

前 言

本标准是对 GB/T 7892—1987《森林土壤水化学分析》的修订。在修订中,增加了氮的测定、铵离子的测定、硝酸根的测定,并对不符合国家法定计量单位标准的单位及结果计算公式、允许偏差等予以修订;在编写上按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

本标准测定方法选择依据是:

烘干残渣总量及盐分总量的测定。水样中的烘干残渣总量包括水溶性盐类及水溶性有机质等的总和,用过氧化氢除去烘干残渣中的有机质后,即“水溶性盐分总量”;盐分总量不仅能反映水的总矿化度,而且可以用来审查分析结果的准确与否,因为准确的分析所测出的盐分总量应接近或略低于烘干残渣总量;测定方法有质量法、电导法、比重计法、阴阳离子总和计算法等,由于比重计法比较粗放,而阴阳离子总和计算法又比较费时;本标准采用质量法和电导法;质量法测定结果比较准确,而电导法如于田间定位、定测量,及时了解土壤盐分的动态变化,是最快速而又精确的方法。

pH 值的测定。pH 值是水溶液中氢离子活度的负对数;本标准采用电位法测定 pH 值,精确度较高,测定结果允许差在 0.1 pH,室内用精密 pH 计的允许差可降至 0.02 pH。

总酸度的测定。总酸度又称滴定酸度,主要包括氢离子(H^+)和铝离子(Al^{3+}),常用的测定方法是中和滴定法,方法简便、准确。

有机碳的测定。测定方法有高锰酸钾-硫酸氧化法和高锰酸钾-氢氧化钠氧化法;当水样中氯离子含量小于 300 mg/L 时,可以在酸性介质中用高锰酸钾氧化有机物质进行测定;如果氯离子高于 300 mg/L 时,要在碱性介质中用高锰酸钾氧化有机物质进行测定,以免氯离子的干扰。

水解氮的测定。测定方法有酸水解法和碱解扩散法等方法;长期以来国内多用丘林法的酸水解法测定水解氮,测定手续繁长;碱解扩散法的碱解、还原、扩散、吸收各反应同时进行,操作简便,分析速度快、结果再现性较好,适合于大批样品分析。

硅的测定。水样中硅的含量一般为 0.5~20 mg/L,矿泉水可达 50 mg/L;测定方法一般用硅钼蓝比色法或硅钼黄比色法,硅钼蓝比色法的灵敏度较硅钼黄比色法约高 5 倍,其中用 1,2,4-氨基萘酚磺酸还原剂最好,稳定时间达 24 h,硫酸亚铁铵还原法的稳定时间达 6 h,硅钼黄比色法仅 30 min 内稳定;本标准采用硅钼蓝比色法(硫酸亚铁铵还原剂)。

铁的测定。水样中测定铁的常用方法是比色法,常用的显色剂有邻菲罗啉(二氮菲)和 2,2'-联吡啶等;邻菲罗啉(二氮菲)与二价铁离子生成深红色螯合物,反应在弱酸性条件下进行,在碱性溶液中,一些共存的金属离子会产生,干扰铁的比色测定;2,2'-联吡啶与二价铁离子生成深红色络合物,颜色稳定,专一性强;原子吸收分光光度法测定铁最为简便快捷,且能与铜、锌、锰等元素同时测定。

铝的测定。水样中铝的测定采用铝试剂比色法,铝试剂在中性溶液中与铝形成红色络合物,其颜色深浅与铝的含量成正比,借以进行比色,三价铁的干扰可用抗坏血酸还原消除。

锰的测定。水样中测定锰采用甲醛肟比色法或原子吸收分光光度法;甲醛肟比色法可取待测液直接显色,不必除去氯离子,操作简便;原子吸收分光光度法测定锰简便、快速、准确。

钙、镁(总硬度)的测定。水样中测定钙、镁采用 EDTA 络合滴定法或原子吸收分光光度法;EDTA 络合滴定法准确度高,手续简便、快速,不要特殊仪器,适用于一般实验室中大批样品的分析;原子吸收分光光度法干扰少,灵敏度高,简便、快速。

钾和钠的测定。水样中测定钾和钠采用火焰光度法,该法既快速、简便,又灵敏、准确。

碳酸根、重碳酸根(总碱度)的测定。水样中测定碳酸根、重碳酸根采用双指示剂-中和滴定法,是目

前比较通行的方法,也是比较经典的方法;对于粘度较大、碱度较高或有色的水样,终点难以确定,可采用电位滴定法。

氯根的测定。水样中测定氯根有硝酸汞滴定法和硝酸银滴定法(以铬酸钾为指示剂),前者滴定终点明显,灵敏度较高,但需调节溶液酸度,手续较繁,后者应用较广,方法简便,滴定在中性或弱碱性介质中进行;有色水样可用电位滴定法。

硫酸根的测定。水样中测定硫酸根的经典方法是硫酸钡质量法,但由于手续繁琐而限制了它的广泛使用,近几十年来容量法的发展,特别是 EDTA 间接滴定法的出现有取代硫酸钡质量法之势,硫酸钡比浊法最快速、方便,但要严格掌握沉淀条件,才能获得可靠的结果;本标准采用 EDTA 间接滴定法和硫酸钡比浊法;EDTA 间接滴定法测定水样中硫酸根浓度的适宜范围约为 $20\sim 300\ \mu\text{g/mL}$ 硫酸根,硫酸钡比浊法适用于硫酸根浓度低于 $40\ \mu\text{g/mL}$ 的水样。

磷酸根的测定。水样中磷酸根的测定采用钼锑抗比色法,手续简便、颜色稳定、干扰离子允许量大。

氮的测定。水样中氮的测定采用以硫酸钾-硫酸铜为加速剂的凯氏消煮法,然后加浓碱使氨蒸馏出来,吸收在硼酸溶液中,用容量法测定氮的分量,本测定方法不包括硝态氮的测定。

铵离子的测定。直接蒸馏法,水样中的铵离子在加入氧化镁固体蒸馏时,生成氢氧化铵,以氨形态逸出,用硼酸溶液吸收,标准盐酸溶液进行滴定,测定铵态氮的含量;纳氏试剂比色法,水样中的铵离子能同纳氏试剂反应生成棕色络合物,其色度与铵态氮含量成正比,以测定铵态氮含量。

硝酸根的测定。采用酚二磺酸比色法,水样中的硝酸根与酚二磺酸作用,在碱性情况下产生黄色络合物,其黄色的深浅与水样中的硝酸根成正比,可用硝酸根标准溶液进行比较和比色测定,水样中硝酸根的测定范围为 $0.1\sim 2\ \text{mg/L}$ 。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7892—1987 作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、杨光滢、屠星南、张萍。

中华人民共和国林业行业标准

森林土壤水化学分析

LY/T 1275—1999

Chemical analysis methods of forest soil water

1 范围

本标准规定了采用质量法和电导法测定森林土壤水的化学分析中烘干残渣及盐分总量;电位法测定 pH 值;中和滴定法测定酸性与弱性水样总酸度;高锰酸钾-硫酸氧化法和高锰酸钾-氢氧化钠氧化法测定有机碳;碱解扩散法测定水解氮;硅钼蓝比色法测定硅;邻菲罗啉比色法和原子吸收分光光度法测定铁;铝试剂比色法测定铝;甲醛肟比色法和原子吸收分光光度法测定锰;EDTA 络合滴定法和原子吸收分光光度法测定钙和镁;火焰光度法测定钾、钠;双指示剂中和滴定法测定碳酸根、重碳酸根;硝酸银滴定法测定氯根;EDTA 间接滴定法、硫酸钡比浊法测定硫酸根;钼锑抗比色法测定磷酸根;容量法测定凯氏氮;直接蒸馏法和纳氏试剂比色法测定铵离子;酚二磺酸比色法测定硝酸根等的方法。

本标准适用于森林土壤水化学分析。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

LY/T 1251—1999 森林土壤水溶性盐分分析

3 烘干残渣总量及盐分总量的测定

3.1 质量法

3.1.1 方法要点

取一定量的水样待测液,经蒸干后,称得的质量即为烘干残渣总量。将残渣总量用过氧化氢去除有机质后,烘干所得质量即为可溶性盐分总量。由于钙、镁的氯化物吸湿水解,钙、镁的硫酸盐水合水又不易失去,所以必须在待测水样加入定量的碳酸钠溶液,使其转化成碳酸盐,这样在烘干的过程中容易达到完全脱水的目的。

3.1.2 试剂

3.1.2.1 1:1 过氧化氢。

3.1.2.2 40 g/L 碳酸钠溶液:4 g 碳酸钠(化学纯)溶于 100 mL 水中。

3.1.3 主要仪器

瓷蒸发皿(100~125 mL);分析天平(感量 0.001 g);水浴锅;电烘箱。

3.1.4 测定步骤

3.1.4.1 吸取一定体积的水样清液,放入已知质量的瓷蒸发皿中,将蒸发皿放在沸水浴上蒸干。

3.1.4.2 用滤纸擦干净瓷蒸发皿外部,放入 105~110℃烘箱中烘 4 h,然后移至干燥器中冷却,在分析天平上称量。再重复烘 2 h,冷却,称至恒定质量(二次称量之差不大于 1 mg),计算烘干残渣总量。

3.1.4.3 将上述烘干残渣中滴加 1:1 过氧化氢溶液,在水浴上加热去除有机质,直至残渣完全变白为止,再按上法蒸干后称至恒定质量,计算可溶性盐分总量。

国家林业局 1999-07-15 批准

1999-11-01 实施

3.1.5 结果计算

$$\text{烘干残渣总量(盐分总量)}(\text{g/L}) = \frac{m - m_0}{V_s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——水样残渣(盐分)加碳酸钠的质量, g;

m_0 ——空白加碳酸钠的质量, g;

V_s ——水样体积, mL。

3.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

表 1 水样干残渣两次测定允许的相对偏差

干残渣(盐分总量)含量范围, g/L	允许相对偏差, %
<0.5	15~20
0.5~2.0	10~15
2.0~5.0	5~10
>5.0	<5

注

- 1 每次加水样于蒸发皿中时,一般加至皿沿下 1 cm 处即可,水样多时,蒸干后再分次加入。
- 2 吸取待测水样的数量,应依残渣的多少而定,如果残渣量大于 5 g/L,吸取 25 mL;残渣量小于 5 g/L,则吸取 50 mL 或 100 mL。保持残渣量在 0.2~2.0 g/L 之间,过多则因某些盐类吸水,不易称至恒定质量,过少则误差太大。
- 3 因可溶性残渣组成比较复杂,在 105℃ 烘干后,由于钙、镁的氯化物吸湿水解,以及钙、镁的硫酸盐中仍含水合水,因此不能得出正确的结果。如遇此种情况,可加入 10 mL 40 g/L 的碳酸钠溶液,以便在蒸干过程中,使钙、镁的氯化物及硫酸盐都转变为碳酸盐及氯化钠、硫酸钠等,这样蒸干后在 150~180℃ 下烘干 2~3 h,即可称至恒定质量。所加入的碳酸钠量应从盐分总量中减去。
- 4 加过氧化氢去除有机质时,只要达到使残渣湿润即可。这样可以避免由于过氧化氢分解时泡沫过多,使盐分溅失,因而必须少量多次地反复处理,直到残渣完全变白为止。但溶液中有铁存在而出现黄色氧化铁时,不可误认为是有机质颜色。
- 5 蒸干时的温度不宜过高,否则会因沸腾而使溶液遭到损失,特别当接近蒸干时,更应小心监视。在水浴上蒸干就可避免这种现象。
- 6 由于盐分在空气中容易吸水,故应在相同的时间和条件下冷却、称量,在大批样品称量时,应间隔一定时间分批从烘箱中取出,每四个样品装一只干燥器,每个样品称量不要超过 1 min。
- 7 相对偏差(%) = $\frac{\text{测定值} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100$

3.2 电导法

3.2.1 方法要点

水样中的水溶性盐分是强电解质,具有导电作用。导电能力的强弱,可用电导率表示。在一定浓度范围内,水样中的含盐量与电导率呈正相关:含盐量愈高,溶液的渗透压愈大。电导率也愈大。因此水样中的电导率的数值能反映水样中含盐量的高低。在电导仪上测得水样 25℃ 时的电导率(常用 mS/cm 为单位),就可以用这个数值来表示水样中可溶性盐分总量的多少,不必将电导率再换算成全盐量。

3.2.2 试剂:同 LY/T 1251—1999 中 3.2.2。

3.2.3 主要仪器:同 LY/T 1251—1999 中 3.2.3。

3.2.4 测定步骤:同 LY/T 1251—1999 中 3.2.4。

3.2.5 结果计算及“注”:同 LY/T 1251—1999 中 3.2.5。

4 pH 值的测定

4.1 方法要点

用电位法测定水样的 pH 时,常用的指示电极为 pH 玻璃电极,参比电极为甘汞电极,也可用复合电极。

当以 pH 玻璃电极为指示电极,甘汞电极为参比电极,插入水样待测液中时,构成一电池反应,两者之间产生一个电位差,由于参比电极的电位是固定的,因而该电位差的大小决定于水样试液中的氢离子活度。氢离子活度的负对数即为 pH。一般可直接用酸度计读得 pH 值。此一电池反应符合聂尔斯特方程式。

4.2 试剂

4.2.1 pH4.01 标准缓冲溶液:移 10.21 g(经 105℃烘干)苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$),用水溶解后稀释至 1 L,即为 pH4.01、浓度为 0.05 mol/L 苯二甲酸氢钾溶液。

4.2.2 pH6.87 标准缓冲溶液:称 3.39 g 磷酸二氢钾和 3.53 g 磷酸氢二钠(经 45℃烘 2 h,分析纯)溶解于水,定容至 1 L。

4.2.3 pH9.18 标准缓冲溶液:称 3.80 g 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,分析纯)溶于水,定容至 1 L。此缓冲溶液易变化,应注意保存。

4.2.4 1 mol/L 氯化钾溶液:称 74.6 g 氯化钾(分析纯)溶于 400 mL 水中,用 100 g/L 氢氧化钾和盐酸调节至 pH5.5~6.0,然后稀释至 1 L。

4.2.5 氯化银饱和的 3.3 mol/L 氯化钾溶液:称 246.020 g 氯化钾(分析纯)溶于水,定容至 1 L,加氯化银至不溶为止,使溶液保持有氯化银沉淀。

4.3 主要仪器

pH 计,玻璃电极和甘汞电极(或复合电极),高型小烧杯(25 mL 或 50 mL)。

4.4 测定步骤

4.4.1 将玻璃电极(或复合电极的玻璃电极部分)浸泡于水中 24 h。在测定前将仪器打开预热 5 min(为了保持零点稳定,可预热 0.5~1 h)。

4.4.2 将水样待测液 25~40 mL 倒入 50 mL 小烧杯中,水液深度至少约 5 cm。按 pH 计仪器说明书操作进行测定,读出 pH 值。

4.5 结果计算及允许偏差

一般的 pH 计可直接读出 pH 值,不需要换算。两次称样平行测定结果允许差为 0.1 pH,室内用精密 pH 计的允许差可降至 0.02 pH。

5 总酸度的测定

5.1 方法要点

酸性和弱酸性水样的总酸度包括交换性氢、铝、活性酸和可水解酸三部分的总和;它的数值大小与水样酸碱度的大小、有机质含量的高低等因子有关,测定总酸度一般采用中和滴定法,以酚酞为指示剂,用标准氢氧化钠溶液进行滴定,从而计算水样中总酸度的含量。

5.2 试剂

5.2.1 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液:精确称取 0.800 0 g 氢氧化钠(分析纯)于小烧杯中,加水溶解并洗入 1 L 容量瓶中,定容至刻度,摇匀。

0.02 mol/L 氢氧化钠的标定,精确称取 0.15 g(精确到 0.000 1 g)左右的苯二甲酸氢钾(经 105℃下烘 2 h,分析纯)于 100 mL 锥形瓶中(3 份),用 25 mL 热水溶解,加 2 滴 5 g/L 酚酞指示剂,用待标定的氢氧化钠溶液滴定,由无色滴至微红色,并在 30 s 内不褪色为终点。同时做空白试验。计算氢氧化钠溶液的准确浓度(c_{OH^-}),取 3 次标定结果的平均值。

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{m}{0.2042 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： c_{OH^-} ——待标定的氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

m ——每份滴定所用苯二甲酸氢钾的质量，g；

V ——标定时所用去氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验所用氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

0.2042——苯二甲酸氢钾的摩尔质量，g/mmol。

5.2.2 5 g/L 酚酞指示剂：称取 0.5 g 酚酞，溶于 100 mL 无水的乙醇中。

5.3 主要仪器

锥形瓶(150 mL)；滴定管。

5.4 测定步骤

5.4.1 水样的处理，如待测水样呈浅黄色，可用稀释法使溶液颜色变浅，滴定时可不受干扰，如水样中有机质颜色较深，则需在测定前取待测水样约 60 mL，加约 2 g 活性炭，振荡半小时，过滤。

5.4.2 吸取 25 mL 处理后的水样滤液于锥形瓶中，加入 2 滴酚酞指示剂，用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至明显的微红色，记录其用量(mL)。

5.5 结果计算

$$\text{总酸度 (mol/L)} = \frac{V \times c \times 1\,000}{V_s} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： V ——消耗标准氢氧化钠的体积，mL；

c ——标准氢氧化钠浓度，mol/L；

V_s ——水样体积，mL。

5.6 允许偏差

按表 2 规定。

表 2 水样中各离子两次测定允许相对偏差

cmol/L

H^+	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	CO_3^{2-}	HCO_3^-	允许相对偏差 %
<0.5	<0.17	<0.25	<0.25	<0.25	<5.0	10~15
0.5~1.0	0.17~0.33	0.25~0.5	0.25~0.5	0.25~0.5	0.5~1.0	5~10
1.0~5.0	0.33~1.67	0.5~2.5	0.5~2.5	0.5~2.5	1.0~5.0	3~5
>5.0	>1.67	>2.5	>2.5	>2.5	>5.0	<3

6 有机碳的测定

6.1 高锰酸钾-硫酸氧化法

本方法适用于森林土壤水化学分析中有机碳(水样中氯离子含量小于 300 mg/L)的测定。

6.1.1 方法要点

在酸性溶液中用高锰酸钾氧化有机质和还原性物质，过量高锰酸钾以草酸钠还原，再用高锰酸钾滴定。根据高锰酸钾实际用量的毫升数和它的浓度，计算有机碳的含量。

6.1.2 试剂

6.1.2.1 1:3 硫酸溶液：1 份浓硫酸加入到 3 份水中。

6.1.2.2 0.010 0 mol/L $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液：称 6.700 5 g 草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，分析纯，经 150℃ 烘 2~3 h)于小烧杯中，溶于水并定容至 1 L。再用水稀释 10 倍，即成 0.100 mol/L $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液。

6.1.2.3 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO₄ 溶液:称取 0.316 1 g 高锰酸钾(分析纯),溶于 1 L 无二氧化碳水中,用 0.010 0 mol/L $\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄ 标准溶液标定,贮于棕色瓶中保存备用。

因高锰酸钾浓度易发生变化,故在每次使用前,用草酸钠标准溶液进行标定,方法如下:吸取 10 mL 0.010 0 mol/L $\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄ 标准溶液于锥形瓶中,加水至约 80 mL,再加 5 mL 1:3 硫酸酸化,在电炉上加热煮沸 2 min,取下稍冷,趁热(70~80℃)用高锰酸钾溶液滴定,滴至微红色(30 s 内不消失)即达终点,记下消耗高锰酸钾的毫升数(V)。同时做空白试验。按式(4)计算高锰酸钾的浓度(mol/L),取 3 次标定结果的平均值。

$$\text{高锰酸钾浓度} \left[\text{mol} \left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4 \right) / \text{L} \right] = \frac{0.010\ 0 \times 10}{V - V_0} = \frac{0.1}{V - V_0} \dots\dots\dots(4)$$

式中: V₀——空白试验消耗高锰酸钾的体积, mL。

6.1.3 主要仪器

锥形瓶;棕色滴定管。

6.1.4 测定步骤

6.1.4.1 吸取 25 mL 水样待测液(有色水样吸取 25~50 mL,加纯水稀释至 100 mL;清亮水样一般吸取 100 mL)于锥形瓶中,加 5 mL 1:3 硫酸酸化,在冷的条件下用 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO₄ 溶液滴定至微红色后(不记用量),继续用滴定管准确加入 10 mL 0.010 0 mol/L $\frac{1}{2}$ KMnO₄ 溶液(V₁)。

6.1.4.2 放入几粒玻璃珠,以免在加热时发生喷溅现象,然后加热煮沸 10 min,溶液应呈红—红棕色,若为无色,或过剩高锰酸钾小于 5 mL 时,应减少水样后重新测定。

6.1.4.3 取下锥形瓶,准确加入 10 mL 0.010 0 mol/L $\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄ 标准溶液,此时溶液应呈无色,趁热(70~80℃)用 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO₄ 溶液进行回滴,至微红色刚出现(30 s 内红色不消失)即为终点,记下消耗高锰酸钾毫升数(V₂)。

6.1.5 结果计算

$$W_{C.O} = \frac{[(V_1 + V_2) \times c - 10 \times 0.010\ 0] \times 12}{V_s} \times 1\ 000 \dots\dots\dots(5)$$

式中: W_{C.O}——有机碳含量, mg/L;

V₁——第一次加入 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO₄ 标准溶液的体积, 10 mL;

V₂——滴定时用去 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO₄ 标准溶液的体积, mL;

c——标定后的 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO₄ 标准溶液浓度, mol/L;

V_s——水样体积, mL;

10——加入 $\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄ 标准溶液的体积, mL;

12——碳原子的摩尔质量, mg/mmol;

0.010 0—— $\frac{1}{2}$ Na₂C₂O₄ 标准溶液的浓度, mol/L。

6.1.6 允许偏差

按表 3 规定。

表3 水样各离子(元素、氧化物)两次测定允许相对偏差

mg/L

有机碳	水解氮	Si ⁴⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Ca ²⁺	允许相对偏差, %
<15	<17.5	<35.1	<139.6	<95	<46.87	<137.3	<100.2	10~15
15~30	17.5~35	35.1~70.2	139.6~279.2	95~184.3	46.87~89.0	137.3~274.7	100.2~200.4	5~10
30~150	35~17.5	70.2~350.5	279.2~1 396	184.3~932.7	89.0~450.6	274.7~1 373.5	200.4~1 002	3~5
>150	>17.5	>350.5	>1 396	>932.7	>450.6	>1 373.5	>1 002	<3
Mg ²⁺	Na ²⁺	K ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	允许相对偏差, %
<60.7	<114.9	<195.5	<150	<305	<177	<240	<161.4	10~15
60.7~364.5	114.9~229.9	195.5~391.0	150~300	305~610	177~354	240~480.3	161.4~313.4	5~10
364.5~607.5	229.9~1 149.5	391.0~1 955	300~1 500	610~3 050	354~1 774	480.3~2 401.5	313.4~1 586	3~5
>607.5	>1 149.5	>1 955	>1 500	>3 050	>1 774	>2 401.5	>1 586	<3

注

1 煮沸时间及温度应保持一致,以免发生误差。

2 水样如有悬浮物或有混浊现象,应预先进行过滤才能测定。

6.2 高锰酸钾-氢氧化钠氧化法

本方法适用于森林土壤水化学分析中有机碳(水样中氯离子含量高于 300 mg/L)的测定。

6.2.1 方法要点

当水样中氯离子含量较高(300 mg/L 以上),在酸性溶液中氧化时,可引起如下的反应而影响测定,使结果偏高。



为了避免氯离子干扰,可改在碱性溶液中进行氧化。



然后再将溶液调节至酸性,加入草酸钠标准溶液,把二氧化锰和过量的高锰酸钾还原。



6.2.2 试剂

6.2.2.1 250 g/L 氢氧化钠溶液。

6.2.2.2 其余试剂同 6.1.2。

6.2.3 主要仪器

锥形瓶;滴定管。

6.2.4 测定步骤

6.2.4.1 吸取 25~100 mL 水样待测液(有色水样吸取 25~50 mL,并加水稀释至 100 mL;清亮水样吸取 100 mL)于锥形瓶中,加入 1.0 mL 250 g/L 氢氧化钠溶液,在冷的条件下用 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO_4 溶液滴定至微红色(不记用量),继续用滴管准确加入 10 mL 0.010 0 mol/L $\frac{1}{5}$ KMnO_4 溶液 (V_1),投入几颗玻璃珠,置于电炉上煮沸,煮沸时间严格控制在 10 min。

6.2.4.2 取下上述煮沸的水样待测液,稍冷至约 70~80℃时,加入 10 mL 0.010 0 mol/L $\frac{1}{2}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标

准溶液,摇匀后再加入 5 mL 1:3 硫酸,充分摇动,再用 $0.010\ 0\ \text{mol/L}\ \frac{1}{2}\text{KMnO}_4$ 溶液滴定至微红色(30 s 内红色不消失)为止,记下滴定用高锰酸钾标准溶液的用量(V_2)。

6.2.5 结果计算

同 6.1.5。

6.2.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 高锰酸钾浓度易发生变化,每次测定必须标定。煮沸时间及温度应保持一致,以免发生误差。
- 2 水样如有悬浮物或混浊现象,应预先进行过滤才能测定。

7 水解氮的测定

7.1 方法要点

用氢氧化钠水解水样中的有效态氮,使其碱解转化为氨气状态,并不断地扩散逸出,由硼酸溶液吸收,再用标准酸滴定,计算出水解氮的含量。

7.2 试剂

7.2.1 1.2 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 48 g 氢氧化钠(化学纯),用水溶解并定容至 1 L。

7.2.2 20 g/L 硼酸溶液:称取 20 g 硼酸,用热水溶解,冷却后稀释至 1 L,最后用稀盐酸或稀氢氧化钠调节 pH 至 4.5(定氮混合指示剂淡红色)。

7.2.3 0.01 mol/L 盐酸标准溶液:精确吸取 8.2 mL 浓盐酸(密度 1.19 g/mL),用水稀释至 1 L,从中吸取 100 mL,用水稀释至 1 L 即得。此液用硼砂标定:

用称量瓶称取 0.100 0 g 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,分析纯,保存于相对湿度 60%~70%的气氛中,以确保硼砂含 10 个水合水)3 份,分别放入锥形瓶中,用约 30 mL 水溶解后,加定氮混合指示剂 1 滴,用待标定的盐酸滴定,溶液由蓝色变为微红色即为终点。同时做空白试验。按式(6)计算待标定盐酸溶液的浓度(c_{H}),取 3 次标定结果的平均值。

$$c_{\text{H}} = \frac{m}{0.190\ 7 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: m ——每份滴定所用硼砂的质量, g;

V 、 V_0 ——标定和空白试验所用盐酸标准溶液的体积, mL;

0.190 7——硼砂的摩尔质量, g/mmol。

7.2.4 定氮混合指示剂:分别称 0.066 g 甲基红和 0.099 g 溴甲酚绿指示剂于玛瑙研钵中,加 100 mL 无水酒精研磨溶解,贮于棕色滴瓶中。

7.2.5 阿拉伯胶液:称取 10 g 阿拉伯胶粉,溶于 15 mL 水中,加 10 mL 甘油、5 mL 饱和碳酸钾,混合后,于离心机中离心除去泡沫,取清亮粘液即可。

7.3 主要仪器

扩散皿(外室内径 9 cm,内室内径 4 cm);半微量滴定管(5 mL);毛笔;培养箱。

7.4 测定步骤

7.4.1 取 10 mL 澄清水样于扩散皿外室,加 2 mL 20 g/L 硼酸于扩散皿内室,并滴加 2 滴定氮混合指示剂,然后在皿的外室边缘涂上阿拉伯胶液,盖上毛玻璃并旋转数次,以使毛玻璃与皿边完全粘合,再慢慢转开毛玻璃的一边,使扩散皿露出一条狭缝。

7.4.2 迅速加入 10 mL 1.2 mol/L 氢氧化钠溶液于皿的外室中,立即用毛玻璃盖盖严。水平地轻轻旋转扩散皿使水样与氢氧化钠溶液充分混匀,用橡皮筋固定,随后放入 40℃ 的培养箱中,24 h 后取出。

7.4.3 用半微量滴定管以 0.01 mol/L 盐酸标准溶液滴定内室硼酸中所吸收的氨量,由蓝色滴到微红色。记录所用盐酸体积(mL)。

7.5 结果计算

$$W_N = \frac{V \times c \times 14}{V_s} \times 1\,000 \dots\dots\dots (7)$$

式中: W_N ——水解氮含量,mg/L;

V ——滴定水样待测液时用去标准盐酸溶液的体积,mL;

c ——标准盐酸溶液的浓度,mol/L;

V_s ——水样体积,mL;

14——氮原子的摩尔质量,mg/mmol。

7.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 由于阿拉伯胶液的碱性很强,在涂胶液和旋转、移动扩散皿时,必须特别细心,防止污染内室,致使造成误差。
- 2 扩散过程中,扩散皿必须盖严不使漏气。
- 3 滴定时要用小玻璃棒小心搅动吸收液,切不可摇动扩散皿。

8 硅的测定

8.1 方法要点

水中的硅酸盐及可溶的胶体二氧化硅,在 0.65 mol/L 酸性条件下,与钼酸铵生成可溶性的黄色硅钼杂多酸($H_8[SiO_2(MoO_4)_6]$),用硫酸亚铁铵作还原剂使生成硅钼蓝色,其蓝色的深浅在一定范围内与硅的含量成正比关系,其稳定时间可达 6 h。水溶液中的磷酸根对本法测定有干扰,可用草酸加以络合掩蔽。

8.2 试剂

8.2.1 50 g/L 钼酸铵溶液:称取 5 g 钼酸铵于 82 mL 热水中(60℃),慢慢加入 18 mL 3 mol/L 硫酸溶液混匀。

8.2.2 1 mol/L 盐酸溶液:取 8.3 mL 浓盐酸稀释到 100 mL。

8.2.3 0.1 mol/L 盐酸溶液:用 1 mol/L 盐酸溶液稀释 10 倍,摇匀。

8.2.4 2,4-二硝基酚指示剂:0.2 g 2,4-二硝基酚指示剂溶于 100 mL 水中。

8.2.5 40 g/L 草酸溶液:4 g 草酸加水溶解后定容至 100 mL。

8.2.6 30 g/L 硫酸亚铁还原剂:3 g 硫酸亚铁铵用 3 mol/L 硫酸溶解,并定容至 100 mL,过滤。

8.2.7 二氧化硅标准溶液:称取 0.100 0 g 二氧化硅(分析纯)于铂坩埚中,加入 0.8 g 无水碳酸钠,拌匀后,在表面盖上 0.2 g 碳酸钠,然后置于 920~950℃ 高温电炉中,熔融半小时取出,见坩埚内全部内容物成为液体状时为熔融完全,将熔块移入盛有 150 mL 热水的烧杯中,加热使其溶解,无损地移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,立即倒入塑料瓶中贮存。此溶液含二氧化硅 200 μ g/mL。

8.3 主要仪器

分光光度计;容量瓶。

8.4 测定步骤

8.4.1 吸取 5.0 mL 过滤的水样于 50 mL 容量瓶中,加 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂,用 0.1 mol/L 盐酸调节至淡黄色,加入 2.5 mL 50 g/L 钼酸铵溶液,摇匀,放置 5~20 min 后,再加 5 mL 40 g/L 草酸溶液、5 mL 30 g/L 硫酸亚铁铵还原剂,稀释至刻度,摇匀。15 min 后在分光光度计上,用波长 660 nm 进行比色,读取吸收值。在工作曲线上查得二氧化硅的毫克数。

8.4.2 二氧化硅工作曲线的绘制:吸取 25 mL 含二氧化硅 200 μ g/mL 的标准溶液于 100 mL 容量瓶中,加 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂,用 1 mol/L 盐酸中和至淡黄色,充分摇匀排出二氧化碳,然后加水稀释至刻度,摇匀。此液含二氧化硅 50 μ g/mL。吸取此液 0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0 mL 分别于

50 mL容量瓶中,按上述测定步骤进行比色,分别读取吸收值,此标准系列溶液 50 mL 中含二氧化硅为 0,25,50,100,150,200,250,300 μg ,以吸收值为纵坐标,以二氧化硅含量为横坐标,在方格纸上绘制工作曲线。

8.5 结果计算

$$W_{\text{Si}^{4+}} = \frac{A \times 10^{-3}}{V_s} \times 1\,000 \times 0.464\,7 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中: $W_{\text{Si}^{4+}}$ —— Si^{4+} 含量,mg/L;

A ——从工作曲线上查得二氧化硅含量,mg/mL;

V_s ——水样体积,mL;

0.464 7——将二氧化硅换算为硅的系数。

8.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

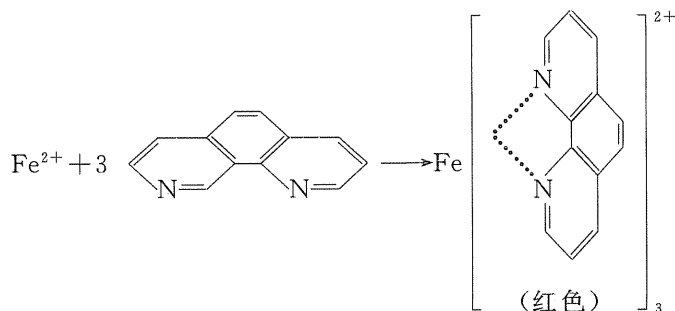
- 1 若水样中含有大量三价铁、丹宁、磷酸盐、色素、混浊物及硫化物等,对本法会产生干扰。在适宜酸度下加入草酸,可消除磷酸盐的干扰,减低丹宁的影响。
- 2 酸度对显色的影响较大,酸度小时颜色深,酸度大时颜色浅,因此,加入钼酸铵和还原剂等含有酸的试剂时,一定要准确,一般酸度在 pH2 时为宜,否则易发生较大的误差。
- 3 加入钼酸铵后需放置的时间与温度有关,温度在 20℃ 以下放置 15~20 min,在 20~30℃ 间,放置 5~15 min,在 30℃ 以上不能超过 5 min。然后加硫酸亚铁铵还原剂,15 min 后(冬天 1 h)比色。
- 4 加入硫酸亚铁铵时,应边摇动边加试剂,避免局部酸度太低造成钼酸铵被还原引起误差。

9 铁的测定

9.1 邻菲罗啉比色法

9.1.1 方法要点

水样中的二价铁(Fe^{2+})在微酸性条件下与邻菲罗啉反应生成深红色的螯合物 $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$ 进行比色,测定结果为二价铁(Fe^{2+})含量,其反应如下:



水样中的三价铁(Fe^{3+})以盐酸羟胺为还原剂,将其还原为二价铁(Fe^{2+}),与水样中原有的二价铁一起与邻菲罗啉反应生成深红色的螯合物,进行比色,测定结果为三价铁与二价铁($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$)的含量,减去二价铁(Fe^{2+})的含量,即为三价铁(Fe^{3+})的含量。

9.1.2 试剂

9.1.2.1 100 g/L 盐酸羟胺溶液:10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$,分析纯)溶于水,定容至 100 mL。

9.1.2.2 1 g/L 邻菲罗啉溶液:0.1 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$)溶于 100 mL 水中,若不溶可稍加热促使溶解。

9.1.2.3 100 g/L 乙酸钠溶液:10 g 乙酸钠(分析纯)溶于水,定容至 100 mL。

9.1.2.4 铁标准溶液:准确称取 0.100 0 g 金属铁粉溶于 10 mL 1:1 盐酸中,稍加热促使溶解,冷却后加水定容到 1 L,摇匀,此溶液含铁 100 $\mu\text{g/mL}$ 。再吸取此溶液 10 mL,放入 100 mL 容量瓶中,加 3 滴盐

酸后再稀释至刻度,摇匀,即为含铁 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液。

9.1.3 主要仪器

分光光度计;容量瓶;移液管。

9.1.4 测定步骤

9.1.4.1 二价铁(Fe^{2+})的测定:吸取 25 mL 澄清水样待测液于 50 mL 容量瓶中,加入 8 mL 100 g/L 乙酸钠溶液,使溶液的 pH 调整为 5(如果 $\text{pH} < 5$,一般加 6~8 滴 3 mol/L 氨水溶液调节即可),再加 10 mL 1 g/L 邻菲罗啉溶液进行显色,定容摇匀,半小时后在分光光度计上用波长 530 nm 进行比色,读取吸收值,从工作曲线上查得二价铁(Fe^{2+})的微克数(A)。

9.1.4.2 二价铁和三价铁($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)含量的测定,另吸取 25 mL 澄清水样待测液于 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL 100 g/L 盐酸羟胺溶液,摇匀,然后加 8 mL 10 g/L 乙酸钠溶液,使溶液的 pH 为 5(如果 $\text{pH} < 5$,则用 3 mol/L 氨水溶液调节;如果 $\text{pH} > 5$,则用 1 mol/L 盐酸调节),再加 10 mL 1 g/L 邻菲罗啉溶液进行显色,定容摇匀,半小时后在分光光度计上,用 530 nm 波长进行比色,读取吸收值。在工作曲线上查得二价铁加三价铁($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)含量的微克数(A')。

9.1.4.3 工作曲线的绘制,吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 铁标准溶液 0.5,1,2,3,4,5 mL 于 50 mL 容量瓶中,即得 5,10,20,30,40,50 μg 铁标准系列溶液,按同样测定步骤进行显色后比色,读取吸收值。以吸收值为纵坐标,铁标准系列溶液含量为横坐标,在方格纸上绘制工作曲线。

9.1.5 结果计算

$$W_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{A \times 10^{-3}}{V_s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$W_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{(A' - A) \times 10^{-3}}{V_s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中: $W_{\text{Fe}^{2+}}$ —— Fe^{2+} 含量,mg/L;

$W_{\text{Fe}^{3+}}$ —— Fe^{3+} 含量,mg/L;

A——从工作曲线上查得二价铁(Fe^{2+})的含量, μg ;

A'——从工作曲线上查得二价铁和三价铁($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)的含量, μg ;

V_s ——水样体积,mL。

9.1.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

1 二价铁(Fe^{2+})应在取样后立即进行测定。

2 测定三价铁和二价铁($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$)含量时,一定要先加还原剂,后加显色剂。

9.2 原子吸收分光光度法

水样待测液应立即用盐酸酸化(一般 500 mL 水样中加 4 滴 1:1 盐酸),由于水样中铝、硅、磷等含量少,在测定时对铁干扰很小。一般水样可用原溶液进行比色(特殊样品需稀释)。

9.2.1 方法要点

用乙炔-空气火焰的原子吸收分光光度法直接测定水样中的铁是极满意的,没有任何干扰,而且可以同时测定锰、锌、铜。对铁的最灵敏线的波长是 248.3 nm,测定下限可达含铁 0.01 $\mu\text{g/mL}$,最佳测定范围为 2~20 $\mu\text{g/mL}$ 。

9.2.2 试剂

9.2.2.1 100 g/L 盐酸羟胺溶液:同 9.1.2.1。

9.2.2.2 铁标准溶液:同 9.1.2.4。

9.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计。

9.2.4 测定步骤

将水样待测液直接在原子吸收分光光度计上测定,选用波长 248.3 nm。

工作曲线的绘制:配制 2~10 $\mu\text{g/mL}$ 铁的标准系列溶液,直接在原子吸收分光光度计上测定吸收值后绘制工作曲线。测定条件应与水样测定时完全相同。

9.2.5 结果计算

同 9.1.5。

9.2.6 允许偏差

按表 3 规定。

注:原子吸收分光光度计法测定铁时,使用波长为 248.3 nm 的共振线作为分析线。由于附近还有 248.8 nm 和 249.1 nm 两条强谱线极其靠近,所以应极小心地调节测定所需的波长。

10 铝的测定

10.1 方法要点

铝试剂(玫红三羟酸铵)对铝在中性或弱酸性溶液中形成深红色素,是一种内络合物,在 pH4 时,显色的络合物最为稳定,在一定范围内,其红色的深浅与铝的含量成正比关系,因此可借以比色测定铝的含量。三价铁的干扰,可用抗坏血酸还原消除。

10.2 试剂

10.2.1 1 g/L 对硝基酚指示剂:称取 0.1 g 对硝基酚,溶于 100 mL 水中(pH5.6 无色;pH7.6 黄色)。

10.2.2 10 g/L 盐酸溶液:取 27.0 mL 浓盐酸,加水稀释至 1 L。

10.2.3 10 g/L 氨水:取 40.0 mL 氨水,加水稀释至 1 L。

10.2.4 10 g/L 抗坏血酸还原剂:1 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水中(不能加热,现用现配)。

10.2.5 铝试剂显色剂:称取 0.125 g 铝试剂和 33.35 g 乙酸铵,用少量水溶解后加入 31.5 mL 浓盐酸和 0.7 mL 10 g/L 氨水溶液。另取 2.5 g 阿拉伯胶,用少量水煮沸溶解,稍冷后倒入前面溶液中混合。然后洗入 250 mL 容量瓶中,定容至刻度,其 pH 为 3.8~4.0。存放于棕色瓶中,放置暗处保存,可稳定六个月。

10.2.6 铝标准溶液:称取硫酸钾铝 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 8.792 g 溶于水,然后移至 1 L 容量瓶中,定容到刻度,摇匀,此溶液即为铝标准贮备液,含铝 500 $\mu\text{g/mL}$ 。吸取此液 10 mL,定容至 1 L,即为含铝 5 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液。

10.3 主要仪器

分光光度计。

10.4 测定步骤

10.4.1 吸取 1~15 mL 水样待测液(含铝 5~25 μg),放入 50 mL 容量瓶中,加 2 滴 1 g/L 对硝基酚指示剂,如呈黄色时用 0.1 mol/L 盐酸中和至无色即可,如呈无色时用 0.1 mol/L 氨水调至黄色后,再用 0.1 mol/L 盐酸中和至无色(pH5.6)。

10.4.2 加 1 mL 10 g/L 抗坏血酸,摇匀后再加 2 mL 铝试剂显色剂,加水到 40 mL 充分摇匀。然后在沸水浴中煮沸 5 min,取出冷却至室温(约 2 h),定容至刻度摇匀。在分光光度计上用波长 520 nm 进行比色,读取吸收值,在工作曲线上查出铝的微克数。

10.4.3 工作曲线的绘制:分别吸取 5 $\mu\text{g/mL}$ 铝标准溶液 0.5, 1, 2, 3, 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,即得 2.5, 5, 10, 15, 25 μg 铝标准系列溶液,按同样测定步骤显色后比色,读取吸收值。绘制工作曲线。

10.5 结果计算

$$W_{\text{Al}^{3+}} = \frac{A \times 10^{-3}}{V_s} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中: $W_{\text{Al}^{3+}}$ —— Al^{3+} 含量, mg/L;

A ——从工作曲线上查得铝的含量, μg ;

V_s ——水样体积, mL 。

10.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 待测水样酸度控制在 $\text{pH}4$ 时显色, 络合物最稳定(酸度对显色的影响很大), 加热煮沸时间应准确控制在 5 min 。
- 2 铁、氟和钙等离子对铝试剂比色法有干扰, 有铁离子时可加 10 g/L 盐酸羟胺或巯基乙酸掩蔽, 但当铁离子超过 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 时, 巯基乙酸也失去掩蔽作用。钙离子为 $2.4\text{ }\mu\text{g/mL}$ 时则产生 2% 的正误差, 当钙离子为 $15\text{ }\mu\text{g/mL}$ 时误差为 10% , 氟离子能与铝离子络合使结果偏低。
- 3 比色时铝的含量以 $5\sim 25\text{ }\mu\text{g}$ 为宜, 大于 $25\text{ }\mu\text{g}$ 应稀释。若比色体积增倍, 则铝试剂显色用量与应增倍。
- 4 显色后经冷却, 颜色稳定约 2 h , 若放置时间过长, 会发生褪色现象。铝试剂本身有颜色, 加入量一定要准确, 以免发生误差。
- 5 由于铝试剂本身具有一定的缓冲性能, 当水样待测液用酸和碱中和至指示剂无色后, 加入铝试剂后 pH 即为 4 左右。

11 锰的测定

11.1 甲醛肟比色法

11.1.1 方法要点

在 $\text{pH}10\sim 14$ 的条件下, 二价锰与甲醛肟反应生成红褐色的甲醛肟-锰络合物, 在波长 455 nm 处有最大吸收值。加入显色剂后, 显色迅速, 数分钟后即达完全, 颜色稳定至少 16 h , 显色的酸度在 $\text{pH}10$ 为最适宜。铁与甲醛肟能形成褐色的甲醛肟-铁络合物, 影响锰的测定, 可加入盐酸羟胺和 EDTA 消除。此方法不受氯的影响, 故可不除氯离子。

11.1.2 试剂

11.1.2.1 甲醛肟溶液: 称取 4 g 盐酸羟胺(分析纯)溶于水, 加 2 mL 浓甲醛, 用水稀释至 100 mL , 贮于棕色瓶中。冷藏可用一个月。

11.1.2.2 $\text{pH}10$ 氯化铵-氨水缓冲溶液: 称取 33.75 g 氯化铵(分析纯), 溶于 150 mL 无二氧化碳水中, 加 285 mL 浓氨水(密度 0.90 g/mL)混合, 然后加水稀释至 500 mL 。

11.1.2.3 $1:1$ 氨水: 氨水(分析纯)与水等体积混合。

11.1.2.4 0.1 mol/L EDTA 溶液: 3.72 g EDTA 二钠盐溶于 100 mL 水中。

11.1.2.5 100 g/L 盐酸羟胺溶液: 10 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中。

11.1.2.6 锰标准溶液: 称取 1.5383 g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯)于烧杯中, 加水溶解后, 加数滴 $1:1$ 硫酸, 转入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液含锰 $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$, 使用前将此溶液再稀释 100 倍, 即为含锰 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液。

11.1.3 主要仪器

分光光度计; 容量瓶。

11.1.4 测定步骤

11.1.4.1 吸取 25 mL 水样待测液于 50 mL 容量瓶中, 滴入 $1:1$ 氨水到 $\text{pH}10$ (酚酞试纸检验刚变红色), 加入 2 mL 甲醛肟溶液和 2 mL $\text{pH}10$ 氯化铵-氨水缓冲溶液, 摇匀, 显色 3 min , 然后加 2 mL 100 g/L 盐酸羟胺溶液, 摇动 1 min , 再加入 1 mL 0.1 mol/L EDTA 二钠盐溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下放置半小时, 使铁的甲醛肟络合物分解。在分光光度计上 455 nm 波长处比色测定其吸收值。在工作曲线上查出锰的微克数。

11.1.4.2 工作曲线的绘制: 分别吸取 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 锰标准溶液 $1, 3, 5, 7, 9\text{ mL}$ 于 50 mL 容量瓶中, 制成 $10, 30, 50, 70, 90\text{ }\mu\text{g}$ 锰的标准系列溶液, 与上述水样待测液同样处理, 在分光光度计上进行比色测定, 读取吸收值, 绘制工作曲线, 查出水样中锰的微克数。

11.1.5 结果计算

$$W_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{A \times 10^{-3}}{V_s} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中: $W_{\text{Mn}^{2+}}$ —— Mn^{2+} 含量, mg/L;

A ——从工作曲线上查得锰的含量, μg ;

V_s ——水样体积, mL。

11.1.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 若水样中含有机质较多时, 可用 5 mL 浓硝酸和 2 mL 浓过氧化氢溶液蒸发处理, 直至有机质完全破坏, 然后蒸干以除去过氧化氢。
- 2 甲醛肟-锰络合物显色酸度 pH10 最为适宜, 酸度在 pH9 以下时, 甲醛肟-锰络合物吸收值降低, 在 pH10 以上时, 所形成的甲醛肟-铁络合物又较难分解, 易导致结果偏高, 故在用氨水中和水样待测液时不宜过量。
- 3 铜、镍、钴对锰的测定有影响, 若含量较高, 必须除去时, 可加氰化钾掩蔽。
- 4 铁的影响可用 EDTA 和还原剂溶液来破坏生成的铁-甲醛肟络合物而消除。

11.2 原子吸收分光光度法

11.2.1 方法要点

用原子吸收分光光度法测定水样中的锰, 一般没有杂质干扰, 可用水样待测液直接测定, 选用波长为 279.5 nm。

11.2.2 试剂

锰标准溶液: 同 11.1.2.6。

11.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计。

11.2.4 测定步骤

水样待测液可直接在原子吸收分光光度计上于 279.5 nm 处测定锰的吸收值。

工作曲线的绘制: 配制锰标准系列溶液, 浓度为 0.025~5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 直接在原子吸收分光光度计上测定吸收值后, 绘制工作曲线。

11.2.5 结果计算

同 11.1.5。

11.2.6 允许偏差

按表 3 规定。

12 钙、镁(总硬度)的测定

水样中钙、镁含量单位以每升水中含钙、镁的毫克数表示。水样中钙、镁含量也可以用硬度表示; 总硬度即包括水质中钙盐和镁盐的总量, 单位一般用每升中毫摩尔数或每升中碳酸钙的毫克数表示。

12.1 EDTA 络合滴定法

12.1.1 方法要点

在 $\text{pH} > 12$ 的溶液中, 镁(Mg^{2+})将沉淀为氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, 故可用 EDTA 标准溶液直接滴定钙(Ca^{2+}), 用酸性铬蓝 K 和萘酚绿 B 混合指示剂(K-B 指示剂)或钙红指示剂, 终点由葡萄酒红色变为纯蓝色。由 EDTA 标准溶液所消耗的量, 来计算钙(Ca^{2+})的含量。

在 pH10 的溶液中, 可用 EDTA 滴定钙和镁($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)含量, 用 K-B 指示剂或络黑 T 指示剂, 终点也是由酒红色变为蓝色。由钙和镁($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)含量中减去钙(Ca^{2+})量, 即为镁(Mg^{2+})的含量。

水样中所含锰、铁、铝、钛等金属离子浓度很低, 一般情况下可不必使用掩蔽剂。如果高价锰稍多, 它能催化指示剂被空气氧化而失效, 须加盐酸羟胺或抗坏血酸等还原剂防止。如果铁(Fe^{3+})、铝(Al^{3+})等

稍多,它们能闭塞指示剂,可用三乙醇胺掩蔽。

12.1.2 试剂

12.1.2.1 0.01 mol/L EDTA 标准溶液:

配制:先将乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分子量 372.1,分析纯)在 80°C 干燥约 2 h,保存于干燥器中。

每升溶液中溶解 3.72 g Na_2EDTA ,即为 0.01 mol/L EDTA 标准溶液,贮存于塑料试剂瓶中。 EDTA 二钠盐能溶于水,但溶解很慢,配制溶液时常摇动促溶,最好放置过夜后使用。

标定:用碳酸钙(CaCO_3)标定。

称取 110°C 干燥的 0.400 0 g 碳酸钙(CaCO_3 ,分析纯)放在 400 mL 烧杯中,用少量水润湿,慢慢地加入约 10 mL 1:1 盐酸,盖上表面皿,小心地加热促溶,并驱尽二氧化碳,冷却后转移入 500 mL 容量瓶,用水定容。

吸取 25.00 mL 钙溶液于 250 mL 锥形瓶中,加 20 mL pH10 的氨缓冲溶液和少许 K-B 指示剂(或络黑 T 指示剂),用配好的 EDTA 溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝绿色为终点。同时做空白试验。按式(13)计算 EDTA 溶液的浓度(c_{EDTA}),取 3 次标定结果的平均值。

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m}{0.1001 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中: m ——每份滴定所用碳酸钙的质量, g;

V, V_0 ——标定和空白试验所用 EDTA 溶液的体积, mL;

0.1001——碳酸钙的摩尔质量, g/mmol。

12.1.2.2 pH10 的氨缓冲溶液:称取 67.5 g 氯化铵溶于无二氧化碳水中,加 570 mL 浓氨水(密度 0.90 g/mL),用水稀释至 1 L,贮于塑料瓶中,并注意防止吸收空气中的二氧化碳。

12.1.2.3 K-B 指示剂:0.5 g 酸性铬蓝 K 和 1.0 g 萘酚绿 B,与在 105°C 烘过的 100 g 氯化钠磨细混匀,贮于棕色瓶中,不用时放入干燥器中保存。

12.1.2.4 铬黑 T 指示剂:称取 0.5 g 铬黑 T 与 100 g 烘干的氯化钠共研至极细,混匀,贮于棕色瓶。

12.1.2.5 钙指示剂:0.5 g 钙指示剂[2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$]与 50 g 氯化钠研细混匀,贮于棕色瓶中。

12.1.2.6 2 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 8.0 g 氢氧化钠(分析纯)溶于 100 mL 无二氧化碳水中。

12.1.2.7 50 g/L 盐酸羟胺:称 5 g 盐酸羟胺溶于水中,稀释至 100 mL。

12.1.2.8 1:1 三乙醇胺。

12.1.3 主要仪器

自动滴定管;锥形瓶。

12.1.4 测定步骤

12.1.4.1 钙和镁($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)含量的测定:吸取 25 mL 水样待测液于 150 mL 锥形瓶中,加 2 mL pH11 氨缓冲溶液,摇匀后加 K-B 指示剂(或铬黑 T 指示剂)1 小勺(约 0.1 g),用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点。记录 EDTA 标准溶液的用量 V_1 。

12.1.4.2 钙(Ca^{2+})的测定:另吸取 25 mL 水样待测液于锥形瓶中,加 1 滴 1:1 盐酸,充分摇动,煮沸 1 min 赶出二氧化碳,冷却后,加 2 mL 2 mol/L 氢氧化钠,摇匀,放置 1~2 min,再加约 0.1 g K-B 混合指示剂或钙指示剂,摇匀,用 EDTA 标准溶液滴定,接近终点时须逐滴加入,充分摇动,直至溶液由酒红色突变为纯蓝色。记录 EDTA 标准溶液的用量 V_2 。

12.1.5 结果计算

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 含量 } \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} \right) / \text{L} \right] = \frac{c \times V_2 \times 2}{V_s \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 含量 (mg/L)} = \text{Ca}^{2+} \text{ 含量 } \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} \right) / \text{L} \right] \times 200.4 \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ 含量 } \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} \right) / \text{L} \right] = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times 2}{V_s \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ 含量 (mg/L)} = \text{Mg}^{2+} \text{ 含量 } \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} \right) / \text{L} \right] \times 121.5 \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中：2——将 $\text{cmol}(\text{Ca}^{2+})$ 换算成 $\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} \right)$ 和 $\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} \right)$ 的系数；

V_1 ——滴定钙、镁含量用去 EDTA 标准溶液的体积, mL；

V_2 ——滴定钙用去 EDTA 标准溶液的体积, mL；

c ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L；

V_s ——水样体积, mL；

200.4—— $\frac{1}{2}$ 钙原子的摩尔质量, mg/cmole；

121.5—— $\frac{1}{2}$ 镁原子的摩尔质量, mg/cmole。

$$W_{\text{CaCO}_3} = \frac{V_1 \times B \times 1000}{V_s} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中： W_{CaCO_3} ——总硬度 (CaCO_3 含量), mg/L；

B ——1.00 mL 0.010 0 mol/L EDTA 标准溶液相当于碳酸钙的毫克数。

12.1.6 允许偏差

按表 2、3 规定。

注

- 1 水样待测液中钙和镁 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 含量如消耗 EDTA 的用量超过 20 mL 以上时, 应少吸水样待测液。
- 2 已与镁络合的金属指示剂与 EDTA 的反应在室温时不能瞬间完成, 因此, 接近终点时须缓慢滴定。如将溶液加热至 50~60℃, 反应加速, 可用常速进行滴定。
- 3 若水样待测液中镁 (Mg^{2+}) 的含量高, 在用氢氧化钠调 pH 时, 随着氢氧化镁的沉淀, 一部分钙 (Ca^{2+}) 会被吸附, 造成 (Ca^{2+}) 结果的负误差, 可用减少吸取量或稀释的方法避免。
- 4 如果水样待测液中碳酸根和重碳酸根 (CO_3^{2-} 和 HCO_3^-) 不多, 可省去酸化、煮沸等步骤。

12.2 原子吸收分光光度法

12.2.1 方法要点

原子吸收分光光度法测定钙 (Ca^{2+}) 时所用的谱线波长是 422.67 nm, 灵敏度 0.1 $\mu\text{g/mL}$, 工作范围 0.2~20 $\mu\text{g/mL}$; 测定镁 (Mg^{2+}) 时所用的谱线波长是 285.21 nm, 灵敏度 0.01 $\mu\text{g/mL}$, 工作范围 0.01~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。水样待测液中干扰离子的影响必须设法消除。测钙 (Ca^{2+}) 的干扰离子较多, 主要有 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} , 其次是 Al、Mn、Mg、Cu 等, Fe 的干扰较小。测镁时 (Mg^{2+}) 干扰较少, 仅 SiO_3^{2-} 和 Al 有干扰。 SO_4^{2-} 稍有影响; 测定钙和镁 (Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 含量时, 上述干扰都可以用释放剂氯化镧 (LaCl_3) 或氯化锶 (SrCl_2) (终浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$) 有效地消除。

12.2.2 试剂

12.2.2.1 钙-镁混合标准溶液: 称取 0.247 9 g 在 110℃ 烘干的碳酸钙 (优级纯) 溶于少量盐酸中, 用水定容至 1 L, 此为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的钙标准溶液, 贮于塑料瓶中。另将 0.100 0 g 金属镁 (光谱纯) 溶于稀盐酸, 用水定容至 1 L, 此为 100 $\mu\text{g/mL}$ 镁标准溶液, 贮于塑料瓶中。用此两溶液配制成钙-镁混合标准系列溶液, 含钙 0~20 $\mu\text{g/mL}$ 和镁 0~1.00 $\mu\text{g/mL}$, 并含有与水样待测液相同浓度的盐酸与氯化镧。

12.2.2.2 氯化镧溶液: 称取 13.4 g 氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 光谱纯) 溶于 100 mL 水中。

12.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计 (附乙炔钢瓶、空气压缩机、钙和镁空心阴极灯)。

12.2.4 测定步骤

吸取 25 mL 水样待测液于 50 mL 容量瓶中, 加 5 mL 氯化镧溶液, 用水定容。在选定工作条件的原

子吸收分光光度计上分别于 422.7 nm(钙)及 285.2 nm(镁)波长处测定吸收值。在成批样品测定过程中,要按一定时间间隔用标准溶液校准仪器。

工作曲线的绘制:用标准系列溶液在相同条件下测定吸收值,绘制浓度-吸收值工作曲线。根据水样待测液中钙(Ca^{2+})、镁(Mg^{2+})的吸收值,分别在工作曲线上查得钙(Ca^{2+})、镁(Mg^{2+})的浓度,计算钙(Ca^{2+})、镁(Mg^{2+})的含量。

12.2.5 结果计算

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 含量 (mg/L)} = \frac{A \times 50}{V_s \times 10^3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 含量} \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} \right) / \text{L} \right] = \text{Ca}^{2+} \text{ 含量 (mg/L)} \times \frac{1}{200.4} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ 含量 (mg/L)} = \frac{A' \times 50}{V_s \times 10^3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ 含量} \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} \right) / \text{L} \right] = \text{Mg}^{2+} \text{ 含量 (mg/L)} \times \frac{1}{121.5} \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中 A ——从工作曲线上查得钙(Ca^{2+})的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

A' ——从工作曲线上查得镁(Mg^{2+})的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_s ——水样体积, mL;

50——定容体积, mL;

200.4—— $\frac{1}{2}$ 钙原子的摩尔质量, mg/cmole;

121.5—— $\frac{1}{2}$ 镁原子的摩尔质量, mg/cmole。

12.2.6 允许偏差

按表 2、3 规定。

注

- 1 水样待测液的浓度应稀释到符合该元素的工作范围内。测定钙(Ca^{2+}), 镁(Mg^{2+})的灵敏度不一样, 必要时须分别吸取不同体积的水样待测液稀释后测定。
- 2 镁浓度大于 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 时, 会使钙的测定结果偏低, 钠、钾、硝酸根浓度在 500 $\mu\text{g/mL}$ 以下则均无干扰。

13 钠和钾的测定

采用火焰光度法。

13.1 方法要点

火焰光度法是直接测定钠和钾的最合适的方法, 本法快速、灵敏、准确。它是通过火焰激发出钠、钾光谱能量强度, 用滤光片分离选择后, 由光电池把火焰发出的光能变成光电能, 再由检流计量出光电流的大小。光电流的大小与溶液中钠、钾元素的含量成正相关, 再以相同条件测定钠、钾混合标准系列溶液的光电流大小, 分别绘制钠和钾的工作曲线。由水待测液测得的结果分别在钠和钾的工作曲线上查出钠、钾的浓度。为防止钙对钠的测定影响, 须加硫酸铝抑制钙的激发, 减少干扰。

13.2 试剂

13.2.1 钠、钾混合标准溶液: 先分别配制 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 钠和钾的标准溶液, 然后配成混合标准溶液。

钠标准溶液: 称取出 2.542 g 在 105℃ 烘干的氯化钠(分析纯), 溶于少量水中, 定容至 1 L; 此溶液含钠离子 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

钾标准溶液: 称取 1.907 g 在 105℃ 烘干的氯化钾(分析纯)溶于少量水中, 定容至 1 L; 此溶液含钾离子 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

将 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 钠和钾标准溶液等体积混合, 即得 500 $\mu\text{g/mL}$ 的钠、钾混合标准溶液, 贮于塑料瓶中。应用时配制成 0, 5, 10, 20, 30, 50, 70 $\mu\text{g/mL}$ 的钠、钾混合标准系列溶液。

13.2.2 0.1 mol/L 硫酸铝溶液, 称取 34 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 或 66 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 溶

于 1 L 水中。

13.3 主要仪器

火焰光度计。

13.4 测定步骤

13.4.1 吸取 25 mL 水样待测液于 50 mL 容量瓶中,加入 3 mL 0.1 mol/L 硫酸铝溶液,用水定容,在火焰光度计的 589 nm 及 768 nm 波长处(或用钠、钾滤光片)分别测定钠和钾的发射光强度。由测得结果分别在钠和钾工作曲线上查出钠、钾的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

13.4.2 工作曲线的绘制:将配制 0,5,10,20,30,50,70 $\mu\text{g/mL}$ 的钠、钾混合标准系列溶液在相同条件下在火焰光度计上分别在 589 nm 和 768 nm 波长处(或用钠、钾滤光片)测定钠和钾的发射光强度,以水为空白参比液。分别绘制钠和钾的工作曲线。

13.5 结果计算

$$W_{\text{Na}^+} = \frac{A \times 50}{V_s \times 10^3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$W_{\text{K}^+} = \frac{A' \times 50}{V_s \times 10^3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中: W_{Na^+} —— Na^+ 含量, mg/L ;

W_{K^+} —— K^+ 含量, mg/L ;

A ——从工作曲线上查得钠的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

A' ——从工作曲线上查得钾的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_s ——水样体积, mL ;

50——定容体积, mL 。

13.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 钠的曲线是弧形的,高浓度时近于平行,是由于自吸收造成的。钾的曲线是直线的,低浓度时有些弯曲,是由于电离作用引起的。因此,水样待测液中钠的浓度过大时,应稀释在最佳线性范围内。
- 2 含盐的水样中钾的含量一般都很低。 Ca 与 K 比率大于 10:1 时,钙有干扰。钙对钠的干扰较大,通常在水样待测液中含钙超过 20 $\mu\text{g/mL}$ 时就有干扰,随着钙含量的增加,正干扰随之加大。镁一般不影响钠的测定,除非 Mg 与 Na 比率超过 100:1。

14 碳酸根、重碳酸根(总碱度)的测定

14.1 方法要点

水样中碳酸根、重碳酸根的含量单位以每升水中含碳酸根、重碳酸根的毫克数表示。碳酸根和重碳酸根的总量即为总碱度,以每升中厘摩尔数(cmol/L)表示或以每升中碳酸钙的毫克数表示。

水样中同时存在的碳酸根和重碳酸根,可应用双指示剂中和法进行滴定:第一步在水样待测液中加入酚酞指示剂,用标准酸滴定至溶液由红色变为不明显的浅红色终点($\text{pH}8.3$),此时碳酸根只被中和为重碳酸根($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$);第二步再加入甲基橙指示剂,继续用标准酸滴定至溶液由黄色变为橙红色终点($\text{pH}3.8$),此时溶液中原有的重碳酸根和上一步由碳酸根生成的重碳酸根全被中和为二氧化碳($\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)。由标准酸的两步用量可分别求得水样中碳酸根和重碳酸根的含量。滴定时标准酸如采用硫酸,则滴定后的溶液可以继续测定氯根的含量。对于碱度较高或有色的水样,终点很难确定,可采用电位滴定法。

14.2 试剂

14.2.1 0.020 0 mol/L $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液:1.4 mL 浓硫酸(密度 1.84 g/mL)加入到 500 mL 去二氧

化碳水中,然后将此溶液准确稀释5倍,用碳酸钠标定其准确浓度。

标定:用称量瓶称取0.030 0 g无水碳酸钠(在180~200℃烘4~6 h)3份,分别置于锥形瓶中,用20~30 mL煮沸逐去二氧化碳的水使其溶解,加入2滴1 g/L甲基橙指示剂,用配制的0.020 0 mol/L $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色为止,记下硫酸标准溶液的用量 V ,同时做空白试验。按式(25)计算硫酸标准溶液的浓度,取3次标定结果的平均值。

$$c = \frac{m}{0.053\ 0 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中: c —— $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液的浓度, mol/L;

m ——每份滴定所用的无水碳酸钠质量, g;

0.053 0—— $\frac{1}{2}$ 碳酸钠分子的摩尔质量, g/mmol;

V 、 V_0 ——标定和空白试验所用硫酸标准溶液的体积, mL。

14.2.2 5 g/L 酚酞指示剂:称取0.5 g 酚酞溶于50 mL 无水乙醇中,再加50 mL 水,滴加0.01 mol/L 氢氧化钠至指示剂呈极淡红色。

14.2.3 1 g/L 甲基橙指示剂:称取0.1 g 甲基橙溶于100 mL 水中。

14.3 主要仪器

半微量滴定管(5 mL);刻度吸管(2 mL、5 mL);移液管;锥形瓶。

14.4 测定步骤

14.4.1 吸取25 mL 水样待测液于150 mL 锥形瓶中,加酚酞指示剂2滴,如待测液不显红色,表示没有碳酸根存在,如溶液呈红色,用硫酸标准溶液滴定至不明显的浅红色为终点,记录所用硫酸溶液的毫升数(V_1)。

14.4.2 在上述滴定过的溶液中再加甲基橙指示剂1~2滴,溶液即呈橙黄色,继续用硫酸标准溶液滴定至黄色转变成明显的桔红色为止,记录加甲基橙后滴定所用的硫酸溶液的毫升数(V_2)。

14.5 结果计算

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ 含量 } \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-} \right) / \text{L} \right] = \frac{2V \times c}{V_s \times 10} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ 含量 (mg/L)} = \text{CO}_3^{2-} \text{ 含量 } \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-} \right) / \text{L} \right] \times 300.0 \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$\text{HCO}_3^- \text{ 含量 } [\text{cmol} (\text{HCO}_3^-) / \text{L}] = \frac{(V_2 - V_1) \times c}{V_s \times 10} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$\text{HCO}_3^- \text{ 含量 (mg/L)} = \text{HCO}_3^- \text{ 含量 } [\text{cmol} (\text{HCO}_3^-) / \text{L}] \times 610.2 \quad \dots\dots\dots (29)$$

式中: V_1 、 V_2 ——分步滴定时消耗的 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液的体积, mL;

c —— $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液的浓度, mol/L;

V_s ——水样体积, mL;

300.0—— $\frac{1}{2}$ 碳酸根的摩尔质量, mg/cmole;

610.2——重碳酸根的摩尔质量, mg/cmole。

14.6 允许偏差

按表2、3规定。

注

1 碳酸根和重碳酸根(CO_3^{2-} 和 HCO_3^-)的测定必须在过滤后立即进行,不宜放置过夜,否则由于水样待测液吸收或释放二氧化碳而产生误差。滴定碳酸根(CO_3^{2-})的等当点 pH 应为8.3,此时酚酞呈微桃红色,如滴定至完全无

色,pH值已小于7.7。如果对终点的辨认无把握时,可以用pH计测定pH值来配合判断终点。

- 2 用硫酸标准溶液滴定碳酸根和重碳酸根(CO_3^{2-} 和 HCO_3^-)后的溶液,可用来继续滴定氯根(Cl^-),但应先将此溶液用0.01 mol/L碳酸氢钠(NaHCO_3 ,约加2~3滴)调至pH7,呈纯黄色以后,方能继续滴定氯根(Cl^-)。

15 氯根的测定

15.1 方法要点

根据分别沉淀的原理,在pH6.5~10.5的溶液中,用硝酸银标准溶液滴定氯根(Cl^-),以铬酸钾为指示剂。等当点前银(Ag^+)首先与氯根(Cl^-)生成白色氯化银沉淀,等当点后银(Ag^+)与铬酸根(CrO_4^{2-})作用生成砖红色铬酸银沉淀,指示剂达终点。由消耗的硝酸银用量,计算出氯根(Cl^-)的含量。

15.2 试剂

15.2.1 0.02 mol/L 硝酸银标准溶液:称取3.398 g经105℃烘半小时的硝酸银(分析纯)溶于水中,移入1 L容量瓶定容,贮于棕色瓶中。必要时可用氯化钠标准溶液标定。

15.2.2 50 g/L 铬酸钾指示剂:称取5 g铬酸钾(化学纯)溶于少量水中,滴加1 mol/L硝酸银至有红色沉淀生成,摇匀后过滤,滤液稀释至100 mL。

15.2.3 0.01 mol/L 碳酸氢钠溶液:称取1.7 g碳酸氢钠溶于水中,稀释至1 L。

15.3 主要仪器

酸滴定管。

15.4 测定步骤

在上述滴定过碳酸根和重碳酸根(CO_3^{2-} 和 HCO_3^-)的水样待测液中逐滴加入0.01 mol/L碳酸氢钠(约3滴)至溶液刚变为黄色(pH7),加50 g/L铬酸钾指示剂5滴,在不断搅动下,用0.02 mol/L硝酸银标准溶液滴到出现的砖红色不再褪色为止,记录硝酸银标准溶液的用量(V)。

15.5 结果计算

$$W_{\text{Cl}^-} = \frac{c \times V \times 35.45}{V_s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (30)$$

式中: W_{Cl^-} —— Cl^- 含量,mg/L;

V ——滴定时消耗的硝酸银标准溶液的体积,mL;

c ——硝酸银标准溶液的浓度,mol/L;

V_s ——水样体积,mL;

35.45——氯根的摩尔质量,mg/mmol。

15.6 允许偏差

按表3规定。

注

- 1 硝酸银滴定法(莫尔法)测定氯根(Cl^-)时,溶液的pH应在6.5~10.5之间。铬酸银能溶于酸,故溶液pH值不能低于6.5;若pH>10.5,则会生成氧化银黑色沉淀。所以在滴定前应用碳酸氢钠将溶液调节至pH7。
- 2 待测液如有颜色,可用电位滴定法。

16 硫酸根的测定

16.1 EDTA 间接滴定法

本方法适用于森林土壤水化学分析中硫酸根(适宜范围20~300 $\mu\text{g/mL}$)的测定。

16.1.1 方法要点

先用过量的氯化钡将水样待测液中的硫酸根沉淀完全。为了防止碳酸钡沉淀的产生,在加入氯化钡溶液之前,水样待测液必须酸化,同时加热至沸以赶走二氧化碳,趁热加入氯化钡溶液,以促进硫酸钡形成较大的颗粒。过量的钡连同水样待测液中原有的钙和镁,在pH10时,加K-B混合指示剂,用EDTA标准溶液滴定。为了使终点明显,应添加一定量的镁。从加钡、镁所耗EDTA的量(用空白标定求得)中,

减去沉淀硫酸根后剩余钡、镁所耗 EDTA 量和水样待测液中原有钙、镁所耗 EDTA 量,即为消耗于沉淀硫酸根的钡的量,从而可求出硫酸根含量。

16.1.2 试剂

16.1.2.1 0.01 mol/L EDTA 标准溶液:同 12.1.2.1。

16.1.2.2 pH10 的氨缓冲溶液:同 12.1.2.2。

16.1.2.3 K-B 指示剂:同 12.1.2.3。

16.1.2.4 铬黑 T 指示剂:同 12.1.2.4。

16.1.2.5 钡、镁混合剂:称取 2.44 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,化学纯)和 2.04 g 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,化学纯)溶于水,稀释至 1 L,此溶液中钡和镁的浓度各为 0.01 mol/L,每毫升约可沉淀硫酸根 1 mg。

16.1.2.6 1:1 盐酸溶液:浓盐酸(化学纯)与等体积水混合。

16.1.3 主要仪器

同 12.1.3。

16.1.4 测定步骤

16.1.4.1 吸取 25 mL 水样待测液于 150 mL 锥形瓶中,加 2 滴 1:1 盐酸,加热煮沸,趁热用移液管缓缓地准确加入过量 25%~100%的钡、镁混合剂(约 5~10 mL),并继续微热约 5 min,放置 2 h 或过夜后,加入 5 mL 氨缓冲溶液摇匀,再加入 1 小勺(约 0.1 g 左右)K-B 指示剂(或铬黑 T 指示剂),摇匀后立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变成纯蓝色,终点前如颜色太浅,可稍添加一些指示剂,记录 EDTA 标准溶液的毫升数(V_3)。

16.1.4.2 空白标定:取 25 mL 水,加 2 滴 1:1 盐酸、5 或 10 mL(用量与上述测定时相同)钡、镁混合剂、5 mL 氨缓冲溶液,再加入 1 小勺(约 0.1 g)K-B 混合指示剂,摇匀后用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色,记录 EDTA 标准溶液的用量(V_4)。

16.1.4.3 水样待测液中钙和镁(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})含量的测定:同 12.1.4.1,记录 EDTA 标准溶液的毫升数(V_1)。

16.1.5 结果计算

$$W_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{c \times (V_4 + V_1 - V_3) \times 96.06}{V_s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (31)$$

式中: $W_{\text{SO}_4^{2-}}$ —— SO_4^{2-} 含量,mg/L;

V_3 ——待测液中原有钙和镁(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})以及与硫酸根(SO_4^{2-})作用后剩余钡、镁混合剂所消耗的总 EDTA 标准溶液的体积,mL;

V_4 ——钡、镁混合剂(空白标定)所消耗的 EDTA 标准溶液的体积,mL;

V_1 ——同体积待测液中原有钙和镁(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})所消耗的 EDTA 标准溶液的体积,mL;

$(V_4 + V_1 - V_3)$ ——与硫酸根(SO_4^{2-})等当量的钡(Ba^{2+})所消耗的 EDTA 标准溶液的体积,mL;

c ——EDTA 标准溶液的浓度,mol/L;

V_s ——水样体积,mL;

96.06——硫酸根的摩尔质量,mg/mmol。

16.1.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

1 钡、镁混合剂的加入量须视待测液中硫酸根(SO_4^{2-})的含量而定(见下表)。

钡、镁混合剂加入量

水样待测液 SO_4^{2-} 含量,mg/L	24.02	48.03	96.06	240.15
25 mL 水样待测液应加钡、镁混合剂,mL	1.5	2.5	5	12.5

为使 SO_4^{2-} 沉淀完全,实际上可加 5 mL,以提高溶液中的 Ba^{2+} 浓度。

- 2 估计水样待测液中硫酸根(SO_4^{2-})浓度的方法:先配制成 500 $\mu\text{g/mL}$ 硫酸根(SO_4^{2-})溶液(0.184 8 g 无水硫酸钠溶于 250 mL 水中),再用水稀释成 25, 50, 100, 250 $\mu\text{g/mL}$ 硫酸根(SO_4^{2-})的标准系列溶液。各取 5 mL, 分别放入试管中, 加 2 滴 1:1 盐酸、5 滴 50 g/L 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液, 摇匀, 制成硫酸钡(BaSO_4)的标准系列浊液。
另取 5 mL 水样待测液, 同样加 1:1 盐酸和 5 滴 50 g/L 氯化钡溶液($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 摇匀后与标准系列溶液目视比浊, 估计水样待测液中硫酸根(SO_4^{2-})的浓度。
- 3 加入钡、镁混合剂后若沉淀过多, 可用滤纸过滤, 并用热水少量多次洗涤至无硫酸根, 滤液用来滴定。若 25 mL 水样待测液中硫酸根多于 5 mg, 应减少吸取量并稀释。

16.2 硫酸钡比浊法

本方法适用于森林土壤水化学分析中硫酸根(低于 40 $\mu\text{g/mL}$)的测定。

16.2.1 方法要点

在酸性介质中, 硫酸根(SO_4^{2-})和氯化钡(BaCl_2)作用即生成溶解度很小的硫酸钡(BaSO_4)白色沉淀。为了使形成的沉淀能均匀地悬浮在溶液中, 需在形成的硫酸钡浊液中加入一定量的稳定剂, 以利比浊。由于硫酸钡沉淀的颗粒大小与沉淀时的温度、酸度、氯化钡的局部浓度、加入氯化钡的结晶的大小、静置时间长短等条件有关, 所以制作工作曲线和水样测定的条件应尽可能一致, 以减小误差。硫酸根浓度在 2~40 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 其浑浊度与溶液中硫酸根浓度成正比。为了防止水样待测液中碳酸根(CO_3^{2-})与钡(Ba^{2+})作用形成碳酸钡(BaCO_3)沉淀而影响测定结果, 所以在加氯化钡之前必须用盐酸酸化水样待测液。为了增高沉淀剂钡的局部浓度, 以利形成细微的硫酸钡沉淀微粒, 所以直接用固体氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为沉淀剂。

16.2.2 试剂

16.2.2.1 硫酸根(SO_4^{2-})标准溶液:称取 0.369 7 g 在 105℃烘干的无水硫酸钠(Na_2SO_4)溶于水中, 定容至 1 L。此为 250 $\mu\text{g/mL}$ 的硫酸根(SO_4^{2-})标准溶液。

16.2.2.2 稳定剂:称取 75 g 氯化钠(分析纯)溶于 300 mL 水中, 加入 30 mL 浓盐酸(分析纯)和 100 mL 无水乙醇, 然后加入 50 mL 甘油, 充分混合均匀。

16.2.2.3 固体氯化钡粉末:将氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)结晶研磨, 筛取大小在 0.25~0.5 mm 之间的晶粒。

16.2.3 主要仪器

分光光度计;磁力搅拌器;秒表。

16.2.4 测定步骤

16.2.4.1 吸取 25 mL 透明无色的水样待测液(视硫酸根含量而定, 不得超过 1 mg 硫酸根)于 100 mL 烧杯中, 加 1.00 mL 稳定剂(杯内放一磁搅拌棒), 放在磁力搅拌器上定速搅拌, 并加入 1 小勺(0.2 g)氯化钡粉末, 立即计时, 在恒定速度下搅拌 1 min(± 5 s), 立即把浊液倒入 1 cm 比色槽内, 静止 4 min, 在 420 nm 处(如用光电比色计则用青紫色滤光片)测读吸收值, 以 25 mL 水样加 1 mL 稳定剂(不加 BaCl_2)作空白溶液调整仪器的零点。在工作曲线上查出硫酸根(SO_4^{2-})浓度, 如浓度大于 40 $\mu\text{g/mL}$, 应将水样待测液稀释后重新测定。

16.2.4.2 工作曲线的绘制:吸取 250 $\mu\text{g/mL}$ 硫酸根(SO_4^{2-})标准溶液 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 mL 分别放入 50 mL 容量瓶中, 用水定容, 即为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 $\mu\text{g/mL}$ 硫酸根(SO_4^{2-})的标准系列溶液。吸取此标准系列溶液各 25 mL, 分别按上述测定步骤进行比浊, 读取吸收值。以纵坐标表示吸收值, 横坐标表示硫酸根(SO_4^{2-})浓度($\mu\text{g/mL}$), 绘制工作曲线。

16.2.5 结果计算

$$W_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{A \times 50}{V_s \times 10^3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (32)$$

式中: $W_{\text{SO}_4^{2-}}$ —— SO_4^{2-} 含量, mg/L;

A ——从工作曲线上查得硫酸根的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

50——比浊液的体积, mL;

V_s ——水样体积, mL。

16.2.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 搅拌器和转速需预先调节好,以搅拌时溶液不溅出、并能使 0.2 g 氯化钡晶体在 10~30 s 内溶解为宜。每批样品和标准溶液的搅拌速度必须一致。
- 2 每批水样测定时都应重新绘制工作曲线,在测读 20~30 个样品的吸收值后,应取 1~2 个合适浓度[接近水样待测液中硫酸根(SO_4^{2-})浓度]的硫酸根(SO_4^{2-})标准溶液检验工作曲线的可靠性。

17 磷酸根的测定

森林土壤水化学分析中磷酸根的测定采用钼锑抗比色法。

17.1 方法要点

水样中的磷酸根与钼酸铵形成可溶性的黄色磷钼酸络合物,此络合物在酸性介质中可被抗坏血酸还原成磷钼蓝色,然后根据蓝色的深浅比色测定。

17.2 试剂

17.2.1 磷酸根标准溶液:称取 0.429 9 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 分析纯),用水溶解后定容到 1 L,即溶液中含磷酸根(PO_4^{3-}) 300 $\mu\text{g/mL}$ 。

17.2.2 1 g/L 2,4-二硝基酚指示剂:称取 0.1 g 2,4-二硝基酚,加水溶解后定容至 100 mL。

17.2.3 钼锑贮存液:称取 20 g 钼酸铵(分析纯)溶于 300 mL 热水(60℃)中,冷却。取 180.6 mL 浓硫酸(分析纯),缓缓加入到 400 mL 水中,不断搅拌,冷却。然后将硫酸溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中,不断搅拌,再加 100 mL 5 g/L 酒石酸锑钾溶液,冷却后用水稀释至 1 L,摇匀,贮于棕色试剂瓶中。此贮存液含 20 g/L 钼酸铵、3.25 mol/L 硫酸。

17.2.4 钼锑抗混合显色剂:于 100 mL 钼锑贮存液中,加入 1.5 g 左旋(旋光度+21°~+22°)抗坏血酸,此试剂有效期 24 h,宜用前配制。

17.2.5 50 g/L 硫酸溶液:用注射器吸取 5.0 mL 浓硫酸,慢慢注入到 90 mL 水中,稀释到 100 mL。

17.2.6 50 g/L 氢氧化钠溶液:5 g 氢氧化钠溶于水,稀释至 100 mL。

17.3 主要仪器

光电分光光度计。

17.4 测定步骤

17.4.1 吸取 20 mL 水样待测液于 50 mL 容量瓶中,加 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂,用 50 g/L 氢氧化钠溶液和 50 g/L 硫酸溶液调节 pH 至溶液刚呈微黄色。加入 5 mL 钼锑抗混合显色剂,用水稀释至刻度,充分摇匀。在室温高于 15℃ 的条件下放置 30 min 后,在分光光度计上用波长 660 nm 比色,以空白试验溶液调整比色计零点,读取吸收值,在工作曲线上查出水样待测液中磷酸根的微克数。

17.4.2 工作曲线的绘制:准确吸取 300 $\mu\text{g/mL}$ 磷酸根标准溶液 2 mL 于 100 mL 量瓶中,用水稀释到刻度,此溶液为含磷酸根 6 $\mu\text{g/mL}$ (这种稀释溶液,必须每次比色时稀释配制)。从含磷酸根 6 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液中,分别吸取 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL 到 50 mL 的容量瓶中(即得 3.0, 6.0, 12.0, 18.0, 24.0, 30.0 μg 磷酸根),再加水到 20 mL 左右,测定步骤与上述水样待测液同。在分光光度计上进行比色,读取吸收值。在方格坐标纸上以吸收值为纵坐标,磷酸根的微克数为横坐标,绘制工作曲线。

17.5 结果计算

$$W_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{A}{V_s \times 10^3} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (33)$$

式中: $W_{\text{PO}_4^{3-}}$ —— PO_4^{3-} 含量, mg/L;

A —— 从工作曲线上查得磷酸根的微克数;

V_s ——水样体积, mL。

17.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 如果水样待测液有颜色时, 可将水样待测液先放入烧杯中, 加入 100 g/L 硫酸溶液 2~4 mL, 煮沸后滴加 0.1 mol/L 高锰酸钾溶液, 边加边摇动, 直到出现红色, 然后再多加 1 mL, 煮沸 5 min, 以 100 g/L 草酸还原, 滴加到红紫色完全褪去为止。再洗入容量瓶中, 按上述测定步骤进行测定。
- 2 若水样待测液中锰的含量较高时, 最好用碳酸钠溶液来调 pH, 以免产生氢氧化锰沉淀(即使加酸后也难以再溶解)。
- 3 钼锑抗法要求显色温度为 15℃ 以上, 如果室温低于 15℃, 可放置在 30~40℃ 的恒温箱中保温 30 min, 取出冷却后比色。
- 4 钼锑抗法要求显色液中硫酸浓度为 0.23~0.33 mol/L。如果酸度小于 0.23 mol/L, 虽然显色加快, 但稳定时间较短; 如果酸度大于 0.33 mol/L, 则显色变慢。因此, 水样待测液中原有酸度如不确定, 必须先行中和除去。

18 氮的测定

18.1 方法要点

水样中含氮有机化合物在催化剂的参与下, 用浓硫酸消煮分解, 使其中所含的氮转化为氨, 并与硫酸结合为硫酸铵, 然后加浓碱使氨蒸馏出来, 吸收在硼酸溶液中, 然后用容量法或比色法测定氮含量。本测定方法不包括硝态氮的测定。

18.2 试剂

18.2.1 浓硫酸: H_2SO_4 , 密度 1.84 g/mL, 化学纯。

18.2.2 400 g/L 氢氧化钠溶液: 称取 400 g 氢氧化钠(NaOH, 化学纯)溶于 1 000 mL 水中。

18.2.3 混合催化剂: 称取硫酸钾(K_2SO_4 , 化学纯)100 g, 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 化学纯)10 g, 硒粉 1 g, 混合研细, 通过 0.25 mm 筛, 备用。

18.2.4 甲基红-溴甲酚绿混合定氮剂: 分别称取 0.1 g 甲基红和 0.5 g 溴甲酚绿指示剂, 放于玛瑙研钵中研磨, 并用 100 mL 乙醇溶解。此液应用稀盐酸或稀氢氧化钠调节 pH 至 4.5。

18.2.5 20 g/L 硼酸溶液: 称取 20 g 硼酸(H_3BO_3 , 分析纯), 用热蒸馏水(约 60℃)溶解, 冷却后稀释定容至 1 000 mL, 然后用稀盐酸和稀氢氧化钠调节 pH 至 4.5。

18.2.6 0.01 mol/L 盐酸标准溶液: 精确吸取浓盐酸(密度 1.19 g/mL)8.2 mL, 用水稀释至 1 000 mL, 从中吸取 100 mL, 用水稀释至 1 000 mL 即得。此液用硼砂标定:

用称量瓶称取 0.100 0 g 硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 分析纯, 保存于相对湿度 60%~70% 的气氛中, 以确保硼砂含 10 个水合水)3 份, 分别放入三角瓶中, 用约 30 mL 水溶解后, 加定氮混合指示剂 1 滴, 用待标定的盐酸滴定, 溶液由蓝色变为微红色即为终点。同时做空白试验。取 3 次标定的平均值, 计算待标定盐酸溶液的浓度 c_H 。

$$c_H = \frac{m}{0.1907 \times (V - V_0)} \dots\dots\dots (34)$$

式中: m ——每份滴定所用硼砂的质量, g;

V 、 V_0 ——标定和空白试验所用盐酸标准溶液的体积, mL;

0.1907——硼砂的摩尔质量, g/mmol。

18.2.7 液体石蜡。

18.3 主要仪器

半微量定氮蒸馏仪; 调压变压器; 凯氏瓶。

18.4 测定步骤

18.4.1 吸取澄清待测水质样品 50 mL 置于 100 mL 凯氏瓶中, 加入浓硫酸 5 mL, 混合催化剂 1 g, 液

体石蜡 1 mL, 摇匀, 瓶口放一弯颈小漏斗, 在通风厨中用调温电炉加热消煮, 温度控制在瓶内硫酸蒸汽回流高度约在瓶颈上部的三分之一处为宜, 直至消煮液变为灰白色或稍带绿色后, 再继续消煮 30 min, 取下凯氏瓶, 即得到消煮好的待测液。

18.4.2 将半微量定氮蒸馏仪预热蒸馏 5 min, 冲洗干净, 然后把凯氏瓶中的待测液全部洗入蒸馏瓶中, 用水冲洗凯氏瓶 3~4 次, 总用量不超过 40 mL, 加 400 g/L 氢氧化钠溶液 25 mL。另取 20 g/L 硼酸 10 mL 于 150 mL 三角瓶中, 加 1 滴定氮混合指示剂, 置于蒸馏仪冷凝管下端来吸收蒸馏出来的氨。打开蒸馏仪进行蒸馏, 大约蒸馏 8 min (从吸收液变色时计算), 用广泛试纸检查蒸出液是否有碱性反应, 无碱性反应, 表示氨已蒸馏完全。

18.4.3 取下三角瓶, 用 0.01 mol/L 盐酸标准溶液进行滴定, 溶液由蓝绿色突变为紫红色即为终点, 记录下用去盐酸标准溶液的体积。

18.4.4 测定时必须做空白试验, 空白除不加样品外, 其他操作均与样品操作相同。

18.5 结果计算

$$W_N = \frac{(V - V_0) \times c \times 14}{V_s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (35)$$

式中: W_N ——氮(N)含量, mg/L;

V 、 V_0 ——滴定水样、空白耗盐酸标准液体积, mL;

c ——盐酸标准溶液浓度, mol/L;

V_s ——水样体积, mL;

14——氮原子的摩尔质量, mg/mmol。

18.6 允许偏差

按表 3 规定。

注

- 1 水样采集后要及时进行测定, 如不能及时进行测定, 可向水样中加入少量浓硫酸, 调节 pH<2 以保持氮的平衡。
- 2 消煮温度一定要控制好, 温度过高导致氨的损失, 而使测定结果偏低。
- 3 三角瓶内蒸出液体积要控制在 50 mL 左右, 体积过大影响滴定和比色测定。

19 铵离子的测定

19.1 直接蒸馏法

19.1.1 方法要点

水样中存在的铵态氮, 在加入氧化镁固体蒸馏时, 由于氧化镁水解生成氢氧化镁呈微弱碱性反应, 使水质中的铵离子生成氢氧化铵, 以氨形态逸出, 用硼酸溶液吸收, 标准盐酸进行滴定, 可测定水样中铵态氮含量。

19.1.2 试剂

19.1.2.1 氧化镁固体: 经 550~600℃ 高温灼烧使碳酸镁转化成氧化镁后, 才能使用。

19.1.2.2 20 g/L 硼酸溶液: 同 18.2.5。

19.1.2.3 0.01 mol/L 盐酸标准溶液: 同 18.2.6。

19.1.3 主要仪器

半微量定氮蒸馏仪; 调压变压器。

19.1.4 操作步骤

19.1.4.1 吸取待测水质样品 40~50 mL 于半微量定氮蒸馏仪蒸馏瓶内, 加 1 g 氧化镁固体, 并用少量水冲洗。

19.1.4.2 吸取 20 g/L 硼酸溶液 10 mL 于三角瓶中, 滴加 1 滴氮混合指示剂, 放于蒸馏仪冷凝管下端。

19.1.4.3 打开蒸馏仪进行蒸馏, 蒸馏 5 min 后 (吸收液变色起计算), 用纳氏试剂检查, 无铵离子反应

为止。

19.1.4.4 取下三角瓶,用 0.01 mol/L 盐酸标准溶液滴定,由蓝色突变微红色即达终点。测定时必须同时做空白试验。

19.1.5 结果计算

$$W_{\text{NH}_4^+} = \frac{(V - V_0) \times c \times 18.04}{V_s} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (36)$$

式中: $W_{\text{NH}_4^+}$ —— NH_4^+ 含量,mg/L;

V 、 V_0 ——滴定样品,空白耗盐酸标准溶液体积,mL;

c ——盐酸标准溶液的浓度,mol/L;

V_s ——水质样品的体积,mL;

18.04——铵离子的摩尔质量,mg/mmol。

19.1.6 允许偏差

按表 3 规定。

19.2 纳氏试剂比色法

19.2.1 方法要点

铵态氮是指以游离态的氨或铵离子(NH_4^+)等形式存在的氮。铵离子能同纳氏试剂反应生成棕色络合物,其色度与铵态氮含量成正比,即可测得铵态氮的含量。

19.2.2 试剂

19.2.2.1 铵离子标准溶液:称取预先经 80℃ 烘过 2~3 h 的氯化铵(NH_4Cl ,分析纯)0.148 3 g。用水溶解后,加 5 滴氯仿,稀释定容 1 000 mL。此溶液每毫升中含铵离子(NH_4^+)50 μg ,再吸取此液 10 mL,用水稀释定容至 100 mL,摇匀备用。此溶液为每毫升含铵离子(NH_4^+)5 μg 。

19.2.2.2 纳氏试剂:称取 5 g 碘化钾,溶于 5 mL 水中,分次加入少量 250 g/L 二氯化汞溶液,不断搅拌至微有米红色沉淀为止。冷却后,加入 500 g/L 氢氧化钾溶液 30 mL,充分冷却,加水稀释至 100 mL。静置一天。将上清液贮于棕色瓶内,备用。

19.2.2.3 500 g/L 酒石酸钾钠溶液:称取酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)50 g 溶于水中,加热煮沸以驱除氨,放冷,稀释至 100 mL。

19.2.3 主要仪器

pH 计;分光光度计。

19.2.4 操作步骤

19.2.4.1 吸取待测水样 20 mL 于 25 mL 容量瓶中,加 1 mL 500 g/L 酒石酸钾钠溶液,再加 0.5 mL 纳氏试剂,用水定容至刻度,摇匀,放置 10 min,然后在波长 430 nm 的分光光度计上比色,根据吸光度,在标准曲线上查得铵离子(NH_4^+)的微克数。

19.2.4.2 分别吸取每毫升含铵离子(NH_4^+)5 μg 标准溶液 0,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mL 于 25 mL 容量瓶中,与待测水样同样处理,定容至刻度,在分光光度计上比色测定,绘制铵离子标准曲线。

19.2.5 结果计算

$$W_{\text{NH}_4^+} = \frac{A \times 10^{-3}}{V_s} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (37)$$

式中: $W_{\text{NH}_4^+}$ —— NH_4^+ 含量,mg/L;

A ——从标准曲线上查得铵离子的微克数;

V_s ——水质样品的体积,mL。

19.2.6 允许偏差

按表 3 水解氮的规定。

20 硝酸根的测定

20.1 方法要点

硝酸根离子在无水情况下与酚二碘酸作用,再调成碱性溶液,产生黄色络合物,黄色的深浅与水样中的硝酸根离子含量在一定范围内成正比例关系,因此,可用硝酸根标准溶液进行比较和比色测定。本法测定范围为 0.1~0.2 mg/L。

20.2 仪器设备

分光光度计;恒温水浴;容量瓶等。

20.3 试剂

20.3.1 酚二碘酸显色剂:称取 25.0 g 苯酚(C_6H_5OH ,分析纯)于 500 mL 三角瓶中,加入 225 mL 浓硫酸(密度 1.84 g/mL,化学纯),混匀,瓶口置一小漏斗,于沸水浴中加热 6 h,冷却后保存于棕色瓶中备用。

20.3.2 硝酸根标准溶液:称取烘干过的硝酸钾(KNO_3 ,分析纯)0.815 5 g 加水溶解,洗入 1 L 容量瓶中,稀释至刻度,此溶液每毫升含硝酸根(NO_3^-)500 μg 。吸取 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,即为每毫升含硝酸根 50 μg 。

20.3.3 30 g/L 氢氧化钾溶液:称取 3.0 g 氢氧化钾(KOH ,分析纯)溶于水中,定容至 100 mL。

20.3.4 1:1 氢氧化铵溶液

20.4 操作步骤

20.4.1 吸取水样 10 mL(使硝酸根含量范围在 300 μg 内)于 50 mL 烧杯中。

20.4.2 加 1 滴 30 g/L 氢氧化钾溶液使呈碱性,蒸干,加入酚二碘酸显色剂 2 mL,搅拌使其残渣充分接触;再加 15 mL 蒸馏水,冷却后加氢氧化铵使其呈碱性,至黄色不再加深为止。

20.4.3 将烧杯内溶液洗入 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。

20.4.4 在分光光度计上进行比色,波长 430 nm,从标准曲线上查得硝酸根的微克数。

20.4.5 标准曲线绘制:吸取每毫升含硝酸根 50 μg 的标准溶液 0,0.5,1,2,3,4,5 mL 于 50 mL 烧杯中,与待测水样同样处理,进行比色,绘制标准曲线。

20.5 结果计算

$$W_{NO_3^-} = \frac{A \times 10^{-3}}{V_s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (38)$$

式中: $W_{NO_3^-}$ —— NO_3^- 含量,mg/L;

A ——从标准曲线上查得硝酸根的微克数;

V_s ——水质样品的体积,mL。

20.6 允许偏差

按表 3 水解氮的规定。

注

- 1 蒸发时必须使溶液呈碱性(或中性),且温度不宜过高,蒸干时间不能过长,以免引起硝酸根离子损失,致使测定结果偏低。
- 2 亚硝酸根含量超过 1 mg/L 时,待测水样必须首先加入高锰酸钾溶液,将亚硝酸根全部氧化为硝酸根,然后从所测结果中减去亚硝酸根含量。
- 3 加酚二碘酸及氢氧化铵后,如有沉淀发生,系铝、铁、镁离子所形成的氢氧化物沉淀,应过滤洗涤后再进行比色。
- 4 氯离子超过 10 mg/L 时,可用不含硝酸盐的粉状硫酸银生成氯化银沉淀除去,过剩的离子用 0.5 g 碳酸镁沉淀过滤除去。
- 5 因 NO_3^- 含量随放置时间而变化,如用酸保存水样,需在测定前调 pH 为 7~8。