

水质 溶解氧的测定 碘量法

Water quality—Determination of
dissolved oxygen—Iodometric method

本标准等效采用国际标准ISO 5813—1983。本标准规定采用碘量法测定水中溶解氧，由于考虑到某些干扰而采用改进的温克勒（Winkler）法。

1 适用范围

碘量法是测定水中溶解氧的基准方法。在没有干扰的情况下，此方法适用于各种溶解氧浓度大于0.2 mg/L和小于氧的饱和浓度两倍（约20 mg/L）的水样。易氧化的有机物，如丹宁酸、腐植酸和木质素等会对测定产生干扰。可氧化的硫的化合物，如硫化物硫脲，也如同易于消耗氧的呼吸系统那样产生干扰。当含有这类物质时，宜采用电化学探头法。

亚硝酸盐浓度不高于15 mg/L时就不会产生干扰，因为它们会被加入的叠氮化钠破坏掉。

如存在氧化物质或还原物质，需改进测定方法，见第8章。

如存在能固定或消耗碘的悬浮物，本方法需按附录A中叙述的方法改进后方可使用。

2 原理

在样品中溶解氧与刚刚沉淀的二价氢氧化锰（将氢氧化钠或氢氧化钾加入到二价硫酸锰中制得）反应。酸化后，生成的高价锰化合物将碘化物氧化游离出等当量的碘，用硫代硫酸钠滴定法，测定游离碘量。

3 试剂

分析中仅使用分析纯试剂和蒸馏水或纯度与之相当的水。

3.1 硫酸溶液*

小心地把500 ml浓硫酸（ $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ ）在不停搅动下加入到500 ml水中。

3.2 硫酸溶液： $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 。

3.3 碱性碘化物—叠氮化物试剂。

注：当试样中亚硝酸盐含量大于0.05 mg/L而亚铁含量不超过1 mg/L时为防止亚硝酸盐对测定结果的干扰，需在试样中加叠氮化物叠氮化钠是剧毒试剂。若已知试样中的亚硝酸盐低于0.05 mg/L，则可省去此试剂。

a. 操作过程中严防中毒；

b. 不要使碱性碘化物—叠氮化物试剂（3.3）酸化，因为可能产生有毒的叠氮酸雾。

将35 g的氢氧化钠（NaOH）〔或50 g的氢氧化钾（KOH）〕和30 g碘化钾（KI）〔或27 g碘化钠（NaI）〕溶解在大约50 ml水中。

单独地将1 g的叠氮化钠（NaN₃）溶于几毫升水中。

将上述二种溶液混合并稀释至100 ml。

溶液贮存在塞紧的细口棕色瓶子里。

* 若怀疑有三价铁的存在，则采用磷酸（H₃PO₄， $\rho = 1.70 \text{ g/ml}$ ）。

经稀释和酸化后,在有指示剂(3.7)存在下,本试剂应无色。

3.4 无水二价硫酸锰溶液: 340 g/L (或一水硫酸锰 380 g/L 溶液)。

可用 450 g/L 四水二价氯化锰溶液代替。

过滤不澄清的溶液。

3.5 碘酸钾: $c(1/6 \text{KIO}_3) = 10 \text{mmol/L}$ 标准溶液。

在 180 °C 干燥数克碘酸钾 (KIO_3), 称量 $3.567 \pm 0.003 \text{g}$ 溶解在水中并稀释到 1000 ml。

将上述溶液吸取 100 ml 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

3.6 硫代硫酸钠标准滴定液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 10 \text{mmol/L}$ 。

3.6.1 配制

将 2.5 g 五水硫代硫酸钠溶解于新煮沸并冷却的水中, 再加 0.4 g 的氢氧化钠 (NaOH), 并稀释至 1000 ml。

溶液贮存于深色玻璃瓶中。

3.6.2 标定

在锥形瓶中用 100 ~ 150 ml 的水溶解约 0.5 g 的碘化钾或碘化钠 (KI 或 NaI), 加入 5 ml 2 mol/L 的硫酸溶液 (3.2), 混合均匀, 加 20.00 ml 标准碘酸钾溶液 (3.5), 稀释至约 200 ml, 立即用硫代硫酸钠溶液滴定释放出的碘, 当接近滴定终点时, 溶液呈浅黄色, 加指示剂 (3.7), 再滴定至完全无色。

硫代硫酸钠浓度 (c , mmol/L) 由式 (1) 求出:

$$c = \frac{6 \times 20 \times 1.66}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V ——硫代硫酸钠溶液滴定量, ml。

每日标定一次溶液。

3.7 淀粉: 新配制 10 g/L 溶液。

注: 也可用其他适合的指示剂。

3.8 酚酞: 1 g/L 乙醇溶液。

3.9 碘: 约 0.005 mol/L 溶液。

溶解 4 ~ 5 g 的碘化钾或碘化钠于少量水中, 加约 130 mg 的碘, 待碘溶解后稀释至 100 ml。

3.10 碘化钾或碘化钠。

4 仪器

除常用试验室设备外, 还有:

4.1 细口玻璃瓶: 容量在 250 ~ 300 ml 之间, 校准至 1 ml, 具塞温克勒瓶或任何其他适合的细口瓶, 瓶肩最好是直的。每一个瓶和盖要有相同的号码。用称量法来测定每个细口瓶的体积。

5 步骤

5.1 当存在能固定或消耗碘的悬浮物, 或者怀疑有这类物质存在时, 按附录 A 叙述的方法测定, 或最好采用电化学探头法测定溶解氧。

5.2 检验氧化或还原物质是否存在

如果预计氧化或还原剂可能干扰结果时, 取 50 ml 待测水, 加 2 滴酚酞溶液 (3.8) 后, 中和水样。加 0.5 ml 硫酸溶液 (3.2)、几粒碘化钾或碘化钠 (3.10) (质量约 0.5 g) 和几滴指示剂溶液 (4.7)。

如果溶液呈蓝色, 则有氧化物物质存在。如果溶液保持无色, 加 0.2 ml 碘溶液 (3.9), 振荡, 放置 30 s。如果没有呈蓝色, 则存在还原物质*。

* 进一步加碘溶液可以估价 8.2.3 中次氯酸钠溶液的加入量。

有氧化物存在时,按照8.1中规定处理。有还原物质存在时,按照8.2中规定处理。没有氧化或还原物时,按照5.3、5.4、5.5中规定处理。

5.3 样品的采集

除非还要作其他处理,样品应采集在细口瓶中(4.1)。测定就在瓶内进行。试样充满全部细口瓶。

注:在有氧化或还原物的情况下,需取二个试样(见8.1.2.1和8.2.3.1)。

5.3.1 取地表水样

充满细口瓶至溢流,小心避免溶解氧浓度的改变。对浅水用电化学探头法更好些。

在消除附着在玻璃瓶上的气泡之后,立即固定溶解氧(见5.4)。

5.3.2 从配水系统管路中取水样

将一惰性材料管的入口与管道连接,将管子出口插入细口瓶的底部(4.1)。

用溢流冲洗的方式充入大约10倍细口瓶体积的水,最后注满瓶子,在消除附着在玻璃瓶上的空气之后,立即固定溶解氧(见5.4)。

5.3.3 不同深度取水样

用一种特别的取样器,内盛细口瓶(4.1),瓶上装有橡胶入口管并插入到细口瓶的底部(4.1)。

当溶液充满细口瓶时将瓶中空气排出。避免溢流。某些类型的取样器可以同时充满几个细口瓶。

5.4 溶解氧的固定

取样之后,最好在现场立即向盛有样品的细口瓶中加入1 ml二价硫酸锰溶液(3.4)和2 ml碱性试剂(3.3)。使用细尖头的移液管,将试剂加到液面以下,小心盖上塞子,避免把空气泡带入。

若用其他装置,必须小心保证样品氧含量不变。

将细口瓶上下颠倒转动几次,使瓶内的成分充分混合,静置沉淀最少5 min,然后再重新颠倒混合,保证混合均匀。这时可以将细口瓶运送至实验室。

若避光保存,样品最长贮藏24 h。

5.5 游离碘

确保所形成的沉淀物已沉降在细口瓶下三分之一部分。

慢速加入1.5 ml硫酸溶液(3.1)〔或相应体积的磷酸溶液(见3.1注)〕,盖上细口瓶盖,然后摇动瓶子,要求瓶中沉淀物完全溶解,并且碘已均匀分布。

注:若直接在细口瓶内进行滴定,小心地虹吸出上部分相应于所加酸溶液容积的澄清液,而不扰动底部沉淀物。

5.6 滴定

将细口瓶内的组分或其部分体积(V_1)转移到锥形瓶内。用硫代硫酸钠(3.6)滴定,在接近滴定终点时,加淀粉溶液(3.7)或者加其他合适的指示剂。

6 结果的表示

溶解氧含量 c_1 (mg/L)由式(2)求出:

$$c_1 = \frac{M_r V_2 c f_1}{4 V_1} \quad (2)$$

式中: M_r ——氧的分子量, $M_r = 32$;

V_1 ——滴定时样品的体积, ml, 一般取 $V_1 = 100$ ml; 若滴定细口瓶内试样, 则 $V_1 = V_0$;

V_2 ——滴定样品时所耗去硫代硫酸钠溶液(3.6)的体积, ml;

c ——硫代硫酸钠溶液(3.6)的实际浓度, mol/L。

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V'} \quad (3)$$

式中: V_0 ——细口瓶(4.1)的体积, ml;

V' ——二价硫酸锰溶液(3.4)(1 ml)和碱性试剂(3.3)(2 ml)体积的总和。

结果取一位小数。

7 再现性

分别在四个实验室内, 自由度为10, 对空气饱和的水(范围在8.5~9 mg/L)进行了重复测定, 得到溶解氧的批内标准差在0.03~0.05 mg/L之间。

8 特殊情况

8.1 存在氧化性物质

8.1.1 原理

通过滴定第二个试验样品来测定除溶解氧以外的氧化性物质的含量, 以修正第6章中得到的结果。

8.1.2 步骤

8.1.2.1 按照5.3中规定取二个试验样品。

8.1.2.2 按照5.4、5.5、5.6中规定的步骤测定第一个试样中的溶解氧。

8.1.2.3 将第二个试样定量转移至大小适宜的锥形瓶内, 加1.5 ml硫酸溶液(3.1)〔或相应体积的磷酸溶液(见3.1注)〕, 然后再加2 ml碱性试剂(3.3)和1 ml二价硫酸锰溶液(3.4), 放置5 min。用硫代硫酸钠(3.6)滴定, 在滴定快到终点时, 加淀粉(3.7)或其他合适的指示剂。

8.1.3 结果表示

溶解氧含量 c_2 (mg/L)由式(4)给出:

$$c_2 = \frac{M_r V_2 c f_1}{4 V_1} - \frac{M_r V_4 c}{4 V_3} \dots\dots\dots (4)$$

式中: M_r , V_1 , V_2 , c 和 f_1 与第6章中含义相同;

V_3 ——盛第二个试样的细口瓶体积, ml;

V_4 ——滴定第二个试样用去的硫代硫酸钠的溶液(3.6)的体积, ml。

8.2 存在还原性物质

8.2.1 原理

加入过量次氯酸钠溶液, 氧化第一和第二个试样中的还原性物质。测定一个试样中的溶解氧含量。测定另一个试样中过剩的次氯酸钠量。

8.2.2 试剂

在第三章中规定的试剂和:

8.2.2.1 次氯酸钠溶液: 约含游离氯4 g/L, 用稀释市售浓次氯酸钠溶液的办法制备, 用碘量法测定溶液的浓度。

8.2.3 步骤

8.2.3.1 按照5.3中规定取二个试样。

8.2.3.2 向这二个试样中各加入1.00 ml (若需要可加入更多的准确体积)的次氯酸钠溶液(8.2.2.1) (见5.2注), 盖好细口瓶盖, 混合均匀。

一个试样按5.4、5.5和5.6中的规定进行处理, 另一个按照8.1.2.3的规定进行。

8.2.4 结果的表示

溶解氧的含量 c_3 (mg/L)由式(5)给出:

$$c_3 = \frac{M_r V_2 c f_2}{4 V_1} - \frac{M_r V_4 c}{4 (V_3 - V_5)} \dots\dots\dots (5)$$

式中: M_r , V_1 , V_2 和 c 与第6章含义相同;

V_3 和 V_4 与8.1.3含义相同;

V_5 ——加入到试样中次氯酸钠溶液的体积, ml (通常 $V_5 = 1.00$ ml);

$$f_2 = \frac{V_0}{V_0 - V_s - V'} \dots\dots\dots (6)$$

式中：V'与第6章含义相同；

V₀——盛第一个试验样品的细口瓶的体积，ml。

9 试验报告

试验报告包括下列内容：

- a. 参考了本国家标准；
- b. 对样品的精确鉴别；
- c. 结果和所用的表示方法；
- d. 环境温度和大气压力；
- e. 测定期间注意到的特殊细节；
- f. 本国家标准没有规定的或考虑可任选的操作细节。

附录 A
含有固定或消耗碘的悬浮物时的修正法*
(参考件)

A.1 原理

用明矾将悬浮物絮凝，然后分离并排除这种干扰。

A.2 试剂

在第3章中规定的试剂，此外尚需：

A.2.1 十二水硫酸钾铝 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ：

10% (m/m) 溶液。

A.2.2 氨溶液：13mol/L

$\rho = 0.91\text{g/ml}$ 。

A.3 步骤

将待测水充入容积约1000ml的具玻璃塞细口瓶中，直至溢出，操作时需遵照5.3中的有关注意事项。用移液管在液面下加20ml硫酸钾铝溶液 (A.2.1) 和4ml氨溶液 (A.2.2)，盖上细口瓶盖，将瓶子颠倒摇动几次使充分混合。待沉淀物沉降。将顶部清液虹吸至两个细口瓶 (4.1) 内。按5.2检验氧化还原物质的存在，再按5.4、5.5和5.6或8.1或8.2相应步骤进行测定。

A.4 结果的表示

含有固定或消耗碘的悬浮物时，溶解氧含量的校正因子按式 (A 1) 计算：

$$F = \frac{V_6}{V_6 - V''} \dots\dots\dots (\text{A } 1)$$

式中： V_6 ——A.3中用来采样的细口瓶体积，ml；

V'' ——硫酸钾铝溶液 (A.2.1) (20ml) 和氨溶液 (A.2.2) (4ml) 的总体积。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京建筑工程学院负责起草。

本标准主要起草人李献文。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

* 在这种情况下，也推荐采用电化学探头法。