

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。

重铬酸钾法 (COD_{Cr})

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) 节能 COD 恒温加热器
- (2) 与加热器配套的加热管、空气冷凝管、加热管支架。
- (3) 电磁搅拌器及配套的搅拌磁子
- (4) 素烧瓷粒
- (5) 50ml 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。

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

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) 接通 COD 节能加热器电源，打开电源开关，将温度计插入孔内，预热 30min，温度调节在 170-180 度左右。
- (2) 废水中氯离子含量超过 30mg/l 时应先加入 0.4g 硫酸汞。
- (3) 取 20.00 ml 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00 ml）置加热管中，准确加入 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液及 30ml 硫酸-硫酸银溶液，加入数十粒素烧瓷粒，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀。
- (4) 在加热管上接好冷凝管，置于已恒温的加热孔中加热，从沸腾起计时 2 小时。
- (5) 沸腾 2 小时后，从加热孔中取出加热管及冷凝管，置于加热管支架上，自然冷却或流水冷却。

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。

- (6) 冷却后，用 90 ml 水冲洗冷凝管壁，取下冷凝管。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。
- (7) 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。
- (8) 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）；

V₀—滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（ml）；

V₁—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)	0.2500mol/L K ₂ Cr ₂ O ₇ 溶液 (ml)	H ₂ SO ₄ -Ag ₂ SO ₄ 溶液 (ml)	HgSO ₄ (g)	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ (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_{Cr} 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_{Cr} 标准溶液。用时新配。
- (6) COD_{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。

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， $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ 。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。

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 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ ，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℃)
基本标准		
酒石酸氢钾 (25℃ 饱和)	3.557	6.4g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ⁽¹⁾
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH_2PO_4 ⁽²⁾ + 3.533g Na_2HPO_4 ^(2,3)
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	7.413	1.179g KH_2PO_4 ⁽²⁾ + 4.302g Na_2HPO_4 ^(2,3)
四硼酸钠	9.180	3.80g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁾
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92g NaHCO_3 + 2.640g Na_2CO_3
辅助标准		

二水合四草酸钾	1.679	12.61gKH ₃ C ₄ O ₈ ·2H ₂ O ⁽⁴⁾
氢氧化钙（25℃饱和）	12.454	1.5gCa(OH) ₂ ⁽¹⁾

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。注意电极的出厂日期，存放时间过长的电极性能将变劣。

氨 氮

氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)以游离氨(NH_3)或铵盐(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。

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。

纳氏试剂光度法

概 述

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，该颜色在较宽的波长内具强烈吸收，通常测量用波长在 410—425nm 范围。

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、镁和硫等无机离子，因产生异色或浑浊引起干扰，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以除去。对金属离子的干扰，可加入适量的掩蔽剂加以消除。

方法的适用范围

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中氨氮的测定。

仪 器

- (1) 分光光度计
- (2) PH 计

试 剂

配制试剂用水均应为无氨水

(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 100ml 水中，边搅拌边分次少量加入二氯化汞（ 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，充分搅拌，当出现微量朱红色沉淀不易溶解时，停止滴加氯化汞溶液。

另称取 60g 氢氧化钾溶于水，并稀释至 250ml，充分冷却至室温后，将上述溶液在搅拌下，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塑料瓶内。

②称取 16g 氢氧化钠，溶于 50ml 水中，充分冷却至室温。

另称取 7g 碘化钾和 10 碘化汞溶于水，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，溶于 100ml 水中，加热煮沸以去除氨，放冷，定容至 100ml。

(3) 铵标准贮备液：称取 3.819g 经 100 度干燥过的优级纯氯化铵溶于水中，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，此溶液每毫升含 1.00mg 氨氮。

(4) 铵标准使用溶液：移取 5.00ml 铵标准贮备液，与 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 0.01mg 氨氮。

步 骤

(1) 标准曲线的绘制

- ① 吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00ml 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 420nm 处，用光程 10mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。
- ② 由测得的吸光度，减去零浓度空白的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量对校正吸光度的标准曲线。

(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 50ml 比色管中，稀释至标线，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 420nm 处，用光程 10mm 的比色皿，测定吸光度。

(3) 空白试验

以无氨水代替水样，做全程序空白测定。

计 算

由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，从校准曲线上查的氨氮含量（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 的氨氮的加标水样，耽搁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%

悬 浮 物

仪 器

全玻璃微孔滤膜过滤器、滤膜（孔径 $0.45\mu\text{m}$ ，直径 45~60mm）、真空泵、无齿扁嘴镊子、称量瓶（内径 30~50mm）

采 样

所用聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶要用洗涤剂洗净，再依次用自来水和蒸馏水冲洗干净，在采样之前，再用即将采集的水样清洗三次，然后，采集具有代表性的水样，盖严瓶塞。

样品贮存

采集的水样应尽快分析测定，如需放置，应贮存在 4°C 冷藏箱中，但最长不得超过 7 天。

测 定

1. 滤膜准备

用扁嘴无齿镊子夹取滤膜放于事先恒重的称量瓶里，移入烘箱于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘干 0.5h 后取出置于干燥器内冷却至室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的重量差小于等于 0.2mg 。将恒重的滤膜正确地放在滤膜过滤器的滤膜托盘上，加盖配套的漏斗，并用夹子固定好。以蒸馏水湿润滤膜，并不断吸滤。

2. 测定

量取充分混合均匀的试样 100ml 抽吸过滤。使水分全部通过滤膜。再以每次 10ml 蒸馏水连续洗涤三次，继续吸滤以去除痕量水分。停止吸滤后，仔细取出载有悬浮物的滤膜放在原恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘干 0.5h 后取出置于干燥器内冷却至室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的重量差小于等于 0.4mg 。

计 算

$$\text{悬浮物含量的表示 } C = \frac{(A - B) \times 10^6}{V}$$

式中，C—水中悬浮物的浓度， mg/L ；

V—试样体积，ml；

A—悬浮物+滤纸的重量，g；

B—滤纸的重量，g。

溶 解 氧

指标释义

溶解在水中的分子态氧称为溶解氧。天然水中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。清洁地表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时溶解氧降低。当大气中的氧来不及补充时，水中溶解氧逐渐降低，以至于趋近零，此时厌氧菌繁殖，水质恶化，导致鱼虾死亡。

废水中溶解氧的含量取决于废水排出钱的处理工艺过程，一般含量较低，差异很大。鱼类死亡事故多是由于大量受纳污水，使水体中耗氧性物质增多，溶解氧很低，造成鱼类窒息死亡，因此溶解氧是评价水质的重要指标之一。

方法选择

测定水中溶解氧常采用碘量法极其修正法、膜电极法和现场快速溶解氧仪法。清洁水可直接采用碘量法测定。水样中有色或含有氧化性及还原性物质、藻类、悬浮物等影响测定。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。有机物可能被部分氧化产生负干扰。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或膜电极法测定。

水样中亚硝酸盐氮含量高于 0.05mg/L，二价铁低于 1mg/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水。水样中二价铁高于 1mg/L 时，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，含有活性污泥悬浊物的水样，采用硫酸铜-氨基磺酸絮凝修正法。

膜电极法和快速溶氧仪法是根据分析氧透过薄膜的扩散速率来测定水中氧含量。方法简便、快速、干扰少，可用于现场测定。

水样的采集与保存

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，要主意不使水样曝气或有旗袍残存与采样瓶中。可用水样冲洗溶解氧瓶后，沿瓶壁直接倾注水样或用虹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 1/3-1/2。

水样采集后，为防止溶解氧变化，应立即加固定剂于样品中，保存于冷暗处，同时记录水温和大气压力。

碘 量 法

方法原理

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释放出游离碘。以淀粉做指示剂，用硫代硫酸钠滴定释放出的碘，可计算溶解氧含量。

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。此溶液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 500g 氢氧化钠溶解于 (300-400) ml 水中，称取 150g 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，遇淀粉不应呈蓝色。

③ (1+5) 硫酸溶液。

④ 1%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 重铬酸钾标准溶液 $C(1/6K_2Cr_2O_7)0.025mol/L$ ：称取于 105-110 烘干 2h 并冷却的优级纯重铬酸钾 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 3.2g 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 溶于煮沸放冷的水中，加入 0.2g 碳酸钠，用水稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中，使用前用 0.025mol/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 0.025mol/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，用留待硫酸钠溶液滴定至呈淡黄色，加入 1ml 淀粉溶液，继续滴加至蓝色刚好褪去为止，记录用量。

$$M=10.00 \times 0.025 / V$$

式中：M---硫代硫酸钠溶液的浓度 (mol/L)

V---滴定时消耗的硫代硫酸钠溶液的体积 (ml)。

步 骤

①溶解氧的固定

用吸管插入溶解氧瓶的液面下，加入 1ml 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，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

移取 100.0ml 上述溶液于 250ml 锥形瓶中，用硫代硫酸钠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色为止，记录硫代硫酸钠用量。计算

$$\text{溶解氧 (O}_2\text{,mg/L)} = M \times V \times 8 \times 1000 / 100$$

式中：M---硫代硫酸钠溶液浓度 (mol/L)

V---滴定时小号硫代硫酸钠溶液体积 (ml)

精密度和准确度

经不同海拔高度的四个实验室分析于 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 溶解氧的地表水，耽搁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 0.1mg/L）时，应预先于水样中加入硫代硫酸钠去除。即用两个溶解氧瓶各取一瓶水样，在其中一瓶加入 5ml (1+5) 硫酸和 1g 碘化钾，摇匀，此时游离出碘。以淀粉做指示剂，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，摇匀后按操作步骤滴定。

②如果水样呈强酸性或强碱性，可用氢氧化钠或硫酸液调至中性后测定。