,因含较多的有机物,需要稀释后再培养测定,以降低其浓度和保证有充足的溶解氧。稀释的程度应使培养中所消耗的溶解氧大于 2mg/L,而剩余溶解氧在 1 mg/L 以上。

为了保证水样稀释后有足够的溶解氧,稀释水通常要通入空气进行曝气(或通入氧气),以便稀释水中溶解氧接近饱和。稀释水中还应加入一定量的无机营养盐和缓冲物质(磷酸盐、钙、镁和铁盐等),以保证微生物生长的需要。

对于不含或少含微生物的工业废水,其中包括酸性废水、碱性废水、高温废水或经过氯化处理的废水,在测定 BOD<sub>5</sub> 时应进行接种,以引入能分解废水中有机物的微生物。当废水中存在着难于被一般生活污水中的微生物以正常速度降解的有机物或含有剧毒物质时,应将驯化后的微生物引入水样中进行接种。

本方法适用于测定 BOD<sub>5</sub> 大于或等于 2mg/L,最大不超过 6000 mg/L 的水样。当水样 BOD<sub>5</sub> 大于 6000 mg/L,会因稀释带来一定的误差。

#### 仪 器

- (1) 恒温培养箱 (20℃±1℃)
- (2) 5—20L 细口玻璃瓶
- (3) 1000—2000ml 量筒
- (4) 玻璃搅棒:棒的长度应比所用量筒高度长 200mm。在棒的底端固定一个直径比量筒底小、并带有几个小孔的硬橡胶板。
- (5) 溶解氧瓶: 250ml 到 300ml 之间,带有磨口玻璃塞并具有供水封用的钟形口。
- (6) 虹吸管,供分取水样和添加稀释水用。

#### 试 剂

##### 1. 磷酸盐缓冲溶液

将 8.5g 磷酸二氢钾 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), 21.75g 磷酸氢二钾 (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), 33.4g 七水合磷酸氢二钠 (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 和 1.7g 氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 溶于水中,稀释至 1000ml。此溶液的 pH 应为

7.2。

## 2. 硫酸镁溶液

将 22.5g 七水合硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水中, 稀释至 1000ml。

## 3. 氯化钙溶液

将 27.5g 无水氯化钙溶于水中, 稀释至 1000ml。

## 4. 氯化铁溶液

将 0.25g 六水合氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水中, 稀释至 1000ml。

## 5. 盐酸溶液(0.5mol/L)

将 40ml 盐酸 ( $\rho = 1.18 \text{ g/ml}$ ) 溶于水中, 稀释至 1000ml。

## 6. 氢氧化钠溶液 (0.5mol/L)

将 20g 氢氧化钠溶于水中, 稀释至 1000ml。

## 7. 亚硫酸钠溶液 ( $1/2\text{Na}_2\text{SO}_3=0.025\text{mol/L}$ )

将 1.575g 亚硫酸钠溶于水中, 稀释至 1000ml。此溶液不稳定, 需每天配制。

## 8. 葡萄糖—谷氨酸标准溶液

将葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 和谷氨酸 ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ ) 在  $103^\circ\text{C}$  干燥 1h 后, 各称取 150mg 溶于水中, 移入 1000ml 容量瓶内并稀释至标线, 混合均匀。此标准溶液临用前配制。

## 9. 稀释水

在 5—20L 玻璃瓶内装入一定量的水, 控制水温在  $20^\circ\text{C}$  左右。然后用无油空气压缩机或薄膜泵, 将吸入的空气先后经活性炭吸附管及水洗涤管后, 导入稀释水内曝气 2—8h, 使稀释水中的溶解氧接近于饱和。停止曝气亦可导入适量纯氧。瓶口盖以两层经洗涤晾干的纱布, 置于  $20^\circ\text{C}$  培养箱中放置数小时, 使水中溶解氧含量达  $8\text{mg/L}$  左右。临用前每升水中加入氯化钙溶液、氯化铁溶液、硫酸镁溶液、磷酸缓冲溶液各 1ml, 并混合均匀。

稀释水的 pH 应为 7.2, 其  $\text{BOD}_5$  应小于  $0.2\text{mg/L}$ 。

## 10. 接种液

可选择以下任一方法, 以获得适用的接种液。

- (1) 城市污水, 一般采用生活污水, 在室温下放置一昼夜, 取上清液供用。
- (2) 表层土壤浸出液, 取 100g 花园或植物生长土壤, 加入 1L 水, 混合并静止 10min。取上清液供用。
- (3) 用含城市污水的河水或湖水。
- (4) 污水处理厂的出水。
- (5) 当分析含有难于降解物质的废水时, 在其排污口下游 3—8km 处取水样作为废水的驯化接种液。如无此种水源, 可取中和或经适当稀释后的废水进行连续曝气, 每天加入少量该种废水, 同时加入适量表层土壤或生活污水, 使能适应该种废水的微生物大量繁殖。当水中出现大量絮状物, 或检查其化学需氧量的降低值出现突变时, 表明适用的微生物已进行繁殖, 可用做接种液。一般驯化过程需要 3—8d。

## 11. 接种稀释水

分取适量接种液, 加于稀释水中, 混匀。每升稀释水中接种液加入量为: 生活污水 1—10ml; 或表层土壤浸出液 20—30ml; 或河水、湖水 10—100ml。

接种稀释水的 pH 值应为 7.2,  $\text{BOD}_5$  值以在  $0.3—1.0 \text{ mg/L}$  之间为宜。接种稀释水配制后应立即使用。

## 步 骤

### 1. 水样的预处理

- (1) 水样的 pH 值若超出 6.5—7.5 范围时, 可用盐酸或氢氧化钠稀溶液调节 pH 近于 7, 但用量不要超过水样体积的 0.5%。若水样的酸度或碱度很高, 可改用高浓度的碱或酸

进行中和。

(2) 水样中含有铜、铅、锌、镉、铬、砷、氰等有毒物质时，可使用经驯化的微生物接种液的稀释水进行稀释，或提高稀释倍数以减少毒物的浓度。

(3) 含有少量游离氯的水样，一般放置 1—2h，游离氯即可消失。对于游离氯在短时间不能消散的水样，可加入亚硫酸钠溶液，以除去之。其加入量由下述方法决定。

取已中和好的水样 100ml，加入 1+1 乙酸 10ml，10% (m/V) 碘化钾溶液 1ml，混匀。以淀粉溶液为指示剂，用亚硫酸钠溶液滴定游离碘。由亚硫酸钠溶液消耗的体积，计算出水样中应加入亚硫酸钠溶液的量。

(4) 从水温较低的水域或富营养化的湖泊中采集的水样，可遇到含有过饱和溶解氧，此时应将水样迅速升温至 20℃ 左右，在不使满瓶的情况下，充分振摇，并时时开塞放气，以赶出过饱和的溶解氧。

从水温较高的水域或废水排放口取得的水样，则应迅速使其冷却至 20℃ 左右，并充分振摇，使与空气中氧分压接近平衡。

## 2. 不经稀释水样的测定

溶解氧含量较高、有机物含量较少的地面水，可不经稀释，而直接以虹吸法，将约 20℃ 的混匀水样转移入两个溶解氧瓶内，转移过程中应注意不使产生气泡。以同样的操作使两个溶解氧瓶充满水样后溢出少许，加塞。瓶内不应有气泡。

其中一瓶随即测定溶解氧，另一瓶的瓶口进行水封后，放入培养箱中，在 20±1℃ 培养 5d。在培养过程中注意添加封口水。

从开始放入培养箱算起，经过五昼夜后，弃去封口水，测定剩余的溶解氧。

## 3. 需经稀释水样的测定

(1) 稀释倍数的确定：根据实践经验，提出下述计算方法，供稀释时参考。

● 地面水，由测得的高锰酸盐指数与一定的系数的乘积，即求得稀释倍数，见下表。

由高锰酸盐指数与一定系数的乘积求得的稀释倍数

高锰酸盐指数 (mg/L)	系数
< 5	---
5-10	0.2、0.3
10-20	0.4、0.6
> 20	0.5、0.7、1.0

● 工业废水，由重铬酸钾法测得的 COD 值来确定。通常需做三个稀释比。

使用稀释水时，由 COD 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.225，即获得三个稀释倍数。

使用接种稀释水时，则分别乘以 0.075、0.15 和 0.25 三个系数。

**注：**COD<sub>Cr</sub> 值可在测定 COD 过程中，加热回流至 60min 时，用由校核试验的苯二甲酸氢钾溶液按 COD 测定相同操作步骤制备的标准色列进行估测。

### (2) 稀释操作：

● 一般稀释法

按照选定的稀释比例，用虹吸法沿筒壁先引入部分稀释水（或接种稀释水）于 1000ml 量筒中，加入需要量的均匀水样，再引入稀释水（或接种稀释水）至 800ml，用带胶版的玻璃棒小心上下搅匀。搅拌时勿使搅棒的胶版漏出水面，防止产生气泡。

按不经稀释水样的测定相同操作步骤，进行装瓶、测定当天溶解氧和培养 5d 后的溶解氧。

另取两个溶解氧瓶，用虹吸法装满稀释水（或接种稀释水）作为空白试验。测定 5d 前后的溶解氧。

● 直接稀释法：直接稀释法是在溶解氧瓶内直接稀释。在已知两个容积相同（其差 < 1ml）的溶解氧瓶内，用虹吸法加入部分稀释水（或接种稀释水），再加入根据瓶容积和稀释

比例计算出的水样量，然后用稀释水（或接种稀释水）使刚好充满，加塞，勿留气泡于瓶内。其余操作与上述一般稀释法相同。

BOD<sub>5</sub>测定中，一般采用叠氮化钠改良法测定溶解氧。如遇干扰物质，应根据具体情况采用其他方法（详见溶解氧测定方法）。

计算

### 1. 不经稀释直接培养的水样

$$\text{BOD}_5 \text{ (mg/L)} = c_1 - c_2$$

式中， $c_1$ --水样在培养前的溶解氧浓度（mg/L）；

$c_2$ --水样经 5d 培养后，剩余溶解氧浓度（mg/L）。

### 2. 经稀释后培养的水样

$$\text{BOD}_5 \text{ (mg/L)} = \frac{(C_1 - C_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2}$$

式中， $B_1$ ---稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧（mg/L）；

$B_2$ ---稀释水（或接种稀释水）在培养后的溶解氧（mg/L）；

$f_1$ ---稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占比例；

$f_2$ ---水样在培养液中所占比例。

**注：** $f_1$ 、 $f_2$ 的计算：例如培养液的稀释比为 3%，即 3 份水样，97 份稀释水，则 $f_1=0.97$ ， $f_2=0.03$ 。

### 精密度与准确度

三个实验室分析含 5mg/L 葡萄糖的统一分发标准液的 BOD<sub>5</sub> 值，实验室内相对标准偏差为 5.6%；实验室间相对标准偏差为 32%。

三个实验室分析含 300mg/L 葡萄糖（BOD<sub>5</sub> 为 210 mg/L）的统一分发标准液的 BOD<sub>5</sub> 值，实验室内相对标准偏差为 2.1%；实验室间相对标准偏差为 2.1%。

### 注意事项

- （1）水中有机物的生物氧化过程，可分为两个阶段。第一阶段为有机物中的碳和氢，氧化生成二氧化碳和水，此阶段称为碳化阶段。完成碳化阶段在 20℃ 大约需要 20d 左右。第二阶段为含氮物质及部分氨，氧化为亚硝酸盐及硝酸盐，称为硝化阶段。完成硝化阶段在 20℃ 时需要约 100 天。因此，一般测定水样 BOD<sub>5</sub> 时，硝化作用很不显著或根本不发生硝化作用。但对于生物处理池的出水，因其中含有大量的硝化细菌。因此，在测定 BOD<sub>5</sub> 时也包括部分含氮化合物的需氧量。对于这样的水样，如果我们只需要测定有机物降解的需氧量，可以加入硝化抑制剂，抑制硝化过程。为此目的，可在每升稀释水样中加入 1ml 浓度为 500mg/L 的丙烯基硫脲（ATU， $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ ）或一定量固定在氯化钠上的 2-氯代-6-三氯甲基吡啶（TCMP， $\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ ），使 TCMP 在稀释样品中的浓度约为 0.5mg/L。
- （2）玻璃器皿应彻底洗净。先用洗涤剂浸泡清洗，然后用稀盐酸浸泡，最后依次用自来水、蒸馏水洗净。
- （3）在两个或三个稀释比的样品中，凡消耗溶解氧大于 2mg/L 和剩余溶解氧大于 1mg/L 时，计算结果时，应取其平均值。若剩余溶解氧小于 1mg/L，甚至为零时，应加大稀释比。溶解氧消耗量小于 2 mg/L，有两种可能，一是稀释倍数过大；另一种可能是微生物菌种不适应，活性差，或含毒物质浓度过大。这时可能出现在几个稀释比中，稀释倍数大的消耗溶解氧反而较多的现象。
- （4）为检查稀释水和接种液的质量，以及化验人员的操作水平，可将 20ml 葡萄糖—谷氨酸标准溶液用接种稀释水稀释至 1000ml，按测定 BOD<sub>5</sub> 的步骤操作。测得的 BOD<sub>5</sub> 的值应在 180-230mg/L 之间。否则应检查接种液、稀释水的质量或操作技术是否存在问



题。

- (5) 水样稀释倍数超过 100 倍时，应预先在容量瓶中用水初步稀释后，再取适量进行最后稀释培养。

## 化学需氧量

化学需氧量 (COD)，是指在一定条件下，用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，以氧的毫克/升来表示。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的，因此化学需氧量也作为有机物相对含量指标之一。

水样的化学需氧量，可受加入氧化剂的种类及浓度，反应溶液的酸度，反应温度和时间，以及催化剂的有无而获得不同的结果。因此，化学需氧量亦是一个条件性指标，必须严格按照操作步骤进行。

对于工业废水，我国规定用重铬酸钾法，其测得的值称为化学需氧量。

### (一) 重铬酸钾法 (COD<sub>Cr</sub>)

GB11914--89

#### 概 述

##### 1. 原 理

在强酸性溶液中，一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质，过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂、用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据用量算出水样中还原性物质消耗的量。

##### 2. 干扰及其消除

酸性重铬酸钾氧化性很强，可氧化大部分有机物，加入硫酸银作催化剂时，直链脂肪族化合物可完全被氧化，而芳香族有机物却不易被氧化，吡啶不被氧化，挥发性直链脂肪族化合物、苯等有机物存在于蒸气相，不能与氧化剂液体接触，氧化不明显。氯离子能被重铬酸盐氧化，并且能与硫酸银作用产生沉淀，影响测定结果，故在回流前向水样中加入硫酸汞，使成为络合物以消除干扰。氯离子含量高于 2000mg/L 的样品应先作定量稀释、使含量降低至 2000mg/L 以下，再进行测定。

##### 3. 方法适用范围

用 0.25mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定大于 50 mg/L 的 COD 值。用 0.025 mol/L 浓度的重铬酸钾可测定 5—50 mg/L 的 COD 值，但准确度较差。

#### 仪 器

- (1) 回流装置：带 250ml 锥形瓶的全玻璃回流装置。
- (2) 加热装置：电热板或变阻电炉。
- (3) 50 ml 酸式滴定管。

#### 试 剂

- (1) 重铬酸钾标准溶液 ( $1/6K_2Cr_2O_7=0.2500$  mol/L)：称取预先在 120℃ 烘干 2 小时的基准或优级纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶，稀释至标线，摇匀。
- (2) 试亚铁灵指示液：称取 1.485 g 邻菲罗啉，0.695 g 硫酸亚铁溶于水中，稀释至 100 ml，贮于棕色瓶中。
- (3) 硫酸亚铁铵标准溶液：称取 39.5 g 硫酸亚铁铵溶于水中，边搅拌边缓慢加入 20 ml 浓硫酸。冷却后移入 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

**标定方法：**准确吸取 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液于 500 ml 锥形瓶中，加水稀释至 110 ml 左右，缓慢加入 30 ml 浓硫酸，混匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示液（0.15 ml），用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{0.2500 \times 10.00}{V}$$

式中，c—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V—硫酸亚铁铵标准滴定溶液的用量（ml）。

- (4) 硫酸-硫酸银溶液：于 2500 ml 浓硫酸中加入 25 g 硫酸银。放置 1~2d，不时摇动使其溶解（如无 2500 ml 容器，可在 500 ml 浓硫酸中加入 5 g 硫酸银）。
- (5) 硫酸汞：结晶或粉末。

## 步 骤

- (1) 取 20.00 ml 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00 ml）置 250 ml 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液及数粒小玻璃球或沸石，连接磨口回流冷凝管，从冷凝管上口慢慢地加入 30 ml 硫酸-硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，加热回流 2 小时（自开始沸腾时计时）。

**注1** 对于化学需氧量高的废水样，可先取上述操作所需体积 1/10 的废水样和试剂，于 15 × 150mm 硬质玻璃试管中，摇匀，加热后观察是否变成绿色。如溶液显绿色，在适量减少废水取样量，直至溶液不变绿色为止，从而确定废水样分析时应取用的体积。稀释时，所取废水样量不得少于 5 ml，如果化学需氧量很高，则废水样应多次稀释。

**注2** 废水中氯离子含量超过 30mg/L 时，应先把 0.4 g 硫酸汞加入回流锥形瓶中，再加入 20.00 ml 废水（或适量废水稀释至 20.00 ml），摇匀。以下操作同上。

- (2) 冷却后，用 90 ml 水冲洗冷凝管壁，取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140 ml，否则因酸度太大，滴定终点不明显。
- (3) 溶液再度冷却后，加 3 滴试亚铁灵指示液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。
- (4) 测定水样的同时，以 20.00 ml 重蒸馏水，按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

## 计 算

$$\text{COD}_{\text{cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 1000 \times 8}{V}$$

式中，c—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

$V_0$ —滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）；

$V_1$ —滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）；

V—水样的体积（ml）；

8—氧（1/2O）摩尔质量（g/mol）。

## 精密度和准确度

六个实验室分析 COD 为 150 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾统一分发标准溶液，实验室内相对标准偏差为 4.3%；实验室间对标准偏差为 5.3%。

## 注意事项

- (1) 使用 0.4 g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40mg，如取用 20.00ml 水样，即最高可络合 2000 mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子浓度较低，亦可少加硫酸汞，使保持硫酸汞：氯离子=10：1（W/W）。若出现少量氯化汞沉淀，并不影响测定。
- (2) 水样取用体积可在 10.00~50.00 ml 范围之内，但试剂用量及浓度需按下表进行相应调整，也可得到满意的结果。

### 水样取用量和试剂用量表

水样体积 (ml)	0.0250mol/L K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 溶液 (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液 (ml)	HgSO <sub>4</sub> (g)	FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	滴定前总体积 (ml)
10.0	5.0	15	0.2	0.050	70
20.0	10.0	30	0.4	0.100	140
30.0	15.0	45	0.6	0.150	210
40.0	20.0	60	0.8	0.200	280
50.0	25.0	75	1.0	0.250	350

- (3) 对于化学需氧量小于 50mg/L 的水样，应改用 0.0250 mol/L 重铬酸钾标准溶液。回滴时用 0.01 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。
- (4) 水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量应为加入量的 1/5~4/5 为宜。
- (5) 用邻苯二甲酸氢钾标准溶液检查试剂的质量和操作技术时，由于每克邻苯二甲酸氢钾的理论COD<sub>Cr</sub>为 1.176 g，所以溶解 0.4251 g 邻苯二甲酸氢钾于重蒸馏水中，转入 1000 ml 容量瓶，用重蒸馏水稀释至标线，使之成为 500 mg/L 的COD<sub>Cr</sub>标准溶液。用时新配。
- (6) COD<sub>Cr</sub>的测定结果应保留三位有效数字。
- (7) 每次实验时，应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定，室温较高时尤其应注意其浓度的变化。

## pH

### 一、 指标涵义

pH值测定是水化学中最重要、最经常的检验项目之一。定义为水中氢离子活度的负对数， $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ 。水体的pH值受水温的影响，测定时在确定的温度下进行或进行温度校正。

### 二、 方法的特点和选配

本标准采用玻璃电极法测定 pH 值，该法基本上不受水体的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂和还原剂以及高含盐量的干扰。但当水体碱性较强时，pH 在 10 以上，会产生“钠差”，使 pH 计读数偏低。需选用特制的“低钠差”玻璃电极，或使用与水样的 pH 值相近的标准缓冲溶液对仪器进行校正。

比色法受水体中各种因素的干扰，测量误差较大，因此在本标准中不做推荐。

## (一) 玻璃电极法

GB6920—86

### 方法原理

以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极组成电池。在 25℃理想条件下，氢离子活度变化 10 倍，使电动势偏移 59.16mv。许多 pH 计上有温度补偿装置，以便校正温度差异，用于常规水样监测可准确和再现至 0.1pH 单位。较精密的仪器可准确到 0.01pH。为了提高测定的准确度，校准仪器时选用的标准缓冲溶液的 pH 值与水样的 pH 值接近。

### 仪 器

- (1) 各种型号的 pH 计或离子活度计。
- (2) 玻璃电极。
- (3) 甘汞电极或银—氯化银电极。
- (4) 磁力搅拌器。
- (5) 50ml 烧杯，最好是聚乙烯或聚四氟乙烯烧杯。

### 试 剂

用于校准仪器的标准缓冲溶液，按下表规定的数量称取试剂，溶于 25℃水中，在容量

瓶内定容至 1000 ml。水的电导率应低于 2 $\mu$ s/cm，临用前煮沸数分钟，赶除二氧化碳，冷却。取 50 ml 冷却的水，加 1 滴饱和氯化钾溶液，如 pH 在 6~7 之间即可用于配制各种标准缓冲溶液。

**pH 标准溶液的配制**

标准物质	pH (25℃)	每 1000ml 水溶液中所含试剂的 质量 (25℃)
<b>基本标准</b>		
酒石酸氢钾 (25℃ 饱和)	3.557	6.4gKHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>(1)</sup>
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41gKH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12gKHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388gKH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>(2)</sup> +3.533gNa <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>(2,3)</sup>
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	7.413	1.179gKH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>(2)</sup> +4.302gNa <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>(2,3)</sup>
四硼酸钠	9.180	3.80gNa <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup>
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92gNaHCO <sub>3</sub> +2.640gNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>辅助标准</b>		
二水合四草酸钾	1.679	12.61gKH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sup>(4)</sup>
氢氧化钙 (25℃ 饱和)	12.454	1.5gCa(OH) <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>

**注：**(1) 近似溶解度；(2) 在 110~130℃ 烘干 2 小时；(3) 用新煮沸过并冷却的无二氧化碳水；(4) 烘干温度不可超出 60℃。

## 步 骤

- (1) 按照仪器使用说明书准备。
- (2) 将水样与标准溶液调到同一温度，记录测定温度，把仪器补偿旋钮调至该温度处。选用与水样 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的标准溶液校准仪器。从第一个标准溶液中取出两个电极，彻底冲洗，并用滤纸吸干。再浸入第二个标准溶液中，其 pH 值约与前一个相差 3 个 pH 单位。如测定值与第二个标准溶液 pH 值之差大于 0.1pH 值时，就要检查仪器、电极或标准溶液是否有问题。当三者均无异常情况时方可测定水样。
- (3) 水样测定：先用水仔细冲洗两个电极，再用水样冲洗，然后将电极浸入水样中，小心搅拌或摇动使其均匀，待读数稳定后记录 pH 值。

## 注意事项

- (1) 玻璃电极在使用前应在蒸馏水中浸泡 24 小时以上。用毕，冲洗干净，浸泡在水中。
- (2) 测定时，玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中，使它稍高于甘汞电极的陶瓷芯端，以免搅拌时碰破。
- (3) 玻璃电极的内电极与球泡之间以及甘汞电极的内电极与陶瓷芯之间不可存在气泡，以防断路。
- (4) 甘汞电极的饱和氯化钾液面必须高于汞体，并应有适量氯化钾晶体存在，以保证氯化钾溶液的饱和。使用前必须先拔掉上孔胶塞。
- (5) 为防止空气中二氧化碳溶入或水样中二氧化碳逸失，测定前不宜提前打开水样瓶塞。
- (6) 玻璃电极球泡受污染时，可用稀盐酸溶解无机盐结垢，用丙酮除去油污（但不能用无水乙醇）。按上述方法处理的电极应在水中浸泡一昼夜再使用。
- (7) 注意电极的出厂日期，存放时间过长的电极性能将变劣。

## 水 温

GB13195--91

## 一、 指标涵义

水温是重要的水质物理参数。水中可溶性气体和盐类的溶解度、水体的 pH 值、微生物活动以及水体的自净能力等，都受到温度的影响，因此，水温与水的物理化学性质有着密切的关系。

由于气候条件的自然变化，水温的指标也应该是改变的，标准规定“人为造成的环境水温变化应限制在，周平均最大温升 $\leq 1^{\circ}\text{C}$ ，周平均最大温降 $\leq 2^{\circ}\text{C}$ ”。

## 二、方法概述

水温是现场观测项目，根据水层深浅，可分为表层水温观测和深层水温观测（分层测温）两种测量方法。

表层水温观测所用仪器是：分度值为  $0.2^{\circ}\text{C}$ ，温度范围为  $-6\sim+40^{\circ}\text{C}$  的专用水银温度计。

深层水温观测所用仪器有：1、深水温度计；2、颠倒温度计。

### （一） 温度计法（测浅层水温）

#### 仪 器

水温计：水温计为安装于金属半圆槽壳内的水银温度表，下端连接一金属贮水杯，使温度表球部悬于杯中，温度表顶端的槽壳带一圆环，拴以一定长度的绳子。通常测量范围为  $-6\sim+41^{\circ}\text{C}$ ，分度为  $0.2^{\circ}\text{C}$ 。

#### 步 骤

将水温计插入一定深度的水中，放置 5 min 后，迅速提出水面并读取温度值。当气温与水温相差较大时，尤应注意立即读数，避免受气温的影响。必要时，重复插入水中，再一次读数。

## 氨 氮

氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）以游离氨（ $\text{NH}_3$ ）或铵盐（ $\text{NH}_4^+$ ）形式存在于水中，两者的组成比取决于水的 pH 值。当 pH 值偏高时，游离氨的比例较高。反之，则铵盐的比例为高。

水中氨氮的来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物，某些工业废水，如焦化废水和合成氨化肥厂废水等，以及农田排水。此外，在无氧环境中，水中存在的亚硝酸盐亦可受微生物作用，还原为氨。在有氧环境中，水中氨亦可转变为亚硝酸盐、甚至继续转变为硝酸盐。

测定水中各种形态的氮化合物，有助于评价水体被污染和“自净”状况。

氨氮含量较高时，对鱼类则可呈现毒害作用。

### 1. 方法的选择

氨氮的测定方法，通常有纳氏比色法、苯酚-次氯酸盐（或水杨酸-次氯酸盐）比色法和

电极法等。纳氏试剂比色法具操作简便、灵敏等特点，水中钙、镁和铁等金属离子、硫化物、醛和酮类、颜色，以及浑浊等干扰测定，需做相应的预处理，苯酚-次氯酸盐比色法具灵敏、稳定等优点，干扰情况和消除方法同纳氏试剂比色法。电极法通常不需要对水样进行预处理和具测量范围宽等优点。氨氮含量较高时，尚可采用蒸馏-酸滴定法。

## 2. 水样的保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，并应尽快分析，必要时可加硫酸将水样酸化至  $\text{pH} < 2$ ，于  $2\text{—}5^\circ\text{C}$  下存放。酸化样品应注意防止吸收空气中的氮而遭致污染。

### 预 处 理

水样带色或浑浊以及含其它一些干扰物质，影响氨氮的测定。为此，在分析时需做适当的预处理。对较清洁的水，可采用絮凝沉淀法，对污染严重的水或工业废水，则以蒸馏法使之消除干扰。

#### (一) 絮 凝 沉 淀 法

##### 概 述

加适量的硫酸锌于水样中，并加氢氧化钠使呈碱性，生成氢氧化锌沉淀，再经过滤去除颜色和浑浊等。

##### 仪 器

100ml 具塞量筒或比色管。

##### 试 剂

- (1) 10% (m/V) 硫酸锌溶液：称取 10g 硫酸锌溶于水，稀释至 100ml。
- (2) 25% 氢氧化钠溶液：称取 25g 氢氧化钠溶于水，稀释至 100ml，贮于聚乙烯瓶中。
- (3) 硫酸  $\rho = 1.84$ 。

##### 步 骤

取 100ml 水样于具塞量筒或比色管中，加入 1ml 10% 硫酸锌溶液和 0.1—0.2ml 25% 氢氧化钠溶液，调节  $\text{pH}$  至 10.5 左右，混匀。放置使沉淀，用经无氨水充分洗涤过的中速滤纸过滤，弃去初滤液 20ml。

#### (二) 蒸 馏 法

##### 概 述

调节水样的  $\text{pH}$  使在 6.0—7.4 的范围，加入适量氧化镁使呈微碱性（也可加入  $\text{pH} 9.5$  的  $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{--NaOH}$  缓冲溶液使呈弱碱性进行蒸馏； $\text{pH}$  过高能促使有机氮的水解，导致结果偏高），蒸馏释出的氨，被吸收于硫酸或硼酸溶液中。采用纳氏比色法或酸滴定法时，以硼酸溶液为吸收液；采用水杨酸-次氯酸比色法时，则以硫酸溶液为吸收液。

##### 仪 器

带氮球的定氮蒸馏装置：500ml 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管。

##### 试 剂

水样稀释及试剂配制均用无氨水。

##### (1) 无氨水制备：

- ① 蒸馏法：每升蒸馏水中加 0.1ml 硫酸，在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去 50ml 初滤液，接取其蒸馏出液于具塞磨口的玻璃瓶中，密塞保存。
- ② 离子交换法：使蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂柱。

##### (2) 1mol/L 盐酸溶液。

- (3) 1mol/L 氢氧化钠溶液。
- (4) 轻质氧化镁 (MgO): 将氧化镁在 500℃ 下加热, 以除去碳酸盐。
- (5) 0.05% 溴百里酚蓝指示液 (pH6.0—7.6)。
- (6) 防沫剂, 如石蜡碎片。
- (7) 吸收液: ① 硼酸溶液: 称取 20g 硼酸溶于水稀释至 1L。  
② 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 溶液: 0.01mol/L。

## 步 骤

- (1) 蒸馏装置的预处理: 加 250ml 水于凯氏烧瓶中, 加 0.25g 轻质氧化镁和数粒玻璃珠, 加热蒸馏, 至馏出液不含氨为止, 弃去瓶内残渣。
- (2) 分取 250ml 水样 (如氨氮含量较高, 可分取适量并加水至 250ml, 使氨氮含量不超过 2.5mg), 移入凯氏烧瓶中, 加数滴溴百里酚蓝指示液, 用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调至 pH7 左右。加入 0.25g 轻质氧化镁和数粒玻璃珠, 立即连接氮球和冷凝管, 导管下端插入吸收液液面下。加热蒸馏至馏出液达 200ml 时, 停止蒸馏。定容至 250ml。

采用酸滴定法或纳氏比色法时, 以 50ml 硼酸溶液为吸收液, 采用水杨酸-次氯酸盐比色法时, 改用 50ml 0.01mol/L 硫酸溶液为吸收液。

## 注意事项

- (1) 蒸馏时应避免发生暴沸, 否则可造成馏出液温度升高, 氨吸收不完全。
- (2) 防止在蒸馏时产生泡沫, 必要时加入少量石蜡碎片于凯氏烧瓶中。
- (3) 水样如含余氯, 则应加入适量 0.35% 硫代硫酸钠溶液, 每 0.5ml 可除去 0.25mg 余氯。

## (一) 纳氏试剂光度法

GB7479--87

## 概 述

### 1. 方法原理

碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物, 此颜色在较宽的波长范围内具强烈吸收。通常测量用波长在 410—425nm 范围。

### 2. 干扰及消除

脂肪胺、芳香胺、醛类、丙酮、醇类和有机氯胺类等有机化合物, 以及铁、锰、镁、硫等无机离子, 因产生异色或浑浊而引起干扰, 水中颜色和浑浊亦影响比色。为此, 须经絮凝沉淀过滤或蒸馏预处理, 易挥发的还原性干扰物质, 还可在酸性条件下加热除去。对金属离子的干扰, 可加入适量的掩蔽剂加以消除。

### 3. 方法适用范围

本法最低检出浓度为 0.025mg/L (光度法), 测定上限为 2mg/L。采用目视比色法, 最低检出浓度为 0.02mg/L。水样作适当的预处理后, 本法可适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水。

## 仪 器

- (1) 分光光度法。
- (2) pH 计。

## 试 剂

配制试剂用水应为无氨水。

### 1. 纳氏试剂

可选择下列一种方法制备。

- (1) 称取 20g 碘化钾溶于约 25ml 水中, 边搅拌边分次少量加入二氯化汞 (HgCl<sub>2</sub>) 结晶粉

末（约 10g），至出现朱红色沉淀不易溶解时，改为滴加饱和二氯化汞溶液，并充分搅拌，当出现微量朱红色沉淀不再溶解时，停止滴加二氯化汞溶液。

另称取 60g 氢氧化钾溶于水，并稀释至 250ml，冷却至室温后，将上述溶液在边搅拌下，徐徐注入氢氧化钾溶液中，用水稀释至 400ml，混匀。静置过夜，将上清液移入聚乙烯瓶中，密塞保存。

（2）称取 16g 氢氧化钠，溶于 50ml 充分冷却至室温。

另称取 7g 碘化钾和 10g 碘化汞( $\text{HgI}_2$ )溶于水，然后将此溶液在搅拌下徐徐注入氢氧化钠溶液中，用水稀释至 100ml，贮于聚乙烯瓶中，密塞保存。

## 2. 酒石酸钾钠溶液

称取 50g 酒石酸钾钠( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶于 100ml 水中，加热煮沸以除去氨，放冷，定容至 100ml。

## 3. 铵标准贮备溶液

称取 3.819g 经 100℃ 干燥过的氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于水中，稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 氨氮。

## 4. 铵标准使用溶液

移取 5.00ml 铵标准贮备液于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 0.010mg 氨氮。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、和 10.0ml 铵标准使用液于 50ml 比色管中，加水至标线。加 1.0ml 酒石酸钾钠溶液，混匀。加 1.5ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，在波长 4250nm 处，用光程 20mm 比色皿，以水作参比，测量吸光度。

由测得吸光度，减去零浓度空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量 (mg) 对校正吸光度得校准曲线。

### 2. 水样的测定

（1）分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样（使氨氮含量不超过 0.1mg），加入 50ml 比色管中，稀释至标线，加 1.0ml 酒石酸钾钠溶液。

（2）分取适量经蒸馏预处理后的馏出液，加入 50ml 比色管中，加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸，稀释至标线。加 1.5ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，同校准曲线步骤测量吸光度。

3. 空白试验：以无氨水代替水样，作全程序空白测定。

## 计 算

由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得氨氮含量 (mg)。

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中，m—由校准曲线查得的氨氮量 (mg)；

V—水样体积 (ml)。

## 精密度和准确度

三个实验室分析含 1.14~1.16mg/L 氨氮的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不超过 9.5%；加标回收率范围为 95~104%。

四个实验室分析含 1.81~3.06mg/L 氨氮的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不超过 4.4%；加标回收率范围为 94~96%。

## 注意事项

（1）纳氏试剂中碘化汞与碘化钾的比例，对显色反应的灵敏度有较大影响。静置后生成的沉淀应除去。

（2）滤纸中常含有痕量铵盐，使用时注意用无氨水洗涤。所用玻璃器皿应避免实验室空气



中氮的沾污。

## 硫 化 物

地下水(特别是温泉水)及生活污水,通常含有硫化物,其中一部分是在厌氧条件下,由于细菌的作用,使硫酸盐还原或由含硫有机物的分解而产生的。某些工矿企业,如焦化、造气、选矿、造纸、印染和制革等工业废水亦含有硫化物。

水中硫化物包括溶解性的 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ ,存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸可溶性金属硫化物以及未电离的有机、无机类硫化物。硫化氢易从水中逸散于空气,产生臭味,且毒性很大,它可与人体内细胞色素、氧化酶及该类物质中的二硫键( $-\text{S}-\text{S}-$ )作用,影响细胞氧化过程,造成细胞组织缺氧,危及人的生命。硫化氢除自身能腐蚀金属外,还可被污水中的生物氧化成硫酸进而腐蚀下水道等。因此,硫化物是水体污染的一项重要指标(清水中,硫化氢的嗅阈值为 $0.035\mu\text{g} / \text{L}$ )。

本书所列方法测定的硫化物是指水和废水中溶解性的无机硫化物和酸溶性金属硫化物。

### 1. 方法的选择

测定上述硫化物的方法,通常有亚甲蓝比色法和碘量滴定法以及电极电位法。当水样中硫化物含量小于 $1\text{mg} / \text{L}$ 时,采用对氨基二甲基苯胺光度法,样品中硫化物含量大于 $1\text{mg} / \text{L}$ 时,采用碘量法。电极电位法具有较宽的测量范围,它可测定 $10^{-6}$ -- $10^{-1}\text{mol} / \text{L}$ 之间的硫化物。

### 2. 水样保存

由于硫离子很容易氧化,硫化氢易从水样中逸出。因此在采集时应防止曝气,并加入一定量的乙酸锌溶液和适量氢氧化钠溶液,使呈碱性并生成硫化锌沉淀。通常 $1\text{L}$ 水样中加入 $2\text{mol/L}[1 / 2\text{Zn}(\text{Ac})_2]$ 的乙酸锌溶液 $2\text{ml}$ ,硫化物含量高时,可酌情多加直至沉淀完全为止。水样充满瓶后立即密塞保存。

## 水 样 的 预 处 理

由于还原性物质,例如硫代硫酸盐、亚硫酸盐和各种固体的、溶解的有机物都能与碘起反应,并能阻止亚甲蓝和硫离子的显色反应而干扰测定;悬浮物、水样色度等也对硫化物的测定产生干扰。若水样中存在上述这些干扰物时,必须根据不同情况,按下述方法进行水样的预处理。

### 1. 乙酸锌沉淀-过滤法

当水样中只含有少量硫代硫酸盐、亚硫酸盐等干扰物质时,可将现场采集并已固定的水

样，用中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜进行过滤，然后按含量高低选择适当方法，直接测定沉淀中的硫化物。

## 2. 酸化—吹气法

若水样中存在悬浮物或浑浊度高、色度深时，可将现场采集固定后的水样加入一定量的磷酸，使水样中的硫化锌转变为硫化氢气体，利用载气将硫化氢吹出，用乙酸锌—乙酸钠溶液或2%氢氧化钠溶液吸收，再行测定。

## 3. 过滤—酸化—吹气分离法

若水样污染严重，不仅含有不溶性物质及影响测定的还原性物质，并且浊度和色度都高时，宜用此法。即将现场采集且固定的水样，用中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜过滤后，按酸化吹气法进行预处理。

预处理操作是测定硫化物的一个关键性步骤，应注意既消除干扰物的影响，又不造成硫化物的损失。

### 仪 器

- (1) 中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜。
- (2) 吹气装置。

### 试 剂

- (1) 乙酸铅棉花：称取10g乙酸铅(化学纯)溶于100ml水中，将脱脂棉置于溶液中浸泡0.5h后，晾干备用。
  - (2) 1+1磷酸。
  - (3) 吸收液：①乙酸锌-乙酸钠溶液：称取50g二水合乙酸锌和12.5g三水合乙酸钠溶于水中，用水稀释至1000ml。若溶液浑浊，应过滤。
  - ② 2%氢氧化钠溶液。
- 以上两种吸收液可任选一种使用。
- (4) 载气：氮气(>99.9%)。

### 步 骤

#### 1. 适用碘量法的吹气步骤

- (1) 连接好吹气装置，通载气检查各部位是否漏气。完毕后，关闭气源。
- (2) 向吸收瓶3、4中，各加入50ml水及10ml吸收液①或60ml吸收液②(不加水)。
- (3) 向500ml平底烧杯中放入采样现场已固定并混匀的水样适量(硫化物含量0.5—20mg)，加水至200ml，放入水浴锅内，装好导气管和分液漏斗。开启气源，以连续冒泡的流速(由转子流量计控制流速)吹气5-10min(驱除装置内空气，并再次

检查装置各部位是否严密), 关闭气源。

- (4) 向分液漏斗6中加入1+1磷酸10ml, 开启分液漏斗活塞, 待磷酸全部流入烧瓶后, 迅速关闭活塞。开启气源, 水浴温度控制在65-80℃, 以控制好载气流速, 吹气45min。将导气管及吸收瓶取下, 关闭气源。按碘量法分别测定两个吸收瓶中的硫化物含量。

## 2. 用于光度法的吹气法

- (1) 连接好吹气装置, 通载气检查各部位是否漏气。
- (2) 向吸收管(包式吸收管或50ml比色管)中, 加入10ml吸收液(同碘量法)。
- (3) 按碘量法吹气步骤(3)、(4)吹气45min, 然后将导气管及吸收管取下, 关闭气源。

按光度法步骤测定吸收管中硫化物含量。

### 注意事项

- (1) 吹气速度影响测定结果, 流速不宜过快或过慢。必要时, 应通过硫化物标准溶液进行回收率的测定, 以确定合适的载气流速。在吹气40min后, 流速可适当加大, 以赶尽最后残留在容器中的 $H_2S$ 气体。
- (2) 注意载气质量, 必要时应进行空白试验和回收率测定。
- (3) 浸入吸收液部分的导管壁上, 常常粘附一定量的硫化锌, 难以用热水洗下。因此, 无论用碘量法或比色法, 均应进行定量反应后, 再取出导气管。
- (4) 当水样中含有硫代硫酸盐或亚硫酸盐时, 可产生干扰, 这时应采用乙酸锌沉淀过滤—酸化—吹气法。
- (5) 应注意磷酸质量。当磷酸中含氧化性物质时, 可使测定结果偏低。

### 一、对氨基二甲基苯胺光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

在含高铁离子的酸性溶液中, 硫离子与对氨基二甲苯胺作用, 生成亚甲蓝, 颜色深度与水中硫离子浓度成正比。

#### 2. 干扰及消除

亚硫酸盐、硫代硫酸盐超过10mg / L时, 将影响测定。必要时, 增加硫酸铁铵用量, 则其允许量可达40mg / L。亚硝酸盐达0.5mg / L时, 产生干扰。其他氧化剂或还原剂亦可影响显色反应。亚铁氰化物可生成蓝色, 产生正干扰。

#### 3. 方法的适用范围

本法最低检出浓度为0.02mg / L( $S^{2-}$ ), 测定上限为0.8mg / L。当采用酸化--吹气预处理

法时，可进一步降低检出浓度。酌情减少取样量，测定浓度可高达4mg / L。

## 仪 器

- (1) 分光光度计，10mm比色皿。
- (2) 50ml比色管。

## 试 剂

- (1) 无二氧化碳水：将蒸馏水煮沸15min后，加盖冷却至室温。所有实验用水均为无二氧化碳水。
- (2) 硫酸铁铵溶液：取25g十二水合硫酸高铁铵溶解于含有5ml硫酸的水中，稀释至200ml。
- (3) 0.2%(m / V)对氨基二甲基苯胺溶液：称取2g对氨基二甲基苯胺盐酸盐溶于700ml水中，缓缓加入200ml硫酸，冷却后，用水稀释至1000ml。
- (4) 1+5硫酸。
- (5) 0.1mol / L硫代硫酸钠标准溶液：称取24.8g五水合硫代硫酸钠，溶于无二氧化碳水中，转移至1000ml棕色容量瓶内，稀释至标线，摇匀。按本节(三)碘量法、试剂(4)进行标定。
- (6) 2mol / L乙酸锌溶液：
- (7) 0.05mol / L (1 / 2 I<sub>2</sub>)碘标准溶液：准确称取6.400g碘于250ml烧杯中，加入20g碘化钾，加适量水溶解后，转移至1000ml棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- (8) 1%淀粉指示液。
- (9) 硫化钠标准贮备液：取一定量结晶九水合硫化钠置布氏漏斗中，用水淋洗除去表面杂质，用干滤纸吸去水分后，称取7.5g溶于少量水中，转移至1000ml棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀备测。

**标定：**在250ml碘量瓶中，加入10ml 1mol / L乙酸锌溶液，10.00ml待标定的硫化钠溶液及0.1mol / L的碘标准溶液20.00ml，用水稀释至60ml，加入1+5硫酸5ml，密塞摇匀。在暗处放置5min，用0.1mol / L硫代硫酸钠标准溶液，滴定至溶液呈淡黄色时，加入1ml淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失为止，记录标准液用量。

同时以10ml水代替硫化钠溶液，作空白试验。

按下式计算1ml硫化钠溶液中含硫化物的毫克数：

$$\text{硫化物 (mg / ml)} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 16.03}{10.00}$$

式中，V<sub>1</sub>——滴定硫化钠溶液时，硫代硫酸钠标准溶液用量(ml)；

$V_0$ ——空白滴定时，硫代硫酸钠标准溶液用量(ml)；

$c$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol / L)；

16.03—— $1/2 S^{2-}$ 的摩尔质量(g / mol)。

(10) 硫化钠标准使用液的配制：①吸取一定量刚标定过的硫化钠溶液，用水稀释成1.00ml含 $5.0\mu\text{g}$ 硫化物( $S^{2-}$ )的标准使用液，临用时现配。

② 吸取一定量刚标定过的硫化钠溶液，移入已盛有2ml乙酸锌-乙酸钠溶液和800ml水的1000ml棕色容量瓶中，加水至标线，充分混匀，使成均匀的含硫( $S^{2-}$ )浓度为 $5.0\mu\text{g} / \text{ml}$ 的硫化锌混悬液。该溶液在 $20^\circ\text{C}$ 下保存，可稳定1—2周，每次取用时，应充分振摇混匀。

以上两种使用液可根据需要选择使用。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

分别取0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml的硫化钠标准使用液①或②置50ml比色管中，加水至40ml，加对氨基二甲基苯胺溶液5ml，密塞。颠倒一次，加硫酸铁铵溶液1ml，立即密塞，充分摇匀。10min后，用水稀释至标线，混匀。用10mm比色皿，以水为参比，在665nm处测量吸光度，并作空白校正。

### 2. 水样测定

将预处理后的吸收液或硫化物沉淀转移至50ml比色管或在原吸收管中，加水至40ml。以下操作同校准曲线绘制，并以水代替试样，按相同操作步骤，进行空白试验，以此对试样作空白校正。

## 计 算

$$\text{硫化物}(S^{2-}, \text{ mg/L}) = \frac{m}{V}$$

式中， $m$ ——从校准曲线上查出的硫量( $\mu\text{g}$ )，

$V$ ——水样体积(ml)。

## 精密度和准确度

六个实验室分析含 $0.029\text{---}0.043\text{mg} / \text{L}$ 的硫化物加标水样，回收率为65-108%；单个实验室的相对标准偏差不超过12%；单个实验室分析含 $0.289\text{---}0.350\text{mg} / \text{L}$ 的硫化物加标水样，回收率为80—97%；相对标准偏差不超过16%。

## 注意事项

- (1) 水样中硫化物浓度波动较大，为此，可先按下述手续进行定性试验：分取25—50ml混匀并已固定的水样，置于150ml锥形瓶中，加水至50ml，加1+1硫酸2ml及数粒玻璃珠，立即在瓶口覆盖滤纸，并用橡皮筋扎紧。在滤纸中央滴加10%(m / V)乙酸铅溶液1滴，置电热板上加热至沸，取下锥形瓶。冷却后，取下滤纸，查看朝液面的斑点是呈淡棕色还是呈黑褐色，从而判断水样中含硫化物的大致含量，以确定水样取用量。
- (2) 显色时，加入的两种试剂均含硫酸，应沿管壁徐徐加入，并加塞混匀，避免硫化氢逸出而损失。
- (3) 绘制校准曲线时，向反应瓶中加入的水量应与测定水样时的加入量相同。

## 石 油 类

水中矿物油来自工业废水和生活污水的污染。工业废水中石油类污染物主要来自原油的开采、加工和运输以及各种炼制油的使用等部门。矿物性碳氢化合物，漂浮于水体表面，将影响空气与水体界面氧的交换；分散于水中以及吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油，它们被微生物氧化分解，将消耗水中溶解氧，使水质恶化。

矿物油类中所含的芳烃类虽较烷烃类少得多，但其毒性要大得多。

### 1. 方法选择

本节所述的矿物油是指溶解于特定溶剂中而收集到的所有物质，包括被溶剂从酸化的样品中萃取并在试验过程中不挥发的所有物质。因此，随测定它们的方法不同，矿物油中被测定的组分不同。

重量法是常用的分析方法，它不受油品种限制。但操作繁杂，灵敏度低，只适于测定10mg / L以上的含油水样。方法的精密度随操作条件和熟练程度的不同差别很大。

非分散红外法适用于测定0.1—200mg / L的含油水样，各种油品的比吸光系数较为接近，因而测定结果的可比性较好。但是当测定矿物油时，要注意消除其它非烃类有机物的干扰。

紫外分光光度法操作简单、精密度好、灵敏度高，适用于测定0.05—50mg / L的含矿物油水样。但标准油品的取得比较困难，数据可比性较差。

荧光法是最为灵敏的测油方法，其测定范围为0.002—20mg / L，测定对象是矿物油类。当油品组分中芳烃数目不同时，所产生的荧光强度差别很大。

### 2. 水样的采集和保存

采集的样品必须有代表性。当只测定水中乳化状态和溶解性油时，要避开漂浮在水表面的油膜。一般在水表面以下20—50cm处取水样。若要连同油膜一起采集，要注意水的深度、油膜厚度及覆盖面积。

采集瓶应为广口定容的(如500或1000ml)清洁玻璃瓶,用溶剂清洗干净,勿用肥皂洗。每次采样时,应装水样至标线。测定矿物油要单独采样,不得在实验室中再分样。水样采集量应根据水中油的浓度及所采用的分析方法而定,分别装于2—3个瓶内,以便进行平行样测定。

为保存水样,采集样品前,可向采集瓶内加硫酸(每升水样加 1+1硫酸5ml),以抑制微生物活动。若不能当天分析时,可置于低温4℃下保存。

## (一) 重量法

### 概 述

#### 1. 方法原理

以硫酸酸化水样,用石油醚萃取矿物油,蒸除石油醚后,称其重量。

#### 2. 干 扰

此法测定的是酸化样品中可被石油醚萃取的、且在试验过程中不挥发的物质总量。溶剂去除时,使得轻质油有明显损失。由于石油醚对油有选择地溶解,因此,石油的较重成份中可能含有不为溶剂萃取的物质。

### 仪 器

- (1) 分析天平。
- (2) 恒温箱。
- (3) 恒温水浴锅。
- (4) 1000ml分液漏斗。
- (5) 干燥器。
- (6) 直径11cm中速定性滤纸。

### 试 剂

- (1) 石油醚:将石油醚(沸程30—60℃)重蒸馏后使用。100ml石油醚的蒸干残渣不应大于0.2mg。
- (2) 无水硫酸钠:在300℃马福炉中烘1h,冷却后装瓶备用。
- (3) 1+1硫酸
- (4) 氯化钠

### 步 骤

- (1) 在采样瓶上作一容量记号后(以便此后测量水样体积),将所收集的大约1L已经酸化

(pH<2) 水样, 全部转移到分液漏斗中, 加入氯化钠, 其量约为水样量的8%。用25ml石油醚洗涤采样瓶并转入分液漏斗中, 充分振摇3min, 静置分层并将水层放入原采样瓶内, 石油醚层转入100ml锥形瓶中。用石油醚重复萃取水样两次, 每次用量25ml, 合并三次萃取液于锥形瓶中。

(2) 向石油醚萃取液中加入适量无水硫酸钠(加入至不再结块为止), 加盖后, 放置0.5h以上, 以便脱水。

(3) 用预先以石油醚洗涤过的定性滤纸过滤, 收集滤液于100ml已烘干至恒重的烧杯中, 用少量石油醚洗涤锥形瓶、硫酸钠和滤纸, 洗液并入烧杯中。

(4) 将烧杯置于65±5℃水浴上, 蒸出石油醚。近干后再置于65±5℃恒温箱内烘干1h, 然后放入干燥器中冷却30min, 称量。

## 计 算

$$\text{油}(\text{mg} / \text{L}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^3}{V}$$

式中,  $m_1$ ——烧杯加油总重量(g);

$m_2$ ——烧杯重量(g);

$V$ ——水样体积(ml)。

## 精密度和准确度

2个实验室分析含22.5mg/L油的统一分发标准溶液, 实验室内相对标准偏差为2.0%, 实验室间相对标准偏差为7.0%; 相对误差为-5.0%。

## 注意事项

(1) 分液漏斗的活塞不要涂凡士林。

(2) 测定废水中石油类时, 若含有大量动、植物性油脂, 应取内径20mm, 长300mm, 一端呈漏斗状的硬质玻璃管, 填装100mm厚活性层析氧化铝(在150-160℃活化4h, 未完全冷却前装好柱), 然后用10ml石油醚清洗。将石油醚萃取液通过层析柱, 除去动、植物性油脂, 收集馏出液于恒重的烧杯中。

(3) 采样瓶应为清洁玻璃管, 用洗涤剂清洗干净(不要用肥皂)。应定容采样, 并将水样全部移入分液漏斗测定, 以减少油类附着于容器壁上引起的误差。

## 总 磷

在天然水和废水中, 磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在, 它们分为正磷酸盐, 缩合磷酸盐(焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐)和有机结合的磷酸盐, 它们存在于溶液中, 腐殖质粒子中或水生生物中。



天然水中磷酸盐含量较微。化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生水污水中常含有较大量磷。磷是生物生长的必需的元素之一。但水体中磷含量过高（超过 0.2mg/L）可造成藻类的过量繁殖，直至数量上达到有害的程度（称为富营养化），造成湖泊、河流透明度降低，水质变坏。

## 一、钼酸铵分光光度法

GB11893--89

### 概 述

#### 1. 方法原理

在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵、酒石酸锑氧钾反应。生成磷钼杂多酸，被还原剂抗坏血酸还原，则变成蓝色络合物，通常即称磷钼蓝。

#### 2. 干扰及消除

砷含量大于 2mg/L 有干扰，可用硫代硫酸钠去除。硫化物含量大于 2mg/L 有干扰，在酸性条件下通氮气可去除。六价铬大于 50 mg/L 有干扰，用亚硫酸钠去除。亚硝酸盐大于 1 mg/L 有干扰，用氧化消解或加氨基磺酸均可以去除。铁浓度为 20 mg/L，使结果偏低 5%；铜浓度达 10 mg/L 不干扰；氟化物小于 70 mg/L 是允许的。海水中大多数离子对显色的影响可以忽略。

#### 3. 方法的适用范围

本方法最低检出浓度为 0.01 mg/L（吸光度  $A=0.01$  时所对应的浓度）；测定上限为 0.6 mg/L。

可适用于测定地面水、生活污水及日化、磷肥、机加工金属表面磷化处理、农药、钢铁、焦化等行业的工业废水中的正磷酸盐分析。

### 仪 器

分光光度计

### 试 剂

(1) 1+1 硫酸。

(2) 10% (m/V) 抗坏血酸溶液：溶解 10g 抗坏血酸于水中，并稀释至 100ml。该溶液贮存在棕色玻璃瓶中，在冷处可稳定几周。如颜色变黄，则弃去重配。

(3) 钼酸盐溶液：溶解 13g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于 100ml 水中。溶解 0.35g 酒石酸锑氧钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 于 100ml 水中。

在不断搅拌下，将钼酸铵溶液徐徐加倒 300ml (1+1) 硫酸中，加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。

试剂贮存在棕色的玻璃瓶中于冷处保存。至少稳定 2 个月。

(4) 浊度—色度补偿液：混合两份体积的 (1+1) 硫酸和一份体积的 10% (m/V) 抗坏血酸溶液。此溶液当天配制。

(5) 磷酸盐贮备溶液：将磷酸二氢钾 $(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ 于 110℃干燥 2h，在干燥器中放冷。称取 0.217g 溶于水，移入 1000ml 容量瓶中。加 (1+1) 硫酸 5ml，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 50.0μg 磷（以 P 计）。

(6) 磷酸盐标准溶液：吸取 10.00ml 磷酸盐贮备液于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 2.00μg 磷。临用时现配。

### 步 骤

#### 1. 校准曲线的绘制

取数支 50ml 具塞比色管，分别加入磷酸盐标准使用液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.0、15.0 ml，加水至 50 ml。

(1) 显色：向比色管中加入 1 ml 10% (m/V) 抗坏血酸溶液混匀，30s 后加 2ml 钼酸盐溶液充分混匀，放置 15min。

(2) 测量：用 10mm 或 30mm 比色皿，于 700nm 波长处，以零浓度溶液为参比，测量吸

光度。

## 2. 样品测定

分取适量水样（使含磷量不超过 30 μg）用水稀释至标线。以下按绘制校准曲线的步骤进行显色和测量。减去空白试验的吸光度，并从校准曲线上查出含磷量。

计算

$$\text{磷酸盐 (P, mg/L)} = \frac{m}{v}$$

式中，m--由校准曲线查得的磷量（μg）；

V—水样体积（ml）。

### 精密度和准确度

各实验室分析质控样的精密度和准确度，见下表。

协作实验测得方法的精密度和准确度

样品名称含量 (Pmg/L)	实验室数	消解方法	室内相对标准差 (%)	室间相对标准差 (%)	相对误差 (%)
USEPA2.06	13	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 氧化	0.75	1.33	1.74
ESEPA2.06	6	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 氧化	1.41	1.49	+1.85
USEPA0.20	11	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 氧化	1.9	3.3	+10

各实验室分析地面水和工业废水的精密度和准确度，见下表。

各实验室测定实际水样的精密度和准确度

水样类型含量 (P mg/L)	实验室数	消解方法	单个实验室相对标准差 (%)	加标回收率 (%)
地表水 0.02-2.54	14	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.3-13	90.5-105
工业废水 0.06-6.17	14	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.18-13.7	90-106
地表水 0.07-2.29	6	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	0.9-8.1	97.2-104
工业废水 0.40-1.53	5	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	0.89-2.12	97.4-101

### 注意事项

- (1) 如试样中浊度或色度影响测量吸光度时，需做补偿校正。在 50ml 比色管中，水样定容后加入 3ml 浊度补偿液，测量吸光度，然后从水样的吸光度中减去校正吸光度。
- (2) 室温低于 13℃时，可在 20-30℃水浴中，显色 15min。
- (3) 操作所用的玻璃器皿，可用 1+5 的盐酸浸泡 2h，或用不含磷酸盐的洗涤剂刷洗。
- (4) 比色皿用后应以稀硝酸或铬酸洗液浸泡片刻，以除去吸附的钼蓝呈色物。

## 总 氰 化 物

GB7486--87

总氰化物是指在磷酸和 EDTA 存在下，pH 小于 2 的介质中，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物(多为碱金属和碱土金属的氰化物，铵的氰化物)和绝大部分络合氰化物(锌氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等)，不包括钴氰络合物。

## 预 处 理

### 1. 方法原理

向水样中加入磷酸和 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ，在 $\text{pH}<2$ 条件下，加热蒸馏，利用金属离子与EDTA络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物离解出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出来，并用氢氧化钠溶液吸收。

### 仪 器

- (1) 500ml 全玻璃蒸馏器。
- (2) 600W 或 800W 可调电炉。
- (3) 100ml 量筒或容量瓶。
- (4) 仪器装置。

### 试 剂

- (1) 磷酸： $\rho = 1.69\text{g} / \text{ml}$ 。
- (2) 1%(m / V)氢氧化钠溶液。
- (3) 10%(m / V) $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液。
- (4) 乙酸铅试纸：称取 5g 三水合乙酸铅溶于水中，稀释到 100ml。将滤纸条浸入上述溶液中，1h 后，取出晾干，盛于广口瓶中，密塞保存。
- (5) 碘化钾—淀粉试纸：称取 1.5g 可溶性淀粉，用少量水搅成糊状，加入 200ml 沸水，混匀。放冷，加 0.5g 碘化钾和 0.5g 碳酸钠，用水稀释到 250ml，将滤纸条浸渍后，取出晾干，盛于棕色瓶中密塞保存。
- (6) 1 + 5 硫酸溶液。
- (7) 1.26%(m / V)亚硫酸钠溶液。
- (8) 氨基磺酸。
- (9) 4%(m / V)氢氧化钠溶液。

### 步 骤

#### 1. 氰化氢的释放和吸收

- (1) 量取 200ml 样品，移入 500ml 蒸馏瓶中(若氰化物含量高，可酌量少取，加水稀释至 200ml)，加数粒玻璃珠。
- (2) 往接收容器内，加入 10ml 1%氢氧化钠溶液，作为吸收液。
- (3) 馏出液导管上端接冷凝管的出口，下端插入接收容器的吸收液中，检查连接部位，使其严密。
- (4) 将 10ml  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液加入蒸馏瓶内。
- (5) 迅速加入 10ml 磷酸，当样品碱度大时，可适当多加磷酸，使  $\text{pH}<2$ ；立即塞好瓶塞。打开冷凝水，调节可调电炉，由低档逐渐升高，以 2—4ml / min 的馏出液速度进行加热蒸馏。
- (6) 接收瓶内溶液近 100ml 时，停止蒸馏，用少量水洗馏出液导管，取出接收瓶，用水稀释至标线。此碱性馏出液(C)，供测定总氰化物用。

#### 2. 空白试验

用实验用水代替样品，按步骤(1)---(6)操作，得到空白试验馏出液(D)，供测定总氰化物用。

### 异烟酸—吡唑啉酮光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

在中性条件下，样品中的氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰，再与异烟酸作用，经水解后生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮缩合生成蓝色染料，其色度与氰化物的含量成正比，进行光度测定。

## 2. 方法的适用范围

异烟酸—吡唑啉酮比色法，最低检测浓度为 0.004mg / L；测定上限为 0.25mg / L。

本方法适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

### 仪 器

- (1) 分光光度计或光度计
- (2) 25ml 具塞比色管。

### 试 剂

- (1) 2%(m / V)氢氧化钠溶液。
- (2) 0.1%(m / V)氢氧化钠溶液。
- (3) 磷酸盐缓冲溶液(pH=7): 称取 34.0g 无水磷酸二氢钾和 35.5g 无水磷酸氢二钠于烧杯内，加水溶解后，稀释至 1000ml，摇匀。于冰箱中保存。
- (4) 1%(m / V)氯胺 T 溶液: 临用前，称取 0.5g 氯胺 T 溶于水，并稀释至 50ml，摇匀。贮存棕色瓶中。
- (5) 异烟酸—吡唑啉酮溶液: ①异烟酸溶液: 称取 1.5g 异烟酸溶于 24ml 2%氢氧化钠溶液中，加水稀释至 100ml。  
② 吡唑啉酮溶液: 称取 0.25g 吡唑啉酮溶于 20ml N, N--二甲基甲酰胺。  
临用前，将吡唑啉酮溶液②和异烟酸溶液①按 1+5 混合均匀。
- (6) 氰化钾标准溶液: 称取 0.25g 氰化钾（**注意剧毒!**）溶于 0.1%氢氧化钠溶液中，并用 0.1%氢氧化钠溶液至 100ml，摇匀。避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00ml 氰化钾贮备溶液于锥形瓶中，加入 50ml 水和 1ml 2%氢氧化钠溶液，加入 0.2ml 试银灵指示液，用硝酸银标准溶液（0.0100mol/L）滴定，溶液由黄色刚变为橙红色止，记录硝酸银标准溶液用量（ $V_1$ ）。同时另取 10ml 实验用水代替氰化钾贮备液作空白试验，记录硝酸银标准溶液用量（ $V_0$ ），按下式计算：

$$\text{氰化物 (mg/ml)} = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00}$$

式中，c--硝酸银标准溶液浓度（mol/L）；

$V_1$ --滴定氰化钾贮备液时，硝酸银标准溶液用量（ml）；

$V_0$ --空白试验，硝酸银标准溶液用量（ml）；

52.04—氰离子（ $2\text{CN}^-$ ）的摩尔质量（g/mol）；

10.00—取用氰化钾贮备液体积（ml）。

- (7) 氰化钾标准中间溶液（1ml 含 10.00 $\mu\text{g}$  氰离子）: 先按下式计算出配制 500ml 氰化钾标准中间液所需氰化钾贮备溶液的体积（V）：

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 100}$$

式中，10.00—1ml 氰化钾标准中间溶液含 10.00 $\mu\text{g}$   $\text{CN}^-$ ；

500—氰化钾标准中间溶液体积（ml）；

T—氰化钾贮备液含  $\text{CN}^-$  数（mg）。

准确吸取氰化钾贮备液于 500ml 棕色容量瓶中，用 0.1%氢氧化钠溶液稀释到标线，摇匀。

- (8) 氰化钾标准使用溶液（1ml 含 1.00 $\mu\text{g}$  氰离子）: 临用前，吸取 10.00ml 氰化钾标准中间溶液（1ml 含 10.00 $\mu\text{g}$  氰离子）于 100ml 棕色容量瓶中，用 0.1%氢氧化钠溶液稀释到标线，摇匀。

### 步 骤

#### 1. 校准曲线的绘制

- (1) 取 8 支 25ml 具塞比色管，分别加入氰化钾标准使用溶液 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00，各加 0.1%氢氧化钠溶液到 10ml。

- (2) 向各管中加入 5ml 磷酸盐缓冲溶液,混匀。迅速加入 0.2ml 氯胺 T 溶液,立即盖塞子,混匀,放置 3—5 min。
- (3) 向管中加入 5ml 异烟酸—吡唑啉酮溶液,混匀。加水稀释至标线,摇匀。在 25--35℃ 的水浴中放置 40min。
- (4) 用分光光度计,在 638nm 波长下,用 10mm 比色皿,零浓度空白管作参比,测量吸光度,并绘制校准曲线。

## 2. 样品的测定

- (1) 分别吸取 10.00ml 馏出液 A 和 10.00ml 空白试验馏出液于具塞比色管中,然后,按校准曲线的绘制步骤(2) -- (4) 进行操作,测量吸光度。
- (2) 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

## 计 算

$$\text{氰化物 (CN}^-, \text{ mg/L)} = \frac{m_a - m_b}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

式中,  $m_a$  --从校准曲线上查出试样的氰化物含量 ( $\mu\text{g}$ );

$m_b$  --从校准曲线上查出空白试样(馏出液B)的氰化物含量 ( $\mu\text{g}$ );

$V$  ——样品的体积 (ml);

$V_1$  --试样(馏出液A)的体积 (ml);

$V_2$  --试样(比色时,所取馏出液 A)的体积 (ml)。

## 精密度和准确度

用加标水样,其氰化物含量为 0.022--0.032mg / L,经 6 个实验室分析,得单个实验室相对标准偏差分别为 7.4%和 1.8%,加标回收率为 92--99%。

## 注意事项

- (1) 当氰化物以 HCN 存在时,易挥发。因此,从加缓冲液后,每一步骤都要迅速操作,并随时盖严塞子。
- (2) 为降低试验空白值,实验中以选用无色的 *N*-2 甲基甲酰胺为宜。
- (3) 实验温度低时,磷酸盐缓冲溶液会析出结晶,而改变溶液的 pH 值。因此,需要在水浴中使结晶溶解,混匀后,方可使用。
- (4) 当吸收液用较高浓度的氢氧化钠溶液时,加缓冲液前应以酚酞为指示剂,滴加盐酸溶液至红色褪去。水样和校准曲线均应为相同的氢氧化钠浓度。

## 挥 发 酚

根据酚类能否与水蒸气一起蒸发,分为挥发酚与不挥发酚。挥发酚多指沸点在 230℃ 以下的酚类,通常属一元酚。

酚类为原生质毒,属高毒物质。人体摄入一定量时,可出现急性中毒症状,长期饮用被酚污染的水,可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。水中含低浓度 (0.1~0.2mg/L) 酚类时,可使生长鱼的鱼肉有异味,高浓度 (>5mg/L) 时则造成中毒死亡。含酚浓度高的废水亦不宜用于农田灌溉,否则,会使农作物枯死或减产。水中含微量酚类,在加氯消毒时,可产生特异的氯酚臭。

酚类主要来自炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐和化工等废水。

## 1. 方法选择

酚类的分析方法较多,而各国普遍采用的为 4-氨基安替比林光度法,国际标准化组织颁布的测酚方法亦为此。高浓度含酚废水可采用溴化容量法,此法尤适于车间排放口或未经处理的总排污口废水。

## 2. 水样的保存

用玻璃仪器采集水样。水样采集后，应及时检查有无氧化剂存在。必要时加入过量的硫酸亚铁，并立即加磷酸酸化至 pH 约 1.0，并加适量硫酸铜（1g/L）以抑制微生物对酚类的生化氧化作用，同时应冷藏（5—10℃），在采集后 24 小时内进行测定。

### 预 蒸 馏

#### 概 述

水中挥发酚通过蒸馏后，可以消除颜色，浑浊等的干扰。但当水样中含氧化剂、油、硫化物等干扰物质时，应在蒸馏前先做适当的预处理。

#### 干扰物质的排除

- (1) 氧化剂（如游离氯）：当水样经酸化后滴于碘化钾 - 淀粉试纸上出现兰色时，说明存在氧化剂。遇此情况，可加入过量的硫酸亚铁。
- (2) 硫化物：水样中含少量硫化物时，用磷酸把水样 pH 调至 4.0（用甲基橙或 pH 计指示），加入适量硫酸铜（1g/L）使生成硫化铜而被除去；当含量较高时，则应把用磷酸酸化的水样，置通风柜内进行搅拌曝气，使其生成硫化氢逸出。
- (3) 油类：将水样移入分液漏斗中，静置分离出浮油后，加粒状氢氧化钠调节至 pH12~12.5，用四氯化碳萃取（每升样品用 40ml 四氯化碳萃取两次），弃去四氯化碳层，萃取后水样移入烧杯中，在通风柜中于水浴上加热以除去残留的四氯化碳，用碳酸调节至 pH4.0。
- (4) 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质：可分取适量水样于分液漏斗中，加硫酸溶液使呈酸性，分次加入 50、30、30ml 乙醚或二氯甲烷萃取酚，合并二氯甲烷或乙醚层于另一分液漏斗，分次加入 4、3、3ml 10% 氢氧化钠溶液进行反萃取，使酚类转入氢氧化钠溶液。合并碱萃取液，移入烧杯中，置水浴上加热，以除去残余萃取溶剂，然后用水将碱萃取稀释至原分取水样的体积。

同时以水做空白试验。

**注意：**乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂，使用时宜小心，周围应无明火，并在通风柜内操作。室温较高时，水样和乙醚宜先置冰水浴中降温后，再进行萃取操作，每次萃取应尽快完成。

- (5) 芳香胺类：芳香胺类亦可与 4-氨基安替比林产生显色反应，使结果偏高，可在 pH<0.5 的介质中蒸馏，以减少其干扰。

#### 仪 器

500ml 全玻璃蒸馏器

#### 试 剂

实验用水应为无酚水。

- (1) 无酚水的制备：于 1L 水中加入 0.2g 经 200℃ 活化 0.5h 的活性炭粉末，充分振摇后，放置过夜。用双层中速滤纸过滤，或氢氧化钠使水呈强碱性，并滴加高锰酸钾溶液至紫红色，移入蒸馏瓶中加热蒸馏，收集馏出液备用。

**注：**无酚水贮于玻璃瓶中，取用时应避免与橡胶制品（橡胶塞或乳胶管）接触。

- (2) 硫酸铜溶液：称取 50g 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水，稀释至 500ml。
- (3) 磷酸溶液：量取 50ml 磷酸（ $\rho_{20}=1.69\text{g/ml}$ ），用水稀释至 500ml。
- (4) 甲基橙指示液：称取 0.05g 甲基橙溶于 100ml 水中。

#### 步 骤

- (1) 量取 250ml 水样置蒸馏瓶中，加数粒小玻璃球以防暴沸，再加二滴甲基橙指示液，用磷酸溶液调节 pH4（溶液呈橙红色），加 5.0ml 硫酸铜溶液（如采样时已加过硫酸铜，则补加适量）。

**注：**如加入硫酸铜溶液后产生较多量的黑色硫化铜沉淀，则应摇匀后放置片刻，待沉淀后，再滴加硫酸铜溶液，至不再产生沉淀为止。

- (2) 连接冷凝器, 加热蒸馏, 至蒸馏出约 225ml 时, 停止加热, 放冷。向蒸馏瓶中加入 25ml 水, 继续蒸馏至馏出液为 250ml 为止。

**注:** 蒸馏过程中, 如发现甲基橙的红色褪去, 应在蒸馏结束后, 再加 1 滴甲基橙指示液。如发现蒸馏后残液不呈酸性, 则应重新取样, 增加磷酸加入量, 进行蒸馏。

### (一) 4-氨基安替比林直接光度法

GB7490--87

#### 概 述

##### 1. 方法原理

酚类化合物于  $\text{pH}10.0 \pm 0.2$  介质中, 在铁氰化钾存在下, 与 4-氨基安替比林反应, 生成橙红色的吡啶酚安替比林染料, 其水溶液在 510nm 波长处有最大吸收。

研究指出: 酚类化合物中, 羟基对应的取代基可阻止反应进行, 但卤素、羟基、磺酸基、羧基和甲氧基除外, 这些基团多半是能被取代下的; 邻位硝基阻止反应生成, 而间位硝基不完全地阻止反应; 氨基安替比林与酚的偶合在对位较邻位多见; 当对位被烷基、芳基、酯、硝基、苯酰基、亚硝基或醛基取代, 而邻位未被取代时, 不呈现颜色反应。

##### 2. 方法适用范围

用光程长为 20mm 比色皿测量时, 酚的最低检出浓度为 0.1mg/L。

#### 仪 器

分光光度计。

#### 试 剂

##### 1. 苯酚标准贮备液

称取 1.00g 无色苯酚 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) 溶于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线。置冰箱内保存, 至少稳定一个月。

#### 贮备液的标定:

- (1) 吸取 10.00 ml 酚贮备液于 250 ml 碘量瓶中, 加水稀释至 100 ml, 加 10.0 ml 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液, 立即加入 5 ml 盐酸, 盖好瓶塞, 轻轻摇匀, 于暗处放置 10min。加入 1 g 碘化钾, 塞紧, 再轻轻摇匀, 放置暗处 5 min。用 0.025 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色, 加入 1 ml 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好褪去, 记录用量。
- (2) 同时以水代替苯酚贮备液作空白实验, 记录硫代硫酸钠标准滴定溶液用量。
- (3) 苯酚贮备液浓度由下式计算:

$$\text{苯酚 (mg/ml)} = \frac{(V_1 - V_2)c \times 15.68}{V}$$

式中,  $V_1$ —空白实验中硫代硫酸钠标准滴定溶液用量 (ml);  
 $V_2$ —滴定苯酚贮备液时, 硫代硫酸钠标准滴定溶液用量 (ml);  
 $V$ —取用苯酚贮备液体积 (ml);  
 $c$ —硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度 (mol/L);  
15.68— $(1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$  摩尔质量 (g/mol)。

##### 2. 苯酚标准中间液

取适量苯酚贮备液, 用水稀释至每毫升含 0.010mg 苯酚。使用时当天配置。

##### 3. 溴酸钾-溴化钾标准参考溶液 ( $1/6\text{KBrO}_3=0.1\text{mol/L}$ )

称取 2.784g 溴酸钾 ( $\text{KBrO}_3$ ) 溶于水, 加入 10g 溴化钾 ( $\text{KBr}$ ), 使溶解, 移入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线。

##### 4. 碘酸钾标准参考溶液 ( $1/6\text{KIO}_3=0.0125\text{mol/L}$ )

称取预先经 180℃ 烘干的碘酸钾 0.4458g 溶于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线。

## 5. 硫代硫酸钠标准滴定溶液, ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \approx 0.025\text{mol/L}$ )

- (1) 称取 6.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2g 碳酸钠, 稀释至 1000ml, 临时用时, 用碘酸钾溶液标定。
- (2) 标定: 分取 20.00ml 碘酸钾溶液置 250ml 碘量瓶中, 加水稀释至 100ml, 加 1g 碘化钾, 再加 5ml (1+5) 硫酸, 加塞, 轻轻摇匀。置暗处放置 5min, 用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加 1ml 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚褪去为止, 记录硫代硫酸钠溶液用量。
- (3) 按下式记录硫代硫酸钠溶液浓度 (mol/L):

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.025 \times V_4}{V_3}$$

式中,  $V_3$ —硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定用量 (ml);

$V_4$ —移取碘酸钾标准参考溶液量 (ml);

0.025—碘酸钾标准参考溶液浓度 (mol/L)。

## 6. 淀粉溶液

称取 1g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状加沸水至 100ml 冷后, 置冰箱内保存。

## 7. 缓冲溶液 (pH 约为 10)

称取 20g 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于 100ml 氨水中, 加塞, 置冰箱中保存。

**注:** 应避免氨挥发所引起 pH 值的改变, 注意在低温下保存和取用后应立即加塞盖严, 并根据使用情况适量配置。

## 8. 2% (m/V) 4-氨基安替比林溶液

称取 4-氨基安替比林 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ) 2g 溶于水, 稀释至 100ml, 置冰箱中保存。可使用一周。

**注:** 固体试剂易潮解、氧化, 宜保存在干燥器中。

## 9. 8% (m/V) 铁氰化钾溶液

称取 8g 铁氰化钾溶于水, 稀释至 100ml, 置冰箱内保存, 可使用一周。

## 步骤

### 1. 校准曲线的绘制

于一组 8 支 50ml 比色管中, 分别加入 0, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00, 12.50ml 酚标准中间液, 加水至 50ml 标线。加 0.5ml 缓冲溶液, 混匀, 此时 pH 值为  $10.0 \pm 0.2$ , 加 4-氨基安替比林 1.0ml, 混匀。再加 1.0ml 铁氰化钾溶液, 充分混匀后, 放置 10min 立即于 510nm 波长, 用光程为 20mm 比色皿, 以水为参比, 测量吸光度。经空白校正后, 绘制吸光度对苯酚含量 (mg) 的校准曲线。

### 2. 水样的测定

分取适量的馏出液放入 50ml 比色管中, 稀释至 50ml 标线。用与绘制校准曲线相同步骤测定吸光度, 最后减去空白试验所得吸光度。

### 3. 空白试验

以水代替水样, 经蒸馏后, 按水样测定相同步骤进行测定, 以其结果作为水样测定得空白校正值。

## 计算

$$\text{挥发酚 (以苯酚计, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中,  $m$ —由水样的校正吸光度, 从校准曲线上查得的苯酚含量 (mg);

$V$ —移取馏出液体积 (ml)。

**注:** 如水样含挥发酚较高, 移取适量水样并加水至 250ml 进行蒸馏, 则在计算时应



乘以稀释倍数。

#### **精密度和准确度**

三个实验室分析含 2.00mg/L 苯酚的统一分发标准溶液,实验室内相对标准偏差为 0.4%;实验室间相对标准偏差为 2%; 相对误差为-2%。

## 第一章 实验

### 一、实验常用测定指标:

厌氧: COD、BOD、SS、PH、VFA、SV、MLSS、回流比、产气量等。

好氧: COD、BOD、SS、PH、SV、MLSS、DO、SRT、氨氮、色度等。

### 二、废水样的采集

1. 各种工业废水都含有特殊的污染物质, 在一般情况下, 工业废水的采样时间应该尽可能选择在开工率、运转时间及设备等没有异常状况时, 并且至少以调查一个操作日为一个变化单位。

2. 在生产和废水排放的周期内, 应该根据废水排放的具体情况, 确定采样的时间间隔。而且, 一般应从生产和废水排放的周期开始起, 到这个生产和废水排放完为止的期间为一个单位。

3. 废水样品采集的基本类型分为:

#### (1)、瞬时废水样

废水的化学组成和浓度强烈地依赖于生产工艺流程和生产的 management 情况。一些工厂的生产工艺过程连续, 恒定, 废水中组分及浓度随时间变化不大, 瞬时样品具有很好的代表性, 则可采用瞬时采样的方法。

#### (2)、平均废水样

生产的周期性影响着排污的规律性, 为了得到代表性的废水样, 应根据排污情况进行周期性采样, 对于性质稳定的污染物可对分别采集的样品进行混合后一次测定, 对于不稳定的污染物可分别采样分别测定后取平均值为代表。

生产的周期性也影响废水的排放量, 在排放量不恒定的情况下, 可将一个排

污口不同时间的废水样依照流量的大小，按比例混合，可得到平均比例混合的废水样，有时需将几个排污口的水样按比例混合，用以代表瞬时综合排污浓度。

#### 4. 水样保存：

- (1)、选择适当材料容器。
- (2)、控制溶液 PH。
- (3)、加入化学试剂抑制氧化还原和生化作用。
- (4)、冷藏和冷冻以降低细菌活性和化学反映速度。
- (5)、几种水样的保存方法：

名称	容质材质	保存方法	时间	备注
SS	P、G	2-5℃冷藏		尽快测定
PH	P、G	低于水体温度 (2-5℃冷藏)		现场测定
COD	P、G	加硫酸酸化至 PH<2(2-5℃冷藏)	7 天	尽快测定
BOD	P、G	冷冻	1 个月	

P：硬质塑料

G：硼酸玻璃

## 挥发酸（VFA）的分析测定

### 一：仪器装置：

如右图带 500ml 磨口蒸馏瓶、150ml 的三角瓶全玻璃回流装置

### 二：加热装置：电热板或变阻电炉

### 三：仪器：50ml 碱式滴定管

### 四：试剂：

1) 1+1 硫酸：取 100ml 蒸馏水放入 500ml 磨口试剂瓶，然后取相同数量的浓硫酸加入水中，并搅拌。

2) 0.1mol 的 NaOH：30gNaOH 配成 50ml 溶液，静置 24H 以上，取 8~7.5 ml 上清液加入 1000ml 容量瓶定容，标定。

标定：

称取 105~110<sup>0</sup>C干燥过的基准试剂邻苯二钾酸氢钾约 0.5000g。置于 250ml锥形瓶中，加入无CO<sub>2</sub>水 100ml使之溶解,加入 4 滴酚酞指示剂用待标定的NaOH标准溶液滴定至浅红色为终点。同时用无CO<sub>2</sub>水做空白滴定。

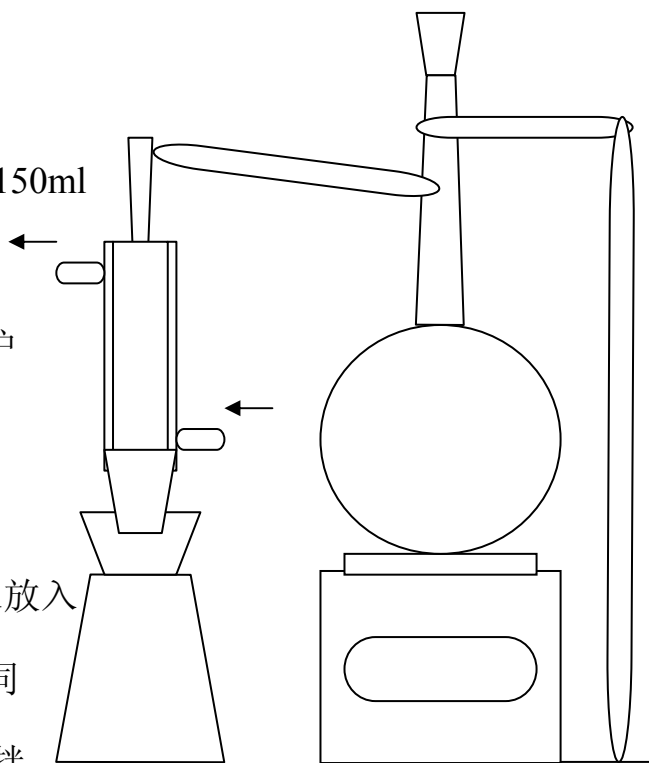
氢氧化钠标液浓度（mol /L）= $M \cdot 1000 / [(V_1 - V_0) \cdot 204.23]$

M——邻苯二钾酸氢钾的质量 g

V<sub>0</sub>——空白NaOH消耗的体积ml

V<sub>1</sub>——滴定邻苯二钾酸氢钾所耗的NaOH体积ml

204.23——邻苯二钾酸氢钾摩尔质量



3)酚酞指示剂：称取 0.5 g 酚酞，溶于 50ml 的 95%乙醇中，用水稀释至 100 ml

五：步骤：

1： 100ml 水样+100 ml 蒸馏水+5 ml (1+1) +玻璃球

2： 在半小时内蒸馏出 150 ml

3： 用恒温水加热至 90<sup>0</sup>C

4： 加酚酞指示剂 2 滴，趁热用 NaOH 标液滴定到粉红色

挥发酸（以乙酸计 mg/L）=（1000 • X • V/100 • 0.7） • 60

X——NaOH 标液浓度

V——滴定所用 NaOH 标液体积

60——乙酸的摩尔质量

0.7——蒸馏液中乙酸所占的百分含量

二 000 年 8 月 1 日

## 化学需氧量 COD<sub>Cr</sub>

### 仪器:

- 1、回流装置 带锥形瓶的全玻璃回流装置（250ml 磨口三角瓶、蛇形冷凝管、橡皮管）
- 2、加热装置 电热板或变阻电炉
- 3、滴定装置 铁架台、50ml 酸式滴定管

### 试剂:

- 1、重铬酸钾标准溶液（ $1/6K_2Cr_2O_7=0.25mol/L$ ） 称取  $120^{\circ}C$  烘干 2H 的优级  $K_2Cr_2O_7=12.258$  溶于水中移入 1000ml 容量瓶，稀释至标线，摇匀。
- 2、试亚铁灵指示剂 称邻菲罗啉（ $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$  1,10）=1.485g 和硫酸亚铁（ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ）=0.695g 溶于水，稀释 100ml，贮于棕色瓶内。
- 3、硫酸亚铁铵标液[ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ]=0.1（mol/L）  
称  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O=39.5g$  溶于水，边搅拌边缓慢加入 100ml 浓硫酸，冷却后移入 1000ml 容量瓶，稀释至标线，用  $K_2Cr_2O_7$  标定。

### 标定方法:

吸取 10.00ml  $K_2Cr_2O_7$  溶液于 500ml 锥形瓶中，加水稀释至 110ml 左右缓慢加入 100ml 浓硫酸，混匀、冷却后加入 3 滴试亚铁灵指示剂约（0.15ml），用硫酸亚铁铵标液滴定。颜色由黄色 — 蓝绿色 — 红褐色。

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 = 0.2500 \times 10.00 / V \quad (mol/L)$$

#### 4、 硫酸—硫酸银

于 2500ml 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 25g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (或 500ml 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )

放 1—2 天,

#### 5、 硫酸汞 结晶或粉末

##### 步骤:

- ① 取 20.00 水样 (或适量稀释至 20.00ml) + 10.00ml  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  + 数粒小玻璃珠 + 30ml (硫酸+硫酸银) → 回流装置 → 加热 2h
  - a (水样稀释时所取样不应小于 5ml)
  - b 废水中  $\text{Cl}^-$  含量超过 30mg/L, 应加 0.4g 硫酸汞
- ② 冷却后用 90ml 水冲洗冷凝管
- ③ 加入 3 滴试亚铁灵, 用硫酸亚铁铵标液滴定, 颜色由黄色 → 蓝绿色 → 红褐色, 记录硫酸亚铁铵标液的用量;
- ④ 测水样时以 20.00ml (蒸馏水) 按同样操作步骤做空白实验, 记录所用空白时硫酸亚铁铵标液的用量。

##### 计算:

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{mg/L}) = [(\text{V}_0 - \text{V}_1) \times \text{C} \times 8 \times 1000] / \text{V}$$

C—硫酸亚铁铵标液浓度 mol/L

$\text{V}_0$ —硫酸亚铁铵标液空白体积 ml

$\text{V}_1$ —硫酸亚铁铵标液水样体积 ml

8—氧 ( $1/2 \text{O}$ ) 摩尔质量 (g/mol)

用邻苯—钾酸氢钾检查试剂质量和操作技术:

$$\text{每克邻苯二钾酸氢钾} = 1.176 \text{g COD}_{\text{Cr}}$$

溶解 0.4251g 邻苯二钾酸氢钾于重蒸馏水中转入 1000ml 容量瓶中稀释至标线=500mg/L 的 COD<sub>Cr</sub> 标液。

北京美华博大环境工程有限公司

二 000 年 8 月 1 日



## 溶解氧 DO

### 仪器:

- 1、 250ml 或 300ml 溶解氧瓶, 具磨口瓶塞;
- 2、 25ml 酸式滴定管或溶解氧专用滴定管;

### 试剂:

- 1、 硫酸锰溶液: 称取  $480\text{gMnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或  $364\text{gMnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶于水, 过滤后稀释至 1000ml。
- 2、 碱性碘化钾: 称取 500 克氢氧化钠溶解于 300-400ml 水中。另称取 150 克碘化钾溶于 200ml 水中待氢氧化钠溶液冷却后, 将两种溶液合并, 混合摇匀, 用水稀释至 1000ml。
- 3、 (1+5) 硫酸溶液: 1ml 硫酸加 5ml 水。
- 4、 0.5%淀粉溶液: 称 0.5 克可溶性淀粉用少量水调成糊状再用刚煮沸的水冲到 100ml 冷却后, 加入 0.1 克水杨酸或 0.4 克氯化锌防腐。
- 5、 0.1N硫代硫酸钠标准溶液: 可称取 32 克硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于 1000ml 煮沸放冷的蒸馏水中. 加 0.5 克氢氧化钠贮于棕色瓶. 此溶液用前稀释 10 倍, 并用 0.025N重铬酸钾标准溶液标定。

### 标定方法:

于 250ml 锥形瓶内, 加入约 1 克碘化钾及 50ml 水, 加入 10ml 0.025N 重铬酸钾标准溶液, 5ml 6N(1:5) 硫酸溶液, 静置 5 分钟. 用硫代硫酸钠标准溶液滴定. 待溶液变成黄色后, 加入 1ml 淀粉溶液, 继续滴定至兰色刚好褪色. 记录用量.

$$N_1 = N_2 * V_2 / V_1$$

式中：N<sub>1</sub>—硫代硫酸钠标准溶液当量浓度；

N<sub>2</sub>—重铬酸钾标准溶液当量浓度 0.025N；

V<sub>1</sub>—滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液体积ml；

V<sub>2</sub>—取重铬酸钾标准溶液的体积 10ml；

## 6、0.025N 重铬酸钾标准溶液

称取在 105C 烘干 2 小时并冷却至室温的重铬酸钾 1.225g 溶于水中，移入 1000ml 容量瓶，稀释至标线。

## 6、6N 硫酸

1ml 硫酸溶于 5ml 水中。

### 步骤：

- 水样采集后，用虹吸法转移到溶解氧瓶内，并使水样从瓶口溢流出 10 分钟左右，然后将移液管插入液面下，依次加入 1ml 硫酸锰溶液及碱性碘化钾溶液，盖好瓶塞，勿使瓶内有气泡。颠倒、混合 15 次、静置，待棕色絮状沉淀降到瓶的一半时，再颠倒几次。
- 分析时，轻轻打开瓶塞，立即用吸管插入液面下，加入 1.5-2.5ml 浓硫酸，小心盖好瓶塞，颠倒、混合摇匀至沉淀物全部溶解为止。若溶解不完全，可继续加入少量浓硫酸。但此时不可溢流出溶液。然后放置暗处 5 分钟，用吸管吸取 100ml 上述溶液，注入 250ml 锥形瓶中，用 0.0125 硫代硫酸钠标准溶液滴定到溶液呈微黄色，加入 1ml 淀粉溶液，继续滴定至恰使兰色退出为止，记录用量。

计算：

$$\text{溶解氧DO (O}_2\text{mg/l)} = N \cdot V \cdot 8 \cdot 1000 / 100$$

式中：N—硫代硫酸钠标准溶液当量浓度；

V—滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 ml；

8—氧的毫克当量

100—水样体积；

若以  $N=0.0125$  即  $(1/80N)$  代入上式, 则溶解氧含量在数值上即等于  
V. 即滴定中所消耗硫代硫酸钠溶液数就相当于水样中溶解氧含量数。

## 碱度

### 仪器:

- 1、PH 计或电位滴定仪
- 2、玻璃电极 甘汞电极
- 3、酸式滴定管 (50ml)
- 4、磁力搅拌器
- 5、高型烧杯 (100ml、200ml)

### 试剂:

- 1、无二氧化碳水:
- 2、碳酸钠标准溶液 ( $1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  浓度)
- 3、盐酸标准溶液 (HCl) 浓度, 0.05mol/L。

1) 无二氧化碳水: 将 pH 值不低于 6.0 的蒸馏水, 煮沸 15min, 加盖冷却至室温。如蒸馏水 pH 较低, 可适当延长煮沸时间。最后水的  $\text{pH} \geq 6.0$ 。

#### 2) 酚酞指示液

称取 1g 酚酞溶于 100ml 95% 乙醇中, 用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。

#### 3) 碳酸钠标准溶液 ( $1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0.50 \text{ mol/L}$ )

称取 26.498g 于 ( $250^\circ\text{C}$  烘干 4h) 的无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 溶于少量无二氧化碳水中, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中, 保存时间不要超过一周。

#### 4) 盐酸标准溶液 (0.050mol/L)

用分度吸管吸取 4.1ml 浓盐酸 ( $\rho = 1.19/\text{ml}$ ), 并用蒸馏水稀释至 1000ml, 此溶

液浓度定 0.05mol/L 其准确浓度按下法标定：

用无分度吸管吸取 25ml 碳酸钠标准溶液于约 250ml 锥形瓶中，加无二氧化碳水稀释至约 100ml，加入 3 滴甲基橙指示液，用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色，记录盐酸标准溶液用量。按下式计算其浓度：

$$C=25.00 \times 0.5/V$$

式中 C——盐酸标准溶液浓度(mol/L)；

V——盐酸标准溶液用量(mol)。

### 步 骤

- (1)分取 100ml 水样置于 200ml 高型烧杯中；
- (2)小心将 PH 仪的玻璃电极放入烧杯的液面下；
- (3)用 HCL 标准溶液滴定至 PH 仪显示 PH=4.5, 记录滴定所消耗的 HCL 标准溶液的体积毫升数；

### 计 算

$$\text{碱度 (mg/l)} = V_1 * C * 50.05 * 1000 / V_2$$

式中：  $V_1$ —滴定样品水样所消耗的HCL标准溶液的体积ml；

$V_2$ —样品水样的体积 100ml；

C—HCL 标准溶液的准确浓度 mol/L 二）、

## 油的测定

### 主要内容和适用范围

测量方法：采用重量法测定污水中油的含量。

适用范围：油含量在 5mg/l 以上。不受油的种类限制。

### 方法原理

以硫酸酸化样品，用石油醚从样品中提取油类，蒸发去除石油醚，再称其重量，此方法测定是水中被石油醚提取物质总量。

### 试剂和测量内容

均用分析纯试剂。

- 1、石油醚，沸程 30~60°C；
- 2、无水乙醇；
- 3、无水硫酸钠；
- 4、50%（V/V）硫酸溶液；
- 5、仪器：分析天平、干燥箱、电热恒温水浴锅
- 6、样品

定量采集 100~500ml 样品于清洁干燥的玻璃瓶内，此瓶用洗涤剂清洗，勿用肥皂水洗，为了保存样品，采集前，可向瓶内加入硫酸（每 1000ml 样品中加入 2.5ml 硫酸），使 PH 值小于 2，低于 40°C 保存，常温下，样品可保存 24 小时。

### 7、分析步骤

1)、将采集样品全部作为试料倒入 500 或 1000ml 分液漏斗中，加硫酸溶液 5ml，用 25ml 石油醚洗采样瓶，倾入分液漏斗，充分振匀 2min，并注意打

开活塞放气，静置分层。水相用石油醚重复提取两次，每次用量 25ml，合并 3 次石油醚（有机相）提取液于锥形瓶中。

2）、向石油醚提取液中，加入无水硫酸钠脱水，轻轻摇匀，至不结块为止，加盖，放置 0.5~2 小时。

3）、用预先以石油醚洗涤过的滤纸过滤，收集滤液于经烘干恒重的 1000ml。蒸发皿中。

4）、将蒸发皿置于  $65 \pm 1^\circ\text{C}$  水浴上蒸发至近干，将蒸发皿外壁水珠擦干，置于烘箱，在  $65^\circ\text{C}$  烘 1 小时，放干燥器内冷却 30min，称量，直至恒重。

## 8、数据处理

油的含量 C（mg/l）按下式计算：

$$C = \frac{m1 - m2}{v} \times 1000 \times 1000$$

式中：m1—蒸发皿和油的总重量（g）

m2—蒸发皿的重量(g)

v—试料的体积(ml)

# 氨氮的测定

## 主要内容与使用范围

测定方法：纳氏试剂比色法

测定范围：氨氮范围以氨计为 0.05~0.30mg/l

测定干扰：酮、醛、胺等有机物可产生浊度或颜色，使结果偏高。

## 方法原理

氨氮是指以游离态或铵离子形式存在的氮。氨氮与纳氏试剂反应生成棕色的络合物，在 400~500nm 波长范围内与光吸收成正比，可用分光光度计进行测定。

**试剂和测定内容**(均用分析纯试剂及无氨蒸馏水。)

### 1、无氨蒸馏水

在每升蒸馏水中加入 0.1ml 的浓硫酸进行蒸馏或用离子交换法。蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱来制取。无氨水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升中加入 10g 强酸性阳离子交换树脂加以保存。

### 2、硫酸铝溶液

称取 18g 硫酸铝溶于 100ml 水中。

### 3、50%(m/v)氢氧化钠溶液

称取 25g 氢氧化钠，溶于 50ml 水中。

### 4、酒石酸钾钠溶液

称取 50g 酒石酸钾钠溶于 100ml 水中，加热煮沸驱氨，待冷却后用水稀释至 100ml。

### 5、纳氏试剂



称取 80g 氢氧化钾，溶于 60ml 水中；称取 20g 碘化钾溶于 60ml 水中；称取 8.7g 氯化汞，加热溶于 125ml 水中，然后趁热将该溶液缓慢加到碘化钾溶液中，边加边搅拌，直到红色沉淀不再溶解为止；

在搅拌下，将冷却的氢氧化钾溶液缓慢的加到上述混合液中，并稀释到 400ml，于暗处静置 2 小时，倾出上清液，贮于棕色瓶内，用橡皮塞塞紧，存放于暗处，此试剂至少稳定一个月。

#### 6、磷酸盐缓冲液

称取 7.15g 无水磷酸二氢钾及 45.08g 磷酸氢二钾溶于 500ml 水中。

#### 7、2%(m/v)硼酸溶液

称取 20g 硼酸，溶于 1000ml 水中。

#### 8、氨氮贮备液：1000mg./l

称取  $3.819 \pm 0.004$ g 氯化铵，溶于水中，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，此溶液稳定一个月以上。

#### 9、氨氮标准溶液：10ml

称取 10.00ml 氨氮贮备液于 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，用时先配。

#### 10、仪器：500ml 全玻璃蒸馏器、分光光度计

#### 11、样品

样品采集后应尽快分析，若不能、及时分析，每升样品中应加入

#### 12、分析步骤

1)、空白实验：用 50ml 无氨蒸馏水，步骤 2)、3) 进行操作，用所得的吸光度查的空白值，若空白值超出置信区间时应检查样品，测定时用氢氧化钠将 PH 值调至 7 左右。

2)、预处理：去 1000ml 样品，加入 1ml 硫酸铝溶液及 2~3 滴氢氧化钠溶液调节 PH 值约为 10.5，经混匀沉淀后，上清液用于测定。若采用上述方法，样品仍然浑浊或有色，影响直接比色测定，应采用蒸馏法预处理，取样品 50ml，用氢氧化钠（1mol/l）或硫酸（1mol/l）调至中性，然后加入 10ml 磷酸盐缓冲溶液进行蒸馏。用 5ml 硼酸吸收，收集 50ml 馏出液进行实验。

3)、测定：取适量经步骤 2) 处理后的样品作为试料，转入 50ml 比色管，不到 50ml 定容到 50ml，浓度稍大时可进行稀释，使氨氮含量控制在测定的线性范围内，加入 0.5ml 酒石酸钾钠溶液，再加入 1ml 纳氏试剂，摇匀，放置 10min 后，在 420nm 波长处，用 20mm 比色皿，以水作为参比，测定吸光度。将试料吸光度扣除空白吸光度，从工作曲线上查得氨氮含量。

4)、工作曲线的绘制：在 8 个 50ml 的比色管中，分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.00 氨氮的标准溶液，在稀释至标线，以下按 1)、2)、3) 操作。从测得的吸光度减去零标准的吸光度，然后绘制吸光度对氨氮含量的工作曲线。

### 13、数据处理

氨氮的浓度 C (mg/l)，用以下的公式：

$$C = \frac{m}{v} \times 1000$$

式中：m—从工作曲线上查得氨氮含量 (mg)

v—测定时试料体积 (ml)

北京博大环境工程有限公司

二零零零年四月十九日



## 氨 氮

氨氮 ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) 以游离氨 ( $\text{NH}_3$ ) 或铵盐 ( $\text{NH}_4^+$ ) 形式存在于水中, 两者的组成比取决于水的pH值。当pH值偏高时, 游离氨的比例较高。反之, 则铵盐的比例为高。

水中氨氮的来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物, 某些工业废水, 如焦化废水和合成氨化肥厂废水等, 以及农田排水。此外, 在无氧环境中, 水中存在的亚硝酸盐亦可受微生物作用, 还原为氨。在有氧环境中, 水中氨亦可转变为亚硝酸盐、甚至继续转变为硝酸盐。

测定水中各种形态的氮化合物, 有助于评价水体被污染和“自净”状况。

氨氮含量较高时, 对鱼类则可呈现毒害作用。

### 1. 方法的选择

氨氮的测定方法, 通常有纳氏比色法、苯酚-次氯酸盐 (或水杨酸-次氯酸盐) 比色法和电极法等。纳氏试剂比色法具操作简便、灵敏等特点, 水中钙、镁和铁等金属离子、硫化物、醛和酮类、颜色, 以及浑浊等干扰测定, 需做相应的预处理, 苯酚-次氯酸盐比色法具灵敏、稳定等优点, 干扰情况和消除方法同纳氏试剂比色法。电极法通常不需要对水样进行预处理和具测量范围宽等优点。氨氮含量较高时, 尚可采用蒸馏 - 酸滴定法。

## 2. 水样的保存

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，并应尽快分析，必要时可加硫酸将水样酸化至  $\text{pH}<2$ ，于  $2\text{—}5^{\circ}\text{C}$  下存放。酸化样品应注意防止吸收空气中的氮而遭致污染。

## 预 处 理

水样带色或浑浊以及含其它一些干扰物质，影响氨氮的测定。为此，在分析时需做适当的预处理。对较清洁的水，可采用絮凝沉淀法，对污染严重的水或工业废水，则以蒸馏法使之消除干扰。

### （一）絮 凝 沉 淀 法

#### 概 述

加适量的硫酸锌于水样中，并加氢氧化钠使呈碱性，生成氢氧化锌沉淀，再经过滤去除颜色和浑浊等。

#### 仪 器

100ml 具塞量筒或比色管。

#### 试 剂

- （1）10%（m/V）硫酸锌溶液：称取 10g 硫酸锌溶于水，稀释至 100ml。
- （2）25%氢氧化钠溶液：称取 25g 氢氧化钠溶于水，稀释至 100ml，贮于聚乙烯瓶中。
- （3）硫酸  $\rho = 1.84$ 。

## 步 骤

取 100ml 水样于具塞量筒或比色管中，加入 1ml 10% 硫酸锌溶液和 0.1—0.2ml 25% 氢氧化钠溶液，调节 pH 至 10.5 左右，混匀。放置使沉淀，用经无氨水充分洗涤过的中速滤纸过滤，弃去初滤液 20ml。

## (二) 蒸 馏 法

### 概 述

调节水样的 pH 使在 6.0—7.4 的范围，加入适量氧化镁使呈微碱性（也可加入 pH9.5 的  $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaOH}$  缓冲溶液使呈弱碱性进行蒸馏；pH 过高能促使有机氮的水解，导致结果偏高），蒸馏释出的氨，被吸收于硫酸或硼酸溶液中。采用纳氏比色法或酸滴定法时，以硼酸溶液为吸收液；采用水杨酸-次氯酸比色法时，则以硫酸溶液为吸收液。

### 仪 器

带氮球的定氮蒸馏装置：500ml 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管。

### 试 剂

水样稀释及试剂配制均用无氨水。

#### (1) 无氨水制备：

- ① 蒸馏法：每升蒸馏水中加 0.1ml 硫酸，在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去 50ml 初滤液，接取其余馏出液于具塞磨口的玻璃瓶中，密塞保存。

- ② 离子交换法：使蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂柱。

- (2) 1mol/L 盐酸溶液。
- (3) 1mol/L 氢氧化钠溶液。
- (4) 轻质氧化镁 ( $\text{MgO}$ ): 将氧化镁在  $500^{\circ}\text{C}$  下加热, 以除去碳酸盐。
- (5) 0.05% 溴百里酚蓝指示液 ( $\text{pH}6.0\text{—}7.6$ )。
- (6) 防沫剂, 如石蜡碎片。
- (7) 吸收液: ① 硼酸溶液: 称取 20g 硼酸溶于水稀释至 1L。  
② 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 溶液: 0.01mol/L。

## 步 骤

- (1) 蒸馏装置的预处理: 加 250ml 水于凯氏烧瓶中, 加 0.25g 轻质氧化镁和数粒玻璃珠, 加热蒸馏, 至馏出液不含氨为止, 弃去瓶内残渣。
- (2) 分取 250ml 水样 (如氨氮含量较高, 可分取适量并加水至 250ml, 使氨氮含量不超过 2.5mg), 移入凯氏烧瓶中, 加数滴溴百里酚蓝指示液, 用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调至  $\text{pH}7$  左右。加入 0.25g 轻质氧化镁和数粒玻璃珠, 立即连接氮球和冷凝管, 导管下端插入吸收液液面下。加热蒸馏至馏出液达 200ml 时, 停止蒸馏。定容至 250ml。

采用酸滴定法或纳氏比色法时, 以 50ml 硼酸溶液为吸收液, 采用水杨酸-次氯酸盐比色法时, 改用 50ml 0.01mol/L 硫酸溶液为吸收液。

## 注意事项

- (1) 蒸馏时应避免发生暴沸，否则可造成馏出液温度升高，氨吸收不完全。
- (2) 防止在蒸馏时产生泡沫，必要时加入少量石蜡碎片于凯氏烧瓶中。
- (3) 水样如含余氯，则应加入适量 0.35% 硫代硫酸钠溶液，每 0.5ml 可除去 0.25mg 余氯。

### (一) 纳氏试剂光度法

**GB7479--87**

## 概 述

### 1. 方法原理

碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物，此颜色在较宽的波长范围内具强烈吸收。通常测量用波长在 410—425nm 范围。

### 2. 干扰及消除

脂肪胺、芳香胺、醛类、丙酮、醇类和有机氯胺类等有机化合物，以及铁、锰、镁、硫等无机离子，因产生异色或浑浊而引起干扰，水中颜色和浑浊亦影响比色。为此，须经絮凝沉淀过滤或蒸馏预处理，易挥发的还原性干扰物质，还可在酸性条件下加热除去。对金属离子的干扰，可加入适量的掩蔽剂加以消除。



### 3. 方法适用范围

本法最低检出浓度为 0.025mg/L（光度法），测定上限为 2mg/L。采用目视比色法，最低检出浓度为 0.02mg/L。水样作适当的预处理后，本法可适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水。

### 仪 器

- (1) 分光光度法。
- (2) pH 计。

### 试 剂

配制试剂用水应为无氨水。

#### 1. 纳氏试剂

可选择下列一种方法制备。

- (1) 称取 20g 碘化钾溶于约 25ml 水中，边搅拌边分次少量加入二氯化汞（ $\text{HgCl}_2$ ）结晶粉末（约 10g），至出现朱红色沉淀不易溶解时，改为滴加饱和二氯化汞溶液，并充分搅拌，当出现微量朱红色沉淀不再溶解时，停止滴加二氯化汞溶液。

另称取 60g 氢氧化钾溶于水，并稀释至 250ml，冷却至室温后，将上述溶液在边搅拌下，徐徐注入氢氧化钾溶液中，用水稀释至 400ml，混匀。静置过夜，将上清液移入聚乙烯瓶中，密塞保存。

- (2) 称取 16g 氢氧化钠，溶于 50ml 充分冷却至室温。

另称取 7g 碘化钾和 10g 碘化汞( $\text{HgI}_2$ )溶于水，然后将此溶液在搅拌下徐徐注入氢氧化钠溶液中，用水稀释至 100ml，贮

于聚乙烯瓶中，密塞保存。

## 2. 酒石酸钾钠溶液

称取 50g 酒石酸钾钠( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶于 100ml 水中，加热煮沸以除去氨，放冷，定容至 100ml。

## 3. 铵标准贮备溶液

称取 3.819g 经 100℃ 干燥过的氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于水中，稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 氨氮。

## 4. 铵标准使用溶液

移取 5.00ml 铵标准贮备液于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 0.010mg 氨氮。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、和 10.0ml 铵标准使用液于 50ml 比色管中，加水至标线。加 1.0ml 酒石酸钾钠溶液，混匀。加 1.5ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，在波长 4250nm 处，用光程 20mm 比色皿，以水作参比，测量吸光度。

由测得吸光度，减去零浓度空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量 (mg) 对校正吸光度得校准曲线。

### 2. 水样的测定

- (1) 分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样（使氨氮含量不超过 0.1mg），加入 50ml 比色管中，稀释至标线，加 1.0ml 酒石酸钾钠溶液。

- (2) 分取适量经蒸馏预处理后的馏出液，加入 50ml 比色管中，加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸，稀释至标线。加 1.5ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，同校准曲线步骤测量吸光度。

3. 空白试验：以无氨水代替水样，作全程序空白测定。

## 计 算

由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得氨氮含量（mg）。

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中，m—由校准曲线查得的氨氮量（mg）；

V—水样体积（ml）。

## 精密度和准确度

三个实验室分析含 1.14~1.16mg/L 氨氮的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不超过 9.5%；加标回收率范围为 95~104%。

四个实验室分析含 1.81~3.06mg/L 氨氮的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不超过 4.4%；加标回收率范围为 94~96%。

## 注意事项

- (1) 纳氏试剂中碘化汞与碘化钾的比例，对显色反应的灵敏度有较大影响。静置后生成的沉淀应除去。
- (2) 滤纸中常含有痕量铵盐，使用时注意用无氨水洗涤。所用玻璃器皿应避免实验室空气中氨的沾污。

## (二) 水杨酸-次氯酸盐光度法

**GB7481--87**

### 概 述

#### 1. 方法原理

在亚硝基铁氰化钠存在下,铵与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成兰色化合物,在波长 697nm 具最大吸收。

#### 2. 干扰及消除

氯铵在此条件下,均被定量的测定。钙、镁等阳离子的干扰,可加酒石酸钾钠掩蔽。

#### 3. 方法的适用范围

本法最低检出浓度为 0.01mg/L,测定上限为 1mg/L。适用于饮用水、生活污水和大部分工业废水中氨氮的测定。

### 仪 器

- (1) 分光光度计。
- (2) 滴瓶(滴管流出液体,每毫升相当于  $20 \pm 1$  滴)

### 试 剂

所有试剂配制均用无氨水。

#### 1. 铵标准贮备液

称取 3.819g 经 100℃ 干燥过的氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于水中,移入 1000ml 容量瓶中,稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 氨氮。

#### 2. 铵标准中间液

吸取 10.00ml 铵标准贮备液移取 100ml 容量瓶中,稀释至标线。

此溶液每毫升含 0.10mg 氨氮。

### 3. 铵标准使用液

吸取 10.00ml 铵标准中间液移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。

此溶液每毫升含 1.00  $\mu$ g 氨氮。临用时配置。

### 4. 显色液

称取 50g 水杨酸 ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ )，加入 100ml 水，再加入 160ml 2mol/L 氢氧化钠溶液，搅拌使之完全溶解。另称取 50g 酒石酸钾钠溶于水，与上述溶液合并移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。存放于棕色玻瓶中，本试剂至少稳定一个月。

**注：** 若水杨酸未能全部溶解，可再加入数毫升氢氧化钠溶液，直至完全溶解为止，最后溶液的 pH 值为 6.0—6.5。

### 5. 次氯酸钠溶液

取市售或自行制备的次氯酸钠溶液，经标定后，用氢氧化钠溶液稀释成含有效氯浓度为 0.35% (m/V)，游离碱浓度为 0.75mol/L (以 NaOH 计) 的次氯酸钠溶液。存放于棕色滴瓶内，本试剂可稳定一星期。

### 6. 亚硝基铁氰化钠溶液

称取 0.1g 亚硝基铁氰化钠  $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  置于 10ml 具塞比色管中，溶于水，稀释至标线。此溶液临用前配制。

### 7. 清洗溶液

称取 100g 氢氧化钾溶于 100ml 水中，冷却后与 900ml 95%(V/V) 乙醇混合，贮于聚乙烯瓶内。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

吸取 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml 铵标准使用液于 10ml 比色管中，用水稀释至 8ml，加入 1.00ml 显色液和 2 滴亚硝基铁氰化钠溶液，混匀。再滴加 2 滴次氯酸钠溶液，稀释至标线，充分混匀。放置 1h 后，在波长 697nm 处，用光程为 10mm 的比色皿，以水为参比，测量吸光度。

由测得的吸光度，减去空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量（ $\mu\text{g}$ ）对校正吸光度的校准曲线。

### 2. 水样的测定

分取适量经预处理的水样（使氨氮含量不超过  $8\mu\text{g}$ ）至 10ml 比色管中，加水稀释至 8ml，与校准曲线相同操作，进行显色和测量吸光度。

### 3. 空白试验

以无氨水代替水样，按样品测定相同步骤进行显色和测量。

## 计 算

由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查得氨氮含量（ $\mu\text{g}$ ）。

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中， $m$ —由校准曲线查得的氨氮量（ $\mu\text{g}$ ）；

$V$ —水样体积（ml）。

## 注意事项

水样采用蒸馏预处理时，应以硫酸溶液为吸收液，显色前加氢氧化钠溶液使其中和。

## （三）滴 定 法

**GB7478--87**

## 概 述

滴定法仅适用于进行蒸馏预处理的水样。调节水样至 pH6.0~7.4 范围，加入氧化镁使呈微碱性。加热蒸馏，释出的氨被吸收入硼酸溶液中，以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用酸标准溶液滴定馏出液中的铵。

当水样中含有在此条件下，可被蒸馏出并在滴定时能与酸反应的物质，如挥发性胺类等，则将使测定结果偏高。

## 试 剂

### （1）混合指示液：

称取 200mg 甲基红溶于 100ml 95% 乙醇；另称取 100mg 亚甲蓝溶于 50ml 95% 乙醇。以两份甲基红溶液与一份亚甲蓝溶液混合后供用。混合液一个月配制一次。

**注：**为使滴定终点明显，必要时添加少量甲基红溶液于混合指示液中，以调节二者的比例至合适为止。

### （2）硫酸标准溶液（ $1/2\text{H}_2\text{SO}_4=0.020\text{mol/L}$ ）：

分取 5.6ml（1+9）硫酸溶液于 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，混匀。按下述操作进行标定。

称取经 180℃干燥 2h 的基准试剂级无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 约 0.5g (称准至 0.0001g), 溶于新煮沸放冷的水中, 移入 500ml 容量瓶中, 稀释至标线。移取 25.00ml 碳酸钠溶液于 150ml 锥形瓶中, 加 25ml 水, 加 1 滴 0.05% 甲基橙指示液, 用硫酸溶液滴定至淡橙红色止。记录用量, 用下列公式计算, 硫酸溶液的浓度。

$$\text{硫酸溶液浓度 (1/2H}_2\text{SO}_4, \text{ mol/L)} = \frac{W \times 1000}{V \times 52.995} \times \frac{25}{500}$$

式中, W—碳酸钠的重量 (g);

V—硫酸溶液体积 (ml)。

### (3) 0.05% 甲基橙指示液。

## 步 骤

### 1. 水样的测定

于全部经蒸馏预处理、以硼酸溶液为吸收液的馏出液中, 加 2 滴混合指示液, 用 0.020mol/L 硫酸溶液滴定至绿色转变成淡紫色止, 记录用量。

### 2. 空白试验

以无氨水代替水样, 同水样全程序步骤进行测定。

## 计 算

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 14 \times 1000}{V}$$

式中, A—滴定水样时消耗硫酸溶液体积 (ml);

B—空白试验硫酸溶液体积 (ml);

M—硫酸溶液浓度 (mol/L);

V—水样体积 (ml);



## 14—氨氮（N）摩尔质量。

### （四）电 极 法

#### 概 述

##### 1. 方法原理

氨气敏电极为一复合电极，以pH玻璃电极为指示电极，银-氯化银电极为参比电极。此电极对置于盛有 0.1mol/L氯化铵内充液的塑料管中，管端部紧贴指示电极敏感膜处装有疏水半渗透薄膜，使内电解液与外部试液隔开，半透膜与pH玻璃电极有一层很薄的液膜。当水样中加入强碱溶液将pH提高到 11 以上，使铵盐转化为氨，生成的氨由于扩散作用而通过半透膜（水和其他离子则不能通过），使氯化铵电解质液膜层内 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ 的反应向左移动，引起氢离子浓度改变，由pH玻璃电极测得其变化。在恒定的离子强度下，测得的电动势与水样中氨氮浓度的对数呈一定的线性关系。由此，可从测得的电位确定样品中氨氮的含量。

##### 2. 干扰及消除

挥发性胺产生正干扰；汞和银因同氨络合力强而有干扰；高浓度溶解离子影响测定。

##### 3. 方法适用范围

本法可用于测定饮用水、地面水、生活污水及工业废水中氨氮的含量。色度和浊度对测定没有影响，水样不必进行预蒸馏，标准溶液和水样的温度应相同，含有溶解物质的总浓度也要大致相同。

方法的最低检出浓度为 0.03mg/L 氨氮；测定上限为 1400mg/L 氨氮。

## 仪 器

- (1) 离子活度计或带扩展毫伏的 pH 计。
- (2) 氨气敏电极。
- (3) 电磁搅拌器。

## 试 剂

所有试剂均用无氨水配制。

### (1) 铵标准贮备液：

称取 3.819g 经 100℃ 干燥过的氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于水中，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 氨氮。

### (2) 100、10、1.0、0.1mg/L 的氨标准使用液：

用铵标准贮备液稀释配制。

### (3) 电极内充液：0.1mol 氯化铵溶液。

### (4) 氢氧化钠 (5mol/L) - $\text{Na}_2$ -EDTA (0.5mol/L) 混合溶液，贮于聚乙烯瓶中。

## 步 骤

### 1. 仪器和电极的准备

按使用说明书进行，调试仪器。

### 2. 校准曲线的绘制

吸取 10.00ml 浓度为 0.1、1.0、10、100、1000mg/L 的铵标准溶液于 25ml 小烧杯中，浸入电极后加入 1.0ml 氢氧化钠- $\text{Na}_2$ -EDTA 溶液，

在搅拌下，读取稳定的电位值（在 1min 内变化不超过 1mV 时，即可读数）。在半对数坐标线绘制 E-logc 的校准曲线。

### 3. 水样的测定

吸取 10.00ml 水样，以下步骤与校准曲线绘制相同。由测得的电位值，在校准曲线上直接查得水样的氨氮含量（mg/L）。

#### 精密度与准确度

七个实验室分析含 14.5mg/L 氨氮的统一分发的加标地面水。实验室内相对标准偏差为 2.0%；实验室间相对标准偏差为 5.2%；相对误差为-1.4%。

#### 注意事项

- （1）绘制校准曲线时，可以根据水样中氨氮含量，自行取舍三或四个标准点。
- （2）试验过程中，应避免由于搅拌器发热而引起被测溶液温度上升，影响电位值的测定。
- （3）当水样酸性较大时，应先用碱液调至中性后，再加离子强度调节液进行测定。
- （4）水样不要加氯化汞保存。
- （5）搅拌速度应适当，不使形成涡流，避免在电极处产生气泡。
- （6）水样中盐类含量过高时，将影响测定结果。必要时，应在标准溶液中加入相同量的盐类，以消除误差。

## 氟 化 物

氟化物( $F^-$ )是人体必需的微量元素之一,缺氟易患龋齿病,饮水中含氟的适宜浓度为  $0.5—1.0\text{mg/L}$  ( $F^-$ )。当长期饮用含氟量高于  $1-1.5\text{mg/L}$ 的水时,则易患斑齿病,如水中含氟量高于  $4\text{mg/L}$ 时,则可导致氟骨病。

氟化物广泛存在于自然水体中。有色冶金、钢铁和铝加工、焦炭、玻璃、陶瓷、电子、电镀、化肥、农药厂的废水及含氟矿物的废水中常常都存在氟化物。

### 1. 方法的选择

水中氟化物的测定方法主要有:氟离子选择电极法,氟试剂比色法,茜素磺酸锆比色法和硝酸钍滴定法。电极法选择性好,适用范围宽,水样浑浊,有颜色均可测定,测量范围为  $0.05-1900\text{mg/L}$ 。比色法适用于含氟较低的样品,氟试剂法可以测定  $0.05-1.8\text{mg/L}$  ( $F^-$ );茜素磺酸锆目视比色法可以测定  $0.1—2.5\text{mg/L}$  ( $F^-$ ),由于是目视比色,误差比较大。氟化物含量大于  $5\text{mg/L}$ 时可以用硝酸钍滴定法。对于污染严重的生活污水和工业废水,以及含氟硼酸盐的水样均要进行预蒸馏。

### 2. 水样的采集和保存

应使用聚乙烯瓶采集和贮存水样。如果水样中氟化物含量不高、pH 值在 7 以上,也可以用硬质玻璃瓶贮存。

## 预 蒸 馏

通常采用预蒸馏的方法，主要有水蒸气蒸馏和直接蒸馏两种。直接蒸馏法的蒸馏效率较高，但温度控制较难，排除干扰也较差，在蒸馏时易发生暴沸，不安全。水蒸气蒸馏法温度控制严格，排除干扰好，不易发生暴沸。

### 1. 水蒸气蒸馏法

水中氟化物在含高氯酸（或硫酸）的溶液中，通入水蒸气，以氟硅酸或氢氟酸形式而被蒸出。

#### 仪 器

蒸馏装置

#### 试 剂

高氯酸：70—72%。

#### 步 骤

- (1) 取 50ml 水样（氟浓度高于 2.5mg/L 时，可分取少量样品，用水稀释至 50ml）于蒸馏瓶中，加 10ml 高氯酸，摇匀。连接好装置加热，待蒸馏瓶内溶液温度升到约 130℃ 时，开始通入蒸汽，并维持温度在 130—140℃，蒸馏速度约为 5—6ml/min。待接收瓶中馏出液体积约为 200 ml 时，停止蒸馏，并水稀释至 200 ml，供测定用。
- (2) 当样品中有机物含量高时，为避免与高氯酸作用而发生爆炸，可用硫酸代替高氯酸（酸与样品的体积为 1+1）进行蒸馏。控制温度在  $145 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

## 2. 直接蒸馏法

在沸点较高的酸溶液中，氟化物以氟硅酸或氢氟酸被蒸出，使与水中干扰物分离。

### 仪 器

蒸馏装置

### 试 剂

(1) 硫酸：  $\rho = 1.84\text{g/ml}$ .

(2) 硫酸银。

### 步 骤

(1) 取 400 ml 蒸馏水于蒸馏瓶中，在不断摇动下缓慢加入 200 ml 浓硫酸，混匀。放入 5—10 粒玻璃球，连接装置。开始缓慢升温，然后逐渐加快升温速度，至温度达  $180^{\circ}\text{C}$  时停止加热，弃去接收瓶中馏出液，此时蒸馏瓶中酸与水的比例为 2+1，此操作的目的是除去蒸馏装置和酸液中氟化物的污染。待蒸馏瓶中的溶液冷至  $120^{\circ}\text{C}$  以下，加入 250ml 样品混匀，按上述加热方式加热至  $180^{\circ}\text{C}$  时止（不得超过  $180^{\circ}\text{C}$ ，以防带出硫酸盐）。此时接收瓶中馏出液的体积约为 250 ml，用水稀释至 250ml 标线，混匀。供测定用。

(2) 当样品中氯化物含量过高时，可于蒸馏前，加入适量固体硫酸银（每毫克氯化物可加入 5mg 硫酸银），再进行蒸馏。

**注：**应注意蒸馏装置连接处的密合性。

## 一、 氟试剂分光光度法

GB7483--87

### 概 述

#### 1. 方法原理

氟离子在 pH4.1 的乙酸盐缓冲介质中, 与氟试剂和硝酸镧反应, 生成蓝色三元络合物, 颜色的强度与氟离子浓度成正比。在 620nm 波长处定量测定氟化物 ( $F^-$ )。

#### 2. 干扰及消除

在含 5 $\mu$ g 氟化物的 25ml 显色液中, 在下述离子的含量 (mg) 以下时, 对测定不干扰:  $Cl^-$  30;  $SO_4^{2-}$  5.0;  $NO_3^-$  3.0;  $B_4O_7^{2-}$  2.0;  $Mg^{2+}$  2.0;  $NH_4^+$  1.0;  $Ca^{2+}$  0.5。下述离子含量 ( $\mu$ g) 亦不干扰测定:  $PO_4^{3-}$  200;  $SiO_3^{2-}$  100;  $Cr^{6+}$  40;  $Cu^{2+}$  10;  $Pb^{2+}$  10;  $Mn^{2+}$  10;  $Hg^{2+}$  5;  $Ag^+$  5;  $Zn^{2+}$  5;  $Fe^{3+}$  2.5;  $Al^{3+}$  2.5;  $Co^{2+}$  2.5;  $Ni^{2+}$  2.5;  $Mo^{6+}$  2.5。

当干扰离子超过上述含量时, 可通过直接蒸馏或水蒸气蒸馏而消除。

#### 3. 方法的适用范围

水样体积为 25ml, 使用光程为 30mm 比色皿, 本法的最低检出浓度为 0.05mg/L 氟化物; 测定上限为 1.80 mg/L。本法适用于地面水、地下水和工业废水中氟化物含量的测定。

### 仪 器

(1) 分光光度计, 光程为 30mm 的比色皿。

(2) pH 计

### (3) 25ml 容量瓶

## 试 剂

- (1) 丙酮 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{CO}$ )
- (2) 氟化物标准贮备液：称取 0.2210g 基准氟化钠 ( $\text{NaF}$ ) (预先于 105-110 °C 干燥 2h, 或者于 500-650°C 干燥约 40min, 冷却), 用水溶解后转入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含氟离子 100 $\mu\text{g}$ 。
- (3) 氟化物标准使用液：吸取氟化物标准贮备液 20.0ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至标线, 贮于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含 2.00 $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$ 。
- (4) 0.001mol/L 氟试剂溶液：称取 0.1930g 氟试剂[3-甲基胺-茜素-二乙酸, 简称ALC,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ], 加 5ml 去离子水湿润, 滴加 1mol/L 氢氧化钠溶液使其溶解, 再加 0.125g 乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 用 1mol/L 盐酸溶液调节 pH 至 5.0, 用去离子水稀释至 500ml, 贮于棕色瓶中。
- (5) 0.001 mol/L 硝酸镧溶液：称取 0.433g 硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], 用少量 1 mol/L 盐酸溶液溶解, 以 1 mol/L 乙酸钠溶液调节 PH 为 4.1, 用去离子水稀释至 1000ml。
- (6) pH4.1 缓冲液：称取 35g 无水乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 溶于 800ml 去离子水中, 加 75ml 冰乙酸, 用去离子水稀释至 1000ml, 用乙酸或氢氧化钠溶液在 pH 计上调节 pH 为 4.1。
- (7) 混合显色剂：取氟试剂溶液、缓冲溶液、丙酮及硝酸镧溶液按



体积比以 3: 1: 3: 3 混合及得, 临用时配制。

(8) 1mol/L 盐酸溶液: 取 8.4ml 浓盐酸用水稀释至 100ml。

(9) 1 mol/L 氢氧化钠溶液: 称取 4g 氢氧化钠溶于水, 稀释至 100ml。

## 步 骤

### 1. 样品测定

分取适量水样或馏出液置于 25ml 容量瓶中, 准确加入 10.0ml 混合显色剂, 用去离子水稀释至标线, 摇匀。放置 0.5h, 用 30mm 比色皿于 620nm 波长处, 以空白管为参比, 测定吸光度。

### 2. 校准曲线的绘制

于 6 个 25ml 容量瓶中, 分别加入氟化物标准溶液 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00, 用去离子水稀释至 10ml, 准确加入 10.0ml 混合显色剂, 用去离子水稀释至标线, 摇匀。以下按样品测定步骤进行。

## 计 算

$$\text{氟化物 (F}^-, \text{mg/L)} = \frac{m}{v}$$

式中, m--由校准曲线查得的氟含量 (μg);

V--水样体积 (ml)。

## 精密度和准确度

三个实验室分析含 0.50mg/L 氟化物的统一标准溶液, 实验室内相对标准偏差为 1.2%; 实验室间相对标准偏差为 1.2%, 相对误差为 -0.8%; 回收率为 98%。

## 注意事项

水样呈强酸性或强碱性, 应在测定前用 1mol/L 氢氧化钠溶液或

1 mol/L 盐酸溶液调节至中性。

## 二、离子选择电极法

**GB7484--87**

### 概 述

#### 1. 方法原理

当氟电极与含氟的试液接触时，电池的电动势（E）随溶液中氟离子活度的变化而改变（遵守能斯特方程）。当溶液中的总离子强度为定值且足够时服从下述关系式：

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log^{CF^-}$$

E 与  $\log^{CF^-}$  成直线关系， $\frac{2.303RT}{F}$  为该直线的斜率，亦为电极的斜率。

工作电池可表示如下：

Ag | AgCl, Cl<sup>-</sup> (0.33mol/L), F<sup>-</sup> (0.001mol/L) | LaF<sub>3</sub> || 试液 || 外参比电极

#### 2. 干扰及消除

本法测定的是游离的氟离子浓度，某些高价阳离子（例如三价铁、铝和四价硅）及氢离子能与氟离子络合而有干扰，所产生的干扰程度取决于络合离子的种类和浓度、氟化物的浓度及溶液的 pH 值等。在碱性溶液中氢氧根离子的浓度大于氟离子浓度的 1/10 时影响测定。其他一般常见的阴阳离子均不干扰测定。测定溶液的 pH 为 5-8。

氟电极对氟硼酸盐离子（BF<sub>4</sub><sup>-</sup>）不响应。如果水样含有氟硼酸盐或污染严重，应预先进行蒸馏。

通常，加入总离子强度调节剂以保持溶液的总离子强度，并络合干扰离子，保持溶液适当的 pH，就可以直接进行测定。

### 3. 方法的适用范围

本方法适用于测定地面水、地下水和工业废水中的氟化物。

水样有颜色、浑浊不影响测定。温度影响电极的电位和电离平衡，须使试液和标准溶液的温度相同，并注意调节仪器的温度补偿装置使之与溶液的温度一致。每次要检查电极的实际斜率。

本法的最低检出浓度为 0.05mg/L 氟化物（以  $F^-$  计）；测定上限可达 1900mg/L 氟化物（以  $F^-$  计）。

电极的实际斜率：温度在 20-25℃ 之间，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化  $58 \pm 2\text{mV}$ 。

### 仪 器

- （1）氟离子选择电极
- （2）饱和甘汞电极或氯化银电极
- （3）离子活度计、毫伏计或 pH 计，精确到 0.1mV。
- （4）磁力搅拌器，具聚乙烯或聚四氟乙烯包裹的搅拌子
- （5）聚乙烯杯：100ml，150ml
- （6）其他通常用的实验室设备

### 试 剂

所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

#### 1. 氟化物标准贮备液

称取 0.2210g 基准氟化钠（NaF）（预先于 105-110℃ 干燥 2h，

或者于 500-650℃干燥约 40min, 冷却), 用水溶解后转入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含氟离子 100μg。

## 2. 氟化物标准溶液

用无分度吸管吸取氟化钠标准溶液 10.00ml, 注入 100ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含氟离子 10μg。

## 3. 乙酸钠溶液

称取 15g 乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) 溶于水, 并稀释至 100ml。

## 4. 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)

(1) 0.2 mol/L 柠檬酸钠-1mol/L 硝酸钠 (TISABI): 称取 58.8g 二水合柠檬酸钠和 85g 硝酸钠, 加水溶解, 用盐酸调节 pH 至 5-6, 转入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。

(2) 总离子强度调节缓冲溶液 (TISABII): 量取约 500ml 水置于 1000ml 烧杯内, 加入 57ml 冰乙酸, 58g 氯化钠和 4.0g 环己二胺四乙酸, 或者 1, 2-环己撑二胺四乙酸, 搅拌溶解, 置烧杯于冷水浴中, 慢慢地在不断搅拌下加入 6mol/L 氢氧化钠溶液 (约 125ml) 使 pH 达到 5.0-5.5 之间, 转入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。

(3) 1mol/L 六次甲基四胺-1mol/L 硝酸钾-0.03mol/L 钛铁试剂 (TISABIII): 称取 142g 六次甲基四胺和 85g 硝酸钾 (或硝酸钠), 9.97g 钛铁试剂加水溶解, 调节 pH 至 5-6, 转入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。

## 5. 盐酸溶液

2mol/L 盐酸溶液。

## 步 骤

### 1. 仪器的准备

按测量仪器及电极的使用说明书进行。在测定前应使试液达到室温，并使试液和标准溶液的温度相同（温差不得超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）。

### 2. 测 定

用无分度吸管，吸取适量试液，置于 50ml 容量瓶中，用乙酸钠或盐酸溶液调节至近中性，加入 10ml 总离子强度调节缓冲溶液，用水稀释至标线，摇匀。将其移入 100ml 聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌子，插入电极，连续搅拌溶液待电位稳定后，在继续搅拌下读取电位值（Ex）。在每一次测量之前，都要用水充分洗涤电极，并用滤纸吸去水分。根据测得的毫伏数，由校准曲线上查得氟化物含量。

### 3. 空白试验

用水代替试液，按测定样品的条件和步骤进行测定。

### 4. 校准

（1）校准曲线法：用分度吸管分别取 1.00、3.00、5.00、10.00、20.00

氟化物标准溶液，置于 50ml 容量瓶中，加入 10ml 总离子强度调节缓冲溶液，用水稀释至标线，摇匀。分别移入 100ml 聚乙烯杯中，各放入一只塑料搅拌子，以浓度由低到高为顺序，分别依次插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌下读取电位值（E）。在每一次测量之前，都要用水将电极冲洗净，并用滤

纸吸去水分。在半对数坐标纸上绘制 $E(\text{mV})$ -- $\log c_{\text{F}}(\text{mg/L})$ 校准曲线。浓度标于对数分格上,最低浓度标于横坐标的起点线上。

(2) 一次标准加入法:当样品组成复杂或成分不明确时,宜采用一次标准加入法,以便减小基体的影响。

先按步骤2所述测定出试液的电位值( $E_1$ ),然后向试液中加入一定量(与试液中氟的含量相近)的氟化物标准溶液,在不断搅拌下读取平衡电位值( $E_2$ )。

### 计 算 (查书P<sub>298</sub>)

$$C_x = \frac{C_s \cdot \left( \frac{V_s}{V_x + V_s} \right)}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s}} = C_s \cdot Q \cdot (\Delta E)$$

$$\text{令: } Q \cdot (\Delta E) = \frac{\frac{V_s}{V_x + V_s}}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s}}, \Delta E = E_2 - E_1$$

式中,  $C_s$ --加入标准溶液的浓度 (mg/L);

$C_x$ --待测试液的浓度;

$V_s$ --加入标准溶液的体积 (mg/L);

$V_x$ --测定时所取待测试液的体积 (ml);

$E_1$ --测得试液的电位值 (mv);

$E_2$ --试液加入标准后测得的电位值 (mv);

$S$ --电极的实测斜率。

当固定 $C_s$ 和 $V_x$ 的比值,可事先将用 $Q \cdot (\Delta E)$ 计算机算出,并制成表供查用。实际分析时,按测得的 $\Delta E$ 值,由表中查出相应的 $Q \cdot (\Delta E)$ 。

## 精密度和准确度

对含  $1.0 \text{ mg/L F}^-$ ，10 倍量的  $\text{Al}^{3+}$ ；200 倍的  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{SiO}_3^{2-}$  的合成水样，9 次平行测定的相对标准偏差为 0.3%；加标回收率为 99.4%。

化工厂、玻璃厂、磷肥厂等十几种工业废水，经 23 个实验室的分析，加标回收率在 90-108 之间。

## 注意事项

(1) 电极用后应用水充分冲洗干净，并用滤纸吸去水分，放在空气中，或者放在稀的氟化物标准溶液中。如果短时间不再使用，应洗净，吸去水分，套上保护电极敏感部位的保护帽。电极使用前仍应洗净，并吸去水分。

(2) 根据测定所得的电位值，可从校准曲线上查得相应的 ( $\text{mg/L}$ ) 氟离子浓度。也可用标准加入法的计算式求得。

测定结果可以用氟离子 ( $\text{mg/L}$ ) 表示，也可以用其他认为方便的方法表示。如果试液中氟化物含量低，则应从测定值中扣除空白试验值。

(3) 当水样成分复杂，偏酸性 ( $\text{pH}2$  左右) 或者偏碱性 ( $\text{pH}12$  左右) 时，用 TISABIII 可不调节试液的 pH 值。

(4) 不得用手指触摸电极的膜表面。如果电极的膜表面被有机物等沾污，必须先清洗干净后才能使用。

(5) 一次标准加入法所加入标准溶液的浓度 ( $c_s$ )，应比试液浓度 ( $c_x$ ) 高 10-100 倍，加入的体积为试液的  $1/10$ - $1/100$ ，以使体系的 TISAB 浓度变化不大。

### 三、离子色谱法

#### 概 述

##### 1. 方法原理

本法利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐和碳酸氢盐溶液并流经系列的离子交换树脂，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂（分离柱）的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子，在流经强酸性阳离子树脂（抑制柱）时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐--碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸（清除背景电导）。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子，与标准进行比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

##### 2. 干扰及消除

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。当 $\text{Br}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 离子彼此间浓度相差 10 倍以上时不能定量。采用适当稀释或加入标准的方法等方法可以达到定量的目的。

高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

##### 3. 方法的适用范围

本方法可以连续测定饮用水、地面水、地下水、雨水中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

方法的测定下限一般为 0.1 mg/L。当进样量为 100 $\mu\text{l}$ ，用 10 $\mu\text{S}$ 满



刻度电导检测器时,  $F^-$  为 0.02mg/L (以下均用mg/L);  $Cl^-$  0.04;  $NO_2^-$  0.05;  $NO_3^-$  0.10;  $Br^-$  0.15;  $PO_4^{3-}$  0.20;  $SO_4^{2-}$  0.10。

## 仪 器

- (1) 离子色谱仪, (具分离柱、抑制柱)
- (2) 检测器, 记录仪
- (3) 进样器
- (4) 淋洗液及再生液贮罐

## 试 剂

实验用水均为电导率小于  $0.5\mu S/cm$  的二次去离子水。并经  $0.45\mu m$  的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

### 1. 淋洗贮备液

分别称取 25.44g 碳酸钠和 26.04g 碳酸氢钠 (均已在  $105^\circ C$  烘干 2h, 干燥器中放冷), 溶解于水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中、在冰箱中保存。碳酸钠浓度为  $0.24mol/L$ ; 碳酸氢钠为  $0.31mol/L$ 。

### 2. 淋洗使用液

取 20.00 ml 淋洗贮备液置于 2000 ml 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀。此溶液碳酸钠浓度为  $0.0024mol/L$ ; 碳酸氢钠为  $0.0031mol/L$ 。

### 3. 氟离子标准贮备液

称 2.2100 g 氟化钠 ( $105^\circ C$  烘 2h) 溶于水, 移入 1000 ml 容量瓶中, 加入 10.00 ml 淋洗贮备液, 用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中, 置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 氟离子。

#### 4. 氯离子标准贮备液

称 1.6484 g 氯化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 氯离子。

#### 5. 溴离子标准贮备液

称 1.2879 g 溴化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 溴离子。

#### 6. 亚硝酸根离子标准贮备液

称 1.4998 g 亚硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 亚硝酸根。

#### 7. 磷酸根标准贮备液

称 1.495 g 磷酸氢二钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 磷酸根。

#### 8. 硝酸根标准贮备液

称 1.3703 g 硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸根。

#### 9. 硫酸根标准贮备液

称 1.8142 g 硫酸钾（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶

中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 硫酸根。

## 10. 混合标准使用液

可根据被测样品的范围浓度配制混合标准使用液。如：取  $F^-$  3.00ml； $Cl^-$  4.00ml； $Br^-$  10.00ml； $NO_2^-$  10.00ml； $NO_3^-$  30.00ml； $PO_4^{3-}$  50.00ml； $SO_4^{2-}$  50.00ml 于 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_4^{2-}$  浓度分别为 3 mg/L、4 mg/L、10mg/L、10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、50 mg/L。

## 11. 再生液

取硫酸 1.39ml 于 2000ml 容量瓶中（瓶中装有少量水），用水稀释到标线。

## 步 骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

### 1. 样品保存及前处理

样品采集后均经 0.45 $\mu$ m 微孔滤膜过滤，保存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99+1 体积混合，以除去负峰干扰。

### 2. 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00ml 混合标准溶液于 100ml 容量瓶中，再分别加 1.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线，摇匀。用测定样品相同的条件进行测定，绘制校准曲线。

### 3. 样品测定

- (1) 色谱条件：淋洗液流速为 2.5ml/min，进样量为 100 $\mu$ l，电导检测器灵敏度，根据仪器情况选择。
- (2) 定性分析：根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。
- (3) 定量分析：测定未知样的峰高，从校准曲线查得其浓度。

#### 精密度和准确度

统一样品含（单位均为mg/L）： $F^-$  1.00； $Cl^-$  2.00； $NO_2^-$  5； $NO_3^-$  10； $PO_4^{3-}$  28； $Br^-$  5.00； $SO_4^{2-}$  25。15 个实验室的平均值分别是 $F^-$  1.08； $Cl^-$  1.97； $NO_2^-$  5.08； $Br^-$  4.68； $NO_3^-$  10.0； $SO_4^{2-}$  25.15； $PO_4^{3-}$  27.73。室内相对标准偏差为： $F^-$  3.3%； $Cl^-$  2.6%； $NO_3^-$  1.8%； $NO_2^-$  2.0%； $Br^-$  2.6%； $PO_4^{3-}$  0.9%； $SO_4^{2-}$  2.2%。室间相对标准偏差为： $F^-$  10.6%； $Cl^-$  3.8%； $NO_2^-$  10.2%； $NO_3^-$  3.6%； $Br^-$  5.3%； $PO_4^{3-}$  8.4%； $SO_4^{2-}$  3.2%。还分析了多种实际水样，其精密度和准确度均为良好。

#### 注意事项

- (1) 用淋洗液配制标准溶液和稀释样品，可除去水的负峰干扰，使定量更加准确。
- (2) 样品经  $\Phi$  25 mm、0.45 $\mu$ m 微孔滤膜过滤，用以除去样品中颗粒物，以防沾污柱子。
- (3) 淋洗液经  $\Phi$  150 mm、0.45 $\mu$ m 微孔滤膜过滤，滤瓶 5000ml，这样过滤速度快，时间短。
- (4) 整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。
- (5) 其他型号的离子色谱仪可参照本方法自己选择色谱条件。试液

中离子浓度更低或更高，可选择电导检测器的不同灵敏度档。

(6) 作校准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。

(7) 因试剂、器皿或者样品的预处理可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

## 四、 茜素磺酸锆目视比色法

### 概 述

#### 1. 方法原理

在酸性溶液中，茜素磺酸钠与锆盐生成红色络合物，当样品中有氟离子存在时，能夺取该络合物中锆离子，生成无色的氟化锆离子  $(\text{ZrF}_6)^{2-}$ ，释放出黄色的茜素磺酸钠。根据溶液由红退至黄色的色度不同，与标准色列比色。

#### 2. 干扰及消除

当样品中含有氯化物 500mg/L，总碱度（以 $\text{CaCO}_3$ 计）400 mg/L，硫酸盐 200 mg/L；铁 2.0 mg/L；磷酸盐 1.0 mg/L；铝 0.1 mg/L；浊度 25 度，色度 25 度时，需进行预蒸馏消除干扰。

#### 3. 方法的适用范围

取 50ml 试样，直接测定时，本方法的最低检出浓度为 0.05 mg/L，测定上限为 2.5 mg/L。高含量样品可经稀释后测定。本方法可用于饮用水、地面水、地下水、工业废水中氟化物的测定。

## 仪 器

- (1) 50ml 具塞比色管
- (2) 分度吸管

## 试 剂

### 1. 氟化物标准溶液

准确称取氟化钠（预先于 105 °C 干燥 2h，在干燥器中冷却）0.2210g，用水溶解。转入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。此溶液每毫升含氟离子 100 $\mu$ g。用此溶液制备每毫升含氟离子 10.0 $\mu$ g 的标准溶液，即为标准使用液，贮于聚乙烯瓶中。

### 2. 茜素磺酸锆酸性溶液

(1) 茜素磺酸锆溶液：称取 0.3g 氯氧化锆 ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 于 100ml 烧杯中，用 50ml 水溶解后，转入 1000ml 容量瓶中。另称取 0.07g 茜素磺酸钠（又名茜素红 S,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）溶于 50ml 水中，在不断搅动下，将此溶液缓慢注入氯氧化锆溶液中，充分摇动后，放置澄清。

(2) 混合酸溶液：量取 101ml 盐酸，用水稀释至 400ml。另量取 33.3ml 硫酸，在不断搅拌下，缓缓加入 400ml 水中。冷却后，将两酸液合并。

(3) 将混合酸 (2) 倾入盛有茜素磺酸锆溶液 (1) 的容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液放置 1h，俟由红色变为黄色后，即可使用。避光保存，可稳定 6 个月。

### 3. 亚砷酸钠溶液：

称取 0.5g 亚砷酸钠 ( $\text{NaAsO}_2$ ), 溶解于水中, 并稀释到 100ml。

#### 4. 硫酸

$\rho = 1.84\text{g/ml}$  的硫酸

#### 5. 盐酸

$\rho = 1.19\text{g/ml}$  的盐酸

### 步 骤

#### 1. 样品的预处理

较清洁的地面水、地下水等样品, 不需进行预处理, 可直接取样显色测定。含较多干扰物质的水样需蒸馏预处理清除干扰。前述两种蒸馏预处理方法均可选用。

#### 2. 样品的测定

如果试样中含有余氯, 按每毫克余氯加入 1 滴 (0.05ml) 亚砷酸钠溶液, 混匀, 将余氯除去。

取 50ml 样品或馏出液于比色管中, 加 2.5ml 茜素磺酸锆酸性溶液, 摇匀。放置 1h 后, 与标准系列比色定量。

#### 3. 标准系列的制备

在一系列比色管中, 分别加入不同体积的氟化物标准使用液, 并用水稀释到 50ml, 以下操作同样品测定。选择的标准溶液中, 至少有两个低于和高于试样中氟化物的浓度, 通常以 50 或 100 $\mu\text{g/L}$  的氟浓度间隔较合适。

## 计 算

$$\text{氟化物 (F}^{-}\text{,mg/L)} = \frac{m}{v}$$

式中，m--由标准色列测得水样含氟量（ $\mu\text{g}$ ）；

V--水样的体积（ml）。

**注：**当取用馏出液显色时，应注意折算馏出液与原水样的比值。

## 精密度和准确度

20 个实验室测定含氟量为  $830\mu\text{g/L}$  的无干扰物质的统一水样，室间相对标准偏差为 4.9%；相对误差为 3.6%。

含氟量为  $570\mu\text{g/L}$  的含有干扰物质的统一水样，室间相对标准偏差为 11.1%；相对误差为 0%。

## 注意事项

- （1）亚砷酸钠为剧毒物质，防止入口。
- （2）测定时，应调节温度，使试样与标准系列之间的温度差不得超过  $2^{\circ}\text{C}$ 。

## 五、 硝 酸 钍 滴 定 法

### 概 述

#### 1. 方法原理

以氯乙酸为缓冲剂，在 pH3.2-3.5 时，以茜素磺酸钠和亚甲蓝为指示剂，用硝酸钍标准溶液滴定，至溶液由翠绿色变为灰蓝色为终点。



## 2. 干扰及消除

样品中含有草酸盐、柠檬酸盐、磷酸盐、硫酸盐,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$ , Al 及大量的钙、镁、铁等干扰测定。故一般在滴定前需进行预蒸馏以消除干扰。

## 3. 方法的适用范围

本方法适用于氟含量大于 50mg/L 废水中氟化物的测定。

### 仪 器

- (1) 250ml 锥形瓶
- (2) 滴定管
- (3) 1000ml 容量瓶
- (4) 分度吸管

### 试 剂

- (1) 1+20 盐酸溶液
- (2) 2% (m/V) 氢氧化钠溶液
- (3) 0.5% (m/V) 茜素磺酸钠指示液
- (4) 0.1% (m/V) 亚甲蓝指示液
- (5) 0.1% (m/V) 盐酸羟胺溶液
- (6) 1% (m/V) 淀粉溶液: 称取 1g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 即倾入 100ml 沸水, 搅拌并煮沸 2-3min。
- (7) 氯乙酸缓冲溶液 (pH3.2-3.5): 称取 9.5g 氯乙酸和 2.5g 氢氧化钠, 溶于 100ml 水中, 摇匀。以 pH 计指示, 用氯乙酸或氢氧化钠调 pH 至所需值。

(8) 氟化钠标准溶液：精确称取氟化钠（105℃，烘 2h）2.2100g，用水溶解。转入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，混匀。于塑料瓶中保存。此溶液每毫升含 1.00mg 氟。

(9) 硝酸钍标准溶液：称取硝酸钍（ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）6.75g，溶于少量水中，过滤后稀释到 1000ml，放置过夜，用氟化钠标准溶液标定。

**标定：**取氟化钠标准溶液 10.00ml 于 250ml 锥形瓶中，用水稀释到 100ml，加 0.1% 的盐酸羟胺 1ml，摇匀。放置 1-2min，加入 2 滴茜素磺酸钠指示液。用 2% 氢氧化钠溶液调至紫红色。再用 1+20 盐酸调至柠檬色，加入 2ml 氯乙酸缓冲溶液，再加 2 滴茜素磺酸钠指示液、3 滴亚甲蓝指示液及 5ml 热淀粉溶液，用硝酸钍溶液滴定，至溶液由翠绿色变为灰蓝色为终点。计算硝酸钍标准溶液的滴定度（T）。

$$T(\text{F}^-, \text{mg/ml}) = \frac{m}{v}$$

式中，T--硝酸钍标准溶液对氟的滴定度（ $\text{F}^-, \text{mg/ml}$ ）；

m--所取氟化钠标准溶液中含氟量（mg）；

V—滴定时消耗硝酸钍标准溶液的体积（ml）。

## 步 骤

取适量样品或馏出液于 250ml 锥形瓶中，用水稀释到 100ml。以下步骤同标定硝酸钍标准溶液的步骤操作。

## 计 算

$$\text{氟化物 (F}^-\text{,mg/L)} = \frac{T(V - V_0)}{V_1} \times 1000$$

式中，T--硝酸钍标准溶液对氟的滴定度（1ml 硝酸钍溶液相当于氟化物的毫克数）；

V—滴定时消耗硝酸钍标准溶液的量（ml）；

V<sub>0</sub>--滴定空白时消耗硝酸钍标准溶液的量（ml）；

V<sub>1</sub>—量取样品或馏出液体积的量（ml）。

## 注意事项

- （1）必须做空白测定，标定硝酸钍标准溶液和测定样品时，均应减去空白值。
- （2）若用硫酸蒸馏时，必须严格控制温度，以防硫酸根被带入馏出液。
- （3）如直接取样滴定时，必须严格控制溶液的 pH 值不得大于 3.5。

# 高锰酸盐指数

**GB11892--89**

高锰酸盐指数，是指在一定条件下，以高锰酸钾为氧化剂，处理水样时所消耗的量，以氧的  $\text{mg/L}$  来表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物和在此条件下可被氧化的有机物，均可消耗高锰酸钾。因此，高锰酸盐指数常被作为水体受还原性有机（和无机）物质污染程度的综合指标。

我国规定了环境水质的高锰酸盐指数的标准。

高锰酸盐指数在以往的水质监测分析书上，亦有被称为化学需氧量的高锰酸钾法。由于在规定条件下，水中有机物只能部分被氧化，并不是理论上的需氧量，也不是反映水体中总有机物含量的尺度。因此，用高锰酸盐指数这一术语作为水质的一项指标，以有别于重铬酸钾法的化学需氧量（应用于工业废水），更符合于客观实际。

## （一）酸性法

### 概 述

#### 1. 方法原理

水样加入硫酸使呈酸性后，加入一定量的高锰酸钾溶液，并在沸水浴中加热反应一定的时间。剩余的高锰酸钾，用草酸钠溶液还原并加入过量，再用高锰酸钾溶液回滴过量的草酸钠，通过计算求出高锰

酸钾指数数值。

显然高锰酸盐指数是一个相对的条件性指标，其测定结果与溶液的酸度、高锰酸盐浓度、加热温度和时间有关。因此，测定时必须严格遵守操作规定，使结果具可比性。

## 2. 方法适用范围

酸性法适用于氯离子含量不超过 300mg/L 的水样。

当水样的高锰酸盐指数数值超过 5mg/L 时，则酌情分取少量，并用水稀释后再测定。

## 3. 水样的采集和保存

水样采集后，应加入硫酸使 pH 调至 < 2，以抑制微生物活动。样品应尽快分析，必要时，应在 0—5℃ 冷藏保存，并在 48 小时内测定。

## 仪 器

- (1) 沸水浴装置。
- (2) 250ml 锥形瓶。
- (3) 50ml 酸式滴定管。
- (4) 定时钟。

## 试 剂

- (1) 高锰酸钾溶液 ( $1/5\text{KMnO}_4=0.1\text{mol/L}$ )：称取 3.2g 高锰酸钾溶于 1.2L 水中，加热煮沸，使体积减少到约 1L，放置过夜，用 G-3 玻璃砂芯漏斗过滤后，滤液贮于棕色瓶中保存。
- (2) 高锰酸钾溶液 ( $1/5\text{KMnO}_4=0.01\text{mol/L}$ )：吸取 100ml 上述高

锰酸钾溶液，用水稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中。使用当天应进行标定，并调节至 0.01mol/L 准确浓度。

(3) 1+3 硫酸。

(4) 草酸钠标准溶液 ( $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=0.100\text{mol/L}$ ): 称取 0.6705g 在 105--110℃ 烘干 1 小时并冷却的草酸钠溶于水, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

(5) 草酸钠标准溶液 ( $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=0.0100\text{mol/L}$ ): 吸取 10.00ml 上述草酸钠溶液, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

## 步 骤

(1) 分取 100ml 混匀水样 (如高锰酸钾指数高于 5mg/L, 则酌情少取, 并用水稀释至 100ml) 于 250ml 锥形瓶中。

(2) 加入 5ml (1+3) 硫酸, 摇匀。

(3) 加入 10.00ml 0.01mol/L 高锰酸钾溶液, 摇匀, 立刻放入沸水浴中加热 30 分钟 (从水浴重新沸腾起计时)。沸水浴液面要高于反应溶液的液面。

(4) 取下锥形瓶, 趁热加入 10.00ml 0.0100mol/L 草酸钠标准溶液, 摇匀。立即用 0.01mol/L 高锰酸钾溶液滴定至显微红色, 记录高锰酸钾溶液消耗量。

(5) 高锰酸钾溶液浓度的标定: 将上述已滴定完毕的溶液加热至约 70℃, 准确加入 10.00ml 草酸钠标准溶液 (0.0100mol/L), 再用 0.01mol/L 高锰酸钾溶液滴定至显微红色。记录高锰酸钾溶液消耗量, 按下式求得高锰酸钾溶液的校正系数 (K):

$$K = \frac{10.00}{V}$$

式中，V—高锰酸钾溶液消耗量（ml）。

若水样经稀释时，应同时另取 100ml 水，同水样操作步骤进行空白试验。

## 计 算

### 1. 水样不经稀释

$$\text{高锰酸盐指数 (O}_2, \text{ mg/L)} = \frac{[(10+V_1)K-10] \times M \times 1000 \times 8}{100}$$

式中，V<sub>1</sub>—滴定水样时，草酸钠溶液的消耗量（ml）；

K—校正系数；

M—高锰酸钾溶液浓度（mol/L）；

8—氧（1/2 O）摩尔质量。

### 2. 水样经稀释

高锰酸盐指数（O<sub>2</sub>，mg/L）

$$= \frac{\{[(10+V_1)K-10] - [(10+V_0)K-10] \times C\} \times M \times 8 \times 1000}{V_2}$$

式中，V<sub>0</sub>—空白试验中高锰酸钾溶液消耗量（ml）；

V<sub>2</sub>—分取水样（ml）；

c—稀释水样中含水的比值，例如：10.0ml 水样用 90ml 水稀释至 100ml，则 c=0.90。

## 精密度和准确度

五个实验室分析高锰酸钾指数为 4.0mg/L 的葡萄糖统一分发标准溶液，实验室内相对标准偏差为 4.2%；实验室间相对标准偏差为

5.2%。

### 注意事项

- (1) 在水浴中加热完毕后,溶液仍保持淡红色,如变浅或全部褪去,说明高锰酸钾的用量不够。此时,应将水样稀释倍数加大后再测定,
- (2) 在酸性条件下,草酸钠和高锰酸钾的反应温度应保持在 60—80℃,所以滴定操作必须趁热进行,若溶液温度过低,需适当加热。

## (二) 碱性法

### 方法原理

在碱性溶液中,加一定量高锰酸钾溶液于水样中,加热一定时间以氧化水中的还原性无机物和部分有机物。加酸酸化后,用草酸钠溶液还原剩余的高锰酸钾并加入过量,再以高锰酸钾溶液滴定至微红色。

### 仪 器

- (1) 沸水浴装置。
- (2) 250ml 锥形瓶。
- (3) 50ml 酸式滴定管。
- (4) 定时钟。



## 试 剂

- (1) 50%氢氧化钠溶液
- (2) 高锰酸钾溶液 ( $1/5\text{KMnO}_4=0.1\text{mol/L}$ ): 称取 3.2g高锰酸钾溶于 1.2L水中, 加热煮沸, 使体积减少到约 1L, 放置过夜, 用G-3 玻璃砂芯漏斗过滤后, 滤液贮于棕色瓶中保存。
- (3) 高锰酸钾溶液 ( $1/5\text{KMnO}_4=0.01\text{mol/L}$ ): 吸取 100ml上述高锰酸钾溶液, 用水稀释至 1000ml, 贮于棕色瓶中。使用当天应进行标定, 并调节至 0.01mol/L准确浓度。
- (4) 1+3 硫酸。
- (5) 草酸钠标准溶液 ( $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=0.100\text{mol/L}$ ): 称取 0.6705g在 105--110℃烘干 1 小时并冷却的草酸钠溶于水, 移入 100ml容量瓶中, 用水稀释至标线。
- (6) 草酸钠标准溶液 ( $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=0.0100\text{mol/L}$ ): 吸取 10.00ml上述草酸钠溶液, 移入 100ml容量瓶中, 用水稀释至标线。

## 步 骤

- (1) 分取 100ml 混匀水样 (或酌情少取, 用水稀释至 100ml) 于锥形瓶中, 加入 0.5ml 50%氢氧化钠, 加入 10.00ml 0.01mol/L 高锰酸钾溶液。
- (2) 将锥形瓶放入沸水浴中加热 30min (从水浴重新沸腾起计时), 沸水浴的液面要高于反应溶液的液面。
- (3) 取下锥形瓶, 冷却至 60—80℃, 加入 (1+3) 硫酸 5ml, 加入 0.0100mol/L 草酸钠溶液 10.00ml, 摇匀。

(4) 用 0.01mol/L 高锰酸钾溶液回滴至溶液呈微红色为止。

高锰酸钾溶液校正系数的测定与酸性法同。

## 计 算

### 1. 水样不经稀释

$$\text{高锰酸盐指数 (O}_2\text{, mg/L)} = \frac{[(10+V_1)K-10] \times M \times 1000 \times 8}{100}$$

式中,  $V_1$ —滴定水样时, 草酸钠溶液的消耗量 (ml);

$K$ —校正系数;

$M$ —高锰酸钾溶液浓度 (mol/L);

8—氧 ( $1/2 \text{ O}$ ) 摩尔质量。

### 2. 水样经稀释

高锰酸盐指数 ( $\text{O}_2$ , mg/L)

$$= \frac{\{[(10+V_1)K-10] - [(10+V_0)K-10] \times C\} \times M \times 8 \times 1000}{V_2}$$

式中,  $V_0$ —空白试验中高锰酸钾溶液消耗量 (ml);

$V_2$ —分取水样 (ml);

$c$ —稀释水样中含水的比值, 例如: 10.0ml 水样用 90ml 水稀

释至 100ml, 则  $c=0.90$ 。

## 精密度和准确度

3 个实验室分析高锰酸钾指数为 4.0mg/L 的葡萄糖统一分发标准溶液, 实验室内相对标准偏差为 4.0%; 实验室间相对标准偏差为 6.3%。

### 注意事项

- (1) 在水浴中加热完毕后，溶液仍保持淡红色，如变浅或全部褪去，说明高锰酸钾的用量不够。此时，应将水样稀释倍数加大后再测定，
- (2) 在酸性条件下，草酸钠和高锰酸钾的反应温度应保持在 60—80℃，所以滴定操作必须趁热进行，若溶液温度过低，需适当加热。

# 化学需氧量

化学需氧量（COD），是指在一定条件下，用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，以氧的毫克/升来表示。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的，因此化学需氧量也作为有机物相对含量指标之一。

水样的化学需氧量，可受加入氧化剂的种类及浓度，反应溶液的酸度，反应温度和时间，以及催化剂的有无而获得不同的结果。因此，化学需氧量亦是一个条件性指标，必须严格按操作步骤进行。

对于工业废水，我国规定用重铬酸钾法，其测得的值称为化学需氧量。

## （一）重铬酸钾法（COD<sub>Cr</sub>）

**GB11914--89**

### 概 述

#### 1. 原 理

在强酸性溶液中，一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质，过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂、用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据用量算出水样中还原性物质消耗的量。

## 2. 干扰及其消除

酸性重铬酸钾氧化性很强，可氧化大部分有机物，加入硫酸银作催化剂时，直链脂肪族化合物可完全被氧化，而芳香族有机物却不易被氧化，吡啶不被氧化，挥发性直链脂肪族化合物、苯等有机物存在于蒸气相，不能与氧化剂液体接触，氧化不明显。氯离子能被重铬酸盐氧化，并且能与硫酸银作用产生沉淀，影响测定结果，故在回流前向水样中加入硫酸汞，使成为络合物以消除干扰。氯离子含量高于 2000mg/L 的样品应先作定量稀释、使含量降低至 2000mg/L 以下，再进行测定。

## 3. 方法适用范围

用 0.25mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定大于 50 mg/L 的 COD 值。用 0.025 mol/L 浓度的重铬酸钾可测定 5—50 mg/L 的 COD 值，但准确度较差。

### 仪 器

- (1) 回流装置：带 250ml 锥形瓶的全玻璃回流装置。
- (2) 加热装置：电热板或变阻电炉。
- (3) 50 ml 酸式滴定管。

### 试 剂

- (1) 重铬酸钾标准溶液 ( $1/6K_2Cr_2O_7=0.2500$  mol/L)：称取预先在 120℃烘干 2 小时的基准或优级纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶，稀释至标线，摇匀。
- (2) 试亚铁灵指示液：称取 1.485 g 邻菲罗啉，0.695 g 硫酸亚铁溶

于水中，稀释至 100 ml，贮于棕色瓶中。

- (3) 硫酸亚铁铵标准溶液：称取 39.5 g 硫酸亚铁铵溶于水中，边搅拌边缓慢加入 20 ml 浓硫酸。冷却后移入 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

**标定方法：**准确吸取 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液于 500 ml 锥形瓶中，加水稀释至 110 ml 左右，缓慢加入 30 ml 浓硫酸，混匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示液（0.15 ml），用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{0.2500 \times 10.00}{V}$$

式中，c—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

V—硫酸亚铁铵标准滴定溶液的用量（ml）。

- (4) 硫酸-硫酸银溶液：于 2500 ml 浓硫酸中加入 25 g 硫酸银。放置 1~2d，不时摇动使其溶解（如无 2500 ml 容器，可在 500 ml 浓硫酸中加入 5 g 硫酸银）。

- (5) 硫酸汞：结晶或粉末。

## 步 骤

- (1) 取 20.00 ml 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00 ml）置 250 ml 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液及数粒小玻璃球或沸石，连接磨口回流冷凝管，从冷凝管上口慢慢地加入 30 ml 硫酸-硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，加热回流 2 小时（自开始沸腾计时）。

**注1** 对于化学需氧量高的废水样，可先取上述操作所需体积 1/10 的

废水样和试剂，于 15×150mm 硬质玻璃试管中，摇匀，加热后观察是否变成绿色。如溶液显绿色，在适量减少废水取样量，直至溶液不变绿色为止，从而确定废水样分析时应取用的体积。稀释时，所取废水样量不得少于 5 ml，如果化学需氧量很高，则废水样应多次稀释。

**注2** 废水中氯离子含量超过 30mg/L 时，应先把 0.4 g 硫酸汞加入回流锥形瓶中，再加入 20.00 ml 废水（或适量废水稀释至 20.00 ml），摇匀。以下操作同上。

(2) 冷却后，用 90 ml 水冲洗冷凝管壁，取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140 ml，否则因酸度太大，滴定终点不明显。

(3) 溶液再度冷却后，加 3 滴试亚铁灵指示液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

(4) 测定水样的同时，以 20.00 ml 重蒸馏水，按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

## 计 算

$$\text{COD}_{\text{cr}} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 1000 \times 8}{V}$$

式中，c—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

$V_0$ —滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）；

$V_1$ —滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）；

$V$ —水样的体积（ml）；

8—氧（1/2O）摩尔质量（g/mol）。

### 精密度和准确度

六个实验室分析 COD 为 150 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾统一分发标准溶液，实验室内相对标准偏差为 4.3%；实验室间对标准偏差为 5.3%。

### 注意事项

- (1) 使用 0.4 g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40mg，如取用 20.00ml 水样，即最高可络合 2000 mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子浓度较低，亦可少加硫酸汞，使保持硫酸汞：氯离子 =10：1（W/W）。若出现少量氯化汞沉淀，并不影响测定。
- (2) 水样取用体积可在 10.00~50.00 ml 范围之内，但试剂用量及浓度需按下表进行相应调整，也可得到满意的结果。

水样取用量和试剂用量表

水样体积 (ml)	0.0250mol/L K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 溶液 (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液 (ml)	HgSO <sub>4</sub> (g)	FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	滴定前总体积 (ml)
10.0	5.0	15	0.2	0.050	70
20.0	10.0	30	0.4	0.100	140
30.0	15.0	45	0.6	0.150	210
40.0	20.0	60	0.8	0.200	280
50.0	25.0	75	1.0	0.250	350

- (3) 对于化学需氧量小于 50mg/L 的水样，应改用 0.0250 mol/L 重铬酸钾标准溶液。回滴时用 0.01 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。
- (4) 水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量应为加入量的 1/5~4/5 为宜。
- (5) 用邻苯二甲酸氢钾标准溶液检查试剂的质量和操作技术时，由于每克邻苯二甲酸氢钾的理论 COD<sub>Cr</sub> 为 1.176 g，所以溶解 0.4251



g邻苯二甲酸氢钾于重蒸馏水中，转入 1000 ml容量瓶，用重蒸馏水稀释至标线，使之成为 500 mg/L的 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 标准溶液。用时新配。

- (6)  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的测定结果应保留三位有效数字。
- (7) 每次实验时，应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定，室温较高时尤其应注意其浓度的变化。

## (二) 库 仑 法

### 概 述

#### 1. 方法原理

水样以重铬酸钾为氧化剂，在 10.2mol/L 硫酸介质中回流氧化后，过量的重铬酸钾用电解产生的亚铁离子作为库仑滴定剂，进行库仑滴定。根据电解产生的亚铁离子所消耗的电量，按照法拉第定律进行计算。

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{Q_s - Q_m}{96487} \times \frac{8000}{V}$$

式中， $Q_s$ —标定重铬酸钾所消耗的电量；

$Q_m$ —测定过量重铬酸钾所消耗的电量；

$V$ —水样的体积 (ml)。

如仪器具有简单的数据处理装置，最后显示的数值即为  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值。

此法简单、快速、试剂用量少，简化了用标准溶液标定滴定溶液的步骤，缩短了回流时间，尤适合工矿业工业废水控制分析。但由

于其氧化条件与（一）法不完全一致，必要时，应与（一）法测定结果进行核对。

## 2. 干扰与消除

酸性重铬酸钾氧化性很强，可氧化大部分有机物，加入硫酸银作催化剂时，直链脂肪族化合物可完全被氧化，而芳香族有机物却不易被氧化，吡啶不被氧化，挥发性直链脂肪族化合物、苯等有机物存在于蒸气相，不能与氧化剂液体接触，氧化不明显。氯离子能被重铬酸盐氧化，并且能与硫酸银作用产生沉淀，影响测定结果，故在回流前向水样中加入硫酸汞，使成为络合物以消除干扰。氯离子含量高于 2000mg/L 的样品应先作定量稀释、使含量降低至 2000mg/L 以下，再进行测定。

## 3. 方法适用范围

当使用 1 ml 0.05 mol/L 重铬酸钾溶液，进行标定测定时，本方法的最低检出浓度为 2 mg/L (COD)。

当使用 3 ml 0.05 mol/L 重铬酸钾溶液，进行标定测定时，最低检出浓度为 3 mg/L (COD)，测定上限为 100 mg/L。

## 仪 器

- (1) 化学需氧量测定仪。
- (2) 滴定池：150 ml 锥形瓶（回流和滴定用）。
- (3) 电极：发生电极面积为 780mm<sup>2</sup>铂片。对电极用铂丝作成，置于底部为垂熔玻璃的玻璃管（内充 3 mol/L 的硫酸）中。指示电极面积为 300 mm<sup>2</sup>铂片。参考电极为直径 1 mm 钨丝，也置

于底部为垂熔玻璃的玻璃管（内充饱和硫酸钾溶液）中。

- (4) 电磁搅拌器、搅拌子。
- (5) 回流装置：34<sup>#</sup>标准磨口 150 ml 锥形瓶的回流装置，回流冷凝管长度为 120mm。
- (6) 电炉（300W）。
- (7) 定时钟。

## 试 剂

- (1) 重蒸馏水：于蒸馏水中加入少许高锰酸钾进行重蒸馏。
- (2) 重铬酸钾溶液( $1/6K_2Cr_2O_7=0.050\text{ mol/L}$ )：称取 2.5g 重铬酸钾溶液于 1000 ml 重蒸馏水中，摇匀备用。
- (3) 硫酸-硫酸银溶液：于 2500ml 浓硫酸加入 25g 硫酸银，使其溶解、摇匀。
- (4) 硫酸铁溶液 ( $1/2Fe_2(SO_4)_3=1\text{ mol/L}$ )：称取 200g 硫酸铁 ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) 溶于 1000ml 重蒸馏水中。（若有沉淀物需过滤除去）。
- (5) 硫酸汞溶液：称取 4g 硫酸汞置于 50ml 烧杯中，加入 20ml 3 mol/L 的硫酸，稍加热使其溶解，移入滴瓶中。

## 步 骤

### 1. 标定值的测定

- (1) 准确吸取 12ml 重蒸馏水置锥形瓶中，加 1.00ml 0.05 mol/L 重铬酸钾溶液，慢慢加入 17.0 ml 硫酸-硫酸银溶液，混匀。放入 2—3 粒玻璃珠，加热回流。
- (2) 回流 25min 后停止加热，用隔热板将锥形瓶与电炉隔开、稍冷，

由冷凝管上端加入 33ml 重蒸馏水。

(3) 取下锥形瓶，置于冷水浴中冷却，加 7ml mol/L 硫酸铁溶液，摇匀，继续冷却至室温。

(4) 放入搅拌子，插入电极、搅拌。掀下标定开关，进行库仑滴定。仪器自动控制终点并显示重铬酸钾相对的 COD 标定值。将此值存入仪器的拨码盘中。

## 2. 水样的测定

(1) COD 值小于 20mg/L 的水样：

- ① 准确吸取 10.00ml 水样置锥形瓶中，加入 1—2 滴硫酸汞溶液及 0.050 mol/L 重铬酸钾溶液 1.00ml，加入 17.00ml 硫酸-硫酸银溶液，混匀。加 2—3 粒玻璃珠，加热回流，以下操作按照“标定值的测定 (2)、(3)”进行。
- ② 放入搅拌子，插入电极并开动搅拌器，掀下测定开关，进行库仑滴定，仪器直接显示水样的 COD 值。

如果水样氯离子含量较高，可以少取水样用重蒸馏水稀释至 10ml，测得该水样得 COD 为：

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{10}{V} \times \text{COD}$$

式中，V——水样的体积 (ml)；

COD——仪器 COD 读数 (mg/L)。

(2) COD 值大于 20mg/L 的水样：

- ① 准确吸取 10ml 重蒸馏水置锥形瓶中，加入 1—2 滴硫酸汞溶液，加 0.050mol/L 重铬酸钾溶液 3ml，慢慢加入 17.0ml 硫酸-硫酸

银溶液，混匀。放入 2—3 粒玻璃珠，加热回流。以下操作按“标定值的测定（2）、（3）（4）”进行标定。

- ② 准确吸取 10.00ml 水样（或酌量少取，加水至 10ml）置锥形瓶中，加入 1—2 滴硫酸汞溶液及 0.050mol/L 重铬酸钾溶液 3ml。再加 17.0ml 硫酸-硫酸银溶液，混匀。放入 2—3 粒玻璃珠，加热回流。以下操作按 COD 小于 20mg/L 的水样测定步骤进行①、②进行。

### 精密度和准确度

13 个实验室用 COD 测定仪，分析 50mg/L（COD）的统一分发的邻苯二甲酸氢钾标准溶液，实验室内相对标准偏差为 1.4%；实验室间相对标准偏差为 2.8%；相对误差为 2%。

17 个实验室分析含 14---25.8mg/L（COD）的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不超过 6.2%。

13 个实验室分析含 88.4---105mg/L（COD）的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不超过 8.3%。

### 注意事项

- （1）对于浑浊及悬浮物较多的水样，要特别注意取样的均匀性，否则会带来较大的误差。
- （2）当铂电极沾污时，可将电极放入 2mol/L 氨水中浸洗片刻，然后，用重蒸馏水洗净。
- （3）切勿用去离子水配制试剂和稀释水样。
- （4）对于不同型号的 COD 测定仪，应按照该仪器使用说明书进行

操作。

## 挥 发 酚

根据酚类能否与水蒸气一起蒸发，分为挥发酚与不挥发酚。挥发酚多指沸点在 230℃ 以下的酚类，通常属一元酚。

酚类为原生质毒，属高毒物质。人体摄入一定量时，可出现急性中毒症状，长期饮用被酚污染的水，可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统症状。水中含低浓度（0.1~0.2mg/L）酚类时，可使生长鱼的鱼肉有异味，高浓度（>5mg/L）时则造成中毒死亡。含酚浓度高的废水亦不宜用于农田灌溉，否则，会使农作物枯死或减产。水中含微量酚类，在加氯消毒时，可产生特异的氯酚臭。

酚类主要来自炼油、煤气洗涤、炼焦、造纸、合成氨、木材防腐和化工等废水。

### 1. 方法选择

酚类的分析方法较多，而各国普遍采用的为 4-氨基安替比林光度法，国际标准化组织颁布的测酚方法亦为此。高浓度含酚废水可采用溴化容量法，此法尤适于车间排放口或未经处理的总排污口废水。

### 2. 水样的保存

用玻璃仪器采集水样。水样采集后，应及时检查有无氧化剂存在。必要时加入过量的硫酸亚铁，并立即加磷酸酸化至 pH 约 1.0，并加适量硫酸铜（1g/L）以抑制微生物对酚类的生化氧化作用，同时应冷藏（5—10℃），在采集后 24 小时内进行测定。

## 预 蒸 馏

### 概 述

水中挥发酚通过蒸馏后，可以消除颜色，浑浊等的干扰。但当水样中含氧化剂、油、硫化物等干扰物质时，应在蒸馏前先做适当的预处理。

### 干扰物质的排除

- (1) 氧化剂（如游离氯）：当水样经酸化后滴于碘化钾 - 淀粉试纸上出现兰色时，说明存在氧化剂。遇此情况，可加入过量的硫酸亚铁。
- (2) 硫化物：水样中含少量硫化物时，用磷酸把水样 pH 调至 4.0（用甲基橙或 pH 计指示），加入适量硫酸铜（1g/L）使生成硫化铜而被除去；当含量较高时，则应把用磷酸酸化的水样，置通风柜内进行搅拌曝气，使其生成硫化氢逸出。
- (3) 油类：将水样移入分液漏斗中，静置分离出浮油后，加粒状氢氧化钠调节至 pH12~12.5，用四氯化碳萃取（每升样品用 40ml 四氯化碳萃取两次），弃去四氯化碳层，萃取后水样移入烧杯中，在通风柜中于水浴上加热以除去残留的四氯化碳，用碳酸调节至 pH4.0。
- (4) 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质：可分取适量水样于分液漏斗中，加硫酸溶液使呈酸性，分次加入 50、30、30ml 乙醚或二氯甲烷萃取酚，合并二氯甲烷或乙醚层于另一分液漏斗，分次加入 4、3、3ml10%氢氧化钠溶液进行反萃取，使



酚类转入氢氧化钠溶液。合并碱萃取液，移入烧杯中，置水浴上加热，以除去残余萃取溶剂，然后用水将碱萃取稀释至原分取水样的体积。

同时以水做空白试验。

**注意：**乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂，使用时宜小心，周围应无明火，并在通风柜内操作。室温较高时，水样和乙醚宜先置冰水浴中降温后，再进行萃取操作，每次萃取应尽快完成。

- (5) 芳香胺类：芳香胺类亦可与 4-氨基安替比林产生显色反应，使结果偏高，可在  $\text{pH}<0.5$  的介质中蒸馏，以减少其干扰。

## 仪 器

500ml 全玻璃蒸馏器

## 试 剂

实验用水应为无酚水。

- (1) 无酚水的制备：于 1L 水中加入 0.2g 经  $200^{\circ}\text{C}$  活化 0.5h 的活性炭粉末，充分振摇后，放置过夜。用双层中速滤纸过滤，或氢氧化钠使水呈强碱性，并滴加高锰酸钾溶液至紫红色，移入蒸馏瓶中加热蒸馏，收集馏出液备用。

**注：**无酚水贮于玻璃瓶中，取用时应避免与橡胶制品（橡胶塞或乳胶管）接触。

- (2) 硫酸铜溶液：称取 50g 硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水，稀释至 500ml。

(3) 磷酸溶液：量取 50ml 磷酸 ( $\rho_{20}=1.69\text{g/ml}$ )，用水稀释至 500ml。

(4) 甲基橙指示液：称取 0.05g 甲基橙溶于 100ml 水中。

## 步 骤

(1) 量取 250ml 水样置蒸馏瓶中，加数粒小玻璃球以防暴沸，再加二滴甲基橙指示液，用磷酸溶液调节 pH4 (溶液呈橙红色)，加 5.0ml 硫酸铜溶液 (如采样时已加过硫酸铜，则补加适量)。

**注：**如加入硫酸铜溶液后产生较多量的黑色硫化铜沉淀，则应摇匀后放置片刻，待沉淀后，再滴加硫酸铜溶液，至不再产生沉淀为止。

(2) 连接冷凝器，加热蒸馏，至蒸馏出约 225ml 时，停止加热，放冷。向蒸馏瓶中加入 25ml 水，继续蒸馏至馏出液为 250ml 为止。

**注：**蒸馏过程中，如发现甲基橙的红色褪去，应在蒸馏结束后，再加 1 滴甲基橙指示液。如发现蒸馏后残液不呈酸性，则应重新取样，增加磷酸加入量，进行蒸馏。

## （一）4-氨基安替比林直接光度法

GB7490--87

### 概 述

#### 1. 方法原理

酚类化合物于  $\text{pH}10.0 \pm 0.2$  介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应，生成橙红色的吡咯酚安替比林染料，其水溶液在 510nm 波长处有最大吸收。

研究指出：酚类化合物中，羟基对应的取代基可阻止反应进行，但卤素、羟基、磺酸基、羧基和甲氧基除外，这些基团多半是能被取代下的；邻位硝基阻止反应生成，而间位硝基不完全地阻止反应；氨基安替比林与酚的偶合在对位较邻位多见；当对位被烷基、芳基、酯、硝基、苯酰基、亚硝基或醛基取代，而邻位未被取代时，不呈现颜色反应。

#### 2. 方法适用范围

用光程长为 20nm 比色皿测量时，酚的最低检出浓度为 0.1mg/L。

### 仪 器

分光光度计。

### 试 剂

#### 1. 苯酚标准贮备液

称取 1.00g 无色苯酚 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) 溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。置冰箱内保存，至少稳定一个月。

## 贮备液的标定:

- (1) 吸取 10.00 ml 酚贮备液于 250 ml 碘量瓶中,加水稀释至 100 ml,加 10.0 ml 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液,立即加入 5 ml 盐酸,盖好瓶塞,轻轻摇匀,于暗处放置 10min。加入 1 g 碘化钾,塞紧,再轻轻摇匀,放置暗处 5 min。用 0.025 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色,加入 1 ml 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚好褪去,记录用量。
- (2) 同时以水代替苯酚贮备液作空白实验,记录硫代硫酸钠标准滴定溶液用量。
- (3) 苯酚贮备液浓度由下式计算:

$$\text{苯酚 (mg/ml)} = \frac{(V_1 - V_2)c \times 15.68}{V}$$

式中,  $V_1$ —空白实验中硫代硫酸钠标准滴定溶液用量 (ml);

$V_2$ —滴定苯酚贮备液时, 硫代硫酸钠标准滴定溶液用量 (ml);

$V$ —取用苯酚贮备液体积 (ml);

$c$ —硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度 (mol/L);

15.68— $(1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$  摩尔质量 (g/mol)。

## 2. 苯酚标准中间液

取适量苯酚贮备液,用水稀释至每毫升含 0.010mg 苯酚。使用时当天配置。

## 3. 溴酸钾-溴化钾标准参考溶液 ( $1/6\text{KBrO}_3=0.1\text{mol/L}$ )

称取 2.784g 溴酸钾 ( $\text{KBrO}_3$ ) 溶于水,加入 10g 溴化钾 ( $\text{KBr}$ ),

使溶解，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。

#### 4. 碘酸钾标准参考溶液（ $1/6\text{KIO}_3=0.0125\text{mol/L}$ ）

称取预先经  $180^\circ\text{C}$  烘干的碘酸钾 0.4458g 溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。

#### 5. 硫代硫酸钠标准滴定溶液，（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}\approx 0.025\text{mol/L}$ ）

（1）称取 6.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中，加入 0.2g 碳酸钠，稀释至 1000ml，临用时，用碘酸钾溶液标定。

（2）标定：分取 20.00ml 碘酸钾溶液置 250ml 碘量瓶中，加水稀释至 100ml，加 1g 碘化钾，再加 5ml（1+5）硫酸，加塞，轻轻摇匀。置暗处放置 5min，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚褪去为止，记录硫代硫酸钠溶液用量。

（3）按下式记录硫代硫酸钠溶液浓度（mol/L）：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.025 \times V_4}{V_3}$$

式中， $V_3$ —硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定用量（ml）；

$V_4$ —移取碘酸钾标准参考溶液量（ml）；

0.025—碘酸钾标准参考溶液浓度（mol/L）。

#### 6. 淀粉溶液

称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状加沸水至 100ml 冷后，置冰箱内保存。

#### 7. 缓冲溶液（pH 约为 10）

称取 20g 氯化铵（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）溶于 100ml 氨水中，加塞，置冰箱中

保存。

**注：**应避免氨挥发所引起 pH 值的改变，注意在低温下保存和取用后应立即加塞盖严，并根据使用情况适量配置。

## 8. 2% (m/V) 4-氨基安替比林溶液

称取 4-氨基安替比林 ( $C_{11}H_{13}N_3O$ ) 2g 溶于水，稀释至 100ml，置冰箱中保存。可使用一周。

**注：**固体试剂易潮解、氧化，宜保存在干燥器中。

## 9. 8% (m/V) 铁氰化钾溶液

称取 8g 铁氰化钾溶于水，稀释至 100ml，置冰箱内保存，可使用一周。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

于一组 8 支 50ml 比色管中，分别加入 0, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00, 12.50ml 酚标准中间液，加水至 50ml 标线。加 0.5ml 缓冲溶液，混匀，此时 pH 值为  $10.0 \pm 0.2$ ，加 4-氨基安替比林 1.0ml，混匀。再加 1.0ml 铁氰化钾溶液，充分混匀后，放置 10min 立即于 510nm 波长，用光程为 20mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。经空白校正后，绘制吸光度对苯酚含量 (mg) 的校准曲线。

### 2. 水样的测定

分取适量的馏出液放入 50ml 比色管中，稀释至 50ml 标线。用与绘制校准曲线相同步骤测定吸光度，最后减去空白试验所得吸光度。

### 3. 空白试验

以水代替水样，经蒸馏后，按水样测定相同步骤进行测定，以其结果作为水样测定得空白校正值。

#### 计 算

$$\text{挥发酚（以苯酚计，mg/L）} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中， $m$ —由水样的校正吸光度，从校准曲线上查得的苯酚含量（mg）；

$V$ —移取馏出液体积（ml）。

**注：**如水样含挥发酚较高，移取适量水样并加水至 250ml 进行蒸馏，则在进行计算时应乘以稀释倍数。

#### 精密度和准确度

三个实验室分析含 2.00mg/L 苯酚的统一分发标准溶液，实验室内相对标准偏差为 0.4%；实验室间相对标准偏差为 2%；相对误差为 -2%。

## (二) 4-氨基安替比林萃取光度法

#### 概 述

##### 1. 方法原理

酚类化合物于 pH10.0±0.2 的介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应所生成的橙红色安替比林染料可被三氯甲烷所萃取，在 460nm 处具最大吸收。

##### 2. 方法的适用范围

本法最低检出浓度为 0.002mg/L；测定上限为 0.12mg/L。

## 仪 器

- (1) 500ml (锥形) 分液漏斗。
- (2) 分光光度计。

## 试 剂

试验用水均为无酚水。除了与 4-氨基安替比林直接光度法所需相同的试剂外, 增加下述试剂:

- (1) 苯酚标准溶液: 去适量苯酚标准中间液, 用水稀释至每毫升含  $1.00\mu\text{g}$  苯酚。配制在 2h 内使用。
- (2) 三氯甲烷

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

与一组 8 个分液漏斗中, 分别加入 100ml 水, 依次加入 0, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00, 15.00ml 苯酚标准使用液, 再分别加水至 250ml。加 2.0ml 缓冲溶液, 混匀, 此时 pH 为  $10.0\pm 0.2$ , 加 1.50ml 4-氨基安替比林溶液, 混匀, 再加 1.5ml 铁氰化钾溶液, 充分混匀后, 放置 10min。

准确加入 10.0ml 三氯甲烷, 加塞, 剧烈振摇 2min, 静置分层。用干脱脂棉花拭干分液漏斗颈管内壁, 于颈管内塞一小团干脱脂棉花或滤纸, 放出三氯甲烷层, 弃去最初滤出的数滴萃取液后, 直接放入光程为 20mm 的比色皿中, 于 460nm 波长, 以三氯甲烷为参比, 测量吸光度。经空白校正后, 绘制吸光度对苯酚含量的校准曲线。



## 2. 水样的测定

分取馏出液入分液漏斗中，加水至 250ml，用与绘制校准曲线相同操作步骤测量吸光度，再减去空白试验吸光度。

## 3. 空白试验

用水代替水样进行蒸馏后，按水样测定相同步骤进行测定，以其结果作为水样测定的空白校正值。

## 计 算

$$\text{挥发酚（以苯酚计，mg/L）} = \frac{m}{V}$$

式中， $m$ —由水样的校正吸光度，从校准曲线查得苯酚含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$V$ —分取馏出液体积（ml）。

**注：**如水样含挥发酚较高，移取适量水样并加水至 250ml 进行蒸馏，计算时应乘以稀释倍数。

## 精密度和准确度

三个实验室分析含 0.030mg/L 苯酚的统一分发标准溶液，实验室内相对标准偏差为 1%；实验室间相对标准偏差为 3.8%；相对误差为 2%。

## 注意事项

（1）空白试验吸光度受 4-氨基安替比林质量的影响较大，必要时作提纯处理。

将 4-氨基安替比林置干燥的烧杯中，加约 10 倍量的苯，用玻璃棒充分搅拌，并使块状物粉碎，将溶液同沉淀移至干燥滤纸上过滤，再用少量苯洗至滤液为淡黄色止。将滤纸上的沉

淀物摊铺于表面皿上，利用通风橱的机械通风，在较短的时间内使残留的苯挥发，去除后，置干燥器内避光保存。

**注意：苯有毒性，提纯 操作应在通风橱内进行。**

- (2) 当水样含挥发性酸时，可使馏出液 pH 降低，必要时，应加氨水于馏出液中使呈中性后，再加入缓冲溶液。

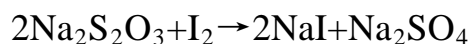
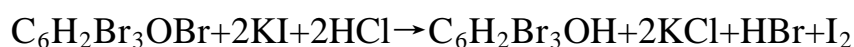
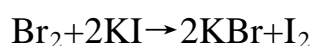
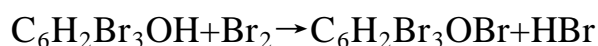
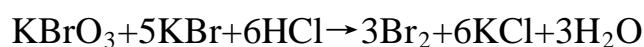
### (三) 溴 化 滴 定 法

**GB7491--87**

#### 概 述

#### 方法原理

在过量溴（由溴酸钾和溴化钾产生）的溶液中，使酚与溴生成三溴酚，并进一步生成溴代三溴酚。在剩余的溴与碘化钾作用，释放出游离碘的同时，溴代三溴酚与碘化钾生成三溴酚和游离碘，用硫代硫酸钠溶液滴定释出的游离碘，并根据其消耗量，计算出以苯酚计的挥发酚含量。



## 试 剂

### 1. 溴酸钾-溴化钾标准参考溶液（ $1/6\text{KBrO}_3=0.1\text{mol/L}$ ）

称取 2.784g 溴酸钾（ $\text{KBrO}_3$ ）溶于水，加入 10g 溴化钾（ $\text{KBr}$ ），使溶解，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。

### 2. 硫代硫酸钠标准滴定溶液，（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}\approx 0.025\text{mol/L}$ ）

(1) 称取 6.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中，加入 0.2g 碳酸钠，稀释至 1000ml，临用时，用碘酸钾溶液标定。

(2) 标定：分取 20.00ml 碘酸钾溶液置 250ml 碘量瓶中，加水稀释至 100ml，加 1g 碘化钾，再加 5ml（1+5）硫酸，加塞，轻轻摇匀。置暗处放置 5min，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚褪去为止，记录硫代硫酸钠溶液用量。

(3) 按下式记录硫代硫酸钠溶液浓度（mol/L）：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.025 \times V_4}{V_3}$$

式中， $V_3$ —硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定用量（ml）；

$V_4$ —移取碘酸钾标准参考溶液量（ml）；

0.025—碘酸钾标准参考溶液浓度（mol/L）。

### 3. 淀粉溶液

称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状加沸水至 100ml 冷后，置冰箱内保存。

## 步 骤

### 水样的测定

分取 100ml 馏出液（如含酚量较高，则酌情减量，用水稀释至 100ml，使含酚量不超过 10mg），置 250ml 碘量瓶中，加 5ml 盐酸，徐徐摇动碘量瓶，从滴定管中加溴酸钾-溴化钾标准参考溶液至呈淡黄色，再过量 50%，记录用量。

迅速盖上瓶塞，摇匀，在 20℃放置 15min。加入 1G 碘化钾，加塞，轻轻混匀后置暗处放置 5min，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色后，加 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量。

同时以 100ml 水作空白试验，加入相同体积的溴酸钾-溴化钾标准参考溶液，其余操作同水样的测定。

## 计 算

$$\text{挥发酚（以苯酚计，mg/L）} = \frac{(V_1 - V_2)c \times 15.68 \times 1000}{V}$$

式中， $V_1$ —空白试验滴定时硫代硫酸钠标准滴定溶液用量（ml）；

$V_2$ —水样滴定时硫代硫酸钠标准滴定溶液用量（ml）；

$c$ —硫代硫酸钠溶液浓度（mol/L）；

$V$ —水样取样体积（ml）；

15.68—（ $1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ）摩尔质量（g/mol）；

## 挥发性脂肪酸 (VFA) 的测定

### —碳酸氢盐碱度和 VFA 分析的联合滴定法

挥发性脂肪酸 (VFA) 是厌氧消化过程的重要中间产物, 甲烷菌主要利用 VFA 形成甲烷, 只有少部分甲烷由  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  生成。但  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的生成也经过高分子有机物形成 VFA 的中间过程。由此看来, 形成甲烷的过程离不开 VFA 的形成, 但是 VFA 在厌氧反应器中的积累能反映出甲烷菌的不活跃状态或反应器操作条件的恶化, 较高的 VFA (例如乙酸) 浓度对甲烷菌有抑制作用。因此在反应器运行中, 出水 VFA 用作重要的控制指标。

在 VFA 测定中, 常进行 VFA 总量测定, 其单位以  $\text{mmol/L}$  或换算为按乙酸计, 以单位  $\text{mg/L}$  表示。对 VFA 中各种低级脂肪酸 (乙酸、丙酸) 的分别定量分析也是重要的, 有时常需要知道以 COD 表示的 VFA 的量 (即 VFA 以单位  $\text{mgCOD/L}$ ) 表示, 此时也需要知道 VFA 中各种有机酸的含量, 因此它们换算为 COD 的换算系数是不同的。

VFA 包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸以及它们的异构体。在运转良好的高速厌氧反应器中, VFA 中乙酸可占有很高的比例, 但当反应器运行状态不好时, 丙、丁酸浓度会上升。

#### (1) 分析原理

厌氧处理中会产生大量的  $\text{CO}_2$ , 在反应器条件下 ( $\text{pH}6 \sim 8$  之间), 这些  $\text{CO}_2$  主要以  $\text{HCO}_3^-$  形式存在。这是厌氧处理中最重要的 pH 缓冲物, 由  $\text{HCO}_3^-$  或主要由  $\text{HCO}_3^-$  引起的碱度称为碳酸氢盐碱度。 $\text{HCO}_3^-$  产生最大缓冲能力的范围约在  $\text{pH}6 \sim 7$ 。如前所述,  $\text{HCO}_3^-$  可以通过滴定测定, 但测定过程受到其它一些阴离子的干扰, 其中发酵液中常含有的 VFA 的阴离子是影响碳酸氢盐碱度的主要因素。为此, 在荷兰发展了碳酸氢盐碱度和 VFA 同时进行测量的方法。其原理如下:

水样先以  $0.1000\text{mol/L}$  的  $\text{HCl}$  标准溶液滴定至  $\text{pH}3$ , 在这一 pH 值下, 所有  $\text{HCO}_3^-$  被完全转化为  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , VFA 也几乎完全地转化为其非离子形式。此后, 已被滴定至  $\text{pH}3$  的水样在如图所示的带回流冷凝器的烧瓶中煮沸, 所有转化为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的  $\text{HCO}_3^-$  将分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 其中  $\text{CO}_2$  完全由其中溢出, 而 VFA 则因为有回流冷凝器而保留在水样中。然后水样以  $0.1000\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至  $\text{pH}6.5$ , 在此 pH 下, 所有的 VFA 和其他弱酸将被转化为其离子形式。由使用的  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  标准溶液的量, 即可计算出碳酸盐碱度和 VFA 的浓度。由此得到的结果更易于判断水样在厌氧条件下的缓冲能力。

#### (2) 仪器

1. 250ml 带磨口烧瓶, 250ml 烧杯;
2. 10ml 半微量酸式滴定管;
3. 10ml 半微量碱式滴定管;
4. 回流冷凝器;
5. 自动电位滴定计;

#### (3) 试剂

1. 无二氧化碳水

用于制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水, 临用前煮沸 15min, 冷却至室温。PH 值应大于 6.0, 电导率小于  $2\mu\text{s/cm}$ 。

## 2. 酚酞指示液

称取 1g 酚酞溶于 100ml 95%乙醇中, 用 0.1mol 氢氧化钠标准溶液滴定至出现淡红色为止。

## 3. 甲基橙指示剂

称取 0.1g 甲基橙溶于 100ml 蒸馏水中。

## 4. 碳酸钠标准溶液 ( $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3=0.0250 \text{ mol/L}$ )

称取 1.392g (于 250℃烘干 4h) 的无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 溶于少量无二氧化碳水中, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中, 保存时间不要超过一周。

## 5. 盐酸标准溶液 ( $0.0250 \text{ mol/L}$ )

用分度吸管吸取 2.1 ml 浓盐酸 ( $\rho=1.19\text{g/ml}$ ), 并用蒸馏水稀释至 1000ml, 此溶液浓度  $\approx 0.0250 \text{ mol/L}$ 。其准确浓度按下法标定:

用无分度吸管吸取 25.00 ml 碳酸钠标准溶液于 250 ml 锥形瓶中, 加无二氧化碳水稀释至约 100ml, 加入 3 滴甲基橙指示液, 用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色, 记录盐酸标准液用量。按下式计算其准确度:

式中,

c--盐酸标准溶液浓度 ( $\text{mol/L}$ );

V--盐酸标准溶液用量 (ml)。

## 6. 氢氧化钠标准溶液 ( $0.0250 \text{ mol/L}$ )

称取 60g 氢氧化钠, 溶于 50ml 水中, 冷却后移入聚乙烯细口瓶中, 盖紧瓶盖静置 4d 以上。然后吸取上层澄清溶液 1.4ml, 用水稀释至 1000ml, 此溶液约为 0.01mol/L。其精确浓度可用邻苯二甲酸氢钾标定, 标定方法如下:

取基准试剂级邻苯二甲酸氢钾在 105℃-110℃烘干至恒重。精确称取三份, 每份约 0.1g (称准至 0.0001g), 分别置于 250ml 锥形瓶中, 加入 100ml 水, 稍加热使之溶解。然后加入 4 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定至淡红色不褪为止。记录下氢氧化钠标准溶液的用量 (ml), 并按下式计算其浓度:

式中,

c--氢氧化钠标准溶液浓度 ( $\text{mol/L}$ );

V--氢氧化钠标准溶液用量 (ml);

G--邻苯二甲酸氢钾重量 (g);

204.22--苯二甲酸氢钾 ( $\text{KH}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) 摩尔质量 ( $\text{g/mol}$ )。

## (4) 操作步骤

按自动电位计说明书安装、校正好电位计, 以蒸馏水清洗电极。

用移液管吸取过滤后的水样  $V_{\text{ml}}$  (其中含有 VFA 的量不超过 3mmol), 加入 250ml 烧杯中。

将样品水温调制 ( $25 \pm 2$ )℃, 将盛有此样品的 250ml 烧杯置于滴定台上, 投入长约 1.5cm 的磁力搅拌棒, 打开搅拌开关并调置一定搅拌强度, 然后将电极放入烧杯的液面下。

如果此样品水样的 pH 高于 6.5, 则准确调节至 6.5。

然后在自动电位滴定计上滴定此水样至 pH3.0, 消耗的 0.1000mol/L HCl 记作  $Z_{\text{ml}}$ 。

将此水样转移至磨口锥形瓶中, 加入沸石或玻璃珠少许, 按图安装好回流冷

凝器。打开冷却水，加热至沸腾并维持 3min 以上，撤离酒精灯并等待 2min，将溶液移回 250ml 烧杯。

以 NaOH 标准溶液滴定至  $\text{pH}=6.5$ ，消耗的 NaOH 标准溶液记作  $b\text{ml}$ 。

(5) 结果计算

式中，

$C_a$ —标准 HCl 溶液的浓度 ( $\text{mol/L}$ )；

$C_b$ —标准 NaOH 溶液的浓度 ( $\text{mol/L}$ )。

## 挥发性脂肪酸（VFA）的测定

### —碳酸氢盐碱度和 VFA 分析的联合滴定法

挥发性脂肪酸（VFA）是厌氧消化过程的重要中间产物，甲烷菌主要利用VFA形成甲烷，只有少部分甲烷由 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2$ 生成。但 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2$ 的生成也经过高分子有机物形成VFA的中间过程。由此看来，形成甲烷的过程离不开VFA的形成，但是VFA在厌氧反应器中的积累能反映出甲烷菌的不活跃状态或反应器操作条件的恶化，较高的VFA（例如乙酸）浓度对甲烷菌有抑制作用。因此在反应器运行中，出水VFA用作重要的控制指标。

在VFA测定中，常进行VFA总量测定，其单位以 $\text{mmol/L}$ 或换算为按乙酸计，以单位 $\text{mg/L}$ 表示。对VFA中各种低级脂肪酸（乙酸、丙酸）的分别定量分析也是重要的，有时常需要知道以COD表示的VFA的量（即VFA以单位 $\text{mgCOD/L}$ ）表示，此时也需要知道VFA中各种有机酸的含量，因此它们换算为COD的换算系数是不同的。

VFA包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸以及它们的异构体。在运转良好的高速厌氧反应器中，VFA中乙酸可占有很高的比例，但当反应器运行状态不好时，丙、丁酸浓度会上升。

### （1）分析原理

厌氧处理中会产生大量的 $\text{CO}_2$ ，在反应器条件下（ $\text{pH}6 \sim 8$ 之间），这些 $\text{CO}_2$ 主要以 $\text{HCO}_3^-$ 形式存在。这是厌氧处理中最重要的pH缓冲物，由 $\text{HCO}_3^-$ 或主要由 $\text{HCO}_3^-$ 引起的碱度称为碳酸氢盐碱度。 $\text{HCO}_3^-$ 产生最大缓冲能力的范围约在 $\text{pH}6 \sim 7$ 。如前所述， $\text{HCO}_3^-$ 可以通过滴定测定，但测定过程受到其它一些阴离子的干扰，其中发酵液中常含有的VFA的阴离子是影响碳酸氢盐碱度的主要因素。为此，在荷兰发展了碳酸氢盐碱度和VFA同时进行测量的方法。其原理如下：

水样先以 $0.1000\text{mol/L}$ 的 $\text{HCl}$ 标准溶液滴定至 $\text{pH}3$ ，在这一 $\text{pH}$ 值下，所有 $\text{HCO}_3^-$ 被完全转化为 $\text{H}_2\text{CO}_3$ ，VFA也几乎完全地转化为其非离子形式。此后，已被滴定至 $\text{pH}3$ 的水样在如图所示的带回流冷凝器的烧瓶中煮沸，所有转化为 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的 $\text{HCO}_3^-$ 将分解为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $\text{CO}_2$ 完全由其中溢出，而VFA则因为有回流冷凝器而保留在水样中。然后水样以 $0.1000\text{mol/L}$ 的 $\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至 $\text{pH}6.5$ ，在此 $\text{pH}$ 下，所有的VFA和其他弱酸将被转化为其离子形式。由使用的 $\text{HCl}$ 和 $\text{NaOH}$ 标准溶液的量，即可计算出碳酸盐碱度和VFA的浓度。由此得到的结果更易于判断水样在厌氧条件下的缓冲能力。



## (2) 仪器

1. 250ml 带磨口烧瓶, 250ml 烧杯;
2. 10ml 半微量酸式滴定管;
3. 10ml 半微量碱式滴定管;
4. 回流冷凝器;
5. 自动电位滴定计;

## (3) 试剂

### 1. 无二氧化碳水

用于制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水, 临用前煮沸 15min, 冷却至室温。PH 值应大于 6.0, 电导率小于  $2\ \mu\text{s/cm}$ 。

### 2. 酚酞指示液

称取 1g 酚酞溶于 100ml 95%乙醇中, 用 0.1mol 氢氧化钠标准溶液滴定至出现淡红色为止。

### 3. 甲基橙指示剂

称取 0.1g 甲基橙溶于 100ml 蒸馏水中。

### 4. 碳酸钠标准溶液 ( $1/2\ \text{Na}_2\text{CO}_3=0.1000\ \text{mol/L}$ )

称取 5.568g (于  $250^\circ\text{C}$  烘干 4h) 的无水碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 溶于少量无二氧化碳水中, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中, 保存时间不要超过一周。

### 5. 盐酸标准溶液 ( $0.1000\ \text{mol/L}$ )

用分度吸管吸取 8.4 ml 浓盐酸 ( $\rho=1.19\text{g/ml}$ ), 并用蒸馏水稀释至 1000ml, 此溶液浓度  $\approx 0.1000\ \text{mol/L}$ 。其准确浓度按下法标定:

用无分度吸管吸取 5.00 ml 碳酸钠标准溶液于 250 ml 锥形瓶中, 加无二氧化碳水稀释至约 100ml, 加入 3 滴甲基橙指示液, 用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色, 记录盐酸标准液用量。按下式计算其准确度:

$$C_a = \frac{5.00 \times 0.1000}{V}$$

式中,

$C_a$ —盐酸标准溶液浓度 ( $\text{mol/L}$ );

$V$ —盐酸标准溶液用量 (ml)。×

### 6. 氢氧化钠标准溶液 ( $0.1000\ \text{mol/L}$ )

称取 300g 氢氧化钠, 溶于 250ml 水中, 冷却后移入聚乙烯细口瓶中, 盖紧瓶盖静置 4d 以上。然后吸取上层澄清溶液 7.0 ml, 用水稀释至 500ml, 此溶液约为  $0.1\text{mol/L}$ 。其精确浓度可用邻苯二甲酸氢钾标定, 标定方法如下:

取基准试剂级邻苯二甲酸氢钾在 105℃-110℃烘干至恒重。精确称取三份，每份约 0.1g（称准至 0.0001g），分别置于 250ml 锥形瓶中，加入 100ml 水，稍加热使之溶解。然后加入 4 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至淡红色不褪为止。记录下氢氧化钠标准溶液的用量（ml），并按下式计算其浓度：

$$C_b = \frac{G \times 1000}{V \times 204.22}$$

式中，

$C_b$ —氢氧化钠标准溶液浓度（mol/L）；

$V$ —氢氧化钠标准溶液用量（ml）；

$G$ —邻苯二甲酸氢钾重量（g）；

204.22—苯二甲酸氢钾（ $\text{KH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）摩尔质量（g/mol）。

#### （4）操作步骤

按自动电位计说明书安装、校正好电位计，以蒸馏水清洗电极。

用移液管吸取过滤后的水样  $V_0$  ml（其中含有 VFA 的量不超过 3mmol），加入 250ml 烧杯中。

将样品水温调制（ $25 \pm 2$ ）℃，将盛有此样品的 250ml 烧杯置于滴定台上，投入长约 1.5cm 的磁力搅拌棒，打开搅拌开关并调置一定搅拌强度，小新将电极放入烧杯的液面下。

如果此样品水样的 pH 高于 6.5，则准确调节至 6.5。

然后在自动电位滴定计上滴定此水样至 pH3.0，消耗的 0.1000 mol/L HCl 记作  $V_a$  ml。

将此水样转移至磨口锥形瓶中，加入沸石或玻璃珠少许，按图安装好回流冷凝器。打开冷却水，加热至沸腾并维持 3min 以上，撤离酒精灯并等待 2min，将溶液移回 250ml 烧杯。

以 NaOH 标准溶液滴定至 pH=6.5，消耗的 NaOH 标准溶液记作  $V_b$  ml。

#### （5）结果计算

$$\text{VFA} = \frac{V_b \times C_b}{V_0} \times 1000 \quad (\text{mmol} / \text{L})$$

$$\text{碳酸盐碱度} = \frac{V_a C_a - V_b C_b}{V_0} \times 1000 \quad (\text{mmol} / \text{L})$$

式中，

$C_a$ —标准 HCl 溶液的浓度（mol/L）；

$C_b$ —标准 NaOH 溶液的浓度（mol/L）。

# 凯氏氮

**GB11891--89**

凯氏氮是指以凯氏（kjeldahl）法测得的含氮量。它包括了氨氮和在此条件下能被转化为铵盐而测定的有机氮化合物。此类有机氮化合物主要是指蛋白质、胨、氨基酸、核酸、尿素以及大量合成的，氮为负三价态的有机氮化合物。它不包括叠氮化合物、联氮、偶氮、胂、硝酸盐、亚硝酸盐、腈、硝基、亚硝基、肟和半卡巴腈类的含氮化合物。由于一般水中存在的有机氮化合物多为前者，因此，在测定凯氏氮和氨氮后，其差值即称之为有机氮。

测定凯氏氮或有机氮，主要是为了了解水体受污染状况，尤其是在评价湖泊和水库的富营养化时，是一个有意义的指标。

## 概 述

### 1. 方法原理

水样中加入硫酸并加热消解，使有机物中的胺基氮转变为硫酸氢铵，游离氨和铵盐也转变为硫酸氢铵。消解时加入适量硫酸钾以提高沸腾温度，增加消解速率，并加硫酸铜（或硫酸汞）为催化剂，以缩短消解时间。

消解后液体，使成碱性蒸馏出氨，吸收于硼酸溶液中，然后以滴定法或光度法测定氨含量。

如以硫酸汞为催化剂，则消解时形成汞铵络合物。因此，在蒸馏时应同时加入适量硫代硫酸钠，使络合物分解。

## 2. 方法的适用范围

当凯氏氮含量较低时,可取较多量的水样,并用光度法测定氨量。含量较高时,则减少取样量,并用酸滴定法测氮。试料体积为 50ml 时,使用光程长度为 10mm 比色皿,最低检出浓度为 0.2mg/L。

## 3. 水样的保存

水样如不能及时测定时,应加入足够量的硫酸,使  $\text{pH}<2$ ,并在  $4^{\circ}\text{C}$  保存。

## 仪 器

(1) 凯氏定氮装置: 500ml 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管。

或配有 100ml 凯氏定氮烧瓶的半微量水蒸气蒸馏定氮装置。

## 试 剂

实验用水均用无氨水。

(1) 硫酸 ( $\rho=1.84\text{g/ml}$ )。

(2) 硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )。

(3) 硫酸铜溶液: 称取 5g 硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水, 稀释至 100ml。

(4) 氢氧化钠溶液: 称取 500g 氢氧化钠溶于水, 稀释至 1L。

(5) 硼酸溶液: 称取 20g 硼酸溶于水, 稀释至 1L。

## 步 骤

### 1. 常量法

(1) 取样体积的确定: 按下表分取适量水样, 移入 500ml 凯氏瓶中。

凯氏氮含量与相应取样量

水 样 中 凯 氏 氮 含 量 (mg/L)	水 样 体 积 (ml)
-10	250
10-20	100
20-50	50.0
50-100	25.0

(2) 消解：加 10ml 浓硫酸，2ml 硫酸铜溶液，6g 硫酸钾和数粒玻璃珠，混匀。置通风柜内加热煮沸，至冒三氧化硫白烟，并使溶液变清（无色或淡黄色），调节热源使继续保持煮沸 30min，放冷，加 250ml 水，混匀。

(3) 蒸馏：将凯氏瓶使呈 45°斜置，缓缓沿壁加入 40ml 氢氧化钠溶液，使在瓶底形成碱液层。迅速连接氮球和冷凝管，以 50ml 硼酸溶液为吸收液，导管管尖伸入吸收液液面下约 1.5cm。摇动凯氏瓶使溶液充分混合，加热蒸馏，至收集馏出液达 200ml 时，停止蒸馏。

(4) 氨校准曲线的绘制

吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0 ml 铵标准使用液于 50 ml 比色管中，加水至标线，加 1.0 ml 酒石酸钾钠溶液，混匀。加 1.5 ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，在波长 420nm 处，用光程 20mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。

由测得的吸光度，减去零浓度空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量（mg）对校正吸光度的校准曲线。

(5) 水样的测定

① 分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样（使氨氮含量不超过 0.1mg），加入 50 ml 比色管中，稀释至标线，加 1.0 ml 酒石酸

钾钠溶液。

- ② 分取适量经蒸馏预处理后的馏出液，加入 50 ml 比色管中，加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸，稀释至标线，加 1.5 ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，同校准曲线步骤测量吸光度。
- (6) 空白试验：用水代替水样，与水样测定相同步骤操作，进行空白测定。

## 2. 半微量法

- (1) 取样体积的确定：参见下表，移入 100ml 凯氏瓶中。

凯氏氮含量与相应取样量

水样中凯氏氮含量 (mg/L)	取样体积 (ml)
-40	50
40-80	25
80-200	10
200-400	5

- (2) 消解：加 2.5ml 硫酸，0.4ml 硫酸铜溶液，1.2g 硫酸钾和数粒玻璃珠，混匀。置通风柜内，加热煮沸至冒三氧化硫白烟，并使溶液变清，调节热源使继续保持煮沸 30min，放冷。用少量水使消解后溶液定量移入半微量定氮蒸馏装置，其总量不超过 30ml。
- (3) 蒸馏：加入 10ml 氢氧化钠溶液，通入水蒸气蒸馏，用 20ml 硼酸溶液吸收蒸出的氨，接取馏出液至 50ml。
- (4) 氨校准曲线的绘制

吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0 ml 铵标准使用液于 50 ml 比色管中，加水至标线，加 1.0 ml 酒石酸钾钠溶液，混匀。加 1.5 ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，在波长

420nm 处，用光程 20mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。

由测得的吸光度，减去零浓度空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量（mg）对校正吸光度的校准曲线。

#### （5）水样的测定

① 分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样（使氨氮含量不超过 0.1mg），加入 50 ml 比色管中，稀释至标线，加 1.0 ml 酒石酸钾钠溶液。

② 分取适量经蒸馏预处理后的馏出液，加入 50 ml 比色管中，加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸，稀释至标线，加 1.5 ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，同校准曲线步骤测量吸光度。

（6）空白试验：用水代替水样，与水样测定相同操作步骤进行空白测定。

## 计 算

由水样测得的吸光度减去空白试验吸光度后，从校准曲线上查得氨氮含量（mg）。

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中，m--由校准曲线查得氨氮量（mg）；

V—水样体积（ml）。

测得的氨氮量，即为凯氏氮量。

## 精密度和准确度

五个实验室用本方法测定凯氏氮为 986.9mg/L 的统一样品，室内相对标准偏差 1.0%；室间相对标准偏差 4.3%；相对误差-0.6%。

### 注意事项

- (1) 如采用酚盐法（或水杨酸法）测氨时，则应改用 0.01mol/L 硫酸溶液为吸收液。
- (2) 蒸馏装置应注意使连接处不漏气，并防止倒吸。
- (3) 蒸馏时应避免暴沸，否则，可致使吸收液温度增高，造成吸收不完全而使测定结果偏低。
- (4) 蒸馏时必须保持蒸馏瓶内溶液呈碱性，如在蒸馏期间，瓶内液体仍为清澈透明，则在蒸馏结束后，滴加酚酞指示液测试。必要时，添加适量水和氢氧化钠溶液，重新蒸馏。
- (5) 对难消解的有机氮化合物，可增加消解时间，亦可改用硫酸汞为催化剂。硫酸汞溶液的制备如下：

硫酸汞溶液：称取 2g 红色氧化汞（HgO）溶于 40ml（1+5）硫酸溶液中。

常量法加入量为 2ml，半微量法加入 0.4ml。

蒸馏时改用每毫升含 0.5g 氢氧化钠和 25mg 硫代硫酸钠的混合碱液代替单一的氢氧化钠溶液。



银溶液,轻轻摇动锥形瓶加热回流 2h(自开始沸腾时计时)。

4、冷却后,用 90ml 水冲洗冷凝管壁,取下锥形瓶。(溶液总体积不得少于 140ml,否则因酸度太大,滴定终点不明显)。

5、溶液再度冷却后,加 3 滴试亚铁灵指示液,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点,记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

6、测定水样的同时,取 20.00ml 蒸馏水按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量。

#### 四、计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}}^-(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V}$$

式中: C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(mol/L);

$V_0$ ——滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量(ml);

$V_1$ ——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液用量(ml);

V——水样的体积(ml);

8——氧( $\text{O}_2$ )摩尔质量(g/mol)。

### 硫化物的测定

#### 一、方法原理

硫化物在酸性条件下,与过量的碘作用,剩余的碘用硫代硫酸钠溶液滴定。由硫代硫酸钠所消耗的量,间接求出硫化物的含量。

#### 二、仪器与试剂

1、漏斗:  $\phi = 10\text{cm}$ 。

2、250ml 碘量瓶。

3、中速定量滤纸。

4、25ml 或 50ml 棕色滴定管。

5、10% 乙酸锌溶液: 溶解 100g 乙酸锌于水中,用水稀释至 1000ml。

6、2% 氢氧化钠溶液。

7、1% 淀粉指示液。

8、0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

9、0.05mol/L ( $\text{I}_2$ ) 碘标准溶液。

#### 三、实验步骤

1、水样的预处理: 根据废水中硫化物含量高低,取适量水样(不超过 50ml)移入碘量瓶中,各加入 10ml 2% NaOH 和 10% 乙酸锌溶液使呈碱性并生成硫化锌沉淀,然后用中速定量滤纸过滤。

2、将硫化锌沉淀连同滤纸转入碘量瓶中用玻璃棒搅碎,加入 100ml 蒸馏水及 10ml 碘标准溶液,10ml 1+1 盐酸密塞混匀。暗处放置 5min,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1ml 淀粉指示液,继续滴定至蓝色刚好消失,记录用量,同时作空白试验。

#### 四、计算

$$\text{硫化物}(\text{S}^{2-}, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 16.03 \times 1000}{V}$$

式中:  $V_0$ ——空白试验中,硫代硫酸钠标准溶液用量(ml);

$V_1$ ——水样滴定时,硫代硫酸钠标准溶液用量(ml);

V——水样的体积(ml);

16.03——硫离子( $\text{S}^{2-}$ )摩尔质量(g/mol)。

C——硫代硫酸钠标准溶液浓度(mol/L)。

24 7:10AM



# 硫 化 物

地下水(特别是温泉水)及生活污水,通常含有硫化物,其中一部分是在厌氧条件下,由于细菌的作用,使硫酸盐还原或由含硫有机物的分解而产生的。某些工矿企业,如焦化、造气、选矿、造纸、印染和制革等工业废水亦含有硫化物。

水中硫化物包括溶解性的 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ ,存在于悬浮物中的可溶性硫化物、酸可溶性金属硫化物以及未电离的有机、无机类硫化物。硫化氢易从水中逸散于空气,产生臭味,且毒性很大,它可与人体内细胞色素、氧化酶及该类物质中的二硫键( $\text{—S—S—}$ )作用,影响细胞氧化过程,造成细胞组织缺氧,危及人的生命。硫化氢除自身能腐蚀金属外,还可被污水中的生物氧化成硫酸进而腐蚀下水道等。因此,硫化物是水体污染的一项重要指标(清洁水中,硫化氢的嗅阈值为 $0.035\mu\text{g} / \text{L}$ )。

本书所列方法测定的硫化物是指水和废水中溶解性的无机硫化物和酸溶性金属硫化物。

## 1. 方法的选择

测定上述硫化物的方法,通常有亚甲蓝比色法和碘量滴定法以及电极电位法。当水样中硫化物含量小于 $1\text{mg} / \text{L}$ 时,采用对氨基二甲基苯胺光度法,样品中硫化物含量大于 $1\text{mg} / \text{L}$ 时,采用碘量法。电极电位法具有较宽的测量范围,它可测定 $10^{-6}$ -- $10^1\text{mol} / \text{L}$ 之间的硫化物。

## 2. 水样保存

由于硫离子很容易氧化,硫化氢易从水样中逸出。因此在采集时应

防止曝气，并加入一定量的乙酸锌溶液和适量氢氧化钠溶液，使呈碱性并生成硫化锌沉淀。通常1L水样中加入 $2\text{mol/L} [1 / 2\text{Zn}(\text{Ac})_2]$ 的乙酸锌溶液2ml，硫化物含量高时，可酌情多加直至沉淀完全为止。水样充满瓶后立即密塞保存。

## 水 样 的 预 处 理

由于还原性物质，例如硫代硫酸盐、亚硫酸盐和各种固体的、溶解的有机物都能与碘起反应，并能阻止亚甲蓝和硫离子的显色反应而干扰测定；悬浮物、水样色度等也对硫化物的测定产生干扰。若水样中存在上述这些干扰物时，必须根据不同情况，按下述方法进行水样的预处理。

### 1. 乙酸锌沉淀-过滤法

当水样中只含有少量硫代硫酸盐、亚硫酸盐等干扰物质时，可将现场采集并已固定的水样，用中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜进行过滤，然后按含量高低选择适当方法，直接测定沉淀中的硫化物。

### 2. 酸化—吹气法

若水样中存在悬浮物或浑浊度高、色度深时，可将现场采集固定后的水样加入一定量的磷酸，使水样中的硫化锌转变为硫化氢气体，利用载气将硫化氢吹出，用乙酸锌—乙酸钠溶液或2%氢氧化钠溶液吸收，再行测定。

### 3. 过滤—酸化—吹气分离法

若水样污染严重，不仅含有不溶性物质及影响测定的还原性物质，

并且浊度和色度都高时，宜用此法。即将现场采集且固定的水样，用中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜过滤后，按酸化吹气法进行预处理。

预处理操作是测定硫化物的一个关键性步骤，应注意既消除干扰物的影响，又不致造成硫化物的损失。

## 仪 器

- (1) 中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜。
- (2) 吹气装置。

## 试 剂

- (1) 乙酸铅棉花：称取10g乙酸铅(化学纯)溶于100ml水中，将脱脂棉置于溶液中浸泡0.5h后，晾干备用。
  - (2) 1+1磷酸。
  - (3) 吸收液：①乙酸锌-乙酸钠溶液：称取50g二水合乙酸锌和12.5g三水合乙酸钠溶于水中，用水稀释至1000ml。若溶液浑浊，应过滤。
  - ② 2%氢氧化钠溶液。
- 以上两种吸收液可任选一种使用。
- (4) 载气：氮气(>99.9%)。

## 步 骤

### 1. 适用碘量法的吹气步骤

- (1) 连接好吹气装置，通载气检查各部位是否漏气。完毕后，关闭气源。
- (2) 向吸收瓶3、4中，各加入50ml水及10ml吸收液①或60ml吸收液②(不加水)。
- (3) 向500ml平底烧杯中放入采样现场已固定并混匀的水样适量(硫

化物含量0.5—20mg),加水至200ml,放入水浴锅内,装好导气管和分液漏斗。开启气源,以连续冒泡的流速(由转子流量计控制流速)吹气5-10min(驱除装置内空气,并再次检查装置的各部位是否严密),关闭气源。

- (4) 向分液漏斗6中加入1+1磷酸10ml,开启分液漏斗活塞,待磷酸全部流入烧瓶后,迅速关闭活塞。开启气源,水浴温度控制在65-80℃,以控制好载气流速,吹气45min。将导气管及吸收瓶取下,关闭气源。按碘量法分别测定两个吸收瓶中的硫化物含量。

## 2. 用于光度法的吹气法

- (1) 连接好吹气装置,通载气检查各部位是否漏气。
- (2) 向吸收管(包式吸收管或50ml比色管)中,加入10ml吸收液(同碘量法)。
- (3) 按碘量法吹气步骤(3)、(4)吹气45min,然后将导气管及吸收管取下,关闭气源。

按光度法步骤测定吸收管中硫化物含量。

### 注意事项

- (1) 吹气速度影响测定结果,流速不宜过快或过慢。必要时,应通过硫化物标准溶液进行回收率的测定,以确定合适的载气流速。在吹气40min后,流速可适当加大,以赶尽最后残留在容器中的 $H_2S$ 气体。
- (2) 注意载气质量,必要时应进行空白试验和回收率测定。
- (3) 浸入吸收液部分的导管壁上,常常粘附一定量的硫化锌,难以用热水洗下。因此,无论用碘量法或比色法,均应进行定量反

应后，再取出导气管。

(4) 当水样中含有硫代硫酸盐或亚硫酸盐时，可产生干扰，这时应采用乙酸锌沉淀过滤—酸化—吹气法。

(5) 应注意磷酸质量。当磷酸中含氧化性物质时，可使测定结果偏低。

## 一、对氨基二甲基苯胺光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

在含高铁离子的酸性溶液中，硫离子与对氨基二甲基苯胺作用，生成亚甲蓝，颜色深度与水中硫离子浓度成正比。

#### 2. 干扰及消除

亚硫酸盐、硫代硫酸盐超过 $10\text{mg/L}$ 时，将影响测定。必要时，增加硫酸铁铵用量，则其允许量可达 $40\text{mg/L}$ 。亚硝酸盐达 $0.5\text{mg/L}$ 时，产生干扰。其他氧化剂或还原剂亦可影响显色反应。亚铁氰化物可生成蓝色，产生正干扰。

#### 3. 方法的适用范围

本法最低检出浓度为 $0.02\text{mg/L}(\text{S}^{2-})$ ，测定上限为 $0.8\text{mg/L}$ 。当采用酸化--吹气预处理法时，可进一步降低检出浓度。酌情减少取样量，测定浓度可高达 $4\text{mg/L}$ 。

## 仪 器

(1) 分光光度计，10mm比色皿。

(2) 50ml比色管。

## 试 剂

(1) 无二氧化碳水：将蒸馏水煮沸15min后，加盖冷却至室温。所有实验用水均为无二氧化碳水。

(2) 硫酸铁铵溶液：取25g十二水合硫酸高铁铵溶解于含有5ml硫酸的水中，稀释至200ml。

(3) 0.2%(m / V)对氨基二甲基苯胺溶液：称取2g对氨基二甲基苯胺盐酸盐溶于700ml水中，缓缓加入200ml硫酸，冷却后，用水稀释至1000ml。

(4) 1+5硫酸。

(5) 0.1mol / L硫代硫酸钠标准溶液：称取24.8g五水合硫代硫酸钠，溶于无二氧化碳水中，转移至1000ml棕色容量瓶内，稀释至标线，摇匀。按本节(三)碘量法、试剂(4)进行标定。

(6) 2mol / L乙酸锌溶液：

(7) 0.05mol / L (1 / 2 I<sub>2</sub>)碘标准溶液：准确称取6.400g碘于250ml烧杯中，加入20g碘化钾，加适量水溶解后，转移至1000ml棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

(8) 1%淀粉指示液。

(9) 硫化钠标准贮备液：取一定量结晶九水合硫化钠置布氏漏斗中，用水淋洗除去表面杂质，用干滤纸吸去水分后，称取7.5g溶于少量水中，转移至1000ml棕色容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀备用。



标定：在250ml碘量瓶中，加入10ml 1mol / L乙酸锌溶液，10.00ml待标定的硫化钠溶液及0.1mol / L的碘标准溶液20.00ml，用水稀释至60ml，加入1+5硫酸5ml，密塞摇匀。在暗处放置5min，用0.1mol / L硫代硫酸钠标准溶液，滴定至溶液呈淡黄色时，加入1ml淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失为止，记录标准液用量。

同时以10ml水代替硫化钠溶液，作空白试验。

按下式计算1ml硫化钠溶液中含硫化物的毫克数：

$$\text{硫化物 (mg / ml)} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 16.03}{10.00}$$

式中， $V_1$ ——滴定硫化钠溶液时，硫代硫酸钠标准溶液用量(ml)；

$V_0$ ——空白滴定时，硫代硫酸钠标准溶液用量(ml)；

$c$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol / L)；

16.03—— $1/2 S^{2-}$ 的摩尔质量(g / mol)。

(10) 硫化钠标准使用液的配制：①吸取一定量刚标定过的硫化钠溶液，用水稀释成1.00ml含5.0 $\mu$ g硫化物( $S^{2-}$ )的标准使用液，临用时现配。

② 吸取一定量刚标定过的硫化钠溶液，移入已盛有2ml乙酸锌-乙酸钠溶液和800ml水的1000ml棕色容量瓶中，加水至标线，充分混匀，使成均匀的含硫( $S^{2-}$ )浓度为5.0 $\mu$ g / ml的硫化锌混悬液。该溶液在20℃下保存，可稳定1—2周，每次取用时，应充分振摇混匀。

以上两种使用液可根据需要选择使用。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

分别取0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml的硫化钠标准使用液①或②置50ml比色管中，加水至40ml，加对氨基二甲基苯胺溶液5ml，密塞。颠倒一次，加硫酸铁铵溶液1ml，立即密塞，充分摇匀。10min后，用水稀释至标线，混匀。用10mm比色皿，以水为参比，在665nm处测量吸光度，并作空白校正。

### 2. 水样测定

将预处理后的吸收液或硫化物沉淀转移至50ml比色管或在原吸收管中，加水至40ml。以下操作同校准曲线绘制，并以水代替试样，按相同操作步骤，进行空白试验，以此对试样作空白校正。

## 计 算

$$\text{硫化物}(\text{S}^{2-}, \text{ mg/L}) = \frac{m}{V}$$

式中， m——从校准曲线上查出的硫量(μg)，

V——水样体积(ml)。

## 精密度和准确度

六个实验室分析含0.029---0.043mg / L的硫化物加标水样，回收率为65-108%；单个实验室的相对标准偏差不超过12%；单个实验室分析含0.289—0.350mg / L的硫化物加标水样，回收率为80—97%；相对标准偏差不超过16%。

## 注意事项

- (1) 水样中硫化物浓度波动较大，为此，可先按下述手续进行定性试验：分取25—50ml混匀并已固定的水样，置于150ml锥形瓶中，

加水至50ml，加1+1硫酸2ml及数粒玻璃珠，立即在瓶口覆盖滤纸，并用橡皮筋扎紧。在滤纸中央滴加10%(m / V)乙酸铅溶液1滴，置电热板上加热至沸，取下锥形瓶。冷却后，取下滤纸，查看朝液面的斑点呈淡棕色还是呈黑褐色，从而判断水样中含硫化物的大致含量，以确定水样取用量。

- (2) 显色时，加入的两种试剂均含硫酸，应沿管壁徐徐加入，并加塞混匀，避免硫化氢逸出而损失。
- (3) 绘制校准曲线时，向反应瓶中加入的水量应与测定水样时的加入量相同。

## 二、碘 量 法

### 概 述

#### 1. 方法原理

硫化物在酸性条件下，与过量的碘作用，剩余的碘用硫代硫酸钠溶液滴定。由硫代硫酸钠溶液所消耗的量，间接求出硫化物的含量。

#### 2. 干扰及消除

还原性或氧化性物质干扰测定。水中悬浮物或浑浊度高时，对测定可溶态硫化物有干扰。遇此情况应进行适当处理。

#### 3. 方法的适用范围

本方法适用于含硫化物在1mg / L以上的水和废水的测定。

## 仪 器

- (1) 250ml碘量瓶。
- (2) 中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜。
- (3) 25ml或50ml滴定管(棕色)。

## 试 剂

- (1) 1mol / L乙酸锌溶液：溶解220g二水合乙酸锌于水中，用水稀释至1000ml。
- (2) 1%淀粉指示液。
- (3) 1+5硫酸
- (4) 0.05mol / L硫代硫酸钠标准溶液：称取12.4g五水合硫代硫酸钠溶于水中，稀释至1000ml，加入0.2g无水碳酸钠，保存于棕色瓶中。  
标定：向250ml碘量瓶内，加入1g 碘化钾及50ml水，加入重铬酸钾标准溶液[(1 / 6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)=0.05mol / L) 10.00ml，加入1+5硫酸5ml，密塞混匀。置暗处静置5min，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入1ml淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失，记录标准液用量(同时作空白滴定)。硫代硫酸钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{15.00}{(V_1 - V_2)} \times 0.05$$

式中，V<sub>1</sub>——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积(ml)；

V<sub>2</sub>——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积(ml)；

0.05——重铬酸钾标准溶液的浓度(mol / L)。

其余试剂参见本节对氨基二甲基苯胺光度法。

## 步 骤

将硫化锌沉淀连同滤纸转入250ml碘量瓶中，用玻璃棒搅碎，加50ml水及10.00ml碘标准溶液，5ml 1+5硫酸溶液，密塞混匀。暗处放置5min，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入1ml淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失，记录用量。同时作空白试验。

水样若经酸化吹气预处理，则可在盛有吸收液的原碘量瓶中，同上加入试剂进行测定。

## 计 算

$$\text{硫化物 (S}^{2-}, \text{ mg / L)} = \frac{(V_0 - V_1)c \times 16.03 \times 1000}{V}$$

式中：  $V_0$ ——空白试验中，硫代硫酸钠标准溶液用量(ml)；

$V_1$ ——水样滴定时，硫代硫酸钠标准溶液用量(ml)；

$V$ ——水样体积(ml)；

16.03——硫离子( $1 / 2\text{S}^{2-}$ )摩尔质量(g / mol)；

$c$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度(mol / L)。

## 注意事项

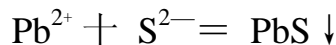
当加入碘液和硫酸后，溶液为无色，说明硫化物含量较高，应补加适量碘标准溶液，使呈淡黄棕色止。空白试验亦应加入相同量的碘标准溶液。

### 三、硫离子选择电极电位滴定法

#### 概 述

#### 1. 方法原理

用硫离子选择电极作指示电极，双桥饱和甘汞电极为参比电极，用标准硝酸铅溶液滴定硫离子，以伏特计测定电位变化指示反应终点。



硫化铅的溶度积 $=1 \times 10^{-28}$ 。等当点时，硫离子浓度为 $10^{-14} \text{mol/L}$ ，若在等当点前 $[\text{S}^{2-}] = 10^{-6} \text{mol/L}$ ，此时浓度变化8个数量级。根据能斯特方程：

$$E = E_0 - 29 \log a_s^{2-} \quad (25^\circ\text{C})$$

式中， $E$ ——电极电位；

$E_0$ ——标准电极电位；

$a_s^{2-}$ ——硫离子活度。

从方程中看出，硫离子浓度变化8个数量级时，电位变化 $29 \times 8 \text{mV}$ 。在终点时电位变化有突跃。用二阶微分法算出硝酸铅标准溶液的用量，即可求出样品中硫离子的含量。

#### 2. 干扰及消除

工业废水大多色深、浑浊，含有机物、阳离子、阴离子，成份复杂；且硫离子极易被氧化，不易保持稳定的浓度。

本法不受色深、浑浊的影响。 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 等干扰测定。加入抗氧缓冲溶液(SAOB)，可防止硫离子的氧化。SAOB溶液中含有水杨酸，能与多种金属离子如 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 等生成稳定的络合物，也能与 $\text{Pb}^{2+}$ 络合，但很不稳定。故能游离出金属硫化物中的硫离子于溶液中。SAOB溶液中的抗坏血酸能还原 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 。

阴离子 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SH}^-$ 的干扰可在滴定前加入几滴丙烯腈的异丙醇(10%)溶液予以消除。阴离子 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等不干扰本法测定。若水样中含有胶体,如栲胶等存在,在滴定前加入约0.2g固体硝酸钙破坏胶体。

### 3. 方法的适用范围

本法适用样品中硫离子浓度范围 $10^{-1}$ — $10^3 \text{mg/L}$ ,检测下限浓度为 $0.2 \text{mg/L}$ 。经六个以上实验室验证,本法可用于制革、化工、造纸、印染等工业废水以及地表水中硫离子含量的测定。

### 4. 采样与保存

采集水样时,应立即准确加入等体积SAOB(50%)溶液,用塞子塞紧瓶口。样品应尽快分析。水样在3d内,其被测组分浓度下降3%。

### 仪 器

- (1) 精密酸度计或毫伏计。
- (2) 硫离子选择电极。
- (3) 双盐桥饱和甘汞电极。
- (4) 电磁搅拌器。
- (5) 微量滴定管:  $10.0 \text{ml}$ 或 $5.0 \text{ml}$ ( $1/10$ 或 $1/20$ 刻度)。

### 试 剂

- (1)  $0.1000 \text{mol/L}$ 标准硝酸铅溶液:准确称取分析纯硝酸铅 $33.120 \text{g}$ 溶于去离子水中,转移到 $1000 \text{ml}$ 容量瓶中并稀释至标线。用时可将此溶液再准确稀释成 $0.0100 \text{mol/L}$ 或 $0.0010 \text{mol/L}$ 的标准溶液。
- (2) 标准硫化钠溶液:取九水合硫化钠晶体,用去离子水冲洗表面,配成 $1 \times 10^2 \text{mol/L}$ 的溶液。该浓度用标准硝酸铅溶液来标定。

(3) SAOB(硫化物抗氧缓冲溶液)贮备液：溶解80g氢氧化钠于500ml去离子水中，慢慢加入320g水杨酸钠，搅拌至所有固体溶解后，再加入72g抗坏血酸，并加水至1L。通氮气5min除氧后，用塞子塞紧放于暗处备用。此溶液可保存1.5个月。当此溶液变黑时即失效。若无氮气，亦可用新煮沸并冷却的去离子水配制，先将氢氧化钠和水杨酸钠配好，用时再按比例加入抗坏血酸。

SAOB(50%，V / V)：取上述贮备液与等体积去离子水混合。

## 步 骤

### 1. 取 样

取得水样立即准确加入等体积SAOB(50%)溶液。用塞子塞紧。

### 2. 测 定

吸取上述试样50.00ml于100ml烧杯中，放入搅拌子，将烧杯置于电磁搅拌器上，插入硫离子选择电极和双盐桥饱和甘汞电极，开动搅拌器，搅拌以不起漩涡为宜。将滴定管的管尖刚好插入液面（如不够长，可接一个尖嘴玻管），慢慢加入标准硝酸铅溶液。同时记录电位值。当电位发生突变后，再加入0.1ml滴定液，记录电位值和消耗标准硝酸铅溶液的体积数（ml）。

**注：**使用标准硝酸铅溶液的浓度，应根据水样中硫化物浓度确定，如下表所示。

标准硝酸铅的浓度

使用硝酸铅浓（mol/L）	适合的硫化物浓度（mg/L）
$10^{-1}$	$10^3 \sim 10^2$
$10^{-2}$	$10^2 \sim 10$
$10^{-3}$	$10 \sim 10^{-1}$



## 计 算

先以二阶微分法求出硝酸铅溶液的终点时准确体积数。

## 精密度和准确度

13个实验室对工业废水中硫化物浓度 $10^1$ — $10^3$ mg / L范围测定的相对偏差为3%；回收率为95%以上。

## 注意事项

- (1) 标准硫化钠溶液的配制，用于本方法的验证与回收率试验。  
当用碘量法标定硫化钠溶液浓度时，因硫化钠中杂质含量将消耗碘，故标定数据要加以校正。
- (2) 抗氧化缓冲溶液中的水杨酸钠可用 $\text{Na}_2$ -EDTA盐代替。即溶解120g氢氧化钠和186g  $\text{Na}_2$ -EDTA盐于600ml水中，定容至1L，贮于塑料瓶中，用时将抗坏血酸量按取此液100ml 7.2g加入。此液可使用较长时间。
- (3) 因为是沉淀反应，为了保护 and 清洗电极方便，滴定样品中硫化物的浓度不宜太高。该法的测定下限一般可到 $5 \times 10^{-6}$ mol / L。

## 氯化物

氯化物 ( $\text{Cl}^-$ ) 是水和废水中一种常见的无机阴离子。几乎所有的天然水中都有氯离子存在，它的含量范围变化很大。在河流、湖泊、沼泽地区，氯离子含量一般较低，而在海水、盐湖及某些地下水中，含量可高达数十克/升。在人类的生存活动中，氯化物有很重要的生理作用及工业用途。正因为如此，在生活污水和工业废水中，均含有相当数量的氯离子。

若饮水中氯离子含量达到 250mg/L，相应的阳离子为钠时，会感觉到咸味；水中氯化物含量高时，会损害金属管道和构筑物，并妨碍植物的生长。

### 1. 方法的选择

有四种通用的方法可供选择；（1）硝酸银滴定法；（2）硝酸汞滴定法；（3）电位滴定法；（4）离子色谱法。（1）法和（2）法所需仪器设备简单，在许多方面类似，可以任意选用，适用于较清洁水。（2）法的终点比较易于判断；（3）法适用于带色或浑浊水样；（4）法能同时快速灵敏地测定包括氯化物在内的多种阴离子，具备仪器条件时可以选用。

### 2. 样品保存

要采集代表性水样，放在干净而化学性质稳定的玻璃瓶或聚乙烯瓶内。存放时不必加入特别的保存剂。

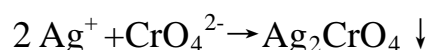
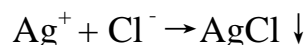
## （一）硝酸银滴定法

GB11896--89

### 概 述

#### 1. 方法原理

在中性或弱碱性溶液中，以铬酸钾为指示剂，用硝酸银滴定氯化物时，由于氯化银的溶解度小于铬酸银的溶解度，氯离子首先被完全沉淀后，铬酸银才以铬酸银形式沉淀出来，产生砖红色，指示氯离子滴定的终点。沉淀滴定反应如下：



铬酸根离子的浓度，与沉淀形成的迟早有关，必须加入足量的指示剂。且由于有稍过量的硝酸银与铬酸钾形成铬酸银沉淀的终点较难判断，所以需要以蒸馏水作空白滴定，以作对照判断（使终点色调一致）。

#### 2. 干扰及消除

饮用水中含有的各种物质在通常的数量下不发生干扰。溴化物、碘化物和氰化物均能与氯化物相同的反应。

硫化物、硫代硫酸盐和亚硫酸盐干扰测定，可用过氧化氢处理予以消除。正磷酸盐含量超过 25 mg/L 时发生干扰；铁含量超过 10 mg/L 时使终点模糊，可用对苯二酚还原成亚铁消除干扰；少量有机物的干扰可用高锰酸钾处理消除。

废水中有机物含量高或色度大，难以辨别滴定终点时，用 600℃

灼烧灰化法预处理废水样，效果最好，但操作手续烦琐。一般情况下尽量采用加入氢氧化铝进行沉降过滤法去除干扰。

### 3. 方法的适用范围

本法适用于天然水中氯化物测定，也适用于经过适当稀释的高矿化废水（咸水、海水等）及经过各种预处理的生活污水和工业废水。

本法适用的浓度范围为 10~500 mg/L。高于此范围的样品，经稀释后可以扩大其适用范围，低于 10 mg/L 的样品，滴定终点不易掌握，建议采用硝酸汞滴定法。

曾选取有代表性江、河、湖、库水样检验本法对地表水的适用性。13 个样品测定结果统计表明，氯离子浓度范围 2~290 mg/L 时，相对标准偏差为 0~3.18%；加标回收率为 96.6~102%。

### 仪 器

- (1) 锥形瓶：250ml。
- (2) 棕色酸式滴定管：50 ml。

### 试 剂

- (1) 氯化钠标准溶液 ( $\text{NaCl}=0.0141\text{mol/L}$ )：将氯化钠置于坩埚内，在 500~600℃加热 40~50min。冷却后称取 8.2400g溶于蒸馏水，置 1000 ml容量瓶中，用水稀释置至标线。吸取 10.0 ml，用水定溶至 100 ml，此溶液每毫升含 0.500 mg氯化物 ( $\text{Cl}^-$ )。
- (2) 硝酸银标准溶液 ( $\text{AgNO}_3\approx 0.0141\text{ mol/L}$ )：称取 2.395 g硝酸银，溶于蒸馏水并稀释至 1000 ml，贮存于棕色瓶中。用氯化钠标准溶液标定其准确浓度，步骤如下：

吸取 25.0 ml 氯化钠标准溶液置 250 ml 锥形瓶中，加水 25 ml。另取一锥形瓶，吸取 50 ml 水作空白。各加入 1 ml 铬酸钾指示剂，在不断摇动下用硝酸银标准溶液滴定，至砖红色沉淀刚刚出现。

(3) 铬酸钾指示液：称取 5 g 铬酸钾溶于少量水中，滴加上述硝酸银至有红色沉淀生成，摇匀。静置 12 小时，然后过滤并用水将滤液稀释至 100 ml。

(4) 酚酞指示液：称取 0.5 g 酚酞，溶于 50 ml 95% 乙醇中，加入 50 ml 水，再滴加 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液使溶液呈现微红色。

(5) 硫酸溶液 ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ )：0.05 mol/L。

(6) 0.2% (m/V) 氢氧化钠溶液：称取 0.2 g 氢氧化钠，溶于水中并稀释至 100 ml。

(7) 氢氧化铝悬浮液：溶解 125 g 硫酸铝钾 ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 或硫酸铝铵 ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 于 1L 蒸馏水中，加热至 60℃，然后边搅拌边缓缓加入 55 ml 氨水。放置约 1 小时后，移至一个大瓶中，用倾斜法反复洗涤沉淀物，直到洗滤液不含氯离子为止。加热至悬浮液体积为 1L。

(8) 30% 过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )。

(9) 高锰酸钾。

(10) 95% 乙醇。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

若无以下各种干扰，此预处理步骤可省略。

- (1) 如水样带有颜色，则取 150 ml 水样，置于 250 ml 锥形瓶内，或取适当的水样稀释至 150 ml。加入 2 ml 氢氧化铝悬浮液，振荡过滤，弃去最初滤出的 20 ml。
- (2) 如果水样有机物含量高或色度大，用（1）法不能消除其影响时，可采用蒸干后灰化法预处理。取适量废水样于坩埚内，调节 pH 至 8~9，在水浴上蒸干，置于马福炉中在 600℃灼烧 1 小时，取出冷却后，加 10 ml 水使溶解，移入 250 ml 锥形瓶，调节 pH 至 7 左右，稀释至 50 ml。
- (3) 如果水样中含有硫化物、亚硫酸盐或硫代硫酸盐，则加氢氧化钠溶液将水调节至中性或弱碱性，加入 1 ml 30%过氧化氢，摇匀。1 分钟后，加热至 70~80℃，以除去过量的过氧化氢。
- (4) 如果水样的高锰酸钾指数超过 15 mg/L，可加入少量高锰酸钾晶体，煮沸。加入数滴乙醇以除过多余的高锰酸钾，再进行过滤。

### 2. 样品测定

- (1) 取 50 ml 水样或经过处理的水样（若氯化物含量高，可取适量水样用水稀释至 50 ml）置于锥形瓶中，另取一锥形瓶加入 50 ml 水作空白。
- (2) 如水样的 pH 值在 6.5~10.5 范围时，可直接滴定，超出此范围的水样应以酚酞作指示剂，用 0.05 mol/L 硫酸溶液或 0.2%氢氧

化钠溶液调节至 pH 为 8.0 左右。

- (3) 加入 1 ml 铬酸钾溶液，用硝酸银标准溶液滴定至砖红色沉淀刚刚出现即为终点。同时作空白滴定。

计算

$$\text{氯化物 (Cl}^-, \text{ mg/L)} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot M \times 35.45 \times 1000}{V}$$

式中， $V_1$ —蒸馏水消耗硝酸银标准溶液体积 (ml)；

$V_2$ —水样消耗硝酸银标准溶液体积 (ml)；

$M$ —硝酸银标准溶液浓度 (mol/L)；

$V$ —水样体积 (ml)；

35.45—氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 摩尔质量 (g/mol)。

### 精密度和准确度

氯化物浓度为 88.29 mg/L 的标准混合样品，经 6 个实验室分析，室内相对标准偏差为 0.27%；室间相对标准偏差为 1.24%；相对误差为 0.57%；加标回收率为  $100.2 \pm 0.32\%$ 。

### 注意事项

- (1) 本法滴定不能在酸性溶液中进行。在酸性介质中  $\text{CrO}_4^{2-}$  按下式反应而使浓度大大降低，影响等当点时  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀的生成。



本法也不能在强碱性介质中进行因为， $\text{Ag}^+$  将形成  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀。其适应的 pH 范围为 6.5~10.5，测定时应注意调节。

- (2) 铬酸钾溶液的浓度影响终点到达的迟早。在 50~100 ml 滴定液中加入 5% (m/V) 铬酸钾溶液 1 ml，使 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 为  $2.6 \times 10^{-3}$  到

$5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。在滴定终点时，硝酸银加入量略过终点，误差不超过 0.1%，可用空白测定消除。

(3) 对于矿化度很高的咸水或海水的测定，可采用下述方法扩大其测定范围：①提高硝酸银标准溶液的浓度至每毫升标准溶液可作用于 2~5 mg 氯化物。

②对样品进行稀释，稀释度可参考下表。

高矿化度样品稀释度

比重 (g/ml)	稀释度	相当取样量 (ml)
1.000~1.010	不稀释，取 50 ml 滴定	50
1.010~1.025	不稀释，取 50 ml 滴定	25
1.025~1.050	25 ml 稀释至 100 ml，取 50 ml	12.5
1.025~1.090	25 ml 稀释至 100 ml，取 25 ml	6.25
1.090~1.120	25 ml 稀释至 500 ml，取 25 ml	1.25
1.120~1.150	25 ml 稀释至 1000 ml，取 25 ml	0.625

## (二) 硝酸汞滴定法

### 概 述

#### 1. 方法原理

酸化了的样品 (pH=3.0—3.5) 以硝酸汞进行滴定时，与氯化物生成难离解的氯化汞。滴定至终点时，过量的汞离子与二苯卡巴脲生成蓝紫色的二苯卡巴脲的汞络合物指示终点。

#### 2. 干扰及消除

饮用水中的各种物质在通常的浓度下不发生干扰；溴化物和碘化物象氯化物一样被滴定；铬酸盐、高铁和亚硫酸盐离子含量超过 10



mg/L 时，对滴定有干扰的；锌、铅、溴、亚铁及三价铬离子的存在，对滴定终点的色度有影响，但它们即使含量高达 100 mg/L 时，也不致影响准确度；铜的允许限为 50 mg/L；硫化物有干扰；季胺盐达 1~2 mg/L 时有干扰；深的色度形成干扰。

所述重金属离子含量在 100 mg/L 时，对滴定终点颜色的影响，应由操作人员配制相应的标准溶液，通过实验掌握终点颜色变化情况，以消除其影响。还可于指示剂中加入一种背景色的子种绿染料，以改善终点变色的敏锐性。高铁及六价铬离子的干扰用对苯二酚还原消除；硫化物干扰用过氧化氢消除。

### 3. 方法的适用范围

本法适用于天然水中氯化物的测定及经过预处理后，能消除干扰的其他类型的废水。本法适用的浓度范围为 2.5~500 mg/L。

曾选取有代表性的江、河、湖、库水样检验本法对地表水的适用性。13 个样品测定结果统计表明，氯离子浓度范围 2~290 mg/L 时，相对标准偏差为 0.03~3.37%；加标回收率为 86~102.3%。

### 仪 器

- (1) 锥形瓶：250 ml。
- (2) 微量滴定管：1 ml，5 ml。

### 试 剂

- (1) 氯化钠标准溶液 ( $\text{NaCl}=0.0250 \text{ mol/L}$ )：称取经过 600℃ 灼烧 1 小时的氯化钠 1.4613g 溶于蒸馏水中，移入 1000 ml 容量瓶中稀释至标线。

- (2) 氯化钠标准溶液 ( $\text{NaCl}=0.0141 \text{ mol/L}$ ): 见硝酸银法。
- (3) 硝酸汞标准溶液 ( $1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2=0.025\text{mol/L}$ ): 溶解 4.283 g 硝酸汞 ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 于 50 ml 用 0.5 ml 浓硝酸酸化了的蒸馏水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至标线。必要时过滤, 按操作步骤 2. 以 0.0250 mol/L 氯化钠标准溶液标定之。贮存于棕色瓶中。
- (4) 硝酸汞标准溶液 ( $1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2=0.0141\text{mol/L}$ ): 溶解 2.42 g 硝酸汞 ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 于 25 ml 用 0.25 ml 浓硝酸酸化了的蒸馏水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至标线。必要时过滤, 按操作步骤 2. 以 0.0141 mol/L 氯化钠标准溶液标定之。贮存于棕色瓶中。
- (5) 混合指示液: 溶解 0.5 g 结晶二苯卡巴腓和 0.05 g 溴酚蓝粉末于 75 ml 95% 乙醇稀释至 100 ml。贮存于棕色瓶中, 可保存 6 个月。
- (6) 3% 硝酸溶液。
- (7) 1% (m/V) 氢氧化钠溶液。
- (8) 30% 过氧化氢。
- (9) 1% (m/V) 对苯二酚溶液: 溶解 1 g 对苯二酚水中, 用水稀释至 100 ml。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

如无以下各种干扰，此步骤可省去。

- (1) 若水样含有硫化物或颜色，则按硝酸银滴定法处理水样。
- (2) 若水样含有高铁离子或铬酸盐离子，可加入 2 ml 新配制的对苯二酚溶液。

### 2. 样品测定

- (1) 取 50 ml 水样或经过预处理的水样置于锥形瓶中，另取一锥形瓶加入 50 ml 蒸馏水作空白试验。
- (2) 加 5~10 滴混合指示液，摇匀。
- (3) 若试样呈兰色或红色，则滴加 3% 硝酸溶液直到溶液转变为黄色后，再多加 1 ml。
- (4) 若试样加指示液后立即出现黄色，则滴加 1% 氢氧化钠溶液至溶液变为兰色后，逐滴加入硝酸溶液，按上述 (3) 法调节酸度。
- (5) 用 0.025 mol/L 硝酸汞标准溶液滴定至蓝紫色即为终点。若氯化物浓度小于 2.5 mg/L，则改用 0.0141 mol/L 硝酸汞标准溶液滴定，并使用容量为 1 ml 的微量滴定管进行。若氯化物浓度小于 0.1 mg/L，则取适量水样浓缩至大于 2.5 mg/L 后滴定。用同法滴定一个蒸馏水空白。

## 计 算

$$\text{氯化物 (Cl}^-, \text{ mg/L)} = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 35.45 \times 1000}{V}$$

式中,  $V_1$ —蒸馏水消耗硝酸汞标准溶液体积 (ml);

$V_2$ —水样消耗硝酸汞标准溶液体积 (ml);

$c$ —硝酸汞标准溶液浓度 (mol/L);

$V$ —水样体积 (ml);

35.45—氯离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 摩尔质量 (g/mol)。

## 精密度和准确度

氯化物浓度为 88.29 mg/L 的标准混合样品, 经 5 个实验室分析, 室内相对标准偏差为 0.04%; 室间相对标准偏差为 1.02%; 相对误差为 0.43%; 加标回收率为  $100.6 \pm 0.47\%$ 。

## 注意事项

- (1) 应严格掌握 pH 值, 酸度过大, 硝酸汞络合氯离子的能力下降, 使测定结果偏高; 反之, 在溶液中尚有较多氯离子时即生成有色络合物, 又会使结果偏低。为此, 必须严格并仔细调节 pH3.0~3.5。由于硝酸汞标准溶液 pH 较低, 因此滴定液的加入量最好不超过 5 ml。
- (2) 按氯化物浓度范围选用硝酸汞标准溶液浓度, 以便控制滴定量并扩大测定浓度范围。按下表执行。

标准溶液选择范围值

氯化物浓度（mg/L）	硝酸汞浓度（mol/L）
≥20	0.141
20~5.0	0.025
5.0~2.5	0.0141
<0.1（浓缩至 2.5）	0.0141

（三）电位滴定法

概 述

1. 方法原理

电位滴定法测定氯化物，是以氯电极为指示电极，以玻璃电极或双液接参比电极为参比，用硝酸银标准溶液滴定，用伏特计测定两电极之间的电位变化。在恒定地加入小量硝酸银的过程中，电位变化最大时仪器的读数即为滴定终点。

2. 干扰及消除

溴化物、碘化物能与银离子形成溶解度很小的物质，干扰测定；氰化物为电极干扰物质；高铁氰化物会使结果偏高；高铁的含量如果显著地高于氯化物也引起干扰；六价铬应预先使还原为三价，或者预先去除。重金属、钙、镁、铝、二价铁、铬、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等均不干扰测定。硫化物、硫代硫酸盐和亚硫酸盐等的干扰可用过氧化氢处理予以消除。 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 的干扰，可用加入定量特制的Ag粉末，或者从测得得总卤量中扣除 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 的含量的方法消除。

3. 方法的适用范围

本方法可用于测定地表水、地下水和工业废水中氯化物。水样有

颜色、浑浊均不影响测定。温度影响电极电位和电离平衡，需注意调节仪器的温度补偿装置，使标准溶液与水样的温度一致。

方法的检测下限可达  $10^{-4}$  mol/L  $\text{Cl}^-$ （即 3.45 mg/L  $\text{Cl}^-$ ）。

## 仪 器

- （1）指示电极：银—氯化银电极或者氯离子选择性电极。
- （2）参比电极：玻璃电极或者双液接参比电极。
- （3）电位计。
- （4）电磁搅拌器：覆盖聚乙烯或玻璃的搅拌子。
- （5）棕色滴定管：10 ml，25 ml。

## 试 剂

- （1）氯化钠标准溶液（0.0141 mol/L）：称取 0.8240g 基准氯化钠（经 140℃干燥过），溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 500μg 氯离子。
- （2）硝酸银标准溶液（0.0141 mol/L）：称取 2.395g 硝酸银，溶于水中，加 2 ml 浓硝酸，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮存在棕色瓶中，避光保存。用氯化钠标准溶液进行标定。
- （3）浓硝酸： $\rho = 1.42$  g/ml。
- （4）1+1 硫酸。
- （5）30%过氧化氢。
- （6）1 mol/L 氢氧化钠溶液。

## 步 骤

仪器和电极的准备按使用说明书进行。

### 1. 硝酸银标准溶液的标定

吸取 10.00 ml 氯化钠标准溶液，置于 250 ml 烧杯中，加 2 ml 硝酸，稀释至 100 ml。放入搅拌子，将烧杯放在电磁搅拌器上，使电极浸入溶液中，开动搅拌器，在中速搅拌下（不溅失，无气泡产生），每次加入一定量硝酸银标准溶液，每加一次，记录一次平衡电位值。开始时，每次加入硝酸银标准溶液的量可以大一些，接近终点时，则每次加入 0.1 或 0.2 ml，并使间隔时间稍大一些，以便电极达到平衡得到准确终点。在逐次加入硝酸银标准溶液的过程中，仪器读数变化最大一点即为终点。可根据绘制的微分滴定曲线的拐点，或者用二次微分的方法（二次微分为零）确定滴定终点，然后计算出硝酸银标准溶液的浓度。

### 2. 水样的测定

（1）水样如果比较清洁，可取适量水样（氯化物含量不超过 10mg）

置于 250 ml 烧杯中，加硝酸使 pH3~5，按标定硝酸银标准溶液的方法进行电位滴定。

（2）污染较小的水样可加硝酸处理。如果水样中含有机物、氰化物、

亚硫酸盐或者其他干扰物，可于 100ml 水样中加 1+1 硫酸，使溶液呈酸性，煮沸 5 分钟除去挥发物。必要时，再加入适量硫酸使溶液保持酸性，然后加入 3 ml 过氧化氢煮沸 15 分钟，并经常添加蒸馏水保持溶液体积在 50 ml 以上。加入氢氧化钠溶液使呈碱

性，再煮沸 5 分钟，冷却后过滤，用水洗沉淀和滤纸，洗涤液和滤液定容后供测定用。亦可在煮沸冷却后定容，静置使沉淀，取上清液进行测定。

取适量经预处理的水样，加硝酸使呈酸性，并过量 0.5 ml（约 10 滴），然后标定硝酸银标准溶液的方法进行电位测定。

（3）与水样滴定的同时，用不含氯化物的蒸馏水，作空白滴定。

### 计 算

$$\text{氯化物 (Cl}^-, \text{ mg/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 35.45 \times 1000}{V}$$

式中，A—滴定样品时消耗硝酸银标准溶液体积（ml）；

B—空白试验消耗硝酸银标准溶液体积（ml）；

M—硝酸银标准溶液浓度（mol/L）；

V—滴定所取水样的体积（ml）；

35.45—氯离子（Cl<sup>-</sup>）摩尔质量（g/mol）。

### 注意事项

（1）由于是沉淀反应，故必须经常检查电极表面是否被沉淀沾污，并及时清洗干净。

（2）氯电极有光敏作用。硝酸银易被还原成黑色银粉，即受强热或阳光照射而逐渐分解所致，故应放在避光处进行测定。



## (四)、离子色谱法

### 概 述

#### 1. 方法原理

本法利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐和碳酸氢盐溶液并流经系列的离子交换树脂，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂（分离柱）的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子，在流经强酸性阳离子树脂（抑制柱）时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐--碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸（清除背景电导）。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子，与标准进行比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

#### 2. 干扰及消除

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。当 $\text{Br}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 离子彼此间浓度相差 10 倍以上时不能定量。采用适当稀释或加入标准的方法等方法可以达到定量的目的。

高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

#### 3. 方法的适用范围

本方法可以连续测定饮用水、地面水、地下水、雨水中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

方法的测定下限一般为 0.1 mg/L。当进样量为 100 $\mu\text{l}$ ，用 10 $\mu\text{S}$

满刻度电导检测器时,  $F^-$  为 0.02mg/L (以下均用 mg/L);  $Cl^-$  0.04;  $NO_2^-$  0.05;  $NO_3^-$  0.10;  $Br^-$  0.15;  $PO_4^{3-}$  0.20;  $SO_4^{2-}$  0.10。

## 仪 器

- (1) 离子色谱仪, (具分离柱、抑制柱)
- (2) 检测器, 记录仪
- (3) 进样器
- (4) 淋洗液及再生液贮罐

## 试 剂

实验用水均为电导率小于  $0.5\mu S/cm$  的二次去离子水。并经  $0.45\mu m$  的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

### 1. 淋洗贮备液

分别称取 25.44g 碳酸钠和 26.04g 碳酸氢钠 (均已在  $105^\circ C$  烘干 2h, 干燥器中放冷), 溶解于水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀。贮于聚乙烯瓶中、在冰箱中保存。碳酸钠浓度为  $0.24mol/L$ ; 碳酸氢钠为  $0.31mol/L$ 。

### 2. 淋洗使用液

取 20.00 ml 淋洗贮备液置于 2000 ml 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀。此溶液碳酸钠浓度为  $0.0024mol/L$ ; 碳酸氢钠为  $0.0031mol/L$ 。

### 3. 氟离子标准贮备液

称 2.2100 g 氟化钠 ( $105^\circ C$  烘 2h) 溶于水, 移入 1000 ml 容量瓶中, 加入 10.00 ml 淋洗贮备液, 用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中, 置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 氟离子。

#### 4. 氯离子标准贮备液

称 1.6484 g 氯化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 氯离子。

#### 5. 溴离子标准贮备液

称 1.2879 g 溴化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 溴离子。

#### 6. 亚硝酸根离子标准贮备液

称 1.4998 g 亚硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 亚硝酸根。

#### 7. 磷酸根标准贮备液

称 1.495 g 磷酸氢二钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 磷酸根。

#### 8. 硝酸根标准贮备液

称 1.3703 g 硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸根。

#### 9. 硫酸根标准贮备液

称 1.8142 g 硫酸钾（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶

中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 硫酸根。

## 10. 混合标准使用液

可根据被测样品的范围浓度配制混合标准使用液。如：取  $\text{F}^-$  3.00ml； $\text{Cl}^-$  4.00ml； $\text{Br}^-$  10.00ml； $\text{NO}_2^-$  10.00ml； $\text{NO}_3^-$  30.00ml； $\text{PO}_4^{3-}$  50.00ml； $\text{SO}_4^{2-}$  50.00ml 于 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 3 mg/L、4 mg/L、10mg/L、10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、50 mg/L。

## 11. 再生液

取硫酸 1.39ml 于 2000ml 容量瓶中（瓶中装有少量水），用水稀释到标线。

## 步 骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

### 1. 样品保存及前处理

样品采集后均经 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，保存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99+1 体积混合，以除去负峰干扰。

### 2. 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00ml 混合标准溶液于 100ml 容量瓶中，再分别加 1.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线，摇匀。用测定样品相同的条件进行测定，绘制校准曲线。

### 3. 样品测定

(1) 色谱条件：淋洗液流速为 2.5ml/min，进样量为 100 $\mu$ l，电导检测器灵敏度，根据仪器情况选择。

(2) 定性分析：根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。

(3) 定量分析：测定未知样的峰高，从校准曲线查得其浓度。

#### 精密度和准确度

统一样品含（单位均为mg/L）： $F^-$ 1.00； $Cl^-$ 2.00； $NO_2^-$ 5； $NO_3^-$ 10； $PO_4^{3-}$ 28； $Br^-$ 5.00； $SO_4^{2-}$ 25。15 个实验室的平均值分别是 $F^-$ 1.08； $Cl^-$ 1.97； $NO_2^-$ 5.08； $Br^-$ 4.68； $NO_3^-$ 10.0； $SO_4^{2-}$ 25.15； $PO_4^{3-}$ 27.73。室内相对标准偏差为： $F^-$  3.3%； $Cl^-$  2.6%； $NO_3^-$  1.8%； $NO_2^-$  2.0%； $Br^-$  2.6%； $PO_4^{3-}$  0.9%； $SO_4^{2-}$  2.2%。室间相对标准偏差为： $F^-$  10.6%； $Cl^-$  3.8%； $NO_2^-$  10.2%； $NO_3^-$  3.6%； $Br^-$  5.3%； $PO_4^{3-}$  8.4%； $SO_4^{2-}$  3.2%。还分析了多种实际水样，其精密度和准确度均为良好。

#### 注意事项

- (1) 用淋洗液配制标准溶液和稀释样品，可除去水的负峰干扰，使定量更加准确。
- (2) 样品经  $\Phi 25\text{ mm}$ 、 $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，用以除去样品中颗粒物，以防沾污柱子。
- (3) 淋洗液经  $\Phi 150\text{ mm}$ 、 $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，滤瓶 5000ml，这样过滤速度快，时间短。
- (4) 整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。
- (5) 其他型号的离子色谱仪可参照本方法自己选择色谱条件。试液

中离子浓度更低或更高，可选择电导检测器的不同灵敏度档。

(6) 作校准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。

(7) 因试剂、器皿或者样品的预处理可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

## 总 锰

锰（Mn）有钢铁样的金属光泽。锰的化合物有多种价态，主要有二价、三价、四价、六价和七价。锰是生物必需的微量元素之一。

地下水中由于缺氧，锰以可溶态的二价锰形式存在，而在地表水中还有可溶性三价锰的络合物和四价锰的悬浮物存在。在环境水样中锰的含量在数微克/升至数百微克/升，很少有超过 1mg/L 的。锰盐毒性不大，但水中锰可使衣物、纺织品和纸留下难看的斑痕，因此一般工业用水锰含量不允许超过 0.1 mg/L。锰的主要污染源是黑色金属矿山、冶金、化工排放的废水。

### 1. 分析方法的选择

- （1）原子吸收法灵敏度高，可直接用于水中锰的测定。
- （2）测量高锰酸盐的紫红色的光度法选择性较好，经常被采用。
- （3）甲醛肟光度法为 ISO 的标准方法，灵敏度比高锰酸盐法高。

### 2. 样品的保存

水样中的二价锰在中性或碱性条件下，能被空气氧化为更高的价态而产生沉淀，并被容器器壁吸附。因此，测定总锰的水样，应在采样时加硝酸酸化至  $\text{pH}<2$ ；测定可过滤性锰的水样，应在采样现场用 0.45  $\mu\text{m}$  有机微孔滤膜过滤，再用硝酸酸化至  $\text{pH}<2$  保存。

## (一) 火焰原子吸收分光光度法

**GB11911--89**

### 概 述

#### 1. 方法原理

在空气—乙炔火焰中, 锰的化合物易于原子化, 可于波长 279.5nm 处, 测量锰基态原子对锰空心阴极灯特征辐射的吸收进行定量。

#### 2. 干扰及消除

影响锰原子吸收法准确度的主要干扰是化学干扰。当硅的浓度大于 50 mg/L 时, 对锰的测定也出现负干扰; 这些干扰的程度随着硅浓度的增加而增加。如试样中存在 200 mg/L 氯化钙时, 上述干扰可以消除。一般来说, 锰的火焰原子吸收法的基体干扰不太严重, 由分子吸收或光散射造成的背景吸收也可忽略。但对于盐量高的工业废水, 则应注意基体干扰和背景校正。此外, 锰的光谱线较复杂, 例如, 在锰线 279.5 nm 附近还有 279.8 nm 和 280.1 线, 为克服光谱干扰, 应选则最小的狭缝或光谱带。

#### 3. 方法的适用范围

本法锰检出浓度是 0.01 mg/L, 测定上限为 3.0 mg/L。本法适用于地表水、地下水及化工、冶金、轻工、机械等工业废水中锰的测定。

### 仪 器

- (1) 原子吸收分光光度计及稳压电源。
- (2) 锰空心阴极灯。
- (3) 乙炔钢瓶或乙炔发生器。



- (4) 空气压缩机, 应备有除水、除尘装置。
- (5) 仪器工作条件: 不同型号仪器的最佳测试条件不同, 可由各实验室自己选择, 按下表参考。

原子吸收测定锰的条件

光源	Mn
	空心阴极灯
灯电流 (mA)	7.5
测定波长 (nm)	279.5
光谱通带 (nm)	0.2
观测高度 (nm)	7.5
火焰种类	空气—乙炔 氧化型

## 试 剂

- (1) 铁标准贮备液: 准确称取光谱纯金属铁 1.000g, 溶于 60ml 1+1 的硝酸中, 加少量硝酸氧化后, 用去离子水准确稀释至 1000 ml, 此溶液含铁为 1.00 mg/ml。
- (2) 锰标准贮备液: 准确称取 1.000g 光谱纯金属锰 (称量前用稀硫酸洗去表面氧化物, 再用离子水洗去酸, 烘干。在干燥器中冷却后尽快称取), 溶解于 10 ml 1+1 硝酸。当锰完全溶解后, 用 1%硝酸稀释至 1000 ml, 此溶液每毫升含锰 1.00 mg。
- (3) 铁锰混合标准使用液: 分别准确移取铁和锰贮备液 50.00 ml 和 25.00 ml, 置 1000 ml 容量瓶中, 用 1%盐酸稀释至标线, 摇匀。此液每毫升含铁 50.0 $\mu$ g, 锰 25.0 $\mu$ g。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

对于没有杂质堵塞仪器进样管的清澈水样, 可直接喷入进行测定。如果总量或含有机质较高的水样时, 必须进行消解处理。处理时先将

水样摇匀，分别适量水样置于烧杯中。每 100 ml 水样加 5 ml 硝酸，置于电热板上在近沸状态下将样品蒸干至近干。冷却后，重复上述操作一次。以 1+1 盐酸 3 ml 溶解残渣，用 1%盐酸淋洗杯壁，用快速定量滤纸滤入 50 ml 容量瓶中，以 1%盐酸稀释至标线。

每分析一批样品，平行测定两个空白样。

## 2. 校准曲线绘制

分别取铁锰混合标准液 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 于 50 ml 容量瓶中，用 1%盐酸稀释至刻度，摇匀。用 1%盐酸调零点后，在选定的条件下测定其相应的吸光度，经空白校正后绘制浓度—吸光度校准曲线。

## 3. 试样的测定

在测定标准系列溶液的同时，测定试样及空白样的吸光度。由试样吸光度减去空白样吸光度，从校准曲线上求得试样中锰的含量。

计算

$$\text{锰 (Mn, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中，m—由校准曲线查得锰量（ $\mu\text{g}$ ）；

V—水样体积（ml）。

## 精密度和准确度

用 1%盐酸配制含锰 1.04 mg/L 的统一样品，经 13 个试验室分析，得锰室内相对标准偏差为 0.85%；室间相对标准偏差为 1.88%；相对误差为-2.5%；加标回收率为  $99.9 \pm 3.9\%$ 。

全国 12 个省 13 个市得实验室对本地区 42 种不同类型的实际水样

进行 6 次平行测定和加标回收率实验，获得的精密度和准确度均良好。以下表列出了部分结果。

部分水样锰的分析结果 (mg/L)

实验室号	样品名称	6次测定均值	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
2	机械厂废水	0.838	1.8	98.2
5	化工厂废水	2.37	0.2	98.0
6	河水	0.17	0.0	104.0
11	地下水	0.39	1.32	101.0
12	湖水	0.109	1.6	101.0
13	冶炼废水	11.16	0.93	100.8

#### 注意事项

- (1) 各种型号的仪器，测定条件不尽相同，因此，应根据仪器使用说明书选择合适条件。
- (2) 当样品的无机盐含量高时，采用氘灯、塞曼效应扣除背景，无此条件时，也可采用邻近吸收线法扣除背景吸收。在测定浓度允许条件下，也可采用稀释方法以减少背景吸收。
- (3) 硫酸浓度较高时易产生分子吸收，以采用盐酸或硝酸介质为好。

## （二）高碘酸钾分光光度法

GB11906--89

### 概 述

#### 1. 方法原理

用高碘酸钾氧化低价锰为紫红色的高锰酸盐，于波长 525nm 处进行光度测定。在酸性介质中，用高碘酸钾氧化需长时间加热煮沸才能完成；而本方法在中性（pH7.0—8.6）溶液中，有焦磷酸钾-乙酸钠存在时，高碘酸钾可于室温下瞬间将低价锰氧化为高锰酸盐，且色泽稳定 16 小时以上。

#### 2. 干扰及消除

水样中常见的金属离子和阴离子均不干扰锰的测定。含有强还原剂或氧化剂的污水，或含有悬浮物的废水，应预先加入硝酸和硫酸（或高氯酸）加热消解后测定。

#### 3. 方法适用范围

本方法测锰的最低检出浓度为 0.05 mg/L（吸光度 A 为 0.010 时，所对应的锰浓度）。使用 50mm 光程比色皿时，50 ml 水中锰量低于 125  $\mu$ g 时，符合比耳定律。本方法适用于环境水样和废水样中锰的监测。

### 仪 器

分光光度计，50 mm 光程的比色皿。

## 试 剂

- (1) 焦磷酸钾-乙酸钠缓冲溶液：称取焦磷酸钾 230g 和结晶乙酸钠 136 g 溶于热水中，冷却后定容到 1000ml。此溶液浓度焦磷酸钾为 0.9mol/L，乙酸钠为 1.0mol/L。
- (2) 2% (m/V) 高碘酸钾溶液：用 1+9 硝酸配制。
- (3) 锰标准溶液：称取 0.5000 g(准确到 0.0001 g)纯度不低于 99.9% 的电解锰，溶于 1+1 硝酸 10 ml 中，加热溶解后移入 500 ml 容量瓶中，冷却后用水稀释至标线，摇匀。此贮备液每毫升含锰 1.00 mg，再定量移取部分溶液到另一只容量瓶中，用水稀释成每毫升含锰 50.0  $\mu$ g 的使用溶液。

## 步 骤

### 1. 校准曲线绘制

分别吸取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 ml 锰标准使用液置于 6 只 50 ml 比色管中，用水稀释至 25 ml，加入 10 ml 焦磷酸钾-乙酸钠缓冲溶液，摇匀后再加入 2% (m/V) 高碘酸钾溶液 3 ml，用水稀释至刻度，摇匀。放置 10 分钟后，用 50 mm 光程的比色皿在 525 nm 处进行光度测定，以水作参比。由所测得吸光度经空白校正后对锰的量绘制校准曲线（或进行相应的回归计算）。

### 2. 样品的测定

悬浮物较多或色度较深的废水样，取 25.00 ml 混匀样两份置 100 ml 烧杯中，加入 5 ml 硝酸 1+1 硫酸（或高氯酸）2 ml，加热消解直至冒白烟（若试液较深，还可补加硝酸继续消解），蒸发至近干（勿

干涸)，取下。稍冷，加少量水，微热溶解，定量移入 50 ml 比色管中，用 1+9 氨水调至 PH 近中性，其中一份按校准曲线绘制的相同步骤显色，另一份用水代替高碘酸钾溶液同样操作作为参比溶液，在 525 nm 处测量吸光度。

对于清洁的环境水样可省去消化操作，直接取 25 ml 水样置 50 ml 比色管中，按所述步骤直接显色和测量。

计算

$$\text{锰 (Mn, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中，m—由校准曲线查得或用回归方程算出的锰量（μg）；

V—水样体积（ml）。

### 精密度和准确度

8 个实验室分析了三种不同浓度的地表水或工业废水，结果如下。

此外，七个省（市、区）分析了本地区的地下水、地表水、工业废水共 16 个样，回收率在 91.7~105%之间。

#### 八个实验室分析三个统一样品的结果

样品名称	测定均值 (mg/L)	室内相对标准 偏差 (%)	室间相对标准 偏差 (%)	平均加标回收 率 (%)
地表水	0.226	3.94	14.2	99.2
铁厂总排污水	0.792	1.54	5.93	100.7
转炉废水	34.9	0.94	2.55	101.2

### 注意事项

- （1）酸度是发色完全与否的关键条件，pH 应控制在 7~8.6 之间，方法选用的 pH 值为 7.3~7.8 间。若 pH<6.5，则发色速度减慢，影响测定结果。加入的焦磷酸钾-乙酸钠溶液具有一定的缓冲容

量，酸性保存的样品，当硝酸浓度不大于 0.5% (m/V) 时，无需调节酸度，可直接发色。酸度太大的样品分析前应调节 pH 值至弱酸性或近中性。

- (2) 式样加热消解，切不可蒸至干涸，否则，锰氧化物析出后，便难被稀酸溶解，易导致测定结果偏低。

### (三) 甲醛肟光度法

#### 概 述

##### 1. 方法原理

在 pH9.0—10.0 的碱性溶液中，锰 (II) 被溶解氧氧化为锰 (IV)，与甲醛肟生成棕色络合物。该络合物的最大吸收波长 450nm，其摩尔吸光系数为  $1.0 \times 10^4$ 。锰浓度在 4.0mg/L 以内，浓度和吸光度之间呈线性关系。

##### 2. 干扰及消除

铁、铜、钴、镍、钒、铈均与甲醛肟形成络合物，干扰锰的测定，加入盐酸羟胺和 EDTA 可减少其干扰。在本工作条件下，测定 20μg 锰时，铁 200μg；铜、钴、镍、铀、钍、钨、钼、钨各 50μg；钙 20mg；镁 10mg；铝 1mg；氯根、硝酸根、硫酸根、磷酸根、碳酸根各 50mg；氟 2mg 均不干扰测定。10μg 钒产生 7.5% 正干扰；20μg 铈产生 4.0% 负干扰。

### 3. 方法的适用范围

本法适用于饮用水及未受严重污染的地面水总锰的测定。不适宜高度污染的工业废水的测定。

方法的最低检出浓度为 0.01mg/L。测定浓度范围为 0.05—4.0 mg/L。校准曲线范围为 2—40μg/50ml。

#### 仪 器

- (1) 分光光度计。
- (2) pH 计

#### 试 剂

- (1) 16% (m/V) 氢氧化钠溶液。
- (2) 1mol/L Na<sub>2</sub>-EDTA 溶液：称取 37.2g 二水合 EDTA - 二钠盐置烧杯中，加入试剂 (1) 约 50ml，边加边搅拌，至完全溶解，以水稀释至 100ml，贮聚乙烯瓶中。
- (3) 甲醛肟溶液：称取 10g 盐酸羟胺溶解在约 50ml 水中，加 35% (m/V) 甲醛溶液 (ρ<sub>20</sub>=1.08g/ml) 5ml，用水稀释至 100ml。将此溶液贮存于冰箱中，贮存期至少为 1 个月。
- (4) 4.7mol/L 氨溶液：取 70 ml 氨水 (ρ<sub>20</sub>=0.91g/ml)，用水稀释至 200ml。
- (5) 6mol/L 盐酸羟胺溶液：将 41.7g 盐酸羟胺溶于水并稀释至 100 ml。
- (6) 过硫酸钾。
- (7) 氨-盐酸羟胺混合溶液：将试剂 (4)、(5) 等体积混合。



- (8) 硝酸 ( $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$ )。
- (9) 1+1 盐酸溶液。
- (10) 0.4% (m/V) 硝酸溶液。
- (11) 锰标准贮备液：称取 0.1702g 一级硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水中，加入 5ml 硫酸，转移此溶液于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。溶液每毫升含锰  $100\mu\text{g}$ 。
- (12) 锰标准溶液：移取锰标准贮备液 10.00ml 置 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含锰  $10.0\mu\text{g}$ 。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

- (1) 经酸化至 pH 约为 1 的清洁水，一般可直接用于测定。
- (2) 含有悬浮二氧化锰和有机锰的水样，需进行预处理。取一定量水样置锥形瓶中，每 100ml 水样加硝酸 1ml，过硫酸钾 0.05g 及数粒玻璃珠，加热煮沸约 30min，稍冷后，以快速定性滤纸过滤，用 0.4% (m/V) 硝酸洗涤数次，然后用 0.4% (m/V) 硝酸稀释到一定体积。

### 2. 样品测定

- (1) 显色：视锰含量分取一定体积水样置 100ml 烧杯中，用 16% (m/L) 氢氧化钠溶液在 pH 计上调节水样 pH 至 7 左右。然后转移至 50ml 容量瓶中。水稀释至约 40ml，加入 1mol/L  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  溶液 0.5ml，甲醛肟溶液 0.5 ml，16% (m/L) 氢氧化钠溶液 1.8ml。摇匀，放置 5——10min，加入氨 - 盐酸羟胺混合溶液 3ml。加

水至刻度，摇匀，放置 20min。

- (2) 测量：将显色液倒入 50mm 比色皿中，在分光光度计上，于 450nm 波长处，以水作参比测量吸光度，并作空白校正。

### 3. 校准曲线

于一系列 50ml 容量瓶中，分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml 锰标准溶液，用水稀释至约 40ml。以下按样品测定步骤进行显色和测量。

以锰含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

计算

$$\text{锰 (Mn, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中，m——由校准曲线查得锰量 (μg)；

V——水样体积 (ml)

### 精密度和准确度

试样含锰为 0.085mg/L 时，六次测定得相对标准偏差为 6.8%。含锰为 0.204 mg/L 时为 4.9%；方法加标回收率为 95—105%。

### 注意事项

- (1) 所有玻璃器皿使用前匀需用 1+10 盐酸浸泡，再用水冲洗干净。
- (2) 显色完毕后，摇动时有大量气体产生，要慢慢将容量瓶盖打开，防止溶液溅出。

## 溶 解 氧

溶解在水中的分子态氧称为溶解氧。天然水的溶解氧含量取决于水体与大气中氧的平衡。溶解氧的饱和含量和空气中氧的分压、大气压力、水温有密切关系。清洁地面水溶解氧一般接近饱和。由于藻类的生长，溶解氧可能过饱和。水体受有机、无机还原性物质污染，使溶解氧降低。当大气中的氧来不及补充时，水中溶解氧逐渐降低，以至趋近于零，此时厌氧菌繁殖，水质恶化。废水中溶解氧的含量取决于废水排出前的工艺过程，一般含量较低，差异很大。

### 1. 方法的选择

测定水中溶解氧通常采用碘量法及其修正法和膜电极法。清洁水可直接采用碘量法测定。水样有色或含有氧化性及还原性物质、藻类、悬浮物等干扰测定。氧化性物质可使碘化物游离出碘，产生正干扰；某些还原性物质可把碘还原成碘化物，产生负干扰；有机物（如腐植酸、丹宁酸、木质素等）可能被部分氧化，产生正干扰。所以大部分受污染的地表水和工业废水，必须采用修正的碘量法和膜电极法测定。

水样中亚硝酸盐氮含量高于  $0.05\text{mg/L}$ ，二价铁低于  $1\text{ mg/L}$  时，采用叠氮化钠修正法。此法适用于多数污水及生化处理出水；水样中二价铁高于  $1\text{ mg/L}$ ，采用高锰酸钾修正法；水样有色或有悬浮物，采用明矾絮凝修正法；含有活性污泥悬浮物的水样，采用硫酸铜—氨基磺酸絮凝修正法。

膜电极法是根据分子氧透过薄膜的扩散速率来测定水中溶解氧。方法简便、快速，干扰少，可用于现场测定。

## 2. 水样的采用与保存

用碘量法测定水中溶解氧，水样常采集到溶解氧瓶中。采集水样时，要注意不使水样曝气或有气泡存在采样瓶中。可用水样冲洗溶解氧瓶后，沿瓶壁直接倾注水样或用缸吸法将细管插入溶解氧瓶底部，注入水样至溢流出瓶容积的  $1/3 \sim 1/2$  左右。

水样采集后，为防止溶解氧的变化，应立即加固定剂于样品中，并存于冷暗处，同时记录水温和大气压力。

## 一、碘量法

**GB7489--89**

### 概 述

水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，水中溶解氧将低价锰氧化成高价锰，生成四价锰的氢氧化物棕色沉淀。加酸后，氢氧化物沉淀溶解并与碘离子反应而释出游离碘。以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠滴定释出碘，可计算溶解氧的含量。

### 仪 器

250—300ml 溶解氧瓶。

### 试 剂

- (1) 硫酸锰溶液：称取 480g 硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或 364g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水，用水稀释至 1000ml。此溶加至酸化过的碘化钾溶液中，遇淀粉不得产生蓝色。

- (2) 碱性碘化钾溶液：称取 500 g 氢氧化钠溶解于 300—400ml 水中，另称取 150 g 碘化钾（或 135gNaI）溶于 200ml 水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两溶液合并，混匀，用水稀释至 1000ml。如有沉淀，则放置过夜后，倾出上清液，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。此溶液酸化后，遇淀粉应不呈蓝色。
- (3) 1+5 硫酸溶液。
- (4) 1 % (m / V) 淀粉溶液：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的水冲稀至 100ml。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐。
- (5) 0.02500mol (1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 重铬酸钾标准溶液：称取于 105 — 110℃烘干 2h并冷却的重铬酸钾 1.2258g，溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- (6) 硫代硫酸钠溶液：称取 6.2g硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 5H<sub>2</sub>O) 溶于煮沸放冷的水中，加 0.2g碳酸钠，用水稀释至 1000ml。贮于棕色瓶中，使用前用 0.02501mol/L重铬酸钾标准溶液标定，标定方法如下：

于 250ml 碘量瓶中，加入 100ml 水和 1g 碘化钾，加入 10.00ml 0.02500mol / L 重铬酸钾标准溶液、5ml 1+5 硫酸溶液密塞，摇匀。于暗处静置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录用量。

$$M = \frac{10.00 \times 0.02500}{V}$$

式中，M——硫代硫酸钠溶液的浓度 (mol / L) ；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积(ml)。

(7) 硫酸,  $\rho = 1.84$ 。

## 步 骤

### 1. 溶解氧的固定

用吸管插入溶解氧瓶的液面下, 加入 1 ml 硫酸锰溶液、2ml 碱性碘化钾溶液, 盖好瓶塞, 颠倒混合数次, 静置。待棕色沉淀物降至瓶内一半时, 再颠倒混合一次, 待沉淀物下降到瓶底。一般在取样现场固定。

### 2. 析出碘

轻轻打开瓶塞, 立即用吸管插入液面下加入 2.0ml 硫酸。小心盖好瓶塞, 颠倒混合摇匀, 至沉淀物全部溶解为止, 放置暗处 5min。

### 3. 滴定

吸取 100.0ml 上述溶液于 250ml 锥形瓶中, 用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色, 加入 1ml 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好褪去为止, 记录硫代硫酸钠溶液用量。

计算

$$\text{溶解氧 (O}_2\text{, mg / L)} = \frac{M \cdot V \times 8 \times 1000}{100}$$

式中, M——硫代硫酸钠溶液浓度 (mol / L) ;

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积 (ml) 。

## 精密度和准确度

经不同海拔高度的 4 个实验室分析于 20℃ 含饱和溶解氧 6.85—9.09mg / L 的蒸馏水, 单个实验室的相对标准偏差不超过 0.3%; 分析含 4.73—11.4mg / L 溶解氧的地面水, 单个实验室的相对标准偏差不超过 0.5%。

### 注意事项

- (1) 如果水样中含有氧化性物质（如游离氯大于  $0.1 \text{ mg/L}$  时，应预先于水样中加硫代硫酸钠去除。即用两个溶解氧瓶各取一瓶水样，在其中一瓶加入  $5\text{ml } 1+5$  硫酸和  $1\text{g}$  碘化钾，摇匀，此时游离出碘。以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠溶液滴定至蓝色刚褪，记下用量（相当于去除游离氯的量）。于另一瓶水样中，加入同样量的硫代硫酸钠溶液，摇匀后，按操作步骤测定。
- (2) 如果水样呈强酸性或强碱性，可用氢氧化钠或硫酸溶液调至中性后测定。

## 二、电化学探头法

**GB11913--89**

### 概 述

#### 1. 方法原理

氧敏感薄膜由两个与支持电解质相接触的金属电极及选择性薄膜组成。薄膜只能透过氧和其他气体，水和可溶解物质不能透过。透过膜的氧气在电极上还原，产生微弱的扩散电流，在一定温度下其大小与水样溶解氧含量成正比。

#### 2. 方法的适用范围

电极法的测定下限取决于所用的仪器，一般适用于溶解氧大于  $0.1\text{mg/L}$  的水样。水样有色、含有可和碘反应的有机物时，不宜用碘量法及其修正法测定，可用电极法。但水样中含有氯、二氧化硫、

碘、溴的气体或蒸气，可能干扰测定，需要经常更换薄膜或校准电极。

## 仪 器

- (1) 溶解氧测定仪：仪器分为原电池式和极谱式（外加电压）两种。
- (2) 温度计：精确至  $0.5^{\circ}\text{C}$ 。

## 试 剂

- (1) 亚硫酸钠
- (2) 二价钴盐 ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

## 步 骤

使用仪器时，按说明书操作。

### 1. 测试前的准备

- (1) 按仪器说明书装配探头，并加入所需的电解质。使用过的探头，要检查探头膜内是否有气泡或铁锈状物质。必要时，需取下薄膜重新装配。
- (2) 零点校正：将探头浸入每升含 1g 亚硫酸钠和 1mg 钴盐的水中，进行校零。
- (3) 校准：按仪器说明书要求校准，或取 500ml 蒸馏水，其中一部分虹吸入溶解氧瓶中，用碘量法测其溶解氧含量。将探头放入该蒸馏水中（防止曝气充氧），调节仪器到碘量法测定数值上。当仪器无法校准时，应更换电解质和敏感膜。

### 2. 水样的测定

按仪器说明书进行，并注意温度补偿。



### 精密度与准确度

经 6 个实验室分析人员在同一实验室用不同型号的溶解氧测定仪，测定溶解氧含量为 4.8-8.3mg/L 的 5 种地面水，每个样品测定值相对标准偏差不超过 4.7%；绝对误差（相对于碘量法）小于 0.55 mg/L。

### 注意事项

- (1) 原电池式仪器接触氧气可自发进行反应，因此在不测定时，电极探头要保存在无氧水中并使其短路，以免消耗电极材料，影响测定。对于极谱式仪器的探头，不使用时，应放潮湿环境中，以防电解质溶液蒸发。
- (2) 不能用手接触探头薄膜表面。
- (3) 更换电解质和膜后，或膜干燥时，要使膜湿润，待读数稳定后再进行校准。
- (4) 如水样中含有藻类、硫化物、碳酸盐等物质，长期与膜接触可能使膜堵塞或损坏。

不同温度下水中的饱和溶解氧，如下表所示。

如果大气压力改变，可按下式计算溶解氧：

$$S' = S \frac{P}{101.3}$$

式中，S'—大气压为 PkPa 下的溶解氧含量(mg/L)；

S—大气压为 101.3 kPa 下的溶解氧含量(mg/L)；

P—大气压（kPa）。

$$\text{溶解氧饱和百分率 (\%)} = \frac{\text{水样中溶解氧含量 (mg/L)}}{\text{采样时的水温下氧在水中溶解度 (mg/L)}} \times 100\%$$

不同温度下水中饱和溶解氧 ( 101.3 kPa 压力下 )

温度 (℃)	溶解氧 (mg/L)	温度 (℃)	溶解氧 (mg/L)	温度 (℃)	溶解氧 (mg/L)
0	14.60	17	9.65	34	7.05
1	14.19	18	9.45	35	6.93
2	13.81	19	9.26	36	6.82
3	13.44	20	9.07	37	6.71
4	13.09	21	8.90	38	6.61
5	12.75	22	8.72	39	6.51
6	12.43	23	8.56	40	6.41
7	12.12	24	8.40	41	6.31
8	11.83	25	8.24	42	6.22
9	11.55	26	8.09	43	6.13
10	11.27	27	7.95	44	6.04
11	11.01	28	7.81	45	5.95
12	10.76	29	7.67	46	5.86
13	10.52	30	7.54	47	5.78
14	10.29	31	7.41	48	5.70
15	10.07	32	7.28	49	5.62
16	9.85	33	7.16	50	5.54

### 三、叠氮化钠修正法

#### 概 述

水样中含有亚硝酸盐会干扰碘量法测溶解氧，可加入叠氮化钠，使水中亚硝酸盐分解而消除其干扰。在不含其他氧化、还原性物质，水样中含 $\text{Fe}^{3+}$ 达 100-200mg/L 时，可加入 1 ml 40% 氟化钾溶液消除 $\text{Fe}^{3+}$ 的干扰，也可用磷酸代替硫酸酸化后滴定。

#### 仪 器

250——300ml 溶解氧瓶。

#### 试 剂

- (1) 碱性碘化钾—叠氮化钠溶液：溶解 500g 氢氧化钠于 300—400ml 水中；溶解 150g 碘化钾（或 135g NaI）于 200ml 水中；溶解 10g 叠氮化钠于 40ml 水中。将上述三种溶液混合，加水稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。
- (2) 40%（m / V）氟化钾溶液：称取 40g 氟化钾 $[\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中，用水稀释至 100ml，贮于聚乙烯瓶中。
- (3) 硫酸锰溶液：称取 480g 硫酸锰（ $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或 364g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）溶于水，用水稀释至 1000ml。此溶加至酸化过的碘化钾溶液中，遇淀粉不得产生蓝色。
- (4) 碱性碘化钾溶液：称取 500 g 氢氧化钠溶解于 300—400ml 水中，另称取 150 g 碘化钾（或 135g NaI）溶于 200ml 水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两溶液合并，混匀，用水稀释至 1000ml。如有沉淀，则放置过夜后，倾出上清液，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。此溶液酸化后，遇淀粉应不呈蓝色。
- (5) 1+5 硫酸溶液。

- (6) 1 % (m / V) 淀粉溶液：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的水冲稀至 100ml。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐。
- (7) 0.02500mol (1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 重铬酸钾标准溶液：称取于 105 — 110℃ 烘干 2h 并冷却的重铬酸钾 1.2258g，溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- (8) 硫代硫酸钠溶液：称取 6.2g 硫代硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O) 溶于煮沸放冷的水中，加 0.2g 碳酸钠，用水稀释至 1000ml。贮于棕色瓶中，使用前用 0.02501mol/L 重铬酸钾标准溶液标定，标定方法如下：

于 250ml 碘量瓶中，加入 100ml 水和 1g 碘化钾，加入 10.00ml 0.02500mol / L 重铬酸钾标准溶液、5ml 1+5 硫酸溶液密塞，摇匀。于暗处静置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录用量。

$$M = \frac{10.00 \times 0.02500}{V}$$

式中，M——硫代硫酸钠溶液的浓度 (mol / L) ；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积(ml)。

- (9) 硫酸， $\rho = 1.84$ 。

## 步 骤

### 1. 溶解氧的固定

用吸管插入溶解氧瓶的液面下，加入 1 ml 硫酸锰溶液、2ml 碱性碘化钾—叠氮化钠溶液，盖好瓶塞，颠倒混合数次，静置。待棕色沉

淀物降至瓶内一半时，再颠倒混合一次，待沉淀物下降到瓶底。一般在取样现场固定。

## 2. 析出碘

轻轻打开瓶塞，立即用吸管插入液面下加入 2.0ml 硫酸。小心盖好瓶塞，颠倒混合摇匀，至沉淀物全部溶解为止，放置暗处 5min。

## 3. 滴定

吸取 100.0ml 上述溶液于 250ml 锥形瓶中，用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录硫代硫酸钠溶液用量。

如水样中含有  $\text{Fe}^{3+}$  干扰测定，则在水样采集后，用吸管插入液面下加入 1 ml 40% 氟化钾溶液，1 ml 硫酸锰溶液和 2 ml 碱性碘化钾—叠氮化钠溶液，盖好瓶盖，混匀。

计算

$$\text{溶解氧 (O}_2\text{, mg / L)} = \frac{M \cdot V \times 8 \times 1000}{100}$$

式中，M——硫代硫酸钠溶液浓度 (mol / L)；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积 (ml)。

### 精密度和准确度

经不同海拔高度 4 个实验室分析于 20℃ 含饱和溶解氧 6.85—9.09mg / L 的蒸馏水，单个实验室相对标准偏差不超过 0.4%；分析含 4.73—11.4mg / L 溶解氧的地面水，单个实验室的相对标准偏差不超过 1%。

## 注意事项

叠氮化钠是一种剧毒、易爆试剂，不能将碱性碘化钾--叠氮化钠溶液直接酸化，否则可能产生有毒的叠氮酸雾。

## 四、高锰酸钾修正法

### 概 述

高锰酸钾修正法是用高锰酸钾氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 以消除其干扰的碘量法，过量的高锰酸钾用草酸盐去除。水样中含 $\text{Fe}^{3+}$ 干扰测定，可加入氟化钾消除。亚硫酸盐、硫代硫酸盐、多硫酸盐、有机物等仍干扰测定。

### 仪 器

250——300ml 溶解氧瓶。

### 试 剂

- (1) 0.63% (m/V) 高锰酸钾溶液：称取 6.3 高锰酸钾溶于水并稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中。1ml此溶液能氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 。
- (2) 2% (m/V) 草酸钾溶液：称取 2g 草酸钾 ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $1.46\text{gNa}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 溶于水并稀释至 100ml。1ml此溶液可还原大约 1.1ml 高锰酸钾溶液。
- (3) 碱性碘化钾—叠氮化钠溶液：溶解 500g 氢氧化钠于 300 — 400ml 水中；溶解 150g 碘化钾（或 135gNaI）于 200ml 水中；溶解 10g 叠氮化钠于 40ml 水中。将上述三种溶液混合，加水稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。

- (4) 40% (m / V) 氟化钾溶液：称取 40g 氟化钾[ $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]溶于水，用水稀释至 100ml，贮于聚乙烯瓶中。
- (5) 硫酸锰溶液：称取 480g 硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或 364g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水，用水稀释至 1000ml。此溶加至酸化过的碘化钾溶液中，遇淀粉不得产生蓝色。
- (6) 碱性碘化钾溶液：称取 500 g 氢氧化钠溶解于 300—400ml 水中，另称取 150 g 碘化钾（或 135gNaI）溶于 200ml 水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两溶液合并，混匀，用水稀释至 1000ml。如有沉淀，则放置过夜后，倾出上清液，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。此溶液酸化后，遇淀粉应不呈蓝色。
- (7) 1+5 硫酸溶液。
- (8) 1% (m / V) 淀粉溶液：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的水冲稀至 100ml。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐。
- (9) 0.02500mol ( $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 重铬酸钾标准溶液：称取于 105 — 110℃ 烘干 2h 并冷却的重铬酸钾 1.2258g，溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- (10) 硫代硫酸钠溶液：称取 6.2g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于煮沸放冷的水中，加 0.2g 碳酸钠，用水稀释至 1000ml。贮于棕色瓶中，使用前用 0.02501mol/L 重铬酸钾标准溶液标定，标定方法如下：
- 于 250ml 碘量瓶中，加入 100ml 水和 1g 碘化钾，加入 10.00ml 0.02500mol / L 重铬酸钾标准溶液、5ml 1+5 硫酸溶液密塞，摇匀。于

暗处静置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录用量。

$$M = \frac{10.00 \times 0.02500}{V}$$

式中，M——硫代硫酸钠溶液的浓度（mol / L）；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积(ml)。

(10) 硫酸， $\rho = 1.84$ 。

## 步 骤

水样采集到溶解氧瓶后，用吸管于液面下加入 0.7 硫酸、1 0.63% 高锰酸钾溶液、1 40% 氟化钾溶液，盖好瓶盖，颠倒混匀，放置 10。如紫红色褪尽，需再加入少许高锰酸钾溶液使 5 内紫红色不褪。然后用吸管于液面下加入 0.5 2% 草酸钾溶液，盖好瓶盖，颠倒混合几次，至紫红色于 2-10 内褪尽。如不褪，再加入 0.5 草酸钾溶液，直至紫红色褪尽。

计算

$$\text{溶解氧 (O}_2\text{, mg / L)} = \frac{V_1}{V_1 - R} \cdot \frac{M \cdot V \times 8 \times 1000}{100}$$

式中，M——硫代硫酸钠溶液浓度（mol / L）；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积（ml）。

V<sub>1</sub>——溶解氧瓶容积（ml）。

R——加到溶解氧瓶内各种试剂总量（ml）。

## 精密度和准确度

经不同海拔高度的 4 个实验室分析于 20℃ 含饱和溶解氧 6.85~9.09ml 的蒸馏水，单个实验室的相对标准偏差不超过 0.4%，分析



含 4.73~11.4mg/L 溶解氧的地表水，单个实验室的相对标准偏差不超过 0.92%。

### 注意事项

- (1) 加入草酸盐还原过量的高锰酸钾时，草酸盐容易过量 0.5 ml 以下对测定无影响，如过量多于 0.5 ml，使结果偏低。
- (2) 当水样温度高于 10℃时，应在加入草酸盐溶液前加入 0.1 ml 稀释的硫酸锰溶液（取 1 ml 做固定剂的硫酸锰溶液稀释至 100 ml），以加速草酸盐还原过量的高锰酸钾。

## 五、明矾絮凝修正法

### 概 述

水样有色或含有藻类及悬浮物等，在酸性条件下消耗碘而干扰测定，可用明矾絮凝修正法消除。

### 试 剂

- (1) 10% (m/V) 硫酸铝钾溶液：称取 10g 硫酸铝钾[AlK (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O]溶于水并稀释至 100ml。
- (2) 浓氨水
- (3) 碱性碘化钾—叠氮化钠溶液：溶解 500g 氢氧化钠于 300 — 400ml 水中；溶解 150g 碘化钾（或 135g NaI）于 200ml 水中；溶解 10g 叠氮化钠于 40ml 水中。将上述三种溶液混合，加水稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。

- (4) 40% (m / V) 氟化钾溶液：称取 40g 氟化钾[ $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]溶于水，用水稀释至 100ml，贮于聚乙烯瓶中。
- (5) 硫酸锰溶液：称取 480g 硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或 364g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水，用水稀释至 1000ml。此溶加至酸化过的碘化钾溶液中，遇淀粉不得产生蓝色。
- (6) 碱性碘化钾溶液：称取 500 g 氢氧化钠溶解于 300—400ml 水中，另称取 150 g 碘化钾（或 135gNaI）溶于 200ml 水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两溶液合并，混匀，用水稀释至 1000ml。如有沉淀，则放置过夜后，倾出上清液，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。此溶液酸化后，遇淀粉应不呈蓝色。
- (7) 1+5 硫酸溶液。
- (8) 1% (m / V) 淀粉溶液：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的水冲稀至 100ml。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐。
- (9) 0.02500mol ( $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 重铬酸钾标准溶液：称取于 105 — 110℃ 烘干 2h 并冷却的重铬酸钾 1.2258g，溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- (10) 硫代硫酸钠溶液：称取 6.2g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于煮沸放冷的水中，加 0.2g 碳酸钠，用水稀释至 1000ml。贮于棕色瓶中，使用前用 0.02501mol/L 重铬酸钾标准溶液标定，标定方法如下：
- 于 250ml 碘量瓶中，加入 100ml 水和 1g 碘化钾，加入 10.00ml 0.02500mol / L 重铬酸钾标准溶液、5ml 1+5 硫酸溶液密塞，摇匀。于

暗处静置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录用量。

$$M = \frac{10.00 \times 0.02500}{V}$$

式中，M——硫代硫酸钠溶液的浓度（mol / L）；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积(ml)。

(11) 硫酸， $\rho = 1.84$ 。

## 步 骤

于 1000ml 具塞细口瓶中，用虹吸法注满水样并溢出 1/3 左右。用吸管于液面下加入 10ml 硫酸铝钾溶液，加入 1-2ml 浓氨水，盖好瓶塞，颠倒混匀。放置 10min，待沉淀物下沉后，将其上清液虹吸至溶解氧瓶内（防止水样中有气泡），选择适当的修正法进行测定

## 六、硫酸铜—氨基磺酸絮凝修正法

### 概 述

适用于含有活性污泥等悬浊物的水样溶解氧测定。

### 试 剂

- (1) 硫酸铜—氨基磺酸抑制剂：溶解 32g 氨基磺酸（ $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ ）于 475ml 水中；溶解 50g 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）于 500ml 水中，将两液混合，并加入 25ml 冰乙酸，混匀。
- (2) 碱性碘化钾—叠氮化钠溶液：溶解 500g 氢氧化钠于 300 — 400ml 水中；溶解 150g 碘化钾（或 135g NaI）于 200ml 水中；溶解 10g

- 叠氮化钠于 40ml 水中。将上述三种溶液混合，加水稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。
- (3) 40% (m / V) 氟化钾溶液：称取 40g 氟化钾[ $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]溶于水中，用水稀释至 100ml，贮于聚乙烯瓶中。
- (4) 硫酸锰溶液：称取 480g 硫酸锰 ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或 364g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水，用水稀释至 1000ml。此溶加至酸化过的碘化钾溶液中，遇淀粉不得产生蓝色。
- (5) 碱性碘化钾溶液：称取 500 g 氢氧化钠溶解于 300—400ml 水中，另称取 150 g 碘化钾（或 135g NaI）溶于 200ml 水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两溶液合并，混匀，用水稀释至 1000ml。如有沉淀，则放置过夜后，倾出上清液，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。此溶液酸化后，遇淀粉应不呈蓝色。
- (6) 1+5 硫酸溶液。
- (7) 1% (m / V) 淀粉溶液：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的水冲稀至 100ml。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐。
- (8) 0.02500mol ( $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 重铬酸钾标准溶液：称取于 105 — 110℃ 烘干 2h 并冷却的重铬酸钾 1.2258g，溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- (9) 硫代硫酸钠溶液：称取 6.2g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于煮沸放冷的水中，加 0.2g 碳酸钠，用水稀释至 1000ml。贮于棕色瓶中，使用前用 0.02501mol/L 重铬酸钾标准溶液标定，标定方法如下：

于 250ml 碘量瓶中，加入 100ml 水和 1g 碘化钾，加入 10.00ml 0.02500mol / L 重铬酸钾标准溶液、5ml 1+5 硫酸溶液密塞，摇匀。于暗处静置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 ml 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录用量。

$$M = \frac{10.00 \times 0.02500}{V}$$

式中，M——硫代硫酸钠溶液的浓度（mol / L）；

V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积(ml)。

（10）硫酸， $\rho = 1.84$ 。

## 步 骤

于 1000ml 具塞细口瓶中，用虹吸法注满水样并溢出 1/3 左右。用吸管于液面下加入 10ml 抑制剂，盖好瓶塞，静置，待沉淀物下沉后，将其上清液虹吸至溶解氧瓶内（防止水样中有气泡），选择适当的修正法尽快测定。

# 石 油 类

水中矿物油来自工业废水和生活污水的污染。工业废水中石油类污染物主要来自原油的开采、加工和运输以及各种炼制油的使用等部门。矿物性碳氢化合物，漂浮于水体表面，将影响空气与水体界面氧的交换；分散于水中以及吸附于悬浮微粒上或以乳化状态存在于水中的油，它们被微生物氧化分解，将消耗水中溶解氧，使水质恶化。

矿物油类中所含的芳烃类虽较烷烃类少得多，但其毒性要大得多。

## 1. 方法选择

本节所述的矿物油是指溶解于特定溶剂中而收集到的所有物质，包括被溶剂从酸化的样品中萃取并在试验过程中不挥发的所有物质。因此，随测定它们的方法不同，矿物油中被测定的组分不同。

重量法是常用的分析方法，它不受油品种限制。但操作繁杂，灵敏度低，只适于测定 $10\text{mg/L}$ 以上的含油水样。方法的精密度随操作条件和熟练程度的不同差别很大。

非分散红外法适用于测定 $0.1\text{—}200\text{mg/L}$ 的含油水样，各种油品的比吸光系数较为接近，因而测定结果的可比性较好。但是当测定矿物油时，要注意消除其它非烃类有机物的干扰。

紫外分光光度法操作简单、精密度好、灵敏度高，适用于测定 $0.05\text{—}50\text{mg/L}$ 的含矿物油水样。但标准油品的取得比较困难，数据可比性较差。

荧光法是最为灵敏的测油方法，其测定范围为 $0.002\text{—}20\text{mg/L}$ ，测定对象是矿物油类。当油品组分中芳烃数目不同时，所产生的荧光强度

差别很大。

## 2. 水样的采集和保存

采集的样品必须有代表性。当只测定水中乳化状态和溶解性油时，要避开漂浮在水表面的油膜。一般在水表面以下20—50cm处取水样。若要连同油膜一起采集，要注意水的深度、油膜厚度及覆盖面积。

采集瓶应为广口定容的(如500或1000ml)清洁玻璃瓶，用溶剂清洗干净，勿用肥皂洗。每次采样时，应装水样至标线。测定矿物油要单独采样，不得在实验室中再分样。水样采集量应根据水中油的浓度及所采用的分析方法而定，分别装于2—3个瓶内，以便进行平行样测定。

为保存水样，采集样品前，可向采集瓶内加硫酸(每升水样加 1+1 硫酸5ml)，以抑制微生物活动。若不能当天分析时，可置于低温4℃下保存。

### (一) 重量法

#### 概述

##### 1. 方法原理

以硫酸酸化水样，用石油醚萃取矿物油，蒸除石油醚后，称其重量。

##### 2. 干扰

此法测定的是酸化样品中可被石油醚萃取的、且在试验过程中不挥发的物质总量。溶剂去除时，使得轻质油有明显损失。由于石油醚对油有选择地溶解，因此，石油的较重成份中可能含有不为溶剂萃取的物质。

## 仪 器

- (1) 分析天平。
- (2) 恒温箱。
- (3) 恒温水浴锅。
- (4) 1000ml分液漏斗。
- (5) 干燥器。
- (6) 直径11cm中速定性滤纸。

## 试 剂

- (1) 石油醚：将石油醚(沸程30—60℃)重蒸馏后使用。100ml石油醚的蒸干残渣不应大于0.2mg。
- (2) 无水硫酸钠：在300℃马福炉中烘1h，冷却后装瓶备用。
- (3) 1+1硫酸
- (4) 氯化钠

## 步 骤

- (1) 在采样瓶上作一容量记号后(以便此后测量水样体积)，将所收集的大约1L已经酸化( $\text{pH}<2$ )水样，全部转移到分液漏斗中，加入氯化钠，其量约为水样量的8%。用25ml石油醚洗涤采样瓶并转入分液漏斗中，充分振摇3min，静置分层并将水层放入原采样瓶内，石油醚层转入100ml锥形瓶中。用石油醚重复萃取水样两次，每次用量25ml，合并三次萃取液于锥形瓶中。
- (2) 向石油醚萃取液中加入适量无水硫酸钠(加入至不再结块为止)，加盖后，放置0.5h以上，以便脱水。
- (3) 用预先以石油醚洗涤过的定性滤纸过滤，收集滤液于100ml已烘干至恒重的烧杯中，用少量石油醚洗涤锥形瓶、硫酸钠和滤纸，



洗液并入烧杯中。

(4) 将烧杯置于 $65\pm 5^{\circ}\text{C}$ 水浴上, 蒸出石油醚。近干后再置于 $65\pm 5^{\circ}\text{C}$ 恒温箱内烘干1h, 然后放入干燥器中冷却30min, 称量。

## 计 算

$$\text{油}(\text{mg} / \text{L}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^3}{V}$$

式中,  $m_1$ ——烧杯加油总重量(g);

$m_2$ ——烧杯重量(g);

$V$ ——水样体积(ml)。

## 精密度和准确度

2个实验室分析含22.5mg/L油的统一分发标准溶液, 实验室内相对标准偏差为2.0%, 实验室间相对标准偏差为7.0%; 相对误差为-5.0%。

## 注意事项

- (1) 分液漏斗的活塞不要涂凡士林。
- (2) 测定废水中石油类时, 若含有大量动、植物性油脂, 应取内径20mm, 长300mm, 一端呈漏斗状的硬质玻璃管, 填装100mm厚活性层析氧化铝(在 $150-160^{\circ}\text{C}$ 活化4h, 未完全冷却前装好柱), 然后用10ml石油醚清洗。将石油醚萃取液通过层析柱, 除去动、植物性油脂, 收集馏出液于恒重的烧杯中。
- (3) 采样瓶应为清洁玻璃管, 用洗涤剂清洗干净(不要用肥皂)。应定容采样, 并将水样全部移入分液漏斗测定, 以减少油类附着于容器壁上引起的误差。

## (二) 非分散红外法

### 概 述

#### 1. 方法原理

本法系利用石油类物质的甲基( $-\text{CH}_3$ )、亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )在近红外区( $3.4\mu\text{m}$ )的特征吸收,作为测定水样中油含量的基础。标准油采用受污染地点水中石油醚萃取物。根据我国原油组份特点,也可采用混合石油烃作为标准油,其组成为:十六烷:异辛烷:苯=65:25:10(V/V)。

#### 2. 干扰及消除

本法有一定程度的选择性,可克服重量法中所论及的共萃取的干扰。所有含甲基、亚甲基的有机物质都将引起干扰。当测定石油类时,应将动、植物性油脂以及脂肪酸物质预先分离。石油中较重的成份会有大量不溶于三氯三氟乙烷的物质,致使测定结果偏低。

### 仪 器

- (1) 非分散红外测油仪。
- (2) 10ml(或20ml)注射器。
- (3) 25 $\mu\text{l}$ 微量注射器。
- (4) 10ml容量瓶。
- (5) 聚氟乙烯亲油性滤纸(溶剂与水分离专用滤纸)。

### 试 剂

- (1) 三氯三氟乙烷(或四氯化碳)。
- (2) 正十六烷。
- (3) 异辛烷。
- (4) 苯。
- (5) 化学纯活性炭。

- (6) 标准油：将十六烷、异辛烷和苯，按65 : 25 : 10(V / V)的比例，配制混合石油烃溶液作为标准油。
- (7) 标准油贮备液：①准确称取0.1000g标准油品，溶于100ml三氯三氟乙烷(或四氯化碳，下同)中，配成每毫升含1.00mg的标准油贮备溶液。
- ② 吸取10 $\mu$ l标准油品，注入10ml容量瓶中，用三氯三氟乙烷稀释至标线，即制得1000mg / L的标准油贮备溶液(本法测定中，标准油品的密度按1.0g / ml计)。

根据测定范围的需要，再稀释成所需的浓度值。

## 步 骤

- (1) 按仪器说明书规定调整 and 校准仪器。
- (2) 把已测量体积的水样仔细移入1000ml分液漏斗中，再加1+1硫酸5ml使酸化(若采样时已酸化、则不需加酸)，加入氯化钠，其量约为水样量的2%(m / V)。
- (3) 取20ml三氯三氟乙烷洗涤采样瓶后，移入分液漏斗中，充分振荡3min，静置分层。
- (4) 在玻璃砂芯漏斗中铺约5mm厚度的无水硫酸钠层，萃取液经砂芯漏斗滤入50ml容量瓶内。
- (5) 按步骤(3)、(4)重复萃取一次，然后用10ml三氯三氟乙烷洗涤砂芯漏斗，滤液收集于容量瓶内，加三氯三氟乙烷至标线。
- (6) 用注射器取出10ml三氯三氟乙烷萃取液，注入仪器，自表盘读出油含量值。
- (7) 重复步骤(6)，再次读取油含量值。
- (8) 测定结束后，将检测池清洗干净。

## 计 算

$$\text{油}(\text{mg} / \text{L}) = \frac{m \cdot V_1}{V}$$

式中， $m$ ——多次读取油含量的平均值( $\text{mg} / \text{L}$ )；

$V_1$ ——萃取液定容体积( $\text{ml}$ )；

$V$ ——水样体积( $\text{ml}$ )。

## 精密度和准确度

五个实验室分析含 $6.0\text{mg} / \text{L}$ 油的标准溶液，其相对标准偏差为4.8%；水样加标回收率为81%；相对误差为7.5%。

## 注意事项

- (1) 若水样中含较大量动、植物性油脂及脂肪酸类物质时，在三氯三氟乙烷萃取液中加入3g5A分子筛，静置1.5h(每隔1.5min振摇一次)，用砂芯漏斗过滤。
- (2) 溶剂三氯三氟乙烷(或四氯化碳)，使用量较大，应予以回收。不同批号的质量常存差异，应重蒸馏或贮放在大容器内混匀后再分装使用。

## (三) 紫 外 分 光 光 度 法

### 概 述

#### 1. 方法原理

石油及其产品在紫外光区有特征吸收，带有苯环的芳香族化合物，主要吸收波长为250—260nm；带有共轭双键的化合物主要吸收波长为

215—230nm。一般原油的两个吸收波长为225及254nm。石油产品中，如燃料油、润滑油等的吸收峰与原油相近。因此，波长的选择应视实际情况而定，原油和重质油可选254nm，而轻质油及炼油厂的油品可选225nm。

标准油采用受污染地点水样中的石油醚萃取物。

## 2. 干 扰

水样加入1—5倍含油量的苯酚，对测定结果无干扰。动、植物性油脂的干扰作用比红外线法小。用塑料桶采集或保存水样，会引起测定结果偏低。

## 仪 器

- (1) 分光光度计(具215—256nm波长)，10mm石英比色皿。
- (2) 1000ml分漏斗。
- (3) 50ml容量瓶。
- (4) G<sub>3</sub>型25ml玻璃砂芯漏斗。

## 试 剂

- (1) 标准油：用经脱芳烃并重蒸馏过的30—60℃石油醚，从待测水样中萃取油品，经无水硫酸钠脱水后过滤。将滤液置于65±5℃水浴上蒸出石油醚，然后置于65±5℃恒温箱内赶尽残留的石油醚，即得标准油品。
- (2) 标准油贮备溶液：准确称取标准油品0.100g溶于石油醚中，移入100ml容量瓶内，稀释至标线，贮于冰箱中。此溶液每毫升含1.00mg油。
- (3) 标准油使用溶液：临用前把上述标准油贮备液用石油醚稀释10倍，此液每毫升含0.10mg油。

(4) 无水硫酸钠：在300℃下烘1h，冷却后装瓶备用。

(5) 石油醚（60-90℃馏份）。

脱芳烃石油醚：将60—100目粗孔微球硅胶和70—120目中性层析氧化铝(在150—160℃活化4h)，在未完全冷前装入内径25mm(其它规格也可)高750mm的玻璃柱中。下层硅胶高600mm，上面覆盖50mm厚的氧化铝，将60—90℃石油醚通过此柱以脱除芳烃。收集石油醚于细口瓶中，以水为参比，在225nm处测定处理过的石油醚，其透光率不应小于80%。

(6) 1+1硫酸。

(7) 氯化钠。

## 步 骤

- (1) 向7个50ml容量瓶中，分别加入 0、2.00、4.00、8.00、12.00、20.00和25.00ml标准油使用溶液，用石油醚(60—90℃)稀释至标线。在选定波长处，用10mm石英比色皿以石油醚为参比测定吸光度，经空白校正后，绘制校准曲线。
- (2) 将已测量体积的水样，仔细移入1000ml分液漏斗中，加入1+1硫酸5ml酸化(若采样时已酸化，则不需加酸)。加入氯化钠，其量约为水量的2%(m / V)。用20ml石油醚(60—90℃馏份)清洗采样瓶后，移入分液漏斗中。充分振摇3min，静置使之分层，将水层移入采样瓶内。
- (3) 将石油醚萃取液通过内铺约5mm厚度无水硫酸钠层的砂芯漏斗，滤入50ml容量瓶内。
- (4) 将水层移回分液漏斗内，用20ml石油醚重复萃取一次，同上操作。然后用10ml石油醚洗涤漏斗，其洗涤液均收集于同一容量瓶内，

并用石油醚稀释至标线。

- (5) 在选定的波长处，用10mm石英比色皿，以石油醚为参比，测量其吸光度。
- (6) 取水样相同体积的水，与水样同样操作，进行空白试验，测量吸光度。
- (7) 由水样测得的吸光度，减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查出相应的油含量。

## 计 算

$$\text{油}(\text{mg} / \text{L}) = \frac{m \times 1000}{V}$$

式中，m——从校准曲线查出相应油的量(mg)；

V——水样体积(ml)。

## 精密度与准确度

三个实验室分析含10.0mg / L油的统一分发标准溶液，实验室内相对标准偏差为1.7%；实验室间相对标准偏差为3.0%；相对误差为-0.6%。

## 注意事项

- (1) 不同油品的特征吸收峰不同，如难以确定测定的波长时，可向50ml容量瓶中移入标准油使用溶液20—25ml，用石油醚稀释至标线，在波长为215—300nm间，用10mm石英比色皿测得吸收光谱图(以吸光度为纵坐标，波长为横坐标的吸光度曲线)，得到最大吸收峰的位置。一般在220—225nm。
- (2) 使用的器皿应避免有机物的污染。
- (3) 水样及空白测定所使用的石油醚应为同一批号，否则会由于空白值不同而产生误差。

- (4) 如石油醚纯度较低,或缺乏脱芳烃条件,亦可采用己烷作萃取剂。把己烷进行重蒸馏后使用,或用水洗涤3次,以除去水溶性杂质。以水作参比,于波长225nm处测定,其透光率应大于80%方可使用。

## (四) 荧光光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

工业废水中石油类物质用二氯甲烷萃取后,其萃取液在紫外线照射下产生荧光。当水样中含油量很低时,荧光强度与含油量成正比。因此,可利用测量荧光强度来测定水样中微量油的含量。

#### 2. 干扰及消除

油品成分中因芳烃数目不同,所产生的荧光强度差别很大。

### 仪 器

- (1) 荧光光度计(第一滤光片透过365nm紫外线,第二滤光片为绿色),或荧光分光光度计。
- (2) 比色管或比色皿。
- (3) 250ml分液漏斗。

### 试 剂

- (1) 二氯甲烷。
- (2) 硫酸喹宁。
- (3) 无水硫酸钠。



- (4) 荧光标准溶液：称取0.0500g硫酸喹宁，用0.5mol / L(1 / 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)硫酸溶液溶解后，移入500ml容量瓶中并稀释至标线。此溶液每毫升含0.10mg硫酸喹宁。

取上述溶液1.00ml于250ml容量瓶中，用0.5mol / L硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含0.4μg硫酸喹宁。

- (5) 硫酸(1 / 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=0.5mol / L)：取浓硫酸27.8ml徐徐注入水中，并稀释至1000ml。
- (6) 缓冲溶液(pH=6.2)：称取柠檬酸13.89g，磷酸氢二钠12.08g，用水溶解并稀释至1000ml，摇匀备用。为了防止生长霉菌，可在溶液中加入一些百里酚结晶或几毫克的碘化汞。
- (7) 标准油的制备：于每升待测定的水样加40ml二氯甲烷萃取。分层后放出萃取液。合并各次萃取液于锥形瓶中，待足够量后，加入过量的无水硫酸钠脱水，然后过滤。滤液在60℃水浴上蒸除溶剂，并将余下油品移入称量瓶内，在60℃下烘至恒重。
- (8) 标准油使用溶液：称取上述制得的标准油品0.0500g用二氯甲烷溶解，并稀释至50ml。此溶液每毫升含1.00mg油。临用前，根据需要再用二氯甲烷稀释成所需浓度的标准油溶液。

## 步 骤

### 1. 校准曲线

- (1) 根据荧光仪各档的灵敏度，可配制适当浓度的硫酸喹宁标准溶液。参阅各仪器的说明书，进行校准。
- (2) 取标准油使用溶液0、1.00、2.00、3.00、4.00和5.00ml于已盛有200ml水的250ml分液漏斗中，加入5ml缓冲溶液，再利用滴定管依次加入20.0、19.0、18.0、17.0、16.0和15.0ml二氯甲烷进行萃

取(使二氯甲烷溶液总体积均为20.0ml), 振摇2min。静置分层后, 将萃取液移入比色管中, 以二氯甲烷为参比测定荧光强度(若萃取液产生乳化现象, 可先经无水硫酸钠脱水处理后再测定荧光强度)。经空白校正后, 以荧光强度为纵坐标, 油的毫克数为横坐标, 绘制校准曲线。

## 2. 水样的测定

取适量水样置250ml分液漏斗中, 加水至200ml, 用稀硫酸或氢氧化钠溶液调至中性。再加5ml缓冲溶液, 摇匀。准确加入与绘制校准曲线相同体积的二氯甲烷进行萃取, 以下操作与绘制校准曲线完全相同。由测得荧光强度经空白校正后, 从校准曲线上查出相应的油量。

### 计 算

$$\text{石油}(\text{mg} / \text{L}) = \frac{m \times 1000}{V}$$

式中,  $m$ ——从校准曲线上查出的石油含量(mg);

$V$ ——水样体积(ml)。

### 注意事项

- (1) 所用比色管要求能透过紫外线。
- (2) 测水样时, 加入二氯甲烷量应与绘制校准曲线完全一致。油含量低时, 可适当减少二氯甲烷量, 但不能太少(因为每100ml水能溶解2ml二氯甲烷)。
- (3) 萃取液若产生乳化现象, 可减少取样量或将萃取液通过填装无水硫酸钠的漏斗后再测定。
- (4) 分液漏斗和滴定管活塞不能涂抹凡士林或润滑脂。

检测项目	方法	仪器/装置	适用范围	方法出处
PH	玻璃电极法	各种型号的 PH 计, 玻璃电极, 甘汞电极或银-氯化银电极	地表水、工业废水 1<PH<10	GB6920-86 采用
	比色法（易产生干扰）			
总铬 （以 Cr 计）	二苯碳酰二肼分光光度法	分光光度计	地表水、工业废水 0.004~1.0mg/L	GB7467-87 采用
总汞	冷原子吸收分光光度法	测汞仪、台式自动平衡记录仪、汞还原器、汞吸收塔	地表水、工业废水、生活污水 检出限 0.1 μg/L	GB7468-87
	双硫脲分光光度法	水浴锅、分光光度计	地表水、工业废水、受污染的生活污水 检测范围 2~40 μg/L	GB7469-87 采用
总铅、镉、 锌	双硫脲分光光度法	分光光度计、PH 计、分液漏斗	地表水、工业废水	GB7470-87 GB7471-87 GB7472-78
铜	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	分光光度计、分液漏斗	地表水、工业废水 0.10~2.0mg/L	GB7474-87
	2, 9-二甲基-1, 10-菲罗啉分光光度法	分光光度计	地表水、工业废水、生活污水 0.06-3 mg/L	GB7473-87
铜、锌、铅、 镉	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计及辅助设备, 乙炔-空气燃烧器、空心阴极灯	地下水、地表水	GB7475-87 采用
非离子胺 （氨氮）	纳氏试剂比色法	分光光度计	地表水、废水 检出限 0.05mg/L	GB7479-87 采用
	蒸馏和滴定法	蒸馏器	饮用水、废水 检出限 0.2mg/L	GB7478-87
	水杨酸分光光度法	分光光度计、滴瓶	饮用水、原水 检出限 0.01mg/L	GB7481-87
硝酸盐氮	酚二磺酸分光光度法	瓷蒸发皿、具塞比色管、分光光度计	饮用水、地下水、清洁地表水 检出限 0.02mg/L	GB7480-87 上限 2mg/L
	紫外分光光度法	紫外分光光度计、交换柱	清洁地表水、未受明显污染的地下水	上限 4mg/L 采用
	镉柱还原法/戴氏合金还原法/硝酸银电极法/离子色谱法略			
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	具塞比色管、蒸馏装置	地表水、废水 0.05~2.5mg/L	GB7482-87 采用
	氟试剂分光光度法	分光光度计、PH 计	地表水、工业废水 0.05~1.80mg/L	GB7483-87
	离子选择电极法	氟离子选择电极、饱和甘汞电极或氯化银电极、PH 计、磁力搅拌器	地表水、工业废水 0.05~1900mg/L	GB7484-87
	硝酸钍滴定法、离子色谱法（试行）			

检测项目	方法		仪器/装置	适用范围	方法出处
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法		分光光度计、砷化氢发生瓶	水/废水 0.007~0.50mg/L	GB7485-87 采用
	新银盐分光光度法		分光光度计、砷化氢发生与吸收装置	地表水和地下水痕量砷 0.0004~0.012 mg/L	
总氢化物	硝酸银滴定法			地表水、生活污水、工业废水 0.25~100mg/L	GB7486-87
	异烟酸-吡唑啉酮比色法		分光光度计、具塞比色管	地表水、生活污水、工业废水 0.004~0.25mg/L	GB7486-87 采用
	吡啶-巴比妥酸比色法		分光光度计	地表水、生活污水、工业废水 检出限 0.002mg/L	GB7486-87
BOD5	同溶解氧法		恒温培养箱	生活污水、工业废水	GB7488-87
溶解氧	碘量法		常规玻璃仪器	2~600 mg/L	采用
	叠氮化钠修正法、高锰酸钾修正法、明矾絮凝修正法、硫酸铜-氨基磺酸絮凝修正法、膜电极法				
挥发酚	蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法	氯仿萃取法	分光光度计、分液漏斗	地表水、工业废水 0.002~0.5000 mg/L	GB7489-87 采用
		直接比色法	分光光度计、分液漏斗	地表水、工业废水 0.500~6 mg/L	
	蒸馏后溴化容量法		蒸馏器	高浓度工业废水	GB7491-87
亚硝酸盐氮	分光光度法		分光光度计	地表水、废水 0.03~0.20 mg/L	采用
	离子色谱法（试行）				
阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法		分光光度计、分液漏斗、索氏抽提器	0.05~2.0 mg/L	GB7494-87 采用
凯氏氮			凯氏氮蒸馏装置	工业废水、生活污水、地表水、检出限 0.2 mg/L	GB11891-89 采用
总磷	钼酸铵分光光度法		分光光度计、压力锅	工业废水、生活污水、地表水、0.01~0.6 mg/L	GB11892-89 采用
	氯化亚锡还原光度法		分光光度计	地表水 0.025~0.6 mg/L	
	离子色谱法（试行）				
总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法		紫外分光光度法家用压力锅	工业废水、生活污水、地表水、 0.050~4mg/L	GB11894-89 采用
高锰酸钾指数的测定	酸度法、碱度法		水浴	地表水 0.5~4.5 mg/L	GB11892-89 采用
苯（a）并芘	乙酰化滤纸层析分光光度法		备有紫外激发和荧光分光的光度计、紫外分析仪等等	工业废水、生活污水、地表水 检出限 0.004 mg/L	GB11895-89 设备繁多。 采用

检测项目	方法	仪器/装置	适用范围	方法出处
氯化物	硝酸银滴定法	常规玻璃仪器	工业废水、生活污水、地表水 10~500mg/L	GB11896-89 采用
	硝酸汞滴定法	常规玻璃仪器	工业废水、生活污水、地表水 2.5-500mg/L	
	电位滴定法（指示电极/参比电极、电位计、电磁搅拌器）、离子色谱法			
硫酸盐	重量法	蒸汽浴、干燥箱、马福炉、干燥器、分析天平、熔结玻璃坩埚、铂蒸发皿	工业废水、生活污水、地表水 10~5000mg/L	GB11899-89
	火焰原子吸收分光光度法	火焰原子吸收分光光度计、铬空心阴极灯、乙炔供气装置、空气压缩机	地表水 检出限 0.4μg/L	GB13196-91 0 采用
	铬酸钡光度法、EDTA 容量法、离子色谱法			
硒	2,3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计	生活污水、工业废水、检出限 0.25 μg/L	GB11902-89 采用
	石墨炉原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计	水/废水 0.015~0.2μg/L	GB/T15505-1995
	3,3-二氨基联苯胺光度法	分光光度计	工业废水 2.5~50μg/L	
	原子荧光法	无色散原子荧光分析仪、硒无极放电灯	地表水、工业废水 0.2~10μg/L	
	气相色谱法			
锰	高碘酸钾分光光度法	分光光度计	生活污水、地表水、工业废水、检出限 0.02 mg/L	GB11906-89 采用
	火焰原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、锰空心阴极灯、乙炔钢瓶、空气压缩机	地表水、工业废水 检测限 0.03 mg/L	GB11911-89 采用
	甲醛肟光度法	分光光度计、PH 计	饮用水、未受严重污染的地表水 0.05-4.0 mg/L	
铁	火焰原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、铁空心阴极灯、乙炔钢瓶、空气压缩机	地表水、工业废水、检测限 0.01 mg/L	GB11911-89 采用
	邻啡罗啉分光光度法	分光光度计	地表水、工业废水 0.03~5.00 mg/L	
	EDTA 滴定	常规玻璃仪器	工业废水 5~20 mg/L	
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	回流、加热装置	水/工业废水 30~700 mg/L	GB11914-89 采用
	库仑法（试行）			
水温	直接测量	水温计、深水温度计、颠倒温度计		GB13195-91 采用

检测项目	方法	仪器/装置	适用范围	方法出处
石油类	重量法	分析天平、恒温箱、恒温水浴锅、干燥器	>10 mg/L	经典方法
	非分散红外法	非分散红外测油仪	0.1~200 mg/L	采用
	紫外分光光度法	分光光度计、玻璃砂芯漏斗	0.05~50 mg/L	
	荧光法	荧光光度计	0.002~20 mg/L	
总大肠菌群数	多管发酵法			采用
硫化物	对氨基二钾基胺光度法	分光光度计	0.02~0.8 mg/L	采用
	碘量法	常规分析仪器	>1 mg/L	
	硫离子选择电极电位滴定法			
悬浮物	重量法	常规分析		采用
浊度	分光光度法	分光光度计		采用
叶绿素	常规分析	滤膜(玻璃纤维滤膜直径 50mm 孔径 0.45μm)、抽滤瓶、采水器(水生-81 型有机玻璃采水器)、采样瓶(1000ml 聚乙烯瓶)、过滤装置 (M-50 型, 上海医药玻璃总厂)、台式离心机 (最大 4000r/min)		
透明度	铅字法(玻璃筒透明度计) 塞氏盘法(塞氏圆盘) 十字法(玻璃筒透明度计)			
总有机碳(TOC)	燃烧氧化-非分散红外吸收法	非分散红外吸收 TOC 分析仪、单记录仪	0~50μL 微量注射器	GB13193-91

地表水检测项目	检测方法	仪器	备注
PH 值	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极、磁力搅拌器	
总铬	二苯碳酰二肼分光光度法	分光光度计	540nm、采样时加硝酸至 PH<2
总汞	双硫脲分光光度法	分光光度计	485 nm、玻璃瓶采样时加硝酸调 PH<1
铜、锌、铅、镉、铁、锰、硫酸盐	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计	
非离子胺（氨氮）	纳氏试剂比色法	分光光度计	420 nm
硝酸盐氮	紫外分光光度法	紫外分光光度计	220、275 nm
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置	
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	分光光度计、砷化氢发生装置	510 nm、采样时加硫酸 PH<2
总氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	分光光度计	638 nm、聚乙烯瓶采样时加氢氧化钠调 PH>12
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱（20℃）	
溶解氧	碘量法	碘量瓶	
挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林比色法	分光光度计、蒸馏装置	510 nm、玻璃瓶采样时加过量硫酸亚铁胺后加磷酸调 PH=4、加适量硫酸铜
亚硝酸盐氮	分光光度法	分光光度计	540 nm
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计	652 nm、玻璃采样瓶用甲醇清洗
凯氏氮		凯氏氮蒸馏装置	
总磷	钼酸胺分光光度法	分光光度计、压力锅、电热板	700 nm、采样加硫酸 PH<1
总氮	碱性过硫酸钾消解比色法	紫外分光光度计、压力锅	220 nm、275 nm、采样时加浓硫酸调 PH<2
高锰酸钾指数	酸度法、碱度法	水浴	采样时加硫酸调 PH<2
苯（a）并芘	乙酰化滤纸层析比色法	备有紫外激发和荧光分光的光度计	
氯化物	硝酸银滴定/硝酸汞滴定	滴定管	
硫酸盐	离子色谱法	离子色谱	
硒	2, 3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计	
锰	高碘酸钾分光光度法	分光光度计	525 nm、采样加硝酸调 PH<2
铁	邻啡罗啉分光光度法	分光光度计	510 nm
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置	
水温	直接测量法	温度计、深水温度计	现场测定
石油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器	广口定容玻璃采油瓶、采集前瓶内加入硫酸
总大肠菌群数	多管发酵法		
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计	采样前加乙酸锌、氢氧化钠固定

工业废水/第一类检测项目	检测方法	装置及仪器
总汞	双硫脲分光光度法	分光光度计
烷基汞,	气相色谱法	带电子捕获检测器的气相色谱
总铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
总镉	双硫脲分光光度法	分光光度计
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	分光光度计、砷化氢发生装置
总铅	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度法
总镍	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度法
苯(a)并芘	乙酰化滤纸层析比色法	备有紫外激发和荧光分光的光度计、
工业废水/第二类检测项目	检测方法	装置及仪器
PH	玻璃电极法	PH计、玻璃电极、甘汞电极
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
悬浮物	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
石油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器
动植物油	四氯化碳提取后不挥发性油	弗罗里矽柱、干燥箱、电热套、红外线分析仪、吸收池
挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林比色法	分光光度计、蒸馏装置
氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	分光光度计
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计
氨氮	纳氏试剂比色法	分光光度计
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置
磷酸盐(以 P 计)	钼酸铵分光光度法	分光光度计、医用手提式蒸汽消毒器或一般压力锅(1.1~1.4 kg/m <sup>2</sup> )
甲醛	乙酰丙酮光度法	分光光度计、恒温水浴、温度计
苯胺类	萘乙二胺偶氮光度法	分光光度计、25ml 具塞比色管
硝基苯类	还原-偶氮光度法	分光光度计、25ml 具塞比色管
阴离子表面活性剂(LAS)	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、索氏抽提器
铜锌锰	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、空心阴极灯



生活污水 检测项目	检测方法	装置及仪器
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
铜、镉、铅、锌、 镍	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、相对应的各种 空心阴极灯
挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林比色法	分光光度计、蒸馏装置
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、索氏抽提器
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置
氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	分光光度计
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光 光度法	分光光度计、砷化氢发生装置
汞	双硫脲分光光度法	分光光度计
总铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
悬浮物	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤 膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
苯胺	萘乙二胺偶氮光度法	分光光度计、25ml 具塞比色管
油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器
生活污水中水 检测项目	检测方法	装置及仪器
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
嗅	直接法/煮沸法	人工操作
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
悬浮物	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤 膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、分液漏斗
细菌总数	琼脂培养	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培养 箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌皿、 PH 计
总大肠菌群	多管发酵法	同上、定量分装器
游离余氯	N, N-二乙基对苯二胺-硫酸亚 铁胺滴定法	微量滴定管、无分度吸管

生活饮用水 检测项目	检测方法	装置及仪器
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
浊度	分光光度法	分光光度计
臭和味	直接法/煮沸法	人工操作
肉眼可见物	直接观察	人工操作
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
总硬度（以碳酸钙计）	铬黑 T 指示法	滴定管、移液管、三角瓶
铁、锰、锌、铜、	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
挥发酚(以苯酚计)	4-氨基安替比琳分光光度法	分光光度计、蒸馏装置、分液漏斗
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、分液漏斗
硫酸盐	乙二胺四乙酸二钠滴定法 10~150mg/L；硫酸钡比浊法最低 1 mg/L；铬酸钡比色法最低 5 mg/L	电热板、电磁搅拌器、分光光度计、 玻璃漏斗
溶解性总固体	105℃ 干燥-重量法 180℃ 干燥-重量法	蒸发皿、烘箱、水浴锅、干燥器
氯化物	硝酸银滴定法	滴定管、移液管、三角瓶
氟化物	离子选择电极法	氟离子电极和饱和甘汞电极、离子 活度计、电磁搅拌器
	氟试剂分光光度法	分光光度计、蒸馏装置
氯化物、氟化物、 硝酸盐、硫酸盐	离子色谱法	阴离子色谱柱、积分仪、进样器
氰化物	异烟酸-吡啶啉酮比色法	分光光度计
砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光 度法	分光光度计、砷化氢发生装置
硒	2, 3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计
汞	冷原子吸收分光光度法	冷原子吸收测汞仪、汞蒸汽发生管
	原子荧光法	无色散原子荧光分析仪
铬（六价）	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
镉、铅、银	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
硝酸盐（以氮计）	百里酚分光光度法	分光光度计
	紫外分光光度法	紫外分光光度计
氯仿	气相色谱法	气相色谱仪、恒温水浴、气液平衡 瓶、0.01mm 厚聚四氟乙烯薄膜
四氯化碳	同上	
苯并（a）芘	纸层析-荧光分光光度计	层析柱、KD 浓缩器、层析缸、震 荡器、电热磁力搅拌器、紫外分析 仪、荧光分光光度计
滴滴涕	气相色谱法	ECD 气相色谱仪、色谱柱、索氏提 取器、KD 浓缩器、玻璃棉、微量 注射器
六六六	同上	
细菌总数	琼脂培养	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培 养箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌 平皿、PH 计
总大肠菌群	多管发酵法	同上、定量分装器

游离余氯	N, N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁胺滴定法	微量滴定管、无分度吸管
<b>农田灌溉水检测项目</b>	<b>检测方法</b>	<b>装置及仪器</b>
水温	直接测量	水温计、深水温度计、颠倒温度计
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
全盐量（矿化度）	重量法	蒸发皿、烘箱、水浴、分析天平、砂芯玻璃坩埚、抽气瓶
氯化物	硝酸银滴定法	滴定管、移液管、三角瓶
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计
汞及其化合物	双硫脲分光光度法	分光光度计
砷及其化合物	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	分光光度计、砷化氢发生装置
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
铅铜锌镉	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
硒及其化合物	2, 3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置
石油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器
挥发酚	4-氨基安替比啉分光光度法	分光光度计、蒸馏装置、分液漏斗
苯	二硫化碳萃取气相色谱法	带 FID 的气相色谱、分液漏斗、10μl 微量注射器
三氯乙醚	气相色谱法	气相 ECD 色谱
丙烯醚	气相色谱法	气相 ECD 色谱
硼	甲亚胺-H 酸度法	分光光度计、具塞比色管
总大肠菌数	多管发酵法	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培养箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌平皿、PH 计、定量分装器

<b>生活杂用水检测项目</b>	<b>检测方法</b>	<b>装置及仪器</b>
浊度	分光光度法	分光光度计
溶解性固体	105°C 或 180°C 干燥-重量法	蒸发皿、烘箱、水浴锅、干燥器
悬浮性固体	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
臭	直接法/煮沸法	人工操作
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
氨氮	纳氏试剂比色法	分光光度计
总硬度	铬黑 T 指示法	滴定管、移液管、三角瓶
氯化物	硝酸银滴定法	滴定管、移液管、三角瓶
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、分液漏斗
铁、锰	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
游离余氯	N, N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁胺滴定法	微量滴定管、无分度吸管
总大肠菌群	多管发酵法	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培养箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌平皿、PH 计、定量分装器

杂用水包括：冲便器水、城市绿化水、清洗汽车水、扫除水

冷却水 检测项目	检测方法	装置及仪器
总硬度	铬黑 T 指示法	滴定管、移液管、三角瓶
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
浊度	分光光度法	分光光度计
电导率	直接测定	电导率仪、温度计、恒温水浴锅
甲基橙碱度	范围 10~1000mg/L	滴定管、锥形瓶

# 水 温

**GB13195--91**

## 一、 指标涵义

水温是重要的水质物理参数。水中可溶性气体和盐类的溶解度、水体的 pH 值、微生物活动以及水体的自净能力等，都受到温度的影响，因此，水温与水的物理化学性质有着密切的关系。

由于气候条件的自然变化，水温的指标也应该是改变的，标准规定“人为造成的环境水温变化应限制在，周平均最大温升 $\leq 1^{\circ}\text{C}$ ，周平均最大温降 $\leq 2^{\circ}\text{C}$ ”。

## 二、方法概述

水温是现场观测项目，根据水层深浅，可分为表层水温观测和深层水温观测（分层测温）两种测量方法。

表层水温观测所用仪器是：分度值为  $0.2^{\circ}\text{C}$ ，温度范围为  $-6\sim+40^{\circ}\text{C}$  的专用水银温度计。

深层水温观测所用仪器有：1、深水温度计；2、颠倒温度计。

### （一） 温度计法（测浅层水温）

#### 仪 器

水温计：水温计为安装于金属半圆槽壳内的水银温度表，下端连接一金属贮水杯，使温度表球部悬于杯中，温度表顶端的槽壳带一圆

环，拴以一定长度的绳子。通常测量范围为 $-6\sim+41^{\circ}\text{C}$ ，分度为 $0.2^{\circ}\text{C}$ 。

## 步 骤

将水温计插入一定深度的水中，放置 5 min 后，迅速提出水面并读取温度值。当气温与水温相差较大时，尤应注意立即读数，避免受气温的影响。必要时，重复插入水中，再一次读数。

## (二) 颠倒温度计法（测深层水温）

## 仪 器

颠倒温度表：颠倒温度表有闭端（防压）和开端（受压）两种，均需装在采水器上使用。前者用于测量水温，后者与前者配合使用，确定采水器的沉放深度。

在深度小于 200m 的水中，可根据放出的绳长来确定采水器的沉放深度，而不必用闭端与开端颠倒温度计的温差进行计算。

颠倒温度表由主温表和辅温表组装在厚壁玻璃套管内构成，闭端颠倒温度表的厚壁玻璃套管两端完全封闭。

主温表是双端式的水银温度表，其测量范围通常为 $-2^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，分度为 $0.10^{\circ}\text{C}$ 。

辅温表是普通的水银温度表，用于校正因环境温度改变而引起的主温表读数变化。辅温表的测量范围一般为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，分度为 $0.5^{\circ}\text{C}$ 。

## 步 骤

颠倒温度计随采水器沉放入一定深度的水层，放置 7min 后，提出水面立即读取水温（辅温读至一位小数，主温读至两位小数）。

根据主、辅温度的读数，分别查主、辅温度表的器差表（依温度表检定证中的检定值线性内插作成）得相应的校正值。

当水温测量不需要十分精确时，则主温表的订正值即可作为水温的量度。

如需精确测量，则应进行颠倒温度表的还原订正。

闭端颠倒温度表的还原校正值  $K$  的计算公式为：

$$K = \frac{(T-t)(T+V_0)}{n} \left[ 1 + \frac{T-V_0}{n} \right]$$

式中， $T$ --主温表经器差订正后的读数；

$t$ --辅温表经器差订正后的读数；

$V_0$ --主温表自接受泡至刻度  $0^\circ\text{C}$  处的水银容积，

以温度度数表示；

$\frac{1}{n}$ --水银与温度表玻璃的相对体膨胀系数。

由主温表的读数加  $K$  值，即为实际水温。

## 注意事项:

水温表或颠倒温度表应定期校核。

## 溶解性铁

地壳中含铁量(Fe)约为 5.6%，分布很广，但天然水体中含量并不高。

实际水样中铁的存在形式是多种多样，可以在真溶液中以简单的水合离子和复杂的无机、有机络合物形式存在。也可以存在于胶体，悬浮物和颗粒物中，可能是二价，也可能是三价的。而且水样暴露于空气中，二价铁易被迅速氧化为三价，样品  $\text{pH} > 3.5$  时，易导致高价铁的水解沉淀。样品在保存和运输过程中，水中细菌的繁殖也会改变铁的存在形态。样品的不稳定性和不均匀性对分析结果影响颇大，因此必须仔细进行样品的预处理。

铁及其化合物均为低毒性和微毒性，含铁量高的水往往带有黄色，有铁腥味。如作为印染、纺织、造纸等工业用水时，则会在产品上形成黄斑，影响质量，因此这些工业用水的铁含量必须在  $0.1\text{mg/L}$  以下。水中铁的污染来源主要是选矿、冶炼、炼铁、机械加工、工业电镀、酸洗废水等。

### 1. 方法的选择

原子吸收法操作简单、快速、结果的精密度、准确度好，适用于环境水样和废水样的分析；邻菲罗啉光度法灵敏、可靠，适用于清洁环境水样和轻度污染水的分析；污染严重，含铁量高的废水，可用 EDTA 络合滴定法。避免高倍数稀释操作引起的误差。



## 2. 水样的保存与处理

测总铁，在采样后立刻用盐酸酸化至 pH1 保存；测过滤性铁，应在采样现场经 0.45 $\mu$ m 的滤膜过滤，滤液用盐酸酸化至 pH1；测亚铁样品，最好在现场显色测定，或按方法（二）操作步骤处理。

### （一）火焰原子吸收分光光度法

**GB11911--89**

#### 概 述

##### 1. 方法原理

在空气—乙炔火焰中，铁的化合物易于原子化，可于波长 248.3nm 处测量铁基态原子对铁空心阴极灯特征辐射的吸收进行定量。

##### 2. 干扰及消除

影响铁原子吸收法准确度的主要干扰是化学干扰。当硅的浓度大于 20 mg/L 时，对铁的测定产生负干扰；这些干扰的程度随着硅浓度的增加而增加。如试样中存在 200 mg/L 氯化钙时，上述干扰可以消除。一般来说，铁的火焰原子吸收法的基体干扰不太严重，由分子吸收或光散射造成的背景吸收也可忽略。但对于含盐量高的工业废水，则应注意基体干扰和背景校正。此外，铁的光谱线较复杂，例如，在铁线 248.3 nm 附近还有 248.8 nm 线；为克服光谱干扰，应选则最小的狭缝或光谱带。

### 3. 方法的适用范围

本法的铁检出浓度分别是0.03 mg/L, 测定上限分别为5.0 mg/L。本法适用于地表水、地下水及化工、冶金、轻工、机械等工业废水中铁的测定。

#### 仪 器

- (1) 原子吸收分光光度计及稳压电源。
- (2) 铁空心阴极灯。
- (3) 乙炔钢瓶或乙炔发生器。
- (4) 空气压缩机, 应备有除水、除尘装置。
- (5) 仪器工作条件: 不同型号仪器的最佳测试条件不同, 可由各实验室自己选择, 按下表参考

原子吸收测定铁的条件

光 源	Fe
	空心阴极灯
灯电流 (mA)	12.5
测定波长 (nm)	248.3
光谱通带 (nm)	0.2
观测高度 (mm)	7.5
火焰种类	空气—乙炔 氧化型

#### 试 剂

- (1) 铁标准贮备液: 准确称取光谱纯金属铁 1.000g, 溶于 60ml 1+1 的硝酸中, 加少量硝酸氧化后, 用去离子水准确稀释至 1000 ml, 此溶液含铁为 1.00 mg/ml。
- (2) 锰标准贮备液: 准确称取 1.000g 光谱纯金属锰 (称量前用稀硫酸洗去表面氧化物, 再用离子水洗去酸, 烘干。在干燥器中冷却后尽快称取), 溶解于 10ml 1+1 硝酸。当锰完全溶解后, 用 1% 硝酸稀释至 1000 ml, 此溶液每毫升含锰 1.00 mg。

- (3) 铁锰混合标准使用液：分别准确移取铁和锰贮备液 50.00 ml 和 25.00ml，置 1000ml 容量瓶中，用 1% 盐酸稀释至标线，摇匀。此液每毫升含铁 50.0 $\mu$ g，锰 25.0 $\mu$ g。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

对于没有杂质堵塞仪器进样管的清澈水样，可直接喷入进行测定。如果总量或含有机质较高的水样时，必须进行消解处理。处理时先将水样摇匀，分别适量水样置于烧杯中。每 100 ml 水样加 5 ml 硝酸，置于电热板上在近沸状态下将样品蒸干至近干。冷却后，重复上述操作一次。以 1+1 盐酸 3 ml 溶解残渣，用 1% 盐酸淋洗杯壁，用快速定量滤纸滤入 50 ml 容量瓶中，以 1% 盐酸稀释至标线。

每分析一批样品，平行测定两个空白样。

### 2. 校准曲线绘制

分别取铁锰混合标准液 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 于 50 ml 容量瓶中，用 1% 盐酸稀释至刻度，摇匀。用 1% 盐酸调零点后，在选定的条件下测定其相应的吸光度，经空白校正后绘制浓度—吸光度校准曲线。

### 3. 试样的测定

在测定标准系列溶液的同时，测定试样及空白样的吸光度。由试样吸光度减去空白样吸光度，从校准曲线上求得试样中铁的含量。

计算

$$\text{铁 (Fe, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中，m—由校准曲线查得铁量（μg）；

V—水样体积（ml）。

精密度和准确度

用 1% 盐酸配制含铁 2.00 mg/L 的统一样品，经 13 个试验室分析，得铁室内相对标准偏差为 0.86%；室间相对标准偏差为 2.64%；相对误差为+0.18%；加标回收率为 100.4±2.1%。

全国 12 个省 13 个市得实验室对本地区 42 种不同类型的实际水样进行 6 次平行测定和加标回收率实验，获得的精密度和准确度均良好。以下表列出了部分结果。

部分水样铁的分析结果（mg/L）

实验室号	样品名称	6次测定均值	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
1	铜厂废水	1.35	3.0	102.0
2	机械厂废水	8.46	0.2	100.4
4	钢铁厂废水	3.88	1.08	99.3
5	化工厂废水	1.49	1.2	101.1
10	自来水	0.153	2.6	98.6
11	地下水	0.50	0.0	100.0
12	湖水	0.312	1.5	99.2

注意事项

- （1） 各种型号的仪器，测定条件不尽相同，因此，应根据仪器使用说明选择合适条件。
- （2） 当样品的无机盐含量高时，采用氘灯、塞曼效应扣除背景，无此条件时，也可采用邻近吸收线法扣除背景吸收。在测定浓度允许条件下，也可采用稀释方法以减少背景吸收。

(3) 硫酸浓度较高时易产生分子吸收，以采用盐酸或硝酸介质为好。

## (二) 邻菲罗啉分光光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

亚铁在pH3~9 之间的溶液种与邻菲罗啉生成稳定的橙红色络合物  $(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{3-}$ 。

此络合物在避光时可稳定半年。测量波长为 510nm，其摩尔吸光系数为  $1.1 \times 10^4$ 。若用还原剂（如盐酸羟胺）将高铁离子还原，则本法可测高铁离子及总铁含量。

#### 2. 干扰及消除

强氧化剂、氰化物、亚硝酸盐、焦磷酸盐、偏聚磷酸盐及某些重金属离子会干扰测定。经过加酸煮沸可将氰化物及亚硝酸盐除去，并使焦磷酸、偏聚磷酸盐转化为正磷酸盐以减轻干扰。加入盐酸羟胺则可消除强氧化剂的影响。

邻菲罗啉能与某些金属离子形成有络合物而干扰测定。但在乙酸—乙酸胺的缓冲溶液中，不大于铁浓度 10 倍的铜、锌、钴、铬及小于 2 mg/L 的镍，不干扰测定，当浓度再高时，加入过量显色剂予以消除。汞、镉、银等与邻菲罗啉形成沉淀，若浓度低时，可加过量的邻菲罗啉来消除；浓度高时，可将沉淀过滤除去。水样有底色，可用不加邻菲罗啉的试液作参比，对水样的底色进行校正。

### 3. 方法适用范围

此法适用于一般环境水和废水中的铁的监测，最低检出浓度为 0.03 mg/L，测定上限为 5.00 mg/L。对铁离子大于 5.00 mg/L 的水样，可适当稀释后再按本方法进行测定。

#### 仪 器

分光光度计，10mm 比色皿。

#### 试 剂

- (1) 铁标准贮备液：准确称取 0.7020g 硫酸亚铁铵，溶于 1+1 硫酸 50ml 中，转移至 1000 ml 容量瓶中，加水至标线，摇匀。此溶液每毫升含铁 100  $\mu$ g。
- (2) 铁标准使用液：准确移取标准贮备液 25.00 ml 置 100 ml 容量瓶中，加水至标线，摇匀。此溶液每毫升含铁 25.0  $\mu$ g。
- (3) 1+3 盐酸
- (4) 10% (m/V) 盐酸羟胺溶液。
- (5) 缓冲溶液：40g 乙酸铵加 50 ml 冰乙酸用水稀释至 100 ml。
- (6) 0.5% (m/V) 邻菲罗啉溶液，加数滴盐酸帮助溶解。

#### 步 骤

##### 1. 校准曲线绘制

依次移取铁标准使用液 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.0 ml 置 150 ml 锥形瓶中，加入蒸馏水至 50.0 ml，再加入 1+3 盐酸 1 ml，10% (m/V) 盐酸羟胺 1 ml，玻璃珠 1~2 粒。然后，加热煮沸至溶液剩 15 ml 左右，冷却至室温，定量转移至 50 ml 具塞刻度管中。加一小片刚果红试纸，

滴加饱和乙酸钠溶液至刚刚变红，加入 5 ml 缓冲溶液、0.5% (m/V) 邻菲罗啉溶液 2 ml，加水至标线，摇匀。显色 15 分钟后，用 10 mm 比色皿，以水为参比，在 510nm 处测量吸光度，由经过空白校正的吸光度对铁的微克数作图。

## 2. 总铁的测定

采样后立即将样品用盐酸酸化至 pH 为 1，分析时取 50.0 ml 混匀水样置 150 ml 锥形瓶中，加 1+3 盐酸 1 ml，盐酸羟胺溶液 1 ml，加热煮沸至体积减少到 15 ml 左右，以保证全部铁的溶解和还原。若仍有沉淀应过滤除去。以下按绘制校准曲线同样操作，测量吸光度并做空白校正。

## 3. 亚铁的测定

采样时将 2 ml 盐酸放在一个 100 ml 具塞的水样瓶内，直接将水样注满样品瓶，塞好塞以防氧化，一直保存到进行显色和测量（最好现场测定或现场显色）。分析时只取适量水样，直接加入缓冲溶液于邻菲罗啉溶液，显色 5~10 分钟，在 510nm 处以水为参比测量吸光度，并作空白校正。

## 4. 可过滤铁的测定

在采样现场，用 0.45  $\mu$  m 滤膜过滤水样，并立即用盐酸酸化过滤水至 pH1，准确吸取样品 50 ml 置 150 ml 锥形瓶中，以下操作步骤与 1 相同。

## 计算

$$\text{铁 (Fe, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中， $m$ —由校准曲线查得铁量 ( $\mu\text{g}$ )；

$V$ —水样体积 (ml)。

## 精密度和准确度

一个实验室测定铁离子的浓度为 0.5、2.5、4.5 mg/L 的水样，相对标准偏差分别为 1.1%、0.44%、0.33%。

对于 0.5、2.5 mg/L 浓度的铁溶液按 1: 1 的比例加标进行回收试验，得回收率分别为 102.6% 和 97.4%。

## 注意事项

- (1) 各批试剂的铁含量如不相同，每新配一次试液，都需要重新绘制校准曲线。
- (2) 含 $\text{CN}^-$ 或 $\text{S}^{2-}$ 离子的水样酸化时，必须小心进行，因为会产生有毒气体。
- (3) 若水样含铁量较高，可适当稀释；浓度低时可换用 30mm 或 50mm 的比色皿。



### (三) EDTA 滴定法

#### 概 述

##### 1. 方法原理

水样经酸分解，使其中铁全部溶解，并将亚铁氧化成高铁，用氨水调节至 pH2 左右，用磺基水杨酸作指示剂，用 EDTA 络合滴定法测定样品中的铁含量。

##### 2. 干扰及消除

在测定条件下，铜、铝离子含量较高（大于 5.0mg）时，产生正干扰。其它多数离子对本方法没有影响。

##### 3. 方法适用范围

本方法适用于炼铁、矿山、电镀、酸洗等废水中铁的测定。测定铁的适宜含量为 5~20 mg。

#### 仪 器

25ml 或 50ml 酸式滴定管。

#### 试 剂

- (1) 硝酸。
- (2) 硫酸。
- (3) 盐酸。
- (4) 1+1 氨水。
- (5) 精密 pH 试纸。
- (6) 5% (m/V) 磺基水杨酸溶液。
- (7) 30% (m/V) 六次甲基四胺溶液。

(8) 铁标准溶液：称取 4.822g 硫酸高铁铵〔 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 〕溶于水中，加 1.0ml 硫酸，移入 1000ml 容量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液的浓度为 0.010mol/L。

(9) 0.01mol/L EDTA 标准滴定溶液：称取 3.723g 二水乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中，稀释至 1000ml，贮于聚乙烯瓶中，按下标定。

标定：吸取 20.00ml 铁标准溶液置锥形瓶中，加水至 100ml，用精密 pH 试纸指示，滴加 1+1 氨水调至 pH2 左右，在电热板上加热试液至 60℃ 左右，加 5%(m/V) 磺基水杨酸溶液 2ml，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至深紫红色变浅，放慢滴定速度，至紫红色消失而呈淡黄色为终点，记下消耗 EDTA 标准滴定溶液的毫升数( $V_0$ )，计算 EDTA 标准滴定溶液的准确浓度。

$$c=0.010\text{mol/L} \times \frac{20.00}{V_0}$$

## 步 骤

### 1. 水样预处理

(1) 如水样清澈，且不含有有机物或络合剂，则可取适量水样（含铁量约为 5~20mg）于锥形瓶中，加水至约 100ml，加硝酸 5ml，加热煮沸至剩余溶液约为 70ml，使亚铁离子全部氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。冷却加水至 100ml。

(2) 如水样浑浊或有沉淀，或含有机物，则分取适量混匀水样置锥形瓶中，加硫酸 3ml，硝酸 5ml，徐徐加热消解至冒三氧化硫白烟。式样应呈透明状，否则再加适量硝酸继续加热消解得透明

溶液为止。冷却，加水至 100ml。

## 2. 调节 pH 值

往上述处理过的水样中滴加 1+1 氨水，调节至 pH2 左右（用精密 pH 试纸检验）。

## 3. 滴定

将调节好 pH 的试液，加热至 60℃，加 5%(m/V)磺基水杨酸溶液 2ml，摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定至深紫红色变浅，放慢滴定速度，至紫红色消失而呈淡黄色为终点，记下消耗 EDTA 标准滴定溶液的毫升数（ $V_1$ ）。

## 计 算

$$\text{铁 (Fe, mg/L)} = \frac{V_1}{V_2} \cdot c \times 55.847 \times 1000$$

式中， $V_1$ ——滴定所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积（ml）；

$V_2$ ——水样体积（ml）；

$c$ ——EDTA 标准滴定溶液的摩尔浓度（mol/L）；

55.847——（Fe）的摩尔质量（g/mol）。

## 精密度和准确度

11 个实验室分析测定含 5~20mg 铁的标准样品，相对标准偏差不超过 1.2%；相对误差不超过 0.4%。单个实验室测定实际废水样的精密度和回收率，见下表。

## 测定实际废水样的精密度和准确度

实验室编号	废水名称	六次重复测定结果 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
1	炼铁废水	11.2	7.4	97.3
2	钢厂排水	153.6	0.25	101.0
3	化工厂排水	9.4	1.1	96.5
4	电镀车间	997.4	0.21	99.7
5	铁矿废水	7268.2	0.2	100.6
6	冷轧钢废水	594.3	0.1	101.2
7	机械厂电镀合金废水	376.1	0.3	97.6

## 注意事项

(1) 含悬浮颗粒物或有机物多的样品，应适当增加酸量进行消解。

消解过程中要防止暴沸和蒸干，否则会使结果偏低。

(2) 水样中若含铜、镍干扰离子，应在预处理溶液中，滴加 1+1

氨水至刚产生浑浊。再滴加 1+1 盐酸至溶液澄清。加 2g 氯化铵，

滴加 30% (m/V) 六次甲基四胺溶液至出现浑浊，再过量 8ml。

在水浴上加热至 80℃ 并保持 15 分钟，使  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀絮凝，

放冷，用中速滤纸过滤。

用 1+1 盐酸 10ml 将滤纸上沉淀溶解返回烧杯中，用热水洗滤纸，

洗液并入烧杯中，必要时再用少量 1+1 盐酸洗涤滤纸以使铁完全溶解。

冷却后溶液定容至 200ml，分取适量，调节 pH 后，再进行滴定操作。

(3) 用 EDTA 标准滴定溶液滴定铁离子的适宜 pH 为 1.5~2.0，即可

排除重金属离子的干扰，又适宜于磺基水杨酸指示终点。pH 值

过低使滴定终点不敏锐，pH 过高将产生氢氧化铁沉淀而影响滴定。

- (4) 由于铁离子与 EDTA 络合作用较慢，因此滴定时试液应保持 60℃左右。在接近终点时应缓慢滴定，并剧烈振摇，使其加速反应，否则将导致测定结果偏高。

# 生 化 需 氧 量 (BOD<sub>5</sub>)

## 稀 释 与 接 种 法

**GB7488--87**

生活污水与工业废水中含有大量各类有机物。当其污染水域后，这些有机物在水体中分解时要消耗大量溶解氧，从而破坏水体中氧的平衡，使水质恶化。水体因缺氧造成鱼类及其它水生生物的死亡。

水体中含有的有机物成分复杂，难以一一测定其成分。人们常常利用水中有机物在一定条件下所消耗的氧，来间接表示水体中有机物的含量，生化需氧量即属于这类的一个重要指标。

生化需氧量的经典测定方法，是稀释接种法。

测定生化需氧量的水样，采集时应充满并密封于瓶中。在 0—4℃ 下进行保存。一般应在 6 小时内进行分析。若需要远距离转运，在任何情况下，贮存时间不应超过 24 小时。

## 概 述

### 1. 方法原理

生化需氧量是指在规定条件下，微生物分解存在水中的某些可氧化物质、特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。此生物氧化全过程进行的时间很长，如在 20℃ 培养时，完成此过程需 100 多天。目前国内外普遍规定于 20±1℃ 培养 5d，分别测定样品培养前后的溶解氧，二者之差即为 BOD<sub>5</sub> 值，以氧的毫克/升 (mg/L) 表

示。

对某些地面水及大多数工业废水，因含较多的有机物，需要稀释后再培养测定，以降低其浓度和保证有充足的溶解氧。稀释的程度应使培养中所消耗的溶解氧大于 2mg/L，而剩余溶解氧在 1 mg/L 以上。

为了保证水样稀释后有足够的溶解氧，稀释水通常要通入空气进行曝气（或通入氧气），以便稀释水中溶解氧接近饱和。稀释水中还应加入一定量的无机营养盐和缓冲物质（磷酸盐、钙、镁和铁盐等），以保证微生物生长的需要。

对于不含或少含微生物的工业废水，其中包括酸性废水、碱性废水、高温废水或经过氯化处理的废水，在测定BOD<sub>5</sub>时应进行接种，以引入能分解废水中有机物的微生物。当废水中存在着难于被一般生活污水中的微生物以正常速度降解的有机物或含有剧毒物质时，应将驯化后的微生物引入水样中进行接种。

本方法适用于测定BOD<sub>5</sub>大于或等于 2mg/L，最大不超过 6000 mg/L的水样。当水样BOD<sub>5</sub>大于 6000 mg/L，会因稀释带来一定的误差。

## 仪 器

- （1）恒温培养箱（20℃±1℃）
- （2）5—20L 细口玻璃瓶
- （3）1000—2000ml 量筒
- （4）玻璃搅棒：棒的长度应比所用量筒高度长 200mm。在棒的底端固定一个直径比量筒底小、并带有几个小孔的硬橡胶板。

(5) 溶解氧瓶：250ml 到 300ml 之间，带有磨口玻璃塞并具有供水封用的钟形口。

(6) 虹吸管，供分取水样和添加稀释水用。

## 试 剂

### 1. 磷酸盐缓冲溶液

将 8.5g 磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )，21.75g 磷酸氢二钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )，33.4g 七水合磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 和 1.7g 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于水中，稀释至 1000ml。此溶液的 pH 应为 7.2。

### 2. 硫酸镁溶液

将 22.5g 七水合硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水中，稀释至 1000ml。

### 3. 氯化钙溶液

将 27.5g 无水氯化钙溶于水中，稀释至 1000ml。

### 4. 氯化铁溶液

将 0.25g 六水合氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水中，稀释至 1000ml。

### 5. 盐酸溶液(0.5mol/L)

将 40ml 盐酸 ( $\rho = 1.18 \text{ g/ml}$ ) 溶于水中，稀释至 1000ml。

### 6. 氢氧化钠溶液 (0.5mol/L)

将 20g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000ml。

### 7. 亚硫酸钠溶液 ( $1/2\text{Na}_2\text{SO}_3=0.025\text{mol/L}$ )

将 1.575g 亚硫酸钠溶于水中，稀释至 1000ml。此溶液不稳定，需每天配制。



## 8. 葡萄糖—谷氨酸标准溶液

将葡萄糖（ $C_6H_{12}O_6$ ）和谷氨酸（ $HOOC-CH_2-CH_2-CHNH_2-COOH$ ）在  $103^{\circ}C$  干燥 1h 后，各称取 150mg 溶于水中，移入 1000ml 容量瓶内并稀释至标线，混合均匀。此标准溶液临用前配制。

## 9. 稀释水

在 5—20L 玻璃瓶内装入一定量的水，控制水温在  $20^{\circ}C$  左右。然后用无油空气压缩机或薄膜泵，将吸入的空气先后经活性炭吸附管及水洗涤管后，导入稀释水内曝气 2—8h，使稀释水中的溶解氧接近于饱和。停止曝气亦可导入适量纯氧。瓶口盖以两层经洗涤晾干的纱布，置于  $20^{\circ}C$  培养箱中放置数小时，使水中溶解氧含量达 8mg/L 左右。临用前每升水中加入氯化钙溶液、氯化铁溶液、硫酸镁溶液、磷酸缓冲溶液各 1ml，并混合均匀。

稀释水的 pH 应为 7.2，其  $BOD_5$  应小于 0.2mg/L。

## 10. 接种液

可选择以下任一方法，以获得适用的接种液。

- (1) 城市污水，一般采用生活污水，在室温下放置一昼夜，取上清液供用。
- (2) 表层土壤浸出液，取 100g 花园或植物生长土壤，加入 1L 水，混合并静置 10min。取上清液供用。
- (3) 用含城市污水的河水或湖水。
- (4) 污水处理厂的出水。

- (5) 当分析含有难于降解物质的废水时，在其排污口下游 3—8km 处取水样作为废水的驯化接种液。如无此种水源，可取中和或经适当稀释后的废水进行连续曝气，每天加入少量该种废水，同时加入适量表层土壤或生活污水，使能适应该种废水的微生物大量繁殖。当水中出现大量絮状物，或检查其化学需氧量的降低值出现突变时，表明适用的微生物已进行繁殖，可用做接种液。一般驯化过程需要 3—8d。

## 11. 接种稀释水

分取适量接种液，加于稀释水中，混匀。每升稀释水中接种液加入量为：生活污水 1—10ml；或表层土壤浸出液 20—30ml；或河水、湖水 10—100ml。

接种稀释水的 pH 值应为 7.2，BOD<sub>5</sub> 值以在 0.3—1.0 mg/L 之间为宜。接种稀释水配制后应立即使用。

## 步 骤

### 1. 水样的预处理

- (1) 水样的 pH 值若超出 6.5—7.5 范围时，可用盐酸或氢氧化钠稀溶液调节 pH 近于 7，但用量不要超过水样体积的 0.5%。若水样的酸度或碱度很高，可改用高浓度的碱或酸进行中和。
- (2) 水样中含有铜、铅、锌、镉、铬、砷、氰等有毒物质时，可使用经驯化的微生物接种液的稀释水进行稀释，或提高稀释倍数以减少毒物的浓度。
- (3) 含有少量游离氯的水样，一般放置 1—2h，游离氯即可消失。

对于游离氯在短时间不能消散的水样，可加入亚硫酸钠溶液，以除去之。其加入量由下述方法决定。

取已中和好的水样 100ml，加入 1+1 乙酸 10ml，10% (m/V) 碘化钾溶液 1ml，混匀。以淀粉溶液为指示剂，用亚硫酸钠溶液滴定游离碘。由亚硫酸钠溶液消耗的体积，计算出水样中应加入亚硫酸钠溶液的量。

(4) 从水温较低的水域或富营养化的湖泊中采集的水样，可遇到含有过饱和溶解氧，此时应将水样迅速升温至 20℃ 左右，在不使满瓶的情况下，充分振摇，并时时开塞放气，以赶出过饱和的溶解氧。

从水温较高的水域或废水排放口取得的水样，则应迅速使其冷却至 20℃ 左右，并充分振摇，使与空气中氧分压接近平衡。

## 2. 不经稀释水样的测定

溶解氧含量较高、有机物含量较少的地面水，可不经稀释，而直接以虹吸法，将约 20℃ 的混匀水样转移入两个溶解氧瓶内，转移过程中应注意不使产生气泡。以同样的操作使两个溶解氧瓶充满水样后溢出少许，加塞。瓶内不应有气泡。

其中一瓶随即测定溶解氧，另一瓶的瓶口进行水封后，放入培养箱中，在  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  培养 5d。在培养过程中注意添加封口水。

从开始放入培养箱算起，经过五昼夜后，弃去封口水，测定剩余的溶解氧。

## 3. 需经稀释水样的测定

(1) 稀释倍数的确定：根据实践经验，提出下述计算方法，供稀释时参考。

- **地面水**，由测得的高锰酸盐指数与一定的系数的乘积，即求得稀释倍数，见下表。

由高锰酸盐指数与一定系数的乘积求得的稀释倍数

高锰酸盐指数 (mg/L)	系数
< 5	---
5-10	0.2、0.3
10-20	0.4、0.6
> 20	0.5、0.7、1.0

- **工业废水**，由重铬酸钾法测得的 COD 值来确定。通常需做三个稀释比。

使用稀释水时，由 COD 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.225，即获得三个稀释倍数。

使用接种稀释水时，则分别乘以 0.075、0.15 和 0.25 三个系数。

**注：**COD<sub>cr</sub> 值可在测定 COD 过程中，加热回流至 60min 时，用由校核试验的苯二甲酸氢钾溶液按 COD 测定相同操作步骤制备的标准色列进行估测。

## (2) 稀释操作：

- **一般稀释法**

按照选定的稀释比例，用虹吸法沿筒壁先引入部分稀释水（或接种稀释水）于 1000ml 量筒中，加入需要量的均匀水样，再引入稀释水（或接种稀释水）至 800ml，用带胶版的玻棒小心上下搅匀。搅拌时勿使搅棒的胶版漏出水面，防止产生气泡。

按不经稀释水样的测定相同操作步骤，进行装瓶、测定当天溶解氧和培养 5d 后的溶解氧。

另取两个溶解氧瓶，用虹吸法装满稀释水（或接种稀释水）作为空白试验。测定 5d 前后的溶解氧。

- 直接稀释法：直接稀释法是在溶解氧瓶内直接稀释。在已知两个容积相同（其差< 1ml）的溶解氧瓶内，用虹吸法加入部分稀释水（或接种稀释水），再加入根据瓶容积和稀释比例计算出的水样量，然后用稀释水（或接种稀释水）使刚好充满，加塞，勿留气泡于瓶内。其余操作与上述一般稀释法相同。

BOD<sub>5</sub>测定中，一般采用叠氮化钠改良法测定溶解氧。如遇干扰物质，应根据具体情况采用其他方法（详见溶解氧测定方法）。

计算

## 1. 不经稀释直接培养的水样

$$\text{BOD}_5 \text{ (mg/L)} = c_1 - c_2$$

式中， $c_1$ --水样在培养前的溶解氧浓度（mg/L）；

$c_2$ --水样经 5d 培养后，剩余溶解氧浓度（mg/L）。

## 2. 经稀释后培养的水样

$$\text{BOD}_5 \text{ (mg/L)} = \frac{(C_1 - C_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2}$$

式中， $B_1$ ---稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧（mg/L）；

$B_2$ ---稀释水（或接种稀释水）在培养后的溶解氧（mg/L）；

$f_1$ ---稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占比例；

$f_2$ ---水样在培养液中所占比例。

**注：** $f_1$ 、 $f_2$ 的计算：例如培养液的稀释比为 3%，即 3 份水样，97 份稀释水，则 $f_1=0.97$ ， $f_2=0.03$ 。

### 精密度与准确度

三个实验室分析含 5mg/L 葡萄糖的统一分发标准液的 $BOD_5$ 值，实验室内相对标准偏差为 5.6%；实验室间相对标准偏差为 32%。

三个实验室分析含 300mg/L 葡萄糖（ $BOD_5$ 为 210 mg/L）的统一分发标准液的 $BOD_5$ 值，实验室内相对标准偏差为 2.1%；实验室间相对标准偏差为 2.1%。

### 注意事项

- (1) 水中有机物的生物氧化过程，可分为两个阶段。第一阶段为有机物中的碳和氢，氧化生成二氧化碳和水，此阶段称为碳化阶段。完成碳化阶段在 20℃ 大约需要 20d 左右。第二阶段为含氮物质及部分氨，氧化为亚硝酸盐及硝酸盐，称为硝化阶段。完成硝化阶段在 20℃ 时需要约 100 天。因此，一般测定水样 $BOD_5$ 时，硝化作用很不显著或根本不发生硝化作用。但对于生物处理池的出水，因其中含有大量的硝化细菌。因此，在测定 $BOD_5$ 时也包括部分含氮化合物的需氧量。对于这样的水样，如果我们只需要测定有机物降解的需氧量，可以加入硝化抑制剂，抑制硝化过程。为此目的，可在每升稀释水样中加入 1ml 浓度为 500mg/L 的丙烯基硫脲（ATU， $C_4H_8N_2S$ ）或一定量固定在氯化钠上的 2-氯代-6-三氯甲基吡啶（TCMP，

Cl—C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N—C—CH<sub>3</sub>), 使TCMP在稀释样品中的浓度约为 0.5mg/L。

- (2) 玻璃器皿应彻底洗净。先用洗涤剂浸泡清洗, 然后用稀盐酸浸泡, 最后依次用自来水、蒸馏水洗净。
- (3) 在两个或三个稀释比的样品中, 凡消耗溶解氧大于 2mg/L 和剩余溶解氧大于 1mg/L 时, 计算结果时, 应取其平均值。若剩余溶解氧小于 1mg/L, 甚至为零时, 应加大稀释比。溶解氧消耗量小于 2 mg/L, 有两种可能, 一是稀释倍数过大; 另一种可能是微生物菌种不适应, 活性差, 或含毒物质浓度过大。这时可能出现在几个稀释比中, 稀释倍数大的消耗溶解氧反而较多的现象。
- (4) 为检查稀释水和接种液的质量, 以及化验人员的操作水平, 可将 20ml葡萄糖—谷氨酸标准溶液用接种稀释水稀释至 1000ml, 按测定BOD<sub>5</sub>的步骤操作。测得的BOD<sub>5</sub>的值应在 180-230mg/L 之间。否则应检查接种液、稀释水的质量或操作技术是否存在问题。
- (5) 水样稀释倍数超过 100 倍时, 应预先在容量瓶中用水初步稀释后, 再取适量进行最后稀释培养。

## 硝 酸 盐

水中硝酸盐是在有氧环境下，各种形态的含氮化合物中最稳定的氮化合物，亦是含氮有机物经无机化作用最终阶段的分解产物。亚硝酸盐可经氧化而生成硝酸盐，硝酸盐在无氧环境中，亦可受微生物的作用而还原为亚硝酸盐。

水中硝酸盐氮含量相差悬殊，从数十微克/升至数十毫克/升，清洁的地表水中含量较低，受污染的水体，以及一些深层地下水中含量较高。

制革废水、酸洗废水、某些生化处理设施的出水和农田排水可含大量的硝酸盐。

摄入硝酸盐后，经肠道中微生物作用转变成亚硝酸盐而出现毒性作用。文献报道，水中硝酸盐氮含量达数十毫克/升时，可使婴儿中毒。

水样采集后应及时进行测定。必要时，应加硫酸使  $\text{pH} < 2$ ，保存在  $4^{\circ}\text{C}$  以下，在 24H 内进行测定。

### 一、方法的特点和选配

#### (1) 酚二磺酸分光光度法

此法可直接测硝酸盐含量，测定范围较宽，显色稳定，受温度影响小，当显色后如发现色泽超过标准曲线范围时，只要将呈色液体定量稀释后，继续测定。该法干扰离子较多，如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等，特别是  $\text{Cl}^-$  干扰严重，预处理麻烦费时。方法的最低检出浓度为 0.02



mg/L，检出上限为 2.0 mg/L。

## （2） 紫外分光光度法

适用于清洁地面水和未受明显污染的地下水中硝酸盐氮的测定，其最低检出浓度为 0.08 mg/L，测量上限为 4 mg/L 硝酸盐氮。

## （3） 离子色谱法

任何与 $\text{NO}_3^-$ 离子保留时间相同的物质均干扰测定。高浓度的有机酸对测定有干扰，水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的形成。对 $\text{NO}_3^-$ 的测定下限为 0.1 mg/L。

## （4） 镉柱还原法

适用于测定水中低含量的硝酸盐氮。

## （5） 戴氏合金还原法

对严重污染并带深色的水样最为适用。

## （6） 硝酸银电极法（试行）

适用于较清洁的水样中硝酸银的测定，最低检出浓度为 0.15 mg/L，测定上限为 50 mg/L 硝酸盐氮。

紫外法和电极法常作为筛选法。

水样采集后应及时进行测定，必要时，应加硫酸使  $\text{pH}<2$ ，保存在 4℃以下，在 24h 内进行测定。

# 3. 精密度与准确度

## （一） 酚二磺酸分光光度法

5 个实验室用酚二磺酸分光光度法测定浓度范围为 0.2~0.4 mg/L

和 1.8~2.0 mg/L 的加标地表水,实验室内最大总相对标准偏差分别为 6.4%和 5.4%,回收率平均值为 78%和 98.6%。

5 个实验室分析含 1.20 mg/L 硝酸盐氮的统一分发标准样,实验室间总相对标准偏差为 9.4%,相对误差为- 6.7%。52 个实验室测定含 1.59 mg/L 硝酸盐氮的合成水样,相对标准偏差为 11.0%,相对误差为 8.8%。

### (2) 紫外分光光度法

4 个实验室分析含 1.80 mg/L 硝酸盐氮的统一分发准样,实验室内相对标准偏差为 2.6%,实验室间总相对标准偏差为 5.1%,相对误差为 1.1%。

### (3) 离子色谱法

15 个实验室对含 $\text{NO}_3^-$  10 mg/L的统一样品进行测定,室内相对标准偏差为 1.8%,室间相对标准偏差为 3.6%。

## 一、酚二磺酸分光光度法

**GB7480--87**

### 概 述

#### 1. 方法原理

硝酸盐在无水情况下与酚二磺酸反应,生成硝基二磺酸酚,在碱性溶液中生成黄色化合物,进行定量测定。

## 2. 干扰

水中含氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时，可产生干扰。含此类物质时，应作适当的前处理。

## 3. 方法的适用范围

本法适用于测定饮用水、地下水和清洁地面水中的硝酸盐氮。最低检出浓度为 0.02 mg/L；测定上限为 2.0 mg/L。

### 仪 器

- (1) 分光光度计。
- (2) 瓷蒸发皿：75—100ml。

### 试 剂

实验用水应为无硝酸盐水。

- (1) 酚二磺酸：称取 25g 苯酚 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) 置于 500 ml 锥形瓶中，加 150 ml 浓硫酸使之溶解，再加 75 ml 发烟硫酸[含 13% 三氧化硫 ( $\text{SO}_3$ ) ]，充分混合。瓶口插一小漏斗，小心置瓶于沸水浴中加热 2h，得淡棕色稠液，贮于棕色瓶中，密塞保存。

**注：**1.当苯酚色泽变深时，应进行蒸馏精制。

2.无发烟硫酸时，亦可用浓硫酸代替，但应增加在沸水浴中加热时间至 6h。制得的试剂尤应注意防止吸收空气中的水气，以免随着硫酸浓度的降低，影响硝基化反应的进行，使测定结果渐次偏低。

- (2) 氨水

- (3) 硝酸盐标准贮备液：称取 0.7218g 经 105—110℃ 干燥 2h 的硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，混匀。

加 2ml 三氯甲烷作保存剂，至少可稳定 6 个月。每毫升该标准贮备液含 0.100mg 硝酸盐氮。

- (4) 硝酸盐标准使用液：吸取 50.0ml 硝酸盐标准贮备液，置蒸发皿内，加 0.1mol/L 氢氧化钠溶液使调至 pH8，在水浴上蒸发至干。加 2ml 酚二磺酸，用玻璃棒研磨蒸发皿内壁，使残渣与试剂充分接触，放置片刻，重复研磨一次，放置 10 min，加入少量水，移入 500ml 容量瓶中，稀释至标线，混匀。贮于棕色瓶中，此溶液至少稳定 6 个月。每毫升该标准使用液含 0.010mg 硝酸盐氮。

**注：**本标准溶液应同时制备两份，用以检查硝化完全与否。如发现浓度存在差异时，应重新吸取标准贮备液进行制备。

- (5) 硫酸银溶液：称取 4.397g 硫酸银 ( $\text{AgSO}_4$ ) 溶于水，移至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线。1.00 ml 此溶液可去除 1.00mg 氯离子 ( $\text{Cl}^-$ )。

- (6) 氢氧化铝悬浮液：溶解 125g 硫酸铝钾 [ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ] 或硫酸铝铵 [ $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ] 于 1000ml 水中，加热至 60℃，在不断搅拌下，徐徐加入 55ml 氨水，放置约 1h 后，移入 1000ml 量筒内，用水反复洗涤沉淀，最后至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后，把上清液尽量全部倾出，只留稠的悬浮物，最后加入 300ml 水，使用前应振荡均匀。

- (7) 高锰酸钾溶液：称取 3.16g 高锰酸钾溶于水，稀释至 1L。

## 步 骤

### 1. 标准曲线的绘制

于一组 50 ml 比色管中，按表 6-3 所示，用分度吸管加入硝酸盐氮标准使用液，加水至约 40ml，加 3ml 氨水使成碱性，稀释至标线，混匀。在波长 410nm 处，按下表选比色皿，以水为参比，测量吸光度。

由测得的吸光度值减去零管的吸光度值，分别绘制不同比色皿光程长的吸光度对硝酸盐氮含量（mg）的校准曲线。

校准系列中所用标准使用液体积

标准溶液体积（ml）	硝酸盐氮含量（mg）	比色皿光程长(mm)
0	0	10 或 30
0.10	0.001	30
0.30	0.003	30
0.50	0.005	30
0.70	0.007	30
1.00	0.010	10 或 30
3.00	0.030	10
5.00	0.050	10
7.00	0.070	10
10.0	0.10	10

### 2. 水样的测定

（1） 干扰的消除：水样混浊和带色时，可取 100ml 水样于具塞量筒中，加入 2ml 氢氧化铝悬浮液，密塞振摇，静置数分钟后，过滤，弃去 20ml 初滤液。

（2） 氯离子的去除：取 100ml 水样移入具塞量筒中，根据已测定的氯离子含量，加入相当量的硫酸银溶液，充分混合。在暗处放置 0.5h，使氯化银沉淀凝聚，然后用慢速滤纸过滤，

弃去 20ml 初滤液。

**注：**1.如不能获得澄清滤液，可将已加硫酸银溶液后的试样，在近 80℃ 的水浴中加热，并用力振摇，使沉淀充分凝聚，冷却后再进行过滤。

2. 如同时需去除带色物质，则可在加入硫酸银溶液并混匀后，再加入 2ml 氢氧化铝悬浮液,充分振摇，放置片刻待沉淀后，过滤。

(3) 亚硝酸盐的干扰：当亚硝酸盐氮的含量超过 0.2mg/L 时，可取 100ml 水样，加 1ml0.5mol/L 硫酸，混匀后，滴加高锰酸钾溶液至淡红色保持 15min 不褪为止，使亚硝酸盐氧化为硝酸盐，最后从硝酸盐氮测定结果中减去亚硝酸盐氮量。

(4) 测定：取 50.0ml 经预处理的水样于蒸发皿中，用 pH 试纸检查，必要时用 0.5mol/L 硫酸或 0.1mol/L 氢氧化钠调节至微碱性（pH8），置水浴上蒸发至干。加 1.0ml 酚二磺酸，用玻璃棒研磨，使试剂与蒸发皿内残渣充分接触，放置片刻，再研磨一次，放置 10min，加入约 10ml 水。

在搅拌下加 3-4ml 氨水，使溶液呈现最深的颜色。如有沉淀，则过滤。将溶液移入 50ml 比色管中，稀释至标线，混匀。于波长 410nm 处，选用 10mm 或 30mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。

**注：**如吸光度值超出校准曲线范围，可将显色溶液用水进行倍量稀释，然后再测量吸光度，计算时乘以稀释倍数。

### 3. 空白试验

以水代替水样，按相同步骤，进行全程序空白测定。

#### 计算

$$\text{硝酸盐氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中， $m$ —从校准曲线上查得的硝酸盐氮量 (mg)；

$V$ —分取水样体积(ml)。

经去除氯离子的水样，按下式计算：

$$\text{硝酸盐氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000 \times \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

式中， $V_1$ ---水样体积量 (ml)；

$V_2$ ---硫酸银溶液加入量 (ml)。

#### 精密度和准确度

五个实验室分析含 1.20mg/L 硝酸盐氮的统一分发标准样，实验室内相对标准偏差为 5.4%；实验室间总相对标准偏差为 9.4%；相对误差为-6.7%。

## 二、紫外分光光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

利用硝酸根离子在波长 220nm 处的吸收而定量测定硝酸盐氮。溶解的有机物在 220nm 处也会有吸收，而硝酸根离子在 275nm 处没有吸收。因此，在 275nm 处作另一次测量，以校正硝酸盐氮值。

#### 2. 干扰及消除

溶解的有机物、表面活性剂、亚硝酸盐、六价铬、溴化物、碳酸氢盐和碳酸盐等干扰测定，需进行适当的预处理。本法采用（絮凝共沉淀和大孔中性吸附树脂进行处理，以排除水样中大部分常见有机物、浊度和 $F^{3+}$ 、 $Cr^{6+}$ 对测定的干扰。

#### 3. 方法的适用范围

适用于清洁地面水和未受明显污染的地下水中硝酸盐氮的测定，其最低检出浓度为 0.08 mg/L，测量上限为 4 mg/L 硝酸盐氮。

### 仪 器

- (1) 紫外分光光度计
- (2) 离子交换柱（ $\Phi$  1.4cm，装树脂高 5-8cm）

### 试 剂

(1) 氢氧化铝悬浮液：溶解 125g 硫酸铝钾 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 或硫酸铝铵 $[NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 于 1000ml 水中，加热至 60℃，在不断搅拌下，徐徐加入 55ml 氨水，放置约 1h 后，移入 1000ml 量筒内，用水反复洗涤沉淀，最后至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后，把上清



液尽量全部倾出，只留稠的悬浮物，最后加入 300ml 水，使用前应振荡均匀。

(2) 10% (m/V) 硫酸锌溶液

(3) 5 mol/L 氢氧化钠溶液

(4) 大孔径中性树脂：CAD-40 或 XAD-2 型及类似型号树脂

(5) 甲醇

(6) 1mol/L 盐酸（优级纯）

(7) 硝酸盐标准贮备液：称取 0.7218g 经 105—110℃ 干燥 2h 的硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，混匀。加 2ml 三氯甲烷作保存剂，至少可稳定 6 个月。每毫升该标准贮备液含 0.100mg 硝酸盐氮。

(8) 0.8% 氨基磺酸溶液：避光保存于冰箱中

## 步 骤

### 1. 吸附柱的制备

新的树脂先用 200ml 水分两次洗涤，用甲醇浸泡过夜，弃去甲醇，再用 40ml 甲醇分两次洗涤，然后用新鲜去离子水洗到柱中流出液滴落于烧杯中无乳白色为止。树脂装入柱中时，树脂间决不允许存在气泡。

### 2. 水样的测定

量取 200ml 水样置于锥形瓶或烧杯中，加入 2ml 硫酸锌溶液，在搅拌下滴加氢氧化钠溶液，调至 pH7。或将 200 ml 水样调至 pH7 后，加 4 ml 氢氧化铝悬浮液。待絮凝胶团下沉后，或经离心分离，

吸取上清液于吸附树脂柱中，以 1-2 滴/s 的流速流出（注意各个样品间流速保持一致）。先用 100ml 上清液分两次洗涤柱子，弃去。再继续使水样上清液通过柱子，收集 50ml 于比色管中，备测定用。树脂用 150ml 水分三次洗涤，备用。

树脂吸附容量较大，可处理 50-100 个地面水水样（视有机物含量而异）。使用多次后，可用未接触过橡胶制品的新鲜去离子水做参比，在 220、275nm 波长处检验，测得的吸光度应近于零。超过仪器允许误差时，需以甲醇再生。

加 1.0ml 盐酸溶液，0.1ml 氨基磺酸溶液于比色管中（如亚硝酸盐氮低于 0.1 mg/L 时，可不加氨基磺酸溶液）。

用光程长 10mm 石英比色皿，在 220 和 275nm 处，以经过树脂吸附的新鲜去离子水 50ml 加 1ml 盐酸溶液做参比，测量吸光度。

### 3. 校准曲线的绘制

于 6 个 200ml 容量瓶中分别加入 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml 硝酸盐氮标准贮备液，用新鲜去离子水稀释至标线，其浓度分别为 0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mg/L 硝酸盐氮。按水样测定相同操作步骤，测量吸光度。

### 计算

$$A_{\text{校}} = A_{220} - 2 A_{275}$$

式中， $A_{220}$ —220nm 波长测得吸光度；

$A_{275}$ —275nm 波长测得吸光度。

求得吸光度校正值（ $A_{\text{校}}$ ）以后，从校准曲线中查得相应的硝酸

盐氮量，即为水样测定结果（mg/L）。水样若经稀释后测定，则结果应乘以稀释比。

### 精密度和准确度

四个实验室分析含 1.80 mg/L 硝酸盐氮的统一分发标准样，实验室内相对标准偏差为 2.6%；实验室间总相对标准偏差为 5.1%；相对误差为 1.1%。

### 注意事项

(1) 为了解水中受污染程度和变化情况，需对水样进行紫外吸收光谱分布曲线的扫描，如无扫描装置时，可用手动在 220-280nm、每隔 2-5nm 测量吸光度，绘制波长—吸光度曲线。水样与近似浓度的标准溶液分布曲线应类似，且在 220 与 275nm 附近不应有肩状或折线出现。

参考吸光度比值 ( $\frac{A_{275}}{A_{220}} \times 100\%$ ) 应小于 20%，越小越好。超过时应予鉴别。

水样经上述方法适用情况检验后，符合要求时，可不经预处理，直接取 50ml 水样于比色管中，加盐酸和氨基磺酸溶液后，进行吸光度测量。如经絮凝后水样亦达到上述要求，则也可以只进行絮凝预处理，省略树脂吸附操作。

(2) 含有有机物的水样，而硝酸盐含量较高时，必须先进行预处理后再稀释。

(3) 大孔中性吸附树脂对环状、空间结构大的有机物吸附能力强；对低碳链、有较强极性和亲水性的有机物吸附力差。

(4)当水样存在六价铬时，絮凝剂应采用氢氧化铝，并放置 0.5h 以上再取上清液供测定用。

### 三、离子色谱法

#### 概 述

##### 1. 方法原理

本法利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐和碳酸氢盐溶液并流经系列的离子交换树脂，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂（分离柱）的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子，在流经强酸性阳离子树脂（抑制柱）时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐--碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸（清除背景电导）。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子，与标准进行比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

##### 2. 干扰及消除

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。当 $\text{Br}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 离子彼此间浓度相差 10 倍以上时不能定量。采用适当稀释或加入标准的方法等方法可以达到定量的目的。高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

### 3. 方法的适用范围

本方法可以连续测定饮用水、地面水、地下水、雨水中的 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 和 $SO_4^{2-}$ 。

方法的测定下限一般为 0.1 mg/L。当进样量为 100 $\mu$ l，用 10 $\mu$ S 满刻度电导检测器时， $F^-$ 为 0.02mg/L（以下均用mg/L）； $Cl^-$ 0.04； $NO_2^-$ 0.05； $NO_3^-$ 0.10； $Br^-$ 0.15； $PO_4^{3-}$ 0.20； $SO_4^{2-}$ 0.10。

### 仪 器

- （1）离子色谱仪，（具分离柱、抑制柱）
- （2）检测器，记录仪
- （3）进样器
- （4）淋洗液及再生液贮罐

### 试 剂

实验用水均为电导率小于 0.5 $\mu$ S/cm 的二次去离子水。并经 0.45 $\mu$ m 的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

#### 1. 淋洗贮备液

分别称取 25.44g 碳酸钠和 26.04g 碳酸氢钠（均已在 105℃烘干 2h，干燥器中放冷），溶解于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中、在冰箱中保存。碳酸钠浓度为 0.24mol/L；碳酸氢钠为 0.31mol/L。

#### 2. 淋洗使用液

取 20.00 ml 淋洗贮备液置于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。此溶液碳酸钠浓度为 0.0024mol/L；碳酸氢钠为 0.0031mol/L。

### 3. 氟离子标准贮备液

称 2.2100 g 氟化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 氟离子。

### 4. 氯离子标准贮备液

称 1.6484 g 氯化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 氯离子。

### 5. 溴离子标准贮备液

称 1.2879 g 溴化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 溴离子。

### 6. 亚硝酸根离子标准贮备液

称 1.4998 g 亚硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 亚硝酸根。

### 7. 磷酸根标准贮备液

称 1.495 g 磷酸氢二钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 磷酸根。

### 8. 硝酸根标准贮备液

称 1.3703 g 硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml

容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸根。

## 9. 硫酸根标准贮备液

称 1.8142 g 硫酸钾（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 硫酸根。

## 10. 混合标准使用液

可根据被测样品的范围浓度配制混合标准使用液。如：取  $\text{F}^-$  3.00ml； $\text{Cl}^-$  4.00ml； $\text{Br}^-$  10.00ml； $\text{NO}_2^-$  10.00ml； $\text{NO}_3^-$  30.00ml； $\text{PO}_4^{3-}$  50.00ml； $\text{SO}_4^{2-}$  50.00ml 于 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 3 mg/L、4 mg/L、10mg/L、10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、50 mg/L。

## 11. 再生液

取硫酸 1.39ml 于 2000ml 容量瓶中（瓶中装有少量水），用水稀释到标线。

## 步 骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

### 1. 样品保存及前处理

样品采集后均经 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，保存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99+1 体积混合，以除去负峰干扰。

## 2. 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00ml 混合标准溶液于 100ml 容量瓶中，再分别加 1.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线，摇匀。用测定样品相同的条件进行测定，绘制校准曲线。

## 3. 样品测定

(1) 色谱条件：淋洗液流速为 2.5ml/min，进样量为 100 $\mu$ l，电导检测器灵敏度，根据仪器情况选择。

(2) 定性分析：根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。

(3) 定量分析：测定未知样的峰高，从校准曲线查得其浓度。

### 精密度和准确度

统一样品含（单位均为mg/L）： $F^-$ 1.00； $Cl^-$ 2.00； $NO_2^-$ 5； $NO_3^-$ 10； $PO_4^{3-}$ 28； $Br^-$ 5.00； $SO_4^{2-}$ 25。15 个实验室的平均值分别是 $F^-$ 1.08； $Cl^-$ 1.97； $NO_2^-$ 5.08； $Br^-$ 4.68； $NO_3^-$ 10.0； $SO_4^{2-}$ 25.15； $PO_4^{3-}$ 27.73。室内相对标准偏差为： $F^-$  3.3%； $Cl^-$  2.6%； $NO_3^-$  1.8%； $NO_2^-$  2.0%； $Br^-$  2.6%； $PO_4^{3-}$  0.9%； $SO_4^{2-}$  2.2%。室间相对标准偏差为： $F^-$  10.6%； $Cl^-$  3.8%； $NO_2^-$  10.2%； $NO_3^-$  3.6%； $Br^-$  5.3%； $PO_4^{3-}$  8.4%； $SO_4^{2-}$  3.2%。还分析了多种实际水样，其精密度和准确度均为良好。

### 注意事项

(1) 用淋洗液配制标准溶液和稀释样品，可除去水的负峰干扰，使定量更加准确。

(2) 样品经  $\Phi 25$  mm、0.45 $\mu$ m 微孔滤膜过滤，用以除去样品中颗粒物，以防沾污柱子。



- (3) 淋洗液经  $\Phi 150\text{ mm}$ 、 $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，滤瓶 5000ml，这样过滤速度快，时间短。
- (4) 整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。
- (5) 其他型号的离子色谱仪可参照本方法自己选择色谱条件。试液中离子浓度更低或更高，可选择电导检测器的不同灵敏度档。
- (6) 作校准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。
- (7) 因试剂、器皿或者样品的预处理可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

## 四、镉柱还原法

### 概 述

#### 1. 方法原理

在一定条件下，水样通过镉还原柱（铜-镉、汞-镉或海绵状镉），使硝酸盐还原为亚硝酸盐，然后以重氮-偶联反应进行测定。存在于水样中的亚硝酸盐，由测定不经还原的水样来作校正。

#### 2. 干扰及消除

水中悬浮物可堵塞柱子，铜、铁等金属离子含量较高时，会降低还原效率。前者可采取过滤的方法，后者则加入乙二胺四乙酸二钠予以消除。

### 3. 方法的适用范围

本法适用于硝酸盐含量较低的饮用水、清洁地面水和地下水。测定范围为 0.01—0.4mg/L 硝酸盐氮。

### 仪 器

- (1) 镉还原柱。
- (2) 分光光度计。

### 试 剂

实验用水均为无硝酸盐的水。

#### 1. 硝酸盐氮标准贮备液

称取 3.609g 在 105—110℃ 烘干 1h 的硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 溶于水, 移入 500ml 容量瓶中, 稀释至标线。加 2ml 三氯甲烷作保存剂, 至少可稳定 6 个月。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸盐氮。

#### 2. 硝酸盐氮标准使用液

吸取 5.00ml 硝酸盐氮标准贮备液, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液 1.00ml 含 0.010mg 硝酸盐氮。

#### 3. 对氨基苯磺酰胺溶液

称取 5g 对氨基苯磺酰胺 (磺胺), 溶于 50ml 浓盐酸和约 350ml 水的混合液中, 稀释至 500ml。此溶液稳定。

#### 4. N-(1-萘基) 乙二胺盐酸盐溶液

称取 500 mg N-(1-萘基) 乙二胺盐酸盐溶于 500ml 水中, 贮于棕色瓶内, 置冰箱中保存。当色泽明显加深时, 应重新配制, 如有沉淀, 则过滤。

## 5. 亚硝酸盐标准贮备液

称取 1.232g 亚硝酸钠 ( $\text{NaNO}_2$ ) 溶于 150ml 水中, 转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。每毫升含约 0.25mg 亚硝酸盐氮。

本溶液贮于棕色瓶中, 加入 1ml 三氯甲烷, 保存在 2-5℃, 至少稳定一个月。贮备液的标定如下:

在 300ml 具塞锥形瓶中, 移入 50.00ml 0.050 mol/L 高锰酸钾溶液, 5ml 浓硫酸, 用 50ml 无分度吸管, 使下断插入高锰酸钾溶液液面下, 加入 50.00ml 亚硝酸钠标准贮备液, 轻轻摇匀, 置于水浴上加热至 70-80℃, 按每次 10.00ml 的量加入足够的草酸钠标准溶液, 使红色褪去并过量, 记录草酸钠标准溶液用量 ( $V_2$ )。然后用高锰酸钾标准溶液滴定过量草酸钠至溶液呈微红色, 记录高锰酸钾标准溶液总用量 ( $V_1$ )。

再以 50ml 水代替亚硝酸盐氮标准贮备液, 如上操作, 用草酸钠标准溶液标定高锰酸钾溶液的浓度 ( $c_1$ )。按下式计算高锰酸钾标准溶液的浓度:

$$c_1(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{0.0500 \times V_4}{V_3}$$

按下式计算亚硝酸盐氮标准贮备液的浓度:

$$\begin{aligned} \text{亚硝酸盐氮(N, mg/L)} &= \frac{(V_1 c_1 - 0.0500 \times V_2) \times 7.00 \times 1000}{50.00} \\ &= 140 V_1 c_1 - 7.00 \times V_2 \end{aligned}$$

$c_1$ —经标定的高锰酸钾标准溶液的浓度(mol/L);

式中,  $V_1$ —滴定亚硝酸盐氮标准贮备液时, 加入高锰酸钾标准溶液总量 (ml);

$V_2$ —滴定亚硝酸盐氮标准贮备液时，加入草酸钠标准溶液总量 (ml)；

$V_3$ —滴定水时，加入高锰酸钾标准溶液总量 (ml)；

$V_4$ —滴定空白时，加入草酸钠标准溶液总量 (ml)；

7.00—亚硝酸盐氮 (1/2N) 的摩尔质量 (g/mol)；

50.00—亚硝酸盐标准贮备液取用量 (ml)；

0.0500—草酸钠标准溶液浓度 (1/2Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mol/L)。

## 6. 亚硝酸盐标准中间液

分取适量亚硝酸盐标准贮备液 (使含 12.5mg 亚硝酸盐氮)，置于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 50.0μg 亚硝酸盐氮。

中间液贮于棕色瓶内，保存在 2-5℃，可稳定一周。

## 7. 亚硝酸盐标准使用液

取 10.00ml 亚硝酸盐标准中间液，置于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。每毫升含 1.00μg 亚硝酸盐氮。

此溶液使用时，当天配制。

## 8. 氯化铵-EDTA 溶液

溶解 13g 氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 和 1.7g 乙二胺四乙酸二钠于 900ml 水中，用氨水调至 pH8.5，稀释至 1000ml。

## 9. 稀氯化铵-EDTA 溶液

取 300ml 氯化铵-EDTA 溶液，稀释至 500ml。

## 10. 硫酸铜溶液

称取 20g 硫酸铜 (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) 溶于水，稀释至 1000ml。

## 11. 铜-镉颗粒的制备

取 50g 40-60 目的金属镉粒，置于烧杯中，先用 1+1 酸盐洗涤，弃去溶液后，用水冲洗数次。加 100ml 2% 硫酸铜溶液，摇动 5min 或至溶液蓝色变浅，倾去溶液，再加入新的硫酸铜溶液，重复处理，直至镉粒上出现褐色胶体沉淀为止。用水充分洗涤铜-镉粒，以除去所有沉淀的铜。

### 步 骤

#### 1. 还原柱的制备

将少许玻璃棉塞入还原柱底部并注满水，放入适当的铜-镉粒至 18.5cm（注意铜-镉粒要保持在水面以下，以防止进入空气）。用 200ml 稀氯化铵-EDTA 溶液淋洗柱子，再用 25ml 浓度为 1.0mg/L 的硝酸盐氮标准溶液和 75ml 氯化铵-EDTA 溶液组成的 100ml 混合溶液，以 7-10 ml/min 的流速通过还原柱。

#### 2. 水样的测定

水样浑浊时，先行过滤，必要时加氢氧化钠溶液或盐酸溶液使调至 pH7-9。

于 25.0ml 水样（如硝酸盐含量较高，则分取适量，稀释至 25.0ml）中，加入 75ml 氯化铵-EDTA 溶液，混匀。注入柱内，以 7-10ml/min 的流速收集流出液，弃去最初 25ml。尽快分取适量流出液，必要时，加盐酸溶液调至 pH<8。

当水样 pH>=11 时，可加入 1 滴酚酞指示液，边搅拌边逐滴加入（1+9）磷酸溶液，至红色刚消失。

水样如有颜色和悬浮物,可向每 100ml 水中加 2ml 氢氧化铝悬浮液,搅拌,静置,过滤,弃去 25ml 初滤液。

分取经预处理的水样于 50ml 比色管中(如含量较高,则分取适量,用水稀释至标线),加 1.0ml 显色剂,密塞,混匀。静置 20min 后,在 2h 以内,于波长 540nm 处,用光程长 10mm 的比色皿,以水为参比,测量吸光度。经空白校正后,从校准曲线上查得亚硝酸盐氮量。

**注:**在处理各次水样之间,不需要冲洗还原柱,若数小时或更长时间不使用,则应以 50ml 稀氯化铵-EDTA 溶液通过柱子,并使柱子浸泡在稀氯化铵-EDTA 溶液中保存,切不可使其干涸。

### 3. 校准曲线的制备

制备浓度为 0、0.05、0.1、0.2、0.4mg/L 硝酸盐氮的标准溶液。分取 25.0ml 标准溶液(各含 0、1.25、2.50、5.00、10.0 $\mu$ g 硝酸盐氮),加入 75ml 氯化铵-EDTA 溶液,继之与水样测定相同的操作步骤还原、并测定亚硝酸盐氮吸光度。

由测得的吸光度减去空白试验吸光度,获得校正吸光度后,绘制以氮含量对校正吸光度的校准曲线。

### 4. 镉柱还原效率得检验

至少用一份硝酸盐氮标准溶液通过还原柱,并和相同浓度的亚硝酸盐标准相比较,以确定还原柱的效率。如还原效率降低到低于约 75%,则应将铜-镉粒取出,用 1+19 盐酸洗涤,并用水充分洗净。然后,按铜-镉粒的制备方法重新处理。

开始使用新柱时，每柱测定三次，取其平均值，以后每天应校核一次。

## 5. 空白试验

用水代替水样，按与水样测定相同步骤进行操作。

### 计算

$$\text{硝酸盐氮(N, mg/L)} = \frac{m}{V} - c$$

式中， $m$ --由水样的校正吸光度，从校准曲线上查得氮含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$V$ --分取水样体积（ $\text{ml}$ ）；

$c$ --水样中原有亚硝酸盐氮的浓度（ $\text{mg/L}$ ）。

**注：**水样中硝酸盐含量较高，在还原操作或亚硝酸盐测定时，可取适量体积而不同于校准曲线绘制时的取用量，在计算时应注意体积换算的校正。

## 五、戴氏合金还原法

### 概 述

#### 1. 方法原理

水样在碱性介质中，硝酸盐可被还原剂（戴氏合金）在加热情况下定量还原为氨，经蒸馏出后被吸收于硼酸溶液中，用纳氏试剂光度法或酸滴定法测定。

## 2. 干扰及消除

亚硝酸盐在此条件下，亦被还原为氨，需预先除去。水样中的氨及铵盐亦可在加入戴氏合金以前，预蒸馏使除去。

本法尤适用于严重污染的水样中亚硝酸盐氮的测定，同时，亦可作为水样中亚硝酸盐氮的测定（由水样在碱性预蒸馏去除氨和铵盐后，测定亚硝酸盐和硝酸盐总量，减去单独测定的硝酸盐量后，即为亚硝酸盐量）。

### 仪 器

带氮球的定氮蒸馏装置：500ml 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管和导管。

### 试 剂

- （1）氨基磺酸溶液：称取 1g 氨基磺酸（ $\text{HOSO}_2\text{NH}_2$ ）溶于水，稀释至 100 ml。
- （2）1+1 盐酸
- （3）氢氧化钠溶液：称取 300g 氢氧化钠溶于水，稀释至 1000 ml。
- （4）戴氏合金（Cu50：Zn5：Al45）粉剂
- （5）硼酸溶液：称取 20g 硼酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）溶于水，稀释至 1000 ml。

### 步 骤

#### 1. 水样的测定

分取适量水样（使硝酸盐氮量不超过 2.5mg）置凯氏定氮烧瓶中，加水至 250 ml，加 2 ml 氨基磺酸溶液，用盐酸溶液调至 pH3 左右，加数粒玻璃珠，加热微沸 10min 以除去亚硝酸盐，放冷。加 10 ml 氢



氧化钠溶液，加热煮沸使瓶内溶液蒸发至约 100 ml，以除去铵盐，冷却。

加水使瓶内溶液的体积约为 250 ml，加入 1g 戴氏合金，并立即使凯氏瓶与定氮球和冷凝管连接，将导管末端浸入接收瓶中的液面以下。瓶内盛有 50 ml 硼酸溶液为吸收液。

放置数分钟后，开始蒸馏，小心加热，使逐渐升高温度，当快近沸点或产生激烈的气泡时，要适当降低温度，避免大量气体迅速逸出影响吸收。蒸馏速度一般为 5-10 ml/min，收集馏出液至约 200 ml 为止。

分取适量馏出液，操作如下：

#### （1）校准曲线的绘制

吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0 ml 铵标准使用液于 50 ml 比色管中，加水至标线，加 1.0 ml 酒石酸钾钠溶液，混匀。加 1.5 ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，在波长 420nm 处，用光程 20mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。

由测得的吸光度，减去零浓度空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量（mg）对校正吸光度的校准曲线。

#### （2）水样的测定

- 分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样（使氨氮含量不超过 0.1mg），加入 50 ml 比色管中，稀释至标线，加 1.0 ml 酒石酸钾钠溶液。
- 分取适量经蒸馏预处理后的馏出液，加入 50 ml 比色管中，加一

定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸，稀释至标线，加 1.5 ml 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，同校准曲线步骤测量吸光度。

## 2. 空白试验

用水代替水样，与水样测定相同步骤进行空白测定。

## 计算

由水样测得的吸光度减去空白试验吸光度后，从校准曲线上查得氨氮含量（mg）。

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中，m--由校准曲线查得氨氮量（mg）；

V—水样体积（ml）。

其计算结果，即为硝酸盐还原成氨的量。

## 精密度和准确度

两个实验室分析含 0.464-0.502mg/L 和 1.24-7.04mg/L 硝酸盐氮的加标水样，单个实验室的相对标准偏差分别不超过 21% 和 6.1%；加标回收率分别为 93-102% 和 83-101%。

# 六、硝酸银电极法（试行）

## 概 述

### 1. 方法原理

本方法是用硝酸根电极与参比电极组成工作电池。测定是通过电极头上的惰性膜对溶液中不同浓度的硝酸根离子有不同的电位响应

来实现。

## 2. 干扰及消除

氯离子含量高于 20 倍，重碳酸根离子含量高于 5 倍，会产生干扰。另外，溴离子、碘离子、硫离子、氰离子、亚硝酸根离子、高氯酸根离子和有机酸含量高时，也会产生干扰。本方法采用加入 pH3 的缓冲液使水样 pH 为 3-4，可排除重碳酸根离子的干扰；加入硫酸根可去除氯离子、溴离子、碘离子、硫离子、氰离子的干扰；氨基磺酸可去除亚硝酸根离子的干扰；硫酸铝可排除有机酸的干扰。

## 3. 方法的适用范围

本法适用于较清洁的水样中硝酸根的测定，最低检出浓度为 0.15 mg/L；测定上限为 50 mg/L 硝酸盐氮。

### 仪 器

- (1) 离子活度计或带扩展毫伏的 pH 计
- (2) 硝酸根电极
- (3) 参比电极为双液接电极
- (4) 电磁搅拌器

### 试 剂

(1) 硝酸盐氮标准溶液：由方法（一）试剂（3）硝酸盐标准贮备液稀释至浓度为 50.0、10.0、1.00 mg/L 的标准溶液。

(2) 缓冲液：称取 6.7g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ ，3.1g 硫酸银 $(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ ，1.2g 硼酸 $(\text{H}_3\text{BO}_3)$ ，1.9g 氨基磺酸，溶解于约 600ml 水中，用 20% 氢氧化钠溶液调节至 pH3，稀释至 1L。

(3) 20%氢氧化钠溶液。

## 步骤

电极在每次使用前，应按电极说明书的要求进行安装和预处理。

### 1. 校准曲线的绘制

分别准确吸取 20ml 浓度为 1.00、10.0、50.0mg/L 的标准溶液于 3 个 50ml 干烧杯中，加入 5ml 缓冲液，将电极浸入溶液中，连续搅拌至读数稳定后，记下单位值 (E)。在半对数坐标纸上绘制 E-logc 校准曲线。

### 2. 水样测定

分别准确吸取 20 ml 水样，加入 5 ml 缓冲液于 50 ml 干烧杯中，与校准曲线绘制相同操作。记录电位值。

## 计算

根据水样所测得的电位值，从校准曲线上查得相应浓度值 (mg/L)。

## 精密度和准确度

六个实验室分析含 3.39 mg/L 硝酸盐氮的统一分发合成水样（含氯离子和重碳酸根离子），实验室内相对标准偏差为 1.7%；实验室间总相对标准偏差为 2.3%；相对误差为 0.03%。

## 注意事项

- (1) 水样测量完毕，注意按电极说明书进行电极的存放。
- (2) 每测一个样品前，电极要洗净，以消除电极的滞后效应。
- (3) 水样加缓冲液后，如沉淀较多（如氯离子含量较高），可用干

滤纸直接过滤后测定。

（4） 测定时，水样和标准溶液的温度应一致，搅拌速度不宜过快，避免在电极表面产生气泡。

## 总 锌

锌（Zn）是人体必不可少的有益元素。碱性水中锌的浓度超过 5mg / L 时，水有苦涩味。并出现乳白色。水中含锌 1mg/L 时，对水体的生物氧化过程有轻微抑制作用。锌对白鲢鱼的安全浓度为 0.1mg / L。农灌水中含锌量低于 10mg / L 时，对水稻、小麦的生长无影响。

美国天然水中的平均含锌量为 64 $\mu$ g / L，海水中的最高含锌量为 10 $\mu$ g / L。锌的主要污染源是电镀、冶金、颜料及化工等部门的排放废水。

### 方法的选择

直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定锌，具有较高的灵敏度，干扰少，适合测定各类水中的锌。不具备原子吸收光谱仪的单位，可选用双硫脲比色法、阳极溶出伏安法或示波极谱法。

## 一、原子吸收分光光度法

### (一) 直接吸入火焰原子吸收分光光度法

**GB7475--87**

#### 概 述

#### 1、方法原理

将样品或消解处理好的试样直接吸入火焰，火焰中形成的原子蒸气对光源发射的特征电磁辐射产生吸收。将测得的样品吸光度和标准溶液的吸光度进行比较，确定样品中被测元素的含量。

#### 2、干扰及消除

地下水和地面水中的共存离子和化合物，在常见浓度下不干扰测定。样品中溶解硅的含量超过 20mg/L 时干扰锌的测定，使测定结果偏低，加入 200mg/L 钙可消除。铁的含量超过 100mg/L 时，抑制锌的吸收。

基于上述原因，分析样品前需要检验是否存在基体干扰或背景吸收。一般通过测定加标回收率，判断背景吸收的大小。根据下表选择与选用分析线相对应的非特征吸收谱线。

背景校正用的邻近线波长

元 素	分析线波长 (nm)	非特征吸收谱线 (nm)
锌	213.8	214 (氘)

根据检验的结果，如存在基体干扰，可加入干扰抑制剂，或用标准加入法测定并计算结果。如果存在背景吸收，用自动背景校正装置或邻近非特征吸收谱线法进行校正。后一种方法是从分析线处测得的吸收

中扣除邻近非特征吸收谱线处的吸收,得到被测元素原子的真正吸收。此外,也可通过萃取或样品稀释、分离或降低产生基体干扰或背景吸收的组分。

### 3、方法的适用范围

本法适用于测定地下水、地面水和废水中的锌。适用浓度范围与仪器的特性有关,下表列出一般仪器的适用浓度范围。

适用浓度范围

元 素	适 用 浓 度 范 围 (mg/L)
锌	0.05-1

#### 仪 器

原子吸收分光光度计、背景校正装置,所测元素的元素灯及其他必要的附件。

#### 试 剂

- (1) 硝酸 (优级纯)。
- (2) 高氯酸 (优级纯)。
- (3) 去离子水。
- (4) 燃料: 乙炔, 纯度不低于 99.6%。
- (5) 氧化剂: 空气, 由气体压缩机供给, 经过必要的过滤和净化。
- (6) 金属标准贮备溶液: 准确称取 0.5000g 光谱纯金属,用适量 1+1 硝酸溶解,必要时加热直至溶解完全.用水稀释至 500.0ml,此溶液每毫升 1.00mg 金属。
- (7) 混合标准溶液: 用 0.2%硝酸稀释金属标准贮备溶液配制而



成，使配成的混合标准溶液每毫升含锌为 10.0 $\mu$ g。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

取 100ml 水样放入 200ml 烧杯中，加入硝酸 5ml，在电热板上加热消解（不要沸腾）。蒸至 10ml 左右，加入 5ml 硝酸，继续消解，直至 1ml 左右。如果消解不完全，再加入硝酸 5ml 和高氯酸 2ml，再次蒸至 1ml 左右。取下冷却，加水溶解残渣，通过预先用酸洗过的中速滤纸滤入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

取 0.2%硝酸 100ml，按上述相同的程序操作，以此为空白样。

### 2. 样品测定

按下表所列参数选择分析线和调节火焰。仪器用 0.2%硝酸调零。吸入空白样和试样，测量其吸光度。扣除空白样吸光度后，从校准曲线上查出试样中的金属浓度。如可能，也可从仪器上直接读出试样中的金属浓度。

分析线波长和火焰类型

元 素	分 析 线 波 长 (nm)	火 焰 类 型
锌	213.8	乙炔-空气，氧化型

### 3. 校准曲线

吸取混合标准溶液 0，0.50，1.00，3.00，5.00 和 10.00ml，分别放入 6 个 100ml 容量瓶中，用 0.2%硝酸稀释定容。此混合标准系列各金属的浓度见下表。接着按样品测定的步骤测量吸光度。用经空白校正的各标准的吸光度对相应的浓度作图，绘制校准曲线。

## 标准系列的配制和浓度

混合标准使用 溶液体积 (ml)	0	0.50	1.00	3.00	5.00	10.00
标准系列 浓度 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00

注：定容体积 100ml。

## 计 算

$$\text{被测金属(mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中，m——从校准曲线上查出或仪器直接读出的被测金属量 (μg)；

V——分析用的水样体积 (ml)。

## 精密度和准确度

精密度和准确度，如下表所示。

## 精密度和准确度

元 素	参加实验 室数目	质控样品 金属浓度 (μg/L)	平均测定值 (μg/L)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)
锌	8	100	99.9	2.4	3.1
锌	4	500	507	1.6	2.2

## (二) 离子交换火焰原子吸收分光光度法

## 概 述

## 1. 方法原理

本方法用强酸型阳离子树脂对水样中锌离子进行吸附，用酸作为洗脱液，从而使金属离子得到浓缩，富集倍数可达 100 倍。

## 2. 干扰及消除

由于本法使用细粒树脂,大大加快了交换速度,因而可用静态交换吸附及静态解吸,从而达到快速和高倍数富集的目的。树脂对锌的吸附力大于对钙、镁离子的吸附力。但因地表水中钙、镁的浓度要比锌的浓度大 2—3 个数量级,这样树脂必然会吸附一定量的钙、镁离子。当钙、镁的浓度高达一定量时,便会与溶液中锌等元素竞争,造成树脂对这些元素吸附不完全。当湿树脂用量为 2g 时,所允许干扰元素的总量为 3.5mmol 质量。如果干扰元素的量超过此限,可以采取减少样品体积,适当减少浓缩倍数的办法来解决。

## 3. 方法的适用范围

方法适合于较清洁地表水的监测。

### 仪 器

(1) 原子吸收分光光度计,其参数如下表所示。

原子吸收分光光度计的参数值

元 素	波 长 (nm)	狭 缝 (nm)	乙炔流量 (L/min)
锌	213.8	1.3	2.3

(2) 振荡器。

### 试 剂

#### 1. 标准贮备液及标准使用液

见直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定锌法的配制。然后分别取适量上述溶液配成浓度为 25 mg/L 的混合标准溶液。

#### 2. 树脂处理

取新的强酸型阳离子交换树脂(60-100 目)用蒸馏水洗去杂

质后，在乙醇中浸泡 24h。洗净后，加入 3mol/L 盐酸溶液，于磁力搅拌器上加热（约 40℃）搅拌 20min 倾去废酸，再加入 3mol/L 盐酸溶液，同样重复操作一次，最后用蒸馏水洗至中性。

用过的树脂因吸附了大量的钙镁离子，再生需用 3mol/L 盐酸加热搅拌浸洗多次，直至浸出液中测定钙、镁无信号为止，再用蒸馏水洗至中性。

将洗净的树脂放在滤纸上吸去水分，待用。

## 步 骤

### 1. 样品制备

- （1）取 500ml 澄清液，用 1+9 氨水和 1+9 硝酸调节溶液 pH 值在 1.8-3.0 之间。
- （2）将调好 pH 的水样倒入 1000ml 分液漏斗中，加入 2.0g 树脂，于振荡器上振荡 20min，取下分液漏斗待树脂沉降后，从分液漏斗下端，将树脂放入 10ml 具塞磨口试管中，用滴管吸去上层溶液，再用滤纸卷成管状沿壁小心地吸干剩下的水分。
- （3）用无分度吸管准确加入 3mol/L 盐酸 2ml，盖好塞子后，放入 90-100℃ 水溶液中加热。这时应用手指压住试管的塞子，以防酸受热后喷出。边加热边摇动，摇动时试管可以取出水浴，约 2min 后取出放置，待树脂沉降后，用滴管吸出上层酸液放入 5ml 试管中，再分二次各加入 1.5ml 浓度为 3mol/L 盐酸于树脂中，按上述步骤边加热边摇动进行洗脱。将三次

洗脱液合并于同一试管中（每次应尽量吸取完全，但不要吸入树脂）。摇匀后待测定。

## 2. 校准曲线

在 5 个 100ml 容量瓶中分别加入混合标准液 0、1.00、2.00、3.00、4.00ml，各加入 25ml 盐酸，稀释至 100ml。

按上表参数调好仪器，以蒸馏水调零，依次喷入标准系列溶液，记录吸光度，并作空白校正，以吸光度对相应浓度绘制校准曲线。

## 3. 试样的测量

将制备好的试样溶液喷入火焰，记录吸光度，并作空白校正，在相应的校准曲线上查出试样溶液的浓度。

## 计 算

$$\text{被测金属 (mg/L)} = \frac{C \cdot V_1}{V_2}$$

式中，C—在校准曲线上查得的相应浓度（mg/L）；

$V_1$ —洗脱液总体积（ml）；

$V_2$ —分析用水样体积（ml）。

## 注意事项

- （1）地表水中锌的含量相对较高，有时不需浓缩可直接用火焰原子吸收法测定，若需浓缩时，浓缩倍数不需达 100 倍。锌的空白比较高，因此在实验中要小心，防止锌的沾污。
- （2）在树脂浸洗后，如果树脂因颗粒太细不易沉降时，可用离心机进行离心沉降。
- （3）因浸洗液体积为 5ml，同时要测定几个元素时，应注意每次测

定的吸入量。

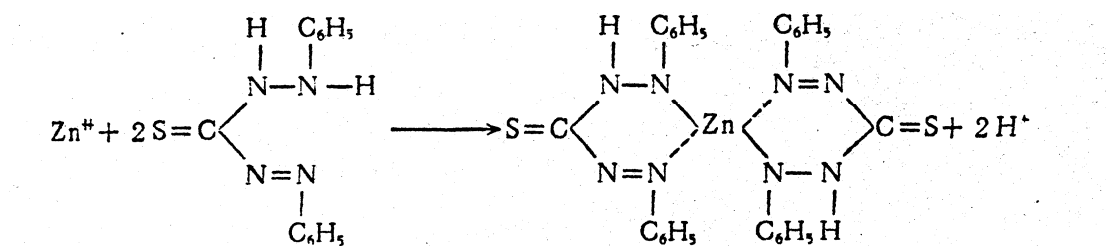
## 二、双硫腙分光光度法

**GB7472--87**

### 概 述

#### 1. 方法原理

在 pH 为 4.0—5.5 的醋酸盐缓冲介质中。锌离子与双硫腙形成红色螯合物，其反应为：



该螯合物可被四氯化碳（或三氯甲烷）定量萃取。以混色法完成测定。

用四氯化碳萃取，锌—双硫腙螯合物的最大吸收波长为 535 nm，其摩尔吸光系数约为  $9.3 \times 10^4$ 。

#### 2. 干扰及消除

在本法规定的实验条件下，天然水中正常存在的金属离子不干扰测定。水中存在少量铋、镉、钴、铜、金、铅、汞、镍、钯、银和亚锡等金属离子时，对本法均有干扰，但可用硫代硫酸钠掩蔽剂和控制溶液的 pH 值来消除这些干扰。三价铁、余氯和其它氧化剂会使双硫腙变成棕黄色。由于锌普遍存在于环境中，而锌与双硫腙反应又非常

灵敏，因此需采取特殊措施防止污染。

### 3. 方法的适用范围

当使用光程为 20mm 比色皿，试份体积为 100ml 时，锌的最低检出浓度为 0.005mg/L。本法适用于测定天然水和轻度污染的地表水中的锌。

#### 仪 器

- (1) 分光光度计，应用 10 mm 或更长光程的比色皿。
- (2) 分液漏斗：容量为 125 和 150ml，最好配有聚四氟乙烯活塞。
- (3) 玻璃器皿：所有玻璃器皿均先后用 1+1 硝酸浸泡和无锌水清洗。

#### 试 剂

- (1) 无锌水：将普通蒸馏水通过阴阳离子交换柱以除去水中痕量锌，用于配制试剂。
- (2) 四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ )。
- (3) 高氯酸 ( $\rho = 1.75\text{g} / \text{ml}$ )。
- (4) 盐酸 ( $\rho = 1.18\text{g} / \text{ml}$ )。
- (5) 6mol/L 盐酸：取 500ml 浓盐酸用水稀释至 1000ml。
- (6) 2mol/L 盐酸：取 100ml 浓盐酸用水稀释至 600ml。
- (7) 0.02mol/L 盐酸：取 2mol / L 盐酸 10ml 用水稀释到 1000ml。
- (8) 乙酸（含量 36%）。
- (9) 氨水 ( $\rho = 0.90\text{g} / \text{ml}$ )。
- (10) 1+100 氨溶液：取氨水 10ml 用水稀释至 1000ml。
- (11) 硝酸( $\rho = 1.4\text{g} / \text{ml}$ )。

- (12) 2% (V / V) 硝酸溶液：取硝酸 20ml 用水稀释至 1000 ml。
- (13) 0.2% (V / V) 硝酸溶液：取 2ml 硝酸用水稀释至 1000ml。
- (14) 乙酸钠缓冲溶液：将 68g 三水合乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于水中。并稀释至 250ml，另取乙酸 1 份与 7 份水混合，将上述两种溶液按等体积混合，混合液再用 0.1% (m / V) 双硫脲四氯化碳溶液重复萃取数次，直到最后的萃取液呈绿色不变，然后再用四氯化碳萃取，以除去残留的双硫脲。
- (15) 硫代硫酸钠溶液：将 25g 五水合硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于 100ml 水中，每次用 0.05% (m / V) 双硫脲四氯化碳溶液 10ml 萃取，直到双硫脲溶液呈绿色不变为止。然后再用四氯化碳萃取以除去多余的双硫脲。
- (16) 0.05% (m / V) 双硫脲四氯化碳贮备溶液：称取 0.10g 双硫脲 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNCSNHNH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) 溶解于 200ml 四氯化碳，贮于棕色瓶中，放置在冰箱内，如双硫脲试剂不纯，可按下述步骤提纯：
- 将上述双硫脲四氯化碳溶液滤去不溶物，滤液置分液漏斗中，每次用 1+100 氨水 20ml 提取，共提取 5 次，此时双硫脲进入水层，合并水层。然后用 6 mol / L 盐酸中和，再用 200ml 四氯化碳分三次提取，合并四氯化碳层。将此双硫脲四氯化碳溶液放入棕色瓶中，保存于冰箱内备用。
- (17) 0.01% (m / V) 双硫脲四氯化碳中间溶液：临用前将 0.05% (m / V) 双硫脲四氯化碳溶液用四氯化碳稀释 5 倍。



- (18) 0.0004% (m / V)双硫脲四氯化碳溶液：量取 0.01% (m/V) 双硫脲四氯化碳溶液 10ml，用四氯化碳稀释至 250ml（此溶液的透光度在 500nm 波长处用 10mm 比色皿测量时应为 70% ）。当天配制。
- (19) 柠檬酸钠溶液：将 10g二水合柠檬酸钠 ( $C_6H_5O_7Na_2 \cdot 2H_2O$ ) 溶解在 90ml水中，按上面介绍方法用双硫脲四氯化碳溶液萃取纯化，此试液用于玻璃器皿的最后洗涤。
- (20) 锌标准贮备溶液：准确称取 0.1000g 锌粒（纯度 99. 9%）溶于 2mol/L 盐酸溶液 5ml，移入 1000ml 容量瓶，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 100 $\mu$ g 锌。
- (21) 锌标准溶液：取锌标准贮备溶液（100 $\mu$ g / ml）10.00ml 置于 1000ml 容量瓶中,用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00 $\mu$ g 锌。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

除非证明水样的消化处理是不必要的，例如不含悬浮物的地下水和清洁地面水可直接测定，否则要按下述二种情况进行预处理。

- (1) 比较浑浊的地面水，每 100ml 水样加入 1ml 硝酸，置于电热板上微沸消解 10min，冷却后用快速滤纸过滤，滤纸用 0.2%硝酸溶液洗涤数次，然后用此酸稀释到一定体积，供测定用。
- (2) 含悬浮物和有机物质较多的地面水或废水，每 100ml 水样加入 5ml 硝酸，置电热板上加热，消解到 10ml 左右，稍冷却，再加入 5ml 硝酸和 2ml 高氯酸后，继续加热消解，蒸至近干。冷却

后用 0.2% 硝酸溶液温热溶解残渣，冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用 0.2% 硝酸洗涤数次，滤液用此酸稀释定容后，供测定用。每分析一批试样要平行做两个空白试验。

- (3) 准确量取含不超过  $5\mu\text{g}$  锌的适量试样放入 250ml 分液漏斗中，用水补充至 100ml，加入 3 滴 0.1% 百里酚蓝指示液，用  $6\text{mol/L}$  氢氧化钠溶液，或  $6\text{mol/L}$  盐酸溶液调节到刚好出现稳定的黄色，此时溶液的 pH 为 2.8，备作测定用。

## 2. 试样

如果水样中锌的含量太高而不在测定范围，可将试样作适当的稀释或减少取样量。如锌的含量太低，也可取较大量试样置于石英皿中进行浓缩。如果取加酸保存的试样，则要取一份试样放在石英皿中，蒸发至干，以除去过量酸（注意：不要用氢氧化物中和，因为此类试剂中的含锌量往往过高）。然后加无锌水，加热煮沸 5min，用稀盐酸或经提纯的氨水调节试样的 pH 在 2—3 之间，最后以无锌水定容。

## 3. 样品测定

- (1) 显色萃取：取 10.0ml（含锌量在 0.5— $5\mu\text{g}$  之间）试样置于 125ml 分液漏斗中，加入乙酸钠缓冲溶液 5ml 及硫代硫酸钠溶液 1ml，混匀后，再加 0.0004%（m/V）双硫脲四氯化碳溶液 10.0ml。振摇 4min，静置分层后，将四氯化碳层通过少许洁净脱脂棉过滤入 20mm 比色皿中。

- (2) 光度测量：立即在 535nm 波长处测量溶液的吸光度，参比皿中放入四氯化碳。由测量所得吸光度扣去空白试验吸光度之后，

从标准曲线上查出锌量，然后按公式计算样品中锌的含量。

空白试验：用适量无锌水代替试样，其它试剂用量均相同，按上述步骤进行处理。

- (3) 校准曲线的绘制：向一系列 125ml 分液漏斗中，分别加入锌标准溶液（1.00μg /ml）。0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 各加适量无锌水补充到 10ml，向各分液漏中加入乙酸钠缓冲溶液 5ml 和硫代硫酸钠溶液 1ml。混匀后，以下按样品测定步骤进行显色萃取和测量。

## 计 算

$$\text{锌(Zn, mg/L)} = \frac{M}{V}$$

式中， m——从校准曲线上查得锌量（μg）；

V——用于测定的水样体积（ml）。

## 精密度和准确度

46 个实验室曾用本法分析过一个合成水样，其中含 0.650mg/L 锌，其它离子含量以 mg / L 计为：铝 0.50；镉 0.050；铬 0.110；铜 0.470；铁 0.30；铅 0.070；锰 0.12 和银 0.15；得到的相对标准偏差为 18.2%；相对误差为 25.9%。

## 注意事项

- (1) 本法的成败关键在于所用的器皿和试剂以及去离子水，均应不含痕量锌。因此,在进行实验测定之前应先用硝酸浸泡所用器皿，用水冲洗净表面所吸附的锌，然后用无锌水冲洗几次。

- (2) 所用试液需用无锌水配制。
- (3) 实验中如出现高而无规律的空白值，这种现象往往是来源于含氧化锌的玻璃，或表面被锌所污染的玻璃器皿。因此，须用酸彻底浸泡清洗，并保留一套专供测定锌用的玻璃器皿，单独存放。
- (4) 橡胶制品、活塞润滑剂、试剂级化学药品或蒸馏水，亦常常含有相当量的锌，因此要特别注意。

### 三、 阳极溶出伏安法

#### 概 述

##### 1. 方法原理

阳极溶出伏安法又称反向溶出伏安法，其基本过程分为二步：先将待测金属离子在比其峰电位更负一些的恒电位下，在工作电极上预电解一定时间使之富集。然后，将电位由负向正的方向扫描，使富集在电极上的物质氧化溶出，并记录其氧化波。根据溶出峰电位确定被测物质的成分，根据氧化波的高度确定被测物质的含量。

电解还原是缓慢的富集，溶出是突然的释放，因而作为信号的法拉第电流大大增加，从而使方法的灵敏度大为提高。采用差分脉冲伏安法，可进一步消除干扰电流，提高方法的灵敏度。

## 2. 干扰及消除

Fe (III) 干扰测定, 加入盐酸羟胺或抗坏血酸等使其还原为 Fe (II) 以消除其干扰。氰化物亦干扰测定, 可加酸消除, 加酸应在通风橱中进行 (因**氰化物剧毒!**)。

## 3. 方法的适用范围

适用于测定饮用水、地面水和地下水。

方法的适用范围为 1—1000 $\mu\text{g/L}$ , 在 300s 的富集时间条件下, 检测下限可达 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

## 4. 水样的保存

可用硝酸或高氯酸作固定剂, 酸化至  $\text{pH} < 2$ 。

## 仪 器

- (1) 极谱分析仪 (具有示差、导数、脉冲或半微分功能)。
- (2) 工作电极: 悬汞电极。
- (3) 参比电极: 银—氯化银电极或饱和甘汞电极。
- (4) 对电极、铂辅助电极。
- (5) 电解池: 聚乙烯杯或硼硅玻璃杯。
- (6) 磁力搅拌器。

## 试 剂

实验用水为去离子水, 其电阻率应大于  $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), 最好再经石英蒸馏器蒸馏。试剂最好为优级纯。

- (1) 锌离子标准贮备溶液: 称取 0.5000g 金属 (纯度在 99.9% 以上), 溶于 1+1 硝酸 (优级纯) 中, 在水浴上蒸至近干后, 以少量稀

高氯酸（或者盐酸溶解，转移到 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。摇匀，贮存在聚乙烯瓶或者硼硅玻璃瓶中。此溶液每毫升含 1.00mg 金属离子。

锌离子标准溶液，由上述标准贮备溶液适当稀释而成。低浓度的标准溶液用前现配。

(2) 支持电介质：①0.1 mol / L 高氯酸。

② 0.2mol / L 酒石酸铵缓冲溶液 (pH9.0)：称取 15g 酒石酸溶解在 400ml 水中，加适量的氨水（ $\rho_{20}=0.90\text{g/ml}$ ）使  $\text{pH}=9.0 \pm 0.2$ ，加水稀释至 500ml，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中。

③ 0.2mol / L 柠檬酸铵缓冲溶液 (pH3.0)：称取 21g 柠檬酸溶解在 400ml 水中，加适量氨水（ $\rho_{20}=0.90\text{g/ml}$ ），使  $\text{pH}$  为  $3.0 \pm 0.2$ ，加水稀释至 500ml，摇匀。

④ 0.2mol / L 醋酸铵—醋酸缓冲溶液 (pH4.5)：量取 6.7ml 乙酸（36%）于 100ml 烧杯中，加水 20ml，滴加 1+1 的氨水，使  $\text{pH}$  为 4.5，再用水稀释至 200ml，摇匀。

⑤ 1mol / L 六次甲基四胺—盐酸缓冲溶液 (pH5.4)：称取 5.61g 六次甲基四胺，置于 100ml 烧杯中，加水溶解后，用 1mol/L 盐酸调至  $\text{pH}5.4$ ，稀释至 200ml，摇匀。

(3) 高纯氮或者高纯氢。

(4) 抗坏血酸或者盐酸羟胺。

## 步 骤

仪器和电极的准备按使用说明书进行。

### 1. 水样的预处理

水样如果酸度或者碱度较大时，应预先调节至近中性，比较清洁的水可直接取样分析。含有机质较多的地面水，应采用硝酸—高氯酸消化的方法。取 100ml 已酸化的水样加入 5ml 浓硝酸。在电热板上加热消解到约 10ml。冷却后，加入浓硝酸和高氯酸各 10ml，继续加热消解蒸至近干。冷却，用水溶解至 50ml，煮沸，以驱除氯气或氮氧化物。定容，摇匀。

### 2. 校准曲线的绘制

分别各取一定体积的标准溶液置于 10ml 比色管中，加 1ml 支持电解质，用水稀释至标线，混合均匀。倾入电解杯中，将电势扫描范围选择在 -1.30 — +0.05V。通氮除氧，在 -1.30V 富集 3min，静置 30s 后，由负向正方向进行扫描。富集时间可根据浓度水平选择，低浓度宜选择较长的富集时间。记录伏安曲线，对峰高作空白校正后，绘制峰高一浓度曲线。

**注：**1. 以选用 0.01mol / L 高氯酸支持电解质，进行连测最佳。酒石酸盐、柠檬酸盐体系，对水样有少量铁（III）等干扰离子的消除比较合适。醋酸铵和六次甲基四胺体系，有比较大的缓冲容量，加酸保存的水样一般不需要预先中和便可直接取样分析。

2. 可以在硝酸支持电解质中测铜，扫描电位范围是 -0.2 — -0.8。也可在用硝酸酸化的水样中直接测铜。

### 3. 样品的测定

取一定体积的水样加 1ml 同类支持电解质，用水稀释到 10ml，其他操作步骤与标准溶液相同。根据经空白校正后的峰电流高度，在校准曲线上查出待测成分的浓度。

### 4. 标准加入法

当样品成分比较复杂，分析的数量不多时，宁可采用标准加入法。其操作如下：

准确吸取一定量的水样置于电解池中，加入 1ml 支持电解质的溶液，用水稀释至 10ml，按测定标准溶液的方法先测出样品的峰高，然后再加入与样品量相近的标准溶液，依相同的方法再次进行峰高测定。

### 计 算

$$c_x = \frac{h \cdot c_s \times V_s}{(V + V_s)H - V \cdot h}$$

式中，h---水样峰高；

H---水样加标液后的峰高；

$c_s$  --加入标准溶液的浓度( $\mu\text{g/L}$ )；

$V_s$ ——加入标准溶液的体积 (ml)；

V——测定所取水样的体积 (ml)。

**注：**可根据需要配制 100—1000 $\mu\text{g/L}$ ，10—100 $\mu\text{g/L}$  或 1—10 $\mu\text{g/L}$  的单标，或几种金属离子的混合标准溶液。



## 精密度与准确度

在 0.01mol 高氯酸底液中，含锌浓度为  $20\mu\text{g} / \text{L}$ ，其 10 次测定结果的相对标准偏差小于 9.1%。

在 0.01mol 高氯酸底液中，测定了北京自来水，长江水，汉江水，东湖水中锌的含量，其结果与原子吸收法基本一致，回收率在 91%—110% 范围内。

## 注意事项

- (1) 当四种离子的浓度差别较大时，宜采用不同的富集电位和富集时间分别测定。为了避免铜、锌间生成金属间化合物，一般采取铜、铅、镉连测，锌单独测定。
- (2) 为了使测定结果的精密度和准确度都比较好，测定条件如：汞滴大小、电解电压、富集时间、氮气的流速、溶液的搅拌速度等均应保持一致。同时，应使测定时温差不要太大。
- (3) 如果使用玻璃碳电极，必须十分注意作好同位镀汞及使用后对电极膜表面的处理；并应对能同时测定离子的浓度上限进行试验，以保证测定有较好的重现性，否则测定结果的精密度、准确度不好。
- (4) 在硝酸支持电解质中，对锌峰的前波影响较大，影响锌的测定。
- (5) 由于用阳极溶出伏安法测定的浓度比较低（痕量或超痕量），应十分注意可能来自环境、器皿、水或试剂的污染。对汞的纯度也应加以保证（99.99% 以上）。

(6) 几种底液峰电位的参考值，如下表所示。

不同支持电介质中铅离子的近似峰电位(V)

底液 pH	0.01mol/L 高氯酸	0.2mol/L 酒石酸铵,pH9	0.2mol/L 柠檬酸铵,pH3	0.2mol/L 醋酸铵-醋酸,pH4.5
近似峰电位(V)	-1.07	-1.24	-1.05	-1.10

条件：悬汞电、银-氯化银参比电极、铂辅助电极。

(7) 建议使用具有时间程序控制及微分功能的阳极溶出伏安仪，

以提高测定的精密度与准确度。

(8) 在中性或碱性底液中可加亚硫酸钠除氧。

(9) 如所用仪器为一般线性扫描仪器且无微分功能，以选择酒石酸铵支持电介质为好，此时的富集电位应调到-1.5V。

## 四、 示 波 极 谱 法

### 概 述

#### 1. 方法原理

将速度变化很快的极化电压（一般约为 250mV/s），施加在滴汞电极的后 2 秒中，在电极面积变化很小的时间内，进行快速线性电位扫描以减小充电电流的影响。用阴极射线滤波器作为测量工具，对于电极反应为可逆的物质，在长余辉示波管上，可以观察到电极反应的伏安曲线为不对称的峰形曲线，或经电子线路处理后用记录仪记录伏安曲线。其峰高与电极反应物质的浓度成正比，可用于定量分析。它的峰电位随底液中所含电解质不同而有所变化。

## 2. 干扰及消除

本法在氨性支持电介质中测定，铁（Ⅲ）、钴、铊对测定有干扰。钴、铊在环境样品中含量很低，可以忽略不计。铁（Ⅲ）可用盐酸羟胺、抗坏血酸等还原而消除干扰。锡的干扰可用氢溴酸或浓盐酸和过氧化氢处理使锡挥发分离。

## 3. 方法的适用范围

方法适用于测定工业废水和生活污水。对于饮用水、地面水和地下水，需富集后方可测定。

本方法的检测下限可达  $10^{-6} \text{mol/L}$ 。

## 仪 器

- （1）极谱分析仪（单扫描示波极谱，最好能作导数或微分）。
- （2）工作电极：滴汞电极、铂碳电极。
- （3）参比电极：银—氯化银电极或饱和甘汞电极。
- （4）铂辅助电极。
- （5）电解池。

## 试 剂

- （1）锌离子标准贮备溶液：与阳极溶出伏安法相同。
- （2）支持电介质：①  $1.0 \text{mol/L}$  氨性支持电介质（pH10）：称取 54g 氯化铵，溶于 500ml 水中，浓氨水 250ml，加 100g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ，溶解后用水稀释至 1L，摇匀。如果用惰性气体除氧，可不加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 。

锌与氨形成稳定的络离子有良好的极谱性能，其峰电位

值为-1.35V。

②1.0mol / L 高氯酸支持电介质（使用时适当稀释）。

③醋酸铵-醋酸支持电解质：1.0mol / L（pH4.5）

④柠檬酸铵支持电解质：1.0mol/L（pH3.0）

（3）极大抑制剂：0.1%曲通（Triton X-100）水溶液，水溶性聚乙烯醇或者明胶。

（4）纯氮或纯氢。

（5）盐酸羟胺或抗坏血酸。

水样的采集和保存：水样加浓高氯酸或者浓硝酸酸化，使  $\text{pH} < 2$ ，在聚乙烯瓶中贮存。

## 步 骤

仪器和电极的准备，按使用说明书进行。

### 1. 水样的预处理

水样如为清液，不含有机质、氰化物和 $\text{NO}_3^-$ ，先用氨水调节pH值至近中性，如未出现沉淀，可直接取样分析。

废水或者污水可取适量，例如 100ml（被测物不少于  $15\mu\text{g}$ ）置于小烧杯中，加入 5ml浓硝酸，在电热板上加热消解到约 10ml。冷却后，加入浓硝酸和高氯酸各 10ml，继续加热消解至冒高氯酸白色浓烟，冷却，用水溶解至 50ml。煮沸以驱除氯气或氮氧化物，冷却后用快速定量滤纸过滤，用水洗涤二次，滤液和洗涤液定容到 100ml，摇匀。

### 2. 测定方法

在氨性底液中测定。

- (1) 校准曲线的绘制：分别取含量为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0 $\mu\text{g}$  的标准溶液于 10ml 比色管中，加入 氨性支持电介质 1ml，0.1% 极大抑制剂水溶液 0.5ml，盐酸羟氨少量。溶解后用水稀释到标线，摇匀，转入电解池中，分段进行扫描。在 -1.1V 起始电位时测锌，然后绘制峰高---浓度校准曲线。
- (2) 样品的测定：移取适量（含金属 10—100 $\mu\text{g}$ ）已处理好的水样于 10ml 比色管中，按测标准的程序加入试剂进行极谱测定。在校准曲线上查出样品含量。
- (3) 标准加入法：先按上述程序测定出水样的峰高（h），加入与样品含量相近的被测离子的标准溶液，再次进行测定，测出峰高（H）。按阳极溶出伏安法中的一次标准加入法的公式进行计算。

### 注意事项

- (1) 若水样中几种离子含量相差较大，为了结果的准确度，宜采用微分测定技术，选不同灵敏度档分别进行测定。例如，锌和镍由于峰电位比较接近，最好能分别测定。
- (2) 当水样中几种离子的浓度比较接近，则几种元素可同时测定。钴干扰锌的测定。锌氰络合物是非极谱活性物质，测定前应在通风橱中加盐酸煮沸以除去 HCN。高浓度铜对测镍不利，可加入氰化物络合铜、锌而测镍。高浓度镉的干扰可加入硫化物除

去。

- (3) 如果氯化铵含有较多重金属离子，在配制氨性支持电介质时，可以在经过计算后，直接用氨水和盐酸混合配制。
- (4) 纯汞表面不要加水，以免加快表面的氧化，而使纯汞无法使用。  
用过的废汞可集中放在表面有水层的瓶中，以便集中提纯。

## 亚硝酸盐

亚硝酸盐 ( $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ) 是氮循环的中间产物, 不稳定。根据水循环条件, 可被氧化成硝酸盐, 也可被还原成氨。亚硝酸盐可使人体正常的血红蛋白 (低铁血红蛋白) 氧化成为高铁血红蛋白, 发生高铁血红蛋白症, 失去血红蛋白在体内输送氧的能力, 出现组织缺氧的症状。亚硝酸盐可于仲胺类反应生成具致癌性的亚硝胺类物质, 在 pH 值较低的酸性条件下, 有利于亚硝胺类的形成。

水中亚硝酸盐的测定方法通常采用重氮—偶联反应, 使生成红紫色染料。方法灵敏、选择性强。所用重氮和偶联试剂种类较多, 最常用的, 前者为对氨基苯磺酰胺和对氨基苯磺酸, 后者为 N- (1-萘基) - 乙二胺和  $\alpha$  - 萘胺。

亚硝酸盐在水中可受微生物等作用而很不稳定, 在采集后应尽快进行分析, 必要时以冷藏抑制微生物的影响。

## 一、N-（1-萘基）-乙二胺光度法

**GB7493--87**

### 概 述

#### 1. 方法原理

在磷酸介质中，pH 值为  $1.8 \pm 0.3$  时，亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺反应，生成重氮盐，再与 N-（1-萘基）-乙二胺偶联生成红色染料。在 540nm 波长处有最大吸收。

#### 2. 干扰及消除

氯胺、氯、硫代硫酸盐、聚磷酸钠和高铁离子有明显干扰。水样呈碱性（ $\text{pH} \geq 11$ ）时，可加酚酞溶液为指示剂，滴加磷酸至红色消失。水样有颜色或悬浮物，可加氢氧化铝悬浮液并过滤。

#### 3. 方法的适用范围

本方法适用于饮用水、地面水、地下水、生活污水和工业废水中亚硝酸盐的测定。最低检出浓度为  $0.003\text{mg/L}$ ；测定上限为  $0.20\text{ mg/L}$  亚硝酸盐氮。

### 仪 器

分光光度计

### 试 剂

实验用水均为不含亚硝酸盐的水。

- （1）无亚硝酸盐的水：于蒸馏水中加少许高锰酸钾晶体，使呈红色，再加氢氧化钡（或氢氧化钙）使呈碱性。置全玻璃蒸馏器中蒸馏，弃去 50ml 初馏液，收集中间约 70% 不含锰的馏出液。亦可于每升蒸馏水中加 1ml 浓硫酸和 0.2ml 硫酸锰溶液（每 100ml 水中



含 36.4g  $\text{Mn.H}_2\text{O}$ ), 加入 1-3ml 0.04% 高锰酸钾溶液至呈红色, 重蒸馏。

(2) 磷酸 ( $\rho = 1.70 \text{ g/ml}$ )

(3) 显色剂: 于 500ml 烧杯内, 置于 250ml 水和 50ml 磷酸, 加入 20.0g 对氨基苯磺酰胺。再将 1.00g *N*-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐溶于上述溶液中, 转移至 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。

此溶液贮于棕色瓶中, 保存在 2-5 °C, 至少可稳定一个月。

**注意:** 本试剂有毒性, 避免与皮肤接触或吸入体内。

(4) 亚硝酸盐氮标准贮备液: 称取 1.232g 亚硝酸钠 ( $\text{Na}_2\text{NO}_2$ ), 溶于 150ml 水中, 转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。每毫升含约 0.25mg 亚硝酸盐氮。

此溶液贮于棕色瓶中, 加入 1ml 三氯甲烷, 保存在 2-5 °C, 至少稳定一个月。贮备液的标定如下:

在 300ml 具塞锥形瓶中, 移入 50.00ml 0.050mol/L 高锰酸钾溶液, 5ml 浓硫酸, 用 50ml 无分度吸管, 使下端插入高锰酸钾溶液液面下, 加入 50.00ml 亚硝酸钠标准贮备液, 轻轻摇匀, 置于水浴水加热至 70-80 °C, 按每次 10.00ml 的量加入足够的草酸钠标准溶液, 使红色褪去并过量, 记录草酸钠标准溶液用量 ( $V_2$ )。然后用高锰酸钾标准溶液滴定过量草酸钠至溶液呈微红色, 记录高锰酸钾标准溶液总用量 ( $V_1$ )。

再以 50ml 水代替亚硝酸盐氮标准贮备液, 如上操作, 用草酸钠标准溶液标定高锰酸钾溶液的浓度 ( $c_1$ )。按下式计算高锰酸钾标准溶液浓度:

$$c_1(1/5\text{KMnO}_4)=\frac{0.0500\times V_4}{V_3}$$

按下式计算亚硝酸盐氮标准贮备液的浓度:

$$\begin{aligned}\text{亚硝酸盐氮(N, mg/L)} &= \frac{(V_1c_1 - 0.0500 \times V_2) \times 7.00 \times 1000}{50.00} \\ &= 140 V_1 c_1 - 7.00 \times V_2\end{aligned}$$

$c_1$ --经标定的高锰酸钾标准溶液的浓度(mol/L);

式中,  $V_1$ —滴定亚硝酸盐氮标准贮备液时, 加入高锰酸钾标准溶液总量 (ml) ;

$V_2$ --滴定亚硝酸盐氮标准贮备液时, 加入草酸钠标准溶液总量 (ml) ;

$V_3$ —滴定水时, 加入高锰酸钾标准溶液总量 (ml) ;

$V_4$ —滴定空白时, 加入草酸钠标准溶液总量 (ml) ;

7.00—亚硝酸盐氮 (1/2N) 的摩尔质量 (g/mol) ;

50.00—亚硝酸盐标准贮备液取用量 (ml) ;

0.0500—草酸钠标准溶液浓度 (1/2Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mol/L) 。

(5) 亚硝酸盐氮标准中间液:分取适量亚硝酸盐标准贮备液 (使含 12.5mg 亚硝酸盐氮), 置于 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 50.0μg 亚硝酸盐氮。

中间液贮于棕色瓶内, 保存在 2-5℃, 可稳定一周。

(6) 亚硝酸盐标准使用液:取 10.00ml 亚硝酸盐标准中间液, 置于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。每毫升含 1.00μg 亚硝酸盐氮。

此溶液使用时, 当天配制。

(7) 氢氧化铝悬浮液: 溶解 125g 硫酸铝钾[KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O]或硫酸铝铵[NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O]于 1000ml 水中, 加热至 60℃, 在不断搅拌

下，徐徐加入 55ml 氨水，放置约 1h 后，移入 1000ml 量筒内，用水反复洗涤沉淀，最后至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后，把上清液尽量全部倾出，只留稠的悬浮物，最后加入 300ml 水，使用前应振荡均匀。

(8) 高锰酸钾标准溶液 ( $1/5\text{KMnO}_4$ , 0.050 mol/L)：溶解 1.6g 高锰酸钾于 1200ml 水中，煮沸 0.5-1h，使体积减少到 1000ml 左右，放置过夜。用 G-3 号玻璃砂芯滤器过滤后，滤液贮存于棕色试剂瓶中避光保存，按上述方法标定。

(9) 草酸钠标准溶液 ( $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 0.0500mol/L)：溶解经 105℃ 烘干 2h 的优级纯无水草酸钠 3.350g 于 750ml 水中，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

在一组 6 支 50ml 比色管中，分别加入 0、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.0ml 亚硝酸盐标准使用液，用水稀释至标线。加入 1.0ml 显色剂，密塞，混匀。静置 20min 后，在 2h 以内，于波长 540nm 处，用光程长 10mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。

从测得的吸光度，减去零浓度空白管的吸光度后，获得校正吸光度，绘制以氮含量 ( $\mu\text{g}$ ) 对校正吸光度的校准曲线。

### 2. 水样的测定

当水样  $\text{pH} \geq 11$  时，可加入 1 滴酚酞指示液，边搅拌边逐滴加入 (1+9) 磷酸溶液，至红色刚消失。

水样入有颜色和悬浮物，可向每 100ml 水中加入 2ml 氢氧化铝悬浮液，搅拌，静置，过滤，弃去 25ml 初滤液。

分取经预处理的水样入 50ml 比色管中（如含量较高，则分取适量，用水稀释至标线），加 1.0ml 显色剂，然后按校准曲线绘制的相同步骤操作，测量吸光度。经空白校正后，从校准曲线上查得亚硝酸盐氮量。

### 3. 空白试验

用实验用水代替水样，按相同步骤进行全程序测定。

计算

$$\text{亚硝酸盐氮 (N,mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中， $m$ ---由水样测得的校正吸光度，从校准曲线上查得的相应亚硝酸盐氮的量（ $\mu\text{g}$ ）；

$V$ ---水样的体积(ml)。

### 精密度和准确度

三个实验室分析含 0.0257-0.0816mg/L 亚硝酸盐氮的加标水样。单个实验室的相对标准偏差不超过 9.3%；加标回收率为 90-114%。

五个实验室分析含 0.083-0.18mg/L 亚硝酸盐氮的加标水样。单个实验室的相对标准偏差不超过 2.8%；加标回收率为 96-102%。

### 注意事项

- (1) 如水样经预处理后，还有颜色时，则分取两份体积相同的经预处理的水样，一份加 1.0ml 显色剂，另一份改加 1ml（1+9）磷酸溶液。由加显色剂的水样测得的吸光度，减去空白试验测得的吸光度，再减去改加磷酸溶液所测得的吸光度后，获得校正吸光度，以进行色度校正。

(2) 显色试剂除以混合液加入外，亦可分别配制和依次加入，具体方法如下：

对氨基苯磺酰胺溶液：称取 5g 对氨基苯磺酰胺（磺胺），溶于 50ml 浓盐酸和约 350ml 水的混合液中，稀释至 500ml。此溶液稳定。

N-（1-萘基）-乙二胺盐酸盐溶液：称取 500 mg N-（1-萘基）-乙二胺盐酸盐溶于 500ml 水中，贮于棕色瓶内，置冰箱中保存。当色泽明显加深时，应重新配制，如有沉淀，则过滤。

于 500ml 水样（或标准管）中，加入 1.0ml 对氨基苯磺酰胺溶液，混匀。放置 2-8min，加 1.0ml N-（1-萘基）-乙二胺盐酸盐溶液，混匀。放置 10min 后，在 543nm 波长，测量吸光度。

## 二、离子色谱法（试行）

### 概 述

#### 1. 方法原理

本法利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐和碳酸氢盐溶液并流经系列的离子交换树脂，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂（分离柱）的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子，在流经强酸性阳离子树脂（抑制柱）时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐--碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸（清除背景电导）。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子，与标准进行比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

## 2. 干扰及消除

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。当 $\text{Br}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 离子彼此间浓度相差 10 倍以上时不能定量。采用适当稀释或加入标准的方法等方法可以达到定量的目的。

高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

## 3. 方法的适用范围

本方法可以连续测定饮用水、地面水、地下水、雨水中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

方法的测定下限一般为 0.1 mg/L。当进样量为 100 $\mu\text{l}$ ，用 10 $\mu\text{S}$  满刻度电导检测器时， $\text{F}^-$ 为 0.02mg/L（以下均用 mg/L）； $\text{Cl}^-$  0.04； $\text{NO}_2^-$  0.05； $\text{NO}_3^-$  0.10； $\text{Br}^-$  0.15； $\text{PO}_4^{3-}$  0.20； $\text{SO}_4^{2-}$  0.10。

## 仪 器

- （1）离子色谱仪，（具分离柱、抑制柱）
- （2）检测器，记录仪
- （3）进样器
- （4）淋洗液及再生液贮罐

## 试 剂

实验用水均为电导率小于 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$  的二次去离子水。并经 0.45 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

## 1. 淋洗贮备液

分别称取 25.44g 碳酸钠和 26.04g 碳酸氢钠（均已在 105℃ 烘干 2h，干燥器中放冷），溶解于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中、在冰箱中保存。碳酸钠浓度为 0.24mol/L；碳酸氢钠为 0.31mol/L。

## 2. 淋洗使用液

取 20.00 ml 淋洗贮备液置于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。此溶液碳酸钠浓度为 0.0024mol/L；碳酸氢钠为 0.0031mol/L。

## 3. 氟离子标准贮备液

称 2.2100 g 氟化钠（105℃ 烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 氟离子。

## 4. 氯离子标准贮备液

称 1.6484 g 氯化钠（105℃ 烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 氯离子。

## 5. 溴离子标准贮备液

称 1.2879 g 溴化钠（105℃ 烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 溴离子。

## 6. 亚硝酸根离子标准贮备液

称 1.4998 g 亚硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 亚硝酸根。

## 7. 磷酸根标准贮备液

称 1.495 g 磷酸氢二钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 磷酸根。

## 8. 硝酸根标准贮备液

称 1.3703 g 硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸根。

## 9. 硫酸根标准贮备液

称 1.8142 g 硫酸钾（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 硫酸根。

## 10. 混合标准使用液

可根据被测样品的范围浓度配制混合标准使用液。如：取  $\text{F}^-$  3.00ml； $\text{Cl}^-$  4.00ml； $\text{Br}^-$  10.00ml； $\text{NO}_2^-$  10.00ml； $\text{NO}_3^-$  30.00ml； $\text{PO}_4^{3-}$  50.00ml； $\text{SO}_4^{2-}$  50.00ml 于 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 3 mg/L、4 mg/L、10mg/L、10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、50 mg/L。

## 11. 再生液

取硫酸 1.39ml 于 2000ml 容量瓶中（瓶中装有少量水），用水稀释到标线。



## 步 骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

### 1. 样品保存及前处理

样品采集后均经 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，保存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99+1 体积混合，以除去负峰干扰。

### 2. 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00ml 混合标准溶液于 100ml 容量瓶中，再分别加 1.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线，摇匀。用测定样品相同的条件进行测定，绘制校准曲线。

### 3. 样品测定

(1) 色谱条件：淋洗液流速为 2.5ml/min，进样量为 100 $\mu\text{l}$ ，电导检测器灵敏度，根据仪器情况选择。

(2) 定性分析：根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。

(3) 定量分析：测定未知样的峰高，从校准曲线查得其浓度。

## 精密度和准确度

统一样品含（单位均为mg/L）：F<sup>-</sup>1.00；Cl<sup>-</sup>2.00；NO<sub>2</sub><sup>-</sup>5；NO<sub>3</sub><sup>-</sup>10；PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>28；Br<sup>-</sup>5.00；SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>25。15 个实验室的平均值分别是 F<sup>-</sup>1.08；Cl<sup>-</sup>1.97；NO<sub>2</sub><sup>-</sup>5.08；Br<sup>-</sup>4.68；NO<sub>3</sub><sup>-</sup>10.0；SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>25.15；PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>27.73。室内相对标准偏差为：F<sup>-</sup> 3.3%；Cl<sup>-</sup> 2.6%；NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.8%；NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 2.0%；Br<sup>-</sup> 2.6%；PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 0.9%；SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2.2%。室间相对标准偏差为：F<sup>-</sup> 10.6%；Cl<sup>-</sup> 3.8%；NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 10.2%；NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 3.6%；Br<sup>-</sup> 5.3%；

$\text{PO}_4^{3-}$  8.4%； $\text{SO}_4^{2-}$  3.2%。还分析了多种实际水样，其精密度和准确度均为良好。

### 注意事项

- (1) 用淋洗液配制标准溶液和稀释样品，可除去水的负峰干扰，使定量更加准确。
- (2) 样品经  $\Phi 25\text{ mm}$ 、 $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，用以除去样品中颗粒物，以防沾污柱子。
- (3) 淋洗液经  $\Phi 150\text{ mm}$ 、 $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，滤瓶 5000ml，这样过滤速度快，时间短。
- (4) 整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。
- (5) 其他型号的离子色谱仪可参照本方法自己选择色谱条件。试液中离子浓度更低或更高，可选择电导检测器的不同灵敏度档。
- (6) 作校准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。
- (7) 因试剂、器皿或者样品的预处理可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

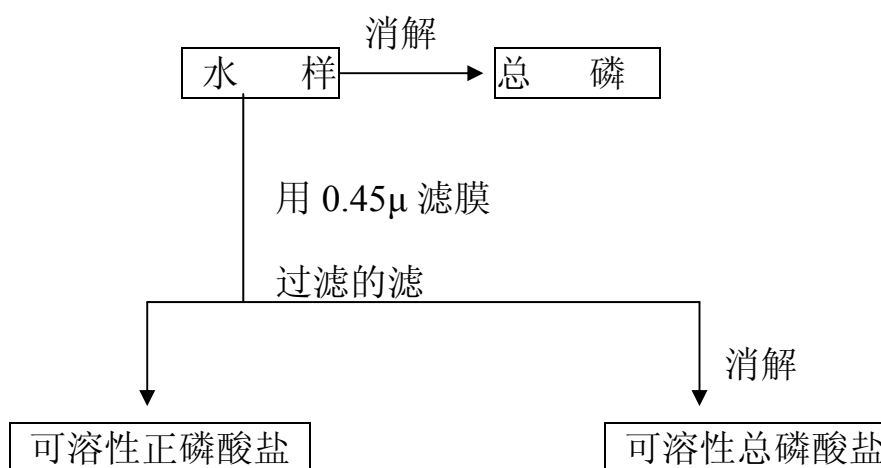
## 总 磷

在天然水和废水中，磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在，它们分为正磷酸盐，缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）和有机结合的磷酸盐，它们存在于溶液中，腐殖质粒子中或水生生物中。

天然水中磷酸盐含量较微。化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生水污水中常含有较大量磷。磷是生物生长的必需的元素之一。但水体中磷含量过高（超过  $0.2\text{mg/L}$ ）可造成藻类的过量繁殖，直至数量上达到有害的程度（称为富营养化），造成湖泊、河流透明度降低，水质变坏。

### 1. 方法的选择

水中磷的测定，通常按其存在的形式，而分别测定总磷、溶解性正磷酸盐和总溶解性磷，如下图所示



正磷酸盐的测定，可采用钼锑抗光度法；氯化亚锡钼蓝法；离子色谱法。

## 2. 样品的采集和保存

总磷的测定，于水样采集后，加硫酸酸化至  $\text{PH} \leq 1$  保存。溶解性正磷酸盐的测定，不加任何试剂。于  $2-5^{\circ}\text{C}$  冷处保存，在 24h 内进行分析。

### 水 样 的 预 处 理

采集的水样立即经  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，其滤液可溶性正磷酸盐的测定。滤液经下述强氧化剂的氧化分解，测得可溶性总磷。取混合水样（包括悬浮物），也经下述强氧化剂分解，测得水中总磷含量。

#### （一）过硫酸钾消解法

##### 仪 器

- （1）医用手提式高压蒸汽消毒器或一般民用压力锅（ $1-1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ）。
- （2）电炉， $2\text{kw}$ 。
- （3）调压器、 $2\text{kVA}$ （ $0-220\text{V}$ ）
- （4） $50\text{ml}$ （磨口）具塞刻度管。

##### 试 剂

5%（ $\text{m}/\text{V}$ ）过硫酸钾溶液：溶解  $5\text{g}$  过硫酸钾于水中，并稀释至  $100\text{ml}$ 。

## 步 骤

- (1) 吸取 25.00 ml 混匀水样（必要时，酌情少取水样，并加水至 25 ml，使含磷量不超过  $30\mu\text{g}$ ）于 50 ml 具塞刻度管中，加过硫酸钾溶液 4 ml，加塞后管口包一小块纱布并用线扎紧，以免加热时玻璃塞冲出。将具塞刻度管放在大烧杯中，置于高压蒸汽消毒器或民用压力锅中加热，待锅内压力达  $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ （相应温度为  $120^\circ\text{C}$ ）时，调节电炉温度使保持此压力 30min 后，停止加热，待压力表指针将至零后，取出放冷。
- (2) 试剂空白和标准溶液系列也经同样的消解操作。

## 注意事项

- (1) 如采样时水样用酸固定，则用过硫酸钾消解前将水样调至中性。
- (2) 一般民用压力锅，在加热至顶压阀出气孔冒气时，锅内温度为  $120^\circ\text{C}$ 。
- (3) 当不具备压力消解条件时，亦可在常压下进行，但操作步骤如下：
  - 分取适量混匀水样（含磷不超过  $30\mu\text{g}$ ）于 150ml 锥形瓶中，加水至 50 ml，加数粒玻璃珠，加 1 ml 3+7 硫酸溶液，5 ml 5% 过硫酸钾溶液，置电炉上加热煮沸，调节温度使保持微沸 30—40min，至最后体积为 10 ml 止。放冷，加 1 滴酚酞指示剂，滴加氢氧化钠溶液至刚呈微红色，再滴加 1mol/L 硫酸溶液使红色褪去，充分摇匀。如溶液不澄清，则用滤纸过滤于 50 ml 比色管中，用水洗

锥形瓶及滤纸，一并移入比色管中，加水至标线，供分析用。

## （二）硝酸—硫酸消解法

### 仪 器

- （1）可调电炉或电热板。
- （2）125ml 凯式烧瓶。

### 试 剂

- （1）硝酸（ $\rho = 1.40\text{g/ml}$ ）
- （2）1+1 硫酸。
- （3）硫酸（ $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ）：1mol/L。
- （4）氢氧化钠溶液：1mol/L，6mol/L。
- （5）1%（m/V）酚酞指示液。

### 步 骤

吸取 25.0ml 水样置于凯式瓶中，加数粒玻璃球，加 2ml（1+1）硫酸及 2~5ml 硝酸。再电热板上加热至冒白烟，如液体尚未清澈透明，放冷后，加 5ml 硝酸，再加热至冒白烟，并获得透明液体。放冷后加约 30ml 水，加热煮沸约 5min。放冷后，加 1 滴酚酞指示剂，滴加氢氧化钠溶液至刚呈微红色，再滴加 1mol/L 硫酸溶液使微红色正好褪去，充分混匀，移至 50ml 比色管中。如溶液浑浊，则用滤纸过滤，并用水洗凯式烧瓶和滤纸，一并移入比色管中，稀释至标线，供分析用。

### (三)硝酸—高氯酸消解法

#### 仪 器

- (1) 可调电炉或电热板。
- (2) 125ml 锥形瓶。

#### 试 剂

1. 硝酸：( $\rho = 1.40\text{g/ml}$ )。
2. 高氯酸（优级纯）：含量 70~72%。
3. 硫酸 ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ )：1mol/L。
4. 氢氧化钠溶液：1mol/L，6mol/L。
5. 1% (m/V) 酚酞指示剂：0.5g 酚酞溶于 95%乙醇并稀释至 50ml。

#### 步 骤

吸取 25.0ml 水样置于锥形瓶中，加数粒玻璃球，加 2ml 硝酸，在电热板上加热浓缩至 10ml。放冷后加 5ml 硝酸，再加热浓缩至 10ml，放冷。加 3ml 高氯酸，加热至冒白烟时，可在锥形瓶上加小漏斗或调节电热板温度，使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态，直至剩下 3~4ml，放冷。加水 10ml，加 1 滴酚酞指示剂，滴加氢氧化钠溶液至刚呈微红色，再滴加 1mol/L 硫酸溶液使微红色正好褪去，充分混匀，移至 50ml 比色管中。如溶液浑浊，可用滤纸过滤，并用水充分洗锥形瓶及滤纸，一并移入比色管中，稀释至标线，供分析用。

#### 注意事项

- (1) 消解时需在通风橱中进行。
- (2) 视水样中有机物含量及干扰情况，硝酸和高氯酸用量适当增减。

(3) 高氯酸与有机物的混合物，经加热可能产生爆炸，应注意防止这种危险的产生：

- 不要往可能含有有机物的热溶液中加入高氯酸。
- 含有有机物的水样的消化过程总要先用硝酸处理，而后使用高氯酸完成消化过程。
- 绝对不可将消解液蒸干。

## 一、钼酸铵分光光度法

**GB11893--89**

### 概 述

#### 1. 方法原理

在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵、酒石酸锑氧钾反应。生成磷钼杂多酸，被还原剂抗坏血酸还原，则变成蓝色络合物，通常即称磷钼蓝。

#### 2. 干扰及消除

砷含量大于 2mg/L 有干扰，可用硫代硫酸钠去除。硫化物含量大于 2mg/L 有干扰，在酸性条件下通氮气可去除。六价铬大于 50 mg/L 有干扰，用亚硫酸钠去除。亚硝酸盐大于 1 mg/L 有干扰，用氧化消解或加氨基磺酸均可以去除。铁浓度为 20 mg/L，使结果偏低 5%；铜浓度达 10 mg/L 不干扰；氟化物小于 70 mg/L 是允许的。海水中大多



数离子对显色的影响可以忽略。

### 3. 方法的适用范围

本方法最低检出浓度为 0.01 mg/L（吸光度  $A=0.01$  时所对应的浓度）；测定上限为 0.6 mg/L。

可适用于测定地面水、生活污水及日化、磷肥、机加工金属表面磷化处理、农药、钢铁、焦化等行业的工业废水中的正磷酸盐分析。

### 仪 器

分光光度计

### 试 剂

（1）1+1 硫酸。

（2）10%（m/V）抗坏血酸溶液：溶解 10g 抗坏血酸于水中，并稀释至 100ml。该溶液贮存在棕色玻璃瓶中，在冷处可稳定几周。如颜色变黄，则弃去重配。

（3）钼酸盐溶液：溶解 13g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于 100ml 水中。溶解 0.35g 酒石酸锑氧钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 于 100ml 水中。

在不断搅拌下，将钼酸铵溶液徐徐加倒 300ml（1+1）硫酸中，加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。

试剂贮存在棕色的玻璃瓶中于冷处保存。至少稳定 2 个月。

（4）浊度—色度补偿液：混合两份体积的（1+1）硫酸和一份体积的 10%（m/V）抗坏血酸溶液。此溶液当天配制。

（5）磷酸盐贮备溶液：将磷酸二氢钾（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）于 110℃干燥 2h，

在干燥器中放冷。称取 0.217g 溶于水，移入 1000ml 容量瓶中。加 (1+1) 硫酸 5ml，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 50.0 $\mu$ g 磷（以 P 计）。

(6) 磷酸盐标准溶液：吸取 10.00ml 磷酸盐贮备液于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 2.00 $\mu$ g 磷。临用时现配。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

取数支 50ml 具塞比色管，分别加入磷酸盐标准使用液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.0、15.0 ml，加水至 50 ml。

(1) 显色：向比色管中加入 1 ml 10% (m/V) 抗坏血酸溶液混匀，30s 后加 2ml 钼酸盐溶液充分混匀，放置 15min。

(2) 测量：用 10mm 或 30mm 比色皿，于 700nm 波长处，以零浓度溶液为参比，测量吸光度。

### 2. 样品测定

分取适量水样（使含磷量不超过 30  $\mu$ g）用水稀释至标线。以下按绘制校准曲线的步骤进行显色和测量。减去空白试验的吸光度，并从校准曲线上查出含磷量。

计算

$$\text{磷酸盐 (P, mg/L)} = \frac{m}{v}$$

式中，m--由校准曲线查得的磷量 ( $\mu$ g)；

V—水样体积 (ml)。

## 精密度和准确度

各实验室分析质控样的精密度和准确度，见下表。

### 协作实验测得方法的精密度和准确度

样品名称含量 (Pmg/L)	实验室数	消解方法	室内相对标准 差 (%)	室间相对标准 差 (%)	相对误差 (%)
USEPA2.06	13	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 氧化	0.75	1.33	1.74
ESEPA2.06	6	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 氧化	1.41	1.49	+1.85
USEPA0.20	11	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 氧化	1.9	3.3	+10

各实验室分析地面水和工业废水的精密度和准确度，见下表。

### 各实验室测定实际水样的精密度和准确度

水样类型含量 (P mg/L)	实验室数	消解方法	单个实验室相 对标准差 (%)	加标回收率 (%)
地表水 0.02-2.54	14	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.3-13	90.5-105
工业废水 0.06-6.17	14	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.18-13.7	90-106
地表水 0.07-2.29	6	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	0.9-8.1	97.2-104
工业废水 0.40-1.53	5	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	0.89-2.12	97.4-101

## 注意事项

- (1) 如试样中浊度或色度影响测量吸光度时，需做补偿校正。在 50ml 比色管中，水样定容后加入 3ml 浊度补偿液，测量吸光度，然后从水样的吸光度中减去校正吸光度。
- (2) 室温低于 13℃ 时，可在 20-30℃ 水浴中，显色 15min。
- (3) 操作所用的玻璃器皿，可用 1+5 的盐酸浸泡 2h，或用不含磷酸盐的洗涤剂刷洗。
- (4) 比色皿用后应以稀硝酸或铬酸洗液浸泡片刻，以除去吸附的钼蓝呈色物。

## 二、氯化亚锡还原光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵反应，生成磷钼杂多酸。当加入还原剂氯化亚锡后，则转变成蓝色络合物，通常即称为钼蓝。

#### 2. 干扰及消除

氯离子含量达 0.15% 以上时，使显色减弱（其它卤素离子亦同）；硫酸根离子，含量在 1% 以上时，则使色度增加；高铁（ $\text{Fe}^{3+}$ ）离子具有氧化作用，含量达 40mg/L 时，可影响显色；铜（ $\text{Cu}^{2+}$ ）离子含量大于 1mg/L 时，可出现负偏差；硅酸在此显色条件下不干扰；砷酸可与磷酸一样显色；其色度约为磷酸的 1/20。

水中过锰酸盐、六价铬等离子含量较高时，影响磷钼蓝显色，遇此情况，可加适量亚硫酸钠溶液使还原，并再经煮沸以除去剩余的亚硫酸根离子。

#### 3. 方法的适用范围

本方法最低检出浓度为 0.025mg/L，测定上限为 0.6 mg/L。适用于地面水中正磷酸盐的测定。

### 仪 器

分光光度计

### 试 剂

- (1) 钼酸铵溶液：称取 8.25g 钼酸铵溶于约 75ml 水中，另量取 100ml 浓硫酸徐徐注入 300ml 水中。冷却后，将钼酸铵溶液在搅拌下

注入硫酸溶液中，加水至 500 ml，贮于聚乙烯瓶中，如浑浊或变色则应重配。

(2) 氯化亚锡溶液：称取 0.5 g 氯化亚锡，加 2.5ml 浓盐酸使完全溶解，得透明溶液（必要时放置过夜或稍稍加温）后，加水稀释至 25ml，加一粒金属锡，置暗冷处，一周后重配。

(3) 磷酸盐标准溶液：吸取 10.00ml 磷酸盐贮备液于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 2.00μg 磷。临用时现配。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

取数支 50ml 具塞比色管，分别加入磷酸盐标准使用液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.0、15.0ml，加水至标线。

(1) 显色：向比色管中加入 5ml 钼酸铵溶液，混匀。加入 0.25ml 氯化亚锡溶液，充分混匀。

(2) 测量：室温（20℃）放置 15min 后，用 20mm 比色皿，于 700nm 波长处，以零浓度空白管为参比，测量吸光度。

### 2. 样品测定

分取适量水样（使含磷不超过 30μg）于比色管中，用水稀释至标线。以下按绘制标准曲线的步骤进行显色、测量。减去空白试验的吸光度，并从校准曲线上查出磷含量。

计算

$$\text{正磷酸盐 (P, mg/L)} = \frac{m}{v}$$

式中， $m$ --由校准曲线查得的磷量 ( $\mu\text{g}$ )；

$V$ —水样体积 ( $\text{ml}$ )。

### 精密度和准确度

三个实验室分析含 0.045-0.085  $\text{mg/L}$  磷酸盐的加标水样，单个实验室相对标准偏差不超过 16.1%；回收率范围为 96-113%。

7 个实验室分析含 0.46-0.54  $\text{mg/L}$  磷酸盐的加标水样，单个实验室相对标准偏差不超过 7.9%；收率范围为 93-106%。

### 注意事项

- (1) 配制钼酸铵溶液时，应注意将钼酸铵水溶液徐徐加入硫酸溶液中。如相反操作，则可导致显色不充分。
- (2) 此法显色与显色溶液的酸度、钼酸铵浓度、还原剂用量、显色温度和时间等条件有关。因此，应控制试剂的加入量。温度每升高  $1^{\circ}\text{C}$ ，色泽增加约 1%。因此，水样和标准的显色温度应一致，如室温变动明显时，应重新制作校准曲线。显色温度亦影响最大显色所需时间。室温较高或较低时，可适当缩短或延长显色时间，水样和标准显色时间亦应一致。
- (3) 操作所用的玻璃器皿，可用 1+5 的盐酸浸泡 2h，或用不含磷酸盐的洗涤剂刷洗。
- (4) 比色皿用后应以稀硝酸或铬酸洗液浸泡片刻，以除去吸附的钼蓝呈色物。
- (5) 磷浓度低的水样，可制备较低浓度的校准曲线，并使用 50mm 比色皿。

### 三、离子色谱法（试行）

#### 概 述

#### 1. 方法原理

本法利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐和碳酸氢盐溶液并流经系列的离子交换树脂，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂（分离柱）的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子，在流经强酸性阳离子树脂（抑制柱）时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐--碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸（清除背景电导）。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子，与标准进行比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

#### 2. 干扰及消除

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。当 $\text{Br}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 离子彼此间浓度相差 10 倍以上时不能定量。采用适当稀释或加入标准的方法等方法可以达到定量的目的。高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 $\text{F}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

#### 3. 方法的适用范围

本方法适用清洁环境水样中可溶性正磷酸的测定。可以连续测定饮用水、地面水、地下水、雨水中的 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

方法的测定下限一般为 0.1 mg/L。当进样量为 100 $\mu$ l，用 10 $\mu$ S 满刻度电导检测器时，F<sup>-</sup>为 0.02mg/L（以下均用mg/L）；Cl<sup>-</sup>0.04；NO<sub>2</sub><sup>-</sup>0.05；NO<sub>3</sub><sup>-</sup>0.10；Br<sup>-</sup>0.15；PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>0.20；SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>0.10。

## 仪 器

- （1）离子色谱仪，（具分离柱、抑制柱）
- （2）检测器，记录仪
- （3）进样器
- （4）淋洗液及再生液贮罐

## 试 剂

实验用水均为电导率小于 0.5 $\mu$ S/cm 的二次去离子水。并经 0.45 $\mu$ m 的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

### 1. 淋洗贮备液

分别称取 25.44g 碳酸钠和 26.04g 碳酸氢钠（均已在 105℃烘干 2h，干燥器中放冷），溶解于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中、在冰箱中保存。碳酸钠浓度为 0.24mol/L；碳酸氢钠为 0.31mol/L。

### 2. 淋洗使用液

取 20.00 ml 淋洗贮备液置于 2000 ml 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。此溶液碳酸钠浓度为 0.0024mol/L；碳酸氢钠为 0.0031mol/L。

### 3. 氟离子标准贮备液

称 2.2100 g 氟化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，



置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 氟离子。

#### 4. 氯离子标准贮备液

称 1.6484 g 氯化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 氯离子。

#### 5. 溴离子标准贮备液

称 1.2879 g 溴化钠（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00 mg 溴离子。

#### 6. 亚硝酸根离子标准贮备液

称 1.4998 g 亚硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 亚硝酸根。

#### 7. 磷酸根标准贮备液

称 1.495 g 磷酸氢二钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 磷酸根。

#### 8. 硝酸根标准贮备液

称 1.3703 g 硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸根。

## 9. 硫酸根标准贮备液

称 1.8142 g 硫酸钾（105℃烘 2h）溶于水，移入 1000 ml 容量瓶中，加入 10.00 ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00 mg 硫酸根。

## 10. 混合标准使用液

可根据被测样品的范围浓度配制混合标准使用液。如：取  $\text{F}^-$  3.00ml； $\text{Cl}^-$  4.00ml； $\text{Br}^-$  10.00ml； $\text{NO}_2^-$  10.00ml； $\text{NO}_3^-$  30.00ml； $\text{PO}_4^{3-}$  50.00ml； $\text{SO}_4^{2-}$  50.00ml 于 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线。 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 3 mg/L、4 mg/L、10mg/L、10 mg/L、30 mg/L、50 mg/L、50 mg/L。

## 11. 再生液

取硫酸 1.39ml 于 2000ml 容量瓶中（瓶中装有少量水），用水稀释到标线。

### 步 骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

### 1. 样品保存及前处理

样品采集后均经 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，保存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99+1 体积混合，以除去负峰干扰。

### 2. 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00ml 混合标准溶液于 100ml 容量瓶

中，再分别加 1.00ml 淋洗贮备液，用水稀释到标线，摇匀。用测定样品相同的条件进行测定，绘制校准曲线。

### 3. 样品测定

(1) 色谱条件：淋洗液流速为 2.5ml/min，进样量为 100 $\mu$ l，电导检测器灵敏度，根据仪器情况选择。

(2) 定性分析：根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。

(3) 定量分析：测定未知样的峰高，从校准曲线查得其浓度。

### 精密度和准确度

统一样品含（单位均为mg/L）： $F^-$ 1.00； $Cl^-$ 2.00； $NO_2^-$ 5； $NO_3^-$ 10； $PO_4^{3-}$ 28； $Br^-$ 5.00； $SO_4^{2-}$ 25。15 个实验室的平均值分别是 $F^-$ 1.08； $Cl^-$ 1.97； $NO_2^-$ 5.08； $Br^-$ 4.68； $NO_3^-$ 10.0； $SO_4^{2-}$ 25.15； $PO_4^{3-}$ 27.73。室内相对标准偏差为： $F^-$ 3.3%； $Cl^-$ 2.6%； $NO_3^-$ 1.8%； $NO_2^-$ 2.0%； $Br^-$ 2.6%； $PO_4^{3-}$ 0.9%； $SO_4^{2-}$ 2.2%。室间相对标准偏差为： $F^-$ 10.6%； $Cl^-$ 3.8%； $NO_2^-$ 10.2%； $NO_3^-$ 3.6%； $Br^-$ 5.3%； $PO_4^{3-}$ 8.4%； $SO_4^{2-}$ 3.2%。还分析了多种实际水样，其精密度和准确度均为良好。

### 注意事项

(1) 用淋洗液配制标准溶液和稀释样品，可除去水的负峰干扰，使定量更加准确。

(2) 样品经  $\Phi 25\text{ mm}$ 、0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，用以除去样品中颗粒物，以防沾污柱子。

(3) 淋洗液经  $\Phi 150\text{ mm}$ 、0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，滤瓶 5000ml，这样过滤速度快，时间短。

- (4) 整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。
- (5) 其他型号的离子色谱仪可参照本方法自己选择色谱条件。试液中离子浓度更低或更高，可选择电导检测器的不同灵敏度档。
- (6) 作校准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。
- (7) 因试剂、器皿或者样品的预处理可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

# 总 氰 化 物

**GB7486--87**

总氰化物是指在磷酸和 EDTA 存在下，pH 小于 2 的介质中，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物(多为碱金属和碱土金属的氰化物，铵的氰化物)和绝大部分络合氰化物(锌氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等)，不包括钴氰络合物。

## 预 处 理

### 1. 方法原理

向水样中加入磷酸和 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ，在 $\text{pH}<2$ 条件下，，加热蒸馏，利用金属离子与EDTA络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物离解出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出来，并用氢氧化钠溶液吸收。

## 仪 器

- (1) 500ml 全玻璃蒸馏器。
- (2) 600W 或 800W 可调电炉。
- (3) 100ml 量筒或容量瓶。
- (4) 仪器装置。

## 试 剂

- (1) 磷酸:  $\rho = 1.69\text{g} / \text{ml}$ 。
- (2) 1%(m / V)氢氧化钠溶液。
- (3) 10%(m / V)Na<sub>2</sub>—EDTA溶液。
- (4) 乙酸铅试纸: 称取 5g 三水合乙酸铅溶于水中, 稀释到 100ml。  
将滤纸条浸入上述溶液中, 1h 后, 取出晾干, 盛于广口瓶中, 密塞保存。
- (5) 碘化钾—淀粉试纸: 称取 1.5g 可溶性淀粉, 用少量水搅成糊状, 加入 200ml 沸水, 混匀。放冷, 加 0.5g 碘化钾和 0.5g 碳酸钠, 用水稀释到 250ml, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 盛于棕色瓶中密塞保存。
- (6) 1 + 5 硫酸溶液。
- (7) 1.26%(m / V)亚硫酸钠溶液。
- (8) 氨基磺酸。
- (9) 4%(m / V)氢氧化钠溶液。

## 步 骤

### 1. 氰化氢的释放和吸收

- (1) 量取 200ml 样品, 移入 500ml 蒸馏瓶中(若氰化物含量高, 可酌量少取, 加水稀释至 200ml), 加数粒玻璃珠。
- (2) 往接收容器内, 加入 10ml 1%氢氧化钠溶液, 作为吸收液。
- (3) 馏出液导管上端接冷凝管的出口, 下端插入接收容器的吸收液中, 检查连接部位, 使其严密。

- (4) 将 10ml  $\text{Na}_2\text{—EDTA}$  溶液加入蒸馏瓶内。
- (5) 迅速加入 10ml 磷酸，当样品碱度大时，可适当多加磷酸，使  $\text{pH} < 2$ ；立即塞好瓶塞。打开冷凝水，调节可调电炉，由低档逐渐升高，以 2—4ml / min 的馏出液速度进行加热蒸馏。
- (6) 接收瓶内溶液近 100ml 时，停止蒸馏，用少量水洗馏出液导管，取出接收瓶，用水稀释至标线。此碱性馏出液(C)，供测定总氰化物用。

## 2. 空白试验

用实验用水代替样品，按步骤(1)-- (6)操作，得到空白试验馏出液(D)，供测定总氰化物用。

## 硝酸银滴定法

### 概 述

#### 1. 方法原理

经蒸馏得到的碱性馏出液(A)，用硝酸银标准溶液滴定，氰离子与硝酸银作用形成可溶性的银氰络合离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ，过量的银离子与试银灵指示液反应，溶液由黄色变为橙红色，即为终点。

#### 2. 方法的适用范围

当水样中氰化物含量在 1mg / L 以上时，可用硝酸银滴定法进行测定。检测上限为 100mg / L。

本方法适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

## 仪 器

- (1) 10ml 棕色酸式滴定管。
- (2) 120ml 柄皿或 150ml 锥形瓶。

## 试 剂

### 1. 试银灵指示液

称取 0.02g 试银灵溶于 100ml 丙酮中。贮存棕色瓶暗处，可稳定一个月。

### 2. 铬酸钾指示液

称取 10g 铬酸钾溶于少量水中，滴加硝酸银溶液至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100ml。

### 3. 0.0100mol/L 氯化钠标准溶液

称取氯化钠(经 600℃干燥 1h，在干燥器内冷却)0.5844g 置于烧杯中，用水溶解，移入 1000ml 容量瓶，并稀释至标线，混合摇匀。

### 4. 0.0100mol / L 硝酸银标准溶液

(1) 称取 1.699g 硝酸银溶于水中，稀释至 1000ml，贮于棕色试剂瓶中，摇匀，待标定后使用。

(2) 硝酸银溶液的标定：吸取 0.0100mol / L 氯化钠标准溶液 10.00ml，于 150ml 柄皿或锥形瓶中，加 50ml 水。同时另取一柄皿或锥形瓶，加入 60ml 水作空白试验。

向溶液中加入 3—5 滴铬酸钾指示液，在不断搅拌下，从滴定管加入待标定的硝酸银溶液直至溶液由黄色变成浅砖红色



为止，记下读数(V)。同样滴定空白溶液，读数为(V<sub>0</sub>)，

按下式计算：

$$\text{硝酸银标准溶液浓度(mol / L)} = \frac{c \times 10.0}{V - V_0}$$

式中， c——氯化钠标准溶液浓度(mol / L)；

V——滴定氯化钠标准溶液时，硝酸银溶液用量  
(ml)；

V<sub>0</sub>——滴定空白溶液时，硝酸银溶液用量(ml)。

## 5. 氢氧化钠溶液

配制 2% (m / V)的氢氧化钠溶液。

### 步 骤

#### 1. 样品测定

取 100ml馏出液A (如试样中氰化物含量高时，可酌量少取，用水稀释至 100ml)于柄皿或锥形瓶中。加入 0.2ml 试银灵指示液，摇匀。用硝酸银标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色止，记下读数( V<sub>a</sub>)。

#### 2. 空白试验

另取 100ml 空白试验馏出液B，于锥形瓶，按样品测定(2)进行滴定，记下读数(V<sub>0</sub>)。

### 计 算

$$\text{氰化物(CN}^-, \text{ mg/L)} = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times \frac{V_1}{V_2} \times 1000}{V}$$

式中， c —— 硝酸银标准溶液浓度(mol / L)；

$V_a$ ——测定试样时，硝酸银标准溶液用量(ml)；

$V_0$ ——空白试验时，硝酸银标准溶液用量(ml)；

$V$ ——样品体积(ml)；

$V_1$ ——试样(馏出液A)的体积(ml)；

$V_2$ ——试样(测定时，所取馏出液A)的体积(ml)；

52.04——氰离子( $2CN^-$ )摩尔质量(g / mol)。

### 注意事项

用硝酸银标准溶液滴定试样前，应以 pH 试纸试验试样的 pH 值。

必要时，应加氢氧化钠溶液调节 pH>11。

## 异烟酸—吡唑啉酮光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

在中性条件下，样品中的氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰，再与异烟酸作用，经水解后生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮缩合生成蓝色染料，其色度与氰化物的含量成正比，进行光度测定。

#### 2. 方法的适用范围

异烟酸—吡唑啉酮比色法，最低检测浓度为 0.004mg / L；测定上限为 0.25mg / L。

本方法适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

## 仪 器

- (1) 分光光度计或光度计
- (2) 25ml 具塞比色管。

## 试 剂

- (1) 2%(m / V)氢氧化钠溶液。
- (2) 0.1%(m / V)氢氧化钠溶液。
- (3) 磷酸盐缓冲溶液(pH=7): 称取 34.0g 无水磷酸二氢钾和 35.5g 无水磷酸氢二钠于烧杯内, 加水溶解后, 稀释至 1000ml, 摇匀。于冰箱中保存。
- (4) 1%(m / V)氯胺 T 溶液: 临用前, 称取 0.5g 氯胺 T 溶于水, 并稀释至 50ml, 摇匀。贮存棕色瓶中。
- (5) 异烟酸—吡唑啉酮溶液: ①异烟酸溶液: 称取 1.5g 异烟酸溶于 24ml 2%氢氧化钠溶液中, 加水稀释至 100ml。  
② 吡唑啉酮溶液: 称取 0.25g 吡唑啉酮溶于 20ml N, N--二甲基甲酰胺。  
临用前, 将吡唑啉酮溶液②和异烟酸溶液①按 1+5 混合均匀。
- (6) 氰化钾标准溶液: 称取 0.25g 氰化钾(注意剧毒!)溶于 0.1%氢氧化钠溶液中, 并用 0.1%氢氧化钠溶液至 100ml, 摇匀。避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00ml 氰化钾贮备溶液于锥形瓶中, 加入 50ml 水和 1ml 2%氢氧化钠溶液, 加入 0.2ml 试银灵指示液, 用硝酸

银标准溶液（0.0100mol/L）滴定，溶液由黄色刚变为橙红色止，记录硝酸银标准溶液用量（ $V_1$ ）。同时另取 10ml 实验用水代替氰化钾贮备液作空白试验，记录硝酸银标准溶液用量（ $V_0$ ），按下式计算：

$$\text{氰化物 (mg/ml)} = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00}$$

式中， $c$ --硝酸银标准溶液浓度（mol/L）；

$V_1$ --滴定氰化钾贮备液时，硝酸银标准溶液用量（ml）；

$V_0$ --空白试验，硝酸银标准溶液用量（ml）；

52.04—氰离子（ $2\text{CN}^-$ ）的摩尔质量（g/mol）；

10.00—取用氰化钾贮备液体积（ml）。

（7）氰化钾标准中间溶液（1ml 含 10.00 $\mu\text{g}$  氰离子）：先按下式计算出配制 500ml 氰化钾标准中间液所需氰化钾贮备溶液的体积（ $V$ ）：

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 100}$$

式中，10.00—1ml 氰化钾标准中间溶液含 10.00 $\mu\text{g}$   $\text{CN}^-$ ；

500—氰化钾标准中间溶液体积（ml）；

$T$ —氰化钾贮备液含  $\text{CN}^-$  数（mg）。

准确吸取氰化钾贮备液于 500ml 棕色容量瓶中，用 0.1% 氢氧化钠溶液稀释到标线，摇匀。

（8）氰化钾标准使用溶液（1ml 含 1.00 $\mu\text{g}$  氰离子）：临用前，吸取 10.00ml 氰化钾标准中间溶液（1ml 含 10.00 $\mu\text{g}$  氰离子）

于 100ml 棕色容量瓶中，用 0.1% 氢氧化钠溶液稀释到标线，摇匀。

## 步 骤

### 1. 校准曲线的绘制

- (1) 取 8 支 25ml 具塞比色管，分别加入氰化钾标准使用溶液 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00，各加 0.1% 氢氧化钠溶液到 10ml。
- (2) 向各管中加入 5ml 磷酸盐缓冲溶液，混匀。迅速加入 0.2ml 氯胺 T 溶液，立即盖塞子，混匀，放置 3—5 min。
- (3) 向管中加入 5ml 异烟酸—吡唑啉酮溶液，混匀。加水稀释至标线，摇匀。在 25--35℃ 的水浴中放置 40min。
- (4) 用分光光度计，在 638nm 波长下，用 10mm 比色皿，零浓度空白管作参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。

### 2. 样品的测定

- (1) 分别吸取 10.00ml 馏出液 A 和 10.00ml 空白试验馏出液于具塞比色管中，然后，按校准曲线的绘制步骤 (2) -- (4) 进行操作，测量吸光度。
- (2) 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

## 计 算

$$\text{氰化物 (CN}^-, \text{ mg/L)} = \frac{m_a - m_b}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

式中， $m_a$  -- 从校准曲线上查出试样的氰化物含量 ( $\mu\text{g}$ )；

$m_b$ --从校准曲线上查出空白试样（馏出液B）的氰化物含量

( $\mu\text{g}$ );

$V$ ——样品的体积 (ml);

$V_1$ --试样（馏出液A）的体积 (ml);

$V_2$ --试样（比色时，所取馏出液 A）的体积 (ml)。

### 精密度和准确度

用加标水样，其氰化物含量为 0.022--0.032mg / L，经 6 个实验室分析，得单个实验室相对标准偏差分别为 7.4% 和 1.8%，加标回收率为 92--99%。

### 注意事项

- (1) 当氰化物以 HCN 存在时，易挥发。因此，从加缓冲液后，每一步骤都要迅速操作，并随时盖严塞子。
- (2) 为降低试验空白值，实验中以选用无色的  $N-2$  甲基甲酰胺为宜。
- (3) 实验温度低时，磷酸盐缓冲溶液会析出结晶，而改变溶液的 pH 值。因此，需要在水浴中使结晶溶解，混匀后，方可使用。
- (4) 当吸收液用较高浓度的氢氧化钠溶液时，加缓冲液前应以酚酞为指示剂，滴加盐酸溶液至红色褪去。水样和校准曲线均应为相同的氢氧化钠浓度。

## 吡啶一巴比妥酸光度法

## 概 述

### 1. 方法原理

在中性条件下，氰离子和氯胺 T 反应生成氯化氰，氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛，戊烯二醛与两个巴比妥酸分子结合生成红紫色染料，进行光度测定。

### 2. 方法的适用范围

吡啶-巴比妥酸光度法的最低检测浓度为 0.002mg / L，检测上限为 0.45mg / L（1cm 比色皿）。

本方法适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

## 试 剂

- (1) 1+3 盐酸。
- (2) 吡啶-巴比妥酸溶液，临用前，称取 0.18g 巴比妥酸，加入 3ml 吡啶及 10ml（1+3）盐酸，待溶解后，加水至 100ml，摇匀。贮存在棕色瓶中。本溶液若有不溶物可过滤，存于暗处可稳定 1d，存于冰箱中可稳定一周。
- (3) 磷酸盐缓冲溶液（PH=7）：参见异烟酸-吡唑啉酮光度法，试剂（3）。

## 仪 器

- (1) 分光光度计。
- (2) 25ml 具塞比色管。

## 步 骤

## 1. 校准曲线的绘制

- (1) 取 8 支具塞比色管，分别加入氰化钾标准使用溶液 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml，各加 0.1% 氢氧化钠溶液至 10ml。
- (2) 加入 5ml 磷酸盐缓冲溶液，摇匀。迅速加入 0.2ml 氯胺 T 溶液，立即盖塞子，混匀。放置 3—5min，再加入 5ml 吡啶一巴比妥酸溶液。加水稀释至标线，混匀。
- (3) 在 40℃ 水浴中，放置 20min，取出冷至室温。在分光光度计上，于 580nm 处，用 10mm 比色皿，以零浓度空白管作参比，测量吸光度，并绘制校准曲线。）

## 2. 样品测定

- (1) 分别取 10.00ml 馏出液 A 和 10.00ml 空白试验馏出液 B 于具塞比色管中，按校准曲线的绘制步骤 (2) -- (3) 进行操作，测量吸光度。
- (2) 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

## 计 算

$$\text{氰化物 (CN}^-, \text{ mg/L)} = \frac{m_a - m_b}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

式中， $m_a$  -- 从校准曲线上查出试样的氰化物含量 ( $\mu\text{g}$ );

$m_b$  -- 从校准曲线上查出空白试样（馏出液 B）的氰化物含量 ( $\mu\text{g}$ );

$V$  —— 样品的体积 (ml);

$V_1$  -- 试样（馏出液 A）的体积 (ml);



$V_2$ --试样（比色时，所取馏出液 A）的体积（ml）。

### 精密度和准确度

用加标水样，其氰化物含量分别为 0.020—0.024mg / L 和 0.148—0.153mg / L，经四个实验室分析，单个实验室相对标准偏差分别为 4.9% 和 1.5%。

用蒸馏水配制的统一已知样品，其氰化物含量为 0.040mg / L，经四个实验室分析，得室内相对标准偏差 0.5%；实验室间相对标准偏差为 1.2%，相对误差为 0.3%。

### 注意事项

- （1）当氰化物以 HCN 存在时，易挥发。因此，从加缓冲液后，每一步骤都要迅速操作，并随时盖严塞子。
- （2）为降低试验空白值，实验中以选用无色的 *N*-2 甲基甲酰胺为宜。
- （3）实验温度低时，磷酸盐缓冲溶液会析出结晶，而改变溶液的 pH 值。因此，需要在水浴中使结晶溶解，混匀后，方可使用。
- （4）当吸收液用较高浓度的氢氧化钠溶液时，加缓冲液前应以酚酞为指示剂，滴加盐酸溶液至红色褪去。水样和校准曲线均应为相同的氢氧化钠浓度。

## 总 铜

铜(Cu)是人体必不可少的元素,成人每日的需要量估计为 20mg。水中铜达 0.01mg/l 时,对水体自净有明显的抑制作用。铜对水生生物毒性很大,有人认为铜对鱼类的起始毒性浓度为 0.002mg/l,但一般认为水体含铜 0.01mg/l 对鱼是安全的。铜墙铁壁对水生生物的毒性与其在水体中的形态有关,游离铜离子的毒性比络合态铜要大得多。灌溉水中硫酸铜对水稻的临界危害浓度为 0.6mg/l。世界范围内,淡水平均含铜  $3\mu\text{g/l}$ ,海水平均含铜矿  $0.25\mu\text{g/l}$ 。铜的主要污染源有电镀、冶炼、五金、石油化工和化学工业等部门排放的废水。

### 方法的选择

直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定快速、干扰少,适合分析废水和受污染的水。分析清洁水可选用萃取或离子交换火焰原子吸收分光光度法,也可先用石墨炉原子吸收分光光度法。但后一种方法基体干扰比较复杂,要注意干扰的检验和校正。没有原子吸收分光光度计的单位可选用二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法、新亚铜灵萃取光度法、阳极溶出伏安法或示波极谱法。

一、 原子吸收分光光度法

(一) 直接吸入火焰原子吸收分光光度法

GB7475--87

概 述

1、 方法原理

将样品或消解处理好的试样直接吸入火焰，火焰中形成的原子蒸气对光源发射的特征电磁辐射产生吸收。将测得的样品吸光度和标准溶液的吸光度进行比较，确定样品中被测元素的含量。

2、 干扰和消除

地下水和地表水中的共存离子和化保物，在常见浓度下不干扰测定。当钙的浓度高于是 1000mg/l 时，抑制镉的吸收，浓度为 2000mg/l 时，信号抑制达成 19%。在弱酸性条件下，样品中六价铬的含量超过 30mg/l 时，由于生成铬酸铅沉淀而使铅的测定结果偏低，在这种情况下需要加入 1%搞坏血酸将六价铬还原成三价铬。样品中溶解硅的含量超过 20mg/l 时干扰锌的吸收。当样品中含盐量很高，分析线波长又低于 350nm 时，可能出现非特征吸收。如高浓度钙，因产生非特征吸收，即背景吸收，使铅的测定结困偏高。

基于上述原因，分析样品前需要检验是否存在基体干扰或背景吸收。一般通过测定加标回收率，判断背景吸收 的大小。根据下表选择与选用分析线相对应的非物征吸收谱线。

背景校正用的邻近线波长

元 素	分析线波长 (nm)	非物征吸收谱线 (nm)
镉	228.8	229 (氘)
铜	324.7	324 (锆)
铅	283.3	283.7 (锆)
锌	213.8	214 (氘)

根据检验的结果,如因存在基体干扰,可加入干扰抑制剂,或用标准加入法测定并计算结果.如果存在背景吸收,用自动背景校正装置或邻近非特征吸收谱线法进行校正.后一种方法是从分析线处测得的吸收中扣除邻近非特征吸收谱线处的吸收,得到被测元素原子的真正吸收.此外,也可通过萃取或样品稀释、分离或降低产生基体干扰或背景吸收的组分。

### 3、 方法的适用范围

本法适用于测定地下水、地表水和废水中的镉、铅、铜和锌。适用浓度范围与仪器的特性有关，下表列出一般仪器的适用浓度范围。

适用浓度范围

元 素	适用浓度范围 (mg/l)
镉	0.05-1
铜	0.05-5
铅	0.2-10
锌	0.05-1

### 仪 器

原子吸收分光光度计、背景校正装置，所测元素的元素灯及其他必要的附件。

### 试 剂

- (1) 硝酸（优级纯）
- (2) 高氯酸（优级纯）。
- (3) 去离子水。
- (4) 燃料：乙炔，纯度不低于 99.6%。
- (5) 氧化剂：空气，由气体压缩机供给，以过必要的过滤和净化。
- (6) 金属标准贮备溶液：准确称取 0.5000g 光谱纯金属,用适量

1+1 硝酸溶解,必要时加热直至溶解完全.用水稀释至 500.0ml,此溶液每毫升 1.00mg 金属。

(7) 混合标准溶液:用 0.2%硝酸稀释金属标准贮备溶液配制而成,使配成的混合标准溶液每毫升含镉、铜、铅和锌分别为 10.0、50.0、100.0 和 10.0  $\mu\text{g}$ 。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

取 100ml 水样放入 200ml 烧杯中,加入硝酸 5ml,在电热板上加热消解(不要沸腾)。蒸至 10ml 左右,加入 5ml 硝酸,继续消解,直至 1ml 左右。如果消解不完全,再加入硝酸 5ml 和高氯酸 2ml,再次蒸至 1ml 左右。取下冷却,加水溶解残渣,通过预先用酸洗过的中速滤入 100ml 容量瓶中,用水稀释至标线。

取 0.2%硝酸 100ml,按上述相同的程序操作,以此为空白样。

### 2. 样品测定

按下表所列参数选择分析和调节火焰。仪器用 0.2%硝酸调零。吸入空白样和试样,测量其吸光度。扣除空白样吸光度后,从校准曲线上查出试样中的金属浓度。如可能,也可从仪器上直接读出试样中的金属浓度。

分析线波长和火焰类型

元 素	分析线波长 (nm)	火焰类型
镉	228.8	乙炔-空气,氧化型
铜	324.7	乙炔-空气,氧化型
铅	283.3	乙炔-空气,氧化型
锌	213.8	乙炔-空气,氧化型

### 3. 校准曲线

吸取混合标准溶液 0, 1.00, 3.00, 5.00 和 10.00ml,分别放入 6 个 100ml 容量瓶中,用 0.2%硝酸稀释定容。此混合标准系列各金属的浓度见下表。接着按样品测定的步骤测量吸光度。用经空白校正的各标准的吸光度对相应的浓度作图,绘制校准曲

线。

标准系列的配制和浓度

混合标准使用 溶液体积 (ml)		0	0.50	1.00	3.00	5.00	10.00
标准系列 各金属浓 度 (mg/L)	镉	0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
	铜	0	0.25	0.50	1.50	2.50	5.00
	铅	0	0.50	1.00	3.00	5.00	10.0
	锌	0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00

注：定容体积 100ml

计算

$$\text{被测金属(mg/L)} = \frac{M}{V}$$

式中，M—从校准曲线上查出或仪器直接读出的被测金属量（ $\mu\text{g}$ ）；

V—分析用的水样体积（ml）。

### 精密度和准确度

精密度和准确度，如下表所示。

精密度和准确度

元素	参加实验室 数目	质控样品金 属浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)
铜	7	100	96	6.1	6.9
铜	5	500	480	3.1	7.1
锌	8	100	99.9	2.4	3.1
锌	4	500	507	1.6	2.2

## （二） 萃取火焰原子吸收分光光度法

GB7475—87

### 概 述

#### 1. 方法原理

被测金属离子吡咯烷二硫代氨基甲酸铵或碘化钾络合后，萃入甲基异丁基甲酮，然后吸入火焰进行原子吸收分光光度测定。

## 2. 干扰及其消除

采用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵-甲基异丁基甲酮（APDC-MIBK）萃取体系时，如果样品的化学需氧量超过500mg/l，可能影响萃取效率。含铁量低于5mg/l时不干扰测定。当水样中的铁量较高时，采用碘化钾-甲基异丁基甲酮（APDC-MIBK）萃取体系的效果更好。如果样品中存在的某类络合剂与被测金属离子形成络合物，比与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵或碘化钾开成的络合物更稳定，则必须在测定前将其氧化分解除去。

## 3. 方法的适用范围

本法适用于地下水和清洁地面水。分析生活污水、工业废水和受污染的地面水时，样品需预先消解。适用浓度范围与仪器的特性有关，下表列出了一般仪器的适用浓度范围。

适用浓度范围

元素	适用浓度范围（ $\mu\text{g/L}$ ）
镉	1—50
铜	1—50
铅	10—100

## 仪 器

原子吸收分光光度计，所测元素的元素及其他必要的附件。

## 试 剂

- （1）甲基异丁基甲酮（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ）。
- （2）水饱和的甲基异丁基甲酮：在分液漏斗中放入甲基异丁基甲酮和等体积的水，摇动30s，分层后弃去水相，有机相备用。
- （3）10%（m/V）氢氧化钠溶液：用优级纯试剂配制。
- （4）盐酸溶液：1+49。用段级纯试剂配制。
- （5）2%（m/V）吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ ）溶液：将2.0g吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶于100ml水中。必要时用以

下方法进行纯化：将配好的溶液放入分液漏斗中，加入等体积的甲基异丁基甲酮，摇动 30s，分层后放出水相备用，弃去有机相。此溶液用时现配。

- (6) 1mol / L 碘化钾溶液：将 166.7g 碘化钾溶于水，稀释至 1L。
- (7) 5% (m/v) 抗坏血酸溶液。
- (8) 去离子水：电阻率不小于  $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ，金属含量应尽要能低。
- (9) 燃料：乙炔，纯度不低于 99.6%。
- (10) 氧化剂：空气，由气体压缩机供给，经过必要的过滤和净化。
- (11) 金属标准贮备溶液：准确称取 0.5000g 光谱纯金属，用适量 1+1 硝酸溶解，必要时加热直至溶解完全，用水稀释至 500.0ml，此溶液每毫升 1.00mg 金属。
- (12) 混合标准溶液：用 0.2% 硝酸稀释金属标准贮备溶液配制而成。配成的溶液每毫升含镉、铜和铅分别为 0.500，0.500 和  $2.00 \mu\text{g}$ 。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

如果样品需要消解，按本节（一）法（即直接吸入火焰原子吸收法）中的样品预处理程序进行消解。

### 2. APDC-MIBK 萃取法

#### （1）样品测定：

- ① 萃取：取 100ml 水样或消解好的试样置于 200ml 烧杯中，同时取 0.2% 硝酸 100ml 作为空白样。用 10% 氢氧化钠或 1+49 盐酸溶液调上述各溶液的 PH 为 3.0（用 PH 计指示）。将溶液转入 200ml 容量瓶中，加入 2% 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液 2ml，摇匀，准确加入甲基异丁基甲酮 10.0ml，剧烈摇动 1min。静止分层后，小心地沿容量瓶壁加入水，使有机相上升到瓶颈中进样毛细管可达到的高度。



- ② 测量：点燃火焰，吸入水泡和的甲基异丁基甲酮，按表分析线波长和火焰类型的参数选择分析线和调节火焰，并将仪器调零。吸入空白样和试样的萃取有机相，测量吸光度。扣除空白样吸光度后，从校准曲线上查出有机相中被测金属的含量。如可能，也可从仪器上直接读出金属的含量。

(2) 校准曲线：吸取 0, 0.50, 1.00, 2.00、5.00 和 10.00ml 混合标准溶液，分别放入 200ml 刻度烧杯中，用 0.2%硝酸稀释至 100ml。此标准系列各被测金属的量，见下表。然后近样品测定步骤进行萃取和测量。用经过空白校正的各标准液吸光度对相应的金属量作图，绘制校准曲线。

标准系列配制和浓度

混合标准使用 溶液体积 (ml)		0	0.50	1.00	3.00	5.00	10.00
标准系列 各金属浓 度 (mg/L)	镉	0	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
	铜	0	0.25	0.50	1.50	2.50	5.00
	铅	0	0.50	1.00	3.00	5.00	10.0

注：定容体积为 100ml。

### 3. KI-MIBK 萃取法

#### (1) 样品测定：

- ① 萃取：取水样或消解好的度样 50ml，放入 125ml 分注漏斗中。加入 1ml/l 碘内线钾溶液 10ml，摇匀后加入 5%抗不血酸溶液 5ml，再摇匀。准确加入甲基异丁基甲酮 10.0ml，摇动 1—2min，静止分层后弃去水相，用滤纸吸干分液漏斗颈管中的残留液，将有机相转入 10ml 具塞试管，盖严待测。

- ② 测量：按上面 APDC-MIBK 萃取法中的步骤进行测量。扣除空白样吸光度后，从校准曲线上查出试样萃取有机相中的金属量。

(2) 校准曲线：吸取 0, 0.50, 1.00, 2.00、5.00 和 10.00ml 混合标准溶液，分别置于 125ml 分液漏斗中，用水稀释至

50ml，溶液中的被测金属量，如表 5-11 所示。然后，按上述样品测定步骤进行萃取和测量。最后用经过空白校正的标准系列吸光度对相应的金属量作图，绘制校准曲线。

计算

$$\text{被测金属 (mg/L)} = \frac{C \cdot V_1}{V_2}$$

式中，m—从校准曲线上查出或仪器直接读出的被测金属量（μg）；  
V—分析用的水样体积（ml）。

**精密度和准确度**

精密度和准确度数据，如下表所示。

精密度和准确度

	参加实验室 数目	质控样金属 浓度 (μg/L)	平均测定值 (μg/L)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)
APDC—MIBK 萃取法					
镉	6	4.9	5.1	5.9	8.3
铜	14	40	40.6	4.2	14.6
铅	6	50	49.9	3.6	5.7
KI--MIBK 萃取法					
镉	7	4.9	5.0	6.7	7.0
铅	7	50	49.7	4.4	5.0

**注意事项**

- (1)APDC-MIBK 单独萃取铅的最佳 pH 为 2.3±0.2。
- (2)若样品中存在强氧化剂，萃取前应除去否则会破坏吡咯烷二硫代氨基甲酸铵。
- (3)萃取时避免日光直射并远离热源。

(三) 离子交换火焰原子吸收分光光度法

概 述

1. 方法原理

本方法用强酸型阳离子树脂对水样中铜、铅、镉离子进行吸附，用酸作为洗脱液，从而使金属离子得到浓缩，富集倍数可达 100 倍。

2. 干扰及消除

由于本法使用细粒树脂,大加快了交换速度,因而可用静态交换吸附及静态解吸,从而达到快速和高倍数富集的目的。树脂对铜、铅、锌、镉离子的浓度大 2—3 个数量级,这产树脂必然会吸附一定时的钙、镁离子的浓度高达一定量时,便会与溶液中铜等元素竞争,造成树脂对这些元素吸附不完全。当湿树脂用量为 2g 时,所允许干扰元素的总量为 3.5mmol 质量。如果干扰元素的量超过此限,可以采取减少样品体积,适当减少浓缩倍数的办法来解决。

3. 方法的适用范围

方法适合于较清洁地表水的监测。

方法的最低检出浓度：镉 0.93 μg/l；铅 1.4 μg/l；镉 0.1 μg/l。  
测定上限：铜 33 μg/l；铅 150 μg/l；镉 9.8 μg/l。

仪 器

(1) 原子吸收分光光度计其参数如下表所示。

原子吸收分光光度计的参数值

元 素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	乙炔流量 (L/min)
镉	324.7	1.3	2.3
铜	283.3	1.3	2.3
铅	213.8	1.3	2.3
锌	228.8	1.3	2.3

(2) 振荡器。

## 试 剂

### 1. 标准贮备注及标准使用液

见直接吸入火焰原子吸收分光光度法测定镉、铜、铅和锌法的配制。然后分别取适量上述溶液配成浓度为：铜 100 mg/l, 铅 100 mg/l, 锌 25mg/l, 镉 10 mg/l 的混合标准溶液。

### 2. 树脂处理

取新的强酸型阳离子交换树脂（60-100 目）用蒸馏水洗去杂质后，在乙醇中浸泡 24h。洗净后，加入 3mol/l 盐酸，溶液，于磁力搅拌器上加热（约 40℃）搅拌 20min 倾去废酸，再加入 3mol/l 盐酸溶液，同样重复操作一次，最后用蒸馏水洗至中性。

用过的树脂因吸附了大量的钙镁离子，再生需用 3mol/l 盐酸加热搅拌浸洗多次，直至浸出液中测定钙、镁无信号为止，再用蒸馏水洗至中性。

将洗净的树脂放在滤纸上吸去水分，待用。

## 步 骤

### 1. 样品制备

- （1）取 500ml 澄清液，用 1+9 氨水和 1+9 硝酸调节溶液 PH 值在 1.8-3.0 之间。
- （2）将调好 PH 的水样倒入 1000ml 分液漏斗中，加入 2.0g 树脂，于振荡器上振荡 20min，取下分液漏斗待树脂沉降后，从分液漏斗下端，将树脂放入 10ml 具塞磨口试管中，用滴管吸去上层溶液，再用滤纸卷成管状沿壁小心地吸干剩下的水分。
- （3）用无分度吸管准确加入 3mol/l 盐酸 2ml，盖好塞子后，放入 90-100℃ 水溶液中加热。这时应用手指压住试管的塞子，以防酸受热后喷出。边加热加摇动，摇动时试管可以取出水

浴，约 3min 后取出放置，待树脂沉降后，用滴管吸出上层酸液放入 5ml 试管中，再分二次各加入 1.5ml 浓度为 3mol/l 地盐酸于树脂中，按上述步骤边加热边摇动进行洗脱。将三次洗脱液合并于同一试管中（每次应尽量吸取完全，但不要吸入树脂）。摇匀后待测定。

### 2. 校准曲线

在 5 个 100ml 容量瓶中分别加入混合标准液 0、1.00、2.00、3.00、4.00ml，各加入 25ml 盐酸，稀释至 100ml。

按下表参数调好仪器，以蒸馏水调零，依次喷入标准系列溶液，记录吸光度，并作空白校正，以吸光度对相应浓度绘制校准曲线。

### 3. 试样的测量

将制备好的试样溶液喷入火焰，记录吸光度，并人空白校正，在相应的校准曲线上查出试样溶液的浓度。

计 算

$$\text{被测金属 (mg/l)} = \frac{C \cdot V_1}{V_2}$$

式中，C—在校准曲线上查得的相应浓度（mg/l）；

$V_1$ —洗脱液总体积（ml）；

$V_2$ —分析用水样体积（ml）。

### 精密度和准确度

精密度和准确度实验数据，见下表 1 和表 2。

表 1 统一样品测定结果

金属	参加实验室数目	金属浓度 (mg/L)	平均测定值 (mg/L)	室内相对标准偏差 (%)	室间相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
铜	8	4.99±0.10	4.62	7.9	8.2	- 7.4
铅	7	9.98±0.25	9.94	2.5	9.6	- 0.4

镉	8	3.99± 0.12	4.03	3.3	7.3	+ 1.0
---	---	---------------	------	-----	-----	-------

表 2 实际样品测定结果

金属	含量 $\mu\text{g/l}$	最大对标准偏差%	平均回收率%
铜	0.39-15	10	81
铅	1.0--55	22	91
镉	0.1—1.2	19	87

**注：**皆为二次平行测定结果

### 注意事项

- (1) 地表水中的锌含量相对较高，在时不需浓缩可直接用火焰原子吸收法测定，若需要浓缩时，浓缩倍数不达 100 倍。锌的空白比较高，因此在实验中要小心，防止锌的沾污。
- (2) 在树脂浸洗后，如果树脂因颗粒太细不易沉降时，可用离心机进行离心沉降。
- (3) 因浸洗液体积为 5ml，同时要测定几个元素时，应注意每次测定的吸入量。

## (四) 石墨炉原子吸收分光光度法

### 概 述

#### 1. 方法原理

将样品注入石墨管，用电热方式使石墨炉升温，样品蒸气，对来自光源的特征电磁辐射产生吸收。将测得的样品吸光度和标准吸光度进行比较，确定样品中被测金属的含量。

#### 2. 干扰及消除

石墨炉原子吸收分光光度法的基体效应比较显著和复杂。在原

子化过程中，样品基体蒸了，在短波长范围出现分子吸收或光散射，产生宽频带吸收，或称为背景吸收。宽频带吸收，可以用连续光源背景校正法，或塞曼偏振动光校正法进行校正，也可采用邻近的非特征吸收线校正法，或通过样品稀释降低样品中的基体浓度。另一类基体效应是样品中基体参加原子化过程中的气相反应，使被测元素的原子对特征辐射的吸收增强或减弱，产生正干扰或负干扰。如氯化钠对镉、铜、铅的测定、硫酸钠对铅的测定均产生负干扰。测铜时，20  $\mu$ l 水样加入 40%硝酸铵溶液 10  $\mu$ l；测铅时，20  $\mu$ l 水样加入 15%钼酸铵溶液 10  $\mu$ l；测镉时，20  $\mu$ l 水样加入 5%磷酸钠溶液 10  $\mu$ l。以上基体改良剂对于抑制基体干扰均有一定作用，1%磷酸溶液也可作为镉、铅测定的基体良剂。

3. 方法的适用范围

本法适用于地下水和清洁地面水。分析样品前要检查是否存在基体干扰并采取相应的校正措施。测业浓度范围与仪器的特性有关，下表列出一般仪器的测定浓度范围。

分析线波长和适用浓度范围

元 素	分析线 (nm)	适用浓度范围 ( $\mu$ g/l )
镉	228.8	0.1-2
铜	324.7	1- 50
铅	283.3	2- 1-50

仪 器

原子吸收分光光度计，石墨炉装置、背景校正装置及其他有关附件。

试 剂

- (1) 硝酸（优级纯）。
- (2) 磷酸。
- (3) 去离子水：电阻率不低于  $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ （25℃）；金属含量应尽可能低。

- (4) 40% (m/V) 硝酸铵溶液。
- (5) 15% (m/V) 钼酸铵[ (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> • 4H<sub>2</sub>O, 优级纯]溶液。
- (6) 5% (m/V) 磷酸钠 (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> • 12H<sub>2</sub>O) 溶液。
- (7) 金属标准贮备溶液：准确称取 0.5000g 光谱纯金属,用适量 1+1 硝酸溶解,必要时加热直至溶解完全.用水稀释至 500.0ml,此溶液每毫升 1.00mg 金属。
- (8) 混合标准溶液：

由标准贮备溶液稀释配制，用 0.2 硝酸进行稀释,制成的溶液每毫升含镉、铜、铅分别为 0.2、2.0，2.0 μg（临用时配制）。

步 骤

1. 样品测定

- (1) 直接法：将 20 μl 样品注入石墨炉，参照下表的仪器参数测量吸光度。以 0.2%硝酸溶液为空白样，扣除空白样吸光度后，从校准曲线上查出样品中被测金属的浓度。如可能也可用浓度直读法进行测定。

仪器工作参数

	镉	铜	铅
干燥 (℃/S)	110/30	110/30	110/30
灰化 (℃/S)	350/30	900/30	500/30
原子化 (℃/S)	1900/8	2500/30	220/8
清洗气体	氩	氩	氩
进样体积 (μl)	20	20	20

- (2) 标准加入法：一般用三点法。第一点，直接测定水样；第二点，取 10ml 水样，加入混合标准 25 μl 后混匀；第三点，取 10ml 水样，加入混合标准溶液 50 μl 后混匀。以上三种溶液中的标准加入浓度镉依次为 0，0.5 和 1.0 μl/L；铜和铅依次为 0，0.5 和 1.0 μl/L.。以上 0.2%硝酸为空白样，参照上面表 5-17 的仪器参数测量吸光度。用扣除空白样吸光度后的各溶液吸光度对加入标准的浓度作图，将直线延长，与横坐



标的交点即为样品的浓度（加入标准的体积所引起的误差不超过 0.5%）。

精密度和准确度

全国范围 7 个实验室用直接分析实际水样的精密度和准确度数据，如下表所示。

精密度和准确度

	浓度范围（ $\mu\text{g/l}$ ）		相对标准偏差范围 （ $n=7$ ，%）		回收率范围（%）	
	地下水	地面水	地下水	地面水	地下水	地面水
镉	.01-1.3	0.1-1	1.4-17	1.9-15	75-105	75-108
铜	2.5-11	2.4-15	2.1-10	2.3-10	85-106	92-109
铅	1-16	1.9-29	1.4-9.3	1.2-9.5	81-109	75-107

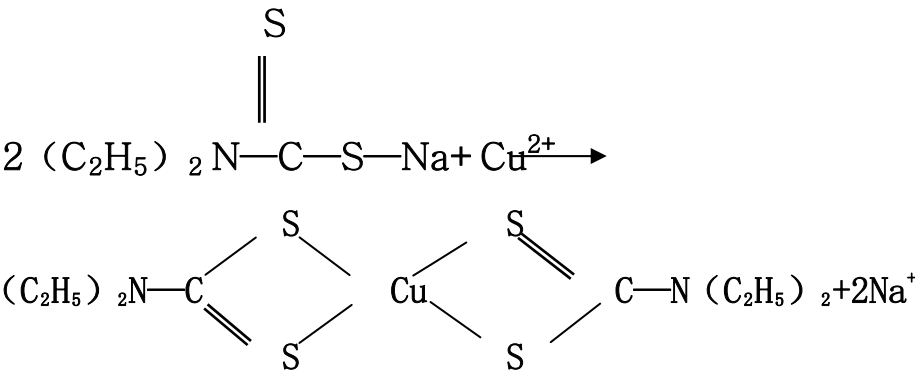
二、二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法

GB7474--87

概 述

1. 方法原理

在氨性溶液中（pH 9-10），铜与二乙氨基二硫代甲酸钠作用，生成摩尔比为 1：2 的黄棕色络合物。



该络合物可被四氯化碳或氯仿萃取，其最大吸收波长 440nm。在测定条件下，有色络合物可稳定 1h，其摩尔吸光系数为  $1.4 \times 10^4$ 。

## 2. 干扰及消除

在测定条件下，二乙氨基二硫代甲酸钠也能与、锰、镍、钴和铋等离子生成有色络合物，干扰铜的测定，除铋外均可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。

## 3. 方法的适用范围

本方法的测定范围为 0.02—0.060mg/L，最低检出浓度为 0.01mg/L，经适当稀释和浓缩测定上限可达 2.0mg/L。已用于地面水、各种工业废水中铜的测定。

### 仪 器

分光光度计，20mm 比色皿。

### 试 剂

- (1) 盐酸、硝酸、高氯酸、氨水：一级纯。
- (2) 四氯化碳、三氯甲烷。
- (3) 1+1 氨水。
- (4) 0.2% (m/V) 二乙氨基二硫代甲酸钠溶液：称取 0.2g 试剂溶于水中并稀释至 100ml，用棕色玻璃瓶贮存，放在暗处可以保存两周。
- (5) 0.4g/L 甲酚红指示液：称取 0.02g 试剂溶于 95%乙醇 50ml 中。
- (6) EDTA-柠檬酸铵-氨性溶液：称取 12g EDTA，205g 柠檬酸铵，加入 100ml 水和 200ml 氨水溶解，用水稀释至 1000ml，加入少量 0.2% (m/V) 二乙氨基二硫代甲酸钠溶液，用四氯化碳萃取提纯。
- (7) EDTA-柠檬酸铵溶液：称取 5g EDTA 和 20g 柠檬铵溶于水

中并稀释至 100ml，加入 4 滴甲酚红指示液，用 1-1 氨水调至 pH8—8.5（由红色变为浅紫色），加入少量 0.2%（m/V）二乙氨基二硫代甲酸钠溶液，用四氯化碳萃取提纯。

（8）氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液：称取 720g 氯化铵溶于适量水中，加入 570ml 氨水，用水稀释至 1000ml。

（9）铜标准贮备溶液：准确称取 1.000g 金属铜（99.9%）置于 150ml 烧杯中，加入 1+1 硝酸 20ml，加热溶解后，加入 1+1 硫酸 10ml 并加热至冒白烟。冷却后，加水溶解并转入 1000ml 容量瓶中，用水定容至标线。此溶液 1.00ml 含铜 1.00mg。

铜标准使用溶液由上述标准贮备溶液稀释成每毫升含铜 5.0  $\mu$ g。

## 步 骤

### 1. 试样制备

- （1）清洁地面水可直接进行测定。
- （2）含悬浮物和有机物较多的地面水或废水，可吸取 50ml 酸化的水样置 150ml 烧杯中，加入 5ml 硝酸，在电热板上加热消解并蒸发到 10ml 左右。稍冷再加入 5ml 硝酸和 1ml 高氯酸，继续加热消解，蒸至近干，加水 40ml，加热煮沸 3min，冷却。将试液转入 50ml 容量瓶中，用水稀释至标线（若有沉淀，应过滤除去）。

### 2. 显色萃取

- （1）吸取适量的试样（含铜量低于 30  $\mu$ g，体积不大于 50ml）置 125ml 分液漏斗中，加水至 50ml。
- （2）清洁水要可加入 10EDTA-柠檬酸铵溶液，5ml 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液，摇匀。

对消解后的试样可加入 10ml EDTA-柠檬酸铵溶液，2 滴甲酚红批示液，用 1+1 氨水调至由红色经黄色变成紫色。

- （3）加入 0.2% 二乙氨基二硫代甲酸钠溶液 5ml，摇匀，静置 5min。

- (4) 准确加入 10ml 四氯化碳，用力振荡不少于 2min（若用振荡器振荡，应不少于 4min），静置待分层。
- (5) 测量：用滤纸吸去漏斗颈部的水分，塞入一小团脱脂棉，弃去最初流出的在机相 1—2ml，然后将有机相放入 20mm 干燥的比色皿中，于 440nm 波长处，以四氯化碳作参比，测量吸光度。
- (6) 用 50ml 水代替试样，按上述步骤同时进行空白试验，以试样的吸光度减去空白试验的吸光度后，从校准曲线查出铜含量。

### 3. 校准曲线

于 8 个分液漏斗中，分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、6.00ml 铜标准使用溶液，加水至体积为 50ml，配成一组标准系列溶液。然后按上述操作步骤进行显色萃取和测量，将测得的吸光度作空白校正后，再与相对应的铜含量绘制校准曲线。

计 算

$$\text{铜(Cu mg/L)} = \frac{M}{V}$$

式中，m——由校准曲线查得的铜量（ug）；

V——萃取用的水样体积（ml）。

### 精密度和准确度

用蒸馏水配制的含铜 0.075mg/L 的统一标准溶液，经五个实验室分析，得室内相对标准偏差为 6.0%；室间相对标准偏差为 7.0%，相对误差为-4.0%。

### 注意事项

1. 为了防止铜离子吸附在采样壁上，采样后样品应尽快进行分析。  
如果需要保存，样品应立即酸化至 pH<2，通常每 100ml 样品加入 1+1 盐酸 0.5ml。
2. 分液漏斗的活塞不得涂抹油性润滑剂，因润滑剂溶于有机溶剂影

响铜的测定。

3. 水样中铜量高时，也可直接在水相中进行比色，并用明胶或淀粉溶液作稳定剂，不必用四氯化碳萃取，但校准曲线要同样操作。
4. 萃取和比色时，避免日光直射，以免铜-DDTC 络合物分解。

### 三、新亚铜灵萃取光度法

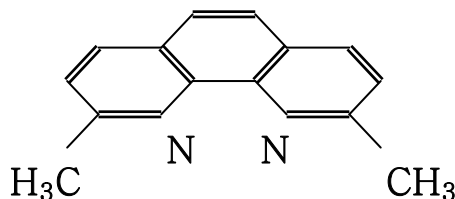
#### (2, 9 - 二甲基 - 1, 10 菲罗啉分光光度法)

**GB7473--87**

## 概 述

### 1. 方法原理

2, 9-二甲基-1, 10-菲罗啉（新亚铜灵）的结构式为：



用盐酸羟胺将二价铜离子还原为亚铜离子。在中性或微酸性溶液中，亚铜离子和新亚铜灵反应成摩尔比为 1：2 的黄色络合物，此络合物可用三氯甲烷-甲醇混合溶剂等萃取，在 457nm 测量吸光度，摩尔吸光系数为  $8 \times 10^3$ 。25ml 有机相中含铜量不超过 0.15mg 时，符合比尔定律。在氯仿甲醇溶液中，络合物的颜色可稳定数日。

### 2. 干扰及消除

大量铬、锡及其它氧化性离子，氰化物、硫化物和有机物对测定铜有干扰。加亚硫酸还原铬酸盐可避免铬的干扰。加入盐酸羟胺溶液（最多可达 20ml），可消除锡和其它氧化性离子的干扰。样品通过消解可除去氰化物、硫化物和有机物的干扰。

### 3. 方法的适用范围

本方法适用于测定地面水、生活污水和工业废水中的铜。最低检出浓度为 0.06mg/L；测定上限为 3mg/L。

## 仪 器

分光光度计配有 10mm 和 50mm 光程的比色皿。

## 试 剂

- (1) 硫酸（优级纯）。
- (2) 硝酸（优级纯）。
- (3) 盐酸（优级纯）。
- (4) 氯仿。
- (5) 99.5%（V/V）甲醇。
- (6) 刚果红试纸或 PH4—6 的精密 PH 试纸。
- (7) 10%（m/V）盐酸羟胺溶液：将 50g 盐酸羟胺溶于水并释至 500ml。
- (8) 37.5%（m/v）柠檬酸钠溶液：将 150g 柠檬酸钠溶于 400ml 水中，加入 10%（mn）盐酸羟胺溶液 5ml 和新亚铜灵溶液 10ml，并用水稀释至 1000ml，存于聚乙烯瓶中。
- (9) 5mol/L 氨溶液：量取氨水 330ml 并用水稀释至 1000ml，存于聚乙烯瓶中。
- (10) 0.1%（m/v）2,9-二甲基-1,10 菲罗啉溶液：将 100mg 2,9-二甲基-1,10 菲罗啉溶液溶于 100ml 甲醇中。在普通存放条件下该溶液可稳定一个月以上。
- (11) 铜标准贮备溶液：同本节（二）试剂（9）。吸取铜标准贮备溶液 10ml，置于 100ml。
- (12) 铜标准中间溶液：吸取铜标准贮备溶液 10ml，置于 500 ml 容量瓶中，用水稀释至标准并混匀。此溶液每毫升含铜 20  $\mu$ g。
- (13) 铜标准使用溶液：吸取铜标准中间溶液 10.0 ml，置于 100ml

容量瓶中，用水稀至标线并混匀。此溶液每毫升含铜  $2.0 \mu\text{g}$ 。

## 步 骤

### 1. 样品预处理

取 100ml 水样置于 250 ml 烧杯中，加入硫酸 1ml 和硝酸 5ml，放入几粒沸石后置于电热板上加热消解（注意防止样液溅散），直至冒三氧化硫白色浓烟为止。如果溶液仍然带色，再加入硝酸 5ml，继续加热至冒白烟。必要时重复上述操作直至溶液变成无色。冷却后加入水约 80ml，加热至沸并保持 3min。冷却后滤入 100ml 容量瓶中，用水洗涤烧杯和滤纸，洗涤滤入同一容量瓶。最后用水稀释至标线并混匀。

### 2. 样品测定

- (1) 萃取：50ml 或适量水样，或消解好的试样（含铜量不超过  $0.15\text{mg}$ ）。置于分液漏中，不足 50ml 时加水至 50ml，加入盐酸羟胺溶液 5ml 和柠檬酸钠溶液 10ml，充分混匀。加入氨溶液，每次 1ml，将溶液 pH 调至 4 左右，再用少量或稀的氨水调至刚果红试纸正好变成红色（或 pH 试纸指示 4—6）。加入新亚铜灵溶液和氯仿各 10ml，轻轻摇动并放气。旋紧活塞并剧烈摇动 30S 以上，将黄色络合物萃入三氯甲烷。静止分层后，用滤纸条吸去分液漏斗颈中的水珠并塞入少量脱脂棉，通过脱脂棉将三氯甲烷层放入 25ml 容量瓶内中，加入三氯甲烷 10ml 于分液漏斗中，再萃取一次，合并萃取液容量瓶内，用甲醇稀释至标线，混匀后待测。
- (2) 测量：将萃取液放入 10mm 比色皿中（如含铜量低于  $20 \mu\text{g}$ ，用 50mm 比色皿），在 457 nm 处以三氯甲烷为参比测量吸光度。扣除空白样吸光度后，从校准曲线上查出铜的含量。

### 3. 校准曲线

取 7 个分液漏斗，分别加入铜标准中间溶液 0、1. 00、2. 00、3. 00、4. 00、6. 00 和 8.00 ml，加入硫酸 1 ml，加水稀释至 50 ml，混匀。接着按样品测定中的步骤进行萃取和测量。用经过空白校正的标准系列吸光度，对相应的含铜量作图，绘制校准曲线。

如果试样中的含铜量低于 20Pg，则用铜标准使用溶液绘制校准曲线。用 50mm 比色皿测吸光度。

计算

$$\text{铜 (Cu, mg/L)} = \frac{M}{V}$$

式中 m——由校准由经查得的铜量 (  $\mu\text{g}$  ) ；

V——水样体积 (ml) 。

### 精密度和准确度

四个实验室分析含 0. 800mg / L 铜的统一分发标准溶液，得到实验室内相对标准偏差 9%；实验室间相对标准偏差 2. 3%；相对误差-2. 0%。

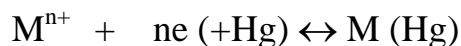
## 四、 阳极溶出伏安法

### 概 述

#### 1. 方法原理

阳极溶出伏安法又称反向溶出伏安法，其书本过程分为二步：先将待测金属离子在比其峰电位更负一些的恒电位下，在工作电极上预电解一定时间使之富集。然后，将电位由负向正的方向扫描，使富集在电极上的物质氧化溶出，并记录其氧化波。根据这出峰电位确定被测物质的成分，根据氧化波的高度确定波测物质的含量。其全过程可表示为：





电解还原是缓慢的富集，溶出是突然的释放，因而作为信号的法拉第电流大大增加，从而使方法的灵敏度大为提高。采用差分脉冲安法，可进一步消除十代电流，提高方法的灵敏度。

## 2. 干扰及消除

Fe (III) 干扰测定，加入盐酸羟胺或抗坏血酸等使其还原为 Fe (II) 以消除其干扰。氯化物亦干扰测定，可加酸消除，加酸应在通风橱中进行（因氰化物剧毒）。

## 3. 方法的适用范围

适用于测定饮用水、地面水和地下水。

方法的适用范围为 1—1000ug / L，在 300s 的富集时间条件下，检测下限可达 0.5ug / L。

## 4. 水样的保存

可用硝酸或高氨酸作固定剂，酸化至 pH < 2。

## 仪 器

- (1) 极谱分析仪(具有示差:导数、脉冲或半微分功能)。
- (2) 工作电极: 悬汞电极。
- (3) 参比电极: 银—氯化银电极或饱和甘汞电极。
- (4) 对电极、铂辅助电极。
- (5) 电解池: 聚乙烯杯或硼硅玻璃杯。
- (6) 磁力搅拌器。

## 试 剂

实验用水为去离子水。其电阻率应大于  $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  (25℃)，最好再经石英蒸馏器蒸馏。试剂最好为优级纯。

- (1) 镉、铜、铅、锌四种离子的标准贮备溶液: 各称取 0.5000 g 金属（纯度在 99.9% 以上），分别溶于 1+1 硝酸（多优级的）中，在水浴上蒸至近干后，以少量稀高氯酸（或者盐酸）溶解，转移到 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。摇匀，贮存

在聚乙烯瓶或者硼硅玻璃瓶中。此溶液每毫升含 1.00MG 金属离子。

四种金属离子的标准溶液,由上述各标准贮备溶液适当稀释而成。低浓度的标准溶液用前现配。

(2) 支持电解质:

- ① 0.1mol/L 高氯酸.
- ② 0.2mol/L 酒石酸铵缓冲溶液(pH9.0):称取 15g 酒石酸溶解在 400ml 水中,加适量的氨水( $\rho_{20}=0.09\text{g/ml}$ )使 $\text{pH}=9.0\pm 0.2$ ,加水稀释至 500ml,摇匀.贮存于聚乙烯瓶中。
- ③ 0.2mol/L 柠檬酸铵缓冲溶液(pH3.0):称取 21g 柠檬酸溶解在 400ml 水中,加适量氨水( $\rho_{20}=0.09\text{g/ml}$ ),使用 $\text{pH}$ 为  $3.0\pm 0.2$ ,加水稀释至 500ml,摇匀.
- ④ 0.2 mol/L 醋酸铵-醋酸缓冲溶液(pH4.5):称取 5.61g 六次甲基四胺,置于 100ml 烧杯中,加水溶解后,用 1mol/L 盐酸调至  $\text{pH}5.4$ ,稀释到 200ml,摇匀.

(3) 高纯氮或者高纯氢。

(4) 抗坏血酸或者盐酸羟胺。

## 步 骤

仪器中电极的准备按使用说明书进行。

### 1. 水样的预处理

水样如果酸度或者碱度较大时,应预先调节至接近中性。比较清洁的水可直接取样分析。含有机质较多的地面水,应采用硝酸-高氯酸消化的方法。取 100ml 已酸化的水样加入 5ml 浓硝酸。在电热板上加热消热解到约 10ml。冷却后,加入浓硝酸和高氯酸各 10ml,继续加热消热蒸至近干。冷却,用水溶解至 50ml,煮沸,以驱除氯气或氮氧化物。定容,摇匀。

### 2. 校准曲线的绘制

分别各取一定体积的标准溶液置于 10ml 比色管中,加 1ML 支持剂

解持。用炎稀释至标线，混合均匀。倾入电解杯中，将电热扫描范围选择在 $-1.30 \sim +0.05\text{V}$ 。通氮除氧，在 $V$ 富集 $2\text{min}$ ，静置 $30\text{S}$ 后，由负向正方向进行扫描。富集时间可根据浓度水平选择，低浓度宜选择较长的富集时间，记录伏安曲线，对峰高作空白校正后，绘制峰高-浓度曲线。

注：1. 以选用 $C_{\text{HClO}_4} = 0.01\text{mol/L}$ 高氯酸支持电解质，进行四种离子的连测最佳。酒石酸盐、柠檬酸盐体系，对水样有少量铁（Ⅲ）等干扰离子的消除比较合适。醋酸铵和六次甲基四胺体系，有比较大的缓冲容量，加酸保存的水样一般不需要预先中和便可直接取样分析。

2. 可以在硝酸支持电解质中测铜，扫描电位范围是 $-0.2 \sim -0.8$ 。也可在用硝酸酸化的水样中直接测铜。

典型的微分脉冲阳极溶出伏安曲线。见下图。

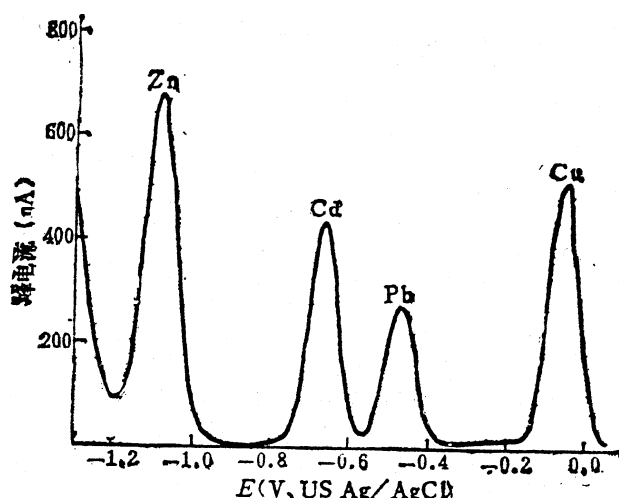
### 3. 样品的测定

取一定体积的水样加 $1\text{ml}$ 同类支持电解质，用水稀释到 $10\text{ml}$ ，其他操作步骤与标准溶液相同。根据经空白校正后的峰电流高度，在校准曲线上查出待测成分的浓度。

### 4. 标准加入法

当样品成分比较复杂，分析的数量不多时，宁可采用标准加入法。其操作如下：

准确吸取一定量的水样置于电解池中，加入 $1\text{ml}$ 支持电解质的溶液，用水稀释至 $10\text{ml}$ ，按测定标准溶液的方按先测出样品的峰高，然后再入与样品量相近的标准溶液，依相同的方法再次进行峰高测



## 计算

$$C_X = \frac{b \cdot c_s \times v_s}{(v + v_s)H - V \cdot h}$$

式中, h—水样峰高;

H—水样加标液后的峰高;

$c_s$ —加入标准溶液的浓度 (ug / l) ;

$V_s$ —加入标准溶液的体积 (ml) ;

V—测定所取水样的体积 (ml) 。

**注:** 可根据需要配制 100—1000 ug / L, 10—100 ug / L 或 1—10 ug / L 的单标, 或几种金属的子的混合标准溶液。

**精密度与准确度**

在 0. 01 mol 高氨酸底液中, 含铜、铅、锌、浓度均为 20ug / L, 其 10 次测定结果的相对标准偏差小于 9. 1%。

在 0. 01mol 高氨酸底液中, 测定了北京自来水, 长江水, 汉江水, 东湖水中铜、铅、锌、镉的含量, 其结果与原子吸收法基本一致, 回收率在 91%—110% 范围内。

含 Pb 0. 04mg / L、Cd 0. 00404mg / L 的人工合成水样, 经四个实验室各自用 0.2mol/L,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0. 01mol/L  $\text{HClO}_4$  和 0.1 及 0. 2mol/L KCl 为底液, 用悬汞电极和汞膜电极进行分析, 测得室内相对标准偏差 Pb 为 0.28%, Cd 为 0.28%; 测得室间相对标准偏差 Pb 为 0. 44%, Cd 为 0.54%; 相对误差 Pb 为 10%, Cd 为 15.8%。

用于河水 (长江、江苏省区河水、京密运河水)、矿泉水、水库水等 11 种水样的分析, 其含 Pb 浓度范围 0. 0019—0. 016mg / L, 加标回收率为 90. 14—121.0%; 其含 Cd 浓度范围 0. 011—0. 173ug / L, 加标回收率为 87. 72--25.0%。

### 注意事项

- (1) 当四种离子的浓度差别较大时，宜采用不同的富集电位和富集时间分别测定。为了避免铜、锌间生成金属间化合物，一般采取铜、铅、镉连测。锌单独测定。
- (2) 由于高含量氯化物对铜测定不利，为了能准确测铜，宜采用高氨酸等底液，而不用第五种底液。
- (3) 为了使测定结果的精密度和准确度都比较好，测定条件如：汞滴大小、电解电压、富集时间、氮气的流速、溶液的搅拌速度等均应保持一致。同时，应使测定时温差不要太大。
- (4) 如果使用玻璃碳电极，必须十分注意作好同位镀汞及使用后对电极膜表面的处理；并应对能同时测定离子的浓度上限进行试验，以保证测定有较好的重现性，否则测定结果的精密度、准确度不好。
- (5) 在硝酸支持电解质中，对锌峰的前波影响较大，影响锌的测定；铅、镉两峰分不开，波形变坏；铜峰峰形好，灵敏度高，可用于定量分析。
- (6) 由于用阳极溶出伏安法测定的浓度比较低（痕量或超痕量），应十分注意可能来自环境、器皿、水或试剂的污染。对汞的纯度也应加以保证（99.99%以上）。
- (7) 几种底液峰电位的参考值，如下表所示。

不同支持电介质中四种离子的近似峰电位（V）

底液 pH	Cd	Cu	Pb	Zn
0.01mol/l 高氯酸	-0.67	-0.08	-0.48	-1.07
0.02 mol/l 酒石酸铵 pH9	-0.69	-0.36	-0.36	-1.24
0.2 mol/l 柠檬酸铵 pH3	-0.63	-0.06	-0.06	-1.05
0.2 mol/l 醋酸铵—醋酸, pH4.5	-0.65	-0.07	-0.07	-1.10

条件：悬汞电极、银—氯化银参比电极，铂辅助电极。

- (8) 建议使用具有时间程序控制及微分功能的阳极溶出伏安法，以

提高测定的精密度与准确度。

(9) 在中性或碱性底液中可加亚硫酸钠除氧。

(10) 如所用仪器为一般线性扫描仪器且无微分功能，如要测锌，以选择酒石酸铵支持电解质为为好，此时的富集电位应调到—1.5V。

## 五、示波极谱法

### 概 述

#### 1. 方法原理

将速度变化很快的极化电压（一般约为 25 0mV / s），施加在滴汞电极的 2 秒中，在电极面积变化很小的时间内，进行快速线性电位扫描以减小充电电流的影响。用阴极射线滤波器作为测量工具，对于电极反应为可逆的物质，在长余辉示波管上，可以观察到电极反应的伏安曲线为不对称的峰形曲线，或经电子线路处理后用记录仪记录伏安曲线。其峰高与电极反应物质的浓度成正比，可用于定量分析。

电化学反应可表示为：



只有铜在某些支持电介质中会产生两阶段还原而出现两个降。它们的线电位随底液中所含电介质不同而有所变化。

#### 2. 干扰及消除

本法在氨性支持电介质中测定镉、铜、镍和锌，在盐酸支持电解质中测定铅。铁（Ⅲ）、钴、铊对测定有干扰。钴、铊在环境样品中含量很低，可以忽略不计。铁（Ⅲ）可用盐酸羟胺、抗坏血酸等还原而消除干扰。锡的干扰可用氢溴或浓盐酸和过氧化氢处理使锡挥发分离。硝酸存在影响锌的测定，故测锌的样品应除尽硝酸。

### 3. 方法的适用范围

方法适用于测定工业废水和生活污水。对于饮用水、地面水和地下水，需富集后方可测定。

本方法的检测下限可达  $10^{-6} \text{mol/L}$ 。

#### 仪 器

- (1) 极谱分析仪（单扫描示波极谱，最好能作导数或微分）。
- (2) 工作电极：滴汞电极、铂碳电极。
- (3) 参比电极：银—氯化银电极或饱和甘汞电极。
- (4) 铂辅助电极。
- (5) 电解池。

#### 试 剂

- (1) 铝、铜、铅、镍、锌五种离子的标准贮备溶液：与阳极溶出伏安法相同。镍亦配制成  $1.00 \text{mg/ml}$  标准贮备液。
- (2) 支持电介质：

①  $1.0 \text{mol/L}$  氨性支持电介质（ $\text{pH}10$ ）：称取  $54 \text{g}$  氯化铵，溶于  $500 \text{ml}$  水中，浓氨水  $250 \text{ml}$ ，加  $100 \text{g}$  无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 。溶解后用水稀释至  $1 \text{L}$ ，摇匀。如果用惰性气体除氧，可不加  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 。

锡、铜、锌、镍与氨形成稳定的络离子均有良好的极谱性能，其峰电位值（相对于饱和甘汞电极），如下表所示

镉、铜、锌、镍的峰电位值

元素	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
$E_p(\text{V}) \text{VS.S.C.E}$	-0.8	-0.55	-0.25	-1.35	-1.1

在实际工作中测钢用  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  的还原波。

②  $1.0 \text{mol/L}$  盐酸支持电介质：在盐酸底液中镉、铅与氯离子络合，形成的稳定络离子有良好的还原波，峰电位分别为： $\text{Cd}^{2+}$ ， $-0.61 \text{V}$ ； $\text{Pb}^{2+}$ ， $-0.40 \text{V}$ 。

③1.0mol / L 高氨酸支持电介质（使用时适当稀释）。

④醋酸铵-醋酸支持电解质：1.0mol / L (pH4. 5)

⑤柠檬酸铵支持电解质：1.0mol / L (pH3. 0)

(3) 极大抑制剂：0.1%曲通（Triton X-100）水溶液，水溶性聚乙烯醇或者明胶。

(4) 纯氮或纯氢。

(5) 盐酸羟胺或抗坏血酸

水样的采集和保存：水样加浓高氨酸或者浓硝酸酸化，使 pH<2,在聚乙烯瓶中贮存。

## 步 骤

仪器和电极的准备，按使用说明书进行。

### 1. 水样的预处理

水样如为清液，不含有机质、氰化物和 $\text{NO}_3^-$ ，先用氨水调节pH值至近中性，如未出现沉淀，可直接取样分析。

废水或者污水可取适量，例如 100ml（被测物不少于 15ug）置于小烧杯中，加入 5ml 浓硝酸，在电热板上加热消解到约 10ml。冷却后，加入浓硝酸和高氨酸各 10ml，继续加热消解至冒高氨酸白色浓烟，冷却，用水溶解至 50ml。煮沸以驱除氯气或氮氧化物，冷却后用快速定量滤纸过滤，用水洗涤二次，滤液和洗涤液定容到 100ml，摇匀。

### 2. 测定方法

在氨性底液中测定镉、铜、锌、镍。

(1) 校准曲线的绘制：分别取含量为 0、10. 0、20. 0、50. 0、100. 0、150. 0、200. 0  $\mu\text{g}$  的上述四种离子的标准溶液于 10ml 比色管中，加入氨性支持电解质 1ml，0. 1%的极大抑制剂水溶液 0. 5ml，盐酸羟胺少量。溶解后用水稀释至标线，摇匀，转入电解池中，分段进行扫描。

铜、镉、镍、锌的起始电位可分别选用：-0. 25V、-0. 5V、



-0.85V、-1.4V，然后绘制峰高一浓度校准曲线。

(2) 样品的测定：移取适量（含金属 10—100  $\mu\text{g}$ ）已处理好的水样于 10ml 比色管中，如有必要应先调到中性，按测定标准溶液的程序加入试剂进行极谱测定。在校准曲线上查出样品含量。

(3) 标准加入法：先按上述程序测定出样品的峰高（h），然后加入与样品含量相近的标准溶液，再次测定峰高（H），再按阳极溶出伏安法中的标准加入法公式进行计算。

### 在盐酸底液中测定铅、镉

(1) 校准曲线的绘制：分别取含量为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0  $\mu\text{g}$  的铅及镉标准溶液于 10ml 比色管中，加入 1+1 盐酸 1ml，0.1% 极大抑制水溶液 0.5ml，搞坏血酸（或盐酸羟氨）0.05g 溶解后，加水稀释到标线，摇匀。转入电解池中，在 -0.25—1.0V 间测铅、镉。（在 -0.25V 起始电位时测镉；-0.45V 起始电位时测铅）。绘制峰高-浓度校准曲线。

(2) 样品的测定：移取适量（含金属 10—100  $\mu\text{g}$ ）已处理好的水样于 10ml 比色管中，按测标准的程序加入试剂进行极谱测定。在校准曲线上查出样品含量。

(3) 标准加入法：先按上述程序测定出水样出峰高（h），加入与样品含量相近的被测离子的标准溶液，再次进行测定，测出峰高（H）。按阳极溶出伏安法中的一次标准加入法的公式进行计算。

### 注意事项

(1) 在盐酸支持电解质中，铅的峰电位约为 -0.4 V，镉的峰电位约为 -0.6V。如仅测定铅可以不加极大抑制剂。

由于大量铅的存在对镉的测定有影响，宜用导数或微分法消除其前峰的影响。

(2) 氨性底液中铅干扰铜的测定，如果水样消解含铁、铝较多或为除去铅的干扰而加入亚铁盐使铅完全进入沉淀，为减少沉淀的

吸附导致结果偏低的影响,建议采用小体积沉淀进行分离。即,在样品预处理的最后一次蒸至近干后,不用 0.01MOL/L 盐酸加热溶解提出取,而是用少量 0.01MOL/L 盐酸将残渣全部润滑后,加入 300MG 固体氯化铵。搅拌均匀后,加入 15ML 浓氨水,搅匀后再加入经贸部 20ML 水,充分皎皎后转移入 50ML 容量瓶,并将烧杯的洗涤液也并入容量瓶,加水至标线,摇匀供测量,这样所得铁、铝沉淀不呈絮状,不会有吸附损失的问题。

- (3) 若水样中几种离子含量相差较大,为了结果的准确度,宜采用微分测定技术,选用不同灵敏度档分别进行测定。例如,锌和镍由于峰电位比较接近,最好能分别测定。]
- (4) 当水样中几种离子的浓度比较接近,则几种元素可同时测定。钴干扰锌的测定。锌氰络合物是非极谱活性物质,测定前应在通风橱中加盐酸煮沸以除去 HCN。高浓度铜对测镍不利,可加入氰化物络合铜、锌而测镍。高浓度镉的干扰可加入硫化物除去。
- (5) 如果氯化铵含有较多重金属离子,在配制氨性支持电解质时,可以在经过计算后,直接用盐酸和氨水混合配制。
- (6) 纯汞表面不要加水,以免加快表面的氧化,而使纯汞无法使用。用过的废汞可集中放在表面有水层的瓶中,以便集中提纯。

检测项目	方法	仪器/装置	适用范围	方法出处
PH	玻璃电极法	各种型号的 PH 计, 玻璃电极, 甘汞电极或银-氯化银电极	地表水、工业废水 1<PH<10	GB6920-86 采用
	比色法（易产生干扰）			
总铬 （以 Cr 计）	二苯碳酰二肼分光光度法	分光光度计	地表水、工业废水 0.004~1.0mg/L	GB7467-87 采用
总汞	冷原子吸收分光光度法	测汞仪、台式自动平衡记录仪、汞还原器、汞吸收塔	地表水、工业废水、生活污水 检出限 0.1 μg/L	GB7468-87
	双硫脲分光光度法	水浴锅、分光光度计	地表水、工业废水、受污染的生活污水 检测范围 2~40 μg/L	GB7469-87 采用
总铅、镉、 锌	双硫脲分光光度法	分光光度计、PH 计、分液漏斗	地表水、工业废水	GB7470-87 GB7471-87 GB7472-78
铜	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	分光光度计、分液漏斗	地表水、工业废水 0.10~2.0mg/L	GB7474-87
	2, 9-二甲基-1, 10-菲罗啉分光光度法	分光光度计	地表水、工业废水、生活污水 0.06-3 mg/L	GB7473-87
铜、锌、铅、 镉	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计及辅助设备, 乙炔-空气燃烧器、空心阴极灯	地下水、地表水	GB7475-87 采用
非离子胺 （氨氮）	纳氏试剂比色法	分光光度计	地表水、废水 检出限 0.05mg/L	GB7479-87 采用
	蒸馏和滴定法	蒸馏器	饮用水、废水 检出限 0.2mg/L	GB7478-87
	水杨酸分光光度法	分光光度计、滴瓶	饮用水、原水 检出限 0.01mg/L	GB7481-87
硝酸盐氮	酚二磺酸分光光度法	瓷蒸发皿、具塞比色管、分光光度计	饮用水、地下水、清洁地表水 检出限 0.02mg/L	GB7480-87 上限 2mg/L
	紫外分光光度法	紫外分光光度计、交换柱	清洁地表水、未受明显污染的地下水	上限 4mg/L 采用
	镉柱还原法/戴氏合金还原法/硝酸银电极法/离子色谱法略			
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	具塞比色管、蒸馏装置	地表水、废水 0.05~2.5mg/L	GB7482-87 采用
	氟试剂分光光度法	分光光度计、PH 计	地表水、工业废水 0.05~1.80mg/L	GB7483-87
	离子选择电极法	氟离子选择电极、饱和甘汞电极或氯化银电极、PH 计、磁力搅拌器	地表水、工业废水 0.05~1900mg/L	GB7484-87
	硝酸钍滴定法、离子色谱法（试行）			

检测项目	方法		仪器/装置	适用范围	方法出处
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法		分光光度计、砷化氢发生瓶	水/废水 0.007~0.50mg/L	GB7485-87 采用
	新银盐分光光度法		分光光度计、砷化氢发生与吸收装置	地表水和地下水痕量砷 0.0004~0.012 mg/L	
总氢化物	硝酸银滴定法			地表水、生活污水、工业废水 0.25~100mg/L	GB7486-87
	异烟酸-吡啶啉酮比色法		分光光度计、具塞比色管	地表水、生活污水、工业废水 0.004~0.25mg/L	GB7486-87 采用
	吡啶-巴比妥酸比色法		分光光度计	地表水、生活污水、工业废水 检出限 0.002mg/L	GB7486-87
BOD5	同溶解氧法		恒温培养箱	生活污水、工业废水	GB7488-87
溶解氧	碘量法		常规玻璃仪器	2~600 mg/L	采用
	叠氮化钠修正法、高锰酸钾修正法、明矾絮凝修正法、硫酸铜-氨基磺酸絮凝修正法、膜电极法				
挥发酚	蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法	氯仿萃取法	分光光度计、分液漏斗	地表水、工业废水 0.002~0.5000 mg/L	GB7489-87 采用
		直接比色法	分光光度计、分液漏斗	地表水、工业废水 0.500~6 mg/L	
	蒸馏后溴化容量法		蒸馏器	高浓度工业废水	GB7491-87
亚硝酸盐氮	分光光度法		分光光度计	地表水、废水 0.03~0.20 mg/L	采用
	离子色谱法（试行）				
阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法		分光光度计、分液漏斗、索氏抽提器	0.05~2.0 mg/L	GB7494-87 采用
凯氏氮			凯氏氮蒸馏装置	工业废水、生活污水、地表水、检出限 0.2 mg/L	GB11891-89 采用
总磷	钼酸铵分光光度法		分光光度计、压力锅	工业废水、生活污水、地表水、0.01~0.6 mg/L	GB11892-89 采用
	氯化亚锡还原光度法		分光光度计	地表水 0.025~0.6 mg/L	
	离子色谱法（试行）				
总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法		紫外分光光度法家用压力锅	工业废水、生活污水、地表水、 0.050~4mg/L	GB11894-89 采用
高锰酸钾指数的测定	酸度法、碱度法		水浴	地表水 0.5~4.5 mg/L	GB11892-89 采用
苯（a）并芘	乙酰化滤纸层析分光光度法		备有紫外激发和荧光分光的光度计、紫外分析仪等等	工业废水、生活污水、地表水 检出限 0.004 mg/L	GB11895-89 设备繁多。 采用

检测项目	方法	仪器/装置	适用范围	方法出处
氯化物	硝酸银滴定法	常规玻璃仪器	工业废水、生活污水、地表水 10~500mg/L	GB11896-89 采用
	硝酸汞滴定法	常规玻璃仪器	工业废水、生活污水、地表水 2.5-500mg/L	
	电位滴定法（指示电极/参比电极、电位计、电磁搅拌器）、离子色谱法			
硫酸盐	重量法	蒸汽浴、干燥箱、马福炉、干燥器、分析天平、熔结玻璃坩埚、铂蒸发皿	工业废水、生活污水、地表水 10~5000mg/L	GB11899-89
	火焰原子吸收分光光度法	火焰原子吸收分光光度计、铬空心阴极灯、乙炔供气装置、空气压缩机	地表水 检出限 0.4μg/L	GB13196-91 0 采用
	铬酸钡光度法、EDTA 容量法、离子色谱法			
硒	2,3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计	生活污水、工业废水、检出限 0.25 μg/L	GB11902-89 采用
	石墨炉原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计	水/废水 0.015~0.2μg/L	GB/T15505-1995
	3,3-二氨基联苯胺光度法	分光光度计	工业废水 2.5~50μg/L	
	原子荧光法	无色散原子荧光分析仪、硒无极放电灯	地表水、工业废水 0.2~10μg/L	
	气相色谱法			
锰	高碘酸钾分光光度法	分光光度计	生活污水、地表水、工业废水、检出限 0.02 mg/L	GB11906-89 采用
	火焰原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、锰空心阴极灯、乙炔钢瓶、空气压缩机	地表水、工业废水 检测限 0.03 mg/L	GB11911-89 采用
	甲醛肟光度法	分光光度计、PH 计	饮用水、未受严重污染的地表水 0.05-4.0 mg/L	
铁	火焰原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、铁空心阴极灯、乙炔钢瓶、空气压缩机	地表水、工业废水、检测限 0.01 mg/L	GB11911-89 采用
	邻啡罗啉分光光度法	分光光度计	地表水、工业废水 0.03~5.00 mg/L	
	EDTA 滴定	常规玻璃仪器	工业废水 5~20 mg/L	
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	回流、加热装置	水/工业废水 30~700 mg/L	GB11914-89 采用
	库仑法（试行）			
水温	直接测量	水温计、深水温度计、颠倒温度计		GB13195-91 采用

检测项目	方法	仪器/装置	适用范围	方法出处
石油类	重量法	分析天平、恒温箱、恒温水浴锅、干燥器	>10 mg/L	经典方法
	非分散红外法	非分散红外测油仪	0.1~200 mg/L	采用
	紫外分光光度法	分光光度计、玻璃砂芯漏斗	0.05~50 mg/L	
	荧光法	荧光光度计	0.002~20 mg/L	
总大肠菌群数	多管发酵法			采用
硫化物	对氨基二钾基胺光度法	分光光度计	0.02~0.8 mg/L	采用
	碘量法	常规分析仪器	>1 mg/L	
	硫离子选择电极电位滴定法			
悬浮物	重量法	常规分析		采用
浊度	分光光度法	分光光度计		采用
叶绿素	常规分析	滤膜(玻璃纤维滤膜直径 50mm 孔径 0.45μm)、抽滤瓶、采水器(水生-81 型有机玻璃采水器)、采样瓶(1000ml 聚乙烯瓶)、过滤装置 (M-50 型, 上海医药玻璃总厂)、台式离心机 (最大 4000r/min)		
透明度	铅字法(玻璃筒透明度计) 塞氏盘法(塞氏圆盘) 十字法(玻璃筒透明度计)			
总有机碳(TOC)	燃烧氧化-非分散红外吸收法	非分散红外吸收 TOC 分析仪、单记录仪	0~50μL 微量注射器	GB13193-91

地表水检测项目	检测方法	仪器	备注
PH 值	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极、磁力搅拌器	
总铬	二苯碳酰二肼分光光度法	分光光度计	540nm、采样时加硝酸至 PH<2
总汞	双硫脲分光光度法	分光光度计	485 nm、玻璃瓶采样时加硝酸调 PH<1
铜、锌、铅、镉、铁、锰、硫酸盐	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计	
非离子胺（氨氮）	纳氏试剂比色法	分光光度计	420 nm
硝酸盐氮	紫外分光光度法	紫外分光光度计	220、275 nm
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置	
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	分光光度计、砷化氢发生装置	510 nm、采样时加硫酸 PH<2
总氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	分光光度计	638 nm、聚乙烯瓶采样时加氢氧化钠调 PH>12
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱（20℃）	
溶解氧	碘量法	碘量瓶	
挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林比色法	分光光度计、蒸馏装置	510 nm、玻璃瓶采样时加过量硫酸亚铁胺后加磷酸调 PH=4、加适量硫酸铜
亚硝酸盐氮	分光光度法	分光光度计	540 nm
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计	652 nm、玻璃采样瓶用甲醇清洗
凯氏氮		凯氏氮蒸馏装置	
总磷	钼酸铵分光光度法	分光光度计、压力锅、电热板	700 nm、采样加硫酸 PH<1
总氮	碱性过硫酸钾消解比色法	紫外分光光度计、压力锅	220 nm、275 nm、采样时加浓硫酸调 PH<2
高锰酸钾指数	酸度法、碱度法	水浴	采样时加硫酸调 PH<2
苯（a）并芘	乙酰化滤纸层析比色法	备有紫外激发和荧光分光的光度计	
氯化物	硝酸银滴定/硝酸汞滴定	滴定管	
硫酸盐	离子色谱法	离子色谱	
硒	2, 3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计	
锰	高碘酸钾分光光度法	分光光度计	525 nm、采样加硝酸调 PH<2
铁	邻啡罗啉分光光度法	分光光度计	510 nm
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置	
水温	直接测量法	温度计、深水温度计	现场测定
石油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器	广口定容玻璃采油瓶、采集前瓶内加入硫酸
总大肠菌群数	多管发酵法		
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计	采样前加乙酸锌、氢氧化钠固定

工业废水/第一类检测项目	检测方法	装置及仪器
总汞	双硫脲分光光度法	分光光度计
烷基汞,	气相色谱法	带电子捕获检测器的气相色谱
总铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
总镉	双硫脲分光光度法	分光光度计
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	分光光度计、砷化氢发生装置
总铅	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度法
总镍	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度法
苯(a)并芘	乙酰化滤纸层析比色法	备有紫外激发和荧光分光的光度计、
工业废水/第二类检测项目	检测方法	装置及仪器
PH	玻璃电极法	PH计、玻璃电极、甘汞电极
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
悬浮物	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
石油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器
动植物油	四氯化碳提取后不挥发性油	弗罗里矽柱、干燥箱、电热套、红外线分析仪、吸收池
挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林比色法	分光光度计、蒸馏装置
氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	分光光度计
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计
氨氮	纳氏试剂比色法	分光光度计
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置
磷酸盐(以 P 计)	钼酸铵分光光度法	分光光度计、医用手提式蒸汽消毒器或一般压力锅(1.1~1.4 kg/m <sup>2</sup> )
甲醛	乙酰丙酮光度法	分光光度计、恒温水浴、温度计
苯胺类	萘乙二胺偶氮光度法	分光光度计、25ml 具塞比色管
硝基苯类	还原-偶氮光度法	分光光度计、25ml 具塞比色管
阴离子表面活性剂(LAS)	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、索氏抽提器
铜锌锰	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、空心阴极灯



生活污水 检测项目	检测方法	装置及仪器
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
铜、镉、铅、锌、 镍	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计、相对应的各种 空心阴极灯
挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林比色法	分光光度计、蒸馏装置
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、索氏抽提器
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置
氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	分光光度计
总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光 光度法	分光光度计、砷化氢发生装置
汞	双硫脲分光光度法	分光光度计
总铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
悬浮物	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤 膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
苯胺	萘乙二胺偶氮光度法	分光光度计、25ml 具塞比色管
油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器
生活污水中水 检测项目	检测方法	装置及仪器
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
嗅	直接法/煮沸法	人工操作
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
悬浮物	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤 膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>Cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、分液漏斗
细菌总数	琼脂培养	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培养 箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌平皿、 PH 计
总大肠菌群	多管发酵法	同上、定量分装器
游离余氯	N, N-二乙基对苯二胺-硫酸亚 铁胺滴定法	微量滴定管、无分度吸管

生活饮用水 检测项目	检测方法	装置及仪器
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
浊度	分光光度法	分光光度计
臭和味	直接法/煮沸法	人工操作
肉眼可见物	直接观察	人工操作
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
总硬度（以碳酸钙计）	铬黑 T 指示法	滴定管、移液管、三角瓶
铁、锰、锌、铜、	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
挥发酚(以苯酚计)	4-氨基安替比琳分光光度法	分光光度计、蒸馏装置、分液漏斗
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、分液漏斗
硫酸盐	乙二胺四乙酸二钠滴定法 10~150mg/L；硫酸钡比浊法最低 1 mg/L；铬酸钡比色法最低 5 mg/L	电热板、电磁搅拌器、分光光度计、 玻璃漏斗
溶解性总固体	105℃ 干燥-重量法 180℃ 干燥-重量法	蒸发皿、烘箱、水浴锅、干燥器
氯化物	硝酸银滴定法	滴定管、移液管、三角瓶
氟化物	离子选择电极法	氟离子电极和饱和甘汞电极、离子 活度计、电磁搅拌器
	氟试剂分光光度法	分光光度计、蒸馏装置
氯化物、氟化物、 硝酸盐、硫酸盐	离子色谱法	阴离子色谱柱、积分仪、进样器
氰化物	异烟酸-吡啶啉酮比色法	分光光度计
砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光 度法	分光光度计、砷化氢发生装置
硒	2, 3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计
汞	冷原子吸收分光光度法	冷原子吸收测汞仪、汞蒸汽发生管
	原子荧光法	无色散原子荧光分析仪
铬（六价）	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
镉、铅、银	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
硝酸盐（以氮计）	百里酚分光光度法	分光光度计
	紫外分光光度法	紫外分光光度计
氯仿	气相色谱法	气相色谱仪、恒温水浴、气液平衡 瓶、0.01mm 厚聚四氟乙烯薄膜
四氯化碳	同上	
苯并（a）芘	纸层析-荧光分光光度计	层析柱、KD 浓缩器、层析缸、震 荡器、电热磁力搅拌器、紫外分析 仪、荧光分光光度计
滴滴涕	气相色谱法	ECD 气相色谱仪、色谱柱、索氏提 取器、KD 浓缩器、玻璃棉、微量 注射器
六六六	同上	
细菌总数	琼脂培养	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培 养箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌 平皿、PH 计
总大肠菌群	多管发酵法	同上、定量分装器

游离余氯	N, N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁胺滴定法	微量滴定管、无分度吸管
<b>农田灌溉水检测项目</b>	<b>检测方法</b>	<b>装置及仪器</b>
水温	直接测量	水温计、深水温度计、颠倒温度计
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
全盐量（矿化度）	重量法	蒸发皿、烘箱、水浴、分析天平、砂芯玻璃坩埚、抽气瓶
氯化物	硝酸银滴定法	滴定管、移液管、三角瓶
硫化物	对氨基二甲基胺光度法	分光光度计
汞及其化合物	双硫脲分光光度法	分光光度计
砷及其化合物	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	分光光度计、砷化氢发生装置
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度计	分光光度计
铅铜锌镉	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
硒及其化合物	2, 3-二氨基萘荧光法	电热板、水浴锅、荧光分光光度计
氟化物	茜素磺酸锆目视比色法	蒸馏装置
石油类	非分散红外法	非分散红外测油仪、注射器
挥发酚	4-氨基安替比啉分光光度法	分光光度计、蒸馏装置、分液漏斗
苯	二硫化碳萃取气相色谱法	带 FID 的气相色谱、分液漏斗、10μl 微量注射器
三氯乙醚	气相色谱法	气相 ECD 色谱
丙烯醚	气相色谱法	气相 ECD 色谱
硼	甲亚胺-H 酸度法	分光光度计、具塞比色管
总大肠菌数	多管发酵法	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培养箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌平皿、PH 计、定量分装器

<b>生活杂用水检测项目</b>	<b>检测方法</b>	<b>装置及仪器</b>
浊度	分光光度法	分光光度计
溶解性固体	105°C 或 180°C 干燥-重量法	蒸发皿、烘箱、水浴锅、干燥器
悬浮性固体	重量法	全玻璃微孔滤膜过滤器、CN-CA 滤膜、吸滤瓶、真空泵、无齿扁嘴镊子
色度	稀释倍数法/铂钴标准比色法	50ml 具塞比色管
臭	直接法/煮沸法	人工操作
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
BOD <sub>5</sub>	同溶解氧	恒温培养箱
COD <sub>cr</sub>	重铬酸钾法	加热回流装置
氨氮	纳氏试剂比色法	分光光度计
总硬度	铬黑 T 指示法	滴定管、移液管、三角瓶
氯化物	硝酸银滴定法	滴定管、移液管、三角瓶
阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	分光光度计、分液漏斗
铁、锰	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度计
游离余氯	N, N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁胺滴定法	微量滴定管、无分度吸管
总大肠菌群	多管发酵法	高压蒸汽灭菌锅、干热灭菌箱、培养箱、冰箱、电炉、放大镜、灭菌平皿、PH 计、定量分装器

杂用水包括：冲便器水、城市绿化水、清洗汽车水、扫除水

冷却水 检测项目	检测方法	装置及仪器
总硬度	铬黑 T 指示法	滴定管、移液管、三角瓶
PH	玻璃电极法	PH 计、玻璃电极、甘汞电极
浊度	分光光度法	分光光度计
电导率	直接测定	电导率仪、温度计、恒温水浴锅
甲基橙碱度	范围 10~1000mg/L	滴定管、锥形瓶