## 1081086688常见常规仪器操作

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
 |
| 66663866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

能用毛筛筛洗的玻璃仪器（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，用毛筛蘸取去污粉（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. 不便用毛筛筛洗的仪器（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例事项：

* 1. 不可放得太多，以免沾物坩埚底部。
	2. 搬移干燥器时，要用双手拿着，用大拇指紧紧按住盖子，，
	3. 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。
	4. 不可将太热的物体放入干燥器中。
	5. 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。
	6. 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。
	7. 变色硅胶干燥时为蓝色（含无水Co2+色），受潮后变粉红色（水合Co2+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。

### 1081086688五、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KmnO4、I2、AgNO3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，及活塞隙缝中有无水渗出。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，这种方法有利于出学者练习读数，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℃）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“E20℃ 250mL”字样，“E”指“容纳”意思，表示这个容量瓶若液体充满至标线，20℃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。然后继续家蒸馏水，近标线时应小心地逐滴加入，直至溶液的弯月面与标线向切为止。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。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 10810838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） | PP、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K2Cr2O7,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 | GG | 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 |  |
| 10838388820 | 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（BOD5）**

**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BOD5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BOD5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BOD5大于或等于2mg/L，最大不超过6000 mg/L的水样。当水样BOD5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（KH2PO4），21.75g磷酸氢二钾（K2HPO4），33.4g七水合磷酸氢二钠（Na2HPO4 · 7H2O）和1.7g氯化铵（NH4Cl）溶于水中，稀释至1000ml。此溶液的pH应为7.2。

1. **硫酸镁溶液**

将22.5g七水合硫酸镁（MgSO4 · 7H2O）溶于水中，稀释至1000ml。

1. **氯化钙溶液**

将27.5g无水氯化钙溶于水中，稀释至1000ml。

1. **氯化铁溶液**

将0.25g六水合氯化铁（FeCl3 · 6H2O）溶于水中，稀释至1000ml。

1. **盐酸溶液(0.5mol/L)**

将40ml盐酸（ρ=1.18 g/ml）溶于水中，稀释至1000ml。

1. **氢氧化钠溶液（0.5mol/L）**

将20g氢氧化钠溶于水中，稀释至1000ml。

1. **亚硫酸钠溶液（1/2Na2SO3=0.025mol/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。

1. **葡萄糖—谷氨酸标准溶液**

将葡萄糖（C6H12O6）和谷氨酸（HOOC—CH2—CH2—CHNH2—COOH）在103℃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。

1. **稀释水**

在5—20L玻璃瓶内装入一定量的水，控制水温在20℃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℃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BOD5应小于0.2mg/L。

1. **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。
6. **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，BOD5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**
2. 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。
3. 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。
4. 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。

1. 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。

1. **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。

1. **需经稀释水样的测定**
2. 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：**CODcr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。

1. **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。

BOD5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**

BOD5（mg/L）=c1-c2

式中，c1--水样在培养前的溶解氧浓度（mg/L）；

 c2--水样经5d培养后，剩余溶解氧浓度（mg/L）。

1. **经稀释后培养的水样**

BOD5（mg/L）= 

式中，B1---稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧（mg/L）；

 B2--稀释水（或接种稀释水）在培养后的溶解氧（mg/L）；

 f1--稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占比例；

 f2--水样在培养液中所占比例。

**注：**f1 、f2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f1=0.97，f2=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BOD5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（BOD5为210 mg/L）的统一分发标准液的BOD5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BOD5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BOD5时也包括了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，C4H8N2S）或一定量固定在氯化钠上的2-氯代-6-三氯甲基吡啶（TCMP，Cl—C5H3N—C—CH3），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BOD5的步骤操作。测得的BOD5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。

1. **重铬酸钾法（CODCr）**

#  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。

1. **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。

1. **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（1/6K2Cr2O7=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邻菲啰啉，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﹝(NH4)2Fe(SO4)2﹞=

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）。

1. 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）。
2. 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）。
2. 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。
3. 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。
4. 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。
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，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**

|  |  |
| --- | --- |
| CODcr（O2，mg/L）= | （V0-V1）×C×1000×8 |
|  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20.00m l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范围之间，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****K2Cr2O7溶液（ml）** | **H2SO4-Ag2SO4****溶液（ml）** | **HgSO4（g）** | **FeSO4（NH4）2SO4（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CODCr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CODCr标准溶液。用时新配。

(6) CODCr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**

1. **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，pH= – logaH+。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。

1. **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。

1. **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2µs/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 | 6.4gKHC4H4O6 (1) |
| 柠檬酸二氢钾 | 3.776 | 11.41gKH2C6H5O7 |
| 邻苯二甲酸氢钾 | 4.008 | 10.12gKHC8H4O4 |
| 磷酸二氢钾+磷酸氢二钠 | 6.865 | 3.388gKH2PO4(2)+3.533gNa2HPO4 (2,3) |
| 磷酸二氢钾+磷酸氢二钠 | 7.413 | 1.179gKH2PO4(2)+4.302gNa2HPO4(2,3) |
| 四硼酸钠 | 9.180 | 3.80gNa2B4O7·10H2O(3) |
| 碳酸氢钠+碳酸钠 | 10.012 | 2.92gNaHCO3+2.640gNa2CO3 |
| **辅助标准** |  |  |
| 二水合四草酸钾 | 1.679 | 12.61gKH3C4O8·2H2O(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。
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

1. **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≤1℃，周平均最大温降≤2℃”。

**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℃，温度范围为-6～+40℃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。

1. **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～+41℃，分度为0.2 ℃。

**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（NH3-N）以游离氨（NH3）或铵盐（NH4+）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。

1. **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pH<2，于2—5℃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ρ=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Na4B4O7-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发时，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。

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

 ② 硫酸（H2SO4）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 0.0 1mol/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。
4. **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。

1. **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。

1. **方法适用范围**

 本法最低检出浓度为0.025mol/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（HgCI2）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。

1. 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(HgI2)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(KnaC4H4O6·4H2O)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（NH4Cl）溶于水中，稀释至标线。此溶液每毫升含1.00mg氨氮。

1. **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。

1. **水样的测定**
2. 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。
3. 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。
4. **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）。

氨氮（N，mg/L）=

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。

**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H2S、 HS¯、 S2¯，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末电离的有机、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（—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，硫化氢的嗅阀值为0.035µg／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1mg／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1mg／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--101mo1／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2mo1/L[1／2Zn(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健性步骤，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100m1水中，将脱脂棉置于溶液中浸泡0.5h后，晾干备用。

 (2) 1十1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50m1水及10m1吸收液①或60m1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1十1磷酸10m1，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50m1比色管)中，加入10m1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H2S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(S2¯)，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200m1。

 (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1000m1。

 (4) 1十5硫酸。

 (5) 0.1mo1／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) 2mo1／L乙酸锌溶液：

 (7) 0.05mo1／L (l／2 I2)碘标准溶液：准确称取6.400g碘于250m1烧杯中，加入20g碘化钾，加适量水溶解后，转移至1000m1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 1mo1／L乙酸锌溶液，10.00ml待标定的硫化钠溶液及0.1mo1／L的碘标准溶液20.00m1，用水稀释至60ml，加入1十5硫酸5m1，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1m1硫化钠溶液中含硫化物的毫克数：

硫化物（mg／m1)＝

式中，V1——滴定硫化钠溶液时，硫代硫酸钠标准溶液用量(m1)；

 V0——空白滴定时，硫代硫酸钠标准溶液用量(m1)；

 c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mo1／L)；

 16.03——1／2 S2-的摩尔质量(g／mo1)。

 (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5.0µg硫化物(S2-)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2m1乙酸锌-乙酸钠溶液和800m1水的1000m1棕色容量瓶中，加水至标线，充分混匀，使成均匀的含硫(S2-)浓度为5.0µg／m1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、5.00m1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1m1，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40m1。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**

硫化物(S2—， mg/L) =

式中， m——从校准曲线上查出的硫量(µg)，

 V——水样体积(m1)。

**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—50m1混匀并已固定的水样，置于150ml锥形瓶中，加水至50m1，加1十1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1000m1)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 l十1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) 1000m1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30一60℃)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lh，冷却后装瓶备用。

 (3) 1十1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**

油(mg／L) ＝ 

式中，m1——烧杯加油总重量(g)；

 m2——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**

 ( l ) 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，则变成蓝色络和物，通常即称磷钼蓝。

1. **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。六价镉大于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。

1. **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[（NH4）6Mo7O24.4H2O]于100ml水中。溶解0.35g酒石酸锑氧钾[K（SbO）C4H4O6·1/2H2O]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（KH2PO4）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。
3. **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

磷酸盐（P, mg/L）= 

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（P mg/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 | K2S2O8氧化 | 0.75 | 1.33 | 1.74 |
| ESEPA2.06 | 6 | HNO3-HClO4氧化 | 1.41 | 1.49 | +1.85 |
| USEPA0.20 | 11 | K2S2O8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 | K2S2O8 | 0.3-13 | 90.5-105 |
| 工业废水0.06-6.17 | 14 | K2S2O8 | 0.18-13.7 | 90-106 |
| 地表水0.07-2.29 | 6 | HNO3-HClO4 | 0.9-8.1 | 97.2-104 |
| 工业废水0.40-1.53 | 5 | HNO3-HClO4 | 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Na2-EDTA，在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：ρ＝1.69g／m1。

 (2) 1%(m／V)氢氧化钠溶液。

 (3) 10%(m／V)Na2—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) l十5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200m1样品，移入500m1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10m1 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 Na2—EDTA溶液加入蒸馏瓶内。

 (5) 迅速加入10m1磷酸，当样品碱度大时，可适当多加磷酸，使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—4m1／min的馏出液速度进行加热蒸馏。

 (6) 接收瓶内溶液近100m1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1000m1，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24m1 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20m1 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100m1，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（V1）。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（V0），按下式计算：

氰化物（mg/ml）=

式中，c--硝酸银标准溶液浓度（mol/L）；

V1--滴定氰化钾贮备液时，硝酸银标准溶液用量（ml）；

V0--空白试验，硝酸银标准溶液用量（ml）；

52.04—氰离子（2CN¯）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10.00µg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 = 

式中，10.00—1ml氰化钾标准中间溶液含10.00µg CN¯；

 500—氰化钾标准中间溶液体积（ml）；

 T—氰化钾贮备液含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1.00µg氰离子）：临用前，吸取10.00ml氰化钾标准中间溶液（1ml含10.00µg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5m1磷酸盐缓冲溶液，混匀。迅速加入0.2m1氯胺T溶液，立即盖塞子，混匀，放置3—5 min。

（3）向管中加入5m1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。

1. 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**

氰化物（CN¯，mg/L）=

式中，ma --从校准曲线上查出试样的氰化物含量（µg）；

mb--从校准曲线上查出空白试样（馏出液B）的氰化物含量（µg）；

V——样品的体积（ml）；

V1--试样（馏出液A）的体积（ml）；

V2--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。

1. **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。

1. 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。

1. 硫酸铜溶液：称取50g硫酸铜（CuSO4·5H2O）溶于水，稀释至500ml。
2. 磷酸溶液：量取50ml磷酸（ρ20=1.69g/ml），用水稀释至500ml。
3. 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。

1. 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pH10.0±0.2介质中，在铁氰化钾存在下，与4­氨基安替比林反应，生成橙红色的吲哚酚安替比林染料，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。

1. **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（C6H5OH）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：

苯酚（mg/ ml）=

式中，V1—空白实验中硫代硫酸钠标准滴定溶液用量（ml）；

 V2—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—（1/6C6H5OH）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。

1. **溴酸钾-溴化钾标准参考溶液（**1/6KBrO3=0.1mol/L**）**

 称取2.784g溴酸钾（KBrO3）溶于水，加入10g溴化钾（KBr），使溶解，移入1000ml容量瓶中，稀释至标线。

1. **碘酸钾标准参考溶液（**1/6KIO3=0.0125mol/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。

1. **硫代硫酸钠标准滴定溶液，（**Na2S2O3·5H2O≈0.025mol/L**）**
2. 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。
3. 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。
4. 按下式记录硫代硫酸钠溶液浓度（mol/L）：

c（Na2S2O3·5H2O）=

式中，V3—硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定用量（ml）；

 V4—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）。

1. **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。

1. **缓冲溶液 （pH约为10）**

 称取20g氯化铵（NH4Cl）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（C11H13N3O）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±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。

1. **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。

1. **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**

挥发酚（以苯酚计，mg/L）=

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%。