

城市供水水质标准及 101 项水质项目检测方法实用手册

张 涵 主编

本手册为《城市供水水质标准及 101 项水质项目检测方法实用手册》(CD-ROM)

光盘配套使用说明及注解手册

编 委 会

主 编 张 涵

副主编 梅芳迪

编 委	杨 宜	余纫惠	赵柏台
	赵济安	梁树伊	李祖志
	黄凤桐	王麟玉	周永兴
	顾正倩	石甫泉	晏鸿略

前 言

水是工业的血液，水是农业的命脉，更是人类和一切生物赖以生存的不可替代的资源。地球上的生态平衡离不开水，分析水的行为和变化，其根本问题是水质和水量的变化、变革和控制。从水质而言，因不同的来源、不同的用途和要求而各异；从水量而言，从流域的泛滥与断流、雨洪的汇集利用，地下水的涵养……具体到各行业用水、生活用水的定额的控制，从宏观到微观，涉及一系列的规划与设计，定额与检测标准、规范的制定，从国家的水政管理而言又涉及一系列法规、政令的颁布与实施。不难看出，水是一个环环相扣密不可分的整体，无论是水质还是水量，任何一个环节失控都会产生问题，多个环节的失控或自行其事，所造成的后果都是灾难性的。

我国水资源严重短缺，人均水资源拥有量只有 2200 立方米，仅为世界平均水平的 $1/4$ 。水资源短缺已成为制约我国经济社会发展的重要因素。尤其是在人口和工业企业都比较集中的城市表现得更为明显。进入 21 世纪，水资源供需矛盾将更为突出。届时全国的大部分城市将面临缺水甚至严重缺水的局面。

在水资源严重短缺的形势下，为了更好的保护和利用水资源，促进我国经济与社会的可持续性发展。建设部于 2005 年 2 月 5 日颁布了《城

市供水水质标准》，定于 2005 年 6 月 1 日实施。《城市供水水质标准》与原来的《生活饮用水卫生标准》相比，对城市供水水质的要求更为严格。

为满足广大城市供水工作者及有关供水管理部门的需求，更好的理解和应用《城市供水水质标准》，我们特编辑了《城市供水水质标准及 101 项水质项目检测方法实用手册》。出版发行本书的目的在于：面对我国水资源紧缺和环境污染的严峻形势，积极依法办事，推动标准规范的实施，为我国经济和社会的可持续发展共同努力。各部门团结协作，不断加强“节约用水”、“合理用水”、“废水回用”、“保护环境”方面标准实施工作的力度，加速全国统一的、科学的水质建设步伐。希望《城市供水水质标准及 101 项水质项目检测方法实用手册》的出版发行能更好的传播标准化的成果以及信息，为城市供水工作带来方便和裨益。本书将涉及《城市供水水质标准》有关的标准规范俱涵盖于书中。这既有利于城市供水主管部门与分工负责的各部门了解掌握城市水质标准与水质检测标准，也促使广大供水工作者，包括领导部门，积极投入标准化工作中并为之献计献策，使水质领域的有关标准规范更加符合科学体系，能更好地为我国这样一个水资源严重短缺的国度服务。书中内容包括两部分：第一部分，城市供水标准；第二部分，101 项水质项目检测方法。

由于编写时间仓促，编者水平有限，不足之处在所难免，恳请广大读者在使用过程中批评指正。

编委会

2005 年 4 月

建设部关于发布行业产品标准 《城市供水水质标准》的公告

第 311 号

现批准《城市供水水质标准》为城镇建设行业产品标准，
编号 CJ/T 206—2005，自 2005 年 6 月 1 日起实施。

中华人民共和国建设部

二〇〇五年二月五日

城市供水水质标准

CJ/T 206—2005

前 言

为提高城市供水水质，加强水质安全管理，保障人民身体健康，特制定本标准。

本标准提出了对城市供水的水质要求、水质检验项目及其限值。

本标准对供水水源、水厂生产、输配水、二次供水和用户受水点水质的安全管理和监督提出了原则性要求。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：中国城镇供水协会。

本标准参加起草单位：深圳市水务（集团）有限公司；北京市自来水集团有限责任公司；天津市自来水集团有限公司；国家城市供水水质监测网上海监测站；广州市自来水公司；武汉市水务集团有限公司；成都市自来水总公司。

本标准主要起草人：刘志琪、梁相钦、宁瑞珠、王欢、宋仁元、沈大年、陆坤明、卢益新、樊康平、王恩福、陈国光、黄天笑、曾卓、齐宇

参加起草人：张金松、陶涛、刘丽君、张秀忠、刘路、刘岳峰、农晋琦、徐荣、宗祖胜、刘茜、曲志军、惠如冰、林爱武、杜兵、张建华、王丹、罗亮、修立庆、王秀丽、吕宝和、李桂香、秦晶、孟莉莉、马越、张旭东、姚刚、张立尖、陆峰、向华、董瑞圣、祝敏捷、童俊、钱静汝、蒋增辉、王幸艳、陈均卓、章诗芳、陈宛华、孙伟、黄媚、王锦城、吴建安、胡鸿燕、陶晓武、辜强、冯健、陈珊珊、孙晓航、谢海英、商文新、叶劲、李朝晖、邬家祥、唐雪慧

城市供水水质标准

1 范围

本标准规定了供水水质要求、水源水质要求、水质检验和监测、水质安全规定。

本标准适用于城市公共集中式供水、自建设施供水和二次供水。

城市公共集中式供水企业、自建设施供水和二次供水单位，在其供水和管理范围内的供水水质应达到本标准规定的水质要求。用户受水点的水质也应符合本标准规定的水质要求。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 3838 地表水环境质量标准

GB 5750 生活饮用水标准检验法

GB/T 14848 地下水质量标准

CJ/T 141 城市供水 二氧化硅的测定 硅钼蓝分光光度法

CJ/T 142 城市供水 锑的测定

CJ/T 143 城市供水 钠、镁、钙的测定 离子色谱法

CJ/T 144 城市供水 有机磷农药的测定 气相色谱法

CJ/T 145 城市供水 挥发性有机物的测定

CJ/T 146 城市供水 酚类化合物的测定 液相色谱法

CJ/T 147 城市供水 多环芳烃的测定 液相色谱法

CJ/T 148 城市供水 粪性链球菌的测定

CJ/T 149 城市供水 亚硫酸盐还原厌氧菌（梭状芽胞杆菌）孢子的测定

CJ/T 150 城市供水 致突变物的测定 鼠伤寒沙门氏菌/哺乳动物微粒体酶

试验

3 术语和定义

3.1

城市

国家按行政建制设立的直辖市、市、镇。

3.2

城市供水

城市公共集中式供水企业和自建设施供水单位向城市居民提供的生活饮用水和城市其他用途的水。

3.3

城市公共集中式供水

城市自来水供水企业以公共供水管道及其附属设施向单位和居民的生活、生产和其他活动提供用水。

3.4

自建设施供水

城市的用水单位以其自行建设的供水管道及其附属设施主要向本单位的生活、生产和其他活动提供用水。

3.5

二次供水

供水单位将来自城市公共供水和自建设施的供水，经贮存、加压或经深度处理和消毒后，由供水管道或专用管道向用户供水。

3.6

用户受水点

供水范围内用户的用水点，即水嘴（水龙头）。

4 供水水质要求

4.1 城市供水水质

城市供水水质应符合下列要求。

4.1.1 水中不得含有致病微生物。

- 4.1.2 水中所含化学物质和放射性物质不得危害人体健康。
- 4.1.3 水的感官性状良好。

4.2 城市供水水质检验项目

4.2.1 常规检验项目见表 1。

表 1 城市供水水质常规检验项目及限值

序号	项 目		限 值
1	微生物学指标	细菌总数	≤80 CFU/mL
		总大肠菌群	每 100 mL 水样中不得检出
		耐热大肠菌群	每 100 mL 水样中不得检出
		余氯(加氯消毒时测定)	与水接触 30 min 后出厂游离氯≥0.3 mg/L; 或与水接触 120 min 后出水总氯≥0.5 mg/L; 管网末梢水总氯≥0.05 mg/L
		二氧化氯(使用二氧化氯消毒时测定)	与水接触 30 min 后出厂游离氯≥0.1 mg/L; 管网末梢水总氯≥0.05 mg/L; 或二氧化氯余量≥0.02 mg/L
2	感官性状和一般化学指标	色度	15 度
		臭和味	无异臭异味,用户可接受
		浑浊度	1NTU(特殊情况≤3NTU) ^①
		肉眼可见物	无
		氯化物	250mg/L
		铝	0.2mg/L
		铜	1mg/L
		总硬度(以 CaCO ₃ 计)	450 mg/L
		铁	0.3mg/L
		锰	0.1 mg/L
		pH	6.5~8.5
		硫酸盐	250 mg/L
		溶解性总固体	1000mg/L
		锌	1.0 mg/L
		挥发酚(以苯酚计)	0.002mg/L

城市供水水质标准

序号	项 目		限 值
2	感官性状和一般化学指标	阴离子合成洗涤剂	0.3mg/L
		耗氧量(COD _{Mn} ,以 O ₂ 计)	3mg/L(特殊情况≤5mg/L) ^②
3	毒理学指标	砷	0.01mg/L
		镉	0.003mg/L
		铬(六价)	0.05mg/L
		氰化物	0.05mg/L
		氟化物	1.0mg/L
		铅	0.01 mg/L
		汞	0.001 mg/L
		硝酸盐(以 N 计)	10 mg/L(特殊情况≤20mg/L) ^③
		硒	0.01mg/L
		四氯化碳	0.002mg/L
		三氯甲烷	0.06mg/L
		敌敌畏(包括敌百虫)	0.001mg/L
		林丹	0.002mg/L
		滴滴涕	0.001 mg/L
		丙烯酰胺(使用聚丙烯酰胺时测定)	0.0005mg/L
		亚氯酸盐(使用 ClO ₂ 时测定)	0.7mg/L
		溴酸盐(使用 O ₃ 时测定)	0.01mg/L
		甲醛(使用 O ₃ 时测定)	0.9mg/L
4	放射性指标	总 α 放射性	0.1Bq/L
		总 β 放射性	1.0Bq/L

注:①特殊情况为水源水质和净水技术限制等。

②特殊情况指水源水质超过Ⅲ类即耗氧量>6mg/L。

③特殊情况为水源限制,如采取地下水等。

4.2.2 非常规检验项目见表 2。

表 2 城市供水水质非常规检验项目及限值

序号	项 目		限 值
1	微生物学指标	粪型链球菌群	每 100mL 水样不得检出
		蓝氏贾第鞭毛虫 (Giardia lamblio)	<1 个/10 L ^①
		隐孢子虫 (Cryptosporidium)	<1 个/10 L ^②
2	感官性状和一般化学指标	氨氮	0.5mg/L
		硫化物	0.02mg/L
		钠	200mg/L
		银	0.05mg/L
3	毒理学指标	锑	0.005mg/L
		钡	0.7mg/L
		铍	0.002mg/L
		硼	0.5mg/L
		镍	0.02mg/L
		钼	0.07mg/L
		铊	0.0001mg/L
		苯	0.01mg/L
		甲苯	0.7mg/L
		乙苯	0.3mg/L
		二甲苯	0.5mg/L
		苯乙烯	0.02mg/L
		1,2-二氯乙烷	0.005mg/L
		三氯乙烯	0.005mg/L
		四氯乙烯	0.005mg/L
		1,2-二氯乙烯	0.05mg/L
		1,1-二氯乙烯	0.007mg/L
		三卤甲烷(总量)	0.1mg/L ^⑤
		氯酚(总量)	0.010mg/L ^⑥

序号	项 目		限 值
3	毒理学 指 标	2,4,6-三氯酚	0.010mg/L
		TOC	无异常变化(试行)
		五氯酚	0.009mg/L
		乐果	0.02mg/L
		甲基对硫磷	0.01mg/L
		对硫磷	0.003mg/L
		甲胺磷	0.001mg/L(暂定)
		2,4-滴	0.03mg/L
		溴氰菊酯	0.02mg/L
		二氯甲烷	0.005mg/L
		1,1,1-三氯乙烷	0.20mg/L
		1,1,2-三氯乙烷	0.005mg/L
		氯乙烯	0.005mg/L
		一氯苯	0.3mg/L
		1,2-二氯苯	1.0mg/L
		1,4-二氯苯	0.075mg/L
		三氯苯(总量)	0.02mg/L ^⑦
		多环芳烃(总量)	0.002mg/L ^⑧
		苯并[a]芘	0.00001mg/L
		二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	0.008 mg/L
		环氧氯丙烷	0.0004mg/L
		微囊藻毒素-LR	0.001mg/L ^③
		卤乙酸(总量)	0.06mg/L ^{④、⑨}
		莠去津(阿特拉津)	0.002mg/L
		六氯苯	0.001mg/L

注：①、②、③、④从 2006 年 6 月起检验。

⑤三卤甲烷(总量)包括三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷。

⑥氯酚(总量)包括 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚三个消毒副产物,不含农药五氯酚。

⑦三氯苯(总量)包括 1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,3,5-三氯苯。

⑧多环芳烃(总量)包括苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹、荧蒹、茚并[1,2,3-c,d]芘。

⑨卤乙酸(总量)包括二氯乙酸、三氯乙酸。

5 水源水质要求

5.1 选用地表水作为供水水源时，应符合 GB 3838 的要求。

选用地下水作为供水水源时，应符合 GB/T 14848 的要求。

5.2 水源水质的放射性指标，应符合表 1 的规定。

5.3 当水源水质不符合要求时，不宜作为供水水源。若限于条件需加以利用时，水源水质超标项目经自来水干净化处理后，应达到本标准的要求。

6 水质检验和监测

6.1 水质的检验方法应按 GB 5750、CJ/T 141~CJ/T 150 等标准执行。未列入上述检验方法标准的项目检验，可采用其他等效分析方法，但应进行适用性检验。

6.2 地表水水源水质监测，应按 GB 3838 有关规定执行。

6.3 地下水水源水质监测，应按 GB/T14848 有关规定执行。

6.4 城市公共集中式供水企业应建立水质检验室，配备与供水规模和水质检验项目相适应的检验人员和仪器设备，并负责检验水源水、净化构筑物出水、出厂水和管网水的水质，必要时应抽样检验用户受水点的水质。

6.5 自建设施供水和二次供水单位应按本标准要求做水质检验。若限于条件，也可将部分项目委托具备相应资质的监测单位检验。

6.6 采样点的选择

采样点的设置要有代表性，应分别设在水源取水口、水厂出水口和居民经常用水点及管网末梢。管网的水质检验采样点数，一般应按供水人口每两万人设一个采样点计算。供水人口在 20 万以下，100 万以上时，可酌量增减。

6.7 水质检验项目和检验频率见表 3。

表 3 水质检验项目和检验频率

水样类别	检 验 项 目	检验频率
水源水	浑浊度、色度、臭和味、肉眼可见物、COD _{Mn} 、氨氮、细菌总数、总大肠菌群、耐热大肠菌群	每日不少于一次
	GB 3838 中有关水质检验基本项目和补充项目共 29 项	每月不少于一次

水样类别	检 验 项 目	检验频率
出厂水	浑浊度、色度、臭和味、肉眼可见物、余氯、细菌总数、总大肠菌群、耐热大肠菌群、COD _{Mn}	每日不少于一次
	表 1 全部项目,表 2 中可能含有的有害物质	每月不少于一次
	表 2 全部项目	以地表水为水源:每半年检测一次 以地下水为水源:每一年检测一次
管网水	浑浊度、色度、臭和味、余氯、细菌总数、总大肠菌群、COD _{Mn} (管网末梢点)	每月不少于两次
管网末梢水	表 1 全部项目,表 2 中可能含有的有害物质	每月不少于一次
注:当检验结果超出表 1、表 2 中水质指标限值时,应立即重复测定,并增加检测频率。水质检验结果连续超标时,应查明原因,采取有效措施,防止对人体健康造成危害。		

6.8 水质检验项目合格率要求见表 4。

表 4 水质检验项目合格率

水样检验项目 出厂水或管网水	综合	出厂水	管网水	表 1 项目	表 2 项目
合格率, %	95	95	95	95	95
注:1. 综合合格率为:表 1 中 42 个检验项目的加权平均合格率。 2. 出厂水检验项目合格率:浑浊度、色度、臭和味、肉眼可见物、余氯、细菌总数、总大肠菌群、耐热大肠菌群、COD_{Mn} 共 9 项的合格率。 3. 管网水检验项目合格率:浑浊度、色度、臭和味、余氯、细菌总数、总大肠菌群、COD_{Mn} (管网末梢点) 共 7 项的合格率。 4. 综合合格率按加权平均进行统计 计算公式: (1) 综合合格率(%) = $\frac{\text{管网水 7 项各单项合格率之和} + 42 \text{ 项扣除 7 项后的综合合格率}}{7 + 1} \times 100\%$ (2) 管网水 7 项各单项合格率(%) = $\frac{\text{单项检验合格次数}}{\text{单项检验总次数}} \times 100\%$ (3) 42 项扣除 7 项后的综合合格率(35 项)(%) = $\frac{35 \text{ 项加权后的总检验合格次数}}{\text{各水厂出厂水的检验次数} \times 35 \times \text{各该厂供水区分布的取水点数}} \times 100\%$					

7 水质安全规定

7.1 供水水源地必须依法建立水源保护区。保护区内严禁建任何可能危害水源水质的设施和一切有碍水源水质的行为。

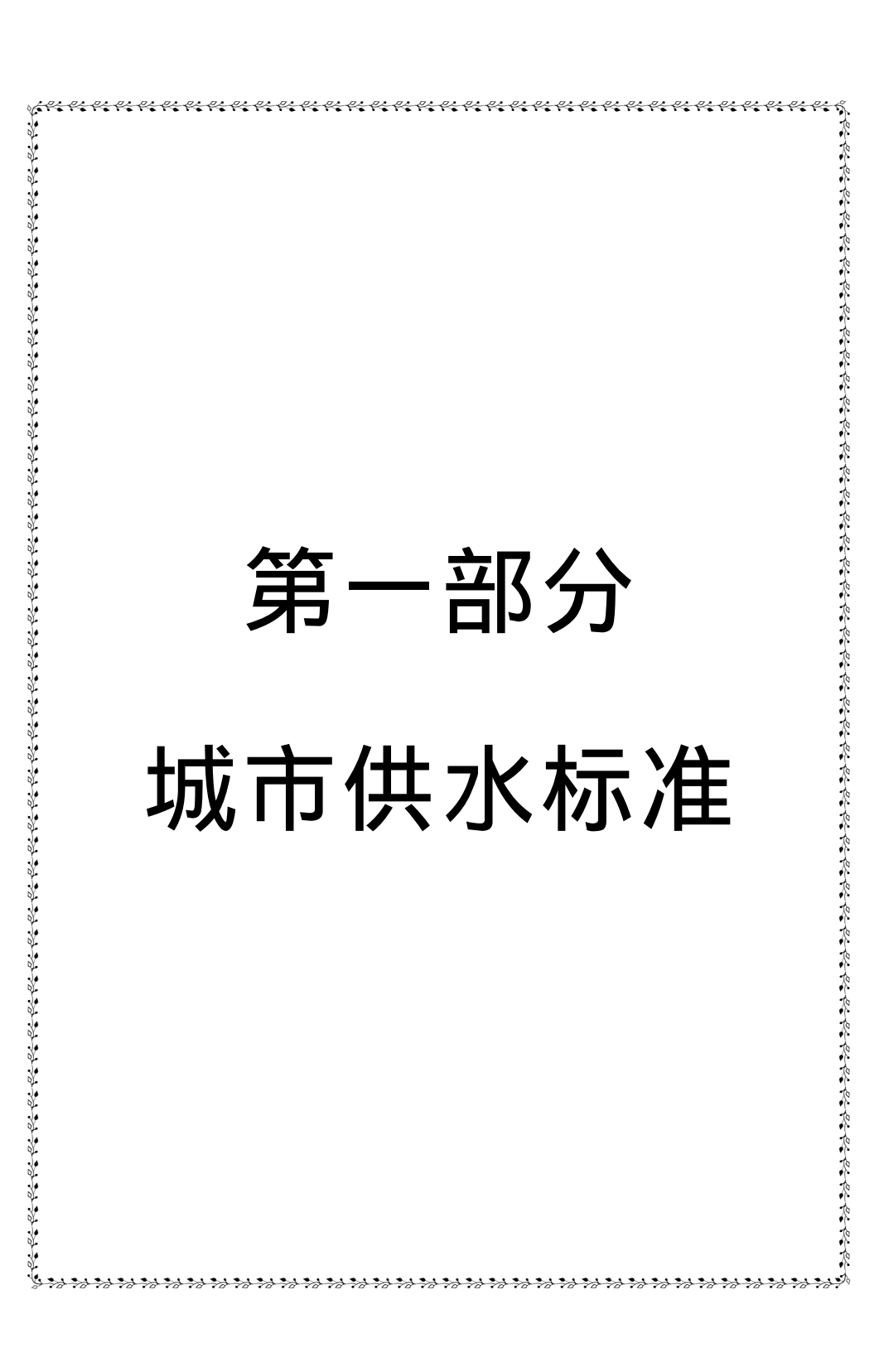
7.2 城市公共集中式供水企业和自建设施供水单位，应依据有关标准，对饮用水源水质定期监测和评价，建立水源水质资料库。

7.3 当供水水质出现异常和污染物质超过有关标准时，要加强水质监测频率。并应及时报告城市供水行政主管部门和卫生监督部门。

7.4 水厂、输配水设施和二次供水设施的管理单位，应根据本标准对供水水质的要求和水质检验的规定，结合本地区的情况建立相应的生产、水质检验和管理制度，确保供水水质符合本标准要求。

7.5 当城市供水水源水质或供水设施发生重大污染事件时，城市公共集中式供水企业或自建设施供水单位，应及时采取有效措施。当发生不明原因的水质突然恶化及水源性疾病暴发事件时，供水企业除立即采取应急措施外，应立即报告当地供水行政主管部门。

7.6 城市公共集中式供水企业、自建设施供水和二次供水单位应依据本标准和国家有关规定，对设施进行维护管理，确保到达用户的供水水质符合本标准要求。

A decorative border with a repeating floral pattern surrounds the entire page.

第一部分

城市供水标准

地表水环境质量标准

GB 3838—2002

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治水污染，保护地表水水质，保障人体健康，维护良好的生态系统，制定本标准。

本标准将标准项目分为：地表水环境质量标准基本项目、集中式生活饮用水地表水源地补充项目和集中式生活饮用水地表水源地特定项目。地表水环境质量标准基本项目适用于全国江河、湖泊、运河、渠道、水库等具有使用功能的地表水水域；集中式生活饮用水地表水源地补充项目和特定项目适用于集中式生活饮用水地表水源地一级保护区和二级保护区。集中式生活饮用水地表水源地特定项目由县级以上人民政府环境保护行政主管部门根据本地区地表水水质特点和环境管理的需要进行选择，集中式生活饮用水地表水源地补充项目和选择确定的特定项目作为基本项目的补充指标。

本标准项目共计 109 项，其中地表水环境质量标准基本项目 24 项，集中式生活饮用水地表水源地补充项目 5 项，集中式生活饮用水地表水源地特定项目 80 项。

与 GHZB 1—1999 相比，本标准在地表水环境质量标准基本项目中增加了总氮一项指标，删除了基本要求和亚硝酸盐、非离子氮及凯氏氮三项指标，将硫酸盐、氯化物、硝酸盐、铁、锰调整为集中式生活饮用水地表水源地补充项目，修订了 PH、溶解氧、氨氮、总磷、高锰酸盐指数、铝、粪大肠菌群 7 个项目的标准值，增加了集中式生活饮用水地表水源地特定项目 40 项。本标准删除了湖泊水库

特定项目标准值。

县级以上人民政府环境保护行政主管部门及相关部门根据职责分工，按本标准对地表水各类水域进行监督管理。

与近海水域相连的地表水河口水域根据水环境功能按本标准相应类别标准值进行管理，近海水功能区水域根据使用功能按《海水水质标准》相应类别标准值进行管理。批准划定的单一渔业水域按《渔业水质标准》进行管理；处理后的城市污水及与城市污水水质相近的工业废水用于农田灌溉用水的水质按《农田灌溉水质标准》进行管理。

《地面水环境质量标准》（GB 3838—83）为首次发布，1988 年为第一次修订，1999 年为第二次修订，本次为第三次修订。本标准自 2002 年 6 月 1 日起实施，《地面水环境质量标准》（G83838—88）和《地表水环境质量标准》（GHZB 1—1999）同时废止。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国环境科学研究院负责修订。

本标准由国家环境保护总局 2002 年 4 月 26 日批准。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

地表水环境质量标准

1 范围

1.1 本标准按照地表水环境功能分类和保护目标，规定了水环境质量应控制的项目及限值，以及水质评价、水质项目的分析方法和标准的实施与监督。

1.2 本标准适用于中华人民共和国领域内江河、湖泊、运河、渠道、水库等具有使用功能的地表水水域。具有特定功能的水域，执行相应的专业用水水质标准。

2 引用标准

《生活饮用水卫生规范》（卫生部，2001 年）和本标准表 4～表 6 所列分析方法标准及规范中所含条文在本标准中被引用即构成为本标准条文，与本标准同效。当上述标准和规范被修订时，应使用其最新版本。

3 水域功能和标准分类

依据地表水水域环境功能和保护目标，按功能高低依次划分为五类：

I 类 主要适用于源头水、国家自然保护区；

II 类 主要适用于集中式生活饮用水地表水源地一级保护区、珍稀水生生物栖息地、鱼虾类产卵场、仔稚幼鱼的索饵场等；

III 类 主要适用于集中式生活饮用水地表水源地二级保护区、鱼虾类越冬场、洄游通道、水产养殖区等渔业水域及游泳区；

IV 类 主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区；

V 类 主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

对应地表水上述五类水域功能，将地表水环境质量标准基本项目标准值分为五类，不同功能类别分别执行相应类别的标准值。水域功能类别高的标准值严于水域功能类别低的标准值。同一水域兼有多类使用功能的，执行最高功能类别对应的标准值。实现水域功能与达功能类别标准为同一含义。

4 标准值

4.1 地表水环境质量标准基本项目标准限值见表 1。

4.2 集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值见表 2。

4.3 集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值见表 3。

5 水质评价

5.1 地表水环境质量评价应根据应实现的水域功能类别，选取相应类别标准，进行单因子评价，评价结果应说明水质达标情况，超标的应说明超标项目和超标倍数。

5.2 丰、平、枯水期特征明显的水域，应分水期进行水质评价。

5.3 集中式生活饮用水地表水源地水质评价的项目应包括表 1 中的基本项目、表 2 中的补充项目以及由县级以上人民政府环境保护行政主管部门从表 3 中选择确定的特定项目。

6 水质监测

6.1 本标准规定的项目标准值，要求水样采集后自然沉降 30min，取上层非沉降部分按规定方法进行分析。

6.2 地表水水质监测的采样布点、监测频率应符合国家地表水环境监测技术规范的要求。

6.3 本标准水质项目的分析方法应优先选用表 4~表 6 规定的方法，也可采用 ISO 方法体系等其他等效分析方法，但须进行适用性检验。

7 标准的实施与监督

7.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门及相关部门按职责分工监督实施。

7.2 集中式生活饮用水地表水源地水质超标项目经自来水干净化处理后，必须达到《生活饮用水卫生规范》的要求。

7.3 省、自治区、直辖市人民政府可以对本标准中未作规定的项目，制定地方补充标准，并报国务院环境保护行政主管部门备案。

地表水环境质量标准

表 1 地表水环境质量标准基本项目标准限值

单位: mg/L

序号	分类 标准值 项目					
		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
1	水温 (℃)	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				
2	pH 值(无量纲)	6~9				
3	溶解氧 $\geq$	饱和度 90% (或 7.5)	6	5	3	2
4	高锰酸盐指数 $\leq$	2	4	6	10	15
5	化学需氧量(COD) $\leq$	15	15	20	30	40
6	五日生化需氧量 (BOD ₅) $\leq$	3	3	4	6	10
7	氨氮(NH ₃ -N) $\leq$	0.15	0.5	1.0	1.5	2.0
8	总磷(以 P 计) $\leq$	0.02 (湖、库 0.01)	0.1 (湖、库 0.025)	0.2 (湖、库 0.05)	0.3 (湖、库 0.1)	0.4 (湖、库 0.2)
9	总氮(湖、库,以 N 计) $\leq$	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
10	铜 $\leq$	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0
11	锌 $\leq$	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0
12	氟化物(以 F ⁻ 计) $\leq$	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
13	硒 $\leq$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
14	砷 $\leq$	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
15	汞 $\leq$	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
16	镉 $\leq$	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
17	铬(六价) $\leq$	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
18	铅 $\leq$	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
19	氰化物 $\leq$	0.005	0.05	0.02	0.2	0.2
20	挥发酚 $\leq$	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
21	石油类 $\leq$	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
22	阴离子表面活性剂 $\leq$	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3

序号	分类		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
	标准值	项目					
23	硫化物	≤	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
24	粪大肠菌群(个/L)	≤	200	2000	10000	20000	40000

表 2 集中式生活饮用地表水源地补充项目标准限值 单位：mg/L

序号	项 目	标准值
1	硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)	250
2	氯化物(以 Cl^- 计)	250
3	硝酸盐(以 N 计)	10
4	铁	0.3
5	锰	0.1

表 3 集中式生活饮用地表水源地特定项目标准限值 单位：mg/L

序号	项 目	标准值	序号	项 目	标准值
1	三氯甲烷	0.06	2	四氯化碳	0.002
3	三溴甲烷	0.1	4	二氯甲烷	0.02
5	1,2-二氯乙烷	0.03	6	环氧氯丙烷	0.02
7	氯乙烯	0.005	8	1,1-二氯乙烯	0.03
9	1,2-二氯乙烯	0.05	10	三氯乙烯	0.07
11	四氯乙烯	0.04	12	氯丁二烯	0.002
13	六氯丁二烯	0.0006	14	苯乙烯	0.02
15	甲醛	0.9	16	乙醛	0.05
17	丙烯醛	0.1	18	三氯乙醛	0.01
19	苯	0.01	20	甲苯	0.7
21	乙苯	0.3	22	二甲苯①	0.5
23	异丙苯	0.25	24	氯苯	0.3
25	1,2-二氯苯	1.0	26	1,4-二氯苯	0.3
27	三氯苯②	0.02	28	四氯苯③	0.02
29	六氯苯	0.05	30	硝基苯	0.017
31	二硝基苯④	0.5	32	2,4-二硝基甲苯	0.0003

地表水环境质量标准

序号	项 目	标准值	序号	项 目	标准值
33	2,4,6-三硝基甲苯	0.5	34	硝基氯苯⑤	0.05
35	2,4-二硝基氯苯	0.5	36	2,4-一氯苯酚	0.093
37	2,4,6-三氯苯酚	0.2	38	五氯酚	0.009
39	苯胺	0.1	40	联苯胺	0.0002
41	丙烯酰胺	0.0005	42	丙烯腈	0.1
43	邻苯二甲酸二丁酯	0.003	44	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008
45	水合肼	0.01	46	四乙基铅	0.0001
47	吡啶	0.2	48	松节油	0.2
49	苦味酸	0.5	50	丁基黄原酸	0.005
51	活性氯	0.01	52	滴滴涕	0.001
53	林丹	0.002	54	环氧七氯	0.0002
55	对硫磷	0.003	56	甲基对硫磷	0.002
57	马拉硫磷	0.05	58	乐果	0.08
59	敌敌畏	0.05	60	敌百虫	0.05
61	内吸磷	0.03	62	百菌清	0.01
63	甲萘威	0.05	64	溴氰菊酯	0.02
65	阿特拉津	0.003	66	苯并(a)芘	2.8×10^{-6}
67	甲基汞	1.0×10^{-6}	68	多氯联苯⑥	2.0×10^{-5}
69	微囊藻毒素-LR	0.001	70	黄磷	0.003
71	钼	0.07	72	钴	1.0
73	铍	0.002	74	硼	0.5
75	锑	0.005	76	镍	0.02
77	钡	0.7	78	钒	0.05
79	钛	0.1	80	铊	0.0001

注：①二甲苯：指对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯。

②三氯苯：指 1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯。

③四氯苯：指 1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯。

④二硝基苯：指对-二硝基苯、间-二硝基苯、邻-二硝基苯。

⑤硝基氯苯：指对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯。

⑥多氯联苯：指 PCB-1016、PCB-1221、PCB-1232、PCB-1242、PCB-1248、PCB-1254、PCB-1260。

表 4 地表水环境质量标准基本项目分析方法

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
1	水温	温度计法		GB 13195—91
2	pH 值	玻璃电极法		GB 6920—86
3	溶解氧	碘量法	0.2	GB 7489—89
		电化学探头法		GB 11913—89
4	高锰酸盐指数		0.5	GB 11892—89
5	化学需氧量	重铬酸盐法	10	GB 11914—89
6	五日生化需氧量	稀释与接种法	2	GB 7488—87
7	氨氮	纳氏试剂比色法	0.05	GB7479—87
		水杨酸分光光度法	0.01	GB7481—87
8	总磷	钼酸铵分光光度法	0.01	GB 11893—89
9	总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	0.05	GB 11894—89
10	铜	2,9-二甲基-1,10-菲 啉分光光度法	0.06	GB 7473—87
		二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	0.010	GB 7474—87
		原子吸收分光光度法(整合萃取法)	0.001	GB7475—87
11	锌	原子吸收分光光度法	0.05	GB 7475—87
12	氟化物	氟试剂分光光度法	0.05	GB 7483—87
		离子选择电极法	0.05	GB 7484—87
		离子色谱法	0.02	HJ/T84—2001
13	硒	2,3-二氨基萘荧光法	0.00025	GB 11902—89
		石墨炉原子吸收分光光度法	0.003	GB/T15505—1995
14	砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	0.007	GB 7485—87
		冷原子荧光法	0.00006	1)
15	汞	冷原子吸收分光光度法	0.00005	GB 7468—87
		冷原子荧光法	0.00005	1)
16	镉	原子吸收分光光度法(整合萃取法)	0.001	GB 7475—87

地表水环境质量标准

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
17	铬(六价)	二苯碳酰二肼分光光度法	0.004	GB 7467—87
18	铅	原子吸收分光光度法螯合萃取法	0.01	GB 7475—87
19	氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	0.004	GB 7487—87
		吡啶-巴比妥酸比色法	0.002	
20	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	0.002	GB 7490—87
21	石油类	红外分光光度法	0.01	GB/T 16488—1996
22	阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	0.05	GB 7494—87
23	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	0.005	GB/T 16489—1996
		直接显色分光光度法	0.004	GB/T 17133—1997
24	粪大肠菌群	多管发酵法、滤膜法		1)
注:暂采用下列分析方法,待国家方法标准发布后,执行国家标准。 1)《水和废水监测分析方法(第三版)》,中国环境科学出版社,1989 年。				

表 5 集中式生活饮用水地表水源地补充项目分析方法

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
1	硫酸盐	重量法	10	GB 11899—89
		火焰原子吸收分光光度法	0.4	GB 13196—91
		铬酸钡光度法	8	1)
		离子色谱法	0.09	HJ/T 84—2001
2	氯化物	硝酸银滴定法	10	GB 11896—89
		硝酸汞滴定法	2.5	1)
		离子色谱法	0.02	HJ/T 84—2001
3	硝酸盐	酚二磺酸分光光度	0.02	GB 7480—87
		紫外分光光度法	0.08	1)
		离子色谱法	0.08	HJ/T 84—2001
4	铁	火焰原子吸收分光光度法	0.03	GB 11911—89
		邻菲 啉分光光度法	0.03	1)

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
5	锰	火焰原子吸收分光光度法	0.01	GB 11911—89
		甲醛肟光度法	0.01	1)
		高碘酸钾分光光度法	0.02	GB 11906—89
注：暂采用下列分析方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。 1)《水和废水监测分析方法(第三版)》，中国环境科学出版社，1989 年。				

表 6 集中式生活饮用水地表水源地特定项目分析方法

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
1	三氯甲烷	顶空气相色谱法	0.0003	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.0006	2)
2	四氯化碳	顶空气相色谱法	0.00005	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.0003	2)
3	三溴甲烷	顶空气相色谱法	0.001	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.006	2)
4	二氯甲烷	顶空气相色谱法	0.0087	2)
5	1,2-二氯乙烷	顶空气相色谱法	0.0125	2)
6	环氧氯内烷	气相色谱法	0.02	2)
7	氯乙烯	气相色谱法	0.001	2)
8	1,1-二氯乙烯	吹出捕集气相色谱法	0.000018	2)
9	1,2-二氯乙烯	吹出捕集气相色谱法	0.000012	2)
10	三氯乙烯	顶空气相色谱法	0.0005	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.003	2)
11	四氯乙烯	顶空气相色谱法	0.0002	GB/T 17130—1997
		气相色谱法	0.0012	2)
12	氯丁二烯	顶空气相色谱法	0.002	2)
13	六氯丁二烯	气相色谱法	0.00002	2)
14	苯乙烯	气相色谱法	0.01	2)

地表水环境质量标准

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
15	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	0.05	GB 13197—91
		4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)分光光度法	0.05	2)
16	乙醛	气相色谱法	0.24	2)
17	丙烯醛	气相色谱法	0.019	2)
18	三氯乙醛	气相色谱法	0.001	2)
19	苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		顶空气相色谱法	0.00042	2)
20	甲苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
		气相色谱法	0.01	2)
21	乙苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
		气相色谱法	0.01	2)
22	二甲苯	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
		二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
		气相色谱法	0.01	2)
23	异丙苯	顶空气相色谱法	0.0032	2)
24	氯苯	气相色谱法	0.01	HJ/T 74—2001
25	1,2-二氯苯	气相色谱法	0.002	GB/T 17131—1997
26	1,4-二氯苯	气相色谱法	0.005	GB/T 17131—1997
27	三氯苯	气相色谱法	0.00004	2)
28	四氯苯	气相色谱法	0.00002	2)
29	六氯苯	气相色谱法	0.00002	2)
30	硝基苯	气相色谱法	0.0002	GB 13194—91
31	二硝基苯	气相色谱法	0.2	2)
32	2,4-二硝基甲苯	气相色谱法	0.0003	GB13194—91

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
33	2, 4, 6-三 硝 基 甲苯	气相色谱法	0. 1 2	
34	硝基氯苯	气相色谱法	0. 0002	GB13194—91
35	2,4-二硝基氯苯	气相色谱法	0. 12	
36	2,4-二氯苯酚	电子捕获-毛细色谱法	0. 0004	2)
37	2,4,6-三氯苯酚	电子捕获-毛细色谱法	0. 00004	2)
38	五氯酚	气相色谱法	0. 00004	GB 8972—88
		电子捕获-毛细色谱法	0. 000024	2)
39	苯胺	气相色谱法	0. 002	2)
40	联苯胺	气相色谱法	0. 0002	3)
41	丙烯酰胺	气相色谱法	0. 00015	2)
42	丙烯腈	气相色谱法	0. 10	2)
43	邻 苯 二 甲 酸 二 丁酯	液相色谱法	0. 0001	HJ/T 72—2001
44	邻 苯 二 甲 酸 二 (2-乙 基 己 基) 酯	气相色谱法	0. 0004	2)
45	水合肼	对二甲氨基苯甲醛直接分光光度法	0. 005	2)
46	四乙基铅	双硫脲比色法	0. 0001	2)
47	吡啶	气相色谱法	0. 031	GB/T14672—93
		巴比土酸分光光度法	0. 05	2)
48	松节油	气相色谱法	0. 02	2)
49	苦味酸	气相色谱法	0. 001	2)
50	丁基黄原酸	铜试剂亚铜分光光度法	0. 002	2)
51	活性氯	N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光 光度法	0. 01	2)
		3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法	0. 005	2)
52	滴滴涕	气相色谱法	0. 0002	GB 7492—87
53	林丹	气相色谱法	4×10^{-6}	GB 7492—87

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
54	环氧七氯	液液萃取气相色谱法	0.000083	2)
55	对硫磷	气相色谱法	0.00054	GB13192—91
56	甲基对硫磷	气相色谱法	0.00042	GB13192—91
57	马拉硫磷	气相色谱法	0.00064	GB13192—91
58	乐果	气相色谱法	0.00057	GB13192—91
59	敌敌畏	气相色谱法	0.00006	GB13192—91
60	敌百虫	气相色谱法	0.000051	GB13192—91
61	内吸磷	气相色谱法	0.0025	2)
62	百菌清	气相色谱法	0.0004	2)
63	甲萘威	高效液相色谱法	0.01	2)
64	溴氰菊酯	气相色谱法	0.0002	2)
		高效液相色谱法	0.002	2)
65	阿特拉津	气相色谱法	3)	
66	苯并(a)芘	乙酰化滤纸层析荧光分光光度法	4×10^{-6}	GB 11895—89
		高效液相色谱法	1×10^{-6}	GB 3198—91
67	甲基汞	气相色谱法	1×10^{-8}	GB/T17132—1997
68	多氯联苯	气相色谱法		3)
69	微囊藻毒素-LR	高效液相色谱法	0.00001	2)
70	黄磷	钼-锑-抗分光光度法	0.0025	2)
71	钼	无火焰原子吸收分光光度法	0.00231	2)
72	钴	无火焰原子吸收分光光度法	0.00191	2)
73	铍	铬菁 R 分光光度法	0.0002	HJ/T 58—2000
		石墨炉原子吸收分光光度法	0.00002	HJ/T 59—2000
		桑色素荧光分光光度法	0.0002	2)
74	硼	姜黄素分光光度法	0.02	HJ/T 49—1999
		甲亚胺-H 分光光度法	0.2	2)
75	锑	氢化原子吸收分光光度法	0.00025	2)
76	镍	无火焰原子吸收分光光度法	0.00248	2)

序号	项 目	分 析 方 法	最低检出限 (mg/L)	方法来源
77	钡	无火焰原子吸收分光光度法	0.00618	2)
78	钒	钼试剂(BPHA)萃取分光光度法	0.018	GB/T15503—1995
		无火焰原子吸收分光光度法	0.00698	2)
79	钛	催化示波极谱法	0.0004	2)
		水杨基荧光酮分光光度法	0.02	2)
80	铊	无火焰原子吸收分光光度法	1×10^{-6}	2)
注:暂采用下列分析方法,待国家方法标准发布后,执行国家标准。 1)《水和废水监测分析方法(第三版)》,中国环境科学出版社,1989 年。 2)《生活饮用水卫生规范》,中华人民共和国卫生部,2001 年。 3)《水和废水标准检验法(第 15 版)》,中国建筑工业出版社,1985 年。				

地下水质量标准

GB/T 14848—93

1 引言

为保护和合理开发地下水资源，防止和控制地下水污染，保障人民身体健康，促进经济建设，特制订本标准。

本标准是地下水勘查评价、开发利用和监督管理的依据。

2 主题内容与适用范围

2.1 本标准规定了地下水的质量分类，地下水质量监测、评价方法和地下水质量保护。

2.2 本标准适用于一般地下水，不适用于地下热水、矿水、盐卤水。

3 引用标准

GB 5750 生活饮用水标准检验方法

4 地下水质量分类及质量分类指标

4.1 地下水质量分类

依据我国地下水水质现状、人体健康基准值及地下水质量保护目标，并参照了生活饮用水、工业、农业用水水质要求，将地下水质量划分为五类。

Ⅰ类 主要反映地下水化学组分的天然低背景含量。适用于各种用途。

Ⅱ类 主要反映地下水化学组分的天然背景含量。适用于各种用途。

Ⅲ类 以人体健康基准值为依据。主要适用于集中式生活饮用水水源及工、农

业用水。

Ⅳ类 以农业和工业用水要求为依据。除适用于农业和部分工业用水外，适当处理后可作生活饮用水。

Ⅴ类 不宜饮用，其他用水可根据使用目的选用。

4.2 地下水质量分类指标（见表 1）。

表 1 地下水质量分类指标

项目 序号	标准值 项目	类 别				
		I 类	Ⅱ 类	Ⅲ 类	Ⅳ 类	Ⅴ 类
1	色（度）	≤5	≤5	≤15	≤25	>25
2	嗅和味	无	无	无	无	有
3	浑浊度（度）	≤3	≤3	≤3	≤10	>10
4	肉眼可见物	无	无	无	无	有
5	pH	6.5~8.5			5.5~6.5, 8.5~9	<5.5,>9
6	总硬度(以 CaCO ₃ ,计)（mg/L）	≤150	≤300	≤450	≤550	>550
7	溶解性总固体（mg/L）	≤300	≤500	≤1000	≤2000	>2000
8	硫酸盐（mg/L）	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
9	氯化物（mg/L）	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
10	铁(Fe)（mg/L）	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤1.5	>1.5
11	锰(Mn)（mg/L）	≤0.05	≤0.05	≤0.1	≤1.0	>1.0
12	铜(Cu)（mg/L）	≤0.01	≤0.05	≤1.0	≤1.5	>1.5
13	锌(Zn)（mg/L）	≤0.05	≤0.5	≤1.0	≤5.0	>5.0
14	钼(Mo)（mg/L）	≤0.001	≤0.01	≤0.1	≤0.5	>0.5
15	钴(Co)（mg/L）	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤1.0	>1.0
16	挥发性酚类(以苯酚计) （mg/L）	≤0.001	≤0.001	≤0.002	≤0.01	>0.01
17	阴离子合成洗涤剂（mg/L）	不得检出	≤0.1	≤0.3	≤0.3	>0.3
18	高锰酸盐指数（mg/L）	≤1.0	≤2.0	≤3.0	≤10	>10
19	硝酸盐(以 N 计)（mg/L）	≤2.0	≤5.0	≤20	≤30	>30
20	亚硝酸盐(以 N 计)（mg/L）	≤0.001	≤0.01	≤0.02	≤0.1	>0.1

地下水质量标准

项目 序号	标准值 项目	类 别				
		I 类	Ⅱ 类	Ⅲ 类	Ⅳ 类	V 类
2 工	氨氮(NH ₄) (mg/L)	≤0.02	≤0.02	≤0.2	≤0.5	>0.5
22	氟化物 (mg/L)	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	>2.0
23	碘化物 (mg/L)	≤0.1	≤0.1	≤0.2	≤1.0	>1.0
24	氰化物 (mg/L)	≤0.001	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
25	汞(Hg) (mg/L)	≤0.00005	≤0.0005	≤0.001	≤0.001	>0.001
26	砷(As) (mg/L)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	>0.05
27	硒(Se) (mg/L)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.1	>0.1
28	镉(Cd) (mg/L)	≤0.0001	≤0.001	≤0.01	≤0.01	>0.01
29	铬(六价)(Cr ⁶⁺) (mg/L)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
30	铅(Pb) (mg/L)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
31	铍(Be) (mg/L)	≤0.00002	≤0.0001	≤0.0002	≤0.001	>0.001
32	钡(Ba) (mg/L)	≤0.01	≤0.1	≤1.0	≤4.0	>4.0
33	镍(Ni) (mg/L)	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤0.1	>0.1
34	滴滴涕 (μg/L)	不得检出	≤0.005	≤1.0	≤1.0	>1.0
35	六六六 (μg/L)	≤0.005	≤0.05	≤5.0	≤5.0	>5.0
36	总大肠菌群 (个/L)	≤3.0	≤3.0	≤3.0	≤100	>100
37	细菌总数 (个/mL)	≤100	≤100	≤100	≤1000	>1000
38	总 α 放射性 (Bq/L)	≤0.1	≤0.1	≤0.1	>0.1	>0.1
39	总 β 放射性 (Bq/L)	≤0.1	≤1.0	≤1.0	>1.0	>1.0

根据地下水各指标含量特征，分为五类，它是地下水质量评价的基础。以地下水为水源的各类专门用水，在地下水质量分类管理基础上，可按有关专门用水标准进行管理。

5 地下水水质监测

5.1 各地区应对地下水水质进行定期检测。检验方法，按国家标准 GB 5750 《生活饮用水标准检验方法》执行。

5.2 各地地下水监测部门，应在不同质量类别的地下水域设立监测点进行水质监

测，监测频率不得少于每年二次（丰、枯水期）。

5.3 监测项目为：pH、氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、挥发性酚类、氰化物、砷、汞、铬（六价）、总硬度、铅、氟、镉、铁、锰、溶解性总固体、高锰酸盐指数、硫酸盐、氯化物、大肠菌群，以及反映本地区主要水质问题的其它项目。

6 地下水质量评价

6.1 地下水质量评价以地下水水质调查分析资料或水质监测资料为基础，可分为单项组分评价和综合评价两种。

6.2 地下水质量单项组分评价，按本标准所列分类指标，划分为五类，代号与类别代号相同，不同类别标准值相同时，从优不从劣。

例：挥发性酚类Ⅰ、Ⅱ类标准值均为 0.001 mg/L，若水质分析结果为 0.001 mg/L 时，应定为Ⅰ类，不定为Ⅱ类。

6.3 地下水质量综合评价，采用加附注的评分法。具体要求与步骤如下：

6.3.1 参加评分的项目，应不少于本标准规定的监测项目，但不包括细菌学指标。

6.3.2 首先进行各单项组分评价，划分组分所属质量类别。

6.3.3 对各类别按下列规定（表 2）分别确定单项组分评价分值 F_i 。

表 2

类 别	I	II	III	IV	V
F_i	0	1	3	6	10

6.3.4 按式（1）和式（2）计算综合评价分值 $\bar{F}$ 。

$$F = \sqrt{\frac{F^2 + F_{\max}^2}{2}} \quad (1)$$

$$\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i \quad (2)$$

式中： $\bar{F}$ ——各单项组分评分值 F_i 的平均值；

$F_{\max}$ ——单项组分评价分值 F_i 中的最大值；

n ——项数。

6.3.5 根据 F 值，按以下规定（表 3）划分地下水质量级别，再将细菌学指标评价类别注在级别定名之后。如“优良（Ⅱ类）”、“较好（Ⅲ类）”。

表 3

级别	优良	良好	较好	较差	极差
F	<0.80	$0.80 \sim <2.50$	$2.50 \sim <4.25$	$4.25 \sim <7.20$	>7.20

6.4 使用两次以上的水质分析资料进行评价时，可分别进行地下水质量评价，也可根据具体情况，使用全年平均值和多年平均值或分别使用多年的枯水期、丰水期平均值进行评价。

6.5 在进行地下水质量评价时，除采用本方法外，也可采用其他评价方法进行对比。

7 地下水质量保护

7.1 为防止地下水污染和过量开采、人工回灌等引起的地下水质量恶化，保护地下水水源，必须按《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国水法》有关规定执行。

7.2 利用污水灌溉、污水排放、有害废弃物（城市垃圾、工业废渣、核废料等）的堆放和地下处置，必须经过环境地质可行性论证及环境影响评价，征得环境保护部门批准后方可施行。

附加说明

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部地质环境管理司、地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部地质环境管理司、地质矿产部水文地质工程地质研究所、全国环境水文地质总站、吉林省环境水文地质总站、河南省水文地质总站、陕西省环境水文地质总站、广西壮族自治区环境水文地质总站、江西省环境地质大队负责起草。

本标准主要起草人李梅玲、张锡根、阎葆瑞、李京森、苗长青、吕水明、沈小珍、席文跃、多超美、雷艷韵。

水源水中砷卫生标准

GB 18061—2000

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治航天工业废弃物对水环境的污染，保护广大群众身体健康，根据制定水源水卫生标准的原则，参考国外研究成果，并从我国实际情况出发制定本标准。

本标准从 2001 年 1 月 1 日起实施。

本标准由中华人民共和国卫生部和航空航天工业部提出。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准负责起草单位：航空航天工业部第七设计研究院；参加单位：中国人民解放军军事医学科学院、上海航天局监测站。

本标准主要起草人：徐志通、王治乔、郑一君、王兰翠。

本标准由卫生部委托中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

水源水中胨卫生标准

1 范围

本标准规定了生活饮用水源中胨的最高容许浓度及监测检验方法。

本标准适用于以江、河、湖、水库、塘（井）水为饮用水的水源水。

2 标准内容

生活饮用水源水中胨的最高容许浓度为 0.02mg/L 。

3 检测方法

本标准采用对二甲氨基苯甲醛分光光度法检测水中的胨，见附录 A。

附 录 A
(标准的附录)

水中胂的测定
对二甲氨基苯甲醛分光光度法

A1 方法概要

水中微量胂在硫酸介质中与对二甲氨基苯甲醛-乙醇溶液反应生成黄色连氮化合物。在测定范围内黄色深度与胂含量成正比。符合郎伯-比尔定律,黄色络合物最大吸收波长是 458 nm。

水中偏二甲基胂、硝酸盐、氨、氟对本方法无干扰。

一甲基胂含量在胂含量 3 倍以内干扰可不计。

胂测定范围: 0.002 ~ 0.30mg/L, 大于 0.30mg/L 的胂可稀释后按本方法测定。

A2 仪器与器皿

A2.1 分光光度计: 配有光程 1cm 和 5cm 比色皿。

A2.2 容量瓶: 1000mL, 4 只; 500mL, 2 只; 50mL, 16 只。

A2.3 棕色容量瓶: 500mL, 2 只。

A2.4 分度吸管: 10mL, 3 只; 5mL, 3 只; 1 mL, 2 只。

A2.5 酸式滴定管: 50mL, 1 只; 15mL, 1 只。

A3 试剂

A3.1 对二甲氨基苯甲醛: 分析纯。

A3.2 硫酸胂: 分析纯。

A3.3 乙醇: 分析纯, 含量 95%。

A3.4 硫酸: 分析纯。

A3.5 硫酸: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\text{mol/L}$ 。

在 1000mL 容量瓶中加入 500mL 蒸馏水, 缓缓注入 13.9 mL 浓硫酸, 用蒸馏

水稀释至刻度、摇匀。

A3.6 硫酸： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0\text{mol/L}$ 。

在 1000 mL 容量瓶中加入 500 mL 蒸馏水，缓缓注入 27.8 mL 浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。

A3.7 硫酸： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 9.0\text{mol/L}$ 。

在 1000mL 容量瓶中加入 500mL 蒸馏水，缓缓注入 250mL 浓硫酸用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。

A3.8 显色剂：对二甲氨基苯甲醛-乙醇溶液。

称取 2.0g 对二甲氨基苯甲醛于 250mL 棕色容量瓶中，加入 100mL 乙醇，缓缓注入 9mol/L 硫酸 10mL，摇匀。

A3.9 胍标准贮备液。

准确称取 4.066g 硫酸胍，用 0.5mol/L 硫酸溶液溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用 0.5 mol/L 硫酸稀释至刻度、摇匀。此溶液 1 mL 含胍 1000 μg 。

A3.10 胍标准工作液

吸取 1mL 胍标准贮备液于 1000mL 容量瓶中，用 0.5mol/L 硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含胍 1 μg 。

A4 分析步骤

A4.1 标准曲线绘制

A4.1.1 水样中不存在一甲基胍和偏二甲基胍时胍标准曲线绘制

取 50mL 容量瓶 8 只，依次加入 0.0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00mL 胍标准工作液，再向每只容量瓶中加入 1 mol/L 硫酸 10mL，加蒸馏水至总体积约为 43mL，加显色剂 5mL，然后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 15~30min，用 5cm 光程比色皿以蒸馏水作参比，在波长 458nm 处测吸光度，减去空白液的吸光度为每种溶液的净吸光度，在坐标纸上绘制溶液中所含胍质量 (μg) -吸光度曲线，求出回归方程。

A4.1.2 水样中存在一甲基胍和偏二甲基胍时胍标准曲线绘制

取 50 mL 容量瓶 8 只依次加入 0.00, 0.20, 0.40, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 mL 胍标准工作液，加 1 mol/L 硫酸 30mL，加蒸馏水至体积约为 43mL，再加显色剂 5mL，然后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 15~30min，按 A4.1.1 方法绘

制曲线。

A4.2 样品分析

A4.2.1 采样

水样用玻璃瓶采集，采集后加酸或加碱调 pH 至中性，尽快测定。

A4.2.2 样品前处理

A4.2.2.1 水样中不存在一甲基胂和偏二甲基胂时，取 A4.2.1 中性水样约 400mL 置于一只清洁、干燥的 500mL 容量瓶中，慢慢加入浓硫酸 2.8mL，再加此中性水样至刻度，摇匀，冷却即为样品溶液 I。

A4.2.2.2 水样中存在一甲基胂和偏二甲基胂时，取 A4.2.1 中性水样约 400mL 置于一只清洁、干燥的 500mL 容量瓶中，慢慢加入浓硫酸 8.3mL，再用此水样加至刻度，摇匀，冷却即为样品溶液 II。

A4.2.3 比色测定

取 50mL 清洁、干燥的容量瓶 3 只，分别加入 5mL 显色剂，然后分别加入样品溶液 I 或样品溶液 II 至刻度，摇匀，放置 15~30min，在 458nm 波长处用 5cm 光程比色皿，以蒸馏水做参比液，测定吸光度，减去空白试验测得的吸光度后，从 A4.1.1 或 A4.1.2 标准曲线上查得样品溶液中所含胂的质量 (μg) 或按回归方程计算得样品溶液中所含胂的质量 (μg)。

A5 计算

见式 (A1)

$$C=W/V \quad (\text{A1})$$

式中：C——水样中胂的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

W——标准曲线上查得或按回归方程计算出的水样中胂的质量， μg ；

V——样品溶液体积，mL。

测样品溶液 I 时，样品溶液体积为 44.75mL。

测样品溶液 II 时，样品溶液体积为 44.24mL。

A6 测定误差

在 1 mol/L 硫酸溶液 10mL 的条件下测胂时相对标准偏差为 0.8%，在 1mol/L 硫酸 30mL 的条件下测胂时相对标准偏差为 1.5%。

A7 注意事项

A7.1 本分析方法灵敏度及显色所需时间均受环境温度的影响，因此，水样中胍含量的测定应与绘制工作曲线同时进行。

A7.2 当被测样品溶液中含氯量较高时，可在绘制胍标准曲线的每个胍标准工作液中加入 1mol/L 盐酸 1 mL，然后按 A4.1.1 或 A4.1.2 操作。

水源水中一甲基胂卫生标准

GB 18062—2000

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治航天工业废弃物对水环境的污染，保护广大群众身体健康，根据制定水源水卫生标准的原则，参考国外研究成果，并从我国实际情况出发制定本标准。

本标准从 2001 年 1 月 1 日起实施。

本标准由中华人民共和国卫生部和航空航天工业部提出。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准负责起草单位：航空航天工业部第七设计研究院；参加单位：中国人民解放军军事医学科学院、航空航天部 165 站。

本标准主要起草人：徐志通、王治乔、陈清宇、王兰翠。

本标准由卫生部委托中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

水源水中一甲基胂卫生标准

1 范围

本标准规定了生活饮用水源水中一甲基胂的最高容许浓度及监测检验方法。
本标准适用于以江、河、湖、水库、塘（井）水为饮用水的水源水。

2 标准内容

生活饮用水源水中一甲基胂的最高容许浓度为 0.04mg/L。

3 监测检验方法

本标准采用“对二甲氨基苯甲醛分光光度法”检测水中的一甲基胂，见附录 A。

附录 A

(标准的附录)

水中一甲基肼的测定

对二甲氨基苯甲醛分光光度法

A1 方法概要

在硫酸乙醇介质中,微量一甲基肼与二甲氨基苯甲醛反应生成黄色缩合物,在测定范围内黄色的深度与一甲基肼的含量成正比,符合郎伯-比尔定律。黄色缩合物的最大吸收波长是 470nm。

偏二甲基肼、硝酸盐、磷酸盐、氨、尿素、硝基甲烷、甲醛、羟胺、氟及钙镁离子等对本方法测定水中一甲基肼含量无干扰。肼有严重干扰。亚硝酸盐随含量增加呈现负干扰,选择氨基磺酸铵做隐蔽剂。

一甲基肼的测定范围为 0.02~0.80mg/L。大于 0.80mg/L 的一甲基肼,可稀释后按本方法测定。

A2 仪器与器皿

A2.1 分光光度计;附 2cm 比色皿。

A2.2 比色管:25mL,10 只。

A2.3 容量瓶:500mL,1 只;100mL,2 只;25mL,10 只。

A3 试剂及配制方法

A3.1 硫酸: $\rho=1.84\text{g/mL}$,分析纯。

A3.2 乙醇:95%以上,分析纯。

A3.3 1.00mol/L 硫酸溶液:分析纯。

A3.4 0.05mol/L 硫酸溶液:分析纯。

A3.5 对二甲氨基苯甲醛溶液

称取 5.0g 对二甲氨基苯甲醛 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}]$,加入 20mL 1.0mol/L 硫酸溶液,混匀后加入 100mL 乙醇试剂,使其溶解。

A3.6 1%氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液

称取 1.0g 氨基磺酸铵 ($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$), 或氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), 溶于 100mL 水中。

A3.7 一甲基胍贮备液和标准液的配制

一甲基胍 (CH_3NHNH_2): $\rho=0.8788\text{g/mL}$, 纯度 98% 以上。

A3.7.1 一甲基胍贮备液的配制

吸取 5~10mL 1.00mol/L 硫酸溶液于 25mL 容量瓶中, 称重至万分之一克。

用注射器吸取 0.3mL 一甲基胍试剂, 注入上述容量瓶中, 轻轻摇动瓶子后再次称重至万分之一克, 用 1.00mol/L 硫酸溶液稀释至刻度, 此液一甲基胍浓度约为 10mg/mL。

吸取 2mL 上述溶液, 移入 100mL 容量瓶中, 用 0.05 mol/L 硫酸溶液稀释至刻度, 此液一甲基胍浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 。

配制的贮备液应低温保存。

A3.7.2 一甲基胍标准溶液的配制

吸取 5 mL 浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 一甲基胍贮备液, 移入 500mL 容量瓶中, 用 0.05mol/L 硫酸溶液稀释至刻度混匀。本标准溶液一甲基胍含量为 2 $\mu\text{g/mL}$ 。

A4 分析步骤

A4.1 标准曲线绘制

A4.1.1 不存在亚硝酸盐时标准曲线的绘制

A4.1.1.1 分别取 0.00, 0.02, 0.04, 0.08, 0.20, 0.40, 0.80mL 一甲基胍标准溶液, 注入一组 25 mL 的容量瓶中, 加入 4.5 mL 乙醇试剂, 加入 5mL 显色剂 [A3.5], 用 0.05 mol/L 硫酸溶液稀释至刻度, 摇匀。

A4.1.1.2 放置 40min 后, 在分光光度计 470nm 处, 以试剂空白为参比液, 使用 2cm 光程比色皿测定吸光度。

A4.1.1.3 根据测得的吸光度与相应的一甲基胍含量, 绘制标准曲线, 求出回归方程。

A4.1.2 存在亚硝酸盐时标准曲线的绘制: 按 A4.1.1.1 取一甲基胍标准溶液后, 加入 1% 氨基磺酸铵溶液 0.2mL, 其余步骤与 A4.1.1 相同。

A4.2 样品分析

A4.2.1 采样和样品处理

A4.2.1.1 按照国家标准及根据待测水样的类型提出特殊建议进行采样。

A4.2.1.2 样品处理：量取 500mL 水样，用浓硫酸将水样 pH 调至 1.0 左右。该液为样品试液。

A4.2.2 水样中无亚硝酸盐和其他胍类时的测定方法

A4.2.2.1 吸取 15mL 试液入 25mL 比色管中，加入 4.5mL 乙醇试剂，5.0mL 对二甲氨基苯甲醛溶液，摇匀后用 0.05mol/L 硫酸溶液稀释至刻度，放置 40min。

A4.2.2.2 分光光度测定：于 470nm 波长，选用 2cm 光程的比色皿，以蒸馏水为参比液，测量溶液的吸光度，扣除试剂空白吸光度，从标准曲线上查得或按回归方程算得相应的溶液中一甲基胍质量 (μg)。

A4.2.3 水中存在亚硝酸盐时的测定方法

吸取 15mL 试液入 25mL 比色管中，加入 1% 氨基磺酸铵 0.2mL，其余步骤按 A4.2.2 进行。在 25mL 定容体积中，若 NO_2 总量超过 $20\mu\text{g}$ ，应同时测回收率，测得值除以回收率为一甲基胍含量。平行样之间的相对误差不超过 10%。

A4.2.4 水中存在偏二甲基胍时的测定方法

A4.2.4.1 水样中偏二甲基胍含量高于一甲基胍时，应先按偏二甲基胍测定方法测出偏二甲基胍的含量。

A4.2.4.2 按 A4.1.1 或 A4.1.2 制作偏二甲基胍校正曲线，并在曲线上查得偏二甲基胍含量相应的吸光度 A_1 。

A4.2.4.3 按 A4.2.2 或 A4.2.3 操作，记取吸光度 A_2 。

A4.2.4.4 $A_2 - A_1 = A_3$ ，用 A_3 值在标准曲线上查得或用回归方程计算出水样中所含一甲基胍的质量。

A5 计算

水样中所含一甲基胍质量由式 (A1) 计算：

$$c_1 = \frac{W \times V_1}{V} \times 1000 \times n \quad (\text{A1})$$

式中：W——标准曲线上查得或按回归方程算出的水样中所含一甲基胍的质量， μg ；

V_1 ——定容体积，25mL；

V——试样体积，mL；

n ——试样稀释倍数；

1000——换算为每升试样计。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

A6 测定误差

一甲基胂浓度低于 0.10mg/L 时，相对标准偏差不大于 15%；0.10~0.80mg/L 时，相对标准偏差不大于 3.6%。

A7 注意事项

A7.1 本方法灵敏度随温度升高而降低，水样所含一甲基胂质量测定应与标准曲线制作同时进行。

A7.2 本方法温度适应范围 15~30℃，超出温度范围应在恒温水浴中显色。

水源水中偏二甲基胍卫生标准

GB 18063—2000

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治航天工业废弃物对水环境的污染，保护广大群众身体健康，根据制定水源水卫生标准的原则，参考国外研究成果，并从我国实际情况出发制定本标准。

本标准从 2001 年 1 月 1 日起实施。

本标准由中华人民共和国卫生部和航空航天工业部提出。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准负责起草单位：航空航天工业部第七设计研究院；参加单位：上海第一医学院、上海航天局 806 所、中国人民解放军军事医学科学院。

本标准主要起草人：徐志通、陈秉衡、奚惠敏、夏亚东、王兰翠。

本标准由卫生部委托中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

水源水中偏二甲基胂卫生标准

1 范围

本标准规定了生活饮用水源水中偏二甲基胂的最高容许浓度及监测检验方法。

本标准适用于以江、河、湖、水库、塘（井）水为饮用水的水源。

2 标准内容

生活饮用水源水中偏二甲基胂最高容许浓度为 0.1 mg/L 。

3 检测方法

本标准采用“氨基亚铁氰化钠分光光度法”检测水中的偏二甲基胂，见附录 A（标准的附录）。

附 录 A

(标准的附录)

水中偏二甲基胂的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法

A1 方法概要

微量的偏二甲基胂与氨基亚铁氰化钠在弱酸性水溶液中能够生成红色络合物。在测定范围内,红色的深度与偏二甲基胂的含量成正比,符合朗伯-比尔定律。红色络合物的最大吸收波长是 500 nm。

氨、尿素对本方法测定基本无干扰。胂、一甲基胂、甲醛含量在偏二甲基胂含量 5 倍以内无干扰。亚硝酸根含量在偏二甲基胂含量 2 倍以上有明显负干扰,选择氨基磺酸胺做隐蔽剂。水样混浊时应予过滤。

偏二甲基胂的测定范围: 0.01 mg/L~1.0mg/L。大于 1.0mg/L 的偏二甲基胂可稀释后按本法测定。

A2 仪器与器皿

A2.1 分光光度计: 附 5 cm 比色皿。

A2.2 调压器: TDGC2 型。

A2.3 电炉: 1000W。

A2.4 氮气钢瓶: 含氮气 99.99%。

A2.5 氧气吸入器: L08-32 浮标式氧气吸入器。

A2.6 真空泵: DYB-1 型。

A2.7 水浴: DL501 型超级恒温水浴。

A2.8 磨口蒸馏器: 1000mL, 1 套。

A2.9 磨口导气管: 1 只。

A2.10 微量注射器: 100 μ L, 3 只。

A2.11 具塞刻度管: 50mL, 10 只。

A2.12 真空干燥器。

A2.13 分度吸管: 1 mL, 3 只; 2 mL, 1 只; 5 mL, 1 只; 10mL, 1 只。

A2.14 干燥塔：500 mL，2 只。

A2.15 砂芯过滤漏斗：4 号。

A3 试剂及配制方法

A3.1 氢氧化钠：化学纯。

A3.2 氯化钠：化学纯。

A3.3 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

A3.4 磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

A3.5 亚硝基铁氢化钠 [$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]：分析纯。

A3.6 硫酸：分析纯。

A3.7 甲醇：分析纯。

A3.8 氨水：分析纯。

A3.9 氯化钠：分析纯。

A3.10 偏二甲基胍：含量 98% 以上。

A3.11 5% 氨基磺酸铵 (ammonium sulfamate, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$) 溶液。

A3.12 12mol/L 硫酸：在 100mL 容量瓶中，加入 50mL 蒸馏水，小心加入 33.3mL 浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

A3.13 氨基亚铁氰化钠 (TPF) (sodium amino ferricyanide, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$) 的制备：称取 45g 亚硝基铁氰化钠于 250mL 锥形瓶中，逐渐加入氨水 140mL，边加边摇，至全部溶解。将此瓶放入 0℃ 左右的冰箱中过夜，加入 250mL 甲醇，即析出黄色结晶，将结晶滤出、抽干、再用甲醇洗一次。所得结晶放入装有氯化钙的棕色真空干燥器中，干燥 4~6 h。干燥后的氨基亚铁氰化钠装入棕色细口瓶中，于暗处保存。

A3.14 0.15% TPF 显色剂的配制：在 100 mL 棕色容量瓶中，用蒸馏水溶解 0.15 g TPF，并稀释至刻度。

A3.15 pH4.8 缓冲溶液的配制：称取柠檬酸 13.138g 和磷酸氢二钠 48.868g，用 150mL 煮沸过的蒸馏水将其溶解，并移入 250mL 容量瓶中，用煮沸过的蒸馏水稀释至刻度。

A3.16 偏二甲基胍标准贮备液的配制：在 50mL 容量瓶中加入蒸馏水 25mL 及 12mol/L 硫酸 5mL，盖上塞，摇匀。用微量注射器取 65 μL 偏二甲基胍，仔细注入

容量瓶中，以增量法称取 0.0500g 偏二甲基胂。轻轻摇动容量瓶，使偏二甲基胂充分溶解。20min 后，用蒸馏水稀释至刻度。常温下可保存两周。此溶液偏二甲基胂含量为 1 mg/L。

A3.17 偏二甲基胂工作液的配制：在 1000mL 容量瓶中，加入偏二甲基胂标准贮备液 1.0mL 并用蒸馏水稀释至刻度。此溶液偏二甲基胂含量为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 水常温下可保存一周。

A3.18 样品保存：水样以当天测试为宜。必需保存时，可在水样中每升加入 1.8mol/L $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 硫酸溶液 1 mL，此水样可放置 1 天。

A4 分析步骤

A4.1 标准曲线绘制

取 6 只 50mL 具塞刻度管，分别加入偏二甲基胂工作液 0.0，2.0，5.0，7.0，10.0，13.0mL。然后分别向各管加入蒸馏水至 25mL，加 pH 缓冲溶液 1 mL 及 0.15%TPF 显色剂 1 mL，摇匀。

当水样中亚硝酸根含量大于偏二甲基胂 2 倍以上时，应在加入 pH 缓冲溶液后，分别再向各管加入 5%氨基磺酸胺 0.2mL，然后再加入显色剂 1 mL。

将比色管放入 30℃ 恒温水浴中，放置 1 h。在分光光度计 500nm 处用 5 cm 比色皿测定吸光度。根据测得的吸光度及相应的偏二甲基胂含量绘制标准工作曲线，求出回归方程。

A4.2 水样测定

A4.2.1 水样中偏二甲基胂含量在 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以上时的测定

A4.2.1.1 先调水样 pH 在 3.0~8.0。水样混浊时，要用 4# 砂芯漏斗过滤。

取适当体积的上述予处理过的水样于具塞刻度管中，用蒸馏水准确稀释至 25 mL，然后按 A4.1 步骤进行测定。根据测定的吸光度，按标准工作曲线的回归方程或查标准工作曲线法；算出偏二甲基胂含量。

A4.2.1.2 按式 (A1) 计算水样的偏二甲基胂含量

$$c_x = \frac{c_0 \times n}{V} \quad (\text{A1})$$

式中： c_x ——水样中偏二甲基胂含量， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

c_0 ——A4.2.1.1 中算出的水样中所含偏二甲基胂质量， μg ；

n ——稀释倍数；

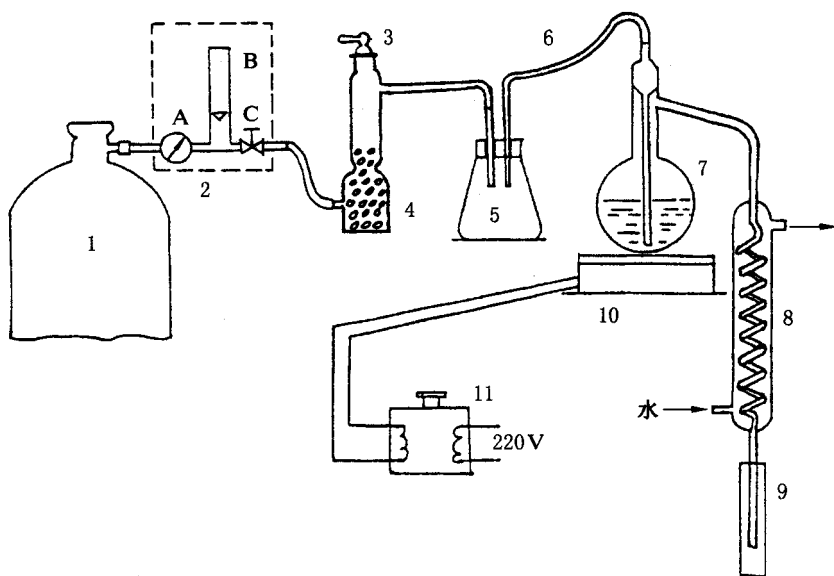
V ——比色时所取水样体积，mL。

A4.2.2 水样中偏二甲基胍含量小于 $50\mu\text{g/L}$ 时的测定。

A4.2.2.1 水样的富集（蒸馏浓缩法）

蒸馏装置如图 1。

在 1000mL 圆底烧瓶中，加入 90g 氯化钠和 120g 氢氧化钠，以流量 50mL/min 通氮气 15min，取 500mL 水样仔细的注入烧瓶中，轻轻摇动几下，然后加热蒸馏。继续通氮，接通冷却水，用具塞刻度管在冷凝管口收集冷凝液。当水样即将沸腾时，调节调压器电压在 150V 左右，以控制电炉加热温度，使每 25mL 馏份的流出时间在 11~15min。连续收集 3 管馏份，每管准确收集 25mL。按 A4.2.1 测得每管内的偏二甲基胍含量。



- 1—氮气钢瓶，2—氧气吸入器（A—减压阀，B—流量计，C—针形阀）；
 3—干燥塔；4—干燥剂；5—缓冲瓶；6—导气管；7—支管烧瓶；
 8—蛇形冷凝管；9—比色管；10—电炉；11—调压器

图 1 蒸馏装置流程图

A4.2.2.2 按式（A2）计算水样的偏二甲基胍含量。

$$c_x = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{500 \times N} \tag{A2}$$

式中：
 c_x ——水样中偏二甲基胂含量， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；
 W_1, W_2, W_3 ——分别为 3 只装有馏分具塞刻度管中所含偏二甲基胂质量， μg ；
500——蒸馏水样的体积， mL ；
 N ——回收率，71%。

A4.2.3 取平行测定两个结果的算术平均值为水样中的偏二甲基胂含量。

A5 允许差

对于偏二甲基胂不同含量的水样，分析结果的允许差见表 1。

表 1

偏二甲基胂含量范围,mg/L	允许差,%
0.01~0.1	20
>0.1~1.0	10

水源水中二乙烯三胺卫生标准

GB 18064—2000

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治航天工业废弃物对水环境的污染，保护广大群众身体健康，根据制定水源水卫生标准的原则，参考国外研究成果，并从我国实际情况出发制定本标准。

本标准从 2001 年 1 月 1 日起实施。

本标准由中华人民共和国卫生部和航空航天工业部提出。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准负责起草单位：航空航天工业部第七设计研究院；参加单位：中国人民解放军军事医学科学院、航空航天部 165 站。

本标准主要起草人：徐志通、夏亚东、陈清宇、王兰翠、李冰清。

本标准由卫生部委托中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

水源水中二乙烯三胺卫生标准

1 范围

本标准规定了生活饮用水源水中的二乙烯三胺最高容许浓度及监测检验方法
本标准适用于以江、河、湖、水库、塘（井）水为饮用水的水源水。

2 标准内容

生活饮用水源水中二乙烯三胺最高容许浓度为 5mg/L 。

3 检测方法

本标准采用“水杨醛-乙醇分光光度法”检测水中的二乙烯三胺，见附录 A
（标准的附录）。

附 录 A
(标准的附录)

水中二乙烯三胺的测定水杨醛-乙醇分光光度法

A1 方法概要

二乙烯三胺和水杨醛的碱性反应产物，在 pH 为 3.5 左右时可与硫酸钴产生化学反应，生成黄色化合物，黄色的深度与二乙烯三胺的含量成正比，符合朗伯-比尔定律。黄色化合物的最大吸收波长是 390 nm。

水中存在偏二甲基胍、硝基甲烷、 NH_4^+ 等干扰物，其浓度为二乙烯三胺浓度 5 倍以内时，干扰很小。

水中存在二甲苯胺、三乙胺、 NO_3^- 、 NO_2^- 等干扰物，其浓度为二乙烯三胺浓度 10 倍以内时干扰很小。

水中存在胍时，会产生正干扰，可用校正曲线法解决。存在甲醛时产生负干扰。

二乙烯三胺的测定范围：0.4~3.2mg/L。大于 3.2mg/L 的二乙烯三胺可稀释后按本方法测定。

A2 仪器与器皿

A2.1 分光光度计：配 3cm 比色皿。

A2.2 比色管：25mL 具塞比色管 12 只。

A2.3 容量瓶：1000mL，2 只；500mL，4 只；100mL，10 只。

A2.4 移液管：10mL，2 只；5mL，4 只；1 mL，10 只。

A3 试剂及配制方法

A3.1 硫酸：分析纯。

A3.2 乙醇：95%以上，分析纯。

A3.3 1.0mol/L 硫酸溶液：在 1000mL 容量瓶中加入 500mL 蒸馏水，缓慢注入 55.55mL 浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

A3.4 0.2%氢氧化钠溶液：称取 0.2g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 100mL 蒸馏水中。

A3.5 水杨醛-乙醇溶液：吸取 0.4mL 水杨醛 (C_6H_4OHCHO) 溶于 100mL 乙醇中，此液配制后暗处保存可使用三天。

A3.6 1%硫酸钴溶液：称取 1.0g 硫酸钴 ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)，溶于 100mL 蒸馏水中。

A3.7 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH $\approx$ 3.5)：1 份体积 1 mol/L 乙酸钠与 16 份体积 1 mol/L 乙酸均匀混合。

A3.8 二乙烯三胺贮备液和标准溶液的配制：二乙烯三胺 ($C_4H_{13}N_3$) ($\rho=0.9586g/mL$)，纯度 98%以上。

A3.8.1 二乙烯三胺贮备液的配制：吸取 1.2mL 二乙烯三胺放入已含少量蒸馏水并已称重至万分之一克的 25mL 容量瓶中，再次称重 (准确至 0.0002g)，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液浓度约为 46mg/mL。低温保存可使用三个月以上。

A3.8.2 二乙烯三胺标准溶液的配制：吸取一定量的贮备液，用蒸馏水稀释至 20 μ g/mL。常温下可使用 15 天左右。

A4 分析步骤

A4.1 标准曲线绘制

A4.1.1 分别吸取 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0mL 二乙烯三胺标准溶液，注入一组 25mL 的比色管中，加入蒸馏水 (蒸馏水与二乙烯三胺标准溶液之体积和为 10mL)。加入 0.2mL 0.2%的氢氧化钠溶液，混均后，加入 1.5mL 水杨醛-乙醇溶液，充分振荡后放置 6min，加入 0.2mL 1%硫酸钴溶液，充分振荡后，放置 4min，加入 2.0mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，摇匀后，用蒸馏水稀释至 25mL 刻度。

A4.1.2 放置 10min 后，在分光光度计 390nm 处，以试剂空白为参比液，使用 3cm 光程比色皿测定吸光度。

A4.1.3 根据测得的吸光度与相应的二乙烯三胺含量，绘制标准曲线，求出回归方程

A4.2 水样分析

采集水样经澄清后，用 1.0mol/L 硫酸调 pH 值为 7 左右，吸取水样 10.0mL 于 25mL 具塞比色管中按 A4.1.1~A4.1.4 方法测定吸光度。从标准曲线上查得或

按回归方程算出相应的二乙烯三胺含量。

A4.3 水中存在胍时的测定方法

A4.3.1 取不同含量的胍溶液于 25mL 具塞比色管中，用 A4.1.1～A4.1.4 方法制作胍的校正曲线（注意比色前需用定量滤纸过滤）。

A4.3.2 按 A4.1.1～A4.1.4 方法测出水样的吸光度值 A_1 。

A4.3.3 按“水质 胍的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法”国家标准分析方法（GB/T 15507—1995），测出水样中胍的含量 C_1 。

A4.3.4 在胍的校正曲线上，查出 C_1 含量的相对应的吸光度值 A_2 。

A4.3.5 在二乙烯三胺的标准曲线上查出 A_3 吸光度值相对应的含量，即为水样中二乙烯三胺的含量， A_3 按式（A1）计算。

$$A_3 = A_1 - A_2 \quad (\text{A1})$$

式中： A_3 ——水样中二乙烯三胺的含量所对应的吸光度值；

A_1 ——水样的吸光度值；

A_2 ——水样中胍的含量（ C_1 ）所对应的吸光度值。

A5 测定误差

二乙烯三胺浓度在 0.4mg/L 时，相对标准偏差不大于 5.5%，二乙烯三胺浓度在 3.2μg/mL 时，相对标准偏差不大于 1.25%。

A6 注意事项

A6.1 温度会对测量结果有影响，温度高时，测量值偏低，水样的二乙烯三胺含量测定应与标准曲线制作同时进行。

A6.2 本方法适宜温度范围 5～30℃。

水源水中三乙胺卫生标准

GB 18065—2000

前 言

本标准的全部技术内容为强制性。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治航天工业废弃物对水环境的污染，保护广大群众身体健康，根据制定水源水卫生标准的原则，参考国外研究成果，并从我国实际情况出发制定本标准。

本标准从 2001 年 1 月 1 日起实施。

本标准由中华人民共和国卫生部和航空航天工业部提出。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准负责起草单位：航空航天工业部第七设计研究院；参加单位：中国人民解放军军事医学科学院、航空航天部〇六一基地监测站。

本标准主要起草人：徐志通、夏亚乐、周颖、王兰翠。

本标准由卫生部委托中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

水源水中三乙胺卫生标准

1 范围

本标准规定了生活饮用水源水中三乙胺的最高容许浓度及监测检验方法。
本标准适用于以江、河、湖、水库、塘（井）水为饮用水的水源水。

2 标准内容

生活饮用水源水中三乙胺的最高容许浓度为 3mg/L 。

3 检测方法

本标准采用溴酚兰分光光度法检测水中的三乙胺，见附录 A。

附 录 A

(标准的附录)

水中三乙胺的测定

溴酚蓝分光光度法

A1 方法概要

在碱性介质中，三乙胺被三氯甲烷定量萃取后，于酸性有机染料溴酚蓝反应生成黄色化合物。在测定范围内黄色的深度与三乙胺含量成正比。符合郎伯-比尔定律。黄色化合物的最大吸收波长是 410 nm。

异构二甲苯胺、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、磷酸盐、氨氮等对本方法无干扰。

三乙胺的测定范围：0.5~3.5mg/L。大于 3.5mg/L 的三乙胺可稀释后按本方法测定。本方法的检测限为 0.05mg/L。

A2 仪器与器皿

所用玻璃器皿，在使用前应先用 10% (V/V) 硝酸溶液浸泡。然后用自来水和去离子水彻底冲洗干净。

A2.1 分光光度计；

A2.2 容量瓶：100mL，3 个；

A2.3 烧杯：50mL，10 只；

A2.4 具塞比色管：10mL，10 只；

A2.5 无分度吸管：5mL，3 只；

A2.6 分度吸管：5mL，2 只；10mL，4 只；

A2.7 注射器：1 mL，1 只；

A2.8 分液漏斗：60mL，10 只；

A2.9 酸式滴定管：25mL 或 50mL，1 只。

A3 试剂及配制方法

A3.1 三氯甲烷 (CHCl_3)：分析纯。

A3.2 碳酸钠 (Na_2CO_3): 分析纯。

A3.3 硝酸 (HNO_3): 10% (V/V) 溶液。

A3.4 三乙胺: 含量大于 99%。

A3.5 0.5mol/L 碳酸钠: 称取 53.0g 碳酸钠, 溶于 500mL 水中, 转入到 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

A3.6 0.1% 溴酚蓝显色剂: 称取 0.1g 溴酚蓝溶于 100mL 三氯甲烷中, 摇匀。用定量中速滤纸除去不溶物, 贮于棕色瓶中。此溶液在室温下至少可稳定一个月。

A3.7 三乙胺标准贮备液: 在 100mL 容量瓶中, 加入 50mL 水, 用注射器以减量法称取 0.15 g (0.2 mL, 准确称至 0.0001g) 三乙胺纯品, 仔细注入容量瓶中, 轻轻摇动瓶子, 使三乙胺充分溶解。用水稀释至刻度并混匀。计算三乙胺标准贮备液的浓度贮于冰箱中备用。至少可稳定一个月。称量过程中必须用橡胶块密封针尖, 防止三乙胺泄漏。

A3.8 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 三乙胺标准中间液: 取三乙胺标准贮备液适量用水稀释而成。

A3.9 (5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 三乙胺标准工作液: 吸取三乙胺标准中间液 5.00mL, 用水稀释定容至 100mL。摇匀。

A4 分析步骤

A4.1 标准曲线绘制

取 60mL 分液漏斗 8 个。2 个作试剂空白, 各加入 10.00mL 水。其余 6 个依次加入三乙胺标准工作液 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 7.00mL, 用水稀释到 10.00mL。再向试剂空白及标准的分液漏斗中, 加入 1 mL 碳酸钠溶液, 摇匀后用滴定管准确加入 10.00mL 三氯甲烷。振摇 1min (大约 140~160 次, 注意放气)。静置分层后, 用干净脱脂棉擦去漏斗颈部可能带有的微量水份。弃去最初滤液, 然后将萃取液放入干净的烧杯中。用无分度吸管准确吸取 5.00mL 于 10mL 具塞比色管中, 加入 0.5mL 溴酚蓝指示剂, 摇匀。在室温放置 15min, 以三氯甲烷为参比液, 用 1cm 比色皿, 在波长 410nm 处测定各管吸光度。减去试剂空白的平均吸光度, 就为每管的净吸光度。在作标纸上绘制样品液中所含三乙胺质量 (μg) - 吸光度曲线, 求出回归方程。

A4.2 水样分析

A4.2.1 采样

样品采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，应尽快分析。当天不能分析的样品用硫酸将样品酸化至 pH 值小于 2，利于保存。

A4.2.2 分析水样

含有悬浮物的水样用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后，再从中吸取试样。

吸取调至中性的样品溶液（含三乙胺量在 $30\ \mu\text{g}$ 以内，体积不大于 10mL ），置于 60mL 液漏斗中，加水至 10.00mL 。按制作标准曲线的相同步骤进行比色，测定吸光度，扣除空白平均吸光度得净吸光度，从标准曲线上查得或按回归方程算得相应的三乙胺含量。

A5 计算

按式（A1）计算水中三乙胺浓度。

$$c = \frac{n \times W}{V} \quad (\text{A1})$$

式中： c ——水中三乙胺浓度， mg/L ；

n ——稀释倍数；

W ——标准曲线中查得或按回归方程算出的样品中三乙胺质量， μg ；

V ——分析时所取水样的体积， mL 。

A6 测定误差

三乙胺浓度低于 3.5mg/L 时，相对标准偏差不大于 5% 。

水源水中百菌清卫生标准

GB 11729—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了水源水中百菌清的最高容许浓度。

本标准适用于生产和使用百菌清周围的生活饮用水源水，以及大面积喷洒百菌清森林地区的生活饮用水源水。

2 标准的限值

水源水中百菌清卫生标准（最高容许浓度）为 0.01mg/L。

3 监测检验方法

本标准采用气相色谱法监测水源水中百菌清，见附录 A（补充件）。

4 标准的监督执行

各级卫生防疫站或各级环境卫生监测站负责监督本标准的执行。

附 录 A

气相色谱法

(补充件)

A1 原理

百菌清农药在一定的色谱条件下,保留值不变,而出峰高度与该样品中含量成正比,因此以保留值为定性指标,以峰高为定量依据,计算出样品中百菌清农药的含量。

A2 仪器

A2.1 100 型气相色谱仪。

A2.2 氢焰离子化鉴定器。

A2.3 KD 浓缩器。

A2.4 $\phi 1.5\text{cm}$ 具塞、具玻璃砂芯层析柱。

A3 试剂

A3.1 苯(分析纯)。

A3.2 环己烷(分析纯)。

A3.3 硅藻土。

A3.4 弗罗里硅土。

A3.5 中性氧化铝(60~80 目)。

A3.6 无水硫酸钠。

A3.7 氟橡胶 II。

A3.8 1, 2-丙二醇己二酸酯。

A3.9 上试 101 白色担体(60~80 目)。

A3.10 百菌清纯品。

A4 采样

A4.1 采样用容器：5kg 白色塑料壶。

A4.2 取水样 5L。

A5 分析步骤

A5.1 样品萃取：取水样 1 L，于分液漏斗中，分两次提取，每次加入苯 50mL，剧烈振摇 150 次，静置分层后，分出苯层，再于水层中加苯 50mL，振摇 150 次，合并苯溶剂，于 KD 浓缩器中浓缩至约 10mL，再进行纯化处理，如无浑浊现象，可继续浓缩至 1 mL。

A5.2 纯化：将浓缩至约 10mL 萃取液，倒入装有吸附剂的层析柱中 {柱中自下而上依次装入硫酸钠 2cm，中性氧化铝 2 cm，弗罗里硅土 2 cm，酸性硅藻土〔硫酸：发烟硫酸：硅藻土=1：1：7 (V：V：W)〕 2cm，无水硫酸钠 2cm，并用淋洗剂（苯：环己烷=8：2）淋洗后使用}。待萃取液液面降至上层无水硫酸钠层时，再用 100mL 淋洗剂分三次淋洗，收集淋洗液，同置于 KD 浓缩器中浓缩定容至 1 mL。

A5.3 气相色谱分析

A5.3.1 填充色谱柱：采用 1 m 不锈钢柱，内填充经分层涂布的上试 101 白色担体〔第一层为 5% (W/W) 的氟橡胶 II 丙酮溶液，第二层为 4% 1, 2-丙二醇己二酸酯丙酮溶液〕。装柱后于层析室温度 180℃ 老化处理 8h 后使用。

A5.3.2 色谱条件：层析室温度 $170 \pm 1^\circ\text{C}$ ，检测室温度 $250 \pm 5^\circ\text{C}$ ，汽化温度 $280 \pm 10^\circ\text{C}$ ，出口温度 $280 \pm 10^\circ\text{C}$ ，氮气流速 50mL/min，氢气流速 120mL/min，氧气流速 300mL/min，仪器灵敏度 1000，走纸速度 0.5cm/min，电流 195mA。

A5.3.3 进样：以 $10\mu\text{L}$ 微量注射器进样 $0.5 \sim 4\mu\text{L}$ ，同时记录保留时间、出峰高度 (mm)。待样品峰出完后 (约需 13min)，再进百菌清标准溶液 $1\mu\text{L}$ (此液 $1\mu\text{L}$ 相当于 $0.1\mu\text{g}$ 百菌清)，记录保留时间和峰高。

A6 计算公式

$$A_x = \frac{H_{\text{样}}}{H_{\text{标}}} \times c_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times \frac{V_{\text{定容量}}}{V_{\text{进样量}}} \times \frac{1}{V} \quad (\text{A1})$$

式中： A_x ——样品中百菌清含量，mg/L；
 $C_{\text{标}}$ ——百菌清标准液浓度， $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ；
 $V_{\text{标}}$ ——百菌清标准液进样量， μL ；
 $H_{\text{样}}$ ——样品峰高，mm；
 $H_{\text{标}}$ ——标准峰高，mm；
 $V_{\text{定容量}}$ ——样品定容体积， μL ；
 $V_{\text{进样量}}$ ——样品进样量， μL ；
 V ——取水样体积，mL。

A7 注意事项

A7.1 灵敏度：本法测定百菌清的最低检出下限为 $1 \times 10^{-7} \text{g}$ 。地面水最低检出量为 0.003mg/L 。

A7.2 方法的回收率：为了研究该分析方法的准确性，曾多次进行了回收试验，回收率均在 $90\% \sim 103\%$ 。

A7.3 根据文献报导，百菌清农药在苯溶剂中，受阳光直接照射可发生光分解作用，所以采用苯进行萃取和纯化样品时，应避免阳光直接照射，并及时进行分析。

A7.4 植物、土壤样品可按 $1:10$ (W/V) 比例用苯浸渍 24h，浓缩至约 10mL 后，按 A5.2 以后步骤进行操作。

A7.5 鱼肉、动物组织、粪、尿等生物材料样品，可取样 $2 \sim 5 \text{g}$ ，加入混合酸（硫酸：硝酸：高氯酸 = $3:6:1$ ）15mL，于水浴中消化 16h，再加入 100mL 苯进行萃取两次，弃去酸溶液层，苯溶剂浓缩至 10mL 后，按 A5.2 以后的步骤操作。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由湖南医学院环境卫生学教研室负责起草。

本标准主要起草人朱继佩、高泽宣。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

地表水资源质量标准

SL 63—94

1 总则

1.0.1 为贯彻执行《中华人民共和国水法》，合理开发、利用、保护和管理水资源，充分发挥水资源的综合效益，以适应国民经济发展和人民生活的需要，为保障人体健康、维护生态平衡，加强水行业归口管理，特制定本标准。

1.0.2 本标准规定了地表水资源水质要求、标准的实施和采样监测方法。

1.0.3 本标准适用于中华人民共和国领域内的江、河、湖泊、水库等内陆天然地表水。

1.0.4 引用标准

GB 5749—85 生活饮用水卫生标准；

GB 5084—92 农田灌溉水质标准；

GB 11607—89 渔业水质标准；

GB 3838—88 地面水环境质量标准；

GB 12941—91 景观娱乐用水水质标准；

GB 8978—88 污水综合排放标准。

2 标准的分级

2.0.1 地表水资源质量标准分为五级：

第一级——水质很好。既无天然缺陷又未受人为直接污染，不需要任何处理，可广泛适用于多种用途和国家一级自然保护区。

第二级——水质良好。适用于作集中式饮用水源地、鱼类生活区，大体相当于

现行 GB 5749—85 《生活饮用水卫生标准》和 GB 11607—89 《渔业水质标准》。

第三级——水质尚可。能符合通常最低水质要求，如一般的工业用水和一般的鱼类生活区，经处理后可满足高一级的用途。

第四级——水质不好。即该水体存在某些天然缺陷，或者受到人为轻度的直接污染，适用于某些一般工业用水及非直接接触用水。

第五级——水质很不好。即该水体具有严重的天然缺陷或者已受到人为的重度污染。只适用于作农灌用水，大体相当于现行的 GB 5084—92 《农田灌溉水质标准》，或适用于一般景观用水。

3 标准值

3.0.1 地表水资源质量标准值列于表 3.0.1-1 及表 3.0.1-2。

表 3.0.1-1 地表水资源质量标准值

序号	参 数 项	级 别	一 级	二 级	三 级	四 级	五 级
1	感官要求		地表水资源应符合基本的感官要求 1. 无明显的泡沫、油膜、杂物,无令人厌恶的色、臭、味,无令人厌恶的水生生物; 2. 一级水不得有泡沫、杂物、色、臭、味等				
2	pH		6.5~8.5	6.5~8.5	6.5~8.5	6.0~8.5	5.5~9.0
3	悬浮物*,mg/L	≤	20	25	30	60	150
4	总硬度(以 CaCO ₃ 计),mg/L	≤	80	300	450	500	600
0	电导率,μS/cm	≤	400	1000	1500	2000	2900
6	溶解氧,mg/L	≥	饱和率 90%	6	5	3	2
7	五日生化需氧量,mg/L	≤	2	3	5	10	80
8	高锰酸盐指数,mg/L	≤	2	4	6	10	80
9	氨氮,mg/L	≤	0.1	0.2	1.0	2.0	8.0
10	挥发性酚,mg/L	≤	0.002	0.002	0.01	0.1	1.0
11	氰化物,mg/L	≤	0.005	0.05	0.1	0.2	0.5
12	铬(六价),mg/L	≤	0.01	0.05	0.05	0.08	0.1
13	总汞,mg/L	≤	0.000 1	0.000 2	0.000 5	0.001	0.001

序号	参数项	级 别	一级	二级	三级	四级	五级
14	镉,mg/L	≤	0.001	0.001	0.005	0.005	0.005
15	铅,mg/L	≤	0.01	0.05	0.05	0.1	0.1
16	铜,mg/L	≤	0.01	0.03	0.1	0.5	1.0
17	总砷,mg/L	≤	0.05	0.05	0.08	0.1	0.1
18	氟化物,mg/L	≤	0.8	1.0	1.5	2.5	3.0
19	有机氯农药,mg/L	≤	0.0001	0.003	0.01	0.02	0.04
20	大肠菌群*,个/L	≤	0	500	5000	10000	10000

* 试行标准，允许根据地方水域背景值特征做适当调整。

表 3.0.1-2 湖泊和水库营养类型氮、磷界限指标 (mg/L)

营养化状况 参 数	贫营养	中营养	富营养	重富营养
总 磷	≤0.02	0.02~0.05	0.05~0.09	>0.09
总 氮	≤0.25	0.25~0.7	0.7~1.3	>1.3

4 标准实施

4.0.1 本标准由各级水行政主管部门会同有关用水部门负责监督和实施。水利系统各有关水质、水环境中心负责地表水资源质量的监督、检验、定期常规监测和调查评价工作。

4.0.2 各级水行政主管部门，会同同级环保、卫生、农业、渔业等有关部门，根据流域或水系综合规划，结合水域使用要求，按本标准确定相应的水质管理等级，报省、自治区、直辖市人民政府批准后实施监督管理。

4.0.3 国家或当地有关主管部门明确划定为集中式生活饮用水取水点的水源地水质，按 GB 5749—85《生活饮用水卫生标准》中规定执行。渔业水域的水质，可按现行 GB 11607—89《渔业水质标准》中规定执行。农灌用水可按 GB 5084—92《农田灌溉水质标准》执行。

4.0.4 本标准所列项目不能满足当地控制主要污染物的需要时，地方水行政主管部门可补充必要的项目或作适当的调整，作为地方标准，报省人民政府批准后

实行。

5 采样和分析方法

5.0.1 采样应具有代表性。采样及布点方法可按 GB 12997—91《水样采样方案设计技术规定》及《水质监测规范》中的规定执行。

5.0.2 本标准中各参数的检测分析方法按表 5.0.2 执行。

表 5.0.2 地表水资源水质分析方法

	参数	测定方法	检测范围(mg/L)	分析方法
1	pH	玻璃电极法	0~14	GB 6920—86
2	悬浮物	重量法		GB 11901—89
3	总硬度	EDTA 滴定法	0.05 mmol/L	GB 7477—87
4	电导率	电导仪测定法		GB 13580.3—93
5	溶解氧	碘量法 电化学探头法	0.2~20 饱和率 0~100%	GB 7489—87 GB 11913—89
6	生化需氧量	稀释与接种法	2~6000	GB 7488—87
7	高锰酸盐指数	高锰酸钾氧化法	0.5~4.5	GB 11892—89
8	氨 氮	纳氏试剂比色法 水杨酸分光光度法	0.02~2 0.01~1	GB 7479—87 GB 7481—87
9	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光法 蒸馏后溴化容量法	0.002~6	GB 7490—87 GB 7491—87
10	氰化物	异烟酸-吡唑啉铜比色法 吡啶-巴比妥酸比色法	0.004~0.25 0.002~0.45	GB 7486—87 GB 7487—87
11	铬(六价)	二苯碳酰二肼分光光度法	0.004~1.0	GB 7467—87
12	总 汞	冷原子吸收分光光度法 双硫脲分光光度法	0.000 1~ 0.002~0.04	GB 7468—87 GB 7469—87
13	镉	原子吸收分光光度法(萃取法) 双硫脲分光光度法	0.001~0.05 0.001~0.05	GB 7475—87 GB 7471—87
14	铅	原子吸收分光光度法(萃取法) 双硫脲分光光度法	0.01~0.2 0.01~0.3	GB 7475—87 GB 7470—87

	参数	测定方法	检测范围(mg/L)	分析方法
15	铜	原子吸收分光法(萃取法、直接法) 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 2,9-二甲基 1,10 菲 啉分光光度法	0.001~0.05 0.02~0.70 0.06~3	GB 7475—87 GB 7474—87 GB 7473—87
16	总 砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 硼氢化钾-硝酸银分光光度法	0.007~0.5 0.000 4~0.012	GB 7485—87 GB 11900—89
17	氟化物	茜素磺酸锆目视比色法 氟试剂分光光度法 离子选择电极法	0.05~2.5 0.05~1.8 0.05~1900	GB 7482—87 GB 7483—87 GB 7484—87
18	有机氯农药	气相色谱法		GB 7492—87
19	大肠菌群	多管发酵法、滤膜法	<3 个/L	GB 5750—85
20	总 磷	钼酸铵分光光度法	0.01~0.6	GB 11893—89
21	总 氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	0.05~4	GB 11894—89

附加说明

主编单位：水利部水质试验研究中心。

主要起草人：翁建华，

（另外，鲁光四、胡建和参加了条文说明中的部分起草工作）

地下水监测规范

SL/T 183—96

1 总则

1.0.1 地下水是一项重要的水资源，特别在我国北方干旱、半干旱地区尤为重要。地下水是自然界水循环的重要组成部分，地下水监测是国民经济建设的基础工作。开展地下水监测工作的目的是：为水利建设规划和为抗旱、除涝、治碱提供设计依据；为地下水水源地建设和管理，为地下水资源评价、保护和合理利用提供依据。为了统一地下水监测的技术标准，特制定本规范。

1.0.2 本《规范》适用于水利水电行业地下水监测工作中基本监测井网和统测井网的井网规划与布设、测验、资料整编和编写地下水动态报告。试验井网的规划与布设、测验、资料整编和编写试验成果报告的要求，另行制定。本《规范》适用于我国北方地区地下水监测工作，也可供南方地区参考。

1.0.3 在不与本《规范》相抵触的原则下，各省（自治区、直辖市）可结合当地实际情况，制定必要的补充规定或实施意见。

1.0.4 与地下水监测工作有关的气象、水文、土壤含水量和含盐量等项监测，应遵守相应的国家或行业标准及规定。

1.0.5 本《规范》的用词用语说明以及采用的各项因素的单位和取用位数的要求，按有关规范执行。

1.0.6 本《规范》采用国家标准 GBJ 95—86《水文测验术语和符号标准》中给出的有关术语，还应用下列术语：

（1）含水层顶板，指含水层的上部界面。

（2）含水层底板，指含水层的下部界面。

(3) 包气带，指地表至潜水水面的地层段。

(4) 水文地质条件，指包气带、含水层、隔水层的层次、厚度、岩性结构和特征，又称地下水的补给、径流和排泄条件。

(5) 地下水埋深，指地下水水面至地面的距离。

(6) 地下水过程线，指地下水水位、水量、水质、水温的监测值与监测时间的关系曲线。

(7) 注水试验，指向井孔内灌水，建立灌水后水位上升值与灌水量之间的关系，并计算水文地质参数或测试井孔水位灵敏度的试验。

(8) 年末差，指年末的监测值与上年同期监测值的差值。

2 井网规划与布设

2.1 类型区划分、开采强度分区和井网分类

2.1.1 类型区分基本类型区和特殊类型区两种。

2.1.1.1 基本类型区划分。

(1) 根据区域地形地貌特征，分为山丘区、平原区，称一级基本类型区。

(2) 根据次级地形地貌特征、岩性，将山丘区分为一般基岩山区、喀斯特山区（岩溶山区）、黄土丘陵区，将平原区分为山前倾斜平原区、冲洪积平原区、山间盆地（河谷）平原区、黄土台塬区、沙漠平原区，称二级基本类型区。

2.1.1.2 特殊类型区包括地下水位降落漏斗区、地面沉降区、海水入侵区、盐碱化区、沙漠化区、地下水污染区等。

2.1.1.3 基本类型区与特殊类型区可相互包含或交叉。

2.1.2 开采强度分区。

按开采强度划分为超开采区、强开采区、中等开采区和弱开采区。

2.1.3 井网分以下三类；

(1) 基本监测井网，由重点基本监测井和普通基本监测井组成。

(2) 统测井网，由统测井组成。

(3) 试验井网，由试验井组成。

2.2 井网规划原则

2.2.1 井网规划应在类型区划分、开采强度分区和井网分类的基础上进行。

2.2.2 山前倾斜平原区、冲洪积平原区、山间盆地（河谷）平原区是井网规划的

重点；山丘区、黄土台塬区、沙漠平原区可根据需要选择典型代表区布设井网。

2.2.3 井网规划应符合下列规定：

- (1) 井网应做到平面上点、线、面结合，垂向上层次分明。
- (2) 井网布设要合理，尽可能做到一井多用。
- (3) 优先选用符合条件的已有井孔。
- (4) 尽可能避免部门间重复布设目的相同或相近的监测井。
- (5) 应兼顾与地表水站网的统一规划和配套监测。

2.3 基本监测井网布设

基本监测井网应包括水位基本监测井网、开采量基本监测井网、泉水流量基本监测站网、水质基本监测井网、水温基本监测井网。

2.3.1 水位基本监测井网的布设应符合下列规定：

- (1) 水位基本监测井网由分别平行和垂直于地下水流向的监测线组成，其中，重点水位基本监测井宜占水位基本监测井总数的 10%~30%。
- (2) 生产井不宜作为水位基本监测井。
- (3) 各基本类型区、开采强度分区的水位基本监测井布设密度（单位：眼/ 10^3km^2 ）可参照表 2.3.1，各特殊类型区的水位基本监测井布设密度可在表 2.3.1 的基础上适当增加。

2.3.2 开采量基本监测井网的布设应符合下列规定：

- (1) 在超开采区、强开采区、中等开采区各选择 1~2 组有代表性的生产井群，布设开采量基本监测井网；每组井群的分布面积一般为 5km^2 左右，开采量监测井数宜控制在 4~10 眼。
- (2) 弱开采区可不布设开采量基本监测井。

2.3.3 泉水流量基本监测站的布设应符合下列规定：

- (1) 山丘区内流量大于 $1\text{m}^3/\text{s}$ 、平原区内流量大于 $0.5\text{m}^3/\text{s}$ 的泉，均应布设泉水流量基本监测站。
- (2) 山丘区内流量不大于 $1\text{m}^3/\text{s}$ 、平原区内流量不大于 $0.5\text{m}^3/\text{s}$ 的泉，可选择少数有代表性且具有供水意义者，布设泉水流量基本监测站。
- (3) 具有特殊价值的名泉，宜布设泉水流量基本监测站。

表 2.3.1 水位基本监测井布置密度表 (单位: 眼/10³km²)

基本类型区名称	开 采 强 度 分 区			
	超开采区	强开采区	中等开采区	弱开采区
山前倾斜平原区	14~10	12~8	10~6	6~2
冲洪积平原区	12~8	10~6	8~4	4~1
山间盆地(河谷)平原区	16~12	14~10	12~8	10~6
黄土台塬区(典型代表区)	12~10	10~8	8~6	6~4
沙漠平原区(典型代表区)	10~8	8~6	6~4	4~2
一般基岩山区(典型代表区)	20~16	16~12	12~8	8~4
黄土丘陵区(典型代表区)	16~14	14~12	12~8	8~4
岩溶山区(典型代表区)	25~20	20~15	15~10	10~6

2.3.4 水质基本监测井网的布置应符合下列规定:

- (1) 尽可能从经常使用的民井、生产井以及泉水中选择布置水质基本监测井(站)。
- (2) 水质基本监测井网的布置密度宜控制在同一类型区内水位基本监测井数的10%左右,地下水水化学特征复杂或地下水污染区可适当加密。
- (3) 重点水质基本监测井宜占水质基本监测井总数的10%~20%。

2.3.5 水温基本监测井网的布置应符合下列规定:

- (1) 沿南北方向布置水温基本监测线。
- (2) 一般应从水位、开采量或水质基本监测井中选择布置水温基本监测井。
- (3) 水温基本监测井网的布置密度宜控制在同一类型区内水位基本监测井数的5%左右,地下水温异常区可适当加密。
- (4) 重点水温基本监测井宜占水温基本监测井总数的10%~20%。

2.4 统测井网布置

2.4.1 除有特殊要求者外,统测井网只考虑水位、水质两个监测项目。

2.4.2 水位统测井网的布置应符合下列规定:

- (1) 在水位基本监测井网的基础上加密布置,其布置密度宜满足在相应比例尺图上的监测井间距不大于5cm。
- (2) 在统测水位时能避开开采量影响的民井、生产井,亦可作为水位统测井。

2.4.3 水质统测井网应在水质基本监测井网布置的基础上加密布置,布置密度宜

控制在水质基本监测井数的 1~3 倍。

2.5 监测井的设计与施工

2.5.1 监测井的设计、选定与凿建应符合下列要求：

(1) 除有特殊要求者外，水位监测井附近不得有影响监测精度的天然水体或水利工程施工。

(2) 基本监测井井管应由坚固、耐腐蚀的材料制成。

(3) 监测井深度应超过已知最大地下水埋深以下 2 m。

(4) 监测井顶角斜度每百米井深不得超过 2° 。

(5) 监测井井管内径不宜小于 100 mm。

(6) 滤水段透水性能良好，向井内注入灌水段 1 m 井管容积的水量，水位复原时间不超过 10min。

(7) 承压水监测井应分层止水，潜水监测井不得穿透潜水含水层下的隔水层的底板。

(8) 新凿监测井的终孔直径不宜小于 250 mm，含水层段应安装滤水管，反滤层厚度应不小于 50 mm，成井后应按有关规范要求进行抽水洗井，其中，重点水位基本监测井应进行抽水试验。

2.5.2 基本监测井应有完整的地层资料，其中，重点水位基本监测井应采取包气带岩土样进行颗粒分析。

2.5.3 水位监测井必须修筑井台，井台应高出地面 0.5 m 以上；自流水位监测井应加高井管或在井口安装水压表；人工监测水位的基本监测井应加设井盖，自记水位的基本监测井应修建井房；水位监测井井口必须设置固定点标志。

2.5.4 距水位基本监测井 50~200m 范围内设置校核水准点；每 10~20 眼水位基本监测井范围内，若无国家三级以上水准点时，应设置基本水准点。

2.6 井网维护与管理

2.6.1 监测井的维护应符合下列要求：

(1) 对监测井的设施应进行经常性维护，一经损坏，必须及时修复，对人为事故造成的损坏应依法追究责任。

(2) 每年年末应对监测井井深进行一次测量，当监测井内淤积物淤没滤水管或井内水深小于 1 m 时，应及时进行清淤或换井。

(3) 每 5 年对重点基本监测井进行一次透水灵敏度试验，当向井内注入灌水段

1 m 井管容积的水量，水位复原时间超过 15 min 时，应进行洗井。

(4) 井口固定点标志、校核水准点及基本水准点因自然灾害或人类活动发生移位或损坏，必须及时修复并重新引测高程，并记入监测井技术档案。

2.6.2 井网调整应符合下列规定：

2.6.2.1 根据地下水监测资料整编成果分析，或根据国民经济发展对地下水监测工作的需要，可提出井网调整计划；每年资料整编后提出局部井网调整意见，每 10 年制定一次整体井网调整计划。

2.6.2.2 井网调整计划应包括下列内容：

(1) 撤销代表性差或损坏并难以修复或已完成监测任务的监测井。

(2) 增设监测井。

(3) 调整监测井的类别，增、减监测项目或监测频次。

2.6.3 监测井技术档案建设应符合下列规定：

(1) 基本监测井及泉水监测站应建立单井（站）技术档案，其表式样见附录 A 中表 A1 及表 A2。

(2) 汇编统测井技术档案，其表式样见附录 A 中表 A3。

(3) 基本监测井编码按附录 B 要求编排。

(4) 统测井由各省（自治区、直辖市）自行制定编号办法。

(5) 监测井的撤销、改变类别情况应记入原监测井的技术档案，新换监测井应重新建立技术档案。

3 测验

3.1 一般规定

3.1.1 应建立随监测、随记载、随整理、随分析的工作制度，各项原始监测数据均应经过记载、校核、复核三道工序。

3.1.2 测具应准确、耐用，并定期检定，不合格者，应及时校正或更换，否则不得使用。

3.1.3 现场监测必须做到：

(1) 准时监测，用硬铅笔记载。

(2) 监测数据准确，记载的字体工整、清晰，严禁涂抹或擦拭。

(3) 将本次监测的数值与前次监测的数值进行对照，若发现异常，应分析原

因，必要时检查测具和进行复测，并在备注栏内做出说明和及时向监测管理人员报告。

3.1.4 监测数据必须及时进行检查和整理。

3.1.4.1 定期检定测具。

3.1.4.2 及时整理各项现场原始记载数据，内容包括：

- (1) 点绘单项和综合监测资料过程线。
- (2) 进行单项和综合监测资料的合理性检查。
- (3) 分析监测资料发生异常的原因，必要时采取补救措施。
- (4) 对原始记载资料进行校核、复核。

3.1.5 原始记载资料不得毁坏和丢失，并按时上报。

3.2 高程测量

3.2.1 水准基面采用 1985 国家高程基准。

3.2.2 基本水准点高程，应从不低于三等水准点按三等水准测量标准接测；据以引测的国家水准点，在复测或校测时，不宜更换。

3.2.3 校核水准点和基本监测井固定点高程，应从不低于国家三等水准点或基本水准点按四等水准测量标准接测，同时测量监测井周围不少于 4 个地面点的高程取其均值作为该监测井附近的地面高程。

3.2.4 统测井固定点高程和地面高程，可从不低于四等水准点按五等水准测量标准接测。

3.2.5 基本水准点每 10 年校测一次，校核水准点每 5 年校测一次，固定点高程每 1~3 年校核一次；如有变动迹象，应随时校测。

3.2.6 三、四、五等的水准测量的标准，按照《水文普通测量规范》SL 58—93 执行。

3.2.7 高程校测应填制统计表，表式样见附录 C 中表 C1。

3.3 水位监测

3.3.1 监测频次应符合下列规定：

- (1) 重点基本监测井每日监测一次。
- (2) 普通基本监测井 5 日监测一次。
- (3) 统测井每年监测三次。

3.3.2 监测时间应符合下列规定：

(1) 使用定时自记水位计监测, 每日 8 时、20 时应有监测记录, 并记录日内最高、最低水位及其发生时、分。

(2) 逐日监测为每日 8 时。

(3) 5 日监测为每月 1、6、11、16、21、26 日的 8 时。

(4) 统测时间为每年汛前、汛末和年末, 监测日以 5 日监测日中选定, 统测时间为相应监测日的 8 时。

(5) 下列地区在执行上述 (1) ~ (4) 款中规定的 8 时可改为 10 时: 新疆维吾尔自治区、西藏自治区、甘肃省、青海省。

3.3.3 测量井口固定点至地下水面距离两次, 当连续两次测量数值之差不大于 0.02 m 时, 将两次测量数值及其均值记入原始记载表, 当连续两次测量数值之差超过 0.02 m 时, 应重新进行测量; 自记、逐日、5 日及统测水位原始记载表表式样分别见附录 C 中表 C2、表 C3、表 C4 和表 C5。

3.3.4 测具检定应符合下列规定:

(1) 自记水位计每月检查、校测一次, 当自记水位与校测水位的差值大于 0.02 m 或月累计时间误差超过 30 min 时, 应对自记水位计进行订正, 订正方法可按照 GBJ 138—90《水位观测标准》执行。

(2) 布卷尺、钢卷尺、测绳(含导线)等测具的精度必须符合国家计量检定规程允许的误差规定, 每半年检定一次, 检定量具采用 50 m 或 100 m 钢卷尺。

3.4 水量监测

3.4.1 水井开采量监测可采用下列方法:

(1) 水表法, 原始记载表表式样见附录 C 中表 C6。

(2) 堰槽法, 可采用三角、矩形或梯形薄壁堰, 原始记载表表式样见附录 C 中表 C7。

(3) 流速流量计法, 原始记载表表式样见附录 C 中表 C7。

(4) 耗电量(或耗油量)相关法, 原始记载表表式样见附录 C 中表 C8。

3.4.2 泉水流量监测可采用堰槽法或流速仪法。

3.4.3 用于农灌的水量监测应进行灌溉面积的统计。

3.4.4 水表、堰槽、流速流量计、电表等测具每年检定一次。

3.5 水质监测

3.5.1 采取水样频次及化验内容应符合下列规定:

(1) 重点水质基本监测井(站) 每年丰、枯水期各采取水样一次, 其中, 枯水期采取的水样进行全分析, 丰水期采取的水样进行简分析。

(2) 普通水质基本监测井(站) 每年丰、枯水期各采取水样一次, 均进行简分析。

(3) 水质统测井(站) 每 5 年的枯水期采取水样一次, 进行简分析。

3.5.2 采取水样应符合下列要求:

(1) 采样器及水样容器瓶的制造材料不得与水样发生化学反应。

(2) 同一个二级类型区的各水质监测井(站) 的采取水样时间间隔不宜超过 5 d。

(3) 正在开采的生产井或泉水, 在出水水流的中心处采集水样。

(4) 在监测井内采集水样前, 应测量地下水位, 然后必须排水, 排水量不得少于井内水体积的 3 倍; 采取水样深度应超过地下水面以下 0.5 m。

(5) 采样量: 简分析不少于 500 mL, 全分析不少于 1000 mL。

(6) 采样前, 用水样刷洗水样容器瓶三次。

(7) 采集水样后, 水样容器瓶应加盖、密封, 并现场填写水样标签(内容包括: 监测井站编号, 采取水样年、月、日、时, 地下水埋深及其他需要说明的情况)。

3.5.3 化验项目要求如下:

(1) 简分析项目包括: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , 矿化度, 离子总量, pH 值, 总硬度, 总碱度, 味、嗅、色度, 透明度, 氟化物。

(2) 全分析项目包括: 简分析项目, 氧化还原电位, 电导率, 悬浮物, 碘, 侵蚀性二氧化碳, 游离二氧化碳, 溶解氧, 氨氮, 高锰酸盐指数, 生化需氧量, 硝酸盐氮; 氰化物, 砷化物, 汞, 挥发酚, 六价铬, 铁, 磷, 铜, 铅, 锌, 镉; 饮用水增加大肠杆菌和细菌总数。

3.5.4 水样分析时限、程序、方法、质量控制, 水样的存放与运送, 水样编号、送样单的填写, 分析结果记载表表式、填制要求和测具检定要求, 均应按《水质监测规范》SD 127—84 执行。

3.6 水温监测

3.6.1 水温监测频次及时间应符合下列规定:

(1) 重点水温基本监测井每月监测三天，每天监测 4 次；监测时间为每月的 6、16、26 日的 2、8、14、20 时。当积累 3 年以上监测资料，经过分析掌握了动态规律时，可改为每月 16 日 8 时、20 时各监测一次。

(2) 普通水温基本监测井每年的 2、5、8、11 月的 16 日 8 时各监测一次。

3.6.2 水温监测的同时应监测气温，并于监测日 8 时监测地下水位。

3.6.3 水温计、气温计最小分度值应不大于 0.2°C ，其最大误差应不超过 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。

3.6.4 水温计、气温计每年检定一次，检定用的水温计、气温计的最大误差不得超过 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

3.6.5 监测水温应符合下列规定：

(1) 水温计应放置在地下水面以下 1.0 m 处（泉水或正在开采的生产井可将水温计放置在出水水流中心处），静置 10 min 后读数。

(2) 监测时，应连续监测两次，取其均值记入水温监测原始记载表（表式样见附录 C 中表 C9）；若连续两次监测值之差大于 0.4°C 时，应重新进行监测。

4 资料整编

4.1 一般规定

4.1.1 资料整编应按下列步骤进行：

- (1) 考证基本资料。
- (2) 审核原始监测资料。
- (3) 编制成果图、表。
- (4) 编写资料整编说明。
- (5) 整编成果的审查验收、存贮与归档。

4.1.2 统计数值时，平均值采用算术平均法，尾数按四舍五入处理；挑选极值时，若多次出现同一极值，则记录首次出现者的发生时间。

4.1.3 年度资料整编工作应于次年 6 月底以前完成。

4.2 基本资料的考证

4.2.1 考证的资料包括：

- (1) 监测井的位置、编号。
- (2) 监测井附近影响监测精度的环境变化情况。

(3) 监测井布设、停测、换井的时间, 监测井类别、监测项目、频次的变动情况。

(4) 监测井深、淤积、洗井、灵敏度试验情况。

(5) 高程测量(包括引测和校测)记录。

(6) 测具的检定情况。

4.2.2 经考证, 有下列情况之一的监测井, 相应月份的监测资料不予整编。

(1) 监测井附近环境变化, 导致该项监测不符合原布设目的者。

(2) 测具检定不符合要求。

4.2.3 校核水准点或井口固定点未按要求进行高程测量的水位监测井, 监测资料只参加埋深资料的整编。

4.2.4 考证后, 应对各监测井的技术档案进行整理。

4.3 原始监测资料的审核

4.3.1 审核内容包括:

(1) 监测方法、误差。

(2) 原始记载表的填写格式。

(3) 测具检定和高程校测的结果以及由此导致的监测数值的修正。

(4) 单井(站)监测资料的合理性检查, 监测井间监测资料的合理性检查。

4.3.2 经审核, 有下列情况之一的监测井, 相应月份的监测资料不予整编。

(1) 监测方法错误。

(2) 监测误差超过允许范围。

(3) 监测资料有伪造成分。

(4) 缺测和可疑的监测资料超过应监测资料的 $1/3$ 。

4.3.3 经审核并合格的监测井(站), 应分别编制《地下水基本监测井(站)一览表》、《统测井一览表》和《地下水基本监测井(站)分布图》, 表式样及编图说明分别见附录 D 中表 D1、表 D10 和附录 E。

4.4 水位资料整编

4.4.1 水位资料的插补应符合下列规定:

(1) 逐日监测资料, 每月缺测不超过两次且缺测前、后均有不少于连续 3 个监测数值者, 可插补; 5 日监测资料, 每月缺测不超过一次且缺测前、后均有不少于连续 3 个监测数值者, 可插补; 统测资料不得插补。

- (2) “井干”、“井冻”、“可疑”数值在插补时均按“缺测”对待。
- (3) 插补方法可采用相关法、趋势法或内插法。
- (4) 插补的数值可参加数值统计。

4.4.2 基本水位监测资料的数值统计应符合下列要求：

4.4.2.1 统计内容应包括：

- (1) 月统计：月平均水位值，月最高、最低水位值及其发生日期。
- (2) 年统计：年平均水位值，年最高、最低水位值及其发生月、日，年变幅，年末差。

4.4.2.2 数值统计应符合下列规定：

- (1) 月内无缺测资料，进行月完全统计；年内无缺测资料，进行年完全统计。
- (2) 逐日水位资料，月内缺测不超过 4 次者，可进行月不完全统计；超过 4 次者，不进行月统计。
- (3) 5 日水位资料，月内缺测一次者，可进行月不完全统计；超过一次者，不进行月统计。
- (4) 年内月不完全统计不超过两个或仅有一个不进行月统计者，可进行年不完全统计；否则，不进行年统计。

4.4.3 统测水位资料不进行数值统计。

4.4.4 经基本资料考证、原始监测资料审核并合格的水位监测资料，应分别编制下列成果表：

- (1) 地下水位自记资料摘录成果表，表式样见附录 D 中表 D2。
- (2) 地下水位逐日、5 日监测成果表，表式样分别见附录 D 中表 D3 和表 D4。
- (3) 地下水位年特征值统计表，表式样见附录 D 中表 D5。
- (4) 地下水位统测成果表，表式样见附录 D 中表 D11。

4.5 水量资料整编

4.5.1 缺测水量资料，不进行插补；经审核定为“可疑”的水量监测资料，按“缺测”对待。

4.5.2 水量监测资料的数值统计应符合下列要求：

4.5.2.1 统计内容应包括：

- (1) 单井（泉）年开采量（水量），年内最大、最小月开采量（水量）及其发生的月份。

(2) 群井年开采量, 年内最大、最小月开采量及其发生的月份, 最大、最小单井年开采量及该监测井的编号。

4.5.2.2 数值统计应符合下列规定:

(1) 无缺测资料, 进行年完全统计。

(2) 单井(泉)缺测一个月开采量(水量)时, 可进行年不完全统计; 缺测超过一个月时, 不进行年统计。

(3) 单井年开采量不完全统计不超过群井总数的 20% 时, 可进行群井年不完全统计; 超过 20% 或有不进行年单井开采量统计时, 均不进行群井年统计。

4.5.3 经基本资料考证、原始监测资料审核并合格的各监测井(泉)水量监测资料, 应编制《开采量监测成果表》和《泉水水量监测成果表》, 表式样分别见附录 D 中表 D6 和表 D7。

4.6 水质资料整编

4.6.1 缺测水质资料, 不进行插补; 经审核定为“可疑”的水质监测资料按“缺测”对待。

4.6.2 水质监测资料整编的方法和技术要求按《水质监测规范》SD 127—84 执行。

4.6.3 经基本资料考证、原始监测资料审核并合格的各监测井(泉)水质监测资料, 应编制《水质监测成果表》, 表式样见附录 D 中表 D8。

4.7 水温资料的整编

4.7.1 缺测水温资料不进行插补; 经审核定为“可疑”的水温监测资料按“缺测”对待。

4.7.2 水温监测资料的数值统计应符合下列要求:

4.7.2.1 统计内容应符合下列规定:

(1) 重点水温基本监测井监测资料, 进行日、月、年数值统计。

(2) 普通水温基本监测井监测资料, 只进行年数值统计。

(3) 统计内容包括: 日最高、最低地下水水温、气温及其发生时间; 月、年最高、最低地下水水温、气温、地下水埋深及其发生时间。

4.7.2.2 数值统计应符合下列规定:

(1) 日、月、年内无缺测资料, 进行日、月、年完全统计。

(2) 日、月内缺测一次资料, 可进行日、月不完全统计; 缺测超过一次, 不进

行日、月统计。

(3) 年内日不完全统计(或月不完全统计)不超过两次,或日不完全统计(或月不完全统计)不超过一次,可进行年不完全统计;超过时,不进行年统计。

4.7.3 经基本资料考证、原始监测资料审核并合格的各监测井水温资料,应编制地下水水温监测成果表,表式样见附录 D 中表 D9。

4.8 编写资料整编说明

4.8.1 资料整编说明应包括以下内容:

- (1) 资料整编的组织、时间、方法、内容及工作量概况。
- (2) 监测井网的调整、变更情况。
- (3) 监测方法、精度、高程测量、校测和测具检定概况。
- (4) 监测资料的质量评价。
- (5) 存在问题及改进意见。

4.9 资料整编成果的审查验收、储存及归档

4.9.1 资料整编成果的审查验收应符合下列要求:

4.9.1.1 送交审查的资料应包括:

- (1) 各监测井基本资料。
- (2) 各项原始监测记载资料。
- (3) 资料整编成果图、表。
- (4) 资料整编说明。

4.9.1.2 审查方法应符合下列规定:

- (1) 经考证,发生了变动的基本资料全部进行审查;未发生变动的基本资料进行抽查,抽查率不得少于 20%。
- (2) 各项原始监测记载资料分别进行抽查,抽查率不得少于 30%。
- (3) 整编成果资料应全部进行审查。

4.9.1.3 经审查,不符合下列质量标准之一者,不予验收。

- (1) 项目完整,图表齐全,规格统一,字迹清晰。
- (2) 各监测井基本资料考证清楚。
- (3) 测验及资料整编方法正确。
- (4) 成果的数据错误率,大错不大于万分之一,小错不大于千分之一。
- (5) 资料整编说明的内容完整、准确、客观。

4.9.2 资料整编成果的存贮应符合下列规定：

4.9.2.1 资料整编成果应存入水文数据库。

4.9.2.2 资料整编成果的存贮内容应包括：

(1) 监测井（站）分布图。

(2) 各项整编成果表。

(3) 资料整编说明。

4.9.2.3 整编成果的储存工作应于次年年底以前完成。

4.9.2.4 应刊布资料整编说明摘要和整编成果的资料目录。

4.9.3 监测资料的归档应符合下列要求：

4.9.3.1 下列资料应予归档：

(1) 各监测井的基本资料、原始记载资料以及资料整编成果图、表和资料整编说明。

(2) 监测井基本资料的考证意见，原始监测记载资料的审核意见和资料整编成果的审查验收意见。

(3) 资料整编成果的储存拷贝。

4.9.3.2 归档资料应妥善保管，保存期限由各省（自治区、直辖市）自行制定。

5 地下水动态报告

5.1 地下水动态简报

5.1.1 地下水动态简报分汛期地下水动态简报、年地下水动态简报。

5.1.2 编制内容应包括：

(1) 本年（汛期）内降水量的时空分布概况，与上年（汛期）降水量时空分布的比较，与多年平均（多年汛期平均）降水量的比较。

(2) 本年（汛期）末及年（汛期）内最高、最低地下水位（或埋深）的时空分布概况，与上年（汛期）末及年（汛期）内最高、最低地下水位（或埋深）时空分布的比较。

(3) 本年（汛期）内地下水开采量，与上年（汛期）地下水开采量的比较。

(4) 本年（汛期）内水文地质环境问题概况，与上年（汛期）水文地质环境问题的比较。

(5) 降水量、开采量、水位（或埋深）、水质的动态变化对当地地下水资源量

的影响。

(6) 编制本条 (1) ~ (5) 款所列内容的统计表; 编制年降水量等值线图, 年末及年内最高、最低地下水位 (或埋深) 等值线图; 表格式及编图说明由各省 (自治区、直辖市) 自行制定。

5.1.3 汛期地下水动态简报于当年 11 月下旬发布; 年地下水动态简报于次年 3 月下旬发布。

5.2 地下水动态预报

5.2.1 地下水动态预报分年地下水动态预报和汛前 (或春灌期) 地下水动态预报两种。

5.2.2 编制内容应包括:

- (1) 预报期地下水位 (或埋深) 的动态特征。
- (2) 预报期地下水开采量。
- (3) 预报期水文地质环境的动态特征。

5.2.3 年地下水动态预报和汛前 (或春灌期) 地下水动态预报均于当年 2 月下旬发布。

5.3 地下水动态简报和地下水动态预报的发布

各省 (自治区、直辖市) 地下水动态简报和地下水动态预报由各省 (自治区、直辖市) 地下水监测工作主管单位负责编制, 由各省 (自治区、直辖市) 水行政主管部门发布; 北方地区 (或全国) 地下水动态简报和地下水动态预报, 根据各省 (自治区、直辖市) 报送的材料, 由国务院水行政主管部门汇总、编制和发布。

附 录 A

监测井基本情况表式样及填制说明

A1 监测井基本情况表式样 (表 A1 略)

表 A2 泉水监测站基本情况一览表

[__省 (自治区、直辖市) __县 (旗、市) __乡 (镇)]

监测站编号				位置		__村__方向距离__m		监测项目			
监测站名称						东经°'〃北纬°'〃					
泉水类型		监测日期		始测__年__月__日				监测频次			
测站类别				终测__年__月__日							
水 准 点 测 量											
水准点 编 号		与测站的相对位置		测量或变动			变动原因	高 程 (m)	测量等级		
		方 向	m	年	月	日					
地面高程测量		测量日期			__年__月__日			高程(m)			
固定点 高程 测量	测量日期		__年__月__日					高程(m)			
	变 更	变更原因									
		测量日期									
		高程(m)									
泉水监测站地理位置图 N ↑						监测 员	姓名		文化程度		
							性别		住 址		
							年龄		任职时间		
						监测 员 变 更	姓名		文化程度		
							性别		住 址		
							年龄		任职时间		
							姓名		文化程度		
							性别		住 址		
							年龄		任职时间		

表 A3 地下水统测井基本情况一览表

[__省（自治区、直辖市）__县（旗、市）__乡（镇）]

统测井 编 号	换井 次序	测井位置			井深 (m)	井口 直径 (mm)	井口固定 点高程 (m)	地面 高程 (m)	监测 项目	监测 频次	备注
		村	方向	m							

A2 监测井基本情况表填制说明

- A2.1 “测井位置”及“与监测井相对位置”中，“方向”按 N、NE、E、SE、S、SW、W、NW 八个方位填写，“m”精确到百位。
- A2.2 “淤积厚度”为实测井深与原成井井深的差值。
- A2.3 “地层柱状图”中，井管结构、岩性名称及其图例，应分别按《城市供水水文地质勘察规范》CJJ 16—88 附录三、附录六执行；岩性描述内容包括岩性名称、颜色、夹层分布特征等。
- A2.4 “监测井类别”填写重点基本监测井或普通基本监测井；“监测井类型”填写生产井、民井、勘探孔或专用监测井。
- A2.5 “泉水类型”填写上升泉或下降泉。
- A2.6 “换井次序”，原设井为“0”，“1~9”为更换次序。
- A2.7 “备注”填写裁撤、更换井的原因和日期，以及新换井编号和与原井的相对位置。
- A2.8 表 A1 的尺寸为 8 开张，表 A2 和表 A3 的尺寸为 16 开张。

附 录 B

基本监测井的编码

基本监测井编号统一采用 8 位阿拉伯数码，前 4 位数码表示省（自治区、直辖市）、地区（省辖市、自治州、盟）、县（自治县、旗、市、区），第 5 位数码表示地下水埋藏条件（“9”为泉水，“0”为潜水，“1~8”分别表示各层承压水），第 6 位数码表示换井数序（“0”为原设置监测井，“1~9”分别为换井次序），第 7、8 两位数码表示县（自治县、旗、市、区）内监测井序号。

各省（自治区、直辖市）基本监测井编号前 4 位数码见表 B1。

表 B1 各省（自治区、直辖市）基本监测井编号前 4 位数码表

省(自治区、直辖市) 名 称	基本监测井编号 前 4 位数码	省(自治区、直辖市) 名 称	基本监测井编号 前 4 位数码
北 京 市	0001~0099	新疆维吾尔自治区	4400~4699
天 津 市	0100~0199	上 海 市	5500~5599
河 北 省	0200~0599	浙 江 省	5600~5899
山 西 省	0600~0899	福 建 省	5900~6199
山 东 省	0900~1299	江 西 省	6200~6499
河 南 省	1300~1699	湖 北 省	6500~6799
江 苏 省	1700~1999	湖 南 省	6800~7099
安 徽 省	2000~2299	广 东 省	7100~7399
辽 宁 省	2300~2599	海 南 省	7400~7499
吉 林 省	2600~2799	广西壮族自治区	7500~7799
黑龙江省	2800~3199	贵 州 省	7800~8099
内蒙古自治区	3200~3499	四 川 省	8100~8599
陕 西 省	3500~3799	云 南 省	8600~8899
宁夏回族自治区	3800~3899	西藏自治区	8900~9199
甘 肃 省	3900~4199	台 湾 省	9200~9299
青 海 省	4200~4399		

注：4700~5499，9300~9999 为空号。

附 录 C

地下水监测原始记载表式样及填制说明

C1 地下水监测原始记载表式样

表 C1 高程校测统计表
[____省（自治区、直辖市）____县（旗、市）]

监测井编号	监测井名称	引据点		校测点		测量等级	校测高程	校测日期			校测后采用高程(m)	测量人	校定人	备注
		名称	高程(m)	名称	校测前高程(m)			年	月	日				

记载____年 月 日 校核____年 月 日 复核____年 月 日

表 C2 地下水自记水位监测摘录表
[____年____省（自治区、直辖市）____县（旗、市）]

监测井编号		位置			__乡(镇)__村		地面高程		井口固定 点高程 (m)		井深 (m)			
监测井名称					__方向距离__ m		(m)							
监测日期		地下水埋深(m)			地下水位(m)			备 注						
月	日	8 时	20 时	平均	8 时	20 时	平均							
	1													
	2													
	3													
	⋮													
	28													
	29													
	30													
	31													

记载____年 月 日 校核____年 月 日 复核____年 月 日

表 C3 地下水逐日水位监测原始记载表

[年 省（自治区、直辖市） 县（旗、市）]

监测井编号		位置		__乡(镇)__村		地面高程 (m)		井口固定 点高程 (m)		井深 (m)	
监测井名称				__方向距离__ m							
监测日期		井口固定点至 地下水面距离 m			地下水 埋深 (m)	地下水 水位 (m)	备 注				
月	日	一次 读数	二次 读数	平均 值							
	1										
	2										
	3										
	⋮										
	28										
	29										
	30										
	31										

记载 年 月 日 校核 年 月 日 复核 年 月 日

表 C4 地下水 5 日水位监测原始记载表
[____年____省（自治区、直辖市）____县（旗、市）]

监测井编号		位置	__乡(镇)__村		地面高程 (m)		井口固定 点高程 (m)		井深 (m)	
监测井名称			__方向距离__ m							
监测日期		井口固定点至 地下水面距离 m			地下水 埋深 (m)	地下水 水位 (m)	备 注			
月	日	一次 读数	二次 读数	平均 值						
	1									
	6									
	11									
	16									
	21									
	26									

记载_____年 月 日 校核_____年 月 日 复核_____年 月 日

表 C5 地下水统测水位原始记载表
[____年____省（自治区、直辖市）____县（旗、市）]

统测井编号	位 置				井深 (m)	固定点 高程 (m)	地面 高程 (m)	统测 日期		井口固定点至 地下水水面距离			地下水 埋 深 (m)	地下水 水 位 (m)	备 注
	乡 (镇)	村	方向	m				月	日	一次读数 (m)	二次读数 (m)	平均值 (m)			

记载____年 月 日

校核____年 月 日

复核____年 月 日

表 C6 水表法地下水水量监测原始记载表
[____年____省（自治区、直辖市）____县（旗、市）]

监测井编号				上年最后一次 读表时间			____年 __月__日		井 深 (m)					
监测井名称														
位 置				__乡(镇)__村__方向 距离__ m			上年最后一次 水表读数		m ³		出水管 内径	mm	水泵 型号	
读水表数 时 间				本次水 表读数 (m ³)	上次水 表读数 (m ³)	本次与 上次水 表读数 差 (m ³)	本次与上次 水表读数 期间间隔		本次与上次 水表读数期间 累计开泵时间		地下水 开采量 (m ³)	备 注		
月	日	时	d				h	d	h					
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														

记载____年 月 日 校核____年 月 日 复核____年 月 日

表 C7 堰槽法或流速流量计法地下水水量监测原始记载表
[____年____省（自治区、直辖市）____县（旗、市）]

监测井编号			位置			__乡(镇)__村__方向距离__m			水泵 型号		出水管口 内 径		mm										
监测井名称																							
堰槽类型 及其尺寸、 角度说明									井深 (m)		流速流量 计类型 及型号												
监 测 代 表 时 间									监测 时间			监测读数 (L/s)			堰槽测 流流量 换算 结果 (L/s)		泄流期 间平均 流量 (L/s)		地下水 开采量 或泉水 流量 (m³)		备 注		
起 始			终 止			累 计																	
月 日 时			月 日 时			时 间			其中泄 流时间			月 日 时			一次 读数			二次 读数			平均 值		
日 时			日 时			日 时			日 时			日 时			日 时			日 时			日 时		
1																							
2																							
3																							
4																							
5																							
6																							
7																							
8																							
9																							
10																							
11																							
12																							

记载____年 月 日

校核____年 月 日

复核____年 月 日

表 C8 耗电量法或耗油量法地下水水量监测原始记载表
[____年____省（自治区、直辖市）____县（旗、市）]

监测井编号				位置		____乡(镇)____村____方向				水泵 型号				出水管 内径		mm			
监测井名称						距离____ m													
月份	监 测 时 间								地下水埋深(m)		单位耗电(油)量 的开采量		地下水 开采量 (m³)	备 注					
	起始		终止		累 计				抽水前 (静水位)	抽水期 间最大 动水位	电(m³ /kW·h)					油 (m³/L)			
					时 间		耗 电 量											耗 油 量	
	日	时	日	时	d	h	(kW·h)	(L)											
1																			
2																			
⋮																			
12																			

记载____年 月 日 校核____年 月 日 复核____年 月 日

表 C9 地下水水温监测原始记载表

[年 省（自治区、直辖市） 县（旗、市）]

监测井编号						监测井名称						位 置			__乡(镇)__村__方向__m							
日期			监 测 时 间																			
			2 时				8 时					14 时				20 时						
月	日	地下水温(℃)				气温 (℃)	地下水温(℃)				气温 (℃)	地下水 埋 深 (m)	地下水温(℃)				气温 (℃)	地下水温(℃)				气温 (℃)
		一次 读数	二次 读数	平均 值			一次 读数	二次 读数	平均 值				一次 读数	二次 读数	平均 值			一次 读数	二次 读数	平均 值		
1	6																					
	16																					
	26																					
12	6																					
	16																					
	26																					

记载 年 月 日

校核 年 月 日

复核 年 月 日

C2 地下水监测原始记载表填制说明

C2.1 “井深”指最近一次测量的地面至井底的距离。

C2.2 “位置”中的“方向”、“米”的填写要求同附录 A。

C2.3 “备注”内说明造成监测数值异常的原因及监测井附近挖塘开渠、凿井等影响监测精度的情况。

C2.4 “地下水开采量”或“泉水水量”按月填写。其中，水表法根据“本次与上次水表读数差”并结合两次读水表数时间，采用外延法或内差法确定填写数值；堰槽法或流速流量计法根据月内泄流时间与该月平均流量的乘积填写；耗电量法或耗油量法根据月内耗电量或耗油量与单位耗电（油）量的开采量的乘积填写。

C2.5 “堰槽测流的流量换算结果”根据堰槽的类型、尺寸、角度及“堰槽监测平均值”，按照《堰槽测流规范》SL 24—91 给出的计算公式或关系图表查算后的数值填写。

C2.6 “泄流期间的平均流量”按月填写。其中，流速流量计法用月内诸次流量监测值的均值；堰槽法用月内诸次测流流量换算结果的均值。

C2.7 “缺测”、“可疑”的表示符号分别为“——”、“※”；“停测”时，相应空格保持空白。

C2.8 汛期逐日水位监测、非汛期 5 日水位监测的原始记载表采用表 C3，其中，非汛期间的非监测日按“停测”填写。

C2.9 表 C1、表 C2、表 C4、表 C5、表 C6、表 C7 的尺寸为 16 开张，表 C3、表 C8、表 C9 的尺寸为 8 开张。

附 录 D

地下水监测资料整编成果表式样及填制说明

D1 地下水监测资料整编成果表式样

表 D1 基本监测井一览表

[__省（自治区、直辖市）__县（旗、市）] 基面名称__

监测井编号	监测井名称	位 置					坐 标					所属类型及代号	起始监测日期			监测井类别	地下水埋藏条件	井深 (m)		高程 (m)		监 测 项 目							备 注																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		县 (旗、市)	乡 (镇)	村	方向	距离(m)	东经			北纬			年	月	日			原井深	现井深	井口固定点	地面	水 位			水量	简分析	全分析	水温																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
							°	′	″	°	′											″	自记	逐日						汛期逐日	5日																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		

制表____年 月 日 校核____年 月 日 审核____年 月 日

表 D2 自记水位资料摘录成果表
[_____省（自治区、直辖市）]

自记仪 型号		监测井 编号				位置	__县(旗、市) __乡(镇)__村 __方向距离__ m			地面 高程	____ m	基面 名称		水位 单位： m				
		监测井 名称																
月份		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
摘录 内容 日期	8时	最高	8时	最高	8时	最高	8时	最高	8时	最高	8时	最高	8时	最高	8时	最高	8时	最高
	最低	时高	最低	时高	最低	时高	最低	时高	最低	时高	最低	时高	最低	时高	最低	时高	最低	时高
1																		
2																		
⋮																		
30																		
31																		
月 统 计	最高 水位																	
	发生 日期																	
	最低 水位																	
	发生 日期																	
年统计		最高 水位		发生 日期	月 日	最低 水位		发生 日期	月 日	年变幅		年末差						

制表_____ 年 月 日 校核_____ 年 月 日 审核_____ 年 月 日

表 D3 逐日水位监测成果表
[_____省（自治区、直辖市）]

监测井编号		位置	____县(旗、市)____乡(镇)____村					地面高程 (m)		基面 名称	水位单位: m		
监测井名称			____方向距离____(m)										
日 \ 月		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1													
2													
⋮													
30													
31													
月 统 计	平均水位												
	最高水位												
	发生日期												
	最低水位												
	发生日期												
年 统 计		最高水位: m 月 日			最低水位: m 月 日			年平均水位: m		年变幅: m		年末差: m	

制表_____年 月 日 校核_____年 月 日 审核_____年 月 日

表 D4 5 日水位监测成果表
[_____省（自治区、直辖市）]

监测井编号		位置	__县(旗、市)__乡(镇)__村 ____方向距离____(m)					地面高程 (m)		基面 名称		水位单位： m	
监测井名称													
月 日		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1													
2													
6													
11													
16													
21													
26													
月 统 计	平均水位												
	最高水位												
	发生日期												
	最低水位												
	发生日期												
年 统 计		最高水位： m 月 日			最低水位： m 月 日			年平均水位： m		年变幅： m		年末差： m	

制表_____年 月 日 校核_____年 月 日 审核_____年 月 日

表 D5 水位年特征值统计表

_____年 [_____省（自治区、直辖市）]

监测井 编号	监测井 名称	所属 类型区 代号	地下水 埋藏 条件	地面 高程 (m)	最高水位			最低水位			年变幅 (m)	年平均 水位 (m)	上年末 水位 (m)	本年末 水位 (m)	年末 差 (m)
					水位 (m)	发生日期		水位 (m)	发生日期						
						月	日		月	日					

制表_____年 月 日 校核_____年 月 日 审核_____年 月 日

第一部分 城市供水标准

表 D6 开采量监测成果表

年「 省（自治区、直辖市）」

[illegible]

制表 年 月 日

校核 年 月 日

审核 年 月 日

表 D7 泉水水量监测成果表

_____年 [_____省（自治区、直辖市）]

泉水监测站							泉水 名称	泉 水 水 量 （万 m³）																
监测站编号	监测站名称	位 置						月 份												单泉年统计				
		县（旗、市）	乡（镇）	村	方向	距离（m）		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年 合 计	最大		最小	
								泉水 水量	月份	泉水 水量	月份													

制表_____年 月 日 校核_____年 月 日 审核_____年 月 日

第一部分 城市供水标准

表 D8 水质监测成果表

年「 省（自治区、直辖市）」

[illegible]

制表 年 月 日 校核 年 月 日 审核 年 月 日

地下水监测规范

表 D9 水温监测成果表

[_____ 省（自治区、直辖市）]

监测井 编号		位置		____县(旗、市)____乡(镇) ____村____方向距离____ m								温度单位:℃				地下水埋深单位:m									
监测井 名称																									
监测日期		原 始 监 测								日水温统计				月水温统计				气温统计		地下水埋深统计					
月	日	2 时		8 时		14 时		20 时		最高		最低		最高		最低		日平均	月平均	月平均					
		水温	气温	水温	气温	地下水埋深	水温	气温	水温	气温	平均	地下水温	平均	地下水温	平均	地下水温	日				时	平均	地下水温	日	时
1	6																								
	16																								
	26																								
2	6																								
	16																								
	26																								
12	6																								
	16																								
	26																								
年统计	年平均	最 高												最 低											
		地下水温	发生时间			日平均气温	发生时间			日地下水埋深	发生时间			地下水温	发生时间			日平均气温	发生时间			日地下水埋深	发生时间		
	月		日	时	月		日	月	日		月	日	月		日	月	日		月	日	月		日		

制表_____年 月 日 校核_____年 月 日 审核_____年 月 日

第一部分 城市供水标准

表 D10 统测井一览表

年 [] 省 (自治区、直辖市) 基面名称

[illegible]

制表_____年 月 日 校核_____年 月 日 审核_____年 月 日

年〔 〕省（自治区、直辖市） 基面名称

				高水位期	低水位期	年 均
--	--	--	--	------	------	-----

制表_____年 月 日 校核_____年 月 日 审核_____年 月 日

D2 地下水监测资料整编成果表填制说明

D2.1 整编符号如下：

D2.1.1 “缺测”、“停测”、“可疑”符号同附录 C。

D2.1.2 “插补”符号：在该数值的右上角划“⊗或*”。

D2.1.3 “不完全统计”符号：将该数值用“（ ）”括起来。

D2.1.4 “不进行统计”的表达形式为在相应的数格内保持空白。

D2.2 当同一页次、同一纵行的数值的整数部分相同时，只写出最上部出现的数值，其下各数值可只写小数部分，但小数点及小数的位次应上下对齐。

D2.3 当同一页次同一纵行的文字完全相同时，只写出最上部出现的文字，其下的文字可略写“同上”。

D2.4 “位置”中的“方向”、“米”的填写要求同附录 A；坐标数值可从不小于 1：5 万地形图上量取。

D2.5 “所属类型区代号”，按表 D12 所列填写；特殊类型区代号由各省（自治区、直辖市）自行制定。

D2.6 “监测井类别”按附录 A 要求填写。

D2.7 “井深”、“地下水埋深”按附录 C 要求填写。

D2.8 “地下水埋藏条件”填写“泉水”、“潜水”或“承压水”。

D2.9 表 D6 中“备注”中填写所属类型区代号、地下水埋藏条件、监测方法和频次。

D2.10 表 D1 和表 D10 中的“监测项目”，填写相应项目整编成果的页次；因缺测或经考证、审核不合格被舍弃的项目在相应栏内划“——”；因停测造成的无整编资料的项目，其相应栏内保持空白。

D2.11 表 D1 和表 D10 中“备注”中填写影响监测精度、高程变动等情况。

D2.12 表 D1、表 D2、表 D8、表 D9 的尺寸为 4 开张；表 D3 的尺寸为 8 开张；表 D4~表 D7、表 D10、表 D11 的尺寸为 16 开张。

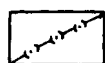
表 D12 各类型区名称与代号对照表

一级类型区		二级类型区		三级类型区			
名称	代号	名 称	代号	强开采区 代 号	中等开采区 代 号	弱开采区 代 号	微开采区 代 号
山丘区	Ⅰ	一般基岩山区	Ⅰ ₁	Ⅰ _{1-a}	Ⅰ _{1-b}	Ⅰ _{1-c}	Ⅰ _{1-d}
		岩溶山区	Ⅰ ₂	Ⅰ _{2-a}	Ⅰ _{2-b}	Ⅰ _{2-c}	Ⅰ _{2-d}
		黄土丘陵区	Ⅰ ₃	Ⅰ _{3-a}	Ⅰ _{3-b}	Ⅰ _{3-c}	Ⅰ _{3-d}
平原区	Ⅱ	一般平原区	Ⅱ ₁	Ⅱ _{1-a}	Ⅱ _{1-b}	Ⅱ _{1-c}	Ⅱ _{1-d}
		山间盆地(河谷)平原区	Ⅱ ₂	Ⅱ _{2-a}	Ⅱ _{2-b}	Ⅱ _{2-c}	Ⅱ _{2-d}
		沙漠平原区	Ⅱ ₃	Ⅱ _{3-a}	Ⅱ _{3-b}	Ⅱ _{3-c}	Ⅱ _{3-d}
		黄土台塬区	Ⅱ ₄	Ⅱ _{4-a}	Ⅱ _{4-b}	Ⅱ _{4-c}	Ⅱ _{4-d}

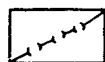
附 录 E

地下水基本监测井（站）分布图编制说明

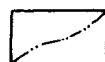
- E1 图名：《××省（自治区、直辖市）地下水基本监测井（站）分布图》（××××年）
- E2 采用标准地形图作底图，比例尺由各省（自治区、直辖市）确定，底图应具有下列要素：
- E2.1 经纬网，网线距为 1°；主要水系及大、中型湖泊；骨干铁路、公路。
- E2.2 国界、海岸线；省（自治区、直辖市）界，地区（省辖市、自治州、盟）界，县（自治县、旗、市）界；县级以上城市。
- E2.3 各类型区界线及代号；骨干气象站、水文站、雨量站、蒸发站、试验站（场）。
- E2.4 比例尺及方向标。
- E3 用于编图的资料应为经考证、审核并合格的年度整编资料。编图要素包括：基本监测井编号、类别、地下水埋藏条件、井深、监测项目及频次。
- E4 参考图例：



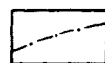
国界(已定)



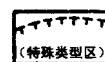
国界(未定)



省(自治区、直辖市)界



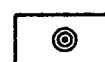
地区(省辖市、自治州、盟)界



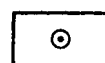
特殊类型区界



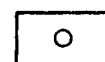
首都



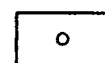
省(自治区、直辖市)首府



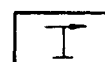
地区(省辖市、自治州、盟)首府



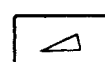
县(自治县、旗、市)首府



乡(镇)、村庄



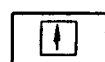
气象站



水文站



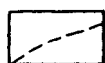
雨量站



蒸发站



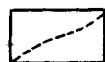
试验站(场)



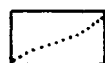
县(自治县、旗、市)界



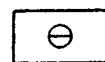
一级类型区界



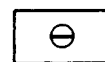
二级类型区界



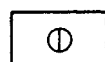
开采强度分区界



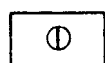
潜水普通基本监测井



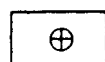
潜水重点基本监测井



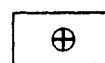
承压水普通基本监测井



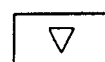
承压水重点基本监测井



泉水普通基本监测站



泉水重点基本监测站



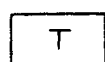
水位监测



水量监测



水质监测



水温监测

附加说明

主编单位：水利部水文司。

参加单位：安徽省水文总站、山西省水文总站、内蒙古自治区水文总站。

主要起草人：储常锐、张宏良、何桥、杨景斌。

水资源评价导则

SL/T 238—1999

前 言

根据水利部水利水电技术标准制定计划，在总结全国第一次水资源调查评价以来实践的基础上，编制了《水资源评价导则》。

《水资源评价导则》主要包括以下内容：

总则：对标准的编制目的、依据、适用范围及技术原则作了说明。

一般规定：对水资源评价的内容和精度、分区原则、资料收集及评价方法等作了说明。

水资源数量评价：对水汽输送、降水、蒸发、地表水资源、地下水资源、总水资源的评价内容及要求作了说明。

水资源质量评价：对河流泥沙、天然水化学特征、水污染状况的评价内容及要求作了说明。

水资源开发利用及其影响评价：对现状水资源供用水情况调查分析、存在问题、水资源开发利用对环境的影响，以及水资源综合评价、水资源价值量评价等内容及要求作了说明。

本标准解释单位：水利部水资源水文司。

本标准主编单位：水利部水资源水文司。

本标准参编单位：南京水文水资源研究所、中国水利水电科学研究院水资源研究所、河北省水文水资源勘测局、海河大学环境水利研究所。

本标准主要起草人：黄永基、李砚阁、王焕榜、贺伟程、王瑚、金传良、杨景斌、石玉波。

水资源评价导则

1 总则

1.0.1 依据《中华人民共和国水法》，为查明水资源状况，必须进行水资源评价。为适应水资源评价工作的需要，统一技术标准，保证成果质量，特制定本导则。

1.0.2 本导则适用于全国及区域水资源评价和专项工作中的水资源评价。

1.0.3 水资源评价内容包括水资源数量评价、水资源质量评价和水资源利用评价及综合评价。

1.0.4 水资源评价工作要求客观、科学、系统、实用，并遵循以下技术原则：

- 1 地表水与地下水统一评价。
- 2 水量水质并重。
- 3 水资源可持续利用与社会经济发展和生态环境保护相协调。
- 4 全面评价与重点区域评价相结合。

1.0.5 在水资源评价工作中，除执行本导则外，涉及其他专业时，还应符合相应规范的要求。

2 一般规定

2.0.1 全国及区域水资源评价的内容和精度应满足国家及相应区域社会经济宏观决策的需要；为专项工作开展的水资源评价的内容和精度应满足专项工作的需要。

2.0.2 水资源评价应分区进行。水资源数量评价、水资源质量评价和水资源利用现状及其影响评价均应使用统一分区。各单项评价工作在统一分区的基础上，可根据该项评价的特点与具体要求，再划分计算区或评价单元。

2.0.3 水资源评价应按江河水系的地域分布进行流域分区。全国性水资源评价要求进行一级流域分区和二级流域分区；区域性水资源评价可在二级流域分区的基础上，进一步分出三级流域分区和四级流域分区。

2.0.4 水资源评价还应按行政区划进行行政分区。全国性水资源评价的行政分区要求按省（自治区、直辖市）和地区（市、自治州、盟）两级划分；区域性水资源评价的行政分区可按省（自治区、直辖市）、地区（市、自治州、盟）和县（市、

自治县、旗、区)三级划分。

2.0.5 水资源评价应以调查、搜集、整理、分析利用已有资料为主,辅以必要的观测和试验工作。分析评价中应注意水资源数量评价、水资源质量评价、水资源利用评价及综合评价之间的资料衔接。

2.0.6 水资源评价使用的各项基础资料应具有可靠性、合理性与一致性。

2.0.7 全国及区域水资源评价应采用日历年,专项工作中的水资源评价可根据需要采用水文年。计算时段应根据评价目的和要求选取。

2.0.8 水资源评价应根据评价任务要求,因地制宜地积极采用行之有效的评价新理论、新技术、新方法,逐步实现评价工作的规范化、标准化,建立健全各级水资源评价信息系统。

2.0.9 应根据社会经济发展需要及环境变化情况,每隔一定时期对前次水资源评价成果进行全面补充修订或再评价。

3 水资源数量评价

3.1 水汽输送

3.1.1 水汽输送用水汽通量和水汽通量散度描述。

3.1.2 全国和有条件的地区可进行水汽输送分析计算,其内容应符合下列要求:

1 将评价区概化为经向和纬向直角多边形,采用边界附近探空气象站的风向、风速和温度资料,计算各边界的水汽输入量或输出量,统计评价区水汽的总输入量、总输出量和净输入量,并分析其年内、年际变化。

2 根据评价区内探空气象站的湿度资料,估算评价区上空大气中的水汽含量。

3.2 降水

3.2.1 应采用雨量观测站的观测资料进行降水量评价。

3.2.2 测站和资料选用应符合下列要求:

1 选用的雨量观测站,其资料质量较好、系列较长、面上分布较均匀。在降水量变化梯度大的地区,选用的站要适当加密,同时应满足分区计算的要求。

2 采用的降水资料应为经过整编和审查的成果。

3 计算分区降水量和分析其空间分布特征,应采用同步资料系列;而分析降水的时间变化规律,应采用尽可能长的资料系列。

4 资料系列长度的选定,既要考虑评价区大多数测站的观测年数,避免过多

地插补延长,又要兼顾系列的代表性和一致性,并做到降水系列与径流系列同步。

5 选定的资料系列如有缺测和不足的年、月降水量,应根据具体情况采用多种方法插补延长,经合理性分析后确定采用值。

3.2.3 降水分析计算应包括下列内容:

1 计算各分区及全评价区同步期的年降水量系列、统计参数和不同频率的年降水量。

2 以同步期均值和 C_v 点据为主,不足时辅之以较短系列的均值和 C_v 点据,绘制同步期平均年降水量和 C_v 等值线图,分析降水的地区分布特征。

3 选取各分区月、年资料齐全且系列较长的代表站,分析计算多年平均连续最大四个月降水量占全年降水量的百分率及其发生月份,并统计不同频率典型年的降水月分配。

4 选择长系列测站,分析年降水量的年际变化,包括丰枯周期、连枯连丰、变差系数、极值比等。

5 根据需要,选择一定数量的有代表性测站的同步资料,分析各流域或地区之间的年降水量丰枯遭遇情况,并可用少数长系列测站资料进行补充分析。

3.3 蒸发

3.3.1 蒸发是影响水资源数量的重要水文要素,评价内容应包括水面蒸发、陆面蒸发和干旱指数。

3.3.2 水面蒸发的分析计算应符合下列要求:

1 选取资料质量较好、面上分布均匀且观测年数较长的蒸发站作为统计分析的依据,选取的测站应尽量与降水选用站相同,不同型号蒸发器观测的水面蒸发量,应统一换算为 E601 型蒸发器的蒸发量。

2 计算单站同步期年平均水面蒸发量,绘制等值线图,并分析年内分配、年际变化及地区分布特征。

3.3.3 陆面蒸发量宜采用闭合流域同步期的平均年降水量与年径流量的差值表示。应绘制同步期平均年陆面蒸发量等值线圈,并进行地区分布特征的分析。

3.3.4 干旱指数宜采用年水面蒸发量与年降水量的比值表示。

3.4 地表水资源

3.4.1 地表水资源数量评价应包括下列内容:

1 单站径流资料统计分析。

- 2 主要河流（一般指流域面积大于 5000 km^2 的大河）年径流量计算。
- 3 分区地表水资源数量计算。
- 4 地表水资源时空分布特征分析。
- 5 入海、出境、入境水量计算。
- 6 地表水资源可利用量估算。
- 7 人类活动对河川径流的影响分析。

3.4.2 单站径流资料统计分析应符合下列要求：

- 1 凡资料质量较好、观测系列较长的水文站均可作为选用站，包括国家基本站、专用站和委托观测站。各河流控制性测站为必须选用站。
- 2 受水利工程、用水消耗、分洪决口影响而改变径流情势的测站，应进行还原计算，将实测径流系列修正为天然径流系列。
- 3 统计大河控制站、区域代表站历年逐月天然径流量，分别计算长系列和同步系列年径流量的统计参数；统计其他选用站的同步期天然年径流量系列，并计算其统计参数。

3.4.3 主要河流年径流量计算，选择河流出口控制站的长系列径流量资料，分别计算长系列和同步系列的平均值及不同频率的年径流量。

3.4.4 分区地表水资源数量计算应符合下列要求：

- 1 针对不同情况，采用不同方法计算分区年径流量系列；当区内河流有水文站控制时，根据控制站天然年径流量系列，按面积比修正为该地区年径流系列；在没有测站控制的地区，可利用水文模型或自然地理特征相似地区的降雨径流关系，由降水系列推求径流系列；还可通过逐年绘制年径流深等值线图，从图上量算分区年径流量系列，经合理性分析后采用。

2 计算各分区和全评价区同步系列的统计参数和不同频率的年径流量，其中，同步系列长度的选定原则同 3.2.2。

- 3 应在求得年径流系列的基础上进行分区地表水资源数量的计算。

3.4.5 入海、出境、入境水量计算应选取河流入海口或评价区边界附近的水文站，根据实测径流资料采用不同方法换算为入海断面或出、入境断面的逐年水量，并分析其年际变化趋势。

3.4.6 地表水资源时空分布特征分析应符合下列要求：

- 1 选择集水面积为 $300 \text{ km}^2 \sim 5000 \text{ km}^2$ 的水文站（在测站稀少地区可适当放

宽要求), 根据还原后的天然年径流系列, 绘制同步期平均年径流深等值线图, 以此反映地表水资源的地区分布特征。

2 按不同类型自然地理区选取受人类活动影响较小的代表站, 分析天然径流量的年内分配情况, 分析内容同 3.2.3。

3 选择具有长系列年径流资料的大河控制站和区域代表站, 分析天然径流的多年变化, 分析内容同 3.2.3。

3.4.7 地表水资源可利用量估算应符合下列要求:

1 地表水资源可利用量是指在经济合理、技术可能及满足河道内用水并顾及下游用水的前提下, 通过蓄、引、提等地表水工程措施可能控制利用的河道外一次性最大水量 (不包括回归水的重复利用)。

2 某一分区的地表水资源可利用量, 不应大于当地河川径流量与入境水量之和再扣除相邻地区分水协议规定的出境水量。

3.4.8 人类活动对河川径流量的影响分析应符合下列要求:

1 查清水文站以上控制区内水土保持、水资源开发利用及农作物耕作方式等各项人类活动状况。

2 综合分析人类活动对当地河川径流量及其时程分配的影响程度, 对当地实测河川径流量及其时程分配作出修正。

3.5 地下水资源

3.5.1 地下水资源数量评价内容应包括补给量、排泄量、可开采量的计算和时空分布特征分析, 以及人类活动对地下水资源的影响分析。

3.5.2 地下水资源数量评价应在获取评价区下列资料的基础上进行:

1 地形地貌、地域地质、地质构造及水文地质条件。

2 降水量、蒸发量、河川径流量。

3 灌溉引水量、灌溉定额、灌溉面积、开采井数、单井出水量、地下水实际开采量、地下水动态、地下水水质。

4 包气带及含水层的岩性、层位、厚度及水文地质参数, 岸溶地下水分布区还应有岩溶分布范围、岩溶发育程度。

3.5.3 地下水资源数量评价既应按本导则 2.0.3 条和 2.0.4 条规定进行分区, 还必须按下列要求划分类型区:

1 根据区域地形、地貌特征, 评价区划分为平原区、山丘区, 称一级类型区。

2 根据次级地形地貌特征、地层岩性及地下水类型，将山丘区划分为一般基岩山丘区、岩溶山区和黄土丘陵沟壑区；将平原区划分为山前倾斜平原区、一般平原区、滨海平原区、黄土台塬区、内陆闭合盆地平原区、山间盆地平原区、山间河谷平原区和沙漠区，称二级类型区。

3 根据地下水的矿化度，将各二级类型区划分为淡水区、微咸水区、咸水区，称二级类型亚区。

4 根据水文地质条件将各二级类型区或二级类型亚区划分为若干水文地质单元，称计算区。

3.5.4 地下水资源数量评价应符合下列要求：

1 根据水文气象条件、地下水埋深、含水层和隔水层的岩性、灌溉定额等资料的综合分析，正确确定地下水资源数量评价中所必需的水文地质参数，主要包括：给水度、降水入渗补给系数、潜水蒸发系数、河道渗漏补给系数、渠系渗漏补给系数、渠灌入渗补给系数、井灌回归系数、渗透系数、导水系数、越流补给系数。

2 地下水资源数量评价的计算系列尽可能与地表水资源数量评价的计算系列同步，应进行多年平均地下水资源数量评价。

3 地下水资源数量按水文地质单元进行计算，并要求分别计算、评价流域分区和行政分区地下水资源量。

3.5.5 平原区地下水资源数量评价应分别进行补给量、排泄量和可开采量的计算，其中：

1 地下水补给量包括降水入渗补给量、河道渗漏补给量、水库（湖泊、塘坝）渗漏补给量、渠系渗漏补给量、侧向补给量、渠灌入渗补给量、越流补给量、人工回灌补给量及井灌回归量，沙漠区还应包括凝结水补给量。各项补给量之和为总补给量，总补给量扣除井灌回归补量为地下水资源量。

2 地下水排泄量包括潜水蒸发量、河道排泄量、侧向流出量、越流排泄量、地下水实际开采量，各项排泄量之和为总排泄量。

3 应进行总补给量与总排泄量的平衡分析。

4 地下水可开采量是指在经济合理、技术可能且不发生因开采地下水而造成水位持续下降、水质恶化、海水入侵、地面沉降等水环境问题和不对生态环境造成不良影响的情况下，允许从含水层中取出的最大水量，地下水可开采量应小于相应

地区地下水总补给量。

3.5.6 平原区深层承压地下水补给、径流、排泄条件一般很差，不具有持续开发利用意义。需要开发利用深层地下水的地区，应查明开采含水层的岩性、厚度、层位、单位出水量等水文地质特征，确定出限定水头下降值条件下的允许开采量。

3.5.7 山丘区地下水资源数量评价可只进行排泄量计算。山丘区地下水排泄量包括河川基流量、山前泉水出流量、山前侧向流出量、河床潜流量、潜水蒸发量和地下水实际开采净消耗量，各项排泄量之和为总排泄量，即为地下水资源量。

3.5.8 应分析人类活动对地下水资源各项补给量、排泄量和可开采量的影响，并提出相应的增减水量。

3.6 总水资源

3.6.1 总水资源数量评价应在地表水和地下水资源数量评价的基础上进行，主要包括“三水”（降水、地表水、地下水）关系分析、总水资源数量计算和水资源可利用总量估算。

3.6.2 “三水”转化和平衡关系的分析内容应符合下列要求：

1 分析不同类型区“三水”转化机理，建立降水量与地表径流、地下径流、潜水蒸发、地表蒸散发等分量的平衡关系，提出各种类型区的总水资源数量表达式。

2 分析相邻类型区（主要指山丘区和平原区）之间地表水和地下水的转化关系。

3 分析人类活动改变产流、入渗、蒸发等下垫面条件后对“三水”关系的影响，预测总水资源数量的变化趋势。

3.6.3 总水资源量分析计算应符合下列要求：

1 分区总水资源数量的计算途径有两种（可任选其中一种方法计算），一是在计算地表水资源数量和地下水补给量的基础上，将两者相加再扣除重复水量；二是划分类型区，用区域总水资源数量表达式直接计算。

2 应计算各分区和全评价区同步期的年总水资源数量系列、统计参数和不同频率的总水资源量；在资料不足地区，组成总水资源数量的某些分量难以逐年求得，则只计算多年平均值。

3 利用多年均衡情况下的区域水量平衡方程式，分析计算各分区水文要素的定量关系，揭示产流系数、降水入渗补给系数、蒸散发系数和产水模数的地区分布

情况，并结合降水量和下垫面因素的地带性规律，检查水资源总量计算成果的合理性。

3.6.4 分析地表水与地下水利用过程中的水量转化关系，用扣除地下可开采量本身的重复利用量以及地表水可利用量与地下水可开采量之间的重复利用量的办法，估算水资源利用总量。

4 水资源质量评价

4.1 河流泥沙

4.1.1 河流泥沙分析计算内容应包括河流输沙量、含沙量及其时程分配和地区分布。

4.1.2 河流泥沙分析计算应符合下列要求：

1 资料系列较长的河流泥沙站，均可选为河流输沙量与含沙量分析的选用站，并应采用与径流同步的泥沙资料系列，缺测和不足的资料应予以插补延长。

2 选用站以上引出或引入水量和分洪、决口水量中挟带的河流泥沙，以及选用站以上蓄水工程中淤积的河流泥沙，均应在选用站实测资料中进行修正。

3 计算中小集水面积选用站的多年平均年输沙模数，绘制评价区的多年平均年输沙模数分区图，并用主要河流控制站的多年平均年输沙量实测值与输沙模数图量算值核对。

4 对主要站不同典型年的河流输沙量、含沙量的年内分配地区分布特征进行分析。

4.2 天然水化学特征

4.2.1 天然水化学特征分析内容应包括天然水化学类型及地区分布，天然水化学成分年内、年际变化，河流离子径流量（包括入海、出境、入境离子径流量），河流离子径流模数及地区分布。

4.2.2 天然水化学特征分析应符合下列要求：

1 天然水化学特征分析参数一般选用 pH 值、矿化度、总硬度、钾、钠、钙、镁、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、氯化物等，有条件地区可根据本地区的水质及水文地质特征增加必要的参数。

2 凡具有长系列观测资料的地表天然水化学监测站和基本地下水化学监测井，可作为选用站，缺测和不足的资料应予以补测。

3 天然水化学类型的分类方法、水化学特征值计算、分区图的绘制方法参见有关规范。

4 地表水、地下水应分别进行天然水化学特征分析。

4.3 水资源污染状况

4.3.1 水资源污染状况评价内容应包括污染源调查与评价，地表水资源质量现状评价，地表水污染负荷总量控制分析，地下水资源质量现状评价，水资源质量变化趋势分析及预测，水资源污染危害及经济损失分析，不同质量的可供水量估算及适用性分析。

4.3.2 污染源调查和评价主要应查明污染物的来源、种类、浓度、数量、排放地点、排放方式、排放规律，化肥、农药使用情况，固体废弃物堆放和处置情况，污水库及污水灌溉状况。在此基础上，根据污染物的危害性、排放量及对水体污染的影响程度，评定主要污染源和主要污染物。

4.3.3 水资源质量的评价，应根据评价目的、水体用途、水质特性，选用相关参数和相应的国家、行业或地方水质标准进行评价。

4.3.4 水资源质量评价应分区进行，其分区应与地表水、地下水资源数量评价的分区一致。

4.3.5 地表水资源质量现状评价应符合下列要求：

1 在评价区内，应根据河道地理特征、污染源分布、水质监测站网，划分成不同河段（湖、库区）作为评价单元。

2 在评价大江、大河水资源质量时，应划分成中泓水域与岸边水域，分别进行评价。

3 应描述地表水资源质量的时空变化及地区分布特征。

4.3.6 在人口稠密、工业集中、污染物排放量大的水域，应进行水体污染负荷总量控制分析。

4.3.7 本导则中的地下水资源质量现状评价对象主要是浅层地下水，其次是已开发利用的深层地下水，评价内容应包括地下水污染途径和地下水资源质量现状分析。

4.3.8 地下水资源质量现状评价应符合下列要求：

1 选用的监测井（孔）应具有代表性。

2 应将地表水、地下水作为一个整体，分析地表水污染、污水库、污水灌溉

和固体废弃物的堆放、填埋等对地下水资源质量的影响。

3 应描述地下水资源质量的时空变化及地区分布特征。

4.3.9 水资源质量变化趋势分析, 应选若干有代表性的评价单元和水质参数, 用历年(至少5年)的相同月份的监测资料对水资源质量状况的年际变化作出趋势分析。

4.3.10 水资源污染危害及经济损失分析, 主要应调查、分析由于水体污染引起的缺水、水生态系统恶化、水污染事故, 以及水污染对人体健康、工农业生产的影响, 并估算造成的直接和间接损失。

4.3.11 应以水资源质量现状评价成果和同期水资源可供水量为基础, 计算并分析评价区内不同质量的地表水、地下水可供水量和适用性。

5 水资源开发利用及其影响评价

5.1 社会经济及供水基础设施现状调查分析

5.1.1 内容应包括: 主要自然资源(除水以外)开发利用状况分析、社会发展状况分析、经济发展状况分析、供水基础设施情况分析。

5.1.2 主要自然资源(除水以外)是指可用于农牧的土地, 可开发利用的矿产, 可利用的草场、林区等, 主要应分析它们的现状分布、数量、开发利用状况、程度及存在的主要问题。

5.1.3 社会发展主要着重分析人口分布变化、城镇及乡村发展情况。

5.1.4 经济发展分工农业和城乡两方面, 着重分析产业布局及发展状况, 分析各行业产值、产量情况。

5.1.5 供水基础设施应分类分析它们的现状情况、主要作用及存在的主要问题。

5.2 供用水现状调查统计分析

5.2.1 选择具备资料条件的最近一年作为基准年, 调查统计分析该年及近几年河道外用水和河道内用水情况。

5.2.2 河道外供水应分区按当地地表水、地下水、过境水、外流域调水、利用海水替代淡水、利用处理或未处理过的废污水等多种来源, 以及按蓄、引、堤、机电井等四类工程分别统计, 分析各种供水占总供水的百分比, 并分析年供水和组成的调整变化趋势。分区统计的各项供水量均为包括输水损失在内的毛供水量。

5.2.3 河道外用水应分区按农业、工业、生活三大类用水户分别统计各年用水总

量、用水定额和人均用水量，其中，农业用水可分为农田灌溉和林、牧、副、渔用水等亚类；工业用水可分为电力工业、一般工业、乡镇工业等亚类；生活用水可分为城镇生活（居民生活和公共用水）、农村生活（人、畜用水）等亚类。统计分析年用水量增减变化及其用水结构调整状况。分区统计的各项用水量均为包括输水损失在内的毛用水量。

5.2.4 河道内用水指水力发电、航运、冲沙、防凌和维持生态环境等方面的用水。同一河道内的各项用水可以重复利用，应确定重点河段的主要用水项，并分析近年河道内用水的发展变化情况。

5.3 现状供用水效率分析

5.3.1 应根据典型调查资料或分区水量平衡法，分析各项供用水的消耗系数和回归系数，估算耗水量、排污量和灌溉回归量，对供用水有效利用率作出评价。

5.3.2 分析近几年万元工业产值用水定额和重复利用率的变化，并通过对比分析，对工业节水潜力作出评价。

5.3.3 分析近几年的城镇生活用水定额，并通过对比分析，对生活用水节水潜力作出评价。

5.3.4 分析各项农业节水措施的发展情况及其节水量，并通过对比分析，对农业节水潜力作出评价。

5.3.5 分析城镇工业废水量、生活污水量和可处理废污水量的废污水处理、回用状况，对近几年发展趋势进行评价。

5.3.6 分析海水和微咸水利用及其替代淡水量，对近几年发展趋势进行评价。

5.4 现状供用水存在问题分析

5.4.1 现状供需水平衡状况分析应符合下列要求：

- 1 以基准年社会经济指标和现有工程条件为依据。
- 2 根据供水保证率对基准年供水量作必要修正，包括地下水超采量和未经处理污水利用量的扣除。
- 3 以基准年实际用水量为基础，对不合理的用水定额作必要的调整，重新估算现状基准年的合理需水量。
- 4 按流域自上而下、先支流后干流分区进行供需分析，对各分区和全流域的余缺水量作出评价，对当地地表水、地下水开发利用程度进行分析，并结合现有的供水工程分布和控制状况，对当地水资源进一步开发潜力作出分析评价。

5.4.2 分析近几年因供水不足造成的影响，并估算造成的直接和间接经济损失。

5.4.3 分析水资源开发、利用、保护、管理方面影响供用水的主要问题，以及河道外用水与河道内用水之间的矛盾。

5.5 水资源开发利用现状对环境的影响

5.5.1 水资源开发利用现状造成的水环境问题主要有以下几项：

- 1 水体污染。
- 2 河道退化、断流，湖泊、水库萎缩。
- 3 次生盐碱化和沼泽化。
- 4 地面沉降、岩溶塌陷、海水入侵、咸水入侵。
- 5 沙漠化。

5.5.2 各项水环境问题评价的内容应满足下列要求：

- 1 分析水环境问题的性质及其成因。
- 2 调查统计水环境问题的形成过程、空间分布特征和已造成的正面和负面影响。
- 3 分析水环境问题的发展趋势。
- 4 提出防治、改善措施。

5.5.3 河道退化和湖泊、水库萎缩的水环境问题评价内容还应包括河床变化和湖泊、水库蓄水量及水面面积减少的定量指标；河道断流的水环境问题评价内容应包括河道断流发生的地段及起讫时间。

5.5.4 次生盐碱化和沼泽化的水环境问题评价内容还应包括面积、地下水埋深、地下水水质、土壤质地和土壤含盐量的定量指标。

5.5.5 地面沉降的水环境问题评价内容应包括：

- 1 开采含水层及其顶部弱透水层的岩性组成、厚度。
- 2 年地下水开采量、开采模数、地下水埋深、地下水位年下降速率。
- 3 地下水位降落漏斗面积、漏斗中心地下水位及年下降速率。
- 4 地面沉降量及年地面沉降速率。

5.5.6 海水入侵和咸水入侵的水环境问题评价内容还应包括：

- 1 开采含水层岩性组成、厚度、层位。
- 2 开采量及地下水位。
- 3 水化学特征，包括地下水矿化度或氯离子含量。

5.5.7 沙漠化的水环境问题评价内容还应包括地下水埋深及植物生长、生态系统的变化。

5.6 水资源综合评价

5.6.1 水资源综合评价是在水资源数量、质量和开发利用现状评价以及对环境影响评价的基础上，遵循生态良性循环、资源永续利用、经济可持续发展的原则，对水资源时空分布特征、利用状况及与社会经济发展的协调程度所作的综合评价。

5.6.2 水资源综合评价内容应包括：

- 1 水资源供需发展趋势分析。
- 2 评价区水资源条件综合分析。
- 3 分区水资源与社会经济协调程度分析。

5.6.3 水资源供需发展趋势分析应符合下列要求：

- 1 不同水平年的选取应与国民经济和社会发展规划目标协调一致。
- 2 应以现状供用水水平和不同水平年经济、社会、环境发展目标以及可能的开发利用方案为依据，分区分析不同水平年水资源供需发展趋势及其可能产生的各种问题，其中包括河道外用水和河道内用水的平衡协调问题。

5.6.4 水资源条件综合分析是对评价区水资源状况及开发利用程度的总括性评价，应从不同方面、不同角度进行全面综合和类比，并进行定性和定量的整体描述。

5.6.5 分区水资源与社会经济协调程度分析包括建立评价指标体系、进行分区分类排序等两部分内容，应符合下列要求：

1 评价指标应能反映分区水资源对社会经济可持续发展的影响程度、水资源问题的类型及解决水资源问题的难易，主要包括以下内容：

- 1) 人口、耕地、产值等社会经济状况的指标。
- 2) 用水现状及需水情况的指标。
- 3) 水资源数量、质量的指标。
- 4) 现状供水及规划供水工程情况的指标。
- 5) 水环境状况的指标。

2 应对所选指标进行筛选和关联分析，确定重要程度，并在确定评价指标体系后，采用适当的技术理论与方法，建立数学模型对评价分区水资源与社会经济协调发展情况进行综合评判。评判内容包括：

1) 按水资源与社会经济发展严重不协调区、不协调区、基本协调区、协调区对各评价分区进行分类。

2) 按水资源与社会经济发展不协调的原因, 将不协调分区划分为资源短缺型、工程短缺型、水质污染型等类型。

3) 按水资源与社会经济发展不协调的程度和解决的难易程度, 对各评价分区进行排序。

3 各评价指标的重要程度以及评判标准, 应充分征求决策者和专家意见。有条件时应使用交互式技术, 让决策者与专家参与排序工作全过程。

5.7 对策和措施

5.7.1 在进行水资源综合评价的基础上, 应结合评价区水资源开发利用中存在的问题, 有针对性地提出对策与措施建议。

5.8 水资源价值量评价

5.8.1 水资源价值量评价主要是核算水资源本身所具有的价值, 内容应包括按水源、按水资源用途、按水资源质量, 分类核算水资源的数量和单位水资源量的价值, 有条件地区可对该项进行研究评价。

5.8.2 核算单位水资源价值量应遵循下列原则和要求:

1 应根据各分区水资源数量、供需平衡情况和资源短缺程度等因素综合考虑单位水资源量价值。

2 不同水资源质量的单位水资源量价值不同。

3 不是所有水资源数量都可利用, 只有那些可被人类利用的水资源才具有价值。

4 要考虑水资源利用的多功能性, 不同利用功能的水资源应具有不同的价值。

饮用水化学处理剂卫生安全性评价

GB/T 17218—1998

前 言

本标准是在参考了由美国全国卫生基金会负责，美国自来水协会研究基金会、美国州立的饮水管理人员协会和美国自来水厂协会协助制定的美国全国卫生基金会标准《饮水处理用化学品 健康效应》(ANSI/NSF 60—1996)的基础上，结合我国饮用水化学处理剂实际使用情况后提出并制定的。本标准为贯彻执行建设部和卫生部联合发布的《生活饮用水卫生监督管理办法》，同时也为卫生部实施涉及饮用水卫生安全产品卫生许可证制度提供科学依据。

本标准从 1998 年 10 月 1 日起实施。

本标准的附录 A、附录 B 都是标准的附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准起草单位：中国预防医学科学院环境卫生监测所、辽宁省卫生防疫站。

本标准主要起草人：徐凤丹、李长善、陶毅、刘桂兰、冯朝华。

本标准由卫生部委托中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

饮用水化学处理剂卫生安全性评价

1 范围

本标准规定了饮用水化学处理剂的卫生安全性要求和监测检验方法。

本标准适用于混凝、絮凝、消毒、氧化、pH 调节、软化、灭藻、除氟、氟化等用途的饮用水化学处理剂。

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，使用本标准各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 5749—1985 生活饮用水卫生标准

GB/T 5750—1985 生活饮用水标准检验法

GB 7919—1987 化妆品安全性评价程序和方法

GB/T 9857—1988 化学试剂 氧化镁

3 卫生要求

3.1 饮用水化学处理剂在规定的投加量使用时，处理后水的一般感官指标应符合 GB 5749 的要求。

3.2 有毒物质指标的要求

3.2.1 饮用水化学处理剂带入饮用水中的有毒物质是 GB 5749 中规定的物质时，该物质的容许限值不得大于相应规定限值的 10%。本标准规定的有毒物质分为四类。

3.2.1.1 金属：砷、硒、汞、镉、铬、铅、银。

3.2.1.2 无机物：取决于产品的原料、配方和生产工艺。

3.2.1.3 有机物：取决于产品的原料、配方和生产工艺。

3.2.1.4 放射性物质：直接采用矿物为原料的产品应测定总 α 放射性和总 β 放射性。

3.2.2 饮用水化学处理剂带入饮用水中的有毒物质在 GB 5749 中未做规定时，可参考国内外相关标准判定，其容许限值不得大于相应限值的 10%。

3.2.3 如果饮用水化学处理剂带入饮用水中的有毒物质无依据可确定容许限值时，必须按附录 B 确定该物质在饮用水中最高容许浓度，其容许限值不得大于该容许浓度的 10%。

4 监测检验方法

4.1 饮用水化学处理剂的样品采集和配制：见附录 A。

4.2 本标准规定的监测检验方法：见 GB/T 5750。

附录 A

(标准的附录)

饮用水化学处理剂的样品采集和配制

A1 样品的采集和保存

正确的采集方法、合理的保存和及时送检是保证饮用水化学处理剂的分析质量的必要前提。根据饮用水化学处理剂的物理形态不同，特制定本方法。

A1.1 样品采集

根据下述要求，在生产部门、销售部门或使用单位采得具有代表性的产品样品。样品不得从破损或泄漏的包装中采集。

A1.1.1 液体样品的采集

A1.1.1.1 批量样品的采集：在批量产品的储存容器中，于不同深度、不同部分，分别采集每份约 100mL 的五份独立样品，将五份样品充分混合成约 500mL 的混合样品。

A1.1.1.2 包装样品的采集：在没有批量贮存的情况下，可从一批包装中采集一个混合样品，采集数量约为该包装的 5%，最少为 5 个，最多为 15 个。如果包装少于 5 个，则采样方法与批量产品的储存器中的采集方法相同（见 A1.1.1.1）。

A1.1.1.3 分析和保存用样品的储存：将 A1.1.1.1 和 A1.1.1.2 所述方法采集的混合样品，分别分装在 3 个约 160mL 隔绝空气、防潮的玻璃容器或适宜的容器中。每个样品的容器上应标明产品名称、生产厂家、产地、批号、样品包装类型、采集日期以及采集负责人。

其中一份样品用于分析，另二份样品以备重新评价（如果需要）。保存期为一年。

A1.1.2 固体样品的采集

A1.1.2.1 批量样品的采集：在批量产品的储存器中，于不同深度、不同部分，分别采取每份约 100g 的五份样品，将这五份样品充分混合成约 500g 的混合样品。

A1.1.2.2 包装样品的采集：可从一批包装中采得一个混合样品，采集的数量为该包装中的 5%，最少为 5 个，最多为 15 个。如果包装少于 5 个，则采集方法与

批量储存器中的采集方法相同（见 A1.1.2.1）。

A1.1.2.3 分析和保存用样品的储存：将 A1.1.2.1 和 A1.1.2.2 所述方法采集的混合样品，分别分装在 3 个隔绝空气、防潮的玻璃容器或适宜的容器中，每份约 160g 左右。每个样品的容器上应标明产品名称、生产厂家、产地、批号、样品包装类型、采集日期以及采集负责人。

其中一份样品用于分析，另二份样品以备重新评价（如果需要），保存期为一年。

A1.1.3 气体样品的采集和储存

用适当的气体采样管采得一个有代表性的样品。样品的采集应遵照生产厂家的详细说明和安全措施。

每个样品容器上应标明产品名称、生产厂家、产地、批号、采集日期以及采集负责人。

A2 供有毒物质指标测定样品的配制

样品的配制根据其理化性质和测定项目而异，但必须采取相应的质量保证程序和安全防护措施。

A2.1 试剂空白和实验用水

按照测定样品同样方法测得试剂空白。所有实验用水均为纯水。

A2.2 样品的配制方法

A2.2.1 本法适用于以下产品：硫酸铜、次氯酸钙等。

按 10 倍于评价剂量称取样品（参照表 A1）于 250mL 烧杯中，以 100mL 纯水溶解，在通风橱中以硝酸 $[\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}]$ 酸化至 $\text{pH} < 2$ ，将溶液移至 1000mL 的容量瓶中，用纯水定容。按式（A1）计算称样量。按 GB/T 5750 取样和保存。

$$m = 10 \times \rho \times 1.000 \quad (\text{A1})$$

式中： m ——称样量，mg；

ρ ——产品建议的评价剂量，mg/L；

10——倍数因子；

1000——样品定容的体积，L。

A2.2.2 本法适用于以下产品：氟化钠、高锰酸钾、次氯酸钠、碳酸钠、氟硅酸钠、氢氧化钠等。

参考 A2.2.1, 用盐酸 [$\rho_{20}=1.18\text{g/mL}$] 代替硝酸酸化至 $\text{pH}<2$ 。加盐酸羟胺至溶液清澈。配制次氯酸钠溶液时, 不加盐酸羟胺, 但加碘化钾作稳定剂, 加到显深稻草色为止。

A2.2.3 本法适用于以下产品: 氧化钙、氢氧化钙、氧化镁等。

首先将样品粉碎并通过 100 目筛, 然后按 2 倍于评价剂量称取样品 (参照表 A1) 于 250mL 烧杯中, 用少量纯水润湿, 在搅拌下, 缓慢滴加硝酸溶液 (1+4), 至样品完全溶解, 再加硝酸溶液 (1+4) 5mL。将溶液全部转移至 1000mL 容量瓶中, 用纯水定容。按式 (A2) 计算称样量。按 GB/T 5750 取样和保存。

$$m=2\times\rho\times1.000 \quad (\text{A2})$$

式中: m ——称样量, mg;

ρ ——产品建议的评价剂量, mg/L;

2——倍数因子;

1.000——样品定容的体积, L。

A2.2.4 本法适用于以下产品: 硫酸、盐酸等。

于 1000mL 容量瓶中加入 400mL 纯水, 缓慢加入 10mL 样品, 并不断振荡, 用纯水定容。

按 GB/T 5750 取样和保存。

A2.2.5 本法适用于碳酸钙。

称取碳酸钙 (CaCO_3) 624g 于 2000mL 锥形瓶中, 加入 1000mL 纯水, 用塑料膜捆严瓶口。充分摇动后, 置于 $23^\circ\text{C}\pm5^\circ\text{C}$ 恒温箱中 24h。然后, 倒掉水液。另加 1000mL 纯水, 摇动, 再放入恒温箱 24h。重复以上步骤。直到第三次 24h 放置时间后, 用定量快速滤纸过滤, 收集滤液。按 GB/T 5750 取样和保存。

A2.2.6 本法适用于以下产品: 硫酸铁、聚合氯化铝等。

称取 1.5g 固体样品 (或 3.0g 液体样品) 于 250mL 烧杯中, 加纯水至 100mL。小心加入 2mL 过氧化氢 [$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$] 和 2mL 硝酸 [$\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$], 放在 95°C 水浴上加热 1h, 使体积降到 50mL。以下。冷至室温, 移入 1000mL 容量瓶中, 用纯水定容。按 GB/T 5750 取样和保存。

A2.2.7 本法适用于氯气等。

于 1000mL 容量瓶中加入 960mL 纯水后, 将容量瓶、塞子和所装的水一起称量。在通风良好的通风橱中, 向容量瓶水中通入气体后, 称量到所需量。其所需重

量按 (A3) 计算。

然后用纯水定容，盖好瓶塞，并缓慢地倒置容量瓶三次，立即进行测定。

$$m = 100 \times \rho \times 1.000 \quad (\text{A3})$$

式中： m ——通入气体重量，mg；

ρ ——产品建议的评价剂量，mg/L；

100——倍数因子；

1.000——样品定容的体积，L。

A2.2.8 本法适用于聚丙烯酰胺类。

称取 5.0g 样品于 125mL 棕色玻璃瓶中，加 50mL 甲醇水溶液 [φ (CH_3OH) = 80%] 稀释，于振荡器上振动 3h。静置，吸取上清液，用气相色谱法测定丙烯酰胺。

A2.3 计算

A2.3.1 饮用水化学处理剂中有毒物质的含量：按式 (A4) 计算样品中有毒物质的含量。

$$\rho_1 = \frac{m_1 \times V_2}{m \times V_1} \quad (\text{A4})$$

式中： ρ_1 ——样品中有毒物质的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

m_1 ——从标准曲线上查得样品溶液中的含量， μg ；

V_1 ——测定用样品溶液的体积，mL；

V_2 ——样品配制溶液的体积，mL；

m ——称取样品质量，g。

A2.3.2 饮用水化学处理剂中有毒物质被带入饮用水中的含量：按式 (A5) 将样品有毒物质含量换算为饮用水中的浓度。

$$\rho = \rho_1 \times \frac{1}{1000} \times \rho_2 \quad (\text{A5})$$

式中： ρ ——有毒物质被带入饮用水中的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 ——样品中有毒物质的含量， $\mu\text{g/g}$ ；

$$\frac{1}{1000} = \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}};$$

ρ_2 ——饮用水化学处理剂建议的评价剂量，mg/L。

表 A1 饮用水化学处理剂建议的评价剂量

编号	化学名称	别名	用途	近似分子量	评价剂量,mg/L	可能含有的杂质
1	聚合氯化铝 [Al ₂ (OH) _x Cl _y · nH ₂ O]	碱式氯化铝、羟 基氯化铝	混凝	240.2(<i>n</i> =0)	25.0(以 Al 表示)	标准中规定的金 属 ¹⁾
2	硫酸铁		混凝	399.88(<i>n</i> =0)	28.0(以 Fe 表示)	标准中规定的金 属 ¹⁾
3	氯化钠		氟化	42.0	1.0(以 F ⁻ 表示)	标准中规定的金 属 ¹⁾
4	氟硅酸钠		氟化	132.0	1.0(以 F ⁻ 表示)	标准中规定的金 属 ¹⁾
5	硫酸铜	五水硫酸铜、胆 矾、蓝矾	灭藻	249.68(<i>n</i> =5)	1.0(以 Cu 表示)	标准中规定的金 属 ¹⁾
6	次氯酸钠		消毒、氧化	74.5	30(以 Cl ₂ 表示)	标准中规定的金 属 ¹⁾
7	次氯酸钙		消毒、氧化	143.1	30(以 Cl ₂ 表示)	标准中规定的金 属 ¹⁾
8	高锰酸钾	灰锰养	消毒、氧化	158.0	15	标准中规定的金 属 ¹⁾
9	氯	氯气	消毒、氧化	71.0	30	汞、可吹除的卤 化碳
10	阳离子聚丙烯酰胺		(聚电解质)		1.0(以活性 聚合物表示)	丙烯酰胺
11	氢氧化钠	苛性钠	pH 调节	40.1	100	汞
12	碳酸钠	碱面	pH 调节	105.0	100	铬、铅
13	氧化钙	石灰、生石灰	pH 调节	56.0	500	标准中规定的金 属 ¹⁾ 、氟化物、放 射性核素 ²⁾
14	氢氧化钙	熟石灰、消石灰	pH 调节	74.10	650	标准中规定的金 属 ¹⁾ 、氟化物、放 射性核素 ²⁾

饮用水化学处理剂卫生安全性评价

编号	化学名称	别名	用途	近似分子量	评价剂量,mg/L	可能含有的杂质
15	碳酸钙	石灰石	pH 调节	100.09		标准中规定的金属 ¹⁾ 、放射性核素 ²⁾
16	氧化镁		pH 调节	40.32	500	砷、铅、放射性核素 ²⁾
17	硫酸	浓硫酸	pH 调节	98.0	50	砷、铅、硒
18	盐酸	氢氯酸	pH 调节	36.5	40	砷(其他杂质随来源变化)
19	水解聚丙烯酰胺		(聚电解质) 混凝	4 百万~ 2 千万	1.0(以活性聚合物表示)	丙烯酰胺
1)本标准中规定的金属:砷、镉、铬、铅、汞、银和硒。 2)直接使用矿物原料的产品应考虑可能的放射性核素污染。						

附录 B

(标准的附录)

饮用水化学处理剂毒理学安全性评价程序和方法

B1 范围

本标准适用于饮用水化学处理剂的毒理学安全性评价。饮用水化学处理剂带入饮用水中的有毒物质凡在 GB 5749 和有关卫生标准中未作规定，需通过本程序和方法确定该物质在饮用水中的最高容许浓度。

B2 总要求

B2.1 申请者应提供有关产品的下述资料；

B2.1.1 产品的用途、应用条件、实际使用的剂量范围；

B2.1.2 产品的原料配方、生产工艺；

B2.1.3 产品及其组分的化学结构式和理化特性；

B2.1.4 产品可能带入饮水中的物质及估计浓度。

B2.2 用于毒理学评价的物质可包括最终产品、产品成分、杂质或其他衍生物。

B3 毒理学评价程序

根据附录 A 中计算出的有毒物质在饮用水中浓度确定毒理学评价的水平。毒理学评价共分四级水平，各级程序如下：

B3.1 水平 I

有毒物质在饮用水中的浓度小于 $10\mu\text{g/L}$ 。

B3.1.1 毒理学试验：包括以下遗传毒性试验各一项：基因突变试验（Ames 试验）和哺乳动物细胞染色体畸变试验（体外哺乳动物细胞染色体畸变试验，小鼠骨髓细胞染色体畸变试验和小鼠骨髓细胞微核试验）。

B3.1.2 结果评定

B3.1.2.1 如果上述两项试验均为阴性，则该产品可投入使用。

B3.1.2.2 如果上述两项试验均为阳性，则该产品不能投入使用，或者进行慢性

(致癌) 试验, 以便进一步评价。

B3.1.2.3 如果上述两项试验中有一项为阳性, 则需选用另外两项遗传毒理学试验作为补充研究。如果两项均为阴性, 则该产品可投入使用, 如有一项为阳性, 则不能投入使用, 或者进行致癌试验, 以便进一步评价。

B3.2 水平 II

有毒物质在饮用水中的浓度等于或大于 $10\mu\text{g/L} \sim 50\mu\text{g/L}$ 之间。

B3.2.1 毒理学试验包括水平 I 全部试验和大鼠 90 天经口毒性试验。

B3.2.2 结果评定

B3.2.2.1 对水平 II 中遗传毒理学试验的评价同水平 I。

B3.2.2.2 通过大鼠 90 天经口毒性试验, 确定有毒物质在饮用水中的最高容许浓度 (根据阈下剂量。安全系数可选用 1000)。

B3.3 水平 III

有毒物质在饮用水中的浓度等于或大于 $50\mu\text{g/L} \sim 1000\mu\text{g/L}$ 。

B3.3.1 毒理学试验: 包括水平 II 全部试验和大鼠致畸试验。

B3.3.2 结果评定

B3.3.2.1 对水平 III 中遗传毒理学试验的评价同水平 I。

B3.3.2.2 通过大鼠 90 天经口毒性试验和大鼠致畸试验, 确定有毒物质在饮用水中的最高容许浓度 (大鼠 90 天经口毒性试验: 根据阈下剂量, 安全系数可选用 1000; 致畸试验: 根据阈下剂量, 安全系数可选用范围 100~1000)。

B3.4 水平 IV

有毒物质在饮用水中的浓度等于或大于 $1000\mu\text{g/L}$ 。

B3.4.1 毒理学试验: 包括水平 III 全部试验和慢性毒性试验。

B3.4.2 结果评定

B3.4.2.1 对水平 IV 中遗传毒理学试验的评价同水平 I。

B3.4.2.2 通过大鼠 90 天经口毒性试验、大鼠致畸试验和慢性毒性试验, 确定有毒物质在饮用水中的最高容许浓度 (慢性毒性试验: 根据阈下剂量, 安全系数可选用 100)。

B4 毒理学试验方法: 按照 GB 7919 进行。

二次供水设施卫生规范

GB 17051—1997

前 言

为了贯彻落实《中华人民共和国传染病防治法》，保证向居民提供符合卫生要求的饮用水，防止水质二次污染，确保二次供水的卫生质量和使用安全，加强对二次供水设施（以下简称“设施”）的监督管理，保证居民身体健康，特制定本规范。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准从 1998 年 12 月 1 日起实施。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准起草单位：北京市卫生防疫站、上海市卫生防疫站、辽宁省卫生防疫站、北京市朝阳区卫生防疫站。

本标准主要起草人：盛金妹、陈贤钊、杨佑森、魏向东、李红喜。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院负责解释。

二次供水设施卫生规范

1 范围

本规范规定了建筑二次供水设施的卫生要求和水质检验方法。

本规范适用于从事建筑二次供水设施的设计、生产、加工、施工、使用和管理
的单位。

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。

GB 5749—85 生活饮用水卫生标准

GB 5750—85 生活饮用水标准检验法

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 二次供水设施（以下简称设施）：饮用水经储存、处理、输送等方式来保证正
常供水的设备及管线。

3.2 储水设备：高位、中位、低位水箱和蓄水池。

3.3 水处理设备：过滤、软化、净化、矿化、消毒等设备。

3.4 供水管线：供、输饮水的管线、阀门、龙头等。

4 设施的卫生要求

4.1 设施周围应保持环境整洁，应有很好的排水条件，供水设施应运转正常。

4.2 设施与饮水接触表面必须保证外观良好，光滑平整，不对饮水水质造成影响。

4.3 通过设施所供给居民的饮水感官性状不应对人产生不良影响，不应含有危害
人体健康的有毒有害物质，不引起肠道传染病发生或流行。

5 设施设计的卫生要求

5.1 设计水箱或蓄水池：饮用水箱或蓄水池应专用，不得渗漏，设置在建筑物内的水箱其顶部与屋顶的距离应大于 80cm，水箱应有相应的透气管和罩，入孔位置和大小要满足水箱内部清洗消毒工作的需要，入孔或水箱入口应有盖（或门），并高出水箱面 5cm 以上，并有上锁装置，水箱内外应设有爬梯。水箱必须安装在有排水条件的底盘上，泄水管应设在水箱的底部，溢水管与泄水管均不得与下水管道直接连通，水箱的材质和内壁涂料应无毒无害，不影响水的感观性状。水箱的容积设计不得超过用户 48h 的用水量。

5.2 设施不得与市政供水管道直接连通，在特殊情况下需要连通时必须设置不承压水箱。设施管道不得与非饮用水管道连接，如必须连接时，应采取防污染的措施。设施管道不得与大便口（槽）、小便斗直接连接，须用冲洗水箱或用空气隔断冲洗阀。

5.3 设施须有安装消毒器的位置，有条件的单位设施应设有消毒器。

5.4 设计中使用的过滤、软化、净化、消毒设备、防腐涂料，必须有省级以上（含省级）卫生部门颁发的“产品卫生安全性评价报告”。

5.5 蓄水池周围 10m 以内不得有渗水坑和堆放的垃圾等污染源。水箱周围 2m 内不应有污水管线及污染物。

6 预防性卫生监督

卫生部门必须参加二次供水设施的设计审查、竣工验收和水质检测（按本规范全项指标），合格后方能投入使用。

7 设施的水质卫生标准

7.1 水质指标

7.1.1 必测项目：色度、浊度、嗅味及肉眼可见物、pH、大肠菌群、细菌总数、余氯。

7.1.2 选测项目：总硬度、氯化物、硝酸盐氮、挥发酚、氰化物、砷、六价铬、铁、锰、铅、紫外线强度。

7.1.3 增测项目：氨氮、亚硝酸盐氮、耗氧量。

7.2 水质卫生标准

7.2.1 必测项目、选测项目的标准见 GB 5749。紫外线强度大于 $70\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。

7.2.2 增测项目标准采用最高容许增加值见表 1。

表 1

项 目	最高容许增加值,mg/L
氨氮	0.1
亚硝酸盐氮	0.02
耗氧量	1.0

8 设施日常使用的卫生要求

8.1 设施的管理部门负责设施的日常运转、保养、清洗、消毒。

8.2 管理单位对设施的卫生管理必须制定设施的卫生制度并予以实施,管理人员每年进行一次健康检查和卫生知识培训,合格上岗。

8.3 管理单位每年应对设施进行一次全面清洗,消毒,并对水质进行检验,及时发现和消除污染隐患,保证居民饮水的卫生安全。

8.4 发生供水事故时,设施的管理单位必须立即采取应急措施,保证居民日常生活用水,同时报告当地卫生部门并协助卫生部门进行调查处理。

9 水质检验方法

9.1 本规范中规定的水质检验方法见 GB 5750。

9.2 紫外线强度测量方法见附录 A。

附 录 A

(标准的附录)

紫外线强度测量方法

利用物理学方法，采用中心波长为 $2537\text{\AA}$ 的紫外线强度计测量。在测量时必须采用国家计量部门标定有效期内的强度计，在灯管中心垂直距离测定照射剂量。在实际应用时，应按消毒物体与灯的实际距离计算照射剂量。

利用生物学方法，采用载体定量试验， $10^5 \sim 10^6$ 个菌/片。在紫外线灯开启 5min 后，用 8 个染菌片，在照射 4 个不同时间，取双份样片，在洗脱液中（洗脱液为 1%吐温 80，1%蛋白胨生理盐水）。振打 80 次， 37°C ，48h 作活菌计数，计算杀灭率。判定标准：杀灭率大于 99.9%。

生活饮用水输配水设备及 防护材料的安全性评价标准

GB/T 17219—1998

前 言

为贯彻执行《生活饮用水监督管理办法》，保障人群身体健康，特制定本标准。
本标准从 1998 年 10 月 1 日起实施。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生监测所起草。

本标准主要起草人：秦钰慧、陈亚妍、李双黎、宋向东、陶毅。

本标准由卫生部委托中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

生活饮用水输配水设备及防护材料的安全性评价标准

1 范围

本标准规定了饮用水输配水设备（供水系统的输配水管、设备、机械部件）和防护材料的卫生安全性评价标准。

本标准适用于与饮用水以及饮用水处理剂直接接触的物质和产品，这些物质和产品系指用于饮用水供水系统的输配水管、设备和机械部件（如阀门、加氯设备、水处理剂加入器等）以及防护材料（如涂料、内衬等）。

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。

GB 5749—85 生活饮用水卫生标准

GB/T 5750—85 生活饮用水标准检验法

GB 7919—87 化妆品安全性评价程序和方法

GB/T 5009.69—1996 食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法

GB 11934—89 水源水中乙醛、丙烯醛卫生检验标准方法 气相色谱法

3 卫生要求

3.1 凡与饮用水接触的输配水设备和防护材料不得污染水质，管网末梢水水质必须符合 GB 5749 的要求。

3.2 饮用水输配水设备和防护材料必须按附录 A 和附录 B 的规定分别进行浸泡试验。

3.3 浸泡水需按附录 A 和附录 B 的方法进行检测。检测结果必须分别符合表 1 和表 2 的规定。

表 1 饮用水输配水设备浸泡水的卫生要求

项 目	卫 生 要 求
生活饮用水卫生标准中规定的项目	
色	不增加色度
浑浊度	增加量≤0.5 度
臭和味	无异臭、异味
肉眼可见物	不产生任何肉眼可见的碎片杂物等
pH	不改变 pH
铁	≤0.03mg/L
锰	≤0.01mg/L
铜	≤0.1mg/L
锌	≤0.1mg/L
挥发酚类(以苯酚计)	≤0.002mg/L
砷	≤0.005mg/L
汞	≤0.001mg/L
铬(六价)	≤0.005mg/L
镉	≤0.001mg/L
铅	≤0.005mg/L
银	≤0.005mg/L
氟化物	≤0.1mg/L
硝酸盐(以氮计)	≤2mg/L
氯仿	≤6μg/L
四氯化碳	≤0.3μg/L
苯并(a)芘	≤0.001μg/L
其他项目	
蒸发残渣	增加量≤10mg/L
高锰酸钾消耗量[以氧气(O ₂)计]	增加量≤2mg/L
与受试产品配方有关成分	(1)根据地面水卫生标准及国内外相关标准判定(不大于限值的十分之一)。 (2)无标准可依的,需按附录 C 进行毒理学试验确定限值。

表 2 与饮用水接触的防护材料浸泡水的卫生要求

项 目	卫 生 要 求
生活饮用水卫生标准中规定的项目	
色	不增加色度
浑浊度	增加量 ≤ 0.5 度
臭和味	无异臭、异味
肉眼可见物	不产生任何肉眼可见的碎片杂物等
pH	不改变 pH
铁	$\leq 0.03\text{mg/L}$
锰	$\leq 0.01\text{mg/L}$
铜	$\leq 0.1\text{mg/L}$
锌	$\leq 0.1\text{mg/L}$
挥发酚类(以苯酚计)	$\leq 0.002\text{mg/L}$
砷	$\leq 0.005\text{mg/L}$
汞	$\leq 0.001\text{mg/L}$
铬(六价)	$\leq 0.005\text{mg/L}$
镉	$\leq 0.001\text{mg/L}$
铅	$\leq 0.005\text{mg/L}$
银	$\leq 0.005\text{mg/L}$
氟化物	$\leq 0.1\text{mg/L}$
硝酸盐(以氮计)	$\leq 2\text{mg/L}$
氯仿	$\leq 6\mu\text{g/L}$
四氯化碳	$\leq 0.3\mu\text{g/L}$
苯并(a)芘	$\leq 0.001\mu\text{g/L}$
其他项目	
醛类	不得检出
蒸发残渣	增加量 $\leq 10\text{mg/L}$
高锰酸钾消耗量〔以氧气(O ₂)计〕	增加量 $\leq 2\text{mg/L}$

项 目	卫 生 要 求
与受试产品配方有关成分	(1)根据地面水卫生标准及国内外相关标准判定(不大于限值的十分之一)。 (2)无标准可依的,需按附录 C 进行毒理学试验确定限值。
放射性物质	不增加放射性

- 3.4 浸泡水尚需按附录 C 的方法进行下列毒理学试验:
- 3.4.1 急性经口毒性试验: LD₅₀ 不得小于 10g/kg 体重。
- 3.4.2 两项致突变试验: 基因突变试验和哺乳动物细胞染色体畸变试验, 两项试验均需为阴性。
- 3.5 生产与饮用水输配水设备和防护材料所用原料应使用食品级。

4 监测检验方法

见附录 A 和附录 B。

附录 A

(标准的附录)

饮用水输配水设备卫生标准检验方法

A1 样品预处理

A1.1 采样

为尽可能符合应用条件，在浸泡试验中应使用输配水管或有关产品的最终产品。当最终产品容积过大时，可根据具体情况，按比例适当缩小。

A1.2 预处理

用自来水将试样清洗干净，并连续冲洗 30min，然后用浸泡水立即进行浸泡。

A1.3 浸泡试验

A1.3.1 浸泡水制备

A1.3.1.1 试剂

A1.3.1.1.1 纯水：用蒸馏水或去离子水，其电导率为小于 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

A1.3.1.1.2 0.025mol/L 氯贮备液：取 7.3mL 试剂级次氯酸钠（5%NaOCl），用纯水稀释至 200mL，贮于密闭具塞的棕色瓶中，于 20℃避光保存，每周新鲜配制。

测定氯含量：取 1.0mL 氯贮备液，用水稀释至 1.0L，立即分析总余氯，将此值定为“A”。

测定所需的余氯：为了获得 2.0mg/L 余氯，需要向浸泡水中加入氯贮备液的量，按式（A1）计算：

$$V = \frac{2.0 \times B}{A} \quad (\text{A1})$$

式中：V——需加入氯贮备液的体积，mL；

B——标准浸泡水的体积，L；

A——氯贮备液的浓度，mg/mL。

A1.3.1.1.3 0.04mol/L 钙硬度贮备液：称取 4.44g 无水氯化钙（ CaCl_2 ），溶于纯水中，稀释至 1.0L，充分混匀，每周新鲜配制。

A1.3.1.1.4 0.04mol/L 碳酸氢钠缓冲液：将 3.36g 无水碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）溶

于纯水中，并用纯水稀释至 1L，充分混匀。每周新鲜配制。

A1.3.1.2 浸泡水的配制：配制 pH 为 8、硬度为 100mg/L、有效氯为 2mg/L 的浸泡水方法如下：取 25mL 碳酸氢钠的缓冲液（A1.3.1.1.4）、25mL 钙硬度贮备液（A1.3.1.1.3）以及所需的氯贮备液（见 A1.3.1.1.2），用纯水稀释至 1L。按此比例配制实际所需要的浸泡水。

A1.3.2 浸泡

A1.3.2.1 浸泡条件：受试产品接触浸泡水的表面积与浸泡水的容积之比应不小于在实际使用条件下最大的比例。对于输配水管应使用该类产品中直径最小的。

A1.3.2.2 浸泡试验

A1.3.2.2.1 用试验用浸泡水充满受试水管或水箱，不留空隙，两端用包有聚四氟乙烯薄膜的干净软木塞或橡皮塞塞紧，在 25℃±5℃避光的条件下浸泡 24h±1h。

A1.3.2.2.2 对于机械部件，如不能在部件内进行浸泡试验时，可将部件放在玻璃容器中浸泡，条件同上。

表 A1 浸泡水的收集和保存

项 目	保 存 剂	容 器	贮 藏
色、臭、味	无	玻璃瓶	4℃,24h 内测定
浑浊度	无	玻璃瓶	4℃
金属(汞除外)	加浓硝酸至 pH<2	聚乙烯瓶	室温
汞	加浓硝酸至 pH<2,每 100mL 水样加 1mL5%重铬酸钾溶液	聚乙烯瓶	室温
砷	无	玻璃瓶	室温
苯酚、氰化物	加氢氧化钠至 pH>12	棕色玻璃瓶	4℃,24h 内测定
多环芳烃	无	棕色玻璃瓶	4℃
混合有机物	无	棕色玻璃瓶	4℃
溶剂	无	玻璃瓶	4℃
挥发性有机物	少量硫代硫酸钠	玻璃瓶	4℃

A1.3.2.2.3 另取相同容积玻璃容器，加满试验用浸泡水，在相同条件下放置 24h±1h，作空白对照。

A1.3.3 浸泡水的收集和保存

浸泡一段时间后，立即将浸泡水放入预先洗净的样品瓶内。一般收集和分析间

隔的时间尽可能缩短。某些项目需尽快的测定。有些项目则需加入适当的保存剂。需加入保存剂的水样，一般应先把保存剂加入瓶中，或直接低温保存。详细的方法见表 A1。

A2 检验方法

A2.1 色：按 GB/T 5750—85 中第 5 章执行。

A2.2 浑浊度：按 GB/T 5750—85 中第 6 章执行。

A2.3 臭和味：按 GB/T 5750—85 中第 7 章执行。

A2.4 肉眼可见物：按 GB/T 5750—85 中第 8 章执行。

A2.5 铁：按 GB/T 5750—85 中第 11 章执行。

A2.6 锰：按 GB/T 5750—85 中第 12 章执行。

A2.7 铜：按 GB/T 5750—85 中第 13 章执行。

A2.8 锌：按 GB/T 5750—85 中第 14 章执行。

A2.9 挥发酚类：按 GB/T 5750—85 中第 15 章执行。

A2.10 砷：按 GB/T 5750—85 中第 22 章执行。

A2.11 汞：按 GB/T 5750—85 中第 24 章执行。

A2.12 镉：按 GB/T 5750—85 中第 25 章执行。

A2.13 铬（六价）：按 GB/T 5750—85 中第 26 章执行。

A2.14 铅：按 GB/T 5750—85 中第 27 章执行。

A2.15 蒸发残渣：

A2.15.1 用重量法测定输水管及有关产品浸泡水中蒸发残渣。

A2.15.2 方法原理

样品经浸泡水浸泡后，在一定温度下烘干，所得的固体残渣为蒸发残渣，蒸发残渣表示在浸泡水中的溶出量。

A2.15.3 仪器

A2.15.3.1 分析天平，感量万分之一克。

A2.15.3.2 水浴锅。

A2.15.3.3 蒸发皿。

A2.15.3.4 电热恒温干燥箱。

A2.15.3.5 干燥器：用硅胶作干燥剂。

A2.15.4 测定步骤

A2.15.4.1 将蒸发皿洗净,放在 $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干 30min,取出放在干燥器中冷却 30min。称量,再次烘烤,称量直至恒重。

A2.15.4.2 取 200mL 浸泡液置于预先恒重的蒸发皿中,在水浴上蒸干,于 105°C 烘箱中干燥 2h,取出于干燥器中冷却 30min 后称重,再于 105°C 干燥 1h,称至恒重。

A2.15.5 计算,见式 (A2)

$$C = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000 \times 1000}{V} \quad (\text{A2})$$

式中: C ——浸泡水中蒸发残渣的浓度, mg/L ;

W_1 ——蒸发皿重量, g ;

W_2 ——蒸发皿和蒸发残渣重量, g ;

V ——水样体积, mL 。

A2.16 高锰酸钾耗氧量

A2.16.1 本法最低检测浓度为 0.05mg/L ,测定范围为 $0.05\sim 5.0\text{mg/L}$ 。

A2.16.2 在酸性溶液中,高锰酸钾将还原性物质氧化,过量的高锰酸钾用草酸还原,根据所消耗的高锰酸钾的量,表示可溶出物质的情况。

A2.16.3 试剂

A2.16.3.1 1+3 硫酸溶液:将 1 份浓硫酸加入 3 份纯水,煮沸,滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

A2.16.3.2 草酸钠溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1000\text{mol/L}$]:称取 6.70g 草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶于少量纯水中,并定容至 1000mL,置暗处保存。

A2.16.3.3 草酸钠溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1000\text{mol/L}$]:将 0.1000mol/L 草酸钠溶液准确稀释 10 倍。

A2.16.3.4 高锰酸钾溶液 [$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1000\text{mol/L}$]:称取 3.3g 高锰酸钾 (KMnO_4),溶于少量纯水中,并稀释至 1000mL。煮沸 15min,静置 2 日以上。然后用玻璃砂芯漏斗过滤,移入棕色瓶中,置暗处保存,使用前按下述方法标定:吸取 25.00mL 草酸溶液 (2.19.3.2) 与 5000mL 三角瓶中,加入 225mL 新煮沸放冷

的纯水及 10mL 浓硫酸，迅速自滴定管中加入约 24mL 高锰酸钾溶液，待褪色后加热至 70℃~80℃，再继续滴定至溶液呈微红色，记录高锰酸钾用量。见式 (A3)。

$$C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{0.1000 \times 25.00}{V} \quad (\text{A3})$$

式中：C——高锰酸钾溶液的浓度，mol/L；

V——高锰酸钾溶液的用量，mL。

A2.16.3.5 高锰酸钾溶液 [$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0.0100\text{mol/L}$]：准确吸取标定后的高锰酸钾溶液，按所需要量稀释，使高锰酸钾溶液浓度为 0.0100mol/L。

A2.16.4 仪器

A2.16.4.1 50mL 滴定管。

A2.16.4.2 250mL 三角瓶。

A2.16.5 测定步骤

A2.16.5.1 三角瓶预处理：取 50mL 纯水，放入 250mL 三角瓶，加入 1mL 硫酸溶液 (2.19.3.1) 及少量高锰酸钾溶液 (2.19.3.5)，加热煮沸数分钟，取出三角瓶，用草酸溶液 (2.19.3.3) 滴定至微红色，将溶液倾出。

A2.16.5.2 取 100mL 浸泡水于处理过的三角瓶中，加入 5mL 硫酸溶液 (2.19.3.1)，用滴定管加入 10mL 高锰酸钾溶液 (2.19.3.5)，放入沸水浴中 30min。取下趁热加入 10mL 草酸溶液 (2.19.3.3)，充分振摇，使红色褪尽，再以高锰酸钾溶液 (2.19.3.5) 滴定至微红色，记录高锰酸钾用量 V_1 。

A2.16.5.3 另取 100mL 纯水，按上述同样步骤做试剂空白。

A2.16.6 计算，见式 (A4)

$$c = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.316 \times 1000}{100} \quad (\text{A4})$$

式中：c——浸泡水中高锰酸钾消耗量，mg/L；

V_1 ——浸泡水滴定时高锰酸钾溶液的体积，mL；

V_2 ——试剂空白滴定时高锰酸钾溶液的体积，mL；

0.316——1mL 0.0100mol/L。高锰酸钾溶液相当的高锰酸钾量，mg；

100——浸泡水的体积，mL。

A2.17 银：按 GB/T 5750—85 中第 28 章执行。

A2.18 pH：按 GB/T 5750—85 中第 9 章执行。

- A2.19 氟化物：按 GB/T 5750—85 中第 20 章执行。
- A2.20 硝酸盐：按 GB/T 5750—85 中第 29 章执行。
- A2.21 氯仿：按 GB/T 5750—85 中第 30 章执行。
- A2.22 四氯化碳：按 GB/T 5750—85 中第 31 章执行。
- A2.23 苯并（a）芘：按 GB/T 5750—85 中第 32 章执行。

附录 B

(标准的附录)

与饮用水接触的防护材料卫生标准检验方法

B1 样品预处理

B1.1 试样的制备

B1.1.1 按生产厂提供的使用条件（如涂层厚度，涂后干燥时间等）制备试样，可将涂层涂在玻璃片上，如玻璃片不合适，可根据生产厂的建议选用。

B1.1.2 取 70mm×300mm 玻璃片，洗净烘干。在玻璃片两面 70mm×120mm 面积上，按实际使用厚度涂以涂料。在干燥处自然干燥，制成涂料片。

B1.1.3 预处理：用自来水将试样涂料片清洗干净，立即进行浸泡试验。

B1.2 浸泡试验

B1.2.1 浸泡水制备：同附录 A 中 A1.3.1 条。

B1.2.2 浸泡条件：试样的表面积与浸泡水容积比为 $50\text{cm}^2/\text{L}$ 。如为多层涂料，则将各层涂料分别涂在玻璃片（或根据生产厂的建议选用）上，同时固定在浸泡水中。每种涂料试样与浸泡水容积比均按 $50\text{cm}^2/\text{L}$ 计算。

B1.2.3 浸泡

B1.2.3.1 将试验片未涂防护材料的部分分别插入放于玻璃容器中的玻璃固定架上，使试样片保持垂直，互不接触，或者将试验片悬挂于玻璃容器中。在密闭、避光 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 温度条件下进行浸泡。于浸泡后 1, 3, 5, 10, 20 和 30 天收集全部浸泡水，供检测分析用，以观察溶出污染物浓度的衰减情况，第 30 天的浸泡水中污染物浓度用于评价是否符合本卫生标准的规定。在收集浸泡水的同时，全部换入新的浸泡水。

B1.2.3.2 制备空白对照时，除玻璃片上不涂防护材料外，其他一切试验条件同 1.2.3.1。

B1.2.4 浸泡水收集和保存

同附录 A 中 A1.3.3 条。

B2 检验方法

- B2.1 色：按 GB/T 5750—85 中第 5 章执行。
- B2.2 浑浊度：按 GB/T 5750—85 中第 6 章执行。
- B2.3 臭和味：按 GB/T 5750—85 中第 7 章执行。
- B2.4 肉眼可见物：按 GB/T 5750—85 中第 8 章执行。
- B2.5 铁：按 GB/T 5750—85 中第 11 章执行。
- B2.6 锰：按 GB/T 5750—85 中第 12 章执行。
- B2.7 铜：按 GB/T 5750—85 中第 13 章执行。
- B2.8 锌：按 GB/T 5750—85 中第 14 章执行。
- B2.9 挥发酚类：按 GB/T 5750—85 中第 15 章执行。
- B2.10 砷：按 GB/T 5750—85 中第 22 章执行。
- B2.11 汞：按 GB/T 5750—85 中第 24 章执行。
- B2.12 镉：按 GB/T 5750—85 中第 25 章执行。
- B2.13 铬（六价）：按 GB/T 5750—85 中第 26 章执行。
- B2.14 铅：按 GB/T 5750—85 中第 27 章执行。
- B2.15 氟化物：按 GB/T 5750—85 中第 20 章执行。
- B2.16 蒸发残渣：同附录 A 中 A2.15。
- B2.17 高锰酸钾消耗量：同附录 A 中 A2.16。
- B2.18 醛类：
 - B2.18.1 甲醛按 GB/T 5009.69—85 中 7.2 测定。
 - B2.18.2 乙醛、丙烯醛按 GB 11934—89 中。
- B2.19 银：按 GB/T 5750—85 中第 28 章执行。
- B2.20 pH：按 GB/T 5750—85 中第 9 章执行。
- B2.21 硝酸盐：按 GB/T 5750—85 中第 29 章执行。
- B2.22 氯仿：按 GB/T 5750—85 中第 30 章执行。
- B2.23 四氯化碳：按 GB/T 5750—85 中第 31 章执行。
- B2.24 苯并（a）芘：按 GB/T 5750—85 中第 32 章执行。

附录 C

(标准的附录)

饮用水输配水设备及防护材料的卫生毒理学评价程序和方法

C1 范围

本程序和方法适用于饮用水输配水设备（包括一切与饮用水接触的设备）和防护材料的卫生毒理学评价。当饮用水输配水设备和防护材料在水中的溶出物质未规定最大容许浓度时，需按本方法进行毒理学试验确定其在饮用水中的限值。

C2 总要求

C2.1 生产者必须提供下列资料：

C2.1.1 产品应用条件、应用范围、理化性质；

C2.1.2 配方、生产方法；

C2.1.3 配方各成分的化学结构式、杂质成分和含量；

C2.1.4 在饮用水浸泡过程中可能溶出的物质及估计浓度。

C2.2 生产者必须根据实际应用情况制备试样和提供试验样品。

C3 毒理学评价程序

根据饮用水输配水设备和防护材料在水中溶出物质的浓度，分四个水平进行毒理学试验，以确定其在水中的最大容许浓度。

C3.1 水平 I：当溶出物质在水中的浓度 $<10\mu\text{g/L}$ 时选用。

C3.1.1 试验项目：两项遗传毒理学试验。

C3.1.1.1 基因突变试验：Ames 试验。

C3.1.1.2 哺乳动物染色体畸变试验：体外哺乳动物细胞染色体畸变，或小鼠骨髓细胞染色体畸变试验，或小鼠骨髓细胞微核试验任选一项。

C3.1.2 结果评价

C3.1.2.1 如果上述两项试验均为阴性，则可以投入使用。

C3.1.2.2 如果上述两项试验均为阳性，则该产品不能投入使用，或进行慢性试验以便进一步评价。

C3.1.2.3 如果上述两项试验中有一项为阳性,则需选用另外两种遗传毒性试验做为补充,包括一种基因突变试验和一种哺乳动物细胞染色体畸变试验。如果均为阴性,则产品可投入使用,如有一项阳性,则不能投入使用,或进行慢性试验,以便进一步评价。

C3.2 水平Ⅱ:当溶出物质在水中浓度为 $\geq 10 \sim < 50 \mu\text{g/L}$ 时选用。

C3.2.1 试验项目

C3.2.1.1 水平Ⅰ试验

C3.2.1.2 大鼠 90 天经口毒性试验

C3.2.2 结果评价

C3.2.2.1 对遗传毒理学试验结果的评价同水平Ⅰ。

C3.2.2.2 通过大鼠 90 天经口毒性试验,确定溶出物质在水中的最大容许浓度(安全系数一般选用 1000)。

C3.2.2.3 当溶出物质在水中的实际浓度超过最大容许浓度时,不能投入使用。

C3.3 水平Ⅲ:当溶出物质在水中浓度为 $\geq 50 \sim < 1000 \mu\text{g/L}$ 时选用。

C3.3.1 试验项目

C3.3.1.1 水平Ⅱ试验

C3.3.1.2 大鼠致畸试验

C3.3.2 结果评价

C3.3.2.1 对遗传毒理学试验结果评价水平同水平Ⅰ。

C3.3.2.2 当致畸试验结果为阳性时该产品不能使用。

C3.3.2.3 综合全部试验结果,确定溶出物质在水中的最大容许浓度。

C3.3.2.4 当溶出物质在水中的实际浓度超过最大容许浓度时,不能投入使用。

C3.4 水平Ⅳ:当溶出物质在水中浓度大于 $1000 \mu\text{g/L}$ 时选用。

C3.4.1 试验项目

C3.4.1.1 水平Ⅲ试验

C3.4.1.2 大鼠慢性毒性试验

C3.4.2 结果评价

C3.4.2.1 当致畸试验结果为阳性时,不能投入使用。

C3.4.2.2 当致癌试验和遗传毒理学试验结果综合评价,溶出物质有致癌性时,不能投入使用。

C3.4.2.3 根据慢性试验结果确定溶出物质在水中的最大容许浓度。

C3.4.2.4 当溶出物质在水中的实际浓度超过最大容许浓度时，不能投入使用。

C4 试验方法：见 GB 7919。

饮用净水水质标准

CJ 94—1999

前 言

为保障城镇居民饮用净水，规范生产饮用净水，制定本标准。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由北京中联捷思科技发展有限公司与清华大学环境科学与工程系负责起草。

本标准主要起草人：王占生、武嘉文、罗敏。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会负责解释。

饮用净水水质标准

1 范围

本标准规定了饮用净水的水质标准。

本标准适用于以自来水或符合生活饮用水水源水质标准的水为原水，经深度净化后可直接供给用户饮用的管道供水和灌装水。

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。

GB/T 5750—1985 生活饮用水标准检验法

GB/T 8538—1995 饮用天然矿泉水检验方法

CJ 3023—1993 活性炭净水器

3 水质标准

饮用净水水质不应超过表 1 中规定的限值。

表 1 饮用净水水质标准

项 目		限 值
感官性状	色 浑浊度 臭和味 肉眼可见物	5 度 1 NTU 无 无

项 目		限 值
一般化学指标	pH 值	6.0~8.5
	硬度(以碳酸钙计)	300 mg/L
	铁	0.20 mg/L
	锰	0.05 mg/L
	铜	1.0 mg/L
	锌	1.0 mg/L
	铝	0.2 mg/L
	挥发酚类(以苯酚计)	0.002 mg/L
	阴离子合成洗涤剂	0.20 mg/L
	硫酸盐	100 mg/L
	氯化物	100 mg/L
	溶解性总固体	500 mg/L
	高锰酸钾消耗量(COD _{Mn} ,以氧计)	2 mg/L
	* 总有机碳(TOC)	4 mg/L
理化指标	氟化物	1.0mg/L
	氰化物	0.05 mg/L
	硝酸盐(以氮计)	10 mg/L
	砷	0.01 mg/L
	硒	0.01 mg/L
	汞	0.001 mg/L
	镉	0.01 mg/L
	铬(六价)	0.05 mg/L
	铅	0.01 mg/L
	银	0.05 mg/L
	氯仿	30 μg/L
	四氯化碳	2 μg/L
	滴滴涕(DDT)	0.5 μg/L
	六六六	2.5 μg/L
	苯并(a)芘	0.01 μg/L
微生物指标	细菌总数	50 cfu/mL
	总大肠菌群	0 cfu/100 mL
	粪大肠菌群	0 cfu/100 mL
	游离余氯(管网末梢水)	≥0.05 mg/L
	(如用其他消毒法则可不列入)	

项 目		限 值
放射性指标	总 α 放射性 总 β 放射性	0.1 Bq/L 1 Bq/L
* 试行		

4 检验方法

- 4.1 浊度、铝、高锰酸钾消耗量按 GB/T 8538 方法测定。
- 4.2 TOC 按 CJ 3023 附录 C 规定的方法测定。
- 4.3 其他各项按 GB/T 5750 规定的有关方法测定。

生活饮用水源水中铍卫生标准

GB 8161—87

为控制和改善铍对饮水水源环境的污染，保障人民身体健康，促进生产发展而制订本标准。

本标准适用于江、河、湖、水库、塘（井）水等。

1 卫生要求

生活饮用水源水中铍卫生标准为 $0.000\ 2\text{mg/L}$ 。

2 监测检验方法

本标准采用“铍-铍试剂Ⅲ有机络合物吸附波法”检测水中的铍，见附录 A。

3 标准的实施

本标准由各级卫生防疫站或环境卫生监测站负责监督和检查执行。

附录 A

水中铍的测定法

(铍-铍试剂Ⅲ有机络合物吸附波法)

(补充件)

A.1 原理

铍试剂Ⅲ是一偶氮化合物。它在滴汞电极上还原产生一吸附波，当溶液中的铍与铍试剂Ⅲ络合后，此络合物较之铍试剂Ⅲ还原趋向困难，因而在铍试剂Ⅲ极谱波后出现另一极谱波，其波高与铍浓度成正比。

A.2 仪器

JP-1A 型示波极谱仪，成都仪器厂制造。

A.3 试剂

所有试剂均为一级或二级。

A.3.1 底液：临用时由两份 a 液加一份 b 液配成。

a 液（支持电解质）：称取氯化铵 40.13g；EDTA-Na230.0g；四乙基碘比铍 1.125g，溶解在适量的蒸馏水中。然后移至 1000ml 量筒内，加浓氨水 150ml，用蒸馏水稀释至刻度。

b 液：0.006% 铍试剂Ⅲ水溶液。

A.3.2 铍标准溶液：准确称取硫酸铍（ $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）1.9655g 用少量水溶解，转入 100ml 容量瓶内，用 1N 盐酸稀释至刻度，混匀。此液每毫升含 1.0mg 铍。临用时用 0.1N 盐酸稀释至所需浓度。

A.4 操作步骤

取适量水样（含铍量在 $0.0005 \sim 1.0 \mu\text{g}$ 之间）置烧杯中，用 HNO_3 调至酸性，加热浓缩至 8ml 左右，转移至 25ml 比色管中，用蒸馏水小心洗涤二次，至总体积为 10ml，加入 1.0ml 底液，30min 后，转入 50 ml 小烧杯中，于原点电位一

0.47V 处导数测铍-铍试剂Ⅲ络合物波,同时以相应浓度铍标准与样品同样操作测定波高。

A.5 结果计算

$$\text{水中铍的含量 (Be}^{2+} \mu\text{g/L)} = \frac{\text{样品波高} \times \text{标准液含铍量 } (\mu\text{g}) \times 1000}{\text{标准波高} \times \text{取样体积 (ml)}}$$

附加说明

本标准由中国预防医学院环境卫生监测所归口。

本标准由湖南省劳动卫生职业病防治研究所负责起草。

本标准主要起草人胡子南。

本标准由中国预防医学院环境卫生监测所负责解释。

水质 词汇

第一部分和第二部分

GB 6816—86

本标准名词术语及定义只适用于水质特征的下列领域：

第一部分名词术语包括：

1. 水类型的术语；
2. 水和废水处理和贮存的术语。

第二部分名词术语包括：

1. 采样；
2. 水分析；
3. 水类型、水处理的附加术语及其他术语。

本标准制订的名词术语及定义是专为水质特征提供的标准化术语。它与国内外出版的名词术语标准可能相同，但对不同的领域，它们的定义也可能不同。

本标准等效采用国际标准 ISO 6107/1—1980《水质——词汇——第 1 部分》及 ISO 6107/2—1980《水质——词汇——第 2 部分》。

本标准参考标准：

GB 3358—82《统计学名词及符号》。

第 一 部 分

1 有关水类型术语

1.1 原水

1.1.1 原水 raw water

未经任何处理，或进入水厂待处理的水。

1.1.2 湖面温水层 epilimnion

在分层水体温跃层（1.1.10）上面的水。

1.1.3 地下水 ground water

存于地下水层的水。通常能从地下水层取出，或者通过地下水层取出的水。

1.1.4 湖底静水层 hypolimnion

在分层水体温跃层下面的水。

1.1.5 寡营养的 oligotrophic

用于描述水体，指水体营养物质缺乏且含有种类较多而数量较少的水生生物。这种水体的特征是透明度高，上层水体中氧的浓度高，底部沉积物通常呈浅褐色并仅含有少量的有机物。

1.1.6 雨水 rainwater

尚未溶解地面上可溶性物质的大气降水。

1.1.7 暴雨水 storm water; 暴雨径流水 storm water run-off

由于降暴雨而排入水道的地面径流。

1.1.7.1 暴雨污水 storm sewage

由于降暴雨或雪（冰）融化生成的地面径流同污水混合的水。

1.1.8 成层作用 stratification

在水体中存在或形成的明显的层次。靠温度、盐分的性质、氧或营养成分的不同来鉴别。

1.1.9 地面水 surface water

流过或静止在陆地表面的水。

1.1.10 温跃层 thermoeline

水体以温度分层时，温度梯度最大的一层。

1.2 废水

1.2.1 废水 waste water

生产过程中使用后排放的或产生的水，这种水对该过程无进一步直接利用的价值。

1.2.2 水底沉积物 benthic deposit

由于自然侵蚀、生物过程或排放废水，在水道、湖或海底聚集的沉积物。其中可能含有有机物。

1.2.3 腐质 detritus

在生物学意义上，指有机的颗粒物质。在污水处理方面，指密度比水大的能被流动水输送的粗有机物残渣。

1.2.4 出水 effluent

从处理厂、工业过程及蓄水池等场所中排放出的水或废水。

1.2.5 污水 sewage

来自居住区的生活污水，水流中夹带和溶解着许多废弃物质。

1.2.5.1 原污水 raw sewage

未经处理的污水。

1.2.5.2 处理过的污水 treated sewage

经过部分或完全处理的污水。该处理过程是为了将其中的有机物及其他物质除去或矿化。

1.2.5.3 污水厂出水 sewage effluent

从污水处理厂排出的处理过的污水。

1.2.6 污泥 sludge

经自然或人工过程从各种类型的水中分离出的沉降固体。

1.2.6.1 活性污泥 activated sludge

在溶解氧存在的情况下，利用细菌和其他微生物对废水进行生化处理所生成的絮状物。

1.3 饮用水

1.3.1 饮用水 drinking water；饮水 potable water

质量符合饮用卫生标准的水。

1.3.2 给水 supply water

通常是经过处理进入配水管网或供水池的水。

1.4 工业生产用水

1.4.1 工业用水 industrial water

工业生产过程中使用的水。

1.4.2 锅炉水 boiler water

锅炉运转时，存于锅炉中的水。对锅炉水有一定的质量要求。

1.4.3 冷却水 cooling water

用于吸收或转移热量的水。

2 有关水和废水处理及贮存的术语

2.1 活性污泥处理 activated sludge treatment

将废水和活性污泥混合物搅拌和曝气的生物处理过程。处理后的活性污泥可以用沉淀法或上浮法除去，或者根据需要再送回处理过程。

2.2 化学处理 chemical treatment

投加化学剂达到特定效果的过程。

2.3 物理-化学处理 physico-chemical treatment

为了达到特定效果而采用的物理-化学的处理过程。

2.4 曝气 aeration

将空气导入液体中的过程。

2.5 需氧的，好氧的（细菌） aerobic

需要游离氧存在，或者游离氧存在时不被消灭的（细菌）。

2.6 厌氧的（细菌） anaerobic

不需要游离氧存在，或者游离氧不存在时不被消灭的（细菌）。

2.7 细菌滤床 bacteria bed

参见生物滤池（2.8）。

2.8 生物滤池 biological filter（滴滤池、渗滤池）

废水通过由惰性物质组成的滤料层进行渗滤，利用惰性物质上面的活性生物膜达到净化目的的装置。

2.9 化学混凝 chemical coagulation

投加化学药剂（混凝剂）使得胶体分散体系脱稳和凝聚的过程。

2.10 除空气 de-aeration

部分或全部去除水中溶解的空气。

2.11 脱氯 dechlorination

用化学或物理的方法将水中的余氯全部或部分去除。

2.12 除气 degasification

通常用物理方法将水中所溶解的气体全部或部分去除。

2.13 去离子 deionization

通常是用离子交换树脂把离子化合物全部或大部分去除。

2.14 去矿化(脱矿质) demineralization

用物理、化学或生物的方法降低水中溶解的盐类或无机物的含量。

2.15 反硝化(脱硝) denitrification

通常由细菌作用,将水或废水中含氮化合物(特别是硝酸盐和亚硝酸盐)以氮或氧化亚氮的形式释出。

2.16 除氧 deoxygenation

在自然条件下,用物理或化学的方法将溶于水的氧部分或全部去除的过程。

2.17 脱盐 desalination

除去水中盐类的过程,脱盐的水通常可以作饮用水、生产用水或冷却水。

2.18 消毒 disinfection

使所有的病原体消灭或失活的水处理过程。

2.19 蒸馏 distillation

用蒸发和冷凝使水纯化的过程。

2.20 电渗析 electrodialysis

在电场作用下,水中离子透过离子交换膜进行迁移的去离子过程。

2.21 过滤 filtration

水通过多孔性物质层或合适孔径的滤网以除去悬浮性微粒的过程。

2.22 浮选 floatation

使水中悬浮物漂浮于水面的方法。例如用鼓气的方法。

2.23 絮凝物 flocc

由于絮凝作用在液体内形成肉眼可见的絮状物。通常可用重力或浮选加以分离。

2.24 凝聚 flocculation

通常用机械、物理、化学或生物的方法使小颗粒聚集成可分离的大颗粒的过程。

2.25 氟化 fluoridation

向饮用水中加入含氟化合物,调整氟离子浓度,使之保持在容许的范围之内。

2.26 离子交换 ionexchange

水中某些阴离子或阳离子通过离子交换材料的滤床被另一些离子取代的过程。

2.26.1 离子交换材料 ion-exchange material

能与同它接触的液体进行可逆离子交换的材料（本身无实质性结构改变）。

2.26.2 离子交换混合床 mixed bed (ion exchange)

由阴离子交换材料和阳离子交换材料机械地混合构成的滤床。

2.26.3 离子交换材料的再生 regeneration (ion exchange)

将使用过的离子交换材料恢复到它有效交换状态的过程。

2.27 硝化 nitrification

在细菌的作用下含氮物质被氧化。通常这种氧化的最终产物为硝酸盐。

2.28 氧化塘 oxidation pond

在最后排放前用来存留废水的池。亦用于处理污水。以自然的或人工的促进方法把空气中的氧通入池中，使有机物发生生物氧化。

2.29 臭氧处 ozonation

把臭氧通入水或废水中，其目的是为了消毒，氧化有机物，或除去不良的臭味等。

2.30 渗滤池 percolating filter

参见生物滤池（2.8）。

2.31 聚合电解质 polyelectrolytes

含电离基团的聚合物。其中某些类型的聚合物用作絮凝胶态粒子或凝聚悬浮性固体。

2.32 预氯化 prechlorination

用氯对原水初步处理，其目的是为了抑制细菌、动植物生长、氧化有机物以及辅助混凝或减少臭味等。

2.33 反渗透 reverse osmosis

向高浓度溶液加压，使之超过它和低浓度溶液间的渗透压差，从而使得高浓度溶液的溶质通过薄膜向低浓度溶液渗透的过程。

2.34 沉降 sedimentation

在重力作用下，水或废水中的悬浮物沉积的过程。

2.35 自净 self-purification

污染水体的自然净化过程。

2.36 化粪池 septic tank

一种封闭的沉淀池。进入池中的废水直接与沉降的污泥接触，其中的有机固体物在厌氧菌的作用下发生分解。

2.37 软化 softening

除去水中大部分钙、镁离子的过程。

2.38 灭菌 sterilization

使水中一切活的生物体（包括无性繁殖的和芽孢繁殖的形态）及病毒失活或消除的过程。

2.39 滴滤池 trickling filter

参见生物滤池（2.8）。

2.40 污泥处理

2.40.1 脱水 dewatering

通常在凝聚剂存在时，用物理的方法降低湿污泥中含水量的过程。

2.40.1.1 离心 centrifuging

用离心力使污水小的污泥部分脱水。

2.40.1.2 增稠 thickening

用脱水的方法使污泥中的固体物变稠的过程。

2.40.2 消化 digestion

用生物方法使污泥中有机物稳定的过程，通常用厌氧方法。

第 二 部 分

3 有关水类型的附加术语

3.1 原水

3.1.1 运河 canal

人上修建的连接河、湖或海的水路。通常规模适于航行。大多数的运河河水的流速较低，其混合性能较差。

3.1.2 河口 estuary

在河流下游河段中的部分水体，它与海自由连通，并从上游汇水面积获得淡水补给。

3.1.3 灌溉水 irrigation water

用于土壤和植物生长基质的水。供给植物正常生长所必须的水分和防止在土壤中积蓄过量的盐类。

3.1.4 泻湖（沿海岸）lagoon（coastal）

靠近海的浅水体，类似湖或池。通常有一个浅窄的通海入口。

3.1.5 污水贮存塘 lagoon（sewage）；稳定池 stabilization pond

天然的或人工的水池或浅蓄水池。可用于不同目的，如：相分离、降解、冷却和贮存废水或污泥。

3.1.6 湖 lake

面积相当大的内陆水体。大的盐湖通常称为海。

3.1.7 水库 reservoir

蓄存、调节水量的水工构筑物。

3.1.8 河流 river

沿着限定流向，连续地或间歇地流入洋、海、湖、内陆洼地、沼泽或其他水道的天然水体。

3.1.9 海 sea

- a. 含盐分的水体，通常用它描述洋的一部分。
- b. 大的盐湖。

3.1.10 滞流水 stagnant water

很少甚至不流动的地面水。时间一久，水质可能恶化。

4 有关水和废水处理及贮存的附加术语

4.1 厌氧塘 anaerobic pond

污泥或有机废水发生厌氧分解的池。

4.2 氯化 chlorination

水中加氯气或加可生成次氯酸或次氯酸离子的化合物的过程。其目的是为了消毒、抑制细菌和动植物生长、氧化有机物、辅助混凝或减少臭味等。

4.2.1 折点氯化 break point chlorination

水中加氯加到有效的余氯量的增加与加氯增量成正比时的转折点的过程，此时所有的氨均被氧化。

4.3 澄清 clarification

悬浮的微粒在大型静止池内沉降下来，分离出较清出水的过程。

4.4 澄清池 clarifier；沉降池 settling tank 沉淀池 sedimentation basin

悬浮物进行沉降的大池，它时常配备机械刮刀以便收集固体残留物并从地底清除掉。

4.5 接触稳定 contact stabilization

改进的活性污泥处理过程。在这个过程中使曝过气的活性污泥和原污水接触一段短时间（如 15 至 30min）。接触后污泥沉降下来，送回分离池，在那里污泥又经长时间的曝气（例如 6 至 8h）。

4.6 渗析 dialysis

小分子或离子通过薄膜扩散的过程。这样可使它们与溶液中较大的分子和悬浮物分离。

4.7 混合介质过滤 mixed media filtration

水向上或向下通过两层或多层介质的处理过程。上层由密度小的大颗粒组成。每一相邻的下层颗粒稍小而其密度较大。

4.8 巴氏消毒法 pasteurization

升温并保持一定时间的消毒方法。其目的为灭活微生物，特别是病原体，使它们的数目降低到规定水平或感染剂量以下。

4.9 预曝气 pre-aeration

污水在生物处理及沉淀之前的曝气过程。

4.10 加压过滤 pressure filtration

类似快滤的水处理过程，不同的是水是在封闭系统中加压通过的。

4.11 快砂滤 rapid sand filtration

通常使澄清后的水通过砂床除去残余微粒的水处理过程。

4.12 再曝气 re-aeration

由于某些化学的或生物的过程将氧耗尽后，再次充气，用以增加溶解氧浓度的过程。

4.13 慢砂滤 slow sand filtration

滤床上充满了水，由物理、化学和生物的过滤作用生成净化渗滤水的过程。慢砂滤常用于制取饮用水，也用于污水处理设备出水的最后处理。

4.14 稳定 stabilization

易于降解的有机物（溶解或悬浮微粒的）被氧化成为无机物或降解很慢的物质的生物或化学过程。

4.15 阶段曝气 stepped feed

为了使体系的生物负荷均匀，把废水沿着曝气池的长度的不同位置注入池内的方法。这是一种改进的活性污泥处理方法。

4.16 渐减曝气 stepped aeration

活性污泥处理方法的改进。把大量的空气送入曝气池中存在着生物活性高的一端，把少量的空气送入另一端。

5 采集水样中使用的术语

5.1 自动采样 automatic sampling

采样过程中不需人干预，通过仪器设备能按预先编定的程序进行连续或不连续的采样。

5.2 混合样 composite sample

两个或更多的样品或子样品按照确定的比例连续地或不连续地加以混合。由此得到的混合样是所需特征的平均样。通常这种比例是根据时间或流量的测定来确定的。

5.3 连续采样 continuous sampling

从水体中连续采样的过程。

5.4 不连续采样 discrete sampling

从水体中取出一个一个样品的过程。

5.5 引水渠 flume

按照规定的形状和大小修筑的沟渠。可用于测量流量。

5.6 等动力采样 isokinetic sampling

在流动水中采样的技术。采样时，进入采样器探头孔内的水流速度与探头附近的水流速度相等。

5.7 监测 monitoring

为了评价环境质量等特定目的，对各种特征水按编定的程序进行采样、测量、分析及数据处理等过程。

5.8 按比例采样 proportional sampling

从流动水中采样的技术。在不连续采样时，其采样次数或连续采样时水样的流速与所采水的流速成正比。

5.9 水样 sample

为检验各种水质指标，连续地或不连续地从特定的水体中取出尽可能有代表性的一部分水。

5.10 水样导出点 sample delivery point

采样管的终端，它通常远离采样探头，从那里连续或不连续地取出水样供检验。

5.11 水样的稳定 sample stabilization

用投加化学试剂或改变物理条件的办法，或两种方法并用，使从采样至检验这段时期内被测项目的特性变化减小到最低程度。

5.12 采样器 sampler

为检验各种规定的水质特性，连续或不连续地采集水样的装置。

5.13 采样 sampling

为检验各种规定的水质特性，从水体中采集具有代表性水样的过程。

5.14 采样管线 sampling line

从采样探头到水样导出点或分析设备的导管。

5.15 采样网络 sampling network

用来监测一个或多个特定地点的水质、预先确定了采样位置的点网系统。

5.16 采样点 sampling point

在采样地点内采样的准确位置。

5.17 采样探头 sampling probe

插入水体中的采样设备的一个部件，水样最初通过它。

5.18 采样地点 sampling site

从水体中采集水样的大体上的区域。

5.19 瞬间水样 snap sample; 定点水样 spot sample; 定时水样 grab sample

就时间和地点而言从水体中不连续地随机采集的样品。

5.20 试分 test portion

样品中用于测试的部分。

5.21 堰 weir

用来控制上游水位或测量排水量，或者两者兼用的溢水结构。

6 水分析中使用的术语

6.1 酸度 acidity

水介质与氢氧根离子反应的定量能力。

6.2 侵蚀性 aggressivity

水溶解碳酸钙的能力（参见 6.19 Langelier 指数）。

6.3 侵蚀性水 aggressive water

Langelier 指数为负值的水（参见 6.19）。

6.4 碱度 alkalinity

水介质与氢离子反应的定量能力。

6.4.1 甲基红碱度 methyl red end-point alkalinity

以甲基红为指示剂的滴定终点（pH4.7），测定得到水中的总碱度。通常与酚酞终点碱度结合使用（参见 6.4.2），以确定相当于水中碳酸盐和氢氧化物的浓度。

6.4.2 酚酞碱度 phenolphthalein end-point alkalinity

用酚酞为指示剂滴定终点（pH8.3）测定碱度。该碱度是由水中全部的氢氧根离子和一半碳酸盐含量引起的（参见 6.4.1）。通常与甲基红终点碱度结合使用。

6.5 氮的化合物 nitrogen compounds

6.5.1 游离氨 unionized free ammonia

以氨分子和氢氧化铵形式存在的氨。

6.5.2 总氨 total ammonia

用一种单位表示的以铵离子形式存在的化合氨和游离氨的总量。

6.5.3 蛋白性氮 albuminoid nitrogen

水中某些含氮化合物中的氮，在特定条件下，加碱性高锰酸钾煮沸时，释放出氨。这种化合物中的氮为蛋白性氮。

6.5.4 总有机氮 total organic nitrogen

样品中测的基耶达（Kjeldahl）氮量与总氨氮量之差。

6.5.5 基耶达 (Kjeldahl) 氮 Kjeldahl nitrogen

样品在特定条件下用基耶达测定法测得的氮氮量和有机氮含量*。

6.6 生物鉴定 bioassay

以特定的生物活性的变化来定性或定量地评价水中各种物质生物效应的技术。

6.7 生化需氧量 biochemical oxygen demand (BOD)

在特定条件下,水中的有机物和无机物进行生物氧化时所消耗溶解氧的质量浓度。

6.8 炭吸附-氯仿萃取物 carbon adsorption chloroform extraction (CCE)

在特定条件下,能被活性炭从水中吸附且能被氯仿萃取的物质。主要是有机物。

6.9 二氧化碳 carbon dioxide

6.9.1 游离二氧化碳 free carbon dioxide

溶于水的二氧化碳。

6.9.2 总二氧化碳 total carbon dioxide

水中游离二氧化碳和以重碳酸盐及碳酸盐形式存在的二氧化碳的总含量。

6.10 化学需氧量 chemical oxygen demand (COD)

在规定条件下,用氧化剂处理水样时,在水样中溶解性或悬浮性物质消耗的该氧化剂的量。计算时折合为氧的质量浓度。

6.11 氯 chlorine

6.11.1 需氯量 chlorine demand

加入水或废水样品中的氯量,与经过规定的接触时间后的余氯量之差。

6.11.2 余氯 residual chlorine; 有效氯 available chlorine; 总余氯 total residual chlorine; 总有效氯 total available chlorine

加氯后以游离氯或化合氯的形式残留或两者同时在溶液中的氯。

6.11.3 化合氯 combined chlorine; 化合有效氯 combined available chlorine; 化合余氯 combined chlorine residual

以氯胺、有机氯胺和三氯化氮形式存在的那部分总余氯。

6.11.4 游离氯 free chlorine; 游离有效氯 free available chlorine; 游离余氯 free

* 总有机氮中不包括亚硝酸盐及硝酸盐氮。

chlorine residual; 游离有效余氯 free available chlorine residual

以次氯酸、次氯酸根离子或溶解的单质氯形式存在的氯。

6.12 腐蚀性 corrosivity

水通过化学、物理化学或生化的作用对各种材料的侵蚀能力。

6.13 重铬酸盐值 dichromate value; 重铬酸盐需氧量 dichromate oxidizability (CODCr)

用标准步骤以重铬酸盐为氧化剂测定的化学需氧量。

6.14 高锰酸盐值 permanganate value; 高锰酸盐氧化性 permanate oxidizability; 高锰酸盐需氧量 permanganate demand (CODMn)

用标准步骤以高锰酸盐为氧化剂测定的化学需氧量。

6.15 被测定物 determinand

被测定的物质。

6.16 溶解氧曲线 dissolved oxygen curve

表示沿着流动水道剖面的溶解氧含量图、或数学推导的曲线。

6.17 硬度 hardness

水中的钙镁等离子，阻止肥皂在水中形成泡沫的能力。

6.17.1 碱性硬度 alkaline hardness; 暂时硬度 temporary hardness

用煮沸的方法可以除去的硬度。主要是由于重碳酸盐的存在引起的。

6.17.2 非碱性硬度 non-alkaline hardness; 永久性硬度 permanent hardness

主要是由于钙、镁的硫酸盐、氯化物和硝酸盐引起的硬度，不能用煮沸的方法除去。

6.18 原位分析 in-line analysis; 流线分析 in situ analysis

一种自动分析系统。其分析的传感器在水体小。

6.19 Langelier 指数 Langelier index

水样实测的 pH 值减去饱和 pH (pHs) 的差值。pHs 是水与固体碳酸钙平衡时计算得的 pH。

6.20 在线分析 on-line analysis

通过探头从水体中取得水样，经导管进入分析设备的自动分析系统。

6.21 参数 parameter

用于表现水特征的一种性质。

6.22 重复性 repeatability

6.22.1 定性定义 qualitative repeatability

用相同的方法，同一试验材料，在相同的条件下获得的一系列结果之间的一致程度。相同的条件指同一操作者、同一设备、同一实验室和短暂的时间间隔。

6.22.2 定量定义 quantitative repeatability

指一个数值，在上述条件下得到的两次实验结果之差的绝对值以某个指定的概率低于这个数值。除非另外指出，一般指定的概率为 0.95。

6.23 再现性 reproducibility

6.23.1 定性定义 qualitative reproducibility

用相同的方法，同一试验材料，在不同的条件下获得的单个结果之间的一致程度。不同的条件指不同的操作者、不同的设备、不同的实验室、不同或相同的时间。

6.23.2 定量定义 quantitative reproducibility

指一个数值，用相同的方法，同一试验材料，在上述的不同条件下得到的两次结果之差的绝对值，以某个指定的概率低于这个数值。除非另外指出，一般指定的概率为 0.95（重复性再现性的定义取自 GB 3358—82）。

6.24 盐度 salinity

在盐水和海水中溶解性盐类（主要是 NaCl）浓度的一种计量法。

6.25 灵敏度（K）sensitivity

对一已知值的测定数值的灵敏度是由观测变量的增量（dI）和测定值相应增量（dG）之比值来表示，即：

$$K = \frac{dI}{dG}$$

6.26 固体 solids

6.26.1 溶解性固体 dissolved solids

水样在规定条件下，经过滤并蒸发到干燥后留下的物质*。

6.26.2 沉降性固体 settleable solids

水样在规定条件下，经过一定的沉降时间后，可沉淀除去的悬浮性固体。

* 也可能包括胶态物质。

6.26.3 悬浮性固体 suspended solids

水样在规定条件下，经过滤或离心可除去的固体。

6.26.4 总固体 total solids

溶解性和悬浮性固体的总量。

6.26.5 胶态悬浊液 colloidal suspension

一种悬浊液。其微粒通常带有电荷，不沉降，但可用混凝作用除去。

6.27 污泥体积指数 sludge volume index (SVI)

活性污泥沉降速度的经验计量指标。测量时因方法的细节变化很大，只有在同一条件下取得的结果才能进行对比。

6.28 钠吸收比 sodium absorption ratio (SAR)

灌溉水小的钠离子和土壤进行交换反应的钠离子的相对比值。定量表示：

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}} \cdot \frac{1}{4}$$

式中： $[\text{Na}^+]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{Mg}^{2+}]$ 分别为钠离子、钙离子和镁离子的浓度，以 mmol/L 表示。

6.29 比电导 specific conductance (电导率)

在特定条件下，规定尺寸的单位立方体的水溶液相对面之间测得的电阻倒数。对于水质检验，常用电导率表示。亦可作为水样中可电离溶质的浓度量度。

6.30 表面活性剂 surface active agent；**表面活性剂** surfactant

一种化合物，它溶解或分散在液体时，在界面上优先被吸附，从而产生了一些有实际价值的物理化学或化学性质。这种化合物的分子至少含一个对明显的极性表面有亲和力的基团（在大多数情况下，保证了在水中的溶解）和一个对水亲和力很小的基团。

6.30.1 阴离子表面活性剂 anionic surface active agent

一种表面活性剂。它有一个或多个官能团，在水溶液中离解，产生带负电荷的具有表面活性的阴离子。

6.30.2 阳离子表面活性剂 cationic surface active agent

一种表面活性剂。它具有一个或多个官能团，在水溶液中电离，产生带正电荷的具有表面活性的有机离子。

6.30.3 非离子型表面活性剂 non-ionic surface active agent

一种表面活性剂。它在水溶液中不产生离子。它在水中的溶解是由于它具有对水亲和力很强的官能团。

6.31 总有机碳 total organic carbon (TOC)

水小溶解性和悬浮性有机物中存在的全部碳。

6.32 总需氧量 total oxygen demand (TOD)

高温燃烧时，样品中可氧化的物质氧化时所消耗氧的量。

6.33 浊度 turbidity

由于水体中存在微细分散的悬浮性粒子，使水透明度降低的程度。

7 其他术语

7.1 硅藻 diatoms

具有二氧化硅细胞壁的硅藻科类单胞藻。

7.2 富营养化 eutrophication

营养物质特别是含氮和磷的化合物在淡水和盐水中的富集。富营养化加速了藻类和较高等植物的生长。

7.3 污染 pollution

对确定目的而言，水的适用性被破坏。

附 录 A
汉 语 索 引
(补充件)

第 一 部 分

B

暴雨水.....	1.1.7
暴雨污水.....	1.1.7.1
曝气.....	2.4

C

成层作用.....	1.1.8
出水.....	1.2.4
处理过的污水.....	1.2.5.2
除空气	2.10
除气	2.12
除氧	2.16
臭氧处理	2.29
沉降	2.34

D

地下水.....	1.1.3
地面水.....	1.1.9
电渗析	2.20
滴滤池	2.39

F

废水..... 1.2.1

腐质..... 1.2.3

反硝化 2.15

浮选 2.22

氟化 2.25

反渗透 2.33

G

给水..... 1.3.2

工业生产用水..... 1.4

工业用水..... 1.4.1

寡营养的..... 1.1.5

过滤 2.21

H

湖面温水层..... 1.1.2

湖底静水层..... 1.1.4

活性污泥..... 1.2.6.1

活性污泥处理..... 2.1

化学处理..... 2.2

化学混凝..... 2.9

化粪池 2.36

J

聚合电解质 2.31

L

冷却水..... 1.4.3

离子交换	2. 26
离子交换材料	2. 26. 1
离子交换混合床	2. 26. 2
离子交换材料的再生	2. 26. 3
离心	2. 40. 1. 1

M

灭菌	2. 38
----------	-------

N

凝聚	2. 24
----------	-------

Q

去离子	2. 12
-----------	-------

R

软化	2. 37
----------	-------

S

水底沉积物.....	1. 2. 2
生物滤池.....	2. 8
渗滤池	2. 30

T

脱氯	2. 11
脱盐	2. 17
脱水	2. 40. 1

W

温跃层	1. 1. 10
-----------	----------

污水..... 1.2.5

污水厂出水..... 1.2.5.3

污泥..... 1.2.6

物理-化学处理 2.3

污泥处理 2.40

X

需氧的（细菌） 2.5

细菌滤床..... 2.7

消毒 2.18

絮凝物 2.23

硝化 2.27

消化 2.40.2

Y

原水..... 1.1.1

雨水..... 1.1.6

原污水..... 1.2.5.1

饮用水..... 1.3.1

厌氧的（细菌） 2.6

氧化糖 2.28

预氯化 2.32

Z

蒸馏 2.19

自净 2.35

增稠 2.40.1.2

第 二 部 分

A

按比例采样·····	5.8
------------	-----

B

巴氏消毒法·····	4.8
不连续采样·····	5.4
被测定物 ·····	6.15
比电导 ·····	6.29
表面活性剂 ·····	6.30

C

澄清·····	4.3
澄清池·····	4.4
采样器 ·····	5.12
采样 ·····	5.13
采样管线 ·····	5.14
采样网络 ·····	5.15
采样点 ·····	5.16
采样探头 ·····	5.17
采样地点 ·····	5.18
参数 ·····	6.21
重复性 ·····	6.22
沉降性固体 ·····	6.26.2

D

等动力采样·····	5.6
------------	-----

氮的化合物..... 6.5

蛋白性氮..... 6.5.3

E

二氧化碳..... 6.9

F

酚酞碱度..... 6.4.2

腐蚀性 6.12

非碱性硬度 6.17.2

非离子型表面活性剂 6.30.3

富营养化..... 7.2

G

灌溉水..... 3.1.3

高锰酸盐值 6.14

固体 6.26

硅藻..... 7.1

H

河口..... 3.1.2

湖..... 3.1.6

海..... 3.1.9

混合介质过滤..... 4.7

混合样..... 5.2

化学需氧量 6.10

化合氯 6.11.3

J

接触稳定..... 4.5

基耶达.....	6. 5. 5
加压过滤	4. 10
阶段曝气	4. 15
渐减曝气	4. 16
监测.....	5. 7
甲基红碱度.....	6. 4. 1
碱性硬度	6. 17. 1
胶态悬浮液	6. 26. 5

K

快砂滤	4. 11
-----------	-------

L

氯化.....	4. 2
氯	6. 11
灵敏度	6. 25
连续采样.....	5. 3

M

慢砂滤	4. 13
-----------	-------

N

钠吸收比	6. 28
------------	-------

Q

侵蚀性.....	6. 2
侵蚀性水.....	6. 3

R

溶解氧曲线	6. 16
-------------	-------

溶解性固体	6. 26. 1
S	
水库.....	3. 1. 7
渗析.....	4. 6
水样.....	5. 9
水样导出点	5. 10
水样的稳定	5. 11
瞬时水样	5. 19
试分	5. 20
酸度.....	6. 1
生物鉴定.....	6. 6
生物需氧量.....	6. 7
T	
炭吸附-氯仿萃取物	6. 8
W	
污水贮存塘.....	3. 1. 5
稳定	4. 14
污泥体积指数	6. 27
污染.....	7. 3
X	
泻湖.....	3. 1. 4
需氧量	6. 11. 1
悬浮性固体	6. 26. 3
Y	
原水.....	3. 1

运河	3. 1. 1
厌氧塘	4. 1
预曝气	4. 9
堰	5. 21
引水渠	5. 5
游离氨	6. 5. 1
游离二氧化碳	6. 9. 1
余氯	6. 11. 2
游离氯	6. 11. 4
硬度	6. 17
原位分析	6. 18
盐度	6. 24
阴离子表面活性剂	6. 30. 1
阳离子表面活性剂	6. 30. 2

Z

滞流水	3. 1. 10
再曝气	4. 12
自动采样	5. 2
总氮	6. 5. 2
总有机氮	6. 5. 4
总二氧化碳	6. 9. 2
重铬酸盐值	6. 13
Langelier 指数	6. 19
在线分析	6. 20
再现性	6. 23
总固体	6. 26. 4
总有机碳	6. 31
总需氧量	6. 32
浊度	6. 33

附 录 B

英 文 索 引

(补充件)

第 一 部 分

A

activated sludge 1. 2. 6. 1

activated sludge treatment 2. 1

acration 2. 4

aerobic 2. 5

anaerobic 2. 6

B

bacteria bed 2. 7

benthic deposit 1. 2. 2

biological filter 2. 8

boiler water 1. 4. 2

C

centrifuging 2. 40. 1. 1

chemical coagulation 2. 9

chemical treatment 2. 2

cooling wate 1. 4. 3

D

de-aeration 2. 10

dechlorination	2. 11
degasification	2. 12
deionization	2. 13
demineralization	2. 14
denitrification	2. 15
deoxygenation	2. 16
desalination	2. 17
detritus	1. 2. 3
dewatering	2. 40. 1
digestion	2. 40. 2
disinfection	2. 18
distillation	2. 19
drinking water	1. 3. 1

E

effluent	1. 2. 4
electrodialysis	2. 20
epilimnion	1. 1. 2

F

filtration	2. 21
floatation	2. 22
floc	2. 23
flocculation	2. 24
fluoridation	2. 25

G

ground water	1. 1. 3
--------------------	---------

H

hypolimnion 1. 1. 4

I

industrial water 1. 4. 1

ion exchange 2. 26

ion-exchange material 2. 26. 1

M

mixed bed (ion exchange) 2. 26. 2

N

nitrification 2. 27

O

oligotrophic 1. 1. 5

oxidation pond 2. 28

ozonation 2. 29

P

percolating filter 2. 30

Physico-chemical treatment 2. 3

polyelectrolytes 2. 31

potable water 1. 3. 1

prechlorination 2. 32

R

rainwater 1. 1. 6

raw sewage 1. 2, 5. 1

raw water	1. 1. 1
regeneration (ion exchange)	2. 26. 3
reverse osmosis	2. 33

S

scdimentation	2. 34
self purification	2. 35
septic tank	2. 36
sewage	1. 2. 5
Sewage effluent	1. 2. 5. 3
sludge	1. 2. 6
softening	2. 37
stabilization pond	2. 28
sterilization	2. 38
storm sewage	1. 1. 7. 1
storm water	1. 1. 7
storm water run-off	1. 1. 7
stratification	1. 1. 8
supply wate	1. 3. 2
surface water	1. 1. 9

T

thermocline	1. 1. 10
thickening	2. 40. 1. 2
treated sewage	1. 2. 5. 2
trickling filter	2. 39

W

waste water	1. 2. 1
-------------------	---------

第 二 部 分

A

acidity	6. 1
aggressivity	6. 2
aggteasive water	6. 3
albuminoid nitrogen	6. 5. 3
alkaline hardness	6. 17. 1
alkalinity	6. 4
anaerobic pond	4. 1
anionic surface active agent	6. 30. 1
automatic sampling	5. 1
available chlorine	6. 11. 2

B

bioassay	6. 6
biochemical oxygen demand (BOD)	6. 7
break point chlorination	4. 2. 1

C

canal	3. 1. 1
carbon adsorption/chloroform extracton (CCE)	6. 8
carbon dioxide	6. 9
cationic surface active agent	6. 30. 2
chemical oxygen demand (COD)	6. 10
chlorination	4. 2
chlorine	6. 11
chlorine demand	6. 11. 1

clarification	4.3
clarifier	4.4
colloidal suspension	6.26.5
combined available chlorine	6.11.3
combined chlorine	6.11.3
combined chlorine residual	6.11.3
compoSite sample	5.2
contact stabilization	4.5
continuous sampling	5.3
corrosivity	6.12

D

determinand	6.15
dialysis	4.6
diatoms	7.1
dichromate oxidizability (CODCr)	6.13
dichromate value	6.13
discrete sampling	5.4
dissolved oxygen curve	6.16
dissolved solids	6.26.1

E

estuary	3.1.2
eutrophication	7.2

F

flume	5.5
free available chlorine	6.11.4
ftee available chlorine residual	6.11.4
free carbon dioxide	6.9.1

free chlorine	6. 11. 4
free chlorine residual	6. 11. 4

G

grab sample	5. 19
-------------------	-------

H

hardness	6. 17
----------------	-------

I

in-line ahalysis	6. 18
in situ analysis	6. 18
irrgation water	3. 1. 3
isokinetic sampling	5. 6

K

Kjeldahl nitrogen	6. 5. 5
-------------------------	---------

L

lagoon (coastal)	3. 1. 4
lagoon (sewage)	3. 1. 5
lake	3. 1. 6
Langelier index	6. 19

M

methyl red end-point alkalinity	6. 4. 1
mixed media filtration	4. 7
monitoring	5. 7

N

nitrogen compounds	6. 5
--------------------------	------

non-alkaline hardness	6. 17. 2
non-ionic surface active agent	6. 30. 3

O

on-line analysis	6. 20
------------------------	-------

P

parameter	6. 21
pasteurization	4. 8
permanent hardness	6. 17. 2
permanganate demand (CODMn)	6. 14
permanganate oxidizability	6. 14
permanganate value	6. 14
phenolphthalein end-point alkalinity	6. 4. 2
pollution	7. 3
pre-aeration	4. 9
pressure filtration	4. 10
proportional sampling	5. 8

Q

qualitative repeatability	6. 22. 1
qualitative reproducibility	6. 23. 1
quantitative repeatability	6. 22. 2
quantitative reproducibility	6. 23. 2

R

rapid sand filtration	4. 11
re-aeration	4. 12
repeatability	6. 22
reproducibility	6. 23

reservoir	3. 1. 7
residual chlorine	6. 11. 2
river	3. 1. 8

S

salinity	6. 24
sample	5. 9
sample delivery point	5. 10
sample stabilization	5. 11
sampler	5. 12
sampling	5. 13
sampling line	5. 14
sampling network	5. 15
sampling point	5. 16
sampling probe	5. 17
sampling site	5. 18
sea	3. 1. 9
sedimentation basin	4. 4
sensitivity	6. 25
settleable solids	6. 26. 2
settling tank	4. 4
slow sand filtration	4. 13
sludge volume index (SVI)	6. 27
snap sample	5. 19
sodium absorption ratio (SAR)	6. 28
solids	6. 26
specific conductance	6. 29
spot sample	5. 19
stabilization	4. 14
stabilization pond	3. 1. 5

stagnant water	3.1. 10
stepped aeration	4.16
stepped feed	4.15
surface active agent	6.30
surfac tant	6.30
suspended solids	6.26.3

T

temporary hardness	6.17.1
test portion	5.20
total ammonia	6.5.2
totalavailable chlorine	6.11.2
total carbon dioxide	6.9.2
total organic carbon (TOC)	6.3.1
total organic nitrogen	6.5.4
total oxygen demand (TOD)	6.32
total residual chlorine	6.11.2
total solids	6.26.4
turbidity	6.33

U

unionized free ammonia	6.5.1
------------------------------	-------

W

weir	5.21
------------	------

附加说明

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人陈娴文、李安城、何金娣。

本标准由国家环境保护局负责解释。

生活饮用水卫生标准

GB 5749—85

1 总则

1.1 为贯彻“预防为主”的方针，向居民供应符合卫生要求的生活饮用水，保障人民的身体健康，特制订本标准。

1.2 本标准由供水单位和规划设计等有关单位负责执行，各级卫生防疫站、环境卫生监测站负责监督执行情况。

在新建、扩建、改建集中式给水时，供水单位的主管部门必须会同卫生、环境保护、规划、城建、和水利等单位共同研究用水规划、确定水源选择、水源防护和工程设计方案，认真审查、设计，做好竣工验收，经卫生防疫站同意后，方可投入使用。分散式给水的水源选择、水质鉴定、卫生防疫站同意后，方可投入使用。

分散式给水的水源选择、水质鉴定、卫生防护和经常管理，由供水所在地的乡、镇政府委派当地有关单位研究决定。

各级公安、规划、卫生、环境保护等单位必须协同供水单位，按标准规定的防护地带要求，做好水源保护工作，防止污染。

1.3 本标准适用于城乡供生活饮用的集中式给水（包括各单位自备的生活饮用水）和分散式给水。

2 水质标准和卫生要求

2.1 生活饮用水水质，不应超过下表规定的限量。

生活饮用水水质标准

项目 感官性状和一般化学指标		标 准
色		色度不超过 15 度,并不得呈现其他异色
浑浊度		不超过 3 度,特殊情况不超过 5 度
臭和味		不得有异臭、异味
肉眼可见物		不得含有
PH		6.5~8.5
总硬度(以碳酸钙计)		450 mg/L
铁		0.3 mg/L
锰		0.1 mg/L
铜		1.0 mg/L
锌		1.0 mg/L
挥发酚类(以苯酚计)		0.002 mg/L
阴离子合成洗涤剂		0.3 mg/L
硫酸盐		250 mg/L
氯化物		250 mg/L
溶解性总固体		1000 mg/L
毒理学指标	氟化物	1.0 mg/L
	氰化物	0.05 mg/L
	砷	0.05 mg/L
	硒	0.01 mg/L
	汞	0.001 mg/L
	镉	0.01 mg/L
	铬(六价)	0.05 mg/L
	铅	0.05 mg/L
	银	0.05 mg/L
硝酸盐(以氮计)		20 mg/L
氯仿*		60 μg/L
四氯化碳*		3 μg/L

项目 感官性状和一般化学指标		标 准
苯并(a)芘		0.01 $\mu\text{g/L}$
滴滴涕*		1 $\mu\text{g/L}$
六六六*		5 $\mu\text{g/L}$
细菌学指标	细菌总数	100 个/mL
	总大肠菌群	3 个/L
游离余氯		在与水接触 30min 后应不低于 0.3mg/L。 集中式给水除出厂水符合上述要求外,管网末梢水不应低于 0.05mg/L
放射性指标	总 α 放射性	0.1 Bq/L
	总 β 放射性	1 Bq/L

2.2 集中式给水,除应根据需要配备必要的净化处理设备外,不论其水源是地面水或地下水,均应有消毒设施。取地下水直接供入管网的一次配水井,必要时,还应有除砂、防浑浊设施。

有关蓄水、配水和输水等设备必须严密,且不得与排水设施直接相连,防止倒虹吸。用水单位自建的各类贮水设备要加以防护,定期清洗和消毒,防止污染。

2.3 凡与水接触的给水设备所用原材料及净水剂,均不得污染水质。新材料和净水剂均需经过省、市、自治区卫生厅(局)审批,并报卫生部备案。

2.4 各单位自备的生活饮用水供水系统,严禁与城、镇供水系统连接。否则,责任由连接管道的用水单位承担。

2.5 集中式给水单位,应不断加强对取水、净化、蓄水、配水和输水等设备的管理,建立行之有效的放水、清洗、消毒和检修等制度及操作规程,以保证供水质量。

新设备、新管网投产前或旧设备、旧管见修复后,必须严格进行冲洗、消毒,经检验浑浊度、细菌、肉眼可见物等指标合格后,方可正式通水。

2.6 直接从事供水工作的人员,必须建立健康档案,定期进行体检,每年不少与一次。如发现有传染病患者或健康带菌者,应立即调离工作岗位。

2.7 分散式给水应加强卫生管理,建立必要的卫生制度,采取切实可行的措施,做好经常维护和管理工作的。

3 水源选择

3.1 新建水厂的水源选择,应根据城乡远、近期规划,历年来的水质、水文和水文地质资料,取水点及附近地区的卫生状况,同时考虑到地方病等因素,从卫生、经济、技术、水资源等多方面进行综合评价,选择水质良好、水量充沛、便于防护的水源。宜优先选用地下水,取水点应设在城镇和工矿企业的上游。

3.2 作为生活饮用水水源的水质,应符合下列要求。

3.2.1 若只经过加氯消毒即供作生活饮用的水源水,总大肠菌群平均每升不得超过 1000 个,经过净化处理及加氯消毒后供作生活饮用的水源水,总大肠菌群平均每升不得超过 10000 个。

3.2.2 水源水的感官性状和一般化学指标经净化处理后,应符合本标准 2.1 条的规定。

分散式给水水源的水质,应尽量符合本标准 2.1 条的规定。

3.2.3 水源水的毒理学和放射性指标,必须符合本标准 2.1 条的规定。

3.2.4 在市氟区或地方性甲状腺肿地区,应分别选用含氟、含碘量适宜的水源水。否则应根据需要,采取预防措施。

3.2.5 水源水中如含有本标准 2.1 条中未列入的有害物质时,按 TJ36—79《工业企业设计卫生标准》有关的要求执行。

3.3 若遇有不得不选用超过上述某项指标的水作为生活饮用水水源时,应取得省、市、自治区卫生厅(局)的同意,并应以不影响健康为原则,根据其超过程度,与有关部门共同研究,采用适当的处理方法,在限定的期间使处理后的水质符合本标准的要求。

4 水源卫生防护

4.1 生活饮用水的水源,必须设置卫生防护地带。

4.2 集中式给水水源卫生防护地带的规定如下。

4.2.1 地面水。

4.2.1.1 取水点周围半径 100m 的水域内,严禁捕捞、停靠船只、游泳和从事可能污染水源的任何活动,并由供水单位设置明显的范围标志和严禁事项的告示牌。

4.2.1.2 取水点上游 1000m 至下游 100m 的水域,不得排入工业废水和生活污水,

其沿岸防护范围内不得堆放废渣，不得设立有害化学物品仓库，堆栈或装卸垃圾、粪便和有毒物品的码头，不得使用工业废水或生活污水灌溉及施用持久性或剧毒的农药，不得从事放牧等有可能污染该段水域水质的活动。

供生活饮用的水库和湖泊，应根据不同情况的需要，将取水点周围部分水域或整个不域及其沿岸划为卫生防护地带，并按述要求执行。

受潮溜影响的河流取水点上下游及其沿岸防护范围，由供水单位会同卫生防疫站、环境监测站根据具体情况研究确定。

4.2.1.3 以河流为给水水源的集中式给水，由供水单位会同卫生、环境保护等部门，根据实际需要，可把取水点上游 1000m 以外的一定范围河段划为水源保护区，严格控制上游污染物排放量。排放污水时应符合 TJ36—79《工业企业设计卫生标准》和 GB3838—83《地面水环境质量标准》的有关要求，以保证取水点的水质符合饮用水水源水质要求。

4.2.1.4 水厂生产区的范围应明确划定并设立明显标志，在生产区外围不小于 10m 范围内不得设置生活居住区和修建禽畜饲养场、渗水厕所、渗水坑，不得堆放垃圾、粪便、废渣或铺设污水渠道，应保持良好的卫生状况和绿化。

单独设立的泵站、沉淀池和清水池的外围不小于 10m 的区域内，其卫生要求与水厂生产区相同。

4.2.2 地下水

4.2.2.1 取水构筑物的防护范围，应根据水文地质条件、取水构筑物的形式和附近地区的卫生状况进行确定，其防护措施与地面水的水厂生产区要求相同。

4.2.2.2 在单井或井群的影响半径范围内，不得使用工业废水或生活污水灌溉和施用持久性或剧毒的农药，不得修建渗水厕所、渗水坑、堆放废渣或铺设污水渠道，并不得从事破坏深层土层的活动。如取水层在水井影响半径内不露出地面或取水层与地面水没有互相补充关系时，可根据具体情况设置较小的防护范围。

取水构筑物的防护范围，影响半径的范围以及岩溶地区地下水的水源卫生防护，应由供水部门同规划设计、水文地质、卫生、环境保护等部门研究确定。

4.2.3 在水厂生产区的范围内，应按地面水水厂生产区的要求执行。

4.3 分散式给水水源的卫生防护地带，以地面水为水源时参照本标准 4.2.1.1 和 4.2.1.2 的规定；以地下水为水源时，水井周围 30m 的范围内，不得设置渗水厕所、渗水坑、粪坑、垃圾堆和废渣堆等污染源，并建立卫生检查制度。

4.4 集中式给水水源卫生防护地带的范围和具体规定,由供水单位提出,并与卫生、环境保护、公安等部门商议后,报当地人民政府批准公布,书面通知有关单位遵守执行,并在防护地带设置固定的告示牌。

对不符合本标准规定的集中式给水水源的卫生防护地带,由供水单位会同卫生、环境保护、公安等部门提出改造规划,报当地人民政府批准后,责成有关单位限期完成。

分散式给水水源的卫生防护要求由当地卫生防疫站、环境卫生监测站提出,由使用单位执行。

4.5 为保护地下水源,人工加灌的水质,原则上应符合本标准 2.1 条的规定。工业废水和生活污水不得排入渗坑或渗井。

5 水质检验

5.1 水质的检验方法,应按 GB5750—85《生活饮用水标准检验法》执行。并由卫生防疫站、环境卫生监测站负责进行分析质量监督和评价。

5.2 城镇的集中式给水单位,必须建立水质检验室,负责检验水源水,净化构筑物出水、出厂水和管网水的水质。

有自备给水的大、中型企业,应配备专业(兼)职人员,负责本单位的水质检验工作。其他单位的自备给水,应由其主管部门责成有关单位或报请上级指定有关单位负责本行业、本系统的水质检验。

分散式给水及农村集中式给水的水质,应由当地卫生防疫站、环境卫生监测站根据需要进行检验。

5.3 检验生活饮用水的水质,应在水源、出厂水和居民经常用水点采样。

5.3.1 城镇的集中式给水的水质检验采样点数,一般应按供水人口每两万人设一个点计算。供水人口超过一百万时,按上述比例计算出的采样点数可酌量减少;人口在二十万以下时,应酌量增加。在全部采样点中应有一定的点数,选在水源、出厂水、水质易受污染地点、管网末梢和管网系统陈旧部分等。

每一采样点,每月采样检验应不少于两次,有条件时可适当增加次数,检验项目在一般情况下,细菌学指标和感官性状指标列为必检项目,其他指标可根据当地水质情况和需要选定。采样点和检验项目应由供水单位与当地卫生防疫站、环境卫生监测站共同研究确定。对水源水、出厂水和部分有代表性的管网

5.3.2 分散式给水水质的检验次数和项目，可根据需要决定。

5.3.3 卫生防疫站、环境卫生监测站应对水源水、出厂水和居民经常用水点进行定期监测。

5.4 选择水源时的水质鉴定，应检验本标准 2.1 条生活饮用水水质标准规定的指标和该水源可能受某种万分污染的有关项目。

附 录 A

本标准用词说明 (补充件)

A.1 对本标准条文招待严格程度的用词,采用以下写法。

A.1.1 表示很严格,非这样做不可的用词:

正面词一般采用“必须”,反面词要用“严禁”。

A.1.2 表示严格,在正常情况下均应这样做的用词:

正面词一般采用“应”,反面词一般采用“不应”或“不得”。

A.1.3 表示允许稍有选择,在条件许可时,首先应这样做的用词:

正面词一般采用“宜”或“一般”,反面词一般采用“不宜”。

生活饮用水水源水质标准

CJ 3020—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了生活饮用水水源的水质指标、水质分级、标准限值、水质检验以及标准的监督执行。

本标准适用于城乡集中式生活饮用水的水源水质（包括各单位自备生活饮用水的水源）。分散式生活饮用水水源的水质，亦应参照使用。

2 引用标准

- GB5749 生活饮用水卫生标准
- GB8161 生活饮用水源水中铍卫生标准
- GB11729 水源水中百菌清卫生标准
- GB5750 生活饮用水标准检验法

3 生活饮用水水源水质分级

生活饮用水水源水质分为二级，其两极标准的限值见表 1。

表 1

项 目	标准限值	
	一级	二级
色	色度不超过 15 度,并不得呈现其他异色不应有明显的其他异色	
浑浊度 (度)	≤3	

项 目	标准限值	
	一级	二级
嗅和味	不得有异臭、异味	不应有明显的异臭、异味
pH 值	6.5~8.5	6.5~8.5
总硬度(以碳酸钙计) (mg/L)	≤350	≤450
溶解铁 (mg/L)	≤0.3	≤0.5
锰 (mg/L)	≤0.1	≤0.1
铜 (mg/L)	≤1.0	≤1.0
锌 (mg/L)	≤1.0	≤1.0
挥发酚(以苯酚计) (mg/L)	≤0.002	≤0.004
阴离子合成洗涤剂 (mg/L)	≤0.3	≤0.3
硫酸盐 (mg/L)	<250	<250
氯化物 (mg/L)	<250	<250
溶解性总固体 (mg/L)	<1000	<1000
氟化物 (mg/L)	≤1.0	≤1.0
氰化物 (mg/L)	≤0.05	≤0.05
砷 (mg/L)	≤0.05	≤0.05
硒 (mg/L)	≤0.01	≤0.01
汞 (mg/L)	≤0.001	≤0.001
镉 (mg/L)	≤0.01	≤0.01
铬(六价) (mg/L)	≤0.05	≤0.05
铅 (mg/L)	≤0.05	≤0.07
银 (mg/L)	≤0.05	≤0.05
铍 (mg/L)	≤0.0002	≤0.0002
氨氮(以氮计) (mg/L)	≤0.5	≤1.0
硝酸盐(以氮计) (mg/L)	≤10	≤20

项 目	标准限值	
	一级	二级
耗氧量(KMnO ₄ 法) (mg/L)	≤3	≤6
苯并(α)芘 (μg/L)	≤0. 01	≤0. 01
滴滴涕 (μg/L)	≤1	≤1
六六六 (μg/L)	≤5	≤5
百菌清 (mg/L)	≤0. 01	≤0. 01
总大肠菌群 (个/L)	≤1000	≤10000
总 α 放射性 (bq/L)	≤0. 1	≤0. 1
总 β 放射性 (bq/L)	≤1	≤1

3.1 一级水源水：水质良好。地下水只需消毒处理，地表水经简易净化处理（如过滤）、消毒后即可供生活饮用者。

3.2 二级水源水：水质受轻度污染。经常规净化处理（如絮凝、沉淀、过滤、消毒等），其水质即可达到 GB5749 规定，可供生活饮用者。

3.3 水质浓度超过二级标准限值的水源水，不宜作为生活饮用水的水源。若限于条件需加以利用时，应采用相应的净化工艺进行处理。处理后的水质应符合 GB5749 规定，并取得省、市、自治区卫生厅（局）及主管部门批准。

4 标准的限值

4.1 生活饮用水水源的水质，不应超过表 1 所规定的限值。

4.2 水源水中如含有表 1 中未列入的有害物质时，应按有关规定执行。

5 水质检验

5.1 水质检验方法按 GB5750 执行。铍的检验方法按 GB8161 执行。百菌清的检验方法按 GB1729 执行。

5.2 不得根据一次瞬时检测值使用本标准。

5.3 已使用的水源或选择水源时，至少每季度采样一次作全分析检验。

6 标准的监督执行

6.1 本标准由城乡规划、设计和生活饮用水供水等有关单位负责执行。生活饮用水供水单位主管部门、卫生部门负责监督和检查执行情况。

6.2 各级公安、规划、卫生、环保、水利与航运部门应结合各自职责，协同供水单位做好水源卫生防护区的保护工作。

附加说明

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口管理。

本标准由中国市政工程中南设计院负责起草。

本标准主要起草人：徐广祥、江运通。

本标准委托中国市政工程中南设计院负责解释。

地下水水质检验方法

总 则

DZ/T 0064.1—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了地下水水质检验的总则。

本标准适用于地下水、地表水、河水等天然水质的检验。

2 名词、定义

2.1 恒重：指连续两次的重量差小于 0.3mg。

2.2 定容：指用溶剂稀至刻度标线，如将×溶液移入 100mL 容量瓶中，用亚沸蒸馏水定容。即指用亚沸蒸馏水稀至容量瓶的 100mL 刻线。

2.3 最低检测量：指所列方法标准曲线中除零点外的第一个点所对应的被测物的量。

2.4 最低检测浓度：指所列方法标准系列中除空白外的最低含量标准溶液所含被测物质的浓度。

2.5 最佳测定范围：指在该检验方法条件下，标准曲线呈线性区段的被测物质的浓度范围。如水样中被测物质的含量较大或较小时，可以适当减少或增大吸取试样的体积。

2.6 吸取：指用移液管或刻度移液管吸取。

2.7 空白试验：除另有规定外，均指用蒸馏水（或亚沸蒸馏水）代替水样，并与水样在同样条件下进行的试验。

2.8 检验方法中用于配制试剂或稀释样品的纯水，除另有规定外，均应符合 GB

6682 实验室用水中二级水的规格。指明用亚沸蒸馏水的，必须是用亚沸石英蒸馏器蒸馏的。

3 本标准对金属组分、非金属无机组分及有机化合物的测定结果，以质量浓度如 mg/L 、 $\mu\text{g/L}$ 表示。即每升水样中含有该被测物多少毫克或微克。其他测定项目的结果，则依该项目的特定形式表示，如总 α 、总 β 以 Bq/L 表示等。

4 试剂、溶剂

4.1 试剂 检验方法中除另有规定外，均指符合国家标准或专业标准的分析纯试剂。当试剂纯度达不到特定要求需要提纯处理的，在相应检验方法中指出。对指示剂规格不作规定。

4.2 溶液 在未指明何种溶剂时，均为水溶液。

4.3 本标准中试剂的浓度，有以下表示方式：

4.3.1 标准滴定溶液、基准溶液均以物质的量浓度（单位为摩尔每升 mol/L ）表示。

4.3.2 标准溶液以物质的质量浓度（单位为克每升 g/L 或其分倍数）表示。

4.3.3 一般情况下，“%”符号是指质量百分数（ m/m ）或体积百分数（ V/V ）。

4.3.4 “ V_1+V_2 ”符号是指将体积为 V_1 的特定溶液加到体积为 V_2 的溶剂中。

5 玻璃器皿及仪器

5.1 配制、贮存试剂溶液，采用硬质玻璃容器。对玻璃有腐蚀性的试剂，在检验方法中，已指明使用何种材料的容器贮存。

5.2 洗涤玻璃仪器时应注意防止对试样中待测组分的影响，防止新的污染。如测铬时使用的器皿不能用铬酸溶液洗涤；测汞的容器，应用 1+3 硝酸溶液浸泡洗涤等。

5.3 容量器皿（容量瓶、滴定管、移液管等）应选用国家标准 A 级或 B 级，并按国家有关规定或规程进行校正。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人雷艷韵、王晋强、周金生。

供水管井技术规范

GB 50296—99

1 总则

- 1.0.1 为统一供水管井工程的设计和施工的技术要求，特制定本规范。
- 1.0.2 本规范适用于生活用水和工业生产用水管井工程的设计、施工及验收。
- 1.0.3 供水管井的设计与施工，应在取得现行国家标准《供水水文地质勘察规范》GBJ 27 规定的勘探阶段的水文地质资料后进行。当资料不能满足管井的设计或施工时，应补做相当于勘探阶段的水文地质勘察工作，或按勘探开采井进行。勘探开采井应同时遵守现行国家标准《供水水文地质勘察规范》GBJ 27 和本规范的规定。
- 1.0.4 供水管井所使用的材料，应采用具有出厂合格证的产品，当无出厂合格证时，应经检查试验证明合格后，方可使用。生活用供水管井及其有关材料，应采用无污染和无毒性材料。
- 1.0.5 供水管井必须经正式验收后，方可投入使用。
- 1.0.6 供水管井工程的设计、施工及验收，除应符合本规范外，尚应符合国家现行有关强制性标准规范的规定。

2 术语与符号

2.1 术语

- 2.1.1 勘探开采井 exploration-production well
能满足供水勘察获得水文地质资料需要的供水管井。
- 2.1.2 钻进工艺 drilling technology
管井施工中形成井身过程的总称。

2.1.3 探井 well measurement

探查井深与井径的工序。

2.1.4 成井工艺 well completion technology

探井、换浆、安装井管、填砾、封闭以及洗井、抽水试验、采集水样等工序的总称。

2.1.5 井身结构 well structure

井径、井段和井深的总称。

2.1.6 井径 well diameter

井身横断面的直径。

2.1.7 开口井径 top-of-well diameter

井身上端横断面的直径。

2.1.8 终止井径 bottom-of-well diameter

井身底端横断面的直径。

2.1.9 安泵段井径 diameter of pump installation section of well

安装抽水设备井段的直径。

2.1.10 开采段井径 diameter of wateryielding section of well

采取地下水井段的直径。

2.1.11 井壁管 casing pipe

支撑和封闭井壁的空管。

2.1.12 井管 well casing

井壁管、过滤管和沉淀管的总称。

2.1.13 沉淀管 blank casing slump

底部用以沉积井内砂粒和沉淀物的空管。

2.1.14 冲洗介质 flushing media

钻井时用于携带岩屑，清洗井底，冷却、润滑钻具和保护井壁的物质。

2.1.15 过滤器 screen assembly

位于开采段，起滤水、挡砂和护壁作用的装置。

2.1.16 骨架过滤器 cage-type screen

具有一层进水面的过滤器。

2.1.17 过滤管 screen pipe

缠丝过滤器和填砾过滤器的骨架管。单独使用时，亦称过滤器。

2.1.18 滤料 gravel pack

充填于过滤管与井壁环状间隙中有一定规格要求的圆粒。

2.1.19 填砾过滤器 gravel-packed screen

过滤管外周围充填某种规格滤料的过滤器。

2.1.20 缠丝过滤器 wire-wound screen

缠绕某种规格线材，具有一定孔隙率的过滤器。

2.1.21 过滤管进水面层有效孔隙率 effective porosity of screened well

过滤管安装在开采井段实际能够达到的孔隙率。

2.1.22 井斜 well deflection

井深实际轴线偏离垂直线的水平位移。

2.1.23 封闭 seals

在井管外围用不同材料阻止水体渗入的工艺。

2.1.24 允许井壁进水流速 maximum allowable entrance-velocity through well-wall

地下水从含水层进入井内的最大允许进水速度。

2.1.25 允许过滤管进水流速 maximum allowable entrance-velocity through well screens

地下水进入过滤管的最大允许进水速度。

2.2 符号

D_g ——过滤管外径

D_k ——开采段井径

K ——含水层渗透系数

L ——过滤器长度或填砾段长度

N ——过滤管进水面层有效孔隙率

Q ——设计出水量

Q_g ——过滤管的进水能力

V_g ——允许过滤管进水流速

V_j ——允许井壁进水流速

3 设计要求

3.1 一般规定

3.1.1 设计管井时,应明确下列主要内容:

- 1 水的用途、需水量(或井数)及水质要求;
- 2 拟建井区的范围;
- 3 给水设计意图和建设进度;
- 4 用户的其他要求等。

3.1.2 管井设计前,应搜集建井地区的有关资料,并应进行现场踏勘。

3.1.3 管井设计应根据需水量、水质要求和建井地区的地质及水文地质条件进行。并应符合下列要求:

- 1 靠近主要用水地区;
- 2 井群布置合理,平均井间干扰系数宜为 25%~30%;
- 3 井位与建(构)筑物应保持足够的安全距离。

3.1.4 井群设计时,应留有备用管井。备用管井的数量宜按设计水量的 10%~20%设置,并不得少于一口。

3.1.5 井群设计时,应根据建井地区的水文地质条件和需水量、水质要求,布置长期观测网,对地下水开采动态进行监测。地下水长期观测网的布置和长期观测孔的设计应符合现行国家标准《供水水文地质勘察规范》GBJ 27 的规定。

3.1.6 管井结构设计,应包括下列内容:

- 1 井身结构;
- 2 井管配置及管材的选用;
- 3 填砾位置及滤料规格;
- 4 封闭位置及材料;
- 5 井的附属设施。

3.1.7 井径设计,应包括下列内容:

- 1 开口井径;
- 2 井段数量及变径;
- 3 安泵段井径;
- 4 开采段井径;

5 终止井径。

3.1.8 对已有不符合设计要求或不适用的管井，应提出回填或处理方案。

3.2 管井布置

3.2.1 冲、洪积平原地区，井群宜垂直地下水流方向等距离或梅花状布置，当有古河床时，宜沿古河床布置。

3.2.2 大型冲、洪积扇地区，当地下水开采量接近天然补给量时，井群宜垂直地下水流方向呈横排或扇形布置；当地下水开采量小于天然补给量时，井群宜呈圆弧形布置；当开采储存量用作调节时，井群宜近似方格网布置。

3.2.3 傍河地区，井群宜平行河流单排或双排布置。

3.2.4 大厚度含水层或多层含水层，且地下水补给充足地区，可分段或分层布置取水井组。

3.2.5 间歇河谷地区，井群宜在含水层厚度较大的地段布置。

3.2.6 碎屑岩类地区，井群应根据蓄水构造及地貌条件布置，并宜符合下列要求：

- 1 侵入体接触带富水段，可沿此带附近布置；
- 2 断裂破碎带或背斜轴部富水段，可按线状布置；
- 3 均质含水层，可按方格网、梅花状或圆弧形布置。

3.2.7 碳酸盐岩类地区，井群应根据蓄水构造及地貌条件布置，并宜符合下列要求：

- 1 向斜构造盆地富水段，宜沿向斜轴布置；
- 2 倾伏背斜轴部富水段，宜沿背斜轴布置；
- 3 单斜构造深部富水段，宜垂直地下水流方向在径流或排泄区布置；
- 4 断裂破碎带富水段，宜沿带布置；
- 5 当岩溶河谷是岩溶含水层的排泄基准面时，宜在岸边布置；
- 6 碳酸盐岩类与非碳酸盐岩类接触富水时，宜在碳酸盐岩一侧布置。

3.2.8 岩浆岩类地区，井群应根据其分布与裂隙发育程度布置，并宜符合下列要求：

- 1 风化裂隙，宜按地形在富水地段布置；
- 2 构造裂隙，宜按构造部位在富水地段布置。

3.3 井身结构设计

3.3.1 井身结构应根据地层情况、地下水埋深及钻进工艺设计，并宜按下列步骤

进行：

- 1 按成井要求确定开采段和安泵段井径；
- 2 按地层、钻进方法确定井段的变径和相应长度；
- 3 按井段变径需要确定井的开口井径。

3.3.2 开采段井径，应根据管井设计出水量、允许井壁进水流速、含水层埋深、开采段长度、过滤器类型及钻进工艺等因素综合确定。

3.3.3 安泵段井管内径，应根据设计出水量及测量动水位仪器的需要确定，并宜比选用的抽水设备标定的最小井管内径大 50mm。

3.3.4 松散层地区非填砾过滤器管井的开采段井径，应比设计过滤器外径大 50mm。

3.3.5 管井深度设计，应根据拟开采含水层（组、段）的埋深、厚度、水质、富水性及其出水能力等因素综合确定。

3.3.6 沉淀管长度，应根据含水层岩性和井深确定，宜为 2~10m。

3.3.7 基岩地区管井井身结构设计，应符合下列规定：

1 当上部有覆盖层或不稳定岩层时，应设置井壁管。下部开采段岩层破碎时，应设置过滤器；

2 当同时在覆盖层取水时，覆盖层段的管井设计应按松散层管井的要求进行；

3 安泵段部位，应设置井管；

4 井段长度、数量及其变径位置，应根据岩层情况、成井工艺和钻进方法确定。

3.3.8 基岩地区不下过滤器管井的开采段井径，应根据含水层的富水性和设计出水量确定，并不得小于 130mm。

3.3.9 松散层地区管井封闭位置的设计，应符合下列规定：

1 井口外围，应封闭；

2 水质不良含水层或非开采含水层井管外围，应封闭。

3.3.10 基岩地区管井封闭位置的设计，应符合下列规定：

1 覆盖层不取水时，井管外围应封闭；

2 覆盖层取水时，应按本规范第 3.3.9 条的规定执行。覆盖层井管底部与稳定岩层间宜封闭；

3 非开采含水层井管变径间的重叠部位，应封闭；

- 4 水质不良含水层（或上部已污染含水层）与开采含水层间，应封闭。
- 3.3.11 管井的设计，应有测量水位的孔眼，并应防止杂物的进入。
- 3.3.12 管井的管材，应根据水的用途、地下水水质、井深、管材强度、无污染和经济合理等因素综合确定。
- 3.4 过滤器设计
- 3.4.1 过滤器类型，应根据含水层的性质按表 3.4.1 采用。

表 3.4.1 管井过滤器类型选择

含水层性质		过滤器类型
基 岩	岩层稳定	（不安装过滤器）
	岩层不稳定	骨架(或缠丝)过滤器
	裂隙、溶洞有充填	缠丝过滤器、填砾过滤器
	裂隙、溶洞无充填	骨架(或缠丝)过滤器(不安装过滤器)
碎石土类	$d_{20}<2\text{mm}$	填砾过滤器、缠丝过滤器
	$d_{20}\geq 2\text{mm}$	骨架(或缠丝)过滤器
砂土类	粗砂、中砂	填砾过滤器、缠丝过滤器
	细砂、粉砂	双层填砾过滤器、填砾过滤器

- 3.4.2 过滤器制作材料的选择，应根据地下水水质、受力条件和经济合理等因素确定。
- 3.4.3 当地下水具有腐蚀性或容易结垢时，过滤器（管）的设计，应符合下列要求：
- 1 应采用耐腐蚀材料制作，当采用抗腐蚀性差的材料时，应作防腐蚀处理；
 - 2 含水层颗粒组成较粗时，宜采用骨架过滤器；
 - 3 缠丝过滤器的缠丝材料，宜采用不锈钢丝、铜丝或增强型聚乙烯滤水丝等。
- 3.4.4 在均质含水层中设计过滤器时，其长度应符合下列规定：
- 1 含水层厚度小于 30m 时，宜取含水层厚度或设计动水位以下含水层厚度；

2 含水层厚度大于 30m 时,宜根据含水层的富水性和设计出水量确定。

3.4.5 非均质含水层中的过滤器,应安置在主要含水层部位,其长度应符合下列规定:

- 1 层状非均质含水层,过滤器累计长度宜为 30m;
- 2 裂隙、溶洞含水层,过滤器累计长度宜为 30~50m。

3.4.6 设计过滤管直径时,应根据设计出水量、过滤管长度、过滤管面层孔隙率和允许过滤管进水流速确定。

3.4.7 缠丝过滤器的设计,应符合下列规定:

- 1 骨架管的穿孔形状;尺寸及排列方式,应按管材强度和加工工艺确定,孔隙率宜为 15%~30%;
- 2 骨架管上应有纵向垫筋。垫筋高度宜为 6~8mm,垫筋其间距宜保证缠丝距管壁 2~4mm,垫筋两端应设挡箍;
- 3 缠丝材料应采用无毒、防腐、抗拉强度大和膨胀系数小的线材。缠丝断面形状,宜为梯形或三角形;
- 4 缠丝不得松动。缠丝间距允许偏差为设计丝距的 $\pm 20\%$ 。

3.4.8 缠丝过滤器的孔隙尺寸,应根据含水层的颗粒组成和均匀性确定,并应符合下列规定:

- 1 碎石土类含水层,宜采用 d_{20} ;
- 2 砂土类含水层,宜采用 d_{50} ;

注:1 d_2 为碎石土类含水层筛分样颗粒组成中,过筛重量累计为 20%时的最大颗粒直径;

2 d_{50} 为砂土类含水层筛分颗粒组成中,过筛重量累计为 50%时的最大颗粒直径。

3.4.9 缠丝过滤器缠丝面孔隙率的设计,宜按下式计算确定:

$$P = \left(1 - \frac{d_1}{m_1}\right) \left(1 - \frac{d_2}{m_2}\right) \quad (3.4.9)$$

式中 P ——缠丝面孔隙率;

d_1 ——垫筋宽度或直径 (mm);

m_1 ——垫筋中心距离 (mm);

d_2 ——缠丝直径或宽度 (mm);

m_2 ——缠丝中心距离 (mm)。

3.4.10 填砾过滤器的滤料规格,可按下列规定确定:

1 砂土类含水层:

$$D_{50} = (6 \sim 8) d_{50} \quad (3.4.10-1)$$

2 碎石土类含水层, 当 $d_{20} < 2\text{mm}$ 时,

$$D_{50} = (6 \sim 8) d_{20} \quad (3.4.10-2)$$

3 碎石土类含水层, 当 $d_{20} \geq 2\text{mm}$ 时, 可不填砾或充填 $10 \sim 20\text{mm}$ 的填料;

4 滤料的不均匀系数应小于 2。

注: 1 砂土类中的粗砂含水层当颗粒不均匀系数大于 10 时, 应除去筛分样中部分粗颗粒后重新筛分, 直至不均匀系数小于 10 时, 取其 D_{50} 代入式 (3.4.10-1) 确定滤料规格;

2 D_{50} 为滤料筛分样颗粒组成中, 过筛重量累计为 50% 时的最大颗粒直径。

3.4.11 填砾过滤器骨架管缝隙尺寸, 宜采用 D_{10} 。

注: D_{10} 为滤料筛分样颗粒组成中, 过筛重量累计为 10% 时的最大颗粒直径。

3.4.12 填砾过滤器滤料的厚度和高度, 应符合下列规定:

- 1 滤料厚度应按含水层的岩性确定, 宜为 $75 \sim 150\text{mm}$;
- 2 滤料高度应超过过滤管的上端。

3.4.13 非均质含水层或多层含水层中设计滤料规格时, 应符合下列规定:

- 1 分层填砾时, 应分层设计过滤器骨架管缠丝孔隙尺寸和滤料规格, 滤料的充填高度应超过细颗粒含水层的顶板和底板;
- 2 无需分层填砾时, 应全部按细颗粒含水层要求进行。

3.4.14 双层填砾过滤器, 其滤料规格应符合下列规定:

- 1 外层滤料, 宜按本规范第 3.4.10 条执行;
- 2 内层滤料, 宜为外层规格的 $4 \sim 6$ 倍;
- 3 滤料厚度, 外层宜为 $75 \sim 100\text{mm}$, 内层宜为 $30 \sim 50\text{mm}$;
- 4 内层滤料网笼, 宜设保护装置。

3.5 出水量设计复核

3.5.1 管井井群设计的总出水量, 应小于开采地区地下水允许开采量。

3.5.2 管井设计出水量, 应小于过滤管的进水能力。过滤管的进水能力, 应按下式计算确定:

$$Q_g = \pi \cdot n \cdot V_g \cdot D_g \cdot L \quad (3.5.2)$$

式中 Q_g ——过滤管的进水能力 (m^3/s);

n ——过滤管进水面层有效孔隙率，宜按过滤管面层孔隙率的 50% 计算；

V_g ——允许过滤管进水流速 (m/s)，不得大于 0.03m/s；

D_g ——过滤管外径 (m)；

L ——过滤管有效进水长度 (m)，宜按过滤管长度的 85% 计算。

3.5.3 松散层管井的设计出水量，除应符合本规范第 3.5.2 条的规定外，应以下式进行允许井壁进水流速复核：

$$\frac{Q}{\pi D_k L} \leq V_j \quad (3.5.3)$$

式中 Q ——设计出水量 (m^3/s)；

D_k ——开采段井径 (m)；

L ——过滤器长度 (m)；

V_j ——允许井壁进水流速 (m/s)。

3.5.4 允许井壁进水流速按下式计算：

$$V_j = \sqrt{K}/15 \quad (3.5.4)$$

式中 K ——含水层的渗透系数 (m/s)。

3.5.5 当地下水具有腐蚀性和容易结垢时，对本规范第 3.5.2 条中的允许过滤管进水流速，应按减少 1/3~1/2 后确定。

4 施工要求

4.1 一般规定

4.1.1 施工前，应进行现场踏勘，了解施工条件、地下水开采情况等。

4.1.2 现场踏勘后，应编制管井施工组织设计。施工组织设计宜包括下列内容：

- 1 工程任务及要求；
- 2 施工技术措施；
- 3 主要设备、人员、材料、费用和施工进度。

4.2 钻进、护壁与冲洗介质

4.2.1 管井施工采用的钻进设备和工艺，应根据地层岩性、水文地质条件和井身结构等因素选择。

4.2.2 松散层钻进过程中，当遇漂石、块石等钻进困难时，可进行井内爆破。爆破前应进行爆破设计，并应保证地面建筑物安全。

4.2.3 井身应圆正、垂直，并应符合下列规定：

- 1 井身直径，不得小于设计井径；
- 2 小于或等于 100m 的井段，其顶角的偏斜不得超过 1° ；大于 100m 的井段，每百米顶角偏斜的递增速度不得超过 1.5° 。井段的顶角和方位角不得有突变。

4.2.4 设置的护口管，应保证在管井施工过程中不松动，井口不坍塌。

4.2.5 钻进的护壁方法应根据地层岩性、钻进方法及施工用水情况确定。

4.2.6 冲洗介质应根据地层岩性、钻进方法和施工条件选择清水、泥浆、空气或泡沫等，并应符合下列要求：

- 1 保证井壁的稳定；
- 2 减少对含水层渗透性和水质的影响；
- 3 提高钻进效率等。

4.2.7 冲洗介质的各项性能指标，应符合有关规定的要求。钻进过程中，应定时测量各项性能指标。

4.3 岩性鉴别

4.3.1 管井地层岩性的划分，应根据水文物探测井资料及钻进岩屑综合分析确定。当没有水文物探测井资料时，应按下列规定采取土样和岩样。

- 1 松散层地区，含水层宜取土样一个；
- 2 基岩地区，应根据采取的岩芯或反出的岩粉确定。

4.3.2 松散层土名称的确定，应符合表 4.3.2 的规定。

4.3.3 勘探开采井的土样、岩样的采取，应按现行国家标准《供水水文地质勘察规范》GBJ 27—88 有关规定执行。

4.3.4 管井施工时采取的土样、岩样，应妥善保存。

4.4 井管安装

4.4.1 井管安装前，应做好下列准备工作：

- 1 根据井管结构设计，进行配管；
- 2 检查井管质量，并应符合要求；
- 3 下管前，应进行探井；
- 4 泥浆护壁的井，应适当稀释泥浆，并清除井底的稠泥浆。

4.4.2 下管方法，应根据管材强度、下置深度和起重设备能力等因素选定，并应符合下列要求：

- 1 提吊下管法，宜用于井管自重（或浮重）小于井管允许抗拉力和起重的安全负荷；
- 2 托盘（或浮板）下管法，宜用于井管自重（或浮重）超过井管允许抗拉力和起重的安全负荷；
- 3 多级下管法，宜用于结构复杂和下置深度过大的井管。

表 4.3.2 松散层土的名称

类别	名称	说 明
碎石土类	漂石	圆形及亚圆形为主,粒径大于 200mm 的颗粒超过全重的 50%
	块石	棱角形为主,粒径大于 200mm 的颗粒超过全重的 50%
	卵石	圆形及亚圆形为主,粒径大于 20mm 的颗粒超过全重的 50%
	碎石	棱角形为主,粒径大于 20mm 的颗粒超过全重的 50%
	圆砾	圆形及亚圆形为主,粒径大于 2mm 的颗粒超过全重的 50%
	角砾	棱角形为主,粒径大于 2mm 的颗粒超过全重的 50%
砂土类	砾砂	粒径大于 2mm 的颗粒占全重的 25%~50%
	粗砂	粒径大于 0.5mm 的颗粒超过全重的 50%
	中砂	粒径大于 0.25mm 的颗粒超过全重的 50%
	细砂	粒径大于 0.075mm 的颗粒超过全重的 85%
	粉砂	粒径大于 0.075mm 的颗粒不超过全重的 50%
粘性土类	粉土	塑性指数 $I_p \leq 10$
	粉质粘土	塑性指数 $10 < I_p \leq 17$
	粘土	塑性指数 $I_p > 17$

注:定名时应根据粒径分组由大到小,以最先符合者确定。

- 4.4.3 下置井管时，井管必须直立于井口中心，上端口应保持水平。井管的偏斜度，应符合本规范第 4.2.3 条的要求。过滤器安装深度的允许偏差宜为±300mm。
- 4.4.4 沉淀管应封底。当松散层下部已钻进而不使用时，井管应坐落牢固，防止下沉；基岩管井的井管应坐落在稳定岩层的变径井台上。
- 4.4.5 采用填砾过滤器的管井，应设置找中器。

4.5 填砾与管外封闭

4.5.1 下置填砾过滤器的管井，井管安装后，应及时进行填砾。填砾前，应做好下列准备工作：

- 1 井内泥浆应稀释（高压含水层除外）；
- 2 按设计要求准备滤料，其数量宜按下式计算确定：

$$V=0.785 (D_k^2-D_g^2) L \cdot \alpha \quad (4.5.1)$$

式中 V ——滤料数量 (m^3)；

D_k ——填砾段井径 (m)；

D_g ——过滤管外径 (m)；

L ——填砾段长度 (m)；

α ——超径系数，一般为 1.2~1.5。

4.5.2 滤料的质量应符合下列要求：

- 1 滤料应取样筛分，不符合规格的数量，不得超过设计数量的 15%；
- 2 颗粒的磨圆度较好，严禁使用棱角碎石；
- 3 不应含土和杂物；
- 4 滤料宜用硅质砾石。

4.5.3 填砾方法应根据井壁稳定性，冲洗介质类型和管井结构等因素确定。

4.5.4 填砾时，滤料应沿井管四周均匀连续填入，随填随测。当发现填入数量及深度与计算有较大出入时，应及时找出原因并排除。

4.5.5 采用双层填砾过滤器的管井，按设计规格应先进行内层滤料的填入。外层滤料的填砾方法与单层填砾过滤器相同。

4.5.6 井管外围用粘土封闭时，应选用优质粘土做成球（块）状，大小宜为 20~30mm，并应在半干（硬塑或可塑）状态下缓慢填入。

4.5.7 井管外围用水泥封闭时，水泥的性能指标及封闭方法，应根据地层岩性、地下水水质、管井结构和钻进方法等因素确定。

4.5.8 井口管外围应封闭。

4.5.9 井管封闭后，应检查效果，当未达到要求时，应重新进行封闭。

4.6 洗井与出水量的确定

4.6.1 洗井必须及时进行。

4.6.2 洗井方法应根据含水层特性、管井结构及管井强度等因素选用，并宜采用

两种或两种以上洗井方法联合进行。

4.6.3 松散层的管井在并管强度允许时，宜采用活塞与压缩空气联合洗井。

4.6.4 泥浆护壁的管井，当井壁泥皮不易排除时，宜采用化学洗井与其他洗井方法联合进行。

4.6.5 碳酸盐岩类地区的管井宜采用液态二氧化碳配合六偏磷酸钠或盐酸联合洗井。

4.6.6 碎屑岩、岩浆岩地区的管井宜采用活塞、空气压缩机或液态二氧化碳等方法联合洗井。

4.6.7 洗井效果的检查，应符合下列规定：

- 1 出水量应接近设计要求或连续两次单位出水量之差小于 10%；
- 2 水的含砂量应符合本规范第 4.6.11 条的要求。

4.6.8 洗井结束后，应捞取井内沉淀物并进行抽水试验。

4.6.9 抽水试验的下降次数宜为一次，出水量不宜小于管井的设计出水量。

4.6.10 抽水试验的水位和出水量应连续进行观测，稳定延续时间为 6~8h。管井出水量和动水位应按稳定值确定。

4.6.11 抽水试验结束前，应进行抽出的水的含砂量测定。管井出水的含砂量应小于 1/200000（体积比）。

4.7 水样采集与送检

4.7.1 抽水试验结束前，应根据水的用途或设计要求采集水样进行检验。

4.7.2 采集水样的容器，应符合下列要求：

- 1 容器应选用硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶；
- 2 容器必须洗净。采样时，应用采样水冲洗三次。

4.7.3 水样应在抽水设备的出水管口处采集。采集数量宜为 2~3L。特殊项目的水样的采集数量应符合有关规定。

4.7.4 卫生细菌检验用的水样容器，必须进行灭菌处理，并应保证水样在采集、运送、保存过程中不受污染。

4.7.5 水样采集后，应贴上标签置于阴凉处，并及时送交检验。需要加入保存剂的水样，应符合有关规定。

5 工程验收

5.0.1 供水管井工程应按本规范进行验收。

5.0.2 管井的验收应在现场进行，并应符合下列质量标准：

- 1 出水量应基本符合设计出水量；
- 2 井水的含砂量，应符合本规范第 4.6.11 条的要求；
- 3 井斜应符合本规范第 4.2.3 条的规定；
- 4 井内沉淀物的高度，应小于井深的 5‰。

5.0.3 管井验收结束后，应填写管井验收单。

5.0.4 供水管井工程报告书，应包括下列内容：

- 1 文字说明；
- 2 图件和资料（包括管井平面位置图和示意图、管井综合柱状图、土样或岩样资料、抽水试验资料和水质检验资料等）；
- 3 附录（包括管井验收单等）。

本规范用词说明

1. 为便于在执行本规范条文时区别对待，对于要求严格程度不同的用词说明如下：

(1) 表示很严格，非这样做不可的用词：

正面词采用“必须”，反面词采用“严禁”；

(2) 表示严格，在正常情况下均应这样做的用词：

正面词采用“应”，反面词采用“不应”或“不得”；

(3) 表示允许稍有选择，在条件许可时首先应这样做的用词：

正面词采用“宜”，反面词采用“不宜”；

表示有选择，在一定条件下可以这样做的用词采用“可”。

2. 规范中指定应按其他有关标准、规范执行时，写法为“应符合……的规定”或“应按……执行”。

城镇供水厂运行、维护及安全技术规程

CJJ 58—94

1 总 则

1.0.1 为使城镇供水厂建立标准化的运营机制，提高供水管理的技术水平，确保安全、稳定、优质、低耗供水，制定本规程。

1.0.2 本规程适用于常规水处理的城镇供水厂。

1.0.3 城镇供水厂的运行、维护及安全，除应执行本规程外，尚应符合国家现行有关法规和标准的规定。

2 水质监测

2.1 原水

2.1.1 城镇供水厂的原水水质必须符合现行的国家标准《生活饮用水卫生标准》2的规定。结合本地区的水源水水质情况，应进行定期、定点、定项目的监测。当水源水水质发生异常变化时，应根据需要增加监测项目和频次。

2.1.2 当原水遭受严重污染，经处理后出厂水达不到现行的国家标准《生活饮用水卫生标准》2.1的要求，毒理指标严重超标直接危及人的生命时，供水厂应立即停止供水并同时向上级报告。

2.1.3 城镇地面水供水厂宜对原水水质的重点检测项目进行超前的自动连续监测。

2.1.4 大型的城镇地面水供水厂应从进水口上游至下游适当的范围内划为原水水质监测段，在监测段内应设置有代表性的水质监测点。城镇地下水供水厂应在井群

中选择有代表性的水源井、补压井（或全部井）作为原水水质监测点。

2.2 净化水

2.2.1 净化工艺中，应在沉淀池（澄清池）出水部位、滤池滤后水部位、送水泵房（出厂干管）等处设置工序质量检测点。

2.3 水质监测项目和频率

2.3.1 水质检测应符合表 2.3.1 的规定。

表 2.3.1 监测项目和频率

水样		监测项目	监测频率
水源水	监测点	浑浊度、色、pH、氯化物、硬度*、碱度*、蛋白性氮*、氨氮、亚硝酸氮*、硝酸盐氮、耗氧量*	每月 1~4 次
	取水口	水温、臭和味、浑浊度、氯化物、色、氨氮、亚硝酸氮*、pH、溶解氧、耗氧量*、细菌总数、总大肠菌群、藻类总数*、铁*、锰*、碱度*、硬度*、总磷*、总氮*、总 α 放射性*、总 β 放射性*	每日至少 1 次
		蛋白性氮*、硝酸盐氮	每周 1 次
		GB 5749 三十五项(含地下水水源井)	每季 1 次
	沉淀水	浑浊度、余氯	1~2h1 次
	滤后水	浑浊度、余氯	1~2h1 次
	清水库	浑浊度、余氯、肉眼可见物	1~2h1 次
出厂水		浑浊度、余氯、肉眼可见物(含地下水)	每小时 1~2 次
		细菌总数、总大肠菌群(含地下水)	每日 1 次
		水温、臭和味、色、pH、氯化物、硬度、碱度、亚硝酸氮、耗氧量、铁*、锰*、氨氮(含地下水)	每日 1~3 次
		GB5749 三十五项(含地下水)	每季 1 次

注：表中*项目可根据本地区原水水质变化和实际需要，自行确定监测项目和监测频率。

2.4 检验方法

2.4.1 检验方法应符合现行的国家标准《生活饮用水标准检验法》及有关国家标

准检验法的规定。

2.4.2 浑浊度宜用以甲膈聚合物标准液标定的散射光浊度仪检测。

2.4.3 余氯应用邻联甲苯胺比色法检测。

2.5 净水原材料检测项目和方法

2.5.1 净水原材料应在新进厂和久存后使用前进行检测。

2.5.2 主要净水原材料的检测项目和检验方法应符合表 2.5.2 的规定。

表 2.5.2 净水原材料检测项目和检验方法

原材料种类	检测项目	检验方法
硫酸铝	铝、铁、游离酸、水不溶物、砷、铅、比重；液体硫酸铝应增检 pH 值	《净水剂硫酸铝》GB 3151
无水氯化铁	氯化铁、氯化亚铁、游离酸、砷、不溶物、铅	《净水剂无水氯化铁》GB4482
氯化铁溶液	氯化铁、氯化亚铁、游离酸、砷、不溶物、铅、比重、水不溶物	《净水剂氯化铁溶液》GB4483
硫酸亚铁	硫酸亚铁、二氧化钛、游离酸、砷、铅、水不溶物	《水处理剂硫酸亚铁》GB10531
聚合氯化铝	密度、水不溶物、pH 值、氧化铝、碱化度	应符合附录 A 的规定
石英砂	含泥率、筛分、盐酸可溶率	应符合附录 B 的规定
白煤(无烟煤)	筛分、盐酸可溶率	应符合附录 B 的规定

3 制水生产工艺标准

3.1 一般规定

3.1.1 制水生产工艺应保证水质、水压符合国家有关标准的规定。管网干线水压不应低于 0.14MPa。供水厂应制定出厂水水质及水压企业标准。

3.1.2 制水生产工艺中所选用的各种净水药剂与水体接触的设施、设备、材料，均应符合现行的国家标准《生活饮用水卫生标准》2.3 的规定。

3.1.3 对制水生产工艺中的主要工序，必须进行工序参数检测和动态控制。

3.1.3.1 净水各工序的水质检测，应符合本规程 2 的规定。对浊度、余氯等主要水质项目，应配置连续测定仪，进行连续检测记录，并根据检测结果进行工序质量

控制。

3.1.3.2 取水水位，供水设施、设备的运行水位和压力，应配置仪表进行测定。出厂水压力应在出厂总管上进行连续检测记录，并根据检测结果对运行水位、压力进行控制。

3.1.3.3 进厂原水和出厂清水，必须配置计量仪表进行水量检测和记录。新建水厂水量计量仪表的配备率应达到 100%，检测率应达到 95%；已建水厂宜达到以上标准。根据供水量的变化，对制水生产系统及各工序的生产水量应进行控制。

3.1.3.4 净水药剂的投加，应配置计量器具进行检测和记录，并合理控制加注率。

3.1.3.5 供电的电量消耗应按单组机泵配置电能表进行测定和记录，并控制最大用电量。

3.1.3.6 生产中的主要设施、设备的运行状况，应制定、实施点检制度，并对主要技术参数进行控制。

3.1.4 制水生产工艺必须与供水厂的生产排水（泥）设施相配套，并应满足生产的需要。

3.1.5 制水生产工艺必须保证生产运行可靠，必须有适量备用设备。各个工序环节必须符合安全生产的要求。

3.1.6 制水生产工艺应符合高效、低耗的要求。

3.2 工序质量标准

3.2.1 投药工序质量标准 and 工艺技术要求应符合下列规定：

3.2.1.1 净水剂质量应符合国家现行的有关标准的规定。经入厂检验合格后，方能使用。

3.2.1.2 没有自动控制运行的供水厂应以搅拌试验（每天不少于一次）确定合理的加注率。

3.2.1.3 混凝剂应经溶解后配制成标准浓度进行计量加注。

3.2.1.4 应根据混合条件正确设置投加点，投加方式可采用重力投加或压力投加。

3.2.1.5 与药液直接接触的设施、设备、装置，均应采用耐酸材料或进行衬涂。

3.2.1.6 当原水浊度低于 3 度时，仍宜投加适量的混凝剂或助凝剂。

3.2.1.7 使用助凝剂时，应根据助凝剂的特性正确选择投加点。

3.2.2 混合工序质量标准和工艺技术要求应符合下列规定：

3.2.2.1 混合应快速、均匀。

3.2.2.2 泵前投药的，可利用水泵叶轮的转动进行混合；泵后投药的，可选用管道混合、静态混合器、机械搅拌等混合方式。

3.2.3 絮凝工序质量标准和工艺技术要求，应符合下列规定：

3.2.3.1 絮凝应达到絮体密实而且大，与水体分离性好，易沉淀。

3.2.3.2 絮凝池的出口处凭肉眼观察（或取投加混凝剂混合后的水样做烧杯搅拌实验），应有明显的絮凝体出现，并应防止絮体破碎。

3.2.3.3 应按设计要求和生产情况控制进出口流速、运行水位、停留时间等工艺参数。

3.2.3.4 应定期排除絮凝池内的积泥。

3.2.4 沉淀（澄清）工序质量标准和工艺技术要求应符合下列规定：

3.2.4.1 应按设计要求和生产情况控制流速、运行水位、停留时间、积泥泥位（泥渣沉降比）等工艺参数。

3.2.4.2 沉淀池的进水区、沉淀区（包括斜管的布置）、积泥区、出水区应符合设计和运行的要求。

3.2.4.3 应定期或定时对沉淀（澄清）池进行排泥。

3.2.5 过滤工序质量标准和工艺技术要求，应符合下列规定：

3.2.5.1 出厂水浊度必须保证管网水浊度符合国家标准的要求，其浊度不宜超过2度。

3.2.5.2 应按设计要求和生产情况控制滤速、运行水位、过滤损失水头、冲洗周期、冲洗强度、冲洗时间等工艺参数。

3.2.5.3 滤池的滤料、承托层和配水、排水系统应符合设计和运行的要求。

3.2.6 消毒工序质量标准和工艺技术要求，应符合下列规定：

3.2.6.1 经消毒后水中的细菌总数不应超过100个/ml，总大肠菌群不应超过3个/l，并保持水中有适量的消毒剂剩余量，余氯量应符合出厂水水质要求。

3.2.6.2 液氯消毒剂必须经安全可靠的投加装置的计量进行投加，投加装置应能有效地防止倒回水，严禁采用直接干式投加。

3.2.6.3 应保证氯消毒剂与水体有充分的接触时间。采用游离氯形式消毒的，接触时间应大于30min；采用氯氨形式消毒的，接触时间不宜小于2h。

3.2.6.4 应正确设置投加点。采用一次投加的，当清水池的停留时间能保证要求的接触时间时，投加点宜设在清水池进水管上或进水口处；当停留时间不能保证要求的接触时间时，投加点应适当前移。采用二次投加的，前次投加点应根据混合条件正确设置，后次投加点宜设在清水池进水管上或进水口处。

3.2.7 清水池（水塔）工序质量标准和工艺技术要求，应符合下列规定：

3.2.7.1 池内的水质应符合现行的国家标准《生活饮用水卫生标准》2 的规定。

3.2.7.2 根据设计、运行和消防要求，应确定和控制清水池的最高水位和最低水位，并设置明显的水位尺或水位仪。

3.2.7.3 清水池的存水停留时间不宜过长。

3.2.7.4 清水池的通气孔、检修人孔，均应有卫生和安全的防护措施。

3.2.8 工艺流程中的生产自用水量占总生产水量的百分比宜小于 7%。

3.2.9 制水生产工艺中的附属设施、设备，应保证制水生产全系统安全可靠的运行。

4 供水设施运行

4.1 取水口

4.1.1 取水口防护应符合下列规定：

4.1.1.1 防护地带应为上游 1000m 至下游 100m 段（有潮汐的河道可适当扩大），并应符合现行国家标准《生活饮用水卫生标准》4.2.1.2 的规定。

4.1.1.2 汛期应组织专业人员了解上游汛情，检查取水口构筑物的完好情况，防止洪水危害和污染。

4.1.1.3 冬季结冰的取水口，应有防结冰措施及解冻时防冰凌冲撞措施。

4.1.2 固定式取水口的运行应符合下列规定：

4.1.2.1 藻类、杂草较多的地区应保证格栅前后的水位差不超过 0.3m。

4.1.2.2 应 2~4h 巡视一次，对预沉池和水库等的巡视宜每 8h 至少一次。

4.1.2.3 清除格栅污物时，应有充分的安全防护措施，操作人员不得少于 2 人。

4.1.2.4 藻类、杂草生殖旺盛的地区或季节，设有回转式格栅的进水口应昼夜连续运行，并应设专人专职定时停机清扫检查，有杂物时，应立即进行清除处理。

4.1.2.5 上游至下游适当地段应装设明显的标志牌，在有船只来往的河道，距离航道小于 50m 时，还应在标志牌上装设信号灯。

4.1.3 移动式取水口的运行，应符合下列规定：

4.1.3.1 取水头部应符合本规程 4.1.2.1 的规定。

4.1.3.2 为防冲击，应加设防护桩并应装设信号灯或其他形式的明显标志。

4.1.3.3 在杂草旺盛季节，应设专人清理取水口，宜 4~8h 清扫一次。

4.2 原水输水管道

4.2.1 压力式、自流式的输水管道，每次通水时均应将气排净后方可投入运行。

4.2.2 压力式输水管道运行，应符合下列规定：

4.2.2.1 压力式输水管道应在规定的压力范围内运行，沿途管道宜装设压力表，进行观测。

4.2.2.2 应设专人并佩戴证章定期进行全线巡视，严禁在管道上圈、压、埋、占。及时制止严重危及城市供水安全的行为并上报有关主管部门。

4.2.3 自流式输水管道运行，应符合下列规定：

4.2.3.1 应设专人并佩戴证章进行巡视，不应有跑、冒、外溢和地下水的渗漏污染现象。

4.2.3.2 对低处装有排泥阀的管道，应定期排放积泥，其排放频率应依据当地原水的含泥量而定，宜为每年一至二次。

4.3 预沉

4.3.1 自然预沉运行应符合下列规定：

4.3.1.1 正常水位控制应保证经济运行。

4.3.1.2 高寒地区在冰冻期间应根据本地区的具体情况制定水位控制标准和防凌措施。

4.3.1.3 根据预沉池的容积及沉淀情况，挖泥频率宜为每一至三年挖泥一次。

4.3.2 沉砂池应设挖泥、排砂设施。根据地区和季节的不同，可调整排砂、挖泥的频率，运行中的排砂宜为 8~24h 一次，挖泥宜为每年一至二次。

4.4 投药混凝

4.4.1 投药运行应符合下列规定：

4.4.1.1 药剂配制应符合下列规定：

(1) 采用固体药剂时，把固体破碎、过筛（筛孔选用 10~20mm）呈均匀粒径后装入投药机，并按所需投加量调好投药机的间歇时间，禁止没有计量的直接投加，配合投药机投加的溶药池设常开不停的水源，压力宜恒定为 0.3MPa，应有充

足的溶解水量，投药的入口装格栅并每 8h 清理一次，防止杂质流入水中。

(2) 采用溶药池投加固体药剂时，严格控制溶液的配比，并使充分的混合溶解。直接溶解固体的药池应经机械或空气搅拌。药液配好后，继续搅拌 15min，并静置 30min 以上方能使用。

溶药池设一用一备，药剂的浓度可控制在 5%~20%；

(3) 采用液体药剂时，原液可直接投加或按一定的比例稀释后投加。

(4) 采用液体药剂时，根据原水水质使用不同类型的助凝剂，经实验确定投加点，保证混凝效果。

4.4.1.2 药剂投加应符合下列规定：

(1) 各种形式的投加工艺，均应配有计量器具。计量器具每年按检定周期要求进行检定。

(2) 采用重力式投加方式时，应控制液位与加药点的高度，高差不宜偏小。应在加药管的始端装设高压水装置，运行期间应每隔 8h 冲洗一次。

(3) 采用吸入与重力相结合式（泵前式投加）时，应符合下列规定：

(a) 泵前加药，药管应装在泵体吸口前 0.5m 处左右。为了提高投药量，可在泵前加装射流泵加大负压。

(b) 吸水管段应做好防腐内衬，加药管全线不得漏气。

(c) 高位罐的药液进入转子流量计之前，应配装恒压装置。

(4) 采用压力式时，应符合下列规定：

(a) 投量调节应及时、正确；

(b) 进入泵体的药液应装筛过滤；

(c) 更换药液前，必须清洗泵体和管道。

4.4.2 消毒时的运行应符合下列规定：

4.4.2.1 消毒剂应选用液氯、氯氨。小水量时也可使用漂粉和次氯酸钠。

4.4.2.2 液氯的气化应符合下列规定：

(1) 自然气化不能解决投量需要时，可采用喷淋式气化，将水不停的喷淋在氯瓶上予以加温。

(2) 电热蒸发器气化（将氯瓶中的液态氯注入到蒸发器内使其气化）时，水箱内的水温应控制在 50~70℃。电器控制部分应与加氯间隔离安装，防止元件腐蚀。每月应对蒸发器及联接管道进行安全检查。

(3) 硅热橡胶带加热气化（把硅热带绕在不锈钢加氯管上，液氯直接注入管内使其在加热管内行进中气化）时，应防止橡胶带的老化和电热丝裸露而触电。

(4) 利用冷水浴式蒸发器（利用压力水在蒸发器内流动使液氯在水浴箱内气化）进行气化时，压力水水压应大于 0.3MPa。

4.4.2.3 加氯设备及操作应符合下列规定：

(1) 投加氯气必须配备真空式加氯机和射流泵装置。射流泵的水压应大于 0.3MPa；

(2) 加氯的所有设备、管道必须用防氯气腐蚀的材料；

(3) 加氯岗位必须设置消毒质量控制点，各控制点每小时检验一次；

(4) 遇有水质恶化时，可采用折点加氯，以保证水质；

(5) 加氯管应保证一定的入水深度，防止入水过浅氯气污染环境；

(6) 应保证制水工艺中的余氯均匀，出厂余氯稳定。

4.4.3 混凝时的运行应符合下列规定：

4.4.3.1 运行负荷的变化不宜超过设计值的 15%。

4.4.3.2 应严格控制运行中的水位变化幅度，保证混合效果。

4.4.3.3 经投药后的絮凝池水体水样，必须定时进行搅拌试验或目测絮凝池出口，应做到混凝后水体中的颗粒与水分离度大，絮体大小均匀，絮体大而密实。

4.5 沉淀

4.5.1 平流式沉淀池运行应符合下列规定：

4.5.1.1 平流式沉淀池必须严格控制运行水位，水位宜控制在最高允许运行水位和其下 0.5m 之间。

4.5.1.2 平流式沉淀池必须做好排泥工作，采用排泥车排泥时，每日累计排泥时间不得少于 8h，或当出水浊度低于 70 度以下可停止排泥。采用其他形式排泥的，可依具体情况确定。

4.5.1.3 平流式沉淀池的出口应设质量控制点，浊度指标宜控制在 8 度以下。

4.5.1.4 平流式沉淀池的停止和启用操作应注意保持滤前水的浊度无波动。两组高程不一的平流沉淀池在启用恢复水位时，应通过沉淀池出口的连通管向被恢复池注水，当两组池水水位一致后，方可打开该池的进水阀门。

4.5.1.5 藻类繁殖旺盛时期，应采取投氯或其他有效除藻措施，防止滤池阻塞。

4.5.2 斜管、斜板沉淀池运行，应符合下列规定：

4.5.2.1 穿孔管式的排泥装置必须保持快开阀的完好、灵活，排泥管道的畅通，排泥频率应每 8h 不少于一次（穿孔管径在 300mm 以下的排泥频率应酌情增加）。

4.5.2.2 斜管斜板沉淀池不应在不排泥或超负荷情况下运行。

4.5.2.3 启用斜管（板）时，初始的上升流速应缓慢，防止斜管（板）漂起。

4.5.2.4 斜管（板）表面及斜管管内沉积产生的絮体泥渣应定期用 0.25 ~ 0.30MPa 的水枪进行冲洗。

4.5.2.5 对斜管、斜板沉淀池絮凝的水样进行搅拌、试验或目测，应每小时不少于一次，其出口浊度宜控制在 8 度以下。

4.6 机械搅拌澄清池

4.6.1 澄清池应进行快速排泥。

4.6.2 澄清池的投药和运行不应间歇进行。

4.6.3 澄清池初始运行应符合下列规定：

4.6.3.1 初始运行水量应为正常水量的 $1/2 \sim 2/3$ 。

4.6.3.2 投药量为正常运行药量的 1~2 倍。

4.6.3.3 原水浊度偏低时，在投药的同时可投加石灰、粘土，以形成泥渣。

4.6.3.4 二反应室沉降比达标后，方可减少药量，增加水量。

4.6.3.5 每次增加水量应间隔进行，每小时增加的水量应为正常水量的 20%。

4.6.3.6 搅拌强度和提升量应逐步增加到正常值。

4.6.3.7 短时停止使用时，搅拌机不应停机，以防止回流缝堵塞并便于恢复运行。

4.6.3.8 初始启用前，应打开底阀先排出少量泥渣，初始水量不应大于正常水量的 $2/3$ 。

4.6.3.9 初始使用时，宜采用较大的搅拌速度和叶轮提升量，用以促进悬浮层的形成。

4.6.3.10 泥渣层恢复后方可调整水量至正常值。

4.6.3.11 加装斜管的澄清池应定期进行冲洗。

4.7 滤池（普通快滤池）

4.7.1 冲洗滤池前，在水位降至距砂层 200mm 左右时，应关闭滤水阀。开启洗水阀（一般在 $1/4$ ）时，应待气泡全部释放完毕，方可将冲洗阀逐渐开至最大。

4.7.2 冲洗滤池前，必须开启洗水管道上的放气阀，待残气放完后方能进行滤池

冲洗。

4.7.3 滤池冲洗强度应为 $12\sim15\text{l/s}\cdot\text{m}^2$ 。

4.7.4 滤池表层冲洗和反冲洗间隔一致，冲洗的清水压力应为 $0.3\sim0.5\text{MPa}$ 。

4.7.5 冲洗滤池时，排水槽、排水管道应畅通，不应有壅水现象。

4.7.6 冲洗滤池时，冲洗水阀门应逐渐开大，高位水箱不得放空。

4.7.7 滤池冲洗时的滤料膨胀率应为 $40\%\sim50\%$ 。

4.7.8 用泵直接冲洗滤池时水泵盘根不得漏气。

4.7.9 气水冲洗式滤池冲洗时，应防止空气过量造成跑滤料。

4.7.10 气水冲洗的气压应视其冲洗效果而定，严禁超压，造成跑砂，压力调准后，必须恒压运行。空压机应一用一备。

4.7.11 冲洗结束时，排水的浊度不应大于 15 度。

4.7.12 滤池进水浊度宜控制在 8 度以下。

4.7.13 滤池运行中，滤床的淹没深度不得小于 1.5m。

4.7.14 平均滤速宜控制在 10m/h 以下。

4.7.15 滤后水浊度不宜大于 2 度。

4.7.16 滤池水头损失达 $1.5\sim2.5\text{m}$ 或滤后水浊度大于 2 度时，即应进行冲洗。

4.7.17 滤池新装滤料后，应在含氯量 0.3mg/l 以上的溶液中浸泡 24h，经检验滤后水合格后，冲洗两次以上方能投入使用。

4.7.18 滤池初用或冲洗后上水时，池中的水位不得低于排水槽，严禁暴露砂层。

4.7.19 各类滤池均应在过滤后设置质量控制点。

4.7.20 应每年做一次 20% 总面积的滤池滤层抽样检查，含泥量不应大于 3%，并记录归档。

4.7.21 全年滤料跑失率不应过大。

4.8 清水池

4.8.1 水位控制应符合下列规定：

4.8.1.1 清水池必须装设水位计，并应连续检测，也可每小时检测一次。

4.8.1.2 严禁超上限或下限水位运行。

4.8.2 卫生防护应符合下列规定：

4.8.2.1 清水池顶不得堆放污染水质的物品和杂物。

4.8.2.2 清水池顶种植植物时，严禁施放各种肥料。

4.8.2.3 检测孔、通气孔和人孔应有防护措施，以防污染水质。

4.8.2.4 清水池应定期排空清洗，清洗完毕经消毒合格后，方能蓄水。

4.8.3 排水应符合下列规定：

4.8.3.1 清水池清刷时，应装临时泵，清刷用水应排至下水道。应防止泥砂，堵塞下水道。

4.8.3.2 清水池的排空、溢流等管道严禁直接与下水道连通。

4.8.3.3 汛期应保证清水池四周的排水畅通，防止污水倒流和渗漏。

4.9 厂级调度

4.9.1 调度范围宜包括下列各项：

4.9.1.1 统一调度产水系统工艺设施的运行：

(1) 负责一泵站（进水泵站或水源井）泵组的投入、停止运行和输水管道的使用；

(2) 指挥净化车间进水控制总阀门；

(3) 指挥沉淀池或澄清池的水位；

(4) 随时调整滤池的使用数量和洗池周期；

(5) 控制清水池水位；

(6) 在上级调度的指挥下，对配水泵站泵组的使用，做到择优匹配，达到经济运行的目的；

(7) 根据水质要求，控制加氯加药量。

4.9.1.2 统一调度产水系统各种运行状态下的阀门操作：

(1) 提出各种运行状态下的倒停闸操作；

(2) 写出倒停闸操作票；

(3) 现场指挥倒停闸操作。

4.9.1.3 采集、分配、储存各工艺设施运行数据，主要有：配水量、出厂干管压力、沉淀池水位、清水池水位、进水量、单机电量、原水水质等主要参数。

4.9.1.4 对工艺设施进行维修时，负责提出停水、生产运行调度方案。

4.9.1.5 参与各种设备大修后投入生产时的验收。

4.9.1.6 参加在产水工艺系统中出现的重大设备、水质和运行事故的分析处理。

5 供水设备运行

5.1 水泵

5.1.1 各种泵的运行应符合下列规定：

5.1.1.1 应调节好工况点，使泵工作在高效区范围内，当恒速与调速联运，也应选择综合曲线的高效区。

5.1.1.2 运行中，泵进口处有效汽蚀余量应大于水泵规定的必需汽蚀余量，或进水水位不应低于规定的最低水位。

5.1.1.3 在泵出水阀关闭的情况下，电机功率小于或等于 110kW 时，离心泵和混流泵连续工作时间不应超过 3min；大于 110kW 时，不宜超过 5min。

5.1.1.4 泵的振动不应超过现行国家标准《泵的振动测量与评价方法》振动烈度 C 级的规定。

5.1.1.5 轴承温升不应超过 35℃，滚珠或滚柱轴承内极限温度不得超过 75℃，滑动轴承瓦温度不得超过 70℃。

5.1.1.6 填料室应有水滴出，宜为每分钟 30～60 滴。

5.1.1.7 水流通过轴承冷却箱的温升不应大于 10℃，进水水温不应超过 28℃。

5.1.1.8 输送介质含有悬浮物质的泵的轴封水，应有单独的清水源，其压力应比泵的出口压力高 0.05MPa 以上。

5.1.2 离心泵的运行应符合下列规定：

5.1.2.1 启动应符合下列规定：

- (1) 对停止运转 7d 以上的水泵，在启动前，应检查联轴器转动是否灵活；
- (2) 检查轴承处油位，确保各处水、气、油路畅通；
- (3) 关闭出水阀，向泵内灌满水或用真空泵引水；
- (4) 宜关闭压力表旋塞阀，再启动电机，待转速正常后打开压力表旋塞阀；
- (5) 当泵以正常转速运转，压力表显示适当压力时，应缓慢开启出水阀。

5.1.2.2 运转应符合下列规定：

- (1) 运转过程中，必须观察仪表读数、轴承温度、填料室滴水 and 发热及泵的振动和声音是否正常，发现异常情况及时处理；
- (2) 检查进水水位，水位低于规定的最低水位时，立即查找原因，及时处理。

5.1.2.3 停泵应符合下列规定：

- (1) 停泵时，宜先关闭压力表的旋塞阀、出水阀，然后停止电动机；
- (2) 环境温度低于 0℃时，应将泵内水排净，以免冻裂。

5.1.3 立式混流泵的运行应符合下列规定：

5.1.3.1 启动应符合下列规定：

- (1) 对停止运转 2 个月以上的水泵，在启动前，应检查联轴器转动是否灵活；
- (2) 立式混流泵宜开阀启动；
- (3) 检查轴承处油位，确保各处水、气、油路畅通；
- (4) 向填料室上接管引注清洁压力水，或向机械密封注入清洁压力水。

5.1.3.2 运转应符合下列规定：

- (1) 运转过程中，必须观察仪表读数、轴承温度、填料室滴水 and 发热及泵的振动和声音等是否正常，发现异常情况，及时处理；
- (2) 检查进水水位，水位低于规定的水位时，立即停机；
- (3) 检查机械密封的漏水量，并由液位仪控制水位，及时开动排水阀。

5.1.3.3 停泵应符合下列规定：

- (1) 停泵时，向机械密封中的空气围带充气或充水；
- (2) 采用虹吸式的出水管路，在停机同时，开启真空破坏阀，防止水倒流；
- (3) 在冰冻季节停泵后，叶轮不应浸入水中，以免结冰损坏部件。

5.1.4 轴流泵的运行应符合下列规定：

5.1.4.1 启动应符合下列规定：

- (1) 对停止运转 2 个月以上的水泵，在启动前，检查联轴器转动是否灵活；
- (2) 打开出水阀；
- (3) 检查轴承处油位，确保各处水，油路畅通；
- (4) 向填料室上的注水管引注清洁压力水。

5.1.4.2 运转应符合下列规定：

- (1) 运转过程中，必须观察仪表读数，轴承温度、填料室滴水 and 发热及泵的振动和声音等是否正常，发现异常情况，及时处理；
- (2) 检查进水水位，水位低于规定的最低水位时，立即停机。

5.1.4.3 停泵应符合下列规定：

- (1) 采用虹吸式的出水管路，在停机同时应开启真空破坏阀，防止水倒流；
- (2) 在冰冻季节停泵后，叶轮不应浸入水中，以免结冰损坏部件。

5.1.5 长轴深井泵的运行应符合下列规定：

5.1.5.1 启动应符合下列规定：

- (1) 启动前，检查电机润滑油油面高度，对停止运转 2 个月以上的井泵，检查

联轴器转动是否灵活；

(2) 打开出水阀；

(3) 用压力清水或用预润清水箱等容器向泵润滑水孔灌水，灌水超过 0.1m^3 后，方能启动电机。

5.1.5.2 运转应符合下列规定：

(1) 运转过程中，必须观察仪表读数、轴承温度、填料室滴水 and 发热及泵的振动和声音是否正常，发现异常情况，及时处理；

(2) 经常测量深井的静、动水位，第一级叶轮必须浸入动水位以下 $3\sim 5\text{m}$ 。

5.1.5.3 停泵时，应在电机停止后，检查润滑油面高度，如不足必须补足油量。

5.1.6 水泵异常情况的处理应符合下列规定：

5.1.6.1 运行中出现下列情况之一时，应立即停机：

- (1) 水泵不吸水，压力表无压力或压力过低；
- (2) 突然发生极强烈的振动和噪音；
- (3) 轴承温度过高或轴承烧毁；
- (4) 水泵发生断轴故障；
- (5) 冷却水进入轴承油箱；
- (6) 机房管线、阀门、止回阀发生爆破，大量漏水；
- (7) 阀门或止回阀阀板脱落；
- (8) 水锤造成机座移位；
- (9) 电气设备发生严重故障；
- (10) 井泵动水位过低，形成抽空现象或大量出沙；
- (11) 补压井加氯机或加氯管道损坏；
- (12) 不可预见的自然灾害危及设备安全。

5.1.6.2 运行中出现下列情况之一时，可先开启备用水泵而后停机：

- (1) 泵内有异物堵塞使机泵产生振动或噪音；
- (2) 冷却、密封管道堵塞经处理无效；
- (3) 密封填料经调节填料压盖无效，仍发生过热或大量漏水；
- (4) 进水口堵塞使出水量明显减少；
- (5) 发生较严重气蚀，调节阀门无效。

5.1.6.3 水泵发生异常情况，均应详细记录并及时上报。

5.2 电动机

5.2.1 电动机的运行电压可在其额定电压的-10%~+10%范围内变动；按额定功率运行时，三相最大不平衡线电压，不得超过 5%；运行中任一相电流不超过额定值时，不平衡电压不应超过 10%。

5.2.2 电动机除启动过程外，运行电流不应超过额定值，不平衡电流不得超过 10%；在不同冷却温度下，其运行电流应符合表 5.2.2 的规定。

表 5.2.2 电动机允许运行电流

冷却空气(进风)温度(℃)	25	30	35	40	45	50
允许运行电流(A)相当 额定电流 I_m 的倍数	1.100	1.080	1.050	1.000	0.950	0.875

5.2.3 在冷却空气最大计算温度为 40℃时，电动机各部运行温度和温升应符合表 5.2.3 的规定。

表 5.2.3 电动机各部允许运行温度和温升 (℃)

名 称		允许温度	允许温升	测定方式
定子 绕组	A 级绝缘	100	60	电阻法 温度计法
	E 级绝缘	110	70	
	B 级绝缘	120	80	
	F 级绝缘	140	100	
转子 绕组	A 级绝缘	105	65	电阻法
	B 级绝缘	130	90	
定子	A 级绝缘	—	60	温度计法
	E 级绝缘	—	75	
铁心	B 级绝缘	—	80	
	F 级绝缘	—	100	
滑环	A 级绝缘	—	60	温度计法
	B 级绝缘	—	80	

5.2.4 电动机轴承运行温度应符合本规程 5.1.1.5 的规定。

5.2.5 电刷与滑环（或整流子）的接触面应不小于 80%，滑环（或整流子）表面应无凹痕，清洁平滑；同步电动机的滑环极性应每年更换 2~3 次，同一极性不应使用不同品质的电刷。

5.2.6 具有无功功率因数补偿装置时，同步电动机宜以过励方式运行，励磁电流不

应超过转子绕组的额定电流。

5.2.7 水冷却的轴承，其进口水温应符合本规程 5.1.1.7 的规定。

5.2.8 电动机较长时间不运行，在投入运行前，应作绝缘检测。500kW 及其以上的电动机应作吸收比的检测，其值应大于 1.3。摇测绝缘电阻应大于表 5.2.8 的规定（冷状态下，按 25℃计）。

表 5.2.8 电动机绝缘电阻

绕组额定电压(kV)	绝缘电阻(MΩ)
10	170
6	100
3	50
0.38	7
转子	1

5.2.9 电动机的运行应符合下列规定：

5.2.9.1 启动应符合下列规定：

- (1) 检测三相电源电压；
- (2) 检查轴承油位及冷却系统；
- (3) 检查滑环与电刷的接触状态；
- (4) 检查启动装置；
- (5) 旋转电动机；
- (6) 不同型式的电动机，应按规定的操作方式合闸启动；
- (7) 电动机在冷状态下，连续启动不得超过 3 次，在热状态下连续启动不得超过 2 次，启动间隔时间不得小于 5min（30kW 以上）。

5.2.9.2 运行检查应包括下列项目：

- (1) 运行电压、电流的变化情况；
- (2) 轴承的油位、油色及油环的转动状况；
- (3) 滑环与电刷的表面和接触状态；
- (4) 电动机和各种接触器有无异常声音，各部温度、振动及轴向窜动的变化状况及开关控制设备状况。

5.2.9.3 停机应符合下列规定：

- (1) 鼠笼型异步电动机从电源侧断电；
- (2) 绕组式异步电动机从电源侧断电，变阻器由短路恢复到启动位置；
- (3) 同步电动机从电源侧断电，励磁绕组连接灭磁电阻灭磁。

5.2.10 异常情况的处理应符合下列规定：

5.2.10.1 运行中有下列情况之一者，应立即停机：

- (1) 电动机及控制系统发生打火或冒烟；
- (2) 电动机强烈振动；
- (3) 轴承过度发热；
- (4) 缺相运行；
- (5) 电动机所带的水泵发生故障；
- (6) 同步电动机出现异步运行；
- (7) 滑环严重灼伤；
- (8) 滑环与电刷产生严重火花及电刷剧烈振动；
- (9) 励磁机整流子环火。

5.2.10.2 运行中出现下列情况之一者，可根据情况先启动备用机组后再停机：

- (1) 铁芯和出口空气温度升高较快；
- (2) 电动机出现不正常的声响；
- (3) 定子电流超过额定允许值；
- (4) 电流表指示发生周期性摆动或无指数；
- (5) 同步电动机连续发生追逐现象。

5.2.10.3 电动机在运行中发生自动跳闸时，在未查明原因前，不得重新启动；因电源失压或非直流电源故障失励，可重新启动（有特殊技术要求者除外）。

5.3 变压器

5.3.1 变压器的工作电压，一次侧，应在额定值 $-5\% \sim +5\%$ 范围内变动，二次侧，可在额定电流内运行。

5.3.2 变压器的工作负荷应符合下列规定：

5.3.2.1 运行电流在额定值范围内，油浸风冷式变压器所带不超过额定负荷的70%或变压器顶层油温不超过 55°C 时，可停止风扇运行；其允许负荷和持续时间制造厂无规定时，应符合现行的《变压器运行规程》第32条的规定。

5.3.2.2 变压器的昼夜负荷率小于1时，在高峰负荷期间，变压器的允许过负荷

倍数和过负荷持续时间（时）应符合现行的《变压器运行规程》第 31 条的规定。

5.3.2.3 夏季最高负荷低于变压器的额定容量时，则每低于 1%，可允许冬季过负荷 1%，但不应超过 15%。

5.3.2.4 本规程 5.3.2.2、5.3.2.3 两款中所述过负荷可以相加，但总的过负荷值对油浸自冷和油浸风冷式变压器不应超过 30%。

5.3.2.5 对变压器的允许事故过负荷制造厂无规定时，应符合现行的《变压器运行规程》第 30 条的规定。

5.3.2.6 变压器并列运行空载时，环流应符合有关标准的规定；带负荷时，负荷电流应按容量成比例地分配。

5.3.2.7 Y/Y₀-12 连接的变压器，其低压侧中性线电流不得超过低压相线额定电流的 25%，有特殊规定者除外。

5.3.3 变压器运行时，上层油温不宜超过 85℃。

5.3.4 变压器运行应符合下列规定：

5.3.4.1 有人值班变电站，应每班至少巡视一次，每天夜间关灯巡视一次；无人值班变电站，应每周至少巡视一次，并在每次停运后与投入前进行现场检查。

配电变压器每两周至少巡视一次。环境潮湿、脏污或恶劣天气的情况下，应增加巡视次数。

5.3.4.2 在接班时，应检查气体保护装置的信号动作，必须检查油枕和气体继电器的油面。

5.3.4.3 运行检查应包括下列项目：

- (1) 三相电压变化情况；
- (2) 变压器运行温度，各散热器温度是否均匀；
- (3) 变压器运行声响是否变大，有无异常音响发生；
- (4) 套管表面有无积灰、碎裂和放电痕迹；
- (5) 油位计是否清洁，油位是否符合环境温度下的位置；
- (6) 呼吸器内的吸潮剂是否达到饱和状态，集泥器集积油泥和水的状况；
- (7) 热虹吸过滤器变色硅胶是否有效，系统有无漏油；
- (8) 油箱与附件连接部位有无渗漏油；
- (9) 防爆管隔膜有无破损和裂纹；
- (10) 变压器通风冷却装置；

(11) 变压器外壳接地是否完好;

(12) 检查变压器室通风口, 防止小动物进入的设施, 门窗的完整, 房屋漏雨等。

5.3.5 异常情况的处理应符合下列规定:

5.3.5.1 运行中出现下列情况之一时, 应立即断开变压器:

- (1) 变压器内部有强烈的、不均匀的声响和爆裂声;
- (2) 在正常负荷和正常冷却条件下, 油温不断升高;
- (3) 油枕向外喷油或防爆管喷油;
- (4) 变压器严重漏油;
- (5) 套管上出现大量碎块和裂纹、滑动放电或套管有闪络痕迹;
- (6) 变压器着火。

5.3.5.2 变压器过负荷运行超过本规程 5.3.2.2 的规定时, 应降低变压器的负荷。

5.3.5.3 变压器在运行中, 发生因气体继电器动作或继电保护动作跳闸时, 在未查明原因前不得重新合闸运行。

5.4 配电装置

5.4.1 工作电压应符合下列规定:

5.4.1.1 配电装置和电力电缆应在 1.15 倍额定电压以内运行。

5.4.1.2 电容器应在 1.05 倍额定电压范围内运行; 在 1.1 倍额定电压范围内运行每天不得超过 6h。温度低于标准值 10℃时, 可连续运行。

5.4.1.3 整流装置应在 -10%~+5% 额定电压范围内运行。

5.4.2 工作负荷应符合下列规定:

5.4.2.1 配电装置运行电流不应超过额定电流值。母线最大电流不应大于安全载流量允许值。电流互感器不得长期超过额定电流运行。

5.4.2.2 电力电缆负荷电流不得超过安全载流量允许值 (临时故障短时间过负荷除外)。

5.4.2.3 电容器组相间电流的差值不应大于 5%。

5.4.3 温度控制应符合下列规定:

5.4.3.1 在额定电流范围内, 母线温度不应大于 70℃, 各导体联接点温度不应大于 80℃。

5.4.3.2 电容器周围空气温度应符合表 5.4.3 的规定。

表 5.4.3 电容器周围空气温度（℃）

温度 系列	周围空气温度				
	上限	下限	1h 平均温度	24h 平均温度	一年平均最高
I	+40	—40	+30	+30	+20
II	+40	—10	+40	+35	+27
III	+50	—10	+50	+40	+27

5.4.4 配电装置的运行应符合下列规定：

5.4.4.1 倒闸操作应符合下列规定：

- （1）应执行《倒闸操作票》制度及本规程 8.2 的有关规定；
- （2）操作前对“分”、“合”位置进行检查；
- （3）送电时，先合隔离开关，后合断路器；停电时，断开顺序与此相反。

断路器两侧装有隔离开关，送电时，先合电源侧隔离开关，再合负荷侧隔离开关，后合断路器；停电时，断开顺序与此相反。

变压器送电时，先合电源侧，后合负荷侧；停电时与此相反。

具有单级刀闸开关或跌落熔断器的装置，停电时，先拉开中相，后拉开两边相，送电时与此相反；

- （4）电动操作（或弹簧储能合闸操作）的断路器不得使用手动合闸；
- （5）自动切换装置的断路器，在断路器拉开之前，先停用“自切”；合上断路器后，使用“自切”。

5.4.4.2 隔离开关直接断合操作应包括下列范围：

- （1）合上或拉开电压互感器和避雷器；
- （2）合上或拉开母线及直接连接母线上设备的电容电流；
- （3）合上或拉开电压 10kV 以下、容量为 320kVA 及其以下和电压 35kV、容量为 1000kVA 及其以下空载变压器。

5.4.4.3 两路电源进行并列或解列操作时，应先获得供电部门调度员许可后，方可进行操作，并在操作后通知调度员。

5.4.4.4 电容器重新合闸时，必须在断路器断开，电容放电不少于 3min 后进行。

5.4.4.5 电容器或电力电缆的断路器掉闸后，未经查明原因，不得强行合闸

试送。

5.4.4.6 配电装置运行检查应包括下列项目：

- (1) 瓷绝缘有无碎裂、闪络、放电痕迹；
- (2) 油面指示是否正确，油标管等部位是否渗漏油；
- (3) 真空断路器的真空度；
- (4) SF₆ 断路器的气体压力；
- (5) 少油断路软铜片有无断片，出气孔有无堵塞，是否漏油；
- (6) 隔离开关刀闸的接触及合闸和断开后的手柄状态；
- (7) 硬母线的接头和刀闸等连接点有无过热或变色；
- (8) 有无异常声响和放电声，有无气味；
- (9) 仪表指示，信号、指示灯、继电器等指示位置是否正确，继电器外壳是否损伤，反时限继电器圆盘转动是否灵活；
- (10) 电器设备接地是否完好；
- (11) 电缆沟是否积水；
- (12) 断路器“分”、“合”状态机械指示是否正确；
- (13) 门窗护网、照明设备是否完整可用，消防器材是否齐全，有无损坏或失效。

5.4.4.7 夜间关灯检查应包括下列项目：

- (1) 电缆尾线有无放电现象；
- (2) 电器设备和母线绝缘子有无放电现象；
- (3) 套管法兰连接处有无电晕放电现象；
- (4) 各电气连接处有无发热滋火。

5.4.4.8 电力电缆检查应包括下列项目：

- (1) 电缆终端头的绝缘套管是否完整清洁和有无放电痕迹；
- (2) 尾线连接卡子有无发热和变色；
- (3) 电缆终端头有无渗油和绝缘胶漏出。

5.4.4.9 电容器检查应包括下列项目：

- (1) 有无鼓肚、喷油、渗油现象；
- (2) 外壳温度，接头是否发热；
- (3) 运行电压和电流是否正常，三相电流是否平衡；

- (4) 套管是否清洁，有无放电痕迹；
- (5) 放电装置及其回路是否完好；
- (6) 接地是否完好；
- (7) 通风装置是否良好。

5.4.4.10 应检查硅整流装置工作电压、储能电容器工作是否正常。

5.4.5 异常情况的处理应符合下列规定：

5.4.5.1 断路器发生下列情况之一时，应立即停电检查：

- (1) 合闸后，内部有声音；
- (2) 拉闸或合闸失灵；
- (3) 故障跳闸三次以上；
- (4) 因漏油引起严重缺油或严重喷油、喷烟；
- (5) 真空断路器的真空度下降过大；
- (6) SF₆ 断路器的气体压力下降过大。

5.4.5.2 隔离开关触头发热变色时，应断开断路器切断电源。不允许断电时，则应降低负荷，并加强监视。

5.4.5.3 发现接地指示信号时，应对配电装置进行检查，在断开接地点时，应使用断路器断开，并有明显的断开点。

5.4.5.4 电源母线因故断电时，电容组必须与母线断开。

5.4.5.5 电容器发生下列情况之一时，应立即退出运行：

- (1) 喷油、起火、爆炸；
- (2) 连接接头严重过热；
- (3) 外壳严重膨胀；
- (4) 套管严重放电闪络。

5.4.5.6 电容器出现下列情况之一时，应退出运行：

- (1) 外壳膨胀，严重漏油和缺油；
- (2) 三相电流不平衡超过 5%；
- (3) 外壳温度超过 60℃；
- (4) 室内温度超过 40℃；
- (5) 功率因数超前和母线电压超过电容器额定电压的 1.1 倍，电流超过额定电流的 1.1 倍；

(6) 电压升高或高次谐波引起的电流超过 1.3 倍额定电流。

5.4.5.7 发生单相间歇性电弧接地时,电压互感器应退出运行,并应防止所接继电保护装置因发生失去电压而产生误动作。

6 供水设施维护

6.1 一般规定

6.1.1 供水设施维护检修,应建立日常保养、定期维护和大修理三级维护检修制度。

6.1.2 日常保养应检查运行状况,使设备、环境卫生清洁,传动部件按规定润滑。

6.1.3 定期维护应定期对设施进行检查(包括巡检),对异常情况及时维修或安排计划修理,防止设施的损坏或故障。对有关设施进行全面强制性的检查和整修,宜每年列入年度计划。

6.1.4 大修理(恢复性修理)应在设施较长时间运行后,有计划地对设施进行全面整修及对重要部件进行修复或更换,使设施恢复到良好的技术状态。

6.2 取水口设施

6.2.1 日常保养项目、内容,应符合下列规定:

6.2.1.1 格栅、格网、旋转滤网等,应由专人清除垃圾,并保持场地清洁。

6.2.1.2 应检查传动部件、阀门运行情况,按规定加注润滑油,调整阀门填料,并擦拭干净。

6.2.1.3 应检查水位计是否正常。

6.2.2 定期维护项目、内容,应符合下列规定:

6.2.2.1 对格栅、格网、旋转滤网、阀门和其附属设备,应每季检查一次;长期开和长期关的阀门每季应开闭一次,并进行保养。

6.2.2.2 对进水口的构件、格网、格栅、旋转滤网、莲蓬头、平台、护桩、钢筋混凝土结构等,应每年检修一次,清通垃圾,修补钢筋混凝土构筑物,油漆锈蚀铁件。

6.2.2.3 对进水口河床深度,应每年至少锤测一次,并作好记录。

6.2.2.4 对进水口河床,应每 1~2 年疏浚一次。

6.2.3 大修理项目、内容、质量应符合下列规定:

6.2.3.1 进水口及其附属设备应每三年大修一次，对设备进行全面整修及重要部件的修复或更换。

6.2.3.2 土建和机械大修理质量，应符合国家有关标准的规定。

6.3 输水管线

6.3.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

6.3.1.1 应进行沿线巡视，消除影响输水安全的因素。

6.3.1.2 应检查、处理管线的各项附属设施有无失灵、漏水现象，井盖有无损坏、丢失等。

6.3.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

6.3.2.1 应每季对管线附属设施、排气阀、自动阀、排空阀、管桥巡视检查和维修一次，保持完好。

6.3.2.2 应每年对管线及附属设施检修一次，并对钢制外露部分进行油漆。

6.3.2.3 输水明渠应定期检查运行、水生物、积泥和污染情况，并采取相应预防措施。

6.3.3 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

6.3.3.1 管道和管桥严重腐蚀、漏水时，必须更换新管，其更新管段的外防腐及内衬均应符合相关标准的规定，较长距离的更新管段还应按规定泵验合格。

6.3.3.2 输水管渠大量漏水，必须排空修理，更换或检修内壁防护层、伸缩缝等。

6.3.3.3 有条件的城市，应每隔 2~3 年做全线的停水检查维修，测定管内淤泥的沉积情况、沉降缝（伸缩缝）变化情况、水生物（贝类）繁殖情况，并制定出相应的处理方案。

6.3.3.4 管线大修后的管子外防腐及内衬质量，应符合下列规定：

(1) 钢管外防腐质量检测。

(a) 包布涂层不折皱、不空鼓、不漏包、表面平整、涂膜饱满；

(b) 焊缝填、嵌结实平整；

(c) 火花仪 2500V 检验，不得针孔击穿；

(d) 厚度达到设计要求。

(2) 金属管水泥砂浆衬里。

(a) 水泥砂浆配比：水泥（标号 425[#] 以上）与砂的重量比为 1 : 1~1 : 2，坍

落度 60~80mm;

(b) 水泥砂浆衬里厚度及允许公差符合现行的《埋地给水钢管道水泥砂浆衬里技术标准》的规定,但衬里缝大于 0.6mm 时应处理;

(c) 表面平整度可用 300mm 直尺平形管线测定,衬里表面和直尺之间的间隙不大于 1.8mm;

(d) 表面粗糙度,以手感光滑无砂粒感为合格。

6.4 投药设施

6.4.1 日常保养项目、内容,应符合下列规定:

6.4.1.1 应每日检查投药设施运行是否正常,储存、配制、传输设备有否堵漏。

6.4.1.2 应每日检查设备的润滑、加注和计量是否正常,并应进行清洁保养及场地清扫。

6.4.2 定期维护项目、内容,应符合下列规定:

6.4.2.1 配制、传输和加注计量设备,应每月检查维修,作到不渗漏、运行正常。

6.4.2.2 储存、配制、传输和加注计量设备,应每年检查一次。做好清刷、修漏、防腐和附属机械设备解体修理正作,钢制栏杆、平台、管道应按色标进行油漆。

6.4.3 大修理项目、内容、质量,应符合下列规定:

6.4.3.1 仓库构筑物(屋面、内外墙壁、地坪、门窗、内外池壁等),应每 5 年大修一次,质量应符合建筑工程有关标准的规定。

6.4.3.2 储存设备应重作防腐处理。

6.5 混合絮凝设备

6.5.1 日常保养项目、内容,应符合下列规定:

机械混合装置应每日检查电机、变速箱、搅拌装置运行状况,加注润滑油,做好环境和设备的清洁工作。

6.5.2 定期维护项目、内容,应符合下列规定:

6.5.2.1 机械电气,应每月检查修理一次。

6.5.2.2 混合池、絮凝池、机械、电气,应每年解体修理或更换部件,隔板、网格式、静态混合器应每年检查一次。

6.5.2.3 金属部件应每年油漆一次。

6.5.3 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

混合设施（包括机械传动设备）应1~3年进行修理或更换，大修后质量应分别符合机电和建筑工程有关标准的规定。

6.5.4 机械絮凝池维护检修，参照本规程6.5.1和6.5.2各点执行。

6.6 沉淀（澄清）设施

6.6.1 平流式沉淀池（机械排泥）维护，应符合下列规定：

6.6.1.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

（1）每日检查进、出水阀门，排泥阀，排泥机械运行状况，并加注润滑油，进行相应保养；

（2）检查排泥机械电源，传动部件，抽吸机械等的运行状况，并进行相应保养；

（3）疏通管道和清扫池面、走道垃圾等。

6.6.1.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

（1）无排泥车平流沉淀池，应人工清刷，每年不少于两次，有排泥车的，仍应每年安排人工清刷一次，包括絮凝池的清刷；

（2）排泥机械，电气，每月检查修理一次；

（3）排泥机械、阀门，每年解体修理或更换部件，每年排空一次，对混凝土池底、池壁，每年检查修补一次，金属部件每年油漆一次。

6.6.1.3 大修理项目、内容，应符合下列规定：

沉淀池、排泥机械应3~5年进行修理或更换。

6.6.2 斜管（板）沉淀池维护，应符合下列规定：

6.6.2.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

（1）每日检查进，出水阀门，排泥阀，排泥机械运行状况并进行保养，加注润滑油；

（2）检查机械、电气装置，并进行相应保养。

6.6.2.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

（1）每月对机械、电气检查修理一次，对斜管（板）冲洗清通一次；

（2）排泥机械、阀门，每年解体修理或更换部件，每年排空一次，检查斜管（板）、支托架、池底、池壁等，并进行维修、油漆等。

6.6.2.3 大修理项目、内容质量，应符合下列规定：

- (1) 斜管(板)沉淀池 3~5 年应进行修理, 支承框架、斜管(板)局部更换;
- (2) 大修理施工允许偏差符合表 6.6.2 的规定。

表 6.6.2 沉淀池大修施工允许偏差 (mm)

序号	项 目		允许偏差
1	泥斗斜面的平整度		± 3
2	出水堰口高程	混凝土	± 5
		钢制	± 2
3	出水堰堰口水平度		$\pm 2/L$
4	轨道混凝土基础(高程)		± 5
5	轨道正面、侧面的直顺度		$L/1500$ 且不大于 2
6	轨道轴线位置		< 5
7	轨道高程		± 2
8	轨道接头间缝宽		± 0.5
9	轨基螺栓对轨道中心线距离		± 2

注: L 为出水堰堰口长度。

6.6.3 澄清池维护应符合下列规定:

6.6.3.1 日常保养、定期维护和修理项目、内容, 应符合本规程 6.5 的规定。

6.6.3.2 大修理施工允许偏差应符合表 6.6.3 的规定。

表 6.6.3 澄清池大修施工允许偏差 (mm)

序号	项 目		允许偏差
1	集水槽堰口 高程	钢筋混凝土	± 5
		钢制	± 2
2	集水槽孔眼水平度		± 2
3	稳流管和配水管的位置和高程		± 10
4	进水管、集水槽堰口高度		± 2
5	反应室、导流室和分流室隔墙高程		± 5

6.7 过滤设施

6.7.1 日常保养项目、内容, 应符合下列规定:

每日检查阀门、冲洗设备(水冲、气水冲洗、表层冲洗)、电气仪表等的运行状况, 并相应进行加注润滑油和清扫等的保养, 保持环境卫生和设备清洁。

6.7.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

6.7.2.1 应每月对阀门、冲洗设备、电气仪表等检查维修一次。

6.7.2.2 应每年对阀门、冲洗设备、电气仪表等解体修理一次或部分更换；铁件油漆一次。

6.7.3 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

6.7.3.1 滤池、土建构筑物、机械，不应超过 5 年进行大修一次。

6.7.3.2 滤池大修内容应包括下列各项：

- (1) 翻换全部滤料；
- (2) 更换集水滤管、滤砖、滤板、滤头、尼龙网等（根据损坏情况决定）；
- (3) 控制阀门、管道、虹吸系统排水槽的恢复性修理；
- (4) 土建构筑物的恢复性修理；
- (5) 行车及传动机械解体修理或部分更新；
- (6) 钢制排水槽刷漆调整。

6.7.3.3 滤池大修理质量应符合下列规定：

- (1) 滤池壁与砂层接触面的部位凿毛；
- (2) 滤池排水槽高程偏差小于 $\pm 3\text{mm}$ ；
- (3) 滤池排水槽水平度偏差小于 $\pm 2\text{mm}$ ；
- (4) 配水系统铺填滤料及承托层前，进行冲洗以检查接头紧密状态及孔口、喷嘴的均匀性，孔眼畅通率应大于 95%；
- (5) 滤料应分层铺填，每层应平整，厚度偏差不得大于 10mm；
- (6) 滤料经冲洗后，表层抽样检验，不均匀系数应符合设计的工艺要求；
- (7) 经过冲洗后的滤料应平整，并无裂缝和与池壁分离的现象。

6.8 清水池

6.8.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

应定时对水位尺等进行检查，清扫场地。

6.8.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

6.8.2.1 每 1~3 年清刷一次。

6.8.2.2 清刷降水并水位降至下限运行水位时，水池存水及清刷用水应排至下水道。

6.8.2.3 在清刷水池恢复运行前，应进行消毒处理。

6.8.2.4 对于地下水位较高的地区，地下清水池设计中未考虑排空抗浮的，清刷前必须采取降低清水池四周地下水位的措施，防止清水池清刷过程中的浮起。

6.8.2.5 应每月对阀门检查修理一次，每季对长期开和长期关的阀门操作一次，水位尺检修一次。草地、绿化应定期修剪，保持清洁。

6.8.2.6 电传水位计应根据其规定的检定周期进行检定。机械传动水位计宜每年进行校对和检修一次。

6.8.2.7 1~3 年对水池内壁、池底、池顶、通气孔、水位尺、伸缩缝等检查修理一次，并应解体修理阀门，油漆铁件一次。

6.8.3 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

6.8.3.1 应每 5 年将阀门解体，更换易损部件，对池底、池顶，池壁伸缩缝进行全面检查修理。

6.8.3.2 清水池大修后，必须进行满水试验，渗水量应按设计水位下浸润的池壁和池底总面积计算，钢筋混凝土清水池不得超过 $2\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ，砖石砌体水池不得超过 $3\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 。在满水试验时，地上部分应进行外观检查，发生漏水、渗水时，必须修补。

6.9 消毒设施（不包括臭氧消毒设施）

6.9.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

6.9.1.1 应每日检查氯瓶（氨瓶）针形阀是否泄漏，安全部件是否完好，并保持氯、氨瓶清洁。

6.9.1.2 应每日检查台秤是否准确，并保持干净。

6.9.1.3 加氯机（加氨机），应随时检查、处理泄漏，并应每日检查调整密封垫片，检查弹簧膜阀、压力水、射流泵、压力表和转子流量计是否正常，并擦拭干净。

6.9.1.4 应每日检查蒸发器电源、水位、循环水泵、水温传感器、安全装置等是否正常并保持清洁。

6.9.1.5 输氯（氨）系统，应每日检查管道、阀门是否漏氯（氨）并维修。

6.9.1.6 起重行车，应定期或在使用前检查钢丝绳、吊钩、传动装置是否正常并保养。

6.9.2 定期保养项目、内容，应符合下列规定：

6.9.2.1 氯（氨）瓶应符合现行的行业标准《压力容器安全技术监察规程》的规

定。可委托氯气生产厂在充装前进行维护保养。

6.9.2.2 加氯（氨）机，应每月清洗转子流量计、平衡箱、中转玻璃罩、射流泵，检查修理过滤管、控制阀、压力表等。

6.9.2.3 蒸发器应每月检查维护一次，或更换部分部件。

6.9.2.4 输氯（氨）系统管道阀门，应定时清通和检修一次。

6.9.2.5 起重行车，应符合现行的国家标准《起重机械安全规程》的规定。

6.9.3 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

6.9.3.1 台秤应每年彻底检查维修一次，并校验、油漆。

6.9.3.2 氯（氨）瓶应每年交由氯（氨）气生产厂家进行彻底的检查和维修一次，并油漆。

6.9.3.3 加氯（氨）机，应每年更换安全阀、弹簧膜阀、针型阀、压力表，并进行标定和油漆（进口自动加氯机应根据产品说明书要求维护保养）。

6.9.3.4 应每年对蒸发器内胆用热水清洁、烘干，检查是否锈蚀，并对损坏部件进行调换，检查维修电路系统（进口蒸发器应根据产品说明书要求维护）。

6.9.3.5 输氯（氨）系统的管道阀门，应每年检查修理一次。

6.9.3.6 加氯房、氯库的墙面，应3年清刷一次，门窗油漆一次，铁件应每年进行油漆防腐处理。

6.9.3.7 起重行车应符合现行国家标准《起重机械安全规程》的规定。

6.10 排水设施维护

6.10.1 排水沟渠应每年疏通一次。

6.10.2 排水机泵，阀门，应定期解体检修。

6.10.3 排水设施的机电部分，应参照本规程第7章的有关条款进行日常保养和定期维护。

6.10.4 排水系统机械部分应参照本规程第6章有关条款进行日常保养和定期维护。

7 供水设备维护

7.1 一般规定

7.1.1 供水设备维护检修，应建立日常保养、定期维护和大修理三级维护检修制度。

7.1.2 日常保养（属经常性工作）由运行值班人负责，对设备进行经常性的保养和清扫灰尘。

7.1.3 定期维护（属阶段性工作），由维修人员负责，每年进行 1~2 次专业性的检查、清扫、维修、测试。电气设备（包括电力电缆）预防性试验可 1~3 年进行一次，继电保护装置的校验应每年进行一次，接地装置和测接地电阻值的检查应每年春季进行，避雷器应每年进行检查和试验。

7.1.4 大修理（属恢复设备原有技术状态的检修工作）由专业检修人员负责，并应符合下列规定：

7.1.4.1 各种类型机泵设备可自行制订大修周期标准。

7.1.4.2 电动机应与主机大修同时进行。

7.1.4.3 变压器大修周期应根据历年预防性试验结果经分析后确定。35kV 及以上的，应在运行 5 年后大修一次，以后每隔 5~10 年大修一次；10kV 及以下的，可每 10 年左右大修一次。

7.1.4.4 配电装置大修周期应根据开关存在的缺陷和实际运行条件来确定。新投入运行的高压断路器应在运行一年后大修一次，以后，35kV 及以上断路器宜每 5 年大修一次，3~10kV 配电系统断路器宜每 1~3 年大修一次，3~10kV 启动电动机用断路器宜每年大修一次。故障掉闸 3 次或严重喷油、喷烟，均应解体检修。

7.1.4.5 高压架空线路大修周期，应根据其完好情况、电气及机械性能是否符合有关规定来确定。

7.2 水泵

7.2.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

7.2.1.1 应及时补充轴承内的润滑油或润滑脂，保证油位正常，并定期检测油质变化情况，换用新油。

7.2.1.2 根据运行情况，应随时调整填料压盖松紧度。填料密封滴水宜每分钟 30~60 滴。

7.2.1.3 根据填料磨损情况应及时更换填料。更换填料时，每根相邻填料接口应错开大于 90°，水封管应对准水封环，最外层填料开口应向下。

7.2.1.4 应监测机泵振动，超标时，应检查固定螺栓和联接螺栓有无活动。不能排除时，应立即上报。

7.2.1.5 应检查，调整、更换阀门填料，做到不漏水，无油污、锈迹。

7.2.1.6 设备外配零部件应做到防腐有效，铜铁分明，无锈蚀，不漏油、不漏水、不漏电、不漏气（真空管道）。

7.2.1.7 各部零件应完整，设备铭牌标志应清楚。

7.2.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

7.2.2.1 可根据运行的技术状态监测数据确定检修项目，也可按周期进行预防性检查，对有问题的零部件进行修理或更换。

7.2.2.2 解体更换主要零部件时，应达到大修质量标准。

7.2.3 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

7.2.3.1 泵壳（导流壳）、叶轮的检修，应符合下列规定：

（1）去除积垢、铁锈，非加工面应涂无毒耐水防锈漆；

（2）冷却水孔、压力表孔、排气孔应通畅；

（3）壳壁或导叶蚀损厚度超过原壁厚 $1/3$ 时，应修补或更换；

（4）外形与配合公差符合图纸技术要求；长轴深井泵叶轮导流壳过流部位尺寸偏差符合现行行业标准《长轴深井泵通用技术条件》3.1.3.2 中表 4 与表 5 的规定；潜水泵叶轮导流壳过流部位尺寸偏差符合现行国家标准《井用潜水泵技术条件》4.1.5.3 中表 6 与表 7 的规定；

（5）叶轮最大直径上的静平衡允许偏差，符合现行国家标准《单级单吸清水离心泵技术条件》2.6 的规定；

（6）去除静不平衡重量时，应磨削均匀、保持平滑，最大磨削厚度不大于原盖板厚度的 $1/3$ ；

（7）闭式叶轮与轴配合公差符合现行国家标准《公差与配合》中 H_8/h_7 配合要求；

（8）半开式叶轮与锥形套的锥度应相符，接触面积不小于配合面积的 60%；

（9）闭式叶轮密封环与叶轮的配合，其直径方向的运转间隙符合现行国家标准《单级双吸离心水泵技术条件》1.9 中表 1 的规定；

（10）闭式叶轮键槽完整、清洁、无锈蚀，键与槽的公差符合现行国家标准《键联结》的规定；

（11）长轴深井泵、井用潜水泵叶轮在轴上的装配符合说明书的要求；

（12）叶轮非配合面涂无毒、耐水防锈漆。

7.2.3.2 泵轴的检查、修整、更换，应符合下列规定：

- (1) 泵轴光洁、无残损、丝扣无锈蚀；
- (2) 与轴承配合处表面粗糙度不低于 1.6；
- (3) 卧式泵、轴流泵、混流泵泵轴径向跳动允许公差小于 0.02mm；
- (4) 镀铬泵轴、传动轴的镀铬层脱落或磨损严重时，应更换该轴；
- (5) 对长轴深井泵的每根泵轴，均应测量径向全跳动偏差，并符合表 7.2.3—1 的规定；
- (6) 各类泵轴两端面应平整，中心孔完好，运输中应保护轴头丝扣并防止弯曲变形；

表 7.2.3—1 长轴深井泵泵轴径向全跳动允许偏差

轴径 (mm)	径向全跳动允许偏差(mm)		
	传动装置轴	叶轮轴	传动轴
≤36	0.15	0.15	0.25
>30~46	0.12	0.12	0.20
>40~60	0.10	0.10	0.15

- (7) 非加工配合面涂无毒、耐水防锈漆。
- 7.2.3.3 滑动巴氏合金轴承的检查、修整、更换，应符合下列规定：
- (1) 检查有无脱胎情况；
 - (2) 轴承应磨损均匀、无显著划痕，轴间隙在允许范围内；
 - (3) 对局部损坏部位的修复应严格掌握修补工艺，在质量有保证的情况下方可进行；
 - (4) 新浇注轴承应满足工艺要求，加工后应进行刮研，在负荷面 $60^{\circ}\pm5^{\circ}$ 范围内应达到每平方厘米不少于 2 个接触点；
 - (5) 轴承与轴的间隙在检修前后均应精确测量并记录；
 - (6) 轴承与轴间隙应符合表 7.2.3—2 和表 7.2.3—3 的规定。

表 7.2.3—2 套筒式轴承与轴间隙 (mm)

轴径 (mm)	n<1500r/min		n>1500r/min	
	最小值	最大值	最小值	最大值
18~30	0.040	0.100	0.060	0.118
>30~50	0.050	0.112	0.075	0.142
>50~80	0.065	0.135	0.095	0.175

表 7.2.3—3 分解式轴承与轴间隙 (mm)

轴径 (mm)	n<1500r/min		n>1500r/min	
	最小值	最大值	最小值	最大值
30~50	0.08	0.16	0.17	0.34
>50~80	0.10	0.20	0.20	0.40
>80~120	0.12	0.24	0.23	0.46
>120~180	0.15	0.30	0.26	0.53
>180~200	0.20	0.35	0.30	0.60

7.2.3.4 滚动轴承的检查、修整、更换，应符合下列规定：

- (1) 内外座圈、滚道、滚珠、保持架无残损锈蚀；
- (2) 滚道有麻坑，保持架磨损，滚珠破碎或有麻点时，应更换；
- (3) 过热变色时，应更换；
- (4) 径向摆动超标时，应更换。

7.2.3.5 长轴深井泵、井用潜水泵、轴流泵橡胶轴承，应符合现行行业标准《长轴深井泵通用技术条件》3.9 中各条的规定。

7.2.3.6 轴套的检查、修整、更换，应符合下列规定：

- (1) 检测轴承套外径磨损情况，保持光洁、无残损，并作记录；
- (2) 轴套外径磨损较大或出现轴套偏心磨损状态时，更换并查找原因；
- (3) 轴套与泵轴的配合公差。符合现行国家标准《公差与配合》H₈/h₇ 配合公差要求；
- (4) 轴套键槽完好，键槽公差符合现行国家标准《键联结》的规定；
- (5) 轴套与轴套的压母丝扣完好，配合间隙适当。

7.2.3.7 弹性圈柱销联轴器的检查，修整，应符合下列规定：

- (1) 表面光洁、无残损；
- (2) 联轴器与轴配合符合现行国家标准《公差与配合》中 K₇/h₆ 配合公差要求；
- (3) 电机联轴器与水泵联轴器之间的间距及两轮缘上下允许偏差，符合表 7.2.3—4 规定。

表 7.2.3—4 联轴器间距允许公差 (mm)

联轴器外径	间距	上下左右允许偏差
≤300	3~4	≤0.03
>300~500	4~6	≤0.04
>500	6~8	≤0.05

(4) 对较大型机泵，应在运行中实测电机轴线升高值并予以调整，以保证电机和水泵在运行中达到同心；

(5) 水泵联轴器与电机联轴器外径应相同，轮缘对轴的跳动偏差应小于 0.05mm；

(6) 其他型式联轴器按说明书及图纸要求检修；

(7) 长轴深井泵、井用潜水泵的扬水管法兰或丝扣应完好，管内外除锈后应涂无毒、耐水防锈漆。

7.2.4 大修后技术要求应符合下列规定：

7.2.4.1 检修记录应包括如下内容：

- (1) 检修中发现的问题、修复的主要内容和更换零件明细表；
- (2) 关键件和电气设备检验记录；
- (3) 填装的各种润滑脂牌号；
- (4) 因故未能解决的问题；
- (5) 有关技术参数。

7.2.4.2 应测定压力、真空度、流量、电流、电压、功率、温度等，并对机泵运行效率作出评价。

7.2.4.3 卧式离心泵、混流泵的振动测量与评价，应符合下列规定：

- (1) 测量方法符合现行国家标准《泵的振动测量与评价方法》的规定；
- (2) 泵的振动级别评价符合现行国家标准《泵的振动测量与评价方法》5.2 和 5.3 的有关规定，大修后的水泵振动验收标准应不低于上述 5.3 表 3 中的 C 级；
- (3) 测试记录应分别记录振动速度和最大位移两种数值；
- (4) 当振动超过标准规定时，应查找原因并修复。

7.2.4.4 长轴深井泵和井用潜水泵的振动测量，应符合下列规定：

- (1) 振动测量方法符合现行国家标准《泵的振动测量与评价方法》的规定；

(2) 泵的振动级别评价符合现行的国家标准《泵的振动测量与评价方法》5.2 和 5.3 的规定, 验收标准为第二类的 C 级。

7.2.4.5 机泵及附属设备密封应无漏水、漏气、漏油。

7.2.4.6 长轴深井泵、轴流泵运行前, 应测定叶轮与导流壳及喇叭管的间隙。深井泵试车前, 应将间隙调大一些, 试运行后, 应将间隙调小一些, 最后间隙应符合下列规定:

(1) 闭式叶轮长轴深井泵调整后, 叶轮上下口与导流壳两侧密封环间隙应一致;

(2) 半开式叶轮与导流壳的间隙在 0.2~0.5mm 之间;

(3) 轴流泵的间隙根据说明书的要求调整。

7.2.4.7 应测试运行中轴承的润滑、音响、滑动轴承油位及带油环的带油情况, 并观测轴承温升。滚动轴承的最高温度不应大于 75℃, 滑动轴承的最高温度不应大于 70℃。

7.3 电动机

7.3.1 日常保养项目、内容, 应符合下列规定:

7.3.1.1 电动机与附属设备外壳以及周围环境应整洁。

7.3.1.2 设备铭牌以及有关标志应清楚。

7.3.1.3 应保持正常油位, 缺油时应及时补充同样油质润滑油, 对油质应定期检测, 发现漏油、甩油现象应及时处理, 油质不符合要求时, 换用新油。

7.3.1.4 绕线式异步电动机和同步电动机的电刷磨损达到 2/3 时, 应更换电刷。

7.3.1.5 井用潜水电动机每月应测一次引线及绕组绝缘电阻, 其值应符合本规程 7.3.2.3 (1) 的规定。

7.3.2 定期维护项目、内容, 应符合下列规定:

7.3.2.1 应清除外壳灰尘、油垢, 机壳、端盖应无裂纹、损伤。

7.3.2.2 引出线接线端不得有过热、烧伤、腐蚀, 线间距离应符合安全要求, 绝缘子应完好无损, 导线绝缘性能应保持良好。

7.3.2.3 应测量绕组绝缘电阻和吸收比 (R_{60}/R_{15}), 并应符合下列规定:

(1) 额定电压在 1000V 以下时, 常温下冷状态, 绝缘电阻不小于本规程表 5.2.8 中的规定; 热状态下, 不小于 0.5MΩ;

(2) 额定电压在 1000V 及以上时, 冷状态下, 绝缘电阻不小于本规程表 5.2.8

中的规定；在热状态（75℃）下，定子绕组不低于 $1\text{M}\Omega/1\text{kV}$ ，转子绕组不宜小于 $0.5\text{M}\Omega$ ，中性点可拆者，相间及相对地间均应测量；

（3）容量在 500kW 及以上者，吸收比应符合本规程 5.2.8 的规定；

（4）测量绝缘电阻的兆欧表电压等级应符合现行国家标准《电动机在一般环境条件下使用的湿热试验要求》3.1.1 表 1 的规定；

（5）测量绝缘电阻为 1min 值（下同）。

7.3.2.4 电刷、刷架和集电环的检查、擦拭，应符合下列规定：

（1）电刷不得露铜辫，软铜线完整，连接良好，接触紧密，不得与外壳相碰，电刷不得有晃动、振动或卡涩现象，并清除电刷与刷架之间的积灰；

（2）集电环表面光洁，无伤损；

（3）电刷与集电环之间接触紧密，其弧度接触面不小于电刷截面的 80%；

（4）非恒压的电刷弹簧应调整到刷架上同一位置，使每个电刷压力均匀，压力宜为 $1.47\sim 2.45\text{N}/\text{cm}^2$ ；

（5）刷架与集电环表面相距 $2\sim 4\text{mm}$ ；

（6）刷架与电刷间隙为 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 。

7.3.2.5 轴承与油环和润滑脂（润滑油）的检查、更换，应符合下列规定：

（1）轴承与轴之间间隙不得大于允许值，并做详细记录；

（2）油环完好，带油正常，接头处光滑无毛刺；

（3）更换润滑脂或润滑油，必须将油箱、轴承内油清理干净，并用煤油清洗风干；

（4）必须按原用油牌号选用更换新润滑脂或润滑油；

（5）润滑油加至油杯标线，润滑脂应填加轴承容积的 $2/3$ ，防止油滴溅在绕组上；

（6）记录添加油量、油号。

7.3.2.6 长轴深井泵电动机的止逆销与止逆盘的检查、修整，应符合下列规定：

（1）表面光洁、无残损；

（2）止逆销钉在销孔内跳动无阻滞；

（3）止逆盘上的止逆槽道应光滑无损伤，槽深磨损过大时应更换。

7.3.2.7 应检查清理通风系统，进出风口应无堵塞和污物，管道应无漏损。

7.3.2.8 应检查冷却水系统，压力应正常，管道应无渗漏，阀门应转动灵活，

开、关位置应正确。

7.3.2.9 启动和励磁装置的清扫、检查，应符合下列规定：

- (1) 内外部清理干净；
- (2) 操作机构动作灵活可靠，零部件无损坏，各部位螺丝紧固，销子无脱落；
- (3) 油质变黑必须更换，箱壳漏油及时处理；
- (4) 开关触头有烧痕应打磨，严重时，应更换；
- (5) 导线连接紧固，有断股及时处理；
- (6) 损坏的元器件必须更换；
- (7) 可控硅励磁装置的印刷线路板和可控硅元件合格；
- (8) 操作的标示字样清楚。

7.3.2.10 启动装置和灭磁电阻的对地绝缘电阻，应符合下列规定：

- (1) 1000V 及以上自耦减压启动器及启动电抗器绕组绝缘电阻，符合本规程

7.4.2.4 (1) 的规定；开关部分绝缘电阻符合本规程 7.5.2.11 (9) 的规定；

- (2) 1000V 以下的，不低于 $1M\Omega$ 。

7.3.2.11 外壳接地应良好、牢固，不得有氧化或腐蚀现象，接地电阻值不得大于 4Ω 。

7.3.2.12 转动检查应符合下列规定：

- (1) 盘车轻快，转动正常，转向必须正确；
- (2) 长轴深井泵电动机振动测量，符合现行国家标准《泵的振动测量与评价方法》的规定。

7.3.3 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

7.3.3.1 电动机的解体、抽出转子和清扫内部，应符合下列规定：

- (1) 清除各部位灰尘、油垢和异物，必要时可使用专用清洗剂进行清洗；
- (2) 井用潜水电动机，应清洗掉机壳内外锈垢和其他异物，壳外应涂无毒，耐水防锈漆；

(3) 定、转子铁芯，轴颈，集电环和风扇等应清洁、完好、无锈蚀，通风沟应畅通无堵塞。

7.3.3.2 定、转子绕组绝缘及固定的检查，应符合下列规定：

- (1) 绝缘层完好，绑线扎紧，垫片牢固，槽中绕组必须压紧；
- (2) 井用潜水电动机定子绕组表面清洁无锈垢，空隙间无异物；有局部碰损

时,进行补修,并在水中浸泡 12h 后测绝缘电阻,其值不应小于 $1\text{M}\Omega$;绕组绝缘损坏或绝缘电阻小于 $0.5\text{M}\Omega$ 时,应更换绕组;新绕组在接近室温的水中浸泡 12h 后,测绝缘电阻,其值应符合现行国家标准《井用潜水三相异步电动机》4.11 中的有关规定。

7.3.3.3 检查定、转子槽楔,应无断裂、凸出、松动、脱落或损伤,端部槽楔必须固定牢固;磁性槽泥不得松散、脱落或变质,掉落的碎块必须清理干净。

7.3.3.4 应检查引线及分绕组接头,所有接头应无过热烧焦、脱焊、放电痕迹。井用潜水电动机引出电缆与各接头必须密封完好。

7.3.3.5 转子和风扇的检查、修理,应符合下列规定:

- (1) 表面光洁、无残损;
- (2) 转子端环与导电条焊接必须良好、无脱焊和断条,铸铝条无断裂;
- (3) 平衡衬重和风扇螺丝紧固,风扇方向正确,叶片无裂纹和弯曲变形;
- (4) 井用潜水电动机转子防护漆脱落时,应重新喷涂;端环转子铜条或铸铝及铁芯严重腐蚀无法修理时,应更换新转子。

7.3.3.6 井用潜水电动机的检查、修整、更换机械部件,应符合下列规定:

- (1) 各部件光洁无残损,非加工面和止推轴承应涂无毒、防锈漆;
- (2) 转子轴(或轴套)与导轴承的间隙应为 $0.15\sim 0.20\text{mm}$;
- (3) 导轴承与导轴体及止口同轴度的偏差不大于 0.05mm ;
- (4) 止推轴承与止推盘(滑板)接触应平整光滑,磨损严重时应更换;止推盘(滑板)一面磨损可使用另一面,两面磨损时应更换;
- (5) 止推钢珠或支柱损坏腐蚀时,应更换;
- (6) 环键有裂纹或变形时应更换,其尺寸与机壳及连接盘的槽道配合应合适,连接盘丝扣应完好;
- (7) 应检查、修整呼吸器、防砂罩,更换密封圈。

7.3.3.7 同步电动机的磁极绕组和阻尼绕组检查,应符合下列规定:

- (1) 磁极绕组和键应紧固,接头焊接应良好,对地绝缘电阻应大于 $0.5\text{M}\Omega$;
- (2) 阻尼绕组无开焊、断裂和移位,阻尼端环焊接良好。

7.3.3.8 大型电动机轴承对机座的绝缘电阻的测量,应符合下列规定:

- (1) 应使用 1000V 兆欧表测量,检修前后其值均应大于 $0.5\text{M}\Omega$;
- (2) 有油管连接时,在油管安装后进行。

7.3.3.9 大中型电动机组装后定子与转子之间间隙的测量，应符合下列规定：

(1) 可用量隙片测量电动机前、后两端，上、下、左、右各 4 处的定子与转子间隙，最大、最小值与平均值之差不大于平均值的 10%；若电动机端盖只有 3 处测量位置，则测 3 点，允许差值同测 4 点的规定；

(2) 1000kW 及以上电动机，如上间隙较下间隙大 0.10~0.15mm 时亦为合格。

7.3.3.10 大修后试验应符合现行行业标准《电气设备预防性试验规程》的规定。

7.3.4 大修后技术要求应符合下列规定：

7.3.4.1 空转试机应符合下列规定：

(1) 空转 0.5~1.0h 无异状（小型电动机可缩短）；

(2) 在电源电压平衡，测三相空载电流时，任一相与三相平均值偏差均不大于 10%；

(3) 测振动，应符合现行国家标准《旋转电机振动测定方法及极限》的规定；

(4) 井用潜水电动机内腔必须充满清水，放置 12h 后，测量引出电缆及绕组绝缘电阻，其值应符合 7.3.3.2 (2) 的规定；通电后，电动机应转动自如、平稳，无异音，无卡阻停滞现象；空转测得振动速度有效值不大于现行国家标准《井用潜水三相异步电动机》4.16 表 13 的规定。

7.3.4.2 带负荷试机应符合下列规定：

(1) 各部位检查无异状，运行电流、各部分温度和振动符合规定；

(2) 试运 24h，正常后，方可转入正式运行。

7.4 变压器

7.4.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

7.4.1.1 应保持变压器及周围环境的整洁。

7.4.1.2 油枕的油位低于正常范围时，应及时补充同牌号、合格的绝缘油。35kV 及以上变压器应进行油的简化试验。

7.4.1.3 吸潮剂失效时应及时更换。

7.4.1.4 防爆管隔膜有裂纹应更换。

7.4.1.5 渗漏油处应及时处理。

7.4.1.6 有载调压变压器的切换开关动作次数达到制造厂的规定时，应进行检修。

7.4.2 定期维护项目、内容,应符合下列规定:

7.4.2.1 瓷套管应清除尘土、油垢,并应无裂纹、破损、闪络放电痕迹和松动;密封胶垫应无老化龟裂,渗漏油时应压紧或更换。

7.4.2.2 油箱外壳及附属装置的清扫、检查,应符合下列规定:

(1) 各部位、各部分清洁,油漆完好,油箱与油枕、散热器、防爆管和气体继电器等各接合面紧密;

(2) 清除油枕集泥器中的水和污泥,油位计玻璃管应清晰透明、无破裂,不渗油;油量不足时,应符合本规程 7.4.1.2 的规定;

(3) 气体继电器油路畅通,档板式气体继电器试验跳闸触点灵活可靠;

(4) 呼吸器玻璃罩完整清晰,出气瓣不得堵塞;

(5) 温度计指示正确,温度报警整定值符合要求,测温管内变压器油应充满,必须清除水或污物;

(6) 各阀门不堵塞、不渗漏油,转动部分必须灵活,开关位置标注明显,实际开、关位置符合运行要求;

(7) 冷却风扇无变形和受损,转动灵活,风扇电动机外部清洁无油污。

7.4.2.3 各接线处连接应紧密,导线应无损伤、断股。

7.4.2.4 变压器一、二次绕组间及对地,冷却风扇电动机绕组及引线对地,气体继电器和温度继电器引线间及对地的绝缘电阻测量,应符合下列规定:

(1) 变压器绕组绝缘电阻值不小于现行行业标准《电气设备预防性试验规程》的规定;

(2) 绕组电压等级在 500V 及以下,其绝缘电阻值不应小于 $10\text{M}\Omega$,其余部分绝缘电阻值不小于 $1\text{M}\Omega$;

(3) 以变压器上层油温作为测绝缘电阻值的温度;

(4) 在同一温度下,本次测的绕组绝缘电阻值与上次测的数值比较,下降 30%~50%时,及时查找原因。

7.4.2.5 绝缘温度 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$,额定电压为 35kV 及以下者,吸收比 (R_{60}/R_{15}) 不宜小于 1.3。

7.4.2.6 接地装置连接应坚固、可靠,无锈蚀,多股导线应无断股。

7.4.3 预防性试验应符合现行行业标准《电气设备预防性试验规程》的规定。

7.5 配电装置

7.5.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

7.5.1.1 保持配电装置区域内的整洁。

7.5.1.2 严格监视其运行状态。

7.5.1.3 充油设备油量不足应补充，油质变坏应更换。

7.5.1.4 出现故障时，应进行维护检修。

7.5.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

7.5.2.1 清除各部位、各部件的积尘、污垢。

7.5.2.2 母线表面应光洁平整，无裂损。软母线应无断股、烧伤，弧垂应符合设计要求；硬母线伸缩接头装置有断片应剪掉，超过 $1/4$ 必须更换，有腐蚀层应处理。

7.5.2.3 架构及各部位螺栓应紧固。混凝土架构应无严重裂纹和脱落，钢架构应无锈蚀。

7.5.2.4 各部位瓷绝缘应完好，无爬闪痕迹，瓷铁胶合处无松动。

7.5.2.5 各导电部分连接点应紧密。

7.5.2.6 充油设备出气孔（或出气瓣）应畅通，油量不足应补充，油质变质应更换。

7.5.2.7 操作和传动机构的各部件应完好、无变形，各部位销子、螺丝等紧固件不得松动和短缺，分、合闸必须灵活可靠。

7.5.2.8 各处接地线应完好，连接紧固，接触良好。

7.5.2.9 二次回路导线绝缘电阻值应大于 $1\text{M}\Omega$ ，潮湿场所，不得低于 $0.5\text{M}\Omega$ 。

7.5.2.10 抽屉式和手车式配电柜的检查，应符合下列规定：

(1) 推、拉灵活、轻便，无卡阻和碰撞现象；

(2) 动、静触头中心线一致，接触紧密；

(3) 机械和电气联锁动作必须准确、可靠；

(4) 手车柜安全隔板启闭灵活；

(5) 控制回路插接件连接紧密，接触良好；

(6) 柜内照明完好；

(7) 柜内控制电缆固定牢固，不得妨碍手车的进出；

(8) 抽屉、手车与柜体的接地触头接触紧密，抽屉、手车推入时其触头比主触头先接触，抽出时相反。

7.5.2.11 高压断路器的检查、清扫，应符合下列规定：

- (1) 升降器、滑轮及钢丝绳等完好，动作灵活；
- (2) 缓冲器固定牢固，动作灵活，无卡阻回跳现象，缓冲作用良好，分闸弹簧特性符合产品技术要求；
- (3) 油位指示器、油节门完整，油节门转动灵活，油标管透明、无裂损；
- (4) 框架各部位螺丝必须紧固，焊缝不得开裂，各部位无锈蚀；
- (5) 软铜连接片有断裂时剪掉，超过三片及以上时更换；
- (6) 绝缘拐臂有损伤时更换，受潮时干燥处理；
- (7) 可用工频耐压法检查真空断路器的真空度，耐压低于其产品规定数值时，更换新灭弧室；
- (8) 六氟化硫（SF₆）断路器充气压力表的指示值，不应低于其产品最低运行压力；
- (9) 测量绝缘电阻，其值不宜小于现行行业标准《电气设备预防性试验规程》的规定；
- (10) 直流接触器及辅助开关动作准确、可靠，触头无烧痕，灭弧罩无损伤、变形。

7.5.2.12 高压隔离开关、负荷开关的检查、清扫，应符合下列规定：

- (1) 刀片与固定触头无烧痕或麻点，接触面平整、清洁。负荷开关灭弧罩完好，并清除罩内炭质；
- (2) 刀片与固定触头接触紧密，接触电阻不大于其产品技术标准的规定；
- (3) 三相联动刀片的分、合应同步，其前后相差，10kV 及以下，不大于 3mm，35kV 不大于 5mm；
- (4) 刀片合上后与支持瓷瓶间距在 3~5mm 之间，不得有撞击现象；
- (5) 分闸后，刀片与固定触头间垂直距离及刀片转动角度符合本产品技术标准的规定；
- (6) 额定电压为 3~15kV 时，绝缘电阻不应小于 300MΩ，额定电压 35kV，绝缘电阻不应小于 1000MΩ；
- (7) 经五次分、合闸操作试验无异状。

7.5.2.13 高压熔断器的检查、清扫，应符合下列规定：

- (1) 熔丝管完好、焊接严密，保护环牢固；

(2) 熔丝规格与负荷相匹配 (不包括电压互感器一次熔丝);

(3) 跌落式熔断器完好, 熔丝管无变形、堵塞; 消弧角 (罩) 无变形、变位和烧伤情况, 拉、合灵活, 动静触头接触良好、可靠。

7.5.2.14 高压电压、电流互感器的检查、清扫, 应符合下列规定:

(1) 环氧树脂绝缘电压、电流互感器, 应无放电、烧伤痕迹, 铁心紧密, 无变形、锈蚀现象;

(2) 电压互感器一、二次熔丝规格符合要求;

(3) 充油电压互感器油位不得低于油箱盖下 15mm, 充油电流互感器油位在油标线范围内;

(4) 绝缘电阻值符合本规程 7.4.2.4 (1)、(2) 的规定。

7.5.2.15 电力电容器的检查、清扫, 应符合下列规定:

(1) 油箱无明显凹凸、渗漏油、锈蚀和掉漆现象;

(2) 熔断器完好无损, 固定接触良好, 其额定电流符合保护要求;

(3) 运行中表面温度不超过 55℃;

(4) 放电回路及指示灯完好;

(5) 通风道畅通, 风机运行正常无异音;

(6) 双极对外壳绝缘电阻值不小于现行行业标准《电气设备预防性试验规程》的规定。

7.5.2.16 低压电器的检查、清扫, 应符合下列规定:

(1) 刀开关的刀片与固定触头接触良好, 无蚀伤、氧化过热痕迹, 大电流的触头与刀片间可适量涂些凡士林油; 双投开关在分闸位置刀片应可靠固定, 不得使刀片有自行合闸的可能; 铁壳开关闭锁正常可靠, 速断弹簧无锈蚀变形;

(2) 熔断器的指示器方向应装在便于观察处; 瓷质熔断器安装在金属板上时, 其底座应垫软绝缘衬垫; 无填料式熔断器应紧固接触点, 插座刀口应涂凡士林油; 熔管内部有烧损时, 应清除积炭, 必要时更换;

(3) 自动开关、交流接触器主触头压力弹簧无过热, 动、静触头接触良好, 触头有烧伤应磨光, 磨损厚度超过 1mm 应更换; 三相应同时闭合, 每相接触电阻不应大于 $500\mu\Omega$, 三相之差不应超过 $\pm 10\%$; 分、合闸动作灵活可靠, 电磁铁吸合无异音、错位现象, 吸合线圈绝缘和接头无损伤; 清除消弧室的积尘、炭质及金属细末;

(4) 自动开关、磁力启动器热元件的连接处无过热，电流整定值与负荷相匹配；可逆启动器联锁装置必须动作准确、可靠；

(5) 装有电源联锁的低压电器，必须做传动试验，动作正确、可靠；

(6) 低压电流互感器，铁芯无异状，线圈无损伤；

(7) 测量绝缘电阻，母线相间及对地绝缘电阻不应小于 $100\text{M}\Omega$ ；刀开关、熔断器、自动开关、接触器和互感器等器件的相间及对地绝缘电阻不应小于 $10\text{M}\Omega$ ；二次回路对地绝缘电阻不应小于 $1\text{M}\Omega$ 。

7.5.2.17 过电压保护装置的检查、清扫，应符合下列规定：

(1) 阀型避雷器的瓷套有裂纹或密封不严应及时更换，表面有轻微碰伤者应进行泄漏和工频耐压试验，合格后，方可投入运行；FZ、FCD 型内部并联电阻接触不良时，应及时更换；

(2) 管型避雷器的内部有污物或昆虫堵塞时，应抽出棒型电极用特制探针清除；外部间隙电极有放电、烧伤痕迹的，应及时磨光或更换电极；管子漆层有裂纹、发黑和起皱纹，避雷器有损伤及动作三次以上，应及时更换；清扫检查后，按其产品技术标准的规定或设计规定调整外部间隙；

(3) 放电记录器密封完好，动作可靠；

(4) 避雷针和架构应除锈防腐。

7.5.2.18 控制、信号、直流盘的检查、清扫，应符合下列规定：

(1) 各控制、转换开关动作灵活、可靠，接触良好，损伤失灵者应更换；

(2) 信号灯、光字牌无损坏，与灯口接触良好，指示明显、正确，附件齐全完好；

(3) 熔断器完整、无损伤，熔丝规格符合保护要求；

(4) 汇流母线涂色鲜明，标志清楚；

(5) 指示仪表无损伤，指针动作正常，指示正确；

(6) 试验传动报警音响和灯光信号灵敏、正确、可靠；

(7) 测元器件和回路导线的绝缘电阻，应不低于 $1\text{M}\Omega$ 。

7.5.2.19 继电保护装置的检查、清扫、校验，应符合下列规定：

(1) 进行内部和机械部分的检查、清理；

(2) 测量绝缘电阻；

(3) 校验继电器整定值和特性参数；

(4) 检查、清扫、校验应符合现行行业标准《继电保护及系统自动装置检验条例》的规定。

7.5.2.20 直流设备的检查、清扫，应符合下列规定：

(1) 铅蓄电池组应符合现行行业标准《蓄电池运行规程》的规定；镉镍蓄电池组应符合制造厂的使用维护说明书的规定。

(2) 维修硅整流装置应符合下列规定：

(a) 焊接导线无脱焊、碰壳、短路，导线绝缘完好；

(b) 各元、部件完整无损，散热器与整流元件接触良好，测试整流元件性能应符合产品的技术标准；

(c) 插接件、印刷线路板无变形、无腐蚀、无损伤；

(d) 元器件出厂调整定位标志无错位；

(e) 绝缘电阻值不小于 $1\text{M}\Omega$ ，测量时，整流元件必须短路，严禁测量印刷线路插件板。

7.5.2.21 接地装置的检查应符合下列规定：

(1) 检查接地线（包括重复接地线）应符合下列规定：

(a) 接触良好，无松动脱落、砸伤、碰断及腐蚀现象；

(b) 地面以下 50cm 以上部分的接地线腐蚀严重时，应及时处理；

(c) 明敷设的接地线或接零线（包括三相五线制的保护零线）表面涂漆脱落时，应及时补涂；

(d) 接地线截面应符合设计要求。

(2) 接地体被洪水冲刷露出地面，应及时进行恢复维修，其周围不得堆放有强烈腐蚀性的物质。

(3) 测量接地电阻值应符合下列规定：

(a) 变电站、车间保护接地和变压器中性点接地电阻不大于 4Ω ；

(b) 独立避雷针，不大于 10Ω （工频接地电阻）；

(c) 烟囱或水塔上避雷针，不大于 30Ω ；

(d) 电力线路架空避雷线的接地电阻根据土壤电阻率的不同，应符合表 7.5.2 的规定；

(e) 变、配电站进线上的避雷器接地电阻应与变电站保护接地电阻相同；

表 7.5.2 电力线路架空避雷线接地电阻值

土壤电阻率($\Omega \cdot m$)	接地电阻(Ω)
100 及以下	<10
100 以上至 500	<15
500 以上至 1000	<20
1000 以上至 2000	<25
2000 以上	<30

(f) 大接地短路电流系统，不大于 0.5 Ω 。

7.5.3 预防性试验应符合现行行业标准《电气设备预防性试验规程》的规定。

7.5.4 大修理项目、内容、质量，应符合下列规定：

7.5.4.1 高压断路器大修应符合下列规定：

- (1) 进行大修前检查、数据测量及性能试验，并做好各项记录；
- (2) 符合本规程 7.5.2.1~7.5.2.11 规定的各项内容；
- (3) 全面检查、维修、调整操作机构与传动机构，达到操作灵活、可靠；
- (4) 及时更换有缺陷的套管和套管中的油；
- (5) 解体检修消弧室，消除污垢和炭质，保持绝缘筒、消弧片等洁净，受潮应进行干燥处理，损伤应及时更换；
- (6) 动、静触头平整光洁，烧伤严重应及时更换；
- (7) 测电流互感器绝缘电阻，不合格的，应及时更换；
- (8) 渗漏油的节门、油标管应更换，排气管畅通无堵塞、清洁；
- (9) 进行低电压合、分闸试验，直流接触器与合闸电磁铁最低动作电压应大于操作额定电压的 30%~80%（有重合闸者大于 30%~65%），返回电压应大于额定电压的 10%以上；分闸线圈的最低动作电压应大于操作额定电压的 30%~65%；
- (10) 按制造厂使用维护说明书的规定，调整、测量其特性和参数，并达到其产品技术标准；
- (11) 外壳刷漆均匀、光洁；
- (12) 大修后应进行全项目试验，并应符合本规程 7.5.3 的规定。

7.5.4.2 低压配电装置大修，应符合下列规定：

- (1) 符合本规程 7.5.2.16 的有关规定；

(2) 校验交流接触器吸引线圈，施加电压为额定值的 85%~105%时，能可靠工作，电压低于额定值的 40%时，能可靠释放；

(3) 校验自动开关的分励和失压脱扣器，施加电压为额定值的 75%~105%时，能可靠工作；

(4) 及时更换不能继续使用的元、器件。

7.6 10kV 及以下电力架空线路

7.6.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

7.6.1.1 线路名称及杆号的标示应保持清楚。

7.6.1.2 线路附近的树木与导线之间的距离小于规定时，应及时剪枝或伐树。

7.6.1.3 电杆杆身的倾斜，使杆梢的位移大于杆高的 1%时，应正杆。偏离线路中心线（错位）不得大于 100mm。

7.6.1.4 钢筋混凝土电杆有露筋或混凝土脱落者，应将钢筋上的铁锈清除后补抹混凝土，严重时应换杆。

7.6.1.5 拉线松弛应绷紧，戗杆不正者应调正并固定牢固。

7.6.1.6 损坏的接地引下线与接地极连接的修复应牢固，接触必须良好。

7.6.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

7.6.2.1 架空线的清扫、检查，应符合下列规定：

(1) 预应力钢筋混凝土杆无纵向或横向裂纹；非预应力钢筋混凝土杆无纵向裂纹，横向裂纹宽度不超过 0.2mm，长度不超过电杆周长的 1/3，杆身弯曲值不超过杆长的 2/1000；杆身倾斜不超过本规程 7.6.1.3 的规定；

(2) 横担在水平安装时，其端部最大歪斜不得超过横担长度的 1%，角铁横担无变形；

(3) 清除绝缘子灰尘，及时更换有裂纹、破损、闪络或击穿等现象的绝缘子；绝缘子螺杆不得弯曲和活动，绝缘子固定应牢固；

(4) 导线完好，连接处无氧化、过热现象，弧垂调整和交叉跨越距离符合设计和有关标准的规定；

(5) 导线悬挂点绑线不得松脱，绝缘子螺栓不得松动、退扣；

(6) 悬式绝缘子开口销子、弹簧销子完整齐全，金属部分无磨损；

(7) 护线条、卡箍不松动、磨线；

(8) 拉线不松弛、断股，拉桩及戗杆不歪斜，抱箍无锈蚀、松动现象。

7.6.2.2 应测量架空线路上的油断路器及隔离开关绝缘电阻，其值不应小于 $500\text{M}\Omega$ 。

7.6.2.3 油断路器油面应正常，缺油应补充合格的绝缘油，渗漏应处理。

7.6.3 大修应包括下列内容：

7.6.3.1 完成本规程 7.6.2 中的各项，并符合规定。

7.6.3.2 更换或加固电杆。

7.6.3.3 更换或修补导线。

7.6.3.4 导线三相垂弧调整一致。

7.6.3.5 更换不合格的绝缘子。

7.6.3.6 改善接地装置。

7.6.3.7 加固杆基。

7.6.3.8 处理不合格的交叉跨越。

7.7 10kV 及以下电力电缆线路

7.7.1 日常保养项目、内容，应符合下列规定：

7.7.1.1 电力系统上的备用电缆应长期充电，防止受潮。

7.7.1.2 停止运行 48h 以上的电缆，运行前应测绝缘电阻，其值不应小于上次在相同温度下的值的 70%。

7.7.2 定期维护项目、内容，应符合下列规定：

7.7.2.1 电缆头瓷套管应无尘土、污物、裂纹、破损和放电痕迹。

7.7.2.2 油浸纸绝缘电缆的电缆头不应渗、漏油。

7.7.2.3 充有绝缘胶的室外电缆头应打开盖堵检查，绝缘胶不应塌陷，内部不应结露积水。

7.7.2.4 引线接头不应发热、锈蚀。

7.7.2.5 电缆头接地线连接处应接触良好、牢固。

7.7.3 预防性试验应符合现行行业标准《电气设备预防性试验规程》的规定。

7.8 仪器仪表

7.8.1 仪器、仪表的维护、检定通用要求，应符合下列规定：

7.8.1.1 使用前必须了解工作原理和技术性能。使用时应保持各部件完整，清洁无锈蚀，玻璃透明，表盘标尺刻度清晰，铭牌、标记、铅封完好，定期检查更换防潮剂，保证仪器、仪表电气线路元件完好无腐蚀。仪表间、表井室应清洁，无

积水。

7.8.1.2 贵重精密仪器的电源应安装稳压器。仪器除有特殊要求需单设接地系统外，可装设统一接地线，但严禁与其他强电设备共地和电源零线相接。接地线电阻应小于 4Ω ，每年 4、5 月测试一次，保证接地可靠。

7.8.1.3 大型检测分析仪器，不得随意搬动。如必须搬动，除应做好记录外，搬动后必须经国家法定计量部门检定通过方可使用。

7.8.1.4 日常维护检修清洗零部件宜用酒精、丙酮、超声波、清洗器等进行清洗。但塑料件清洗严禁使用丙酮，金属件严禁使用汽油、煤油等。

7.8.1.5 日常的维护检修，应由经考核合格、持有证件的计量人员与仪表工负责。在检修中未经上级计量管理部门同意不得擅自调整改变仪表系数或倍数。

7.8.1.6 仪器仪表发生故障时，应由专业修理人员修理。修理后，应按检定规程检定，合格后方能投入使用，无检定规程的，可根据说明书的要求进行检查或采用对比法进行验证。贵重引进仪器出现故障，不得自行拆卸，应与生产厂联系处理。

7.8.1.7 国家强制检定的仪器、仪表，应按期送技术监督部门检定修理，非强制检定的仪器、仪表可参照标准进行周期检定，定期送检。

7.8.1.8 自行检定的仪器、仪表，计量器具（如长度、压力、真空、天平、衡器、电磁、水质化验用仪表等）应经过本地区技术监督局的授权方可进行检定。

7.8.1.9 对国家尚未制定相关标准的引进仪器、仪表，引进单位应参照该仪器、仪表的说明书，制定维护保养及使用规程。

7.8.1.10 对运行中的大口径流量计，可采用比对法进行在线检定。

7.8.1.11 应建立完整的维护、检定和修理档案。

7.8.2 各种流量计的维护、检定，应符合下列规定：

7.8.2.1 插入式涡轮流量计的维护、检定，应符合下列规定：

(1) 根据水质每季或每半年应将插入涡轮头提出，进行如下检查修理并做好记录：

(a) 检查叶轮轴和轴头的配合间隙，大于 0.3mm 时应及时更换；

(b) 检查叶轮与导向件的端面距离，小于 0.5mm 时应及时更换；

(2) 涡轮头（杆）插入长度应经严格计算并符合说明书中的要求；

(3) 对插入螺杆应定期除锈清理并涂耐水防锈油脂；

(4) 更换涡轮头后，必须依据新涡轮头的系数重新确定仪表常数 K ；

(5) 用 500V 兆欧表检测变送器与前置放大器的连接导线，其对地绝缘电阻不得小于 $20\text{M}\Omega$ ；

(6) 变送器及二次仪表损坏时，应及时修理或更换。

7.8.2.2 超声波流量计的维护、检定，应符合下列规定：

(1) 每年检查超声波流量计的探头、管道与粘接处的锈蚀情况，并重新打磨光洁，涂新硅脂，安装时测量波形信号是否正常；

(2) 精确测量管壁厚度，重新输入参数并记入档案；

(3) 检查清洗二次仪表，更换干燥剂；

(4) 装有电热器的仪表盘，检查电热器的线路及绝缘电阻并符合规定；

(5) 检查地线和传导电缆是否完好有效。

7.8.2.3 电磁流量计的维护、检定，应符合下列规定：

(1) 每季度检查转换器的零点漂移情况，零点漂移时，应查明原因并修复正常；

(2) 根据使用情况定期清洗电极；

(3) 定期检查充电电池是否完好，自动充、断电系统是否有效；

(4) 定期检查清扫转换器、计算器和传导电缆，符合使用要求；

(5) 定期检查接地线，接地电阻应小于 10Ω 。

7.8.2.4 比例式流量计的维护、检定，应符合下列规定：

(1) 每季度用压差计标定跨表（分流表）的倍数，倍数变化较大时，应查明原因并上报，未经批准不应随意变动；

(2) 管路或零部件变动时，应重新标定系数和倍数；

(3) 在标定系数或周期检定前，应做好管路及部件的清理除锈工作，并更换新的分流水表，使其在一个周期内稳定工作。

7.8.3 压力、真空表的维护、检定，应符合下列规定：

7.8.3.1 在正常情况下应每年送计量部门检定一次，中间损坏或发现不准时应立即更换或送检。

7.8.3.2 检定方法应符合现行行业标准《弹簧式一般压力表、压力真空表及真空表检定规程》的规定。

7.8.4 电流表、电压表、功率表、电能表（电度表）的维护检定，应符合下列规定：

7.8.4.1 电流表、电压表、功率表的检定，应符合现行行业标准《三表检定规程》的规定。

7.8.4.2 电能表（电度表）的检定应符合现行行业标准《交流电能表（电度表）检定规程》的规定。

7.8.4.3 仪表经检定超过允许误差时应修理，现场检定发现问题后应换装备用合格仪表。

7.8.5 水质检验仪器的维护、检定，应符合下列规定；

7.8.5.1 浊度仪的维护、检定，应符合下列规定：

- (1) 定期对过滤器、水箱、脱泡槽彻底清洗；
- (2) 镜片表面有污物时，先用吸耳球将光学镜片上微细毛尘清除；必要时用镜头纸或少许无水酒精轻轻擦拭；
- (3) 光源、亮度不足时，应更换新光源；
- (4) 每月必须用标准液分档标定一次；
- (5) 经常检查零点和满度的漂移，超差时应调整或修理；
- (6) 按说明书要求安排仪器的工作环境。

7.8.5.2 余氯检测仪的维护、检定，应符合下列规定：

- (1) 余氯检测仪宜安装在防腐、防晒、干燥的房间；
- (2) 按说明书的要求定期进行维护、标定；
- (3) 余氯检测仪应使用稳压电源，日常维护应注意稳压源的稳压情况，避免检测数据记录出现阶越曲线；
- (4) 可用目测法检测余氯，标准余氯管在管口端应严格密封存放，并注意防晒、低温、干燥。

7.8.5.3 分光光度仪（含红外、紫外、可见光、原子吸收、荧光等分光光度仪）的维护、检定，应符合下列规定：

- (1) 维护仅严格限于如下范围：
 - (a) 外部镜片的定期擦拭，方法应符合本规程 7.8.5.1 (2) 的规定；
 - (b) 易损部件的更换；
 - (c) 冷却循环水的定期更换；
 - (d) 打印机械部位的定期润滑；
 - (e) 原子吸收仪用元素灯的调整与更换；

(f) 电路系统中各种指示表头的维护。

(2) 此类仪器安装必须有接地系统，仪器室恒温、恒湿装置应保持运行正常，仪器散热良好。

(3) 仪器附属设备应定期进行除尘、擦拭和通风等。

7.8.5.4 有机分析仪器（含色谱、质谱、液相等分析仪器）的维护检定，应符合下列规定：

(1) 定期对传感器系统进行清洗或更换检测器；

(2) 定期检查加热系统、温度传感器、温度保护器，发现问题及时由专业人员修理；

(3) 定期检查气路系统、去氢器、气体过滤装置，定期更换过滤材料；

(4) 定期润滑终端显示系统中的打印机、记录仪，并检查色带或针头是否需要更换。

8 安 全

8.1 氯、氨使用安全

8.1.1 供水厂应建立加氯、加氨间的岗位责任制度，巡回检查制度，交接班制度和事故处理报告制度以及操作、检修的企业标准。并应做好运行记录，交接传事记录，维护检修记录和氯、氨瓶登记使用记录。

8.1.2 氯气的使用、贮存、运输以及泄漏与抢救，应符合现行的国家标准《氯气安全规程》的规定。

8.1.3 氨气的使用、贮存、运输以及泄漏与抢救，应参照现行国家标准《氯气安全规程》的有关规定。

8.1.4 氯气瓶、氨气瓶的使用管理，应符合现行《气瓶安全监察规程》的规定。

8.1.5 氯、氨瓶入库前，应进行登记验收，包括入库日期、钢瓶编号、充装量和验收人姓名。

8.1.6 氯、氨瓶从贮存之日起，应每隔 20d 开闭阀门一次，检查阀门是否正常。

8.1.7 先入库的氯、氨瓶必须先使用。

8.1.8 投入使用的卧置氯、氨瓶两个主阀门应垂直放置。

8.1.9 使用时应清除阀门出口的脏物，导管连接处应用氨水检查有无泄漏。

8.1.10 使用中的氯、氨瓶应挂上“正常使用”的标志牌，已用完的氯、氨瓶应

标明“已用完”的字样。

8.2 电气安全

8.2.1 供水厂电气工作人员应符合现行行业标准《电业安全工作规程》中第 1.5 条的规定。

8.2.2 变电所、配电室应建立岗位责任、交接班、巡回检查、倒停闸操作、安全用具管理和事故报告等规章制度。并应做好运行、交接、传事、设备缺陷故障、维护检修以及操作票、工作票等各项原始记录。

8.2.3 变电所、配电室应具备电气线路平面图、布置图、隐蔽工程竣工图以及一、二次系统图等有关技术图纸。

8.2.4 变电所、配电室安全用具必须配备齐全，并保证安全可靠地使用；试验周期应符合现行行业标准《电业安全工作规程》附录 E、附录 F 的规定。

8.2.5 变电所、配电室应设置符合一次线路系统状况的操作模拟板。

8.2.6 值班人员应定时进行高压设备的巡视检查；在巡视检查中应遵守现行行业标准《电业安全工作规程》第 2.2 条的各项规定。

8.2.7 倒闸操作必须符合现行行业标准《电业安全工作规程》第 2.3 条的规定。

8.2.8 高压设备全部或部分停电检修时，必须遵守工作票制度，工作许可制度，工作监护制度，工作间断、转移和终结制度。保证安全的组织措施，应符合现行行业标准《电业安全工作规程》第 3 节的有关规定。

8.2.9 高压设备全部或部分停电检修时，必须按要求在完成停电、验电、装设接地线、悬挂标示牌和装设遮拦等保证安全的技术措施后，方可进行工作。保证安全的技术措施，应符合现行行业标准《电业安全工作规程》第 4 节的有关规定。

8.2.10 供水厂高压设备和架空线路不得带电作业。低压设备带电工作应符合有关标准的规定，并须经主管电气负责人批准，同时设专人监护。

8.2.11 架空线路进行检修时，供水厂变电所、配电室中的操作，应符合现行行业标准《电业安全工作规程》第 5 节的有关规定；检修人员必须按本规程 8.2.8 和 8.2.9 的有关规定，在完成保证安全的组织措施和保证安全的技术措施后，方可进行工作；遇有五级以上大风以及大雨、雷电等情况，应停止作业。

8.2.12 在继电保护、仪表等二次回路上的操作，必须符合现行行业标准《电业

安全工作规程》第 10 节的有关规定。

8.2.13 电气设备进行各项试验，必须符合现行行业标准《电业安全工作规程》第 11 节的有关规定。

8.2.14 电力电缆的维护检修或新电力电缆的敷设，必须符合现行行业标准《电业安全工作规程》第 12 节的有关规定。

附录 A 聚合氯化铝检测方法

A.1 密 度

A.1.1 比重计测定法应符合下列规定：

A.1.1.1 仪器应包括：250ml 无色玻璃量筒；波美比重计（分度值 0.1Be）；玻璃搅拌棒。

A.1.1.2 检测步骤应符合下列规定：

取 250ml 液体聚合氯化铝试样于量筒之中，充分搅拌均匀，再将量筒置于 20℃ 水浴中恒温静置，使试样中气泡逸出，然后将比重计轻轻放入试液内，不得使液体粘附到比重计露出部分，待其下沉停止后，读取比重计刻度与液面接触线以上的读数，即为试液的密度。

A.1.2 称量法应符合下列规定：

A.1.2.1 仪器应包括：精密天平；50ml 烧杯；25ml 移液管。

A.1.2.2 检测步骤应符合下列规定：

取干燥恒重的 50ml 烧杯一只，用天平称量烧杯重量，而后准确移取充分混匀的聚合氯化铝试样 25ml 于烧杯之中，称量烧杯与试样总重。

A.1.2.3 计算应采用下式：

$$\rho = (m_{cs} - m_c) / v = (m_{cs} - m_c) / 25.0 \quad (\text{A.1.2})$$

式中 ρ ——试样密度 (g/ml)；

m_{cs} ——烧杯与试样重量 (g)；

m_c ——烧杯重量 (g)；

v ——移取试样量 (ml)。

A.2 水不溶物

A.2.1 仪器应包括：250ml 烧杯一个；3# 砂芯漏斗一个；精密天平；抽滤器。

A.2.2 试剂应为 1% 硝酸银溶液。

A.2.3 检测步骤应符合下列规定：

准确称取 10g 试样或 5g 固体聚合氯化铝，置于 250ml 烧杯中，加入 200ml 蒸

馏水摇匀，加热至沸。然后用 105~110℃ 的干燥箱干燥恒重的 3# 砂芯漏斗，趁热抽滤。用热蒸馏水洗涤滤渣至用 1% 硝酸银溶液检查滤液中无氯离子反应为止。将滤渣连同漏斗在 105~110℃ 的干燥箱内干燥至恒重。

A. 2. 4 计算应采用下式：

$$g\% = (m_{f.w} - m_f) / m_{SAc} \times 100 \quad (A. 2. 4)$$

式中 $m_{f.w}$ ——漏斗和水不溶物的重量 (g)；

m_f ——漏斗的重量 (g)；

m_{SAc} ——聚合氯化铝试样重量 (g)。

A. 3 pH 值

pH 值检测，应取 100ml 液体聚合氯化铝试样于 100ml 烧杯中混匀，用酸度计测量 pH 值。

A. 4 氧化铝

A. 4. 1 仪器应包括：烧杯；50ml 滴定管 2 支；1000ml 容量瓶；250ml 锥形瓶若干；10ml 吸管等。

A. 4. 2 试剂应符合下列规定：

A. 4. 2. 1 0. 04mol/l 乙二醇四乙酸二钠标准溶液：称取 14. 9g 溶于蒸馏水中，并稀释到 1000ml，按下列方法标定其准确浓度：

用吸管吸取 10ml 0. 04mol/l 标准锌溶液，加入蒸馏水至 50ml，加缓冲液 4ml 和 3 滴铬蓝黑指示剂。混匀用 EDTA 滴定至指示剂的颜色由葡萄红色将变为浅蓝色。记下读数，按下式计算 EDTA 的浓度：

$$c_e = v_z \times c_z / v_e \quad (A. 4. 2-1)$$

式中 c_e ——所求 EDTA-2Na 的摩尔浓度 (mol/l)；

c_z ——标准锌溶液的摩尔浓度 (mol/l)；

v_z ——吸取标准锌的毫升数 (ml)；

v_e ——消耗 EDTA-2Na 毫升数 (ml)。

A. 4. 2. 2 缓冲液：取 20g 氯化铵 (NH₄Cl) 溶于少量蒸馏水中，加入 100mL 浓氨水 (质量相对密度 0. 9) 中，然后用蒸馏水稀释至 1000ml。

A. 4. 2. 3 铬蓝黑指示剂：称取 0. 1g 铬蓝黑 (预先用研钵研细)，溶于 5ml 浓氨水

中，再加入 20ml 乙醇。

A. 4. 2. 4 锌标液 0.04mol/l：准确称取 2.6152g 分析纯锌粒，放入 250ml 锥形瓶中，加入 30~40ml 1:1 HCl，微热使其溶解。再放入 11 容量瓶中，用纯净蒸馏水稀释至刻度，混合均匀。按下列公式计算锌的准确浓度：

$$c_z = m_z / 65.38 \quad (\text{A. 4. 2-2})$$

式中 m_z ——每升溶液中锌的重量 (g)；

c_z ——锌的摩尔浓度 (mol/l)。

A. 4. 2. 5 乙酸—乙酸钠缓冲液 (pH5~6)：称取 200g 乙酸钠，溶于蒸馏水中，加入 30ml 冰乙酸，用蒸馏水稀释至 1000ml。

A. 4. 2. 6 二甲酚橙指示液：称取 0.5g 二甲酚橙溶于 100ml 蒸馏水 (或乙醇) 中。

A. 4. 2. 7 0.04mol/l 硝酸铅标液：称取 13.25g 硝酸铅溶于蒸馏水中，加入 3ml 冰醋酸，稀释至 1000ml，按下列方法标定：

取 25ml EDTA-2Na 标准溶液于 500ml 锥形瓶中，加入 15ml 乙酸—乙酸钠缓冲溶液，60ml 蒸馏水及 3~4 滴二甲酚橙指示液，用硝酸铅标准溶液滴定至橙色为终点。

$$v_c = 25.0 / v \quad (\text{A. 4. 2-3})$$

式中 v_c ——与 1ml 硝酸铅标准溶液相当的 EDTA-2Na 标准液的体积 (ml)；

v ——滴定用去硝酸铅标准溶液体积 (ml)。

A. 4. 2. 8 氟化钾：10%溶液。

A. 4. 2. 9 1mol/l 硝酸：取 63ml 浓硝酸稀释到 1000ml。

A. 4. 3 检测步骤应符合下列规定：

准确称取液体聚合氯化铝试样 10g 或固体试样 5g，置于烧杯中，加入 80ml 蒸馏水，待溶解后移入 500ml 容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，静置片刻。准确取配好的试样 20ml 于另一支锥形瓶中，加入 1mol/l 硝酸 2ml 煮沸 2min，冷却后，准确加入 EDTA-2Na 标准液 25ml (对铝含量而言过量 3~5ml)，以乙酸—乙酸钠溶液调 pH 值约等于 3 后，煮沸 2min。冷却后再加乙酸—乙酸钠约 5ml (pH5~6) 及二甲酚橙 3~4 滴，用硝酸铅标准溶液滴定至溶液由淡黄变为微红色 (不记硝酸铅量)。于滴定后的溶液中加入 10% 氟化钾 15ml，加热煮沸 2min，冷却后再用硝酸铅标准溶液滴定至终点。记下此次滴定所消耗硝酸铅标准溶液体积。

A. 4. 4 计算应采用下式：

$$Al_2O_3\% = \frac{v v_e c_e 0.05098}{m_{SAe}\%} \quad (A.4.4-2)$$

式中 v ——摘定时硝酸铅标准溶液用量 (ml);

v_e ——与 1ml 硝酸铅标准溶液相当的 EDTA—2Na 标准溶液 (ml);

c_e ——EDTA—2Na 标准溶液的摩尔浓度 (mol/l);

m_{SAe} ——所取聚合氯化铝试样的重量 (g);

0.05098——每毫摩尔 EDTA—2Na 相当 Al_2O_3 的重量 (g/mol)。

A.5 碱化度

A.5.1 仪器应包括: 50ml 酸碱滴定管各一支; 200ml 锥形瓶若干; 表面皿; 水浴锅等。

A.5.2 试剂应符合下列规定:

A.5.2.1 0.5mol/l 氢氧化钠标准溶液: 取 20g 氢氧化钠溶于新煮沸并冷却的蒸馏水中, 移入 1000ml 容量瓶, 并用上述蒸馏水稀释到刻度, 储存于带胶塞的玻璃瓶中。用下述方法标定:

称取 3g 于 105~110℃ 干燥至恒重的基准苯二甲酸氢钾 (准确至 0.0002g), 溶于蒸馏水, 加 3~4 滴 0.5% 酚酞指示剂, 用 0.5mol/l 氢氧化钠标准溶液滴至粉红色为终点, 同时做空白试验。计算应采用下式:

$$c_n = m / (v_1 - v_2) \times 0.2042 \quad (A.5.2-1)$$

式中 m ——苯二甲酸氢钾的重量 (g);

v_1 ——滴定时氢氧化钠溶液的用量 (ml);

v_2 ——空白消耗的氢氧化钠溶液的用量 (ml);

c_n ——氢氧化钠摩尔浓度 (mol/l);

0.2042——每毫克当量苯二甲酸氢钾的克数。

A.5.2.2 酚酞指示剂: 称取 2.5g 酚酞溶于 500ml 50% 酒精中, 再滴加 0.05mol/l 氢氧化钠标准溶液至粉红色不褪。

A.5.2.3 甲基橙指示剂: 溶解纯净甲基橙 0.25g 于 500ml 蒸馏水中, 贮存于暗处。

A.5.2.4 50% 氟化钾: 称取无水氟化钾 250g 溶于蒸馏水中, 并稀释到 500ml, 用滤纸过滤。

A. 5. 2. 5 0. 5mol/l 盐酸标准溶液：量取 45ml 盐酸加蒸馏水稀释至 1000ml，用 0. 5000mol/l 的碳酸钠标准溶液标定。

移取 10. 0ml 0. 5mol/l 碳酸钠标准溶液加入 3~4 滴甲基橙指示剂，用 0. 5mol/l 盐酸滴至由黄变橙。计算应采用下式：

$$c_h = v_a c_a / v_h \quad (\text{A. 5. 2-2})$$

式中 c_h ——所求盐酸摩尔浓度 (mol/l)；

v_a ——移取碳酸钠标准溶液体积 (ml)；

c_a ——碳酸钠标准溶液的摩尔浓度 (mol/l)；

v_h ——滴定时盐酸消耗的体积 (ml)。

A. 5. 2. 6 0. 5000mol/l 碳酸钠标准溶液：精确称取无水碳酸 26. 5000g 溶于煮沸并冷却的蒸馏水中，稀释到 1000ml (无水碳酸钠要求于 180℃ 烘干)。

A. 5. 3 检测步骤应符合下列规定：

准确称取液体聚合氯化铝试样 1. 0g 或固体试样 0. 5g，置于 200ml 锥形瓶中，加蒸馏水 25ml，再准确加入 25ml 0. 5mol/l 盐酸标准溶液，用表面皿盖好，在水浴上加热至沸 10min，冷却至室温后，加入 50% 氯化钾 25ml 混匀，加酚酞指示液 4~5 滴，以标定后的 0. 5mol/l 氢氧化钠标准溶液滴至溶液呈微红色为止。同时，用 25ml 蒸馏水与试样同样条件下作空白试验。

A. 5. 4 计算应采用下式：

$$\text{OH}\% = \frac{c_n (v_2 - v_1) \times 0. 017}{m_s \times 100} \quad (\text{A. 5. 4-1})$$

$$\text{B}\% = \text{OH}\% / \text{Al}_2\text{O}_3\% \times 100 \quad (\text{A. 5. 4-2})$$

式中 $\text{OH}\%$ ——聚合氯化铝的氢氧根浓度；

c_n ——氢氧化钠的摩尔浓度 (mol/l)；

v_2 ——空白试验氢氧化钠标准溶液用量 (ml)；

v_1 ——滴定试样时氢氧化钠标准溶液用量 (ml)；

m_s ——试样的重量 (g)；

$\text{B}\%$ ——聚合氯化铝的碱化度；

$\text{Al}_2\text{O}_3\%$ ——聚合氯化铝三氯化二铝的浓度。

附录 B 滤料分析法

B.1 含泥率

B.1.1 试剂应采用 10% 工业用盐酸。

B.1.2 采样方法：滤池冲洗完毕后，降低水位至露出砂层面，然后在砂层面下 10cm 采样。每个滤池采样点应至少 2 点，如滤池面积超过 40m²，每增加 30m² 面积，可增加一个采样点，各采样点分布应均匀。应将各采样点所得的样品混匀，再行分析。

B.1.3 步骤：将污砂置于 105℃ 烘箱内烘干至恒重，冷却后用表面皿称量 5~10g 样品（精确到 0.1g），然后置于磁蒸发器内，加 10% 工业盐酸约 50mg，煮沸，在将泥分用自来水漂净至肉眼不宜觉察止，最后用蒸馏水冲洗一次，烘干后称重。

B.1.4 计算含泥率应采用下式：

$$\omega_m \% = \frac{m_{ds} - m_{ps}}{m_{ps}} \times 100 \quad (\text{B.1.4})$$

式中 ω_m ——含泥率（%）；

m_{ds} ——污砂重（g）；

m_{ps} ——清洗后砂重（g）。

B.2 筛分

B.2.1 应采用如下仪器，并符合下列规定：

B.2.1.1 试验筛：应符合现行国家标准《试验筛》的有关规定。

B.2.1.2 震筛机：应采用偏心震动式震筛机。

B.2.1.3 药物天平：最大称重 100g，精度 0.1g。

B.2.1.4 软毛刷。

B.2.2 筛分步骤应符合下列规定：

取代表性滤料 500g，洗净后置 105℃ 烘箱中烘干，并冷却，称取 100g（精确到 0.1g），置于套在一起的一组试验筛的最上一只筛上，最上一只筛孔最大，从上到下孔径逐渐减小，底盘放最下部。然后在最上一只筛子上装上盖子，在震筛机上振动 20min。尽量筛净，通常以每分钟通过筛子的试样重量小于总重量的 0.1% 作

为筛分终点。取下套筛，分别倾出各筛上截留的砂粒，并用毛刷轻轻刷净筛上残留砂粒，称量每个筛上和底盘砂粒的重量。各筛和底盘上的砂重不应小于试样总重的99%，否则必须重新测定。

B. 2. 3 筛分记录应采用表 B. 2. 3 的格式：

表 B. 2. 3 筛分记录表格式

筛孔径(mm)	截流在筛上 试样重量(g)	通过筛子的试样	
		重量(g)	(%)
d_1	g_1	g_9	$g_9/G\times100$
d_2	g_2	g_{10}	$g_{10}/G\times100$
d_3	g_3	g_{11}	$g_{11}/G\times100$
d_4	g_4	g_{12}	$g_{12}/G\times100$
d_5	g_5	g_{13}	$g_{13}/G\times100$
d_6	g_6	g_{14}	$g_{14}/G\times100$
d_7	g_7	g_{15}	$g_{15}/G\times100$
d_8	g_8	g_{16}	$g_{16}/G\times100$

B. 2. 4 曲线绘制应符合下列规定：

横坐标表示筛孔径，纵坐标表示滤料颗粒通过该孔的重量百分数。在纵坐标上，自滤料重量百分数为10%、50%、60%和80%的各相当点，绘出与横坐标平行的线，这些平行线与筛分曲线相交，从交点分别作横坐标的垂线，各垂足所示的筛孔径即为滤料各相通过百分数的颗粒粒径，这样，就可确定滤料的有效粒径(d_{10})、平均粒径(d_{50})及不均匀系数(K_{80})和均匀系数(K_{60})。

K_{80} 为通过 80%的粒径除以通过 10%的粒径。

K_{60} 为通过 60%的粒径除以通过 10%的粒径。

$d_{10}=0.42 \quad d_{50}=0.62 \quad d_{60}=0.63 \quad d_{80}=0.82$

B. 3 盐酸可溶率

B. 3. 1 应配备下列仪器：

- (1) 分析天平；
- (2) 电热恒温干燥箱；
- (3) 100ml 蒸发器；

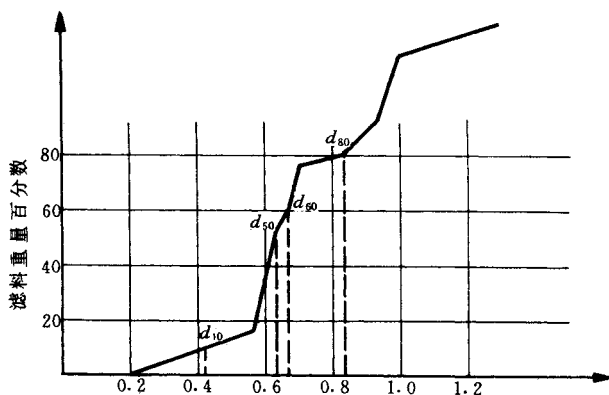


图 B 筛分曲线示意图

- (4) 干燥器；
- (5) 500ml 烧杯。

B. 3. 2 应备有下列试剂：

- (1) 1+1 盐酸溶液（一份盐酸用一份蒸馏水稀释）；
- (2) pH 试纸。

B. 3. 3 可溶率测定步骤应符合下列规定：

将石英砂滤料试样用蒸馏水洗净，在 105~110℃ 的干燥箱中干燥至恒重，称取洗净干燥试样 50g，置于 500ml 烧杯中，加入 1+1 盐酸 160ml（浸没试样），在室温下静置，偶作搅拌，待停止后泡 30min。倾出酸液，用蒸馏水反复洗涤试样，直至甲 pH 试纸检查洗净水呈中性，把洗净后的试样移入已恒重的蒸发皿中，在 105~110℃ 干燥箱中干燥至恒重。

B. 3. 4 可溶率计算应采用下式：

$$\text{盐酸可溶率 (\%)} = m_e / m_o \times 100 \quad (\text{B. 3. 4})$$

式中 m_o ——加盐酸前试样重量 (g)；

m_e ——加盐酸后试样重量 (g)。

附录 C 本规程用词说明

C.0.1 为便于在执行本标准条文时区别对待，对于要求严格程度不同的用词说明如下：

C.0.1.1 表示很严格，非这样作不可的：

正面词采用“必须”；

反面词采用“严禁”。

C.0.1.2 表示严格，在正常情况下均应这样作的：

正面词采用“应”；

反面词采用“不应”或“不得”。

C.0.1.3 表示允许稍有选择，在条件许可时，首先应这样作的：

正面词采用“宜”或“可”；

反面词采用“不宜”。

C.0.2 条文中指明必须按其他有关标准执行的写法为“应按”……执行”或“应符合……的要求（或规定）”。非必须按所指定的标准执行的写法为“可参照……的要求（或规定）”。

附加说明

本规程主编单位、参加单位和主要起草人名单

主编单位：北京市自来水公司

参加单位：天津市自来水公司

上海市自来水公司

建设部城市建设研究院

主要起草人：周景印 宁瑞珠 赵新民 张忠祯 杜尚义 杨培荣 杨凯人

周其昌 竺国丰 平伯年 陈永训 赵树模 赵宗刚 王宝林

韩砚萍 郭 青

第二部分

101项水质 项目检测方法

1. 粪性链球菌检测方法标准

城市供水 粪性链球菌的测定

CJ/T 148—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网北京监测站负责起草。

本标准起草人：徐欣、金红。

本标准参加验证单位：上海监测站、武汉监测站、天津监测站、广州监测站、深圳监测站及顺德监测站（省级）。

城市供水 粪性链球菌的测定

1. 发 酵 法

1. Method by enrichment in liquid medium

1 范围

本标准规定了用发酵法测定城市供水及其水源水中的粪性链球菌。

本标准适用于城市供水及其水源水中粪性链球菌的测定。

2 方法

将水样接种于含叠氮化钠的葡萄糖液态培养基中，叠氮化钠可抑制一般革兰氏阴性细菌的生长，能在此种培养液中生长的菌体可认为是粪性链球菌推测试验阳性。取推测试验为阳性的培养液移至 Pfrizer 培养基上做确证试验，能在 Pfrizer 培养基上有棕色晕轮的棕黑色菌落生成，则表示粪性链球菌的证实试验为阳性。

3 试剂和材料

3.1 叠氮化物葡萄糖液态培养基

3.1.1 成分（单强度）

牛肉膏	4.5 g
胰胨或聚胨	15g
叠氮化钠	0.2g
葡萄糖	7.5g
氯化钠	7.5g
蒸馏水	1 L

3.1.2 制法

将上述各成分于蒸馏水中加热溶解，调节 pH 值使其灭菌后为 7.2 ± 0.1 ，分

装于试管内，高压灭菌器 121℃ 灭菌 15 min。上述各成分取 2 倍量为双倍强度培养基。

3.2 Pfrizer 选择性肠球菌琼脂培养基

3.2.1 成分

蛋白胨	20.0g
酵母膏	5.0g
3 号胆盐	10.0g
氯化钠	5.0g
柠檬酸钠	1.0g
七叶苷	1.0g
柠檬酸铁铵	0.5g
叠氮化钠	0.25g
琼脂	15.0g
蒸馏水	1L

3.2.2 制法

将上述各成分于蒸馏水中加热溶解，调节 pH 值使其灭菌后为 7.2 ± 0.1 ，分装于试管内，121℃ 灭菌 15 min。

4 仪器

4.1 试管：18mm×180mm。

4.2 刻度吸管：1mL、10mL。

4.3 恒温培养箱。

4.4 高压蒸气灭菌器。

4.5 酒精灯。

4.6 量筒。

4.7 培养皿。

4.8 冰箱。

5 测定步骤

5.1 推测试验

5.1.1 接种不同量的被检水样于一组叠氮化物葡萄糖液态培养基中；接种 1mL 或更少的水样于单倍强度的液态培养基 10mL 中，接种 10mL 的水样于双倍强度的液态培养基 10mL 中，接种量的多少与数目应依水样的特性而有所变化，接种量一般为 1mL 的十进倍数。

5.1.2 接种过的试管应在 35℃±0.5℃ 的恒温培养箱内培养，24h±2h 后检查每一支试管是否有浑浊，如果浑浊不明显，应继续培养到 48h±3h 后进行检查。

5.2 确信试验

经过 24h 或 48h 培养而显示浑浊的所有的叠氮化物葡萄糖液态培养基试管要进一步做确信试验。

从推测试验为阳性的试管内取一些培养液，划线转移到培养皿中，其内盛有 Pfrizer 选择性肠球菌琼脂培养基（3.2），培养皿在 35℃±0.5℃ 倒置培养 24h±2h，具有棕色晕轮的棕黑色菌落生成则显示粪性链球菌确实存在。

6 最大可能数（MPN 值）的计算及记录

根据确信试验的阳性管数查最可能数（MPN）表（见表 1），即可得 100mL 水样中的粪链球菌的最可能数。

对表中未被列入的组合，以及当试管数和稀释情况不同时，可用简单公式（1）计算：

$$MPN/100mL = \frac{\text{阳性试管数} \times 100}{\sqrt{\text{阳性试管中的水样毫升数} \times \text{全部试管中的水样毫升数}}} \tag{1}$$

表 1 最可能数（MPN）表

（接 5 份 10mL 水样、5 份 1mL 水样、5 份 0.1mL 水样时，不同阳性及阴性情况下 100mL 水样中细菌数的最可能数和 95%可信限值）

出现阳性份数			每 100mL 水样中 细菌的 最可能数	95%可信限值		出现阳性份数			每 100mL 水样中 细菌的 最可能数	95%可信限值	
10 mL 管	1 mL 管	0.1 mL 管		下限	上限	10 mL 管	1 mL 管	0.1 mL 管		下限	上限
0	0	0	<2			4	2	1	26	9	78
0	0	1	2	<0.5	7	4	3	0	27	9	80
0	1	0	2	<0.5	7	4	3	1	33	11	93

1. 粪性链球菌检测方法标准

出现阳性份数			每 100mL 水样中 细菌的 最可能数	95%可信限值		出现阳性份数			每 100mL 水样中 细菌的 最可能数	95%可信限值	
10 mL 管	1 mL 管	0.1 mL 管		下限	上限	10 mL 管	1 mL 管	0.1 mL 管		下限	上限
0	2	0	4	<0.5	11	4	4	0	34	12	93
1	0	0	2	<0.5	7	5	0	0	23	7	70
1	0	1	4	<0.5	11	5	0	1	34	11	89
1	1	0	4	<0.5	11	5	0	2	43	15	110
1	1	1	6	<0.5	15	5	1	0	33	11	93
1	2	0	6	<0.5	15	5	1	1	46	16	120
2	0	0	5	<0.5	13	5	1	2	63	21	150
2	0	1	7	1	17	5	2	0	49	17	130
2	1	0	7	1	17	5	2	1	70	23	170
2	1	1	9	2	21	5	2	2	94	23	220
2	2	0	9	2	21	5	3	0	79	25	190
2	3	0	12	3	28	5	3	1	110	31	250
3	0	0	8	1	19	5	3	2	140	37	310
3	0	1	11	2	25	5	3	3	180	44	500
3	1	0	11	2	25	5	4	0	130	35	300
3	1	1	14	4	34	5	4	1	170	43	190
3	2	0	14	4	34	5	4	2	220	57	700
3	2	1	17	5	46	5	4	3	280	90	850
3	3	0	17	5	46	5	4	4	350	120	1000
4	0	0	13	3	31	5	5	0	240	68	750
4	0	1	17	5	46	5	5	1	350	120	1000
4	1	0	17	5	46	5	5	2	540	180	1400
4	1	1	21	7	63	5	5	3	920	300	3200
4	1	2	26	9	78	5	5	4	1600	640	5800
4	2	0	22	7	67	5	5	5	≥2 400		

2. 滤 膜 法

2. Method by membrane filtration

1 范围

本标准规定了用滤膜法测定城市供水中粪性链球菌。

本标准适用于城市供水及其水源水中粪性链球菌的测定。

2 方法

将水样用孔径 $<0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤，并将滤膜移至 KF 链球菌琼脂培养基上，于 $35^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中培养 48h，如果有红色或粉红色菌落生长，需将菌落接种于脑-心浸萃琼脂培养基上做进一步的确信试验，如过氧化氢酶反应为阴性并能在 45°C 脑-心浸萃琼脂培养基上生成菌落，则证实粪性链球菌的存在，其检测结果为阳性。

3 试剂和材料

3.1 KF 链球菌琼脂培养基

3.1.1 成分

3 号胨或聚胨	10.0g
麦芽糖	20.0g
乳糖	1.0g
酵母浸膏	10.0g
氯化钠	5.0g
叠氮化钠	0.4g
甘油磷酸钠	10.0g
琼脂	20.0g
蒸馏水	1L

3.1.2 制法

将上述成分溶解于蒸馏水中，置于沸水浴内加热，以溶解其中的琼脂，待完全溶解后，再加热 5min，然后冷却，温度降到 50℃ 或 60℃ 时，于 100mL 培养基内再加 1mL 的 1% 的氯化三苯基四氮唑的无菌水溶液（用 0.22 μ m 滤膜过滤除菌，用 10% 的 NaCO₃ 溶液将 pH 调到 7.2）。培养基于 45℃～50℃ 存放，到灌入平皿之前不可超过 4h，有培养基的平皿应在 2℃～10℃ 保存。过 30 天不用，弃去。

3.2 脑-心浸萃液态培养基

3.2.1 成分

幼牛脑的浸萃	200g
葡萄糖	2.0g
牛心的浸萃	250g
NaCl	5.0 g
脉胨	10.0g
Na ₂ HPO ₄	2.5g
蒸馏水	1L

3.2.2 制法

将上述各成分于蒸馏水中加热溶解，调节 pH 值使其灭菌后为 7.4。

3.3 脑-心浸萃琼脂培养基

脑-心浸萃琼脂培养基除了含有与上述脑—心浸萃液态培养基相同的成分外，再加入 15.0g 的琼脂，灭菌后的 pH 值应为 7.4。分装到试管中做成斜面培养基。

4 仪器

4.1 滤器。

4.2 滤膜：孔径 0.45 μ m 和 0.22 μ m，直径根据滤器规格而定，常用的有 3.5cm 和 4.7cm 两种。

4.3 抽滤设备。

4.4 无齿镊子。

4.5 显微镜（10～15 倍）。

4.6 其他仪器同多管发酵法。

5 测定步骤

5.1 推测试验

5.1.1 水样过滤：根据水质情况决定过滤水样量，水样量以滤过一张无菌滤膜后能产生 20 到 100 个菌落为宜。滤膜经过滤后应直接转移到培养基上，避免在滤膜和培养基之间夹留着空气泡。

5.1.2 培养：将培养皿倒置，在 $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 培养 48h。

5.1.3 计数：粪性链球菌菌落在滤膜上呈现大小不等的红色或粉红色菌落，可用一台低倍（10~15 倍）的双筒、广野的解剖显微镜或其他功效相同的光学器械，计数每 100mL 水样中的粪链球菌落数。

5.2 确信试验

5.2.1 从滤膜上挑取典型的菌落，接种到脑-心浸萃琼脂培养基斜面上，在 $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 培养 24h 到 48h。如果有菌落生长，则继续以下 5.2.2 和 5.2.3 的步骤。

5.2.2 以接种环从脑-心浸萃琼脂培养基斜面上挑取一典型菌落到一片清洁的载玻片上，加几滴新鲜的 3% 过氧化氢到载玻片的涂抹菌液上，如果没有气泡发生，就显示过氧化氢酶反应为阴性，则菌落可视为粪型链球菌，则继续如下的确信过程。如果有气泡发生，则过氧化氢酶反应为阳性，因此菌落不属于粪型链球菌，确信试验到此即可停止。

5.2.3 以接种环从脑-心浸萃琼脂培养基上转移一典型菌落到脑-心浸萃液态培养基内，在 45°C 培养 48h。此外，也同时转移一典型菌落培养到胆汁液态培养基中，在 35°C 培养 3 天。胆汁液态培养基由 40mL 无菌的 10% 牛胆液加入 60mL 无菌的脑-心浸萃液态培养基中配成。

5.2.4 转移到上述培养基后，若菌落能得到繁殖，则表示结果为阳性，证实确实存在粪性链球菌。

5.3 结果计数

$$CFU/100\text{mL} = N/V \times 100 \quad (2)$$

式中：N——经证实的粪型链球菌菌落数；

V——过滤的水样体积，mL。

2. 余氯检测方法标准

水质 游离氯和总氯的测定
N，N-二乙基-1，4-苯二胺分光光度法

GB 11898—89

1 主题内容与适用范围

本标准等效采用国际标准 ISO 7393/2—1985 《水质 游离氯和总氯的测定—第 2 部分：N，N-二乙基-1，4-苯二胺比色法，常规控制用》。

本标准适用于 0.6004~0.07m mol/L (0.03~5mg/L) 游离氯或总氯（以 Cl₂ 计）的测定。样品浓度较高时，需进行稀释。

附件 A 中叙述区别化合氯中一氯胺、二氯胺和三氯化氮的测定步骤。

2 定义

表 1 名词及其组成

名词	同义词	组成
游离氯	游离余氯：活性游离氯 潜在游离氯	单质氧、次氯酸 次氯酸盐
总氯	总余氯	单质氯、次氯酸、次氯酸盐、氯胺

- 2.1 游离氯：以次氯酸、次氯酸盐离子和溶解的单质氯形式存在的氯。
- 2.2 化合氯：以氯胺和有机氯胺形式存在的总氯的一部分。
- 2.3 总氯：以“游离氯”，或“化合氯”，或两者形式存在的氯。
- 2.4 氯胺：按本法测定氨的一、二或三个氢原子被氯原子取代的衍生物（一氯胺 NH_2Cl ，二氯胺 NHCl_2 ，三氯化氮 NCl_3 ）和有机氮化合物的氯化衍生物。

3 原理

3.1 游离氯的测定

在 pH6.2~6.5 条件下，游离氯直接与 N，N-二乙基-1，4-苯二胺（DPD）反应生成红色化合物，用分光光度法测量其吸光度。

3.2 总氯的测定

存在过量碘化钾时反应，然后按 3.1 测量其吸光度。

4 试剂

分析中使用的试剂均为分析纯级。

4.1 水，不含氯和还原性物质的水：去离子水或蒸馏水经氯化至约 0.14mmol/L（10mg/L）的水平，储存在密闭的玻璃瓶中约 16h，再暴露于紫外线或阳光下数小时，或用活性炭处理使之脱氯。按下述步骤检验其质量。

向两个 250mL 无需氯量的锥形瓶中加入：

- 第一个，100mL 待测水和约 1g 碘化钾（4.4），混匀。1min 后，加入 5.0mL 缓冲溶液，（4.2）和 5.0mL DPD 试液（4.3）；
- 第二个，100mL 待测水和 2 滴次氯酸钠溶液（4.8）。2min 后，加入 5.0mL 缓冲溶液和 5.0mL DPD 试液（4.3）。

第一个瓶中不应显色，第二个瓶中应显粉红色。

4.2 缓冲溶液，pH6.5：在水（4.1）中依次溶解 24g 无水磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ），或 60.5g 十二水合磷酸氢二钠（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）和 46g 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）。加入 100mL 浓度为 8g/L 的二水合 EDTA 二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），或 0.8g 固体。必要时，加入 0.020g 氯化汞防霉菌繁殖及试剂内痕量碘化物对游离氯检验的干扰。稀释至 1000mL，混匀。

注意：汞盐剧毒，应安全处理。

4.3 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺硫酸盐 (DPD) $[\text{NH}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶液, 1.1 g/L: 将 250mL 水 (4.1), 2mL 硫酸 ($\rho=1.84\text{g/mL}$) 和 25mL 的 8g/L 二水合 EDTA 二钠溶液 (或 0.2g 固体) 混合。溶解 1.1g 无水 DPD 硫酸盐 (或 1.5g 五水合物), 或 1gDPD 草酸盐于此混合液中, 稀释至 1000mL, 混匀。试液装在棕色瓶内。于冰箱内保存。一个月后, 如溶液变色, 应重配。

4.4 碘化钾, 晶体。

4.5 硫酸, 约 1mol/L: 于 800mL 水 (4.1) 中, 在不断搅拌下小心地加入 54 mL 硫酸 ($\rho=1.84\text{g/mL}$), 冷至室温后, 稀释到 1000mL, 混匀。

4.6 氢氧化钠, 溶液, 约 2mol/L: 称取 80g 粒状氢氧化钠, 放入盛有 800mL 水 (4.1) 的烧杯中, 搅拌至完全溶解, 冷至室温后, 稀释至 1000mL, 混匀。

4.7 次氯酸钠, 溶液 (商品名, 安替福民), 含 Cl_2 约 0.1g/L: 由浓溶液稀释而成。

4.8 碘酸钾标准储备溶液, 1.006g/L: 称取 1.006g 碘酸钾 (KIO_3 , 经 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 烘干 2h), 溶解于水 (4.1), 转入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线, 混匀。

4.9 碘酸钾标准使用溶液, 10.06mg/L: 取 10.0mL 储备液 (4.8) 于 1000mL 容量瓶中, 加入约 1g 碘化钾 (4.4), 加水 (4.1) 稀释至标线, 混匀。在使用的当天配制, 装在棕色瓶中。1.00mL 此标准使用溶液含 $10.06\mu\text{gKIO}_3$ (相当于 $0.141\mu\text{molCl}_2$)。

4.10 亚砷酸钠 (NaAsO_2), 溶液, 2g/L, 或硫代乙酰胺 (CH_3CSNH_2) 溶液, 2.5g/L。

5 仪器

5.1 常用实验室仪器和下列仪器。

5.2 微量滴定管, 全量 5mL, 分度至 0.02mL。

5.3 100mL 容量瓶。

5.4 分光光度计 (使用 510nm 波长), 具 10mm 方形比色皿。无需氯量玻璃器皿的准备: 将玻璃器皿在次氯酸钠溶液 (4.7) 中浸泡 1h, 然后用水 (4.1) 充分漂洗。

6 测定步骤

6.1 试样

采样后，立即测定，自始至终避免强光、振摇和温热。

6.2 试料

取试样 100mL 两个作为试料 (V_0)，如总氯浓度超过 $70\mu\text{mol/L}$ (5mg/L)，取较小体积试样 (V_1)，用水 (4.1) 稀释至 100mL。

6.3 标准曲线的绘制

向一系列 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.0, 0.30, 0.50, 1.00, 5.00, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 和 50.0mL 碘酸钾标准使用溶液 (4.9)，各瓶中加入 1.0mL 硫酸 (4.5)。1 min 后，各加 1.0mL 氢氧化钠溶液 (4.6)，稀释至标线。各瓶中氯浓度 $c(\text{Cl}_2)$ 分别为 0.00, 0.423, 0.705, 1.41, 7.05, 14.1, 28.2, 42.3, 56.4 和 $70.5\mu\text{mol/L}$ (即 0.00, 0.03, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00mg/L)。

准备相当数量的 250mL 锥形瓶，各加入 5.0mL 缓冲溶液 (4.2) 和 5.0mL DPD 试液 (4.3)，并在不超过 1 min 将上述各容量瓶中刚稀释到标线的标准溶液分别倒入锥形瓶中 (不要淋洗)，摇匀，在 510nm 处，用 10mm 比色皿，测量各标准比色液的吸光度 (比色时间勿超过 2min)。绘制标准曲线，或求出回归方程 $x = by + a$ 。每天核对标准曲线中的一个点。

注：①分开配制的各标准比色液，应避免缓冲溶液与 DPD 试液混合后放置过久，呈现假红色。

②如所用的分光光度计的单色性较差，将使标准比色液测量时，浓度范围变窄，只能适用 $C(\text{Cl}_2)$ $0.0007 \sim 0.021\text{mol/L}$ ($0.05 \sim 1.5\text{mg/L}$)。因此，配制的标准比色液浓度范围应与分光光度计的性能相适应。

6.4 游离氯的测定

转移试料 (不要淋洗) 于盛有 5.0mL 缓冲液 (4.2) 和 5.0mL DPD 试液 (4.3) 的 250mL 锥形瓶中，混匀 (见 6.3 注)。测量吸光度，得到浓度为 C_1 。

遇偏酸性、偏碱性，或高盐类水样，应增加缓冲液 (4.2) 用量，使水样达到 pH6.2~6.5。为取得准确结果，控制 pH 十分重要。在 pH6.2~6.5，产生的红色可准确地表现游离氯浓度。如 pH 太低，往往使总氯中一氯胺在游离氯测定时出现颜色，又如 pH 太高，会由于溶解氧产生颜色。

6.5 总氯的测定

转移第二份试料 (不要淋洗) 于盛有 5.0mL 缓冲液 (4.2) 和 5.0mL DPD 试

液 (4.3) 的 250mL 锥形瓶中, 加入约 1g 碘化钾 (4.4), 混匀 (见 6.3 注)。将显色液倒入比色皿内; 2min 后, 测量吸光度, 得到浓度 C_2 。

遇偏酸性、偏碱性, 或高盐类水样, 应增加缓冲液 (4.2) 用量, 使水样 pH 达到 6.2~6.5。

7 校正氧化锰和六价铬的干扰

进行补充测定, 向试料中预先加入亚砷酸钠或硫代乙酰胺溶液 (4.10), 消除不包括氧化锰和六价铬的所有氧化物, 以便确定氧化锰和六价铬的影响。

取试料 100mL 于 250mL 锥形瓶中, 加入 1mL 亚砷酸钠 (或硫代乙酰胺) 溶液 (4.10), 混匀。再加入 5.0mL 缓冲液 (4.2) 和 5.0mL DPD 试液 (4.3)。然后, 测量吸光度, 记录浓度 C_3 , 相当于氧化锰和六价铬的干扰。

8 结果的表示

8.1 计算方法

8.1.1 游离氯的计算

以毫摩尔/升表示的游离氯浓度 $C(\text{Cl}_2)$ 按式 (1) 计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_1 - C_3) V_0}{V_1} \quad (1)$$

式中: C_1 ——在测定 (6.4) 中所得游离氯浓度, m mol/L;

C_3 ——在测定 (7) 中所得氯化锰和六价铬相当于氯的浓度, m mol/L;

注: 如不存在氧化锰和六价铬时, $C_2 = 0\text{mL}$ 。

V_0 ——试料 (6.2) 最大体积 ($V_0 = 100\text{mL}$);

V_1 ——试样在试料 (6.2) 中的体积, mL。

8.1.2 总氯的计算

以毫摩尔/升表示的总氯浓度 $C(\text{Cl}_2)$ 按式 (2) 计算:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_2 - C_3) V_0}{V_1} \quad (2)$$

式中: C_2 ——在测定 (6.5) 中所得总氯浓度, m mol/L。

8.2 由物质的量的浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氯 (Cl_2) 浓度, 乘以 70.91 换算为毫克/升。

8.3 重复性

安徽省环境监测中心站组织八个实验室验证了本方法，游离氯室内精密度如下表：

表 2 实验室内游离氯测定结果¹⁾

水样名称	水样数份	游离氯浓度范围 Cl ₂ ,mg/L	平均值 Cl ₂ ,mg/L	标准偏差 Cl ₂ ,mg/L	相对标准偏差 %
含游离氯蒸馏水	10	0.14~0.16	0.15	0.003 8	2.5
	9	0.74~0.80	0.77	0.004 6	0.6
	10	1.23~1.39	1.35	0.005 4	0.4
饮用水	9	0.36~0.70	0.51	0.0054	1.1
医院污水	4	0.52~0.64	0.57	0.0069	1.2
造纸废水	6	0.52~0.87	0.70	0.0059	0.8
印染废水	4	0.17~0.23	0.23	0.0067	2.9
	7	0.38~0.60	0.50	0.0057	1.1
	9	0.72~1.17	0.94	0.014	1.5

注:1)8 个实验室的测定结果(每一份样品测定 6 个平行样),提供本法的重复性。

9 干扰

下述两种类型的干扰值得注意。

9.1 其他氯化化合物的干扰

可能存在的一些二氧化氯或亚氯酸盐作为总氯测定出来。这种干扰可由测定水中二氧化氯加以校正。

9.2 氯化物以外的化合物干扰

DPD 的氧化并不是专由氯化物造成。根据浓度和化学氧化电位,该反应可由其他氧化剂引起。因此,本法在以下氧化剂不存在的情况下适用:溴、碘、溴胺、碘胺、臭氧、过氧化氢、铬酸盐、氧化锰、亚硝酸盐、铜离子和铁离子。铜离子<8mg/L 和铁离子<20mg/L 的干扰可被试剂 4.2 和 4.3 中的 EDTA 二钠掩蔽。

附 录 A

一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的分别测定 (补充件)

A1 适用范围

本附件规定区分一氯胺、二氯胺和三氯化氮三种形式化合氯的方法。本法适用浓度范围与游离氯和总氯相同（见第 1 章）。

A2 原理

在测定游离氯和总氯后，测定另外两个试料：

a. 当第三个试料加入盛有缓冲液和 DPD 试液的锥形瓶后，加入小量碘化钾，反应局限于游离氯和化合氯中的一氯胺。

b. 第四个试料是在加缓冲值和 DPD 之前，先加小量碘化钾。此时，游离氯，化合氯中一氯胺和三氯化氮的一半发生反应。

化合氯中二氯胺在以上两种情况下都不反应。分别计算化合氯中一氯胺、二氯胺和三氯化氮的浓度。

A3 试剂

第 4 章中给出的试剂和以下试剂。

A3.1 碘化钾溶液，5g/L。临用的当天配制，贮于棕色瓶中。

A4 仪器

见第 5 章。

A5 测定步骤

A5.1 试样

见 6.1。

A5.2 试料

测定与 6.2 相同的两个试料。

A5.3 标准曲线的绘制

见 6.3。

A5.4 游离氯和化合氯中一氯胺的测定

向 250 毫升锥形瓶中，依次迅速加入 5.0mL 缓冲液（4.2），5.0mL DPD 试液（4.3），第三个试料和 2 滴（约 0.1mL）碘化钾溶液（A3）或很小一粒碘化钾晶体（约 0.5mg），立即用上述相同的条件（A5.3）测量溶液的吸光度，记录浓度 C_4 。

A5.5 游离氯、化合氯中一氯胺和三氯化氮一半的测定

向 250mL 烧杯中，加入第四个试料，2 滴（约 0.1 mL）碘化钾溶液（A3）或很小一粒碘化钾晶体（约 0.5 mg），混匀；将烧杯内溶液倒入在 1 min 内刚加入 5.0mL 缓冲液（4.2）和 5.0mL DPD 试液的 250 mL 锥形瓶中。迅速把溶液倒入比色皿内，测量吸光度，记录浓度 C_5 。

A6 结果的表示

A6.1 计算方法

A6.1.1 一氯胺的计算

以毫摩尔/升表示的化合氯中一氯胺浓度 X_1 (Cl_2)，由式（A1）计算：

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{(C_4 - C_1) V_0}{V_1} \quad (\text{A1})$$

式中： C_4 ——在测定（A5.4）中所得氯浓度，m mol/L。

A6.1.2 二氯胺的计算

以毫摩尔/升表示的化合氯中二氯胺浓度 X_2 (Cl_2)，由式（A2）计算：

$$X_2(\text{Cl}_2) = \frac{(C_2 - C_5) V_0}{V_1} \quad (\text{A2})$$

式中： C_5 ——在测定（A5.5）中所得氯浓度，m mol/L。

A6.1.3 三氯化氮的计算

以毫摩尔/升表示的化合氯中三氯化氮浓度 X_3 (Cl_2)，由式（A3）计算：

$$X_3(\text{Cl}_2) = \frac{(C_5 - C_4) V_0}{V_1} \quad (\text{A3})$$

A6.2 由物质的量的浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氯 (Cl_2) 浓度乘以 70.91 换算为毫克/升。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由“游离氯和总氯的测定”编制组起草。

本标准主要起草人郑宋、黄承武、胡姗姗。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

气相色谱法测定有机氯残留量

DZ/T 0064. 71—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了气相色谱法测定地下水中有有机氯残留量的方法。

本标准适用于地下水中六六六、滴滴涕的测定。一般可测到 50ng/L。

2 方法提要

将地下水中有有机氯农药用有机溶剂提取和浓缩，由载气（ N_2 或 $Ar+CH_4$ ）载入色谱柱中，经过分离后进入电子捕获检测器。该检测器仅对具有电子亲和力的化合物敏感。当载气通过检测器中具放射源（ 3H 或 ^{63}Ni ）的电离室时，其 β 射线将载气电离，并产生自由电子，向电离室的正极施加电压，移动速度快的自由电子形成恒定的电流，当载气将有有机氯农药的样品载入电离室时，样品成分捕获自由电子而形成负离子，致使电流降低。根据电流量的改变进行定量分析。

3 仪器

3.1 具电子捕获检测器的气相色谱仪。

3.2 分液漏斗 1000 或 2000mL。

3.3 K·D 浓缩器。

3.4 微量进样器， $1\mu L$ ， $5\mu L$ ， $10\mu L$ 。

3.5 色谱条件

3.5.1 OV-17+QF-1 柱

柱长：2m，内径 3mm 玻璃柱。

固定相：1.5%OV-17+2%QF-1 的 Gas Chro Q，100~120 目。

温度：柱温 205℃；检测器 (^{63}Ni) 250℃；汽化室 250℃。

载气：高纯氮，50mL/min。

3.5.2 OV-101 柱

柱长：2m，内径 2.5mm 玻璃柱。

固定相：3%OV-101 的 chrom WHP，80~100 目。

温度：柱温 195℃；检测器 (^{63}Ni) 240℃，汽化室 240℃。

载气：高纯氮，46mL/min。

3.5.3 OV-17 柱

柱长：2m，内径 4mm 玻璃柱。

固定相：4%OV-17 的 Chromsorb W，60~80 目。

温度：柱温 195℃；检测器 (^{63}Ni) 240℃；汽化室 240℃。

载气：高纯氮，100mL/min。

4 试剂

4.1 苯，分析纯，重蒸馏。

4.2 环己烷，分析纯，重蒸馏。

4.3 硫酸，优级纯， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

4.4 无水硫酸钠，分析纯，在 400℃灼烧 4h，贮存于干燥器中备用。

4.5 硫酸钠溶液 (20g/L)。

4.6 氯化钠，分析纯，在 400℃灼烧 4h，贮存于干燥器中备用。

4.7 六六六、滴滴涕标准贮备溶液；准确称取 α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、DDE、o, p'-DDT、DDD、p, p'-DDT 各 10.0mL，分别置于 10mL 容量瓶中，用苯 (4.1) 溶解并定容。将此溶液用环乙烷 (4.2) 分别稀释 100 倍，即为中间浓度溶液，1mL 分别含 $10\mu\text{g}$ 待测有机氯农药。

4.8 混合标准工作溶液：根据仪器的灵敏度和线性范围，用环己烷 (4.2) 将上述中间浓度溶液稀释成合适浓度的标准工作溶液。

5 分析步骤

5.1 提取：取酸化水样 1000mL 于 2000mL (或 1000mL)。分液漏斗中，加入氯

化钠 (4.6) 约 25g, 轻摇待盐全部溶解后, 加入环己烷 (4.2) 30mL, 充分振荡 3min, 静置分层后, 分出有机相, 再用环己烷 (4.2) 30mL 萃取一次, 后层后弃去水相, 合并有机相于分液漏斗中。

5.2 纯化: 向环己烷提取液中加入硫酸 (4.3) 5mL, 轻摇几次, 放气, 再振荡 1min, 分层后, 弃去硫酸相, 必要时, 再次纯化, 直至酸相无色, 再用硫酸钠溶液 (4.5) 洗提取液 2 次, (每次 10~20mL), 弃去水相。

5.3 浓缩: 将纯化好的环己烷提取液经无水硫酸钠 (3.4) 脱水后, 移入 K·D 浓缩器 (3.3) 中浓缩, 最后定容为 1mL, 供色谱测定。

5.4 取混合标准工作溶液 (4.9) 1~5 μ L, 注入色谱柱, 记录色谱峰 (出峰顺序 α -666、 γ -666、 β -666、 σ -666、DDE、o, p'-DDT、DDD、p, p'-DDT)。测量峰高或峰面积。

5.5 取适量样品浓缩液 (5.3) (取样量以使其响应值在线性范围内), 注入色谱柱, 记录六六六、滴滴涕的色谱图。分别测量其峰高或峰面积。

5.6 测量样品的同时做空白试验。

6 分析结果的计算

采用外标法进行定量计算。如果标准的进样量及响应值与样品的进样量及响应值接近, 则可直接与单个标准比较, 以确定水中农药的浓度。依下式计算某有机氯农药某成份残留量的质量浓度

$$\rho (\mu\text{g/L}) = \frac{W \times H \times V_1}{H_0 \times V_2 \times V}$$

式中: ρ ——样品中某有机氯农药的质量浓度 ($\mu\text{g/L}$);

W ——注入标准农药的量, μg ;

H ——样品中相应成分的峰高或峰面积;

V_1 ——提取液浓缩的体积, μL ;

H_0 ——标准中相应成分的峰高或峰面积;

V_2 ——注入样品的量, μL ;

V ——水样体积, mL。

六六六或 DDT 的总量分别为各自异构体质量浓度之和。

7 精密度和准确度

同一实验室采用标准加入法，向 500mL 水样中加入 α -666、 γ -666 各 $0.1\mu\text{g}$ ， β -666 $0.5\mu\text{g}$ ， σ -666 $0.2\mu\text{g}$ ，10 次测定的相对标准偏差依次为（%）3.90、5.42、5.09、5.05；回收率（%）93~104.8，88~105.3，85.8~98.4，91.5~103.5。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人周世杰。

3. 色度检测方法标准

水质 色度的测定

GB 11903—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了两种测定颜色的方法。本标准测定经 15min 澄清后样品的颜色。pH 值对颜色有较大影响，在测定颜色时应同时测定 pH 值。

1.1 铂钴比色法参照采用国际标准 ISO 7887—1985《水质 颜色的检验和测定》。铂钴比色法适用于清洁水、轻度污染并略带黄色调的水，比较清洁的地面水、地下水和饮用水等。

1.2 稀释倍数法适用于污染较严重的地面水和工业废水。

两种方法应独立使用，一般没有可比性。

样品和标准溶液的颜色色调不一致时，本标准不适用。

2 定义

本标准定义取自国际照明委员会第 17 号出版物（CIE publication No. 17），采用下述几条。

2.1 水的颜色

改变透射可见光光谱组成的光学性质。

2.2 水的表观颜色

由溶解物质及不溶性悬浮物产生的颜色，用未经过滤或离心分离的原始样品测定。

2.3 水的真实颜色

仅由溶解物质产生的颜色，用经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤器过滤的样品测定。

2.4 色度的标准单位，度：在每升溶液中含有 2mg 六水合氯化钴（Ⅱ）和 1mg 铂 C 以六氯铂（Ⅳ）酸的形式）时产生的颜色为 1 度。

3 铂钴比色法

3.1 原理

用氯铂酸钾和氯化钴配制颜色标准溶液，与被测样品进行目视比较，以测定样品的颜色强度，即色度。

样品的色度以与之相当的色度标准溶液（3.2.3）的度值表示。

注：此标准单位导出的标准度有时称为“Hazen 标”或“Pt-Co 标”〔GB 3143《液体化学产品颜色测定法（Hazen 单位——铂-钴色号）》〕、或毫克铂/升。

3.2 试剂

除另有说明外，测定中仅使用光学纯水（3.2.1）及分析纯试剂。

3.2.1 光学纯水：将 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜（细菌学研究所采用的）在 100mL 蒸馏水或去离子水中浸泡 1h，用它过滤 250mL 蒸馏水或去离子水，弃去最初的 250mL，以后用这种水配制全部标准溶液并作为稀释水。

3.2.2 色度标准储备液，相当于 500 度：将 $1.245 \pm 0.001\text{g}$ 六氯铂（Ⅳ）酸钾（ K_2PtCl_6 ）及 $1.000 \pm 0.001\text{g}$ 六水氯化钴（Ⅱ）（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）溶于约 500mL 水（4.1）中，加 100+1mL 盐酸（ $\rho=1.18\text{g/mL}$ ）并在 1000mL 的容量瓶内用水稀释至标线。

将溶液放在密封的玻璃瓶中，存放在暗处，温度不能超过 30°C 。本溶液至少能稳定 6 个月。

5.2.3 色度标准溶液：在一组 250mL 的容量瓶中，用移液管分别加入 2.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50, 15.00, 17.50, 20.00, 30.00 及 35.00mL 储备液（3.2.2），并用水（3.2.1）稀释至标线。溶液色度分别为：5, 10, 15, 20, 25,

30, 35, 40, 50, 60 和 70 度。

溶液放在严密盖好的玻璃瓶中, 存放于暗处, 温度不能超过 30℃。这些溶液至少可稳定 1 个月。

3.3 仪器

3.3.1 常用实验室仪器和以下仪器。

3.3.2 具塞比色管, 50mL。规格一致, 光学透明玻璃底部无阴影。

3.3.3 pH 计, 精度 ± 0.1 pH 单位。

3.3.4 容量瓶, 250mL。

3.4 采样和样品

所用与样品接触的玻璃器皿都要用盐酸或表面活性剂溶液加以清洗, 最后用蒸馏水或去离子水洗净、沥干。

将样品采集在容积至少为 1L 的玻璃瓶内, 在采样后要尽早进行测定。如果必须贮存, 则将样品贮于暗处。在有些情况下还要避免样品与空气接触。同时要避免温度的变化。

3.5 步骤

3.5.1 试料

将样品倒入 250mL (或更大) 量筒中, 静置 15min, 倾取上层液体作为试料进行测定。

3.5.2 测定

将一组具塞比色管 (3.3.2) 用色度标准溶液 (3.2.3) 充至标线。将另一组具塞比色管用试料 (3.5.1) 充至标线。

将具塞比色管放在白色表面上, 比色管与该表面应呈合适的角度, 使光线被反射自具塞比色管底部向上通过液柱。

垂直向下观察液柱, 找出与试料色度最接近的标准溶液。

如色度 ≥ 70 度, 用光学纯水 (3.2.1) 将试料适当稀释后, 使色度落入标准溶液范围之中再行测定。

另取试料测定 pH 值。

3.6 结果的表示

以色度的标准单位 (3) 报告与试料最接近的标准溶液的值, 在 0~40 度 (不包括 40 度) 的范围内, 准确到 5 度。40~70 度范围内, 准确到 10 度。

在报告样品色度的同时报告 pH 值。

稀释过的样品色度 (A_0)，以度计，用下式计算：

$$A_0 = \frac{V_1}{V_0} A_1$$

式中： V_1 ——样品稀释后的体积，mL；

V_0 ——样品稀释前的体积，mL；

A_1 ——稀释样品色度的观察值，度。

4 稀释倍数法

4.1 原理

将样品用光学纯水 (3.2.1) 稀释至用目视比较与光学纯水相比刚好看不见颜色时的稀释倍数作为表达颜色的强度，单位为倍。

同时用目视观察样品，检验颜色性质：颜色的深浅（无色，浅色或深色），色调（红、橙、黄、绿、蓝和紫等），如果可能包括样品的透明度（透明、混浊或不透明）。用文字予以描述。

结果以稀释倍数值和文字描述相结合表达。

4.2 试剂

4.2.1 光学纯水 (3.2.1)。

4.3 仪器

4.3.1 实验室常用仪器及具塞比色管 (3.3.1)、pH 计 (3.3.3)。

4.4 采样和样品

同 3.4 条

4.5 步骤

4.5.1 试料

同第 3.5.1 条。

4.5.2 测定

分别取试料 (4.5.1) 和光学纯水 (4.2.1) 于具塞比色管中，充至标线，将具塞比色管放在白色表面上，具塞比色管与该表面应呈合适的角度，使光线被反射自具塞比色管底部向上通过液柱。垂直向下观察液柱，比较样品和光学纯水，描述样品呈现的色度和色调，如果可能包括透明度。

将试料用光学纯水逐级稀释成不同倍数，分别置于具塞比色管并充至标线。将具塞比色管放在白色表面上，用上述相同的方法与光学纯水进行比较。将试料稀释至刚好与光学纯水无法区别为止，记下此时的稀释倍数。

稀释的方法：试料的色度在 50 倍以上时，用移液管计量吸取试料于容量瓶中，用光学纯水稀至标线，每次取大的稀释比，使稀释后色度在 50 倍之内。

试料的色度在 50 倍以下时，在具塞比色管中取试料 25mL，用光学纯水稀至标线，每次稀释倍数为 2。

试料或试料经稀释至色度很低时，应自具塞比色管倒至量筒适量试料并计量，然后用光学纯水稀至标线，每次稀释倍数小于 2。记下各次稀释倍数。

另取试料测定 pH 值。

5 结果的表示

将逐级稀释的各次倍数相乘，所得之积取整数值，以此表达样品的色度。

同时用文字描述样品的颜色深浅、色调，如果可能，包括透明度。

在报告样品色度的同时，报告 pH 值。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国纺织大学负责起草。

本标准主要起草人奚旦立、陈季华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法 色度的测定

DZ/T 0064.4—93

纯净的地下水一般是无色透明的。当水体中含有水合金属离子（铁、锰、铜等）、腐殖质、泥炭、藻类和浮游生物等则表现出颜色。水的颜色又可分为真色和表色。真色是指水中无悬浮物质或经离心过滤后已除去浊度的水样的颜色；表色是指原始水样不过滤不离心的表观颜色。

测定水的颜色包括颜色和色度两部分。颜色采用定性描述的方法；色度则用定量的方法。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了铂钴比色检验地下水色度的方法。

本标准适用于地下水中色度的测定。最低检测色度为 5 度，测定范围 5～50 度。

2 定义

规定由 1mg/L 以氯铂酸离子形式所产生的颜色为 1 个色度单位，称为 1 度。

3 方法提要

用氯铂酸钾和氯化钴以一定的比例配制成与天然水色调相似的标准比色系列。将水样与已知浓度的标准系列比较而进行测定。

4 试剂

4.1 铂钴标准溶液：称取氯铂酸钾（ K_2PtCl_6 ）1.246g（相当于 500mg 铂）和氯

化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.01g (相当于 250mg 钴), 溶于含 100ml 盐酸 $\rho=1.19\text{g/mL}$ 的蒸馏水中, 用蒸馏水稀释至 1000mL, 此标准溶液的色度为 500 度。

5 测定步骤

5.1 取清澈透明的水样 50mL, 置于比色管中, 自上向下观察并与标准色度系列比较, 如果有浊度存在, 而未进行离心或过滤除去, 则用“表色”报告; 如水样色度过高, 可少取水样, 加蒸馏水稀释后比色, 计算结果时应乘以稀释倍数。

5.2 标准色度系列的配制 于一组 50mL 比色管中, 分别加入铂钴标准溶液 (4.1) 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0mL, 用蒸馏水稀释至 50mL, 摇匀, 即配成色度为 0、10、15……50 度的标准色度系列。

6 测定结果的计算

水样的色度按下式计算:

$$\text{水样色度} = A \times D$$

式中: A ——相当于铂钴标准系列的色度;

D ——试样稀释倍数。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人王晋强。

4. 悬浮物检测方法标准

水质 悬浮物的测定 重量法

GB 11901—89

1 主题内容和适用范围

本标准规定了水中悬浮物的测定。

本标准适用于地面水、地下水，也适用于生活污水和工业废水中悬浮物测定。

2 定义

水质中的悬浮物是指水样通过孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜，截留在滤膜上并于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重的固体物质。

3 试剂

蒸馏水或同等纯度的水。

4 仪器

4.1 常用实验室仪器和以下仪器。

4.2 全玻璃微孔滤膜过滤器。

4.3 CN-CA 滤膜、孔径 $0.45\mu\text{m}$ 、直径 60mm。

4.4 吸滤瓶、真空泵。

4.5 无齿扁咀镊子。

5 采样及样品贮存

5.1 采样

所用聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶要用洗涤剂洗净。再依次用自来水和蒸馏水冲洗干净。在采样之前，再用即将采集的水样清洗三次。然后，采集具有代表性的水样 500~1000mL，盖严瓶塞。

注：漂浮或浸没的不均匀固体物质不属于悬浮物质，应从水样中除去。

5.2 样品贮存

采集的水样应尽快分析测定。如需放置，应贮存在 4°C 冷藏箱中，但最长不得超过七天。

注：不能加入任何保护剂，以防破坏物质在固、液间的分配平衡。

6 步骤

6.1 滤膜准备

用扁咀无齿镊子夹取微孔滤膜放于事先恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘干半小时后取出置干燥器内冷却至室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的重量差 $\leq 0.2\text{mg}$ 。将恒重的微孔滤膜正确的放在滤膜过滤器 (4.1) 的滤膜托盘上，加盖配套的漏斗，并用夹子固定好。以蒸馏水湿润滤膜，并不断吸滤。

6.2 测定

量取充分混合均匀的试样 100mL 抽吸过滤。使水分全部通过滤膜。再以每次 10mL 蒸馏水连续洗涤三次，继续吸滤以除去痕量水分。停止吸滤后，仔细取出载有悬浮物的滤膜放在原恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 下烘干一小时后移入干燥器中，使冷却到室温，称其重量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的重量差 $\leq 0.4\text{mg}$ 为止。

注：滤膜上截留过多的悬浮物可能夹带过多的水份，除延长干燥时间外，还可能造成过滤困难，遇此情况，可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少，则会增大称量误差，影响测

定精度，必要时，可增大试样体积。一般以 5~100mg 悬浮物量做为量取试样体积的实用范围。

7 结果的表示

悬浮物含量 C (mg/L) 按下式计算：

$$C = \frac{(A - B) \times 10^6}{V}$$

式中： c ——水中悬浮物浓度，mg/L；

A ——悬浮物+滤膜+称量瓶重量，g；

B ——滤膜+称量瓶重量，g；

V ——试样体积，mL。

附加说明

本标准由国家环保局标准处技术提出。

本标准由烟台市环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人李长海、王文法。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

悬浮物的测定

DZ/T 0064.8—93

水中的悬浮物亦称非可滤性残渣，一般是指悬浮的泥沙、硅土、有机物和微生物等难溶于水的胶体或固体微粒。可用滤膜法或石棉坩埚法测定。因悬浮物的测定受滤器孔径的影响较大，所以报出测定结果时，应同时注明测定所采用的方法。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了滤膜过滤干燥测定地下水中悬浮物的方法。

本标准适用于地下水中悬浮物的测定。

2 方法提要

用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤水，悬浮物沉积在滤膜上，于一定温度下烘干后，称量残渣的重量。

3 测定步骤

取合适的小型滤器及 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜一张，用蒸馏水冲洗后放入干净的 100mL 小烧杯中，置于 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1h，放入干燥器内冷却至室温，称量，直至恒重。

取振荡均匀的水样 200~500mL（视水样浊度大小而定）用上述称量过的滤器过滤，水洗 2~3 次。将滤器对号放入原称量过的小烧杯中，在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1h，再置于干燥器中冷却，称重，直至恒重。

4 分析结果的计算

水样的悬浮物按下式计算：

$$\text{悬浮物 (mg/L)} = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{V} \times 1000$$

式中： m_1 ——烧杯、滤器和非可滤性残渣质量，g；

m_2 ——烧杯和滤器质量，g；

V ——试样体积。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人王晋强。

5. 氯化物检测方法标准

水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法

GB 11896—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了水中氯化物浓度的硝酸银滴定法。

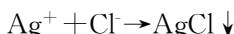
本标准适用于天然水中氯化物的测定，也适用于经过适当稀释的高矿化度水如咸水、海水等，以及经过预处理除去干扰物的生活污水或工业废水。

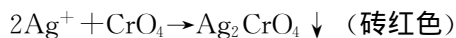
本标准适用的浓度范围为 10~500mg/L 的氯化物。高于此范围的水样经稀释后可以扩大其测定范围。

溴化物、碘化物和氰化物能与氯化物一起被滴定。正磷酸盐及聚磷酸盐分别超过 250 mg/L 及 mg/L 时有干扰。铁含量超过 10mg/L 时使终点不明显。

2 原理

在中性至弱碱性范围内（pH6.5~10.5），以铬酸钾为指示剂，用硝酸银滴定氯化物时，由于氯化银的溶解度小于铬酸银的溶解度，氯离子首先被完全沉淀出来后，然后铬酸盐以铬酸银的形式被沉淀，产生砖红色，指示滴定终点到达。该沉淀滴定的反应如下：





3 试剂

分析中仅使用分析纯试剂及蒸馏水或去离子水。

3.1 高锰酸钾, $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

3.2 过氧化氢 (H_2O_2), 30%。

3.3 乙醇 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), 95%。

3.4 硫酸溶液, $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

3.5 氢氧化钠溶液, $C(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

3.6 氢氧化铝悬浮液: 溶解 125g 硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 于 1L 蒸馏水中, 加热至 60°C , 然后边搅拌边缓缓加入 55mL 浓氨水放置约 1h 后, 移至大瓶中, 用倾泻法反复洗涤沉淀物, 直到洗出液不含氯离子为止。用水稀至约为 300mL。

3.7 氯化钠标准溶液, $C(\text{NaCl}) = 0.0141 \text{ mol/L}$, 相当于 500mg/L 氯化物含量: 将氯化钠 (NaCl) 置于瓷坩埚内, 在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 下灼烧 40~50min。在干燥器中冷却后称取 8.2400g, 溶于蒸馏水中, 在容量瓶中稀释至 1000mL。用吸管吸取 10.0mL, 在容量瓶中准确稀释至 100mL。

1.00mL 此标准溶液含 0.50mg 氯化物 (Cl^-)。

3.8 硝酸银标准溶液, $C(\text{AgNO}_3) = 0.0141 \text{ mol/L}$: 称取 2.3950 g 于 105°C 烘半小时的硝酸银 (AgNO_3), 溶于蒸馏水中, 在容量瓶中稀释至 1000mL, 贮于棕色瓶中。

用氯化钠标准溶液 (3.7) 标定其浓度:

用吸管准确吸取 25.00mL 氯化钠标准溶液 (3.7) 于 250mL 锥形瓶中, 加蒸馏水 25mL。另取一锥形瓶, 量取蒸馏水 50mL 作空白。各加入 1mL 铬酸钾溶液 (3.9), 在不断的摇动下用硝酸银标准溶液滴定至砖红色沉淀刚刚出现为终点。计算每毫升硝酸银溶液所相当的氯化物量, 然后校正其浓度, 再作最后标定。

1.00mL 此标准溶液相当于 0.50mg 氯化物 (Cl^-)。

3.9 铬酸钾溶液, 50 g/L: 称取 5g 铬酸钾 (K_2CrO_4) 溶于: 少量蒸馏水中, 滴加硝酸银溶液 (3.8) 至有红色沉淀生成。摇匀, 静置 12h, 然后过滤并用蒸馏水将滤液稀释至 100mL。

3.10 酚酞指示剂溶液：称取 0.5g 酚酞溶于 50mL 95%乙醇（3.3）中。加入 50 mL 蒸馏水，再滴加 0.05mol/L 氢氧化钠溶液（3.5）使呈微红色。

4 仪器

4.1 锥形瓶，250 mL。

4.2 滴定管，25 mL，棕色。

4.3 吸管，50mL，25mL。

5 样品

采集代表性水样，放在干净且化学性质稳定的玻璃瓶或聚乙烯瓶内。保存时不必加入特别的防腐剂。

6 分析步骤

6.1 干扰的排除

若无以下各种干扰，此节可省去。

6.1.1 如水样浑浊及带有颜色，则取 150mL 或取适量水样稀释至 150mL，置于 250mL 锥形瓶中，加入 2mL 氢氧化铝悬浮液（3.6），振荡过滤，弃去最初滤下的 20mL，用干的清洁锥形瓶接取滤液备用。

6.1.2 如果有机物含量高或色度高，可用茂福炉灰化法预先处理水样。取适量废水样于瓷蒸发皿中，调节 pH 值至 8~9，置水浴上蒸干，然后放入茂福炉中在 600℃下灼烧 1h，取出冷却后，加 10mL 蒸馏水，移入 250mL 锥形瓶中，并用蒸馏水清洗三次，一并转入锥形瓶中，调节 pH 值到 7 左右，稀释至 50mL。

6.1.3 由有机质而产生的较轻色度，可以加入 0.01 mol/L 高锰酸钾（3.1）2mL，煮沸。再滴加乙醇（3.3）以除去多余的高锰酸钾至水样退色，过滤，滤液贮于锥形瓶中备用。

6.1.4 如果水样中含有硫化物、亚硫酸盐或硫代硫酸盐，则加氢氧化钠溶液（3.5）将水样调至中性或弱碱性，加入 1 mL 30%过氧化氢（3.2），摇匀。一分钟后加热至 70~80℃，以除去过量的过氧化氢。

6.2 测定

6.2.1 用吸管吸取 50mL 水样或经过预处理的水样（若氯化物含量高，可取适量

水样用蒸馏水稀释至 50mL)，置于锥形瓶中。另取一锥形瓶加入 50mL 蒸馏水作空白试验。

6.2.2 如水样 pH 值在 6.5~10.5 范围时，可直接滴定，超出此范围的水样应以酚酞作指示剂，用稀硫酸（3.4）或氢氧化钠的溶液（3.5）调节至红色刚刚退去。

6.2.3 加入 1mL 铬酸钾（3.9）溶液¹⁾，用硝酸银标准溶液（3.8）滴定至砖红色沉淀刚刚出现即为滴定终点。

同法作空白滴定。

注：1) 铬酸钾在水样中的浓度影响终点到达的迟早，在 50~100mL 滴定液中加入 1 mL 5% 铬酸钾溶液，使 CrO_4 浓度为 $2.6 \times 10^{-3} \sim 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。在滴定终点时，硝酸银加入量略过终点，可用空白测定值消除。

7 结果的表示

氯化物含量 C (mg/L) 按下式计算：

$$C = \frac{(V_2 - V_1) \times M \times 35.45 \times 1000}{V}$$

式中： V_1 ——蒸馏水消耗硝酸银标准溶液量，mL；

V_2 ——试样消耗硝酸银标准溶液量，mL；

M ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V ——试样体积，mL。

8 精密度和准确度

6 个实验室测定含氯化物 88.29mg/L 的标准混合样品结果（1987 年 1 月）如下：

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差 0.27%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差 1.2%。

8.3 准确度

相对误差 0.57%。

加标回收率 $100.21 \pm 0.32\%$ 。

附录 A

矿化度很高的咸水和海水的测定

(补充件)

A1 对于矿化度很高的咸水或海水的测定,可采取下述方法扩大其测定范围¹⁾:

- a. 提高硝酸银标准溶液的浓度到 1mL 标准溶液相当于 2~5mg 氯化物。
- b. 对样品进行稀释,稀释度可参考表 1:

表 1 高矿化度样品稀释度

比 重	稀 释 度	相当取样量,mL
1.000~1.010	不稀释 取 50mL 滴定	50
1.010~1.025	不稀释 取 25mL 滴定	25
1.025~1.050	25 mL 稀释至 100mL,取 50mL	12.5
1.050~1.090	25mL 稀释至 100mL,取 25mL	6.25
1.090~1.120	25mL 稀释至 500mL,取 25 mL	1.25
1.120~1.150	25mL 稀释至 1000mL,取 25 mL	0.625

注:1)此范围值摘自 Anpual Book of ASTM Standards,Designation D4458-85。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由水电部水质试验研究中心负责起草。

本标准主要起草人鲁光四。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水质检验方法

银量滴定法测定氯化物

DZ/T 0064.50—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了银量滴定法测定氯离子的方法。

本标准适用于地下水中氯离子的测定。测定范围为 $3\sim 400\text{mg/L}$ 。若氯离子含量大于 400mg/L 时,可少取水样,用蒸馏水稀至 50mL 后,再进行测定。

2 方法提要

银离子与氯离子作用生成氯化银沉淀,当有铬酸钾指示剂存在时,银离子与氯离子反应后,过量的银离子即与铬酸根反应,生成红色铬酸银沉淀,根据硝酸银溶液的消耗量可计算氯离子的含量。

3 试剂

3.1 氯化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH})=0.05\text{mol/L}$]:取氯化钠于清洁的坩埚中,于 500°C 灼烧 1h ,把坩埚放在干燥器中冷却。称取冷却后的氯化钠 2.9221g 溶于蒸馏水中,移入 1000mL 容量瓶内,用蒸馏水定容。

3.2 硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=0.05\text{mol/L}$]。

3.2.1 配制:称取硝酸银 (AgNO_3) 8.5g ,溶于蒸馏水中,稀释至 1000mL ,贮于棕色瓶中。

3.2.2 标定:准确吸取氯化钠标准溶液 (3.1) 25mL 于 250mL 三角瓶中 (同时取 3 份),加蒸馏水 25mL ,加铬酸钾指示剂 (3.3) 10 滴,用硝酸银溶液滴定至出现稳定的淡桔黄色为止。记录硝酸银溶液的用量 V_2 。同时取 25.0mL 蒸馏水代替氯化钠溶液按上述步骤做空白试验,记录硝酸银的用量 V_0 。

3.2.3 按下式计算硝酸银溶液的准确浓度：

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c_1 \times V_1}{V_2 - V_0}$$

式中： $c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

c_1 ——氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——吸取氯化钠标准溶液的体积，mL；

V_2 ——滴定氯化钠溶液时消耗硝酸银溶液的体积，mL；

V_0 ——空白试验中消耗硝酸银溶液的体积，mL。

3.3 铬酸钾溶液 (100g/L)：称取铬酸钾 10g 溶于少量蒸馏水中，在不断搅拌下，慢慢滴入硝酸银标准溶液至产生砖红色沉淀。放置过夜，过滤，将滤液稀释至 100mL 备用。

4 分析步骤

4.1 样品分析

吸取水样 50.0mL 于 250mL 三角瓶中，加入铬酸钾溶液 (3.3) 10 滴，在不断振摇下，用硝酸银标准溶液 (3.2) 滴定至出现稳定的淡桔黄色即为终点。

4.2 空白试验

吸取蒸馏水 50.0mL 代替水样，按 4.1 步骤进行空白测定。

5 分析结果的计算

按下式计算氯离子的质量浓度：

$$\text{Cl}^- (\text{mg/L}) = \frac{c \times (V_1 + V_2) \times 35.45}{V} \times 1000$$

式中： c ——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——测定水样所消耗硝酸银溶液的体积，mL；

V_2 ——空白试验所消耗硝酸银溶液的体积，mL；

V ——所取水样的体积，mL；

35.45——与 1.00mL 硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的氯离子质量。

6 精密度和准确度

同一实验室，对含有 250mg/L 氯离子的水样进行 6 次测定，其相对标准偏差为 4.0%，相对误差为 1.6%。

41 个实验室分析统一分发的同一标准样品，室间总相对标准偏差为 0.82%，相对误差为 $\pm 1\%$ 。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东。

6. 铜检测方法标准

水质 铜的测定

2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉分光光度法

GB 7473—87

1 适用范围

本标准适用于地面水、生活污水和工业废水中铜的测定。

在被测溶液中，如有大量的铬和锡、过量的其他氧化性离子，以及氰化物、硫化物和有机物等对测定铜有干扰。加入亚硫酸使铬酸盐和络合的铬离子还原，可以避免铬的干扰。加入盐酸羟胺溶液^{*}，可以消除锡和其他氧化性离子的干扰。通过消解过程，可以除去氰化物、硫化物和有机物的干扰。

取 50ml 试份，比色皿光程 10mm，铜的最低检测浓度为 0.06mg/L，测定上限为 3mg/L。

2 定义

2.1 可溶性铜，未经酸化的水样，通过 0.45 μ m 滤膜后测得的铜浓度。

2.2 总铜：未经过滤的水样，经剧烈消解后测得的铜浓度。

^{*} 盐酸羟胺溶液的体积，最多可达 20ml。

3 原理

用盐酸羟胺把二价铜离子还原为亚铜离子，在中性或微酸性溶液中，亚铜离子和 2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉反应生成黄色络合物，可被多种有机溶剂（包括氯仿-甲醇混合液）萃取，在波长 457nm 处测量吸光度。

在 25ml 有机溶剂中，含铜量不超过 0.15mg 时，显色符合比耳定律。在氯仿-甲醇混合液中，该颜色可保持数日。

4 试剂

在测定过程中，均使用去离子水或全玻璃蒸馏器制得的重蒸馏水。除另有说明外，均使用公认的分析纯试剂。

4.1 硫酸 (H_2SO_4): $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$, 优级纯。

4.2 硝酸 (HNO_3): $\rho_{20}=1.40\text{g/ml}$, 优级纯。

4.3 盐酸 (HCl): $\rho_{20}=1.19\text{g/ml}$ 。

4.4 氯仿 (CHCl_3)。

4.5 甲醇 (CH_3OH): 99.5% (V/V)。

4.6 盐酸羟胺: 100g/L 溶液。

将 50g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶于水并稀释至 500ml。

4.7 柠檬酸钠: 375g/L 溶液。

将 150g 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 400ml 水中，加入 5ml 盐酸羟胺溶液 (4.6) 和 10ml 2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉溶液 (4.9)，用 50ml 氯仿 (4.4) 萃取以除去其中的杂质铜，弃去氯仿层。

4.8 氢氧化铵: 5mol/L 溶液。

量取 330ml 氢氧化铵 (NH_4OH : $\rho_{20}=0.90\text{g/ml}$)，用水稀释至 1000ml，贮存于聚乙烯瓶中。

4.9 2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉: 1g/L 溶液。

将 100mg 2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100ml 甲醇 (4.5) 中。这种溶液在普通贮存条件下，可稳定一个月以上。

4.10 铜: 相当于 0.20mg/ml 铜的标准溶液。

称取 $0.2000 \pm 0.0001\text{g}$ 抛光的电解铜丝或铜箔（纯度 99.9% 以上），置于 250ml 锥形瓶中，加入 10ml 水和 5ml 硝酸（4.2），直到反应速度变慢时微微加热，使全部铜溶解。接着，煮沸溶液以驱除氮的氧化物。冷却后加入 50ml 水，定量转移到 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。

4.11 铜：相当于 $20.0\mu\text{g/ml}$ 铜的标准溶液。

吸取 50.0ml 铜标准溶液（4.10）置于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。

4.12 铜：相当于 $2.0\mu\text{g/ml}$ 铜的标准溶液。

吸取 10.00ml 铜标准溶液（4.11）置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。

4.13 刚果红试纸或变色范围 4~6 的 pH 试纸。

5 仪器

常用实验室设备及：

5.1 分光光度计：配有光程 10mm 和 50mm 比色皿。

5.2 125ml 锥形分液漏斗：具有磨口玻璃塞，活塞上不得涂抹油性润滑剂。

5.3 25ml 容量瓶。

6 采样和样品

6.1 实验室样品

采集 1000ml 水样，立即进行测定，若不能立即测定，为了防止铜离子吸附在采样容器壁上，向每升水样中加入 5ml 1+1 盐酸（4.3），酸化至 pH 约为 1.5。采样容器宜用塑料桶。

6.2 试样

从水样中取两份均匀试样，每份 100ml 置于 250ml 烧杯中，作为 7.2.1 消解试样。

7 步骤

7.1 校准

取 7 个分液漏斗（5.2），分别加入铜标准溶液（4.11）0、1.00、2.00、3.00、

4.00、6.00、8.00 ml, 加水至体积为 50ml, 加入 1 ml 硫酸 (4.1), 按测定步骤 7.2.2 进行。

以氯仿 (4.4) 作参比, 从测得铜标准溶液的吸光度中减去试剂空白 (零浓度) 吸光度后与相对应的铜含量 (μg) 绘制校准曲线。

如果试份中铜的含量低于 $20\mu\text{g}$, 还需要绘制一条浓度系列更低的校准曲线。吸取铜标准溶液 (4.12) 1.00~10.00ml, 按上述程序进行操作。测量吸光度时, 改用 50mm 比色皿。

7.2 测定

7.2.1 消解

向每份试样 (6.2) 中加入 1 ml 硫酸 (4.1) 和 5ml 硝酸 (4.2), 并放入几粒沸石后, 置电热板上加热消解 (注意勿喷溅) 至冒三氧化硫白色浓烟为止。如果溶液仍然带色, 冷却后加入 5ml 硝酸 (4.2), 继续加热消解至冒白色浓烟为止。必要时, 重复上述操作, 直到溶液无色。

冷却后加入约 80ml 水, 加热至沸腾并保持 3min, 冷却后滤入 100ml 容量瓶内, 用水洗涤烧杯和滤纸, 用洗涤水补加至标线并混匀。

将第 2 份消解后的试样 (D) 保存起来, 用于校核试验 (7.4)。把第一份消解后的试样按下述步骤进行萃取和测定。

7.2.2 萃取和测定

从 100ml 消解试样溶液中吸取 50.0ml 或适量体积的试份 (含铜量不超过 0.15mg), 置于分液漏斗 (5.2) 中, 必要时, 用水补足至 50ml, 加入 5ml 盐酸羟胺溶液 (4.6) 和 10ml 柠檬酸钠溶液 (4.7), 充分摇匀。按每次 1ml 的加入量加入氢氧化铵溶液 (4.8), 把 pH 值调到大约为 4, 每次加入少量的 (或稀的) 氢氧化铵溶液至刚果红试纸正好变红色 (或 pH 试纸显示 4~6)。

加入 10ml 2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉溶液 (4.9) 和 10ml 氯仿 (4.4), 轻轻旋摇并放气, 旋紧活塞后剧烈摇动 30s 以上, 将黄色络合物萃入氯仿中, 静置分层后, 用滤纸吸去分液漏斗放液管内的水珠并塞入少量脱脂棉, 把氯仿层放入容量瓶 (5.3) 中。再加入 10ml 氯仿于水相中, 重复上述步骤再萃取一次。合并两次萃取液, 用甲醇 (4.5) 稀释至标线并混匀。

将萃取液放入 10mm 比色皿内 (如含铜量低于 $20\mu\text{g}$, 用 50mm 比色皿), 在 457nm 处以氯仿 (4.4) 为参比, 测量试份的吸光度。

用试份的吸光度减去空白试验 (7.3) 的吸光度后, 从校准曲线 (7.1) 上查得铜的含量。

7.3 空白试验

用 100ml 水代替试样, 按 7.2.1 和 7.2.2 步骤规定进行处理。空白与试样在相同条件下同时进行测定。

7.4 校准试验

从第 2 份消解试样 (D) 中吸取适量体积的溶液, 加入铜标准溶液数毫升, 使试份体积不超过 50ml, 含铜量不超过 0.15mg, 按 7.2.2 步骤进行萃取和测定, 重复进行操作, 以确定有无干扰影响。

8 结果表示

8.1 计算方法

含铜量 c (mg/L) 按下式计算:

$$c = \frac{m}{V}$$

式中: m ——试份测得铜量, μg ;

V ——萃取用的试份体积, ml。

计算结果以两位小数表示。

8.2 精密度和准确度

4 个实验室分别测定含铜量为 0.80mg/L 的统一分发标准溶液听取得的结果如下 (1982 年 7 月):

8.2.1 重复性

各实验室的室内相对标准偏差分别为 0.23%、0.11%、0.59%、3.82%。

8.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 2.3%。

8.2.3 准确度

相对误差为 -2.0%。

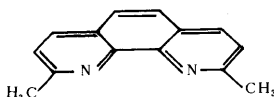
附 录 A

本标准一般说明

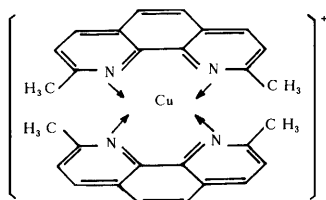
(参考件)

A.1 2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉与亚铜反应生成一种橙黄色络合物, 其摩尔比为 2 : 1, 在 457nm 处的摩尔吸光系数约为 8×10^3 , 此反应对亚铜是专一的。

A.2 2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉的结构式为:



与亚铜反应生成有色阳离子络合物的结构式为:



A.3 萃取溶剂除了用氯仿-甲醇的混合溶液外, 还可以用异戊醇、戊醇、己醇和甲基异丁基甲酮等萃取, 在 457nm 条件下, 用氯仿-甲醇混合液萃取为最佳。

A.4 本标准采用氯仿-甲醇的混合溶液进行萃取, 甲醇的作用是使络合物的黄色加深至最大限度。

A.5 分液漏斗的活塞不得涂抹凡士林防漏, 因为凡士林溶于氯仿会给实验结果带来误差。

A.6 本标准中使用的显色剂英文名称为 “neocuproine”, 被翻译成中文的名称不统一, 有的称为新铜试剂, 有的称为新亚铜试剂或新试铜灵, 为了避免误会, 现使用 “2, 9-二甲基-1, 10-菲 啉” 名称。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由安徽省环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人沈曾国。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 铜的测定

二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

GB 7474—87

1 适用范围

本标准适用于地面水、地下水和工业废水中铜的测定。

当试样体积为 50ml，比色皿为 20mm 时，本方法的测定范围为含铜 0.02～0.60mg/L，最低检出浓度为 0.010mg/L，测定上限浓度为 2.0mg/L。

铁、锰、镍和钴等也与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成有色络合物，干扰铜的测定，但可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。

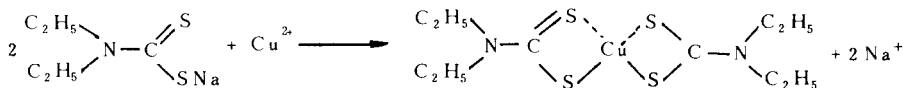
2 定义

2.1 可溶性铜：未经酸化的水样，现场过滤时通过 0.45μm 滤膜后测得的铜浓度。

2.2 总铜：经过过滤的水样经剧烈消解后测得的铜浓度。

3 原理

在氨性溶液中（pH=8～10），铜与二乙基二硫代氨基甲酸钠作用生成黄棕色络合物：



此络合物可用四氯化碳或氯仿萃取，在 440nm 波长处进行比色测定，颜色可稳定 1h。

4 试剂

在测定过程中，除另有说明外，只能使用公认的分析纯试剂和重蒸馏水，或具

有同等纯度的水。

4.1 盐酸 (HCl): $\rho=1.19\text{g/ml}$, 优级纯。

4.2 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.40\text{g/ml}$, 优级纯。

4.3 高氯酸 (HClO_4): $\rho=1.68\text{g/ml}$, 优级纯。

4.4 氨水 (NH_4OH): $\rho=0.91\text{g/ml}$, 优级纯。

4.5 四氯化碳 (CCl_4)。

4.6 氯仿 (CHCl_3)。

4.7 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 95% (V/V)。

4.8 1+1 氨水。

4.9 铜标准贮备溶液。

称取 $1.000\pm0.005\text{g}$ 金属铜 (纯度 99.9%) 置于 150ml 烧杯中, 加入 20ml 1+1 硝酸, 加热溶解后, 加入 10ml 1+1 硫酸并加热至冒白烟, 冷却后, 加水溶解并转入 1L 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 铜。

4.10 铜标准溶液。

吸取 5.00ml 铜标准贮备溶液 (4.9) 于 1L 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $5.0\mu\text{g}$ 铜。

4.11 二乙基二硫代氨基甲酸钠: 0.2% (m/V) 溶液。

称取 0.2 克二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 或称铜试剂 cupral) 溶于水中并稀释至 100ml, 用棕色玻璃瓶贮存, 放于暗处可用两星期。

4.12 EDTA-柠檬酸铵-氨性溶液。

取 12g 乙二胺四乙酸二钠二水合物 ($\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、2.5g 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$], 加入 100ml 水和 200ml 氨水 (4.4) 中溶解, 用水稀释至 1L, 加入少量 0.2% 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液 (4.11), 用四氯化碳 (4.5) 萃取提纯。

4.13 EDTA-柠檬酸铵溶液。

将 5g 乙二胺四乙酸二钠二水合物 ($\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 20g 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] 溶于水中并稀释至 100ml, 加入 4 滴甲酚红指示液 (4.15), 用 1+1 氨水 (4.4) 调至 $\text{pH}=8\sim8.5$ (由黄色变为浅紫色), 加入少量 0.2% 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液 (4.11), 用四氯化碳 (4.5) 萃取提纯。

4.14 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液。

将 70g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于适量水中, 加入 570ml 氨水 (4.4), 用水稀释至 1L。

4.15 甲酚红指示液: 0.4g/L。

称取 0.02 克甲酚红 ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$) 溶于 50ml 95% (V/V) 乙醇 (4.7) 中。

5 仪器

5.1 分光光度计: 10 或 20mm 光程长的比色皿。

5.2 125ml 锥形分液漏斗: 具磨口玻璃塞, 活塞上不得涂抹油性润滑剂。

6 采样和样品

为了防止铜离子吸附在采样容器壁上, 采样后样品应尽快进行分析。如果需要保存, 样品应立即酸化至 pH1.5, 通常每 100ml 样品加入 0.5ml 1+1 盐酸。

7 步骤

7.1 测定

7.1.1 水样预处理

7.1.1.1 对清洁地面水和不含悬浮物的地下水可直接按 (7.1.2) 操作测定。

7.1.1.2 对含悬浮物和有机物较多的地面水或废水, 可吸取 50.0ml 酸化的实验室样品 (6) 于 150ml 烧杯中, 加 5ml 浓硝酸 (4.2), 在电热板上加热, 消解到 10ml 左右, 稍冷却, 再加入 5ml 浓硝酸 (4.2) 和 1ml 高氯酸 (4.3), 继续加热消解, 蒸至近干, 冷却后, 加水 40ml, 加热煮沸 3min, 冷却后, 将溶液转入 50ml 容量瓶中, 用水稀释至标线 (若有沉淀, 应过滤一次)。

7.1.2 显色萃取

7.1.2.1 用移液管吸取适量体积的试份 (7.1.1.1 或 7.1.1.2) (含铜量不超过 $30\mu\text{g}$, 最大体积不大于 50ml, 分别置于 125ml 分液漏斗 (5.2) 中, 加水至 50ml。

7.1.2.2 加入 10ml EDTA-柠檬酸铵-氨性溶液 (4.12), 50ml 氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液 (4.14), 摇匀, 此时 pH 约为 9~10。本条款适用于地面水和不含悬浮物的地下水 (7.1.1.1) 的测定。

7.1.2.3 加入 10ml EDTA-柠檬酸铵溶液 (4.13)、2 滴甲酚红指示液 (4.15), 用

1+1 氨水 (4.8) 调至 pH 8~8.5 (由红色经黄色变为浅紫色)。本条款适用于消解后废水试份 (7.1.1.2) 的测定。

7.1.2.4 加入 5.0ml 0.2% 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液 (4.11), 摇匀, 静置 5min。

7.1.2.5 准确加入 10.0ml 四氯化碳 (4.5), 用力振荡不少于 2min (若用振荡器振摇, 应振摇 4min), 静置, 使分层。

7.1.2.6 吸光度的测量: 用滤纸吸取漏斗颈部的水分, 塞入一小团脱脂棉, 弃去最初流出的有机相 1~2ml, 然后将有机相移入比色皿内 (如铜含量为 10~30 μg , 用 10mm 比色皿, 含量小于 10 μg , 用 20mm 比色皿), 在 440nm 波长下, 以四氯化碳 (4.5) 作参比, 测量吸光度。

以试份的吸光度减去空白试验 (7.2) 的吸光度后, 从校准曲线 (7.3) 上查得相应的铜含量。

7.2 空白试验

在测定水样同时进行空白试验, 用 50ml 水代替试份 (7.1.1.1 或 7.1.1.2), 试剂用量和测定手续与测定水样 (7.1) 相同。

7.3 校准

用 8 个分液漏斗 (5.2), 分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 和 6.00ml 铜标准溶液 (4.10), 加水至体积为 50ml, 配成一组校准系列溶液, 然后按 (7.1.2) 步骤操作, 将测得的吸光度减去试剂空白的吸光度后, 与相对应的铜量绘制成校准曲线, 质量以 μg 计。

8 结果的表示

铜的含量 c (mg/L) 按下式计算:

$$c = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从校准曲线上求得的铜量, μg ;

V ——萃取用的水样体积, ml。

结果以两位小数表示。

9 精密度

5 个实验室测定含铜 0.075mg/L 的统一分发标准溶液, 其分析结果如下:

9.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 6.0%。

9.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 7.1%。

9.3 相对误差

相对误差为-4.0%。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由陕西省环保研究所负责起草。

本标准主要起草人吴乾丰。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定铜

DZ/T 0064.19—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定铜的方法。

本标准适用于地下水中铜的测定。最低检测量为 $0.1\mu\text{g}$ ，测量范围为 $0.001\sim 2.0\text{mg/L}$ 。

地下水中一般常见元素不干扰测定，但锡及大于 0.1mg 的砷、铋、钼对测定产生正干扰，可加入氨基乙酸予以抑制（大量的砷可经样品浓缩加热分解，或使其氧化为五价砷，而不干扰测定。若锡量过高，在样品加热处理时，加入氢溴酸使其挥发）。向溶液中加入抗坏血酸后，可将三价铁和四价钛还原成低价而不干扰测定。一般地下水中这些离子的浓度，均达不到干扰的程度，可不予考虑。

有机质干扰严重，所有样品均需消化处理。

2 方法提要

在硫酸介质中，铜与硫氰酸钾生成 $[\text{Cu}(\text{CNS})_2]^-$ 电活性络合物，吸附于滴汞阴极表面，产生一个灵敏度较高的络合吸附波，峰电位在 -0.45V （对 SCE）处。

3 仪器

3.1 极谱仪。

3.2 三电极（滴汞、饱和甘汞、铂丝）。

4 试剂

4.1 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.67\text{g/mL}$, 优级纯。

4.2 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.42\text{g/mL}$, 优级纯。

4.3 硫酸溶液 (1+1)。

4.4 抗坏血酸溶液 (100g/L), 现用现配。

4.5 氨基乙酸溶液 (100g/L)。

4.6 硫氰酸钾溶液 (10g/L)。

4.7 铜标准贮备溶液: 称取金属铜 (光谱纯) 1.0000g, 置于 100mL 烧杯中, 加硝酸溶液 (1+1) 10mL 溶解, 蒸干并赶尽硝酸, 再加盐酸溶液 (1+1) 5mL 溶解干涸物。然后以亚沸蒸馏水定容至 1000mL。该溶液 1mL 含 1.0mg 铜。

4.8 铜标准溶液: 移取铜标准贮备溶液 (4.7) 以亚沸蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 $1.0\mu\text{g}$ 铜。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 移取 $\text{pH}\leq 2$ 的硝酸酸化水样 100.0mL 于 150mL 烧杯中, 加高氯酸 (4.1) 3 滴及硝酸 (4.2) 数滴, 在低温电热板上加热蒸发至小体积, 以少量亚沸蒸馏水吹洗杯壁, 继续加热冒烟至尽。取下稍冷, 加硫酸溶液 (4.3) 2.5mL, 再加热溶解, 然后移入 10mL 比色管中。

5.1.2 加抗坏血酸溶液 (4.4) 0.5mL, 氨基乙酸溶液 (4.5) 0.5mL, 硫氰酸钾溶液 (4.6) 1mL, 用亚沸蒸馏水定容至 10mL (每加一种试剂均需摇匀)。将溶液倒入 10mL 电解池中, 插入三电极 (3.2), 于起始电位 -0.30V 处, 进行阴极化导数部分扫描, 记录峰电流值。

5.2 空白试验

移取 100.0mL 亚沸蒸馏水代替试样, 按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取铜标准 (4.8) 0、0.10、…… $5.00\mu\text{g}$ 于一系列 10mL 比色管中, 加硫酸溶液 (4.3) 2.5mL, 以下步骤按 5.1 进行。以铜浓度对峰电流值绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

依下式计算铜的质量浓度：

$$\text{Cu (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的铜量， μg ；

V ——取水样体积， mL 。

7 精密度和准确度

同一实验室测定铜离子含量为 0.087mg/L 的水样 12 次，其标准偏差为 0.005，相对标准偏差为 5.75%。回收率为 90%~114%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 在本方法中,温度对测定影响较大,波高随温度的增高而增高。当溶液温度高于 30℃时,波高又开始下降。测量时较适宜的温度为 20~30℃。最好有恒温设备,保持测定时的温度一致。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部辽宁省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人王裕宣、彭仕宣。

7. 铁、锰检测方法标准

水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB 11911—89

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了用火焰原子吸收法直接测定水和废水中的铁、锰，操作简便、快速而准确。

1.2 适用范围

本标准适用于地面水、地下水及工业废水中铁、锰的测定。铁、锰的检测限分别是 0.03mg/L 和 0.01 mg/L，校准曲线的浓度范围分别为 0.1~5mg/L 和 0.05~3mg/L。

2 原理

将样品或消解处理过的样品直接吸入火焰中，铁、锰的化合物易于原子化，可分别于 248.3nm 和 279.5nm 处测量铁、锰基态原子对其空心阴极灯特征辐射的吸收。在一定条件下，根据吸光度与待测样品中金属浓度成正比。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

3.1 硝酸 (HNO_3)， $\rho=1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.2 硝酸 (HNO_3)， $\rho=1.42\text{g/mL}$ ，分析纯。

3.3 盐酸 (HCl)， $\rho=1.19\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.4 硝酸溶液，1+1：用硝酸 (3.2) 配制。

3.5 硝酸溶液，1+99：用硝酸 (3.1) 配制。

3.6 盐酸溶液，1+99：用盐酸 (3.3) 配制。

3.7 盐酸溶液，1+1：用盐酸 (3.3) 配制。

3.8 氯化钙溶液，10g/L：将无水氯化钙 (CaCl_2) 2.7750g 溶于水并稀释至 100mL。

3.9 铁标准贮备液：称取光谱纯金属铁 1.0000g (准确到 0.0001g)，用 60mL 盐酸溶液 (3.7) 溶解，用去离子水准确稀释至 1000mL。

3.10 锰标准贮备液：称取 1.0000g 光谱纯金属锰，准确到 0.0001g (称前用稀硫酸洗去表面氧化物，再用去离子水洗去酸，烘干，在干燥器中冷却后，尽快称取)，用 10mL 硝酸溶液 (3.4) 溶解。当锰完全溶解后，用盐酸溶液 (3.6) 准确稀释至 1000mL。

3.11 铁、锰混合标准操作液：分别移取铁贮备液 (3.9) 50.00mL，锰贮备液 (3.10) 25.00mL 于 1000mL 容量瓶中，用盐酸溶液 (3.6) 稀释至标线，摇匀。此溶液中铁、锰的浓度分别为 50.0 mg/L 和 25.0mg/L。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 铁、锰空心阴极灯。

4.3 乙炔钢瓶或乙炔发生器。

4.4 空气压缩机，应备有除水、除油、除尘装置。

4.5 仪器工作条件：不同型号仪器的最佳测试条件不同，可参照仪器说明书自行选择。

4.6 一般实验室仪器：所用玻璃及塑料器皿用前在硝酸溶液（3.4）中浸泡 24h 以上，然后用水清洗干净。

5 样品

5.1 采样前，所用聚乙烯瓶先用洗涤剂洗净，再用硝酸（3.4）浸泡 24h 以上，然后用水冲洗干净。

5.2 若仅测定可过滤态铁锰，样品采集后尽快通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤，并立即加硝酸（3.1）酸化滤液，使 pH 为 1~2。

5.3 测定铁、锰总量时，采集样品后立即按（5.2）的要求酸化。

6 步骤

6.1 试料

测定铁、锰总量时，样品通常需要消解。混匀后分取适量实验室样品于烧杯中。每 100mL 水样加 5mL 硝酸（3.1），置于电热板上在近沸状态下将样品蒸至近干，冷却后再加入硝酸（3.1）重复上述步骤一次。必要时再加入硝酸（3.1）或高氯酸，直至消解完全，应蒸近干，加盐酸（3.6）溶解残渣，若有沉淀，用定量滤纸滤入 50mL 容量瓶中，加氯化钙溶液（3.8）1mL，以盐酸溶液（3.6）稀释至标线。

6.2 空白实验

用水代替试料做空白实验。采用相同的步骤，且与采样和测定中所用的试剂用量相同。在测定样品的同时，测定空白。

6.3 干扰

6.3.1 影响铁、锰原子吸收法准确度的主要干扰是化学干扰，当硅的浓度大于 20mg/L 时，对铁的测定产生负干扰；当硅的浓度大于 50mg/L 时，对锰的测定也出现负干扰，这些干扰的程度随着硅的浓度增加而增加。如试样中存在 200mg/L 氯化钙时，上述干扰可以消除。一般来说，铁、锰的火焰原子吸收法的基体干扰不严重，由分子吸收或光散射造成的背景吸收也可忽略，但遇到高矿化度水样，有背景吸收时，应采用背景校正措施，或将水样适当稀释后再测定。

6.3.2 铁、锰的光谱线较复杂，为克服光谱干扰，应选择小的光谱通带。

6.4 校准曲线的绘制

分别取铁、锰混合标准操作液（3.11）于 50mL 容量瓶中，用盐酸（3.6）稀释至标线，摇匀。至少应配制 5 个标准溶液，且待测元素的浓度应落在这一标准系列范围内。根据仪器说明书选择最佳参数，用盐酸溶液（3.6）调零后，在选定的条件下测量其相应的吸光度，绘制校准曲线。在测量过程中，要定期检查校准曲线。

6.5 测量

在测量标准系列溶液的同时，测量样品溶液及空白溶液的吸光度。由样品吸光度减去空白吸光度，从校准曲线上求得样品溶液中铁、锰的含量。测量可过滤态铁、锰时，用（5.2）制备的试样直接喷入进行测量。测量铁、锰总量时，用（6.1）中的试料。

7 结果的表示

实验室样品中的铁、锰浓度 C (mg/L)，按下式计算：

$$C = \frac{m}{V}$$

式中： C ——实验室样品中铁、锰浓度，mg/L；

m ——试料中的铁、锰含量， μg ；

V ——分取水样的体积，mL。

8 精密度和准确度

13 个实验室测定含铁 2.00mg/L、含锰 1.00mg/L 的统一样品，其重复性相对标准偏差分别为 1.00% 和 0.62%；再现性相对标准偏差分别为 1.36% 和 1.63%。铁的加标回收率为 93.3%~102.5%，锰的加标回收率为 94.9%~105.9%。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准起草人魏复盛、曹杰山。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

过硫酸铵分光光度法测定锰

DZ/T 0064.31—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了过硫酸铵分光光度法测定锰的方法。

本标准适用于地下水中锰的测定。最低检测量为 $10\mu\text{g}$ ，最佳测量范围为 $0.2\sim 2.4\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

在酸性溶液中，有催化剂银盐存在时，用过硫酸铵将低价锰氧化为高锰酸根，其颜色深度与锰的含量成正比，借以比色测定锰的含量。加入硫酸汞（与氯离子形成较难离解的氯化汞）而消除氯化物的干扰。

3 仪器

分光光度计。

4 试剂

4.1 硫酸汞—磷酸混合溶液：称取硫酸汞（ HgSO_4 ）7.5g 溶于 600mL 硝酸溶液（2+1）中，加入浓磷酸（ $\rho=1.69\text{g/mL}$ ）20mL 和硝酸银（ AgNO_3 ）0.04g 搅拌溶解后，用蒸馏水稀释至 1000mL。

4.2 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 。

4.3 锰标准贮备溶液：称取高纯锰 0.1000g 溶于 5mL 硝酸溶液（1+1）中，移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 0.10mg 锰。

4.4 锰标准溶液：移取锰标准贮备溶液（4.3）10.0mL 于 100mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 10.0 μ g 锰。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取硝酸酸化水样 50.0mL 于 150mL 烧杯中，加硫酸汞—磷酸混合溶液（4.1）2.5mL，加热至 60～70℃。加过硫酸铵（4.2）0.4～0.6g，盖上小表皿，加热煮沸 1min，取下冷却后，洗入 50mL 比色管中，用蒸馏水定容。于分光光度计 530nm 波长处，以空白溶液作参比，用 3cm 比色杯测其吸光度。

5.2 空白试验

取 50mL 蒸馏水代替水样，以下步骤同 5.1。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取锰标准（4.4）0、10.0、20.0……120 μ g 于 150mL 烧杯中，加蒸馏水至 50mL，以下步骤同 5.1。以锰的浓度对其吸光度绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算锰的质量浓度：

$$\text{Mn (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得锰的含量， μ g；

V ——取水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室测定锰含量为 2.19 和 0.15mg/L 的水样时，其平行测定 7 次的相对标准偏差分别为 1.0%和 6.0%。水样加 20 μ gMn²⁺ 的回收率为 87%至 93%；加 40 μ gMn²⁺ 的回收率为 91%至 96%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 水样中含有机物时，可适当多加一些过硫酸铵。有机物含量较高时，应按下法消化处理：向试样中加 4 滴浓硫酸和 2~5mL 浓硝酸，于电热板上加热至冒浓三氧化硫白烟，取下冷却，加 50mL 蒸馏水溶解干涸物后，按样品分析 5.1 进行。

A2 本标准加入的硝酸汞溶液只能消除 0.1g 以下氯化物的干扰。氯化物大于 0.1g 时，应少取水样，限制氯化物在 0.18 以下。

A3 煮沸时间应保持一致，并不得延长，因过硫酸铵分解后，如继续煮沸，会使七价锰分解而影响结果。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部辽宁省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人王裕宣。

地下水水质检验方法

二氮杂菲分光光度法测定铁

DZ/T 0064. 23—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了二氮杂菲分光光度法测定铁的方法。

本标准适用于地下水中：铁含量的测定。

最低检测量为 $2.0\mu\text{g}$ 。测定最佳浓度范围 $0.04\text{mg/L}\sim 2.0\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

在 $\text{pH}2\sim 9$ 的溶液中，亚铁离子与二氮杂菲生成桔红色的稳定络合物。在 $\text{pH}5\sim 6$ 时，颜色最深。颜色强度在 40h 内保持稳定。借此进行亚铁离子的光度法测定。将三价铁离子还原为亚铁离子后，测定总铁，用差减法求得三价铁离子含量。

3 仪器

分光光度计

4 试剂

4.1 氨水溶液 (1+2)。

4.2 缓冲溶液 ($\text{pH}=6$)：称取乙酸钠 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 200g 溶解于约 200mL 蒸馏水中，加入冰乙酸 ($\rho=1.05\text{g/mL}$) 600mL，再用蒸馏水稀至 1000mL。

4.3 二氮杂菲溶液 (1.2g/L)：称取二氮杂菲 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.12g 溶解于 100mL 蒸馏水中 (可微热助溶)，贮于棕色瓶中 (最好用前配制)。

4.4 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶液 (100g/L)，用时配制。

4.5 亚铁标准储备溶液：称取硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 0.140 4g 溶于 500mL 蒸馏水中，再加入硫酸 ($\rho=1.84\text{g/mL}$) 10mL，移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 0.02mg 亚铁离子。

4.6 亚铁标准溶液：移取亚铁标准储备溶液 (4.5) 10.00mL 于 100mL 容量瓶中，以蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 $2.0\mu\text{g}$ 亚铁离子。

5 分析步骤

5.1 亚铁的分析

取专供测定亚铁和三价铁的酸化水样 5~50mL 于 100mL 容量瓶中，加入一小片刚果红试纸，用氨水 (4.1) 中和至刚果红试纸刚刚变为紫红色。

加入缓冲溶液 (4.2) 10mL，二氮杂菲溶液 (4.3) 2mL，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。5min 后，在分光光度计上波长 510nm 处，用 1cm 比色杯，以试剂空白作参比，测量吸光度。

5.2 总铁的分析

取专供测定亚铁和三价铁的酸化水样 5~50mL 于 100mL 容量瓶中，加入盐酸羟胺溶液 (4.4) 1mL，以下按 5.1 步骤进行测定。

5.3 空白试验

取蒸馏水代替试样，按 5.1 步骤进行。

5.4 标准曲线的绘制

5.4.1 亚铁标准曲线的绘制：准确移取亚铁标准 (4.5 及 4.6) 0、2.0、4.0、10.0……100 μg 于一系列 100mL 容量瓶中，以下步骤同 5.1。以亚铁离子浓度对吸光度绘制标准曲线。

5.4.2 总铁标准曲线的绘制：准确移取亚铁标准 (4.5 及 4.6) 0、2.0、4.0、10.0……100 μg 于一系列 100mL 容量瓶中，加入盐酸羟胺溶液 (4.4) 1mL，以下步骤同 5.1。以亚铁离子浓度对吸光度，分别绘制亚铁标准曲线或总铁标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式分别计算亚铁离子或总铁的质量浓度

$$\text{Fe (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得亚铁离子或总铁量， μg ；

V ——所取水样体积， mL 。

7 精密度和准确度

同一实验室对矿化度为 70mg/L 、不含亚铁的样品，加入亚铁 100mg ，批内 10 次测定统计，相对标准偏差为 0.25% 。对矿化度为 2.4g/L 、亚铁含量为 7mg/L 的水样批内 10 次测定统计，相对标准偏差为 0.41% 。

向含亚铁 0.12mg/L 的样品中，加入 $2.0\mu\text{g}$ 的亚铁离子，其回收率为 95.1% ；向含有 7mg/L 亚铁的水样中，加入亚铁离子 $20\mu\text{g}$ ，其回收率为 99.4% 。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部广东省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人高国华。

地下水水质检验方法

硫氰酸盐分光光度法测定铁

DZ/T 0064.24—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了硫氰酸盐分光光度法测定铁的方法。

本标准适用于地下水中铁含量的测定。最低检测量为 $2.0\mu\text{g}$ 。测定最佳浓度范围 $0.08\sim 4.0\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

在酸性溶液中，三价铁离子与硫氰酸根作用，生成红色络合物，溶液颜色强度与三价铁离子的浓度成正比，借此进行比色测定。

3 仪器

分光光度计

4 试剂

4.1 盐酸溶液 (1+1)。

4.2 硫氰酸钾溶液 (500g/L)。

4.3 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 溶液 (100g/L)。

4.4 三价铁标准贮备溶液：称取铁铵钒 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 0.4317g，加入少量蒸馏水使之溶解，再加入浓硫酸 5mL，定容至 500mL 容量瓶中。此溶液 1mL 含 $100\mu\text{g}$ 三价铁。

4.5 三价铁标准溶液：取铁标准贮备溶液（4.4）10mL 于 100mL 容量瓶中，定容，摇匀。此溶液 1mL 含 $10\mu\text{g}$ 三价铁。

5 分析步骤

5.1 三价铁的分析

取专供测定亚铁和三价铁的酸化水样 5~25mL 于 50mL 比色管中，加入盐酸溶液（4.1）4mL、硫氰酸钾溶液（4.2）2mL，摇匀。用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。5min 后，在分光光度计上波长 480nm 处，用 1cm 比色杯，以试剂空白作参比，测量吸光度。

5.2 总铁的分析

取专供测定亚铁和三价铁的酸化水样 5~25mL 于 50mL 比色管中，加入过硫酸铵溶液（4.3）1mL，以下步骤同 5.1。

5.3 空白试验：

取 25mL 蒸馏水代替试样，按 5.1 步骤进行。

5.4 标准曲线的绘制

5.4.1 三价铁标准曲线的绘制：准确取三价铁标准（4.5）0、2.0、5.0、10.0…… $100\mu\text{g}$ 于一系列 50mL 比色管中，以下步骤同 4.1。以三价铁浓度对吸光度，绘制标准曲线。

5.4.2 总铁标准曲线的绘制：准确取三价铁标准（4.5）0、5.0、10.0…… $100\mu\text{g}$ 于一系列 50mL 比色管中，加入过硫酸铵溶液（4.3）1mL，以下步骤同 5.2。以铁离子浓度对吸光度，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式分别计算三价铁离子或总铁的质量浓度：

$$\text{Fe (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的三价铁离子或总铁量（ μg ）；

V ——所取水样体积（mL）。

$$\text{Fe}^{2+} \text{ (mg/L)} = \text{总铁 (mg/L)} - \text{Fe}^{3+} \text{ (mg/L)}$$

7 精密度和准确度

同一实验室批内 10 次测定矿化度为 2.4g/L、含三价铁 0.6mg/L 的水样，相对标准偏差为 1.33%。对矿化度为 6g/L、三价铁为 0.84mg/L 的水样分别加入标准三价铁 10 μ g、20 μ g，测得回收率分别为 96.1%和 101.4%。

附 录 A

本标准的有关说明

(参考件)

- A1** 酸度应严格控制，酸度太小时生成的硫氰酸铁易于水解。
- A2** 显色溶液中应有过量的硫氰酸盐存在，以增加反应的灵敏度，并能消除氯化物、酸类的影响。
- A3** 显色后，颜色在 24h 内稳定。
- A4** 当水样中含氟量超过 6mg/L 时，应在取样后加入浓硫酸 1~2mL 蒸发至冒白烟除去，否则生成氟铁络离子将使结果偏低。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部广东省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人高国华。

地下水水质检验方法

火焰原子吸收光谱法测定铁

DZ/T 0064.25—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了直接火焰原子吸收光谱法测定铁的方法。

本标准适用于地下水中铁的测定。特征浓度（1%吸收）为 0.06mg/L。测定范围为 0.05~5mg/L。

2 方法提要

铁的吸收谱线很多，其中以 248.3nm 线吸收最强。此线虽有背景吸收，但由于比其他铁的吸收线灵敏度高，故可用作铁的分析线。另外，铁的 272.0nm 线吸收灵敏度低，但背景小，可用以测定水中较高含量的铁。选用本法工作条件，水中常见组分对测定无影响。

3 仪器

3.1 原子吸收分光光度计（带记录仪）。

3.2 铁空心阴极灯。

3.3 仪器工作条件。

3.3.1 波长：248.3nm。

3.3.2 灯电流：8mA。

3.3.3 狭缝：0.18nm。

3.3.4 火焰状态：中性偏微还原性焰。

3.3.5 吸收位置：15mm。

4 试剂

4.1 硝酸溶液 (0.5%)。

4.2 铁标准贮备溶液：称取高纯铁丝（预先用稀盐酸清除表面氧化物后，用蒸馏水冲洗，再用无水乙醇淋洗，置于干燥器，干燥后备用）1.000g 于烧杯中，加入盐酸溶液 (1+1) 40mL，低温加热使铁丝全部溶解，溶液冷却后，移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 铁。

4.3 铁标准溶液：取铁标准贮备溶液 (4.2) 50.0mL 于 1000mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (4.1) 稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 0.05mg 铁。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取在采样时已加有硝酸的酸性水样，按仪器工作条件直接喷雾，测量吸光度。

5.2 标准曲线的绘制

准确吸取铁标准溶液 (4.3) 0、0.50、1.00……5.00mL 于一系列的 50mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (4.1) 稀释至刻度，摇匀。此标准系列含铁为 0、0.5、……5mg/L。然后，按仪器工作条件测量吸光度，绘制铁的浓度对吸光度标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算铁的质量浓度：

$$\text{Fe (mg/L)} = A$$

式中：A——在标准曲线上查得铁的质量浓度，mg/L。

7 精密度和准确度

取含总铁为 2.95mg/L 的地下水样作 8 次测定，其批内标准偏差为 0.017mg/L，相对标准偏差为 0.58%。在含不同量铁的地下水中，加入 0.2~2.0mg/L 的铁，作铁的单份回收试验，回收率为 98%~103%。

附 录 A

本标准的一般说明

(参考件)

A1 铁的吸收谱线复杂,测定时应选用较窄的狭缝宽度。狭缝加宽会使测定铁的线性浓度范围减小。

A2 试样中硝酸和盐酸的浓度在 0.1%~10%间变化时,不影响铁的测定结果。

A3 水样中的固体微粒往往含有铁,故应取清澈水样测定,否则铁的测定结果有时会严重偏高。

A4 在本试验条件下,2mg/L 的铁分别与下列含量 (mg/L) 的元素 (离子) 共存时,不影响铁的测定; Na、K10000; Ca、Mg、Al、SiO₂、Li、B、Sr、Ba、SO₄²⁻、PO₄³⁻1000; Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Mn、Mo、TiO₂、F100。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人吴彭令、管品馨。

地下水水质检验方法

火焰原子吸收光谱法测定锰

DZ/T 0064.32—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了火焰原子吸收光谱法测定锰的方法。

本标准适用于地下水中锰的测定。测定范围为 $0.01 \sim 1.5 \text{ mg/L}$ 。地下水中的常见组分不干扰测定。

2 方法提要

锰的吸收谱线较多，当选用较窄的光谱通带，用高分辨率单色器可将锰的 280.0 nm 多重线分离为三条线： 279.5 nm 、 279.8 nm 及 280.1 nm 。其中以 279.5 nm 线吸收最强。故用此线作为锰的分析线。

3 仪器

3.1 原子吸收分光光度计（带记录仪）。

3.2 锰空心阴极灯。

3.3 仪器工作条件

3.3.1 波长， 279.5 nm 。

3.3.2 灯电流， 8 mA 。

3.3.3 狭缝， 0.18 nm 。

3.3.4 火焰状态，中性焰。

3.3.5 吸收位置， 10 mm 。

4 试剂

4.1 硝酸溶液 (0.5%)。

4.2 锰标准贮备溶液：称取高纯金属锰（预先用稀硝酸清除金属锰表面的氧化层，然后用蒸馏水冲洗，再用无水乙醇淋洗，最后放入干燥器中干燥后备用）1.000g 于烧杯中，加入硝酸溶液 (1+1) 40mL。待金属锰溶解后，将溶液移入 1000mL 容量瓶中用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 锰。

4.3 锰标准溶液：取锰标准贮备溶液 (4.2) 50mL 于 1000mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (4.1) 稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 0.05mg 锰。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取 $\text{pH} \leq 2$ 的硝酸酸化水样，按仪器工作条件直接喷雾，测量吸光度。

5.2 标准曲线的绘制

准确吸取锰的标准溶液 (4.3) 0、0.30、0.50……1.5mL 于一系列 50mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (4.1) 稀释至刻度，摇匀。此系列含锰为 0、0.3、0.5……1.5mg/L。然后，按样品分析相同条件测量吸光度，绘制锰的浓度对吸光度的标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算锰的质量浓度：

$$\text{Mn (mg/L)} = A$$

式中：A——在标准曲线上查得的锰含量，mg/L。

7 精密度和准确度

取含锰为 0.36mg/L 的地下水样作 8 次测定，其批内标准偏差为 0.002 4mg/L，相对标准偏差为 0.67%。在含不同量锰的地下水中，加入 0.1~1.0mg/L 的锰，作锰的单份回收试验，回收率为 96%~102%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 锰的吸收谱线较复杂,测定时,应选用较窄的狭缝宽度,狭缝加宽会使锰的测定线性浓度范围减小。

A2 试样中硝酸或盐酸的浓度在 0.1%~10%之间变化时,不影响锰的测定结果。

A3 在本实验条件下,锰的测定线性浓度范围为 0~1.5mg/L。锰的特征浓度(1%吸收)为 0.03mg/L。

A4 在本实验条件下,含锰 1mg/L 的试液中,分别与下列含量(mg/L)的元素(离子)共存时,不干扰锰的测定;Na, K (10000); Ca、Mg、Al、SiO₂、Li、B、Sr、Ba、NH₄²⁺、SO₄²⁻、PO₄³⁻ (1000); TiO₂、Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、Mo、F (100)。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人吴彭令、管品馨。

8. pH 值检测方法标准

水质 pH 值的测定 玻璃电极法

GB 6920—86

1 适用范围

1.1 本方法适用于饮用水，地面水及工业废水 pH 值的测定。

1.2 水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高含盐量均不干扰测定；但在 pH 小于 1 的强酸性溶液中，会有所谓酸误差，可按酸度测定；在 pH 大于 10 的碱性溶液中，因有大量钠离子存在，产生误差，使读数偏低，通常称为钠差。消除钠差的方法，除了使用特制的低钠差电极外，还可以选用与被测溶液的 pH 值相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校正。

温度影响电极的电位和水的电离平衡。须注意调节仪器的补偿装置与溶液的温度一致，并使被测样品与校正仪器用的标准缓冲溶液温度误差在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之内。

2 定义*

pH 是从操作上定义的。对于溶液 X，测出伽伐尼电池

* 此定义引自 GB 3100—3102—82《量和单位》第 151 页。

参比电极 | KCl 浓溶液 || 溶液 X | H₂ | Pt

的电动势 E_x 。将未知 pH (X) 的溶液 X 换成标准 pH 溶液 S, 同样测出电池的电动势 E_s , 则

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + (E_s - E_x) F / (RT \ln 10)$$

因此, 所定义的 pH 是无量纲的量。

pH 没有理论上的意义, 其定义为一种实用定义。但是在物质的量浓度小于 0.1 mol dm^{-3} 的稀薄水溶液有限范围, 既非强酸性又非强碱性 ($2 < \text{pH} < 12$) 时, 则根据定义, 有:

$$\text{pH} = -\log_{10} [c(\text{H}^+) / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})] \pm 0.02$$

式中 $c(\text{H}^+)$ 代表氢离子 H 的物质的量浓度, γ 代表溶液中典型 1—1 价电解质的活度系数。

3 原理

pH 值由测量电池的电动势而得。该电池通常由饱和甘汞电极为参比电极, 玻璃电极为指示电极所组成。在 25°C , 溶液中每变化 1 个 pH 单位, 电位差改变为 59.16 mV , 据此在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

4 试剂

4.1 标准缓冲溶液 (简称标准溶液) 的配制方法

4.1.1 试剂和蒸馏水的质量

4.1.1.1 在分析中, 除非另作说明, 均要求使用分析纯或优级纯试剂。购买经中国计量科学研究院检定合格的袋装 pH 标准物质时, 可参照说明书使用。

4.1.1.2 配制标准溶液所用的蒸馏水应符合下列要求: 煮沸并冷却、电导率小于 $2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}$ 的蒸馏水, 其 pH 以 $6.7 \sim 7.3$ 之间为宜。

4.1.2 测量 pH 时, 按水样呈酸性、中性和碱性三种可能, 常配制以下三种标准溶液:

4.1.2.1 pH 标准溶液甲 (pH4.008, 25°C)

称取先在 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 干燥 $2 \sim 3 \text{ h}$ 的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.12 g ,

* 电导的单缸是西 (门子) (Siemens), 用符号 “S” 表示, $1\text{S} = 1\Omega^{-1}$ 。

溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。

4.1.2.2 pH 标准溶液乙 (pH6.865, 25℃)

分别称取先在 110~130℃干燥 2~3h 的磷酸二氢钾 (KH₂PO₄) 3.388g 和磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄) 3.533g, 溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。

4.1.2.3 pH 标准溶液丙 (pH9.180, 25℃)

为了使晶体具有一定的组成, 应称取与饱和溴化钠 (或氯化钠加蔗糖) 溶液 (室温) 共司放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂 (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) 3.80g, 溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。

4.2 当被测样品 pH 值过高或过低时, 应参考表1 配制与其 pH 值相近似的标准溶液校正仪器。

表 1 pH 标准溶液的制备 *

标准溶液中溶质的 质量摩尔浓度, mol/kg	25℃的 pH	每 1000ml 25℃ 水溶液 所需药品重量
基本标准 酒石酸氢钾 (25℃ 饱和)	3.557	6.4gKHC ₄ H ₄ O ₆ ^①
0.05m 柠檬酸二氢钾	3.776	11.4gKH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
0.05m 邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12gKHC ₈ H ₄ O ₄
0.025m 磷酸二氢钾 ⁺ 0.025m 磷酸氢二钠	6.865	3.388gKH ₂ PO ₄ ⁺ 3.533gNa ₂ HPO ₄ ^{②③}
0.008695m 磷酸二氢钾 0.03043m 磷酸氢二钠	7.413	1.179gKH ₂ PO ₄ 4.302gNa ₂ HPO ₄ ^{②③}
0.01m 硼砂	9.180	3.80gNa ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O ^③
0.025m 碳酸氢钠 ⁺ 0.025m 碳酸钠	10.012	2.092gNaHCO ₃ ⁺ 2.640gNa ₂ CO ₃
辅助标准 0.05m 四草酸钾	1.679	12.61gKH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O ^④
氢氧化钙 (25℃ 饱和)	12.454	1.5gCa(OH) ₂ ^①

注:① 大约溶解度。

* 此表引自美国《水和废水标准检验法》15 版 (中文译本) 第 374 页, (1985) 建筑工业出版社。

- ② 在 110~130℃烘 2~3h。
- ③ 必须用新煮沸并冷却的蒸馏水(不含 CO₂)配制。
- ④ 别名草酸三氢钾,使用前在 54±3℃干燥 4~5h。

4.3 标准溶液的保存

4.3.1 标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

4.3.2 在室温条件下标准溶液一般以保存 1~2 个月为宜,当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时,不能继续使用。

4.3.3 在 4℃冰箱内存放,且用过的标准溶液不允许再倒回去,这样可延长使用期限。

4.4 标准溶液的 pH 值随温度变化而稍有差异。一些常用标准溶液的 pH (S) 值见表 2。

表 2 五种标准溶液的 pH (S) 值 *

t,℃	A	B	C	D	E
0		4.003	6.984	7.534	9.464
5		3.999	6.951	7.500	9.395
10		3.998	6.923	7.472	9.332
15		3.999	6.900	7.448	9.276
20		4.002	6.881	7.429	9.225
25	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180
30	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139
35	3.549	4.024	6.844	7.389	9.102
38	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081
40	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068
45	3.547	4.047	6.834	7.373	9.038
50	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011
55	3.554	4.075	6.834		8.985
60	3.560	4.091	6.836		8.962
70	3.580	4.126	6.845		8.921

* 此表引自《IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units》(1979) 第 31 页。

t, °C	A	B	C	D	E
80	3.609	4.164	6.859		8.885
90	3.650	4.205	6.877		8.850
95	3.671	4.227	6.886		8.833

这些标准溶液的组成是：

- A：酒石酸氢钾（25℃饱和）；
 - B：邻苯二甲酸氢钾，0.05mol/kg；
 - C：磷酸二氢钾，0.025mol/kg；
磷酸氢二钠，0.025mol/kg；
 - D：磷酸二氢钾，0.008695mol/kg；
磷酸氢二钠，0.03043mol/kg；
 - E：硼砂，0.01mol/kg。
- 这里溶剂是水。

5 仪器

5.1 酸度计或离子浓度计。常规检验使用的仪器，至少应当精确到 0.1pH 单位，pH 范围从 0 至 14。

如有特殊需要，应使用精度更高的仪器。

5.2 玻璃电极与甘汞电极。

6 样品保存

最好现场测定。否则，应在采样后把样品保持在 0～4℃，并在采样后 6h 之内进行测定。

7 步骤

7.1 仪器校准；操作程序按仪器使用说明书进行。先将水样与标准溶液调到同一温度，记录测定温度，并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上。

用标准溶液校正仪器，该标准溶液与水样 pH 相差不超过 2 个 pH 单位。从标准溶液中取出电极，彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准溶液中，其 pH 大约与第一个标准溶液相差 3 个 pH 单位，如果仪器响应的示值与第二个标准

溶液的 pH (S) 值之差大于 0.1pH 单位,就要检查仪器、电极或标准溶液是否存在问题。当三者均正常时,方可用于测定样品。

7.2 样品测定

测定样品时,先用蒸馏水认真冲洗电极,再用水样冲洗,然后将电极浸入样品中,小心摇动或进行搅拌使其均匀,静置,待读数稳定时记下 pH 值。

8 精密度 (见表 3)

表 3

pH 范围	允许差,pH 单位	
	重复性 *	再现性**
6	±0.1	±0.3
6~9	±0.1	±0.2
9	±0.2	±0.5

9 注释

- 9.1 玻璃电极在使用前先放入蒸馏水中浸泡 24h 以上。
- 9.2 测定 pH 时,玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中,并使其稍高于甘汞电极的陶瓷芯端,以免搅拌时碰坏。
- 9.3 必须注意玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极的内电极和陶瓷芯之间不得有气泡,以防断路。
- 9.4 甘汞电极中的饱和氯化钾溶液的液面必须高出汞体,在室温下应有少许氯化钾晶体存在,以保证氯化钾溶液的饱和,但须注意氯化钾晶体不可过多,以防止堵塞与被测溶液的通路。
- 9.5 测定 pH 时,为减少空气和水样中二氧化碳的溶入或挥发,在测水样之前,不应提前打开水样瓶。

* 根据一个试验室中对 pH 值在 2.21~13.23 范围内的生活饮用水,轻度、中度、重度污染的地面水及部分类型工业废水样品进行重复测定的结果而定。

** 根据北京地区 19 个试验室共使用 10 种不同型号的酸度计,4 种不同型号的电极用本法对 pH 值在 1.41~11.66 范围内的 7 个人工合成水样及 1 个地面水样的测定结果而定。

9.6 玻璃电极表面受到污染时，需进行处理。如果系附着无机盐结垢，可用温稀盐酸溶解；对钙镁等难溶性结垢，可用 EDTA 二钠溶液溶解；沾有油污时，可由丙酮清洗。电极按上述方法处理后，应在蒸馏水中浸泡一昼夜再使用。注意忌用无水乙醇、脱水性洗涤剂处理电极。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a. 取样日期、时间和地点；
- b. 样品的保存方法；
- c. 测定样品的日期和时间；
- d. 测定时样品的温度；
- e. 测定的结果（pH 值应取最接近于 0.1pH 单位，如有特殊要求时，可根据需要及仪器的精确度确定结果的有效数字位数）；
- f. 其他需说明的情况。

附加说明

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人董淑英。

本标准由国家环境保护局负责解释。

地下水水质检验方法

玻璃电极法测定 pH 值

DZ/T 0064.5—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了玻璃电极法测定地下水 pH 值的方法。

本标准适用于测定地下水的 pH 值。其测定范围和精密度，视所选用的 pH 电极和 pH 计而定。

水样的颜色、浊度、胶体物质、氧化还原电位或矿化度高低，一般不影响测定。温度影响，可通过仪器上的温度补偿装置校正。在测定 $\text{pH} > 10$ 及钠离子含量高的试样时，会产生误差。环境的重要指标之一。

2 方法提要

用 pH 玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，浸入被测溶液中，组成一电池。在 25°C 时，溶液 pH 每改变一个单位，就产生 59.16mV 的电位差。用标准缓冲溶液校准定位后，再将电极放入试样，即可在 pH 计上直接读出 pH 值。

3 仪器

3.1 酸度计。

3.2 玻璃电极。

3.3 饱和甘汞电极。

4 试剂

pH 标准缓冲溶液的配制：按表 1 称取规定量的试剂于烧杯中，用去离子水溶

解，移至 1000mL 容量瓶中，恒温到 25℃时加去离子水定容。所用去离子水，用前需煮沸以排除二氧化碳，并冷却后使用，去离子水的电导率应小于 2μS/cm，pH 在 5.6～6.0 之间。

表 1 pH 标准缓冲溶液的配制

序 号	试 剂 名 称	每升溶液中溶质质量 g	pH 值 (25℃)
4. 1	饱和酒石酸氢钾(KHC ₄ H ₄ O ₆) (25℃)	约 6. 4	3. 56
4. 2 ¹⁾	邻苯二钾酸氢钾(KHC ₈ H ₄ O ₄)	10. 125 2	4. 01
4. 3 ¹⁾	磷酸二氢钾(KH ₂ PO ₄) + 磷酸氢二钠(Na ₂ HPO ₄)	3. 388 6 + 3. 535 3	6. 86
4. 4 ¹⁾	磷酸二氢钾(KH ₂ PO ₄) + 磷酸氢二钠(Na ₂ HPO ₄)	1. 179 2 + 4. 304 8	7. 41
4. 5	硼砂(Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O)	3. 802 5	9. 18

注:1)试剂需经 110℃烘干 2h 后使用。

5 测定步骤

- 5.1 按所选用的酸度计（3.1）说明书要求，调好仪器。并在电极架上装好已活化好的 pH 玻璃电极（3.2）及饱和甘汞电极（3.3）。
- 5.2 选取与水样 pH 值相近的标准缓冲溶液（表 1 4.1—4.5），洗电极 2～3 次，并倒此溶液 30～50mL 于烧杯中，按仪器说明书“定位”步骤校正仪器。根据测定时溶液的温度按表 2 数据修正标准缓冲溶液的 pH 值。
- 5.3 用待测水样洗电极 2～3 次，并用干净烧杯取水样 30～50mL 进行测定。由仪器表头直接读出 pH 值。

表 2 标准缓冲溶液的 pH 值 (0~50℃)

表 1 序号						
pH 值	溶液,℃	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
0		—	4.000	6.984	7.534	9.464
5		—	3.998	6.951	7.500	9.395
10		—	3.997	6.923	7.472	9.332
15		—	3.998	6.900	7.448	9.276
20		—	4.001	6.881	7.429	9.225
25		3.557	4.005	6.865	7.413	9.180
30		3.552	4.011	6.853	7.400	9.139
35		3.549	4.018	6.844	7.389	9.102
40		3.547	4.035	6.838	7.380	9.068
45		3.547	4.047	6.834	7.373	9.038
50		3.549	4.060	6.833	7.367	9.011

6 精密度和准确度

测定的精密度和准确度取决于所选用的仪器和电极的性能、标准缓冲溶液配制的准确度以及校正和操作技巧。同一实验室用 821 型酸度计测定 pH 分别为 4.00、6.89、7.44、9.25 的标准缓冲溶液 (17.5℃)，其相对标准偏差分别为 0.12%、0.07%、0.06%、0.06%。测定绝对误差为-0.04~+0.013pH 单位。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 水的 pH 值大小, 主要决定于水中 CO_2 、 HCO_3^- 、或 CO_3^{2-} 的含量, 由于它们极易受温度、压强的影响, 故 PH 应在采样现场测定。

A2 pH 玻璃电极在使用前, 必须在去离子水中活化 24h 以上。经常使用时, 电极应浸泡在去离子水中。较长时间不用, 可洗净后, 放电极盒内保存。由于玻璃球泡部分非常薄, 在使用和保存时, 切勿与硬物相碰或用手触摸。

A3 饱和甘汞电极在使用时, 要拔去侧面的胶塞, 内充的氯化钾溶液必须保持饱和状态和一定的液面高度。

A4 测定时如发现读数不稳, 除检查仪器外, 还应检查电极。首先检查甘汞电极内部是否有气泡, 再检查电极端部砂心毛细管是否堵塞, 用滤纸贴在电极头上, 如有溶液渗出, 表明毛细管未被阻塞。如上述检查无问题, 则可用盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.1\text{mol/L}$] 浸洗玻璃电极, 用去离子水洗净后再测。如仍不稳定, 则需更换电极。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质技术方法研究所负责起草。

本标准主要起草人房素娟。

地下水水质检验方法

滴定法测定酸度

DZ/T 0064.43—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了滴定法测定酸度的方法。

本标准适用于地下水酸度的测定，检测限（以 CaCO_3 mg/L 计）为 5mg/L。

2 定义

水的酸度，通常是指水中能与氢氧根离子反应的强酸、弱酸和强酸弱碱盐等。用甲基橙作指示剂，所测得的酸度称强酸酸度，又称甲基橙酸度；用酚酞作指示剂，所测得的酸度称总酸度，又称酚酞酸度。

3 方法提要

当加入碱标准溶液时，水样中的氢离子即与氢氧根离子发生反应，根据消耗碱标准溶液的量，可计算其酸度。

4 试剂

4.1 酚酞乙醇溶液（10g/L）。

4.2 甲基橙溶液（0.5g/L）。

4.3 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.05\text{mol/L}$]

4.3.1 配制称取氢氧化钠约 2g，溶于少量无二氧化碳的蒸馏水中，迅速转入 1000mL 容量瓶中定容。溶液贮存于聚乙烯塑料瓶中，用邻苯二甲酸氢钾标定其浓度。

4.3.2 标定准确称取已在 105~110℃ 烘过 2h 的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 3 份 (每份重约 0.2g, 准确至 0.0002g), 分别放入三个 150mL 三角瓶中, 各加入无二氧化碳蒸馏水 50mL, 加酚酞溶液 (4.1) 4 滴, 用配制好的氢氧化钠溶液 (4.3.1) 滴定至粉红色。

4.3.3 按下式计算氢氧化钠溶液的浓度:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m}{V \times 204.2} \times 1000$$

式中: $c(\text{NaOH})$ —— 氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

m —— 称取邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

V —— 滴定消耗氢氧化钠溶液的体积, mL;

204.2 —— 与 1.00mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的邻苯二甲酸氢钾质量。

5 分析步骤

5.1 吸取水样 50.0mL 于 150mL 三角瓶中, 加酚酞溶液 (4.1) 4 滴, 用氢氧化钠标准溶液 (4.3) 滴定到粉红色不退。记录氢氧化钠标准溶液的用量 (V_1)。

5.2 吸取水样 50.0mL 于三角瓶中, 加甲基橙溶液 (4.2) 3 滴, 用氢氧化钠标准溶液 (4.3) 滴定至红色刚变为桔黄色即为终点, 记录氢氧化钠标准溶液的用量 (V_2)。

6 分析结果的计算

按下式计算水样的酸度:

$$\text{总酸度 (以 } \text{CaCO}_3 \text{ mg/L 计)} = \frac{c \times V_1 \times 50.04}{V} \times 1000$$

$$\text{甲基橙酸度 (以 } \text{CaCO}_3 \text{ mg/L 计)} = \frac{c \times V_2 \times 50.04}{V} \times 1000$$

式中: c —— 氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 —— 用酚酞作指示剂时消耗氢氧化钠溶液的体积, mL;

V_2 —— 用甲基橙作指示剂时消耗氢氧化钠溶液的体积, mL;

V —— 所取水样的体积, mL;

50.04 —— 与 1.00mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克

表示的碳酸钙质量。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东。

9. 硫酸盐检测方法标准

水质 硫酸盐的测定 重量法

GB 11899—89

1 主题内容与适用范围

1.1 本国际标准规定了测定水中硫酸盐的重量法

本标准适用于地面水、地下水、含盐水、生活污水及工业废水。

本标准可以准确地测定硫酸盐含量 10mg/L （以 SO_4^{2-} 计）以上的水样，测定上限为 5000mg/L （以 SO_4^{2-} 计）。

1.2 干扰

样品中若有悬浮物、二氧化硅、硝酸盐和亚硝酸盐可使结果偏高。碱金属硫酸盐，特别是碱金属硫酸氢盐常使结果偏低。铁和铬等影响硫酸钡的完全沉淀，形成铁和铬的硫酸盐也使结果偏低。

在酸性介质中进行沉淀可以防止碳酸钡和磷酸钡沉淀，但是酸度高会使硫酸钡沉淀的溶解度增大。

当试料中含 CrO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 大于 10mg ， NO_3^- 1000mg ， SiO_2 2.5mg ， Ca^{2+} 2000mg ， Fe^{3+} 5.0mg 以下不干扰测定。

在分析开始的预处理阶段，在酸性条件下煮沸可以将亚硫酸盐和硫化物分别以

二氧化硫和硫化氢的形式赶出。在废水中他们的浓度很高，发生 $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{S} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应时，生成的单体硫应该过滤掉，以免影响测定结果。

2 原理

在盐酸溶液中，硫酸盐与加入的氯化钡反应形成硫酸钡沉淀。沉淀反应在接近沸腾的温度下进行，并在陈化一段时间之后过滤，用水洗到无氯离子，烘干或灼烧沉淀，称硫酸钡的重量。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为认可的分析纯试剂，所用水为去离子水或相当纯度的水。

3.1 盐酸，1+1。

3.2 二水合氯化钡溶液，100g/L：将 100g 二水合氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于约 800mL 水中，加热有助于溶解，冷却溶液并稀释至 1L。贮存在玻璃或聚乙烯瓶中。此溶液能长期保持稳定。此溶液 1mL 可沉淀约 40mgSO_4^{2-} 。

注意：氯化钡有毒，谨防入口。

3.3 氨水，1+1。

注意：氨水能导致烧伤、刺激眼睛、呼吸系统和皮肤。

3.4 甲基红指示剂溶液，1g/L：将 0.1g 甲基红钠盐溶解在水中，并稀释到 100mL。

3.5 硝酸银溶液，约 0.1mol/L：将 1.7g 硝酸银溶解于 80mL 水中，加 0.1mL 浓硝酸，稀释至 100mL，贮存于棕色玻璃瓶中，避光保存长期稳定。

3.6 碳酸钠，无水。

4 仪器

4.1 蒸汽浴。

4.2 烘箱，带恒温控制器。

4.3 马福炉，带有加热指示器。

4.4 干燥器。

4.5 分析天平，可称准至 0.1mg。

4.6 滤纸, 酸洗过, 无灰分, 经硬化处理过能阻留微细沉淀的致密滤纸, 即慢速定量滤纸及中速定量滤纸。

4.7 滤膜, 孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 。

4.8 熔结玻璃坩埚, G4, 约 30mL。

4.9 瓷坩埚, 约 30mL。

4.10 铂蒸发皿, 250mL¹⁾。

注: 1) 可用 30~50mL 代替 250mL 铂蒸发皿水样体积大时, 可分次加入。

5 采样和样品

5.1 样品可以采集在硬质玻璃或聚乙烯瓶中。为了不使水样中可能存在的硫化物或亚硫酸盐被空气氧化, 容器必须用水样完全充满。不必加保护剂, 可以冷藏较长时间。

5.2 试料的制备取决于样品的性质和分析的目的。为了分析可过滤态的硫酸盐, 水样应在采样后立即在现场(或尽可能快地)用 $0.45\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 滤液留待分析。需要测定硫酸盐的总量时, 应将水样摇匀后取试料, 适当处理后进行分析。

6 步骤

6.1 预处理

6.1.1 将量取的适量可滤态试料(例如含 50mgSO_4^{2-})置于 500mL 烧杯中, 加两滴甲基红指示剂(3.4)用适量的盐酸(3.1)或者氨水(3.3)调至显橙黄色, 再加 2mL 盐酸(3.1), 加水使烧杯中溶液的总体积至 200mL, 加热煮沸至少 5min。

6.1.2 如果试料中二氧化硅的浓度超过 25mg/L , 则应将所取试料置于铂蒸发皿(4.10)中, 在蒸气浴上蒸发到近干, 加 1mL 盐酸(3.1), 将皿倾斜并转动使酸和残渣完全接触, 继续蒸发到干, 放在 180°C 的烘箱内完全烘干。如果试料中含有有机物质, 就在燃烧器的火焰上炭化, 然后用 2mL 水和 1 mL 盐酸(3.1)把残渣浸湿, 再在蒸气浴上蒸干。加入 2mL 盐酸(3.1), 用热水溶解可溶性残渣后过滤。用少量热水多次反复洗涤不溶解的二氧化硅, 将滤液和洗液合并, 按 6.1.1 调节酸度。

6.1.3 如果需要测总量而试料中又含有不溶解的硫酸盐, 则将试料用中速定量滤纸过滤, 并用少量热水洗涤滤纸, 将洗涤液和滤液合并, 将滤纸转移到铂蒸发皿

(4.10) 中, 在低温燃烧器上加热灰化滤纸, 将 4g 无水碳酸钠 (3.6) 同皿中残渣混合, 并在 900℃ 加热使混合物熔融, 放冷, 用 50mL 水将熔融混合物转移到 500mL 烧杯中, 使其溶解, 并与滤液和洗液合并, 按 6.1.1 调节酸度。

6.2 沉淀

将 6.1 预处理所得的溶液加热至沸, 在不断搅拌下缓慢加入 10 ± 5 mL 热氯化钡溶液 (3.2), 直到不再出现沉淀, 然后多加 2mL, 在 80~90℃ 下保持不少于 2h, 或在室温至少放置 6h, 最好过夜以陈化沉淀。

注: 缓慢加入氯化钡溶液、煮沸均为促使沉淀凝聚减少其沉淀的可能性。

6.3 过滤、沉淀灼烧或烘干

6.3.1 灼烧沉淀法

用少量无灰过滤纸浆与硫酸钡沉淀混合, 用定量致密滤纸过滤, 用热水转移并洗涤沉淀, 用几份少量温水反复洗涤沉淀物, 直至洗涤液不含氯化物为止。滤纸和沉淀一起, 置于事先在 800℃ 灼烧恒重后的瓷坩埚里烘干, 小心灰化滤纸后 (不要让滤纸烧出火焰), 将坩埚移入高温炉里, 在 800℃ 灼烧 1h, 放在干燥器内冷却, 称重, 直至灼烧至恒重。

6.3.2 烘干沉淀法

用在 105℃ 干燥并已恒重后的熔结玻璃坩埚 (G4) 过滤沉淀, 用带橡皮头的玻璃棒及温水将沉淀定量转移到坩埚中去, 用几份少量的温水反复洗涤沉淀, 直至洗涤液不含氯化物。取下坩埚, 并在烘箱内于 105 ± 2 ℃ 干燥 1~2h, 放在干燥器内冷却, 称重, 直至干燥至恒重。

洗涤过程中氯化物的检验:

在含约 5mL 硝酸银溶液 (3.5) 的小烧杯中收集约 5mL 的洗涤水, 如果没有沉淀生成或者不显浑浊, 即表明沉淀中已不含氯离子。

7 结果的表示

硫酸根 (SO_4^{2-}) 的含量 m mg/L 按下式进行计算。

$$m = \frac{m_1 \times 411.6 \times 1000}{V}$$

式中: m_1 ——从试料中沉淀出来的硫酸钡重量, g;

V ——试料的体积, mL;

411.6——BaSO₄ 质量换算为 SO₄ 的因素。

8 精密度和准确度

样品	试料体积 mL	硫酸盐浓度 mg/L	SI mg/L	VI %	SR mg/L	VR %	备注
1	200	50	3.3				一个实验室 9 个自由度
2	20	210	3.3	1.6	6.9	3.3	10 个实验室 37 个自由度
3	20	583	8.4	1.4	6.9	3.3	10 个实验室 35 个自由度
4	20	1160	9.3	0.8	11.6	1.0	9 个实验室 32 个自由度
5	20	1500	21.3				同 1
6	20	5000	29.4				同 1

注:SI——再现性标准偏差。
VI——再现性变异系数。
SR——重复性标准偏差。
VR——重复性变异系数。

附 录 A

(参考件)

A1 使用过的熔结玻璃坩埚的清洗可用每升含 5g2Na-EDTA 和 25mL 乙醇胺 $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2]$ 的水溶液将坩埚浸泡一夜,然后将坩埚在抽吸情况下用水充分洗涤。

A2 用少量无灰滤纸的纸浆与硫酸钡混合,能改善过滤并防止沉淀产生蠕升现象,纸浆与过滤硫酸钡的滤纸可一起灰化。

A3 将 BaSO_4 沉淀陈化好,并定量转移是至关重要的,否则结果会偏低。

A4 当采用灼烧法时,硫酸钡沉淀的灰化应保证空气供应充分,否则沉淀易被滤纸烧成的炭还原 ($\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \longrightarrow \text{BaS} + 4\text{CO} \uparrow$),灼烧后的沉淀将会呈灰色或黑色。这时可在冷后的沉淀中加入 2~3 滴浓硫酸,然后小心加热至 SO_3 白烟不再发生为止,再在 800°C 灼烧至恒重。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人王素芳。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 硫酸盐的测定

火焰原子吸收分光光度法

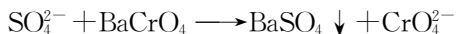
GB 13196—91

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了间接测定水中可溶性硫酸盐的火焰原子吸收分光光度法。
- 1.2 本标准适用于地表水、地下水及饮用水可溶性硫酸盐的测定。
- 1.3 本标准的最低检出浓度为 0.4mg/L，测定上限当取样量为 10mL 时，是 30mg/L。当取样量为 1 mL 时，则是 300mg/L。水样适当稀释，测定范围还可以扩大。
- 1.4 Pb^{2+} 和 PO_4^{3-} 对测定产生干扰，但 $10\mu\text{g}$ 以下的 Pb^{2+} 或 PO_4^{3-} 可允许存在。

2 原理

在水-乙醇的氨性介质中，硫酸盐与铬酸钡悬浊液反应，反应式如下：



用原子吸收法测定反应释放出的铬酸根，即可间接算出硫酸盐的含量。所用火焰为空气-乙炔富燃性黄色火焰，测定波长为 359.3 nm。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。

- 3.1 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。
- 3.2 冰乙酸 (CH_3COOH)： $\rho=1.05\text{g/mL}$ 。
- 3.3 氢氧化铵 (NH_4OH)： $\rho=0.880\text{g/mL}$ 。

3.4 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)。

3.5 氢氧化铵溶液：1+1。用氢氧化铵 (3.3) 配制。临用时现配。

3.6 混合酸溶液：盐酸 (3.1) 0.42mL，冰乙酸 (3.2) 14.7mL 混合，用水稀释至 200mL。

3.7 钙溶液：1 mg/mL。称 0.28g 氯化钙 (CaCl_2) 溶于 100mL 水中，摇匀。

3.8 铬酸钡悬浊液：称 0.5g 铬酸钡 (BaCrO_4) 溶于 200mL 混合酸溶液 (3.6) 中，贮于聚乙烯瓶中。用前振摇。

3.9 硫酸盐标准溶液， SO_4^{2-} ：100mg/L。准确称取无水硫酸钠 (Na_2SO_4 ，在 105℃烘 2h) 0.0740g，用适量水溶解，转入 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

4 仪器

一般实验室仪器和

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 铬空心阴极灯。

4.3 乙炔的供气装置。

4.4 空气压缩机，加除油、水及杂质装置。

4.5 过滤器，见下图。

5 采样及样品

水样采集后，立即用 0.45 μm 滤膜抽滤除去悬浮物，贮存于聚乙烯瓶中。

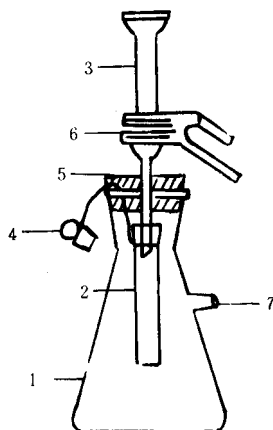
6 步骤

6.1 试料

取 10 mL 水样置于 25 mL 比色管中，如硫酸根含量大于 30 mg/L，可适量少取样品，然后加水至 10 mL。

6.2 测定

6.2.1 前处理：在试料 (6.1) 中，依次加入铬酸钡悬浊液 (3.7) 2mL，氢氧化铵溶液 (3.5) 1 mL，钙溶液 (3.6) 1 mL，无水乙醇 (3.4) 8mL，加水至标线，摇匀。放置 30min 后，用 0.45 μm 滤膜抽滤（装置见图 1）于 10mL 干燥比色管



过滤装置图

- 1—抽滤瓶；2—10mL 比色管；3—带砂芯的玻璃过滤器；
4—比色管塞；5—胶盖；6—0.45 μ m 滤膜；7—接抽气泵

中，备测。

6.2.2 测定：遵照仪器使用说明调节仪器至最佳工作条件，测定滤液的吸光度。

6.3 校准曲线的绘制

在一组 25 mL 比色管中，加入硫酸盐标准溶液 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00mL，然后按步骤 (6.2.1) 进行前处理，并按 (6.2.2) 中的条件测定其吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的硫酸盐浓度 (mg/L) 绘制校准曲线。

7 分析结果的表述

7.1 硫酸盐含量，由下式给出：

$$c = \frac{25c'}{V}$$

式中： c ——试样中硫酸盐的浓度，mg/L；

c' ——由校准曲线上查得的浓度，mg/L；

V ——所取试样的体积，mL；

25——比色管的体积，mL。

7.2 硫酸盐含量，用回归方程计算。

8 精密度和准确度

八个实验室测定了三个不同浓度水平的统一样品，硫酸盐含量分别为：4.83，10.5，25.7mg/L。

8.1 重复性

重复性相对标准偏差分别为：3.69%、3.65%和2.65%。

8.2 再现性

再现性相对标准偏差分别为：7.98%、3.84%和4.07%。

8.3 准确度

相对误差分别为：+1.45%、-2.86%和-1.56%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人刘京、魏复盛。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

10. 锌检测方法标准

水质 锌的测定 双硫腙分光光度法

GB 7472—87

1 适用范围

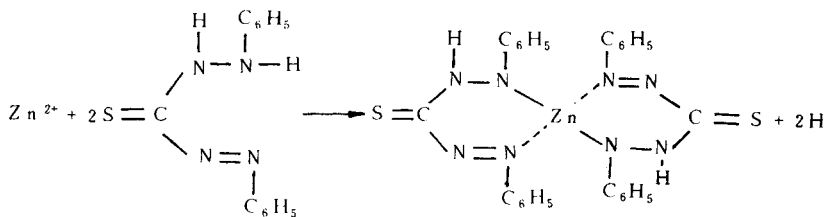
- 1.1 测定物质：本标准规定了用双硫腙分光光度法测定水中的锌。
- 1.2 样品类型：本方法适用于测定天然水和某些废水中微量锌。有关干扰问题见附录 A。
- 1.3 范围：本方法适用于测定锌浓度在 $5\sim 50\mu\text{g/L}$ 的水样。
- 1.4 检出限：当使用光程长 20mm 比色皿，试份体积为 100ml 时，检出限为 $5\mu\text{g/L}$ 。
- 1.5 灵敏度：本方法用四氯化碳萃取，在最大吸光波长 535nm 测量时，其摩尔吸光度约为 $9.3\times 10^4\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ 。

2 定义

本标准规定水样经酸消解处理后，测定水样中总锌量。

3 原理

在 pH 为 4.0~5.5 的乙酸盐缓冲介质中, 锌离子与双硫腙形成红色螯合物, 用四氯化碳萃取后进行分光光度测定。水样中存在少量铅、铜、汞、镉、钴、铋、镍、金、钨、银、亚锡等金属离子时, 对锌的测定有干扰, 但可用硫代硫酸钠作掩蔽剂和控制 pH 值而予以消除, 其反应为:



4 试剂

本标准所用试剂除另有说明外, 均为分析纯试剂, 实验中均用不含锌的水。

无锌水: 将普通蒸馏水通过阴阳离子交换柱以除去水中锌。

4.1 四氯化碳 (CCl_4)。

4.2 高氯酸 (HClO_4): $\rho=1.75\text{g/ml}$ 。

4.3 盐酸 (HCl): $\rho=1.18\text{g/ml}$ 。

4.3.1 盐酸: 6 mol/L 溶液。

取 500ml 盐酸 (4.3) 用水稀释至 1000ml。

4.3.2 盐酸: 2mol/L 溶液。

取 100ml 盐酸 (4.3) 用水稀释到 600ml。

4.3.3 盐酸: 0.02mol/L 溶液。

取 10ml 盐酸 (4.3.2) 溶液用水稀释到 1000ml。

4.4 乙酸 (CH_3COOH)。

4.5 氨水 ($\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$): $\rho=0.90\text{g/ml}$ 。

4.5.1 氨水: 1+100 溶液。

取 10ml 氨水 (4.5) 用水稀释至 1000ml。

4.6 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.4\text{g/ml}$ 。

4.6.1 硝酸: 2% (V/V) 溶液。

取 20ml 硝酸 (4.6) 用水稀释到 1000ml。

4.6.2 硝酸：0.2% (V/V) 溶液。

取 2ml 硝酸 (4.6) 用水稀释至 1000ml。

4.7 乙酸钠缓冲溶液。

将 68g 三水乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中，并稀释至 250ml。另取 1 份乙酸 (4.4) 与 7 份水混合。将上述两种溶液按等体积混合，混合液再用双硫脲四氯化碳溶液 (4.9) 重复萃取数次，直到最后的萃取液呈绿色，然后再用四氯化碳 (4.1) 萃取以除去过量的双硫脲。

4.8 硫代硫酸钠溶液。

将 25g 五水硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100ml 水中，每次用 10ml 双硫脲四氯化碳溶液 (4.9) 萃取，直到双硫脲溶液呈绿色为止，然后再用四氯化碳 (4.1) 萃取以除去多余的双硫脲。

4.9 双硫脲：0.1% (m/V) 四氯化碳贮备溶液。

称取 0.25g 双硫脲 ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) 溶于 250ml 四氯化碳 (4.1)，贮于棕色瓶中，放置在冰箱内。如双硫脲试剂不纯，可按下述步骤提纯：

称取 0.25g 双硫脲溶于 100ml 四氯化碳中滤去不溶物，滤液置分液漏斗中，每次用 20ml 氨水 (4.5.1) 提取五次，此时双硫脲进入水层，合并水层，然后用盐酸 (4.3.1) 中和。再用 250ml 四氯化碳 (4.1) 分三次提取，合并四氯化碳层。将此双硫脲四氯化碳溶液流放入棕色瓶中，保存于冰箱内备用。

4.10 双硫脲：0.01% (m/V) 四氯化碳溶液。

临用前将双硫脲溶液 (4.9) 用四氯化碳 (4.1) 稀释 10 倍。

4.11 双硫脲：0.004% (m/V) 四氯化碳溶液。

取 40ml 双硫脲四氯化碳溶液 (4.10)，用四氯化碳 (4.1) 稀释到 100ml。当天配制。

4.12 双硫脲：0.0004% (m/V) 四氯化碳溶液。

取 10ml 双硫脲四氯化碳溶液 (4.11)，用四氯化碳 (4.1) 稀释至 100ml (此溶液的透光度在 500nm 波长处用 10mm 比色皿测量时，应为 70%)。当天配制。

4.13 柠檬酸钠溶液。

将 10 克二水柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解在 90ml 水中，按上面介绍方法 (4.7) 用双硫脲四氯化碳萃取纯化。此试剂用于玻璃器皿的最后洗涤。

4.14 锌标准贮备溶液。

称取 0.1000g 锌粒（纯度 99.9%）溶于 5ml 盐酸（4.3.2）中，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $100\mu\text{g}$ 锌。

4.15 锌标准溶液。

取锌标准贮备溶液（4.14）10.00ml 置于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $1.00\mu\text{g}$ 锌。

5 仪器

5.1 分光光度计：光程 10mm 或更长的比色皿。

5.2 分液漏斗：容量为 125 和 150ml，最好配有聚四氟乙烯活塞。

5.3 玻璃器皿：所有玻璃器皿均先后用 1+1 硫酸和无锌水浸泡和清洗。

6 采样和样品

6.1 实验室样品

根据水样的类型提出的特殊建议进行采样，采用聚乙烯瓶采样。使用前用硝酸（4.6.1）溶液浸泡 24h，然后用无锌水冲洗干净，水样采集后，每 1000ml 水样立即加入 2.0 ml 硝酸（4.6）加以酸化（pH 约 1.5）。

6.2 试样

除非证明水样的消化处理是不必要的，例如：不含悬浮物的地下水和清洁地面水可直接测定。否则要按下述二种方法处理：

6.2.1 比较浑浊的地面水，每 100ml 水样加入 1ml 硝酸（4.6），置于电热板上微沸消解 10min，冷却后用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸（4.6.2）洗涤数次，然后用硝酸（4.6.2）稀释至一定体积，供测定用。

6.2.2 含悬浮物和有机质较多的地面水或废水，每 100ml 水样加入 5ml 硝酸（4.6），在电热板上加热消解到 10ml 左右，冷却，再加入 5ml 硝酸（4.6）和 2ml 高氯酸（4.2），继续加热消解，蒸发至近干。用硝酸（4.6.2）温热溶解残渣，冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸（4.6.2）洗涤数次，滤液用硝酸（4.6.2）稀释定容，供测定用。每分析一批样品要平行操作两个空白。

6.3 试份

如果水样中锌的含量不在测定范围内，可将试样作适当的稀释减少取试样量，

如锌的含量太低，也可取较大量试样置于石英皿中进行浓缩。如果取加酸保存的试样，则要取一份试样放在石英皿中蒸发至干，以除去过量酸（注意：不要用氢氧化物中和，因为此类试剂中的含锌量往往过高），然后加无锌水，加热煮沸 5min。用稀盐酸或经纯制的氨水调节试样的 pH 在 2~3 之间。最后以无锌水定容。

7 步骤

7.1 测定

7.1.1 显色萃取

取 10ml（含锌量在 0.5~5 μ g 之间）试份（6.3），置于 60ml 分液漏斗中，加入 5ml 乙酸钠缓冲溶液（4.7）及 1 ml 硫代硫酸钠溶液（4.8），混匀后，再加 10.0ml 双硫脲四氯化碳溶液（4.12），振摇 4 min，静置分层后，将四氯化碳层通过少许洁净脱脂棉过滤入 20mm 比色皿中。

7.1.2 吸光度的测量

立即在 535nm 的最大吸光波长处测量溶液的吸光度，采用合适的（如 20mm）光程长的比色皿，参比皿中放入四氯化碳（4.1）（注意：第一次采用本方法时，应检验最大吸光波长，以后的测定中均使用此波长），由测量得吸光度扣去空白试验（7.2）吸光度之后，从校准曲线上查出测量锌量，然后按 8.1 的公式计算样品中锌的含量。

7.2 空白试验

用适量（如 10 $\pm$ 0.5ml）无锌水代替试份，按 6.3 和 7.1 的方法进行处理。

7.3 校准

7.3.1 制备一组校准溶液

向一系列 125ml 分液漏斗中，分别加入锌标准溶液（4.15）0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，各加适量无锌水补充到 10ml，向各分液漏斗中加入 5ml 乙酸钠溶液（4.7）和 1ml 硫代硫酸钠溶液（4.8），混匀后备用萃取。

7.3.2 显色萃取

上述溶液（7.3.1）用 10.0ml 双硫脲四氯化碳溶液（4.12）摇动萃取 4min，静置分层后，将四氯化碳层通过少许洁净脱脂棉过滤入 20mm 比色皿中。

7.3.3 吸光度的测量

立即在 535nm 的最大吸光波长处测量溶液的吸光度，采用 20mm 光程长的比

色皿，用纯四氯化碳作参比。

7.3.4 校准曲线的绘制

从 7.3.3 测得的吸光度扣去试剂空白（零浓度）的吸光度后，绘制吸光度对锌量的曲线。这条校准线应为通过原点的直线。

7.3.5 校准次数

应定期检查校准曲线，特别是分析一批水样或每使用一批新试剂时要检查一次。

8 结果表示

8.1 计算方法

锌的浓度 c (mg/L) 由下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从校准曲线上求得锌量， μg ；

V ——用于测定的水样体积，ml。

8.2 报告结果

结果以二位有效数字表示。

9 精密度和准确度

46 个实验室曾用本方法分析过一个合成水样，其中含锌 $650\mu\text{g/L}$ 。其他离子含量（以 $\mu\text{g/L}$ 计）为：铝 500，镉 50，铬 110，铜 470，铁 300，铅 70，锰 120 和银 150。得到的相对标准偏差为 18.2%。相对误差为 25.9%。

附录 A

干扰及其消除

(补充件)

水中存在少量铋、镉、钴、铜、金、铅、汞、镍、钡、银和亚锡等金属离子时,对本方法均有干扰,但可用硫代硫酸钠掩蔽剂和控制溶液的 pH 值来消除这些干扰。三价铁、余氯和其他氧化剂会使双硫脲变成棕黄色,由于锌普遍存在于环境中,而锌与双硫脲反应又非常灵敏,因此需要采取特殊措施防止污染。实验中如出现高而无规律的空白值,这种现象往往是起源于含氧化锌的玻璃、表面被污染的玻璃器皿、橡胶制品、活塞润滑剂,试剂级化学药品或蒸馏水,因此需要保留一套专供测定锌用的玻璃器皿,单独放置。

本方法只适用于一般轻度受重金属污染的废水。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国科学院环境化学研究所负责起草。

本标准主要起草人洪水皆。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定锌

DZ/T 0064.41—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定锌的方法。

本标准适用于测定地下水中的锌。最低检测量为 $0.1\mu\text{g}$ ，其测量范围为 $0.005\sim 1\text{mg/L}$ 。

一般常见元素不干扰测定。大量的铁、铝及大于 $50\mu\text{g/L}$ 的砷，对测定产生严重干扰。一般地下水中，铝含量甚少，达不到干扰程度。水中铁含量较大时，可加入少量钛铁试剂，消除影响。

2 方法提要

在乙酸-乙酸钠 ($\text{pH}=5$) 缓冲溶液中，锌能与 α, α' -联吡啶形成络合物 $[\text{Zn}(\text{DiPy})_2]^{2+}$ ，被汞阴极吸附；经催化氢离子放电，在 -1.13V 处，产生一个清晰的催化波。

3 仪器

3.1 极谱仪。

3.2 三电极（滴汞、饱和甘汞、铂丝）。

3.3 函数记录仪。

4 试剂

4.1 氢氧化钠 $[\text{c}(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}]$ 。

4.2 盐酸溶液 (1+1)。

4.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH=5.0): 称取无水乙酸钠 (CH_3COONa) 160g 溶于 200mL 亚沸蒸馏水中, 加入冰乙酸 60mL, 以亚沸蒸馏水定容至 1000mL。

4.4 钛铁试剂 (固体)。

4.5 α, α' -联吡啶溶液: 称取 α, α' -联吡啶 [$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$] 0.1562g, 溶于亚沸蒸馏水中并定容至 1000mL。

4.6 锌标准贮备溶液: 称取金属锌片 (光谱纯) 1.000g 于 50mL 烧杯中, 加入盐酸溶液 (5.2) 20mL 溶解, 用亚沸蒸馏水定容至 1000mL。此溶液 1mL 含 1.0mg 锌。

4.7 锌标准溶液: 移取锌标准贮备溶液 (4.6) 以亚沸蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 1.0 μg 锌。

5 分析步骤

5.1 样品分析

移取 $\text{pH} \leq 2$ 的硝酸酸化水样 20.0mL 于 25mL 烧杯中, 用酸度计或精密度 pH 试纸测定溶液的酸度, 并以氢氧化钠溶液 (4.1) 或盐酸溶液 (4.2) 调节 pH 值至 5~6。加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (4.3) 2.5mL, 钛铁试剂 (4.4) 0.1g, 摇匀。加 α, α' -联吡啶溶液 (4.5) 1mL, 用亚沸蒸馏水定容至 25mL, 摇匀。插入三电极 (3.2), 于起始电位 -0.9V 处, 作导数极谱图, 记录峰电流值。

5.2 空白试验

取 20.0mL 无锌蒸馏水代替试样, 按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取锌标准 (4.7) 0、0.10、……5.00 μg 于一系列 25mL 烧杯中, 用亚沸蒸馏水稀至 20mL 左右。以下步骤按 5.1 进行, 以锌浓度对峰电流值, 绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算锌的质量浓度:

$$\text{Zn (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从标准曲线上查得的锌量, μg ;

V ——取水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室测定锌含量为 0.020mg/L 的水样，10 次测定批内相对标准偏差为 8.7% ，回收率为 $90\%\sim 113\%$ 。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 在本试验条件下, α , α' -联吡啶在锌-联吡啶之前, 也有波形, 其波高随试剂浓度增大而增高; 在同一试剂浓度中, 又随锌量的增高而降低。在 25mL 体积中试剂用量在 0.5~4.0mL 的范围内对锌测定无影响, 若用量太大, 将使灵敏度降低, 同时结果偏低。一般在 25mL 体积中, 含有 α , α' -联吡啶 1mL, 当样品中含锌量低于 $10\mu\text{g/L}$ 时, 试剂用量可低至 0.5mL。

A2 底液的酸度对催化电流影响较大。催化波的峰电位随 pH 值的增高向负向移动。当 $\text{pH} < 2$ 时, 不产生锌的催化电流, 因锌与联吡啶没有形成稳定络合物, 在 $\text{pH} > 8$ 时, 催化波完全消失。只有在 pH 介于 4.8~5.2 的范围内, 催化电流最大, 而且稳定。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由河南省地质矿产厅环境地质总站负责起草。

本标准主要起草人吕水明。

11. 挥发酚检测方法标准

水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法

GB 7490—87

本标准与 ISO 6439—1984 (E) 标准在技术上主要差异为：试分体积及相应的试剂用量。

1 适用范围

本标准适用于饮用水、地面水、地下水和工业废水中挥发酚的测定。其测定范围为 0.002~6mg/L。浓度低于 0.5mg/L 时，采用氯仿萃取法，浓度高于 0.5mg/L 时，采用直接分光光度法。氧化剂，油类、硫化物、有机或无机还原性物质和芳香胺类干扰酚的测定。

2 定义

本标准是指能随水蒸汽蒸馏出的，并和 4-氨基安替比林反应生成有色化合物的挥发性酚类化合物，结果以苯酚计。

3 方法 A 氯仿萃取法

3.1 原理

用蒸馏法使挥发性酚类化合物蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离。由于酚类化合物的挥发速度是随馏出液体积而变化，因此，馏出液体积必须与试样体积相等。

被蒸馏出的酚类化合物，于 pH10、 0 ± 0.2 的介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料。

用氯仿可将此染料从水溶液中萃取出，并在 460nm 波长测定吸光度，以含苯酚 mg/L 表示。

当试份为 250ml，用 10ml 氯仿萃取，以光程为 20mm 的比色皿测定时，酚的最低检出浓度为 0.002 mg/L。含酚 0.06mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。用光程为 10mm 的比色皿测定时，含酚 12mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。

3.2 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用的水除另有说明外，指蒸馏水或具有同等纯度的水。

酚标准溶液的配制、校准系列的制备以及稀释馏出液用的水，均应用无酚水。

3.2.1 无酚水的制备

3.2.1.1 于每升水中加入 0.2g 经 200℃活化 30min 的活性炭粉末，充分振摇后，放置过夜，用双层中速滤纸过滤。

3.2.1.2 加氢氧化钠使水呈强碱性，并滴加高锰酸钾溶液至紫红色，移入全玻璃蒸馏器中加热蒸馏，集取馏出液供用。

注：无酚水应贮于玻璃瓶中，取用时，应避免与橡胶制品（橡皮塞或乳胶管等）接触。

3.2.2 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

3.2.3 10% (m/V) 硫酸铜溶液。

称取 100g 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水，稀释至 1L。

3.2.4 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho=1.70\text{g/ml}$ 。

3.2.5 1+9 磷酸溶液。

3.2.6 10% (m/V) 氢氧化钠溶液。

3.2.7 四氯化碳 (CCl_4)。

3.2.8 硫酸： $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

3.2.9 硫酸溶液： 0.5mol/L 。

3.2.10 乙醚。

3.2.11 酚贮备液： 1.00g/L 。

称取 1.00g 无色苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 溶于水 (3.2.1)，定量移入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线。按附录 A 中所述进行标定。置冰箱内保存，至少稳定一个月。

3.2.12 酚标准溶液： 10.0mg/L 。

取适量酚贮备液 (3.2.11) 用水 (3.2.1) 稀释至每毫升含 0.010mg 酚。使用时当天配制。

3.2.13 酚标准溶液： 1.00mg/L 。

取适量酚标准溶液 (3.2.12) 用水 (3.2.1) 稀释至每毫升含 $1.00\mu\text{g}$ 酚。配制后二小时内使用。

3.2.14 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $\rho=0.90\text{g/ml}$ 。

3.2.15 缓冲溶液 (pH 约 10.7)。

称取 20g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于 100ml 氨水 (3.2.14) 中，密塞，置冰箱中保存。

注：应避免氨的挥发所引起 pH 值的改变，注意在低温下保存和取用后立即加塞盖严，并根据使用情况适量配制。

3.2.16 2% (m/V) 4-氨基安替比林溶液。

称取 2g 4-氨基安替比林 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$) 溶于水中，稀释至 100ml ，置冰箱中保存。可使用一星期。

注：固体试剂易潮解、氧化，宜保存在干燥器中。

3.2.17 8% (m/V) 铁氰化钾溶液。

称取 8g 铁氰化钾 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 溶于水，稀释至 100ml ，置冰箱内保存，可使用一星期。

3.2.18 氯仿 (CHCl_3)。

3.2.19 甲基橙指示液： 0.5g/L 。

3.2.20 碘化钾-淀粉试纸。

称取 1.5g 可溶性淀粉置烧杯中，用少量水调成糊状，加入 200ml 沸水，搅拌均匀，冷。加 0.5g 碘化钾 (KI) 和 0.5g 碳酸钠 (Na_2CO_3)，用水稀释至

250ml, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 装棕色瓶中密塞保存。

3.3 仪器

常用实验仪器及:

3.3.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

3.3.2 500ml (锥形) 分液漏斗。

3.3.3 分光光度计: 具 460、510nm 波长, 并配有光程为 10mm、20mm 的比色皿。

3.4 采样和样品

在样品采集现场, 应检测有无游离氯等氧化剂的存在。如有发现, 则应及时加入过量硫酸亚铁去除。

样品应贮于硬质玻璃瓶中。

采集后样品应及时加磷酸 (3.2.4) 酸化至 pH 约 4.0, 并加适量硫酸铜 (1g/L) 以抑制微生物对酚类的生物氧化作用, 同时应将样品冷藏 (5~10℃), 在采集后 24h 内进行测定。

3.5 步骤

3.5.1 试份

最大试份体积为 250ml, 可测定低至 0.5ug 酚。

3.5.2 空白试验

取 250ml 水 (3.2.1), 采用与测定完全相同的步骤、试剂和用量, 进行平行操作。

3.5.3 干扰的排除

3.5.3.1 氧化剂 (如游离氯)

当样品经酸化后滴于碘化钾-淀粉试纸上出现蓝色, 说明存在氧化剂。遇此情况, 可加入过量的硫酸亚铁。

3.5.3.2 硫化物

样品中含少量硫化物时, 在磷酸酸化后, 加入适量硫酸铜即可生成硫化铜而被除去, 当含量较高时, 则应在样品用磷酸酸化后, 置通风柜内进行搅拌曝气, 使其生成硫化氢逸出。

3.5.3.3 油类

当样品不含铜离子 (Cu^{2+}) 时, 将样品移入分液漏斗中, 静置分离出浮油后,

加粒状氢氧化钠使调节至 pH12~12.5, 立即用四氯化碳 (3.2.7) 萃取 (每升样品用 40ml 四氯化碳萃取两次), 弃去四氯化碳层, 将经萃取后样品移入烧杯中, 于水浴上加温以除去残留的四氯化碳。再用磷酸 (3.2.4) 调节至 pH 4。

当样品含铜离子时, 可在分离出浮油后, 按 3.5.3.4 操作步骤进行。

3.5.3.4 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质

可分取适量样品于分液漏斗中, 加硫酸溶液 (3.2.9) 使呈酸性, 分次加入 50、30、30ml 乙醚 (3.2.10) 以萃取酚, 合并乙醚层于另一分液漏斗, 分次加入 4、3、3ml 氢氧化钠溶液 (3.2.6) 进行反萃取, 使酚类转入氢氧化钠溶液中。合并碱溶液萃取液, 移入烧杯中, 置水浴上加温, 以除去残余乙醚, 然后用水 (3.2.1) 将碱萃取液稀释到原分取样品的体积。

同时应以水 (3.2.1) 作空白试验。

注: 乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂, 使用时要小心, 周围应无明火, 并在通风柜内操作。室温较高时, 样品和乙醚宜先置冰水浴中降温后, 再进行萃取操作, 每次萃取应尽快地完成。

3.5.3.5 芳香胺类

芳香胺类亦可与 4-氨基安替比林产生呈色反应而干扰酚的测定。一般在酸性条件下, 通过预蒸馏可与之分离, 必要时可在 $\text{pH} < 0.5$ 的条件下蒸馏, 以减小其干扰。

3.5.4 测定

3.5.4.1 预蒸馏

取 250ml 试样移入蒸馏瓶 (3.3.1) 中, 加数粒玻璃珠以防暴沸, 再加数滴甲基橙指示液 (3.2.19), 用磷酸溶液 (3.2.5) 调节到 pH4 (溶液呈橙红色), 加 5ml 硫酸铜溶液 (3.2.3) (如采样时已加过硫酸铜, 则适量补加)。

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。

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 (3.2.1), 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, 放冷, 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。

3.5.4.2 显色

将馏出液移入分液漏斗 (3.3.2) 中, 加 2.0ml 缓冲溶液 (3.2.15), 混匀, 此时 pH 值为 10.0 ± 0.2 。加 1.50ml 4-氨基安替比林溶液 (3.2.16), 混匀, 再加 1.5ml 铁氰化钾溶液 (3.2.17), 充分混匀后, 放置 10min。

3.5.4.3 萃取

准确加入 10.0ml 氯仿 (3.2.18), 密塞, 剧烈振摇 2min, 静置分层。用干脱脂棉花拭干分液漏斗颈管内壁, 于颈管内塞一小团干脱脂棉花或滤纸, 将氯仿层通过干脱脂棉花团, 弃去最初滤出的数滴萃取液后, 直接放入光程为 20mm 的比色皿中。

3.5.4.4 分光光度测定

于 460nm 波长, 以氯仿为参比, 测量氯仿层的吸光度。

3.5.5 校准

3.5.5.1 校准系列的制备

于一组 8 个分液漏斗中, 分别加入 100ml 水 (3.2.1), 依次加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0、15.0ml 酚标准溶液 (3.2.13), 再分别加水 (3.2.1) 至 250ml。

按 3.5.4.2 至 3.5.4.4 规定进行测定。

3.5.5.2 校准曲线的绘制

由校准系列测得的吸光度值减去零管的吸光度值, 绘制吸光度对酚含量 (μg) 的曲线。

3.6 结果的表示

3.6.1 计算方法

试份中酚的吸光度 A_r 用式 (1) 计算:

$$A_r = A_s - A_b \quad (1)$$

式中: A_s ——试份 (3.5.1) 的吸光度;

A_b ——空白试验 (3.5.2) 的吸光度。

挥发酚含量 c (mg/L) 按式 (2) 计算:

$$c = \frac{m}{V} \quad (2)$$

式中: m ——挥发酚质量, μg , 由 A_r 值从相应的酚校准曲线 (3.5.5.2) 确定;

V ——试份体积, ml。

3.7 精密度和准确度

由三个实验室参加的分析方法协作试验结果：

3.7.1 实验室内

浓度范围 0.008~0.012mg/L 的加标地面水，最大总变异系数 8.9%，回收率平均值 99.9%。

浓度范围 0.045~0.052mg/L 的加标地面水，最大总变异系数 3.6%，回收率平均值 101.1%。

3.7.2 实验室间

分析含 0.030mg/L 的统一标准样，实验室间总相对标准偏差 3.7%，相对误差 0.0%。

4 方法 B 直接比色法

4.1 原理

用蒸馏法使挥发性酚类化合物蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离，由于酚类化合物的挥发速度是随馏出液体积而变化，因此，馏出液体积必须与试份体积相等。

被蒸馏出的酚类化合物，于 $\text{pH}10.0 \pm 0.2$ 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安替比林染料。

显色后，在 30min 内，于 510nm 波长测量吸光度。以含苯酚 mg/L 表示。

当试份为 50ml，以光程长为 20mm 的比色皿测定时，酚的最低检出浓度为 0，1mg/L。含酚 3.0 mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。用光程为 10mm 的比色皿测定时，含酚 6.0mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。

4.2 试剂

见 3.2。

4.3 仪器

见 3.3。

4.4 采样和样品

见 3.4。

4.5 步骤

4.5.1 试份

最大试份体积为 50ml，可测定低至 0.005mg 酚。

4.5.2 空白试验

见 3.5.2。

4.5.3 去干扰

见 3.5.3。

4.5.4 测定

4.5.4.1 预蒸馏

见 3.5.4.1。

4.5.4.2 显色

分取 50ml 馏出液入 50ml 比色管中，加 0.5ml 缓冲溶液（3.2.15），混匀，此时 pH 值为 10.0 ± 0.2 ，加 1.0ml 4-氨基安替比林溶液（3.2.16），混匀，再加 1.0ml 铁氰化钾溶液（3.2.17），充分混匀后，放置 10min。

4.5.4.3 分光光度测定

于 510nm 波长，用光程为 20mm 的比色皿，以水为参比，测量溶液的吸光度。

4.5.5 校准

4.5.5.1 校准系列的制备

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、10.0、12.5ml 酚标准溶液（3.2.12），加水（3.2.1.）至标线。

按 4.5.4.2 至 4.5.4.3 规定进行测定。

4.5.5.2 校准曲线的绘制

由除零管外的其他校准系列测得的吸光值减去零管的吸光度值，绘制吸光度对酚含量（mg）的曲线。

4.6 结果的表示

4.6.1 计算方法

试份中酚的吸光度 A_r 用式（3）计算：

$$A_r = A_s - A_b \quad (3)$$

式中： A_s ——试份（4.5.1）的吸光度；

A_b ——空白试验（4.5.2）的吸光度。

挥发酚含量 c （mg/L）按式（4）计算：

$$c=m\times\frac{1000}{V} \quad (4)$$

式中： m ——挥发酚质量，mg，由 A_r 值从相应的酚校准曲线（4.5.5.2）确定；
 V ——试份体积，ml。

4.7 精密度和准确度

经三个实验室参加的分析方法协作试验结果。

4.7.1 实验室内

浓度范围 0.3~0.5mg/L 的加标地面水，最大总变异系数 5.9%，回收率平均值 101.9%。

浓度范围 3.8~4.1mg/L 的加标地面水，最大总变异系数 1.3%，回收率平均值 101.9%。

4.7.2 实验室间

分析含 2.0mg/L 统一标准样品，实验室间总相对标准偏差 2.0%，相对误差 -2.0%。

附 录 A

酚贮备液 (3.2.11) 的浓度标定

(补充件)

吸取 10.0ml 酚贮备液 (3.2.11) 于 250ml 碘量瓶中, 加水稀释至 100ml, 加 10.0ml 0.1mol/L ($\frac{1}{6}$ KBrO₃) 溴酸钾-溴化钾溶液, 立即加入 5ml 浓盐酸, 密塞, 徐徐摇匀, 于暗处放置 10min, 加入 1g 碘化钾, 密塞, 摇匀, 放置暗处 5min, 用 0.0125mol/ (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加入 1 ml 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好褪去, 记录用量。

同时以水代替酚贮备液作空白试验, 记录硫代硫酸钠溶液用量。

酚贮备液浓度 c_1 (mg/ml) 由式 (A1) 计算:

$$c_1 = \frac{(V_1 - V_2) c_B \times 15.68}{V} \quad (A1)$$

式中: V_1 ——空白试验中硫代硫酸钠溶液的用量, ml;

V_2 ——滴定酚贮备液时硫代硫酸钠溶液的用量, ml;

c_B ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——试份体积, ml;

15.68——苯酚 ($1/6$ C₆H₅OH) 摩尔质量, g/mol。

附 录 B

4-氨基安替比林的提纯

(参考件)

4-氨基安替比林的质量直接影响空白试验的吸光度值和测定结果的精密度。必要时，可按下述步骤进行提纯。

将 4-氨基安替比林置于干燥的烧杯中，加约 10 倍量的苯，用玻璃棒充分搅拌，并使块状物粉碎。将溶液连同沉淀在干燥滤纸上过滤，再用少量苯洗至滤液为淡黄色为止。将滤纸上的 4-氨基安替比林摊铺于表面皿上，利用通风柜的机械通风，在较短的时间内使残留的苯挥发除去后，置于干燥器内避光保存。

注意：苯具毒性，提纯操作应在通风柜内进行。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由杭州市环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人沈叔平。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法

GB 7491—87

本标准可选用于含高浓度挥发酚的工业废水。

随水蒸汽蒸馏出的氧化性物质、还原性物质和可被溴化的物质干扰酚的测定。

1 定义

本方法是指能随水蒸汽蒸馏出、并与溴发生取代反应的挥发性酚类化合物，以苯酚计。

2 原理

用蒸馏法使挥发性酚类化合物蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离。由于酚类化合物的挥发速度是随馏出液体积而变化，因此，馏出液体积必须与试样体积相等。

在含过量溴（由溴酸钾和溴化钾所产生）的溶液中，使酚与溴生成三溴酚，并进一步生成溴代三溴酚。在剩余的溴与碘化钾作用、释放出游离碘的同时，溴代三溴酚与碘化钾反应生成三溴酚和游离碘，用硫代硫酸钠溶液滴定释出的游离碘，并根据其消耗量，计算出挥发酚的含量。

3 试剂

本标准所用的试剂除另有说明外，均为分析纯试剂。所用的水除另有说明外，指蒸馏水或具有同等纯度的水。

3.1 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

3.2 碘化钾 (KI)。

3.3 10% (m/V) 硫酸铜溶液。

称取 100g 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水, 稀释至 1L。

3.4 磷酸 (H_3PO_4): $\rho=1.70\text{g/ml}$ 。

3.5 1+9 磷酸溶液。

3.6 10% (m/V) 氢氧化钠溶液。

3.7 四氯化碳 (CCl_4)。

3.8 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

3.9 1+5 硫酸溶液。

3.10 硫酸溶液: 0.5mol/L 。

3.11 乙醚。

3.12 盐酸: $\rho=1.19\text{g/ml}$ 。

3.13 溴酸钾-溴化钾: 0.1mol/L ($1/6\text{KBrO}_3$) 溶液。

称取 2.784g 溴酸钾 (KBrO_3) 溶于水, 加入 10g 溴化钾 (KBr), 溶解后移入 1L 容量瓶中, 用水稀释至标线。

3.14 碘酸钾: $c(1/6\text{KIO}_3)=0.0125\text{mol/L}$ 溶液。

称取预先经 180°C 烘干的碘酸钾 0.4458g 溶于水中, 移入 1000ml 容量瓶, 稀释至标线。

3.15 硫代硫酸钠: 0.0125mol/L 溶液。

称取 3.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.29 碳酸钠, 稀释至 1L。临用前, 用碘酸钾溶液 (3.14) 标定。

3.16 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。

3.17 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, 用水稀释至 250ml, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 盛于棕色瓶中, 密塞保存。

3.18 甲基橙指示液 (methyl orange): 0.5g/L 。

4 仪器

常用实验室仪器及:

4.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

5 采样和样品

在样品采集现场，应检测有无游离氯等氧化剂的存在，如有发现。则应及时加入过量硫酸亚铁（3.1）使除去。

样品应贮于硬质玻璃瓶中。

采集后样品应及时加磷酸（3.4）酸化至 pH 约 4.0，并加适量硫酸铜（1g/L）以抑制微生物对酚类的生物氧化作用，同时应将样品冷藏（5~10℃），在采集后 24h 内进行测定。

6 步骤

6.1 试份

酚浓度为 5~200mg/L，则试份体积为 100ml。

6.2 空白试验

取 250ml 水，采用与测定完全相同步骤、试剂和用量，进行平行操作。

6.3 干扰的排除

6.3.1 氧化剂（如游离氯）

当样品经酸化后滴于碘化钾-淀粉试纸上出现变蓝时，说明存在氧化剂。遇此情况，可加入过量的硫酸亚铁。

6.3.2 硫化物

样品中含有少量硫化物时，在磷酸酸化后，加入适量硫酸铜即可形成硫化铜而除去，当含量较高时，则应在样品用磷酸酸化后，置通风柜内进行搅拌曝气，使其生成硫化氢逸出。

6.3.3 油类

如样品不含铜离子（ Cu^{2+} ）时，将样品移入分液漏斗中，静置分离出浮油后，如粒状氢氧化钠使调节至 pH12~12.5，立即用四氯化碳（3.7）萃取（每升样品用 40ml 四氯化碳萃取两次），弃去四氯化碳层，将经萃取后样品移入烧杯中，于水浴上加温以除去残留的四氯化碳，再用磷酸（3.4）调节至 pH4.0。

如含 Cu^{2+} 时，可在分离出浮油后，按 6.3.4 的操作步骤进行。

6.3.4 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质

可分取适量样品于分液漏斗中，加硫酸溶液（3.10）使呈酸性，分次加入 50、30、30ml 乙醚（3.11）以萃取酚，合并乙醚层于另一分液漏斗，分次加入 4、3、3ml 氢氧化钠溶液（3.6）进行反萃取，使酚类转入碱液中，合并碱萃取液，移入烧杯中，置水浴上加温，以除去残余乙醚，然后用水将碱萃取液稀释到原分取样品的体积。

注：乙醚为低沸点，易燃和具麻醉作用的有机溶剂，使用时要小心，周围应无明火，并在通风柜内操作，室温较高时，样品和乙醚宜置冰水浴中降温后，再进行萃取操作，每次萃取应尽快地完成。

6.4 测定

6.4.1 预蒸馏

取 250ml 样品移入蒸馏瓶（4.1）中，加数粒玻璃珠以防止暴沸，再加数滴甲基橙指示液（3.用磷酸溶液（3.5）调节到 pH4（溶液呈橙红色），加 5 ml 硫酸铜溶液（3.3）（如采样时已加酸铜，则适量补加）。

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。

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 止。

6.4.2 溴化滴定

分取 100ml 馏出液（如酚含量较高，则酌情减量，用水稀释至 100ml，使含酚不超过 10mg）于碘量瓶中，加 5ml 盐酸（3.12），徐徐摇动碘量瓶，从滴定管中滴加溴酸钾-溴化钾溶液（3.13）至溶液呈淡黄色，再加至过量 50%，记录用量。

迅速盖上瓶塞，混匀，在 20℃放置 15min。

加入 1g 碘化钾（3.2），盖上瓶塞，混匀后置于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠溶液（3.15）滴定至淡黄色后，加 1ml 淀粉溶液（3.16）继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量。

同时以 100ml 水作空白试验，加入相同体积的溴酸钾-溴化钾溶液（3.13）。

7 结果的表示

7.1 计算方法

挥发酚含量 c (mg/L) 按下式计算：

$$c = \frac{(V_1 - V_2) c_B \times 15.68 \times 1000}{V}$$

式中： V_1 ——空白试验滴定时硫代硫酸钠溶液用量，ml；

V_2 ——试份滴定时硫代硫酸钠溶液用量，ml；

c_B ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度，mol/L；

V ——试份体积，ml；

15.68——苯酚（ $1/6C_6H_5OH$ ）摩尔质量，g/mol。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由杭州市环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人沈叔平。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

12. 阴离子表面活性剂检测方法标准

水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法

GB 7494—87

本标准规定了测定水溶液中的阴离子表面活性剂的亚甲蓝分光光度法。

阴离子表面活性剂是普通合成洗涤剂的主要活性成分，使用最广泛的阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸钠（LAS）。本方法采用 LAS 作为标准物，其烷基碳链在 $C_{10} \sim C_{13}$ 之间，平均碳数为 12，平均分子量为 344.4。

1 适用范围

本方法适用于测定饮用水、地面水、生活污水及工业废水中的低浓度亚甲蓝活性物质（MBAS），亦即阴离子表面活性物质。在实验条件下，主要被测物是 LAS、烷基磺酸钠和脂肪醇硫酸钠，但可能存在一些正的和负的干扰（见第 8 章）。

当采用 10mm 光程的比色皿，试份体积为 100ml 时，本方法的最低检出浓度为 0.05mg/L LAS，检测上限为 2.0mg/L LAS。

2 原理

阳离子染料亚甲蓝与阴离子表面活性剂作用，生成蓝色的盐类，统称亚甲蓝活

性物质 (MBAS)。该生成物可被氯仿萃取, 其色度与浓度成正比, 用分光光度计在波长 652nm 处测量氯仿层的吸光度。

3 试剂

在测定过程中, 仅使用公认的分析纯试剂和蒸馏水, 或具有同等纯度的水。

3.1 氢氧化钠 (NaOH): 1 mol/L。

3.2 硫酸 (H_2SO_4): 0.5mol/L。

3.3 氯仿 (CHCl_3)。

3.4 直链烷基苯磺酸钠贮备溶液。

称取 0.100g 标准物 LAS (平均分广量 344.4), 准确至 0.001g, 溶于 50ml 水中, 转移到 100ml 容量瓶中, 稀释至标线并混匀。每毫升含 1.00mgLAS。保存于 4℃ 冰箱中。如需要, 每周配制一次。

3.5 直链烷基苯磺酸钠标准溶液。

准确吸取 10.00ml 直链烷基苯磺酸钠贮备溶液 (3.4), 用水稀释至 1000ml, 每毫升含 10.0 μg LAS。当天配制。

3.6 亚甲蓝溶液。

先称取 50g 一水磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于 300ml 水中, 转移到 1000ml 容量瓶内, 缓慢加入 6.8ml 浓硫酸 (H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/ml}$), 摇匀。另称取 30mg 亚甲蓝 (指示剂级), 用 50ml 水溶解后也移入容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液贮存于棕色试剂瓶中。

3.7 洗涤液。

称取 50g 一水磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于 300ml 水中, 转移到 1000ml 容量瓶中, 缓慢加入 6.8ml 浓硫酸 (H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/ml}$), 用水稀释至标线。

3.8 酚酞指示剂溶液。

将 1.0g 酚酞溶于 50ml 乙醇 [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95% (V/V)] 中, 然后边搅拌边加入 50ml 水, 滤去形成的沉淀。

3.9 玻璃棉或脱脂棉。

在索氏抽提器 (4.3) 中用氯仿 (3.3) 提取 4h 后, 取出干燥, 保存在清洁的玻璃瓶中待用。

4 仪器

一般实验室仪器和：

4.1 分光光度计：能在 652nm 进行测量，配有 5、10、20mm 比色皿。

4.2 分液漏斗：250ml，最好用聚四氟乙烯（PTFE）活塞。

4.3 索氏抽提器：150ml 平底烧瓶， $\phi 35 \times 160$ mm 抽出筒，蛇形冷凝管。

注：玻璃器皿在使用前先用水彻底清洗，然后用 10%（m/m）的乙醇盐酸清洗，最后用水冲洗干净。

5 样品

取样和保存样品应使用清洁的玻璃瓶，并事先经甲醇清洗过。短期保存建议冷藏在 4℃ 冰箱中，如果样品需保存超过 24h，则应采取保护措施。保存期为 4 天，加入 1%（V/V）的 40%（V/V）甲醛溶液即可，保存期长达 8 天，则需用氯仿饱和和水样。

本方法目的是测定水样中溶解态的阴离子表面活性剂。在测定前，应将水样预先经中速定性滤纸过滤以去除悬浮物。吸附在悬浮物上的表面活性剂不计在内。

6 步骤

6.1 校准

取一组分液漏斗（4.2）10 个，分别加入 100、99、97、95、93、91、89、87、85、80ml 水，然后分别移入 0、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00、11.00、13.00、15.00、20.00ml 直链烷基苯磺酸钠标准溶液（3.5），摇匀。按 6.3 处理每一标准，以测得的吸光度扣除试剂空白值（零标准溶液的吸光度）后与相应的 LAS 量（ μg ）绘制校准曲线。

6.2 试份体积

为了直接分析水和废水样，应根据预计的亚甲蓝表面活性物质的浓度选用试份体积，见下表：

预计的 MBAS 浓度,mg/L	试份量 ml
0.05~2.0	100
2.0~10	20
10~20	10
20~40	5

当预计的 MBAS 浓度超过 2mg/L 时，按上表选取试份量，用水稀释至 100ml。

6.3 测定

6.3.1 将所取试份移至分液漏斗，以酚酞（3.8）为指示剂，逐滴加入 1mol/L 氢氧化钠溶液（3.1）至水溶液呈桃红色，再滴加 0.5mol/L 硫酸（3.2）到桃红色刚好消失。

6.3.2 加入 25ml 亚甲蓝溶液（3.6），摇匀后再移入 10ml 氯仿（3.3），激烈振摇 30s，注意放气。过分的摇动会发生乳化，加入少量异丙醇（小于 10ml）可消除乳化现象。加相同体积的异丙醇至所有的标准中，再慢慢旋转分液漏斗，使滞留在内壁上的氯仿液珠降落，静置分层。

6.3.3 将氯仿层放入预先盛有 50ml 洗涤液（3.7）的第二个分液漏斗，用数滴氯仿（3.3）淋洗第一个分液漏斗的放液管，重复萃取三次，每次用 10ml 氯仿（3.3）。合并所有氯仿至第二个分液漏斗中，激烈摇动 30s，静置分层。将氯仿层通过玻璃棉或脱脂棉（3.9），放入 50ml 容量瓶中。再用氯仿（3.3）萃取洗涤液两次（每次用量 5ml），此氯仿层也并入容量瓶中，加氯仿（3.3）到标线。

注：①如水相中蓝色变淡或消失，说明水样中亚甲蓝表面活性物（MBAS）浓度超过了预计量，以致加入的亚甲蓝全部被反应掉。应弃去试样，再取一份较少量的试份重新分析。

②测定含量低的饮用水及地面水可将萃取用的氯仿总量降至 25ml。三次萃取用量分别为 10、5、5ml，再用 3~4 ml 氯仿萃取洗涤液，此时检测下限可达到 0.02mg/L。

6.3.4 每一批样品要做一次空白试验（6.4）及一种校准溶液（6.1）的完全萃取。

6.3.5 每次测定前，振荡容量瓶内的氯仿萃取液，并以此液洗三次比色皿，然后将比色皿充满。

在 652nm 处，以氯仿（3.3）为参比液，测定样品、校准溶液和空白试验的吸光度。应使用相同光程的比色皿。每次测定后，用氯仿（3.3）清洗比色皿。

以试份的吸光度减去空白试验（6.4）的吸光度后，从校准曲线（6.1）上查得 LAS 的质量。

6.4 空白试验

按 6.3 的规定进行空白试验，仅用 100ml 水代替试样。在试验条件下，每 10mm 光程长空白试验的吸光度不应超过 0.02，否则应仔细检查设备和试剂是否有污染。

7 结果的表示

用亚甲蓝活性物质（MBAS）报告结果，以 LAS 计，平均分子量为 344.4。

7.1 计算方法

$$c = \frac{m}{V}$$

式中：c——水样中亚甲蓝活性物（MBAS）的浓度，mg/L；

m——从校准曲线上读取的表观 LAS 质量，μg；

V——试份的体积，ml。

结果以三位小数表示。

7.2 精密度和准确度

8 个实验室分析含 LAS 0.305mg/L 的统一分发标准溶液的结果如下：

7.2.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 2.3%。

7.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 4.3%。

7.2.3 准确度

相对误差为 -2.0%。

8 干扰及其消除

8.1 主要被测物以外的其他有机的硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、酚类以及无机的硫氰酸盐、氰酸盐、硝酸盐和氯化物等，它们或多或少地与亚甲蓝作用，生成可溶于氯仿的蓝色络合物，致使测定结果偏高。通过水溶液反洗（6.3.3）可消除这些正干扰（有机硫酸盐、磺酸盐除外），其中氯化物和硝酸盐的干扰大部分被去除。

8.2 经水溶液反洗 (6.3.3) 仍未除去的非表面活性物引起的正干扰, 可借气提萃取法 (附录 A) 将阴离子表面活性剂从水相转移到有机相而加以消除。

8.3 一般存在于未经处理或一级处理的污水中的硫化物, 它能与亚甲蓝反应, 生成无色的还原物而消耗亚甲蓝试剂。可将试样调至碱性, 滴加适量的过氧化氢 (H_2O_2 , 30%), 避免其干扰。

8.4 存在季铵类化合物等阳离子物质和蛋白质时, 阴离子表面活性剂将与其作用, 生成稳定的络合物, 而不与亚甲蓝反应, 使测定结果偏低。这些阳离子类干扰物可采用阳离子交换树脂 (在适当条件下) 去除。

生活污水及工业废水中的一般成分, 包括尿素、氨、硝酸盐, 以及防腐用的甲醛和氯化汞 (II) 已表明不产生干扰。然而, 并非所有天然的干扰物都能消除, 因此被检物总体应确切地称为阴离子表面活性物质或亚甲蓝活性物质 (MBAS)。

9 试验报告

试验报告应包括下述内容:

- a. 对样品性质的描述;
- b. 所用方法的参考文献;
- c. 结果及其表示方法;
- d. 试验过程中观察到的异常现象;
- e. 本方法中未曾规定的操作, 或可能影响结果的操作等。

附 录 A

气提萃取分离

(补充件)

A.1 总述

当水样经水溶液反洗 (6.3.3), 仍不能消除其中的主要正干扰物时, 可采取气提萃取进行分离, 使干扰降到最低水平。

A.2 装置 (如图)

烧结玻璃过滤器 G_1 的直径等于圆柱的内径。

注: 为便于清洗, 在此装置的气提漏斗下部最好安装球形接口。固定支架亦应是可拆开的。

A.3 步骤

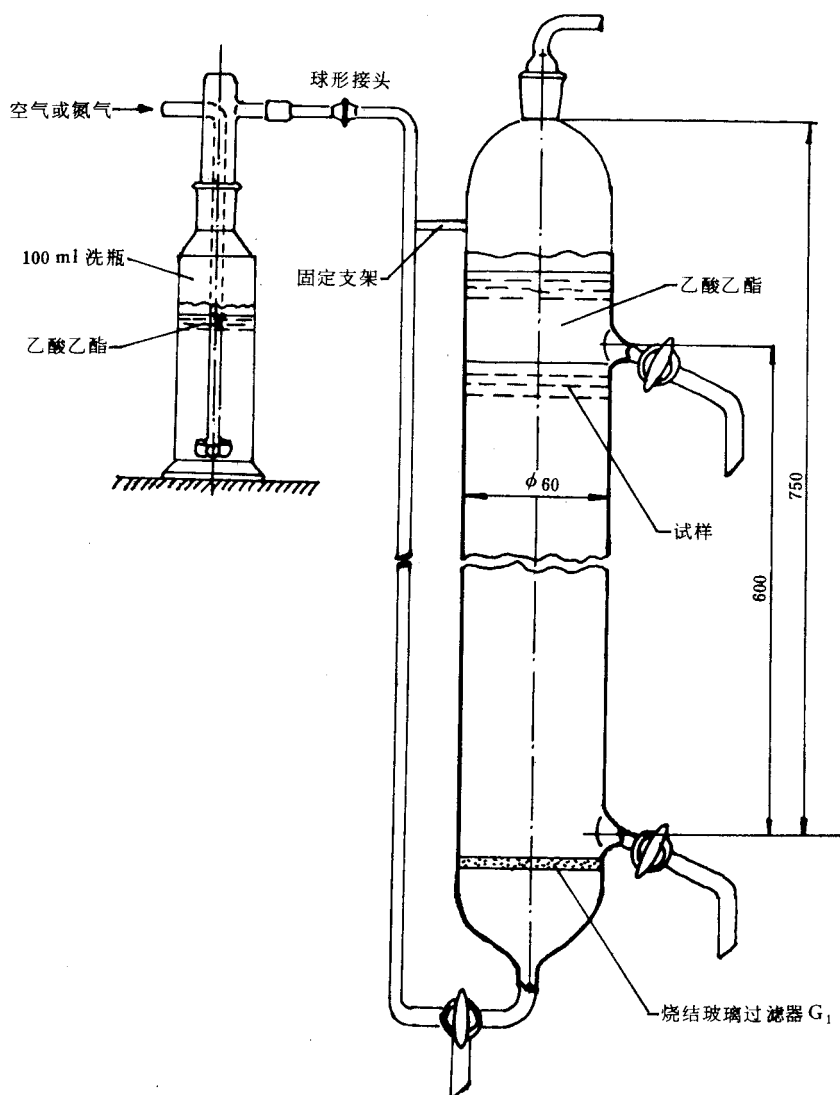
A.3.1 量取过滤后的水样, 最多为 1000ml, 加到气提萃取装置 (如图) 中, 将其安装在通风橱内, 以排走乙酸乙酯蒸气。

A.3.2 加入氯化钠能改进分离效果。如果试样体积超过 500ml, 直接加入 100g 氯化钠, 向系统通进氮气或空气, 以促使氯化钠溶解。如果试样体积较小, 则将 100g 氯化钠溶于 400ml 水中, 再将此溶液加入试样中。

A.3.3 添加足量的水, 使液面达到或稍高于上部活塞水平 (总体积大约为 1L)。沿器壁徐徐注入 100ml 乙酸乙酯, 使之在水样上方成层。

A.3.4 向接入气路的洗气瓶内加入三分之二体积的乙酸乙酯, 以 20~50L/h 的流速向体系通入气流 (氮气或空气)。建议采用可变截面流量计*。气体流量应调节到这种程度: 两个液相保持分离状态, 并且在相界面处没有湍动产生。应避免两相间的有效混合, 不然会导致阴离子表面活性剂反萃入水相, 同时会使乙酸乙酯溶入水中。在 50L/h 流速下通气 5min。如果必须控制较低的气体流速以免液相混合, 则相应地按比例延长气提萃取时间。

* 商品名称为“转子流量计”。



气提萃取装置 (见 A.2 的注)

A.3.5 如果发现由于溶入水相而使有机相损失大于 20% (V/V), 则应重新取样进行上述操作, 并防止界面处的过度混合。将有机相由上部活塞放入分液漏斗, 带进分液漏斗中的少量水应并入气提萃取装置中。

A.3.6 用干燥定性滤纸将乙酸乙酯溶液过滤到烧杯 (250ml) 中。再向气提萃取装置加入 100ml 乙酸乙酯, 重复上述过程, 用同一分液漏斗和滤纸, 最后用 20ml

乙酸乙酯冲洗分液漏斗和滤纸，所有乙酸乙酯溶液一概并入同一烧杯中。

A.3.7 将烧杯置于通风橱中的蒸汽浴上，使乙酸乙酯挥发掉。为加快蒸发速度，可使一和缓的气流（氮气或空气）在液面上吹过。

A.3.8 将残渣溶于约 5ml 甲醇中，并加 50ml 水。将溶液定量转移到 100ml 容量瓶中，并用水稀释至标线。

附 录 B

本标准一般说明

(补充件)

- B.1** 校准和测定应使用同一批氯仿，亚甲蓝溶液和洗涤液。
- B.2** 分液漏斗的活塞不得用油脂润滑，可在使用前用氯仿润湿。
- B.3** 在需要快速分析时，可采用一次萃取简化法。一次萃取的效率约为本法萃取效率的 90%。
- B.4** 本标准采用的标准物质 LAS，可从上海有机化学研究所或安徽省环境保护科学研究所得到。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由轻工业部环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人王菊生。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

13. 无机阴离子检测方法标准

水质 无机阴离子的测定 离子色谱法

HJ/T 84—2001

前 言

为配合《地表水环境质量标准》和《污水综合排放标准》等有关标准的实施，根据《中华人民共和国环境保护法》等有关法律法规规定，制订本标准。

本标准规定了测定水中六种无机阴离子的离子色谱法，适用于地表水、地下水、饮用水、降水、生活污水和工业废水等水中无机阴离子的测定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由沈阳环境监测中心站负责起草。

本标准为首次发布，自 2002 年 4 月 1 日开始实施。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 无机阴离子的测定 离子色谱法

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中六种无机阴离子的离子色谱法。

1.2 适用范围

本标准适用于地表水、地下水、饮用水、降水、生活污水和工业废水等水中无机阴离子的测定。

1.3 检出限

当电导检测器的量程为 $10/\mu\text{S}$ ，进样量为 $25\mu\text{L}$ 时，无机阴离子的检出限如下：

阴离子	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
检出限 (mg/L)	0.02	0.02	0.03	0.08	0.12	0.09

1.4 干扰和排除

1.4.1 当水的负峰干扰 F^- 或 Cl^- 的测定时，可于 100mL 水样中加入 1mL 淋洗贮备液来消除水负峰的干扰。

1.4.2 保留时间相近的两种阴离子，因浓度相差太大而影响低浓度阴离子的测定时，可用加标的方法测定低浓度阴离子。

1.4.3 不被色谱柱保留或弱保留的阴离子干扰 F^- 或 Cl^- 的测定。若这种共淋洗的现象显著，可改用弱淋洗液 ($0.005\text{mol/LNa}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 进行洗脱。

2 定义

本标准中无机阴离子是指 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 。

3 方法原理

本标准采用阴离子交换分离柱分离无机阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-})，以碳酸钠-碳酸氢钠溶液为淋洗液，硫酸溶液为再生液，用电导检测器进行检测。将样品的色谱峰与标准溶液中各离子的色谱峰相比较，根据保留

时间定性，峰高或峰面积定量。一次进样可连续测定六种无机阴离子。

4 试剂

本标准所用试剂除另有说明，均应使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水均为电导率小于 $0.5\mu\text{S}/\text{cm}$ 的二次去离子水，并经过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。

4.1 淋洗液

4.1.1 淋洗贮备液

分别称取 19.078g 碳酸钠和 14.282g 碳酸氢钠（均已在 105°C 烘干 2h，干燥器中放冷），溶解于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中，在冰箱中保存。此溶液碳酸钠浓度为 0.18mol/L ；碳酸氢钠浓度为 0.17mol/L 。

4.1.2 淋洗使用液

取 10mL，淋洗贮备液（4.1.1）置于 1000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。此溶液碳酸钠浓度为 0.0018mol/L ；碳酸氢钠浓度为 0.0017mol/L 。

4.2 再生液 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4=0.05\text{mol/L})$

吸取 1.39 mL 浓硫酸溶液于 1000mL 容量瓶中（瓶中装有少量水），用去离子水稀释到标线，摇匀。

4.3 氟离子标准贮备液，1000.0mg/L

称取 2.2100g 氟化钠（ 105°C 烘干 2h）溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中冷藏。

4.4 氯离子标准贮备液，1000.0mg/L

称取 1.6485g 氯化钠（ 105°C 烘干 2h）溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中冷藏。

4.5 亚硝酸根标准贮备液，1000.0mg/L

称取 1.4997g 亚硝酸钠（干燥器中干燥 24h）溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中冷藏。

4.6 硝酸根标准贮备液，1000.0mg/L

称取 1.3708g 硝酸钠（ 105°C 烘干 2h）溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中冷藏。

4.7 磷酸氢根标准贮备液, 1000.0mg/L

称取 1.4791g 磷酸氢二钠 (干燥器中干燥 24h) 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 加入 10.00mL 淋洗贮备液, 用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中, 置于冰箱中冷藏。

4.8 硫酸根标准贮备液, 1000.0mg/L

称取 1.8142g 硫酸钾 (105℃烘干 2h) 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 加入 10.00mL 淋洗贮备液, 用水稀释到标线。贮存于聚乙烯瓶中, 置于冰箱中冷藏。

4.9 混合标准使用液

4.9.1 混合标准使用液 I:

分别从六种阴离子标准贮备液 (4.3), (4.4), (4.5), (4.6), (4.7), (4.8) 中吸取 5.00mL, 10.00mL, 20.00mL, 40.00mL, 50.00mL, 50.00mL 于 1000mL 容量瓶中, 加入 10.00mL 淋洗贮备液 4.1.1, 用水稀释到标线。此混合溶液中氟离子, 氯离子, 亚硝酸根, 硝酸根, 磷酸氢根和硫酸根的浓度分别为 5.00mg/L, 10.0mg/L, 20.0mg/L, 40.0mg/L, 50.0mg/L 和 50.0mg/L。

4.9.2 混合标准使用液 II:

吸取 20.00mL 混合标准使用液 I 于 100mL 容量瓶中, 加入 1.00mL 淋洗贮备液 4.1.1, 用水稀释到标线。此混合溶液中氟离子, 氯离子, 亚硝酸根, 硝酸根, 磷酸氢根和硫酸根的浓度分别为 1.00mg/L, 2.00mg/L, 4.00mg/L, 8.00mg/L, 10.0mg/L 和 10.0mg/L。

4.10 吸附树脂 (50~100 目)

4.11 阳离子交换树脂 (100~200 目)

4.12 弱淋洗液, $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.005\text{mol/L}$

5 仪器与设备

5.1 离子色谱仪 (具电导检测器)。

5.2 色谱柱: 阴离子分离柱和阴离子保护柱。

5.3 微膜抑制器或抑制柱。

5.4 记录仪或积分仪。

5.5 淋洗液和再生液贮存罐。

5.6 微孔滤膜过滤器。

5.7 预处理柱：预处理柱管内径为 6mm，长 90mm。上层填充吸附树脂（约 30mm 高），下层填充阳离子交换树脂（约 50mm 高）。预处理柱的制备见附录 A。

6 样品的采集与保存

6.1 水样采集后应经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，保存于清洁的玻璃瓶或聚乙烯瓶中。

6.2 水样采集后应尽快分析，否则应在 4°C 下存放，一般不加保存剂。

6.3 样品的保存时间：

阴离子	容器材质	保存时间
F 和 Cl	玻璃瓶	48h
	聚乙烯瓶	1 个月
NO_2^-	玻璃瓶或聚乙烯瓶	48h
NO_3^-	玻璃瓶或聚乙烯瓶	24h
HPO_4^{2-}	玻璃瓶	48h
SO_4^{2-}	玻璃瓶或聚乙烯瓶	1 个月

7 分析步骤

7.1 色谱条件

淋洗液浓度：碳酸钠 0.0018mol/L —碳酸氢钠 0.0017mol/L ；

再生液流速：根据淋洗液流速来确定，使背景电导达到最小值；

电导检测器：根据样品浓度选择量程；

进 样 量： $25\mu\text{L}$ ；

淋洗液流速： $1.0\sim 2.0\text{mL/min}$ 。

7.2 标准曲线的绘制

根据样品浓度选择混合标准使用液 I 或 II，配制 5 个浓度水平的混合标准溶液，测定其峰高（或峰面积）。以峰高（或峰面积）为纵坐标，以离子浓度（ mg/L ）为横坐标，用最小二乘法计算校准曲线的回归方程。

7.3 样品测定

7.3.1 高灵敏度的离子色谱法一般用较稀释的样品，对未知的样品最好先稀释 100 倍后进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数。

7.3.2 对有机物含量较高的样品，应先用有机溶剂萃取除去大量有机物，取水相

进行分析；对污染严重、成分复杂的样品，可采用预处理柱法同时去除有机物和重金属离子。

7.4 空白试验

以试验用水代替水样，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进行色谱分析。

7.5 标准曲线的校准

用标准样品对标准曲线进行校准。

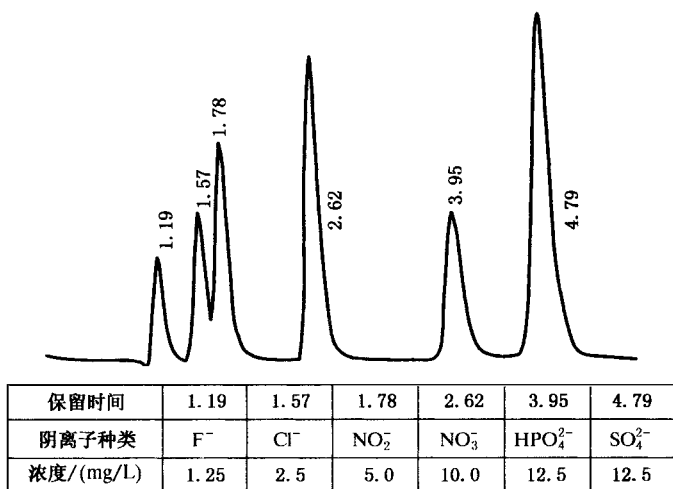


图 1 离子色谱标准谱图

8 结果表示

按下式计算水中阴离子的浓度 (mg/L)：

$$\text{阴离子 } c = \frac{h - h_0 - a}{b}$$

式中：

h ——峰高（或峰面积）；

h_0 ——空白峰高测定值；

b ——回归方程的斜率；

a ——回归方程的截距。

9 精密度和准确度

9.1 统一样品的测定

七个实验室分别测定三个浓度的统一样品（重复测定次数 $n=4$ ），得到方法的精密度和准确度数据，见表 1。

表 1 方法的精密度和准确度

阴离子	统一样品 水平值/(mg/L)	精 密 度		准确度 $RE(\%) + 2S_{RE}(\%)$
		重复性 标准偏差/％	再现性 标准偏差/％	
F ⁻	0.349	5.7	21.2	8.30
	0.698	5.4	15.3	
	2.00	3.9	4.0	
Cl ⁻	0.498	4.6	7.0	4.31
	0.996	6.7	7.1	
	3.95	5.2	12.6	
NO ₂ ⁻	0.381	5.0	15.7	6.41
	3.81	5.2	9.6	
	9.28	1.7	7.0	
NO ₃	2.01	3.1	5.0	5.83
	4.02	2.6	6.2	
	26.6	1.5	8.9	
HPO ₄ ²⁻	1.55	5.2	6.3	3.54
	7.75	4.3	6.8	
	38.7	2.3	9.2	
SO ₄ ²⁻	6.00	2.3	5.1	1.67
	12.0	2.4	6.0	
	30.3	1.7	4.4	

9.2 实际样品的测定

七个实验室分别测定了地表水、饮用水、降水、地下水等实际水样和加标回收率。F⁻ 的加标回收率在 88.2％～108.0％，相对标准偏差小于 14.0％；Cl⁻ 的加标回收率在 94.4％～109.1％，相对标准偏差小于 5.2％；NO₂⁻ 的加标回收率在 89.6％～113.1％，相对标准偏差小于 9.6％；NO₃⁻ 的加标回收率在 95.0％～111.5％，相对标准偏差小于 4.6％；HPO₄²⁻ 的加标回收率在 82.4％～118.1％，

相对标准偏差小于 16.8%； SO_4^{2-} 的加标回收率在 86.7%~113.0%，相对标准偏差小于 8.1%。

10 说明

10.1 亚硝酸根不稳定，最好临用前现配。

10.2 样品需经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，除去样品中颗粒物，防止系统堵塞。

10.3 注意整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

10.4 不同型号的离子色谱仪可参照本法选择合适的色谱条件。

10.5 在与绘制校准曲线相同的色谱条件下测定样品的保留时间和峰高（或峰面积）。

10.6 在每个工作日或淋洗液、再生液改变时，及分析 20 个样品后，都要对标准曲线进行校准。假如任何一个离子的响应值或保留时间大于预期值的 $\pm 10\%$ 时，必须用新的校准标样重新测定。如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$ 时，则需要重新绘制该离子的标准曲线。

10.7 对于污染严重成分复杂的样品，预处理柱可有效去除水样中所含的油溶性有机物和重金属离子，同时对所测定无机阴离子均不发生吸附。

10.8 不被色谱柱保留或弱保留的阴离子干扰 F^- 或 Cl^- 的测定。如乙酸与 F^- 产生共淋洗，甲酸与 Cl^- 产生共淋洗。若这种共淋洗的现象显著，可改用弱淋洗液 ($0.005\text{mol/LNa}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 进行洗脱。

10.9 注意器皿的清洁，防止引入污染，干扰测定。

附 录 A

预处理柱的制备

A.1 样品预处理柱的制备

A.1.1 吸附树脂的净化

用丙酮浸泡吸附树脂（YXA05 50~100 目）24h，抽干后用甲醇盐酸溶液（1+1, V/V）浸泡 4h，过滤后用甲醇洗涤，再用去离子水洗至无氯离子。

A.1.2 阳离子交换树脂的净化

用甲醇浸泡阳离子交换树脂（Y2X8 100~120 目）24h，抽干后用 5% 的盐酸溶液浸泡 4h，然后用去离子水洗至无氯离子。

A.1.3 装柱

首先在预处理柱的下部装入阳离子交换树脂（约 50mm 高），然后再装入吸附树脂（约 30mm 高），柱床的两端和两层树脂之间填加一小团玻璃棉，用去离子水冲洗预处理柱，直至流出液无氯离子为止。

A.2 预处理柱的再生

预处理柱可以连续处理水样，当吸附容量接近饱和时，用甲醇盐酸溶液（9+1, V/V）洗涤，再用去离子水洗净后又可继续使用。

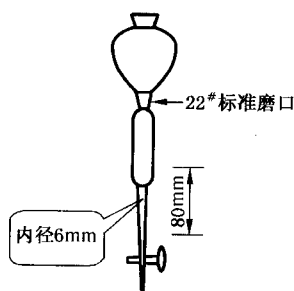


图 A.1 预处理柱

14. 溶解氧检测方法标准

水质 溶解氧的测定 碘量法

GB 7489—87

本标准等效采用国际标准 ISO 5813—1983。本标准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 适用范围

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 章。

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。

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 50g 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 1 g 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： $c(1/6\text{KIO}_3)=10\text{mol/L}$ 标准溶液。

在 180°C 干燥数克碘酸钾 (KIO_3)，称量 $3.567\pm0.003\text{g}$ 溶解在水中并稀释

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

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： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 10\text{mol/L}$ 。

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 , mol/L) 由式 (1) 求出：

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

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 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 (4.7)。

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*。

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

* 进一步加碘溶液可以估价 8.2.3 中次氯酸钠溶液的加入量。

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 结果的表示

溶解氧含量 c_1 (mg/L) 由式 (2) 求出：

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

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 $V_1 = V_0$ ；

V_2 ——滴定样品时所耗去硫代硫酸钠溶液 (3.6) 的体积，ml；

c ——硫代硫酸钠溶液 (3.6) 的实际浓度，mol/L。

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

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 再现性

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 章中得到的结果。

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 结果表示

溶解氧含量 c_2 (mg/L) 由式 (4) 给出:

$$c_2 = \frac{M_r V_2 c f_1}{4V_1} - \frac{M_r V_4 c}{4V_3} \quad (2)$$

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

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

在第三章中规定的试剂和：

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 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 结果的表示

溶解氧的含量 c_3 (mg/L) 由式 (5) 给出：

$$c_3 = \frac{M_r V_2 c f_2}{4 V_1} - \frac{M_t V_{4c}}{4 (V_3 - V_5)} \quad (5)$$

式中： M_r ， V_1 ， V_2 和 c 与第 6 章含义相同；

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 $V_5 = 1.00\text{ml}$ ）；

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

式中： V' 与第 6 章含义相同；

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：

- 参考了本国家标准；
- 对样品的精确鉴别；
- 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. 本国家标准没有规定的或考虑可任选的操作细节。

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章中规定的试剂，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

$\rho=0.91\text{g/ml}$ 。

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.2.2)，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 结果的表示

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 (A 1) 计算：

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

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。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京建筑工程学院负责起草。

本标准主要起草人李献文。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 溶解氧的测定 电化学探头法

GB 11913—89

本标准等同采用国际标准 ISO 5814—1984《水质——溶解氧的测定——电化学探头法》。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了采用一种用透气薄膜将水样与电化学电池隔开的电极来测定水中溶解氧的方法。

根据所采用探头的不同类型，可测定氧的浓度（mg/L），或氧的饱和百分率（%溶解氧），或者二者皆可测定。本方法可测定水中饱和百分率为 0%至 100%的溶解氧。可是，大多数仪器能测定高于 100%的过饱和值。本方法不但可以用于实验室内的测定，还可用于现场测定和溶解氧的连续监测。本方法适于测定色度高及混浊的水，还适于测定含铁及能与碘作用的物质的水，所有上述物质会干扰用碘量法的测定。一些气体和蒸气象氯、二氧化硫、硫化氢、胺、氨、二氧化碳、溴和碘能扩散并通过薄膜，如果上述物质存在，会影响被测电流而产生干扰。样品中存在其他物质，会因引起薄膜阻塞、薄膜损坏或电极被腐蚀而干扰被测电流。这些物质包括溶剂、油类、硫化物、碳酸盐和藻类。

1.2 适用范围

本方法适用于天然水、污水和盐水，如果用于测定海水或港湾水这类盐水，应对含盐量进行校对。

2 原理

本方法所采用的探头由一小室构成，室内有两个金属电极并充有电解质，用选

择性薄膜将小室封闭住。实际上水和可溶解物质离子不能透过这层膜，但氧和一定数量的其他气体及亲水性物质可透过这层薄膜。将这种探头浸入水中进行溶解氧测定。

因原电池作用或外加电压使电极间产生电位差。由于这种电位差，使金属离子在阳极进入溶液，而透过膜的氧在阴极还原。由此所产生的电流直接与通过膜与电解质液层的氧的传递速度成正比，因而该电流与给定温度下水样中氧的分压成正比。

因为膜的渗透性明显地随温度而变化，所以必须进行温度补偿。可采用数学方法（使用计算图表、计算机程序）；也可使用调节装置；或者利用在电极回路中安装热敏元件加以补偿。某些仪器还可对不同温度下氧的溶解度的变化进行补偿。

3 试剂

在分析过程中，仅使用公认的分析纯试剂和蒸馏水或纯度相当的水。

3.1 无水亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 或七水合亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

3.2 二价钴盐，例如六水合氯化钴 (II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

4 仪器

4.1 测量仪器。由以下部件组成：

4.1.1 测量探头。原电池型（例如铅/银）或极谱型（例如银、金），如果需要，探头上附有温度灵敏补偿装置。

4.1.2 仪表，刻度直接显示溶解氧的浓度，和（或）氧的饱和百分率或电流的微安数。

4.2 温度计，刻度分度为 0.5°C 。

4.3 气压表 刻度分度为 10 Pa 。

5 步骤

使用测量仪器时，应遵照制造厂的说明书。

5.1 测量技术和注意事项

5.1.1 不得用手接触膜膜的活性表面。

5.1.2 在更换电解质和膜之后，或当膜干燥时，都要使膜湿润，只有在读数稳定

后,才能进行校准(见 5.2)。需要的时间取决于电解质中溶解氧消耗所需要的时间。

5.1.3 当将探头浸入样品中时,应保证没有空气泡截留在膜上。

5.1.4 样品接触探头的膜时,应保持一定的流速,以防止与膜接触的瞬间将该部位样品中的溶解氧耗尽,而出现虚假的读数。应保证样品的流速不至使读数发生波动,在这方面要参照仪器制造厂家的说明。

5.1.5 对于分散样品,测定容器应能密封以隔绝空气并带有搅拌器(例如电磁搅拌棒)。将样品充满容器至溢流,密闭后进行测量。调整搅拌速度使读数达到平衡后保持稳定,并不得夹带空气。

对流动样品,例如河道,要检验是否可保证有足够的流速。如不够,则需在水样中往复移动探头,或者取出分散样品按上段叙述的方法测定。

5.2 校准

校准步骤在 5.2.1 至 5.2.3 中叙述,但必须参照仪器制造厂家的说明书。

5.2.1 调节

调整仪器的电零点,有些仪器有补偿零点,则不必调整。

5.2.2 检验零点

检验零点(必要时尚需调整零点)时,可将探头浸入每升已加入 1g 亚硫酸钠(3.1)和约 1mg 钴盐(Ⅱ)(3.2)的蒸馏水中。

10min 内应得到稳定读数。

注:新式仪器只需 2~3min。

5.2.3 接近饱和值的校准

在一定温度下,向水中曝气,使水中的氧的含量达到饱和或接近饱和。在这个温度下保持 15min 再测定溶解氧的浓度,例如用碘量法测定。

5.2.4 调整仪器

将探头浸没在瓶内,瓶中完全充满按上述步骤制备并标定好的样品。让探头在搅拌的溶液中稳定 10min 以后(见 5.2.2 注)。如果必要,调节仪器读数至样品已知的氧浓度。

当仪器不能再校准,或仪器响应变得不稳定或较低时(见厂家说明书),应更换电解质或(和)膜。

注:①如过去的经验已给出空气饱和样品需要的曝气时间和空气流速,则可查表 A1 和表

A3 来代替碘量法测定。

②许多仪器可在空气中校准。

5.3 测定

按照厂家说明书对待测水进行测定。

在探头浸入样品后，使探头停留足够的时间，使探头与待测水温一致并使读数稳定。由于所用仪器型号不同及对结果的要求不同，必要时检验水温和大气压力。

6 结果的表示

6.1 溶解氧的浓度（mg/L）

溶解氧的浓度以每升中氧的毫克数表示，取值到小数点后第一位。

在测量样品时的温度不同于校准仪器时的温度，应对仪器读数给予相应校正。有些仪器可以自动进行补偿。该校正考虑到了在两种不同温度下，氧溶解度的差值。要计算溶解氧的实际值，需将测定温度下所得读数乘以下列比值：

$$\frac{C_m}{C_c} \tag{1}$$

式中：C_m——测定温度下的溶解度；

C_c——校准温度下的溶解度。

例：

校准温度	25℃
25℃溶解度	8.3mg/L
测量时的温度	10℃
仪器读数	7mg/L
10℃时溶解度	11.3mg/L
10℃时的实测值	$\frac{11.33}{8.3} \times 7.0 = 9.5\text{mg/L}$

注：上例中以 mg/L 表示的 C_m 和 C_c 值可根据对应的温度由表 A1 中 “C_s” 栏中查得。

6.2 作为温度和压力函数的溶解氧浓度

表 1 和表 2 给出了溶解氧浓度的理论值。表 1 给出了在标准大气压力下做为温度函数的值。表 2 则给出作为温度和压力两项函数的值。

6.3 盐水样品经过校正的溶解氧浓度

氧在水中溶解度随盐含量的增加而减少,在实际应用中,当含盐量(以总盐表示)在 35g/L 以下时可合理地认为上述关系呈线性。表 1 给出每 1g/L 含盐量在校正时减去校正值。即 ΔC_s 。所以,当水中含盐量为 ng/L 时,水中氧的溶解度等于纯水中相应的溶解度减去 $n\Delta C_s$ 。

6.4 以饱和百分率表示的溶解浓度

这是以 mg/L 表示的实际溶解氧浓度,必要时需经过温度校正,除以表 A1 和表 A3 给出的理论值而得出的百分率:

$$\frac{C_s(\text{测定值})}{C_s(\text{理论值})} \times 100 \quad (2)$$

7 试验报告

试验报告包括下列资料:

- a. 参考本国家标准;
- b. 测定结果及其表示方法;
- c. 采样和检测时的水温;
- d. 采样和检测时的大气压力;
- e. 水中含盐量;
- f. 所用仪器的型号;
- g. 测定期间可能注意到的特殊细节;
- h. 本国家标准中没有规定的或考虑可任选的操作细节。

附 录 A
(补充件)

水中氧的溶解度与温度、压力和含盐量的关系。

A1 概述

附录中给出水中氧的溶解度与温度和压力的关系。

A2 作为温度和含盐量函数的氧的溶解度

见表 A1。

①表中第二栏给出纯水中氧的溶解度 (C_s)，以每升水中氧的毫克数表示，纯水中存在有被水蒸气饱和的空气，空气中含有 20.94% (V/V) 的氧，压力为 101.3kPa。

②表中第三栏给出含盐量为 1g/L 时溶解度的变化量 (ΔC_s)。

表 A1 作为温度和含量函数的水中氧的溶解度

温度 ℃	C_s mg/L	ΔC_s mg/L	温度 ℃	C_s mg/L	ΔC_s mg/L
0	14.64	0.092 5	20	9.08	0.048 1
1	14.22	0.089 0	21	8.90	0.046 7
2	13.82	0.085 7	22	8.73	0.045 3
3	13.44	0.082 7	23	8.57	0.044 0
4	13.09	0.079 8	24	8.41	0.042 7
5	12.74	0.077 1	25	8.25	0.041 5
6	12.42	0.074 5	26	8.11	0.040 4
7	12.11	0.072 0	27	7.96	0.039 3
8	11.81	0.069 7	28	7.82	0.038 2
9	11.53	0.067 5	29	7.69	0.037 2
10	11.26	0.065 3	30	7.56	0.036 2
11	11.01	0.063 3	31	7.43	
12	10.77	0.061 4	32	7.30	
13	10.53	0.059 5	33	7.18	

温度 ℃	C_s mg/L	ΔC_s mg/L	温度 ℃	C_s mg/L	ΔC_s mg/L
14	10.30	0.057 7	34	7.07	
15	10.08	0.055 9	35	6.95	
16	9.86	0.054 3	36	6.84	
17	9.66	0.052 7	37	6.73 ¹⁾	
18	9.46	0.051 1	38	6.63	
19	9.27	0.049 6	39	6.53 ¹⁾	

注:1) 这些值可通过回归方程计算得到的。 $C_s = 14.603\ 07 - 0.4021469T + 0.00768703T^2 - 0.0000692575T^3$ 。

水中氧的溶解度随着含盐量的增加而减少,在实际使用中,总盐量在 35g/L 以下呈线性关系。含盐量为 ng/L 的水中氧的溶解度可从相应的纯水水中的溶解度减去 $n\Delta C_s$ 值得到。

A3 大气压力或海拔高度的校正

如果大气压力 P 不是 101.3kPa,那么溶解度 C'_s 可由 101.3kPa 的 C_s 值通过式 (A1) 计算而求得:

$$C'_s = C_s \times \frac{P - P_w}{101.3 - P_w}$$

(A1)

式中: P_w ——在选定温度下,和空气接触时,水蒸气的压力, kPa。

压力在 77.5 和 110kPa 之间,间隔为 0.5kPa。 C'_s 值,每升中氧的毫克数表示,在表 A3 中给出。

作为海拔高度函数的平均大气压值可用式 (A2) 计算:

$$\log 10 P_h = \log 10 P_h 101.3 = \frac{h}{18400}$$

(A2)

式中: P_h ——海拔高度为 h (以 m 表示) 时的平均大气压, kPa。

表 A2 给出海拔高度和平均大气压的部分对应值。

表 A2 海拔高度和平均大气压的对应值

海拔高度 h m	P_h kPa	海拔高度 h m	P_h kPa
0	101.3	1 100	88.3

14. 溶解氧检测方法标准

海拔高度 h m	P_h kPa	海拔高度 h m	P_h kPa
100	100.1	1 200	87.2
200	98.8	1 300	86.1
300	97.6	1 400	85.0
400	96.4	1 500	84.0
500	95.2	1 600	82.9
600	94.0	1 700	81.9
700	92.8	1 800	80.9
800	91.7	1 900	79.9
900	90.5	2000	78.9
1000	89.4	2 100	77.9

表 A3 水中作为温度和压力函数的氧的溶解度

温度 ℃	压力, kPa															
	77.5	78.0	78.5	79.0	79.5	80.0	80.5	81.0	81.5	82.0	82.5	83.0	83.5	84.0	84.5	85.0
0	11.17	11.24	11.32	11.39	11.46	11.53	11.61	11.68	11.71	11.82	11.90	11.97	12.04	12.11	12.10	12.26
1	10.85	10.92	11.00	11.07	11.14	11.21	11.28	11.35	11.42	11.40	11.56	11.63	11.70	11.77	11.84	11.91
2	10.55	10.62	10.69	10.76	10.83	10.90	10.96	11.03	11.10	11.17	11.24	11.31	11.38	11.45	11.51	11.58
3	10.27	10.33	10.40	10.47	10.53	10.60	10.67	10.73	10.80	10.87	10.93	11.00	11.07	11.13	11.20	11.27
4	9.99	10.06	10.12	10.19	10.25	10.32	10.38	10.45	10.51	10.58	10.64	10.71	10.77	10.84	10.90	10.97
5	9.73	9.79	9.86	9.92	9.98	10.05	10.11	10.17	10.24	10.30	10.36	10.43	10.40	10.55	10.62	10.68
6	9.48	9.54	9.60	9.67	9.73	9.79	9.85	9.91	9.98	10.04	10.10	10.16	10.22	10.28	10.35	10.41
7	9.24	9.30	9.36	9.42	9.48	9.54	9.60	9.66	9.72	9.78	9.85	9.91	9.97	10.03	10.09	10.15
8	9.01	9.07	9.13	9.19	9.25	9.31	9.37	9.43	9.49	9.54	9.60	9.66	9.72	9.78	9.84	9.90
9	8.80	8.85	8.91	8.97	9.03	9.08	9.14	9.20	9.26	9.31	9.37	9.43	9.49	9.54	9.60	9.66
10	8.59	8.64	8.70	8.76	8.81	8.87	8.92	8.98	9.04	9.09	9.15	9.21	9.26	9.32	9.37	9.43
11	8.39	8.44	8.50	8.55	8.61	8.66	8.72	8.77	8.83	8.88	8.94	9.99	9.05	9.10	9.16	9.21
12	8.20	8.25	8.30	9.36	8.41	8.46	8.52	8.57	8.63	8.68	8.73	8.79	8.84	8.90	8.95	9.00
13	8.01	8.07	8.12	8.17	8.22	8.28	8.33	8.38	8.43	8.49	8.54	8.59	8.64	8.70	8.75	8.80
14	7.84	7.89	7.94	7.99	8.04	8.09	8.15	8.20	8.25	8.30	8.35	8.40	8.45	8.51	8.56	8.61
15	7.67	7.72	7.77	7.82	7.87	7.92	7.97	8.02	8.07	8.12	8.17	8.22	8.27	8.32	8.37	8.42
16	7.50	7.55	7.60	7.65	7.70	7.75	7.80	7.85	7.90	7.95	8.00	8.05	8.10	8.15	8.20	8.25
17	7.35	7.40	7.44	7.49	7.54	7.59	7.64	7.69	7.73	7.78	7.83	7.88	7.93	8.98	8.03	8.07
18	7.20	7.24	7.29	7.37	7.39	7.43	7.48	7.53	7.58	7.62	7.67	7.72	7.77	7.81	7.86	7.91
19	7.05	7.10	7.14	7.19	7.24	7.28	7.33	7.38	7.42	7.47	7.52	7.56	7.61	7.66	7.70	7.75

第二部分 101 项水质项目检测方法

温度 ℃	压力, kPa																
	77.5	78.0	78.5	79.0	79.5	80.0	80.5	81.0	81.5	82.0	82.5	83.0	83.5	84.0	84.5	85.0	85.5
20	6.91	6.96	7.00	7.05	7.09	7.14	7.18	7.23	7.28	7.32	7.37	7.41	7.46	7.50	7.55	7.60	7.64
21	6.77	6.82	6.86	6.91	6.95	7.00	7.04	7.09	7.13	7.28	7.22	7.27	7.31	7.36	7.40	7.45	7.49
22	6.64	6.69	6.73	6.77	6.82	6.86	6.91	6.95	6.99	7.04	7.08	7.13	7.17	7.21	7.26	7.30	7.35
23	6.51	6.56	6.60	6.64	6.69	6.73	6.77	6.82	6.86	6.90	6.95	6.99	7.03	7.08	7.12	7.16	7.21
24	6.39	6.43	6.47	6.52	6.56	6.60	6.64	6.69	6.73	6.77	6.82	6.86	6.90	6.94	6.99	7.03	7.17
25	6.27	6.31	6.35	6.39	6.44	6.48	6.52	6.56	6.60	6.65	6.69	6.73	6.77	6.81	6.86	6.90	6.94
26	6.15	6.19	6.23	6.28	6.32	6.36	6.40	6.44	6.48	6.52	6.56	6.61	6.65	6.69	6.73	6.77	6.81
27	6.04	6.08	6.12	6.16	6.20	6.24	6.28	6.32	6.36	6.40	6.44	6.48	6.52	6.57	6.61	6.65	6.69
28	5.93	5.97	6.01	6.05	6.09	6.13	6.17	6.21	6.25	6.29	6.33	6.37	6.40	6.45	6.49	6.53	6.57
29	5.82	5.86	5.90	5.94	5.98	6.02	6.06	6.10	6.13	6.17	6.21	6.25	6.29	6.33	6.37	6.41	6.45
30	5.72	5.76	5.79	5.83	5.87	5.91	5.95	5.99	6.03	6.06	6.10	6.14	6.18	6.22	6.26	6.30	6.33
31	5.62	5.65	5.69	5.73	5.77	5.81	5.84	5.88	5.92	5.96	6.00	6.03	6.07	6.11	6.15	6.19	6.22
32	5.52	5.55	5.59	5.63	5.67	5.70	5.74	5.78	5.82	5.85	5.89	5.93	5.97	6.00	6.04	6.08	6.12
33	5.42	5.46	5.50	5.53	5.57	5.61	5.64	5.68	5.72	5.75	5.79	5.83	5.86	5.90	5.94	5.97	6.01
34	5.33	5.36	5.40	5.44	5.47	5.51	5.55	5.58	5.62	5.66	5.69	5.73	5.76	5.80	5.84	5.87	5.96
35	5.24	5.27	5.31	5.35	5.38	5.42	5.45	5.49	5.53	5.56	5.60	5.63	5.67	5.70	5.74	5.73	5.81
36	5.15	5.19	5.22	5.26	5.29	5.33	5.36	5.40	5.43	5.47	5.51	5.54	5.58	5.61	5.65	5.68	5.72
37	5.07	5.10	5.14	5.17	5.21	5.24	5.28	5.31	5.35	5.38	5.42	5.45	5.49	5.52	5.56	5.59	5.63
38	4.99	5.02	5.05	5.09	5.12	5.16	5.19	5.23	5.26	5.20	5.33	5.37	5.40	5.43	5.47	5.50	5.54
39	4.91	5.94	5.98	5.01	5.04	5.08	5.11	5.15	5.18	5.11	5.25	5.28	5.32	5.35	5.39	5.42	5.45
40	4.83	4.87	4.90	4.93	4.97	5.00	5.04	5.07	5.10	5.14	5.17	5.20	5.24	5.27	5.31	5.34	5.37
温度 ℃	压力, kPa																
	86.0	86.5	87.0	87.5	88.0	88.5	89.0	89.5	90.0	90.5	91.0	91.5	92.0	92.5	93.0	93.5	94.0
0	12.40	12.48	12.55	12.62	12.70	12.77	12.84	12.91	12.99	13.06	13.13	13.20	13.28	13.35	13.42	13.49	13.57
1	12.05	12.13	12.20	12.27	12.34	12.41	12.48	12.55	12.62	12.69	12.76	12.83	12.90	12.97	13.04	13.11	13.18
2	11.72	11.79	11.86	11.93	12.00	12.06	12.13	12.20	12.27	12.34	12.41	12.48	12.55	12.61	12.68	12.75	12.82
3	11.40	11.47	11.54	11.60	11.67	11.74	11.80	11.87	11.94	12.00	12.07	12.14	12.20	12.27	12.34	12.41	12.47
4	11.10	11.16	11.23	11.29	11.36	11.42	11.49	11.55	11.62	11.68	11.75	11.82	11.88	11.95	12.01	12.08	12.14
5	10.81	10.87	10.94	11.00	11.06	11.13	11.19	11.25	11.32	11.38	11.44	11.51	11.57	11.63	11.70	11.76	11.82
6	10.53	10.59	10.66	10.72	10.78	10.84	10.90	10.97	11.03	11.09	11.15	11.21	11.27	11.34	11.40	11.46	11.52
7	10.27	10.33	10.39	10.45	10.51	10.57	10.63	10.69	10.75	10.81	10.87	10.93	10.99	11.05	11.11	11.17	11.23
8	10.02	10.07	10.13	10.19	10.25	10.31	10.37	10.43	10.49	10.55	10.60	10.66	10.72	10.78	10.84	10.90	10.96
9	9.77	9.83	9.89	9.95	10.00	10.06	10.12	10.18	10.23	10.29	10.35	10.41	10.46	10.52	10.58	10.64	10.69
10	9.54	9.60	9.66	9.71	9.77	9.82	9.88	9.94	9.99	10.05	10.11	10.16	10.22	10.27	10.33	10.39	10.44
11	9.32	9.38	9.43	9.49	9.54	9.60	9.65	9.71	9.76	9.82	9.87	9.93	9.98	10.04	10.09	10.15	10.24

14. 溶解氧检测方法标准

温度 ℃	压力, kPa																
	86.0	86.5	87.0	87.5	88.0	88.5	89.0	89.5	90.0	90.5	91.0	91.5	92.0	92.5	93.0	93.5	94.0
12	9.11	9.16	9.22	9.27	9.33	9.38	9.43	9.49	9.54	9.59	9.65	9.70	9.76	9.81	9.86	9.92	9.97
13	8.91	8.96	9.01	9.06	9.12	9.17	9.22	9.28	9.33	9.38	9.43	9.49	9.54	9.59	9.64	9.70	9.75
14	8.71	8.76	8.81	8.87	9.92	8.97	9.02	9.07	9.12	9.18	9.23	9.28	9.33	9.38	9.43	9.48	9.54
15	8.52	8.58	8.63	8.68	8.73	8.78	8.83	8.88	8.93	8.98	9.03	9.08	9.13	9.18	9.23	9.28	9.33
16	8.34	8.39	8.44	8.89	8.54	8.59	8.64	8.69	8.74	8.79	8.84	8.89	8.94	8.99	9.04	9.09	9.14
17	8.17	8.22	8.27	8.32	8.36	8.41	8.46	8.51	8.56	8.61	8.66	8.70	8.75	8.80	8.85	8.90	8.95
18	8.00	8.05	8.10	8.15	8.19	8.24	8.29	8.34	8.38	8.43	8.48	8.53	8.57	8.62	8.67	8.72	8.76
19	7.84	7.89	7.94	7.98	8.03	8.08	8.12	8.17	8.22	8.26	8.31	8.36	8.40	8.45	8.50	8.54	8.59
20	7.69	7.73	7.78	7.82	7.87	7.92	7.96	8.01	8.05	8.10	8.14	8.19	8.24	8.28	8.33	8.37	8.42
21	7.54	7.58	7.63	7.67	7.72	7.76	7.81	7.85	7.90	7.94	7.99	8.03	8.08	8.12	8.17	8.21	8.25
22	7.39	7.43	7.48	7.52	7.57	7.61	7.66	7.70	7.74	7.79	7.83	7.88	7.92	7.96	8.01	8.05	8.10
23	7.25	7.29	7.34	7.38	7.42	7.47	7.51	7.55	7.60	7.64	7.68	7.73	7.77	7.81	7.86	7.90	7.94
24	7.11	7.16	7.20	7.24	7.28	7.33	7.37	7.41	7.45	7.50	7.54	7.58	7.62	7.67	7.71	7.75	7.79
25	6.98	7.02	7.06	7.11	7.15	7.19	7.23	7.27	7.32	7.36	7.40	7.44	7.48	7.52	7.57	7.61	7.65
26	6.85	6.89	6.93	6.98	7.02	7.06	7.10	7.14	7.18	7.22	7.26	7.30	7.35	7.39	7.43	7.47	7.51
27	6.73	6.77	6.81	6.85	6.89	6.93	6.97	7.01	7.05	7.09	7.13	7.17	7.21	7.25	7.29	7.33	7.37
28	6.61	6.65	6.69	6.73	6.77	6.80	6.84	6.88	6.92	6.96	7.00	7.04	7.08	7.12	7.16	7.20	7.24
29	6.49	6.53	6.57	6.61	6.64	6.68	6.72	6.76	6.80	6.84	6.88	6.92	6.96	7.00	7.04	7.08	7.11
30	6.37	6.41	6.45	6.49	6.53	6.57	6.60	6.64	6.68	6.72	6.76	6.80	6.84	6.87	6.91	6.95	6.99
31	6.26	6.30	6.34	6.38	6.41	6.45	6.49	6.53	6.57	6.60	6.64	6.68	6.72	6.76	6.79	6.83	6.87
32	6.15	6.19	6.23	6.27	6.30	6.34	6.38	6.42	6.45	6.49	6.53	6.57	6.60	6.64	6.68	6.72	6.75
33	6.05	6.09	6.12	6.16	6.20	6.23	6.27	6.31	6.34	6.38	6.42	6.45	6.49	6.53	6.57	6.60	6.64
34	5.95	5.98	6.02	6.06	6.09	6.13	6.17	6.20	6.24	6.27	6.31	6.35	6.38	6.42	6.46	6.49	6.53
35	5.85	5.88	5.92	5.96	5.99	6.03	6.06	6.10	6.14	6.17	6.21	6.24	6.28	6.31	6.35	6.39	6.42
36	5.75	5.79	5.82	5.86	5.89	5.93	5.97	6.00	6.04	6.07	6.11	6.14	6.18	6.21	6.25	6.28	6.32
37	5.66	5.70	5.73	5.77	5.80	5.84	5.87	5.91	6.94	5.98	6.01	6.05	6.08	6.12	6.15	6.19	6.22
38	5.57	5.61	5.64	5.68	5.71	5.75	5.78	5.81	5.85	5.88	5.92	5.95	5.99	6.02	6.06	6.09	6.13
39	5.49	5.52	5.56	5.59	5.62	5.66	5.69	5.73	5.76	5.79	5.83	5.86	5.90	5.93	5.97	6.00	6.03
40	5.41	5.44	5.47	5.51	5.54	5.58	5.61	5.64	5.68	5.71	5.74	5.78	5.81	5.85	5.88	5.91	5.95

第二部分 101 项水质项目检测方法

温度 ℃	压力, kPa															
	94.5	95.0	95.5	96.0	96.5	97.0	97.5	98.0	98.5	99.0	99.5	100.0	100.5	101.0	101.5	102.0
0	13.64	13.71	13.78	13.86	13.93	14.00	14.08	14.15	14.22	14.29	14.37	14.44	14.51	14.58	14.66	14.73
1	13.26	13.33	13.40	13.47	13.54	13.61	13.68	13.75	13.82	13.89	13.96	14.03	14.10	14.17	14.24	14.31
2	12.89	12.96	13.03	13.09	13.16	13.23	13.30	13.37	13.44	13.51	13.58	13.64	13.71	13.78	13.85	13.92
3	12.54	12.61	12.67	12.74	12.81	12.87	12.94	13.01	13.07	13.14	13.21	13.27	13.34	13.41	13.48	13.54
4	12.21	12.27	12.34	12.40	12.47	12.53	12.60	12.66	12.73	12.79	12.86	12.92	12.99	13.05	13.12	13.18
5	11.89	11.95	12.01	12.08	12.14	12.21	12.27	12.33	12.40	12.46	12.52	12.59	12.65	12.71	12.78	12.84
6	11.58	11.65	11.71	11.77	11.83	11.89	11.96	12.02	12.08	12.14	12.20	12.26	12.33	12.39	12.45	12.51
7	11.29	11.35	11.41	11.48	11.54	11.60	11.66	11.72	11.78	11.84	11.90	11.96	12.02	12.08	12.14	12.20
8	11.02	11.08	11.14	11.19	11.25	11.31	11.37	11.43	11.49	11.55	11.61	11.67	11.72	11.78	11.84	11.90
9	11.75	10.81	10.87	10.92	10.98	11.04	11.10	11.16	11.21	11.27	11.33	11.39	11.44	11.50	11.56	11.62
10	11.50	10.56	10.61	10.67	10.72	10.78	10.84	10.89	10.95	11.01	11.06	11.12	11.17	11.23	11.29	11.34
11	11.26	10.31	10.37	10.42	10.48	10.53	10.59	10.64	10.70	10.75	10.81	10.86	10.92	10.97	11.03	11.09
12	11.02	10.08	10.13	10.19	10.24	10.29	10.35	10.40	10.45	10.51	10.56	10.62	10.67	10.72	10.78	10.83
13	9.80	9.85	9.91	9.96	10.01	10.06	10.12	10.17	10.22	10.27	10.33	10.38	10.43	10.49	10.54	10.59
14	9.59	9.64	9.69	9.74	9.79	9.84	9.90	9.95	10.00	10.05	10.10	10.15	10.21	10.26	10.31	10.36
15	9.38	9.43	9.48	9.53	9.58	9.63	9.68	9.74	9.79	9.84	9.89	9.94	9.99	10.04	10.09	10.14
16	9.18	9.23	9.20	9.33	9.38	9.43	9.48	9.53	9.58	9.63	9.68	9.73	9.78	9.83	9.88	9.93
17	8.99	9.04	9.09	9.14	9.19	9.24	9.29	9.33	9.38	9.43	9.48	9.53	9.58	9.62	9.67	9.72
18	8.81	8.86	8.91	8.95	9.00	9.05	9.10	9.14	9.19	9.24	9.29	9.33	9.38	9.43	9.48	9.52
19	8.63	8.68	8.73	8.77	8.82	8.87	8.91	8.96	9.01	9.05	9.10	9.15	9.19	9.24	9.29	9.33
20	8.46	8.51	8.56	8.60	8.65	8.69	8.74	8.78	8.83	8.88	8.92	8.97	9.01	9.06	9.10	9.15
21	8.30	8.34	8.39	8.43	8.48	8.52	8.57	8.61	8.66	8.70	8.75	8.79	8.84	8.88	8.93	8.97
22	8.14	8.18	8.23	8.27	8.32	8.36	8.41	8.45	8.49	8.54	8.58	8.63	8.67	8.71	8.76	8.80
23	7.99	8.03	8.07	8.12	8.16	8.20	8.25	8.29	8.33	8.38	8.42	8.46	8.51	8.55	8.59	8.64
24	7.84	7.88	7.92	7.96	8.01	8.05	8.09	8.13	8.18	8.22	8.26	8.31	8.35	8.39	8.43	8.48
25	7.69	7.73	7.78	7.82	7.86	7.90	7.94	7.99	8.03	8.07	8.11	8.15	8.19	8.24	8.28	8.32
26	7.55	7.59	7.63	7.68	7.72	7.76	7.80	7.84	7.88	7.92	7.96	8.00	8.05	8.09	8.13	8.17
27	7.42	7.46	7.50	7.54	7.58	7.62	7.66	7.70	7.74	7.78	7.82	7.86	7.90	7.94	7.98	8.02
28	7.28	7.32	7.36	7.40	7.44	7.48	7.52	7.56	7.60	7.64	7.68	7.72	7.76	7.80	7.84	7.88
29	7.15	7.19	7.23	7.27	7.31	7.35	7.39	7.43	7.47	7.51	7.55	7.59	7.62	7.66	7.70	7.74
30	7.03	7.07	7.11	7.15	7.18	7.22	7.26	7.30	7.34	7.38	7.42	7.45	7.49	7.53	7.57	7.61
31	6.91	6.95	6.98	7.02	7.06	7.10	7.14	7.17	7.21	7.25	7.29	7.33	7.36	7.40	7.44	7.48
32	6.79	6.83	6.87	6.90	6.94	6.98	7.01	7.05	7.09	7.13	7.16	7.20	7.24	7.28	7.31	7.35
33	6.68	6.71	6.75	6.79	6.82	6.86	6.90	6.93	6.97	7.01	7.05	7.08	7.12	7.16	7.19	7.23
34	6.57	6.60	6.64	6.67	6.71	6.75	6.78	6.82	6.86	6.89	6.93	6.97	7.00	7.04	7.07	7.11

14. 溶解氧检测方法标准

温度 ℃	压力, kPa															
	94.5	95.0	95.5	96.0	96.5	97.0	97.5	98.0	98.5	99.0	99.5	100.0	100.5	101.0	101.5	102.0
35	6.46	6.49	6.53	6.57	6.60	6.64	6.67	6.71	6.75	6.78	6.82	6.85	6.89	6.92	6.96	7.00
36	6.35	6.39	6.43	6.46	6.50	6.53	6.57	6.60	6.64	6.67	6.71	6.74	6.78	6.82	6.85	6.89
37	6.26	6.29	6.33	6.36	6.40	6.43	6.47	6.50	6.53	6.57	6.60	6.64	6.67	6.71	6.74	6.78
38	6.16	6.19	6.23	6.26	6.30	6.33	6.37	6.40	6.44	6.47	6.50	6.54	6.57	6.61	6.64	6.68
39	6.07	6.10	6.14	6.17	6.20	6.24	6.27	6.31	6.34	6.37	6.41	6.44	6.48	6.51	6.55	6.58
40	5.98	6.01	6.05	6.08	6.12	6.15	6.18	6.22	6.25	6.28	6.32	6.35	6.39	6.42	6.45	6.49
温度 ℃	压力, kPa															
	102.5	103.0	103.5	104.0	104.5	105.0	105.5	106.0	106.5	107.0	107.5	108.0	108.5	109.0	109.5	110.5
0	14.80	14.87	14.95	15.02	15.09	15.16	15.24	15.31	15.38	15.46	15.53	15.60	15.67	15.75	15.82	15.89
1	14.38	14.46	14.53	14.60	14.07	14.74	14.81	14.88	14.95	15.02	15.09	15.16	15.23	15.30	15.37	15.44
2	13.99	14.06	14.13	14.19	14.26	14.33	14.40	14.47	14.54	14.61	14.67	14.74	14.81	14.88	14.95	15.02
3	13.61	13.68	13.74	13.81	13.88	13.93	14.01	14.08	14.14	14.21	14.28	14.34	14.41	14.48	14.55	14.61
4	13.25	13.31	13.38	13.44	13.51	13.57	13.64	13.70	13.77	13.83	13.90	13.96	14.03	14.09	14.16	14.23
5	12.90	12.97	13.03	13.09	13.16	13.22	13.28	13.35	13.41	13.47	13.54	13.60	13.67	13.73	13.79	13.86
6	12.57	12.64	12.70	12.97	12.82	12.88	12.95	13.01	13.07	13.13	13.19	13.26	13.32	13.88	13.44	13.50
7	12.26	12.32	12.38	12.44	12.50	12.56	12.62	12.68	12.74	12.80	12.86	12.92	12.98	13.05	13.11	13.17
8	11.96	12.02	12.08	12.14	12.20	12.26	12.31	12.37	12.43	12.49	12.55	12.61	12.67	12.73	12.79	12.84
9	11.67	11.73	11.79	11.85	11.90	12.96	12.02	12.08	12.13	12.19	12.25	12.31	12.36	12.42	12.48	12.54
10	11.40	11.45	11.51	11.57	11.62	11.68	11.74	11.79	11.85	11.90	11.96	12.02	12.07	12.13	12.19	12.24
11	11.14	11.19	11.25	11.30	11.36	11.41	11.47	11.52	11.58	11.63	11.69	11.74	11.80	11.85	11.91	11.90
12	10.88	10.93	10.99	11.05	11.10	11.15	11.21	11.26	11.31	11.37	11.42	11.48	11.53	11.58	11.64	11.69
13	10.64	10.70	10.75	10.80	10.85	10.91	10.96	11.01	11.06	11.12	11.17	11.22	11.27	11.33	11.38	11.43
14	10.41	10.46	10.51	10.57	10.62	10.69	10.72	10.77	10.82	10.87	10.93	10.98	11.03	11.08	11.13	11.18
15	10.19	10.24	10.29	10.34	10.39	10.44	10.49	10.54	10.59	10.64	10.69	10.74	10.79	10.84	10.90	10.95
16	9.98	10.02	10.07	10.12	10.17	10.22	10.27	10.32	10.37	10.42	10.47	10.52	10.57	10.62	10.67	10.72
17	9.77	9.88	9.87	9.91	9.96	10.01	10.06	10.11	10.16	10.21	10.25	10.30	10.35	10.40	10.45	10.50
18	9.57	9.62	9.67	9.71	9.76	9.81	9.86	9.90	9.95	10.00	10.05	10.09	10.14	10.19	10.24	10.28
19	9.38	9.43	9.47	9.52	9.57	9.61	9.66	9.71	9.75	9.80	9.85	9.89	9.94	9.99	10.03	10.08
20	9.20	9.24	9.29	9.33	9.38	9.42	9.47	9.52	9.56	9.61	9.65	9.70	9.75	9.79	9.84	9.88
21	9.02	9.06	9.11	9.15	9.20	9.24	9.29	9.33	9.38	9.42	9.47	9.51	9.56	9.60	9.65	9.69
22	8.85	8.89	8.93	8.98	9.02	9.07	9.11	9.15	9.20	9.24	9.29	9.33	9.38	9.52	9.40	9.51
23	8.68	8.72	8.77	8.81	8.85	8.90	8.94	8.92	9.03	9.07	9.11	9.16	9.20	9.24	9.29	9.33
24	8.52	8.56	8.60	8.65	8.69	8.73	8.77	8.82	8.86	8.90	8.94	8.99	9.03	9.07	9.11	9.16

温度 ℃	压力,kPa															
	102.5	103.0	103.5	104.0	104.5	105.0	105.5	106.0	106.5	107.0	107.5	108.0	108.5	109.0	109.5	110.5
25	8.36	8.40	8.45	8.49	8.53	8.57	8.61	8.65	8.70	8.74	8.78	8.82	8.86	8.91	8.95	8.99
26	8.21	8.25	8.29	8.33	8.37	8.42	8.46	8.50	8.94	8.58	8.62	8.66	8.70	8.74	8.79	8.83
27	8.06	8.10	8.14	8.18	8.22	8.27	8.31	8.35	8.39	8.43	8.47	8.51	8.55	8.59	8.63	8.67
28	7.92	7.96	8.00	8.04	8.08	8.12	8.16	8.20	8.24	8.28	8.32	8.36	8.40	8.44	8.48	8.52
29	7.38	7.82	7.86	7.90	7.94	7.98	8.02	8.06	8.09	8.13	8.17	8.21	8.25	8.29	8.33	8.37
30	7.65	7.69	7.72	7.76	7.80	7.84	7.88	7.92	7.96	7.99	8.03	8.07	8.11	8.15	8.19	8.23
31	7.52	7.55	7.59	7.63	7.67	7.71	7.74	7.78	7.82	7.86	7.90	7.93	7.97	8.01	8.05	8.09
32	7.39	7.43	7.46	7.50	7.54	7.58	7.61	7.65	7.69	7.73	7.76	7.80	7.84	7.88	7.91	7.95
33	7.27	7.30	7.34	7.38	7.41	7.45	7.49	7.52	7.56	7.60	7.64	7.97	7.71	7.75	7.78	7.82
34	7.15	7.18	7.22	7.26	7.29	7.33	7.37	7.40	7.44	7.48	7.51	7.55	7.58	7.62	7.66	7.69
35	7.03	7.07	7.10	7.14	7.18	7.21	7.25	7.28	7.32	7.36	7.39	7.43	7.46	7.50	7.53	7.57
36	7.92	6.96	6.99	7.03	7.06	7.10	7.13	7.17	7.20	7.24	7.28	7.31	7.35	7.38	7.62	7.45
37	6.81	6.85	6.88	6.92	6.95	6.99	7.02	7.06	7.09	7.13	7.16	7.20	7.23	7.27	7.30	7.34
38	6.71	6.75	6.78	6.82	6.85	6.88	6.92	6.95	6.99	7.02	7.06	7.09	7.13	7.16	7.20	7.23
39	6.61	6.65	6.68	6.72	6.75	6.78	6.82	6.85	6.89	6.92	6.96	6.99	7.02	7.06	7.09	7.13
40	6.52	6.55	6.59	6.62	6.66	6.69	6.72	6.76	6.79	6.82	6.86	6.89	6.93	6.96	6.99	7.03

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京建筑工程学院负责起草。

本标准主要起草人李献文。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

15. 化学需氧量检测方法标准

水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

GB 11914—89

1 主题内容与应用范围

本标准规定了水中化学需氧量的测定方法。

本标准适用于各种类型的含 COD 值大于 30mg/L 的水样，对未经稀释的水样的测定上限为 700mg/L。

本标准不适用于含氯化物浓度大于 1000mg/L（稀释后）的含盐水。

2 定义

在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。

3 原理

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

在酸性重铬酸钾条件下，芳烃及吡啶难以被氧化，其氧化率较低。在硫酸银催化作用下，直链脂肪族化合物可有效地被氧化。

4 试剂

除非另有说明，实验时所用试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，试验用水均为蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 硫酸银 (Ag_2SO_4)，化学纯。

4.2 硫酸汞 (HgSO_4)，化学纯。

4.3 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

4.4 硫酸银—硫酸试剂；向 1L 硫酸 (4.3) 中加入 10g 硫酸银 (4.1)，放置 1~2 天使之溶解，并混匀，使用前小心摇动。

4.5 重铬酸钾标准溶液：

4.5.1 浓度为 $C\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液：将 12.258g 在 105°C 干燥 2h 后的重铬酸钾溶于水中，稀释至 1000mL。

4.5.2 浓度为 $C\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.0250\text{mol/L}$ 的重铬酸钾标准溶液：将 4.5.1 条的溶液稀释 10 倍而成。

4.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液

4.6.1 浓度为 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.10\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液：溶解 39g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于水中，加入 20mL 硫酸 (4.3)，待其溶液冷却后稀释至 1000mL。

4.6.2 每日临用前，必须用重铬酸钾标准溶液 (4.5.1) 准确标定此溶液 (4.6.1) 的浓度。

取 10.00mL 重铬酸钾标准溶液 (4.5.1) 置于锥形瓶中，用水稀释至约 100mL，加入 30mL 硫酸 (4.3)，混匀，冷却后，加 3 滴 (约 0.15mL) 试亚铁灵指示剂 (4.7)，用硫酸亚铁铵 (4.6.1) 滴定溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色，即为终点。记录下硫酸亚铁铵的消耗量 (mL)。

4.6.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的计算：

$$C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = \frac{10.00 \times 0.250}{V} = \frac{2.50}{V}$$

式中：V——滴定时消耗硫酸亚铁铵溶液的毫升数。

4.6.4 浓度为 $C[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.010\text{mol/L}$ 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液：将 4.6.1 条的溶液稀释 10 倍，用重铬酸钾标准溶液（4.5.2）标定，其滴定步骤及浓度计算分别与 4.6.2 及 4.6.3 类同。

4.7 邻苯二甲酸氢钾标准溶液， $C(\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_4) = 2.0824\text{mol/L}$ ：称取 105°C 时干燥 2h 的邻苯二甲酸氢钾（ $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ）0.425 1g 溶于水，并稀释至 1000mL，混匀。以重铬酸钾为氧化剂，将邻苯二甲酸氢钾完全氧化的 COD 值为 1.176g 氧/克（指 1g 邻苯二甲酸氢钾耗氧 1.176g）故该标准溶液的理论 COD 值为 500mg/L。

4.8 1, 10-菲绕啉（1, 10-phenanthroline monohy drate）指示剂溶液：溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）于 50mL 的水中，加入 1.5g 1, 10-菲绕啉，搅动至溶解，加水稀释至 100mL。

4.9 防爆沸玻璃珠。

5 仪器

常用实验室仪器和下列仪器。

5.1 回流装置：带有 24 号标准磨口的 250mL 锥形瓶的全玻璃回流装置。回流冷凝管长度为 300～500mm。若取样量在 30mL 以上，可采用带 500mL 锥形瓶的全玻璃回流装置。

5.2 加热装置。

5.3 25mL 或 50mL 酸式滴定管。

6 采样和样品

6.1 采样

水样要采集于玻璃瓶中，应尽快分析。如不能立即分析时，应加入硫酸（4.3）至 $\text{pH} < 2$ ，置 4°C 下保存。但保存时间不多于 5 天。采集水样的体积不得少于 100mL。

6.2 试料的准备

将试样充分摇匀，取出 20.0mL 作为试料。

7 步骤

7.1 对于 COD 值小于 50mg/L 的水样,应采用低浓度的重铬酸钾标准溶液 (4.5.2) 氧化,加热回流以后,采用低浓度的硫酸亚铁铵标准溶液 (4.6.4) 回滴。

7.2 该方法对未经稀释的水样其测定上限为 700mg/L ,超过此限时必须经稀释后测定。

7.3 对于污染严重的水样,可选取所需体积 $1/10$ 的试料和 $1/10$ 的试剂,放入 $10\times 150\text{mm}$ 硬质玻璃管中,摇匀后,用酒精灯加热至沸数分钟,观察溶液是否变成蓝绿色。如呈蓝绿色,应再适当少取试料,重复以上试验,直至溶液不变蓝绿色为止。从而确定待测水样适当的稀释倍数。

7.4 取试料 (6.2) 于锥形瓶中,或取适量试料加水至 20.0mL 。

7.5 空白试验:按相同步骤以 20.0mL 水代替试料进行空白试验,其余试剂和试料测定 (7.8) 相同,记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数 V_1 。

7.6 校核试验:按测定试料 (7.8) 提供的方法分析 20.0mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 (4.7) 的 COD 值,用以检验操作技术及试剂纯度。

该溶液的理论 COD 值为 500mg/L ,如果校核试验的结果大于该值的 96% ,即可认为实验步骤基本上是适宜的,否则,必须寻找失败的原因,重复实验,使之达到要求。

7.7 去干扰试验:无机还原性物质如亚硝酸盐、硫化物及二价铁盐将使结果增加,将其需氧量作为水样 COD 值的一部分是可以接受的。

该实验的主要干扰物为氯化物,可加入硫酸汞 (4.2) 部分地除去,经回流后,氯离子可与硫酸汞结合成可溶性的氯汞络合物。

当氯离子含量超过 1000mg/L 时, COD 的最低允许值为 250mg/L ,低于此值结果的准确度就不可靠。

7.8 水样的测定:于试料 (7.4) 中加入 10.0mL 重铬酸钾标准溶液 (4.5.1) 和几颗防爆沸玻璃珠 (4.9),摇匀。

将锥形瓶接到回流装置 (5.1) 冷凝管下端,接通冷凝水。从冷凝管上端缓慢加入 30mL 硫酸银-硫酸试剂 (4.4),以防止低沸点有机物的逸出,不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流两小时。

冷却后,用 $20\sim 30\text{mL}$ 水自冷凝管上端冲洗冷凝管后,取下锥形瓶,再用水稀

释至 140mL 左右。

溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1，10-菲绕啉指示剂溶液（4.8），用硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.6）滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗毫升数 V_2 。

7.9 在特殊情况下，需要测定的试料在 10.0mL 到 50.0mL 之间，试剂的体积或重量要按表 1 作相应的调整。

表 1 不同取样量采用的试剂用量

样品量 mL	0.250NK ₂ Cr ₂ O ₇ mL	Ag ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ mL	HgSO ₄ g	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ • 6H ₂ O mol/L	滴定前体积 mL
10.0	5.0	15	0.2	0.05	70
20.0	10.0	30	0.4	0.10	140
30.0	15.0	45	0.6	0.15	210
40.0	20.0	60	0.8	0.20	200
50.0	25.0	75	1.0	0.25	350

8 结果的表示

8.1 计算方法

以 mg/L 计的水样化学需氧量，计算公式如下：

$$COD\text{ (mg/L)} = \frac{C(V_1 - V_2) \times 8000}{V_0}$$

式中：C——硫酸亚铁铵标准滴定溶液（4.6）的浓度，mol/L；

V_1 ——空白试验（7.4）所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V_2 ——试料测定（7.8）所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——试料的体积，mL；

8000—— $\frac{1}{4}O_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

测定结果一般保留三位有效数字，对 COD 值小的水样（7.1），当计算出 COD 值小于 10mg/L 时，应表示为“COD<10mg/L”。

8.2 精密度

8.2.1 标准溶液测定的精密度

40 个不同的实验室测定 COD 值为 500mg/L 的邻苯二甲酸氢钾（4.7）标准溶液，其标准偏差为 20mg/L，相对标准偏差为 4.0％。

8.2.2 工业废水测定的精密度（见表 2）。

表 2 工业废水 COD 测定的精密度

工业废水 类型	参加验证的 实验室个数	COD 均值,mg/L	实验室内相 对标准偏差,％	实验室间相对 标准偏差,％	实验室间总相 对标准偏差,％
有机废水	5	70.1	3.0	8.0	8.5
石化废水	8	398	1.8	3.8	4.2
染料废水	6	603	0.7	2.3	2.4
印染废水	8	284	1.3	1.8	2.3
制药废水	6	517	0.9	3.2	3.3
皮革废水	9	691	1.5	3.0	3.4

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市化工研究院负责起草。

本标准的主要起草人尹洧。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

酸性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量

DZ/T 0064.68—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了酸性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量的方法。

本标准适用于未被污染或轻微污染、氯离子含量不超过 300mg/L 的地下水中化学需氧量的测定。测定结果以氧的质量浓度表示。测定范围为 0.4~4mg/L。

2 定义

化学需氧量是指在一定条件下，易受强化学氧化剂氧化的有机物质所消耗的氧量，以氧的 mg/L 表示。由于采用的强氧化剂及测定条件的不同，故对有机物的氧化程度也不同，所测得的数据亦有差异。所以化学需氧量的测定是一个条件性的实验，所测得的值是一个在某固定条件下测得的比较性数据。

水体中可被氧化的物质包括有机物与某些无机物（如硫化物、亚铁盐等），但化学需氧量主要是表征水体被有机物污染程度的指标，当被测水样中无机还原物含量多时，可考虑进行校正。测定化学需氧量所采用的氧化剂有高锰酸钾、重铬酸钾及高碘酸钾等。重铬酸钾法和高碘酸钾法对有机物质的氧化比较完全，适用于污染程度严重的水样。高锰酸钾法对有机物质的氧化能力较低，仅适用于未被污染或轻微污染的地下水样。

3 方法提要

在水样中，加入硫酸及过量的高锰酸钾以氧化有机物，过剩的高锰酸钾用过量的草酸钠还原，最后用标准高锰酸钾溶液滴定过剩的草酸钠。根据高锰酸钾溶液的

消耗量，计算水样的化学需氧量。

4 试剂

4.1 硫酸溶液 (1+3)：量取硫酸 (H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/mL}$) 100mL，在不断搅拌下缓缓倒入 300mL 蒸馏水中，趁热滴加高锰酸钾溶液 (4.4) 至微红色不退为止。

4.2 草酸钠标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.010\text{mol/L}$]：称取经 $105\sim110^\circ\text{C}$ 烘 2h 并在干燥器中冷却的草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0.670 0g，溶于蒸馏水并移入 1000mL 容量瓶中，加入硫酸溶液 (4.1) 5mL，然后用蒸馏水稀释至刻度。

4.3 高锰酸钾贮备溶液 [$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.1\text{mol/L}$]：称取高锰酸钾 (KMnO_4) 3.2g 溶于 1000mL 蒸馏水中，加热微沸 10min，放置过夜。然后溶液用玻璃棉或玻璃砂心漏斗过滤于棕色试剂瓶中，避光保存。

4.4 高锰酸钾溶液 [$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.01\text{mol/L}$]：吸取高锰酸钾贮备溶液 (4.3) 加蒸馏水稀释 10 倍，摇匀，此溶液在临用时配制。其准确浓度按下述进行标定。

高锰酸钾溶液浓度的标定和水样的化学需氧量测定可同时进行，即取刚测定化学需氧量后的微红色水样，加入草酸钠标准溶液 (4.3) 10.0mL (此时溶液温度不应低于 70°C ，否则需加热)，趁热再用高锰酸钾溶液 (4.4) 滴定到试液呈微红色，记录消耗高锰酸钾溶液的体积 (V)。按式 (1) 计算高锰酸钾溶液的浓度：

$$c(\text{KMnO}_4)=0.1V \quad (1)$$

式中： $c\text{KMnO}_4$ ——高锰酸钾溶液的浓度，mol/L；

V ——滴定 10.0mL 草酸钠标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.010\text{mol/L}$] 所消耗高锰酸钾溶液的体积，mL。

4.5 分析步骤

吸取水样 100mL 于 250mL 三角瓶中，加入硫酸溶液 (4.1) 5mL，高锰酸钾溶液 (4.4) 10.0mL，摇匀。将三角瓶置于电炉上煮沸后，立即放入沸水浴中加热 30min，(沸水液面要高于三角瓶内试液的液面)。取出三角瓶，加入草酸钠标准溶液 (4.2) 10.0mL，摇匀，待高锰酸钾的紫红色完全消失后，趁热 (此时试液温度

不应低于 70℃，否则需加热）用高锰酸钾溶液（4.4）滴定至试液微红色不退，即为终点。

5 分析结果的计算

按式（2）计算化学需氧量（以每升消耗氧的毫克数表示）：

$$\text{COD (mg/L)} = \frac{c (V_1 - V_2) \times 8 \times 1000}{V} \quad (2)$$

式中： V_1 ——测定过程中所加入的高锰酸钾溶液总体积，即 10mL 加上滴定所用去的体积，mL；

V_2 ——与 10mL 草酸钠标准溶液所相当的高锰酸钾溶液的体积，mL；

C ——高锰酸钾溶液的浓度，mol/L；

V ——所取水样的体积，mL；

8——与 1.00mL 高锰酸钾溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 1.000\text{mol/L}]$ 相当的以毫克表示的氧的质量。

6 精密度和准确度

配制食用葡萄糖溶液，按分析步骤作 8 次测定，测得化学需氧量平均值为 3.5mg/L 批内标准偏差为 0.14mg/L，相对标准偏差为 4.0%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人管品馨。

地下水水质检验方法

碱性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量

DZ/T 0064.69—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了碱性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量的方法。

本标准适用于未被污染或轻微污染的、氯离子含量超过 300mg/L 的地下水中化学需氧量的测定。测定结果以氧的质量浓度表示。测定范围为 0.4~4g/LCOD。

2 方法提要

在水样中，加入碱溶液和过量的高锰酸钾溶液，加热。然后，加入过量的草酸钠及硫酸溶液，过剩的草酸钠再用高锰酸钾溶液回滴，求得水样的化学需氧量。

3 试剂

除氢氧化钠溶液（500g/L）外，其余全部试剂同酸性高锰酸钾法。

4 分析步骤

吸取水样 100mL 于 250mL 三角瓶中，加入氢氧化钠溶液（500g/L）0.5mL 和高锰酸钾溶液（3.4）10.0mL，摇匀。将三角瓶在电炉上加热煮沸后，立即放入沸水浴中加热 30min（沸水液面要高于三角瓶内试液的液面）。取下三角瓶，加入草酸钠标准溶液（3.2）10.0mL，摇匀。再加入硫酸溶液（3.1）5mL，摇匀。待试液的红棕色消失后，趁热（此时试液温度不应低于 70℃，否则将试液加热）用高锰酸钾溶液（3.4）滴定至试液呈微红色即为终点。

5 分析结果的计算

同酸性高锰酸钾法。

6 精密度和准确度

配制食用葡萄糖溶液，作 8 次测定，测得的化学需氧量平均值为 3.7mg/L，批内标准偏差为 0.12mg/L，相对标准偏差为 3.2%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人管品馨。

地下水水质检验方法

重铬酸盐氧化法测定化学需氧量

DZ/T 0064. 70—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了重铬酸盐氧化法测定化学需氧量的方法。

本标准适用于污染严重的地下水中化学需氧量的测定。

测定结果以氧的质量浓度表示。测定范围为 40~500mg/LCOD。

2 方法提要

在煮沸的硫酸溶液中，大多数有机物能被重铬酸钾所氧化。用二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液作指示剂，以硫酸亚铁铵溶液回滴剩余的重铬酸钾。重铬酸钾在煮沸的强酸溶液中，对有机物的氧化虽比高锰酸钾法完全，但对某些有机物仍难以完全氧化，因此，须加入银盐（硫酸盐）作催化剂，以增强重铬酸钾的氧化作用。水样中的氯离子因能和硫酸银形成不溶性的氯化银沉淀，使硫酸银失去其作用，可先加入硫酸汞，使氯离子与高汞离子形成难以电离的氯化高汞而消除氯离子对测定的影响。

3 仪器

3.1 回流装置 24mm 或 29mm 标准磨口的 500mL 烧瓶，配以同规格标准磨口的 200mm 或 300mm 的球形冷凝器。

4 试剂

4.1 硫酸汞（固体）。

4.2 重铬酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0.25\text{mol/L}]$: 称取在 105°C 烘 2h 并在干燥器中冷却的重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 12.258g 溶于蒸馏水中, 溶液移入 1000mL 容量瓶中, 再用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

4.3 硫酸银溶液: 在硫酸 (H_2SO_4 $\rho=1.84\text{g/mL}$) 500mL 中加入硫酸银 5g, 放置 1~2d, 待硫酸银溶解后摇匀使用。

4.4 二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液: 称取二氮杂菲 1.49g 和硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.695g 共溶于蒸馏水中, 稀释至 100mL, 摇匀。溶液保存在棕色瓶中。

4.5 硫酸亚铁铵溶液 $[c(FeSO_4(NH_4)_2SO_4) = 0.1\text{mol/L}]$ 。

4.5.1 配制: 称取硫酸亚铁铵 $[FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O]$ 39.2g 溶于硫酸溶液 (3%) 中, 并用硫酸溶液 (3%) 稀释至 1000mL, 摇匀。

4.5.2 标定: 吸取重铬酸钾标准溶液 (4.2) 10.0mL 于三角瓶中, 加入蒸馏水 100mL, 硫酸 ($\rho=1.84\text{g/mL}$) 10mL, 摇匀。待试液冷却后, 加入三氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液 (4.4) 2 滴, 用硫酸亚铁铵溶液 (4.5) 滴定到试液颜色由绿色突变为红褐色, 即为滴定终点。记录硫酸亚铁铵溶液所用去的毫升数 (V)。

4.5.3 按式 (1) 计算硫酸亚铁铵溶液的浓度:

$$c[FeSO_4(NH_4)_2SO_4] = \frac{2.5}{V} \quad (1)$$

式中: $c[FeSO_4(NH_4)_2SO_4]$ ——硫酸亚铁铵溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定消耗硫酸亚铁铵溶液的体积, mL。

5 分析步骤

5.1 吸取水样 20.0mL 于 500mL 的磨口三角瓶中, 加入硫酸汞 (4.1) 0.2g, 摇动试液使硫酸汞溶解, 加入重铬酸钾标准溶液 (4.2) 10.0mL 及数粒小玻璃珠。将三角瓶接上冷凝器, 从冷凝器上口缓缓加入硫酸银溶液 (4.3) 30mL, 边加边摇动试液。将三角瓶置于电炉上, 回流加热 2h, 取下, 待试液稍冷后, 用少量蒸馏水冲洗冷凝器内壁, 取下冷凝器, 加蒸馏水 80mL, 摇匀。在冷却的试液中加入二氮杂菲-硫酸亚铁混合溶液 (4.4) 2 滴, 用硫酸亚铁铵溶液 (4.5) 滴定至试液颜色由绿色突变红褐色为滴定终点。记录硫酸亚铁铵溶液所用去的毫升数 (V_1)。

5.2 空白试验

另取 20mL 不含有机物的蒸馏水代替水样, 按 5.1 分析步骤测定空白中硫酸亚

铁铵溶液滴定所用去的毫升数 (V_2)。

6 分析结果的计算

按式 (2) 计算化学需氧量:

$$\text{COD (mg/L)} = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 8 \times 1000}{V} \quad (2)$$

式中: C ——硫酸亚铁铵溶液的浓度, mol/L;

V ——所取水样的体积, mL;

8——与 1.00mL 硫酸亚铁铵溶液 [$c(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的氧的质量。

7 精密度和准确度

用基准试剂配制邻苯二甲酸氢钾 216.6mg/L 的溶液, 此溶液的化学需氧量为 250mg/L。取此溶液按分析步骤作 8 份平行测定, 其平均氧化率为 98.1%, 批内标准偏差为 8.5mg/L, 相对标准偏差为 3.5%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人管品馨。

16. 生化需氧量 (BOD) 检测方法标准

水质 生化需氧量 (BOD) 的测定 微生物传感器快速测定法

HJ/T 86—2002

前 言

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》等有关法律法规和标准,保护人体健康和生态平衡,参照国内外有关标准,制订本标准。

本标准规定了测定水和污水中生化需氧量的微生物传感器快速测定法。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由天津市环境监测中心、中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 生化需氧量（BOD）的测定

微生物传感器快速测定法

1 主题内容和适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水和污水中生化需氧量（BOD）的微生物传感器快速测定法。本标准规定的生物化学需氧量是指水和污水中溶解性可生化降解的有机物在微生物作用下所消耗溶解氧的量。

1.2 适用范围

本方法适用于地表水、生活污水和不含对微生物有明显毒害作用的工业废水中BOD的测定。

1.3 干扰及消除

水中以下物质对本方法测定不产生明显干扰的最大允许量为： Co^{2+} 5mg/L； Mn^{2+} 5mg/L； Zn^{2+} 4mg/L； Fe^{2+} 5mg/L； Cu^{2+} 2mg/L； Hg^{2+} 2mg/L； Pb^{2+} 5mg/L； Cd^{2+} 5mg/L； Cr^{6+} 0.5mg/L； CN^- 0.05mg/L；悬浮物 250mg/L。对含有游离氯或结合氯的样品可加入 1.575g/L 的亚硫酸钠溶液使样品中游离氯或结合氯失效，应避免添加过量。对微生物膜内菌种有毒害作用的高浓度杀菌剂、农药类的污水不适用本测定方法。

2 术语

2.1 生化需氧量

在一定条件下，微生物分解存在于水中的某些可被氧化物质，特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。

2.2 微生物菌膜

将丝孢酵母菌在保持其生理机能的状态下封入膜中，称之为微生物菌膜或固定化微生物膜。

2.3 微生物传感器

微生物传感器是由氧电极和固定化微生物膜组成。可检测微生物在降解有机物时引起的氧浓度的变化。

2.4 流通式

水样或清洗液在蠕动泵的作用下连续不断地将样品或清洗液在单位时间内按一定量比连续不断地被送入测量池中。

2.5 间断式 (加入式)

将缓冲溶液加入到测量池中,使微生物传感器(微生物菌膜)与缓冲溶液保持接触状态,然后加入定量的被测水样,测得被测水样的 BOD 值。

2.6 恒温控制装置

微生物电极的反应性能依赖于一定的温度条件,因此要求在试验过程中要有一稳定的温场。该装置在仪器中称之为恒温控制装置。

2.7 清洗液 (缓冲溶液)

清洗液是由磷酸二氢钾和磷酸氢二钠配制而成。其主要作用是作为缓冲液调节样品的 pH 值,清洗和维持微生物传感器使其正常工作,并具有沉降重金属离子的作用。

3 原理

测定水中 BOD 的微生物传感器是由氧电极和微生物菌膜构成,其原理是当含有饱和和溶解氧的样品进入流通池中与微生物传感器接触,样品中溶解性可生化降解的有机物受到微生物菌膜中菌种的作用,而消耗一定量的氧,使扩散到氧电极表面上氧的质量减少。当样品中可生化降解的有机物向菌膜扩散速度(质量)达到恒定时,此时扩散到氧电极表面上氧的质量也达到恒定,因此产生一个恒定电流。由于恒定电流的差值与氧的减少量存在定量关系,据此可换算出样品中生化需氧量。

4 试剂

分析纯试剂和蒸馏水,蒸馏水使用前应煮沸 2~5min 左右,放置室温后使用。

4.1 磷酸盐缓冲溶液: 0.5mol/L,将 68g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 134g 磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中,稀释至 1000mL,备用。此溶液的 pH 值约为 7。

4.2 磷酸盐缓冲使用液（清洗液）：0.005mol/L。

4.3 盐酸（HCl）溶液：0.5mol/L。

4.4 氢氧化钠（NaOH）溶液：20g/L。

4.5 亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）溶液：1.575g/L，此溶液不稳定，临使用前配制。

4.6 葡萄糖-谷氨酸标准溶液：称取在 103℃ 下干燥 1h 并冷却至室温的无水葡萄糖（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）和谷氨酸（ $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ ）各 1.705g，溶于 4.2 磷酸盐缓冲溶液的使用液中，并用此溶液稀释至 1000mL 混合均匀即得 2500mg/L 的 BOD 标准溶液。

4.7 葡萄糖-谷氨酸标准使用溶液（临用前配制）：取 4.6 中标准溶液 10.00mL 置于 250mL 容量瓶中，用 0.005mol/L 磷酸盐缓冲使用液定容至标线，摇匀，此溶液浓度为 100mg/L。

5 仪器

使用的玻璃仪器及塑料容器要认真清洗，容器壁上不能存有有毒物或生物可降解的化合物，操作中应防止污染。

5.1 微生物传感器 BOD 快速测定仪。

5.2 微生物菌膜：微生物菌膜内菌种应均匀，膜与膜之间应尽可能一致。其保存方法能湿法保存也可在室温下干燥保存。微生物菌膜的连续使用寿命应大于 30d。

5.3 微生物菌膜的活化：将微生物菌膜放入 0.005mol/L 磷酸盐缓冲使用液中浸泡 48h 以上，然后将其安装在微生物传感器上。

5.4 10L 聚乙烯塑料桶。

6 样品的贮存

样品采集后不能在 2h 内分析时，则应在 0~4℃ 的条件下保存，并在 6h 内分析，当不能在 6h 内分析时，则应将贮存时间和温度与分析结果一起报出。无论在任何条件下贮存决不能超过 24h。

7 操作步骤

7.1 样品的预处理

7.1.1 样品的中和

如果样品的 pH 值不在 4~10 之间, 可用盐酸溶液 (4.3) 或氢氧化钠溶液 (4.4), 将样品中和至 pH 值 7 左右。

7.1.2 测试样品的准备

(1) 将样品放置至室温。

(2) 地表水样品可不用稀释 (无特殊情况) 直接按 7.3.3 做样品测定。

(3) 生活污水和工业废水可根据经验或预期 BOD 值确定稀释倍数, 使其 BOD 值控制在 50mg/L 以下后作为待测样品。

7.2 测定步骤

7.2.1 测定前应先开启仪器, 用磷酸盐缓冲使用液 (4.2) 清洗微生物传感器至电位 E_0 (或电流 I_0) 稳定。

7.2.2 工作曲线的绘制

(1) 取 5 支 50mL 具塞比色管, 分别加入葡萄糖-谷氨酸标准使用溶液 (4.7) 1.50mL, 3.50mL, 7.50mL, 12.50mL, 25.00mL, 用 0.005mol/L 磷酸盐缓冲使用液 (4.2) 稀释至标线, 摇匀。

(2) 进样分别测出电位 E_0 (或电流 I_0) 差值 (此差值与 BOD 浓度成正比)。

(3) 用 5 个不同标准溶液的浓度对应电位差 ΔE (或电流差 ΔI) 绘制工作曲线。

7.2.3 样品的测定

取预处理后样品 50mL 加入 0.5mL 0.5mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (4.1), 摇匀后进行测定。

8 结果表示

直接读取仪器显示测定浓度值, 或由工作曲线查得水样中 BOD 浓度 (mg/L)。

9 精密度和准确度

四个实验室分析 BOD 含量为 25.3mg/L、10.3mg/L 的统一分发标准溶液, 其分析结果如下:

实验室内相对标准偏差为 3.0%、2.6%。

实验室间相对标准偏差为 3.5%、2.7%。

四个实验室测定 50.6mg/L 统一已知 BOD 样品, 相对误差为 -2.0%~2.8%。

- 注意事项：1. 由于进样量可调控，但无论何种情况单个样品的进样量不应小于 10mL。
2. 为缩短测定周期，最好将水样中 BOD 值稀释至 25mg/L 左右。
3. 测定 BOD 水样的贮存条件同 GB 7488—1987。

水质 五日生化需氧量 (BOD₅) 的测定 稀释与接种法

GB 7488—87

本标准参照采用国际标准 ISO 5815—1983, 本国家标准规定采用稀释与接种法作为测定水中生化需氧量的标准方法, 这是一种经验性的常规方法。

1 适用范围

本方法适用于 BOD₅ 大于或等于 2mg/L 并且不超过 6000mg/L 的水样。BOD₅ 大于 6000mg/L 的水样仍可用本方法, 但由于稀释会造成误差, 有必要要求对测定结果做慎重的说明。

本试验得到的结果是生物化学和化学作用共同产生的结果, 它们不像单一的、有明确定义的化学过程那样具有严格和明确的特性, 但是它能提供用于评价各种水样质量的指标。

本试验的结果可能会被水中存在的某些物质所干扰, 那些对微生物有毒的物质, 如杀菌剂、有毒金属或游离氯等, 会抑制生化作用。水中的藻类或硝化微生物也可能造成虚假的偏高结果。

2 定义

生物化学需氧量 (BOD): 在规定条件下, 水中有机物和无机物在生物氧化作用下所消耗的溶解氧 (以质量浓度表示)。

3 原理

将水样注满培养瓶, 塞好后应不透气, 将瓶置于恒温条件下培养 5 天。培养前后分别测定溶解氧浓度, 由两者的差值可算出每升水消耗掉氧的质量, 即 BOD₅ 值。

由于多数水样中含有较多的需氧物质，其需氧量往往超过水中可利用的溶解氧（DO）量，因此在培养前需对水样进行稀释，使培养后剩余的溶解氧（DO）符合规定。

一般水质检验所测 BOD_5 只包括含碳物质的耗氧量和无机还原性物质的耗氧量。有时需要分别测定含碳物质耗氧量和硝化作用的耗氧量。常用的区别含碳和氮的硝化耗氧的方法是向培养瓶中投加硝化抑制剂，加入适量硝化抑制剂后，所测出的耗氧量即为含碳物质的耗氧量。在 5 天培养时间内，硝化作用的耗氧量取决于是否存在足够数量的能进行此种氧化作用的微生物，原污水或初级处理的出水中这种微生物的数量不足，不能氧化显著量的还原性氮，而许多二级生化处理的出水和受污染较久的水体中，往往含有大量硝化微生物，因此测定这种水样时应抑制其硝化反应。

在测定 BOD_5 的同时，需用葡萄糖和谷氨酸标准溶液完成验证试验。

4 试剂

分析时，只采用公认的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水（在全玻璃装置中蒸馏的水或去离子水），水中含铜不应高于 0.01mg/L ，并不应有氯、氯胺、苛性碱、有机物和酸类。

4.1 接种水

如试验样品本身不含有足够的合适性微生物，应采用下述方法之一，以获得接种水：

a. 城市废水，取自污水管或取自没有明显工业污染的住宅区污水管。

这种水在使用前，应倾出上清液备用。

b. 在 1L 水中加入 100g 花园土壤，混合并静置 10min。取 10ml 上清液用水稀释至 1L。

c. 含有城市污水的河水或湖水。

d. 污水处理厂出水。

e. 当待分析水样为含难降解物质的工业废水时，取自待分析水排放口下游约 3~8km 的水或所含微生物适宜于待分析水并经实验室培养过的水。

4.2 盐溶液

下述溶液至少可稳定一个月，应贮存在玻璃瓶内，置于暗处。一旦发现有生物

滋长迹象，则应弃去不用。

4.2.1 磷酸盐：缓冲溶液。

将 8.5g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、21.75g 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)、33.4g 七水磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和 1.7g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于约 500ml 水中，稀释至 1000ml 并混合均匀。

此缓冲溶液的 pH 应为 7.2。

4.2.2 七水硫酸镁：22.5 g/L 溶液。

将 22.58 的七水硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中，稀释至 1000ml 并混合均匀。

4.2.3 氯化钙：27.5g/L 溶液。

将 27.5g 的无水氯化钙 (CaCl_2) (若用水合氯化钙，要取相当的量) 溶于水，稀释至 1000ml 并混合均匀。

4.2.4 六水氯化铁 (Ⅲ)：0.25g/L 溶液。

将 0.25g 六水氯化铁 (Ⅲ) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶解于水中，稀释至 1000ml 并混合均匀。

4.3 稀释水

取每种盐溶液 (4.2.1、4.2.2、4.2.3 和 4.2.4) 各 1ml，加入约 500ml 水中，然后稀释至 1000ml 并混合均匀，将此溶液置于 20℃ 下恒温，曝气 1h 以上，采取各种措施，使其不受污染，特别是不被有机物质、氧化或还原性物质或金属污染*，确保溶解氧浓度不低于 8mg/L。

此溶液的 5 日生化需氧量不得超过 0.2mg/L。

此溶液应在 8h 内使用。

4.4 接种的稀释水

根据需求和接种水的来源，向每升稀释水 (4.3) 中加 1.0~5.0ml 接种水 (4.1)，将已接种的稀释水在约 20℃ 下保存，8h 后尽早应用。

已接种的稀释水的 5 天 (20℃) 耗氧量应在每升 0.3~1.0mg 之间。

4.5 盐酸 (HCl) 溶液：0.5mol/L。

* 建议采用压缩空气瓶或采用空气不与任何润滑油接触的压缩机 (隔膜泵压缩机)。空气在用前应过滤和洗涤。

4.6 氢氧化钠 (NaOH) 溶液: 20g/L。

4.7 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 溶液: 1.575g/L, 此溶液不稳定, 需每天配制。

4.8 葡萄糖-谷氨酸标准溶液。

将一些无水葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 和一些谷氨酸 ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$) 在 103°C 下干燥 1h, 每种称量 $150\pm 1\text{mg}$, 溶于蒸馏水中, 稀释至 1000ml 并混合均匀。

此溶液于临用前配制。

5 仪器

使用的玻璃器皿要认真清洗, 不能吸有毒的或生物可降解的化合物, 并防止沾污。

常用的实验室设备如下:

5.1 培养瓶: 细口瓶的容量在 250~300ml 之间, 带有磨口玻璃塞, 并具有供水封用的钟形口, 最好是直肩的。

5.2 培养箱: 能控制在 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.3 测定溶解氧仪器*。

5.4 用于样品运输和贮藏的冷藏手段 ($0\sim 4^\circ\text{C}$)。

5.5 稀释容器: 带塞玻璃瓶, 刻度精确到毫升, 其容积大小取决于使用稀释样品的体积。

6 样品的贮存

样品需充满并密封于瓶中, 置于 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 保存到进行分析时。一般应在采样后 6h 之内进行检验。若需远距离转运, 在任何情况下贮存皆不得超过 24h。

样品也可以深度冷冻贮存。

7 操作步骤

7.1 样品预处理

7.1.1 样品的中和

* 溶解氧的测定可采用碘量法 (GB 7489—87)。

如果样品的 pH 不在 6～8 之间，先做单独试验，确定需要用的盐酸溶液（4.5）或氢氧化钠溶液（4.6）的体积，再中和样品，不管有无沉淀形成。

7.1.2 含游离氯或结合氯的样品

加入所需体积的亚硫酸钠溶液（4.7），使样品中自由氯和结合氯失效，注意避免加过量。

7.2 试验水样的准备

将试验样品温度升至约 20℃，然后在半充满的容器内摇动样品，以便消除可能存在的过饱和氧。

将已知体积样品置于稀释容器（5.5）中，用稀释水（4.3）或接种稀释水（4.4）稀释，轻轻地混合，避免夹杂空气泡。稀释倍数可参考下表。

测定 BOD₅ 时建议稀释的倍数

预期 BOD ₅ 值,mg/L	稀 释 比	结果取整到	适用的水样
2～6	1～2 之间	0.5	R
4～12	2	0.5	R, E
10～30	5	0.5	R, E
20～60	10	1	E
40～120	20	2	S
100～300	50	5	S, C
200～600	100	10	S, C
400～1200	200	20	I, C
1000～3000	500	50	I
2000～6000	1000	100	I

- 表中：R：河水；
E：生物净化过的污水；
S：澄清过的污水或轻度污染的工业废水；
C：原污水；
I：严重污染的工业废水。

若采用的稀释比大于 100，将分两步或几步进行稀释。若需要抑制硝化作用，则加入 ATU 或 TCMP 试剂。

若只需要测定有机物降解的耗氧，必需抑制硝化微生物以避免氮的硝化过程，为此目的，在每升稀释样品中加入 2ml 浓度为 500mg/L 的烯丙基硫脲（ATU）（C₄H₄N₂S）溶液或一定量的固定在氯化钠（NaCl）上的 2-氯代-6-三氯甲基吡啶

(TCMP) ($\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{CCl}_3$), 使 TCMP 在稀释样品中浓度大约为 0.5mg/L 。

恰当的稀释比应使培养后剩余溶解氧至少有 1mg/L 和消耗的溶解氧至少 2mg/L 。

当难于确定恰当的稀释比时, 可先测定水样的总有机碳 (TOC) 或重铬酸盐法化学需氧量 (COD), 根据 TOC 或 COD 估计 BOD_5 可能值, 再围绕预期的 BOD_5 值, 做几种不同的稀释比, 最后从所得测定结果中选取合乎要求条件者。

7.3 空白试验

用接种稀释水 (4.4) 进行平行空白实验测定。

7.4 测定

按采用的稀释比 (见 7.2) 用虹吸管充满两个培养瓶至稍溢出。

将所有附着在瓶壁上的空气泡赶掉, 盖上瓶盖, 小心避免夹空气泡。

将瓶子分为二组, 每组都含有一瓶选定稀释比的稀释水样和一瓶空白溶液 (见 7.3)。

放一组瓶于培养箱 (5.2) 中, 并在暗中放置 5 天。

在计时起点时, 测量另一组瓶的稀释水样和空白溶液中的溶解氧浓度。

达到需要培养的 5 天时间时, 测定放在培养箱中那组稀释水样和空白溶液的溶解氧浓度。

7.5 验证试验

为了检验接种稀释水、接种水和分析人员的技术, 需进行验证试验。将 20ml 葡萄糖-谷氨酸标准溶液 (4.8) 用接种稀释水 (4.4) 稀释至 1000ml, 并且按照 7.4 的步骤进行测定。

得到的 BOD_5 应在 $180\sim 230\text{mg/L}$ 之间, 否则, 应检查接种水。如果必要, 还应检查分析人员的技术。

本试验同试验样品同时进行。

8 结果的表示

8.1 被测定溶液若满足以下条件, 则能获得可靠的测定结果。

培养 5 天后:

剩余 $\text{DO} \geq 1\text{mg/L}$;

消耗 $\text{DO} \geq 2\text{mg/L}$ 。

若不能满足以上条件，一般应舍掉该组结果。

8.2 五日生化需氧量 (BOD_5) 以每升消耗氧的毫克数表示，由下式算出：

$$BOD_5 = \left[(c_1 - c_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t} (c_3 - c_4) \right] - \frac{V_t}{V_e}$$

式中： c_1 ——在初始计时时一种试验水样的溶解氧浓度，mg/L；

c_2 ——培养 5 天时同一种水样的溶解氧浓度，mg/L；

c_3 ——在初始计时时空白溶液的溶解氧浓度，mg/L；

c_4 ——培养 5 时空白溶液的溶解氧浓度，mg/L；

V_e ——制备该试验水样用去的样品体积，ml；

V_t ——该试验水样的总体积，ml。

若有几种稀释比所得数据皆符合 8.1 所要求的条件，则几种稀释比所得结果皆有效，以其平均值表示检测结果。

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. 取样的日期和时间；
- c. 样品的贮存方法；
- d. 开始测定的日期和时间；
- e. 所用接种水的类型；
- f. 如果需要，指出已抑制氮的硝化作用的细节；
- g. 结果及所用计算方法；
- h. 测定期间可能观察到的特殊细节；
- i. 本国家标准中没有规定的或考虑可任选的操作细节。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市建筑工程学院负责起草。

本标准主要起草人李献文。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

17. 砷检测方法标准

水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

GB 7485—87

本标准参照采用 ISO 6595《水质——总砷的测定——二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》。

本标准根据我国实际情况对 ISO 6595 标准方法作如下主要修改：

a. 吸收液中的有机碱、麻黄碱或吡啶改为三乙醇胺。

b. 试份的预处理由高锰酸钾-过硫酸钾法改为直接测定和硝酸-硫酸加热消解法。

1 适用范围

1.1 本标准规定二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定水和废水中的砷。

当试样取最大体积 50ml 时，本方法可测上限浓度为含砷 0.50mg/L。用无砷水适当稀释试样，也可测定较高浓度的砷。

1.2 最低检出浓度

试样为 50ml，用 10mm 比色皿，可检测含砷 0.007mg/L。

1.3 干扰

锑、铋干扰测定（参见附录 A）。铬、钴、铜、镍、汞、银以及铂，它们浓度高达 5mg/L 时也不干扰测定。

2 定义

下列定义适用于本标准。

总砷：指单体形态、无机和有机化合物中砷的总量。

3 原理

锌与酸作用，产生新生态氢；在碘化钾和氯化亚锡存在下，使五价砷还原为三价；三价砷被初生态氢还原成砷化氢（胂）；用二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺的氯仿液吸收胂，生成红色胶体银，在波长 530nm 处，测量吸收液的吸光度。

4 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水，试剂和水中砷的含量可忽略不计。

4.1 二乙基二硫代氨基甲酸银（ $C_5H_{10}NS_2Ag$ ）。

4.2 三乙醇胺 $[(HOCH_2CH_2)_3N]$ 。

4.3 氯仿（ $CHCl_3$ ）。

4.4 无砷锌粒（10~20 目）。

4.5 盐酸（HCl）： $\rho=1.19g/ml$ 。

4.6 硝酸（ HNO_3 ）： $\rho=1.40g/ml$ 。

4.7 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84g/ml$ 。

4.8 硫酸溶液（ $\frac{1}{2}H_2SO_4$ ）：2mol/L。

4.9 氢氧化钠（NaOH）溶液：2mol/L，贮存在聚乙烯瓶中。

4.10 碘化钾（KI）溶液：150g/L。

将 15g 碘化钾（KI）溶于水中并稀释到 100ml。贮存在棕色玻璃瓶中。此溶液至少一个月是稳定的。

4.11 氯化亚锡溶液。

将 40g 氯化亚锡（ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ）溶于 40ml 盐酸（4.5）中。溶液澄清后，用

水稀释到 100ml。加数粒金属锡保存。

4.12 硫酸铜溶液：150g/L。

将 15g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中并稀释到 100ml。

4.13 乙酸铅溶液：80g/L。

将 8.9g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中并稀释到 100ml。

4.14 乙酸铅棉花。

将 10g 脱脂棉浸于 100ml 乙酸铅溶液 (4.13) 中，浸透后取出风干。

4.15 吸收液

将 0.25g 二乙基二硫代氨基甲酸银 (4.1) 用少量氯仿 (4.3) 溶成糊状，加入 2ml 三乙醇胺 (4.2)，再用氯仿 (4.3) 稀释到 100ml。用力振荡使尽量溶解。静置暗处 24h 后，倾出上清液或用定性滤纸过滤。贮于棕色玻璃瓶中。贮存在冰箱中是稳定的。

4.16 砷标准溶液：100.0mg/L。

将三氧化二砷 (As_2O_3) 在硅胶上预先干燥至恒重，准确称量 0.1320g，溶于 5ml 氢氧化钠溶液 (4.9) 中，溶解后加入 10ml 硫酸溶液 (4.8)，转移至 1000ml 容量瓶中。用水稀释到刻度。

此标准溶液含砷 100.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

4.17 砷标准溶液：1.00mg/L。

取 10.00ml 砷标准溶液 (4.16) 于 1000ml 容量瓶中，用水稀释到刻度。

注：需特别注意本分析方法所用的砷，在溶液转移和处置中要特别小心，整个操作应在良好的通风环境中进行，并严防入口。

5 仪器

一般实验室仪器和：

5.1 分光光度计：10mm 比色皿。

5.2 砷化氢发生装置，此仪器由下述部件组装而成：

5.2.1 砷化氢发生瓶：容量为 150ml、带有磨口玻璃接头的锥形瓶。

5.2.2 导气管：一端带有磨口接头，并有一球形泡（内装乙酸铅棉花 (4.14)）；一端被拉成毛细管，管口直径不大于 1mm。

5.2.3 吸收管：内径为 8mm 的试管，带有 5.0ml 刻度。

注：吸收液柱高保持 8~10cm。

6 测定步骤

6.1 试份

取 50ml 试样于砷化氢发生瓶（5.2.1）中，如预料砷的含量超过 0.5mg/L，取适量的试样，并用水稀释到 50ml。

6.2 空白试验

在测定的同时应进行空白试验，所用试剂及其用量与在测定中所用的相同，包括任何预处理的步骤亦相同。但用 50ml 水取代试份。

6.3 测定

6.3.1 预处理

除非证明试样的消解处理是不必要的，可直接制备试份（6.1），加入 4ml 硫酸（4.7）进行显色（6.3.2）和测定（6.3.3），否则，要按下述步骤进行预处理：

于砷化氢发生瓶（5.2.1）中，加入 4ml 硫酸（4.7）和 5ml 硝酸（4.6）。在通风橱内煮沸消解至产生白色烟雾。如溶液仍不清澈，可再加 5ml 硝酸（4.6），继续加热至产生白色烟雾，直至溶液清澈为止（其中可能存在乳白色或淡黄色酸不溶物）。冷却后，小心加入 25ml 水，再加热至产生白色烟雾，赶尽氮氧化物，冷却后，加水使总体积为 50ml。

注：在消解破坏有机物的过程中，勿使溶液变黑，否则砷可能有损失。

6.3.2 显色

6.3.2.1 于砷化氢发生瓶（6.3.1）中，加 4ml 碘化钾（4.10），摇匀，再加 2ml 氯化亚锡溶液（4.11），混匀，放置 15min。

6.3.2.2 取 5.0ml 吸收液（4.15）至吸收管（5.2.3）中，插入导气管（5.2.2）。

6.3.2.3 加 1ml 硫酸铜溶液（4.12）和 4g 无砷锌粒（4.4）于砷化氢发生瓶中，并立即将导气管与发生瓶连接，保证反应器密闭。

6.3.2.4 在室温下，维持反应 1h，使砷完全释出。加氯仿（4.3）将吸收体积补足到 5.0ml。

注：①砷化氢剧毒，整个反应应在通风橱内或通风良好的室内进行。

②在完全释放砷化氢后，红色生成物在 2.5h 内是稳定的，应在此期间内进行分光光度测定。

6.3.3 光度测定

用 10mm 比色皿,以氯仿 (4.3) 为参比液,在 530nm 波长下测量吸收液 (6.3.2.4) 的吸光度,减去空白试验 (6.2) 所测得的吸光度,从校准曲线 (6.4.3) 上查出试份中的含砷量。

6.4 校准

6.4.1 标准工作溶液的制备

往 8 个砷化氢发生瓶 (5.2.1) 中,分别加入 0、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00 及 25.00ml 砷标准溶液 (4.17),并用水加到 50ml。

6.4.2 显色与测定

于上述砷化氢发生瓶中,分别加入 4ml 硫酸 (4.7),以下步骤按 6.3.2 和 6.3.3 进行。

6.4.3 校准曲线的绘制

减去试剂空白的吸光度,来修正对应的每个标准溶液的吸光度。以修正的吸光度为纵坐标,与之对应的标准溶液的砷含量 (μg) 为横坐标作图。

要经常绘制校准曲线,至少在每次使用新试剂时,要绘制一次。

7 结果的表示

7.1 计算方法

砷含量 c (mg/L) 由下式计算:

$$c = \frac{m}{V}$$

式中: m ——校准曲线查得的试份砷含量, μg ;

V ——试份体积, ml 。

7.2 结果表示

7.2.1 取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

7.2.2 报告砷的含量。根据有效数字的规则,结果以二位或三位有效数字表示。

7.3 精密度和准确度

7 个实验室分析含砷 0.100mg/L 的统一分发标准溶液结果如下:

7.3.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 2%。

7.3.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 3%。

7.3.3 准确度

相对误差为-1%。

附 录 A

(补充件)

A.1 锑的干扰及其消除

锑盐在试验条件下,还原生成氢化物,又能与吸收液作用产生红色胶体银。试份中锑的含量大于 0.1mg/L 时,干扰砷的测定。加入 2ml 氯化亚锡溶液 (4.11) 和 5ml 碘化钾溶液 (4.10),可抑制 $300\mu\text{g}$ 锑盐的干扰。如锑浓度很高,本方法不适用。

A.2 硝酸浓度为 0.01mol/L 时,开始有负干扰,故不适宜作保存剂。若试份中有硝酸,分析前要加硫酸再加热分解之。

A.3 硫化物对测定有干扰,可通过乙酸铅棉花去除。若棉花变黑,应更换。

A.4 吸收液中的氯仿沸点较低,在吸收肿的过程中,易挥发损失,影响肿的吸收。当室温较高时,建议将发生瓶和吸收管降温,并不断补加氯仿于吸收管中,使之尽可能保持一定高度的液层。

A.5 锌粒的规格(粒度)对砷化氢的发生有影响,表面粗糙的锌粒还原效率高,规格以 $10\sim 20$ 目为宜,粒度较大,应适当增加用量。

A.6 夏天高温季节,还原反应激烈,可适当减少硫酸溶液 (4.7) 的用量,或将砷化氢发生瓶放入冷水中,使反应缓和。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人滕恩江。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷

DZ/T 0064.10—93

本标准参照采用 ISO 6595—1982《水质——总砷的测定——二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》，其技术上差异是吸收液采用含 3% 三乙醇胺的三氯甲烷溶液和显色剂的用量不同。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷的方法。

本标准适用于地下水中砷的测定。本法最小检测量为 $0.5\mu\text{g}$ ，若取 200mL 水样测定，最低检测浓度为 $2.5\mu\text{g/L}$ ，检测上限为 $50\mu\text{g/L}$ 。

2 方法提要

在酸性溶液中，以二氯化锡还原五价砷。加入锌粒，使砷变为氢化物 (AsH_3)。乙酸铅棉净化，再与二乙基二硫代氨基甲酸银 (Ag-DDC) 反应，形成红色可溶性络合物，可用光度法测量。

3 仪器

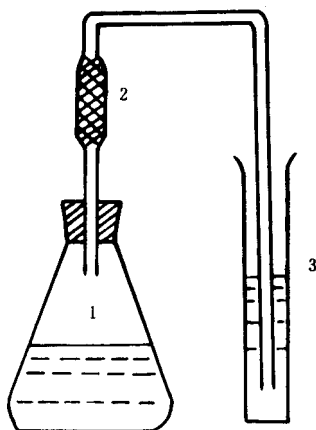
3.1 砷化氢发生器见下图。

3.2 分光光度计。

4 试剂

4.1 硫酸溶液 (1+1)。

4.2 碘化钾溶液 (15%) 用时配制。



测砷装置图

1—砷化氢发生器；2—乙酸铅脱脂棉；3—吸收液

4.3 二氯化锡溶液 (400g/L)：称取二氯化锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 40g 溶于 50mL 浓盐酸中，加蒸馏水至 100mL，加几粒金属锡。

4.4 二乙基二硫代氨基甲酸银溶液：称取 AgDDC [$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_2\text{Ag}$] 0.4g 溶于 100mL 含 3% 三乙醇胺的三氯甲烷溶液中，摇匀。在不低于 80°C 的条件下放置 24h。其间应振摇几次，待完全溶解后，用脱脂棉过滤，贮于棕色玻璃瓶中。

4.5 无砷锌粒，粒径 2~3mm。

4.6 高锰酸钾溶液，50g/L。

4.7 乙酸铅脱脂棉，将脱脂棉浸泡于 10% 的乙酸铅溶液中，取出后于室温下晾干。

4.8 砷标准贮备溶液：称取经 105°C 烘干的分析纯三氧化二砷 (As_2O_3) 0.3300g，溶于 40% 氢氧化钠溶液 5mL 中，移入 250mL 容量瓶中，加蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 1.00mg 砷。

4.9 砷标准溶液：取砷标准贮备溶液 (4.8) 逐级稀释至 1mL 含 $1.00\mu\text{g}$ 砷。

4.10 三氯甲烷 (CHCl_3)。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 取 $\text{pH} < 2$ 的盐酸酸化水样 200mL 于 400mL 烧杯中，加硫酸溶液 (4.1)

1mL, 于电热板上加热蒸发至 40mL 左右移入砷化氢发生器中。加硫酸溶液 (4.1) 9mL, 摇匀。

5.1.2 加碘化钾溶液 (4.2) 2mL, 摇匀; 加二氯化锡溶液 (4.3) 0.5mL, 摇匀。

5.1.3 向 10mL 干燥的比色管中, 加入二乙基二硫代氨基甲酸银溶液 (4.4) 10mL。

5.1.4 向待测溶液 (5.1.2) 中迅速加入无砷锌粒 (4.5) 5g, 立即按图 6 将带有乙酸铅棉导管的胶皮塞子塞紧在砷化氢发生器的瓶口上, 同时将导管的出口端插入吸收液 Ag-DDC 溶液 (5.1.3) 的液面下。检查导气系统不应漏气。反应 45min 后, 取出导管。

5.1.5 向吸收液补加三氯甲烷 (4.10) 10.0mL, 摇匀。于波长 530nm 处, 用空白溶液作参比, 2cm 比色杯, 测量吸光度。

5.2 空白试验

取 200mL 蒸馏水代替试样, 按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

移取砷标准 (4.9) 0、0.5、1.0、2.0……10.0 μg 分别于数套砷化氢发生器中, 均补加蒸馏水至 40mL, 加硫酸溶液 (4.1) 10mL, 以下步骤同 5.1.2 ~ 5.1.5。以吸光度为纵坐标, 砷浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算砷的质量浓度:

$$\text{As (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从标准曲线上查得的砷量, μg ;

V ——取水样体积, mL。

7 精密度和准确度

四个实验室测定含砷量为 0.051 和 0.097mg/L 的水样时, 室间相对标准偏差分别为 22.4% 和 14.2%; 同一实验室测定含砷量为 0.012mg/L 的水样时, 其平行测定 7 次的相对标准偏差为 2.3%。水样加标准砷 3 μg 的回收率为 110%~111%。

附录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 水中铬、钴、铜、汞、钼、铂等金属离子会干扰砷化氢的发生，但在一般地下水中的存在量，对本法不会产生显著干扰。锑会形成锑化氢并与 Ag-DDC 形成红色络合物而干扰测定。但在碘化钾溶液和硫酸 $[c(1/2H_2SO_4) = 1.15\text{mol/L}]$ 介质中，可抑制微量锑的干扰。

A2 锌粒的规格和粒径大小对砷化氢的发生有影响，最好选用直径为 2.5~3.0mm 的无砷锌粒。颗粒太小，反应速度太快，砷化氢与 Ag-DDC 反应不完全，使结果偏低；颗粒太大，反应速度慢，反应时间加长。

A3 室温的高低，也影响锌粒与酸的反应速度而导致结果偏离，因此测砷装置应保持在 20℃ 环境中反应 45min 为最好。

A4 水中含砷量超过 0.5mg/L 时，可取 50mL 水样测定。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部辽宁省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人王裕宣。

地下水水质检验方法

气液分离氢化物原子荧光法测定砷

DZ/T 0064.11—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了氢化原子荧光法测定总砷的方法。

本标准适用于地下水中总砷的测定。最低检测量为 $0.05\mu\text{g}$ ，若取 40mL 水样，本法最低检测浓度为 0.0013mg/L 。测定上限为 0.5mg/L 。

2 方法提要

砷易于生成不稳定的共价键氢化物。在酸性溶液中，以强还原剂硼氢化钠（钾）与砷反应生成气态氢化物，由载气（氩或氮）导入石英管加热炉，用氩氢火焰燃烧后产生自由原子云。用激发光源（砷无极放电灯）照射自由原子云，部分受激原子通过辐射去活化作用，发出原子荧光。用日盲管接受并转为电信号，用记录器测得荧光强度。砷浓度与荧光强度呈线性关系。

3 仪器

3.1 原子荧光计。

3.2 可调定量加液器。

3.3 台式记录器。

3.4 砷无极放电灯。

3.5 仪器参数

3.5.1 无极放电灯微波功率为 45W ，反射功率为 3W 。

3.5.2 氩气压强为 88.27kPa ，流量为 $1.52\times 10^{-5}\text{m}^3/\text{s}$ 。

- 3.5.3 日盲管负高压为 240V。
- 3.5.4 石英炉原子化温度 850℃。
- 3.5.5 记录器量程置 2mV 档。
- 3.5.6 记录器纸速 2mm/min。

4 试剂

- 4.1 盐酸 (HCL), $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。
- 4.2 硫脲 (5%) -抗坏血酸 (5%) 混合溶液: 称取硫脲 (NH_2CSNH_3) 5g、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 5g 溶于 100mL 蒸馏水中, 现用现配。
- 4.3 硼氢化钠溶液 (0.5%): 称取硼氢化钠 (NaBH_4) 5g 及氢氧化钠 18 溶于 1000mL 蒸馏水中。
- 4.4 载气, 钢瓶装压缩氩气或氮气。
- 4.5 砷标准贮备溶液: 称取已经于 105℃ 干燥 2h 后并在干燥器中冷至室温的三氧化二砷 0.132 0g 于 100mL 烧杯中, 加入 4% 氢氧化钠溶液 10mL 溶解后, 加入盐酸溶液 (1+1) 10mL, 并定容于 1000mL 容量瓶中, 摇匀。此溶液 1mL 含 100pg 砷。
- 4.6 砷标准溶液: 将砷标准贮备溶液 (4.5) 逐级稀释至 1mL 含 1.0 μg 砷。

5 分析步骤

5.1 样品的预还原

取 pH<2 的酸化水样 40mL 于 50mL 容量瓶中, 加入浓盐酸 (4.1) 及硫脲-抗坏血酸混合溶液 (4.2) 各 5mL, 摇匀。放置 5~10min。

5.2 样品分析

开启仪器, 调整好仪器参数 (3.5)。开始测定前, 先取下氢化物发生器的磨口塞, 用少许蒸馏水吹洗内壁 2~3 次, 由排液阀抽走废液。关闭排液阀, 分取样品预还原溶液 (5.1) 5mL 于氢化物发生器中, 由可调定量加液器 (3.2) 以恒定的流速, 准确加入硼氢化钠溶液 (4.3) 10.0mL。反应生成的砷化氢被载气 (氩气或氮气) 导入加热石英炉中, 由记录器 (3.3) 记录荧光信号的峰值。

5.3 空白试验

移取 40mL 蒸馏水于 50mL 容量瓶中, 以下按 5.1 和 5.2 步骤进行。

5.4 标准曲线的绘制

吸取砷标准溶液 (4.6) 0、0.05、0.10、0.30……2.0mL 于一系列 50mL 容量瓶中，加蒸馏水约 30mL，以下按 5.1 和 5.2 步骤进行。以浓度对荧光峰值绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

依下式计算砷的质量浓度

$$\text{As (mg/l)} = \frac{m}{V}$$

式中：m——从标准曲线上查得的砷量， μg ；

V——水样体积 mL。

7 精密度和准确度

同一实验室，批间 6 次测定进行统计，含量为 0.68mg/L 砷相对标准偏差在 5% 以下。水样加标准砷 0.5 μg ~2.5 μg 的回收率在 92%~106% 之间。

附 录 A
干扰及其消除
(参考件)

A1 利用气液分离氢化物发生达到分离杂质和预富集目的。本法主要干扰来自易于生成氢化物共价键的元素如 Sb、Bi、Se、Te、Sn 等。以下元素允许量 ($\mu\text{g}/50\text{mL}$) 分别为 K 和 Na 各 1000、Ca15000、Mg2 500、Mn 和 Al 各 1000、Sb、Bi、Se 和 Te 各 100、Hg50、Ag100、Au50、Pb、Zn、Cu、Cd、Cr、Ni、Co 和 Mo 各 5。

A2 盐酸、硝酸、硫酸及高氯酸，其酸度达到 2% 以上到 30%，砷的荧光强度变化趋向平缓。但硫酸空白值高，盐酸次之，硝酸和高氯酸最低。对低背景砷，酸类要预先检查砷的空白值，不合要求的应纯化处理。

A3 石英炉原子化温度必须达到 800℃ 以上，砷的荧光强度稳定，再增加炉温，荧光强度增加极小。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林、吕世英。

18. 镉检测方法标准

水质 镉的测定 双硫腙分光光度法

GB 7471—87

1 适用范围

1.1 测定的物质：本标准规定了用双硫腙分光光度法测定水和废水中的镉。

1.2 样品类型：本标准适用于测定天然水和废水中微量镉。

有关干扰问题见附录 A。

1.3 范围：本方法适用于测定镉的浓度范围在 $1\sim 50\mu\text{g/L}$ 之间，镉的浓度高于 $50\mu\text{g/L}$ 时，可对样品作适当稀释后再进行测定。

1.4 检出限：当使用光程长为 20mm 比色皿，试份体积为 100ml 时，检出限为 $1\mu\text{g/L}$ 。

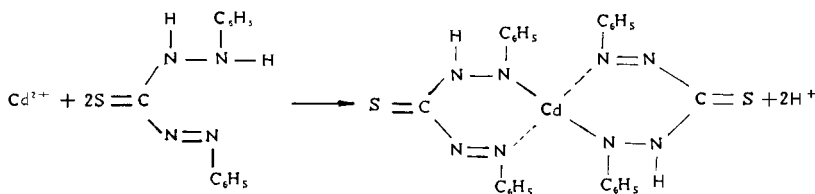
1.5 灵敏度：本方法用氯仿萃取，在最大吸光波长 518nm 测最时，其摩尔吸光系数为 $8.56\times 10^4\text{L/mol}\cdot\text{cm}$ 。

2 定义

本标准规定水样经酸消解处理后，测得水样中的总镉量。

3 原理

在强碱性溶液中，镉离子与双硫脲生成红色络合物，用氯仿萃取后，于 518nm 波长处进行分光光度测定，从而求出镉的含量，其反应式如下：



4 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂。试验中均应用不含镉的水或同等纯度的去离子水配制所有的试液和溶液。

无镉水，用全玻璃蒸馏器对一般蒸馏水进行重蒸馏。

4.1 硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.4\text{g/ml}$ 。

4.1.1 硝酸：2% (V/V) 溶液。

取 20ml 硝酸 (4.1) 用水稀释到 1000ml。

4.1.2 硝酸：0.2% (V/V) 溶液。

取 2ml 硝酸 (4.1) 用水稀释到 1000ml。

4.2 盐酸 (HCl)： $\rho=1.18\text{g/ml}$ 。

4.2.1 盐酸：6mol/L 溶液。

取 500ml 盐酸 (4.2) 用水稀释到 1000ml。

4.3 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $\rho=0.90\text{g/ml}$ 。

4.3.1 氨水：1+100 溶液。

取 10ml 氨水 (4.3) 用水稀释到 1000ml。

4.4 高氯酸 (HClO_4)： $\rho=1.75\text{g/ml}$ 。

4.5 氯仿 (CHCl_3)。

4.6 氢氧化钠 (NaOH)：6mol/L 溶液。

溶解 240g 氢氧化钠于煮沸放冷的水中并稀释到 1000ml。

4.7 盐酸羟胺：20% (m/V) 溶液。

称取 20g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶于水中并稀释至 100ml。

4.8 40% 氢氧化钠-1% 氰化钾溶液。

称取 400g 氢氧化钠和 10g 氰化钾 (KCN) 溶于水中并稀释至 1000ml, 贮存于聚乙烯瓶小。

注: 此溶液剧毒, 因氰化钾是剧毒药品, 因此称量和配制溶液时要特别小心, 取时要带胶皮手套, 避免沾污皮肤。禁止用嘴通过移液管来吸取氰化钾溶液。

4.9 40% 氢氧化钠-0.05% 氰化钾溶液。

称取 400g 氢氧化钠和 0.5g 氰化钾溶于水中并稀释至 1L, 贮存于聚乙烯瓶中。

4.10 双硫脲: 0.2% (m/V) 氯仿贮备液。

称取 0.5g 双硫脲 ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) 溶于 250ml 氯仿中, 贮于棕色瓶中, 放置在冰箱内。如双硫脲试剂不纯, 可用下述步骤提纯:

称取 0.5g 双硫脲溶于 100ml 氯仿中, 滤去不溶物, 滤液置分液漏斗中, 每次用 20ml 氨水 (4.3.1) 提取五次, 此时双硫脲进入水层, 合并水层, 然后用盐酸 (4.2.1) 中和, 再用 250ml 氯仿分三次提取, 合并氯仿层, 将此双硫脲氯仿溶液放入棕色瓶中, 保存于冰箱内备用。

4.11 双硫脲: 0.01% (m/V) 氯仿溶液。

临用前将双硫脲溶液 (4.10) 用氯仿 (4.5) 稀释 20 倍。

4.12 双硫脲 0.002% 氯仿溶液。

临用前将双硫脲氯仿溶液 (4.11) 用氯仿 (4.5) 稀释约 5 倍, 稀释后溶液的透光率为 $40 \pm 1\%$ (用 10mm 比色皿, 在波长 518nm 处以氯仿调零测量)。

4.13 酒石酸钾钠: 50% (m/V) 溶液。

称取 100g 四水酒石酸钾钠 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 稀释至 200ml。

4.14 酒石酸: 2% (m/V) 溶液。

称取 20g 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 溶于水中, 稀释至 1L, 贮于冰箱内。

4.15 镉标准贮备溶液。

称取 0.1000g 金属镉 (Cd , 99.9%) 于 100ml 烧杯中, 加 10ml 盐酸 (4.2.1) 及 0.5ml 硝酸 (4.1), 温热至完全溶解, 定量移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液每毫升含 $100\mu\text{g}$ 镉, 贮存在聚乙烯瓶中。

4.16 镉标准溶液。

吸取 5.00ml 镉标准贮备溶液 (4.15) 放入 500ml 容量瓶中, 加入 5ml 盐酸

(4.2), 再用水稀释至标线, 摇匀, 贮存于聚乙烯瓶中, 此溶液每毫升含 $1.00\mu\text{g}$ 镉。

4.17 百里酚蓝: 0.1% (m/V) 溶液。

溶解 0.10g 百里酚蓝于 100ml 乙醇中。

5 仪器

所用玻璃器皿, 包括取样瓶, 在使用前应先用盐酸溶液 (4.2.1) 浸泡, 然后用自来水和去离子水彻底冲洗洁净。

5.1 分光光度计: 具 10 和 30mm 光程比色皿。

5.2 分液漏斗: 125 和 250ml, 最好带聚氟乙烯活塞。

6 采样和样品

6.1 实验室样品

按照国家标准规定及根据待测水的类型提出的特殊建议进行采样, 采用聚乙烯瓶贮存样品。在使用前应先用硝酸溶液 (4.1.1) 浸泡 24h, 然后用去离子水冲洗干净。水样采集后, 每 1000ml 水样立即加入 2.0ml 硝酸 (4.1) 加以酸化 (pH 约为 1.5)。

6.2 试样

除非证明水样的消化处则是不必要的, 例如: 不含悬浮物的地下水和清洁地面水可直接测定。否则要按下述二种情况进行预处理:

6.2.1 比较浑浊的地面水, 每 100ml 水样加入 1ml 硝酸 (4.1), 置于电热板上微沸消解 10min, 冷却后用快速滤纸过滤, 滤纸用硝酸 (4.1.2) 洗涤数次, 然后用硝酸 (4.1.2) 稀释到一定体积, 供测定用。

6.2.2 含悬浮物和有机质较多的地面水或废水, 每 100ml 水样加入 5ml 硝酸 (4.1), 在电热板上加热, 消解到 10ml 左右, 稍冷却, 再加入 5ml 硝酸 (4.1) 和 2ml 高氯酸 (4.4) 后, 继续加热消解, 蒸至近干。冷却后用硝酸 (4.1.2) 温热溶解残渣, 冷却后, 用快速滤纸过滤, 滤纸用硝酸 (4.1.2) 洗涤数次, 滤液应用硝酸 (4.1.2) 稀释定容, 供测定用。

每分析一批试样要平行做两个空白试验。

6.3 试份

吸取含 $1\sim 10\mu\text{g}$ 镉的适量试样 (6.2) 放入 250ml 分液漏斗中, 用水补充至 100ml, 加入 3 滴百里酚蓝乙醇溶液 (4.17), 用氢氧化钠溶液 (4.6) 或盐酸 (4.2.1) 调节到刚好出现稳定的黄色, 此时溶液的 pH 值为 2.8, 备作测定用。

7 步骤

7.1 测定

7.1.1 显色萃取

7.1.1.1 向试份 (6.3) 加入 1ml 酒石酸钾钠溶液 (4.13)、5ml 氢氧化钠-氟化钾溶液 (4.8) 及 1ml 盐酸羟胺溶液 (4.7), 每加入一种试剂后均需摇匀, 特别是加入酒石酸钾钠溶液后须充分摇匀。

7.1.1.2 加入 15ml 双硫腙氯仿溶液 (4.11), 振摇 1min, 此步骤应迅速进行操作。

7.1.1.3 打开分液漏斗塞子放气 (不要通过转动下面的活塞放气)。将氯仿层放入第二套已盛有 25ml 冷酒石酸溶液 (4.14) 的 125ml 分液漏斗内, 再用 10ml 氯仿洗涤第一套分液漏斗, 摇动 1min 后, 将氯仿层再放入第二套分液漏斗中, 注意勿使水溶液进入第二套分液漏斗中。加入双硫腙以后, 要立即进行以上两次萃取 (双硫腙镉和被氯仿饱和的强碱长时接触后会分解)。摇动第二套分液漏斗 2min, 然后弃去氯仿层。

7.1.1.4 加入 5ml 氯仿 (4.5) 于第二套分液漏斗中, 摇动 1min, 弃去氯仿层, 分离越仔细越好。按次序加入 0.25ml 盐酸羟胺溶液 (4.7) 和 15.0ml 双硫腙氯仿溶液 (4.12) 及 5ml 氢氧化钠-氟化钾溶液 (4.9), 立即摇动 1min, 俟分层后, 将氯仿层通过一小团洁净脱脂棉滤入 30mm 比色皿中。

7.1.2 吸光度的测量

立即在 518nm 的最大吸收波长处, 以氯仿为参比测量氯仿层吸光度 (注意第一次采用本方法时, 应检验最大吸光度波长, 以后的测定中均使用此波长), 由测量所得吸光度扣除空白试验吸光度值后, 从校准曲线上查出镉量, 然后按 8.1 的公式计算样品中的镉的含量。

7.2 空白试验

按 6.3 和 7.1 的方法进行处理, 但用 100ml 蒸馏水代替试份。

7.3 校准

7.3.1 制备一组校准溶液：向一系列 250ml 分液漏斗小分别加入镉标准溶液（4.16）0、0.25、0.50、1.00、3.00、5.00ml，各加适量蒸馏水以补充到 100ml，加入 3 滴百里酚蓝溶液（4.17），用氢氧化钠溶液（4.6）调节到刚好出现稳定的黄色，此时溶液 pH 为 2.8。

7.3.2 显色萃取：按 7.1.1 步骤进行操作。

7.3.3 吸光度的测量：按 7.1.2 步骤进行操作。

7.3.4 校准曲线的绘制：从 7.3.3 测得的吸光度扣除试剂空白（零浓度）的吸光度后，绘制 30mm 比色皿光程的吸光度对镉量的曲线。这条校准线应为通过原点的直线。

7.3.5 定期检查校准曲线，特别在每次使用一批新试剂时要检查。

8 结果的表示

8.1 计算方法

样品中镉的浓度 c (mg/L) 由下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从校准曲线上求得镉量， μg ；

V ——用于测定的水样体积，ml。

结果以二位有效数字表示。

8.2 精密度和准确度

三个实验室分析含镉 0.020mg/L 的统一分发的标准溶液，实验室内相对标准偏差为 1.6%，实验室总相对标准偏差为 1.4%，相对误差为 1.5%。

附 录 A

干扰物质

(补充件)

在此方法规定的条件下，天然水中正常存在的金属浓度不干扰测定。

分析水样中存在下列金属离子不干扰（以 mg/L）：铅 20，锌 30，铜 40，锰 4，铁 4。镁离子浓度达 20mg/L 时，需要多加酒石酸钾钠掩蔽。

一般的室内光线不影响双硫脲镉的颜色。

附录 B

本标准一般说明

(参考件)

- B.1** 在第一次萃取时双硫脲溶液要有足够的浓度，否则萃取不完全。
- B.2** 形成的双硫脲镉络合物在被氯仿所饱和的强碱中容易分解，要迅速将有机相放入事先准备好的第二套分液漏斗中。
- B.3** 冷酒石酸可以减轻碱同酒石酸反应所产生的热的影响，酒石酸贮冰箱中可延长使用时间。
- B.4** 气温较高时，氢氧化钠-氰化钾溶液配制后须放置一星期到十天后才使用，否则将会影响测定结果。
- B.5** 试剂空白值的高低与双硫脲的纯度有关，一般双硫脲必须经过提纯。测定时应以氯仿调零，从观察空白的吸光度以考查试剂纯度。
- B.6** 为消除胶水区水样中 Mg^{2+} 的干扰，当取样体积为 100ml 时，可用 2ml 酒石酸钾钠溶液 (4.13) 掩蔽之。
- B.7** 如果水样中镉的含量高于 $10\mu g$ ，取样量可以改为 25ml 或 50ml。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国科学院环境化学研究所负责起草。

本标准主要起草人洪水皆。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 铜、锌、铅、镉的测定

原子吸收分光光度法

GB 7475—87

本标准规定了测定水中铜、锌、铅、镉的原子吸收光谱法。

本标准分为两部分。第一部分为直接法，适用于测定地下水、地面水和废水中的铜、锌、铅、镉；第二部分为螯合萃取法，适用于测定地下水和清洁地面水中低浓度的铜、铅、镉。

1 定义

1.1 溶解的金属：未酸化的样品中能通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的金属成分。

1.2 金属总量：未经过滤的样品经强烈消解后测得的金属浓度，或样品中溶解和悬浮的两部分金属浓度的总量。

2 采样和样品

2.1 用聚乙烯塑料瓶采集样品。采样瓶先用洗涤剂洗净，再在硝酸溶液（5.6）中浸泡，使用前用水冲洗干净。分析金属总量的样品，采集后立即加硝酸（5.1）酸化至 $\text{pH}1\sim2$ ，正常情况下，每 1000ml 样品加 2ml 硝酸（5.1）。

2.2 试样的制备

分析溶解的金属时，样品采集后立即通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤，得到的滤液再按（2.1）中的要求酸化。

第一部分 直接法

3 适用范围

3.1 测定浓度范围与仪器的特性有关，表 1 列出一般仪器的测定范围。

表 1

元素	浓度范围,mg/L
铜	0.05~5
锌	0.05~1
铅	0.2~10
镉	0.05~1

3.2 地下水和地面水中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定。但当钙的浓度高于 1000mg/L 时，抑制镉的吸收，浓度为 2000mg/L 时，信号抑制达 19%。铁的含量超过 100mg/L 时，抑制锌的吸收。当样品中含盐量很高，特征谱线波长又低于 350nm 时，可能出现非特征吸收。如高浓度的钙，因产生背景吸收，使铅的测定结果偏高。

4 原理

将样品或消解处理过的样品直接吸入火焰，在火焰中形成的原子对特征电磁辐射产生吸收，将测得的样品吸光度和标准溶液的吸光度进行比较，确定样品中被测元素的浓度。

5 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。

5.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/ml}$, 优级纯。

5.2 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/ml}$, 分析纯。

5.3 高氯酸 (HClO_4): $\rho=1.67\text{g/ml}$, 优级纯。

5.4 燃料: 乙炔, 用钢瓶气或由乙炔发生器供给, 纯度不低于 99.6%。

5.5 氧化剂：空气，一般由气体压缩机供给，进入燃烧器以前应经过适当过滤，以除去其中的水、曲和其他杂质。

5.6 1+1 硝酸溶液。

用硝酸（5.2）配制。

5.7 1+499 硝酸溶液。

用硝酸（5.1）配制。

5.8 金属贮备液：1.000g/L。

称取 1.000g 光谱纯金属，准确到 0.001g，用硝酸（5.1）溶解，必要时加热，直至溶解完全，然后用水稀释定容至 1000ml。

5.9 中间标准溶液。

用硝酸溶液（5.7）稀释金属贮备液（5.8）配制，此溶液中铜、锌、铅、镉的浓度分别为 50.00、10.00、100.0 和 10.00mg/L。

6 仪器

一般实验室仪器和：

原子吸收分光光度计及相应的辅助设备，配有乙炔-空气燃烧器；光源选用空心阴极灯或无极放电灯。仪器操作参数可参照厂家的说明进行选择。

注：实验用的玻璃或塑料器皿用洗涤剂洗净后，在硝酸溶液（5.6）中浸泡，使用前用水冲洗干净。

7 步骤

7.1 校准

7.1.1 参照表 2，在 100ml 容量瓶中，用硝酸溶液（5.7）稀释中间标准溶液（5.9），配制至少 4 个工作标准溶液，其浓度范围应包括样品中被测元素的浓度。

表 2

中间标准溶液(5.9) 加入体积 ml		0.50	1.00	3.00	5.00	10.0
工作标准溶液 浓度 mg/L	铜	0.25	0.50	1.50	2.50	5.00
	锌	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00
	铅	0.50	1.00	3.00	5.00	10.0
	镉	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00

注:定容体积为 100ml。

7.1.2 测定金属总量时，如果样品需要消解，则工作标准溶液也按 7.6.3 中的步骤进行消解。

7.1.3 选择波长和调节火焰，按 7.6.4 的步骤测定。

7.1.4 用测得的吸光度与相对应的浓度绘制校准曲线。

注：①装有内部存储器的仪器，输入 1～3 个工作标准。存入一条校准曲线，测定样品时可直接读出浓度。

②在测定过程中，要定期地复测空白和工作标准溶液，以检查基线的稳定性和仪器的灵敏度是否发生了变化。

7.2 试份

测定金属总量时，如果样品需要消解，混匀后取 100.0ml 实验室样品置于 200ml 烧杯中，接 7.6.3 继续分析。

7.3 空白试验

在测定样品的同时，测定空白。取 100.0ml 硝酸溶液（5.7）代替样品，置于 200ml 烧杯中，接 7.6.3 继续分析。

7.4 验证试验

验证实验是为了检验是否存在基体干扰或背景吸收。一般通过测定加标回收率判断基体干扰的程度，通过测定特征谱线附近 1nm 内的一条非特征吸收谱线处的吸收可判断背景吸收的大小。根据表 3 选择与特征谱线对应的非特征吸收谱线。

表 3

元素	特征谱线,nm	非特征吸收谱线,nm
铜	324.7	324 (铅)
锌	213.8	214 (氘)
铅	283.3	283.7 (铅)
镉	228.8	229 (氘)

7.5 去干扰试验

根据验证试验（7.4）的结果，如果存在基体干扰，用标准加入法测定并计算结果。如果存在背景吸收，用自动背景校正装置或邻近非特征吸收谱线法进行校正，后一种方法是从特征谱线处测得的吸收值中扣除邻近非特征吸收谱线处的吸收值，得到被测元素原子的真正吸收。此外，也可使用螯合萃取法或样品稀释法降低或排除产生基体干扰或背景吸收的组分。

7.6 测定

7.6.1 测定溶解的金属时，用 2.2 制备的试样，接 7.6.4 测定。

7.6.2 测定金属总量时，如果样品不需要消解，用实验室样品，接 7.6.4 进行测定。如果需要消解，用 7.2 中的试份进行分析。

7.6.3 加入 5ml 硝酸（5.1），在电热板上加热消解，确保样品不沸腾，蒸至 10ml 左右，加入 5 ml 硝酸（5.1）和 2ml 高氯酸（5.3），继续消解，蒸至 1ml 左右。如果消解不完全，再加入 5ml 硝酸（5.1）和 2 ml 高氯酸（5.3），再蒸至 1ml 左右。取下冷却，加水溶解残渣，通过中速滤纸（预先用酸洗）滤入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

注：消解中使用高氯酸有爆炸危险，整个消解要在通风橱中进行。

7.6.4 根据表 4 选择波长和调节火焰，吸入硝酸溶液（5.7），将仪器调零。吸入空白、工作标准溶液或样品，记录吸光度。

表 4

元 素	特征谱线波长,nm	火 焰 类 型
铜	324.7	乙炔-空气,氧化性
锌	213.8	乙炔-空气,氧化性
铅	283.3	乙炔-空气,氧化性
镉	228.8	乙炔-空气,氧化性

7.6.5 根据扣除空白吸光度后的样品吸光度，在校准曲线上查出样品中的金属浓度。

第二部分 螯合萃取法

8 适用范围

8.1 浓度测定范围与仪器的特性有关，表 5 列出了一般仪器的测定范围。

表 5

元 素	浓度范围,μg/L
铜	1~50
铅	10~200
镉	1~50

8.2 当样品的化学需氧量超过 500mg/L 时，可能影响萃取效率。铁的含量不超过 5mg/L，不干扰测定。如果样品中存在的某类络合剂，与被测金属形成的络合物比吡咯烷二硫代氨基甲酸铵的络合物更稳定，则应在测定前去除样品中的这类络合剂。

9 原理

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH3.0 时与被测金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中，然后吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

10 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。

10.1 甲基异丁基甲酮（C₆H₁₂O）。

10.2 氢氧化钠（NaOH，优级纯）溶液：100g/L。

10.3 盐酸（HCl，ρ=1.19g/ml，优级纯）溶液：1+49 溶液。

10.4 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（C₅H₁₂N₂S₂）溶液：2%。

将 2.0g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶于 100ml 水中，必要时在分液漏斗中用甲

基异丁基甲酮进行纯化，加入等体积的甲基异丁基甲酮，摇动 30s，分层后放出水相备用，弃去有机相。此溶液用时现配。

10.5 水饱和的甲基异丁基甲酮。

在分液漏斗中放入甲基异丁基甲酮和等体积的水，摇动 30s，分层后弃去水相，留下有机相备用。

10.6 中间标准溶液

用硝酸溶液（5.7）稀释金属贮备液（5.8）配制。此溶液中铜、铅、镉的浓度分别为 0.500、2.00、0.50mg/L。

11 仪器

同第 6 章。

12 步骤

12.1 校准

12.1.1 配制一个空白和至少 4 个工作标准溶液。空白为 100.0ml 硝酸溶液（5.7），置于 200ml 烧杯中。制备工作标准溶液时，参照表 6。准确吸取一定量的中间标准溶液（10.6）置于 200ml 烧杯中，用硝酸溶液（5.7）稀释至 100ml，按 12.4.1 和 12.4.2 继续分析。

表 6

中间标准溶液(10.6)加入体积,ml		0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
工作标准溶液 浓度 mg/L	铜	0.25	0.50	1.0	2.5	5.0
	铅	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0
	镉	0.25	0.50	1.0	2.5	5.0

注:定容体积为 100ml。

12.1.2 测定金属总量时，如果样品需要消解，则空白和工作标准溶液也要按 7.6.3 的步骤进行消解。但过滤时不是滤入 100ml 容量瓶而是滤入 200ml 烧杯中，用水定容到 100ml。然后接 12.4.1 和 12.4.2 继续分析。

12.1.3 用扣除空白吸光度后的各工作标准的吸光度与对应的金属含量作图，绘制校准曲线。

12.2 试份

分析溶解的金属时,取 100.0ml 2.2 中制备的试样。分析金属总量时,如果样品不需要消解,则取 100.0ml 实验室样品,如果样品需要消解,则混匀后取 100.0ml 实验室样品,按 7.6.3 的步骤消解,最后定容到 100ml。以上三种样品置于 200ml 烧杯中后,按 12.4.1 和 12.4.2 继续分析。

12.3 空白试验

在测定样品的同时,测定空白。取 100.0ml 硝酸溶液(5.7)置于 200ml 烧杯中,按 12.4.1 和 12.4.2 继续操作。如果样品需要消解,则空白也和样品一同先按 7.6.3 的步骤消解。

12.4 测定

12.4.1 用氢氧化钠溶液(10.2)和盐酸溶液(10.3)调空白、工作标准或试份的 pH 为 3.0(用 pH 计指示)。将溶液转入 200ml 容量瓶中,加入 2ml 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(10.4),摇匀。加入 10ml 甲基异丁基甲酮(10.1),剧烈摇动 1min,静置分层后,小心地沿容量瓶壁加入水,使有机相上升到瓶颈中并达到吸样毛细管可以达到的高度。

注:①如果单独测定铅,最佳萃取 pH 为 2.3 ± 0.2 。

②样品中存在强氧化剂时,可能破坏吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,萃取前应去除。

③有些金属离子和吡咯烷二硫代氨基甲酸铵的络合物不稳定,萃取操作时要避免日光直射和避开热源。

12.4.2 根据表 4 选择波长和调节火焰,吸入水饱和的甲基异丁基甲酮(10.5),将仪器调零。吸入空白、工作标准或试份的萃取有机相,记录吸光度。

12.4.3 根据扣除空白吸光度后的试份吸光度,从校准曲线上查出试份中的金属含量。

13 结果的表示

实验室样品中的金属浓度按下式计算:

$$c = \frac{W \times 1000}{V}$$

式中: c ——实验室样品中的金属浓度, $\mu\text{g/L}$;

W ——试份中的金属含量, μg ;

V ——试份的体积, ml。

报告结果时，要指明测定的是溶解的金属还是金属总量。

14 精密度

本方法的重复性和再现性列于表 7。

表 7

	参加实 验室数目	质控样品 配制浓度 μg/L	平均测定值 μg/L	重复测定 标准偏差 μg/L	重复性 μg/L	再现测定 标准偏差 μg/L	再现性 μg/L
直接法							
铜	7	100	96	5.9	17	6.6	19
铜	5	500	480	15	42	34	96
锌	8	100	99.9	2.4	6.8	3.1	8.8
锌	4	500	507	8.1	23	11	31
螯合萃取法							
铜	14	40	40.6	1.7	4.8	5.9	17
铅	6	50	49.9	1.8	5.1	2.8	7.9
镉	6	4.9	5.1	0.3	0.8	0.4	1.1

注：①重复性(μg/L)=2.83×重复测定标准偏差(μg/L)。

②再现性(μg/L)=2.83×再现测定标准偏差(μg/L)。

附录 A

(参考件)

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵-甲基异丁基甲酮萃取铜、铅、镉的 pH 范围如表 A1 所示。

表 A1

元 素	pH 范 围
铜	<0.1~8
铅	<0.1~6
镉	1~6

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人丁国斌。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定镉

DZ/T 0064.1 6—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定镉的方法。

本标准适用于测定地下水中的镉。最低检测量为 $0.05\sim 400\mu\text{g/L}$ 。

大部分共存元素均不干扰测定，只有当铅、镉比值大于 $150:1$ 时，才会引起镉的负值。在溶液中加入乙二胺以沉淀铁、钛等元素。

2 方法提要

镉在酸性介质中与四丁基碘化铵-碘化钾作用，可生成电活性络合物，易吸附于汞阴极表面，于 -0.77V （对银电极）处，产生灵敏的吸附催化波。

3 仪器

3.1 示波极谱仪。

3.2 三电极（滴汞、银片、铂丝）。

4 试剂

4.1 硝酸（ HNO_3 ）， $\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$ 优级纯。

4.2 硝酸溶液（1+1）。

4.3 盐酸溶液（1+1）。

4.4 乙二胺溶液取乙二胺 5mL，用亚沸蒸馏水稀释至 100mL。

4.5 抗坏血酸溶液（20g/L）：称取抗坏血酸 2g，溶解于 100mL 亚沸蒸馏水中。

4.6 四丁基碘化铵溶液 (20g/L): 称取四丁基碘化铵 $[(C_4H_9)_4NI]$ 2g, 加无水乙醇 15mL 溶解, 再加亚沸蒸馏水至 100mL。

4.7 碘化钾。

4.8 镉标准贮备溶液: 称取金属镉 (光谱纯) 1.0000g, 加硝酸溶液 (4.2) 20mL, 加热溶解并蒸干, 再加浓盐酸 5mL, 蒸干, 赶尽硝酸。加盐酸溶液 (4.3) 10mL 加热溶解干涸物, 冷后转入 1000mL 容量瓶中, 用亚沸蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 镉。

4.9 镉标准溶液: 移取镉标准贮备溶液 (4.8) 以亚沸蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 $1.0\mu\text{g}$ 镉, 并保持溶液内含有 0.5% 的盐酸。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 移取 $\text{pH} \leq 2$ 的硝酸酸化水样 100.0mL 于 150mL 烧杯中, 低温加热蒸干, 加浓盐酸 5mL, 蒸干两次, 赶尽硝酸, 取下, 加入盐酸溶液 (4.3) 1mL 溶解干涸物。

5.1.2 加乙二胺溶液 (4.4) 9mL, 抗坏血酸溶液 (5.5) 2mL, 摇匀。加碘化钾 (4.7) 0.2g, 四丁基碘化铵溶液 (4.6) 0.5mL, 摇匀。放置 15min。将试液倒入电解池中, 插入三电极 (滴汞、银片、铂丝) 于起始电位 -0.45V 作导数极谱图, 记录峰电流值。

5.2 空白试验

吸取 100.0mL 无镉蒸馏水代替水样, 按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取镉标准 (4.9) 0、0.05、…… $2.00\mu\text{g}$ 于一系列 25mL 烧杯中, 低温加热蒸干, 加盐酸溶液 (5.3) 1mL, 加热溶解干涸物。以下步骤按 5.1.2 进行。以镉浓度对峰电流值, 绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

依下式计算镉的质量浓度

$$\text{Cd (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的镉量， μg ；

V ——取水样体积， mL 。

7 精密度和准确度

同一实验室测定镉离子含量为 $20\mu\text{g/L}$ 的水样，其相对标准偏差为 4.74% ，回收率为 $91\% \sim 108.7\%$ 。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 底液的酸度对波高影响较大。酸度过大,使峰电流降低,电位发生负移;酸度过小,波峰不稳定,甚至不出峰波,较适宜的酸度为盐酸 $[c(\text{HCl})]$ 0.2mol/L 。

A2 温度对测定也有较大的影响。温度过低,峰电流偏小;升高温度有加速扩散作用,使峰电流增高;当温度高于 40°C 时,又会产生解吸作用,使峰电流降低,甚至消失。较适宜的温度为 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$,而测定时样品和标准必须保持一致的温度。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由河南省地矿厅环境地质总站负责起草。

本标准主要起草人吕水明。

地下水水质检验方法

螯合树脂交换富集火焰原子吸收光谱法

测定铜、铅、锌、镉、镍和钴

DZ/T 0064.20—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了树脂富集火焰原子吸收法测定铜、铅、锌、镉、镍、钴的方法。

本标准适用于地下水中铜、铅、锌、镉、钴和镍的测定。最低检测量 (μg) 分别为：铜 2.5、铅 3.1、锌 2.5、镉 0.25、钴 2.5、镍 2.5。若取 250mL 水样，经富集 10 倍，最低检测浓度 (mg/L) 分别为：铜 0.010、铅 0.013、锌 0.007、镉 0.001、钴 0.010、镍 0.010。其测定上限 (mg/L) 分别为：铜 0.20、铅 0.25、锌 20、镉 0.20、钴 0.20、镍 0.20。

2 方法提要

地下水中铜、铅等重金属离子含量甚微，通常要进行予富集，本法采用的具有亚胺基二乙酸整合基团的离子交换树脂，对铜、铅、锌、镉、钴和镍等重金属离子，在 $\text{pH}5\sim6$ 时有很大的分配系数 (KD 约为 $10^3\sim10^5$)，此类树脂交换平衡速度快，吸附在螯合树脂上的重金属，再用稀硝酸解吸，其洗提曲线不拖尾，因而可用较小的洗提溶液。

水样经加入辅助络合剂柠檬酸氢二铵以络合铁，在 $\text{pH}5\sim6$ 时，以 5mL/min 流速通过交换柱，吸附后，用硝酸溶液 [$c(\text{HNO}_3) = 2.0\text{mol/L}$] 洗提树脂床上所吸附的重金属离子，在同一溶液中，以火焰原子吸收法连续测定铜、铅、锌、镉、钴和镍。

3 仪器

3.1 原子吸收分光光度计（具有扣除背景及标尺扩展功能）。

3.2 记录器。

3.3 pH 计。

3.4 铜、铅、锌、镉、钴和镍空心阴极灯。

3.5 仪器参数

3.5.1 测量波长：铜、铅、锌、镉、钴和镍分别为 324.7、283.3、213.9、228.8、240.7 和 232.0nm。

3.5.2 灯电流：铜、铅、镉为 5mA；锌、钴、镍为 7.5mA。

3.5.3 光谱带宽：铅、钴、镍为 0.2nm；锌、铜、镉为 0.4nm。

3.5.4 火焰状态：铅为中性焰；其他元素为氧化焰。

3.5.5 吸收位置：铜、铅、锌、镉为 4~5mm；钴、镍为 6mm。

4 试剂及装置

所有试剂均需用亚沸蒸馏水配制。

4.1 柠檬酸氢二铵溶液 $[c(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7] 0.1\text{mol/L}$ ：称取柠檬酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 22.6g，用亚沸蒸馏水溶解并定容至 1000mL。

4.2 甲基橙指示剂 (1g/L)。

4.3 纯化氨水：在二个 500mL 聚乙烯圆口瓶中，一个盛有亚沸蒸馏水 300mL，一个盛有浓氨水，以聚四氟乙烯车制的接口连接后，以等压扩散法纯化。

4.4 浓的乙酸-氨水缓冲溶液：将乙酸溶液 (1+1) 与氨水 (1+1) 等体积混合，待冷却后，将溶液流经树脂床以除去试剂中的重金属离子，溶液的 pH 为 5.5~5.7。

4.5 稀的乙酸-氨水缓冲溶液：将浓的乙酸-氨水缓冲溶液 (4.4) 以亚沸蒸馏水稀释 50 倍，pH 应为 5~6。

4.6 硝酸溶液 $(c(\text{HNO}_3) = 2.0\text{mol/L})$ ，需经标定。

4.7 pH 精密试纸。

4.8 铜、铅、锌、镉、钴和镍标准贮备溶液：分别称取一定量各个基准纯金属溶于硝酸后，稀释到一定体积，配制为 1mL 含 1.00mg 的各单个离子的标准溶液，

并含有 2%硝酸溶液。

4.9 混合标准溶液：分别移取各个离子的一定量标准贮备溶液（4.8）于 1000mL 容量瓶中，配成 1mL 含 25 μ g 铅、20 μ g 铜、锌、钴和镍及 2 μ g 镉，并含有 2%硝酸溶液。

4.10 钙溶液：称取经 105℃干燥的高纯碳酸钙 6.25g 于 250mL 烧杯中，用水湿润，加入硝酸溶液（1+1）32mL，盖上表皿，于电热板上低温煮沸 5min 以赶走 CO₂，冷却后定容至 250mL，摇匀。此溶液 1mL 含 10mg 钙。

4.11 离子交换柱的装填：将亚胺基二乙酸螯合树脂（0.147~0.074mm）用水浸泡，漂洗除去过细颗粒，然后倒入下端垫有玻璃棉带活塞的玻璃交换柱中，树脂柱装填高度为 3±0.2cm，并于柱的上端放少许玻璃棉。

再生：用硝酸溶液（4.6）50mL，以 1.5mL/min 流速流经交换柱，再用 50mL 水洗，最后用稀的乙酸-氨水缓冲溶液（4.5）100mL 流经交换柱，用 pH 精密试纸（4.7）检查，pH 应为 5~6。

5 分析步骤

5.1 样品的预富集

取 pH<2 的硝酸酸化水样 250mL，移入 400mL 烧杯中。加入柠檬酸氢二铵溶液（4.1）5mL 及甲基橙指示剂（4.2）2 滴，用纯化氨水（4.3）中和到溶液变为黄色。加入浓的乙酸-氨水缓冲溶液（4.4）5mL，此时溶液的 pH 值应为 5~6。

将溶液倒入已再生好的交换柱中，以 5mL/min 流速流经交换柱。溶液流完，向交换柱中加入稀的乙酸-氨水缓冲溶液（4.5）40mL，以 2mL/min 流速流经交换柱。溶液流完，向交换柱中加入硝酸溶液（4.6）28mL，以 1.5mL/min 流速洗提柱上重金属离子于 25mL 容量瓶中（最初流出的 3mL 洗提液弃去），定容后摇匀，供测量。

5.2 样品分析

开启仪器，调整好仪器参数（3.5）。用亚沸蒸馏水喷雾，调节仪器的零点，然后将处理好的样品（5.1）喷雾，依次测量各重金属的吸光度。由标准曲线上查得相应重金属元素的浓度，并计算其含量。

5.3 空白试验

吸取亚沸蒸馏水 250mL 代替水样，移入 400mL 烧杯中，按 5.1 步骤进行。

5.4 标准曲线的绘制

准确吸取混合标准溶液 (4.9) 0、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0mL 于一系列 100mL 容量瓶中, 加入钙溶液 (4.10) 8mL 及硝酸溶液 (1+1) 25mL, 以亚沸蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 其浓度 (mg/L) 分别为:

Zn、Cu、Co、Ni: 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0。

Pb: 0、0.125、0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5。

Cd: 0、0.01、0.02、0.04、0.08、0.12、0.16、0.20。

以下步骤同 5.2, 以各金属浓度对吸光度, 绘制标准曲线。

6 计算

依下式分别计算各金属离子的质量浓度:

$$\rho = \frac{m}{V} \times 25$$

式中: ρ ——铜、锌、铅、镉、钴或镍的质量浓度, mg/L;

m ——从标准曲线上查得各金属的量, mg/L;

V ——取水样体积, mL;

25——从交换树脂上洗提出后的定容体积, mL。

7 精密度和准确度

同一实验室, 铜、铅、锌、镉、钴和镍的含量分别为 0.016、0.047、0.047、0.0026、0.021、0.021mg/L 时, 批内 10 次测定统计, 其相对标准偏差分别为 12.2%、5.7%、5.3%、5.4%、2.2%、14.6%。当含量为各元素 10 到 20 倍检测限时, 其相对偏差分别为 2.6%、5.2%、4.1%、3.1%、4.6%、6.3%。按上述元素次序分别加入标准为 0.2、0.03、0.008、0.004、0.012、0.012mg/L 时, 批内 5 次水样加标回收率分别为 97.5%、108%、92.5%、110%、118%、100%。

附 录 A

标准的有关说明

(补充件)

A1 新购的整合树脂，建议要先做标准回收试验后，再予以应用。

A2 本法经树脂交换分离，下述离子存在量 (mg/L) 对测定无影响： Na^+ 2 875、 Ca^{2+} 500、 Mg^{2+} 75、 Al^{3+} 2、可溶性 SiO_2 250、 HCO_3^- 750、 SO_4^{2-} 343、 Br^- 及 I^- 各 25、 Cl^- 及 CO_3^{2-} 各 500、 CN^- 2，对测定无影响。

A3 镍、钴均为多谱共振线元素。钴 240.7nm 共振线灵敏度最高，要求光谱通带不大于 0.2nm，否则不能与 241.1 共振线分离。镍 232.0nm 共振线在空气-乙炔火焰中的特征浓度为 0.04mg/L，检测限为 0.004mg/L，要求光谱通带为 0.2nm，不然 231.716 和 232.138nm 两条强发射线，将导致分析曲线的严重弯曲和灵敏度的显著降低。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林。

19. 铬检测方法标准

水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

GB 7467—87

1 适用范围

1.1 本标准适用于地面水和工业废水中六价铬的测定。

1.2 测定范围

试份体积为 50ml，使用光程长为 30mm 的比色皿，本方法的最小检出量为 $0.2\mu\text{g}$ 六价铬，最低检出浓度为 0.004mg/L ，使用光程为 10mm 的比色皿，测定上限浓度为 1.0mg/L 。

1.3 干扰

含铁量大于 1mg/L 显色后呈黄色。六价钼和汞也和显色剂反应，生成有色化合物，但在本方法的显色酸度下，反应不灵敏，钼和汞的浓度达 200mg/L 不干扰测定。钒有干扰，其含量高于 4mg/L 即干扰显色。但钒与显色剂反应后 10min，可自行褪色。

2 原理

在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长 540nm 处进行分光光度测定。

3 试剂

测定过程中，除非另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水，所有试剂应不含铬。

3.1 丙酮。

3.2 硫酸

3.2.1 1+1 硫酸溶液。

将硫酸 (H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/ml}$, 优级纯) 缓缓加入到同体积的水中，混匀。

3.3 磷酸：1+1 磷酸溶液。

将磷酸 (H_3PO_4 , $\rho=1.69\text{g/ml}$, 优级纯) 与水等体积混合。

3.4 氢氧化钠：4g/L 氢氧化钠溶液。

将氢氧化钠 (NaOH) 1g 溶于水并稀释至 250ml。

3.5 氢氧化锌共沉淀剂

3.5.1 硫酸锌：8% (m/V) 硫酸锌溶液。

称取硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 8g，溶于 100ml 水中。

3.5.2 氢氧化钠：2% (m/V) 溶液。

称取 2.4g 氢氧化钠，溶于 120ml 水中。

用时将 3.5.1 和 3.5.2 两溶液混合。

3.6 高锰酸钾：40g/L 溶液。

称取高锰酸钾 (KMnO_4) 4g，在加热和搅拌下溶于水，最后稀释至 100ml。

3.7 铬标准贮备液。

称取于 110℃ 干燥 2h 的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 优级纯) $0.2829 \pm 0.0001\text{g}$ ，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 1ml 含 0.10mg 六价铬。

3.8 铬标准溶液。

吸取 5.00ml 铬标准贮备液 (3.7) 置于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，

摇匀。此溶液 1ml 含 $1.00\mu\text{g}$ 六价铬。使用当天配制此溶液。

3.9 铬标准溶液。

吸取 25.00ml 铬标准贮备液 (3.7) 置于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液 1ml 含 $5.00\mu\text{g}$ 六价铬。使用当天配制此溶液。

3.10 尿素: 200g/L 尿素溶液。

将尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 20g 溶于水并稀释至 100ml。

3.11 亚硝酸钠: 20g/L 溶液。

将亚硝酸钠 (NaNO_2) 2g 溶于水并稀释至 100ml。

3.12 显色剂 (I)。

称取二苯碳酰二肼 ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) 0.2g, 溶于 50ml 丙酮 (3.1) 中, 加水稀释至 100ml, 摇匀, 贮于棕色瓶, 置冰箱中。色变深后, 不能使用。

3.13 显色剂 (II)。

称取二苯碳酰二肼 2g, 溶于 50ml 丙酮 (3.1) 中, 加水稀释至 100ml, 摇匀。贮于棕色瓶, 置冰箱中。色变深后, 不能使用。

注: 显色剂 (I) 也可按下法配制: 称取 4.0g 苯二甲酸酐 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$), 加到 80ml 乙醇中, 搅拌溶解 (必要时可用水浴微温), 加入 0.5g 二苯碳酰二肼, 用乙醇稀释至 100ml。此溶液于暗处可保存六个月。使用时要注意加入显色剂后立即摇匀, 以免六价铬被还原。

4 仪器

一般实验室仪器和:

4.1 分光光度计。

注: 所有玻璃器皿内壁须光洁, 以免吸附铬离子。不得用重铬酸钾洗液洗涤。可用硝酸、硫酸混合液或合成洗涤剂洗涤, 洗涤后要冲洗干净。

5 采样与样品

实验室样品应该用玻璃瓶采集。采集时, 加入氢氧化钠, 调节样品 pH 值约为 8。并在采集后尽快测定, 如放置, 不要超过 24h。

6 步骤

6.1 样品的预处理

6.1.1 样品中不含悬浮物，是低色度的清洁地面水可直接测定。

6.1.2 色度校正：如样品有色但不太深时，按 6.3 步骤另取一份试样，以 2ml 丙酮（3.1）代替显色剂，其他步骤同 6.3。试份测得的吸光度扣除此色度校正吸光度后，再行计算。

6.1.3 锌盐沉淀分离法：对混浊、色度较深的样品可用此法前处理。

取适量样品（含六价铬少于 $100\mu\text{g}$ ）于 150ml 烧杯中，加水至 50ml。滴加氢氧化钠溶液（3.4），调节溶液 pH 值为 7~8。在不断搅拌下，滴加氢氧化锌共沉淀剂（3.5）至溶液 pH 值为 8~9。将此溶液转移至 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。用慢速滤纸干过滤，弃去 10~20ml 初滤液，取其中 50.0ml 滤液供测定。

注：当样品经锌盐沉淀分离法前处理后仍含有机物干扰测定时，可用酸性高锰酸钾氧化法破坏有机物后再测定。即取 50.0ml 滤液于 150ml 锥形瓶中，加入几粒玻璃珠，加入 0.5ml 硫酸溶液（3.2.1）、0.5ml 磷酸溶液（3.3），摇匀。加入 2 滴高锰酸钾溶液（3.6），如紫红色消退，则应添加高锰酸钾溶液保持紫红色。加热煮沸至溶液体积约剩 20ml。取下稍冷，用定量中速滤纸过滤，用水洗涤数次，合并滤液和洗液至 50ml 比色管中。加入 1ml 尿素溶液（3.10），摇匀，用滴管滴加亚硝酸钠溶液（3.11），每加一滴充分摇匀，至高锰酸钾的紫红色刚好褪去。稍停片刻，待溶液内气泡逸尽，转移至 50ml 比色管中，用水稀释至标线，供测定用。

6.1.4 二价铁、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等还原性物质的消除：取适量样品（含六价铬少于 $50\mu\text{g}$ ）于 50ml 比色管中，用水稀释至标线，加入 4ml 显色剂（Ⅱ）（3.13），混匀，放置 5min 后，加入 1ml 硫酸溶液（3.2）摇匀。5~10min 后，在 540nm 波长处，用 10 或 30mm 光程的比色皿，以水做参比，测定吸光度。扣除空白试验测得的吸光度后，从校准曲线查得六价铬含量。用同法做校准曲线。

6.1.5 次氯酸盐等氧化性物质的消除：取适量样品（含六价铬少于 $50\mu\text{g}$ ）于 50ml 比色管中，用水稀释至标线，加入 0.5ml 硫酸溶液（3.2）、0.5ml 磷酸溶液（3.3）、1.0ml 尿素溶液（3.10），摇匀，逐滴加入 1ml 亚硝酸钠溶液（3.11），边加边摇，以除去由过量的亚硝酸钠与尿素反应生成的气泡，待气泡除尽后，以下步骤同 6.3（免去加硫酸溶液和磷酸溶液）。

6.2 空白试验

按同试样完全相同的处理步骤进行空白试验，仅用 50ml 水代替试样。

6.3 测定

取适量（含六价铬少于 $50\mu\text{g}$ ）无色透明试份，置于 50ml 比色管中，用水稀释至标线。加入 0.5ml 硫酸溶液（3.2）和 0.5ml 磷酸溶液（3.3），摇匀。加入 2ml 显色剂（I）（3.12），摇匀，5~10min 后，在 540nm 波长处，用 10 或 30mm 的比色皿，以水做参比，测定吸光度，扣除空白试验测得的吸光度后，从校准曲线（6.4）上查得六价铬含量。

注：如经锌盐沉淀分离、高锰酸钾氧化法处理的样品，可直接加入显色剂测定。

6.4 校准

向一系列 50ml 比色管中分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.0ml 铬标准溶液（3.8 或 3.9）（如经锌盐沉淀分离法前处理，则应加倍吸取），用水稀释至标线。然后按照测定试样的步骤（6.1 和 6.3）进行处理。

从测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，绘制以六价铬的量对吸光度的曲线。

7 结果的表示

7.1 计算方法

六价铬含量 c （mg/L）按下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： m ——由校准曲线查得的试份含六价铬量， μg ；

V ——试份的体积，ml。

六价铬含量低于 0.1mg/L ，结果以三位小数表示；六价铬含量高于 0.1mg/L ，结果以三位有效数字表示。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 七个实验室测定含六价铬 0.08mg/L 的统一分发标准溶液按 6.3 步骤测定结果如下：

7.2.1.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 0.6% 。

7.2.1.2 再现性

实验室间总相对标准偏差为 2.1% 。

7.2.1.3 准确度

相对误差为 0.13%。

7.2.2 北京市环保监测中心组织北京市 9 个实验室对配制值为 0.250mg/L 美国环保局质控样品、浓度水平为 0.392mg/L 电镀废水（6 个实验室）、浓度水平 0.122mg/L 制革废水（7 个实验室）协同试验结果如下：

7.2.2.1 重复性

质控样品实验室内相对标准偏差为 2%；电镀废水实验室内相对标准偏差为 2.8%；制革废水实验室内相对标准偏差为 4.9%。

7.2.2.2 再现性

质控样品实验室间相对标准偏差为 4%；电镀废水实验室间相对标准偏差为 10%；制革废水实验室间相对标准偏差为 16%。

7.2.2.3 准确度

质控样品相对误差为 0.4%。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环保监测中心负责起草。

本标准主要起草人尚邦懿。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

二苯碳酰二肼分光光度法测定铬

DZ/T 0064.17—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了二苯碳酰二肼分光光度法测定铬的方法。

本标准适用于地下水中总铬和六价铬的测定。最低检测量为 $0.2\mu\text{g}$ 。最佳检测范围为 $0.004\sim 0.08\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

在酸性条件下，用高锰酸钾将三价铬氧化为六价铬，过量的高锰酸钾用叠氮化钠还原。在微酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼作用生成红紫色的络合物，借以进行比色测定。据此可分别测定总铬和六价铬的含量。

3 仪器

分光光度计。

4 试剂

4.1 二苯碳酰二肼溶液：称取二苯碳酰二肼 $[\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2]$ 0.1g ，加入乙醇 50mL 使其溶解，再加硫酸溶液 $(1+9)$ 200mL ，贮于棕色瓶中，最好保存在冰箱中，此试液应为无色，变色后不能使用。

4.2 叠氮化钠 (NaN_3) 溶液 (5g/L)，现用现配。

4.3 高锰酸钾溶液 (30g/L)。

4.4 六价铬标准贮备溶液：称取在 110°C 经 2h 烘干过的基准重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

0.141 4g, 加水溶解, 移入 500mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 0.1mg 六价铬。

4.5 六价铬标准溶液: 移取六价铬贮备溶液 (4.4) 逐级稀释至 1mL 含 $1.0\mu\text{g}$ 六价铬。

4.6 硫酸溶液 (1+5)。

4.7 酚酞酒精溶液 (10g/L)。

4.8 氢氧化钠溶液 (80g/L)。

4.9 氢氧化钠溶液 (40g/L)。

4.10 氢氧化钠溶液 (240g/L)。

5 分析步骤

5.1 六价铬的测定

5.1.1 样品分析

取水样 50.0mL 于 50mL 比色管中, 加酚酞溶液 (4.7) 1 滴, 用氢氧化钠溶液 (4.8) 中和至微红色, 加入二苯碳酰二肼溶液 (4.1) 2.50mL, 摇匀, 放置 10min, 用目视比色或在分光光度计上波长 540nm 处, 用 3cm 比色杯, 以蒸馏水作参比, 测量吸光度。

5.1.2 空白试验

取 50mL 蒸馏水代替试样, 按 5.1.1 步骤与样品同时进行测定。

5.1.3 标准曲线的绘制

准确移取六价铬标准 (4.5) 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 μg 于 50mL 比色管中, 用蒸馏水稀释至 50mL, 以下步骤按 5.1.1 进行。以六价铬的浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

5.2 总铬的测定

5.2.1 样品分析

取 50.0mL 水样于烧杯中, 加入硫酸溶液 (4.6) 4mL, 逐滴加入高锰酸钾溶液 (4.3) 至呈明显紫色, 煮沸 5~10min (如紫色退尽, 应再加高锰酸钾溶液至有明显紫色为止)。趁热滴加叠氮化钠溶液 (4.2) 1~2 滴, 慢慢摇动, 使高锰酸钾紫色退去, 如紫色不退, 可再加叠氮化钠溶液 (4.2) 1~2 滴, 直至紫色退去。取下烧杯, 待完全冷却后, 加氢氧化钠溶液 (4.10) 中和, 最后用氢氧化钠溶液 (4.9) 调至中性。转入 50mL 比色管中, 用蒸馏水稀释至刻度, 然后按 5.1.1 步骤

进行。

5.2.2 空白试验

取 50.0mL 蒸馏水于烧杯中，按 5.2.1 步骤与试样同时进行测定。

5.2.3 标准曲线的绘制

准确移取铬标准溶液（4.5）0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 μg 于一组烧杯中，加蒸馏水至 50mL，然后按 5.2.1 步骤进行，以六价铬的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式分别计算六价铬或总铬的质量浓度：

$$\text{Cr (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的六价铬或总铬量， μg ；

V ——测定时所取水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室测定含铬为 0.085mg/L 的水样，5 次测定的批内相对标准偏差为 1.3%，相对误差为 $\pm 0.7\%$ 。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部辽宁省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人王裕宣。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定总铬和六价铬

DZ/T0064.1 8—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定总铬和六价铬的方法。

本标准适用于地下水中总铬和六价铬的测定。本法最低检测量为 $0.004\mu\text{g}$ ，最佳测量范围为 $0.4\mu\text{g/L} \sim 20\mu\text{g/L}$ 。

铁含量大于 0.12mg/L 时，将产生严重的负干扰，可加入少量 C_yDTA 掩蔽三价铁。

2 方法提要

在 $\text{pH}9.1$ 的 α, α' -联吡啶-亚硝酸钠-氯化铵-氢氧化铵体系中，铬（Ⅲ）和铬（Ⅵ）在 -1.10V 处，均能产生十分灵敏的催化波，其峰电流与总铬的浓度成正比。在 $\text{pH}4.7 \sim 7$ 的介质中，通过 735 阳离子交换树脂分离三价铬后，在上述体系中，测定六价铬的峰电流。

3 仪器

3.1 极谱仪，银片作参比电极。

3.2 交换柱：用颈长 10cm 、内径 5mm 玻璃漏斗，在下端塞上脱脂棉，然后装入 5cm 高的 735 阳离子交换树脂（5.1）上端用脱脂棉塞好。用氢氧化钠溶液（5.2） 10mL 淋洗后，以去离子水洗至中性（用 pH 试纸检查）。

4 试剂

4.1 735 阳离子交换树脂：先用蒸馏水浸泡，漂洗后，用盐酸溶液（4.3）浸泡 1~2 天；用蒸馏水洗至中性，浸泡于蒸馏水中。

4.2 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5\text{mol/L}$]。

4.3 盐酸溶液（1+2）。优级纯。

4.4 CyDTA 溶液 [$c(\text{CyDTA}) = 0.01\text{mol/L}$]：称取 1, 2-环己二胺四乙酸 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.36g 溶于 100mL 蒸馏水中，难溶解时，可加 1~2 滴氢氧化铵溶液助溶。

4.5 混合溶液：称取氯化铵 (NH_4Cl) 12.84g，优级纯亚硝酸钠 (NaNO_2) 17.8g， α ， α' -联吡啶 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) 2.52mg，亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 4g 溶于蒸馏水中，加氢氧化铵溶液 ($\rho = 0.91\text{g/mL}$) 25.6mL，移入 200mL 容量瓶中定容。

4.6 2, 4-二硝基酚溶液（0.1%）：称取 2, 4-二硝基酚 0.1g 溶于 100mL 酒精（50%）中。

4.7 盐酸溶液 ($c(\text{HCl}) = 0.5\text{mol/L}$)，优级纯。

4.8 铬标准贮备溶液：称取经 110℃ 烘干 2h 的基准重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.1414g，加水溶解，移入 500mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 0.10mg 六价铬。

4.9 铬标准溶液：移取铬标准贮备溶液（4.8），逐级稀释成 1mL 含 0.02 μg 铬。

5 分析步骤

5.1 总铬的测定

取水样 10.0mL 于 25mL 容量瓶中，加 CyDTA 溶液（4.4）3 滴，摇匀。加混合溶液（4.5）2.5mL，用蒸馏水定容。放置 30min。以银片为参比电极，于起始电位 -1.10V 扫描，测定总铬的导数波。

5.2 六价铬的测定

取水样 10.0mL 于 50mL 烧杯中，如水样 pH 值在 4.7~7 之间，可直接倒入交换柱（3.2）中分离三价铬；若水样 $\text{pH} < 4.7$ 或 $\text{pH} > 7$ 时，加 2, 4-二硝基酚溶液（4.6）一滴，用盐酸溶液（4.7）或氢氧化钠溶液（4.2）调节 pH 值为 4.7~7（指示剂变黄）后，倒入交换柱中分离三价铬。以 25mL 容量瓶盛接流出溶液（应仍为黄色），用少量蒸馏水洗烧杯及交换柱。以下步骤同 5.1。

5.3 空白试验

以 10mL 蒸馏水代替水样，以下步骤同 5.1。

5.4 标准曲线的绘制

移取铬标准（4.9）0、0.004、0.010、……0.20 μg 于一系列 25mL 容量瓶中，加蒸馏水至 10mL，以下步骤同 5.1。以铬浓度对其峰电流值，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式分别计算总铬或六价铬的质量浓度：

$$\text{Cr (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的总铬或六价铬量， μg ；

V ——取水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室测定总铬含量为 4.78 $\mu\text{g/L}$ 时，平行测定 15 次的相对标准偏差为 4.7%；测定六价铬含量为 0.20 $\mu\text{g/L}$ 水样时，平行测定 10 次的相对标准偏差为 8.6%。对含铬量为 0.2~0.5 $\mu\text{g/L}$ 的水样加六价铬 0.02 μg 的回收率为 95%~110%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 CyDTA 溶液的加入量 (3 滴), 可消除 5mg/L 铁的干扰, 加入多时反而使铬的催化波偏高。含铁量大于 5mg/L 时, 应少取水样测定。

A2 当水中有机物含量较高时, 应用硝酸消化处理后测定。

A3 离子交换树脂的再生, 可用 2mL 盐酸洗脱被树脂吸附的阳离子, 再用蒸馏水洗至中性后, 用氢氧化钠溶液 (3.2) 10mL 淋洗、转型。以保证三价铬的交换分离。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由河南省地矿厅环境地质总站负责起草。

本标准主要起草人吕水明。

20. 氰化物检测方法标准

水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定

GB 7486—87

氰化物属于剧毒物，在操作氰化物及其溶液时，要特别小心。避免沾污皮肤和眼睛。吸取溶液一定要用安全移液管或用洗耳球吸溶液，切勿吸入口中！

除氰化物剧毒外，吡啶也具有毒性，应注意安全使用。

氰化物可能以氰氢酸、氰离子和络合氰化物的形式存在于水中，这些氰化物可作为总氰化物和氰化物分别加以测定。

本标准适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

活性氯等氧化物干扰，使结果偏低，可在蒸馏前加亚硫酸钠溶液排除干扰，见 6.1.7a。

硫化物干扰，可在蒸馏前加碳酸铅或碳酸镉排除干扰，见 6.1.7c。

亚硝酸离子干扰，可在蒸馏前加适量氨基磺酸排除干扰，见 6.1.7b。

少量油类对测定无影响，中性油或酸性油大于 40mg/L 时干扰测定，可加入水样体积的 20% 量的正己烷，在中性条件下短时间萃取排除干扰。

本标准分四篇：

第一篇 氰化氢的释放和吸收；

第二篇 硝酸银滴定法；

第三篇 异烟酸-吡唑啉酮比色法；

第四篇 吡啶-巴比妥酸比色法。

硝酸银滴定法最低检测浓度为 0.25mg/L；检测上限为 100mg/L。

异烟酸-吡唑啉酮比色法最低检测浓度为 0.004mg/L；检测上限为 0.25mg/L。

吡啶-巴比妥酸比色法最低检测浓度为 0.002mg/L（用 72 型分光光度计，吸光度为 0.020 左右）；检测上限为 0.45mg/L（10mm 比色皿）、0.15mg/L（30mm 比色皿）。

第一篇 氰化氢的释放和吸收

1 定义

总氰化物是指在磷酸和 EDTA 存在下 $\text{pH} < 2$ 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。

2 原理

向水样中加入磷酸和 EDTA 二钠，在 $\text{pH} < 2$ 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，用氢氧化钠吸收。

3 试剂

测定过程中，只能使用公认的分析纯试剂和不含氰化物和活性氯的蒸馏水或具有同等纯度的水。

3.1 磷酸 (H_3PO_4)：1.69g/ml。

3.2 1% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

3.3 10% (m, V) EDTA 二钠溶液。

3.4 乙酸铅试纸。

称取 5g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中, 并稀释至 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。

3.5 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, 用水稀释至 250ml, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 盛于棕色瓶中, 密塞保存。

3.6 1+5 硫酸溶液。

3.7 1.26% (m/V) 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 溶液。

3.8 氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, sulfamic acid)。

3.9 4% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

4 仪器

4.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

4.2 600W 或 800W 可调电炉。

4.3 100ml 量筒或容量瓶。

4.4 仪器装置如图所示。

5 采样和样品

5.1 采集水样时, 必须立即加氢氧化钠固定。一般每升水样加 0.5g 固体氢氧化钠。当水样酸度高时, 应多加固体氢氧化钠, 使样品的 $\text{pH} > 12$, 并将样品存于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。

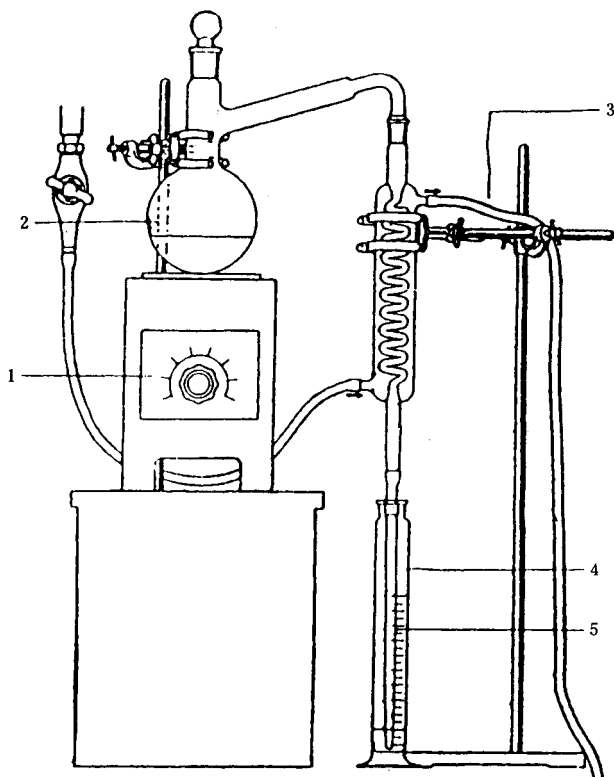
5.2 当水样中含有大量硫化物时, 应先加碳酸镉 (CdCO_3) 或碳酸铅 (PbCO_3) 固体粉末, 除去硫化物后, 再加氢氧化钠固定。否则, 在碱性条件下, 氰离子和硫离子作用形成硫氰酸离子而干扰测定。

注: 检验硫化物方法, 可取 1 滴水样或样品, 放在乙酸铅试纸 (3.4) 上, 若变黑色 (硫化铅), 说明有硫化物存在。

5.3 如果不能及时测定样品, 采样后, 应在 24h 内分析样品, 必须将样品存放在冷暗的冰箱内。

6 步骤

6.1 氰化氢的释放和吸收



总氰化物蒸馏装置图

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出口水；4—接收瓶；5—馏出液导管

6.1.1 量取 200ml 样品，移入 500ml 蒸馏瓶（2）中（若氰化物含量高，可少取样品，加水稀释至 200ml），加数粒玻璃珠。

6.1.2 往接收瓶（4）内加入 10ml 氢氧化钠溶液（3.2），作为吸收液。

当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时，可用 4% 氢氧化钠溶液（3.9）作为吸收液。

6.1.3 馏出液导管（5）上端接冷凝管的出口，下端插入接收瓶（4）的吸收液中，检查连接部位，使其严密。

6.1.4 将 10ml EDTA 二钠溶液（3.3）加入蒸馏瓶（2）内。

6.1.5 迅速加入 10ml 磷酸（3.1），当样品碱度大时，可适当多加磷酸，使 pH 小于 2，立即盖好瓶塞，打开冷凝水，打开可调电炉，由低档逐渐升高，馏出液以 2

~4ml/min 速度进行加热蒸馏。

6.1.6 接收瓶 (4) 内溶液近 100ml 时, 停止蒸馏, 用少量水洗馏出液导管 (5), 取出接收瓶 (4), 用水稀释至标线, 此碱性馏出液 “A” 待测定总氰化物用。

6.1.7 干扰物的排除

a. 若样品中存在活性氯等氧化剂, 由于蒸馏时, 氰化物会被分解, 使结果偏低, 干扰测定。可量取两份体积相同的样品, 向其中一份样品投加碘化钾-淀粉试纸 (3.5) 1~3 片, 加硫酸 (3.6) 酸化, 用亚硫酸钠溶液 (3.7) 滴至碘化钾-淀粉试纸由蓝色变为无色为止, 记下用量。另一份样品, 不加试纸, 仅加上述用量的亚硫酸钠溶液, 然后按步骤 6.1.1 至 6.1.6 操作。

b. 若样品中含有大量亚硝酸离子将干扰测定, 可加入适量的氨基磺酸 (3.8) 分解亚硝酸离子, 一般 1mg 亚硝酸离子需要加 2.5mg 氨基磺酸 (3.8), 然后按步骤 6.1.1 至 6.1.6 操作。

c. 若样品中有大量硫化物存在, 将 200ml 样品 (5.2) 过滤, 沉淀物用 1% 氢氧化钠 (3.2) 洗涤, 合并滤液和洗涤液, 然后按步骤 6.1.1 至 6.1.6 操作。

6.2 空白试验

用实验用水代替样品, 按步骤 6.1.1 至 6.1.5 操作, 得到空白试验馏出液 “B” 待测定总氰化物用。

第二篇 硝酸银滴定法

7 原理

经蒸馏得到的碱性馏出液 “A”, 用硝酸银标准溶液 (8.4) 滴定, 氰离子与硝酸银作用生成可溶性的银氰络合离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 过量的银离子与试银灵指示剂 (8.1) 反应, 溶液由黄色变为橙红色。

8 试剂

8.1 试银灵指示剂。

称取 0.02g 试银灵 (对二甲氨基亚苄基罗丹宁, paradimethylaminobenzalrhodanine) 溶于 100ml 丙酮中, 贮存于棕色瓶并于暗处可稳定一个月。

8.2 铬酸钾 (K_2CrO_4) 指示剂。

称取 10g 铬酸钾溶于少量水中，滴加硝酸银标准溶液 (8.4) 至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100ml。

8.3 氯化钠标准溶液：0.01mol/L。

将氯化钠置瓷坩埚内，经 500~600℃ 灼烧至无爆烈声后，在干燥器内冷却，称取 0.5844g 于烧杯中，用水溶解，移入 1000ml 容量瓶，稀释至标线，混合摇匀。

8.4 硝酸银标准溶液：0.01mol/L。

8.4.1 称取 1.699g 硝酸银溶于水中，稀释至 1000ml，贮于棕色试剂瓶中，摇匀，待标定后使用。

8.4.2 硝酸银溶液的标定：

a. 吸取 0.01mol/L 氯化钠标准溶液 (8.3) 10.00ml，于 150ml 具柄瓷皿或锥形瓶 (9.2) 中，加 50ml 水，同时另取一具柄瓷皿或锥形瓶 (9.2)，加入 60ml 水作空白试验。

b. 向溶液中加入 3~5 滴铬酸钾指示剂 (8.2)，在不断搅拌下，从滴定管加入待标定的硝酸银溶液 (8.4.1)，直至溶液由黄色变成浅砖红色为止，记下读数 (V)。同样滴定空白溶液，读数 (V_0)。

硝酸银浓度 c_1 (mol/l) 按式 (1) 计算：

$$c_1 = \frac{c \times 10.00}{V - V_0} \quad (1)$$

式中： c ——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

V ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液用量，ml；

V_0 ——滴定空白溶液时硝酸银溶液用量，ml。

8.5 硝酸银标准溶液：0.001mol/L。

9 仪器

9.1 10ml 棕色酸式滴定管。

9.2 150ml 具柄瓷皿或 250ml 锥形瓶。

10 步骤

10.1 测定

10.1.1 取 100ml 馏出液“A”（如试样中氰化物含量高时，可少取试样，用水稀释至 100ml）于具柄瓷皿或锥形瓶（9.2）中。

10.1.2 加入 0.2ml 试银灵指示剂（8.1），摇匀。用硝酸银标准溶液（8.4）滴定至溶液由黄色变为橙红色为止，记下读数（ V_a ）。

10.2 空白试验

另取 100ml 空白试验馏出液“B”于锥形瓶（9.2）中，按 10.1.2 进行滴定，记下读数（ V_0 ）。

注：若样品氰化物浓度小于 1mg/L，可用 0.001mol/L 硝酸银标准溶液（8.5）滴定。

11 结果的表示

11.1 计算方法

总氰化物含量 c_2 （mg/L）以氰离子（ CN^- ）计，按式（2）计算：

$$c_2 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \frac{V_1}{V_2} \times 1000}{V} \quad (2)$$

式中： c ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V_a ——测定试样时硝酸银标准溶液用量，ml；

V_0 ——空白试验硝酸银标准溶液用量，ml；

V_1 ——试样（馏出液“A”）的体积，ml；

V_2 ——试份（测定试样时，所取馏出液“A”）的体积，ml；

52.04——相当于 1L 的 1 mol/L 硝酸银标准溶液的氰离子（ 2CN^- ）质量，g。

第三篇 异烟酸-吡唑啉酮比色法

12 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，其颜色与氰化物的含量成正比。

13 试剂

13.1 2%（m/V）氢氧化钠溶液。

13.2 0.1% (m/V) 氢氧化钠溶液。

13.3 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7)。

称取 34.0g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 35.5g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 于烧杯内, 加水溶解后, 稀释至 1000ml, 摇匀, 放入试剂瓶, 存于冰箱。

13.4 1% (m/V) 氯胺 T 溶液。

临用前, 称取 1.0g 氯胺 T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, chloramine-T) 溶于水, 并稀释至 100ml, 摇匀, 贮存于棕色瓶中。

13.5 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

13.5.1 异烟酸溶液。

称取 1.5g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$, iso-nicotinic acid) 溶于 24ml 2% 氢氧化钠溶液 (13.1) 中, 加水稀释至 100ml。

13.5.2 吡唑啉酮溶液。

称取 0.25g 吡唑啉酮 (3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone) 溶于 20ml N, N-二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, N, N-dimethyl formamide]。

临用前, 将吡唑啉酮溶液 (13.5.2) 和异烟酸溶液 (13.5.1) 按 1:5 混合。

13.6 氰化钾 (KCN) 标准溶液

13.6.1 氰化钾贮备溶液的配制和标定。

称取 0.25g 氰化钾 (KCN, 注意剧毒!) 溶于 1% 氢氧化钠 (3.2) 中, 并稀释至 100ml, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00ml 上述氰化钾贮备溶液于锥形瓶 (9.2) 中, 加入 50ml 水和 1ml 2% 氢氧化钠 (13.1), 加入 0.2ml 试银灵指示剂 (8.1), 用硝酸银标准溶液 (8.4) 滴定, 溶液由黄色刚变为橙红色为止, 记录硝酸银标准溶液用量 (V_1)。同时另取 10.00ml 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 (V_0)。

氰化物含量 (c_3 , mg/ml) 以氰离子 (CN^-) 计, 按式 (3) 计算:

$$c_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \quad (3)$$

式中: c ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定氰化钾贮备溶液时硝酸银标准溶液用量, ml;

V_0 ——空白试验硝酸银标准溶液用量, ml;

52.04——相当于 1L 的 1mol/L 硝酸银标准溶液的氰离子 (2CN^-) 的质量, g;

10.00——氰化钾贮备液体积, ml。

13.6.2 氰化钾标准中间溶液 (1ml 含 10.00 μg 氰离子)。

先按式 (4) 计算出配制 500ml (1.00ml 含 10.0 μg 氰离子) 氰化钾标准中间溶液时, 应吸取氰化钾贮备溶液 (13.6.1) 的体积 V (ml):

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 1000} \quad (4)$$

式中: $T \times 1000$ ——1ml 氰化钾贮备溶液含氰离子质量, μg ;

10.00——1ml 氰化钾标准中间溶液含 10.00 μg 氰离子;

500——氰化钾标准中间溶液体积, ml。

准确吸取 V (ml) 氰化钾贮备溶液 (13.6.1) 于 500ml 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (13.2) 稀释至标线, 摇匀。

13.6.3 氰化钾标准使用溶液 (1.00ml 含 1.00 μg 氰离子)。

临用前, 吸取 10.00ml 氰化钾标准中间溶液 (13.6.2) 于 100ml 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (13.2) 稀释至标线, 摇匀。

14 仪器

14.1 分光光度计或比色计。

14.2 25ml 具塞比色管。

15 步骤

15.1 校准

15.1.1 取 8 支具塞比色管 (14.2), 分别加入氰化钾标准使用溶液 (13.6.3) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml, 各加氢氧化钠溶液 (13.2) 至 10ml。

15.1.2 向各管中加入 5ml 磷酸盐缓冲溶液 (13.3), 混匀, 迅速加入 0.2ml 氯胺 T 溶液 (13.4), 立即盖塞子, 混匀, 放置 3~5 min。

15.1.3 向各管中加入 5ml 异烟酸-吡唑啉酮溶液 (13.5), 混匀, 加水稀释至标线, 摇匀, 在 25~35℃ 的水浴中放置 40min。

15.1.4 用分光光度计,在 638nm 波长下,用 10mm 比色皿,以试剂空白(零浓度)作参比,测定吸光度,并绘制校准曲线。

15.2 测定

15.2.1 分别吸取 10.00ml 馏出液“A”(6.1)和 10.00ml 空白试验馏出液“B”(6.2)于具塞比色管(14.2)中,按 15.1.2、15.1.3 和 15.1.4 进行操作。

15.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

16 结果的表示

16.1 计算方法

总氰化物含量 c_4 (mg/L) 以氰离子 (CN^-) 计,按式(5)计算:

$$c_4 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad (5)$$

式中: m_a ——从校准曲线上查出试份(比色时,所取馏出液“A”)的氰化物含量, μg ;

m_b ——从校准曲线上查出空白试验(馏出液“B”)的氰化物含量, μg ;

V ——样品的体积, ml;

V_1 ——试样(馏出液“A”)的体积, ml;

V_2 ——试份(比色时,所取馏出液“A”)的体积, ml。

16.2 精密度和准确度

6 个实验室测定氰化物含量 0.022~0.032mg/L 加标水样的结果和测定氰化物含量 0.206~0.236mg/L 加标水样的结果如下(1982 年 10 月):

16.2.1 重复性

相对标准偏差分别为 7.4% 和 1.8%。

16.2.2 准确度

回收率为 92~97%。

第四篇 吡啶-巴比妥酸比色法

17 原理

在中性条件下,氰离子和氯胺 T 的活性氯反应生成氯化氰,氯化氰与吡啶反

应生成戊烯二醛 (glutacomdialdehyde)，戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩合生成红紫色染料，进行比色测定。

18 试剂

18.1 1+3 盐酸 (HCl)。

18.2 吡啶-巴比妥酸溶液。

临用前，称取 0.18g 巴比妥酸 ($C_4H_4N_2O_3$ ，barbituric acid)，加入 3ml 吡啶 (C_5H_5N ，pyridine) 及 10ml 盐酸 (18.1)，待溶解后，加水至 100ml，摇匀，贮存在棕色瓶中。

注：本溶液若有不溶物可过滤，存于暗处可稳定一天，存放于冰箱内可稳定一周。

18.3 磷酸盐缓冲溶液 (pH 7)。

称取 2.79g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 4.14g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 溶于水中，稀释至 1000ml，放入试剂瓶，存放冰箱。

18.4 盐酸溶液：0.5mol/L。

18.5 0.1% (m/V) 酚酞指示剂。

19 仪器

19.1 分光光度计或比色计。

19.2 25ml 具塞比色管。

20 步骤

20.1 校准

20.1.1 取 8 支具塞比色管 (19.2)，分别加入氰化钾标准使用溶液 (13.6.3) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml，各加氢氧化钠 (13.2) 至 10ml。

20.1.2 向各管中加入 1 滴酚酞指示剂 (18.5)，用盐酸 (18.4) 调节溶液红色刚消失为止。

20.1.3 加入 5ml 磷酸盐缓冲溶液，摇匀，迅速加入 0.2ml 氯胺 T 溶液 (13.4)，立即盖塞子，摇匀。放置 3~5min，再加入 5ml 吡啶-巴比妥酸溶液 (18.2)，加水稀释至标线，混匀。

20.1.4 在 40℃ 水浴中, 放置 20min, 取出冷却至室温, 在分光光度计上, 在 580nm 波长处, 用 10mm 比色皿, 以试剂空白 (零浓度) 作参比, 测定吸光度, 并绘制校准曲线。

20.2 测定

20.2.1 分别取 10.00ml 馏出液 “A” (6.1) 和 10.00ml 空白试验馏出液 “B” (6.2) 于具塞比色管 (19.2) 中, 按 20.1.2、20.1.3 和 21.1.4 进行操作。

20.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

21 结果的表示

21.1 计算方法

总氰化物含量 c_5 (mg/L) 以氰离子 (CN^-) 计, 按式 (6) 计算:

$$c_5 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_1} \quad (6)$$

式中: m_a ——以校准曲线上查出试份 (比色时, 所取馏出液 “A”) 的氰化物含量, μg ;

m_b ——从校准曲线上查出空白试验 (馏出液 “B”) 的氰化物含量, μg ;

V ——样品的体积, ml;

V_1 ——试样 (馏出液 “A”) 的体积, ml;

V_2 ——试份 (比色时, 所取馏出液 “A”) 的体积, ml。

21.2 精密度和准确度

4 个实验室测定含氰离子 0.020 ~ 0.024mg/L 加标水样结果和 0.148 ~ 0.153mg/L 加标水样结果如下 (1982 年 10 月):

21.2.1 重复性

相对标准偏差分别为 4.9% 和 1.5%。

21.2.2 再现性

4 个实验室测定 0.040mg/L 统一已知氰化物样品, 相对标准偏差为 1.2%。

21.2.3 准确度

4 个实验室测定 0.040mg/L 统一已知氰化物样品, 相对误差为 0.3%。

附 录 A

(参考件)

A.1 标准中使用计量仪器,如天平、砝码、容量瓶、移液管,滴定管等应校正后使用。

A.2 标准中使用的水,除特别说明外,均用蒸馏水或去离子水。

A.3 标准中所使用的化学试剂均为分析纯以上试剂。

A.4 标准中,液体试剂配制的水溶液,以试剂的体积加水的体积表示时,例如 1+3 盐酸溶液系指 1 体积盐酸和 3 体积水混合配制。

A.5 标准中固体试剂配制的水溶液并以 % (m/V) 表示均为 m (mg) 固体试剂和 V (ml) 水混合配制。

A.6 空白试验系指不加试样,以蒸馏水代替试样,操作步骤同试样测定的试验。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人陈繁荣。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 氰化物的测定

第二部分 氰化物的测定

GB 7487—87

氰化物属于剧毒物，在操作氰化物及其溶液时，要特别小心。避免沾污皮肤和眼睛，吸取溶液一定要用安全移液管或用洗耳球吸溶液，切勿吸入口中！

除氰化物剧毒外，吡啶也具有毒性，应注意安全使用。

氰化物可能以氰氢酸、氰离子和络合氰化物的形式存在于水中，这些氰化物可作为总氰化物和氰化物加以测定。

本标准适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

活性氯等氧化物干扰，使结果偏低，可在蒸馏前加亚硫酸钠溶液排除干扰，见 GB 7486—87 6.1.7a。

硫化物干扰，可在蒸馏前加碳酸铅或碳酸镉排除干扰，见 GB 7486—87 6.1.7c。

亚硝酸离子干扰，可在蒸馏前加适量氨基磺酸排除干扰，见 GB 7486—87 6.1.7b。

少量油类对测定无影响，中性油或酸性油大于 40mg/L 时干扰测定，可加入水样体积的 20% 量的正己烷，在中性条件下短时间萃取排除干扰。

本标准分四篇：

第一篇 氰化氢的释放和吸收；

第二篇 硝酸银滴定法；

第三篇 异烟酸-吡唑啉酮比色法；

第四篇 吡啶-巴比妥酸比色法。

硝酸银滴定法最低检测浓度为 0.25mg/L，检测上限为 100mg/L。

异烟酸—吡唑啉酮比色法最低检测浓度为 0.004mg/L，检测上限为

0.25mg/L。

吡啶—巴比妥酸比色法最低检测浓度为 0.002mg/L（用 72 型分光光度计吸光度为 0.020 左右），检测上限为 0.45mg/L（10mm 比色皿）、0.15mg/L（30mm 比色皿）。

第一篇 氰化氢的释放和吸收

1 定义

在 pH4 的介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物（碱金属的氰化物和碱土金属的氰化物）和锌氰络合物，不包括铁氰化物、亚铁氰化物、铜氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物。

2 原理

向水样中加入酒石酸和硝酸锌，在 pH4 的条件下，加热蒸馏，简单氰化物和部分络合氰化物（如锌氰络合物）以氰化氢形式被蒸馏出，并用氢氧化钠吸收。

3 试剂

3.1 15% (m/V) 酒石酸溶液。

称取 150g 酒石酸 ($C_4H_6O_6$, tartaric acid) 溶于 1000ml 水中。

3.2 0.05% (m/V) 甲基橙指示剂。

3.3 10% (m/V) 硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶液。

3.4 乙酸铅试纸。

称取 5g 乙酸铅 $[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O]$ 溶于水中，并稀释至 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。

3.5 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，用水稀释至 250ml，将滤纸条浸渍后，取出晾干，盛于棕色瓶中，密塞保存。

3.6 1+5 硫酸溶液。

8.7 1.26% (m/V) 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 溶液。

3.8 氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$, sulfamic acid)。

3.9 4% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

8.10 1% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

4 仪器

4.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

4.2 600W 或 800W 可调电炉。

4.3 100ml 量筒或容量瓶。

4.4 仪器装置如图所示。

5 采样和样品

5.1 采集水样时, 必须立即加氢氧化钠固定, 一般每升水样加 0.5g 固体氢氧化钠, 当水样酸度高时, 应多加固体氢氧化钠, 使样品的 $\text{pH} > 12$, 并将样品存于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。

5.2 当水样中含有大量硫化物时, 应先加碳酸镉 (CdCO_3)、碳酸铅 (PbCO_3) 固体粉末, 除去硫化物后, 再加氢氧化钠固定。否则, 在碱性条件下, 氰离子和硫离子作用形成硫氰酸离子而干扰测定。

注: 检验硫化物方法, 可取 1 滴水样或样品, 放在乙酸铅试纸 (3.4) 上, 若变黑色 (硫化铅), 说明有硫化物存在。

5.3 如果不能及时测定样品, 采样后应在 24h 内要分析样品, 必须将样品存放在冷暗的冰箱内。

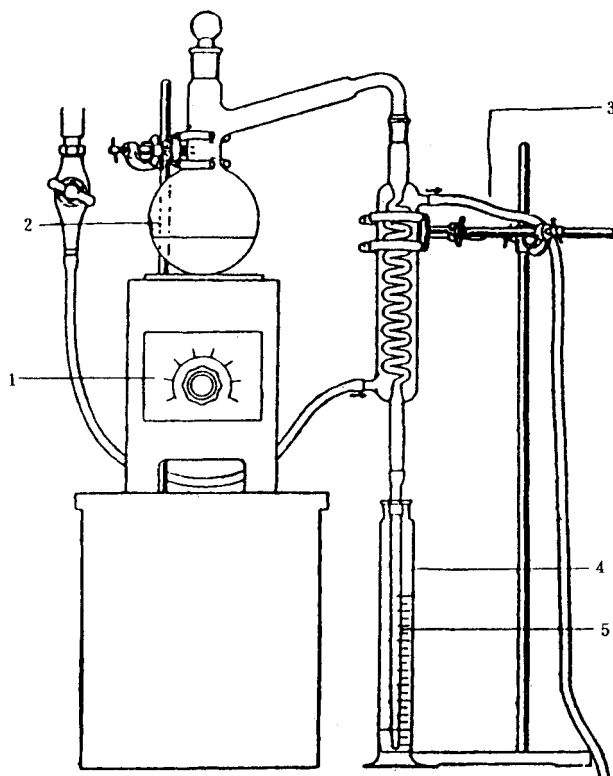
6 步骤

6.1 氰化氢释放和吸收

6.1.1 量取 200ml 样品, 移入 500ml 蒸馏瓶 (2) 中 (若氰化物含量高, 可少取样品, 加水稀释至 200ml), 加数粒玻璃珠。

6.1.2 4 往接收瓶 (4) 内加入 10ml 氢氧化钠 (3.10), 作为吸收液。

当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时, 可用 4% 氢氧化钠溶液 (3.9) 作为吸



氰化物蒸馏装置图

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出口水；

4—接收瓶；5—馏出液导管

收液。

6.1.3 馏出液导管 (5) 上端接冷凝管的出口，下端插入接收瓶 (4) 的吸收液中，检查连接部位，使其严密。

6.1.4 将 10ml 硝酸锌溶液 (3.3) 加入蒸馏瓶 (2) 内，加入 7~8 滴甲基橙指示剂 (3.2)，迅速加入 5ml 酒石酸溶液 (3.1)，立即盖好瓶塞，使瓶内溶液保持红色，打开冷凝水，馏出液以 2~4ml/min 速度进行加热蒸馏。

6.1.5 接收瓶 (4) 内溶液近 100ml 时停止蒸馏，用少量水洗涤馏出液导管 (5)，取出接收瓶 (4)，用水稀释至标线，此碱性馏出液“C”待测定氰化物用。

6.2 空白试验

按步骤 6.1.1 至 6.1.5 操作, 用实验用水代替样品, 进行空白试验, 得到空白试验馏出液 “D” 待测定氰化物用。

第二篇 硝酸银滴定法

7 原理

经蒸馏得到的碱性馏出液 “C”, 用硝酸银标准溶液 (8.4) 滴定, 氰离子与硝酸银作用形成可溶性的银氰络合离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 过量的银离子与试银灵指示剂 (8.1) 反应, 溶液由黄色变为橙红色, 进行比色测定。

8 试剂

8.1 试银灵指示剂。

称取 0.02g 试银灵 (对二甲氨基亚苄基罗丹宁, paradimethylaminobenzalrhodanine) 溶于 100ml 丙酮中。贮存在棕色瓶中并于暗处可稳定一个月。

8.2 铬酸钾 (K_2CrO_4) 指示剂。

称取 10g 铬酸钾溶于少量水中, 滴加硝酸银溶液 (8.4) 至产生橙红色沉淀为止, 放置过夜后, 过滤, 用水稀释至 100ml。

8.3 氯化钠 (NaCl) 标准溶液: 0.01mol/L。

将氯化钠置瓷坩埚内, 经 500~600℃ 灼烧至爆烈声后, 在干燥器内冷却, 称取 0.5844g 于烧杯内, 用水溶解, 移入 1000ml 容量瓶, 并稀释至标线, 混合摇匀。

8.4 硝酸银标准溶液: 0.01mol/L。

8.4.1 称取 1.699g 硝酸银溶于水中, 稀释至 1000ml, 贮于棕色试剂瓶中, 摇匀, 待标定后使用。

8.4.2 硝酸银溶液的标定:

a. 吸取 0.01mol/L 氯化钠标准溶液 (8.3) 10.00ml, 于 150ml 具柄瓷皿或锥形瓶 (9.2) 中, 加 50ml 水, 同时另取一具柄瓷皿或锥形瓶 (9.2), 加入 60ml 水作空白试验。

b. 向溶液中加入 3~5 滴铬酸钾指示剂 (8.2), 在不断搅拌下, 从滴定管加入待标定的硝酸银溶液 (8.4.1) 直至溶液由黄色变成浅砖红色为止。记下读数

(V)。同样滴定空白溶液，读数 (V_0)。

硝酸银浓度 c_1 (mol/L) 按式 (1) 计算：

$$c_1 = \frac{c \times 10.00}{V - V_0} \quad (1)$$

式中： c ——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

V ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液用量，ml；

V_0 ——滴定空白溶液时硝酸银溶液用量，ml。

8.5 硝酸银标准溶液：0.001mol/L。

8.6 2% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

9 仪器

9.1 10ml 棕色酸式滴定管。

9.2 150ml 具柄瓷皿或 250ml 锥形瓶。

10 步骤

10.1 测定

10.1.1 取 100ml 馏出液 “C” (如试样中氰化物含量高时，可少取试样，用水稀释至 100ml) 于具柄瓷皿或锥形瓶 (9.1) 中。

10.1.2 加入 0.2ml 试银灵指示剂 (8.1)，摇匀，用硝酸银标准溶液 (8.4) 滴定至溶液由黄色变为橙红色为止。记下读数 V_a 。

10.2 空白试验

另取 100ml 空白试验馏出液 “D” 于锥形瓶 (9.2) 中，按 10.1.2 进行滴定，记下读数 V_0 。

注：若样品氰化物浓度小于 1mg/L，可用 0.001mol/L 硝酸银标准溶液 (8.5) 滴定。

11 结果的表示

11.1 计算方法

氰化物含量 c_2 (mg/L) 以氰离子 (CN^-) 计，按式 (2) 计算：

$$c_2 = \frac{c (V_a - V_0) \times 52.04 \frac{V_1}{V_2} \times 1000}{V} \quad (2)$$

式中： c ——硝酸银标准溶液浓度， mol/L ；

V_a ——测定试样时硝酸银标准溶液用量， ml ；

V_0 ——空白试验硝酸银标准溶液用量， ml ；

V ——样品体积， ml ；

V_1 ——试样（馏出液“C”）的体积， ml ；

V_2 ——试份（测定时，所取馏出液“C”）的体积， ml ；

52.04——相当于 1L 的 1mol/L 硝酸银标准溶液的氰离子（ 2CN^- ）质量， g 。

第三篇 异烟酸-吡唑啉酮比色法

12 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，此染料与氰化物的含量成正比，进行比色测定。

13 试剂

13.1 2% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

13.2 0, 1% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

13.3 磷酸盐缓冲溶液 ($\text{pH}=7$)。

称取 34.0g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 35.5g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 于烧杯内，加水溶解后，稀释至 1000ml，摇匀，存于冰箱。

13.4 1% (m/V) 氯胺 T 溶液。

临用前，称取 1.0g 氯胺 T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, chloramine-T) 溶于水，并稀释至 100ml，摇匀，贮存于棕色瓶中。

13.5 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

13.5.1 异烟酸溶液。

称取 1.5g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, iso-nicotinic acid) 溶于 24ml 2% 氢氧化钠溶液 (13.1) 中，加水稀释至 100ml。

13.5.2 吡唑啉酮溶液。

称取 0.25g 吡唑啉酮 (3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $C_{10}H_{10}ON_2$, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone) 溶于 20ml N, N-二甲基甲酰胺 $[HCON(CH_3)_2]$, N, N-dimethyl formamide] 中。

临用前, 将吡唑啉酮溶液 (13.5.2) 和异烟酸溶液 (13.5.1) 按 1+5 混合。

13.6 氰化钾 (KCN) 标准溶液。

13.6.1 氰化钾储备溶液的配制和标定:

称取 0.25g 氰化钾 (KCN, 注意剧毒!) 溶于氢氧化钠 (13.2) 中, 并稀释至 100ml, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00ml 氰化钾储备溶液于锥形瓶 (9.2) 中, 加入 50ml 水和 1ml 2% 氢氧化钠溶液 (13.1), 加入 0.2ml 试银灵指示剂 (8.1), 用硝酸银标准溶液 (8.4) 滴定, 溶液由黄色刚变为橙红色为止, 记录硝酸银标准溶液用量 (V_1)。同时另取 10.00ml 实验用水代替氰化钾储备液作空白试验, 记录硝酸银标准溶液用量 (V_0)。

氰化物含量 c_3 (mg/mL) 以氰离子 (CN^-) 计, 按式 (3) 计算:

$$C_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \quad (3)$$

式中: c ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定氰化钾储备溶液时硝酸银标准溶液用量, ml;

V_0 ——空白试验硝酸银标准溶液用量, ml;

52.04——相当于 1L 的 1mol/L 硝酸银标准溶液的氰离子 ($2CN^-$) 的质量, g;

10.00——氰化钾储备液体积, ml。

13.6.2 氰化钾标准中间溶液 (1.00ml 含 $10.00\mu g$ 氰离子)。

先按式 (4) 计算出配制 500ml (1.00ml 含 $10.0\mu g$ 的氰离子) 氰化钾标准中间溶液时, 所需氰化钾储备溶液 (13.6.1) 的体积 (V , ml):

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 1000} \quad (4)$$

式中: $T \times 1000$ ——1ml 氰化钾储备溶液中氰化物含量, μg ;

10.00——1ml 氰化钾标准中间溶液含 $10.00\mu g$ 氰离子;

500——氰化钾标准中间溶液体积, ml。

准确吸取 V (ml) 氰化钾储备溶液 (13.6.1) 于 500ml 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (13.2) 稀释至标线, 摇匀。

13.6.3 氰化钾标准使用溶液 (1.00ml 含 1.00 μ g 氰离子)。

临用前吸取 10.00ml 氰化钾标准中间溶液 (13.6.2) 于 100ml 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (13.2) 稀释至标线, 摇匀。

14 仪器

14.1 分光光度计或比色计。

14.2 25ml 具塞比色管。

15 步骤

15.1 校准

15.1.1 取 8 支具塞比色管 (14.2), 分别加入氰化钾标准使用溶液 (13.6.3) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml, 各加氢氧化钠溶液 (13.2) 至 10ml。

15.1.2 向各管中加入 5ml 磷酸盐缓冲溶液 (13.3), 混匀, 迅速加入 0.2ml 氯胺 T 溶液 (13.4), 立即盖塞子, 混匀, 放置 3~5min。

15.1.3 向管中加入 5ml 异烟酸-吡啶啉酮溶液 (13.5), 混匀, 加水稀释至标线, 摇匀, 在 25~35 $^{\circ}$ C 的水浴中放置 40min。

15.1.4 用分光光度计, 在 638nm 波长下, 用 10mm 比色皿, 以试剂空白 (零浓度) 作参比, 测定吸光度, 并绘制校准曲线。

15.2 测定

15.2.1 分别吸取 10.00ml 馏出液 “C” (6.1) 和 10.00ml 空白试验馏出液 “D” (6.2) 于具塞比色管 (14.2) 中, 按 15.1.2、15.1.3 和 15.1.4 进行操作。

15.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

16 结果的表示

16.1 计算方法

氰化物含量 c_4 (mg/L) 以氰离子 (CN^-) 计, 按式 (5) 计算:

$$c_4 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad (5)$$

式中: m_a ——从校准曲线上查出试份的氰化物含量, μg ;

m_b ——从校准曲线上查出空白试验（馏出液“D”）的氰化物含量， μg ；

V ——样品的体积，ml；

V_1 ——试样（馏出液“C”）的体积，ml；

V_2 ——试份（比色时，所取馏出液“C”）的体积，ml。

16.2 精密度和准确度

6 个实验室测定氰化物含量 $0.022 \sim 0.032 \text{mg/L}$ 的加标水样的结果如下（1982 年 10 月）：

16.2.1 重复性

相对标准偏差分别为 7.4% 和 1.8%。

16.2.2 准确度

回收率为 92~97%。

第四篇 吡啶-巴比妥酸比色法

17 原理

在中性条件下，氰离子和氯胺 T 的活性氯反应生成氯化氰，氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛（glutacondialdehyde），戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩合生成红紫色染料，进行比色测定。

18 试剂

18.1 1+3 盐酸（HCl）。

18.2 吡啶-巴比妥酸溶液。

临用前，称取 0.18g 巴比妥酸（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ，barbituric acid），加入 3ml 吡啶（ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ，pyridine）及 10ml 盐酸（18.1），待溶解后，加水至 100ml，摇匀，贮存在棕色瓶中。本溶液若有不溶物可过滤，存于暗处可稳定一天，存放于冰箱中可稳定一周。

18.3 磷酸盐缓冲溶液（pH7）。

称取 2.79g 无水磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）和 4.14g 无水磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ），溶于水中，稀释至 1000ml。

18.4 0.5mol/L 盐酸溶液。

18.5 0.1% (m/V) 酚酞指示剂。

19 仪器

19.1 分光光度计或比色计。

19.2 25ml 具塞比色管。

20 步骤

20.1 校准

20.1.1 取 8 支具塞比色管 (19.2)，分别加入氰化钾标准使用溶液 (13.6.3) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，各加氢氧化钠溶液 (13.2) 至 10ml。

20.1.2 向各管中加入 1 滴酚酞指示剂 (18.5)，用盐酸 (18.4) 调节溶液红色刚消失为止。

20.1.3 加入 5ml 磷酸盐缓冲溶液，摇匀，迅速加入 0.2ml 氯胺 T 溶液 (13.4)，立即盖塞子，混匀，放置 3~5min，再加入 5ml 吡啶-巴比妥酸溶液 (18.2)，加水稀释至标线，混匀。

20.1.4 在 40℃ 水浴中，放置 20min，取出冷至室温，在分光光度计上，在 580nm 波长下，用 10mm 比色皿，以试剂空白（零浓度）作参比，测定吸光度，并绘制校准曲线。

20.2 测定

20.2.1 分别取 10.00ml 馏出液 “C” (6.1) 和 10.00ml 空白试验出液 “D” (6.2) 于具塞比色管 (19.2) 中，按 20.1.2、20.1.3 和 20.1.4 进行操作。

20.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

21 结果的表示

21.1 计算方法

氰化物含量 c_5 (mg/L) 以氰离子 (CN^-) 计，按式 (6) 计算：

$$c_5 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad (6)$$

式中： m_a ——从校准曲线上查出试份的氰化物含量， μg ；

m_b ——从校准曲线上查出空白试验（馏出液“D”）的氰化物含量， μg ；

V ——样品的体积， ml ；

V_1 ——试样（馏出液“C”）的体积， ml ；

V_2 ——试份（比色时，所取馏出液“C”）的体积， ml 。

21.2 精密度和准确度

4 个实验室测定含氰离子 $0.020 \sim 0.024\text{mg/L}$ 加标水样结果和 $0.148 \sim 0.153\text{mg/L}$ 加标水样结果如下（1982 年 10 月）：

21.2.1 重复性

相对标准偏差分别为 4.9% 和 1.5% 。

21.2.2 再现性

4 个实验室测定 0.040mg/L 统一已知氰化物样品，相对标准偏差为 1.2% 。

21.2.3 准确度

4 个实验室测定 0.040mg/L 统一已知氰化物样品，相对误差为 0.3% 。

附 录 A

(参考件)

A.1 标准中使用计量仪器，如天平、砝码、容量瓶、移液管、滴定管等应校正后使用。

A.2 标准中使用的水，除特别说明外，均用蒸馏水或去离子水。

A.8 标准中所使用的化学试剂均为分析纯以上试剂。

A.4 标准中，液体试剂配制的水溶液，以试剂的体积加水的体积表示时，例如 1 + 3 盐酸溶液系指 1 体积盐酸和 3 体积水混合配制。

A.5 标准中固体试剂配制的水溶液并以 % (m/V) 表示均为 m (mg) 固体试剂和 V (ml) 水混合配制。

A.6 空白试验系指不加试样，以蒸馏水代替试样，操作步骤同试样测定的试验。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人陈繁荣。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水质检验方法

吡啶-吡唑啉酮比色法测定氰化物

DZ/T0064.52—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了吡啶-吡唑啉酮比色法测定氰化物的方法。

本标准适用于地下水中氰化物的测定。最低检测量为 $0.1\mu\text{g}$ ，测定范围为 $0.4\sim 16\mu\text{g/L}$ 。

2 定义

“氰化物”是指在本分析方法条件下，能将其氰基作为氰离子而测定的含氰化合物。当在酸性环境中与乙酸锌存在下蒸馏时，分析结果包括了简单氰化物和部分络合氰化物中的氰。

3 方法提要

在中性或弱酸性介质中，氰离子和氯胺 T 反应，转变成氯化氰，再与吡啶作用，水解后生成戊烯二醛，然后与吡唑啉酮生成蓝色聚亚甲基染料，其颜色强度与一定含量范围的氰离子浓度成正比。

4 仪器

4.1 全玻璃磨口蒸馏瓶（250mL 或 500mL）。

4.2 分光光度计。

5 试剂

5.1 氢氧化钠溶液（10g/L）。

5.2 乙酸锌溶液 (100g/L)。

5.3 甲基橙指示剂 (0.5g/L)。

5.4 酒石酸。

5.5 酚酞乙醇溶液 (10g/L)。

5.6 乙酸溶液 (36%)。

5.7 磷酸盐缓冲溶液 (pH6.8): 取磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 34.0g 和磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 35.5g 共溶于蒸馏水中, 稀释至 1000mL。用酸或碱溶液调节溶液 pH 为 3.8。

5.8 氯胺 T 溶液 (1%) 用时现配。

5.9 吡啶-吡唑啉酮溶液: 称取 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$) 0.5g 溶于 100mL 无水乙醇中, 加吡啶 0.5mL 混匀。此溶液在室温下可保存 7 天。

5.10 氰离子标准贮备溶液

5.10.1 配制: 取氰化钾 (KCN, 剧毒! 小心操作) 2.51g 溶于适量氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$] 中, 并以此氢氧化钠溶液定容至 1000mL。此溶液 1mL 约含 1mg 氰离子。

5.10.2 标定: 取上述标准贮备溶液 (5.10.1) 50.0mL 于 250mL 三角瓶中, 加试银灵指示剂 (试银灵 0.02g 溶于 100mL 丙酮中) 10 滴, 用硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 0.02\text{mol/L}$] 滴定至黄色变为橙红色。

5.10.3 按下式计算氰离子溶液的浓度:

$$\text{CN}^- (\text{mg/mL}) = \frac{m \times V}{50}$$

式中: m ——与 1.00mL 硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的氰离子的质量。

V ——滴定消耗硝酸银标准溶液的体积, mL。

5.11 氰离子标准溶液临使用时, 取氰离子标准贮备溶液 (5.10) 逐级用氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.01\text{mol/L}$] 稀释为 1mL 含 $1.0\mu\text{g}$ 氰离子。

6 分析步骤

6.1 水样的预蒸馏

6.1.1 取水样 250mL 于 500mL 全玻璃蒸馏瓶中, 放数粒玻璃珠, 接好冷却系统

(整个系统不能漏气)。冷凝管下端,接一个盛有 5mL 氢氧化钠溶液 (5.1) 的 50mL 量筒,冷凝管下口要插入氢氧化钠溶液液面下。向蒸馏瓶中加入乙酸锌溶液 (5.2) 10mL 和甲基橙指示剂 (5.3) 3~5 滴,摇匀。快速加入酒石酸 (5.4) 2g,此时溶液应呈红色(若为黄色,应补加酒石酸直至溶液呈红色),立即盖好瓶塞,打开冷却水并加热蒸馏。

6.1.2 蒸馏时应控制好加热温度,以吸收液面不冒气泡为宜。当接受量筒内溶液总体积到约 50mL 时,停止蒸馏,用蒸馏水定容至 50mL,供测定。

6.2 样品分析

取蒸馏液 (6.1.2) 10.0mL 于 25mL 比色管中,加酚酞指示剂 (5.5) 1 滴,用乙酸溶液 (5.6) 中和至无色。加磷酸盐缓冲溶液 (5.7) 2mL 和氯胺 T 溶液 (5.8) 6 滴,摇匀。放置 1min。加吡啶-吡唑啉酮溶液 (5.9) 9mL,用蒸馏水定容至 25mL。放置 30min 后,于波长 610~615nm 处,用 3cm 比色杯,以试剂空白作参比,测量其吸光度。

6.3 空白试验

取 250mL 蒸馏水代替试样,按 6.1 和 6.2 步骤进行。

6.4 标准曲线的绘制

准确吸取氰离子标准 (5.11) 0、0.05、0.10……2.00 μg 于一系列 25mL 比色管中,加蒸馏水至 10mL 以下步骤同 6.2。以氰离子浓度对吸光度,绘制标准曲线。

7 分析结果的计算

按下式计算氰离子的质量浓度:

$$\text{CN}^- (\text{mg/L}) = \frac{m \times V_1 / V_2}{V}$$

式中: m ——从标准曲线上查得的氰离子量, μg ;

V ——蒸馏时取水样体积; mL;

V_1 ——馏出液的总体积, mL;

V_2 ——测定所用馏出液的体积, mL。

8 精密度和准确度

同一实验室测定氰离子含量为 9.57 $\mu\text{g/L}$ 的水样 7 次,批内相对标准偏差为 6.4%,5 个测定水样,各加 0.5 μg 氰离子,回收率为 93%~104%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 铁、钴、镍的氰络合物较为稳定，毒性较小。为了测定水中的表观氰化物（不包括稳定络合氰化物），试样蒸馏时加入乙酸锌，一方面是为了消除硫化物的干扰（生成硫化锌沉淀不被蒸出），同时也抑制了上述各稳定络合氰化物的分解。

A2 馏出液的体积与各种氰化物被蒸馏的关系：按本实验条件，若馏出液体积达到所取水样体积的五分之一时，简单氰化物可全部蒸出，锌的氰化络合物可蒸出96%，其他较稳定的金属氰络合物低于1%。

A3 本法的显色剂配制，不用双吡唑酮，而是直接称取单吡唑酮溶于乙醇中，并大大降低了吡啶的用量，基本上消除了吡啶的臭味。加入显色剂经30min发色完全，50min内稳定性良好。

A4 氰化氢易挥发且不稳定，测定氰化物的水样必须在现场采样时加碱固定（ $\text{pH} > 12$ ），并应及时测定，污染严重的地下水，应在当天测定。

A5 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 及 S^{2-} 、 I^- 、 SCN^- 等离子对氰化物的测定有不同程度的干扰，经过预蒸馏，大部分干扰可以消除，但仍不能消除硫氰化合物的干扰。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人王晋强。

21. 氟化物检测方法标准

水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法

GB 7482—87

1 适用范围

本标准规定茜素磺酸锆目视比色法测定饮用水、地面水、地下水及废水中的氟化物。

取 50ml 试样，直接测定时，本方法最低检出浓度为含氟 0.05mg/L，检测上限为 2.5mg/L（高含量样品可经稀释后分析）。

当样品中干扰离子超过下列浓度（以 mg/L 计）时，需要预先蒸馏：总碱度（ CaCO_3 ）400、氯化物 500、硫酸盐 200、铝 0.1、磷酸盐 1.0、铁 2.0、浊度 25 度、色度 25 度。

2 原理

在酸性溶液中，茜素磺酸钠和锆盐生成红色络合物，当样品中有氟离子存在时，能夺取络合物中锆离子，生成无色的氟化锆离子，释放出黄色的茜素磺酸钠，根据溶液由红色褪至黄色的色度不同，与标准比色定量。

3 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 高氯酸 (HClO_4): 70~72%。

3.2 盐酸 (HCl): $\rho_{20}=1.19\text{g/ml}$ 。

3.3 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

3.4 亚砷酸钠 (NaAsO_2): 5g/ml。

称取 0.58 亚砷酸钠,溶解于少量水中,稀释至 100ml。

注:亚砷酸钠剧毒,防止进入口中。

3.5 氟化物标准溶液,含氟 $100.0\mu\text{g/ml}$:取氟化钠于 105°C 烘 2h,于干燥器中冷却后,精确称取 0.2210g,用水溶解,转入 1000ml 容量瓶中,并用水稀释至刻度。

3.6 氟化物标准溶液,含氟 $10.00\mu\text{g/ml}$:取 10.00ml 氟化物标准溶液 (3.5),于 100ml 容量瓶中,用水稀释至刻度。

3.7 茜素磺酸锆酸性溶液

3.7.1 茜素磺酸锆溶液:称取 0.3g 氯氧化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 于 100ml 烧杯中,用 50ml 水溶解后移入 1000ml 容量瓶中。另称取 0.07g 茜素磺酸钠 ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于 50ml 水中,在不断摇动下,缓慢注入氯氧化锆溶液中。充分摇动后,放置澄清。

3.7.2 混合酸溶液:量取 101ml 盐酸 (3.2) 用水稀释到 400ml,另量取 33.3ml 硫酸 (3.3),在不断搅拌下,缓慢加入到 400ml 水中,冷却后将两酸合并。

3.7.3 将混合酸 (3.7.2) 倾入盛有茜素磺酸锆溶液 (3.7.1) 的容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀,此溶液在 1h 后由红变黄即可使用。

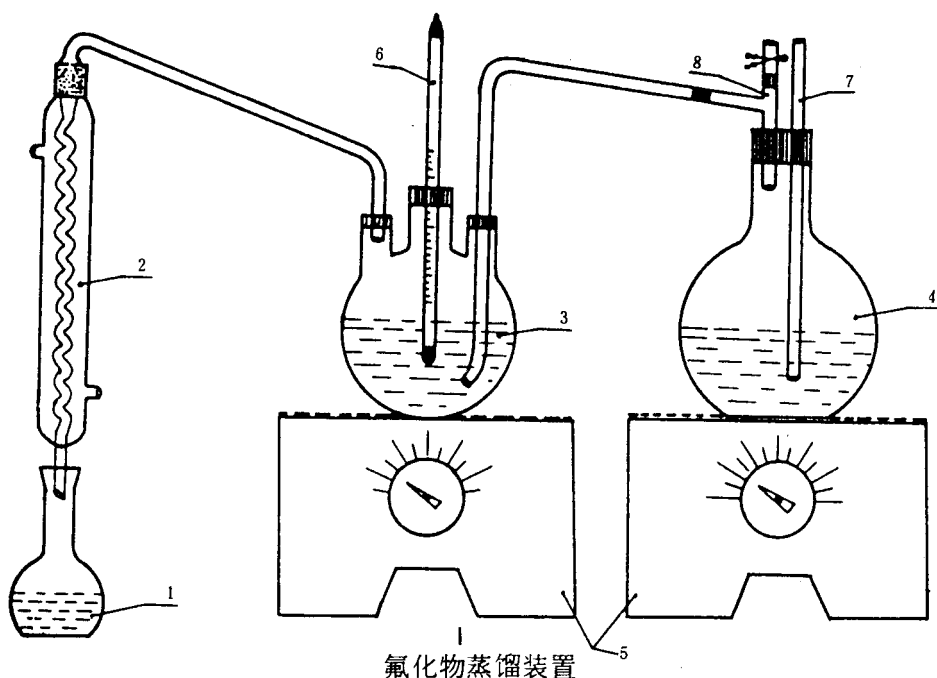
此溶液避光保存,可稳定 6 个月。

4 仪器

一般实验室用仪器及:

4.1 50ml 具塞比色管。

4.2 蒸馏装置,见下图。



氟化物蒸馏装置

1—接收瓶 (200ml 容量瓶); 2—冷凝管 (蛇形或球形);

3—蒸馏瓶 (250ml 直口三口烧瓶); 4—2000ml 平底烧瓶 (制水蒸汽用);

5—可调电炉; 6—温度计; 7—安全管; 8—三通管 (排气用)

5 采样和样品

采集和贮存样品均使用聚乙烯瓶。

5.1 试样的制备

除非证明试样的预处理是不必要的, 可直接制备试份 (5.2) 进行比色, 否则应按下述步骤进行蒸馏预处理:

取 50.0ml 水样于蒸馏瓶 (3) 中, 加 10ml 高氯酸 (3.1), 摇匀, 按图连接好装置, 加热, 待蒸馏瓶内溶液温度升到约 130°C 时, 开始通入蒸汽, 并维持温度在 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$, 蒸馏速度为 $5\sim 6\text{ ml/min}$ 。待接收瓶 (1) 中馏出液 (W) 体积约 200ml 时停止蒸馏, 并用水稀释至 200ml, 留测定用。

5.2 试份

取 50ml 试样或馏出液 (W) 置于比色管 (4.1) 中, 氟含量高于 2.5mg/L 时, 可量取少量试样或馏出液 (W), 用水稀释到 50ml。

6 步骤

6.1 空白试验

用 50ml 水代替试份, 所用试剂及其用量与在测定 (6.2) 中所用的相同, 并采用相同的步骤

6.2 测定

如果试样中含有余氯, 按每毫克余氯加入 1 滴 (0.05ml) 亚砷酸钠溶液 (3.4), 混匀, 将余氯除去。加 2.5ml 茜素磺酸铝酸性溶液 (3.7.3) 于试份 (5.2) 中混匀, 放置 1h, 与标准系列 (6.3) 进行比色。

注: 应调节温度, 使试份与标准比色系列之间的温差不超过 2℃。

6.3 校准

在一系列比色管 (4.1) 中分别加入不同体积的氟化物标准溶液 (3.6), 并用水稀释至 50ml, 以下步骤按 (6.2) 进行。选择的标准溶液中, 至少有两个低于和两个高于试份中氟化物的浓度, 通常以 50 μ g/L 或 100 μ g/L 的氟为间隔是合适的。

7 结果的表示

样品中氟化物的浓度 c_1 (mg/L) (以 F 计) 按下式计算:

$$c_1 = \frac{c}{V_2} \times \frac{200}{V_1}$$

式中: c ——由标准系列给出试份含氟量, μ g;

V_2 ——试份的体积, ml;

V_1 ——试样体积, ml。

8 精密度与准确度

8.1 重复性

对自来水作 8 次测定, 得相对标准偏差为 1.5%;

对湖水作 6 次测定, 得相对标准偏差为 3.0%。

8.2 再现性和准确度

20 个实验室测定下列水样的结果：

含氟量为 $830\mu\text{g/L}$ 的无干扰物质的统一水样：室间相对标准偏差为 4.9% ，相对误差为 3.6% 。

含氟量为 $570\mu\text{g/L}$ 的含有干扰物质的统一水样：室间相对标准偏差为 11.1% ，相对误差为 0 。

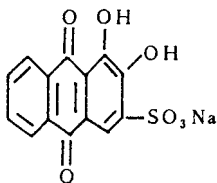
附 录 A

(补充件)

A.1 共存离子影响

样品中有硫酸盐、磷酸盐、铁、锰的存在，能使测定结果偏高，铝可与氟离子形成稳定的络合物（ $(\text{AlF}_6)^{3-}$ ），使测定结果偏低。

A.2 茜素磺酸钠（1, 2-二羟基蒽醌-3-磺酸钠，结构式如下）是易溶于水的橙色粉末，水溶液呈浅褐色，pH3.7 时呈黄色，pH5.2 时呈紫色，试剂配制后与锆盐最好分别保存，使用时再按比例混合，以保持试剂的灵敏度。



A.3 茜素磺酸锆与氟离子在作用过程中颜色的形成，受各种因素的影响，因此在分析时，要控制样品。空白和标准系列加入试剂的量、反应温度、放置时间等条件必须一致。

A.4 如果水样中有机物含量高时，为避免与高氯酸发生爆炸，用硫酸代替高氯酸（酸与水样的体积比为 1 : 1）进行蒸馏，控制温度在 $145 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人芮葵生、滕恩江。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 氟化物的测定

氟试剂分光光度法

GB 7483 — 87

1 适用范围

1.1 本标准适用于地面水、地下水和工业废水中氟化物（以 F^- 计）含量的测定。

1.2 测定范围

试份体积为 25ml，使用光程为 30mm 比色皿，本方法的最低检出浓度为含氟化物 0.05mg/L，测定上限浓度为 1.80mg/L。

1.3 干扰

在含 5g 氟化物的 25ml 显色液中，存在下述离子超过下列含量（单位：mg）时，对测定有干扰，应先进行预蒸馏（见附录 A.2）： Cl^- 30； SO_4^{2-} 5.0， NO_3^- 3.0； $B_4O_7^{2-}$ 2.0； Mg^{2+} 2.0； NH_4^+ 1.0； Ca^{2+} 0.5。

2 原理

氟离子在 pH 4.1 的乙酸盐缓冲介质中，与氟试剂及硝酸镧反应生成蓝色三元络合物，颜色的强度与氟离子浓度成正比。在 620nm 波长处定量测定氟化物（ F^- ）。

3 试剂

3.1 丙酮（ C_2H_6CO ）。

3.2 硫酸（ H_2SO_4 ， $\rho_{20}=1.84g/ml$ ）。

取 300ml 硫酸放入 500ml 烧杯中，置电热板上微沸 1h，冷却后放入瓶中备用。

3.3 氟化物标准贮备液：称取已于 105℃ 烘干 2h 的优级纯氟化钠（NaF）

0.2210g, 溶于去离子水中, 移入 1000ml 量瓶中, 稀释至标线, 贮于聚乙烯瓶中备用, 此溶液每毫升含氟 100 μ g。

3.4 氟化物标准溶液: 吸取氟化钠标准贮备液 (3.3) 20ml, 移入 1000ml 量瓶, 用去离子水稀释至标线, 贮于聚乙烯瓶中, 此溶液每毫升含氟 2.00 μ g。

3.5 0.001mol/L 氟试剂溶液

称取 0.193g 氟试剂 [3-甲基胺-茜素-二乙酸, ALC, $C_{14}H_7O_4 \cdot CH_2N(CH_2COOH)_2$] 加 5ml 去离子水湿润, 滴加 1mol/L 氢氧化钠溶液使其溶解, 再加 0.125g 乙酸钠 ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), 用 1mol/L 盐酸溶液调节 pH 至 5.0, 用去离子水稀释至 500ml, 贮于棕色瓶中。

3.6 0.001mol/L 硝酸镧溶液

称取 0.443g 硝酸镧 [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] 用少量 1mol/L 盐酸溶液溶解, 以 1mol/L 乙酸钠溶液调节 pH 为 4.1, 用去离子水稀释至 1000ml。

3.7 pH 4.1 缓冲溶液

称取 35g 无水乙酸钠 (CH_3COONa) 溶于 800ml 去离子水中, 加 75ml 冰乙酸 (CH_3COOH), 用去离子水稀释至 1000ml, 以酸度计调节 pH 为 4.1。

3.8 混合显色剂

取氟试剂溶液 (3.5)、缓冲溶液 (3.7)、丙酮 (3.1) 及硝酸镧溶液 (3.6), 按体积比 3:1:3:3 混合即得。临用时配制。

3.9 盐酸溶液: 1mol/L。

取 8.4ml 盐酸溶于 100ml 去离子水中。

3.10 氢氧化钠溶液: 1mol/L。

称取 48 分析纯氢氧化钠溶于 100ml 去离子水中。

4 仪器

一般实验室仪器和:

4.1 分光光度计: 光程 30mm 的比色皿。

4.2 pH 计。

4.3 25ml 容量瓶。

5 采样与样品

测定氟化物的水样, 应用聚乙烯瓶收集和贮存。

5.1 试份的制备

除非证明试份的预处理是不必要的，可直接制备试份进行比色，否则应按附录 A.2 进行预蒸馏处理。

6 步骤

6.1 校准曲线

于六个 25ml 容量瓶中，分别加入氟化物标准溶液（3.4）0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml 加入去离子水至 10ml，准确加入 10.0ml 混合显色剂（3.8），用去离子水稀释至刻度，摇匀。放置 30min，用 30mm 比色皿于 620nm 波长处，以纯水为参比，测定吸光度。扣除试剂空白（零浓度）吸光度，以氟化物含量对吸光度作图，即得校准曲线。

6.2 测定

准确吸取 1~10ml 试份（视水中氟化物含量而定）置于 25ml 容量瓶中，准确加入 10ml 混合显色剂（3.8），用去离子水稀释至刻度，摇匀。以下按 6.1 进行。由吸光度值在校准曲线上查得氟化物（F⁻）含量。

7 结果的表示

试份中氟化物（以 F⁻ 计）含量 c (mg/L) 按下式计算：

$$c = \frac{A}{V}$$

式中：A——校准曲线查得的试份含氟量， μg ；

V——分析时取试份体积，ml。

8 精密度和准确度

3 个实验室分析含氟化物 0.5mg/L 的统一分发标准溶液，验室内相对标准偏差为 1.2%，实验室间相对标准偏差为 1.2%，相对误差为 -0.8%。

附 录 A

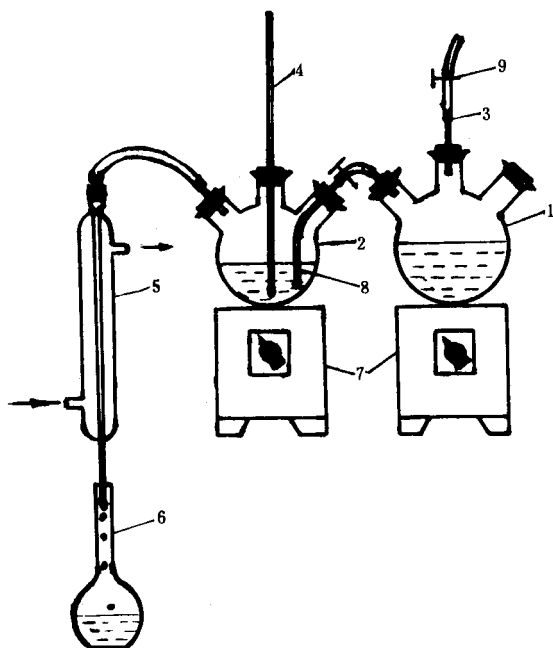
使用方法的补充说明

(补充件)

A.1 对于酸碱性较强的水样，在测定前应用 1mol/L 氢氧化钠溶液或 1mol/L 盐酸溶液调至中性后再进行测定。

A.2 预蒸馏

A.2.1 蒸馏装置见下图：



1—1000ml 三口烧瓶；2—500ml 三口烧瓶；3—安全管；

4— 250°C 温度计；5—冷凝管；6—接收瓶；

7—万能电炉；8—水蒸汽导管；9—螺栓水止

A.2.2 取 20ml 试份置于 250ml 三口烧瓶 (A.2.1) 中，在不断摇动下徐徐加入 20ml 硫酸 (A.3.2) 混匀。按图 (A.2.1) 连接好装置，升温，至温度达 145°C 时导入水蒸汽。以每分钟 $6\sim 7\text{ml}$ 馏出速度收集蒸馏液至 200ml，留待显色用。

注：蒸馏温度应严格控制在 $145\pm 5^{\circ}\text{C}$ 否则硫酸将被蒸出，影响测定结果。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由包头市环境监测站负责起草。

本标准主要起草人于可钰。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 氟化物的测定

离子选择电极法

GB 7484—87

1 适用范围

本标准适用于测定地面水、地下水和工业废水中的氟化物。

水样有颜色，浑浊不影响测定。温度影响电极的电位和样品的离解，须使试份与标准溶液的温度相同，并注意调节仪器的温度补偿装置使之与溶液的温度一致。每日要测定电极的实际斜率。

1.1 检测限

检测限的定义是在规定条件下的 Nernst 的限值，本方法的最低检测限为含氟化物（以 F^- 计） 0.05mg/L ，测定上限可达 1900mg/L 。

1.2 灵敏度（即电极的斜率）

根据 Nernst 方程式，温度在 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 之间时，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化 $58\pm 1\text{mV}$ 。

1.3 干扰

本方法测定的是游离的氟离子浓度，某些高价阳离子（例如三价铁、铝、和四价硅）及氢离子能与氟离子络合而有干扰，所产生的干扰程度取决于络合离子的种类和浓度、氟化物的浓度及溶液的 pH 值等。在碱性溶液中氢氧根离子的浓度大于氟离子浓度的 $\frac{1}{10}$ 时影响测定。其他一般常见的阴、阳离子均不干扰测定。测定溶液的 pH 为 $5\sim 8$ 。

氟电极对氟硼酸盐离子（ BF_4^- ）不响应，如果水样含有氟硼酸盐或者污染严重，则应先进行蒸馏。

通常，加入总离子强度调节剂以保持溶液中总离子强度，并络合干扰离子，保

持溶液适当的 pH 值，就可以直接进行测定。

2 原理

当氟电极与含氟的试液接触时，电池的电动势 E 随溶液中氟离子活度变化而改变（遵守 Nernst 方程）。当溶液的总离子强度为定值且足够时服从关系式（1）：

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \log c_{F^-} \quad (1)$$

E 与 $\log c_{F^-}$ 成直接关系， $\frac{2.303RT}{F}$ 为该直线的斜率，亦为电极的斜率。

工作电池可表示如下：

Ag | AgCl, Cl^- (0.3mol/L), F^- (0.001mol/L) | LaF_3 | | 试液 | | 外参比电极。

3 试剂

本标准所有试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

3.1 盐酸 (HCl)：2mol/L。

3.2 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84g/ml$ 。

3.3 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)

3.3.1 0.2mol/L 柠檬酸钠—1mol/L 硝酸钠 (TISAB I)：称取 58.8g 二水柠檬酸钠和 85g 硝酸钠，加水溶解，用盐酸调节 pH 至 5~6，转入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

3.3.2 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB II)：量取约 500ml 水于 1L 烧杯内，加入 57ml 冰乙酸、58g 氯化钠和 4.0g 环己二胺四乙酸 (CDTA, cyclohexane dinitrilo tetraacetic acid)，或者 1, 2 环己撑二胺四乙酸 (1, 2-diaminocyclohexane N, N, N-tetraacetic acid)，搅拌溶解。置烧杯于冷水浴中，慢慢地在不断搅拌下加入 6mol/L NaOH (约 125ml) 使 pH 达到 5.0~5.5 之间，转入 1000ml 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

* 待测氟离子浓度 $C_{F^-} < 10^{-2} mol/L$ 时，活度系数为 1，可以用 C_{F^-} 代替其活度 a_{F^-} 。

3.3.3 1mol/L 六次甲基四胺—1 mol/L 硝酸钾—0.03mol/L 钛铁试剂 (TISAB III): 称取 142g 六次甲基四胺 ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) 和 85g 硝酸钾 (KNO_3)、9.97g 钛铁试剂 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 加水溶解, 调节 pH 至 5~6, 转移到 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

3.4 氟化物标准贮备液: 称取 0.2210g 基准氟化钠 (NaF) (预先于 105~110℃ 干燥 2h, 或者于 500~650℃ 干燥约 40min, 干燥器内冷却, 转入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。贮存在聚乙烯瓶中, 此溶液每毫升含氟 100 μg 。

3.5 氟化物标准溶液: 用无分度吸管吸取氟化钠标准贮备液 (3.4) 10.00ml, 注入 100ml 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含氟 (F^-) 10.0 μg 。

3.6 乙酸钠 (CH_3COONa): 称取 15g 乙酸钠溶于水, 并稀释至 100ml。

3.7 高氯酸 (HClO_4): 70~72%。

4 仪器和装置

通常的实验室设备及:

4.1 氟离子选择电极。

4.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

4.3 离子活度计, 毫伏计或 pH 计: 精确到 0.1 mV。

4.4 磁力搅拌器: 具备覆盖聚乙烯或者聚四氟乙烯等的搅拌棒。

4.5 聚乙烯杯: 100ml; 150ml。

4.6 氟化物的水蒸气蒸馏装置: 见上图。

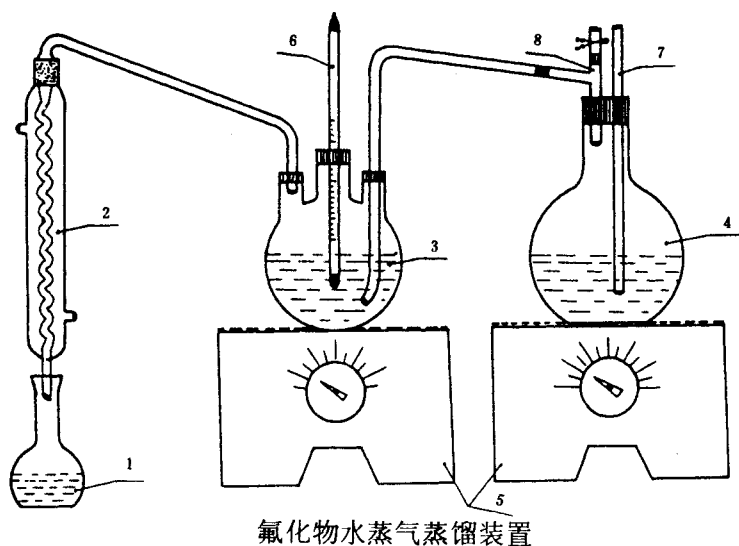
5 采样与样品

5.1 试样: 实验室样品应该用聚乙烯瓶采集和贮存。如果水样中氟化物含量不高, pH 在 7 以上, 也可以用硬质玻璃瓶存放。采样时应先用水样冲洗取样瓶 3~4 次。

5.2 试份: 试样如果成份不太复杂, 可直接取出试份。如果含有氟硼酸盐或者污染严重, 则应先进行蒸馏。

在沸点较高的酸溶液中, 氟化物可形成易挥发的氢氟酸和氟硅酸与干扰组分按以下步骤分离:

准确取适量 (例如 25.00ml) 水样, 置于蒸馏瓶中, 并在不断摇动下缓慢加入 15ml 高氯酸 (3.7), 按图连接好装置, 加热, 待蒸馏瓶内溶液温度约 130℃ 时, 开



氟化物水蒸气蒸馏装置

1—接收瓶（200ml 容量瓶）；2—蛇形冷凝管；3—250ml 直口三角烧瓶；4—水蒸气发生瓶；5—可调电炉；6—温度计；7—安全管；8—三通管（排气用）

始通入蒸汽，并维持温度在 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ ，控制蒸馏速度约 $5 \sim 6\text{ml/min}$ ，待接收瓶馏出液体积约 150ml 时，停止蒸馏，并用水稀释至 200ml，供测定用。

6 步骤

6.1 仪器的准备，按测定仪器及电极的使用说明书进行。

6.2 在测定前应使试份达到室温，并使试份和标准溶液的温度相同（温差不得超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ ）。

6.3 测定

用五分度吸管，吸取适量试份，置于 50ml 容量瓶中，用乙酸钠（3.6）或盐酸（3.1）调节至近中性，加入 10ml 总离子强度调节缓冲溶液（3.3.2），用水稀释至标线，摇匀，将其注入 100ml 聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌棒，插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌时读取电位值 E_x 。在每一次测量之前，都要用水充分冲洗电极，并用滤纸吸干。根据测得的毫伏数，由校准曲线上查找氟化物的含量。

6.4 空白试验

用水代替试份，按 6.3 的条件和步骤进行空白试验。

6.5 校准

6.5.1 校准曲线法

用无分度吸管分别吸取 1.00、3.00、5.00、10.0、20.0ml 氟化物标准溶液 (3.5)，置于 50ml 容量瓶中，加入 10ml 总离子强度调节缓冲溶液 (3.3.2)，用水稀释至标线，摇匀，分别注入 100ml 聚乙烯杯中，各放入一只塑料搅拌棒，以浓度由低到高为顺序，分别依次插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌时读取电位值 E 。在每一次测量之前，都要用水冲洗电极，并用滤纸吸干。在半对数坐标纸上绘制 $E \text{ (mV)} - \log cF^- \text{ (mg/L)}$ 校准曲线，浓度标示在对数分格上，最低浓度标示在横坐标的起点线上。

6.5.2 一次标准加入法

当样品组成复杂或成份不明时，宜采用一次标准加入法，以便减小基体的影响。

先按 6.3 测定出试份的电位值 E_1 ，然后向试份中加入一定量（与试份中氟含量相近）的氟化物标准溶液 (3.4 或 3.5)，在不断搅拌下读取平衡电位值 E_2 。 E_2 与 E_1 的毫伏值以相差 30~40mV 为宜。

结果的计算如式 (2)：

$$C_x = \frac{c_s \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right)}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \left(\frac{V_x}{V_x + V_s} \right)} \quad (2)$$

如以 $Q (\Delta E)$ 表示 $\left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right) / \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_x}{V_x + V_s} \right) \right]$

则得式 (3)：

$$C_x = C_s Q (\Delta E) \quad (3)$$

式中： C_x ——待测试份的浓度，mg/L；

C_s ——加入标准溶液的浓度，mg/L；

V_s ——加入标准溶液的体积，ml；

V_x ——测定时所取试份的体积，ml；

E_1 ——测得试份的电位值，mV；

E_2 ——试份加入标准溶液后测得的电位值, mV;

S ——电极的实测斜率;

ΔE —— $E_2 - E_1$ 。

当固定 V_s 与 V_x 的比值, 可事先将 $Q(\Delta E)$ 用计算器算出, 并制成表供查用, 实际分析时, 按测得的 ΔE 值由表 (见附录第 8 条) 中查出相应的 $Q(\Delta E)$ 。

6.6 电极的存放

电极用后应用水充分冲洗干净, 并用滤纸吸去水分, 放在空气中, 或者放在稀的氟化物标准溶液中, 如果短时间不再使用, 应洗净, 吸去水分, 套上保护电极敏感部位的保护帽, 电极使用前应充分冲洗, 并去掉水分。

7 结果的表示

7.1 计算方法: 氟含量, 以 mg/L 表示。

根据测定所得的电位值, 从校准曲线上, 查得相应的以 mg/L 表示的氟离子含量。

测定结果, 可以用氟离子的 mg/L 表示, 也可以用其他认为方便的方式表示。

如果试份中氟化物含量低, 则应从测定值中扣除空白试验值。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 含氟 $1.0 \mu\text{g/ml}$ 、10 倍量的铝 (Ⅲ), 200 倍的铁 (Ⅲ) 及硅 (Ⅳ) 的合成水样, 九次平行测定的相对标准偏差为 0.3%, 加标回收率为 99.4%;

7.2.2 化工厂、玻璃厂、磷肥厂等的十几种工业废水、二十三个实验的分析, 回收率均在 90%~108% 之间。

附 录 A

(参考件)

A.1 总离子强度调节缓冲溶液的配方可不局限于 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, 加入柠檬酸钠或 CDTA 可优先络合浓度 5.0mg/L 的铝, 钛铁试剂可优先络合 10mg/L 以下的铝, 并释放出氟离子。当水样成分复杂、偏酸 (pH_2 左右) 或者偏碱性 (pH_{12} 左右), 用 TISABⅢ (3.3.3), 可不调节试份的 pH 值。

A.2 不得用手指触摸电极的膜表面, 为了保护电极, 试份中氟的测定浓度最好不要大于 40mg/L。

A.3 插入电极前不要搅拌溶液, 以免在电极表面附着气泡, 影响测定的准确度。

A.4 搅拌速度应适中, 稳定, 不要形成涡流, 测定过程中应连续搅拌。

A.5 如果电极的膜表面被有机物等沾污, 必须先清洗干净后才能使用。清洗可用甲醇, 丙酮等有机试剂, 亦可用洗涤剂。例如, 可先将电极浸入温热的稀洗涤剂 (1 份洗涤剂加 9 份水), 保持 3~5min。必要时, 可再放入另一份稀洗涤剂中。然后用水冲洗, 再在 1+1 的盐酸中浸 30s, 最后用水冲洗干净, 用滤纸吸去水分。

A.6 根据氟化物的络合物稳定常数及干扰实验研究的结果, 均已表明; Al^{3+} 的干扰最严重, Zr^{4+} 、 Sc^{3+} , Th^{4+} 、 Ce^{4+} 等次之, 高浓度的 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也干扰。加入适当的络合剂可以消除它们的干扰。

A.7 一次标准加入法所加入标准溶液的浓度 (c_s), 应比试份浓度 (c_x) 高 10~100 倍, 加入的体积为试份的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$, 以使体系的 TISAB 浓度变化不大。

A.8 附表为 25℃, 体积变化 10% 时, Q 与 ΔE 的对应值。

A.9 水蒸汽蒸馏比直接蒸馏安全。当水样中含有机质, 应用硫酸代替高氯酸, 以防发生爆炸。

A.10 对化学污泥。制酸污泥、钢渣等十七种工业废渣的水浸提液的分析, 加标回收率均在 90%~110% 之间。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人王素芳。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水质检验方法

茜素络合剂比色法测定氟化物

DZ/T 0064.53—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了茜素络合剂比色法测定氟化物的方法。

本标准适用于地下水中氟离子的测定。最低检测量为 $1\mu\text{g}$ ，最佳测定范围为 $0.02\sim 0.4\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

在弱酸性溶液 ($\text{pH}3.8\sim 4.5$) 中，镧离子和茜素络合剂作用生成红色络合物，有氟离子存在时，则生成稳定的蓝色三元络合物，此络合物在波长 620nm 处有最大吸收。借此，可以定量测定氟离子。

水样中含有能和氟离子作用的铝、铁、钛离子或含有能与镧离子作用的磷酸根等离子时，对测定有干扰，需蒸馏分离后进行测定。

3 仪器

分光光度计。

4 试剂

4.1 茜素络合剂溶液：称取茜素络合剂 $[\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 0.77g 于烧杯中，加几滴氨水，用乙酸铵溶液 (200g/L) 10mL 和少量蒸馏水溶解，再加入乙酸钠 82g 和冰乙酸 60mL 转入 1000mL 容量瓶中定容。

4.2 硝酸镧溶液：称取硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 0.86g 溶于少量水中，再加入乙酸钠 30g 和冰乙酸 90mL ，转入 1000mL 容量瓶中定容。

4.3 镧-茜素络合剂混合溶液：根据需要用量，使用前将 4.1 与 4.2 两种溶液等体积混合。

4.4 氟离子标准贮备溶液：称取在 105℃ 烘干 2h 的氟化钠（NaF）0.2210g 于烧杯内，用去离子水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中定容。将溶液贮存于聚乙烯塑料瓶中。此溶液 1mL 含 0.10mg 氟离子。

4.5 氟离子标准溶液：取氟离子标准贮备溶液（4.4）用去离子水逐级稀释至 1mL 含 1.0μg 氟离子。

4.6 丙酮（分析纯）。

4.7 乙酸钠（分析纯）。

4.8 冰乙酸（分析纯）。

5 分析步骤

5.1 样品分析

移取水样 25.0mL 于 50mL 比色管中，用蒸馏水稀释至 50.0mL，加入镧-茜素络合剂混合溶液（4.3）1.0mL，摇匀，加丙酮（4.5）5mL 再摇匀，放置 30min。于分光光度计上，用 1cm 比色杯，以蒸馏水作参比，在波长 620nm 处测量吸光度。

5.2 空白试验

取 25mL 蒸馏水代替试样，按 5.1 步骤与样品同时测定。

5.3 标准曲线的绘制

取氟离子标准（4.4）0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0μg，分别置于一系列 50mL 比色管中，用蒸馏水稀释至 50.0mL，以下按样品分析步骤 5.1 进行。以氟离子浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算氟离子的质量浓度：

$$F^{-} \text{ (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的氟离子量，μg；

V ——所取水样的体积，mL。

7 精密度和准确度

十六个实验室分析统一分发的同一标准样品，室间相对标准偏差为 3.9%；相对误差为-1%。

附 录 A

氟化物的蒸馏分离

(补充件)

水样中的铁、铝、钛、磷酸根等离子，对氟的比色法测定有干扰。因此，在测定之前，需采取蒸馏分离。

A1 方法提要

采用蒸馏方法，氟化物以氢氟酸的形式以沸点高于水的硫酸溶液中蒸出，与水样中其他成分分离。使用较多的水样，可定量回收氟离子。

A2 仪器

A2.1 全玻璃蒸馏器（1000mL）带测温计。

A2.2 可调温电炉。

A3 试剂

A3.1 硫酸（ H_2SO_4 ）， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

A3.2 硫酸银。

A4 蒸馏

A4.1 取 400mL 蒸馏水于蒸馏瓶中，在摇动情况下，慢慢加入 200mL 浓硫酸。为防止爆沸，加入 5~10 粒玻璃珠，将蒸馏设备连接好，先缓慢加热，在允许情况下，提高蒸馏速度（以馏出液低于室温为限），直到瓶内溶液的温度恰好达到 180°C 为止。弃去馏出液。

A4.2 将 4.1 所述步骤中留下的酸混合液（或以前蒸馏剩余液）冷却至 120°C 以下，加 250mL 水样，如水样中的氯化物含量较高时，按试样中每毫克氯化物加入 5mg 硫酸银，然后再进行蒸馏，直到瓶内溶液的温度恰好达到 180°C 为止。馏出液收集在 250mL 容量瓶中，用蒸馏水定容，供分析用。

A4.3 蒸馏瓶中的 H_2SO_4 溶液可以反复使用，直到污染物累积到一定量，以致使

回收率受到影响或馏出液中出现干扰物时停止使用。要用标准氟化物样品，定期蒸馏回收，以检验 H_2SO_4 溶液是否适用。

A4.4 在蒸馏含氟量高的水样后，要再用 250mL 蒸馏水蒸洗蒸馏器，把两次氟化物馏出液合并在一起。蒸馏器长期未用，要同样蒸洗，并弃去馏出液。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东。

地下水水质检验方法

离子选择电极法测定氟化物

DZ/T 0064.54—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了离子选择电极法测定氟化物的方法。

本标准适用于地下水中氟离子的测定，最低检测量因电极性能的差异而稍有不同，一般情况下为 $5\mu\text{g}$ 。最佳测定范围为 $0.1\sim 1900\text{mg/L}$ 。

能与氟离子形成络合物的高价阳离子（ Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等）干扰测定，可以用柠檬酸钠来掩蔽。 OH^- 的干扰，可调节测定溶液的 pH 值来消除。

2 方法提要

氟化镧单晶电极对氟离子有选择性响应。以氟电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，放入被测溶液中，组成一测量电池，其电位值（mV）与溶液中氟离子活度呈线性关系。在控制溶液中总离子强度下，即可直接测得溶液中氟离子含量。

3 仪器

3.1 离子计或 pH 计。

3.2 氟化镧单晶电极。

3.3 饱和甘汞电极。

3.4 电磁搅拌器。

4 试剂

4.1 离子强度缓冲溶液 称取柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 147.0g 和氯化钠 (NaCl) 11.7g, 用去离子水溶解, 并稀释到 1000mL; 再用稀盐酸溶液调节 pH 值为 5.5。

4.2 氟离子标准贮备溶液 称取在 105℃ 烘干 2h 的氟化钠 (NaF) 0.2210g 于烧杯内, 用去离子水溶解后, 移入 1000mL 容量瓶中, 定容。溶液贮存于聚乙烯塑料瓶中。此溶液 1mL 含 0.10mg 氟离子。

4.3 氟离子标准溶液 将氟离子标准贮备溶液 (4.2) 稀释 10 倍, 贮于聚乙烯塑料瓶中。溶液为 1mL 含 0.01mg 氟离子。

5 测定步骤

5.1 样品分析

取水样 50mL 于聚乙烯塑料杯中, 加入离子强度缓冲溶液 (4.1) 5mL, 放入搅拌子, 将塑料杯放在电磁搅拌器 (3.4) 上。向塑料杯中插入已活化好的氟电极 (3.2) 和饱和甘汞电极 (3.3)。开动搅拌器 (3.4), 搅拌 1min, 停止搅拌, 待指针稳定后 (以间隔 1min, 前后两次读数差不超过 1mV 为准), 读取电位值。

5.2 空白试验

取 50mL 蒸馏水代替试样, 按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取氟离子标准 (4.3) 0.005、0.025、0.05、0.10、0.30、0.50mg 于一系列 50mL 容量瓶中, 用去离子水定容。以下步骤按 5.1, 逐个测定标准系列溶液的电位值。以电位值 (mV) 为纵坐标, 氟离子含量为横坐标, 在半对数坐标纸上绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

氟离子含量按下式计算:

$$F(\text{mg/L}) = \rho \times D$$

式中: ρ ——从标准曲线上查出的氟离子质量浓度, mg/L;

D ——水样稀释倍数。

7 精密度和准确度

同一实验室测定氟离子含量为 0.26、0.64 及 5.13mg/L 的水样，其相对标准偏差分别为 2.26%、2.66% 及 1.27%。测定水样中加入 0.4mg/L 及 5mg/L 氟离子标准，回收率分别为 91.5%~99.8% 及 97.4%~101.4%。

22 个实验室分析统一分发的同一标准样品，相对标准偏差为 5.7%；相对误差为 2.4%。

附 录 A

标准添加法测氟

(补充件)

为减小复杂样品的基体影响,可采用标准添加法测定氟。

测定步骤

按本标准 5.1 步骤测出样品的稳定电位值 (E_1) 后,在该样品中加入适量¹⁾的氟离子标准溶液,测出稳定电位值 (E_2)。按式 (A1) 计算氟离子含量:

$$\rho_F = \frac{V_s}{V_F} \rho_s [10^{(E_2 - E_1)/s} - 1]^{-1} \quad (A1)$$

式中: ρ_F ——水样中氟离子的质量浓度, mg/L;

ρ_s ——加入氟离子标准溶液的质量浓度, mg/L;

V_s ——加入氟离子标准溶液的体积, mL;

V_F ——测定时样品的体积; mL;

E_1 ——样品测得的电位值, mV;

E_2 ——样品加入标准溶液后测得的电位值, mV;

s ——电极的斜率, mV。

注: 1) 加入氟离子标准溶液的浓度 ρ_s 一般为样品中氟离子浓度 (ρ_F) 的 10~100 倍, 加入体积 (V_s) 控制在 0.1~0.5mL, 使测得的电位差 ($E_2 - E_1$) 在 30~40mV 较好。

附录 B

标准的有关说明

(参考件)

B1 氟离子选择电极性能的好坏,明显影响检测下限和测定结果的准确性。故应定期检查所用电极的检测限及斜率。

B2 氟离子选择电极在使用前应按说明书要求进行活化,并在去离子水中洗到一定的空白电位值。否则将影响测定结果。

B3 饱和甘汞电极内的饱和氯化钾溶液,应保持一定的液面高度。

B4 如需用标准曲线法测定氟离子含量较低的水样,可在样品中加入少量的氟离子(50mL样品中加0.01mg)。加入氟量在计算结果中予以扣除。

B5 氟离子电极使用时间过长,发现电极表面失去光泽或响应迟缓,重现性差时,可用零号金相砂纸重新抛光后使用。并同时检查参比电极的性能。如仍不正常,则需要更换电极。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质技术方法研究所负责起草。

本标准主要起草人李金英、房素娟。

22. 铅检测方法标准

水质 铅的测定 示波极谱法

GB/T 13896—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了铅含量的示波极谱测定方法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于硝化甘油系列火炸药工业废水中铅含量的测定。

1.2.2 本方法测定范围 $0.10 \sim 10.0 \text{ mg/L}$ ；最低检测浓度为 0.02 mg/L 。

1.2.3 硝化甘油系列火炸药废水中含有的二硝基甲苯影响铅还原峰的测定，本方法采用铅的氧化峰进行测定。在测定其他工业废水时，可根据水质情况选用还原峰或氧化峰进行测定。

2 原理

在盐酸-乙酸钠缓冲溶液 ($\text{pH} 0.65$) -抗坏血酸 (10 g/L) 中，通过线性变化的电压，铅可在滴汞电极 (DME) 上还原或氧化，在示波极谱图上产生特征还原峰 (电流) 或氧化峰 (电流)，在相应的电流-电压曲线图上求出试液中铅的含量。

3 试剂

除另有规定外,所用试剂均应符合国家标准规定的分析纯试剂。所用水为使用前制备的去离子水或不含铅的蒸馏水。

3.1 抗坏血酸 (维生素 C)。

3.2 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$ 。取 83.3mL 盐酸 (36%~38%), 用水稀释至 1000mL。

3.3 乙酸钠溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1\text{mol/L}$ 。称取结晶乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 136g 溶于水, 用水稀释至 1000mL。

3.4 盐酸-乙酸钠缓冲溶液: 盐酸溶液 (3.2) 和乙酸钠溶液 (3.3) 以 (2+1) (V/V) 混合。

3.5 铅标准贮备溶液: 100.0mg/L。称取 0.1598g 经 110℃ 烘干的硝酸铅 (优级纯), 溶于含 1mL 硝酸 (优级纯) 的水中, 用水稀释至 1000mL。

3.6 铅标准溶液: 10.00mg/L。使用前吸取 10.0mL 铅标准贮备溶液 (3.5) 于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻线。

4 仪器和设备

4.1 实验室常用仪器、设备。

4.2 10mL 比色管。

4.3 10mL 电解用烧杯。

4.4 电热板。

4.5 高纯氮气。

注: 所用玻璃仪器均需以 1+9 硝酸浸泡过夜, 再依次用自来水、纯水冲洗干净。

4.6 示波极谱仪。三电极系统: 滴汞电极 (DME) 为指示电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂电极为辅助电极。

注: 汞电极为指示电极并具有三电极系统的其他类型极谱仪也可使用, 但需注意峰电位的改变。

5 分析步骤

5.1 样品预处理

移取适量试料（精确至 0.05mL）于 100mL 烧杯中，加入 0.2mL 硝酸，加水至 10mL。将烧杯置于电热板上微沸蒸发至近干，自然冷却至室温。

5.2 测定

5.2.1 向烧杯（5.1）中加入缓冲溶液（3.4）6mL 溶解残渣，定量转移至 10mL 比色管中，稀释至刻线。

5.2.2 另取 10mL 比色管 8 支，分别加入铅标准溶液（3.6）0.10, 0.40, 0.70, 1.00, 3.00mL 及铅标准贮备溶液（3.5）0.50, 0.70, 0.90mL。

5.2.3 各加入缓冲溶液（3.4）6mL，用水稀释至刻线。

5.2.4 将比色管中测试液分别倒入 10mL 电解烧杯中（约 6mL 即可），各加入 0.06g 抗坏血酸，搅拌均匀。

5.2.5 将电解杯置于极谱仪电解杯座上，通入高纯氮气 3min。放入三电极。

注：采用导数峰测铅可略去本步骤。

5.2.6 将极谱仪起始电位置于 -0.70V（原点电位为 -0.20V），阳极化扫描至 -0.20V。铅氧化峰的电位约在 -0.34V。

5.2.7 分别记录试料及标准试液的峰高，按式（1）求出其峰电流值。

$$i_p = H \cdot K \quad (1)$$

式中： i_p ——峰电流值， μA ；

H ——峰高，精确至 0.5 格；

K ——电流倍率。

5.2.8 以浓度为横坐标，峰电流值为纵坐标，绘制铅校准曲线，从曲线上求出试液中铅的含量。

注：水样澄清可不进行预处理。移取适量试料（精确至 0.05mL）于 10mL 比色管中，加入 6mL 缓冲溶液（3.2.3），稀释至刻线。以下按分析步骤 5.2.2~5.2.8 条进行。

6 分析结果的表述

试料中铅含量按式（2）进行计算：

$$c = m/V \quad (2)$$

式中： c ——试料浓度，mg/L；

m ——从校准曲线上求得试样中铅的含量， μg ；

V ——试料取样体积，mL。

7 精密度和准确度

五个实验室测定标准溶液浓度为 $0.1 \sim 10 \text{mg/L}$ ，相对标准偏差为 $1.5\% \sim 5.1\%$ ；回收率为 $90\% \sim 103\%$ 。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由中国兵器工业第五设计研究院、国营川安化工厂负责起草。

本标准主要起草人刘念辉、张宝华、张朝群。

水质 铅的测定 双硫腙分光光度法

GB 7470—87

1 适用范围

本标准适用于测定天然水和废水中微量铅。测定铅浓度在 $0.01 \sim 0.30 \text{ mg/L}$ 之间。铅浓度高于 0.30 mg/L ，可对样品作适当稀释后再进行测定。

1.1 检出限：当使用光程长为 10 mm 比色皿，试份体积为 100 ml ，用 10 ml 双硫腙萃取时，最低检出浓度可达 0.010 mg/L 。

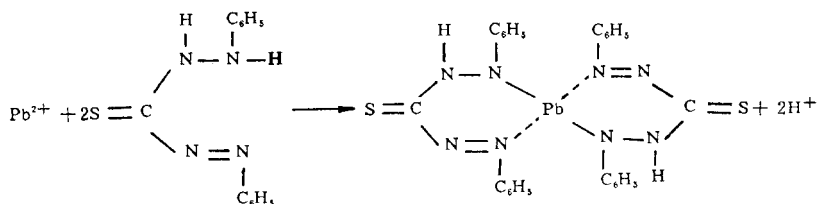
1.2 灵敏度：用四氯化碳萃取，在最大吸光波长 510 nm 测量时，其摩尔吸光系数约为 $6.7 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

2 定义

本标准规定水样经酸消解处理后，测得水样中的总铅量。

3 原理

在 pH 为 $8.5 \sim 9.5$ 的碱性柠檬酸盐-氰化物的还原性介质中，铅与双硫腙形成可被氯仿萃取的淡红色的双硫腙铅整合物，萃取的氯仿混色液，于 510 nm 波长下进行光度测量，从而求出铅的含量，其反应式为：



4 试剂

本标准所用试剂除另有说明外,均为公认的分析纯试剂。所有试剂,特别是缓冲溶液应不含铅。

试验中应使用不含铅的蒸馏水或去离子水。

4.1 氯仿 (CHCl_3)。

4.2 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.67\text{g/ml}$, 优级纯。

4.3 硝酸 (HNO_3) $\rho=1.42\text{g/ml}$ 。

4.3.1 硝酸: 1+4 溶液。

取 200ml 硝酸 (4.3) 用水稀释到 1000ml。

4.3.2 硝酸: 0.2% (V/V) 溶液。

取 2ml 硝酸 (4.3) 用水稀释到 1000ml。

4.4 盐酸: 0.5mol/L 溶液。

取 42ml 盐酸 ($\rho=1.19\text{g/ml}$) 用水稀释到 1000ml。

4.5 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); $\rho=0.90\text{g/ml}$ 。

4.5.1 氨水: 1+9 溶液。

取 10ml 氨水 (4.5) 用水稀释到 100ml。

4.5.2 氨水: 1+100 溶液。

取 10ml 氨水 (4.5) 用水稀释到 1000ml。

4.6 柠檬酸盐-氰化钾还原性溶液。

将 400g 柠檬酸氢二铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$]、20g 无水亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、10g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 和 40g 氰化钾 (KCN) 溶解在水中,并稀释到 1000ml,将此溶液和 2000ml 氨水 (4.5) 混合 (此溶液不可用嘴吸取)。若此溶液含有微量铅,则应用双硫脲专用溶液 (4.13) 萃取,直到有机层为纯绿色。再用纯氯仿 (4.1) 萃取 4~5 次以除去残留的双硫脲。

注:因氰化钾是剧毒药品,因此称量和配制溶液时要特别谨慎小心,萃取时要带胶皮手套,避免沾污皮肤。

4.7 亚硫酸钠溶液。

将 5g 无水亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 溶解在 100ml 无铅去离子水中。

4.8 碘溶液: 0.05mol/L。

将 40g 碘化钾 (KI) 溶解在 25ml 去离子水中, 加入 12.7g 升华碘, 然后用水稀到 1000ml。

4.9 铅标准贮备溶液。

将 0.1599g 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (纯度 $\geq 99.5\%$) 溶解在约 200ml 水中, 加入 10ml 硝酸 (4.3) 后用水稀释到 1000ml 标线 [或将 0.1000g 纯金属铅 (纯度 $> 99.9\%$) 溶解在 20ml 1+1 硝酸中, 然后用水稀释到 1000ml 标线]。此溶液每毫升含 $100\mu\text{g}$ 铅。

4.10 铅标准工作溶液。

取 20ml 铅标准贮备溶液 (4.9) 置于 1000ml 容量瓶中, 用水稀释到标线, 摇匀, 此溶液每毫升含 $2.00\mu\text{g}$ 铅。

4.11 双硫腙贮备溶液。

称取 100mg 纯净双硫腙 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NNCSNHNHC}_6\text{H}_5$) 溶于 1000ml 氯仿 (4.1) 中, 贮于棕色瓶小放置在冰箱内备用, 此溶液每毫升含 $100\mu\text{g}$ 双硫腙。如双硫腙试剂不纯, 可按下述步骤提纯: 称取 0.5g 双硫腙溶于 100ml 氯仿小, 用定量滤纸滤去不溶物, 滤液置分液漏斗中, 每次用 20ml 氨水 (4.5.2) 提取五次, 此时双硫腙进入水层, 合并水层然后用盐酸 (4.4) 中和。再用 250ml 氯仿 (4.1) 分三次提取, 含并氯仿层, 将此双硫腙氯仿溶液放入棕色瓶中, 保存于冰箱内备用。此溶液的准确浓度可按下述方法测定: 取一定量上述双硫腙氯仿溶液, 置 50ml 容量瓶中以氯仿稀释定容, 然后将此溶液置于 10mm 光程的比色皿中, 于 606nm 波长测量其吸光度, 将此吸光度被除以摩尔吸光系数 $4.06 \times 10^4 / \text{mol} \cdot \text{cm}$ 即可求得双硫腙的准确浓度。

4.12 双硫腙工作溶液。

取 100ml 双硫腙贮备溶液 (4.11) 置 250ml 容量瓶中, 用氯仿稀释到标线。此溶液每毫升含 $40\mu\text{g}$ 双硫腙。

5.13 双硫腙专用溶液。

将 250mg 双硫腙溶解在 250ml 氯仿中。此溶液不需要纯化, 因为用它萃取的所有萃取液都将弃去。

5 仪器

所用玻璃仪器, 包括样品容器, 在使用前需用硝酸清洗, 并用自来水和无铅蒸

馏水冲洗洁净。

5.1 分光光度计。

5.2 pH 计。

5.3 150、250ml 分液漏斗。

6 采样和样品

6.1 实验室样品

按照国家标准的相关规定进行采集。水样采集后，每 1000ml 水样立即加入 2.0ml 硝酸 (4.3) 加以酸化 (pH 约为 1.5)，加入 5ml 碘溶液 (4.8) 以避免挥发性有机铅化合物在水样处理和消化过程中损失。

6.2 试样

除非证明试样的消化处理是不必要的，例如不含悬浮物的地下水和清洁的地面水可直接测定。否则要按下述二种情况进行预处理：

6.2.1 比较浑浊的地面水，每 100ml 试样加入 1 ml 硝酸 (4.3)，置于电热板上微沸消解 10min。冷却后用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸 (4.3.2) 洗涤数次，然后用硝酸 (4.3.2) 稀释到一定体积，供测定用。

6.2.2 含悬浮物和有机物较多的地面水或废水，每 100ml 试样 (含铅量 $\geq 1\mu\text{g}$) 加入 5ml 硝酸 (4.3)，在电热板上加热消解到 10ml 左右，稍冷却，再加入 5ml 硝酸 (4.3) 和 2ml 高氯酸 (4.2) (注意：严禁将高氯酸加到含有还原性有机物的热溶液中，只有预先用硝酸加热处理后才能加入高氯酸，否则会引起强烈爆炸)，继续加热消解，蒸发至近干 (但勿蒸干)。冷却后，用硝酸 (4.3.2) 温热溶解残渣，再冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸 (4.3.2) 洗涤数次，滤液用硝酸 (4.3.2) 稀释定容，供测定用。每分析一批试样要平行操作两个空白试验。

6.3 试份

过量干扰物的消除：铋、锡和铊的双硫脲盐与双硫脲铅的最大吸收波长不同，在 510nm 和 465nm 分别测量试份的吸光度，可以检查上述干扰是否存在。从每个波长位置的试份吸光度中扣除同一波长位置空白试验的吸光度，计算出试份吸光度的校正值。计算 510nm 处吸光度校正值与 465nm 处吸光度校正值的比值。吸光度校正值的比值对双硫脲铅盐为 2.08，而对双硫脲铋盐为 1.07。如果分析试份时求得的比值明显小于 2.08，即表明存在干扰，这时需另取 100ml 试样 (6.2) 并按以

下步骤处理：对未经消化的试样，加入 5ml 亚硫酸钠溶液（4.7）以还原残留的碘，根据需要，在 pH 计上，用硝酸（4.3.1）或氨水（4.5.1）将试样的 pH 调为 2.5，将试样转入 250ml 分液漏斗中，用双硫腙专用溶液（4.13）至少萃取三次，每次用 10ml，或者萃取到氯仿层呈明显的绿色。然后用氯仿（4.1）萃取，每次用 20ml，以除去双硫腙（绿色消失）。水相备作测定用。

7 步骤

7.1 测定

7.1.1 显色萃取

向试份（含铅量不超过 300g，最大体积不大于 100ml）加入 10ml 硝酸（4.3.1）和 50ml 柠檬酸盐-氰化钾还原性溶液（4.6），摇匀后冷却到室温，加入 10ml 双硫腙工作溶液（4.12），塞紧后，剧烈摇动分液漏斗 30s，然后放置分层。

7.1.2 吸光度的测量

在分液漏斗的茎管内塞入一小团无铅脱脂棉花，然后放出下层有机相，弃去 1~2ml 氯仿层后，再注入 10mm 比色皿中，在 510nm 测量萃取液的吸光度，测量前用双硫腙工作溶液（4.12）将仪器调零（注意：第一次采用本方法时应检验最大吸光度波长，以后的测定中均使用此波长），由测量所得吸光度扣除空白试验吸光度再从校准曲线上查出铅量。然后按 8.1 的公式计算样品中铅的含量。

7.2 空白试验

按 6.3 和 7.1 的方法进行处理，但用无铅水代替试份，其他试剂用量均相同。

7.3 校准

7.3.1 制备一组校准溶液：向一系列 250ml 分液漏斗中，分别加入铅标准工作溶液（4.10）0、0.50、1.00、5.00、7.50、10.00、12.50、15.00ml，各加适量无铅去离子水以补充到 100ml，然后按 7.1 所述步骤进行操作。

7.3.2 校准曲线的绘制：从上述测得吸光度扣除试剂空白（零浓度）的吸光度后，绘制 10mm 比色皿光程的吸光度对铅量的曲线。这条线应为通过原点的直线。

7.3.3 定期检查校准曲线，特别当每次使用一批新试剂时要检查。

8 结果的表示

8.2 计算方法

样品中铅的浓度 c (mg/L) 按下式计算:

$$c = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从校准曲线上求得铅量, μg ;

V ——用于测定的试样体积, ml。

8.2 报告结果

结果最多以两位有效数字表示。

9 精密度和准确度

对河水中含铅 0.010mg/L 进行测定时, 相对标准偏差为 6.8%, 相对误差为 -1.4%, 当铅含量为 0.026mg/L 时, 测定的相对标准偏差为 4.8%, 相对误差为 15%。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国科学院环境化学研究所负责起草。

本标准主要起草人洪水皆。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定铅

DZ/T 0064.35—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定铅的方法。

本标准适用于地下水中铅的测定。最低检测量为 $0.05\mu\text{g}$ 。其测定范围为 $0.5\sim 2000\mu\text{g/L}$ 。

水中一般的共存离子均不干扰测定。但锡、砷、硒、碲严重干扰测定，可在样品处理时，加入一定量的氢碘酸蒸干 $1\sim 2$ 次，使其挥发而消除干扰。底液中的离子强度不能过高，过高时对铅波会产生一定的影响，如钛、铁、铝、钾、钠、铵等离子浓度过高，使铅波受到抑制，当钙、钠含量大于 200mg/L 时，不宜加大浓缩倍率。遇此情况，可用标准加入法或用巯基棉分离富集铅离子后再进行测定。

2 方法提要

在乙醇-碘化钾-钒(VI)-抗坏血酸溶液中，铅离子与碘化钾作用，形成络合物，当其在滴汞电极上还原时，首先被吸附在汞滴上得到电子，还原成零价。新生态的零价铅，迅速被反应层中的钒(VI)氧化，生成 PbI_4^{2-} ，经循环作用，使电极表面物质的还原电流聚集，从而提高铅的测定灵敏度。

3 仪器

3.1 极谱仪。

3.2 三电极（滴汞、饱和甘汞、铂丝）。

4 试剂

4.1 氢碘酸 (HI), $\rho=1.66\text{g/mL}$ 。

4.2 盐酸溶液 (1+2)。

4.3 乙醇溶液 (6%)：取无水乙醇 6mL 以蒸馏水稀释至 100mL。

4.4 碘化钾溶液 (400g/L)。

4.5 抗坏血酸。

4.6 钒 (VI) 溶液：称取偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 5.85g 于 250mL 烧杯中，加入硫酸溶液 (10%) 100mL，搅匀，加入抗坏血酸 2g，温热并搅拌至溶液呈透明的深天蓝色，贮存于滴瓶中备用。

4.7 铅标准贮备溶液：准确称取金属铅 (光谱纯) 0.1000g，溶于硝酸溶液 (1+1) 20mL 中，用二次蒸馏水定容至 1000mL，此溶液 1mL 含 0.10mg 铅。

4.8 铅标准溶液：取铅的标准贮备溶液 (4.7) 经逐级稀释至 1mL 含 0.10 μg 铅。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 移取 $\text{pH}\leq 2$ 的硝酸酸化水样 100.0mL 于 150mL 烧杯中，在低温电热板上蒸发至小体积。以少量亚沸蒸馏水吹洗杯壁，继续加热至干，滴加氢碘酸 (4.1) 4 滴，再次蒸干，取下。

5.1.2 加盐酸溶液 (4.2) 数滴，至残渣完全溶解。加乙醇溶液 (4.3) 10mL，碘化钾溶液 (4.4) 4 滴，抗坏血酸 (4.5) 1mg，待黄色退去，再加钒 (VI) 溶液 (4.6) 4 滴，混匀。将溶液倒入 10mL 电解池中，插入三电极 (3.2)，于起始电位 -0.35V 作导数极谱图，记录峰电流值。

5.2 空白试验

取 2 只 150mL 的烧杯加入少量亚沸蒸馏水，滴加氢碘酸 (4.1) 4 滴在低温电热板上蒸干，以下步骤按 5.1.2 进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确分取铅标准 (4.8) 0、0.05、0.10……2.00 μg 于一系列 50mL 烧杯中，加氢碘酸 (4.1) 4 滴，在低温电热板上蒸干。以下步骤按 5.1.2 进行。以铅离子浓度对峰电流值，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算铅的质量浓度：

$$\text{Pb (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的铅量， μg ；

V ——取水样体积， mL 。

7 精密度和准确度

同一实验室测定铅含量为 $23\mu\text{g/L}$ 的水样 10 次，相对标准偏差为 6.57%，回收率为 90%~115%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 在本实验条件下,常规波因有底液空白,痕量铅波不明晰,灵敏度差。而导数波的波形清晰,效果较好。

A2 底液中有少量的乙醇存在时,可抑制底液的背景电流,铅的催化电流随乙醇量的增加稍有降低,为抑制底液中的背景电流,又能保持较高的灵敏度,以控制乙醇浓度在 5%~7%为好。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由河南省地矿厅环境地质总站负责起草。

本标准主要起草人吕水明。

23. 汞检测方法标准

水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法

GB 7468—87

本标准等效采用 ISO 5666/1、3《无焰原子吸收分光光度法测定总汞》第一、三部分，规定了采用高锰酸钾-过硫酸钾法，或溴酸钾-溴化钾法消解水样，用冷原子吸收分光光度法测定水中总汞。

总汞：是指未过滤的水样，经剧烈消解后测得的汞浓度，它包括无机的和有机结合的、可溶的和悬浮的全部汞。

1 适应范围

本标准适用于地面水、地下水、饮用水、生活污水及工业废水。

碘离子浓度大于等于 3.8mg/L 时会明显影响高锰酸钾-过硫酸钾消解法的回收率与精密度。

当洗净剂浓度大于等于 0.1ml/L 时，采用溴酸钾-溴化钾消解法，其汞的回收率小于 67.7%。

若有机物含量较高，6.1.1.2 或 6.2.1 步骤中规定的消解试剂最大用量不足以氧化样品中有机物，则本方法不适用。

本标准最低检出浓度为含汞 0.1 μ g/L；在最佳条件下（测汞仪灵敏度高，基线

噪音及试剂空白值极低), 当试份体积为 200ml 时, 最低检出浓度可达 $0.05\mu\text{g/L}$ 。

2 原理

汞原子蒸气对波长 253.7nm 的紫外光具有强烈的吸收作用, 汞蒸气浓度与吸收值成正比。

在硫酸-硝酸介质及加热条件下, 用高锰酸钾和过硫酸钾将试样消解; 或用溴酸钾和溴化钾混合试剂, 在 20°C 以上室温和 $0.6\sim 2\text{mol/L}$ 的酸性介质中产生溴, 将试样消解, 使所含汞全部转化为二价汞。

用盐酸羟胺将过剩的氧化剂还原, 再用氯化亚锡将二价汞还原成金属汞。

在室温通入空气或氮气流, 将金属汞汽化, 载入冷原子吸收测汞仪, 测量吸收值, 可求得试样中汞的含量。

3 试剂

除另有说明, 分析中仅使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂, 其中汞含量要尽可能少。

如采用的试剂导致空白值偏高, 应改用级别更高或选择某些工厂生产的汞含量更低的试剂, 或自行提纯精制。

配制试剂或试样稀释定容, 均使用无汞蒸馏水 (3.1)。试剂一律盛于磨口玻璃试剂瓶。

3.1 无汞蒸馏水。

二次重蒸馏水或电渗析去离子水通常可达到此纯度。也可将蒸馏水加盐酸 (3.3) 酸化至 pH3, 然后通过巯基棉纤维管 (3.10.1) 除汞。

3.2 硫酸 (H_2SO_4): $\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$, 优级纯。

3.3 盐酸 (HCl): $\rho_{20}=1.19\text{g/ml}$, 优级纯。

3.4 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 优级纯。

3.5 硝酸 (HNO_3): $\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$, 优级纯。

3.6 硝酸 (3.5) 溶液: 按 1+1 稀释之。

3.7 高锰酸钾溶液: 50g/L 。

将 50g 高锰酸钾 (KMnO_4 , 优级纯, 必要时重结晶精制) 用水 (3.1) 溶解, 稀释至 1000ml。

3.8 过硫酸钾溶液：50g/L。

将 50g 过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$) 用水 (3.1) 溶解，稀释至 1000ml。

3.9 溴酸钾 (0.1mol/L) - 溴化钾 (10g/L) 溶液 (简称溴化剂)。

用水 (3.1) 溶解 2.784g (准确到 0.001g) 溴酸钾 ($KBrO_3$ ，优级纯)，加入 10g 溴化钾 (KBr)，用水 (3.1) 稀释到 1000ml，置棕色试剂瓶中保存。若见溴释出，则应重新配制。

3.10 200g/L 盐酸羟胺溶液。

将 20g 盐酸羟胺 ($NH_2OH \cdot HCl$) 用水 (3.1) 溶解，稀释至 100ml。常含有汞，必须提纯。当汞含量较低时，采用 3.10.1 法；汞含量高时，先按 3.10.2 法除掉大量汞，再按 3.10.1 法除尽汞。

3.10.1 巯基棉纤维管除汞法：在内径 6~8mm、长 100mm 左右、一端拉细的玻璃管，或 500ml 分液漏斗放液管中，填充 0.1~0.2g 巯基棉纤维 (3.11)，将待净化试剂以 10ml/min 速度流过一至二次即可除尽汞。

3.10.2 萃取法：取 250ml 盐酸羟胺溶液 (3.10) 注入 500ml 分液漏斗中，每次加入 15ml 含二苯基硫巴脲 (双硫脲 $C_{13}H_{12}N_4S$) 0.1g/L 的四氯化碳 (CCl_4) 溶液，反复进行萃取，直至含双硫脲的四氯化碳溶液保持绿色不变为止。然后用四氯化碳萃取，以除去多余的双硫脲。

3.11 巯基棉纤维 (sulfhydryl cotton fiber, 缩写 S.C.F)。

于棕色磨口广口瓶中，依次加入 100ml 硫代乙醇酸 ($CH_2SHCOOH$ ，分析纯)、60ml 乙酸酐 [$(CH_3CO)_2O$]、40ml36% 乙酸 (CH_3COOH)、0.3ml 浓硫酸 (3.2)，充分混匀，冷却至室温后，加入 30g 长纤维脱脂棉，铺平，使之浸泡完全，用水冷却，待反应热散去后，加盖，放入 $40 \pm 2^\circ C$ 烘箱中 2~4 天后取出。用耐酸过滤漏斗抽滤，用无汞蒸馏水 (3.1) 充分洗涤至中性后，摊开，于 $30 \sim 35^\circ C$ 下烘干。成品放棕色磨口广口瓶中避光，较低温度下保存。

3.12 200g/L 氯化亚锡溶液。

将 20g 氯化亚锡 ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 置于干烧杯中，加入 20ml 盐酸 (3.3)，微微加热。待完全溶解后，冷却，再用蒸馏水 (3.1) 稀释至 100ml。若有汞，可通入氮气鼓泡除汞。

3.13 汞标固定液 (简称固定液)。

将 0.5g 重铬酸钾 (3.4) 溶于 950ml 蒸馏水 (3.1) 中，再加 50ml 硝酸

(3.5)。

3.14 汞标准贮备溶液。

称取放置在硅胶干燥器中充分干燥过的 0.1354g 氯化汞 (HgCl_2)，称准到 0.0001g，用固定液 (3.13) 溶解后，转移到 1000ml 容量瓶 (A 级) 中，再用固定液 (3.13) 稀释至标线，摇匀。此溶液每 1ml 含 $100\mu\text{g}$ 汞。

3.15 汞标准中间溶液。

用吸管 (A 级) 吸取汞标准贮备溶液 (3.14) 10.00ml，注入 100ml 容量瓶 (A 级)，加固定液 (3.13) 稀释至标线，摇匀。此溶液 1ml 含 $10.0\mu\text{g}$ 汞。

3.16 汞标准使用溶液。

用吸管 (A 级) 吸取汞标准中间溶液 (3.15) 10.00ml，注入 1000ml 容量瓶 (A 级)。用固定液 (3.13) 稀释至标线，摇匀。室温阴凉处放置，可稳定 100 天左右。此溶液 1ml 含 $0.1001\mu\text{g}$ 汞。

3.17 稀释液。

将 0.2g 重铬酸钾 (3.4) 溶于 972.2ml 水 (3.1) 中，再加入 27.8ml 硫酸 (3.2)。

3.18 变色硅胶： $\phi 3\sim 4\text{mm}$ ，干燥用。

3.19 经碘化处理的活性碳。

称取 1 份质量碘，2 份质量碘化钾和 20 份质量蒸馏水，在玻璃烧杯中配成溶液，然后向溶液中加入约 10 份质量的柱状活性碳（工业用，柱状， $\phi 3$ 长 $3\sim 7\text{mm}$ ）。用力搅拌至溶液脱色后，从烧杯中取出活性碳，用玻璃纤维把溶液滤出，然后在 100°C 左右烘干 $1\sim 2\text{h}$ 即可。

3.20 仪器洗液。

将 10g 重铬酸钾 (3.4) 溶于 9L 水中，加入 1000ml 硝酸 (3.5)。

4 仪器

一般实验室仪器和以下专用仪器：

其载气净化系统，可根据不同测汞仪特点及具体条件，参考下图进行连接。

所有玻璃仪器及盛样瓶，均用仪器洗液 (3.20) 浸泡过夜，用蒸馏水冲洗干净。

4.1 测汞仪。

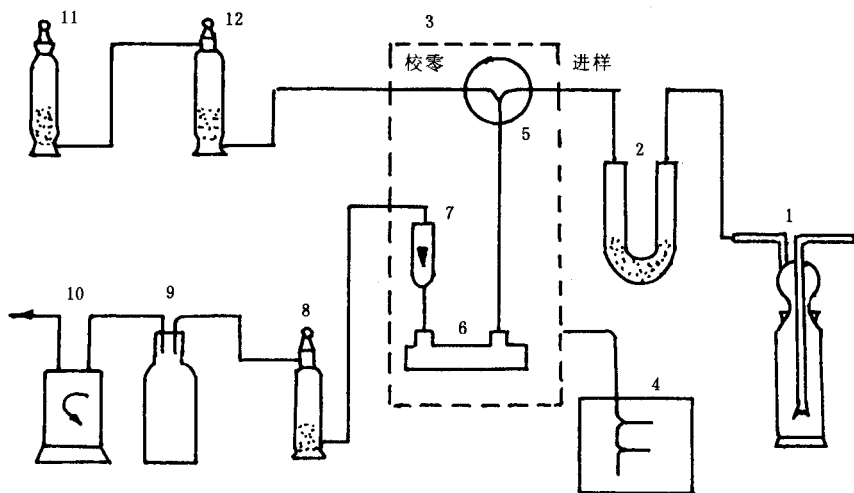


图1 测汞装置气路连接示意图

- 1—汞还原器；2—U形管；3—测汞仪；4—记录仪；5—三通阀；
6—吸收池；7—流量控制器，量程0~3L/min；8、12—汞吸收塔；
9—气体缓冲瓶，10L；10—机械真空泵，抽气速率0.5L/s；
11—空气干燥塔（内盛变色硅胶）

4.2 台式自动平衡记录仪：量程与测汞仪匹配。

4.3 汞还原器：总容积分别50、75、100、250、500ml，具有磨口，带莲蓬形多孔吹气头的玻璃翻泡瓶。

4.4 U形管（ $\phi 15 \times 110\text{mm}$ ）：内填变色硅胶（3.18）60~80mm长。

4.5 三通阀。

4.6 汞吸收塔：250ml玻璃干燥塔，内填经碘化处理的柱状活性炭（3.19）。

5 实验室样品保存

5.1 盛样容器：采用硼硅玻璃瓶或高密度聚乙烯塑料壶，样品尽量充满容器，以减少器壁吸附。

5.2 保存方法及时间：采样后应立即按每升水样中加10ml浓硫酸（3.2），检查pH应小于1，否则应适当增加硫酸，然后加入0.5g重铬酸钾（3.4），若橙色消失，应适当补加，使水样呈持久的淡橙色。密塞，摇匀后置室内阴凉处，可保存一个月。

5.3 样品量：为保证样品的代表性和足够分析用，采取废水量不应少于 500ml，地面水不少于 1000ml。

6 试样制备

试样制备方法，可根据样品特性，由以下两种消解法中进行选择：

6.1 高锰酸钾-过硫酸钾消解法

6.1.1 近沸保温法

该方法适用于一般废水或地面水、地下水。

6.1.1.1 将实验室样品（第 5 章）充分摇匀后，立即准确吸取 10~50ml 废水（或 100~200ml，清洁地面水或地下水），注入 125ml（或 500ml）锥形瓶中，取样量少者，应补充适量无汞蒸馏水（3.1）。

6.1.1.2 依次加 1.5ml 浓硫酸（3.2）（对清洁地面水或地下水应加 2.5~5.0ml，使硫酸浓度约为 0.5mol/L），1.5ml 硝酸溶液（3.6）（对地面水或地下水应加 2.5~5.0ml）、4ml 高锰酸钾溶液（3.7），如果不能至少在 15min 维持紫色，则混合后再补加适量高锰酸钾溶液，以使颜色维持紫色，但总量不超过 30ml。然后，再加 4ml 过硫酸钾溶液（3.8），插入小漏斗，置于沸水浴中使样液在近沸状态保温 1h，取下冷却。

6.1.1.3 临近测定时，边摇边滴加盐酸羟胺溶液（3.10），直至刚好将过剩的高锰酸钾及器壁上二氧化锰全部褪色为止。

6.1.1.4 将废水试样转入 100ml 容量瓶，立即用稀释液（3.17）稀至刻度。清洁地面水或地下水则不必进行此步骤。

6.1.2 煮沸法

该方法对消解含有机物、悬浮物较多，组成复杂的废水，效果比近沸保温法（6.1.1）好。

6.1.2.1 将实验室样品（第 5 章）充分摇匀后，立即根据样品中汞含量，准确吸取 5~50ml 废水，置于 125ml 锥形瓶中。取样量少者，应补加无汞蒸馏水（3.1），使总体积约 50ml。

6.1.2.2 按步骤 6.1.1.2 加入试剂。

6.1.2.3 向样液中加数粒玻璃珠或沸石，插入小漏斗，擦干瓶底，然后置高温电炉或高温电热板上加热煮沸 10min，取下冷却。

6.1.2.4 以下操作同步骤 6.1.1.3 及 6.1.1.4。

6.2 溴酸钾-溴化钾消解法

该方法特别适用于清洁地面水、或地下水、饮用水，也适用于含有机物（特别是洗净剂）较少的生活污水与工业废水。

6.2.1 将实验室样品（第 5 章）充分摇匀，立即准确分取 10~50ml 注入 100ml 容量瓶，取样少于 50ml 时，应补加适量水（3.1）。再加 2.5ml 浓硫酸（3.2）、2.5ml 溴化剂（3.9），加塞，摇匀，20℃ 以上室温放置 5min 以上。样品中应有橙黄色溴释出，否则可适当补加溴化剂（3.9）。但每 50ml 样品中最大用量不应超过 8ml。若仍无溴释出，则该方法不适用，可改用方法 6.1.2 进行消解。

6.2.2 临测定前，边摇边滴加盐酸羟胺溶液（3.10）还原过剩的溴，立即用稀释液（3.17）稀至标线，分取适量试份进行测定。

注：清洁地面水，地下水或饮用水，则分取 200ml 样品（第 5 章），注入 250ml 容量瓶中，按比例加入试剂进行消解。试样最后不稀释定容，测定时将试样全部倾入 500ml 汞还原器中。

6.3 空白试样

每分析一批试样，应同时用无汞蒸馏水（3.1）代替样品，按试样制备步骤 6.1 或 6.2 相同操作制备二份空白试样，并把采样时加的试剂量考虑在内。

7 测定

7.1 连接好仪器，更换 U 形管（4.4）中硅胶（3.18），按说明书调试好测汞仪（4.1）及记录仪（4.2），选择好灵敏度档及载气流速。将三通阀（4.5）旋至“校零”端。

注：接入填有变色硅胶的 U 形管，可消除水雾及微量易挥发性有机物干扰，使零点稳定。但硅胶不宜填充太多，否则会增大气阻，严重影响灵敏度。应采取少填勤更换方式。新鲜变色硅胶对汞蒸气稍有吸附作用，因此，测总汞含量低的试样时，应在正式进行测定前，先取中等含量的标准系列溶液，按测定步骤（7.2）进行操作二至三次，使变色硅胶表面吸附汞达动态平衡，然后才正式进行测定，当有一半硅胶变红时，应更换硅胶。

7.2 取出汞还原器吹气头（4.3），逐个吸取 10.00ml。按步骤 6.1 或 6.2 制备的试样或空白试样（6.3）溶液作为试份，注入汞还原器（4.3）中，加入 1ml 氯化亚锡溶液（3.12），迅速插入吹气头，然后将三通阀（4.5）旋至“进样”端，使载气

通入汞还原器 (4.3)。此时试份中汞被还原汽化成汞蒸气, 随载气流载入测汞仪的吸收池, 表头指针和记录笔迅速上升, 记下最高读数或峰高。待指针和记录笔重新回零后, 将三通阀 (4.5) 旋回“校零”端, 取出吹气头, 弃去废液, 用蒸馏水洗汞还原器 (4.3) 二次, 再用稀释液 (3.17) 洗一次, 以氧化可能残留的二价锡, 然后进行另一试份的测定。

注: 对汞含量低的样品, 为提高灵敏度, 应适当增加试份体积 (最大体积为 200ml), 按每 40ml 试份小加 1ml 氯化亚锡溶液后, 迅速插入吹气头, 先在闭气条件下, 用手将汞还原器沿前后或左右方向强烈振摇 1min, 然后将三通阀旋至“进样”端, 其余操作均相同。此时校准曲线系列试份体积及测定操作均应与试样相同。

8 校准

取 100ml 容量瓶 (A 级) 八个, 用 5ml 的刻度吸管 (A 级), 准确吸取每毫升含汞 $0.100\mu\text{g}$ 的汞标准使用溶液 (3.16) 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00ml 注入容量瓶中, 用稀释液 (3.17) 稀释至标线, 摇匀, 然后完全按照测定试样步骤 (7.2) 对每一个标准系列溶液进行测定。

注: 测定清洁地面水时, 应当天吸取汞标准使用溶液 (3.16), 用汞标固定液 (3.13) 配制汞浓度为 10ng/ml 的汞标准临时使用溶液, 用作制备汞浓度为 0、0.025、0.050、0.100、0.150、0.200、0.250 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。

最后以扣除空白 (零标准溶液) 后的标准系列各点测定值 (与汞浓度成正比的) 为纵坐标, 以相应标准试份溶液汞浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 绘制测定值-浓度校准曲线。

注: 由于汞蒸气的发生受较多外界因素的影响, 如载气流速、温度、酸度、汞还原器和气液体积比等, 因此每次测定均应同时绘制校准曲线。环境温度低于 10°C 时, 灵敏度会明显降低。

9 结果的表示

9.1 计算方法

样品试份中汞浓度可根据扣除空白试份 (6.3) 后的样品试份测定值 (与汞浓度成正比的), 直接从校准曲线上查得, 再乘以样品被稀释的倍数, 即得样品中汞含量。其计算公式如下:

$$c=c_1\times\frac{V_0}{V}\times\frac{(V_1+V_2)}{V_1}$$

式中： c ——水样中汞的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 c_1 ——被测样品试份中汞的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
 V ——制备试样时分取样品体积， ml ；
 V_0 ——按步骤 6.1 或 6.2 制备试样时定容体积， ml ；
 V_1 ——采取的水样体积， ml ；
 V_2 ——采样时向水中加入硫酸体积， ml 。

如果对采样时加入的试剂体积忽略不计，则上列公式中，等号后第三项 $\frac{V_1+V_2}{V}$ 可以略去。

结果应视含量高低，分别以三位或二位有效数字表示。

9.2 精密度和准确度

采用高锰酸钾-过硫酸钾消解法，使用 A、B 两样品进行了 ISO 实验室间测试，其中样品 B 含有 1.5mg/L 碘化物离子。

采用溴消化法，使用 C、D、E 三样品进行 ISO 试验室间试验，其中 D、E 样均系用苯基乙酸汞 ($\text{HgC}_8\text{H}_8\text{O}_2$) 配制，且 E 样中含 150mg/L 碘化物离子。

将测试结果按 ISO 5725 进行统计分析，数据详见下表。

样品	参加的 试验室 数目	删除的 试验室 数目	标准值 $\mu\text{g/L}$	测得平均值 $\mu\text{g/L}$	标准偏差			
					重复性		再现性	
					绝对	相对%	绝对	相对%
A	47	3	0.58	0.5803	0.050	8.6	0.166	28.6
B	47	5	0.67	0.5609	0.057	10.2	0.326	58.0
C	47	5	2.272	2.418	0.121	5.0	0.259	10.7
D	48	6	2.033	2.018	0.097	4.8	0.231	11.5
E	48	7	2.168	2.205	0.077	3.5	0.235	10.7

附录 A

提高测量灵敏度，降低检出限的主要措施

(参考件)

由于清洁地面水和地下水中汞含量很低，通常小于 $0.1\mu\text{g/L}$ ，因此尽力采取措施，提高测量灵敏度，降低检出限具有特别重要的意义。为此，除接入载气净化、干燥装置、注意容器清洗、避免沾污，尽力使用无汞高纯试剂和采用适当的提纯净化措施外，测量时还应采取以下措施增加进入吸收池内汞原子蒸气的瞬时浓度。

A.1 加入氯化亚锡后，先在闭气条件下用手或振荡器充分振荡 $30\sim 60\text{s}$ ，待完全达到气液平衡后才将汞蒸气抽入（或吹入）吸收池。实验证实，在相同条件下，采取此操作可使信号值比不振荡的读数高 $80\sim 110\%$ ，视温度、载气流速和汞还原器的翻泡效率而定。

A.2 选择大小适当、汽化效果好的汞还原器。

汞还原器大小，应根据测定时的试份体积决定。吹气头形状以莲蓬形最佳，且与底部距离越近越好。采用抽气（或吹气）鼓泡法进样时，气相与液相体积比为 $1:1\sim 5:1$ 时，对灵敏度影响很小，以 $2:1\sim 3:1$ 左右最佳；当采用闭气振摇操作时，反而以 $3:1\sim 8:1$ 时灵敏度高。

A.3 当室温低于 10°C 时，不能进行测定，应采取提高操作间环境温度的办法来提高试份的汽化温度。

A.4 适当增加试份体积。如测清洁地面水，试份体积常取 $100\sim 200\text{ml}$ 。

A.5 选择合适的载气流速与进样方式。

当采用抽气（或吹气）鼓泡法进样时，流速太大会使进入吸收池的汞蒸气浓度降低；流速过小，又会使汽化速度减慢。按气路装置图，选择 $0.8\sim 1.2\text{L/min}$ 较好。若采取抽入气相法，即将吹气头上的吹气管截去一部分，使之离液面约 $5\sim 10\text{mm}$ ，加入氯化亚锡后，先闭气振摇 1min ，然后才通入载气，将汞蒸气抽入（或吹入）吸收池，此法不仅灵敏度最高，且零点最稳定。缺点是残留在废液中的汞污染室内空气。

按前述措施，当被测试份体积分别为 200ml ， 10ml 时，在最佳条件下，每峰高所代表的试份中汞浓度分别为 0.0039 、 $0.0165\mu\text{g/L}$ 。六次以上平行测定汞标

准的结果，其相对偏差一般 $\leq 5\%$ ，对浓度为 $0.010 \sim 0.099 \mu\text{g/L}$ 级的测定，一般都 $\leq 10\%$ 。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由湖南省环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人张光元、徐敏君、范美蓉。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 总汞的测定 高锰酸钾- 过硫酸钾消解法 双硫脲分光光度法

GB 7469—87

本标准适用于生活污水、工业废水和受汞污染的地面水。

用双硫脲分光光度法测定汞含量，在酸性条件下，干扰物主要是铜离子。在双硫脲（二苯硫代偕肼脲）洗脱液中加入 1%（*m/V*）EDTA 二钠（乙二胺四乙酸二钠），至少可掩蔽 300 μg 铜离子的干扰。

本方法的摩尔吸光系数 $\epsilon = 7.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

取 250ml 水样测定，汞的最低检出浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 40 $\mu\text{g/L}$ 。

1 定义

总汞：未过滤的水样，经剧烈消解后测得的汞浓度，它包括无机的、有机结合的、可溶的和悬浮的全部汞。

2 原理

在 95℃ 用高锰酸钾和过硫酸钾将试样消解，把所含汞全部转化为二价汞。

用盐酸羟胺将过剩的氧化剂还原，在酸性条件下，汞离子与双硫脲生成橙色整合物，用有机溶剂萃取，再用碱溶液洗去过剩的双硫脲。

3 试剂

除另有说明外，分析中仅使用水（3.1）及公认的分析纯试剂，其中含汞量要

尽可能少*。

3.1 去离子水：电阻率在 $500,000\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 以上。

3.2 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)：优级纯。

3.3 氯仿 (CHCl_3)：重蒸馏并于每 100ml 中加入 1ml 无水乙醇 (3.2) 作保存剂。

3.4 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho_{20}=1.848/\text{ml}$ ，优级纯。

3.5 硝酸 (HNO_3)： $\rho_{20}=1.4\text{g}/\text{ml}$ ，优级纯。

3.6 硝酸：约 $0.8\text{mol}/\text{L}$ 溶液。

将 50ml 硝酸 (3.5) 用水稀释至 1000ml。

3.7 高锰酸钾：50g/L 溶液。

将 50g 高锰酸钾 (KMnO_4 ，优级纯，必要时重结晶精制) 溶于水并稀释至 1000ml。

注：制备操作要小心，避免未溶解颗粒沉淀或悬浮于溶液中（必要时可加热助溶）。

溶液贮存在棕色具磨口塞的玻璃瓶中。

3.8 过硫酸钾：50g/L 溶液。

将 5g 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 溶于水并稀释至 100ml。

使用当天配制此溶液。

3.9 盐酸羟胺：100g/L 溶液。

将 10g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶于水并稀释至 100ml。

每次用 5ml 双硫腙溶液 (3.12) 萃取，至双硫腙不变色为止，再用少量氯仿 (3.3) 洗两次。

3.10 亚硫酸钠：200g/L 溶液。

将 20g 亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于水并稀释至 100ml。

3.11 双硫腙：1g/L 氯仿溶液。

将 0.1g 双硫腙 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NCSNHNHC}_6\text{H}_5$) 溶于 20ml 氯仿中，滤去不溶物，置分液漏斗中，每次用 50ml 1+100 氨水提取 5 次，合并水层，用 $6\text{mol}/\text{L}$ 盐酸中和后，再用 100ml 氯仿 (3.3) 分三次提取，合并氯仿层贮于棕色瓶中，置冰箱内保存。

* 如采用的试剂导致空白试验值偏高，应改用级别更高的或经过提纯精制的试剂。

3.12 双硫腙：透光率约为 70%（波长 500nm，10mm 比色皿）的氯仿溶液。

将双硫腙溶液（3.11）用氯仿（3.3）稀释而成。

3.13 双硫腙洗脱液

将 8g 氢氧化钠（NaOH，优级纯）溶于煮沸放冷的水中，加入 10gEDTA 二钠（ $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ ），稀释至 1000ml，贮于聚乙烯瓶中，密塞。

3.14 重铬酸钾：4g/L 酸溶液。

将 4g 重铬酸钾（ $K_2Cr_2O_7$ ，优级纯）溶于 500ml 水中，然后缓慢加入 500ml 硫酸（3.4）或者 500ml 硝酸（3.5）。

3.15 汞：相当于 1g/L 汞的标准溶液。

称取 1.354g 氯化汞（ $HgCl_2$ ），准确至 0.001g，通过漏斗转移至 1000ml 容量瓶，加入少量水（同时冲洗漏斗）和 25ml 硝酸（3.5），溶解后用水稀释至标线并混匀。

本溶液在硼硅玻璃瓶中可贮存至少一个月。

1.00ml 此标准溶液含 1.00mg 汞。

注：在稀释到标线前加入 50ml 酸性重铬酸钾溶液（3.14）可以稳定此溶液至少三个月。

3.16 汞：相当于 50mg/L 汞的标准溶液。

将 25.0ml 的汞标准溶液（3.15）转移至 500ml 容量瓶内，用硝酸溶液（3.6）稀释至标线并混匀。

1.00ml 此标准溶液含 50.0 μ g 汞，当天配制。

3.17 汞：相当于 1 mg/L 汞的标准溶液。

将 10.0ml 汞标准溶液（3.16）置 500ml 容量瓶内，用硝酸溶液（3.6）稀释至标线并混匀。

1.00ml 此标准溶液含 1.00 μ g 汞，临用前配制。

4 仪器

所有玻璃器皿在两次操作之间不应让其干燥，而应充满硝酸溶液（3.6），临用前倾出硝酸溶液，再用水（3.1）冲洗干净。

第一次使用的玻璃器皿应预先进行下述处理：

用 1+1 硝酸溶液浸泡过夜；

临用前配制下列混合液：4 份体积硫酸（3.4）加重份体积高锰酸钾溶液（3.7）。用这种混合液清洗，用盐酸羟胺溶液（3.9）清洗，以除去所有沉积的二氧化锰；

最后用水（3.1）冲洗数次。

常用实验室设备及：

4.1 500ml 锥形瓶：只磨口玻璃塞。

4.2 500ml 及 60ml 分液漏斗：活塞上不得使用油性润滑剂。

4.3 水浴锅。

4.4 分光光度计。

5 采样与样品

5.1 实验室样品

每采集 1000ml 水样后立即加入约 7 ml 硝酸（3.5），调节每个样品的 pH 值，使之低于或等于 10 若取样后不能立即进行测定，向每升样品中加入高锰酸钾溶液（3.7）4ml，或者必要时多加一些，使其呈现持久的淡红色。样品贮存于硼硅玻璃瓶中。

注：记录样品的体积和加入的试剂体积，以便在空白试验小按同样量操作，计算结果时也可使用这些量。注意在样品和空白试验中使用同样的试剂。

5.2 试样

向整个样品（5.1）中加入盐酸羟胺溶液（3.9），使所有二氧化锰完全溶解，然后立即取两份试样，每份 250ml，取时应仔细，使得到溶解部分和悬浮部分均只有代表性的试样，然后立即按 6.2 进行测定。第二份试样用于制备校核试验（6.4）中使用的试份（D）。

注：如样品中含汞或有机物的浓度较高，试样体积可以减小。

6 步骤

6.1 校准

取 6 个 500ml 锥形瓶（4.1），分别加入临用前配制的汞标准溶液（3.17）0、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00ml，加入水（3.1）至 250ml。然后完全按照测定

试验的步骤（见 6.2.1 和 6.2.2）立即对每一种标准溶液进行处理。

最后分别以测定的各吸光度减去试剂空白（零浓度）的吸光度后，和对应的汞含量绘制校准曲线。

6.2 测定

6.2.1 消解

将试样（5.2）或已经稀释成 250ml 的部分待测试样（其中含汞不超过 $10\mu\text{g}$ ），放入锥形瓶（4.1）中，小心地加入 10ml 硫酸（3.4）和 2.5ml 硝酸（3.5），每次加后均混合之。

加入 15ml 高锰酸钾溶液（3.7），如果不能在 15min 内维持深紫色，则混合后再加 15ml 高锰酸钾溶液（3.7）以使颜色能持久，然后加入 8ml 过硫酸钾溶液（3.8），并在水浴上加热 2h^{*}，温度控制在 95°C 。冷却至约 40°C 。

将第 2 个用于校核试验（6.4）的试份（D）保存起来，然后继续第 1 个试份的测定。

加入盐酸羟胺溶液（3.9）还原过剩的氧化剂，直至溶液的颜色刚好消失和所有锰的氧化物都溶解为止，开塞放置 5~10min。将溶液转移至 500ml 分液漏斗中，以少量水（3.1）洗锥形瓶两次，一并移入分液漏斗中。

注：如加入 30ml 高锰酸钾溶液还不足以使颜色持久，则需要或者减小试样体积，或者考虑改用其他消解方法，在这种情况下，本方法就不再适用了。

6.2.2 萃取和测定

分别向各份消解液加入 1 ml 亚硫酸钠溶液（3.10），混匀后，再加入 10.0ml 双硫腙氯仿溶液（3.12），缓缓旋摇并放气，再密塞振摇 1min，静置分层。

将有机相转入已盛有 20ml 双硫腙洗脱液（3.13）的 60ml 分液漏斗（4.2）中，振摇 1min，静置分层。必要时再重复洗涤 1~2 次，直至有机相不带绿色。

用滤纸吸去分液漏斗放液管内的水珠，塞入少许脱脂棉，将有机相放入 20mm 比色皿中，在 485 nm 波长下，以氯仿（3.3）作参比测吸光度。

以试份的吸光度减去空白试验（6.3）的吸光度后，从校准曲线（6.1）上查得汞含量。

* 含悬浮物和（或）有机物较少的水可把加热时间缩短为 1 h；不含悬浮物的较清洁水可把加热时间缩短为 30min。

6.3 空白试验

按 6.2.1 和 6.2.2 的规定进行空白试验,用水 (3.1) 代替试样,并加入与测定时相同体积的试剂。应把采样时加的试剂量考虑在内 (见第 5 章注)。

当测定在接近检出限的浓度下进行,时必须控制空白试验的吸光度不超过 0.01 单位。如超过 0.01 单位,检查所用纯水、试剂和器皿等,换掉含汞量较高的试剂和 (或) 水并重新配制,或对沾污的器皿重新处理,以确保测定值有意义。

6.4 校核试验

向 6.2.1 中保留的第 2 个试份 (D) 中加入已知体积的汞标准溶液 (3.17)。如果汞浓度太高,则取用试份的一部分,按 6.2.1 最后一段及 6.2.2 的规定,重复进行操作,以确定有无干扰影响。

7 结果的表示

7.1 计算方法

总汞含量 c_1 ($\mu\text{g/L}$) 按式 (1) 计算:

$$c_1 = \frac{m}{V} \cdot 1000 \quad (1)$$

式中: m ——试份测得含汞量, μg ;

V ——测定用试样体积, ml 。

如果考虑采样时加入的试剂体积,则应按式 (2) 计算;

$$c_2 = \frac{m \cdot 1000}{V_0} \cdot \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1} \quad (2)$$

式中: m ——试份测得含汞量, μg ;

V_0 ——测定用试样体积, ml ;

V_1 ——采集的水样体积, ml ;

V_2 ——水样加硝酸体积, ml ;

V_3 ——水样加高锰酸钾溶液体积, ml 。

结果以两位小数表示。

7.2 精密度与准确度

4 个实验室测定含汞 $5.0\mu\text{g/L}$ 的统一分发标准溶液结果如下:

7.2.1 重复性

各实验室的室内相对标准偏差分别为 1.0%、1.1%、3.6%和 4.7%。

7.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 6%。

7.2.3 准确度

相对误差为-6%。

附录 A

本标准一般说明

(参考件)

A.1 氯仿和四氯化碳萃取双硫腙汞均为理想的溶剂。但由于双硫腙铜在四氯化碳和氯仿中的提取常数前者较大,且四氯化碳对人体的毒性较大,因此用氯仿作萃取溶剂较好。

A.2 氯仿在贮存过程中常会生成光气,它会使双硫腙生成氧化产物,不仅失去与汞螯合的功能,还溶于氯仿(不能被双硫腙洗脱液除去)显深黄颜色,用分光光度计测定时有一定吸光度。故所用氯仿应预重蒸馏精制,加乙醇作保护剂,充满经过处理(见正文第4章)并干燥的棕色试剂瓶中(少留空间),避光避热密闭保存。

A.3 用盐酸羟胺还原实验室样品中的高锰酸钾时,二氧化锰沉淀溶解,使所吸附的汞返回溶液中,以便均匀取出试样。消解后亦按上述同样操作。应注意在此操作中,所加盐酸羟胺勿过量,并且随即继续以后的操作,切勿长时放置,以防在还原状态下汞挥发损失。

A.4 用双硫腙氯仿溶液萃取汞时,试份的pH值小于1时干扰很少。在250ml试样中加入5ml硫酸时,硫酸的浓度为0.45mol/L,经计算其pH值为0.92。试验证明每250ml试样中分别加5、10、15或20ml硫酸对测定没有影响。

A.5 多数资料报导,双硫腙汞对光敏感,因此强调要避免光或在半暗室里操作,或加入乙酸防止双硫腙汞见光分解。也有资料报导“采用不纯的双硫腙时双硫腙汞见光分解很快,而采用纯的双硫腙时,双硫腙汞可在室内光线下稳定几小时以上”。因此,双硫腙的纯化对提高双硫腙汞的稳定性以至分析的准确度是很重要的。

A.6 双硫腙洗脱液有用氨水配制的,是为了去除铜的干扰。但氨水的挥发性大,微溶于有机相而容易出现“氨雾”,影响比色。改用0.2mol/L氢氧化钠—1% (m/V) EDTA二钠溶液作为双硫腙洗脱液,就不会出现这种现象而比较理想,但应注意必须使用含汞量很少的优级纯氢氧化钠。

A.7 分液漏斗的活塞若涂抹凡士林防漏,凡士林溶于氯仿可引进正误差;若不涂抹凡士林,则萃取液易漏溅而引入负误差。为此,可改用非油性润滑剂(溶于水,不够理想),或改为直接在锥形瓶(4.1)中振摇萃取(先缓缓旋摇并多次启塞放

气，再密塞振摇）后，倾去大部分水分，转移入具塞比色管内分层，用抽气泵吸出水相。以后洗脱过剩双硫脲的操作亦可很方便地在比色管中同样进行。实践证明，这样操作不仅省时省力，还减少了用分液漏斗反复转移溶液而引进的误差。

A.8 鉴于汞的毒性，双硫脲汞的氯仿溶液切勿丢弃，经加入浓硫酸处理以破坏有机物，并与其他杂质一起随水相分离后，用氧化钙小和残存于氯仿中的硫酸并去除水分，将氯仿重蒸回收。含汞废液可加入氢氧化钠溶液中和至呈微碱性，再于搅拌下加入硫化钠溶液至氢氧化物完全沉淀为止，沉淀物予以回收或进行其他处理。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由安徽省环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人 郑宋。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

冷原子吸收分光光度法测定汞

DZ/T 0064.26—93

本标准参照采用 ISO 5666/1—1983、5666/3—1984 和 GB 7468—87，方法原理相同，技术差异为：采集水样时加保护剂用量不同，消解、还原及干燥所用的试剂均不相同。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了冷原子吸收光谱测定汞的方法。

本标准适用于地下水中痕量汞的测定。最低检测量为 $0.01\mu\text{g}$ 。最佳测定范围为 $0.1\sim 5\mu\text{g/L}$ 。

2 方法提要

水样中的汞化合物经酸性高锰酸钾热消解，转化为汞离子。以硫酸亚锡为还原剂，将汞离子还原为单质汞。利用汞蒸气对波长 253.7nm 的紫外光有选择性的吸收而进行测定。

有硫氰酸离子、硫离子、碘离子或银离子共存时，对测定有影响，但一般地下水中，它们很少存在或很微量。

3 仪器

3.1 原子吸收分光光度计及其测汞附件或测汞仪。

3.2 汞空心阴极灯，波长 253.7nm 。

3.3 汞吸收池，长 16cm ，内径 1cm 的硬质玻璃管，两端用石英片封口，距两端 1.5cm 处分别有进出气短玻璃管。

3.4 反应瓶，由 250mL 具有进出管塞的磨口三角瓶组成。

3.5 干燥管，内装适量甘油。

4 试剂

4.1 空白溶液：取硝酸 ($\rho=1.40\text{g/mL}$) 350mL 慢慢加入去离子水中，再稀释到 5000mL，然后加入重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.5g，全部溶解后，摇匀。

4.2 硫酸溶液 (1+1)。

4.3 高锰酸钾溶液 (50g/L)。

4.4 盐酸羟胺溶液 (100g/L)。

4.5 硫酸亚锡溶液 (50g/L)：称取硫酸亚锡 (SnSO_4) 25g，用硫酸溶液 (1+20) 溶解并稀释到 500mL，过滤后使用 (用时现配)。

4.6 汞标准贮备溶液：称取氯化汞 (HgCl_2) 0.1354g，用空白溶液 (4.1) 溶解并稀释到 100mL，此溶液 1mL 含 1.0mg 汞。

4.7 汞标准溶液：取汞标准贮备溶液 (4.6) 用空白溶液 (4.1) 逐级稀释至 1mL 含 $0.10\mu\text{g}$ 汞。

5 分析步骤

使用原子吸收分光光度计时，将吸收池 (3.3) 装在仪器燃烧器上，并调准吸收池在光路中的位置，使透光强度最大。将反应瓶 (3.4)、干燥管 (3.5) 与吸收池 (3.3) 联接好。

如使用测汞仪，需按说明书，调整仪器至最佳状态，并按仪器操作手续操作。

5.1 消化处理

吸取专供测汞的水样 100.0mL 于 250mL 反应瓶 (3.4) 中。依次加入硫酸溶液 (4.2) 1mL、高锰酸钾溶液 (4.3) 1mL 和玻璃珠数粒。在电热板上加热煮沸 1~2min (防止暴沸) 取下冷至室温。然后加入盐酸羟胺溶液 (4.4) 1mL，使高锰酸钾颜色完全退去。

5.2 样品分析

向消化后的样品中，加入硫酸亚锡溶液 (4.5) 5mL，迅速塞好瓶塞，振摇反应瓶 30s，通入空气 (流量为 4L/min)，将反应瓶中的汞蒸气送入吸收池 (3.3) 中，在波长 253.7nm 处测量吸光度。

5.3 空白试验

取测汞空白溶液 (4.1) 100mL 2~3 份, 按 5.1 及 5.2 步骤处理和测定。

5.4 标准曲线绘制

准确移取汞标准 (4.7) 0、0.01、0.03……0.50 μg 于一系列 250mL 反应瓶中 (3.4), 用空白溶液 (4.1) 稀至 100mL。按 5.1 和 5.2 步骤操作, 测量吸光度。以吸光度为纵坐标, 汞含量为横坐标绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

依下式计算汞的质量浓度:

$$\text{Hg } (\mu\text{g/L}) = \rho \times \frac{V}{V - V_1}$$

式中: ρ ——从标准曲线上查出的汞的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V ——取水样总体积, mL;

V_1 ——样品中加入保护剂的体积, mL。

7 精密度和准确度

本法测定的精密度和准确度因选用的测汞装置不同而有差异。同一实验室, 用三个各 50mL 不含汞的水样为基液, 分别加入 0.03 μg 、0.10 μg 和 0.25 μg 的汞。用原子吸收分光光度计及其测汞附件进行 9 次测定, 其相对标准偏差分别为 7.17%、5.78% 和 3.95%。测量加入汞为 0.6 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 和 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品, 其加标回收率分别为 95.0% ~ 117.0%、101.0% ~ 118.5% 及 100.4% ~ 112.4%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 由于汞蒸气的发生易受外界温度、气流等影响，故每次测定时，应同时测量标准系列并绘制标准曲线。

A2 同一批样品测定，需使用同一次配制的空白溶液。

A3 当测完汞含量较高的样品后，应连接空反应瓶并送气吹洗管路系统 2min，然后才能测下一个样品。

A4 硫酸亚锡质量的好坏，对测定影响很大，发黄的硫酸亚锡绝对不能使用。

A5 甘油以及管路系统，能吸收一定的汞蒸气，故需在测定前，用适当浓度的汞，按样品测定步骤吹气数次，使甘油及管路系统与汞达到吸附平衡，以使测定时稳定。

A6 使用的玻璃器皿，需彻底清洗，并在硝酸溶液（1+1）中浸泡一昼夜后，用去离子水洗净，方可使用。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质技术方法研究所负责起草。

本标准主要起草人房素娟、边孟英、李京丽。

24. 硝酸盐检测方法标准

水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法

GB 7480—87

1 适用范围

本标准适用于测定饮用水、地下水和清洁地面水中的硝酸盐氮。

1.1 测定范围

本方法适用于测定硝酸盐氮浓度范围在 $0.02 \sim 2.0 \text{mg/L}$ 之间。浓度更高时，可分取较少的试份测定。

1.2 最低检出浓度

采用光程为 30mm 的比色皿，试份体积为 50ml 时，最低检出浓度为 0.02mg/L 。

1.3 灵敏度

当使用光程为 30mm 的比色皿，试份体积为 50ml ，硝酸盐氮含量为 0.60mg/L 时，吸光度约 0.6 单位。

使用光程为 10mm 的比色皿，试份体积为 50ml ，硝酸盐氮含量为 2.0mg/L 时，其吸光度约 0.7 单位。

1.4 干扰

水中含氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时，可产生干扰。含此类物质时，应作适当的前处理，以消除对测定的影响。

2 原理

硝酸盐在无水情况下与酚二磺酸反应，生成硝基二磺酸酚，在碱性溶液中，生成黄色化合物，于 410nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，实验中所用的水，均应用蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸： $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

3.2 发烟硫酸 ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$)：含 13% 三氧化硫 (SO_3)。

注：(1) 发烟硫酸在室温较低时凝固，取用时，可先在 40~50℃ 隔水浴中加热使熔化，不能将盛装发烟硫酸的玻璃瓶直接置入水浴中，以免瓶裂引起危险。

(2) 发烟硫酸中含三氧化硫 (SO_3) 浓度超过 13% 时，可用硫酸 (3.1) 按计算量进行稀释。

3.3 酚二磺酸 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$)。

称取 25g 苯酚置于 500ml 锥形瓶中，加 150ml 硫酸 (3.1) 使之溶解，再加 75ml 发烟硫酸 (3.2)，充分混和。瓶口插一小漏斗，置瓶于沸水浴中加热 2h，得淡棕色稠液，贮于棕色瓶中，密塞保存。

注：(1) 当苯酚色泽变深时，应进行蒸馏精制。

(2) 无发烟硫酸时，亦可用硫酸 (3.1) 代替，但应增加在沸水浴中加热时间至 6h，制得的试剂尤应注意防止吸收空气中的水分，以免因硫酸浓度的降低，影响硝基化反应的进行，使测定结果偏低。

3.4 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)： $\rho=0.90\text{g/ml}$ 。

3.5 硝酸盐氮标准溶液： $c_{\text{N}}=100\text{mg/L}$ 。

将 0.7218g 经 105~110℃ 干燥 2h 的硝酸钾 (KNO_3) 溶于水中，移入 1000ml 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。加 2ml 氯仿作保存剂，至少可稳定 6 个月。

每毫升本标准溶液含 0.10mg 硝酸盐氮。

3.6 硝酸盐氮标准溶液： $c_{\text{N}}=10.0\text{mg/L}$ 。

吸取 50.0ml 硝酸盐氮标准溶液 (3.5)，置蒸发皿内，加氢氧化钠溶液 (3.9) 使调至 pH8，在水浴上蒸发至于。加 2ml 酚二磺酸试剂 (3.3)，用玻璃棒研磨蒸发皿内壁，使残渣与试剂充分接触，放置片刻，重复研磨一次，放置 10min，加入少量水，定量移入 500ml 容量瓶中，加水至标线，混匀。

每毫升本标准溶液含 0.010mg 硝酸盐氮。

贮于棕色瓶中，此溶液至少稳定 6 个月。

注：本标准溶液应同时制备两份，如发现浓度存在差异时，应重新吸取硝酸盐氮标准溶液 (3.5) 进行制备。

3.7 硫酸银溶液

称取 4.397g 硫酸银 (Ag_2SO_4) 溶于水，稀释至 1000ml。

1.00ml 此溶液可去除 1.00mg 氯离子 (Cl^-)。

3.8 硫酸溶液：0.5mol/L。

3.9 氢氧化钠溶液：0.1mol/L。

3.10 EDTA 二钠溶液。

称取 50g EDTA 二钠盐的二水合物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶于 20ml 水中，使调成糊状，加入 60ml 氨水 (3.4) 充分混合，使之溶解。

3.11 氢氧化铝悬浮液。

称取 125g 硫酸铝钾 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 或硫酸铝铵 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1L 水中，加热到 60℃，在不断搅拌下徐徐加入 55ml 氨水 (3.4)，使生成氢氧化铝沉淀，充分搅拌后静置，弃去上清液。反复用水洗涤沉淀，至倾出液无氯离子和铵盐。最后加入 300ml 水使成悬浮液。

使用前振摇均匀。

3.12 高锰酸钾溶液：3.16g/L。

4 仪器

常用实验室仪器及；

4.1 瓷蒸发皿：75~100ml 容量。

4.2 具塞比色管：50ml。

4.3 分光光度计：适用于测量波长 410nm，并配有光程 10mm 和 30mm 的比色皿。

5 采样和样品

按照国家标准规定及根据待测水的类型提出的特殊建议进行采样。

实验室样品可贮于玻璃瓶或聚乙烯瓶中。

硝酸盐氮的测定应在水样采集后立即进行，必要时，应保存在 4℃ 下，但不得超过 24h。

6 步骤

6.1 试份体积的选择

最大试份体积为 50ml，可测定硝酸盐氮浓度至 2.0mg/L。

6.2 空白试验

取 50ml 水，以与试份测定完全相同的步骤，试剂和用量，进行平行操作。

6.3 干扰的排除

6.3.1 带色物质

取 100ml 试样移入 100ml 具塞量筒中，加 2ml 氢氧化铝悬浮液（3.11），密塞充分振摇，静置数分钟澄清后，过滤，弃去最初滤液的 20ml。

6.3.2 氯离子

取 100ml 试样移入 100ml 具塞量筒中，根据已测定的氯离子含量，加入相当量的硫酸银溶液（3.7），充分混合，在暗处放置 30min，使氯化银沉淀凝聚，然后用慢速滤纸过滤，弃去最初滤液 20ml。

注：（1）如不能获得澄清滤液，可将已加过硫酸银溶液后的试样在近 80℃ 的水浴中加热，并用力振摇，使沉淀充分凝聚，冷却后再进行过滤。

（2）如同时需去除带色物质，则可在加入硫酸银溶液并混匀后，再加入 2ml 氢氧化铝悬浮液，充分振摇，放置片刻待沉淀后，过滤。

6.3.3 亚硝酸盐

当亚硝酸盐氮含量超过 0.2mg/L 时，可取 100ml 试样，加 1ml 硫酸溶液（3.8），混匀后，滴加高锰酸钾溶液（3.12），至淡红色保持 15min 不褪为止，使亚硝酸盐氧化为硝酸盐，最后从硝酸盐氮测定结果中减去亚硝酸盐氮量。

6.4 测定

6.4.1 蒸发

取 50.0ml 试份入蒸发皿中，用 pH 试纸检查，必要时用硫酸溶液（3.8）或氢氧化钠溶液（3.9），调节至微碱性（ $\text{pH} \approx 8$ ），置水浴上蒸发至干。

6.4.2 硝化反应

加 1.0ml 酚二磺酸试剂（3.3），用玻璃棒研磨，使试剂与蒸发皿内残渣充分接触，放置片刻，再研磨一次，放置 10min，加入约 10ml 水。

6.4.3 显色

在搅拌下加入 3~4ml 氨水（3.4），使溶液呈现最深的颜色。如有沉淀产生，过滤，或滴加 EDTA 二钠溶液（3.10），并搅拌至沉淀溶解。将溶液移入比色管（4.2）中，用水稀释至标线，混匀。

6.4.4 分光光度测定

于 410nm 波长，选用合适光程长的比色皿，以水为参比，测量溶液的吸光度。

6.5 校准

6.5.1 校准系列的制备

用分度吸管向一组 10 支 50ml 比色管中，加入硝酸盐氮标准溶液，所加体积如下表，加水至约 40ml，加 3ml 氨水（3.4）使成碱性，再加水至标线，混匀。

按 6.4.4 进行分光光度测定。所用比色皿的光程长亦如表所示。

校准系列中所用标准溶液体积

标准溶液(3.6)体积 ml	硝酸盐氮含量 mg	比色皿光程长 mm
0	0	10、30
0.10	0.001	30
0.30	0.003	30
0.50	0.005	30
0.70	0.007	30
1.00	0.010	10、30
3.00	0.030	10
5.00	0.050	10
7.00	0.070	10
10.0	0.10	10

6.5.2 校准曲线的绘制

由除零管外的其他校准系列测得的吸光度值减去零管的吸光度值，分别绘制不同比色皿光程长的吸光度对硝酸盐氮含量（mg）的校准曲线。

7 结果的表示

7.1 计算方法

试份中硝酸盐氮的吸光度 A_r 用式（1）计算：

$$A_r = A_s - A_b \quad (1)$$

式中： A_s ——试份溶液（6.4）的吸光度；

A_b ——空白试验溶液（6.2）的吸光度。

注：对某种特定样品， A_s 和 A_b 应在同一种光程长的比色皿中测定。

硝酸盐氮含量 c_N mg/L 表示。

7.1.1 未经去除氯离子的试样，按式（2）计算：

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中： m ——硝酸盐氮质量，mg，由 A_r 值和相应比色皿光程的校准曲线（6.5.2）确定；

V ——试份体积，ml；

1000——换算为每升试样计。

7.1.2 经去除氯离子的试样，按式（3）计算：

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \times \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (3)$$

式中： V_1 ——供去氯离子的试样取用量，ml；

V_2 ——硫酸银溶液加入量，ml。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 经 5 个实验室的分析方法协作试验结果如下：

7.2.1.1 实验室内

浓度范围为 0.2~0.4mg/L 的加标地面水，最大总相对标准偏差 6.4%，回收率平均值 78%。

浓度范围 1.8~2.0mg/L 的加标地面水，最大总相对标准偏差 5.4%，回收率平均值 98.6%。

7.2.1.2 实验室间

a. 分析含硝酸盐氮 1.20mg/L 的统一分发标准样, 实验室间总相对标准偏差为 9.4% , 相对误差为 -6.7% 。

b. 52 个实验室测定含硝酸盐氮 1.59mg/L 的合成水样, 相对标准偏差为 11.0% , 相对误差为 8.8% 。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由杭州市环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人沈叔平。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

二磺酸酚分光光度法测定硝酸根

DZ/T 0064.58—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了二磺酸酚分光光度法测定硝酸根的方法。

本标准适用于测定地下水中硝酸根的含量。最小检测量为 $20\mu\text{g}$ ，最佳测量范围为 $0.8\sim 20\text{mg/L}$ 。

水中氯离子可产生负干扰，亚硝酸盐可产生正干扰。一般情况下氯离子浓度小于 30mg/L ，亚硝酸盐浓度小于 0.2mg/L 可不予分离。超过上述浓度时，需分别进行处理。

2 方法提要

在无水情况下，二磺酸酚与硝酸盐作用，生成硝基二磺酸酚。在碱性介质中发生分子重排，生成黄色化合物，其颜色深度与硝酸盐含量成正比。

3 仪器

分光光度计

4 试剂

4.1 硫酸银溶液：称取 4.4000g 硫酸银 (Ag_2SO_4) 溶于蒸馏水中，移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 相当 1.0mg 氯离子。

4.2 碳酸钠溶液 (10g/L)。

4.3 二磺酸酚溶液：称取结晶酚¹⁾ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 15g 于 250mL 三角瓶中，加入

105mL 硫酸 ($\rho=1.84\text{g/mL}$), 于瓶口放一支短颈漏斗, 在水浴上加热, 直至生成浅棕色稠状液。保存在棕色玻璃瓶中。

注: 1) 市售酚试剂不纯时按下法提纯: 将盛苯酚的瓶子置于温水中使苯酚融化, 取出适量苯酚放入蒸馏瓶中加热蒸馏。开始馏出的液体弃去, 收集 $182\sim 184^{\circ}\text{C}$ 的馏出液 (冷却后应为无色纯净的晶体), 盛装在磨口玻璃瓶中, 于暗处保存。

4.4 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液 (20g/L)。

4.5 氢氧化钾溶液 [$c(\text{KOH})=10\text{mol/L}$]: 称取 560g 氢氧化钾 (KOH) 溶于 1000mL 蒸馏水中。

4.6 硝酸根标准溶液: 称取 0.1631g 经 105°C 烘干的硝酸钾 (KNO_3) 于小烧杯中, 用蒸馏水溶解后转入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 $100\mu\text{g}$ 硝酸根。

5 分析步骤

5.1 样品分析

当水样中氯离子含量不大于 30mg/L 时, 可直接取 25.0mL 水样¹⁾ 于 50mL 烧杯中, 滴加碳酸钠溶液 (4.2) 至碱性, 于电热板上加热蒸干, 取下冷却至室温。加二磺酸酚溶液 (4.3) 2mL , 充分搅拌使干涸物溶解, 放置 10min 后, 将溶液洗入 50mL 容量瓶中。加入 EDTA 溶液 (4.4) 2mL , 摇匀。加氢氧化钠溶液 (4.5) 至黄色 (或至碱性) 并过量 1mL 。用蒸馏水定容。于分光光度计 420nm 波长处, 空白溶液作参比, 1cm 比色杯测其吸光度。

注: 1) 若氯离子含量大于 30mg/L 时, 限 25.0mL 水样于 50mL 烧杯中, 根据已测出的氯离子含量加入相应的硫酸银溶液 (4.1), 于电热板上微热, 使氯化银凝聚, 过滤于 50mL 烧杯中, 用蒸馏水洗沉淀 $4\sim 5$ 次, 收集滤液按分析步骤进行。

5.2 空白试验

取 25mL 蒸馏水代替水样于 50mL 烧杯中, 以下同步骤 5.1。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取硝酸根标准 (4.6) 0 、 20.0 、 $40.0\cdots\cdots 500.0\mu\text{g}$ 于 50mL 烧杯中, 以下步骤同 5.1。以硝酸根浓度对吸光度绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算硝酸根的质量浓度

$$\text{NO}_3^- \text{ (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的硝酸根量， μg ；

V ——取水样体积， mL 。

7 精密度和准确度

同一实验室测定硝酸根含量为 7.28、27.04、64.50mg/L 水样时，其平行测定的相对标准偏差分别为 4.9%、2.0%和 1.4%。对 2 个水样加标准硝酸根 $100\mu\text{g}$ 的回收率为 96%~109%。

15 个实验室分析统一分发的同一标准样品，相对标准偏差为 17%；相对误差为 +8.4%。

附 录 A

含大量亚硝酸根时的校正法

(补充件)

由于地下水中亚硝酸盐的浓度一般都小于 0.2mg/L，可不经消除其干扰直接取样测定硝酸根。对个别亚硝酸根浓度较大的水样按下述方法进行校正。

A1 试剂

过氧化氢溶液 (30%)。

A2 氧化亚硝酸根

取 25.0mL 水样 (或除氯离子以后的试样)，加过氧化氢溶液 0.5mL，煮沸 10min，将亚硝酸根氧化成硝酸根后，供测定硝酸根用。

A3 分析结果的计算

按式 (A1) 计算硝酸根的质量浓度

$$\text{NO}_3^- \text{ (mg/L)} = \frac{m_1 - m_2 \times 1.3478}{V} \quad (\text{A1})$$

式中： m_1 ——从标准曲线上查得的硝酸根量， μg

m_2 ——25mL 水样中亚硝酸根的相应含量， μg ；

1.3478——硝酸根换算成亚硝酸根的因数；

V ——取水样体积，mL。

附 录 B

标准的有关说明

(参考件)

- B1** 当水样中钙、镁浓度较大，用氢氧化钾碱化时，试液如出现浑浊，表示 EDTA 溶液不足，可补加 EDTA 溶液，直至试液中沉淀消失为止。
- B2** 用硫酸银分离氯离子时，硫酸银的用量可略低于氯离子的含量，以防在碱化时生成黑色的氧化银影响比色。
- B3** 不同方式表示的结果，可依下表进行换算：

	$c(\text{NO}_3^-)$	$\rho(\text{NO}_3^-)$	ρN
	m mol/L	mg/L	mg/L
$c(\text{NO}_3^-)=\text{lm mol/L}$	1	62	14.01
$\rho(\text{NO}_3^-)=1\text{mg/L}$	0.016 1	1	0.226
$\rho\text{N}=1\text{mg/L}$	0.071 4	4.427	1

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东。

地下水水质检验方法

紫外分光光度法测定硝酸根

DZ/T 0064.59—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了紫外分光光度法测定硝酸根的方法。

本标准适用于地下水中硝酸根含量的测定。最低检测量为 $10\mu\text{g}$ ，测定最佳浓度范围为 $0.2\sim 20\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

在紫外光谱区，硝酸根有强烈的吸收，其吸收值与硝酸根的浓度成正比。在波长 $210\sim 220\text{nm}$ 处，可测定其吸光度。

水中溶解的有机物，在波长 220 及 275nm 下均有吸收，而硝酸根在 275nm 时没有吸收。这样，需在 275nm 处作一次测定，以校正硝酸根的吸光度。

3 仪器

紫外分光光度计；石英比色杯。

4 试剂

4.1 盐酸溶液 ($c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$)：量取浓盐酸 83mL ，用蒸馏水稀释至 1000mL 。

4.2 氨基磺酸铵溶液 (50g/L)：取氨基磺酸铵 ($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$) 5g 溶解于 100mL 蒸馏水中。

4.3 硝酸根标准贮备溶液：准确称取在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 1h 的硝酸钾 0.1631g ，溶

于蒸馏水中，定容至 1000mL，此溶液 1mL 含 0.10mg 硝酸根。

4.4 硝酸根标准溶液：分取硝酸根标准贮备溶液（4.3）10.0mL 于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 10 μ g 硝酸根。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取水样 50.0mL 于 100mL 容量瓶中，加入盐酸溶液（4.1）1mL，摇匀。加入 3~5mL 氨基磺酸铵溶液（4.2），用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。于分光光度计上，波长 210nm 处，用 1cm 石英比色杯以试剂空白作参比，测定吸光度；调整波长至 275nm 处，仍以试剂空白作参比，再一次测定吸光度。

5.2 空白试验

取 50mL 蒸馏水代替水样，按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确分取硝酸根标准（4.3）0、10、20、50、100……1000 μ g 于一系列 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至 50mL 左右，以下步骤按 5.1 进行。以硝酸根浓度对吸光度，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算硝酸根的质量浓度：

$$A_{\text{No}_3^-} = A_{210} - 2A_{275}$$

$$\text{NO}_3^- \text{ (mg/L)} = \frac{A_{\text{No}_3^-}}{V}$$

式中： $A_{\text{No}_3^-}$ ——减去有机物的吸收值后，从标准曲线（ $\lambda = 210\text{nm}$ ）上查得的硝酸根量， μg ；

V ——所取水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室对含有 3.34mg/L 的硝酸根、矿化度为 2.4g/L 并含有极微量有机物，（ $A_{275} = 0.009$ ）的地下水样，批内 16 次测定，相对标准偏差为 3.61%，用矿化度为 1.2g/L、不含硝酸根及有机物的地下水样，分别加入 50 μ g、100 μ g 的硝酸

根回收率分别为 98.0%和 101.0%，加入 1000 μ g 时，回收率为 100.5%。

15 个实验室分析统一分发的标准样品，相对标准偏差为 1.67%；相对误差为 -3.8%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东。

25. 硒检测方法标准

水质 硒的测定

2, 3-二氨基萘荧光法

GB 11902—89

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

水样经混合酸液消解，再经盐酸还原，然后测定硒浓度，他包括无机的六价和四价硒，以及低价硒（系指四价以下的无机和有机硒）。

1.2 适用范围

本标准适用于各种清洁水、生活污水及某些工业废水（见附录 A）。

水中一般常见的阴、阳离子不干扰硒的测定。铜、铁、钼等重金属离子及大量氧化物对测定硒有干扰，可用 EDTA 及盐酸羟胺消除。在本法测定条件下，硒含量为 $0.05\mu\text{g}$ 时， $30\mu\text{g}$ 砷、钴、铬； $5\mu\text{g}$ 镉； $20\mu\text{g}$ 镍； $27\mu\text{g}$ 铍； $35\mu\text{g}$ 铜； $40\mu\text{g}$ 锰； $50\mu\text{g}$ 铅、锌； $100\mu\text{g}$ 铁、钒等不干扰。

本法最低检出量为 $0.005\mu\text{g}$ 硒，取 20mL 水样测定，硒的最低检出浓度为 $0.25\mu\text{g/L}$ 。

2 原理

2, 3-二氨基萘在 pH1.5~2.0 溶液中, 选择性地与四价硒离子反应生成 4, 5-苯并苯硒脑 (4, 5-benzopiaselenol) 绿色荧光物质, 被环己烷萃取。所产生的荧光强度与四价硒含量成正比。水样经硝酸-高氯酸混合酸液消解, 将四价以下的无机和有机硒氧化为四价硒, 再经盐酸消解将六价硒还原为四价硒, 然后测定总硒含量。

3 试剂

除另有说明外, 分析中使用蒸馏水及去离子水及公认的分析纯试剂。

3.1 蒸馏水及去离子水, 电阻率在 $500000\Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 以上。

3.2 环己烷 (C_6H_{12}), 不得含荧光杂质。不纯时需重蒸馏, 收集 $80\sim 81^\circ\text{C}$ 馏分, 使用过的环己烷可重蒸后再用。

3.3 硝酸 (HNO_3), 密度 (ρ_{20}) 为 1.4g/mL , 优级纯。

3.4 高氯酸 (HClO_4), 密度 (ρ_{20}) 为 1.68g/mL , 优级纯。

3.5 硝酸-高氯酸混合酸液, 1+1 (V/V)。

3.6 盐酸 (HCl), 密度 (ρ_{20}) 为 1.18g/mL , 优级纯。

3.7 盐酸溶液, 1+4 (V/V)。

3.8 盐酸溶液, 约 0.1mol/L : 将 8.4mL 盐酸 (3.6), 用水 (3.1) 稀释至 1000mL 。

3.9 氨水 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), 密度 (ρ_{20}) 为 0.9g/mL , 优级纯。

3.10 氨水溶液, 1+1 (V/V)。

3.11 甲酚红溶液, 0.2g/L : 将 20mg 甲酚红 ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$) 溶于少量水中加 1 滴氨水 (3.9), 使完全溶解, 加水 (3.1) 稀释至 100mL 。

3.12 混合试剂: 将 10g 2Na-EDTA 溶于少量水中, 加热溶解, 冷却后加入 10g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 及 10mL 甲酚红溶液 (3.11), 用水稀释至 200mL , 贮于冰箱内, 临用前将此液用水稀释 10 倍。

3.13 精密 pH 试纸, pH0.5~5.0。

3.14 2, 3-二氨基萘, 0.1% 溶液 (此溶液需在暗室中配制): 将 100mg 2, 3-二氨基萘 [$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$, 简称 DAN] 于 250mL 磨口锥形瓶 (4.1) 中, 加入

0.1mol/L 盐酸 (3.8) 100mL, 振摇至全部溶解后, 加入 20mL 环己烷 (3.2) 继续振摇 5min, 若 DAN 试剂不纯时, 环己烷相有大量褐色悬浮物, 弃去, 水相再加环己烷反复萃取洗至环己烷相无色透明时, 移入底部塞有玻璃棉 (或脱脂棉) 的分液漏斗 (4.2) 中, 静置分层后将水相放回原锥形瓶内, 再用环己烷 (3.2) 同上操作萃取 3 次。将此纯化的溶液贮于棕色瓶中, 加一层约 1cm 厚的环己烷 (3.2) 以隔绝空气, 置冰箱内保存。用前再以环己烷 (3.2) 萃取一次。经常使用每月配制一次为宜, 不经常使用可保存一年。

3.15 硒标准贮备溶液, 100mg/L: 准确称取 0.1000g 光谱纯元素硒 (Se) 溶于少量硝酸 (3.3) 中, 加入 2mL 高氯酸 (3.4)。在沸水浴上加热除去硝酸, 稍冷后加入少量水和 8.4mL 盐酸 (3.6), 继续加热 2 min, 然后转移至 1000mL 容量瓶, 用水稀释至标线并混匀。本溶液在冰箱内可贮存一年。每毫升标准溶液含 100 μ g 硒。

3.16 硒标准溶液, 5.00mg/L: 取 5.00mL 硒标准贮备溶液 (3.15) 于 100mL 容量瓶内, 用 0.1mol/L 盐酸溶液 (3.8) 稀释至标线并混匀, 于冰箱内贮存: 每毫升溶液含 5.00 μ g 硒。

3.17 硒标准使用溶液, 5.00 μ g/L: 取 1.00mL 硒标准溶液 (3.16) 置 100mL 容量瓶内, 用 0.1mol/L 盐酸溶液 (3.8) 稀释至标线并混匀, 于冰箱内贮存。每月配制。每毫升标准溶液含 0.050 μ g 硒。

4 仪器

本法首次使用的玻璃器皿, 均须以硝酸 (1+1) 浸泡 4h 以上, 用自来水及水 (3.1) 洗净。本法用过的玻璃器皿, 以自来水冲洗后, 于 0.5% 洗衣粉溶液中浸泡 2h 以上, 用自来水及水 (3.1) 洗净。

常用实验室设备和以下仪器。

4.1 具标准磨口塞锥形瓶, 250mL 及 100mL。

4.2 分液漏斗, 250mL 及 25mL。 活塞上不得涂油。若不易转动时, 可加一点水 (3.1) 润湿即可。

4.5 具塞比色管, 5mL。

4.4 电热板。

4.5 水浴锅。

4.6 荧光分光光度计或荧光光度计。

5 采样与样品

5.1 采样

水样采集时必须使用经硝酸（1+1）浸泡 4h 以上，然后用大量自来水和水（3.1）冲洗干净的玻璃瓶或塑料瓶。

5.2 样品

采样后不能立即进行测定时，一般天然水及饮用水可于室内阴凉处保存，工业废水最好及时分析或贮于冰箱内，勿加酸保存（注）。

注：天然水及饮用水中主要含有六价或四价硒，水样加与不加酸保存均影响不大；但工业废水成分复杂，含有各种价态硒，有的水样中硒以负二价的为主，若加酸保存时可生成硒化氢气体逸散，使总硒含量损失很大。

6 分析步骤

6.1 试样

将样品（5.2）摇匀后立即取 20mL 或适量，按步骤（6.2）进行测定。

6.2 空白试验

用水（3.1）代替试样，加入试剂的量均与测定试样时所用的试剂量相同，按 6.4.1~6.4.3 测定步骤进行空白试验。

当测定试样中硒浓度接近检出限浓度时，必须控制空白试验的荧光强度应尽可能低，其平行管的荧光强度值之差不应超过平均值的 5%，否则应将 DAN 试剂（3.14）用之前用环己烷（3.2）多提纯几次，所用器皿均需重新洗净。

6.3 校准曲线

取 8 个 100mL 锥形瓶（4.1），分别加入硒标准溶液（3.17）0.0、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0、1.5 及 2.0mL 加水（3.1）至与试样相同体积，然后按照测定步骤（6.4.1~6.4.3）进行操作。

分别以测定的各荧光强度减去空白试验（零浓度）的荧光强度后，与对应的硒含量绘制校准曲线。

6.4 测定

6.4.1 消解

将适量试样（6.1），其含硒不超过 $0.1\mu\text{g}$ ，放入锥形瓶（4.1）中，小心地加

入 2.5mL 硝酸-高氯酸 (3.5)，混匀后于电热板上加热至瓶内产生浓白烟，立即取下，稍冷后加入 2.5mL 盐酸溶液 (3.7)，继续加热至再产生浓白烟，立即取下放冷。

注：样品以硝酸-高氯酸消解不完全时杂质荧光高，若消解时间过长硒损失很大。所以消解快到终点时，需要注意观察浓厚白烟的变化，不要过多摇动瓶，当瓶内浓白烟分层滚动时，应立即取下。

6.4.2 荧光物质的形成及萃取

向消解的溶液中加入 10mL 混合试剂 (3.12)，溶液呈桃红色，用氨水 (3.10) 调节至淡澄色 (pH1.5~2.0)，放冷。

注：硒与 2,3-二氨基萘必须在酸性溶液中反应，pH 值以 1.5~2.0 为最佳，过低时溶液易乳化，太高时测定结果偏高。甲酚红指示剂有 pH2~3 及 7.2~8.8 两个变色范围，前者是由桃红色变为黄色，后者是由黄色变成桃红（微带蓝）色，要注意，不可混淆，必要时可用精密试纸 pH0.5~5.0 (3.13) 检查，确保溶液的 pH 值为 1.5~2.0。

以下步骤需在暗室内黄色灯光下操作：将 2.0mLDAN 溶液 (3.14) 加入上述各瓶中，混匀，置沸水浴中加热 5min（自放入水浴锅中算起），取出以冷水冷却后准确加入环己烷 (3.2) 4.0mL 萃取 2min，然后将全部溶液移入 25mL 分液漏斗 (4.2) 中，待分层后放掉水相，将环己烷相由分液漏斗上口倾入具塞比色管 (4.3) 中，盖严待测。

6.4.3 荧光测定

用荧光分光光度计，激发光波长为 376nm，发射光波长为 520nm；或用荧光光度计，选择适宜滤片¹⁾，测定荧光强度。以测定试样的荧光强度减去空白试验 (6.2) 的荧光强度，从校准曲线上查得硒量。

注：1) 不同型号的荧光光度计，所具有的滤片不同，需根据使用的仪器，进行选择适宜的滤片。例如用国产 930 型荧光光度计可选择激发光滤片为 330nm，荧光滤片为 510nm（截止型）和 530nm（带通型）组合滤片。

7 结果的表示

硒含量 C ($\mu\text{g/L}$) 按下式计算：

$$C = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中： m ——从校准曲线上查得样中硒含量， μg ；

V ——测定用试样体积，mL。

结果以两位小数表示。

8 精密度与准确度

六个实验室测定含硒 $9.04\mu\text{g/L}$ 的统一样品，含其他元素浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为：铝 (84.8)，砷 (22.4)，铍 (23.7)，镉 (7.4)，铬 (5.8)，钴 (34.4)，铜 (7.2)，铁 (17.1)，汞 (0.56)，锰 (10.3)，镍 (13.7)，铅 (34.4)，钒 (104.8)，锌 (80.0)。

8.1 重复性

各实验室的室内相对标准偏差分别为 0.6%，1.3%，1.4%，1.9%，2.6% 和 3.7%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 5.2%。

8.3 准确度

相对误差为 $\pm 4.5\%$ 。

附 录 A

本标准一般说明

(参考件)

A1 消解时所用的混合酸液中高氯酸试剂浓度一定要用约为 72% 的, 因为高氯酸在有水存在的情况下使用是安全的, 但无水存在时高氯酸易爆炸, 因此在使用过程中要特别小心, 不得蒸干, 蒸干除使硒损失外, 还会引起爆炸。

A2 测定总硒时需加盐酸将六价硒还原至四价硒, 盐酸用量 0.1~3.0mL 均能将 500ng 的六价硒还原至四价硒。本法采用盐酸溶液 (1+4) 2.5mL。

A3 混合试剂中的 2Na-EDTA 盐是为消除水样中铜、铁、铝等重金属离子的干扰, 盐酸羟胺可消除硝酸等氧化物的干扰。在含 50ns 硒的标准溶液中分别加入其他元素 (μg) 为: 砷 (3~30), 铬 (1~30), 镉 (1~5), 钴 (5~30), 铜 (1~35), 铁 (10~100), 铅 (5~50), 锰 (2~40), 镍 (2~20), 钒 (15~100), 锌 (1~50), 铍 (3.4~27.5), 汞 (0.1~1.0) 时各加 10mL 混合试剂测定硒的回收率为 89.4~98.1%, 均值为 97.1%。

A4 用本法测定过皮革厂, 炼油厂, 翻胎厂, 煤气厂, 硫酸厂, 造纸厂, 白银化工厂, 玻璃厂, 特种玻璃厂等工业废水。含硒量为 15.4~875ppb, 加标硒量 50~150ppb, 回收率为 96.2%~105.2%。另外测定大连化工厂废水, 含硒量为 22.5ppb, 加标硒量 50ppb, 回收率为 48%。可能含有大量还原性物质, 干扰测定, 有待进一步研究探讨。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所负责起草。

本标准主要起草人孙淑庄。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 硒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

GB/T 15505—1995

1 主题内容和适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水与废水中硒的石墨炉原子吸收分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于水与废水中硒的测定。

1.2.2 方法检测限为 0.003mg/L ，测定范围为 $0.015\sim 0.2\text{mg/L}$ 。

1.2.3 干扰：废水中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定。当硒的浓度为 0.08mg/L 时，锌（或镉、铋）、钙（或银）、镧、铁、钾、铜、钼、硅、钡、铝（或锑）、钠、镁、砷、铅、锰的浓度达 7500mg/L 、 6000mg/L 、 5000mg/L 、 2750mg/L 、 2500mg/L 、 2000mg/L 、 1000mg/L 、 750mg/L 、 450mg/L 、 350mg/L 、 300mg/L 、 150mg/L 、 100mg/L 、 75mg/L 、 20mg/L ，以及磷酸根、氟离子、硫酸根、氯离子的浓度达 550mg/L 、 225mg/L 、 150mg/L 、 125mg/L 时，对测定无干扰。

2 定义

2.1 溶解硒：未酸化的试样中能通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的硒。

2.2 硒总量：未经过滤的试样消解后测得的硒含量，或试样中溶解和悬浮两部分硒含量的总和。

3 方法原理

将试样或消解处理过试样直接注入石墨炉，在石墨炉中形成的基态原子对特征

电磁辐射产生吸收，将测定的试样吸光度与标准溶液的吸光度进行比较，确定试样中被测元素的浓度。

4 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。

4.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

4.2 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/mL}$ 。

4.3 载气：氩气，纯度不低于 99.99%。

4.4 硝酸溶液：1+1。用硝酸 (4.2) 配制。

4.5 硝酸溶液：1+49。用硝酸 (4.1) 配制。

4.6 硝酸溶液：1+499。用硝酸 (4.1) 配制。

4.7 硒粉：高纯，99.999%。

4.8 硒标准储备液； 1000mg/L 。称取硒粉 (4.7) 1.0000g 用 5mL 硝酸 (4.1) 溶解，必要时加热，直到完全溶解转移入 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至 1000mL 。

4.9 硒标准使用液： $\rho=0.4\text{mg/L}$ 。用硝酸溶液 (4.6) 稀释硒标准储备液 (4.8) 配制。

4.10 硝酸镍， $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 。

4.11 硝酸镍溶液； $\rho=16\text{g/L}$ 镍。称取硝酸镍 (4.10) 79.251g ，溶于适量水中，用水稀释至 1000mL 。

5 仪器

常用实验室仪器。

原子吸收分光光度计及相应的辅助设备，配有石墨炉和背景校正器，光源选用空心阴极灯或无极放电灯，仪器操作参数参照厂家的说明进行选择。

注：实验用的玻璃或塑料器皿用洗涤剂洗净后在硝酸溶液 (4.4) 中浸泡过夜，使用前用水冲洗干净。

6 样品

6.1 采样

用聚乙烯塑料瓶采集样品，分析硒总量的样品，采集后立即加硝酸（4.1）酸化至 pH1~2。正常情况下，每 1000mL 样品中加入 2mL 硝酸（4.1）。常温下，可保存半年。

6.2 试样制备

分析溶解硒时，样品采集后立即用 0.45μm 滤膜过滤，滤液按（6.1）酸化后储存于聚乙烯瓶中。

7 分析步骤

7.1 试样的预处理

7.1.1 测定溶解硒时，用（6.2）制备试样，视需要按（7.1.2）、（7.1.3）步骤处理，再按（8.1.2）步骤测定。

7.1.2 测定硒总量时，若试样不需消解，取适量试样按（8.1.2）步骤测定。若试样需消解，混匀后取适量试样置于 250mL 烧杯中，按（7.1.3）步骤消解，（8.1.2）步骤测定。

7.1.3 取均匀混合的试样 50~200mL，加入 5~10mL 硝酸（4.1）在电热板上加热蒸发至 1mL 左右。若试液混浊不清，颜色较深，再补加 2mL 硝酸（4.1），继续消解至试液清澈透明，呈浅色或无色，并蒸发至近干。取下稍冷，加入 20mL 硝酸（4.5），温热，溶解可溶性盐类，若出现沉淀，用中速滤纸滤入 50mL 容器中，用去离子水稀释至标线。

7.2 空白试验溶液的制备

在测定试样的同时，测定空白。取适量去离子水代替试样置于 250mL 烧杯中，视需要按（7.1.2）或（7.1.3）步骤处理，再按（8.1.2）步骤测定。

7.3 标准溶液系列的制备

参照表 1，在 10mL 具塞比色管中，加入硒标准液（4.9）配制，至少 5 个工作标准溶液，加入 0.1 mL 硝酸（4.1）和 0.5mL 硝酸镍溶液（4.11），用去离子水定容至 10mL。试样被测元素的浓度应在标准系列浓度范围内。

表 1

硒标准使用液(4.9)加入体积,mL	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
工作标准溶液浓度,mg/L	0	0.040	0.080	0.120	0.160	0.200

8 校准和测定

8.1 绘制标准曲线

8.1.1 表 2 和表 3 是仪器测试的各项参数。

表 2

元素	波长, nm	灯电流, mA	狭缝, nm	载气
硒	196.0	8	1.3	氩气

表 3

阶段	温度, °C	时间, s
干燥	120	20
灰化	400	10
原子化	2 400	5
清洗	2 600	2

8.1.2 根据表 2 和表 3 选择波长等条件以及设置石墨炉升温程序, 空烧至石墨炉稳定。向石墨管内注入用 (7.2) 与 (7.3) 所制备的空白和工作标准溶液, 记录吸光度。

8.1.3 用测得的吸光度与相对应的浓度绘制标准曲线。

8.2 试样测定

8.2.1 将 (7.1.2) 或 (7.1.3) 所制备的试样按 (8.1.2) 的步骤测定。

8.2.2 根据扣除空白吸光度后的试样吸光度, 在标准曲线中查出试样中硒的浓度。

注: ①在测量时, 应确保硒空心阴极灯有 1h 以上的预热时间。

②在每次测定前, 须重复测定空白和工作标准溶液, 及时校正仪器和石墨管灵敏度的变化。

9 结果的表述

硒的浓度按下式计算:

$$C = C' \times \frac{V'}{V}$$

式中: C ——试样中硒的浓度, mg/L;

C' ——标准曲线上查得的硒浓度, mg/L;

V——试样的体积，mL；
V'——测定时定容体积，mL。

报告结果中，要指明测定的是溶解硒还是硒总量。

10 精密度与准确度

表 4

实验室数目	统一试样浓度 mg/L	重复性		再现性		加标回收率 %
		标准偏差 mg/L	变异系数 %	标准偏差 mg/L	变异系数 %	
4	0.020	0.001 8	8.8	0.0001	0.5	
5	0.100	0.003 0	3.0	0.001 1	1.1	102
4	0.180	0.044	2.4	0.001 3	0.7	

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。
本标准由上海市环境监测中心负责起草。
本标准主要起草人韩中豪、谢争。
本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定硒

DZ/T 0064.37—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定硒的方法。

本标准规定了用巯基棉分离富集地下水中 Se (IV) 和 Se (VI)，用催化极谱法分别测定不同价态硒。

本标准适用于地下水中痕量硒 (IV)、硒 (VI) 及总硒量的测定。最低检测量为 $0.002\mu\text{g}$ 。若取 100mL 水样，经巯基棉预富集后，最低检测浓度为 $0.02\mu\text{g/L}$ ，测量上限为 $0.4\mu\text{g/L}$ 。

2 方法提要

在氨-氯化铵底液中，利用 $\text{SeSO}_3^{2-} - \text{KIO}_4$ 催化体系，导数极谱测定水样中痕量硒。地下水中硒的含量极微，必须辅以分离富集手段。本法利用巯基棉对 Se^{4+} 及 Se^{6+} 的不同吸附作用可分离并富集不同价态硒，线性范围为 $0.002 \sim 0.04\mu\text{g}/13\text{mL}$ 。

3 仪器

3.1 极谱仪。

3.2 三电极（滴汞、银片、铂丝）。

3.3 巯基棉柱，长 10cm，内径 0.7cm，上部呈漏斗状、底端拉细的玻璃管。

4 试剂

4.1 盐酸 (HCl), $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。

4.2 三氯化钛溶液 (150g/L)。

4.3 过氧化氢 (30%)。

4.4 逆王水溶液 (70%)：盐酸 (4.1) 与硝酸 ($\rho=1.40\text{g/mL}$) 及蒸馏水，按 2 : 6 : 3 体积比混合，摇匀 (现用现配)。

4.5 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.68\text{g/mL}$ 。

4.6 无硒硫酸溶液：硫酸溶液 (1+1) 200mL 中，加入氢溴酸 20mL，于电炉上加热，直至冒浓白烟，取下，冷却，装入磨口玻璃瓶中备用。

4.7 亚硫酸钠溶液 (200g/L)：称取无水亚硫酸钠 20g，溶于 100mL 水中，盛于棕色瓶中，置阴凉处保存。

4.8 混合底液：称取氯化铵 150g，乙二胺四乙酸二钠 10g，溶解于 200mL 水中，并加入氨水 ($\rho=0.89\text{g/mL}$) 300mL，混匀。

4.9 高碘酸钾溶液 (10g/L)：称取高碘酸钾 (KIO_4) 5g，加入氨水 ($\rho=0.89\text{g/mL}$) 35mL，用水定容至 500mL，摇匀。

4.10 动物胶溶液 (2g/L)：称取动物胶 0.1g 溶解于 50mL 热水中，冷却备用。

4.11 硒 (IV) 标准贮备溶液：称取硒粉 0.0050g，加硝酸 ($\rho=1.40\text{g/mL}$) 5mL 低温溶解后，加入无硒硫酸溶液 (4.6) 5mL，于电炉上加热至冒硫酸烟，冷却，用水移入 100mL 容量瓶中，定容后摇匀。此溶液 1mL 含 $50\mu\text{gSe}^{4+}$ 。

4.12 硒 (IV) 标准溶液：取硒 (IV) 标准贮备溶液 (4.11) 逐级稀释成 1mL 含 $0.10\mu\text{gSe}^{4+}$ ，并含有 1% 硫酸，现用现配。

4.13 巯基棉的制备：取硫代乙醇酸 100mL 于 400mL 烧杯中，加入乙酸酐 70mL、36% 乙酸 32mL，准确加入硫酸 ($\rho=1.84\text{g/mL}$) 0.3mL 及蒸馏水 10mL，搅匀。称取 30g 脱脂棉分 10 次放入棕色广口瓶中，将上述混合液分次加入瓶中，并用平头玻璃棒挤压脱脂棉完全浸泡在溶液中为止，盖好瓶盖，于室温放置一周即可使用。使用时，先用自来水洗至中性 (无臭味)，再用蒸馏水洗 3 次，用手指平铺压干，将每块分成 20 小块，湿法装柱 20 支。

4.14 盐酸溶液 ($c(\text{HCl})=0.3\text{mol/L}$)。

4.15 盐酸溶液 ($c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$)。

5 分析步骤

5.1 样品的预富集

5.1.1 Se^{4+} 的富集

取 $\text{pH} < 2$ 的盐酸酸化水样 100mL 于 150mL 烧杯中, 加入盐酸 (4.1) 2.4mL, 搅匀。将 0.1g 巯基棉 (4.13) 装填在交换柱 (3.3) 中, 装填松紧要适度, 装好后用盐酸溶液 (4.14) 15mL 流经交换柱, 将上述溶液以 3mL/min 流速流经巯基棉柱 (3.3), 流出液用洁净的 150mL 烧杯承接, 流毕, 用盐酸溶液 (4.14) 10mL 洗烧杯及交换柱, 此溶液可留存测定 Se^{6+} 。

用逆王水溶液 (4.4) 5mL 分 5 次洗提交换柱, 流出液盛于含有高氯酸 (4.5) 8 滴及无硒硫酸溶液 (4.6) 8 滴的 25mL 烧杯中, 流毕将溶液置约 180℃ 电热板上蒸至冒高氯酸浓烟, 直至冒三氧化硫白烟, 取下冷却, 加入过氧化氢 (4.3) 1mL, 加热至过氧化氢气泡消失, 取下冷却, 加蒸馏水 5mL 摇匀, 作为 Se^{4+} 的制备溶液。

5.1.2 Se^{6+} 的富集

由 5.1.1 留存测定 Se^{6+} 的溶液中, 加入三氯化钛溶液 (4.2) 0.5mL, 搅匀并在室温下放置 30min, 加入盐酸 (4.1) 7mL 及过氧化氢 (4.3) 0.20mL, 置电炉上加热至沸, 保持 0.5~1min, 取下冷却, 以 3mL/min 流速流经预先用盐酸溶液 (4.15) 10mL 淋洗过的巯基棉柱中, 流毕后再用盐酸溶液 (4.15) 洗烧杯及交换柱各 1 次, 流出液弃去。用逆王水溶液 (4.4) 5mL 分 5 次洗提交换柱, 流出液盛于含有高氯酸 (4.5) 8 滴及无硒硫酸溶液 (4.6) 8 滴的 25mL 烧杯中, 流毕将溶液移入约 180℃ 电热板上蒸至冒高氯酸浓烟, 直至冒三氧化硫白烟, 取下冷却, 加入过氧化氢 (4.3) 1mL, 加热至过氧化氢气泡消失, 取下冷却, 加蒸馏水 5mL, 摇匀, 待测定 Se^{6+} 。

5.1.3 总硒的富集

另外取 1 份 $\text{pH} < 2$ 的盐酸酸化水样 100mL 于 150mL 烧杯中, 加入盐酸 (4.1) 2.4mL, 摇匀, 加入三氯化钛溶液 (4.2) 0.5mL, 摇匀并在室温下放置 30min, 加入盐酸 (4.1) 7mL 及过氧化氢 (4.3) 0.20mL, 以下步骤按 5.1.2 Se^{6+} 的富集的后一部分手续进行。

5.2 样品分析

5.2.1 Se^{4+} 的测定

由 5.1.1 于 Se^{4+} 的制备溶液（夏季要用冰水冷却）中加入亚硫酸钠溶液（4.7）1mL，放置 10min，逐滴加入混合底液（4.8）2mL（夏季要将溶液放在冰水中边加试剂边摇动），加入高碘酸钾溶液（4.9）5mL、动物胶溶液（4.10）2 滴，在室温下放置 20min 后，于示波极谱仪-0.85V 处测其导数后波。

5.2.2 Se^{6+} 的测定

取 5.1.2 所得 Se^{6+} 的制备溶液，以下步骤按 5.2.1 进行。

5.2.3 总硒量的测定

取 5.1.3 总硒富集后的制备溶液，以下步骤按 5.2.1 进行。

5.2.4 空白试验

吸取 100mL 蒸馏水代替水样，以下按 5 分析步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确吸取硒（Ⅳ）标准溶液（4.12）0、0.02、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40mL 于一系列 150mL 烧杯中，加入盐酸溶液（4.14）100mL，以下步骤按 5 进行。

6 分析结果的计算

依下式分别计算各种价态硒的质量浓度：

$$\rho = \frac{m}{V}$$

式中： ρ ——不同价态硒的质量浓度，mg/L；

m ——从标准曲线上查得的不同价态的硒量， μg ；

V ——水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室，11 次测定河水中总硒量为 0.00031mg/L、 Se^{4+} 为 0.00018mg/L、 Se^{6+} 为 0.00011mg/L，其相对标准偏差分别为 6.4%、8.7% 及 22.1%。用上述河水样加入标准溶液，总硒量为 0.00034mg/L， Se^{4+} 为 0.00020mg/L， Se^{6+} 为 0.00014mg/L，其回收率分别为 96.5%、99.0% 及 114%。

附 录 A
干扰及其消除
(参考件)

A1 在 0.3~1mol/L 盐酸溶液中,大量的铁、铅、锌、铜、镉、铬、镍、钴、铋、锰、银、碱金属及碱土金属不被巯基棉吸附(银、铋在 0.3mol/L 盐酸溶液中被吸附;而在 1mol/L 时不被吸附)。

砷(Ⅲ)、锑(Ⅲ)、汞(Ⅱ)、碲(Ⅳ)可与硒(Ⅳ)一起被吸附与解脱,由于干扰试验证明,砷(Ⅲ)、锑(Ⅲ)在 $10\mu\text{g}$ 以内,银(Ⅰ)、铋(Ⅲ)在 $2\mu\text{g}$ 以内,汞(Ⅱ)在 $1\mu\text{g}$ 以内,碲(Ⅳ)在 $0.1\mu\text{g}$ 以内均不干扰硒(Ⅳ)的测定。如上述元素超过允许量,可用沸腾的氯化钠饱和溶液〔内含盐酸($c(\text{HCl})=4\text{mol/L}$)〕3mL 洗脱,而硒碲不被洗脱。

A2 在盐酸〔 $c(\text{HCl})$ 〕0.3~1mol/L 溶液中, Se^{4+} 可被巯基棉吸附完全,此时 Se^{6+} 不被吸附。在 0.3mol/L 盐酸,〔 $c(\text{HCl})$ 〕溶液中,当加入三氯化钛溶液并在室温放置 30min, Se^{6+} 将还原至 Se^{0+} 。此时将溶液酸度调节至 1mol/L 〔 $c(\text{HCl})$ 〕,再加入过氧化氢,煮沸,这时 Se^{0+} 将完全氧化至 Se^{4+} , 利于 Se^{4+} 的分离。

A3 样品中硒量为 $0.1\mu\text{g/L}$ 以上时,取水样 50~100mL; 若含硒量小于 $0.1\mu\text{g/L}$, 宜取 500mL 水样富集。

A4 动力催化是具有高灵敏度的检测技术,对试剂浓度、反应时间、温度等条件要求较严。本标准以在 15~25℃ 范围操作为宜,各种试剂加完后,必须在此环境温度中平衡 20~30min 后再进行测定。

A5 亚硫酸钠常含有痕量硒,将会导致空白值增高,事先应予以检查。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室、辽宁省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林、柳建一、王裕宣。

地下水水质检验方法

原子荧光法测定硒

DZ/T 0064.38—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了原子荧光法测定硒的方法

本标准适用于地下水中硒的测定。测定下限为 $0.04\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 $6\mu\text{g/L}$ 。

2 方法提要

在热盐酸溶液中，六价硒被还原为四价硒，然后用强还原剂硼氢化钾将硒还原为气态的氢化物，由载气（氮或氩气）导入原子化器（石英炉），以硒无极放电灯作光源，测量荧光信号的峰值，荧光强度与试样中硒的浓度呈线性关系。

3 仪器

3.1 原子荧光光度计。

3.2 硒无极放电灯。

3.3 仪器工作条件。

3.3.1 微波功率为 40W ，反射功率为 2.5W 。

3.3.2 日盲光电倍增管负高压为 295V 。

3.3.3 石英炉原子化温度为 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 。

3.3.4 载气（氮）压强为 200kPa ，流量为 1L/min 。

4 试剂

4.1 硝酸-高氯酸混合酸：将硝酸（ $\text{HNO}_3\rho = 1.42\text{g/mL}$ 优级纯）与高氯酸

($\text{HClO}_4 \rho = 1.68 \text{g/mL}$ 优级纯) 等体积混合。

4.2 盐酸 (HCl), $\rho = 1.19 \text{g/mL}$, 优级纯。

4.3 硼氢化钾溶液 (5g/L): 称取硼氢化钾 (KBH_4) 5g 及固体氢氧化钠 (NaOH) 数粒, 溶于 1000mL 蒸馏水中, 摇匀。此溶液当天配用。

4.4 硒 (IV) 标准贮备溶液: 称取硒粉 0.500g 于烧杯中, 加入硝酸溶液 (1+1) 5mL , 加热溶解, 溶液移入 500mL 容量瓶中, 用盐酸溶液 (1+4) 稀释定容, 摇匀。此溶液 1mL 含 1.00mg 硒 (IV)。

4.5 硒 (IV) 标准溶液: 吸取硒 (IV) 标准贮备溶液 (4.4) 逐级稀释至 1mL 含 $0.10 \mu\text{g}$ 硒 (IV)。

5 分析步骤

5.1 样品分析

吸取水样 50.0mL 于烧杯中, 置于电热板上, 低温蒸发至近干, 加入混合酸 (4.1) 2mL , 继续加热至冒尽白烟, 取下烧杯。加入蒸馏水 8mL 盐酸 (4.2) 5mL , 摇匀, 放入沸水浴中 15min 。取出烧杯, 冷却。将烧杯中的溶液移入 25mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容。摇匀。

开启仪器, 调整好仪器工作条件 (3.3)。

分取前述处理好的试样 5.00mL 于氢化物发生器中, 在密闭的情况下, 以 0.8mL/s 的流速注入硼氢化钾溶液 (4.3) 8mL 。反应生成的硒化氢由载气 (氮气) 导入加热的石英管中, 记录荧光信号的峰值。

5.2 标准曲线的绘制

移取硒标准 (4.5) 0 、 0.01 、 0.05 、 $0.10 \cdots \cdots 0.40 \mu\text{g}$ 于一系列烧杯中, 加入混合酸 (4.1) 2mL , 以下按样品分析步骤 (5.1) 进行, 记录各标准硒溶液的荧光信号峰值, 然后绘制以硒浓度对荧光信号峰值的标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算硒的质量浓度:

$$\text{Se (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从标准曲线上查得的硒量, μg ;

V ——所取水样体积, mL。

7 精密度和准确度

取含硒 5mg/L 的合成水样, 作 11 次测定, 硒的批内标准偏差为 $0.15\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 3.0% 。在不同的水样中加入标准硒 $0.05\sim 0.25\mu\text{g}$ 的回收率在 $94\%\sim 111\%$ 之间。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 本法测得的为包括有机硒在内的总硒量。

A2 硒(Ⅵ)还原成硒(Ⅳ)的盐酸适宜浓度为 $c(\text{HCl}) = 4 \sim 5 \text{ mol/L}$ 。

A3 在电热板上低温加热过氯酸冒烟过程中, 硒并没有可觉察的损失, 故在绘制标准曲线时亦可省却硒标准溶液的硝化处理。

A4 本测定的主要干扰可能来自汞及能生成氢化物的碲、锑、砷、铋、锡、镓、铅等。但当它们不超过以下含量 (mg/L) 时并不影响测定: 汞 (0.05), 碲 (0.25), 锑、铋、镓、砷 (0.5), 锡、铅 (5)。地下水中其他常见组分不干扰测定。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室、上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林、严兆芮、管品馨。

26. 六六六、滴滴涕检测方法标准

水质 六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法

GB 7492—87

1 适用范围

本标准适用于地面水、地下水以及部分污水中六六六、滴滴涕的分析。

本方法用石油醚萃取水中六六六、滴滴涕，净化后用带电子捕获检测器气相色谱仪测定。当所用仪器不同时，方法的检出范围不同。 γ -六六六通常检测至 4ng/L，滴滴涕可检测至 200ng/L。

样品中的有机磷农药、不饱和烃以及邻苯二甲酸酯等有机化合物在电子捕获鉴定器上也有响应，这些干扰物质可用浓硫酸除掉。

2 试剂和材料

2.1 载气

氮气：纯度 99.9%，氧的含量小于 5 ppm，用装 5A 分子筛净化管净化。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

2.2.1 石油醚：沸程 30~60℃ 或 60~90℃，浓缩 20 倍后色谱测定无干扰峰，如有干扰需用全玻璃蒸馏器重新蒸馏。

2.2.2 浓硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

2.2.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 在 300°C 烘箱中烘烤 4h, 放入干燥器中冷却至室温, 装入玻璃瓶备用。

2.2.4 硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): 20g/L 溶液, 使用前用石油醚提取三次, 溶液与石油醚之比为 $10:1$ 。

2.2.5 异辛烷 (C_8K_{18})。

2.2.6 苯 (C_6H_6): 优级纯。

2.2.7 色谱标准物: α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、P P'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT, 纯度为 $95\sim99\%$ 。

2.2.8 储备溶液: 称取每种标准物 (2.2.7) 100mg , 准确至 1mg , 溶于异辛烷 (2.2.5) (β -六六六, 先用少量苯溶解), 在容量瓶中定容至 100ml 。在 4°C 可储存一年。

2.2.9 中间溶液: 用移液管量取八种储备溶液, 移至 100ml 容量瓶中, 用异辛烷 (2.2.5) 稀释至刻度。八种储备液量取的体积比为 $V_{\alpha\text{-六六六}}:V_{\gamma\text{-六六六}}:V_{\beta\text{-六六六}}:V_{\delta\text{-六六六}}:V_{\text{pp}'\text{-DDE}}:V_{\text{op}'\text{-DDT}}:V_{\text{pp}'\text{-DDD}}:V_{\text{pp}'\text{-DDT}}=1:1:3.5:1:3.5:5:3:8$ 。

2.2.10 气相色谱用标准工作溶液, 根据检测器的灵敏度及线性要求。用石油醚 (2.2.1) 稀释中间溶液, 配制几种浓度的标准工作溶液, 在 4°C 可储存 2 个月。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考 3.6 的有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂: 丙酮。

3 仪器

3.1 仪器的主要部件: 带电子捕获检测器气相色谱仪, 附柱加热炉、温度调节器、注入口加热器、检测器加热器及相应的温度调节器、放大器等。

3.2 控制载气的压力表及流量计。

3.3 进样器: 全玻璃系统进样器。

3.4 记录器: 与仪器相匹配的记录仪。

3.5 检测器

3.5.1 类型: 电子捕获检测器。

3.5.2 器件的特性: 可采用 ^{63}Ni 放射源或高温 ^3U 放射源。

3.5.3 检测器极化电压可采用直流电源或脉冲电源。

3.6 色谱柱

3.6.1 色谱柱数量：1~2 支。

3.6.2 色谱柱的特征：

3.6.2.1 材料：硬质玻璃。

3.6.2.2 长度：1.8~2m。

3.6.2.3 内径：2~3.5mm。

3.6.3 色谱柱类型：填充柱。

3.6.4 载体

3.6.4.1 名称：chromosorb W AW DMCS。

3.6.4.2 粒度：80~100 目。

3.6.5 固定液

3.6.5.1 名称及其化学性质：(苯基 50%) 甲基硅酮 (OV-17)，最高使用温度 350℃；氟代烷基硅氧烷聚合物 (QF-1)，最高使用温度 250℃。

3.6.5.2 液相载荷量：OV-17 为 1.5%；QF-1 为 1.95%。

3.6.5.3 涂渍固定液的方法：静态法。

根据担体的重量称取一定量的固定液，准确至 10mg，溶解在丙酮中，待完全溶解后，倒入担体，使担体刚好浸没在溶液中，轻轻摇动容器，让溶剂均匀挥发，待溶剂全部挥发后，即涂渍完毕。

3.6.6 色谱柱的填充方法

硬质玻璃柱的一端用硅烷化玻璃棉塞住，接真空泵，柱的另一端通过软管接漏斗，将固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内。在装填固定相的同时开动真空泵抽气，并轻轻敲击色谱柱，使固定相在色谱柱内填充紧密，填装完毕后用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。为防止真空泵油倒抽进入色谱柱，在色谱柱和泵之间联接缓冲瓶。

3.6.7 柱效能和分离度

在给定条件下色谱柱总的分离效能大于 0.8。

3.7 试样预处理时使用的仪器

3.7.1 样品瓶：1 L 玻璃细口瓶，具磨口瓶塞。

3.7.2 蒸发浓缩器：K-D 式，50ml 梨形瓶下部联接具有 1ml 刻度管的底瓶，或相

当型式的仪器。

3.7.3 分液漏斗：500ml。

3.7.4 量筒：250ml；25ml。

3.7.5 微量注射器：5 μ l；10 μ l。

3.7.6 玻璃棉（过滤用）：在索氏提取器上用石油醚提取 4 h，凉干后备用。

3.7.7 水浴锅。

3.7.8 振荡器：每分钟振荡次数不小于 200 次，备有分液漏斗固定架。

4 样品

4.1 样品性质

4.1.1 样品名称：水样品。

4.1.2 样品状态：液体。

4.1.3 样品的稳定性：水中六六六、滴滴涕化学性质稳定，可被微生物及碱分解。

4.2 水样采集和储存方法

4.2.1 水样采集

采集要附合采样计划的要求并在到达实验室之前使它不至变质或受到污染。用玻璃瓶（3.7.1）采集样品。在灌瓶前要把采样瓶用所需采样的水冲洗 2~3 次。

4.2.2 水样保存

采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 4℃ 冷藏箱中储存，不多于七天。

4.3 试样的预处理

4.3.1 水样的提取

摇匀水样，用 250ml 量筒（3.7.4）准确量取 250ml 水样，放入 500ml 分液漏斗（3.7.3）中，再向分液漏斗中加入 25ml 石油醚（2.2.1）。振摇分液漏斗，放出气体，然后将分液漏斗置于振荡机（3.7.8）上，振摇 5~10min，取下分液漏斗，静置 10~30min，使两相分层，弃去水相，上层石油醚供净化操作用。

4.3.2 提取液净化

将 2~2.5ml 浓硫酸（2.2.2）注入石油醚提取液中，开始轻轻振摇分液漏斗（注意随时放气，以防受热不匀引起爆裂），然后激烈振摇 5~10s，静置分层后弃去下层硫酸。重复上述操作数次，至硫酸层无色为止。向净化后的有机相中加入

25ml 硫酸钠水溶液 (2.2.4) 洗涤有机相两次 (振摇分液漏斗时注意放气), 弃去水相, 有机相通过铺有 5~8mm 厚无水硫酸钠 (2.2.3) 的三角漏斗, 使有机相脱水, 无水硫酸钠用玻璃棉 (3.7.6) 支托。有机相流入配有 1ml 刻度管的 K—D 浓缩器 (3.7.2)。用 3~5ml 石油醚 (2.2.1) 洗涤分液漏斗和无水硫酸钠层, 洗涤液收集至 K—D 浓缩器中。

4.3.3 样品的浓缩

将 K—D 浓缩器置于水浴锅 (3.7.7) 上, 水浴温度 40~70℃ (70~100℃)。当体积缩小至 0.5~1ml 时取下 K—D 浓缩器, 冷却至室温。用石油醚 (2.2.1) 冲洗玻璃接口并定容至 1ml, 备色谱分析。

注: 样品预处理时使用的石油醚易挥发着火, 预处理操作需注意通风。

5 操作步骤

5.1 调整仪器

5.1.1 气化室温度: 200℃。

5.1.2 柱烘箱温度: 恒温, 180℃。

5.1.3 载气流速: 恒压, 流速 60ml/min, 根据色谱柱的阻力调节柱前压。

5.1.4 检测器

5.1.4.1 温度及允许极限: 检测器温度 220℃, 根据放射源种类确定最高允许温度。

5.1.4.2 电压和电流的控制: 根据被测组分的出峰情况调节脉冲电压的周期或直流电源的电压。

5.1.4.3 辅助气体的调节: 如有辅助气体线路, 可调节总气体量不小于 60ml/min。

5.1.5 记录器

5.1.5.1 衰减: 根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减。

5.1.5.2 纸速: 5mm/min。

5.2 校准

5.2.1 外标法。

5.2.2 标准样品

5.2.2.1 使用次数: 使用标准样品周期性的重复校准。决定周期长短需视仪器的

稳定性，一般可在测定三个试样后校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备：在线性范围内配制一系列浓度的标准工作溶液。

5.2.2.3 气相色谱法中使用标准样品的条件：

a. 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值；

b. 调节仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样二次，其峰高相对偏差不大于 7%，即认为仪器处于稳定状态；

c. 标准样品与试样尽可能同时进行分析，直接与单个标准比较以测定农药的浓度。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式 (1) 校准：

$$X_i = E_i \frac{A_i}{A_E} \quad (1)$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量；

E_i ——标准样品中组分 i 的含量；

A_i ——试样中组分 i 的峰高，毫米；

A_E ——标准溶液中组分 i 的峰高，毫米。

5.3 试验

5.3.1 进样

5.3.1.1 进样方式：注射器进样。

5.3.1.2 进样量：一次进样量为 $3 \sim 5 \mu\text{l}$ 。

5.3.1.3 操作：用待注射的样品润湿针头及针筒。抽取待测样品，排出所有气泡后使注射器 (3.7.5) 中的样品体积准确至 $3 \sim 5 \mu\text{l}$ ，迅速将注射器中样品注射至色谱仪中，并立即将注射器拔出。

5.4 色谱图的考察

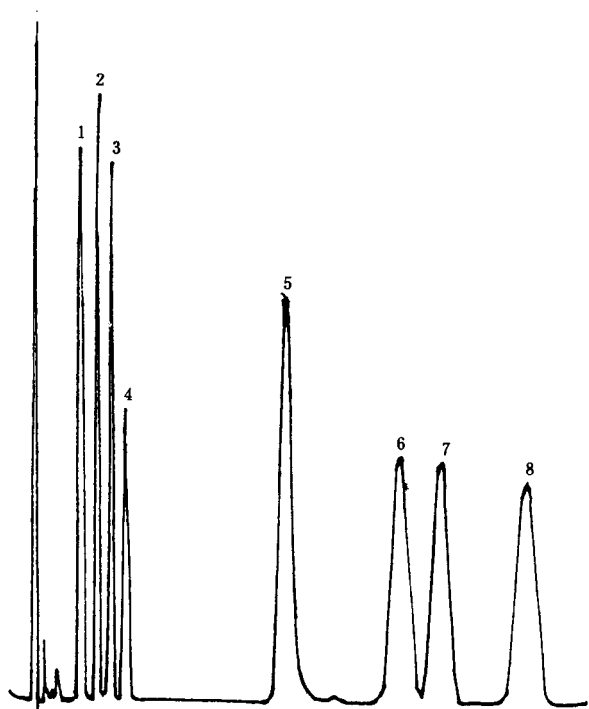
5.4.1 标准色谱图 (见下图)

柱填充剂：1.5%OV-17+1.95%QF-1。

载气：氮气 60ml/min，柱温 180℃。

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分的出峰次序： α -六六六、 γ -六六六、 β -六六六、 δ -六六六、PP'-



六六六、滴滴涕气相色谱图

DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰：用另一根色谱柱进行色谱分析，可确定样品色谱峰有无干扰。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰的测量：

以峰的起点和终点的连线作为峰底，从峰高极大值对时间轴作垂线，对应的时间即为保留时间。此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算：

$$c = \frac{m \cdot h_1 \cdot V_1 \cdot K}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_3} \tag{2}$$

式中：c——试样中农药浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m——标准农药，ng；

h_1 ——样品峰高，mm；

V_1 ——提取液体积, μl ;
 K ——稀释因子;
 h_2 ——标准农药的峰高, mm ;
 V_2 ——提取液进样体积; μl ;
 V_3 ——被提取的样品体积; ml 。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中出现的组分数目和组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法

根据计算公式计算出出现组分的含量, 结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度 (见表 1)。

6.2.3 准确度 (见表 2)。

表 1 精密度 (重复性和再现性)

浓度 项加入量 试 样			α -666	γ -666	β -666	δ -666	PP'-DDE	OP'-DDT	PP'-DDD	PP'-DDT
			L=	L=	L=	L=	L=	L=	L=	L=
			0.0040	0.0040	0.015	0.0040	0.015	0.020	0.012	0.032
			H=	H=	H=	H=	H=	H=	H=	H=
			0.080	0.080	0.30	0.080	0.30	0.40	0.24	0.64
重 复 性	L	重 复 性	11.6×10^{-4}	11.1×10^{-4}	14.7×10^{-4}	9.3×10^{-4}	16.5×10^{-4}	18.6×10^{-4}	27.4×10^{-4}	7.9×10^{-3}
		实验室数量	10	9	4	7	6	5	5	5
	H	重 复 性	11.5×10^{-3}	6.1×10^{-3}	10.6×10^{-3}	9.4×10^{-3}	14.6×10^{-3}	8.6×10^{-2}	5.8×10^{-2}	14.6×10^{-2}
		实验室数量	11	7	6	10	6	11	7	10

试 样 项 加 入 目 量 浓 度			α -666	γ -666	β -666	δ -666	PP'- DDE	OP'- DDT	PP'- DDD	PP'- DDT
			L=	L=	L=	L=	L=	L=	L=	L=
			0.0040	0.0040	0.015	0.0040	0.015	0.020	0.012	0.032
再 现 性	L	再 现 性	12.7×10^{-4}	10.2×10^{-4}	3.4×10^{-4}	11.9×10^{-4}	3.2×10^{-3}	9.3×10^{-3}	7.1×10^{-3}	10.5×10^{-3}
		实验室数量	9	8	6	6	6	8	6	7
	H	再 现 性	14.7×10^{-3}	12.7×10^{-3}	7.6×10^{-2}	14.9×10^{-3}	6.8×10^{-2}	11.6×10^{-2}	9.1×10^{-2}	16.1×10^{-2}
		实验室数量	9	8	9	8	10	11	9	9

注:L——低浓度溶液;H——高浓度溶液。

表 2 准确度 (地表水加标回收率)

试 样 项 加 入 目 量 浓 度			α -666	γ -666	β -666	δ -666	PP- DDE	OP- DDT	PP- DDD	PP- DDT
			L=	L=	L=	L=	L=	L=	L=	L=
			0.0040	0.0040	0.015	0.0040	0.015	0.020	0.012	0.032
L		H=	0.080	0.080	0.30	0.080	0.30	0.40	0.24	0.64
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	回收率, %	96.7	94.1	97.9	96.5	96.5	99.7	96.8	96.5	
	实验室数量	8	7	6	7	7	9	8	6	
H	回收率, %	103.6	101.6	103.0	99.8	101.6	100.3	98.2	99.6	
	实验室数量	10	11	8	8	8	9	10	10	

6.2.4 检出限

当气相色谱仪仪器的灵敏度最大时，以噪音的 2.5 倍作为仪器的检出限。本方法要求仪器的灵敏度不低于 10^{-11} g。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心站负责起草。

本标准主要起草人冯瑞娟。

27. 丙烯酰胺检测方法标准

水源水中丙烯酰胺卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11936—89

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中的丙烯酰胺。

本标准适用于水源水中丙烯酰胺的测定。水样中余氯大于 1.0mg/L 时有负干扰；本法最低检测量为 $0.015\mu\text{g}$ 丙烯酰胺，若取 100mL 水样测定，则最低检测浓度为 $1.5\times 10^{-4}\text{mg/L}$ 。

2 原理

在 $\text{pH}\sim 2$ 的条件下，丙烯酰胺与新生态的溴发生加成反应，生成 $\alpha\text{-}\beta$ -二溴丙酰胺，用乙酸乙酯萃取，以气相色谱—电子捕获检测器测定。

3 试剂

3.1 2, 3-二溴丙酰胺标准贮备溶液：称取 0.0100g 2, 3-二溴丙酰胺 ($\text{CH}_2\text{BrCHBrCONH}_2$ ，又名 $\alpha\text{-}\beta$ -二溴丙酰胺，2, 3-DBPA) 置于 100mL 容量瓶

中,用乙酸乙酯(3.7)溶解并稀释至刻度。此贮备溶液 1.00mL 含 0.1 mg 2, 3-DBPA。

2, 3-二溴丙酰胺(2, 3-DBPA)的制备方法:称取 3.5 g 丙烯酰胺($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$)置于 250mL 抽滤瓶中(瓶塞应事先将橡皮塞打孔并用玻璃纸包裹),用 25mL 纯水溶解,加入 15.08 溴化钾及 10mL 3mol/L 硫酸溶液,混匀,置于暗处。插入装有 12%溴酸钾溶液的滴定管,抽滤瓶连接水泵抽气,逐滴加入 25mL 溴酸钾溶液并振摇。此时,逐渐产生白色针状结晶,放置 1h 后,加入 10%亚硫酸钠溶液除去剩余溴,用布氏漏斗抽滤(事先铺一层定量滤纸),用少量纯水淋洗结晶,置于暗处晾干。经苯重结晶,其熔点应为 132℃。

3.2 2, 3-二溴丙酰胺标准使用溶液:取 1.00mL 标准贮备溶液(3.1)于 100mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(3.7)稀释至刻度后,再吸取 10.0mL 于 100mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(3.7)稀释至刻度。此标准溶液 1.00mL 含 0.1 μg 2, 3-DBPA。

3.3 硫酸溶液(1+9)。

3.4 溴化钾。

3.5 溴酸钾溶液(0.1mol/L):称取 1.67g 溴酸钾,用纯水溶解并稀释至 100mL。

3.6 硫代硫酸钠溶液(1 mol/L):称取 24.8 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解并稀释至 100mL。

3.7 乙酸乙酯,重蒸馏;

3.8 无水硫酸钠,400℃灼烧 2h。

3.9 固定相:

3.9.1 固定液:丁二酸二乙二醇酯(DEGS)和溴化钾。

3.9.2 担体:chromosorb W DMCS, 80~100 目。

4 仪器

4.1 气相色谱仪:

4.1.1 电子捕获检测器(ECD)。

4.1.2 固定相:10%丁二酸二乙二醇酯(DEGS)+2%溴化钾,涂渍在 80~100 目的 chromosorb W DMCS 担体上。

4.1.3 色谱柱:长 2m,内径 3mm 的硬质玻璃管。

4.2 250mL 碘量瓶。

4.3 250mL 分液漏斗。

4.4 KD 浓缩器。

5 采样

将水样采集在具磨口塞的玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 溴化和萃取

6.1.1 量取 100mL 水样置于 250mL 碘量瓶中，加入 6.0mL 硫酸溶液（3.3），混匀，置于 4℃ 冰箱中 30min。

6.1.2 加入 15g 溴化钾（3.4），溶解后加入 10mL 溴酸钾溶液（3.5），混匀，于冰箱中静置 30min。

6.1.3 从冰箱中取出试样，加入 1.0mL 硫代硫酸钠溶液（3.6）移入 250mL 分液漏斗中，分别用 25mL 乙酸乙酯（3.7）萃取 2 次，每次振摇 2 min，合并萃取液于 100mL 三角瓶中，加入 15 g 无水硫酸钠（3.8），脱水 2h。

6.1.4 萃取液倾入 KD 浓缩器中，用少量乙酸乙酯（3.7）洗涤硫酸钠 2 次，洗液并入浓缩器中，根据试样中丙烯酰胺的含量，将萃取液浓缩至一定体积。

6.1.5 同时用纯水按水样操作，作为空白。

6.2 色谱分析

6.2.1 色谱条件

6.2.1.1 温度：柱温 170℃，检测器温度 210℃，气化室温度 225℃。

6.2.1.2 载气及流速：氮气（99.99%），100mL/min。

6.2.2 取 5 μ L 浓缩萃取液注入色谱仪，记录色谱峰的峰高或峰面积，从校准曲线上查出 2, 3-DBPA 的浓度。

6.3 校准曲线的绘制：分别吸取 2, 3-DBPA 标准溶液（3.2）0.0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 及 10.0mL 于 10mL 比色管中，用乙酸乙酯（3.7）稀释至刻度，混匀。各取 5 μ L 注入色谱仪，以色谱峰高或峰面积为纵坐标，以浓度为横坐标，绘制校准曲线。

6.4 色谱图考察

6.4.1 标准色谱图见下图。



6.4.2 气相色谱条件见 6.2.1。

6.4.3 组分出峰顺序：2，3-二溴丙酰胺、溶剂。

6.4.4 保留时间：2，3-二溴丙酰胺 1 min12s。

7 计算

$$c=c_1\times\frac{V_1}{V_2}\times0.308$$

式中：c——水样中丙烯酰胺的浓度，mg/L；

c_1 ——相当于 2，3-DBPA 标准的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——萃取液浓缩后的体积，mL；

V_2 ——水样体积，mL；

0.308——丙烯酰胺与 2，3-DBPA 的比值。

8 精密度和准确度

有 2 个实验室测定含丙烯酰胺 10~100 $\mu\text{g/L}$ 的水样，相对标准差为 3.3~12.3%，相对误差为-6.86~10.6%。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由甘肃省卫生防疫站和江苏省卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人傅永霖、汪小丰。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

28. 甲醛检测方法标准

水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

GB 13197—91

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定水中甲醛的乙酰丙酮分光光度法。

本标准适用于地表水和工业废水，印染废水不适用。

水样中乙醛含量大于 3mg/L，丙醛、丁醛、丙烯醛等分别大于 5mg/L 时干扰测定。

试样体积为 25.0mL，比色皿光程为 10 mm 时，甲醛的最低检出浓度为 0.05 mg/L，测定上限为 3.20 mg/L。

2 原理

在过量铵盐存在下，甲醛与乙酰丙酮生成黄色化合物，于 414 nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均应为符合国家标准或专业标准的分析纯试剂

和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1\text{mol/L}$ 。

3.3 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol/L}$ 。

3.4 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6\text{mol/L}$ 。

3.5 碘溶液: $c(1/2\text{I}_2)\approx 0.05\text{mol/L}$ 。

称取 6.35g 纯碘和 20g 碘化钾, 先溶于少量水, 然后再用水稀释至 1000mL。

3.6 乙酰丙酮溶液: 将 50g 乙酸铵、6mL 冰乙酸及 0.5mL 乙酰丙酮试剂溶于 100mL 水中。此溶液在冰箱内保存至少可稳定一个月。

3.7 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0500\text{mol/L}$ 。

准确称取在 110~130℃ 烘 2h, 并冷至室温的重铬酸钾 2.4516g, 用水溶解后移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

3.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})\approx 0.05\text{mol/L}$ 。

称取 12.5g 硫代硫酸钠溶于煮沸并放冷的水中, 稀释至 1000mL。加入 0.4g 氢氧化钠, 贮于棕色瓶内, 使用前用重铬酸钾标准溶液标定, 其标定方法如下:

于 250mL 碘量瓶内, 加入约 1g 碘化钾及 50mL 水, 加入 20.0mL 重铬酸钾标准溶液 (3.7), 5 mL 硫酸溶液 (3.4), 混匀, 于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠溶液滴定, 待滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1mL 淀粉指示剂 (3.10), 继续滴定至蓝色刚好退去, 记下用量 (V_1)。

硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度 (mol/L), 由式 (1) 计算:

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1} \quad (1)$$

式中: c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, mol/L;

c_2 ——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积, mL;

V_2 ——取用重铬酸钾标准溶液体积, mL。

3.9 甲醛 (HCHO) 标准溶液:

3.9.1 甲醛贮备液的配制与标定:

吸取 2.8mL 甲醛溶液 (内含甲醛 36%~38%), 用水稀释至 1000mL, 摇匀。此标准溶液每毫升约含 1mg 甲醛。将配制好的溶液置冰箱 4℃ 内可保存半年。

吸取 20.0mL 甲醛标准贮备液于 250mL 碘量瓶中，加入 50.0mL 碘溶液 (3.5)，15mL 氢氧化钠溶液 (3.2)，混匀，放置 15min。加 20mL 硫酸溶液 (3.3)，混匀，再放置 15min。以硫代硫酸钠溶液 (3.8) 进行滴定，滴至溶液呈淡黄色时，加 1 mL 淀粉指示剂 (3.10)，继续滴定至蓝色刚好褪去，记下用量 (V)。

同时，另取 20.0mL 水代替甲醛贮备液 (3.9.1) 按同法进行空白试验，记下硫代硫酸钠溶液用量 (V_0)。

甲醛标准贮备液的浓度 (mg/mL)，由式 (2) 计算：

$$c = \frac{(V_0 - V) \cdot c_1 \times 15 \times 1000}{20.0} \quad (2)$$

式中： V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液体积，mL；

V ——标定甲醛贮备液消耗硫代硫酸钠溶液体积，mL；

c_1 ——硫代硫酸钠溶液浓度，mol/L；

15——甲醛 ($1/2\text{HCHO}$) 的摩尔质量，g/mol。

3.9.2 甲醛标准使用溶液：

在容量瓶中将甲醛标准贮备液逐级用水稀释成每毫升含 $10.0\mu\text{g}$ 甲醛的标准使用溶液。使用时当天配制。

3.10 淀粉指示剂：1% (m/m)。

4 仪器

一般实验室常用仪器及

4.1 500mL 全玻璃蒸馏器。

4.2 25mL 具塞刻度管。

4.3 分光光度计。

5 采样和样品

样品采集于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中，采后尽快送实验室进行化验，否则，需在每升样品中加入 1mL 浓硫酸 (3.1)，使样品的 $\text{pH} \leq 2$ ，并在 24 h 内化验。

6 分析步骤

6.1 样品预处理

6.1.1 无色、不浑浊的清洁地表水调至中性后，可直接测定。

6.1.2 受污染的地表水和工业废水按下述方法进行蒸馏：

取 100mL 试样于蒸馏瓶（4.1）内，另外加 15 mL 水，加 3~5 mL 浓硫酸（3.1）及数粒玻璃珠，用 100mL 容量瓶接收馏出液。打开冷凝水，加热，待蒸出近 100mL 的馏出液时，停止蒸馏，取下接收瓶，用水稀释至标线。

注：①在试样预蒸馏时，向试样中加 15 mL 水，为的是防止有机物含量高的水样在蒸至最后时，有机物在硫酸介质中发生炭化现象而影响甲醛的测定。

②对某些不适于在酸性条件蒸馏的特殊水样，例如含氰化物较高的废水或某些染料废水等，可用氢氧化钠溶液（3.2）先将水样调至弱碱性（pH8 左右），再进行蒸馏。

6.2 测定

6.2.1 吸取适量试样（含甲醛在 $80\mu\text{g}$ 以内，体积不超过 25mL）于 25mL 具塞刻度管中，用水稀释至标线。加入 2.5 mL 乙酰丙酮溶液（3.6），摇匀。于 $45\sim 60^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 30min，取出冷却。

6.2.2 用 10mm 比色皿，在波长 414nm 处，以水为参比测量吸光度，减去空白试验所测得的吸光度，从校准曲线（6.4）上查出试样中甲醛的含量。

6.3 空白试验

用 25 mL 水代替试样，按 6.2 条相同步骤进行平行操作。

6.4 校准曲线的绘制

取数支 25 mL 具塞刻度管，分别加入 0.00, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 8.00mL 甲醛标准使用溶液（3.9.2），加水至 25mL。按步骤 6.2.1 显色，按 6.2.2 进行分光光度测定。在扣除空白试验的吸光度后，以吸光度和对应的甲醛含量绘制校准曲线。

7 分析结果的表述

甲醛含量 c (mg/L) 按式（3）计算：

$$c = \frac{m}{V} \quad (3)$$

式中： m ——从校准曲线上查得试样中的甲醛含量， μg ；

V ——试样的体积，mL。

8 精密度与准确度

七个实验室测定了三个不同浓度水平的统一分发水样，甲醛含量分别为：0.35，1.15，11.4mg/L。

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差分别为：3.7%，1.3%，4.4%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差分别为：11%，6.9%，7.9%。

8.3 准确度

各实验室对甲醛测定的平均回收率分别为：98.5%，92.3%，101%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人董淑英。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

29. 氮检测方法标准

水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

GB 11894—89

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了用碱性过硫酸钾在 120~124℃消解、紫外分光光度测定水中总氮的方法。

1.2 适用范围

本标准适用于地面水、地下水的测定。本法可测定水中亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氨及大部分有机含氮化合物中氮的总和。

氮的最低检出浓度为 0.050mg/L，测定上限为 4mg/L。

本方法的摩尔吸光系数为 $1.47 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

测定中干扰物主要是碘离子与溴离子，碘离子相对于总氮含量的 2.2 倍以上，溴离子相对于总氮含量的 3.4 倍以上有干扰。

某些有机物在本法规定的测定条件下不能完全转化为硝酸盐时对测定有影响。

2 定义

2.1 可滤性总氮：指水中可溶性及含可滤性固体（小于 $0.45\mu\text{m}$ 颗粒物）的含氮量。

2.2 总氮：指可溶性及悬浮颗粒中的含氮量。

3 原理

在 60°C 以上水溶液中，过硫酸钾可分解产生硫酸氢钾和原子态氧，硫酸氢钾在溶液中离解而产生氢离子，故在氢氧化钠的碱性介质中可促使分解过程趋于完全。

分解出的原子态氧在 $120\sim 124^{\circ}\text{C}$ 条件下，可使水样中含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐。并且在此过程中有机物同时被氧化分解。可用紫外分光光度法于波长 220 和 275nm 处，分别测出吸光度 A_{220} 。及 A_{275} 按式（1）求出校正吸光度 A ：

$$A=A_{220}-2A_{275} \quad (1)$$

按 A 的值查校准曲线并计算总氮（以 NO_3-N 计）含量。

4 试剂和材料

除非（4.1）另有说明外，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂。

4.1 水，无氨。按下述方法之一制备：

4.1.1 离子交换法：将蒸馏水通过一个强酸型阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在带有密封玻璃盖的玻璃瓶中。

4.1.2 蒸馏法：在 1000mL 蒸馏水中，加入 0.10mL 硫酸（ $\rho=1.84\text{g/mL}$ ）。并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50mL 馏出液，然后将馏出液收集在带有玻璃塞的玻璃瓶中。

4.2 氢氧化钠溶液， 2009g/L ：称取 20.9g 氢氧化钠（ NaOH ），溶于水（3.1）中，稀释至 100mL 。

4.3 氢氧化钠溶液， 20.9g/L ：将（4.2）溶液稀释 10 倍而得。

4.4 碱性过硫酸钾溶液：称取 40.9g 过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ），另称取 15g 氢氧化钠（ NaOH ），溶于水（4.1）中，稀释至 1000mL ，溶液存放在聚乙烯瓶内，最长可贮

存一周。

4.5 盐酸溶液, 1+9。

4.6 硝酸钾标准溶液。

4.6.1 硝酸钾标准贮备液, $c_N=100\text{mg/L}$: 硝酸钾 (KNO_3) 在 $105\sim110^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 3h, 在干燥器中冷却后, 称取 0.7218g, 溶于水 (4.1) 中, 移至 1000mL 容量瓶中, 用水 (4.1) 稀释至标线在 $0\sim10^\circ\text{C}$ 暗处保存, 或加入 1~2mL 三氯甲烷保存, 可稳定 6 个月。

4.6.2 硝酸钾标准使用液, $C_N=10\text{mg/L}$: 将贮备液用水 (4.1) 稀释 10 倍而得。使用时配制。

4.7 硫酸溶液, 1+35。

5 仪器和设备

5.1 常用实验室仪器和下列仪器。

5.2 紫外分光光度计及 10mm 石英比色皿。

5.3 医用手提式蒸气灭菌器或家用压力锅 (压力为 $1.1\sim1.4\text{kg}/\text{cm}^2$), 锅内温度相当于 $120\sim1.24^\circ\text{C}$ 。

5.4 具玻璃磨口塞比色管, 25mL。

所用玻璃器皿可以用盐酸 (1+9) 或硫酸 (1+35) 浸泡, 清洗后再用水 (4.1) 冲洗数次。

6 样品

6.1 采样

在水样采集后立即放入冰箱中或低于 4°C 的条件下保存, 但不得超过 24h。

水样放置时间较长时, 可在 1000mL 水样中加入约 0.5mL 硫酸 ($\rho=1.84\text{g}/\text{mL}$), 酸化到 pH 小于 2, 并尽快测定。

样品可贮存在玻璃瓶中。

6.2 试样的制备

取实验室样品 (6.1) 用氢氧化钠溶液 (4.3) 或硫酸溶液 (4.7) 调节 pH 至 5~9 从而制得试样。

如果试样中不含悬浮物按 (7.1.2) 步骤测定, 试样中含悬浮物则按 (7.1.3)

步骤测定。

7 分析步骤

7.1 测定

7.1.1 用无分度吸管取 10.00mL 试样 (C_N 超过 $100\mu\text{g}$ 时,可减少取样量并加水 (4.1) 稀释至 10mL) 置于比色管中。

7.1.2 试样不含悬浮物时,按下述步骤进行。

a. 加入 5mL 碱性过硫酸钾溶液 (4.4),塞紧磨口塞用布及绳等方法扎紧瓶塞,以防弹出。

b. 将比色管置于医用手提蒸气灭菌器中,加热,使压力表指针到 $1.1\sim 1.4\text{ kg/cm}^2$,此时温度达 $120\sim 124^\circ\text{C}$ 后开始计时。或将比色管置于家用压力锅中,加热至顶压阀吹气时开始计时。保持此温度加热半小时。

c. 冷却、开阀放气,移去外盖,取出比色管并冷至室温。

d. 加盐酸 (1+9) 1 mL,用无氨水稀释至 25mL 标线,混匀。

e. 移取部分溶液至 10mm,石英比色皿中,在紫外分光光度计上,以无氨水作参比,分别在波长为 220 与 275nm 处测定吸光度,并用式 (1) 计算出校正吸光度 A 。

7.1.3 试样含悬浮物时,先按上述 7.1.2 中 a 至 d 步骤进行,然后待澄清后移取上清液到石英比色皿中。再按上述 7.1.2 中 e 步骤继续进行测定。

7.2 空白试验

空白试验除以 10mL 水 (4.1) 代替试料外,采用与测定完全相同的试剂、用量和分析步骤进行平行操作。

注:当测定在接近检测限时,必须控制空白试验的吸光度 A_b 不超过 0.03,超过此值,要检查所用水、试剂、器皿和家用压力锅或医用手提灭菌器的压力。

7.3 校准

7.3.1 校准系列的制备:

a. 用分度吸管向一组 (10 支) 比色管 (5.4) 中,分别加入硝酸盐氮标准使用溶液 (4.6.2) 0.0, 0.10, 0.30, 0.50, 0.70, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00mL。加水 (4.1) 稀释至 10.00mL。

b. 按 7.1.2 中 a 至 e 步骤进行测定。

7.3.2 校准曲线的绘制:

零浓度（空白）溶液和其他硝酸钾标准使用溶液（4.6.2）制得的校准系列完成全部分析步骤，于波长 220 和 275nm 处测定吸光度后，分别按下式求出除零浓度外其他校准系列的校正吸光度 A_s 和零浓度的校正吸光度 A_b 及其差值 A_r

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275} \quad (2)$$

$$A_b = A_{b220} - 2A_{b275} \quad (3)$$

$$A_r = A_s - A_b \quad (4)$$

式中： A_{s220} ——标准溶液在 220nm 波长的吸光度；

A_{s275} ——标准溶液在 275nm 波长的吸光度；

A_{b220} ——零浓度（空白）溶液在 220nm 波长的吸光度；

A_{b275} ——零浓度（空白）溶液在 275nm 波长的吸光度。

按 A_r 值与相应的 $\text{NO}_3\text{—N}$ 含量（ μg ）绘制校准曲线。

8 结果的表示

8.1 计算方法

按式（1）计算得试样校正吸光度 A_r ，在校准曲线上查出相应的总氮 μg 数，总氮含量 C_N （mg/L）按下式计算：

$$C_N = \frac{m}{V} \quad (5)$$

式中： m ——试样测出含氮量， μg ；

V ——测定用试样体积，mL。

9 精密度与准确度

9.1 重复性

21 个实验室分别测定了亚硝酸钠，氨基丙酸与氯化铵混合样品；CW604 氨氮标准样品；L—谷氨酸与葡萄糖混合样品。上述三种样品含氮量分别为 1.49，2.64 和 1.15mg/L，其分析结果如下：

各实验室的室内相对标准偏差分别为 2.3，1.6 和 2.5%。室内重复测定允许精密度分别为 0.074，0.092 和 0.063mg/L。

9.2 再现性

上述实验室对上述三种统一合成样品测定。实验室间相对标准偏差分别为 3.1%，1.1%和 4.2%；再现性相对标准偏差分别为 4.0%，1.9%和 4.8%；总相对标准偏差分别为 3.8，1.9 和 4.9%。

9.3 准确度

上述实验室对上述三种统一合成样品测定，实验室内均值相对误差分别为 6.3%，2.4%和 8.7%。

室内单内相对误差分别为 7.5%，3.8%和 9.8%。实验室平均回收率置信范围分别为 $99.0 \pm 6.4\%$ ， $99.0 \pm 5.1\%$ 和 $101 \pm 9.4\%$ 。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由上海市环境监测中心负责起草。

本标准起草人戴克慧。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

30. 硫化物检测方法标准

水源水中硫化物卫生检验标准方法

GB 11941—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用对二乙氨基苯胺分光光度法和碘量法测定水源水中的硫化物。

对二乙氨基苯胺分光光度法适用于测定硫化物含量低于 1 mg/L 的水源水。此法最低检测量为 0.5 μ g，若取 50mL 水样，则最低检测浓度为 0.01 mg/L。亚硫酸盐超过 40mg/L，硫代硫酸盐超过 20 mg/L 时，对本法有干扰。水样有颜色或者混浊时亦有干扰，应分别采用沉淀分离或曝气分离法消除干扰。

碘量法适用于测定硫化物含量大于 1mg/L 的水源水。

2 对二乙氨基苯胺分光光度法

2.1 原理

硫化物与对位二乙氨基苯胺及三氯化铁作用，生成稳定的可溶性亚甲蓝染料。颜色的深浅与硫化物含量成正比。

2.2 试剂

2.2.1 硫化物标准贮备溶液：取硫化钠晶体 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)，用少量纯水清洗表面，并用滤纸吸干。称取 0.2~0.3 g 用煮沸放冷的纯水溶解并定容至 250mL (临用前制备并标定)。此溶液 1mL 约含 0.1mg 硫化物 (S^{2-})。标定方法如下：

取 5mL 乙酸锌溶液 (2.2.5) 于 250 mL 碘量瓶中, 准确加入 10.00 mL 硫化钠溶液 (2.2.1) 及 20.00mL 碘溶液 (2.2.10), 同时用纯水代替硫化钠溶液作空白试验。各加 5mL 1+9 盐酸溶液, 摇匀, 于暗处放置 15min。加 30mL 纯水, 用硫代硫酸钠标准溶液 (2.2.4) 滴定, 至溶液呈淡黄色时, 加 1mL 0.5% 淀粉溶液 (2.2.12), 继续滴定至蓝色消失为止。按式 (1) 计算每毫升硫化物溶液含 S^{2-} 的毫克数。

$$\text{硫化物 } (S^{2-}, \text{ mg/mL}) = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 32}{10} \quad (1)$$

式中: V_1 ——空白所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——硫化钠溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

M ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度;

32——硫化物 (S^{2-}) 的克分子量。

2.2.2 硫化物标准使用液: 取一定体积的硫化钠标准贮备溶液 (2.2.1), 加乙酸锌溶液 (2.2.5) 1 mL, 用煮沸放冷的纯水定容至 50mL, 制成 1.00mL 含 $10.0\mu\text{g}S^{2-}$ 的标准使用液。此溶液保存于冰箱中, 可使用数日, 每次使用前充分混匀。

2.2.3 硫代硫酸钠标准溶液 (0.1000mol/L): 称取 25g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于煮沸放冷的纯水中, 并加水至 1000mL。加入 0.4g 氢氧化钠或 0.2g 无水碳酸钠, 贮存在棕色瓶内, 可保存数月。按下述方法标定浓度:

取碘酸钾 (KIO_3) 在 105°C 烘烤 1h, 置于硅胶干燥器内冷却 30min, 用万分之一分析天平准确称取两份各约 0.15g, 分别放入 250mL 碘量瓶中。各加 100mL 纯水, 待碘酸钾溶解后, 各加 3g 碘化钾及 10mL 冰乙酸, 在暗处静置 10min, 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定, 至溶液呈淡黄色时, 加入 1mL 0.5% 淀粉溶液 (2.2.12), 继续滴定至蓝色褪去为止。记录硫代硫酸钠溶液的用量, 并按式 (2) 计算出硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度。

$$M = \frac{W \times 1000}{V \times 35.67} \quad (2)$$

式中: M ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度;

W ——碘酸钾的重量, g;

V ——硫代硫酸钠溶液的用量, mL。

两次标定结果之间相差不得大于 0.2%。

2.2.4 硫代硫酸钠溶液 (0.010 0mol/L): 取经过标定的硫代硫酸钠溶液 (2.2.3), 用煮沸冷却的纯水稀释成 0.010 0N 的标准溶液。

2.2.5 乙酸锌溶液: 称取 22g 乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于纯水, 并稀释至 100mL。

2.2.6 氢氧化钠溶液 (1 mol/L): 称取 40g 氢氧化钠溶于纯水中, 并稀释至 1000mL。

2.2.7 对二乙氨基苯胺溶液: 称取 0.75g 对二乙氨基苯胺硫酸盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于 50mL 纯水中, 加 1+1 硫酸溶液至 100mL, 混匀, 保存于棕色瓶中。

2.2.8 三氯化铁溶液: 称取 100 g 三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于纯水中, 并稀释至 100mL。

2.2.9 抗坏血酸溶液 (10%): 称取 1.0g 抗坏血酸溶于纯水中, 并稀释至 10mL。此溶液临用时配制。

2.2.10 碘溶液 (0.005mol/L): 称取碘化钾 40g, 加纯水 25mL 溶解, 再加碘 13g, 搅拌使完全溶解, 用纯水稀释至 1000mL, 滴加 3 滴浓盐酸, 盛于棕色瓶中, 保存在暗处。将此溶液稀释 10 倍, 即得 0.005mol/L 碘溶液。

2.2.11 EDTA 溶液 (0.01 mol/L): 称取 3.7g 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 4.0g 氢氧化钠溶于纯水, 并稀释至 1000mL。

2.2.12 淀粉溶液 (0.5%): 称取 0.5 g 可溶性淀粉, 用少量纯水调成糊状, 用刚煮沸的纯水稀释至 100mL, 冷却后加 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌。

2.3 仪器

2.3.1 250mL 碘量瓶。

2.3.2 50mL 具塞比色管。

2.3.3 125mL 磨口洗气瓶。

2.3.4 高纯氮气钢瓶。

2.3.5 分光光度计。

2.4 采样

在 500mL 干净的硬质玻璃瓶中, 加入 1mL20% 乙酸锌溶液和 1 mL1mol/L 氢氧化钠溶液, 然后注入水样 (近满, 留少许空隙), 盖好瓶塞反复摇动混匀, 密封,

带回实验室测定。

2.5 分析步骤

2.5.1 直接比色法（适用于清洁水样）

2.5.1.1 取 50mL 比色管 7 支，各加纯水约 40mL，再加硫化物标准使用液（2.2.2）0，0.1，0.2，0.4，0.6，0.8，1.0mL，加纯水至刻度，混匀。

2.5.1.2 取均匀水样（2.4）适量（含 S^{2-} 小于 $10\mu g$ ），用纯水稀释至 50mL。

2.5.1.3 临用时取二乙氨基苯胺溶液（2.2.7）和三氯化铁溶液（2.2.8）按 10 : 0.5 混匀，作显色液。

2.5.1.4 向水样管和标准管各加 1.0mL 显色液，立即摇匀，放置 20min。

2.5.1.5 以纯水作参比，用 3cm 比色皿于 665nm 处测定样品和标准系列溶液的吸光度。

2.5.1.6 绘制校准曲线，在曲线上查出样品中硫化物含量。

2.6 计算

$$c = \frac{m}{V} \quad (3)$$

式中：c——水样中硫化物（ S^{2-} ）的浓度，mg，/L；

m——从校准曲线上查得样品中硫化物（ S^{2-} ）的含量， μg ；

V——水样体积，mL。

2.7 精密度和准确度

3 个实验室测定水源水，回收率在 95~103%，平均相对标准差为 5.6%。

注：①含 SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 或其他干扰的水样可用沉淀分离法；

将采集的水样（2.4）吸取适量于 50mL 比色管中，在不损失沉淀的情况下慢慢吸出尽可能多的上层清液，加纯水至刻度；同 2.5.1 显色、比色。

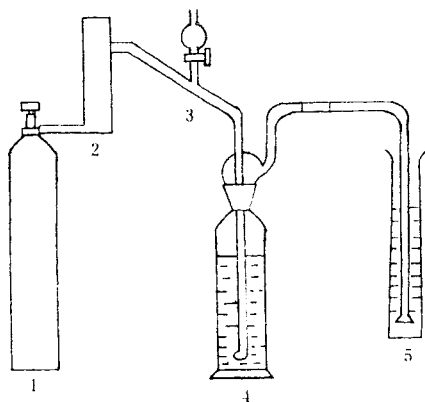
同一实验室测定水源水，硫化物含量在 0.08~0.2 mg/L 的平均回收率为 97.5%，相对标准差为 6.2%。

②混浊、有色或有其他干扰的水样，可采用曝气法：

用硅橡胶管（或用内涂有薄薄一层磷酸的橡皮管）将各瓶连接成一个分离系统。

于洗气瓶中加入适量水样加纯水至 50mL，加 2mL EDTA 溶液（2.2.11）、2mL 抗坏血酸溶液（2.2.9）作抗氧络合剂。

经分液漏斗（3）向样品中加 5mL 1+1 盐酸，以 0.25~0.3 L/min 流速通氮 30min，导管出



硫化物分离装置

- 1—高纯氮气钢瓶；2—流量计；3—分液漏斗；
4—125mL 洗气瓶；5—吸收管（50mL 比色管）

口端带多孔玻砂板，吸收液为约 40mL 煮沸放冷的纯水，内加 1 mL EDTA 溶液（2.2.11）。

取出并洗净导管，用纯水稀释至刻度，混匀后加 1.0 mL 显色剂（2.5.1.3），比色定量。

经 5 个单位验证，用硫化物分离装置测定水源水中硫化物含量在 0.08~0.2mg/L 时，回收率在 86~93%，相对标准差 7% 左右。

3 碘量法

3.1 原理

水中硫化物与乙酸锌作用，生成硫化锌沉淀，将此沉淀溶解于酸中，在酸性溶液中，硫离子与标准碘液反应，然后用硫代硫酸钠滴定过量的碘。

3.2 试剂

3.2.1 氢氧化钠溶液（1 mol/L）：称取 40g 氢氧化钠（NaOH）溶于纯水中并稀释至 1000mL。

3.2.2 碘溶液（0.012 5mol/L）：由 1.2.10 碘溶液稀释。

3.2.3 浓盐酸。

3.2.4 硫代硫酸钠标准溶液（0.025mol/L）：由 2.2.3 贮备液稀释。

3.2.5 淀粉溶液（0.5%）：同 2.2.12。

3.3 仪器

3.3.1 250mL 碘量瓶。

3.3.2 25mL 滴定管。

3.4 采样

同 2.4。

3.5 分析步骤

3.5.1 定量移取混匀的水样，用滤纸过滤，以纯水洗涤滤纸和沉淀物。

3.5.2 将沉淀物连同滤纸置于 250mL 碘量瓶中，用玻棒将滤纸捣碎，加 50mL 纯水及 10.00mL 碘溶液（2.2.10）（应保持有碘的颜色，如碘溶液褪色应定量补加）。另取 50mL 纯水和滤纸作空白试验。

3.5.3 分别加入 5mL 浓盐酸（3.2.3），暗处放置 10min，用硫代硫酸钠标准溶液（3.3.4）滴定过量的碘，至溶液呈淡黄色时，加入 1mL 淀粉溶液（2.2.12），继续滴定至蓝色刚消失为止，记录硫代硫酸钠标准液的用量。

3.6 计算

$$\text{硫化物 (S}^{2-}, \text{ mg/L)} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 16}{V_3} \times 1000 \quad (4)$$

式中：V₁——空白消耗硫代硫酸钠的体积，mL；

V₂——水样消耗硫代硫酸钠的体积，mL；

V₃——水样体积，mL；

M——硫代硫酸钠摩尔浓度。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由山东省环境卫生监测站、重庆市卫生防疫站、山西省环境卫生监测站负责起草。

本标准主要起草人丁郢、孟祥萍、陈若冰。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

水质 硫化物的测定 直接显色分光光度法

GB/T 17133—1997

1 适用范围

1.1 本方法适用于地面水、地下水及生活污水、造纸废水、石油化工废水、炼焦废水与印染废水中的溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 以及存在于颗粒物中的可溶性硫化物、酸溶性的金属硫化物的测定。

1.2 当取样体积为 250mL，用 5.00mL “硫化氢吸收显色剂”，1cm 比色皿测定，硫化物的最低检出限为 0.004mg/L，测定浓度范围为 0.008~25mg/L。

2 原理

本方法将硫化物转化成气态硫化氢，用“硫化氢吸收显色剂”吸收，同时发生显色反应，在 400nm 处进行分光光度测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水为去离子水。

3.1 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 1.5\text{mol/L}$ 。

3.2 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9\text{mol/L}$ 。

3.3 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\text{mol/L}$ 。

3.4 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3) = 7.5\text{mol/L}$ 。

3.5 淀粉溶液：10g/L。

3.6 不含结晶水的固体硫化物 (Na_2S)：指除含负二价硫外，不含其他硫化物，试剂贮存于干燥器内。

3.7 硫稀释稳定剂。

3.8 硫化氢吸收显色剂：放置阴凉避光处，使用前上、下充分振摇 3~5 次。

3.9 乙酸锌溶液： $c(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1\text{mol/L}$ 。称取 220g 乙酸锌溶于水中，用水稀释至 1000mL，摇匀。

3.10 弱碱性水溶液：约取 500mL 水，用氢氧化钠溶液（3.1）与硫酸溶液（3.3）调至 pH8~10。

3.11 碘标准溶液： $c(1/2\text{I}_2) = 0.05\text{mol/L}$ ，称取 6.400g 碘于 250mL 烧杯中，加入 20g 碘化钾，以少量水溶解后移入 1000mL 棕色容量瓶内，用水稀释至刻度，摇匀，放置阴凉避光处。

3.12 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0500\text{mol/L}$ 。准确称取经 105~110℃烘干 2h，冷却至室温的重铬酸钾 2.4530g 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶内，用水稀释至刻度，摇匀。

3.13 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.05\text{mol/L}$ ，称取 12.40g 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于新煮沸 3~5min 后冷却至室温的水中，移入 1000mL 容量瓶内，用水稀释至刻度，摇匀。放置 5~7d 后标定其准确浓度。

标定方法：于 250mL 碘量瓶中，加入 18 碘化钾、50mL 水，加入 10.00mL 重铬酸钾标准溶液（3.12）和 5mL 硫酸（3.3），密塞摇匀，暗处静置 5min。用待标定的硫代硫酸钠标准溶液（3.13）滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1mL 淀粉溶液（3.5），继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记下硫代硫酸钠标准溶液（3.13）用量，同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液准确浓度按式（1）计算：

$$c = \frac{0.0500 \times 10.00}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

式中： C ——硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度，mol/L；

V_1 、 V_2 ——分别为滴定重铬酸钾标准溶液和空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL。

3.14 硫化钠标准贮备液：称取 0.2g 硫化钠（3.6）溶于 100mL 弱碱性水（3.10）中，用 $\phi 9\text{cm}$ 中速定量滤纸干过滤于 100mL 容量瓶中，摇匀，待标定。

标定方法：于 250mL 碘量瓶中，按顺序加入 10mL 乙酸锌溶液（3.9），10.00mL 待标定的硫化钠标准贮备液摇匀。再加入 20.00mL 碘标准溶液（3.11），

用水稀释至 60ml, 加入 5mL 硫酸 (3.3), 密塞摇匀, 暗处静置 5min。用硫代硫酸钠标准溶液 (3.13) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1mL 淀粉溶液 (3.5), 继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记下硫代硫酸钠标准溶液 (3.13) 用量, 同时作空白试验。

硫化钠标准贮备液准确浓度按式 (2) 计算:

$$\text{硫化物 (S}^{2-}, \text{ mg/L)} = \frac{(V_0 - V_1) c \times 16.03}{10.00} \quad (2)$$

式中: V_0 、 V_1 ——分别为滴定硫化钠标准贮备液及空白溶液时, 所用硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

C ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

16.03—— $1/2\text{S}^{2-}$ 的摩尔质量, g/mol。

3.15 硫化物标准使用液: 准确吸取 (准确至 $\pm 0.05\text{mL}$) 一定量标定后的硫化钠标准贮备液, 放入已盛有约 150mL “硫稀释稳定剂” (3.7) 的 200mL 容量瓶内, 边加入边振荡, 最后用 “硫稀释稳定剂” 稀释至刻度, 摇匀。使配制的标准溶液呈均匀的乳状液。所配制的硫化物标准使用液 S^{2-} 浓度应为 $10.0\mu\text{g/mL}$, 使用前上、下振摇 3~5 次, 用完后放回 $1\sim 15^\circ\text{C}$ 冰箱内保存, 可稳定 3~4 年不变。

4 仪器、材料

4.1 分光光度计, 1cm 比色皿。

4.2 大气采样器 (流量为 $0.2\sim 2.0\text{L/min}$)。

4.3 硫化氢生成反应瓶 (容积为 350mL)。

4.4 气泡吸收管 (容积为 $15\sim 20\text{mL}$)。

4.5 硫化氢反应-吸收装置。

4.6 气体分离管制作:

a) **AB 混合液:** 称取 1.5g 二乙氨基二硫代甲酸银 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{NaAg}$) 溶于 100mL 36% 乙酸 ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 中为 A 溶液, 另取 10g 乙酸铅 [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶于 100mL 水中为 B 溶液。将 A、B 溶液以等体积混合均匀备用。

b) 取 10g 脱脂棉浸泡于 AB 混合液中, 约 30min 后取出, 于阴凉处晾干备用。

c) 取长度为 $50\sim 55\text{mm}$, 内径约为 6mm 的玻璃管, 将处理后的脱脂棉均匀填充管内, 棉柱长约为 40mm, 棉重约 $0.09\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 。

5 采样与样品

水样应在现场固定，一般加入 1mL 1mol/L 乙酸锌（3.9）固定剂于 500mL 塑料瓶（或玻璃瓶）内，用要采集的水样注满瓶，塞紧盖后，将瓶上、下轻微颠倒 2~3 次。运输途中避免阳光直照，样品应在 24h 内测定，分取水样测定时，应将水样摇匀，尽量减少误差。

6 分析步骤

6.1 干扰及排除

6.1.1 水样中硫化物浓度为 0.32mg/L，每升水样中干扰物质容许量分别为 4mL 吡啶（99.0%）、4mL 乙醇（99.7%）、4mL 甲醛（99.7%）、4mL 苯（99.8%）、4mL 乙醚（99.5%）、4mL 乙酸乙酯（99.0%）、4mL 丙酮（99.5%）。20000mg 以下的氯根（ Cl^- ）、400mg 硫脲（ H_2NCSNH_2 ）、400mg $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、400mg SO_3^{2-} 、400mg F^- 、400mg Br^- 、200mg CNS^- 、200mg $\text{S}_4\text{O}_4^{2-}$ 、200mg $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 、200mg NO_3^- 、200mg I^- 、120mg $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、50mg WO_4^{2-} 、20mg MoO_4^{2-} 、20mg Cr^{3+} 、20mg Mn^{2+} 、15mg Pb^{2+} 、1.5mg Hg^{2+} 、1mg Cu^{2+} 、0.1mg MnO_4^- 、0.1mg $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

6.1.2 在本标准方法测定条件下，空气中氧不干扰测定。100mg NO_2 、10mg SO_2 无影响。环境空气中的气态硫化氢与氯气的干扰，用气体分离管（4.6）能排除约 3.5mg 硫化氢，1.5mg 氯气的干扰。当气体分离管内棉柱变成灰黑色时，则需更换棉柱。

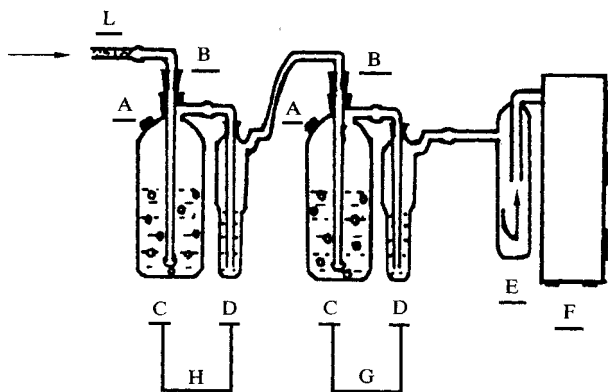
6.2 校准曲线

6.2.1 取 7 只反应瓶（4.3），从每只反应瓶 A 处加入 5mL 硫酸（3.2）和 250mL 水，盖上具塞 A。取 7 只吸收管（4.4），每只管中加入 5.00mL “硫化氢吸收显色剂”，以单个反应瓶的出气口与吸收管的进气口相连为一组。

6.2.2 启动大气采样器，检查采样器运转是否正常，启动流量一般控制在 0.3~0.5L/min。

6.2.3 将第一组吸收管的出气口与缓冲瓶及大气采样器（4.2）的进气口串联好，如图 1 所示。

6.2.4 加硫化物标准使用液（3.15）前，先启动采样器检查是否有漏气现象，调节抽气量为 0.3~0.5L/min，从第一组反应瓶 B 处加入定量硫化物标准使用液



A—加样口；B—进气、加标、加酸口；
C—反应瓶；D—吸收管；E—缓冲瓶；F—大气采样器
G、H—分别第一组、第二组；L—气体分离管

图 1 硫化氢反应—吸收装置

(3.15)，用 1~2mL 水冲洗一下 B 处内壁，接着将第二组的吸收管出气口与第一组反应瓶的进气口串联好，从第二组反应瓶 B 处加入不同量的硫化物标准液 (3.15) 后，每次均用 1~2mL 水冲洗 B 处内壁。以同样方式串联第三、第四组（视采样器抽气功率大小，一次可同时串联 1~6 组）。绘制校准曲线时，加入硫化物标准使用液的量分别为 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00mL (10.0 μ g/mL)。

6.2.5 待最后一组硫化物标准使用液加完、冲洗后，将反应瓶进气口 B 处接上气体分离管 (4.6)，调节采样器抽气流量至 0.5L/min，并开始计时。待反应、吸收、显色 15min 后，降低采样器抽气流量至 0.2L/min 左右，先取下气体分离管，再从后往前逐组取下吸收管与反应瓶，最后取下第一组。

6.2.6 测量：以“硫化物吸收显色剂”作参比，用 1cm 比色皿，于 400nm 处测量吸收显色液的吸光度。以吸光度为纵坐标，硫化物标准量为横坐标绘制校准曲线，或以最小二乘法原理求出直线回归方程 $Y=bx+d$ ，再进行计算。

6.3 样品分析

6.3.1 当水样中硫化物含量分别为 0.10mg/L 以下、0.10~1.0mg/L、1.0~10.0mg/L、10.0~25.0mg/L 时，相应分取水样量为 250mL、250~25.0mL、25.0~3.0mL、3.0~1.0mL 均匀水样。从反应瓶 (4.3) A 处加入瓶内。不足 250mL 水样时，用去离子水补充至 250mL，盖上具塞 A。

6.3.2 当硫化物含量范围在 25~50mg/L、50~75mg/L、75~100mg/L 时,用弱碱性水 (3.10) 分别稀释 10 倍、25 倍 50 倍。测定时分别吸取稀释后的水样 5.0mL、5.0mL、10.0mL、加入反应瓶 (4.3) 中,用去离子水补充至 250mL,盖上具塞 A。

6.3.3 于吸收管 (4.4) 中加入 5.00mL “硫化氢吸收显色剂”,以反应瓶的出气口与吸收管的进气口相连为一组。将第一组吸收管的出气口与缓冲瓶及大气采样器 (4.2) 的进气口连接好。

6.3.4 加酸前,先启动采样器检查是否有漏气现象,调节抽气流量为 0.3~0.5L/min,从第一组反应瓶 B 处加入 5mL 硫酸 (3.2),用 1~2mL 水冲洗反应瓶 B 处内壁。接着将第二组吸收管的出气口与第一组反应瓶的进气口串联好,从第二组反应瓶 B 处加入 5mL 硫酸 (3.2),用 1~2mL 水冲反应瓶 B 处内壁。以同样方式进行第三、第四个水样测定。

6.3.5 待最后一组加入硫酸 (3.2) 冲洗后,将反应瓶进气口 B 处接上气体分离管,调节采样器的抽气流量为 0.5L/min,并开始计时。待反应、吸收、显色 15min 后,降低抽气量至 0.2L/min 左右,先取下气体分离管,再从后往前逐组取下吸收管与反应瓶,最后取下第一组。

6.3.6 吸收显色后的显色液的测定条件同 6.2.6,将测出的吸光度从校准曲线上查出相应的硫化物量或以直线回归方程计算出相应的硫化物量。

6.3.7 空白试验,本方法的空白试验与校准曲线绘制 (6.2) 同,空白值即为校准曲线中硫化物标准量为“0”时的测定值。

6.3.8 测定完后,吸收管、比色皿需用硝酸 (3.4) 浸泡 5~10min,再用去离子水冲洗 3~4 次,晾干备用。

7 结果计算

水样中硫化物浓度按式 (3) 计算:

$$c = \frac{m}{V} \quad (3)$$

式中: c ——水样中硫化物浓度, mg/L;

m ——由校准曲线查出或回归方程算出水样中含硫化物量, μg ;

V ——水样体积, mL。

8 精密度与准确度

8.1 精密度

五个实验室对硫化物含量为 0.29~54.59mg/L 的五种不同类型水样的统一样品进行测定。重复性相对标准偏差为 0.1%~4.4%，再现性相对标准偏差为 6.8%~17.0%。

8.2 准确度

五个实验室分别对硫化物含量范围为 0.29~54.59mg/L 的统一样品（生活污水、造纸废水、石油化工废水、炼焦废水和印染废水）进行加标回收试验。硫化物加标回收率一般在 90.0%~108%。

五个实验室的加标回收率的相对误差为 0.63%~6.6%。

附加说明

本标准由国家环保局科技标准司提出。

本标准由中国有色金属工业总公司广州有色金属研究负责起草。

本标准主要起草人：谢玉祥、叶富华、曾曙、周昌炎、肖本义。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

GB/T 16489—1996

1 范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

1.2 适用范围

本标准适用于地面水、地下水、生活污水和工业废水中硫化物的测定。

试料体积为 100ml、使用光程为 1cm 的比色皿时，方法的检出限为 0.005mg/L，测定上限为 0.700mg/L。对硫化物含量较高的水样，可适当减少取样量或将样品稀释后测定。

1.3 干扰

主要干扰物为 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 NO_2^- 、 CN^- 和部分重金属离子。硫化物含量为 0.500mg/L 时，样品中干扰物质的最高允许含量分别为 SO_3^{2-} 20mg/L、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 240mg/L、 SCN^- 400mg/L、 NO_2^- 65mg/L、 NO_3^- 200mg/L、 I^- 400mg/L、 CN^- 5mg/L、 Cu^{2+} 2mg/L、 Pb^{2+} 25mg/L 和 Hg^{2+} 4mg/L。

2 定义

本标准采用下列定义。

硫化物指水中溶解性无机硫化物和酸溶性金属硫化物，包括溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ，以及存在于悬浮物中的可溶性硫化物和酸可溶性金属硫化物。

3 原理

样品经酸化，硫化物转化成硫化氢，用氮气将硫化氢吹出，转移到盛乙酸锌-

乙酸钠溶液的吸收显色管中，与 N，N-二甲基对苯二胺和硫酸铁铵反应生成蓝色的络合物亚甲基蓝，在 665nm 波长处测定。

4 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子除氧水。

4.1 去离子除氧水：将蒸馏水通过离子交换柱制得去离子水，通入氮气至饱和（以 200~300ml/min 的速度通氮气约 20min），以除去水中溶解氧。制得的去离子除氧水应立即盖严，并存放于玻璃瓶内。

4.2 氮气：纯度 >99.99%。

4.3 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

4.4 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho=1.69\text{g/ml}$ 。

4.5 N，N-二甲基对苯二胺（对氨基二甲基苯胺）溶液：称取 2g N，N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 溶于 200ml 水中，缓缓加入 200ml 浓硫酸，冷却后用水稀释至 1000ml，摇匀，此溶液室温下贮存于密闭的棕色瓶内，可稳定三个月。

4.6 硫酸铁铵溶液：称取 25g 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于含有 5ml 浓硫酸的水中，用水稀释至 250ml，摇匀。溶液如出现不溶物或浑浊，应过滤后使用。

4.7 磷酸溶液：1+1。

4.8 抗氧化剂溶液：称取 2g 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、0.1g 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 0.5g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 100ml 水中，摇匀并贮存在棕色瓶内。本溶液应在使用当天配制。

4.9 乙酸锌-乙酸钠溶液：称取 50g 乙酸锌 ($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 12.5g 乙酸钠 ($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1000ml 水中，摇匀。

4.10 硫酸溶液：1+5。

4.11 氢氧化钠溶液，4g/100ml：称取 4g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 100ml 水中，摇匀。

4.12 淀粉溶液，1g/100ml：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 10ml 沸水，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

4.13 碘标准溶液， $c(1/2\text{I}_2)=0.10\text{mol/L}$ ：准确称取 6.345g 碘 (I_2) 于烧杯

中,加入 20g 碘化钾 (KI) 和 10ml 水,搅拌至完全溶解,用水稀释至 500ml,摇匀并贮存于棕色瓶中。

4.14 重铬酸钾标准溶液, $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.1000\text{mol/L}$: 准确称取 4.9030g 重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$, 优级纯, 经 110°C 干燥 2h) 溶于水, 移入 1000ml 容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。

4.15 硫代硫酸钠标准溶液, $c(Na_2S_2O_3) = 0.1\text{mol/L}$: 称取 24.8g 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 溶于水, 加 1g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3), 移入 1000ml 棕色容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。放置一周后标定其准确浓度。溶液如呈现浑浊, 必须过滤。

标定方法: 在 250ml 碘量瓶中, 加 1g 碘化钾 (KI) 和 50ml 水, 加 15.00ml 重铬酸钾标准溶液 (4.14), 振摇至完全溶解后, 加 5ml 硫酸溶液 (4.10), 立即密塞摇匀。于暗处放置 5min 后, 用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1ml 淀粉溶液 (4.12), 继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液的用量, 同时作空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度 $c_{Na_2S_2O_3}$ (mol/L) 按式 (1) 计算:

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{0.1000 \times 15.00}{V_1 - V_2} \quad (1)$$

式中: V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V_2 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml。

4.16 硫化钠标准溶液: 取一定量结晶状硫化钠 ($Na_2S \cdot 9H_2O$) 于布氏漏斗或小烧杯中, 用水淋洗除去表面杂质, 用干滤纸吸去水份后, 称取约 0.75g 溶于少量水, 移入 100ml 棕色容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀后标定其准确浓度。每次配制硫化钠标准使用液之前, 均应标定硫化钠标准溶液的浓度。

标定方法: 在 250ml 碘量瓶中, 加 10ml 乙酸锌-乙酸钠溶液 (4.9)、10.00ml 待标定的硫化钠标准溶液和 20.00ml 碘标准溶液 (4.13), 用水稀释至约 60ml, 加 5ml 硫酸溶液 (4.10), 立即密塞摇匀。于暗处放置 5min 后, 用硫代硫酸钠标准溶液 (4.15) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1ml 淀粉溶液 (4.12), 继续滴定至蓝色刚好消失为终点。记录硫代硫酸钠标准溶液 (4.15) 的用量, 同时以 10ml 水代替硫化钠标准溶液, 作空白滴定。

硫化钠标准溶液中硫化物的含量按式 (2) 计算:

$$\text{硫化物 (mg/ml)} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 16.03}{10.00} \quad (2)$$

式中： V_1 ——滴定硫化钠标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

16.03——硫化物 ($1/2\text{S}^{2-}$) 的摩尔质量。

4.17 硫化钠标准使用液：以新配制的氢氧化钠溶液 (4.11) 调节去离子除氧水 $\text{pH}=10\sim12$ 后，取约 400ml 水于 500ml 棕色容量瓶内，加 1~2ml 乙酸锌-乙酸钠溶液 (4.9)，混匀。吸取一定量刚标定过的硫化钠标准溶液 (4.16)，移入上述棕色瓶，注意边振荡边成滴状加入，然后加已调 $\text{pH}=10\sim12$ 的水稀释至标线，充分摇匀，使之成均匀含硫离子 (S^{2-}) 浓度为 $10.00\mu\text{g/ml}$ 的硫化锌混悬液。本标准使用液在室温下保存可稳定半年。每次使用时，应在充分摇匀后取用。

5 仪器和装置

5.1 酸化—吹气—吸收装置：装置的尺寸见图 1。

5.2 氮气流量计：测量范围 $0\sim500\text{ml/min}$ 。

5.3 分光光度计。

5.4 碘量瓶：250ml。

5.5 容量瓶：100ml、250ml、500ml、1000ml。

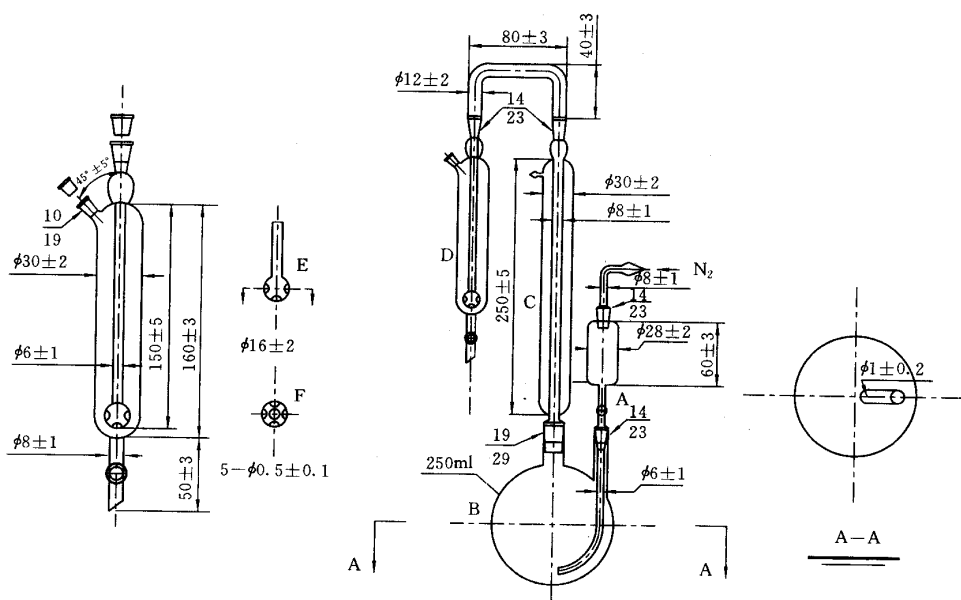
5.6 具塞比色管：100ml。

6 采样和样品保存

6.1 采样

由于硫离子很容易被氧化，硫化氢易从水样中逸出，因此在采样时应防止曝气，并加适量的氢氧化钠溶液和乙酸锌-乙酸钠溶液，使水样呈碱性并形成硫化锌沉淀。采样时应先加乙酸锌-乙酸钠溶液，再加水样。通常氢氧化钠溶液 (4.11) 的加入量为每升中性水样加 1ml，乙酸锌-乙酸钠溶液 (4.9) 的加入量为每升水样加 2ml，硫化物含量较高时应酌情多加直至沉淀完全。水样应充满瓶，瓶塞下不留空气。

6.2 样品保存



A——加酸通氮管 B——反应瓶 C——直型冷凝管
D——吸收显色管 E——吸收显色内管 F——五孔小球

图 1 酸化—吹气—吸收装置

现场采集并固定的水样应贮存在棕色瓶内，保存时间为一周。

7 分析步骤

7.1 校准曲线的绘制

取九支 100ml 具塞比色管，各加 20ml 乙酸锌—乙酸钠溶液（4.9），分别取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 和 7.00ml 硫化钠标准使用液（4.17）移入各比色管，加水至约 60ml，沿比色管壁缓慢加入 10ml N, N-二甲基对苯二胺溶液（4.5），立即密塞并缓慢倒转一次，加 1ml 硫酸铁铵溶液（4.6），立即密塞并充分摇匀。放置 10min 后，用水稀释至标线，摇匀。使用 1cm 比色皿，以水作参比，在波长为 665nm 处测量吸光度，同时作空白试验。

以测定的各标准溶液扣除空白试验的吸光度为纵坐标，对应的标准溶液中硫离子的含量（ μg ）为横坐标绘制校准曲线。

7.2 样品测定

7.2.1 沉淀分离法

对于无色、透明、不含悬浮物的清洁水样，采用沉淀分离法测定。

取一定体积现场采集并固定的水样于分液漏斗中（样品应确保硫化物沉淀完全，取样时应充分摇匀），静置，待沉淀与溶液分层后将沉淀部分放入 100ml 具塞比色管，加水至约 60ml，以下按 7.1 中有关步骤进行测定。测定的吸光度值扣除空白试验的吸光度后，在校准曲线上查出硫化物的含量。

7.2.2 酸化—吹气—吸收法

对于含悬浮物、浑浊度较高、有色、不透明的水样，采用酸化—吹气—吸收法测定。

7.2.2.1 按图 1 连接酸化—吹气—吸收装置，通氮气检查装置的气密性后，关闭气源。

7.2.2.2 取 20ml 乙酸锌-乙酸钠溶液（4.9），从侧向玻璃接口处加入吸收显色管。

7.2.2.3 取一定体积、采样现场已固定并混匀的水样，加 5ml 抗氧化剂溶液（4.8）。取出加酸通氮管，将水样移入反应瓶，加水至总体积约 200ml。重装加酸通氮管，接通氮气，以 200~300ml/min 的速度预吹气 2~3min 后，关闭气源。

7.2.2.4 关闭加酸通氮管活塞，取出顶部接管，向加酸通氮管内加 10ml 磷酸溶液（4.7）后，重接顶部接管。

7.2.2.5 缓慢旋开加酸通氮管活塞，接通氮气，以 300ml/min 的速度连续吹气 30min。吹气速度和吹气时间的改变均会影响测定结果，必要时可通过测定硫化钠标准使用液的回收率进行检验。

7.2.2.6 取下吸收显色管，关闭气源，以少量水冲洗吸收显色管各接口，加水至约 60ml，由侧向玻璃接口处缓慢加入 10ml N,N-二甲基对苯二胺溶液（4.5），立即密塞并将溶液缓慢倒转一次，再从侧向玻璃接口处加入 1ml 硫酸铁铵溶液（4.6），立即密塞并充分振荡，放置 10min。

7.2.2.7 将溶液移入 100ml 具塞比色管，用水冲洗吸收显色管，冲洗液并入比色管，用水稀释至标线，摇匀。使用 1cm 比色皿，以水作参比，在波长为 665nm 处测量吸光度。测得的吸光度值扣除空白试验的吸光度后，在校准曲线上查出硫化物的含量。

7.3 空白试验

以水代替试料，按 7.2 进行空白试验，并加入与测定时相同体积的试剂。

8 结果计算

硫化物的含量 c (mg/L) 按式 (3) 计算:

$$c = \frac{m}{V} \quad (3)$$

式中: m ——由校准曲线上查得的试料中含硫化物量, μg ;

V ——试料体积, ml。

9 精密度和准确度

10 个实验室对硫化物含量为 0.148mg/L、0.300mg/L、0.436mg/L 和 0.600mg/L 的四个统一样品进行测定, 方法的精密度及准确度试验结果见表 1。

表 1 方法的精密度和准确度

统一样品	参加实验室数目 个	删除实验室数目 个	配制值 mg/L	测定 平均值 mg/L	重复性 mg/L	重复测定 相对标准 偏差%	再现性 mg/L	再现测定 相对标准 偏差%	准确度 (相对 误差)%
9401	10	0	0.148	0.1634	0.0097	2.14	0.0515	11.26	10.46
9402	10	2	0.436	0.4667	0.0072	0.56	0.0673	5.14	7.04
9403	10	0	0.300	0.3128	0.0199	2.27	0.0653	7.45	4.27
9404	10	1	0.600	0.6141	0.0213	1.24	0.0967	5.62	2.35
注: 重复性=2.8×重复测定标准偏差; 再现性=2.8×再现测定标准偏差									

九个实验室分别对硫化物含量范围为 0.017~0.171mg/L 的地面水(河水)、石油和化工废水进行加标回收试验, 当加标量为 0.100~0.500mg/L 时, 硫化物测定的回收率为 92%~103%。

附加说明

本标准由国家环保局科技标准司提出并归口。

本标准由中国石油化工总公司环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人: 文志明、申开莲、林大泉。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法 碘量法测定硫化物

DZ/T 0064.66—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了碘量法测定地下水中硫化物的方法。

本标准适用于测定地下水中硫化物含量（其测定结果为试样中硫化氢、硫氢化物及硫化物的总量）。

2 方法提要

硫化氢、硫离子与乙酸锌作用，生成白色硫化锌沉淀。将此沉淀溶于酸，再与碘作用，剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。以此计算样品中硫化物的含量。

3 试剂

3.1 盐酸溶液（1+1）。

3.2 淀粉溶液（10g/L），称取可溶性淀粉 1g 于 250mL 烧杯中，加少量蒸馏水搅成糊状，加入煮沸的蒸馏水至 100mL，搅拌并加热至全部溶解。

3.3 碘溶液 $[c(\frac{1}{2}I_2) = 0.01\text{mol/L}]$ ：称取碘化钾（KI）8~10g，溶于少量蒸馏水中，加入碘 1.27g，搅拌至碘全部溶解后，用蒸馏水定容至 1000mL。贮于棕色瓶中，置于暗处保存。

3.4 重铬酸钾标准溶液 $[c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0.010\ 0\text{mol/L}]$ ：称取在 110℃ 烘干 2h 的重铬酸钾（ $K_2Cr_2O_7$ ）0.4903g，溶于蒸馏水并定容至 1000mL。

3.5 硫代硫酸钠溶液 $[c(Na_2S_2O_3) = 0.01\text{mol/L}]$ 。

3.5.1 配制：称取硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 2.48g，溶于煮沸并冷却的蒸馏水中，加无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 0.2g，待全部溶解后，用蒸馏水定容至 1000mL。贮于棕色瓶中，准确浓度用重铬酸钾标准溶液标定。

3.5.2 标定：取重铬酸钾标准溶液 (3.4) 20.0mL 三份，分别置于三个 250mL 具塞三角瓶中，加蒸馏水 50mL，硫酸溶液 ($c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\text{mol/L}$) 5mL，碘化钾 1g，于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠校准溶液 (3.5) 滴定至浅黄色，加淀粉溶液 (3.2) 1mL，继续滴定至蓝色消失 (终点显示三价铬离子的绿色)。

记录消耗的硫代硫酸钠溶液毫升数。

3.5.3 按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c \times V_1}{V}$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —— 硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

c —— 重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V —— 滴定消耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

V_1 —— 取重铬酸钾标准溶液体积，mL。

4 分析步骤

4.1 样品分析

4.1.1 用台秤称量专供测硫化物的水样和瓶重，减去空瓶加固定剂的重量，计算实有水样体积 (mL)。将带有沉淀的水样，用定性滤纸过滤，并用蒸馏水中心洗涤原水样瓶和滤纸 3~4 次。将带有沉淀的滤纸放入 200mL 三角瓶中，用玻璃棒捣碎滤纸。

4.1.2 加蒸馏水 50mL，碘溶液 (3.3) 10.0mL，再加盐酸溶液 (3.1) 5mL，摇匀，置于暗处 5min 待沉淀全部溶解。用硫代硫酸钠溶液 (3.5) 滴定至浅黄色，加淀粉溶液 (3.2) 1mL 继续滴定至蓝色完全消失，记录消耗硫代硫酸钠溶液的体积 (V_1)。

4.2 空白试验

取一个 200mL 三角瓶，按 4.1.2 步骤进行空白试验，记录硫代硫酸钠溶液用量 (V_2)。

5 分析结果的计算

依下式计算硫化物总量的质量浓度：

$$\text{硫化物总量 (以 H}_2\text{S 计 mg/L)} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c \times 17.039}{V} \times 1000$$

式中： V_1 ——滴定水样消耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

V ——取水样体积，mL；

c ——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

17.039——与 1.00 毫升硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的硫化氢质量。

6 精密度和准确度

同一实验室测定总硫化物含量为 0.56mg/L 的水样 10 次，相对标准偏差为 4.6%，回收率为 94%~106%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由河南省地矿厅环境地质总站负责起草。

本标准主要起草人吕水明。

地下水水质检验方法

对氨基二甲基苯胺比色法测定硫化物

DZ/T 0064.67—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了对氨基二甲基苯胺比色法测定硫化物的方法。

本标准适用于测定地下水中硫化物含量。测定结果以硫离子表示。最低检测量为 $2.5\mu\text{g}$ ，取 25mL 水样进行测定，最佳检出范围为 $0.05\sim 1.5\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

硫离子在含有高铁离子的酸性溶液中，与对氨基二甲基苯胺作用，生成亚甲基蓝。在一定浓度范围内，其蓝色深度与硫离子浓度成线性关系。

3 仪器

分光光度计。

4 试剂

4.1 对氨基二甲基苯胺溶液：称取对氨基二甲基苯胺 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$) 1g，溶于 700mL 蒸馏水中，慢慢加入硫酸 (4.4) 200mL，冷却后用蒸馏水稀释至 1000mL。

4.2 乙酸锌-乙酸钠溶液：称取乙酸锌 50g 和乙酸钠 12.5g 溶于 1L 蒸馏水中。

4.3 淀粉溶液 (5g/L)。

4.4 硫酸 (H_2SO_4 ， $\rho=1.84\text{g/mL}$)。

4.5 硫酸高铁铵溶液：称取硫酸高铁铵 25g，溶解于含有 5mL 硫酸 (4.4) 的蒸馏水中，用蒸馏水稀释至 200mL。

4.6 硫离子贮备溶液

4.6.1 配制：称取硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 7.5g 溶于蒸馏水中，用蒸馏水稀释至 1000mL，贮于棕色瓶中。此溶液 1mL 约含 1mg 硫离子。使用前依下述方法标定。

4.6.2 标定：移取乙酸锌-乙酸钠溶液 (4.2) 10mL 于 250mL 碘量瓶中，用移液管准确加入硫离子贮备溶液 (4.6.1) 10.0mL，加入碘标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0.01\text{mol/L}$] 10.0mL，加蒸馏水至 60mL，再加入盐酸溶液 (1+9) 2.5mL，置于暗处 10min。用硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01\text{mol/L}$] 滴定至溶液呈浅黄色，再加入淀粉溶液 (4.3) 1mL，继续滴定至蓝色消失。记录硫代硫酸钠溶液的用量 V_1 。

4.6.3 空白试验

取 10mL 蒸馏水代替硫离子贮备溶液，按 4.6.2 步骤作空白试验。

4.6.4 按下式计算硫离子贮备溶液的质量浓度：

$$\text{S}^{2-} \text{ (mg/L)} = \frac{c \times (V_0 - V_1) \times 16}{V}$$

式中： c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_0 ——滴定空白时所消耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

V_1 ——滴定硫离子溶液时所消耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

V ——所取硫离子贮备溶液的体积，mL；

16——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的硫离子质量。

4.7 硫离子标准溶液：取经标定后的硫离子贮备溶液 (4.6.1) 适量，用蒸馏水稀释成 1mL 含 10.0 μg 硫离子的标准溶液，需现用现配。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 用台秤称量加有乙酸锌-乙酸钠供测定硫化物总量的水样及瓶重，然后减去空瓶和加入乙酸锌-乙酸钠的质量，计算实有水样的体积 (mL)。用虹吸法将水样上部清液小心抽去，将硫化物沉淀全部转入 50mL 比色管中，用蒸馏水将瓶洗净，一并移入比色管中，并用蒸馏水稀至刻度。

5.1.2 加对氨基二甲基苯胺溶液 (4.1) 5.0mL, 硫酸高铁铵溶液 (4.5) 1.0mL, 摇匀, 放置 15min。在分光光度计波长 670nm 处, 用 3cm 比色杯, 以蒸馏水作参比, 测量吸光度。

5.2 空白试验

取 50mL 蒸馏水于 50mL 比色管中, 代替样品, 按 5.1.2 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取硫离子标准溶液 (4.7) 0、0.50、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0 μ g 于一组 50mL 比色管中, 用蒸馏水稀至刻度, 以下按 5.1.2 步骤进行。以硫离子浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算硫化物总量 (以 S^{2-} 表示) 的质量浓度

$$S^{2-} \text{ (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从标准曲线上查得的硫离子量, μ g;

V ——测定时所取水样体积, mL。

7 精密度和准确度

同一实验室, 测定含有 0.25mg/L 硫离子的水样 6 次, 其相对标准偏差为 4.3%, 相对误差为 +3.5%。

附录 A

硫代硫酸钠溶液的配制和标定

(补充件)

A1 试剂

A1.1 无水碳酸钠。

A1.2 硫酸溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\text{mol/L}$]。

A1.3 碘化钾。

A1.4 淀粉溶液 (5g/L): 称取可溶性淀粉 0.5g 于 250mL 烧杯中, 加少量蒸馏水搅成糊状, 加入煮沸的蒸馏水至 100mL。

A1.5 重铬酸钾溶液 [$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.010\text{mol/L}$]: 称取在 110℃ 烘干 2h 的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.4903g, 溶于蒸馏水中并定容至 1000mL。A2 硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01\text{mol/L}$]。A2.1 配制: 称取硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 2.48g, 溶于煮沸并冷却的蒸馏水中, 加入无水碳酸钠 (A.1.1) 0.2g, 待全部溶解后, 用蒸馏水定容至 1000mL, 贮存于棕色瓶中。

A2.2 标定: 取重铬酸钾标准溶液 (A.1.5) 20.0mL

分别置于三个 250mL 碘量瓶中, 加蒸馏水 50mL, 硫酸溶液 (A.1.2) 5mL, 碘化钾 (A.1.3) 1g, 于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠溶液 (A.2) 滴定至浅黄色, 加淀粉溶液 (A.1.4) 1mL, 继续滴定至蓝色消失 (终点显示三价铬离子的绿色)。

A2.3 按式 (A1) 计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c \times V_1}{V} \quad (\text{A1})$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —— 硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L; c —— 重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——取重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

V ——滴定消耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东、武福荣。

31. 银检测方法标准

水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB 11907—89

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了测定废水中银的原子吸收分光光度法。

1.2 本标准适用于感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业排放废水及受银污染的地面水中银的测定。

1.3 本标准的最低检出浓度为 0.03mg/L ，测定上限为 5.0mg/L 。经稀释或浓缩测定范围可以扩展。

1.4 大量氯化物、溴化物、碘化物、硫代硫酸盐对银的测定有干扰，但试样经消解处理后，干扰可被消除。

2 原理

将消解处理后的试液吸入火焰，火焰类型为空气-乙炔，氧化型（蓝色）。在火焰中，银离子形成基态原子，对波长为 328.1nm 的特征电磁辐射产生吸收。将测得试样的吸光度和标准溶液的吸光度相比较，确定试样中银的浓度。

3 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准分析纯试剂,去离子水或同等纯度的水。

3.1 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.42\text{g/mL}$ 。

3.2 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.68\text{g/mL}$ 。

3.3 硫酸 (H_2SO_4), $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.4 过氧化氢 (H_2O_2), 30% (m/V)

3.5 硝酸溶液, 1+1。

3.6 银标准贮备液, 1000mg/L: 准确称取 0.1575g 硝酸银 (AgNO_3), 溶于适量水中, 加入 2mL 硝酸溶液 (3.5), 转入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。贮于棕色细口瓶中, 4℃下存放。此溶液可保存半年。

3.7 银标准溶液, 50.0mg/L: 准确吸取银标准贮备溶液 (3.6) 10.00mL, 置于 200mL 棕色容量瓶中, 加入 4mL 硝酸溶液 (3.5), 用水稀释至标线。此溶液可稳定两周。

4 仪器

4.1 一般实验室仪器和以下仪器。

4.2 原子吸收分光光度计。

4.3 银空心阴极灯。

4.4 乙炔的供气装置。

4.5 空气压缩机, 加除油、水及杂质装置。

5 采样及样品

采用聚乙烯瓶这类合适的容器贮存样品, 用硝酸 (3.1) 将水样酸化至 pH1~2, 并尽快分析。

感光材料的生产、胶片洗印及镀银等行业的废水, 样品采集后不加酸, 并立即进行分析。

含银水样应避免光照。

6 步骤

6.1 试料

取 50mL 均匀样品置于 150mL 烧杯中，如含银浓度大于 5mg/L，可适量少取样品，加水至 50mL。

6.2 测定

6.2.1 前处理：在试料（6.1）中，依次加入硝酸（3.1）10mL，硫酸（3.3）1mL，过氧化氢（3.4）1mL，在电热板上蒸至冒白烟。冷却后，加入 2mL 高氯酸（3.2），加盖表面皿，继续加热至冒白烟并蒸至近干，冷却后，加硝酸溶液（3.5）2mL 溶解残渣，然后小心用水洗入 50mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀，备测。

6.2.2 测定：遵照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件，测定试液的吸光度。

6.2.3 空白试验：用水代替试料按步骤（6.2.1）做空白试验，并按步骤（6.2.2）进行测定。

6.3 校准曲线的绘制

在 50mL 容量瓶中，加入 2mL 硝酸溶液（3.5）及银标准溶液（3.7），配制至少五个标准工作溶液，其浓度范围应包括试料中被测银的浓度，按（6.2.2）中的条件测其吸光度。

用减去空白的吸光度与相对应的银含量（mg/L）绘制校准曲线。

7 结果的表示

7.1 银含量 C （mg/L）按下式计算：

$$C = fC'$$

式中： C ——试样中银的含量，mg/L；

C' ——由校准曲线上查得的含银浓度，mg/L；

f ——稀释比（定容体积比取样体积）。

7.2 银含量，用回归方程计算。

8 精密度和准确度

四个实验室分析用蒸馏水配制的含银 1mg/L 的统一样品（样品加氨水和碘化氰（CNI）保存）。

8.1 重复性

重复性相对标准偏差为 1.2%。

8.2 再现性

再现性相对标准偏差为 2.6%。

8.3 准确度

相对误差为+1.1%。

9 特殊情况的说明

9.1 试样在消解过程中不宜蒸干，否则银有损失。

9.2 当样品成分复杂，含有机质较多或有沉淀时，应用硝酸-高氯酸反复消解几次，直至溶液澄清为止。

9.3 有沉淀或悬浮物的样品，如胶片洗印废水等，应尽量取均匀试样制备试料。

9.4 即使用浓硝酸将样品酸化到 pH1~2，也不宜贮存，应尽快分析。不宜酸化的样品，如感光材料的生产、胶片洗印等行业废水，采样后，应立即分析。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人刘京、魏复盛。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 银的测定

镉试剂 2B 分光光度法

GB 11908—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定用镉试剂 2B 分光光度法测定水及废水中的银。

本标准适用于感光材料生产和洗印、镀银、冶炼等行业排放废水和受银污染的地面水。

1.1 最低检出浓度

试样为 25mL，用 10mm 比色皿，给出吸光度值为 0.01 时，所对应的浓度为 0.01 mg/L。

1.2 测定上限

试样为 25mL，用 10mm 比色皿，本法可测上限浓度为 0.8mg/L。经适当浓缩和稀释，测定范围可扩展。

1.3 干扰

氯化物、溴化物、碘化物、硫代硫酸盐，硫化物和氰化物有严重干扰。但试料经消解处理，便可消除干扰。

在 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 存在下，阳离子一般均无干扰。

2 原理

在曲力通 X-100 (Triton X-100) 存在下的四硼酸钠缓冲介质中，镉试剂 2B 与银离子生成稳定的络合比为 4 : 1 的紫红色络合物，该络合物至少可以稳定 24h，且颜色强度与银的浓度成正比。该络合物的最大吸收波长为 554nm；试剂为黄色，最大吸收波长为 445nm。

3 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.40\text{g/mL}$ 。

3.2 硫酸 (H_2SO_4), $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.3 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.68\text{g/mL}$ 。

3.4 过氧化氢 (H_2O_2), 30%。

3.5 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 95%。

3.6 硝酸 (HNO_3) 溶液, 1+1 (V/V): 取 50mL 硝酸 (3.1) 加入到 50mL 水中, 混匀。

3.7 氢氧化钠 (NaOH) 溶液, 1mol/L。

3.8 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液, 0.05mol/L: 将 1.86g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 并稀释到 100mL。

3.9 四硼酸钠溶液, 50g/L: 将 10g 四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 并稀释到 200mL。

3.10 曲力通 X-100 溶液, 5% (V/V): 将 5mL 曲力通 X-100 [Triton X-100, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n\sim 10$] 溶于 95mL 水中, (可加热使其溶解)。

3.11 镉试剂 2B 乙醇溶液, 0.4g/L: 溶解 0.080g 镉试剂 2B (4-硝基萘重氮氨基偶氮苯, $\text{O}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{N}:\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$) 于 200mL 乙醇 (3.5) 中, 加入 2 滴氢氧化钠溶液 (3.7)。用 4 号砂芯漏斗过滤除去不溶物。

3.12 银标准贮备溶液, 1.00mg/mL: 准确称取 0.1575g 硝酸银 (AgNO_3), 溶于适量水中, 加入 2mL 硝酸溶液 (3.6)。溶解后转移至 100mL 容量瓶中, 用水稀释到标线。

贮于棕色玻璃瓶中避光保存, 至少可稳定一个月。

3.13 银标准溶液, 0.100mg/mL: 将 10.00mL 银标准贮备溶液 (3.12) 转移至 100mL 容量瓶中, 加入 2mL 硝酸溶液 (3.6), 用水稀释到标线。

贮于棕色玻璃瓶中避光保存。

3.14 银标准使用溶液, 4.0 $\mu\text{g/mL}$: 将 20.00mL 银标准溶液 (3.13) 转移至

500mL 容量瓶中，用水稀释到标线。使用前配制。

3.15 甲基橙溶液，0.1g/L：将 0.010g 甲基橙（methyl orange）溶于水中并稀释到 100mL。

4 仪器

一般实验室仪器和分光光度计。

5 采样及样品保存

采用聚乙烯瓶这类合适的容器贮存样品，用浓硝酸将水样酸化到 pH $\sim$ 2，并尽快分析样品。感光材料生产和胶片洗印、镀银等行业的废水，样品采集后不加酸，并立即进行分析。

采集的水样应避免光照。

6 步骤

6.1 试料

取 25.0mL 均匀试样于 100mL 烧杯内。如银的浓度超过 0.8mg/L，可适当减少试样，用水稀至约 25 mL。

6.2 测定

6.2.1 前处理

于试料（6.1）中，依次加入 4mL 硝酸（3.1），1mL 硫酸（3.2）和 0.5mL 过氧化氢（3.4）。在电热板上缓慢加热至冒白烟。取下冷却后，加入 1 mL 高氯酸（3.3），加盖表面皿，继续加热至近干。冷却后，加 0.5mL 硝酸（3.6），再用少许水冲洗烧杯壁，微热溶解残渣。然后，小心洗入 25mL 容量瓶中。溶液体积不宜超过 15mL。

6.2.2 显色

6.2.2.1 于上述容量瓶（6.2.1）中，加入 0.5 mL $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液（3.8），滴加 1 滴甲基橙指示剂（3.15），用氢氧化钠溶液（3.7）调至指示剂刚好变黄。

6.2.2.2 依次加入 2mL 四硼酸钠溶液（3.9），1.0mL 曲力通 X-100 溶液（3.10）和 1.5mL 镉试剂 2B 乙醇溶液（3.11）。用水稀释至标线，摇匀。

6.2.3 测定

放置 10min 后, 用 10mm 比色皿, 以校准操作中的试剂空白 (零浓度) 为参比, 于 554nm 波长处, 测量吸光度。同时, 可用水为参比, 测量试剂空白 (零浓度) 的吸光度。

从校准曲线 (6.3.3) 上查出试料中的含银量或用回归方程进行计算。

6.3 校准

6.3.1 显色与测定

于 7 个 25mL 容量瓶中, 分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 银标准溶液 (3.14)。以下按 6.2.2 和 6.2.3 所述步骤进行。

6.3.2 校准曲线的绘制

以减去试剂空白 (零浓度) 后的吸光度, 对应的银含量 (微克) 绘制校准曲线。

7 结果的表示

银含量 C (mg/L) 按下式计算:

$$C = \frac{m}{V}$$

式中: m ——由校准曲线查得或由回归方程计算得试料含银量, μg ;

V ——所取试样体积, mL。

8 精密度和准确度

四个实验室, 分析用蒸馏水配制的含银 1.00mg/L 的统一样品 (样品加氨水和碘化氰保存)。

8.1 重复性

重复性相对标准偏差为 2.2%。

8.2 再现性

再现性相对标准偏差为 4.0%。

8.3 准确度

相对误差为 -0.2%。

9 特殊情况的说明

9.1 有沉淀或悬浮物的试样, 如感光材料洗印废水等, 应尽量取均匀试样制备

试料。

9.2 样品复杂，含有机物质较多，或有沉淀等可多加硝酸反复消解，较清洁样品加硝酸和高氯酸一次消解即可。在消解过程中，不宜蒸干。否则，银有损失。

9.3 即使用浓硝酸将含银水样酸化到 $\text{pH}1\sim2$ ，也不宜贮存，应尽快分析。特别是洗印废水，样品采集后，应不加酸，立即制备试料进行分析。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人滕恩江。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 银的测定

3, 5-Br₂-PADAP 分光光度法

GB 11909—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用 3, 5-Br₂-PADAP (〔2-(3,5)-二溴-2-吡啶偶氮〕-5-二乙氨基苯酚) 分光光度法测定水中银。

本标准适用于感光材料生产、胶片洗印、镀银、冶炼等行业的排放废水及受银污染的地面水中银的测定。

1.1 最低检出浓度

试料为 25mL, 用 10mm 比色皿, 给出吸光度为 0.01 时, 所对应的浓度为 0.02mg/L。

1.2 测定上限

试料为 25mL, 用 10mm 比色皿, 本法的测定上限为 1.0mg/L。

经适当浓缩和稀释, 测定范围还可扩展。

2 原理

在 0.1% 十二烷基硫酸钠存在下, 于 pH4.5~8.5 的乙酸盐缓冲介质中, 银与 3, 5-Br₂-PADAP 生成稳定的 1:2 紫红色络合物, 其颜色深度与银的浓度成正比。络合物的最大吸收波长为 570nm; 试剂的最大吸收波长为 470nm; 摩尔吸光系数为 $7.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3 试剂

所用试剂除另有说明外, 均为分析纯。实验用水需用全玻蒸馏器重蒸馏或使用同等纯度的去离子水。

- 3.1 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.40\text{g/mL}$ 。
- 3.2 硝酸溶液, 1+1 (V/V): 用硝酸 (3.2) 配制。
- 3.3 硝酸溶液, 1mol/L: 用硝酸 (3.1) 配制。
- 3.4 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.68\text{g/mL}$ 。
- 3.5 硫酸 (H_2SO_4), $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。
- 3.6 硫酸溶液, 1+1 (V/V): 取适量硫酸 (3.5), 注入等体积水中, 搅均。
- 3.7 甲基橙指示液, 1g/L: 称取 0.1g 甲基橙溶于 100mL 水中。
- 3.8 氢氧化钠溶液, 1mol/L: 称取 40g 氢氧化钠溶于水, 并稀释至 1L。
- 3.9 过氧化氢溶液, 3% (V/V): 取市售过氧化氢 (30%) 10mL 用水稀释至 100mL。
- 3.10 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液, $C(\text{Na}_2\text{-EDTA}) = 0.1\text{mol/L}$: 称取 37.24g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶于水, 稀释至 1000mL。
- 3.11 柠檬酸钠溶液, 50g/L: 称取 50g 柠檬酸钠, 溶于水, 稀释至 1000mL。
- 3.12 十二烷基硫酸钠 (简称 sls) 溶液, 10g/L: 称取 1g 十二烷基硫酸钠溶于 100mL 水中。
- 3.13 乙酸-乙酸钠缓冲溶液, pH_5 : 用 1mol/L 乙酸钠和 1mol/L 乙酸溶液在 pH 计指示下, 适量混合至所需 pH 值。
- 3.14 3, 5- Br_2 -PADAP 乙醇溶液, 0.3g/L: 溶解 0.03g, 3, 5- Br_2 -PADAP 于 100mL 无水乙醇中。
- 3.15 银标准溶液
- 3.15.1 银标准储备液, 1.00mg/mL:
- 溶解 0.1575g 硝酸银, 于 10mL 硝酸 (3.3) 溶液中, 移入 1.00mL 容量瓶, 以水稀释至标线, 摇匀, 保存于棕色瓶中。
- 3.15.2 银标准使用液, 5.0 $\mu\text{g/mL}$: 临用前, 用无分度吸液管吸取银标准储备液 (3.15.1), 放入棕色容量瓶中, 用水逐级稀释为所需浓度。

4 仪器

实验室常用仪器及分光光度计。

所使用的玻璃仪器 (包括取样瓶), 在用前先用 1+1 硝酸浸泡 24h, 然后再用水仔细清洗。

5 采样和样品

实验室样品,按国家标准规定进行采样。所采集样品应当贮存在聚乙烯瓶中,并用硝酸酸化至 pH1~2,尽快分析(最多不要超过 24h);感光材料、镀银等行业废水不用加酸酸化,且应立即分析。

所采集的样品在运输和存放时均应避光。

6 步骤

6.1 试料

从实验室样品(5)中,分取 25mL 混匀样品,置 100mL 烧杯中(如银的浓度超过 1.0mg/L 时,可适当少取,或用水稀释至适当浓度后,再分取),按以下步骤进行前处理和显色测定。

6.2 前处理

向试料(6.1)中,依次加入 5mL 硝酸(3.2),1mL 硫酸(3.5)和 6.5mL 过氧化氢溶液(3.9),加盖表面皿,在电热板上小心加热至沸,5~10min 后取下冷却,加入 1~2mL 高氯酸(3.4),在电热板上蒸至近干。冷却后,加入硝酸溶液(3.3) 1mL,以少量水洗涤杯壁,移至电热板上温热溶解盐类,然后移入 25mL 容量瓶中。

注:①如试料中含有机质浓度较高,应用硝酸、高氯酸反复消解直至溶液呈淡黄色或无色为止。

②消解时,切勿蒸干,否则测定结果偏低。

6.3 显色

向 6.2 处理后的试样中,加入柠檬酸钠溶液(3.11) 1mL,甲基橙指示液(3.7) 1 滴,用氢氧化钠溶液(3.8)中和至溶液由红变黄,加 2mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(3.13),1mL Na_2EDTA 溶液(3.10),2mL 十二烷基硫酸钠溶液(3.12),2mL 3,5-Br₂-PADAP 溶液(3.14)(每加一种试剂后均需摇匀)。用水稀释至标线,摇匀,放置 20min,备测。

6.4 测定

用 10mm 比色皿,于波长 570nm 处,以空白试验溶液为参比,测定吸光度。

从校准曲线(6.6.2)上查出试料中的含银量。

6.5 空白试验

用与试料相同体积的水代替试料，以下步骤同 6.2 及 6.3。

6.6 校准

6.6.1 标准系列液的配制和测定

向 8 支 25mL 容量瓶中，分别加入银标准使用液（3.15.2）0，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50，3.00，4.00，5.00mL，用少量水洗涤管壁，按 6.3 和 6.4 所述步骤进行显色，以零浓度溶液为参比进行测定。

6.6.2 校准曲线的绘制

将测得的吸光度为纵坐标，对应的银含量为横坐标，绘制校准曲线。

7 结果的表示

7.1 计算公式

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： m ——由校准曲线上查得的银量， μg ；

V ——试料体积，mL；

c ——水样含银浓度，mg/L。

7.2 用回归方程计算水样含银浓度。以 mg/L 表示。

8 精密度和准确度

用蒸馏水配制的含银 1.00mg/L 的统一样品（样品加氨水相碘化氰保存），经五个实验室分析，测得：

8.1 精密度

重复性相对标准偏差为 1.60%；再现性相对标准偏差为 1.75%。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人冷文宣。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

32. 锑检测方法标准

城市供水 锑的测定

CJ/T 142—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

1. 石墨炉原子吸收分光光度法

本标准由国家城市供水水质监测网北京监测站负责起草。

本标准主要起草人：徐素梅、刘静。

本标准参加验证单位：上海监测站、天津监测站、广州监测站、昆明监测站、厦门监测站、福州监测站。

2. 原子荧光法

本标准由国家城市供水水质监测网北京监测站负责起草。

本标准主要起草人：林爱武、张建华、徐素梅。

本标准参加验证单位：天津监测站、上海监测站、广州监测站、武汉监测站、昆明监测站、重庆监测站、顺德监测站（省级）。

城市供水 锑的测定

1. 石墨炉原子吸收分光光度法

1. Electrothermal atomic adsorption spectrometric method

1 范围

本标准规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定城市供水中的锑。

本标准适用于城市供水及水源水中锑含量的测定。

若进样量为 $20\mu\text{L}$ ，则最低检测质量浓度为 $0.6\mu\text{g/L}$ 。

本方法测定城市供水及水源水中的锑，主要干扰物有氯化物、硫酸盐，每 $20\mu\text{L}$ 水样可加入 2g/L 硝酸镁 $5\mu\text{L}$ 作基体改进剂消除干扰。

2 方法

样品经加硝酸处理后，注入石墨炉原子化器，所含的金属离子在石墨管内以原子化高温蒸发解离为原子蒸气，待测定元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线，其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

3 试剂和材料

3.1 锑标准储备溶液 [$\rho(\text{Sb}) = 100\mu\text{g/mL}$]：称取 0.274g 酒石酸锑钾 [$\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ，优级纯]，溶于盐酸溶液 (1+9) 中，移入 1000mL 容量瓶中，用盐酸溶液 (1+9) 定容至刻度。或购买市售的标准储备液。

3.2 锑标准使用液：吸取锑标准储备溶液 (3.1) 1.00mL 于 100mL 容量瓶中，用硝酸溶液 (1+99) 定容至刻度，摇匀，此溶液 $\rho(\text{Sb}) = 1.00\mu\text{g/mL}$ 。

3.3 硝酸 (HNO_3)：优级纯 ($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)。

3.4 硝酸镁溶液 (2g/L)：称取 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 0.2g ，用纯水溶解至 100mL 。

本法配制试剂、稀释等均用 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 纯水。

3.5 载气：氩气、纯度 99.999% 。

4 仪器

- 4.1 原子吸收分光光度计。
- 4.2 石墨炉装置。
- 4.3 钨空心阴极灯。
- 4.4 全热解石墨管或平台石墨管。
- 4.5 仪器参数。

5 样品

- 5.1 样品采集后，在 4℃ 条件保存，最多保存一周。
- 5.2 100mL 水样加入 1mL HNO₃ (*c*_{20°} = 1.42g/mL)，置于聚乙烯瓶中保存。

6 测定步骤

- 6.1 钨标准系列的配制：分别吸取 1.00μg/mL 钨标准使用液 0、0.50、1.00、2.00、3.00mL 于 100mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）定容至刻度，配制成 0、5.00、10.0、20.0、30.0μg/L 的标准系列。
- 6.2 石墨炉工作参数，见表 1。

表 1 石墨炉工作参数

元素	波长	测定条件	干燥	灰化	原子化	清除
Sb	217.6 nm	温度,℃	110	1 100	2000	2 600
		斜坡升温时间,s	5	5	0	1
		保持温度时间,s	30	30	5	5

- 6.3 仪器参数设定后依次吸取 20μL 空白，标准系列和经硝酸处理的样品，注入石墨管，启动石墨炉程序和记录仪，记录吸收峰值或峰面积，每测定 10 个样品之后，加测一个内控样品或相当于标准曲线中等浓度的标准溶液。
- 6.4 绘制标准曲线：以钨的质量为横坐标，峰高或峰面积为纵座标。

7 计算

水样中钨的质量浓度的计算见式（1）：

$$\rho(\text{Sb}) = \frac{m}{V} \times 10^6 \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{Sb})$ ——水样中锑的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m ——由标准曲线查得水样中锑的质量， μg ；

V ——水样的体积， μL 。

8 精密度和准确度

6 个实验室用本方法测定含锑为 $5.00\mu\text{g/L}$ 的合成水样，相对标准偏差为 4.85% ，相对误差为 1.0% ；自来水加标 $5.0\mu\text{g/L}$ ，回收率为 100% ；测定含锑为 $30.0\mu\text{g/L}$ 的合成水样相对标准偏差为 3.49% ，相对误差为 0.33% ；自来水加标 $30.0\mu\text{g/L}$ ，回收率为 99.9% 。

2. 原子荧光法

2. Atomic fluorometric method

1 范围

本标准规定了用原子荧光法测定城市供水中的锑。

本标准适用于城市供水及其水源水中锑的测定。

若进样量为 0.5 mL ，最低检测质量浓度为 $0.10\mu\text{g/L}$ 的锑。

水中常见的共存元素，如砷、硒、铅、镉在 10 倍于锑浓度、汞 5 倍于锑浓度时，不产生干扰。

2 方法

在盐酸介质中，以硼氢化钠作还原剂，使锑生成锑化氢，将锑化氢导入石英炉原子化器进行原子化，以锑特种空心阴极灯作激发光源，锑原子受光辐射激发产生电子跃迁，当激发态的电子返回基态时即发出荧光，荧光强度在一定浓度范围内与锑含量成正比。

3 试剂和材料

3.1 所用试剂水为 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 纯水，试剂为分析纯或优级纯。

3.2 标准溶液

3.2.1 铈标准储备液 ($100\mu\text{g/mL}$): 称取 0.274g 酒石酸铈钾 [$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{SbK} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 优级纯], 溶于盐酸溶液 (1+9) 中, 移入 1000mL 容量瓶中, 用盐酸溶液 (1+9) 定容至刻度。或购买市售的标准储备液。

3.2.2 铈标准使用液 ($1\mu\text{g/mL}$): 吸取铈标准储备液 ($100\mu\text{g/mL}$) 1 mL 置于 100mL 容量瓶中, 加纯水至刻度。

3.3 溶液

3.3.1 盐酸 (优级纯, $\rho_{20^\circ}=1.18\text{g/mL}$)。

3.3.2 硼氢化钠 (NaBH_4) 溶液 (15g/L): 称取 7.5g 硼氢化钠, 溶于预先加有 1gNaOH 的 200mL 纯水中, 稀至 500mL, 用时现配。

3.3.3 硫脲-抗坏血酸混合液: 称取 15.0g 硫脲, 10.0g 抗坏血酸, 溶于 100mL 纯水, 微热使溶解。

3.3.4 载气、屏蔽气: 氩气: 纯度 99.999%。

4 仪器

4.1 所用玻璃仪器均需用硝酸 (1+1) 浸泡, 并用纯水清洗干净后使用。

4.2 原子荧光光谱仪。

4.3 编码铈空心阴极灯。

5 样品

样品采集后冷藏可保存 7 天。

6 测定步骤

6.1 标准系列的配制: 分别吸取铈标准使用液 (3.2.2), 0、0.05、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00、4.00mL 于 100mL 容量瓶中, 各加 10 mL 盐酸, 和 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合液 (3.3.3), 稀释至刻度, 放置 30min, 配成铈浓度分别为 0、0.50、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00、40.00 $\mu\text{g/L}$ 。

6.2 水样制备: 取 20.0mL 水样于 25 mL 具塞比色管中, 加 2.5 mL 盐酸 (3.3.1), 2.5 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液 (3.3.3), 摇匀, 放置 30min。

6.3 测定

仪器参考条件:

负高压: 300V; 灯电流: 80mA

原子化器炉温: 200℃ (外加点火装置); 炉高: 8 mm

载气流速: 300mL/min; 屏蔽气流速: 700mL/min

进样体积: 0.5mL

读数时间: 10.0s; 延迟时间: 0.0s

测定方法: 标准曲线法; 积分方式: 峰面积

测定: 设定好仪器最佳条件, 稳定 30min 左右开始测定, 按照仪器要求测定标准及样品。

绘制标准曲线: 以铈质量 (μg) 为横坐标, 峰面积为纵坐标。

7 计算

水样中铈的质量浓度的计算见式 (2):

$$\rho(\text{Sb}) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中: $\rho(\text{Sb})$ ——水样中铈 (Sb) 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m ——从标准曲线上查得或打印出的水样中铈的质量, μg ;

V ——水样的体积, mL。

8 精密度和准确度

用本标准方法测定含铈 $1.00\mu\text{g/L}$ 及 $20.00\mu\text{g/L}$ 水样, 相对标准偏差分别为 5.0% 和 2.3%, 相对误差为 1.0% 和 0.05%; 自来水加标 $1.0\mu\text{g/L}$, 回收率 102%, 加标 $20.0\mu\text{g/L}$, 回收率为 102%。

33. 钡检测方法标准

水质 钡的测定 电位滴定法

GB/T 14671—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定废水中钡的电位滴定法。

本标准适用于化工、机械制造、颜料等行业工业废水中可溶性钡的测定。

本方法的测量范围为 $47.1 \sim 1180 \mu\text{g}$ ，最低检出限为 $28 \mu\text{g}$ 。

锶离子含量超过钡含量 2 倍时，钙离子含量超过钡含量 150 倍时，对测定有干扰，且使终点电位突跃不明显。锂、钾、铵离子含量超过钡含量 50 倍时，产生干扰。

2 原理

聚乙二醇及其衍生物与钡离子形成阳离子，该离子能与四苯硼钠定量反应。以四苯硼酸根离子电极指示终点，用四苯硼钠溶液作滴定剂进行电位测定，到达终点时电位产生突跃。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，分析时均使用符合国家标准或行业标准的去离子水或同等纯度的水。

3.1 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)：使用前将硫化钠用水清洗干净，用滤纸吸干，放玻璃瓶内备用。

3.2 聚乙二醇 1000 溶液：10 mg/mL。将 10g 聚乙二醇 1000 [$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] 溶于 1000mL 水中，存放在聚乙烯瓶中（也可用聚乙醇 1500）。

3.3 钡标准溶液：0.500mg/mL。将 0.7581g 光谱纯氯化钡 (BaCl_2) 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶，用水稀至标线，混匀。

3.4 四苯硼钠滴定溶液：0.0100mol/L。

3.4.1 配制

将 3.4224g 四苯硼钠 [$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$] 溶解于水中，移入 1000mL 容量瓶，用水稀至标线，混匀。

3.4.2 标定

取 1mL 钡标准溶液 (3.3) 于 50mL 烧杯中，加入 20mL 聚乙二醇 1000 溶液 (3.2)，放入搅拌子，将烧杯放入磁力搅拌器上，插入四苯硼酸根电极和 217 型双液接参比电极，搅拌下，用四苯硼钠滴定液 (3.4) 滴定，根据电位突跃判断终点。

四苯硼钠滴定度 T ，〔每毫升四苯硼钠相当于钡的质量 (mg)〕由式 (1) 求出：

$$T = \frac{1 \times 0.500}{V} \quad (1)$$

式中： T ——四苯硼钠滴定度，每毫升四苯硼钠相当于钡的质量；

V ——四苯硼钠滴定量，mL。

3.5 氢氧化钠 (NaOH) 溶液：1% (m/m)。

3.6 硝酸 (HNO_3) 溶液：1% (V/V)。

3.7 硝酸钠 (NaNO_3) 溶液： $c(\text{NaNO}_3) = 0.1\text{mol/L}$ 。

3.8 碳酸氢钠 (NaHCO_3) 溶液： $c(\text{NaHCO}_3) = 0.01\text{mol/L}$ 。

3.9 四苯硼酸根离子电极内充液：四苯硼钠滴定溶液 (3.4) 和碳酸氢钠溶液 (3.8) 等体积混合。

4 仪器

常用实验室仪器和

- 4.1 四苯硼酸根离子电极。
- 4.2 217 型双液接参比电极 [外盐桥充硝酸钠溶液 (3.7)]。
- 4.3 离子计或电位滴定仪。
- 4.4 磁力搅拌器。
- 4.5 滴定管: 2mL 分刻度至 0.01mL。

5 采样和样品

本法测定可溶性钡, 水样采集后, 立即用 $\phi 0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 然后用氢氧化钠溶液 (3.5) 或硝酸溶液 (3.6) 调节 pH 至 6, 并将该水样存放于聚乙烯瓶中, 室温下保存。

6 步骤

6.1 试样体积的选择

视试样中含钡量而定, 最低可检出至 $28\mu\text{g}$ 。

6.2 空白试验

取试样同样量的水, 以与试样测定完全相同的步骤、试剂和用量进行平行操作。

6.3 干扰的排除

一般试样不需预处理, 如试样中存在铅离子时, 取 100mL 试样入烧杯中, 加入少许固体硫化钠 (3.1), 数分钟澄清后过滤, 弃去最初过滤的 20mL。

6.4 电极的准备

按说明书分别将电极内充液 (3.9)、(3.7) 加入到四苯硼酸根电极 (4.1) 和 217 型双液接参比电极 (4.2) 的套管中。并将电极组装好, 浸入盛有去离子水的烧杯中清洗至空白电位。电极的插头与离子计的插孔连接好。

6.5 测定

用移液管吸取一定量的试样于 50mL 烧杯中, 加入 20 mL 聚乙二醇 1000 溶液 (3.2), 放入搅拌子, 将烧杯放在磁力搅拌器上, 插入四苯硼酸根电极 (4.1) 和

217 型双液接参比电极 (4.2), 搅拌下, 用四苯硼钠滴定溶液 (3.4) 滴定。根据电位突跃判断终点。

7 结果的表述

钡含量 C (mg/L) 用式 (2) 计算:

$$C = \frac{T \times V_t}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中: T ——滴定度, 每毫升四苯硼钠相当于钡的质量;

V_t ——四苯硼钠滴定液用量, mL;

V ——水样体积, mL。

8 精密度与准确度

六个实验室分析统一分发的 365mg/L 钡标准溶液, 五个实验室分析统一分发的 36.5mg/L 钡标准溶液结果如下:

8.1 重复性

变异系数分别为 1.78% 和 1.13%。

8.2 再现性

变异系数分别为 1.84% 和 1.51%。

8.3 准确度

相对误差分别为 0.27% 和 0.27%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由上海市环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人华秀。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 钡的测定 原子吸收分光光度法

GB/T 15506—1995

1 主题内容和适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定工业废水中可滤性钡的原子吸收分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于化工、机械制造行业等排放工业废水中可滤性钡的测定。

1.2.2 测量范围：本方法检测限为 1.7mg/L，测定上限为 500mg/L。若样品浓度大于测定上限，可于分析前将样品适当稀释。

1.2.3 干扰：当试样中共存有 5000mg/L 钾、钠、镁、锶、铁；500mg/L 铬；100mg/L 锂及 10% (V/V) 硝酸，4% (V/V) 高氯酸、2% (V/V) 盐酸时对钡的测定无显著影响。100mg/L 钙的存在所产生的背景吸收的影响也可忽略。

2 定义

可滤性钡：未经酸化的水样中能够通过 0.45 μ m 滤膜的钡。

3 原理

从钡空心阴极灯辐射出的特征波长（553.6nm）的光，通过火焰（乙炔-空气）原子化系统产生的样品蒸气时，被蒸气中钡元素的基态原子所吸收，测量 553.6nm 处的吸光度便可定量测出样品中钡的浓度。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，去离子水或同等纯

度的水。

4.1 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/mL}$, 优级纯。

4.2 硝酸 (HNO_3): $\rho=1.42\text{g/mL}$ 。

4.3 高氯酸 (HClO_4): $\rho=1.67\text{g/mL}$, 优级纯。

4.4 硝酸溶液: 1+1。用硝酸 (4.2) 配制。

4.5 硝酸溶液: 1+99。用硝酸 (4.1) 配制。

4.6 钡标准贮备液: $\rho=10.0\text{mg/mL}$ 。称取 1.9030g 硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$, 光谱纯, 用硝酸 (4.5) 溶解, 必要时加热, 直至溶解完全, 然后用硝酸 (4.5) 稀释定容至 100mL。

4.7 燃料: 乙炔, 用钢瓶气或乙炔发生器供给, 纯度不低于 99.6%。

4.8 氧化剂: 空气, 一般由气体压缩机供给, 进入燃烧器以前应经过适当过滤, 以除去其中的水、油和其他杂质。

4.9 滤膜: 孔径 $0.45\mu\text{m}$ 。

5 仪器

5.1 通用实验室设备

所用玻璃器皿、聚乙烯容器、过滤器等均先后用洗涤剂, 和硝酸 (4.4) 洗刷或浸泡并用水冲洗干净后备用。

5.2 原子吸收分光光度计及钡空心阴极灯。仪器操作参数可根据仪器说明书进行选择, 下列参数供参考:

- a. 测量波长 (nm): 553.6;
- b. 灯电流 (mA): 10;
- c. 通带宽度 (nm): 0.5;
- d. 观察高度 (mm): 12;
- e. 火焰种类: 乙炔-空气, 还原型。

注: ①乙炔-空气火焰点燃后, 必须使燃烧器温度达到热平衡后方可进行测量, 否则将影响测定的灵敏度和精密度。

②钡测定灵敏度还强烈地依赖于火焰类型和观察高度, 因此必须仔细地控制乙炔和空气的比例, 恰当地调节燃烧器高度。

6 样品

用聚乙烯塑料瓶采集样品。样品采集后立即（或尽快）通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤，得到的滤液用硝酸（4.1）酸化至 $\text{pH}1\sim2$ 之间并注入聚乙烯塑料瓶保存。

7 步骤

7.1 溶液的制备

7.1.1 工作标准溶液的制备

用硝酸溶液（4.5）稀释标准贮备液（4.6），至少制备四个工作标准溶液，其浓度范围应包括试样中待测钡元素的浓度。

7.1.2 试样的制备

样品（6）或样品（6）的稀释液即为试样。样品（6）的稀释采用硝酸溶液（4.5）。如果样品（6）含较多有机物需要消解，则取 100mL 样品（6）置烧杯中，加 5mL 硝酸（4.1），在电热板上加热至大部分有机物分解。取下稍冷，加入 2mL 高氯酸（4.3）继续加热至开始冒白烟。如果消解不完全，应再补加 5mL 硝酸（4.1）和 2 mL 高氯酸（4.3）继续消解，直至冒浓厚白烟将尽（注意：切不可蒸至干涸）。取下稍冷，加 20mL 硝酸溶液（4.5）温热溶解残渣，移入 100mL 容量瓶中，用硝酸（4.5）稀释至标线。

7.1.3 空白的制备

将去离子水通过滤膜（4.9）过滤，得到的滤液用硝酸（4.1）酸化至 $\text{pH}1\sim2$ 之间，该滤液即为空白。如果试样经消解处理则空白也同样需经消解处理（7.1.2）。

7.2 校准和测定

7.2.1 参照（5.2）提供的仪器操作参数调节仪器至最佳工作状态。吸入空白，工作标准溶液、试样，记录各自的吸光度。

7.2.2 用测得的工作标准溶液的吸光度与其相对应的浓度绘制校准曲线。根据扣除空白吸光度后的试样吸光度，在校准曲线上查出试样中钡的浓度。

注：装有内部存储器的仪器，一般输入 3 个工作标准浓度，存入一条标准曲线，测定试样时可直接读出浓度。

7.3 验证试验

验证试验目的是检验试样中是否存在不可忽略的基体干扰或背景吸收。

7.3.1 测定加标回收率来判断基体干扰的程度。如果存在基体干扰，则用标准加入法进行试样测定并计算结果。此外也可使用样品稀释法降低或排除基体干扰。

注：标准加入法，分别吸取等量的待测试样溶液四份，配制总体积相同的四份溶液。（1）份不加标准溶液；（2）（3）（4）份分别按比例加入不同浓度标准溶液，溶液浓度通常分别为 C_x 、 $C_x + C_0$ 、 $C_x + 2C_0$ 、 $C_x + 3C_0$ ；加入标准溶液 C_0 的浓度应约等于 0.5 倍量的试样浓度即 $C_0 \approx 0.5C_x$ 。用空白溶液调零，在相同测定条件下依次测定吸光度，用加入标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点即为试样溶液中待测元素的浓度。该方法只适用于浓度和吸光度成线性的区域。

7.3.2 采用仪器背景校正装置或非吸收线背景校正法判断背景吸收的大小并进行校正。

用作背景校正的非吸收线可采用 553.3nm（钼）。此外也可使用样品稀释法降低或排除背景吸收。

8 结果的表示

样品中钡（可滤性的）浓度按下式计算：

$$\text{钡 (Ba, mg/L)} = f \cdot C$$

式中： f ——稀释比 $[\text{=定容体积 (mL) / 样品体积 (mL)}]$ ；

C ——校准曲线法：由校准曲线查得的试样中钡浓度，mg/L。或标准加入法：外延标准加入法的校准曲线与横坐标（浓度坐标）相交，相应于原点至交点的距离即为被测试样中的钡浓度，mg/L。

9 精密度

本方法的重复性和再现性统计结果如下：

元素	参加的实验室数目	质控样品 配制浓度 mg/L	平均 测定值 mg/L	重复性 标准偏差 mg/L	重复性 变异系数 %	再现性 标准偏差 mg/L	再现性 变异系数 %
钡	6	200	201.3	1.72	0.85	2.13	1.06

附加说明

本标准由国家环境保护局规划局规划标准处提出。
本标准由上海市环境保护科学研究院负责起草。
本标准主要起草人王素文。
本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

感耦等离子体原子发射光谱法测定锶、钡

DZ/T 0064.42—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了感耦等离子体原子发射光谱法测定地下水中锶、钡的方法。

本标准适用于地下水中锶钡的测定。本法最低检测浓度锶、钡各为 0.005mg/L 。测定上限为 1mg/L 。

2 方法提要

试样在电感耦合等离子炬中，受到高温激发所发射出的特征谱线来进行定量分析。由于本法锶、钡的检出限很低，故不需富集而可同时直接测定。

3 仪器

3.1 光量计，固定通道，全息光栅 2550条/mm ，焦距 1m ，并配有计算机。

3.1.1 射频发生器，频率 27.12MHz ，功率 1.5kW 。

3.1.2 进样系统为玻璃同轴雾化器，双层玻璃雾化室，配有蠕动泵，可拆式炬管。

3.1.3 气体流量：

氩气 雾化器压力， 151.7kPa ；

雾化器流量， $0.3\sim 0.5\text{L/min}$ ；

冷却气流量， 12L/min ；

屏蔽气流量， 0.5L/min 。

3.1.4 入射功率 1kW ，反射功率 $<5\text{W}$ 。

3.1.5 观测高度：感应线圈上方 16mm 处。

3.1.6 溶液提升量：4mL/min。

3.1.7 测量积分时间，7~10s。

3.1.8 分析线 (nm)，Ba233.53 II；Sr421.55 II。

4 试剂

4.1 硝酸 $\rho=1.40\text{g/mL}$ 超纯或高纯级。

4.2 锶、钡标准储备溶液：分别称取预先在 120℃ 烘干 2h 的高纯碳酸锶 0.842 4g 和碳酸钡 0.718 4g 于 250mL 烧杯中，加少许去离子水润湿，盖上表皿，从杯嘴缓慢加入高纯盐酸溶液 (1+1) 20mL，溶解并加热煮沸，赶尽二氧化碳。冷却，用去离子水定容于 500mL 容量瓶中。此溶液 1mL 分别含 1.00mg 锶和钡。

4.3 标准空白溶液：配成含 1% 高纯硝酸的去离子水溶液。

4.4 混合标准溶液：逐级稀释标准储备溶液 (4.2)，按锶、钡各为 1.00mg/L 配在含 1% 的硝酸溶液中。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 移取 $\text{pH}<2$ 的硝酸酸化的清澈水样 5~10mL 于 10mL 带塞比色管中。

5.1.2 开启仪器，预热 20min 后，按 3.1.3~3.1.8 调好仪器各项参数。

5.1.3 用标准空白溶液 (4.3) 作为低点，用混合标准溶液 (4.4) 作为高点，喷入等离子炬进行测量。再将水样喷入等离子炬，测定锶、钡的含量。

5.2 空白试验

移取 $\text{pH}<2$ 的硝酸酸化的去离子水代替水样，以下按 5 分析步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

以标准空白溶液 (4.3) 及混合标准溶液 (4.4) 配成 2 个工作点，以下按 5.1.2 步骤进行，由仪器计算机对标准曲线运算，并直接打印出水样溶液中锶、钡的含量。

6 计算

按下式分别计算锶或钡的质量浓度：

$$\rho \text{ (mg/L)} = \frac{I_i - I_0}{I - I_0} \cdot c \cdot \frac{V_2}{V_1}$$

式中： ρ ——锶或钡的质量浓度，mg/L；
 I_i ——水样中锶、钡测量强度；
 I ——标准溶液（4.4）中锶、钡测量强度；
 I_0 ——标准空白溶液（4.3）中锶、钡的测量强度；
 c ——标准溶液（4.4）中锶、钡的质量浓度，mg/L；
 V_1 ——取水样体积，mL；
 V_2 ——稀释后的体积，mL。

7 允许差

7.1 锶

含 量,mg/L	允 许 差,%	
	室 内	室 间
1~2.5	8	12
0.2~1	15	25
0.05~0.2	25	35
0.01~0.05	30	45
<0.01	不 计	

7.2 钡

含 量,mg/L	允 许 差,%	
	室 内	室 间
1~2.5	10	15
0.5~1	15	25
0.1~0.5	20	35
0.05~0.1	35	50
<0.05	不 计	

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

- A1** 本法是在微酸性溶液中，直接同时测定锶、钡。水样中下述含量范围（mg/L）的基体元素 Fe（200）、Al、Ca、Mg 各（300），不干扰锶、钡的测定。
- A2** 水样中硝酸酸度在 2% 以下时，对锶、钡测定无影响。
- A3** 雾化器氩气压力和进样流量，对锶、钡测量强度和峰背比的影响显著，要控制相对稳定。
- A4** 水样溶液必须清澈，以免炬管发生阻塞，给分析结果带来不应有的误差。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林、颜约义。

34. 铍检测方法标准

水质 铍的测定 铬菁 R 分光光度法

HJ/T 58—2000

前 言

为配合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的实施, 制定本标准。

本标准为首次制定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 铍的测定 铬菁 R 分光光度法

1 范围

本标准规定了测定铍的铬菁 R 分光光度法。

本标准适用于地表水和污水中铍的分析。

本标准的检出限为 $0.2\mu\text{g/L}$ ；在本标准规定的条件下，测定范围为 $0.7\sim 40.0\mu\text{g/L}$ 。下述阳离子和阴离子对本方法有不同程度的干扰，在 10mL 体积中，其允许存在的量（mg）分别为： Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 各 1.5， Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 各 1.0， Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 各 0.8， pb^{2+} 、 Al^{3+} 各 0.4， Ti^{4+} 0.3， NO_3^- 、 SO_4^{2-} 各 2.5， PO_4^{3-} 0.45。

2 原理

在 pH 为 5 的缓冲介质中，铍离子与铬菁 R（Erichrome Cyanine R， $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SNa}_3$ 简称 ECR），氯代十六烷基吡啶（CPC）生成稳定的紫色胶束络合物。络合物的最大吸收波长为 582nm 。在一定浓度范围内，吸光度与铍的浓度成正比。

3 试剂

除另有说明外，测定时均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水。

3.1 盐酸（HCl）， $\rho=1.18\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.1.1 盐酸溶液（1+9）：取 10mL 盐酸（3.1）用水稀至 100mL 。

3.2 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）， $\rho=0.90\text{g/mL}$ 。

3.2.1 氨水溶液（1+1）：取 25mL 氨水（3.2）用水稀至 50mL 。

3.3 铬菁 R 溶液， 1g/L ：溶解 0.1g 铬菁 R 于 100mL 水中。临用前现配。

3.4 乙二胺四乙酸二钠（ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ）。

3.5 三乙醇胺， $\rho=1.12\sim 1.13\text{g/mL}$ 。

3.6 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ -三乙醇胺（简称 EDTA-TEA）溶液：称取 10g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ （3.4）溶于 80mL 水中，加热溶解，冷却后加入 6mL 三乙醇胺（3.5），用水稀至 100mL 。

3.7 氯代十六烷基吡啶（简称 CPC）溶液，2.5g/L：称取 0.25g 氯代十六烷基吡啶溶于 100mL 水中。

3.8 六次甲基四胺（简称 HMT）缓冲溶液，pH=5：称取 14g 六次甲基四胺溶于 100mL 水中，加入 7mL 盐酸（3.1）混匀，48h 后逐滴加入盐酸（3.1）调 pH 至 5.0（用酸度计校准）。

3.9 对硝基酚溶液，2g/L：称取 0.1g 对硝基酚钠溶于 50mL 水中。

3.10 铍标准贮备液：0.100mg/mL：准确称取 0.1966g 四水合硫酸铍（ $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ），溶于含有 1mL 盐酸（3.1）的适量水中，移入 100mL 容量瓶，以水稀至标线，摇匀。

3.11 铍标准使用液，0.10 μg /mL：临用前，将铍标准贮备液（3.10）以水逐级稀释成每毫升含铍 0.10 μg 的标准使用液。

3.12 酒石酸钾钠溶液，100g/L：称取 10g 酒石酸钾钠溶于 100mL 水中。

3.13 硫酸（ H_2SO_4 ）， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

4 仪器

实验室常用仪器、酸度计和分光光度计。

所使用的玻璃器皿，在用前先用盐酸溶液（3.1.1）浸泡 24h，再用水仔细清洗。

5 样品采集

5.1 采样所用聚乙烯瓶先用洗涤剂洗净，再用盐酸溶液（3.1.1）浸泡 24h，然后用水清洗干净。

5.2 样品采集后，如不能立即分析，需用盐酸（3.1）将水样酸化至 pH1~2。

6 分析步骤

6.1 试样

取适量样品（含铍量不超过 0.4 μg ），置于 10mL 比色管中并用水稀至约 5mL。

6.2 空白试验

用与试样相同体积的水代替试样，试验步骤与试样测定步骤相同。

6.3 干扰的消除

不含干扰物的水样，可用氨水（3.2）或稀盐酸（3.1.1）调至弱酸性或中性后测定。在 EDTA-TEA 存在下，一般金属和非金属离子的干扰均可被消除。当样品中有 F^- 和 PO_4^{3-} 存在时，产生负干扰。当 F^- 大于 Be^{2+} 含量的 6 倍， PO_4^{3-} 大于 Be^{2+} 含量的 1500 倍时产生较严重干扰。

PO_4^{3-} 干扰的消除：显色前，在试样中加入酒石酸钾钠溶液（3.12）0.5mL，可消除 3mg PO_4^{3-} 对 0.3 μ g 铍的测定干扰。

F^- 干扰的消除：显色前，先将试样置于 50mL 小烧杯内，在试样中加入 2mL 浓硫酸（3.13）加热蒸干，加少许水溶解残渣，然后小心洗入 10mL 比色管中（溶液体积不宜超过 5mL），可消除 0.5mg F^- 对 0.3 μ g 铍的测定干扰。

6.4 测定

6.4.1 显色

向试样中加入 EDTA-TEA 溶液（3.6）0.5mL，对硝基酚溶液（3.9）1 滴，摇匀。逐滴加入盐酸溶液（3.1.1）（边滴加边振摇）至溶液由黄色刚好变为无色，再加入铬菁 R 溶液（3.3）0.5mL，HMT 溶液（3.8）2mL，CPC 溶液（3.7）0.5mL，用水稀至标线，摇匀。放置 20min，备测。

6.4.2 测量

用 20mm 比色皿，于波长 582nm 处，以空白试验溶液（6.2）为参比测定吸光度。

从校准曲线（6.5.2）上查出试样中的含铍量或用回归方程进行计算。

6.5 校准

6.5.1 显色与测定

于 9 个 10mL 比色管中，分别加入铍标准使用液（3.11）0.0，0.10，0.20，0.30，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00mL，用少量水冲洗管壁。以下按 6.4.1 和 6.4.2 所述步骤进行显色，以零浓度溶液为参比测定吸光度。

6.5.2 校准曲线的绘制

以测得的吸光度为纵坐标，对应的铍含量为横坐标，绘制校准曲线，并进行相应的回归计算。

7 结果的表示

7.1 水样中铍的浓度按公式（1）计算。

$$c = \frac{m \times 1000}{V} \quad (1)$$

式中： m ——由校准曲线查得的铍量， μg ；

V ——试料体积， mL ；

c ——水样含铍浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

7.2 用回归方程计算水样含铍浓度，以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

8 精密度和准确度

六个实验室分析含铍为 $(9.58 \pm 1.05) \mu\text{g/L}$ 和 $(19.20 \pm 1.57) \mu\text{g/L}$ 两个浓度水平的统一样品，经数理统计，测定平均值分别为 9.62 和 19.13；室内相对标准偏差（重复性相对标准偏差）为 3.3%、2.5%；室间相对标准偏差（再现性相对标准偏差）为 5.7%、3.4%；相对误差分别为 +0.42% 和 -0.35%；加标回收率均值分别为 99.7% 和 96.6%。

本标准同样适用于含铍为 $0 \sim 33.7 \mu\text{g/L}$ 的地表水、实际污水样品的分析，其相对标准偏差为 2.2%~3.0%；加标回收率在 91.3%~106% 之间。

9 注意事项

9.1 HMT 缓冲溶液放置一段时间易产生游离氨，需重新调节 pH 后再使用。

9.2 铍化合物为剧毒物质，操作时应小心。

水质 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

HJ/T 59—2000

前 言

为配合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的实施,制定本标准。

本标准为首次制定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 铍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

1 范围

本标准规定了测定铍的石墨炉原子吸收分光光度法。适用于地表水和污水中铍的测定。

本标准的检出限为 $0.02\mu\text{g/L}$ ；在本标准规定的条件下，测定范围为 $0.2\sim 0.5\mu\text{g/L}$ 。下述阳离子对本方法有不同程度的干扰，其允许存在的浓度（ mg/L ）分别为： K^+ 700， Na^+ 1600， Mg^{2+} 700， Ca^{2+} 80， Mn^{2+} 100， Cr^{6+} 50， Fe^{3+} 5。

2 原理

铍在热解石墨炉中被加热原子化，成为基态原子蒸汽，对空心阴极灯发射的特征辐射进行选择吸收。在一定浓度范围内，其吸收强度与试液中铍的含量成正比。

3 试剂

除另有说明，测定时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。

3.1 硫酸（ H_2SO_4 ）， $\rho=1.84\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.2 硝酸（ HNO_3 ）， $\rho=1.40\text{g/mL}$ 。

3.3 硫酸溶液，1+1：将硫酸（3.1）和水等体积混合。

3.4 硝酸溶液，1+9：将 1 体积硝酸（3.2）和 9 体积水混合。

3.5 铍标准储备液， 0.100mg/mL ：称取 0.1966g 四水合硫酸铍（ $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ），准确至 $\pm 0.0002\text{g}$ ，置于小烧杯中用水溶解，然后移入 100mL 容量瓶中，加入 1.0mL 硫酸溶液（3.3），用水稀释至标线，摇匀。

3.6 铍标准中间液， $5.00\mu\text{g/mL}$ ：准确移取铍标准储备液（3.5） 5.00mL 至 100mL 容量瓶中，加入 0.4mL 硫酸溶液（3.3），用水稀释至标线，摇匀。

3.7 铍标准使用液， $0.10\mu\text{g/mL}$ ：准确移取铍标准中间液（3.6） 2.00mL 至 100mL 容量瓶中，加入 0.4mL 硫酸溶液（3.3），用水稀释至标线，摇匀。

3.8 铝溶液，10mg/mL：溶解 13.9g 硝酸铝 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 于水中，定容至 100mL。

4 仪器

- 4.1 一般实验室仪器。
- 4.2 石墨炉原子吸收分光光度计（带有背景扣除装置）。
- 4.3 铍空心阴极灯。
- 4.4 热解石墨管。
- 4.5 仪器工作条件：不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据使用说明书自行选择。本标准通常采用的测量条件见表 1。

表 1 仪器使用参数

测定元素	铍(Be)
测定波长(nm)	234.9
通带宽度(nm)	1.3
灯电流(mA)	12.5
干燥(℃,s)	80~120,20
灰化(℃,s)	800,20
原子化(℃,s)	2 600,5
清除(℃,s)	2 800,3
氩气流量(mL/min)	200
进样量(μL)	20

5 样品采集

- 5.1 采样前，将所用的聚乙烯瓶用洗涤剂洗净，再用 10%硝酸溶液（3.4）荡洗，最后用水冲洗干净。
- 5.2 需测定铍的总量时，样品采集后立即加入硫酸（3.1），使样品 pH 为 1~2。
- 5.3 需测定可滤态铍时，采样后尽快用 0.45μm 滤膜过滤，然后按（5.2）酸化。

6 分析步骤

6.1 试液的制备

清洁水样和一般污水可直接进行分析。取适量含铍样品 ($\text{Be} \leq 0.05 \mu\text{g}$) 置于 10mL 比色管中, 加入铝溶液 (3.8) 0.5mL, 硫酸溶液 (3.3) 0.2mL, 用水稀释至标线, 摇匀备测。

6.2 测定

按照仪器使用说明书调节仪器至最佳工作条件, 测定试液的吸光度。

6.3 空白试验

用水代替试样, 采用和 (6.1) 相同的步骤和试剂, 制备全程序空白溶液, 并按 (6.2) 进行测定。

6.4 校准曲线

准确移取铍标准使用液 (3.7) 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50mL 于 10mL 比色管中, 以下操作同 (6.1), 配制成铍含量为 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列。然后按照 (6.2) 的条件由低到高顺次测定标准溶液系列的吸光度。

用减去空白溶液吸收值的吸光度与相对应的元素含量 ($\mu\text{g/L}$) 绘制铍的校准曲线。

7 结果的表示

水样中铍的含量 c ($\mu\text{g/L}$) 按式 (1) 计算:

$$c = c' \frac{10}{V} \quad (1)$$

式中: c ——水样中铍的含量, $\mu\text{g/L}$;

c' ——由校准曲线上查得的含, 铍浓度, $\mu\text{g/L}$;

10——定容体积, mL;

V ——取样体积, mL。

8 精密度和准确度

六个实验室分析含铍为 $(4.79 \pm 1.05) \mu\text{g/L}$ 和 $(9.58 \pm 1.05) \mu\text{g/L}$ 两个浓度

水平的统一样品，经数理统计，测定平均值分别为 4.92 和 9.08 $\mu\text{g/L}$ ；室内相对标准偏差（重现性相对标准偏差）均为 4.1%；室间相对标准偏差（再现性相对标准偏差）为 11.4%和 5.5%；相对误差分别为+2.7%和-5.2%。

本标准同样适用于含钼为 0~39.5 $\mu\text{g/L}$ 的地表水、实际污水样品的分析，其相对标准偏差为 1.4%~7.7%；加标回收率在 94%~113%之间。

9 注意事项

石墨炉在使用过程中基线漂移较大，为了减少测定误差，测定过程中要适时用标准溶液进行校正。

地下水水质检验方法

感耦等离子体原子发射光谱法

测定铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛

DZ/T 0064.22—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 ICP-AES 法测定铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛的方法。

本标准适用于地下水中铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛的测定。若取水样 200mL，经预富集 40 倍，最低检测浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为：

Cu0.3、Pb2、Zn1、Cd0.2、Mn0.2、Cr0.1、Ni0.2、Co0.2、V0.1、Sn0.8、Be0.2、Ti0.2。

2 方法提要

感耦等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 是将试样引入电感耦合等离子炬时，溶液中待测元素受到高温激发而发射出元素的特征谱线，按待测元素谱线强度与含量的函数关系来进行定量分析的一种方法。

在 pH8~9 的氨性溶液中，用 Fe-DDTC 共沉淀水中超痕量的铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛。六价铬不沉淀，只要在水样中加入少量乙醇预还原后，仍可定量沉淀，但测得的是水样中全铬量。本法可分离水样中大量钠、钾、钙和镁，分离度达 99% 左右。经分离富集后的溶液，由微型计算机控制的多通道光量计同时测定 12 个痕量元素。

3 仪器

3.1 光量计, 全息光栅 2 400 条/mm, 焦距 1m。

3.1.1 计算机, 内存 32K, 外存 8 吋软磁盘, 并带有打印机及荧光屏显示终端。

3.1.2 射频发生器, 频率 27.12MHz, 功率 1.5kW。

3.1.3 进样系统为玻璃同轴雾化器, 双层玻璃雾化室, 配有蠕动泵, 可拆式炬管。

3.1.4 气体流量系统:

氩气 雾化气压力, 163kPa;

雾化气流量, 0.48L/min;

冷却气流量, 12L/min;

屏蔽气流量, 0.45L/min。

氮气 机内充气流量, 0.6L/min;

外光路充气流量, 1.8L/min。

3.1.5 使用功率, 1kW。

3.1.6 观察高度, 感应线圈上方 16mm。

3.1.7 溶液提升量, 1mL/min。

3.1.8 测量积分时间, 7~10s。

3.1.9 分析线 (nm)

Be 313.04	Cr 267.72	Zn 213.86	V 311.07
Ti 334.94	Cu 324.75	Co 228.62	Pb 220.35
Sn 189.98	Cd 226.50	Ni 231.60	Mn 257.61
Fe 259.94	Al 308.21	Ca 422.67	Mg 279.55

3.2 拆卸式玻璃抽滤器 (直径 15mm) 连同 500mL 抽滤用的三角锥瓶 12 套。

3.3 小型真空抽气泵。

4 试剂

所有试剂均需用亚沸蒸馏水来配制。

4.1 无水乙醇。

4.2 甲基橙指示剂 (1g/L)。

4.3 纯化氨水, 在二个 500mL 聚乙烯园口瓶中, 一个盛有亚沸蒸馏水 300mL,

一个盛有浓氨水，以聚四氟乙烯车制的接口连接后，以等压扩散法纯化。

4.4 铁工作溶液：配制成 1mL 含 1.00mg 铁的含 1% 盐酸溶液并经检查不应含有被测元素。

4.5 铜试剂 (DDTC 钠盐) 溶液 (50g/L)：取铜试剂 $[N(C_2H_5)_2CS_2Na \cdot 3H_2O]$ 5g，加纯化氨水 (4.3) 8mL，溶解后定容至 100mL，过滤，于暗处保存。

4.6 硝酸-乙酸纤维素滤膜：直径 25mm，孔径 $0.8\mu m$ 。用前先用 20% 盐酸溶液浸泡一昼夜，再用亚沸蒸馏水漂洗至中性。

4.7 硝酸 (10%)，用超纯级硝酸 $\rho=1.40g/mL$ 配制。

4.8 过氧化氢 (30%)。

4.9 铜、铅、镉、锰、镍、锌标准贮备溶液：分别称取各高纯金属约 1.5g，先用硝酸溶液 (1+9) [锌用盐酸溶液 (1+9)] 将其表面氧化物溶去，用蒸馏水将酸洗净，以干的吸液管吸取无水乙醇冲洗 2~3 次，于 $60^\circ C$ 干燥并冷却。分别称取上述已处理的高纯金属铜、铅、镉、锰、镍及锌各 1.0000g，分别盛于 100mL 烧杯中，加入超纯硝酸溶液 (1+1) [锌用超纯盐酸溶液 (1+1)] 20mL，盖上表皿，待完全溶解后，以亚沸蒸馏水分别定容于 1000mL 容量瓶中。各种溶液 1mL 分别含有 1.00mg 铜、铅、镉、锰、镍或锌。

4.10 铬标准贮备溶液：称取已在 $150^\circ C$ 干燥 2h 的基准重铬酸钾 1.414 4g 于 200mL 烧杯中，用亚沸蒸馏水溶解并定容于 500mL 容量瓶中。溶液 1mL 含 1.00mg 铬。

4.11 钴标准贮备溶液：称取已于 $250^\circ C$ 干燥 2h 的氯化钴 ($CoCl_2$) 0.220 3g，溶解于亚沸蒸馏水中，加入超纯盐酸溶液 (1+1) 5mL，并定容于 1000mL 容量瓶中。溶液 1mL 含 0.10mg 钴。

4.12 钒标准贮备溶液：称取已在干燥器中干燥三天的偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 0.573 9g 于 250mL 烧杯中，加入亚沸蒸馏水 300mL、超纯盐酸溶液 (1+1) 10mL，溶解并定容于 500mL 容量瓶中。溶液 1mL 含 0.50mg 钒。

4.13 锡标准贮备溶液：取高纯金属锡用盐酸溶液 (1+9) 将其表面氧化物溶去，用蒸馏水将酸洗净，再用无水乙醇冲洗 2~3 次，于 $60^\circ C$ 干燥并冷却。称取上述金属锡 1.0000g 于 250mL 烧杯中，加超纯盐酸 ($\rho=1.19g/mL$) 50mL，待金属完全溶解后，用亚沸蒸馏水边搅边稀释并定容于 1000mL 容量瓶中。溶液 1mL 含 1.00mg 锡。

4.14 铍标准贮备溶液：称取高纯硝酸铍 7.5g 溶解于亚沸蒸馏水中，加入超纯盐酸 10mL，并定容于 1000mL 容量瓶中。

4.14.1 校正：吸取铍标准贮备溶液（3.14）80mL 于 250mL 烧杯中，加入氯化铵 5g 盐酸（ $\rho=1.19\text{g/mL}$ ）3mL，10%EDTA 溶液（称取乙二胺四乙酸二钠 25g，用蒸馏水溶解并定容至 250mL）10mL 及 20%磷酸氢二铵溶液 20mL，加热至沸。加入甲基红（1g/L）指示剂 2 滴。逐滴加入氨水至溶液呈黄色，再加入 20%乙酸铵溶液 15mL，移入沸水浴中，保温 1h 取出，放置过夜。次日用致密定量滤纸过滤，以热的 2%硝酸铵溶液（用 50%乙酸铵溶液调至 $\text{pH}=5.4$ ）洗烧杯 2 次，将沉淀全部转移至滤纸上，继续洗涤沉淀至无氯根为止（用 1%硝酸银溶液检查）。将沉淀连同滤纸置于已恒重的瓷坩埚中，移入高温炉中，稍开炉门，逐渐升高温度至滤纸灰化完全，于 950°C 灼烧 30min 并恒重。平行校正三份并做二份空白试验。

按下式计算铍含量：

$$\text{Be (g/mL)} = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.09389}{V}$$

式中： m_1 ——空坩埚质量，g；

m_2 ——焦磷酸铍加坩埚质量，g；

V ——取铍标准贮备溶液的体积，mL；

0.09389——焦磷酸铍（ $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）对铍的换算因素。

4.15 钛标准贮备溶液：称取高纯二氧化钛约 0.1g 于盛有 1g 优级纯焦硫酸钾的 25mL 光滑瓷坩埚内，置高温炉中在 700°C 熔融（如熔体不透明，则需反复用几滴硫酸处理，直至透明为止），冷却，于 250mL 烧杯中用盐酸溶液（5+95）200mL 提取完全，并用纯化氨水（1+1）沉淀，趁热用疏松定量滤纸过滤，并用纯化热氨水（2+98）洗涤滤纸直至无硫酸根离子（用 10%氯化钡溶液检查）为止。用亚沸蒸馏水将沉淀从滤纸上洗入原烧杯中，加入超纯盐酸 20mL 溶解沉淀（若不清澈，可加入浓过氧化氢溶液 1ml，以助溶解）完全后，用亚沸蒸馏水定容至 1000mL。溶液 1mL 约含 60mg 钛，需用过氧化氢比色法校正其准确浓度。

4.16 混合标准工作溶液：逐级稀释各金属离子的标准贮备溶液（4.9 至 4.15）后，分别按以下质量浓度（mg/L）配制成含 10%硝酸的混合标准工作溶液。

4.16.1 Fe 400。

4.16.2 Fe 400，Cr、Cu、Cd、Co、Ni、V、Ti 各 1.0，Sn、Pb 各 2.0，Be 0.5，

Zn 3.0, Mn 4.0。

4.16.3 Fe 400, Al 50, Ca 25, Mg 25。

4.16.4 Fe 800。

5 样品的预富集

5.1 取 $\text{pH} < 2$ 的盐酸酸化的清澈水样 200mL 于 250mL 硬质玻璃烧杯中。

5.2 加入无水乙醇 (4.1) 2mL、甲基橙指示剂 (4.2) 2 滴, 逐滴加入纯化氨水 (4.3) 中和到指示剂刚变色 ($\text{pH} \approx 4$), 加入 Fe 工作溶液 (4.4) 2mL (若 200mL 水样中铁量大于 2mg 时可不加), 搅匀。

5.3 加入铜试剂溶液 (4.5) 2mL, 用玻璃棒搅匀, 再用纯化氨水 (4.3) 调整至溶液 $\text{pH} 8 \sim 9$ 。

5.4 放置 2~3h 或过夜。先在玻璃抽滤器 (3.2) 上垫好滤膜 (4.6), 将沉淀倾入并抽气过滤。

5.5 过滤毕, 沉淀连同滤膜放回原烧杯, 用热硝酸溶液 (4.7) 5mL 洗下残留在滤器上的沉淀, 承接于原烧杯中。

5.6 加入过氧化氢 (4.8) 0.3mL, 温热溶解滤膜上沉淀, 滤膜用少许亚沸蒸馏水冲洗后弃去, 将溶液在低温蒸发到 2mL 左右, 冷却。

5.7 将制备溶液移入 10mL 带磨口玻璃塞的刻度比色管中, 用亚沸蒸馏水定容至 5mL, 供测定。

5.8 取 200mL 亚沸蒸馏水 2~4 份, 以下步骤同 5, 做空白试验。

6 分析步骤

6.1 样品分析

6.1.1 开启仪器, 预热 20min, 按 3.1.4~3.1.9 调试好仪器各项参数。

6.1.2 用混合标准工作溶液 (4.16.1) 作为低点, 用 (4.16.2) 至 (4.16.4) 作为高点喷入等离子炬, 按扣干扰方式进行 AES 测量。将样品制备溶液喷入等离子炬, 测得水样中各金属元素的浓度, 存入计算机磁盘。

6.1.3 由标准曲线查得相应各金属元素的浓度, 并由计算机打印输出水样中各元素含量。

6.2 标准曲线的绘制

按混合标准溶液 (4.16.1~4.16.4) 配制成 4 个标准, 以下步骤按 6.1 进行, 测得各金属原子发射强度存入计算机磁盘。

7 结果的计算

按下式分别计算各元素的质量浓度:

$$\rho = [\rho_s + \sum (\rho_i - \rho_{si}) \times K_i] \times \frac{5}{V}$$

式中: ρ ——经校正后该金属的含量, mg/L;

ρ_s ——从标准曲线上查得未经校正的该金属原始质量浓度, mg/L;

ρ_i ——干扰元素 i 的质量浓度, mg/L;

ρ_{si} ——标准溶液中加入干扰元素 i 的质量浓度, mg/L;

K_i ——干扰元素 i 的干扰系数;

V ——取水样体积, mL;

5——水样经富集后定容体积, mL。

8 精密度和准确度

同一实验室, 批内双份平行分析结果统计, 水样中金属含量为其检测限的 3~5 倍时, Cr、Cd、Co、Ni、V、Be、Ti、Pb 及 Sn 的相对偏差在 20% 以内。批间分析的相对偏差 ($n \leq 5$), 一般也不大于 20%。由于环境中 Cu、Zn、Mn 等元素对空白污染影响较大, 这些元素的相对偏差有时会大于 20%。对配制的含量分别为 1~12.5 $\mu\text{g/L}$ 的 12 个痕量元素标准, 批内 4~6 次回收, 其平均回收率在 92%~107% 之间; 用水样加入标准回收, 其平均回收率在 93%~110% 之间。

来误差。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林、颜约义。

35. 硼检测方法标准

水质 硼的测定 姜黄素分光光度法

HJ/T 49—1999

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了测定水中硼的姜黄素分光光度法。

本标准适用于农田灌溉水质、地下水和城市污水中硼的测定。

1.2 测定范围

试样体积为 1.0mL，用 20mm 比色皿时，最低检测浓度为 0.02mg/L，测定上限浓度为 1.0mg/L。

1.3 干扰及消除

20mg/L 以下的硝酸盐氮不干扰测定。

当钙和镁浓度（以 CaCO_3 计）超过 100mg/L 时，在 95% 的乙醇中生成沉淀产生干扰，将显色后的溶液离心分离后测定。水样中即使有 600mg/L 的 CaCO_3 也不干扰测定。若将原水样通过强酸性的阳离子交换树脂，本法可用于 600mg/L 以上硬度水中硼的测定。

2 原理

含硼水样在酸性条件下,与姜黄素共同蒸发,生成被称为玫瑰花萼苷的络合物,该络合物可溶于乙醇或异丙醇中,在 540nm 处有最大吸收峰,其颜色深度与硼的含量成正比。

3 试剂

3.1 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 95%, 分析纯。

3.2 盐酸 (HCl): 密度为 1.18g/mL, 分析纯。

3.3 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$): 分析纯。

3.4 姜黄素-草酸溶液: 称取 0.040g 粉末状姜黄素和 5.0g 草酸 (3.3) 溶于 80mL 95% 的乙醇中 (3.1), 加入 4.2mL 浓盐酸 (3.2), 仔细观察, 如有不溶物, 可用滤纸过滤于 100mL 容量瓶中, 并用 95% 乙醇稀释至刻度。此试剂用时配制, 也可贮存在 4℃ 冷藏箱中, 但最长不超过 1 周。

3.5 硼标准贮备液 (100.0mg/L): 称取 0.5716g 硼酸 (H_3BO_3), 溶解于去离子水中, 并稀释至 1000mL。硼酸应保存于密封的瓶中, 防止大气中水分进入, 配制时直接取用。

3.6 硼标准使用溶液 (1.00mg/L): 取 10.00mL 硼标准贮备液 (3.5) 于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

4 仪器

本试验所用器皿应选用无硼玻璃、聚乙烯或其他无硼材料。

4.1 分光光度计, 带 20mm 比色皿。

4.2 恒温水浴锅。

4.3 离心机。

4.4 蒸发皿, 100~150mL, 瓷、铂或其他无硼材料均可。选用蒸发皿大小、形状及厚度均应一致。若选用瓷蒸发皿时, 表面釉质应光泽良好。

5 样品采集与贮存

样品采集于聚乙烯瓶中。密闭冷藏, 可保存 1 个月。

6 步骤

6.1 样品预处理:

清洁地面水或地下水可直接取 1.00mL 水样测定。浑浊水样可用滤纸过滤后测定。若水样含硼量大于 1.0mL/L, 可稀释后再测定。

6.2 显色

吸取 1.00mL 水样于蒸发皿 (4.4) 中, 加入 4.0mL 姜黄素-草酸溶液 (3.4), 轻轻转动蒸发皿使其混合均匀。将蒸发皿置于 $55^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 水浴上蒸发至干, 继续在水浴上保留 15min, 取下蒸发皿, 冷却至室温, 用移液管准确加入 25.00mL 95% 乙醇 (3.1), 用聚乙烯棒搅拌, 使红色化合物完全溶解, 离心后测定; 或用少量乙醇溶解后, 转入 25mL 容量瓶中, 用乙醇稀释至刻度, 离心后备测。

6.3 测定

用 20mm 比色皿, 于波长 540nm 处, 以去离子水为参比, 测定吸光度。

6.4 空白试验

用与试料相同体积的去离子水代替试料, 以下步骤同 6.2 及 6.3。

6.5 校准曲线的绘制

向一系列与样品测定相同的蒸发皿 (4.4) 中, 分别加入 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00mL 硼标准使用液 (3.6), 并分别加入 0.80, 0.60, 0.40, 0.20mL 去离子水, 使溶液总量为 1.00mL, 加入 4.0mL 姜黄素-草酸溶液 (3.4), 以下操作按 6.2 及 6.3 条件进行。绘制校准曲线, 或求出回归方程。

注

- 1 样品蒸发时蒸发皿底部一定要浸入水面下。
- 2 蒸发皿取下后, 应擦干底部的水迹。如不能及时测定, 放入干燥器中, 可放置 48h。
- 3 用乙醇溶解后的样品, 应立即测定, 否则由于乙醇的蒸发损失, 使样品测定结果偏高。如不能及时测定, 可将其转入干燥的具塞容器中, 至少可稳定 6h。

7 结果表示

硼含量 c (mg/L) 按式 (1) 计算:

$$c = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式中: m ——由校准曲线查得或由回归方程计算得试料硼量, μg ;

V ——所取试样体积，mL。

8 精密度和准确度

5 个实验室测定含硼量为 0.450mg/L 的统一水样。

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差 3.3%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差 5.3%。

8.3 准确度

回收率为 91.8%~119%。

附录 A

(标准的附录)

去除高硬度干扰操作步骤

A1 仪器及试剂

A1.1 离子交换柱，长 50cm，内径 1.3cm。

A1.2 强酸性阳离子交换树脂。

A1.3 硝酸 3mol/L。

A2 阳离子交换柱的制备和清洗

在离子交换柱底部先填入少量玻璃纤维，再加入 10cm 左右阳离子交换树脂。

用去离子水清洗数次后，用 100mL 3mol/L 硝酸，以 2mL/min 流速通过阳离子交换柱。然后用去离子水仍以 2mL/min 流速冲洗柱子，至流出液 pH 为 5~7。

用后的离子交换柱按上述步骤处理以备下次再用。

A3 试样处理

移取 25.00mL 水样，调整流速为每秒 2 滴左右通过阳离子交换树脂柱，将流出液收集于 50mL 容量瓶中，用去离子水淋洗交换柱至流出液达到刻度，摇匀后备用。

附加说明

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由农业部环保科研监测所和保定市环境监测站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

H 酸-甲亚胺分光光度法测定硼

DZ/T 0064.44—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 H 酸-甲亚胺分光光度法测定硼的方法。

本标准适用于地下水中硼的测定。测定结果以 HBO_2 形式表示。最低检测量为 $1.0\mu\text{g}$ 。测定最佳浓度范围为 $0.04\sim 8.0\text{mg/L}$ 。

2 方法提要

在 $\text{pH}5\sim 6$ 的缓冲溶液中,硼与 H 酸-甲亚胺生成黄色络合物,该络合物在暗处放置 12h 后显色完全,借此进行比色测定。

3 仪器

分光光度计。

4 试剂

4.1 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液 (50g/L)。

4.2 缓冲溶液 ($\text{pH}5.5\sim 6$):取乙酸铵 500g 溶解于 850mL 蒸馏水中,再加入盐酸 ($\rho=1.19\text{g/mL}$) 150mL ,摇匀。

4.3 H 酸-甲亚胺溶液:称取 H 酸-甲亚胺 ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_6$) 0.5g 与抗坏血酸 2g 共溶于 100mL 蒸馏水中。如呈现浑浊,应过滤后使用。

4.4 硼标准贮备溶液:准确称取在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 干燥过的硼酸 (H_3BO_3) 1.4111g 溶于蒸馏水中,转入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 1mg 偏硼酸 (HBO_2)。

4.5 硼标准溶液：取硼标准贮备溶液（4.4）逐级稀释至 1mL 含 $10.0\mu\text{gHBO}_2$ 。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取水样 25.0mL 于 50mL 容量瓶中，加入 EDTA 溶液（4.1）5 滴，缓冲溶液（4.2）5mL，摇匀。准确加入 H 酸-甲亚胺溶液（4.3）6mL，摇匀。用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。于暗处放置 12h 后，在分光光度计上波长 420nm 处，用 3cm 比色杯，以试剂空白作参比，测量吸光度。

5.2 空白试验

取 25mL 蒸馏水代替试样，按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确分取硼标准（4.5）0、1.00、3.00、5.00、10.0……200 μg 于一系列容量瓶中，加蒸馏水至 25mL。以下步骤同 5.1。以偏硼酸浓度对吸光度，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算偏硼酸的质量浓度：

$$\text{HBO}_2 \text{ (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的偏硼酸量， μg ；

V ——所取水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室用矿化度为 1500mg/L 的重碳酸钙型水样作基体，加入 HBO_2 2.0mg/L，批内 10 次测定统计，其相对标准偏差为 8.22%；对含 HBO_2 0.99mg/L 的地下水样，批内 10 次测定统计，其相对标准偏差为 12.52%。测定含 HBO_2 为 0.2 及 0.8mg/L 的加标水样，其回收率分别为 83.6%、100.0%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 硼与 H 酸-甲亚胺的络合物受强烈光线的照射颜色会逐渐减退，使吸光度下降，故显色后的溶液应在暗处放置。

A2 若水样中含硼量超过 4mg/L 时，可以少取试样或将 H 酸-甲亚胺的浓度提高到 0.9%；此时，测定上限可达 600 μ g/50mL。

A3 硫酸根、硝酸根、磷酸根、氯离子、钾、钠等对本法均无干扰。加入 EDTA 能消除钙、镁、铝等的干扰。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部广东省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人高国华。

地下水水质检验方法

甘露醇-碱滴定法测定硼

DZ/T 0064.45—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了甘露醇-碱滴定法测定硼的方法。

本标准适用于地下水中较高含量偏硼酸的测定。测定范围为 0.4~40mg/L 偏硼酸。

2 方法提要

偏硼酸是一种很弱的酸，不能直接用碱滴定。加入多元醇（如甘露醇），形成较强的一元络合酸。用碱标准溶液滴定，可测定硼的含量。

3 试剂

配制试剂以及稀释所用的蒸馏水，均应不含二氧化碳。

3.1 对硝基酚溶液（10g/L）：称取对硝基酚（ $C_6H_4OHNO_2$ ）1g，溶于 75mL 乙醇中，加水稀释至 100mL。

3.2 酚酞乙醇溶液（10g/L）。

3.5 盐酸溶液（1+99）。

3.4 甘露醇。

3.5 硼酸标准溶液 [$c(H_3BO_3) = 0.010\ 0\text{mol/L}$]：称取于 40~50℃ 干燥过的硼酸（ H_3BO_3 ）0.618 3g，溶解于蒸馏水中，移入 1000mL 容量瓶中定容。

3.6 氢氧化钠标准溶液 [$c(NaOH) = 0.01\text{mol/L}$]。

3.6.1 配制：称取氢氧化钠约 0.4g，溶于蒸馏水中，定容至 1000mL。贮存于聚乙烯塑料瓶或无硼玻璃容器中。

3.6.2 标定：分别取 3 份硼酸标准溶液（3.5）25.00mL 于 250mL 三角瓶中，用蒸馏水稀释至 50mL，按水样的分析步骤进行测定。根据消耗氢氧化钠溶液的毫升数（V）计算氢氧化钠溶液的准确浓度。

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0.0100 \times 25}{V}$$

式中：c（NaOH）——氢氧化钠溶液的浓度，mol/L；

V——消耗氢氧化钠溶液的体积，mL。

4 分析步骤

4.1 取水样 250mL 于 400mL 烧杯中，加对硝基酚溶液（3.1）1 滴，用盐酸溶液（3.3）中和至酸性（溶液由黄色退为无色），再多加 2~3 滴。将溶液煮沸，盖上表面皿，置于水槽中冷却。将冷却后的溶液用氢氧化钠标准溶液（3.6）滴定至刚呈黄色（不记此步骤氢氧化钠溶液的消耗量）。

向溶液中加入酚酞溶液（3.2）2 滴及甘露醇（3.4）5g，搅拌使其溶解后，用氢氧化钠标准溶液（3.6）滴定至红色。再加入甘露醇（3.4）2g，若溶液红色退掉，继续用氢氧化钠标准溶液滴定至红色。如此反复操作，直至加入甘露醇后红色不再消失为止。记下氢氧化钠标准溶液所消耗的体积 V_1 。

4.2 空白试验

取 250mL 蒸馏水代替水样，按 4.1 步骤进行测定，记录氢氧化钠标准溶液的消耗量 V_2 。

5 分析结果的计算

按下式计算偏硼酸的质量浓度：

$$\text{HBO}_2 \text{ (mg/L)} = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times 43.8}{V} \times 1000$$

式中： V_1 ——滴定水样时消耗的氢氧化钠标准溶液体积，mL

V_2 ——滴定空白时消耗的氢氧化钠标准溶液体积，mL

c——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——取水样的体积，mL；

43.8——与 1.00mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫

克表示的偏硼酸质量。

6 精密度和准确度

同一实验室对含硼酸 16.0mg/L 的水样，经 6 次测定，其对标准偏差为 1.5% ，相对误差为 2.5% 。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人王晋强。

36. 镍检测方法标准

水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法

GB 11910—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用丁二酮肟（二甲基乙二醛肟）分光光度法测定工业废水及受到镍污染的环境水。

当取试样体积 10mL，本法可测定上限为 10mg/L，最低检出浓度为 0.25mg/L。适当多取样品或稀释，可测浓度范围还能扩展。

2 原理

在氨溶液中，碘存在下，镍与丁二酮肟作用，形成组成比为 1 : 4 的酒红色可溶性络合物。于波长 530nm 处进行分光光度测定。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

- 3.1 硝酸 (HNO_3), 密度 (ρ_{20}) 为 1.40g/mL 。
- 3.2 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 密度 (ρ_{20}) 为 0.90g/mL 。
- 3.5 高氯酸 (HClO_4), 密度 (ρ_{20}) 为 1.68g/mL 。
- 3.4 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 95% (V/V)。
- 3.5 次氯酸钠 (NaOCl) 溶液, 活性氯含量不小于 52g/L 。
- 3.6 正丁醇 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$], 密度 (ρ_{20}) 为 0.81g/mL 。
- 3.7 硝酸溶液, 1+1 (V/V)。
- 3.8 硝酸溶液, 1+99 (V/V)。
- 3.9 氢氧化钠溶液, $C(\text{NaOH}) = 2\text{mol/L}$ 。
- 3.10 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] 溶液, 500g/L 。
- 3.11 柠檬酸铵 [$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$] 溶液, 200g/L 。
- 3.12 碘溶液, $C(\text{I}_2) = 0.05\text{mol/L}$: 称取 12.7g 碘片 (I_2), 加到含有 25g 碘化钾 (KI) 的少量水中, 研磨溶解后, 用水稀释至 1000mL 。
- 3.13 丁二酮肟 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$] 溶液, 5g/L : 称取 0.5g 丁二酮肟溶解于 50mL 氨水 (3.2) 中, 用水稀释至 100mL 。
- 3.14 丁二酮肟乙醇溶液, 10g/L : 称取 1g 丁二酮肟, 溶解于 100mL 乙醇 (3.4) 中。
- 3.15 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 溶液, 50g/L 。
- 3.16 氨水溶液, 1+1 (V/V)。
- 3.17 氨水溶液, $C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.5\text{mol/L}$ 。
- 3.18 盐酸溶液, $C(\text{HCl}) = 0.5\text{mol/L}$ 。
- 3.19 氨水—氯化铵缓冲溶液, $\text{pH} = 10 \pm 0.2$: 称取 16.9g 氯化铵 (NH_4Cl), 加到 143mL 氨水 (3.2) 中, 用水稀释至 250mL 。贮存于聚乙烯塑料瓶中, 4°C 下保存。
- 3.20 镍标准贮备液, 1000mg/L : 准确称取金属镍 (含量 99.9% 以上) 0.1000g 溶解在 10mL 硝酸溶液 (3.7) 中, 加热蒸发至近干, 冷却后加硝酸溶液 (3.8) 溶解, 转移到 100mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。
- 3.21 镍标准工作溶液, 20.0mg/L : 取 10.0mL 镍标准贮备液 (3.20) 于 500mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。
- 3.22 酚酞乙醇溶液, 1g/L : 称取 0.1g 酚酞, 溶解于 100mL 乙醇 (3.4) 中。

4 仪器

常用实验室仪器及分光光度计。

5 样品

采样后，立即用硝酸（3.1）调节水样的 pH 值为 1~2。

6 步骤

6.1 试料

取适量样品（含镍量不得超过 $100\mu\text{g}$ ），置于 25mL 容量瓶中并用水稀释至约 10mL，用氢氧化钠溶液（3.9）约 1mL 使呈中性，加 2mL 柠檬酸铵溶液（3.10）。

6.2 空白试验

在测定的同时应进行空白试验，所用试剂及其用量与在测定中所用的相同，测定步骤亦相同，但用 10.0mL 水代替试料。

6.3 干扰的消除

在测定条件下，干扰物主要是铁、钴、铜离子，加入 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液，可消除 300mg/L 铁、100mg/L 钴及 50mg/L 铜对 5mg/L 镍测定的干扰。若铁、钴、铜的含量超过上述浓度，则可采用丁二酮肟-正丁醇萃取分离除去（见附录 A）。

氰化物亦干扰测定，样品经前处理即可消除。若直接制备试料，则可在样品中加 2mL 次氯酸钠溶液（3.5）和 0.5mL 硝酸（3.1）加热分解镍氰络合物。

6.4 测定

6.4.1 前处理

除非证明样品的消解处理是不必要的，可直接制备试料（6.1），否则按下述步骤进行前处理：

取样品适量（含镍量不得超过 $100\mu\text{g}$ ）于烧杯中，加 0.5mL 硝酸（3.1），置烧杯于电热板上，在近沸状态下蒸发至近干，冷却后，再加 0.5mL 硝酸（3.1）和 0.5mL 高氯酸（3.3）继续加热消解，蒸发至近干。冷却后，用硝酸溶液（3.8）溶解，若溶液仍不清澈，则重复上述操作，直至溶液清澈为止。将溶解液转移到 25mL 容量瓶中，用少量水冲洗烧杯，溶液体积不宜超过 1.5mL，按（6.1）制备

试料。

6.4.2 显色

于试料中加 1mL 碘溶液 (3.12)，加水至 20mL，摇匀¹⁾，加 2mL 丁二酮肟溶液 (3.13)，摇匀²⁾。加 2mL $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液 (3.15)，加水至标线，摇匀。

注：1) 加入碘溶液后，必须加水至约 20mL 并摇匀，否则加入丁二酮肟后不能正常显色。

2) 必须在加入丁二酮肟溶液并摇匀后再加入 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液，否则将不显色。

6.4.3 测量

用 10mm 比色皿，以水为参比液，在 530nm 波长下测量显色液 (6.4.2) 的吸光度并减去空白试验 (6.2) 所测的吸光度。

注：在低于 20℃ 室温下显色时，络合物吸光度至少在 1h 内不变，否则络合物的吸光度稳定性随温度升高而下降。

因此，在此情况下，须在较短时间 (15min) 内显色测定，且样品测定与绘制曲线的显色时间应尽量一致。

6.5 校准曲线的绘制

6.5.1 显色与测量

往 6 个 25mL 容量瓶中，分别加入 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 及 5.0mL 镍标准工作溶液 (3.2.1)，并加水至 10mL，加 2mL 柠檬酸铵溶液 (3.10)，以下步骤按 6.4.2 和 6.4.3 所述进行显色与测量。

6.5.2 校准曲线的绘制

以测定的各标准溶液的吸光度 (6.5.1) 减去试剂空白 (零浓度) 的吸光度，和对应的标准溶液的镍含量绘制校准曲线。

7 结果的表示

镍含量 C (mg/L) 由回归方程或下式计算：

$$C = \frac{m}{V}$$

式中： m ——由校准曲线查得的试料含镍量， μg ；

V ——试料的体积，mL。

8 精密度和准确度

9 个实验室分析含 7.18mg/L 及 5.74mg/L 镍的统一样品。

8.1 精密度

8.1.1 重复性

重复性相对标准偏差分别为 0.79%及 1.14%。

8.1.2 再现性

再现性相对标准偏差分别为 2.11%及 2.25%。

8.2 准确度

相对误差分别为 +0.4% 及 +0.5%。加标回收率分别为 $100 \pm 3.4\%$ 及 $99 \pm 4.4\%$ 。

附录 A

丁二酮肟-正丁醇萃取分离操作步骤
(补充件)

A1 萃取分离

A1.1 置试料或经前处理的试料于 100mL 分液漏斗中，加 2mL 丁二酮肟乙醇溶液 (3.14)，摇匀。加一滴酚酞溶液 (3.22)，滴加氨水溶液 (3.16) 使溶液出现红色，再加 1mL 氨水-氯化铵缓冲液 (3.19)，加水至约 30mL，摇匀。

A1.2 用 10mL 正丁醇 (3.6) 萃取 1~2min，静止分层后，弃尽水相。

A1.3 用 5mL 氨水溶液 (3.17) 振摇 30s，洗涤有机相一次，弃尽水相。

A1.4 加入 5mL 盐酸溶液 (3.18) 振摇 1~2min，反萃取镍。分层后将水相完全转入 25mL 容量瓶中，再用 5mL 水洗涤有机相一次，合并水相。

A2 显色和测量

于 25mL 容量瓶中加入约 1mL 氢氧化钠溶液 (3.9) 使呈中性，加 0.5mL 柠檬酸铵溶液 (3.11)，以下按 6.4.2 和 6.4.3 步骤进行显色和测量。

A3 校准曲线的绘制

向 6 个 100mL 分液漏斗中，分别加入 0, 0.5, 1.0, 2.0 及 2.5mL 镍标准工作溶液 (3.21)。以下按 A1、A2 步骤进行萃取分离、显色和测量，以测定的各标准溶液的吸光度减去空白试验（零浓度）的吸光度和对应的标准溶液的镍含量绘制校准曲线。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人陈赋杏。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB 11912—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用火焰原子吸收分光光度法直接测定工业废水中镍。

本标准适用于工业废水及受到污染的环境水样，最低检出浓度为 0.05mg/L ，校准曲线的浓度范围 $0.2\sim 5.0\text{mg/L}$ 。

2 原理

将试液喷入空气—乙炔贫燃火焰中。在高温下，镍化合物离解为基态原子，其原子蒸气对锐线光源（镍空心阴极灯）发射的特征谱线 232.0nm 产生选择性吸收。在一定条件下，吸光度与试液中镍的浓度成正比。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和去离子水或同等纯度的水。

3.1 硝酸 (HNO_3)， $\rho=1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.2 硝酸 (HNO_3)， $\rho=1.42\text{g/mL}$ 。

3.3 硝酸溶液，1+99：用硝酸（3.1）配制。

3.4 硝酸溶液，1+1：用硝酸（3.2）配制。

3.5 高氯酸 (HClO_4)， $\rho=1.54\text{g/mL}$ ，优级纯。

3.6 镍标准贮备液：称取光谱纯金属镍 1.0000g ，准确到 0.0001g ，加硝酸（3.1） 10mL ，待完全溶解后，用去离子水稀释至 1000mL ，每毫升溶液含 1.00mg 镍。

3.7 标准工作溶液：移取镍贮备液（3.6） 10.0mL 于 100mL 容量瓶中，用硝酸

溶液 (3.4) 稀释至标线, 摇匀。此溶液中镍的浓度为 100mg/L。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 镍空心阴极灯。

4.3 乙炔钢瓶或乙炔发生器。

4.4 空气压缩机, 应备有除水、除油、除尘装置。

4.5 仪器参数: 不同型号仪器的最佳测试条件不同, 可根据仪器说明书自行选择。

5 样品

5.1 采样前, 所用聚乙烯瓶用洗涤剂洗净, 再用硝酸 (3.4) 浸泡 24h 以上, 然后用水冲洗干净。

5.2 若需测定镍总量, 样品采集后立即加入硝酸 (3.1), 使样品 pH 为 1~2。

5.3 测定可滤态镍时, 采样后尽快通过 0.45 μ m 滤膜过滤, 并立即按 (5.2) 酸化。

6 步骤

6.1 试料

测定镍总量时, 一般要进行消解处理。取适量水样 (使含镍在 10~250 μ g) 加 5mL 硝酸 (3.1), 置于电热板上在近沸状态下将样品蒸发近干。冷却后再加入硝酸 (3.1) 5mL, 重复上述操作一次, 必要时再加入硝酸 (3.1) 或高氯酸, 直到消解完全。等蒸至近干, 加硝酸 (3.3) 溶解残渣, 若有不溶沉淀应通过定量滤纸过滤至 50mL 容量瓶中, 加硝酸 (3.3) 至标线, 摇匀。

6.2 空白试验

用水代替试料, 采用相同的步骤, 且与采样和测定中所用的试剂用量相同做空白试验。

6.3 干扰

6.3.1 本标准测镍基体干扰不显著, 但当无机盐浓度较高时则产生背景干扰, 采用背景校正器校正; 在测量浓度许可时, 也可采用稀释法。

6.3.2 使用 232.0nm 作吸收线, 存在波长相距很近的镍三线, 选用较窄的光谱通

带可以克服邻近谱线的光谱干扰。

6.4 校准曲线的绘制

用硝酸溶液 (3.3) 稀释标准工作溶液 (3.7) 配制至少 5 个标准溶液, 且试料的浓度应落在 0.2~5.0mg/L 范围内。按所选择的仪器工作参数调好仪器, 用硝酸溶液 (3.3) 调零后, 测量每份溶液的吸光度, 绘制校准曲线。

6.5 测量

在测量标准溶液的同时, 测量空白和试料。根据扣除空白后试料的吸光度, 从校准曲线查出试料中镍的含量。

注: ①测定可滤态镍时, 用 (5.3) 制备的试料直接喷入测定。

②测定镍总量时, 一般进行消解前处理, 用试料 (6.1) 进行测定。

7 结果的表示

实验室样品中镍的浓度 C (mg/L) 按下式计算:

$$C = \frac{m}{V}$$

式中: C ——实验室样品中镍浓度, mg/L。

m ——试料中镍的含量, μg 。

V ——分取水样的体积, mL。

8 精密度和准确度

13 个实验室分析含镍 1.02mg/L 的统一样品, 重复性相对标准偏差为 1.65%, 再现性相对标准偏差为 3.29%, 回收率在 95%~105% 之间。

本标准还用于含镍 0.07~5.45mg/L 的矿山、冶炼、电镀、机械等行业 41 种废水样品分析, 其相对标准偏差为 0.2%~10%, 加标回收率为 92%~109%。

附加说明

本标准由国家环保局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准起草人魏复盛、曹杰山。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定镍和钴

DZ/T 0064.34—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定镍、钴的方法。

本标准适用于地下水中钴和镍的测定。最低检测量钴为 $0.001\mu\text{g}$ ，镍为 $0.01\mu\text{g}$ 。最佳测量范围钴为 $0.05\sim 0.8\mu\text{g/L}$ ，镍为 $0.5\sim 8.0\mu\text{g/L}$ 。

在该体系中，铁的沉淀对钴有严重的吸附而产生干扰，加入氟化铵后可消除其影响，但应控制其用量，否则将抑制钴和镍的催化波。若单独测定镍，可不加氟化铵，以提高测定镍的灵敏度。

锰在该体系中于 -1.28V 也产生峰电流而干扰测定，将亚硝酸钠溶液控制在 2mL 以内，锰对钴的测定无影响。为了提高测定镍的灵敏度，可在测定钴后的试液中，补加 2mL 亚硝酸钠溶液后测定镍。

2 方法提要

钴和镍在丁二肟-氯化铵-亚硝酸钠 ($\text{pH}8\sim 8.5$) 体系中，形成具有催化活性的多元络合物。其起始电位钴为 -1.13V ，镍为 -0.95V 。钴和镍的催化波与其浓度成正比。

3 仪器

极谱仪 银片为参比电极。

4 试剂

4.1 高氯酸 (HClO_4), $\rho=1.68\text{g/mL}$, 优级纯。

4.2 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.2\text{mol/L}$]: 取优级纯盐酸 (HCl) 10mL, 用亚沸蒸馏水稀至 600mL。

4.3 氟化铵溶液 (15g/L): 称取氟化铵 (NH_4F) 1.5g 溶于亚沸蒸馏水中, 稀释至 100mL。

4.4 氯化铵溶液 [$c(\text{NH}_4\text{Cl})=2\text{mol/L}$]: 称取重结晶氯化铵 (NH_4Cl) 107g 溶于亚沸蒸馏水中, 用优级纯氨水调节 $\text{pH}=8.0$, 稀释至 1000mL。

4.5 丁二肟溶液 (1g/L): 称取丁二肟 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$] 0.18 溶于 100mL 乙醇中。

4.6 亚硝酸钠溶液 [$c(\text{NaNO}_2)=6\text{mol/L}$]: 称取亚硝酸钠 (NaNO_2) 41.4g 溶于亚沸蒸馏水中, 稀释至 100mL。

4.7 钴标准贮备溶液: 称取光谱纯钴粉 0.5000g 于 100mL 烧杯中, 加硝酸溶液 (1+1) 20mL, 加热溶解后, 加硫酸溶液 (1+1) 20mL, 继续加热蒸发至冒白烟。取下烧杯, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用亚沸蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 0.50mg 钴。

4.8 钴标准溶液: 移取钴标准贮备溶液 (4.7), 用亚沸蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 0.05 μg 钴。

4.9 镍标准贮备溶液: 称取光谱纯镍粉 0.5000mg 于小烧杯中, 加硝酸溶液 (1+1) 20mL 加热溶解后, 再加硫酸溶液 (1+1) 20mL, 继续加热蒸发至冒白烟。取下冷却, 移入 1000mL 容量瓶中, 用亚沸蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 0.50mg 镍。

4.10 镍标准溶液: 移取镍标准贮备溶液 (4.9), 用亚沸蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 0.50 μg 镍。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 取 20.0mL 硝酸酸化的水样于 50mL 烧杯中, 加高氯酸 (4.1) 6 滴, 于电热板上加热蒸发至白烟冒尽。取下冷却, 加盐酸溶液 (4.2) 3 滴溶解残渣。加氟化铵溶液 (4.3) 1mL, 摇匀。加氯化铵溶液 (4.4) 5mL 和丁二肟溶液 (4.5)

0.1mL, 摇匀。加亚硝酸钠溶液 (4.6) 2mL, 摇匀。以银片为参比电极, 于起始电位-1.13V 扫描, 测定钴的导数波。

5.1.2 补加亚硝酸钠溶液 (4.6) 2mL, 摇匀。以银片为参比电极, 于起始电位-0.95V 扫描测定镍的导数波。

5.2 空白试验

取亚沸蒸馏水 20mL 代替水样, 以下步骤同 5.1。

5.3 标准曲线的绘制

移取钴标准 (4.8) 0、0.001、0.002……0.016 μ g, 镍标准 (4.10) 0、0.01、0.02、……0.16 μ g 于一组 50mL 烧杯中, 以下步骤同 5.1。以钴或镍的浓度对其峰电流值, 绘制标准曲线。

6 分析结果的计算;

按下式计算钴或镍的质量浓度:

$$\text{Co 或 Ni (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从标准曲线上查得钴或镍的量, μ g;

V ——取水样体积, mL。

7 精密度和准确度

同一实验室测定钴含量为 0.001 7 和 0.020 4mg/L 水样, 其平行测定 6 次的相对标准偏差分别为 15.8% 和 2.1%。对钴含量 0.04~0.40 μ g/L 的水样加 0.01 μ g 钴的回收率为 78%~128%。

同一实验室测定镍含量为 0.005 8 和 0.024 8mg/L 水样时, 其平行测定 6 次的相对标准偏差分别为 13.1% 和 3.2%。对含镍量 0.2~3 μ g/L 的水样加镍 0.10 μ g 的回收率为 100%~119%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 催化体系的 pH 值对钴的催化波影响很大，在 pH7.5 时，钴催化波的灵敏度最高，但铁有干扰。为避免铁的干扰，应控制氯化铵溶液的 pH 值为 8.0~8.5。

A2 丁二肟溶液的用量对镍的催化波有影响，应控制其用量在 0.05~0.10mL 内。

A3 氯化铵和亚硝酸钠中常含有钴和镍，新购的试剂，应经空白测定无钴和镍后方可使用。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由河南省地矿厅环境地质总站负责起草。

本标准主要起草人吕水明。

地下水水质检验方法

电热原子化原子吸收光谱法

测定铜、铅、锌、镉、镍和铬

DZ/T 0064.21—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了电热原子化原子吸收光谱法测定铜、铅、锌、镉、镍和铬的方法。

本标准适用于地下水中痕量铜、铅、锌、镉、镍和铬等元素的测定。最低检测量：铜、铅、锌、镍和铬均为 0.2ng ，镉为 0.02ng 。最低检测浓度分别为铜 $0.11\mu\text{g/L}$ ，铅 $0.11\mu\text{g/L}$ ，锌 $0.29\mu\text{g/L}$ ，镉 $0.009\mu\text{g/L}$ ，镍 $0.13\mu\text{g/L}$ ，铬 $0.08\mu\text{g/L}$ 。

2 方法提要

含有铜、铅、锌、镉、铬、镍离子的水样进入石墨炉原子化器，在 $2000\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 的高温下，金属离子变成原子蒸气，当被测元素的空心阴极灯发出的特征谱线辐射通过原子蒸气层时，便产生选择性吸收。在一定条件下，特征谱线光强度的变化与试样中被测元素的浓度成正比。借此，可确定试样中被测元素的浓度。

3 仪器

3.1 具电热原子化器及背景扣除装置的原子吸收分光光度计。

3.2 仪器参数

3.2.1 测量波长：铜、铅、锌、镉、镍和铬分别为： 324.8 、 283.3 、 213.9 、 228.8 、 232.0 和 359.3nm 。

3.2.2 灯电流：铜、铅、镉和铬为 7.5mA；锌 10mA；镍 12mA。

3.2.3 光谱带宽：铜、铅、锌、镉和铬为 0.13nm；镍为 0.02nm。

3.2.4 石墨容器：铜、镍和铬用石墨管，铅、锌和镉用石墨杯。

3.2.5 载气：氩。

3.2.6 测量方式：铜、镉、镍和铬采用峰面积测量，铅和锌采用峰高测量。

3.2.7 保护气：铜、铅、镍、镉和铬在原子化过程中停气，锌在原子化过程中不停气。

3.3 铜、铅、锌、镉、镍和铬的空心阴极灯。

3.4 记录器（应具有输入 1~10mV 档）。

3.5 石英烧杯（或聚四氟乙烯烧杯）250mL。

4 试剂

4.1 硝酸，超纯试剂。

4.2 硝酸溶液（1%），超纯硝酸 1mL 加亚沸蒸馏水 99mL。

4.3 标准贮备溶液：分别准确称取光谱纯铜、铅、锌、镉、镍各 0.1000g，于 5 个 200mL 烧杯中，各加入硝酸溶液（1+1）10mL，低温溶解，溶解后微沸以除去氮的氧化物。冷却后，分别移入 5 个 1000mL 容量瓶中，用二次亚沸蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 分别含 0.10mg 铜、铅、锌、镉、镍。

另称取基准试剂重铬酸钾（120℃烘干 2h）0.282 9g 于 200mL 烧杯中，用二次亚沸蒸馏水溶解，移入 1000mL 容量瓶中，定容。此溶液 1mL 含 0.10mg 铬。

4.4 标准溶液：分别吸取标准贮备溶液（4.3）10.00mL 于 6 个 1000 毫升容量瓶中，以硝酸溶液（4.2）稀释至刻度，此溶液 1mL 含 1.00 μ g 的铜、铅、锌、镉、镍、铬。

准确移取 1mL 含 1.00 μ g 镉（4.4）的标准溶液 10.00mL 于 100mL 容量瓶中，以硝酸溶液（4.2）稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 0.10 μ g 镉。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 开启仪器，调整好仪器参数（3.2）。

5.1.2 用亚沸蒸馏水调节仪器零点。

5.1.3 将预处理富集 20 倍的试样溶液，依次注入原子吸收分光光度计的石墨炉中，分别测量各重金属的吸光度。

5.2 标准曲线的绘制

分别准确移取铜、铅、锌、镉、镍、铬的标准（4.4）0.0，1.0，2.0，4.0，6.0 μg 和镉标准（4.4）0.0，0.10，0.20，0.30，0.50 μg 于一系列 100mL 容量瓶中，用硝酸溶液（4.2）定容，摇匀。以下步骤同 5.1，以备金属浓度对吸光度，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式分别计算各离子的质量浓度：

$$\rho (\mu\text{g/L}) = \frac{A}{F}$$

式中： ρ ——Cu、Pb、Zn、Cd、Ni 或 Cr 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A ——在标准曲线上分别查得的金属量， $\mu\text{g/L}$ ；

F ——水样富集倍数。

7 精密度和准确度

八个实验室对 EPA 标准水样进行测定，铜、铅、锌、镉、镍和铬的含量（ $\mu\text{g/L}$ ）分别为 0.531，0.992，0.703，0.098，1.205，0.426 时，其相对标准偏差分别为 7.17%，6.35%，12.41%，8.04%，7.35%，6.75%。在加标量为上述各元素含量的一倍时，其回收率均在 80%~120% 的范围内。

附 录 A

本标准的有关说明

(参考件)

A1 对被测组份含量很低的地下水，可以参照“螯合树脂交换富集火焰原子吸收光谱法”中 5.1 节“样品的预富集”所述方法，对样品进行预富集处理。

A2 在分析未受污染的浅层地下水样品时，若矿化度低于 500mg/L，则对此样品也可用蒸发浓缩 20 倍的富集预处理方法。蒸发水样用的石英烧杯，在盛样前必须用盐酸溶液（1+1）煮沸洗涤，然后用二次亚沸蒸馏水洗净。对最末次洗涤烧杯的用水须用仪器检查，确证无待测元素时方算合格。蒸发水样的工作间、通风柜必须保持足够的清洁，水样蒸发预处理期间，分析人员应少进出。

A3 水样从样桶中取出到测定的整个工作过程，最好在最短时间内完成，以免实验环境对样品的污染。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部吉林省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人谢明武。

37. 甲苯检测方法标准

水质 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、 二硝基甲苯的测定 气相色谱法

GB 13194—91

1 适用范围

1.1 本标准适用于地表水、工业废水和地下水中硝基苯、硝基甲苯（o-MNT、m-MNT、p-MNT）、硝基氯苯（m-硝基氯苯、p-硝基氯苯、o-硝基氯苯）、二硝基甲苯（2, 6-DNT、2, 5-DNT、2, 4-DNT）2, 4-二硝基氯苯的测定。

1.2 本方法是将水样用 H_2SO_4 酸化（或酸化、蒸馏）、苯萃取后用带电子捕获检测器的气相色谱法测定。

1.3 本方法最低检出浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）：一硝基苯类为 0.2；DNT 类为 0.3。

样品中的有机氯农药（六六六、滴滴涕）、卤代烃（如三氯甲烷等）在电子捕获检测器上也有响应，因保留时间不同，对方法无干扰；利用一硝基苯类化合物（1.1）能随水蒸气同时蒸发的特点，采用“蒸馏—苯萃取法”（见 4.3.1.2），可使干扰物质（不易随水蒸气同时蒸发的）被除掉或大量减少。

2 试剂和材料

2.1 载气：氮气，纯度 99.99%，含氧量小于 5 ppm。

2.2 配制标准样品和试样预处理时的试剂和材料：

2.2.1 苯：分析纯，在色谱分析条件下无干扰峰出现，否则应经全玻璃蒸馏器进行重蒸馏。

2.2.2 实验用水：蒸馏水再经苯（2.2.1）洗涤。

2.2.3 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：在 300℃烘箱中烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，装入玻璃瓶。

2.2.4 色谱标准物：

2.2.4.1 硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯七种一硝基苯类化合物，纯度均>99%。

2.2.4.2 二硝基甲苯类：2, 4-DNT、2, 6-DNT、2, 5-DNT、3, 5-DNT、2, 4-二硝基氯苯，纯度均为 99%。

2.2.5 储备溶液：

称取标准物（2.2.4）各 100mg，准确至 1 mg，分别置于 100mL 容量瓶中，用苯（2.2.1）溶解，定容至 100mL，在 4℃下避光储存，可保存半年。

2.2.6 中间溶液：

2.2.6.1 一硝基苯类：用 1mL 无分度移液管取一硝基苯类七种储备溶液（2.2.5）各 1 mL，置于 100mL 容量瓶中，用苯（2.2.1）稀至刻度。

2.2.6.2 二硝基甲苯类：用 1 mL 无分度移液管取二硝基甲苯储备溶液（2.2.5）（2, 6-DNT、2, 5-DNT、2, 4-DNT、3, 5-DNT、2, 4-二硝基氯苯）各 1 mL，置于 100mL 容量瓶中，用苯（2.2.1）稀释至刻度。

2.2.7 气相色谱分析用标准工作溶液：

根据 GC 检测器的灵敏度及线性要求，用苯（2.2.1）分别稀释中间溶液（2.2.6.1）和（2.2.6.2），各制配成几种不同浓度的标准工作溶液，在 4℃避光储存，两个月内有效。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料。

2.3.1 色谱柱和填充物：见 3.5 条。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：三氯甲烷或二氯甲烷，均为分析纯。

3 仪器

3.1 仪器主件和主要部件：带电子捕获检测器气相色谱仪；与仪器匹配的记录仪或专用数字微处理机等。

3.2 控制载气流量的压力表及流量计。

3.3 全玻璃系统进样器。

3.4 检测器类型：ECD，采用 ^{63}Ni 放射源或高温 ^3H 放射源。

3.5 色谱柱：硬质玻璃柱，长 1.8~2.0m；内径 2.5~3.5 mm。

3.5.1 色谱柱类型：填充柱。

3.5.1.1 载体：Chromosorb WHP80~100 目（或 60~80 目）。

3.5.1.2 固定液：

a. PEGA（己二酸乙二醇聚酯），最高使用温度为 220℃。

b. FFAP，最高使用温度为 270℃。

3.5.2 涂渍固定液的方法：静态法。

3.5.3 色谱固定相：

3.5.3.1 柱 a：5%PEGA Chromosorb WHP 80~100 目。

3.5.3.2 柱 b：5%FFAP Chromosorb WHP 80~100 目。

3.5.4 色谱柱的老化：

3.5.4.1 柱 a（3.5.5.1）：在不通氮气流 F 加温 100℃，6 h；在氮气流（20~30 mL/min）下，分别连续在 120℃老化 4 h、170℃老化 8 h 和 210℃老化 8 h。

3.5.4.2 柱 b（3.5.5.2）：在不通氮气流下加温 100℃老化 24h，然后在 230℃通氮气（20mL/min）老化 24h。

3.5.5 色谱柱的柱效能和分离度：

在给条件下，色谱柱总的分离效能大于 0.9。

3.6 试样预处理时使用的仪器和试剂：

3.6.1 样品瓶：1000mL 具塞磨口玻璃瓶。

3.6.2 分液漏斗：100mL、500mL。

3.6.3 全玻璃蒸馏装置：500mL 蒸馏瓶和与之配套的冷凝管及磨口弯管接口。

3.6.4 微量注射器：10 μL 、5 μL 。

3.6.5 具塞磨口离心管，5 mL。

3.6.6 无水硫酸钠干燥柱：内径 0.6~0.8cm，带活塞玻璃柱，内装填 2g 无水硫酸钠（2.2.3），柱下端用玻璃棉固定。

3.6.7 玻璃棉：经硅烷化。

3.6.8 硫酸（1+3）：所用水为（2.2.2）。

4 样品

4.1 样品性质

4.1.1 样品名称和状态：水样品，液体。

4.1.2 样品的稳定性：水中硝基苯类化合物不够稳定，一硝基苯类（2.2.4.1）易挥发；硝基氯苯、2,4-DNT、2,6-DNT、2,5-DNT 等化学性能不稳定，见光易起变化，应避光低温保存。

4.2 水样采集和储存方法

4.2.1 水样收集在样品瓶（3.6.1）中，7d 内完成萃取，从采集到萃取前，在 4℃ 下避光保存，萃取后 40d 内完成分析。

4.3 试样的预处理

4.3.1 水样的萃取和净化：视水样的不同情况，分别按如下处理。

4.3.1.1 苯直接萃取法：

适用对象：含硝基苯类化合物（1.1）浓度较高（ $1.0\mu\text{g/L}$ 以上）而所含干扰杂质的成分不复杂的工业废水的分析。

操作步骤：摇匀水样，准确量取一定量（10.0~250 mL）置入 500mL 分液漏斗，加入 25.0 mL 苯（2.2.1），摇动，放出气体，再振摇萃取 3~5min，静置 5~10min，两相分层，弃去水相，将苯液通过无水硫酸钠柱（3.6.6）干燥后，移取 2~3 mL，置入事先盛有少许无水硫酸钠（2.2.3）的具塞离心管（3.6.5）中，备色谱分析用。

4.3.1.2 蒸馏-苯萃取法：

适用对象：含杂质成分较复杂的工业废水和地面水中一硝基苯类化合物（1.1）或 2,6-DNT、2,5-DNT 的分析。

操作步骤：摇匀水样，用 250mL 量筒量取 250mL，置入于 500mL 蒸馏瓶（3.6.3）中，加水（2.2.2）至 300mL、玻璃珠数粒，装上冷凝管，在电炉上加热蒸馏，收集馏出液 160mL 于 250mL 容量瓶中，加入苯（2.2.1）5.0mL，振摇 3~

5 min, 静置 5 min, 从瓶口加入实验用水至液面距瓶口面 1~1.5 cm 处, 静置分层, 然后从瓶口缓缓加入无水硫酸钠 (2.2.3) 1~2g, 待其通过苯层沉入水层后, 移出苯萃取液 1~2mL, 置于事先盛有少许无水硫酸钠 (2.2.3) 的具塞离心管 (5mL) (3.6.5) 中, 备色谱分析用。

注: ①如水样浓度很大时, 可稀释后测定, 或用苯萃取后稀释测定。
②水样预处理时使用的苯有毒, 且易挥发着火, 操作时应注意在通风橱中进行。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

见表 1。

表 1 气相色谱条件

柱 号	柱 a:PEGA 柱		柱 b:FFAP 柱	
柱 温	160℃	190℃	160℃	190℃
分析对象	硝基苯 o-MNT m-MNT p-MNT m-硝基氯苯 p-硝基氯苯 o-硝基氯苯	2,6-DNT 2,5-DNT 2,4-DNT 3,5-DNT 2,4-二硝基氯苯 3,4-DNT	硝基苯 o-MNT m-MNT p-MNT m-硝基氯苯 p-硝基氯苯 o-硝基氯苯	2,6-DNT 2,5-DNT 2,4-DNT 3,5-DNT 2,4-二硝基氯苯 3,4-DNT
检 测 器	ECD ⁶³ Ni(或 ³ H)		ECD ⁶³ Ni(或 ³ H)	
温 度	240℃ (220℃)		240℃ (220℃)	
载气流速	30 mL/min	50 mL/min	30 mL/min	50 mL/min
色 谱 图	见图 1	见图 2		

5.2 校准

5.2.1 方法

采用标准工作液单点外标峰高算法。

5.2.2 标准工作溶液

5.2.2.1 使用次数: 使用标准样品 (2.2.7) 周期性的重复校准, 视色谱仪的稳定

性能状况，决定重复准周期的长短，一般测定一批试样后，带标样平行测定两次，进行校准。

5.2.2.2 标准工作溶液（标样）的制备：见 2.2.7。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用校准标样的条件：

a. 校准标样的进样体积与试样的进样体积相同；响应值应接近试样的响应值。

b. 调节仪器的重复性条件，一个样品连续注射进样测定两次，其峰高相对偏差小于 7% 即可为仪器处于稳定状态。

c. 校准标样与试样尽可能同时进行分析，直接与单项标准比较而测定某硝基苯类化合物的浓度

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式（1）校准：

$$X_i = \frac{h_i}{h_E} \quad (1)$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

E_i ——标准样品中组分 i 的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

h_i ——试样中组分 i 的色谱峰高，mm；

h_E ——标准样品中组分 i 的色谱峰高，mm。

5.3 试验

5.3.1 进样：注射器进样，一次进样量为 $5\mu\text{L}$ 。

5.3.2 记录：记录仪量程为 5mV ；纸速， 5 mm/min 。

（亦可采用专用微处理机代替记录仪。）

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图

5.4.1.1 气相色谱条件：见表 1。

5.4.1.2 标准色谱图：见图 1 和图 2。

5.4.1.3 组分出峰次序：PEGA 柱和 FFAP 柱相同。

硝基苯、o-硝基甲苯、m-硝基甲苯、p-硝基甲苯、m-硝基氯苯、p-硝基甲苯、o-硝基氯苯、2, 6-DNT、2, 5-DNT、2, 4-DNT、3, 5-DNT、2, 4-二硝基氯苯和 3, 4-DNT。

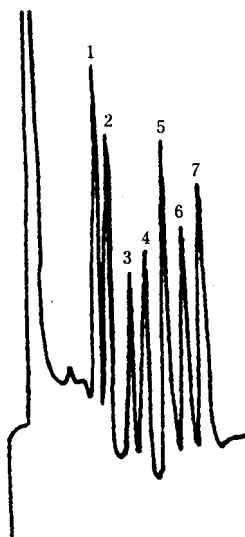


图 1 七种一硝基苯类化合物气相色谱图

1—硝基苯；2—硝基甲苯；3—m-硝基甲苯；
4—p-硝基甲苯；5—m-硝基氯苯；
6—p-硝基氯苯；7—o-硝基氯苯

5.4.2 定性分析

水样中可能共存的有机氯农药（六六六、DDT）、卤代烃类、氯苯等有机化合物在电子捕获检测器虽有响应，但因保留时间的不同，对方法无干扰。定性分析亦可用另外的色谱柱进行分离鉴定。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰高的测量

以峰的起点和终点的连线作峰底，以峰高极大值点对时间轴作垂线，对应的时间即保留时间，线的长（mm）即为峰高。

5.4.3.2 计算：外标法

水样中各组分浓度按式（2）计算：

$$X (\mu\text{g/L}) = \frac{E_i h_i Q_E}{h_E Q_i K} \quad (2)$$

式中： E_i ——标样中组分 i 的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

h_E ——标样测得组分 i 的峰高，mm；

h_i ——水样测得组分 i 的峰高，mm；

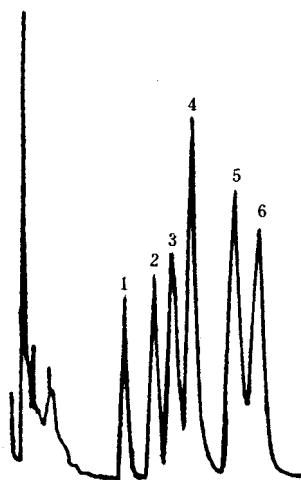


图 2 二硝基苯类化合物气相色谱图

1—2, 6-二基甲苯; 2—2, 5-二硝基甲苯;
3—2, 4-二硝基甲苯; 4—2, 3-二硝基甲苯;
5—3, 5-二硝基甲苯; 6—2, 4-二硝基氯苯

Q_E ——标样进样体积, μL ;

Q_i ——水样萃取液进样体积, μL ;

K ——浓缩系数。

$$K = \frac{V_2 \text{ (被萃取水样的体积, mL)}}{V_1 \text{ (萃取液苯的体积, mL)}} \quad (3)$$

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图中各组分的保留时间, 确定被测试样中出现的组分的数目和组分名称。

6.2 定址结果

6.2.1 含量的表示方法

根据计算公式, 计算出组分的含量, 结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度

对七种一硝基苯类化合物 (2.2.4.1), 五个实验室分别六次重复测定的结果:

含量 $\leq 1\mu\text{g/L}$ 时,标准差(S)为 $0\sim 0.084$;含量为 $1\sim 5\mu\text{g/L}$ 时,标准差(S)为 $0.05\sim 0.5\mu\text{g/L}$,相对标准偏差小于等于 6% ;含量为 $15\sim 60\mu\text{g/L}$ 时;标准差(S)小于等于 $0.3\mu\text{g/L}$,相对标准偏差小于等于 4% 。

对四种二硝基苯类化合物,三个实验室分别进行六次重复测定的结果:含量为 $0.1\sim 20.0\mu\text{g/L}$ 时:相对标准偏差小于等于 5% ;含量为 $20.0\sim 200\mu\text{g/L}$ 时;相对标准偏差小于等于 1.5% 。

6.2.3 准确度

本方法对十一种硝基苯类化合物的准确度为:硝基苯、硝基甲苯(o-, m-或 p-MNT)、m-, p-或 o-硝基氯苯、二硝基甲苯(2, 6-DNT、2, 5-DNT、2, 4-DNT)和 2, 4-二硝基氯苯等,浓度在 $0.15\sim 300\mu\text{g/L}$ 时,回收率均在 $84\%\sim 118\%$ 的范围内(采用蒸馏-苯萃取法前处理时,2, 4-二硝基氯苯回收率为 64%)。

附 录 A

实施本标准的几点说明

(参考件)

A1 本标准采用苯为萃取溶剂，若采用苯-乙醚（98：2V/V）为萃取剂，效果更好；采用超声波均化，更快速有效。

A2 本标准使用的固定液 PEGA，被认为是“通用型气相色谱优选固定液”，对所选定的分析对象，有较好的分离效果；采用 FFAP 柱代替 PEGA 柱使用，效果很好（见表 1）。采用 DEGA 柱，除对本标准中拟定的七种一硝基苯类化合物有较好的分离外，当 o-，m- 或 p-硝基乙苯同时存在时，可同时得到较好的分离。但 DEGA 固定液最高使用温度较低（150℃），对分析 DNT 类化合物不理想，采用 OV-225 柱时，对 DNT 和 TNT 类化合物的分离测定，效果较好。

A3 本方法灵敏度高、采用简便的“先定容的苯萃取法”或“蒸馏-苯萃取法”前处理，即可满足我国现行地面水中最高允许浓度（50μg/L 硝基氯苯）监测分析的要求。

蒸馏-苯萃取法的回收率：硝基苯、o-，m-或 p-MNT、m-，p-或 o-硝基氯苯和 2，6-DNT、3，5-DNT、2，4-DNT、3，5-DNT 的回收率为 84%~102%，而 2，4-二硝基氯苯为 64%。

鉴于硝基苯类化合物（1.1）除 2，4-二硝基氯苯外能随水蒸汽蒸馏的特性，可借助待测水样在蒸馏前、后所测出的色谱峰的变化情况，来充实方法的定性分析（见图 A1）。

A4 本标准测定水中一硝基苯类（1.1）和 DNT 类化合物的色谱分析条件，仅柱温有所不同；前者选定为 160℃（或 150℃）；后者选定为 190℃，在实际色谱分析时，应注意先测定后者（DNT）再测定一硝基苯类。色谱分析亦可采用程序升温进行，其色谱条件和色谱图见图 A2。

A5 鉴于色谱法日益飞跃进展，允许分析人员作某些变更（如柱温的选择等）以改善分离效果，但要求分析人员必须进行准确度和精密度实验，取得可接受的准确度后方可应用。

表 A1 七种硝基苯类化合物在色谱柱上的保留时间¹⁾ min

化 合 物	PEGA 柱 (3. 5. 9. 1)	FFAP 柱 (3. 5. 9. 2)
硝基苯	3. 05	3. 09
o-硝基甲苯	3. 56	3. 50
m-硝基甲苯	4. 41	4. 15
p-硝基甲苯	4. 98	4. 70
m-硝基氯苯	5. 48	5. 16
p-硝基氯苯	6. 23	5. 88
o-硝基氯苯	7. 08	7. 26

注:1)C-RIA 数据微机处理打印。

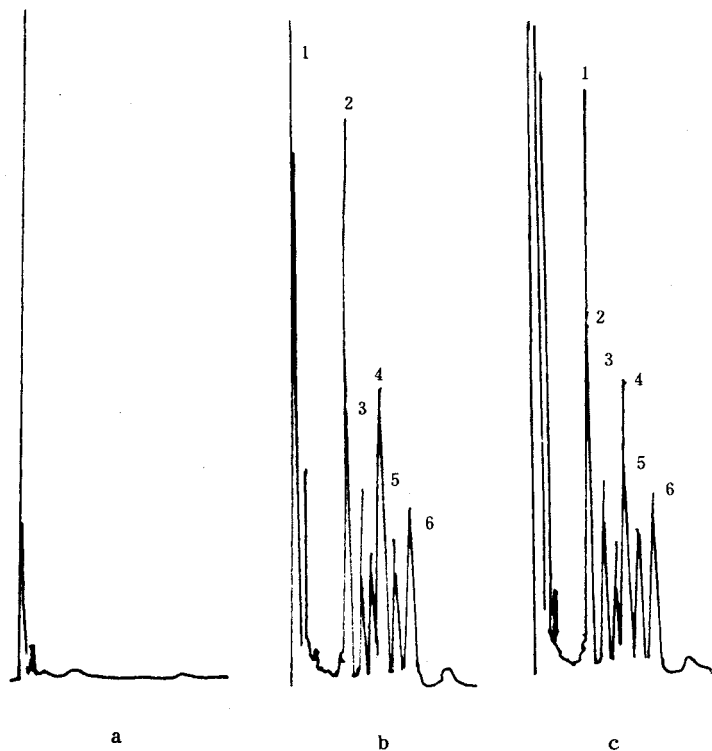


图 A1 硝基苯类化合物标准水样分别经苯直接萃取法和蒸馏苯萃取法分析色谱图

- a. 水标样蒸馏扣残剩液中分析色谱图; b. “蒸馏-苯萃取法”分析色谱图;
c. “苯直接萃取法”分析色谱图

色谱条件:

柱: 5%FFAP/Chromosorb WHP 60~80 目。

柱温: 初温 160℃保持 8min, 以 40℃/min 速率上升至 210℃保持 10min。检

测器: ECD⁶³Ni, 温度为 250℃。

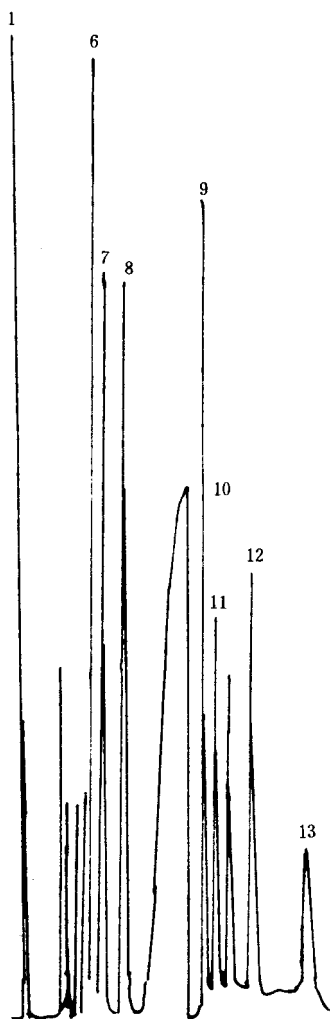


图 A2 硝基苯类化合物气相色谱图

1—苯; 2—硝基苯; 3—o-MNT; 4—m-MNT; 5—p-MNT;
6—m-硝基氯苯; 7—p-硝基氯苯; 8—o-硝基氯苯; 9—2, 6-DNT;
10—2, 5-DNT; 11—2, 4-DNT; 12—2, 4-二硝基氯苯; 13—3, 4-DNT

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由武汉市环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人卢大远。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

38. 二硝基甲苯检测方法标准

水质 二硝基甲苯的测定 示波极谱法

GB/T 13901—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了二硝基甲苯含量的示波极谱测定方法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于硝化甘油系列火炸药工业废水中二硝基甲苯的测定。

1.2.2 本方法测定范围为 $0.10 \sim 5.00 \text{ mg/L}$ ；最低检测浓度为 0.05 mg/L 。

2 原理

在 0.008 mol/L 四硼酸钠底液中，通过线性变化的电压，二硝基甲苯能够在滴汞电极（DME）上还原，在示波极谱图上产生二个特征还原峰（电流），在相应的电压-电流曲线图上求出其含量。

3 试剂

除另有规定外，所用试剂均应符合国家标准规定的分析纯试剂和蒸馏水或同等

纯度的水。

3.1 四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

3.2 2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT): 纯度不低于 98%。

3.3 四硼酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。称取 7.6g 四硼酸钠溶于水, 用水稀释至 1000mL。

3.4 二硝基甲苯标准溶液: 20.0mg/L。精确称取 0.0200g 2,4-二硝基甲苯, 放入盛有三分之二水的 1000mL 容量瓶中, 不断振荡, 直至全部溶解, 用水稀释至刻线。

3.5 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) = 2\text{mol/L}$ 。

3.6 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 2\text{mol/L}$ 。

4 仪器

4.1 实验室常用仪器。

4.2 10mL 电解用烧杯。

4.3 10mL 比色管。

4.4 示波极谱仪。三电极系统: 滴汞电极 (DME) 为指示电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂电极为辅助电极。

注: 汞电极为指示电极并具有三电极系统的其他类型极谱仪也可使用, 但需注意峰电位的改变。

5 分析步骤

5.1 干扰的消除

废水中三硝基甲苯 (TNT) 含量为二硝基甲苯的二分之一以上干扰测定时, 可向 10mL 试样中加入 $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液 0.5 mL, 放置 5min 后加入 $c(\text{HNO}_3) = 2\text{mol/L}$ 硝酸溶液 0.5 mL (将试样调为中性), 再取样测定。

5.2 测定

5.2.1 吸取适量试料 (精确至 0.05mL) 于 10mL 比色管中。

5.2.2 另取 10mL 比色管 8 支, 分别加入二硝基甲苯标准溶液 (3.4) 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 mL。

5.2.3 在上述试液中各加入四硼酸钠溶液 (3.3) 4 mL, 用水稀释至刻线, 摇匀。

5.2.4 将比色管中测试液分别倒入 10 mL；电解烧杯中，把电解杯置于极谱仪电解杯座上，放入三电极。

5.2.5 将极谱仪起始电位置于 -0.30V ，阴极化扫描至 -0.80V ，二硝基甲苯的峰电位分别约为 -0.55V ， -0.70V 。

注：由于 -0.70V 处的峰不稳定，不适于定量测定，本法选择 -0.55V 处的峰进行测定。

5.2.6 分别记录试料及标准试液的峰高，按式 (1) 求出其峰电流值。

$$i_p = H \cdot K \quad (1)$$

式中： i_p ——峰电流值 μA ；

H ——峰高，精确至 0.5 格；

K ——电流倍率。

5.2.7 以浓度为横坐标，峰电流值为纵坐标，绘制二硝基甲苯的校准曲线，从曲线上求出试液中二硝基甲苯的含量。

6 分析结果的表述

试料中二硝基甲苯的含量按式 (2) 求出：

$$c = m/V \quad (2)$$

式中： c ——试料浓度， mg/L ，三位有效数字；

m ——从校准曲线上求出试液中二硝基甲苯的含量， μg ；

V ——试料取样体积， mL 。

7 精密度和准确度

五个实验室测定标准溶液浓度为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ ，相对标准偏差为 $0.0\% \sim 3.6\%$ ；回收率为 $95\% \sim 104\%$ 。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由中国兵器工业第五设计研究院、国营川安化工厂负责起草。

本标准主要起草人张宝华、刘念辉、张朝群。

39. 二乙烯三胺检测方法标准

水质 二乙烯三胺的测定 水杨醛分光光度法

GB/T 14378—93

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中二乙烯三胺的水杨醛分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中二乙烯三胺的测定。

1.2.2 二乙烯三胺的测定范围：0.4～3.2mg/L。水样中二乙烯三胺含量大于 3.2mg/L 时，可稀释后按本方法测定。

1.2.3 水中存在偏二甲基胍、硝基甲烷、 NH_4^+ 等干扰物，其浓度为二乙烯三胺浓度 5 倍以内时，干扰很小，可不计；水中存在二甲苯胺、三乙胺、 NO_3^- 、 NO_2^- 等干扰物，其浓度为二乙烯三胺浓度 10 倍以内时，干扰很小，可不计；甲醛含量高于 0.8mg/L 时，会产生负干扰。

2 方法原理

二乙烯三胺和水杨醛的碱性反应产物，在 pH 为 3.5 左右时可与硫酸钴产生化学反应，生成黄色化合物，颜色的深度与二乙烯三胺的含量成正比，用分光光度计在 390nm 波长处测定。

3 试剂

除另有说明，本标准所用试剂均为符合国家标准或专业标准试剂、蒸馏水或等纯度的水。

3.1 硫酸： $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 乙醇：95%以上。

3.3 二乙烯三胺 ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$)： $\rho=0.9586\text{g/mL}$ ，纯度 98%以上。

3.4 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\text{mol/L}$ 。

在 1000mL 容量瓶中加入蒸馏水 500mL，缓慢注入浓硫酸 (3.1) 55.5mL，用水稀释至标线，摇匀。

3.5 氢氧化钠溶液：0.2g/100mL。

称取氢氧化钠 (NaOH) 0.2g，溶于 100mL 水中。

3.6 水杨醛-乙醇溶液。

吸取水杨醛 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCHO}$) 0.4mL，溶于 100mL 乙醇中，此液配制后暗处保存可使用 3d。

3.7 硫酸钴溶液：1g/100mL。

称取硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1.0g，溶于 100mL 水中。

3.8 乙酸-乙酸钠缓冲溶液： $\text{pH} \approx 3.5$ 。

1 份体积 $c(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 1\text{mol/L}$ 乙酸钠与 16 份体积 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1\text{mol/L}$ 乙酸均匀混合。

3.9 二乙烯三胺贮备液：46mg/mL。

吸取二乙烯三胺 (3.3) 1.2mL 放入已含少量水并已称准至 0.0001g 的 25mL 容量瓶中，再次称重 (准确至 0.0001g)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液低温保存可使用三个月以上。

3.10 二乙烯三胺标准溶液：20 $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取一定量的二乙烯三胺贮备液 (3.9), 用水稀释至 $20\mu\text{g}/\text{mL}$, 此溶液常温下可使用 15d 左右。

4 仪器

4.1 分光光度计: 配 3cm 比色皿。

4.2 玻璃仪器:

4.2.1 比色管: 25mL 具塞比色管。

4.2.2 容量瓶: 1000mL, 500mL, 100mL。

4.2.3 移液管: 10mL, 5mL, 1 mL。

5 分析步骤

5.1 标准曲线绘制

5.1.1 分别吸取 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 4.00mL 二乙烯三胺标准溶液 (3.10), 注入一组 25mL 的比色管中, 加入水, 水与二乙烯三胺标准溶液之体积和为 10mL。加入氢氧化钠溶液 (3.5) 0.2 mL, 混匀后, 加入水杨醛-乙醇溶液 (3.6) 1.5 mL, 充分振荡后放置 6 min, 加入硫酸钴溶液 (3.7) 0.2mL, 充分振荡后, 放置 4min, 加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液 2.0mL, 摇匀后, 用水稀释至标线。

5.1.2 放置 10min 后, 在分光光度计 390nm 处, 以空白液为参比液, 使用 3cm 光程比色皿测定吸光度。

5.1.3 根据测得的吸光度与相应的二乙烯三胺含量, 绘制标准曲线, 求出回归方程 $Y=bX+a$ 。

5.2 测定

采集水样经澄清后, 用 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\text{mol}/\text{L}$ 硫酸调 pH 值为 7 左右, 吸取水样 10.0mL 于 25mL 具塞比色管中, 按 5.1.1~5.1.3 方法测定吸光度。从标准曲线上查得或按回归方程算出相应的二乙烯三胺含量。

5.3 水中存在胍时的测定方法

5.3.1 取不同含量的胍溶液于 25mL 具塞比色管中, 用 5.1.1~5.1.3 方法制作胍的校正曲线 (注意比色前需用定量滤纸过滤)。

5.3.2 按 5.1.1~5.1.3 方法测出水样的吸光度值 A_1 。

5.3.3 水样中胂的含量 C_1 的测定，可参照附录 A（参考件）。

5.3.4 在胂的校正曲线上，查出 C_1 含量的相对应的吸光度值 A_2 。

5.3.5 $A_3 = A_1 - A_2$ ，在二乙烯三胺的标准曲线上查出 A_3 吸光度值相对应的含量，即为水样中二乙烯三胺的含量。

6 结果的表述

按下式计算水中二乙烯三胺的浓度：

$$C = \frac{W}{V}$$

式中： C ——水中二乙烯三胺浓度，mg/L；

W ——标准曲线中查得或按回归方程算出的样品中三乙胺含量， μg ；

V ——分析时所取水样的体积，mL。

7 精密度

二乙烯三胺浓度在 0.4mg/L 时，相对标准偏差为 5.5%，二乙烯三胺浓度在 3.2 mg/L 时，相对标准偏差为 1.25%。

8 注意事项

8.1 温度会对测量结果有影响，温度高时，测量值偏低。水样的二乙烯三胺含量测定应与标准曲线制作同时进行。

8.2 本方法适宜温度范围 5~30℃。

附 录 A

水中胂的测定

对二甲氨基苯甲醛分光光度法

(参考件)

A1 方法原理

水中微量胂在硫酸介质中与对二甲氨基苯甲醛-乙醇溶液反应,生成黄色联氮化合物。在测定范围内黄色深度与胂含量成正比。符合郎伯-比尔定律,黄色络合物最大吸收波长是 458nm。

水中偏二甲基胂、硝酸盐、氨、氟对本方法无干扰。

一甲基胂含量在胂含量 3 倍以内干扰可不计。

胂测定范围: 0.002~0.30mg/L, 水样中胂含量大于 0.30mg/L 时,可稀释后按本方法测定。

A2 仪器与器皿

A2.1 分光光度计: 721 型配有光程 1cm 和 5cm 比色皿。

A2.2 容量瓶: 1000mL, 4 只; 500mL, 2 只; 50mL, 16 只。

A2.3 棕色容量瓶: 500mL, 2 只

A2.4 分度吸管: 10mL, 3 只; 5mL, 3 只; 1mL, 2 只

A2.5 酸式滴定管: 50mL, 1 只; 15mL, 1 只

A3 试剂

A3.1 对二甲氨基苯甲醛: 分析纯。

A3.2 硫酸胂: 分析纯。

A3.3 乙醇: 分析纯, 含量 95%。

A3.4 硫酸: 分析纯。

A3.5 硫酸: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

在 1000mL 容量瓶中加入 500mL 蒸馏水, 缓缓注入 13.9mL 浓硫酸, 用蒸馏

水稀释至刻度、摇匀。

A3.6 硫酸： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0\text{mol/L}$ 。

在 1000mL 容量瓶中加入 500mL 蒸馏水，缓缓注入 27.8mL 浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。

A3.7 硫酸： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 9.0\text{mol/L}$ 。

在 1000mL 容量瓶中加入 500mL 蒸馏水，缓缓注入 250mL 浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。

A3.8 显色剂：对二甲氨基苯甲醛-乙醇溶液。

称取 2.0g 对二甲氨基苯甲醛于 250mL 棕色容量瓶中，加入 100mL 乙醇，缓缓注入 9mol/L 硫酸 10mL。摇匀。

A3.9 胍标准贮备液。

准确称取 4.066g 硫酸胍，用 0.5mol/L 硫酸溶液溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，用 0.5mol/L 硫酸稀释至刻度、摇匀。此溶液 1 mL 含胍 1000 μg 。

A3.10 胍标准工作液

吸取 1mL 胍标准贮备液于 1000mL 容量瓶中，用 0.5mol/L 硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含胍 1 μg 。

A4 分析步骤

A4.1 标准曲线绘制

A4.1.1 水样中不存在一甲基胍和偏二甲基胍时胍标准曲线绘制

取 50mL 容量瓶 8 只，依次加入 0.0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00mL 胍标准工作液，再向每只容量瓶中加入 1mol/L 硫酸 10mL，加蒸馏水至总体积约为 43mL，加显色剂 5mL。然后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 15~30min，用 5cm 光程比色皿以蒸馏水作参比，在波长 458nm 处测吸光度，减去空白液的吸光度为每种溶液的净吸光度，在坐标纸上绘制胍含量 (μg) -吸光度曲线，求出回归方程 $Y=bX+a$ 。

A4.1.2 水样中存在一甲基胍和偏二甲基胍时胍标准曲线绘制

取 50mL 容量瓶 8 只，依次加入 0.00, 0.20, 0.40, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00mL 胍标准工作液，加 1mol/L 硫酸 30mL，加蒸馏水至体积约为 43mL。再加显色剂 5mL，然后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 15~30min，按 A4.1.1 方法

绘制曲线。

A4.2 样品分析

A4.2.1 采样

水样用玻璃瓶采集，采集后加酸或加碱调 pH 至中性，尽快测定。

A4.2.2 样品前处理

A4.2.2.1 水样中不存在一甲基肼和偏二甲基肼时，取 A4.2.1 中性水样约 400mL 置于一只清洁、干燥的 500mL 容量瓶中，慢慢加入浓硫酸 2.8mL，再加此中性水样至刻度，摇匀，冷却即为样品溶液（Ⅰ）。

A4.2.2.2 水样中存在一甲基肼和偏二甲基肼时，取 A4.2.1 中性水样约 400mL 置于一只清洁、干燥的 500mL 容量瓶中，慢慢加入浓硫酸 8.3mL，再用此水样加至刻度，摇匀，冷却即为样品溶液（Ⅱ）。

A4.2.3 比色测定

取 50mL 清洁、干燥的容量瓶 3 只，分别加入 5mL 显色剂，然后分别加入样品溶液（Ⅰ）或样品溶液（Ⅱ）至刻度，摇匀，放置 15~30min，在 458nm 波长处用 5cm 光程比色皿，以蒸馏水做参比液，测定吸光度，减去空白试验测得的吸光度后，从 A4.1.1 或 A4.1.2 标准曲线上查得肼的含量（ μg ）或按回归方程计算得肼的含量（ μg ）。

A5 计算

$$C=W/V \quad (\text{A1})$$

式中：C——水样中肼的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

W——标准曲线上查得或按回归方程计算出的水样中肼的含量， μg ；

V——样品溶液体积，mL。

测样品溶液（Ⅰ）时，V 为 44.75mL。

测样品溶液（Ⅱ）时，V 为 44.24mL。

A6 测定误差

在 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$ 硫酸 10mL 的条件下测肼时，相对标准偏差为 0.8%；在 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol/L}$ 硫酸 30mL 的条件下测肼时，相对标准偏差为 1.5%。

A7 注意事项

A7.1 本分析方法灵敏度及显色所需时间均受环境温度的影响，因此，水样中胍含量的测定应与绘制工作曲线同时进行。

A7.2 当被测样品溶液中含氯量较高时，可在绘制胍标准曲线的每个胍标准工作液中加入 1mol/L 盐酸 1mL。然后按 A4.1.1 或 A4.1.2 操作。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司、原航空航天工业部建设司联合提出。

本标准由原航空航天工业部第七设计研究院负责起草。

本标准主要起草人陈清宇、徐志通、李冰清、王兰翠。

本标准由国家环保局负责解释。

40. 五氯酚检测方法标准

水质 五氯酚的测定 气相色谱法

GB 8972—88

1 适用范围

本标准规定了测定水中五氯酚及其钠盐的气相色谱法。适用于地面水中五氯酚的分析测定。水样为 50mL 时，最小检出浓度为 $0.04\mu\text{g/L}$ 。

2 原理

本标准采用首先净化在酸性条件下，将水样中的五氯酚钠转化为五氯酚，用正己烷萃取，再用 0.1mol/L 的碳酸钾溶液反萃取，使五氯酚再转化为五氯酚盐进入碱性水溶液中，使五氯酚与水样中的氯代烃类（如六六六，DDT 等）、多氯联苯类（PCB）分离，消除干扰。然后衍生反应，在碱性溶液中加入乙酸酐与五氯酚盐进行乙酰化反应。最后用正己烷萃取生成的五氯苯乙酸酯。用备有电子捕获检测器的气相色谱仪进行分析测定。

3 试剂和材料

3.1 载气

氮气，高纯（99.999%），用 $5\text{\AA}$ 分子筛净化管净化。

3.2 试剂

本法所用试剂除指明者外，均为分析纯。

3.2.1 五氯酚 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ ，化学纯。

3.2.2 五氯苯乙酸酯，色谱纯。

3.2.3 正己烷，正己烷经色谱测定无干扰峰，如有干扰峰存在，用全玻璃蒸馏器重新蒸馏，收集 $67.8\sim 69.8^\circ\text{C}$ 的馏分。

3.2.4 乙酸酐 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 。

3.2.5 浓硫酸 H_2SO_4 ， $d=1.84$ 。

3.2.6 碳酸钾 K_2CO_3 ，使用时配制成 0.1mol/L 的溶液。

3.2.7 氢氧化钾 KOH 。

3.2.8 二氯甲烷 CH_2Cl_2 。

4 仪器

4.1 气相色谱仪，备有电子捕获检测器，放射源 ^{63}Ni 或 ^3H 。

4.2 进样器， $10\mu\text{L}$ 微量注射器。

4.3 色谱柱。

4.3.1 色谱柱类型：

硬质玻璃填充柱，长 $1.5\sim 2.5\text{m}$ ，内径 $3\sim 4\text{mm}$ 。

4.3.2 填充物

4.3.2.1 载体 chromosorb W. HP， $80\sim 100$ 目。

4.3.2.2 固定液

OV-17（含苯基的聚甲基硅氧烷）最高使用温度 300°C 。

QF-1（聚氟代烷基硅氧烷）最高使用温度 250°C 。

4.3.2.3 液相载荷量

$1.5\%\text{OV-17}+2\%\text{QF-1}$

4.3.2.4 涂渍固定液的方法

在千分之一天平上称量占涂渍好担体重量 1.5% 的 OV-17 和占涂渍好担体重量 2% 的 QF-1 置于小烧杯中，用二氯甲烷溶解，其量需足够浸没担体，将溶液转移至 250mL 的圆底烧瓶中，加入称量好的欲涂渍的担体，接上冷凝管，用电热套加

热回流 2h。然后，将烧瓶置温水浴上，用水泵减压，使溶剂慢慢挥发。最后，将担体放在培养皿中，用红外灯烤干备用。

4.3.3 填充色谱柱

4.3.4 柱子的老化

将填好的色谱柱接在仪器进样口上，另一端不接，用较小载气流通气，柱烘箱维持 240℃，老化 48h。使用前检查，以基线走直为止。

4.4 检测器

电子捕获检测器，具有⁶³Ni 或³H 放射源。

4.5 记录器

能与气相色谱仪匹配的记录仪。

5 样品

5.1 采样方法和贮存方法

所采样品为地面水。待测物五氯酚不稳定，在阳光直接照射下易分解。因此，采用时用棕色玻璃瓶收集水样，每 100mL 水样中加入 1mL10% 的硫酸溶液和 0.5g 硫酸铜，放在暗处，4℃ 下保存。如需保存超过 24h，可将五氯酚萃取到正己烷中，置于暗处，4℃ 下存放。

5.2 试样的预处理

取均匀水样 50mL 置于 125mL 分液漏斗中，加入 1mL 浓硫酸，分别各用 5mL 正己烷萃取水样两次，合并正己烷相，弃去水相。再用 0.1mol/L 碳酸钾溶液 10mL，分为 5mL；3mL；2mL 提取正己烷相三次，合并水相于 50mL 分液漏斗中，加入 0.5mL 乙酸酐，振摇 2min 后再用 2mL 正己烷萃取生成的五氯苯乙酸酯，有机相收集在 5mL 离心管中待分析测定。

6 操作

6.1 测定条件

汽化室温度：220℃；

柱烘箱温度 180℃，不超过 240℃；

检测器温度：220℃，250℃，根据不同放射源决定使用温度，检测器出口导出室外。

载气流速：40~60mL/min；

记录仪纸速：5mm/min；

记录仪衰减：根据基线和样品中被测物含量调节衰减。

6.2 校准

6.2.1 标准样品的制备

配制五氯苯乙酸酯（PCP-OAC）标准储备液，称取 0.115 7g 五氯苯乙酸酯标准物，用正己烷溶解并稀释至 100mL。该溶液浓度相当含五氯酚 1mg/mL。使用时根据测定的线性范围，用汇己烷稀释，配制成系列浓度的标准溶液。

6.2.2 标准样品的使用

6.2.2.1 色谱测定使用的标准样品，进样后出单一峰，没有其他物质干扰。

6.2.2.2 每次分析样品时，都要对标准样品进行校准。

6.2.2.3 标准样品进样体积与被测样品进样体积相同，并要在同一次分析中进行。

6.2.2.4 在使用外标法时，标准样品的响应值应与被测物的响应值接近。

6.2.3 方法校准与计算

采用标准曲线法或外标法。

6.2.3.1 标准曲线法

a. 标准曲线的绘制

用五氯苯乙酸酯标准储备溶液，按标准曲线的线性范围（ 10^2 ），用正己烷配一系列浓度的标准溶液、用微量注射器进样 $1\mu\text{L}$ 或 $2\mu\text{L}$ 。以测得的峰高或峰面积为纵坐标，五氯酚浓度为横坐标，绘制标准曲线。

b. 计算

$$C_{\text{样}} = \frac{1}{K} \cdot C_{\text{标}}$$

$C_{\text{样}}$ ——水样五氯酚浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$C_{\text{标}}$ ——由标准曲线查出对应的五氯酚浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

K ——水样浓缩倍数（所取水样与水样衍生萃取后体积之比，本方法 $K=25$ ）。

6.2.3.2 外标法

$$C_{\text{样}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{H_{\text{样}} \cdot C_{\text{标}}}{H_{\text{标}}}$$

$C_{\text{样}}$ ——水样五氯酚浓度, $\mu\text{g/L}$;

$C_{\text{标}}$ ——标准样品五氯酚浓度, $\mu\text{g/L}$;

$H_{\text{样}}$ ——水样测得峰值 (峰高或峰面积);

$H_{\text{标}}$ ——标准样品测得峰值 (峰高或峰面积);

K ——水样浓缩倍数 (所取水样与水样衍生萃取后体积之比, 本方法 $K=25$)。

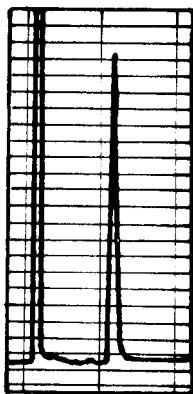
6.3 试验

6.3.1 进样: 按测定条件, 将经过预处理的样品用微量注射器进样。

6.3.2 进样量: $1\sim 2\mu\text{L}$ 。

6.3.3 色谱图的考察。

标准色谱图



五氯酚标准溶液色谱图

7 结果的表示

7.1 定性结果

7.1.1 根据标准溶液色谱图保留时间值确定水样中的五氯酚。

7.1.2 鉴定的辅助方法, 用另一根不同的色谱柱进行分析, 可以辅助鉴定被测成分。

7.2 定量结果

7.2.1 按计算公式计算出水样中五氯酚浓度, 用浓度表示定量结果。单位为

$\mu\text{g/L}$ 。

7.2.2 精密度：样品中五氯酚浓度小于 $2\mu\text{g/L}$ ，再现性变异系数小于 9%，重复性变异系数小于 6%。

7.2.3 准确度：样品中五氯酚浓度小于 $2\mu\text{g/L}$ 时，回收率大于 90%，准确度变异系数小于 12%。

7.2.4 检测限：气相色谱仪在灵敏度最大时，按噪音的 2 倍估计方法检测限，或按公式计算求得。本方法最小检测限为 10^{-12}g 。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由铁道部劳动卫生研究所起草。

本标准：主要起草人张洁芬。

本标准委托铁道部劳动卫生研究所负责解释。

水质 五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法

GB 9803—88

1 适用范围

本标准适用于含五氯酚工业废水以及被五氯酚污染的水体中五氯酚的测定。其测定浓度范围为 $0.01\sim 0.5\text{ mg/L}$ ；挥发酚类化合物（以苯酚计）低于 150 mg/L 对测定无干扰。最低检出浓度为 0.01 mg/L 。

2 原理

用蒸馏法蒸馏出五氯酚，从而与高沸点酚类和其他色素等干扰物分离。被蒸馏出的五氯酚在硼酸盐缓冲液（ $\text{pH } 9.3$ ）存在下，可与藏红 T 生成紫红色络合物，用乙酸异戊酯萃取，置于波长 535nm 下，测定吸光度。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂。所用的水指蒸馏水或具有同等纯度的去离子水。

3.1 五氯酚（ $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ ），化学纯。

3.2 藏红 T（Safranine-T），编号 82555，染料。

3.3 乙酸异戊酯（ $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ ）。

3.4 四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）。

3.5 10% （ m/V ）氢氧化钠溶液。

3.6 无水硫酸钠。

3.7 磷酸（ H_3PO_4 ） $\cdot \rho = 1.70\text{g/mL}$ （ 85.0% ）。

3.8 10% （ m/V ）硫酸铜溶液。

3.9 0.1% (m/V) 甲基橙指示剂溶液 (methyl orange)。

3.10 五氯酚贮备液：准确称取五氯酚 (3.1) 0.5000 g 于小烧杯中，逐滴加入氢氧化钠溶液 (3.5) 10mL，边加边搅拌，然后，加入少量水，使之全部溶解后，移入 500mL 棕色容量瓶中，并用水稀释至标线。其浓度为 1.000mg/L，置冰箱内，避光保存。

3.11 五氯酚使用溶液

取五氯酚贮备液 (3.10) 1.00mL 于 100mL 棕色容量瓶中，加水至标线，其浓度为 0.010mg/mL，临用时配制。

3.12 藏红 T-硼酸盐缓冲液

称取 0.19 藏红 T (3.2)，19.1 g 四硼酸钠 (3.4) 共溶于水中，并稍微加热至全溶，稀释至 1000mL。每次用 30~50mL 乙酸异戊酯 (3.3) 反复萃取，弃去有机相，直至乙酸异戊酯萃取液的透光率约为 93% 为止 [以乙酸异戊酯 (3.3) 为参比液]，将此液贮于冷暗处。

4 仪器

4.1 500mL 全玻璃磨口蒸馏器。

4.2 250mL 分液漏斗。

4.3 分光光度计。

4.4 实验室常规玻璃器具与设备。

5 样品

5.1 样品采集

样品采集后应即时加磷酸 (3.7) 酸化至 pH4 以下。因五氯酚在酸性条件下稳定，并加入适量硫酸铜 (1g/L)，以抑制微生物对五氯酚的分解作用。

5.2 样品运输及保存

样品存放在硬质玻璃瓶中，运输途中要避光，因五氯酚能被光降解。贮于冰箱中避光保存。采集后在 24h 内进行测定。

6 步骤

6.1 空白试验

最大试份体积为 100mL，相对标准偏差不得大于 10% 时，测定下限为 $1\mu\text{g}$ 。

取水 100mL，采用与试样完全相同的步骤进行平行测定。

6.2 测定

6.2.1 预蒸馏

取 200mL（或取适量稀释至 200mL）试样，移入蒸馏器（4.1）中，补加 25mL 水，加入数粒玻璃珠，再加 2~3 滴甲基橙指示剂溶液（3.9），用磷酸（3.7）调节至 pH4 以下（溶液呈粉红色。若采样时已加过，且酸量已够，则不加），加硫酸铜溶液（3.8）3~5mL（若采样时已加过，则不加），连接冷凝器，加热蒸馏，收集馏出液 200mL。

6.2.2 显色

取馏出液（6.2.1）100.0mL 于 250mL 分液漏斗（4.2）中，加入藏红 T-硼酸盐缓冲液（3.12）5mL，混匀。

6.2.3 萃取

准确加入乙酸异戊酯（3.3）10.0mL 于分液漏斗中，塞紧剧烈振摇 1.5min，静置 15min，弃去水相，加入无水硫酸钠（3.6）0.3~0.5g，置暗处 30min。用滤纸擦干漏斗颈管内壁，弃去最初流出的萃取液后，直接放入 20mm 的比色皿中。

6.2.4 分光光度测定

于 535nm 波长处，以空白试验（6.1）为参比液，测量乙酸异戊酯萃取液（6.2.3）的吸光度。

6.3 校准

6.3.1 校准系列的制备

于一组 7 个分液漏斗（4.2）中，分别加入 50mL 水，依次加入 0；0.20；0.50；1.00；2.00；3.50；5.00mL 五氯酚使用溶液（3.11），再分别加水至 100mL。

按 6.2.2~6.2.4 程序进行测定。

6.3.2 校准曲线的绘制

以零管为参比液，由校准系列测得的吸光度值，绘制吸光度对五氯酚含量（ μg ）的校准曲线。

6.4 结果表示

五氯酚浓度和五氯酚钠浓度按下式计算：

$$\text{五氯酚 (mg/L)} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

$$\text{五氯酚钠 (mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1.08 \quad (2)$$

式中： m ——五氯酚质量 (μg)，由试份测得的吸光度值 (6.2.4)，再从相应的五氯酚校准曲线 (6.3.2) 确定 m 值；

V ——试份体积，mL；

1.08——五氯酚钠的换算系数。

6.5 精密度和准确度

由 4 个实验室参加本法验证试验。

6.5.1 实验室内

含 0.02~0.027 mg/L 五氯酚河水，加标回收率均值为 95.5%，变率系数为 3.4%；浓度范围在 2.39~2.72mg/L 五氯酚的加标工业废水回收率均值为 96.7%，变异系数为 5.5%。

6.5.2 实验室间

分析含 0.050mg/L 五氯酚的统一样品，实验室间总相对标准偏差为 4.5%。加标回收率置信范围 (100 ± 3.8)%，($\alpha=0.05$)。

附 录 A

方 法 说 明

(参考件)

A1 藏红 T^c T colour Index, 编号 82555, 分子式: $C_{20}H_{19}N_4Cl=350.80$ 。又名: 番红花红 T, 蓝光藏红花红 T, 蓝基桃红, 沙黄等。英文名: Safranine T, Safranine O, Safranine A 等作为一种氧化还原指示剂及染料。

藏红 T 的质量直接影响藏红 T-硼酸盐缓冲溶液的纯化。

A2 五氯酚与藏红 T 生成的紫红色络合物的乙酸异戊酯萃取液 (显色液) 对光不稳定, 应避光。比色时应减少单色光的光照次数, 故使用本法应避开直射灯光和日光下进行。

A3 萃取后的乙酸异戊酯色层 (显色液), 应在 30min 内与水相分离, 以免在水相中停留时间过长而退色。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由铁道部劳动卫生研究所起草。

本标准主要起草人王彦。

本标准委托铁道部劳动卫生研究所负责解释。

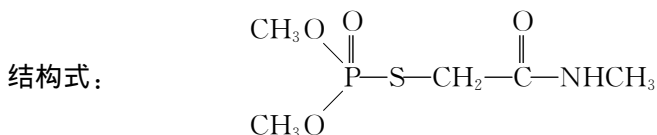
41. 氧乐果检测方法标准

氧乐果含量分析方法

GB 6696—86

本标准选用于以甲醇、三氯化磷、氯乙酸为原料，先酯化后胺解合成的氧乐果原药及其加工成的乳油。

有效成分：O，O-二甲基-S-（N-甲氨基甲酰甲基）硫赶磷酸酯



分子式：C₅H₁₂NO₄SP

分子量：213.2（按 1983 年国际原子量表）

1 薄层—溴化法（仲裁法）

通过薄层层析法将 O，O-二甲基-S-（N-甲氨基甲酰甲基）硫赶磷酸酯从样品中分离出来。采用硅胶 G 薄层板，使用氯仿、正己烷和冰乙酸为展开剂，氯化钼为显色剂，刮下氧乐果谱带，然后用溴化法测定。

1.1 仪器

1.1.1 层析缸。

1.1.2 玻璃板：10×20cm。

1.1.3 玻璃喷雾器。

1.1.4 碘量瓶：500ml。

1.1.5 微量注射器：100 μ l（经重新校正过）。

1.1.7 容量瓶：10ml（经重新校正过）。

1.1.8 吸管：10ml。

1.1.9 恒温水浴。

1.2 试剂和溶液

1.2.1 孔胶 G：层析用。

1.2.2 无水乙醇（GB 678—78）：分析纯。

1.2.3 冰乙酸（GB 676—78）：分析纯。

1.2.4 氯仿（GB 628—78）：分析纯。

1.2.5 正己烷：分析纯。

1.2.6 碘化钾（GB 1272—77）：分析纯，15%水溶液。

1.2.7 硫酸（GB 625—77）：分析纯。

1.2.8 盐酸（GB 622—77）：分析纯。

1.2.9 溴化钾（GB 649—77）：分析纯。

1.2.10 硫代硫酸钠（GB 637—77）：分析纯。

1.2.11 可溶性淀粉（HGB 3095—59）：分析纯。

1.2.12 氯化钡：分析纯。

1.2.13 溴酸钾-溴化钾溶液：称取 1.5g 溴酸钾和 13g 溴化钾溶于少量蒸馏水中，并稀释到 1000ml，摇匀。

1.2.14 0.02mol/L 硫代硫酸钠标准溶液。

1.2.15 0.1%氯化钡显色剂：称取 0.1g 氯化钡，用 1ml 0.1mol/L 盐酸溶解，用水稀释至 100ml。

1.2.16 0.5%淀粉指示剂：称取可溶性淀粉 1g，加 10ml 水调匀，搅拌下将其慢慢倒入 200ml 沸水中，再微沸 2min，冷却，取上层清液备用。

1.3 测定手续

1.3.1 硅胶板的制备：采用平铺法涂制（每块板约用 4~5g 硅胶 G），放水平处风干后，在 105~110℃烘箱中烘 2h 左右，取出，放入干燥器中备用。

1.3.2 操作步骤:称取含氧乐果有效成分约 0.5g (准确至 0.0002g) 的原油或 40%乳油于 10ml 容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,摇匀。吸取该乙醇溶液 100 μ l,在一块已活化好的硅胶板上距底边 3cm、两侧各 1.5cm 处,将样品点成细直线,把薄层板的两边各刮去 5mm 宽的硅胶,以防止展开剂沿边缘扩散。在距薄层的顶边 3cm 处,平行于顶边刮去 1mm 宽的硅胶,此带作为展开剂展开的上限。待溶剂挥发后,将板直立于充满展开剂(氯仿:正己烷:冰乙酸等于 5:3:2)饱和蒸汽的层析缸中,板浸入溶剂的深度为 7~10mm。当展开剂上升到预先划好的界线,从缸中取出,放入通风柜中,在红外灯下干燥,使溶剂挥发,用氯化钼喷雾显色,将 R_f 值为 0.35 左右的氧乐果黄色谱带,全部转移入 500ml 碘量瓶中。

用少量水冲洗瓶壁,加水至总体积约 50ml 左右,准确加入 10ml 溴酸钾-溴化钾溶液及 10ml+1 盐酸(或 1+4 硫酸)* 塞紧瓶塞,摇匀,瓶口用少量水液封,于 30 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C 恒温水浴小放置 10min。取出碘瓶,加入 5ml15%碘化钾溶液,摇匀。放置 2~3 min,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色。加入 3ml0.5%淀粉指示剂,继续滴定至溶液的蓝色消失,即为终点。

在同样操作条件下做空白试验。

1.4 计算

样品小氧乐果的百分含量(X)按式(1)计算。

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 0.03553}{0.1 \times m / 10} \times 100 \quad (1)$$

式中: V_1 ——空白试验耗用硫代硫酸钠的体积, ml;

V_2 ——试样耗用硫代硫酸钠的体积, ml;

M ——硫代硫酸钠的浓度, mol/l;

m ——试样量, g;

0.03553—— $\frac{1}{6}$ 氧乐果的毫摩尔, g。

2 气相色谱法

样品采用氯仿溶解,以邻苯二甲酸二丁酯为内标,使用 3%XE-60/102AW-

* 用硫酸酸化时必须预保温至近 30 $^{\circ}$ C。

DMCS (80~100 目) 键合处理, 用具氢火焰离子化检测器的气相色谱仪对氧乐果进行分离和测定。

2.1 仪器

2.1.1 气相色谱仪: 采用氢火焰枪测器。

2.1.2 记录仪 (XWC-100 型): 5mV;

2.1.3 色谱柱: 3%XE-60/102AW-DMCS 键合处理, 80~100 目, 玻璃 U 型柱, 柱长 65cm, 内径 2mm。

2.2 试剂

如无说明, 本标准所使用的其他试剂均为分析纯, 色谱用气体应符合色谱分析要求。

2.2.2 担体: 102 白色担体 (80~100 目)。

2.2.3 二甲基二氯硅烷; 色谱扫尾剂。

2.2.4 聚乙二醇-20000; 气相色谱固定液。

2.2.5 高纯氮: 99.99%。

2.2.6 氧乐果标准品: 纯度应不低于 95%;

2.2.7 邻苯二甲酸二丁酯: 色谱固定液。

2.3 色谱柱的制备

2.3.1 担体的处理

2.3.1.1 酸洗 (AW) 处理: 将 100g102 白色担体放置于 1000ml 烧杯中, 倒入约 400ml 浓盐酸, 浸泡处理三天, 可见烧杯中上层盐酸变成黄棕色。倾去上层盐酸液, 用水洗担体几次, 再倒入约 250ml 浓盐酸浸泡。如此处理直至上层盐酸液无色为止。倾去上层盐酸液, 用水洗至近中性后, 再以蒸馏水洗至中性、无氯离子。烘干, 过筛, 取 80~100 目。

2.3.1.2 硅烷化 (DMCS) 处理: 将上述经酸洗担体在 110℃ 下烘 2h, 取 100ml5% 二甲基二氯硅烷 (DMCS) 的甲苯溶液 (以量筒量取 5ml 二甲基二氯硅烷, 倒入 95ml 甲苯中), 置于小口试剂瓶中, 加入 20g 担体, 塞紧瓶塞, 摇动 10min, 过滤甲苯液, 用 70ml 甲苯分两次洗担体, 再用甲醇漂洗担体至中性, 过滤。在 110℃ 下烘 4h。

2.3.1.3 键合处理: 称取 1.5g 聚乙二醇-20000, 置于直径为 10cm 结晶皿中, 加 80ml 无水乙醇溶解, 然后再称取 15g 经酸洗-硅烷化处理的上述担体, 倒入该结晶

皿中，在通风柜内、红外灯下不断摇动该结晶皿（注意摇动时不要使溶液溅出），使溶液完全挥发。再放入 110℃ 烘箱中烘 2h。然后装入色谱柱中（不锈钢， $\phi 64\text{mm} \times 3\text{m}$ ），柱前压力为 263445Pa（2.6kgf/cm²）（氮气），柱温 250℃ 下老化 24h。将老化后的担体从色谱柱中倒入 200ml 烧杯中，先以 100ml 二氯甲烷洗涤，倾去溶剂，再用 100ml 二氯甲烷分两次洗涤，至上层二氯甲烷溶剂不变色，弃去溶剂。担体在通风柜中，红外灯下干燥备用。

2.3.2 担体的涂渍

准确称取 0.15gXE-60 于 100ml 圆底烧瓶中，加入 40ml 丙酮，摇动使之溶解，再加入 5g 经酸洗-硅烷化-键合处理的担体，装上回流装置，回流 2h，然后静置浸泡 12h 以上，再将其倒入直径为 10cm 结晶皿中，在通风柜内、红外灯下不断摇动，使溶剂完全挥发。放入 110℃ 烘箱中烘 2h。

2.3.3 色谱柱的填充和老化

将上述涂渍好的担体装入玻璃柱中，一边缓慢地将担体倒入柱中，一边不断地轻轻以橡皮头敲击柱壁，要求担体在柱中装得紧密均匀（约装 1.5g 填充物）。然后在色谱柱的两端塞好经硅烷化的玻璃棉。该色谱柱入口端与气化室相连，出口端先不接检测器。在柱温 200℃ 左右，氮气流量 20ml/min 下老化 24h。在老化过程中，可向色谱柱中注入氧乐果的氯仿溶液，每次 1 μl ，约五、六次，以促使柱的老化。

2.4 测定方法

2.4.1 气相色谱操作条件

温度：柱温 150℃；气化 200℃；检测室 180℃。

气体流量：载气为氮气，25ml/min [柱前压力 $1.4 \times 10^5\text{Pa}$ (1.4kgf/cm²)]；空气 600ml/min；氢气 35ml/min。

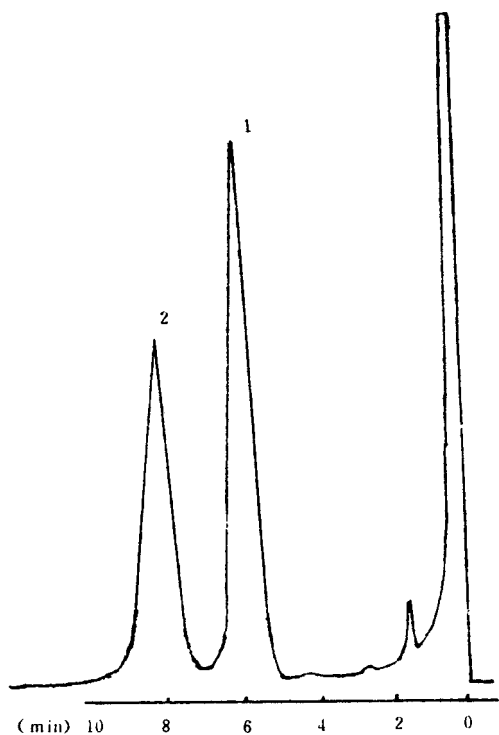
进样方法和进样量：先用 10 μl 注射器吸 0.2~0.4 μl 样品溶液，然后吸 2 μl 空气，一次注入气化室。

相对保留时间：内标邻苯二甲酸二丁酯：1min，氧乐果：1.37min。

气相色谱图如图所示。

上述所提供的气相色谱操作条件是典型的操作参数，分析者可根据仪器的特点，对操作参数作适当的调整，以期获得最佳的效果。

2.4.2 内标溶液的配制



1—邻苯二甲酸二丁酯；2—氧乐果

称取 3.0g (准确至 0.0002g) 邻苯二甲酸二丁酯于 500ml 容量瓶中，加氯仿稀释至刻度，该内标溶液浓度为 0.006g/ml。

2.4.3 标准曲线的制作

标准曲线是按氧乐果标准品与内标邻苯二甲酸二丁酯重量比 (W') 和流出峰面积比 (A') 作图。称取氧乐果标准品 0.035、0.055、0.075、0.095g (准确至 0.0002g) 左右于带盖的小瓶中，用吸管依次准确加入 5ml 内标溶液，盖好瓶盖，摇匀。逐个进样进行测定。用半峰宽乘峰高求算峰面积。以氧乐果重量除以内标重量为横坐标，以氧乐果峰面积除以内标峰面积为纵坐标作图，得到一条过原点的直线，其斜率即校正因子 ($\bar{f}=W'/A'$)。

2.4.4 样品的测定

称取含氧乐果有效成分 0.07g (准确至 0.0002g) 左右的原油或 40% 乳油于带盖瓶中，用吸管准确吸入 5ml 内标溶液，摇匀，进行分析。

2.4.5 计算

由色谱图上求出氧乐果与内标的峰面积比 (A')，氧乐果百分含量 (X) 按式 (2) 计算。

$$X = \frac{\bar{f} \times A' \times m_1 \times P}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

式中： $\bar{f}$ ——校正因子；

A' ——氧乐果与内标物的峰面积比；

P ——氧乐果标准品的百分含量，%；

m_1 ——内标物重量，g；

m_2 ——样品重量，g。

两种分析方法，两次平行测定结果的最大允许相对偏差为 $\pm 1.5\%$ 。

附加说明

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由化工部沈阳化工研究院归口。

本标准由上海市农药研究所负责起草。

本标准主要起草人叶文灿、车济明、陈忠敏、马志强。

42. 甲基对硫磷检测方法标准

城市供水 有机磷农药的测定 气相色谱法

CJ/T 144—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网上海监测站负责起草。

本标准起草人：冯复来、向华、陆峰。

本标准参加验证单位：北京监测站、合肥监测站、武汉监测站、广州监测站、厦门监测站、昆明监测站、深圳监测站、顺德监测站（省级站）。

城市供水 有机磷农药的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了用气相色谱分析法测定城市供水中的敌百虫、敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷。

本标准适用于城市供水和水源水中的敌百虫、敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷的测定。

本标准的方法最低检测质量浓度：若取样为 100mL 浓缩至 1.0mL，进样量 2 μ L，敌百虫为 0.14 μ g/L、敌敌畏为 0.43 μ g/L、乐果为 0.29 μ g/L、甲基对硫磷为 0.24 μ g/L、对硫磷为 0.10 μ g/L。

2 方法

本标准方法采用固相萃取技术吸附水中微量有机磷农药，然后用具有一定极性的有机溶剂洗脱，经浓缩至一定体积，样品用带火焰光度检测器的气相色谱仪进行测定。

火焰光度检测器的机理：有机磷化合物氧化燃烧生成磷的氧化物，然后在富氢焰的条件下被氢还原成 HPO，被火焰高温激发的磷裂片发射一系列特征波长的光，其最大波长为 526nm。通过 526nm 干涉滤光片，测量其发射光强度而检测磷，其光强度与 HPO 浓度成正比。

3 试剂和材料

3.1 载气和辅助气体

3.1.1 载气：氮气，纯度 99.999%，用 5A 分子筛净化管净化。

3.1.2 燃烧气：氢气，纯度 99.9%，用 5A 分子筛净化管净化。

3.1.3 助燃气：空气，用装 5A 分子筛净化管净化，干燥。

3.2 配制标准样品和水样预处理所用试剂及材料

3.2.1 标准物：敌百虫、敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷的混合标样。直接购买有证的混合标准溶液。浓度如表 1：

表 1

农药名称	标样浓度值,mg/L	农药名称	标样浓度值,mg/L
敌百虫	200	甲基对硫磷	100
敌敌畏	200	对硫磷	100
乐果	200		

- 3.2.2 丙酮：经重蒸馏后使用。
- 3.2.3 甲醇：经重蒸馏后使用。
- 3.2.4 盐酸，1+1。
- 3.2.5 样品瓶：2.5 L 玻璃磨口瓶。
- 3.2.6 微量注射器：10 μ L。
- 3.2.7 容量瓶：10mL、50mL。
- 3.2.8 移液管：0.5 mL、1 mL、5mL。
- 3.2.9 富集柱：Waters Oasis HLB 富集柱或其他同类富集柱。
- 3.2.10 10mL 浓缩瓶或具塞刻度离心管。
- 3.2.11 HL-2 恒流泵

4 仪器

- 4.1 仪器：具有程序升温功能的气相色谱仪。
- 4.2 检测器：火焰光度检测器（FPD）。
- 4.3 色谱柱：OV-17 25m×0.32mm（涂层厚度 0.5 μ m）、或其他同类柱。
- 4.4 仪器
 - 4.4.1 检测器温度：250℃～300℃，按检测器生产厂的规定。
 - 4.4.2 进样口温度：250℃。
 - 4.4.3 柱箱温度：起始 80℃，保持 1min，以 10℃/min 升至 230℃，保持 4min。
 - 4.4.4 载气流速：15 mL/min。
 - 4.4.5 氢气流速：75～80mL/min。
 - 4.4.6 空气流速：105～120mL/min。

5 样品

- 5.1 样品性质：水样，有机磷农药在水中不稳定，易发生降解。

5.2 水样采集及贮存方法

用 2.5 L 玻璃磨口瓶采集样品，加入一定量盐酸，使水样呈弱酸性，水样有余氯时应用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ 脱氯后低温保存，应尽快过柱，萃取分析。

5.3 样品预处理

5.3.1 预先用 5 mL 甲醇浸润 OASIS 小柱 15 min，达到活化目的。再用 5 mL 蒸馏水通过小柱。

5.3.2 被测组分的富集：将 100mL 水样以 2mL/min 的流速通过经活化的 OASIS 小柱，进行固相萃取。

5.3.3 洗脱：用洗脱液（甲醇：丙酮=70：30）1 mL，淋洗吸附于 OASIS 小柱上的组分，将淋洗液定容至 1.0mL，供测定用。

6 测定步骤

6.1 定量方法：外标法。

6.2 标准样品的制备：将敌百虫、敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、对硫磷的混合标准样品（3.2.1）用甲醇稀释 100 倍，临用时稀释。

6.3 进样操作

6.3.1 进样方式：注射器进样。

6.3.2 进样量：1~5 μL 。

6.4 定性分析

6.4.1 组分出峰顺序：敌百虫、敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、对硫磷，见图 1。

6.4.2 保留时间

敌百虫：1.44 min

敌敌畏：5.62 min

乐果：12.47 min

甲基对硫磷：13.52 min

对硫磷：14.12 min

6.4.3 色谱条件见 4.4.1~4.4.6。

6.5 定量分析

6.5.1 由仪器数据处理系统所得标样及试样中各组分峰高，作为定量依据。

6.5.2 定量公式见式（1）。

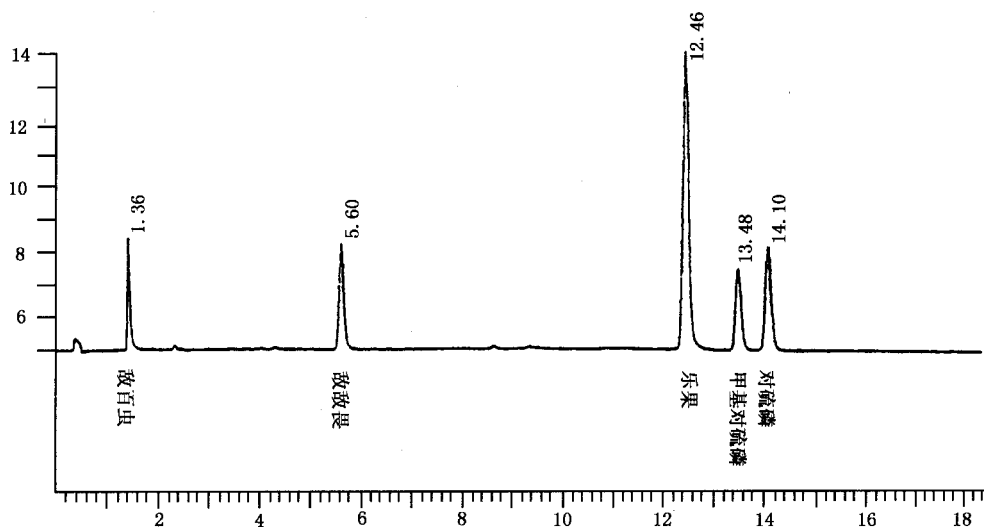


图 1 五种有机磷标准色谱图

$$\rho_i = (\rho_{is} \times h_i \times V_1 \times V_2) / (h_{is} \times V_3 \times V_4) \quad (1)$$

式中： ρ_i ——试样中农药质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{is} ——标样中农药质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

h_i ——试样中农药峰高，mV；

h_{is} ——标样中农药峰高，mV；

V_1 ——标样进样体积， μL ；

V_2 ——提取液体积，mL；

V_3 ——试样进样体积， μL ；

V_4 ——被提取的水样体积，mL。

7 分析结果的表述

7.1 定性结果

根据标准色谱图中各组分的保留时间确定被测试样中的组分数及名称。

7.2 定量结果

根据计算公式 (1) 计算出各组分的含量，以 $\mu\text{g/L}$ 计。

8 精密度及准确度

本方法经 8 个实验室验证，综合所得精密度及准确度见表 2。

表 2 精密度及准确度

水质标准	已知标准值 $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD, \%$	相对误差 $RE, \%$	回收率 ¹⁾ $\%$
敌百虫	10.0	27.9	12.3	87.9
	161.6	27.3	9.3	90.6
敌敌畏	30.4	13.7	13.9	86.2
	121.6	28.0	3.0	97.0
乐果	46.4	28.5	1.1	98.9
	185.6	23.8	7.2	107.2
甲基对硫磷	10.0	18.4	1.7	98.0
	40.0	20.7	2.7	102.8
对硫磷	13.0	15.5	0.67	99.2
	52.0	23.9	13.5	113.5
1)加标回收率的加标量与标准值相同				

9 安全及注意事项

- 9.1 所用有机溶剂甲醇有毒性，操作时必须带上防护眼镜。重蒸馏有机溶剂必须在通风柜中进行，严禁明火。
- 9.2 有机磷农药有毒，甚至剧毒。操作时必须小心谨慎，戴上一次性手套及防护镜，避免接触皮肤。
- 9.3 用过的废液集中处理后排放。
- 9.4 低浓度敌百虫极不稳定，取水样酸化后须及时测定。

地下水水质检验方法

气相色谱法测定有机磷残留量

DZ/T 0064.72—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了气相色谱法测定有机磷残留量的方法。

本标准适用于地下水中敌敌畏（DDV）、甲拌磷、（3911）、乐果、甲基对硫磷（M-1605）、对硫磷（1605）等有机磷农药残留量的测定。

2 方法提要

含磷有机化合物在富氢火焰中燃烧时，能发出最大波长为 526nm 的特征光，以此来检测含磷有机化合物的含量。水体中有机磷农药由溶剂提取、浓缩、经色谱柱分离后，在火焰光度检测器上测其发射强度，以此来进行定性和定量。

3 仪器

3.1 具有火焰光度检测器的气相色谱仪，磷滤光片（526nm）。

3.2 KD 浓缩器。

3.3 微量进样器 1 μ L、5 μ L、10 μ L。

3.4 色谱条件

3.4.1 SE-30+OV-210 柱

柱长：1.8m，内径 3mm 玻璃柱。

固定相：4%SE-30+4%OV-210 的 Chrom WHP 80~100 目。

温度：柱温 175~225℃（定温柱温为 215℃），在 175℃保持 1min，以 35℃/min 速度升温至 225℃，在 225℃保持 4min；检测器 260℃；汽化室 260℃。

载气：高纯氮，50mL/min。

空气：100mL/min。

氢气：80mL/min。

3.4.2 OV-17+QF-1 柱

柱长：1.8m、内径 3mm 玻璃柱。

固定相：1.5%OV-17+2%QF-1 的 Gas Chrom Q，100~120 目。

温度：柱温 218℃；检测器 260℃；汽化室 260℃。

载气：高纯氮，52mL/min。

空气：100mL/min。

氢气：80mL/min。

3.4.3 OV-101 柱

柱长：2m、内径 2.5mm 玻璃柱。

固定相：3%OV-101 的 Gas Chrom Q，80~100 目。

温度：柱温 215℃；检测器 260℃，汽化室 240℃。

载气：高纯氮，45mL/min。

空气：100mL/min。

氢气：80mL/min。

4 试剂

4.1 苯，分析纯，重蒸馏。

4.2 三氯甲烷，分析纯，重蒸馏。

4.3 无水硫酸钠，分析纯，在 400℃灼烧 4h，贮于干燥器中备用。

4.4 氯化钠，分析纯，在 400℃灼烧 4h，贮于干燥器中备用。

4.5 硫酸，优级纯， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

4.6 硫酸钠溶液（20g/L）。

4.7 有机磷农药标准贮备液：准确称量敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、对硫磷等各 10.0mg 分别用苯（4.1）溶解，定容于 10mL 容量瓶中。将此溶液用苯（4.1）分别稀释 10 倍，即为中间浓度溶液，1mL 含 0.1mg 有机磷农药。

4.8 混合标准工作溶液：根据仪器的灵敏度和线性范围，将上述溶液（4.7）用氯仿（4.2）稀释成合适浓度的混合标准工作溶液。

5 分析步骤

5.1 提取：取酸化水样 1000mL 于 2000 或 1000mL 分液漏斗中，加入氯化钠（4.4）约 25g，轻摇，待盐全部溶解后，加入氯仿（4.2）40mL，充分振荡 5min，从静置分层后，放出有机相于小烧杯中，再用 40mL 氯仿重复萃取一次，把氯仿提取液合并于分液漏斗中。

5.2 纯化（若水样洁净可不进行纯化）：分氯仿提取液中加入硫酸（4.5）5mL，轻摇几次，放气，再振荡 1min，分层后弃去酸相，必要时再进行纯化，直至酸层无色。用硫酸钠溶液（4.6）40mL，分两次洗纯化液，每次振荡 1min，分层后弃离水相。

5.3 浓缩：将纯化好的氯仿提取液经无水硫酸钠（4.3）脱水后，移入 KD 浓缩器（3.2）中浓缩，最后定容为 1mL，供色谱测定。

5.4 取混合标准工作溶液（4.8）1~5 μ L，注入色谱柱，记录色谱图。测量峰高或峰面积。

5.5 取适量样品浓缩液（5.3）（取样量以使其响应值在线性范围内），注入色谱柱，记录敌敌畏、乐果、甲拌磷、（3911）甲基对硫磷、（M-1605）、对硫磷（1605）色谱图。分别测量其峰高或峰面积。

5.6 测定样品的同时做空白试验。

6 分析结果的计算

用外标法进行定量，若标准的进样量和响应值接近样品的进样量和响应值，可直接与单个标准比较，以确定样品中农药的浓度。依下式计算有机磷农药某成份残留量的质量浓度：

$$\rho (\mu\text{g/L}) = \frac{G \times H \times V_1}{H_0 \times V_2 \times V}$$

式中： ρ ——样品中某农药的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

G ——注入标准的量，ng；

H ——样品相应成分的峰高或峰面积；

V_1 ——提取液浓缩的体积， μL ；

H_0 ——标准中相应成分的峰高或峰面积；

V_2 ——注入样品的体积，mL；

V ——提取用水样的体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室于 1000mL 样品中加敌敌畏、乐果各 $20\mu\text{g}$ 10 次测定统计，其相对标准偏差分别为 6.16%、7.14%，平均回收率为 97%、94.3%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人周世杰。

43. 对硫磷检测方法标准

水质 有机磷农药的测定 气相色谱法

GB 13192—91

1 适用范围

本标准适用于地面水、地下水及工业废水中甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌的测定。

本方法用三氯甲烷萃取水中上述农药，用带有火焰光度检测器的气相色谱仪测定。在测定敌百虫时，由于极性大、水溶性强，用三氯甲烷萃取时提取率为零，故采用将敌百虫转化为敌敌畏后再行测间接测定法。

本方法对甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫的检出限为 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ g，测定通常为 $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ mg/L。当所用仪器不同时，方法的检出范围有所不同。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

- a. 载气：氮气，纯度 99.9%，用装 5 A 分子筛净化管净化。

b. 燃烧气：氢气，纯度 99.9%，用装 5 A 分子筛净化管净化。

c. 助燃气：空气，用装 5 A 分子筛净化管净化。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

2.2.1 色谱标准物：甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫，纯度均为 95%~99%。

2.2.2 三氯甲烷 (CHCl_3)：分析纯。

2.2.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：分析纯。

2.2.4 氢氧化钠 (NaOH)：分析纯。

2.2.5 盐酸 (HCl)：分析纯， $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考 3.4 条有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：三氯甲烷 (2.2.2)。

3 仪器

3.1 仪器型号：配备有火焰光度检测器的气相色谱仪。

3.2 记录器：与仪器相匹配的记录仪。

3.3 检测器

3.3.1 类型：火焰光度检测器。

3.3.2 器件的特性：火焰光度检测器采用磷滤光片，所用光电倍增管高压及高阻通常分别为 675V 和 $10^7\Omega$ 。

3.4 色谱柱

3.4.1 色谱柱类型及特征

硬质玻璃填充柱，长 2m，内径 4mm。

3.4.2 色谱柱的预处理

经水冲洗后，将玻璃柱管内注满洗液浸泡 2h（必要时可将洗液温热效果更好），然后用自来水冲洗至中性，蒸馏水冲洗烘干后进行硅烷化处理：将 6%~10%的二氯二甲基硅烷-甲醇溶液注满玻璃柱管浸泡 2h，然后用甲醇清洗至中性，烘干备用。

3.4.3 填充物

3.4.4.1 载体

白色酸洗硅烷化硅藻土担体 (0.15~0.20m/m)。

3.4.4.2 固定液

a. 名称及化学性质：二甲基硅油 (DC-200)，聚氟代烷基硅氧烷 (QF-1)，最高使用温度 250℃。

b. 液相载荷量：DC-200 为 5%，QF-1 为 7.5%。

c. 涂渍固定液的方法：根据担体的重量称取一定量的固定液，溶在三氯甲烷中，待完全溶解后，倒入盛有担体的烧杯中，再向其中加入三氯甲烷至液面高出 1~20m，摇匀后浸 2 h，然后在通风柜中用红外灯将溶剂挥发干（在挥发时须不断摇动容器，以使固定液涂渍均匀），再置于 120℃烘箱中放置 4h 后备用。

3.4.4.3 色谱柱的填充方法

将色谱柱的尾端（接检测器一端）用硅烷化玻璃棉塞住，接真空泵，另一端通过软管接一漏斗，开动真空泵后将固定相徐徐倾入色谱柱内，并轻轻拍打色谱柱，使固定相在色谱柱内填充紧密，至固定相不再抽入柱内为止，装填完毕后用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。

3.4.4.4 色谱柱的老化

将填充好的色谱柱装机通氮气，以 100℃为起点，每 2h 上升 20℃的速度至 230℃连续老化 24 h。（老化时色谱柱应和检测器断开，以免污染检测器）。

3.4.5 柱效能和分离度

总分离效能指标：

对硫磷、马拉硫磷 $K_1=28.08$

马拉硫磷、甲基对硫磷 $K_2=10.52$

甲基对硫磷、乐果 $K_3=28.60$

乐果、敌敌畏 $K_4=57.75$

难分离物质对马拉硫磷、甲基对硫磷的峰高分离度 0.9。

3.5 试样预处理时使用的仪器

3.5.1 样品瓶：1L 的玻璃磨口瓶。

3.5.2 蒸发浓缩器：K-D 式。

3.5.3 分液漏斗：250mL、500mL。

3.5.4 水浴锅。

3.5.5 微量注射器：10μL。

3.5.6 继电器及接点温度计。

3.5.7 pH 计。

4 样品

4.1 样品性质

水样，在水中有有机磷农药不太稳定，易降解。

4.2 水样采集及贮存方法

用玻璃磨口瓶（3.5.1）采集样品，在采样前用水样将取样瓶冲洗 2~3 次。水样应在弱酸性状态下保存，因敌敌畏及敌百虫易降解，应尽快分析，其余四种有机磷农药的水样可在 4℃ 冷藏箱中保存三天。

4.3 试样的预处理

4.3.1 甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏的测定

摇匀样品并经过滤去除机械杂质，取试样 100mL（或视水质而定）于 250 mL 烧杯中，调 pH 至 6.5，然后将试样转移至 250mL 分液漏斗中，用三氯甲烷萃取三次，每次三氯甲烷用量 5mL（相比为 1 : 20），振摇 5min，静置分层。合并三氯甲烷，收集水层。将合并后的三氯甲烷经无水硫酸钠脱水后，供测定用。无水硫酸钠脱水柱内径 1cm，长 15cm，无水硫酸钠段 8cm。

如三氯甲烷层中有机磷农药含量太低，在最小检出量以下，则需经 K-D 浓缩器浓缩至所需体积后再进行测定。如三氯甲烷层中有机磷农药含量太高，则需少取试样或试样经稀释后再进行萃取。

4.3.2 敌百虫的测定

将 4.3.1 收集的水层调 pH 至 9.6 后，倒入 250mL 锥形瓶中，盖好瓶塞，置于 50℃ 的水浴锅中进行碱解，不断摇动锥形瓶。15min 后取出锥形瓶，冷至室温后，调 pH 至 6.5，将此溶液转移至 250mL 分液漏斗中，以下操作同 4.3.1。

注：在试样预处理时，仅用 pH 计调节，不能用 pH 试纸代替。

5 操作步骤

5.1 仪器的调整

5.1.1 汽化室温度：240℃。

5.1.2 柱箱温度：170℃。

5.1.3 检测器温度：230℃。

5.1.4 载气流速：60mL/min。

5.1.5 氢气流速：160mL/min。

5.1.6 记录器纸速：4mm/min。

5.1.7 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器的衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法

外标法。

5.2.2 标准样品

5.2.2.1 使用次数：使用标准样品周期性的重复校准。视仪器的稳定性决定周期长短，一般可在测定三个试样后校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备

a. 储备溶液：以三氯甲烷（2.2.2）为溶剂，准确称取一定量的色谱纯标准样品（2.2.1），准确至 0.2 mg，分别配制浓度为 2.5mg/mL 的甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷储备溶液；浓度为 0.75 mg/mL 的敌敌畏储备溶液；浓度为 5.0mg/mL 的乐果储备溶液。敌敌畏储备溶液在 4℃可存放两个月，其余可存放半年。

b. 中间溶液的配制：移取一定量的储备溶液（a），用三氯甲烷做稀释剂，分别配制成浓度为 50μg/mL 的甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷中间溶液；浓度为 7.5μg/mL 的敌敌畏中间溶液；浓度为 100μg/mL 的乐果中间溶液。

c. 标准工作溶液的配制：根据检测器的灵敏度及所测水样浓度，分别等体积移取中间溶液（b），于同一容量瓶中，用三氯甲烷做稀释剂，配制所需浓度的标准工作溶液，在 4℃可存放半个月。

5.2.2.3 气相色谱中使用标准样品的条件

a. 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值；

b. 调节仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样两次，其峰高相对偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态；

c. 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式（1）校准：

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i \quad (1)$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量，mg/L；

A_i ——试样中组分 i 的峰高，cm；

A_E ——标准溶液中组分 i 的峰高，cm；

E_i ——标准样品中组分 i 的含量，mg/L。

5.3 试验

5.3.1 进样

a. 进样方式：注射器进样。

b. 进样量：一般进样量 $5\mu\text{L}$ ，最大进样量 $10\mu\text{L}$ 。

c. 操作：用清洁注射器（3.5.5）在待测样品中抽吸几次后，抽取所需进样体积，迅速将注射器中样品注进色谱仪中，并立即拔出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图（见下图）

5.4.2 定性分析

a. 组分的出峰次序：敌敌畏（敌百虫）、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷。

b. 保留时间：

敌敌畏 1 min

乐果 10min

甲基对硫磷 13 min 8s

马拉硫磷 20min

对硫磷 24 min 15s

5.4.3 定量分析

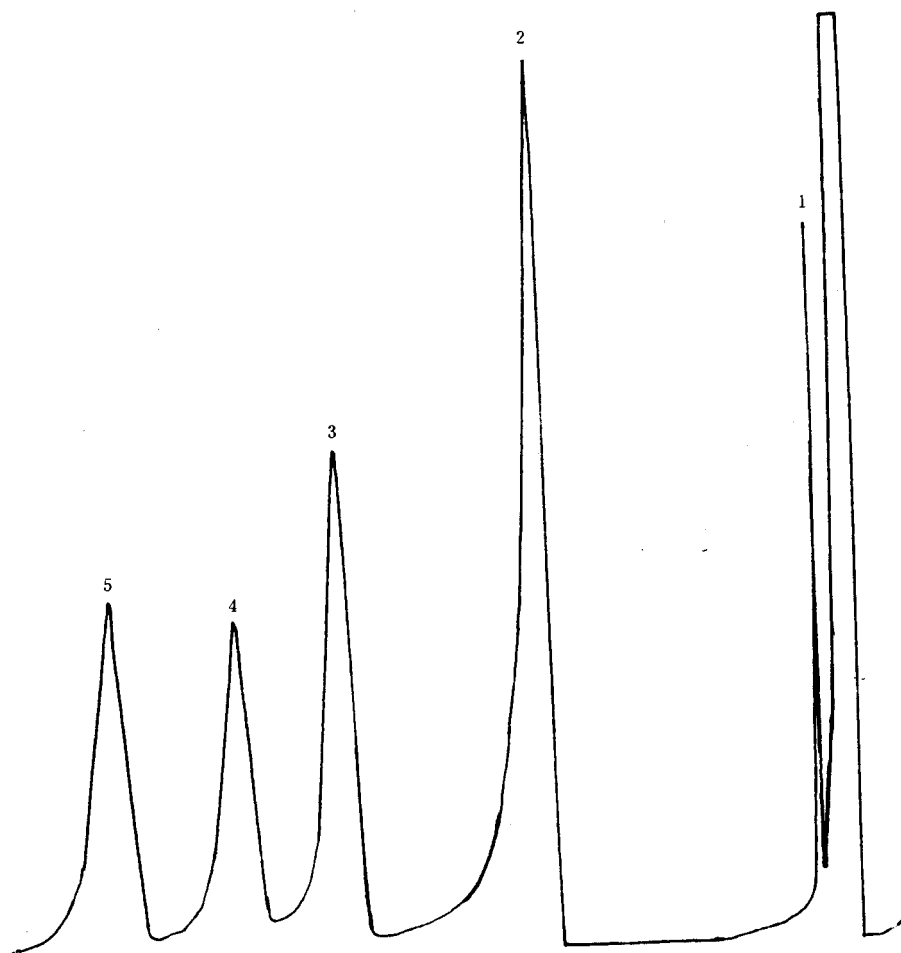
5.4.3.1 色谱峰的测量

以峰的起点和终点联线做为峰底，从峰高极大值对时间轴作垂线，从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算

5.4.3.2.1 甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏含量的计算：

$$c_i = \frac{c_{i\text{标}} \cdot h_i \cdot V_1 \cdot V_2}{h_{i\text{标}} \cdot V_2 \cdot V_4} \cdot K \quad (2)$$



标准色谱图

1—敌敌畏 (敌百虫); 2—乐果; 3—甲基对硫磷; 4—马拉硫磷; 5—对硫磷

式中: c_i ——试样中农药含量, mg/L;

$c_{i\text{标}}$ ——标样中农药含量, mg/L;

h_i ——试样中农药峰高, cm;

$h_{i\text{标}}$ ——标样中农药峰高, cm;

V_1 ——标样进样体积, μL ;

V_2 ——提取液体积, mL;

V_3 ——试样进样体积, μL ;

V_6 ——被提取的水样体积，mL；

K ——试样稀释因子。

5.4.3.2.2 敌百虫含量的计算

$$c=\frac{c_1}{0.86}$$

(3)

式中： c ——试样中敌百虫含量，mg/L；

c_1 ——试样中由敌百虫转化生成的敌敌畏含量，mg/L；

0.86——敌敌畏、敌百虫分子量之比。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法

根据计算公式计算出出现组分的含量，结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度及准确度（见表1）

五个实验室分析含敌敌畏 0.104mg/L、乐果 1.38mg/L、甲基对硫磷 0.81mg/L、对硫磷 1.31mg/L、乙基硫磷 0.77mg/L 统一样品，其重复性相对标准和再现性相对标准偏差分别列于表1。

表1 精密度及准确度

农 药	样品浓度 mg/L	精密度				准确度
		重复性		再现性		加标回收率 %
		标准偏差	相对标准偏差 %	标准偏差	相对标准偏差 %	
敌 敌 畏	0.1	0.18	4.8	0.22	5.4	101.3
乐 果	1.29	0.60	4.3	0.82	2.7	92.2
甲基对硫磷	0.78	0.50	3.2	1.22	3.4	99.0
马拉硫磷	1.21	0.48	4.3	0.76	5.2	97.2
对 硫 磷	0.77	0.42	3.8	0.51	1.1	99.8
敌 百 虫						98.1

6.2.3 检出限及测定下限（见表 2）

仪器灵敏度调至最高时，产生色谱峰高于 2 倍噪音时的进样量作为仪器的检出限。

表 2 检出限及测定下限

数 值 农 药	检出限 g	测定下限 mg/L
敌 敌 畏	4.0×10^{-10}	6.0×10^{-5}
敌 百 虫	3.4×10^{-10}	5.1×10^{-5}
乐 果	3.8×10^{-9}	5.7×10^{-4}
甲基对硫磷	2.8×10^{-9}	4.2×10^{-4}
马拉硫磷	4.3×10^{-9}	6.4×10^{-4}
对 硫 磷	3.6×10^{-9}	5.4×10^{-4}

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由沈阳化工研究院、武汉市葛店化工厂负责起草。

本标准主要起草人韦桂琴、严克强。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

44. 甲胺磷检测方法标准

水、土中有机磷农药测定的气相色谱法

GB/T 14552—2003

前 言

本标准是对 GB/T14552—1993《水和土壤质量 有机磷农药的测定 气相色谱法》进行下述内容的修订：

——原标准中 2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料和 3.6 色谱柱及 5.2.3 校准数据表示的内容全部删去；

——在第 5 章色谱测定操作步骤中增加了测定条件 B，采用氮磷检测器和毛细管柱测定条件及图谱，测定条件 C，采用火焰光度检测器和毛细管柱测定条件及图谱；

——把 6.2.2 精密度、6.2.3 准确度和 6.2.4 检测限的数据表格全部放到附录 A 中，原精密度用标准偏差表示改为采用相对标准偏差表示。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准的起草单位：农业部环境保护科研监测所。

本标准的主要起草人：黄士忠、刘潇威、黄永春、王继军、买光熙、徐应明、李治祥、张克强。

水、土中有机磷农药测定的气相色谱法

1 范围

本标准规定了地面水、地下水及土壤中速灭磷 (mevinphos)、甲拌磷 (phorate)、二嗪磷 (diazinon)、异稻瘟净 (iprobenfos)、甲基对硫磷 (parathion-methyl)、杀螟硫磷 (fenitrothion)、溴硫磷 (bromophos)、水胺硫磷 (isocarbophos)、稻丰散 (phenthoate) 杀扑磷等 (methidathion) 多组分残留量的测定方法。

本标准适用于地面水、地下水及土壤中有机磷农药的残留量分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 5009.20—1996 食品中有机磷农药残留量的测定方法

NY/T 395 农田土壤环境监测技术规范

NY/T 396 农田水源环境监测技术规范

3 原理

水、土样品中有机磷农药残留量采用有机溶剂提取，再经液-液分配和凝结净化步骤除去干扰物，用气相色谱氮磷检测器 (NPD) 或火焰光度检测器 (FPD) 检测，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

4 试剂与材料

4.1 载气和辅气体

4.1.1 载气：氮气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.1.2 燃气：氢气。

4.1.3 助燃气：空气。

4.2 配制标准样品和试样分析的试剂和材料：所使用的试剂除另有规定外均系分析纯，水为蒸馏水。

4.2.1 农药标准品：速灭磷等有机磷农药，纯度为 95.0%~99.0%。

4.2.1.1 农药标准溶液的制备：准确称取一定量的农药标准样品（准确到 $\pm 0.0001\text{ g}$ ），用丙酮为溶剂，分别配制浓度为 0.5 mg/mL 的速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、稻丰散；浓度为 0.7 mg/mL 杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷储备液，在冰箱中存放。

4.2.1.2 农药标准中间溶液的配制：用移液管准确量取一定量的上述 10 种储备液于 50 mL 容量瓶中用丙酮定容至刻度，则配制浓度为 $50\mu\text{g/mL}$ 的速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、水胺硫磷、甲基对硫磷、稻丰散和 $100\mu\text{g/mL}$ 的杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷的标准中间溶液，在冰箱中存放。

4.2.1.3 农药标准工作液的配制：分别用移液管吸取上述中间溶液每种 10 mL 于 100 mL 容量瓶中，用丙酮定容至刻度，得混合标准工作溶液。标准工作溶液在冰箱中存放。

4.2.2 丙酮 (CH_3COCH_3)，重蒸。

4.2.3 石油醚 $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 沸腾，重蒸。

4.2.4 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)，重蒸。

4.2.5 乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)。

4.2.6 氯化钠 (NaCl)。

4.2.7 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)， 300°C 烘 4 h 后放入干燥器备用。

4.2.8 助滤剂：Celite 545。

4.2.9 磷酸 (H_3PO_4)：85%。

4.2.10 氯化铵 (NH_4Cl)。

4.2.11 凝结液：20g 氯化铵和 85% 磷酸 40mL，溶于 400mL 蒸馏水中，用蒸馏水定容至 2000mL，备用。

5 仪器

5.1 振荡器。

5.2 旋转蒸发器。

5.3 真空泵。

5.4 水浴锅。

5.5 微量进样器

5.6 气相色谱仪：带氮磷检测器或火焰光度检测器，备有填充柱或毛细管柱。

6 样品

6.1 样品性状

6.1.1 样品种类：水、土壤。

6.1.2 样品状态：液体、固体。

6.1.3 样品的稳定性：在水、土壤中的有机磷农药不稳定，易分解。

6.2 样品的采集与贮存方法

按照 NY/T 395 和 NY/T 396 规定采集。

6.2.1 水样：取具代表性的地表水或地下水，用磨口玻璃瓶取 1000mL 装水之前，先用水样冲洗样品瓶 2 次~3 次。

6.2.2 土壤样：按有关规定在田间采集土样，充分混匀取 500g 备用，装入样品瓶中，另取 20g 测定含水量。

6.2.3 样品的保存：水样在 4℃ 冰箱中保存；土壤保存在 -18℃ 冷冻箱中，备用。

7 分析步骤

7.1 提取及净化

7.1.1 水样的提取及 A 法净化

取 100.0 mL 水样于分液漏斗中，加入 50 mL 丙酮振摇 30 次，取出 100mL，相当于样品量的三分之二，移入另一 500mL 分液漏斗中，加入 10mL~15 mL 凝结液（用 $c(\text{KOH}) = 0.5\text{mol/L}$ 的氢氧化钾（KOH）溶液调至 pH 值为 4.5~5.0）和 1g 助滤剂，振摇 20 次，静置 3min，过滤入另一 500mL 分液漏斗中，加 3g 氯化钠，用 50mL、50mL、30mL 二氯甲烷萃取三次，合并有机相，经一装有 1g 无水硫酸钠和 1g 助滤剂的筒行漏斗过滤，收集于 250mL 平底烧瓶中，加入 0.5 mL 乙酸乙酯，先用旋转蒸发器浓缩至 3 mL，在室温下用氮气或空气吹浓缩至近干，用丙酮定容 5 mL，供气相色谱测定。

7.1.2 B 法净化

遵照 GB/T 5009.20—1996 中 6.2 的净化步骤进行。

7.1.3 土壤样的提取及 A 法净化

准确称取已测定含水量的土样 20.0g, 置于 300mL 具塞锥形瓶中, 加水, 使加入的水量与 20.0 g 样品中水分含量之和为 20 mL, 摇匀后静置 10 min, 加 100mL 丙酮水的混合液 (丙酮 (V) /水 (V) =1/5), 浸泡 6h~8h 后振荡 1h, 将提取液倒入铺有二层滤纸及一层助滤剂的布氏漏斗减压抽滤, 取 80mL 滤液 (相当于三分之二样品), 除以下步骤凝结 2 次~3 次外, 其余同 7.1.1。

7.1.4 B 法净化

遵照 GB/T 5009.20 中 6.2 的净化步骤进行。

7.2 气相色谱测定

7.2.1 测定条件 A

7.2.1.1 柱:

a) 玻璃柱: 1.0m×2 mm (i. d), 填充涂有 5%OV-17 的 Chrom Q, 80 目~100 目的担体。

b) 玻璃柱: 1.0m×2 mm (i. d), 填充涂有 5%OV-101 的 Chromsorb W-HP, 100 目~120 目的担体。

7.2.1.2 温度: 柱箱 200℃, 汽化室 230℃, 检测器 250℃。

7.2.1.3 气体流速: 氮气 (N₂) 36 mL/min~40 mL/min; 氢气 (H₂) 4.5 mL/min~6 mL/min; 空气 60 mL/min~80 mL/min。

7.2.1.4 检测器: 氮磷检测器 (NPD)。

7.2.2 测定条件 B

7.2.2.1 柱: 石英弹性毛细管柱 HP-5, 30 m×0.32 (i. d)。

7.2.2.2 温度: 柱温采用程序升温方式。

130℃ $\xrightarrow{\text{恒温 3min; 5℃/min}}$ 140℃ $\xrightarrow{\text{恒温 65min}}$ 140℃, 进样口 220℃, 检测器 (NPD) 300℃。

7.2.2.3 气体流速: 氮气 3.5 mL/min; 氢气 3 mL/min; 空气 60 mL/min; 尾吹 (氮气) 10 mL/min。

7.2.3 测定条件 C

7.2.3.1 柱: 石英弹性毛细管柱 DB-17, 30m×0.53 (i. d)。

7.2.3.2 温度: 150℃ $\xrightarrow{\text{恒温 3min 8℃/min}}$ 250℃ $\xrightarrow{\text{恒温 10min}}$ 250℃, 进样口 220℃, 检

定器 (FPD) 300℃。

7.2.3.3 气体流速：氮气 9.8 mL/min；氢气 75 mL/min；空气 100mL/min；尾吹（氮气）10 mL/min。

7.2.4 气相色谱中使用标准样品的条件

标准样品的进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值接近试样的响应值。当一个标准样品连续注射两次，其峰高或峰面积相对偏差不大于 7%，即认为仪器处于稳定状态。在实际测定时标准样品与试样应交叉进样分析。

7.2.5 进样

7.2.5.1 进样方式：注射器进样。

7.2.5.2 进样量：1μL~4μL。

7.2.6 色谱图

7.2.6.1 色谱图

图 1 采用填充柱 a 和 NPD 检测器；

图 2 采用毛细管柱和 NPD 检测器；

图 3 采用毛细管柱和 FPD 检测器。

7.2.6.2 定性分析

7.2.6.2.1 组分的色谱峰顺序

速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、水胺硫磷、溴硫磷、稻丰散、杀扑磷。

7.2.6.2.2 检验可能存在的干扰：用 5%OV-17 的 Chrom Q, 80 目~100 目色谱柱测定后，再用 5% OV-101 的 Chromsorb W-HP, 100 目~120 目色谱柱在相同条件下进行验证色谱分析，可确定各有机磷农药的组分及杂质干扰状况。

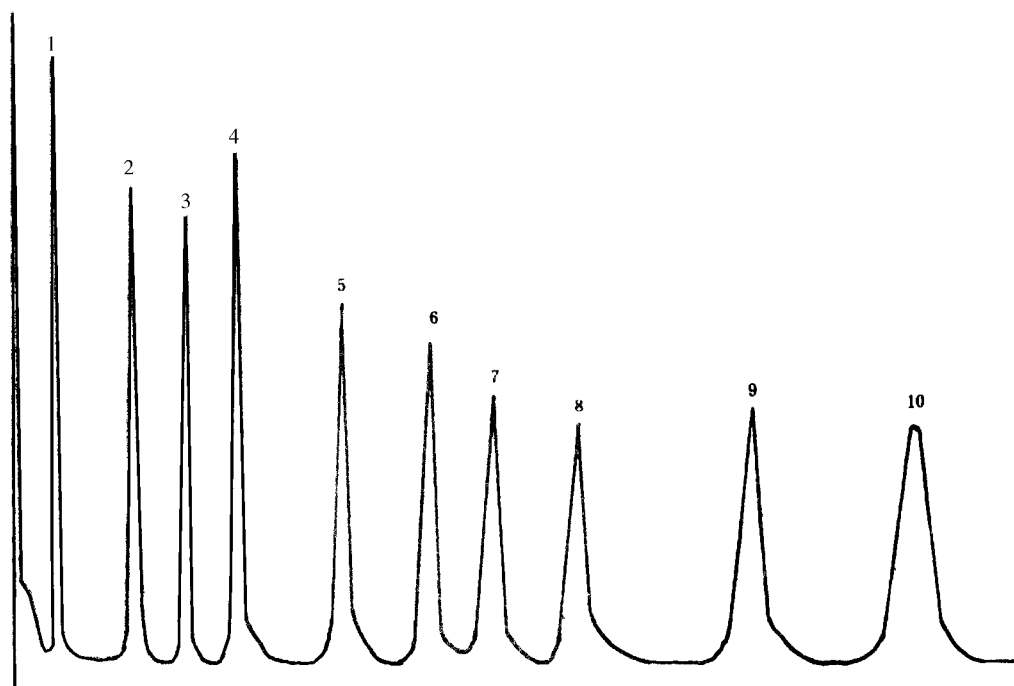
7.2.6.3 定量分析

7.2.6.3.1 气相色谱测定

吸取 1μL 混合标准溶液注入气相色谱仪，记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。再吸取 1μL 试样，注入气相色谱仪，记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积），根据色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）采用外标法定性和定量。

7.2.6.3.2 计算

$$X = \frac{c_{is} \times V_{is} \times H_i(S_i) \times V}{V_i \times H_{is}(S_{is}) \times m} \quad (1)$$



1——速灭磷；2——甲拌磷；3——二嗪磷；4——异稻瘟净；
5——甲基对硫磷；6——杀螟硫磷；7——水胺硫磷；
8——溴硫磷；9——稻丰散；10——杀扑磷。

图 1 10 种有机磷气相色谱图

式中：

X ——样本中农药残留量，单位为毫克每千克或毫克每升（mg/kg，mg/L）；

c_{is} ——标准溶液中 i 组分农药浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_{is} ——标准溶液进样体积，单位为微升（ μL ）；

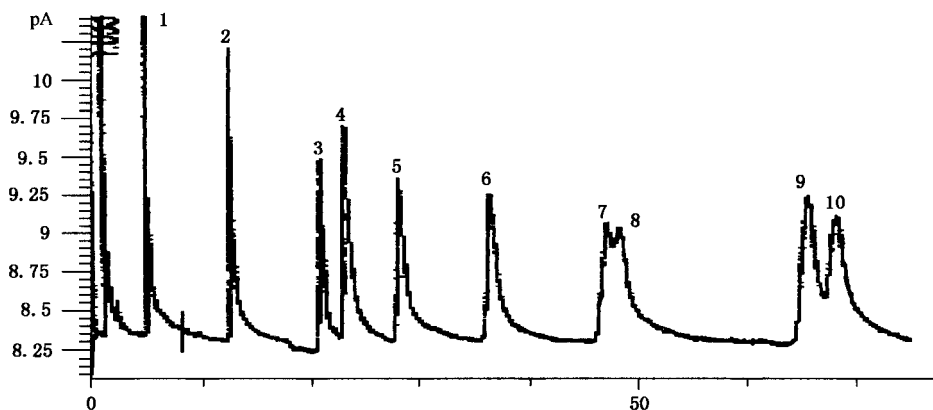
V ——样本溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

V_i ——样本溶液进样体积，单位为微升（ μL ）；

H_{is} (S_{is})——标准溶液中 i 组分农药的峰高（mm 或峰面积 mm^2 ）；

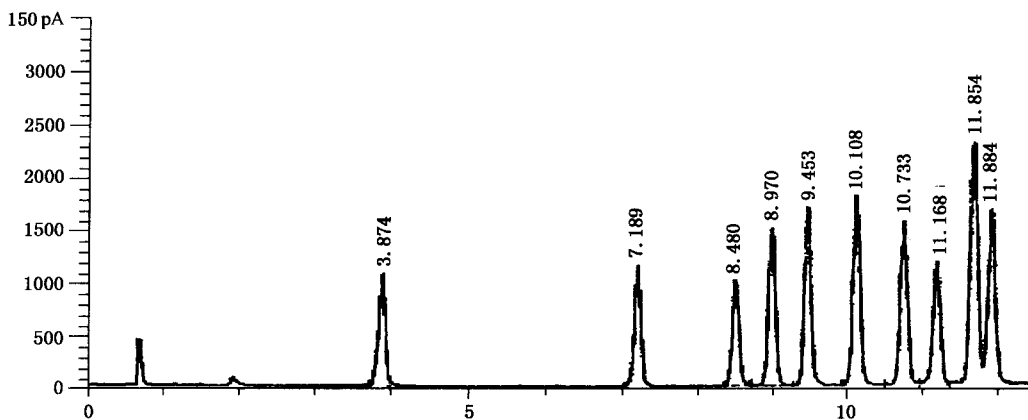
H_i (S_i)——样本溶液中 i 组分农药的峰高（mm 或峰面积 mm^2 ）；

m ——称样质量，单位为克（g）（这里只用提取液的 2/3，应乘 2/3）。



- 1——速灭磷；2——甲拌磷；3——二嗪磷；4——异稻瘟净；
5——甲基对硫磷；6——杀螟硫磷；7——水胺硫磷；
8——溴硫磷；9——稻丰散；10——杀扑磷。

图 2 10 种有机磷气相色谱图



- 1——速灭磷；2——甲拌磷；3——二嗪磷；4——异稻瘟净；
5——甲基对硫磷；6——杀螟硫磷；7——水胺硫磷；
8——溴硫磷；9——稻丰散；10——杀扑磷。

图 3 10 种有机磷气相色谱图

8 结果的表示

8.1 定性结果

根据标准样品色谱图各组分的保留时间来确定被测试样中各有机磷农药的组分名称。

8.2 定量结果

8.2.1 含量表示方法

根据计算出的各组分的含量，结果以 mg/kg 或 mg/L 表示。

8.2.2 精密度

变异系数 (%)：2.71%~11.29%。参见表 A.1、A.2。

8.2.3 准确度

加标回收率 (%)：86.5%~98.4%。参见表 A.3。

8.2.4 检测限

最小检出浓度： $0.86 \times 10^{-4} \text{mg/kg}$ ~ $0.29 \times 10^{-2} \text{mg/kg}$ 。参见表 A.4。

附 录 A

(资料性附录)

方法的精密度、准确度和检测限

A.1 方法精密度见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 水样精密度

农药名称	添加浓度 /(mg/L)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
速灭磷	0.0560	5.03	7.74	19.41	24.30
	0.0056	3.77	3.77	14.57	6.51
	0.0011	10.00	10.00	38.60	17.26
甲拌磷	0.0920	5.06	6.59	19.53	18.48
	0.0092	4.82	6.02	18.60	16.24
	0.0018	6.25	6.25	24.13	10.79
二嗪磷	0.0920	4.46	4.69	17.22	9.48
	0.0092	4.55	4.55	17.55	7.85
	0.0010	5.88	5.88	22.71	10.15
异稻瘟净	0.1260	5.20	5.03	20.06	7.44
	0.0126	5.65	7.26	21.79	20.13
	0.0026	4.17	4.17	16.08	7.19
甲基对硫磷	0.1420	4.97	5.04	19.19	9.19
	0.0142	5.11	6.57	19.72	18.22
	0.0028	3.85	3.85	14.85	6.64
杀螟松	0.1660	4.71	4.78	18.20	8.67
	0.0166	4.43	6.33	17.10	19.05
	0.0034	6.45	6.45	24.90	11.14
溴硫磷	0.2000	5.29	5.55	20.40	11.22
	0.0200	5.29	7.41	20.42	22.00
	0.0040	5.40	5.40	20.06	9.33

农药名称	添加浓度 (mg/L)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
水胺硫磷	0.2860	4.89	4.74	18.86	17.07
	0.0286	5.30	7.50	20.47	22.80
	0.0058	3.77	3.77	14.57	6.51
稻丰散	0.2860	4.91	4.84	18.76	7.80
	0.0286	5.28	7.17	20.39	20.81
	0.0058	3.70	5.56	14.30	17.22
杀扑磷	0.5720	4.67	4.98	18.03	10.46
	0.0572	5.62	6.55	21.68	16.24
	0.0114	4.67	5.61	18.04	14.43
注:协作实验室为 5 个;每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。					

表 A.2 土壤样精密度

农药名称	添加浓度 (mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
速灭磷	0.2800	5.70	8.44	22.0	26.0
	0.0280	5.79	6.56	22.3	15.5
	0.0056	4.00	8.00	15.4	27.6
甲拌磷	0.4600	4.27	7.53	16.5	25.0
	0.0460	4.12	7.99	15.9	27.4
	0.0092	3.75	5.00	14.5	14.3
二嗪磷	0.4600	2.71	7.28	10.5	26.5
	0.0460	4.68	7.02	18.1	21.8
	0.0092	4.82	6.02	18.6	16.3
异稻瘟净	0.6250	2.87	4.52	11.1	14.4
	0.0625	2.49	11.29	9.61	42.7
	0.0125	3.42	6.84	13.2	23.6

农药名称	添加浓度 /(mg/kg)	变异系数 CV/(%)		允许差/(%)	
		室内	室间	室内	室间
甲基对硫磷	0.7100	4.64	5.92	17.9	16.3
	0.0710	4.27	5.64	16.5	16.0
	0.0142	4.65	6.98	17.9	21.6
杀螟松	0.8300	4.45	5.14	17.2	12.6
	0.0830	6.10	7.23	23.5	18.3
	0.0166	5.26	9.21	20.3	30.6
溴硫磷	1.0000	4.14	7.69	16.0	26.1
	0.1000	4.60	6.84	17.8	21.1
	0.0200	5.52	7.18	21.3	20.1
水胺硫磷	1.4300	4.03	6.96	15.6	23.0
	0.1430	3.32	5.53	12.8	18.0
	0.0286	4.67	7.78	18.0	25.8
稻丰散	1.4300	4.44	4.93	17.1	11.3
	0.1430	4.94	6.28	19.1	15.7
	0.0286	4.54	8.33	17.5	20.1
杀扑磷	2.8600	2.83	3.94	10.9	11.6
	0.2860	3.95	4.83	15.2	12.7
	0.0572	5.20	7.32	20.1	21.8
注:协作实验室为 5 个;每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。					

A2 方法准确度见表 A. 3。

表 A3 方法准确度

农药名称	添加浓度 /(mg/L)	准确度/ (加标回收率%)	添加浓度 /(mg/kg)	准确度 (加标回收率)/(%)
		水样		土壤样
速灭磷	0.0560	92.5	0.2800	90.9
	0.0056	94.6	0.0280	92.5
	0.0011	90.9	0.0056	88.9

农药名称	添加浓度 /(mg/L)	准确度/ (加标回收率%)	添加浓度 /(mg/kg)	准确度 (加标回收率)/(%)
		水样		土壤样
甲拌磷	0.0920	92.4	0.4600	90.6
	0.0092	90.2	0.0460	89.8
	0.0018	88.9	0.0092	86.5
二嗪磷	0.0920	95.0	0.4600	93.1
	0.0092	95.7	0.0460	92.8
	0.0010	94.4	0.0092	90.6
异稻瘟净	0.1260	96.2	0.6250	97.6
	0.0126	98.4	0.0625	96.3
	0.0026	92.3	0.0125	92.9
甲基对硫磷	0.1420	96.3	0.7100	95.7
	0.0142	96.5	0.0710	92.4
	0.0028	92.9	0.0142	90.8
杀螟松	0.1660	95.8	0.8300	96.4
	0.0166	95.2	0.0830	92.4
	0.0034	91.2	0.0166	91.6
溴硫磷	0.2000	94.6	1.0000	92.3
	0.0200	94.5	0.1000	93.5
	0.0040	92.5	0.0200	90.5
水胺硫磷	0.2860	93.0	1.4300	92.9
	0.0286	92.3	0.1430	88.5
	0.0058	91.4	0.0286	89.9
稻丰散	0.2860	96.1	1.4300	95.2
	0.0286	92.7	0.1430	89.1
	0.0058	93.1	0.0286	92.3
杀扑磷	0.5720	96.7	2.8600	96.8
	0.0572	93.4	0.2860	95.5
	0.0114	93.9	0.0572	94.2

注:协作实验室为 5 个;每个实验室对每个添加浓度做重复 5 次试验。

A.3 方法的最小检测量和最小检测浓度见表 A.4，最小检测浓度计算见式 (A.1)。

表 A.4 方法检测限

农药名称	最小检测量(g)	最小检测浓度	
		水(mg/L)	土壤(mg/kg)
速灭磷	3.4461×10^{-12}	0.8600×10^{-4}	0.4308×10^{-3}
甲拌磷	3.8736×10^{-12}	0.9600×10^{-4}	0.4843×10^{-3}
二嗪磷	5.6615×10^{-12}	0.1415×10^{-3}	0.7078×10^{-3}
异稻瘟净	1.0080×10^{-12}	0.2520×10^{-3}	0.1260×10^{-2}
甲基对硫磷	7.5733×10^{-12}	0.1893×10^{-3}	0.9468×10^{-2}
杀螟硫磷	9.4857×10^{-12}	0.2372×10^{-3}	1.1858×10^{-2}
溴硫磷	1.1428×10^{-11}	0.2860×10^{-3}	0.1428×10^{-2}
水胺硫磷	2.2880×10^{-11}	0.5720×10^{-3}	0.2860×10^{-2}
稻丰散	1.7600×10^{-11}	0.4400×10^{-3}	0.2200×10^{-2}
杀扑磷	1.6948×10^{-11}	0.4240×10^{-3}	0.2118×10^{-2}

方法最小检测浓度= $\frac{\text{最小检测量 (g)} \times \text{样本溶液定容体积 (mL)}}{\text{样品溶液进样体积 } (\mu\text{L}) \times \text{样品质量 (g)}}$ (A.1)

45. 氯苯检测方法标准

水质 氯苯的测定 气相色谱法

HJ/T 74—2001

前 言

为了配合《污水综合排放标准》等有关标准的贯彻实施，制定本标准。

本标准适用于地表水、地下水及废水中氯苯的测定。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准委托国家环境监测总站负责解释。

水质 氯苯的测定 气相色谱法

1 范围

本标准适用于地表水、地下水及废水中氯苯的测定。

本标准用二硫化碳萃取水中氯苯，萃取液直接或者经浓缩后注入附有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分析测定。

当水样为 100mL 时，方法最低检出浓度 0.01 mg/L。

采用二硫化碳溶剂萃取水中氯苯进行气相色谱仪分析，苯系物，氯苯类化合物为常见的干扰物质。

本方法可将苯系物，氯苯类化合物有效地分离，而不干扰氯苯的定量测定。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

2.1.1 载气：氮气，纯度 99.99%。

2.1.2 燃烧气：氢气，纯度 99.99%。

2.1.3 助燃气：空气。

2.2 配制标准样品和试样预处理的试剂和材料

2.2.1 氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)：色谱纯。

2.2.2 二硫化碳 (CS_2)：分析纯，经色谱测定无干扰峰，如有干扰峰存在，使用前做提纯处理。

2.2.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：在 300℃烘箱中烘烤 4h，放入干燥器，冷至室温，装入玻璃瓶备用。

2.2.4 氯化钠 (NaCl)：分析纯。

2.2.5 氯仿 (CHCl_3)：分析纯。

2.2.6 丙酮 (CH_3COCH_3)：分析纯。

2.2.7 甲醇 (CH_3OH)：优级纯。

2.2.8 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)：优级纯。

2.2.9 玻璃棉 (过滤用)：在索氏提取器上用丙酮提取 4 h，晾干后备用。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考 (3.3) 有关的内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂, 氯仿 (2.2.5)。

3 仪器

3.1 气相色谱仪, 配有氢火焰离子化检测器。

3.2 记录器: 与仪器相匹配的记录仪。

3.3 色谱柱

3.3.1 色谱柱类型及特征: 不锈钢 (玻璃) 色谱柱, 长 3 m, 内径 3 mm。

3.3.2 填充物

3.3.2.1 载体 chromosorb W. (AW-DMCS) 60~80 目。

3.3.2.2 固定液: SE-30 (甲基硅酮), 最高使用温度 280℃。

3.3.2.3 液相载容量: SE-30 为 10%。

3.3.2.4 涂渍固定液的方法: 在天平上称量占涂渍担体重量 10% 的 SE-30 置于小烧杯中, 用氯仿溶解, 其量需足够浸没担体, 将溶液转移到圆底烧瓶中, 加入称量好的欲涂渍的担体, 安装上冷凝管, 在电热套上加热回流 1 h, 然后拔下冷凝管, 将其氯仿挥发掉。最后将担体放在培养皿中, 用红外灯烤干备用。

3.3.3 色谱柱的填充方法: 将色谱柱的尾端 (接检测器一端), 用硅烷化玻璃棉塞住, 接通真空泵。另一端通过软管接一漏斗, 将固定相徐徐倾入色谱柱内。在装填固定相的同时开动真空泵抽气, 并振动色谱柱, 使固定相在色谱柱内填充紧密。装填完毕后, 用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱的另一端。

3.3.4 柱子的老化: 将填充好的色谱柱接在仪器进样口上, 另一端不接, 用较低流速通入氮气。温度维持 250℃, 老化 24h。接上检测器后设置使用条件, 如基线稳定即可使用。

3.4 试样预处理时使用的仪器

3.4.1 样品瓶: 1L 玻璃细口瓶, 具磨口瓶塞。

3.4.2 蒸发浓缩器: K-D 式, 具有 1mL 刻度的底瓶的浓缩瓶。

3.4.3 分液漏斗: 250mL。

3.4.4 量筒: 100mL, 10mL, 5mL。

3.4.5 微量注射器: 1 μ L, 5 μ L。

4 样品

4.1 样品性质：液体水样。

4.2 水样采集及贮存方法：采集的样品要求在到达实验室之前，不使其变质或受到污染。水样用玻璃瓶（3.4.1）采集。在采集前用水样将取样瓶洗涤 2~3 次，样品应充满瓶子，加盖密封，不得有气泡。采集后应尽快分析，如不能及时分析，可在 2~5℃ 冰箱中保存，不得多于 7d。

4.3 试样的预处理：取均匀水样 100mL 置于 250mL 分液漏斗中，加入 3g 氯化钠，用 12mL 二硫化碳作两次（8 mL，4 mL）萃取，充分振摇 5min，并注意放气，合并萃取液经无水硫酸钠干燥，收集到 1.0mL 刻度浓缩瓶中，再用少量溶剂洗涤分液漏斗和无水硫酸钠层。在 40℃ 以下用 K-D 浓缩器浓缩至 0.5 mL。

当水样中的氯苯含量较高时，可以不用 K-D 浓缩器。萃取液经无水硫酸钠干燥后定容至刻度，供测定用。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

5.1.1 汽化室温度：200℃。

5.1.2 柱温：100℃。

5.1.3 检测器温度：200℃。

5.1.4 载气流速：40mL/min。

5.1.5 氢气流速：50mL/min。

5.1.6 空气流速：500mL/min。

5.1.7 记录仪纸速：5 mm/min。

5.1.8 衰减：根据样品中被测组分的响应值大小，调节记录仪的衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：采样标准工作液单点外标的峰高或峰面积计算法。

5.2.2 标准工作溶液。

5.2.2.1 使用次数

a) 用于测定校正因子的标准工作溶液，仅用一次。

b) 每次分析时使用的标准样品，按 4.3 制备。

5.2.2.2 标准工作溶液制备方法

a) 储备溶液：称取 100mg 氯苯 (2.2.1)，于 100mL 容量瓶中，用甲醇 (2.2.7) 溶解，定容并混匀，该储备溶液的浓度为 1000mg/L。

b) 中间溶液：用 10mL 单标线吸管取储备液 10mL，置于 100mL 容量瓶中，用乙醇 (2.2.8) 定容，该中间溶液的浓度为 100.0mg/L。

c) 气相色谱分析用标准工作溶液：根据 GC 检测器的灵敏度和及线性要求，用乙醇 (2.2.8) 稀释中间溶液，配制成几种不同浓度的标准工作溶液，现用现配制。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用标准样品的条件

a) 标准样品进样体积与试样进样体积相同，并在同一次分析中进行。

b) 标准样品的响应值应接近试样的响应值。

c) 仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样两次，其峰高或峰面积相对偏差不大于 5%，即可认为仪器处于稳定状态。

5.3 试验

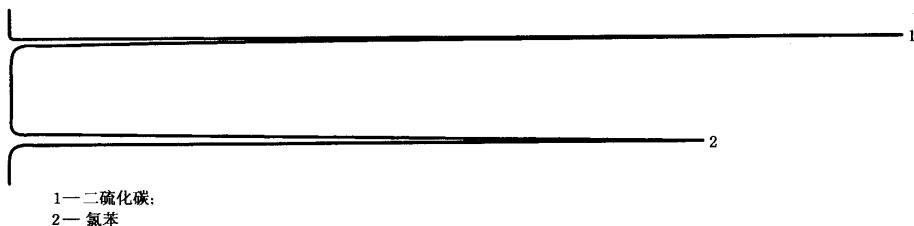
5.3.1 进样：微量注射器进样。

5.3.2 进样量：1~2 μ L。

5.4 色谱图的考查

5.4.1 标准色谱图

在最佳操作条件下的标准色谱图见下图。



5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分的出峰顺序：二硫化碳，氯苯。

5.4.2.2 保留值：以试样的相对保留时间和标样的相对保留时间比较来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当于测定标样的实际保留时间变化为基准。

5.4.2.3 鉴定的辅助方法：用另一根极性不同的色谱柱进行分离鉴定，如 10% PEG-20M。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰测量：峰高或峰面积。

5.4.3.2 计算：外标法。

水样中氯苯的浓度按以下公式计算：

$$X=AE/A_EK$$

式中：

X ——试样中氯苯的浓度，mg/L；

E ——标样中氯苯的浓度，mg/L；

A_E ——标样测得氯苯的峰高（mm）或峰面积；

A ——萃取液中氯苯的峰高（mm）或峰面积；

K ——浓缩系数：

$$K=V_2/V_1$$

式中：

V_2 ——被萃取水样体积，mL；

V_1 ——萃取液二硫化碳的体积，mL。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准溶液色谱图中氯苯的相对保留时间，确定被测试样中的氯苯。

6.2 定量结果

6.2.1 根据计算公式，计算出水样中氯苯的含量，结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密密度：四个实验室测定浓度为 0.40mg/L 的水样，再现性相对标准差为 4.1%；重复性相对标准差为 3.9%。

6.2.3 准确度：四个实验室分别对工业废水进行加标回收率测定，对浓度范围为 0.02~0.50mg/L 的废水进行加标测定，其回收率为 83%~105%。

附 录 A

二硫化碳的提纯处理

在 500mL 分液漏斗中加 200mL 二硫化碳，加入 1 : 100 的甲醛-硫酸溶液 20mL，多次萃取直至硫酸层无色为止。向净化后的二硫化碳中加 20mL 2% 硫酸钠水溶液洗至中性。二硫化碳用无水硫酸钠干燥，重蒸后备用。

46. 氯苯系化合物检测方法标准

水源水中氯苯系化合物卫生 检验标准方法 气相色谱法

GB 11938—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中氯苯系化合物。

本标准适用于水源水中氯苯系化合物的测定。本法的最低检测浓度六氯苯为 $0.02\mu\text{g/L}$ ，二氯苯为 $1.2\mu\text{g/L}$ 。测量范围六氯苯为 $0.02\sim 20\mu\text{g/L}$ ，二氯苯为 $1.2\sim 1000\mu\text{g/L}$ 。

2 原理

用石油醚提取水中氯苯系化合物，经净化后，用气相色谱（电子捕获检测器）法分离、测定。本法适用于对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯、1, 2, 3, 5-四氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、五氯苯、六氯苯等十一种化合物的定量分析。

3 试剂或材料

本法使用的溶剂、试剂应不含干扰物质，使用前需测定空白值。

3.1 石油醚，沸程 30~60℃。

3.2 浓硫酸。

3.3 无水硫酸钠，粒状。

3.4 苯。

3.5 异辛烷。

3.6 氯化钠。

3.7 硫酸钠溶液 (2%)：称取 20.0g 硫酸钠 (3.3)，溶于纯水中，稀释至 1000mL。

3.8 氯苯系化合物标准贮备液：称取对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯、1, 2, 3, 5-四氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、五氯苯、六氯苯各 100mg 分别置于 100mL 容量瓶中，加异辛烷溶解后，并稀释至 100mL；此溶液 1.00mL 含 1.00mg 各氯苯化合物（六氯苯先用少量苯溶解）。

3.9 氯苯系化合物中间溶液：用异辛烷分别稀释 10.0mL 二氯苯贮备液至 100mL，配成 1.00mL 含 100 μ g 二氯苯；稀释 1.0mL 三氯苯、四氯苯、五氯苯、六氯苯贮备液至 100mL，配成 1.00mL 含 10.0 μ g 三氯苯、四氯苯、五氯苯、六氯苯。

3.10 气相色谱用的混合标准使用液：根据检测器的灵敏度及线性要求，用石油醚配制相适应浓度的混合标准使用溶液。

3.11 固定相：把 2%有机皂土+2%DC-200 涂渍在上试 101 白色担体上（硅烷化 80~100 目）或 chromosorb W 上（AW-DMCS 60~80 目）。

4 仪器或设备

4.1 气相色谱仪。

4.1.1 电子捕获检测器：氬或镍-63。

4.1.2 色谱柱：长 2m，内径 3mm 硬质玻璃。

4.2 微量注射器：10 μ L。

4.3 分液漏斗：500mL。

4.4 KD 浓缩器。

5 采样

将水样采集在具磨口塞的玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 样品处理

6.1.1 提取：取 250mL 水样，置于 500mL 分液漏斗中，加 5g 氯化钠（3.6），溶解后，再加入 20mL 石油醚（3.1），振摇，时时放气，然后置于振荡器上振摇 10min，取下分层，放出水层。

6.1.2 净化：提取液中加 2.5mL 浓硫酸（3.2），轻轻振摇（防止发热，注意时时放气），静置分层，放出硫酸层。重复上述操作，直至硫酸层无色为止。加入 25mL 2% 硫酸钠溶液（3.7），振摇洗去残留硫酸，静置分层，放出水层。石油醚经无水硫酸钠（3.3）脱水，收集石油醚层于 KD 浓缩器（4.4）浓缩至 1.0mL 或依检测器灵敏度选择浓缩的体积供色谱分析。

6.2 气相色谱分析

6.2.1 色谱条件

6.2.1.1 载气：高纯氮，40~60mL/min。

6.2.1.2 气化室温度：160℃。

6.2.1.3 检测器温度：160℃。

6.2.1.4 柱箱温度：120℃。

6.2.1.5 进样量：1~5 μ L。

6.2.2 色谱分析：取上述浓缩样品注入色谱仪，记录色谱峰的保留时间和峰高，用保留时间确定水中氯苯系化合物。根据峰高，从校准曲线上查出氯苯系化合物的含量。

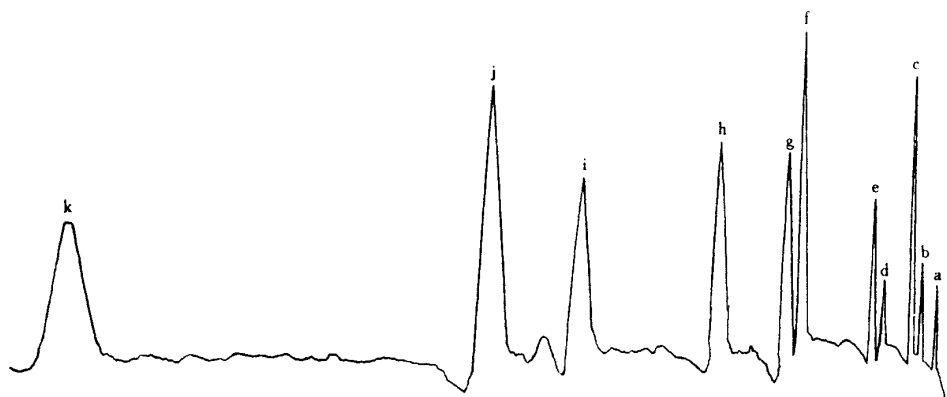
6.2.3 校准曲线的绘制：将一系列混和标准使用液注入色谱仪，制备各种化合物的校准曲线。

6.3 色谱图考察

6.3.1 标准色谱图见下图。

6.3.2 色谱条件见 6.2.1。

6.3.3 组分出峰顺序：对二氯苯、间二氯苯、1, 3, 5-三氯苯、邻二氯苯；1, 2,



4-三氯苯、1, 2, 3, 5-四氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯、五氯苯、六氯苯。

6.3.4 保留时间

a. 对二氯苯	1min 52s
b. 间二氯苯	2min 23s
c. 1, 3, 5-三氯苯	3min 1s
d. 邻二氯苯	4min 39s
e. 1, 2, 4-三氯苯	4min 53s
f. 1, 2, 3, 5-四氯苯	8min 20s
g. 1, 2, 4, 5-四氯苯	9min 17s
h. 1, 2, 3-三氯苯	13min 20s
i. 1, 2, 3, 4-四氯苯	20min 2s
j. 五氯苯	24min 1s
k. 六氯苯	45min 13s

7 结果计算

如果用校准曲线定量,按式(1)计算。如果用单个标准定量,按式(2)计算。

$$c=c_1 \times \frac{V_2}{V_1} \times 1000 \quad (1)$$

式中: c ——水样中氯苯系化合物单个组分的浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_1 ——相当于标准的浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 ——水样体积, mL;

V_2 ——提取液体积, mL。

$$c_{\text{样}} = \frac{h_{\text{样}} \cdot c_{\text{标}} \cdot Q_{\text{标}}}{h_{\text{标}} \cdot Q_{\text{样}} \cdot K} \quad (2)$$

式中: $c_{\text{样}}$ ——水样中氯苯系化合物单个组分的浓度, $\mu\text{S/L}$;

$h_{\text{样}}$ ——样品中氯苯系化合物单个组分的峰高或面积, mm 或 cm^2 ;

$c_{\text{标}}$ ——标准溶液的浓度, $\mu\text{g/L}$;

$Q_{\text{标}}$ ——标准溶液的进样量, μL ;

$h_{\text{标}}$ ——标准溶液中氯苯系化合物单个组分的峰高或面积, mm 或 cm^2 ;

$Q_{\text{样}}$ ——样品溶液的进样量, μL ;

K ——浓缩系数, 水样的体积和提取液最后定容体积的比值。

8 精密度和准确度

对氯苯系化合物浓度范围为 $1.6 \sim 32 \mu\text{g/L}$ 和 $50 \sim 2\,800 \mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定, 其相对标准差分别为 $3.1 \sim 9.6\%$ 和 $5.0 \sim 14.2\%$, 回收率为 $80.3 \sim 93.8\%$ 。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由北京市环境保护监测中心、北京市卫生防疫站和哈尔滨卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人岳志孝、吴述绣、姜光增。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

47. 二硝基苯类和硝基氯苯类检测方法标准

水源水中二硝基苯类和硝基氯苯类 卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11939—89

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中二硝基苯类和硝基氯苯类化合物。

本标准适用于水源水中二硝基苯类和硝基氯苯类化合物的测定。若取 250mL 水样，最低检测浓度：间硝基氯苯、对硝基氯苯、邻硝基氯苯为 $0.04\mu\text{g/L}$ ；对二硝基苯为 $0.08\mu\text{g/L}$ ；间二硝基苯为 $0.4\mu\text{g/L}$ ；邻二硝基苯为 $0.2\mu\text{g/L}$ ；2, 4-二硝基氯苯为 $0.2\mu\text{g/L}$ 。

2 原理

水中二硝基苯类、硝基氯苯类化合物经溶剂萃取（用苯或苯与乙酸乙酯混合溶剂）或用 GDX-502 聚二乙烯基苯多孔小球吸附，浓缩或直接用电子捕获检测器进行测定。其出峰顺序为 a. 间硝基氯苯；b. 对硝基氯苯；c. 邻硝基氯苯；d. 对二硝基苯；e. 间二硝基苯；f. 邻二硝基苯；g. 2, 4-二硝基氯苯。

测定结果用各异构体的含量之和表示。

3 试剂或材料

3.1 苯（重蒸馏）。

3.2 乙酸乙酯。

3.3 GDX-502 聚二乙烯基苯多孔小球（80~100 目）。

3.4 二硝基苯类和硝基氯苯类标准贮备液：准确称取对硝基氯苯、间硝基氯苯、邻硝基氯苯、对二硝基苯、间二硝基苯、邻二硝基苯、2, 4-二硝基氯苯各 0.5000g，分别用苯溶解。并定容至 50mL。此溶液 100mL 含 10.0mg 二硝基苯类、硝基氯苯类化合物。

3.5 二硝基苯类和硝基氯苯类标准溶液分别稀释成下列浓度。

对硝基氯苯	0	0.025	0.050	0.075	0.101 μ g/mL
间硝基氯苯	0	0.025	0.050	0.075	0.101 μ g/mL
邻硝基氯苯	0	0.025	0.050	0.075	0.10g μ g/mL
对二硝基苯	0	0.050	0.10	0.15	0.20 μ g/mL
间二硝基苯	0	0.50	1.0	1.5	2.0 μ g/mL
邻二硝基苯	0	0.25	0.50	0.75	1.05 μ g/mL
2, 4-二硝基氯苯	0	0.25	0.50	0.75	1.0 μ g/mL

5.6 二硝基苯类和硝基氯苯类混合标准溶液：按二硝基苯类、硝基氯苯类标准的各组分的线性范围，配成不同浓度的混合标准溶液。

3.7 固定相。

3.7.1 固定液：丁二酸二乙二醇聚酯（DEGS）。

3.7.2 载体：chromosorb-W 担体（60~80 目）。用 5% 溴化钾溶液浸泡半小时，过滤，烘干。

4 仪器或设备

4.1 气相色谱仪。

4.1.1 电子捕获检测器。

4.1.1.1 氚源检测器：柱温 160℃；气化室温度 200℃；检测器温度 200℃。

4.1.2 固定相：5% 丁二酸二乙二醇聚酯为固定液涂在 chromosorb-W 担体（60~80 目）上。

4.1.3 色谱柱：长 2m，内径 3mm 的硬质玻璃管。

4.2 500mL 分液漏斗。

4.3 50mL 容量瓶。

4.4 KD 浓缩器。

4.5 5mL 微量注射器。

4.6 吸球。

4.7 玻璃吸附管按图 1 要求自制。

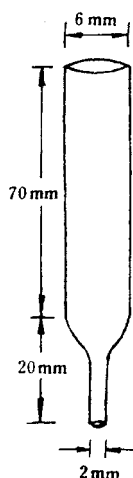


图 1 玻璃吸附管

4.8 玻璃棉。

5 采样

将水样采集在具有磨口塞的玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 萃取或吸附

6.1.1 萃取：取 250mL 水样，置于 500mL 分液漏斗中，加入 50mL 乙酸乙酯振摇 5min，静置分层。分出乙酸乙酯层，再加入 20mL 苯，振摇 5min。静置分层后将苯层分出，将乙酸乙酯与苯合并。加 1g 无水硫酸钠脱水，在 70℃ 水浴上减压浓缩至 1.0mL 供测定用。

6.1.2 吸附：取 250mL 水样，置于 500mL 分液漏斗中，连接好吸附装置。然后

以 3mL/min 的流速进行抽滤。抽滤结束后，取下吸附柱。用吸球吹去柱内残留的水，加入 1.0mL 苯洗脱，收集洗液于 KD 浓缩瓶中。定容至 1.0mL，供测定用。

6.2 色谱分析

6.2.1 色谱条件选择：

6.2.1.1 氚钨源检测器：同 4.1.1.1。

6.2.1.2 载气流量：选择达到合适分辨率的流量。

6.2.2 取 2mL 上述浓缩液注入色谱仪，记录色谱峰高或峰面积，从校准曲线上分别查出二硝基苯类和硝基氯苯类化合物的各组分浓度。

6.2.3 校准曲线的绘制：分别吸取各标准溶液 2mL 注入色谱仪，以测得的峰高或面积为纵坐标，二硝基苯类和硝基氯苯类异构体的浓度为横坐标。分别绘制校准曲线。

6.3 色谱图的考察

6.3.1 标准色谱图见图 2。

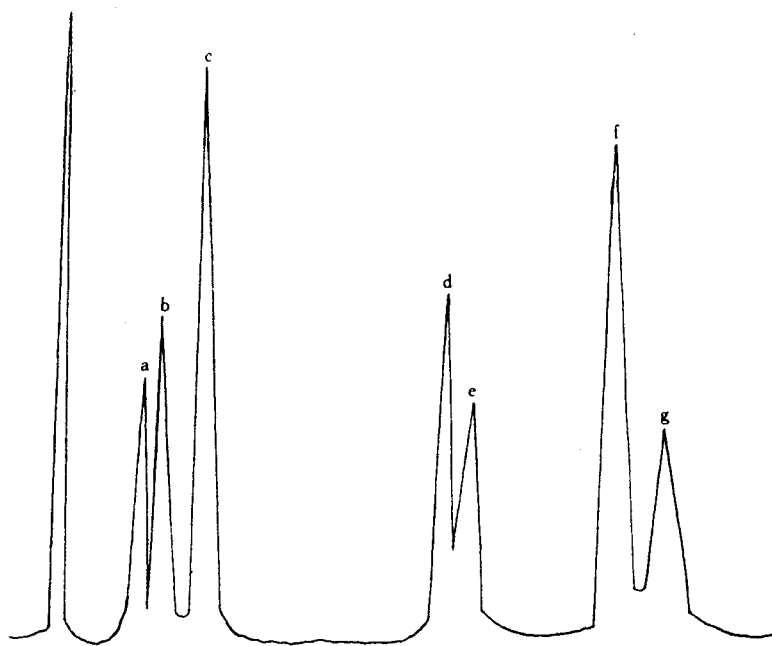


图 2 硝基苯类、硝基氯苯类化合物色谱图

6.3.2 色谱条件见 6.2.1。

6.3.3 出峰顺序：间硝基氯苯、对硝基氯苯、邻硝基氯苯、对二硝基苯、间二硝

基苯、邻二硝基苯、2, 4-二硝基氯苯。

6.3.4 保留时间

a. 间硝基氯苯	1min30s
b. 对硝基氯苯	1min41s
t. 邻硝基氯苯	2min
d. 对二硝基苯	10min25s
e. 间二硝基苯	10min56s
f. 邻二硝基苯	15min47s
g. 2, 4-二硝基苯	17min55s

7 结果计算

$$c=c_1\times\frac{V_2}{V_1}\times1000$$

式中：c——水样中二硝基苯类及硝基氯苯类各异构体的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

c_1 ——相当于各异构体标准的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——水样体积，mL；

V_2 ——萃取浓缩液体积或洗脱液的体积，mL。

8 精密度和准确度

同一实验室对不同浓度的加标水样测定结果，相对标准偏差为 3.4~8.2%；回收率 87%以上。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由哈尔滨市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人王新华、孙润泰、姜光增、张洪印。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

48. 1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、 1, 2, 4-三氯苯检测方法标准

水质 1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、 1, 2, 4-三氯苯的测定 气相色谱法

GB/T 17131—1997

1 适用范围

1.1 本标准适用于水和废水中 1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2, 4-三氯苯的测定。

1.2 本方法最低检出浓度 ($\mu\text{g/L}$): 1, 2-二氯苯为 2; 1, 4-二氯苯为 5; 1, 2, 4-三氯苯为 1。

2 试剂和材料

2.1 载气: 高纯氮, 纯度 99.99%。

2.2 配制标准样品和试样预处理的试剂和材料。

2.2.1 石油醚: 沸程 30~60℃, 分析纯。在色谱分析条件下无干扰峰出现, 否则应经全玻璃蒸馏器进行重蒸馏。

2.2.2 硫酸: $\rho=1.84\text{g/mL}$, 分析纯。

2.2.3 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 分析纯。在 300℃烘箱中烘烤 4h, 置于干燥器中冷却至室温, 装入玻璃瓶。

2.2.4 氯化钠 (NaCl): 分析纯。

2.2.5 实验用水: 二次蒸馏水。

2.2.6 异辛烷: 分析纯。

2.2.7 苯: 优级纯。

2.2.8 色谱标准物。

2.2.8.1 1, 2-二氯苯, 色谱纯。

2.2.8.2 1, 4-二氯苯: 色谱纯。

2.2.8.3 1, 2, 4-三氯苯: 色谱纯。

2.2.9 储备溶液: 称取色谱标准物 (2.2.8) 各 100mg, 分别置于 100mL 容量瓶中, 用异辛烷 (2.2.6) 和苯 (2.2.7) 溶解, 定容至 100mL, 储备溶液浓度为 1.00mg/mL。

2.2.10 中间溶液: 用 1mL 单标线吸管取储备溶液 (2.2.9) 各 1mL, 置于 100mL 容量瓶中, 用石油醚 (2.2.1) 稀释至刻度。

2.2.11 气相色谱分析用标准工作溶液: 根据 GC 检测器的灵敏度及线性要求, 用石油醚 (2.2.1) 分别稀释中间溶液 (2.2.10), 配制成几种不同浓度的标准工作溶液, 在 2~5℃ 避光储存, 两个月内有效。

2.2.12 硫酸钠溶液: 20g 硫酸钠溶于纯水中, 稀释至 1000mL。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 填充物: 见 3.3.1。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂: 甲苯, 优级纯。

3 仪器

3.1 带电子捕获检测器的气相色谱仪。

3.2 检测器类型: ECD, 采用 ^{63}Ni 放射源。

3.3 色谱柱: 硬质玻璃柱, 长 2m; 内径 2~3mm。

3.3.1 色谱柱类型: 填充柱。

3.3.1.1 载体: 101 白色硅烷化担体, 80~100 目。

3.3.1.2 固定液:

a) 有机皂土、最高使用温度为 180℃。

b) DC-200, 最高使用温度为 200℃。

3.3.2 涂渍固定液的方法：静态法。

3.3.3 色谱固定相：3% 有机皂土 + 3% DC-200/101 白色硅烷化担体，80～100 目。

3.3.4 色谱柱的老化：用较低的载气流速通入氮气，在 1h 内升至 120℃，在此温度老化 8h，在老化过程中注入较浓的混合标准样品。

3.3.5 色谱柱的柱效能和分离度：在给定的条件下，色谱柱总的分离度大于 0.9。

3.4 试样预处理时使用的仪器和试剂

3.4.1 样品瓶：1000mL 具塞磨口玻璃瓶。

3.4.2 分液漏斗：500mL。

3.4.3 电动振荡器。

3.4.4 微量注射器：5 μ L。

4 样品

4.1 水样采集和保存方法

4.1.1 水样采集：用玻璃瓶采集样品，样品应充满瓶子，并加盖瓶塞，不得有气泡。

4.1.2 水样保存：采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 2～5℃ 冰箱中保存，不得多于 7d。

4.2 试样的预处理

4.2.1 水样处理：缓慢地摇匀水样，准确量取 250mL（或视水样浓度而定），置于 500mL 分液漏斗中，加入 5～7g 氯化钠，使其溶解，再加入 20mL 石油醚，摇 1min 左右，注意放气，然后置于电动振荡器上振荡 10min，取下静置分层后，放出水层，萃取液供净化用。

4.2.2 萃取液净化：在萃取液中加入 2～2.5mL 硫酸（2.2.2），开始轻轻振摇，并不断放气。静置分层后，放出硫酸层。如上反复净化，直至硫酸液清澈为止。放出硫酸层后，加入 25mL 硫酸钠溶液（2.2.12），振摇洗涤萃取液中残存硫酸，洗涤后静置分层，放出下部水层。如上反复洗涤至溶液为中性为止。石油醚萃取液通过盛有 5g 左右无水硫酸钠的漏斗脱水（漏斗下部用玻璃棉支托无水硫酸钠），最后用 5mL 左右石油醚洗涤漏斗。脱水后的萃取液收集于容量瓶内，定容至 25mL，供色谱分析。

注意：如萃取液发生乳化时，可加入 3~5 滴浓硫酸破乳，然后放出水层，再净化。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

5.1.1 载气流速：60mL/min。

5.1.2 色谱柱温度：110℃。

5.1.3 汽化室及检测室温度：160℃。

5.1.4 记录仪

5.1.4.1 纸速：5mm/min。

5.1.4.2 衰减：根据样品中被测组分的响应值大小，调节记录仪的衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：采用标准工作液单点外标峰高或峰面积计算法。

5.2.2 标准工作溶液

5.2.2.1 使用次数：使用标准样品（2.2.11）周期性的重复校准，视色谱仪的稳定性决定重复校准周期的长短。

5.2.2.2 标准工作溶液（标样）的制备：见 2.2.11。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用校准标样的条件：

a) 校准标样的进样体积与试样进样体积相同；响应值应接近试样的响应值。

b) 调节仪器的重复性条件，一个样品连续注射进样测定两次，其峰高或峰面积相对偏差不大于 7%，即可认为仪器处于稳定状态。

c) 校准标样与试样尽可能同时进行分析，直接与单项标准比较而测定某氯苯类化合物的浓度。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式（1）校准：

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i \quad (1)$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量，mg/L；

E_i ——标准溶液中组分 i 的含量，mg/L；

A_i ——试样中组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积；

A_E ——标准溶液中组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积。

5.3 试验

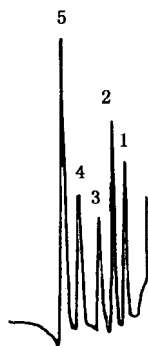
5.3.1 进样：微量注射器进样，进样量为 5.0 μ L。

5.3.2 纸速：5mm/min。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图

色谱分析条件见 5.1，氯苯类化合物的气相色谱图见图 1。



1—1, 4-二氯苯；2—1, 3-二氯苯；
3—1, 3, 5-三氯苯；4—1, 2-二氯苯；
5—1, 2, 4-三氯苯

图 1 氯苯类化合物的气相色谱图

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 各组分的洗脱次序：1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、1, 2, 4-三氯苯。

5.4.2.2 保留值：以试样的保留时间和标样的保留时间相比较来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准。

5.4.2.3 检验可能存在的干扰：可采用另外极性不同的色谱柱进行分离鉴定。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰测量：峰高或峰面积。

5.4.3.2 计算：外标法。水样中各组分的浓度按式 (2) 计算：

$$X_i = \frac{E_i A_i Q_E}{A_E Q_i K} \quad (2)$$

式中： X_i ——水样中组分 i 的浓度，mg/L；

E_i ——标样中组分 i 的浓度，mg/L；

A_E ——标样测得组分 i 的峰高 (mm) 或峰面积;

A_i ——萃取液中组分 i 的峰高 (mm) 或峰面积;

Q_E ——标样进样体积, μL ;

Q_i ——萃取液进样体积, μL ;

K ——浓缩系数;

V_2 ——被萃取水样体积, mL;

V_1 ——萃取液石油醚的体积, mL。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 根据计算公式, 计算出组分的含量, 结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度

三个实验室在工业废水中加入氯苯标准混合物, 测定并计算出精密度, 列于表 1 中。

表 1 3 个实验室的精密度数据

化合物	测定均值,mg/L	标准偏差,mg/L	相对标准偏差, %
1,4-二氯苯	0.064~0.011	0.004~0.007	3.6~10.3
1,2-二氯苯	0.030~0.013	0.003~0.008	5.9~9.7
1,2,4-三氯苯	0.015~0.016	0.001~0.002	6.5~11.1

6.2.3 准确度

三个实验室分别对工业废水进行加标回收率测定, 加标回收率 1, 4-二氯苯 0.064~0.16mg/L 为 85%~98%; 1, 2-二氯苯 0.032~0.064mg/L 为 87%~99%; 1, 2, 4-三氯苯 0.016~0.040mg/L 为 77%~99%。

注: 其他二氯苯、三氯苯和四氯苯的测定也可以采用本方法。

附加说明

本标准由国家环保局科技标准司标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人孙宗光、傅德黔、章安安。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

49. 多环芳烃检测方法标准

城市供水 多环芳烃的测定 液相色谱法

CJ/T 147—2001

前 言

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网济南监测站负责起草，上海监测站协助。

本标准主要起草人：贾瑞宝。

本标准参加验证单位：上海监测站、北京监测站、天津监测站、武汉监测站、成都监测站、重庆监测站、厦门监测站。

城市供水 多环芳烃的测定 液相色谱法

1 范围

本标准规定了用液相色谱分析法测定城市供水中的萘 (NPH)、荧蒹 (FLU)、苯并 (b) 荧蒹 (BbF)、苯并 (k) 荧蒹 (BkF)、苯并 (a) 芘 (BaP)、苯并 (ghi) (BPer) 和茚并 (1, 2, 3-cd) 芘 (IP)。

本标准适用于城市供水及原水中多环芳烃 (PAHs) 的测定。

取水样 500mL, 将固相萃取洗脱液浓缩到 0.5 mL, 进样量 10 μ L 最低检测质量浓度 (单位 ng/L) 为: NPH (35.5), FLU (1.2), BbF (1.7), BkF (0.05), BaP (1.0), BPer (1.3), IP (5.5)。

2 方法

硅胶基底的共价特性可使许多化学官能团 (如 C₈ 和 C₁₈) 对其表面进行化学修饰, 使水中的半挥发、不挥发性有机污染物得以保留。

本方法采用以粗颗粒 (40 μ m 左右) 硅胶为基底的 C₁₈ 键合相作为固相吸附载体, 对水中的 PAHs 进行吸附保留; 用二氯甲烷等低极性有机溶剂洗脱 PAHs 后, 用带荧光和/或紫外检测器的液相色谱仪进行定性和定量。

3 试剂和材料

3.1 液相色谱流动相: 甲醇和水。

3.1.1 甲醇: 色谱纯, 用前通过滤膜过滤和脱气。

3.1.2 水: 若用蒸馏水或去离子水, 应用滤膜 (0.2 μ m) 过滤, 要求在被测定的化合物检测限内无干扰。

3.2 配制标准样品和水样预处理用的试剂

3.2.1 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 色谱纯或分析纯 (二次蒸馏), 在测定化合物检测限内不出现色谱峰为合格。

3.2.2 四氢呋喃 (THF): 同 3.2.1。

3.2.3 异丙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$): 同 3.2.1。

3.2.4 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

3.3 标准溶液

购买市售有证的标准储备溶液。

4 仪器

4.1 玻璃器皿

所用玻璃器皿均需经铬酸洗液浸泡,洗净后自然晾干。

4.1.1 采样瓶:带磨口玻璃塞的棕色玻璃细口瓶。

4.1.2 尖底浓缩管:最小分度为 0.1 mL,容积必须进行标定,带磨口玻璃塞。

4.1.3 25 μL 微量注射器(液相色谱仪手工进样器)。

4.1.4 量筒:50mL、100mL 和 1000mL。

4.2 样品前处理装置

4.2.1 固相萃取抽滤装置(负压)或恒流蠕动泵(正压)。

4.2.2 真空泵(30L/min)。

4.2.3 SPE 固相萃取柱:填料为 40 μm 的 C_{18} 键合相(500mg)吸附剂。

4.3 高压液相色谱系统

4.3.1 HPLC 恒流泵:流速精度为 0.01 mL/min。

4.3.2 色谱柱:反相 98 (ODS) 分析柱,推荐柱长为 150 mm,内径为 4.6 mm,粒度为 5 μm 并配备 40mm 相同填料的预分离柱。

4.3.3 荧光检测器:具有激发/发射光谱扫描功能,同时具有波长程序设置功能。

4.3.4 紫外检测器:可单独使用,也可与荧光检测器串联使用。

4.3.5 数据处理系统:色谱工作站或积分仪。

5 样品

5.1 样品瓶的准备

用干净的棕色玻璃瓶作为采样瓶。

5.2 水样采集

样品必须采集在棕色玻璃瓶中,若水中有残余氯,需在每升水中加入 25mg 的硫代硫酸钠除氯,若不能立即进行样品处理,建议在采样时每升水样加入 200mL

的异丙醇作为样品稳定剂（同时也作为基体改性剂）。

5.3 水样保存

水样应置于暗处，4℃冰箱中保存，应在 24h 内尽快进行样品预处理。将吸附后的固相萃取柱直接贮存在冰箱中，在 20 天内将 PAHs 从固相萃取柱上洗脱下来，进行样品分析。

5.4 样品预处理步骤〔以 C_{18} 键合相富集柱为例，若考虑颗粒物上吸附的 PAHs，可参照附录 A（标准的附录）〕。

5.4.1 水样准备：量取 500~2000mL 水样（根据配备的液相色谱仪灵敏度和水源污染状况，可选择合适的水样体积）。每 1L 水样，加入 200mL 的异丙醇（也可在采样时加入），混合均匀。

5.4.2 SPE 柱活化及条件化：先用 2mL 二氯甲烷注入柱子，让其缓缓流过，并抽空气 5min，以去除填料中可能存在的干扰物，再加入 2 mL 的甲醇活化柱子，最后用去离子水（加入和水样相同含量的改性剂）移去活化溶剂（条件化），但注意在对 SPE 柱进行活化和条件化时，不可将柱床抽干，以防止填料层产生裂隙，使回收率降低。

5.4.3 水样富集：以 4~5mL/min 左右的流速，使水样全部通过 SPE 柱后，加 5mL 纯水，让其缓缓通过，以去除水溶性干扰物质，通入净化空气 30min，使已吸附的 SPE 柱彻底干燥。

5.4.4 洗脱与浓缩：将 2mL 二氯甲烷或四氢呋喃分两次加入柱管，分别洗下被测组分，合并后的洗脱液用氮气浓缩至 0.1 mL 以下，再定容至 0.1~0.5mL，待进样分析。

6 测定步骤

6.1 色谱条件的选择（根据仪器型号、配置状况，选择合适的色谱条件）

6.1.1 流动相：甲醇和水。根据色谱柱的柱效和分离度，选择合适的流动相比。如果用甲醇/水体系能满足样品的分离要求，就不必用其他流动相体系，如果用纯甲醇即可达到分离效果，就不要用水作为流动相成分。

6.1.2 洗脱模式及洗脱流速：采用等度洗脱，流动相为甲醇：水=80：20，洗脱速率为 1.0mL/min。如果分离效果不理想，适当增加流动相中水的比例，或考虑梯度洗脱。

6.1.3 柱箱温度控制：使用色谱柱温箱，柱箱温度为 35℃。

6.1.4 检测器波长设置

6.1.4.1 荧光检测器：本方法首先进行激发和发射光谱的扫描，根据所获光谱图，找出各化合物的特征激发和发射波长，见表 1。

表 1 多环芳烃最佳的荧光激发和发射波长

PAHs	激发波长 λ_{ex} ,mm	发射波长 λ_{ex} ,mm
FLU	226	449
BbF	302	452
BkF	302	431
BaP	297	405
BPer	302	420
IP	305	500

为获得较高方法的灵敏度，根据最优化柱系统条件下获得的各 PAHs 的保留时间，进行波长程序设置，以便使其能在最优化的激发和发射波长下进行检测。

6.1.4.2 紫外检测器：检测波长为 254nm（如果当地水源中背景干扰严重，影响了检测，可选用其他紫外波长）。

6.1.5 数据记录和处理系统：各型色谱工作站均可使用，色谱工作站兼有积分仪功能。同时还具有双通道数据采集、谱图再处理及精确的定性定量分析等功能。

若采用积分仪，要进行合理的参数设置，以便记录下理想的谱图。

6.2 标准曲线的绘制

本方法使用外标法定量。

6.2.1 标准样品的制备

根据液相色谱仪的线性工作范围，选择不同浓度的标准工作溶液（至少 5 个点），所用标准工作液由混合的 PAHs 标准溶液用甲醇稀释制得。系列标准工作溶液浓度见表 2。

表 2 系列标准工作溶液浓度及相关性

浓度系列	NPH mg/L	FLU μ g/L	BbF μ g/L	BkF μ g/L	BaP μ g/L	BPer μ g/L	IP μ g/L
1	2.0	20.0	8.0	8.0	20.0	32.0	20.0
2	4.0	40.0	16.0	16.0	40.0	64.0	40.0

浓度系列	NPH mg/L	FLU μg/L	BbF μg/L	BkF μg/L	BaP μg/L	BPer μg/L	IP μg/L
3	6.0	60.0	24.0	24.0	60.0	96.0	60.0
4	8.0	80.0	32.0	32.0	80.0	128.0	80.0
5	10.0	100.0	40.0	40.0	100.0	160.0	100.0
相关系数	0.999	0.999	0.999	0.997	0.998	0.996	0.999

6.2.2 标准溶液的使用

每个工作日必须测定一种或几种浓度的标准溶液以检验标准曲线，若某一化合物的测定值与期望值的相对标准偏差大于 10%，则必须重新绘制标准曲线。

6.2.3 标准曲线的表示

以响应值对浓度作标准曲线，由回归方程计算测定结果。若采用工作站，只需按已设定的样品序列依次进样，计算机自动存储标准曲线，自动计算每一次进样的测定结果；若采用积分仪，可采用常规标准曲线绘制和样品测定结果的计算方法。

6.3 样品测定

6.3.1 进样

6.3.1.1 进样方式：以注射器人工进样或自动进样器进样。

6.3.1.2 进样量：5~25μL。

6.3.1.3 操作：用待测试样调湿微量注射器的针头及针筒，并洗涤三次，缓缓反复多次，尽可能排出针筒内气泡，迅速注射样品至 HPLC 柱头，进行 HPLC 分析，并用甲醇洗涤注射器，以备下次进样。

6.3.2 记录

由色谱工作站完成。若使用积分仪，必须准确记录积分仪参数（如放大倍数和纸速）及色谱峰的保留时间。

6.4 谱图分析

6.4.1 标准色谱图

不同厂家生产的色谱柱，化合物的峰序会略有不同，图 1 和图 2 为标准色谱图。

6.4.2 定性分析

6.4.2.1 保留值定性法：以试样的保留时间和标样的保留时间（ t_R ）、相对保留时间（ t_R' ）或 K' 值来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标准的实际保

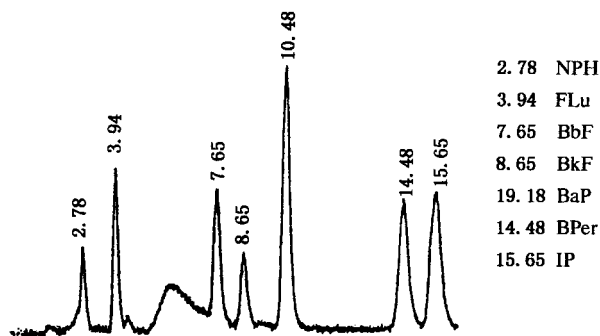


图 1 7 种 PAHs 在紫外检测条件下的色谱图 组分名见右表

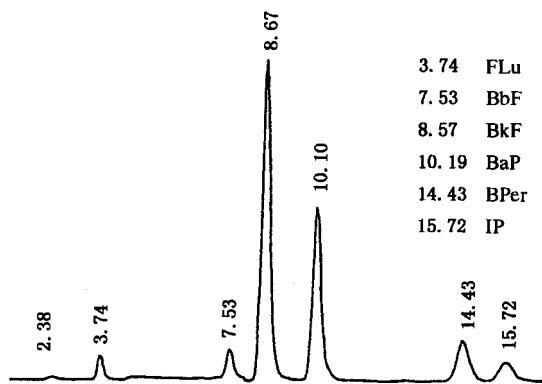


图 2 6 种 PAHs 在荧光检测条件下的色谱图 组分名见右表

留时间变化为基准。各类色谱工作站一般以保留时间的 $\pm 5\%$ 作为窗口宽度。

6.4.2.2 鉴定的辅助方法：主要采用增加标样使峰值增高的方法，或用停泵扫描测定各组分荧光激发和发射光谱与对应标准的荧光谱对比的方法来协助定性。

6.4.3 定量分析

用外标法计算。

7 计算

采用色谱工作站，计算机自动计算出各组分的含量，单位 $\mu\text{g/L}$ 。

根据式 (1) 计算样品浓度：

$$\rho_i = \rho_0 V_t / V_s \quad (1)$$

式中； ρ_i ——试样中组分质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_0 ——固相萃取洗脱液质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_t ——固相萃取洗脱液浓缩后定容体积， mL ；

V_s ——水样体积， mL 。

如果采用积分仪，按式（2）计算：

$$\rho_i = A_i B_i V_t / V_i V_s \tag{2}$$

式中： ρ_i ——试样中组分的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——试样中组分的进样量对峰高（或峰面积）的比值， ng/mm （或 ng/mm^2 ）；

B_i ——样品中组分峰高（或峰面积）， mm 或 (mm^2) ；

V_t ——萃取液浓缩后的体积， μL ；

V_i ——注射样品的体积， μL ；

V_s ——水样体积， mL 。

8 结果的表述

8.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间，确定出被测试样中存在的组分数目和组分名称。

8.2 定量结果

8.2.1 含量的表示方法：式（1）或式（2）计算出水样中 PAHs 含量，以 $\mu\text{g/L}$ 表示，但 NPH 以 mg/L 表示。

8.2.2 精密度和准确度：8 个实验室测定两种加标浓度的人工合成水样，高低浓度的精密度和准确度分别见表 3。

表 3 8 个实验室检测多环芳烃的精密度和准确度

物质名称	NPH mg/L		FLU $\mu\text{g/L}$		BbF $\mu\text{g/L}$		BkF $\mu\text{g/L}$		BaP $\mu\text{g/L}$		BPer $\mu\text{g/L}$		IP $\mu\text{g/L}$	
加入浓度	2.0	8.0	20.0	80.0	8.0	32.0	8.0	32.0	20.0	80.0	32.0	128.0	20.0	80.0
相对标准 偏差, %	20.5	12.3	18.5	15.9	17.8	10.9	11.5	7.52	11.6	7.25	9.97	9.29	12.8	8.81

物质名称	NPH mg/L		FLU μg/L		BbF μg/L		BkF μg/L		BaP μg/L		BPer μg/L		IP μg/L	
相对误差, %	14.4	7.75	2.35	5.41	0.5	1.88	1.0	0.63	1.0	5.0	5.31	6.64	4.0	8.5
回收率, %	85.6	92.2	97.6	94.6	100.5	98.1	101.0	99.4	101	95.0	94.7	93.4	96.0	91.5

9 注意事项

9.1 质量控制

9.1.1 分析样品前，首先进行分析仪器性能校准。用一个或数个标准溶液校验标准曲线，以确定是否需要重新绘制标准曲线。

9.1.2 每批分析样品（最多 20 个）中须至少进行一份全程序空白测定，以证明分析系统处于受控状态。

9.1.3 每批分析样品（最多 20 个）中须进行平行双样和加标样测定，以证明其精密度和准确度。

9.2 使用标准样品的条件

9.2.1 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的浓度应接近试样的浓度。

9.2.2 调节仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样三次，其峰高或面积相对标准偏差小于 7%，即认为仪器处于稳定状态。

9.2.3 标准样品和试样尽可能同时进行分析，直接与单个标准比较以测定 PAHs 的浓度。

9.3 安全

9.3.1 使用的溶剂和流动相甲醇有毒，正己烷、四氢呋喃易燃，且均为挥发性试剂，溶剂蒸馏必须遵照有关规定，工作场所要有良好通风条件，严禁明火。

9.3.2 分析的 PAHs 为致癌物，因此要有保护措施。

附 录 A

(标准的附录)

考虑悬浮物所吸附的 PAHs, 可采取的措施

A1 玻璃纤维或滤膜过滤

水样先用经二氯甲烷处理过的玻璃纤维过滤, 然后用二氯甲烷洗下吸附的 PAHs, 洗脱液与富集柱的洗脱液合并; 或用经二氯甲烷处理过的滤膜过滤, 然后用二氯甲烷洗下滤膜上的 PAHs, 洗脱液与富集柱的洗脱液合并。

A2 圆盘 (disk) 萃取

A2.1 适用水样类型

地下水、饮用水、地表水, 尤其适合于含颗粒物较多的地表水。

A2.2 设备装配

将圆盘装置和真空泵联结好, 保证没有液体渗漏。

A2.3 圆盘条件化

先将 5 mL 二氯甲烷倒入盘中, 接上真空泵, 在 50kPa 下抽滤持续 5min, 停止抽气, 恢复常压, 倒入 5 mL 甲醇, 在 3~7kPa 的低真空下, 让甲醇缓缓流出, 接近抽干时, 再倒入 5 mL 去离子水, 仍然在低真空下抽滤, 直至液面接近圆盘表面时, 停止抽气, 备用。

A2.4 样品过滤与圆盘干燥

将样品倒入盘中, 在 70kPa 真空下, 以 80~120mL/min 的流速抽滤, 然后在 50kPa 的真空下抽空气干燥 5min。

A2.5 洗脱与浓缩

将 5 mL 二氯甲烷加入盘中, 在 3~7 kPa 的低真空下使待测组分充分洗脱, 将洗脱液在氮气流下浓缩至 0.05 mL, 再定容至 0.1~0.5 mL, 待样品分析。

A2.6 采用圆盘萃取方式进行地表水加标回收的准确度和精密度, 参见表 A1。

表 A1 地表水加标回收的回收率 (disk 方式) 和相对标准偏差 *RSD* (%)

PAHs	加标范围, ng/L	分析次数	平均回收率, %	<i>RSD</i> , %
NPH	5~10 μ g/L	7	74	17.8
FLU	40~60	9	102	8.6
BbF	16~24	10	103	13.5
BkF	16~24	10	107	7.3
BaP	40~60	10	97	5.7
BPer	64~96	10	100	8.4
IP	40~60	10	104	8.2

50. 六种特定多环芳烃检测方法标准

水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法

GB 13198—91

1 适用范围

本标准规定了测定水中多环芳烃（PAH）的高效液相色谱（HPLC）法。本标准参照采用国际标准 ISO/DIS 7981/2 高效液相色谱法分析的六种特定多环芳烃。

本标准适用于饮用水、地下水、湖库水、河水及焦化厂和油毡厂的工业污水中荧蒽、苯并（b）荧蒽、苯并（k）荧蒽、苯并（a）芘、苯并（ghi）芘、茚并（1, 2, 3-cd）芘六种多环芳烃的测定。

本法用环己烷提取水中多环芳烃，提取液通过弗罗里硅土柱，PAH 吸附在柱上，用丙酮加二氯甲烷混合溶液脱附 PAH 后，用配备荧光和（或）紫外检测器的高效液相色谱仪测定。本方法对六种 PAH 通常可检测到 ng/L 水平。

水样中若存在可被共萃取的能产生荧光信号或熄灭荧光的物质对本法也有干扰。本法用弗罗里硅土柱层析净化分离，可降低荧光背景。

2 试剂和材料

2.1 高效液相色谱流动相为水和甲醇的混合溶液。

2.1.1 甲醇：分析纯，用全玻璃仪器重蒸馏，要求有足够低的空白。

2.1.2 水：电渗析水或蒸馏水，加高锰酸钾在碱性条件下重蒸。在测定的化合物检测限内未观察到干扰。

2.2 配制标准样品和水样预处理使用的试剂和材料。

2.2.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：用全玻璃蒸馏器重蒸馏，在测定化合物检测限内不出现色谱干扰为合格。

2.2.2 丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)：同 2.2.1。

2.2.3 环己烷：分析纯，同 2.2.1。

注：若环己烷的纯度不够，可采用附录中两种办法中的任一种进行净化。

2.2.4 无水硫酸钠 (Na_2O_4)：分析纯，在 400°C 加热 2h。

2.2.5 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

2.2.6 弗罗里硅土 (Florisil)：60~100 目，色层分析用。在 400°C 加热 2h。冷却后，用水 (2.1.2) 调至含水量为 11% (m/m)。

2.2.7 碱性氧化铝：层析用，50~200 μm ，活度为 Brockmann I 级。达到 I 级的制法如下：

将氧化铝加热至 $550 \pm 20^\circ\text{C}$ 至少 2h，冷却至 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ ，移入放有高氯酸镁的干燥器内，继续冷却，即得活度为 Brockmann I 级的氧化铝。在干燥器内可存放五天。

2.2.8 柱层析用硅胶：100 目，在 300°C 活化 4 h。

2.2.9 浓硫酸 (H_2SO_4)：分析纯。

2.2.10 标准溶液：

注：有些多环芳烃是强烈致癌的，因此操作时必须极其小心。不允许人体与多环芳烃固体物质、溶剂萃取物、多环芳烃标准品接触。多环芳烃可随溶剂一起挥发而沾附于具塞瓶子的外部，因此处理含多环芳烃的容器及实验操作过程必须使用抗溶剂的手套。被多环芳烃污染的容器可用紫外灯在 360nm 紫外线下检查，并置于重铬酸钾—浓硫酸洗液中浸泡 4h。标准溶液应在有适当设备（如合适的毒气橱、防护衣服，防尘面罩等）的实验室中配制。用固体化合物配多环芳烃标准品，在没有合适的安全设备及尚未正

确掌握使用技术之前,不能进行。

2.2.10.1 色谱标准物: 固体多环芳烃标准物为荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘及苯并(ghi)芘等六种,纯度在96%以上。采用固体标准物配制标准储备液,亦可采用经证实为合格的市售多环芳烃标准溶液配置标准储备液。

2.2.10.2 用固体多环芳烃配制标准储备液: 分别称量各种多环芳烃(2.2.10.1) 20 ± 0.1 mg,分别溶解于50~70mL环己烷(2.2.1)中,再以环己烷稀释至 100 ± 0.1 mL,配成浓度为 $200 \mu\text{g/mL}$ 单个化合物的标准储备液。若用市售溶液配制标准储备液,可在容量瓶用环己烷稀释,使标准储备液的浓度各为 $200 \mu\text{g/mL}$ 的单一化合物溶液。储备液保存在4℃冰箱中。

2.2.10.3 混合PAH标准溶液的配制: 在10mL容量瓶中加入各种PAH储备液(2.2.10.2) 1 ± 0.01 mL,用甲醇稀释至标线,使标准溶液中含各种多环芳烃的浓度各为 $20 \mu\text{g/mL}$ 的混合PAH标准溶液。标准液保存在4℃冰箱中。

2.2.10.4 标准工作溶液: 根据仪器灵敏度及线性范围的要求,取不同量的混合PAH标准溶液(2.2.10.3),用甲醇(2.1.1)稀释,配制成几种不同浓度的标准工作溶液。

3 仪器

3.1 高效液相色谱仪: 带荧光和紫外检测器的高效液相色谱仪。

3.1.1 恒流梯度泵系统。

3.1.2 反相柱: 填料为 Zorbax $5 \mu\text{ODS}$,柱长250mm,内径4.6 mm。

3.1.3 荧光检测器: 荧光分光光度计检测器,激发波长280 nm,发射光波长大于389 nm截止点;荧光光度计检测器应有激发用的色散光系统和可用滤光片或色散光学系统的荧光发射部分。

3.1.4 紫外-可见光检测器: 可调波长紫外检测器或固定波长为254nm的紫外检测器,可单独使用,也可以与荧光检测器联用。

3.1.5 记录仪: 与检测器匹配。

3.1.6 微量注射器: 规格为5,10,50,100及 $500 \mu\text{L}$ 。

3.1.7 恒温水浴(或恒温柱箱)。

3.2 采样瓶: 1 L具磨口玻璃塞的棕色玻璃细口瓶。

3.3 振荡器：调速，配备自动间歇延时控制仪。

3.4 玻璃器皿：

3.4.1 分液漏斗：1000mL，玻璃活塞不涂润滑油。

3.4.2 碘量瓶 200mL。

3.4.3 层析柱：

3.4.3.1 净化环己烷层析柱：长 500mm，内径 25 mm，玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。

3.4.3.2 样品预处理层析柱：长 250mm，内径 10mm，玻璃活塞不涂润滑油的玻璃柱。

3.4.4 K-D 浓缩瓶：25mL，带刻度，容积必须进行标定，带磨口玻璃塞。

3.4.5 K-D 蒸发瓶：500mL。

3.4.6 K-D Snyder 柱：三球，常量。

3.4.7 K-D Snyder 柱：二球，微量。

3.4.8 量筒：500mL。

3.5 玻璃毛或玻璃纤维滤纸：在 400℃加热 1 h。冷却后，保存在具塞磨口的玻璃瓶中。

3.6 沸石：在 00℃ 加热 1 h。冷却后，保存在具塞磨口的玻璃瓶中。

4 样品

4.1 样品的性质

4.1.1 样品名称：水样。

4.1.2 样品状态：液体。

4.1.3 样品稳定性：水样中的 PAH 对光敏感。

4.2 水样采集和储存方法

4.2.1 水样采集：样品必须采集在玻璃容器中，采样前不能用样品预洗瓶子，以防止样品的沾染或吸附。防止采集表层水，保证所采样品具有代表性。在采样点采样及盖好瓶塞时，样品瓶要完全注满，不留空气。若水中有残余氯存在，要在每升水中加入 80mg 硫代硫酸钠（2.2.5）除氯。

4.2.2 水样保存：水样应放在暗处，4℃冰箱中保存；采样后应尽快在 24h 内进行萃取。萃取后的样品在 40 天内分析完毕。

4.3 水样预处理

4.3.1 水样的萃取：摇匀水样，用 500mL 量筒（3.4.8）量取 500mL 水样（萃取所用水样体积视具体情况而定，可增减），加入 50mL 环己烷（2.2.3），手摇分液漏斗，放气几次后，安装分液漏斗于振荡器架上（3.3），振摇 5min 进行萃取。取下分液漏斗，静置约 15~30min（静置时间视两相分开情况而定），分出下层水相留待进行第二次萃取，上层环己烷相放入 200mL 碘量瓶（3.4.2）中，再用 50mL 环己烷对水样进行第二次萃取，水相弃去，环己烷萃取液并入同一碘量瓶中，加无水硫酸钠（2.2.4）至环己烷萃取液清沏，至少放置 30min，脱水干燥。

4.3.2 萃取液的净化：

4.3.2.1 饮用水的环己烷萃取液，可以不经柱层析净化，浓缩后直接进行 HPLC 分析。

4.3.2.2 地表水及工业污水用柱层析净化。

4.3.2.2.1 层析柱的装填：在玻璃层析柱（3.4.3.2）的下端，放入少量玻璃毛或玻璃纤维滤纸（3.5）以支托填料，加入 3mL 环己烷（2.2.1）润湿柱子。称 4~6g 弗罗里硅土（2.2.6）于小烧杯（3.4.9），用环己烷制成匀浆，以湿式装柱法填入上述柱中。净化地表水的柱，填充 4g 弗罗里硅土，净化污水的柱，填充 6g 弗罗里硅土。放出柱中过量的环己烷至填料的界面。

4.3.2.2.2 萃取液的净化：从层析柱（4.3.2.1）的上端加入已干燥的环己烷萃取液，全部溶液以 1~2 mL/min 流速通过层析柱，用环己烷洗碘量瓶中的无水硫酸钠三次，每次 5~10mL，环己烷洗涤液亦加入层析柱，回收通过柱的环己烷。被吸附在柱上的 PAH 用丙酮（2.2.2）和二氯甲烷（2.2.1）的混合溶液解脱。地表水用 100mL（88mL 丙酮+12mL 二氯甲烷）脱附；污水用 75mL（15mL 丙酮+60mL 二氯甲烷）脱附。解脱液收集于已联接 K-D 蒸发瓶（3.4.5）的 K-D 浓缩瓶（3.4.4）中，加入两粒沸石（3.6），安装好三球 Snyder 柱（3.4.6）、待浓缩。

4.3.2.3 试样的浓缩：将 K-D 浓缩装置的下端浸入通风橱中的水浴锅（3.7）中，在 65~70℃的水温下浓缩至约 0.5 mL，从水浴锅上移下 K-D 浓缩装置，冷却至室温，取下三球 Snyder 柱，用少量丙酮洗柱及其玻璃接口，洗涤液流入浓缩瓶中。加入一粒新沸石，装上二球 Snyder 柱（3.4.7），在水浴锅中如上述浓缩，定容至 0.3~0.5mL，留待 HPLC 分析。

注：甲醇、环己烷、二氯甲烷及丙酮等是易燃的有机溶剂，应在通用橱中操作。

5 操作步骤

5.1 调整仪器

安装高效液相色谱仪，使其达到预期的分离效果，预热运转至获得稳定的基线。

5.1.1 柱温：35℃。

5.1.2 流动相组成：

A 泵：85％水（2.1.2）+15％甲醇（2.1.1）（V/V）。

B 泵：100％甲醇（2.1.1）。

5.1.3 洗脱：视柱的性能可采用下列方式的一种进行洗脱，或按柱的性能选择条件。

5.1.3.1 恒溶剂洗脱：以 92％B 泵和 8％A 泵流动相组成，等浓度洗脱。

5.1.3.2 梯度洗脱：

以 60％B 泵+40％A 泵的组成洗脱，保持 20min；

以 3％B/min 增量至成为 96％B+4％A 泵的组成，保持至出峰完。

以 8％B/min 减量至成为 60％B 泵+40％A 泵的组成，保持 15min，使流动相组成恒定，为下一次进样准备好条件。

5.1.4 流动相流量：30mL/hr 恒流；或按柱的性能选定流量。

5.1.5 检测器：

5.1.5.1 荧光检测器（3.1.3）波长的选择：

a. 荧光分光光度计检测器：六种 PAH 在荧光分光光度计特定的条件下最佳的激发和发射波长如表 1。

表 1 六种多环芳烃最佳的荧光激发和发射波长

化 合 物	激发波长 λ_{ex} , nm	发射波长 λ_{ex} , nm
荧蒹	365	462
苯并(L)荧蒹	302	452
苯并(k)荧蒹	302	431
苯并(a)芘	297	450 或 430
苯并(ghi)芘	302	419 或 407
茚并(1,2,3-cd)芘	300	500

水样中含茚并(1, 2, 3-cd) 芘时选 $\lambda_{\text{ex}}=340\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=450\text{nm}$ 较好, 在此波长下茚并(1, 2, 3-cd) 芘的荧光强度较高; 否则选 $\lambda_{\text{ex}}=286\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=430\text{nm}$ 对苯并(a) 芘灵敏度较高。

b. 荧光计检测器: 单色光荧光计使用 $\lambda_{\text{ex}}=300\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=460\text{nm}$ 为适宜; 滤色器荧光计在 $\lambda_{\text{ex}}=300\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}>370\text{nm}$ 下测定。

5.1.5.2 紫外检测器(3.1.4): 在 254nm 下检测 PAH。

以上几种检测器可以单独使用; 亦可以把荧光和紫外两种检测器串联使用。

5.1.6 记录器:

5.1.6.1 放大: 根据样品中被测组分含量调节记录仪放大档, 使谱图在记录纸量程内。

5.1.6.2 纸速: 0.25cm/min 。

5.2 校准

5.2.1 用外标法定量。

5.2.2 标准样品:

5.2.2.1 标准样品的制备: 在线性范围内用混合 PAH 标准溶液(2.2.10.3) 配制几种不同浓度的标准溶液, 其中最低浓度的溶液浓度应稍高于最低检测限。

5.2.2.2 高效液相色谱法中使用标准样品的条件:

a. 标准样品与试样进样体积最好相同, 两者的响应值也要相近。

b. 在工作范围内, 相对标准偏差 $<10\%$ 。

c. 标准样品与试样应尽可能同时进行分析。

5.2.2.3 使用次数: 每个工作日必须测定一种或几种浓度的标准溶液来检验校准曲线或响应因子。如若某一化合物的响应值与预期值间的偏差大于 10% , 则必须用新的标准对该化合物绘制新的校准曲线或求出新的响应因子。

5.2.3 校准数据的表示: 以响应值对进样量作校准曲线, 可得一条通过原点的直线。响应值与进样量的比值为—常数, 可用平均比值或响应因子代替标准曲线来计算测定结果。

5.3 测定

5.3.1 进样

5.3.1.1 进行方式: 以注射器人工进样。

5.3.1.2 进样量: $5\sim25\mu\text{L}$ 。

5.3.1.3 操作：用试样（4.3.2.3）润湿微量注射器（3.1.6）的针头及针筒，并洗涤三次。抽取样品，排出针筒中的气泡。迅速注射样品至 HPLC 的柱头，进行 HPLC 分析。

5.3.2 记录

5.3.2.1 放大和纸速：记录下放大倍数及纸速。

5.3.2.2 组分的色谱峰：以标样核对，记下色谱峰的保留时间及对应的化合物。

5.3.2.3 基线漂移：记下漂移值。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图

不同填料的色谱柱，化合物出峰的顺序有所不同，下图为两种不同检测器串联的十六种 PAH 标准包谱图。图 1 为紫外检测器在波长 254 nm 下的色谱图；图 2 为荧光分光光度计在 $\lambda_{\text{ex}}=286 \text{ nm}$ ， $\lambda_{\text{em}}=430 \text{ nm}$ 下的色谱图。多环芳烃标样浓度十六种化合物皆为 $2\mu\text{g/mL}$ ，进样量 $10\mu\text{g/mL}$ 。

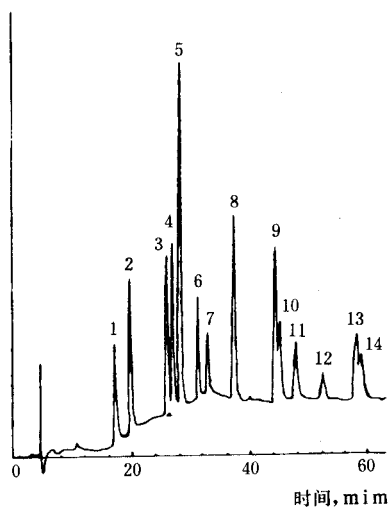


图 1 十六种 PAH 标样的 HPLC 紫外谱图

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 各组分的洗脱次序：以标准谱图相对照。图 1 和图 2 为十六种 PAH 标样在 Zorbax ODS 柱的 HPLC 图，出峰顺序为 1. 萘，2. 苊烯，3. 苊+苌，4. 菲，5. 蒽，6. 荧蒽，7. 芘，8. 苯并（a）蒽+抱，9. 苯并（b）荧蒽，10. 苯并（k）

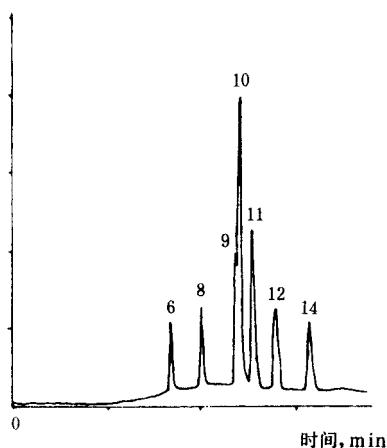


图2 十六种 PAH 标样的 HPLC 荧光谱图

荧蒽, 11. 苯并 (a) 芘, 12. 二苯并 (a, h) 蒽, 13. 苯并 (ghi) 芘, 14. 茚并 (1, 2, 3-cd) 芘。

5.4.2.2 保留值：以试样的保留时间和标样的保留时间相比较来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准。用一个化合物保留时间标准偏差的三倍计算设定的窗口宽度。

5.4.2.3 鉴定的辅助方法：可用加标样使峰高叠加的方法；或用停泵扫描，测定各组分荧光激发和发射谱图与对应标样的荧光图对比的办法来帮助鉴证化合物。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰的测量

连接峰的起点与终点之间的直线作为峰底，以峰最大值到峰底的垂线为峰高。垂线在时间坐标上的对应值为保留时间。通过峰高的中点作平行峰底的直线，此直线与峰两侧相交，两点之间的距离为半高峰宽。峰与峰底之间的面积为峰面积，等于峰底乘半高峰宽。

5.4.3.2 计算（外标法）

$$X_i = \frac{A_i \cdot B_i \cdot V_t}{V_i \cdot V_s}$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——标样中组分 i 进样量对其峰高（或峰面积）的比值， ng/mm （或 ng/

mm²);

B_i ——样品中组分 i 的峰高 (或峰面积), mm (或 mm²);

V_t ——萃取液浓缩后的总体积, μL ;

V_i ——注射样品的体积, μL ;

V_s ——水样体积, mL。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间, 确定出被测试样中存在的组分数目和组分的名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法: 按 5.4.3.2 公式计算出水样中 PHA 的含量, 以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

6.2.2 精密度: 见表 2。

表 2 不同实验室测定的精密度 (再现性)

实验室编号		1	2	3	4	5	6	7
项 目	PAH							
荧 蒽	测定平均值, ng/L	2.4	1.4	72.4	4.9 $\mu\text{g/L}$	16.9	42.8	15.2
	变异系数, %	2	6	4	10	15	13	3
	测定次数	3	6	3	6	6	6	6
苯并 (b) 荧蒽	测定平均值, ng/L	5.3	1.4	8.8	2.9 $\mu\text{g/L}$	36.0	24.2 ⁽¹⁾	40.1 ⁽¹⁾
	变异系数, %	16	12	7	8	22	11	3
	测定次数	3	6	3	6	6	6	6
苯并 (k) 荧蒽	测定平均值, ng/L	3.5	1.5	4.6	3.3 $\mu\text{g/L}$	31.8		
	变异系数, %	3	6	7	10	16		
	测定次数	3	6	3	6	6		

实验室编号		项 目						
PAH		1	2	3	4	5	6	7
苯并 (a) 芘	测定平均值,ng/L	5.5	2.2	6.0	3.9μg/L	42.6	3.3	23.7
	变异系数, %	5	8	6	4	15	17	3
	测定次数	3	6	3	6	6	6	6
茚并 (1,2, 3-cd) 芘 ⁽²⁾	测定平均值,ng/L	34.8						10.3
	变异系数, %	10						6
	测定次数,	4						6
苯并 (ghi) 花	测定平均值,ng/L	2.7	4.3	59.7	3.1μg/L	63.5	48.3	24.7
	变异系数, %	4	9	7	4	12	19	8
	测定次数	3	6	3	6	6	6	6

注: (1)为苯并(b)荧蒹+苯并(k)荧蒹数据。
(2)空格表示未检出或分不开按苯并(ghi)芘算。

6.2.3 准确度：见表 3。

表 3 各实验室准确度（地表水加标回收率）测定汇总

实验室编号		项 目						
PAH		1	2	3	4	5	6	7
荧蒹	加标量,ng/L	48	0.82	64.5	2.5	11	109	11.0
	平均回收率, %	70	67	92.3	98	59	90	94
苯并 (b) 荧蒹	加标量,ng/L	34.2	1.5	12.5	5.6	20	150	39.1
	平均回收率, %	98	81.7	101	86	109	106	94
苯并 (k) 荧蒹	加标量,ng/L	46.8	1.4	12	4.5	19.1		
	平均回收率, %	91	86	97	82	84		
苯并 (a) 芘	加标量,ng/L	72.0	1.9	21.1	7.2	25.4	117	25.4
	平均回收率, %	80	90	93	93	72	62	93

实验室编号		1	2	3	4	5	6	7
项 目	PAH							
茚并 (1,2, 3-cd) 芘 ⁽¹⁾	加标量,ng/L	34.8						28.8
	平均回收率, %	83						86
苯并 (ghi) 花	加标量,ng/L	55.2	98	69.0	1.9	38.8	300	10.8
	平均回收率, %	96	91	87	79	93	86	95

注：(1)空格表示未检出或分不开,按苯并(ghi)芘算。

6.2.4 检出限：以 HPLC 最灵敏档噪音的五倍作为仪器的检出限。

附 录 A

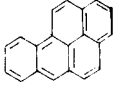
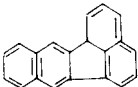
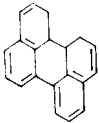
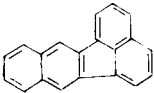
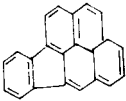
六种特定多环芳烃的名称、结构及其在自然界的分布
(补充件)

多环芳烃几乎存在于所有的水中，可以在水中成为溶液或为微粒物质（悬浮性固体、沉积物）所吸附。下表所列特定的六种多环芳烃用作天然水和污水中存在的一大类多环芳烃的指示物。世界卫生组织拟定了饮用水中表列的六种特定多环芳烃总的最高可接受的水平为 200ng/L。这一标准也已为欧洲经济共同体所采纳。

各种不同水中，六种多环芳烃总的代表性数值如下：

地下水	最高达 50ng/L
地面水	最高达 1μg/L
废 水	最高达 100μg/L

表 A1 六种特定多环芳烃的名称和结构式

名称	结构	名称	结构
荧蒽 Fluorathene (FLU)		苯并(a)芘 Benzo(a)Pyrene (BaP)	
苯并(b)荧蒽 Benzo(b) fluorathene (BbF)		苯并(ghi)芘 Benzo(ghi) Perylene (BgHiPe)	
苯并(k)荧蒽 Benzo(k) fluorathene (BkF)		茚并(1,2,3-cd)芘 Indeno(1,2,3-cd) Pyrene (I 123 cdP)	

附 录 B

环己烷的净化方法

(补充件)

B1 浓硫酸净化

将环己烷与浓硫酸 (2.2.9) 共振摇, 用试剂水 (2.1.2) 洗涤, 经无水硫酸钠 (2.2.4) 干燥后进行蒸馏。

B2 柱层析净化

在一根具有玻璃活塞的玻璃柱 (3.4.3.1) 内, 先加入 I 级活性碱性氧化铝 (2.2.6) 50g, 再从顶端加入 20g 干燥硅胶 (2.2.8), 两种吸附剂都以干品加入。用分液漏斗从柱顶端慢慢加入环己烷。通过柱的最初 50mL 环己烷再从柱的顶端重新加入。在一般情况下一支柱可纯化 2.5L 环己烷。若柱上出现黄色区带, 就必须停止过柱, 更换柱填料。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由北京环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人涂洁莹。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

51. 苯并（a）芘检测方法标准

水质 苯并（a）芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法

GB 11895—89

1 主题内容与适用范围

本方法规定了测定水质中苯并（a）芘〔以下简称 B（a）P〕的方法。

本标准适用于饮用水、地面水、生活污水、工业废水。最低检出浓度为 $0.004\mu\text{g/L}$ 。

注意：B（a）P 是一种由五个环构成的多环芳烃，它是多环芳烃类的强致癌代表物。基于 B（a）P 的强致癌性，按本标准方法分析时必须戴抗有机溶剂的手套，操作应在白搪瓷盘中进行（如溶液转移、定容、点样等）。室内应避免阳光直接照射，通风良好。

2 原理

水中多环芳烃及环己烷可溶物经环己烷萃取（水样必须充分摇匀），萃取液用无水硫酸钠脱水、浓缩，而后经乙酰化滤纸分离。分离后的 B（a）P 用荧光分光光度计测定。

3 试剂

除另有说明外，分析时均使用分析纯试剂和蒸馏水。

3.1 B(a)P 标准溶液的配制：称取 5.00mg 固体标准 B(a)P 于 50mL 容量瓶中〔因 B(a)P 是强致癌物，为了减少污染，以少转移为好〕，用少量苯溶解后，加环己烷至标线，其浓度为 $100\mu\text{g/mL}$ 。将此贮备液用环己烷稀释成 $10\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液，避光贮于冰箱中。

3.2 乙酰化滤纸的制备：把 $15\times 30\text{ cm}$ 的层析滤纸 15 至 20 张卷成高 15 cm 的圆筒状，逐张放入 1000mL 高型烧杯中，杯壁与靠杯的第一张纸间插入一根玻璃棒，杯中间放一枚玻璃熔封的电磁搅拌铁芯。在通风柜中，沿杯壁慢慢倒入乙酰化剂（由苯+乙酸酐+浓硫酸= $750\text{mL}+250\text{mL}+0.5\text{mL}$ 混合配制成），磁力恒温搅拌器的温度保持 $55\pm 1^\circ\text{C}$ ，连续反应 6h。取出乙酰化滤纸，用自来水漂洗 3~4 次，再用蒸馏水漂洗 2~3 次，晾干。次日用无水乙醇浸泡 4h 后，取出乙酰化滤纸，晾干压平，备用。

3.3 环己烷，重蒸。用荧光分光光度计检查：在荧光激发波长 367nm，狭缝 10nm；荧光发射狭缝 2nm，波长 405nm 应无峰出现。

3.4 丙酮，重蒸。

3.5 甲醇。

3.6 乙醚。

3.7 苯，重蒸。

3.8 乙酸酐。

3.9 硫酸， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.10 无水硫酸钠。

3.11 二甲基亚砷（DMSO）：用前先用环己烷萃取两次（500mL 二甲基亚砷加 50mL 环己烷萃取）。弃去环己烷后备用。

4 仪器

常用实验室设备和下列仪器。

4.1 备有紫外激发和荧光分光的荧光分光光度计，光程为 10mm 的石英比色皿。

4.2 紫外分析仪（带 365nm 或 254nm 的滤光片）。

4.3 康氏振荡器。

4.4 磁力恒温搅拌器。

4.5 立式离心机，转速为 4000r/min。

4.6 分液漏斗, 1L、3L、100mL。活塞上禁用油性润滑剂, 活塞直接用水或有机溶剂润滑即可。

4.7 锥形瓶, 250mL。具磨口玻璃塞。

4.8 恒温水浴锅。

4.9 层析缸。

4.10 具磨口塞刻度离心管, 5mL。

4.11 点样用玻璃毛细管 (自制)。

4.12 分析天平, 感量 0.01mg。

5 样品保存

水样应贮于玻璃瓶中并避光, 当日 (24h 内) 用环己烷萃取, 环己烷萃取液放入冰箱中保存。

6 步骤

6.1 样品和标样的预处理

6.1.1 清洁水和地面水萃取

取充分混匀的清洁水样 2000mL 放入 3000mL 分液漏斗中, 用环己烷萃取两次, 每次用 50mL, 在康氏振荡器上每次振荡 3min, 取下放气, 静置半小时, 待分层后, 将两次环己烷萃取液收集于具塞锥形瓶中, 弃去水相部分。

6.1.2 工业废水的萃取

取混匀的工业废水样 1000mL, 放入 1000mL 分液漏斗中, 每次用 50mL 环己烷萃取两次, 在康氏振荡器上每次振荡 3min, 取下放气, 静置半小时, 待分层后, 将两次环己烷萃取液收集于具塞锥形瓶中, 弃去水相部分。

6.1.3 脱水、浓缩

在 (上述) 环己烷萃取液中加入无水硫酸钠 (约 20~50g), 静置至完全脱水 (约 1~2h), 至具塞锥形瓶底部无水为止。如果环己烷萃取液颜色比较深, 则将脱水后环己烷定容至 100mL, 分取其一定体积浓缩; 如果颜色不深则全部浓缩。在温度为 70~75℃用 KD 浓缩器减压浓缩至近干, 用苯洗涤浓缩管壁三次, 每次用 3 滴, 再浓缩至 0.05mL, 以备纸层析用。

6.1.4 纸层析分离

在乙酰化滤纸 30cm 长的下端 3cm 处，用铅笔画一横线，横线两端各留出 1.5cm，以 2.4cm 的间隔将标准 B (a) P 与样品浓缩液用玻璃毛细管交叉点样。点样斑点直径不超过 3~4mm。点样过程中用冷风吹干。每支浓缩管洗两次，每次用一滴苯，全部点在纸上。将点过样的层析滤纸挂在层析缸内架子上，加入展开剂〔甲醇+乙醚+蒸馏水=4+4+1（体积比）〕，直到滤纸下端浸入展开剂 1cm 为止。加盖。用透明胶纸密封。于暗室中展开 2~4h。取出层析滤纸，在紫外分析仪照射下用铅笔圈出标样 B (a) P 斑点以及样品中与其高度 (R_f 值) 相同的紫蓝色斑点范围。

剪下用铅笔圈出的斑点，剪成小条，分别放入 5mL 具塞离心管中。在 105~110℃烘箱中烘 10min（亦可在干燥器中或干净空气中晾干）。在干燥器内冷却后，加入丙酮至标线。用手振荡 1min 后，以 3000r/min 的速度离心 2min。上清液留待测量用。

6.2 测定

将标准 B (a) P 斑点和样品斑点的丙酮洗脱液分别注入 10mm 的石英比色皿中，在激发、发射狭缝分别为 10nm、2nm，激发波长为 367nm 处，测其发射波长 402nm、405nm、408nm 处的荧光强度 F 。

7 结果的表示

用窄基线法按下列公式计算出标准 B (a) P 和样品 B (a) P 的相对荧光强度，再计算出 B (a) P 的含量 C （用相对比较算法）。

$$\text{相对荧光强度 } F = F_{405\text{nm}} - \frac{F_{402\text{nm}} + F_{408\text{nm}}}{2}$$

$$C = \frac{M \times F_{\text{样品}}}{F_{\text{标准}} \times V} \times R$$

式中： C ——水样 B (a) P 含量， $\mu\text{g/L}$ ；

M ——标准 B (a) P 点样量， μg ；

$F_{\text{标准}}$ ——标准 B (a) P 的相对荧光强度；

$F_{\text{样品}}$ ——样品斑点的相对荧光强度；

V ——水样体积，L；

R ——环己烷提取液总体积与浓缩时所取的环己烷提取液的体积之比值。

8 精密度与准确度

8.1 精密度

五个实验室自行配制的含有 B（a）P 近似 0.2 μ g/L 的焦化废水的精密度见表 1。

表 1 精密度

实验室编号	$\bar{X}_1$	CV, %
1	0.230	6.9
2	0.199	8.0
3	0.213	13.0
4	0.202	6.6
5	0.179	4.2

8.2 准确度

两种工业废水的加标回收率见表 2、表 3。

表 2 焦化废水加标回收结果

实验室编号	η	CV, %
1	107.0	6.9
2	93.3	8.0
3	121.0	13.0
4	99.0	6.6
5	73.3	4.2

表 3 沥青废水加标回收结果

实验室编号	η	CV, %
1	79.8	4.4
2	83.0	12
3	81.4	7.6
4	93.3	6.2

附 录 A

对除去 B (a) P 干扰物的说明

(补充件)

A1 石油、含油废水按下面操作进行

将上述 (6.1.2) 100mL 环己烷萃取液定容后取出 20mL, 放入 100mL 分液漏斗。用 DMSO 萃取 2 次, 每次 5mL, 用手振荡 2min, 注意放气, 静置半小时。待分层后收集两次萃取的 DMSO 液于另一个 100mL 分液漏斗中, 弃去环己烷液。于盛有 10mL DMSO 液的分液漏斗中加入事先用冰冷却过的 1:1 HCl 15mL, 冷却至室温, 再用环己烷反萃取两次, 每次 5mL, 用手振荡 2min, 注意放气。合并两次环己烷萃取液 10mL 于另一个 100mL 分液漏斗中, 加 5mL 15% NaOH 溶液洗一次, 振荡两分钟, 弃去 NaOH 液层。再用蒸馏水洗 2~3 次, 每次 15mL, 直至洗涤后的蒸馏水 pH=7, 弃去水相, 将环己烷萃取液加无水硫酸钠脱水后, 在 KD 浓缩器上浓缩。以下步骤包括乙酰化滤纸层析分离, 荧光分光光度计测量, 计算与 (7) 相同。

A2 测量后的 B (a) P 丙酮洗脱液切勿随意丢弃, 可放入通风柜中专用大烧杯中, 统一处理。

A3 本实验均应在避免阳光直接照射下进行。

A4 所用玻璃器皿必须用洗液浸泡 4h 以后洗涤。

附加说明

本标准由国家环保局标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人孙辰。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

52. 邻苯二甲酸酯检测方法标准

水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛） 酯的测定 液相色谱法

HJ/T 72 —2001

前 言

为了配合《污水综合排放标准》等有关标准的贯彻实施，制定本标准。

本标准适用于水和废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的测定。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 邻苯二甲酸二甲（二丁、二辛） 酯的测定 液相色谱法

1 范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水和废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯的液相色谱法。

1.2 适用范围

本标准适用于水和废水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯的测定。

本方法的最低检出限为：邻苯二甲酸二甲酯： $0.1\ \mu\text{g/L}$ ；邻苯二甲酸二丁酯： $0.1\ \mu\text{g/L}$ ；邻苯二甲酸二辛酯： $0.2\ \mu\text{g/L}$ 。

2 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明外均为分析纯，所用水为二次蒸馏水，所用玻璃仪器和器皿在使用前用二次蒸馏水、丙酮和正己烷依次冲洗。本实验杜绝使用塑料器具。

2.1 正己烷：优级纯。

2.2 异丙醇：分析纯。

2.3 丙酮。

2.4 无水硫酸钠：用前在马福炉中 350°C 烘 4h。

2.5 盐酸： 1mol/L 。

2.6 氢氧化钠： 1mol/L 。

2.7 甲醇：优级纯。

2.8 邻苯二甲酸二甲酯：国家环保总局环境标准样品。

2.9 邻苯二甲酸二丁酯：国家环保总局环境标准样品。

2.10 邻苯二甲酸二辛酯：国家环保总局环境标准样品。

2.11 石油醚：分析纯。

2.12 标准储备液：1000mg/L 分别称取每种标准物 100mg，准确至 0.1 mg，溶于甲醇（2.7）中，在容量瓶中定容至 100mL。

2.13 中间溶液：100mg/L，分别准确移取三种标样的储备液各 10.00mL 于同一 100mL 容量瓶中，用优级纯甲醇定容到 100mL。

2.14 液相色谱用标准工作溶液：准确移取中间溶液 1.00mL 于 100mL 容量瓶中，用甲醇（2.7）定容到 100mL，此溶液即为混合标样使用液。分取七个 250mL 的分液漏斗，分别放入 100mL 二次蒸馏水，依次加入混合标样使用液 0mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、2.5mL、3.0mL，按照 4.3 所述试样预处理方法进行预处理。

2.15 玻璃棉或脱脂棉（过滤用）：在索氏提取器上用石油醚提取 4h 晾干后备用。

3 仪器和设备

3.1 样品瓶：100mL 带玻璃磨口塞的细口瓶。

3.2 分液漏斗：250mL。

3.3 装有无水硫酸钠的漏斗：下面塞上玻璃棉（2.15）上面装 2 角勺烘过的无水硫酸钠（2.4）。

3.4 K-D 浓缩器：具有 1mL 刻度的浓缩瓶。

3.5 高效液相色谱仪。

3.6 检测器：紫外可见分光光度计，工作波长 224nm。

3.7 色谱柱：腈基柱或胺基柱均可（如用腈基柱常温即可，胺基柱需要 30℃ 温度）。

4 样品采集和样品保存

4.1 样品的采集

用玻璃瓶（3.1）采集样品，在灌瓶前用需采样的水将采样瓶冲洗三次。

4.2 样品的保存

采集水样后用盐酸（2.4）或氢氧化钠（2.5）将 pH 值调整到 7.0 左右，置于 0~4℃ 冰箱内保存待用。水样需在取样后 7d 内进行萃取，30d 内完成分析。

4.3 样品的预处理

将 100mL 水样全部置于 250mL 分液漏斗中，取 10mL 正己烷，冲洗采样瓶后，倒入分液漏斗中，手工振摇 5min（注意放气！）静置 30min。先将水相放入一干净的烧杯中，再将有机相通过上面装有烘过的无水硫酸钠漏斗（3.3），接至浓缩瓶中。将水相倒回分液漏斗中，以同样步骤再萃取一次。弃去水相，有机相通过原装有无水硫酸钠的漏斗仍接到装有第一次萃取液的浓缩瓶中，再用少量正己烷洗涤分液漏斗和无水硫酸钠，接至原浓缩瓶内，在 70~80℃ 水浴下浓缩至 1mL 以下，定容至 1mL，备色谱分析用。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件（供参考，可根据仪器和柱型选用最合适的条件）

5.1.1 流动相：99% 正己烷 + 1% 异丙醇。

5.1.2 流速：1.5 mL/min 左右（以 10min 之内三种化合物出完为宜）。

5.1.3 色谱柱：腈基柱 30cm×4mm。

5.1.4 检测器：紫外检测器，工作波长 224nm。

5.1.5 柱温：室温。

5.1.6 进样体积：10 μ L。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：采用标准工作溶液单点外标峰高或峰面积计算法。

5.2.2 标准工作溶液：

5.2.2.1 标准工作溶液的制备：见 2.14。

5.2.2.2 校准周期：使用标准样品周期性的重复校准，视仪器的稳定性决定周期长短，一般可在测定三个试样后校准一次。

5.2.2.3 液相色谱中使用标准样品的条件：

a) 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b) 调节仪器的重复性条件：一个样品连续进样三次其峰高相对偏差不大于 7% 即认为仪器处于稳定状态。

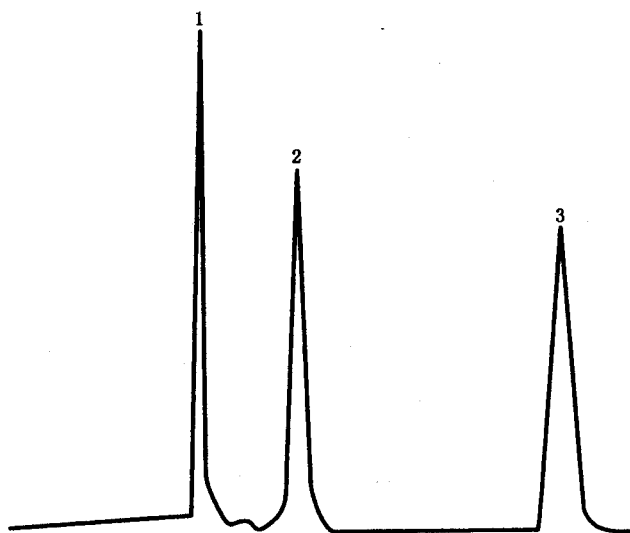
c) 标准样品与试样尽可能同时分析，直接与单个标准比较以测定邻苯二甲酸酯的浓度。

5.3 色谱图的考察

5.3.1 标准色谱图（见下图），色谱条件见 5.1。

5.3.2 出峰次序：1：邻苯二甲酸二辛酯、2：邻苯二甲酸二丁酯、3：邻苯二甲酸二甲酯。

5.4 工作曲线的绘制：用 2.14 配置的标样，按照 5.1 所述色谱条件进仪器分析，根据峰高或峰面积画出工作曲线，工作曲线要在一天内做完。



5.5 定量分析

5.5.1 色谱峰的测量：以峰的起点和终点的连线作为峰底，从峰高极大值对时间轴做垂线，对应的时间即为保留时间。此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.5.2 定量计算：外标法

用 2.14 配制的标样（此标样浓度应尽量接近样品浓度）的峰高或峰面积定量。

$$X = \frac{m \cdot h_1 \cdot v_1}{h_2 \cdot v_2 \cdot v_3}$$

其中：

X ——样品中邻苯二甲酸酯的浓度，mg/L；

m ——标样量，ng；

h_1 ——样品峰高，mm；

v_1 ——提取液体积，mL；

h_2 ——标样的峰高，mm；

v_2 ——提取液进样体积, μL ;

v_3 ——被提取的样品体积, mL 。

6 结果的表示

6.1 根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中出现的组分数目和组分名称。

6.2 定量结果

含量的表示方法: 根据计算公式计算出的组分含量, 结果以两位有效数字表示。

6.3 精密度和准确度

经四个实验室参加的分析方法协作实验结果。

6.3.1 实验室内

浓度范围 $0.2 \sim 0.3 \text{ mg/L}$ 的统一样品测定 6 次变异系数: 邻苯二甲酸二甲酯为 $1.04\% \sim 1.55\%$; 邻苯二甲酸二丁酯为 $1.11\% \sim 3.12\%$; 邻苯二甲酸二辛酯为 $0.68\% \sim 3.52\%$ 。

回收率范围: 邻苯二甲酸二甲酯为 $72.6\% \sim 109.6\%$; 邻苯二甲酸二丁酯为 $83.5\% \sim 102.8\%$; 邻苯二甲酸二辛酯为 $83.1\% \sim 123.5\%$ 。

6.3.2 实验室间

分析统一标准样品实验室间总相对标准偏差, 邻苯二甲酸二甲酯为 2.71% ; 邻苯二甲酸二丁酯为 2.47% ; 邻苯二甲酸二辛酯为 4.55% 。

53. 二氧化硅检测方法标准

城市供水 二氧化硅的测定 硅钼蓝分光光度法

CJ/T 141—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网北京监测站负责起草。

本标准主要起草人：张建华、崔建华。

本标准参加验证单位：上海监测站、天津监测站、广州监测站、深圳监测站、武汉监测站、成都监测站、顺德监测站（省级）。

城市供水 二氧化硅的测定硅钼蓝分光光度法

1 范围

本标准规定了用硅钼蓝分光光度法测定城市供水中的溶解性二氧化硅。

本标准适用于城市供水及其水源水中溶解性二氧化硅的测定。

若取 50mL 水样，则最低检测质量浓度为 0.02mg/L (SiO_2)。

2 方法

在 pH 值为 1.2 时，钼酸铵与二氧化硅和水中磷酸盐起反应，生成硅钼杂多酸，加入草酸可破坏磷钼酸，但不能破坏硅钼酸，用 1, 2, 4-氨基萘酚磺酸将硅钼杂多酸还原为硅钼蓝，其吸光度与二氧化硅浓度成正比。

3 试剂和材料

3.1 本方法所用纯水为不含二氧化硅的蒸馏水，所有试剂应保存于聚乙烯瓶中。

3.2 标准溶液

3.2.1 二氧化硅标准储备液 [$\rho(\text{SiO}_2) = 100\mu\text{g/mL}$]：称取 0.1000g 二氧化硅（纯度为分析纯以上）置于铂坩埚中，加 0.33g 无水碳酸钠，混匀。于 1000℃ 加热至完全融化、冷却，溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度贮存于聚乙烯瓶中。或购买市售标准储备液。

3.2.2 二氧化硅标准使用液 [$\rho(\text{SiO}_2) = 10\mu\text{g/mL}$]：吸取二氧化硅标准储备液 (3.2.1) 10.00mL，于 100mL 容量瓶中，用纯水定容。

3.3 溶液

3.3.1 盐酸溶液 (1+1)。

3.3.2 氢氧化钠溶液 (8g/L)：称取 0.8g 氢氧化钠溶于纯水中，稀释至 100mL。

3.3.3 草酸溶液 (70 g/L)：称取 7g 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，稀释至 100mL。

3.3.4 1, 2, 4-氨基萘酚磺酸 (2.5 g/L) 溶液：将 30.0g 亚硫酸氢钠 (NaH-

SO_3) 溶于 100mL 纯水中, 加入 1.0g 亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 和 0.5g 1, 2, 4-氨基萘酚磺酸, [1-氨基-2-萘酚-4-磺酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$)] 溶液, 溶解后稀释至 200mL。

3.3.5 钼酸铵溶液 (100g/L): 称取 10g 钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 溶于水中, 稀释至 100mL, 必要时可过滤, 用氢氧化钠或氨水调 pH 至 8。

3.4 指示剂

对硝基酚指示剂 (1g/L): 称取对硝基酚 ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) 0.1g 溶于纯水中, 稀释至 100mL。

4 仪器

4.1 具塞比色管, 50 mL。

4.2 可见光分光光度计。

5 样品

采集样品应选用聚乙烯塑料瓶, 在 4℃ 条件下保存, 7 天内进行测定。

6 测定步骤

6.1 吸取适量水样 (视二氧化硅含量而定) 于 50mL 具塞比色管中, 用纯水稀释至 50mL 刻度 [若水样为酸性先加 3 滴对硝基酚指示剂 (3.4), 滴加氢氧化钠溶液 (3.3.2) 到恰显黄色, 再用纯水稀释至 50mL 标线]。

6.2 分别吸取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.00mL 二氧化硅标准使用液 (3.2.2) 于 50mL 具塞比色管中, 用纯水稀释至标线, 配制成浓度为 0、0.10、0.20、0.40、0.80、1、20、1.60、2.00mg/L 的标准系列。

6.3 向水样及标准系列中迅速连续加入盐酸 (3.3.1) 1.0mL, 钼酸铵溶液 (3.3.5) 2.0mL, 至少上下翻转 6 次使之混合均匀, 放置 15 min。

注: 放置时间与温度有关, 温度低于 20℃ 时放置 30min, 温度在 30℃~35℃ 时放置 10min, 温度高于 35℃ 时, 放置 5min。

6.4 加入 2.0mL 草酸溶液 (3.3.3), 充分摇匀, 放置 2~15 min, 加入 2.0mL 1, 2, 4-氨基萘酚磺酸溶液 (3.3.4) 充分摇匀, 放置 5 min。

6.5 在 680nm 波长处, 用 1 cm 比色皿, 以纯水作参比测量样品及标准系列的吸光度。

6.6 标准曲线的绘制：以各标准溶液中所含二氧化硅的质量（ μg ）为横坐标，吸光值为纵坐标绘制标准曲线。

7 计算

水样中 SiO_2 质量浓度的计算见式（1）：

$$\rho(\text{SiO}_2) = m/V \quad (1)$$

式中：m——由标准曲线查得水样管中 SiO_2 的质量， μg ；

$\rho(\text{SiO}_2)$ ——水样中 SiO_2 质量浓度， mg/L ；

V——水样体积， mL 。

8 精密度和准确度

由 6 个实验室用本方法测定了含 0.40 mg/L 和 12.00 mg/L 的合成水样，低浓度的相对误差为 1.2% ，相对标准偏差为 6.4% ，高浓度相对误差为 2.2% ，相对标准偏差为 2.2% ；自来水加标 0.60 mg/L ，回收率为 100% ，自来水加标 6.0 mg/L ，回收率为 99.7% 。

54. 挥发性有机物检测方法标准

城市供水 挥发性有机物的测定

CJ/T 145—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

1. 气液平衡—气相色谱法

本标准由国家城市供水水质监测网天津监测站负责起草，武汉监测站协助。

本标准主要起草人：吕宝和、王秀丽、王义芬、张红雨。

本标准参加验证单位：成都监测站、南昌监测站、广州监测站、重庆监测站、昆明监测站、济南监测站。

2. 吹扫捕集与色谱质谱联用法

本标准由国家城市供水水质监测网上海监测站负责起草。

本标准主要起草人：张立尖、董瑞圣、陆峰。

本标准参加验证单位：北京监测站、珠海监测站、广州监测站、福州监测站、武汉监测站。

城市供水 挥发性有机物的测定

1. 气液平衡/气相色谱法

1. Vapor-liquid equilibrium gas chromatographic method

1 范围

1.1 本标准规定了用气液平衡/气相色谱法测定水中 1, 1-二氯乙烯、1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、三溴甲烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷（以下简称五种挥发性有机物）。同时，本标准也适用于自动顶空气相色谱法测定水中五种挥发性有机物。

1.2 本标准适用于测定城市供水及水源水中五种挥发性有机物的含量。

1.3 本标准方法最低检测质量浓度：

1, 1-二氯乙烯	0.41 $\mu\text{g/L}$
1, 1, 1-三氯乙烷	0.05 $\mu\text{g/L}$
1, 1, 2-三氯乙烷	0.59 $\mu\text{g/L}$
三溴甲烷	1.36 $\mu\text{g/L}$
1, 1, 2, 2-四氯乙烷	1.18 $\mu\text{g/L}$

1.4 水样中常见其他挥发性有机物（氯仿、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷）在一般的含量范围内对本测定方法不干扰。

2 方法

在密封的瓶子内，易挥发的 1, 1-二氯乙烯、1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、三溴甲烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷，从液相中逸入液面上方空间的气相中，在一定温度下挥发性有机物在气液两相之间达到动态平衡。此时五种挥发性有机物在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比，通过对气相中五种挥发性有机物浓度的测定，计算出水样中五种挥发性有机物的浓度。

3 试剂和材料

3.1 载气

3.1.1 高纯氮气：纯度 99.999%。

3.1.2 载气净化：进入色谱仪前，要经过硅胶和 5A 分子筛净化。

3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

3.2.1 无有机物蒸馏水的制备：将蒸馏水或去离子水煮沸 15min，保持 90℃ 通入高纯氮气提 1h，转移至洁净的磨口试剂瓶中。在每次分析样品前，首先测试新鲜制备的无有机物蒸馏水的本底情况，若有明显的杂质峰，则需重新制备。

3.2.2 色谱标准物（纯品）：1, 1-二氯乙烯、1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、三溴甲烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷。

3.2.3 脱氯剂：抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$) 或硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)。

3.2.4 聚四氟乙烯薄膜 (0.1 mm 厚) 使用前用无有机物蒸馏水煮沸 20min 后，于 120℃ 烘烤 2 h，保存备用。

3.2.5 甲醇：优级纯试剂。

3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

3.3.1 色谱柱和填充物（见 4.1.3 有关内容）。

3.3.2 涂渍固定液所用溶剂：丙酮或其他适宜溶剂，优级纯。

4 仪器

4.1 气相色谱仪

4.1.1 带电子捕获检测器具有程序升温功能的气相色谱仪。

4.1.2 数据处理系统：积分仪或工作站。

4.1.3 色谱柱

(1) 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱，柱长 1.5 m，内径 4mm。

(2) 填充物：担体：Chromosorb W 酸洗硅烷担体 80~100 目；固定液：10% SE-30 (聚甲基硅氧烷)。

(3) 涂渍固定液的方法：计算色谱柱体积 ($V=L \times \pi r^2$, L : 柱长, r : 柱半径)，量取略多于计算值体积的担体并称其重量。在一小烧杯中准确称取固定液，用丙酮溶剂溶解并转移到圆底烧瓶中，把已称重的担体倒入烧瓶内并摇匀，液面应

能完全覆盖担体而略有余，在室温下自然挥干溶剂或用旋转薄膜蒸发器挥干，待溶剂完全挥干即可装柱。

(4) 装柱方法：将色谱柱的尾端（接检测器的一端）塞上石英棉接真空泵，另一端（接汽化室的一端）接一小漏斗，在抽吸下装入固定相，边装边轻轻敲打，直到装满为止，塞上石英棉。

(5) 柱子的老化：按装填充好的色谱柱，将色谱柱与检测器断开（以免污染检测器），通入氮气，流速 20mL/min 左右，柱温 250℃，老化 24 h 以上。

(6) 固定液涂渍质量将通过柱效能和分离度来评定。

(7) 在给定条件下，柱效能一般大于每米 1000 块理论塔板数。在给定条件下，分离度一般大于 1.0。

4.2 恒温水浴锅（温度精度：±1℃）。

4.3 微量进样器：100μL、50μL。

4.4 容量瓶：10mL、100mL。

5 样品

5.1 样品瓶的准备

样品瓶：250mL 医用盐水瓶（实际容积约 300mL），需经 120℃烘烤 2 h。

样品瓶塞：与样品瓶匹配的医用反口橡皮塞。

首次使用时需用（1+9）盐酸溶液煮沸 15 min，再用无有机物蒸馏水煮沸处理，以后使用时只用无有机物蒸馏水煮，沸腾 20min，晾干备用。

5.2 采样注意事项

样品中的被测组份极易挥发，必须低温保存，尽快分析。

5.3 样品的采集和保存

所有样品应采集平行样。采样时水样沿瓶壁注入至溢流（避免曝气），迅速加入抗坏血酸脱氯剂（按每 100mL 水样中加入 0.2 g 计算），立即用衬有聚四氟乙烯薄膜反口胶塞塞紧。水样采集后，在 4℃下保存，应在 4h 内分析。

5.4 样品的处理

方法 A：250mL 盐水瓶中的水样，倾出一定体积，使瓶中水样体积为 200mL，塞紧胶塞，置于 40℃水浴中 50min。

方法 B：穿透橡皮塞插入瓶中，使针头达到 200mL 标线处，再插入一个针头，

通入氮气使水样排出至 200mL 标线处，放入 40℃ 水浴锅中平衡 50min。

6 测定步骤

6.1 仪器的调整

6.1.1 汽化室温度：250℃。

6.1.2 柱温：初始温度 40℃ 保持 2min，一阶升温速率为 60℃/min，升至 70℃，保持 5min。二阶升温速度为 60℃/min，升至 180℃ 保持 1 min。

6.1.3 检测器温度：250℃。

6.1.4 载气流量：氮气，45 mL/min。

6.1.5 衰减：根据样品中的被测组分含量调节记录仪的衰减。

6.2 校准

6.2.1 定量方法：外标法。

6.2.2 标准储备液的制备：取 10mL 容量瓶 5 个，各加入甲醇溶液约 9.7mL，用微量进样器分别准确吸取以下标准物质。

1, 1-二氯乙烯	40.0 μ L
1, 1, 1-三氯乙烷	35.0 μ L
1, 1, 2-三氯乙烷	35.0 μ L
三溴甲烷	18.0 μ L。
1, 1, 2, 2-四氯乙烷	32.0 μ L

分别注入 5 个 10mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，标准溶液浓度均为 5000mg/L。此标准溶液在 4℃ 保存可稳定 4 星期。

6.2.3 标准使用液的制备：取规格为 100mL 容量瓶一个，加入无有机物蒸馏水约 97mL，分别取标准储备液（6.2.2）；

1, 1-二氯乙烯	100.0 μ L
1, 1, 1-三氯乙烷	20.0 μ L
1, 1, 2-三氯乙烷	100.0 μ L
三溴甲烷	300.0 μ L
1, 1, 2, 2-四氯乙烷	200.0 μ L

混合至 100mL 容量瓶中，用无有机物蒸馏水稀释至刻度。浓度分别为 5.0、1.0、5.0、15.0、10.0 mg/L。

标准水溶液不稳定, 1 h 后即应废弃。

6.2.4 气相色谱使用标准样品的条件

6.2.4.1 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

6.2.4.2 在样品工作浓度范围内的对应测定值的标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

6.2.4.3 标准样品与试样应同时进行分析。

6.2.5 标准曲线的配制: 取规格为 250mL 容量瓶 7 个, 各加入无有机物蒸馏水约 240mL, 分别加入标准使用液 (6.2.3) 0、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50 mL 用无有机物蒸馏水稀释至刻度。其五种挥发性有机物浓度分别为:

1, 1-二氯乙烯: 0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 $\mu\text{g/L}$;

1, 1, 1-三氯乙烷: 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6. $\mu\text{g/L}$;

1, 1, 2-三氯乙烷: 0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 $\mu\text{g/L}$;

三溴甲烷: 0、15.0、30.0、45.0、50.0、75.0、90.0 $\mu\text{g/L}$;

1, 1, 2, 2-四氯乙烷: 0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0 $\mu\text{g/L}$;

摇匀后按 5.4 中方法 A 或方法 B, 使 200mL 样品保留在加有 0.4g 抗坏血酸的 250mL 样品瓶中 (气液比为 1 : 4), 用衬有聚四氟乙烯薄膜的反口胶塞塞紧瓶口, 剧烈振荡后放入 40℃ 水浴锅中平衡 50min。在保温情况下用 100 μL 进样器从瓶塞处取液上空间气体 80 μL 注入色谱仪, 记录峰面积值或峰高。

根据标准系列的浓度和所对应的峰面积或峰高绘制标准曲线。

6.3 进样

6.3.1 进样方式

用微量进样器手工进样或自动进样。

6.3.2 进样量

80 μL 。用干净的微量进样器抽取瓶内液上空间气体 (5.4 节处理后的样品), 反复几次均匀气样 (动作不宜快), 将 80 μL 气样快速注入色谱仪中, 并立即拔出微量进样器。使用顶空进样色谱仪时, 按比例确定进样量。

6.3.3 记录

记录色谱峰的保留时间, 以标准核对对应的化合物。色谱图见图 1。

6.3.4 定性分析

各组分出峰顺序为: 1, 1-二氯乙烯、1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、

三溴甲烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷。

用保留时间定性：各组分保留时间，min：

1, 1-二氯乙烯	0.945
1, 1, 1-三氯乙烷	1.701
1, 1, 2-三氯乙烷	3.179
三溴甲烷	4.733
1, 1, 2, 2-四氯乙烷	5.240

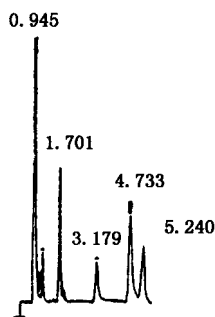


图 1

6.3.5 定量分析

6.3.5.1 用峰高或峰面积定量。

6.3.5.2 组分浓度计算式：

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{is}} \frac{(h_i)}{(h_{is})} \times \rho_{is} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——待测组份的质量浓度，以 $\mu\text{g/L}$ 计；

A_i 、 A_{is} ——待测组份和标准的峰面积或用 h_i 、 h_{is} 待测组份和标准的峰高表示，

A 以 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ 计， h 以 μV 计；

ρ_{is} ——标准的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ 。

7 分析结果的表述

7.1 定量结果表示

报告的有效数字：浓度在 $99\mu\text{g/L}$ 以上报告 3 位有效数字， $1 \sim 99\mu\text{g/L}$ 的浓度报告 2 位有效数字，低于 $1\mu\text{g/L}$ 的浓度报告 1 位有效数字。

7.2 校正

若选多点校正，每次测定重新制作标准曲线。若单点校正，每次测定前重新配制标准，标准浓度应与样品浓度接近。

7.3 精密度和准确度

7 个实验室对不同浓度的加标水样重复测定，其结果见表 1。

表 1 7 个实验室挥发性有机物测定相对标准偏差和相对误差

物质名称	1,1- 二氯乙烯		1,1,1- 三氯乙烯		1,1,2- 三氯乙烯		三溴甲烷		1,1,2,2- 四氯乙烯	
加入标准, $\mu\text{g/L}$	10.0	40.0	1.0	4.0	10.0	40.0	10.0	40.0	10.0	40.0
平均回收率, %	100.7	97.4	101	99.3	95.5	92.2	100.3	98.8	102.2	98.0
相对标准偏差, %	3.28	3.34	4.95	5.29	7.75	10.39	5.08	3.87	4.68	3.88
相对误差, %	0.7	2.62	1.13	0.71	4.5	7.8	0.31	1.2	2.2	2.0

8 安全保护及注意事项

- 8.1 由于多数卤代物具有毒性，因此配制标准时应在通风橱内进行。
- 8.2 采样瓶必须为玻璃制品，使用前应经高温处理，避免有机物污染。
- 8.3 电子捕获检测器的防护
- 8.3.1 不得用手触摸放射源。
- 8.3.2 检测器载气出口应引出室外，至少每 6 个月检测一次检测器出口及周围环境的放射性情况。
- 8.3.3 电子捕获检测器应由专业人员维修。

2. 吹扫捕集与色谱质谱联用法

2. Purge and trap gas

chromatographic/mass pectrometric method

1 范围

- 1.1 本标准规定了用吹扫捕集与色谱质谱联用方法测定城市供水、水源水和水处理不同阶段的水中可气提的挥发性有机物（VOCs）的含量。
- 1.2 水中常见物质在一般的含量范围内对本方法不干扰。
- 1.3 方法的最低检测质量浓度见表 2。

表 2 最低检测质量浓度

VOCs	最低检测质量浓度, $\mu\text{g/L}$	VOCs	最低检测质量浓度, $\mu\text{g/L}$
1,1-二氯乙烯	0.3	三溴甲烷	0.26
1,1,1-三氯乙烷	0.3	1,1,2,2-四氯乙烷	0.26
1,1,2-三氯乙烷	0.15		

2 方法

用惰性气体气提水样中低水溶性的挥发性有机物，气提出的样品组分被捕集在装有适宜吸附材料的吸附管内。气提结束后，吸附管被加热并用氦气反吹，被捕集的样品组分解吸后进入与质谱仪联接的气相色谱柱内。将色谱柱进行程序升温分离组分，用质谱仪检测。从色谱柱流出的组分，通过测量其质谱和保留时间，对照数据库内的参考质谱和保留时间进行定性。用于校正的标准物的质谱和保留时间是在与样品测量的相同条件下取得的，由外标法计算求得每个定性组分的浓度。

3 试剂

- 3.1 本方法配制试剂及稀释用的纯水均为无 VOCs 的蒸馏水，可将蒸馏水煮沸 15~30min，或通高纯氮气 20~25min，获得。
- 3.2 脱氯剂：抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 或硫代硫酸钠固体 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 3.3 盐酸 (1+1)。
- 3.4 甲醇：经全玻璃蒸馏器重蒸，不含被测物。
- 3.5 标准储备液：直接购买有证的单标或混标溶液。
- 3.6 工作溶液的配制；取适量标准储备液，用处理过的纯水 (3.1) 配制 $0\mu\text{g/L}$ 、 $4.0\mu\text{g/L}$ 、 $8.0\mu\text{g/L}$ 、 $12.0\mu\text{g/L}$ 、 $24.0\mu\text{g/L}$ 的混标工作溶液。
- 3.7 高纯氮、高纯氦：纯度 99.999%。

4 仪器

- 4.1 气提和捕集系统 (Purge & Trap Concentrator)
- 4.2 气相色谱/质谱/联用系统 (GC/MS)
 - 4.2.1 色谱柱：任何能满足本方法色谱分离性能的色谱柱均可使用。对混合标准液分离的情况必须相当或优于方法的要求。
 - 4.2.2 质谱仪必须能够在电子能量为 70eV 时使被测物离子化，当扫描 35~

260amu 时,全扫描一周期的时间(包括过量扫描时间)必须等于或小于 2s。

4.3 注射器:5 mL 或 25 mL

5 样品

5.1 采样容器,60~120 mL 螺口玻璃瓶,每个瓶配有聚四氟乙烯(PTFE)面的硅胶垫片,使用前用洗涤剂清洗瓶和垫片,再用自来水和处理过的纯水(3.1)冲洗干净,室温下晾干后放入 105℃烤箱中烤 1 h,然后取出置于无有机物的环境中冷却。

5.2 样品的采集、保护和储存

5.2.1 样品若含余氯,采样时应先在样品瓶中加入约 25 mg 抗坏血酸,再向样品瓶中充样至溢流。注意不要冲走瓶中正在快速溶解的抗坏血酸。样品充满时或封瓶时水样中不应有气泡。每 20mL 样品中小心加入 1 滴(1+1)盐酸调节样品使 $\text{pH} < 2$ 。密封瓶口时,垫片的 PTFE 面朝下,然后用力振荡。

5.2.2 样品采集后必须冷却至 4℃,并维持此温度直到分析。样品存放区域必须没有有机物气体干扰。样品应在采样后 14 日内分析完,否则样品应废弃或重新采样。

6 测定步骤

6.1 色谱及质谱条件

6.1.1 色谱柱:DB-5 (60 m×0.328 mm)、涂层厚度:0.25μm。

6.1.2 升温程序:35℃ (10min)→5℃/min→80℃ (20 min)。

6.1.3 进样方式:分流进样,分流比 24:1。

6.1.4 电离方式:EI、电离电压:70eV、扫描范围:45~300amu。

6.2 P&T 条件:捕集温度: <30℃;气提时间:11 min;解析温度:180℃;解析时间:4 min;烘烤温度:225℃;烘烤时间:10min;气提气体:高纯氦气或高纯氮气;气提流速:40mL/min。

6.3 仪器启动运行 1~2h 后,检查仪器的气密性情况。一般要求氮气 ($m/z=28$) 的丰度、氦气 ($m/z=4$) 的丰度 ≤10%。

6.4 用校正化合物 FC43 (全氟代三丁基胺)校正质谱的质量和丰度。

6.5 确认 P&T 捕集器的温度小于 30℃,取 5 mL 混标工作溶液或样品注入气提-

捕集器的样品管中, 室温下气提 11min。气提结束后, 当 GC/MS 处于 Ready 状态时, 样品解吸进入色谱柱, GC/MS 分析程序开始。

6.6 当所有样品组分全部流出色谱柱后, 停止质谱数据的采集。如离子丰度超过了系统工作范围, 用纯水稀释后, 再进行测定。

6.7 定性分析: 把样品组分扣除背景后的质谱与用户数据库内的参考质谱图比较定性。样品组分的色谱保留时间应在混合标准校正液中该组分的平均保留时间的 3 倍标准偏差以内。

6.8 对那些质谱图非常相似的异构体, 只有当色谱保留时间差别很大时才能明确定性。两个峰之间的谷的高度低于两峰平均高度的 25% 时方可认为它们是可分辨的, 否则只能将它们报告为异构体对。

6.9 总离子流 (TIC) 色谱

6.9.1 标准总离子流色谱图, 见图 2。

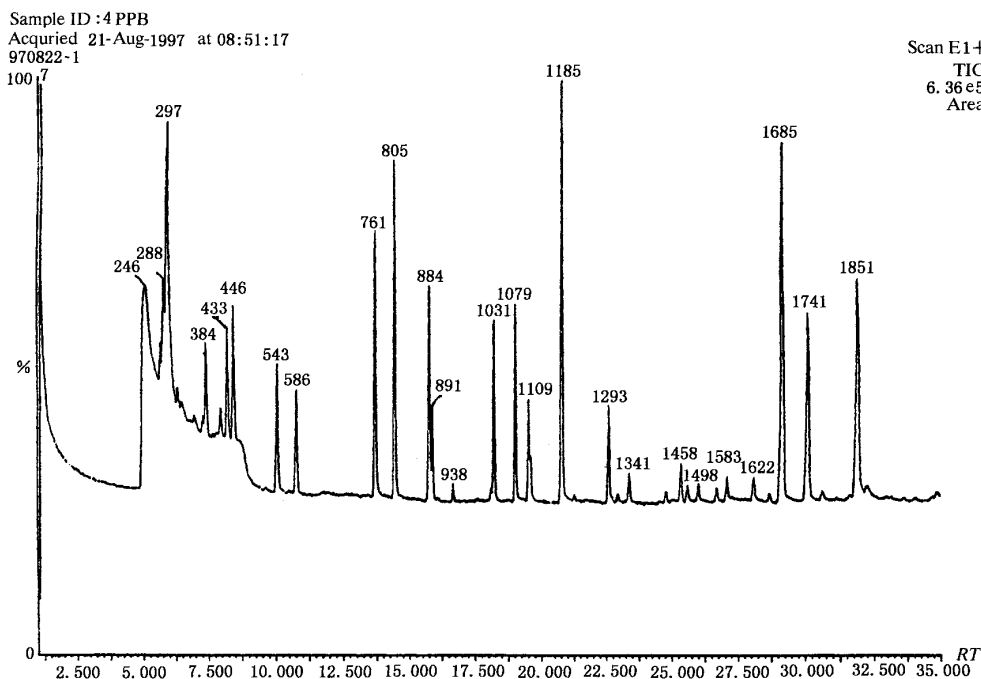


图 2 19 种混标的总离子流色谱图 (4.0 μ g/L)

6.9.2 分离及检测条件, 见 6.1、6.2。

6.9.3 组分出峰顺序及保留时间见表 3。

6.10 定量分析

6.10.1 用峰高 (h) 或峰面积 (A) 定量

6.10.2 通过计算机软件计算每一标准样所出被测组分的质量浓度 ρ_{is} 特征离子峰面积 A_{is} 向应曲线。

6.10.3 组分浓度计算式：各组分浓度可从计算机直接读出。

$$\rho_i = \frac{A_i}{A_{is}} \frac{(h_i)}{(h_{is})} \times \rho_{is} \quad (2)$$

式中： ρ_i 、 ρ_{is} ——待测组分和标准物的质量浓度；

A_i 、 A_{is} ——待测组分和标准物的峰面积；

h_i 、 h_{is} ——待测组分和标准物的峰高。

表 3 与图 2TIC 图相对应的化合物名称、保留时间

编号(Entry)	扫描(Scan)	名称(Name)	保留时间 RT , min
1	288	1,1-二氯乙烯	5.801
2	297	二氯甲烷	5.951
3	384	氯仿	7.401
4	417	1,1,1-三氯乙烷	7.952
5	433	1,2-二氯乙烷	8.218
6	446	苯	8.435
7	543	三氯乙烯	10.052
8	586	二氯-溴甲烷	10.769
9	761	甲苯	13.686
10	805	1,1,2-三氯乙烷	14.419
11	884	二溴-氯甲烷	15.736
12	891	四氯乙烯	15.853
13	1031	氯苯	18.186
14	1079	乙苯	18.986
15	1 185	溴仿	20.753
16	1 293	1,1,2,2-四氯乙烷	22.554
17	1 685	1,3-二氯苯	29.088
18	1 741	1,4-二氯苯	30.022
19	1 851	1,2-二氯苯	31.855

7 分析结果的表述

7.1 根据样品质谱图（扣除背景）与数据库的参考质谱图比较定性，确定组分分数和名称。

7.2 根据 6.10 定量，结果以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

7.3 5 个实验室测定两种加标浓度的人工合成水样的精密度和准确度见表 4。

表 4 5 个实验室测定的精密度、准确度

水质指标	浓度 $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD, \%$	相对误差 $RE, \%$	回收率 $\%$
1,1-二氯乙烯	4.0	4.05	7.5	92.5
	3.74	2.99	0.80	99.2
	24.0	9.39	14.4	85.6
	22.4	5.90	6.83	93.2
1,1,1-三氯乙烷	4.0	3.36	7.0	93.0
	5.42	2.60	4.98	95.0
	24.0	6.85	12.2	87.8
	27.1	3.41	0.68	99.3
1,1,2-三氯乙烷	4.0	4.20	6.25	93.8
	5.16	3.36	2.62	97.4
	24.0	8.59	8.96	91.0
	25.8	3.31	0	100
三溴甲烷	4.0	3.78	2.75	97.2
	5.0	4.42	1.0	101
	24.0	7.49	7.08	92.9
	25.0	3.14	1.74	98.3
1,1,2,2-四氯乙烷	4.0	4.25	3.75	96.2
	3.81	1.89	1.18	98.8
	24.0	7.59	5.83	94.2
	22.8	7.22	1.86	101.8

8 注意事项

- 8.1 分析过程中尽量避免样品直接暴露在空气中。
- 8.2 当色谱分离不佳或质谱检测灵敏度下降时，应根据 GC/MS 制造厂家提供的仪器日常维护程序检查载气、色谱进样口垫片、内衬管、色谱柱、离子源、四极杆、电子倍增管等部件，进行必要的更换或清洗。
- 8.3 每天分析样品之前，P&T 的 trap 柱应先老化，然后检查系统空白，确认系统本底处于低水平。
- 8.4 至少每三个月一次分析实验室纯水加标的平行样，以测定实验室测量精度。
- 8.5 所检测的挥发性有机物，有一定毒性，操作中应注意防护，配制标准在通风橱内进行。
- 8.6 本标准检验法亦可用于其他挥发性有机物如：苯、二氯甲烷、四氯乙烯、三氯乙烯、1, 2-二氯乙烷等。

55. 酚类化合物检测方法标准

城市供水 酚类化合物的测定 液相色谱分析法

CJ/T 146—2001

前 言

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网上海监测站负责起草。

本标准起草人：董瑞圣，张立尖。

本标准参加验证单位：国家城市供水水质监测网北京监测站，济南监测站，广州监测站，南昌监测站，合肥监测站，南京监测站。

城市供水 酚类化合物的测定液相色谱分析法

1 范围

- 1.1 本标准规定了用液相色谱法测定城市供水中苯酚、4-硝基酚、3-甲基酚、2，4-二氯酚、2，4，6-三氯酚和五氯酚。
- 1.2 本标准适用于生活饮用水、地面水和地下水中苯酚、4-硝基酚、3-甲基酚、2，4-二氯酚、2，4，6-三氯酚和五氯酚的测定。
- 1.3 本方法的最低检测质量浓度：取水样 1.0L，固相萃取后溶剂洗脱，定容 1.0mL，进样体积 40μL，最低检测质量浓度（μg/L）见表 1。

表 1 最低检测质量浓度

酚 类	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
S	0.16	0.032	0.15	0.093	0.14	0.072
$\rho_i, \mu\text{g/L}$	0.61	0.12	0.56	0.35	0.54	0.27

2 方法

用固相小柱吸附水中酚类化合物，然后用溶剂洗脱，经纯氮吹气浓缩至一定体积后，用反相高压液相色谱法分析。在反相色谱柱上以甲醇/（水+乙酸）为流动相把经预处理的酚类化合物分离，用二极管阵列检测器或紫外检测器，测定各种酚的峰高或峰面积，以外标法进行定量。

3 试剂和材料

3.1 流动相

- 3.1.1 甲醇；HPLC 级、经 0.22μm 滤膜过滤。
- 3.1.2 高纯水：经 0.22μm 滤膜过滤。

3.2 标准物

酚类标准储备液各组分浓度（μg/mL）：

苯酚 Phenol 200

4-硝基酚	4-Nitrophenol	50
3-甲基酚	3-Methylphenol	200
2, 4-二氯酚	2, 4-Dichlorophenol	200
2, 4, 6-三氯酚	2, 4, 6-Trichlorophenol	200
五氯酚	Pentachlorophenol	200

3.3 试剂

3.3.1 四氢呋喃：重蒸馏。

3.3.2 正己烷：重蒸馏。

3.3.3 硫酸：0.5 mol/L。

3.3.4 冰乙酸。

3.3.5 无水亚硫酸钠。

3.3.6 富集柱：porapakR_{DX} (Waters Accessories) 或其他同类小柱。

3.4 色谱柱

能适应低 pH 的 C₁₈ 柱或 C₈ 柱。

4 仪器

4.1 高效液相色谱仪：可编程紫外检测器（或二极管阵列检测器）。

4.2 微量注射器：50、100 μ L（或自动进样器）。

4.3 色谱柱：C₁₈ 柱或 C₈ 柱一般用 150~250mm 长 2.1 或 4.6mm 内径的柱。

4.4 化学工作站（或积分仪等）。

4.5 尖底浓缩瓶：10mL 具刻度。

5 样品

5.1 水样采集及贮存方法：样品应贮于棕色玻璃瓶中避光，用 H₂SO₄ 调 pH 至 < 2，冷冻保存，应尽快过柱，检测。

5.2 样品的预处理

5.2.1 富集柱的活化：首先用 10~15mL 甲醇活化，再用 30mL 纯水活化，然后浸在纯水中。

5.2.2 样品富集：取 1.0L 水样，加入 0.5mol/L 硫酸使 pH 达到 1.5~2，然后以 5~10mL/min 的速度使水样通过富集柱。若样品是饮用水，先用无水亚硫酸钠脱

氯，若是地面水则用快速定量滤纸过滤后过柱。样品富集完毕后将小柱在空气中干燥 10min，再用 2mL 四氢呋喃洗脱后置于尖底浓缩瓶内。若有杂峰影响苯酚等的测定，可先用正己烷 2 mL 洗脱后，再用四氢呋喃洗脱，定容体积均为 1.0mL，分开贮存。

5.2.3 样品测定时，抽取洗脱液进样，可平行测定三次。若用正己烷洗脱，则分别测定，将定量结果相加。

6 测定步骤

6.1 调整仪器

6.1.1 化学工作站：选择各种色谱条件。

6.1.2 柱箱温度：35℃～40℃。

6.1.3 流动相：A－甲醇/ φ （CH₃COOH）＝1％；B－纯水/ φ （CH₃COOH）＝1％。

6.1.4 流速：0.6～1.2mL/min（微径柱 0.2～0.4mL/min）。

6.1.5 梯度：根据各自仪器分离情况确定，以下条件供参考。

7.5 min	A：B＝45：55	0.6 mL/min
9.5 min	A＝90	1.2 mL/min
4.0min	A＝90	1.2 mL/min
9.0min	A：B＝45：55	0.6 mL/min

6.1.6 检测器：在柱压稳定后开启检测器设立波长变换程序表。

表 2 各酚类特征波长

酚类	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
波长,nm	275	320	275	295	295	305

6.2 定量方法

外标法。

6.3 标准样品

6.3.1 标准样品的制备：取 50 μ L 储备液＋950 μ L 甲醇混合后为使用液。标准样品每个样品进样三次，相对标准偏差小于 7％即认为仪器稳定。每批样品必须同时制备标准曲线。

6.3.2 标准曲线的制作：按表 3 配制标准溶液。

表 3 类酚标准曲线的配制

ng

使用液进样体积, μL	苯酚	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
5.0	50	12.5	50	50	50	50
10	100	25	100	100	100	100
20	200	50	200	200	200	200
40	400	100	400	400	400	400

6.4 进样操作

6.4.1 进样方式，用微量注射器手工进样（或自动进样器进样）。

6.4.2 进样量：20~40 μL 。

6.5 定性分析

6.5.1 各组分的出峰顺序：苯酚、4-硝基酚、3-甲基酚、2, 4-二氯酚、2, 4, 6-三氯酚、五氯酚色谱图见图 1。

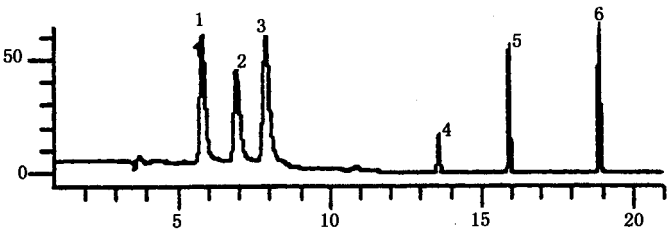


图 1 酚类化合物标样谱图

6.5.2 保留时间：以苯酚出峰时间为 1 的相对保留时间见表 4。

表 4 类酚的相对保留时间

酚 类	苯	4-硝基酚	3-甲基酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
相对保留时间	1	1.15	1.43	2.55	2.73	3.19

6.6 定量分析

6.6.1 色谱峰的测量：测量峰高或峰面积，根据标准曲线计算定量，或由化学工作站根据标准曲线计算定量。

6.6.2 计算：被测样浓度按式（1）计算：

$$\rho_i = (\rho_{is} \times h_i \times V_1 \times V_2) / (h_{is} \times V_3 \times V_4) \tag{1}$$

式中： ρ_i ——样品中酚类质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{is} ——标样中酚类质量浓度， $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ；

- h_i ——样品峰高, mm
- h_{is} ——标样峰高, mm
- V_1 ——标样进样体积, μL ;
- V_2 ——样品浓缩液体积, μL ;
- V_3 ——样品浓缩液进样体积, μL ;
- V_4 ——被提取的样品体积, L。

7 结果的表示

7.1 定性结果

根据标准色谱图中各组分的保留时间确定被测试样中组分及名称。

7.2 定量结果

- 7.2.1 含量的表示: 按式 (1) 计算水样中各组分质量浓度, 以 $\mu\text{g/L}$ 表示。
- 7.2.2 精密度与准确度: 7 个实验室用测定人工合成水样其精密度 (相对标准偏差) 见表 5, 准确度 (相对误差) 及回收率见表 6。

表 5 测定结果的相对标准偏差 $RSD\%$

酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD, \%$	酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD, \%$
苯酚	4.0	13.5	苯酚	20.0	13.6
4-硝基酚	1.0	11.6	4-硝基酚	5.0	8.5
3-甲基酚	4.0	11.4	3-甲基酚	20.0	7.2
2,4-二氯酚	4.0	10.9	2,4-二氯酚	20.0	5.5
2,4,6-三氯酚	4.0	7.0	2,4,6-三氯酚	20.0	4.8
五氯酚	4.0	6.5	五氯酚	20.0	7.0

表 6 测定结果相对误差及 $RE\%$

酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	回收率, $\%$	相对误差, $\%$	酚类化合物	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	回收率, $\%$	相对误差, $\%$
苯酚	4.0	89.0	11.0	苯酚	20.0	97.4	2.6
4-硝基酚	1.0	95.0	5.0	4-硝基酚	5.0	96.4	3.6
3-甲基酚	4.0	94.2	5.8	3-甲基酚	20.0	95.6	4.4
2,4-二氯酚	4.0	96.5	3.5	2,4-二氯酚	20.0	97.9	2.1
2,4,6-三氯酚	4.0	99.5	0.5	2,4,6-三氯酚	20.0	100.0	0
五氯酚	4.0	96.0	4.0	五氯酚	20.0	93.9	6.1

8 注意事项

8.1 使用标准样品的条件

8.1.1 标准样品进样体积与试样体积相同，标准样品的浓度应接近试样的浓度。

8.1.2 标准样品和试样尽可能同时进行分析，直接与单个标样比较以测定浓度。

8.2 安全

8.2.1 甲醇有毒，正己烷和四氢呋喃易燃，均为挥发性试剂，溶剂蒸馏必须遵守有关规定，工作场所要有良好的通风条件，严禁明火。

8.2.2 分析的酚类化合物都有毒有害，因此要有防护措施，如：需要备有一次性手套。

8.2.3 用过的废液应集中由有关部门处理。

8.3 方法注释

8.3.1 整个操作要在通风柜内进行，严禁明火。

8.3.2 采取水样要用棕色磨口玻璃瓶，并放置于暗处，尽快过柱。

8.3.3 如需考虑悬浮物所吸附的酚类化合物，则水样不用滤纸过滤，可采取以下二种方法处理。

8.3.3.1 水样用经正己烷处理的玻璃纤维过滤，然后分别用正己烷及四氢呋喃洗脱吸附的酚类化合物，洗脱液分开存放并与富集柱的洗脱液合并。

8.3.3.2 圆盘（disk）萃取见附录 A（提示的附录）。

附 录 A
(提示的附录)
圆盘萃取

A1 适用范围

适用于地下水、饮用水、地表水及工业废水。

A2 设备装配

将圆盘装置和真空泵连接好，保证不渗漏。

A3 圆盘条件化

先将 5mL 正己烷倒入盘中，在 50kPa 下抽干 5min，在常压下倒入 5 mL 甲醇，在 3~7 kPa 下让甲醇流出，接近干时，再倒入 5mL 去离子水，仍在低真空下抽滤，直至液面接近圆盘表面时，停止抽气，准备上样。

A4 样品过滤与圆盘干燥

将水样倒入盘中，在 70kPa 真空下，以 80~120mL/min 的流速抽滤，然后在 50kPa 的真空下抽气干燥 5min。

A5 洗脱和浓缩

将 5 mL 正己烷加入盘中，在 3~7 kPa 的低真空下将待测组分充分洗脱下来，将洗脱液在氮气流下浓缩至 0.5 mL，再定容至 1.0mL，供测定用。同样再用 5mL 四氢呋喃洗脱，浓缩并定容至 1.0mL，两种洗脱溶液分别测定并将结果相加。

地下水水质检验方法

4-氨基安替吡啉分光光度法测定酚

DZ/T 0064.73—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 4-氨基安替比林分光光度法测定酚的方法。

本标准适用于地下水中挥发酚含量的测定。最低检测量为 $0.5\mu\text{g}$ ，若取 250mL 水样蒸馏，最低检测浓度为 0.002mg/L 。测定上限为 0.08mg/L 。水样经蒸馏后，可除去绝大部分外来因素的干扰。

2 方法提要

随水蒸汽蒸馏出的酚类，在 $\text{pH}10.0\pm0.2$ 时，酚与 4-氨基安替比林（4-AAP）反应，然后被铁氰化钾氧化生成安替比林红色染料，可为氯仿萃取，其浓度与吸光度呈线性函数关系。

3 仪器

3.1 蒸馏装置，500mL 硬质全玻璃磨口蒸馏器。

3.2 分光光度计。

3.3 pH 计。

4 试剂

所有试剂溶液均需用无酚无氯的蒸馏水配制。

4.1 氢氧化钠（固体）。

4.2 溴酸钾-溴化钾溶液：称取溴酸钾（ KBrO_3 ）2.784g 及溴化钾（ KBr ）10g 溶解于蒸馏水中，移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

- 4.3 盐酸 (HCl), $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。
- 4.4 碘化钾 (固体)。
- 4.5 淀粉溶液 (10g/L): 称取可溶性淀粉 1g 和水杨酸 (作防腐剂) 0.2g 溶解于 100mL 热蒸馏水中。
- 4.6 甲基橙指示剂 (1g/L)。
- 4.7 磷酸溶液 (1+9)。
- 4.8 硫酸铜溶液 (100g/L)。
- 4.9 缓冲溶液: 称取氯化铵 67.5g 溶于水中, 加入浓氨水 570mL, 稀释至 1000mL, 置于带有密闭塑料塞的瓶中存放, 使用前必须检查该溶液的 pH 应为 $10.0\pm0.2\text{pH}$ 单位。
- 4.10 4-氨基安替比林溶液 (20g/L): 称取 4-氨基安替比林 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$) 2g 溶解于 100mL 水中, 当天配制。
- 4.11 铁氰化钾溶液 (80g/L): 称取铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 8.0g 溶解于 100mL 水中, 贮存在棕色玻璃瓶中, 每周新鲜配制。
- 4.12 氯仿 (CHCl_3)。
- 4.13 粒状无水硫酸钠 (固体)。
- 4.14 重铬酸钾标准溶液 [$c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0250\text{mol/L}$]: 称取经烘箱 105°C 烘过至恒重的基准重铬酸钾 1.2257g, 溶于蒸馏水中, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。
- 4.15 硫酸溶液 (1+5)。
- 4.16 硫代硫酸钠滴定液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.025\text{mol/L}$]: 称取硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 12.5g 溶解于已经煮沸并冷却的 2000mL 蒸馏水中, 加入碳酸钠 0.4g, 摇匀, 贮存在棕色瓶中。事先用碘量法标定。

标定: 吸取重铬酸钾标准溶液 (4.14) 20.00mL 三份于三个 250mL 锥形瓶中, 加入约 2g 碘化钾 (4.4) 及 5mL 硫酸溶液 (4.15), 用蒸馏水稀至 50mL, 摇匀, 在暗处放置 3~5min, 然后用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1mL 淀粉溶液 (4.5), 继续滴定至兰色刚退去 (终点时因溶液中有 Cr^{3+} 而为淡绿色)。

按式 (1) 计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{V_1 \cdot C_1}{V} \quad (1)$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

V ——硫代硫酸钠溶液的用量，mL；

C_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——吸取重铬酸钾标准溶液的体积，mL。

4.17 酚的精制：将市售瓶装苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 置温水浴中，融化后取出适量放在蒸馏瓶中加热蒸馏，空气冷凝，收集 182~184℃ 的馏出液（开始馏出的带色液弃去）。冷却后应为无色纯净的结晶，加塞密封贮于暗处。

4.18 酚标准贮备溶液

4.18.1 配制：称取精制酚 (4.17) 1g 溶解于 1000mL 无酚蒸馏水中，加入氢氧化钠 (4.1) 0.2g，摇匀后贮存于棕色玻璃瓶中，暗处存放。此溶液 1mL 约含 1mg 酚。

4.18.2 标定：吸取酚标准贮备溶液 (4.18.1) 10mL 三份及无酚蒸馏水 10mL 三份，分加放入六个盛有 50mL 蒸馏水的 250mL 带磨口玻璃塞的三角瓶中（同条件作三份空白试验），准确加入溴酸钾-溴化钾溶液 (4.2) 10.0mL，立即放入盐酸 (4.3) 5mL，缓慢摇动，并盖紧玻璃塞，在暗处放置 10min 后，加入碘化钾 (4.4) 1g，盖上磨口塞，摇匀，于暗处放置 5min，用硫代硫酸钠滴定液 (4.16) 滴定至淡黄色时，加入淀粉溶液 (4.5) 1mL，继续滴定到蓝色褪去即为终点，记录滴定液的毫升数。

4.18.3 按式 (2) 计算酚的质量浓度：

$$\text{酚 (mg/L)} = \frac{c(V_1 - V_2) \times 15.68}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中： V ——吸取酚标准贮备溶液的体积，mL；

V_1 ——空白溶液（无酚蒸馏水）所消耗硫代硫酸钠滴定溶液的体积，mL；

V_2 ——滴定 10mL 酚标准溶液消耗硫代硫酸钠滴定溶液的体积，mL；

c ——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

15.68——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以毫克表示的苯酚质量。

4.19 酚标准溶液 I：吸取适当体积的酚标准贮备溶液 (4.18) 于 1000mL 容量瓶

中,用新煮沸并已冷却的蒸馏水定容,配制成 1mL 含 $10\mu\text{g}$ 酚标准溶液,当天配制。

4.20 酚标准溶液 II: 吸取酚标准溶液 I (4.19) 50mL 于 500mL 容量瓶中,用新煮沸并已冷却的蒸馏水定容,此溶液 1mL 含 $1.0\mu\text{g}$ 酚,现用现配。

5 分析步骤

5.1 样品的预蒸馏

取含有氢氧化钠保护剂 ($\text{pH}>12$) 的水样 250mL,移入 500mL 蒸馏瓶 (3.1) 中。加入 3~4 粒玻璃珠及甲基橙指示剂 (4.6) 2 滴。用磷酸溶液 (4.7) 中和至呈酸性(溶液刚变红色)加入硫酸铜溶液 (4.8) 2.5mL。盖上磨口塞。置电炉上加热蒸馏,馏出液用 250mL 容量瓶盛接。

当馏出液约为 225~230mL,停止蒸馏,打开磨口塞,补加 30mL 热蒸馏水到蒸馏瓶中,盖上磨口塞继续蒸馏,直至收集到 250mL 蒸馏液,停止蒸馏,馏出液供测定。

5.2 样品分析

将馏出液全部倒入 250mL 分液漏斗中,加入缓冲溶液 (4.9) 5mL、4-AAP 溶液 (4.10) 1.5mL 和铁氰化钾溶液 (4.11) 1.5mL (每加入一种试剂均需摇匀) 放置 15min。加入氯仿 (4.12) 10mL 后,萃取 3min (若用萃取机只需 2min)。待溶液分层后,用脱脂棉擦干分液漏斗颈端的水珠,放出有机相到预先放有少许无水硫酸钠 (4.13) 的干燥的 10mL 带塞比色管中。将有机相倒入 2cm 比色杯中,用蒸馏水作参比,在波长 460nm 处测量吸光度。

5.3 空白试验

取 250mL 无酚无氯蒸馏水 2 份,以下步骤同 5.1 的空白试验。

5.4 标准曲线的绘制

准确吸取酚标准溶液 II (4.20) 0、0.5、1、…… $20\mu\text{g}$,分别放入一系列 250mL 分液漏斗中,各加入无酚、无氯蒸馏水至 250mL,再各加入缓冲溶液 (4.9) 5mL,以下步骤同 5.2。以酚浓度对吸光度绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按式 (3) 计算酚的质量浓度

$$\text{酚 (mg/L)} = \frac{m}{V} \quad (3)$$

式中： m ——从标准曲线上查得的酚量， μg ；

V ——水样体积， mL 。

7 精密度和准确度

同一实验室批内 6 次测定酚含量为 0.01mg/L 的样品，其相对标准偏差为 15% 。取 250mL 水样，加入酚标准溶液 $1\sim 10\mu\text{g}$ ，当馏出液为蒸馏前体积的 100% 时，回收率为 $99\%\sim 100\%$ ；加入酚 $0.5\mu\text{g}$ ，即使蒸馏出 100% 的体积，其回收率仍只有 84% 。

附录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 由于各类取代基的酚类化合物,与 4-氨基安替比林显色的摩尔吸光系数有差异,事实上不能提供混合酚类的标准,只能用苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)作为比色的标准来表示水体挥发酚类的结果,所以给出的只是近似值;一些高于水蒸汽沸点的酚类,常难以完全挥发馏出,实际测得值为水体中存在酚的最低量。

A2 蒸馏的最终体积必须等于蒸馏前的取样体积。试验证明,小于 $1\mu\text{g}$ 酚,即便蒸馏出 100% 的体积,回收仍然不完全。

A3 经过精制的苯酚,所配制的浓标准溶液,避光贮存可以稳定半年。

A4 缓冲溶液配制后,要用 pH 计测量,并用氨水($\rho = 0.89\text{g/mL}$)调整到 $\text{pH}10.0 \pm 0.2$,存入带有塑料塞的试剂瓶中,随用随启瓶塞,避免敞开瓶塞使用,防止氨气大量逸散(尤其在盛夏季节)而严重影响缓冲溶液的 pH 值。

A5 萃取液中若增大离子强度是有弊无益的,试验证明,如果缓冲溶液用量增大 1 倍,会使萃取后有机相的空白值及酚的吸光度降低 20% 左右。

A6 显色剂用量增加,吸光度增高,为保持低空白值及酚的灵敏度,在 250mL 水样中加入 2% 4-AAP 溶液 1.5mL 为宜。铁氰化钾用量增加,对酚的吸光度没有影响,250mL 水样中加入 8% 铁氰化钾溶液 1.5mL 已足够使溶液中微量酚氧化完全。

A7 为使溶液中的酚完全氧化,加入铁氰化钾溶液,必须放置 15min 后才允许萃取到有机相中。又由于 4-AAP 与酚显色,在水相中只能稳定 30min,因此当加入铁氰化钾溶液氧化 15min,还必须在 30min 内将酚的有色络合物萃入有机相,控制以上条件,可使酚的测试数据有较好的精密度。

A8 4-AAP- CHCl_3 法测定酚,以下因素影响空白值:

a. 测量波长 450nm 处较 460nm 处空白吸光度几乎增大 1 倍,必须准确校正光度计波长。

b. 缓冲溶液用量增大,空白吸光度减小。

c. 4-AAP 显色剂用量增大,空白吸光度增大。

d. 加入铁氰化钾溶液后,如溶液氧化时间不到 15min 而提前萃取,空白吸光

度增大；氧化时间超过 30min，空白吸光度降低。

A9 蒸馏水引出导管一定要用塑料软管连接。试验表明，1.5m 橡皮管放出的蒸馏水中可测得 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{g}$ 酚，5m 的可测得 $1.2 \mu\text{g}$ 酚、10m 的可测得 $1.7 \mu\text{g}$ 酚。因而严禁使用橡皮管。

A10 分液漏斗严禁涂抹凡士林。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部湖北省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人江宝林、郭业勤。

56. 致突变物检测方法标准

城市供水 致突变物的测定 鼠伤寒沙门氏菌/哺乳动物微粒体酶试验

CJ/T 150—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网天津监测站负责起草。

本标准起草人：张旭东、李婧。

本标准参加验证单位：北京监测站、上海监测站、深圳监测站、武汉监测站、昆明监测站。

城市供水 致突变物的测定
鼠伤寒沙门氏菌/哺乳动物微粒体酶试验

1 范围

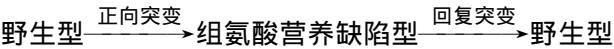
本标准规定了用鼠伤寒沙门氏菌/哺乳动物微粒体酶试验测定城市供水的致突变性。

本标准适用于城市供水及其源水水质致突变性的测定。

本标准规定以 2L 为接种的最高检测水样体积。

2 方法

人工诱变鼠伤寒沙门氏菌突变株（即组氨酸营养缺陷型），在无组氨酸的培养基上不能生长，如受到致突变物的作用，使其基因发生变化而回复突变为原来的野生型，即使在缺乏组氨酸的条件下也能生长（如下图所示）；其中一些致突变物为直接致突变物。另外一些为间接致突变物，即需代谢活化后具有致突变性。



3 试剂和材料

3.1 营养肉汤

牛肉浸膏	5g
蛋白胨	10g
氯化钠	5g
蒸馏水	1000mL

将上述成分混合后，加热溶解，用饱和 NaOH 溶液调节 pH 值至 7.2，分装于试管中，每管 10mL。经 121℃ 高压湿热灭菌 20min。4℃ 冰箱保存，供增菌使用。（保存期 7 天）

3.2 V-B 液

柠檬酸 ($C_6H_6O_7 \cdot H_2O$)	10g
--------------------------------	-----

磷酸氢二钾 ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$)	65.5g
磷酸氢铵钠 ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$)	17.5g
硫酸镁 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	1.0g
蒸馏水	500mL

将上述试剂在少量蒸馏水中溶解后，稀释至 500mL。硫酸镁水溶液在最后缓慢加入以防止产生沉淀，经滤纸过滤后，于 4℃ 冰箱保存。

3.3 底层培养基

葡萄糖	20g
V-B 液	100mL
琼脂	17g
蒸馏水	900mL

将 V-B 液用饱和 NaOH 溶液调节 pH 值至 7.0。另将葡萄糖溶于 100mL 蒸馏水中（溶液变黄者弃去重配），两者于 115℃ 灭菌 10min。琼脂于 800mL 蒸馏水中煮沸溶化，121℃ 灭菌 20min，待其凉至 80℃ 左右，将前两者倒入混匀。浇制平板，每皿 25mL。于 4℃ 冰箱中可保存 14 天。

3.4 0.5m mol/L-组氨酸-0.5 m mol/L-生物素溶液

成分

L-组氨酸 (FW155.7)	7.8mg
[或 L-组氨酸盐酸盐 (FW209.63)]	10.5mg]
D-生物素	12.4mg
蒸馏水	100mL

混匀溶解，于 4℃ 冰箱中保存。

3.5 0.1 mol/L-组氨酸溶液

L-组氨酸 (FW155.7)	1.56 g
[或 L-组氨酸盐 (FW209.63)]	2.10g]
蒸馏水	100mL

混匀溶解，于 4℃ 冰箱中保存。

3.6 营养琼脂

琼脂	16g
营养肉汤	1000mL

将琼脂倒入营养肉汤内加热煮沸，用饱和 NaOH 溶液调节 pH 值至 7.2~7.4，121℃高压灭菌 20min。于 4℃冰箱中可保存 14 天。

3.7 H⁻顶层培养基

琼脂	0.6g
氯化钠	0.5 g
蒸馏水	100mL

将琼脂和氯化钠溶于蒸馏水中加热煮沸，以每支试管 2.5mL 分装，加塞，121℃高压灭菌 20min。于 4℃冰箱中可保存 14 天。

3.8 H⁺顶层培养基

H-顶层培养基	100mL
0.1mol/L L-组氨酸溶液	10mL

将加热溶化了的 H-顶层培养基加入 0.1 mol/L L-组氨酸溶液 10mL 混匀，趁热以每支试管 2.5mL 分装，加塞，121℃高压灭菌 20min。于 4℃冰箱中可保存 14 天。

3.9 顶层培养基

H-顶层培养基	100mL
0.5m mol/L L-组氨酸-0.5m mol/L D-生物素溶液	10mL

将加热溶化了的 H⁻顶层培养基加入 0.5 mol/L L-组氨酸-0.5 m mol/L D-生物素溶液后混匀，趁热以每支试管 2.5mL 分装，加塞，121℃高压灭菌 20min。于 4℃冰箱中可保存 14 天。

3.10 0.2mol/L 磷酸钠缓冲液 (pH7.4)

每 100mL 含	
0.2mol/L 磷酸氢二钠 (Na ₂ HPO ₄ • 12H ₂ O)	81mL
0.2mol/L 磷酸二氢钠 (NaH ₂ PO ₄ • 2H ₂ O)	19mL

若 pH 值小于 7.4，用 0.2 mol/L 磷酸氢二钠调节至 7.4，115℃高压灭菌 10min，于 4℃冰箱中保存。

3.11 氨苄青霉素碱性溶液

氨苄青霉素	80mg
氢氧化钠溶液 (0.02 mol/L)	10mL

临用时无菌操作配制。

3.12 氨苄青霉素平板

在 1000mL 底层培养基中加入 0.5%L-组氨酸盐酸盐溶液 10mL，或 0.5%L-组氨酸溶液 8.17mL，0.5m mol/L D-生物素溶液 6mL，121℃ 高压灭菌 20min 后，加入 1.9mL 氨苄青霉素碱性溶液，混匀浇制平板，供挑选菌种用。

3.13 结晶紫水溶液 0.1 g/100mL 避光保存。

3.14 苦酮酸水溶液 4.0mg/mL TA98（-S9 或+S9）作阳性对照用
（或敌克松水溶液 0.5 mg/mL）

3.15 环磷酰胺水溶液 20mg/mL TA100（-S9 或+S9）作阳性对照用

3.16 S-9 混合液

每毫升含量

S-9	0.32 mL
MgCl ₂ (0.4 mol/L)	20 μ L
KCl (1.65 mol/L)	20 μ l
辅酶 II (NADPH)	2.7 mg
6-磷酸葡萄糖 (1 mol/L)	5 μ L
磷酸钠缓冲液 (0.2mol/L)	0.6mL
灭菌蒸馏水	35 μ L

除 S-9 外，各组份灭菌后保存于冰箱，无菌操作，临用时配制，置于冰箱中，其活性可保持 4h~5h。

3.17 S-9 的制备

使用体重 200g 左右的健康雄性大鼠，用玉米油稀释的国产多氯联苯（或 aro-clor-1254，浓度为 200mg/mL，剂量为 100mg/kg）腹腔注射一次。诱导五天后，断头处死大鼠，无菌取出肝脏，放入烧杯中称重。按每克肝脏加入 0.15mol/L KCl 溶液 3mL，连同烧杯移入冰水中，用消毒剪刀剪碎肝脏，在玻璃匀浆器内制成肝匀浆，在高速冷冻离心机上以 9000g（速度 12000rpm）10min。吸出上清液即为 S-9，分装小试管，每管 2mL，放 -80℃ 或 -20℃ 冰箱保存。应无菌操作，制备后，应用接种环挑出少许在营养琼脂板上涂布，37℃、24h 培养检验应为无菌。用间接致癌物（黄曲霉素 B 或 2 氨基芴）鉴定其生物活性，方可使用。

3.18 2-氨基芴溶液 2mg/L DMSO 溶液

4 仪器设备

4.1 高压蒸气灭菌器

4.2 干热灭菌箱

4.3 恒温箱

4.4 普通冰箱

4.5 高速冷冻离心机 (12000r/min)

4.6 低温冰箱 (-80°C) 或液氮罐

4.7 超净工作台

4.8 恒温水浴锅

4.9 真空泵

4.10 比色器

4.11 自动菌落计数器

4.12 微量加液器或微量注射器 ($100\mu\text{L}\sim 500\mu\text{L}$)

4.13 试管、平皿 ($\phi 90$)、分度吸管

置于干热灭菌箱 160°C , 灭菌 8h。

4.14 振荡培养箱

5 试验菌种的选用、鉴定与保存

5.1 菌种的选用

鉴于 TA98, TA100 菌种特性变异小, 不易丢失、且能分别测试移码型突变和碱基置换型突变, 因此本试验采用 TA98, TA100 作为测试菌种。

5.2 菌种鉴定

5.2.1 增菌液的制备

将菌种接种于 10mL 已灭菌的营养肉汤中, 37°C 振荡培养 14h $\sim$ 16h 至每毫升活菌数不少于 $1\times 10^9\sim 2\times 10^9$ 个。

5.2.2 组氨酸缺陷型鉴定

将各装有 2.5 mL H^{-} 顶层培养基的 3 支试管中分别加入 0.1 mL 增菌液, 分别倒入底层培养基平板。 37°C 培养 48h。将各装有 2.5mL H^{+} 顶层培养基的 3 支试管中分别加入 0.1mL 增菌液, 分别倒入底层培养基平板。 37°C 培养 48h。

结果判定：在有组氨酸的培养基上应成菌膜状而在无组氨酸的培养基上应只有个别菌落生长。

5.2.3 深度粗糙突变 (rfa) —— 结晶紫抑菌试验

用接种环或无菌滤纸将 0.1mL 增菌液涂布于营养琼脂平板上，将 6mm 直径无菌滤纸浸湿结晶紫水溶液后放置其上，37℃ 培养 24h。一式两份。

结果判定：具有深度粗糙变异的菌株在滤纸片处出现抑菌环（直径 > 1mm）。

5.2.4 R 因子鉴定 —— 抗氨苄青霉素试验

用接种环将增菌液在营养琼脂平板上划线，再用接种环蘸上氨苄青霉素碱性溶液与其交叉划线，37℃ 培养 18h~24h。

结果判定：无 R 因子的菌株在交叉处有抑菌带，有 R 因子者则无。

5.2.5 Δ uvrB 突变 —— 紫外线损伤修复试验

用接种环将增菌液在营养琼脂平板上划线，平板的一半用黑纸遮盖，置紫外灯下（15W，距离 33cm）照射 8s。37℃ 培养 24h。

结果判定：切除修复系统缺损（ Δ uvrB）的菌株受辐射后不生长，野生型则生长。

5.2.6 自发回复突变

在无菌的 2.5mL 顶层培养基加入 0.1mL 增菌液倒入底层培养基平板上，37℃ 培养 48h。一式三份。

结果判定：观察每皿自发回变数。TA98 应在 15~50 个/皿，TA100 应在 75~200 个/皿范围内。

5.2.7 回变特性 —— 阳性对照

在无菌的 2.5mL 顶层培养基中加入 0.1mL 增菌液并加入 0.1mL 阳性物后倒入底层培养基平板上，37℃ 培养 48h。一式三份。

结果判定：出现密集菌落（大于 2 倍以上自发回变数）者为突变试验阳性。

5.3 菌种的保存

10mL 增菌液中加入 1mL 二甲基亚砜（DMSO）在 -60℃~-80℃ 可保存六个月至一年。

营养琼脂斜面增菌保存，在 4℃ 可保存三个月。

6 测定步骤

6.1 水样浓缩液的制备

6.1.1 XAD-2 树脂的处理

6.1.1.1 市售 XAD-2 树脂需用重蒸馏水洗去所含氯化物，弃去浮于上层的树脂。用色谱纯级甲醇将水洗去。

6.1.1.2 依次用丙酮、乙醚、甲醇各蒸馏回流 8h。保存在甲醇中。（溶剂均需三次重蒸馏或用色谱纯级）

6.1.2 安装 XAD-2 树脂柱

将处理好的树脂倒入一支高 45cm、直径 2.5cm 的玻璃柱内，树脂体积 20mL，在玻璃柱底部及树脂柱上部放入经丙酮、乙醚、甲醇蒸馏回流过的玻璃棉以支撑树脂并截留杂质。用 1000mL 蒸馏水冲洗树脂柱。

6.1.3 水样的采集、吸附及滤水量

清洁的容器采集水样后，静置高处数小时使水中悬浮物沉淀并使溶解氧稳定，经加氯消毒的水要先用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 脱氯。用虹吸法将 60L 水样以流速为 40mL/min 通过树脂柱。

6.1.4 有机物的洗脱、浓缩、保存

水样过柱吸附后用氮气吹干树脂柱，分三次，每次以 10mL 加入色谱纯丙酮（视情况亦可用丙酮：甲醇=3：7 混合溶剂）溶液浸泡后，以 3mL/min 流速收集洗脱液于三角烧瓶。用 5g 无水硫酸钠过滤脱水后，倒入 K-D 浓缩器浓缩至 2mL 左右。放入真空干燥器抽负压将溶剂蒸干并保存在真空干燥器内。浓缩物应尽快使用。用时加 DMSO 定容至 3.0mL，为原液，并稀释至原液的 1/2、1/4 浓度，则原液、1/2 原液浓度溶液、1/4 原液浓度溶液各 0.10mL 分别相当于水样 2.0L、1.0L、0.5L。

6.2 试验方法和步骤

6.2.1 试验方法：平板掺入法。

6.2.2 试验步骤

6.2.2.1 增菌培养方法同菌种鉴定

6.2.2.2 培养基制备：提前一天制备底层培养基平板若干个，放入 37℃ 温箱内验证无菌。试验当天融化顶层培养基，45℃ 水浴保存。

6.2.2.3 接种培养：在每管顶层培养基中加入 0.1 mL 增菌液、0.1 mL 相当于一定水样体积的浓缩液（6.1.4），需活化时再加入 0.4mL S-9 混合液，混匀后倒入底层培养基上铺匀。37℃±1℃培养 48h，接种 3 个水样体积（6.1.4），每个接种水样体积进行三个平行测定。

6.2.2.4 对照：自发回变和阳性对照做三个平行测定。自发回变每皿加 0.1mL DMSO，阳性对照每皿加 0.1mL 阳性对照物。

7 结果分析及评价

7.1 对待测物的每个剂量及阳性对照应列出每皿的实际回变菌落数及平均数，其中三个平行样回变菌落数相对标准偏差应小于 30%。

7.2 在 1~2 个接种水样体积下，其回变菌落数是自发回变数的两倍及两倍以上，且有剂量反映关系者，定为阳性；否则即为致突变阴性。

8 质量控制

8.1 每次试验前后都应用 20% 的新洁尔灭清洁无菌室，避免细菌及霉菌滋生。

8.2 每批培养基都要做灭菌完全试验。

8.3 应避免琼脂与葡萄糖一同高压，防止产生弱致突变性，影响试验结果。

8.4 若考虑水样中悬浮物吸附的致突变物，应连同悬浮物一同通过 XAD 树脂过滤。

8.5 试验有效性

每次试验应当测定待测物和 S-9 混合液的无菌性并确定对阳性对照物的反应性，保证测试菌株自发回变数在确定的范围内且变化较小。

9 安全

9.1 做完试验后一切带菌的器皿、培养基应及时经 121℃ 高压灭菌 20min。

9.2 应严格保管、使用及销毁阳性物。

57. 钠、钙、镁检测方法标准

水质 钙的测定 EDTA 滴定法

GB 7476—87

本标准等效采用 ISO 6058—1984 《水质 钙含量的测定 EDTA 滴定法》。

1 适用范围

本标准规定用 EDTA 滴定法测定地下水和地面水中钙含量。本方法不适用于海水及含盐量高的水。适用于钙含量 $2\sim 100\text{mg/L}$ ($0.05\sim 2.5\text{mmol/L}$) 范围。含钙量超出 100mg/L 的水应稀释后测定。

2 原理

在 $\text{pH}12\sim 13$ 条件下, 用 EDTA 溶液络合滴定钙离子。以钙羧酸为指示剂与钙形成红色络合物, 镁形成氢氧化镁沉淀, 不干扰测定。滴定时, 游离钙离子首先和 EDTA 反应, 与指示剂络合的钙离子随后和 EDTA 反应, 达到终点时溶液由红色转为亮蓝色。

3 试剂

分析中只使用公认的分析纯试剂和蒸馏水, 或纯度与之相当的水。

3.1 氢氧化钠：2mol/L 溶液。

将 8g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 100ml 新鲜蒸馏水中。盛放在聚乙烯瓶中，避免空气中二氧化碳的污染。

3.2 EDTA 二钠标准溶液：≈10m mol/L。

3.2.1 制备

将一份 EDTA 二钠二水合物 ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) 在 80℃ 干燥 2h，取出放在干燥器中冷至室温。称取 3.725g 溶于水，在容量瓶中定容至 1000ml。存放在聚乙烯瓶中，定期校对其浓度。

3.2.2 标定

按照第 6 章的操作方法，用钙标准溶液 (3.3) 标定 EDTA 二钠溶液 (3.2.1)，取 20.0ml 钙标准溶液 (3.3)，稀释至 50ml。

3.2.3 浓度计算

EDTA 溶液的浓度 c_1 (m mol/L) 用式 (1) 计算：

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1} \quad (1)$$

式中： c_2 ——钙标准溶液 (3.3) 的浓度，m mol/L；

V_2 ——钙标准溶液的体积，ml；

V_1 ——标定中消耗的 EDTA 溶液体积，ml。

3.3 钙标准溶液：10m mol/L。

将一份碳酸钙 ($CaCO_3$) 在 150℃ 干燥 2h，取出放在干燥器中冷至室温。称取 1.001g 于 500ml 锥形瓶中，用水润湿，逐滴加入 4mol/L 盐酸至碳酸钙完全溶解，避免加入过量酸。加 200ml 水煮沸数分钟赶除二氧化碳，冷至室温，加入数滴甲基红指示剂溶液 (0.1g 溶于 100ml 60% 乙醇中)，逐滴加入 3mol/L 氨水直至变为橙色，在容量瓶中定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 0.4008mg (0.01 m mol) 钙。

3.4 钙羧酸指示剂干粉。

将 0.2g 钙羧酸 [$HO_3SC_{10}H_5(OH)N; NC_{10}H_5(OH)COOH$, 2-羧基-1-(2-羧基-4-磺基-1-萘基偶氮)-3-萘甲酸, 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthiazoyl)-3-naphthoic acid, 简称 HSN, $C_{21}H_{14}N_2O_7S$] 与 100g 氯化钠 (NaCl) 充分混合，研磨后通过 40 ~ 50 目，装在棕色瓶中，紧塞。

注：①该指示剂又名钙指示剂、钙红。其钠盐称为钙羧酸钠，又名钙试剂羧酸钠，

$\text{NaO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{N}; \text{NC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{COO H}$, 或 $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot \text{Na}$ 也可使用。

②可使用紫脲酸铵代替钙羧酸 (见附录 A)。

3.5 氰化钠 (NaCN)。

注意: 氰化钠是剧毒品, 取用和处置时必须十分谨慎小心, 采取必要的防护。含氰化物的溶液不可酸化。

3.6 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$]。

4 仪器

常用的试验室仪器及:

滴定管: 50ml, 分刻度至 0.10ml。

5 采样和样品保存

采集水样可用硬质玻璃瓶 (或聚乙烯容器), 采样前先将瓶洗净。采样时用水冲洗 3 次, 再采集于瓶中。

采集自来水及有抽水设备的井水时, 应先放水数分钟、使积留在水管中的杂质流出, 然后将水样收集于瓶中。采集无抽水设备的井水或江、河、湖等地面水时, 可将采样设备浸入水中, 使采样瓶口位于水面下 20~30cm, 然后拉开瓶塞, 使水进入瓶中。

水样采集后 (尽快送往实验室), 应于 24h 内完成测定。否则, 每升水样中应加 2ml 浓硝酸作保存剂 (使 pH 降至 1.5 左右)。

6 步骤

6.1 试样的制备

试样应含钙 2~100mg/L (0.05~2.5mmol/L)。含量过高的样品应稀释, 使其浓度在上进范围内, 记录稀释因子 F 。

如试样经酸化保存, 可用计算量的氢氧化钠溶液 (3.1) 中和。计算结果时, 应把样品或试样由于加酸或碱的稀释考虑进去。

6.2 测定

用移液管吸取 50.0ml 试样于 250ml 锥形瓶中, 加 2ml 氢氧化钠溶液 (3.1)、约 0.2g 钙羧酸指示剂于粉 (3.4), 溶液混合后立即滴定。在不断振摇下自滴定管

加入 EDTA 二钠溶液 (3.2), 开始滴定时速宜稍快, 接近终点时应稍慢, 最好每滴间隔 2~3s, 并充分振摇, 至溶液由紫红色变为亮蓝色, 表示到达终点, 整个滴定过程应在 5min 内完成。记录消耗 EDTA 二钠溶液体积的毫升数。

如试样含铁离子为 30mg/L, 在临滴定前加入 250mg 氰化钠 (3.5) 或数毫升三乙醇胺 (3.6) 掩蔽, 氰化物使锌、铜、钴的干扰减至最小, 三乙醇胺能减少铝的干扰。加氰化物前必须保证溶液呈碱性。

试样含正磷酸盐超出 1mg/L, 在滴定的 pH 条件下可使钙生成沉淀。如滴定速度太慢, 或钙含量超出 100mg/L 会析出碳酸钙沉淀。如上述干扰未能消除, 或存在铝、钡、铅、锰等离子干扰时, 需改用原子吸收法测定。

7 结果的表示

钙含量 c (mg/L) 用式 (2) 计算:

$$c = \frac{c_1 V_1}{V_0} \times A \quad (2)$$

式中: c_1 ——EDTA 二钠溶液浓度, mmol/L;

V_1 ——滴定中消耗 EDTA 二钠溶液的体积, ml;

V_0 ——试样体积, ml;

A ——钙的原子质量 (40.08)。

如所用试样经过稀释, 应采用稀释因子 F 修正计算。

8 精度

不同的实验室对钙含量 30~100mg/L 的同一试样测定的结果应符合 ± 5 mg/L。

附 录 A

紫脲酸铵指示剂

(补充件)

紫脲酸铵 ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，可代替钙羧酸，其干粉配法如下：0.2g 紫脲酸铵与 100g 氯化钠 (NaCl) 充分混合，研磨后通过 40~50 目，装在棕色瓶中，紧塞。该指示剂滴定至终点时，溶液由红色变为紫色。可用蒸馏水做试剂空白滴定，以便比较水样的终点颜色。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所负责起草。

本标准主要起草人黄承武。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法

GB 7477—87

本标准等效采用 ISO 6059—1984《水质 钙与镁总量的测定 EDTA 滴定法》。

1 适用范围

本标准规定用 EDTA 滴定法测定地下水和地面水中钙和镁的总量。本方法不适用于含盐量高的水，诸如海水。本方法测定的最低浓度为 0.05 mmol/L 。

2 原理

在 pH10 的条件下，用 EDTA 溶液络合滴定钙和镁离子。铬黑 T 作指示剂，与钙和镁生成紫红或紫色溶液。滴定中，游离的钙和镁离子首先与 EDTA 反应，跟指示剂络合的钙和镁离子随后与 EDTA 反应，到达终点时溶液的颜色由紫变为天蓝色。

3 试剂

分析中只使用公认的分析纯试剂和蒸馏水，或纯度与之相当的水。

3.1 缓冲溶液 (pH10)。

3.1.1 称取 1.25 g EDTA 二钠镁 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) 和 16.9 g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于 143 ml 浓的氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 中，用水稀释至 250 ml 。因各地试剂质量有出入，配好的溶液应按 3.1.2 方法进行检查和调整。

3.1.2 如无 EDTA 二钠镁，可先将 16.9 g 氯化铵溶于 143 ml 氨水。另取 0.78 g 硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和 1.179 g EDTA 二钠二水合物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 50 ml 水，加入 2 ml 配好的氯化铵、氨水溶液和 0.2 g 左右铬黑 T 指示

剂干粉 (3.4)。此时溶液应显紫红色, 如出现天蓝色, 应再加入极少量硫酸镁使变为紫红色。逐滴加入 EDTA 二钠溶液 (3.2) 直至溶液由紫红转变为天蓝色为止 (切勿过量)。将两溶液合并, 加蒸馏水定容至 250ml。如果合并后, 溶液又转为紫色, 在计算结果时应减去试剂空白。

3.2 EDTA 二钠标准溶液: $\approx 10\text{m mol/L}$ 。

3.2.1 制备

将一份 EDTA 二钠二水合物在 80°C 干燥 2h, 放入干燥器中冷至室温, 称取 3.725g 溶于水, 在容量瓶中定容至 1000ml, 盛放在聚乙烯瓶中, 定期校对其浓度。

3.2.2 标定

按第 6 章的操作方法, 用钙标准溶液 (3.3) 标定 EDTA 二钠溶液 (3.2.1)。取 20.0ml 钙标准溶液 (3.3) 稀释至 50ml。

3.2.3 浓度计算

EDTA 二钠溶液的浓度 c_1 (m mol/L) 用式 (1) 计算:

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1} \quad (1)$$

式中: c_2 ——钙标准溶液 (3.3) 的浓度, m mol/L ;

V_2 ——钙标准溶液的体积, ml;

V_1 ——标定中消耗的 EDTA 二钠溶液体积, ml。

3.3 钙标准溶液: 10m mol/L 。

将一份碳酸钙 (CaCO_3) 在 150°C 干燥 2h, 取出放在干燥器中冷至室温, 称取 1.001g 于 500ml 锥形瓶中, 用水润湿。逐滴加入 4mol/L 盐酸至碳酸钙全部溶解, 避免滴入过量酸。加 200ml 水, 煮沸数分钟赶除二氧化碳, 冷至室温, 加入数滴甲基红指示剂溶液 (0.1g 溶于 100ml 60% 乙醇), 逐滴加入 3mol/L 氨水至变为橙色, 在容量瓶中定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 0.4008mg (0.01 m mol) 钙。

3.4 铬黑 T 指示剂。

将 0.5g 铬黑 T [$\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}$; N_{10}H_4 (OH) (NO_2) SO_3Na , 又名媒染黑 11, 学名: 1-(1-羟基-2-萘基偶氮)-6-硝基-2-萘酚-4-磺酸钠盐, sodium salt of 1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonic acid] 溶于 100ml 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$], 可最多用 25ml 乙醇代替三乙醇胺以减少溶液的粘性, 盛放

在棕色瓶中。或者，配成铬黑 T 指示剂干粉，称取 0.5g 铬黑 T 与 100g 氯化钠 (NaCl, GB 1266—77) 充分混合，研磨后通过 40~50 目，盛放在棕色瓶中，紧塞。

3.5 氢氧化钠：2mol/L 溶液。

将 8g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 100ml 新鲜蒸馏水中。盛放在聚乙烯瓶中，避免空气中二氧化碳的污染。

3.6 氰化钠 (NaCN)。

注意：氰化钠是剧毒品，取用和处置时必须十分谨慎小心，采取必要的防护。含氰化钠的溶液不可酸化。

3.7 三乙醇胺 $[N(CH_2CH_2OH)_3]$ 。

4 仪器

常用的实验室仪器及：

滴定管：50ml，分刻度至 0.10ml。

5 采样和样品保存

采集水样可用硬质玻璃瓶（或聚乙烯容器），采样前先将瓶洗净。采样时用水冲洗 3 次，再采集于瓶中。

采集自来水及有抽水设备的井水时，应先放水数分钟，使积留在水管中的杂质流出，然后将水样收集于瓶中。采集无抽水设备的井水或江、河、湖等地面水时，可将采样设备浸入水中，使采样瓶口位于水面下 20~30cm，然后拉开瓶塞，使水进入瓶中。

水样采集后（尽快送往实验室），应于 24h 内完成测定。否则，每升水样中应加 2 ml 浓硝酸作保存剂（使 pH 降至 1.5 左右）。

6 步骤

6.1 试样的制备

一般样品不需预处理。如样品中存在大量微小颗粒物，需在采样后尽快用 0.45 μ m 孔径滤器过滤。样品经过滤，可能有少量钙和镁被滤除。

试样中钙和镁总量超出 3.6mmol/L 时，应稀释至低于此浓度，记录稀释因

子 F 。

如试样经过酸化保存, 可用计算量的氢氧化钠溶液 (3.5) 中和。计算结果时, 应把样品或试样由于加酸或碱的稀释考虑在内。

6.2 测定

用移液管吸取 50.0ml 试样于 250ml 锥形瓶中, 加 4 ml 缓冲溶液 (3.1) 和 3 滴铬黑 T 指示剂溶液或 50~100mg 指示剂干粉 (3.4), 此时溶液应呈紫红或紫色, 其 pH 值应为 10.0 ± 0.1 。为防止产生沉淀, 应立即在不断振摇下, 自滴定管加入 EDTA 二钠溶液 (3.2), 开始滴定时速度宜稍快, 接近终点时应稍慢, 并充分振摇, 最好每滴间隔 2~3s, 溶液的颜色由紫红或紫色逐渐转为蓝色, 在最后一点紫的色调消失, 刚出现天蓝色时即为终点, 整个滴定过程应在 5min 内完成。记录消耗 EDTA 二钠溶液体积的毫升数。

如试样含铁离子为 30mg/L 或以下, 在临滴定前加入 250mg 氰化钠 (3.6), 或数毫升三乙醇胺 (3.7) 掩蔽。氰化物使锌、铜、钴的干扰减至最小。加氰化物前必须保证溶液呈碱性。

试样如含正磷酸盐和碳酸盐, 在滴定的 pH 条件下, 可能使钙生成沉淀, 一些有机物可能干扰测定。

如上述干扰未能消除, 或存在铝、钡、铅、锰等离子干扰时, 需改用原子吸收法测定。

7 结果的表示

钙和镁总量 c (m mol/L) 用式 (2) 计算:

$$c = \frac{c_1 V_1}{V_0} \quad (2)$$

式中: c_1 ——EDTA 二钠溶液浓度, m mol/L;

V_1 ——滴定中消耗 EDTA 二钠溶液的体积, ml;

V_0 ——试样体积, ml。

如试样经过稀释, 采用稀释因子 F 修正计算。

关于硬度的计算, 见附录 A。1m mol/L 的钙镁总量相当于 100.1mg/L 以 CaCO_3 表示的硬度。

8 精度

本方法的重复性为 $\pm 0.04 \text{ mmol/L}$ ，约相当于 ± 2 滴 EDTA 二钠溶液。

附录 A
水硬度的概念
(参考件)

硬度，不同国家有不同的定义概念，如总硬度、碳酸盐硬度、非碳酸盐硬度。

A.1 定义

A.1.1 总硬度——钙和镁的总浓度。

A.1.2 碳酸盐硬度——总硬度的一部分，相当于跟水中碳酸盐及重碳酸盐结合的钙和镁所形成的硬度。

A.1.3 非碳酸盐硬度——总硬度的另一部分，当水中钙和镁含量超出与它们结合的碳酸盐和重碳酸盐含量时，多余的钙和镁就跟水中氯化物、硫酸盐、硝酸盐结成非碳酸盐硬度。

A.2 硬度的表示方法

A.2.1 德国硬度——1 德国硬度相当于 CaO 含量为 10mg/L 或为 0.178m mol/L。

A.2.2 英国硬度——1 英国硬度相当于 CaCO₃ 含量为 1 格令/英加仑，或为 0.143m mol/L。

A.2.3 法国硬度——1 法国硬度相当于 CaCO₃ 含量为 10mg/L 或为 0.1m mol/L。

A.2.4 美国硬度——1 美国硬度相当于 Ca CO₃ 含量为 1 mg/L 或为 0.01m mol/L。

A.3 硬度换算表

		m mol/L	德国	英国	法国	美国
			°DH	°Clark	degreeF	mg/L
	m mol/L	1	5.61	7.02	10	100
德国	°DH	0.178	1	1.25	1.78	17.8
英同	°Clark	0.143	0.08	1	1.43	14.3
法国	degreeF	0.1	0.56	0.70	1	10
美国	mg/L	0.01	0.056	0.070	0.1	1

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所负责起草。

本标准主要起草人黄承武。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

城市供水 钠、镁、钙的测定 离子色谱法

CJ/T 143—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网北京监测站、天津监测站负责起草。

本标准主要起草人：杜兵、孟莉莉。

本标准主要参加验证单位：上海监测站、南京监测站、天津监测站、南昌监测站、厦门监测站。

城市供水 钠、镁、钙的测定离子色谱法

1 范围

本标准规定了用离子色谱法测定城市供水中的钠、镁、钙。

本标准适用于测定生活饮用水及其水源水中钠、镁、钙的测定。

本标准规定方法进样量为 $50\mu\text{L}$ 时, 最低检测质量浓度为: 钠: 0.013 mg/L ; 镁: 0.016 mg/L ; 钙: 0.025 mg/L 。

2 方法

本法采用离子色谱仪、电导检测器进行检测。当流动相(淋洗液)将钠、镁、钙离子带入分离柱时, 因待测离子对分离柱离子交换树脂的相对亲和力不同, 而在分离柱中分离。经阴离子交换系统或抑制器转换成高电导度的强碱, 淋洗液转变为弱电导度的水, 通过电导检测器, 测定所含各阳离子溶液的电导值而达到定性和定量分析的目的。

3 试剂和材料

3.1 本方法配制试剂溶液及稀释用的纯水的电阻均为 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 宜当天制备, 当天使用, 将纯水放在塑料瓶中保存。

3.2 各种阳离子标准储备液

3.2.1 钠离子标准储备液 [$\rho(\text{Na}^+) = 1000\mu\text{g/mL}$]: 称取 2.542g 于 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重的氯化钠 (NaCl , 优级纯), 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 用无二氧化碳的纯水稀释至刻度。或购市售标准储备液。

3.2.2 镁离子标准储备液 [$\rho(\text{Mg}^{2+}) = 1000\mu\text{g/mL}$]: 称取 1.660g 于 800°C 灼烧至恒重的氧化镁 (MgO , 优级纯), 溶于 2.5 mL 盐酸 (1+3) 及少量水中, 移入 1000mL 容量瓶并稀释至刻度。或购市售标准储备液。

3.2.3 钙离子标准储备液 [$\rho(\text{Ca}^{2+}) = 1000\mu\text{g/mL}$] 称取 2.497g 经 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的碳酸钙 (CaCO_3 , 二级标准物质), 溶于 10mL 盐酸溶液 (1+3) 中, 移入 1000mL 容量瓶并稀释至刻度, 或市售标准储备液。

3.2.4 甲烷磺酸淋洗液：用吸管吸取甲烷磺酸（ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ）1.3mL，用纯水稀释至 1L 经脱气后使用。

4 仪器

4.1 抑制型离子色谱仪。

4.2 电导检测器。

4.3 工作站或积分仪。

4.4 色谱柱：阳离子保护柱、阳离子分离柱。

4.5 进样器（最小体积为 2mL 的塑料注射器）。

4.6 淋洗液贮罐（2L）。

5 样品

5.1 用聚乙烯瓶采集水样。

5.2 样品采集后在 4℃ 下保存，在 7 天内测定。

5.3 若长期存放，应加 HNO_3 至 $\text{pH} < 2$ 。

6 测定步骤

6.1 水样的预处理

对于较清洁的水样，用 0.45 μm 滤膜过滤，除去颗粒物，然后根据水样中阳离子的含量，直接进样或做适当的稀释后进样。对于含有机物较高的水样，用 Sep-pak C_{18} 小柱过滤后，根据水样的情况，直接进样或做适当的稀释后进样。

6.2 水样的测定

6.2.1 标准系列的配制：分别吸取标准储备液 Na^+ （3.2.1）：2.50、5.00、10.00、15.00、20.00mL； Mg^{2+} （3.2.2）：2.50、7.50、12.50、17.50、22.50 mL； Ca^{2+} （3.2.3）：2.50、10.00、20.00、30.00、40.00mL 到 5 个 500mL 的容量瓶用纯水稀释至刻度，摇匀，配制钠、镁、钙混和标准系列，各离子浓度如表 1。

表 1 钠、镁、钙混和标准系列 mg/L

元素	标 1	标 2	标 3	标 4	标 5
钠	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00
镁	5.00	15.00	25.00	35.00	45.00
钙	5.00	20.00	40.00	60.00	80.00

6.2.2 开启离子色谱仪，待仪器稳定后，依次注入标准样品和水样，进样量 50μL，记录峰面积。

以标准峰面积对浓度所对应的质量作图绘制标准曲线，记录水样的峰面积值，在标准曲线上查出被测水样中的钠、镁、钙的质量。

7 计算

水样中钠、镁、钙离子质量浓度的计算见式（1）：

$$\rho\left(\text{Na}^{+}、\text{Mg}^{2+}、\text{Ca}^{2+}\right)=m / V \times 1000 \tag{1}$$

式中： $\rho\left(\text{Na}^{+}、\text{Mg}^{2+}、\text{Ca}^{2+}\right)$ ——水样中的钠、镁、钙离子的质量浓度，mg/L；
 m ——从标准曲线上查得样品中钠、镁、钙的质量，μg；
 V ——水样的体积，μL。

8 精密度和准确度

有 6 个实验室参加了本方法的低浓度样品测定，5 个实验室参加了高浓度样品的测定，精密度和准确度见表 2，自来水加标回收率见表 3。

表 2 离子色谱法测定 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 的精密度和准确度

元素	钠		镁		钙	
浓度,mg/L	5.0	30.0	5.0	40.0	5.0	60.6
相对标准偏差, %	0.8	0.93	0.76	0.77	1.40	0.70
相对误差, %	0.40	0.03	0	0.35	0	0.30

表 3 自来水中不同浓度 Na、Mg、Ca 加标回收率

钠		镁		钙	
加标量,mg/L	回收率,％	加标量,mg/L	回收率,％	加标量,mg/L	回收率,％
2.0	102	2.0	103	2.0	101
3.0	99	3.0	98	3.0	99
4.0	100.2	4.0	100	4.0	100.5
5.0	98	5.0	96	5.0	104
15.0	97	15.0	100.5	15.0	100
20.0	99.5	25.0	100.5	30.0	100
30.0	100.5	30.0	98	40.0	96
				50.0	98

水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法

GB 11905—89

引 言

本标准等效采用国际标准 ISO 7980—1986 《水质—钙和镁的测定—原子吸收分光光度法》。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中钙和镁的原子吸收分光光度法。

1.2 适用范围

本标准适用于测定地下水，地面水和废水中的钙、镁。

本标准适用的校准溶液浓度范围（见表 1）与仪器的特性有关，随着仪器的参数变化而变化。通过样品的浓缩和稀释还可使测定实际样品浓度范围得到扩展。

表 1 测定范围及最低检出浓度

mg/L

元素	最低检出浓度	测定范围
钙	0.02	0.146.0
镁	0.002	0.01~0.6

1.3 干扰

原子吸收法测定钙镁的主要干扰有铝、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐等，它们能抑制钙、镁的原子化，产生干扰，可加入锶、镧或其它释放剂来消除干扰。火焰条件直接影响着测定灵敏度，必须选择合适的乙炔量和火焰观测高度。试样需检查是否有背景吸收，如有背景吸收应予以校正。

2 定义

2.1 可滤态钙、镁：未酸化的样品中能通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜的钙镁成分。

2.2 不可滤态钙、镁总量：未经过滤的样品经消解后测得的钙、镁浓度，或样品中可滤态和不可滤态两部分钙、镁浓度总和。

3 原理

将试液喷入火焰中，使钙、镁原子化，在火焰中形成的基态原子对特征谱线产生选择性吸收。由测得的样品吸光度和校准溶液的吸光度进行比较，确定样品中被测元素的浓度。选用 422.7nm 共振线的吸收测定钙，用 285.2nm 共振线的吸收测定镁。

4 试剂

除另有说明外，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。

4.1 硝酸 (HNO_3)， $\rho=1.40\text{g/mL}$ 。

4.2 高氯酸 (HClO_4)， $\rho=1.68\text{g/mL}$ ，优级纯。

4.3 硝酸溶液，1+1。

4.4 燃料：乙炔，用钢瓶气供给，也可用乙炔发生器供给，但要适当纯化。

4.5 助燃气：空气，一般由气体压缩机供给，进入燃烧器以前应经过适当过滤，以除去其中的水、油和其他杂质。

4.6 镧溶液， 0.1 g/mL ：称取氧化镧 (La_2O_3) 23.5g ，用少量硝酸溶液 (4.3) 溶解，蒸至近干，加 10mL 硝酸溶液 (4.3) 及适量水，微热溶解，冷却后用水定容至 200mL 。

4.7 钙标准贮备液， 1000mg/L ：准确称取 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过的碳酸钙 (CaCO_3 , G.R) 2.4973 g 于 100mL 烧杯中，加入 20mL 水，小心滴加硝酸溶液 (4.3) 至溶解，再加 10mL 硝酸溶液 (4.3)，加热煮沸，冷却后用水定容至 1000mL 。

4.8 镁标准贮备液， 100mg/L ：准确称取 800°C 灼烧至恒重的氧化镁 (MgO , S.P) 0.1658g 于 100mL 烧杯中，加 20mL 水，滴加硝酸溶液 (4.3) 至完全溶解，

再多加 10mL 硝酸溶液 (4.3), 加热煮沸, 冷却后用水定容至 1000mL。

4.9 钙、镁混合标准溶液, 钙 50mg/L、镁 5.0mg/L: 准确吸取钙标准贮备液 (4.7) 和镁标准贮备液 (4.8) 各 5.0mL 于 100mL 容量瓶中, 加入 1mL 硝酸溶液 (4.3), 用水稀释至标线。

5 仪器

原子吸收分光光度计及相应的辅助设备。

6 样品

6.1 样品的保存

采集代表性水样贮存于聚乙烯瓶中。采样瓶先用洗涤剂洗净, 再在硝酸溶液 (4.3) 浸泡至少 24h, 然后用去离子水冲洗干净。

6.2 试样的制备

6.2.1 分析可滤态钙、镁时, 如水样有大量的泥沙, 悬浮物, 样品采集后应及时澄清, 澄清液通过 0.45 μ m 有机微孔滤膜过滤, 滤液加硝酸 (4.1) 酸化至 pH 为 1~2。

6.2.2 分析不可滤态钙、镁总量时, 采集后立即加硝酸 (4.1) 酸化至 pH 为 1~2。如果样品需要消解, 则校准溶液, 空白溶液也要消解。消解步骤如下: 取 100mL 待处理样品, 置于 200mL 烧杯中, 加入 5mL 硝酸 (4.1), 在电热板上加热消解, 蒸至 10mL 左右, 加入 5mL 硝酸 (4.1) 和 2mL 高氯酸 (4.2), 继续消解, 蒸至 1mL 左右, 取下冷却, 加水溶解残渣, 通过中速滤纸, 滤入 50mL 容量瓶中, 用水稀释至标线 (消解中使用的高氯酸易爆炸, 要求在通风柜中进行)。

7 步骤

7.1 试料

准确吸取经预处理的试样 (6.2), 1.00~10.00mL (含钙不超过 250 μ g, 镁不超过 25 μ g) 于 50mL 容量瓶中, 加入 1mL 硝酸溶液 (4.3) 和 1mL 镧溶液 (4.6) 用水稀释至标线, 摇匀。

7.2 空白试验

在测定的同时应进行空白试验。空白试验时用 50mL 水取代试样。所用试剂及

其用量，步骤与试料测定完全相同。

7.3 测定

7.3.1 根据表 2 选择波长和调节火焰至最佳工作条件，测定试料（7.1）的吸光度。

表 2 波长及火焰类型

元素	特征谱线波长,nm	火焰类型
钙	422.7	乙炔-空气,氧化型
镁	285.2	乙炔-空气,氧化型

7.3.2 根据试料吸光度，在校准曲线上查出（或用回归方程计算出）试料中的钙、镁浓度。

7.4 校准

7.4.1 校准溶液制备

参照表 3，在 50mL 容量瓶中，依次加入适量的钙、镁混合标准溶液（4.9），以下按 7.1 条步骤制备，至少配制 5 个校准溶液（不包括零点）。

表 3 钙、镁标准系列的配制

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8
混合标准溶液 (4.9)体积,mL	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
钙含量,mg/L	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
镁含量,mg/L	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60

7.4.2 测定

按 7.3.1 条步骤测定。

7.4.3 校准曲线绘制

用减去空白的校准溶液吸光度为纵坐标，对应的校准溶液的浓度为横坐标作图。

8 结果的表示

$$X=fc$$

式中：X——钙或镁含量，以 Ca 或 Mg 计，mg/L；

f ——试料定容体积与试样体积之比；

c ——由校准曲线查得的钙、镁浓度，mg/L。

9 精密度与准确度

5 个实验室分析（1986 年 12 月）统一分发的合成水样结果。水样中含钙 40.64mg/L，含镁 8.39mg/L。

9.1 重复性

重复性相对标准偏差：钙为 1.29%，镁为 1.52%。

9.2 再现性

再现性相对标准偏差：钙为 1.72%，镁为 1.70%。

9.3 准确度

相对误差：钙为 +0.05%，镁为 -0.30%。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由水电部水质试验研究中心负责起草。

本标准主要起草人冯惠华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

火焰原子吸收光谱法测定钙、镁

DZ/T 0064.12—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了直接火焰原子吸收光谱法测定钙、镁的方法。

本标准适用于地下水中钙、镁的测定。测定钙、镁的范围分别为 $0.4 \sim 40 \text{mg/L}$ 及 $0.03 \sim 3 \text{mg/L}$ 。

2 方法提要

钙和镁用原子吸收分光光度法、使用空气-乙炔火焰时，许多元素（离子）如铝、铍、钛、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐等因能与钙或镁形成不易解离的耐热化合物，影响钙或镁的原子化。当有作为释放剂的锶盐存在时，这些化学干扰可被抑制。

在含有 1% 氯化锶的盐酸酸化介质中，钙与镁可在同一溶液中测定。

3 仪器

3.1 原子吸收分光光度计（带记录仪）

3.2 钙、镁空心阴极灯

3.3 仪器工作条件

3.3.1 波长，钙 422.7nm ；镁 285.2nm 。

3.3.2 灯电流，钙 4mA ；镁 5mA 。

3.3.3 狭缝钙 0.32nm ；镁 0.32nm 。

3.3.4 火焰状态，钙为还原性焰；镁为中性焰。

3.3.5 吸收位置，钙 10；镁 10mm。

4 试剂

4.1 盐酸溶液（1+3）。

4.2 氯化锶溶液，200g/L。

4.3 钙标准溶液：称取 120℃ 烘干并在干燥器中冷却的碳酸钙（ CaCO_3 高纯）2.497g 于 250mL 烧杯，加少量蒸馏水湿润，盖上表面皿，从烧杯嘴分次缓慢加入 28mL 盐酸溶液（1+1），待碳酸钙溶解后，将溶液加热煮沸，逐去二氧化碳。溶液冷却后，全部移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含钙 1.0mg。

4.4 镁标准溶液：称取在 800℃ 灼烧 1h 并在干燥器中冷却的氧化镁（ MgO 高纯）0.158g 于烧杯中，加入少量蒸馏水湿润，加入盐酸溶液（1+1）22mL，将溶液微热使氧化镁溶解。溶液冷却后，移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度摇匀。此溶液 1mL 含镁 0.10mg。

4.5 钙、镁混合标准溶液：取钙标准溶液（4.3）与镁标准溶液（4.4）等体积混合，此溶液 1mL 含钙 0.50mg 和镁 0.05mg。

5 分析步骤

5.1 样品分析

5.1.1 吸取水样 5.0mL 于 50mL 容量瓶中，加入盐酸溶液（4.1）2mL、氯化锶溶液（4.2）2.5mL，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

5.1.2 按仪器工作条件，与标准系列溶液同时测定，分别记录钙、镁的吸光度。钙或镁含量高的水样，应适当稀释，或将燃烧器转一合适角度后再与标准系列溶液同时测量。

5.2 标准曲线的绘制

准确吸取钙、镁混合标准溶液（4.5）0、0.10、0.20、0.30、0.50……10.0mL 于一系列 50mL 容量瓶中，加入氯化锶溶液（4.2）2.5mL，再补加盐酸溶液（4.1）使每份标准系列溶液中都含有浓盐酸 0.5mL。加蒸馏水稀释至刻度，摇匀。此标准系列浓度为：

钙 0、1、2、3、4、……100mg/L

镁 0、0.1、0.2、0.3、0.5、……10mg/L

按仪器工作条件，先用蒸馏水调整仪器零点，然后分别测量各标准系列溶液钙、镁的吸光度。分别绘制钙、镁的浓度对吸光度的标准曲线。

对于超过标准曲线线性范围的高浓度标准溶液，应将燃烧器转一合适角度后再测量，并绘制另一条标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算钙或镁的质量浓度

$$\text{Ca 或 Mg (mg/L)} = \rho \times D$$

式中： ρ ——在标准曲线上查得的钙或镁的质量浓度（mg/L）；

D ——水样的稀释倍数（在本标准中为 10）。

7 精密度和准确度

取含钙 290.1mg/L、镁 43.9mg/L 的地下水作 8 次测定，钙的批内标准偏差为 1.3mg/L，相对标准偏差为 0.45%；镁的标准偏差为 0.4mg/L，相对标准偏差为 0.91%。在含钙、镁的地下水中，加入钙 5~40mg/L、镁 0.5~3mg/L，作单份回收试验，钙、镁的回收率分别为 99.0%~103%和 101%~105%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 试液中盐酸浓度的变化对钙的测定影响较大,随着盐酸浓度的增高,钙的吸光度下降。因此,试液中盐酸的浓度应与标准系列溶液中的盐酸浓度保持一致。

A2 加入锶盐作为释放剂,可消除化学干扰,但过量的锶盐会使钙的吸光度下降。因此,应控制锶盐的加入量,并使试液中的锶盐量与标准系列溶液保持一致。

A3 当燃烧器不转角时,钙、镁的线性浓度范围分别为 $0\sim 4\text{mg/L}$ 及 $0\sim 0.3\text{mg/L}$ 。当燃烧器转角 90° 时,钙、镁测定的线性浓度范围分别可达 100mg/L 及 6mg/L 。

A4 在本实验条件下,含钙 2.5mg/L 、镁 0.25mg/L 的试样中,分别共存下列含量 (mg/L) 的元素 (离子) 不影响钙或镁的测定: K、Na 各 1000; Fe、Al、 SO_4^{2-} 、Li、 NH_4^+ 、 Cl^- 各 100; Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mn、Mo、 PO_4^{3-} 、 SiO_2 各 10; Ba50; F40; B35。

另外, 100mg/L 的钙对测定 0.25mg/L 的镁、 100mg/L 的镁对测定 2.5mg/L 的钙,都无影响。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人吴彭令、管品馨。

地下水水质检验方法

乙二胺四乙酸二钠滴定法测定钙

DZ/T 0064.13—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了乙二胺四乙酸二钠滴定法测定钙的方法。

本标准适用于地下水中钙的测定。本法测定范围为 $4\sim 200\text{mg/L}$ 的钙。

2 方法提要

在 $\text{pH}\geq 12$ 的强碱性溶液中，钙离子与指示剂（酸性铬蓝 K）反应，生成红色络合物，滴入乙二胺四乙酸二钠溶液后，乙二胺四乙酸二钠与钙络合，当试液由红色变为指示剂本身的蓝色时，即为滴定终点。镁离子在 $\text{pH}\geq 12$ 的强碱性溶液中，生成氢氧化镁沉淀而不参与反应。

3 试剂

3.1 盐酸溶液（1+1）。

3.2 氢氧化钠溶液（ $c(\text{NaOH})=2\text{mol/L}$ ）：称取氢氧化钠（NaOH）4g 溶于煮沸并冷却的蒸馏水中，稀释至 500mL，摇匀。溶液贮存在聚乙烯塑料瓶中。

3.3 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液：称取酸性铬蓝 K 0.2g 和萘酚绿 B 0.5g 共溶于 100mL 蒸馏水中，摇匀。（由于酸性铬蓝 K 与萘酚绿 B 二种试剂的出厂质量不同，最好通过试验再确定合适的混合比例，或者分别配制 0.2% 酸性铬蓝 K 溶液与 0.5% 萘酚绿 B 溶液，在滴定时分别加入，两者的加入量可根据滴定终点是否清晰来确定。）

3.4 乙二胺四乙酸二钠溶液（ $c(\text{EDTA})=0.01\text{mol/L}$ ）：称取乙二胺四乙酸二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）3.72g 溶于 1000mL 蒸馏水中，摇匀。其准确浓度用钙标

准溶液 ($c(\text{Ca}^{2+}) = 0.01\text{mol/L}$) 进行标定。

4 分析步骤

吸取水样 50.0mL 于 150mL 三角瓶中, 投入一小片刚果红试纸, 滴加盐酸溶液 (3.1) 至刚果红试纸由红变蓝。将溶液加热煮沸 1~2min, 逐去二氧化碳。待溶液冷却后, 加入氢氧化钠溶液 (3.2) 2mL, 摇匀。再加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合溶液 (3.3) 3~4 滴, 立即用乙二胺四乙酸二钠溶液 (3.4) 滴定至蓝色终点。记录乙二胺四乙酸二钠溶液所用去的体积 (mL)。

保留滴定钙后的试液留作测定镁之用。

5 分析结果的计算

按下式计算钙的质量浓度:

$$\text{Ca (mg/L)} = \frac{c \times V_1 \times 40.08}{V} \times 1000$$

式中: c ——乙二胺四乙酸二钠溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——乙二胺四乙酸二钠溶液滴定所用去的体积, mL;

V ——取试样的体积, mL。

6 精密度和准确度

取总碱度为 215.5mg/L、总硬度 487.6mg/L、含钙量为 103.1mg/L 的地下水进行 8 次平行测定, 批内标准偏差为 1.6mg/L, 相对标准偏差为 1.6%。

43 个实验室分析统一分发的标准样品, 室间总相对标准偏差为 0.97%, 相对误差为 $\pm 1\%$ 。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 试样在加入氢氧化钠溶液后，应及时用乙二胺四乙酸二钠溶液滴定。否则，随着间隔时间的加长，钙的测定结果将偏低。

A2 试样中镁含量高时，加入氢氧化钠溶液后生成多量的氢氧化镁沉淀，此沉淀吸附钙离子及指示剂，使钙的滴定结果偏低，并使滴定终点不敏锐。遇此情况，可在加入氢氧化钠溶液之前，先加入糊精溶液（50g/L）2~3mL，以抑制氢氧化镁沉淀对钙离子及指示剂的吸附作用。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人吴彭令、管品馨。

地下水水质检验方法

乙二胺四乙酸二钠滴定法测定镁

DZ/T 0064.14—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了乙二胺四乙酸二钠滴定法测定镁的方法。

本标准适用于地下水中镁的测定。本法镁的测定范围为 3~12mg/L。

2 方法提要

取滴定钙后的试液加氨性缓冲溶液，用乙二胺四乙酸二钠溶液滴定试样中的镁，根据乙二胺四乙酸二钠溶液所消耗的体积，计算样品中镁的含量。

3 试剂

3.1 盐酸溶液 (1+1)。

3.2 氨性缓冲溶液 (pH=10)：称取氯化铵 (NH_4Cl) 67.5g 溶于 200mL 蒸馏水中，加入浓氨水 ($\rho = 0.89\text{g/mL}$) 570mL，再用蒸馏水稀释到 1000mL，摇匀。

3.3 乙二胺四乙酸二钠溶液 ($c(\text{EDTA}) = 0.01\text{mol/L}$)：称取乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3.72g 溶于 1000mL 蒸馏水中，摇匀。其准确浓度用钙标准溶液 [$c(\text{Ca}^{2+}) = 0.01\text{mol/L}$] 进行标定。

4 分析步骤

在用乙二胺四乙酸二钠溶液滴定钙后的试液中，投入一小片刚果红试纸，逐滴加入盐酸溶液 (3.1) 到刚果红试纸由红色恰变蓝色，摇匀。加入氨性缓冲溶液 (3.2) 5mL，用乙二胺四乙酸二钠溶液 (3.3) 滴定到试液由酒红色转为不变的蓝

色，即为滴定终点，记录乙二胺四乙酸二钠溶液消耗的毫升数。

5 分析结果的计算

按下式计算镁的质量浓度：

$$\text{Mg (mg/L)} = \frac{c \times V_1 \times 24.31}{V} \times 1000$$

式中：c——乙二胺四乙酸二钠溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——乙二胺四乙酸二钠溶液滴定所用去的体积，mL；

V——取试样的体积，mL。

6 精密度和准确度

取总碱度 215.5mg/L、钙含量为 103.1mg/L、镁含量为 56.0mg/L 的地下水，作 8 次测定，镁的批内标准偏差为 1.5mg/L，相对标准偏差为 2.7%。

43 个实验室，分析统一分发的同一标准样品，室间总相对标准偏差为 2.18%，相对误差为 ±1%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部上海市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人管品馨、吴彭令。

58. 铵检测方法标准

水质 铵的测定 蒸馏和滴定法

GB 7478—87

1 适用范围

本方法适用于饮用水及废水中铵的测定。

采用 10ml 试份，可测定试份中铵氮含量高达 10mg，相当于样品浓度高达 1000mg/L。

1.1 最低检出浓度

使用 250ml 试份，实际测定的（自由度为 4）最低检出浓度为含氮 0.2mg/L。

1.2 灵敏度

使用 100ml 试份，1.0ml 0.02mol/L 的盐酸相当于含氮 2.8mg/L。

1.3 干扰

尿素可能是主要干扰，它在规定条件下以氨馏出，从而引起结果偏高，挥发性胺类也引起干扰，它们会被馏出并在滴定时与酸反应，因而使结果偏高。氯化样品中存在的氯胺亦会以这种方式被测定。

2 原理

调节试份的 pH 在 6.0~7.4 的范围内，加入氧化镁使呈微碱性，蒸馏释出的氨被接收瓶中的硼酸溶液吸收。以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用酸标准溶液滴定馏

出液中的铵。

3 试剂

分析中仅使用公认的分析纯试剂及按 3.1 叙述制备的水。

3.1 水：无氨，用下述方法之一制备。

3.1.1 离子交换法

蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，将流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升流出液加 10g 同样的树脂，以利于保存。

3.1.2 蒸馏法

在 1000ml 的蒸馏水中，加 0.1ml 硫酸（ $\rho=1.84\text{g/ml}$ ），在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50ml 馏出液，然后将约 800ml 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内。每升馏出液加 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）。

3.2 盐酸（HCl）： $\rho=1.18\text{g/ml}$ 。

3.3 盐酸标准滴定液：相当于 0.10mol/L。

稀释盐酸（3.2）制备此溶液，用常规分析操作进行标定。

3.4 盐酸标准滴定液：相当于 0.02mol/L。

稀释盐酸（3.2）制备此溶液。用常规分析操作进行标定，或将盐酸标准滴定液（3.3）稀释使用。

3.5 1%（V/V）盐酸溶液。

将 10ml 盐酸（3.2）用水稀释到 1000ml。

3.6 1mol/L 氢氧化钠溶液。

将 40g 氢氧化钠（NaOH）溶于约 500ml 水中，冷至室温，稀释至 1000ml。

3.7 轻质氧化镁：不含碳酸盐。

在 500℃下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

3.8 硼酸-指示剂溶液。

3.8.1 将 0.5g 水溶性甲基红（methyl red）溶于约 800ml 水中，稀释至 1000ml。

3.8.2 将 1.5g 亚甲蓝（methylene blue）溶于约 800ml 水中，稀释至 1000ml。

3.8.3 将 20g 硼酸（ H_3BO_3 ）溶于温水，冷至室温，加入 10ml 甲基红指示剂溶液（3.8.1）和 2ml 亚甲蓝指示剂溶液（3.8.2），稀释至 1000ml。

3.9 溴百里酚蓝（bromthymol blue）指示液。

将 0.5g 溴百里酚蓝溶于水，稀释至 1000ml。

3.10 防爆沸颗粒。

3.11 防沫剂：如石蜡碎片。

4 仪器

常用实验室仪器及：

蒸馏器：由一个 500~800ml 的蒸馏烧瓶及防喷头和一个垂直放置的冷凝管组装而成。冷凝管末端可连接一适当长度的滴管，使出口尖端浸入吸收液液面下约 2cm。

蒸馏器清洗：向蒸馏烧瓶中加入 350ml 水，加 2 粒防爆沸颗粒（3.10），装好仪器，蒸馏到至少收集了 100ml 水，将馏出液及瓶内残留液弃去。

5 采样和样品

实验室样品应收集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，要尽快分析，否则应在 2~5℃ 下存放，或用硫酸（ $\rho=1.84\text{g/ml}$ ）将样品酸化，使其 $\text{pH}<2$ 。应注意防止酸化样品吸收空气中的氨而被污染。

6 步骤

6.1 试份体积的选择

如果已知样品中大约的铵含量，可按表 1 选择试份体积。

表 1

铵 浓 度 c_N mg/L	试 份 体 积 ml
<10	250
10~20	100
20~50	50
50~100	25

注：滴定使用的试份体积是盐酸标准滴定液（3.3）。

6.2 测定

6.2.1 取 50ml 硼酸—指示剂溶液（3.8），放入蒸馏器的接收瓶内，确保冷凝管

出口在硼酸溶液液面之下。量取选定体积的试份 (6.1), 放入蒸馏烧瓶内。

注: 如果试份中存在余氯, 应加入几粒结晶硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 除去它。

加几滴溴百里酚蓝指示液 (3.9), 必要时, 用氢氧化钠溶液 (3.6) 或盐酸溶液 (3.5) 调整 pH 在 6.0 (指示剂呈黄色) $\sim$ 7.4 (指示剂呈蓝色) 之间, 然后加水, 使蒸馏烧瓶中液体的总体积约为 350ml。向蒸馏烧瓶中加入 0.25g 轻质氧化镁 (3.7) 及少许防爆沸颗粒 (3.10) [对一些工业废水样品, 必要时加入防沫剂 (3.11)], 立即将蒸馏烧瓶与冷凝管接好。

6.2.2 加热蒸馏器, 使馏出液的收集速度约为 10ml/min, 收集到约 200ml 时停止蒸馏。

6.2.3 用盐酸标准滴定液 (3.4) 滴定馏出液到紫色终点, 记录下用量。

注: ①滴定由含铵量高的样品所得到的馏出液时, 可能要用盐酸标准滴定液 (3.3)。

②氨只要被蒸馏至接收瓶, 就可以滴定它。如果氨的蒸出速度很慢, 表明可能存在干扰物质, 它们在缓慢水解产生氨。

6.3 空白试验

按 6.2 的步骤进行空白试验, 但用 250ml 水代替试份。

7 结果的表示

7.1 计算方法

铵氮含量 c_N (mg/L) 用下式计算:

$$c_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14.01 \times 1000$$

式中: V_0 ——试份 (6.1) 的体积, ml;

V_1 ——试份滴定所消耗的盐酸标准滴定液体积, ml;

V_2 ——空白试验 (6.3) 滴定所消耗的盐酸标准滴定液体积, ml;

c ——滴定用的盐酸精确浓度, mol/L;

14.01——氮的原子量, g/mol。

结果可以表示为氮的质量浓度 c_N 、氨的质量浓度 c_{NH_3} 或铵离子的质量浓度 $c_{\text{NH}_4^+}$, 单位以 mg/L 表示, 或表示为铵离子的摩尔浓度 c (NH_4^+), 单位以 $\mu\text{mol/L}$ 表示。相应的换算系数可查表 2。

表 2

	c_N mg/L	c_{NH_3} mg/L	$c_{NH_4^+}$ mg/L	$c(NH_4^+)$ $\mu\text{mol/L}$
$c_N=1\text{mg/L}$	1	1.216	1.288	71.4
$c_{NH_3}=1\text{mg/L}$	0.823	1	1.059	58.7
$c_{NH_4^+}=1\text{mg/L}$	0.777	0.944	1	55.4
$c(NH_4^+)=1\mu\text{mol/L}$	0.014	0.017	0.018	1

例如：

铵离子浓度 $c_{NH_4^+}$ 为 1mg/L，相当于氮浓度 c_N 为 0.777mg/L。

7.2 再现性

测定的再现性标准偏差如表 3 所示。

表 3 *

样 品	铵含量 c_N mg/L	试份体积 ml	标准偏差 mg/L	自由度
标准溶液	4.0	250	0.23	10
标准溶液	40	250	0.56	11
澄清的污水	35	100	0.70	16
污水厂出水	1.8	25	0.16	11

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由江苏省环境监测站负责起草。

本标准主要起草人陆文兰。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

* 资料来自英国。

水质 铵的测定 纳氏试剂比色法

GB 7479—87

1 适用范围

1.1 本标准适用于生活饮用水、地面水和废水。

1.2 样品中含有悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物时，会产生干扰，含有此类物质时，要作适当的预处理，以消除对测定的影响。

1.3 范围

最大试份体积为 50ml 时，铵氮浓度 c_N 可达 2mg/L。

1.4 最低检出浓度

1.4.1 目视法

试份体积为 50ml 时，最低检出浓度为 0.02mg/L。

1.4.2 分光光度法

试份体积为 50ml，使用光程长为 10mm 比色皿时，最低检出浓度为 0.05mg/L。

1.5 灵敏度

使用 50ml 试份，光程长为 10mm 比色皿， $c_N = 1.0\text{mg/L}$ ，给出的吸光度约为 0.2 个单位。

2 原理

以游离态的氨或铵离子等形式存在的铵氮与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物的色度与铵氮的含量成正比，可用目视比色或者用分光光度法测定。

3 试剂

分析中只使用公认的分析纯试剂和按 3.1 制备的水。

3.1 水：无氨，按下述方法之一制备。

3.1.1 离子交换法

将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶中。每升流出液中加入 10g 同类树脂，以利保存。

3.1.2 蒸馏法

在 1000ml 蒸馏水中，加入 0.1ml 硫酸（ $\rho=1.84\text{g/ml}$ ），并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏。弃去前 50ml 馏出液，然后将约 800ml 馏出液收集在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶中。每升收集的馏出液中加入 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

3.2 纳氏试剂。

3.2.1 二氯化汞-碘化钾-氢氧化钾（ $\text{HgCl}_2\text{-KI-KOH}$ ）。

称取 15g 氢氧化钾（KOH），溶于 50ml 水中，冷至室温。

称取 5g 碘化钾（KI），溶于 10ml 水中，在搅拌下，将 2.5g 二氯化汞（ HgCl_2 ）粉末分次少量加入于碘化钾溶液中，直到溶液呈深黄色或出现微米红色沉淀溶解缓慢时，充分搅拌混和，并改为滴加二氯化汞饱和溶液，当出现少量朱红色沉淀不再溶解时，停止滴加。

在搅拌下，将冷的氢氧化钾溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中，并稀释至 100ml，于暗处静置 24h，倾出上清液，贮于棕色瓶中，用橡皮塞塞紧。存放暗处，此试剂至少可稳定一个月。

3.2.2 碘化汞-碘化钾-氢氧化钠（ $\text{HgI}_2\text{-KI-NaOH}$ ）。

称取 16g 氢氧化钠（NaOH），溶于 50ml 水中，冷至室温。

称取 7g 碘化钾（KI）和 10g 碘化汞（ HgI_2 ），溶于水中，然后将此溶液在搅拌下，缓慢地加入到氢氧化钠溶液中，并稀释至 100ml。贮于棕色瓶内，用橡皮塞塞紧。于暗处存放，有效期可达一年。

3.3 酒石酸钾钠溶液

称取 50g 酒石酸钾钠（ $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ），溶于 100ml 水中，加热煮沸，以驱除氨，充分冷却后稀释至 100ml。

3.4 铵氮标准溶液： $c_N=1000\mu\text{g/ml}$ 。

称取 3.819 ± 0.004 g 氯化铵 (NH_4Cl ，在 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 干燥 2h)，溶于水中，移入 1000ml 容量瓶中，稀释至刻度。

3.5 铵氮标准溶液： $c_{\text{N}} = 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

吸取 10.00ml 铵氮标准溶液 (3.4) 于 1000ml 容量瓶中，稀释至刻度。临用前配制。

3.6 10% (m/V) 硫酸锌溶液。

称取 10g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，溶于水中，稀释至 100ml。

3.7 25% (m/V) 氢氧化钠溶液。

称取 25g 氢氧化钠 (NaOH)，溶于水中，冷至室温，稀释至 100ml。

3.8 0.35% (m/V) 硫代硫酸钠溶液。

称取 3.5g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于水，再稀释至 1000ml。

3.9 淀粉-碘化钾试纸。

称取 1.5g 可溶性淀粉于烧杯中，用少量水调成糊状，加入 200ml 沸水，搅拌均匀放冷。加 0.5g 碘化钾 (KI) 和 0.5g 碳酸钠 (Na_2CO_3)，用水稀释至 250ml。将滤纸条浸渍后，取出凉干，装棕色瓶中密封保存。

4 仪器

常用实验室仪器及分光光度计。

5 采样及样品

5.1 实验室样品

实验室样品采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，应尽快分析，不然要在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下存放，用硫酸 ($\rho = 1.84\text{g}/\text{ml}$) 将样品酸化至 $\text{pH} < 2$ 亦有利于保存，但酸化样品会吸收空气中的氨而被污染，应注意防止。

5.2 试份

清洁样品可直接从中取 50ml 作为试份。

含有悬浮物或色度深的样品在预处理后 (6.1)，再从中取 50ml (或取适量，稀释至 50ml) 作为试份。

6 步骤

6.1 预处理

样品中含有悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物时，对比色测定有干扰，处理方法如下：

6.1.1 除余氯

加入适量的硫代硫酸钠溶液（3.8），每 0.5ml 可除去 0.25mg 余氯。也可用淀粉—碘化钾试纸（3.9）检验是否除尽余氯。

6.1.2 凝聚沉淀

100ml 样品中加入 1ml 硫酸锌溶液（3.6）和 0.1~0.2ml 氢氧化钠溶液（3.7），调节 pH 约为 10.5，混匀，放置使之沉淀，倾取上清液作试份。必要时，用经水冲洗过的中速滤纸过滤，弃去初滤液 20ml。

6.1.3 络合掩蔽

加入酒石酸钾钠溶液（3.3），可消除钙镁等金属离子的干扰。

6.1.4 蒸馏法

用凝聚沉淀和络合掩蔽后，样品仍浑浊和带色，则应采用蒸馏法（见附录 A）。

6.1.5 低 pH 下煮沸

蒸馏中，某些有机物很可能与氨同时被馏出，对测定仍有干扰，其中有些物质（如甲醛）可在比色前于低 pH 下采用煮沸而除之。

6.2 测定

取试份于 50ml 比色管中，加入 1ml 酒石酸钾钠溶液（3.3），摇匀，再加入纳氏试剂 1.5ml（3.2.1）或 1.0ml（3.2.2），摇匀。放置 10min 后进行比色。若色度很低采用目视比色，一般在波长 420nm 下，用光程长 20mm 比色皿，以水作参比，测定试份的吸光度。

6.3 空白试验

用 50ml 水代替试份，按 6.2 进行处理。

注：此步骤只用于分光光度法。

6.4 校准

6.4.1 目视比色法

在 6 个 50ml 比色管中，分别加入 0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00ml 铵氮

标准溶液 (3.5), 再加水至刻度, 按 6.2 显色后进行目视比色。

6.4.2 分光光度法

在 8 个 50ml 比色管中, 分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.00ml 铵氮标准溶液 (3.5), 再加水至刻度。按 6.2 显色后进行分光光度测定。

将上面系列标准溶液测得的吸光度扣除试剂空白 (零浓度) 的吸光度, 便得到校正吸光度, 以校正吸光度为纵坐标, 铵氮质量 m_N 为横坐标, 绘制校准曲线。

7 结果的表示

7.1 目视比色法

将试份的色度与标准溶液 (6.4.1) 的色度比较后, 得到试份中的铵氮质量 m_N , 除以试份的体积 V , 便可得到试份的铵氮含量 c_N (mg/L)。

7.2 分光光度法

7.2.1 计算方法

试份中铵氮吸光度 A_r 用式 (1) 计算:

$$A_r = A_s - A_b \quad (1)$$

式中: A_s ——试份测定 (6.2) 吸光度;

A_b ——空白试验 (6.3) 吸光度。

铵氮含量 c_N (mg/L) 用式 (2) 计算:

$$c_N = \frac{m_N}{V} \quad (2)$$

式中: m_N ——铵氮质量, μg , 由 A_r 值和相应比色皿光程的校准曲线 (6.4.2) 确定。

V ——试份体积, ml。

7.2.2 精密度和准确度

重复性 r 和再现性 R 及回收率见下表。

样 品	铵氮浓度 c_N mg/L	精密度		准确度回收率 %
		重复性 r mg/L	再现性 R mg/L	
标准溶液	1.47	0.024 *	0.066 *	95~105
	1.21	0.028 **	0.075 **	94~104

附 录 A

样品的蒸馏预处理

(补充件)

A.1 试剂

所用的试剂为公认的分析纯试剂，所用的水应为无氨水。

A.1.1 硼酸 (H_3BO_3): 20g/L 溶液。

A.1.2 氢氧化钠 (NaOH): 40g/L 溶液。

A.1.3 轻质氧化镁 (MgO): 不含碳酸盐, 在 500°C 下加热氧化镁, 以除去碳酸盐。

A.1.4 盐酸 (HCl , $\rho=1.18\text{g/ml}$): 1 mol/L 溶液。

A.1.5 防沫剂: 如石蜡碎片。

A.1.6 溴百里酚蓝 (bromthymol blue): 0.5g/L 指示液。

A.2 仪器

常用实验室仪器及:

蒸馏器: 由一个 500~800ml 的蒸馏烧瓶及防喷头和一个垂直放置的冷凝管组装而成。冷凝管末端可连接一适当长度的滴管, 使出口尖端浸入吸收液液面下约 2cm。

蒸馏器清洗: 向蒸馏烧瓶中加入 350ml 水, 加几粒防爆沸颗粒, 装好仪器, 蒸馏到至少收集 100ml 水时, 将馏出液及瓶内残留液弃去。

A.3 蒸馏操作

将 50ml 硼酸溶液 (A.1.1) 移入接收瓶内, 确保冷凝管出口在硼酸溶液液面之下。

量取 300ml 样品, 移入蒸馏烧瓶中, 加几滴溴百里酚蓝指示液 (A.1.6), 必要时, 用氢氧化钠溶液 (A.1.2) 或盐酸溶液 (A.1.4) 调整 pH 至 6.0 (指示剂呈黄色) ~7.4 (指示剂呈蓝色) 之间, 加水使总体积约为 350ml。向蒸馏烧瓶中加入 0.25g 轻质氧化镁 (A.1.3) 及少许防爆沸颗粒 [对一些工业废水样品, 必要

时，加入防沫剂（A.1.5），立即将蒸馏烧瓶与冷凝管连接好。

加热蒸馏，使馏出液速率约为 10ml/min，待馏出液约为 200ml 时，停止蒸馏。
将馏出液定容至原体积（300ml）。

注：分取试份供纳氏试剂比色测定时，应先用氢氧化钠溶液（A.1.2）调节至中性。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由江苏省环境监测站负责起草。

本标准主要起草人陆文兰。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

水质 铵的测定 水杨酸分光光度法

GB 7481—87

本标准等效采用 ISO 7150/1—1984《水质——铵的测定——第一部分 手动分光光度法》。

本标准根据我国标准的格式对 ISO 7150/1—1984 标准作了部分修改，删略了 ISO 7150/1—1984 中第 11 章的《步骤的注解》和第 12 章的《实验报告》。

本标准与 ISO 7150/1—1984 标准技术上的差异为：

a. 本标准用次氯酸钠溶液代替 ISO 7150/1—1984 标准中使用的 N, N'-二氯代-1, 3, 5-三氮杂苯-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H,) -三酮钠盐 [N, N'-dichloro-1, 3, 5-triazine-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H,) -trione, strione, sodium salt, 又名二氯异三聚氰酸钠 (sodium dichloroisocyanurate)] 作为显色剂之一。

b. 本标准用酒石酸钾钠代替 ISO 7150/1—1984 标准中的柠檬酸盐作为掩蔽剂。

c. 本标准采用的测量波长是 697nm, ISO 7150/1—1984 标准采用的测量波长则是 655nm。

d. 本标准的最大试份体积为 8ml。

1 适用范围

1.1 样品类型

本标准适用于分析饮用水及大部分原水和废水；亦可用于分析土壤和植物。

用于色度深或水体中共存离子超过允许量（附录 A）时则应在测定前加以蒸馏处理（第 9 章）。

1.2 范围

使用的最大试份体积为 8ml 时，铵氮浓度可测定到高达 1mg/L。浓度更高时，

可取更少的试份。

1.3 检出限

当使用 10mm 比色皿，试份体积为 8ml 时，最低检出浓度为 0.01mg/L。

1.4 灵敏度

在显色产物的最大吸收波长，求得表观摩尔吸收光系数 $\epsilon'_{697} = 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2 原理

在亚硝基五氰络铁（Ⅲ）酸钠 [sodium nitroso pentacyanofer-rate（Ⅲ），或称硝普钠，sodium nitroprusside] 存在下，铵与水杨酸盐和次氯酸离子反应生成蓝色化合物，在约 697nm 用分光光度计加以测定。

在 pH11.7 有硝普钠存在下，氯胺与水杨酸钠发生反应，所有样品中的氯胺都定量地被测定。加酒石酸钾钠掩蔽阳离子特别是钙镁的干扰。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和按 3.1 的叙述制备的水。

3.1 水，无氨，按下述方法之一来制备。

3.1.1 离子交换法：将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在带有密封玻璃塞的玻璃瓶中。每升流出液加入 10g 同类树脂以利于保存。

3.1.2 蒸馏法：向 $1000 \pm 10 \text{ ml}$ 蒸馏水中加入 $0.10 \pm 0.01 \text{ ml}$ 的硫酸（ $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ ），并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前 50ml 馏出液，然后将馏出液收集在带有密封玻璃塞的玻璃瓶中。每升收集的馏出液加入 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型）。

3.2 铵氮标准溶液， $\rho_{\text{N}} = 1000 \text{ mg/L}$ 。

将 $3.819 \pm 0.0049 \text{ g}$ 氯化铵（在 105°C 至少干燥 2h），溶于约 200ml 水中，移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至标线。

1ml 本标准溶液含 1mg 铵氮。

贮存于盖好的玻璃瓶中，此溶液至少稳定 1 个月。

3.3 铵氮标准溶液， $\rho_{\text{N}} = 100 \text{ mg/L}$ 。

用吸管吸取 100.0 ml 铵氮标准溶液 (3.2) 放入 1000ml 容量瓶中, 加水稀释至标线。

1ml 本标准溶液含 0.1mg 铵氮。

贮存在封好的玻璃瓶中, 此溶液至少稳定 1 星期。

3.4 铵氮标准溶液, $\rho_N = 1\text{mg/L}$ 。

用吸管吸取 10.00ml 铵氮标准溶液 (3.3) 放入 1000ml 容量瓶中, 加水稀释至刻度。

1ml 本标准溶液含 $1.0\mu\text{g}$ 铵氮。

临用前配制此溶液。

3.5 显色液

称取 $50 \pm 0.5\text{g}$ 水杨酸 [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$], 加入约 100ml 水 (3.1) 再加入 $160 \pm 2\text{ml}$ 2 mol/L 氢氧化钠溶液, 搅拌使之完全溶解; 再称取 $50 \pm 1\text{g}$ 酒石酸钾钠 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 溶于水 (3.1) 中, 与上述溶液合并移入 1000ml 容量瓶中, 加水 (3.1) 稀释至标线。

存放于棕色玻璃瓶中, 本试剂至少稳定一个月。

注: 若水杨酸未能全部溶解, 可再加入数毫升 2mol/L 氢氧化钠溶液, 直至完全溶解为止; 最后溶液的 pH 值为 6.0~6.5。

3.6 次氯酸钠原液

可购买商品试剂。亦可以自己制备, 详细的制备方法见附录 B.1。

存放于塑料瓶中, 每次使用前应标定其有效氯浓度和游离碱浓度 (以 NaOH 计), 标定方法详见附录 B.2 和附录 B.3。

3.7 次氯酸钠溶液

取经标定的次氯酸钠溶液 (3.6), 用氢氧化钠溶液稀释成含有效氯浓度为 0.35% (m/V), 游离碱浓度为 0.75mol/L (以 NaOH 计) 的次氯酸钠溶液。

存放于棕色滴瓶内, 本试剂可稳定一星期。

3.8 亚硝基五氰络铁 (Ⅲ) 酸钠溶液

称取约 0.1g 亚硝基五氰络铁酸钠二水合物 $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 置于 10ml 具塞比色管中, 加水至标线, 密塞, 充分振荡, 使之溶解。

此溶液临用前配制。

3.9 清洗溶液

将 $100 \pm 2\text{g}$ 氢氧化钾溶于 $100 \pm 2\text{ml}$ 水中，冷却溶液并加 $900 \pm 50\text{ml}$ 95% (V/V) 的乙醇。将此溶液贮存在聚乙烯瓶内。

4 仪器

常用实验室仪器及：

4.1 分光光度计：能在波长 697nm 处操作，配有光程长为 5~30mm 的比色皿。

4.2 滴瓶：其滴出体积的大小，1ml 相当于 20 ± 1 滴。所有玻璃器皿均应用清洗溶液 (3.9) 仔细清洗，然后用水 (3.1) 冲洗净。

5 采样和样品

实验室样品应收集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，应尽快对其进行分析。否则，在分析前应在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下存放这些样品。用硫酸将样品酸化到 $\text{pH} < 2$ ，有助于保存样品，但酸化后的样品会吸收大气中氨，可能被污染，应注意防止。

6 步骤

6.1 试份

最大试份体积为 8ml，这时可测定的铵氮浓度高达 $\rho_{\text{N}} = 1\text{mg/L}$ 。

为了测定更高的铵氮浓度，可相应地减少试份。含有悬浮物的实验室样品则需加以澄清或用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜或经清洗的 4#~5# 玻璃砂芯漏斗过滤后，再从中吸取试份。也可对水样进行蒸馏处理。

6.2 吸取试份 (6.1) 放入 10ml 容量瓶中，必要时用水 (3.1) 稀释至 $8 \pm 0.5\text{ml}$ 。

6.3 测定

6.3.1 显色

加入 $1.00 \pm 0.05\text{ml}$ 显色剂 (3.5) 和 2 滴硝普钠溶液 (3.8)，混匀。再滴入 2 滴次氯酸钠溶液 (3.7) 并混匀。

加水 (3.1) 稀释至标线，充分混匀。

6.3.2 分光光度测定

至少在 60min 后，在大约 697nm 的最大吸收波长处测定溶液的吸光度，采用 10mm 光程的比色皿，参比皿中放入水 (3.1)。

注：第一次采用本方法时应检验最大吸收波长，以后的测定中均使用此波长。

6.4 空白试验

按 6.2 和 6.3 进行处理,但使用 $8 \pm 0.5\text{ml}$ 的水 (3.1) 代替试份。

6.5 校准

6.5.1 制备一组标准溶液

向一组 6 个 10ml 容量瓶中分别加入铵氮标准溶液 (3.4) 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml。必要时用水 (3.1) 稀释至 $8 \pm 0.5\text{ml}$ (6.2)。

6.5.2 显色

见 6.3.1。

6.5.3 分光光度测定

按 6.3.2 处理。

6.5.4 绘制校准曲线

从各个校准溶液测得的吸光度值扣除空白试验的吸光度,绘制吸光度对铵氮质量 (m_N) 的曲线。这条线应为直线且过原点。

7 结果的表示

7.1 计算方法

试份中铵的吸光度 (A_r) 用式 (1) 计算:

$$A_r = A_s - A_b \quad (1)$$

式中: A_s ——试验溶液的吸光度;

A_b ——空白试验溶液 (6.4) 的吸光度。

注:对每种特定样品, A_s 和 A_b 应在同一种光程长的比色皿中测定。

铵氮含量 (c_N , mg/L) 由式 (2) 计算:

$$c_N = \frac{m_N}{V} \quad (2)$$

式中: m_N ——铵氮质量, μg , 由 A_r 值和标准曲线 (6.5.4) 确定;

V ——试份体积, ml 。

7.2 精密度

测定了重复性标准偏差 (见下表)。

重复性标准偏差^①

样品	铵氮浓度 c_N mg/L	比色皿光程 m m	重复性标准差 ^② mg/L
质控水	0.477	10	0.014
地表水	0.277	10	0.010
塘 水	4.69	10	0.053
考核水	0.839	10	0.013

注：①来自本实验室的数据；

②数据的自由度均为 9。

8 干扰

经试验确定了本方法用于水样分析时，经常遇到的可能干扰物质范围，详细结果列于附录 A 中。已遇到的严重干扰仅来自苯胺和乙醇胺，通常由伯胺产生干扰。然而，很少发现这类物质在水中具有明显的浓度。

过高的酸度和碱度都会干扰显色化合物的形成，含有使次氯酸根离子还原的物质时也有干扰，尽管在多数水样中很少发现这类情况。在这些情况下应采用第 9 章给出的步骤。

在含盐水样中，当试剂中酒石酸盐掩蔽能力不够时，使钙镁沉淀产生干扰。因此，预蒸馏是必要的（见第 9 章）。

9 特殊情况

如果样品的颜色过深或含盐过多，以致可能使吸光度的测定产生误差，或由于高浓度的钙镁或氯化物而产生了干扰，则应用蒸馏法制备试样。应遵循 ISO 5664《水质——铵的测定——蒸馏和滴定法》规定的步骤，但要注意将馏出液收集在 1% (V/V) 的盐酸中。然后将馏出液中和并稀释到一计量的体积 V_2 (ml)。用于蒸馏的样品体积 V_1 (ml) 亦要记录下来。

这样制备的试样可按第 6 章进行分析。原始样品中的浓度 c 由式 (3) 计算：

$$c = \frac{c_N \cdot V_2}{V} \tag{3}$$

式中： c_N ——试样的结果。

附 录 A

共存离子的影响及其消除

(补充件)

经实验，酒石酸盐和柠檬酸盐均可作为掩蔽剂使用。本标准采用酒石酸盐作掩蔽剂。按实验方法测定 $4\mu\text{g}$ 氨氮时，下表中列出的离子量对实验无干扰。

共存离子	允许量 μg	共存离子	允许量 μg	共存离子	允许量 μg
钙(Ⅱ)	500	钼(Ⅵ)	100	硼(Ⅲ)	250
镁(Ⅱ)	500	钴(Ⅱ)	50	硫酸根	2×10^4
铝(Ⅲ)	50	镍(Ⅱ)	1000	磷酸根	500
锰(Ⅱ)	20	铍(Ⅱ)	100	硝酸根	500
铜(Ⅱ)	250	钛(Ⅳ)	20	亚硝酸根	200
铅(Ⅱ)	50	钒(Ⅴ)	500	氟离子	500
锌(Ⅱ)	100	镧(Ⅲ)	500	氯离子	1×10^5
镉(Ⅱ)	50	铈(Ⅳ)	50	二苯胺	50
铁(Ⅲ)	250	钪(Ⅲ)	500	三乙醇胺	50
汞(Ⅱ)	10	银(Ⅰ)	50	苯胺	1
铬(Ⅵ)	200	铈(Ⅲ)	100	乙醇胺	1
钨(Ⅵ)	1000	锡(Ⅳ)	50		
铀(Ⅵ)	100	砷(Ⅲ)	100		

附 录 B

次氯酸钠溶液的制备方法及其
有效氯浓度和游离碱浓度的标定
(参考件)

B.1 次氯酸钠溶液的制备方法

将盐酸 ($\rho=1.19\text{g/ml}$) 逐滴作用于高锰酸钾固体, 将逸出的氯气导入 2mol/L 氢氧化钠吸收液中吸收, 得到一个淡草绿色的次氯酸钠溶液, 其有效氯的浓度约为 3.5% (m/V) 左右。

存放于塑料瓶中。该溶液不稳定, 在它配制次氯酸钠使用液 (3.7) 前, 需标定其有效氯浓度。

B.2 次氯酸钠溶液中有效氯含量的测定

用吸管吸取次氯酸钠溶液 (3.6) 10ml 于 100ml 容量瓶中, 加水 (3.1) 至标线, 混匀。用吸管移取稀释液 10ml 于 250ml 碘量瓶中, 加入约 40ml 蒸馏水、碘化钾约 2g , 混匀。用吸管加入 5ml 6mol/L 硫酸溶液, 密塞, 混匀。置暗处 5min 后, 用 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色, 加入约 1ml 0.5% (m/V) 淀粉指示剂, 继续滴至蓝色刚消失为止。其有效氯浓度按式 (B1) 计算:

$$\text{有效氯 (Cl}_2, \%) = c \cdot V \times \frac{70.91}{2000} \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{10} \quad (\text{B1})$$

式中: V ——滴定时耗硫代硫酸钠溶液的体积, ml ;

c ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L 。

B.3 次氯酸钠溶液中游离碱 (以 NaOH 计) 的测定

用吸管吸取次氯酸钠溶液 1.00ml 于 150ml 锥形瓶中, 加入约 20ml 蒸馏水, 以酚酞作指示剂, 用 0.1mol/L 标准盐酸溶液滴定至红色完全消失为止。

注: 由于次氯酸钠是较强的氧化剂, 使得终点的颜色变化不很敏锐。可在滴定后的溶液中继续加 1 滴酚酞指示剂加以检验, 若颜色仍显红色, 则需继续用 0.1mol/L 标准盐酸溶液滴至无色。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由江西省赣州地区环境监测站负责起草。

本标准主要起草人丘星初。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水质检验方法

纳氏试剂比色法测定铵离子

DZ/T 0064.57—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了纳氏试剂比色法测定铵离子的方法。

本标准适用于测定地下水中铵离子的含量。最小检测量为 $1\mu\text{g}$ ，最佳测定范围为 $0.04\sim 2.4\text{mg/L}$ 。

水中存在干扰物时，应预先蒸馏。一般地下水中干扰物甚微，可加入酒石酸钾钠后直接显色测定。

2 方法提要

在碱性介质中，氨与碘化汞钾试剂反应，生成黄棕色的络合物，其颜色深度与铵离子浓度成正比。

3 仪器

3.1 全磨口玻璃蒸馏器。

3.2 分光光度计。

4 试剂

所有试剂均用无氨蒸馏水¹⁾配制，操作间应无氨气。

注：1) 取 1000mL 蒸馏水于蒸馏瓶中，加硫酸 ($\rho=1.84\text{g/mL}$) 1mL，高锰酸钾数粒，进行重蒸馏。

4.1 酒石酸钾钠溶液 (500g/L)。

4.2 碘化汞钾溶液：称取碘化钾 (KI) 5g 溶于 5mL 无氨蒸馏水中。称取氯化汞 (HgCl_2) 3.5g，溶于 15mL 无氨蒸馏水中，加热至沸后将其慢慢倒入碘化钾溶液

中，至生成的红色沉淀不再溶解为止。用玻璃棉过滤。向滤液中加入 50% 氢氧化钾溶液 30mL 和氯化汞溶液 0.5mL，用无氨蒸馏水稀释至 100mL 于低温处保存。

4.3 铵离子标准贮备溶液：称取于 90℃ 烘干的氯化铵 (NH_4Cl) 1.482 7g，溶于无氨蒸馏水中，移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 0.50mg 铵离子。

4.4 铵离子标准溶液：取铵离子标准贮备溶液 (4.3) 10.0mL 于 500mL 容量瓶中，用无氨蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 10.0 μg 铵离子。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取 25.0mL 水样（或经预蒸馏水样）于 25mL 比色管中，在 20℃ 左右的环境中保温 20min，加酒石酸钾钠溶液 (4.1) 1.0mL，摇匀。加碘化汞钾溶液 (4.2) 1.0mL，摇匀。放置 10min。于分光光度计 450nm 波长处，用 2cm 比色杯，以空白溶液作参比测量其吸光度。

5.2 空白试验

取 25mL 无氨蒸馏水代替水样于 25mL 比色管中，以下步骤同 5.1。

5.3 标准曲线的绘制

移取铵离子标准 (4.4) 0、1.0、2.0、……60 μg 于一系列 25mL 比色管中，用无氨蒸馏水定容，以下步骤同 5.1 以吸光度为纵坐标，铵离子浓度为横坐标，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算铵离子的质量浓度

$$\text{NH}_4^+ \text{ (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的铵离子量， μg ；

V ——取水样体积，mL。

7 精密度和准确度

同一实验室对铵离子含量为 0.122mg/L 水样平行测定 7 次，相对标准偏差为 6%。加标准铵离子 10 μg 的回收率为 95%~116%。

附 录 A

干扰的分离

(参考件)

A1 如水样中有干扰物存在时，应按下法对样品进行预蒸馏：

取水样 250mL 于 500mL 蒸馏器中，按每含 Ca^{2+} 250mg/L，加磷酸盐缓冲溶液〔称取磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 14.39g 和磷酸氢二钾 (K_2HPO_4) 68.8g，溶于蒸馏水中，移入 1000mL 容量瓶中定容，pH7.4〕10mL。以硼酸溶液（20g/L）50mL 为吸收液，将蒸馏器出水口导管插入吸收溶液中，检查蒸馏器各接口处不漏气后，加热蒸馏，直至体积约 240mL，将溶液移入 250mL 容量瓶中定容。

A2 不同形式表示的分析结果，可依下表进行换算：

	ρN	$\rho(\text{NH}_3)$	$\rho(\text{NH}_4^+)$	$c(\text{NH}_4^+)$
	mg/L	mg/L	mg/L	$\mu\text{mol/L}$
$\rho\text{N}=1\text{mg/L}$	1	1.216	1.288	71.4
$\rho(\text{NH}_3)=1\text{mg/L}$	0.823	1	1.059	58.7
$\rho(\text{NH}_4^+)=1\text{mg/L}$	0.777	0.944	1	55.4
$c(\text{NH}_4^+)=1\mu\text{mol/L}$	0.014	0.017	0.018	1

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部辽宁省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人王裕宣。

59. 亚硝酸盐氮检测方法标准

水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法

GB 7493—87

本标准等效采用 ISO 6777—1984 《水质 亚硝酸盐氮测定 分子吸收分光光度法》。

本标准根据我国标准的格式对 ISO 6777—1984 标准技术上稍作修改和补充。

1 适用范围

本标准规定了用分光光度法测定饮用水、地下水、地面水及废水中亚硝酸盐氮的方法。

1.1 测定上限

当试份取最大体积（50ml）时，用本方法可以测定亚硝酸盐氮浓度高达 0.20mg/L。

1.2 最低检出浓度

采用光程长为 10mm 的比色皿，试份体积为 50ml，以吸光度 0.01 单位所对应的浓度值为最低检出限浓度，此值为 0.003mg/L。

采用光程长为 30mm 的比色皿，试份体积为 50ml，最低检出浓度为 0.001mg/L。

1.3 灵敏度

采用光程长为 10mm 的比色皿, 试份体积为 50ml 时, 亚硝酸盐氮浓度 $c_N = 0.20\text{mg/L}$, 给出的吸光度约为 0.67 单位。

1.4 干扰

当试样 $\text{pH} \geq 11$ 时, 可能遇到某些干扰, 遇此情况, 可向试份中加入酚酞溶液 (3.12) 1 滴, 边搅拌边逐滴加入磷酸溶液 (3.4), 至红色刚消失。经此处理, 则在加入显色剂后, 体系 pH 值为 1.8 ± 0.3 , 而不影响测定。

试样如有颜色和悬浮物, 可向每 100ml 试样中加入 2ml 氢氧化铝悬浮液 (3.9), 搅拌, 静置, 过滤, 弃去 25ml 初滤液后, 再取试份测定。

水样中常见的可能产生干扰物质的含量范围见附录 A。其中氯胺、氯、硫代硫酸盐、聚磷酸钠和三价铁离子有明显干扰。

2 原理

在磷酸介质中, PH 值为 1.8 时, 试份中的亚硝酸根离子与 4-氨基苯磺酰胺 (4-aminobenzene sulfonamide) 反应生成重氮盐, 它再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐 [N-(1-naphthyl-1, 2-diaminoethane dihydrochloride)] 偶联生成红色染料, 在 540nm 波长处测定吸光度。如果使用光程长为 10mm 的比色皿, 亚硝酸盐氮的浓度在 0.2mg/L 以内其呈色符合比尔定律。

3 试剂

在测定过程中, 除非另有说明, 均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂, 实验用水均为无亚硝酸盐的二次蒸馏水。

3.1 实验用水

采用下列方法之一进行制备:

3.1.1 加入高锰酸钾结晶少许于 1L 蒸馏水中, 使成红色, 加氢氧化钡 (或氢氧化钙) 结晶至溶液呈碱性, 使用硬质玻璃蒸馏器进行蒸馏, 弃去最初的 50ml 馏出液, 收集约 700ml 不含锰盐的馏出液, 待用。

3.1.2 于 1L 蒸馏水中加入硫酸 (3.3) 1ml、硫酸锰溶液 [每 100ml 水中含有 36.4g 硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)] 0.2ml, 滴加 0.04% (V/V) 高锰酸钾溶液至呈红色 (约 1~3ml), 使用硬质玻璃蒸馏器进行蒸馏, 弃去最初的 50ml 馏出液, 收集

约 700ml 不含锰盐的馏出液，待用。

3.2 磷酸：15mol/L， $\rho=1.70\text{g/ml}$ 。

3.3 硫酸：18mol/L， $\rho=1.84\text{g/ml}$ 。

3.4 磷酸：1+9 溶液（1.5mol/L）。

溶液至少可稳定 6 个月。

3.5 显色剂

500ml 烧杯内置入 250ml 水和 50ml 磷酸（3.2），加入 20.094-氨基苯磺酰胺（ $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ ）。再将 1.00gN-（1-萘基）-乙二胺二盐酸盐（ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ）溶于上述溶液中，转移至 500ml 容量瓶中，用水稀至标线，摇匀。

此溶液贮存于棕色试剂瓶中，保存在 $2\sim 5^\circ\text{C}$ ，至少可稳定一个月。

注：本试剂有毒性，避免与皮肤接触或吸入体内。

3.6 亚硝酸盐氮标准贮备溶液： $c_u=250\text{mg/L}$ 。

3.6.1 贮备溶液的配制

称取 1.232g 亚硝酸钠（ NaNO_2 ），溶于 150ml 水中，定量转移至 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

本溶液贮存在棕色试剂瓶中，加入 1ml 氯仿，保存在 $2\sim 5^\circ\text{C}$ ，至少稳定一个月。

3.6.2 贮备溶液的标定

在 300ml 具塞锥形瓶中，移入高锰酸钾标准溶液（3.10）50.00ml、硫酸（3.3）5ml，用 50ml 无分度吸管，使下端插入高锰酸钾溶液液面下，加入亚硝酸盐氮标准贮备溶液 50.00ml，轻轻摇匀，置于水浴上加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ ，按每次 10.00ml 的量加入足够的草酸钠标准溶液（3.11），使高锰酸钾标准溶液褪色并使过量，记录草酸钠标准溶液用量 V_2 ，然后用高锰酸钾标准溶液，（3.10）滴定过量草酸钠至溶液呈微红色，记录高锰酸钾标准溶液总用量 V_1 。

再以 50ml 实验用水代替亚硝酸盐氮标准贮备溶液，如上操作，用草酸钠标准溶液标定高锰酸钾溶液的浓度 c_1 。

按式（1）计算高锰酸钾标准溶液浓度 c_1 （ $1/5\text{KMnO}_4\text{mol/L}$ ）：

$$c_1 = \frac{0.0500 \times V_4}{V_3} \quad (1)$$

式中: V_3 ——滴定实验用水时加入高锰酸钾标准溶液总量, ml;

V_4 ——滴定实验用水时加入草酸钠标准溶液总量, ml;

0.0500——草酸钠标准溶液浓度 $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, mol/L。

按式 (2) 计算亚硝酸盐氮标准贮备溶液的浓度 c_N (mg/L):

$$c_N = \frac{(V_1 c_1 - 0.0500 V_2) \times 7.00 \times 1000}{50.00} \\ = 140 V_1 c_1 - 7.00 V_2 \quad (2)$$

式中: V_1 ——滴定亚硝酸盐氮标准贮备溶液时加入高锰酸钾标准溶液总量, ml;

V_2 ——滴定亚硝酸盐氮标准贮备溶液时加入草酸钠标准溶液总量, ml;

c_1 ——经标定的高锰酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

7.00——亚硝酸盐氮 (1/2N) 的摩尔质量;

50.00——亚硝酸盐氮标准贮备溶液取样量, ml;

0.0500——草酸钠标准溶液浓度 $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, mol/L。

3.7 亚硝酸盐氮中间标准液: $c_N = 50.0\text{mg/L}$ 。

取亚硝酸盐氮标准贮备溶液 (3.6) 50.00ml 置 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

此溶液贮于棕色瓶内, 保存在 $2\sim 5^\circ\text{C}$, 可稳定一星期。

3.8 亚硝酸盐氮标准工作液: $c_N = 1.00\text{mg/L}$ 。

取亚硝酸盐氮中间标准液 (3.7) 10.00ml 于 500ml 容量瓶内, 水稀释至标线, 摇匀。

此溶液使用时, 当天配制。

注: 亚硝酸盐氮中间标准液和标准工作液的浓度值, 应采用贮备溶液标定后的准确浓度的计算值。

3.9 氢氧化铝悬浮液

溶解 125g 硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 或硫酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 于 1L 一次蒸馏水中, 加热至 60°C , 在不断搅拌下, 徐徐加入 55ml 浓氢氧化铵, 放置约 1h 后, 移入 1L 量筒内, 用一次蒸馏水反复洗涤沉淀, 最后用实验用水洗涤沉淀, 直至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后, 把上清液尽量全部倾出, 只留稠的悬浮物, 最后加入 100ml 水。使用前应振荡均匀。

3.10 高锰酸钾标准溶液: $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.050\text{mol/L}$ 。

溶解 1.6g 高锰酸钾 (KMnO_4) 于 1.2L 水中 (一次蒸馏水), 煮沸 0.5~1 h, 使体积减少到 1L 左右, 放置过夜, 用 G-3 号玻璃砂芯滤器过滤后, 滤液贮存于棕色试剂瓶中避光保存。高锰酸钾标准溶液浓度按 3.6.2 第二段所述方法进行标定和计算。

3.11 草酸钠标准溶液: $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.0500\text{mol/L}$ 。

溶解经 105℃ 烘干 2 h 的优级纯无水草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) $3.3500 \pm 0.0004\text{g}$ 于 750ml 水中, 定量转移至 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

3.12 酚酞指示剂: $c = 10\text{g/L}$ 。

0.5g 酚酞溶于 95% (V/V) 乙醇 50ml 中。

4 仪器

所有玻璃器皿都应用 2mol/L 盐酸仔细洗净, 然后用水彻底冲洗。

常用实验室设备及分光光度计。

5 采样和样品

5.1 采样和样品保存

实验室样品应用玻璃瓶或聚乙烯瓶采集, 并在采集后尽快分析, 不要超过 24h。

若需短期保存 (1~2 天), 可以在每升实验室样品中加入 40mg 氯化汞, 并保存于 2~5℃。

5.2 试样的制备

实验室样品含有悬浮物或带有颜色时, 需按照 1.4 第二段所述的方法制备试样。

6 步骤

6.1 试份

试份最大体积为 50.0ml, 可测定亚硝酸盐氮浓度高至 0.20mg/L。浓度更高时, 可相应用较少量的样品或将样品进行稀释后, 再取样。

6.2 测定

用无分度吸管将选定体积的试份移至 50ml 比色管 (或容量瓶) 中, 用水稀释

至标线,加入显色剂(3.5) 1.0ml,密塞,摇匀,静置,此时 pH 值应为 1.8 $\pm$ 0.3。

加入显色剂 20min 后、2 h 以内,在 540nm 的最大吸光度波长处,用光程长 10mm 的比色皿,以实验用水做参比,测量溶液吸光度。

注:最初使用本方法时,应校正最大吸光度的波长,以后的测定均应用此波长。

6.3 空白试验

按 6.2 所述步骤进行空白试验,用 50ml 水代替试份。

6.4 色度校正

如果实验室样品经 5.2 的方法制备的试样还具有颜色时,按 6.2 所述方法,从试样中取相同体积的第二份试份,进行测定吸光度,只是不加显色剂(3.5),改加磷酸(3.4) 1.0ml。

6.5 校准

在一组六个 50ml 比色管(或容量瓶)内,分别加入亚硝酸盐氮标准工作液(3.8) 0、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00ml,用水稀释至标线,然后按 6.2 第二段开始到末了叙述的步骤操作。

从测得的各溶液吸光度,减去空白试验吸光度,得校正吸光度 A_r ,绘制以氮含量(μg)对校正吸光度的校准曲线,亦可按线性回归方程的方法,计算校准曲线方程。

7 结果表示

7.1 计算方法

试份溶液吸光度的校正值 A_r ,按式(3)计算:

$$A_r = A_s - A_b - A_c \quad (3)$$

式中: A_s ——试份溶液测得吸光度;

A_b ——空白试验测得吸光度;

A_c ——色度校正测得吸光度。

由校正吸光度 A_r 值,从校准曲线上查得(或由校准曲线方程计算)相应的亚硝酸盐氮的含量 m_N (μg)。

试份的亚硝酸盐氮浓度按式(4)计算:

$$c_N = \frac{m_N}{V} \quad (4)$$

式中： c_N ——亚硝酸盐氮浓度，mg/L；

m_N ——相应于校正吸光度 A_r 的亚硝酸盐氮含量， μg ；

V ——取试份体积，ml。

试份体积为 50ml 时，结果以三位小数表示。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 取平行双样测定结果的算术平均值为测定结果。

7.2.2 23 个实验室测定亚硝酸盐氮浓度为 $7.46 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 的试样，重复性为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ ，再现性为 $3.7 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ ，加标百分回收率范围为 96%
~104%。

15 个实验室测定亚硝酸盐氮浓度为 $6.19 \times 10^{-2} \text{ mg/L}$ 的试样，重复性为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ ，再现性为 $3.7 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$ ，加标百分回收率范围为 93%~103%。

附 录 A
其他物质对结果的影响
(补充件)

物 质	所 用 盐	物质的量 * μg	对测定的影响 **		
			m _N =0	m _N =1. 00μg	m _N =10. 0. μg
镁	乙 酸 盐	1000	0. 00	0. 00	－0. 07
钾	氯 化 物	100	0. 00	0. 00	－0. 07
钾	氯 化 物	1000	0. 00	－0. 03	－0. 13
钠	氯 化 物	100	0. 00	0. 00	－0. 02
钠	氯 化 物	1000	0. 00	－0. 01	－0. 13
重碳酸盐	钠	6100(HCO ₃ [－])	0. 00	+0. 03	+0. 01
重碳酸盐	钠	12200(HCO ₃ ⁺)	0. 00	+0. 03	+0. 06
硝 酸 盐	钾	1000(N)	0. 00	0. 00	－0. 06
铵	氯 化 物	100(N)	0. 00	－0. 01	－0. 03
镉	氯 化 物	100	0. 00	－0. 03	－0. 03
锌	乙 酸 盐	100	0. 00	－0. 04	0. 00
锰	氯 化 物	100	0. 00	+0. 04	－0. 03
铁(m)	氯 化 物	10	0. 00	+0. 04	－0. 03
铁(Ⅲ)	氯 化 物	100	0. 00	－0. 06	－0. 51
铜	乙 酸 盐	100	－0. 06	－0. 06	－0. 07
铝	硫 酸 盐	100	0. 00	0. 00	－0. 03
硅 酸 盐	钠	100(SiO ₂)	0. 00	0. 00	—
尿 素	—	100	0. 00	+0. 04	－0. 09
硫代硫酸盐	钠	100(S ₂ O ₃ ^{2－})	0. 00	－0. 03	－0. 82
硫代硫酸盐	钠	1000(S ₂ O ₃ ^{2－})	0. 00	0. 00	－0. 77
氯	—	2 (Cl ₂)	0. 00	－0. 22	－0. 25
氯	—	20 (Cl ₂)	－0. 01	－1. 01	－2. 81
氯 胺	—	2(Cl ₂)	—	－0. 06	－0. 07
氯 胺	—	20(Cl ₂)	－0. 01	－0. 06	－0. 07
盐 酸 羟 胺		100	0. 00	0. 30	－2. 78
聚磷酸钠(六偏磷酸盐)		50	0. 00	－0. 03	－0. 82
聚磷酸钠(六偏磷酸盐)		500	0. 00	－0. 80	－8. 10

* 存于试料中的物质量。除在括号中另加指明外,此量指元素或化合物的量。

** 假定没有干扰,最大影响分别为 0. 00±0. 02μg、1. 00±0. 08μg、10. 00±0. 14μg(95%置信极限)。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由湖北省环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人金关莲、汪志达。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

分光光度法测定亚硝酸根

DZ/T 0064.60—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了分光光度法测定亚硝酸根的方法。

本标准适用于地下水中亚硝酸根的测定。测定范围为 0.004~0.10mg/L。

2 方法提要

在酸性溶液中，亚硝酸根能与对氨基苯磺酰胺起重氮化作用，再与 α -萘胺起偶氮反应，生成紫红色偶氮染料，于波长 540nm 处测量吸光度。

3 仪器

分光光度计

4 试剂

4.1 对氨基苯磺酸溶液：称取对氨基苯磺酸 0.8g 溶于 12% 乙酸溶液 150mL 中（低温加热并搅拌可加速溶解），冷却后贮于棕色瓶中。

4.2 α -萘胺溶液：称取 α -萘胺 0.2g 溶于数滴冰乙酸中，再加 12% 乙酸溶液 150mL，混匀，贮于棕色瓶中。

4.3 对氨基苯磺酸- α -萘胺混合溶液：测定前，将上述两种溶液（4.1）与（4.2）等体积混合摇匀，此溶液应无色。

4.4 亚硝酸根标准贮备溶液：称取在干燥器内放置 24h 的亚硝酸钠 0.2999g，溶于无亚硝酸根的蒸馏水中，加 2mL 氯仿作为保护剂，并定容至 1000mL，此溶液

1mL 含 0.2mg 亚硝酸根。

4.5 亚硝酸根标准溶液：吸取亚硝酸根标准贮备溶液（4.4），用不含亚硝酸根的蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 0.2 μ g 亚硝酸根。

5 分析步骤

5.1 样品分析

吸取水样 50.0mL 于 50mL 比色管中，加对氨基苯磺酸- α -萘胺混合溶液（4.3）2mL，混匀放置 10min。在分光光度计上于波长 520nm 处，用 1cm 比色杯，以蒸馏水作参比，测量吸光度。

5.2 空白试验

取 50.0mL 蒸馏水代替试样，按 5.1 步骤进行。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取亚硝酸根标准（4.5）0、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、5.0mg 于一组 50mL 比色管中，用无亚硝酸根蒸馏水稀释至 50mL，以下按 5.1 步骤进行测定。以亚硝酸根浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算亚硝酸的质量浓度：

$$\text{NO}_2^- \text{ (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线查得试样中的亚硝酸根量， μ g；

V ——所取试样体积，mL。

不同形式表示的结果可依下表进行换算：

7 精密度、准确度

同一实验室，测定含有 0.052mg/L 亚硝酸根的水样 7 次，其相对标准偏差为 14.2%，相对误差为 -11.5%。

	ρN	$\rho\left(\text{NO}_2^-\right)$	$c\left(\text{NO}_2^-\right)$
	mg/L	mg/L	$\mu\text{mol/L}$
$\rho\text{N}=1\text{mg/L}$	1	3.29	71.4
$\rho\left(\text{NO}_2^-\right)=1\text{mg/L}$	0.304	1	21.7
$c\left(\text{NO}_2^-\right)=1\mu\text{mol/L}$	0.014	0.046	1

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东。

60. 苯胺类化合物检测方法标准

水质 苯胺类化合物的测定 N-（1-萘基）乙二胺偶氮分光光度法

GB 11889—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定水中苯胺类化合物的 N-（1-萘基）乙二胺重氮偶合比色法。
本标准适用于地面水、染料、制药等废水中芳香族伯胺类化合物的测定。

试料体积为 25mL，使用光程为 10mm 的比色皿，本方法的最低检出浓度为含苯胺 0.03mg/L，测定上限浓度为 1.6mg/L。

在酸性条件下测定，苯酚含量高于 200mg/L 时，对本方法有正干扰。

2 原理

苯胺类化合物在酸性条件下（pH1.5~2.0）与亚硝酸盐重氮化，再与 N-（1-萘基）乙二胺盐酸盐偶合，生成紫红色染料，进行分光光度法测定，测量波长为 545nm。

3 试剂

分析中只使用公认的分析纯试剂和蒸馏水或纯度与之相当的水。

3.1 蒸馏水。

3.2 硫酸氢钾 (KHSO_4)。

3.3 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

3.4 亚硝酸钠 (NaNO_2)，50g/L：称取 5g 亚硝酸钠，溶于少量水中，稀释至 100mL（应配少量，贮于棕色瓶中，置冰箱内保存）。

3.5 氨基磺酸铵 ($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)，25g/L：称取 2.5g 氨基磺酸铵，溶于少量水中，稀释至 100mL（贮于棕色瓶中，置冰箱内保存）。

3.6 N-（1-萘基）乙二胺盐酸盐，20g/L：称取 2g N-（1-萘基）乙二胺盐酸盐，溶于水中，稀释至 100mL（详见附录 A）。

3.7 硫酸标准溶液，浓度 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=0.05\text{mol/L}$ 。

3.8 精密 pH 试纸 0.5~5.0。

3.9 苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 标准贮备液：于 25mL 容量瓶中加入 0.05mol/L 硫酸溶液 (3.7) 10mL，称量（称准至 0.0001g），加入 3~5 滴苯胺试剂，再称量，用 0.05mol/L 硫酸溶液 (3.7) 稀释至标线，摇匀。计算出每毫升溶液中所含苯胺的量，此为贮备液，置冰箱内保存（可用两个月）。

3.10 苯胺标准使用溶液：将标准贮备液 (3.9) 用 0.05mol/L 硫酸溶液 (3.7) 稀释成浓度为 1.00mL 溶液含苯胺 $10.0\mu\text{g}$ 的标准使用溶液（临用时配）。

注：如果苯胺试剂为无色透明液，可直接称量配制。若试剂颜色发黄，应重新蒸馏或标定苯胺含量后使用（详见 GB 691《化学试剂 苯胺》）。

4 仪器

4.1 分光光度计：能在波长 545nm 处操作，配有光程为 10mm 的比色皿。

4.2 25mL 具塞刻度试管。

5 采样与样品

5.1 采样

采集 500mL 水样于硬质玻璃瓶中（保存不得超过 24h），若取样后不能及时进行测定，需置 4℃ 下保存（不得超过两周）。

5.2 试料制备

将水样（5.1）用经水冲洗过的中速滤纸过滤，弃去初滤液 20mL，用硫酸氢钾（3.2）或无水碳酸钠（3.3）调节 pH 值为 6，作为试料。

注：若水样颜色深，可用聚己内酰胺粉末脱色（6.4.1）。颜色不深的水样可不脱色，而以样品溶液（不加显色剂）为参比溶液。

6 分析步骤

6.1 校准曲线的绘制

取 7 个 25mL 具塞刻度试管（4.2），分别加入苯胺标准使用溶液（3.10）0.0，0.25，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00mL，各加水（3.1）至 10mL。然后按照测定的步骤（6.2）进行操作。

以测得的吸光度减去试剂空白试验（零浓度）的吸光度，和对应的苯胺含量绘制校准曲线。

6.2 测定

吸取试料（5.2）（含苯胺 0.5~30 μ g）于 25mL 具塞刻度试管中，加水（3.1）稀释至 10mL，加硫酸氢钾（3.2）50mg，摇匀（可预先取另一份相同体积的该水样，用精密 pH 试纸（3.8）控制其 pH 值为 1.5~2.0 为参考值）。加 1 滴 5% 亚硝酸钠溶液（3.4），摇匀，放置 3min，加入氨基磺酸铵溶液（3.5）0.5mL，充分振荡后，放置 3min，待气泡除尽（以消除过量的亚硝酸钠对测定的影响）。加入 N-（1-萘基）乙二胺盐酸盐溶液（3.6）1.0mL，用水稀释至 25mL，摇匀，放置 30min，于 545nm 波长处，用 10mm 比色皿，以水为参比测量吸光度。以试料的吸光度减去空白试验（6.3）的吸光度（试料和校准曲线发色时间一致即可），由校准曲线（6.1）上查出相应的苯胺含量。

6.3 空白试验

按 6.2 进行空白试验，用水（3.1）代替试料，并加入与测定时相同体积的试剂。

6.4 去干扰试验

6.4.1 脱色

污染严重或颜色深的水样，可取水样于比色管中，用硫酸氢钾（3.2）或无水碳酸钠（3.3）调节 pH 值为 1.5~2.0，加水样体积一半的聚己内酰胺粉末，加塞摇 1~2min，放置后再摇几次，用中速滤纸过滤，取滤液进行测定。

6.4.2 补偿法

对于颜色较浅（或深色时取少量）的水样采用过滤后不加 N-（1-萘基）乙二胺溶液（3.6），其余则加入与测定时相同体积的试剂，以此溶液作参比，消除试料原有色度的影响。

7 结果的表示

苯胺含量 c (mg/L)，按下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： m ——由校准曲线查得的试料中含苯胺量， μg ；

V ——试料的体积，mL。

8 精密度

经 9 个实验室测定苯胺统一标样（制药废水 1986.7）按 6.2 步骤测定结果如下：

8.1 重复性

苯胺浓度,mg/L	实验室内相对标准偏差, %
0.1	2.7
0.5	1.6
0.9	1.6

8.2 再现性

实验室间总相对标准偏差为 2.4%。

8.3 准确度

相对误差为 +0.2%。

附 录 A

本标准一般说明

(参考件)

A1 显色剂 N-（1-萘基）乙二胺盐酸盐，三级品色深，配制时在水浴上温热至清亮时全部溶解，过滤后贮于棕色瓶中，冰箱保存，不易多配，当溶液浑浊时应重新配制。

A2 温度对反应的影响比较大，最佳温度在 22～30℃，高于或低于此温度范围可在恒温水浴中发色或采用同时制作标准曲线的办法（在环境温度多变时，最好采用标样加入法），以消除温度影响。

A3 文献中指出含酚量高于 200mg/L 时对本方法有正干扰。为消除干扰可将废水样进行预蒸馏，然后按分析步骤（6.2）进行测定。

A4 确定了酸度条件为 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=0.005\sim0.05\text{mol/L}$ 硫酸介质发色时间为 30min。

A5 吸收波长：工业废水中苯胺类化合物相当复杂，苯胺的最大吸收波长为 556nm，而其他苯胺类化合物如：对硝基苯胺吸收波长为 545nm，邻氯对硝基苯胺吸收波长为 530nm，2，4-二硝基苯胺吸收波长为 520nm，综合考虑废水中苯胺类化合物的特点后，确定吸收波长为 545nm。

A6 采样的说明：关于（5.1）中指出采样存放不得超过两周，主要考虑到染料废水成分复杂，变化很大，通过 1983 年北京市组织的对染料厂废水中苯胺类的验证数据：

苯胺类测定值,mg/L	1 [#] 、3 [#] 、4 [#] 、5 [#] 、6 [#] 实验室同时进行	2 [#] 实验室放置两 周后进行
	平均值=0.82	平均值=0.23

由此可知水样贮存时间不可过长。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市化工研究院分院负责起草。

本标准主要起草人刘蕴辉、王善容。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

61. 苯系物检测方法标准

水质 苯系物的测定 气相色谱法

GB 111890—89

1 主题内容与适用范围

本标准适用于工业废水及地表水中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯 8 种苯系物的测定。

本方法选用 3% 有机皂土/101 担体+2.5% 邻苯二甲酸二壬酯/101 担体, 混合重量比为 35 : 65 的串联色谱柱, 能同时检出样品中上述 8 种苯系物。采用液上气相色谱法, 最低检出浓度为 0.005mg/L, 测定范围为 0.005~0.1 mg/L; 二硫化碳萃取的气相色谱法, 最低检出浓度为 0.05mg/L, 测定范围为 0.05~12mg/L。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

2.1.1 载气: 氮气, 纯度 99.9%, 通过一个装有 5A 分子筛、活性炭、硅胶的净化管净化。

2.1.2 燃气: 氢气, 与氮气的净化方法相同。

2.1.3 助燃气: 空气, 与氮气的净化方法相同。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

2.2.1 苯系物：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯均采用色谱纯标准试剂。

2.2.2 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)，分析纯。

2.2.3 氯化钠 (NaCl)，分析纯。

2.2.4 氮气，用活性炭加以净化的普氮 (99.9%)。

2.2.5 蒸馏水。

2.2.6 二硫化碳 (CS_2)，分析纯。在色谱上不应有苯系物各组分检出。如若检出应做提纯处理。

2.2.7 苯系物贮备溶液：各取 $10.0\mu\text{L}$ 苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯色谱纯标准试剂 (2.2.1)，分别配成 1000mL 的水溶液作为贮备液。可在冰箱中保存一周。

2.2.8 气相色谱用标准工作溶液：根据检测器的灵敏度及线性要求，取适量苯系物贮备溶液 (2.2.7) 用蒸馏水 (2.2.5) 配制几种浓度的苯系物混合标准溶液。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物：见 3.4 条“色谱柱”中有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：苯、丙酮。

3 仪器

3.1 仪器的型号

带氢焰离子化检测器的气相色谱仪。

3.2 进样器

5mL 医用全玻璃注射器， $10\mu\text{L}$ 微量注射器。

3.3 记录器

与仪器相匹配的记录仪。

3.4 色谱柱

3.4.1 色谱柱类型：填充柱。

3.4.2 色谱柱数量：1 支。

3.4.3 色谱柱的特性：

3.4.3.1 材料：不锈钢或硬质玻璃管。

3.4.3.2 长度：3m。

3.4.3.3 内径：4mm。

3.4.4 填充物：

3.4.4.1 载体：

a. 名称：101 白色担体。

b. 粒度：60~80 目。

3.4.4.2 固定液：

a. 名称及其化学性质：有机皂土（Bentone），最高使用温度 100℃，邻苯二甲酸二壬酯（DNP），最高使用温度 150℃。

b. 液相载荷量：有机皂土为 3%；DNP 为 2.5%。

c. 涂渍固定液的方法：静态法。根据担体的重量称取一定量的有机皂土，溶解在苯（2.3.2）中，待完全溶解后倒入担体，使担体全部浸没在溶液中，轻轻摇动容器，让溶剂慢慢均匀挥发，待溶剂全部挥发后即涂渍完毕。DNP 用丙酮溶解后，涂渍步骤同有机皂土。

3.4.5 色谱柱的填充方法：不锈钢管柱的一端用玻璃棉和铜网塞住，接真空泵（泵前装有干燥塔），柱的另一端通过软管接漏斗，将固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内。在装填固定相的同时开动真空泵抽气。固定相在色谱柱内应均匀紧密填充。先将 3% 有机皂土/101 按总重量的 35% 装入色谱柱，然后将 2.5% DNP/101 按总重量的 65% 装入柱内，装填完毕后用玻璃棉和铜网塞住色谱柱的另一端。

3.4.6 色谱柱的老化：将装好的色谱柱 DNP 一端接在进样口上，另一端不要联接检测器，用较低的载气流速通入氮气，慢慢地（在 1h 内）将柱箱温度提高至 90℃，在此温度老化 8h，在老化过程中注入较浓的混合标准溶液。

3.4.7 柱效能和分离度：在给定的条件下，色谱柱总的分离度大于 0.7。

3.5 检测器

3.5.1 类型：氢焰离子化检测器。

3.5.2 检测器极化电压 +250V，使用单焰工作。

3.6 试样预处理时使用的仪器

3.6.1 超级恒温水浴。

3.6.2 康氏电动振荡机，振荡次数不小于 200 次。需在机上自配水槽一个（有进、出水口，并有 100mL 注射器固定夹）。

3.6.3 100mL 医用全玻璃注射器。

3.6.4 封诸 100mL 注射器 (3.6.3) 用胶帽若干。

4 样品

4.1 样品的性质

4.1.1 样品名称：工业废水、地表水。

4.1.2 样品状态：液体。

4.1.3 样品的稳定性：水中苯系物易挥发。

4.2 水样采集和贮存方法

4.2.1 水样采集：用玻璃瓶采集样品，样品应充满瓶子，并加盖瓶塞。

4.2.2 水样保存：采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 4℃ 冰箱中保存，不得多于 14 天。

4.3 试样的预处理

4.3.1 液上气相色谱法的预处理方法：称取 20.0g 氯化钠 (2.2.3)，放入 100mL 注射器 (3.6.3) 中，加入 40mL 水样，排出针筒内空气，再吸入 40mL 氮气 (2.2.4) 然后将注射器用胶帽 (3.6.4) 封好，置于康氏振荡器水槽 (3.6.2) 中固定，在 35℃ 恒温下振荡 5min，抽取液上空中的气体 5mL 做色谱分析。当废水中苯系物浓度较高时，可减少进样量。

4.3.2 二硫化碳萃取的富集方法：取调至酸性 ($\text{pH} < 2$) 的水样放入 250mL 分液漏斗中，加 5mL 二硫化碳 (2.2.7)，振摇 2min，静置分层后，分离出有机相，在规定的色谱条件下，取 5 μL 萃取液做色谱分析。

注意：如用二硫化碳萃取时发生乳化现象，则可在分液漏斗中加入适量无水硫酸钠 (2.2.2) 破乳，收集萃取液时，在分液漏斗的颈下部塞一块玻璃棉，使萃取液过滤。弃去最初几滴，收集余下的二硫化碳溶液，以备测定。

5 操作步骤

5.1 调整仪器

5.1.1 汽化室温度：200℃。

5.1.2 柱箱温度：恒温，65℃。

5.1.3 载气流速：流速 34mL/min。根据色谱柱的阻力调节柱前压。

5.1.4 检测器:

5.1.4.1 检测室温度: 150°C 。

5.1.4.2 放大器输入阻抗 $10^{10}\Omega$ 。

5.1.4.3 辅助气体的调节: 氢气流速: $36\text{mL}/\text{min}$; 空气流速: $384\text{mL}/\text{min}$ 。

5.1.5 记录器:

5.1.5.1 衰减: 根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减。

5.1.5.2 纸速: $300\text{mm}/\text{h}$ 。

5.2 校准

5.2.1 外标法

5.2.2 标准样品:

5.2.2.1 标准样品的制备: 在线性范围内配制一系列浓度的标准溶液。

5.2.2.2 气相色谱法中使用标准样品的条件:

a. 标准样品进样体积与试样体积相同;

b. 仪器的重复条件: 一个样品连续注射进样 2 次 (液上气相色谱法处理的样品需重新恒温振荡), 其峰高相对偏差不大于 7%, 即认为仪器处于稳定状态。

5.2.3 校准数据的表示:

5.2.3.1 用曲线形式:

a. 标度的选择: 峰高值的标度为 mm。苯系物各组分浓度的标度为 mg/L 。

b. 曲线图的绘制方法: 液上气相色谱法: 取苯系物混合标准溶液 (2.2.8) 0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.1 mg/L 浓度系列, 按液上气相色谱法的预处理步骤 (4.3.1) 操作, 并绘制浓度——峰高的校准曲线。

二硫化碳萃取的气相色谱分析方法: 取苯系物的色谱标准试剂 (2.2.1) 用蒸馏水 (2.2.5) 配成 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 mg/L 浓度系列, 按二硫化碳萃取的气相色谱法的预处理步骤 (4.3.2) 操作, 并绘制浓度——峰高的校准曲线。

5.2.3.2 对曲线的校准: 在每个工作日, 用一个或更多的标准样品对曲线进行校准。

5.3 试验

5.3.1 进样:

5.3.1.1 进样方式: 注射器进样。

5.3.1.2 进样量：液上气相色谱法一次进样量为 5.0mL，二硫化碳萃取的气相色谱法一次进样量为 5.0 μ L。

5.3.1.3 操作：

a. 液上气相色谱法：按预处理步骤（4.3.1）抽取液上空中的气样到已预热到稍高于 35℃ 的 5mL 注射器（3.2）中，迅速注射至色谱仪中，立即拔出注射器。

b. 二硫化碳萃取的气相色谱法：用待分析的萃取液润湿 10 μ L 微量注射器（3.2）的针筒及针头，抽取萃取液至针筒中，排出气泡及多余的萃取液，保留 5.0 μ L 体积，迅速注射至色谱仪中，立即拔出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图：

柱填充剂：3%有机皂土+2.5%DNP（重量混合比 35：65，串联）；

载气：氮气 34mL/min；

柱温：65℃

5.4.2 定性：

5.4.2.1 各组分的洗脱次序：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯。

5.4.2.2 相对保留值：苯 0.16，甲苯 0.41，乙苯 0.88，对二甲苯 1.00，间二甲苯 1.07，邻二甲苯 1.29，异丙苯 1.42，苯乙烯 1.69。

5.4.2.3 检验可能存在的干扰：用另一根色谱柱进行分析，可确定样品色谱峰有无干扰。

5.4.3 定量：

a. 色谱峰的测量：以峰的起点和终点连线作为峰底。从峰高极大值对时间轴作垂线，对应的时间即为保留时间。此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

b. 计算：由色谱峰量出各组分的峰高，然后在各自的校准曲线上查出相应的待测物浓度。

6 结果的表示

6.1 定性结果：根据标准谱图各组分的保留时间确定被测试样中出现的组分数目和组分名称。

6.2 定量结果

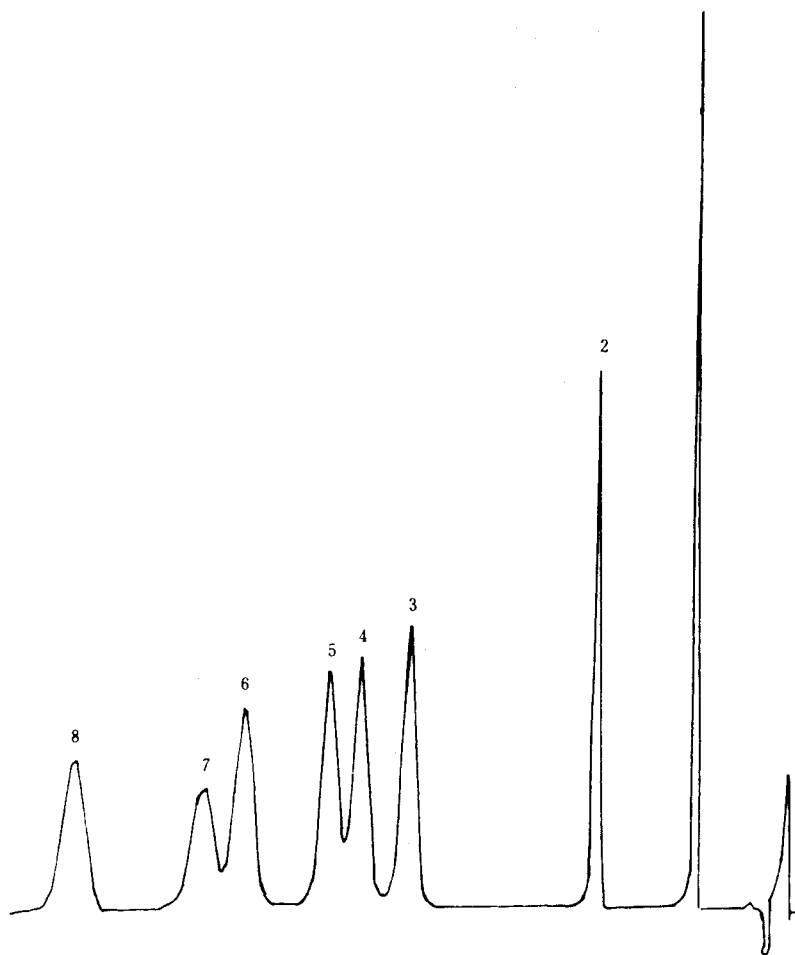


图 1 苯系物标准气相色谱图

1—苯；2—甲苯；3—乙苯；4—对二甲苯；
5—间二甲苯；6—邻二甲苯；7—异丙苯；8—苯乙烯

6.2.1 含量的表示方法：根据校准曲线查出组分的含量，以 mg/L 表示。

6.2.2 精密度：见表 1。

表 1 精密度数据表 (8 个实验室)

组 分	液上气相色谱法 CV(%)			二硫化碳萃取气相色谱法 CV(%)		
	0.1 C ¹⁾	0.5 C	0.9 C	0.1 C	0.5 C	0.9C
苯	8.5	4.9	4.1	4.3	4.1	6.6
甲苯	9.3	6.2	5.2	5.1	5.1	7.9
乙苯	8.9	5.6	6.2	5.0	4.3	9.9
对二甲苯	9.4	5.8	6.4	5.9	7.9	7.4
间二甲苯	11.9	5.9	6.0	8.2	4.5	6.5
邻二甲苯	10.6	6.6	5.9	8.1	4.9	4.6
异丙苯	11.8	7.5	6.7	10.5	6.1	6.7
苯乙烯	10.1	6.7	5.2	6.8	6.6	3.5

注:1)C 为方法的浓度上限。液上气相色谱法 C=0.1 mg/L,二硫化碳萃取气相色谱法 C=12mg/L。

6.2.3 准确度：见表 2。

表 2 准确度数据表 (8 个实验室)

组 分	加标回收率(%)	
	液上气相色谱法	二硫化碳萃取气相色谱法
苯	83.0	88.5
甲苯	89.5	88.6
乙苯	95.5	95.4
对二甲苯	94.2	96.4
间二甲苯	92.4	94.7
邻二甲苯	90.7	92.9
异丙苯	101.7	87.4
苯乙烯	95.8	100.4

6.2.4 最低检出浓度：最低检出浓度为全程序试剂空白信号值的 5 倍标准差所对应的浓度。

附 录 A

二硫化碳的提纯（脱芳烃）方法

（参考件）

在 1000mL 抽滤瓶中加入 200mL 欲提纯的二硫化碳，加入 50mL 浓硫酸。将一装有 50mL 浓硝酸的分液漏斗置于抽滤瓶上方，紧密连接。上述抽滤瓶置于加热电磁搅拌器上，打开电磁搅拌器，抽真空升温，使硝化温度控制在 $45^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，剧烈搅拌 5min，搅拌时滴加硝酸到抽滤瓶中。静置 5min，反复进行，共反应半小时。然后将溶液全部转移至 500mL 分液漏斗中，静置半小时左右，弃去酸层，水洗，加 10% 碳酸钾溶液中和至 $\text{pH}=6\sim 8$ ，再水洗至中性，弃去水相，二硫化碳用无水硫酸钠干燥除水备用。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由化工部环保所负责起草。

本标准主要起草人柴树琴、阮红。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

62. 高锰酸盐指数检测方法标准

水质 高锰酸盐指数的测定

GB 11892—89

本标准参照采用国际标准 ISO 8467—1986 《水质 高锰酸盐指数的测定》。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中高锰酸盐指数的方法。

1.2 适用范围

本标准适用于饮用水、水源水和地面水的测定，测定范围为 $0.5 \sim 4.5 \text{ mg/L}$ 。对污染较重的水，可少取水样，经适当稀释后测定。

本标准不适用于测定工业废水中有机污染的负荷量，如需测定，可用重铬酸钾法测定化学需氧量。

样品中无机还原性物质如 NO_2^- 、 S^{2-} 和 Fe^{2+} 等可被测定。氯离子浓度高于 300 mg/L ，采用在碱性介质中氧化的测定方法。

2 定义

高锰酸盐指数是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。定义为：

在一定条件下,用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机还原性物质,由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。

高锰酸盐指数不能作为理论需氧量或总有机物含量的指标,因为在规定的条件下,许多有机物只能部分地被氧化,易挥发的有机物也不包含在测定值之内。

3 原理

样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸,在沸水浴中加热 30min,高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化,反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾,再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到样品中高锰酸盐指数。

4 试剂

除另有说明,均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水,不得使用去离子水。

4.1 不含还原性物质的水:将 1 L 蒸馏水置于全玻璃蒸馏器中,加入 10mL 硫酸(4.3)和少量高锰酸钾溶液(4.6.1),蒸馏。弃去 100mL 初馏液,余下馏出液贮于具玻璃塞的细口瓶中。

4.2 硫酸 (H_2SO_4):密度(ρ_{20})为 1.84g/mL。

4.3 硫酸, 1+3 溶液:在不断搅拌下,将 100mL 硫酸(4.2)慢慢加入到 300mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾溶液(4.6.1)直至溶液出现粉红色。

4.4 氢氧化钠, 500g/L 溶液:称取 50g 氢氧化钠溶于水并稀释至 100mL。

4.5 草酸钠标准贮备液,浓度 C ($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 为 0.1000mol/L:称取 0.670 5g 经 120℃烘干 2h 并放冷的草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶解水中,移入 100mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀,置 4℃保存。

4.6 草酸钠标准溶液,浓度 C_1 ($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 为 0.010 0mol/L:吸取 10.00mL 草酸钠贮备液(4.5)于 100mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。

4.7 高锰酸钾标准贮备液,浓度 C_2 ($\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$) 约为 0.1mol/L:称取 3.2g 高锰酸钾溶解于水并稀释至 1000mL。于 90~95℃水浴中加热此溶液两小时,冷却。存

放两天后，倾出清液，贮于棕色瓶中。

4.8 高锰酸钾标准溶液，浓度 C_3 ($\frac{1}{5}\text{MnO}_4$) 约为 0.01mol/L ：吸取 100mL 高锰酸钾标准贮备液 (4.7) 于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液在暗处可保存几个月，使用当天标定其浓度。

5 仪器

5.1 常用的实验室仪器和下列仪器。

5.2 水浴或相当的加热装置：有足够的容积和功率。

5.3 酸式滴定管， 25mL 。

注：新的玻璃器皿必须用酸性高锰酸钾溶液清洗干净。

6 样品的保存

采样后要加入硫酸 (4.3)，使样品 $\text{pH}1\sim2$ 并尽快分析。如保存时间超过 6h ，则需置暗处， $0\sim5^\circ\text{C}$ 下保存，不得超过 2 天。

7 分析步骤

7.1 吸取 100.0mL 经充分摇动、混合均匀的样品（或分取适量，用水稀释至 100mL ），置于 250mL 锥形瓶中，加入 $5\pm0.5\text{mL}$ 硫酸 (4.3)，用滴定管加入 10.00mL 高锰酸钾溶液 (4.8)，摇匀。将锥形瓶置于沸水浴内 $30\pm2\text{min}$ （水浴沸腾，开始计时）。

7.2 取出后用滴定管加入 10.00mL 草酸钠溶液 (4.6) 至溶液变为无色。趁热用高锰酸钾溶液 (4.8) 滴定至刚出现粉红色，并保持 30s 不退。记录消耗的高锰酸钾溶液体积。

7.3 空白试验：用 100mL 水代替样品，按步骤 7.1、7.2 测定，记录下回滴的高锰酸钾溶液 (4.8) 体积。

7.4 向空白试验 (7.3) 滴定后的溶液中加入 10.00mL 草酸钠溶液 (4.6)。如果需要，将溶液加热至 80°C 。用高锰酸钾溶液 (4.8) 继续滴定至刚出现粉红色，并保持 30s 不退。记录下消耗的高锰酸钾溶液 (4.8) 体积。

注：①沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。

- ②样品量以加热氧化后残留的高锰酸钾 (4.8) 为其加入量的 $1/2 \sim 1/3$ 为宜。加热时, 如溶液红色退去, 说明高锰酸钾量不够, 须重新取样, 经稀释后测定。
- ③滴定时温度如低于 60°C , 反应速度缓慢, 因此应加热至 80°C 左右。
- ④沸水浴温度为 98°C 。如在高原地区, 报出数据时, 需注明水的沸点。

8 结果的表示

高锰酸盐指数 (I_{Mn}) 以每升样品消耗毫克氧数来表示 (O_2 , mg/L), 按式 (1) 计算。

$$I_{\text{Mn}} = \frac{\left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times C \times 8 \times 1000}{100} \quad (1)$$

式中: V_1 ——样品滴定 (7.2) 时, 消耗高锰酸钾溶液体积, mL ;

V_2 ——标定 (7.4) 时, 所消耗高锰酸钾溶液体积, mL ;

C ——草酸钠标准溶液 (4.6), $0.010\ 0\text{mol/L}$ 。

如样品经稀释后测定, 按式 (2) 计算。

$$I_{\text{Mn}} = \frac{\left\{ \left[(10 + V_1) \frac{10}{V_2} - 10 \right] - \left[(10 + V_0) \frac{10}{V_2} - 10 \right] \times f \right\} \times C \times 8 \times 1000}{V_3} \quad (2)$$

式中: V_0 ——空白试验 (7.3) 时, 消耗高锰酸钾溶液体积, mL ;

V_3 ——测定 (7.1、7.2) 时, 所取样品体积, mL ;

f ——稀释样品时, 蒸馏水在 100mL 测定用体积内所占比例 (例如: 10mL 样品用水稀释至 100mL , 则 $f = \frac{100 - 10}{100} = 0.90$)。

9 精密度

5 个实验室测定高锰酸钾值为 4.0mg/L 的葡萄糖统一分发标准溶液。

9.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 4.2% 。

9.2 再现性

实验室间总相对标准偏差为 5.2% 。

附 录 A

碱性高锰酸钾氧化法

(补充件)

A1 适用范围

当样品中氯离子浓度高于 300mg/L 时,则采用在碱性介质中,用高锰酸钾氧化样品中的某些有机物及无机还原性物质。

A2 分析步骤

吸取 100.0mL 样品 (或适量,用水稀释至 100mL),置于 250mL 锥形瓶中,加入 0.5mL 氢氧化钠溶液 (4.4),摇匀。用滴定管加入 10.00mL 高锰酸钾溶液,将锥形瓶置于沸水浴中 30 ± 2 min (水浴沸腾,开始计时)。

取出后,加入 10 ± 0.5 mL 硫酸 (4.3),摇匀。以下步骤同 7.2。

A3 分析结果表达同 8。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市环保监测中心负责起草。

本标准主要起草人尚邦懿。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

63. 锰检测方法标准

水质 锰的测定 高碘酸钾分光光度法

GB 11906—89

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了测定水中锰的高碘酸钾分光光度法。

本标准适用于饮用水、地面水、地下水和工业废水中可滤态锰和总锰的测定。

1.2 测定范围

使用光程长为 50mm 的比色皿，试料体积为 25mL 时，方法的最低检出浓度为 0.02mg/L，测定上限为 3mg/L。含锰量高的水样，可适当减少试料量或使用 10mm 光程的比色皿，测定上限可达 9mg/L。

2 定义

2.1 可滤态锰

样品采集后，立即在现场用 0.45 μ m 滤器过滤并酸化滤液，滤液中测得的锰量为可溶性锰。

2.2 总锰

样品采集后不过滤立即酸化，经消解后测得的锰量。

3 原理

在中性的焦磷酸钾介质中，室温条件下高碘酸钾可在瞬间将低价锰氧化到紫色的七价锰，用分光光度法在 525nm 处进行测定。

4 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂和蒸馏水或具有同等纯度的水。

4.1 焦磷酸钾-乙酸钠缓冲溶液：称取焦磷酸钾 ($K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$) 230g，三水乙酸钠 ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) 136.9 溶于热水中，冷却后定容到 1 L，此溶液浓度焦磷酸钾为 0.6mol/L 乙酸钠为 1.0mol/L。

4.2 硝酸 (HNO_3)， $\rho=1.4g/mL$ 。

4.2.1 硝酸溶液，1+9。

4.2.2 硝酸溶液，1+1。

4.3 高碘酸钾，20g/L 溶液：称 2g 高碘酸钾 (KIO_4 ，优级纯) 溶于 100mL 硝酸 (4.2.1) 溶液中。

4.4 锰标准储备液，1.00g/L：称取 1.000g 纯度不低于 99.9% 的电解锰，溶于 20mL 硝酸 (4.2.2) 溶液中，微热全溶后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

4.5 锰标准使用液，50.0 μ g/mL：吸取 10.00mL 锰标准储备液 (4.4) 于 200mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

4.6 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho=1.84g/mL$ 。

4.6.1 硫酸溶液，1+1。

4.7 氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$)， $\rho=0.90g/mL$ 。

4.7.1 氨水溶液，1+5。

5 仪器

一般实验室仪器和分光光度计。

6 采样和样品

用硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶采集实验室样品，低价锰易氧化到四价形成沉淀吸附在瓶壁上，采样后加入硝酸，调节样品的 pH 值使之在 1~2 之间。

7 步骤

7.1 前处理

7.1.1 测定可滤态锰时样品的前处理

7.1.1.1 低色度的清洁水可不经任何前处理直接测定。

7.1.1.2 色度校正：如样品有色但不太深时，可在测定样品的同时，另取一份试料不加任何试剂，仅用水稀释至标线后测定其吸光度，试料测得的吸光度扣除此色度校正值后，再行计算结果。

7.1.1.3 严重污染的废水应分取 25mL 试料于 100mL 锥形瓶中，加入 5mL 硝酸（4.2）和 2mL 硫酸（4.6.1）加热直至硫酸烟冒至将尽，取下，冷却，滴加 3~4 滴硝酸（4.2.2）少量水，加热使盐类溶解，冷却，滴加氨水（4.7.1）调节酸度至 $\text{pH}=1\sim2$ 后移入 50mL 容量瓶中再行测定。

7.1.2 测定总锰时样品的前处理

测定总锰时，取酸化混匀后未过滤的水样按（7.1.1.3）进行前处理。

7.2 空白试验

按与试料完全相同的处理步骤进行空白试验，仅用 25mL 水代替试料。

7.3 测定

根据不同测定要求和样品色度、污染情况，取 25mL 试料，按（7.1）操作进行前处理后移入 50mL 容量瓶中，加入 10mL 焦磷酸钾-乙酸钠缓冲液（4.1），3mL 高碘酸钾溶液（4.3），用水稀释至标线，摇匀，放置 10min 后以水作参比，用 50mm 比色皿在 525nm 处测量吸光度。

7.4 校准

向一系列 50mL 容量瓶中分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50mL 锰标准使用液（4.5），用水稀释至 25mL，加入 10mL 焦磷酸钾-乙酸钠缓冲溶液（4.1），以下操作按 7.3 条进行。

以测得的吸光度为纵坐标，锰量为横坐标绘制校准曲线，并进行相应的回归

计算。

8 结果的表示

锰浓度 C (mg/L)，按下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： m ——由标准曲线查得的试料含锰量， μg ；

V ——试料的体积， mL 。

或按得到的回归方程计算。

9 精密度和准确度

8 个实验室测定了锰浓度为 0.2mg/L 的地面水和浓度水平为 35mg/L 的工业废水统一样品。

9.1 重复性

各实验室测定锰浓度为 0.2mg/L 的地面水样时，其重复性为 0.0089mg/L ，变异系数为 3.94% ；浓度水平为 35mg/L 的工业废水重复性为 0.33mg/L ，变异系数为 0.94% 。

9.2 再现性

8 个实验室测定锰浓度为 0.20mg/L 地面水样的再现性为 0.045mg/L ，变异系数为 19.9% ；浓度为 35mg/L 的工业废水的再现性为 1.27mg/L ，变异系数为 3.64% 。

9.3 准确度

8 个实验室测定锰浓度为 0.20mg/L 的地面水时，加标回收率的均值为 99.2% ；浓度为 35mg/L 的工业废水的加标回收率的均值为 101% 。

10 备注

酸度是发色完全与否的关键条件，酸性保存的样品，分析前应调至 $\text{pH}=1\sim 2$ ，不得低于 1。

样品消化，不能蒸干，一旦蒸干铁锰等盐类很难复溶，将导致结果偏低，样品消化后亦应调节 $\text{pH}=1\sim 2$ ，以利发色。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由浙江省环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人陆遐南。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

64. 氯丁二烯检测方法标准

水源水中氯丁二烯卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11935—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中的氯丁二烯。

本标准适用于测定水源水中氯丁二烯的含量。本法最低检测量为 0.5 ng，最低检测浓度为 0.001mg/L。

2 原理

根据气液平衡原理，被密封在小瓶内的水样中的有机物组分将在水相与顶端空之间建立相平衡。化合物在这两相之间的分配取决于温度、系统压力和化合物的蒸气压、样品基体对化合物的活性系数的影响（盐析作用）以及瓶内顶部空间对液体的体积比。当以上条件恒定时，分配系数即为一常数。样品组分在气相中的浓度与该组分的蒸气压 p_i 成正比，而 p_i 又与组分在水相中的含量 x_i 成正比，故测得的气相中组分峰面积 A_i 与该组分在液相中的浓度成正比。

即 $A_i = K \cdot x_i$ (K 为一常数)

顶空气相色谱法取液上空间气体 1 mL 比取液体 1 μ L 分析灵敏度可提高 1~3 个数量级。

3 试剂

3.1 无水硫酸钠：分析纯。

3.2 纯水：蒸馏水经纯氮曝气 1h。

3.3 氯丁二烯：取车间精制品重蒸馏，含量大于 99.5%。

3.4 氯丁二烯标准贮备溶液：在 100mL 容量瓶中注入纯水至刻度。用微量注射器在水面以下加入 10 μ L 新蒸馏的氯丁二烯。密塞摇匀。此溶液 1.0mL 含 0.096mg 氯丁二烯。

3.5 氯丁二烯标准使用溶液：于 500mL 容量瓶中加 400mL 纯水，加入 5.21 mL 氯丁二烯标准贮备溶液，再加纯水稀释至刻度，摇匀。此溶液中氯丁二烯浓度为 1mg/L。

4 仪器

4.1 气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。

4.1.1 色谱柱：长 2m、内径 4mm 不锈钢柱。

4.1.2 固定相：将 10%聚乙二醇己二酸酯，10%阿皮松 L 分别涂渍在 60~80 目的红色 6201 担体，以 5:1 比例混合。

4.2 100mL 小口瓶：具包有聚四氟乙烯薄膜的反口橡胶塞。

4.3 超级恒温水浴。

5 采样

在 100mL 小口瓶中，加入 15g 无水硫酸钠，用带聚四氟乙烯薄膜的瓶盖密封瓶口。然后用 100mL 注射器抽取瓶内空气两次，每次抽到 100mL 刻度，这样瓶内余压约 300mm 汞柱。再用注射器注入水样 40mL，摇匀。

6 分析步骤

6.1 色谱条件

6.1.1 温度，柱温 90℃，气化室温度 120℃，检测器温度 140℃。

6.1.2 气体流量：氮气 30mL/min，氢气 50mL/min，空气 200mL/min。

6.2 测定

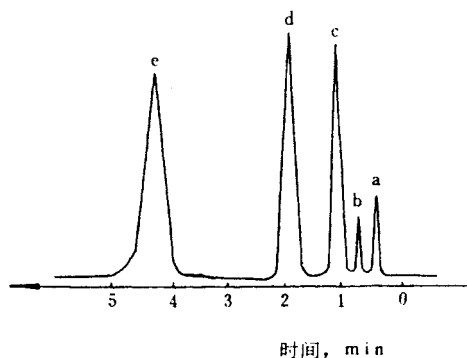
将采有样品的小口瓶放入超级恒温水浴，在 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 温度下平衡 20min。即可用预热过的注射器插入瓶内空间，反复抽取数次后，取 1~2mL 气体进行色谱分析，记录色谱峰高，由校准曲线上查出氯丁二烯浓度。出峰次序为乙烯基乙炔、乙醛、氯丁二烯、苯、二氯丁烯。

6.3 校准曲线的绘制

取 7 个 100mL 容量瓶。各加适量纯水，依次加入 0, 0.20, 1.00, 4.00, 10.00, 40.00 及 100.00mL 氯丁二烯标准溶液 (3.5)，加纯水至刻度，摇匀。配成 0, 0.002, 0.01, 0.04, 0.10, 0.40, 1.00mg/L 的标准系列。将标准系列按照第 5 章处理后按 6.2 条测定，将峰高对浓度作图，绘制校准曲线。

6.4 色谱图考察

6.4.1 标准色谱图见下图。



已知水样顶空色谱图

6.4.2 气相色谱条件见 6.1。

6.4.3 出峰顺序：乙烯基乙炔、乙醛、氯丁二烯、苯、二氯丁烯。

6.4.4 保留时间：

a. 乙烯基乙炔	36s
b. 乙醛	45s
c. 氯丁二烯	61s
d. 苯	1 min 36s
e. 二氯丁烯	4min 16s

7 计算

根据校准曲线求出校正系数 $[(\text{mg/L} \cdot \text{mm})]$ ，由分析水样得到的峰高乘以校正系数，即可求出水样中氯丁二烯的浓度。

8 精密度和准确度

二个实验室对氯丁二烯浓度为 $0.0096 \sim 0.096 \text{mg/L}$ 的水样进行重复测定，相对标准偏差为 $3.1 \sim 7.1\%$ 。氯丁二烯浓度为 $0.01 \sim 0.12 \text{mg/L}$ 水样，回收率范围为 $88.1 \sim 100.8\%$ 。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由重庆市卫生防疫站、重庆长寿化工厂、山东省环境卫生监测站负责起草。

本标准主要起草人张宏陶、王普庚、丁英昌。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

65. 苯系物检测方法标准

水源水中苯系物 卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11937—89

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中的苯系物。

本标准适用于水源水中苯系物的测定。若取 100mL 水样，本法最低检测浓度为 0.020mg/L，最佳线性范围为 0.02~1.0mg/L。

2 原理

水中苯系物经二硫化碳萃取后，如果含有醇、酯、醚等干扰物质，可再用硫酸—磷酸混合酸除去。最后用气相色谱仪氢火焰检测器测定。其出峰顺序为：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯。以相对保留时间定性，外标法或内标法（氯苯内标物）定量。

3 试剂

3.1 苯系物标准贮备溶液：准确称取苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻

二甲苯和苯乙烯各 20mg，分别置于 10.0mL 容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度。此溶液 1.0mL 含 2.0mg 苯系物。

3.2 苯系物混合标准使用液：分别吸取苯系物标准贮备溶液（3.1）于同一容量瓶中，用纯水稀释 100 倍，此溶液 1.0mL 含 $20\mu\text{g}$ 苯系物，用时现配。

3.3 二硫化碳：气相色谱法测定时不得检出苯系物，若市售试剂不合要求，可按下述方法纯化。

纯化方法：

将混合液〔浓硫酸：二硫化碳：浓硝酸=25：100：25（按体积比）〕置于梨形分液漏斗摇动并时时放气，静止分层，取二硫化碳层用气相色谱法测试是否会检出苯系物，如仍含有，则按上法再处理，直至检不出苯系物为止。

重蒸馏是使二硫化碳与高沸点的硝基苯系物分离，收集沸点为 47°C 的蒸出液，至剩余 20~30mL 时停止（蒸干易爆炸）。

3.4 甲醇（优级纯）。

3.5 无水硫酸钠，在 300°C 灼烧 2h 备用。

3.6 氯化钠（分析纯）。

3.7 混合酸：硫酸-磷酸 2+1。

3.8 盐酸溶液（0.1mol/l）；取 8.3mL 浓盐酸用纯水稀释到 100mL。

3.9 固定液：有机皂土；

邻苯二甲酸二壬酯（DNP，分析纯）。

3.10 载体：101 白色担体（60~80 目）。

4 仪器

4.1 气相色谱仪。

4.1.1 氢火焰离子化检测器。

4.1.2 固定相：3.5% 有机皂土+2.5% DNP 固定液涂于 60~80 目 101 白色担体。

4.1.3 色谱柱：长 3m，内径 2.5mm 螺旋形不锈钢柱。

4.2 振荡器。

4.3 100mL 分液漏斗。

4.4 5.0mL 刻度具塞试管。

4.5 100mL、10mL 容量瓶。

4.6 双磨口玻璃瓶 5mL、10mL。

4.7 离心机。

4.8 微量注射器 10 μ L、5 μ L。

5 采样

将水样采集在具有磨口塞玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 萃取与净化

6.1.1 洁净的水样取 100mL 于 100mL 分液漏斗中，加盐酸调节 pH 呈酸性，加 2~4 g 氯化钠，溶解后，加 5.0mL 二硫化碳（3.3）于振荡器上振摆 3min，静止分层，弃去水相，萃取液经无水硫酸钠（3.5）脱水后，供色谱分析。

6.1.2 污染较重的水样（如果水样混浊，可离心后取上清液，若含量超过 1.0mg/L 可取适量水样稀释）按 6.1.1 萃取后，于萃取液中加入 0.5~0.6mL 混合酸（3.7）开始缓缓振摇，然后剧烈振摇 1min（注意放气），分层后弃去酸液。反复萃取至酸层无色为止。最后用 2%硫酸钠和蒸馏水洗萃取液至中性，并经过无水硫酸钠（3.5）脱水，供色谱仪分析。

6.2 色谱分析

6.2.1 色谱条件

6.2.1.1 检测器温度 160℃。

6.2.1.2 气化室温度 250℃。

6.2.1.3 柱温 70℃。

6.2.1.4 载气流量：选择分辨率的要求为 $R_{1/2} > 1.0$ 。

6.2.1.5 氢气流量 70mL/min。

6.2.1.6 空气流量 500mL/min。

6.2.2 测定

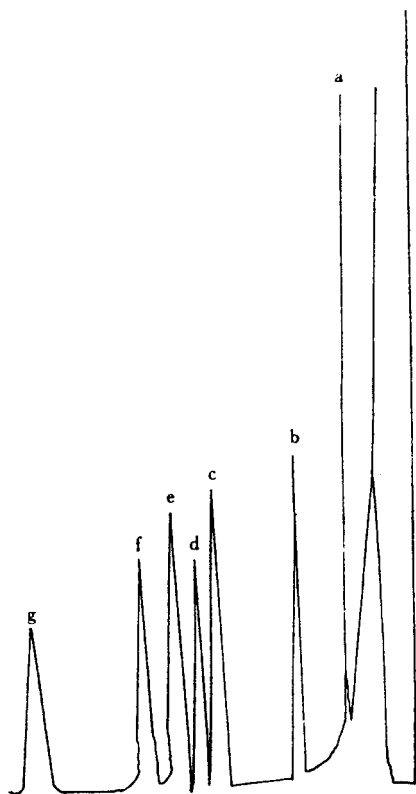
取 1.0 μ L 或 4.0 μ L 萃取液进样后，记录色谱峰高或峰面积。

6.2.3 绘制标准曲线（或者内标校准曲线）：在线性范围内，分别取苯系物混合标准溶液（氯苯内标物）0, 0.1, 0.5, 1.5, 2.0, 4.0, 5.0mL（3.2）于 100mL 分液漏斗中用蒸馏水稀释至 100mL，然后按 6.1.1 或 6.1.2 步骤萃取。将上述不同

浓度萃取溶液注入色谱仪，测得峰高或峰面积，根据内标物与苯系物的峰高或峰面积的比值为纵坐标，以苯系物组分浓度为横坐标，绘制各组分的校准曲线。

6.3 色谱图的考察

6.3.1 标准色谱图见下图。



6.3.2 气相色谱条件见 6.2.1。

6.3.3 组分出峰顺序：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯。

6.3.4 保留时间：

- | | |
|---------|----------|
| a. 苯 | 1 min17s |
| b. 甲苯 | 2min 17s |
| t. 乙苯 | 4min2s |
| d. 对二甲苯 | 4min26s |
| e. 间二甲苯 | 4min 55s |

- f. 邻二甲苯 5min35s
g. 苯乙烯 7min57s

7 计算

以测定样品的峰高或峰面积在标准曲线上查出相应的浓度并按式 (1) 计算。如果用单个标准定量, 可按式 (2) 计算。

$$c = c_1 \times \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

式中: c ——水样中各单个苯系物组分的浓度, mg/L;

c_1 ——相当于标准苯系物浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 ——水样体积, mL;

V_2 ——萃取液体积, mL。

$$c = \frac{h \times c_1 \times Q_1}{h_1 \times Q \times K} \quad (2)$$

式中: c ——水样中各单个苯系物组分的浓度, mg/L;

c_1 ——标准溶液的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

Q ——样品进样量, μL ;

Q_1 ——标准进样量, μL ;

h ——样品的峰高或峰面积, cm 或 cm^2 ;

h_1 ——标准的峰高或峰面积, cm 或 cm^2 ;

K ——浓缩倍数 (水样体积和萃取溶剂体积比值)。

8 精密度和准确度

二个实验室对苯系物浓度 0.1~1.5mg/L 的水样进行重复测定, 相对标准差为 2.57~10.5%, 其回收率的范围为 90.5~119.9%。经三个实验室对三种不同类型工业废水中浓度为 0.57~2.85mg/L 的苯系物各测定 6 次, 其苯系物的回收率 68.2~119%, 平均回收率 93.6%。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由北京市环境保护监测中心和北京市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人张丽珠、孙淳。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

66. 巴豆醛检测方法标准

水源水中巴豆醛 卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11940—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中的巴豆醛。

本标准适用于测定水源水中的巴豆醛。本法最低检测浓度为 0.16mg/L。

2 原理

以异戊醇为内标物，用气相色谱-氢火焰离子化检测器测定水中巴豆醛的含量。

3 试剂

3.1 巴豆醛标准贮备溶液：巴豆醛易聚合并氧化成巴豆酸，因此应用前必须标定其浓度。标定方法：吸取 100mL 1mol/L 亚硫酸钠溶液放入具塞三角瓶中，加入 50mL 0.250mol/L 硫酸标准液，振摇，加入 1.00mL 巴豆醛，称重。再振摇 2~3min，使反应完全后，定量地移入烧杯内，将 pH 计电极插入溶液中，在不断搅拌下滴入 0.5000mol/L 氢氧化钠标准溶液，至 pH 达 9.2~9.4 时，记录氢氧化钠标准溶液滴入的体积（mL），按下式计算巴豆醛百分含量：

$$\text{巴豆醛}(\%) = \frac{(A-B) \times M \times \frac{70.09}{2} \times 100}{W \times 1000}$$

式中：A——滴定 50mL 标准酸所需氢氧化钠标准溶液的计算量，mL；

B——滴定样品时所用氢氧化钠标准溶液的量，mL；

M——氢氧化钠溶液摩尔浓度；

W——巴豆醛的重量，g。

根据标定的浓度，配制 1.0mL 含 1.0mg 的巴豆醛贮备溶液。

3.2 巴豆醛标准使用溶液：将标准贮备液用纯水稀释成 1.0mL 含巴豆醛 0.10mg。

3.3 聚乙二醇（PEG）-4000。

3.4 102 白色担体（60~80 目）。

3.5 异戊醇水溶液，0.1 mg/mL。

4 仪器

4.1 气相色谱仪。

4.1.1 氢火焰离子化检测器。

4.1.2 色谱柱：长 2m，内径 4mm 不锈钢柱。

4.1.3 10 μ L 微量注射器。

5 采样

将水样采集在磨口塞玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 色谱条件

6.1.1 色谱柱：15%聚乙二醇—4000 涂渍在 102 白色担体上。

6.1.2 温度：柱温 80℃，检测器温度 140℃，气化室温度 140℃。

6.1.3 气体流速：N₂，45mL/min；H₂，50mL/min；空气，700mL/min。

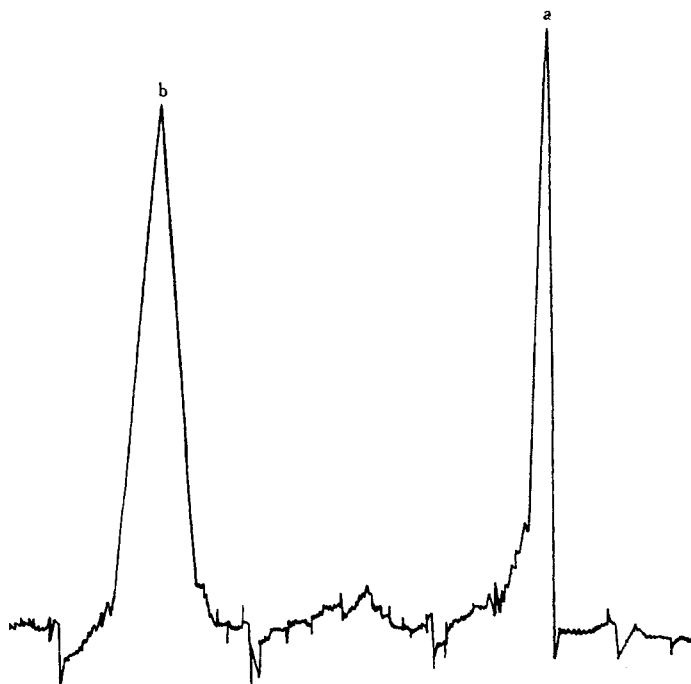
6.2 测定

取水样 5.0mL（若巴豆醛含量过高时，可将水样适当稀释后再取出 5.0mL），加 1.0mL 异戊醇溶液（3.5）混匀，取 10 μ L 注入气相色谱仪。记录色谱峰，根据巴豆醛和异戊醇二个峰高比值，从内标标准曲线上查出巴豆醛浓度。

6.3 内标校准曲线的绘制：吸取 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 mL 巴豆醛标准使用液（3.2）于 5.0mL 比色管中，加纯水至刻度。此系列的巴豆醛溶液浓度分别为 1, 2, 4, 6, 8, 10mg/L，各加 1.0mL 异戊醇溶液（3.5）混匀，各取 10 μ L 进样，以巴豆醛与异戊醇的峰高比值为纵坐标，绘制内标校准曲线。

6.4 色谱图考察

6.4.1 标准色谱图见下图。



6.4.2 色谱条件见 6.1。

6.4.3 出峰顺序：巴豆醛、异戊醇。

6.4.4 保留时间

a. 巴豆醛 3min 30s

b. 异戊醇 8min 20s

7 计算

从内标校准曲线上查得浓度，即为水样的浓度（mg/L）。经稀释的水样，需乘

以稀释倍数。

8 精密度和准确度

二个实验室对巴豆醛浓度为 $10\mu\text{g/mL}$ 水样进行重复测定，相对标准差为 $0.56\sim3.7\%$ 。两个实验室用井水、坑水，维尼纶厂、制药厂、自行车厂废水作加标回收试验，回收率为 $95\sim108\%$ 。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由北京市环境保护监测中心和唐山市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人胡志芬、张丽珠。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

67. 微型生物群落监测方法标准

水质 微型生物群落监测 PFU 法

GB/T 12990—91

PFU 微型生物群落监测方法（以下简称 PFU 法）是应用泡沫塑料块作为人工基质收集水体中的微型生物群落，测定该群落结构与功能的各种参数，以评价水质。此外，用室内毒性试验方法，以预报工业废水和化学品对受纳水体中微生物群落的毒性强度，为制定其安全浓度和最高允许浓度提出群落级水平的基准。

1 适用范围

- 1.1 本标准的野外监测适用于淡水水体，包括湖泊、水库、池塘、大江、河流、溪流。
- 1.2 本标准的室内毒性试验适用于工厂排放的废水、城镇生活污水、各类有害化学物质。
- 1.3 本标准适用于综合水质评价。

2 定义

- 2.1 PFU：是 Polyurethane foam unit（聚氨酯泡沫塑料块）的缩写。
- 2.2 微型生物群落（Microbial community）：是指水生态系统中显微镜下才能看

见的微小生物，主要是细菌、真菌、藻类和原生动物，此外也包括小型的后生动物，如轮虫等。它们占据着各自的生态位，彼此间有复杂的相互作用，构成一特定的群落，称之为微型生物群落。

2.3 群落生境 (Community habitat): 不同的群落生活在不同的生境中，不同的生境有不同的群落。PFU 微型生物群落随采样点的不同生境而异。

2.4 分类单元: 以形态差异为主的分类学上的种 (Species)，无法确定个别种的学名时，可用属 (Genus)、科 (Family) 或类群 (Group) 代替，只需把形态不同的种类分清。

3 原理

微型生物群落在水生态系统中客观存在。用 PFU 浸泡水中，曝露一定时间后，水体中大部分微型生物种类均可群集到 PFU 内，挤出的水样能代表该水体中的微型生物群落。已证明原生动物（包括植物性鞭毛虫、动物性鞭毛虫、肉足虫和纤毛虫）在群集过程中符合生态学上的 MacArthur—Wilson 岛屿区域地理平衡模型，由此可求出群集过程中的三个功能参数 (S_{eq} 、 G 、 $T_{90\%}$)。在生物组建水平中，群落水平高于种和种群水平，因而在群落水平上的生物监测和毒性试验比种和种群水平更具有环境真实性，为环境管理部门提供符合客观环境的结构和功能参数，作出科学的判断。

4 试验环境

4.1 野外监测: 任何季节、任何地区均可在任何水体中进行。

4.2 毒性试验: 在室内进行毒性试验时要求模拟自然环境。

5 试验用材料及设备

5.1 PFU 的制备: 50mm×65mm×75mm 聚氨酯泡沫塑料块，白或淡黄色均可。使用前在蒸馏水中浸泡 12~24h，取出并挤去水分，用细绳将 PFU 束腰捆紧，留出 150~200mm 长的绳头便于悬挂。

5.2 静态毒性试验用材料:

a. 55mm×260mm×540mm 的搪瓷盘或塑料盘。

b. 玻璃培养柜，可隔成三层。层距 660mm。每层装 40W 日光灯。

5.3 动态毒性试验用的材料:

- a. 可调恒流稀释装置 1 台。
- b. 直径 400mm、高 200mm 的有机玻璃平底圆形试验槽, 槽底均匀分布 6 个直径 10mm 的出水孔。8 个。
- c. 母液罐。
- d. 搪瓷桶 1 个, 用于稀释水。

6 仪器和试剂

6.1 配有相差镜头的生物显微镜一台。

6.2 毒物测试用试剂和仪器。(依测试毒物而定)。

6.3 测叶绿素 a 含量常规方法中用的试剂和仪器。(90%丙酮、抽滤装置、721 分光光度计、孔径 $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜)。

6.4 测去灰分干重常规方法中用的试剂和仪器。(烘箱、马烘炉、10mL 坩埚、分析天平)。

7 试验步骤

7.1 野外监测

7.1.1 PFU 的挂放: 挂放数量依工作要求而定。PFU 均需有重物垂吊, 以免漂移。悬挂的方式有三种:

a. 漂浮式 (图 1): 两边浮桶用石块固定位置后, 用绳索把两个浮桶牵住。

b. 沉式 (图 2): 把 PFU 绑成一束, 用石块下沉, 用重物系一束 PFU 抛向水中, 不得把 PFU 沉在底部, 以免影响污染监测的效果。

c. 分散式 (图 3): 在同一采样点分散几处挂放, 每处只放 2~4 个 PFU。绳端固定在岸边。

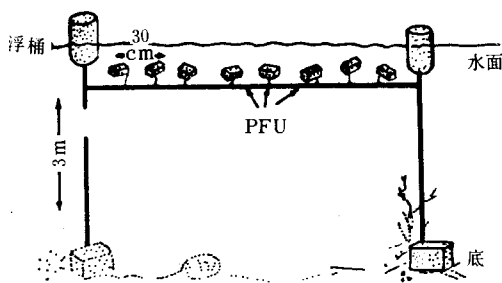


图 1 漂浮式

7.1.2 采样: PFU 曝露天数根据工作要求而异。常规监测曝露不能少于 1 天。评价水质要做一个完整的群集曲线, 曝露时间规定 1, 3, 7, 11, 15, 21, 28 天时采

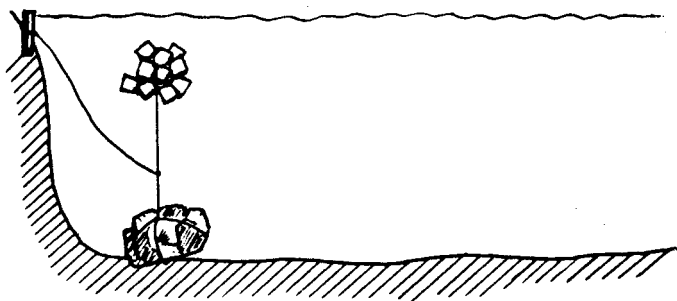


图2 沉式

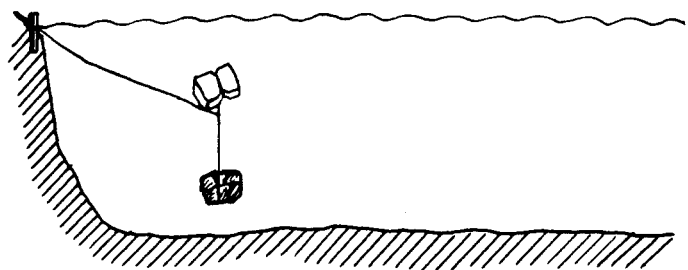


图3 分散式

样。静水和流水分别在 28、15 天结束。如流速较快，还可追加 12h。采样时从挂放的 PFU 随机取两块，供生物平行观察。如需进行叶绿素 a 和去灰分干重的测定，则取第三块 PFU。采集的 PFU 块分别放在塑料食品袋中带回实验室。袋中不要加水。回室后，带上薄膜塑料手套，把 PFU 中的水全部挤于烧杯中，把袋中的水也倒入。观察一个样品挤一个。全部镜检样品必须在 48h 内完成。

7.2 毒性试验

7.2.1 稀释水：用没有污染的天然水源或去氯自来水，加热到 60℃ 维持 20min，以便杀死水中的生物。在冷却过程中自然曝气，备用。

7.2.2 种源 (Epicenter) PFU：种源 PFU 是指事先在无污染水体中已放了数天（流水 3 天，静水 15~20 天）的 PFU，其上已群集了许多微型生物种类，接近平衡期的、未成熟的群落。未成熟群落要比成熟群落（平衡期后）对污染的毒性反应敏感得多。毒性试验 0 天时，须镜检种源 PFU。

7.2.3 静态毒性试验的布局：在试验盘的两端各绑 4~5 个空白 PFU，并使 PFU 吸满受试水。于盘子中央再挂放种源 PFU。各空白 PFU 须与种源 PFU 距离相等（图 4）。各浓底梯度均应有两个试验盘。置于玻璃培养柜内，40W 日光灯保持试验盘光强 1000~2000lx。白天开灯 12h，天黑关灯 12h，成为一个实验室微生态系统（也称微宇宙）（图 5）。

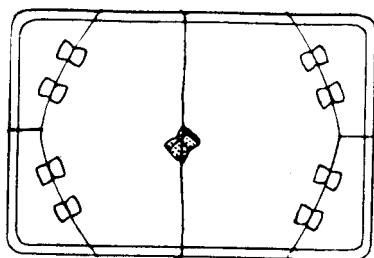


图 4 静态毒性试验盘中 PFU 的布放

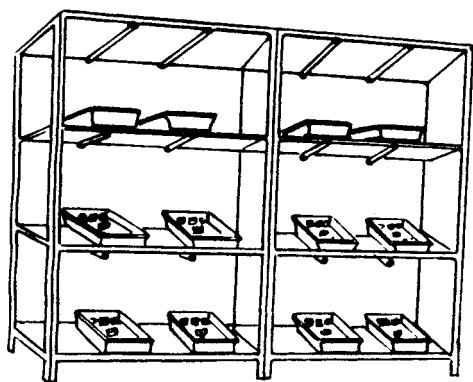


图 5 静态毒性试验的布置

7.2.4 动态毒性试验的布局：把盛稀释水的和盛母液的容器出水管分别引入恒流稀释装置内进行配比，然后再把恒流稀释装置的出水管滴流到试验槽的中央（如图 6），根据实验要求可调试至所需的稀释倍数。如果采用 0.5 稀释因子（Dilution factor），理论上可得到毒物浓度为 100%、50%、25%、12.5%、6.25%、0% 等组。可根据人力删去个别低浓度组。调试浓度梯度后，再在试验槽中先挂空白 PFU，再挂种源 PFU，两者距离相等。试验期间仍须按时分析浓度梯度。

7.2.5 采样：在静态试验中按 1, 3, 7, 11, 15 天采样，在动态试验中按 0.5, 1, 3, 7, 11, 15 天采样。采样是随机的。小心地解开 PFU 绳索，从试验盘（槽）中提出，挤出溶液于烧杯后，仍将 PFU 小心放回原地绑好，做好记号表示此 PFU 已用过。试验结束后对各盘中种源 PFU 进行镜检。

7.3 原生动物镜检

镜检时用细吸管从烧杯底部吸 3 滴水样于载玻片上，盖上 22mm×22mm 盖玻片。按高、中、低倍镜顺序仔细全片检查三片原生动物种类。要求看到 85% 种类。若要求种类多样性指数（Species diversity index），则须定量计算。把水样摇匀，吸 0.1mL 水样于 0.1mL 计数框内，全片进行活体计数。

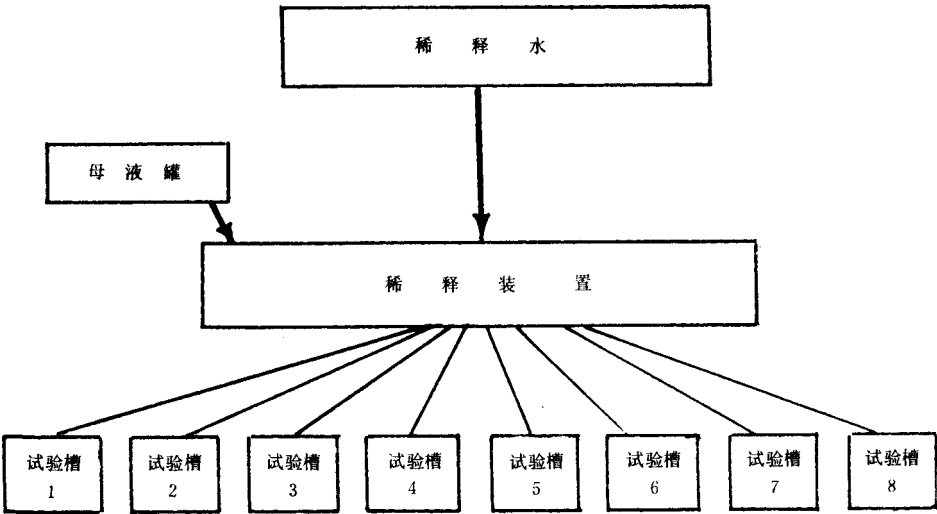


图 6 动态毒性试验——流水、稀释系统示意图

8 结果的表示和有效性

8.1 微型生物群落结构和功能参数：PFU 法的结果可用各种参数来表示（见下表）。对表内的这些参数的生态学意义已有许多说明，有的也已划定了指示水质好坏的范围。表 1 中分类学的参数表示要进行种类鉴定，主要是原生动物；非分类学参数是指用仪器（如 Gilson 呼吸仪）或化学分析方法测定整个微型生物群落。群集过程是根据 MacArthur-wilson 岛屿区系平衡模型修订公式：

$$S_t = \frac{S_{eq} (1 - e^{-G})}{1 + He^{-G}}$$

式中： S_t —— t 时的种数；
 S_{eq} ——平衡时的种数；
 G ——群集速度常数；
 $T_{90\%}$ ——达到 $90\% S_{eq}$ 所需时间；
 H ——污染强度。在 S_{eq} 与毒物浓度之间能获得统计学的相关公式，据此公式可获得 EC_5 、 EC_{20} 、 EC_{50} 的效应浓度和预报 MATC。

PFU 微型生物群落结构和功能参数

结 构 参 数		功 能 参 数
分类学的：	a)种类数	a)群集过程($Seq, G, T_{90\%}$)
	b)指示种类	b)功能类群(光合自养者 P, 食菌者 B, 食藻者 A, 食肉者 R, 腐生者 S, 杂食者 N)
	c)多样性指数(d)	
非分类学的：	a)异养性指数(HI)	a)光合作用速度(P)
	b)叶绿素 a	b)呼吸作用速度(R)

- 8.2 结果的有效性
- 8.2.1 在工厂的排污口、上下游挂放了不少于 1 天的 PFU，根据原生动物种数可监测到曝露期内工厂有否污染事故发生。
- 8.2.2 毒性强度：毒性强度试验可对水质进行现状和预评价。

附 录 A

原生动物镜检标准图谱（补充件）（略）

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由中国科学院水生生物研究所、北京市环境监测中心负责起草。

本标准起草人沈韞芬、任家生。

本标准委托中国科学院水生生物研究所、北京市环境监测中心负责解释。

68. 总有机碳（TOC）检测方法标准

水质 总有机碳（TOC）的测定 非色散红外线吸收法

GB 13193—91

本标准参照采用国际标准 ISO 8245—1987《水质——总有机碳（TOC）的测定——导则》。

1 主题内容和适用范围

1.1 本标准规定了测定地面水中总有机碳的非色散红外线吸收法。

1.2 测定范围

本标准适用于地面水中总有机碳的测定，测定浓度范围为 0.5～60mg/L，检测下限为 0.5 mg/L。

1.3 干扰

地面水中常见共存离子超过下列含量（mg/L）时，对测定有干扰，应作适当的前处理，以消除对测定的干扰影响： SO_4^{2-} 400； Cl^- 400； NO_3^- 100； PO_4^{3-} 100； S^{2-} 100。水样含大颗粒悬浮物时，由于受水样注射器针孔的限制，测定结果往往不包括全部颗粒态有机碳。

2 原理

2.1 差减法测定总有机碳

将试样连同净化空气（干燥并除去二氧化碳）分别导入高温燃烧管（900℃）和低温反应管（160℃）中，经高温燃烧管的水样受高温催化氧化，使有机化合物和无机碳酸盐均转化成为二氧化碳，经低温反应管的水样受酸化而使无机碳酸盐分解成二氧化碳，其所生成的二氧化碳依次引入非色散红外线检测器。由于一定波长的红外线被二氧化碳选择吸收，在一定浓度范围内二氧化碳对红外线吸收的强度与二氧化碳的浓度成正比，故可对水样总碳（TC）和无机碳（IC）进行定量测定。

总碳与无机碳的差值，即为总有机碳。

2.2 直接法测定总有机碳

将水样酸化后曝气，将无机碳酸盐分解生成二氧化碳驱除，再注入高温燃烧管中，可直接测定总有机碳。

3 试剂

除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水均为无二氧化碳蒸馏水。

3.1 无二氧化碳蒸馏水：将重蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发（蒸发量 10%）稍冷，装入插有碱石灰管的下口瓶中备用。

3.2 邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）：优质纯。

3.3 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）：优质纯。

3.4 碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）：优质纯，存放于干燥器中。

3.5 有机碳标准贮备溶液： $c=400\text{mg/L}$ 。

称取邻苯二甲酸氢钾（3.2）（预先在 110~120℃干燥 2 h，置于干燥器中冷却至室温）0.8 500g，溶解于水（3.1）中，移入 1000mL 容量瓶内，用水（3.1）稀释至标线，混匀，在低温（4℃）冷藏条件下可保存 48d。

3.6 有机碳标准溶液： $c=80\text{mg/L}$ 。

准确吸取 10.00mL 有机碳标准溶液（3.5），置于 50mL 容量瓶内，用水（3.1）稀释至标线混匀。此溶液用时现配。

3.7 无机碳标准贮备溶液： $c=400\text{mg/L}$ 。

称取碳酸氢钠（3.4）（预先在干燥器中干燥）1.400g 和无水碳酸钠（3.3）

(预先在 105℃干燥 2h, 置于干燥器中, 冷却至室温) 1.770g, 溶解于水 (3.1) 中, 转入 1000mL 容量瓶内, 用水 (3.1) 稀释至标线, 混匀。

3.8 无机碳标准溶液: $c=80\text{mg/L}$ 。

准确吸取 10.00mL 无机碳标准贮备溶液 (3.7), 置于 50mL 容量瓶中, 用水 (3.1) 稀释至标线, 混匀。此溶液用时现配。

4 仪器

一般实验室仪器及:

4.1 非色散红外吸收 TOC 分析仪。工作条件:

4.1.1 环境温度: 5~35℃。

4.1.2 工作电压: 仪器额定电压, 交流电。

4.1.3 总碳燃烧管温度选定: 900℃; 无机碳反应管温度控制: $160\pm 5^\circ\text{C}$ 。

4.1.4 载气流量: 180mL/min。

4.2 单笔记录仪: 与仪器匹配。工作条件:

4.2.1 工作电压: 仪器额定电压, 直流电。

4.2.2 记录纸速: 2.5 mm/min。

4.3 微量注射器: 50.00 μL 。

4.4 具塞比色管: 10mL。

5 采样及样品

水样采集后, 必须贮存于棕色玻璃瓶中。

常温下水样可保存 24h, 如不能及时分析, 水样可加硫酸将其 pH 调至 ≤ 2 , 于 4℃冷藏, 可保存 7d。

6 操作步骤

6.1 仪器的调试

按说明书调试 TOC 分析仪 (4.1) 及记录仪 (4.2); 选择好灵敏度、测量范围档、总碳燃烧管温度及载气流量, 仪器通电预热 2 h, 至红外线分析仪的输出, 记录仪上的基线趋于稳定。

6.2 干扰的排除

水样中常见共存离子含量超过干扰允许值 (1.3) 时, 会影响红外线的吸收。这种情况下, 必须用无二氧化碳蒸馏水 (3.1) 稀释水样, 至诸共存离子含量低于其干扰允许浓度 (1.3) 后, 再行分析。

6.3 进样

6.3.1 差减测定法

经酸化的水样, 在测定前应以氢氧化钠溶液中和至中性, 用 $50.00\mu\text{L}$ 微量注射器 (4.3) 分别准确吸取混匀的水样 $20.9\mu\text{L}$, 依次注入总碳燃烧管和无机碳反应管, 测定记录仪上出现的相应的吸收峰峰高。

6.3.2 直接测定法

将已酸化的约 25mL 水样移入 50mL 烧杯中, 在磁力搅拌器上剧烈搅拌几分钟或向烧杯中通入无二氧化碳的氮气, 以除去无机碳。吸取 $20\mu\text{L}$ 经除去无机碳的水样注入总碳燃烧管, 测量记录仪上出现的吸收峰峰高。

6.4 空白试验

按 6.3 条所述步骤进行空白试验, 用 $20.0\mu\text{L}$ 水 (3.1) 代替试样。

6.5 校准

校准曲线的绘制:

在一组七个 10mL 具塞比色管中, 分别加入 $0.00, 0.50, 1.50, 3.00, 4.50, 6.00$ 及 7.50mL 有机碳标准溶液 (3.6)、无机碳标准溶液 (3.8), 用蒸馏水 (3.1) 稀释至标线, 混匀。配制成 $0.0, 4.0, 12.0, 24.0, 36.0, 48.0$ 及 60.0mg/L 的有机碳和无机碳标准系列溶液。然后按 6.3 叙述的步骤操作。从测得的标准系列溶液吸收峰峰高, 减去空白试验吸收峰峰高, 得校正吸收峰峰高, 由标准系列溶液浓度与对应的校正吸收峰峰高绘制有机碳和无机碳校准曲线。亦可按线性回归方程的方法, 计算出校准曲线的直线回归方程。

7 分析结果表述

7.1 计算方法

7.1.1 差减测定法

根据所测试样吸收峰峰高, 减去空白试验吸收峰峰高的校正值, 从校准曲线上查得或由校准曲线回归方程算得总碳 (TC, mg/L) 和无机碳 (IC, mg/L) 值, 总碳与无机碳之差值, 即为样品总有机碳 (TOC, mg/L) 的浓度:

$$\text{TOC (mg/L)} = \text{TC (mg/L)} - \text{IC (mg/L)}$$

7.1.2 A 接测定法

根据所测试样吸收峰峰高，减去空白试验吸收峰峰高的校正值，从校准曲线上查得或由校准曲线回归方程计得总碳（TC，mg/L）值，即为样品总有机碳（TOC，mg/L）的浓度：

$$\text{TOC (mg/L)} = \text{TC (mg/L)}$$

进样体积为 20.0 μ L，其结果以一位小数表示。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 取平行双样测定结果（相对偏差小于 10%）的算术平均值为测定结果。

7.2.2 四个实验室测定含 TOC 10.8mg/L 的统一分发标准溶液按 6.3 条步骤测定结果如下：

7.2.2.1 重复性：实验室内相对标准偏差为 2.1%。

7.2.2.2 再现性：实验室间相对标准偏差为 2.9%。

7.2.2.3 准确度：相对误差为 1.9%。

7.2.3 四个实验室测定含 TOC 39.8mg/L 的统一分发标准溶液按 6.3 条步骤测定结果如下：

7.2.3.1 最复性：实验室内相对标准偏差为 0.8%。

7.2.3.2 再现性：实验室间相对标准偏差为 0.8%。

7.2.3.3 准确度：相对误差为 4.3%。

附 录 A

本标准一般说明

(参考件)

A1 按仪器厂家说明书规定,定期更换二氧化碳吸收剂,高温燃烧管中的催化剂和低温反应管中的分解剂等。

A2 根据文献报道,当地面水中无机碳含量远高于总有机碳时,会影响有机碳的测定精度。从对含无机碳和有机碳的合成样品(其中无机碳与总有机碳的倍数关系与我国南北方的某些地面水中的倍数关系相接近,一般为几倍)进行的回收结果(95.9%~103.6%)表明,用差减法测定地面水中总有机碳,对测定精度的影响是可以接受的。

A3 直接测定总有机碳的方法即将水样酸化($\text{pH}<4$)后曝气,使各种碳酸盐分解生成二氧化碳而驱除后,再注入高温燃烧管中,可直接测定总有机碳。但由于在曝气过程中会造成水样中挥发性有机物的损失而产生测定误差。因此其测定结果只是不可吹出的有机碳。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由武汉市环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人饶春熙。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

69. 水温检测方法标准

水质 水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法

GB 13195—91

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了用水温计、深水温度计或颠倒温度计，测定水温的方法。

1.2 适用范围

本标准适用于井水、江河水、湖泊和水库水，以及海水水温的测定。

2 原理

在水样采集现场，利用专门的水银温度计，直接测量并读取水温。

3 仪器

3.1 水温计：适用于测量水的表层温度。见图 1。

水银温度计安装在特制金属套管内，套管开有可供温度计读数的窗孔，套管上端有一提环，以供系住绳索，套管下端旋紧着一只有孔的盛水金属圆筒，水温计的球部应位于金属圆筒的中央。

测量范围 $-6\sim+40^{\circ}\text{C}$ ，分度值为 0.2°C 。

3.2 深水温度计：适用于水深 40m 以内的水温的测量。见图 2。

其结构与水温计相似。盛水圆筒较大，并有上、下活门，利用其放入水中和提升时的自动启开和关闭，使筒内装满所测温度的水样。

测量范围 $-2\sim+40^{\circ}\text{C}$ ，分度值为 0.2°C 。

3.3 颠倒温度计（闭式）适用于测量水深在40m以上的各层水温。见图3。

闭端（防压）式颠倒温度计由主温计和辅温计组装在厚壁玻璃套管内构成，套管两端完全封闭。主温计测量范围 $-2\sim+32^{\circ}\text{C}$ ，分度值为 0.10°C ，辅温计测量范围为 $-20\sim+50^{\circ}\text{C}$ ，分度值为 0.5°C 。

主温计水银柱断裂应灵活，断点位置固定，复正温度计时，接受泡水银应全部回流，主、辅温计应固定牢靠。

颠倒温度计需装在颠倒采水器上使用。

注：水温计或颠倒温度计应定期由计量检定部门进行校核。

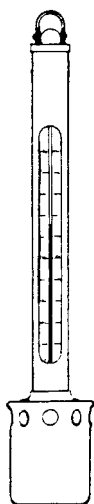


图1 水温计

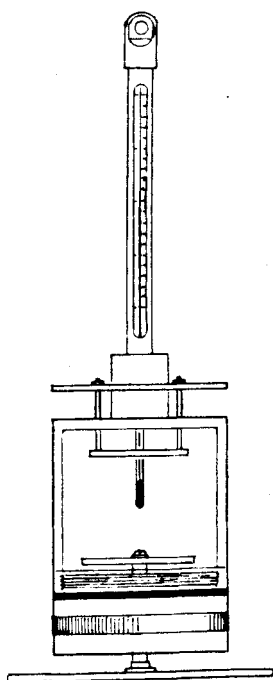


图2 深水温度计



图3 颠倒温度计

4 测定步骤

水温应在采样现场进行测定。

4.1 表层水温的测定

将水温计投入水中至待测深度，感温 5 min 后，迅速上提并立即读数。从水温计离开水面至读数完毕应不超过 20s，读数完毕后，将筒内水倒净。

4.2 水深在 40m 以内水温的测定

将深水温度计投入水中，与表层水温的测定相同步骤（4.1）进行测定。

4.3 水深在 40m 以上水温的测定

将安装有闭端式颠倒温度计的颠倒采水器，投入水中至待测深度，感温 10 min 后，由“使锤”作用，打击采水器的“撞击开关”，使采水器完成颠倒动作。

感温时，温度计的贮泡向下，断点以上的水银柱高度取决于现场温度，当温度计颠倒时，水银在断点断开，分成上、下两部分，此时接受泡一端的水银柱示度，即为所测温度。

上提采水器，立即读取主温计上的温度。

根据主、辅温计的读数，分别查主、辅温计的器差表（由温度计检定证中的检定值线性内插作成）得相应的校正值。

颠倒温度计的还原校正值 K 的计算公式为：

$$K = \frac{(T-t)(T+V_0)}{n} \left(1 + \frac{T+V_0}{n} \right)$$

式中： T ——主温计经器差校正后的读数；

t ——辅温计经器差校正后的读数；

V_0 ——主温计自接受泡至刻度 0°C 处的水银容积，以温度度数表示；

$\frac{1}{n}$ ——水银与温度计玻璃的相对膨胀系数。 n 通常取值为 6300。

主温计经器差校正后的读数了加还原校正值 K ，即为实际水温。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由杭州市环境监测站负责起草。

本标准主要起草人沈叔平。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

温度的测定

DZ/T 0064.3—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用温度计或热敏电阻测温仪测定地下水温的方法。

本标准适用于地下水温度的测定。

2 方法提要

根据不同水源，选用适宜的温度计或测温仪，将探头伸入水体，待温度达到平衡后，观察并记录水体温度。

3 仪器

温度计（最小刻度值 0.1°C ）或热敏电阻测温仪（精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，分辨率 0.01°C ）。

4 测量步骤

水样的温度依测量情况，分为取样时的水温和分析时的水温。

4.1 取样时水温的测量 在水源现场，将温度计插入水中或将测温仪探头伸入所需深度，放置 $2\sim 3\text{min}$ ，待温度达到平衡后，观察并记录水体温度。同时应测量、记录气温。

4.2 分析时水温的测量 开启水样瓶塞后，将拭净的温度计插入水样瓶中，待 $2\sim 3\text{min}$ 后，记录温度读数，同时记录当时的室温。

附加说明

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人王晋强。

70. 硫氰酸盐检测方法标准

水质 硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

GB/T 13897—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定火工品工业废水中硫氰酸盐的异烟酸—吡唑啉酮分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于火工品生产厂工厂排出口废水中硫氰酸盐含量的测定。

1.2.2 当取样体积为 100mL，比色皿厚度为 10mm 时，硫氰酸根的最低检出浓度为 0.04 mg/L；测定范围为 0.15~1.5mg/L。

1.2.3 汞氰络合物的含量超过 1 mg/L 时，对测定有一定干扰。

2 原理

在中性介质中，于 50℃ 条件下，样品中硫氰酸根与氯胺 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，在

638nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

本标准所用试剂均为分析纯试剂；所用的水为去离子水或具有同等纯度的水。

3.1 亚硫酸钠 (Na_2SO_3)。

3.2 硫酸 (H_2SO_4) 溶液：1+3 (V/V)。

3.3 乙酸 (CH_3COOH) 溶液：1+4 (V/V)。

3.4 氢氧化钠 (NaOH) 溶液：100g/L。

3.5 磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 溶液：100g/L。

3.6 磷酸盐缓冲溶液：称取磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 34.0g，磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 35.5g，以水溶解，并稀释至 1L。

3.7 氯胺 T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶液：10g/L，临用时配制。

3.8 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶液：25g/L。

3.9 异烟酸-吡唑啉酮显色溶液。

3.9.1 异烟酸溶液：15g/L。1.5g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 溶于 24mL 浓度为 20g/L 的氢氧化钠溶液中，加水稀释至 100mL，混匀。于棕色瓶中避光保存。

3.9.2 吡唑啉酮溶液：12.5 g/L。0.25g 3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) 溶解于 20mL 二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$] 中，于棕色瓶中避光保存。

临用前，将吡唑啉酮溶液 (3.9.2) 和异烟酸溶液 (3.9.1) 以 1+5 混合。

3.10 硫氰酸钠 (NaCNS) 标准溶液。

3.10.1 硫氰酸钠标准贮备液： $c(\text{NaCNS}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。配制与标定方法见附录 A。

3.10.2 硫氰酸钠标准中间液。先按式 (1) 计算出配制 500mL 硫氰酸钠标准中间液所需硫氰酸钠标准贮备液 (3.10.1) 的体积 V (mL)：

$$V = \frac{150 \times 500}{c \times 58084} \quad (1)$$

式中： $c \times 58084$ ——1.00mL 硫氰酸钠标准贮备液中含硫氰酸根的量， μg ；

150——1.00mL 硫氰酸钠标准中间液中含 150 μg 硫氰酸根；

500——欲制备硫氰酸钠标准中间液的体积，mL。

准确吸取 V (mL) 硫氰酸钠标准贮备液 (3.10.1) 于 500mL 棕色容量瓶中，

以水稀释至标线，混匀。1.00mL 此溶液含 $150\mu\text{g}$ 硫氰酸根。

3.10.3 硫氰酸钠标准使用液。临用前，吸取 10.00mL 硫氰酸钠标准中间液于 100mL 容量瓶中，以水稀释至标线，混匀。1.00mL 此溶液含 $15.0\mu\text{g}$ 硫氰酸根。

3.11 酚酞指示液：10g/L。称取 1g 酚酞 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) 溶于 100mL 乙醇中。

4 仪器

4.1 常用的实验室仪器。

4.2 分光光度计。

4.3 恒温水浴。

5 采样及样品

样品采集于玻璃瓶中，立即于每升水样中加入 2.5 g 亚硫酸钠 (3.1)，在不断摇动下加氢氧化钠溶液 (3.4) 调整其 $\text{pH} \geq 12$ ，于 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏。水样应于 24 h 内进行测定。

6 分析步骤

6.1 试料

分别量取两份同体积的均匀试样（体积不大于 100mL，准确至 0.1 ml，其中含硫氰酸根的量应小于 0.1mg）于 400mL 烧杯中，按 6.3.1 的步骤处理后，用水定容，过滤，将滤液作为试料。

6.2 空白试验

用同体积的水代替试样，加入试剂的量及试验步骤和 6.3 条测定完全相同，进行空白试验。

6.3 测定

6.3.1 前处理

于盛有试样的烧杯中加入 10mL 硫代硫酸钠溶液 (3.8)，移放通风橱中（注意：整个加热蒸发操作均在通风橱中进行），加入 2mL 硫酸溶液 (3.2)，放入十余粒玻璃珠，盖以表面皿。于电炉上小心加热至溶液微沸，逐渐蒸发至其体积为 100mL 时，再加水 100mL¹⁾，继续蒸发溶液至体积为 100mL 后，取下冷却至室温。

向溶液中加入 2 滴酚酞指示液 (3.11)，5mL 磷酸钠溶液 (3.5)，以氢氧化钠

溶液 (3.4) 调至溶液呈现红色后, 转入 150mL 容量瓶中, 用水冲洗烧杯, 洗液并入容量瓶中, 以水稀释至标线, 混匀。用干的慢速滤纸过滤于已经干燥的具塞容器中, 作为试料。

注: 1) 当水样中汞氰络合物含量超过 0.1 mg 时, 在第二次加水的同时, 补加 10mL 硫代硫酸钠溶液 (3.8), 再行蒸发。

6.3.2 显色

量取试料 10.00mL 于 25mL 容量瓶中, 滴加乙酸溶液 (3.3) 至试料溶液红色消失后, 加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液 (3.6), 0.4mL 氯胺 T 溶液 (3.7), 立即塞好已经润湿的瓶塞, 混匀。于 50℃ 水浴 (4.2) 中放置 5 min 后, 取下冷却。加入 5 mL 异烟酸—吡啶啉酮显色溶液 (3.9), 以水稀释至标线, 混匀, 于 40±2℃ 的恒温水浴 (4.3) 中放置 30min, 取下迅速冷却。

6.3.3 测量

以空白试验溶液为参比, 用 10mm 比色皿, 在 638nm 波长处测定其吸光度。

从校准曲线 (6.4.2) 上查出试料中含硫氰酸根的量。

6.4 校准

6.4.1 标准工作溶液的制备、显色和测量

分别量取 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL 硫氰酸钠标准使用液 (3.10.3) 于 400mL 烧杯中, 按 6.3 条测定步骤, 以空白试验 (零浓度) 溶液为参比, 对其他各浓度标准工作溶液进行吸光度的测定。同时也可以水为参比, 测定空白试验溶液吸光度。

6.4.2 校准曲线的绘制

以测定的吸光度为纵坐标、显色测定时实取硫氰酸根的量 of 横坐标绘制校准曲线。

7 结果的表示

硫氰酸盐含量 c 以硫氰酸根计, 按式 (2) 计算:

$$c = \frac{m}{V_0} \cdot \frac{150}{V} \quad (2)$$

式中: c ——水样中硫氰酸根的含量, mg/L;

m ——从校准曲线上查出试料中硫氰酸根的量, μg ;

V_0 ——试样体积, mL;

V ——显色时分取试料的体积, mL;

150——试样消解定容后的体积, mL。

8 精密度和准确度

五个实验室分别对浓度为 1~3 mg/L 范围的火工品工业废水及加标水样按第 6 章分析步骤进行测定。

8.1 精密度

相对标准偏差范围为 0.4%~4.4%。

8.2 准确度

加标回收率范围为 91%~107%。

附 录 A

硫氰酸钠标准贮备液的配制和标定
(补充件)

A1 试剂

A1.1 硫氰酸钠。

A1.2 硝酸银 (AgNO_3) 标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

A1.3 硝酸 (HNO_3) 溶液: 2+3 (V/V)。

A1.4 硫酸高铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶液: 80g/L。

A2 硫氰酸钠标准贮备液的配制

称取 8.2g 硫氰酸钠溶于水中, 并稀释至 1L, 混匀。避光贮存于棕色容量瓶中。

A3 硫氰酸钠标准贮备液的标定

准确吸取 30~35mL (准确至 0.01mL) 硝酸银标准溶液 (A1.2) 于 250mL 锥形瓶中, 加入 60mL 水。5mL 硝酸溶液 (A1.3) 及 1 mL 硫酸高铁铵溶液 (A1.4), 在摇动下以欲标定的硫氰酸钠标准贮备液进行滴定。当接近终点时, 充分摇动溶液至清亮后, 继续滴定至溶液呈浅棕红色保持 30s 不消失为止。记录消耗硫氰酸钠标准贮备液体积 (V_1)。

A4 计算

硫氰酸钠标准贮备液浓度 c_1 (mol/L) 按式 (A1) 计算:

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \quad (\text{A1})$$

式中: c_2 ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定消耗硫氰酸钠标准贮备液体积, mL;

V_2 ——加入硝酸银标准溶液体积, mL。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由西安庆华电器制造厂、抚顺华丰化工厂负责起草。

本标准主要起草人朱正明、鄂世忠、郑惠均、樊惠芳。

71. 铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物检测方法标准

水质 铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的测定 原子吸收分光光度法

GB/T 13898—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定火工品工业废水中铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的原子吸收分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于火工品生产厂工厂排出口废水中铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物含量的测定。

1.2.2 当取样体积为 25mL 时，铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的最低检出浓度为 0.5 mg/L；测定浓度范围为 2~10mg/L。

2 原理

利用亚铁氰根、铁氰酸根均能在乙炔-空气火焰中分解，使其中的铁元素原子化并在 248.3nm 处有最大吸收的特性，进行原子吸收分光光度测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用的水为去离子水或具有同等纯度的水。

3.1 硫酸 (H_2SO_4) 溶液：1+2 (V/V)。

3.2 硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶液：50g/L。

3.3 高锰酸钾 (KMnO_4) 溶液：5g/L。

3.4 氯化钠 (NaCl) 溶液：80g/L。

3.5 氢氧化钠 (NaOH) 溶液：100g/L。

3.6 铁氰化钾 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] 标准溶液。

3.6.1 铁氰化钾标准储备液：称取 0.7768g 经 105℃ 烘干 2h 的铁氰化钾，溶于适量水中，加入 5mL 氢氧化钠溶液 (3.5)，移入 500mL 棕色容量瓶中，以水稀释至标线，混匀。保存于暗处。1.00mL 此溶液含铁氰酸根 1.00mg。

3.6.2 铁氰化钾标准使用液：量取 5.00mL 铁氰化钾标准储备液于 100mL 棕色容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。1.00mL 此溶液含铁氰酸根 50.0 μg 。使用时配制。

3.7 乙炔：用钢瓶气或由乙炔发生器供给，纯度不低于 99.6%。

3.8 空气：一般由气体压缩机供给，进入燃烧器以前应经过适当过滤，以除去其中的水、油和其他杂质。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 铁空心阴极灯。

4.3 仪器工作条件：不同型号仪器的最佳测试条件不同，可参照仪器说明书自行选择，测定波长选择 248.3nm。

4.4 一般实验室仪器：所用玻璃器皿用前在 1+1 硝酸溶液中浸泡 24h 以上，然后用水清洗干净。

5 采样与样品

水样采集于玻璃瓶中，立即用氢氧化钠溶液 (3.5) 调整其 $\text{pH} > 12$ ，于 2~

5℃下冷藏。样品应于 24h 内进行测定。

6 分析步骤

6.1 试料

分别量取两份同体积的均匀试样〔其体积不大于 30mL，准确至 0.1 mL，含铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的量小于 0.25mg〕作为试料。

6.2 空白试验

用同体积的水代替试样，加入试剂的量及试验步骤与 6.3 条测定相同，进行空白试验。

6.3 测定

6.3.1 前处理

取试料于 100mL 烧杯中，加水至 30mL，加入 5 mL 氢氧化钠溶液（3.5），于电炉上微热数分钟，待消解完全后，加入 2mL 硫酸镁溶液（3.2），混匀，取下冷却至室温，移入 50mL 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

6.3.2 测量

静置片刻后，以干滤纸过滤之。然后用 6.2 条空白试验溶液作参比，将滤液喷入火焰中进行原子吸收分光光度测定。

从校准曲线（6.5.2）上查出试料中含铁氰酸根的量。

6.4 干扰的排除

6.4.1 当试料含银（Ⅰ）时，应在加入氢氧化钠溶液之前，先加 1 mL 氯化钠溶液（3.4），使之形成氯化银沉淀，过滤时，一并除去。

6.4.2 如果试料中含汞（Ⅱ），则将样品先用硫酸溶液（3.1）调整至酸性后，滴加高锰酸钾溶液（3.3）至试料呈粉红色，用氢氧化钠溶液（3.5）调整至碱性，再过量 5mL，在电炉上加热消解，可避免汞（Ⅲ）对测定的干扰。

6.5 校准

6.5.1 标准工作溶液的制备与测量

分别量取 0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00mL 铁氰化钾标准使用液（3.6.2）于 100mL 烧杯中，在与试料相同测定条件下，按 6.3 条测定步骤，以空白试验（零浓度）溶液为参比，进行其他各浓度标准工作溶液的原子吸收分光光度测定。

6.5.2 校准曲线的绘制

以测定的吸光度和对应的铁氰酸根的量绘制校准曲线。

7 结果的表示

铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物含量 c 以铁氰酸根计，按下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中： c ——水样中铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的含量，mg/L；

m ——由校准曲线上查得试料中铁氰酸根的量， μg ；

V ——试料的体积，mL。

8 精密度和准确度

五个实验室对浓度 2~6mg/L 范围的火工品工业废水及加标水样按第 6 章分析步骤进行测定。

8.1 精密度

相对标准偏差范围为 0.4%~3.0%。

8.2 准确度

加标回收率范围为 96%~108%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由西安庆华电器制造厂、合川华川机械厂负责起草。

本标准主要起草人朱正明、牛秀英、魏应雄。

水质 铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的测定 三氯化铁分光、光度法

GB/T 13899—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定火工品工业废水中铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的三氯化铁分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于火工品生产厂工厂排出口废水中铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物含量的测定。

1.2.2 当取样体积为 25mL 时，铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的最低检出浓度为 0.4mg/L；测定浓度范围为 2~10mg/L。

2 原理

亚铁氰根与三氯化铁在酸性介质中生成蓝色的亚铁氰化铁，在 700nm 波长处进行光度测定。铁氰化物被对甲氨基苯酚硫酸盐还原生成亚铁氰化物后也同时被测定。

3 试剂

本标准所用试剂均为分析纯试剂，所用的水为去离子水或具有同等纯度的水。

3.1 硫酸（ H_2SO_4 ）溶液：1+2（V/V）。

3.2 碳酸钠（ Na_2CO_3 ）溶液：100g/L。

3.3 对甲氨基苯酚硫酸盐（ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ）溶液：5g/L。

3.4 明胶溶液：5g/L。

3.5 硫酸镁（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）溶液：50g/L。

3.6 高锰酸钾（ KMnO_4 ）溶液：5g/L。

3.7 三氯化铁溶液：6g/L。称取 10.0g 三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），溶于 1000mL 浓度为 $c(\text{HCl}) = 1.5\text{mol/L}$ 的盐酸（HCl）溶液中。

3.8 氯化钠（NaCl）溶液：80g/L。

3.9 盐酸羟胺（ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ）溶液：10g/L。

3.10 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶液：25g/L。

3.11 氢氧化钠（NaOH）溶液：100g/L。

3.12 铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 标准溶液。

3.12.1 铁氰化钾标准贮备液：称取 0.776 8g 经 105℃ 烘干 2 h 的铁氰化钾，溶于适量水中，加入 5mL 氢氧化钠溶液（3.11），移入 500mL 棕色容量瓶中，以水稀释至标线，混匀，保存于暗处。1.00mL 此溶液含 1.00mg 铁氰酸根。

3.12.2 铁氰化钾标准使用液：量取 5.00mL 铁氰化钾标准贮备液于 100mL 棕色容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。1.00mL 此溶液含 50.0 μg 铁氰酸根。使用时配制。

4 仪器

一般实验室仪器和具 30mm 比色皿的分光光度计。

5 采样与样品

水样采集于玻璃瓶中，采集后，于每升水样中加入 1mL 硫代硫酸钠溶液（3.10），以氢氧化钠溶液（3.11）调整其 $\text{pH} > 12$ ，于 2~5℃ 下冷藏。水样应于 24h 内进行测定。

6 分析步骤

6.1 试料

分别量取两份同体积的均匀试样〔其体积不大于 30mL，准确至 0.1 mL，含铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的量小于 0.25 mg〕作为试料。

6.2 空白试验

用同体积水代替试样，加入试剂的量及试验步骤与 6.3 条测定相同，进行空白试验。

6.3 测定

6.3.1 前处理

取试料于 200mL 烧杯中，加水至 30mL，以硫酸溶液（3.1）调整 pH 值至 6~8 后，加入 0.5mL 碳酸钠溶液（3.2），滴加高锰酸钾溶液（3.6）至试液呈现不褪的粉红色后，再过量 0.2mL，加水至 50mL，烧杯内放入数粒玻璃珠，盖以表面皿，移至电炉上加热，微沸约 15min，至溶液体积约为 20mL 时，取下，加入 2mL 硫酸镁溶液（3.5），混匀后，静置至室温。用水冲洗表面皿，将烧杯内容物以慢速滤纸过滤于 50mL 容量瓶中，洗净烧杯与滤纸，使溶液体积不超过 40mL。

6.3.2 显色

于容量瓶中滴加 3 滴硫酸（3.1），使溶液呈酸性后，加入 2 mL 对氨基苯酚硫酸盐溶液（3.3），0.3mL 明胶溶液（3.4），2mL 三氯化铁溶液（3.7），用水稀释至标线，混匀。于暗处静置 40min。

6.3.3 测量

以空白试验溶液为参比，用 30mm 比色皿，于 700nm 波长处测定显色溶液吸光度。

从校准曲线（6.5.2）上查出试料中含铁氰酸根的量。

6.4 干扰的排除

6.4.1 当试料含银（I）时，在加入试剂前，预先加入氯化钠溶液（3.8）1 mL，使之形成氯化银沉淀。

6.4.2 当试料中汞（II）的含量超过铁（II、III）氰络离子的 0.05 倍时，在用高锰酸钾-碳酸钠溶液消解之前，按其加入量，先以高锰酸钾（3.6）-氢氧化钠（3.11）溶液消解，使汞（II）水解沉淀，经过滤除去后，再次调其 pH 值为 6~8，接下操作。

6.4.3 试料如含有铬而在消解后因呈铬（VI）存在使试液呈现黄色时，在加入对氨基苯酚硫酸盐之前，滴加盐酸羟胺溶液（3.9）至黄色基本消失，但注意不宜过量。

6.4.4 显色时，室温如果低于 20℃，需适当延长放置时间。

6.5 校准

6.5.1 标准工作溶液的制备、显色和测量

分别量取 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00mL 铁氰化钾标准使用液 (3.12.2) 于 200mL 烧杯中, 按 6.3 条测定步骤操作, 以空白试验 (零浓度) 溶液为参比, 进行其他各浓度标准工作溶液吸光度的测定。同时也可以水为参比, 测定空白试验溶液吸光度。

6.5.2 校准曲线的绘制

用测定的吸光度和对应的铁氰酸根的量绘制校准曲线。

7 结果的表示

铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物含量 c 以铁氰酸根计, 按下式计算;

$$c = \frac{m}{V}$$

式中: c ——水样中铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物的含量, mg/L;

m ——由校准曲线上查得试料中铁氰酸根的量, μg ;

V ——试料的体积, mL。

8 精密度和准确度

五个实验室对浓度 2~6mg/L 范围的火工品工业废水及加标水样按第 6 章分析步骤进行测定。

8.1 精密度

相对标准偏差范围为 0.8%~3.6%。

8.2 准确度

加标回收率范围为 96%~108%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由西安庆华电器制造厂、合川华川机械厂负责起草。

本标准主要起草人朱正明、牛秀英、孟雪怀。

72. 黑索今检测方法标准

水质 黑索今的测定 分光光度法

GB/T 13900—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水质中黑索今的分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用手弹药装药工业废水中黑索今含量的测定。

1.2.2 对 50mL 试料，比色皿光程 10mm，黑索今的最低检出浓度为 0.05mg/L，测定范围为 0.1~ 10.0mg/L。

1.2.3 在被测溶液中如有环四甲撑四硝胺（奥托今），对黑索今测定有干扰。

2 原理

黑索今在硫酸溶液中加热分解生成甲醛，甲醛与乙酰丙酮及氨作用，生成黄色的 3, 5-二乙酰基 -1, 4-二氢卢剔啶，在 412nm 处进行分光光度测定。

3 试剂

除另有说明,分析中所用试剂均应符合国家标准分析纯试剂。所用水均使用蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 浓硫酸: $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 乙酰丙酮溶液。

3.2.1 称取 25g 乙酸铵溶于 80mL 水中,加冰乙酸 ($\rho=1.05\text{g/mL}$) 3mL,以水稀释至 100mL。此溶液为 pH6 缓冲溶液。

3.2.2 吸取 0.2mL 乙酰丙酮试剂加入上述 (3.2.1) pH6 缓冲溶液中,摇匀。低温下保存,有效期为一个月。

3.3 硝酸溶液: 50% (V/V)。

量取 10mL 硝酸 ($\rho=1.39\text{g/mL}$) 与 10mL 水混合。

3.4 硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 。

3.5 硫酸亚铁铵溶液, 10g/L。

称取 1.3g 六含水硫酸亚铁铵 (3.4) 溶于 100mL 水中。

3.6 黑索今标准溶液。

准确称取精制黑索今 (经丙酮重结晶二次) 0.0400g 于 1000mL 烧杯中,以约 10mL 丙酮溶解后,缓缓加入预先加热的水约 800mL,置沸水浴中加热。使其溶解后,继续加热至无丙酮气味。取出冷却至室温,移入 1000mL 棕色容量瓶中,以水稀释至刻线,摇匀。此溶液为贮备液,浓度为 40mg/L。低温 (2~5℃) 保存,保存期 5d。

用稀释法配制 20.0mg/L 或 2.00mg/L 黑索今标准使用液,临用时现配。

4 仪器

4.1 实验室常用仪器。

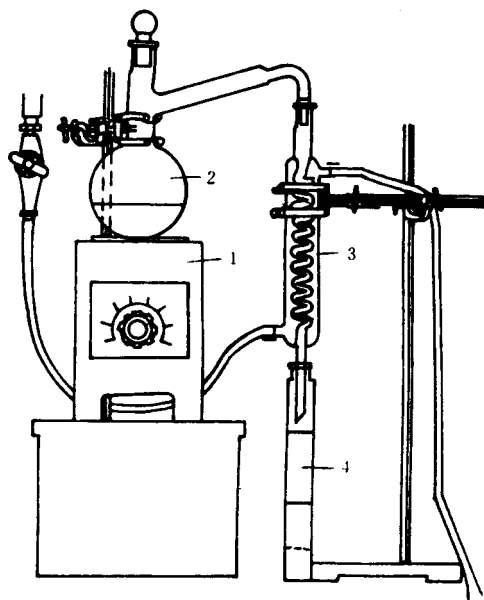
4.2 分光光度计。

4.3 全玻璃蒸馏器, 250mL。

4.4 具塞比色管, 50mL

4.5 可调电炉, 600W 或 800W。

4.6 蒸馏装置, 如图所示。



黑索今蒸馏装置图

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝器；4—接收管

5 采样和样品

5.1 采样

样品应采集于棕色玻璃瓶中，低温（2~5℃）保存，有效期 5d。

5.2 样品

样品中含 Cr^{6+} 、甲醛时，按下述情况进行预处理。

5.2.1 样品中含有 Cr^{6+} ，可加入适量硫酸亚铁铵溶液（3.5）。 Cr^{6+} 浓度小于 10 mg/L 时，加入量为 1 mL。

5.2.2 样品中含有甲醛时，量取 200mL 试样于 500mL 烧杯中，以硝酸溶液（3.3）调 pH 值为 4。然后在电炉上煮沸并不断搅拌，当水样蒸发至原体积一半时，停止加热。待溶液冷却至室温后，以水定容为原体积 200mL，待测定。

6 分析步骤

6.1 校准曲线的绘制

6.1.1 高浓度校准曲线

吸取 20.0mg/L 浓度的黑索今标准使用液 0, 2.50, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00mL, 分别移入 250mL 全玻璃蒸馏瓶中。然后加水至 45.00mL, 加入浓硫酸 (3.1) 10.00mL, 摇匀。加数粒玻璃珠, 防爆沸。

吸取乙酰丙酮溶液 (3.2.2) 10.00mL, 移入 50 mL 具塞比色管中, 用以接受馏出液。

按蒸馏装置 (4.6) 连接各部分, 并检查使其密合。冷凝器的出口插入接受管 (50mL 具塞比色管) 中。

打开冷凝水, 加热蒸馏, 蒸馏速度为 2~3mL/min。当馏出液和乙酰丙酮溶液总体积至 50 mL 时, 取下接受管, 停止蒸馏。

将馏出液与乙酰丙酮溶液摇匀, 于沸水浴中加热 5min。取下冷却后, 用 10mm 比色皿, 于 412nm 波长处, 以试剂水溶液作参比测量吸光度。以吸光度为纵坐标, 对应的黑索今含量 (mg) 为横坐标绘制校准曲线。

6.1.2 低浓度校准曲线

吸取 2.00mg/L 浓度的黑索今标准使用液 0, 2.50, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00mL 分别置于 250mL 全玻璃蒸馏瓶中。加水分别至 45.00mL, 除比色皿用 30mm 外, 其余步骤同高浓度校准曲线。

6.2 样品测定

6.2.1 非生化法处理废水样的测定

取试样 45.00mL 置于 250 mL 全玻璃蒸馏瓶中 (如果试样中黑索今浓度高于 10mg/L 时, 可取适量试样, 加水至 45.00mL)。以下按 6.1.1 步骤操作。

6.2.2 生化法处理废水样的测定

用量筒取试样 200mL 于 500mL 烧杯中, 然后加入六合水硫酸亚铁按 (3.4) 1g, 用玻璃棒搅拌均匀。放置 10min 后用中速定量滤纸过滤, 滤液承接于 500mL 三角瓶内。待测定。

取二个 250mL 蒸馏瓶并编号为 A、B, 然后分别加入上述滤液 45.00mL (如试样浓度大于 10mg/L 时, 可取适量滤液, 加水至 45.00mL)。向 A、B 蒸馏瓶中加入硝酸 (3.3) 1~2 滴, 使其 pH 值为 4。A 蒸馏瓶不加浓硫酸; B 蒸馏瓶加入浓硫酸 (3.1) 10.00mL, 摇匀。其余步骤按 6.1.1 操作。

7 结果的表示

7.1 非生化法处理废水样

黑索今含量按式 (1) 计算:

$$c_1 = \frac{m}{V_1} \times 1000 \quad (1)$$

式中: c_1 ——黑索今含量, mg/L;

m ——校准曲线查得黑索今含量, mg;

V_1 ——试样的体积, mL。

7.2 生化法处理废水样

黑索今含量按式 (2) 计算:

$$c_1 = \frac{m_2 - m_1}{V_2} \quad (2)$$

式中: c_2 ——黑索今含量, mg/L;

m_1 ——A 蒸馏瓶试样在校准曲线查得黑索今含量, mg;

m_2 ——B 蒸馏瓶试样在校准曲线查得黑索今含量, mg;

V_2 ——试样的体积, mL。

8 精密度和准确度

5 个实验室测定黑索今浓度为 2.00mg/L 的试样。

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 3.1%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 2.3%。

8.3 准确度

加标回收率为 94%~105%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由太原市江阳化工厂负责起草。

本标准主要起草人李雅卿、王德宏。

73. 硝化甘油检测方法标准

水质 硝化甘油的测定 示波极谱法

GB/T 13902—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了硝化甘油含量的示波极谱测定方法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于生产硝化甘油、双基发射药、固体火箭推进剂及硝化甘油类炸药工业废水的测定。

1.2.2 本方法测定范围为 $0.10 \sim 10.0 \text{ mg/L}$ ；最低检测浓度为 0.02 mg/L 。

1.2.3 当废水中三硝基甲苯（TNT）为硝化甘油含量的 5 倍以上时，会干扰硝化甘油的测定。

2 原理

在盐酸-乙酸钠缓冲溶液（ $\text{pH}0.65$ ）- 10 g/L 抗坏血酸中，通过线性变化的电压，电活性物质硝化甘油能够在滴汞电极上还原，在示波极谱图上产生特征还原峰（电流），在相应的电流—电压曲线图上求出其含量。

3 试剂

除另有规定外,所用试剂均应符合国家标准规定的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 抗坏血酸(维生素C)。

3.2 硝化甘油,学名丙三醇三硝酸酯或甘油三硝酸酯,简称 NG。纯度不低于 98%。

注:本品易爆炸,使用中要格外小心。

3.3 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$ 。取 83.3mL 盐酸(36%~38%),用水稀释至 1000mL。

3.4 乙酸钠溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1\text{mol/L}$ 。称取 136g 结晶乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于水,以水稀释至 1000mL。

3.5 盐酸-乙酸钠缓冲溶液:盐酸溶液(3.3)和乙酸钠溶液(3.4)以 2+1(V/V)混合。

3.6 硝化甘油标准贮备溶液: 500.0mg/L。用吸管吸取硝化甘油放入称量瓶中,精确称取 0.5000g,缓缓加入有三分之二水的 1000mL 容量瓶中,不断振荡,直至全部溶解,以水稀释至刻线。

3.7 硝化甘油标准溶液: 50.00mg/L。临用前,移取硝化甘油标准贮备溶液(3.6) 10.0mL 于 100mL 容量瓶中,以水稀释至刻线。

3.8 硝化甘油标准溶液: 5.00mg/L。临用前,移取硝化甘油标准溶液(3.7) 10.0mL 于 100mL 容量瓶中,以水稀释至刻线。

4 仪器和设备

4.1 实验室常用仪器、设备。

4.2 10mL 比色管。

4.3 10mL 电解用烧杯。

4.4 高纯氮气。

4.5 示波极谱仪。三电极系统:滴汞电极(DME)为指示电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。

注:汞电极为指示电极并具有三电极系统的其他类型极谱仪也可使用,但需注意峰电位的

改变。

5 分析步骤

5.1 移取适量试料（精确至 0.05 mL）于 10mL 比色管中。

5.2 另取 10mL 比色管 8 支，分别加入硝化甘油标准溶液（3.7）0.20，0.80，1.40，2.00mL 及硝化甘油标准溶液（3.6）0.60，1.00，1.40，1.80mL。

5.3 各加入缓冲溶液（3.5）6 mL，以水稀释至刻线。

5.4 将比色管中测试液分别倒入 10mL 电解烧杯中（约 6mL 即可），各加入 0.06g 抗坏血酸，搅拌均匀。

5.5 将电解杯置于极谱仪电解杯座上，通入高纯氮气 5 min。放入三电极。

5.6 将极谱仪起始电位置于 -0.70V，阴极化扫描至 -1.20V。硝化甘油峰电位约在 -0.95V。

注：当所取试料含铅（含量为 1~100 μ g）时，完成分析步骤 5.6 条后，将原点电位改为 -0.20 V，阳极化扫描（从 -0.70V 扫描至 -0.20V）测定铅的氧化峰。铅氧化峰的电位约为 -0.34V。（具体测定按国标 GB/T 13896—92 进行）。

5.7 分别记录试料及标准试液的峰高，按式（1）求出其峰电流值。

$$i_p = H \cdot K \quad (1)$$

式中： i_p ——峰电流值， μ A；

H ——峰高，精确至 0.5 格；

K ——电流倍率。

5.8 以浓度为横坐标，峰电流值为纵坐标，绘制硝化甘油校准曲线。从曲线上求出试液中硝化甘油的含量。

6 分析结果的表述

试料中硝化甘油含量按式（2）进行计算：

$$c = m/V \quad (2)$$

式中： c ——试料浓度，mg/L；

m ——从校准曲线上求得试样中硝化甘油的含量， μ g；

V ——试料取样体积，mL。

7 精密度和准确度

五个实验室测定标准试液，浓度为 $0.2\sim 9.0\text{mg/L}$ ，相对标准偏差为 $1.3\%\sim 4.9\%$ ；回收率为 $89\%\sim 110\%$ 。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由中国兵器工业第五设计研究院、国营川安化工厂负责起草。

本标准主要起草人刘念辉、张宝华、张朝群。

74. 梯恩梯检测方法标准

水质 梯恩梯的测定 分光光度法

GB/T 13903—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水质中梯恩梯的分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于弹药装药工业废水中梯恩梯含量的测定。

1.2.2 对 25mL 试料，比色皿光程 30mm，梯恩梯的最低检出浓度为 0.05mg/L；测定范围为 0.2~ 4.0 mg/L。

1.2.3 在被测溶液中如有三硝基甲硝胺（特屈儿），对梯恩梯测定有干扰。

2 原理

梯恩梯与亚硫酸钠发生加成反应，经氯代十六烷基吡啶增敏作用，生成红色络合物，在 466nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

除另有说明,分析中所用试剂均应符合国家标准分析纯试剂。所用水均使用蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 乙醚:沸点 35℃。

3.2 无水乙醇。

3.3 氯代十六烷基吡啶溶液:2.5g/L。溶解 0.5g 氯代十六烷基吡啶于水中,并稀释至 200mL。该溶液贮存在棕色玻璃磨口瓶中,常温下可稳定一个月。

3.4 亚硫酸钠溶液:100g/L。溶解 10g 无水亚硫酸钠于水中,并稀释至 100mL。该溶液有效期 3d。

3.5 梯恩梯标准贮备液。准确称取经乙醇精制的工业梯恩梯于 1000mL 烧杯中,加入预热至 70℃的水约 800mL,置温度低于 75℃的水浴中,边加热边搅拌,直至完全溶解。取出,冷却至室温后移入 1000mL 棕色容量瓶中,以水稀释至刻线摇匀。暗处低温(2~5℃)保存,有效期 5d。

3.6 梯恩梯标准使用液。取梯恩梯标准贮备液(3.5) 50mL 于 250mL 棕色容量瓶中,以水稀释至刻线摇匀。临用时现配。

4 仪器

4.1 实验室常用仪器。

4.2 分光光度计。

4.3 恒温水浴。

4.4 分液漏斗:50mL。

4.5 具塞比色管:50mL。

5 采样和样品

5.1 采样

样品应采集于棕色玻璃瓶中,低温(2~5℃)保存,有效期 5d。

5.2 样品

如果水样 pH 值在 4~9 范围,且无浊、无带色离子干扰,可直接测定。否则要按下述情况进行预处理。

5.2.1 如果水样中悬浮物较多，可用定量滤纸过滤后测定或萃取后测定。

5.2.2 水样 pH 值不在 4~9 时，要先用盐酸（1+1）或氨水（1+1）调节 pH 值。以 pH 广泛试纸作指示，与标准色版比较之。

5.2.3 萃取步骤：吸取 25.00mL 试样（梯恩梯含量大于 4 mg/L 的试样，应先进行稀释），移入 50 mL 分液漏斗中，加 15.0mL 乙醚，剧烈振动 2min。静置分层后，将水相弃去；醚相移入 50mL 比色管中，以 2 mL 乙醚洗涤分液漏斗，洗涤后的乙醚并入 50 mL 比色管中。然后将比色管置于水浴中（温度不超过 40℃），蒸发至无醚气味。待测定用。

6 分析步骤

6.1 样品吸光度的测定

向置有预处理样品（5.2.3）的 50 mL 比色管中沿壁加入无水乙醇 2 mL，加水约 10 mL 摇匀。加 3mL 亚硫酸钠溶液（3.4）、混匀。加 5mL 氯代十六烷基吡啶溶液（3.3），以水稀释至 25 mL 刻线处，摇匀。放置 15min。用 30mm 比色皿，于 466nm 波长处，以试剂水溶液作参比，测定吸光度。

6.2 校准曲线的绘制

吸取梯恩梯标准使用液（3.6）0，0.50，1.00，3.00，5.00，7.00，10.00mL，分别置于 50mL 分液漏斗中，加水至 25 mL，按 5.2.3 步骤萃取。然后按 6.1 条步骤进行操作，记录吸光度。以吸光度为纵坐标，对应的梯恩梯含量（mg）为横坐标，绘制校准曲线。

7 结果的表示

梯恩梯含量按下式计算：

$$c = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中：c——梯恩梯含量，mg/L；

m——校准曲线查得梯恩梯含量，mg；

V——试样的体积，mL。

8 精密度和准确度

五个实验室测定梯恩梯浓度为 2.00mg/L 的试样。

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 1.6%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 2.6%。

8.3 准确度

加标回收率为 95%~110%。

附 录 A

本标准一般说明

(补充件)

- A1** 注意乙醚低温、避光保存。在分析中当加入亚硫酸钠溶液（3.4）出现乳状白色沉淀物时，应更换新乙醚。
- A2** 分液漏斗的活塞不得用油脂润滑，可在使用前用水润湿。
- A3** 如果试样不经萃取，直接测定时，校准曲线绘制，其标准溶液也不萃取而直接测定。
- A4** 如果试样直接测定时，最大取样量为 15.00mL。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由太原市江阳化工厂负责起草。

本标准主要起草人李雅卿、彭桂珍、齐华。

水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法

GB/T 13905—92

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定梯恩梯含量的亚硫酸钠分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于生产粉状铵梯炸药工厂排出废水中梯恩梯含量的测定。

1.2.2 本方法测定范围 0.2~10 mg/L；最低检测浓度为 0.1 mg/L。

2 原理

在室温下，梯恩梯与无水亚硫酸钠作用，生成黄色三硝基甲苯磺酸钠，在 420 nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

除另有规定外，所用试剂均应符合国家标准规定的分析纯试剂、蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 氢氧化钠溶液：0.2 g/mL。

3.2 乙二胺四乙酸二钠溶液：0.1 g/mL。

3.3 无水亚硫酸钠溶液：0.2g/mL。称取 20.0g 无水亚硫酸钠，溶于 100mL 蒸馏水中。此溶液有效期为 3d。

3.4 梯恩梯（2,4,6-三硝基甲苯）标准溶液：0.05mg/mL。准确称取 0.050 0g 精制纯梯恩梯，先溶于 3mL 浓硫酸中，缓慢加水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，并用水稀释至标线。

4 仪器

4.1 一般实验室常用仪器；

4.2 分光光度计；

4.3 25 mL 具塞比色管；

4.4 30mm 玻璃比色皿。

5 样品采集

应使用硬质玻璃瓶采集样品。样品采集后应避光保存并在 8h 内进行测定，测定前应充分摇匀。

6 分析步骤

6.1 样品预处理

如果废水水质硬度较大，需消除钙镁的干扰。取 10 mL 水样加 1.0mL 二胺四乙酸二钠溶液（3.2）和 1~3 滴氢氧化钠溶液（3.1）使水样的 pH 值在 10~11 范围内。

如果水样中悬浮物较多应进行过滤后再测定。当试样有颜色时应减去试样本身的吸光度，以减少测定误差。

6.2 样品测定

6.2.1 吸取含梯恩梯的适量试料置于 25mL 具塞比色管中加水至 10mL，再加入体积为 5mL 的无水亚硫酸钠溶液（3.3），用水稀释至 25 mL 标线处并摇匀。

6.2.2 5 min 后用 30mm 比色皿，在波长 420 nm 处，以水为参比测量吸光度，减去空白试验所测的吸光度，从标准曲线（6.4）上查出试样中梯恩梯的含量。

6.3 空白试验

取 10mL 的水代替试样，按 6.2 条相同步骤进行操作。

6.4 标准曲线的绘制

取数支 25 mL 具塞比色管，分别加入体积为 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00mL 的梯恩梯标准溶液（3.4），加水至 10mL，按 6.2.1 显色，按 6.2.2 进行分光光度测定。在扣除空白试验的吸光度后，以吸光度和对应的梯恩梯含量绘制校准曲线。

7 分析结果的表述

梯恩梯含量按下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中：c——梯恩梯含量，mg/L；

m——从标准曲线上查得试料中梯恩梯的含量， μg ；

V——试料的体积，mL。

8 精密度与准确度

分析含梯恩梯 50 mg/L 的标准溶液，本实验室内相对标准偏差为 0.87%；废水加标回收率为 96.7%~103.2%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由中国兵器工业第五设计研究院负责起草。

本标准主要起草人王菊生、王国荣。

75. 地恩梯检测方法标准

水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯 的测定 气相色谱法

GB/T 13904—92

1 适用范围

1.1 本标准适用于弹药装药工业废水中梯恩梯 (TNT)、黑索今 (RDX) 和地恩梯 (DNT) 的测定。水中其他类炸药、油类等污染物, 均不干扰测定。

1.2 本方法测定范围: 梯恩梯 0.02~0.40mg/L; 黑索今 0.20~4.00mg/L; 地恩梯 0.01~0.15mg/L。

1.3 本方法最低检出限: 梯恩梯 0.02mg/L; 黑索今 0.10mg/L; 地恩梯 0.01mg/L。

2 试剂和材料

2.1 载气: 氮气, 高纯 (99.99%), 用 5Å 分子筛净化管净化。

2.2 配制标准溶液和试样预处理时使用的试剂和材料。

2.2.1 梯恩梯: 学名三硝基甲苯 $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]$, 工业品经乙醇二次重结晶。

2.2.2 黑索今: 学名环三亚甲基三硝铵 $[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3]$, 工业品经丙酮二次重结晶。

2.2.3 地恩梯：学名二硝基甲苯 $[\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2]$ ，色谱纯。

2.2.4 1, 5-二硝基萘 (1, 5-DNN)：色谱纯。

2.2.5 苯：分析纯。

2.2.6 丙酮：分析纯。

3 仪器

3.1 气相色谱仪：备有放射源⁶³Ni 电子捕获检测器。

3.2 进样器：10 μ L 微量注射器。

3.3 色谱柱：

3.3.1 色谱柱类型：石英玻璃填充柱，长 1.5m，内径 2~3mm。

3.3.2 填充物：

3.3.2.1 载体：chromosorb G AW-DMCS 60~80 目。

3.3.2.2 固定液：QF-1 (三氟丙基甲基聚硅氧烷)。

3.3.2.3 液相载容量：3%QF-1。

3.3.2.4 涂渍固定液方法：称取 0.3g 固定液 (QF-1)，置于小烧杯中，用丙酮溶解，其丙酮量需刚好浸没 10g 担体，常温下挥发至干，180℃下烘干 2h，备用。

3.3.2.5 填充色谱柱。

3.3.2.6 色谱柱的老化：将填好的色谱柱安装在色谱仪进样口上，出口不接检测器，用较小载气流通气，柱箱维持 230℃，老化 48h，接检测器继续老化至基线走直为止。

3.4 检测器：电子捕获检测器，具有⁶³Ni 放射源。

3.5 记录器：能与气相色谱仪匹配的记录器。

3.6 分液漏斗：60mL。

4 样品

4.1 采样方法和贮存方法

4.1.1 采样地点为工厂废水总排放口。采样容器为硬质棕色玻璃容器。使用连续采样器取 24h 平均值，间歇采样时，事先摸清待测物浓度随时间变化的规律，合理安排采样周期，然后将 24h 内所采集水样等量混合，采样体积为 1000mL。

4.1.2 采集的水样于 2~5℃避光保存，存放时间不得超过 5d。

5 操作步骤

5.1 色谱测定条件

- 5.1.1 汽化室温度：210~220℃。
- 5.1.2 柱烘箱温度：180~190℃。
- 5.1.3 检测器温度：250~270℃，检测器出口导出室外。
- 5.1.4 载气流速：100~120mL/min。
- 5.1.5 补充载气流速：30~50mL/min。
- 5.1.6 记录器衰减：根据基线和试样中被测物含量调节。
- 5.1.7 记录器纸速：5mm/min。

5.2 校准

5.2.1 标准溶液的制备

5.2.1.1 梯恩梯、黑索今、地恩梯标准贮备溶液的配制：100.0mg/L，20.0mg/L，100.0mg/L。分别称取梯恩梯 0.1000g、黑索今 0.0200g、地恩梯 0.1000g，各用少量丙酮（20~50mL）溶解，分别移至盛有约 500mL 蒸馏水的烧杯中，在约 50℃水浴上除去丙酮，冷却至室温后移入 1000mL 棕色容量瓶中，加蒸馏水至刻线，摇匀。

5.2.1.2 1, 5—二硝基萘标准溶液的配制：1.0mg/L。称取 1, 5—二硝基萘 0.0250g，用丙酮溶解置于 25mL 容量瓶中，并稀释至刻线，摇匀。用 1.0mL 移液管准确吸取 5.0mL，置于盛有约 500mL 水的烧杯中，在约 50℃水浴上除去丙酮，冷却至室温后移入 1000mL 棕色容量瓶中，加蒸馏水至刻线，摇匀。

5.2.1.3 标准溶液的贮存：标准溶液应避光保存于 2~5℃的冰箱中，其有效期为一个月。

5.2.2 内标校正曲线的绘制

用梯恩梯、黑索今、地恩梯标准贮备液，分别按各自测定的线性范围内的不同浓度，配制混合的系列标准溶液。定量加入 1, 5—二硝基萘（其量不能超出它的线性范围）于系列标准溶液中，按 5.3.1 萃取，定体积注入色谱仪测定。以被测物与内标物峰面积（或峰高）之比为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标，分别绘制梯恩梯、黑索今、地恩梯内标校正曲线。

5.3 方法校准与计算

采用内标校正曲线法或外标法。

5.3.1 内标校正曲线法

5.3.1.1 内标校正曲线法试样的制备：准确吸取普通滤纸过滤后的水样 10.0mL（待测物浓度超出检测器线性范围，应先稀释适当倍数），置于 60mL 分液漏斗中，加入 1.0mg/L 的 1, 5-二硝基萘标准贮备溶液 0.10mL，摇匀。加入苯 5.0mL，在振荡器上振荡 2min，静置 15min，苯相放入 10mL 容量瓶中，另用 5.0mL 苯清洗用过的分液漏斗后，放入盛有水相的分液漏斗中，进行二次萃取，合并两次的苯萃取液，备色谱进样测定。

5.3.1.2 计算：

$$X_i = K \cdot E_i \quad (1)$$

式中： X_i ——水样中组分 i 的含量，mg/L；

E_i ——由内标校正曲线查出水样中组分 i 的含量，mg/L；

K ——水样稀释倍数。

5.3.2 外标法

5.3.2.1 外标法试样的制备：按 5.3.1 制备被测物水样（不加入内标物），同时制备与之浓度相近的标准水样的苯萃取液，定量交替注入色谱仪测定。若超出线性范围，应稀释适当倍数。

5.3.2.2 计算：

$$X_i = K \cdot E_i \cdot \frac{A_i}{A_E} \quad (2)$$

式中： X_i ——水样中组分 i 的含量，mg/L；

E_i ——标准水样中组分 i 的含量，mg/L；

A_i ——水样中组分 i 的峰面积， cm^2 ；

A_E ——标准水样中组分 i 的峰面积， cm^2 ；

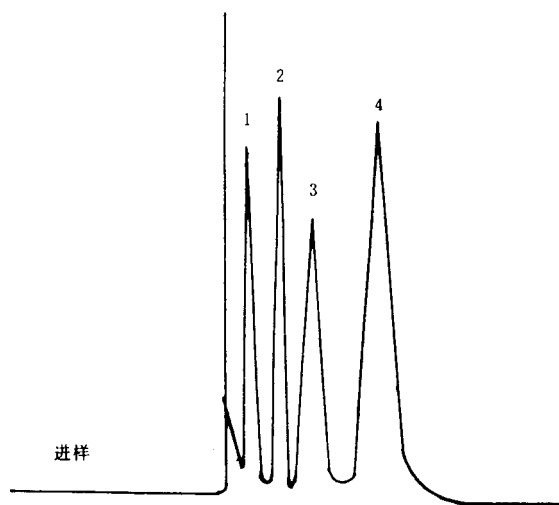
K ——水样稀释倍数。

5.4 试验

5.4.1 进样：按规定的色谱条件，将经过预处理的水样苯萃取液，用微量注射器定量进样。

5.4.2 进样量：1~2 μL 。

5.5 色谱图的考察



标准溶液色谱图

1—DNT; 2—TNT; 3—1, 5—DNN; 4—RDX

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准溶液色谱图保留时间值确定水样中梯恩梯、黑索今和地恩梯。

6.2 定量结果

6.2.1 重复性相对标准偏差不大于：梯恩梯 2.1%；黑索今 4.4%；地恩梯 2.8%。

6.2.2 再现性相对标准偏差不大于：梯恩梯 3.1%；黑索今 7.4%；地恩梯 5.0%。

6.2.3 准确度

加标回收率：梯恩梯 97.1%~104.0%；黑索今 90.0%~95.7%；地恩梯 99.0%~107.0%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准由中国兵器工业第六设计研究院负责起草。

本标准主要起草人张利亚、段会恩、田林详、曾广顺。

76. 烷基汞检测方法标准

水质 烷基汞的测定 气相色谱法

GB/T 14204—93

1 主题内容和适用范围

本标准规定了测定水中烷基汞（甲基汞，乙基汞）的气相色谱法。

本标准适用于地面水及污水中烷基汞的测定。

本方法用巯基棉富集水中的烷基汞，用盐酸氯化钠溶液解析，然后用甲苯萃取，用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定，实际达到的最低检出浓度随仪器灵敏度和水样基体效应而变化，当水样取 1L 时，甲基汞通常检测到 10ng/L，乙基汞检测到 20ng/L。

样品中含硫有机物（硫醇，硫醚，噻酚等）均可被富集萃取，在分析过程中积存在色谱柱内，使色谱柱分离效率下降，干扰烷基汞的测定。定期往色谱柱内注入二氯化汞苯饱和溶液，可以去除这些干扰，恢复色谱柱分离效率。

2 试剂和材料

2.1 载气

氮气：99.999%。经脱氧过滤器，氧含量 $<1\text{ mg/m}^3$ 。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

2.2.1 氯化甲基汞 CH_3HgCl （简称 MMC）。

2.2.2 氯化乙基汞 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ （简称 EMC）。

2.2.3 甲苯（或苯）：经色谱测定（按照本方法色谱条件）无干扰峰。

2.2.4 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=2\text{ mol/L}$ 。用甲苯（苯）萃取处理以排除干扰物。

2.2.5 硫酸（ H_2SO_4 ）：优级纯， $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

2.2.6 乙酸酐：分析纯。

2.2.7 乙酸：分析纯。

2.2.8 硫代乙醇酸：化学纯。

2.2.9 脱脂棉。

2.2.10 氯化钠（ NaCl ）：分析纯。

2.2.11 硫酸铜：分析纯。

2.2.12 硫酸铜溶液： $w(\text{CuSO}_4)=25\text{ g}/100\text{ mL}$ 。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 g 溶于 200 mL 无汞蒸馏水（2.2.14）。

2.2.13 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：分析纯，使用前在 300°C 马福炉中处理 4h。

2.2.14 无汞蒸馏水：二次蒸馏水或电渗析去离子水，也可将蒸馏水加盐酸（2.2.4）酸化至 $\text{pH}=3$ ，然后过巯基棉纤维管（3.3.8.2）去除汞。

2.2.15 二氯化汞柱处理液：称量 0.1 g 二氯化汞，在 100 mL 容量瓶中用苯溶解，稀释至标线，此溶液为二氯化汞饱和苯溶液。

2.2.16 解析液（ $2\text{ mol/L NaCl}+1\text{ mol/L HCl}$ ）：称量 11.69 g NaCl ，用 100 mL 1 mol/L HCl 溶解。

2.2.17 烷基汞标准溶液；见 5.2.2 的有关内容。

2.2.18 甲醇：分析纯。

2.2.19 无水乙醇：分析纯。

2.2.20 盐酸溶液： $w=5\%$ 。

2.2.21 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$ 。

2.2.22 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=5\text{ mol/L}$ 。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物参考 3.3 条的有关内容。

2.3.2 涂渍固定液用溶剂：二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 分析纯；或丙酮 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$) 分析纯。

3 仪器

3.1 色谱仪

带有电子捕获检测器的气相色谱仪。

3.2 色谱仪汽化室

全玻璃系统汽化室。

3.3 色谱柱

3.3.1 色谱柱类型

硬质玻璃填充柱；长度 1.0~1.8m，内径：2~4mm。

3.3.2 填充物

3.3.2.1 载体

Chromosorb W AW DMCS，80~100 目，或其他等效载体。涂渍固定液之前，在 90℃ 烘 1.5h。

3.3.2.2 固定液

a. DEGS (丁二酸二乙二醇酯)：最高使用温度：200℃；或 OV-17 (苯基 50% 甲基硅酮)：最高使用温度 350℃。

b. 液相载荷量；5%DEGS；2%OV-17。

c. 涂渍固定液的方法：静态法。

称取一定量的固定液，例如：称 0.5g 的 DEGS (3.3.2.2)，溶解在二氯甲烷 (2.3.2) 中，待完全溶解后，倒入刚烘过的载体 (3.3.2.1) 9.5g，使溶有 DEGS 的二氯甲烷刚好浸没载体，待溶剂完全挥发后，烘干 (100℃)，即涂渍完毕。

3.3.3 色谱柱的填充方法

用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱的一端，接缓冲瓶和减压系统，柱的另一端接软管连漏斗，将填充物缓缓倒入漏斗，同时开启减压系统，轻轻震动柱体（建议使用超声波水浴）以确保填充紧密，填充完成后，用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱另一端，注意：在柱的两端都要空出 2cm，填充玻璃毛，以防固定液在进样器和检测器的高温下分解。填充好的色谱柱接检测器一端应与填充时减压吸气一端一致。

3.3.4 色谱柱的老化

将填好的色谱柱一端接在仪器进样口上，另一端不接入检测器。通载气 30mL/min，柱温维持 200℃，老化 24h，柱温降至 160℃，注入柱处理液每次 20μL，共五次，间隔 5min。继续老化 24h。接检测器，柱温设在使用温度，使用前检查，以基线走直为准。（约 10~20min）。

3.3.4.1 色谱柱处理液的使用见附录 B。

3.3.5 检测器

电子捕获检测器，带镍—63 放射源（ECD—63 Ni）或高温氚源（3—H 源）。

3.3.6 记录仪

满标量程 1 mV。

3.3.7 数据处理系统

积分仪。

3.3.8 巯基棉管的制备

3.3.8.1 巯基棉纤维（sulfhydryl cotton fiber 缩写 S. C. F）制备：Nishi 法，见附录 A。

3.3.8.2 巯基棉回收率的测定见附录 A。

3.3.8.3 巯基棉管：在内径 5~8 mm，长 100mm，一端拉细的玻璃管中填充 0.1~0.2 g（S. C. F）（3.3.8.1），见图 1。使用前用 20mL 无汞蒸馏水（2.2.14）润湿膨涨，然后接在分液漏斗的放液管上。

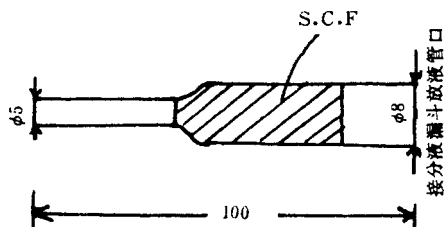


图 1 S. C. F 吸附管

3.3.9 使用的所有玻璃仪器（分液漏斗，试管），要求用 5% 盐酸（2.2.20）浸泡 24h 以上。

3.3.10 样品瓶：2.5L 塑料瓶。

3.3.11 分液漏斗：500mL，1000mL，2000mL。

3.3.12 具塞磨口离心管：10mL。

4 样品

4.1 样品采集和保存

样品采集在塑料瓶（3.3.10）中，如在数小时内样品不能进行分析，应在样品瓶中预先加入硫酸铜（2.2.11.），加入量为每升 1g（水样处理时不再加硫酸铜溶液），水样在 2~5℃ 条件下贮存。

4.2 试样的顶处理

4.2.1 取均匀水样 1L，置于 21 分液漏斗（3.3.11）中，加入 1mL 硫酸铜溶液（2.2.12），使用 2mol/L 盐酸溶液（2.2.4），或 6mol/L 氢氧化钠（2.2.22），调 pH 为 3~4，接琉基棉管，让水样流速保持在 20~25 mL/min，待吸附完毕，用洗耳球压出吸附管内残存的水滴，然后加入 3.0mL 解析液（2.2.16），将琉基棉上吸附的烷基汞解析到 10mL 具塞离心管（3.3.12）中（用吸耳球压出最后一滴解析液），向试管中加入 1.0mL 甲苯（苯）（2.2.3），加塞，振荡提取 1min，静置分层，用离心机 2 500r/min 离心 3~5min，离心分离有机相与盐酸解析液，取有机相进行色谱测定；或者分层后吸出有机相，加入少量无水硫酸钠（2.2.13）脱水，进行色谱测定。

4.2.2 污水试样的处理

取污水水样 >100mL 置于锥形瓶中，用 2mol/L 盐酸溶液（2.2.4）酸化至 pH <1，加入 1g 硫酸铜（2.2.11）充分搅拌后，调 pH=3，静置，用快速滤纸过滤，收集滤液 100mL 转移到分液漏斗中，在漏斗下口塞一些玻璃毛过滤，接琉基棉管富集，解析步骤同上。

5 操作步骤

5.1 仪器调整

5.1.1 湿度

5.1.1.1 汽化室温度：180℃，恒温。对于汽化室与检测器加温一致仪器，设定 220℃。

5.1.1.2 检测器温度：280℃，恒温。（H—源 220℃）。

5.1.1.3 柱箱温度：140℃，恒温。

5.1.2 载气

流速：60 mL/min，根据色谱柱的阻力调节柱前压。

5.1.3 检测器

灵敏度：10 挡。

5.1.4 记录仪

纸速：5 mm/min。

5.2 校准

5.2.1 外标法

5.2.2 标准溶液的制备

5.2.2.1 氯化甲基汞甲苯标准溶液

a. 标准储备液：1000 μ g/mL。称取 0.116 4 g MMC (2.2.1) (相当于 0.1000 g 甲基汞)，用 3~5 mL 甲醇 (2.2.18) 溶解，然后用甲苯 (苯) 稀释，转移到 100 mL 容量瓶中，用甲苯稀释至标线摇匀。

b. 标准溶液：40 μ g/mL。

c. 标准溶液：2 μ g/mL

5.2.2.2 氯化乙基汞甲苯标准溶液

a. 标准储备液：1000 μ g/mL。称取 0.1154 g EMC (2.2.2) (相当于 0.1000 g 乙基汞)，用 3~5 mL 无水乙醇 (2.2.19) 溶解，然后用甲苯稀释，转移至 100 mL 容量瓶中，再用甲苯稀释至标线摇匀。

b. 标准溶液：40 μ g/mL

c. 标准溶液：2 μ g/mL。

5.2.2.3 甲基汞乙基汞基体加标标准溶液 (0.002~0.2 μ g/mL)

按照 5.2.2.1 和 5.2.2.2 的步骤，用少量甲醇 (3~5 mL)，少量无水乙醇 (3~5 mL) 分别溶解甲基汞，乙基汞，用 0.1 mol/L 盐酸 (2.2.21) 稀释，配制基体加标标准液 (加标测回收率，色谱标准工作液)，浓度低于 1 mg/L 的烷基汞溶液不稳定。1 mg/L 以下的基体加标标准溶液需要一周重新配制一次。所有烷基汞标准溶液必须避光，低温保存 (冰箱内保存)。

5.2.2.4 标准溶液的使用

a. 色谱测定使用的标准样品，进样后出单一峰，没有其他物质干扰。标准溶液 (溶剂甲苯或苯配制) 用于确定烷基汞的保留时间 (RT)，并考察仪器的线性范围。

b. 每次分析样品时，都要用标准进行校准，一般每测定十个样品校准一次，当使用 0.02 mg/L 标准溶液，连续进样两次，两峰峰高（或峰面积）相对偏差 $\leq 4\%$ ，可认为仪器稳定。

c. 在同一次分析中，标准样品进样体积要与被测样品进样体积相同，使用外标法定量时，标准样品的响应值应与被测样品的响应值接近。

d. 实际分析工作中使用的标准样品的制备：取基体加标标准溶液（5.2.2.3）1.0 mL，加解析液（2.2.16）3 mL，加 1.0mL 甲苯（苯），振荡萃取 1min，离心分离。制备过程与试样预处理（4.2.1）步骤中，用甲苯（苯）萃取解析液一致，以减小系统误差。

5.3 校准数据的表示

试样中组分按式（1）校准：

$$X_i = E_i \times \frac{A_i}{A_E} \quad (1)$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量；

E_i ——标准试样中组分 i 的含量；

A_i ——试样中组分 i 的峰面积， cm^2 ；

A_E ——标准试样中组分 i 的峰面积， cm^2 。

5.4 试验

5.4.1 进样方式：使用 $10\mu\text{L}$ 微量进样器进样。

5.4.2 进样量：2~5 μL 。

5.4.3 进样操作：溶剂冲洗进样技术（见附录 C）。

5.5 色谱图的考察

5.5.1 标准色谱图

填充剂：5%DEGS

柱长内径：1.8 m $\times$ 2 mm

柱温：140℃

检测器温：280℃（220℃）

载气流速：60 mL/min

填充剂：2%OV-17

柱长内径：1 m $\times$ 3 mm

柱温：180℃

检测器温：220℃

载气流速：60mL/min

5.5.2 定性分析

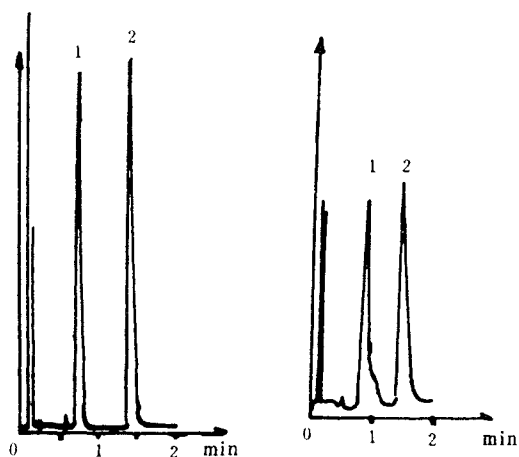


图 2 标准色谱图

1. 甲基汞; 2. 乙基汞

5.5.2.1 烷基汞的出峰顺序: 1. 甲基汞; 2. 乙基汞。

5.5.2.2 烷基汞保留时间窗: 在 72 h 内进三次标准样品, 三次保留时间的平均值, 及三倍的标准偏差, $t \pm 3 s$ 。

5.5.2.3 检验可能存在的干扰: 采用双柱定性法。即用两支不同极性的色谱柱分析, 可确定色谱峰中有无干扰 (OV-17 作为证实柱)。

5.5.3 定量分析

5.5.3.1 色谱峰的测量

a. 以峰的起点和拐点的连线做为峰底, 从峰高最大值对时间轴作垂线, 对应的时间即为保留时间 (RT)。从峰顶到峰底间的线段为峰高。

b. 积分仪自动求出 RT, 给出峰面积。

5.5.3.2 计算

a. 使用记录仪:

$$C = \frac{m \cdot h_1 \cdot V_1 \cdot K}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_3} \quad (2)$$

式中: C ——样品中甲 (乙) 基汞浓度, $\mu\text{g/L}$;

m ——标准物重量, ng ;

h_1 ——样品峰高, mm ;

V_1 ——提取液体积, μL ;

K ——稀释因子；
 h_2 ——标准物峰高，mm；
 V_2 ——提取液进样体积， μL ；
 V_3 ——水样体积，mL。

b. 积分仪数据处理（建议使用）。见附录 D。

6 结果的表示

6.1 定性结果

6.1.1 根据标准色谱图给出的保留时间确定甲基汞，乙基汞。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法：按计算公式计算出组分的含量，结果以二位有效数字表示。

6.2.2 精密度和准确度见下表。

五家实验室分析测定统一样品，分析六次的统计结果。

表 1 精密度和准确度

烷基汞	加标浓度 mg/L	精密度				准确度
		重复性		再现性		
		标准偏差 mg/L	相对标准 偏差, %	标准偏差 mg/L	相对标准 偏差, %	地表水加标 回收率, %
甲基汞	0.400	2.8×10^{-2}	7.6	3.4×10^{-2}	9.2	92.2
	0.005	5.3×10^{-4}	12.1	5.5×10^{-4}	12.5	87.5
乙基汞	0.400	2.2×10^{-2}	6.1	3.5×10^{-2}	9.7	86.5
	0.005	5.7×10^{-4}	13.9	7.1×10^{-4}	17.3	92.0

三种污水水样（城市污水，化工污水，电光源行业污水）的加标回收率加标范围：0.05~0.4mg/L。

回收率：甲基汞为 67.5%~104%，乙基汞为 69.6%~123.7%。

6.2.3 检测限

当气相色谱仪设在仪器的最大灵敏度时，以噪声的 3 倍作为仪器的检测限。

甲基汞： $1.0\times10^{-12}\text{g}$ ；乙基汞： $1.5\times10^{-12}\text{g}$ 。

本方法要求仪器的录敏度不低于 10^{-12}g 。按照载气（2.1）的标准，可达到本

方法对仪器灵敏度的要求。

7 质量控制

建议采用，见附录 E。

附 录 A

巯基棉 (S. C. F) 的制备

(补充件)

A1 Nishi 法

在一个玻璃烧杯中,依次加入 100mL 硫代乙醇酸 (2.2.8), 60 mL 乙酸酐 (2.2.6), 40mL 乙酸 (2.2.7), 0.3mL 硫酸 (2.2.5), 充分混匀, 冷却至室温后, 加入 20g 脱酯棉 (2.2.9), 浸泡完全, 压紧, 冷至室温, 降温后加盖, 放在 37~40℃烘箱中 48~96 h。取出后放在耐酸漏斗上过滤。用无汞蒸馏水 (2.2.14) 洗至中性, 置于 35~37℃烘箱中烘干。取出置于棕色干燥器中, 避光保存。每批巯基棉的性能必须做回收率测定。回收率>85%, 才可使用。

A2 S. C. F 回收率测定

取基体加标标准液 ($0.21\mu\text{g}/\text{mL}$) 1.0mL, 加入 1L 试剂水中, 按 4.2.1 步骤处理, 与基体加标标准液 ($0.2\mu\text{g}/\text{mL}$) 1.0mL 的甲苯 (苯) 萃取液比较, 计算回收率。

附 录 B

二氯化汞柱处理液的使用

(补充件)

B1 色谱柱处理液的使用

当色谱峰出现拖尾，烷基汞的保留时间值 (RT) 出现较大变化时，注入 $10\mu\text{L}$ 柱处理液 (2.2.15)，2 h 后可继续测定。或者完成一天测定后，注入 $50\sim 100\mu\text{L}$ 柱处理液，保持柱温过夜。第二天柱效恢复正常。

附 录 C

溶剂冲洗进样技术

(补充件)

用清洁的样品溶剂冲洗进样器几次，把少量样品溶剂（ $1\ \mu\text{L}$ ）抽入进样器，再抽入 $0.5\ \mu\text{L}$ 空气，然后将进样器钟头插入样品容器内，慢慢地抽入 $2\sim 4\ \mu\text{L}$ 样品，使针头离开样品，将进样器柱塞慢慢提起，样品完全抽入针筒内，并抽入 $0.5\ \mu\text{L}$ 气，此时可见两个液体柱两个空气柱：溶剂和样品，中间由空气柱隔开。样品量可由针筒刻度准确计量，针头内不含样品。快速进样。这种进样方式重复性好，可保证同一样品连续进样两针，响应值相对偏差 $\leq 4\%$ 。

附 录 D
积分仪的使用
(参考件)

D1 积分仪的调正

按使用说明书的要求, 设定适当的衰减和纸速。

D2 色谱峰的测量

完成进样后, 启动积分仪, 积分仪自动求出色谱峰的 RT 值和相应的峰面积。

D3 计算 (外标法)

计算 RF 因子: 每个浓度水平的化合物的响应值与注入质量的比值为 RF 值。当采用五个浓度水平的标准溶液测定的 RF 因子, 其相对标准偏差 $< 20\%$ 时, 用 RF 因子的平均值可以代替标准曲线。

$$RF = X/A \quad (D1)$$

式中: X ——已知浓度的标准样品, $\text{ng}/\mu\text{L}$;

A ——峰面积积分值。

定量计算公式:

$$X_i = \frac{1}{k} \times \frac{RF \times A_i}{m} \times 100 \quad (D2)$$

式中: X_i , A_i ——同式 (1);

k ——样品浓缩或稀释倍数;

m ——样品的重量。

附 录 E

质 量 控 制

(参考件)

E1 应用本方法的实验室都要执行质量控制计划。质量控制的目的是考察实验室的能力,然后通过加标样品分析考查实验室水平。要求实验室建立实验数据档案,保留反映分析工作水平的一切数据,定期检查现有工作水平是否在方法的准确度和精密度范围之内。

E1.1 进行样品分析之前,分析人员必须证明有能力用本方法取得可接受的准确度和精密度。这种能力的评定见 E2。

E1.2 实验室至少要对全部样品的 10% 作加标分析,加标浓度应当超过样品背景浓度值的 2 倍,实验方为有效。使用本方法的基体加标溶液,配制所需要的加标浓度,以监测实验室的持续水平。操作步骤见 E4。

E2 用下述操作来检验分析人员是否具有能力,以达到方法要求的准确度和精密度。

E2.1 测定统一的质量控制样品(QC),QC 样品的浓度应比选定的浓度大 1000 倍。QC 样品是以 0.1mol/L 盐酸为溶剂,含有一定量烷基汞的溶液,封装在棕色安瓿瓶中。

注:QC 样品可以从北京市环境监测中心得到。

E2.2 踞开 QC 样品安瓿瓶,用移液管向至少四个 1000mL 的试剂水中各加入 1.0 mLQC 样品,按 4.2 条的内容分析各份样品。

E2.3 对分析结果计算平均回收率(R)和回收率的标准偏差(S)。

E2.4 将 E2.3 的计算结果与本方法的平均回收率(X)和标准偏差(P)相比较。如果 $S > 2P$ 或 $|X - R| > 2P$,应查找可能存在的问题并重新实验,直到达到方法要求。

E2.5 根据实验室间验证的结果,确定了方法的(X)和(P)的指标,分析人员在熟悉了方法要求后,必须先满足这些指标,然后才能分析样品。

E3 分析人员必须计算分析方法的性能指标,确定实验室对各加标浓度(高浓度、低浓度)和待测化合物的分析水平。

E3.1 计算分析方法回收率的控制上限和控制下限：

$$\text{控制上限 (UCL)} = R + 3S$$

$$\text{控制下限 (LCL)} = R - 3S$$

式中 R 和 S 按 E2.3 计算。UCL 和 LCL 用来绘制观察分析水平变化趋势图。

E3.2 实验室必须建立该方法分析样品数据的档案，保留表示实验室在分析烷基汞方面准确度的记录。

E4 要求实验室将部分样品重复分析以测定加标回收率，至少应对全部样品的 10% 进行加标回收测定。至少每月作一次加标分析。加标样品要 E1.2 的要求进行加标。在加标实验中，如果某一种烷基汞的回收率未落在方法控制限内，同一批处理的样品中烷基汞的数据就是可疑的。实验室应监测这种可疑数据的出现频率，以保证这一频率维持在 5% 以下。

E5 做实验方法全程序空白，以证明所有玻璃器皿和试剂的干扰都在控制之下，当更换实验全程序中使用的任何一种物品（试剂、巯基棉和玻璃器皿），必须做一次全程序空白实验。

E6 建议实验室采取进一步的质量保证措施，对出现可疑数据的样品要反复做，并重新取样，来监测采样技术的精密度。当对一种烷基汞的定性有疑问时，可采用不同极性的色谱柱确证，或采用其他确证方法，比如 GC/MS。

分析人员测定质量控制样品（QC）可接受的范围：

表 E1

	测试浓度	S	X	P
	μg/L	μg/L		%
甲基汞	25	2.2	22.5~24.8	71.8~92.0
乙基汞	25	2.9	14.6~22.4	76.5~93.8

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

本标准由北京环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人李新纪。

77. 一甲基胂检测方法标准

水质 一甲基胂的测定对 二甲氨基苯甲醛分光光度法

GB/T 14375—93

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中一甲基胂的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中一甲基胂的测定。

1.2.2 一甲基胂的测定范围为 $0.02 \sim 0.80 \text{mg/L}$ 。水样中一甲基胂含量大于 0.80mg/L 时，可稀释后测定。

1.2.3 胂干扰一甲基胂的测定。偏二甲基胂含量高于一甲基胂时，可用校正曲线予以校正。

2 方法原理

在酸性条件下，水中微量一甲基胂与对二甲氨基苯甲醛反应生成黄色缩合物，在测定范围内颜色的深度与一甲基胂的含量成正比，用分光光度计在 470nm 处测定。

3 试剂

除另有说明外,均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或等纯度的水。

3.1 硫酸: $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 乙醇: 95%以上。

3.3 一甲基胍 (CH_3NHNH_2): 纯度 98%以上。

3.4 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.00\text{mol/L}$ 。

3.5 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.05\text{mol/L}$ 。

3.6 对二甲氨基苯甲醛溶液: 称取对二甲氨基苯甲醛 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}]$ 5.0g, 加入硫酸溶液 (3.4) 20mL, 混匀后加入乙醇 (3.2) 100mL, 使其溶解。

3.7 氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液: 1g/100mL。

称取氨基磺酸铵 ($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$) 或氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 1.0g, 溶于 100mL 水中。

3.8 一甲基胍贮备液: 10mg/mL。

吸取硫酸溶液 (3.4) 5~10mL 于 25mL 容量瓶中, 称准至 0.0001 g。

用注射器吸取一甲基胍 (3.3) 0.3mL, 注入上述容量瓶中, 轻轻摇动瓶子, 再次称重至 0.0001g, 用硫酸溶液 (3.4) 稀释至标线。

3.9 一甲基胍溶液: 200 $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取溶液 (3.8) 2.0mL, 移入 100mL 容量瓶中, 用硫酸溶液 (3.5) 稀释至标线, 在 2~5℃下保存。

3.10 一甲基胍标准溶液: 2 $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取一甲基胍溶液 (3.9) 5mL, 移入 500mL 容量瓶中, 用硫酸溶液 (3.5) 稀释至标线, 混匀。

4 仪器

4.1 分光光度计: 配 2cm 比色皿。

4.2 玻璃仪器:

4.2.1 比色管: 25mL。

4.2.2 容量瓶: 500mL, 100mL, 25mL。

5 分析步骤

5.1 校准曲线的绘制

5.1.1 不存在亚硝酸盐时标准曲线的绘制:

5.1.1.1 取一组 25mL 的容量瓶, 分别注入 0.00, 0.04, 0.08, 0.20, 0.40, 0.80, 2.00, 4.00mL 一甲基胂标准溶液 (3.10), 加入乙醇 (3.2) 4.5mL, 加入显色剂 (3.6) 5.0mL 用硫酸溶液 (3.5) 稀释至标线, 摇匀。

5.1.1.2 放置 40min 后, 在分光光度计 470nm 处, 以试剂空白液为参比液, 使用 2cm 光程比色皿测定吸光度。

5.1.1.3 根据测得的吸光度与相应的一甲基胂含量, 绘制校准曲线, 求出回归方程 $Y=bX+a$ 。

5.1.2 存在亚硝酸盐时校准曲线的绘制: 按 5.1.1.1 取一甲基胂标准溶液后, 加入 0.2mL 氨基磺酸铵溶液 (3.7), 其余步骤与 5.1.1 相同。

5.2 测定

5.2.1 采样和样品处理

5.2.1.1 采样: 用玻璃瓶采样。

5.2.1.2 样品处理: 量取 500mL 样品, 用硫酸 (3.1), 将水样调制 pH 值 1.0 左右。

5.2.2 水样中无亚硝酸盐和其他胂类时的测定方法。

5.2.2.1 吸取水样 15mL 于 25 mL 比色管中, 加入乙醇 (3.2) 4.5 mL, 对二甲氨基苯甲醛溶液 (3.6) 5.0mL, 摇匀后用硫酸溶液 (3.5) 稀释至标线。放置 40min。

5.2.2.2 于 470nm 波长, 用 2cm 光程的比色皿, 以蒸馏水为参比液, 测定溶液的吸光度, 扣除空白吸光度, 从校准曲线上查得或按回归方程算得相应的一甲基胂含量 (μg)。

5.2.3 水中存在亚硝酸盐时的测定方法

吸取水样 15mL 于 25 mL 比色管中, 加入氨基磺酸铵 (3.7) 0.2mL, 其余步骤按 5.2.2 进行。在 25mL 定容体积中, 若 NO_2^- 总量超过 $20\mu\text{g}$, 应同时测加标回收率 2 个, 测得值除以回收率为一甲基胂含量。平行样之间的相对偏差不超过 10%。

5.2.4 水中存在偏二甲基胍时的测定方法

5.2.4.1 水样中偏二甲基胍含量高于一甲基胍时，应先按偏二甲基胍测定方法测出偏二甲基胍的含量。

5.2.4.2 按 5.1.1 或 5.1.2 制作偏二甲基胍校正曲线，并在曲线上查得偏二甲基胍含量相应的吸光度 A_1 。

5.2.4.3 按 5.2.2 或 5.2.3 操作，记取吸光度 A_2 。

5.2.4.4 $A_2 - A_1 = A_3$ ，用 A_3 值在校准曲线上查得或用回归方程计算出水样中一甲基胍含量。

6 结果的表述

一甲基胍含量 (C , mg/L) 按下式计算：

$$C = \frac{W}{V}$$

式中： W ——校准曲线上查得或按回归方程算出的水样中一甲基胍含量， μg ；

V ——水样体积，mL。

7 精密度

一甲基胍浓度低于 0.10mg/L 时，相对标准偏差不大于 15%；0.10~0.80mg/L 时，相对标准偏差不大于 3.6%。

8 注意事项

8.1 本方法灵敏度随温度升高而降低，水样的一甲基胍含量测定应与校准曲线制作同时进行。

8.2 本方法温度适应范围 15~30℃。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司、原航空航天工业部建设司联合提出。

本标准由原航空航天部第七设计研究院负责起草。

本标准主要起草人陈清宇、徐志通、范兆贵、王兰翠。

本标准由国家环保局负责解释。

78. 偏二甲基胂检测方法标准

水质 偏二甲基胂的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法

GB/T 14376—93

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中偏二甲基胂的氨基亚铁氰化钠分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中偏二甲基胂的测定。

1.2.2 偏二甲基胂的测定范围：0.01～1.0mg/L。水样中偏二甲基胂含量大于1.0mg/L时，可稀释后按本方法测定。

1.2.3 氨、尿素对本方法测定基本无干扰。胂、一甲基胂、甲醛含量在偏二甲基胂含量5倍以上干扰测定。

2 方法原理

微量的偏二甲基胂与氨基亚铁氰化钠在弱酸性水溶液中生成红色络合物。在测定范围内，颜色的深度与偏二甲基胂的含量成正比，用分光光度计在500nm处

测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或等纯度的水。

3.1 氢氧化钠 (NaOH)。

3.2 氯化钠 (NaCl)。

3.3 柠檬酸 ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)。

3.4 磷酸氢二钠 ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)。

3.5 亚硝基铁氰化钠 [$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$]。

3.6 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84g/L$ 。

3.7 甲醇。

3.8 氨水。

3.9 氯化钙。

3.10 偏二甲基胍 [$(CH_3)_2NNH_2$]：含量 98% 以上。

3.11 氨基磺酸铵 ($NH_4SO_3NH_2$) 溶液：5%。

3.12 硫酸溶液： $c(1/2H_2SO_4)=12\text{ mol/L}$ 。

在 100mL 容量瓶中，加入蒸馏水 50mL，小心加入浓硫酸 (3.6) 33.3mL，用水稀释至标线，摇匀。

3.13 氨基亚铁氰化钠 (TPF) ($Na_3[Fe(CN)_5NH_3 \cdot 3H_2O]$)。

称取亚硝基铁氰化钠 45g 于 250mL 锥形瓶中，缓慢加入氨水 140.0mL，边加边摇，至全部溶解。将此瓶放入 0℃ 左右的冰箱中过夜，加入甲醇 250mL，即析出黄色结晶，将结晶滤出、抽干，再用甲醇洗一次。所得结晶放入装有氯化钙的棕色真空干燥器中，干燥 4~6h。干燥后的氨基亚铁氰化钠装入棕色细口瓶中，于暗处保存，有效期一年。

3.14 TPF 显色剂：0.15g/100mL。

在 100mL 棕色容量瓶中，用蒸馏水溶解 0.15gTPF，并稀释至标线。

3.15 柠檬酸、磷酸氢二钠缓冲溶液：pH4.8。

称取柠檬酸 13.138 g 和磷酸氢二钠 48.868 g，用 150 mL 煮沸过的蒸馏水将其溶解，并移入 250mL 容量瓶中，用煮沸过的水稀释至标线。

3.16 偏二甲基胍标准贮备液：1mg/L。

在 50mL 容量瓶中加入蒸馏水 25mL 及硫酸 (3.12) 5mL，盖上塞，摇匀。用微量注射器吸取偏二甲基胍 (3.10) 65 μ L，仔细注入容量瓶中，以增量法称取 0.0500g。轻轻摇动容量瓶，使偏二甲基胍充分溶解。20min 后，用蒸馏水稀释至刻度。常温下可保存两周。

3.17 偏二甲基胍工作液：1 μ g/mL。

在 1000mL 容量瓶中，加入偏二甲基胍标准贮备液 (3.16) 1.0mL 并用水稀释至标线。常温下可保存一周。

3.18 氮气：99.99%。

4 仪器

4.1 分光光度计：配 5cm 比色皿。

4.2 氧气吸入器：浮标式氧气吸入器。

4.3 真空泵。

4.4 水浴：超级恒温水浴。

4.5 玻璃仪器：

4.5.1 磨口蒸馏器：1000mL。

4.5.2 磨口导气管。

4.5.3 微量注射器：100 μ L。

4.5.4 具塞刻度管：50mL。

4.5.5 真空干燥器。

4.5.6 分度吸管：1mL，2mL，5mL，10mL。

4.5.7 干燥塔：500mL。

4.5.8 砂芯过滤漏斗：4 号。

5 样品保存

水样以当天测试为宜。必需保存时，可在水样中每 100mL 加入硫酸溶液 (3.6) 1mL，此水样可放置 1d。

6 分析步骤

6.1 校准曲线绘制

取 6 只 50 mL 具塞刻度管, 分别加入偏二甲基胍工作液 (3.17) 0.00, 2.00, 5.00, 7.00, 10.0, 13.0mL。然后分别向各管加入蒸馏水至 25mL, 加缓冲溶液 1.0mL 及 TPF 显色剂 1.0mL, 摇匀。

将比色管放入 30℃ 恒温水浴中, 放置 1h。在分光光度计 500nm 处, 用 5cm 比色皿测定吸光度。根据测得的吸光度及相应的偏二甲基胍含量绘制校准曲线, 求出回归方程: $Y=bX+a$ 。

6.2 测定

当水样中亚硝酸根含量大于偏二甲基胍 2 倍以上时, 应在加入缓冲溶液后, 分别再向各管加入 5% 氨基磺酸胺 0.2mL, 然后再加入显色剂 1.0mL。

6.2.1 水样中偏二甲基胍含量在 50μg/L 以上时的测定:

6.2.1.1 先调水样 pH 在 3.0~8.0。水样混浊时, 要用 4 号砂芯漏斗过滤。

取适当体积的上述预处理过的水样于具塞刻度管中, 用蒸馏水准确稀释至 25mL, 然后按 6.1 条步骤进行测定。根据测定的吸光度, 按校准曲线的回归方程或查标准工作曲线, 算出偏二甲基胍含量。

6.2.1.2 按式 (1) 计算水样的偏二甲基胍含量:

$$C = \frac{C_0 \times n}{V} \quad (1)$$

式中: C ——水样中偏二甲基胍含量, mg/L;

C_0 ——6.2.1.1 中算出的偏二甲基胍含量, μg;

n ——稀释倍数;

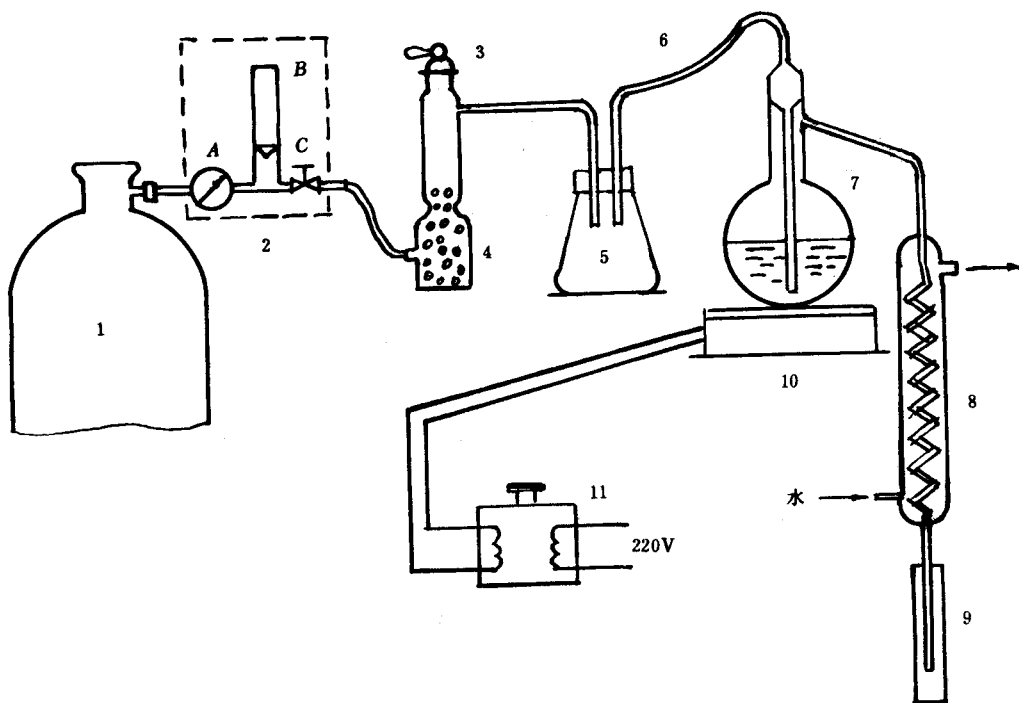
V ——比色时所取水样体积, mL。

6.2.2 水样中偏二甲基胍含量小于 50μg/L 时的测定:

6.2.2.1 水样的富集 (蒸馏浓缩法):

蒸馏装置如下图。

在 1000mL 圆底烧瓶中, 加入氯化钠 90g 和氢氧化钠 120g, 以流量 50mL/min 通氮气 15min, 取水样 500mL 仔细的注入烧瓶中, 轻轻摇动几下, 然后加热蒸馏。继续通氮, 接通冷却水, 用具塞刻度管在冷凝管口收集冷凝液。当水样即将沸腾



蒸馏装置流程图

- 1—氮气钢瓶, 2—氧气吸入器 (A 为减压阀, B 为流量计, C 为针形阀); 3—干燥塔;
4—干燥剂; 5—缓冲瓶; 6—导气管; 7—支管烧瓶; 8—蛇形冷凝管; 9—比色管
10—电炉; 11—调压器

时, 调节调压器电压在 150V 左右, 以控制电炉加热温度, 使每 25mL 馏分的流出时间在 11~15min。连续收集 3 管馏分, 每管准确收集 25mL。按 6.2.1 测得每管内的偏二甲基胍含量。

6.2.2.2 按式 (2) 计算水样的偏二甲基胍含量:

$$C = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{500 \times N} \quad (2)$$

式中: C ——水样中偏二甲基胍含量, mg/L;

W_1, W_2, W_3 ——分别为 3 只装有馏分具塞刻度管中偏二甲基胍含量, μg ;

500——蒸馏水样的体积, mL;

N ——回收率, 71%。

6.2.3 取平行测定两个结果的算术平均值为水样中的偏二甲基胍含量。

7 允许差

对于偏二甲基胍不同含量的水样，分析结果的允许差列入下表。

偏二甲基胍含量范围,mg/L	允许差, %
0.01~0.1	20
>0.1~1.0	10

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司、原航空航天工业部建设司联合提出。
本标准由原航空航天工业部第七设计研究院负责起草。
本标准主要起草人奚惠敏、徐志通、王兰翠。
本标准由国家环保局负责解释。

79. 三乙胺检测方法标准

水质 三乙胺的测定 溴酚蓝分光光度法

GB/T 14377—93

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中三乙胺的溴酚蓝分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中三乙胺的测定。

1.2.2 三乙胺的测定范围：0.5~3.5mg/L。水样中三乙胺含量大于 3.5mg/L 时，可稀释后按本方法测定。

2 方法原理

在碱性介质中，三乙胺被三氯甲烷定量萃取后，与酸性有机染料溴酚蓝反应生成黄色化合物。在测定范围内，颜色的深度与三乙胺含量成正比。用分光光度计在 410nm 处测定。

3 试剂

除另有说明,所用试剂均为符合国家标准或专业标准试剂、去离子水或等纯度的水。

3.1 三氯甲烷 (CHCl_3)。

3.2 碳酸钠 (Na_2CO_3)。

3.3 硝酸 (HNO_3) 溶液: 10% (V/V)。

3.4 三乙胺: 大于 99%。

3.5 碳酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5\text{mol/L}$ 。

称取碳酸钠 53.0g,溶于 500mL 水中,转入到 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.6 溴酚蓝显色剂: 0.1g/100mL。

称取溴酚蓝 0.10g 溶于 100mL 三氯甲烷中,摇匀。用定量中速滤纸除去不溶物,贮于棕色瓶中。此溶液在室温下至少可稳定一个月。

3.7 三乙胺标准贮备液: 1500mg/L。

在 100mL 容量瓶中,加入水 50mL,用注射器以减量法称取 0.15g (0.2mL,准确称至 0.0001g) 三乙胺 (3.4),仔细注入容量瓶中,轻轻摇动瓶子,使三乙胺充分溶解。用水稀释至标线并混匀。计算三乙胺标准贮备液的浓度,于冰箱中冷藏。至少可稳定一个月。注意:称量过程中必须用橡胶块密封针尖,防止三乙胺泄漏。

3.8 三乙胺标准中间液: 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

取三乙胺标准贮备液适量,用水稀释而成。

3.9 三乙胺标准工作液: 5 $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取三乙胺标准中间液 (3.8) 5.00mL,用水稀释定容至 100mL。摇匀。

4 仪器

4.1 分光光度计: 配 1cm 光程的比色皿。

4.2 玻璃仪器: 所用玻璃器皿,在使用前应先用 10% (V/V) 硝酸溶液浸泡。然后用水冲洗干净。

4.2.1 容量瓶: 100mL。

- 4.2.2 烧杯：50mL。
- 4.2.3 具塞比色管：10mL。
- 4.2.4 无分度吸管：5mL。
- 4.2.5 分度吸管：5mL，10mL。
- 4.2.6 注射器：1 mL。
- 4.2.7 分液漏斗：60mL。
- 4.2.8 酸式滴定管：25mL。

5 分析步骤

5.1 标准曲线绘制

取 60mL 分液漏斗 8 个。2 个作试剂空白，各加入水 10.0mL。其余 6 个依次加入三乙胺标准工作液（3.9）1.00，2.00，3.00，4.00，5.00，7.00mL，用水稀释到 10.0mL。再向试剂空白及标准的分液漏斗中，加入碳酸钠溶液（3.5）1.0mL，摇匀后用滴定管准确加入三氯甲烷（3.1）10.0mL。振摇 1min（大约 140～160 次，注意放气）。静置分层后，用干净脱脂棉擦去漏斗颈部可能带有的微量水分。弃去最初滤液，然后将萃取液放入干净的烧杯中。用无分度吸管准确吸取 5.00mL 于 10mL 具塞比色管中，加入溴酚蓝指示剂（3.6）0.5 mL，摇匀。在室温放置 15 min，以三氯甲烷为参比液，用 1 cm 比色皿，在波长 410nm 处测定各管吸光度。减去空白液的平均吸光度，在坐标纸上绘制三乙胺含量（ μg ）—吸光度曲线，求出回归方程 $Y=bX+a$ 。

5.2 测定

5.2.1 采样

用玻璃瓶采样，24h 内测定。否则，用硫酸将样品调至 pH 值小于 2 保存。

5.2.2 分析步骤

含有悬浮物的水样用 0.45 μm 的滤膜过滤后，再从中吸取水样。

吸取调至中性的水样（含三乙胺量在 30 μg 以内，体积不大于 10mL），置于 60mL 分液漏斗中，加水至 10.0mL。按制作标准曲线的相同步骤进行比色，测定吸光度，扣除空白液平均吸光度，从标准曲线上查得或按回归方程算得相应的三乙胺含量。

6 结果的表述

按下式计算水中三乙胺浓度：

$$C = \frac{n \times W}{V}$$

式中：C——水中三乙胺浓度，mg/L；

n ——稀释倍数；

W ——标准曲线中查得或按回归方程算出的样品中三乙胺含量， μg ；

V ——分析时所取水样的体积，mL。

7 精密度

三乙胺浓度低于 3.5mg/L 时，相对标准偏差为 5%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司、原航空航天工业部建设司联合提出。

本标准由原航空航天工业部第七设计研究院负责起草。

本标准主要起草人周颖、徐志通、王兰翠。

本标准由国家环保局负责解释。

80. 吡啶检测方法标准

水质 吡啶的测定 气相色谱法

GB/T 14672—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定废水中吡啶的气相色谱法。

本标准适用于工业废水中吡啶的测定。

本方法采用顶空注射气相色谱分析法。将一定体积含有吡啶的工业废水放置在具有一定容量的密闭容器中，液面留有适当空间。将此容器恒温加热 30min 后，使水中的吡啶进入空间，待气液两相达到平衡，取液上空间气体注入附有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定。

本方法的检测范围为 0.49~4.9mg/L。最低检出浓度为 0.031mg/L，最小检测量为 6.2×10^{-8} g。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体：

2.1.1 载气：氮气纯度为 99.999%；

2.1.2 燃烧气：氢气纯度为 99.9%；

2.1.3 助燃气：空气。

2.2 配制标准样品和试样预处理使用的试剂：

2.2.1 色谱标准物：吡啶 (C_5H_5N)，色谱纯；

2.2.2 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84g/mL$ ，优级纯；

2.2.3 氯仿 ($CHCl_3$)：分析纯；

2.2.4 丙酮 (C_3H_6O)：分析纯。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料：

2.3.1 色谱柱和填充物参考 (3.4) 有关的内容；

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：丙酮 (2.2.4)。

3 仪器

3.1 仪器型号：配备有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

3.2 记录器：与仪器相匹配的记录仪。

3.3 类型：氢火焰离子化检测器。

3.4 色谱柱：

3.4.1 色谱柱类型及特征：硬质玻璃填充柱，长 2m，内径 2mm；

3.4.2 色谱柱的预处理：经水冲洗后，将玻璃管内注入洗液浸泡（必要时可将洗液温热效果将更好），用自来水冲洗至中性。最后用蒸馏水冲洗后，烘干备用。

3.4.3 填充物：

3.4.3.1 载体 Chromosorb WHP 60~80 目。

3.4.3.2 固定液：

a. 名称及化学性质：聚乙二醇 20M (PEG-20M)，最高使用温度 200℃。

b. 液相载荷量：PEG-20M 为 5%。

c. 涂渍固定液的方法：动态法。取一定量的聚乙二醇 20M 色谱固定液 (3.4.3.2.1) 置于 150mL 圆底烧瓶中，加入适量的丙酮溶剂。安装上冷凝管，在水浴上加热回流使其完全溶解。然后加入适当比例的 Chromosorb WHP 白色载体，继续回流 1h。停止加热回流，接通水泵，边抽气边拍打，直至载体完全疏松为止。最后将载体转移至培养皿中，在红外灯下加热除去剩余溶剂，冷却后装柱老化。

3.4.4 色谱柱的填充方法：

将色谱柱的尾端（接检测器一端），用硅烷化玻璃毛塞住，并与水泵相连接。

另一端通过软管接一漏斗，接通水泵。将固定液徐徐倾入色谱柱内，并用电动按摩器轻轻振动玻璃填充柱，使固定相在色谱柱内填充均匀而紧密，直到固定相不再抽入柱内为止。装填完毕后，用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱另一端。

3.4.5 柱效能和分离度：

在给定的条件下，色谱柱分离效能大于 1.0。

3.5 试样预处理时使用的仪器

3.5.1 样品瓶：高为 97mm，瓶口内径为 18mm 的玻璃瓶（ 50 ± 0.5 mL）。

3.5.2 玻璃注射器：1 mL、2 mL。

3.5.3 电热恒温水浴。

3.5.4 聚四氟乙烯薄膜。

3.5.5 橡皮塞：（500mL 盐水瓶塞）。

3.5.6 10mL 容量瓶。

3.5.7 微量注射器：10 μ L、50 μ L。

4 样品

4.1 样品性质：液体水样。

4.2 水样采集及贮存方法：采集的样品要求在到达实验室之前，不使其变质或受到污染。水样用玻璃磨口瓶采集，在采集前用水样将取样瓶洗涤 2~3 次，然后将瓶内注满水样，赶出气泡，塞紧瓶塞（瓶塞不能使用橡皮塞或木塞）。最后置于 2~5℃ 冰箱中保存之。最长保存时间为 48h。

4.3 试样的预处理：

4.3.1 用 20mL 无刻度试管移取试样 20.0mL，置于 50mL 试样贮存瓶中，用聚四氟乙烯薄膜封口。反扣橡皮塞，放置于 70℃ 水浴中加热 30min，待气-液两相达到平衡后取 2mL 液上气体进色谱仪进行测量。

4.3.2 对于工业废水中含有较多低沸点杂质时，先将试样在室温下以 0.5L/min 的速度通氮气 30min 后，再按（4.3.1）进行测定。

5 操作步骤

5.1 仪器的调整

5.1.1 气化室温度：150℃；

- 5.1.2 柱温：60~70℃；
- 5.1.3 检测器温度：150℃；
- 5.1.4 氮气（柱前压）：0.15 MPa；
- 5.1.5 氢气流速：70mL/min；
- 5.1.6 空气流速：350mL/min；
- 5.1.7 记录仪纸速：5 mm/min；
- 5.1.8 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

5.2 校准

- 5.2.1 定量方法：外标法。
- 5.2.2 标准样品：
 - 5.2.2.1 标准样品的制备：在线性范围内配制一系列浓度的标准工作溶液。
 - 5.2.2.2 标样在样品测定前进行测定，在试样分析结束后再进行标样测定一次。
 - 5.2.2.3 气相色谱法中使用标准样品的条件如下：

- a. 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值接近试样的响应值。
- b. 调节仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样两次，其峰高相对偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态。

5.3 进样

- 5.3.1 进样方式：注射器进样。
- 5.3.2 进样量：一次进样量为 0.5~2.0mL。
- 5.3.3 操作：试样按 4.3.1 和 4.3.2 预处理后，用清洁注射器（3.5.5）在待测样品液上空间抽吸数次，抽取所需进样体积，迅速将注射器中样品注入色谱仪中（防止注射器被顶出），并立即拔出注射器。

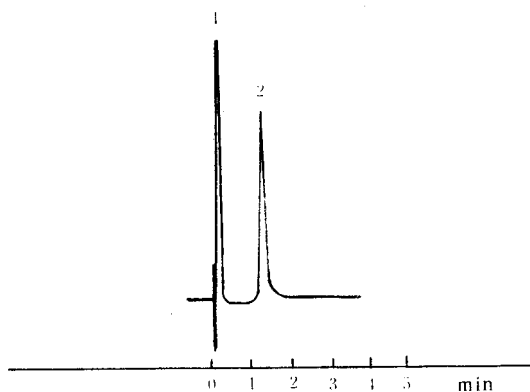
5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图

在最佳操作条件下的标准色谱图见下图：

5.4.2 定性分析

- 5.4.2.1 组分的出峰次序：进样峰、吡啶峰。
- 5.4.2.2 保留时间：以试样的保留时间和标样相比较来定性。
- 5.4.2.3 鉴定的辅助方法：可用加标样使峰高叠加的方法来判断被测试样中吡啶



标准色谱图

组分。

5.4.3 色谱峰的测量

5.4.3.1 以峰的起点和终点连线作为峰底，以峰高极大值对峰底作垂线，此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算：

$$G = \frac{C_s \cdot H_i \cdot V_s \cdot G}{H_s \cdot V_i} \times 1000$$

式中： C_i ——试样中吡啶含量，mg/L；

C_s ——标样中吡啶含量，mg/mL；

H_s ——标样中吡啶峰高，mm；

H_i ——试样中吡啶峰高，mm；

V_s ——标样进样体系，mL；

V_i ——试样进样体积，mL；

G ——试样稀释因子。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图吡啶的保留时间，来确定出被测试样中存在的吡啶。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法按 5.4.3.2 条公式计算出水样中吡啶的含量，以 mg/L

表示。

6.2.2 精密度和准确度：

6.2.2.1 精密度：五个实验室测定浓度为 2.256mg/L 的统一发放样品。

再现性相对标准差为 3.6%；

重复性相对标准差为 4.9%。

6.2.2.2 准确度

五个实验室测定，加标回收率为 97.4%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由上海市环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人徐秀英。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

81. 钒检测方法标准

水质 钒的测定 钽试剂 (BPHA) 萃取分光光度法

GB/T 15503—1995

1 主题内容和适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水和废水中钒的钽试剂萃取分光光度法。

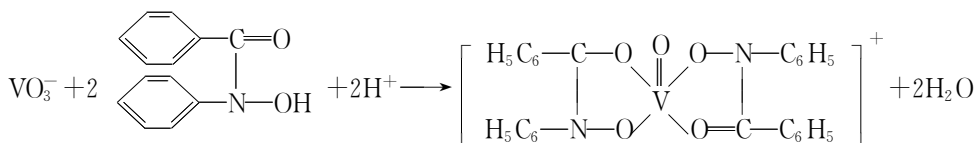
1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于水和废水中钒的测定。

1.2.2 测定范围：使用 1cm 吸收池，本方法检测限为 0.018mg/L，测定上限 10.0mg/L。若测定浓度大于上限，分析前可将样品适当稀释。

2 原理

钽试剂（N-苯酰-N-苯胍），（缩写 BPHA）为弱酸，在强酸性介质中可与五价钒形成一种微溶于水的桃红色螯合物，反应方程式如下：



该螯合物能定量地被三氯甲烷和乙醇混合液搅拌萃取，在 440nm 处，分光光度法测定。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，去离子水或同等纯度水。

3.1 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho=1.69\text{g/mL}$ 。

3.3 硫酸：(1+1)。

3.4 高锰酸钾溶液：0.5g/100mL。称取 0.5g 高锰酸钾，溶于 100mL 水中。

3.5 尿素溶液：40g/100mL。称取 40g 尿素，溶于 100mL 水中。

3.6 亚硝酸钠溶液：0.5g/100mL。称取 0.5g 亚硝酸钠，溶于 100mL 水中。

3.7 钒标准贮备液： $\rho=0.1000\text{mg/mL}$ 。准确称取偏钒酸铵 0.2296g，溶于水中，加入硫酸 (3.3) 2mL，溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.8 钒标准使用液： $\rho=10.0\mu\text{g/mL}$ 。量取 100mL 钒标准贮备液 (3.7) 稀释于 1000mL 容量瓶中至刻度。

3.9 钼试剂—三氯甲烷、乙醇混合萃取剂。称取 0.5g 钼试剂于 50mL 乙醇和 200mL 三氯甲烷的溶液中，贮于干燥的 250mL 试剂瓶中。

4 仪器

4.1 分光光度计：备光程 1 cm 吸收池。

4.2 磁力搅拌器。

4.3 具玻塞锥形瓶；100mL。

4.4 容量瓶：100mL、1000mL 各数只。

5 样品

用聚乙烯塑料瓶采集样品，样品采集后立即（或尽快）用硝酸酸化至 $\text{pH}<2$ ，并放入冰箱 ($2\sim5^\circ\text{C}$) 冷藏保存。保存期为六个月。

6 步骤

6.1 试样的制备

取定量废水于具玻塞锥形瓶中，滴加高锰酸钾溶液（3.4）至出现粉红色，静置 1min。加入尿素溶液（3.5）2mL。在不断摇动下，滴加亚硝酸钠溶液（3.6）至粉红色消退，并过量 2 滴。加磷酸（3.2）1mL。以去离子水稀释至体积约为 20mL。

6.2 校准曲线

于五只 100mL 锥形瓶中，分别加入 0，1.0，2.0，5.0，10.0mL 钒标准使用液（3.8），各加入硫酸（3.3）2mL，按（6.1）方法处理试液。然后用单标线吸管各加入钽试剂混合萃取液（3.9）10.0mL，加入搅拌珠，加塞，于磁力搅拌器上搅拌 1min。经搅拌的两相混合物倒入 60mL 分液漏斗中，静置 1min，有机相经脱脂棉过滤于 1cm 吸收池中。于 440nm 处，以氯仿作参比，进行测定。以钒含量对吸光度作图。

6.3 试样测定

在 6.1 条中制备的水样，按 6.2 条方法进行测定，在校准曲线上查得所测含量。

7 结果的表示

试样中钒的浓度 C (mg/L) 按下式计算：

$$C = \frac{m}{V}$$

式中： m ——由校准曲线得到的钒含量， μg ；

V ——分析时所取试样体积，mL。

8 精密度和准确度

六个实验室对含钒 6.00mg/L 的统一发放标准溶液进行分析，得实验室内相对标准偏差为 0.78%，实验室间相对标准偏差为 0.99%，平均加标回收率为 99.3%。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由上海市环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人杨春林、宋伟。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

催化极谱法测定钒

DZ/T 0064.40—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了催化极谱法测定钒的方法。

本标准适用于地下水中钒的测定。最小检测量为 $0.01\mu\text{g}$ ，最佳检测范围为 $0.4\sim 12.0\mu\text{g/L}$ 。

由于铁、铝与铜铁试剂在乙酸-乙酸钠溶液中产生沉淀，对钒有吸附作用而干扰测定。在加铜铁试剂前加入氟化铵，即可消除试样中 $100\mu\text{g}$ 铁、铝的干扰。

2 方法提要

在 pH5.2 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，钒与辛可宁和铜铁试剂生成的络合物，于 -0.8V 处可产生十分灵敏的络合催化波。其峰电流与钒浓度成正比。

3 仪器

极谱仪。

三电极（滴汞、银片、铂丝）。

4 试剂

4.1 高氯酸 (HClO_4)， $\rho=1.68\text{g/mL}$ ，优级纯。

4.2 盐酸溶液 (1+2)，优级纯。

4.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH5.2)：称取乙酸钠 ($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 265g，加冰乙酸 60mL，加蒸馏水至 1000mL。在 pH 计上，用乙酸钠 (500g/L) 和乙酸

(1+1) 溶液调节溶液至 pH5.2。

4.4 氟化铵溶液 (25g/L)。

4.5 辛可宁溶液 (0.02%)：称取辛可宁 ($C_{19}H_{21}N_2O$) 20mg 于 100mL 烧杯中，加硫酸溶液 (1+1) 1 滴及少许蒸馏水溶解后，稀释至 100mL。

4.6 铜铁试剂溶液 (10g/L)，现用现配。

4.7 钒标准贮备溶液：称取经 500℃ 灼烧过的五氧化二钒 (V_2O_5) 0.1785g 于 50mL 烧杯中，加氢氧化钾溶液 [$c(KOH) = 1mol/L$] 10mL，搅拌使其溶解后，用硫酸溶液 [$c(\frac{1}{2}H_2SO_4) = 1.0mol/L$] 中和至酸性并过量 5mL，移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 100 μ g 钒。

4.8 钒标准溶液：取钒标准贮备溶液 (4.7) 用蒸馏水逐级稀释为 1mL 含 0.10 μ g 钒。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取硝酸酸化水样 25.0mL 于 50mL 烧杯中，加高氯酸 (4.1) 0.5mL，加热蒸发至白烟冒尽。加盐酸溶液 (4.2) 4 滴溶解干涸物。加乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (4.3) 5mL，氟化铵溶液 (4.4) 4mL，摇匀。加辛可宁溶液 (4.5) 0.5mL、铜铁试剂溶液 (4.6) 0.6mL，摇匀。以银片为参比电极，于起始电位 -0.6V 处扫描，测定钒的导数波。

5.2 空白试验

取 3mL 蒸馏水代替试样，以下步骤同 5.1。

5.3 标准曲线的绘制

准确移取钒标准 (4.8) 0、0.01、0.02……0.30 μ g 于一组 50mL 烧杯中，以下步骤同 5.1。以钒浓度对其峰电流，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算钒的质量浓度：

$$V \text{ (mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中： m ——从标准曲线上查得的钒量， μ g；

V ——取水样体积, mL。

7 精密度和准确度

同一实验室测定钒含量为 $4.7\mu\text{g/L}$ 水样时, 14 次平行测定的相对标准偏差为 3.0% 。对钒量为 $1.12\sim 2.27\mu\text{g/L}$ 的水样, 加标准钒 $0.056\mu\text{g}$ 的回收率为 $96\%\sim 104\%$ 。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 钒的催化波具有吸附波和动力波的双重性。测试中应防止表面活性物质的引入和温度的影响。在 0 和 $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 时, 钒的催化电流增加十分迅速, 测试中应保持温度一致。

A2 辛可宁铜铁试剂的用量能影响方法的灵敏度, 应严格按本标准规定的用量。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部辽宁省中心实验室负责起草。

本标准主要起草人王裕宣、彭仕宣。

82. 急性毒性检测方法标准

水质 急性毒性的测定 发光细菌法

GB/T 15441—1995

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水环境急性毒性的发光细菌法。

1.2 适用范围

本标准适用于工业废水、纳污水体及实验室条件下可溶性化学物质的水质急性毒性监测。

2 方法提要

基于发光细菌相对发光度与水样毒性组分总浓度呈显著负相关 ($P \leq 0.05$), 因而可通过生物发光光度计测定水样的相对发光度, 以此表示其急性毒性水平。

水质急性毒性水平按 8 所述条件选用相当的参比毒物氯化汞浓度 (以 mg/L 为单位) 来表征, 或选用 EC_{50} 值 (半数有效浓度——以样品液百分浓度为单位) 来表征。

3 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明外，均应为符合国家标准的分析纯试剂、蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 氯化汞 HgCl_2 。

3.2 氯化钠 NaCl ，化学纯。

3.3 明亮发光杆菌 T_3 小种 (*Photobacterium phosphoreum* T_3 spp.) 冻干粉，安瓿瓶包装，每瓶 0.5g，在 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 冰箱内有效保存期为 6 个月。新制备的发光细菌休眠细胞（冻干粉）密度不低于每克 800 万个细胞；当按 6.2.4 步骤将冻干粉复苏 2min 后即发光（可在暗室内检验，肉眼应见微光），稀释成工作液后每毫升菌液不低于 1.6 万个细胞（5ml 测试管）或 2 万个细胞（2ml 测试管）（均为稀释平板法测定）。在毒性测试仪上测出的初始发光量应在 $600\sim 1\,900\text{mV}$ 之间，低于 600mV 允许将倍率调至“X2”档，高于 1900mV 允许将倍率调至“X0.5”档。仍达不到标准者，更换冻干粉。

3.4 氯化钠溶液，3g/100ml。

氯化钠 3g 于玻璃容器内，用量筒加蒸馏水 100ml。

3.5 氯化钠溶液，2g/100ml。

氯化钠 2g，加蒸馏水 100ml，于试剂瓶内， $2\sim 5^\circ\text{C}$ 保存。

3.6 参比毒物氯化汞标准溶液。

0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22, 0.24 mg/L。

3.7 氯化汞母液， $\rho=2000\text{mg/L}$ 。

万分之一分析天平精称密封保存良好的无结晶水氯化汞 0.1000g 入 50ml 容量瓶，用 3g/100ml 氯化钠溶液稀释至刻度，置 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 冰箱备用，保存期 6 个月。

3.8 氯化汞工作液， $\rho=2\text{mg/L}$ 。

用移液管吸氯化汞 2000mg/L 母液 10ml 入 1000ml 容量瓶，用 3g/100ml 氯化钠溶液定容。再用移液管吸取氯化汞 20mg/L 液 25ml 入 250ml 容量瓶，用 3g/100ml 氯化钠溶液定容，将此液倒入配有半微量滴定管的试液瓶，然后，用 3g/100ml 氯化钠溶液将氯化汞 2mg/L 溶液按表 1 稀释成系列浓度（一律采用 50ml 容量瓶）。这些氯化汞稀释液保存期不超过 24h，超过者务必重配。

表 1 氯化汞工作溶液稀释配制系列（在 50ml 容量瓶中）

加氯化汞(2mg/L)数,ml	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
稀释定容后氯化汞浓度,mg/L	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24

4 仪器

4.1 生物发光光度计。

配置 2 或 5ml 测试管。

当氯化汞标准溶液浓度为 0.10mg/L 时，发光细菌的相对发光度为 50%，其误差不超过±10%。

4.2 2ml 或 5ml 测试样品管（具标准磨口塞，为制造比色管的玻璃料制作，由专业玻璃仪器厂制造），分别适用于相应型号的生物发光光度计。

4.3 微量注射器：10 μ l。

4.4 注射器：1ml。

4.5 定量加液瓶：5ml。

4.6 吸管：2、10、25ml。

4.7 试剂瓶：100ml。

4.8 量筒：100、500ml。

4.9 棕色容量瓶；50、250、1000ml。

4.10 半微量滴定管（配磨口试液瓶，全套仪器均为棕色）：10ml。

5 样品

5.1 样品的采集和保存

- a. 采样瓶使用带有聚四氟乙烯衬垫的玻璃瓶，务必清洁、干燥。采集水样时，瓶内应充满水样不留空气。采样后，用塑胶带将瓶口密封。
- b. 毒性测定应在采样后 6h 内进行。否则应在 2~5℃ 下保存样品，但不得超过 24h。报告中应写明水样采集时间和测定时间。
- c. 对于含固体悬浮物的样品须离心或过滤去除，以免干扰测定。

5.2 样品液的稀释

5.2.1 样品液测定前稀释的条件

5.2.1.1 样品液预试验 取事先加氯化钠至 3g/100ml 浓度的样品母液 2ml 装入样品管, 并设一支 CK 管 (氯化钠 3g/100ml 溶液), 按 6 所述测定相对发光度。

5.2.1.2 按 5.2.1.1 测得的样品, 相对发光度低于 50% 乃至零, 欲以 EC_{50} 表达结果, 则须稀释。

5.2.1.3 按 5.2.1.1 测得的样品, 相对发光度在 1% 以上, 欲以与相对发光度相当的氯化汞浓度表达结果, 则不须稀释。

5.2.2 样品液的稀释液

样品液的稀释液一律用蒸馏水, 在定容前一律按构成氯化钠 3g/100ml 浓度添加氯化钠或浓溶液 (母液只能加固体)。

5.2.3 样品液稀释浓度的选择

5.2.3.1 探测试验

按对数系列将样品液稀释成 5 个浓度: 100%、10%、1%、0.1%、0.01% (它们的对数依次为 0, -1, -2, -3, -4), 按 6 所述粗测一遍视 1%~100% 相对发光度落在哪一浓度范围。

5.2.3.2 试验

在 1%~100% 相对发光度所落在的浓度范围内再增配 6~9 个浓度 (例如, 若落在 0.1%~10% 之间, 则应稀释成 0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、2.5%、5%、7.5%、10%; 若落在 1%~10% 之间, 则应稀释成 1%、2%、4%、6%、8%、10%), 按 6 所述再测一遍; 这 6~9 个浓度, 也可通过查对数表, 按等对数间距原则自行确定 (例如, 若落在 1%~10% 之间, 则应稀释成 10%、6.31%、3.98%、2.51%、1.58%、1.00%, 它们的对数相应为 1.00、0.80、0.60、0.40、0.20、0.00, 对数间距均为 0.2)。

6 测定

6.1 测定条件

6.1.1 室温

室温 20~25℃。

同一批样品在测定过程中要求温度波动不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。且所有测试器皿及试剂、溶液测前 1 h 均置于控温的测试室内。

6.1.2 pH

若须测定包括 pH 影响在内的急性毒性，不应调节水样 pH。

若须测定排除 pH 影响在内的急性毒性，须将水祥和 CK（氯化钠 3g/100ml）pH 测前调至下值：主要含 Cu 水样为 4.5，主要含其他金属水样为 5.4，主要含有机化合物水样为 7.0。

6.1.3 溶解氧

本法只能测定包括溶解氧影响在内的急性毒性。

6.2 测定步骤

6.2.1 试管的排列

于塑料或铁制试管架上按以下二种情况排列测试管。

6.2.1.1 按 5.2.1.3 所述，样品母液相对发光度为 1% 以上者，如下排列：

左侧放参比毒物氯化汞系列浓度溶液管，右侧放样品管。前排放氯化汞溶液和样品管，后一排放对照（CK）管，后二排放 CK 预试验管。每管氯化汞或样品液均配一管 CK（氯化钠 3g/100ml 蒸馏水溶液）。设 3 次重复。每测一批样品，均须同时配置测定系列浓度氯化汞标准溶液。

表 2 试管在试管架上的排列

后二排	CK _{预试1} CK _{预试2}															
后一排	CK	CK	CK	CK	CK	CK	...	CK	CK	CK	CK	CK	CK	CK	...	CK
前 排	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	...	0.24	样 1	样 1	样 1	样 2	样 2	样 2	...	样 n
管 群	氯化汞(mg/L)								样 品							

6.2.1.2 按 5.2.1.2 所述，样品母液相对发光度为 50% 以下乃至零者，如下排列：

左侧仅放氯化汞 0.10mg/L 溶液管（作为检验发光细菌活性是否正常的参考毒物浓度，它反应 15min 的相对发光度应在 50% 左右），右侧放样品稀释液管（从低浓度到高浓度依次排列）。其他同 6.2.1.1。每测一批样品，均须同时配测氯化汞 0.10mg/L 溶液。

6.2.2 加 3g/100ml 氯化钠溶液

用 5ml 的定量加液瓶给每支 CK 管加 2 或 5ml 氯化钠 3g/100ml（据仪器型号而定）。

6.2.3 加样品液

用 2 或 5ml 吸管给每支样品管加 2 或 5ml 样品液（据 6.2.2 而定）。每个样品号换一支吸管。

6.2.4 发光细菌冻干菌剂复苏

从冰箱 2~5℃ 室取出含有 0.5g 发光细菌冻干粉的安瓿瓶和氯化钠溶液，投入置有冰块的小号（1~1.5L）保温瓶，用 1ml 注射器吸取 0.5ml 冷的氯化钠 2g/100ml（适用于 5ml 测试管）或 1ml 冷的氯化钠 2.5%（适用于 2ml 测试管）注入已开口的冻干粉安瓿瓶，务必充分混匀。2min 后菌即复苏发光（可在暗室内检验，肉眼应见微光）。备用。

6.2.5 仪器的预热和调零

打开生物发光光度计电源，预热 15min，调零，备用。

6.2.6 仪器检验复苏发光细菌冻干粉质量

另取一空 2 或 5ml 测试管，加 2 或 5ml 氯化钠 3g/100ml（据 6.2.2 而定），加 10 μ l 复苏发光菌液，盖上瓶塞，用手颠倒 5 次以达均匀。拔去瓶塞，将该管放入各自型号仪器测试舱内，若发光量立即显示（或经过 5~10min 上升到）600mV 以上，此瓶冻干粉可用于测试，低于者按 3.1.4 处理。菌液发光量先缓慢上升，约持续 5~15min，后缓慢下降，约持续 4h。满 4h 的 CK 发光量应不低于 400mV，低于者更换冻干粉。

6.2.7 给各测试管加复苏菌液

在发光菌液复苏稳定（约半小时）后，按 6.2 所述，从左到右，按氯化汞或样品管（前）—CK 管（后）—氯化汞或样品管（前）—CK 管（后）……顺序，用 10 μ l 微量注射器（勿用定量加液器以减少误差）准确吸取 10 μ l 复苏菌液，逐一加入各管，盖上瓶塞，用手颠倒 5 次，拔去瓶塞，放回原位（每管加菌液间隔时间勿短于 30s。每管在加菌液的当时务必精确计时，记录到秒，即为样品与发光菌反应起始时间。立即将此时间加 15min，记作各管反应终止（也即应该读发光量）的时间。

6.2.8 发光细菌与样品反应达到终止时间的读数

按各管原来加菌液的先后顺序，当某管达到记录的反应终止时间，在不加瓶塞的情况下，立即将测试管放入仪器测试舱，读出其发光量（以光信号转化的电信号——电压 mV 数表示）。

6.2.9 有色样品测定干扰的校正

a. 拿掉仪器样品舱上的黑色塑料管口；

b. 取一 2ml 测试管（直径 12mm），加氯化钠 3g/100ml 溶液 2ml，将该管放进一装有少量氯化钠 3g/100ml 溶液的 5ml 管（直径 20mm）内，要使外管与内管的氯化钠 3g/100ml 液面平齐。此作 CK 管；

c. 另取一 2 ml 测试管，加氯化钠 3g/100ml 溶液 2 ml，放入另一装有少量有色待测样品液的 5ml 管内，要使外管与内管的氯化钠 3g/100ml 液面平齐。此作 CKc 管；

d. 于 CK 和 CKc 二管的内管中同时加复苏发光菌液 $10\mu\text{l}$ （注意：必须是本批样品测定所用同一瓶复苏菌液），立即记时到秒，等反应满 15min，迅即放入仪器测试舱，测定二只带有内管的 5ml 测试管的发光量。分别记下发光量 L_1 （CK 管）和 L_2 （CKc 管）；

e. 计算因颜色引起的发光量（mV）校正值 $\Delta L = L_1 - L_2$ ；

f. 按 6.2.7 和 6.2.8 所述常规步骤测试带色样品管及其 CK 管（氯化钠 3g/100ml 溶液）的发光量（mV）。所有 CK 管测得之发光量（mV）均须减去校正值 ΔL （mV）后才能作为 CK 发光量（mV）。

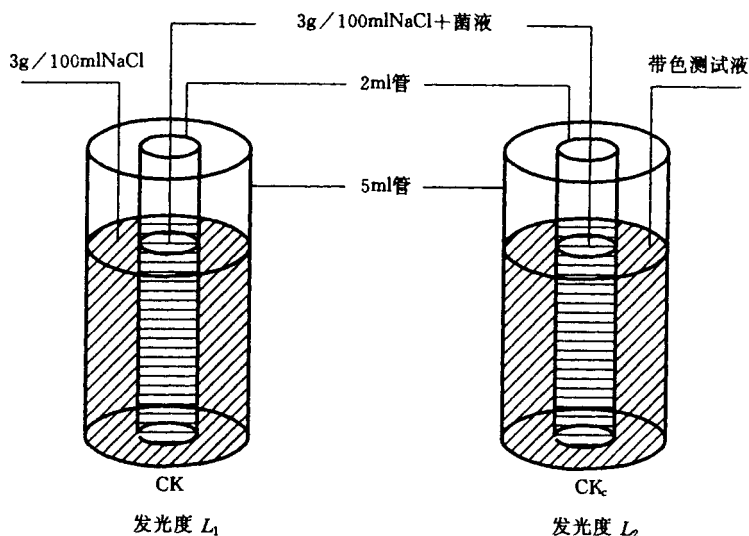


图 1 有色样品溶液测定干扰的校正

7 测试结果的表达

7.1 计算样品相对发光度（%），并算出平均值。

$$\text{相对发光度（\%）} = \frac{\text{氯化汞管或样品管发光量（mV）}}{\text{CK 管发光量（mV）}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{相对发光度（\%）平均值} = \frac{(\text{重复 1}) (\%) + (\text{重复 2}) (\%) + (\text{重复 3}) (\%)}{3} \quad (2)$$

7.2 符合 5.2.1.3 条件者，建立并检验氯化汞浓度（C）与其相对发光度（T）% 均值的相关方程，也可以绘制关系曲线。

a. 求出一元一次线性回归方程的 a （截距）、 b （斜率、回归系数）和 r （相关系数），列出方程：

$$T = d + bC_{\text{氯化汞}} \quad (3)$$

查相关系数显著水平（ P 值）表，检验所求 r 值的显著水平。若 $P \leq 0.01$ ，且 $EC_{50\text{氯化汞}} = 0.10 \pm 0.02 \text{mg/L}$ ，则所求相关方程成立；反之，不能成立，须重测系列氯化汞浓度的发光量。氯化汞溶液配制过夜者，须重配后再测定。

b. 也可以据建立的上述方程绘制关系曲线。即指定发光度为 10% 和 90%，代入上式，求出相应的二个氯化汞浓度，在常数坐标纸上，定出二点，画一直线，即为符合该方程的氯化汞浓度与相对发光度的关系曲线。

7.3 符合 5.2.1.2 条件者，建立并检验样品稀释浓度（C）与其相对发光度（T）% 均值的相关方程，绘制关系曲线。

按 7.2 所述方法建立相关方程 $T = a + bC$ 样，并检验相关系数，显著水平（ P 值）。若 $P \leq 0.05$ ，则所求相关方程成立；反之，不能成立，须重测样品稀释系列浓度的发光量。

8 根据测试结果表达样品急性毒性

8.1 用氯化汞浓度表达样品毒性

8.1.1 适用的条件

符合 5.2.1.3 条件（样品母液相对发光度大于 1%）并按 7.2 建立了合格（ $P \leq 0.01$ 、 $EC_{50\text{氯化汞}} = 0.10 \pm 0.02 \text{mg/L}$ ）的氯化汞浓度与其相对发光度相关方程者。

8.1.2 表达方法

- a. 将测得的样品相对发光度，代入 7.2 的相关方程，求出与样品急性毒性相当的氯化汞浓度（一般用 mg/L 表示）；
- b. 测试结果报告同时列举样品相对发光度及其相当的氯化汞浓度值。

8.1.3 适用性

适用于相对发光度在 1% 以上、特别是 50% 以上（即不可能出现 EC₅₀ 值）但低于 100%（即仍有中、低水平毒性）的样品毒性测定。

8.2 用 EC₅₀ 值表达样品毒性

8.2.1 适用的条件

符合 5.2.1.2 条件（样品母液相对发光度低于 50% 乃至零）并按 7.1 建立了合格（ $P \leq 0.05$ ）的样品稀释液浓度与其相对发光度相关方程者。

8.2.2 表达方法

- a. 将 $T=50$ 代入 7.3 建立的相关方程，求出样品的 EC₅₀ 值。这里的 EC₅₀ 值以样品的稀释浓度（一般用百分浓度）表示；
- b. 测试结果报告列举样品的 EC₅₀ 值。

8.2.3 适用性

适用于相对发光度在 50% 以下、特别是零（即毒性水平较高或很高）的样品毒性测定，后者无法以相当的氯化汞浓度表达毒性。

8.3 测定记录格式（见表 3）

表 3 样品急性毒性 发光细菌测定法实验记录

测定日期		测定人			提取方式		
分析号	加菌液时间(反应开始,读到秒)	测定时间(反应分钟,读到秒)	发光量 mV	相对发光度 L, % (样品/CK×100%)	均值 $\bar{L}_x$	抑制发光率, % $1L=100-L$	备注

分析号	加菌液时间(反应开始,读到秒)	测定时间(反应分钟,读到秒)	发光量 mV	相对发光度 L, % (样品/CK×100%)	均值 $\bar{L}_x$	抑制发光率, % $1L=100-L$	备注

$L=a+bC,$ $a=$ $b=$

回归方程 $r=$ $P<$

8.4 测定结果报告内容

- a. 实验室室温;
- b. 采样地点、日期、时间;
- c. 氯化汞浓度或样品稀释百分浓度与相对发光度的相关方程:

$$T=d+bC$$

$r=$ $P\leq$ $EC_{50}氯化汞=$ mg/L

- d. 样品 EC_{50} 值（稀释百分浓度）或相对发光度（%）及其相当的氯化汞浓度（mg/L）;
- e. 测定人及所在单位。

9 方法的精密度

样品 3 次重复测定结果的相对偏差应不大于 15%。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由中国科学院南京土壤研究所负责起草。

本标准起草人顾宗濂、谢恩琴、周德智、乔鸿泽。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

83. 二硫化碳检测方法标准

水质 二硫化碳的测定 二乙胺乙酸铜分光光度法

GB/T 15504—1995

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定工业废水中二硫化碳的二乙胺乙酸铜分光光度法。

1.2 适用范围

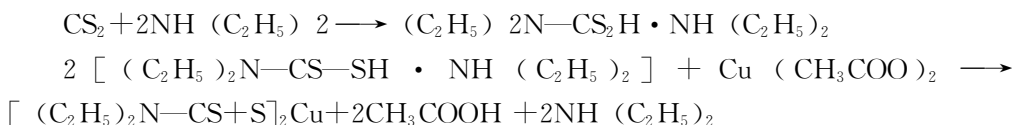
1.2.1 本方法适用于橡胶、化纤、化工原料等行业排放废水中二硫化碳的测定。

1.2.2 测定范围：当取样 100mL，采用 1 cm 比色皿时，测定范围为 0.045～1.46mg/L。

1.2.3 干扰和消除：采用曝气法将二硫化碳从水样中分离出来，如水样中存在硫化氢，可用乙酸铅溶液吸收，除去干扰。

2 原理

在铜盐的存在下，二硫化碳与二乙胺作用，生成黄棕色的二乙氨基二硫代甲酸铜，在 430nm 波长处分光光度计测定，反应式如下：



3 试剂

分析中使用的试剂均为符合国家标准和分析纯试剂蒸馏水或去离子水。

3.1 乙酸铅溶液：称取 10g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 90mL 蒸馏水中，加入 5mL 冰乙酸和 10mL 丙三醇，充分混匀。

3.2 吸收液：称取 10mg 乙酸铜 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 置于 50mL 小烧杯中，加入少量无水乙醇，用玻璃棒搅拌，溶解后移入 500mL 容量瓶内，用无水乙醇洗烧杯 2~3 次，洗液全部并入容量瓶内，加入 5mL 三乙醇胺，充分混合，再加 2mL 二乙胺，用无水乙醇稀释至刻度，混匀后贮于冰箱 2~5℃ 保存。

3.3 二硫化碳标准贮备液：于 25mL 容量瓶中先加入约 10mL 无水乙醇，盖紧瓶塞，放在分析天平上准确称重，然后加入 1~2 滴分析纯二硫化碳，迅速塞紧，再次称重，用无水乙醇稀释至刻度，摇匀，按差减法计算二硫化碳标准储备液浓度，贮于冰箱 2~5℃ 保存。

3.4 二硫化碳标准液：将二硫化碳标准储备液，用无水乙醇稀释为 100μg/mL 临用前配制。

4 仪器

4.1 具塞比色管：10mL 带刻度，经校正。

4.2 气泡式吸收管：大型（高 225mm，支管阔 80mm）。

4.3 洗气瓶：250mL。

4.4 气体流量计。

4.5 抽气泵。

4.6 分光光度计：备 1 cm 的吸收池。

4.7 分析天平：感量 0.1 mg。

4.8 玻璃量器：经校正的容量瓶，移液管。

5 样品

5.1 样品的采集：水样采集在 250mL 具磨口玻璃塞的小口玻璃瓶，采样时采样并

浸于水面下 20~30cm, 使水从底部上升溢出瓶口, 塞上玻璃磨口瓶盖, 不使瓶内有气泡, 尽量防止曝气。

5.2 样品的保存: 采集好的样品, 应立即分析, 如需暂缓分析, 一定要放置 2~5℃ 保存, 保存期二天。

6 测定步骤

6.1 曝气吸收装置

采用全玻璃器皿按图 1 程序安装, 接口处用硅橡胶管连接使两头玻璃管相接触。

6.2 绘制校准曲线

在八套曝气吸收装置洗气瓶中, 分别加入 100mL 蒸馏水和 100 μ g/mL 二硫化碳标准液: 0.00, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20mL, 按图 1 将每套曝气洗气瓶串联二个活心气体采样管, 于第一个采样管内加入 10mL 乙酸铅溶液, 第二个采样管内加入 10mL 二硫化碳吸收液, 连接抽气泵, 气体流量计, 控制流速 100mL/min 左右, 曝气 1 h。将吸收液移入 10mL 具塞比色管, 定容。

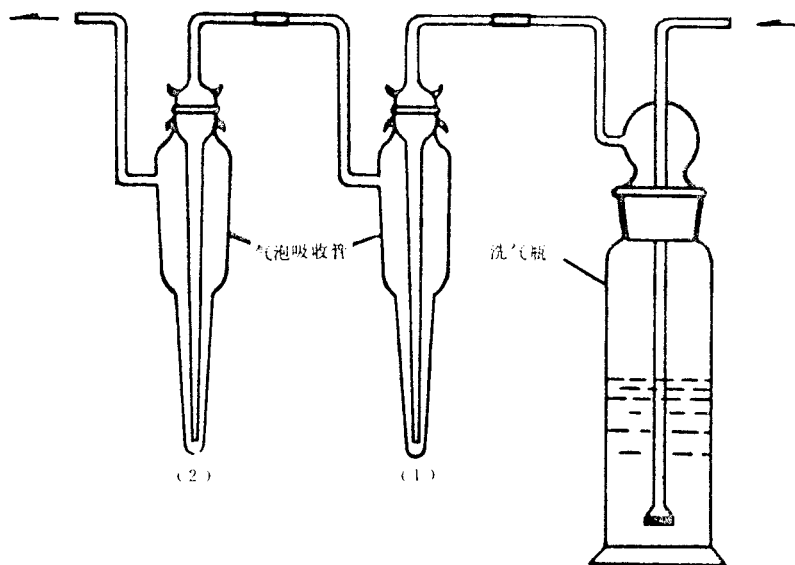


图 1 曝气吸收装置

6.3 分光光度测定

在波长 430nm 下, 以无水乙醇作参比, 用 1cm 吸收池, 测定具塞比色管内吸收液的吸光度。

将 6.2 系列校准液测得的吸光度 A_s 值扣除试剂空白 (零浓度) 的吸光度 A_b 值, 得到校正吸光度 A_r , 以校正吸光度 A_r 为纵坐标, 以二硫化碳含量 W (μg) 为横坐标绘制校准曲线, 或用最小二乘法计算回归方程, 浓度 “零”, 不参于计算, 得

$$A_r = bW + a \quad (1)$$

6.4 试样测定

取 100mL 水样于洗气瓶中, (如水样中二硫化碳含量较高, 可用蒸馏水稀释) 按图 1 连接好曝气吸收装置, 以下步骤按 6.1 条和 6.2 条进行分光光度测定。

6.5 空白试验

取 100mL 蒸馏水于洗气瓶中, 连接好曝气装置, 按 6.1 条和 6.2 条进行处理。

7 计算

7.1 计算公式

样品中二硫化碳的吸光度 A_r 用式 (2) 计算。

$$A_r = A_s - A_b \quad (2)$$

式中: A_s ——样品吸光度;

A_b ——空白吸光度。

样品中二硫化碳含量 W (μg) 可从曲线查得, 也可按式 (3) 计算。

$$W = \frac{(A_r - a)}{b} \quad (3)$$

样品中二硫化碳浓度 C (mg/L) 用式 (4) 计算。

$$C = \frac{W}{V_r} \quad (4)$$

式中: V_r ——样品体积, mL。

8 精密度和准确度

经五个实验室分析 135.2mg/L 二硫化碳统一样品, 重复性标准偏差为 3.32mg/L 重复性变异系数为 2.44%, 再现性标准偏差为 3.28mg/L, 再现性变异

系数为 2.41%，加标回收率 92%~103%。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由上海市环境保护科学研究院负责起草。

本标准主要起草人朱心。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

84. 胍检测方法标准

水质 胍的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

GB/T 15507—1995

1 主题内容和适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中胍的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本标准适用于地面水和工业废水中胍的测定。

1.2.2 试料体积 1~10 mL, 比色皿光程为 1.5 cm 时, 本方法检测限以胍计为 0.002 mg/L, 测定上限为 1.00mg/L 更高浓度的样品, 稀释后再进行测定。

1.2.3 干扰: 氨基脲、硫脲、脲素分别高达 20、50、200mg/L 以上时干扰测定; 一甲基胍为胍含量的 3 倍以上, NO_2^- 大于 1 mg/L 时产生干扰。

2 原理

在酸性溶液条件下, 胍与对二甲氨基苯甲醛作用, 生成对二甲氨基苄连氮黄色化合物, 于波长 458 nm 处进行分光光度测定。

3 试剂

除非另有说明, 本标准所用试剂均为符合国家标准或专业标准的分析纯试剂,

试验中均应使用蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。

3.2 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$ 。

3.3 乙醇 95%。

3.4 对二甲氨基苯甲醛溶液: 称取 4g 对二甲氨基苯甲醛溶于 200mL95%乙醇和 20mLHCl [3.1] 酸中。

3.5 叠氮化钠溶液: 155 g/L。称取不含脒的叠氮化钠 (NaN_3 , 注意剧毒) 15.5 g 溶于水中, 稀释至 100mL。如叠氮化钠中含脒, 可按下述步骤精制:

将叠氮化钠溶于适量水中, 滤去不溶物, 滤液置烧杯中, 将烧杯放在电热板上加热, 不断搅拌, 使叠氮化钠结晶析出, 待大部分叠氮化钠析出后, 用滤纸过滤, 经无水乙醇脱水后, 将此叠氮化钠放入烘箱中于 $105\pm 2^\circ\text{C}$ 干燥 2 h, 放在干燥器内冷却, 然后放入试剂瓶中备用。

注意: 叠氮化钠剧毒, 精制操作应在通风柜内进行。

3.6 脒标准贮备溶液: 100mg/L 称取 0.3280 盐酸脒 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$) 或 0.4060g 硫酸脒 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), 用 HCl 溶液 [3.2] 溶解, 定量移入 1000mL 容量瓶中, 并用 HCl [3.2] 稀释至标线备用。

3.7 脒标准溶液: $1.00\mu\text{g/mL}$ 。吸取脒标准贮备液 [3.6] 10.0mL, 移入 1000mL 容量瓶中, 用 HCl 溶液 [3.2] 稀释至标线。

4 仪器

一般实验室常规仪器和设备。

4.1 分光光度计: 带光程 1.5 cm 比色皿。

4.2 具塞比色管: 25 mL。

5 采样与保存

5.1 采样与贮存样品均使用玻璃瓶。

5.2 水样现场固定: 用盐酸固定, pH 值调至小于 2, 可保存 24h。

6 步骤

6.1 校准曲线的制备

取 8 支 25 mL 具塞比色管, 分别加入胍标准溶液 [3.7], 0, 0.5, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL, 加入蒸馏水至 10mL, 加入 10mL 对二甲氨基苯甲醛溶液, 加蒸馏水稀释至 25mL 标线, 混匀, 放置 20 min, 用 10cm 光程的比色皿于 458nm 波长处测定吸光度。以胍含量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线。

6.2 样品测定

用无分度吸管吸取 10 mL 待测水样于 25 mL 具塞比色管中, 检查水样 pH 值, 如水样不呈中性需用稀盐酸或氢氧化钠溶液, 将水样调至 7 左右, 加入 10 mL 对二甲氨基苯甲醛溶液, 加蒸馏水稀释至 25 mL 标线, 混匀, 20min 后用 10cm 光程的比色皿于 458nm 波长处测定吸光度, 从校准曲线查出胍含量。

6.3 空白试验

取 10mL 蒸馏水代替水样, 按水样相同的步骤进行空白测定。

7 结果的表示

试样中胍含量 C (mg/L) 按下式计算:

$$C = \frac{m}{V}$$

式中: m ——从校准曲线上查得试样胍含量, μg ;

V ——分析试样体积, mL。

8 精密度和准确度

8 个实验室对 0.100, 0.500, 0.800mg/L 的标准溶液, 按 [6.2] 分析步骤测定, 结果如下:

8.1 重复性

三个浓度的实验室内相对标准偏差分别为 3.7%、0.9%、0.6%。

8.2 再现性

三个浓度的实验室间相对标准偏差分别为 4.4%、1.3%、0.9%。

8.3 准确度

加标回收范围为 96%~104%。

附 录 A

(补充件)

A1 水样处理

水样一般不需预处理,如水样中含有微小的固体颗粒,可先将水样用快速滤纸过滤,弃去开始滤出的数毫升水样后,滤液待用,或离心去除杂质。

A2 排除干扰

水样中一般不含铬化合物,如个别水样有铬共存时,可将水样先加 2mLHCl [3.2] 于水样管中,再加 1%的碘化钾 0.4 mL 混匀,放置 10 min 后,再按操作步骤 [6.2] 进行。如:水样中含 NO_2^- 含量高于 1mg/L 时可向水样中加入酚酞指示剂 1 滴,用 20%氢氧化钠溶液调至水样成红色,再加入 2mL 叠氮化钠溶液 [3.5] 于通风柜中加 HCl [3.2] 至红色消失,然后加入 1.3 mLHCl [3.1] 充分振荡使反应进行完全,再按操作步骤 [6.2] 进行。如:水样中存在一甲基胍和偏二甲基胍时,水样的酸度调到 1N 后,再按操作步骤 [6.2] 进行。

A3 计算

如测定结果以水合胍计,将结果乘以 1.56 即可。因 1.56 份 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中含有 1 份 N_2H_4 。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由辽宁省丹东市环保研究所、航天航空工业部第七设计院、兵器工业部西安庆华电器制造厂等起草。

本标准主要起草人刘静秋、孙宏、郑一君、刘广聚、徐志通、杨清平、吕慧、姜维功、李建安、蒋春山、王兰翠、李冰清、刘杰。

本标准委托中国环境监测总站解释。

85. 可吸附有机卤素 (AOX) 检测方法标准

水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法

GB/T 15959—1995

本标准等效采用国际标准 ISO 9562: 1989 《水质—可吸附有机卤素 (AOX) 的测定》。

1 主题内容和适用范围

1.1 本标准规定测定水中可吸附在活性炭上的有机卤化物 (AOX) 的微库仑法, 在吸附前必要时先经过吹脱, 挥发性的有机卤化物可以直接测定。

1.2 本标准适用测定饮用水、地下水、地面水、污水中有机卤化物 (AOX), 其测定范围为 $10 \sim 400 \mu\text{g/L}$, 如超过上限, 可减少取样量。

1.3 如水样中溶解的有机炭 $> 10 \text{mg/L}$, 无机氯化物含量 $> 1 \text{g/L}$ 时, 分析前必须稀释。

1.4 当水样中存在悬浮物时, 其所含有的有机卤素化合物也包括在测定值中。

1.5 为避免从水相中分离活性炭时可能形成的胶体干扰, 需加入助滤剂如硅藻土, 使炭絮凝克服过滤的困难。

1.6 当水样中含有活性氯时, AOX 的值会偏高; 故采样后需立即加入亚硫酸钠。当水样中存在难溶解的无机氯化物, 生物细胞 (如微生物、藻类) 等, 样品需要先

酸化，放置 8h 后再分析。

1.7 无机碘化物可以干扰吸附和检测，有机碘化物会导致非重现性的高结果，高浓度的无机溴化物也有干扰。

2 定义

下述定义适用于本标准：

2.1 可吸附有机卤素（AOX）：指按本标准规定的方法测定与有机化合物结合的卤素中氯，溴的总量，以氯计。

2.2 溶解性有机炭（DOC）：是通过 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤后，水样中有机炭的含量。

3 原理

水样经硝酸酸化，（必要时需对水样进行吹脱，挥发性有机卤化物经燃烧热解直接测定）。用活性炭吸附水样中有机化合物，再用硝酸钠溶液洗涤分离无机卤化物，将吸附有机物的炭在氧气流中燃烧热解，最后用微库仑法测定卤化氢的质量浓度。

4 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。所用的水、化学药品和气体中 AOX 含量，需经过检测，所得的 AOX 值不影响对样品的测定下限。合格的水应贮存在带磨口的玻璃瓶中。

4.1 活性炭：

碘值： ≥ 1050 ；

氯化物： $< 0.0015\%$ ；

颗粒度：约 $50\mu\text{m}$ ，作为振荡吸附用；

颗粒度：约 $100\mu\text{m}$ ，作为柱吸附用。

4.2 硝酸（ HNO_3 ）： $\rho = 1.42\text{g/ml}$ 。

4.3 盐酸； $c(\text{HCl}) = 0.100\text{mol/L}$ 。

4.4 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho = 1.84\text{g/ml}$ 。

4.5 冰乙酸（ CH_3COOH ）：优级纯。

4.6 氯化钠（ NaCl ）：基准试剂。

4.7 氧气 (O_2)。

4.8 氮气 (N_2)。

4.9 硝酸钠贮备溶液: 17g/L

称取 17g 的硝酸钠 ($NaNO_3$) 溶于水中, 加入 1.4ml 硝酸 (4.2), 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

4.10 硝酸钠洗涤液: 0.85g/L。

取 50ml 硝酸钠贮备液 (4.9), 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

4.11 亚硫酸钠溶液: $c(Na_2SO_3) = 0.2\text{mol/L}$ 。

4.12 氯化物标准贮备液: $1000\mu\text{gCl/ml}$ 。

称取 0.1648g 已在 140°C 烘至恒重的氯化钠 (4.6) 溶于水, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

4.13 氯化物标准使用液: $100\mu\text{gCl/ml}$ 。

吸取氯化物标准贮备液 (4.12) 10.0ml 于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

4.14 乙酸电解液: (7+3)。量取 70ml 冰乙酸 (4.5) 加入 30ml 水, 混匀。

4.15 对氯苯酚贮备溶液: $200\mu\text{gCl/ml}$ 。

称取 72.5mg 对氯苯酚 (C_6H_5ClO) 溶于水, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

5 仪器

常用实验室仪器和:

5.1 可吸附有机卤素测定仪和吹脱器

5.1.1 燃烧热解炉

由长度 30cm, 直径 2~3cm 石英管和管式炉组成的热解炉, 加热温度可调, 至少可达 950°C , 见下图。

5.1.2 石英舟

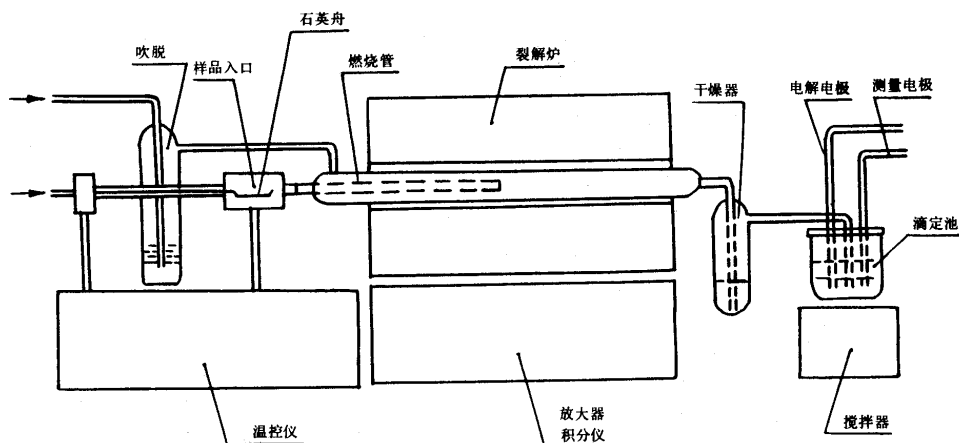
石英舟尺寸与 (5.1.1) 石英管的内径相匹配。

5.1.3 微库仑计

能够测定 $1\mu\text{gCl}$, 相对标准偏差 $<10\%$ 的微库仑计。

5.1.4 干燥器

器内注入适量硫酸 (4.4), 用于干燥热解反应气体, 并保证干燥器内硫酸不能



发生逆流。

5.1.5 气体入口

吹脱时进气口用硅橡胶管与气体洗涤瓶入口连接。

5.2 柱吸附装置

5.2.1 吸附装置

吸附柱长 40~50mm，内径 2~3mm，内装 40~50mg 活性炭（4.1），柱的两端塞入少许玻璃棉。采用二只相同规格的吸附柱串联，再与 110ml 体积的样品管连接，用氮气的压力来调节过滤的流速。

5.3 振荡吸附装置

5.3.1 过滤器

一个过滤漏斗，容量 0.15L，过滤板直径 25mm。

5.3.2 滤膜

滤膜的氯化物含量低，膜的直径 25mm，孔径 $0.45\mu\text{m}$ 。

5.3.3 电动振荡器

载板上附固定锥形瓶夹，振荡箱行返 150~250 次/min，振幅 6~10cm。

6 样品

采样，运输和贮存时使用玻璃器皿。

6.1 如样品中含有氧化剂（1.6），采样后立即在每 100ml 水样中加入 5ml 亚硫酸钠（4.11）。

6.2 用硝酸（4.2）调节水样的 pH 值在 1.5~2.0 之间，必要时放置 8h，见 1.6。

6.3 玻璃瓶内灌满水样，不留气泡。

6.4 采样后，尽快地进行分析，如果需要贮存时，酸化水样，在 4℃ 下保存，但不能超过 3 日。

6.5 分析时水样要放置室温。

7 步骤

7.1 分离步骤

7.1.1 挥发性卤化物的吹脱和测定

如果水样中含有挥发性卤化物少于 50%，吹脱步骤可以省略。

取 100ml 水样，倒入气体洗涤瓶里，洗涤瓶的进气一端用硅橡胶管与供氧气管连接，另一端出口接到燃烧石英管入口，氧气入口端尽可能深地插入水样的底部。

调节氧气流速 150ml/min，确保气泡均匀分布。当热解炉温度达到 950℃ 时，将混合气体送入燃烧石英管。

至少吹脱 10min，直到微伏信号显示值不再增加时，反应结束。

按微库仑法测定可吹脱有机卤素的含量。

7.1.2 吸附步骤

吸附方式可以选用柱吸附或振荡吸附。

7.1.2.1 柱吸附

取 100ml 经过预处理的 (6) 水样，加入 5ml 硝酸钠贮备液 (4.9)，校核 pH 值 < 2 ，然后将水样倒入 (5.2.1) 样品管中，盖好盖，调节氮气压力，使流速在 3ml/min 情况下过滤完水样。

再用 10~20ml 硝酸钠洗涤液 (4.10)，以 3ml/min 流速洗涤。将柱内湿活性炭分别移置于石英舟内，按 (7.2) 叙述步骤进行测定。

注：第二个吸附柱获得的 AOX 值应该不超过第一个吸附柱 AOX 值的 10%，否则将水样稀释。

7.1.2.2 振荡吸附

取经过预处理的 100ml 水样，倒入 250ml 锥形瓶中，加入 5ml 硝酸钠贮备液，校核 pH 值 < 2 ，再加入 40~50mg 活性炭 (4.1)，将锥形瓶置于振荡器载板上 (5.3.3)，振荡悬浮液 1h 以上，通过滤膜抽滤 (5.3.2)，用约 25 ml 硝酸钠洗涤

液分数次洗涤滤饼，将湿的滤饼和滤膜一起移置于石英舟内，按（7.2）叙述步骤进行测定。

注：①一个恒定的 DOC 值将表明吸附已完全，因此通过 DOC 的测量来检验水样中活性炭，吸附完全程度。

②取不同体积的水样（例如 50ml 和 100ml）可以检验吸附的完全性。当测得的 AOX 值之差 < 10% 时，则吸附完全。对于含高分子成分的废水（例如纸浆废水）吸附时间需要超过 1h，因而振荡时间也要延长，甚至过夜。

③如果过滤有困难，悬浮物可以絮凝。在搅拌活性炭悬浮液情况下，加入 0.5ml 硫酸铝（6.3g/L）溶液。再用固体碳酸钠调节悬浮液的 pH 值在 6.8~7.2 之间。边搅拌边加入 0.2~0.4ml 部分水解的聚丙烯酰胺水溶液（0.2g/L），继续短时间搅拌，使其絮状物沉降，倾析上清液，絮凝物按（7.1.2.2）叙述步骤进行处理。

7.2 燃烧

燃烧热解炉的温度至少达到 950℃，其他操作方法详见仪器生产厂提供的使用说明书。

7.2.1 将供氧气管与燃烧石英管以及硫酸干燥器和滴定池按照规定的次序连接起来，并核查各个接口要防止漏气，见图。

注：必须避免当温度和压力降低时，可能引起的硫酸虹吸倒流进入燃烧管。

7.2.2 调节氧气流速 150ml/min。

7.2.3 慢慢地将石英舟推入燃烧石英管内预热段，确保活性炭水分逐渐散发出去。

注：炉子的容积、停留时间、温度和气体流速都可能影响测定结果。

7.3 校准和验证

微库仑计应该每天经常校准。

7.3.1 微库仑计的校准

必须更换滴定池内的电解液（4.14）约 70ml，待搅拌稳定后，用 10.0μl 氯化物标准使用液（4.13）来校准。然后依次向滴定池内注入 1μl、2μl、3μl、4μl、5μl、6μl、7μl、8μl、9μl 和 10μl 的盐酸溶液（4.3），测定每一种情况下电荷的迁移量。

按公式（1）将一系列的测量值用线性回归方法作一条回归曲线。

$$Q = a \times Q_i + b \quad (1)$$

式中：Q——实测电荷迁移量，C；

Q_i ——已知电荷迁移量，C；

a ——回归曲线的斜率 (电解电流效率);

b ——回归曲线在纵坐标上的截距, C。

已知电荷量可从公式 (2) 求得。

$$Q_t = V \times c_{Cl} \times F \quad (2)$$

式中: V ——盐酸溶液的体积, L;

c_{Cl} ——盐酸溶液实际的浓度, mol/L;

F ——法拉第常数, $F=96\,487\text{C/mol}$ 。

7.3.2 全步骤的验证

测定五个标准溶液 (4.13) $10\mu\text{l}$ 、 $20\mu\text{l}$ 、 $40\mu\text{l}$ 、 $60\mu\text{l}$ 、 $80\mu\text{l}$ 和一个空白的 AOX 值, 按 (5.2) 或 (5.3) 叙述步骤操作。将测定的结果进行回归分析, 其相关系数 >0.999 。

为了核查整个步骤, 每天要分析一个在工作范围内中等浓度的标准溶液, 其实测值和已知值之差不应超过 10%。

7.4 空白测定

7.4.1 全程序空白

全程序空白值应不超过 $30\mu\text{gCl/L}$, 否则应分别对吸附步骤、燃烧步骤和微库仑的测定进行核查。

化学药品或其他因素可以导致实验室空气有机卤素化合物的污染。假如实验室空气严重污染时, 连吹脱装置的死体积都能引起结果偏高。为了防止测定结果的偏高, 活性炭滤饼在任何情况下, 都不要吸干。

假如加入絮凝助剂和过滤助剂, 将要测定这些材料的空白。

7.4.2 按 (7.1.2.1) 测定空白

用 100ml 实验用水代替水样, 按 (7.1.2.1) 叙述步骤操作。

7.4.3 按 (7.1.2.2) 测定空白

取 50ml 硝酸钠洗涤液, 加入 40~50mg 活性炭 (4.1), 振荡 1h。

按 (7.1.2.2) 叙述步骤过滤和洗涤活性炭, 并测定有机氯素的含量。

8 结果的表述

计算方法:

由公式 (3) 计算可吸附有机卤素的质量浓度 (AOX)。

$$c_{Cl} = \left(\frac{N_1}{V_1} + \frac{N_2 - N_0}{V_2} \right) \times \frac{M \times a}{F}$$

(3)

式中： c_{Cl} ——AOX 的质量浓度按 $\mu\text{gCl/L}$ ；

N_0 ——空白值（按 7.4.2），C；

N_1 ——可吹脱有机卤素测定值，C；

N_2 ——不可吹脱有机卤素测定值，C；

M ——氯化物摩尔质量， $M = 35.45 \times 10^6 \mu\text{g/mol}$ ；

V_1 ——可吹脱样品的体积，L；

V_2 ——用于不可吹脱样品的体积，L；

a 和 F 与公式（1）和（2）中具有相同含义。

如果样品没有吹脱， N_1/V_1 可省略。

注：第二个吸附柱测得值，用来检验吸附完全的程度，不计算在结果中。

9 精密度和准确度

精密度和准确度见下表。

实验室 数目	水样的 类型	测定值 数目	水样的浓 度, $\mu\text{g/L}$	精密度				准确度	注
				重复性		再现性			
				标准偏差 $\mu\text{g/L}$	相对标准 偏差, %	标准偏差 $\mu\text{g/L}$	相对标准 偏差, %	加标回 收率, %	
24	饮用水	96	19.0	2.22	11.7	3.86	20.3		1
26	地面水	103	69.0	3.02	5.7	8.82	12.8		1
26	污水	104	777.0	23.97	3.1	103.46	13.3		1
5	饮用水	60	80.5	1.7	2.1	17.4	21.6	96.8	2
5	污水 ¹⁾	60	1 198	28	2.3	239.6	20.0	98.7	2

注：①引用 ISO 1985 年实验结果。

②方法验证结果。

1)有机氯化物污水,如果污水中含有较多的悬浮物,严重混浊时,则需高速离心分离,取上清液稀释后测定。

附 录 A

活性炭的性能及用法

(补充件)

A1 活性炭的吸附性能

购买的活性炭具有适当的吸附能力和低的无机氯化物含量，或色谱纯的活性炭可以作为测定 AOX 用。

A2 活性炭的用法

活性炭容易吸附化合物（包括空气中其他有机卤素化合物），它暴露于空气中 5 天后就失去活性。为了减少炭的空白值，取 1.5~2.0g 合格的活性炭置于封闭的玻璃瓶中备用（当天用量）。密封瓶中的活性炭，一经打开，必须当天使用，剩余不能再用。

附加说明

本标准由国家环保局科技标准司提出。

本标准由辽宁省环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人叶祥欣、刘涛、宫东杰、赵克智。

本标准由国家环境保护局负责解释。

水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 离子色谱法

HJ/T 83—2001

前 言

本标准规定的水样的预处理方法（将吸附上有机物的活性炭放入高温炉中燃烧、分解 转化为无机卤化物）和 ISO 9562：1989 及 GB/T 15959—1995《水质可吸附有机卤素（AOX）的测定微库仑法》基本相同，但检测方法不同。本标准规定用离子色谱法检测有机卤素转化生成的无机卤素离子，不但可以测定水中可吸附有机卤素（AOX）的总量（以氯计），也可以同时测定水中的可吸附有机氯（AOCl）、有机氟（AOF）和有机溴（AOBr）。

本标准附录 A、附录 B 都是标准的附录。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由沈阳市环境监测中心站负责起草。

本标准此次为首次发布，自 2002 年 4 月 1 日起开始实施。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 离子色谱法

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中可吸附有机卤素 (AOX) 的离子色谱法。

1.2 适用范围

本标准适用于测定水和污水中的可吸附有机卤素 (AOX)，包括可吸附有机氯 (AOCl)、有机氟 (AOF) 和有机溴 (AOBr)。

当取样体积为 50~200mL 时，可测定水中可吸附有机氯 (AOCl) 的浓度范围为 15~600 μ g/L，可吸附有机氟 (AOF) 的浓度范围为 5~300 μ g/L，可吸附有机溴 (AOBr) 的浓度范围为 9~1 200 μ g/L。

1.3 干扰及排除

1.3.1 水中的无机卤素离子，在样品富集过程中，也能部分残留在活性炭上，干扰测定。用 20mL 酸性硝酸钠洗涤液 (4.12) 淋洗活性炭吸附柱，可完全去除其干扰。

1.3.2 当水样中存在难溶的氯化物、生物细胞 (如微生物、藻类) 等时，使测定结果偏高，用硝酸 (4.9) 调节水样的 pH 值在 1.5~2.0 之间，放置 8h 后分析。

1.3.3 当水样中存在活性氯时，AOCl 的测定结果偏高。采样后立即在 100mL 水样中加入 5mL 亚硫酸钠溶液 (4.8)。

2 定义

2.1 可吸附有机卤素 (AOX)

指在本标准规定的条件下，可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的卤族元素 (包括氟、氯和溴) 的总量 (以 Cl 计)。

2.2 可吸附有机氯 (AOCl)

指在本标准规定的条件下，可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的氯元素的总量。

2.3 可吸附有机氟 (AOF)

指在本标准规定的条件下, 可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的氟元素的总量。

2.4 可吸附有机溴 (AOBr)

指在本标准规定的条件下, 可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的溴元素的总量。

3 方法原理

用活性炭吸附水中的有机卤素化合物, 然后将吸附上有机物的活性炭放入高温炉中燃烧、分解、转化为卤化氢 (氟、氯和溴的氢化物), 经碱性水溶液吸收, 用离子色谱法分离测定。

4 试剂和材料

除另有说明, 分析时均使用不含有机物的蒸馏水和符合国家标准的分析纯试剂。

4.1 不含有机物的蒸馏水 去离子水过活性炭 (4.2) 柱后用全玻璃蒸馏器蒸馏, 临用前现蒸馏。

4.2 活性炭: 分析纯, 20~60 目。

4.3 吸附用纯化活性炭 (附录 A)。

4.4 氧气 (O_2) (V/V): 99.9%。

4.5 5%高锰酸钾溶液 (m/V)。

4.6 10%氢氧化钠溶液 (m/V)。

4.7 高纯氮 (N_2) (V/V): 99.99%。

4.8 亚硫酸钠溶液, $c(Na_2SO_3) = 0.2 \text{ mol/L}$ 。

4.9 硝酸 (HNO_3)。

4.10 硝酸溶液, $c(HNO_3) = 1 \text{ mol/L}$ 。

4.11 硝酸钠 ($NaNO_3$) 储备液, 17 g ($NaNO_3$) /L: 称 17g 硝酸钠溶于水中, 加入 25 mL 硝酸溶液 (4.10), 移入 1000mL 容量瓶中用水稀释至标线。

4.12 硝酸钠洗涤液: 将硝酸钠储备液 (4.11) 用水稀释 20 倍。

4.13 离子色谱淋洗储备液, $c(Na_2CO_3)$: 0.18mol/L; $c(NaHCO_3) = 0.17 \text{ mol/L}$ 。

4.14 离子色谱淋洗使用液, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0018 \text{ mol/L}$; $c(\text{NaHCO}_3) = 0.0017 \text{ mol/L}$ 。

4.15 氟离子标准储备液, 1000 mg (F) /L ; 称取 2.2100 g 氟化钠 (105°C 烘 2h) 溶于水, 移入 1000 mL 容量瓶中, 加入 10.0 mL 淋洗储备液 (4.13) 用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中, 在冰箱中冷藏。

4.16 氯离子标准储备液, 1000 mg (Cl) /L ; 称取 1.6484 g 氯化钠 (105°C 烘 2h) 溶于水, 移入 1000 mL 容量瓶中, 加入 10.0 mL 离子色谱淋洗储备液 (4.13) 用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中, 在冰箱中冷藏。

4.17 溴离子标准储备液, 1000 mg (Br) /L ; 称取 1.2879 g 溴化钠 (105°C 烘 2h) 溶于水, 移入 1000 mL 容量瓶中, 加入 10.0 mL 离子色谱淋洗储备液 (4.13) 用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中, 在冰箱中冷藏。

4.18 混合标准使用液: 根据被测离子的浓度范围配制混合标准使用液。如分别取氯离子标准储备液 (4.16) 5.00 mL 、氟离子标准储备液 (4.15) 2.50 mL 和溴离子标准储备液 (4.17) 10.0 mL 于 500 mL 容量瓶中, 加入 5.00 mL 离子色谱淋洗储备液 (4.13), 用水稀释至标线。此溶液中氯、氟和溴离子的浓度分别为 10.0 、 5.0 和 20.0 mg/L 。

4.19 硼砂吸收液, $c(\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_7) = 0.0025 \text{ mol/L}$ 。

4.20 对氯苯酚校准溶液

4.20.1 对氯苯酚校准储备液, 20.0 mg (Cl) /L : 用水溶解 72.5 mg 对氯苯酚于 1000 mL 容量瓶中, 混匀。

4.20.2 对氯苯酚校准使用液, 0.5 mg (Cl) /L : 临用时将对氯苯酚校准储备液 (4.20.1) 用水稀释 40 倍。

5 仪器和设备

5.1 离子色谱仪

5.2 燃烧装置 (附录 A)

4.2.1 管式炉: 可加热至 1000°C , 在 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内任意调节, 温控误差小于满量程的 2% 。

5.2.2 燃烧管: 由石英套管、高纯氧化铝舟和样品输入装置三部分组成。

5.3 氧气净化装置: 一个内装 $50 \text{ mL } 2.5\%$ 高锰酸钾溶液与两个内装 $50 \text{ mL } 10\%$ 氢

氧化钠溶液的气泡式洗气瓶（图 3）依次串联。

5.4 吸附装置

5.4.1 氮气加压吸附装置（图 1）

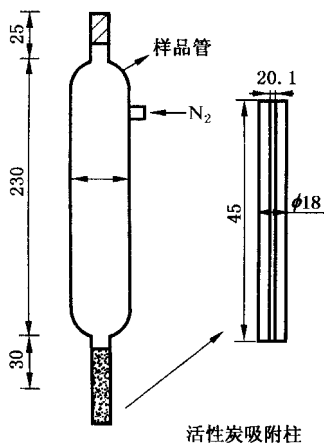


图 1 N_2 加压吸附装置

吸附装置由活性炭吸附柱和样品管两部分组成。活性炭吸附柱为长 40~50 mm、内径 2.0~3.0 mm 的玻璃管。出口端内径稍细（0.9~1.0 mm），内装 40~50 mg 活性炭（4.3），两端塞少许石英棉。样品管为体积 110~120 mL 的玻璃管。吸附柱入口端与样品管的出口端连接，样品管进气口与氮气瓶（4.7）相连。靠调节氮气压力控制水流速度。

5.4.2 简易吸附装置

由活性炭吸附柱、用一段硅胶管套在吸附柱上的硅胶塞和带 9 号针头的 25 mL 或 50 mL 玻璃注射器组成。

5.5 过滤装置

5.5.1 微孔滤膜过滤器。

5.5.2 微孔滤膜，孔径：0.45 μm 。

5.5.3 水抽泵或真空泵。

5.6 气泡式吸收管（图 4），5 mL。

5.7 多孔玻板吸收瓶（图 2），50 mL。

5.8 气泡式洗气瓶（图 3）。

5.9 平顶针头，外径 0.9 mm，长 7~8 cm。

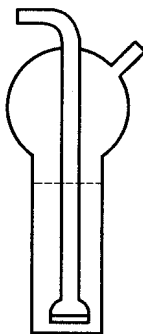


图 2 多孔玻璃板吸收瓶 (50mL)

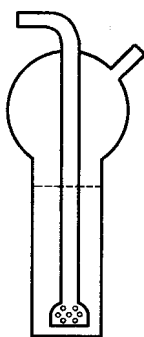


图 3 气泡式洗气瓶 (50mL)

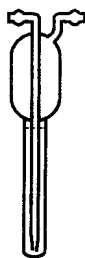


图 4 气泡式吸收管 (5 mL)

6 样品采集与保存

6.1 采样、运输和储存样品时均使用玻璃器皿。样品瓶内应装满水样不得留有气泡。

6.2 采样后应尽快分析。如必须贮存，用硝酸（4.9）调节水样的 pH 值在 1.5～2.0，于冰箱中冷藏。不得超过 7d。

7 分析步骤

7.1 标准曲线的绘制

表 1 Cl⁻、F⁻ 和 Br⁻ 标准系列

管 号	1	2	3	4	5	6	7
混合标准使用液/mL(4.18)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	7.00	10.00
离子色谱淋洗使用液 /mL(4.14)	10.0	9.50	9.00	8.00	5.00	3.00	0
Cl ⁻ 浓度/(mg/L)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0
F ⁻ 浓度,/(mg/L)	0	0.25	0.50	1.00	2.50	3.50	5.00
Br ⁻ 浓度/(mg/L)	0	1.00	2.00	4.00	10.0	14.0	20.0

各管混匀，用离子色谱仪分离各组分，测量不同浓度标准溶液的峰高，以峰高对应浓度（mg/L），分别绘制 Cl⁻、F⁻ 和 Br⁻ 的标准曲线。

7.2 样品的测定

7.2.1 挥发性有机卤素的测定

若样品中挥发性有机卤素化合物的含量少于有机卤素化合物总量的 50%，该步骤可以忽略。

预先给燃烧炉升温，并保持在（950±10）℃。

连接内装 3.00mL 硼砂吸收液（4.19）的气泡式吸收管（5.6）于燃烧管出口端，用石棉布包裹连接处，防止结露。

取水样 50mL 于多孔玻板吸收瓶（5.7）中，连接氧气（4.4）到该吸收瓶的进气口端，连接该吸收瓶的出气口端到燃烧管外套管的氧气入口端，调节氧气压力和流量计，使向燃烧管内套管吹氧的速度为 40～60mL/min，向外管吹氧的速度为 150mL/mm。从洗气瓶进气口端通氧气进入已预热至（950±10）℃的燃烧室中，至少吹气 10min。

从燃烧系统上一并取下吸收管和连接管，用吸耳球从吸收管出口端轻轻吹气

(注意勿将吸收液从瓶中吹出) 反复冲洗, 使吸收管人口端和连接管中的雾滴进入吸收管中。

用离子色谱测量吸收瓶中的 Cl^- 、 F^- 和 Br^- 的含量。

7.2.2 可吸附有机卤素的测定

7.2.2.1 吸附

按 5.4.1 条, 填装活性炭吸附柱, 连接吸附装置, 根据样品中有机物的含量取 25~200mL 经过预处理的水样 (6), 每 100mL 水样中加入 5mL 硝酸钠贮备液 (4.11)。此时水样的 pH 值应小于 2。否则加硝酸 (4.9) 调节。然后将水样移入吸附装置的样品管中, 加盖密封, 调节氮气压力, 使水样以 2~3mL/min 的速度流过吸附柱。然后加 20mL 硝酸钠洗涤液 (4.12) 以 2~3mL/min 的流速洗涤吸附柱。也可用简易吸附装置 (5.4.2) 替代上述操作。

7.2.2.2 燃烧

预先给燃烧炉升温, 并保持在 $(950 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

调节氧气压力和流量计, 使向燃烧管内套管吹氧的速度为 120~150mL/min。向外管吹氧的速度为 40~60mL/min。

连接内装 3.00mL 硼砂吸收液 (4.19) 的气泡式吸收管 (5.6) 于燃烧管出口端, 用石棉布包裹连接处, 防止结露。

打开燃烧管样品入口的硅胶塞, 用平顶针头 (5.9) 将活性炭吸附柱内吸附了样品的湿活性炭全部移入氧化铝舟中, 加塞。

将氧化铝舟推入燃烧管预热区 (炉口处), 停留 2min, 然后慢慢将氧化铝舟推入高温区, 3min 后将其拉出到样品入口。继续吹氧 4~5 min。

7.2.2.3 测量

从燃烧系统上一并取下吸收管和连接管, 用吸耳球从吸收管出口端轻轻吹气 (注意勿将吸收液从管中吹出) 反复冲洗, 使吸收管人口端和连接管中的雾滴进入吸收管中。

用离子色谱测量吸收管中的 Cl^- 、 F^- 和 Br^- 的含量。

7.3 全程序空白样品的测定

用蒸馏水代替样品, 按与样品测定相同步骤做全程序空白试验。

7.4 全分析步骤的验证

分别取 50mL 对氯苯酚校准工作液 (4.20.2), 按与测定样品相同步骤 (7.2)

测定校准样品的浓度。

8 计算和结果表示

8.1 水中可吸附有机氯 (AOCl) 浓度计算:

$$c_{(\text{AOCl})} = \frac{(c_{\text{Cl}} - c_{0\text{Cl}}) V_2 D}{V_1}$$

式中:

$c_{(\text{AOCl})}$ ——水样中可吸附有机氯 (AOCl) 的浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_{Cl} ——由标准曲线 (7.1) 上查得的样品中 Cl^- 的浓度, mg/L ;

$c_{0\text{Cl}}$ ——由标准曲线上查得的空白样品 (7.3) 中 Cl^- 的浓度, mg/L ;

V_1 ——一吸附水样的体积, L ;

V_2 ——吸收管中吸收液的总体积, mL ;

D ——吸附前水样的稀释倍数。

8.2 水中可吸附有机氟 (AOF) 浓度的计算:

$$c_{(\text{AOF})} = \frac{(c_{\text{F}} - c_{0\text{F}}) V_2 D}{V_1}$$

式中:

$c_{(\text{AOF})}$ ——水样中可吸附有机氟 (AOF) 的浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_{F} ——由标准曲线上查得的样品中 F^- 的浓度, mg/L ;

$c_{0\text{F}}$ ——由标准曲线上查得的空白样品 (7.3) 中 F^- 的浓度, mg/L ;

8.3 水中可吸附有机溴 (AOBr) 浓度计算:

$$c_{(\text{AOBr})} = \frac{(c_{\text{Br}} - c_{0\text{Br}}) V_2 D}{V_1}$$

式中:

$c_{(\text{AOBr})}$ ——水样中可吸附有机溴 (AOBr) 的浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_{Br} ——由标准曲线上查得的样品中 Br^- 的浓度, mg/L ;

$c_{0\text{Br}}$ ——由标准曲线上查得的空白样品 (7.3) 中 Br^- 的浓度, mg/L ;

8.4 水中可吸附有机卤素 (AOX) 浓度计算:

$$c_{(\text{AOX})} = c_{(\text{AOCl})} + 1.866c_{(\text{AOF})} + 0.444c_{(\text{AOBr})}$$

式中:

$c_{(AOX)}$ ——水中可吸附有机卤素的浓度（以氯计）， $\mu\text{g/L}$ ；

1.866——从氟元素换算为氯元素的系数；

0.444——从溴元素换算为氯元素的系数。

8.5 水中挥发性有机卤素浓度计算：

$$\begin{aligned} c_{(VOX)} &= c_{(VOCl)} + 1.866c_{(VOF)} + 0.444c_{(VOBr)} \\ &= [(c_{Cl} - c_{0Cl}) + 1.866 (c_F - c_{0F}) + 0.444 (c_{Br} - c_{0Br})] \\ &\quad DV_2/V_3 \end{aligned}$$

式中：

$c_{(VOX)}$ ——水中挥发性有机卤素的浓度（以氯计）， $\mu\text{g/L}$ ；

$c_{(VOCl)}$ ——水中挥发性有机氯的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$c_{(VOF)}$ ——水中挥发性有机氟的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$c_{(VOBr)}$ ——水中挥发性有机溴的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V_3 ——吹扫水样的体积， L 。

9 方法的精密度和准确度

9.1 统一样品的测定

六个实验室分别测定四个浓度水平的统一样品（重复测定次数 $n=4$ ），得到方法的精密度和准确度数据列于表 2。

表 2 方法的精密度和准确度

测定项目	水平范围/ ($\mu\text{g/L}$)	测定结果/ ($\mu\text{g/L}$)	重现性		再现性		相对误差/%
			S_r	r	S_R	R	
AOCl	49	44	2.8	8	3.2	9	-10.2
	81	75	4.1	11	4.0	11	-7.4
	163	147	8.9	25	10.1	28	-9.8
	342	316	14.9	42	19.0	53	-7.6
AOF	50	35	3.0	8	3.3	9	-30.0
	84	60	4.4	12	6.0	17	-29.6
	167	123	11.4	32	13.7	38	-26.8
	251	189	8.2	23	16.2	45	-24.7

测定项目	水平范围/ ($\mu\text{g/L}$)	测定结果/ ($\mu\text{g/L}$)	重现性		再现性		相对误差/%
			S_r	r	S_R	R	
AOBr	97	91	5.9	16	7.1	20	-6.2
	160	144	8.7	24	11.4	32	-10.0
	323	292	14.2	40	23.6	66	-9.6
	485	451	15.7	44	29.9	78	-7.0

9.2 实际样品的测定

6 个实验室分别测定了饮用水、地表水或废水两种不同浓度范围的实际水样和加标回收率。AOCl 的平均回收率在 79%~102%，相对标准偏差小于 15.2%。AOF 实际样品的平均加标回收率在 62%~79%，相对标准偏差小于 14%。AOBr 的平均加标回收率在 84%~101%，相对标准偏差小于 12%。

10 说明

10.1 纯化后的活性炭开封后，仅限当日使用。当日剩余的活性炭，应按 4.3 条，在氮气流保护下活化后密封保存。

10.2 普通氧和医用氧气中含有微量杂质，干扰测定，使全程序空白值偏高且不稳定。必须通过净化装置（5.3）净化后方可使用。

10.3 每批样品至少做两个全程序空白实验（7.3）和全分析步骤的验证实验（7.4）。可吸附有机氯（AO-Cl）的回收值与期望值之差的绝对值不应超过期望值的 15%。否则检查水、试剂、燃烧系统及整个分析步骤。

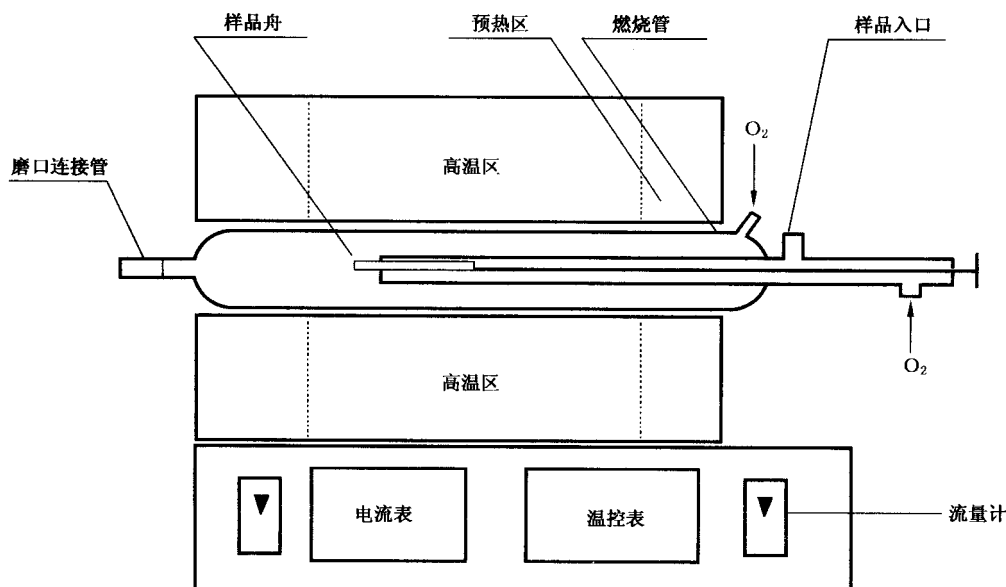
10.4 用氮气加压吸附装置吸附水样时，应先打开排气阀调节氮气流量为 0.1~0.2 mL/min，待气流平稳后再关闭排气阀给水样加压。避免压力过高，吸附管脱落。

10.5 用活性炭吸附未知浓度的水样时，可取不同体积的水样（例如：50mL 和 100mL）分别吸附，检查吸附是否完全。若体积较小的样品的实测浓度值比体积较大的样品高 15%以上，应将水样适当稀释后，重新吸附。

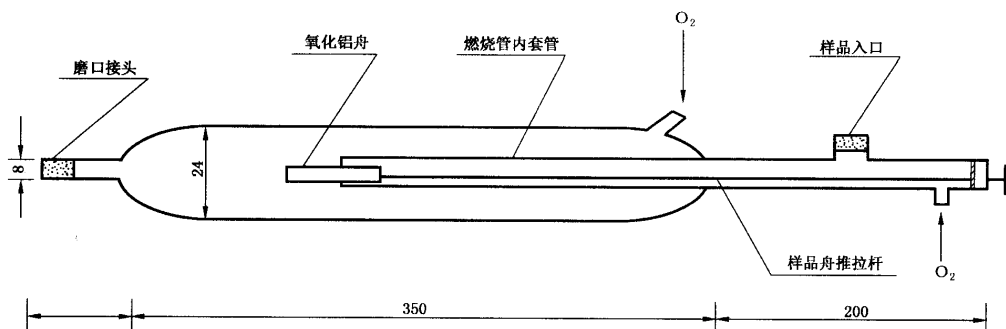
10.6 使用过的气泡式吸气管，须用（1+2）硝酸浸泡过夜，用水冲洗，再用去离子水清洗干净后方可使用。

附录 A
(标准的附录)
燃烧装置

A.1 燃烧装置示意图



A.2 燃烧管示意图



附 录 B

(标准的附录)

纯化活性炭的制备

B.1 制备方法

研磨筛取孔网直径为 $125\sim 177\ \mu\text{m}$ (80~120 目) 分析纯活性炭, 用 $1\ \text{mol/L}$ 硝酸溶液 (5.10) 浸泡 12 h 以上, 移入微孔滤膜过滤器 (5.5) 中, 用水洗涤至无硝酸根离子 (用二苯胺的硫酸溶液检查至无深蓝色物质生成), 烘干, 在氮气流保护下, 于 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 加热 3h 以上, 冷却至室温。在清洁且无有机卤素化合物污染的室内筛取孔网直径为 $105\sim 149\ \mu\text{m}$ (100~140 目) 纯化活性炭, 分别取当天用量装至小玻璃瓶 ($2\sim 5\ \text{mL}$) 中, 密封包存。临用前拆封。

B.2 纯度检验

按本标准规定的步骤 (7.3) 测定纯化处理后活性炭的全程序空白值, 可吸附有机氯 (AOCl) 测定值小于 $35\ \mu\text{g/L}$, 四个实验室重复测定 ($m=4, n=4$) 的批内标准偏差小于 $5\ \mu\text{g/L}$ 。AOF 的全程序空白值小于 $11\ \mu\text{g/L}$, 六个实验室重复测定 ($m=4, n=4$) 的批内标准偏差小于 $2\ \mu\text{g/L}$ 。AOBr 的全程序空白测定值为零。

86. 石油类和动植物油检测方法标准

水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法

GB/T 16488—1996

第一篇 红外分光光度法

1 范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中石油类和动植物油的红外分光光度法。

1.2 适用范围

本标准适用于地面水、地下水、生活污水和工业废水中石油类和动植物油的测定。

试料体积为 500ml，使用光程为 4cm 的比色皿时，方法的检出限为 0.1mg/L；
试料体积为 5L，通过富集后其检出限为 0.01mg/L。

2 定义

本标准采用下列定义。

2.1 石油类

在本标准规定的条件下，用四氯化碳萃取、不被硅酸镁吸附、并且在波数为 $2\,930\text{cm}^{-1}$ 、 $2\,960\text{cm}^{-1}$ 和 $3\,030\text{cm}^{-1}$ 全部或部分谱带处有特征吸收的物质。

注：当使用其它溶剂（如三氯三氟乙烷等）或吸附剂（如三氧化二铝， $5\text{\AA}$ 分子筛等）时，需进行测定值的校正。

2.2 动植物油

在本标准规定的条件下，用四氯化碳萃取、并且被硅酸镁吸附的物质。当萃取物中含有非动植物油的极性物质时，应在测试报告中加以说明。

3 原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质，测定总萃取物，然后将萃取液用硅酸镁吸附，经脱除动植物油等极性物质后，测定石油类。

总萃取物和石油类的含量均由波数分别为 $2\,930\text{cm}^{-1}$ (CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动)、 $2\,960\text{cm}^{-1}$ (CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动) 和 $3\,030\text{cm}^{-1}$ (芳香环中 C—H 键的伸缩振动) 谱带处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。动植物油的含量按总萃取物与石油类含量之差计算。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 四氯化碳 (CCl_4)：在 $2\,600\text{cm}^{-1} \sim 3\,300\text{cm}^{-1}$ 之间扫描，其吸光度应不超过 0.03 (1cm 比色皿、空气池作参比)。

注：四氯化碳有毒，操作时要谨慎小心，并在通风橱内进行。

4.2 硅酸镁 (Magnesium Silicate)：60~100 目。取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内 500°C 加热 2h，在炉内冷至约 200°C 后，移入干燥器中冷至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据干燥硅酸镁的重量，按 6% (m/m) 的比例加适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约 12h 后使用。

4.3 吸附柱：内径 10mm、长约 200mm 的玻璃层析柱。出口处填塞少量用萃取溶剂浸泡并凉干后的玻璃棉，将已处理好的硅酸镁 (4.2) 缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为 80mm。

4.4 无水硫酸钠 (Na_2SO_4): 在高温炉内 300°C 加热 2h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 干燥器内保存。

4.5 氯化钠 (NaCl)。

4.6 盐酸 (HCl): $\rho=1.18\text{g/ml}$ 。

4.7 盐酸溶液: 1+5

4.8 氢氧化钠 (NaOH) 溶液: 50g/L 。

4.9 硫酸铝 $[(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})]$ 溶液: 130g/L 。

4.10 正十六烷 [n -Hexadecane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$]。

4.11 姥鲛烷 (Pristane, 2, 6, 10, 14-四甲基十五烷)。

4.12 甲苯 (Toluene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)。

5 仪器和设备

5.1 仪器: 红外分光光度计, 能在 3400cm^{-1} 至 2400cm^{-1} 之间进行扫描操作, 并配 1cm 和 4cm 带盖石英比色皿。

5.2 分液漏斗: 1000ml, 活塞上不得使用油性润滑剂。

5.3 容量瓶: 50ml、100ml 和 1000ml。

5.4 玻璃砂芯漏斗: G-1 型 40ml。

5.5 采样瓶: 玻璃瓶。

6 采样和样品保存

6.1 采样: 油类物质要单独采样, 不允许在实验室内再分样。采样时, 应连同表层水一并采集, 并在样品瓶上作一标记, 用以确定样品体积。当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时, 应避开漂浮在水体表面的油膜层, 在水面下 20~50cm 处取样。当需要报告一段时间内油类物质的平均浓度时, 应在规定的时间间隔分别采样而后分别测定。

6.2 样品保存: 样品如不能在 24h 内测定, 采样后应加盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 并于 $2\sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏保存。

7 测定步骤

7.1 萃取

7.1.1 直接萃取

将一定体积的水样全部倾入分液漏斗中，加盐酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，用 20ml 四氯化碳洗涤采样瓶后移入分液漏斗中，加约 20g 氯化钠，充分振荡 2min，并经常开启活塞排气。静置分层后，将萃取液经已放置约 10mm 厚度无水硫酸钠（4.4）的玻璃砂芯漏斗流入容量瓶内。用 20ml 四氯化碳重复萃取一次。取适量的四氯化碳洗涤玻璃砂芯漏斗，洗涤液一并流入容量瓶，加四氯化碳稀释至标线定容，并摇匀。

将萃取液分成两份，一份直接用于测定总萃取物，另一份经硅酸镁吸附后，用于测定石油类。

7.1.2 絮凝富集萃取

水样中石油类和动植物油的含量较低时，采用絮凝富集萃取法。

往一定体积的水样中加 25ml 硫酸铝溶液（4.9）并搅匀，然后边搅拌边逐滴加入 25ml 氢氧化钠溶液（4.8），待形成絮状沉淀后沉降 30min，虹吸法弃去上层清液，加适量的盐酸溶液（4.7）溶解沉淀，以下步骤按 7.1.1 进行。

7.2 吸附

取适量的萃取液（7.1）通过硅酸镁吸附柱（4.3），弃去前约 5ml 的滤出液，余下部分接入玻璃瓶用于测定石油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。也可采用振荡吸附法，步骤见附录 A（标准的附录）。

注：经硅酸镁吸附剂处理后，由极性分子构成的动植物油被吸附，而非极性的石油类不被吸附。某些非动植物油的极性物质（如含有一C=O、—OH 基团的极性化学品等）同时也被吸附，当水样中明显含有此类物质时，可在测试报告中加以说明。

7.3 测定

7.3.1 样品测定

以四氯化碳作参比溶液，使用适当光程的比色皿，在 3400cm^{-1} 至 2400cm^{-1} 之间分别对萃取液（7.1）和硅酸镁吸附后滤出液（7.2）进行扫描，于 3300cm^{-1} 至 2600cm^{-1} 之间划一直线作基线，在 2930cm^{-1} 、 2960cm^{-1} 和 3030cm^{-1} 处分别测量萃取液（7.1）和硅酸镁吸附后滤出液（7.2）的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，并分别计算总萃取物和石油类的含量，按总萃取物与石油类含量之差计算动植物油的含量。

7.3.2 校正系数测定

以四氯化碳为溶剂，分别配制 100mg/L 正十六烷、100mg/L 姥鲛烷和 400mg/L 甲苯溶液。用四氯化碳作参比溶液，使用 1cm 比色皿，分别测量正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在 $2\,930\text{cm}^{-1}$ 、 $2\,960\text{cm}^{-1}$ 、 $3\,030\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} 。

正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在上述波数处的吸光度均服从于通用式 (1)，由此得出的联立方程式经求解后，可分别得到相应的校正系数 X 、 Y 、 Z 和 F 。

$$c = x \cdot A_{2930} + Y \cdot A_{2960} + Z \left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} \right) \quad (1)$$

式中： c ——萃取溶剂中化合物的含量，mg/L；

A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} ——各对应波数下测得的吸光度；

X 、 Y 、 Z ——与各种 C—H 键吸光度相对应的系数；

F ——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在 $2\,930\text{cm}^{-1}$ 和 $3\,030\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度之比。

对于正十六烷 (H) 和姥鲛烷 (P)，由于其芳香烃含量为零，即 $A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} = 0$ ，则有：

$$F = A_{2930} \text{ (H)} / A_{3030} \text{ (H)} \quad (2)$$

$$c \text{ (H)} = X \cdot A_{2930} \text{ (H)} + Y \cdot A_{2960} \text{ (H)} \quad (3)$$

$$c \text{ (P)} = X \cdot A_{2930} \text{ (P)} + Y \cdot A_{2960} \text{ (P)} \quad (4)$$

由式 (2) 可得 F 值，由式 (3) 和 (4) 可得 X 和 Y 值，其中 $c \text{ (H)}$ 和 $c \text{ (P)}$ 分别为测定条件下正十六烷和姥鲛烷的浓度 (mg/L)。

对于甲苯 (T)，则有：

$$c \text{ (T)} = x \cdot A_{2930} \text{ (T)} + Y \cdot A_{2960} \text{ (T)} + Z \left[A_{3030} \text{ (T)} - \frac{A_{2930} \text{ (T)}}{F} \right] \quad (5)$$

由式 (5) 可得 Z 值，其中 $c \text{ (T)}$ 为测定条件下甲苯的浓度 (mg/L)。

可采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯，以相同方法测定校正系数。两系列物质，在同一仪器相同波数下的吸光度不一定完全一致，但测得的校正系数变化不大。

7.3.3 校正系数检验

7.3.3.1 分别准确量取纯正十六烷、姥鲛烷和甲苯，按 5 : 3 : 1 (V/V) 的比例配成混合烃。

使用时根据所需浓度，准确称取适量的混合烃，以四氯化碳为溶剂配成适当浓度范围（如 5mg/L、40mg/L、80mg/L 等）的混合烃系列溶液。

7.3.3.2 按 7.3.1 在 $2\,930\text{cm}^{-1}$ 、 $2\,960\text{cm}^{-1}$ 和 $3\,030\text{cm}^{-1}$ 处分别测量混合烃系列溶液的吸光度 A_{2930} 、 A_{2960} 和 A_{3030} ，按式（1）计算混合烃系列溶液的浓度，并与配制值进行比较，如混合烃系列溶液浓度测定值的回收率在 90%~110% 范围内，则校正系数可采用，否则应重新测定校正系数并检验，直至符合条件为止。

采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯测定校正系数时，用正十六烷、异辛烷和苯按 65 : 25 : 10 (V/V) 的比例配制混合烃，然后按相同方法检验校正系数。

7.4 空白试验

以水代替试料，加入与测定时相同体积的试剂，并使用相同光程的比色皿，按 7.3.1 中有关步骤进行空白试验。

8 结果表示

8.1 总萃取物量

水样中总萃取物量 C_1 (mg/L) 按式（6）计算：

$$c_1 = \left[x \cdot A_{1,2930} + Y \cdot A_{1,2960} + Z \left(A_{1,3030} - \frac{A_{1,2930}}{F} \right) \right] \cdot \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_w \cdot L} \quad (6)$$

式中： X 、 Y 、 Z 、 F ——校正系数；

$A_{1,2930}$ 、 $A_{1,2960}$ 、 $A_{1,3030}$ ——各对应波数下测得萃取液的吸光度；

V_0 ——萃取溶剂定容体积，ml；

V_w ——水样体积，ml；

D ——萃取液稀释倍数；

l ——测定校正系数时所用比色皿的光程，cm；

L ——测定水样时所用比色皿的光程，cm。

8.2 石油类含量

水样中石油类的含量 c_2 (mg/L) 按式（7）计算：

$$c_1 = \left[x \cdot A_{2,2930} + Y \cdot A_{2,2960} + Z \left(A_{2,3030} - \frac{A_{2,2930}}{F} \right) \right] \cdot \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_w \cdot L} \quad (7)$$

式中： $A_{2,2930}$ 、 $A_{2,2960}$ 、 $A_{2,3030}$ ——各对应波数下测得硅酸镁吸附后滤出液的吸光度；

其它符号意义同前。

8.3 动植物油含量

水样中动植物油的含量 c_3 (mg/L) 按式 (8) 计算：

$$c_3 = c_1 - c_2 \quad (8)$$

9 精密度和准确度

9.1 精密度

两个实验室测定石油类含量为 1.44~92.6mg/L 的炼油及石油化工废水，相对标准偏差为 1.36%~9.04%。单个实验室测定石油类和动植物油含量分别为 0.43mg/L 和 2.17mg/L 的城市生活污水，相对标准偏差分别为 14.6%和 7.80%；测定石油类和动植物油含量分别为 4.35mg/L 和 19.3mg/L 的食品工业废水，相对标准偏差分别为 8.50%和 1.07%。

9.2 准确度

单个实验室测定 100~300mg/L 的炼油厂污油，回收率为 72%~88%；测定 100~300mg/L 的成品油，回收率为 75%~90%；测定 80~320mg/L 的混合烃，回收率为 95%~101%；测定石油类含量为 50.0mg/L 的人工水样，当动植物油（猪油、牛油、豆油和芝麻油）的加标量为 30.2~43.0mg/L 时，回收率为 94%~107%。

第二篇 非分散红外光度法

10 范围

10.1 主题内容

本标准规定了测定水中石油类和动植物油的非分散红外光度法。

10.2 适用范围

本标准适用于地面水、地下水、生活污水和工业废水中石油类和动植物油的测定。水样体积为 0.5~5L 时，测定范围为 0.02~1000mg/L。

当水样中含有大量芳烃及其衍生物时，需和红外分光光度法进行对比试验。

11 定义

同 2。

12 原理

本方法利用油类物质的甲基（ $-\text{CH}_3$ ）和亚甲基（ $-\text{CH}_2$ ）在近红外区（ 2930cm^{-1} 或 $3.4\mu\text{m}$ ）的特征吸收进行测定。

13 试剂和材料

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

13.1 标准油：污染源油（受污染地点水样的溶剂萃取物）；或将正十六烷、异辛烷和苯按 65 : 25 : 10 (V/V) 的比例配制。

13.2 标准油贮备液，1000mg/L；准确称取 0.1000g 标准油（13.1），溶于适量的四氯化碳中，移入 100ml 容量瓶，用四氯化碳稀释至标线。

13.3 标准油使用液：根据测定范围的要求，取适量的标准油贮备液（13.2），用四氯化碳稀释成所需浓度。

13.4 其它试剂和材料同 4.1~4.9。

14 仪器和设备

14.1 仪器

红外分光光度计：能在 3200cm^{-1} 至 2700cm^{-1} 之间进行扫描操作，并配适当光程的带盖石英比色皿。

非分散红外测油仪：能在 $3.4\mu\text{m}$ 的近红外区进行操作、测定。

14.2 其它仪器和设备同 5.2~5.5。

15 采样和样品保存

同 6。

16 测定步骤

16.1 萃取

同 7.1。

16.2 吸附

同 7.2。

16.3 测定

16.3.1 红外分光光度计

以四氯化碳作参比溶液, 使用适当光程的比色皿, 从 $3\ 200\text{cm}^{-1}$ 至 $2\ 700\text{cm}^{-1}$ 分别对标准油使用液、萃取液 (7.1) 和硅酸镁吸附后滤出液 (7.2) 进行扫描, 在扫描区域内划一直线作基线, 测量在 $2\ 930\text{cm}^{-1}$ 处的最大吸收峰值, 并用此吸光度减去该点基线的吸光度。以标准油使用液的吸光度为纵坐标、浓度为横坐标, 绘制校准曲线。从校准曲线上分别查得萃取液 (7.1) 和硅酸镁吸附后滤出液 (7.2) 中总萃取物和石油类的含量, 按总萃取物与石油类含量之差计算动植物油的含量。

16.3.2 非分散红外测油仪

按仪器规定调整和校正仪器, 根据仪器的测量步骤, 分别测定萃取液 (7.1) 和硅酸镁吸附后的滤出液 (7.2) 中总萃取物和石油类的含量, 按总萃取物与石油类含量之差计算动植物油的含量。

17 结果表示

17.1 总萃取物量

水样中总萃取物量 c_1 (mg/L) 按式 (9) 计算:

$$c_1 = \frac{c_t \cdot V_0 \cdot D}{V_w} \quad (9)$$

式中: c_t ——萃取溶剂中总萃取物量, mg/L;

V_0 ——萃取溶剂定容体积, ml;

V_w ——水样体积, ml;

D ——萃取液稀释倍数。

17.2 石油类含量

水样中石油类的含量 c_2 (mg/L) 按式 (10) 计算:

$$c_2=\frac{c_h \cdot V_0 \cdot D}{V_w} \tag{10}$$

式中：c_h——硅酸镁吸附后滤出液中石油类含量，mg/L；
其它符号意义同前。

17.3 动植物油含量

水样中动植物油的含量 c₃（mg/L）按式（11）计算：

$$c_3=c_1-c_2 \tag{11}$$

18 精密度和准确度

七个实验室对石油类含量为 6.13~101.6mg/L 的七个统一样品进行测定，方法的精密度试验结果见表 1。

表 1 方法的精密度

统一样品	参加实验室数目 个	删除实验室数目 个	测定平均值 mg/L	重复性 标准偏差 mg/L	重复性相对标准偏差 %	再现性 标准偏差 mg/L	再现性相对标准偏差 %
1	7	0	6.13	0.156	2.54	1.50	24.5
2	7	1	15.1	0.222	1.47	0.236	1.56
3	7	1	26.6	0.654	2.46	2.50	9.40
4	7	0	42.3	0.338	0.80	3.55	8.39
5	7	0	57.5	0.542	0.94	5.14	8.94
6	7	2	79.2	1.19	1.50	1.87	2.36
7	7	1	101.6	1.61	1.58	8.93	8.79

单个实验室测定 3~20mg/L 的混合烃，平均回收率为 93%。

附 录 A
(标准的附录)
振荡吸附法

A1 使用条件

振荡吸附法只适合在与过柱吸附法测得的结果基本一致的条件下采用。振荡吸附法适合大批量样品的测量。

A2 步骤

A2.1 称取 3g 硅酸镁吸附剂 (4.2)，倒入 50mL 磨口三角瓶。加约 30mL 萃取液 (7.1)，密塞。将三角瓶置于康氏振荡器上，以不小于 200 次/min 的速度连续振荡 20min。

A2.2 将振荡吸附后的萃取液经玻璃砂芯漏斗过滤，滤出液接入玻璃瓶用于测定石油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。

附加说明

本标准由国家环保局科技标准司提出并归口。

本标准由中国石油化工总公司环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人：林大泉、申开莲、文志明、刘振庄。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

87. 挥发性卤代烃检测方法标准

水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法

GB/T 17130—1997

1 适用范围

1.1 本标准适用于水中挥发性卤代烃（三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷）测定。

1.2 本方法的最低检出浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）：三氯甲烷为 0.30；四氯化碳为 0.05；三氯乙烯为 0.50；四氯乙烯为 0.2；三溴甲烷为 1。

2 试剂和材料

2.1 载气：高纯氮、纯度 99.99%。

2.2 配制标准样品和试样预处理的试剂和材料

2.2.1 甲醇：优级纯。

2.2.2 实验用水：取经检验未受卤代烃污染的纯水煮沸 30min。

2.2.3 抗坏血酸：分析纯。

2.2.4 氯化钠：分析纯。

2.2.5 色谱标准样品。

2.2.5.1 三氯甲烷：色谱纯。

2.2.5.2 四氯化碳：色谱纯。

2.2.5.3 三氯乙烯：色谱纯。

2.2.5.4 四氯乙烯：色谱纯。

2.2.5.5 三溴甲烷：色谱纯。

2.2.6 储备溶液：在 2~5℃ 下避光密封保存，可保存半年。

2.2.6.1 三氯甲烷：称取三氯甲烷（2.2.5.1）0.3g（准确到 0.001g），置于 100mL 容量瓶中，用甲醇（2.2.1）稀释，定容至标线。

2.2.6.2 四氯化碳：称取四氯化碳（2.2.5.2）0.02g（准确到 0.001g），置于 100mL 容量瓶中，用甲醇（2.2.1）稀释，定容至标线。

2.2.6.3 三氯乙烯：称取三氯乙烯（2.2.5.3）0.2g（准确到 0.001g），置于 100mL 容量瓶中，用甲醇（2.2.1）稀释，定容至标线。

2.2.6.4 四氯乙烯：称取四氯乙烯（2.2.5.4）0.08g（准确到 0.001g），置于 100mL 容量瓶中，用甲醇（2.2.1）稀释，定容至标线。

2.2.6.5 三溴甲烷：称取三溴甲烷（2.2.5.5）0.2g（准确到 0.001g），置于 100mL 容量瓶中，用甲醇（2.2.1）稀释，定容至标线。

2.2.7 中间溶液

用 1mL 单标线移液管取 5 种储备溶液（2.2.6）各 1mL，置于 100mL 容量瓶中，用甲醇（2.2.1）稀释至刻度。在 2~5℃ 下避光密封保存，可保存 2 个月。

2.2.8 气相色谱分析用标准工作溶液，见 4.4。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 填充物，见 3.3.1。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：丙酮。

3 仪器

3.1 气相色谱仪。

3.2 检测器类型：ECD，采用⁶³Ni 放射源。

3.3 色谱柱：硬质玻璃柱，长 2m；内径 2~3mm。

3.3.1 色谱柱类型：填充柱。

3.3.1.1 载体: Chromosorb W HP, 80~100 目。

3.3.1.2 固定液:

a) OV-101, 最高使用温度为 300℃。

b) DC-550, 最高使用温度为 300℃。

3.3.2 涂渍固定液的方法: 静态法。

3.3.3 色谱固定相: 10%OV-101/Chromosorb W HP, 80~100 目。

3.3.4 色谱柱的老化: 在氮气流下 (25mL/min), 80℃老化 1h, 150℃老化 8h。

3.3.5 色谱柱的柱效能和分离度: 在给定条件下, 色谱柱总的分离度大于 0.9。

3.4 试样预处理时使用的仪器和试剂:

3.4.1 超级恒温器: 控温精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

3.4.2 高纯氮, 99.99%。

3.4.3 控制气体流量的压力表。

3.4.4 50mL 比色管 (总体积为 75mL): 用蒸馏水洗净后在 150℃烘箱中烘 4h, 置干燥处备用。

3.4.5 将 0.01mm 厚的聚四氟乙烯薄膜剪成 40mm×40mm 的小片, 于蒸馏水中煮沸 20min, 在 120℃烘箱中烘 2h, 置干燥器内备用。

3.4.6 气密性反口胶塞和去掉塞头的塞盖: 用纯水煮沸 20min, 晾干, 或于 70℃烘干, 置干燥器中备用。

3.4.7 注射器: 1mL 气密性注射器。

3.4.8 金属三通。

3.4.9 针头: $5\frac{1}{2}$ 号长针头; 7 号短针头。

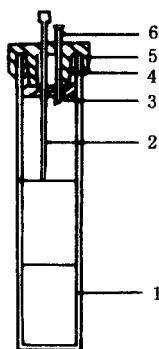
3.4.10 操作简单装置图如图 1 所示。

4 样品

4.1 样品的稳定性: 水中挥发性卤代烃易挥发; 且在有游离氯存在时, 会继续生成三卤甲烷, 应在采样时采取如 4.2 的采样及保存方法。

4.2 水样采集和保存方法

4.2.1 水样采集: 在 50mL 比色管内加入 20g 氯化钠 (2.2.4) 和 0.4g 抗坏血酸 (2.2.3), 用塞子塞住管口带到现场直接取样, 取样时水流平稳, 沿管壁流入管内,



1—比色管；2—5 $\frac{1}{2}$ 号长针头；3—聚四氟乙烯薄膜；

4—去掉塞头的塞盖；5—反口胶塞；6—7 号短针头

图 1 顶空装置简图

水样充满后，不留液上空间，用衬有聚四氟乙烯薄膜的气密性橡皮塞封口，并用铁丝加固。

4.2.2 水样保存：采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存，不得多于 7d。

4.3 空白样品：采用与水样采集 (4.2.1) 相同的装置及试剂，用实验用水 (2.2.2) 充满管子，其他步骤同水样采集和保存方法 (4.2)。

4.4 标准工作溶液：采用与水样采集 (4.2.1) 相同的装置、试剂及用同样加水方式加入实验用水 (2.2.2)，用 $100\mu\text{L}$ 微量注射器取适量卤代烃中间溶液 (2.2.7)，注入比色管内的纯水中，配制系列标准工作溶液，用衬有聚四氟乙烯薄膜的气密性橡皮塞封口，加固后，翻转摇动 10 次，放置 20min 待校准工作溶液均匀后，按纯水空白测定步骤，取得液上气体进行色谱测定。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

5.1.1 载气流速： $25\text{mL}/\text{min}$ 。

5.1.2 色谱柱温度： 80°C 。

5.1.3 汽化室及检测室温度： 200°C 。

5.1.4 记录仪纸速： $5\text{mm}/\text{min}$ 。

5.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录仪的衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：采用标准样品单点外标峰面积或峰高算法。

5.2.2 标准样品

5.2.2.1 使用次数：使用标准样品（4.4）周期性的重复校准，视色谱仪的稳定性状况，决定重复校准周期的长短。

5.2.2.2 标准样品的制备：见 4.4。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用校准标样的条件

a) 校准标样的进样体积与实验的进样体积相同；响应值应接近试样的响应值。

b) 调节仪器的重复性条件，一个样品（中间溶液（2.2.7）的甲醇稀释液，非顶空样品）连续注射进样测定两次，其峰高相对偏差不大于 7% 即可认为仪器处于稳定状态。

c) 校准标样与试样尽可能同时进行分析，直接与单项标准比较而测定某卤代烃的浓度。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式（1）校准：

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i \quad (1)$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

E_i ——标准溶液中组分 i 的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——试样中组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积；

A_E ——标准溶液中组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积。

5.3 试验

5.3.1 进样方式：注射器顶空进样。

5.3.2 进样量：1mL。

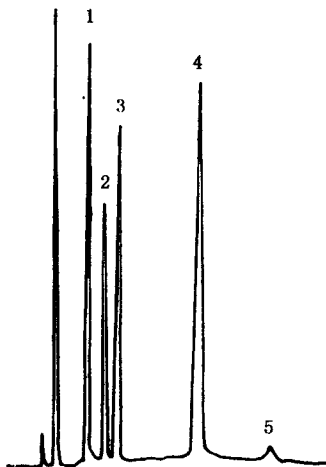
5.3.3 操作：用一长针头（3.4.9）穿透橡皮塞插入管内，使针尖至 50mL 刻度线，另插入一短针头（3.4.9），用金属三通（3.4.8）将短针头与通气系统（3.4.2 和 3.4.3）连接，向管内通入 0.08MPa（表压）的高纯氮气。将水从长针头排出，液面降至 50mL 刻度时（此时比色管内气液体积比应为 25 : 50），立即拔出长短针头。将比色管放入 $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴（3.4.1）中平衡 40min，用在同一恒温水浴

中预热的气密性注射器 (3.4.7) 穿透橡皮塞, 抽取液上气体 1mL 进行色谱分析。每个比色管可重复取 2 次样 (第 2 次也应在达到气液平衡后取样)。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图

色谱条件见 5.1, 挥发性卤代烃的标准色谱图见图 2。



1—三氯甲烷; 2—四氯化碳; 3—三氯乙烯;

4—四氯乙烯; 5—三溴甲烷

图 2 挥发性卤代烃的标准色谱图

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分出峰次序: 三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰: 样品中的其他挥发性卤代烃在电子捕获检测器上也有响应, 在测定经氯化消毒的饮用水时, 在 OV-101 柱上一溴二氯甲烷和三氯乙烯无法分离, 故可采用验证柱 DC-550 进行分离鉴定。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰测量: 峰高或峰面积。

5.4.3.2 计算: 外标法, 水样中各组分的浓度按式 (2) 计算:

$$X_i = \frac{E_i A_i Q_E}{A_E Q_i K}$$

$$K = \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

式中: X_i ——水样中组分 i 的浓度, $\mu\text{g/L}$;

E_i ——标样中组分 i 的浓度, $\mu\text{g/L}$;

A_E ——标样测得组分 i 的峰高 (mm) 或峰面积;

A_i ——水样测得组分 i 的峰高 (mm) 或峰面积;

Q_E ——标样顶空进样体积, mL;

Q_i ——单样顶空进样体积, mL;

K ——浓缩系数;

V_2 ——顶空测定水样体积, mL;

V_1 ——顶空测定用标样体积, mL。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 根据计算公式, 计算出组分的含量, 结果以两位有效数字表示。

6.2.2 精密度

六个实验室分析含三氯甲烷 $31.7\mu\text{g/L}$ 、四氯化碳 $1.8\mu\text{g/L}$ 、三氯乙烯 $22.0\mu\text{g/L}$ 、四氯乙烯 $8.7\mu\text{g/L}$ 、三溴甲烷 $26.9\mu\text{g/L}$ 的水样, 相对标准偏差不大于 16%。

六个实验室分析含三氯甲烷 $4.4\mu\text{g/L}$ 、四氯化碳 $0.2\mu\text{g/L}$ 、三氯乙烯 $2.5\mu\text{g/L}$ 、四氯乙烯 $1.0\mu\text{g/L}$ 、三溴甲烷 $3.8/1\text{g/L}$ 的水样, 相对标准偏差不大于 25%。

6.2.3 准确度

六个实验室分别对高、低两种浓度的水样进行加标回收率测定, 六个实验室测定五种卤代烃的加标回收率为 83%~127%。

三个实验室对四种实际水样进行加标回收率实验, 加标回收率为 70%~115%。

注意事项: 影响顶空气相色谱测量精度的主要因素是顶空管的密封性, 进样的准确性, 包括进样器的密封性, 恒温等。为了减少误差, 必须严格操作。如能采用半自动或自动顶空进样装置可较好地解决进样问题。

附加说明

本标准由国家环保局科技标准司标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人傅德黔、章安安、孙宗光。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

88. 全盐量检测方法标准

水质 全盐量的测定 重量法

HJ/T 51—1999

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了重量法测定水中全盐量的方法。

1.2 适用范围

本标准适用于农田灌溉水质、地下水和城市污水中全盐量的测定。取 100.0mL 水样测定，检测下限为 10mg/L。

2 定义

本方法中全盐量是指可通过孔径 0.45 μ m 的滤膜或滤器，并于 105℃ $\pm$ 2℃烘干至恒重的残渣重量（如有有机物过多，应采用过氧化氢处理）。

3 试剂

3.1 蒸馏水。电导率 $\leq$ 0.5 μ S/cm。

3.2 过氧化氢（H₂O₂），30%，分析纯。

3.3 过氧化氢溶液，1+1 (V/V)。

4 仪器

实验采用下列仪器设备：

4.1 有机微孔滤膜，孔径 $0.45\mu\text{m}$ 。

4.2 微孔滤膜过滤器。

4.3 真空泵。

4.4 瓷蒸发皿，容积 125mL。

4.5 干燥器，用硅胶作干燥剂。

4.6 水浴或蒸气浴。

4.7 电热恒温干燥箱。

4.8 分析天平，感量 0.1mg。

5 样品采集

样品采集在玻璃瓶或塑料瓶中，按环境监测技术规范采集有代表性水样 500mL。

6 测定

6.1 蒸发皿恒重

将蒸发皿洗净，放在 $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 2h，取出，放在干燥器内冷却后称量。反复烘干、冷却、称量，直至恒重（两次称量的重量差不超过 0.5mg），放入干燥器中备用。

6.2 水样过滤

将水样上清液用垫有 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的有机微孔滤膜的滤器过滤，弃去初滤液 10~15mL，滤液用干燥洁净玻璃器皿接取。

6.3 蒸干

移取过滤后水样 100.0mL 于瓷蒸发皿内，放在蒸气浴上蒸干。若水中全盐量大于 2000mg/L，可酌情减少取样体积，用水稀释至 100mL。

6.4 有机物处理

如果蒸干残渣有色，待蒸发皿稍冷后，滴加过氧化氢溶液（3.3）数滴，慢慢

旋转蒸发皿至气泡消失，再置于蒸气浴上蒸干，反复处理数次，直至残渣变白或颜色稳定不变为止。

6.5 烘干和称量

将蒸干的蒸发皿放入 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘箱内，按（6.1）步骤恒重。

注：含有大量钙、镁、氯化物的水样蒸干后易吸水，使测定结果偏高，采用减少取样量和快速称重的方法可减少影响。

7 结果的表示

水中全盐量按式（1）计算：

$$c = \frac{W - W_0}{V} \times 10^6 \quad (1)$$

式中： c ——水中全盐量， mg/L ；

W ——蒸发皿及残渣的总重量， g ；

W_0 ——蒸发皿的重量， g ；

V ——水样体积， mL 。

8 精密度和准确度

5 个实验室测定全盐量分别用 255mg/L 和 684mg/L 统一水样。

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差分别为 2.6% 和 1.6% 。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差分别为 3.7% 和 2.2% 。

8.3 准确度

加标回收率范围分别为 $91.0\% \sim 102\%$ 和 $88.1\% \sim 98.1\%$ 。

附加说明

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由农业部环境保护科研监测所和保定市环保监测站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

89. 丙烯腈检测方法标准

水质 丙烯腈的测定 气相色谱法

HJ/T 73—2001

前 言

为了配合《污水综合排放标准》等有关标准的实施，制定本标准。

本标准适用于废水中丙烯腈的测定。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 丙烯腈的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定废水中丙烯腈的直接进样气相色谱法。

本标准适用于废水中丙烯腈的测定。

本方法最低检出限为 0.6mg/L。

2 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

2.1 载气和辅助气

2.1.1 载气：高纯氮，纯度 99.99%。

2.1.2 燃烧气：氢气，纯度为 99.9%。

2.1.3 助燃气：空气。

2.2 配制标准样品使用的试剂

2.2.1 色谱标准物：丙烯腈，优级纯。

2.2.2 实验用水：确认不含丙烯腈的二次蒸馏水。

2.3 标准溶液的配制

2.3.1 储备溶液：称取 100mg 丙烯腈（2.2.1）于盛有部分蒸馏水（2.2.2）的 100mL 容量瓶中，用蒸馏水（2.2.2）定容并混匀。该储备溶液的浓度为 1000mg/L。

注意：在丙烯腈转移过程中，可用移液管或微量注射器；丙烯腈液体应直接滴入水中，不能和瓶颈接触，动作要快速。

2.3.2 中间溶液：用 10mL 单标线吸管取储备溶液（2.3.1）10mL，置于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水（2.2.2）定容。该中间溶液的浓度为 100.0mg/L。

2.3.3 气相色谱分析用标准工作溶液：根据 GC 检测器的灵敏度及线性要求，用蒸馏水分别稀释中间溶液（2.3.2），配制成几种不同浓度的标准工作溶液，在 2~5℃避光储存，现用现配制。

3 仪器和设备

3.1 气相色谱仪：带氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪。

3.2 色谱柱

3.2.1 色谱柱类型：填充柱。

3.2.2 色谱柱材质：硬质玻璃柱，长 1 m；内径 2~3mm。

3.2.3 色谱固定相：GDX-502（60~80 目），最高使用温度为 200℃。

3.2.4 色谱柱的老化：用较低的载气流速通入氮气，在 1h 内升至 140℃，在此温度老化 8h，在老化过程中注入较浓的标准样品。

3.2.5 色谱柱的柱效能和分离度：在本方法给定的色谱分析条件下，色谱柱分离度大于 0.9。

3.3 微量注射器：5 μ L。

4 采样和样品保存

4.1 采样：用玻璃瓶采集样品，样品应充满瓶子，并加盖瓶塞，不得有气泡。

4.2 样品保存：采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 2~5℃冰箱中保存，不得超过 24h。

5 色谱分析

5.1 色谱分析条件

5.1.1 载气流速：30mL/min。

5.1.2 色谱柱温度：140℃。

5.1.3 汽化室及检测室温度：180℃。

5.1.4 记录仪

5.1.4.1 纸速：10cm/h。

5.1.4.2 衰减：根据样品中被测组分的响应值大小，调节记录仪的衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：采用标准工作溶液单点外标峰高或峰面积计算法。

5.2.2 标准工作溶液

5.2.2.1 标准工作溶液的制备：见 2.3。

5.2.2.2 使用次数：使用标准工作溶液（2.3.3）周期性的重复校准，视色谱仪的稳定性决定重复校准周期的长短。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用校准标样的条件

- a) 校准标样的进样体积与试样进样体积相同；向应值应接近试样的响应值。
- b) 调节仪器的重复性条件，一个样品连续注射进样测定两次，其峰高或峰面积相对偏差不大于 5%，即可认为仪器处于稳定状态。
- c) 校准标样与试样尽可能同时进行分析，直接与标准比较来测定。

5.2.3 校准数据的表示

试样中丙烯腈按式（1）校准：

$$X = \frac{A}{A_E} E \quad (1)$$

式中：

X ——试样中丙烯腈的含量，mg/L；

E ——标准溶液中丙烯腈的含量，mg/L；

A ——试样中丙烯腈的色谱峰高（mm）或峰面积；

A_E ——标准溶液中丙烯腈的色谱峰高（mm）或峰面积。

5.3 试验

5.3.1 进样：微量注射器进样，进样量为 2.0/ μ L。

5.3.2 纸速：10cm/h。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图：标准色谱图见图 1，色谱条件见 5.1。

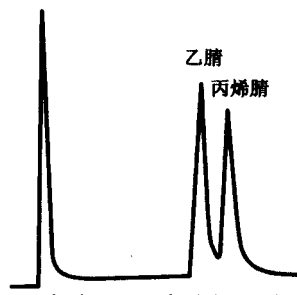


图 1 水中丙烯腈的标准色谱图

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 保留值：以试样的相对保留时间和标样的相对保留时间相比较来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰：可采用另外极性不同的色谱柱进行分离鉴定，如 GDX-102。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰测量：峰高或峰面积。

5.4.3.2 计算：外标法。

水样中丙烯腈的浓度按下式计算：

$$X = \frac{A}{A_E} E \quad (2)$$

式中：

X ——水样中丙烯腈的浓度，mg/L；

E ——标样中丙烯腈的浓度，mg/L；

A_E ——标样测得丙烯腈的峰高（mm）或峰面积；

A ——水样测得丙烯腈的峰高（mm）或峰面积。

6 结果的表示

6.1 定性结果

6.2 根据标准色谱图中丙烯腈的相对保留时间确定被测试样中的丙烯腈。

6.3 定量结果

6.3.1 根据计算公式，计算出组分的含量，结果以 1~3 位有效数字表示。

6.3.2 精密度

4 个实验室在地面水和工业废水中加入丙烯腈的标准溶液，测定平均值为 0.9~116mg/L 的相对标准偏差为 1.9%~6.7%。

6.3.3 准确度

4 个实验室分别对工业废水进行加标回收率测定，测定平均值为 0.9~177mg/L 的加标回收率为 83.2%~118%。

90. 亚硫酸盐还原厌氧菌（梭状芽胞杆菌） 孢子检测方法标准

城市供水 亚硫酸盐还原厌氧菌 （梭状芽胞杆菌）孢子的测定

CJ/T 149—2001

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网广州监测站负责起草。

本标准起草人：林朝晖。

本标准参加验证单位：北京监测站、上海监测站、天津监测站、深圳监测站、成都监测站及顺德监测站（省级）。

城市供水 亚硫酸盐还原厌氧菌 （梭状芽胞杆菌）孢子的测定

1. 液体培养基增菌法

1. Method by enrichment in liquid medium

1 范围

本标准规定了用液体培养基增菌法测定城市供水及水源水中亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子。

本标准适用于城市供水及水源水中亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子的测定。

2 方法

取一定体积的水样。首先用加热法选择水样中的孢子，加热时间应足以杀死营养型细菌。将水样接种于培养液中，然后于 $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 厌氧培养 $44\text{h} \pm 4\text{h}$ 。由于亚硫酸盐还原厌氧细菌能把培养液中的亚硫酸盐还原为硫化铁（Ⅱ）是黑色沉淀，则培养液变黑为阳性。

3 试剂和材料

3.1 单一强度的基本培养基

3.1.1 成分

蛋白胨	10g
牛肉膏	10g
酵母浸膏	1.5g
淀粉	1g
乙酸钠（含水）	5g

L-半胱氨酸盐酸盐	0.5g
葡萄糖	1g
蒸馏水	1000mL

3.1.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乙酸钠和酵母浸膏混合于 800mL 水中。

用 200mL 蒸馏水制备淀粉液，步骤如下：把淀粉置于少量的冷水中调成浆糊状。把剩下的水加热至沸，在搅拌中慢慢倒入浆糊状淀粉中。将此淀粉液与前述 800mL 混合，液混合，加热至沸，使全部溶解。

最后再加入葡萄糖和 L—半胱氨酸盐酸盐，使其溶解。

用 NaOH (1 mol/L) 溶液调 pH 值至 7.1~7.2，分装 10mL 培养基溶液到 25mL 带盖螺口玻璃瓶中，冷却后，拧紧瓶盖。

121℃±1℃高压灭菌 15min。

3.2 双强度基本培养基

制备双强度基本培养基的过程与单一强度的基本培养基 (3.1) 同，但水的体积要减少一半。将 10mL 或 50mL 双强度培养基溶液分别将在 25mL 或 100mL 螺口瓶中，121℃±1℃高压下灭菌 15 min。

3.3 亚硫酸钠 (Na₂SO₃) 溶液

4g 无水亚硫酸钠溶于 100mL 水中，用 0.2μm 滤膜过滤除菌。保存温度 2℃~5℃。保存期 14 天。

3.4 柠檬酸铁 (C₆H₅O₇Fe) 溶液

7g 柠檬酸铁溶于 100mL 水中，用 0.2μm 滤膜过滤除菌。保存温度 2℃~5℃。保存期 14 天。

3.5 完全培养基

3.5.1 分析时，将等体积的亚硫酸钠溶液 (3.3) 和柠檬酸铁溶液 (3.4) 混合。

3.5.2 在每瓶单一强度培养基中各加入 0.5mL 的混合溶液 (3.5.1)，此培养基应重新在沸水水浴上加热 15min 并冷却。

3.5.3 在每瓶 10mL 的双强度培养基中各加入 0.4mL 的混合溶液 (3.5.1)，50mL 的双强度培养基中各加入 2mL 的混合溶液，此培养基也应重新在沸水水浴上加热 15min 并冷却。

4 仪器

- 4.1 100mL 和 25mL 螺口带盖玻璃瓶。
- 4.2 50mL、100mL、10mL 和 1mL 移液管。
- 4.3 恒温水浴锅。
- 4.4 试管（150mm×13mm）。
- 4.5 接种环。
- 4.6 恒温培养箱（保持温度 $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ）。
- 4.7 细菌过滤器。

5 测定步骤

5.1 孢子的选择

水样在试验前须放置于 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中，加热 15min，用同样带盖螺口瓶子作空白，检查加热温度。

5.2 接种与培养

将 50mL 水样置于含 50mL 双强度完全培养基（3.5.3）的 100mL 螺口瓶中。

向 5 个含有 10mL 双强度完全培养基（3.5.3）的 25mL 螺口瓶中，加入 10mL 水样。

向 5 个含有 10mL 单一强度完全培养基（3.5.2）的 25mL 螺口瓶中，加入 1mL 水样。

如果有必要，可向 5 个含有 10mL 单一强度完全培养基（3.5.2）的 25mL 螺口瓶中分别加入 1mL 稀释度为 1~10 倍的水样稀释液。

为定性检验 100mL 水样而无需进行最可能数（MPN）计算时，可向含有 100mL 双强度完全培养基（3.5.3）的 200mL 螺口瓶中加入 100mL 水样。

如有必要，可将单一强度完全培养基加至瓶颈处，以保证瓶中残留极少量的空气。

拧紧瓶盖，将瓶密封，于无氧条件下培养。

在 $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 培养 $44\text{h} \pm 4\text{h}$ 。

注意：由于培养中可产生气体，在密封的大体积玻璃容器中培养时可能发生爆炸，应选用较坚固的玻璃容器。

在接种前，将烧红的铁丝置于瓶内培养基中密封，可有助于厌氧培养。

5.3 观察结果

瓶子内部变黑为阳性。

6 计数及报告结果

根据试验阳性的瓶数，查 MPN 表（见表 1 和表 2），即可得 100mL 水样中的亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子数，乘 10 即为 1000mL 水样中的亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子数。

表 1 亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子最可能数（MPN）检数表
（总接种量 105mL，其中 1 份 50mL 水样、5 份 10mL 水样、5 份 1mL 水样）

接种量,mL			MPN (每 100mL)	接种量,mL			MPN (每 100mL)
50	10	1		50	10	1	
0	0	0	<1	1	2	1	7
0	0	1	1	1	2	2	10
0	0	2	2	1	2	3	12
0	1	0	1	1	3	0	8
0	1	1	2	1	3	1	11
0	1	2	3	1	3	2	14
0	2	0	2	1	3	3	18
0	2	1	3	1	3	4	21
0	2	2	4	1	4	0	13
0	3	0	3	1	4	1	17
0	3	1	5	1	4	2	22
0	4	0	5	1	4	3	28
1	0	0	1	1	4	4	35
1	0	1	3	1	4	5	43
1	0	2	4	1	5	0	24
1	0	3	6	1	5	1	35
1	1	0	3	1	5	2	54
1	1	1	5	1	5	3	92

接种量,mL			MPN (每 100mL)	接种量,mL			MPN (每 100mL)
50	10	1		50	10	1	
1	1	2	7	1	5	4	161
1	1	3	9	1	5	5	>180
1	2	0	5				

表 2 亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子最可能数（MPN）检数表
(总接种量 55.5 mL，其中 5 份 10mL 水样、5 份 1mL 水样、5 份 0.1mL 水样)

接种量,mL			MPN (每 100mL)	接种量,mL			MPN (每 100mL)
10	1	0.1		10	1	0.1	
0	0	0	<2	4	3	0	27
0	1	0	2	4	3	1	33
0	2	0	4	4	4	0	34
1	0	0	2	5	0	0	23
1	0	1	4	5	0	1	31
1	1	0	4	5	0	2	43
1	1	1	6	5	1	0	33
2	0	0	5	5	1	1	46
2	0	1	7	5	1	2	63
2	1	0	7	5	2	0	49
2	1	1	9	5	2	1	70
2	2	0	9	5	2	2	94
2	3	0	12	5	3	0	79
3	0	0	8	5	3	1	110
3	0	1	11	5	3	2	140
3	1	0	11	5	3	3	180
3	1	1	14	5	4	0	130
3	2	0	14	5	4	1	170
3	2	1	17	5	4	2	220
3	3	0	17	5	4	3	280
4	0	0	13	5	4	4	350

接种量,mL			MPN (每 100mL)	接种量,mL			MPN (每 100mL)
10	1	0.1		10	1	0.1	
4	0	1	17	5	5	0	240
4	1	0	17	5	5	1	350
4	1	1	21	5	5	2	540
4	1	2	26	5	5	3	920
4	2	0	22	5	5	4	1 600
4	2	1	26	5	5	5	>1 800

2. 滤 膜 法

2. Method by membrane filtration

1 范围

本标准规定了用滤膜法测定城市供水及水源水中亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子。
本标准适用于城市供水及水源水中亚硫酸盐还原厌氧细菌孢子的测定。

2 方法

取一定体积的水样。首先用加热法选择水样中的孢子，加热时间应足以杀死营养型细菌。把水样通过滤膜过滤，使细菌孢子截留于膜上。将滤膜置于专用的选择性培养基（亚硫酸盐-铁-琼脂）上，于 37℃±1℃厌氧培养 20h±4h 及 44h±4h，计数黑色菌落。

3 试剂和材料

3.1 亚硫酸盐-铁-琼脂

3.1.1 基本培养基

3.1.1.1 成分

牛肉膏	3 g
蛋白胨	10g
氯化钠	5g
琼脂	15g
蒸馏水	1000mL

3.1.1.2 制法

把上述各成分，在水浴中加热至溶解，再以蒸馏水补足至 1L，用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调 pH 值至 7.6 ± 0.1 ，然后每一试管中注入 18mL 培养基， $121^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 高压灭菌 20min。凝固后保存于冰箱中。

3.1.2 无水亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 溶液：10g 无水亚硫酸钠溶于 100mL 水中，用 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤灭菌。保存温度 $2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 。保存期 14 天。

3.1.3 硫酸亚铁 (FeSO_4) 溶液：8g 晶体硫酸亚铁溶于 100mL 水中，用 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤灭菌。保存温度 $2^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 。保存期 14 天。

3.1.4 完全培养基

在基本培养基（3.1.1）使用前，先将其融化，然后向含有 18mL 基本培养基的试管中注入 1mL Na_2SO_4 溶液（3.1.2）和 5 滴 8% 硫酸亚铁溶液（3.1.3）。

3.2 替代培养基 胰蛋白胨—亚硫酸盐—琼脂培养基

3.2.1 成分

胰蛋白胨 (Tryptose)	15 g
大豆蛋白胨 (Soytone)	5 g
酵母浸膏	5g
焦亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)	1 g
柠檬酸铁铵 (Fe^{3+})	1g
琼脂	15g
蒸馏水	1000mL

3.2.2 制法

上述成分置于约 900mL 蒸馏中在水浴中加热至溶解，再以蒸馏水补足至 1L，在 25°C 时用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调 pH 值至 7.6 ± 0.1 ，然后注入试管中，每管培养基 18mL， $121^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 高压灭菌 15min。 $4^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 保存，保存期为两星期。

4 仪器

4.1 三角瓶 (2L)

4.2 试管 (160mm×16mm)

4.3 移液管 (10mL)

4.4 烧杯 (1L)

4.5 水浴锅

4.6 抽滤设备

4.7 无齿镊子

4.8 滤膜 (孔径 $0.2\mu\text{m}$)

4.9 培养箱 (保持温度 $37^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$)

4.10 培养皿

4.11 滤膜过滤器

5 测定步骤

5.1 滤膜灭菌

将滤膜放入烧杯中,加入蒸馏水,置于沸水浴中煮沸灭菌三次,每次 15min。前两次煮沸后需要更换水洗涤 2~3 次,以除去残留溶剂。

5.2 滤器灭菌,视滤器质地采用干热(酒精棉球火焰)或湿热灭菌。

5.3 孢子的选择

水样在试验前须放置于水浴锅中, $75^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 加热 15min。用同样的水样瓶作空白,用温度计检查加热温度。

5.4 接种与培养

水样的过滤量要适当:对于饮用水、泉水、井水、海水、地面水和梭状芽孢杆菌轻度污染的水,取 100mL 过滤;对污染严重的水或废水,可用无菌水稀释后检测。

调配一定的稀释度,使在滤膜上生长的黑色菌落分离,而更易于计数。

水样过滤后,用无菌镊子将滤膜过滤面朝下,置于培养皿中,同时使滤膜下无气泡。小心地将 18mL 约 50°C 的完全培养基 (3.1.4) 或替代培养基 (3.2) 倾注于培养皿中的膜上。在形成培养基层后, $37^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 厌氧培养 20h±4h 和 44h±

4h。如果使用厌氧瓶或厌氧培养箱，滤膜可放置在琼脂面上，且滤膜面向上。

5.5 观察结果

培养 $20\text{h} \pm 4\text{h}$ 和 $44\text{h} \pm 4\text{h}$ 后，计数所有黑色菌落。

6 分析结果的表述

试验报告应说明所使用的方法，单位体积水样中亚硫酸盐还原厌氧细菌培养 $44\text{h} \pm 4\text{h}$ 的孢子数；孢子数太多，黑色菌落连在一起而难以计数，可采用 $20\text{h} \pm 4\text{h}$ 培养时间的孢子大约数目。结果以 $CFU/100\text{mL}$ 计。

91. 放射性总 α 和总 β 及 放射性元素检测方法标准

地下水水质检验方法 放射化学法测定总 α 和总 β

DZ/T 0064.76—93

第一篇 总 α 放射性

1.1 主题内容与适用范围

本标准规定了放射化学法测定总 α 的方法。

本标准适用于地一下水中总 α 放射性的测定。

1.2 定义

总 α 放射性是指天然水中除氡以外的所有 α 辐射体。

1.3 方法提要

由于地下水中放射性物质浓度较低，必须将水中的放射核素浓缩到少量固体物质上，才能进行放射性测量。本法采用蒸干比较测量法。根据所取水样的体积、浓缩后固体物质的重量以及样品源和标准源的。净计数率，即可算出水样中总 α 放射性浓度。

1.4 仪器

1.4.1 闪烁仪。

1.4.2 定标器。

1.4.3 电热恒温干燥箱。

1.5 试剂

1.5.1 铀标准溶液：准确称取 500℃ 下灼烧 20min 的八氧化三铀 (U_3O_8) 0.479g 用盐酸溶液 (1+1) 加热溶解，冷却移入 1L 容量瓶内，此溶液的比活度为 10Bq/mL。

1.6 分析步骤

1.6.1 样品处理

取 1L 专供测定总 α 、 β 的水样，置于 2000mL 烧杯中，缓慢加热蒸发浓缩。将烧杯中浓缩液转移到已恒重过的瓷蒸发皿中，继续蒸发至干。将蒸发皿放在电热恒温箱中，在 105~110℃ 烘干，称重。将上述固体物质研成粉末，备用。

1.6.2 标准源放射性有效厚度的测定

吸取 5mL 铀标准溶液 (1.5.1) 加入 1L 待测水样中，按 1.6.1 程序处理，制成固体粉末，烘干，称重。

用上述粉末制成一系列厚度不等的测定源 (mg/cm^2)，在闪烁仪上，用 α 闪烁体测其 α 活性。计算每一个测量源的 α 计数率。同时测量仪器底数。

以测得的 α 净计数率对测量源厚度 (mg/cm^2) 作图。延长吸收曲线的斜线至横坐标。其交点所对应的厚度，则为待测样品的有效厚度。

1.6.3 样品源制备

准确称取大于有效厚度的样品固体粉末 (1.6.2)，均匀铺在样品盘内。

1.6.4 放射性测量

用闪烁仪的 α 闪烁体测量样品源的 α 活性。同时测量仪器的底数。

1.7 计算

总 α 放射性按式 (1) 计算：

$$\text{总 } \alpha \text{ 放射性 (Bq/L)} = \frac{C_s V_s W_x (n_x - n_0)}{V W_s (n_s - n_x)} \quad (1)$$

式中： C_s ——铀标准溶液比活度，Bq/L；

V_s ——铀标准溶液体积，mL；

n_s ——标准源的 α 计数率，cpm；

n_x ——样品源的 α 计数率，cpm；

n_0 ——测量装置的本底计数率, cpm;

W_s ——浓缩含铀标准物质水样后制得固体物质质量, mg;

V ——待测水样体积, L;

W_x ——浓缩待测水样的固体总量, mg。

第二篇 总 β 放射性

2.1 主题内容与适用范围

本标准规定了射气法测定地下水中总 β 的方法。

本标准适用于地下水中总 β 放射性的测定。

2.2 方法提要

地下水中总 β 放射性浓度较低, 一般是将水浓缩蒸干使放射性核素沉积到少量固体残渣上, 再进行 β 放射性测定。 β 射线在固体物质中有较强的自吸作用, 只有当测量源薄到一定程度, 这种自吸作用才可以忽略, 而测量源与这一厚度相对应的重量叫做“最大取样量”。根据所取水样体积标准源和浓缩后水样残渣重量及其 β 净计数率, 即可计算出水样中总 β 放射性浓度。

2.3 仪器

2.3.1 闪烁仪。

2.3.2 定标器。

2.4 试剂

2.4.1 氯化钾 (优级纯)。

2.5 分析步骤

2.5.1 样品处理

见 1.6.1。

2.5.2 最大取样量的测定

取一定量氯化钾研细, 置于恒温箱中, 在 120°C 下烘 30min, 在干燥器中冷却。将烘过的氯化钾粉末制成一系列厚度不等的测量源, 分别用 β 闪烁体测量其 β 活性, 计算不同厚度测量源的 β 计数率, 同时测量仪器底数。以各测量源的 β 净计数率对取样量 (mg) 作图。曲线开始弯曲所对应的取样量为氯化钾标准源最大取样量。

2.5.3 标准源的制备

准确称取小于最大取样量 (2.5.2) 的已备好的氯化钾粉末, 均匀铺在样品盘内。氯化钾的比活度为 $1.47 \times 10^{-2} \text{Bq/mg}$ 。

2.5.4 样品源制备

准确称取小于最大取样量 (2.5.2) 的由待测水样浓缩制成的固体粉末 (2.5.1), 均匀铺在样品盘内。

2.5.5 放射性测量

用 β 闪烁体, 按相同的几何条件, 分别测量标准源 (2.5.3) 和样品源 (2.5.4) 的 β 活性, 同时测量仪器本底计数。

2.6 分析结果的计算

总 β 放射性按式 (2) 计算:

$$\text{总 } \beta \text{ 放射性 (Bq/L)} = \frac{1.47 \times 10^{-2} \cdot W_1 W_2 (n_x - n_0)}{y \cdot V \cdot W_3 (n_k - n_0)} \quad (2)$$

式中: W_1 ——制备标准源的氯化钾质量, mg;

W_2 ——浓缩水样后制得的固体总质量, mg;

W_3 ——制备样品源的固体物质粉末质量, mg;

y ——化学回收率可取作 100%;

n_k ——标准源 β 计数率, cpm;

n_x ——样品源 β 计数率, cpm;

n_0 ——测量装置本底计数率, cpm;

V ——待测水样体积, L。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由北京市水文地质公司负责起草。

本标准主要起草人徐桂芬、周继军。

地下水水质检验方法

火焰发射光谱法测定铷和铯

DZ/T 0064.36—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了火焰发射光谱法测定铷、铯的方法。

本标准适用于地下水中铷、铯含量的测定。最佳测定范围为 $0.02 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 。

干扰其他碱金属有增感作用，故在试样与标准溶液中，应控制钾、钠含量一致。

2 方法提要

铷、铯在低温火焰中即可激发，可分别在波长 780.0 nm 和 852.1 nm 处测量其发射强度。

3 仪器

3.1 火焰分光光度计或具发射方式的原子吸收分光光度计。

3.2 测量条件：

波长：铷 780.0 nm ，铯 852.1 nm ；

火焰性质，不发亮的氧化性火焰；

测量高度， 7.5 mm 。

4 试剂

4.1 铷标准贮备溶液：称取已在 105°C 烘至恒重的光谱纯氯化铷 (RbCl) 0.3537 g ，溶于少量蒸馏水中，定容于 250 mL 容量瓶中。此溶液 1 mL 含

1.0mg 铷。

4.2 铷标准溶液：取铷标准贮备溶液（4.1），用蒸馏水逐级稀释至 1mL 含 25.0 μ g 铷。

4.3 铯标准贮备溶液：称取已在 105℃ 烘至恒重的光谱纯氯化铯（CsCl）0.3167g，溶于少量蒸馏水中，定容 250mL 容量瓶中。此溶液 1mL 含 1.0mg 铯。

4.4 铯标准溶液：取铯标准贮备溶液（4.3），用蒸馏水逐级稀释成 1mL 含 25.0 μ g 铯。

4.5 氯化钾溶液，1mL 含 25mg 钾。

4.6 氯化钠溶液，1mL 含 25mg 钠。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取水样 20.0mL 于 25mL 容量瓶中，根据样品中钾、钠的含量，分别补加氯化钾溶液（4.5）及氯化钠溶液（4.6），至样品中分别含有 2 500mg/L 钾和 2000mg/L 钠，加蒸馏水至刻度。

按仪器说明书调节好仪器，在波长 780.0nm 或 852.1nm 处，分别测量其发射强度。

5.2 标准曲线的绘制

分别吸取铷标准（4.2）和铯标准（4.4）0、0.5、1.0……50 μ g 铷和铯于一系列 25mL 容量瓶中，加氯化钾溶液（4.5）2.5mL、氯化钠溶液（4.6）2mL，加蒸馏水至刻度，摇匀。配成混合标准溶液。与样品测定的同时，分别测量其发射强度，绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式分别计算铷或铯的质量浓度：

$$\text{Rb 或 Cs (mg/L)} = \rho \cdot D$$

式中： ρ ——从标准曲线上分别查得的铷或铯的含量，mg/L；

D ——样品稀释倍数。

7 精密度和准确度

同一实验室测定 0.5mg/L 铷和 0.2mg/L 铯，10 次测定的相对标准偏差分别为 3.18%和 1.37%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人何自 。

地下水水质检验方法

火焰发射光谱法测定锶

DZ/T 0064.39—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了火焰发射光谱法测定锶的方法。

本标准适用于测定地下水中锶的含量。最低检测浓度为 $5\mu\text{g/L}$ 。测定范围 $0.01\sim 4.0\text{mg/L}$ 锶。

铝、钙、硅酸盐或磷酸盐有干扰，大量碱金属有不同程度增感作用，需加入镧盐和控制在溶液中的钾、钠含量。

2 方法提要

在空气-乙炔火焰中，锶被激发，可于 460.7nm 波长处测量其发射强度。

3 仪器

3.1 火焰分光光度计或具发射方式的原子吸收分光光度计。

3.2 测量条件：

波长， 460.7nm ；

狭缝， 0.2nm ；

燃烧器高度， 7.5mm ；

火焰性质，中性火焰。

4 试剂

4.1 锶标准贮备溶液：称取光谱纯硝酸锶 $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ 0.4831g ，溶于少量硝酸

溶液 $[c(\text{HNO}_3) = 0.2\text{mol/L}]$ 中, 在 200mL 容量瓶中用蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 锶。

4.2 锶标准溶液: 取锶标准贮备溶液 (4.1) 用蒸馏水逐级稀释为 1mL 含 5.0 μg 锶。

4.3 氯化钾溶液, 1mL 含 25mg 钾。

4.4 氯化钠溶液, 1mL 含 25mg 钠。

4.5 镧盐溶液: 称取高纯氧化镧 (La_2O_3) 2.98g, 用硝酸溶液 (1+1) 溶解后, 用蒸馏水稀释至 100mL, 此溶液 1mL 含 25mg 镧。

5 分析步骤

5.1 样品分析

取水样 20.0mL 于 25mL 容量瓶中, 根据样品中钾、钠含量, 补加氯化钾溶液 (4.3) 和氯化钠溶液 (4.4), 使试样中分别含有钾 300mg/L 和钠 1000mg/L。加入镧盐溶液 (4.5) 1mL, 用蒸馏水稀释至刻度, 充分摇匀。按测量条件 (3.3) 调整好仪器。在波长 460.7nm 处测量发射强度。

5.2 标准曲线的绘制

准确移取锶标准 (4.2) 0、0.25、0.5……100 μg 于一系列 25mL 容量瓶中。加氯化钾溶液 (4.3) 0.3mL, 氯化钠溶液 (4.4) 1mL。加镧盐溶液 (4.5) 1mL, 用蒸馏水稀至刻度, 与测定样品的同时, 测量其发射强度, 以锶浓度对发射强度绘制标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算锶的质量浓度:

$$\text{Sr (mg/L)} = \rho \cdot D$$

式中: ρ ——从标准曲线上查得的锶含量 mg/L;

D ——样品稀释倍数。

7 精密度和准确度

同一实验室测定锶含量为 0.19mg/L 的水样, 10 次测定的批内相对标准偏差为 2.58%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人何自冀、雷勤韵。

92. 溶解性固体总量检测方法标准

地下水水质检验方法 溶解性固体总量的测定

DZ/T 0064.9—93

溶解性固体总量是指溶解在水中的固体（如氯化物、硫酸盐、硝酸盐、重碳酸盐及硅酸盐等）的总量。是水质的一个重要指标。

一、105℃烘干测定法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 105℃烘干测定溶解性固体总量的方法。

本标准适用于不含永久硬度的地下水中溶解性固体总量的测定。

2 方法提要

取适量体积的清澈水样蒸发、105℃烘干、称重，即得溶解性固体总量。测定时，所取水样的体积应根据水样中所含溶解性固体总量的大小而定。一般取样体积以能获得约 100mg 的干渣为宜。

3 分析步骤

将洗净的蒸发皿放入烘箱内，在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘 1h 后，放入干燥器内，冷却、称重，重复将蒸发皿烘干、称重，直至恒重。

吸取适量的经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤水样放入已恒重的蒸发皿内，先在电热板上蒸发至小体积，再置于水浴上蒸干。将蒸发皿放入烘箱内，在 $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘 1h，取出蒸发皿，放入干燥器内，冷却、称重。重复烘干、称重，直至恒重。

4 分析结果的计算

溶解性固体总量按下式计算：

$$\text{溶解性固体总量 (mg/L)} = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{V} \times 1000$$

式中： m_1 ——蒸发皿加溶解性固体的质量，g；

m_2 ——空蒸发皿的质量，g；

V ——所取水样的体积，mL。

5 精密度和准确度

取不含永久硬度的、含溶解性固体总量 385mg/L 的地下水样作 8 次批内测定，标准偏差为 15mg/L ，相对标准偏差为 3.9% 。

二、 180°C 烘干测定法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了 180°C 烘干测定溶解性固体总量的方法。

本标准适用于含永久硬度的地下水中的溶解性固体总量的测定。

2 方法提要

当水样中有永久硬度存在时，用（一）法测定溶解性固体总量的结果往往偏高。其原因是，蒸干时，永久硬度部分的钙、镁生成硫酸盐或氯化物；钙、镁的硫

酸盐所含的结晶水在 105°C 不易完全除去；而钙、镁的氯化物在烘干后具有强烈的吸湿性，在冷却与称重过程中易吸收空气中的水分。为此，在测定时，向水样中先加入适量的碳酸钠，使钙、镁在加热蒸发过程中转化为碳酸盐。干渣在 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘干。

测定时，所取水样的体积应根据水样中所含溶解性固体总量的大小而定，一般取样体积以能获得约 100mg 的干渣为宜。

3 试剂

碳酸钠 (Na_2CO_3)。

4 分析步骤

在洁净的瓷蒸发皿中，加入碳酸钠 (Na_2CO_3) 0.2~0.3g，然后放入烘箱内，在 $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘 1h 后，取出蒸发皿放入干燥器内，冷却、称重。重复将蒸发皿烘干、称重，直至恒重。

吸取适量过滤水样放入已恒重的蒸发皿内，先在电热板上蒸发至小体积，然后置于水浴上蒸干。拭净蒸发皿外壁，将其放入烘箱内，先在不超 100°C 的温度下烘干 30min，然后在 $180 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘 1h，取出蒸发皿，放入干燥器中冷却、称重。重复烘干、称重，直至恒重。

5 分析结果的计算

按下式计算溶解性固体总量：

$$\text{溶解性固体总量 (mg/L)} = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{V} \times 1000$$

式中： m_1 ——蒸发皿加溶解性总固体质量，g；

m_2 ——蒸发皿加碳酸钠的质量，g；

V ——所取水样的体积，mL。

6 精密度和准确度

取含溶解性固体总量为 610mg/L 的地下水样作 8 次批内测定，标准偏差为 22mg/L，相对标准偏差为 3.6%。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人雷艷韵、王晋强。

93. 碳酸根、重碳酸根和氢氧根检测方法标准

地下水水质检验方法 滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根

DZ/T 0064.49—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根离子的方法。

本标准适用于地下水中碳酸根、重碳酸根、氢氧根离子的测定。检测下限分别为：碳酸根、重碳酸根 5mg/L，氢氧根 2mg/L。

2 方法提要

分别用酚酞和甲基橙作指示剂，用酸标准溶液滴定水样，根据滴定消耗酸标准溶液的体积，分别计算碳酸根、重碳酸根和氢氧根的含量。

3 试剂

3.1 酚酞乙醇溶液 (10g/L)。

3.2 甲基橙溶液 (0.5g/L)。

3.3 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.05\text{mol/L}$]。

3.3.1 配制：量取盐酸 ($\rho=1.19\text{g/mL}$) 4.2mL 与蒸馏水混合并稀释到 1000mL, 其准确浓度用基准碳酸钠标定。

3.3.2 标定：称取三份经 250°C 烘干 4h 的无水碳酸钠 0.1~0.2g (准确至 0.0002g), 分别放入三个 250mL 三角瓶中, 加 50mL 蒸馏水溶解, 加入甲基橙指示剂 (3.2) 4 滴, 用盐酸溶液 (3.3.1) 滴定到溶液由黄色突变到橙色即为终点。记下消耗盐酸溶液的体积 (V)。

3.3.3 按下式计算盐酸溶液的准确浓度：

$$c(\text{HCl}) = \frac{m}{V \times 53.0} \times 1000$$

式中: $c(\text{HCl})$ —— 盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

m —— 称取基准碳酸钠的质量, g;

V —— 消耗盐酸标准溶液的体积, mL。

4 分析步骤

4.1 取水样 50.0mL 于 150mL 三角瓶中, 加入酚酞溶液 (3.1) 4 滴, 如出现红色, 则用盐酸标准溶液 (3.3) 滴定到溶液红色刚刚消失。记录消耗盐酸标准溶液的毫升数 (V_1)。

4.2 在 4.1 步骤测定后的溶液中, 继续加入甲基橙溶液 (3.2) 4 滴, 用盐酸标准溶液 (3.3) 滴定到溶液由黄色突变为橙色, 记录消耗盐酸标准溶液的毫升数 (V_2)。

5 分析结果的计算

氢氧根、碳酸根和重碳酸根的质量浓度, 依下列情况, 分别计算。

5.1 当 $V_1 > V_2$ 时, 表明有 OH^- 和 CO_3^{2-} 存在, 无 HCO_3^- 。此时:

$$\text{OH}^- (\text{mg/L}) = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times 17.01}{V} \times 1000$$

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/L}) = \frac{c \times 2V_2 \times 30.01}{V} \times 1000$$

5.2 当 $V_1 = V_2$ 时, 表明有 CO_3^{2-} 而无 OH^- 和 HCO_3^- 存在。此时:

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/L}) = \frac{c \times 2V_1 \times 30.01}{V} \times 1000$$

5.3 当 $V_1 < V_2$ 时, 表明有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 存在, 没有 OH^- 。此时:

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ (mg/L)} = \frac{c \times 2V_1 \times 30.01}{V} \times 1000$$

$$\text{HCO}_3^- \text{ (mg/L)} = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 61.02}{V} \times 1000$$

5.4 当 $V_1 = 0$ 时, 表明仅有 HCO_3^- 存在。则:

$$\text{HCO}_3^- \text{ (mg/L)} = \frac{c \times V_2 \times 61.02}{V} \times 1000$$

5.5 当 $V_2 = 0$ 时, 表明仅有 OH^- 存在。则:

$$\text{OH}^- \text{ (mg/L)} = \frac{c \times V_1 \times 17.01}{V} \times 1000$$

式中: c ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——用酚酞作指示剂时, 滴定消耗的盐酸标准溶液体积, mL;

V_2 ——用甲基橙作指示剂时, 滴定消耗的盐酸标准溶液体积, mL;

V ——所取水样的体积, mL。

6 精密度、准确度

同一实验室, 测定含有 250.6mg/L 重碳酸根离子的水样 6 次, 其相对标准偏差为 1.2%, 相对误差为 $\pm 1.8\%$ 。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部天津市中心实验室负责起草。

本标准主要起草人史继东。

94. 浊度检测方法标准

水质 浊度的测定

GB 13200—91

本标准参照采用国际标准 ISO 7027—1984 《水质——浊度的测定》。

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了两种测定水中浊度的方法。第一篇分光光度法，适用于饮用水、天然水及高浊度水，最低检测浊度为 3 度。第二篇目视比浊法，适用于饮用水和水源水等低浊度的水，最低检测浊度为 1 度。

1.2 水中应无碎屑和易沉颗粒，如所用器皿不清洁，或水中有溶解的气泡和有色物质时干扰测定。

第一篇 分光光度法

2 原理

在适当温度下，硫酸肼与六次甲基四胺聚合，形成白色高分子聚合物，以此作为浊度标准液，在一定条件下与水样浊度相比较。

3 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准分析纯试剂,去离子水或同等纯度的水。

3.1 无浊度水

将蒸馏水通过 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤,收集于用滤过水荡洗两次的烧瓶中。

3.2 浊度标准贮备液

3.2.1 1 g/100mL 硫酸肼溶液

称取 1.000g 硫酸肼 $[(\text{N}_2\text{H}_4) \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于水,定容至 100mL。

注:硫酸肼有毒,致癌!

3.2.2 10g/100mL 六次甲基四胺溶液

称取 10.00g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 溶于水,定容至 100mL。

3.2.3 浊度标准贮备液

吸取 5.00mL 硫酸肼溶液 (3.2.1) 与 5.00mL 六次甲基四胺溶液 (3.2.2) 于 100mL 容量瓶中,混匀。于 $25\pm 3^\circ\text{C}$ 下静置反应 24h。冷后用水稀释至标线,混匀。此溶液浊度为 400 度。可保存一个月。

4 仪器

一般实验室仪器和

4.1 50mL 具塞比色管。

4.2 分光光度计。

5 样品

样品应收集到具塞玻璃瓶中,取样后尽快测定。如需保存,可保存在冷暗处不超过 24 h。测试前需激烈振摇并恢复到室温。

所有与样品接触的玻璃器皿必须清洁,可用盐酸或表面活性剂清洗。

6 分析步骤

6.1 标准曲线的绘制

吸取浊度标准液 (3.2.3) 0, 0.50, 1.25, 2.50, 5.00, 10.00 及 12.50mL,

置于 50mL 的比色管中，加水至标线。摇匀后，即得浊度为 0.4，10，20，40，80 及 100 度的标准系列。于 680nm 波长，用 30mm 比色皿测定吸光度，绘制校准曲线。

注：在 680nm 波长下测定，天然水中存在淡黄色、淡绿色无干扰。

6.2 测定

吸取 50.0 mL 摇匀水样〔无气泡，如浊度超过 100 度可酌情少取，用无浊度水（3.1）稀释至 50.0 mL〕，于 50 mL 比色管中，按绘制校准曲线步骤（6.1）测定吸光度，由校准曲线上查得水样浊度。

7 结果的表述

$$\text{浊度 (度)} = \frac{A (B+C)}{C}$$

式中：A——稀释后水样的浊度，度；

B——稀释水体积，mL；

C——原水样体积，mL。

不同浊度范围测试结果的精度要求如下：

浊度范围（度）	精度（度）
1~10	1
10~100	5
100~400	10
400~1000	50
大于 1000	100

第二篇 目视比浊法

8 原理

将水样与用硅藻土配制的浊度标准液进行比较，规定相当于 1 mg 一定粒度的硅藻土在 1000mL 水中所产生的浊度为 1 度。

9 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准分析纯试剂,去离子水或同等纯度的水。

9.1 浊度标准液

9.1.1 浊度标准贮备液:称取 10g 通过 0.1 mm 筛孔的硅藻土于研钵中,加入少许水调成糊状并研细,移至 1000mL 量筒中,加水至标线。充分搅匀后,静置 24 h。用虹吸法仔细将上层 800mL 悬浮液移至第二个 1000mL 量筒中,向其中加水至 1000mL,充分搅拌,静置 24 h。吸出上层含较细颗粒的 800mL 悬浮液弃去,下部溶液加水稀释至 1000mL。充分搅拌后,贮于具塞玻璃瓶中,其中含硅藻土颗粒直径大约为 400 μ m。

取 50.0mL 上述悬浊液置于恒重的蒸发皿中,在水浴上蒸干,于 105℃烘箱中烘 2 h,置干燥器冷却 30 min,称重。重复以上操作,即烘 1 h,冷却,称重,直至恒重。求出 1 mL 悬浊液含硅藻土的重量 (mg)。

9.1.2 浊度 250 度的标准液:吸取含 250mg 硅藻土的悬浊液,置于 1000mL 容量瓶中,加水至标线,摇匀。此溶液浊度为 250 度。

9.1.3 浊度 100 度的标准液:吸取 100mL 浊度为 250 度的标准液 (9.1.2) 于 250mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。此溶液浊度为 100 度。

于各标准液中分别加入氯化汞以防菌类生长。

注:氯化汞剧毒!

10 仪器

一般实验室仪器和

10.1 100mL 具塞比色管。

10.2 250mL 无色具塞玻璃瓶,玻璃质量及直径均需一致。

11 分析步骤

11.1 浊度低于 10 度的水样

11.1.1 吸取浊度为 100 度的标准液 (9.1.3) 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 及 10.0 mL 于 100mL 比色管中,加水稀释至标线,混匀,配

制成浊度为 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 和 10.0 度的标准液。

11.1.2 取 100mL 摇匀水样于 100mL 比色管中, 与上述标液 (11.1.1) 进行比较。可在黑色底板上由上向下垂直观察, 选出与水样产生相近视觉效果的标准液, 记下其浊度值。

11.2 浊度为 10 度以上的水样

11.2.1 吸取浊度为 250 度的标准液 (9.1.2) 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 及 100mL 置于 250mL 容量瓶中, 加水稀释至标线, 混匀。即得浊度为 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 和 100 度的标准液, 将其移入成套的 250 mL 具塞玻璃瓶中, 每瓶加入 1 g 氯化汞, 以防菌类生长。

11.2.2 取 250mL 摇匀水样置于成套的 250ml 具塞玻璃瓶中, 瓶后放一有黑线的白纸板作为判别标志。从瓶前向后观察, 根据目标的清晰程度选出与水样产生相近视觉效果的标准液, 记下其浊度值。

11.2.3 水样浊度超过 100 度时, 用无浊度水 (3.1) 稀释后测定。

12 分析结果的表述

水样浊度可直接读数。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人尚邦懿。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

95. 钾检测方法标准

水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法

GB 11904—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用火焰原子吸收分光光度法测定可过滤态钾和钠。他适用于地面水和饮用水测定。测定范围钾为 $0.05 \sim 4.00 \text{mg/L}$ ；钠为 $0.01 \sim 2.00 \text{mg/L}$ 。对于钾和钠浓度较高的样品，应取较少的试料进行分析，或采用次灵敏线测定。

2 原理

原子吸收光谱分析的基本原理是测量基态原子对共振辐射的吸收。在高温火焰中，钾和钠很易电离，这样使得参于原子吸收的基态原子减少。特别是钾在浓度低时表现更明显，一般在水中钠比钾浓度高，这时大量钠对钾产生增感作用。为了克服这一现象，加入比钾和钠更易电离的铯作电离缓冲剂，以提供足够的电子使电离平衡向生成基态原子的方向移动。这时即可在同一份试料中连续测定钾和钠。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用公认的分析纯试剂以及重蒸馏水或具有同等纯度的水。

3.1 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ 。

3.2 硝酸溶液, 1+1。

3.3 硝酸溶液, 0.2% (V/V): 取 2mL 硝酸 (3.1) 加入 998mL 水中混合均匀。

5.4 硝酸铯溶液, 10.0g/L: 取 1.0g 硝酸铯 (CsNO_3) 溶于 100mL 水中。

3.5 标准溶液: 配制标准溶液时所用的基准氯化钾和基准氯化钠均要在 150℃ 干燥 2h, 并在干燥器内冷至室温。

3.5.1 钾标准贮备溶液, 含钾 1.000g/L: 称取 $(1.9067 \pm 0.0003) \text{ g}$ 基准氯化钾 (KCl), 以水溶解并移至 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。将此溶液及时转入聚乙烯瓶中保存。

3.5.2 钠标准贮备溶液, 含钠 1.000g/L: 称取 $(2.5421 \pm 0.0003) \text{ g}$ 基准氯化钠 (NaCl), 以水溶解, 并移至 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线摇匀。即时转入聚乙烯瓶中保存。

3.5.3 钾和钠混合标准贮备溶液, 含钾和钠 1.000g/L: 称取 $(1.9067 \pm 0.0003) \text{ g}$ 基准氯化钾和 $(2.5421 \pm 0.0003) \text{ g}$ 基准氯化钠于同一烧杯中, 用水溶解并转移至 1000mL 容量瓶中。稀释至标线, 摇匀。将此溶液即时转入聚乙烯瓶中保存。

3.5.4 钾标准使用溶液, 含钾 100.00mg/L: 吸取钾标准贮备溶液 (3.5.1) 10.00mL 于 100mL 容量瓶中, 加 2mL 硝酸溶液 (3.2), 以水稀释至标线, 摇匀备用。此溶液可保存 3 个月。

3.5.5 钠标准使用溶液 I, 含钠 100.00mg/L: 吸取钠标准贮备溶液 (3.5.2) 10.00mL 于 100mL 容量瓶中, 加 2mL 硝酸溶液 (3.2), 以水稀释至标线, 摇匀。此溶液可保存 3 个月。

3.5.6 钠标准使用溶液 II, 含钠 10.00mg/L: 吸取钠标准使用溶液 I (3.5.5) 10.00mL 于 100mL 容量瓶中, 加 2mL 硝酸溶液 (3.2), 以水稀释至标线, 摇匀。此溶液可保存一个月。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计：仪器操作参数可参照厂家说明书进行选择。

4.2 钾和钠空心阴极灯：灵敏吸收线为钾 766.5 nm，钠 589.0 nm；次灵敏吸收线为钾 404.4 nm，钠 330.2 nm。

4.3 乙炔的供气装置：使用乙炔钢瓶或发生器均可，但乙炔气必须经水和浓硫酸洗涤后，方可使用。

4.4 空气压缩机：均应附有过滤装置，由此得到无油无水净化空气。

4.5 对玻璃器皿的要求：所用玻璃器皿均应经硝酸溶液（3.2）浸泡，用时以去离子水洗净。

5 采样和样品

水样在采集后，应立即以 0.45 μ m 滤膜（或中速定量滤纸）过滤，其滤液用硝酸（3.2）调至 pH1~2，于聚乙烯瓶中保存。

6 分析步骤

6.1 试料的制备

如果对样品中钾钠浓度大体已知时，可直接取样，或者采用次灵敏线测定先求得其浓度范围。然后再分取一定量（一般为 2~10mL）的实验室样品于 50 mL 容量瓶中，加 3.0 mL 硝酸铯溶液（3.3），用水稀释至标线，摇匀。此溶液应在当天完成测定。

6.2 校准溶液的制备

6.2.1 钾校准溶液

取 6 只 50mL 容量瓶，分别加入钾标准使用溶液（3.5.4）0，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50mL，加硝酸铯溶液（3.3）3.00mL，加硝酸溶液（3.2）1.00mL，用水稀释至标线，摇匀。其各点的浓度分别为：0，1.00.2.00，3.00，4.00，5.00mg/L。本校准溶液应在当天使用。

6.2.2 钠校准溶液

取 6 只 50mL 容量瓶，分别加入钠标准使用溶液 II（3.5.6）0，1.00，3.00，5.00，7.50，10.00mL，加 3.00mL 硝酸铯溶液（3.3），加 1 mL 硝酸溶液

(3.2), 用水稀释至标线, 摇匀。其各点的浓度分别为 0, 0.20, 0.60, 1.00, 1.50, 2.00mg/L。本校准溶液应在当天使用。

6.3 仪器的准备

将待测元素灯装在灯架上, 经预热稳定后, 按选定的波长, 灯电流, 狭缝, 观测高度, 空气及乙炔流量等各项参数进行点火测量。

注意: 在打开气路时, 必须先开空气, 再开乙炔; 当关闭气路时, 必须先关乙炔, 后关空气, 以免回火爆炸。

当点火后, 在测量前, 先以硝酸溶液 (3.3) 喷雾 5min, 以清洗雾化系统。

6.4 测量

在正式测量前, 先以水调仪器零点, 然后即可吸喷校准溶液和试料, 记录吸光度。

6.5 空白试验

空白试验即对校准溶液中零浓度的测量。

6.6 校准曲线的绘制

绘制钾或钠校准溶液吸光度与钾或钠对应浓度的校准曲线。每批测定时, 必须同时绘制校准曲线。

7 结果的表示

样品中钾或钠的浓度 C (mg/L) 以回归方程计算或按下式计算:

$$C = f \cdot C_1$$

式中: f ——稀释比

f = 试料体积/分取实验室样品体积, mL;

C_1 ——由测定试料的吸光度从校准曲线上求得钾或钠的浓度, mg/L。

8 精密度和准确度

对一个合成样品, 其各组分浓度 (以 mg/L 计) 为: K^+ , 9.82; Na^+ , 46.55; Ca^{2+} , 40.64; Mg^{2+} , 8.39; Cl^- , 88.29; SO_4^{2-} , 93.83; 总碱度 (以 $CaCO_3$ 计) 77.68。使用 766.5nm 波长测定钾, 使用 589.0nm 波长测定钠, 取得如下结果。

8.1 重复性

在单个实验室内，进行六次测定，相对标准偏差为：钾 0.50%；钠 1.52%。

8.2 再现性

在五个实验室内，各进行六次测定，取得了 30 个分析结果，相对标准差为：钾 2.27%；钠 0.90%。

8.3 准确度

加标回收率置信范围为：钾 $99.60\% \pm 5.36\%$ ；钠 $100.13\% \pm 5.08\%$ 。相对误差为：钾 -1.63% ；钠 $+0.58\%$ 。

9 备注

9.1 注意事项

钾和钠均为溶解度很大的常量元素，原子吸收分光光度法又是灵敏度很高的方法。为了取得精密度好准确度高的分析结果，对所用玻璃器皿必须认真清洗。试剂及蒸馏水在同一批测定中必须使用同一规格同一瓶，而且应避免汗水、洗涤剂及尘埃等带来污染。

9.2 关于保存样品的器皿

样品及标准溶液不能保存在软质玻璃瓶中，因为这种玻璃中的钾和钠容易被水样和溶剂溶出导致污染。

9.3 关于次灵敏线测定钾和钠

对于钾和钠浓度较高的样品，在使用本标准时会因稀释倍数过大，降低测定的精密度，同时也给操作带来麻烦。因一般的地表水中钾和钠的浓度都比较高，可使用次灵敏线钾 440.4nm、钠 330.2nm 测定，浓度范围可扩大到钾为 200mg/L 以内，钠为 100mg/L 以内。

附加说明

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由黄河水资源保护监测中心站负责起草。

本标准主要起草人冯荣周。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

地下水水质检验方法

火焰发射光谱法测定钾和钠

DZ/T 0064. 27—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了直接火焰发射光谱测定钾、钠的方法。

本标准适用于地下水中的钾和钠的测定。

2 方法提要

将含钾、钠离子的溶液喷进火焰时，溶剂被蒸发，盐类被分解并汽化、原子化。进入激发状态的原子返回基态时，发射特征的电磁辐射，其辐射能量的大小，与溶液中该元素的浓度成正比，是原子发射光谱法的定量基础。

3 仪器

3.1 火焰光度计或具发射测量装置的原子吸收分光光度计。

3.2 钢瓶乙炔。

3.3 空气压缩机。

3.4 仪器工作条件：

3.4.1 钾 766.0nm，贫燃性火焰。

3.4.2 钠 589.0nm，贫燃性火焰。

4 试剂

4.1 钾标准贮备溶液：称取在 500℃灼烧过的氯化钾 1.906 7g，用水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 钾。

4.2 钾标准溶液：取氯化钾标准贮备溶液（4.1）稀释 10 倍，此溶液 1mL 含 0.10mg 钾。

4.3 钠标准贮备溶液：称取在 500℃灼烧过的氯化钠 2.5421g，用水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 钠。

4.4 钠标准溶液：取氯化钠标准贮备溶液（4.3）稀释 10 倍，此溶液 1mL 含 0.10mg 钠。

5 分析步骤

5.1 样品分析

按使用仪器说明书调节仪器至最佳工作状态，直接取水样进行测定。由测定读数在标准曲线上求出钾、钠含量。

5.2 标准曲线的绘制

取钾、钠标准溶液（4.2，4.4）于 50mL 容量瓶中，配制成下列含量的混合标准系列：

K^+ 为 0、0.50……20.0mg/L。

Na^+ 为 0、0.50……100.0mg/L。

6 分析结果的计算

依下式计算钾或钠的质量浓度：

$$K^+ \text{ 或 } Na^+ \text{ (mg/L)} = \rho \times D$$

式中： ρ ——标准曲线上查得的钾或钠的质量浓度，mg/L；

D ——稀释倍数。

7 精密度和准确度

对含量（mg/L） HCO_3^- （217）、 Ca^{2+} （39）、 K^+ （3.90）、 Na^+ （29.4）及矿化度为 238.0mg/L 的水样，经 10 次测定，钾的相对标准偏差为 1.03%，相对误差为 0.82%。钠的相对标准偏差为 1.3%，相对误差为 1.3%。回收率 K^+ 100%~102%； Na^+ 97.5%~101%。

34 个实验室，分析统一分发的同一标准样品，室间总相对标准偏差钾为 3.59%，钠为 1.82%；相差误差钾为 $\pm 0.4\%$ ，钠为 $\pm 0.6\%$ 。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

- A1** 使用的试剂用聚乙烯塑料瓶保存，而不用玻璃瓶，以减少钾、钠的污染。
- A2** 地下水中常见离子，对钾、钠的测定很少干扰。磷酸盐的负干扰可添加镧盐予以消除。高浓度的无机盐则有某种抑制作用。
- A3** 大量重碳酸根的存在使结果偏低。根据对含钾、钠量不同的溶液中，加入 50mg/L 重碳酸根对钾、钠的测定无干扰。
- A4** 火焰光度法测定钾、钠宜用低温火焰，以减弱电离作用，石油气、煤气均可使用。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由北京水文地质公司负责起草。

本标准主要起草人王绣燕、杨菊英、杨炳南。

地下水水质检验方法

离子色谱法测定钾、钠、锂和铵

DZ/T0064.28—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了离子色谱法测定钾、钠、锂和铵的方法。

本标准适用于地下水中钾、钠、锂、铵的测定。取样 $100\mu\text{L}$ 时，最低检测浓度 (mg/L) 为钾 0.05，钠 0.05，锂 0.005，铵 0.05。检测上限 (mg/L) 为钾 2.0，钠 10.0，锂 0.1，铵 1.0。

2 方法提要

由于钾、钠、锂、铵四种阳离子的结构不同，对低交换容量的阳离子交换树脂的亲合力也不相同，因此，它们在淋洗液和交换树脂之间的分配系数存在着差异。当水样注入仪器后，在淋洗液的携带下，流经阳离子分离柱，最后按 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的顺序依次被分离，然后流过阳离子抑制柱以降低淋洗液的背景电导，最后通过电导检测器，依次对它们进行测量并记录峰高。从同样条件下绘制的标准曲线上，即可求出水样中 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的含量。

3 仪器

3.1 离子色谱仪。

3.2 双笔记录器。

3.3 仪器工作条件

3.3.1 阳离子保护柱。

3.3.2 阳离子分离柱。

3.3.3 阳离子抑制柱。

3.3.4 淋洗液流速 1.7mL/min。

3.3.5 抑制液流速 2.5mL/min。

3.3.6 $10\mu\text{S}$ 测 Li^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ ； $30\mu\text{S}$ 测 Na^+ 。

4 试剂

配制标准溶液和淋洗液，应采用电导率 $<1\mu\text{S}/\text{cm}$ 的重蒸馏水（或去离子水）。

4.1 锂标准溶液：称取碳酸锂（ Li_2CO_3 ）1.064 8g，加少许水湿润，逐滴加入盐酸溶液（1+1），使碳酸锂完全溶解后，再过量二滴。移入 200mL 容量瓶中，以重蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 锂。

4.2 钠标准溶液：称取在 500℃灼烧 1h 的氯化钠 0.508 4g 溶于少量水中，移入 200mL 容量瓶中，以重蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 钠。

4.3 铵标准溶液：称取氯化铵（ NH_4Cl ）0.5931g，溶于少量水中，移入 200mL 容量瓶中，以重蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 铵。

4.4 钾标准溶液：称取经 105℃烘干 1h 的硫酸钾 0.445 7g，溶于少量水中，移入 200mL 容量瓶中，以重蒸馏水定容。此溶液 1mL 含 1.0mg 钾。

4.5 淋洗液 [$c(\text{HCl}) = 0.005\text{mol/L}$]：量取浓盐酸（ $\rho = 1.19\text{g/mL}$ ）4.2mL，用重蒸馏水稀释至 10L。

4.6 抑制溶液：量取 10%的四甲基氢氧化铵 [$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$] 250mL，以重蒸馏水稀释至 8000mL。

5 分析步骤

5.1 样品分析

启动仪器，按仪器工作条件将仪器调整好，待基线稳定后，用注射器注入水样 1~2mL，待 Li^+ 峰出完后，将主机量程调整以测定 Na^+ ，当 Na^+ 峰出完后，再将量程调整测定 NH_4^+ 、 K^+ ，待 K^+ 峰出完后，即可进行下一个样品的测定。根据记录的各离子的峰高，减去空白。从标准曲线上求得各离子的含量。

5.2 空白试验

用重蒸馏水代替样品，按 5.1 的测定条件进行测定。

5.3 标准曲线的绘制

分别吸取适量的锂标准溶液 (4.1)、钠标准溶液 (4.2)、铵标准溶液 (4.3) 和钾标准溶液 (4.4), 配制成下列含量的 (mg/L) 混合标准系列:

Li^+ 0.005、0.01、0.02、0.05、0.10

Na^+ 0.50、1.00、2.00、5.00、10.00

NH_4^+ 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00

K^+ 0.10、0.20、0.40、1.00、2.00

然后按 5.1 的分析步骤进行测定, 记录各离子的峰高, 减去空白, 绘制各离子的浓度-峰高标准曲线。

6 分析结果的计算

按下式分别计算钾、钠、锂、铵的质量浓度:

$$\rho \text{ (mg/L)} = A \times D$$

式中: ρ ——水样中 K^+ (或 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+) 的质量浓度, mg/L;

A ——从 K^+ (或 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+) 的标准曲线上分别查得的试样中各离子的含量, mg/L;

D ——水样稀释倍数。

7 精密度和准确度

对含锂 0.05mg/L、钠 2.0mg/L、铵 0.2mg/L 和钾 0.5mg/L 的人工合成溶液, 进行八次平行测定, 其相对标准偏差分别为锂 0.97%、钠 0.79%、铵 3.3%、钾 1.56%。当标准加入量 (mg/L) 为 Li^+ 0.01、 Na^+ 1.50、 NH_4^+ 0.15、 K^+ 0.4 时, 它们的回收率分别为: 锂 95%~104%、钠 95%~102%、铵 93%~110%、钾 97%~104%。

附 录 A

标准的有关说明

(参考件)

A1 水样经过离子交换,其他元素不干扰 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 的测定,在分析条件下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不被洗脱。但 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在分离柱积累过多时,将影响分离柱的交换效率。因此,分离柱在使用一段时间后,需用 HNO_3 溶液 [$c(HNO_3) = 0.2mol/L$] 淋洗 15~20min,然后用蒸馏水洗 30min,这时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和一些亲合力大的阳离子被洗脱下来。分离柱的效率得到恢复。在进行上述操作时,要将抑制柱从分离柱上取下来,使分离柱的废液直接流入烧杯。洗完后,再将抑制柱接上。

A2 进样后,有时出现 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的负峰,可能是由于背景电导太高。此时可检查抑制溶液的浓度是否符合要求。如果浓度没有问题,可加大抑制液流量(必要时也可以降低淋洗液流量),以便更好地抑制淋洗液,得到正常的阳离子峰。

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由北京水文地质公司负责起草。

本标准主要起草人唐秀珍、鄢龙喜。

96. 阴离子洗涤剂检测方法标准

水质 阴离子洗涤剂的测定 电位滴定法

GB 13199—91

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准规定了测定污染水体中阴离子洗涤剂的电位滴定法。

本标准采用直链烷基苯磺酸钠（以下简称 LAS）作标准物，其烷基碳链的平均数为 12，平均分子量为 344.4。

1.2 本标准适用于测定污染水体中的阴离子洗涤剂。

1.3 本标准的测定下限和测定上限

当滴定剂十六烷基溴化吡啶（以下简称 CPB）的滴定度为 0.12mg/L 时，其测定下限为 5mg/L，其测定上限为 24 mg/L，水样适当稀释，测定上限可以扩大。

1.4 干扰

试样中存在的，能与 LAS 生成比离子缔合物 CPB、LAS 更稳定的离子缔合物的阳离子干扰测定，产生负误差；能与 CPB 生成比 LAS 更稳定的离子缔合物的阴离子干扰测定，产生正误差。

在 PVC-AD 电极的能斯特响应区（ $3 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ mol/L LAS）内，一些无

机和有机离子产生 1%干扰的允许量见表 1。

表 1

干 扰 物	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	SCN ⁻	对甲基苯 磺酸根	氨基磺 酸 铵	苯酚	苯胺
干扰物浓度 (倍) LAS 浓度	278	182	167	128	104	63	40	263	83	20	14

2 原理

以 PVC—AD 电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，组成工作电池；以 CPB 为滴定剂对污染水体中阴离子洗涤剂进行电位滴定。在工作电极的能斯特响应区内，电池电势与阴离子洗涤剂浓度有如下关系：

$$E=E_0-K\lg\alpha_{阴}$$

式中：E——电池电势，mV；

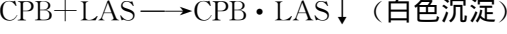
E_0 ——其值与所用参比电极，接界电位，膜的內表面膜电位等有关；

K——能斯特方程的斜率，即电极的级差；

$\alpha_{阴}$ ——阴离子洗涤剂离子的活度。

当温度一定时，电极的 E_0 和 K 是常数。

滴定反应：



随着 CPB 的滴入，水样中的 LAS 浓度不断下降，相应地电池电势也将随之升高。在等当点附近，溶液中 [LAS⁻] 将有一个突变，电池电势也将发生突变。用二阶微分法求出滴定终点，由终点所对应的 CPB 消耗量（毫升数）求得样品中阴离子洗涤剂的量。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。

- 3.1 硫酸（H₂SO₄）：ρ=1.84 g/mL。
- 3.2 次氯酸钠碱溶液（安替福民）：C.P，有效氯含量不小于 8.5%。
- 3.3 硫酸溶液：（1+4）。
- 3.4 氢氧化钠溶液：80g/L。称 4 g 氢氧化钠（NaOH）溶于 50mL。水中，摇匀。

3.5 次氯酸钠溶液：有效氯为 10 g/L。稀释次氯酸钠碱溶液（3.2）制得。4℃左右保存，保存期半月。

3.6 LAS 标准储备液：用减量法准确称取 LAS 标准品（220~250 mg），称准至 0.0 001 g，溶于新煮沸放冷的水中，在 250mL 容量瓶中定容，4℃左右保存。

3.7 LAS 标准工作溶液：吸取 10.00mL 储备液（3.6）于 100mL 容量瓶中，用新煮沸放冷的水定容，然后取此液 10.00mL 于 100mL 容量瓶，稀释至标线。该液应在使用当天配制，供标定 CPB 用。

3.8 PVC-AD 电极活化液：量取 50mL 储备液（3.6）于 100mL 容量瓶中，用新煮沸放冷的水定容。4℃左右保存。

3.9 PVC-AD 电极内充液：在 20mL 储备液（3.6）中，加入 3mg 氯化钠，溶解后转入 50mL 容量瓶中定容，4℃左右保存。

3.10 CPB 标准滴定溶液：称取 140mg 左右 CPB，溶于新煮沸放冷的水中，并在 1000mL 容量瓶中定容，其滴定度约为 0.12 mg/mL，用 LAS 标准工作溶液（3.7）进行标定。标定时，取标准工作溶液 10.00mL，用所配 CPB 溶液进行电位滴定。

4 仪器

一般实验室仪器和

4.1 数字式离子计（或酸度计）：精度为 ± 1 mV。

4.2 PVC-AD 电极：级差 50 mV 以上。

4.3 饱和甘汞电极。

4.4 2 mL 微量滴定管。

4.5 微孔可拆卸式过滤器：M 50 型。

4.6 0.45 μ m 混合纤维滤膜。

4.7 pH 精密试纸（0.5~5.0）。

注：玻璃器皿需用铬酸洗液清洗。

5 采样及样品

采集和保存样品应使用清洁玻璃瓶。水样采集后用硫酸溶液（3.3）酸化至 pH=4，并视样品的清洁度决定是否需要过滤。滤器可用慢速定量滤纸或 0.45 μ m 滤膜（4.6）。试样应尽快分析，若需保存，应将其 pH 调至 ≤ 2 ，于 4℃冷藏，可

保存三天。

6 步骤

6.1 试料

试样 LAS 含量 $>10\text{mg/L}$ 时, 取样体积为 10.00mL ; $<10\text{mg/L}$ 时, 取样体积为 20.00mL 。试料分别置于 50 mL 烧杯内。

6.2 预处理

6.2.1 无色废水试料: 调试料 (6.1) pH 值至 4, 待测。

6.2.2 有色废水试料: 每 10mL 有色废水试料 (6.1) 中, 加 1 滴次氯酸钠溶液 (3.5), 测其 pH 值, 用硫酸溶液 (3.3) 调 pH 值至 2, 混匀, 在电炉上加热至冒气 (70°C)。冷却至室温, 用氢氧化钠溶液 (3.4) 调至 $\text{PH}=4$, 待测。

6.3 电位滴定

6.3.1 电极和仪器的准备

PVC-AD 电极需在活化液 (3.8) 中浸泡半小时, 若长时间不用, 则要浸泡过夜。离子计或酸度计需预热半小时。将活化好的电极和甘汞电极插入放有搅拌子的水杯中清洗, 边搅拌边记电势。需用水多次清洗, 直到两次清洗的电池电势相差为 $\pm 1\text{ mV}$, 说明电极已清洗完毕。此时的电池电势记为正水。

6.3.2 滴定

在试样杯内, 放入搅拌子, 将 PVC-AD 电极和甘汞电极插入水样中, 边搅拌边滴定, 每加入一定体积的 CPB (3.10), 记录相应的电池电势。由于滴定终点时电池的电势一般与 $E_{\text{水}}$ 相近, 因此可用 $E_{\text{水}}$ 估计终点。滴定开始时, 加入体积可多些, 终点附近应尽可能 (以单位体积增量的电势变化 $\Delta E/\Delta V$ 变化明显为标准) 少些, 一般每次加 0.1 mL 。且应在电势变化 $\leq 1\text{mV/min}$ 时读取电势。终点时 $\Delta E/\Delta V$ 最大, 用二阶微分法确定。滴定完毕后, 电极需用水多次清洗至电势稳定。若当天不再使用, 将电极从水中取出, 戴好电极帽。

注: 电极的使用需符合电极产品说明书的有关规定。

7 分析结果的表述

7.1 阴离子洗涤剂的含量, 以 LAS (mg/L) 计, 由下式给出:

$$\frac{V_2 \times c \times 0.344}{V_1} \times 10^{-6}$$

式中：c——CPB 标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

V_1 ——试料体积，mL；

V_2 ——CPB 标准滴定溶液（3.10）的体积，mL；

0.3444——与 1.00mL CPB 标准滴定溶液 [$c(\text{CPB}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以克表示的 LAS 的质量。

8 精密度和准确度

六个实验室协作试验测定含 LAS 5.000 和 25.00mg/L 的统一分发标准溶液的分析结果见表 2。

表 2 电位滴定法的精密度和准确度

样品浓度,mg/L	重复性相对标准偏差, %	再现性相对标准偏差, %	相对误差, %
5.000	1.5	3.2	—0.4
25000	0.5	1.6	—3.4

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由北京轻工业学院、北京纺织科研所负责起草。

本标准主要起草人何亚明、江天。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

97. 痕量砷检测方法标准

水质 痕量砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法

GB 11900—89

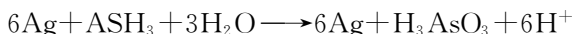
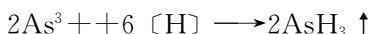
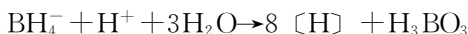
1 主题内容与适用范围

本标准规定了用新银盐分光光度法测定地面水、地下水和饮用水中痕量砷，取 250 mL 试料 3.00mL 吸收液，用 10mm 比色皿，本方法最低检出浓度为 $0.4\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 $12\mu\text{g/L}$ 。

2 原理

硼氢化钾（或硼氢化钠）在酸性溶液中产生新生态的氢，将试料中砷转变为砷代氢、用硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇溶液为吸收液，将其中银离子还原成单质银，使溶液呈黄色，在 400nm 处测量吸光度。

化学反应式如下：



3 试剂

本标准所用试剂,除特殊规定外,均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 二甲基甲酰胺 ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)。

3.2 乙醇胺 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)。

3.3 硫酸钠 (Na_2SO_4), 无水。

3.4 硫酸氢钾 (KHSO_4), 固体。

3.5 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 固体。

3.6 硫脲 ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), 固体。

3.7 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), 固体。

3.8 硝酸银 (AgNO_3), 固体。

3.9 三氧化二砷 (As_2O_3), 固体。

3.10 硼氢化钾 (KBH_4), 固体。

3.11 氯化钠 (NaCl), 固体。

3.12 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 无水或 95%。

3.13 硝酸 (HNO_3), $\rho=1.40\text{g/mL}$ 。

3.14 盐酸 (HCl), $\rho=1.19\text{g/mL}$ 。

3.15 高氯酸 (HClO_4), 70~72%。

3.16 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), 1+1。

3.17 硫酸 (H_2SO_4), 1 mol/L。

3.18 硫酸 (H_2SO_4), 0.5mol/L。

3.19 盐酸 (HCl), 0.5mol/L。

3.20 氢氧化钠 (NaOH), 200g/L。

3.21 碘化钾 (KI), 150g/L。

3.22 乙酸铅 ($\text{Pb}(\text{Ac})_2$), 100g/L。

3.23 聚乙烯醇 ($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$), 2g/L: 称取 0.2g 聚乙烯醇 (平均聚合度为 1 750 $\pm$ 50) 于 150mL 烧杯中, 加 100mL 水, 在不断搅拌下加热至全溶, 盖上表面皿煮沸 10min, 冷却后, 贮于玻璃瓶中, 此溶液可稳定一星期。

3.24 硫酸-酒石酸溶液: 于 400mL 硫酸溶液中 (3.18), 加入 60g 酒石酸 (3.7),

溶解后即可使用。

3.25 硝酸-硝酸银溶液：称取 2.049 硝酸银 (3.8)，于 100mL 烧杯中，用少量水溶解，加入 5 mL 硝酸 (3.13)，用水稀释至 250mL，摇匀，于棕色瓶中保存。

3.26 砷化氢吸收液：取硝酸-硝酸银 (3.25) 溶液、聚乙烯醇 (3.23) 溶液、乙醇 (3.12)，按 1+1+2 比例混合，充分摇匀后使用，用时现配。如果出现混浊，将此液放入 70℃ 左右的水中，待透明后取出，冷却后使用。

3.27 二甲基甲酰胺混合液（简称 DMF 混合液）：取二甲基甲酰胺 (3.1)、乙醇胺 (3.2)，按 9+1 (V_1+V_2) 比例混合，贮于棕色玻璃瓶中，在低温下可保存 30 天左右。

3.28 硫酸钠-硫酸氢钾混合粉：取硫酸钠 (3.3) 和硫酸氢钾 (3.4)，按 9+1 比例混合，并用研钵研细后使用。

3.29 乙酸铅棉的制备：将 10g 医用脱脂棉浸入 100mL 乙酸铅溶液 (3.22) 中，半小时后取出，在室温下自然晾干，贮于广口瓶中。

3.30 硼氢化钾片的制备：硼氢化钾 (3.10) 与氯化钠 (3.11) 以 1+5 之比混合，充分混匀后，以 2~5 t/cm² 的压力，压成直径为 1.2cm，重 1.5g 的片剂。

3.31 砷标准溶液，1.00mg/mL：称取已于 110℃ 烘 2h 的三氧化二砷 (3.9) 0.1320g，溶于 2mL 氢氧化钠溶液 (3.20) 中，加入 10mL 硫酸 (3.17)，转入 100mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，于低温下保存。

3.32 砷标准溶液，10μg/mL：取 1.00mL 砷标准溶液 (3.31)，于 100mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。

3.33 砷标准使用液，1.00μg/mL：取 1.00mL 砷标准溶液 (3.32) 于 100mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀，用时现配。

注意：三氧化二砷为剧毒，用时小心。

4 仪器

4.1 一般实验室用仪器和以下仪器。

4.2 分光光度计，带 10mm 比色皿。

4.3 砷化氢发生装置，如图 1 所示。

图 1 中：

A——砷化氢发生器，管径以 30mm，液面为管高的 2/3 为宜。

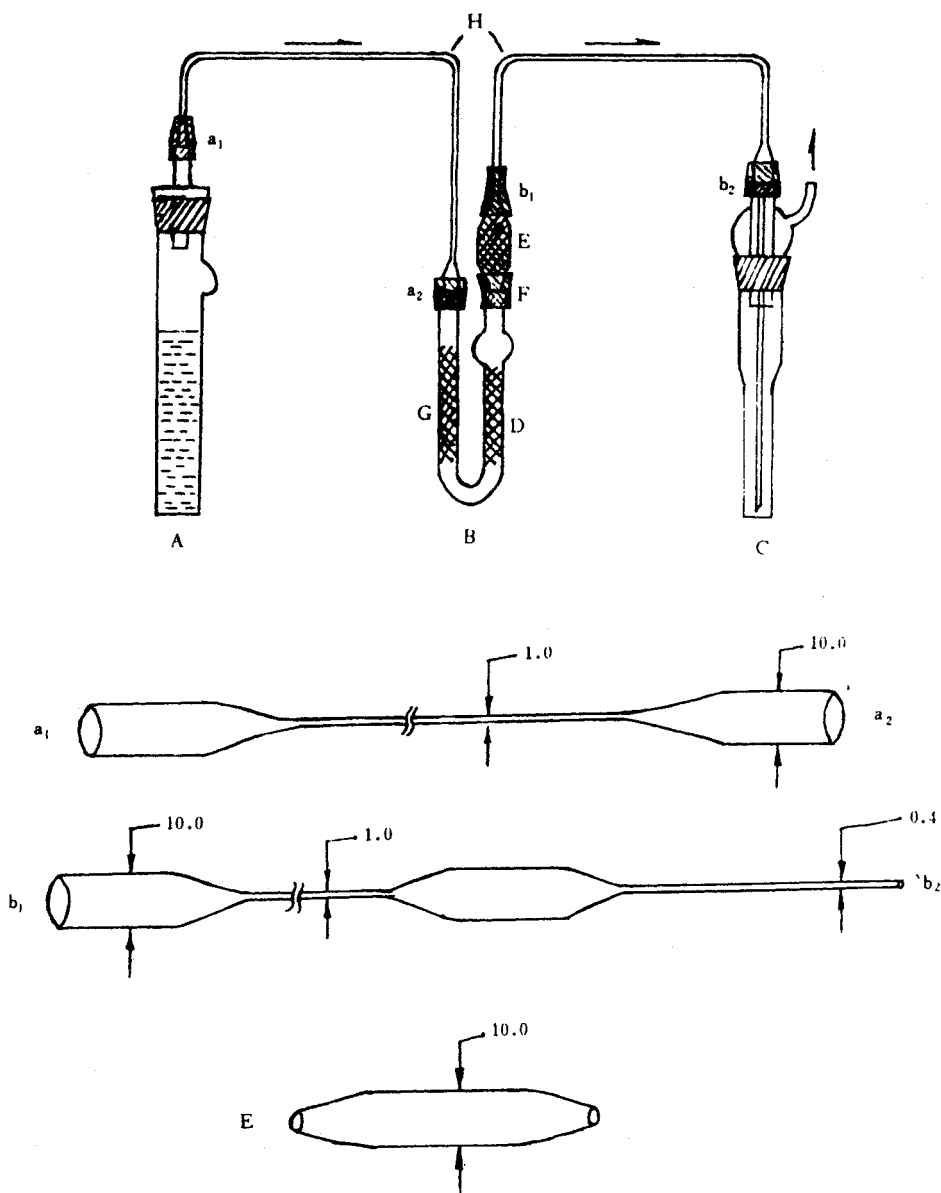


图 1 砷化氢发生吸收装置

a_1 , a_2 导气管接头

b_1 , b_2 导气管接头

B——U 形管（除干扰用），管径为 10mm。

C——吸收管，液面以 90mm 高为宜。

D——装有 1.5mL DMF 混合液（3.27）脱脂棉（0.3g）。

E——内装吸附有硫酸钠混合粉（3.28）脱脂棉的高压聚乙烯管。

F——脱脂棉。

G——乙酸铅脱脂棉（3.29）0.3g。

H——导气管。

5 样品

采集后的样品，用浓硫酸（ H_2SO_4 ）调 $\text{pH} < 2$ ，贮于玻璃或聚乙烯瓶中，在低温下保存。

6 步骤

6.1 试料

除被污染的样品，需进行消解预处理外（见附录 1），可直接取样品作为试料。

6.1.1 吸取 250.0mL 样品于砷化氢发生器（4.2.1）中，若砷浓度超过 $12\mu\text{g/L}$ 时，取适量样品，用碱调至中性后，用水稀释到 250mL。

6.2 空白试验

与测定同步进行空白试验，取 250.0mL 水代替试料，所用试剂及其用量均与测定中相同，测定步骤亦相同，但用水作为参比溶液。

6.3 测定

6.3.1 显色

6.3.1.1 加 20mL 硫酸-酒石酸（3.24）于试料中（6.1.1），混匀。

6.3.1.2 向干吸收管（4.2.3）中，各加 3.00mL 吸收液（3.26）。

6.3.1.3 按图 1 连接好装置，放 1 片硼氢化钾（3.30）于发生器（6.1.1）的小泡中，再放 1 片于溶液中，立即盖好橡皮塞，待反应完毕（3~5min），再将小泡中的硼氢化钾片倒入溶液中，反应完毕，使砷化氢完全释放出来。

注意：砷化氢为剧毒物质，全部反应过程应在通风柜内或通风良好的地方进行。

6.3.2 测量

用 10mm 比色皿，以吸收液（3.26）为参比溶液，在 400nm 处，测量吸收液

(6.3.1.2) 的吸光度, 减去空白试验 (6.2) 的吸光度, 从校准曲线 (6.4.3) 上查得试料的含砷量 (μg)。

6.4 校准曲线的绘制

6.4.1 制备标准工作溶液

于 7 支砷化氢发生器中 (4.2.1), 分别加入 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00mL 砷标准溶液 (3.33), 用水稀释到 250mL, 混匀。

6.4.2 显色与测量

按测定 (6.3) 中所述步骤进行。

6.4.3 绘制校准曲线

减去空白试验 (零浓度) 的吸光度, 修正对应的每个标准溶液的吸光度 (6.4.1), 以修正后的吸光度为纵坐标, 与之对应的砷量 (μg) 为横坐标作图。

要经常绘制校准曲线, 最好是每天绘制一次。

7 结果的表示

砷的含量 (mg/L) 按下式计算:

$$C = \frac{m}{V}$$

式中: C ——样品中砷浓度, mg/L ;

m ——由校准曲线上查得试料中砷量, μg ;

V ——试料体积, mL。

8 精密度与准确度

于自来水中溶入硫酸镁、硝酸钾、碳酸钠、氯化钙的浓度, 分别为 55、9.4、20、45 mg/L , 作为基体水, 配成含砷浓度为 0.005、0.020、0.050 mg/L 三种不同浓度的统一样品, 由 16 个实验室分析了 As0.005 mg/L , 8 个实验室分析了 As0.020 mg/L 与 As0.050 mg/L 的统一样品。

表 1 方法精密度

统一样品浓度 mg/L	参加实验室数 个	精 密 度		准确度
		重复性相对标准 偏差%	再现性相对标准 偏差%	相对误差 %
0.005	16	4.5	18.2	0.2
0.020	8	4.1	10.2	1.7
0.050	8	3.6	6.4	0.0

附 录 A

样品消解预处理

(补充件)

当样品含有机质等杂质太多时，需消解预处理制备试料。

A1 试料的制备

取适量样品（含砷量不超过 $3\mu\text{g}$ ）于烧杯中，加 6.0mL 盐酸（3.14）、2.0mL 硝酸（3.13）、2.0mL 高氯酸（3.15），盖上表面皿，在电热板上加热至冒高氯酸白烟，并蒸到近干，取下冷却后，用 15 mL 盐酸（3.19）溶解盐类，并加热至近沸，冷却后，加入 $20\sim 30\mu\text{g}$ 抗坏血酸（3.5）、 $10\sim 20\text{ mg}$ 硫脲（3.6）、加 2.0mL 碘化钾溶液（3.21），放置 15min 后，加热并微沸 1 min，冷却，以甲基橙为指示剂，用氨水（3.16）调溶液变黄色，再用盐酸（3.19）调溶液刚变红，即加入硫酸-酒石酸（3.24）20mL，转入砷化氢发生器（4.2.1）中，用水稀释到 270mL，同时作试剂空白。

注：样品中有机质太多，用高氯酸消解易发生爆炸，需放置待无气泡时，再升温消解。

A2 测定

除（6.3.1.1）已加入外，均与本标准测定步骤相同。

附 录 B

本标准一般说明

(参考件)

B1 U形管中乙酸铅棉和 DMF 棉填装必须松紧适当和均匀一致,向脱脂棉上加 DMF 后,用吸耳球慢慢吹气约 1 min,使 DMF 混合溶液均匀吸附在脱脂棉上,在测样品之前,用标准砷溶液按照本标准步骤反应一次,以平衡装置,防止吸光度偏低。

B2 在发生砷化氢时,如果反应液中有泡沫产生,可加入适量乙醇消除。

B3 U形管中乙酸铅棉是消除硫化物干扰,若有 1/4 变黑时,即更换。

B4 显色温度最好在 15~30℃下进行,若过高或过低时,可适当减少或增加硫酸—酒石酸(3.24)的用量。

B5 插入吸收液中的导气管,在每次吸收反应完成后,要放在盛有 4mol/L 硝酸的吸收管中浸洗,不用时一直放在此液中。

附加说明

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人芮葵生。

本标准由中国环境监测总站负责解释。

98. 总磷检测方法标准

水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB 11893—89

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用过硫酸钾（或硝酸-高氯酸）为氧化剂，将未经过滤的水样消解，用钼酸铵分光光度测定总磷的方法。

总磷包括溶解的、颗粒的、有机的和无机磷。

本标准适用于地面水、污水和工业废水。

取 25mL 试料，本标准的最低检出浓度为 0.01 mg/L，测定上限为 0.6mg/L。

在酸性条件下，砷、铬、硫干扰测定。

2 原理

在中性条件下用过硫酸钾（或硝酸-高氯酸）使试样消解，将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在钨盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均应使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸 (H_2SO_4)，密度为 1.84g/mL。

3.2 硝酸 (HNO_3)，密度为 1.4g/mL。

3.3 高氯酸 (HClO_4)，优级纯，密度为 1.68g/mL。

3.4 硫酸 (H_2SO_4)，1+1。

3.5 硫酸，约 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1\text{mol/L}$ ：将 27mL 硫酸 (3.1) 加入到 973mL 水中。

3.6 氢氧化钠 (NaOH)，1 mol/L 溶液：将 40g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1000mL。

3.7 氢氧化钠 (NaOH)，6mol/L 溶液：将 240g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1000mL。

3.8 过硫酸钾，50g/L 溶液：将 5g 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 溶解于水，并稀释至 100mL。

3.9 抗坏血酸，100 g/L 溶液：溶解 10 g 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 于水中，并稀释至 100mL。

此溶液贮于棕色的试剂瓶中，在冷处可稳定几周。如不变色可长时间使用。

3.10 钼酸盐溶液：溶解 13 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于 100mL 水中。

溶解 0.35g 酒石酸锑钾 $[\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ 于 1.00mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300mL 硫酸 (3.4) 中，加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。

此溶液贮存于棕色试剂瓶中，在冷处可保存二个月。

3.11 浊度-色度补偿液：混合两个体积硫酸 (3.4) 和一个体积抗坏血酸溶液 (3.9)。

使用当天配制。

3.12 磷标准贮备溶液：称取 0.2197 ± 0.001 g 于 110°C 干燥 2 h 在干燥器中放冷的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)，用水溶解后转移至 1000mL 容量瓶中，加入大约 800mL 水、加 5mL 硫酸 (3.4) 用水稀释至标线并混匀。1.00mL 此标准溶液含

50.0 μ g 磷。

本溶液在玻璃瓶中可贮存至少六个月。

3.13 磷标准使用溶液：将 10.0mL 的磷标准溶液（3.12）转移至 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。1.00mL 此标准溶液含 2.0 μ g 磷。

使用当天配制。

3.14 酚酞，10g/L 溶液：0.5g 酚酞溶于 50mL 95%乙醇中。

4 仪器

实验室常用仪器设备和下列仪器。

4.1 医用手提式蒸气消毒器或一般压力锅（1.1~1.4kg/cm₂）。

4.2 50mL 具塞（磨口）刻度管。

4.3 分光光度计。

注：所有玻璃器皿均应用稀盐酸或稀硝酸浸泡。

5 采样和样品

5.1 采取 500mL 水样后加入 1 mL 硫酸（3.1）调节样品的 pH 值，使之低于或等于 1，或不加任何试剂于冷处保存。

注：含磷量较少的水样，不要用塑料瓶采样，因易磷酸盐吸附在塑料瓶壁上。

5.2 试样的制备：

取 25mL 样品（5.1）于具塞刻度管中（4.2）。取时应仔细摇匀，以得到溶解部分和悬浮部分均具有代表性的试样。如样品中含磷浓度较高，试样体积可以减少。

6 分析步骤

6.1 空白试样

按（6.2）的规定进行空白试验，用水代替试样，并加入与测定时相同体积的试剂。

6.2 测定

6.2.1 消解

6.2.1.1 过硫酸钾消解：向（5.2）试样中加 4mL 过硫酸钾（3.8），将具塞刻度

管的盖塞紧后,用一小块布和线将玻璃塞扎紧(或用其他方法固定),放在大烧杯中置于高压蒸气消毒器(4.1)中加热,待压力达 1.1 kg/cm^2 ,相应温度为 120°C 时,保持30min后停止加热。待压力表读数降至零后,取出放冷。然后用水稀释至标线。

注:如用硫酸保存7JETS。当用过硫酸钾消解时,需先将试样调至中性。

6.2.1.2 硝酸-高氯酸消解:取25mL试样(5.1)于锥形瓶中,加数粒玻璃珠,加2mL硝酸(3.2)在电热板上加热浓缩至10mL。冷后加5mL硝酸(3.2),再加热浓缩至10mL,放冷。加3mL高氯酸(3.3),加热至高氯酸冒白烟,此时可在锥形瓶上加小漏斗或调节电热板温度,使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态,直至剩下3~4 mL,放冷。

加水10mL,加1滴酚酞指示剂(3.14)。滴加氢氧化钠溶液(3.6或3.7)至刚呈微红色,再滴加硫酸溶液(3.5)使微红刚好退去,充分混匀。移至具塞刻度管中(4.2),用水稀释至标线。

注:①用硝酸-高氯酸消解需要在通风橱中进行。高氯酸和有机物的混合物经加热易发生危险,需将试样先用硝酸消解,然后再加入硝酸-高氯酸进行消解。

②绝不可把消解的试样蒸干。

③如消解后有残渣时,用滤纸过滤于具塞刻度管中,并用水充分清洗锥形瓶及滤纸,一并移到具塞刻度管中。

④水样中的有机物用过硫酸钾氧化不能完全破坏时,可用此法消解。

6.2.2 发色

分别向各份消解液中加入1 mL抗坏血酸溶液(3.9)混匀,30s后加2mL钼酸盐溶液(3.10)充分混匀。

注:①如试样中含有浊度或色度时,需配制一个空白试样(消解后用水稀释至标线)然后向试料中加入3mL浊度—色度补偿液(3.11),但不加抗坏血酸溶液和钼酸盐溶液。然后从试料的吸光度中扣除空白试料的吸光度。

②砷大于 2 mg/L 干扰测定,用硫代硫酸钠去除。硫化物大于 2 mg/L 干扰测定,通氮气去除。铬大于 50 mg/L 干扰测定,用亚硫酸钠去除。

6.2.3 分光光度测量

室温下放置15min后,使用光程为30mm比色皿,在700nm波长下,以水做参比,测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后,从工作曲线(6.2.4)上查得磷的含量。

注：如显色时室温低于 13℃，可在 20～30℃水浴上显色 15min 即可。

6.2.4 工作曲线的绘制

取 7 支具塞刻度管（4.2）分别加入 0.0，0.50，1.00，3.00，5.00，10.0，15.0 mL 磷酸盐标准溶液（3.14）。加水至 25mL。然后按测定步骤（6.2）进行处理。以水做参比，测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后，和对应的磷的含量绘制工作曲线。

7 结果的表示

总磷含量以 C （mg/L）表示，按下式计算：

$$C = \frac{m}{V}$$

式中： m ——试样测得含磷量， μg ；

V ——测定用试样体积，mL。

8 精密度与准确度

8.1 十三个实验室测定（采用 6.2.1.1 消解）含磷 2.06mg/L 的统一样品

8.1.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 0.75%。

8.1.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 1.5%。

8.1.3 准确度

相对误差为 +1.9%。

8.2 六个实验室测定（采用 6.2.1.2 消解）含磷量 2.06mg/L 的统一样品

8.2.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 1.4%。

8.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 1.4%。

8.2.3 准确度

相对误差为 1.9%。

质控样品主要成分是乙氨酸（ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ）和甘油磷酸钠（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}$ ）

• $5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市环保监测中心和上海市环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人袁玉璐、姚元。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

99. 凯氏氮检测方法标准

水质 凯氏氮的测定

GB 11891—89

本标准参照采用国际标准 ISO 5663—1984《水质——凯氏氮的测定——硒催化矿化法》。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了以凯氏（Kjeldahl）法测定氮含量的方法。它包括了氨氮和在此条件下能被转化为铵盐的有机氮化合物。此类有机氮化合物主要是指蛋白质、胨、肽、氨基酸、核酸、尿素及其他合成的氮为负三价态的有机氮化合物。它不包括叠氮化合物、连氮、偶氮、胂、硝酸盐、亚硝基、硝基、亚硝酸盐、腈、脒和半卡巴腈类的含氮化合物。

1.2 适用范围

本标准适用于测定工业废水、湖泊、水库和其他受污染水体中的凯氏氮。

1.3 测定范围

凯氏氮含量较低时，分取较多试样，经消解和蒸馏，最后以光度法测定氮。含量较高时，分取较少试样，最后以酸滴定法测定氮。

1.4 最低检出浓度

试料体积为 50mL 时, 使用光程长度为 10mm 比色皿, 最低检出浓度为 0.2mg/L。

2 原理

水中加入硫酸并加热消解, 使有机物中的胺基氮转变为硫酸氢铵, 游离氨和铵盐也转为硫酸氢铵。消解时加入适量硫酸钾提高沸腾温度, 以增加消解速率, 并以汞盐为催化剂, 以缩短消解时间。

消解后液体, 使成碱性并蒸馏出氨, 吸收于硼酸溶液中, 然后以滴定法或光度法测定氨含量。

汞盐在消解时形成汞铵络合物, 因此, 在碱性蒸馏时, 应同时加入适量硫代硫酸钠, 使络合物分解。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外, 均为分析纯试剂。实验用水均为无氨水。

3.1 无氨水制备

3.1.1 离子交换法: 将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱, 流出液收集在带有磨口玻塞的玻璃瓶中, 密塞保存。

3.1.2 蒸馏法: 于 1 L 蒸馏水中, 加入 0.1 mL 浓硫酸, 并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏, 弃去 50mL 初馏液, 然后集取约 800mL 馏出液于具磨口玻塞的玻璃瓶中, 密塞保存。

3.2 硫酸, $\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$ 。

3.3 硫酸钾 (K_2SO_4)。

3.4 硫酸汞溶液: 称取 2 g 红色氧化汞 (HgO) 或 2.74g 硫酸汞 (HgSO_4), 溶于 40mL (1+5) 硫酸溶液中。

3.5 硫代硫酸钠-氢氧化钠溶液: 称取 500g 氢氧化钠溶于水, 另称取 25g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于上述溶液中, 稀释至 1L, 贮于聚乙烯瓶中。

3.6 硼酸溶液: 称取 20g 硼酸 (H_3BO_3) 溶于水, 稀释至 1 L。

3.7 硫酸标准溶液, $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02\text{mol/L}$: 分取 11mL (1+19) 硫酸, 用

水稀释至 1L。按下述操作进行标定。

称取经 180℃ 干燥 2h 的基准试剂级碳酸钠 (Na_2CO_3) 约 0.5g (称准至 0.0001g), 溶于新煮沸放冷的水中, 移入 500mL 容量瓶内, 稀释至标线。

移取上述 25.00mL 碳酸钠溶液于 150mL 锥形瓶中, 加 25mL 新煮沸放冷的水, 加 1 滴甲基橙指示液 (0.5g/L), 用硫酸标准溶液滴定至淡橙红色止, 记录用量。

计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{V \times 53} \times \frac{25}{250} \quad (1)$$

式中: c ——硫酸标准溶液浓度, mol/L;

m ——称取碳酸钠质量, g;

V ——硫酸标准溶液滴定消耗体积, mL;

53——碳酸钠 ($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$) 摩尔质量。

3.8 甲基红-亚甲蓝混合指示液: 称取 200mg 甲基红溶于 100mL 95%乙醇。称取 100mg 亚甲蓝溶于 50mL 95%乙醇。以两份甲基红溶液与一份亚甲蓝溶液混合后供用。每月配制。

4 仪器

4.1 凯氏定氮蒸馏装置

参见下图。

4.1.1 500ml 凯氏瓶。

4.1.2 氮球。

4.1.3 直形冷凝管 (300mm)。

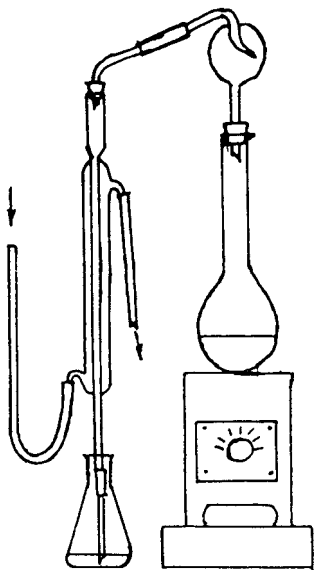
4.1.4 导管。

4.2 10mL 酸式微量滴定管。

5 采样和样品贮存

实验室样品可贮于玻璃瓶或聚乙烯瓶中。

如不能及时进行测定, 应加入足够的硫酸 (3.2), 使 pH 小于 2, 并在 4℃ 保存。



6 步骤

6.1 试料

分取 250mL 试样，经消解、蒸馏后所得馏出液，取试料最大体积为 50.0mL，可测定凯氏氮最低浓度为 0.2mg/L（光度法）。分取 25.0mL 试样，经消解、蒸馏后所得馏出液全部作为试料，可测定凯氏氮浓度高至 100mg/L（酸滴定法）。

6.2 测定

6.2.1 试样体积的确定：按下表分取适量，移入凯氏瓶中。

水样中凯氏氮含量（mg/L）	试样体积（mL）
~10	250
10~20	100
20~50	50.0
50~100	25.0

6.2.2 消解：加 10.0mL 硫酸（3.2），2.0mL 硫酸汞溶液（3.4），6.0g 硫酸钾（3.3）和数粒玻璃珠于凯氏瓶中，混匀，置通风柜内加热煮沸，至冒三氧化硫白色烟雾并使液体变清（无色或淡黄色），调节热源使继续保持沸腾 30min，放冷，加

250mL 水，混匀。

6.2.3 蒸馏：将凯氏瓶斜置使成约 45° 角，缓缓沿瓶颈加入 40mL 硫代硫酸钠-氢氧化钠溶液 (3.5)，使在瓶底形成碱液层，迅速连接氮球和冷凝管，以 50mL 硼酸溶液 (3.6) 为吸收液，导管管尖伸入吸收液液面下约 1.5cm，摇动凯氏瓶使溶液充分混合，加热蒸馏，至收集馏出液达 200mL 时，停止蒸馏。

6.2.4 氨的测定：加 2~3 滴甲基红-亚甲蓝指示液 (3.8) 于馏出液中，用硫酸标准溶液 (3.7) 滴定至溶液颜色由绿色至淡紫色为终点，记录用量。

6.3 空白试验

按 6.2 所述步骤进行空白试验，以与试样相同体积的水代替试样。

7 结果的表示

凯氏氮含量按式 (2) 计算：

$$C_N = (V_1 - V_0) \times C \times 14.01 \times \frac{1000}{V} \quad (2)$$

式中： C_N ——凯氏氮含量，mg/L；

V_1 ——试样滴定所消耗的硫酸标准溶液体积，mL；

V_0 ——空白试验滴定所消耗的硫酸标准溶液体积，mL；

V ——试样体积，mL；

C ——滴定用硫酸标准溶液浓度，mol/L；

14.01——氮 (N) 的摩尔质量。

8 对特殊情况的说明

8.1 氨的测定除酸滴法外，亦可采用纳氏试剂比色法或水杨酸一次氯酸盐分光光度法。

馏出液移入 250 mL 容量瓶中，加水至标线，混匀后，分取适量（使氨氮含量不超过 0.1 mg）移入 50mL 比色管中，滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液至 pH7~9，用水稀释至标线，以纳氏试剂比色法（见 GB 7479 《水质 氨的测定 蒸馏和滴定法》）测定氨量。

如以水杨酸一次氯酸盐分光光度法（见 GB 7481 《水质 氨的测定 水杨酸分光光度法》）测氨，则应以 50mL 0.02mol/L 硫酸标准溶液代替硼酸溶液为吸收液，

其余操作步骤相同。

8.2 蒸馏后残液中，含硫化汞沉淀，应过滤分离后作妥善处理。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由杭州市环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人沈叔平。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

100. 乙醛、丙烯醛检测方法标准

水源水中乙醛、丙烯醛 卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11934—89

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中的乙醛、丙烯醛。

本标准适用于测定水源水中乙醛、丙烯醛。如直接进样，本法最低检测浓度乙醛为 0.24mg/L，丙烯醛为 0.019mg/L。若进行蒸馏浓缩，最低检测浓度还可降低。

2 原理

水中乙醛、丙烯醛可直接或经蒸馏浓缩后，用带有氢火焰检测器的气相色谱仪进行分离测定。出峰顺序为丙烯醛，乙醛。

3 试剂

3.1 丙烯醛标准溶液：取 10mL 容量瓶一个，加蒸馏水数毫升，准确称重。滴加 2~3 滴新蒸馏的丙烯醛，再称重。增加的重量即为丙烯醛量，加蒸馏水至刻度。

计算含量后，取适量此溶液用蒸馏水稀释至 1.00mL 含 10.0 μ g 丙烯醛。

3.2 乙醛标准溶液：取 2mL 40% 的乙醛，置于 250mL 全玻璃蒸馏器中，加蒸馏水至 100mL，加 1+1 硫酸溶液（3.3）酸化，投入数粒玻璃珠，加热蒸馏。收集馏出液于盛有少量蒸馏水的 100mL 容量瓶中。容量瓶放在冰水浴中，收集馏出液约 50mL，加蒸馏水至刻度。

取 25.0mL 上述乙醛溶液，置于 250mL 碘量瓶中，加入 25.0mL 0.05mol/L 亚硫酸氢钠溶液，混匀后在暗处放置 30min，加入 40.0mL 0.05mol/L 碘溶液，再在暗处放置 5min。然后以 0.1000mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定。当滴定至淡黄色时，加入 1mL 0.5% 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚褪去为止。按同样条件作空白滴定，根据硫代硫酸钠溶液用量，计算出每毫升溶液中的乙醛含量。

$$\text{乙醛 (mg/mL)} = \frac{(V - V_0) \times M \times 22}{25} \quad (1)$$

式中： V_0 ——滴定空白所用硫代硫酸钠溶液的毫升数；

V ——滴定乙醛所用硫代硫酸钠溶液的毫升数；

M ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度。

根据此浓度计算并稀释成 1.00mL 含 1.00mg 乙醛的标准溶液。

3.3 1+1 硫酸溶液。

3.4 固定相：以 20% 聚乙二醇 20M 为固定液，涂渍在 6201 釉化担体（60~80 目）上。

4 仪器

4.1 气相色谱仪。

4.1.1 氢火焰离子化检测器。

4.1.2 色谱柱：柱长 2m，内径 4mm 螺旋形不锈钢柱。

4.2 全玻璃蒸馏器。

4.3 50 μ L 微量注射器。

5 采样

将水样采集在具有磨口塞的玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 色谱条件

6.1.1 温度：柱温 76℃；气化室温度 160℃；检测器温度 150℃。

6.1.2 气体流量：N₂ 40mL/min，H₂ 52mL/min，空气 700mL/min。

6.2 测定

用微量注射器吸取 50μL 水样（或蒸馏液）注入色谱仪，根据校准曲线求出乙醛或丙烯醛的浓度。

6.3 校准曲线的绘制

将乙醛和丙烯醛的标准液经稀释，配制成丙烯醛浓度为 0，0.1，0.3，0.5，0.7，1.0mg/L，乙醛浓度为 0，0.5，1.0，3.0，5.0，10.0mg/L 的标准系列。各取 50μL 注入色谱仪。以峰高为纵坐标，浓度为横坐标绘制校准曲线。

6.4 色谱图考察

6.4.1 标准色谱图见下图。

6.4.2 气相色谱条件见 6.1 条件。

6.4.3 出峰顺序：丙烯醛、乙醛。

6.4.4 保留时间：

a. 丙烯醛 1min 48s

b. 乙醛 7min 12s

7 计算

如直接取水样测定，从校准曲线上查出的浓度即为水中的浓度，经蒸馏后的水样，则按式（2）计算结果。

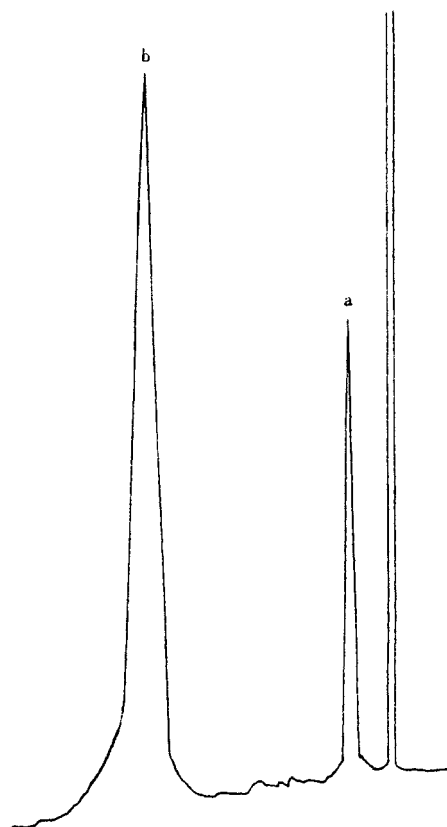
$$C=C_1 \times \frac{V_1}{V} \quad (2)$$

式中：C——丙烯醛（或乙醛）含量，mg/L；

C₁——从校准曲线查得馏出液中丙烯醛（乙醛）的浓度，mg/L；

V——原水样的体积，mL；

V₁——馏出液的体积，mL。



8 精密度和准确度

二个实验室对浓度为 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 的丙烯醛溶液进行重复测定，相对标准偏差为 $5.3 \sim 9.1\%$ ；用各种水样作回收试验，回收率 $82 \sim 110\%$ 。

分别取浓度为 1 mg/L ， 9 mg/L 的乙醛溶液各测定 6 次，其相对标准偏差分别为 8.1% ， 1.7% 。用各种水样作回收试验，回收率 $87.4 \sim 101.2\%$ 。

注：①测定乙醛时，用 15% 聚乙二醇 4000-上试 102 白色担体（ $60 \sim 80$ 目）作固定相，其灵敏度和重现性都比用聚乙二醇 20M-6201 釉化担体为好。

②水样需蒸馏时，取 250 mL 水样，置于 500 mL 全玻璃蒸馏器中，加入 10 mL 硫酸溶液（2.3）及数粒玻璃珠，加热蒸馏，收集馏液于盛有少量蒸馏水的 25 mL 容量瓶中，冷凝管尾端插入吸收液中，容量瓶放在冰水浴内，收集馏液至刻度。

附加说明

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由唐山市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人胡志芬、张学姪。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。

101. 采样标准

水质采样方案设计技术规定

GB 12997—91

本标准是水质采样标准第一部分。

本标准等同采用 ISO 5667/1 《水质——采样——第 1 部分：采样方案设计指导》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了水（包括底部沉积物和污泥）的质量控制、质量表征、污染物鉴别采样方案的原则。

第一篇 采样目标的确定

2 引言

本篇强调在进行水、底部沉积物和污泥采样方案设计时必须考虑的比较重要的因素。采样和检验的主要目的是测定其有关的物理、化学、生物和放射性参数。

在表征水体、底部沉积物和污泥的质量时，不可能检验其整体，必须采集样

品，并且要采取一切措施，预防样品在采集和分析的间隔内发生变化。当采集含悬浮固体或者含难混溶的有机液体的多相样品时，还会遇到特殊的问题。

确定采样地点、采样时机、采样频率、采样持续时间、样品处理和分析的要求时主要取决于采样目标。所以在设计采样方案之前，要首先确定采样目标。在设计采样方案时还要对详尽程度、适宜的精密度、以及表达形式和提供结果的方式也要给予考虑，比如浓度或负荷、最大值和最小值、算术平均值、中位数等。此外，还要编制有意义参数的目录和确定相应的分析方法。它们将对采样和输送样品时的保护进行指导。在保证获得所需资料的前题下，要注重效率。

采样目标可区分为以下三种（详见第 14 章）：

a. 质量控制检测

需要进行短期过程的校正时由管理部门决定。

b. 质量特性检测

用于表明质量，多数情况作为研究项目的组成部分，以达到长期质量控制目的或指出发展趋势。

c. 污染源的鉴别

采样方案的目标可由质量特性检测变为质量控制检测，比如，当硝酸盐浓度接近限值时需要提高采样频率，这样就可由较长时期的质量表征变为短期的质量控制方案。

3 要求

要求可分为以下两类：

3.1 一般要求

在选定的测点（例如水体的表面或里层）确定特定参数的浓度水平的数量级（或负荷）或直观表达底部沉积物的特性。

3.2 特定要求

详细地确定整个或部分水体中所研究的物理或化学参数的浓度水平或者负荷分布及有意义的生物种类。通常把这些参数变化的研究与时间、流量、工厂工艺、气候条件因素等结合考虑。

还可以细分为以下更具体的采样情况：

a. 测定水对某种用途的使用性。如检验井水能否用作冷却、锅炉给水、工艺

用水或者饮用水。

b. 研究排放污染物（包括偶然泄露）对所承受水体的影响。排放污染物除了增加污染负荷外，还导致其他反应，如化学沉淀或产生气体等。

c. 评价水、污水、工业废水处理厂的性能和管理。比如，评价进入废水处理厂负荷的波动和长期的变化；测定处理过程各阶段的处理效率，提供净化后水的质量数据，控制使用净水剂的浓度；控制那些可能损害企业构筑物或设备的物质等。

d. 研究河口淡水径流和海水对河口环境的影响，提供混合类型及因潮汐和淡水流动的变化引起咸淡分层情况的资料。

e. 测定工业生产过程中产品的损失。这些资料对评定全厂物料衡算、测量废水排放量都是需要的。

f. 测定锅炉水、蒸汽冷凝水和其他回水的质量。对这些水是否能用于预定目的可行性做出评价。

g. 调节工业冷却水系统的运行操作，使水得到最佳利用，与此同时，尽量减少锅垢，把腐蚀降低到最低限度。

h. 研究大气污染物对雨水质量的影响。它为研究空气质量提供有价值的资料。它还可以指出有些问题是否会发生。如暴露的电触点是否会出问题。

i. 评价地面物质输入对水质的影响。这些影响或来自天然的存在中的物质，或来自化肥、农药，或农业化学品的污染，或两者兼而有之。

j. 评价底部沉积物的积集和释放对水体中或底部沉积物中水生生物的影响。

k. 研究导流、河流调节，不同河流间河水的相互转移对天然水道的影响。比如，在河水调节期间各种不同质量水体的比例在不断发生变化，导致河水质量波动。

l. 评价水质在配水系统中发生的变化。引起这些变化的因素很多，比如：污染、从新水源引水、生物的生长、水垢的沉积或金属的溶解。

在某些情况下环境状况是相当稳定的。可从简单的采样方案中获得需要的数据，然而大多数监测点的质量特性在不断地发生变化。因此，要想得到理想的评价需要进行连续采样。虽然，连续采样不仅代价太高，而且在许多情况下也不现实。一些特殊情况的采样方案详见第 4 章。

4 与可变性有关的特殊考虑

4.1 当待测水质项目的浓度出现大幅度、急剧的变化时所要求的采样方案是复杂的。这些变化可由温度的极端变化、流态、污水厂运行状况所引起。除非有特殊需要，应避免在系统的边界或靠近边界部位采样。

4.2 评价一个大的集水面积是很复杂的，即使浓度变化缓慢，而且变化不大显著时，也是这样。

4.3 消除或减少由采样过程本身造成待测水质项目浓度的变化，要求在采样至分析期间把变化降低到最低限度。

4.4 如果待测水质项目在采样和检验期间稳定，能很好地反映整个周期内平均组成的最好指标。但是混合样对确定瞬时峰值的情况价值不大。

第二篇 采样点的选择

5 引言

本篇论述采样实践中所遇到的各种情况和它们对选择采样点所产生的影响，鉴于安全防护的重要性和普遍性，在各种情况下都要重视安全。本篇予以专门论述。

6 一般的安全预防措施

6.1 在水体和底部沉积物中进行采样时，会遇到各种危害人体安全和健康的情况。为了保护人体不受伤害，要采取措施避免吸入有毒气体，防止通过口腔和皮肤吸收有毒物质。

负责设计采样方案和负责实施采样操作的人员，必须考虑相应的安全要求。在采样过程中采样人员要了解应采取的必要的防护措施。

6.2 为了保证工作人员、仪器的安全，必须考虑气象条件。在大面积水体上采样时，要使用救生圈和救生绳。在冰层覆盖的水体采样之前，要仔细检查薄冰层的位置和范围。当采用水下整装呼吸装置或其他潜水器具时，则应经常检查和维护这些器具的可靠性。

6.3 采样船要坚固，在各种水域中采样时都要防止商船和捕捞船只靠近。例如：

要正确使用信号旗，以表明正在进行的工作性质。

6.4 尽可能避免从不安全的河岸等危险地点采样，如果不能避免，要采取相应的安全措施，并注意不要单人行动。

6.5 要选择任何气候条件下都能方便地进行频繁采样的地点，在某些情况下必须考虑到可能的自然危害，如有毒的枝叶、兽类和爬行动物。

6.6 安装在河岸上的仪器和其他设备，为了防止洪水淹没或破坏行为，需要采取适当的防护措施。

6.7 为了防止一些偶然情况的出现，如：一些工业废水可能具有腐蚀性，或者含有有毒或易燃物质，污水中也可能含有危害的气体、微生物、病害或动物，如变形虫或蠕虫。在采样期间，必须采取一些特殊的防护措施。

6.8 当采样人员进入有毒气体环境中时，要使用气体防毒面具、呼吸、苏醒器具和其他安全设备。此外，在进入封闭空间之前，要测量氧气的浓度和可能存在的有毒蒸汽和毒气。

6.9 在采集蒸汽和热排放物时，需特别谨慎。应使用认可的技术。

6.10 处理放射性样品要特别小心，必须采用专门的技术。

6.11 在水中或者靠近水使用电动采样设备时有触电的危险。因此，在安排工业步骤、采样点的选定、设备的维护保养时，防止这种危险的发生。

7 采样的专门注意事项

7.1 采样方案的设计

根据不同的采样目的，采样网络可以是单点也可扩展到整个流域。一个干流网络应包括潮区界以内的各采样点，较大支流的汇入口和主要污水或者工业废水的排放口。

在设计高质量的采样网络时，通常要做好主要水文站的流量测量（见第四篇）。

7.2 采样点的定位

只有固定采样点位才能对不同时间所采集的样品进行对比。

大多数河流的采样点可参照河岸地貌特点标定。

确定非封闭海湾以及海岸边的采样点时寻找容易识别的固定目标作参照。在船上采样，使用仪器为采样点定位。可以使用地图或其他一些标准图表定位。

7.3 水流的特征

从充分混合的湍流中取样最为理想。只要有可能就要把层流诱发成湍流。但是诱发的湍流会引起某些检测项目浓度的变化，采集测定溶解气体，易挥发物质的样品时，不能把层流诱发成湍流。

7.4 水流的特征随时间变化

水流可从层流变成湍流，反之亦然。可能出现从本水系的其他部分流来的逆流，水能给采样点带来污染。

7.5 流体的组分随时间变化

流体的组分是变化的，随时可能出现不连续的“团状”物，如可溶性污染物、固体物、挥发性物质，或者漂浮的油层膜。

7.6 从管道中采样

用适当大小的管子（如：抽取多相液体时，管的最小公称内径为 25mm）从管道中抽取样品。液体在管中的线速度要大，足够保证液体呈湍流的特征，避免液体在管内水平方向流动。

7.7 液体的性质

液体可能具有腐蚀性和磨蚀性，因此要考虑使用耐腐蚀和耐磨材料。对于长期采样，可寻找一种容易替换，对样品无显著污染的配件，以代替昂贵的耐化学腐蚀的仪器设备。

7.8 采样系统内出现的温度变化

采样系统内长期或者短期内的温度变化可能引起样品性质的变化，这种变化可能影响到采样设备的使用。

7.9 测定悬浮固体物的采样

悬浮物可以分散在遍及液体深度的任一部位。如果可能，可借湍流条件使固-液混合均匀。从理论上讲，线速度应足以引起湍流。采样应该在等动力下进行。如果做不到，可在流体的整个断面上取一系列样品。应注意到，在采样期间，悬浮固体物的粒径分布在整个采样过程中可能发生变化。

7.10 测定挥发性物质的采样

采样泵的吸入高度要小，管网系统要严密。把最先抽出的样品放掉一部分，以保证所采集的样品具有代表性。

7.11 不同密度的混合水

在层流中，水因密度不同而产生分层，比如：在冷水层上面产生一个温水层，

盐水上面有淡水层。

7.12 有害液体

必须注意有毒液体、有毒烟雾的出现，以及可能发生爆炸气体的积集。

7.13 气象环境的影响

有时气象环境的变化给水质带来明显的差异。要注意这些变化，并在整理检测结果时予以修正。

8 天然水的各种采样情况

8.1 降水

为化学分析而收集降水样品时，所选采样点应位于避免外界物质污染的地方。比如，应避开烟尘、化肥、农药等污染。采样仪器最好放在草坪上。

如果样品被冻或者含有雪或雹之类，最好用电加热器为采样漏斗加热保温。如果现场无法进行加热保温，则可将全套设备移到高于 0°C 的低温环境解冻。

8.2 河口、沿海岸水体、海洋

8.2.1 范围和深度

要明确被测水面的边界范围和考虑与邻近水面的相互关系。选择采样点采样部位时应考虑到潮汐的流向以及风、海水密度、海底粗糙度、离海岸线的距离对潮汐流向的影响。要考虑航行对水体流向和水质产生的影响。此外，还要研究局部排放对采样所产生的影响。

8.2.2 船只的使用

在适宜的气候条件下，在整个检测期间，应保证采样船能到达所要求的采样位置。

8.2.3 冰覆盖层

在冻层下面和 4°C 水体顶部形成 $0\sim 3^{\circ}\text{C}$ 的冷水层（约 5mm）。由于温度梯度明显，生物群体也可能分层。

8.3 河流和溪流

8.3.1 混合

如果在采样点存在着明显的束流或者分层，为了确定束流或者分层的性质和范围，需要进行横向和纵向系列采样。

8.3.2 选点

要选择能提供有代表性样品的点。采样点应选在水质发生明显变化或者河流有重要用途的地点，例如，采样点设在汇流口、主要排放或吸水处。在溢流堰或只产生局部影响的小排出口通常不布点。

测点最好选在可得到流量数据的地点。水质监测设备可安装在河流水文站。

在汇合点从支流中采样时要特别小心，要避免混入来自主河道的水。当监测排出液对水体产生影响时，就要在排放点的上、下游同时采样。要认真研究排放水和承纳水的混合情况及混合对下游所带来的影响，在下游采样要延伸适当距离，以便评价排放对水体的影响。

8.3.3 潮汐河段

涨潮和落潮时采样点的布设不同。

8.4 运河

通常，对河流的研究大体上适用于运河，但要特别注意下述因素。

8.4.1 流量

水流的方向是可变的。流速可能发生明显的变化。流量的变化取决于航运的频繁情况（船闸起闭次数）和气象条件的变化等，前者的影响大于后者。

8.4.2 分层和束流

静止状态时，运河中的分层和束流比河流明显。而当船只驶过的短时间内，水质，特别是悬浮固体的浓度发生明显的变化。

8.5 水库和湖泊

除了入口外，还要在所有有用的泄水点和泄水深度采样。水体有热分层，其不同深度可能存在明显的质量差异。生态研究需要更详细的采样方案，而且还需要流量和气象资料。

8.6 地下水体

8.6.1 被抽出的地下水

尽管从个别采样点所采样品不能代表整个含水层的质量，但在评价水能否适用于某种用途时，样品只能来自个别采样点。

8.6.2 含水层水

为了评价蓄水层的水质采样时，只要有可能，要在采样前把取样井或钻孔中的存水抽出。井和钻孔中的水也会分层，为了评价分层情况需要采取附加样品，并要记下地下采样深度。

井和钻孔的套衬材料易腐蚀，采样之前要进行彻底抽吸，清除系统中积集的腐蚀产物。

在含水层的各个预定深度采集代表性样品时，对监测井的每一层深度或者那些分散井眼的每一层深度，应使用采样管采样。

8.7 河流、河口、海洋、湖泊和水库的底部沉积物

所制定的采样方案应考虑到沉积物组分纵、横方向的变化，必须取得有关底部沉积物的深度和不同深度上沉积物组成的数据。

采水样时的许多重要因素，如船只的使用，也适用于底部沉积物的采样。

底层通常是不均匀的。为了提供有代表性的评价参数，应保证采集足够数量的样品。

8.8 饮水

8.8.1 供水

在供水中检测消毒剂的残余量时，采样点应选择在全反应完成之后和消毒剂的残余量未发生任何损耗之前。比如，二氧化硫与过量的氯反应后监测余氯。

在供水中，为了常规生物检验需要采样，并遵从适当的预防措施。

通常，从与泵体连接的水龙头上采样。水龙头不应有附件，并能用火焰消毒。采样管的材质可根据试验要求进行选择。如：铜管因导致水中铜离子的增加因而降低了细菌计数。为了保证样品直接进入容器，容器应放在水龙头的下面对准龙头，但不能与之接触。

8.8.2 配水池

应在尽可能靠近配水池的水龙头下采样。许多配水池的进水和出水使用同一个管道。因此，只有当配水池管处于出水时才能采样。

8.8.3 配水系统

从自来水用户所使用的水龙头上采样是最好的办法。采样前应移去龙头上的防溅湿装置，采样时不能使用带有混合式的龙头。在干线和支线管道采样可利用消防栓和冲洗处。此外，为细菌学检验采集样品时要特别小心。

8.8.4 饮水处理过程中所产生的污泥

大多数饮水处理厂所生成的污泥为氢氧化铝或氢氧化铁，但也有一些处理厂产生石灰软化泥或者生物污泥。这些样品可在凝聚槽混凝沉淀池内的不同深度采取，也可在浓缩池内采取。因样品的特殊性在取出后几分钟内就会发生明显变化，因此

采样后要尽量少搅动，尽快检验。

8.9 浴场

从天然浴场采样，按照水库和湖泊采样方法进行。使用循环水系统的游泳池，应该从进口、出口和水体中分别采样。

9 工业用水采样

9.1 上水

上水包括饮用水、河水、井水。由于水源不同，水质随时发生变化，但在给定的时间内，通常它们的组成是均质的。这些水通过一个普通的管道系统进入工厂，不存在特殊的采样情况。

当同时存在非饮用工业供水系统时，要用适当的标志加以区分，以避免搞错采样点。为了检查水是否可以饮用，要准备一些采样设备。

如果需要各水体混合物的质量数据，采样之前必须保证水体充分混合。

9.2 锅炉系统的水

9.2.1 处理厂的水

在处理厂的设计阶段，应仔细考虑采样点的方位、各处理阶段过滤池的进口和出口的采样设备。当存在悬浮固体时，取样之前应将采样管彻底清洗。

当测定水中溶解气体（如氧和二氧化碳）采样时，为了避免逸失必须使用特殊的采样技术。如果使用除气塔脱除二氧化碳，那么在随后的样品处理中就要避免二氧化碳的逸失或补充。采样管应完全浸没于水中，避免吸进气体。

9.2.2 锅炉给水和锅炉火

在蒸汽冷凝循环系统的许多采样点上采集的水样只含有痕量待测物质。因此，要特别小心，避免从采样到分析过程中样品受到污染。

通常的采样系统用不锈钢制成，采样系统要有完善的结构，能经受住所承受的运转压力。如果用长采样管采集高温高压锅炉给水，为了安全，最好在靠近采样点的地方冷却采样管中的样品。

当用物理和化学方法除气时，通常需设两个采样点，一个在加化学药品之前，检验物理方法除气效率，在第二个点检验总的除气效率。

所设计的锅炉采样点要保证能采到锅炉水的代表性样品。对于某些分析，如痕量金属，它们可能部分或全部的以颗粒形式存在，在这种情况下应该使用等动力采

样探头。

9.2.3 蒸汽冷凝水

在工业上控制蒸汽的质量非常重要。通常需要从蒸汽冷凝液的回路上，过热蒸汽或者加压湿蒸汽中采样。所使用的采样探头，附有不锈钢冷却器。要注意防止采样和分析期间样品受到污染。

9.2.4 冷却水

主要有三类冷却系统：

- a. 敞开式蒸发冷却系统；
- b. 直流式（单程式）冷却系统；
- c. 闭路循环冷却系统。

在敞开式蒸发系统中，进水和循环水通常都要采样，通常在进水口设一个采样点就够了。但是就冷却系统本身而言，为了获得所需要的数据资料，则必须同时在这几个点上采样。使用生物杀虫剂处理时，则直接在冷却塔的水池中采样。从理论上讲最好的采样系统是等动力系统。

直流式冷却系统的采样点设在进水口和出水口处，闭路系统的采样点设在低处。

10 工业废水

10.1 采样点

工业废水的采样必须考虑废水的性质和每个采样点所处的位置。

通常，用管道或者明沟把工业废水排放到远而偏僻、人们很难达到的地方。但在厂区内，排放点容易接近，有时必须采用专门采样工具通过很深的人孔采样。为了安全起见，最好把人孔设计成无需人进入的采样点。

从工厂排出的废水中可能含有生活污水，采样时应予以考虑所选采样点要避开这类污水。

如果废水被排放到氧化塘或贮水池，那么情况就类似于湖泊采样。

10.2 废水的性质

在一些工业废水中（个别工厂不经稀释就直接排放）某些组分的浓度很难确定，需要专门研究。例如，含石油或润滑油、高悬浮固体含量、强酸废水、易燃液体或气体的废水。

当各种不同行业的废水排入同一公共管道时，为了采到符合要求的样品，要进行充分的混合。

10.3 工业用水和废水处理的污泥

处理工业用水所产生的化学污泥的范围很广，有些污泥含有毒金属，或放射性物质。废水处理厂产生的生物污泥的采样详见（11.1.2）。采集这类样品时，要采取相应的安全措施。

11 污水和污水厂出水

进入污水厂的污水，处理过程各阶段的水以及处理后的出水都需要采样。

11.1 采样点的选择

11.1.1 液体

污水的组成随时间发生明显的变化，因此在一个过程的每个阶段选择采样点时，尤其是在原水中采样时需要特别认真。污水可能蓄存在横截面很大的涵洞中，其组成可随深度和沿涵洞直径发生很大变化。不同来源的污水可能混合不均，而且在低流速下污水中的悬浮物可能沉降。为了确认这些变化，在选择采样点之前要实施一个预采样方案，由预采样获得的资料来决定常规采样点的位置。在许多情况下在不同采样点需要采 2 个或 3 个常规样品，混合这些样品得到一个综合样。

当表面有漂浮物质时，如石油或者润滑油，不能按常规办法采样，而要从表层下面采样。

原污水常常需要过筛并将大的颗粒粉碎之后才能采样，以避免样品中出现大的颗粒。不过，在使用自动采样器的地方，采样部位可选在预处理的上流断面，为防止堵塞自动采样器。在采样器的入口安装滤网和小破碎机。

在处理厂选择原污水的采样部位时，必须把工厂内部的回流液考虑在内。最好采集两个样品，一个样品包括所有液体，代表工厂的总负荷，另一个样品不包括回流液，用于衡量外源的负荷。如果实际上采集不到所述样品，可以用分别采样的办法计算出污水的组成。

11.1.2 污泥

需要在沉淀池、消化池、氧化塘或者干燥床采集污泥样品。

由于原污泥和消化污泥均匀性差及存在有大颗粒物，所以采样时相当困难。

用导管采样时，为了减少堵塞的可能性，采样管的内径不应小于 50mm。取样

时间间隔要短。当从池、氧化塘或者干燥床采样时，要从各种深度和位置采集大量样品。难于接近的采样点采用专门设备。

对于以上各种情况，适宜用统计学方法确定采样频率。

12 暴雨污水和地面径流

出现暴雨污水和地面径流排放时，接纳水道的流量很大，有效稀释相当大，暴雨污水的溢流可以控制。由于种种原因，地表径流可能被污染，甚至当水道内水流很大的情况下，溢流对水道内的水质也构成严重威胁。

由于暴雨污水和地面径流的排放具有间歇性质，在排放期内质量变化非常明显。因此给采样带来一些特殊的问题。由于对污水管道或者不渗水表面的冲刷，最初排放出来的污水水质是很坏的。在这种情况下，最好使用自动采样装置。自动采样装置有许多优点，它定时采样，按规定的流量起动，能够采到有代表性的样品。在许多情况下，希望按流量的比例采样。通常暴雨污水中的固体物未达到浸渍化和沉降，性质非常不均匀，给采集有代表性的样品带来困难，同时也增加了阻塞设备的可能性。在选择采样技术和采样设备时对这一点要认真考虑。

必须收集整个调查期间的有关降水量和必要的气温资料。

第三篇 采样频率和采样时间

13 引言

通常需要水质可能发生变化全过程的资料，为此要不时的采样，使所采样品足以反映水质及其变化，但也要考虑到代价要小。相反，按主观想象确定采样频率或者仅从分析和采样的工作量考虑，会导致盲目采样或过于频繁的采样。

14 采样方案的类型

采样方案有质量控制、质量表征和污染源鉴别三种类型，用于质量控制的检测可用于质量表征，反之亦然。

14.1 质量控制方案

质量控制通常就是对一个或几个规定范围的环境要素的浓度进行检查。检查结

果决定是否要即时采取措施。所确定的采样频率要比连续测量之间出现的超过控制限的显著偏离允许几率要大。确定采样频率的两个基本因素是：

- a. 在预期条件下，偏离的大小和持续的时间；
- b. 在预期条件下，出现偏离的概率。

通常，对这些因素只能给出近似的定义，但是合理的估价将能获得一个工作值，用以推算采样频率。

14.2 质量表征方案

这些方案是针对评价一个和比较多的统计参数。这些参数表明在某一段时间内的浓度及其变化。例如：平均值或者中值表示结果的总趋势，标准偏差表示变率。这些结果可以做为调查研究的一部分或者表征那些不需要控制，仅有长期控制意义的水质项目。

14.3 污染源调查方案

编制这些方案是为了测定不知来源的污染排放物的特征。通常，是对本底或污染物性质的了解，是编制方案的基础。污染出现的周期与采样频率要一致。

污染源调查采样方案不同于质量控制、质量表征的采样方案，它的采样频率比污染物出现的频率要高的多。

15 统计研究

15.1 采样方案的确认

在任何采样方案中，只有在做好认真的准备工作之后，才能正确地确定采样时间和频率。为了提供统计技术需要的数据，在准备工作中要提高采样频率。如果水质容易发生变化，无论是随机的还是有规律的变化，所得到的值对于统计参数值，如平均值、标准偏差、最大值等仅为真实参数的估计值，两者之间有差异。在纯随机变化情况，估计值和真值的差值可用统计学算出。差值随样品个数的增加而降低。在采样频率确定后，数据要定期检查，以便根据需要进行改变。

在以下 15.2 至 15.5 各条中的论述是把一个统计方法应用于一个统计参数、平均值的例子，并假定正态分布是适用的。

15.2 置信区间

实际上， n 个结果的平均值的置信区间 L 限定了一个范围，位于这个范围的真实平均值可在给定的置信水平上。

15.3 置信水平

置信水平是在计算出来的置信区间 L 范围内, 含有真实平均值的概率。由一个样品的 n 次结果计算出来的、浓度的均值为 $\bar{X}$ 的置信区间, 意味着该区包含真实平均值 $\bar{X}$ 的机会是 100 次中有 95 次。在能有效采取大量系列样品情况下, 该区包含 $\bar{X}$ 的频率接近 95%。

15.4 置信区间的测定和样本数

对随机取样, 样本数为 n , 真实平均值 $\bar{X}$ 和标准偏差的估计值分别是算术平均 $\bar{X}$ 和 S , 可按式 (1) 计算:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2 \right]} \quad (1)$$

式中: X_i ——某一单值。

当 n 足够大时(见 15.1 条), S 的 δ 的数值差很小, 并且由样本数 n 计算得到的 $\bar{X}$ 的置信区间是 $\bar{X} \pm K/n$ 。其中 K 值由下表给出, K 值取决于所采纳的置信水平。

置信水平, %	99	98	95	90	80	68	50
K	2.58	2.33	1.96	1.64	1.28	1.00	0.67

在选定的置信水平, 为给定的置信区间 L 测定均值 $\bar{X}$, 需要样品的数量为 $(2K\delta/L)^2$ 。只有当 δ 已知时, 此式才能成立。尽管 S 基于相当大的样品数, 对 K 值不会有什么差别, 但又采用估计值 S , 需要较多的样品数。

15.5 水质的随机变化和系统变化

随机变化通常既有正态分布又有对数正态分布, 而系统变化可能是趋向性变化, 也可能是周期性变化或者两者变化的复合, 在同一个水体中不同的环境要素的变化性质是不同的。

如果随机变化占优势, 尽管采样次数对质控目标可能是重要的, 但对于统计学通常是不重要的。如果出现周期性变化, 无论对整个检测周期, 还是对要测的最大或最小浓度值, 采样次数都是重要的。在整个趋向期间, 采样次数应以大致相同的间距分开。对于上述每种情况所需样品的数量主要从统计学上考虑。如果不存在系统变化, 或者与随机波动比较时又很小, 那么需要采集的样品数量要足够大, 才能

满足给定条件下环境要素均值的允许误差。

比如，如果应用正态分布，根据上述内容，在选定的置信水平下 n 个结果均值的置信区间由式 (2) 给出：

$$L = \frac{2K\delta}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

式中： δ ——频率分布的标准偏差。

如果要求的置信区间是均值的 10%，所要求的置信水平是 95%，均值的标准偏差是 .20%，那么：

$$10 = \frac{2 \times 1.96 \times 20}{\sqrt{n}}$$

于是： $\sqrt{n} = 7.84$

因此： $n \approx 61$

这表明，如测定周期为 1 个月，每天采两个样品，如果周期为 1 年，每星期采 1~2 个样品。

16 异常的变化

在出现异常情况时，如制造厂的开工，河水的洪峰过程，或者各种藻类疯长时期，必须提高采样频率。在预测长期变化趋向时，只有增加采样频率时，才可运用这些采样结果。

17 采样的持续时间和混合样品

在一个周期内，如果仅仅平均质量有意义，只要待测项目是稳定的，那么延长样品的收集时间是有利的，并且采样周期最好与研究的周期相同。这个原则类似于制备混合样品的原则。这两种方法减少了分析工作量，但却损失了对质量变化的了解。

第四篇 水流的测量及其在水质方面的应用

18 引言

18.1 总则

对污水和废水处理的控制及其用数学模型管理天然水体提高了流量测量的重要性。如：不进行流量测量就不能评价污染负荷。本篇提出了在确定采样方案时，必须考虑的流量因素。然而，流量的测量通常不由水质检验专家进行，所以本篇不涉及测量的具体细节。

流量测量包括三个方面：

- a. 流向；
- b. 流速；
- c. 流量。

18.2 流向

大多数内陆水系，水流是不稳的，但流向是明显的，航道和排泄渠道水流的流向是随时间而变化的。掌握含水层中地下水径流的流向，对于评价含水层被污染的程度以及选择采样的位置都是很重要的。

在废水处理过程中，处理池中水流动的模式影响到池中物质的混合和悬浮物质的沉降，要考虑到水流模式以确保所采集的样品具有代表性。

在河口和沿海水体中，经常需要测量水流方向并把它看作采样方案的主要部分。水流的方向和速度受潮流的影响，非常易变。而潮流又受到气象条件及其他因素的影响。

18.3 流速

流速是很重要的，可用以：

- a. 计算流量；
- b. 计算平均速度和迁移时间。就水质而言，迁移时间是指某一水团通过一定距离所需要的时间；
- c. 评价湍流影响及由流速导致的水体混合。

18.4 流量

流量指单位时间内流过某一点的流体的体积。有关流量的平均值和极限值的资料对废水、污水和水处理工厂的设计、运转以及为保护天然水系制定合理的质量极限是不可缺少的。

19 水质控制中流量测量的必要性

19.1 处理厂的负荷

评价工厂的处理负荷需要流量数据。流量数据可以在进入污水工程系统的排放点以及在污水厂内部测量得到。如果污水的数量或质量随时间变化,那么要确切估量工厂负荷,需要对排放量进行连续流量记录。至于混合样品,根据采样时间记录到的流量将样品按比例混合制成。公共下水道中废水的收费与排放污染物的质量和数量成比例。

19.2 稀释效应

要控制向公共污水管道排放有毒有害的物质,以免工作人员和污水管线及工艺过程受到危害,与此同时要充分利用提供的稀释条件。

在考虑排放对天然水道和水质限值可能产生的影响时,必须计算稀释能力。在上述情况下,以及当系统中的其他污水所产生的稀释很小时,有关排放的数据非常有价值。

19.3 污染物通量的计算

通量的计算广泛地应用于确定允许排放量和评价河流宽窄对水质的影响。通量的计算是模拟整个河流和河口地区质量的基础。计算的依据是具有代表性的排放资料或者平均流量排放资料,而动态模拟技术需要连续流量数据的流量频率的测算。

19.4 污染物质的迁移和转化的速度

如果污染物的排放浓度随时间而变化,那么只有了解污染物从排放点迁移的速度才能正确估计污染物的扩散和降解情况。因此,在确定一河流或河口地区的采样方案时,要力图在沿河道流动的同一水体中采样。当污染物偶然泄漏进入水体时,了解污染物到达下游所需的时间对估价污染影响是极其重要的。

19.5 与流量相关的待测物

发现某些水质待测物的浓度,如暂时硬度和氯化物,在某些情况下,通常在一定限度范围内与流速有关。如果掌握了流速和浓度的相关性,仅仅测量流速就能评价水中待测物。但要经常核查这种相关性是否发生变化。

19.6 地下水

在评价地下水源受污染的情况和转化的程度时,要求掌握地下水流动的方向和速度的有关资料。在评价地下污染时可以利用这些资料,从而避免了昂贵的地下水采样。

20 水流测量方法

20.1 测量可以是间断式的，如在河口用浮筒测量在河流中使用直读式流量计；或者采用连续式的，如大多数排放流量计。

20.2 测流向和流速可以使用：

- a. 浮标；
- b. 浮筒和其他漂移物；
- c. 化学示踪剂（包括染料）；
- d. 微生物示踪剂；
- e. 放射性示踪剂。

20.3 流速的测量还可采用：

- a. 直读式和自动记录式流量计；
- b. 流速仪；
- c. 超声波技术；
- d. 电磁技术；
- e. 气动技术。

20.4 测定流量时可采用：

20.4.1 流速的测量可按 20.2 条或 20.3 条所述，在一已知横截面积的明渠中进行。

20.4.2 直接机械方式。例如采用翻斗或标准水表。

20.4.3 在水流中的某一构筑物上，进行水位的测量，如在水道堰上测定水位。采用的方法有：

- a. 用规准尺进行目测；
- b. 利用浮标、电阻变化、压力差、照相或声变方法进行自动测定。

20.4.4 下列方法适用封闭管道测量：

- a. 通过文氏管颈部产生压力差；
- b. 通过孔板产生压力差；
- c. 扬水率乘以扬水时间；
- d. 电磁、超声波及其他技术。

20.4.5 稀释测量。用于天然水系流量的现场测量。

附加说明

本标准由国家环保局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站解释。

起草人刘振庄。

水质 采样技术指导

GB 12998—91

本标准是水质采样标准的第二部分。

本标准参照采用国际标准 ISO 5667-2 : 1982 《水质——采样——第 2 部分：采样技术指导》。

1 主题内容与适用范围

本标准是采样技术的基本原则指导，不包括详细的采样步骤。

本标准适用于开阔河流、封闭管道、开阔水体、底部沉积物及地下水采样。

本标准是为质量保证控制、水质特征分析、底部沉积物及污泥在内的采样技术指导，是为水污染鉴别得到可靠的数据而设计的。

2 水样类型

2.1 概述

为了说明水质，要在规定的时间、地点或特定的时间间隔内测定水的一些参数。如无机物、溶解的矿物质或化学药品、溶解气体、溶解有机物、悬浮物以及底部沉积物的浓度。

某些参数，例如溶解气体的浓度，应尽可能在现场测定以便取得准确的结果。

由于化学和生物样品的采集、处理步骤和设备均不相同，样品应分别采集。

采样技术要随具体情况而定，分类在第 3 章中叙述。

2.2 瞬间水样

从水体中不连续地随机（就时间和地点而言）采集的样品称之瞬间水样。

瞬间水样无论是在水面、规定深度或底层，通常均可手工采集，也可以用自动化方法采集。

在一般情况下，所采集样品只代表采样当时和采样点的水质，而自动采样是相当于在预定选择时间或流量间隔为基础的一系列这种瞬间样品。

下列情况适于瞬间采样：

- a. 流量不固定、所测参数不恒定时（如采用混合样，会因个别样品之间的相互反应而掩盖了它们之间的差别）；
- b. 不连续流动的水流，如分批排放的水；
- c. 水或废水特性相对稳定时；
- d. 需要考察可能存在的污染物，或要确定污染物出现的时间；
- e. 需要污染物最高值、最低值或变化的数据时；
- f. 需要根据较短一段时间内的数据确定水质的变化规律时；
- g. 需要测定参数的空间变化时，例如某一参数在水流或开阔水域的不同断面和（或）深度的变化情况；
- h. 在制定较大范围的采样方案前；
- i. 测定某些参数，例如溶解气体、余氯、可溶性硫化物、微生物、油脂、有机物和 pH 时。

2.3 在固定时间间隔下采集周期样品（取决于时间）

通过定时装置在规定的時間间隔下自动开始和停止采集样品。通常在固定的期间内抽取样品，将一定体积的样品注入各容器中。

手工采集样品时，按上述要求采集周期样品。

2.4 在固定排放量间隔下采集周期样品（取决于体积）

当水质参数发生变化时，采样方式不受排放流速的影响，此种样品归于流量比例样品。例如，液体流量的单位体积（例如：10000L），所取样品量是固定的，与时间无关。

2.5 在固定流速下采集连续样品（取决于时间或时间平均值）

在固定流速下采集的连续样品，可测得采样期间存在的全部组分，但不能提供采样期间各参数浓度的变化。

2.6 在可变流速下采集的连续样品（取决于流量或与流量成比例）

采集流量比例样品代表水的整体质量。即便流量和组分都在变化，而流量比例样品同样可以揭示利用瞬间样品所观察不到的这些变化。因此，对于流速和待测污染物浓度都有明显变化的流动水，采集流量比例样品是一种精确的采样方法。

2.7 混合水样

在同一采样点上以流量、时间、体积或是以流量为基础，按照已知比例（间歇的或连续的）混合在一起的样品，此样品称之混合水样。

混合水样可自动或手工采集。

混合水样是混合几个单独样品，可减少分析样品，节约时间，降低消耗。

混合样品提供组分的平均值，因此在样品混合之前，应验证这些样品参数的数据，以确保混合后样品数据的准确性。样品在混合其中待测成分或性质发生明显变化时，则不能采用混合水样，要采取单样储存方式。

下列情况适于混合水样：

- a. 需测定平均浓度时；
- b. 计算单位时间的质量负荷；
- c. 为估价特殊的、变化的或不规则的排放和生产运转的影响。

2.8 综合水样

为了某种目的，把从不同采样点同时采得的瞬间水样混合为一个样品（时间应尽可能接近，以便得到所需要的数据），这种混合样品称作综合水样。

下列情况适于综合水样：

- a. 为了评价出平均组分或总的负荷，如一条江河或河川上，水的成分沿着江河的宽度和深度而变化时，采用能代表整个横断面上各点和它们的相对流量成比例的混合样品；
- b. 几条废水渠道分别进入综合处理厂时。

因为几股废水相互反应，可能对可处理性及其成分产生明显的作用。对其相互作用的数学预测可能不正确或不可能时，综合水样能提供更加有用的资料。

天然和人工湖泊或江河常显示出空间分布的变化，在多数情况下，总值或平均值的变化都不特别明显，而局部的变化显得更为重要。在这种情况下检验单样比检验综合水样更为有效。

3 采样类型

3.1 开阔河流的采样

监测开阔河流水质采样时，应包括下列几个基本点：

- a. 用水地点的采样；

- b. 污水流入河流后，应在充分混合的地点以及流入前的地点采样；
- c. 支流合流后，对充分混合的地点及混合前的主流与支流地点的采样；
- d. 主流分流后地点的采样；
- e. 根据其他需要设定的采样地点。

各采样点原则上规定横过河流不同地点的不同深度采集定点样品。

采样时，一般选择采样前连续晴天，水质较稳定的日子（特殊需要除外）。

采样时间是在考虑人们的活动、工厂企业的工作时间及污染物质流到的时间的基础上确定的。另外，在潮汐区，应考虑潮的情况，确定把水质最坏的时刻包括在采样时间内。

3.2 封闭管道的采样

在封闭管道中采样，也会遇到与开阔河流采样中所出现的类似问题。采样器探头或采样管应妥善地放在进水的下游，采样管不能靠近管壁。湍流部位，例如在“T”形管、弯头、阀门的后部，可充分混合，一般作为最佳采样点，但是对于等动力采样（即等速采样）除外。

3.3 开阔水体的采样

开阔水体，由于地点不同和温度的分层现象可引起水质很大的差异。

在调查水质状况时，应考虑到成层期与循环期的水质明显不同。了解循环期水质，可采集表层水样；了解成层期水质，应按深度分层采样。

在调查水域污染状况时，需进行综合分析判断，抓住基本点（如废水流入前、流入后充分混合的地点，用水地点，流出地点等有些可参照开阔河流的采样情况，但不能等同而论），以取得代表性水样。

采样时，一般选择采样前连续晴天，水质稳定的日子（特殊需要除外）。

3.4 底部沉积物采样

沉积物可用抓斗、采泥器或钻探装置采集。

典型的沉积过程一般会出现分层或者组分的很大差别。此外，河床高低不平以及河流的局部运动都会引起各沉积层厚度的很大变化。

采泥地点除在主要污染源附近、河口部位外，应选择由于地形及潮汐原因造成堆积以及底泥恶化的地点。另外也可选择在沉积层较薄的地点。

在底泥堆积分布状况未知的情况下，采泥地点要均衡地设置。在河口部分，由于沉积物堆积分布容易变化，必须适当增设采样点。采泥方法，原则在同一地方稍

微变更位置进行采集。

混合样品可由采泥器或者抓斗采集。需要了解分层作用时，可采用钻探装置。

在采集沉积物时，不管是岩芯还是规定深度沉积物的代表性混合样品，必须知道样品的性质，以便正确地解释这些分析或检验。此外，如对底部沉积物的变化程度及其性质难予预测或根本不可能知道时，应适当增设采样点。

采集单独样品，不仅能得到沉积物变化情况，还可以绘制组分分布图，因此，单独样品比混合样品的数据更有用。

第 5 章提供的样品容器也适用于沉积物样品的存放，一般均使用广口容器。由于这种样品含有大量的水分，因此要特别注意容器的密封。

3.5 地下水的采样

地下水可分为上层滞水、潜水和承压水。

上层滞水的水质与地表水的水质基本相同。

潜水含水层通过包气带直接与大气圈、水圈相通，因此其具有季节性变化的特点。

承压水地质条件不同于潜水。其受水文、气象因素直接影响小，含水层的厚度不受季节变化的支配，水质不易受人为活动污染。采集样品时，一般应考虑的一些因素：

- a. 地下水流动缓慢，水质参数的变化率小；
- b. 地表以下温度变化小，因而当样品取出地表时，其温度发生显著的变化，这种变化能改变化学反应速度，倒转土壤中阴阳离子的交换方向，改变微生物生长速度；
- c. 由于吸收二氧化碳和随着碱性的变化，导致 pH 值改变，某些化合物也会发生氧化作用；
- d. 某些溶解于水的气体如硫化氢，当将样品取出地表时，极易挥发；
- e. 有机样品可能会受到某些因素的影响，如采样器材料的吸收、污染和挥发性物质的逸失；
- f. 土壤和地下水可能受到严重的污染，以至影响到采样工作人员的健康和安全。

从一个监测井采得的水样只能代表一个含水层的水平向或垂直向的局部情况，而不能像对地表水那样可以在水系的任何一点采样。因为那样做很困难，又要耗费

大量资金。

如果采样目的只是为了确定某特定水源中有没有污染物，那么只需从自来水管中采集水样。当采样的目的是要确定某种有机污染物或一些污染物的水平及垂直分布，并做出相应的评价，那么需要组织相当的人力物力进行研究。

对于区域性的或大面积的监测，可利用已有的井、泉或者就是河流的支流，但是，它们要符合监测要求，如果时间很紧迫，则只有选择有代表性的一些采样点。但是，如果污染源很小，如填埋废渣、咸水湖，或者是污染物浓度很低，比如含有机物，那就极有必要设立专门的监测井。这些增设的井的数目和位置取决于监测的目的，含水层的特点，以及污染物在含水层内的迁移情况。

如果潜在的污染源在地下水位以上，则需要在包气带采样，以得到对地下水威胁的真实情况。除了氯化物、硝酸盐和硫酸盐，大多数污染物都能吸附在包气带的物质上，并在适当的条件下迁移。因此很有可能采集到已存在污染源很多年的地下水样，而且观察不到新的污染，这就会给人以安全的错觉，而实际上污染物正一直以极慢的速度通过包气带向地下水迁移。另外还应了解水文方面的地质数据和地质状况及地下水的本底情况。

另外采集水样还应考虑到：靠近井壁的水的组成几乎不能代表该采样区的全部地下水水质，因为靠近井的地方可能有钻井污染，以及某些重要的环境条件，如氧化还原电位，在近井处与地下水承载物质的周围有很大的不同。所以，采样前需抽取适量水。

3.6 降水的采样

准确地采集降水样品是十分困难的，在降水前，必须盖好采样器，只在降水真实出现之后才打开。每次降水取全过程水样（降水开始到结束）。采集样品时，应避开污染源，四周应无遮挡雨、雪的高大树木或建筑物以便取得准确的结果。

4 采样设备

4.1 供测定物理或化学性质的采样设备

4.1.1 瞬间非自动采样设备

4.1.1.1 概述

瞬间样品一般采集表层样品时，用吊桶或广口瓶沉入水中，待注满水后，再提出水面。

对于分层水选定深度的定点采样建议按 4.1.1.3 条中叙述的方法。如果只需要了解水体其一垂直断面的平均水质,可按 4.1.1.2 条中叙述的综合深度法采样。

4.1.1.2 综合深度采样设备

综合深度法采样需要一套用以夹住瓶子并使之沉入水中的机械装置。配有重物的采样瓶以均匀的速度沉入水中,同时通过注入孔使整个垂直断面的各层水样进入采样瓶。

为了在所有深度均能采得等分的水样,采样瓶沉降或提升的速度应随深度的不同作出相应的变化,或者采样瓶具备可调节的注孔,用以保持在水压变化的情况下,注水流量恒定。

无上述采样设备时,可采用排空式采样器,分别采集每层深度的样品,然后混合。

排空式采样器是一种手动、简便易行的采样器。此采样器是两端开口,侧面带刻度、温度计的玻璃或塑料的圆筒式,下侧端接有一胶管,底部加重物的一种装置。顶端与底端各有同向向上开启的两个半圆盖子,当采样器沉入水中时,两端各自的两个半圆盖子随之向上开启,水不停留在采样器中,到达预定深度上提,两端半圆盖子随之盖住,即取到所需深度的样品。(上述排空式采样器只是其中一种,其他只要能达到同等效果的采样器,均可使用。)

4.1.1.3 选定深度定点采样设备

将配有重物的采样瓶口塞住,沉入水中,当采样瓶沉到选定深度时,打开瓶塞,瓶内充满水样后又塞上。对于特殊要求的样品(例如溶解氧)此法不适用。

对于特殊要求的样品,可采用颠倒式采水器,排空式采水器等。

采集分层水的样品,也可采用 4.1.1.2 条中所述排空式采水器,取得垂直断面的样品。

4.1.1.4 采集沉积物的抓斗式采泥器

用自身重量或杠杆作用设计的深入泥层的抓斗式采泥器,其设计的特点不一,包括弹簧制动、重力或齿板锁合方法,这些要随深入泥层的状况而不同,以及随所取样品的规模和面积而异。因此,所取样品的性质受下列因素的影响:

- a. 贯穿泥层的深度;
- b. 齿板锁合的角度;
- c. 锁合效率(避免物体障碍的能力);

- d. 引起扰动和造成样品的流失或者在泥水界面上洗掉样品组分或生物体；
- e. 在急流中样品的稳定性。

在选定采泥器时，对生境、水流情况、采样面积以及可使用的船只设备均应考虑。

4.1.1.5 抓斗式挖斗

抓斗式挖斗与地面挖斗设备很相似。它们是通过一个吊杆操作将其沉降到选定的采样点上，采集大量的混合样品，所采集到的样品比使用采泥器更能准确地代表所选定的采样地点的情况。

4.1.1.6 岩芯采样器

岩芯采样器可采集沉积物垂直剖面样品。采集到的岩芯样品不具有机械强度，从采样器上取下样品时应小心保持泥样纵向的完整性，以便得到各层样品。

4.1.2 自动采样设备

4.1.2.1 非比例自动采样器

a. 非比例等时不连续自动采样器

按设定采样时间间隔与储样顺序，自动将定量的水样从指定采样点分别采集到采样器的各储样容器中。

b. 非比例等时连续自动采样器

按设定采样时间间隔与储样顺序，自动将定量的水样从指定采样点分别连续采集到采样器的各储样容器中。

c. 非比例连续自动采样器

自动将定量的水样从指定采样点连续采集到采样器的储样容器中。

d. 非比例等时混合自动采样器

按设定采样时间间隔，自动将定量的水样从指定采样点采集到采样器的混合储样容器中。

e. 非比例等时顺序混合自动采样器

按设定采样时间间隔与储样顺序，并按设定的样品个数，自动将定量的水样从指定采样点分别采集到采样器的各混合储样容器中。

此种采样器应具有在单个储样容器中收集 2~10 次混合样的功能。

4.1.2.2 比例自动采样器

a. 比例等时混合自动采样器

按设定采样时间间隔，自动将污水流量成比例的定量水样从指定采样点采集到采样器中的混合样品容器中。

b. 比例不等时混合自动采样器

每排放一设定体积污水，自动将定量水样从指定采样点采集到采样器中的混合样品容器中。

c. 比例等时连续自动采样器

按设定采样时间间隔，与污水排放流量成一定比例，连续将水样从指定采样点分别采集到采样器中的各储样容器中。

d. 比例等时不连续自动采样器

按设定采样时间间隔与储样顺序，自动将与污水流量成比例的定量水样从指定采样点分别采集到采样器中的各储样容器中。

e. 比例等时顺序混合自动采样器

按设定采样时间间隔与储样顺序，并按设定的样品个数，自动将与污水流量成比例的定量水样从指定采样点分别采集到采样器中的各混合样品容器中。

4.2 采集生物特性样品的设备

4.2.1 概述

有些生物测定如同理化分析的采样情况一样，可在现场完成。但是绝大多数样品须送回实验室检验。一些采样设备可以人工进行（通过潜水员）或自动化的遥测观察，以及采集某些生物种类或生物群体。

本节中叙述的采样范围主要涉及常规使用的简单设备。

采集生物样品的容器，最理想的是广口瓶。广口瓶的瓶口直径最好是接近广口瓶体直径，瓶的材质为塑料或玻璃的。

4.2.2 浮游生物

4.2.2.1 浮游植物

采样技术和设备类似于检测水中化学品采集的瞬间和定点样品中叙述的那些内容。在大多数湖泊调查中，使用容积为 1~3L 的瓶子或塑料桶，用 4.1.1.3 条中的采样装置采集。定量检测浮游植物，不宜使用网具采集。

4.2.2.2 浮游动物

采集浮游动物需要大量样品（多达 10L）。采集浮游动物样品时，使用缆绳操纵水样（见 4.1.1.3）外，还可以用计量浮游生物的尼龙网，所使用网格的规格取

决于检验的浮游动物种类。

4.2.3 底栖生物

4.2.3.1 水生附着生物

对于定量地采集水生附着生物，用标准显微镜载玻片（直径为 $25\text{mm} \times 75\text{mm}$ ）最适宜。为适宜两种不同的水栖处境，载玻片要求两种形式的底座支架。

在小而浅的河流中，或者湖泊沿岸地区，水质比较清澈，载玻片装在架子上或安置在固定于底部的柜架上。在大的河流或湖泊中部水质比较混浊，载玻片可固定在聚丙烯塑料制成的柜架上，该架子的上端处连接聚苯乙烯泡沫块，使其能漂浮于水中。

载玻片在水中暴露一定的时间。（视水质情况自定时间，一般在水中暴露二周左右。）

注：载玻片在水中暴露的时间不是固定的，应视附着情况而定。如水质比较混浊，暴露时间相同，附着的生物过多，影响镜检。

4.2.3.2 大型水生植物

对于定性采样，采样设备根据具体情况，随水的深度而变，在浅水中，可用园林耙具，对较深的水，可使用采泥器，目前在潜水探查中已开始使用配套的水下呼吸器（简称 SCUBA）。

定量采样，除确定采样地区已定，或大型水生植物已测定过，或者在其他方面已评价过，可采用类似上述的技术。

4.2.3.3 大型无脊椎动物

当前使用的采样设备，还不能提供所有生境类型的定量数据。通常局限于某一指定的水域内采样。在某些情况下，要求化验人员主要依靠定性采样，分析这些样品需要大量的重复样品和时间。

在进行底栖生物的对照调查中，必须认真地记录不同采样点之间自然生境差别的影响。然而，由于采样技术和适用的设备都很不相同，因此对调查的生境类型相对地不做限制。使用何种形式采样器取决于很多参数——水的深度、流量、底质的理化性质等等。

采集大型无脊椎动物使用的设备为：

- a. 抓斗和采泥器；
- b. 手柄网；

- c. 圆筒和箱式采样器；
- d. 钻探设备（供沉积物采样）；
- e. 气动抽水器；
- f. 人工基质；
- g. 径流网（drift nets）。

4.2.4 鱼

捕集鱼类采用活动的或不活动的两种方法。活动的采样方法包括使用拉网、拖网、电子捕鱼法、化学药品以及鱼钩和钩绳。不活动的采样方法包括陷阱法（如刺网、细网）和诱捕法（如拦网、陷阱网等）。鱼类的迁移性和鱼类的“迅速补充”（即鱼群的高速增长）使用的采样设备对鱼类的定性和定量检验产生了一定局限性。

4.3 采集微生物的设备

灭菌玻璃瓶或塑料瓶适用采集大多数样品。在湖泊、水库的水面以下较深的地点采样时，可使用深水采样装置（4.1.1.3 条中）。

所有使用的仪器包括泵及其配套设备，必须完全不受污染，并且设备本身也不可引入新的微生物。采样设备与容器不能用水样冲洗。

4.4 采集放射性特性样品的设备

对采集水和废水化学组分的采样技术和设备一般适用于放射性测定。

一般物理、化学分析用的硬质玻璃和聚乙烯塑料瓶适用于放射性核素分析。但要针对检验核素存在的形态选取合适的取样容器（例如测量总 α 、总 β 放射性可用聚乙烯瓶，测定氚，只能使用玻璃容器）。取样之前，应将样品瓶洗净凉干。

采集水样时，则尽量防止放射性核素吸附在容器表面而损失（例如用待测核素的稳定同位素浸泡一天以上）。

5 样品容器和辅助设备

下列提供的资料有助于一般采样过程中采样容器的选择。

5.1 材料

为评价水质，需对水中化学组分（待测物）进行分析，其浓度范围从痕量以下、微量至大量。另外，组分之间的相互作用、光分解等，应缩短存放时间及对光、热暴露的限制等。还应考虑生物活性。最常遇到的是清洗容器不当，及容器自身材料对样品的污染和容器壁上的吸附作用。

在选择采集和存放样品的容器时，还包括一些其他因素，比如对温度急剧变化、抗破裂性、密封性能、重复打开的情形、体积、形状、质量供应状况、价格、清洗和重复使用的可行性等。

大多数含无机物的样品，多采用由聚乙烯、氟塑料和碳酸酯制成的容器。常用的高密度聚乙烯，适合于水中二氧化硅钠、总碱度、氯化物、比电导率、pH 和硬度的分析。对光敏物质可使用棕色玻璃瓶。不锈钢可用于高温或高压的样品，或用于微量有机物的样品。

一般玻璃瓶用于有机物和生物品种。塑料容器适用于放射性核素和含属于玻璃主要成分的元素水样。采样设备经常用氯丁橡胶垫圈和油质润滑的阀门，这些材料均不适合于采集有机物和微生物样品。

因此，除了上述要求的物理特性外，选择采集和存放样品的容器，尤其是分析微量组分，应该遵循下述准则：

- a. 制造容器的材料应对水样的污染降至最小，例如玻璃（尤其是软玻璃）溶出无机组分和从塑料及合成橡胶溶出有机化合物及金属（增塑的乙烯瓶盖衬垫、氯丁橡胶盖）；
- b. 清洗和处理容器壁的性能，以便减少微量组分，例如重金属或放射性核素对容器表面的污染；
- c. 制造容器的材料在化学和生物方面具有惰性，使样品组分与容器之间的反应减到最低程度；
- d. 因待测物吸附在样品容器上也会引起误差。尤其是测痕量金属，其他待测物（如洗涤剂、农药、磷酸盐）也可引起误差。

5.2 自动采样线及储样容器

采样线，指以自动采样方式从采样点将样品抽吸到储样容器所经过的管线。样品在采样线内停留的时间，应视样品在容器内存放的时间。其采样线的材质及储样容器的材料可按 5.1 条材料所述准则进行选择。

5.3 样品容器的种类

5.3.1 概述

测定天然水的理化参数，使用聚乙烯和硼硅玻璃进行常规采样。此外，最好使用化学惰性材料，对于常规使用太昂贵。常用的有多种类型的细口、广口和带有螺旋帽的瓶子，也可配软木塞（外裹化学惰性金属箔片）、胶塞（对有机物和微生物

的研究不理想)和磨口玻璃塞(碱性溶液易粘住塞子)。这些瓶子易于得到,价廉。如果样品装在箱子中送往实验室分析,则箱盖必须设计成可以防止瓶塞松动,防止样品溢漏或污染。

5.3.2 特殊样品的容器

除了上面提到需要考虑的事项外,一些光敏物质,包括藻类,为防止光的照射,多采用不透明材料或有色玻璃容器,而且在整个存放期间,它们应放置在避光的地方。在采集和分析的样品中含溶解的气体,通过曝气会改变样品的组分。细口生化需氧量(BOD)瓶有椎形磨口玻璃塞,能使空气的吸收减小到最低程度。在运送过程中要求特别的密封措施。

5.3.3 微量有机污染物样品容器

一般情况下,使用的样品瓶为玻璃瓶。所有塑料容器干扰高灵敏度的分析,对这类分析应采用玻璃或聚四氟乙烯瓶。

5.3.4 检验微生物样品的容器

用于微生物样品容器的基本要求是能够经受高温灭菌。如果是冷冻灭菌,瓶子和衬垫的材料也应该符合本准则。在灭菌和样品存放期间,该材料不应该产生和释放出抑制微生物生存能力或促进繁殖的化学品。样品在运回实验室到打开前,应保持密封,并包装好,以防污染。

5.4 样品的运送

空样品容器运送到采样地点,装好样品后运回实验室分析,都要非常小心。包装箱可用多种材料——譬如泡沫塑料、波纹纸板等,以使运送过程中样品的损耗减少到最低限度。包装箱的盖子,一般都衬有隔离材料,用以对瓶塞施加轻微的压力。气温较高时,防止生物样品发生变化,应对样品冷藏防腐或用冰块保存。

5.5 质量控制

为防止样品被污染,每个实验室之间应该像一般质量保证计划那样,实施一种行之有效的容器质量控制程序。随机选择清洗干净的瓶子,注入高纯水进行分析,以保证样品瓶不残留杂质,至于采样和存放程序中的质量保证也应该同采样后加入同分析样品相同试剂的步骤进行分析。

6 标志和记录

6.1 概述

样品注入样品瓶后，按照国家标准《水质采样 样品的保存和管理技术规定》中规定执行。

现场记录在水质调查方案中非常有用，但是它们很容易被误放或丢失，绝对不要依赖它们来代替详细的资料。而详细资料应从采样点直到结束分析制表的过程中伴随着样品。

所需要的最低限度的资料取决于数据的最终用途。

6.2 地面水

至少应该提供下列资料：

- a. 测定项目；
- b. 水体名称；
- c. 地点的位置；
- d. 采样点；
- e. 采样方法；
- f. 水位或水流量；
- g. 气象条件；
- h. 气温、水温；
- i. 预处理的方法；
- j. 样品的表观（悬浮物质、沉降物质、颜色等）；
- k. 有无臭气；
- l. 采样年、月、日，采样时间；
- m. 采样人姓名。

6.3 地下水

至少应提供下列资料：

- a. 测定项目；
- b. 地点位置；
- c. 采样深度；
- d. 井的直径；
- e. 预处理方法；
- f. 采样方法；
- g. 含水层的结构；

- h. 水位；
- i. 水源的产水量；
- j. 水的主要用途；
- k. 气象条件；
- l. 采样时的外观；
- m. 水温；
- n. 采样年、月、日，采样时间；
- o. 采样人姓名。

6.4 补充资料

是否保存或加入稳定剂应加以记录。

附 录 A

自动采样设备的所需性能

(参考件)

下列各项作为设计、选择自动采样设备或采样部件的指导。使用者在制定一种特定的采样技术要求时，应着重考虑那些性能。

A1 严格的结构和最少数目的功能组件（特别是电子部分）。

A2 暴露或浸入水中零件应降到最小的数目。

A3 抗腐蚀性。

A4 在设计中相对地简单，而且易于维护 and 操作。

A5 自动采样供应线上的容器的清洗是否能达到要求（指容器材料）。容器在自动采样供应线上的接受能力。

A6 被固体物堵塞的可能性。

A7 输出体积的准确性。

A8 与手动取得的样品相比，分析数据可提供良好的相关性。

A9 样品容器易于拆卸，清洗和重新装配。

A10 携带式采样器，应全部封闭的、轻量的、易于获得的和能抵抗恶劣的气候，而且能够在广范围环境条件下操作。

A11 能够进行流量比例样品或时间混合样品的采样。

A12 可以调节吸入液体的流速，需要时，还应防止物相分离。

A13 吸入管的最小内径应为 12mm，并装有流线型过滤网，可防止堵塞和固体物蓄积。

A14 分配重复的等分试样到各瓶子中的能力。

A15 对于现场采样——交流、直流电源运转的性能，直流功率要能维持 120h 的运转，以便提供 1h 的样品量。如要求具有防爆性，必须使用气动送样和控制元件。

A16 对于温度和时间敏感的样品，提供在环境气温高达 40℃ 的情况下，可使样品在 24h 期间保持在 4~6℃ 存放的条件。

A17 当分别采集样品时，间歇样品的最小体积为 0.5L。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

本标准主要起草人何金娣。

水质采样 样品的保存和管理技术规定

GB 12999—91

本标准是水质采样标准第三部分。

本标准参照采用 ISO 5667—3：1985《水质——采样——样品保存和管理技术指导》。

1 主题内容与适用范围

本标准适用于天然水、生活污水及工业废水等，当所采集的水样（瞬时样或混合样）不能立即在现场分析，必须送往实验室测试时，本标准所提供的样品保存技术与管理程序是适用的。

2 样品保存

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、生物的作用会发生不同程度的变化，这些变化使得进行分析时的样品已不再是采样时的样品，为了使这种变化降低到最小的程度，必须在采样时对样品加以保护。

2.1 水样变化的原因

2.1.1 生物作用：细菌、藻类及其他生物体的新陈代谢会消耗水样中的某些组分，产生一些新的组分，改变一些组分的性质，生物作用会对样品中待测的一些项目如溶解氧、二氧化碳、含氮化合物、磷及硅等的含量及浓度产生影响。

2.1.2 化学作用：水样各组分间可能发生化学反应，从而改变了某些组分的含量与性质。例如溶解氧或空气中的氧能使二价铁、硫化物等氧化；聚合物可能解聚；单体化合物也有可能聚合。

2.1.3 物理作用：光照、温度、静置或振动，敞露或密封等保存条件及容器材质都会影响水样的性质。如温度升高或强振动会使得一些物质如氧、氰化物及汞等挥

发；长期静置会使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， CaCO_3 及 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等沉淀。某些容器的内壁能不可逆地吸附或吸收一些有机物或金属化合物等。

水样在贮存期内发生变化的程度主要取决于水的类型及水样的化学性质和生物学性质。也取决于保存条件、容器材质、运输及气候变化等因素。

必须强调的是这些变化往往是非常快。常在很短的时间里样品就明显地发生了变化，因此必须在一切情况下采取必要的保护措施，并尽快地进行分析。

保护措施在降低变化的程度或减缓变化的速度方面是有作用的，但到目前为止所有的保护措施还不能完全抑制这些变化，而且对于不同类型的水，产生的保护效果也不同，饮用水很易贮存，因其对生物或化学的作用很不敏感，一般的保护措施对地面水和地下水可有效的贮存，但对废水就不同了。采自不同地点或废水性质不同其保存的效果也就不同，如采自城市污水和污水处理厂的水其保存效果不同，采自生化处理厂的废水及未经处理的污水其保存效果也不同。

由于样品中成分性质不同，有的分析项目要求单独取样，有的分析项目要求在现场分析，有些项目的样品能保存较长时间。

由于采样地点和样品成分的不同，迄今为止还没有找到适用于一切场合和情况的绝对准则。

在各种情况下，存储方法应与使用的分析技术相匹配，本标准规定了最通用的适用技术。

2.2 盛装水样容器的选择及清洗

盛装水样容器材质的选择及清洗是样品保存的首要问题。

2.2.1 对容器的要求

选择容器的材质必须注意以下几点：

2.2.1.1 容器不能引起新的沾污。一般的玻璃在贮存水样时可溶出钠、钙、镁、硅、硼等元素，在测定这些项目时应避免使用玻璃容器，以防止新的污染。

2.2.1.2 容器器壁不应吸收或吸附某些待测组分。一般的玻璃容器吸附金属，聚乙烯等塑料吸附有机物质，磷酸盐和油类，在选择容器材质时应予以考虑。

2.2.1.3 容器不应与某些待测组分发生反应。如测氟时，水样不能贮于玻璃瓶中，因为玻璃与氟化物发生反应。

2.2.1.4 深色玻璃能降低光敏作用。

2.2.2 容器的清洗规则

根据水样测定项目的要求来确定清洗容器的方法。

2.2.2.1 用于进行一般化学分析的样品

分析地面水或废水中微量化学组分时，通常要使用彻底清洗过的新容器，以减少再次污染的可能性。清洗的一般程序是，用水和洗涤剂洗，再用铬酸—硫酸洗液，然后用自来水蒸馏水冲洗干净即可，所用的洗涤剂类型和选用的容器材质要随待测组分来确定。测磷酸盐则不能使用含磷洗涤剂；测硫酸盐或铬则不能用铬酸—硫酸洗液。测重金属的玻璃容器及聚乙烯容器通常用盐酸或硝酸（ $c=1\text{mol/L}$ ）洗净并浸泡一至两天然后用蒸馏水或去离子水冲洗。

2.2.2.2 用于测定农药、除草剂等的样品

一般使用棕色玻璃瓶。因除聚四氟乙烯（PTFT）外的塑料容器会对分析产生明显的干扰，按一般规则清洗（即用水及洗涤剂——铬酸—硫酸洗液——蒸馏水）后，在烘箱内 180°C 下 4h 烘干。冷却后再用纯化过的己烷或石油醚冲洗数次。

2.2.2.3 用于微生物分析的样品

容器及塞子、盖子应经灭菌温度并且在此温度下不释放或产生出任何能抑制牛均活性、灭活或促进生物生长的化学物质。

玻璃容器，按一般清洗原则洗涤用硝酸浸泡再用蒸馏水冲洗以除去重金属或铬酸盐残留物。

在灭菌前可在容器里加入硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）以除去余氯对细菌的抑制作用。（以每 125mL 容器加入 0.1mL 的 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 计量。）

2.3 水样的过滤和离心分离

在采样时或采样后不久，用滤纸滤膜或砂芯漏斗，玻璃纤维等来过滤样品或将样品离心分离都可以除去其中的悬浮物，沉淀、藻类及其他微生物。

在分析时，过滤的目的主要是区分过滤态和不可过滤态，在滤器的选择上要注意可能的吸附损失，如测有机项目时一般选用砂芯漏斗和玻璃纤维过滤，而在测定无机项目时则常用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤。

2.4 水样的保存措施

2.4.1 将水样充满容器至溢流并密封

为避免样品在运输途中的振荡，以及空气中的氧气、二氧化碳对容器内样品组分和待测项目的干扰，为对酸碱度、BOD、DO 等产生影响，应使水样充满容器至溢流并密封保存。但对准备冷冻保存的样品不能充满容器，否则水冻冰之后，因体

积膨胀致使容器破裂。

2.4.2 冷藏

水样冷藏时的温度应低于采样时水样的温度，水样采集后立即放在冰箱或冰-水浴中，置暗处保存，一般于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冷藏，冷藏并不适用长期保存，对废水的保存时间则更短。

2.4.3 冷冻 (-20°C)

一般能延长贮存期，但需要掌握熔融和冻结的技术，以使样品在融解时能迅速地、均匀地恢复其原始状态。水样结冰时，体积膨胀，一般都选用塑料容器。

2.4.4 加入保护剂（固定剂或保存剂）

投加一些化学试剂可固定水样中某些待测组分，保护剂应事先加入空瓶中，有些亦可在采样后立即加入水样中。

经常使用的保护剂有各种酸、碱及生物抑制剂，加入量因需要而异。

所加入的保护剂不能干扰待测成分的测定，如有疑问应先做必要的实验。

所加入的保护剂，因其体积影响待测组分的初始浓度，在计算结果时应予以考虑，但如果加入足够浓的保护剂，因加入体积很小而可以忽略其稀释影响。

所加入的保护剂有可能改变水中组分的化学或物理性质，因此选用保护剂时一定要考虑到对测定项目的影响。如因酸化会引起胶体组分和悬浮在颗粒物上固态的溶解，如待测项目是溶解态物质，则必须在过滤后酸化保存。

对于测定某些项目所加的固定剂必须要做空白试验，如测微量元素时就必须确定固定剂可引入的待测元素的量。（如酸类会引入不可忽视量的砷、铅、汞。）

必须注意：某些保护剂是有毒有害的，如氯化汞 (HgCl_2)、三氯甲烷及酸等，在使用及保管时一定要重视安全防护。

2.5 常用样品保存技术

表 1 列出的是有关水样保存技术的要求，样品的保存时间，容器材质的选择以及保存措施的应用都要取决于样品中的组分及样品的性质，而现实中的水样又是千差万别的，因此表 1 中所列的要求不可能是绝对的准则。因此每个分析工作者都应结合具体工作验证这些要求是否适用，在制定分析方法标准时也应明确指出样品采集和保存的方法。

此外，如果要采用的分析方法和使用的保护剂及容器材质间有不相容的情况，则常需从同一水体中取数个样品，按几种保存措施分别进行分析以求出最适宜的保

护方法和容器。

表 1 常用样品保存技术

(本表内容只是保存样品的一般要求。由于天然水和废水的性质复杂，在分析之前，需要验证一下按下述方法处理过的每种类型样品的稳定性)

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
A 物理、化学及生化分析	pH	P 或 G		现 场		现场直接测试
	酸度及碱度	P 或 G	在 2~5℃暗处冷藏	实验室	24h	水样充满容器
	溴	G		实验室	6h	最好在现场进行测试
	电导	P 或 G	冷藏于 2~5℃	实验室	24h	最好在现场进行测试
	色度	P 或 G	在 2~5℃暗处冷藏	现场、实验室	24h	
	悬浮物及沉积物	P 或 G		实验室	24h	单独定容采样
	浊度	P 或 G		实验室	尽快	最好在现场测试
	臭氧			现场		
	余氯	P 或 G		现场		最好在现场分析, 如果做不到, 在现场用过量 NaOH 固定。保存不应超过 6h
	二氧化碳	P 或 G		见酸碱度		
	溶解氧	(溶解氧瓶)	现场固定氧并存放在暗处	现场、实验室	几小时	碘量法加 1mLmol/L 高 锰 酸 钾 和 2mLmol/L 碱性碘化钾
	油脂、油类、碳氢化合物、石油及衍生物	用分析时使用的溶剂冲洗容器	现场萃取 冷冻至-20℃	实验室 实验室	24h 数月	建议于采样后立即加入在分析方法中所用的萃取剂, 或进行现场萃取

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
A 物理、化学及生化分析	离子型表面活性剂	G	在 2~5℃下冷藏 硫酸酸化 pH<2	实验室 实验室	尽快 48h	
	非离子型表面活性剂	G	加入 40% (V/V) 的 甲醛,使样品成为含 1% (V/V) 的 甲醛溶液,在 2~5℃下冷藏,并使 水样充满容器	实验室	1 月	
	砷		加 H ₂ SO ₄ 使 pH<2 加碱调节 pH=12	实验室 实验室	数月	不能使用硝酸酸化生 活污水及工业废水应 使用这种方法
	硫化物		每 100mL 加 2mL 2mol/L 醋酸锌并加入 2mL 2mol/L 的 NaOH 并冷藏	实验室	24h	必须现场固定
	总氰	P	用 NaOH 调节	pH>2	实验室	24h
	COD	G	在 2~5℃暗处冷藏 用 H ₂ SO ₄ 酸化至 pH<2 -20℃冷冻(一般 不使用)	实验室 实验室 实验室	尽快 1 周 1 月	如果 COD 是因为存 在有机物引起的,则 必须加以酸化 COD 值低时,最好用 玻璃瓶保存
	BOD	G	在 2~5℃暗处冷藏 -20℃冷冻(一般 不使用)	实验室 实验室	尽快 1 月	BOD 值低时,最好用 玻璃容器
	基耶达 氮氮氮	P 或 G P 或 G	用硫酸 H ₂ SO ₄ 酸 化至 pH<2 并在 2~5℃冷藏	实验室	尽快	为了阻止硝化细菌的 新陈代谢,应考虑加 入杀菌剂如丙烯基硫 脲或氯化汞或三氯甲 烷等

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
A 物理、 化学及 生化分析	硝酸盐氮	P 或 G	酸化至 $\text{pH} < 2$ 并在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏	实验室	24h	有些废水样品不能保存,需要现场分析
	亚硝酸盐氮	P 或 G	在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏	实验室	尽快	
	有机碳	G	用 H_2SO_4 酸化至 $\text{pH} < 2$ 并在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏	实验室 实验室	24h 1 周	应该尽快测试,有些情况下,可以应用干冻法(-20°C) 建议于采样后立即加入在分析方法中所用的萃取剂,或在现场进行萃取
	有机氯农药	G	在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏			
	有机磷农药		在 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 冷藏	实验室	24h	建议于采样后立即加入分析方法中所用萃取剂,或在场进行萃取
	“游离”氰化物	P	保存方法取决于分析方法	实验室	24h	
	酚	BG	用 CuSO_4 抑制生化用并用 H_2PO_4 酸化或用 NaOH 调节至 $\text{pH} > 2$	实验室	24h	保存方法取决于所用的分析方法
	叶绿素	P 或 G	$2 \sim 5^\circ\text{C}$ 下冷藏过滤后冷冻滤渣	实验室 实验室	24h 1 月	
	胍	G	用 HCl 调至 1mol/L (每升样品 100mL) 并于暗处贮存	实验室	24h	
	洗涤剂	见表面活性剂				
	汞	P、BG		实验室	2 周	保存方法取决于分析方法
	铝	P	在现场过滤并用	实验室	1 月	滤渣用于测定不可过滤态

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
A 物理、 化学及 生化分析	可过滤铝		硝酸酸化滤液 pH<2(如测定时用原子吸收法则不能用 H ₂ SO ₄ 酸化)			
	附着在悬浮物上的铝		现场过滤	实验室	1 月	
	总铝		酸化至 pH<2	实验室	1 月	取均匀样品消解后测定 酸 化 时 不 能 使 用 H ₂ SO ₄
	钡	P 或 G	见铝			
	镉	P 或 BG	见铝			
	铜		见铝			
	总铁	P 或 BG	见铝			
	铅	P 或 BG	见铝			酸 化 时 不 能 使 用 H ₂ SO ₄
	锰	P 或 BG	见铝			
	镍	P 或 BG	见铝			
	银	P 或 BG	见铝			
	锡	P 或 BG	见铝			
	铀	P 或 BG	见铝			
	锌	P 或 BG	见铝			
	总铬	P 或 G	酸化使 pH<2	实验室	尽快	不得使用磨口及内壁已磨毛的容器,以避免对铬的吸附
	六价铬	P 或 G	用氢氧化钠调节使 pH7~9			
	钴钙	P 或 BG P 或 BG	见铝 — 过滤后将滤液酸化至 pH<2	实验室 实验室	24h 数月	酸 化 时 不 要 用 H ₂ SO ₄ , 酸化的样品可同时用于测钙和其他金属

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
A 物理、化学及生化分析	总硬度		见钙			
	镁	P 或 BG	见钙			
	锂	P	酸化至 $\text{pH}<2$	实验室		
	钾	P	见锂			
	钠	P	见锂			
	溴化物及含 溴化合物	P 或 G	于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冷藏	实验室	尽快	样品应避光保存
	氯化物	P 或 G	—	实验室	数月	
	氟化物	P	—	实验室	若样品是 中性的可 保存数月	
	碘化物	非光化 玻璃	于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冷藏 加碱调整 $\text{pH}=8$	实验室	24h 1 个月	样品应避免日光直射
	正磷酸盐	BG	于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冷藏	实验室	24h	样品应立即过滤并应 尽快分析溶解的磷酸 盐
	总磷	BG	— 用 H_2SO_4 酸化 $\text{pH}<20$	实验室 实验室	24h 数月	
	硒	G 或 BG	用 NaOH 调节 pH >1.1			
	硅酸盐		过滤并用 H_2SO_4 酸化至 $\text{pH}<2$ 于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冷藏	实验室	24h	
	总硅	P	—	实验室	数月	
	硫酸盐	P 或 G	于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下冷藏	实验室	一周	
	亚硫酸盐	P 或 G	在 现 场 按 每 100mL 水 样 加 1mL25% (m/m) 的 EDTA 溶液	实验室	1 周	
	硼及硼酸盐	P	—	实验室	数月	

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
B 微生物分析	细 菌 总 计 数 大 肠 菌 总 数 粪 便 大 肠 菌 粪 便 链 球 菌 沙 门 氏 菌 志 贺 氏 菌 等	灭菌容器 G	2~5℃冷藏	实验室	尽快(地 表水、 污水及 饮用水)	取氯化或溴化过的水 样时,所用的样品瓶 清 毒 之 前, 按 每 125mL 加 入 0.1mL 10%(m/m)的硫代硫 酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以消除 氯或溴对细菌的抑制 作用。 对重 金 属 含 量 高 于 0.01mg/L 的水样,应 在容器消毒之前,按 每 125mL 容 积 加 入 0.3mL 的 15% (m/ m)EDTA
本表所列的生物分析项目,不可能包括所有的生物分析项目,仅仅是研究工作 所常涉及的动、植物种群 C 生物学分析	鉴 定 和 计 数 (1)底栖类 无 脊 椎 动 物——大 样品	P 或 G	加入 70%(V/V) 乙 醇 加 入 40% (V/V)的中性甲醛 (用硼酸钠调节) 使水样成为含 2~ 5%(V/V)的溶液	实验室 实验室	1 年 1 年	样品中的水应先倒出 以达到最大的防腐剂的 浓度
	小样品(如 参考样品)		转入防腐溶液,含 70%(V/V)乙醇、 40%(V/V)甲醛和 甘油,其三者比例 为 100+2+1	实验室		当心甲醛蒸气!工作 范围内不应大量存放
	(2)水中周 丛生物	G	1 份体积样品加入 100 份 芦 格 氏 溶 液。芦格氏溶液, 每升用 150g 碘化 钾, 100g 碘, 18mL 乙 酸 $\rho =$ 1.04g/L, 配 成 水 样,应存放于冷暗 处	实验室	1 年	

1 待测项目		2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
本表所列的生物分析项目,不可能包括所有的生物分析项目,仅仅是研究工作 所常涉及的动、植物种群 C 生物学分析	(3)浮游植物 浮游动物	G	见“水中周丛生物”加 40%(V/V) 甲醛,使成 4%(V/V)的福尔马林或加芦格氏溶液	实验室 实验室	1 年 1 年	若发生脱色则应加更多的芦格氏溶液
	湿重和干重 (1)底栖大型无脊椎动物 (2)大型植物 (3)浮游植物 (4)浮游动物 (5)鱼		于 2~5℃冷藏	现场或 实验室 现场	24h	不要冷冻到 -20℃, 尽快进行分析,不得超过 24h
	灰分重量 (1)底栖大型无脊椎动物 (2)大型植物 (3)悬垂植物 (4)浮游植物	P 或 G	过滤后冷藏于 2~5℃ -20℃保存 -20℃保存 -20℃保存过滤并冷藏 -20℃保存	实验室	6 个月	
	热值测定 (1)底栖大型无脊椎动物 (2)浮游植物 (3)浮游动物	P 或 G	过滤后冷藏至 2~5℃,保存于干燥器皿中	实验室	24h	尽快分析,不得超过 24h
	毒性试验	P 或 G	2~5℃冷藏 冻结至 -20℃	实验室 实验室	36h 36h	保存期随所用分析方法不同

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存 时间	6 建 议
D 放射学分析	P 或 G	有关放射性分析用的样品保存方法所进行的许多研究都表明不可能找到适用于一切情况的保存办法。必须依据分析的类型〔测量总放射性 (α 、 β 、 γ 辐射) 或是测量一个或多个放射性核素的放射性〕。保存这类样品主要的问题在于容器的壁及样品中的悬浮物质的吸附现象以及放射性核素的保存期。因此选择容器很重要, 必要时应进行解吸附处理。通常采用的保存方法既可单独使用亦可结合起来使用。如用 HNO_3 酸化样品至 $\text{pH} < 2$, 或冷冻至 -20°C , 或加入稳定剂	实验室	依赖于放射性核素的半衰期	

注: ①P—聚乙烯; G—玻璃; BG—硼硅玻璃。
②有“—”者表示不采取任何保存措施。

3 水样的管理

样品是从各种水体及各类型水中取得的实物证据和资料, 水样妥善而严格的管理是获得可靠监测数据的必要手段, 本标准规定了水样管理方法和程序。

3.1 水样的标签设计

水样采集后, 往往根据不同的分析要求, 分装成数份, 并分别加入保存剂。对

每一份样品都应附一张完整的水样标签。水样标签的设计可以根据实际情况，一般包括：采样目的，课题代号，监测点数目、位置，监测日期，时间，采样人员等。标签应用不退色的墨水填写，并牢固地贴于盛装水样的容器外壁上。

对需要现场测试的项目，如 pH 值、电导、温度、流量等应按表 2 进行记录，并妥善保管现场记录（见表 2）。

表 2 采样现场数据记录

现场数据记录 采样人员									
采样地点	样 品 编 号	采 样 日 期	时间, h		pH	温度	其他参量		
			采 样 开 始	采 样 结 束					

3.2 水样的运送

装有水样的容器必须加以妥善的保护和密封，并装在包装箱内固定，以防在运输途中破损，包括材料和运输水样的条件都应严格要求。除了防震、避免日光照射和低温运输外，还要防止新的污染物进入容器和沾污瓶口使水样变质。

在水样转运过程中，每个水样都要附有一张管理程序登记卡（见表 3）。在转交水样时，转交人和接收人都必须清点和检查水样并在登记卡上签字，注明日期和时间。

管理程序登记卡是水样在运输过程中的文件，必须妥为保管，防止差错和备查。尤其是通过第三者把水样从采样地点转移到实验室分析人员手中时，这张管理程序登记卡就显得更为重要了（见表3）。

表3 管理程序记录卡片

课题编号			课题名称			样品 容器 编 号	备 注					
采样人员(签字)												
采样点 编 号	日期	时刻	混合样	定时样	采样点 位 置							
转交人签字：		日期 时刻		接收人签字：		转交人签字：		日期 时刻		接收人签字：		
转交人签字：		日期 时刻		接收人签字：		转交人签字：		日期 时刻		接收人签字：		
转交人签字：		日期 时刻		接收人签字：		转交人签字：		备注：				

3.3 实验室对水样的接收

水样送至实验室时，首先要核对水样，验明标签，确切无误时签字验收。如果不能立即进行分析时，则应尽快采取保存措施，并防止水样被污染。

附加说明

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人陈娴文。

本标准由国家环境保护局负责解释。

水质 湖泊和水库采样技术指导

GB/T 14581—93

本标准水质采样标准第四部分。

本标准参照采用国际标准 ISO 5667—4：1987《水质 采样第四部分：湖泊和水库采样指导》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了湖泊和水库采样方案设计、采样技术、样品保存和处理的详细原则。

本标准不包括微生物检验的采样。

本标准适用于湖泊和水库。其主要目的有以下三种：

1.1 水质特性检测

水体长期的质量检测。用于调查研究湖库水质状况及发展趋势。

1.2 水质控制检测

在水体中一个或几个指定的采样点进行长期水质检测。

1.3 特殊情况的检测

当有生物种类或种群发生障碍、死亡或其他异常现象（水华、颜色等）出现时对污染的鉴定和测定。

2 引用标准

GB 6816 水质 词汇 第一部分和第二部分

GB 12997 水质 采样方案设计技术规定

GB 12998 水质 采样技术指导

GB 12999 水质采样 样品的保存和管理技术规定

3 定义

3.1 定点水样

就时间和地点而言，从水体中不连续地随机采集的样品。

3.2 深度样品组

从水体的特定地点的不同深度采集的一组样品。

3.3 平面样品组

从水体特定深度的不同地点采集的一组样品。

3.4 综合样品

3.4.1 深度综合样

从水体的特定地点，在同一垂直线上，从表层到沉积层之间，或其他规定深度之间，连续或不连续地采集两个或更多的样品，经混合后所得的样品。

3.4.2 平面综合样

从水体特定深度的不同地点采集的一组水样，经混合后的样品。

4 采样设备

4.1 材质

采样容器的材质（如不锈钢或塑料）应尽可能不与水发生作用。制造容器的材料在化学和生物方面应具有惰性，使样品组分与容器之间的反应减到最低程度。光可能影响水样中的生物体，并因此产生不希望的化学反应，选材时要予以考虑。

4.2 设备类型

4.2.1 敞开式采样器和表层采样器

敞开式采样器为开口容器，用于采集表层水和靠近表层的水。当有飘浮物质时，不可能采集到有代表性和再现性好的样品。

4.2.2 闭管式采样器

闭管式采样器为装有可遥控操作或自动开合的阀门或闸门的空心体，能够在到达预定水深处迅速关闭，用于采集定点水样或一组样品，或深度综合样品。采样器应装有排气装置，以采集到不与管内积存空气（或气体）混合的水样。在靠近底部采样时，注意不要搅动水和沉积物的界面。有些采样器带有机或遥控脱扣装置，当接触到沉积物时自动关闭。这种采样器特别适合采集靠近沉积物界面的水样。

4.2.3 抽水装置

抽水装置主要有手摇式和电动式两种。使用时用电缆绳将它们放至所要求的深度或者固定在采样位置。

用抽水泵和用闭管式采样器采集生物样时，其结果可能出现差异。泵的类型、泵速、抽水压力、管内的水流速度都会影响样品的采集。不同生物种类也可能对不同类型泵的采样有不同的反应。

5 采样步骤

5.1 采样位置

采样点位布设的选择，应在较大的采样范围进行详尽的预调查，在获得足够信息的基础上，应用统计技术合理地确定。

采样点位的布设应充分考虑如下因素：

- a. 湖泊水体的水动力条件；
- b. 湖库面积、湖盆形态；
- c. 补给条件、出水及取水；
- d. 排污设施的位置和规模；
- e. 污染物在水体中的循环及迁移转化；
- f. 湖泊和水库的区别。

如果需要评价湖（库）流影响，必须采用专门的测量方案。

5.1.1 采样点位的水平分布

5.1.1.1 水质特性的采样点

许多湖泊、水库具有复杂的岸线，或由几个不同的水面组成，由于形态的不规则可能出现水质特性在水平方向上的明显差异。为了评价水质的不均匀性，需要布设若干个采样点，并对其进行初步调查。所搜集到的数据可以使所需要的采样点有效地确定下来。湖库的水质特性在水平方向未呈现明显差异时，允许只在水的最深位置以上布设一个采样点。采样点的标志要明显，采样标志可采用浮标法、六分仪法、岸标法或无线电导航定位等来确定。

5.1.1.2 水质控制的采样点

采样点应设在靠近用水的取水口及主要水源的入口。

5.1.1.3 特殊情况的采样点

在观察到出现异常现象的地点，通常要进行一次或几次采样。采样地点应在报告中清楚地表明，如有可能可采用图示方法。

5.1.2 采样点的垂直分布

由于分层现象，湖泊和水库的水质沿水深方向可能出现很大的不均匀性，其原因来自水面（透光带内光合作用和水温的变化引起的水质变化）和沉积物（沉积层中物质的溶解）的影响。此外，悬浮物的沉降也可能造成水质垂直方向的不均匀性。在斜温层也常常观察到水质有很大差异。基于上述情况，在非均匀水体采样时，要把采样点深度间的距离尽可能缩短。采样层次的合理布设决定于所需要的资料和局部环境。初步调查可使用探测器（如测量温度、溶解氧、pH 值、电导、浊度和叶绿素的荧光）。探测器可提供连续的或短间隔的检测。错开采样深度可显示出全部垂直的不均匀性。采样方案一旦确定，就要严格地执行。采样过程中如果变动了方案，所测得的数据就缺乏可比性。当湖、库沿水深方向水质变化很大时，可使用一组采样器同时进行采样。

5.2 采样频率和采样时间的选择

湖泊和水库的水质有季节性的变化，采样频率取决于水质变化的状况及特性。

通常，对于长期水质特性检测，可根据研究目的与要求取合理的监测频率，采定点水样的间隔时间一个月是允许的；对于水质控制检测，采样时间间隔可以缩短到一周，如果水质变化明显，则每天都需要采样，甚至连续采样。

此外，对于在一天内的某一时刻经常发生明显变化的水质，而变化趋势的检测又很重要时，采样应在每天的同一时刻进行，以减少时间因素对水质检测带来的影响。如果日内变化具有特殊意义，建议每隔 2~3h 采一次样。

5.3 采样方法的选择

采样方法的选择取决于采样方案所规定的目的。特殊情况的采样，或以水质控制为目的的采样在大多数情况下采集定点水样。如监测水质特性，可使用一组定点水样，也可以用综合样。单独分析一组定点水样费用太高，为了降低分析费用，常常把定点水样混合后分析。综合样只能表示平均值，不能显示极端情况下的状况和质量的变化范围。比较合理的办法是在短的时间间隔内取综合样与较长的时间间隔内取一组定点水样，将两种采样方法结合起来。

5.4 样品的运输、固定和保存

因气体交换、化学反应和生物代谢，水质变化很快，因此，送往实验室的样品

容器要密封、防震、避免日光照射、过热的影响。当样品不能很快地进行分析时，样品需要固定、妥善保存。短期贮存时，可以于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冷藏，较长时间的贮存应将样品冷冻至 -20°C 。样品冷冻过程中，部分组分可能浓缩到最后冰冻的样品的中心部分，所以在使用冷冻样品时，要将样品全部融化。也可以采用加化学药品的方法保存。但应注意，所选择的保存方法不能干扰以后的样品检验，或影响检测结果。

在现场测定记录中要记录所有样品的处理及保存步骤，测量并记录现场温度。一些物理参数如 pH 值应现场测定，或者尽快测定。

6 安全保护

为了保证工作人员、仪器的安全，必须考虑气象条件；在大面积水体上采样时，所用船只要坚固，要使用救生圈和救生绳；在冰层覆盖的水体采样之前，要仔细检查薄冰层的位置和范围；要选择任何气候条件下都能方便地进行频繁采样的地点，尽可能避免从不安全的湖岸等危险地点采样。

7 样品的识别和记录

应记述每一个采样点的情况。在进行长期采样过程中，条件不变时，就不必每次采样都重复说明，仅叙述现场进行的检测和容易变化的条件，如气候条件和观察到的异常情况。

因某种特殊原因采样时，应给出详细资料，包括采样原因及所采取的保存方法。报告中应包括一个示意图。报告示例见附录 A。

附 录 A
湖泊和水库采样报告
(补充件)

日期：_____年_____月_____日

湖库名称：_____ 采样点位置：_____

采样原因：_____

采样点的特征：_____

采样时间：开始_____ 结束_____

采样方法：_____ 30 _____

深度样品组，数量_____ 其深度各为_____ m

深度综合样：在_____ m 和_____ m 之间采样

采样点观察：

有、无冰层_____ 冰厚_____

水颜色_____ 臭味_____

浊度_____

水生植物_____

飘浮物_____

地区天气情况：

气温_____

风力_____

风向_____

云量 (%) _____

备注：_____

记录人_____

附录 B
现场测定记录
(补充件)

[illegible]

样品的处理及保存情况:

测定人 记录人

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人刘振庄、陈佩璇。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 河流采样技术指导

HJ/T 52—1999

前 言

本标准等效采用国际标准 ISO 5667—6：1990《水质—采样—第 6 部分：河流和溪流采样指导》。

本标准的附录 A、附录 B 都是标准的附录。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 河流采样技术指导

本标准是水质采样标准第五部分。

1 主题内容与适用范围

本标准确立了评价河流水质的物理、化学和微生物特性时的采样方案设计、采样技术、样品的保存和管理的基本原则。本标准不适用于人海河口区，对于运河和其他水流不畅的内陆水体可酌情使用。

沉积物和生物群的检验需用专门的采样方法，不包括在本标准之内。

选择采样方法时，首先要明确采样目的。河流的采样目的，通常有以下几种：

- (1) 评价河流水质；
- (2) 确定河水能否用于饮用水源；
- (3) 确定河水能否用于农用水，如喷灌和畜禽用水等；
- (4) 确定河水维持和发展渔业的适宜性；
- (5) 确定河水对娱乐用途的适应性，如水上运动和游泳等；
- (6) 研究污水排放或偶然泄漏对承纳水体产生的影响；
- (7) 评价土地的利用对河流水质造成的影响；
- (8) 评价河底沉积物中污染物的积累和释放对水生生物和沉积物的影响；
- (9) 研究抽水、河水调节与河水输送对河水的理化性质和水生生物的影响；
- (10) 研究河流上拦河堰（坝）的设置与拆除等构筑工程对水质的影响。

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。

GB 12997—1991 水质 采样方案设计技术规定

GB 12998—1991 水质 采样技术指导

GB 12999—1991 水质采样 样品的保存和管理技术规定

GB/T 14581—1993 水质 湖泊和水库采样技术指导

GB 6816—1986 水质 词汇 第一部分和第二部分

ISO 555-1: 1973 明渠中液流的测量—稳流测量的稀释法—第 1 部分 恒流注射法

ISO 555-2: 1987 明渠中液流的测量—稳流测量的稀释法—第 2 部分 积分法

ISO 555-3: 1982 明渠中液流的测量—稳流测量的稀释法—第 3 部分 恒流注射法和放射示踪剂积分法

ISO 748: 1979 明渠中液流的测量—速度面积法

ISO 1070: 1973 明渠中液流的测量—斜速面积法

3 定义

本标准采用下列定义：

3.1 河流：沿着限定河槽连续、或间歇地流入洋、海、湖、内陆洼地、沼泽或其他水道的天然水体。

3.2 采样：为检验各种规定的水质特性，从水体中采集具有代表性水样的过程。

3.3 代表性样品：所采样品能代表采样地点的水质特性。

3.4 自动采样：采样过程中不需人介入，通过仪器设备能按预先编制的程序进行间歇或连续地采样。

3.5 等动力采样：流动水的采样技术。采样时，水流进入采样头的采样嘴的流速等于紧临采样头的水流速度。

3.6 随机采样：采样过程中，获得被测物不同浓度值的几率，正好为研究对象中被测物的概率分布所给定的概率。

3.7 系统采样：最常见的非随机采样方式。采样时，按预定的间隔采样，常为等时间采样。

3.8 采样地点：从水体中采集水样时的大体位置。

3.9 采样点：采样区域内的准确的采样位置。

4 采样设备

4.1 器材

在大多数采样情况下，可使用聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、不锈钢和玻璃材质

的容器。玻璃瓶的优点是内表面易清洗，在采微生物样品时，采样前可以灭菌。

在测定有机组分时应使用玻璃容器。当所采集的样品的待测组分为玻璃的主要成分，如钠、钾、硼及硅和痕量金属杂质时，最好选用聚乙烯容器。可是，聚乙烯容器不适用于采集分析某些痕量金属的样品（如汞），当预先试验表明容器的污染水平可以接受，方可使用聚乙烯容器。

用玻璃瓶贮存带弱缓冲的水时，不应采用钠玻璃瓶，而宜选用硼硅玻璃容器。

4.2 采样器类型

4.2.1 表层采样器

与水质化学分析相关的采样，可把敞口容器（如吊桶或瓶）浸没于河流表层水下采集。当采集规定深度样品或采集溶解性气体样品时，要用能够密闭的采样器。

采集表层水样检验微生物（特别是细菌学的）时，使用容积不少于 250mL 带螺旋盖、磨口玻璃或其他灭菌过的塞子的玻璃瓶，覆盖薄的铝箔于盖（或塞）上。使用螺旋盖时应衬耐 121℃ 的湿热灭菌或 160℃ 干热灭菌的硅橡胶衬垫。

4.2.2 密封浸入式装置

密封浸入式装置是由充满空气（或惰性气体）的密闭容器组成，用缆绳将其下放到所要求的深度，然后打开密封装置（如环形塞），用水取代空气（或惰性气体）。如果把适宜的样品瓶置于装置内部（如双瓶溶解气体采水器），就可用于溶解性气体的采样，这种装置主要适用于规定深度的采样。

4.2.3 开管或圆筒装置

这种类型的装置由管或圆筒组成，两端装有折页或阀门，装置下放时，折页或阀门打开，水流自由通过，提升时则关闭。这样的装置适用于死水或低流速的河流采样。

混合式采样装置为水平的开管式装置，便于等动力采样，适用于流速快的河流采样。

4.2.4 抽吸装置

通常被认为是一种方便的采集水样方法。抽吸系统由浸入水中的吸水管和蠕动泵组成。

4.2.5 自动采样装置

自动装置能连续采样或在无人照管下采集一组样品。特别适用于混合样品和研究水质随时间变化时的情况。

自动采样装置有连续和间歇式两种类型。可按时间或流量比例原理操作。选择哪种类型的设备取决于特定的采样要求,例如,为了评价河流中被溶解痕量金属的平均负荷,最好使用带蠕动泵系统的连续比例流量装置。

5 采样步骤

5.1 采样点的选择

选择采样点时,需要考虑以下三方面的内容:采样断面的选择,在断面上确定采样垂线,然后确定采样点。

5.1.1 采样断面的选择

采样断面的选择与采样目的有关,污水排放特性的测定常常要求准确的采样地点,而在表征河流流域性质时,仅需给出大致的采样断面的位置。

对于单一功能的采样,采样断面的选择相对比较容易,可选择适宜的桥梁。当上游排放污水或有支流汇入时,采样断面应设在已充分混合的下游。用于监测供水取水点的站,可以定在一个有限的范围内,即非常接近取水点。

选择采样断面应考虑以下因素:

5.1.1.1 混合

当支流或污水的汇入影响到特定区域的水质时,至少需要布设两个采样断面,一个在汇合点的上游(对照断面),另一个在足够远的下游,以保证河水与汇入水的完全混合(控制断面)。

污水与河水充分混合所需要的距离,在很大程度上取决于河道的自然特性。

河道中水流在三维空间进行混合:

- a) 垂直混合(水深方向上的混合);
- b) 横向混合(河宽方向上的混合);
- c) 纵向混合(按流向方向的混合,使水质均一化)。

在选择采样断面和采样点时,需要研究水流在三维空间达到混匀的距离,该距离受水流速度的影响。研究混合过程时,可使用染料示踪和电导测量技术。

排放到大多数河流中的污水,在一公里之内可以完全达到垂直混合,这时,可在垂直方向的任意深度布设一个采样点。在慢流速的河流中,即使受温度和密度影响出现热分层,通常也只布设一个采样点,在有些情况下,则需要进行分层程度一的调研,以确定在垂直方向布设的采样点数。

横向充分混合的距离与河流的相对弯曲度、河床宽深比、水流速度分布有关，通常达到混合均匀的距离需几公里或更长的距离。为了采集有代表性的样品，需要在污水排放和支流汇合的下游若干地点的断面上设两个或更多的采样点。

纵向混合距离的研究，对选定采样频率很重要，为了采集有代表性的样品，在靠近无规律排放口下游选定的采样频率，应比在一定距离的下游达到很大程度的纵向混合的采样频率要高。

测定混合距离的方法有实测法和计算法。实测法是在需要测量的河流断面上等距离地设若干条垂线，在垂直方向上布设不同深度的测点，同步取样测定水质参数；计算法，建议用公式（1）近似计算达到完成混合（不均匀度不超过1%）的距离。

$$L = \frac{0.13b^2c(0.7c + \sqrt{g})}{gd} \quad (1)$$

式中：L——达到混合的距离，m；

b——河段的平均宽度，m；

c——河段谢才（chezy）系数，其适用范围为（ $15 < c < 50$ ）；

g——重力加速度， m/s^2 ；

d——河段的平均深度，m。

5.1.1.2 移动时间

移动时间常常与采样位置的选择有关，在追踪某些组分或污染物，特别是追踪间歇污染源的某些组分的信息而布设采样断面时，需要掌握污染物在河道内移动的状况。

移动时间的信息对研究不稳定组分在河水中变化的速率很重要。如在水体的自净过程中，可用移动时间计算动力学速率系数。

测定移动时间，可以使用水面浮标、示踪物和仪器测量流速等方法。

至少应测量五个不同的流量值，用得到的移动时间和相应的流量作图，用外推或内插法算出其他移动时间。当外推值超出流量测量值的10%，外推法就不能提供准确的移动时间数据。

5.1.2 采样点的选择

最好避免在水体中待测物分布不均匀的地点采样，如果所选择的地点有特殊意义，要在三维空间对不均匀的性质和程度进行检验。如果检验结果表明待测物分布

均匀,可任意布设一个采样点。否则,为了采集有代表性的样品,要在采样断面上布设适当多的垂线和采样点。

把采集的单个样品混合,得到一个混合样,这种混合样仅代表采样断面的质量,但不能提供采样点之间水质的变化状况。在分析溶解性气体和挥发性组分时不能使用混合样。

采样点应设在水质发生明显变化或者河流有重要用途的地点,例如汇流口、主要污水排放口和引水处。

5.2 采样频率和采样时间

采样频率和时间应以统计学为基础。在采样方案中要明确规定允许差值的范围,按方案所得到的结果,在规定的允许差范围内,对所需要的数据作出评价。

当存在周期性和其它持续性变化时,用有规则的采样评价平均浓度比随机采样更准确,但采样间隔要短,使其足以显示出相邻样品之间的变化。

系统采样时,必须保证采样频率不与系统中天然的或其它基于时间效应的周期相一致。

在河流系统中,有时水质存在着如日、月和年的周期性变化,为了评价这些变化的性质,应仔细选择采样时间。如果这些循环不持续或者这些变化幅度明显小于随机变化,就可以选择任意的采样时间,或在整个研究期间有计划地安排采样时间,使样品均匀分布。否则,应选择一个周期的不同时间段采集样品,如果需要得到最高或最低浓度的样品,则要在对应的时间采样。

5.3 采样方法的选择

5.3.1 用于物理化学检测样品的采集

在表层水下采样时,通常把容器(敞口瓶或桶)浸入河流中取水,然后将样品再注入样品贮存容器,亦可直接用样品贮存容器采样。除非有特殊的分析要求,采样时应避免采到表面膜。

从规定的深度采样时,应使用密封浸入式装置,开管或圆筒装置。

用于河流的采样设备要仔细选择和安装。避免碎屑堵塞进水口,进水口要用大、小二种孔径的网(如不锈钢丝网)保护,并要经常检查,清除聚集的碎屑,要求采样器的进口对水流保持最小的阻力。在露天安装设备时(如岸边),要防止遭受破坏和温度剧烈变化的影响。

当用泵采集检验水中溶解性气体时,潜水泵优于抽吸式泵,抽吸式泵在操作时

产生负压，易使溶解性气体逸出和悬浮物上升到表层，如果采用这种类型的泵，应把开始抽入的水样弃去。在使用手提式自动蠕动泵采样时，也存在同样的情况。因此，采溶解性气体样品时，应使用密封浸入装置。

此外，还可能存在采样系统本身的污染，其中包括泵部件材质的污染，当存在这个问题时，管道应当采用由惰性材料或硅橡胶管做成的蠕动泵。泵管道中的细菌和藻类的繁殖会给采样带来困难，要经常清洗或采取其它适宜的手段清除。另外，当选择管道系统的材质时，还应考虑由不同类型管道带来的有机物质的潜在污染。

当抽吸速度很低时，由于受重力的影响，样品中的悬浮物浓度可能降低，所以在检测悬浮物质时，不能使用低的泵速，这就限制了常常通用于许多自动采样设备的低功率蠕动抽吸泵的使用。等动力采样是理想的，在采样管的入口处水的线流速要限定为 $0.5 \sim 3.0 \text{ m/s}$ 。

采集不溶物样品时，为了采到有代表性的样品，使用等动力采样，操作时把采样系统的进口直接对准水流方向。

在水位变化明显的地点，可将采样装置或抽水管安装在浮台上，使采样更为方便，但是浮台易损坏。其他可选用的方法有：使用潜入式进水管，进水管用浮标（或类似装置）浮起，用固定于河床重物上的软管将采样装置同进水管连接起来；作为长远安排，可将采样装置同固定的多点入口连接，这样的装置可在许多适宜的深度进行特定目的的采样，但这种方法耗费较大。

5.3.2 微生物检验样品的采集

采集微生物样品时（如细菌学的），应使用清洁的灭菌过的样品瓶。在注入样品前，瓶塞要包一张金属箔，要保护好样品瓶。采样时，将包有金属箔的塞夹在手上，要特别小心，防止手污染瓶塞和瓶口。注入样品时，样品瓶不要冲洗，注入样品后迅速盖好瓶塞。采样时手持瓶底，瓶口朝下浸入水中约 0.3 m ，将瓶倾斜，使瓶口微微向上直接对准水流方向，这样在大多数情况下，被手接触过的水流不会进入样品瓶中。不过，在湍流条件下易产生污染，遇到这种情况时，倒掉所采集的样品，重新选择湍流小的地点采集样品。也可将瓶子缚在夹子或棍上采样。在规定的深度采样时，也可以使用灭菌过的专用采样装置。

5.4 样品的运输、固定和保存

从远离实验室的河流采样，样品的运输、固定和保存等条件尤其重要。有关指导见 GB 12999。

此外应强调下列注意事项：

在某些应用于涉及可溶性组分评价的采样时，如河水中的痕量金属，采样后必须尽快（最好在采样现场）利用过滤等技术把“溶解物”和“不溶物”分开，这样可以使采样后可能发生的组分变化降至最小。

用作滤膜的物质种类很多，除玻璃纤维和聚碳酸酯外，还有其他材质的纤维滤膜。玻璃纤维滤膜的优点是不易堵塞，能提供相似的过滤效率。滤膜的通用孔径为 $0.45\mu\text{m}$ ，视其采样目的和待测物的不同也不排除其他的滤膜孔径。无论用何种介质过滤，报告分析结果时，建议使用“滤过的”物质（标出所用滤膜的孔径），而不用“溶解的”物质表达。

因气体交换、化学反应和生物代谢，样品质量变化很快。因此，送往实验室的样品容器要密封、防震，避免日光照射和过热。当样品当天不能分析时，根据相应标准分析方法的要求，对样品进行固定、妥善保存。短期（最长 24h）贮存时，可以于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 冷藏，长时间（大于一个月）的贮存应将样品冷冻至 -20°C 。样品冷冻过程中，部分组分可能浓缩到最后冰冻的部分，所以在使用冷冻样品时，要将样品全部融化。应该指出，样品的冷冻可能因沉淀或在沉淀物质上的吸收、吸附导致待测物（例如磷酸钙和硫酸钙）的损失。样品融化时，溶解常常不完全，可能产生错误的结果，这种情况对磷酸盐、农药、多氯联苯尤其严重。

也可以采用加化学品的方法保存。但应注意，所选择的保存方法不能干扰以后的分析检验。

在加入固定剂的情况下，所用容器不能用被采的河水冲洗。如果样品瓶事先已被清洗，或用前已干燥过，预冲洗就没有必要了。

在现场测定记录中要记录所有样品的处理及保存步骤，测量并记录现场温度。一些物理和化学参数如 pH 值应现场测定，或者尽快测定。

5.5 质量控制措施

需要用专门的质量控制和检验程序对采样方法进行定期地考查，特别需要对样品的运输、固定和贮存方法进行考查。质量控制可采取对采样仪器设备的校准和检定、现场空白检验、采集平行样品和加标回收试验等方法。应对所有采样方法按特定设计采用现场质检和审查步骤定期进行试验，以检验这些方法的有效性。

6 安全保护

采样时要注意以下情况的安全：

在任何气候条件下，能方便地到达采样地点非常重要，如果到达采样地点的安全得不到保证，即使该地点有意义，也应舍去。

当涉水进入河流中采样时，要考虑可能存在的软泥、流沙、深坑和急流所带来的危险。为了保证安全，涉水时要用测量杆或者类似的探测工具。当情况不明时，应把安全绳系在河岸的固定目标上。

如果采样地点偏僻或邻近深水区域，一个人采样时，应使用救生圈、信号旗及联络装置等相应的安全措施。

在许多河流的采样地点必须考虑细菌、病毒和动物的危害。

7 样品的标识和记录

为了使随后的分析结果能得到正确的解释，样品贮存器的标志应清楚，与样品有关的所有细节应记录在样品瓶的标签上。样品标签可根据实际情况设计，一般包括：采样目的、课题代号、采样点位置及名称、采样时间、采样人员等。为了便于识别，样品贮存器通常采用编号，并用相应的样品单记下采样的有关细节。标签和样品单的填写应在采样时完成。

采样报告的表格取决于采样目的，采样报告见附录 A。

附 录 A
(标准的附录)
河流采样报告

日期：_____年____月____日

河流名称_____

采样地点的描述_____

采样点_____

采样时间：开始_____结束_____

采样器名称_____

水体外观、状况_____水温_____

样品的外观：

水和悬浮物的颜色_____悬浮物的性质和量_____

透明度_____嗅味_____

地区天气情况：

水 温_____

降水量_____

云 量_____

日 照_____

备 注_____

记录人_____

附 录 B
(标准的附录)
水样采集记录表

河流名称 断面 采样时间

采样点名称	编号	水文参数			水质参数,mg/L					
		流量 m ³ /s	流速 m/s	水位 m	水温 ℃	pH	溶解氧			

采样人员_____

接 样 人_____

地下水质检验方法

水样的采集和保存

DZ/T 0064.2—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了地下水样品的采集和保存方法。

本标准适用于地下水样品的采集和保存。

2 采样容器的选择与洗涤

2.1 采样容器

容器材料对样品组分的稳定性有较大的影响。选用何种容器，要根据待测组分的性质而定。

2.1.1 原样 是指采取水样时，不加任何保护剂而保存于容器中的样品。要求用硬质玻璃瓶或无色聚乙烯塑料瓶取样。测定硼的水样，必须用聚乙烯塑料瓶取样。

2.1.2 碱化水样 是指采取水样时，加碱碱化至 $\text{pH} \geq 12$ 的水样。采样容器应用硬质玻璃瓶。

2.1.3 酸化水样 是指采取水样时，要加入酸酸化的样品。要求用无色聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶取样。测定有机农药残留量的水样，必须用硬质玻璃瓶取样。

2.2 容器的洗涤

2.2.1 新启用的硬质玻璃瓶和聚乙烯塑料瓶，必须先用硝酸溶液（1+1）浸泡一昼夜后，再分别选用不同的洗涤方法进行清洗。

2.2.2 硬质玻璃瓶的洗涤 先用盐酸溶液（1+1）洗涤，然后用自来水冲洗，最后用蒸馏水冲洗。

2.2.3 聚乙烯塑料瓶的洗涤 先用盐酸或硝酸溶液（1+1）洗涤，也可用 10% 的氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液洗涤，然后再用自来水冲洗，最后用蒸馏水冲洗。

2.2.4 对采集供测定痕量金属元素用的水样瓶，在经上述方法洗涤后，再用不含待测痕量元素的蒸馏水浸泡一昼夜，然后按测定待测元素相同的方法进行检验，检查合格的瓶子应用干净塑料袋装好，防止外来污染。

2.2.5 采样容器应专项专用，严禁它用。

3 采样方法和要求

3.1 采集的水样应均匀，具有代表性。取样时，先用待取水样将水样瓶涮洗 2~3 次，再将水采集于瓶中。所采集的水样不得受到任何污染。

3.2 对于自喷的泉水，可在涌水处直接采样。从抽水井取样时，应先开动水泵将停滞在抽水管内的水抽出，并用新鲜水更换 2~3 次之后再取样。为取样专门开凿钻井时，应尽量不用水冲洗钻孔。并待停钻且井内水位稳定后再进行取样。如果钻孔用水冲洗过，必须先抽水，然后再取样。深井、定深和分层取样时，应采用专门器具。

3.3 取平行水样时，必须在相同条件下同时采集，容器材料也应相同。

3.4 采集的每个样品，均应在现场立即用石蜡封好瓶口，并贴上标签。标签上应注明样品编号、采样日期、水源种类、岩性、浊度、水温、气温如加有保护剂，则应注明加入的保护剂的名称及用量和测定要求等。

4 水分析类型及其测定项目

4.1 简分析 其项目有 pH 值、游离二氧化碳、氯离子、硫酸根、重碳酸根、碳酸根、氢氧根、钾离子、钠离子、钙离子、镁离子、总硬度及溶解性固体总量等。采样体积为 0.5~1L。

4.2 全分析 其项目除简分析项目外，另增加铵离子、全铁（二价铁离子和三价铁离子）、亚硝酸根、硝酸根、氟离子、磷酸根、硅酸及化学需氧量等项目。采样体积为 1~2L。

4.3 专项分析 指根据地质工作和用水目的，需要分析全分析项目以外的其他项目，如气体成分、微量元素、有毒有害组分、有机物、放射性元素及同位素等。

4.4 现场分析 水中某些极易变化的成分如 pH、游离 CO_2 、 NO_2^- 、Eh 和水的某些物理指标等，要在现场进行测定。

碳酸和重碳酸型泉水中的游离二氧化碳、重碳酸根、pH、钙、镁、铁（二价

和三价)等,只有在现场进行测定,才能获得准确的结果。

5 水样的保存方法和要求

由于水中化学组分极易发生变化,采样时必须根据欲测组分的性质,选择适宜的保存样品方法。应当指出,这些保存水样的方法只能延缓样品中的物理、化学及生物作用,而不能控制其完全不发生变化。

5.1 原水样

有些待测组分,不需或不能采用向样品中加入化学试剂的方法来保存。在目前不具备冷冻或深冻保存的条件下,只能控制从采样到测定的时间间隔。

5.1.1 测定亚硝酸根、游离二氧化碳、pH 值等项目的样品,如限于条件不能在现场测定时,则要求采样后立即送实验室。实验室在收到水样的当天,开瓶立即测定,并在 1 天内全部测定完毕。

5.1.2 测定铵、化学需氧量(COD)的样品,采好后立即送实验室;实验室收样后,必须在 3 天内测定完毕。

5.1.3 测定溴、碘、氟、氯离子、重碳酸根、碳酸根、氢氧根、硫酸根、硝酸根、硼、钾、钠、钙、镁、砷、钼、硒、铬(六价)及硅酸(小于 100mg/L)等项目的样品,采好样后应尽快送到实验室;实验室必须在 10 天内分析完毕。

5.2 酸化水样

供测定微量金属元素及磷酸根、硅酸(大于 100mg/L)等项目。取容积为 1L 的清洁硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶,先用经 0.45 μ m 滤膜过滤的待测水样涮洗 2~3 次,然后加入硝酸溶液(1+1) 5mL。再把过滤后的水样装入取样瓶中,摇匀,应使水样 pH 小于 2。用蜡封好瓶口,送实验室分析。实验室收样后,必须在 10 天内分析完毕。

供测定 As、Mo、Se 的水样,应经 0.45 μ m 滤膜过滤后加盐酸酸化,使 pH $\leq$ 2,约需 500mL,装入硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶中。

水样瓶盖,绝不能用橡皮塞,密封时严禁用橡皮膏缠封;进行采样时,采样人员禁止使用护肤化妆品,以防污染。

5.3 碱化水样

供测定挥发性酚类和氰化物用。用 1L 硬质玻璃瓶取满水样,立即加入 20%氢氧化钠溶液 5mL(或固体氢氧化钠 1g),摇匀,使水样 pH 大于 12,用石蜡密封,

在阴凉处保存。在 24h 内送到实验室，并在 43h 内分析完毕。

5.4 测定高铁和亚铁的水样

要求测定二价和三价铁时，须用聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶取水样 250mL，加硫酸溶液 (1+1) 2.5mL，硫酸铵 0.5~1.0g，用石蜡密封瓶口，送实验室检测，允许存放时间最多不得超过 30d。

5.5 测定侵蚀性二氧化碳的水样

测定侵蚀性二氧化碳的水样，应在采取简分析或全分析样品的同时，另取一瓶 250mL 的水样，加入 2g 经过纯制的大理石粉末（或碳酸钙粉末），瓶内应留有 10~20mL 容积的空间，密封。与原水样同时送检。

5.6 测定硫化物的水样

在 500mL 的玻璃瓶中，先加入 20% 乙酸锌溶液 10mL 和氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$] 1mL，然后将瓶装满水样，盖好瓶盖，反复振摇数次，再以石蜡密封瓶口，贴好标签，注明加入乙酸锌溶液及氢氧化钠溶液的体积，送检。

5.7 测定汞的水样

用硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶，取水样 500mL，加浓硝酸 25mL，重铬酸钾 0.25g。摇匀，密封，送检。允许保存时间 7d。

5.8 测定有机农药残留量的水样

取水样 3~5l 于硬质玻璃瓶中（不能用塑料瓶），加硫酸 [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 5\text{mol/L}$] 10mL 酸化，使水样 $\text{pH} \leq 2$ ，摇匀，密封，低温保存。

5.9 气体样品的采集，

5.9.1 逸出气体样品的采集 水中逸出气体样品的采取，一般用排水集气法（如图 1 所示），将连接在集气管 2 上的漏斗 1 沉入水中，待水面升到弹簧夹 5 以上时关闭弹簧夹 5；再将注满水的下口瓶 3 提升，使水注入集气管 2 中。待集气管 2 充满水后（不得留有气泡），关闭弹簧夹 4 和 6；再将下口瓶 3 注满水，并放在低于集气管 2 的位置，将漏斗 1 移至水下气体逸出处，打开弹簧夹 4 和 5，气体即沿漏斗 1 进入集气管 2 内；待集气管 2 中的水被排尽后，关闭弹簧夹 4 和 5。这样，集气管中便收集好待测气体，将集气管封好后，立即送实验室分析。

还可另用一种装置采集气体样品。选一 250mL 的玻璃瓶 4，配一漏斗 1 和橡皮塞 5；在橡皮塞 5 上钻两个圆孔，分别插入末端带胶皮管及弹簧夹的两支玻璃管 6、7，一支玻璃管与漏斗 1 相连（见图 2）。采样时，先将玻璃瓶 4 注满水（不得

留有空气), 夹上弹簧夹 2、3; 然后, 将玻璃瓶 4 倒置于水中, 并将漏斗 1 对准水底气体逸出处, 打开弹簧夹 2、3; 待气体快要充满玻璃瓶时 (瓶中要保留约 10mL 水样), 关上弹簧夹 2、3, 拔去漏斗 1, 扎紧橡皮管, 并立即用蜡密封瓶口, 将玻璃瓶倒置于木箱中, 送实验室分析。

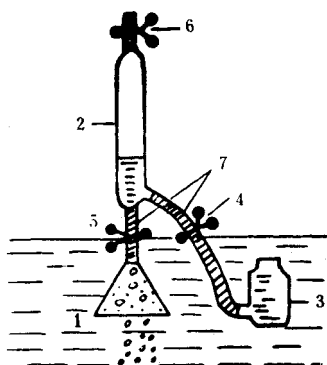


图 1 逸出气体采样装置

1—漏斗; 2—集气管; 3—下口瓶;
4、5、6—弹簧夹; 7—橡皮管

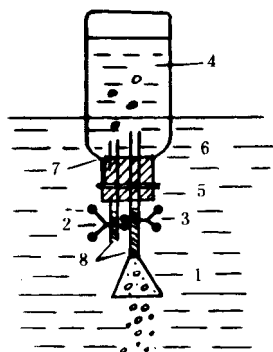


图 2

5.9.2 溶解气体样品的采集与分离 溶解气体试样, 一般在现场采用真空法分离采集。其取样装置如图 3a 所示。取一个 5L 的玻璃瓶 2, 配一打有两个孔的橡皮塞 3, 其中插有紫铜管 8、9; 一根紫铜管下端接有橡皮球胆 1。在玻璃瓶 2 的 3000mL 处作一标记。在取样和分离溶解气体前, 应检查玻璃瓶是否密封。其方法是:

向瓶中注入 50mL 水样, 塞紧瓶塞 3, 夹紧弹簧夹 5, 打开弹簧夹 6, 用真空泵抽尽球胆中的空气; 再关闭弹簧夹 6, 打开弹簧夹 5, 将玻璃瓶内抽成真空 (抽到瓶中水沸腾冒泡, 直至不再冒泡为止); 关闭弹簧夹 5, 将瓶倒置; 如瓶子完全密封, 则无气泡逸出水面; 反之, 则表明漏气, 须查明原因并处理后, 重新抽真空。密封性检查后即可进行溶解气体的分离。将橡皮管 10 (管中应预先充满待分离水样, 以防空气进入瓶中) 插入待分离水样中, 打开弹簧夹 5 将水样引入瓶 2 中; 当水样体积达 3000mL 标记处时, 关闭弹簧夹 5, 拔掉橡皮管 10, 同时与事先已充满水样的排水集气装置 (图 3b) 上的 11 连接 (注意; 防止连接管中留有气泡); 打开弹簧夹 6, 使大气进入球胆, 此时, 分离出来的溶解气体集中于瓶颈处。打开弹

簧夹 5 和集气管 11 的上下旋塞 15、16（旋塞上应涂以高真空油脂），借助降低下口瓶 12 的位置，将管颈处的溶解气体引入集气管 11 中（集气管的容积应与水样中溶解气体的多少相匹配），待溶解气体完全抽出后，关闭弹簧夹 5 及集气管的旋塞 15、16。进行上述操作一次，水中溶解气体尚不能完全分离。因此，须用真空泵再次将球胆抽成真空。此时，瓶中水样又恢复到 3000mL 处，瓶中再次形成低压；依上述重复操作一次，将分离出的溶解气体收集在集气管中。如此反复分离 3~5 次，则可基本上将溶解气体分离完全。然后将集气管用石蜡密封，贴上标签，注明水温、大气温度、取样时气压、溶解气体体积及取样毫升数，速送实验室分析。

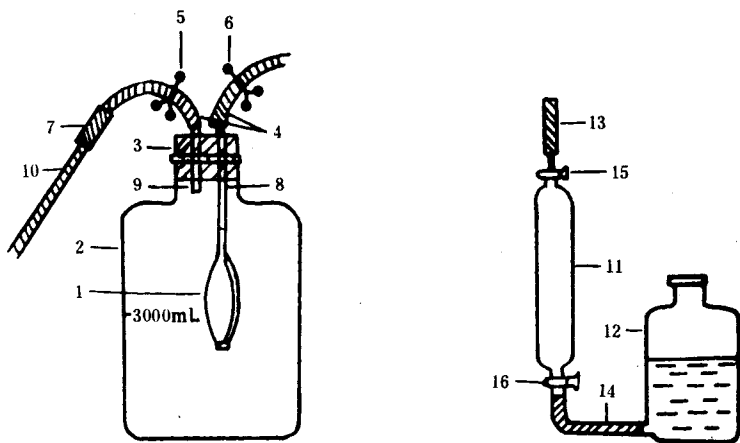


图 3 溶解气体采样装置

1—橡皮球胆；2—玻璃瓶；3—橡皮塞；

4、10、13、14—橡皮管；5、6—弹簧夹；7—橡皮管接头；

8、9—紫铜管；11—集气管；12—下口瓶；15、16—集气管旋塞

5.10 测氨水样的采取

用玻璃扩散器（见图 4）直接从水源处取样。取样时，将预先抽成真空的玻璃扩散器的水平管口沉入水中，然后打开弹簧夹 3，水即被吸入扩散器中，吸至 100mL 刻度时关闭弹簧夹 3，并记录取样时间（年、月、日、时、分）。取样时勿使扩散器的进水口露出水面，以免吸入空气；取好的样品，应尽量避免振动。由于氨的半衰期比较短，为保证分析的准确性，最好在取样后 24h 内进行测定，最多也不得超过 3d。

如没有扩散器，亦可用 500mL 玻璃瓶，取满水样（不留空隙）密封，记录取

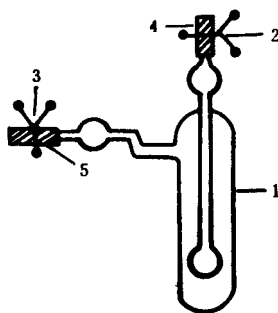


图 4 真空扩散器

1—玻璃扩散器；2、3—弹簧夹；4、5—橡皮管

样时间，尽快送到实验室。

5.11 测定氢氧同位素的水样

取水样 100mL 于硬质玻璃瓶中（尽量注满，不留空隙），密封，送实验室供测定氢、氧稳定同位素。

取水样 500mL 于玻璃瓶中，密封，记录取样日期（年、月、日），供测定氘。

5.12 测定总 α 、总 β 放射性的水样

取水样 3L 于硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶中，加硝酸溶液（1+1）10ml，摇匀，密封。

6 送样要求

6.1 水样采取后，应存放在阴凉处，并及时送实验室。在运送过程中，应注意防震、防冻、防晒。

6.2 采取的样品需要加入保护剂时，必须严格按照规定操作，包括加入试剂的剂量、浓度、加入的顺序和方法等。

6.3 送样单位送样时，应详细填写送样单，实验室接收样品时，要检查核对，编号登记。

7 采样所需试剂及其制备

采样时所加入的试剂及配制试剂的蒸馏水，事先均应作详细检验，确认其中不含待测元素时，方能使用。

- 7.1 硝酸, $\rho=1.40\text{g/mL}$, 优级纯。
- 7.2 硫酸, $\rho=1.84\text{g/mL}$, 优级纯。
- 7.3 盐酸, $\rho=1.19\text{g/mL}$, 优级纯。
- 7.4 氢氧化钠, 优级纯。
- 7.5 硫酸铵, 优级纯。
- 7.6 重铬酸钾, 优级纯。
- 7.7 碳酸钙的纯制: 将化学纯碳酸钙或通过 0.2mm 筛孔的大理石粉末 100g, 置于 1L 量筒或烧杯内, 加入煮沸过的冷蒸馏水, 搅拌数分钟后放置过夜。倒去上层清液, 再加入煮沸过的冷蒸馏水搅拌, 再放置过夜。如此反复处理 4~5 次。将所得粉末在 105~110℃ 温度下烘干, 然后贮藏在玻璃瓶中备用。
- 7.8 乙酸锌溶液 (200g/L), 称取 20g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100mL 蒸馏水中。
- 7.9 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}]$: 称取 4g 氢氧化钠溶于 100mL 蒸馏水中。

附 录 A

一些测定项目水样的采取和保存方法
(补充件)

测定项目	最少 采样量 mL	盛样 容器	保存方法	允许 保存 时间 d	备 注
Eh pH	100	G,P	4℃	2	现场测定
NO_2^-	100	G,P	原样保存	1/3	现场测定或开瓶后立即测定
K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , F^-	100	G,P	原样保存	30	对矿化度高的重碳酸型水 HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 游离 CO_2 应在现场测定
Fe^{3+} , Fe^{2+}	250	G,P	加入硫酸—硫酸铵	30	现场固定
侵蚀性 CO_2	250	G,P	加入碳酸钙	30	现场固定
磷酸盐	100	G	加入硝酸酸化, 使 $\text{pH} < 2$	10	现场固定
可溶性硅酸	100	P	含量 $< 100\text{mg/l}$ 时, 原样保存; $> 100\text{mg/l}$ 时, 酸化, 使 $\text{pH} < 2$	20	现场固定
NO_3^-	100	G,P	原样或 $\text{pH} < 2$	20	
总铬	100	G,P	加硝酸酸化使 $\text{pH} < 2$	30	现场固定
六价铬	100	G,P	原样保存	30	

测定项目	最少 采样量 mL	盛样 容器	保存方法	允许 保存 时间 d	备 注
Mo, Se, As	400	G, P	原样或加盐酸使 $\text{pH} < 2$	15	
Li, Rb, Cs, Ba, Sr	200	G, P	原样或加酸使 $\text{pH} < 2$	30	
汞	500	G, P	硝酸-重铬酸钾	7	现场固定
微量元素	1000	G, P	加硝酸, 使 $\text{pH} < 2$	7	现场固定
硫化物	500	G	加乙酸锌	7	现场固定
溴、碘	100	G	原样保存	10	
化学需氧量 (COD)	100	G, P	原样 4°C 保存	3	
硼	100	P	原样保存	30	
挥发性酚, 氰化物	1000	G	加 NaOH 使 $\text{pH} 12-4^{\circ}\text{C}$ 保存	1	现场固定
有机农药残留量	5000	G	加硫酸, 使 $\text{pH} < 2$	7	现场固定
镉	1000	G, P	加硝酸, 使 $\text{pH} < 2$	7	现场固定
氦	100	G	原样保存	1	
$^2\text{H}, ^{18}\text{O}$	100	G	原样保存		
^3H	500	G	原样保存		

注: G——硬质玻璃瓶;
P——聚乙烯塑料瓶。

附 录 B

水分析送样单和水样标签

(参考件)

表 B1 水分析送样单

委托单位:

取样日期:
送样日期:

分析编号	水样编号	取样地点	水样体积 L	水源种类	物理性质			分析项目	备注
					透明度	颜色	气味		

收样日期:

送样人:

收样人:

表 B2 水样标签

孔(泉)号		样品编号	
取样地点			
取样深度	m 至 m	水源种类	
岩性		浊 度	
水温		气 温	
取样日期		取样人	
化学处理方法			
分析要求			
备注			

附加说明

本标准由地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部水文地质工程地质研究所负责起草。

本标准主要起草人王晋强、雷艷韵。

生活饮用水标准检验法

GB 5750—85

本标准适用于生活饮用水的水质检验，并与 GB 5749—85 《生活饮用水卫生标准》相适应。

第一篇 总 则

1 一般规则

1.1 名词、术语

1.1.1 mg/L、 μ S/L 或 ng/L：本标准各项测定结果，除了色、浑浊度，臭和味、肉眼可见物、pH 值，细菌总数及总大肠菌群、放射性物质等项目各有其特定表示单位或用文字描述外，其他各项的浓度测定结果均用 mg/L， μ g/L 或 ng/L 表示，即每升水样中含有若干毫克、微克或纳克该种物质。

1.1.2 恒重：除溶解性固体外，系指连续两次干燥后的重量差异在 0.2mg 以下。

1.1.3 准确称取：指用分析天平称重准确到 0.0001g。例如：准确称取约 0.2g 草酸钠，是表明称取 0.2g 左右，但要准确到 0.0001g。

1.1.4 量取：指用量筒取水样或试液。

1.1.5 吸取：指用无分度吸管（又称移液管）或刻度吸管（又称吸量管）吸取。

取水样的体积；50ml 以下用无分度吸管吸取，大于 50ml 时，可用量筒量取。

1.1.6 最低检测量：指除零管外的第一个标准管所含该被测物的量。

1.1.7 最低检测浓度：系为最低检测量所对应的浓度。

1.1.8 参比溶液：本标准方法所列项目，除另有规定外，均以溶剂空白（纯水或有机溶剂）作参比。

1.2 试剂及浓度表示

1.2.1 试剂规格：本标准所用试剂，凡未指明规格者，均为分析纯（AR）。当需用其他规格时将另作说明；但指示剂和生物染料不分规格。

1.2.2 两种液体相混合的试剂，以溶质体积+溶剂体积表示两者体积比。

凡未注明溶剂名称者，均指纯水。例如：1+3 盐酸，系指 1 体积浓盐酸与 3 体积纯水相混溶。

1.2.3 本标准中一些试剂的浓度，用 mol/L 表示。但在滴定法中氧化-还原部分，仍沿用当量浓度表示。

1.2.4 所用试剂的配制方法均在各项目中阐明，表 1 为几种常用酸、碱的浓度和配制稀溶液的配方。

表 1 几种常用酸、碱的浓度及稀释配方

酸、碱名称	盐酸	硫酸	硝酸	冰乙酸	氨水
比重(20/4℃)	1.19	1.84	1.42	1.05	0.88
浓度(g/100g)	36~38	95~98	65~68	99	25~28
摩尔浓度(mol/L)	12	18	16	17	15
配制每升下列溶液所需 浓酸或浓碱的毫升数：					
配制 6mol/L 溶液	500(1+1)	334(1+2)	375	353	400
配制 1 mol/L 溶液	83	56	63	59	67

1.3 纯水

系指下述的蒸馏水或去离子水等。有特殊要求的纯水，则另作具体说明。

1.3.1 蒸馏水：将清洁水用蒸馏器蒸馏制备。

1.3.2 重蒸馏水：用全玻璃蒸馏器将蒸馏一次的蒸馏水重蒸馏制备。蒸馏时应避免污染。

1.3.3 去离子水：将清洁水通过阴阳离子树脂交换床制备。

1.3.4 蒸馏去离子水：将市售蒸馏水再通过阴阳离子树脂交换床制备。

1.3.5 去离子蒸馏水：将去离子水再用全玻璃蒸馏器蒸馏一次制备。

1.4 玻璃仪器

玻璃按其成分不同，可分为硬质玻璃（又称硼硅玻璃）与普通玻璃。普通玻璃耐热、耐腐蚀、硬度等性能都较差，但透明性好，用以制造不需加热的仪器，如无

分度吸管等，硬质玻璃由于耐热、抗腐蚀等性能好，许多分析仪器如烧杯、烧瓶等均用硬质玻璃制成。

试剂瓶及采样容器，最好使用硬质玻璃瓶。当试剂或水样对玻璃具有侵蚀性，或玻璃对试剂与水样有影响时，则改用聚乙烯瓶。

1.4.1 玻璃仪器的校正：容量瓶、滴定管、无分度吸管、刻度吸管等应按国家有关规定及规程进行校正。

配制标准色列时，须使用成套的比色管，各管分度高低应该一致，必要时应校正体积。

1.4.2 玻璃仪器的洗涤，玻璃器皿须经彻底洗净后方能使用。一般方法是先用自来水冲洗，再用洗涤液等洗涤，然后用自来水冲洗干净，最后用纯水冲洗 3 次。

洗净后的器皿内壁，应能均匀地被水润湿，如果发现有小水珠或不沾水的地方，说明容器壁上有油垢，必须重新洗涤。

常用洗涤液配制和使用方法如下。

1.4.2.1 铬酸洗涤液（重铬酸钾的浓硫酸溶液）：称取 100g 工业用重铬酸钾于烧杯中，加入约 100ml 水，微加热，使重铬酸钾溶解。放冷后慢慢加入工业用浓硫酸，边加边用玻棒搅动（注意：防止硫酸溅出），开始加入硫酸时有沉淀析出，加硫酸至沉淀刚好溶完为止。

这种洗涤液是一种很强的氧化剂，但作用比较慢，因此须使洗涤的器皿与洗涤液充分接触，浸泡数分钟至数小时。用铬酸洗涤液洗过的器皿，要用自来水充分清洗，一般要冲洗 7~10 次，最后用纯水淋洗 3 次。用铬酸洗涤液洗过的器皿要特别注意吸附在器皿壁上的铬离子的干扰。

铬酸洗涤液应贮于磨口玻璃瓶，以免吸收水分，用后仍倒入瓶中。多次使用后洗涤液变为绿褐色，就不能再用。

1.4.2.2 肥皂液、碱液及合成洗涤剂：用以洗涤油脂和一些有机物。

1.4.2.3 10%氢氧化钾酒精溶液：称取 100g 氢氧化钾，加 50ml 水溶解，加工业酒精至 1L。它适用于洗涤油垢，树脂等。

1.4.2.4 酸性草酸或酸性羟胺洗涤液：适用于洗涤氧化性物质。如洗涤沾污氧化锰的容器，羟胺作用较快。其配方是：称取 10g 草酸或 1g 盐酸羟胺，溶于 100ml 1+4 盐酸溶液中。

1.4.2.5 硝酸溶液：测定金属离子时需用不同浓度（常用的浓度为 1+9）的硝酸

溶液浸泡、洗涤玻璃仪器。

洗涤玻璃仪器时应防止受到新的污染，如测铁所用的玻璃仪器不能用铁丝柄毛刷刷洗，可用塑料棒栓以泡沫塑料刷洗；测锌、铁用的玻璃仪器用酸洗后不能再自来水冲洗，必须直接用纯水洗涤；测氨和碘用的仪器洗净后应浸泡在纯水中。

在进行水中微量物质分析时还要注意实验室的环境条件。空气中有有害气体和灰尘往往会严重干扰测定，必要时应采取净化措施。

1.5 仪器校正

各测定项目中使用的天平、分光光度计等需定期校正。

2 水样的采集和保存

2.1 水样的采集

2.1.1 供物理、化学检验用的水样的采集方法：根据欲测项目决定的。采集的水样应均匀，有代表性以及不改变其理化特性。水样量根据欲测项目多少而不同，采集 2~3L 即可满足通常水质理化分析的需要。若测定苯并（a）芘等项目时，则需采集 10L 水样。

采集水样的容器，可用硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶。一般情况下，两种均可应用。当容器对水样中某种组分有影响时，则应选用合适的容器。采样前先将容器洗净，采样时用水样冲洗 3 次，再将水样采集于瓶中。

采集自来水及具有抽水设备的井水时，应先放水数分钟，使积留于水管中的杂质流去，然后将水样收集于瓶中。采集无抽水设备的井水或江、河、水库等地面水的水样时，可将采样器浸入水中，使采样瓶口位于水面下 20~30cm，然后拉开瓶塞，使水进入瓶中。

2.1.2 供卫生细菌学检验用的水样的采集方法：采集前所用容器必须按照规定的办法进行灭菌，并需保证水样在运送，保存过程中不受污染。

在取自来水样时，先用酒精灯将水龙头烧灼消毒，然后把水龙头完全打开，放水 5~10min 后再取水样。取井水及江、河、湖、水库等地面水水样时，应距水面 10~15cm 深处取样。取样时应将采样器先做灭菌处理。

采取含有余氯的水样时，应在水样瓶未消毒前按每 500ml 水样加 2ml 计加入 1.5% 硫代硫酸钠溶液。

2.2 水样的保存

采样和分析的间隔时间尽可能缩短。某些项目的测定，应在现场进行。有些项目则需加入适当的保存剂。需要加保存剂的水样，一般应先将保存剂加入瓶中，或在低温下保存。加酸保存可防止金属形成沉淀和抑制细菌对一些项目的影响。加碱可防止氰化物等组分挥发。低温保存可抑制细菌的作用和减慢化学反应的速率。六价铬不应在酸性溶液中而应在接近中性或弱碱性的溶液中保存。当水样 pH 值低时，六价铬易被还原，一般推荐 pH 7~9 时保存。表 2 为本法所含分析项目对存放水样容器的要求和水样保存方法。

表 2 存放水样的容器和水样保存方法

项 目	采样容器	保 存 方 法
色、臭、味	玻璃瓶	4℃ 保存, 24h 内测定
浑浊度	玻璃瓶或聚乙烯瓶	4℃ 保存
pH 值	玻璃瓶或聚乙烯瓶	最好现场测定, 必要时 4℃ 保存, 6h 内测定
总硬度	聚乙烯瓶或玻璃瓶	必要时加硝酸至 $\text{pH} < 2$
金属 (铁、锰、铜、锌、镉、铅)	聚乙烯瓶或玻璃瓶	加硝酸至 $\text{pH} < 2$
挥发酚类	玻璃瓶	加氢氧化钠至 $\text{pH} \geq 12$, 4℃ 保存, 24h 内测定
阴离子合成洗涤剂	玻璃瓶或聚乙烯瓶	4℃ 保存, 24h 内测定
氰化物	聚乙烯瓶	4℃ 保存
氰化物	玻璃瓶或聚乙烯瓶	加氢氧化钠至 $\text{pH} \geq 12$, 4℃ 保存, 24h 内测定
砷、硒	玻璃瓶或聚乙烯瓶	
汞	聚乙烯瓶	加 1+9 硝酸(内含 $0.01\% \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)至 $\text{pH} < 2$, 10 天内测定
铬(六价)	内壁无磨损的玻璃瓶	加氢氧化钠至 $\text{pH} 7 \sim 9$, 尽快测定
细菌总数	消毒玻璃瓶	在 4 h 内检验
总大肠菌群	消毒玻璃瓶	在 4h 内检验
余氯	玻璃瓶	现场测定
氨氮	玻璃瓶或聚乙烯瓶	每升水样加 0.8ml 硫酸, 4℃ 保存, 24h 内测定
亚硝酸盐氮	玻璃瓶或聚乙烯瓶	4℃ 保存, 尽快分析

项 目	采样容器	保 存 方 法
硝酸盐氮	玻璃瓶或聚乙烯瓶	每升水样加 0.8ml 硫酸,4℃ 保存,24h 内测定
耗氧量	玻璃瓶	
氯化物	玻璃瓶或聚乙烯瓶	每升水样加 0.8ml 硫酸,4℃ 保存,24h 内测定
硫酸盐	玻璃瓶或聚乙烯瓶	
碘化物	玻璃瓶或聚乙烯瓶	
滴滴涕	玻璃瓶	
六六六	玻璃瓶	现场处理后送回实验室,于冰箱内保存不得超过 4 h
氯仿	玻璃瓶	
四氯化碳	玻璃瓶	现场处理后送回实验室,于冰箱内保存不得超过 4 h
苯并(a)芘	玻璃瓶(棕色)	阴凉的暗处放置不超过 4 h

注：①未注明保存方法的项目表示水样不需要特殊处理。
②测硒用的聚乙烯瓶必须用 1+1 盐酸或 1+1 硝酸溶液浸泡 4 h 以上，然后再用纯水清洗干净。

3 水质检验结果的表示方法和数据处理

3.1 有效数字

记录和整理分析结果时，为避免报告结果混乱，要确定采用几位“有效数字”。报告的各位数字，除末位外，均为准确测出，仅末位是可疑数字。可疑数字以后是无意义数。报告结果时只能报告到可疑那位数，不能列入无意义数。报告的位数，只能在方法的灵敏限度以内，不应任意增加位数。例如 75.6mg/L，表示化验人员对 75 是肯定的，0.6 是不确定的，可能是 0.5 或 0.7。

可疑数以后的数字可根据 GB 1.1—81《标准化工作导则 编写标准的一般规定》附录 C 的规定进行修约。当可疑数以后的数字为 1，2，3，4 者舍去，为 6，7，8，9 者进入，若为 5 时又需根据 5 右边的数字而定。若 5 右边的数字全部为零，舍或入需根据 5 之左的数字为奇数或偶数而定。5 之左为奇数时进 1，5 之左为偶数时则舍去；若 5 右边的数字并非全部为零，则不论 5 左边的数字为奇数或偶

数,一律进入。例如某数为 14.65,应报告为 14.6。又如 0.35 可修约为 0.4,1.0501 可修约为 1.1。

“0”可以是有效数字,也可以不是有效数字,仅仅表示位数。如 104,40.08,1.2010,所有的 0 均为有效数字;而 0.6050g,小数点前面的 0 则不是有效数字,只起到定位作用。

0 为有效数字时不可略去不写,如滴定管读数为 23.60ml 时,即应记录为 23.60ml,而不得记录为 23.6ml。如用量筒取 25ml 水样,就只能写成 25ml,而不能写成 25.0ml。

在说明标准溶液浓度时,常写作 1.00ml 含 0.500mg 某离子,此数字表示体积准确到 0.1ml,重量准确到 0.01mg;然而 1ml 含 0.5mg 某离子,则只是一种粗略的含量表示。

当几个数字相加或相减时,小数点后数字的保留位数,应以各数中小数点后位数最少者为准,例如 $2.03 + 1.1 + 1.034$ 的答数不应多于小数点位数最少的 1.1,所以答数是 4.2 而不是 4.164。当几个数值相乘除时,应以有效数字位数最少的那个数值,即相对误差最大的数据为准,弃去其余各数值中的过多位数,然后进行乘、除。有时也可以暂时多保留一位数,得到最后结果后,再弃去多余的数字。例如将 0.0121,25.64,1.05782 三个数值相乘,因第一个数值 0.0121 仅三位有效数字,故应以此数为准,确定其余两个数值的位数,然后相乘,即 $0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$,不应写成 0.328182 308。

3.2 分析数据的取舍

在一组分析数据中,往往有个别数值与其他值相差较大,如不舍弃,将影响均值的准确性,但数据的舍弃应有充分理由,可用下述方法之一处理。

3.2.1 Dixon 检验法

将 n 次测定的数据从小到大排列为 $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_{n-1}, X_n$ 。 X_1 为最小可疑数, X_n 为最大可疑数,然后按照下列相应的公式计算统计量 (r),

$$\begin{array}{cc} \text{检验 } X_n & \text{检验 } X_1 \\ 3 \sim 7 \text{ 次} & r_{10} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \text{ 或 } r_{10} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \end{array} \quad (1)$$

$$8 \sim 10 \text{ 次} \quad r_{11} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2} \text{ 或 } r_{11} = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1} \quad (2)$$

$$11 \sim 13 \text{ 次} \quad r_{21} = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_2} \text{ 或 } r_{21} = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-1} - X_1} \quad (3)$$

$$14 \sim 25 \text{ 次} \quad r_{22} = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_2} \text{ 或 } r_{22} = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-2} - X_1} \quad (4)$$

将统计量 (r) 的计算值与根据 n 次测定和显著性水平从表 3 中查得的临界值比较, 如极端值大于临界值, 应予舍弃, 并重复进行检验, 直到不再检出其他极端值为止。

表 3 Dixon 检验临界值

n	显著性水平		n	显著性水平	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	0.941	0.988	15	0.525	0.616
4	0.765	0.889	16	0.507	0.595
5	0.642	0.780	17	0.490	0.517
6	0.560	0.698	18	0.475	0.561
7	0.507	0.637	19	0.462	0.547
8	0.554	0.683	20	0.450	0.535
9	0.512	0.635	21	0.440	0.524
10	0.477	0.597	22	0.430	0.514
11	0.576	0.679	23	0.421	0.505
12	0.546	0.642	24	0.413	0.497
13	0.521	0.615	25	0.406	0.489
14	0.546	0.641			

例 1: 某水样的 6 次分析结果按大小顺序排列如下: 40.02, 40.12, 40.16, 40.18, 40.18, 40.20, 确定极端值的取舍。

解: 从上述公式可知, 当 $n=6$ 时, 利用式 (5) 进行计算:

$$r_{10} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (\text{检验 } X_1) \quad (5)$$

代入数值计算 r_{10} :

$$r_{10} = \frac{40.12 - 40.02}{40.20 - 40.02} = \frac{0.10}{0.18} = 0.556$$

查表 3, 当 $n=6$, 0.05 显著性水平的 $r=0.560$, 故 40.02 应保留。

3.2.2 Grubbs 检验法

将一组数据由小到大依次排列为 $X_1, X_2, \cdots, X_i, \cdots, X_{n-1}, X_n$ ，若认为最小值 X_1 或最大值 X_n 可疑时，用下列公式之一计算统计量 T ：

(检验 X_1)

(检验 X_n)

$$T=\frac{\bar{X}-X_1}{S} \text{ 或 } T=\frac{X_n-\bar{X}}{S}$$

(6)

式中： $\bar{X}$ ——算术平均值；
 S ——标准差。

将求得的 T 值与表 4 中的临界值 $T_{(a,n)}$ 比较，如 $T>T_{(a,n)}$ ，此可疑值应舍弃；若 $T<T_{(a,n)}$ ，则此可疑值应保留。如有两个可疑数据，先用上法舍去一个后，重新计算 $\bar{X}$ 及 S ，再对第二个可疑值进行检验。

例 2：同例 1， $\bar{X}=40.14$ ， $S=0.066$

$$T=\frac{40.14-40.02}{0.066}=1.818$$

查表 4，当 $n=6$ 时， $T_{(0.01,6)}=1.94T<T_{(a,n)}$ 故 40.02 应保留。

表 4 Grubbs 检验临界值

n	显著性水平(α)		n	显著性水平(α)	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	1.15	1.15	15	2.41	2.71
4	1.46	1.49	16	2.44	2.75
5	1.67	1.75	17	2.47	2.79
6	1.82	1.94	18	2.50	2.82
7	1.94	2.10	19	2.53	2.85
8	2.03	2.22	20	2.56	2.88
9	2.11	2.32	21	2.58	2.91
10	2.18	2.41	22	2.60	2.94
11	2.23	2.48	23	2.62	2.96
12	2.29	2.55	24	2.64	2.99
13	2.33	2.61	25	2.66	3.01
14	2.37	2.66			

3.3 标准曲线的绘制

在光度测定法中，常需绘制标准曲线，以被测物质的浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，在直线—直线坐标纸上制图。在实际工作中，往往会有一、二点偏离直线，此时可用直线回归方程式进行计算，然后根据计算结果绘制标准曲线。

用最小二乘法计算直线回归方程式：

$$x = by + a \tag{7}$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum y^2 - (\sum y)^2} \tag{8}$$

$$a = \frac{\sum y^2 \sum x^2 - \sum y \sum xy}{n \sum y^2 - (\sum y)^2} \tag{9}$$

式中： b —— 直线斜率；

a —— x 轴上的截距，为一常数；

n —— 不同浓度的个数；

x —— 被测物质浓度；

y —— 吸光度（多次测定结果的平均值）。

例 3：用表 5 所列浓度及其吸光度绘制标准曲线。

表 5

浓度($\mu\text{g/L}$) x	吸光度 y	y^2	xy
2.5	0.02	0.0004	0.050
10.0	0.075	0.005625	0.750
20.0	0.15	0.0225	3.000
$\Sigma=67.5$	0.54	0.093050	11.525

$$b = \frac{5 \times 11.525 - 67.5 \times 0.54}{5 \times 0.093 - 0.54^2} = 122$$

$$a = \frac{0.093 \times 67.5 - 0.54 \times 11.525}{5 \times 0.093 - 0.54^2} = 0.3$$

$$\therefore x = 122y + 0.3$$

令 $y_0 = 0$ 则 $x_0 = 0.3$

$y_1 = 0.05$ $x_1 = 6.4$

$$y_2 = 0.25 \quad x_2 = 30.8$$

将以上三点相连，即可求得回归后的标准曲线。

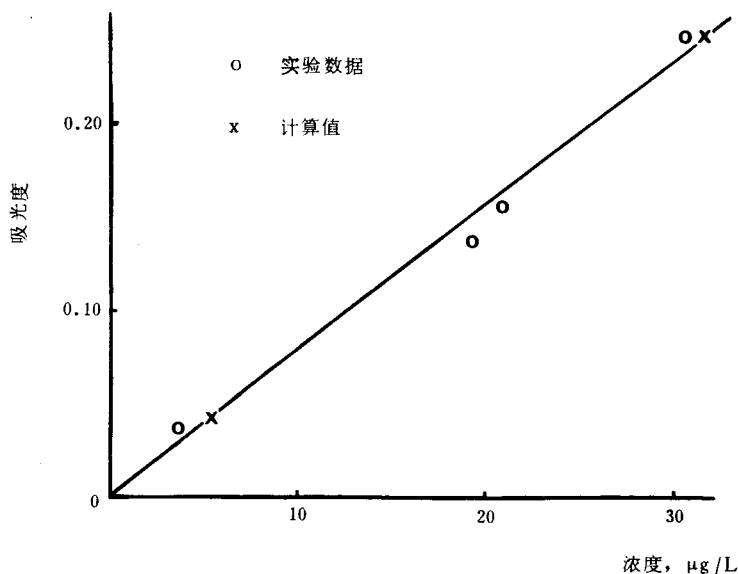


图 1 直线回归方程式绘制的标准曲线

4 精密度和回收率的控制

4.1 精密度

精密度是指在一定条件下对同一被测物多次测定的结果与平均值偏离的程度。精密度反映了随机误差的大小，常用标准差（S）表示：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (10)$$

或

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

式中： $\bar{x}$ —— n 次重复测定结果的算术平均值；

n ——重复测定次数；

x_i —— n 次测定中第 i 个测定值；

S ——标准差。

精密度与被测物的浓度有关，因此，又常用相对标准差（CV）表示：

$$CV(\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (11)$$

实验室分析方法精密度的合理估计应包括批内和批间两部分，因此应收集不同批的重复测定结果以估计总标准差，并作为常规分析数据质量控制的依据。

4.2 准确度

准确度是指测定值与已知值或真值之间差异的程度，用误差或相对误差表示：

$$\text{误差}(E) = \mu - \tau \quad (12)$$

$$\text{相对误差}(\%) = \frac{\mu - \tau}{\tau} \times 100 \quad (13)$$

式中： μ ——测定值；

τ ——真值。

合理的表示准确度应该是测定值 μ 与真值 τ 之间的差异。同一个样品无限次测定的均值将接近于确切的测定值 μ ，实际工作中只能用有限测定次数的均值 $\bar{x}$ 来估计测定值 μ ，所以反映准确度的误差是总误差，即主要由系统误差和随机误差决定。因此，改善分析的精密度和尽可能消除分析过程中的系统误差，是提高分析数据可靠性的重要措施。

由于真值难以得到，实际工作中常用测定标准样品来评价一个分析方法的准确度，即以标准样品的名义值来代替真值，求得分析结果的误差。为准确地反映分析结果的误差，标准样品的组分应尽可能与测定的样品近似。常规工作中——一个非常有用的试验是分析“加标样品”，根据期望回收值计算回收率。以发现分析系统中影响灵敏度的干扰因素。因此回收率试验可用来反映分析结果准确度的优劣。回收率的计算为：

$$\text{回收率 } R(\%) = \frac{\mu_{s+a} - \mu_s}{a} \times 100 \quad (14)$$

式中： μ_{s+a} ——加标水样测定值；

μ_s ——水样测定值；

a ——加入标准量。

收集不同浓度被测物的回收率，可作为常规分析中数据可靠性的控制依据。

4.3 测定精密度和回收率的控制

在误差的估计试验中获得实验室内具有代表性的精密度和回收率，以此作为控制常规分析质量的依据。记录和控制精密度和回收率数据的最好方法是绘制控制图。

控制图的基本假设是考虑到分析过程既存在系统误差，又存在随机误差。按常态分布的假设为基础。以实验结果为纵坐标，实验次序为横坐标，结果的均值为中心线，分别以 0.05 和 0.01 概率水平的置信界限为上、下警告限和上、下控制限。

4.3.1 精密度控制图

4.3.1.1 均数 $\bar{x}$ -减差 R 控制图：绘制均数-减差 ($\bar{x}-R$) 图需要对控制样品做 20 批测定，每批至少二个平行样。

计算每批的平均 $\bar{x}$ 和减差值 R ，然后计算总均值 $\bar{\bar{x}}$ 以及平均减差值 $\bar{R}$ ：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n} \tag{15}$$

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{n} \tag{16}$$

用表 6 所列常数 A_2 计算平均值 $\bar{x}$ 的上、下警告限和控制限：

$$\text{上控制限} = \bar{\bar{x}} + A_2 \bar{R} \tag{17}$$

$$\text{下控制限} = \bar{\bar{x}} - A_2 \bar{R} \tag{18}$$

$$\text{上警告限} = \bar{\bar{x}} + \frac{2}{3} A_2 \bar{R} \tag{19}$$

$$\text{下警告限} = \bar{\bar{x}} - \frac{2}{3} A_2 \bar{R} \tag{20}$$

用表 6 所列常数 D_3 、 D_4 计算平行测定结果减差值的警告限和控制限：

$$\text{上控制限} = D_4 \bar{R} \tag{21}$$

$$\text{下控制限} = D_3 \bar{R} \tag{22}$$

$$\text{上警告限} = \bar{R} + \frac{2}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R}) \tag{23}$$

表 6 计算均数-减差控制图的常数

每批测定的平行样数	A_2	D_3	D_4
2	1.88	0	3.27
3	1.02	0	2.58
4	0.73	0	2.28

以表 7 所列的数为例，绘制均数-减差控制图（图 2）。

表 7 绘制均数-减差图的数据和计算

编号	测 定 结 果		$\bar{x}=\frac{ x_1+x_2 }{2}$	$R= x_1-x_2 $
	x_1	x_2		
1	0.501	0.491	0.496	0.010
2	0.490	0.490	0.490	0.000
3	0.479	0.482	0.480	0.003
4	0.520	0.512	0.516	0.008
5	0.500	0.490	0.495	0.010
6	0.510	0.488	0.499	0.022
7	0.505	0.500	0.502	0.005
8	0.475	0.493	0.484	0.018
9	0.500	0.515	0.508	0.015
10	0.498	0.501	0.500	0.003
11	0.523	0.516	0.520	0.007
12	0.500	0.512	0.506	0.012
13	0.513	0.503	0.508	0.010
14	0.512	0.497	0.504	0.015
15	0.502	0.500	0.501	0.002
16	0.506	0.510	0.508	0.004
17	0.485	0.503	0.494	0.018
18	0.484	0.487	0.486	0.003
19	0.512	0.495	0.504	0.017
20	0.509	0.500	0.504	0.009
Σ			10.005	0.191

$$\bar{x} = \frac{\sum \bar{x}}{n} = \frac{10.005}{20} = 0.500$$

$$\bar{R} = \frac{\sum R}{n} = \frac{0.191}{20} = 0.010$$

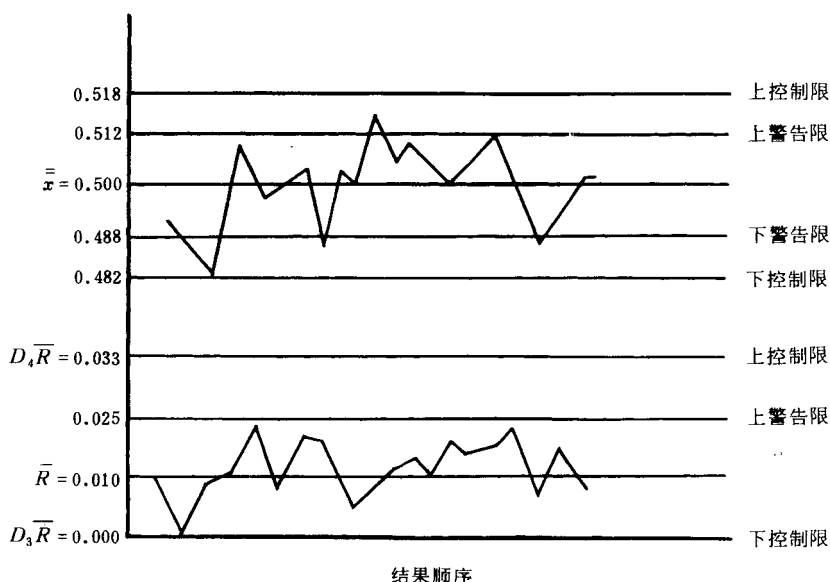


图 2 均数-减差控制图

当 $\bar{x}-R$ 图绘制之后, 在日常分析样品的同时分析控制样品, 计算控制样品的平均值和重复测定的两次结果的减差, 点于 $\bar{x}-R$ 图上。如果两者之一超出控制限, 则应分析原因并采取校正措施。

$\bar{x}-R$ 控制图同时控制了分析方法的批间和批内精密度。但是对于平行测定只值极小的分析方法将不适用。

4.3.1.2 用临界限 R_c 值控制精密度

均数-减差控制图是测定同一种浓度溶液绘制的, 而实际分析中减差值 R 随被测物的浓度不同而改变。减差值 R 的控制是检查重复分析结果的减差是否超出上控制限 $D_4\bar{R}$, 实际上可以积累常规工作中各种浓度样品的减差值, 计算出各种浓度范围的减差值的均值 $\bar{R}$, 按浓度范围分组, 并求出其加权均值。表 8 为二种测定指标的控制限计算实例, x_1 、 x_2 为平行样的测定结果, 相对减差值月的计算为:

$$R = \frac{|x_1 - x_2|}{(x_1 + x_2) / 2} \quad (24)$$

计算出临界控制限后, 应检查并弃去个别超出临界控制限的结果, 并重新计算临界控制限值。

表 8 二种测定指标不同浓度范围减差值的控制限 R_c

项目	浓度范围 $\mu\text{g/L}$	重复样品的 组数(n)	浓度的平均 值($\bar{x}$)	平均相对减 差值($\bar{R}$)	$\bar{R}$ 的加权 均值	临界控制限 $R_c(D_4\bar{R})$
铜	5~<15	16	11.1	0.1234	0.0940*	0.307
	15~<25	23	19.1	0.0736		
	25~<50	21	35.4	0.0338	0.0313	0.102
	50~<100	26	65.9	0.0354		
	100~<200	10	134	0.0210		
	200 以上	3	351	0.0130		
铬	5~<10	32	6.15	0.0612	0.061 2	0.200
	10~<25	15	16.7	0.0340		
	25~<50	16	36.2	0.0310	0.0334	0.109
	50~<150	15	85.1	0.0446		
	150~<500	8	240	0.0218		
	500 以上	5	3.17	0.0240		

* 计算 $\bar{R}$ 的加权均值： $(0.1234 \times \frac{16}{16+23}) + (0.0736 \times \frac{23}{16+23}) = 0.0940$ 。

临界控制的使用，以铬的分析为例：

例 4：一对平行样品测定结果为 31.2 和 33.7 $\mu\text{g/L}$ ，则：

减差值 (R) = $\frac{|31.2 - 33.7|}{(31.2 + 33.7) / 2} = \frac{|-2.5|}{32.45} = 0.0770$

表 7 中 25~<50 $\mu\text{g/L}$ 范围的临界控制限 R_c 值为 0.109，可判断该分析的精密
度在控制范围之内。

例 5：另一对平行测定数据为 30.0 和 33.7 $\mu\text{g/L}$ ，则：

相对减差值 (R) = $\frac{|30.0 - 33.7|}{(30.0 + 33.7) / 2} = \frac{|-3.7|}{31.85} = 0.116$

减差值 R 大于该浓度范围的临界控制限 R_c 值 0.109，可判断分析精密度失去
控制。

4.3.2 回收率控制图

收集 20 批标准控制样品或加标样品的测定数据，按式 (25) 计算回收率
(P)：

$$P=\frac{x-\left(B\times\frac{v}{v+u}\right)}{T\times\frac{u}{v+u}}$$

(25)

式中：P——回收率；
x——加标样品测定值，mg/L；
B——水样中被测物本底值，mg/L；
T——标准溶液浓度，mg/L；
v——水样体积，ml；
u——标准溶液体积，ml。

以磷酸盐测定为例（表 9）说明回收率控制图的绘制。

表 9 磷酸盐测定的回收率

编号	加 标 量 mg/L	测定值—本底值 mg/L	回收率，% P	P ²
1	0.34	0.33	97	9 409
2	0.34	0.34	100	10000
3	0.40	0.40	100	10000
4	0.49	0.49	100	10000
5	0.49	0.49	100	10000
6	0.49	0.63	129	16641
7	0.50	0.47	94	8836
8	0.50	0.53	106	11236
9	0.50	0.56	112	12544
10	0.52	0.65	113	12769
11	0.66	0.70	106	11236
12	0.66	0.60	91	8281
13	0.67	0.65	97	9409
14	0.68	0.65	96	9216
15	0.83	0.80	96	9216
16	0.98	0.75	77	5929
17	1.3	1.2	92	8464

编号	加 标 量 mg/L	测定值—本底值 mg/L	回收率,% P	P^2
18	1.3	1.3	100	10000
19	1.6	1.7	106	11236
20	2.3	2.3	100	10000
21	2.3	2.4	104	10816
22	3.3	3.3	100	10000
23	4.9	4.6	94	8836
Σ			2310	234074

计算平均回收率和回收率的标准差：

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^{23} P_i}{23} = \frac{2310}{23} = 100.4$$

回收率的标准差($S_{\bar{P}}$) =
$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{23} P_i^2 - (\sum_{i=1}^{23} P_i)^2 / 23}{22}}$$
$$= \sqrt{\frac{234074 - (2310)^2 / 23}{22}}$$
$$= 9.70$$

按下式计算上控制限和下控制限：

$$\text{上控制限} = \bar{P} + 3S_{\bar{P}} = 100.4 + 3 \times 9.70 = 129.5$$

$$\text{下控制限} = \bar{P} - 3S_{\bar{P}} = 100.4 - 29.1 = 71.3$$

绘制控制图（见图 3）。

应用控制图时必须注意，分析过程中如有 5%的结果超出警告限，1%的结果超出控制限，或者分析结果的分布连续偏向中心线的一侧时，应认为分析系统失去控制，并查明和解决存在的问题。

在较大浓度范围内使用同一个百分回收率控制图时要特别注意，对某些被测物，低浓度时必须另行制备控制图。

如果用稳定的天然水样为控制样品，每批做二组平行测定，其中一组为加标样品。用天然水样的测定数据绘制均数—减差控制图或计算临界控制限，用加标样品

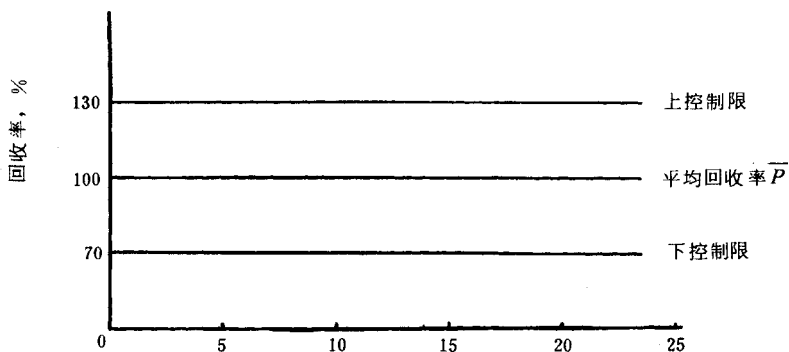


图 3 回收率控制图

和期望回收值计算回收率，绘制回收率控制图，以控制测定数据的可靠性。

第二篇 检验方法

5 色

溶解状态的物质所产生的颜色，称为“真色”；由悬浮物质产生的颜色，称为“假色”。测定前应先将水样中的悬浮物质除去。

5.1 铂—钴标准比色法

5.1.1 应用范围

5.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水的色度。

5.1.1.2 浑浊的水样需先离心，然后取上清液测定。水样不可用滤纸过滤，因滤纸能吸附部分颜色而使测定结果偏低。

5.1.1.3 本法最低检测色度为 5 度。

5.1.2 原理

用氯铂酸钾和氯化钴配成铂—钴标准溶液，同时规定每升水中含 1mg 铂〔以 $(PtCl_6)^{2-}$ 形式存在〕时所具有的颜色作为 1 个色度单位，称为 1 度。用目视法比色测定水样的色度。

5.1.3 仪器

5.1.3.1 50ml 成套高型具塞比色管。

5.1.3.2 离心机。

5.1.4 试剂

5.1.4.1 铂-钴标准溶液：称取 1.246g 氯铂酸钾 (K_2PtCl_6)，再用具盖称量瓶称取 1.000g 干燥的氯化钴 ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)，共溶于 100ml 纯水中，加入 100ml 浓盐酸，然后用纯水定容至 1000ml。此标准溶液的色度为 500 度。

5.1.5 步骤

5.1.5.1 取 50ml 透明的水样于比色管中，如水样色度过高，可少取水样，加纯水稀释后比色，将结果乘以稀释倍数。

5.1.5.2 另取比色管 11 支，分别加入铂—钴标准溶液 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50 及 5.00ml，加纯水至刻度，摇匀，即配制成色度为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 及 50 度的标准色列，可长期使用。

5.1.5.3 将水样与铂-钴标准色列比较。如水样与标准色列的色调不一致，即为异色，可用文字描述。

5.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \times 500 \quad (26)$$

式中：C——水样的色度；

M——相当于铂-钴标准溶液用量，ml；

V——水样体积，ml。

6 浑浊度

浑浊度是反映天然水及饮用水的物理性状的一项指标。天然水的浑浊度是由于水中含有泥砂、粘土，有机物、微生物等微粒悬浮物质所致。

6.1 目视比浊法——硅藻土标准

6.1.1 应用范围

6.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水的浑浊度。

6.1.1.2 本法最低检测浓度为 1 度。

6.1.2 原理

相当于 1mg 一定粒度的硅藻土在 1000ml 水中所产生的浑浊程度称为 1 度。将

水样与浑浊度标准液进行目视比浊。

6.1.3 仪器

6.1.3.1 250ml 成套无色具塞玻璃瓶，玻璃质量及直径均须一致。

6.1.3.2 100ml 具塞比色管。

6.1.4 试剂

6.1.4.1 浑浊度标准液：将通过 0.1mm 筛孔纯净的硅藻土置于 105℃烘箱内 2h，冷却后称取 10g，于研钵中加少许纯水调成糊状并研细，移至 1000ml 量筒中，加纯水至刻度，充分搅拌后在 20℃室温下静置 24h，用虹吸法仔细将上层 800ml 悬浮液移至第二个 1000ml 量筒中，弃去剩余的含有较粗颗粒的悬浮液。向第二个 1000ml 量筒中加纯水至刻度，充分搅拌后再静置 24h，吸出上层含有较细颗粒的 800ml 悬浮液弃去。下部沉积物加纯水至 1000ml，充分搅拌后贮于具塞玻璃瓶中，其中所含硅藻土的颗粒直径大致为 400 μ m 左右，然后用下列步骤测定其浑浊度。

吸取此悬浊液 50ml，置于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干，放入 105℃烘箱内 2h，置干燥器内冷却 30min，称重，在 105℃的烘箱内再烘 60min，冷却，称重，直至恒重。求出 1ml 悬浮液中所含硅藻土的重量（mg）。

注：用于配制浑浊度标准液的标准物有硅藻土、高岭土等，它们的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 ，各种土的化学组成不同，其悬浮液对光学上的效应亦不同。目前国内外尚无统一的浑浊度标准品，本标准方法规定使用硅藻土。

6.1.4.2 吸取含 250mg 硅藻土的悬浮液，置于 1000ml 容量瓶中，加纯水至刻度，振摇混匀。即得浑浊度为 250 度的标准液。

6.1.4.3 吸取浑浊度为 250 度的标准液 100ml，置于 250ml 容量瓶中，加纯水稀释至刻度，振摇混匀，即得浑浊度为 100 度的标准液。

6.1.5 步骤

6.1.5.1 浑浊度 10 度以上的水样

6.1.5.1.1 取浑浊度 250 度的标准液（6.1.4.2）0，10，20，30，40，50，60，70，80，90 及 100ml，置于 250ml 容量瓶中，加纯水稀释至刻度，振摇混匀后移入成套的 250ml 具塞玻璃瓶小，即得浑浊度为 0，10，20，30，40，50，60，70，80，90 及 100 度的标准液。每瓶中加入 1g 氯化汞以防菌类生长。将瓶塞塞紧以免水分蒸发。

6.1.5.1.2 将振摇均匀的水样盛入成套的 250ml 具塞玻璃瓶中。

6.1.5.1.3 将水样与浑浊度标准液都摇均匀，同时从瓶侧观察同一目标（如报纸铅字或划有黑线的白纸等），根据目标清晰程度，选出与水样所产生的视觉效果相近的标准液，读得水样的浑浊度。水样的浑浊度超过 100 度时，可用纯水稀释后测定。

6.1.5.2 浑浊度 10 度以下的水样

6.1.5.2.1 取 100ml 比色管 11 支，分别加入浑浊度为 100 度的标准溶液（6.1.4.3）0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 及 10.0ml，各加纯水稀释至 100ml，混匀，即得浑浊度 0，1，2，3，4，5，6，7，8，9，10 度的标准液。

6.1.5.2.2 取 100ml 水样，置于同样规格的比色管小，与浑浊度标准液同时振摇均匀，并进行比较，比较时由上往下垂直观察。

6.1.6 计算

浑浊度结果可于测定时直接读取，不同浑浊度范围的读数精度要求如下：

浑浊度范围，度	读数精度，度
1~10	1
10~100	5
100~400	10
400~700	50
700 以下	100

6.2 分光光度法——甲腈聚合物标准

6.2.1 应用范围

6.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水的浑浊度。

6.2.1.2 本法最低检测浓度为 3 度。

6.2.2 原理

在适当温度下，硫酸肼与六次甲基四胺聚合成为一种白色的高分子聚合物，可用来作为浑浊度标准。在 680nm 波长下，天然水中可能存在的淡黄色和淡绿色对测定无干扰。

6.2.3 仪器

6.2.3.1 50ml 比色管。

6.2.3.2 分光光度计。

6.2.4 试剂

6.2.4.1 1%硫酸肼溶液：称取 1.0000g 硫酸肼 $[(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ ，溶于纯水中，并定容至 100ml。

6.2.4.2 10%六次甲基四胺溶液：称取 10.00g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ ，溶于纯水中，定容至 100ml。

6.2.4.3 甲脒聚合物标准液：将 5.0ml 硫酸肼溶液（6.2.4.1）与 5.0ml 10%六次甲基四胺溶液（6.2.4.2）在 100ml 容量瓶中混匀，于 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 反应 24h，冷后加纯水至刻度，成为 400 度的浑浊度标准贮备液，备用。

6.2.5 步骤

6.2.5.1 取浑浊度 400 度的标准贮备液（6.2.4.3） 0、0.50、1.25、2.50、5.00、10.00、12.50ml，置于 50ml 比色管中，加纯水至刻度，摇匀后即得浑浊度为 0、4、10、20、40、80、100 的标准液，于 680nm 波长，用 3cm 比色皿，以纯水为参比，测定吸光度，绘制校准曲线。

6.2.5.2 将水样摇匀，按 6.2.5.1 所述条件测定吸光度。当水样的浑浊度超过 100 度时，可用纯水稀释后测定。

6.2.6 计算

水样的浑浊度可于校准曲线上查得，乘以稀释倍数。不同浑浊度范围的读数精度要求同 6.1。

7 臭和味

7.1 原水样的臭和味

取 100ml 水样，置于 250ml 三角瓶中，振摇后从瓶口嗅水的气味，用适当词句描述，并按六级记录其强度。

与此同时，取少量水放入口中，不要咽下去，尝尝水的味道，加以描述，并按六级记录强度。原水的水味检定只适用于对人体健康无害的水样。

7.2 原水煮沸后的臭和味

将上述三角瓶内水样加热至开始沸腾，立即取下三角瓶，稍冷后按上法嗅味和尝味，用适当词句描述其性质，并按六级记录其强度，见表 10。

表 10 臭和味的强度等级

等 级	强 度	说 明
0	无	无任何臭和味
1	微弱	一般饮用者甚难察觉,但嗅、味敏感者可以发觉
2	弱	一般饮用者刚能察觉
3	明显	已能明显察觉
4	强	已有很显著的臭味
5	很强	有强烈的恶臭或异味

注：有时可用活性炭处理过的水作为无臭对照水。

8 肉眼可见物

将水样摇匀，直接观察，记录。

9 pH 值

pH 值是水中氢离子活度倒数的对数值。水的 pH 值可用 PH 电位计法和比色法测定。pH 电位计法比较准确，比色法简易方便，但准确度较差。

9.1 pH 电位法

9.1.1 应用范围

9.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水的 pH 值。

9.1.1.2 水的颜色、浑浊度、游离氯、氧化剂、还原剂、较高含盐量均不干扰测定，但在较强的碱性溶液中，当有大量钠离子存在时，会产生误差，使读数偏低。

9.1.1.3 用本法测定，可准确到 0.01pH 单位。

9.1.2 原理

以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，插入溶液小组成原电池。在 25℃时，每单位 pH 标度相当于 59.1mV 电动势变化值，在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

9.1.3 仪器

精密酸度计。

9.1.4 试剂

下列标准缓冲溶液均需用新煮沸并放冷的纯水配制。配成的溶液应贮存在聚乙

烯瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液可以稳定 1~2 个月。

9.1.4.1 pH 标准缓冲溶液甲：称取 10.21g 在 105℃ 烘干 2h 的苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml，此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 4.00。

9.1.4.2 pH 标准缓冲溶液乙：称取 3.40g 在 105℃ 烘干 2h 的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 3.55g 磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 6.88。

9.1.4.3 pH 标准缓冲溶液丙：称取 3.81g 硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 9.22。

以上三种标准缓冲溶液的 pH 值随温度而稍有差异，见表 11。

表 11 pH 标准缓冲溶液在不同温度时的标准值

温度,℃	pH 标准缓冲溶液		
	甲	乙	丙
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07

9.1.5 步骤

9.1.5.1 玻璃电极在使用前应放入纯水中浸泡 24h 以上。

9.1.5.2 用 pH 标准缓冲溶液甲，丙检查仪器和电极必须正常。

9.1.5.3 测定时用接近于水样 pH 的标准缓冲溶液校正仪器刻度。

9.1.5.4 用洗瓶以纯水缓缓淋洗两电极数次，再以水样淋洗 6~8 次，然后插入水样中，1min 后直接从仪器上读出 pH 值。

注：甘汞电极内为氯化钾的饱和溶液，当室温升高后，溶液可能由饱和状态变为不饱和状态，故应保持一定量氯化钾晶体。

9.1.6 精密度与准确度

经 68 个实验室用本法测定 pH 值为 8.6 和 7.7 的合成水样，其他成分的浓度 (mg/L) 为：钙，40 和 5.3；镁，8.4 和 1.8；钠，46.6 和 8.2；钾，9.8 和 2.1；硫酸盐，93.6 和 7.2；氯化物，87.9 和 18.4；氟化物，1.30 和 0.43；总硬度，136 和 20.7；可溶性固体，338 和 54 等，相对标准差分别为 1.9% 和 2.7%，相对误差均为 0。

9.2 标准缓冲溶液比色法

9.2.1 应用范围

9.2.1.1 本法适用于测定色度和浑浊度甚低的生活饮用水及其水源水的 pH 值。

9.2.1.2 水样带有颜色、浑浊或含有较多的游离氯、氧化剂、还原剂时均有干扰。

9.2.1.3 用本法测定可准确到 0.1 PH 单位。

9.2.2 原理

一种指示剂在一定的 pH 范围内，由于 pH 的差异而显示出不问颜色。在 pH 标准缓冲溶液及水样中加入相同的指示剂。显色后进行比较，即可测得水样的 pH 值。

9.2.3 仪器

9.2.3.1 安瓿瓶，内径 15mm，高约 60mm，无色中性硬质玻璃制成。

9.2.3.2 pH 比色架，如图 4 所示。

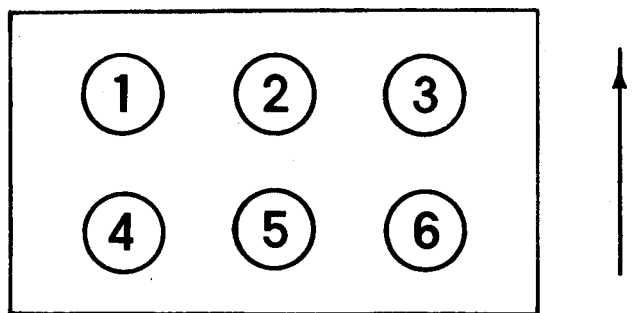


图 4 pH 比色架

9.2.3.3 玛瑙乳钵和瓷乳钵。

9.2.3.4 比色管：内径 15mm，高约 60mm 的无色中性硬质玻璃管，玻璃质量及壁厚均与安瓿瓶一致。

9.2.4 试剂

下列缓冲溶液需用新煮沸放冷的纯水配制。

9.2.4.1 0.1mol/L 苯：甲酸氢钾溶液：将苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 置于 105°C 烘箱内干燥 2h，放在硅胶干燥器内冷却 30min，称取 20.41g，溶于纯水中并定容至 1000ml。

9.2.4.2 0.1mol/L 磷酸二氢钾溶液：将磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 置于 105°C 烘箱内干燥 2h，放在硅胶干燥器内冷却 30min，称取 13.616g，溶于纯水中，并定容 1000ml，静置 4 天后，倾出上层澄清液，装于清洁瓶中。所配成的溶液应对甲基红指示剂呈显著红色，对溴酚蓝指示剂呈显著紫蓝色。

9.2.4.3 0.1mol/L 硼酸—0.1mol/L 氯化钾混合溶液：将硼酸 (H_3BO_3) 用乳钵研碎，放入硅胶干燥器中，24h 后取出，称取 6.202g，另外称取 7.456g 干燥的氯化钾 (KCl)，一并溶解于纯水中，并定容至 1000ml。

9.2.4.4 0.1000mol/L 氢氧化钠溶液：称取 30g 氧氧化钠 (NaOH)，溶于 50ml 纯水中，倾入 150ml 三角瓶内，冷却后用橡皮塞塞紧，静置 4 天以上，使碳酸钠沉淀。小心吸取上清液约 25ml，用纯水定容至 1000ml，此溶液浓度约为 0.1mol/L，其准确浓度可用苯二甲酸氢钾标定，方法如下。

将苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 置于 105°C 烘箱内烘至恒重，准确称取 0.5g 左右，共称三份，分别置于 250ml 三角瓶内，加入 100ml 纯水，使苯二甲酸氢钾完全溶解，然后加入 4 滴酚酞指示剂 (9.2.4.9)，用氢氧化钠溶液 (9.2.4.4) 滴定至淡红色 30s 内不褪为止。滴定时应不断振摇，但滴定时间不宜太久，以免空气中二氧化碳进入溶液而引起误差。标定时需同时滴定一份空白溶液，并从滴定苯：甲酸氢钾所用的氢氧化钠溶液中减去此数值，按式 (27) 求出氢氧化钠溶液的准确浓度。

$$C = \frac{W}{V - V_0} \times \frac{1000}{204.23} \quad (27)$$

式中：C——氢氧化钠溶液浓度，mol/L；

W——苯二甲酸氢钾重量，g；

V——滴定苯二甲酸氢钾所用氢氧化钠溶液体积，ml；

V_0 ——滴定空白溶液所用氢氧化钠溶液体积，ml；

204.23——苯二甲酸氢钾分子量，g。

根据求得的氢氧化钠溶液浓度 (mol/L)，按照式 (28) 算出配制 0.1000mol/L 氢氧化钠溶液所需原液体积，并用纯水定容至所需体积。

$$V_1 = \frac{V_2 \times 0.1000}{C} \quad (28)$$

式中： V_1 ——原液体积，ml；

V_2 ——稀释后体积，ml；

C ——原液浓度，mol/L。

9.2.4.5 氯酚红指示剂：称取 100mg 氯酚红 ($C_{19}H_{12}Cl_2O_5S$)，置于玛瑙乳钵中，加入 23.6ml 0.01mol/L 氢氧化钠溶液，研磨至完全溶解后，用纯水定容至 250ml。此指示剂适用的 pH 范围为 4.8 ~ 6.4。

9.2.4.6 溴百里酚蓝指示剂：称取 100mg 溴百里酚蓝 ($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ ，又称溴麝香草酚蓝)，置于玛瑙乳钵中，加入 16.0ml 0.01mol/L 氢氧化钠溶液。以下操作同前。此指示剂适用的 pH 范围为 6.2 ~ 7.6。

9.2.4.7 酚红指示剂：称取 100mg 酚红 ($C_{19}H_{14}O_5S$)，置于玛瑙乳钵中，加入 28.2ml 0.01mol/L 氢氧化钠溶液。以下操作同前。此指示剂适刚的 pH 范围为 6.8 ~ 8.4。

9.2.4.8 百里酚蓝指示剂：称取 100mg 百里酚蓝 ($C_{27}H_{30}O_5S$ ，又称麝香草酚蓝)，置于玛瑙乳钵中，加入 21.5ml 0.01mol/L 氢氧化钠溶液。以下操作同前。此指示剂适用的 pH 范围为 8.0 ~ 9.6。

9.2.4.9 酚酞指示剂：称取 50mg 酚酞 ($C_{20}H_{14}O_4$)，溶于 50ml 95% 乙醇中再加入 50ml 纯水，滴加 0.01mol/L 氢氧化钠溶液至溶液刚呈现微红色。

9.2.5 步骤

9.2.5.1 标准色列的制备

9.2.5.1.1 按照表 12~14 所列用量，将 0.1mol/L 苯二甲酸氢钾溶液或 0.1mol/L 磷酸二氢钾溶液或 0.1mol/L 硼酸—0.1mol/L 氯化钾混合液，同 0.100mol/L 氢氧化钠溶液混合，配成各种 pH 的标准缓冲溶液。

9.2.5.1.2 取 10.0ml 配成的各种标准缓冲溶液，分别置于内径一致的试管中，向 pH4.8~6.4 的标准缓冲溶液中各加 0.5ml 氯酚红指示剂 (9.2.4.5)；向 pH6.0~7.6 的标准缓冲溶液中各加 0.5ml 溴百里酚蓝指示剂 (9.2.4.6)；向 pH7.0~8.4 的标准缓冲溶液中各加 0.5ml 酚红指示剂 (9.2.4.7)；向 pH8.0~9.6 的标准

缓冲溶液中各加 0.5ml 百里酚蓝指示剂 (9.2.4.8)。用喷灯迅速封口, 然后放入铁丝筐小, 将铁丝筐放在沸水浴内 (不要加盖), 消毒 30min, 每锅 24h 一次, 共消毒三次, 置于暗处保存。

表 12 pH4.8~5.8 标准缓冲溶液的配制

pH 值	0.1mol /L 苯二甲酸氢钾 溶液体积 ml	0.1000mol/L 氢氧化钠 溶液体积 ml	用纯水定容 至总体积 ml
4.8	50	16.5	100
5.0	50	22.6	100
5.2	50	28.8	100
5.4	50	34.1	100
5.6	50	38.8	100
5.8	50	42.3	100

表 13 pH6.0~8.0 标准缓冲溶液的配制

pH 值	0.1mol /L 磷酸二氢钾 溶液体积 ml	0.1000mol/L 氢氧化钠 溶液体积 ml	用纯水定容 至总体积 ml
6	50	5.6	100
6.2	50	8.1	100
6.4	50	11.6	100
6.6	50	16.4	100
6.8	50	22.4	100
7.0	50	29.1	100
7.2	50	34.7	100
7.4	50	39.1	100
7.6	50	42.4	100
7.8	50	44.5	100
8.0	50	46.1	100

表 14 pH8.0~9.6 标准缓冲溶液的配制

pH 值	0.1mol/L 硼酸—0.1mol/L 氯化钾混合液 ml	0.1000mol/L 氢氧化钠溶液 ml	用纯水定容至 总体积 ml
8.0	50	3.9	100
8.2	50	6	100
8.4	50	8.6	100
8.6	50	11.8	100
8.8	50	15.8	100
9.0	50	20.8	100
9.2	50	26.4	100
9.4	50	32.1	100
9.6	50	36.9	100

9.2.5.2 水样测定

吸取 10.0ml 澄清水样，置于与标准系列同型的试管中，加入 0.5ml 指示剂（指示剂种类与标准色列相同），混匀后放入比色架（图 4）中的 5 号孔内。另取 2 支试管，各加入 10ml 水样，插入 1 号与 3 号孔内。再取标准管 2 支，插入 4 号及 6 号孔内。在 2 号孔内放入 1 支纯水管。从比色架前面迎光观察，记录与水样相近似的标准管的 pH 值。

10 总硬度

水的硬度原系指沉淀肥皂的程度。使肥皂沉淀的原因主要是由于水中的钙、镁离子，此外铁、铝、锰、镉及锌等金属离子也有同样的作用。

总硬度可将上述离子的浓度相加进行计算。此法准确，但比较繁锁，而且在一般情况下钙、镁离子以外的其他金属离子浓度都很低，所以多采用乙二胺四乙酸二钠容量法测定钙、镁离子的总量，并经过换算，以每升水中碳酸钙的毫克数表示。

10.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

10.1.1 应用范围

10.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中的总硬度。

10.1.1.2 本法的干扰物质有以下两类。

10.1.1.2.1 悬浮性或胶体有机物可影响终点的观察。此时可将水样蒸干并于 550℃ 灰化，干扰即可除去。

10.1.1.2.2 金属离子如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 及高价锰等，由于封闭现象使指示剂褪色或终点延长。硫化钠及氯化钾可掩蔽重金属的干扰，盐酸羟胺可使高铁离子及高价锰离子还原为低价离子而消除其干扰。

10.1.1.3 若取 50ml 水样，本法测定的最低检测浓度为 1.0mg/L。

10.1.2 原理

乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 在 pH 为 10 的条件下与水中的钙、镁离子生成无色可溶性络合物，指示剂铬黑 T 则与钙、镁离子生成紫红色络合物。用 EDTA-2Na 滴定钙、镁离子至终点时，钙、镁离子全部与 EDTA-2Na 络合而使铬黑 T 游离，溶液即由紫红色变为蓝色。

10.1.3 仪器

10.1.3.1 125ml 三角瓶。

10.1.3.2 10 或 25ml 滴定管。

10.1.4 试剂

10.1.4.1 0.01mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液：称取 3.72g 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，简称 EDTA-Na)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml，按 10.1.4.1.1 至 10.1.4.1.3 标定其准确浓度。

10.1.4.1.1 锌标准溶液：准确称取 0.6~0.8g 的锌粒，溶于 1+1 盐酸中，置于水浴上温热至完全溶解。移入容量瓶中，定容至 1000ml。

$$M_1 = \frac{W}{m} \quad (29)$$

式中： M_1 ——锌标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

W ——锌的重量，g；

m ——锌的分子产量是 65.37，g。

10.1.4.1.2 吸取 25.00ml 锌标准溶液于 150ml 三角瓶中，加入 25ml 纯水，加氨水调至近中性，再加 2ml 缓冲溶液 (10.1.4.2) 及 5 滴铬黑 T 指示剂，用 EDTA-2Na 溶液滴定至溶液由紫红变为蓝色。按式 (30) 计算。

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2} \quad (30)$$

式中： M_2 ——EDTA—2Na 溶液的摩尔浓度，mol/L；

M_1 ——锌标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

V_1 ——锌标准溶液体积，ml；

V_2 ——EDTA—2Na 溶液体积，ml。

10.1.4.1.3 校正 EDTA—2Na 溶液的摩尔浓度为 0.0100mol/L。

10.1.4.2 缓冲溶液 (pH10)

10.1.4.2.1 称取 16.9g 氯化铵 (NH_4Cl)，溶于 1.43ml 浓氢氧化铵中。

10.1.4.2.2 称取 0.780g 硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 及 1.178g 乙二醇四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶于 50ml 纯水中，加入 2ml 氯化铵—氢氧化铵溶液 (10.1.4.2.1) 和 5 滴铬黑 T 指示剂 (此时溶液应呈紫红色，若为天蓝色，应再加极少量硫酸镁使呈紫红色)。用 EDTA—2Na 溶液 (10.1.4.1) 滴定至溶液由紫红色变为天蓝色，合并 10.1.4.2.1 及 10.1.4.2.2 两种溶液，并用纯水稀释至 250ml，合并后如溶液又变为紫色，在计算结果时应扣除试剂空白。

注：①氢氧化铵—氯化铵缓冲液应贮存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中。防止使用中因反复开盖，使氨水浓度降低而影响 pH 值。

②配制缓冲溶液时，加入 EDTA—Mg 是为了使某些含镁较低的水样滴定终点更敏锐。如果备有市售 EDTA—Mg 试剂，则可直接取 1.25g EDTA—Mg，配入 250ml 缓冲溶液中。

③EDTA—2Na 滴定钙、镁离子时，以铬黑 T 为指示剂其溶液在 pH 值 9.7~11 的范围内，越偏碱终点越敏锐。但可使碳酸钙及氢氧化镁沉淀，从而造成滴定误差。因此滴定选用 pH 值 10 为宜。

10.1.4.3 0.5% 铬黑 T 指示剂：称取 0.5g 铬黑 T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{SNa}$)，用 95% 乙醇溶解并稀释至 100ml，置于冰箱中保存，可稳定一个月。

固体指示剂：称取 0.5g 铬黑 T，加 100g 氯化钠，研磨均匀，贮于棕色瓶内，密塞备用，可较长期保存。

注：铬黑 T 指示剂配成溶液后较易失效。如果在滴定时终点不敏锐，而且加入掩蔽剂后仍不能改善，则应重新配制指示剂。

10.1.4.4 5% 硫化钠溶液：称取 5.0g 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶于纯水中，并稀释至 100ml。

10.1.4.5 1.0% 盐酸羟胺溶液：称取 1.0g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

10.1.4.6 10%氰化钾溶液：称取 10.0g 氰化钾（KCN）溶于纯水中，并稀释至 100ml。注意，此溶液剧毒！

10.1.5 步骤

10.1.5.1 吸取 50.0ml 水样（若硬度过大，可少取水样用水稀释至 50ml。若硬度过小，改取 100ml），置于 150ml 三角瓶中。

注：为防止碳酸钙及氢氧化镁在碱性溶液中沉淀，滴定时水样中的钙、镁离子含量不能过多，若取 50ml 水样，所消耗的 0.01mol/L EDTA—2Na 溶液（10.1.4.1）体积应少于 15ml。

10.1.5.2 若水样中含有金属干扰离子使滴定终点延迟或颜色发暗，可另取水样，加入 0.5ml 盐酸羟胺溶液（10.1.4.5）及 1 ml 硫化钠溶液（10.1.4.4）或 0.5ml 氰化钾溶液（10.1.4.6）。

10.1.5.3 加入 1~2ml 缓冲溶液（10.1.4.2）及 5 滴铬黑 T 指示剂（或一小勺固体指示剂）（10.1.4.3），立即用 EDTA—2Na 标准溶液（10.1.4.1）滴定，充分振摇，至溶液由紫红色变为蓝色，即表示到达终点。

10.1.6 计算

$$C = \frac{V_1 \times 0.0100 \times \frac{100.09}{1000} \times 1000 \times 1000}{V_2}$$
$$= \frac{V_1 \times 1000.9}{V_2} \tag{31}$$

式中：C——水样的总硬度（CaCO₃），mg/L；

V₁——EDTA—2Na 溶液的消耗量，ml；

V₂——水样体积，ml。

总硬度除用碳酸钙表示外，尚可用度及毫克当量/升表示。其相互换算方法见表 15。

表 15 硬度单位的换算

硬度单位	毫克当量/升	度	硫酸钙,mg/ L
毫克当量/升	1	2.804	50.045
度	0.35663	1	17.847
碳酸钙,mg/L	0.01998	0.0560	1

10.1.7 精密度与准确度

经 83 个试验室测定硬度为 136.0 和 20.7mg/L 碳酸钙 (CaCO_3) 的合成水样, 其他成分的浓度 (mg/L) 为: 氟化物, 1.30 和 0.43; 硫酸盐, 93.6 和 7.2; 可溶性总固体, 338 和 54; 氯化物, 87.9 和 18.4 等, 相对标准差分别为 2.3% 和 7.6%, 相对误差为 0 和 2.9%。

11 铁

铁在深层地下水中呈低价态, 当接触空气并在 pH 大于 5 时, 便被氧化成高铁并形成氧化铁水合物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 的黄棕色沉淀, 暴露于空气的水中, 铁往往也以不溶性氧化铁水合物的形式存在。当 pH 小于 5 时, 高铁化合物可被溶解。因而铁可能以溶解态、胶体态、悬浮颗粒等形式存在于水体中, 水样中高铁和高铁有时同时并存。

二氮杂菲分光光度法可以分别测定高铁和高铁, 适用于较清洁的水样, 原子吸收分光光度法快速且受干扰物质影响较小。水样中铁一般都用总铁量表示。

11.1 二氮杂菲分光光度法

11.1.1 应用范围

11.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总铁的含量。

11.1.1.2 钴、铜超过 5mg/L, 镍超过 2mg/L, 锌超过铁的 10 倍对此法均有干扰, 铋、镉、汞、钼、银可与二氮杂菲试剂产生浑浊现象。

11.1.1.3 本法最低检测量为 $2.5\mu\text{g}$, 若取 50ml 水样测定, 则最低检测浓度为 0.05mg/L。

11.1.2 原理

在 pH3~9 的条件下, 低铁离子能与二氮杂菲生成稳定的橙红色络合物, 在波长 510nm 处有最大光吸收。二氮杂菲过量时, 控制溶液 pH 为 2.9~3.5, 可使显色加快。

水样先经加酸煮沸溶解铁的难溶化合物, 同时消除氰化物、亚硝酸盐、多磷酸盐的干扰。加入盐酸羟胺将高铁还原为低铁, 还可消除氧化剂的干扰。水样不加盐酸煮沸, 也不加盐酸羟胺, 则测定结果为低铁的含量。

11.1.3 仪器

11.1.3.1 100ml 三角瓶。

11.1.3.2 50ml 具塞比色管。

11.1.3.3 分光光度计。

11.1.4 试剂

11.1.4.1 铁标准贮备溶液：称取 0.7022g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于 70ml 20+50 硫酸溶液中，滴加 0.02mol/L 的高锰酸钾溶液至出现微红色不变，用纯水定容至 1000ml。此贮备溶液 1.00ml 含 0.100mg 铁。

11.1.4.2 铁标准溶液（使用时现配）：吸取 10.00ml 铁标准贮备溶液（11.1.4.1），移入容量瓶中，用纯水定容至 100ml。此铁标准溶液 1.00ml 含 10.0 μg 铁。

11.1.4.3 0.1% 二氮杂菲溶液：称取 0.1g 二氮杂菲 $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 溶解于加有 2 滴浓盐酸的纯水中，并稀释至 100ml。此溶液 1ml 可测定 100 μg 以下的低铁。

注：二氮杂菲又名邻二氮菲，邻菲绕啉，有水合物 $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 及盐酸盐 $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl})$ 两种，都可用。

11.1.4.4 10% 盐酸羟胺溶液：称取 10g 盐酸羟胺 $(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})$ ，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

11.1.4.5 乙酸铵缓冲溶液（pH4.2）：称取 250g 乙酸铵 $(\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ ，溶于 150ml 纯水中，再加入 700ml 冰乙酸混匀，用纯水稀释至 1000ml。

11.1.4.6 1+1 盐酸。

11.1.5 步骤

11.1.5.1 量取 50.0ml 振摇混匀的水样（含铁量超过 50 μg 时，可取适量水样加纯水稀释至 50.0ml）于 100ml 三角瓶中。

注：总铁包括水体中悬浮性铁和微生物体中的铁，取样时应剧烈振摇成均匀的样品，并立即量取。取样方法不同，可能会引起很大的操作误差。

11.1.5.2 另取 100ml 三角瓶 8 个，分别加入铁标准溶液（11.1.4.2）0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，各加纯水至 50ml。

11.1.5.3 向水样及标准系列三角瓶中各加 4ml 1+1 盐酸（11.1.4.6）和 1ml 盐酸羟胺溶液（11.1.4.4），小火煮沸至约剩 30ml（有些难溶亚铁盐，要在 pH2 左右才能溶解，如果发现尚有未溶的铁可继续煮沸浓缩至约剩 15ml），冷却至室温后移入 50ml 比色管中。

11.1.5.4 向水样及标准系列比色管中各加 2ml 二氮杂菲溶液（11.1.4.3），混匀后再加 10.0ml 乙酸铵缓冲溶液（11.1.4.5），各加纯水至 50ml 刻度，混匀，放置

10~15min。

注：①乙酸铵试剂可能含有微量铁，故缓冲溶液的加入量要准确一致。

②若水样较清洁，含难溶亚铁盐少时，可将所加试剂：1+1 盐酸（11.1.4.6）、二氮杂菲溶液（11.1.4.5）及乙酸铵缓冲溶液（11.1.4.5）用量减半。但标准系列与样品操作必须一致。

11.1.5.5 于 510nm 波长下，用 2cm 比色皿，以纯水为参比，测定样品和标准系列溶液的吸光度。

11.1.5.6 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中铁的含量。

11.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (32)$$

式中：C——水样中总铁（Fe）的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中铁的含量， μg ；

V——水样体积，ml。

11.1.7 精密度与准确度

有 39 个实验室用本法测定含铁 $150\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其他成分的浓度金属离子（ $\mu\text{g/L}$ ）为：汞，5.1；锌，39；铜，26.5；镉，29；锰，130。相对标准差为 18.5%，相对误差为 13.3%。

11.2 原子吸收分光光度法

11.2.1 参阅 13.1 进行。

11.2.2 精密度与准确度

有 8 个实验室用本法测定含铁 $78\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其他金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）分别为：镉，27；铬，65；铜，37；汞，4.4；镍，96；铅，113；锌，26；锰，47。相对标准差为 12.3%，相对误差为 13.3%。

12 锰

地下水中可能含有较高浓度溶解态的二价锰，一经汲出地面接触空气后，便迅速被氧化成悬胶体。若经久放置可与铁等共沉淀，导致被测元素丢失。地面水中既可能有三价锰，也可能有四价锰的悬浮物。为防止生成锰的氧化物沉淀或吸附在瓶壁上，取水样时应立即酸化。

下列方法只能测定总锰，不能测定不同价态的锰。过硫酸铵分光光度法所需设备简单，饮用水中一定量的氯化物和有机物不干扰测定。原子吸收分光光度法比较准确，含量高的水样可以直接测定。

12.1 过硫酸铵分光光度法

12.1.1 应用范围

12.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总锰的含量。

12.1.1.2 0.1g 以下的氯化物不干扰测定。

12.1.1.3 本法最低检测量为 $2.5\mu\text{g}$ ，若取 50ml 水样测定，则最低检测浓度 0.05mg/L 。

12.1.2 原理

在硝酸银存在下，二价锰离子可被硫酸铵氧化成紫红色的高锰酸根，其颜色的深度与锰的含量成正比。如果溶液中有过量的过硫酸铵和不存在有机物时，生成的紫红色至少能稳定 24h。

氯离子因能沉淀银离子而抑制催化作用，可由试剂中所含的汞离子予以消除。加入磷酸可络合铁等干扰元素。如水样中有机物较多，可加入较多过硫酸铵，并延长加热时间。

12.1.3 仪器

12.1.3.1 150ml 三角瓶。

12.1.3.2 50ml 具塞比色管。

12.1.3.3 分光光度计。

12.1.4 试剂

配制试剂及稀释溶液所用纯水不得含还原性物质，否则可加过硫酸铵处理。例如，取 500ml 去离子水，加 0.5g 过硫酸铵煮沸 2min，放冷后使用。

12.1.4.1 锰标准溶液：称取 0.5497g 经 270°C 烘干 2.5h 的硫酸锰 (MnSO_4)，溶于约 200ml 纯水中，加入 1.5ml 浓硝酸，再用纯水定容至 1000ml，此浓溶液 1.00ml 含 0.200mg 锰。吸取此浓溶液 5.00ml，用纯水定容至 100ml，则此标准溶液 1.00ml 含 $10.0\mu\text{g}$ 锰。

12.1.4.2 硝酸银-硫酸汞溶液：称取 75g 硫酸汞 (HgSO_4) 溶于 600ml 2+1 硝酸溶液中，再加 200ml 磷酸 (H_3PO_4) 及 35mg 硝酸银 (AgNO_3)，放冷后加纯水至 1000ml，贮于棕色瓶中。

12.1.4.3 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$: 干燥固体。

注: 过硫酸铵在干燥时较为稳定, 水溶液或受潮的固体, 容易分解释放出过氧化氧而失效。

本法常因此试剂分解而失败, 应注意。

12.1.4.4 10% 盐酸羟胺溶液: 称取 10g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), 溶于纯水并稀释至 100ml。

12.1.5 步骤

12.1.5.1 量取 50ml 水样于 150ml 三角瓶中。

12.1.5.2 另取 8 个 150ml 三角瓶, 分别加入锰标准溶液 (12.1.4.1) 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00、20.00ml, 再加入纯水至 50ml。

12.1.5.3 向水样及标准系列瓶中各加 2.5ml 硝酸银-硫酸汞溶液 (12.1.4.2), 煮沸至剩下约 45ml, 取下稍冷。如有浑浊, 可用滤纸过滤。

12.1.5.4 将 1g 过硫酸铵 (12.1.4.3) 分次加入三角瓶中, 小火加热至沸。若水中有有机物较多, 取下稍冷后再分次加入 1g 过硫酸铵 (12.1.4.3), 再加热至沸, 务使显色后的溶液中保持有剩余的过硫酸铵。取下, 放置 1min 后用冷水冷却。

注: 在夏季或高温环境下, 若任其自然冷却, 需要较长时间, 在此过程中过硫酸铵将继续分解, 因而要用冷水加速冷却。

12.1.5.5 将水样及标准系列瓶中的溶液分别移入 50ml 比色管中, 加纯水至刻度, 混匀。

12.1.5.6 于 530nm 波长, 用 5cm 比色皿, 以纯水为参比, 测定样品和标准系列溶液的吸光度。

12.1.5.7 如原水样有颜色时, 在已比色的样品溶液中滴加 10% 盐酸羟胺溶液 (12.1.4.4), 至反应生成高锰酸根完全褪色为止, 按 12.1.5.6 所述条件测定此水样空白的吸光度。

12.1.5.8 绘制校准曲线, 在曲线上查出样品管中的锰含量。

12.1.5.9 有颜色的水样, 应由 12.1.5.6 测得的样品溶液的吸光度减去 12.1.5.7 测得的水样空白吸光度, 再在标准曲线上查出锰的含量。

12.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (33)$$

式中: C ——水样中锰 (Mn) 的浓度, mg/L;

M ——从校准曲线上查得样品管中锰的含量, μg ;

V ——水样体积, ml 。

12.1.7 精密度与准确度

有 22 个实验室用本法测定含锰 $130\mu\text{g/L}$ 的合成水样, 其他金属浓度 ($\mu\text{g/L}$) 分别为: 汞, 5.1, 锌, 39, 铜, 26.5, 镉, 29, 铁, 150; 铬, 46; 铅, 54。相对标准差为 7.9%, 相对误差为 7.7%。

12.2 原子吸收分光光度法

12.2.1 参阅 13.1 进行。

12.2.2 精密度与准确度

有 10 个实验室用本法测定含锰 478 和 $47\mu\text{g/L}$ 的合成水样, 其他离子浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为: 铝, 852 和 435; 砷, 182 和 61; 铍, 126 和 183; 镉, 59 和 27; 钴, 348 和 96; 铬, 304 和 65; 铜, 374 和 37; 铁, 796 和 78; 汞, 7.6 和 4.4; 锌, 478 和 26; 镍, 165 和 96; 铅, 383 和 113; 硒, 48 和 16; 钒, 848 和 470。相对标准差分别为 5.4% 和 8.0%, 相对误差分别为 1.7% 和 2.1%。

13 铜

天然水中铜含量甚少, 但水体流经含铜矿床或被含铜废水污染或使用铜盐抑制水体藻类生长时水中铜含量增加, 超过 1.0mg/L 时可使白色织物着色, 超过 1.5mg/L 时水有异味。

水中的铜可用原子吸收分光光度法和二乙氨基二硫代甲酸钠及双乙醛草酰二脲分光光度法测定。原子吸收分光光度法快速简便; 二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法所需设备简单, 但干扰因素较多, 经络合剂掩蔽后萃取, 即可除去干扰。双乙醛草酰二脲法灵敏度较高。

13.1 原子吸收分光光度法

13.1.1 应用范围

13.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中铜, 铁、锰、锌、镉及铅等金属离子含量。

13.1.1.2 测定水样中含量较高的铁、锰、锌等金属离子时, 可将水样直接喷入火焰中测定, 对于含量较低的金属离子需先与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 络合, 以甲基异丁基甲酮 (MIBK) 萃取后测定。

13.1.1.3 直接测定时，多数金属元素能在空气-乙炔火焰中原子化直接测定，一般不受其他金属离子干扰；但有的金属由于水样中含有其他成分和被测元素化合成不易解离的化合物，妨碍它在火焰中原子化，降低了吸收值。如水样中硅酸盐，磷酸盐对铁、锰有干扰，测定时可加入钙离子，与干扰物生成更稳定的化合物，以释放出待测金属元素；若水样中盐浓度高时产生正干扰，可用标准加入法测定，能消除此干扰。

APDC—MIBK 络合萃取时， Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} ， SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 浓度分别为 70000mg/L，氯化钠、氯化钾含量为 20%，钙、镁、硅，铝浓度分别为 5000mg/L 都没有影响，但水样中如含有大量能与 APDC 络合的金属，会产生负干扰。此时可增加 APDC 用量，并用 MIBK 重复萃取。

13.1.1.4 直接测定和 APDC-MIBK 络合萃取后测定的灵敏度与适宜的最低检测浓度见表 16。

表 16 分析线波长，灵敏度和适宜最低检测浓度

元素名称	分析线波长 nm	直接测定		APDC—MIBK 络合萃取后测定	
		灵敏度*	适宜的最低 检测浓度**	灵敏度*	适宜的最低 检测浓度**
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Fe	248.3	0.1	0.3	0.004	0.025
Mn	279.5	0.05	0.1	0.004	0.025
Cu	324.7	0.1	0.7	0.0012	0.0075
Zn	213.9	0.03	0.18	0.0004	0.0025
Cd	228.8	0.05	0.3	0.0004	0.0025
Pb	283.3	0.3	1.6	0.004	0.025

* 灵敏度：产生 0.005 吸光度的测定溶液浓度。
* * 适宜最低检测浓度：产生 0.030 吸光度的测定溶液浓度。

13.1.2 原理

水样中金属离子被原子化后，此基态原子吸收来自同种金属元素空心阴极灯发出的共振线（如铜，324.7nm；铅，283.3nm 等），吸收共振线的量与样品中该元素含量成正比例。在其他条件不变的情况下，根据测量被吸收后的谱线强度，与标准系列比较，进行定量。

13.1.3 仪器

所有玻璃器皿使用前均须先用 1+1 硝酸溶液浸泡，并直接用纯水清洗。特别是测定锌所用的器皿，更应严格防止与含锌的水如自来水等接触。

13.1.3.1 原子吸收分光光度计及铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯：仪器使用的适宜条件参阅仪器说明书。

13.1.3.2 压力锅：1kgf/cm²。

13.1.3.3 电热板。

13.1.3.4 250 及 125ml 分液漏斗。

13.1.3.5 10ml 具塞试管。

13.1.3.6 抽气瓶和玻璃砂芯漏斗。

13.1.4 试剂

配制试剂或稀释溶液等用的纯水均为去离子蒸馏水。

13.1.4.1 各种金属离子标准贮备液：

13.1.4.1.1 铁标准贮备液：称取 1.4297g 氧化铁 (Fe₂O₃，优级纯)，加入 10ml 1+1 硝酸，小火加热并滴加浓盐酸助溶，至完全溶解后加纯水定容至 1000ml，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 铁。

13.1.4.1.2 锰标准贮备溶液：称取 1.2912g 氧化锰 (MnO，优级纯)，加 1+1 硝酸溶解后并用纯水定容至 1000ml，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 锰。

13.1.4.1.3 铜标准贮备溶液：称取 1.0000g 金属铜，溶于 15ml 1+1 硝酸溶液中，并用纯水定容至 1000ml，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 铜。

13.1.4.1.4 锌标准贮备溶液：称取 1.0000g 金属锌，溶于 20ml 1+1 硝酸溶液中，并用纯水定容至 1000ml，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 锌。

13.1.4.1.5 镉标准贮备溶液：称取 1.0000g 金属镉，溶于 5ml 1+1 硝酸溶液中，并用纯水定容至 1000ml，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 镉。

13.1.4.1.6 铅标准贮备溶液：称取 1.5985g 无水硝酸铅 [Pb (NO₃)₂]，溶于约 200ml 水中，加入 1.5ml 浓硝酸，用纯水定容至 1000ml，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 铅。

13.1.4.2 硝酸，优级纯。

13.1.4.3 盐酸，优级纯。

13.1.4.4 钙溶液：称取 630mg 碳酸钙 (CaCO₃，优级纯)，溶于 10ml 浓盐酸中，

加 200ml 纯水，必要时可加热使完全溶解。放冷，用纯水稀释到 1000ml。

13.1.4.5 15% 的酒石酸溶液：称取 150g 酒石酸 ($C_4H_6O_6$)，溶于纯水中，稀释至 1000ml。酒石酸中如含有金属离子杂质时，在溶液中加入 10ml 2% APDC，用 MIBK 萃取至 MIBK 层不变色为止。

13.1.4.6 1mol/L 硝酸溶液：吸取 12.5ml 硝酸，加入纯水中，并稀释至 200ml。

13.1.4.7 1mol/L 氢氧化钠溶液：称取 4g 氢氧化钠溶于纯水中，并稀释至 100ml。

13.1.4.8 溴酚蓝指示剂：称取 0.050g 溴酚蓝 ($C_{19}H_{10}Br_4O_5S$)，溶于 20% 乙醇溶液中，用 20% 乙醇溶液稀释至 50ml。

13.1.4.9 2% 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液：称取 2g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 ($C_5H_{12}N_2S_2$ ，简称 APDC)，溶于纯水中，滤去不溶物，并稀释到 100ml。临用前配制。

13.1.4.10 甲基异丁基甲酮 [$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$ ，简称 MIBK]：对品级低的需用 5 倍体积的 1+99 盐酸振摇，洗除所含杂质，弃去盐酸相。再用纯水洗去过量的酸。

13.1.5 步骤

13.1.5.1 水样的预处理：澄清的水样可直接进样测定；悬浮物较多的水样，分析前需酸化并消解有机物。若需测定溶解的金属，则应在采样时将水样通过 $0.45\mu m$ 滤膜过滤，然后以每升水样加 1.5ml 硝酸酸化使 pH 小于 2。

水样中有机物一般不干扰测定，为使金属离子能全部进入水溶液和促使颗粒物质的溶解，有利于进一步被萃取和原子化，可采用以下消解方法。

13.1.5.1.1 硝酸-盐酸消解法：于每升酸化水样（若取样时未将水样酸化，可用硝酸调 pH 至 4）中加入 5 ml 浓硝酸。混合均匀后取定量水样，按每 100ml 水样加入 5 ml 计加入浓盐酸。在电热板上加热 15min。冷至室温后，用玻璃砂芯漏斗过滤，最后用纯水稀释至一定体积。

13.1.5.1.2 高压法：取定量水样，按每 100ml 水样加入 1ml 计加入浓硝酸 (13.1.4.2)，在 $1kgf/cm^2$ 压力锅中 ($121^\circ C$) 加热 1h。

13.1.5.2 仪器操作：鉴于各种不问型号的仪器操作方法各不相同，详细的操作细节可参阅各仪器说明书。简要的步骤如下。

13.1.5.2.1 安装待测元素空心阴极灯，对准灯的位置，固定分析线波长及狭缝。

13.1.5.2.2 开启仪器电源及固定空心阴极灯灯电流，预热仪器 10~20min，使光源稳定。

13.1.5.2.3 调节燃烧器位置，开启空气。按仪器说明书规定，调节至各该元素最高灵敏度的适当流量。

13.1.5.2.4 开启乙炔气源阀，调节指定的流量值，并点气燃火焰。

13.1.5.2.5 将每升含 1.5ml 浓硝酸的纯水喷入火焰，校正每分钟进样量为 3~5ml，并将仪器调零。

13.1.5.2.6 将金属标准贮备溶液用每升含 1.5ml 硝酸的纯水稀释成一定浓度 (mg/L)：铁，2.5；锰，1.5；铜，2.5；锌，0.5；镉，1.0；铅，10。将此溶液喷入火焰。调节仪器的燃烧器位置、火焰高度等各种条件。直至获得最佳状态。

13.1.5.2.7 完成以上调节，即可进行样品测定。测定完毕应先关闭乙炔气阀熄火。

13.1.5.3 水样测定

13.1.5.3.1 自接法：适用于含待测金属浓度较高的水样。

13.1.5.3.1.1 将各种金属标准贮备液用每升含 1.5ml 浓硝酸的纯水稀释，并配制成下列浓度 (mg/L) 的标准系列，铁，0.30~5.0；锰，0.10~3.0；铜，0.20~5.0；锌，0.050~1.0；镉，0.050~2.0；铅，1.0~20。

注：所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及不问操作条件的影响而变化。低于上述范围的浓度，应采取量程扩大方式测量。高于上述浓度范围时，由于浓度与吸收的线性关系变化需对曲线进行校正。

13.1.5.3.1.2 将标准和空白溶液依次间隔喷入火焰，测定吸光度绘制标准曲线。

13.1.5.3.1.3 将样品喷入火焰，测定吸光度，在校准曲线上查出各待测金属元素的浓度。

13.1.5.3.1.4 测定铁、锰时，应向每 100ml 标准液和样品中加入 25ml 钙溶液 (13.1.4.4)。

注：水样中存在磷酸盐、硅酸盐、铝酸盐或其他含氧阴离子时，铁、锰等金属与它们形成难解离的化合物，妨碍了原子化，使吸光值下降，这是原子吸收光度分析中一种比较复杂的化学干扰。加入钙离子的目的，是使它与这些干扰物形成更稳定的难解离的化合物，从而释放出被测元素。加入大量钙离子后，改变了样品的基本组成和体积，吸收值也将改变，所以应在标准管和空白管中加入同样体积的钙溶液。对于铁、锰的测

定，应单独吸取一份样品进行测定。

13.1.5.3.2 萃取法：适用于含待测金属元素浓度较低的水样。

13.1.5.3.2.1 用每升含 1.5ml 硝酸的纯水将各种金属贮备液（13.1.4.1）稀释成 1.00ml 含 10.0 μ g 铁、锰、铅和 1.00ml 含 3.00 μ g 铜及 1.00ml 含 1.00 μ g 锌、镉的标准溶液。分别向 6 只 125ml 分液漏斗中加入 0、0.25、0.50、1.00、2.00 和 3.00ml 上述标准溶液。加上述纯水至 100ml，成为含 0、25、50、100、200 和 300 μ g/L 铁、锰、铅和 0、7.5、15、30、60、90 μ g/L 铜以及 0、2.5、5、10、20、30 μ g/L 锌、镉的标准系列。

13.1.5.3.2.2 取 100ml 水样，置于另一个 125ml 分液漏斗中。

13.1.5.3.2.3 向盛有水样及标准溶液的分液漏斗中各加 5ml 15% 酒石酸溶液（13.1.4.5），混匀。用 1mol/L 硝酸溶液（13.1.4.6）或 1mol/L 氢氧化钠溶液（13.1.4.7）以溴酚蓝为指示剂（13.1.4.8）调节标准溶液及水样 pH 值至 2.2～2.8，溶液由蓝色变成黄色。

13.1.5.3.2.4 向各分液漏斗中加入 2.5ml 2% 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液（13.1.4.9），混匀。再加入 10ml 甲基异丁基甲酮（13.1.4.10），振摇 2min。静置分层，弃去水相。用滤纸或脱脂棉擦去分液漏斗颈内壁的水膜。另取干脱脂棉少许塞于分液漏斗颈末端，将萃取液通过脱脂棉滤入干燥的具塞试管中。

13.1.5.3.2.5 将甲基异丁基甲酮通过细导管喷入火焰，并调节进样量为每分钟 0.8～1.5ml。减小乙炔流量，调节火焰至正常高度。

13.1.5.3.2.6 将标准系列和样品萃取液与甲基异丁基甲酮试剂（13.1.4.10）间隔喷入火焰。测定吸光度，绘制校准曲线。所有测定必须在萃取后 5h 内完成。

13.1.6 计算

水样直接进样，可从校准曲线上直接查出水样中待测金属的浓度（mg/L）。

样品经浓缩或稀释后直接进样或萃取后进样，可从校准曲线上查出各金属浓度后按式（34）计算。

$$C=C_1 \times \frac{100}{V} \quad (34)$$

式中：C——水样中待测金属浓度，mg/L；

C₁——从校准曲线上查得待测金属浓度，mg/L；

V——原水样体积，ml；

100——用纯水稀释后的体积，ml。

13.1.7 精密度与准确度

有 5 个实验室用本法测定合成水样，其中各金属浓度（mg/L 分别为：铜，26.5；汞，5.1；锌，39；镉，29；铁，150；锰，130）。相对标准差为 9.3%，相对误差 6.8%。

13.2 二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法

13.2.1 应用范围

13.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中二价铜的含量。

13.2.1.2 水中常见离子及下列微量元素：铅 8mg、锌 16mg 不干扰测定，铁含量超过铜含量 50 倍时，铁络合物的棕色可完全掩盖铜络合物的颜色。

13.2.1.3 本法最低检测量为 $2\mu\text{g}$ ，若取 100ml 水样测定，则最低检测浓度为 $0.02\mu\text{g/L}$ 。

13.2.2 原理

在 pH 值 9~11 的氨溶液中，铜离子与二乙氨基二硫代甲酸钠（铜试剂）反应生成黄棕色络合物，用四氯化碳或氯仿萃取后比色定量。铅、锌、铁等金属离子的干扰，可用乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸铵络合剂掩蔽。

注：铁含量高于铜含量的 50 倍时，可加入柠檬酸铵溶液掩蔽。镍与二乙氨基二硫代甲酸钠络合后呈绿色，钴的络合物呈黄绿色，均能用 EDTA 掩蔽。锰与二乙氨基二硫代甲酸钠络合后呈微红色，但络合物不稳定，放置后即褪色，多量时用盐酸羟胺还原掩蔽。

13.2.3 仪器

13.2.3.1 250ml 分液漏斗。

13.2.3.2 10ml 具塞比色管。

13.2.3.3 分光光度计。

13.2.4 试剂

所有试剂均须用不含铜的纯水配制。

13.2.4.1 铜标准贮备溶液：见 13.1.4.1.3。

13.2.4.2 铜标准溶液：吸取 10.00ml 铜标准贮备溶液（13.2.4.1），用纯水定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 $10.0\mu\text{g}$ 铜。

13.2.4.3 铜试剂溶液：称取 0.1g 二乙氨基二硫代甲酸钠 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ ，溶于纯水中并稀释至 100ml。贮于棕色试剂瓶中，置于冰箱内保存。

13.2.4.4 乙二胺四乙酸二钠—柠檬酸三铵溶液：称取 5g 乙二胺四乙酸二钠 ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, 简称 EDTA-2Na) 和 20g 柠檬酸三铵 $[(NH_4)_3C_6H_5O_7]$, 溶于纯水中, 并稀释至 100ml。

13.2.4.5 氨水。

13.2.4.6 0.1% 甲酚红溶液：称取 0.1g 甲酚红 ($C_{21}H_{18}O_5S$), 溶于 95% 乙醇中并稀释至 100ml。

13.2.4.7 四氯化碳或氯仿：重蒸馏。

13.2.5 步骤

13.2.5.1 量取 100ml 水样于 250ml 分液漏斗中（若水样色度过高时, 可置于烧杯中, 加入少量过硫酸铵, 煮沸使体积浓缩至约 70ml, 冷却后加纯水稀释至 100ml）。

13.2.5.2 另取 6 个 250ml 分液漏斗, 各加 100ml 纯水, 然后分别加入 0、0.20、0.40、0.60、0.80 及 1.00ml 铜标准溶液 (13.2.4.2), 混匀。

13.2.5.3 向样品及标准系列溶液中各加 5ml 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液 (13.2.4.4) 及 3 滴甲酚红溶液 (13.2.4.6), 滴加氨水 (13.2.4.5) 至溶液由黄色变为浅红色, 再各加 5ml 铜试剂溶液 (13.2.4.3), 混匀, 放置 5min。

13.2.5.4 各加 10.0ml 四氯化碳或氯仿 (13.2.4.7), 振摇 2min, 静置分层。

13.2.5.5 用脱脂棉擦去分液漏斗颈内水膜, 将四氯化碳相放入干燥的 10ml 具塞比色管中。

13.2.5.6 于 436nm 波长下, 2cm 比色皿, 以四氯化碳（或氯仿）作参比, 测定样品及标准系列溶液的吸光度。

13.2.5.7 绘制校准曲线, 从曲线上查出样品管中铜的含量。

13.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (35)$$

式中: C ——水样中铜 (Cu) 的浓度, mg/L;

M ——从校准曲线上查得样品管中铜的含量, μg ;

V ——水样体积, ml。

13.2.7 精密度与准确度

有 20 个实验室用本法测定含铜 $26.5 \mu g/L$ 的合成水样, 含各金属浓度 ($\mu g/L$)

分别为：汞，5.1；锌，39；镉，29；铁，150；锰，130。相对标准差 25.8%，相对误差 17.0%。

13.3 双乙醛草酰二脲分光光度法

13.3.1 应用范围

13.3.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中二价铜的含量。

13.3.1.2 水中含 20mgNa^+ ， 10mgCa^{2+} ， 5mgK^+ ， Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} ， NO_3^- 、 CO_3^{2-} 对测定无明显影响， 50mgCd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} ， 1mgFe^{2+} ， 0.5mgMn^{2+} ， 0.1mgAs^{3+} 、 Cr^{6+} ，共存时，误差不大于 10%。

13.3.1.3 本法最低检测量为 $1\mu\text{g}$ ，若取 25ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.04mg/L 。

13.3.2 原理

在 pH9 的条件下，铜离子 (Cu^{2+}) 与双环己酮草酰二脲及乙醛反应，生成双乙醛草酰二脲螯合物，比色定量。

13.3.3 仪器

13.3.3.1 分光光度计。

13.3.3.2 50ml 比色管。

13.3.3.3 电热恒温水浴器。

13.3.4 试剂

13.3.4.1 铜标准溶液：13.2.4.2。

13.3.4.2 浓氨水。

13.3.4.3 40%柠檬酸三铵溶液：称取 40g 柠檬酸三铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ ，溶于纯水中，稀释至 100ml。

13.3.4.4 50%酒石酸钾钠溶液：称取 50g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)，溶于纯水中，稀释至 100ml。

13.3.4.5 0.2%双环己酮草酰二脲（简称 BCO）溶液：称取 1.0g 双环己酮草酰二脲 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$) 于烧杯中，加入 500ml 1+1 乙醇，加热至 $60\sim 70^\circ\text{C}$ ，搅拌溶解。

13.3.4.6 40%乙醛溶液。

注：乙醛试剂含乙醛 40%。乙醛易聚合为聚乙醛，如发现乙醛聚合分居，则取乙醛 100ml，加浓硫酸 5ml，加热蒸馏，用 40ml 纯水吸收，收集蒸馏液至 100ml。

13.3.4.7 氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH9.0): 称取 27.0g 氯化铵 (NH_4Cl), 溶于 500ml 纯水中, 滴加氨水调节 pH 至 9.0。

13.3.5 步骤

13.3.5.1 吸取 25.0ml 水样于 50ml 比色管中。

13.3.5.2 另取 50ml 比色管 8 支, 分别加入铜标准溶液 (13.3.4.1) 0、0.10、0.50、1.00、2.00、4.00 及 6.00ml, 用纯水稀释至 25ml。

13.3.5.3 向各比色管中加入 2.0ml 柠檬酸二铵溶液 (13.3.4.3), 混合后用浓氨水 (13.3.4.2) 调 pH 至 9.0 左右。加 5.0ml 缓冲溶液 (13.3.4.7), 混匀, 再加 5.0ml BCO 溶液 (13.3.4.5)、1.0ml 乙醛溶液 (13.3.4.6), 加纯水至刻度, 摇匀。在 50℃ 水浴中加热 10min, 取出, 冷至室温。

13.3.5.4 于 546nm 波长下, 用 3cm 比色皿, 以纯水作参比, 测定样品及标准系列溶液的吸光度。

13.3.5.5 绘制校准曲线, 从曲线上查出样品管中铜的含量。

13.3.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (36)$$

式中: C ——水样中铜 (Cu) 的含量, mg/L;

M ——从校准曲线上查得样品管中铜的含量, μg ;

V ——水样体积, ml。

14 锌

天然水中锌含量很少, 水流经镀锌管道可被污染, 能含有 4~5mg/L 锌, 使水质的浑浊度增高, 并具有不愉快的金属味。

水中锌用原子吸收分光光度法测定较为快速, 简便。用双硫腈分光光度法测定也能满足一般要求, 但干扰因素较多。

14.1 原子吸收分光光度法

14.1.1 参阅 13.1 进行。

14.1.2 精密度与准确度

有 11 个实验室用本法测定含锌 478 和 $26\mu\text{g/L}$ 的合成水样, 其他成分的浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为: 铝, 852 和 435; 砷, 182 和 61; 钡, 261 和 183; 镉, 59 和 27; 钴,

348 和 96；铬，304 和 65；铜，374 和 37；铁，796 和 78；汞，7.6 和 4.4；锰，478 和 47；镍，165 和 96；铅，383 和 113；硒，48 和 16；钒，848 和 470。相对标准差分别为 9.2% 和 7.6%，相对误差分别为 4.0% 和 0。

14.2 双硫脲分光光度法

14.2.1 应用范围

14.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源中锌的含量。

14.2.1.2 本法最低检测量为 $0.5\mu\text{g}$ ，若取 10ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.05mg/L 。

14.2.2 原理

在 pH4.0~5.5 的水溶液中，锌离子与双硫脲生成红色螯合物，用四氯化碳萃取后比色定量。

在选定的 pH 条件下，用足够量的硫代硫酸钠可掩蔽水中存在的少量铅、铜、汞、镉、钴、铋、镍、金、钯、银、亚锡等干扰金属离子。

14.2.3 仪器

所用玻璃仪器均须用 1+1 硝酸洗涤，然后再用不含锌的纯水冲洗干净。不得用自来水冲洗。

14.2.3.1 60ml 分液漏斗。

14.2.3.2 10ml 分色管。

14.2.3.3 分光光度计。

14.2.4 试剂

配制试剂和稀释用纯水均为去离子蒸馏水。

14.2.4.1 锌标准贮备溶液：同 13.1.4.1.4。

如无金属锌，可称取 0.4398g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于纯水中，加入 10ml 浓盐酸，用纯水定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 0.100mg 锌。

14.2.4.2 锌标准溶液：吸取 10.00ml 锌标准贮备溶液 (14.1.4.1)，用纯水定容至 1000ml。此锌标准溶液 1.00ml 含 $1.00\mu\text{g}$ 锌。

14.2.4.3 0.1% 双硫脲四氯化碳贮备溶液：称取 0.10g 双硫脲 ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$)，在干燥的烧杯中用四氯化碳溶解后稀释至 100ml，倒入棕色瓶中。此溶液置冰箱内保存，可稳定数周。

如双硫脲不纯，可用下述方法纯化：称取 0.20g 双硫脲，溶于 100ml 氯仿，经

脱脂棉过滤于 250ml 分液漏斗中，每次用 20ml 3+97 稀氨水连续反萃取数次，直至氯仿相几乎无绿色为止。合并水相至另一分液漏斗，每次用四氯化碳 10ml 振荡洗涤水相两次，弃去四氯化碳相。水相用 1+9 硫酸溶液酸化至有双硫脲析出，再每次用 100ml 四氯化碳萃取两次，合并四氯化碳相，倒入棕色瓶中，置冰箱内保存。

14.2.4.4 双硫脲四氯化碳溶液：临用前，吸取适量双硫脲四氯化碳贮备溶液（14.2.4.3），用四氯化碳稀释约 30 倍，至吸光度为 0.4（波长 535nm，1cm 比色皿）。

14.2.4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH4.7）：称取 68g 乙酸钠（ $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），用纯水溶解后稀释至 250ml。另量取冰乙酸 31ml，用纯水稀释至 250ml。将上述两种溶液等体积混合。

如试剂不纯，将上述等体积混合液置于分液漏斗中，每次用 10ml 双硫脲四氯化碳溶液（14.2.4.4）萃取，直至四氯化碳相呈绿色为止。弃去四氯化碳相，向水相中加入 10ml 四氯化碳，振摇洗涤水相，弃去四氯化碳相，如此反复数次，至四氯化碳相不显绿色为止。用滤纸过滤水相于试剂瓶内。

14.2.4.6 25%硫代硫酸钠溶液：称取 25g 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ），溶于 100ml 纯水中。如试剂不纯，按 14.2.4.5 所述方法纯化。

14.2.4.7 0, 1%甲基红指示剂：称取 0.1g 甲基红（ $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ ），用 60ml 95%乙醇溶解后，加纯水至 100ml。

14.2.4.8 1+1 氨水溶液。

14.2.4.9 1+7 乙酸溶液：将 10ml 冰乙酸溶于 70ml 纯水中。

14.2.4.10 四氯化碳。

14.2.5 步骤

本法测锌要特别注意防止外界污染，同时还要避免在直射阳光下操作。

14.2.5.1 吸取水样 10.00ml 于 60ml 分液漏斗内。如水样中锌含量超过 $5\mu\text{g}$ ，可准确吸取适量水样，用纯水稀释至 10.0ml。

14.2.5.2 另取分液漏斗 8 个，依次加入锌标准溶液（14.2.4.2）0, 0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml，各加纯水至 10ml。

14.2.5.3 向水样与标准系列分液漏斗中各加 1 滴甲基红指示剂（14.2.4.7），用 1+1 氨水（14.2.4.8）调节溶液刚显黄色，再滴加乙酸溶液（14.2.4.9）至红色

(pH 约 4.4)。

14.2.5.4 加 5ml 四氯化碳, 振摇萃取甲基红, 弃去有机相。

14.2.5.5 向各分液漏斗中加入 5.0ml 缓冲溶液 (14.2.4.5) 混匀, 再加入 1.0ml 硫代硫酸钠溶液 (14.2.4.6), 混匀, 再加入 10.0ml 双硫脲四氯化碳溶液 (14.2.4.4), 强烈振荡 4min, 静置分层。

注: ①加入硫代硫酸钠除了掩蔽干扰金属离子的作用外, 同时也兼有还原剂的作用, 保护双硫脲不被氧化。由于硫代硫酸钠也能与锌离子络合, 因此标准系列中硫代硫酸钠的加入量应与水样管一样。

②振荡时间必须充分, 因硫代硫酸钠是较强的络合剂, 只有使锌从络合物 $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 中释放出来, 才能被双硫脲四氯化碳溶液萃取。而锌的释放又比较缓慢, 因此振荡时间要保证 4min, 否则萃取不完全。为了使样品和标准的萃取率一致, 应尽量做到振摇强度, 次数一致。

14.2.5.6 用脱脂棉或卷细的滤纸擦去分液漏斗颈内的水, 弃去最初放出的 2~3ml 有机相, 收集随后流出的有机相于干燥的 10ml 比色管内。

14.2.5.7 于 535nm 波长下, 用 1cm 比色皿, 以四氯化碳为参比, 测定样品和标准系列溶液的吸光度。

14.2.5.8 绘制校准曲线, 在曲线上查出样品管中锌的含量。

14.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (37)$$

式中: C ——水样中锌 (Zn) 的浓度, mg/L;

M ——从校准曲线上查得的样品管中锌的含量, μg ;

V ——水样体积, ml。

14.2.7 精密度与准确度

有 16 个实验室用本法测定含锌 $39\mu\text{g/L}$ 的合成水样, 其中各金属离子浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为: 汞, 5.1; 铜, 26.5; 镉, 29; 铁, 150; 锰, 130; 铅, 54。相对标准差为 13.9%, 相对误差为 25.6%。

15 挥发酚类

天然水中酚含量极微, 但受某些工业废水污染的饮用水及水源水则可能含有酚类化合物。

水中酚类化合物按其能否与水蒸气一起蒸出分为挥发性酚及不挥发性酚两类：一元酚除对硝基酚外，如酚及各种甲酚、二甲酚、氯酚及硝基酚等沸点均在 230℃ 以下，多属于挥发性酚，二元酚及三元酚多属于不挥发酚。本标准所指的挥发性酚其测定结果均以苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 计算。

由于酚类化合物易氧化并为微生物所分解，采样时要加保存剂。

15.1 4-氨基安替比林分光光度法

15.1.1 应用范围

15.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中的挥发酚类化合物。

15.1.1.2 水样经蒸馏后可除去绝大部分干扰物质。

15.1.1.3 本法的最低检测量为 $0.5\mu\text{g}$ 。若取 250ml 水样，则其最低检测浓度为 0.002mg/L 。

15.1.2 原理

在 $\text{pH}10.0 \pm 0.2$ 和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中，酚与 4-氨基安替比林生成红色的安替比林染料，用氯仿提取后比色定量。

水样中还原性硫化物、氧化剂、石油等均干扰酚的测定。

水样用硫酸酸化至 $\text{pH}4.0$ 以下并在加硫酸铜以前进行振摇以除去硫化氢及二氧化硫。加入硫酸铜后，水中硫离子及铜离子生成硫化铜黑色沉淀，蒸馏时不能被蒸出。

氧化剂（如游离氯）能将一部分酚类化合物氧化。采样时应立即加入过量的硫酸亚铁或亚砷酸钠。

注：本法合适的 pH 范围为 $8.0 \sim 10.0$ ，为了避免芳香胺类（苯胺、甲苯胺、乙酰苯胺）的干扰，将反应的 pH 值控制在 $9.8 \sim 10.2$ 。在此 pH 范围内 20mg/L 苯胺所产生的颜色仅相当于 0.1mg/L 酚所产生的颜色深度。

酚的对位取代基可阻止酚与安替比林的反应，但羟基（—OH）卤素、磺酰基（— SO_2H ）、羧基（— COOH ）、甲氧基（— OCH_3 ）除外。此外，邻位硝基也阻止反应，间位硝基部分地阻止反应。

15.1.3 仪器

15.1.3.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

15.1.3.2 500ml 分液漏斗。

15.1.3.3 10ml 具塞比色管。

15.1.3.4 分光光度计。

注：不得用橡皮塞、胶皮管联接蒸馏瓶与冷凝器，否则可能出现阳性干扰。

15.1.4 试剂

15.1.4.1 本法所用纯水不得含酚及游离氯。无酚纯水的制备方法如下：于水中加入氢氧化钠至 pH 12 以上，进行蒸馏。在碱性溶液中，酚形成酚钠不被蒸出。

15.1.4.2 酚标准溶液

15.1.4.2.1 酚的精制：取苯酚于具空气冷凝管的蒸馏瓶中，加热蒸馏，收集 182～184℃ 的馏出部分。精制酚冷却后应无色，盖严贮于冷暗处。

15.1.4.2.2 酚标准贮备溶液：溶解 1g 无色（或经蒸馏精制）的苯酚于 1000ml 纯水中，标定后保存于冰箱内。

酚标准贮备溶液的标定：吸取 10.00ml 待标定的酚贮备溶液，置于 250ml 碘量瓶中。加入 50ml 纯水，然后准确加入 10.00ml 溴酸钾-溴化钾溶液（15.1.4.9）。立即加入 5ml 浓盐酸，盖严瓶塞，缓缓旋摇。静置 10min。加入 1g 碘化钾，盖严瓶塞，摇匀。于暗处放置 5min 后，用 0.0500N 硫代硫酸钠标准溶液（15.1.4.3）滴定，至呈淡黄色时，加入 1ml 0.5% 淀粉溶液（15.1.4.10），继续滴定至蓝色褪尽为止。同时用纯水作试剂空白滴定。

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.0500 \times \frac{94.11}{6000} \times 1000 \times 1000}{10}$$

$$= (V_1 - V_2) \times 78.42 \quad (38)$$

式中：C——溶液的苯酚浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_1 ——试剂空白消耗 0.0500N 硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

V_2 ——酚贮备溶液消耗 0.0500N 硫代硫酸钠溶液的体积，ml。

15.1.4.2.3 酚标准溶液，临用时将酚标准贮备溶液用纯水稀释成 1.00ml 含 10.0 μg 酚，再取此溶液 10.00ml，用纯水定容至 100ml，则 1.00ml 含 1.00 μg 酚。

15.1.4.3 0.0500N 硫代硫酸钠标准溶液：将经过标定的硫代硝酸钠溶液用适量纯水稀释至 0.0500N。

硫代硫酸钠溶液的标定方法如下：称取 25g 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ），溶于 1000ml 煮沸并已放冷的纯水中，此溶液浓度约为 0.1N。加入 0.4g 氧化钠或 0.2g 无水碳酸钠，贮存于棕色瓶内，7～10 天后进行标定。

另取碘酸钾（ KIO_3 ），在 105℃ 下烘干 1h。置于硅胶干燥器中冷却 30min。准

确称取 2 份, 各约 0.15g。分别放入 250ml 碘量瓶中。每瓶中各加入 100ml 纯水, 使碘酸钾溶解, 再加 3g 碘化钾及 10ml 冰乙酸, 在暗处静置 5min。用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定, 直至溶液呈淡黄色时, 加入 1ml 0.5% 淀粉溶液。继续滴定至恰使蓝色褪去为止, 记录用量。按式 (39) 算出此硫代硫酸钠溶液的当量浓度。

$$N = \frac{W}{V \times \frac{214.00}{6000}} = \frac{W}{V \times 0.03567} \quad (39)$$

式中: N ——硫代硫酸钠溶液的当量浓度;

W ——碘酸钾的重量, g;

V ——硫代硫酸钠溶液的消耗量, ml。

两个平行样品的结果之间相差不得大于 0.2%。

将经过标定的硫代硫酸钠标准溶液用适量纯水准确稀释至 0.0500N。

15.1.4.4 10% 硫酸铜溶液: 称取 10g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 溶于纯水中, 并稀释至 100ml。

15.1.4.5 氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH9.8): 称取 20g 氯化铵 (NH_4Cl), 溶于 100ml 浓氨水中。

15.1.4.6 氯仿。

15.1.4.7 2% 4-氨基安替比林溶液: 称取 2.0g 4-氨基安替比林 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$), 溶于纯水中, 并稀释至 100ml。贮于棕色瓶中, 临用时配制。

15.1.4.8 8% 铁氰化钾溶液: 称取 8.0g 铁氰化钾 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$], 溶于纯水中, 并稀释至 100ml。贮于棕色瓶中, 临用时配制。

15.1.4.9 0.1N 溴酸钾-溴化钾溶液: 称取 2.78g 干燥的溴酸钾 (KBrO_3), 溶于纯水中, 加入 10g 溴化钾 (KBr), 并稀释至 1000ml。

15.1.4.10 0.5% 淀粉溶液: 将 0.5g 可溶性淀粉用少量纯水调成糊状, 再加刚煮沸的纯水至 100ml, 冷却后加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌保存。

15.1.4.11 1+9 硫酸。

15.1.5 步骤

15.1.5.1 水样处理: 取 250ml 水样, 置于 500ml 全玻璃蒸馏瓶中。用硫酸溶液调 pH 至 4.0 以下 (以甲基橙作指示剂, 使水样由桔黄色变为橙红色), 加入 5ml

硫酸铜溶液 (15.1.4.4) 及数粒玻璃珠, 加热蒸馏。待蒸出总体积 90% 左右, 停止蒸馏。稍冷, 向蒸馏瓶内加入 25ml 纯水, 继续蒸馏, 直到收集 250ml 蒸馏液为止。

注: 由于酚的挥发缓慢, 收集馏出液的体积必须与原水样体积相等试验证实, 接收的馏出液体积若不与原水样相等, 将影响回收率。

15.1.5.2 比色测定

15.1.5.2.1 将水样蒸馏液全部转入 500ml 分液漏斗中, 另取酚标准溶液 (15.1.4.2.3) 0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.90、8.00 及 10.00ml, 分别置于预先盛有 100ml 纯水的 500ml 分液漏斗内, 最后补加纯水至 250ml。

15.1.5.2.2 向各分液漏斗内加入 2ml 氨水—氯化铵缓冲溶液 (15.1.4.5), 混匀。再各加 1.5ml 2% 4-氨基安替比林溶液 (15.1.4.7), 混匀, 最后加入 1.5ml 8% 铁氰化钾溶液 (15.1.4.8), 充分混匀, 静置 10min。加入 10.0ml 氯仿, 振摇 2min, 静置分层。在分液漏斗颈部塞入滤纸卷将氯仿萃取溶液缓缓放入干燥比色管中, 用分光光度计, 于 460nm 波长下, 用 2cm 比色皿, 以氯仿为参比, 测定吸光度。

注: ①加入各种试剂的量对测定灵敏度有影响。各种试剂加入的顺序也很重要, 不能随意更改。

②4-氨基安替比林与酚在水溶液中生成的红色安替比林染料, 萃取至氯仿中以后, 可稳定 4h。时间过长, 则颜色由红变黄。

15.1.5.2.3 绘制校准曲线, 从校准曲线上查出酚含量。

15.1.5.3 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (40)$$

式中: C——水样中挥发性酚 (C_6H_5OH) 的含量, mg/L;

M——从校准曲线上查得的样品管中酚含量, μg 。

V——水样体积, ml。

16 阴离子合成洗涤剂

家庭常用的阴离子合成洗涤剂是烷基苯磺酸钠, 在水中浓度过大时, 使水易产生泡沫, 影响感官性状。水中阴离子合成洗涤剂常用亚甲蓝分光光度法测定。

16.1 亚甲蓝分光光度法

16.1.1 应用范围

16.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂的总量。

16.1.1.2 能与亚甲蓝反应的物质对本法均有干扰。酚、有机硫酸盐、有机磺酸盐、磷酸盐以及大量的氯化物、硝酸盐、硫氰化物等均可使结果偏高。

16.1.1.3 本法用烷基苯磺酸钠作为标准，最低检测量为 $10\mu\text{g}$ 。若取 100ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.1mg/L 。

16.1.2 原理

亚甲蓝染料在水溶液中与阴离子合成洗涤剂形成蓝色化合物，易为有机溶剂萃取，未反应的亚甲蓝则仍留在水溶液中。根据有机溶剂相的蓝色强度，测定阴离子合成洗涤剂的含量。

16.1.3 仪器

16.1.3.1 250ml 分液漏斗。

16.1.3.2 50ml 比色管。

16.1.3.3 分光光度计。

16.1.4 试剂

16.1.4.1 烷基苯磺酸钠标准贮备溶液：称取 0.5000g 烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Na}$)，溶于纯水中，定容至 500ml，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 烷基苯磺酸钠。

烷基苯磺酸钠标准溶液需用纯烷基苯磺酸钠配制。如无纯品，可用市售阴离子型洗衣粉提纯。方法如下：

将洗衣粉用热的 95%乙醇处理，滤去不溶物。再将滤液加热挥发去除部分乙醇，过滤，弃去滤液。将滤渣再溶于少量热的 95%乙醇中，过滤，如此重复三次。然后于烷基苯磺酸钠乙醇溶液中加入等体积的水，用相当于溶液三分之一体积的石油醚（沸程 $30\sim 60^\circ\text{C}$ ）萃洗，分出石油醚相，按同样步骤连续用石油醚洗涤 5 次，弃去石油醚。最后将烷基苯磺酸钠乙醇溶液蒸发至于，在 105°C 烘烤，得到淡黄色或白色固体，即为纯品。

16.1.4.2 烷基苯磺酸钠标准溶液：取烷基苯磺酸钠标准贮备溶液（16.1.4.1）10.00ml，用纯水定容至 1000ml，此溶液 1.00ml 含 $10.0\mu\text{g}$ 烷基苯磺酸钠。

16.1.4.3 亚甲蓝溶液：称取 30mg 亚甲蓝 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，溶于 500ml 纯水中，加入 6.8ml 浓硫酸及 50g 磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，溶解后用纯水

稀释至 1000ml。

16.1.4.4 氯仿。

16.1.4.5 洗涤液：取 6.8ml 浓硫酸及 50g 磷酸二氢钠，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。

16.1.4.6 4%氢氧化钠溶液：称取 49 氢氧化钠，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

16.1.4.7 0.5mol/L 硫酸溶液：取 2.8ml 浓硫酸，加入纯水中，并稀释至 100ml。

16.1.4.8 0.1%酚酞溶液：称取 0.1S 酚酞 ($C_{20}H_{14}O_4$)，溶于 1+1 乙醇中，并稀释至 100ml。

16.1.5 步骤

16.1.5.1 吸取 50.0ml 水样，置于 125ml 分液漏斗中（若水样中阴离子合成洗涤剂少于 $5\mu\text{g}$ ，应增加水样体积。此时标准系列的体积也应与之一致；若多于 $100\mu\text{g}$ 时，应减少水样体积，并稀释至 50ml）。

16.1.5.2 另取 125ml 分液漏斗 7 个，分别加入烷基苯磺酸钠标准溶液（16.1.4.2）0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml，用纯水稀释至 50ml。

16.1.5.3 向水样和标准系列中各加 3 滴酚酞溶液（16.1，4.8），逐滴滴加 4%氢氧化钠（16.1.4.6），使水样呈碱性。然后再逐滴滴入 0.5mol/L 硫酸溶液（16.1.4.7），使红色刚褪去。加入 5ml 氯仿（16.1.4.4）及 10ml 亚甲蓝溶液（16.1.4.3），猛烈振摇半分钟，放置分层。若水相中蓝色耗尽，则应另取少量水样重行测定。

16.1.5.4 将氯仿相放入第二套分液漏斗中，向原分液漏斗再加入 5ml 氯仿，猛烈振摇半分钟，将氯仿相合并到第二套分液漏斗中。同上述步骤再萃取一次（总共萃取三次），将氯仿相均合并于第二套分液漏斗中，弃去水相。

16.1.5.5 向第二套分液漏斗中加入 25ml 洗涤剂（16.1.4.5），猛烈振摇半分钟，静置分层。

16.1.5.6 在分液漏斗颈管内，塞入少许洁净的玻璃棉（用以滤除水珠），将氯仿缓缓放入 25ml 比色管中。

16.1.5.7 各加 5ml 氯仿于分液漏斗中，振荡并放置分层后，将氯仿相也放入 25ml 比色管中，同样再操作一次。最后用氯仿稀释到刻度。

16.1.5.8 于 650nm 波长下，用 3cm 比色皿，以氯仿作参比，测定样品和标准系列溶液的吸光度。

16.1.5.9 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中烷基苯磺酸钠的含量。

16.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (41)$$

式中：C——水样中阴离子合成洗涤剂（烷基苯磺酸钠）的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中烷基苯磺酸钠的含量， μg ；

V——水样体积，ml。

17 硫酸盐

硫酸盐在自然界中广泛存在，一般地下水及地面水均含有硫酸盐。

硫酸盐可用重量法、铬酸钡比色法及比浊法测定。重量法比较准确，但手续繁杂，只适用于测定硫酸盐浓度为 10mg/L 以上的水样。铬酸钡比色法可用于测定 5~200mg/L 硫酸盐的清洁水样。比浊法适用于硫酸盐浓度在 40mg/L 以下的水样，但要求严格控制操作条件。

17.1 硫酸钡重量法

17.1.1 应用范围

17.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中浓度为 10mg/L 以上硫酸盐的含量。

17.1.1.2 水中悬浮物，二氧化硅、水样处理过程中形成的不溶性硅酸盐及由亚硫酸盐氧化形成的硫酸盐，因操作不当包埋在硫酸钡沉淀中的氯化钡、硝酸钡等可造成测定结果的正误差。

包埋在硫酸钡沉淀中的碱金属硫酸盐可造成负误差。一些重金属如铬、铁的硫酸盐可影响硫酸钡完全沉淀，使结果偏低。

17.1.1.3 本法最低检测量为 5mg SO_4^{2-} 。若取 500ml 水样测定，则最低检测浓度为 10mg/L SO_4^{2-} 。

17.1.2 原理

硫酸盐和氯化钡在强酸性溶液中生成白色硫酸钡沉淀，灼烧至恒重后，根据硫酸钡的准确重量计算硫酸盐含量。

17.1.3 仪器

17.1.3.1 高温炉。

17.1.3.2 瓷坩埚。

17.1.4 试剂

17.1.4.1 5%氯化钡溶液：称取 5g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水，并稀释至 100ml。

17.1.4.2 1+1 盐酸。

17.1.4.3 硝酸银溶液：称取 4.25g 硝酸银 (AgNO_3)，溶于含 0.25ml 浓硝酸的纯水中，并稀释至 250ml。

17.1.4.4 0.1% 甲基红指示剂：称取 0.1g 甲基红 ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$)，溶于 74ml 0.05mol/L 氢氧化钠溶液中，用纯水稀释至 100ml。

17.1.5 步骤

17.1.5.1 水样中总阳离子浓度大于 250mg/L 或总重金属离子浓度大于 10mg/L 时，就应用阳离子树脂交换柱除去水样中的阳离子。

17.1.5.2 准确取 200～500ml 水样（其中约含硫酸盐 5～50mg，不应超过 100mg），置于烧杯内。加入几滴甲基红指示剂（17.1.4.4），加盐酸（17.1.4.2）使水样呈酸性，浓缩至 50ml 左右。

注：水样在浓缩前酸化，可防止碳酸钡和磷酸钡沉淀。碳酸盐在酸化加热时分解为二氧化碳，磷酸钡在酸性下溶解。

17.1.5.3 将水样过滤，除去悬浮物及二氧化硅。用盐酸（17.1.4.2）酸化过的蒸馏水冲洗滤纸及沉淀，收集过滤后的水样于烧杯中。

注：当水样中只有少量不溶性二氧化硅时，经简单过滤即可除去。当二氧化硅浓度超过 25mg/L 时将干扰测定。硅酸盐可与钡离子产生硅酸钡 (BaSiO_3) 白色沉淀，在酸性时也形成 H_2SiO_3 胶状沉淀。如遇此种水样，应将水样于白金皿中蒸干，并加 1ml 盐酸，使充分接触后继续蒸干，再放入 180℃ 烘箱中烘干。加入 2ml 盐酸及热水，过滤，用少量热水反复洗涤不溶性二氧化硅滤渣。将滤液与洗液合并后测定硫酸盐。

17.1.5.4 徐徐加入热氯化钡溶液（17.1.4.1），搅拌均匀，直到所有的硫酸盐都生成硫酸钡沉淀为止，并再多加 2ml。

注：在水样浓缩液中，应缓缓加入氯化钡溶液并不断搅拌，以防止溶液中局部浓度太高，而使沉淀生成过快，造成包藏其他杂质引起误差。

17.1.5.5 将烧杯放在 80～90℃ 的水浴锅内，盖以表面皿，加热 2h。

注：沉淀陈化过程在 80～90℃ 水浴锅上进行，其目的是：

a. 在热溶液中可形成晶状沉淀，b. 可减少吸附作用使沉淀更为纯净；c. 在此温度下放

置 2h 以上可使结晶变大，易于过滤洗涤。

17.1.5.6 取下烧杯，在沉淀中加入少量无灰滤纸浆，用慢速定量滤纸过滤。并用约 50℃ 纯水冲洗滤纸及沉淀，直至向滤液中滴加硝酸银溶液（17.1.4.3）不发生浑浊时为止。

注：过滤沉淀时，加入无灰滤纸浆是为了防止沉淀沿滤纸折叠处上升而损失。

17.1.5.7 取下滤纸，小心地包好沉淀，放入烘箱内烘干。

17.1.5.8 将洗净烘干的坩埚放入高温炉内，在 800℃ 灼烧 30min。冷却后称重，重复灼烧直至恒重。

17.1.5.9 将包有沉淀的滤纸放入已恒重的坩埚内，在电炉上缓缓加热使之炭化。

17.1.5.10 将坩埚移入高温炉内，加热烧灼至 800℃ 约 30min。稍冷后，将坩埚放入干燥器内冷却，重复操作直至恒重。坩埚所增加的重量，即为硫酸钡的重量。

17.1.6 计算

$$C = \frac{M \times 0.4116 \times 1000}{V} \quad (42)$$

式中：C——水样中硫酸盐（ SO_4^{2-} ）浓度，mg/L；

M——硫酸钡重量，mg；

V——水样体积，ml；

0.4116——硫酸钡换算为硫酸盐的系数。

17.2 铬酸钡分光光度法

17.2.1 应用范围

17.2.1.1 本法适用于测定饮水中浓度为 5~200mg/L 硫酸盐。

17.2.1.2 水样中碳酸根可与钡离子形成沉淀干扰测定。

17.2.1.3 本法最低检测量为 0.25mg。若取 50ml 水样测定则适宜的最低检测浓度为 5mg/L。

17.2.2 原理

在酸性溶液中，铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀及铬酸根离子。将溶液中和后，多余的铬酸钡及生成的硫酸钡仍是沉淀状态，可过滤除去。滤液中则含有为硫酸根所取代出的铬酸离子，呈现黄色，据此比色定量。

17.2.3 仪器

17.2.3.1 50ml 比色管。

17.2.3.2 分光光度计。

17.2.4 试剂

17.2.4.1 硫酸盐标准溶液：称取 1.4786g 无水硫酸钠 (Na_2SO_4) 或 1.8141g 无水硫酸钾 (K_2SO_4)，溶于少量纯水中，并定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 1.00mg 硫酸盐 (SO_4^{2-})。

17.2.4.2 铬酸钡悬浮液：称取 19.44g 铬酸钾 (K_2CrO_4) 与 24.44g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，分别溶于 1000ml 纯水中，加热至沸腾。将两液共同倾入 3L 烧杯内，此时生成黄色铬酸钡沉淀。待沉淀下降后，倾出上层清液。然后每次用约 1000ml 纯水洗涤沉淀至上清液无色，共需洗涤五次左右。最后加纯水至 1000ml，使成悬浮液，每次使用前混匀。每 5ml 铬酸钡悬浮液可以沉淀约 48mg 硫酸根。

此试剂亦可直接采用铬酸钡试剂配制。称取 25g 铬酸钡 (BaCrO_4)，用少量纯水调成糊状，并用纯水稀释至 1000ml。

17.2.4.3 1+1 氨水。

17.2.4.4 2.5mol/L 盐酸溶液。

17.2.5 步骤

17.2.5.1 吸取 50.0ml 水样，置于 150ml 三角瓶中。

注：本法所用三角瓶等玻璃仪器不能用重铬酸钾洗液处理。为了避免实验室的空气污染对测定带来影响，三角瓶宜于临用前用 1+1 盐酸处理后用自来水及纯水冲洗干净。

17.2.5.2 另取 150ml 三角瓶 10 个，分别加入 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00 及 10.00ml 硫酸盐标准溶液 (17.2.4.1)，加纯水至 50ml。

17.2.5.3 向水样及标准溶液中各加 1ml 2.5mol/L 盐酸 (17.2.4.4)，加热煮沸 5min 左右，以除去碳酸盐的干扰。取下后再各加 2.5ml 铬酸钡悬浮液 (17.2.4.2)，再煮沸 5min 左右 (此时溶液为 25ml 左右)。

17.2.5.4 取下三角瓶，向各瓶逐滴加入 1+1 氨水 (17.2.4.3) 至呈柠檬黄色，再加 2 滴。

17.2.5.5 待溶液冷却后，移入 50ml 比色管，加纯水至刻度，摇匀。

17.2.5.6 将以上溶液用于的中速滤纸过滤。弃去最初滤出约 5ml。收集滤液于干燥的 25ml 比色管中，用分光光度计，于 420nm 波长下，用 0.5cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度。如果采用 440nm 波长，则采用 1cm 比色皿。低于 4mg 的硫

酸盐系列采用 3cm 比色皿。

17.2.5.7 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中硫酸盐含量。

17.2.6 计算

$$C = \frac{M \times 1000}{V} \quad (43)$$

式中：C——水样中硫酸盐（ SO_4^{2-} ）浓度，mg/L；

M——从校准曲线查得样品管中硫酸根含量，mg；

V——水样体积，ml。

17.2.7 精密度与准确度

有 20 个实验室用本法测定含硫酸盐浓度为 20.0mg/L 的合成水样，其他离子浓度（mg/L）为：硝酸盐，25.0；氯化物，55.0；氟化物，1.25。其相对标准差为 3.0%，相对误差为 1.0%。

17.3 硫酸钡比浊法

17.3.1 应用范围

17.3.1.1 本法适用于测定饮水中浓度低于 40mg/L 硫酸盐含量。

17.3.1.2 由于比浊法受搅拌速度、时间、温度及试剂加入方式等因素影响，因此要求严格控制操作条件。

17.3.1.3 本法最低检测量为 0.25mg SO_4^{2-} ，若取 50ml 水样测定，则最低检测浓度为 5.0mg/L SO_4^{2-} 。

17.3.2 原理

水中硫酸盐和钡离子生成细微的硫酸钡结晶，使水溶液混浊，其混浊程度和水样中硫酸盐含量呈正比关系。

17.3.3 仪器

17.3.3.1 电磁搅拌器。

17.3.3.2 光电比浊计或分光光度计。

17.3.4 试剂

17.3.4.1 硫酸盐标准溶液：同 17.2 法 17.2.4.1。

17.3.4.2 稳定溶液：称取 75g 氯化钠（NaCl），溶于 300ml 纯水中，加入 30ml 盐酸、50ml 甘油和 100ml 95%乙醇，混合均匀。

17.3.4.3 氯化钡晶体（ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），20~30 目。

17.3.5 步骤

17.3.5.1 取 50ml 水样于 100ml 烧杯中，若水样中硫酸盐浓度超过 40mg/L，可少取水样并稀释至 50ml。

17.3.5.2 加入 2.5ml 稳定溶液（17.3.4.2），将电磁搅拌器调节好转速，使溶液在搅拌时不向上溅出，并能使 0.2g 氯化钡在 10~30s 间溶解。转速确定后，在整批测定中不能改变。

17.3.5.3 标准系列的制备：取同型 100ml 烧杯 6 个，分别加入 1.00ml 含 1.00mg 硫酸盐的标准溶液（17.3.4.1）0，0.25、0.50、1.00、1.50 和 2.00ml。各加纯水至 50ml。则其硫酸盐浓度分别为 0、5.0、10.0、20.0、30.0 及 40.0mg/L。

17.3.5.4 搅拌稳定后加 1 小勺约 0.2g 氯化钡晶体立即计时，搅拌 1 min±5 秒。各烧杯均按加入氯化钡后开始计时，放置到准确 10min 时，用分光光度计，于 420nm 波长，用 3cm 比色皿，以纯水作参比测定吸光度。

17.3.5.5 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管的硫酸盐含量。

17.3.6 计算

$$C = \frac{M \times 1000}{V} \quad (44)$$

式中：C——水样中硫酸盐（ SO_4^{2-} ）浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得水样管中硫酸盐的含量，mg；

V——水样体积，ml。

18 氯化物

氯化物几乎存在于所有的饮用水中。

饮用水中氯化物的测定方法常用的有硝酸银滴定法及硝酸汞滴定法。硝酸银滴定法操作简单，但终点不甚明显，硝酸汞滴定法终点敏锐，但测定要求严格控制 pH。

18.1 硝酸银滴定法

18.1.1 应用范围

18.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源中氯化物的含量。

18.1.1.2 溴化物及碘化物均能起相同反应，结果计算中均以氯化物量计入。硫化

物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐及超过 15mg/L 耗氧量可干扰测定。硫化物等可用过氧化氢氧化除去干扰。耗氧量较高的水样可用高锰酸钾氧化或蒸干灰化等方法处理。

18.1.1.3 本法的最低检测浓度为 1.0mg/L。

18.1.2 原理

硝酸银与氯化物作用生成氯化银沉淀，当有多余的硝酸银存在时，则与铬酸钾指示剂反应，生成红色铬酸银沉淀，指示反应达到终点。

18.1.3 试剂

18.1.3.1 氯化钠标准溶液：将氯化钠（NaCl）置于坩埚内，于 700℃ 灼烧 1h。冷却后称取 8.2420g 溶于纯水并定容至 1000ml。吸取 10.0ml，用纯水准确定容至 100ml，此溶液 1.00ml 含 0.500mg 氯化物。

18.1.3.2 硝酸银标准溶液：称取 2.4g 硝酸银（AgNO₃），溶于纯水并定容至 1000ml，用氯化钠标准溶液（18.1.3.1）进行标定。

吸取 25.00ml 氯化钠标准溶液（18.1.3.1），置于瓷蒸发皿内。加纯水 25ml。另取一瓷蒸发皿，加 50ml 纯水作为空白。各加入 1ml 铬酸钾溶液（18.1.3.3），用硝酸银标准溶液（18.1.3.2）滴定。同时用玻璃棒不停地搅拌，直到产生淡桔黄色为止。每毫升硝酸银相当于氯化物（Cl⁻）的毫克数可由下式（45）表示。

$$W = \frac{25 \times 0.500}{V_2 - V_1} \quad (45)$$

式中：W——每毫升硝酸银相当于氯化物（Cl⁻）量，mg；

V₁——空白消耗的硝酸银标准溶液量，ml；

V₂——氯化钠标准溶液消耗的硝酸银标准溶液量，ml。

校正硝酸银标准溶液（18.1.3.2）浓度，使 1.00ml 相当于 0.500mg 氯化物（Cl⁻）。

18.1.3.3 铬酸钾溶液：称取 5g 铬酸钾（K₂CrO₄），溶于少量纯水中。加入硝酸银溶液至红色不褪，混匀，放置过夜后过滤。将滤液用纯水稀释至 100ml。

18.1.3.4 氢氧化铝悬浮液：称取 125g 硫酸铝钾 [KAl(SO₄)₂ · 12H₂O] 或硫酸铝铵 [NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O]，溶于 1000ml 纯水中。加热至 60℃，慢慢加入 55ml 浓氨水，使成氢氧化铝沉淀。充分搅拌后静置，弃去上清液。反复用纯水洗滌沉淀，至倾出液无氯离子（用硝酸银检定）为止。最后加入 300ml 纯水成悬浮液。使用前振荡均匀。

18.1.3.5 酚酞指示剂：称取 0.5g 酚酞 ($C_{20}H_{14}O_4$)，溶于 50ml 95%乙醇中，加入 50ml 纯水，再滴加 0.05mol/L 氢氧化钠溶液 (18.1.3.7)，使溶液呈微红色。

18.1.3.6 0.025mol/L 硫酸溶液：吸取 1.4ml 浓硫酸，加入纯水中，并稀释至 1000ml。

18.1.3.7 0.05mol/L 氢氧化钠溶液：称取 0.2g 氢氧化钠，溶于纯水并稀释至 100ml。

18.1.3.8 30%过氧化氢。

18.1.4 步骤

18.1.4.1 水样的预处理

18.1.4.1.1 如水样带有颜色，则取 150ml 水样，置于 250ml 三角瓶内。加入 2ml 氢氧化铝悬浮液 (18.1.3.4)，振荡均匀，过滤，弃去最初滤下的 20ml。

18.1.4.1.2 如水样含有亚硫酸盐和硫化物，则加氢氧化钠溶液 (18.1.3.7)，将水样调节至中性或弱碱性，加入 1ml 30%过氧化氢 (18.1.3.8)，搅拌均匀。

18.1.4.1.3 如水样的耗氧量超过 15mg/L，可加入少许高锰酸钾晶体，煮沸。加入数滴乙醇以除去多余的高锰酸钾，然后过滤。

18.1.4.2 取 50ml 原水样或经过处理的水样（若氯化物含量高可取适量水样，用纯水稀释至 50ml），置于瓷蒸发皿内，另取一瓷蒸发皿加入 50ml 纯水。

18.1.4.3 分别加入 2 滴酚酞指示剂，用 0.025mol/L 硫酸溶液 (18.1.3.6) 或 0.05mol/L 氢氧化钠溶液 (18.1.3.7)，调节至溶液的红色刚变为无色。再各加 1ml 铬酸钾溶液 (18.1.3.3)，用硝酸银标准溶液 (18.1.3.2) 进行滴定，同时用玻璃棒不停搅拌，直至产生桔黄色为止。

注：①本法滴定时不能在酸性中进行。酸性中铬酸根浓度大大降低。在等当点时不能形成铬酸银沉淀。本法也不能在碱性中进行，因银离子将形成氧化银沉淀。

因此若水样 pH 值低于 6.3 或大于 10 时应预先用酸或碱调节至中性或弱碱性，再进行滴定。

②铬酸钾在溶液中的浓度将影响终点到达的迟早。理想的条件是在终点时溶液中 CrO_4^{2-} 的浓度为 1.3×10^{-2} mol/L。但由于铬酸钾的颜色较深使滴定终点不易观察。因而实际正在 50ml 滴定溶液中加入 1ml 5% 铬酸钾溶液使铬酸根浓度为 5.1×10^{-3} mol/L 即可。

18.1.5 计算

$$C = \frac{(V_2 - V_1) \times 0.500 \times 1000}{V_3} \quad (40)$$

式中：C——水样中氯化物（ Cl^- ）浓度，mg/L；

V_1 ——纯水空白消耗硝酸银标准溶液量，ml；

V_2 ——水样消耗硝酸银标准溶液量，ml；

V_3 ——水样体积，ml。

18.1.6 精密度与准确度

有 75 个实验室用本法测定含氯化物 87.9 和 18.4mg/L 的合成水样，其他离子浓度（mg/L）为：氯化物，1.30 和 0.43；硫酸盐，93.6 和 7.2；可溶性固体，338 和 54；总硬度，136 和 20.7。相对标准差分别为 2.1% 和 3.9%，相对误差分别为 3.0% 和 2.2%。

18.2 硝酸汞滴定法

18.2.1 应用范围

18.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中氯化物的含量。

18.2.1.2 水样中的溴化物及碘化物均能起相同反应，所以在计算时均以氯化物（ Cl^- ）计入。但一般饮用水中溴化物及碘化物含量极微，可忽略不计。硫化物和超过 10mg/L 的亚硫酸盐、铬酸盐、高铁离子等干扰测定。前两者可用过氧化氢氧化除去。

18.2.1.3 本法的最低检测浓度为 1.0mg/L。

18.2.2 原理

硝酸汞与水中氯化物生成离解度极小的氯化汞，当滴定至终点时，过量的硝酸汞即与二苯卡巴腴生成紫色络合物。

18.2.3 试剂

18.2.3.1 硝酸汞标准溶液：称取 2.5g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ，溶于含 0.25ml 浓硝酸的 100ml 纯水中，再定容至 1000ml，用氯化物标准溶液标定。

吸取 25ml 氯化物标准溶液（18.2.3.5），加纯水至 50ml，以下步骤按 18.2.4.2 及 18.2.4.3 操作。计算硝酸汞溶液的准确浓度并调正浓度使硝酸汞标准溶液 1.00ml 相当于 0.500mg 氯化物（ Cl^- ）。

18.2.3.2 混合指示剂：称取 0.5g 二苯卡巴腴（又名二苯偶氮酰肼， $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ）和 0.05g 溴酚蓝（ $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ ），溶于 100ml 95% 乙醇，贮于

棕色瓶中，放冰箱中保存。

注：指示剂溶液中溴酚蓝是 pH 指示剂，而同时也可掩蔽二苯卡巴腴的灰色，使终点更为明显。

18.2.3.3 1.0mol/L 硝酸：吸取 6.3ml 硝酸，加入纯水中，并稀释至 100ml。

18.2.3.4 0.1mol/L 硝酸：将 1.0mol/L 硝酸溶液稀释 10 倍。

18.2.3.5 氯化钠标准溶液：同 18.1.3.1。

18.2.3.6 1.0mol/L 氢氧化钠：称取 4 g 氢氧化钠，溶于纯水并稀释至 100ml。

18.2.4 步骤

18.2.4.1 若水样含有硫化物或有颜色，则按 18.1 法先处理水样。

18.2.4.2 取水样及纯水各 50ml 于 250ml 三角瓶中，加 0.2ml 混合指示剂（18.2.3.2）。用 1.0mol/L 硝酸（18.2.3.3）调节水样，使颜色刚由蓝变黄〔如水样原为酸性，应先用氢氧化钠溶液（18.2.3.6）调至碱性后，再用 1mol/L 硝酸（18.2.3.3）调至刚由蓝变黄〕。再加 0.1mol/L 硝酸（18.2.3.4）0.6ml，此时 pH 值为 3.0 ± 0.2 。

注：应严格控制 pH 值，酸度过大，硝酸汞络合氯离子的能力下降使测定结果偏高，反之在溶液中尚有较多氯离子时即生成有色络合物，使结果偏低。

18.2.4.3 用硝酸汞标准溶液（18.2.3.1）滴定水样，当临近终点时，溶液呈现淡黄褐色。此时应缓慢滴定，每加一滴充分振摇，当溶液刚呈现淡橙红色而泡沫呈淡紫色时即为终点，如果其用量大于 10ml，应另取较少量水样稀释后重新测定。

注：硝酸汞标准溶液（18.2.3.1）中含有硝酸，如果用量过大，将影响被滴定溶液的 pH 值，造成误差。

18.2.5 计算

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.5000 \times 1000}{V_3} \quad (47)$$

式中：C——水样中氯化物（ Cl^- ）浓度，mg/L；

V_1 ——滴定水样硝酸汞标准溶液用量，ml；

V_2 ——滴定纯水空白硝酸汞标准溶液用量，ml；

V_3 ——水样体积，ml。

18.2.6 精密度和准确度

有 11 个实验室用本法测定含氯化物 87.9 和 18.4mg/L 的合成水样，其他离子浓度（mg/L）为：氟化物，1.30 和 0.43；硫酸盐，93.6 和 7.2；可溶性固体，

338 和 54；总硬度，136 和 20.7。相对标准差分别为 2.3% 和 4.8%；相对误差分别为 1.9% 和 3.3%。

19 溶解性总固体

19.1 重量法

19.1.1 应用范围

19.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水的溶解性总固体。

19.1.2 原理

19.1.2.1 水样经过滤后，在一定温度下烘干，所得的固体残渣称为溶解性总固体，包括不易挥发的可溶性盐类、有机物及能通过滤器的不溶解微粒等。

19.1.2.2 烘干温度一般采用 $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。但 105°C 的烘干温度不能彻底除去高矿化度水样中盐类所含的结晶水。采用 $180 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的烘干温度，可得到较为准确的结果。

19.1.2.3 当水样的溶解性总固体中含有多量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时，由于这些化合物具有强烈的吸潮性使称量不能恒重。此时可在水样中加入适量碳酸钠溶液而得到改进。

19.1.3 仪器

19.1.3.1 分析天平，感量万分之一克。

19.1.3.2 水浴锅。

19.1.3.3 电热恒温干燥箱。

19.1.3.4 瓷蒸发皿：100ml。

19.1.3.5 干燥器：用硅胶作干燥剂。

19.1.3.6 中速定量滤纸或滤膜（孔径 $0.45\mu\text{m}$ ）及相应滤器。

19.1.4 试剂

19.1.4.1 1%碳酸钠溶液：称取 10g 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ），溶于纯水中，稀释至 1000ml。

19.1.5 测定步骤

19.1.5.1 溶解性总固体在 $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘干。

19.1.5.1.1 将蒸发皿洗净，放在 $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘箱内 30min。取出，放在干燥器内冷却 30min。

19.1.5.1.2 在分析天平上称其重量，再次烘烤，称量直至恒重，两次称重相差不

超过 0.0004g。

19.1.5.1.3 将水样上清液用滤器滤过。用无分度吸管吸取振荡均匀的滤过水样 100ml 于蒸发皿内，如果水样的溶解性总固体过少时可增加水样体积。

19.1.5.1.4 将蒸发皿置于水浴上蒸干（水溶液面不要接触皿底）。将蒸发皿移入 $105\pm3^{\circ}\text{C}$ 烘箱内，1h 后取出。放入干燥器内，冷却 30min，称量。

19.1.5.1.5 将称过重量的蒸发皿再放入 $105\pm3^{\circ}\text{C}$ 烘箱内 30min，再放入干燥器内冷却 30min，称量直至恒重。

19.1.5.2 溶解性总固体在 $180\pm3^{\circ}\text{C}$ 烘干。

19.1.5.2.1 按上法步骤将蒸发皿在 $180\pm3^{\circ}\text{C}$ 烘干并称量至恒重。

19.1.5.2.2 用无分度吸管吸取 100ml 水样于蒸发皿中，精确加入 25.0ml 1% 碳酸钠溶液于蒸发皿内，混匀。同时做一对只加 25.0ml 1% 碳酸钠溶液的空白。计算水样结果时应减去碳酸钠空白的重量。

19.1.6 计算

$$C = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000 \times 1000}{V} \quad (48)$$

式中：C——水样中溶解性总固体，mg/L；

W_1 ——空蒸发皿重量，g；

W_2 ——蒸发皿和溶解性总固体重量，g；

V——水样体积，ml。

20 氟化物

水中氟化物的测定，可采用电极法和比色法。电极法的适应范围较宽，浑浊度、色度较高的水样均不干扰测定。比色法适用于较清洁的水样，当干扰物质过多时，水样需预先进行蒸馏。

20.1 离子选择电极法

20.1.1 应用范围

20.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中氟离子的含量。

20.1.1.2 色度、浑浊度及干扰物质较多的水样可用本法直接测定。

20.1.1.3 本法的最低检测量随不同的电极性能而稍有不同。

20.1.2 原理

氟化镧单晶对氟离子有选择性，被电极膜分开的两种不同浓度氟溶液之间存在电位差，这种电位差通常称为膜电位。膜电位的大小与氟溶液的离子活度有关。

氟电极与饱和甘汞电极组成一对原电池。利用电动势与离子活度负对数值的线性关系直接求出水样中氟离子浓度。

为消除 OH^- 的干扰，测定时通常将溶液 pH 控制在 5.5~6.5 之间。

20.1.3 仪器

20.1.3.1 氟离子电极和饱和甘汞电极。

20.1.3.2 离子活度计或精密酸度计。

20.1.3.3 电磁搅拌器。

20.1.4 试剂

20.1.4.1 氟化物标准贮备溶液：将氟化钠 (NaF) 于 105°C 烘 2h，冷却后称取 0.2210g，溶于纯水中，并定容至 100ml，贮于聚乙烯瓶中备用。此溶液 1.00ml 含 1.00mg 氟化物。

20.1.4.2 氟化物标准溶液：将氟化物标准贮备溶液 (20.1.4.1) 用纯水稀释成 1.00ml 含 $10.0\mu\text{g}$ 氟化物的标准溶液。

20.1.4.3 离子强度缓冲液 I：适用于干扰物浓度高的水样。称取 348.2g 柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，用 1+1 盐酸调节 pH 值为 6，最后用纯水定容 5~1000ml。

20.1.4.4 离子强度缓冲液 II：适用于较清洁水。称取 58g 氯化钠 (NaCl)、3.48g 柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，量取 57ml 冰乙酸，溶于纯水中，用 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 5.0~5.5，最后用纯水定容至 1000ml。

20.1.5 步骤

20.1.5.1 标准曲线法

20.1.5.1.1 取 10ml 水样于 50ml 烧杯中。若水样中总离子强度过高，应取少量水样稀释到 10ml。

20.1.5.1.2 加 10ml 离子强度缓冲溶液，水样中干扰物较多时用离子强度缓冲液 I (20.1.4.3)；较清洁的水样用离子强度缓冲液 II (20.1.4.4)。若水样中总离子强度很低时，可以减少强度缓冲液用量。

20.1.5.1.3 放入磁芯搅棒搅拌水样溶液，插入氟离子电极和甘汞电极，在不断搅拌下读取平衡电位值（指每分钟电位值改变小于 0.5mV，当氟化物浓度甚低时，

约需 5min 以上), 并在标准曲线查出水样中氟离子的浓度。

20.1.5.1.4 分别取氟化物标准溶液 (20.1.4.2) 0、0.20、0.40、0.60、1.00、1.50、2.00、3.00ml 于 50ml 烧杯中, 各加纯水至 10ml。再各加与水样相同的离子强度缓冲液 (20.1.4.3 或 20.1.4.4)。此标准系列的浓度分别为 0、0.20、0.40、0.60、1.00、1.50、2.00、3.00mg/L。按 20.1.5.1.3 步骤中相同条件测定此标准系列的电位。以电位 (mV) 为纵坐标, 氟化物的活度 $P_F = -\log aF^-$ 为横坐标, 在半对数纸上绘制标准曲线。在测定过程中, 标准溶液与水样的温度应该一致。

20.1.5.2 标准加入法

取 50ml 水样于 200ml 烧杯中, 一般情况下可以加离子强度缓冲液 II (20.1.4.4) 后直接测定。当水样中干扰物过多时, 加入 50ml 离子强度缓冲液 I。放入磁芯搅棒搅拌水样溶液, 插入离子电极和饱和甘汞电极, 在不断搅拌下读取平衡电位值 (E_1 , mV)。然后加入一小体积 (小于 0.5ml) 的氟化物标准贮备溶液 (20.1.4.1), 再次在不断搅拌下读取平衡电位值 (E_2 , mV), E_2 与 E_1 应相差 30~40mV。

20.1.6 计算

20.1.6.1 标准曲线法

氟化物 (F^- , mg/L) 可直接在校准曲线上查得。

20.1.6.2 标准加入法

$$C = \frac{C_1 \times \frac{V_1}{V_2}}{\log^{-1} \left(\frac{E_2 - E_1}{K} \right) - 1} \quad (9)$$

式中: C ——水样中氟化物 (F^-) 含量, mg/L;

C_1 ——加入标准贮备溶液的浓度, mg/L;

V_1 ——加入的标准贮备溶液的体积, ml;

V_2 ——水样体积, ml;

K ——测定水温 $t^\circ\text{C}$ 时的斜率, 其值为 $0.1985 (273 + t^\circ\text{C})$ 。

20.1.7 精密度与准确度

有 26 个实验室用本法测定含氟 1.25mg/L 的合成水样, 其他离子浓度 (mg/L) 为: 硝酸盐, 25; 硫酸盐, 20; 氯化物, 55。相对标准差为 1.9%, 相对误差

为 0.8%。

20.2 氟试剂分光光度法

20.2.1 应用范围

20.2.1.1 本法适用于：测定生活饮用水及其水源水中氟化物的含量。

20.2.1.2 水样中存在 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子均能干扰测定。尤其是 Al^{3+} ，能生成极稳定的 AlF_6^{3-} ，数微克的铝即可产生干扰。草酸、柠檬酸、酒石酸盐等也干扰测定。氯化物、硫酸盐、过氯酸盐大量存在时也能引起干扰。因此当水样含干扰物质多时必须用蒸馏法预处理。

20.2.1.3 本法的最低检测量为 $2.5\mu\text{g}$ 。若取 25ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.1mg/L 。

20.2.2 原理

氟与氟试剂和硝酸镧反应，生成蓝色络合物，颜色随着氟离子浓度的增高而加深。在 pH4.5 的溶液中，生成的颜色可稳定 24h。

20.2.3 仪器

20.2.3.1 50ml 具塞比色管。

20.2.3.2 分光光度计。

20.2.4 试剂

20.2.4.1 氟化物标准溶液：同 20.1.4.2。

20.2.4.2 氟试剂溶液：称取 0.385g 氟试剂 ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$ ，又名茜素络合酮或 1,2-羟基蒽醌-3-甲基-N,N-二乙酸)，置于少量纯水中，滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液使之溶解。然后加入 0.125g 乙酸钠 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，加纯水至 250ml。保存于棕色瓶内，置于冷暗处。

20.2.4.3 硝酸镧溶液：称取 0.433g 硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]，滴加 1 mol/L 盐酸溶解，加纯水至 500ml。

20.2.4.4 缓冲溶液：称取 85g 乙酸钠 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，溶于 800ml 纯水中。加入 60ml 冰乙酸，用纯水稀释至 1000ml。此溶液的 pH 值应为 4.5，若有差异，则用乙酸钠或乙酸调节 pH 为 4.5。

20.2.4.5 丙酮。

20.2.4.6 0.1% 酚酞溶液：称取 0.1g 酚酞 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)，溶于 50ml 95% 乙醇中，并加纯水至 100ml。

20.2.5 步骤

20.2.5.1 水样的预处理

水样中有干扰物质时，需先将水样蒸馏（蒸馏装置见图 5）。将 400ml 纯水置于 1000ml 蒸馏烧瓶中，小心加入 200ml 浓硫酸，摇匀。投入 20~30 粒玻璃珠，塞上插有温度计的瓶塞。温度计下端应接近瓶底。然后加热蒸馏至温度升高到 180℃ 时为止。弃去蒸馏液。待瓶内硫酸溶液冷却至 120℃ 以下，加入 250ml 水样。若水样中氯化物有干扰，蒸馏前可按每毫克氯离子需要 5mg 硫酸银的比例，加入固体硫酸银。加热蒸馏至瓶内温度接近 180℃ 为止。温度不得超过 180℃，以防大量硫酸蒸出。收集馏液于 250ml 容量瓶中，最后加纯水至 250ml 刻度。

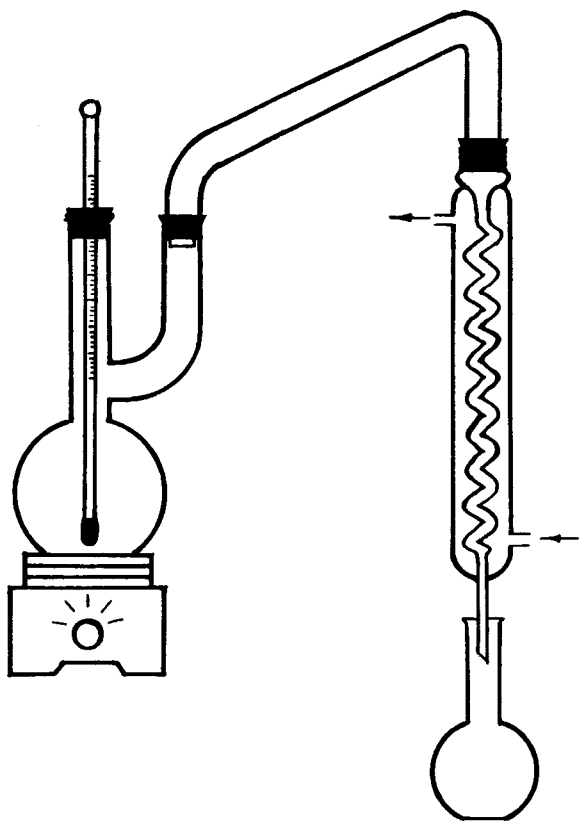


图 5 氯化物蒸馏装置

如需连续蒸馏几个水样，可待蒸馏瓶内硫酸冷却至 120℃ 以后，再加入另一份水样。如蒸馏含氟量高的水样后，必须在蒸馏另一样品之前加入 250ml 纯水，同

水样方法蒸馏，以清洗可能残留在装置中的氟。

蒸馏瓶中酸液可多次使用，直至变黑为止。

20.2.5.2 取 25.0ml 澄清水样或经蒸馏法预处理的蒸馏液，置于 50ml 比色管中。如氟化物 (F^-) 高于 $50\mu g$ ，则取少量水样，用蒸馏水稀释至 25ml。

20.2.5.3 另取氟化物标准溶液 (20.2.4.1) 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 及 5.00ml，分别置于 50ml 比色管中，各加纯水至 25ml。

20.2.5.4 向上述各比色管中加入 5ml 氟试剂溶液 (20.2.4.2) 及 2 ml 缓冲溶液 (20.2.4.4) [由于反应生成的蓝色三元络合物随 pH 值增高而变深，为使标准和试样的 pH 值一致，必要时可用 0.1% 酚酞溶液 (20.2.4.6) 为指示剂，调节 pH 到中性后再加入缓冲液，使 pH 在 4.1~4.6 之间]。混匀。缓缓加入 5ml 硝酸镧溶液 (20.2.4.3)，摇匀。再加入 10ml 丙酮 (20.2.4.5)。加纯水至 50ml，混匀。在室温放置 60min。于 620nm 波长下，用 1cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度。

20.2.5.5 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中氟的含量。

20.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (50)$$

式中：C——水样中氟化物 (F^-) 的浓度，mg/L；

M——在校准曲线上查得的样品管中氟的含量， μg ；

V——水样体积，ml。

20.2.7 精密度与准确度

有 13 个实验室用本法测定与 20.1 法相同的含氟 1.25mg/L 的合成水样，相对标准差为 3.2%，相对误差为 2.4%。

20.3 茜素锆比色法

20.3.1 应用范围

20.3.1.1 本法适用于测定生活饮用水及水源水中氟化物的含量。

20.3.1.2 当水中干扰因素超过下列限度时，需将水样先行蒸馏，氯化物，500mg/L；硫酸盐，200mg/L；铝，0.1mg/L；磷酸盐，1.0mg/L；铁，2.0mg/L；浑浊度，25 度；色度，25 度。

20.3.1.3 本法的最低检测量为 $5\mu g$ 氟化物。若取 50ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.1mg/L。

20.3.2 原理

茜素红在适当的 pH 范围内能与多种金属离子形成与染料本身不同颜色的物质。锆与茜素红形成红色的内络合物较其他金属离子生成的络合物更稳定，它们结合的分广比为：1 : 1。当水样中存在氟离子时，能与锆形成更稳定的 ZrF_6^- 无色络合物，释放出茜素红。在酸性溶液中茜素红呈黄色。随着氟离子浓度的增高，溶液由红色逐渐转变为黄色，比色定量。

20.3.3 仪器

50ml 具塞比色管。

20.3.4 试剂

20.3.4.1 氟化物标准溶液，同 20.1.4.2。

20.3.4.2 茜素锆溶液

20.3.4.2.1 将 101ml 浓盐酸加至 300ml 纯水中；另取 33.3ml 浓硫酸，加至 400ml 纯水中。将上述两溶液混合后放冷。

20.3.4.2.2 称取 0.3g 氧氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，溶于 50ml 纯水中，另外称取 0.07 茜素磺酸钠 ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，又名茜素红 S)，溶于 50ml 纯水中。然后将此溶液缓缓加至氧氯化锆溶液中，放置澄清。

将 20.3.4.2.1 的混合酸液加至 20.3.4.2.2 的溶液中，再加纯水至 1000ml，待溶液由红色变黄色（约 1h）后，即可使用，避光保存。

20.3.4.3 0.5%亚砷酸钠溶液：称取 0.5g 亚砷酸钠 (NaAsO_2)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

20.3.5 步骤

20.3.5.1 取 50.0ml 澄清水样或水样经预处理（20.2.5.1）后的蒸馏液，置于 50ml 比色管中。如含氟量超过 1.4mg/L 时，可取少量水样，用纯水稀释至 50ml。当有游离氯存在时能对有色络合物起漂白作用，可加入 1 滴 0.5%亚砷酸钠溶液（20.3.4.3）脱氯。

20.3.5.2 另取 50ml 比色管 9 支，分别加入氟化物标准溶液（20.3.4.1）0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 及 7.00ml，用纯水稀释至 50ml。

20.3.5.3 将水样管和标准溶液管放置至室温，各加 2.5ml 茜素锆溶液（20.3.4.2），混匀后放置 1h，用目视法比色。茜素锆盐与氟离子作用过程受到各种因素的影响，颜色的形成在 6~7h 后仍不能达到稳定。因此必须严格控制水样、

空白和标准系列加入试剂的量，反应温度和放置时间。

20.3.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (51)$$

式中：C——水样中氟化物（F⁻）浓度，mg/L；

M——相当于氟化物标准的含量，μg；

V——水样体积，ml。

20.3.7 精密度和准确度

有 30 个实验室用本法测含氟 1.30mg/L 和 0.43mg/L 的合成水样，其他成分的浓度（mg/L）为：钙，40 和 5.3；镁，8.4 和 1.8；总硬度，136 和 20.7；钠，46.6 和 8.2；钾，9.8 和 2.1；硫酸盐，93.6 和 7.2；氯化物，87.9 和 18.4；可溶性固体，338 和 54 等。相对标准差为 8.3% 和 11.5%，相对误差为 0.8% 和 4.7%。

21 氰化物

氰化物在水体中存在的形式是多样的。有简单的氰化物，如 HCN，KCN，NaCN，NH₄CN 等，此类氰化物易溶于水，而且毒性大。常见的络合氰化物有：锌氰络合物 [Zn (CN)₄]²⁻、镉氰络合物 [Cd (CN)₄]²⁻、银氰络合物 [Ag (CN)₂]⁻、镍氰络合物 [Ni (CN)₄]²⁻、铜氰络合物 [Cu (CN)₄]²⁻、钴氰络合物 [Co (CN)₆]³⁻ 和铁氰络合物 [Fe (CN)₆]³⁻ 等。虽然络合氰化物的毒性比简单氰化物小得多，但由于能分解出简单氰化物，所以仍应予以重视。

水样在酸性条件下，当加入一定量乙酸锌蒸馏时，游离氰和部分络合氰（如锌氰络合物）可被蒸出。因此，本法测定结果是在此条件下可被蒸出的氰化物的总量。

氰化物含量低于 1mg/L 时，可用异烟酸-吡唑酮分光光度法、吡啶-巴比妥酸分光光度法或异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定。

21.1 异烟酸—吡唑酮分光光度法

21.1.1 应用范围

21.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中游离氰和部分络合氰的含量。

21.1.1.2 多数干扰物可于水样蒸馏时除去。酚含量低于 500mg/L 时，对本法无干扰。

21.1.1.3 本法最低检测量为 $0.1\mu\text{g}$ 。若取 250ml 水样蒸馏测定，则最低检测浓度为 0.002mg/L 。

21.1.2 原理

在 pH7.0 的溶液中，用氯胺 T 将氰化物转变为氯化氰，再与异烟酸-吡唑酮作用，生成蓝色染料，比色定量。

21.1.3 仪器

21.1.3.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

21.1.3.2 25ml 具塞比色管和 50ml 具塞比色管。

21.1.3.3 恒温水浴。

21.1.3.4 分光光度计。

21.1.4 试剂

21.1.4.1 氰化钾标准溶液：称取 0.25g 氰化钾 (KCN)，溶于纯水中，并定容至 1000ml。此溶液 1ml 约相当于 0.1mg 氰化物。其准确浓度可在使用前用 0.0192mol/L 硝酸银溶液标定，计算溶液中氰化物的含量，再用 0.025mol/L 氢氧化钠溶液稀释成 1.00ml 含 $1.00\mu\text{g}$ 氰化物 (CN^-) 的标准溶液。

氰化钾标准溶液标定方法如下：吸取 10.0ml 氰化钾溶液于 100ml 三角瓶中，用 2% 氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 11 以上（一般加入 1ml 2% 氢氧化钠溶液即可），加入 0.1ml 试银灵指示剂（0.02g 试银灵溶于 100ml 丙酮中），用 0.0192mol/L 硝酸银标准溶液（称取 3.2617g 硝酸银，溶于纯水，并定容至 1000ml，参照氯化物测定 18.1.3.2 标定。1.00ml 相当于 1.00mgCN^- ）滴定至溶液由黄色变为橙色。消耗硝酸银溶液的毫升数即为该 10.0ml 标准液中 CN^- 的毫克数。

21.1.4.2 0.05% 甲基橙指示剂：称取 50mg 甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

21.1.4.3 10% 乙酸锌溶液：称取 50g 乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]，溶于纯水中，并稀释至 500ml。

21.1.4.4 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)：固体。

21.1.4.5 0.5mol/L 氢氧化钠溶液：称取 2.0g 氢氧化钠 (NaOH)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

21.1.4.6 0.025mol/L 氢氧化钠溶液：将 0.5mol/L 氢氧化钠溶液，用纯水稀释

20 倍。

21.1.4.7 0.5mol/L 乙酸溶液：吸取 3ml 冰乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)，用纯水稀释 5~100ml。

21.1.4.8 0.1%酚酞溶液：称取 0.1g 酚酞 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)，溶于 50ml 95%乙醇中，加纯水 5~100ml。

21.1.4.9 磷酸盐缓冲溶液 (pH7.0)：称取 34.0g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 35.5g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。

21.1.4.10 异烟酸—吡唑酮溶液：称取 1.5g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)，溶于 24ml 0.5mol/L 氢氧化钠溶液 (21.1.4.5) 中，用纯水稀释至 100ml；另取 0.25g 吡唑酮 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_2$)，溶于 20ml N—二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$] 中。合并上述两种溶液，混匀。

21.1.4.11 1%氯胺 T 溶液 (临用时配制)：称取 1g 氯胺 T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

氯胺 T 的有效氯含量对本法影响较大，已经分解的或配制后浑浊的氯胺 T 不能使用。氯胺 T 有效氯含量为 11%以上，保存不当时易分解，必要时需用碘量法测定有效氯含量后再用。

21.1.5 步骤

21.1.5.1 取 250ml 水样 (氰化物含量超过 $20\mu\text{g}$ 时，可取适量水样，加纯水至 250ml)，置于 500ml 全玻璃蒸馏器内，加入数滴甲基橙指示剂 (21.1.4.2)，再加 5ml 10%乙酸锌溶液 (21.1.4.3)，加入 1~2g 固体酒石酸 (21.1.4.4)。此时溶液颜色由橙黄变成橙红，迅速进行蒸馏。蒸馏速度控制在每分钟 2~3ml。收集蒸馏液于 50ml 具塞比色管中，管内预先放置 5ml 0.5mol/L 氢氧化钠溶液 (21.1.4.5) 作吸收液，务使冷凝管下端插入吸收液中。收集蒸馏液至 50ml，混合均匀。取 10.0ml 蒸馏液，置 25ml 具塞比色管中。

21.1.5.2 另取 25ml 具塞比色管 9 支，分别加入氰化钾标准溶液 (21.1.4.1) 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00ml，加 0.025mol/L 氢氧化钠溶液 (21.1.4.6) 至 10.0ml。

21.1.5.3 向水样管和标准系列管中分别加入 1 滴酚酞指示剂 (21.1.4.8)，用 0.5mol/L 乙酸溶液 (21.1.4.7) 调至红色刚好消失。

21.1.5.4 向水样管和各标准管中各加 5.0ml 磷酸盐缓冲溶液 (21.1.4.9)。置于

37℃左右恒温水浴中，加入 0.25ml 氯胺 T 溶液（21.1.4.11），加塞混合，放置 5 min，然后加入 5.0ml 异烟酸—吡唑酮溶液（21.1.4.10），加纯水至 25ml，混匀。于 25~40℃放置 40min。于 638nm 波长下，用 3cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度。

21.1.5.5 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中氰化物含量。

21.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (52)$$

式中：C——水样中氰化物（CN⁻）浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得样品管中氰化物的含量，μg；

V₁——最初水样体积，ml；

V₂——蒸馏液总体积，ml；

V₃——比色所用蒸馏液体积，ml。

21.2 吡啶—巴比妥酸分光光度法

21.2.1 应用范围

21.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中游离氰及部分络合氰化物的含量。

21.2.1.2 本法最低检测量为 0.1μg。若取 250ml 水样蒸馏测定，则最低检测浓度为 0.002mg/L。

21.2.2 原理

水样中氰化物经蒸馏后吸收于碱性溶液中，与氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与吡啶—巴比妥酸生成紫色染料，比色定量。

21.2.3 仪器

21.2.3.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

21.2.3.2 25ml 具塞比色管和 50ml 具塞比色管。

21.2.3.3 恒温水浴。

21.2.3.4 分光光度计。

21.2.4 试剂

21.2.4.1 氰化物标准溶液：1.00ml 含 1.00μg 氰化物（CN⁻）。同 21.1.4.1。

21.2.4.2 氢氧化钠溶液（0.25mol/L 及 0.025mol/L）。

21.2.4.3 0.5mol 乙酸溶液；取 3ml 冰乙酸，用纯水稀释至 100ml。

21.2.4.4 磷酸盐缓冲液：称取 2.79g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 4.14g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。

21.2.4.5 0.1%酚酞溶液：同 21.1.4.8。

21.2.4.6 1%氯胺 T 溶液：同 21.1.4.11。

21.2.4.7 吡啶—巴比妥酸试剂：称取 0.36g 巴比妥酸（丙二酰脲， $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{H}_2$ ），加入 6ml 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 及 20ml 1+3 盐酸，待溶解后加纯水稀释至 100ml。

21.2.5 步骤

21.2.5.1 取 250ml 水样，按 21.1.5.1 步骤进行蒸馏，取 10.0ml 蒸馏液，置于 25ml 比色管中。

21.2.5.2 另取 25ml 具塞比色管 9 支，分别加入氰化钾标准溶液 (21.2.4.1) 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50 及 2.00ml，加 0.025mol/L 氢氧化钠溶液 (21.2.4.2) 至 10.0ml。

21.2.5.3 向水样及标准管中各加 1 滴酚酞指示剂，用 0.5mol/L 乙酸溶液 (21.2.4.3) 调至红色刚好消失。

注：氯化氰的形成与 pH 值有关，溶液酸性时氰化物不稳定；碱性时活性氯形成的次氯酸盐能分解氰化物，实验证明，在加氯胺 T 前溶液的 pH 值在 5~7 之间为宜。

21.2.5.4 向水样及标准系列管中各加 5.0ml 磷酸盐缓冲溶液 (21.2.4.4)，混匀。加入 0.25ml 氯胺 T 溶液 (21.2.4.6)，混匀。加入 2.5ml 吡啶—巴比妥酸试剂 (21.2.4.7)，混匀。加蒸馏水到 25ml 刻度，充分混匀。

21.2.5.5 将上述比色管中于 40℃ 水浴中放置 30min，取出，冷至室温，于 585nm 波长下，用 3cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度。氰化物与吡啶—巴比妥酸反应达到稳定的最大吸光度时间与溶液温度有关，35~40℃ 时需 20min；25~30℃ 需 30min 6~10℃ 需 60min。

21.2.5.6 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中氰化物含量。

21.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (53)$$

式中：C——水样中氰化物 (CN^-) 浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中氰化物的含量， μg ；

- V_1 ——最初水样体积, ml;
 V_2 ——蒸馏液总体积, ml;
 V_3 ——比色用蒸馏液体积, ml。

21.3 异烟酸—巴比妥酸分光光度法

21.3.1 应用范围

21.3.1.1 本法适用于测定生活饮用水及水源水中氰化物的含量。

21.3.1.2 水样中存在硫离子 (S^{2-}) 时会引起负干扰, 存在硫氰酸根 (SCN^-) 时会引起明显的正干扰。

21.3.1.3 本法最低检测量为 $0.1\mu g$ 。若取 250ml 水样蒸馏测定, 则最低检测浓度为 $0.002mg/L$ 。

21.3.2 原理

水样中的氰化物经蒸馏后被碱性溶液吸收, 再与氯胺 T 的活性氯作用化成氯化氰, 然后与异烟酸—巴比妥酸试剂反应生成紫蓝色化合物, 于 600nm 波长处比色定量。

21.3.3 仪器

21.3.3.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

21.3.3.2 50ml、25ml 具塞比色管。

21.3.3.3 分光光度计。

21.3.4 试剂

21.3.4.1 氰化钾标准溶液: 同 21.1.4.1。

21.3.4.2 0.05% 甲基橙指示剂: 同 21.1.4.2。

21.3.4.3 酒石酸 ($C_4H_6O_6$): 固体。

21.3.4.4 10% 乙酸锌溶液: 同 21.1.4.3。

21.3.4.5 0.5mol/L 氢氧化钠溶液: 同 21.1.4.5。

21.3.4.6 0.1% 酚酞指示剂: 同 21.1.4.8。

21.3.4.7 3+97 乙酸溶液: 同 21.1.4.7。

21.3.4.8 1.0mol/L 磷酸二氢钾溶液: 称取 13.6g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4), 溶于纯水中, 并稀释至 100ml。

21.3.4.9 1.0% 氯胺 T 溶液: 同 21.1.4.11。

21.3.4.10 1.2% 氢氧化钠溶液: 称取 1.2g 氢氧化钠 ($NaOH$), 溶于纯水中, 并

稀释至 100ml。

21.3.4.11 异烟酸-巴比妥酸试剂：称取 2.0g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$) 和 1.0g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$)，搅拌于 100ml 60~70℃ 的氢氧化钠溶液 (21.3.4.10) 中，冷却后补加纯水至 100ml。此试剂应无色或极浅黄色。pH 约为 12。置冰箱内可保存 1 个月。

21.3.5 步骤

21.3.5.1 预处理：同 21.1.5.1。

21.3.5.2 测定

21.3.5.2.1 吸取 10.0ml 蒸馏吸收溶液，置于 25ml 具塞比色管中。

21.3.5.2.2 另取 25ml 具塞比色管 9 支，分别加入氰化钾标准溶液 (21.3.4.1) 0、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00ml，加氢氧化钠溶液 (21.3.4.10) 至 10.0ml。

21.3.5.2.3 向水样管及标准系列管中各加 1 滴酚酞指示剂 (21.3.4.6)，用乙酸溶液 (21.3.4.7) 调至红色刚好消失。

注：试验表明，溶液 pH 在 5~8 时，可使最后显色溶液的 pH 在 5.7~6.0，此条件下光吸收值高并且稳定。

21.3.5.2.4 向各管中加入 3.0ml 磷酸二氢钾溶液 (21.3.4.8) 和 0.25ml 氯胺 T 溶液 (21.3.4.9)，混匀。

21.3.5.2.5 放置 1~2min 后，向各管中加入 5.0ml 异烟酸-巴比妥酸试剂 (21.3.4.11)。在 25℃ 下使溶液显色 15min。

注：溶液在 25℃ 显色 15min，可获最大光吸收值并且能稳定 30min。

21.3.5.2.6 于 600nm 波长下，用 3cm 比色皿，以纯水为参比，测定样品和标准系列溶液的吸光度。

21.3.5.2.7 绘制校准曲线，在曲线上查出样品管中氰离子的含量。

21.3.6 计算

$$C = \frac{M}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (54)$$

式中：C——水样中氰化物 (CN^-) 的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中氰离子的含量， μg ；

V_1 ——最初水样体积，ml；

V_2 ——蒸馏溶液总体积, ml;

V_3 ——比色用蒸馏溶液体积, ml。

22 砷

砷的测定可采用二乙氨基二硫代甲酸银比色法或砷斑法。前法具有较好的准确度和精密度。后法比较简便, 是一种半定量分析方法。

22.1 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法

22.1.1 应用范围

22.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总砷的含量。

22.1.1.2 钴、镍、汞、银、铂、铬和钼可干扰砷化氢的发生, 但饮水中正常存在的量不产生干扰。水中锑的含量超过 0.1mg/L 时对测定有干扰。用本法测定的水样, 不宜用硝酸保存。

22.1.1.3 本法最低检测量为 0.5 μ g 砷。若取 50ml 水样测定, 最低检测浓度为 0.01mg/L。

22.1.2 原理

锌与酸作用产生新生态氢。在碘化钾和氯化亚锡存在下, 使五价砷还原为三价。三价砷与新生态氢生成砷化氢气体。通过用乙酸铅溶液浸泡的棉花去除硫化氢的干扰, 然后与溶于三乙醇胺—氯仿中的二乙氨基二硫代甲酸银作用。生成棕红色的胶态银, 比色定量。

22.1.3 仪器

22.1.3.1 砷化氢发生器, 见图 6。

22.1.3.2 分光光度计。

22.1.4 试剂

22.1.4.1 砷标准贮备溶液: 称取 0.6600g 经 105℃ 干燥 2h 的三氧化二砷 (As_2O_3), 溶于 5ml 20% 氢氧化钠溶液中。用酚酞作指示剂, 以 1mol/L 硫酸溶液中和到中性后, 再加入 15ml 1mol/L 硫酸溶液, 加纯水定容至 500ml。此溶液 1.00ml 含 1.00mg 砷。

22.1.4.2 砷标准溶液: 吸取砷标准贮备液 (22.1.4.1) 10.00ml, 置于容量瓶中, 加纯水定容至 100ml, 混匀。临用时吸取此溶液 10.00ml, 置于 1000ml 容量瓶中, 加纯水定容, 混匀。此溶液 1.00ml 含 1.00 μ g 砷。

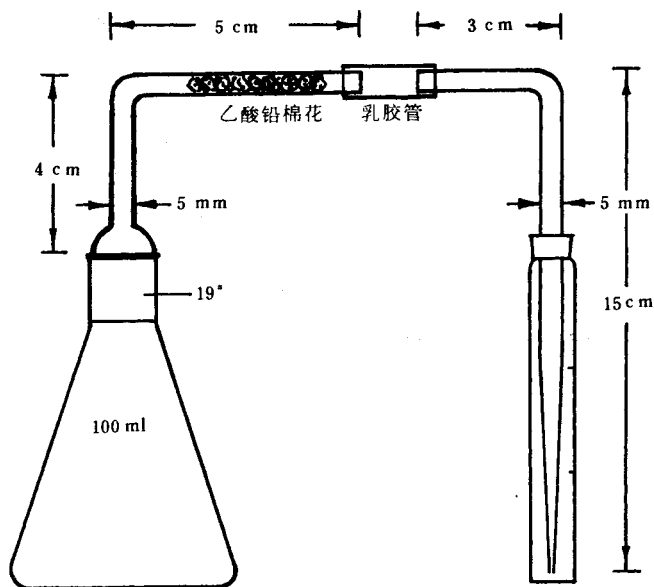


图 6 砷化氢发生瓶及吸收管

22.1.4.3 1+1 硫酸溶液。

22.1.4.4 15%碘化钾溶液：称取 15g 碘化钾 (KI)，溶于纯水中并稀释至 100ml，贮于棕色瓶内。

22.1.4.5 40%氯化亚锡溶液：称取 40g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶于 40ml 浓盐酸中，并加纯水稀释至 100ml，投入数粒金属锡粒。

22.1.4.6 乙酸铅棉花：将脱脂棉浸入 10%乙酸铅溶液中，2h 后取出，让其自然干燥。

22.1.4.7 吸收溶液：称取 0.25g 二乙氨基二硫代甲酸银 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Ns}_2 \cdot \text{Ag}$)，研碎后用少量氯仿溶解，加入 1.0ml 三乙醇胺 ($\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_3$)，再用氯仿稀释到 100ml。必要时，静置后过滤至棕色瓶内，贮存于冰箱中。本试剂溶液中二乙氨基二硫代甲酸银浓度以 0.2~0.25% 为宜，浓度过低将影响测定的灵敏度及重现性。溶解度不好的试剂应更换。实验室制备的试剂具有很好的溶解度。制备方法是，分别溶解 1.7g 硝酸银、2.3g 二乙氨基二硫代甲酸钠于 100ml 纯水中，冷却到 20℃ 以下，缓缓搅拌混合。过滤生成的柠檬黄色银盐沉淀，用冷的纯水洗涤沉淀数次，置于干燥器中，避光保存。

22.1.4.8 无砷锌粒。

22.1.5.1 吸取 50.0ml 水样，置于砷化氢发生瓶（图 5）中。

22.1.5.2 另取砷化氢发生瓶 6 个，分别加入砷标准溶液（22.1.4.2）0、1.00、2.50、5.00、7.50 及 10.0ml，各加纯水至 50ml。

22.1.5.3 向水样和标准系列中各加 4ml 1+1 硫酸溶液（22.1.4.3），2.5ml 碘化钾溶液（22.1.4.4）及 2ml 氯化亚锡溶液（22.1.4.5），混匀，放置 15min。

22.1.5.4 于各吸收管中分别加入 5.0ml 吸收溶液（22.1.4.7），插入塞有乙酸铅棉花（22.1.4.6）的导气管。迅速向各发生瓶中倾入预先称好的 5g 无砷锌粒（22.1.4.8），立即塞紧瓶塞，勿使漏气。在室温下（室温低于 15℃ 时可用 25℃ 温水浴微热）反应 1h，最后用氯仿将吸收液体积补充到 5.0ml。在 1h 内于 515nm 波长，1cm 比色皿，以氯仿作参比测定样品和标准系列溶液的吸光度。

注：颗粒大小不同的锌粒在反应中所需要的酸量不同，一般为 4~10ml，需在使用前用标准溶液进行预试验，以选择适宜的酸量。

22.1.5.5 绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中砷的含量。

22.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (55)$$

式中：C——水样中砷（As）的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的水样管中砷的含量，μg；

V——水样体积，ml。

22.1.7 精密度与准确度

有 54 个实验室用本法测定含砷 61μg/L 的合成水样。其他成分的浓度（μg/L）分别为：铝，435；钡，183；镉，27；铬，65；钴，96；铜，37；铁，78；铅，113；锰，47；汞，4.4；镍，96；硒，16；钒，470；锌，26。测定砷的相对标准偏差为 19.8%，相对误差为 13.1%。

22.2 砷斑法

22.2.1 应用范围

22.2.1.1 本法适用于生活饮用水及其水源水中砷的粗略含量测定。

22.2.1.2 铋的含量大于 0.1mg 时，能生成相似的色斑，干扰测定。

22.2.1.3 本法最低检测量为 0.5μg 砷。若取 50ml 水样测定，最低检测浓度为

0.01mg/L。

22.2.2 原量

锌与酸作用产生新生态氢，在碘化钾和氯化亚锡存在下，使五价砷还原为三价，三价砷与新生态氢生成砷化氢气体。通过用乙酸铅溶液浸泡的棉花去除硫化氢的干扰。于溴化汞试纸上生成黄棕色斑点。比较砷斑颜色的浅定量。

22.2.3 仪器

砷化氢发生瓶和测砷管见图 7。

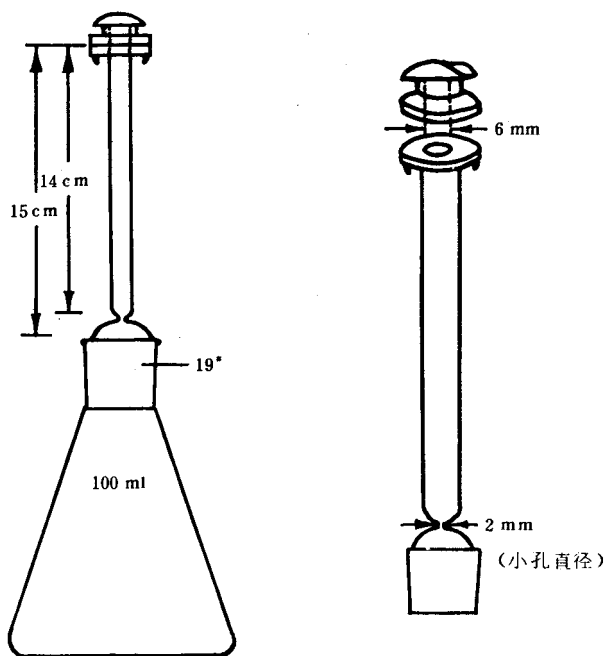


图 7 砷化氢发生瓶和测砷管

22.2.4 试剂

22.2.4.1 砷标准溶液：同 22.1.4.2。

22.2.4.2 1+1 硫酸溶液：同 22.1.4.3。

22.2.4.3 15%碘化钾溶液：同 22.1.4.4。

22.2.4.4 40%氯化亚锡溶液：同 22.1.4.5。

22.2.4.5 乙酸铅棉花：同 22.1.4.6。

22.2.4.6 5%溴化汞溶液：称取 5g 溴化汞 (HgBr_2)，溶于 95%乙醇中，并稀释

至 100ml，贮存于棕色瓶中。

22.2.4.7 溴化汞试纸：将致密滤纸剪成直径 1.8~2.0cm 的圆片，浸入 5% 溴化汞溶液（22.2.4.6）中 1~2h。取出后在空气中凉干，保存于棕色瓶内。

22.2.4.8 无砷锌粒。

22.2.5 步骤

22.2.5.1 取 50ml 水样，置于砷化氢发生瓶（见图 7）内。

22.2.5.2 另取砷化氢发生瓶 7 个，分别加入砷标准溶液（22.2.4.1）0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 及 5.00ml，各加纯水至 50ml。

22.2.5.3 向水样和标准溶液瓶中各加 4ml 1+1 硫酸溶液（22.2.4.2）、5 ml 碘化钾溶液（22.2.4.3）及 1 ml 氯化亚锡溶液（22.2.4.4），混匀，放置 15min。

22.2.5.4 将乙酸铅棉花装入测砷管中，并将溴化汞试纸夹紧于测砷管上部磨口之间。注意试纸必须夹紧，并对准孔径位置。

22.2.5.5 向砷化氢发生瓶中加入 5g 无砷锌粒（22.2.4.8），迅速装上测砷管并塞紧。

22.2.5.6 在室温放置 1h，取出溴化汞试纸，将水样的试纸斑点颜色与标准色斑比较。

22.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (56)$$

式中：C——水样中砷（As）的浓度，mg/L；

M——相当于砷标准色斑的含量，μg；

V——水样体积，ml。

22.2.7 精密度与准确度

有 17 个实验室用本法测定含砷为 61μg/l 的合成水样。其他成分的浓度同 22.1 法。测定砷的相对标准偏差为 34.1%，相对误差为 27.9%。

23 硒

天然水及饮用水中硒主要是以四价或六价无机物的形式存在，可用：氨基萘荧光法和二氨基联苯胺比色法测定。荧光法灵敏、准确；比色法简便，适用于测定含硒量高的水样。

23.1 二氨基萘荧光法

23.1.1 应用范围

23.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总硒的含量。

23.1.1.2 20ml 水样中分别存在下列含量的元素不干扰测定：砷，30；铍，27；镉，5；钴，30；铬，30；铜，35；汞，1.0；铁，100；铅，50；锰，40；镍，20；钒，100 和锌，50 μg 。

23.1.1.3 本法最低检测量为 0.005 μg 。若取 20ml 水样测定最低检测浓度为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

23.1.2 原理

2, 3-二氨基萘在 pH1.5~2.0 溶液中，选择性地与四价硒离子反应生成 4, 5-苯并苯硒脑绿色荧光物质，能为环己烷萃取，所产生的荧光强度与四价硒含量成正比。水样需先经硝酸-过氯酸混合酸消化，将四价以下的无机和有机硒氧化为四价硒，再经盐酸消化将六价硒还原为四价硒，然后测定总硒含量。

23.1.3 仪器

本法首次使用的玻璃器皿，均须以 1+1 硝酸浸泡 4h 以上，并用自来水，纯水冲洗洁净。本法用过的玻璃器皿，以自来水冲洗后，于 0.5%洗衣粉溶液中浸泡 2h 以上，并用自来水、纯水冲洗净。

23.1.3.1 100ml 磨口三角瓶。

23.1.3.2 25 及 250ml 分液漏斗（活塞切勿涂油）。

23.1.3.3 5ml 具塞比色管。

23.1.3.4 电热板。

23.1.3.5 水浴锅。

23.1.3.6 荧光分光光度计或荧光光度计。

23.1.4 试剂

23.1.4.1 硒标准贮备溶液：称取 0.1000g 金属硒，溶于少量硝酸中，加入 2ml 过氯酸。在沸水浴上加热蒸去硝酸（约 3~4h），稍冷后加入 8.4ml 盐酸，继续加热 2 分钟，然后用纯水定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 100.0 μg 硒。

23.1.4.2 硒标准溶液：将硒标准贮备溶液（23.1.4.1）用 0.1mol/L 盐酸稀释成 1.00ml 含 0.050 μg 硒，贮存于冰箱内备用。

23.1.4.3 1+1 硝酸-过氯酸：量取 100ml 硝酸（ HNO_3 ，优级纯），加入 100ml 过

氯酸 (HClO_4 , 优级纯, 浓度为 72%)。

23.1.4.4 1+4 盐酸: 量取 50ml 盐酸 (HCl , 优级纯), 加入 200ml 纯水中。

23.1.4.5 5% 乙二胺四乙酸二钠溶液: 称取 5g 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 简称 EDTA-2Na) 于少量纯水中, 加热溶解, 放冷后稀释至 100ml。

23.1.4.6 10% 盐酸羟胺溶液: 称取 10g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), 溶于纯水中并稀释至 100ml。

23.1.4.7 精密 pH 试纸: pH0.5~5.0。

23.1.4.8 0.02% 甲酚红溶液: 称取 20mg 甲酚红 ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$), 溶于少量纯水中, 加 1 滴氨水, 使完全溶解, 加纯水稀释至 100ml。

23.1.4.9 混合试剂: 临用前取 50ml 乙二胺四乙酸二钠溶液 (23.1.4.5)、50ml 10% 盐酸羟胺溶液 (23.1.4.6) 及 2.5ml 0.02% 甲酚红溶液 (23.1.4.8), 加纯水稀释至 500ml, 混匀备用。

23.1.4.10 1+1 氨水。

23.1.4.11 0.1% 2, 3-二氨基萘溶液 (此溶液需在暗室中配制): 称取 100mg 2, 3-二氨基萘 [$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$, 简称 DAN] 于 250ml 磨口三角瓶中, 加入 100ml 0.1mol/L 盐酸, 振摇至全部溶解 (约 15min) 后, 加入 20ml 环己烷继续振摇 5min, 移入底部塞有玻璃棉 (或脱脂棉) 的分液漏斗中, 静置分层后将水相放回原三角瓶内, 再用环己烷萃取多次 (次数视 DAN 试剂中荧光杂质多少而定, 一般需 5~6 次), 直到环己烷相荧光最低为止。将此纯化的水溶液储于棕色瓶中, 加一层约 1cm 厚的环己烷以隔绝空气, 置冰箱内保存。用前再以环己烷萃取一次。经常使用以每月配制一次为宜, 不经常使用可保存一年。

23.1.4.12 环己烷: 不得有荧光杂质。不纯时需重蒸后使用。用过的环己烷重蒸后可再用。

23.1.5 步骤

23.1.5.1 消化

23.1.5.1.1 吸取 5.00~20.00ml 水样及硒标准溶液 (23.1.4.2) 0、0.10、0.30、0.50、0.70 及 1.00ml 分别于 100ml 磨口三角瓶中, 各加纯水至与水样相同体积。

23.1.5.1.2 沿瓶壁加入 2.5ml 1+1 硝酸-过氯酸 (23.1.4.3), 将瓶 (勿盖塞)

置于电热板上加热至瓶内产生浓白烟，溶液由无色变成浅黄色（瓶内溶液太少时，颜色变化不明显，以观察浓白烟为准），即到终点，立即取下。注意，消化未到终点过早取下，会因荧光杂质未被分解而产生干扰，使测定结果偏高。到达终点还继续加热将会造成硒的损失。

23.1.5.1.3 稍冷后加入 2.5ml 1+4 盐酸 (23.1.4.4)，继续加热至上述终点，立即取下。

23.1.5.2 消化完毕的溶液放冷后，各瓶均加入 10ml 混合试剂 (23.1.4.9)，摇匀，溶液应呈桃红色。用 1+1 氨水 (23.1.4.10) 调节至浅橙色，若氨水加过量，溶液呈黄色或桃红（微带蓝）色，需用 1+4 盐酸 (23.1.4.4) 再调回至浅橙色，此时溶液 pH 值为 1.5~2.0。必要时需用 pH0.5~5.0 精密试纸 (23.1.4.7) 检验。然后冷却。

注：四价硒与 2,3-二氨基萘必须在酸性溶液中反应，pH 值以 1.5~2.0 为最佳，过低时溶液易乳化，太高时测定结果偏高，误差大。甲酚红指示剂有 pH 2~3 及 7.2~8.8 两个变色范围，前者是由桃红色变为黄色，后者是由黄色变成桃红（微带蓝）色。本法是采用前一个变色范围，将溶液调节至浅橙色 pH 值为 1.5~2.0 最适宜。

23.1.5.3 本步骤需在暗室内黄色灯光下操作。向上述各瓶内加入 2ml 0.1% 2,3-二氨基萘溶液 (23.1.4.11)，摇匀，置沸水浴中加热 5min（自放入沸水浴中算起），取出，冷却。

23.1.5.4 向各瓶加入 4.0ml 环己烷 (23.1.4.12)，加塞盖严，振摇 2min。全部溶液移入分液漏斗（勿涂油）中，待分层后，放掉水相，将环己烷相由分液漏斗上口（先用滤纸擦干净）倾入具塞试管内，盖严待测。

23.1.5.5 荧光测定：可选用下列仪器之一测定荧光强度

23.1.5.5.1 荧光分光光度计：激发光波长为 376nm，发射光波长为 520nm。

23.1.5.5.2 荧光光度计：不同型号的仪器具备的滤光片不同，应选择适当滤光片。若用 930 型荧光光度计：激发光滤光片为 330nm，荧光滤片为 510nm（截止型）和 530nm（带通型）组合滤片。

23.1.5.6 绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中硒含量。

23.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \times 1000 \quad (57)$$

式中：C——水样中硒（Se）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

M——从曲线上查得的水样管中硒含量， μg ；

V——水样体积，ml。

23.2 二氨基联苯胺分光光度法

23.2.1 应用范围

23.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总硒含量较高的水样。

23.2.1.2 此法最低检测量为 $1\mu\text{g}$ 硒。若取 200ml 水样测定，则最低检测浓度为 $5\mu\text{g/L}$ 。

23.2.2 原理

在酸性条件下，3，3'-二氨基联苯胺与硒作用生成黄色化合物，pH 在 7 左右时能被甲苯萃取，比色定量。水样需经混合酸液消化后，将四价以下的无机和有机硒氧化至四价硒，再经盐酸消化将六价硒还原至四价硒，然后测定总硒含量。

23.2.3 仪器

23.2.3.1 250ml 磨口三角瓶。

23.2.3.2 50ml 分液漏斗。

23.2.3.3 10ml 具塞比色管。

23.2.3.4 电热板。

23.2.3.5 振荡器。

23.2.3.6 分光光度计。

23.2.4 试剂

23.2.4.1 硒标准贮备溶液：同 23.1.4.1。

23.2.4.2 硒标准溶液：将硒标准贮备溶液（23.1.4.1）用 0.1mol/L 盐酸稀释成 1.00ml 含 $1.00\mu\text{g}$ 硒。贮存于冰箱内备用。

23.2.4.3 1+1 硝酸—过氯酸。

23.2.4.4 1+4 盐酸。

23.2.4.5 5% 乙二胺四乙酸二钠溶液：同 23.1.4.5。

23.2.4.6 10% 盐酸羟胺溶液：同 23.1.4.6。

23.2.4.7 精密 pH 试纸：pH0.5~5.0 及 pH5.4~7.0。

23.2.4.8 0.02% 甲酚红溶液：同 23.1.4.8。

23.2.4.9 混合试剂：同 23.1.4.9。

23.2.4.10 10%氢氧化钠溶液。

23.2.4.11 0.5%3, 3-二氨基联苯胺盐酸溶液；称取 0.5g3, 3-二氨基联苯胺盐酸盐 $[(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于纯水中，并稀释至 100ml。因 3, 3-二氨基联苯胺溶液极易变质，必须临用前配制。

23.2.4.12 甲苯。

23.2.5 步骤

23.2.5.1 吸取 200.0ml 水样及 0、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00 及 10.00ml 硒标准溶液 (1.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$) (23.2.4.2) 于 250ml 磨口三角瓶中，加纯水至 200ml，加数滴 10%氢氧化钠溶液 (23.2.4.10) 至 pH 7，加热浓缩至约 10ml (注意：不得蒸干！否则硒的损失很大)，取下放冷。

23.2.5.2 消化：沿上述瓶壁加入 5ml 1+1 硝酸-过氯酸 (23.2.4.3)，将瓶 (勿盖塞) 于电热板上加热，以下按 23.1.5.1.2 及 23.1.5.1.3 步骤操作至消化终点，立即取下。

23.2.5.3 放冷后沿瓶壁加入 20ml 混合试剂 (23.2.4.9) 溶液应呈桃红色。用 10%氢氧化钠 (23.2.4.10) 调 pH 至 2~3，溶液呈淡橙色，必要时需用 pH0.5~5.0 精密试纸 (23.2.4.7) 检验，加入 3.5ml 0.5%3, 3-二氨基联苯胺溶液 (23.2.4.11)，摇匀，在暗处放置 30min。

23.2.5.4 用 10%氢氧化钠调节瓶内溶液的 pH 至 6.5~7 (溶液颜色由黄刚刚又变成淡黄橙色)。必要时需用 pH5.4~7.0 的精密 pH 试纸 (23.2.4.7) 检查。

23.2.5.5 加入 10.0ml 甲苯 (23.2.4.12)，振摇 2min，静置 5min。待溶液分层，将甲苯相放入 10ml 比色管中，于 430nm 波长下，用 3cm 比色皿，以甲苯 (23.2.4.12) 作参比。测定吸光度。

注：用甲苯萃取时，溶液的 pH 值应控制在 6.5~7，不可过高，否则会使测定结果偏高。

萃取时若产生乳化现象，放出水相后加入少许无水硫酸钠于分液漏斗中，振摇后静置，从分液漏斗上口倾出甲苯层。

23.2.5.6 绘制校准曲线，从曲线上查出硒含量。

23.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \times 1000 \quad (58)$$

式中：C——水样中硒 (Se) 的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；

M ——从曲线上查得的硒含量, μg ;

V ——水样体积, ml 。

24 汞

冷原子吸收法是较灵敏的测汞方法, 干扰因素较少。双硫腺比色法在严格遵守规定的条件下, 也可以得到较满意的结果, 但灵敏度较低。

24.1 冷原子吸收法

24.1.1 应用范围

24.1.1.1 本方法适用于测定饮用水及其水源水中总汞的含量。

24.1.1.2 本法的最低检测量和最低检测浓度随不同型号的测汞仪而定。一些常用的国产测汞仪, 最低检测量为 $0.01\mu\text{g}$ 汞。若取 50ml 水样测定, 则最低检测浓度为 $0.2\mu\text{g/L}$ 。

24.1.2 原理

汞蒸气对波长 252.7nm 的紫外光具有最大吸收, 在一定的汞浓度范围内, 吸收值与汞蒸气的浓度成正比。水样经消解后加入氯化亚锡将化合态的汞转为元素汞, 用载气带入原子吸收仪的光路中, 测定吸收值。

24.1.3 仪器

本法使用的玻璃仪器, 包括试剂瓶和采水样瓶, 均须用 $1+1$ 硝酸浸泡过夜, 再依次用自来水、纯水冲洗洁净。

24.1.3.1 100ml 三角瓶。

24.1.3.2 50ml 容量瓶。

24.1.3.3 汞蒸气发生管。

24.1.3.4 冷原子吸收测汞仪。

24.1.4 试剂

应采用汞含量尽可能低的试剂, 配制试剂和稀释样品用的纯水为去离子蒸馏水或经全玻璃蒸馏器蒸馏的重蒸馏水。

24.1.4.1 汞标准贮备溶液: 称取 0.1353g 氯化汞 (HgCl_2), 溶于含 0.05% 重铬酸钾的 $5+95$ 硝酸溶液中, 并用含 0.05% 重铬酸钾的 $5+95$ 硝酸溶液定容至 1000ml 。此溶液 1.00ml 含 0.100mg 汞。

24.1.4.2 汞标准溶液: 临用前吸取汞标准贮备溶液 (24.1.4.1) 10.00ml 于

100ml 容量瓶中, 用含 0.05% 重铬酸钾的 5+95 硝酸溶液定容至 100ml。此溶液 1.00ml 含汞 10.00 μ g, 再吸取此溶液 5.00ml, 用含 0.05% 重铬酸钾的 5+95 硝酸溶液定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 0.05 μ g 汞。

24.1.4.3 5%高锰酸钾溶液: 称取 5 g 高锰酸钾 (KMnO_4), 加热溶于纯水中, 并稀释至 100ml。放置过夜, 取上清液使用。

注: 高锰酸钾中含有微量汞时很难除去, 选用时要注意。

24.1.4.4 盐酸羟胺-氯化钠溶液: 称取 12g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 和 12g 氯化钠 (NaCl), 溶于纯水中并稀释至 100ml。如试剂空白高, 以每分钟 2.5L 的流量通入氮气或净化过的空气 30min。

24.1.4.5 10%氯化亚锡溶液: 称取 10g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 先溶于 10ml 浓盐酸中, 必要时可稍加热, 然后用纯水稀释至 100ml。如果试剂空白高, 以每分钟 2.5L 的流量通入氮气或净化过的空气 30min。

24.1.4.6 浓硫酸。

24.1.4.7 溴酸钾-溴化钾溶液: 称取 2.784g 无水溴酸钾 (KBrO_3) 和 10g 溴化钾 (KBr), 溶于纯水中并稀释至 1000ml。

24.1.5 步骤

24.1.5.1 预处理: 受到污染的水样采用硫酸-高锰酸钾消化法; 清洁水样可采用溴酸钾-溴化钾消化法。

24.1.5.1.1 硫酸-高锰酸钾消化法

24.1.5.1.1.1 于 100ml 三角瓶中, 加入 2ml 高锰酸钾溶液 (24.1.4.3) 及 50.0ml 水样。

24.1.5.1.1.2 另取 100ml 三角瓶 8 个, 各加入 2ml 高锰酸钾溶液 (24.1.4.3), 然后分别加入汞标准溶液 (24.1.4.2) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml, 各加入纯水至 50ml。

24.1.5.1.1.3 向水样瓶及标准系列瓶中各滴加 2ml 浓硫酸, 混匀, 置电炉上加热煮沸 5min, 取下放冷。

注: 经试验证明, 地面水用硫酸和高锰酸钾作氧化剂, 直接加热分解, 有机汞 (包括氯化甲基汞) 的回收率可达 96~103%, 无机汞为 102%。高锰酸钾用量应根据水样中还原性物质的含量多少而增减。当地面水的耗氧量 (酸性高锰酸钾法测定结果) 在 20mg/L 以下时, 每 50ml 水样中加入 2ml 5% 高锰酸钾溶液已足够。加热分解时须加入数粒玻

璃珠，并在近沸时不时摇动三角瓶，以防止受热不均匀而引起爆沸。

24.1.5.1.1.4 逐滴加入盐酸羟胺溶液（24.1.4.4）至高锰酸钾紫红色褪尽，放置 30min。分别移入 50ml 容量瓶中，加纯水至刻度。

注：盐酸羟胺还原高锰酸钾过程中产生氯气，必须在振摇后静置 30min 使氯气逸失，以防止干扰汞蒸气的测定。

24.1.5.1.2 溴酸钾-溴化钾消化法

24.1.5.1.2.1 吸取 50.0ml 水样于 100ml 三角瓶中。

24.1.5.1.2.2 另取 100ml 三角瓶 8 个，分别加入汞标准溶液（24.1.4.2）0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，各加纯水至 50ml。

24.1.5.1.2.3 向水样及标准系列溶液中，各加 2ml 浓硫酸，摇匀，加入 4ml 溴酸钾-溴化钾溶液（24.1.4.7），摇匀后放置 10min。

24.1.5.1.2.4 滴加几滴盐酸羟胺-氯化钠溶液（24.1.4.4），至黄色褪尽为止（中止溴化作用）。

24.1.5.2 测定：按照仪器说明书调整好测汞仪。从样品及标准系列瓶中逐个吸取 25.0ml 溶液于水蒸气发生管中，加入 2ml 氯化亚锡（24.1.4.5）溶液，迅速塞紧瓶塞。开启仪器气阀，此时汞蒸气被送入吸收池，待指针至最高读数时，记录吸收值。

注：影响汞蒸气发生的因素较多，如载气流量、温度、酸度、反应容器、气液体积比等。因此每次测定均应同时测定标准系列。

24.1.5.3 绘制校准曲线，从曲线上查出所测定的样品管中的汞含量。

24.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \times 1000 \quad (59)$$

式中：C——水样中汞（Hg）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

M——从校准曲线上查得的样品管中汞的含量， μg ；

V——水样体积，ml。

24.1.7 精密度与准确度

有 26 个实验室用本法测定含汞 $5.1\mu\text{g/L}$ 的合成水样。其他各金属浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）分别为：铜，26.5；镉，29；铁，150；锰，130；锌，39。测定汞的相对标准差为 5.8%，相对误差为 2.0%。

24.2 双硫脲分光光度法

24.2.1 应用范围

24.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总汞的含量。

24.2.1.2 $1000\mu\text{g}$ 铜、 $20\mu\text{g}$ 银、 $10\mu\text{g}$ 金和 $5\mu\text{g}$ 铂对汞的测定均无干扰。铍干扰测定，但它在一般水样中很少存在。

24.2.1.3 本法最低检测量为 $0.25\mu\text{g}$ 。若取 250ml 水样测定，则最低检出浓度为 $1\mu\text{g/L}$ 。

24.2.2 原理

汞离子与双硫脲在 0.5mol/L 硫酸的酸性条件下能迅速定量螯合，生成能溶于氯仿、四氯化碳等有机溶剂的橙色螯合物，用碱液洗去过量的双硫脲，于 485nm 波长下比色定量。

于水样中加入高锰酸钾和硫酸并加热，可将水中有机汞和低价汞氧化成高价汞，且能消除有机物的干扰。

铜、银、金、铂、铍等金属离子在酸性溶液中同样可被双硫脲溶液萃取，但提高溶液酸度和碱性洗液浓度，并在碱性洗液中加入乙二胺四乙酸二钠，可消除一定量前四种金属离子的干扰，但不能消除铍的干扰。

24.2.3 仪器

本法所用玻璃仪器，包括试剂瓶和采样瓶，均须用 $1+1$ 硝酸溶液浸泡过夜，再用纯水冲洗洁净。

24.2.3.1 500ml 具塞三角瓶。

24.2.3.2 500ml 分液漏斗。

24.2.3.3 125ml 分液漏斗。

24.2.3.4 分光光度计。

24.2.4 试剂

本法所用试剂含汞、铜等离子应尽可能少，配制试剂及稀释样品的纯水应用去离子蒸馏水或重蒸馏水。

24.2.4.1 汞标准贮备溶液：同 24.1.4.1。

24.2.4.2 汞标准溶液：将汞标准贮备溶液（24.2.4.1）加 $5+95$ 硝酸稀释成 1.00ml 含 $1.00\mu\text{g}$ 汞。

24.2.4.3 0.1% 双硫脲氯仿贮备溶液：同 25.2.4.3。

24.2.4.4 吸光度 0.40 （透光率 40% ）的双硫脲氯仿溶液：同 25.2.4.5。

24.2.4.5 盐酸羟胺—氯化钠溶液：同 24.1.4.4。

24.2.4.6 5%高锰酸钾溶液：同 24.1.4.3。

24.2.4.7 浓硫酸。

24.2.4.8 20%亚硫酸钠溶液：称取 20g 亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

24.2.4.9 碱性洗液：称取 10g 氢氧化钠 (NaOH)，溶于 500ml 纯水中，加入 10g 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，再加浓氨水至 1000ml。

24.2.5 步骤

24.2.5.1 水样预处理

24.2.5.1.1 于 500ml 具塞三角瓶中放入 10ml 高锰酸钾溶液 (24.2.4.6)，如水样中有机物过多，可多加 5~10ml，然后再加入 250ml 水样。

24.2.5.1.2 另取同样三角瓶 9 个，各先加 10ml 高锰酸钾溶液 (24.2.4.6)，然后分别加入汞标准溶液 (24.2.4.2) 0、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 及 10.00ml，各加纯水至 250ml。

24.2.5.1.3 向水样及标准瓶中各加 20ml 浓硫酸，置电炉上加热煮沸 5min。

24.2.5.1.4 将溶液冷却至室温，滴加盐酸羟胺溶液 (24.2.4.5) 至高锰酸钾褪色，剧烈振荡，开塞放置 30min。

注：盐酸羟胺还原高锰酸钾过程中产生大量氯气与氮氧化物，为防止萃取过程中氧化双硫脲，必须开塞静置 30min，使其大部分逸散。

24.2.5.2 测定

24.2.5.2.1 将溶液倾入 500ml 分液漏斗中，各加 1ml 亚硫酸钠溶液 (24.2.4.8) 及 10.0ml 双硫脲溶液 (24.2.4.4)，剧烈振摇 1min，静置分层。

24.2.5.2.2 将双硫脲溶液放入另一套已盛有 20ml 碱性洗液 (24.2.4.9) 的 125ml 分液漏斗中，剧烈振摇半分钟，静置分层。用少量脱脂棉塞入分液漏斗颈内，将氯仿相放入干燥的 10ml 比色管中。

24.2.5.2.3 于 485nm 波长下，用 2cm 比色皿，以氯仿为参比，测定样品和标准系列溶液的吸光度。

24.2.5.2.4 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中汞的含量。

24.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \times 1000 \quad (60)$$

式中：C——水样中汞（Hg）的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

M——从校准曲线上查得的水样管中汞的含量， μg ；

V——水样体积，ml。

24.2.7 精密度与准确度

有 12 个实验室用本法测定含汞 $5.1\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其他各金属浓度同 24.1 法含汞 $5.1\mu\text{g/L}$ 的合成水样。测定汞的相对标准差为 40.3%，相对误差为 13.7%。

25 镉

天然水中镉含量甚微，一般均低于 $10\mu\text{g/L}$ 。

水中镉可用原子吸收法及双硫脲分光光度法。原子吸收法快速简便。双硫脲法也可得到满意结果，但手续繁琐。

25.1 原子吸收分光光度法

25.1.1 参阅 13.1 进行。

25.1.2 精密度与准确度

有 18 个实验室用本法测定含镉 $27\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其他离子浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为：汞，4.4；锌，26；铜，37；铁，7.8；锰，47。测定镉的相对标准差为 4.6%，相对误差为 3.7%。

25.2 双硫脲分光光度法

25.2.1 应用范围

25.2.1.1 本法适用于测定饮用水及其水源水中镉的含量。

25.2.1.2 水中多种金属离子的干扰可用控制酸碱度和加入酒石酸钾钠、氰化钠等络合剂掩蔽的方法消除。在本法测定条件下，水中存在下列浓度金属离子不干扰测定：铅， 240mg/L ；锌， 120mg/L ；铜， 40mg/L ；铁， 4mg/L ；锰， 4mg/L 。镁离子浓度达 40mg/L 时需多加酒石酸钾钠。

水样被大量有机物污染时将影响比色测定，需预先将水样消化。

25.2.1.3 本法最低检测量为 $0.25\mu\text{g}$ 镉。若取 25ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.01mg/L 。

25.2.2 原理

在强碱性溶液中，镉离子与双硫脲生成红色螯合物，用氯仿萃取后比色定量。

25.2.3 仪器

所用玻璃仪器均须用 1+9 硝酸浸泡过夜，然后用自来水、纯水冲洗洁净。

25.2.3.1 125ml 分液漏斗。

25.2.3.2 10ml 具塞比色管。

25.2.3.3 分光光度计。

25.2.4 试剂

配制试剂和稀释水样时，所用纯水均应无镉。

25.2.4.1 镉标准贮备溶液：称取 0.1000g 金属镉（镉含量 99.9% 以上），加入 30ml 1+9 硝酸，使金属镉溶解，然后加热煮沸，最后用纯水定容至 1000ml。

如无金属镉，可称取 0.2371g 乙酸镉 $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于纯水中，加 10ml 浓盐酸，并用纯水定容至 1000ml。此贮备溶液 1.00ml 含 0.100mg 镉。

25.2.4.2 镉标准溶液：取镉标准贮备溶液（25.2.4.1）10.00ml 于 1000ml 容量瓶中，再加入 10ml 浓盐酸，用纯水稀释至刻度，则 1.00ml 含 $1.00\mu\text{g}$ 镉。

25.2.4.3 0.1% 双硫腙氯仿贮备溶液：称取 0.10g 双硫腙（ $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ ，又名二苯基硫代卡巴腙，铅试剂等），溶于氯仿中，并稀释至 100ml，贮存于棕色瓶中，置冰箱内保存。

如双硫腙不纯，按 14.2.4.3 所述方法纯化。

25.2.4.4 吸光度 0.82（透光率 15%）的双硫腙氯仿溶液：临用前将 0.1% 双硫腙氯仿贮备溶液（25.2.4.3）用氯仿稀释（约 10 倍）成吸光度为 0.82（波长 500nm，1cm 比色皿）。

25.2.4.5 吸光度 0.40（透光率 40%）的双硫腙氯仿溶液：临用前将 0.1% 双硫腙氯仿贮备溶液（25.2.4.3）用氯仿稀释（约 20 倍）成吸光度为 0.40（波长 500nm，1cm 比色皿）。

25.2.4.6 1% 氰化钾-氢氧化钠溶液：称取 400g 氢氧化钠（NaOH）和 10g 氰化钾（KCN），溶于纯水中，并稀释至 1000ml。贮存于聚乙烯瓶中，可稳定 1~2 个月。注意！此溶液剧毒。

25.2.4.7 0.05% 氰化钾-氢氧化钠溶液：称取 400g 氢氧化钠和 0.5g 氰化钾，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。贮存于聚乙烯瓶中，可稳定 1~2 个月。注意！此溶液剧毒。

25.2.4.8 20%盐酸羟胺溶液：称取 20g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。如盐酸羟胺不纯，按 14.2.4.5 所述方法纯化。

25.2.4.9 25%酒石酸钾钠溶液：称取 25g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。如酒石酸钾钠不纯，按 14.2.4.5 所述方法纯化。

25.2.4.10 2%酒石酸溶液：称取 20g 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。贮于冰箱小。使用时必须保持冰冷。

25.2.4.11 浓硝酸：优级纯。

25.2.4.12 高氯酸 (HClO_4)：优级纯。

25.2.4.13 氯仿：氯仿必须纯净。氯仿中有氧化物存在时可用 20%亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 萃洗 2 次，重蒸馏后方可使用，或将含有氧化物的氯仿加入适量 20%盐酸羟胺溶液 (25.2.4.8) 萃洗 1 次后，再用纯水洗去残留的盐酸羟胺，抽去水相后即可使用。

25.2.4.14 24%氢氧化钠溶液：称取 24g 氢氧化钠，溶于纯水中，稀释至 100ml。

25.2.5 步骤

25.2.5.1 水样预处理

25.2.5.1.1 如水样污染较为严重，则准确取适量水样置于 250ml 高型烧杯中。如采集水样时已在每 1000ml 水样中加有 5ml 浓硫酸则不另加硝酸。将水样在电热板上加热蒸发，至剩余约 10ml，放置冷却。

25.2.5.1.2 加入 10ml 浓硝酸及 5ml 高氯酸，继续加热消解直至产生浓烈白烟。如果样品仍不清澈，则再加 10ml 浓硝酸，继续加热消解，直到溶液透明无色或略呈浅蓝色为止。在消解过程中切勿蒸干。

25.2.5.1.3 冷却后加 20ml 纯水。继续煮沸约 5 min，取下烧杯，放冷，用纯水稀释至一定体积。

25.2.5.2 测定

25.2.5.2.1 吸取水样或经预处理的水样 25.0ml，置于分液漏斗中，用氢氧化钠溶液 (25.2.4.14) 调节 pH 至中性。

25.2.5.2.2 另取分液漏斗 8 个，分别加入镉标准溶液 (25.2.4.2) 0、0.25、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 及 10.00ml，各加纯水至 25ml，滴加氢氧化钠溶液 (25.2.4.14) 调节溶液至中性。

25.2.5.2.3 各加 1 ml 酒石酸钾钠溶液 (25.2.4.9)、5ml 1%氰化钾-氢氧化钠溶

液 (25.2.4.6) 及 1ml 盐酸羟胺溶液 (25.2.4.8) 每加入一种试剂后, 均须摇匀。

注: ①酒石酸钾钠是含有两个羟基的二元羧酸。在强碱介质中, 能更有效地络合钙、镁、铁、铝等金属离子, 以避免产生沉淀物而造成镉的损失。

②强碱介质是萃取镉的适宜条件, 而铅、锌、锡等两性元素则生成相应的含氧酸阴离子, 不被双硫脲萃取。

③盐酸羟胺作为还原剂, 可消除三价铁和其他高价金属的氧化能力, 以保护双硫脲不被氧化。

25.2.5.2.4 再各加 15ml 吸光度为 0.82 的双硫脲氯仿溶液 (25.2.4.4), 振摇 1min。迅速将氯仿相放入已盛有 25ml 冷的酒石酸溶液 (25.2.4.10) 的第二套分液漏斗中。再用 10ml 氯仿洗涤第一套分液漏斗, 合并氯仿于第二套分液漏斗中。注意! 切勿使水相进入第二套分液漏斗中, 以免产生剧毒的氰化氢气体。

注: 形成的双硫脲镉在被氯仿饱和的强碱性溶液中容易分解, 要迅速将氯仿相放入事先已准备好的第二套分液漏斗中。

25.2.5.2.5 将第二套分液漏斗振摇 2min, 此时镉已被提取至酒石酸中, 弃去双硫脲氯仿溶液, 再各加 5 ml 氯仿, 振摇 30s, 静置分层, 弃去氯仿相。

25.2.5.2.6 再各加 0.25ml 盐酸羟胺溶液 (25.2.4.8)、15.0ml 吸光度为 0.40 的双硫脲氯仿溶液 (25.2.4.5) 及 5ml 0.05% 氰化钾-氢氧化钠溶液 (25.2.4.7), 立即振摇 1 min。

25.2.5.2.7 擦干分液漏斗颈管内壁, 塞入少许脱脂棉, 将氯仿相放入干燥的 10ml 比色管中。

25.2.5.2.8 于 518nm 波长下, 用 3cm 比色皿, 以氯仿为参比, 测定样品和标准系列溶液的吸光度。

25.2.5.2.9 绘制校准曲线, 从曲线上查出样品管中镉的含量。

25.2.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (61)$$

式中: C ——水样中镉 (Cd) 的浓度, mg/L;

M ——从校准曲线上查得的样品管中镉的含量, μg ;

V ——水样体积, ml。

25.2.7 精密度和准确度

有 16 个实验室用本法测定含镉 $27\mu\text{g/L}$ 的合成水样, 其他各金属离子浓度

($\mu\text{g/L}$) 分别为: 汞, 4.4; 锌, 26; 铜, 37; 铁, 78; 锰, 47。测定镉的相对标准差为 10.8%, 相对误差 3.7%。

26 铬 (六价)

水中铬常以三价和六价状态存在。六价铬易被还原, 特别是在酸性溶液中很快被还原为三价, 所以应在 pH 7~9 的条件下保存水样, 且因铬酸盐离子可被玻璃容器表面吸附, 特别是表面有磨损时, 吸附更为严重, 因此应在采样的当天进行测定。水样保存时间延长, 可使测定结果偏低。

26.1 二苯碳酰二肼分光光度法

26.1.1 应用范围

26.1.1.1 本方法适用于测定生活饮用水及水源水中六价铬的含量。

26.1.1.2 铁超过 1mg/L 时, 与二苯碳酰二肼试剂生成黄色, 产生干扰。

26.1.1.3 本法最低检测量为 $0.2\mu\text{g}$ 六价铬。若取 50ml 水样测定, 则最低检测浓度为 0.004mg/L 。

26.1.2 原理

在酸性溶液中, 六价铬可与二苯碳酰二肼作用, 生成紫红色络合物, 比色定量。

铬与二苯碳酰二肼反应时, 溶液的酸度应控制在氢离子浓度为 $0.05\sim 0.3\text{mol/L}$, 且以 0.2mol/L 时显色最稳定。在此酸度下, 汞、钼与二苯碳酰二肼反应所显的色度较六价铬要浅得多。显色后 10min 再测定吸光度, 可使钒与显色剂生成的颜色几乎全部消失。

26.1.3 仪器

所有玻璃仪器 (包括采样瓶) 要求内壁光滑, 不能用铬酸洗涤液浸泡。可用合成洗净剂洗涤后再用浓硝酸洗涤, 然后用自来水、纯水淋洗干净。

26.1.3.1 50ml 具塞比色管。

26.1.3.2 100ml 烧杯。

26.1.3.3 分光光度计。

26.1.4 试剂

26.1.4.1 六价铬标准溶液: 称取 0.1414g 经过 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘至恒重的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 溶于纯水中, 并用纯水定容至 500ml, 此浓溶液 1.00ml 含 0.100mg

六价铬。吸取此浓溶液 10.00ml，用纯水定容至 1000ml，则此标准溶液 1.00ml 含 1.00 μ g 六价铬。

26.1.4.2 0.25% 二苯碳酰二肼丙酮溶液：称取 0.25g 二苯碳酰二肼 $[\text{OC}(\text{HN} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]$ ，又名二苯氨基脲，溶于 100ml 丙酮中。盛于棕色瓶中置冰箱内可保存半月，颜色变深不能再用。

26.1.4.3 1+7 硫酸溶液：将 10ml 浓硫酸缓慢加入 70ml 纯水中。

26.1.5 步骤

26.1.5.1 吸取 50.0ml 水样（含六价铬超过 10 μ g 时，可吸取适量水样稀释至 50.0ml），置于 50ml 比色管中。

26.1.5.2 另取 50ml 比色管 9 支，分别加入六价铬标准溶液（26.1.4.1）0、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00ml，加纯水至刻度。

26.1.5.3 向水样管及标准管中各加 2.5ml 1+7 硫酸溶液（26.1.4.3）及 2.5ml 二苯碳酰二肼溶液（26.1.4.2），立即混匀，放置 10min。

注：温度和放置时间对显色都有影响，15℃ 时颜色最稳定。显色后 2~3 min，颜色可达最深，且于 5~15min 保持稳定。

26.1.5.4 于 540nm 波长下，用 3cm 杯，以纯水为参比，测定样品及标准系列溶液的吸光度。

26.1.5.5 如原水样有颜色时，另取与 26.1.5.1 条所取水样量相同的水样于 100ml 烧杯中，加入 2.5ml 1+7 硫酸溶液（26.1.4.3），置电炉上煮沸 2min，使水样中的六价铬还原为三价。溶液冷却后转入 50ml 比色管中，加纯水至刻度后再多加 2.5ml，摇匀后加入 2.5ml 二苯碳酰二肼溶液（26.1.4.2），摇匀，放置 10min。按 26.1.5.4 所述条件测定此水样空白的吸光度。

26.1.5.6 绘制校准曲线，在曲线上查出样品管中六价铬的含量。

26.1.5.7 有颜色的水样应由 26.1.5.4 测得的样品管溶液的吸光度减去 26.1.5.5 测得的水样空白吸光度，再在校准曲线上查出样品管中六价铬的含量。

26.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (62)$$

式中：C——水样中六价铬（ Cr^{6+} ）的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中六价铬的含量， μ g；

V——水样体积, ml。

27 铅

饮用水中铅含量甚微, 一般不超过 $50\mu\text{g/L}$ 。

水中铅可用原子吸收法及双硫脲比色法测定。前法快速、准确。后法要求设备简单, 灵敏度高, 也可以得到满意结果。

27.1 原子吸收分光光度法

27.1.1 参阅 13.1 进行。

27.1.2 精密度与准确度

有 17 个实验室用本法测定含铅 383 和 $113\mu\text{g/L}$ 的合成水样, 其他成分的浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为: 铝, 852 和 435; 砷, 182 和 6; 铍, 261 和 183; 镉, 59 和 27; 镍, 165 和 96; 钴, 348 和 96; 铬, 304 和 65; 铜, 374 和 37; 铁, 796 和 78; 硒, 48 和 16; 汞, 7.6 和 4.4; 锰, 478 和 47; 钒, 848 和 470; 锌, 478 和 26。测定铅的相对标准差分别为 5.5% 和 5.2%, 相对误差分别为 0.5% 和 1.8%。

27.2 双硫脲分光光度法

27.2.1 应用范围

27.2.1.1 本法适用于测定饮用水及其水源水中铅的含量。

27.2.1.2 在本法测定条件下, 水中大多数金属离子的干扰可消除, 只有大量锡存在时干扰测定。

27.2.1.3 本法最低检测量为 $0.5\mu\text{g}$ 铅。若取 50ml 水样测定, 则最低检测浓度为 0.01mg/L 。

27.2.2 原理

在弱碱性 ($\text{pH}8\sim9$) 溶液中, 铅与双硫脲生成红色螯合物, 可被四氯化碳、氯仿等有机溶剂萃取。严格控制溶液的 pH 值, 加入掩蔽剂和还原剂, 采用反萃取步骤, 可使铅与其他干扰金属离子分离后比色定量。

27.2.3 仪器

所用玻璃仪器均需以 1+9 硝酸浸泡过夜, 再依次用自来水、纯水冲洗干净。

27.2.3.1 125ml 分液漏斗。

27.2.3.2 10ml 具塞比色管。

27.2.3.3 分光光度计。

27.2.4 试剂

所用试剂含铅应尽可能少。配制试剂或稀释水样时所使用的纯水均为去离子水。

27.2.4.1 铅标准贮备溶液：称取 0.1598g 经 110℃ 烘烤过的硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ ，溶于含有 1ml 浓硝酸的纯水中，并用纯水定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 0.100mg 铅。

27.2.4.2 铅标准溶液：临用前，吸取 10.00ml 铅标准贮备溶液（27.2.4.1），用纯水稀释至 1000ml。此溶液 1.00ml 含 1.00 μg 铅。

27.2.4.3 0.1%双硫腙氯仿贮备溶液：同 25.2.4.3。

27.2.4.4 吸光度 0.15（透光率 70%）的双硫腙氯仿溶液：临用前，取适量双硫腙氯仿贮备溶液（27.2.4.3），用氯仿稀释至吸光度为 0.15（波长 500nm，1cm 比色皿）。

27.2.4.5 氨水：如试剂空白高，可用扩散吸收法精制。将 500ml 浓氨水倾入空的干燥器中。将盛有 500ml 纯水的大蒸发皿置于干燥器的隔板之上，盖严。在室温下放置 2 昼夜，收取大蒸发皿中氨水于试剂瓶中备用。

27.2.4.6 0.1%百里酚蓝指示剂：称取 0.1g 百里酚蓝（ $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$ ，又名麝香草酚蓝，百里香酚磺酞等）溶于 20ml 95%乙醇中，再加纯水至 100ml。

27.2.4.7 50%柠檬酸铵溶液：称取 50g 柠檬酸三铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{O}_7]$ ，加纯水使之溶解，并稀释至 100ml。加入 5 滴百里酚蓝指示剂（27.2.4.6），摇匀，再滴加浓氨水至溶液呈绿色。移入分液漏斗中，每次用 5ml 双硫腙氯仿溶液（27.2.4.4）反复萃取，至有机相呈绿色为止，弃去有机相。再每次用 10ml 氯仿，萃取除去水相中残留的双硫腙，至氯仿相无色为止。弃去有机相，将水相经脱脂棉滤入试剂瓶中。

27.2.4.8 10%氰化钾溶液：称取 10g 氰化钾，溶于纯水中并稀释至 100ml。注意！此溶液剧毒。如试剂不纯需纯化时，应先将 10g 氰化钾溶于 20ml 纯水中，按 27.2.4.7 方法纯化后再稀释至 100ml。经纯化处理过的氰化钾溶液易变为黄褐色，最好在临用前进行纯化处理。

27.2.4.9 10%盐酸羟胺溶液：称取 10g 盐酸羟胺（ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ），溶于纯水中并稀释至 100ml。如试剂不纯，按 27.2.4.7 方法纯化。

27.2.4.10 30%过氧化氢溶液。

27.2.4.11 3+97 硝酸溶液。**27.2.5 步骤****27.2.5.1 消化**

若水样澄清、无色，且又不含有机物、硫化物等干扰物质，可直接吸取 50.0ml 于 125ml 分液漏斗，按 27.2.5.2 步骤操作。对污染严重的水样则需进行消化处理，凡需经消化处理的样品，应同时做试剂空白。

27.2.5.1.1 取适量水样（含铅 $0.5\sim 10\mu\text{g}$ ）于蒸发皿中，加入 3ml 浓硝酸及 1ml 过氧化氢溶液（27.2.4.10），置电热板上蒸发至干。所得残渣应为白色或浅黄色，若残渣呈棕黑色，则须按上法反复处理，直至呈白色或浅黄色，如果反复处理几次，仍然呈棕黑色，可将蒸干后的残渣放入 450°C 高温炉中灰化。

27.2.5.1.2 取出蒸发皿，放冷，加入 5ml 3+97 硝酸（27.2.4.11），微热使残渣溶解。加 20ml 纯水，慢慢旋摇蒸发皿，使之充分浸泡全部内壁，放冷后全量移入 125ml 分液漏斗中，再用 25ml 纯水分 3 次洗涤蒸发皿，洗液并入分液漏斗中。

27.2.5.2 测定

27.2.5.2.1 另取分液漏斗 7 个，分别加入铅标准溶液（27.2.4.2）0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 及 10.00ml，各加纯水至 50ml。

27.2.5.2.2 向各分液漏斗中分别加入 5ml 柠檬酸铵溶液（27.2.4.7），1 ml 盐酸羟胺溶液（27.2.4.9）及 3 滴百里酚蓝指示剂（27.2.4.6），摇匀，用氨水（27.2.4.5）调至溶液呈绿色（由绿变蓝的变化没有明显的突跃。随 pH 增高色调逐渐加深。因此应注意使标准及样品溶液色调一致，否则影响测定结果），再各加 2.0ml 氰化钾溶液（27.2.4.8），摇匀。

注：①柠檬酸铵是含有一个羟基的三元酸盐，在广泛 pH 范围内，是具有较强络合能力的掩蔽剂。它的主要作用是络合钙、镁、铝、铁等阳离子，防止在碱性溶液中形成氢氧化物沉淀。

②盐酸羟胺作为还原剂，保护双硫脲不被高价金属、过氧化物、卤族元素等所氧化，防止水样中存在的三价铁与氰化钾生成铁氰化钾。

③氰化钾是较强的配位体，可掩蔽铜、锌等多种金属的干扰。同时也能提高 pH 并使之稳定在 9 左右。

④百里酚蓝的第二次变色范围为 pH8.0（黄色） $\sim$ pH9.6（蓝色），萃取铅时要求 pH 为 8.5 $\sim$ 9.0，此时溶液显绿色。

27.2.5.2.3 各加 10.0ml 双硫脲氯仿溶液（27.2.4.4），振摇 1min，静置分层。

27.2.5.2.4 将氯仿相放入第二个分液漏斗中,加入 10ml 3+97 硝酸溶液 (27.2.4, 11),振摇 1min,静置后弃去氯仿相,将第二分液漏斗中的水溶液,重复一次 27.2.5.2.2 和 27.2.5.2.3 步骤,如水样中无大量锡、铋等干扰离子,可不进行本条操作。

27.2.5.2.5 在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉,将氯仿相放入干燥的 10ml 比色管中。

27.2.5.2.6 于 510nm 波长,用 1cm 比色皿,以氯仿为参比,测定样品和标准系列溶液的吸光度。

27.2.5.2.7 绘制校准曲线,在曲线上查出样品管中铅的含量。

27.2.6 计算

$$C=\frac{M}{V} \quad (63)$$

式中: C ——水样中铅 (Pb) 的浓度, mg/L;

M ——从校准曲线上查得的样品管中铅的含量, μg ;

V ——水样体积, ml。

27.2.7 精密度与准确度

有 29 个实验室用本法测定含铅 $54\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他金属浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为:汞, 5.1; 锌, 39; 铜, 26.5; 镉, 29; 铁, 150; 锰, 130。测定铅的相对标准差为 10%, 相对误差为 1.9%。

28 银

一般饮用水中银含量很低,但流经含银的净水器后,使水中银含量增加,甚至高达 $50\mu\text{g/L}$ 以上。人体摄入过量银可使皮肤、眼和粘膜着色,因此 GB 5749—85《生活饮用水卫生标准》中规定银不应超过 $50\mu\text{g/L}$ 。

水中银可用高温石墨炉原子吸收分光光度法测定。

28.1 原子吸收分光光度法 (高温石墨炉)

28.1.1 应用范围

28.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中银含量。

28.1.1.2 水样中含有高浓度的基体会产生明显的背景吸收,可用氘灯背景校正器或标准加入法扣除背景干扰。

28.1.1.3 本法最低检测浓度为 $0.14\mu\text{g/L}$ 银。

28.1.2 原理

水样注入石墨管中，迅速升温，使水样蒸发并使其中银原子化，此基态银原子吸收来自银空心阴极灯发出的共振线（ 328.1nm ），吸收共振线的量与样品中银含量成正比，可定量测定银。

28.1.3 仪器

所有容器使用前须先用 1+1 硝酸溶液浸泡至少 4h，再用纯水冲洗干净。

28.1.3.1 石墨炉原子吸收分光光度计和氘灯背景校正器。

28.1.3.2 银空心阴极灯。

28.1.3.3 氢气或纯氮气。

28.1.3.4 微量取样器 $20\mu\text{l}$ （ $10\mu\text{l}$ 或 $50\mu\text{l}$ ）。

28.1.3.5 100ml 聚乙烯瓶（用作标准系列瓶）。

28.1.3.6 250ml 聚乙烯瓶（取水样用）。

28.1.4 试剂

本法配制试剂、稀释等用的纯水均为去离子蒸馏水（用石英蒸馏器蒸馏）。

28.1.4.1 银标准贮备溶液：称取 0.7875g 硝酸银（ AgNO_3 ，优级纯），溶于 1+99 硝酸溶液中，并用 1+99 硝酸定容至 500ml，储存于棕色玻璃瓶中，此溶液 1.00ml 含 1.00mg 银。

28.1.4.2 银标准溶液：使用前将银标准贮备溶液（28.1.4.1）用 1+99 硝酸稀释至 1.00ml 含 $1.0\mu\text{g}$ 银。

28.1.5 步骤

28.1.5.1 水样的预处理：澄清的水样可直接进样测定；若水样中含有悬浮物，应以 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤，若不能立即测定时应以每升水样加 1.5ml 浓硝酸酸化，使 pH 小于 2，以保存样品。

28.1.5.2 仪器操作：鉴于各种不同型号的仪器操作方法各不相同，详细的操作细节参阅各自的仪器说明书，简要的步骤如下：

- 安装银空心阴极灯，对准灯的位置，固定测定波长及狭缝。
- 开启仪器电源及固定空心阴极灯灯电流，预热仪器，使光源稳定。
- 调节石墨炉位置，使其处于光路中并获得最佳状态。安装好石墨管。
- 开启冷却水和氩气气源阀（或氮气气源阀），调节指定的流量值。

e. 仪器工作条件：银的适宜的分析线为 328.1nm，狭缝为 0.1nm，内气流（氢气）为每分钟 50ml，进样量为 20 μ l。原子化等条件如下表 17 所示。

表 17 测定银的程序步骤

测定条件	干燥	灰化	原子化	热除
温度,℃	120	500	2500	2700
升温时间,s	2	1	1	1
保温时间,s	20	20	5	3

28.1.5.3 标准系列溶液配制：用 1+99 硝酸溶液将银标准溶液（28.1.4.2）稀释成银的浓度为 5.0、10.0、20.0、30.0 μ g/L 的标准溶液。

28.1.5.4 水样测定

28.1.5.4.1 直接测定：用微量取样器取试剂空白溶液（每升纯水含 1.5ml 浓硝酸）适量（如 20 μ l），注入石墨炉原子化器内进行原子化过程，调节仪器零点。然后取适量标准系列溶液及水样，注入石墨炉原子化器内进行原子化过程，记录吸光度或峰高值，绘制校准曲线，从校准曲线上查得水样中银浓度（ μ g/L）。

注：每测定 10 个样品之间，用 1 个内控样品或中等浓度的标准溶液校正曲线。

28.1.5.4.2 标准加入法：取三等份水样，在第二份和第三份中分别加入已知浓度（ C_1 ， C_2 ）银标准溶液（28.1.4.2），用 1+99 硝酸溶液将这三份均稀释至相同体积，然后测定吸光度 A_0 ， A_{C_1} ， A_{C_2} ，绘图；并把直线外推至吸光度为零处。此直线与浓度坐标的交点，代表水样中银的浓度。

注：①用加入法时，要得到可靠的分析结果，在整个银浓度范围内（即包括样品的和加入已知量的银浓度范围内）校准曲线必须是直线。

②银的加入量应与水样中的预计浓度大致相当。

28.1.5.5 测定完毕，关闭灯电流，氙气气阀、冷却水和电源。

28.1.6 计算

直接测定与标准加入法均按式（64）计算：

$$C=M \times A \quad (64)$$

式中： C ——水样中银（Ag）的浓度， μ g/L；

M ——从曲线上查得的银浓度， μ g/L；

A ——水样稀释倍数。

29 硝酸盐氮

水中硝酸盐氮可用二磺酸酚法及镉柱还原法测定。二磺酸酚法干扰离子较多，特别是氯离子有严重干扰，预处理的步骤繁琐。镉柱还原法操作比较简单，不受氯离子的干扰。水中硝酸盐氮的测定，取样后应尽快进行。

29.1 二磺酸酚分光光度法

29.1.1 应用范围

29.1.1.1 本法适用测定生活饮用水及其水源水中硝酸盐氮的含量。

29.1.1.2 水中常见的氯化物、亚硝酸盐和铵等均可产生干扰，需对水样作预处理。

29.1.1.3 本法最低检测量为 $1\mu\text{g}$ 硝酸盐氮。若取 25ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.04mg/L 。

29.1.2 原理

利用二磺酸酚在无水情况下与硝酸根离子作用，生成硝基二磺酸酚，所得反应物在碱性溶液中发生分子重排，生成黄色化合物，在 420nm 波长处测定吸光度。

29.1.3 仪器

29.1.3.1 50ml 具塞比色管。

29.1.3.2 100ml 蒸发皿。

29.1.3.3 250ml 三角瓶。

29.1.3.4 分光光度计。

29.1.4 试剂

29.1.4.1 硝酸盐氮标准贮备溶液：称取 7.218g 在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘过 1h 的硝酸钾 (KNO_3)，溶于纯水中，并定容至 1000ml 。加 2ml 氯仿作保存剂，至少可稳定 6 个月。此贮备溶液 1.00ml 含 1.00mg 硝酸盐氮。

29.1.4.2 硝酸盐氮标准溶液：吸取 5.00ml 硝酸盐氮标准贮备溶液 (29.1.4.1)，置于瓷蒸发皿内，在水浴上加热蒸干，然后加入 2ml 二磺酸酚 (29.1.4.4)，迅速用玻璃棒摩擦蒸发皿内壁，使二磺酸酚与硝酸盐充分接触，静置 30min，加入少量纯水，移入 500ml 容量瓶中，再用纯水冲洗蒸发皿，合并于容量瓶中，最后用纯水稀释至刻度。此溶液 1.00ml 含 $10.0\mu\text{g}$ 硝酸盐氮。

29.1.4.3 苯酚：如苯酚不纯或有颜色，将盛苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 的容器隔水加热，

融化后倾出适量于具空气冷凝管的蒸馏瓶中，加热蒸馏，收集 182~184℃ 的馏分，置棕色瓶中，冷暗处保存。精制苯酚应为无色纯净的结晶。

29.1.4.4 二磺酸酚试剂：称取 15g 苯酚 (29.1, 4.3)，置于 250ml 三角瓶中，加入 105ml 浓硫酸，瓶上放一小漏斗，置沸水浴内加热 6h。试剂应为浅棕色稠液，保存于棕色瓶内。

29.1.4.5 硫酸银标准溶液：称取 4.397g 硫酸银 (Ag_2SO_4)，溶于纯水中，并用纯水定容至 1000ml。此溶液 1.00ml 可与 1.00mg 氯离子作用。

29.1.4.6 0.5mol/L 硫酸溶液：取 2.8ml 浓硫酸，加入适量纯水中，并稀释至 100ml。

29.1.4.7 1mol/L 氢氧化钠溶液：称取 40g 氢氧化钠 (NaOH)，溶于适量纯水中，并稀释至 1000ml。

29.1.4.8 0.02mol/L 高锰酸钾溶液：称取 0.316g 高锰酸钾 (KMnO_4)，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

29.1.4.9 乙二胺四乙酸二钠溶液：称取 50g 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，简称 EDTAP-2Na)，用 20ml 纯水调成糊状，然后加入 60ml 浓氨水 (29.1.4.10) 充分搅动，使之溶解。

29.1.4.10 浓氨水。

29.1.4.11 氢氧化铝悬浮液：同 18.1.3.4。

29.1.5 步骤

29.1.5.1 预处理

在计算水样体积时，应将预处理时所加各种溶液的体积扣除。

29.1.5.1.1 去除浊度：如水样中有悬浮物，可用 0, 45 μm 孔径的滤膜过滤除去。

29.1.5.1.2 去除颜色：如水样的色度超过 10 度，可于 100ml 水样中加入 2ml 氢氧化铝悬浮液 (29.1.4.11)，充分振摇后静置数分钟，再行过滤。弃去最初滤出的少量水样。

29.1.5.1.3 去除氯化物：将 100ml 水样置于 250ml 三角瓶中，根据事先已测出的氯离子含量，加入相当量的硫酸银溶液 (29.1.4.5)。水样中氯化物含量很高 (超过 100mg/L) 时，应该以 1mgCl^- 需加 $4.397\text{mgAg}_2\text{SO}_4$ 计算直接加入固体硫酸银 (为了防止银离子的加入量多于水样中氯离子量给测定带来干扰，在计算银离子加入量时，可按保留水样中 1mg/L 氯离子的量计算)。将三角瓶放入 80℃ 左右的

热水中，用力振摇，使氯化银沉淀凝聚，冷却后用慢速滤纸过滤或离心，使水样澄清。

注：水中氯离子在强酸条件下与 NO_3^- 反应，生成 NO 或 NOCl ，使 NO_3^- 损失，结果偏低，因此必须除去 Cl^- 。用硫酸银除去氯离子时，如银离子过量，则在最后发色时生成的颜色不正常或变浑浊。

29.1.5.1.4 扣除亚硝酸盐氮影响：如水样中亚硝酸盐氮含量超过 0.2mg/L ，则需先向 100ml 水样中加入 1.0ml 0.5mol/L 硫酸溶液（29.1.4.6），混匀后滴加 0.02mol/L 高锰酸钾溶液（29.1.4.8），至淡红色保持 15min 不退为止，使亚硝酸盐转变为硝酸盐。在最后计算测定结果时，需减去这一部分亚硝酸盐氮（用重氮化偶合分光光度法测定）。

29.1.5.2 测定

29.1.5.2.1 吸取 25.0ml （或适量）原水样或经过预处理的澄清水样，置于 100ml 蒸发皿内，用 pH 试纸检查，滴加氢氧化钠溶液（29.1.4.7），调节溶液至接近中性，置于水浴上蒸干。

29.1.5.2.2 取下蒸发皿，加入 1.0ml 二磺酸酚试剂（29.1.4.4），用玻璃棒研磨，使试剂与蒸发皿内残渣充分接触，静置 10min 。

29.1.5.2.3 向蒸发皿内加入 10ml 纯水，在搅拌下滴加浓氨水，使溶液显出的颜色最深。如有沉淀产生，可过滤，或者滴加乙二胺四乙酸二钠溶液（29.1.4.9）至沉淀溶解。将溶液移入 50ml 比色管中，用纯水稀释至刻度，混合均匀。

29.1.5.2.4 另取 50ml 比色管，分别加硝酸盐氮标准溶液（29.1.4.2） 0 、 0.10 、 0.30 、 0.50 、 0.70 、 1.00 、 1.50 或 0 、 1.00 、 3.00 、 5.00 ， 7.00 ， 10.00 ，各加 1.0ml 二磺酸酚试剂（29.1.4.4），再各加 10ml 纯水，在搅拌下滴加浓氨水至溶液的颜色最深，加纯水至刻度。

29.1.5.2.5 于 420nm 波长，以纯水为参比，测定样品和标准系列溶液的吸光度。取标准溶液量为 $0\sim 1.50\text{ml}$ 的标准系列用 3cm 比色皿， $0\sim 10.00\text{ml}$ 的用 1cm 比色皿测定。

29.1.5.2.6 绘制校准曲线，在曲线上查出样品管中硝酸盐氮的含量。

29.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V_1 \times \frac{100}{100 + V_2}} \quad (65)$$

式中：C——水样中硝酸盐氮（N）的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中硝酸盐氮的含量， μg ；

V_1 ——水样体积，ml；

V_2 ——除氯离子时加入硫酸银溶液的体积，ml。

29.1.7 精密度与准确度

有 52 个实验室用本法测定含硝酸盐氮 1.59mg/L 的合成水样，其他成分的浓度（mg/L）分别为：氨氮，1.30；正磷酸盐，0.159；总氮，4.12；总磷，0.93。测定硝酸盐氮的相对标准差为 11.0%，相对误差为 8.8%。

29.2 镉柱还原法

29.2.1 应用范围

29.2.1.1 本法适用于测定生活饮用水及水源水中硝酸盐氮的含量。

29.2.1.2 本法不经稀释直接还原测定的适用范围为 0.006~0.25mg/L 的硝酸盐氮加亚硝酸盐氮。将水样稀释，可使测定范围扩大。

29.2.1.3 本法最低检测量为 0.05 μg 硝酸盐氮，若取 50ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.001mg/L 硝酸盐氮。

29.2.2 原理

在一定条件下，镉还原剂能将水中的硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮，还原生成的亚硝酸盐氮（包括水样中原有的亚硝酸盐氮）与对氨基苯磺酰胺重氮化，再与盐酸 N-（1-萘基）乙烯二胺偶合，形成玫瑰红色偶氮染料，用光度法测定，减去不经镉柱还原，用重氮化偶合比色法测得的亚硝酸盐氮含量，即可得出硝酸盐氮含量。

水样浑浊或有悬浮固体时，会堵塞柱子，可先将水样过滤。浊度高的水样，在过滤之前可加硫酸锌和氢氧化钠预处理，以去除水样中存在的大部分颗粒物。

注：镉还原剂指汞-镉颗粒、铜-镉颗粒和海绵状镉，可选用其中一种。

于水样中加入乙二胺四乙酸二钠，以消除铁、铜或其他金属的干扰。

29.2.3 仪器

29.2.3.1 还原柱：见图 8。

29.2.3.2 250ml 容量瓶。

29.2.3.3 100ml 三角瓶。

29.2.3.4 分光光度计。

29.2.4 试剂

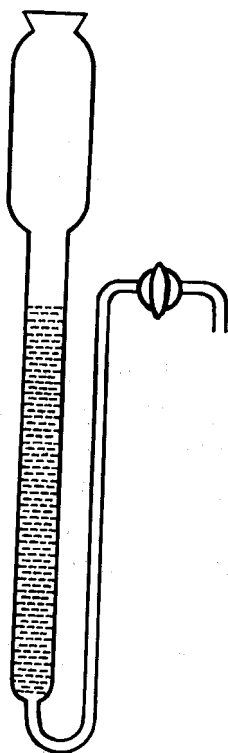


图8 镉还原柱

29.2.4.1 硝酸盐氮标准贮备溶液：见 29.1.4.1。

29.2.4.2 硝酸盐氮标准溶液：见 29.1.4.2。

29.2.4.3 1% 对氨基苯磺酰胺溶液：称取 5g 对氨基苯磺酰胺 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)，溶于 350ml 1+6 盐酸中。用纯水稀释至 500ml。此试剂可稳定数月。

29.2.4.4 0.1% 盐酸 N-(1-萘基)-乙烯二胺溶液：称取 0.5g 盐酸 N-(1-萘基)-乙烯二胺 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ，又名 N-甲萘基盐酸二氨基乙烯，简称 NEDD)，溶于 500ml 纯水中。贮于棕色瓶内，于冰箱内保存，可稳定数周。如变为深棕色，则应重配。

29.2.4.5 氯化铵-乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 溶液：称取 100g 氯化铵 (NH_4Cl) 和 1g EDTA-2Na ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)；溶于纯水中，并稀释至 500ml。

29.2.4.6 10%硫酸锌溶液：称取 100g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。

29.2.4.7 镉还原剂

29.2.4.7.1 海绵状镉：如无市售品，可用下法制备。投入足够的锌片（或锌棒）于 500ml 20%硫酸镉溶液中，3~4h 后将置换出来的海绵状镉用玻棒轻轻刮下，捣碎至 20~40 目，用纯水冲洗后置 0.5%氯化铵溶液中保存。

29.2.4.7.2 汞-镉颗粒：取 40~60 目的金属镉粒（用过的也可重复使用）约 50g，置于烧杯中，先用 1+1 盐酸溶液洗涤，弃去溶液后用纯水冲洗镉粒数次，再加入 1%氯化汞溶液 100ml，搅拌 3min，倾去溶液，用纯水冲洗汞-镉颗粒数遍，然后用 1+99 硝酸溶液很快冲洗一下，再用 1+99 盐酸溶液洗数次，用纯水洗至水中不含亚硝酸根为止。置 0.5%氯化铵溶液中保存。

29.2.4.7.3 铜-镉颗粒：取 40~60 目的金属镉粒（用过的也可重复使用）约 50g，置于烧杯中。先用 1+1 盐酸洗涤，弃去溶液后用纯水冲洗数次，再加入 2%硫酸铜溶液 100ml，摇动 5min 或至溶液蓝色变浅。倾去溶液，再加入新的硫酸铜溶液，重复处理，直到在镉粒上出现褐色胶体沉淀为止。用纯水洗铜-镉粒至少 10 次，以去除所有沉淀，置于 0.5%氯化铵溶液中保存。

29.2.5 镉还原柱的制备

29.2.5.1 填料的装柱与老化：放入一小团玻璃棉于还原柱的底部，加满纯水，再分次加入镉填料至 30cm 高度（加填料时应注意避免在填料中间引入空气泡）。在 200ml 纯水中加入 2ml 氯化铵-EDTA 溶液（29.2.4.5），用活塞控制流速为每分钟 7~10ml，让其流过新制备的镉填料，再用每升含 0.1%硝酸盐氮、8ml 氯化铵-EDTA 溶液（29.2.4.5）的水溶液 200ml 流过柱子，使镉填料老化。

注：新镉填料还原能力较强，可将亚硝酸盐氮进一步还原为氮，必须用硝酸盐氮溶液处理，使镉柱适当老化。

29.2.5.2 镉柱还原率的检查：为了检查镉柱的还原率，可在每天作样品分析前，按步骤 29.2.6.2，将 0.1~0.2mg/L 的硝酸盐氮标准溶液经柱还原、显色，用 1cm 比色皿测定吸光度，与相同浓度的亚硝酸盐标准溶液显色测得的吸光度相比较，可确定还原柱的还原率。

为了计算方便，司用因数 F 来表征还原柱的还原效率：

$$F = \frac{C_s \times L}{A_s - A_b} \quad (66)$$

式中： C_s ——硝酸盐氮标准溶液的浓度，mg/L；

L ——比色皿厚度，cm；

A_s ——硝酸盐氮标准溶液经柱还原显色后测得的吸光度；

A_b ——流经还原柱的试剂空白的吸光度。

F 值应用标准溶液三个平行测定结果的平均值求得。如果在一天中测定多批样品，应在分析开始、中间、末尾用硝酸盐氮标准溶液校验 F 值。计算 F 值常选用 0.1~0.2mg/L 的硝酸盐氮标准溶液，1cm 比色皿。

当选用汞—镉颗粒和铜—镉颗粒作填料时，随使用时间延长，其还原效率会逐渐降低，当 F 值持续高于 0.33 时，应分别按 29.2.4.7.2 或 29.2.4.7.3 所述方法重新活化。

29.2.6 步骤

29.2.6.1 预处理

29.2.6.1.1 去除浊度：水样中有悬浮物时，可用孔径 0.45 μ m 的滤膜过滤。当水样的浊度很高时，则取 100ml 水样，加入 1ml 硫酸锌溶液（29.2.4.6），充分混合，滴加氢氧化钠溶液调节 pH 值为 10.5。放置数分钟待絮凝状沉淀析出，倾出上清液供分析用。

29.2.6.1.2 去除油和脂：如水样中有油和脂，取 100ml 水样，用浓盐酸调 pH 值为 2，每次用 25ml 氯仿，萃取 2 次。

29.2.6.1.3 调节水样的 pH 值：如水样的 pH 在 5 以下或 9 以上，则用浓盐酸或浓氨水调 pH 为 5~9。

注：溶液的 pH 值对镉柱的还原效率有影响，必须控制 pH 值在 3.3~9.6 的范围内。

29.2.6.2 测定

29.2.6.2.1 试剂空白吸光度的测定：分析的用 100~200ml 纯水，流经还原柱后弃去，再取 5ml 氯化铵-EDTA 溶液（29.2.4.5），用纯水稀释至 200ml，分次倒入还原柱贮液池，以每分钟 7~10ml 的流速通过还原柱，弃占最初流出的约 50ml 溶液，再用 2 个 50ml 量杯交替各接取 25ml 流出液 3 次，按 29.2.6.2.3 测定吸光度，取平均值。

29.2.6.2.2 硝酸盐氮还原：在 250ml 容量瓶中加入 5ml 氯化铵-EDTA 溶液（29.2.4.5），吸取一定量的水样移入容量瓶中（控制容量瓶中硝酸盐氮的浓度在 0.20mg/L 以下），加纯水至刻度。将 10~20ml 容量瓶中的水样溶液倾于贮液池

中, 让其从柱内流过后弃去, 再倒入 30~40ml, 控制流速每分钟 7~10ml, 其流出液用来冲洗 2 只 50ml 量杯后弃去。将容量瓶中剩下的水溶液分次倾入贮液池, 用 2 只量杯交替各接取 25ml 流出液共 3 次, 并分别转入 3 个 100ml 三角瓶中 (如还要分析另外的水样, 两样品之间不用洗柱, 只要用 30~40ml 另一样品溶液流经还原柱后弃去, 即可接取另一样品作测定)。

注: ①水样与镉填料应有足够的接触时间, 硝酸盐氮才能定量还原, 因此流速不宜太快。但太慢将增加分析时间, 且可能使结果偏低。

②溶液中加入氯化铵, 可与镉离子络合, 减少柱内镉盐沉淀及缓解对亚硝酸根的还原作用。

29.2.6.2.3 显色与测定吸光度: 还原后的水样应立即加入 0.5ml 对氨基苯磺酰胺试剂 (29.2.4.3), 摇匀后 2~8min 内加入 0.5ml NEDD 试剂 (29.2.4.4), 放置 10min 后, 于 2h 内测定吸光度 (波长 540nm, 纯水为参比)。求出 3 个三角瓶中溶液的平均吸光度。

注: ①溶液的 pH 值对显色有影响, pH 值在 1.7 以下时颜色最深, 如果用于还原的水样 pH 在 8 以下, 一般均能达到亚硝酸盐重氮化所需的酸度条件 (pH 值 1.4), 并使加入 NEDD 试剂后 pH 在 1.7 以下, 否则溶液的吸光度大大降低。

②显色后颜色的稳定性与室温有关。在 10℃ 时放置 24h, 吸光度值降低 2~3%; 20℃ 时放置 2h, 吸光度值开始降低, 30℃ 时显色后 1h 颜色开始变浅, 在 40℃ 的室温下, 显色 45min 后吸光度值即迅速下降。

29.2.7 计算

$$C = (A_w - W_b) \times N \times \frac{F}{L} - C_{\text{NO}_2} \quad (67)$$

式中: C ——水样中硝酸盐氮 (N) 的浓度, mg/L;

A_w ——试样的吸光度;

A_b ——试剂空白的吸光度 (29.2.6.2.1);

N ——水样稀释倍数;

F ——表征镉还原柱还原效率的因数 (29.2.5.2);

L ——比色皿的厚度, cm;

C_{NO_2} ——水样中亚硝酸盐氮 (N) 的浓度, mg/L。

29.2.8 精密度与准确度

有 11 个实验室用本法测定含硝酸盐氮 1.59mg/L 的合成水样, 其他成分含量

同 29.1 法，测定的相对标准差为 4.3%，相对误差为 1.3%。

30 氯仿

生活饮用水由于加氯消毒可产生一些新的有机卤代物，主要成分是氯仿和四氯化碳及少量的一氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷以及溴仿等，统称为卤代烷。自来水中卤代烷含量高于水源水。

水中氯仿和四氯化碳可用气相色谱-气液平衡法分析，该法准确、灵敏且简便。

水样现场采集后应及时分析，一般不应超过 4h。

30.1 气相色谱-气液平衡法

30.1.1 应用范围

30.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中氯仿及四氯化碳的含量。

30.1.1.2 水样中常见物质在一般的含量范围内对本测定方法不干扰。

30.1.1.3 最低检测浓度氯仿为 $10\mu\text{g/L}$ ，四氯化碳为 $1\mu\text{g/L}$ 。

30.1.2 原理

在密封的试管内，易挥发的氯仿、四氯化碳分子从液相逸入液面空间的气相中，在一定温度下，氯仿、四氯化碳分子在气液两相之间达到动态平衡，此时氯仿、四氯化碳在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比，通过对气相中氯仿和四氯化碳浓度的测定，即可计算出水样中氯仿、四氯化碳的浓度。

30.1.3 仪器

30.1.3.1 带电子捕获鉴定器的气相色谱仪。

30.1.3.2 恒温水浴（控制温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ）。

30.1.3.3 50ml 成套刻度试管（管的总体积也必须相等）：需经 120°C 烘烤 2h。

注：一般实验室使用氯仿较多，为了防止污染，所用玻璃器皿均需采用高温处理去除干扰物。

30.1.3.4 医用反口橡皮塞：首次使用时需用 1+9 盐酸溶液煮沸，再用纯水煮沸处理。以后使用时，只用纯水煮沸 20min，晾干备用。

30.1.3.5 微量注射器： $1.0\mu\text{l}$ 及 $50\mu\text{l}$ 。

30.1.4 试剂

30.1.4.1 本法配制试剂溶液及稀释用的纯水均为无卤代烷的蒸馏水，将蒸馏水煮沸 15~30min 或通高纯氮气 20~25min。

30.1.4.2 氯仿标准溶液：取 $0.34\mu\text{l}$ 氯仿 (CHCl_3) 于装有 100ml 纯水的 100ml 容量瓶内，混匀。此溶液 1.00ml 含 $5\mu\text{g}$ 氯仿。需每天新配制。

30.1.4.3 四氯化碳标准溶液：取 $0.31\mu\text{l}$ 四氯化碳 (CCl_4) 于装有 100ml 纯水的 100ml 容量瓶内，混匀。此液 1.00ml 含 $5\mu\text{g}$ 四氯化碳。需每天新配制。

30.1.4.4 脱氯剂：抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 或硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 固体。

30.1.4.5 高纯氮气：纯度大于 99.99%。

30.1.4.6 聚四氟乙烯薄膜 (0.1mm 厚) 或锡纸剪成圆片 (直径约为 5cm)，用纯水煮 20min 后，于 120°C 下烘 2h，保存备用。

30.1.5 步骤

30.1.5.1 色谱条件

30.1.5.1.1 色谱柱：长为 2m 的玻璃柱或不锈钢柱子。

30.1.5.1.2 固定相：80~100 目的 GDX-103。使用前需在 200°C 下活化 1~2 天。

30.1.5.1.3 温度：柱温为 160°C ；检测器温度为 200°C ，汽化温度为 200°C 。

30.1.5.1.4 载气：高纯氮 (N_2)，流速为每分钟 45ml。

30.1.5.2 测定

30.1.5.2.1 水样采集及测定

30.1.5.2.1.1 取装有约 0.1g 抗坏血酸的 50ml 试管 (30.1.3.3)，带至现场直接取样。使水样充满全管 (不得有气泡)，立即用垫有聚四氟乙烯薄膜的反口橡皮塞塞好，至实验室后，用细铁丝将橡皮塞扎紧 (若不能当时进行测定，需于冰箱内保存，但不得超过 4h)。

30.1.5.2.1.2 将长针头穿透橡皮塞插入管中，使针尖恰好达到 50ml 标线处，再插入一个注射针头。装置如图 9，通入氮气 (表压： $0.2\text{kgf}/\text{cm}^2$)，使水样排出至 50ml 标线处，取下针头。

30.1.5.2.1.3 将此管放入 40°C 水浴中平衡 40min。

30.1.5.2.1.4 在保温情况下用 $50\mu\text{l}$ 注射器从瓶塞处抽取 $50\mu\text{l}$ 上部气体，注入色谱仪，测定峰高值。

30.1.5.2.2 配制标准系列，需与样品同时配制。

30.1.5.2.2.1 取 7 个 100ml 容量瓶各加纯水约 97ml，分别加入氯仿标准溶液 (30.1.4.2) 0、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60 及 2.00ml (浓度各为 0、10、20、

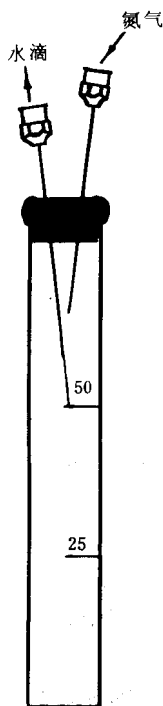


图 9 测定氯仿和四氯化碳装置

40、60、80 及 $100\mu\text{g/L}$) 和四氯化碳标准溶液 (30.1.4.3) 0、20、40、80、120、160 及 $200\mu\text{l}$ (浓度各为 0、1、2、4、6、8 及 $10\mu\text{g/L}$)，加纯水定容至 100ml。

30.1.5.2.2.2 摇匀后立即倾入装有 0.1g 抗坏血酸的 50ml 试管 (30.1.3.3)，以下步骤按 30.1.5.2.1.1 ~ 30.1.5.2.1.4 操作。

30.1.5.2.3 绘制校准曲线，从曲线上查出水样中氯仿和四氯化碳浓度。

30.1.6 计算

根据样品中氯仿、四氯化碳的峰高值，直接从校准曲线上查出水样中氯仿、四氯化碳浓度 ($\mu\text{g/L}$)。

若水样经稀释后测定的，需乘以稀释倍数。

31 四氯化碳

同第 30 章氯仿测定。

32 苯并 (a) 芘

苯并 (a) 芘是多环芳烃中有代表性的化合物之一, 致癌作用极强, 但遇光易分解。因此, 水样需用棕色瓶装, 采样后尽快分析。

32.1 纸层析-荧光分光光度法

32.1.1 应用范围

32.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及清洁的水源水中苯并 (a) 芘含量。

32.1.1.2 水中含有的一般物质不干扰测定。

32.1.1.3 苯并 (a) 芘的最低检测量为 5.0ng, 若取 2L 水样测定, 最低检测浓度为 2.5ng/L。

32.1.2 原理

水中多环芳烃能为环己烷萃取并为活化氧化铝所吸附, 以苯洗脱浓缩后于乙酰化滤纸上层析, 将多环芳烃分离, 苯并 (a) 芘在紫外光照射下呈蓝紫色荧光斑点, 取下以丙酮洗脱, 其洗脱液的荧光强度与苯并 (a) 芘含量成正比, 可定量测定。

32.1.3 仪器

32.1.3.1 3000ml 磨口瓶。

32.1.3.2 2000ml 分液漏斗 (活塞勿涂油)。

32.1.3.3 层析柱: 可用 25ml 酸式滴定管。

32.1.3.4 KD 浓缩器。

32.1.3.5 层析缸: 21cm×13cm×30cm。

32.1.3.6 5ml 具塞比色管。

32.1.3.7 振荡器。

32.1.3.8 电热磁力搅拌器。

32.1.3.9 254nm 紫外分析仪。

32.1.3.10 荧光分光光度计。

32.1.4 试剂

本试验所用的环己烷、丙酮及苯均需重蒸后使用。

32.1.4.1 苯并 (a) 芘标准贮备液: 称取 5.00mg 苯并 (a) 芘 ($C_{20}H_{12}$, 简称 Bap) 用少量苯溶解后, 加环己烷定容至 50.0ml。1.00ml 含 100 μ gBap。装入棕色瓶, 贮于冰箱内, 备用。

32.1.4.2 苯并(a)芘标准溶液：吸取一定量的苯并(a)芘贮备液(32.1.4.1)用环己烷稀释至1.00ml含100 μ gBap。装入棕色瓶，贮于冰箱内，备用。

32.1.4.3 玻璃纤维滤纸。

32.1.4.4 活化氧化铝：取250g100~200目层析用中性氧化铝(Al_2O_3)于140℃活化4h。冷后装瓶，贮于干燥器内，备用。

32.1.4.5 乙酰化混合液：量取290ml苯，210ml乙酸酐，加入0.11ml浓硫酸，混匀即可。

32.1.4.6 无水乙醇。

32.1.4.7 展开剂：1+2二氯甲烷-无水乙醇溶液。

32.1.4.8 乙酰化层析滤纸：将7.5cm×27cm的2号层析滤纸30~40张松松卷成圆筒状，逐张放入600ml烧杯中，纸筒中间放一个玻璃熔封的电磁搅拌铁芯，于通风柜中倒入乙酰化混合液(32.1.4.5)，将滤纸全部浸泡，于室温(约21℃左右)电磁搅拌反应6h，然后放置至24h，取出滤纸条，自然挥干，再放入乙醇(32.1.4.6)浸泡4h，取出晾至微干，夹入粗滤纸之间，用玻璃板压平至干燥备用。

注：层析滤纸乙酰化反应的时间随室温的高低而适当缩短或延长，如室温约在15℃时，乙酰化时间可延长至40h左右。

32.1.5 步骤

以下步骤需在暗室内、有微弱黄灯下操作。

32.1.5.1 萃取：量取2000ml水样于3000ml磨口瓶(32.1.3.1)中，加入50ml环己烷，置振荡器上振摇5min，放置15min后移入分液漏斗中，分离水相，再加入50ml环己烷，重复萃取一次，合并两次萃取的环己烷溶液(均需从分液漏斗的上口倾出，不得有水进入)。

32.1.5.2 柱层析及浓缩

32.1.5.2.1 氧化铝柱：将活化氧化铝(32.1.4.4)装入底部装有一层玻璃纤维滤纸(32.1.4.3)的25ml滴定管中，高度约为7~10cm，并加入少量环己烷将氧化铝浸润，不得有气泡。

32.1.5.2.2 全部环己烷萃取液通过氧化铝柱，多环芳烃被吸附在氧化铝柱上，未被吸附的其他杂质留在环己烷相中弃去。用20ml苯洗氧化铝柱，收集苯洗脱液。置于KD浓缩器内于60~70℃水浴中减压浓缩至约0.05ml。

32.1.5.2.3 空白和标准：取四份 100ml 环己烷，其中二份加入 0.2ml Bap 标准溶液（32.1.4.2），混匀，通过氧化铝柱。按 32.1.5.2.2 步骤操作浓缩至约 0.05ml。

清洁水样，有机物含量低时，柱层析步骤可省略，即将水样的环己烷萃取液直接于 KD 浓缩器内浓缩至约 0.05ml。空白和标准亦同样操作。

32.1.5.3 纸层析

32.1.5.3.1 点样：在乙酰化层析滤纸下端 3cm 处，用铅笔轻轻划一横线，横线两端各留出 1.4cm，以 2.3cm 间隔点样。用玻璃毛细管（自制）依次点空白、标准及水样的浓缩液（32.1.5.2.3 及 32.1.5.2.2）。斑点直径不要超过 3mm，为防止斑点扩散，点样过程中可用冷风吹干溶剂。平行样分别点两张层析滤纸。

32.1.5.3.2 层析：将已点样的滤纸悬挂在装有约 2cm 高的 1+2 二氯甲烷—乙醇展开剂（32.1.4.7）的层析缸中的玻璃架上。纸条下端浸入展开剂 1cm 深处，用透明胶纸密封层析缸，避光展开约 20cm，取出纸条于暗处挥发干。

32.1.5.4 将已层析过的滤纸置紫外分析仪（32.1.3.9）中观察，用铅笔划出与蓝紫色 Bap 标准斑点同高度的空白及水样斑点范围。剪下并剪成细条放入比色管中加入 4.0ml 丙酮，盖严，用手或振荡器振摇 1min。倾出丙酮洗脱液。

32.1.5.5 测定相对荧光强度：将丙酮洗脱液，装入 1cm 石英皿中，于激发波长为 385nm 下，分别测定发射波长为 402、405、408nm 处的荧光强度。

32.1.6 计算

按式（68）求出标准及水样的相对荧光强度后再计算水样中 Bap 度。

$$A = A_{405} - \frac{A_{402} + A_{408}}{2} \quad (68)$$

式中：A——相对荧光强度；

A_{402} ——于 402nm 发射波长处测定的荧光强度；

A_{405} ——于 405nm 发射波长处测定的荧光强度；

A_{408} ——于 408nm 发射波长处测定的荧光强度。

$$C = \frac{M \times A_1}{A_2 \times V} \times 1000 \quad (69)$$

式中：C——水样中苯并（a）芘浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

M——标准 Bap 的点样量， μg ；

A_1 ——水样中 Bap 的相对荧光强度；

A_2 ——标准 Bap 的相对荧光强度；

V ——水样体积，ml。

33 滴滴涕

滴滴涕和六六六（666）均系有机氯杀虫药剂，在水中性质稳定，并具有臭味。

33.1 气相色谱法

33.1.1 应用范围

33.1.1.1 本法采用电子捕获鉴定器，可分离鉴定滴滴涕和 6 6 6 的各种异构体。适用于测定生活饮用水及其水源水中有机氯农药的含量。

33.1.2 原理

水中有机氯农药经有机溶剂萃取浓缩后，由氮气载入色谱柱进行分离，载有有机氯农药的氮气进入电子捕获鉴定器，其出峰顺序为：

① α -6 6 6；② γ -6 6 6；③ β -6 6 6；④ δ -6 6 6 ⑤o，p-DDE；⑥p，p-DDE；⑦o，p-DDT；⑧p，p-DDD；⑨p，p-DDT。

电子捕获鉴定器中具有一个放射源（ ^3H 或 ^{63}Ni ）的电离室，其 β 射线可使氮电离，并产生自由电子。向电离室正极施加电压，移动速度较快的自由电子形成恒定的电源。当氮气将有机氯农药载入电离室时，与自由电子反应形成负离子，导致电流量的降低，根据电流量的改变进行定量分析。

33.1.3 仪器

所用玻璃器皿均需经铬酸洗涤液浸泡。

33.1.3.1 具电子捕获鉴定器的气相色谱仪

固定相：3%OV-210（或 QF-1）加 0.5%OV-17 固定液的 Chromosorb W 酸洗硅烷化担体 80~100。

色谱柱：长 2m，内径 3mm 的玻璃管。

温度：镍源鉴定器柱温：185℃，气化室：250℃，鉴定器：225℃；氘源鉴定器柱温：180℃，气化室：220℃，鉴定器：195℃。

33.1.3.2 1000ml 分液漏斗。

33.1.3.3 10ml 具塞比色管。

33.1.3.4 5 μl 微量注射器。

33.1.4 试剂

33.1.4.1 滴滴涕、666 标准贮备溶液：称取 α -666, β -666, γ -666, δ -666 和 o, p-DDE, p, p-DDE, o, p-DDT, p, p-DDD, p, p-DDT 各 10.0mg, 分别置于 10ml 容量瓶中, 用苯溶解并稀释至刻度。

33.1.4.2 滴滴涕、666 标准溶液：用环己烷将标准贮备液分别稀释 100 倍, 使各成为 1.00ml 含 10.0 μ g 的中间浓度溶液。

33.1.4.3 滴滴涕、666 混合标准溶液：分别吸取 33.1.4; 2 标准溶液: α -666、 γ -666 6/, 0.10ml, β -666 0.2ml、p-666、O, p-DDE、p, p-DDE 各 0.50ml, O, p-DDT、p, p-DDD、p, p-DDT 各 1.00ml, 合并于 10ml 容量瓶中, 加环己烷至刻度, 摇匀。混合标准液 1.00ml 含 α -666、 γ -666 各 0.10 μ g, β -666 0.20, Lg, p-666、O, p-DDE、p, p-DDE 各 0.50Lg, o, p-DDT、p, p-DDD、p, p-DDT 各 1.00, Lg。根据仪器的灵敏度, 用环己烷将此混合标准液再稀释成标准系列, 贮存于冰箱中。

33.1.4.4 苯；色谱纯。

33.1.4.5 环己烷：重蒸馏。

33.1.4.6 硫酸：优级纯。

33.1.4.7 无水硫酸钠：分析纯, 经 350℃灼烧 4h, 贮存于密闭容器中。

33.1.4.8 4%硫酸钠溶液：称取 4g 无水硫酸钠 (33.1.4.7), 溶于纯水中, 稀释至 100ml。

33.1.5 步骤

33.1.5.1 萃取和净化

33.1.5.1.1 洁净的水样：取水样 500~1000ml, 置于 1000ml 分液漏斗中, 加入 10.0ml 环己烷 (33.1.4.5), 充分振摇 3min, 静置分层, 弃去水相。环己烷萃取液经无水硫酸钠 (33.1.4.7) 脱水后, 供测定用。

33.1.5.1.2 污染较重的水样：取水样 500~1000ml, 置于 1000ml 分液漏斗中, 加入 10.0ml 环己烷 (33.1.4.5), 振摇 3min, 静置分层, 弃去水相。加入 2ml 硫酸 (33.1.4.6), 轻轻振摇数次, 静置分层, 弃去硫酸相。加入 10ml 4%硫酸钠溶液 (33.1.4.8), 振摇数次, 分层后, 弃去水相。环己烷萃取液经无水硫酸钠 (33.1.4.7) 脱水后, 供测定用。

33.1.5.2 吸取上述萃取液 5.0 μ l 注入色谱柱内, 记录色谱峰, 从标准曲线中分别查出滴滴涕和 666 各异构体的浓度。

33.1.5.3 标准曲线的绘制，分别吸取混合标准溶液（33.1.4.3）5.0 μ l，注入色谱柱，以测得的峰高或面积为纵坐标，各单体滴滴涕和 6 6 6 的浓度为横坐标，分别绘制校准曲线。

33.1.6 计算

$$C=C_1 \times \frac{V_2}{V_1} \times 1000 \quad (70)$$

式中：C——水样中各单体有机氯农药的浓度， μ g/L；

C_1 ——相当于标准有机氯农药的浓度， μ g/ml；

V_1 ——水样体积，ml；

V_2 ——萃取液总体积，ml。

滴滴涕和 6 6 6 的总量分别为各单体量之和。

34 六六六

同第 33 章滴滴涕测定。

35 细菌总数

细菌总数是指 1ml 水样在营养琼脂培养基中，于 37℃ 经 24h 培养后，所生长的细菌菌落的总数。

35.1 平板法

35.1.1 应用范围

35.1.1.1 本法适用于测定饮用水和水源水中的细菌总数。

35.1.1.2 所测定的细菌总数增多说明水被生活废弃物污染，但不能说明污染的来源。因此必须结合总大肠菌群数来判断水污染的来源和安全程度。

35.1.2 原理

每种细菌都有它一定的生理特性，培养时应用不同的营养条件及其他生理条件（如温度、培养时间、pH、需氧性质）去满足其要求，才能分别地将各种细菌培养出来。在实际工作中，不可能做到。一般是根据测定要求而采用常用方法进行细菌总数的测定，所测定的结果，只包括在所使用的条件下生长的细菌总数。

35.1.3 仪器

35.1.3.1 高压蒸汽灭菌器。

35.1.3.2 干热灭菌箱。

35.1.3.3 恒温箱。

35.1.3.4 冰箱。

35.1.3.5 放大镜。

35.1.3.6 试管、平皿（直径 9cm）、刻度吸管等，置于干热灭菌箱中 160℃ 灭菌 2h。

35.1.4 培养基

35.1.4.1 成分：

蛋白胨	10g
牛肉膏	3g
氯化钠	5g
琼脂	10~20g
蒸馏水	1000ml

35.1.4.2 制法

将上述成分混合后，加热溶解，调整 pH 为 7.4~7.6，过滤，分装于玻璃容器中，经 121℃ 灭菌 20min，储存于冷暗处备用。

35.1.5 步骤

35.1.5.1 生活饮用水

35.1.5.1.1 以无菌操作方法用灭菌吸管吸取 1ml 充分混匀的水样，注入灭菌平皿中，倾注约 15ml 已融化并冷却到 45℃ 左右的营养琼脂培养基，并立即旋摇平皿，使水样与培养基充分混匀。每次检验时应做一平行接种，同时另用一个平皿只倾注营养琼脂培养基作为空白对照。

35.1.5.1.2 待冷却凝固后，翻转平皿，使底面向上，置于 37℃ 恒温箱内培养 24h，进行菌落计数，即为水样 1ml 中的细菌总数。

35.1.5.2 水源水

35.1.5.2.1 以无菌操作方法吸取 1ml 充分混匀的水样，注入盛有 9ml 灭菌水的试管中，混匀成 1：10 稀释液。

35.1.5.2.2 吸取 1：10 的稀释液 1ml 注入盛有 9ml 灭菌水的试管中，混匀成 1：100 稀释液。按同法依次稀释成 1：1000、1：10000 稀释液等备用。吸取不同浓度的稀释液时必须更换吸管。

35.1.5.2.3 用灭菌吸管取 2~3 个适宜浓度的稀释液 1ml, 分别注入灭菌平皿内。以下操作同生活饮用水的检验步骤。

35.1.6 菌落计数及报告方法

作平皿菌落计数时, 可用眼睛直接观察, 必要时用放大镜检查, 以防遗漏。在记下各平皿的菌落数后, 应求出同稀释度的平均菌落数, 供下一步计算时应用。在求同稀释度的平均数时, 若其中一个平皿有较大片状菌落生产时, 则不宜采用, 而应以无片状菌落生产的平皿作为该稀释度的平均菌落数。

若片状菌落不到平皿的一半, 而其余一半中菌落数分布又很均匀, 则可将此半皿计数后乘 2 以代表全皿菌落数。然后再求该稀释度的平均菌落数。

35.1.7 各种不同情况的计算方法

35.1.7.1 首先选择平均菌落数在 30~300 之间者进行计算, 当只有一个稀释度的平均菌落数符合此范围时, 则即以该平均菌落数乘其稀释倍数报告之 (见表 18 例 1)。

35.1.7.2 若有两个稀释度, 其平均菌落数均在 30~300 之间, 则应按两者菌落总数之比值来决定。若其比值小于 2 应报告两者的平均数, 若大于 2 则报告其中较小的菌落总数 (见表 18 例 2 及 3)。

35.1.7.3 若所有稀释度的平均菌落数均大于 300, 则应按稀释度最高的平均菌落数乘以稀释倍数报告之 (见表 18 例 4)。

35.1.7.4 若所有稀释度的平均菌落数均小于 30, 则应按稀释度最低的平均菌落数乘以稀释倍数报告之 (见表 18 例 5)。

35.1.7.5 若所有稀释度的平均菌落数均不在 30~300 之间, 则以最接近 300 或 30 的平均菌落数乘以稀释倍数报告之 (见表 18 例 6)。

35.1.7.6 菌落计数的报告: 菌落数在 100 以内时按实有数报告, 大于 100 时, 采用二位有效数字, 在二位有效数字后面的数值, 以四舍五入方法计算, 为了缩短数字后面的零数也可用 10 的指数来表示 (见表 18 “报告方式” 栏)。在报告菌落数为“无法计数”时, 应注明水样的稀释倍数。

表 18 稀释度选择及菌落总数报告方式

例次	不同稀释度的平均菌落数			两个稀释度 菌落数之比	菌落总数 个/ml	报告方式 个/ml
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}			
1	1365	164	20	—	16400	16000 或 1.6×10^4
2	2760	295	46	1.6	37750	38000 或 3.8×10^4
3	2 890	271	60	2.2	27100	27000 或 2.7×10^4
4	无法计数	1650	513	—	513000	510000 或 5.1×10^5
5	27	11	5	—	270	270 或 2.7×10^2
6	无法计数	305	12	—	30 500	31000 或 3.1×10^4

36 总大肠菌群

在饮用水的微生物安全监测中，普遍采用正常的肠道细菌作为粪便污染指标，而不是直接测定肠道致病菌。

总大肠菌群系指一群需氧及兼性厌氧的，在 37°C 生长时能使乳糖发酵，在 24h 内产酸产气的革兰氏阴性无芽胞杆菌。总大肠菌群数系指每升水样中所含有的总大肠菌群的数目。

总大肠菌群可用多管发酵法或滤膜法检验。

36.1 多管发酵法

36.1.1 应用范围

36.1.1.1 本法适用于饮用水、水源水，特别是混浊度含量高的水质中总大肠菌群的测定。

36.1.1.2 水样中总大肠菌群数的含量，表明水被粪便污染的程度，而且间接地表明有肠道致病菌存在的可能性。

36.1.2 原理

根据总大肠菌群应具有的生物特性，如革兰氏阴性无芽胞杆菌，在 37°C 24h 内能发酵乳糖并产酸产气，能在选择性培养基上产生典型菌落。

36.1.3 仪器

36.1.3.1 显微镜。

36.1.3.2 革兰氏染色用有关器材。

36.1.3.3 其他仪器同 35.1.3。

36.1.4 培养基

36.1.4.1 乳糖蛋白胨培养液

36.1.4.1.1 成分

蛋白胨	10g
牛肉膏	3g
乳糖	5g
氯化钠	5g
1.6%溴甲酚紫乙醇溶液	1ml
蒸馏水	1000ml

36.1.4.1.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于 1000ml 蒸馏水中加热溶解，调整 pH 为 7.2~7.4，再加入 1ml 1.6%溴甲酚紫乙醇溶液，充分混匀，分装于装有倒管的试管中，置高压蒸汽灭菌器中，以 115℃ 灭菌 20min，贮存于冷暗处备用。

36.1.4.2 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液

按上述乳糖蛋白胨培养液（36.1.4.1）浓缩三倍配制。

36.1.4.3 品红亚硫酸钠培养基（供多管发酵法用）

36.1.4.3.1 成分

蛋白胨	10g
乳糖	10g
磷酸氢二钾	3.5g
琼脂	15~30g
蒸馏水	1000ml
无水亚硫酸钠	5g 左右
5%碱性品红乙醇溶液	20ml

36.1.4.3.2 储备培养基的制备

先将琼脂加至 900ml 蒸馏水中，加热溶解，然后加入磷酸氢二钾及蛋白胨，混匀使之溶解，再以蒸馏水补足至 1000ml，调整 pH 为 7.2~7.4，趁热用脱脂棉或绒布过滤，再加入乳糖，混匀后定量分装于烧瓶内，置高压蒸汽灭菌器中以 115℃ 灭菌 20min，贮存于冷暗处备用。

36.1.4.3.3 平皿培养基的配制

将上法制备的储备培养基加热融化，根据烧瓶内培养基的容量，用灭菌吸管按比例吸取一定量的 5% 碱性品红乙醇溶液，置于灭菌空试管中。再按比例称取所需的无水亚硫酸钠置于另一个灭菌空试管内，加灭菌水少许使其溶解后，置于沸水浴中煮沸 10min 以灭菌。

用灭菌吸管吸取已灭菌的亚硫酸钠溶液，滴加于碱性品红乙醇溶液内至深红色褪成淡粉红色为止。将此亚硫酸钠与碱性品红的混合液全部加入已融化的储备培养基内，并充分混匀（防止产生气泡），立即将此培养基适量倾入于已灭菌的空平皿内，待其冷却凝固后置冰箱内备用。此种已制成的培养基于冰箱内保存不宜超过二周，如培养基已由淡红色变成深红色，则不能再用。

36.1.4.4 伊红美蓝培养基

36.1.4.4.1 成分

蛋白胨	10g
乳糖	10g
磷酸氢二钾	2g
琼脂	20~30g
蒸馏水	1000ml
2%伊红水溶液	20ml
0.5%美蓝水溶液	13ml

36.1.4.4.2 储备培养基的制备

先将琼脂加至 900ml 蒸馏水，加热溶解，然后加入磷酸氢二钾及蛋白胨，混匀使之溶解，再以蒸馏水补足至 1000ml，调整 pH 为 7.2~7.4。趁热用脱脂棉或绒布过滤，再加入乳糖，混匀后定量分装于烧瓶内，置高压蒸汽灭菌器内以 115℃ 灭菌 20min。贮存于冷暗处备用。

36.1.4.4.3 平皿培养基的配制

将上法制备的储备培养基加热融化。根据烧瓶内培养基的容量，用灭菌吸管按比例分别吸取一定量已灭菌的 2%伊红水溶液及一定量已灭菌的 0.5%美蓝水溶液，加入已融化的储备琼脂内，并充分混匀（防止产生气泡），立即将此培养基适量倾入于已灭菌的空平皿内，待其冷却凝固后置冰箱内备用。

36.1.5 步骤

36.1.5.1 生活饮用水

36.1.5.1.1 初发酵试验：在 2 个各装有已灭菌 50ml 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液（36.1.4.2）的大试管或烧瓶中（内有倒管）内，以无菌操作各加入水样 100ml；在 10 支装有已灭菌 5ml 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液的试管中（内有倒管），以无菌操作各加入水样 10ml，混匀后置于 37℃ 恒温箱内培养 24h。

36.1.5.1.2 平板分离：经培养 24h 后，将产酸产气及只产酸的发酵管，分别接种于品红亚硫酸钠培养基或伊红美蓝培养基上，再置于 37℃ 恒温箱内培养 18~24h，挑选符合下列特征的菌落，取菌落的一小部分进行涂片、革兰氏染色、镜检。

品红亚硫酸钠培养基上的菌落：

紫红色，具有金属光泽的菌落。

深红色，不带或略带金属光泽的菌落。

淡红色，中心色较深的菌落。

伊红美蓝培养基上的菌落：

深紫黑色，具有金属光泽的菌落。

紫黑色，不带或略带金属光泽的菌落。

淡紫红色，中心色较深的菌落。

36.1.5.1.3 复发酵试验：上述涂片镜检的菌落如为革兰氏阴性无芽胞杆菌，则挑取该菌落的另一部分再接种于普通浓度乳糖蛋白胨培养液中（内有倒管），每管可接种分离自同一初发酵管的最典型的菌落 1~3 个，然后置于 37℃ 恒温箱中培养 24h，有产酸产气者（不论倒管内气体多少皆作为产气论），即证实有总大肠菌群存在。

36.1.5.1.4 根据证实有总大肠菌群存在的阳性管（瓶）数查表 19，报告每升水样中的总大肠菌群数。

表 19 总大肠菌群数检数表
〔接种水样总量 300ml（100ml 2 份，10ml 10 份）〕

100ml 水量的 阳性管(瓶)数 10ml 水量的 阳性管数	0	1	2
	每升水样中 总大肠菌群数	每升水样中 总大肠菌群数	每升水样中 总大肠菌群数
0	<3	4	11
1	3	8	18

100ml 水量的 阳性管(瓶)数 10ml 水量的 阳性管数	0	1	2
	每升水样中 总大肠菌群数	每升水样中 总大肠菌群数	每升水样中 总大肠菌群数
2	7	13	27
3	11	18	38
4	14	24	52
5	18	30	70
6	22	36	92
7	27	43	120
8	31	51	161
9	36	60	230
10	40	69	>230

36.1.5.2 水源水

36.1.5.2.1 将水样作 1：10 稀释。

36.1.5.2.2 于各装有 5 ml 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液（36.1.4.2）的 5 个试管中（内有倒管），各加入 10ml 水样；于各装有 10ml 乳糖蛋白胨培养液（36.1.4.1）的 5 个试管中（内有倒管），各加入 1ml 水样；于各装有 10ml 乳糖蛋白胨培养液（36.1.4.1）的 5 个试管中（内有倒管），各加入 1ml 1：10 稀释水样。共计 15 管，三个稀释度。以后的检验步骤同上述生活饮用水的检验方法。

36.1.5.2.3 根据证实有总大肠菌群存在的阳性管数查表 20 报告每升水样中的总大肠菌群数。

表 20 总大肠菌群（MP N）检数表

（总接种量 55.5ml，其中 5 份 10ml 水样；5 份 1ml 水样；5 份 0.1ml 水样）

接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数	接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数
10	1	0.1		10	1	0.1	
0	0	0	0	0	1	0	2
0	0	1	2	0	1	1	4
0	0	2	4	0	1	2	6

接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数	接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数
10	1	0.1		10	1	0.1	
0	0	3	5	0	1	3	7
0	0	4	7	0	1	4	9
0	0	5	9	0	1	5	11
0	2	0	4	1	1	0	4
0	2	1	6	1	1	1	6
0	2	2	7	1	1	2	8
0	2	3	9	1	1	3	10
0	2	4	11	1	1	4	12
0	2	5	13	1	1	5	14
0	3	0	6	1	2	0	6
0	3	1	7	1	2	1	8
0	3	2	9	1	2	2	10
0	3	3	11	1	2	3	12
0	3	4	13	1	2	4	15
0	3	5	15	1	2	5	17
0	4	0	8	1	3	0	8
0	4	1	9	1	3	1	10
0	4	2	11	1	3	2	12
0	4	3	13	1	3	3	15
0	4	4	15	1	3	4	17
0	4	5	17	1	3	5	19
0	5	0	9	1	4	0	11
0	5	1	11	1	4	1	13
0	5	2	13	1	4	2	15
0	5	3	15	1	4	3	17
0	5	4	17	1	4	4	19
0	5	5	19	1	4	5	22

接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数	接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数
10	1	0.1		10	1	0.1	
1	0	0	2	1	5	0	13
1	0	1	4	1	5	1	15
1	0	2	6	1	5	2	17
1	0	3	8	1	5	3	19
1	0	4	10	1	5	4	22
1	0	5	12	1	5	5	24
2	0	0	5	2	5	0	17
2	0	1	7	2	5	1	20
2	0	2	9	2	5	2	23
2	0	3	12	2	5	3	26
2	0	4	14	2	5	4	29
2	0	5	16	2	5	5	32
2	1	0	7	3	0	0	8
2	1	1	9	3	0	1	11
2	1	2	12	3	0	2	13
2	1	3	14	3	0	3	16
2	1	4	17	3	0	4	20
2	1	5	19	3	0	5	23
2	2	0	9	3	1	0	11
2	2	1	12	3	1	1	14
2	2	2	14	3	1	2	17
2	2	3	17	3	1	3	20
2	2	4	19	3	1	4	23
2	2	5	22	3	1	5	27
2	3	0	12	3	2	0	14
2	3	1	14	3	2	1	17
2	3	2	17	3	2	2	20

接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数	接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数
10	1	0.1		10	1	0.1	
2	3	3	20	3	2	3	24
2	3	4	22	3	2	4	27
2	3	5	25	3	2	5	31
2	4	0	15	3	3	0	17
2	4	1	17	3	3	1	21
2	4	2	20	3	3	2	24
2	4	3	23	3	3	3	28
2	4	4	25	3	3	4	32
2	4	5	28	3	3	5	36
3	4	0	21	4	3	0	27
3	4	1	24	4	3	1	33
3	4	2	28	4	3	2	39
3	4	3	32	4	3	3	45
3	4	4	36	4	3	4	52
3	4	5	40	4	3	5	59
3	5	0	25	4	4	0	34
3	5	1	29	4	4	1	40
3	5	2	32	4	4	2	47
3	5	3	37	4	4	3	54
3	5	4	41	4	4	4	62
3	5	5	45	4	4	5	69
4	0	0	13	4	5	0	41
4	0	1	17	4	5	1	48
4	0	2	21	4	5	2	56
4	0	3	25	4	5	3	64
4	0	4	30	4	5	4	72
4	0	5	36	4	5	5	81

接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数	接种量,ml			每 100ml 水样中 总大肠菌群近似数
10	1	0.1		10	1	0.1	
4	1	0	17	5	0	0	23
4	1	1	21	5	0	1	31
4	1	2	26	5	0	2	43
4	1	3	31	5	0	3	58
4	1	4	36	5	0	4	76
4	1	5	42	5	0	5	95
4	2	0	22	5	1	0	33
4	2	1	26	5	1	1	46
4	2	2	32	5	1	2	63
4	2	3	38	5	1	3	84
4	2	4	44	5	1	4	110
4	2	5	50	5	1	5	130
5	2	0	49	5	4	0	130
5	2	1	70	5	4	1	170
5	2	2	94	5	4	2	220
5	2	3	120	5	4	3	280
5	2	4	150	5	4	4	350
5	2	5	180	5	4	5	430
5	3	0	79	5	5	0	240
5	3	1	110	5	5	1	350
5	3	2	140	5	5	2	540
5	3	3	180	5	5	3	920
5	3	4	210	5	5	4	1600
5	3	5	250	5	5	5	1600

36.2 滤膜法

36.2.1 应用范围

36.2.1.1 本法适用于饮用水和水源水，特别是低浊度水样中总大肠菌群数的测

定。

36.2.1.2 本法适用于较大量水样的测定。

36.2.1.3 如检验原水样量过少，可加适量灭菌水稀释使体积加大后再测定。

36.2.2 原理

滤膜是一种微孔薄膜，孔径 $0.45\sim 0.65\mu\text{m}$ ，能滤过大量水样，并将水中含有的细菌截留在滤膜上；

然后将滤膜贴在选择性培养基上，经培养后，直接计数滤膜上生长的典型大肠菌群菌落，算出每升水样中含有的总大肠菌群数。

36.2.3 仪器

36.2.3.1 滤器。

36.2.3.2 滤膜，孔径 $0.45\sim 0.65\mu\text{m}$ 。直径根据滤器规格，目前常用的有 3.5cm 和 4.7cm 两种。

36.2.3.3 抽滤设备。

36.2.3.4 无齿镊子。

36.2.3.5 其他仪器同 35.1.3 和 36.1.3。

36.2.4 培养基

36.2.4.1 品红亚硫酸钠培养基

36.2.4.1.1 成分

蛋白胨	10g
酵母浸膏	5g
牛肉膏	5g
乳糖	10g
琼脂	15~20g
磷酸氢二钾	3.5g
无水亚硫酸钠	5g 左右
5%碱性品红乙醇溶液	20ml
蒸馏水	1000ml

36.2.4.1.2 培养基的制备

培养基的制备方法与 36.1.4.3.2 制备法相同。

36.2.4.2 乳糖蛋白胨培养液，同 36.1.4.1 条相同。

36.2.4.3 乳糖蛋白胨半固体培养基

36.2.4.3.1 成分

蛋白胨	10g
牛肉膏	5g
酵母浸膏	5g
乳糖	10g
琼脂	5g 左右
蒸馏水	1000ml

36.2.4.3.2 制法

将上述成分置于 800ml 蒸馏水中，加热溶解，调整 pH 为 7.2~7.4，再用蒸馏水补充至 1000ml，过滤分装于小试管中，每管装入的培养基量约为试管容积的 1/3，115℃ 灭菌 20min，冷却后置于冰箱内保存，以不超过二周为宜。

此培养基制成后，需用已知大肠菌群菌株进行鉴定，应在 6~8 h 产生明显气泡。

36.2.5 步骤

36.2.5.1 准备工作

36.2.5.1.1 滤膜灭菌：将滤膜放入烧杯中，加入蒸馏水，置于沸水浴中煮沸灭菌三次，每次 15min。前两次煮沸后需更换水洗涤 2~3 次，以除去残留溶剂。

36.2.5.1.2 滤器灭菌：用点燃的酒精棉球，火焰灭菌。也可用 121℃ 灭菌 20min。

36.2.5.2 过滤水样

36.2.5.2.1 用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放已灭菌的滤床上，稳妥地固定好滤器，将 333ml 水样（如水样含菌数较多，可减少过滤水样量）注入滤器中，加盖，打开滤器阀门，在负 0.5 大气压下抽滤。

36.2.5.2.2 水样滤完后，再抽气约 5s，关上滤器阀门，取下滤器，用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分，移放在品红亚硫酸钠培养基（36.2.4.1）上，滤膜截留细菌面向上，滤膜应与培养基完全贴紧，两者间不得留有气泡，然后将平皿倒置，放入 37℃ 恒温箱内培养 22~24h。

36.2.6 观察结果

36.2.6.1 挑选符合下列特征菌落进行革兰氏染色、镜检。

紫红色，具有金属光泽的菌落；

深红色，不带或略带金属光泽的菌落；

淡红色，中心色较深的菌落。

36.2.6.1.1 凡系革兰氏染色阴性无芽孢杆菌，再接种乳糖蛋白胨培养液（36.2.4.2）或乳糖蛋白胨半固体培养基（36.2.4.3）（接种前应将此培养基放入水浴中煮沸排气，冷却凝固后方能使用），经 37℃ 培养，前者于 24h 产酸产气者；或后者经 6~8 h 培养后产气者，则判定为总大肠菌群阳性。

36.2.6.1.2 1L 水样中总大肠菌群数等于滤膜上生长的大肠菌群菌落总数乘以 3。

37 余氯

余氯是指水经加氯消毒，接触一定时间后，余留在水中的氯。

余氯有三种形式：

总余氯：包括 HOCl ， NH_2Cl ， NHCl_2 等。

化合余氯：包括 NH_2Cl ， NHCl_2 及其他氯胺类化合物。

游离余氯：包括 HOCl 及 OCl^- 等。

余氯可用邻联甲苯胺比色法（37.1 法）、邻联甲苯胺-亚硝酸盐比色法（37.2 法）、N，N-二乙基对苯胺-硫酸亚铁胺容量法（37.3）测定。37.1 法较简单，可测定总余氯及游离余氯。37.2 法可以分别测定三种形式的余氯，并能去除假色的干扰。37.3 法可分别测定游离余氯、一氯胺、二氯胺及三氯胺。

37.1 邻联甲苯胺比色法

37.1.1 应用范围

37.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水的总余氯及游离余氯。

37.1.1.2 水中含有悬浮性物质时干扰测定，可用离心法去除。干扰物质的最高允许含量如下：高铁，0.2mg/L；四价锰，0.01mg/L；亚硝酸盐：0.2mg/L。

37.1.1.3 本法最低检测浓度为 0.01mg/L 余氯。

37.1.2 原理

在 pH 值小于 1.8 的酸性溶液中，余氯与邻联甲苯胺反应，生成黄色的醌式化合物，用目视法进行

比色定量；还可用重铬酸钾-铬酸钾溶液配制的永久性余氯标准溶液进行目视比色。

37.1.3 永久性余氯比色溶液的配制

37.1.3.1 磷酸盐缓冲贮备溶液：将无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 和无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 置于 105°C 烘箱内 2h，冷却后，分别称取 22.86g 和 46.14g。将此两种试剂共溶于纯水中，并稀释至 1000ml。至少静置 4 天，使其中胶状杂质凝聚沉淀，过滤。

37.1.3.2 磷酸盐缓冲溶液 (pH6.45)：吸取 200.0ml 磷酸盐缓冲贮备溶液 (37.1.3.1)，加纯水稀释至 1000ml。

37.1.3.3 重铬酸钾-铬酸钾溶液：称取 0.155 0g 干燥的重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 及 0.4650g 铬酸钾 (K_2CrO_4)，溶于磷酸盐缓冲溶液 (37.1.3.2) 中，并定容至 1000ml。此溶液所产生的颜色相当于 1mg/L 余氯与邻联甲苯胺所产生的颜色。

37.1.3.4 0.01~1.0mg/L 永久性余氯标准比色管的配制方法：按表 21 所列数量，吸取重铬酸钾-铬酸钾溶液 (37.1.3.3)，分别注入 50ml 刻度具塞比色管中，用磷酸盐缓冲溶液稀释至 50ml 刻度。避免日光照射，可保存 6 个月。

37.1.3.5 若水样余氯大于 1mg/L，则需将重铬酸钾-铬酸钾溶液的量增加 10 倍，配成相当于 10mg/L 余氯的标准色，再适当稀释，即为所需的较浓余氯标准色列。

表 21 永久性余氯标准比色溶液的配制

余氯,mg/L	重铬酸钾-铬酸钾溶液,ml	余氯,mg/L	重铬酸钾-铬酸钾溶液,ml
0.01	0.5	0.50	25.0
0.03	1.5	0.60	30.0
0.05	2.5	0.70	35.0
0.10	5.0	0.80	40.0
0.20	10.0	0.90	45.0
0.30	15.0	1.00	60.0
0.40	20.0		

37.1.4.1 邻联甲苯胺溶液：称取 1.35g 二盐酸邻联甲苯胺 [$(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$]，溶于 500ml 纯水中，在不停搅拌下将此溶液加至 150ml 浓盐酸与 350ml 纯水的混合液中，盛于棕色瓶内，在室温下保存，可使用 6 个月。当温度低于 0°C 时，邻联甲苯胺将析出，不易再溶解。

37.1.5 步骤

37.1.5.1 取配制永久性余氯标准比色管用的同型 50ml 比色管，先放入 2.5ml 邻联甲苯胺溶液 (37.1.4.1)，再加入澄清水样 50.0ml，混合均匀。水样的温度最好

为 15~20℃, 如低于此温度, 应先将水样管放入温水浴中, 使温度提高到 15~20℃。

37.1.5.2 水样与邻联甲苯胺溶液接触后, 如立即进行比色, 所得结果为游离余氯; 如放置 10min 使产生最高色度, 再进行比色, 则所得结果为水样的总余氯。总余氯减去游离余氯等于化合余氯。

37.1.5.3 如余氯浓度很高, 会产生橘黄色。若水样碱度过高而余氯浓度较低时, 将产生淡绿色或淡蓝色, 此时可多加 1ml 邻联甲苯胺溶液, 即产生正常的淡黄色。

37.1.5.4 如水样浑浊或色度较高, 比色时应减除水样所造成的空白。

37.2 邻联甲苯胺-亚砷酸盐比色法

37.2.1 应用范围

37.2.1.1 本法适用于分别测定生活饮用水及其水源水的总余氯、化合余氯及游离余氯。

37.2.1.2 本法的灵敏度与水温成反比, 故测定时水温不宜超过 20℃。

37.2.1.3 本法最低检测浓度为 0.01mg/L 余氯。

37.2.2 原理

水样中余氯与邻联甲苯胺作用, 生成黄色化合物后再加入亚砷酸盐时, 颜色不再变化。如先加亚砷酸盐, 则亚砷酸盐将余氯还原为氯化物, 不能再与邻联甲苯胺作用, 此时呈现的是干扰物的假色。

根据亚砷酸盐及邻联甲苯胺的加入次序, 并控制不同的显色时间, 可以分别测出游离余氯、化合余氯和总余氯的含量, 并能去除假色的干扰。

37.2.3 试剂

37.2.3.1 0.5%亚砷酸钠溶液: 称取 5g 亚砷酸钠 (NaAsO_2), 溶于纯水中, 并稀释至 1000ml。

37.2.3.2 邻联甲苯胺溶液: 同 37.1.4.1。

37.2.4 步骤

37.2.4.1 取 50ml 比色管 3 支, 标明甲、乙、内。

37.2.4.2 向甲管中加入 2.5ml 邻联甲苯胺溶液 (37.2.3.2), 加入 50.0ml 水样, 并迅速混匀, 立即加入 2.5ml 亚砷酸钠溶液 (37.2.3.1), 混合均匀, 与标准管进行比较, 记录结果 (A)。A 包括游离余氯及干扰物质所显示的颜色。

37.2.4.3 向乙管中放入 2.5ml 亚砷酸钠溶液 (37.2.3.1), 加入 50.0ml 水样,

迅速混匀，并加入 2.5ml 邻联甲苯胺溶液 (37.2.3.2)，混合均匀，立即与标准管进行比色，记录结果 (B_1)。准确放置 10min 后，再将乙管与标准管比较，记录结果 (B_2)。 B_1 为干扰物质于迅速混合后所产生的假色； B_2 为干扰物质混合 10min 后所产生的假色。

37.2.4.4 向内管中放入 2.5ml 邻联甲苯胺溶液 (37.2.3.2)，加入 50.0ml 水样，迅速混匀，准确放置 10min 后再与标准管比色，记录结果 (C)。 C 为总余氯及干扰物质于混合 10min 后显示的颜色。

37.2.5 计算

$$\text{总余氯 } D (\text{Cl}_2, \text{mg/L}) = C - B_2 \quad (71)$$

$$\text{游离余氯 } E (\text{Cl}_2, \text{mg/L}) = A - B_1 \quad (72)$$

$$\text{化合性余氯 } (\text{Cl}_2, \text{mg/L}) = D - E \quad (73)$$

37.3 N, N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法

37.3.1 应用范围

37.3.1.1 本法适用于分别测定生活饮用水及其水源水的游离余氯、一氯胺、二氯胺及三氯胺。

37.3.1.2 水温及 pH 值对本法有影响，必须严格控制。氧化锰干扰测定，测定前须先去除。

注：①滴定时水样的 pH 值应控制在 6.2~6.5，此时终点敏锐。若 pH 值太低，则 37.3.5.1.1 的游离余氯结果中包括有：氯胺，37.3.5.1.2 的一氯胺结果中包括有三氯胺。如 pH 值太高，水中的溶解氧会使指示剂产生红色，使结果偏高。如温度较高，氯胺容易与指示剂反应，使游离余氯结果偏高，故测定时应将水样冷却至 20℃ 以下。

②水中如有氯化锰存在，可用下列步骤消除其干扰：在三角瓶中加入 5ml 缓冲溶液、一小粒碘化钾结晶及 0.5ml 0.5% 亚砷酸钠溶液，再加入 100ml 水样，混匀。加入 5ml DPD 指示剂溶液，混匀后用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。

37.3.1.3 本法最低检测浓度为 0.001mg/L 余氯。

37.3.2 原理

水中余氯与 N, N-二乙基对苯二胺 (DPD) 指示剂反应显出红色，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。余氯还原为氯化物时红色消失。从硫酸亚铁铵溶液滴定量求出余氯的量。

在下列不同条件下滴定，可求得不同形式的余氯含量。

37.3.2.1 水解缓冲至 pH 值为 6.2~6.5，如无碘化物存在，游离余氯立即与 DPD 指示剂反应显示红色，用硫酸亚铁铵溶液滴定，测出的是游离余氯量。

37.3.2.2 再加少量碘离子，则催化一氯胺使红色重现，用硫酸亚铁铵溶液滴定，测出的是一氯胺量。

37.3.2.3 再加过量的碘化物，二氯胺使红色重现，用硫酸亚铁铵溶液滴定，测出的是二氯胺量。

37.3.2.4 水样先加入碘离子，再加 DPD 指示剂显示红色，用硫酸亚铁铵溶液滴定，测出的是游离氯和 1/2 三氯胺的总量。

37.3.3 仪器

37.3.3.1 50ml 滴定管。

37.3.3.2 250ml 三角瓶。

37.3.4 试剂

37.3.4.1 磷酸盐缓冲溶液：称取 24g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 中 46g 无水磷酸：氢钾 (KH_2PO_4)，溶于纯水中，另在 100ml 纯水中溶解 800mg 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，然后加入上述磷酸盐溶液，加纯水稀释至 1000ml。另加 20mg 氯化汞 (HgCl_2)，以防止霉菌生长。

37.3.4.2 硫酸亚铁铵标准溶液：称取 1.106g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于含 1ml 1+3 硫酸的纯水中，用新煮沸放冷的纯水稀释至 1000ml。用重铬酸钾标准溶液校正浓度，使 1.00ml 相当于 100.0 μg 余氯。此标准溶液可使用 1 个月。

37.3.4.3 N, N-二乙基-对苯二胺 (DPD) 指示剂溶液：称取 1g N, N-二乙基-对苯二胺草酸盐 $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]_2 \cdot (\text{COOH})_2\}$ 或 1.5g 对氨基-N, N-二乙基苯胺硫酸盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4]$ ，溶于含有 8ml 1/3 硫酸和 200mg 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的不含氯的纯水中，并用不含氯纯水稀释至 1000ml，贮于具玻塞的棕色玻璃瓶中。如发现溶液变色，应即弃去。注意！DPD 草酸盐有毒，防止摄入。

37.3.4.4 碘化钾结晶。

37.3.4.5 碘化钾溶液：称取 0.5g 碘化钾 (KI)，溶于新煮沸放冷的纯水中，并稀释至 100ml，贮于具玻塞的棕色玻璃瓶中，最好冷藏。如发现溶液颜色变黄，应

即弃去。

37.3.5 步骤

37.3.5.1 游离余氯和氯胺：分别吸取 5ml 缓冲溶液（37.3.4.1）和 5ml DPD 指示剂溶液（37.3.4.3），置于三角瓶中，加入 100ml 水样，混匀。

37.3.5.1.1 游离余氯：用硫酸亚铁铵溶液（37.3.4.2）迅速滴定至红色消失，读数为 A。

37.3.5.1.2 一氯胺：加入一小粒碘化钾晶体（37.3.4.4），混匀。如估计二氯胺含量较高，加入 0.1ml 碘化钾溶液（37.3.4.5），并混匀。用硫酸亚铁铵标准溶液（37.3.4.2）继续滴定至红色消失，读数为 B。

37.3.5.1.3 二氯胺：加入约 1g 碘化钾晶体（37.3.4.4），混匀使其溶解，放置 2min，用硫酸亚铁铵标准溶液（37.3.4.2）继续滴定至红色消失。如：二氯胺含量过高，红色重现，多放 2min 再滴定，读数为 C。

37.3.5.2 游离余氯和三氯胺：如测定游离余氯过程中加指示剂后不显红色，表示水中不存在游离余氯和三氯胺。如显出红色，则按下述步骤操作：

37.3.5.2.1 取一个三角瓶，放入一粒碘化钾结晶（37.3.4.4），加入 100ml 水样，混匀。加 5ml 缓冲溶液（37.3.4.1）和 5ml DPD 指示剂（37.3.4.3）。

37.3.5.2.2 另取一个三角瓶，倒入经上述处理的水样，混匀。

37.3.5.2.3 用硫酸亚铁铵标准溶液（37.3.4.2）迅速滴定至红色消失，读数为 D。

37.3.6 计算

$$C = \frac{A \times 100}{V} \quad (74)$$

式中：C——水样中的余氯（ Cl_2 ），mg/L；

A——硫酸亚铁铵标准溶液用量，ml；

V——水样体积，ml。

按表 22 分别计算各种形式的余氯含量。

表 22 各种形式余氯的计算

读 数	不含三氯胺时	含三氯胺时
A	游离余氯	游离余氯
B-A	一氯胺	一氯胺
C-B	二氯胺	二氯胺+1/2 三氯胺
D	—	游离余氯+1 2 三氯胺
2(D-A)	—	三氯胺
C-D	—	二氯胺

38 总 α 放射性

此处的总 α 放射性是指天然水中除氡以外的所有 α 辐射体，包括天然和人工核素的总放射性浓度。地面水中总 α 放射性一般低于 0.01Bq/L，地下水中较高。

测量总 α 放射性的方法有直接测量法和比较测量法。后一种方法比较简便，使用较广。

38.1 直接测量法

38.1.1 应用范围

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总 α 放射性浓度。

38.1.2 原理

在生活饮用水及其水源的放射性测量中，由于放射性浓度较低，必须先将水中的放射性核素浓集到少量固体物质上，再用固体物质制成源，才能进行放射性测量。本法使用蒸发方式浓集。

在固体物质中，α 粒子射程极短，当测量源达到一定厚度时，由它的表面发射的 α 粒子数趋于饱和，这一厚度称为“有效厚度”。在实际测量中，测量源的厚度应大于有效厚度，因为在这种条件下由测量源表面发射的 α 粒子数将不随厚度变化，操作比较方便。

使用直接测量法，在事先已测得待测水样体积、浓缩后制成的固体物质重量、样品源的有效厚度和测量装置计数效率的情况下，只须直接测量由待测水样制成的样品源的 α 净计数率，便可计算水样中总 α 放射性浓度。

38.1.3 仪器

38.1.3.1 低本底 α、β 测量仪。

38.1.3.2 电热恒温干燥箱。

38.1.3.3 红外线干燥灯。

38.1.3.4 干燥器。

38.1.4 试剂

38.1.4.1 盐酸。

38.1.4.2 丙酮。

38.1.4.3 天然铀或钚-239 参考源, 活性区面积与样品源相同, 强度为 10^3 表面粒子数/ $2\pi \cdot \text{min}$ 。

38.1.4.4 铀标准溶液; 用商品铀标准溶液稀释或按下述方法配制。取一定量分析纯八氧化三铀于瓷蒸发皿中, 放入高温炉, 在 500°C 下灼烧 20min, 在干燥器中冷至室温。用称量瓶准确称取 0.479g 八氧化三铀, 用 6M 盐酸将其转入 500ml 烧杯中, 加热溶解。冷却, 将溶液转入 1000ml 容量瓶中。用纯水洗涤称量瓶及烧杯三次, 洗涤液并入容量瓶中。用纯水定容至刻度, 摇匀。铀标准溶液的比活度为 10Bq/ml。

38.1.5 步骤

38.1.5.1 样品处理

38.1.5.1.1 取 1L 水样倒入 2000ml 烧杯中, 缓慢加热, 蒸发浓缩。若上述水样中残渣量不够制源需要时, 在蒸发过程中可以添加水样, 但须控制体积不得超过烧杯容积的二分之一。

注: 水样中残渣含量可通过预实验测定。

38.1.5.1.2 将烧杯中少量浓缩液连同沉淀转入已称量瓷蒸发皿中, 以数滴 1M 盐酸润湿烧杯壁, 用带橡皮头的玻璃棒擦洗烧杯壁三次, 洗涤液转入蒸发皿中, 继续蒸至近干。

38.1.5.1.3 将蒸发皿置于电热恒温干燥箱内, 在 $103\sim 105^\circ\text{C}$ 范围内烘干。放入干燥器中冷至室温。准确称量浓缩成的固体物质重量。

38.1.5.1.4 将固体物质研细、混匀。

38.1.5.2 测量

38.1.5.2.1 样品源制备和放射性测量

38.1.5.2.1.1 取一定量上述固体粉末均匀铺在样品盘内, 制成厚度大于有效厚度的样品源。

注：① 固体粉末取样量：直径 18mm 样品盘，大于 25mg；直径 50mm 样品盘，大于 200mg。为了提高方法的灵敏度，应尽量使用大面积样品盘。

② 为了使固体粉末铺匀，可以使用压样器，也可以用数滴丙酮润湿固体粉末帮助铺匀，但经润湿的样品源须在红外灯下烘干后才能测量。

38.1.5.2.1.2 用低本底 α 、 β 测量仪的。道测量样品源的 α 活性，同时测量仪器的本底计数。

38.1.5.2.2 有效厚度测定

38.1.5.2.2.1 吸取 5ml 铀标准溶液放入 2000ml 烧杯中，加入 1L 待测水样，按 38.1.5.1 程序处理，制成固体粉末。

38.1.5.2.2.2 用上述粉末制成一系列厚度不等的测量源。在低本底 α 、 β 测量仪上用。道测量这一系列源的 α 活性，同时测量仪器的本底计数。计算每一测量源的 α 净计数率。

38.1.5.2.2.3 以测得的 α 净计数率对测量源厚度 (mg/cm^2) 作图，延长自吸收曲线的斜线线段和水平线段，其交点所对应的厚度即为待测样品源的有效厚度。

38.1.5.2.3 测量装置计数效率的测定

在低本底 α 、 β 测量仪上，按照测量样品源的几何条件用 α 道测量天然铀或钚-239 参考源的 α 计数，同时测量仪器的本底计数，计算该仪器在 2π 方向的计数效率。

38.1.6 计算

$$\text{总 } \alpha \text{ 放射性 } (C_{\alpha}, \text{Bq/L}) = \frac{6.67 \times 10^{-2} W (n_x - n_0)}{Y \eta_{2\pi} V \delta S} \quad (75)$$

式中：W——浓缩水样后制得的固体物质的重量，mg；

n_x ——样品源的 α 计数率，cpm；

n_0 ——测量装置的本底计数率，cpm；

Y——化学回收率，可取作 100%；

$\eta_{2\pi}$ ——测量装置在 2π 方向的计数效率，%；

V——待测水样体积，L；

δ ——样品源的有效厚度， mg/cm^2 ；

S——样品源活性区面积， cm^2 ；

6.67×10^{-2} ——4/60，由样品源的。活性换算成构成样品源的固体物质比活度的

系数, Bq/mg/dpm。

样品源计数率的标准差按式 (76) 计算:

$$\sigma = \sqrt{\frac{N_x}{t_x} + \frac{N_0}{t_0}} \quad (76)$$

式中: N_x ——样品源的总计数;

N_0 ——测量装置本底总计数;

t_x ——样品源的计数时间, min;

t_0 ——测量装置本底计数时间, min。

38.2 比较测量法

比较测量法是通过待测样品源与含有已知量标准物质的标准源在相同条件下的比较测量, 计算水样中放射性浓度的测量方法。所谓相同条件, 除要求制备样品源和标准源的待测水样体积相同、测量时几何条件一致外, 还要求样品源与标准源具有相同的有效厚度, 换句话说, 要求构成样品源和标准源的固体物质化学组成相同, 且标准物质的 α 粒子能量与样品源的 α 平均能量相近, 否则会引起较大误差。

应用范围、仪器、试剂、样品处理及样品源制备参阅直接测量法。

38.2.1 测量

38.2.1.1 标准源制备

准确吸取 1ml 铀标准溶液, 放入 2000ml 烧杯中, 加入与制备样品源同样体积的待测水样。其余步骤参阅直接测量法, 制成标准源。

38.2.1.2 放射性测量

在低本底 α 、 β 测量仪上, 按相同的几何条件, 用 α 道分别测量标准源和样品源的 α 活性, 同时测量仪器的本底计数。

38.2.2 计算

$$\text{总 } \alpha \text{ 放射性 } (C_a, \text{ Bq/L}) = \frac{C_s V_s W_x (n_x - n_0)}{V W_s (n_s - n_x)} \quad (77)$$

式中: C_s ——铀标准溶液比活度, Bq/ml;

V_s ——铀标准溶液体积, ml;

n_s ——标准源的 α 计数率, cpm;

n_x ——样品源的 α 计数率, cpm;

n_0 ——测量装置的本底计数率, cpm;

W_s ——浓缩含铀标准物质的水样后制得的固体物质重量, mg;

W_x ——浓缩待测水样后制得的固体物质重量, mg;

V ——待测水样体积, L。

39 总 β 放射性

地面水中总 β 放射性一般低于 0.3Bq/L, 井水和地下水中浓度稍高。

39.1 薄样法

39.1.1 应用范围

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总 β 放射性浓度。

39.1.2 原理

β 射线在固体物质中也有较强的自吸收作用。只有当测量源薄到一定程度, 这种自吸收作用才可以忽略。测量源的与这一厚度相对应的重量叫做“最大取样量”。由于使用这种方法时测量源必须薄到可以忽略其自吸收的程度, 因此这种测量方法通常称为“薄样法”。在总 β 放射性测量中, 这种方法使用较多。

39.1.3 仪器

39.1.3.1 低本底 α , β 测量仪。

39.1.3.2 电热恒温干燥箱。

39.1.3.3 干燥器。

39.1.4 试剂

39.1.4.1 盐酸。

39.1.4.2 氯化钾: 优级纯。

39.1.5 步骤

39.1.5.1 样品处理

参阅第 38 章总 α 放射性。

39.1.5.2 测量

39.1.5.2.1 最大取样量测定

39.1.5.2.1.1 取一定量氯化钾放入玻璃研钵, 研细, 转入瓷蒸发皿, 放入电热恒温干燥箱, 在 120℃ 下烘 30min, 在干燥器中冷至室温。

39.1.5.2.1.2 用上述氯化钾粉末制成一系列厚度不等的测量源, 分别在低本底 α 、 β 测量仪上用 β 道测量, 同时测量仪器的本底计数。计算不同厚度测量源的 β 净

计数率。

39.1.5.2.1.3 以各测量源的 β 净计数率对取样量 (mg) 作图, 曲线开始弯曲处所对应的取样量即为氯化钾标准源的最大取样量。

39.1.5.2.1.4 样品源的最大取样量可以参考上述方法实际测定, 也可以粗略地直接引用氯化钾标准源的最大取样量。

39.1.5.2.2 标准源制备

准确称取小于最大取样量的已经研磨和烘干的氯化钾粉末, 均匀铺在样品盘内。氯化钾的比活度为 $1.47 \times 10^{-2} \text{Bq/mg}$ 。

39.1.5.2.3 样品源制备

准确称取小于最大取样量的由待测水样浓缩制成的固体粉末, 均匀铺在样品盘内。

39.1.5.2.4 放射性测量

在低本底 α 、 β 测量仪上, 按相同的几何条件, 用 β 道分别测量标准源和样品源的 β 活性, 同时测量仪器的本底计数。

39.1.6 计算

$$\text{总 } \beta \text{ 放射性 } (C_{\beta}, \text{Bq/L}) = \frac{1.47 \times 10^{-2} W_k W_t (n_x - n_0)}{Y V W_x (n_k - n_0)} \quad (78)$$

式中: W_k ——制备标准源的氯化钾重量, mg;

W_t ——浓缩水样后制得的固体物质总重量, mg;

W_x ——制备样品源的固体粉末重量, mg;

Y ——化学回收率, 可取作 100%;

V ——待测水样体积, L;

n_k ——标准源 β 计数率, cpm;

n_x ——样品源 β 计数率, cpm;

n_0 ——测量装置本底计数率, cpm。

附 录 A
水质参考指标的检验方法
(参考件)

A.1 氨氮

水中氨氮可用纳氏比色法或酚盐法测定。酚盐法比纳氏法有较高的灵敏度。水样中的氨氮极不稳定,除加入适合的保存剂并且在冷藏条件下运输,还必需在最短时间内完成分析。

A.1.1 纳氏试剂分光光度法

A.1.1.1 应用范围

A.1.1.1.1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中氨氮含量。

A.1.1.1.2 水中常见的钙、镁、铁等离子能在测定过程中生成沉淀,可加入酒石酸钾钠掩蔽。水样中含有余氯时能与氨结合成氮胺,可用硫代硫酸钠脱氯。水中悬浮物质可用硫酸锌和氢氧化钠混凝沉淀除去。

A.1.1.1.3 硫化物、铜、醛等亦可引起溶液浑浊。脂肪胺、芳香胺、亚铁等可与碘化汞钾产生颜色。水中带有颜色的物质,亦能发生干扰。遇此情况,可采用蒸馏法去除。

A.1.1.1.4 本法最低检测量为 $1\mu\text{g}$ 氨氮,若取 50ml 水样测定,则最低检测浓度为 0.02mg/L 。

A.1.1.2 原理

水中氨与纳氏试剂 (K_2HgI_4) 在碱性条件下生成黄至棕色的化合物 ($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OI}$),其色度与氨氮含量成正比。

A.1.1.3 仪器

A.1.1.3.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

A.1.1.3.2 50ml 具塞比色管。

A.1.1.3.3 分光光度计。

A.1.1.4 试剂

本法所有试剂均需用不含氨的纯水配制。无氨水可用一般纯水通过强酸性阳离

子交换树脂或者加硫酸和高锰酸钾后重蒸馏制得。

A.1.1.4.1 氨氮标准贮备溶液：将氯化铵 (NH_4Cl) 置于烘箱内，在 105°C 烘烤 1h，冷却后称取 3.8190g，溶于纯水中，定容 551000ml。此溶液 1.00ml 含 1.00mg 氨氮 (N)。

A.1.1.4.2 氨氮标准溶液：（临用时配制）：吸取 10.00ml 氨氮贮备溶液 (A.1.1.4.1)，用纯水定容到 1000ml，此溶液 1.00ml 含 $10.0\mu\text{g}$ 氨氮 (N)。

A.1.1.4.3 0.35% 硫代硫酸钠溶液：称取 0.35g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于纯水中，并稀释至 100ml。此溶液 0.4ml 能除去 200ml 水样中有效氯 1mg/L 。使用时可按水样中余氯含量计算加入量。

A.1.1.4.4 磷酸盐缓冲溶液：称取 7.15g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 及 34.4g 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4 或 $45.075\text{gK}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 500ml。

A.1.1.4.5 2% 硼酸溶液：称取 20g 硼酸，溶于纯水中，并稀释至 1000ml。

A.1.1.4.6 10% 硫酸锌溶液：称取 10g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，溶于少量纯水中，并稀释至 100ml。

A.1.1.4.7 24% 氢氧化钠溶液：称取 24g 氢氧化钠，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

A.1.1.4.8 50% 酒石酸钾钠溶液：称取 50g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，溶于 100ml 纯水中，加热煮沸至不含氨为止，冷却后再用纯水补充至 100ml。

A.1.1.4.9 纳氏试剂：称取 100g 碘化汞 (HgI_2) 及 70g 碘化钾 (KI)，溶于少量纯水中，将此溶液缓缓倾入已冷却的 500ml 32% 氢氧化钠溶液中，并不停搅拌，然后再以纯水稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中，用橡皮塞塞紧，避光保存。本试剂有毒，应谨慎使用。

注：配制试剂时应注意勿使碘化钾过剩。过量的碘离子将影响有色络合物的生成，使发色变浅。贮存已久的纳氏试剂，使用前应先用已知量的氨氮标准溶液显色，并核对应有的吸光度；加入试剂后 2h 内不得出现浑浊，否则应重新配制。

A.1.1.5 步骤

A.1.1.5.1 水样预处理

无色澄清的水样可直接测定，色度、浑浊度较高和含干扰物质较多的水样，需经过蒸馏或混凝沉淀等预处理步骤。

A. 1. 1. 5. 1. 1 蒸馏

A. 1. 1. 5. 1. 1. 1 取 200ml 纯水于全玻璃蒸馏器中, 加入 5 ml 磷酸盐缓冲液 (A. 1. 1. 4. 4) 及数粒玻璃珠, 加热蒸馏, 直至馏出液用纳氏试剂 (A. 1. 1. 4. 9) 检不出氨为止。

A. 1. 1. 5. 1. 1. 2 稍冷后倾出并弃去蒸馏瓶中残液, 量取 200ml 水样 (或取适量, 加纯水稀释至 200ml) 于蒸馏瓶中。根据水中余氯含量, 计算并加入 0.35% 硫代硫酸钠溶液脱氯。用稀氢氧化钠溶液调节水样至呈中性。

A. 1. 1. 5. 1. 1. 3 加入 5ml 磷酸盐缓冲液 (A. 1. 1. 4. 4), 加热蒸馏。用 200ml 容量瓶为接收瓶, 内装 20ml 硼酸溶液 (A. 1. 1. 4. 5) 作为吸收液。蒸馏器的冷凝管末端要插入吸收液中。待蒸出 150ml 左右, 使冷凝管末端离开液面, 继续蒸馏以清洗冷凝管。最后用纯水稀释到刻度, 摇匀。供比色用。

注: 水中含钙量超过 250mg/L 时, 将与磷酸盐缓冲溶液反应, 生成磷酸钙沉淀, 并释放出氢离子, 使溶液 pH 值低于 7.4, 影响氨的蒸馏。因此硬度高的水样应增加磷酸盐缓冲溶液用量, 并用酸或碱调节 pH 值为 7.4 后, 再行蒸馏。

A. 1. 1. 5. 1. 2 混凝沉淀

取 200ml 水样, 加入 2ml 硫酸锌溶液 (A. 1. 1. 4. 6), 混匀。加入 0.8~1ml 氢氧化钠溶液 (A. 1. 1. 4. 7), 使 pH 值为 10.5, 静置数分钟, 倾出上清液供比色用。

经硫酸锌和氢氧化钠沉淀的水样, 静置后一般均能澄清。如必需过滤时, 应注意滤纸中的铵盐对水样的污染, 必需预先将滤纸处理后再使用。

A. 1. 1. 5. 2 测定

A. 1. 1. 5. 2. 1 取 50.0ml 澄清水样或经预处理的水样 (如氨氮含量大于 0.1mg, 则取适量水样加纯水至 50ml) 于 50ml 比色管中。

A. 1. 1. 5. 2. 2 另取 50ml 比色管 10 支, 分别加入氨氮标准溶液 (A. 1. 1. 4. 2) 0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、3.00、5.00、7.00 及 10.00ml, 用纯水稀释至 50ml。

A. 1. 1. 5. 2. 3 向水样及标准溶液管内分别加入 1ml 酒石酸钾钠溶液 (A. 1. 1. 4. 8) (经蒸馏预处理过的水样, 水样及标准管中均不加此试剂), 混匀, 加 1.0ml 纳氏试剂 (A. 1. 1. 4. 9), 混匀后放置 10min, 于 420nm 波长下, 用 1cm 比色皿, 以纯水作参比, 测定吸光度; 如氨氮含量低于 30 μ g, 改用 3cm 比色皿。低于 10 μ g 的氨氮可用目视比色。

A.1.1.5.2.4 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中氨氮含量，或目视比色记录水样中相当于氨氮标准的含量。

A.1.1.6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (\text{A1})$$

式中：C——水样中氨氮（N）的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中氨氮的含量（或相当于氨氮标准的含量），μg；

V——水样体积，ml。

A.1.1.7 精密度与准确度

有 65 个实验室用本法测定含氨氮 1.3mg/L 的合成水样，其他离子浓度（mg/L）分别为：硝酸盐氮，1.59，正磷酸盐，0.154，测定氨氮的相对标准差为 6.9%，相对误差为 0。

A.1.2 酚盐分光光度法

A.1.2.1 应用范围

A.1.2.1.1 本法适用于无色、澄清的生活饮用水及其水源水中氨的直接测定。单纯的悬浮物可通过 0.45μm 滤膜过滤。干扰物较多的水样需经蒸馏后再行测定。

A.1.2.1.2 为防止氨氮在运输过程中的损失，于每升水样中加入 0.8ml 硫酸，并在 4℃ 保存。如有可能，最好在采样时立即过滤，并加入试剂显色，这样结果更为准确。

注：对于直接测定的水样，加硫酸固定时必须注意酸的用量。一般水样每升加 0.8ml 硫酸已足够，碱度大的水样可适当增加。应注意勿使过量，以免使加显色剂后 pH 值不能控制在 10.5~11.5。

A.1.2.1.3 本法最低检测量为 0.25μg，如取 10ml 水样按本法操作，最低检测浓度为 0.025mg/L。

A.1.2.2 原理

氨在碱性溶液中与次氯酸盐生成一氯胺，在亚硝基铁氰化钠催化下与酚生成吡啶酚蓝染料，比色定量。一氯胺和吡啶酚蓝的形成均与溶液 pH 值有关。次氯酸与氨在 pH7.5 以上主要生成一氯胺，当 pH 降低到 5~7 和 4.5 以下，则分别生成二氯胺和三氯胺，在 pH10.5~11.5 之间，生成的一氯胺和吡啶酚蓝都较为稳定，且

呈色最深。用直接法比色测定时，需加入柠檬酸防止水中钙、镁离子生成沉淀。

A. 1. 2. 3 仪器

A. 1. 2. 3. 1 10ml 具塞比色管。

A. 1. 2. 3. 2 分光光度计。

A. 1. 2. 4 试剂

本法配制试剂及稀释水样均需用不含氨的纯水。

A. 1. 2. 4. 1 氨氮标准贮备液：同 A. 1. 1. 4. 1。

A. 1. 2. 4. 2 氨氮标准溶液（临用时配制）：吸取 5.00ml 氨氮贮备溶液（A. 1. 2. 4. 1）于 1000ml 容量瓶中，加纯水稀释到刻度，此溶液 1.00ml 含 5.00 μ g 氨氮。

A. 1. 2. 4. 3 酚-乙醇溶液：称取 62.5g 精制过的苯酚（无色），溶于 45ml 95%乙醇中，保存于冰箱中，如发现空白值增高，应重配。

A. 1. 2. 4. 4 1%亚硝基铁氰化钠溶液：称取 1g 亚硝基铁氰化钠 $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，又名硝普钠，溶于少量纯水中，并稀释至 100ml，贮存于冰箱中。如发现空白值增高，应重配。

A. 1. 2. 4. 5 24%氢氧化钠溶液：称取 120g 氢氧化钠，溶于 550ml 纯水中，煮沸并蒸发至 450ml，冷却后稀释到 500ml。

A. 1. 2. 4. 6 柠檬酸钠溶液：称取 200g 柠檬酸钠 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶于 600ml 纯水中。煮沸蒸发至 450ml，冷却后加纯水稀释至 500ml。

A. 1. 2. 4. 7 酚盐-柠檬酸盐试剂：将 3.0ml 亚硝基铁氰化钠溶液（A. 1. 2. 4. 4），5.0ml 酚-乙醇溶液（A. 1. 2. 4. 3），6.5ml 氢氧化钠溶液（A. 1. 2. 4. 5）及 50ml 柠檬酸钠溶液（A. 1. 2. 4. 6）加以混合。在冰箱中保存，可使用 2~3 天。

A. 1. 2. 4. 8 含氯缓冲溶液：称取 12g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 及 0.8g 碳酸氢钠 (NaHCO_3) ，溶于 100ml 纯水中。加入 34ml 3%次氯酸钠溶液（或安替福明），并加纯水至 200ml，放置 1h 后即可使用。本试剂 1ml 用纯水稀释到 50ml，加入 1g 碘化钾及 3 滴浓硫酸，以淀粉溶液作指示剂，用 0.025mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定生成的碘，应消耗 5.6ml 左右。如低于 4.5ml 应补加次氯酸钠溶液。

A. 1. 2. 4. 7 和 A. 1. 2. 4. 8 二种试剂混合后 pH 值的校正：加 1.0ml 酚盐-柠檬酸盐溶液（A. 1. 2. 4. 7）和 0.4ml 含氯缓冲溶液（A. 1. 2. 4. 8）于 10ml 纯水中，其 pH 值应在 11.4~11.8 之间，否则应在酚盐-柠檬酸盐溶液中再加入适量 24%的

氢氧化钠溶液 (A. 1. 2. 4. 5)。

A. 1. 2. 5 步骤

A. 1. 2. 5. 1 试剂空白的制备：取 10ml 纯水，置于 10ml 具塞比色管中，加入 0. 4ml 含氯缓冲溶液 (A. 1. 2. 4. 8)，混匀，静置半小时，将存在于水中的微量氨氧化分解，然后加入 1. 0ml 酚盐—柠檬酸盐溶液 (A. 1. 2. 4. 7)，静置 90min，测定吸光度，即为不包括稀释水在内的试剂空白值。

A. 1. 2. 5. 2 标准系列的制备：分别吸取氨氮标准溶液 (A. 1. 2. 4. 2) 0、0. 05、0. 10、0. 50、1. 00、1. 50 及 2. 00ml 于 7 支 10ml 具塞比色管中，加纯水至 10ml 刻度。

A. 1. 2. 5. 3 取 10. 0ml 澄清水样或水样蒸馏液，于 10ml 具塞比色管中。

注：用蒸馏法预处理水样时可按 A. 1. 1. 5. 1. 1 操作，改用 50ml 0. 02mol/L 硫酸为吸收液。

A. 1. 2. 5. 4 向水样及标准管中各加入 1. 0ml 酚盐—柠檬酸盐溶液 (A. 1. 2. 4. 7)，立即加入 0. 4ml 含氯缓冲溶液 (A. 1. 2. 4. 8)，充分混匀。静置 90min 后，于 630nm 波长下，用 1cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度。

A. 1. 2. 5. 5 绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中氨氮的含量。

A. 1. 2. 6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (A2)$$

式中：C——水样中氨氮 (N) 的浓度，mg/L；

M——从校准曲线上查得的样品管中氨氮的含量， μg ；

V——水样体积，ml。

A. 2 亚硝酸盐氮

水中亚硝酸盐氮是标志水体被有机物污染的指标之一。它是含氮化合物分解的中间产物，不稳定，易氧化成硝酸盐，也可被还原成氨。它的含量与硝酸盐和氨的含量结合考虑，可推测水体污染程度及净化能力。

A. 2. 1 重氮化偶合分光光度法

A. 2. 1. 1 应用范围

A. 2. 1. 1. 1 本法适用于测定生活饮用水及其水源水中亚硝酸盐氮。

A. 2. 1. 1. 2 水中三氯胺产生红色干扰。三价铁、铅等离子可产生沉淀，引起干

扰。二价铜离子起催化作用，可分解重氮盐，因而使结果偏低。有色离子有干扰作用，也不应存在。

注：试剂加入的次序改为先加盐酸 N-（1-萘基）-乙烯二胺，后加对氨基苯磺酰胺，可稍减低三氯胺产生的红色干扰。但三氯胺浓度大时仍能产生橙色。

A. 2. 1. 1. 3 本法最低检测量为 $0.05\mu\text{g}$ 亚硝酸盐氮，若取 50ml 水样测定，则最低检测浓度为 0.001mg/L 。

A. 2. 1. 2 原理

在 pH1.7 以下，水中亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺起重氮作用，再与盐酸 N-（1-萘基）-乙烯二胺产生偶合反应，生成紫红色的偶氮染料，比色定量。

A. 2. 1. 3 仪器

A. 2. 1. 3. 1 50ml 具塞比色管。

A. 2. 1. 3. 2 分光光度计。

A. 2. 1. 4 试剂

A. 2. 1. 4. 1 亚硝酸盐氮标准贮备溶液：称取 0.2463g 在干燥器内放置 24h 的亚硝酸钠（ NaNO_2 ）。溶于纯水中，并定容至 1000ml。每升内加 2ml 氯仿保存。此溶液 1.00ml 含 $50.0\mu\text{g}$ 亚硝酸盐氮。

A. 2. 1. 4. 2 亚硝酸盐氮标准溶液：取 10.00ml 亚硝酸盐氮贮备溶液（A. 2. 1. 4, 1），用纯水稀释至 500ml，再从中吸取出 10.00ml，用纯水定容 100ml。1.00ml 含 $0.10\mu\text{g}$ 亚硝酸盐氮。

A. 2. 1. 4. 3 氢氧化铝悬浮液：同 18. 1. 3. 4。

A. 2. 1. 4. 4 1%对氨基苯磺酰胺溶液：同 29. 2. 4. 3。

A. 2. 1. 4. 5 0.1%盐酸 N-（1-萘基）-乙烯二胺溶液：同 29. 2. 4. 4。

A. 2. 1. 5 步骤

A. 2. 1. 5. 1 若水样浑浊或色度较深，可先取 100ml，加入 2ml 氢氧化铝悬浮液（A. 2. 1. 4. 3），搅拌后静置数分钟，过滤。

A. 2. 1. 5. 2 先将水样或经处理后的水样，用酸或碱调节至中性，取 50.0ml，置于比色管中。

A. 2. 1. 5. 3 另取 50ml 比色管 8 支，分别加入亚硝酸盐氮标准溶液（A. 2. 1. 4. 2）0、0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00 及 12.50ml，用纯水稀释至 50ml。

A. 2. 1. 5. 4 向水样及标准色列管中分别加入 1ml 对氨基苯磺酰胺溶液

(A. 2. 1. 4. 4), 摇匀后放置 2~8min。加入 1.0ml 盐酸 N-(1-萘基)-乙烯二胺溶液 (A. 2. 1. 4. 5), 立即混匀。

A. 2. 1. 5. 5 于 540nm 波长下, 用 1cm 比色皿以纯水作参比, 在 10min 至 2h 内, 于分光光度计上测定吸光度。如亚硝酸盐氮浓度低于 $4\mu\text{g/L}$ 时, 改用 3cm 比色皿。

A. 2. 1. 5. 6 绘制校准曲线, 从曲线上查出水样管中亚硝酸盐氮含量。

A. 2. 1. 6 计算

$$C = \frac{M}{V} \quad (\text{A } 3)$$

式中: C ——水样中亚硝酸盐氮 (N) 浓度, mg/L ;

M ——从校准曲线上查得样品管中亚硝酸盐氮含量, μg ;

V ——水样体积, ml 。

A. 3 耗氧量

耗氧量是 1L 水中还原性物质在一定条件下被氧化时所消耗的氧毫克数。

不同条件下所测得的耗氧量值不同, 因此必须严格控制反应条件。同样条件下所得耗氧量值才有可比性, 因此报告结果时应注明测定方法。

饮用水耗氧量的测定方法主要是酸性及碱性高锰酸钾法。水样中氯化物含量低时用前法, 含量高时用后法。

A. 3. 1 酸性高锰酸钾滴定法

A. 3. 1. 1 适用范围

A. 3. 1. 1. 1 本法适用于测定氯化物浓度低于 300mg/L 饮用水的耗氧量。

A. 3. 1. 1. 2 本法最低检测浓度为 0.05mg/L , 最高可测到 5.0mg/L 。

A. 3. 1. 2 原理

高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质氧化, 过量的高锰酸钾用草酸还原。根据消耗的高锰酸钾量折合成氧表示之。

A. 3. 1. 3 试剂

A. 3. 1. 3. 1 1+3 硫酸溶液: 将 1 份浓硫酸加入 3 份纯水中, 煮沸。滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

A. 3. 1. 3. 2 0.1000N 草酸钠溶液: 称取 6.701g 草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 溶于少量纯水中, 并定容至 1000ml, 置暗处保存。

A. 3. 1. 3. 3 0.1000N 高锰酸钾溶液：称取 3.3g 高锰酸钾 (KMnO_4)，溶于少量纯水中，并稀释至 1000ml。煮沸 15min，静置 2 日以上。然后用玻璃砂芯漏斗过滤或用虹吸法将上部溶液移入棕色瓶中。置暗处保存并按下述方法标定浓度：

A. 3. 1. 3. 3. 1 吸取 25.00ml 草酸钠溶液 (A. 3. 1. 3. 2) 于 500ml 三角瓶中，加入 225ml 新煮沸放冷的纯水及 10ml 浓硫酸。

A. 3. 1. 3. 3. 2 迅速自滴定管中加入约 24ml 高锰酸钾溶液，待褪色后加热至 70~80℃，再继续滴定至溶液呈微红色并保持 30s 不褪。当滴定终了时，溶液温度不低于 55℃记录高锰酸钾溶液用量。

$$N = \frac{0.1000 \times 25.00}{V} \quad (\text{A4})$$

式中：N——高锰酸钾溶液的当量浓度：

V——高锰酸钾溶液的用量，ml。

A. 3. 1. 3. 3. 3 校正高锰酸钾溶液浓度为 0.1000N。

A. 3. 1. 3. 4 0.0100N 高锰酸钾溶液：将 0.1000N 高锰酸钾溶液准确稀释 10 倍。

A. 3. 1. 3. 5 0.0100N 草酸钠溶液：将 0.1000N 草酸钠溶液准确稀释 10 倍。

A. 3. 1. 4 步骤

A. 3. 1. 4. 1 测定前须预先处理三角瓶：向 250ml 三角瓶内加入 50ml 纯水，再加入 1ml 1+3 硫酸 (A. 3. 1. 3. 1) 及少量高锰酸钾溶液 (A. 3. 1. 3. 4)。加热煮沸数分钟，取下三角瓶用草酸钠溶液 (A. 3. 1. 3. 5) 滴定至微红色，将溶液倾出。

A. 3. 1. 4. 2 取 100ml 充分混匀的水样（若水样中有机物含量较高，可取适量水样以纯水稀释至 100ml），置于上述处理过的三角瓶中。加入 5ml 1+3 硫酸溶液 (A. 3. 1. 3. 1)。用滴定管加入 10.00ml 0.0100N 高锰酸钾溶液 (A. 3. 1. 3. 4)。

A. 3. 1. 4. 3 将三角瓶放入沸腾的水浴内，准确放置 30min。如加热过程中红色明显减退，须将水样稀释重做。

A. 3. 1. 4. 4 取下三角瓶，趁热加入 10.00ml 0.0100N 草酸钠溶液 (A. 3. 1. 3. 5)，充分振摇，使红色褪尽。

A. 3. 1. 4. 5 再于白色背景上，自滴定管加入 0.0100N 高锰酸钾溶液 (A. 3. 1. 3. 4)，至溶液呈微红色即为终点。记录用量 V_1 (ml)。

注：测定时如水样消耗的高锰酸钾超过了加入量的一半，由于高锰酸钾的浓度过低，因而影响了氧化能力，使测定结果偏低。遇此情况，应少取样品稀释后重做。

A. 3. 1. 4. 6 向滴定至终点的水样中, 趁热 ($70\sim 80^{\circ}\text{C}$) 加入 10.00ml 0.0100N 草酸钠溶液 (A. 3. 1. 3. 5)。立即用 0.0100N 高锰酸钾溶液 (A. 3. 1. 3. 4) 滴定至微红色, 记录用量 V_2 (ml)。如高锰酸钾溶液浓度为准确的 0.0100N, 滴定时用量应为 10.00ml, 否则可求一校正系数:

$$K = \frac{10}{V_2} \quad (\text{A5})$$

A. 3. 1. 4. 7 如水样用纯水稀释, 则另取 100ml 纯水, 同上述步骤滴定, 记录高锰酸钾溶液消耗量 (V_0)。

A. 3. 1. 5 计算

$$\begin{aligned} \text{耗氧量 } (\text{O}_2, \text{mg/L}) &= \frac{[(10+V_1)K-10] \times 0.08 \times 1000}{100} \\ &= [(10+V_1)K-10] \times 0.8 \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

如水样用纯水稀释, 则采用下列公式计算水样的耗氧量:

$$\text{耗氧量 } (\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{\{[(10+V_1)K-10] - [(10+V_0)K-10]R\} \times 0.08 \times 1000}{V_3} \quad (\text{A7})$$

式中: R ——稀释水样时, 纯水在 100ml 体积内所占的比例。

例如 25ml 水样用纯水稀释至 100ml,

$$\text{则 } R = \frac{100-25}{100} = 0.75$$

V_1 , K , V_0 分别见步骤 A. 3. 1. 4. 5、A. 3. 1. 4. 6 及 A. 3. 1. 4. 7;

V_3 ——水样体积, ml。

A. 3. 2 碱性高锰酸钾滴定法

A. 3. 2. 1 应用范围

A. 3. 2. 1. 1 本法适用于氯化物在 300mg/L 以上的水样。

A. 3. 2. 1. 2 当采用 100ml 水样测定时, 本法的最低及最高检测浓度同 A. 3. 1 法。

A. 3. 2. 2 原理

高锰酸钾在碱性溶液中将还原性物质氧化, 过量的高锰酸钾在碱性溶液中用草酸钠滴定。

A. 3. 2. 3 试剂

A. 3. 2. 3. 1 0.0100N 草酸钠溶液: 同 A. 3. 1. 3. 5。

A. 3. 2. 3. 2 0.0100N 高锰酸钾溶液：同 A. 3. 1. 3. 4。

A. 3. 2. 3. 3 1+3 硫酸溶液：同 A. 3. 1. 3. 1。

A. 3. 2. 3. 4 50%氢氧化钠溶液：称取 50g 氢氧化钠 (NaOH)，溶于纯水中，稀释至 100ml。

A. 3. 2. 4 步骤

A. 3. 2. 4. 1 于 250ml 处理过的三角瓶内（处理方法见 A. 3. 1. 4. 1），加入 100ml 混匀水样（或适量水样加纯水稀释至 100ml），加入 0.5ml 50%氢氧化钠溶液（A. 3. 2. 3. 4）及 10.00ml 0.0100N 高锰酸钾溶液（A. 3. 2. 3. 2）。

A. 3. 2. 4. 2 于沸腾水浴中加热准确 30min。

A. 3. 2. 4. 3 取下三角瓶，趁热加入 5ml 1+3 硫酸溶液（A. 3. 2. 3. 3）及 10.00ml 0.0100N 草酸钠溶液（A. 3. 2. 3. 1），振摇均匀至红色褪尽。

A. 3. 2. 4. 4 自滴定管滴加 0.0100N 高锰酸钾溶液（A. 3. 2. 3. 2）至淡红色，即为终点。记录用量 V_1 (ml)。

A. 3. 2. 4. 5 按 A. 3. 1. 4. 6 求高锰酸钾溶液的校正系数 K。

A. 3. 2. 4. 6 如水样需经纯水稀释后测定，按 A. 3. 1. 4. 7 求 100ml 纯水的耗氧量，记录高锰酸钾溶液消耗量 V_0 (ml)。

A. 3. 2. 5 计算

同 A. 3. 1 法。

A. 4 碘化物

碘在天然水中含量一般在微克/升级。

A. 4. 1 硫酸高铈催化分光光度法

A. 4. 1. 1 应用范围

A. 4. 1. 1. 1 低浓度范围的测定方法适用于碘化物浓度在 $1\sim 10\mu\text{g/L}$ 的水样。高浓度范围的方法适用于含碘化物 $10\sim 100\mu\text{g/L}$ 的水样。

A. 4. 1. 1. 2 银及汞离子可抑制碘的催化能力，氯离子与碘离子有类似的催化作用，通过加入大量氯离子可以抑制以上干扰。

A. 4. 1. 1. 3 温度及反应时间对本法影响极大，因此操作条件应按规定严格控制。

A. 4. 1. 1. 4 本法最低检测量为 $0.01\mu\text{g}$ ，若取 10ml 水样测定，其最低检测浓度为 $1\mu\text{g/L}$ 。

A. 4. 1. 2 原理

在酸性条件下，亚砷酸与硫酸高铈发生很缓慢的氧化还原反应。当有碘离子存在时，由于碘的催化作用使反应加速进行。碘离子含量越高，反应速度越快，所剩余的高铈离子越少。利用亚铁离子与剩余的高铈离子反应来终止砷—铈的氧化还原反应。所生成的高铁离子与硫氰酸钾反应进行比色分析，从而测定碘化物的含量。

A. 4. 1. 3 仪器

A. 4. 1. 3. 1 恒温水浴， $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

A. 4. 1. 3. 2 秒表。

A. 4. 1. 3. 3 分光光度计。

A. 4. 1. 3. 4 25ml 具塞比色管：临用前洗净，并注意防止铁的污染。

A. 4. 1. 4 试剂：本法所用试剂均不得含有碘。

A. 4. 1. 4. 1 无碘纯水：将普通蒸馏水按每升水加 2g 氢氧化钠再次蒸馏。本法所用全部纯水均为

无碘纯水。亦可采用去离子水。

A. 4. 1. 4. 2 碘化物标准溶液：称取 0.1308g 在硅胶干燥器中放置 24h 的碘化钾，溶于纯水并定容至 1000ml，配制成每毫升含 $100\mu\text{g}$ 碘化物的贮备液。临用前依次稀释成 1.00ml 含 $1.00\mu\text{g}$ 碘化物及 1.00ml 含 $0.01\mu\text{g}$ 碘化物的标准溶液。

A. 4. 1. 4. 3 氯化钠溶液：称取 26g 在 700°C 灼烧 2h 的优级纯氯化钠 (NaCl)，溶于纯水并稀释至 100ml。

A. 4. 1. 4. 4 0.1N 亚砷酸溶液：称取 4.946g 三氧化二砷 (As_2O_3) 加 500ml 纯水，10 滴浓硫酸（优级纯），加热至三氧化二砷溶解。用纯水稀释至 1000ml。

如三氧化二砷纯度不够可按下法纯化：将三氧化二砷磨细，加入重蒸馏乙醇 25ml，用玻棒搅匀，弃去上部乙醇液。再加入乙醇反复洗涤结晶 10~15 次。最后于 80°C 烘干即可使用。

A. 4. 1. 4. 5 1+3 硫酸：取 125ml 浓硫酸（优级纯），徐徐加入 375ml 纯水中并稀释至 500ml。

A. 4. 1. 4. 6 0.02N 硫酸铈或硫酸铈铵溶液：称取 8.086g 硫酸铈 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 或 13.37g

硫酸铈铵 $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 500ml 纯水中，加浓硫酸（优级纯）44ml，加纯水稀释至 1000ml。

A. 4. 1. 4. 7 1.5%硫酸亚铁铵溶液：称取 1.5g 硫酸亚铁铵（优级纯） $[(\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})]$ 溶于纯水，加入 2.5ml 1+3 硫酸（A. 4. 1. 4. 5），并用纯水稀释至 100ml。临用前配制。

A. 4. 1. 4. 8 4.0%硫氰酸钾溶液：称取 4.00g 硫氰酸钾（KSCN）溶于纯水，并稀释至 100ml。

A. 4. 1. 5 步骤

A. 4. 1. 5. 1 低浓度范围（1.0~10 $\mu\text{g/L}$ ）

A. 4. 1. 5. 1. 1 按表 A1 配制标准系列，水样及 A、B 管，并按表 A1 量向各管加入试剂。摇匀后各管放在 30 $\pm$ 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中 10min 使温度达到平衡。

表 A1 碘化物测定各管的试剂加入量

管号	标准碘液 0.01 $\mu\text{g/ml}$	水样 ml	纯水 ml	26%氯化钠 ml	0.1N 亚砷酸 ml	1+3 硫酸 ml
标准管 1	1.00	0	9.0	1.0	0.5	1.0
标准管 2	3.00	0	7.0	1.0	0.5	1.0
标准管 3	5.00	0	5.0	1.0	0.5	1.0
标准管 4	7.00	0	3.0	1.0	0.5	1.0
标准管 5	10.00	0	0	1.0	0.5	1.0
标准管 6	0	0	10.0	1.0	0.5	1.0
样品	0	10.0	0	1.0	0.5	1.0
B 管	0	10.0	0.5	1.0	0	1.0
A 管	0	0	10.5	1.0	0	1.0

A. 4. 1. 5. 1. 2 按下秒表计时，依顺序向各管加 0，50ml 硫酸铈溶液（A. 4. 1. 4. 6），每管相隔 30s，加入试剂后即加塞迅速摇匀，放回水浴中保温。

A. 4. 1. 5. 1. 3 在水浴中放置 20 $\pm$ 0.1min 后，依顺序向各管加 1.00ml 硫酸亚铁铵溶液（A. 4. 1. 4. 7），每管相隔 30s（即每管从加硫酸铈溶液到加硫酸亚铁铵溶液的时间均为 20 $\pm$ 0.1min）。每加一试剂后，立即加塞摇匀迅速并放回水浴中。

A. 4. 1. 5. 1. 4 20 $\pm$ 0.1min 后依顺序向各管加 1.00ml 硫氰酸钾溶液（A. 4. 1. 4. 8），每管相隔 30s，于室温放置 45min，用分光光度计，于 510nm 波长下，用 1cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度。碘离子浓度越高，吸光度越低，但所制备的校准曲线不呈线性，略向下弯曲。

A. 4. 1. 5. 2 高浓度范围 (10~100 $\mu\text{g/L}$)

高浓度范围校准曲线, 所用碘化钾标准溶液为 1.0ml 含 0.10 μg 碘化物。恒温水浴温度为 $20\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 8min, 每管间隔 30s, 不必测定 A、B 管。其余操作同上。

A. 4. 1. 6 计算

低浓度范围: 当 A 管吸光度大于 B 管时, 水样所得吸光度应加 (A-B)。当 A 小于 B 时, 水样所得吸光度应减 (B-A)。

将校正后的吸光度从校准曲线上查出碘化物微克数, 按式计算:

$$C = \frac{M}{V} \times 1000 \quad (\text{A8})$$

式中: C——水样中碘化物 (I^-) 浓度, $\mu\text{g/L}$;

M——从校准曲线查得样品管中碘化物含量, μg ;

V——水样体积, ml。

高浓度范围: 将测得吸光度直接从校准曲线上查出碘化物的微克数, 再按上述公式计算水样中碘化物的浓度。

在测定低浓度范围碘化物水样时应经过 A、B 管的校正, 以清除水样中氧化还原物质对反应的干扰。当 A 管吸光度大于 B 管时, 说明水样中有还原性物质, 还原了一部分高铈离子, 或所生成的高铁离子, 使比色液变浅, 因此, 应将水样测得的吸光度加上 (A-B), 以校正还原物质造成的误差。

当 B 管吸光度大于 A 管时, 水样中有氧化性物质, 致使低铁还原剂氧化为高铁离子, 比色液加深, 因此应将水样所测得吸光度减去 (B-A)。

A. 5 漂白粉中有效氯

A. 5. 1 碘量法

A. 5. 1. 1 原理

漂白粉中的有效氯在酸性溶液中与碘化钾反应, 释放出的碘, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定。从硫代硫酸钠溶液的用量计算出漂白粉中的有效氯含量。

A. 5. 1. 2 仪器

A. 5. 1. 2. 1 250ml 碘量瓶。

A. 5. 1. 2. 2 100ml 烧杯。

A. 5. 1. 2. 3 250ml 容量瓶。

A. 5. 1. 3 试剂

A. 5. 1. 3. 1 0. 1000N 硫代硫酸钠标准溶液：配制和标定方法见 15. 1. 4. 3。

A. 5. 1. 3. 2 淀粉指示剂：见 15. 1. 4. 10。

A. 5. 1. 3. 3 碘化钾。

A. 5. 1. 3. 4 冰乙酸。

A. 5. 1. 4 步骤

A. 5. 1. 4. 1 将漂白粉置于称量瓶中，用减量法称出约 2g（准确至小数点后两位，漂粉精确称取 1g），置于 100ml 烧杯中。

A. 5. 1. 4. 2 加入少量纯水，用玻璃棒将漂白粉调成糊状。再加适量纯水使成悬浮液，倾入 250ml 容量瓶中。用纯水冲洗烧杯 3 次，将全部洗液倾入容量瓶中。加纯水至刻度，不断振荡容量瓶，使混合均匀。

A. 5. 1. 4. 3 在 250ml 碘量瓶中，加入 1g 碘化钾，再加 75ml 纯水摇动碘量瓶，使碘化钾溶解。然后加入 2ml 冰乙酸（A. 5. 1. 3. 4）。

A. 5. 1. 4. 4 从容量瓶中吸出 25. 0ml 漂白粉悬浮液，注入碘量瓶中，混匀。于暗处静置 5min。

A. 5. 1. 4. 5 用硫代硫酸钠标准溶液（A. 5. 1. 3. 1）滴定碘量瓶中释放出的碘，至淡黄色时加入 1ml 淀粉溶液（A. 5. 1. 3. 2），继续滴至蓝色刚消失。

A. 5. 1. 5 计算

$$C = \frac{V \times N \times \frac{70.91}{2000} \times 100}{W \times \frac{25}{250}} = \frac{V \times N \times 35.5}{W} \quad (A9)$$

式中：C——漂白粉的有效氯含量（Cl₂），%（W/W）；

V——滴定时硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

W——漂白粉重量，g；

N——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度。

附 录 B
革兰氏染色法
(参考件)

B.1 染色液

B.1.1 结晶紫溶液：结晶紫乙醇饱和溶液（取结晶紫约 4~8g，溶于 95%乙醇 100ml 中）20ml，1%草酸铵溶液 80ml，将上列两溶液混合，过滤。

结晶紫不可用龙胆紫代替。前者是纯品，后者不是单一成分，易出假阳性。结晶紫溶液放置过久会产生沉淀，不能再用。

B.1.2 助染剂

碘	1g
碘化钾	2g
蒸馏水	300ml

将碘与碘化钾先行混合，加入少许蒸馏水，充分振摇。待完全溶解后再加入其余的蒸馏水。当溶液由棕黄色变为淡黄色时即应弃去。

为易于储备，可将上列碘与碘化钾溶于 30ml 蒸馏水中，用前稀释。

B.1.3 脱色剂

95%乙醇。

B.1.4 复染剂

沙黄	0.25g
95%乙醇	10ml
蒸馏水	90ml

将沙黄溶于乙醇中，待完全溶解后加入蒸馏水。

B.2 染色步骤

B.2.1 将培养 18~24h 的培养物涂片，要涂得薄些。

B.2.2 将涂片在火焰上加温固定，待冷却后滴加结晶紫溶液，1min 后水洗。

B.2.3 滴加助染剂，1min 后水洗。

B. 2. 4 滴加脱色剂，摇动玻片，直至无紫色脱落为止（约 20~30s）水洗。

B. 2. 5 滴加复染剂，1min 后水洗，晾干，镜检。呈紫色者为革兰氏阳性菌，红色者为阴性菌。

附加说明

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由中国预防医学科学院环境卫生监测所、中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所、湖北省卫生防疫站、北京市卫生防疫站、上海市卫生防疫站、江苏省卫生防疫站、辽宁省卫生防疫站、重庆市卫生防疫站、广东省职业病防治院、陕西省卫生防疫站、四川省卫生防疫站、天津市卫生防疫站、云南省卫生防疫站、甘肃省卫生防疫站、上海市自来水公司、北京市自来水公司、北京市环境保护监测中心、成都市卫生防疫站、北京市环境保护科学研究所、山东省卫生防疫站、山西省卫生防疫站、浙江省卫生防疫站、广西壮族自治区卫生防疫站、唐山市卫生防疫站、卫生部工业卫生实验所、哈尔滨市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人陈守建，张宏陶，庄丽、卢玉棋、徐幼云、孙淑庄、陈昌杰、潘长庆、魏宗源。