

全国船舶标准化技术委员会专业标准

船舶污水处理排放水水质检验方法 水中溶解氧检验法

CB* 3328.4—88
分类号: U 47

1 碘量法

1.1 适用范围

本标准适用于船舶污水排放水水中溶解氧的测定,也适用于其他废水、海水等溶解氧的测定。

本标准是改进的温可勒(Winkler)法,适用于溶解氧浓度大于0.2 mg/L直到二倍饱和溶解氧DO大约20 mg/L的各种不存在干扰物的水。如果存在氧化或还原性物质以及存在能固定或消耗碘的悬浮物时,按本标准1.6的规定测定。

1.2 试剂

1.2.1 所用试剂为分析纯级,蒸馏水或纯度相当的水。

1.2.2 硫酸溶液 H_2SO_4

a. 谨慎地一边搅拌一边将500 mL浓硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)加入500 mL水中;

b. 配硫酸溶液浓度 $c(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 2 \text{ mol/L}$ 取以上溶液105 mL稀释至1000 mL。

1.2.3 碱性碘化物溶液

a. 溶解39 g氢氧化钠(NaOH)或50 g氢氧化钾(KOH)和30 g碘化钾(KI)或27 g碘化钠(NaI)于大约50 mL水中;

b. 取1 g叠氮化钠溶解于5 mL水中,若水样中不存在亚硝酸盐,不必加入此试剂。使用时,注意叠氮化钠是剧毒品切勿食入;

c. 将a和b二种溶液混合并稀释至100 mL。将该溶液贮存于塞紧的棕色瓶子中。本试剂稀释和酸化后,加入指示剂(1.2.7)不应出现颜色。

1.2.4 硫酸锰($MnSO_4$)溶液

取无水硫酸锰($MnSO_4$)340 g或硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)380 g,也可用四水氯化锰(II) ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)450 g溶解在1 L蒸馏水中配制该溶液不清应过滤。

1.2.5 碘酸钾 $1/6 KIO_3$ 标准溶液浓度 $c = 10 \text{ mmol/L}$, 在180℃干燥数克碘酸钾(KIO_3)并称取其 $3.567 \pm 0.003 \text{ g}$ 溶解于水中,稀释至1000 mL。

移取100 mL于1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

1.2.6 硫代硫酸钠 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液, $c = 10 \text{ mmol/L}$ 。

a. 制备

溶解2.5 g五水硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)于新煮沸并冷却后的水中,再加入0.4 g氢氧化钠(NaOH)并稀释至1000 mL。溶液贮存在棕色瓶中。

b. 标定

在锥形瓶中溶解约0.5 g碘化钠(NaI)或碘化钾(KI)于100~150 mL水中,加入5 mL,2 mol/mL硫酸溶液(1.2.2b)混匀并加入20.0 mL碘酸钾标准溶液(1.2.5)稀释至200 mL左右,立刻用硫代硫酸钠溶液滴定游离出的碘。当接近终点时,出现浅黄色,加入指示剂(1.2.7)继续滴定至完全无色,此项应每天进行。

溶液浓度按式(1)计算:

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

式中: c —— 硫代硫酸钠溶液的浓度, mmol/L;

V —— 滴定消耗的硫代硫酸钠溶液体积, mL。

1.2.7 淀粉溶液 10 g/L 临用前准备。

1.2.8 酚酞乙醇溶液 1 g/L。

1.2.9 碘溶液约 0.005 mol/L。

溶解 4~5 g 碘化钾(KI)或碘化钠(NaI)于少量水中。加入约 130 mg 碘(I_2)溶解后稀释至 100 mL。

1.2.10 碘化钾(KI)或碘化钠(NaI)(分析纯)。

1.3 仪器

常用试验室仪器及碘量瓶其容积为 130~350 mL。

准确至 1 mL, 每个瓶子容积可通过称重确定。

1.4 测定步骤

1.4.1 取样

将水样收集在碘量瓶(1.3)内, 并用其测定。当存在氧化性或还原性物质时, 需再取一份水样(按 1.6 规定)取样管的口应为惰性材料制成。取样管出口应插至瓶(1.3)底部。用相当于瓶的容积 10 倍的水冲洗瓶子, 然后充满瓶子, 去除可能附着在瓶壁上气泡后, 立即固定溶解氧(按 1.4.4)。

1.4.2 检验水样是否存在氧化性或还原性物质:

取 50 mL 水样加两滴酚酞溶液(1.2.8), 加 0.5 mL 硫酸溶液(1.2.2), 几粒(约 0.5 g)碘化钾(KI)或碘化钠(NaI)(1.2.10), 以及两滴指示剂(1.2.7), 若溶液变成蓝色, 证明存在氧化性物质。

若溶液仍无色, 加入 0.2 mL 碘溶液(1.2.9)并摇动, 放置 30 s。若无蓝色, 证明存在还原性物质。存在氧化还原性物质的水样按 1.6 规定测定程序。

1.4.3 氧的固定

取样后, 应立即将 1 mL 硫酸锰(II)溶液(1.2.4)和 2 mL 碱性碘化钾试剂(1.2.3)加入取水样的瓶中。以移液管插入液面下加入试剂, 盖紧瓶塞。若瓶壁有气泡附着时, 以瓶塞轻敲壁驱赶气泡后, 再盖塞子, 绝对不许空气混入。

将瓶子颠倒数次, 充分混匀内容物, 再使沉淀静沉 5 min 后, 颠倒混合均匀。

固定氧的水样可避光贮存 24 h。

1.4.4 碘的释放

瓶内沉淀物(1.4.3)必须沉降至瓶高 $\frac{1}{3}$ 以下, 缓缓加入 1.5 mL 硫酸溶液(1.2.2)或相当体积的磷酸溶液。盖紧瓶塞, 摇动, 直至沉淀全部溶解。

1.4.5 滴定

以胖肚吸管转移 1.4.4 水样 100 mL 或在碘量瓶内滴定, 应小心吸出适当体积(100 mL)的上层清液, 注意不能搅动沉淀。被滴定的水样体积 V_1 mL。以硫代硫酸钠溶液(1.2.6)滴定, 接近终点时, 加入淀粉指示剂(1.2.7)两滴继续滴定至蓝色消失为止。记录下所用硫代硫酸钠溶液(1.2.6)的体积 V_2 mL。

1.5 结果计算

溶解氧由式(2)算得:

$$DO = \frac{8V_2c_f}{V_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中: DO —— 溶解氧的含量, mg/L;

V_1 —— 被滴定水样体积, mL;

V_2 —— 滴定消耗硫代硫酸钠溶液(1.2.6)的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠溶液(1.2.6)的实际浓度, mol/L;

f_1 ——由式(3)表示。

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

式中: V_0 ——碘量瓶(1.3)体积, mL;

V' ——硫酸锰(II)溶液(1.2.4)1 mL和碱性碘化钾溶液(1.2.3)2 mL体积之和。

结果记录至小数点后一位。

1.6 特殊情况下的测定步骤

1.6.1 存在氧化性物质

a. 按 1.4.1 采集两瓶水样。按 1.4.3 条和 1.4.4 条、1.4.5 条测定第一份水样。

b. 将第二份水样转移至容积 V_1 , 300mL 的碘量瓶内加 1.5 mL 硫酸溶液(1.2.2)。加 2 mL 碱性碘化钾溶液(2.2.3)和 1 mL 硫酸锰(II)溶液(1.2.4)。静置 5 min, 以硫代硫酸钠溶液(1.2.6)滴定, 接近终点时, 加入淀粉指示剂 2 滴(1.2.7), 滴至蓝色全部消失为止。

c. 结果表示

溶解氧的含量 DO 由式(4)得出:

$$DO = \frac{8V_2cf_1}{V_1} - \frac{8V_4c}{V_3} \dots\dots\dots(4)$$

式中: DO——溶解氧含量, mg/L;

V_1 、 V_2 、 f_1 、 c 意义同式(2)和式(3);

V_3 ——第二份水样碘量瓶的容积, mL;

V_4 ——第二份水样被滴定时所耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL。

1.6.2 存在还原性物质

1.6.2.1 试剂

a. 1.2 所规定试剂;

b. 次氯酸钠溶液。每升含大约 4 g 游离氯。以浓次氯酸钠溶液制得, 其浓度以碘量法测定。

1.6.2.2 测定程序

a. 按 1.4.1 取两份水样;

b. 向两份水样中各加入 1.00 mL 次氯酸钠溶液(1.6.2.1b), 盖紧瓶口混匀;

c. 第一份水样按第 1.4.3 条和 1.4.4 条、1.4.5 条规定测定溶解氧 DO;

d. 第二份按 1.6.1b 条规定测定其溶解氧 DO。

1.6.2.3 结果表示

溶解氧的含量由式(5)算得:

$$DO = \frac{8V_2cf_2}{V_1} - \frac{8V_4c}{V_3 - V_5} \dots\dots\dots(5)$$

式中: DO——溶解氧含量, mg/L;

V_1 、 V_2 及 c 的意义同式(2)和式(3);

V_3 及 V_4 同式(4)规定;

V_5 ——加入水样中的次氯酸钠溶液体积, mL(通常 $V_5 = 1.00$ mL);

f_2 ——按式(6)求得。

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

式中: V_1 、 V_0 、 V' 同式(2)和式(3);

V_5 同式(5)。

1.6.3 存在能固定或消耗碘的悬浮物时。

1.6.3.1 试剂