

生活杂用水标准检验法

1 总则

1.1 本标准检验方法适用于污水再生回用作生活杂用水的检验。检验方法中,分光光度法,应按 HG 3—1005—76《分光光度法通则》(可见和紫外部分)进行。原子吸收分光光度法,应按 HG 3—1013—76《原子吸收分光光度法通则》进行。

1.2 所用分析天平,其感量须达到 0.1 mg。天平与砝码应定期进行检定。所用滴定管、容量瓶、吸管等标准容量器皿应经过校正。

1.3 所用试剂,凡未指明规格者,均为分析纯(AR);当用其他规格时另加说明。但指示剂和生物染料不分规格。在配制溶液时,如溶质为固体,其浓度以质量/体积百分比表示,即取一定量(克)溶质溶于溶剂中,再稀释至 100 mL。如溶质为液体,其浓度以体积百分比表示,即取一定量(毫升)溶质溶于溶剂中,再稀释至 100 mL。此外,按体积比配制的溶液,以溶质体积+溶剂体积表示。凡未注明溶剂名称者,均指水溶液。例如 1+5 硫酸溶液,表示 1 单位体积浓硫酸溶于 5 单位体积蒸馏水中。另外一些试剂的浓度用 mol/L 表示。但在滴定法中氧化—还原部分仍沿用当量浓度表示。

1.4 在一般测定项目中,配制试剂和稀释水样,均使用普通蒸馏水。当对蒸馏水有特殊要求时,则另加说明,如去离子蒸馏水,不含氨的蒸馏水等。

1.5 本标准检验法中所载“干燥或称量至恒重”,系指连续两次干燥或称量的质量,其差值不超过 ± 0.0004 g。

2 水样的采取及保存

2.1 水样的采取及保存是水质检验的重要环节,是取得水质检验良好结果的基础。使用正确的采样及保存方法,是保证检验结果能够正确反映水中被检验指标的真实含量的必要条件。

2.2 供物理、化学检验用水的采取方法,应根据检验项目确定。采取的水样应具有代表性且不改变其理化特性。所需要的水样量,因其成分浓度和检验项目的多少而不同,一般采取 2~3 L 即可满足理化检验的需要。

2.3 采取水样的容量,可用硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶。一般情况下,两种均可应用。当水样对玻璃有侵蚀性时,应用聚乙烯瓶。采样前先将容器洗净,采样时用水样冲洗 3 次,再将水样采取于瓶中。

2.4 供细菌学检验用的水样,采样前所用容器必须按照规定的办法进行灭菌,并需保证水样不受外界污染。采取含有活性氯的水样时,应在水样瓶未消毒前按每 500 mL 水样加 2 mL 1.5% 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液。这样即可去除约 14 mg/L 浓度的活性氯。

2.5 采样时间离检验时间愈短,检验结果愈可靠。某些项目的检验,应在现场进行。有些项目则需加入适当的保存剂,或在低温下保存。表 1 为本标准检验法所含分析项目对存放水样容器的要求和水样保存方法。

表 1 存放水样的容器和水样保存方法

项 目	采样容量	保存方法及保存时间
浊度	玻璃瓶或聚乙烯瓶	4℃保存
溶解性固体	玻璃瓶或聚乙烯瓶	4℃保存
悬浮性固体	玻璃瓶或聚乙烯瓶	4℃保存
色度	玻璃瓶	4℃保存,24 h 内检验
臭	玻璃瓶	4℃保存,24 h 内检验
pH 值	玻璃瓶或聚乙烯瓶	最好现场检验,必要时 4℃保存,6 h 内检验
生化需氧量	玻璃瓶	4℃保存,6 h 内检验
化学需氧量	玻璃瓶	4℃保存,6 h 内检验
氨氮	玻璃瓶或聚乙烯瓶	每升水样加 0.8 mL 浓硫酸,4℃保存,24 h 内检验
总硬度	聚乙烯瓶或玻璃瓶	必要时加硝酸至 pH 值小于 2
氯化物	玻璃瓶或聚乙烯瓶	
阴离子合成洗涤剂	玻璃瓶或聚乙烯瓶	4℃保存,24 h 内检验
铁、锰	聚乙烯瓶或玻璃瓶	加硝酸至 pH 值小于 2
余氯	玻璃瓶	现场检验
总大肠菌群	消毒玻璃瓶	4 h 内检验

3 检验项目及方法

3.1 浊度

生活杂用水的浊度主要是由于回用水中微细的有机物和无机物以及微生物等悬浮物质所造成。以甲腈聚合物溶液作标准,用分光光度法测定浊度。当水样呈淡黄或淡绿色时,对本法无干扰,若呈其他颜色时,则将水样于滤器(滤膜孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$)上过滤,以过滤后的清液为参比,测定水样的吸光度。

3.1.1 仪器

3.1.1.1 50 mL 容量瓶。

3.1.1.2 分光光度计。

3.1.1.3 滤器:滤膜孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

3.1.2 试剂

3.1.2.1 硫酸肼溶液:称取 $1.000\ 0\ \text{g}$ 硫酸肼 $[(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于适量的蒸馏水中,全部移入 100 mL 容量瓶中,加蒸馏水至标线,摇匀。

3.1.2.2 六次甲基四胺溶液:称取 $10.000\ 0\ \text{g}$ 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 溶于适量蒸馏水中,全部移入 100 mL 容量瓶中,加蒸馏水至标线,摇匀。

3.1.2.3 甲腈聚合物浊度标准液(400 度):吸取 5.0 mL 硫酸肼溶液和 5.0 mL 六次甲基四胺溶液,置于 100 mL 容量瓶中混匀。在液温 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 放置 24 h,加蒸馏水至标线。此液有效期为一个月。

3.1.2.4 甲腈聚合物浊度标准液(40 度):吸取 10.0 mL 甲腈聚合物浊度标准液(400 度)置于 100 mL 容量瓶中,加蒸馏水至标线,摇匀。

3.1.3 步骤

3.1.3.1 吸取甲腈聚合物浊度标准液(40 度)0, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50 及 25.00 mL,分别置于 50 mL 容量瓶中,加蒸馏水至标线,即配得浊度为 0, 2, 4, 6, 8, 10 及 20 度的标准液。摇匀后于波长 680 nm,用 5 cm 比色皿,以蒸馏水为参比,测定吸光度,绘出校准曲线。

3.1.3.2 将水样充分摇匀后,按 3.1.3.1 条所述的条件测定吸光度。若水样呈淡黄或淡绿色以外的颜色时(即在波长 680 nm 有吸收时),则将适量水样在滤膜孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤器上过滤(弃去最初滤出的 50 mL),以滤液为参比,测定原水样的吸光度。

3.1.4 计算

水样的浊度可于校准曲线上查得,若水样稀释后测定,则将查得的结果乘以稀释倍数。

3.2 溶解性固体

溶解性固体包括水中溶解性盐类、某些有机物以及某些不溶解的可过滤固体细粒和微生物。其测定过程是水样经过滤后,将滤液在温度 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干,称量。

3.2.1 仪器

3.2.1.1 分析天平。

3.2.1.2 水浴锅。

3.2.1.3 瓷蒸发皿。

3.2.1.4 滤器:滤膜孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

3.2.2 步骤

3.2.2.1 将蒸发皿洗净,于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 1 h,移于干燥器内冷却 30 min,称量、再次干燥、称量直至恒重。

3.2.2.2 取适量混合均匀水样用滤器过滤,然后取 100 mL 此滤液,或取 100 mL 测定悬浮性固体时的过滤液(不含洗涤蒸馏水),于蒸发皿内。

3.2.2.3 将蒸发皿置于沸水浴上蒸发至干(勿使皿底接触水浴液面),于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥箱内干燥 1 h,移入干燥器内冷却 30 min,称量、再次干燥,称量直至恒重。

3.2.3 计算

$$\text{溶解性固体}(\text{mg/L}) = \frac{(G_2 - G_1) \times 1\,000 \times 1\,000}{V}$$

式中: G_1 ——蒸发皿质量, g;

G_2 ——蒸发皿和溶解性固体质量, g;

V ——水样体积, mL。

3.3 悬浮性固体

悬浮性固体的测定,本检验方法采用滤膜法,过滤残渣在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干,称量。

3.3.1 仪器

3.3.1.1 分析天平。

3.3.1.2 滤器。

3.3.1.3 滤膜:孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

3.3.1.4 表面皿。

3.3.1.5 无齿镊子。

3.3.2 步骤

3.3.2.1 将滤膜贴放在过滤器上,抽真空并用 20 mL 蒸馏水洗涤三次,继续抽真空以除去痕量水。用镊子取下滤膜置于表面皿上(表面皿尽可能轻),置于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 1 h,移于干燥器中冷却,称量。

3.3.2.2 用无齿镊子将滤膜粗糙面向上贴放于过滤器上,注入 500 mL 摇匀水样(如悬浮性固体量多,可适当减少水样量),抽滤。用蒸馏水洗涤数次水样器皿及滤器壁。然后继续将水抽干。

3.3.2.3 小心用镊子取下滤膜,移至(3.3.2.1)项的表面皿中,于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥 1 h。移入干燥器内冷却 30 min,称量。再次干燥、称量,直至恒重为止。

3.3.3 计算

$$\text{悬浮性固体}(\text{mg/L}) = \frac{(G_2 - G_1) \times 1\,000 \times 1\,000}{V}$$

式中: G_1 ——滤膜及表面皿的质量, g;

G_2 ——滤膜表面皿和悬浮性固体的质量, g;

V ——水样体积, mL。

3.4 色度

色度是指水的“真色”，真色是由溶解状态的物质所产生的颜色，因此，测定前应将水样中的悬浮物质除去，然后用铂钴标准比色法测定。

当生活杂用水与铂钴标准溶液的色调较为一致时，可进行目视比色。其测定原理是用氯铂酸钾和氯化钴配成铂钴标准溶液，并规定每升水中含 1 mg 铂〔以 $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ 形式存在〕时所具有的颜色作为一个色度单位，称为 1 度，与水样进行目视比色。

3.4.1 仪器

3.4.1.1 50 mL 具塞比色管一套。

3.4.1.2 滤器：滤膜孔径为 0.45 μm 。

3.4.2 试剂

铂钴标准溶液：将 1.246 0 g 氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 1.000 0 g 未受潮的氯化亚钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于大约 50 mL 蒸馏水中，加入 100 mL 浓盐酸，然后用蒸馏水稀释至 1 000 mL。此标准溶液的色度为 500 度。置于不超过 30℃ 的阴暗处，至少可保持 6 个月。

3.4.3 步骤

3.4.3.1 吸取铂钴标准液 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50 及 5.00 mL 分别置于 50 mL 比色管中，加蒸馏水至 50 mL 标线，摇匀，即配成 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 及 50 度的标准色列。不用时应防止蒸发或受污染。此标准溶液可供长期使用。

3.4.3.2 吸取 50 mL 水样置于 50 mL 比色管中。如水样色度过大，可少取水样，加蒸馏水稀释后比色。如水样浑浊则取适量水样，在滤膜孔径为 0.45 μm 的滤器上过滤（弃去最初滤出的 50 mL），取滤液比色。

3.4.3.3 将水样与铂钴标准色列进行比较，即可直接读出水样的色度测定结果。若水样系稀释后测定，则将读数结果乘以稀释倍数即为水样的色度。

3.5 臭

水中的有机物及某些无机物质都会使水产生臭。不好的气味会对环境造成不利的影响。本检验方法采用在常温 (20±5)℃ 时作定性表示。

3.5.1 仪器

3.5.1.1 250 mL 锥形瓶。

3.5.1.2 温度计。

3.5.2 步骤

3.5.2.1 取 100 mL 水样置于 250 mL 锥形瓶中。如水温过高或太低时，设法用温水或冷水在瓶外调节水样温度至 20±5℃。

3.5.2.2 振荡瓶内水样，从瓶口嗅水的气味，辨别有无不快感觉，并用适当词句描述。

3.6 pH 值

pH 值常用 pH 电位计法进行测定，其测定原理是以玻璃电极和饱和甘汞电极为两极。在 25℃ 时，水样的 pH 值每相差一个单位就产生 59.1 mV 电位差变化值，在电位计上直接以 pH 值的读数表示。温度若有差异，可通过仪器上的温度补偿调节器加以校正。

水样的颜色、浊度、胶体微粒、游离氯、氧化剂、还原剂以及高浓度的盐对测定影响很小。用本法测定，可准确至 0.01 pH 值单位。

3.6.1 仪器

pH 电位计。

3.6.2 试剂

3.6.2.1 水：将蒸馏水煮沸排出二氧化碳，冷却后作配制标准溶液用。配成的溶液应贮存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶内，每月更换一次。

3.6.2.2 苯二甲酸氢钾 pH 标准溶液[pH4.01(25℃)]:将苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)在 100~110℃干燥 2~3 h,在干燥器内冷却至室温,然后称取 10.21 g 溶于适量上述水中,并稀释至 1 000 mL。

3.6.2.3 磷酸盐 pH 标准溶液[pH6.86(25℃)]:将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)在 100~110℃干燥 2~3 h,在干燥器内冷却至室温,然后分别称取 3.40 g KH_2PO_4 和 3.55 g Na_2HPO_4 一并溶于上述水中,并稀释至 1 000 mL。

3.6.2.4 硼酸钠 pH 标准溶液[pH9.18(25℃)]:称取 3.81 g 硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶于适量上述水中,并稀释至 1 000 mL。

以上三种标准溶液的 pH 值随温度而稍有变化,详见表 2。

3.6.3 步骤

按照仪器使用说明书的要求操作。玻璃电极在使用前应放在蒸馏水中浸泡 24 h 以上,用时要充分冲洗。测定时先用苯二甲酸氢钾 pH 标准溶液、硼酸钠 pH 标准溶液检查仪器和电极,再用接近于水样 pH 值的标准溶液校正仪器刻度,然后用洗瓶以蒸馏水淋洗两电极数次,再以水样淋洗数次后插入水样中,1 min 后直接从仪器上读出 pH 值。

测定时水样和标准溶液应调到同一温度。

表 2 不同温度时各 pH 标准溶液的标准 pH 值

温度(℃)	苯二甲酸氢钾 pH 标准溶液	磷酸盐 pH 标准溶液	硼酸钠 pH 标准溶液
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07

3.7 生化需氧量

水中生化需氧量的测定,目前国内外普遍采用的标准是 20℃培养 5 d。即测定水样培养前的溶解氧和在 20℃培养 5 d 后的溶解氧,由二者之差即可求出五日生化需氧量(简称为 BOD_5),以氧的 mg/L 表示。

3.7.1 溶解氧的测定

3.7.1.1 仪器

3.7.1.1.1 培养瓶:250~300 mL,具有磨口塞,瓶口上部周围可以水封。

3.7.1.1.2 碘量瓶:250 mL。

3.7.1.1.3 滴定管:50 mL。

3.7.1.2 试剂

3.7.1.2.1 硫酸亚锰溶液:称取 480 g 硫酸亚锰($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)或 400 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 364 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。此溶液加至酸化过的碘化钾溶液中时,遇淀粉不得产生蓝色。

3.7.1.2.2 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液:溶解 500 g 氢氧化钠(NaOH)于约 400 mL 蒸馏水中。溶解 150 g 碘化钾(KI)于 200 mL 蒸馏水中。溶解 10 g 叠氮化钠(NaN_3)于 40 mL 蒸馏水中。然后,将此三种溶液混合,加蒸馏水至 1 000 mL,混匀,贮于棕色瓶中,用橡皮塞塞紧。

3.7.1.2.3 浓硫酸。

3.7.1.2.4 0.5%淀粉指示剂:称取 0.5 g 淀粉溶于少量蒸馏水中,调成糊状,再加刚煮沸的蒸馏水至 100 mL。冷却后,加入 0.1 g 水杨酸($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$)或 0.4 g 氯化锌(ZnCl_2)保存。

3.7.1.2.5 0.025 0N 硫代硫酸钠标准溶液:将经过标定的硫代硫酸钠溶液用适量蒸馏水稀释至 0.025 0 N。

硫代硫酸钠溶液的标定方法如下:称取 26 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),或 16 g 无水硫代硫酸钠,溶于 1 000 mL 蒸馏水中,缓缓煮沸 10 min,冷却,放置两周后过滤备用。此溶液浓度约为 0.1 N。加入 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)或 0.2 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3)以防分解。贮存于棕色瓶中,可保存数月。

另取 0.15 g 于 120℃ 的干燥箱中干燥 2 h 并冷却至室温的优级纯重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),称准至 0.000 2 g,置于碘量瓶中,溶于 25 mL 蒸馏水,加入 2 g 碘化钾(KI)及 20 mL 4 N 硫酸(H_2SO_4),摇匀,于暗处放置 10 min。再加入 150 mL 蒸馏水,用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定,近终点时加入 1 mL 淀粉指示剂,继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色为止。同时作空白试验。硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度 N 按下式计算:

$$N = \frac{G}{(V_1 - V_2) \times 0.049\ 03}$$

式中: G ——重铬酸钾的质量, g;

V_1 ——硫代硫酸钠溶液的用量, mL;

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠溶液的用量, mL;

0.049 03——每毫克当量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的克数。

3.7.1.3 步骤

3.7.1.3.1 将水样或经稀释的水样小心地注入培养瓶内。然后用吸管插入水样液面以下,加入 1 mL 硫酸亚锰溶液、2 mL 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液,立即盖好瓶塞,颠倒混合数次后,静置。待絮状沉淀物下降至瓶内一半时,再颠倒混合一次。在操作过程中,勿使气泡进入瓶内。

3.7.1.3.2 待沉淀下降至半途以下,用吸管沿瓶口加入 1 mL 浓硫酸,小心迅速地盖好瓶塞,颠倒混合摇匀。静置 1~2 min 后,如沉淀不再存在,用 100 mL 无分度吸管吸取 100 mL,沿瓶壁加入 250 mL 锥形瓶中。用 0.025 0 N 硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈浅黄色时,加入 1 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色刚好褪去为止。记录用量 V_1 。

3.7.1.4 计算

$$\text{溶解氧}(\text{mg/L}) = \frac{V_1 \times N \times 8 \times 1\ 000}{V}$$

式中: V_1 ——滴定时硫代硫酸钠标准溶液的用量, mL;

N ——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度;

8——氧的当量;

V ——滴定时所取水样体积, mL。

3.7.2 生化需氧量的测定

3.7.2.1 仪器

3.7.2.1.1 测定溶解氧所需的全部仪器(3.7.1.1.1~3.7.1.1.3)。

3.7.2.1.2 生化培养箱:自动调节温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

3.7.2.1.3 20 L 细口玻璃瓶。

3.7.2.1.4 玻璃搅棒:棒的末端套上一块比 1 000 mL 玻璃量筒口径略小、约 1 mm 厚的硬橡皮圆板,棒的长度略大于 1 000 mL 量筒的深度。

3.7.2.2 试剂

3.7.2.2.1 测定溶解氧所需的全部试剂(3.7.1.2.1~3.7.1.2.5)。

3.7.2.2.2 氯化钙溶液:称取 27.5 g 无水氯化钙(CaCl_2)溶于蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。

3.7.2.2.3 三氯化铁溶液:称取 0.25 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。

3.7.2.2.4 硫酸镁溶液:称取 22.5 g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。

3.7.2.2.5 磷酸盐缓冲溶液:称取 8.5 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、21.75 g 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)、33.4 g 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和 1.75 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。此溶液的 pH 值约为 7.2。

3.7.2.2.6 稀释水:在 20 L 左右的玻璃瓶内装入一定量的蒸馏水,于每升蒸馏水中加入上述四种试剂(3.7.2.2.2~3.7.2.2.5)各 1 mL,作为生物营养料。然后曝气至溶解氧达到饱和(20°C),置于 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 环境中备用。曝气时导入的空气应经活性炭过滤。曝气后密塞静置 1 d,使溶解氧稳定。稀释水的 pH 值应为 7.2,否则可用磷酸(H_3PO_4)或磷酸三钠(Na_3PO_4)溶液调整。稀释水的五日生化需氧量应在 0.2 mg/L 以下。

3.7.2.2.7 接种水:可将生活污水于 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 放置 24~36 h,取用上层清液。

3.7.2.2.8 接种稀释水:加入接种水的稀释水叫接种稀释水。临用时,可于每升稀释水中加入 2~5 mL 接种水,其加入量应使接种稀释水培养($20 \pm 1^\circ\text{C}$, 5 d)前、后的溶解氧之差在 0.6~1.0 mg/L 之间为宜。

3.7.2.2.9 葡萄糖-谷氨酸标准检查溶液:将一些无水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)及一些谷氨酸($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$)在 103°C 的干燥箱中干燥 1 h,冷却至室温后,各称取 150 mg 溶于蒸馏水中,移入 1 000 mL 容量瓶,并稀释至标线,摇匀。此溶液临用前配制。

3.7.2.3 步骤

3.7.2.3.1 稀释倍数的选择。应根据水污染程度的轻重,加以不同程度的稀释。一般应使经过稀释的水样在温度 20°C 经培养 5 d 后,溶解氧减小 40%~70% 为宜。

3.7.2.3.2 如水样中含有苛性碱或游离酸时,应预先用酸或碱溶液中和至 pH 值近于 7。含有游离氯的水样,如游离氯大于 0.1 mg/L 时,可预先加入 0.025 N 硫代硫酸钠溶液还原。为此,可取 100 mL 已中和过的水样于碘量瓶中,加入 1 mL 1+5 硫酸和 1 g 碘化钾,摇匀,此时析出碘,以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,记录用量。向水样中加入相当量的硫代硫酸钠标准溶液,放置 10~20 min,待测定用。

由于 BOD 是生物检验法,毒物存在或稀释接种水的质量不良等因素都会影响结果。通常用葡萄糖-谷氨酸标准检查溶液做测定,检查稀释水和接种水的质量,以及化验员的操作水平。为此,可用(3.7.2.3.3~3.7.2.3.7)所述的方法,测定 2% 稀释比的葡萄糖-谷氨酸标准检查溶液(3.7.2.2.9)的 BOD_5 ,其结果应为 200 ± 37 mg/L。如测定值在这个范围以外时,则认为稀释水、接种水的质量或操作技术有问题,应检查原因予以改正。

3.7.2.3.3 按照选定的稀释比例,用虹吸法,将虹吸管末端插入 1 000 mL 量筒的筒底,注入部分稀释水(或接种稀释水)。然后用吸管加入需要量的水样,再注入稀释水(或接种稀释水)至量筒的 800 mL 标线。用玻璃搅棒在水面以下缓缓上下混匀。搅拌时勿使橡皮圆板露出水面,防止产生气泡。

3.7.2.3.4 取出搅棒,用少量稀释水样冲洗培养瓶,将稀释好的水样用虹吸法注入两个预先编号的培养瓶中,注入时虹吸管的末端插入培养瓶的底部,防止产生气泡。当注满瓶并向外溢出少许时盖紧瓶塞(注意勿使瓶内残留气泡),保持瓶口凹处水封。此为第一个稀释倍数。按照同法,可分别做几个不同的稀释倍数。

3.7.2.3.5 另取两个编号的培养瓶,安全注入稀释水(或稀释接种水),并保持水封瓶口,作为空白。

3.7.2.3.6 检查各瓶编号。从每一个稀释倍数中(包括空白)各取一瓶,放入 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的生化培养箱中培养。余留各瓶静置 15 min 后,分别按照溶解氧的测定步骤(3.7.1.3)测定其溶解氧。

3.7.2.3.7 从开始培养的时间算起,经过整整 5 d,从培养箱内取出培养瓶,倒尽封口水,立即测定余留的溶解氧。

3.7.2.4 计算

$$\text{BOD}_5(\text{mg/L}) = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \times f_1}{f_2}$$

式中: D_1 ——稀释的水样在培养前的溶解氧,mg/L;

D_2 ——稀释的水样在培养后的溶解氧,mg/L;

B_1 ——稀释水(或稀释接种水)在培养前的溶解氧,mg/L;

B_2 ——稀释水(或稀释接种水)在培养后的溶解氧,mg/L;

f_1 ——稀释水(或稀释接种水)在稀释水样中所占的百分比;

f_2 ——原水样在稀释水样中所占的百分比。

3.8 化学需氧量

化学需氧量的测定,本检验方法以重铬酸钾为氧化剂,在加热回流条件下,将水样中还原性物质(有机的和无机的)氧化,过量的重铬酸钾以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵回滴,由消耗的重铬酸钾量算出水样中还原性物质被氧化所消耗氧的量(简称为 COD_{Cr})。

氯化物在本法测定中也能被重铬酸钾氧化生成氯气,消耗一定量的重铬酸钾,干扰测定。当水样中氯化物高于 30 mg/L 时,需加硫酸汞与氯离子生成难离解的可溶性络合物,从而可以抑制氯离子的氧化,消除干扰。硫酸汞的加入量,以共存的氯离子的 10 倍量为宜。

3.8.1 仪器

3.8.1.1 回流装置:250 mL 全玻璃回流装置。

3.8.1.2 加热装置:变阻电炉或电热板。

3.8.1.3 滴定管:50 mL。

3.8.2 试剂

3.8.2.1 0.250 0 N 重铬酸钾标准溶液:称取于 120℃ 的干燥箱中干燥 2 h 并冷却至室温的优级纯重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)12.257 9 g,溶于蒸馏水中,移入容量瓶,并稀释至标线,摇匀。

3.8.2.2 试亚铁灵指示剂:称取 1.485 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)与 0.695 g 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于蒸馏水中,并稀释至 100 mL。

3.8.2.3 0.1 N 硫酸亚铁铵标准溶液:称取 39.2 g 硫酸亚铁铵($[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$)溶于蒸馏水中,缓缓加入 20 mL 浓硫酸(H_2SO_4),冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,加蒸馏水稀释至标线,摇匀。使用时每日用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法:取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液,加蒸馏水稀释至 110 mL,缓缓加入 30 mL 浓硫酸,冷却后加入 3 滴试亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵溶液滴定,溶液的颜色由黄色经蓝色至红褐色即为终点。

$$N = \frac{0.2500 \times 10.00}{V}$$

式中: N ——硫酸亚铁铵标准溶液的当量浓度;

V ——硫酸亚铁铵标准溶液的用量,mL。

3.8.2.4 硫酸-硫酸银溶液:于 2 500 mL 浓硫酸(H_2SO_4)中,加入 25 g 硫酸银(Ag_2SO_4)。放置 1~2 d,不时摇动,使之溶解。

3.8.2.5 硫酸汞。

3.8.3 步骤

3.8.3.1 取 20.0 mL 混合均匀的水样,于 250 mL 磨口的回流锥形瓶中,加入 10.00 mL 0.250 0 N 重铬酸钾标准溶液(当 COD 较低时用 10 mL 0.0250 0 N 重铬酸钾标准溶液)及数粒玻璃珠或沸石,缓缓加入 30 mL 硫酸-硫酸银溶液,随加随摇动锥形瓶使溶液混匀,加热回流 2 h(自开始沸腾时起计算)。

3.8.3.2 如水样中含有较多氯化物时,则取 20.0 mL 水样于回流锥形瓶中,加硫酸汞(HgSO_4)0.4 g,摇匀,加入 10.00 mL 0.250 0 N 重铬酸钾标准溶液及数粒玻璃珠或沸石,缓缓加入 30 mL 硫酸-硫酸银溶液,随加随摇动锥形瓶使溶液混合均匀。加热回流 2 h。

3.8.3.3 冷却后用适量蒸馏水沿冷凝管内壁冲洗,取下锥形瓶,再用蒸馏水稀释至 140 mL 左右。溶液总体积不得少于 140 mL,如酸度太大,滴定终点不明显。

3.8.3.4 溶液再度冷却后,加 3 滴试亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,溶液颜色由黄色经蓝

绿色至红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准溶液用量。

3.8.3.5 同时做空白试验,即以 20.0 mL 蒸馏水代替水样,其他步骤同水样同时操作,记录硫酸亚铁铵标准溶液用量。

3.8.4 计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{mg/L}) = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 8 \times 1\,000}{V_3}$$

式中: N ——硫酸亚铁铵标准溶液的当量浓度;

V_1 ——空白试验时硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL;

V_2 ——水样滴定时硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL;

V_3 ——水样体积, mL。

3.9 氨氮

测定氨氮最常用的方法是纳氏比色法。水中氨与纳氏试剂(K_2HgI_4)在碱性条件下生成的化合物其颜色由黄逐渐加深到棕色,以此定量测定各种浓度的氨氮。

水样中钙、镁、铁等离子以及浊度、颜色的干扰,可用预蒸馏除去。水样中含有余氯时能与氨结合成氯胺,可用硫代硫酸钠脱氯。

3.9.1 仪器

3.9.1.1 500 mL 全玻璃蒸馏器。

3.9.1.2 分光光度计

3.9.1.3 比色管, 50 mL。

3.9.2 试剂

全部试剂均需用无氨蒸馏水配制。无氨蒸馏水可用普通蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂或在 1 L 蒸馏水中加 0.1 mL 浓硫酸重蒸馏制得。

3.9.2.1 氨氮标准贮备溶液:将优级纯氯化铵于 105℃ 烘烤 1 h,冷却后称取 3.819 0 g 溶于无氨蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。此液 1.00 mL 含 1.00 mg 氨氮(N)。

3.9.2.2 氨氮标准溶液:吸取 10.00 mL 氨氮标准贮备溶液,用无氨蒸馏水稀释至 1 000 mL。此液 1.00 mL 含 10.0 μg 氨氮(N),临用时配制。

3.9.2.3 纳氏试剂:称取 100 g 碘化汞(HgI_2)和 70 g 碘化钾(KI)溶于少量无氨蒸馏水中,将此混合液在搅动下徐徐倾入 500 mL 32% 的氢氧化钠冷溶液中,并用无氨蒸馏水稀释至 1 000 mL。用具橡皮塞的棕色瓶贮存。注意,本试剂有毒!

3.9.2.4 0.35% 硫代硫酸钠溶液:称取 0.35 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于无氨蒸馏水中,并稀释至 100 mL,此液为脱氯剂,取 1 mL 此液可于 500 mL 水样中除去 1 mg/L 余氯。

3.9.2.5 磷酸盐缓冲溶液:称取 7.15 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)及 34.4 g 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)或 45.075 g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于无氨蒸馏水中,并稀释至 500 mL。

3.9.2.6 2% 硼酸溶液:称取 20 g 硼酸溶于无氨蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。

3.9.3 步骤

3.9.3.1 取 200 mL 无氨蒸馏水和 5 mL 磷酸盐缓冲液于全玻璃蒸馏器中,加入几粒玻璃珠,加热蒸馏,直至馏出液用纳氏试剂检不出氨为止。

3.9.3.2 稍冷后倾出并弃去蒸馏瓶中残液。然后量取 100 mL 已脱氯水样或适量水样,加无氨蒸馏水稀释至 200 mL 置于蒸馏瓶中,根据余氯量,计算加入硫代硫酸钠溶液脱氯。用稀氢氧化钠溶液调节水样呈中性。

3.9.3.3 加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液,加热蒸馏。用 200 mL 容量瓶为接收瓶,内装 20 mL 硼酸溶液为吸收液。导管末端浸没在酸吸收液面下。待蒸出 150 mL 左右时,放低馏出液,使导管末端离开液面,继续蒸馏以清洗冷凝管和导管,用无氨蒸馏水稀释至 200 mL,摇匀。

3.9.3.4 取 50.0 mL 经蒸馏的水样(如氨氮含量大于 0.1 mg,则取适量水样用无氨蒸馏水稀释至 50 mL)于 50 mL 比色管中。

3.9.3.5 另取 50 mL 比色管 10 支,分别加入氨氮标准溶液 0,0.10,0.30,0.50,0.70,1.00,3.00,5.00,7.00,及 10.00 mL,用无氨蒸馏水稀释至 50.0 mL。

3.9.3.6 向水样及标准溶液管内分别加入 1.0 mL 纳氏试剂,混匀后放置 10 min,于 420 nm 波长,用 1 cm 比色皿,以无氨蒸馏水作参比,测定吸光度;如氨氮含量低于 30 μg ,改用 3 cm 比色皿。低于 10 μg 的氨氮可用目视比色。

3.9.4 计算

$$\text{氨氮}(\text{N} \cdot \text{mg/L}) = \frac{M}{V}$$

式中: M ——从校准曲线上查得的样品管中氨氮含量, μg ;

V ——水样体积, mL。

3.10 总硬度

本检验方法以乙二胺四乙酸二钠滴定法测定。其测定原理是在 $\text{pH}=10\pm0.1$ 的条件下,乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)与水中钙、镁离子生成可溶性无色络合物,以铬黑 T 为指示剂,当水中的钙、镁离子与 EDTA-2Na 全部络合时而使铬黑 T 游离。溶液即由紫红色变为蓝色。

为提高终点色的灵敏度,在配制缓冲溶液时加入少量的络合性中性 EDTA 镁盐。

若取 50 mL 水样,本法测定的最低检测浓度为 1.0 mg/L。

3.10.1 仪器

3.10.1.1 150 mL 锥形瓶。

3.10.1.2 25 mL 滴定管。

3.10.2 试剂

配制试剂和稀释水样时,均需使用去离子蒸馏水。

3.10.2.1 缓冲溶液($\text{pH}=10$):溶解 16.9 g 氯化铵(NH_4Cl)于 143 mL 浓氢氧化铵(NH_4OH)中,加入市售 EDTA 镁盐 1.25 g,用水稀释至 250 mL。如果没有 EDTA 的镁盐,可将 1.179 g EDTA-2Na ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 0.78 g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶解于 50 mL 水中。将此溶液加入到 16.9 g 氯化铵(NH_4Cl)和 143 mL 浓氨水(NH_4OH)中,加入时不断搅拌,然后用水稀释至 250 mL。为了提高终点显示色的灵敏度,在上述缓冲液中加入 5 滴铬黑 T 指示剂,若溶液为蓝色,应加入少许硫酸镁固体至呈紫红色,然后用 EDTA-2Na 溶液滴至溶液变为蓝色为止。所配缓冲溶液应贮存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中。

3.10.2.2 铬黑 T 指示剂:称取 0.5 g 铬黑 T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{SNa}$)溶于 100 mL 95% 的乙醇中,于冰箱中保存,可稳定一个月。用下法配制的固体指示剂可较长期保存:称取 0.5 g 铬黑 T,加 100 g 氯化钠,研磨均匀,储于棕色广口瓶中保存。

3.10.2.3 0.01 mol/L EDTA-2Na 标准溶液:称取 3.723 g EDTA-2Na 溶于水中,并稀释至 1 000 mL,按下述方法标定:

准确称取 0.6 g 左右纯锌粒,称准至 0.000 2 g。溶于 1+1 盐酸中。置于水浴上温热至完全溶解,移于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线、摇匀。

$$\text{Zn}(\text{mol/L}) = \frac{\text{Zn 的质量}(\text{g})}{65.37}$$

吸取 25.00 mL 锌标准溶液于 150 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 蒸馏水,加氨水调至近中性,再加 2 mL 缓冲溶液及 5 滴铬黑 T 指示剂,用 EDTA-2Na 溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色为止。

$$\text{EDTA-2Na}(\text{mol/L}) = \frac{\text{Zn}(\text{mol/L}) \times 25(\text{mL})}{\text{EDTA-2Na 溶液体积}(\text{mL})}$$

3.10.2.4 5% 硫化钠溶液:称取 5 g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 水中。

3.10.2.5 1%盐酸羟胺溶液:称取1g盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶于100 mL水中。

3.10.2.6 10%氰化钾溶液:称取10g氰化钾(KCN)溶于100 mL水中。注意,此溶液剧毒!

3.10.3 步骤

3.10.3.1 水样前处理:如水样悬浮物和胶体有机物较多,影响终点的观察,此时可取适量水样蒸干。于550℃灰化,然后将残渣溶解在20 mL 1 N 盐酸中,用1 N 氢氧化钠中和至pH为7,加蒸馏水至50 mL,冷却后按一般程序操作。

3.10.3.2 吸取50 mL 原水样或经过前处理的水样(若水样硬度过大,可少取水样用蒸馏水稀释至50 mL)置于150 mL 锥形瓶中。

3.10.3.3 加入1~2 mL 缓冲溶液及5滴铬黑T指示剂(或一小勺固体指示剂),立刻用EDTA-2Na标准溶液滴定,滴至溶液由紫红色变为蓝色为止。

3.10.3.4 若水样中含有金属离子,使终点延迟或颜色发暗,可重取水样加入0.5 mL 盐酸羟胺溶液,1 mL 硫化钠溶液或0.5 mL 氰化钾溶液抑止铜、铁及锰等重金属离子的干扰。

3.10.4 计算

$$\text{总硬度}(\text{CaCO}_3, \text{mg/L}) = \frac{V_1 \times M \times \frac{100.09}{1000} \times 1000 \times 1000}{V_2}$$

式中: V_1 ——滴定时EDTA-2Na标准溶液用量, mL;

V_2 ——水样体积, mL;

M ——EDTA-2Na标准溶液的摩尔浓度。

3.11 氯化物

水中氯化物的测定方法中以硝酸银滴定法应用较广。此方法较简便,适合生活杂用水标准要求。其测定原理是用硝酸银标准溶液直接滴定水样中的氯离子,银与氯离子反应生成难溶的银盐,以铬酸钾指示终点。由于必须有微量硝酸银和铬酸钾反应后才能指示终点。所以硝酸银的用量比实际需要量略高,因此需同时做空白试验来减去误差。

当水样中硫化物含量大于5 mg/L 以及水样有颜色时均干扰测定,硫化物和颜色可用过氧化氢氧化脱色处理。耗氧量可用高锰酸钾氧化或蒸干灰化等方法处理。溴化物及碘化物有类似反应,由于杂用水中含量很低可忽略不计。

本法最低检测浓度为1.0 mg/L。

3.11.1 仪器

3.11.1.1 25 mL 棕色滴定管。

3.11.1.2 200 mL 白瓷蒸发皿。

3.11.2 试剂

3.11.2.1 氯化钠标准溶液:取10g氯化钠(NaCl)置于坩埚内,在600℃灼烧1h,冷却后称取8.2420g溶于蒸馏水中,移入1000 mL 容量瓶,稀释至标线,摇匀。吸取此液10.00 mL 于100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至标线,摇匀。此溶液1.00 mL 含0.500 mg 氯化物。

3.11.2.2 硝酸银标准溶液:称取2.4g硝酸银(AgNO_3)溶于蒸馏水中,并稀释至1000 mL,用氯化钠标准溶液标定。

取25.00 mL 氯化钠标准溶液,置于瓷蒸发皿内,加蒸馏水25 mL。另取一瓷蒸发皿加入50 mL 蒸馏水作为空白。分别加入1 mL 铬酸钾指示剂。在用玻璃棒不停地搅拌下以硝酸银标准溶液滴定。直至溶液呈现不消失的砖红色为止。

$$\text{每毫升硝酸银溶液相当于氯化物}(\text{Cl}^-)\text{的毫克数} = \frac{25 \times 0.5}{V_2 - V_1}$$

式中: V_1 ——滴定空白时硝酸银标准溶液用量, mL。

V_2 ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银标准溶液用量, mL。

校正硝酸银标准溶液浓度,使 1.00 mL 相当于 0.500 mg 氯化物(Cl^-)。

3.11.2.3 铬酸钾指示剂:称取 5 g 铬酸钾(K_2CrO_4)溶于 100 mL 蒸馏水中,加入硝酸银溶液至红色不褪,混匀,放置过夜后过滤。将滤液用蒸馏水稀释至 100 mL。

3.11.2.4 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 0.2 g 氢氧化钠(NaOH)溶于蒸馏水中,并稀释至 100 mL。

3.11.2.5 0.025 mol/L 硫酸溶液,吸取 1.4 mL 浓硫酸缓缓加入蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。

3.11.2.6 酚酞指示剂:称取 0.5 g 酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)溶于 50 mL 95% 乙醇中,用蒸馏水稀释至 100 mL,再滴加 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液(3.10.2.4),使溶液呈微红色。

3.11.2.7 30% 过氧化氢。

3.11.2.8 氢氧化铝悬浮液:溶解 125 g 硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)于 1 000 mL 蒸馏水中。加温至 60℃,然后边搅拌边缓缓加入 55 mL 浓氨水。放置约 1 h 后,倾出上清液反复洗涤沉淀至倾出液无氯离子(用硝酸银检查),最后加 300 mL 蒸馏水。使用前振荡均匀。

3.11.3 步骤

3.11.3.1 水样前处理:如水样的颜色较深,可取 100 mL 水样置于烧杯中,加入 2 mL $\text{Al}(\text{OH})_3$ 悬浮液,混匀,使有色物和浑浊物沉淀,过滤,弃去最初滤出的 20 mL。如水样含有硫化物(S^{2-}),可加 1 mL 过氧化氢,搅拌 1 min。如含有机物,可将水样蒸干,于 600℃ 灼烧灰化。

3.11.3.2 取 50 mL 原水样或经过前处理的水样(若水样氯化物含量高,可适当少取。用蒸馏水稀释至 50 mL),置于瓷蒸发皿内。

3.11.3.3 加入 2 滴酚酞指示剂,若显红色,即用 0.025 mol/L 硫酸溶液中和至无色;若不显红色,则用 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液中和至微红色,然后再用 0.025 mol/L 硫酸溶液中和至无色。加入 1 mL 铬酸钾指示剂,在用玻璃棒不停地搅拌下以硝酸银标准溶液滴定,直至溶液呈现不消失的砖红色为止。

3.11.3.4 取 50 mL 蒸馏水置于瓷蒸发皿内,加入 1 mL 铬酸钾指示剂,用硝酸银标准溶液滴定。同时用玻璃棒不停地搅拌,直至溶液呈现砖红色为止。

3.11.4 计算

$$\text{氯化物}(\text{Cl}^-, \text{mg/L}) = \frac{(V_2 - V_1) \times 0.500 \times 1\,000}{V_3}$$

式中: V_1 ——空白滴定时硝酸银标准溶液用量, mL;

V_2 ——水样滴定时硝酸银标准溶液用量, mL;

V_3 ——水样体积, mL。

3.12 阴离子合成洗涤剂

阴离子合成洗涤剂中最广泛使用的是直链烷基苯磺酸钠(LAS)。通常的测定方法为亚甲基蓝分光光度法。其测定原理是亚甲基蓝和阴离子合成洗涤剂在碱性介质中形成蓝色盐。用氯仿萃取,根据氯仿层的蓝色强度测定阴离子合成洗涤剂的含量。

有机的硫酸盐、磷酸盐、与亚甲基蓝络合的酚类以及无机的氰酸盐、氯化物、硝酸盐、硫氰酸盐等都对本法产生不同程度的正干扰,有机胺类会引起负干扰。

本法最低可检测量:10 μg 烷基苯磺酸钠。若取 100 mL 水样测定,则最低检测浓度为 0.1 mg/L。

3.12.1 仪器

3.12.1.1 250 mL 分液漏斗。

3.12.1.2 50 mL 容量瓶。

3.12.1.3 分光光度计。

3.12.2 试剂

3.12.2.1 烷基苯磺酸钠标准原液:称取 0.500 0 g 纯烷基苯磺酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$)溶于蒸馏水中,移入 500 mL 容量瓶,并稀释至标线,摇匀。此溶液 1.00 mL 相当于 1.00 mg 烷基苯磺酸钠。

3.12.2.2 烷基苯磺酸钠标准溶液:取烷基苯磺酸钠标准原液 10.0 mL 加入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸

馏水稀释至标线,摇匀。此溶液 1.00 mL 相当于 10.0 μg 烷基苯磺酸钠。

3.12.2.3 亚甲基蓝溶液:称取 30 mg 亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于 500 mL 蒸馏水中,加入 6.8 mL 浓硫酸及 50 g 磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),溶解后用蒸馏水稀释至 1 000 mL,贮于棕色试剂瓶中。

3.12.2.4 洗涤液:加 6.8 mL 浓硫酸至装有 500 mL 蒸馏水的 1 000 mL 容量瓶中,加 50 g 磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)振摇至完全溶解,稀释至 1 000 mL。

3.12.2.5 4%氢氧化钠溶液:溶解 4 g 氢氧化钠(NaOH)于蒸馏水中,然后稀释至 100 mL。

3.12.2.6 0.5 mol/L 硫酸溶液:加 2.8 mL 浓硫酸于蒸馏水中,然后稀释至 100 mL。

3.12.2.7 0.1%酚酞指示剂:溶解 0.1 g 酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)于 50 mL 95%乙醇中,加入 50 mL 蒸馏水。

3.12.2.8 氯仿(CHCl_3)。

3.12.3 步骤

3.12.3.1 吸取 100 mL 水样,置于 250 mL 分液漏斗中(若水样中烷基苯磺酸钠少于 10 μg 应增加水样体积,若多于 200 μg 时,应减少水样体积,并稀释至 100 mL)。向水样中加 3 滴酚酞指示剂,逐滴加入 4%氢氧化钠溶液调节至碱性,再滴加 0.5 mol/L 硫酸溶液使红色褪去。

3.12.3.2 加入 10 mL 氯仿及 25 mL 亚甲基蓝,振摇 30 s(不要过分激烈,避免生成乳化而造成困难),再轻轻晃动并旋转分液漏斗,使内壁上的氯仿沉下。静置分层后将氯仿层放入第二组分液漏斗,再向第一组分液漏斗中加入 10 mL 氯仿,如上操作,重复萃取二次(共萃取三次)。

3.12.3.3 合并所有氯仿萃取液于第二组分液漏斗,加入 50 mL 洗涤液,激烈振摇 30 s,再轻轻晃动并旋转分液漏斗,静置分层。置少许脱脂棉于分液漏斗的颈管内,然后将氯仿层放入 50 mL 容量瓶中。用 5 mL 氯仿萃取洗涤液两次,分层后氯仿相也放入 50 mL 容量瓶,加氯仿至标线,摇匀。

3.12.3.4 用试剂空白作参比,于 650 nm 波长处,用 3 cm 比色皿测定吸光度。

3.12.3.5 校准曲线:吸取 0、1.00、2.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL 烷基苯磺酸钠标准溶液于一组分液漏斗中,各加蒸馏水至 100 mL。按(3.11.3.1~3.11.3.4)步骤进行操作。绘制校准曲线。

3.12.4 计算

$$\text{阴离子合成洗涤剂}(\text{mg/L}) = \frac{M}{V}$$

式中: M ——从校准曲线上查得的样品管中烷基苯磺酸钠的含量, μg ;

V ——水样体积, mL。

3.13 铁

3.13.1 二氮杂菲分光光度法

水样经酸化和加入盐酸羟胺煮沸。将铁的化合物溶解并使高铁还原成低铁,在 pH3~9 的条件下,低铁离子与二氮杂菲生成稳定的橙红色络合物,用分光光度计在波长 510 nm 处测定吸光度。

若取 50 mL 水样,则最低检测浓度为 0.05 mg/L。

3.13.1.1 仪器

3.13.1.1.1 150 mL 锥形瓶。

3.13.1.1.2 50 mL 具塞比色管。

3.13.1.1.3 分光光度计。

3.13.1.2 试剂

配制试剂和稀释水样时,均需使用去离子蒸馏水。

3.13.1.2.1 1+1 盐酸

3.13.1.2.2 10%盐酸羟胺溶液:称取 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$),溶于蒸馏水中,并稀释至 100 mL。

3.13.1.2.3 乙酸铵缓冲溶液:称取 250 g 乙酸铵($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$)溶于 150 mL 水中,加入 700 mL 冰乙

酸,混匀,用水稀释至 1 000 mL。

3.13.1.2.4 0.1%二氮杂菲溶液:称取 0.1 g 二氮杂菲($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)溶于加有 2 滴浓盐酸的水中,并稀释至 100 mL,此溶液 1 mL 可以作用 100 μ g 铁。

3.13.1.2.5 铁标准溶液 A:称取 0.702 0 g 硫酸亚铁铵 $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶于 70 mL +5 硫酸溶液中,滴加 0.1 N 高锰酸钾溶液至粉红色不变,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入水至标线,摇匀。此液 1.00 mL 含铁 0.100 mg。

3.13.1.2.6 铁标准溶液 B:吸取 10.00 mL 铁标准溶液 A 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此液 1 mL 含铁 10.0 μ g。

3.13.1.3 步骤

3.13.1.3.1 水样的前处理,如水样色度较大或含有大量的有机物时,则可将适量水样蒸干,于 600℃ 灰化,然后将残渣溶解在 2 mL 浓盐酸中,用水稀释到所需取水样的体积;如水样悬浮物较多可加盐酸煮沸,使铁化合物溶解,不溶解的残留浑浊物用滤纸过滤,用水洗涤滤纸,合并滤液和洗涤液,并用水稀释至所需取水样的体积。

3.13.1.3.2 吸取 50 mL 原水样或前处理的水样(含铁量超过 50 μ g 时,可取适量水样用水稀释至 50 mL)置于 100 mL 锥形瓶中。

3.13.1.3.3 另取 100 mL 锥形瓶 8 个,分别加入铁标准溶液 B 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 及 5.00 mL,各加水至 50 mL,即得含铁量 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 及 1.0 mg/L 的标准系列。

3.13.1.3.4 向水样及标准系列瓶中各加入 4 mL 1+1 盐酸(若水样进行过前处理,则水样锥形瓶中可不加盐酸溶液)和 1 mL 盐酸羟胺溶液,小火煮沸至约剩 30 mL,冷却至室温后,将溶液移入 50 mL 比色管中。

3.13.1.3.5 向水样及标准系列比色管中各加入 2 mL 二氮杂菲溶液,混匀后再准确加入 10.0 mL 乙酸铵缓冲溶液,然后各加入至 50 mL,混匀。放置 10~15 min。

3.13.1.3.6 于 510 nm 波长,2 cm 比色皿,以试剂空白为参比测定水样及标准系列的吸光度,绘制校准曲线。

3.13.1.4 计算

水样的含铁量(mg/L)可于校准曲线上查得,如水样经稀释后测定,则将查得的结果乘以稀释倍数。

3.13.2 原子吸收分光光度法

参阅 3.14.2 进行。

3.14 锰

3.14.1 甲醛肟分光光度法

锰在碱性介质中($pH \approx 10$)被氧化为四价锰,与甲醛肟作用,形成红褐色锰络合物,用分光光度法测定其含量。铁有类似反应,其含量大于 40 mg/L 时,可用 EDTA 和抗坏血酸消除。银、铅、镉、砷、锡、铬、铝、锌和铜均无干扰,镍和钴含量与锰接近时有干扰。

本方法最低检测浓度为 0.05 mg/L,测定范围 0.05~1 mg/L。

3.14.1.1 仪器

3.14.1.1.1 25 mL 比色管。

3.14.1.1.2 分光光度计。

3.14.1.2 试剂

配制试剂和稀释水样时,均需使用去离子蒸馏水。

3.14.1.2.1 锰标准贮备液:称取 0.288 g 高锰酸钾($KMnO_4$)溶于 100 mL 水中,加 10 mL 1 N 硫酸,加热至 70℃~80℃,滴加 1 N 草酸溶液至高锰酸钾紫红色消失为止。冷却后移至 1 000 mL 容量瓶中,并用水稀释至标线,摇匀。此溶液 1.00 mL 含 0.100 mg 锰。

3.14.1.2.2 锰标准使用溶液:吸取 10.00 mL 锰标准贮备液(3.14.1.2.1)置于 100 mL 容量瓶中,用

水稀释至标线,摇匀。此溶液 1.00 mL 含 10.0 μg 锰。

3.14.1.2.3 甲醛肟溶液:取 8 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶于 100 mL 水中,加入 4 mL 37% 甲醛溶液,用水稀释至 200 mL。

3.14.1.2.4 缓冲液($\text{pH}=10$):称取 34 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 150 mL 水中,加入 285 mL 浓氨水,用水稀释至 500 mL。

3.14.1.2.5 L-抗坏血酸粉末($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

3.14.1.2.6 0.1 mol/L EDTA-2Na 溶液:称取 3.7 g EDTA-2Na 溶于 100 mL 水中。

3.14.1.3 步骤

3.14.1.3.1 取 20 mL 水样于 25 mL 比色管中。

3.14.1.3.2 另取 8 支 25 mL 比色管,吸取 0、0.10、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60 及 2.00 mL 锰标准使用溶液(3.14.1.2.2)置于比色管中,加水至 20 mL,即得含锰量为 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 及 1.0 mg/L 的标准系列。

3.14.1.3.3 向水样及标准系列管中各加 1 mL 甲醛肟溶液(3.14.1.2.3),1 mL 缓冲溶液(3.14.1.2.4),混匀放置 5 min 后,加温到 25~30 $^{\circ}\text{C}$,加 1 mg L-抗坏血酸(3.14.1.2.5)及 1 mL EDTA-2Na 溶液(3.14.1.2.6),充分混合放置 15 min。

3.14.1.3.4 于 450 nm 处,用 3 cm 比色皿,以试剂空白作参比测定水样及标准系列的吸光度。

3.14.1.3.5 当水样色度或浊度影响测定时,可用下法校正:取 20 mL 水样于 25 mL 比色管中。以下操作除不加显色剂甲醛肟外,与上述水样相同,并以此处理的水样为参比,测定水样的吸光度。

3.14.1.3.6 绘制校准曲线,从曲线上查出水样管中锰的含量(mg/L)。若水样进行稀释后测定,则将查得结果乘以稀释倍数。

3.14.2 原子吸收分光光度法(锰、铁)

原子吸收法是将水样喷入火焰,使被测元素由分子态离解成基态原子。此基态原子吸收来自同种金属元素空心阴极灯发出的共振线,吸收共振线的量与样品中该元素含量成正比。在其它条件不变的情况下,根据测量吸收后的谱线强度与标准系列比较,进行定量。

影响原子吸收分析法准确度的主要原因是基体的化学干扰,由于水样和标准溶液基体的不一致性,水样中某种基体经常影响被测元素的原子化效率,从而造成测定值低于或高于真值。可用适当措施消除这种干扰。如水样中硅酸盐、磷酸盐对铁、锰有负干扰,测定时可加入钙离子与干扰物生成更稳定的化合物,以释放出待测金属元素;若水样中盐浓度高时产生正干扰,可用标准加入法测定,能消除此干扰。

测定水中含量较高的铁、锰等金属离子时,可将水样直接喷入火焰中测定,含量较低时需先与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(简称为 APDC)络合,以甲基异丁基甲酮(简称为 MIBK)萃取后测定,以提高灵敏度。

直接测定和 APDC-MIBK 络合萃取后测定的灵敏度与适宜的最低检测浓度见表 3。

表 3 分析线波长、灵敏度和适宜最低检测浓度

元素名称	分析线波长 (nm)	直接测定		APDC-MIBK 络合 萃取后测定	
		灵敏度*	适宜的最低 检测浓度**	灵敏度*	适宜的最低 检测浓度**
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Fe	248.3	0.1	0.3	0.004	0.025
Mn	279.5	0.05	0.1	0.004	0.025

* 灵敏度:产生 0.005 吸光度的测定溶液浓度。

** 适宜最低检测浓度:产生 0.030 吸光度的测定溶液浓度。

3.14.2.1 仪器

- 3.14.2.1.1 原子吸收分光光度计。
- 3.14.2.1.2 锰、铁空心阴极灯。
- 3.14.2.1.3 压力锅、每平方厘米 1 kg 压力。
- 3.14.2.1.4 250 mL 分液漏斗。
- 3.14.2.1.5 10 mL 具塞试管。

所有玻璃器皿使用前均须先用 1+1 硝酸溶液浸泡并直接用去离子蒸馏水清洗。

3.14.2.2 试剂

配制试剂和稀释水样时,均需用去离子蒸馏水。

- 3.14.2.2.1 铁标准贮备溶液:称取 1.429 7 g 优级纯氧化铁(Fe_2O_3),加入 10 mL 1+1 硝酸,小火加热并滴加浓盐酸助溶至完全溶解后,加水稀至 1 000 mL。此溶液 1.00 mL 含 1.00 mgFe。
- 3.14.2.2.2 锰标准贮备溶液:称取 1.291 2 g 优级纯氧化锰(MnO),加 1+1 硝酸溶解后,用水稀释至 1 000 mL,此溶液 1.00 mL 含 1.00 mgMn。
- 3.14.2.2.3 优级纯硝酸。
- 3.14.2.2.4 优级纯盐酸。
- 3.14.2.2.5 钙溶液:称取 630 mg 优级纯碳酸钙(CaCO_3)。溶于 10 mL 浓盐酸(HCl)中,加入 200 mL 水,必要时可加热使完全溶解,放冷后,用水稀释至 1 000 mL。
- 3.14.2.2.6 15%酒石酸溶液:称取 150 g 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)溶于水中,并稀释至 1 000 mL。酒石酸如含有金属离子杂质。在溶液中加入 10 mL 2%APDC 络合,再用 MIBK 萃取至 MIBK 层不变色为止。
- 3.14.2.2.7 1 mol/L 硝酸溶液:吸取 12.5 mL 浓硝酸(HNO_3),加入水,并稀释至 200 mL。
- 3.14.2.2.8 1 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水中,并稀释至 100 mL。
- 3.14.2.2.9 溴酚蓝指示液:称取 0.05 g 溴酚蓝($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$)溶于 20%乙醇溶液稀释至 50 mL。
- 3.14.2.2.10 2%吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液:称取 2 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵, ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$)溶于水中,滤去不溶物,并稀释至 100 mL。临用前配制。
- 3.14.2.2.11 甲基异丁基甲酮[(CH_3)₂CHCH₂COCH₃]:对品级低的需用 5 倍体积的 1+99 盐酸振摇洗除所含杂质,弃去盐酸相,再用水洗去过量的盐酸。

3.14.2.3 步骤

- 3.14.2.3.1 水样前处理:对于没有杂质堵塞进样管的清澈水样可直接进行测定。含悬浮物和固体残渣的水样须进行消解处理:吸取 50 mL 摇匀的水样,按每 100 mL 水样加入 1 mL 浓硝酸,在每平方厘米 1 kg 压力锅中(121℃)加热消解 1 h。加蒸馏去离子水至 50 mL。或按每 100 mL 水样加入 5 mL 浓硝酸;在电热板上加热消解,蒸发至 10 mL 左右时,稍冷却,再加 5 mL 硝酸和 2 mL 70~72%高氯酸,继续加热消解。消解完全,蒸至近干(不要蒸干!)。冷却后,用 1%硝酸溶解残渣(可稍加热),用快速定量滤纸滤去不溶物,加水至 50 mL。
- 3.14.2.3.2 仪器准备:鉴于不同型号的仪器操作方法的不同,详细的操作细节应参阅制造厂家的仪器使用说明书。一般可循顺序为:安装待测元素空心阴极灯,对准灯的位置,固定分析波长及狭缝,开启仪器电源及固定空心阴极灯灯电流,预热仪器约 20 min,使光源稳定,调节燃烧器位置,开启空气,按仪器说明书规定,调节至待测元素最高灵敏度的适当流量。开启乙炔气源阀,调节指定的流量值,并点燃火焰。将每升含 1.5 mL 浓硝酸的水喷入火焰。校正每分钟进样量为 3~5 mL,并将仪器调零点。然后用一定浓度的待测元素标准溶液标定仪器,调节适宜的燃烧器位置和火焰高度等条件,直至获得最佳状态。
- 3.14.2.3.3 直接法:当水样含待测定金属元素浓度较高时,可用直接法测定。将锰、铁标准贮备液用每升含 1.5 mL 浓硝酸的水稀释至适宜浓度,并分别配制锰及铁标准系列。标准系列的浓度点必须有 5 点以上(不包括空白点),其浓度(mg/L)范围应包括水样中待测金属浓度值。如水样含磷酸盐、硅酸盐或其

它含氧阴离子时,在每 100 mL 水样及标准溶液中分别加入 25 mL 钙溶液,然后将空白、标准系列和水样(或经消解过的水样)依次间隔喷入火焰,测定吸光度,绘制校准曲线,在曲线上直接查得待测金属元素的浓度(mg/L)。

3.14.2.3.4 萃取法:当水样含待测金属元素浓度较低时,应用萃取法测定,用每升含 1.5 mL 浓硝酸的水将锰、铁贮备液稀释成 1.00 mL 含 10.00 μg 的标准溶液,分别向 6 只 250 mL 分液漏斗中加入 0、0.5、1、2、4 及 6 mL 上述标准溶液,再加入每升含 1.5 mL 浓硝酸的水至 100 mL,成为含 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6 mg/L 锰、铁的标准系列。

3.14.2.3.5 取 100 mL 水样置于另一个 250 mL 分液漏斗中,向盛有水样及标准系列溶液的分液漏斗中各加 5 mL 15% 酒石酸溶液,混匀。用 1 mol/L 硝酸或 1 mol/L 氢氧化钠溶液以溴酚蓝为指示剂调节标准系列及水样 pH 值至 2.2~2.8 溶液由蓝色变为黄色。

3.14.2.3.6 向各分液漏斗中加入 2% 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液 2.5 mL,混匀。再加入 10 mL 甲基异丁基甲酮,振摇 2 min。静止分层,弃去水相。用脱脂棉擦去分液漏斗颈内壁的水膜,另取干脱脂棉少许塞于分液漏斗颈末端,将萃取液通过脱脂棉滤入干燥的 10 mL 具塞试管中。

3.14.2.3.7 将甲基异丁基甲酮通过细导管喷入火焰,并调节进样量到适宜处。减小乙炔流量,调节火焰至正常高度。

3.14.2.3.8 将甲基异丁基甲酮试剂及标准系列和水样萃取溶液间隔喷入火焰,测定吸光度,绘制校准曲线。所有测定必须在萃取后 5 h 内完成。

3.14.2.4 计算

水样直接进样可从校准曲线上直接查出水样中待测金属的浓度(mg/L)。

水样经浓缩或稀释后直接进样或萃取后进样,可从校准曲线上查出各金属浓度后按下式计算。

$$C = C_1 \times \frac{100}{V}$$

式中: C ——水样中待测金属浓度,mg/L;

C_1 ——从校准曲线上查得待测金属浓度,mg/L;

V ——原水样体积,mL;

100——用去离子蒸馏水稀释后的体积,mL。

3.15 余氯

水中余氯的测定,邻联甲苯胺比色法和碘量法,都是较为成熟的方法。当水样中高价铁含量大于 0.2 mg/L,四价锰大于 0.01 mg/L,亚硝酸盐 0.2 mg/L 时,应采用碘量法(3.15.2)。

3.15.1 邻联甲苯胺比色法

邻联甲苯胺比色法较简便,可测定游离余氯(包括 HOCl 及 OCl^- 等)和总余氯量(包括 HOCl , NH_2Cl , NHCl_2 等)。其测定原理是,在水样中加邻联甲苯胺溶液,与余氯反应,生成黄色的醌式化合物,与用重铬酸钾-铬酸钾溶液配制的永久性余氯标准溶液进行目视比色定量。

3.15.1.1 仪器

3.15.1.1.1 50 mL 具塞比色管。

3.15.1.1.2 2.5 mL 刻度吸管。

3.15.1.2 试剂

3.15.1.2.1 邻联甲苯胺溶液:称取 1.35 g 二盐酸邻联甲苯胺 $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 溶于 500 mL 蒸馏水中,边搅拌,边将此液倒入 500 mL 3+7 盐酸溶液中,保存在棕色瓶内。可使用 6 个月。

3.15.1.2.2 磷酸盐缓冲贮备原液,称取经 105℃ 干燥 2 h 的无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 22.86 g 和无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 46.14 g 同溶于蒸馏水中,稀释至 1 000 mL。静置 4 天,使沉淀物析出,过滤。

3.15.1.2.3 磷酸盐缓冲溶液:取磷酸盐缓冲贮备原液 200 mL,用蒸馏水稀释至 1 000 mL。此液 pH 值为 6.45。

3.15.1.2.4 重铬酸钾—铬酸钾溶液:称取 0.155 0 g 干燥的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)和 0.465 0 g 铬酸钾(K_2CrO_4)同溶于磷酸盐缓冲溶液中,再用磷酸盐缓冲溶液稀释至 1 000 mL。此液产生相当于 1 mg/L 余氯与邻联甲苯胺反应所产生的颜色。

3.15.1.2.5 余氯标准比色液:按表 4 所示比例,吸取重铬酸钾—铬酸钾溶液,分别注入 50 mL 具塞比色管中,用磷酸盐缓冲溶液稀释至刻度,即配成 0.01~1.0 mg/L 余氯标准比色液。此比色液保存于暗处,可使用 6 个月。

3.15.1.2.6 若水样余氯大于 1 mg/L,则需将重铬酸钾和铬酸钾的量增加 10 倍,配成相当于 10 mg/L 余氯的标准色,再适当稀释,即为所需的较浓余氯标准色列。

表 4 永久性余氯标准比色溶液的配制

余 氯 (mg/L)	重铬酸钾—铬酸钾溶液 (mL)	余 氯 (mg/L)	重铬酸钾—铬酸钾溶液 (mL)
0.01	0.5	0.40	20.0
0.02	1.0	0.50	25.0
0.03	1.5	0.60	30.0
0.05	2.5	0.70	35.0
0.10	5.0	0.80	40.0
0.20	10.0	0.90	45.0
0.30	15.0	1.00	50.0

3.15.1.3 步骤

3.15.1.3.1 取 2.5 mL 邻联甲苯胺溶液于 50 mL 具塞比色管,加澄清水样 50.0 mL,立即加塞,混合均匀。水样温度以 15~25℃为宜,若低于此温,可将水样管放入 15~25℃的温水浴中。

3.15.1.3.2 水样与邻联甲苯胺溶液接触后,如立即进行比色,所得结果为游离余氯;如放置 10 min 使产生最高色度,再进行比色,则所得结果为水样的总余氯。总余氯减去游离余氯等于化合余氯(包括 NH_2Cl , $NHCl_2$ 及其他氯胺类化合物)。

3.15.1.3.3 如水样余氯浓度很高,会产生桔黄色,如水样碱度过高而余氯浓度较低时,会产生淡绿色或淡蓝色,此时可多加 1 mL 邻联甲苯胺溶液,即产生正常的淡黄色。

3.15.2 碘量法

余氯与碘化钾反应生成游离碘,然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定。此法可测定 0.1 mg 以上的总余氯。

水中的亚硝酸盐(如水中含有游离性余氯则不可能存在亚硝酸盐,如采用氯胺消毒则它可能存在)、高铁和锰,也在酸性溶液内使碘化钾释出碘。本法采用乙酸盐缓冲液使水样的 pH 等于 4 左右,就可减低上述物质的干扰作用。

3.15.2.1 仪器:碘量瓶。

3.15.2.2 试剂

3.15.2.2.1 碘化钾。

3.15.2.2.2 0.100 0 N 硫代硫酸钠标准溶液见“生化需氧量”(3.7.1.2.5)。

3.15.2.2.3 0.005 0 N 硫代硫酸钠标准溶液:余氯含量低于 1 mg/L 时,用 0.005 0 N 硫代硫酸钠溶液;含量高时用 0.010 0 N。配制此溶液须用除去二氧化碳的蒸馏水将 0.100 0 N 硫代硫酸钠溶液稀释。配好的溶液加入数滴氯仿($CHCl_3$)可以防止分解。

3.15.2.2.4 淀粉溶液:称取 0.5 g 可溶性淀粉用少量蒸馏水调成糊状,然后倒入 100 mL 沸蒸馏水搅匀,冷却后加入 0.13 g 水杨酸($C_6H_4(OH)COOH$)防腐。

3.15.2.2.5 稀硫酸:将 20 mL 浓硫酸加至 750 mL 蒸馏水中,并稀释至 1 000 mL。

3.15.2.2.6 乙酸盐缓冲溶液(pH4):146 g 无水乙酸钠(或 243 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$),溶于蒸馏水,加

480 g 冰乙酸,用蒸馏水稀释至 1 000 mL。

3.15.2.3 步骤

3.15.2.3.1 吸取 100 mL 水样(如余氯含量很低时,取 200 mL 水样)于 250 mL 碘量瓶内,用乙酸盐缓冲溶液调节 pH 在 3.5~4.2 之间,加入 0.5 g 碘化钾,10 mL 稀硫酸,加塞,于暗处放置约 5 min。

3.15.2.3.2 用 0.005 0 N 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色;加入 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色消失为止。记录用量。

3.15.2.4 计算

$$\begin{aligned}\text{总余氯}(\text{Cl} * \text{T}/2, \text{mg/L}) &= \frac{V_1 \times 0.0050 \times \frac{70.91}{2000} \times 1000}{V} \times 1000 \\ &= \frac{V_1 \times 0.1773 \times 1000}{V}\end{aligned}$$

式中: V_1 ——0.005 0 N 硫代硫酸钠用量, mL;

V ——水样体积, mL。

3.16 总大肠菌群

总大肠菌群的检验,参照 GB 5750—85《生活饮用水标准检验法》的规定进行。

附加说明:

本标准检验法由中国市政工程中南设计院负责技术归口管理并负责解释。

本标准检验法由中国市政工程中南设计院负责起草。

本标准检验法主要起草人徐广祥、杨琢微、魏桂珍、张小平。