

F-HZ-HJ-SZ-0027

水质—溶解氧的测定—碘量法

本方法等效采用国际标准 ISO 5813—1983。本方法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 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 0.2mg/L 和小于氧的饱和浓度两倍(约 20mg/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 15mg/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 条。

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

注：若怀疑有三价铁的存在，则采用磷酸(H_3PO_4 , $\rho = 1.70\text{g/mL}$)。

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：当试样中亚硝酸氮含量大于 0.05mg/L 而亚铁含量不超过 1mg/L 时为防止亚硝酸氮对测定结果的干涉，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 0.05mg/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 35g 的氢氧化钠(NaOH)[或 59g 的氢氧化钾(KOH)]和 30g 碘化钾(KI)[或 27g 碘化钠(NaI)]溶解在大约 50mL 水中。

单独地将 1g 的叠氮化钠(NaN_3)溶于几毫升水中。

将上述二种溶液混合并稀释至 100mL。

溶液贮存在塞紧的细口棕色瓶子里。

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：340g/L(或一水硫酸锰 380g/L 溶液)。

可用 450g/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℃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 1000mL。

将上述溶液吸取 100mL 移入 1000mL 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 2.5g 五水硫代硫酸钠溶解于新煮沸并冷却的水中，再加 0.4g 的氢氧化钠(NaOH)，并

稀释至 1000mL。

溶液贮存于深色玻璃瓶中。

3.6.2 标定

在锥形瓶中用 100~150mL 的水溶解约 0.5g 的碘化钾或碘化钠(KI 或 NaI)，加入 5mL 2mol/L 的硫酸溶液(3.2),混合均匀，加 20.00mL 标准碘酸钾溶液(3.5)，稀释至约 200mL，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 10g/L 溶液。

注：也可用其他适合的指示剂。

3.8 酚酞：1g/L 乙醇溶液。

3.9 碘：约 0.005mol/L 溶液。

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

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 250~300mL 之间，校准至 1mL，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 操作步骤

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 50mL 待测水，加 2 滴酚酞溶液(3.8)后，中和水样。加 0.5mL 硫酸溶液(3.2)、几粒碘化钾或碘化钠(3.10)(质量约 0.5g)和几滴指示剂溶液(3.7)。

如果溶液呈蓝色，则有氧化物质存在。如果溶液保持无色，加 0.2mL 碘溶液(3.9)，振荡，放置 30s。如果没有呈蓝色，则存在还原物质（进一步加碘溶液可以估计 8.2.3 中次氯酸钠溶液的加入量）。

有氧化物质存在时，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泡之后，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 1mL 二价硫酸锰溶液(3.4)和 2mL 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 5min，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 24h。

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 1.5mL 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 结果计算

溶解氧含量 c_1 (mg/L)由式。(2)求出：

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

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 $V_1 = 100\text{mL}$ ；若滴定细口瓶内试样，则 $V_1=V_0$ ；

c ——硫代硫酸钠溶液(3.6)的实际浓度，mol/L。

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

式中： V_0 ——细口瓶(4.1)的体积，mL；

V' ——二价硫酸锰溶液(3.4)(1mL)和碱性试剂(3.3)(2mL)体积的总和。结果取一位小数。

7 精密度

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

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 1.5mL 硫酸溶液(3.1)[或相应体积的磷酸溶液(见 3.1 注)], 然后再加 2mL 碱性试剂(3.3)和 1mL 二价硫酸锰溶液(3.4), 放置 5min。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 结果计算

溶解氧含量 c_2 (mg/L)由式(4)给出:

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

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

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

在第三条中规定的试剂和:

8.2.2.1 次氯酸钠溶液; 约含游离氯 4g/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 操作步骤

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 1.00mL(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 结果计算

溶解氧的含量 c_3 (mg/L)由式(5)给出:

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

式中: M_r , V_1 , V_2 和 c 与第 6 条含义相同;

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);

$$f_2 = \frac{V_0}{V_0 - V_5 - V'} \dots\dots\dots(6)$$

式中: V' 与第 6 条含义相同;

V_0 ——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. 本方法没有规定的或考虑可任选的操作细节。

10 参考文献

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 条中规定的试剂，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

$\bar{n} = 0.91\text{g/mL}$ 。

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.3.2)，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 结果计算

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(A1)计算：

$$F = \frac{V_6}{V_6 - V''} \dots\dots\dots (A1)$$

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。

* 在这种情况下，也推荐采用电化学探头法。