FHZHJSZISO001　水质 一价酚类的测定 衍生和气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-001

水质—一价酚类的测定—衍生和气相色谱法

1　适用范围

本方法适用于饮用水、地下水和中度污染的地表水中酚类污染物的测定。包括苯酚、2—甲基苯酚、3—甲基苯酚、4—甲基苯酚、2,4—二甲基苯酚、4—乙基苯酚、2,6—双（1,1—二甲基乙基）—4—甲基苯酚、2—苯基苯酚、2—苄基酚、2—苄基—4—甲基苯酚、2—氯苯酚、3—氯苯酚、4—氯苯酚、4—氯—2—甲基苯酚、4—氯—3—甲基苯酚、6—氯—3—甲基苯酚、2,4—二氯—3,5—二甲基苯酚、2—氯—4—叔丁基苯酚、2—环戊基—4—氯苯酚、4—氯—2—苄基苯酚、6—氯—5—甲基—2—（1—甲基乙基）苯酚、2,3—二氯苯酚、2,4—二氯苯酚、2,5—二氯苯酚、2,6—二氯苯酚、2,4,6—三氯苯酚、2,3,5—三氯苯酚、2,4,5—三氯苯酚、2,3,6—三氯苯酚、2,3,4,5—四氯苯酚、2,3,4,6—四氯苯酚、2,3,5,6—四氯苯酚、五氯苯酚。

2　原理概要

未过滤的水样中所含的酚类通过正己烷和五氟苯甲酰氯选择性的衍生，此选择性的衍生反应可通过控制溶液的加入得到验证。气相色谱使用相同分流比、不同极性的两根毛细管柱用电子捕获检测器检测。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

棕色平底玻璃瓶，分液漏斗，有刻度的烧瓶，有刻度的圆底烧瓶，量筒，注射器，气相色谱装置。

3.2　主要试剂

1mol/L 氢氧化钠溶液，亚硫酸纳，1mol/L 碳酸氢钠溶液，硫酸，高纯度正己烷，癸烷，五氟苯甲酰氯，无水硫酸钠，高纯度的甲醇或丙酮，酚贮备溶液。

4　过程简述

4.1　采样

采样的操作参照 ISO 5667-1、ISO 5667-2、ISO 5667-3。

4.2　样品制备

在棕色瓶中每 1000mL 试样体积加 2mL 硫酸，用水样加满瓶子，pH 值应小于 2。瓶子放在冰箱中 4℃左右待分析，浓缩要在 48h 之内或一周内完成。

4.2.1　萃取

在 250mL 分液漏斗中加 80mL 水样，加入 1mol/L 氢氧化钠溶液至 pH 值为 11，加 10μL 控制溶液和 20mL 正己烷，萃取。

4.2.2　衍生

衍生步骤要在萃取步骤之后马上进行，将 20mL 1mol/L 碳酸氢钠溶液、20mL 正己烷、20μL 五氟苯甲酰氯加入到分液漏斗的正己烷相中，立即振摇，静置 10min 分层，放掉水溶液，在有机相中加 50mL 1mol/L 氢氧化钠溶液振摇 1min，分层，将有机相通过无水硫酸钠滤入试管中，用于气相色谱分析。

4.3　气相色谱条件

使用非极性和中极性的分离毛细管柱比较合适。一般使用电子捕获检测器。为了确保定性和定量的结果，化合物需在极性明显不同的两根毛细管柱上分析，最好是将两根柱子连接到同一进样器上。

5　来源

国际标准化组织，ISO 8165-2：1999（E）

FHZHJSZISO0002　水质 浊度的测定 透明度测试试管法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-002

水质—浊度的测定—透明度测试试管法

1　适用范围

透明度测试试管法是半定量的方法，适用于测定纯水和高度污染的水。

2　采样

用玻璃或塑料瓶采样，采样后尽快分析。或将样品放在阴凉、黑暗处，24 小时内分析。防止样品与空气接触，避免样品温度不必要的变化。

3　仪器

透明度测试试管，防护屏，印刷物样品（白底黑印记），恒定光源。

4　过程简述

将样品充分混合，转移到透明度测试试管中，平稳的降低样品液面的高度，直至从上方观察可清楚的辨认印刷符号。根据试管上的刻度记录液面高度。

5　来源

国际标准化组织，ISO 7027：1999（E）

FHZHJSZISO0003　水质 浊度的测定 透明度测试圆盘法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-003

水质—浊度的测定—透明度测试圆盘法

1　适用范围

透明度测试圆盘法是半定量的方法，适用于测定地表水。

2　采样

用玻璃或塑料瓶采样，采样后尽快分析。或将样品放在阴凉、黑暗处，24 小时内分析。防止样品与空气接触，避免样品温度不必要的变化。

3　仪器

透明度测试圆盘

4　过程简述

将圆盘放在链上，放入水中逐渐降低，直至从上方观察几乎看不见。测量链子浸没的长度。重复实验几次。

5　来源

国际标准化组织，ISO 7027：1999（E）

FHZHJSZISO0004　水质 浊度的测定 扩散放射法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-004

水质—浊度的测定—扩散放射法

1　适用范围

扩散放射法是定量的方法，适用于测定低浊度的水（如饮用水）。

2　采样

用玻璃或塑料瓶采样，采样后尽快分析。或将样品放在阴凉、黑暗处，24 小时内分析。防止样品与空气接触，避免样品温度不必要的变化。

3　试剂

所用试剂均为分析纯。

Formazine （$C_2H_4N_2$）贮备悬浊液，扩散放射校准悬浊液。

4　仪器

浊度计。

5　过程简述

按使用说明书测量一充分混合的样品，从已有的校准曲线上得出浊度或直接从仪器的刻度读出浊度。

6　来源

国际标准化组织，ISO 7027：1999（E）

FHZHJSZISO0005　水质 浊度的测定 辐射通量弱化法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-005

水质—浊度的测定—辐射通量弱化法

1　适用范围

辐射通量弱化法是定量的方法，适用于测定高浊度的水（如废水、污染过的水）。

2　采样

用玻璃或塑料瓶采样，采样后尽快分析。或将样品放在阴凉、黑暗处，24 小时内分析。防止样品与空气接触，避免样品温度不必要的变化。

3　试剂

所用试剂均为分析纯。

Formazine （$C_2H_4N_2$）贮备悬浊液，弱化辐射校准悬浊液。

4　仪器

浊度计。

5　过程简述

按使用说明书测量一充分混合的样品，从已有的校准曲线上得出浊度或直接从仪器的刻度读出浊度。

6　来源

国际标准化组织，ISO 7027：1999（E）

FHZHJSZISO0006　水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-006

水质—铬的测定—火焰原子吸收分光光度法

1　适用范围

本法适用于水和废水中铬的测定浓度，测定范围为 0.5mg/L～20mg/L。

2　原理概要

本法是利用火焰原子吸收分光光度法（一氧化氮/乙炔火焰）测定酸化样品中铬的含量，测量波长 357.9nm。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

原子吸收分光光度计，玻璃器皿，滤膜过滤器（孔径 0.45μm）。

3.2　主要试剂

所有试剂均为分析纯，水要用去离子水或用全玻璃容器蒸馏过的水。

盐酸，硝酸，1.5mol/L 硝酸，30%双氧水溶液，20g/L 三氯化镧溶液，重铬酸钾。

4　过程简述

4.1　采样

样品的采集和保存参照 ISO 5667-2 和 ISO 5667-3。

4.2　样品制备

4.2.1　酸溶法

在采样后立即向样品中加入足量的硝酸，调节 pH 值至 1～2 之间。向 90mL 酸化了的样品中加入 1mL 双氧水和 2mL 硝酸，煮沸并蒸馏至体积约为 50mL。向馏出液中加入 10mL 硝酸，将此溶液转移至一个 100mL 的容量瓶中，加入 10mL 三氯化镧溶液，加水稀释至刻度，混匀。

4.2.2 水溶法

在采样后尽快用一膜滤器过滤样品，立即用硝酸酸化滤液使 pH 值在 1～2 之间。在一个 100mL 的容量瓶中加入 10mL 三氯化镧溶液，再加入酸化过的滤液至刻度，混匀。

4.3 测试

将制备好的试样吸入火焰中测量铬的吸收值。需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

数个实验室间的数据验证样品的回收率在 97.5%～103.0%，重复性变异系数 0.6%～2.6%，重复性标准偏差 0.053～0.084mg/L，重现性变异系数 5.5%～10.6%，重现性标准偏差 0.218～0.798mg/L。

6　来源

国际标准化组织，ISO 9174：1998（E）

FHZHJSZISO0007　水质 铬的测定 电热雾化原子吸收分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-007

水质—铬的测定—电热雾化原子吸收分光光度法

1　适用范围

本法适用于水和废水中的铬的测定。当进样量为 20μL 时，测定范围为 5μg/L～100μg/L。

2　原理概要

利用电热雾化原子吸收分光光度法直接测定酸化了的样品中的铬。样品加入一个电加热的石墨管中，在 357.9nm 波长下测定吸收值。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

原子吸收分光光度计（配有电热雾化器），雾化器管，自动进样器和微注射器。

3.2　主要试剂

所有试剂均为分析纯，水要用去离子水或用全玻璃容器蒸馏过的水。

盐酸，硝酸，1.5mol/L 硝酸，30%双氧水溶液，20g/L 三氯化镧溶液，重铬酸钾。标准溶液的配制需取 FHZHJSZISO003 中的标准溶液 10.00mL±0.01mL，放入一个 1000mL 容量瓶中，加入 10mL 硝酸，加水稀释至刻度。

4　过程简述

4.1　采样

样品的采集和保存参照 ISO 5667-2 和 ISO 5667-3。

4.2　样品制备

4.2.1　酸溶法

在采样后立即向样品中加入足量的硝酸，调节 pH 值至 1～2 之间。向 90mL 酸化了的样品中加入 1mL 双氧水和 2mL 硝酸，煮沸并蒸馏至体积约为 50mL。向馏出液中加入 10mL 硝酸，将此溶液转移至一个 100mL 的容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

4.2.2 水溶法

在采样后尽快用一膜滤器过滤样品，立即用硝酸酸化滤液使 pH 值在 1～2 之间。在一个 100mL 的容量瓶中加入酸化过的滤液至刻度，混匀。

4.3　测试

加入试样，通过测量峰面积（或峰高）测定响应值。需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

数个实验室间的数据验证样品的回收率在 96.03%～109.4%，重复性变异系数 2.96%～6.2%，重复性标准偏差 0.689～0.690mg/L，重现性变异系数 14.9%～37.0%，重现性标准偏差 3.586～4.045mg/L。

6　来源

国际标准化组织，ISO 9174：1998（E）

FHZHJSZISO0008　水质 烃油指数的测定 溶剂萃取气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-008

水质—烃油指数的测定—溶剂萃取气相色谱法

1　适用范围

本方法适用于地表水、废水和污水处理厂的水中浓度大于 0.1mg/L 的烃油指数的测定。

2　原理概要

水样用萃取剂萃取。极性物质经佛罗里土的吸收被除去，纯化的部分用配有非极性柱和火焰离子化检测器的毛细管气相色谱分析。测量正癸烷和正四十烷之间的总峰面积。矿物油的浓度通过包含两种特定矿物油的外标法定量，烃油指数(hydrocarbon oil index)即可计算。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室玻璃仪器。气相色谱装置，气相色谱柱（可用的固定相包括：非极性的固定化了的 100%的二甲基聚硅氧烷或 95%二甲基聚硅氧烷/5%二苯基聚硅氧烷或改良的硅氧烷聚合物），色谱数据处理系统，采样瓶，离心机，离心管，微分离器，吸收柱，Kuderna Danish 仪器，带棒的磁力搅拌器。

3.2　主要试剂

所有试剂为试剂纯。水是蒸馏过的水或用纯化水发生器的水，这种发生器能除去痕量的有机物。萃取剂，无水硫酸钠，七水硫酸镁，无机酸（如 12mol/L 盐酸），丙酮，佛罗里土，矿物油混合物，直链烷烃标准混合物，参比物质（正癸烷，正四十烷，正十二烯），含参比物质的萃取剂，硬脂酰盐。

4　过程简述

4.1　采样

样品的采集和保存参考 ISO 5667-3。

4.2　样品制备

将样品充入采样瓶的 90%体积，密封，称重，使试样在 4℃下保存，尽快萃取。

4.3　测试

4.3.1　空白实验

4.3.2　测定回收率

4.3.3　萃取

将样品冷却到 10℃，加入无机酸酸化样品至 pH 值为 2，在每 900mL 样品中加入 80g 硫酸镁以防止乳化。加入 50mL 萃取剂标准溶液和一个磁力搅拌棒，盖好瓶子，在磁力搅拌器中剧烈搅拌 30min。拿掉塞子换上微分离器，加入足量的水以取出微分离器中的萃取剂层，把它转移到吸收柱中。

4.3.4　萃取

把萃取剂层转移到一个小柱子里，（柱子装填了 2g 佛罗里土，涂抹了一层 2g 的硫酸钠），经过柱子到一个浓缩装置中，用 10mL 萃取剂洗柱子。

4.3.5　浓缩

用浓缩装置将萃取物浓缩至 6mL，进一步浓缩至稍小于 1mL，用萃取剂补至体积为 1mL 或通过称重计算浓缩后的萃取物的确切体积。把最后的萃取物转移到一个隔膜上待气相色谱分析。

4.3.6　佛罗里土适用性的测试

4.3.7　气相色谱测定

气相色谱条件：

程序升温汽化进样，进样温度 50℃～300℃；进样体积 1μL；柱长 30m，柱内径 0.25μm；

液相 DB5MS；膜厚 0.25μm；前置柱：失活的熔化的二氧化硅毛细管柱；载气：氢气；载气压力：0.8bar；炉温：40℃保持 5min，升到 300℃每分钟 10℃，300℃保持 20min；检测器：火焰离子化检测器；检测器温度：300℃；补充气体：氮气。

5　准确度及精密度

多个实验室的数据验证，回收率为 71.1%～101.6%，重现性标准偏差 0.192～0.763mg/L，重现性变异系数 9.6%～40.5%，重复性标准偏差 0.037～0.210mg/L，重复性变异系数 3.0%～14.1%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 9377-2：2000（E）

FHZHJSZISO0009　水质 高挥发性卤代烃的测定 液/液萃取-气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-009

水质—高挥发性卤代烃的测定—液/液萃取-气相色谱法

1　适用范围

本法适用于饮用水、地下水、游泳池的水、大多数的河水、湖水、一些污水和工业排放物中高挥发性卤代烃的测定。包括氯仿、四氯甲烷、二氯甲烷、1,1,1—三氯乙烷，三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷、1,1—二氯乙烯、1,1,1—三氯乙烷、1,1,2—三氯乙烷、1,1,1,2—四氯乙烷、1,1,2,2—四氯乙烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、溴仿、五氯乙烷等。

2　原理概要

高挥发性卤代烃经过有机溶剂萃取后用带有电子捕获检测器的气相色谱进行分析。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

气相色谱（带电子捕获检测器），常规实验室玻璃仪器，玻璃瓶，玻璃管瓶，磁力搅拌器或机械搅拌器，磁力搅拌棒，微分离器，玻璃棉。

3.2　主要试剂

超纯氮气（≥99.996%）或超纯氩气-甲烷混合气，萃取剂（不含高挥发性卤代烃的戊烷），无水硫酸钠，硫代硫酸钠，高氯酸镁，水溶性溶剂，标准物。

4　过程简述

4.1　采样

采样操作参照 ISO 5667-1 和 ISO 5667-2。

4.2　样品制备

4.2.1　萃取

准确测定样品体积，加入萃取剂，萃取、分层后，用吸量管取出上层溶剂（不能用蒸馏的办法浓缩萃取后的样品），立即用气相色谱分析。

4.2.2　（垫）隔膜-瓶萃取

用注射器将萃取剂注入装有样品的带有隔垫的瓶中，萃取，分层后用气相色谱分析。

4.3　测试

用气相色谱进行测定。需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

经多个实验室的自来水、饮用水和废水样品的测试数据验证，回收率在 42%～153%。重复性标准偏差 0.96～11.9μg/L，重复性变异系数 5.3%～12.0% ;重现性标准偏差 2.1～46.5μg/L，重现性变异系数 14.9%～46.2%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10301：1997（E）

FHZHJSZISO0010　水质 高挥发性卤代烃的测定 静态顶空-气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-010

水质—高挥发性卤代烃的测定—静态顶空-气相色谱法

1　适用范围

本法适用于饮用水、地表水和地下水中高挥发性卤代烃的测定。包括四氯乙烯、四氯甲烷、三氯乙烯、1,1,1—三氯乙烷、三氯甲烷、三溴甲烷、一溴二氯甲烷、二氯甲烷、顺—1,2—二氯乙烯、1,2—二氯乙烷等。

2　原理概要

试样取自水体积和空气体积比率固定的瓶中，瓶子的温度通过恒温器稳定在50℃～80℃，以获得特定的平衡条件。瓶中气水相平衡后的气体用带电子捕获检测器的气相色谱来检测。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

气相色谱仪（带电子捕获检测器），常规实验室玻璃仪器（如玻璃瓶，玻璃管瓶，磁力搅拌器或机械搅拌器，磁力搅拌棒，微分离器，玻璃棉），有合适隔垫的玻璃采样瓶，卷曲用的手钳，恒温系统。

3.2　主要试剂

气相色谱用的气、硫代硫酸钠、水溶性溶剂。水，氯化钠，碳酸钠。

4　过程简述

4.1　采样

临采样前用待测的水洗采样瓶，装样至瓶刻度。

4.2　样品温度的稳定

把采样瓶放在恒温系统中，固定在 50～80℃之间的一个温度，至少 30min，所有瓶子均如此。

4.3　测试

用气相色谱进行测定。需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

多个实验室的饮用水和废水样品的测试数据验证，回收率在 45.7%～122.5%，重复性标准偏差 0.007～4.28μg/L，重复性变异系数 1.06%～17.59% 重现性标准偏差 0.103～27.08μg/L，重现性变异系数 13.9%～55.7%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10301：1997（E）

FHZHJSZISO0011　水质 碘化物 硫氰酸盐 硫代硫酸盐的测定 离子色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-011

水质—碘化物、硫氰酸盐、硫代硫酸盐的测定—离子色谱法

1　适用范围

本法适用于水溶液中溶解阴离子的测定，包括碘化物、硫氰酸盐、硫代硫酸盐。测定范围：碘化物：0.1～50mg/L；硫氰酸盐：0.1～50mg/L；硫代硫酸盐：0.1～50mg/L。

2　原理概要

使用离子色谱仪利用分离柱分离离子，用低容量的离子交换器作固定相，用一元、二元弱酸盐的水溶液作流动相。利用导电率、紫外光谱和电流检测器进行检测。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

离子色谱仪，满足质量要求的分离柱及离子色谱仪附加设备。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，所用水的电导率要小于 0.01mS/m，且不含粒径大于 0.45μm 的颗粒。

碳酸氢钠，碳酸钠，邻苯二酸，四硼酸二钠（$Na_2B_4O_7$），葡糖酸钠，甲醇，硼酸，甘油，乙腈，0.1mol/L 的氢氧化钠溶液，4-羟基苄腈，三羟甲基甲烷，五水硫代硫酸钠，氯化钠，硫氰酸钾。

4　过程简述

4.1　采样

所采样品要有代表性，在运输和保存过程中不被损坏。要使用玻璃的或聚乙烯的器皿采样，采样后用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 10 左右。

4.2　样品制备

样品到了实验室后用一膜滤器将其过滤。在将样品注入分析器前，再用膜滤器过滤一次。

4.3　测试

5　准确度及精密度

由实验室间饮用水、工业污水、民用污水的测试数据验证，重复性标准偏差 0.012～0.143mg/L，重复性变异系数 1.09%～4.89%，重现性标准偏差 0.019～0.400mg/L，重现性变异系数 2.25%～7.51%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10304-3：1997（E）

FHZHJSZISO0012　水质 亚硫酸盐的测定 离子色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-012

水质—亚硫酸盐的测定—离子色谱法

1　适用范围

本法适用于水溶液中溶解亚硫酸盐离子的测定。测定范围：亚硫酸盐：0.1～50mg/L。

2　原理概要

使用液相色谱利用分离柱分离离子，用低容量的离子交换器作固定相，用一元、二元弱酸盐的水溶液作流动相。利用导电率、紫外光谱和电流检测器进行检定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

离子色谱仪，满足质量要求的分离柱及离子色谱仪附加设备。一个阳离子交换器。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，所用水的电导率要小于 0.01mS/m，且不含粒径大于 0.45μm 的颗粒。

碳酸氢钠，碳酸钠，邻苯二酸，四硼酸二钠（$Na_2B_4O_7$），葡糖酸钠，甲醇，硼酸，甘油，乙腈，0.1mol/L 的氢氧化钠溶液，4-羟基苄腈，三羟甲基甲烷，五水硫代硫酸钠，氯化钠，硫氰酸钾。

亚硫酸钠，37%（V/V）甲醛溶液，氢氧化铝。

4　过程简述

4.1　采样

所采样品要有代表性，在运输和保存过程中不被损坏。要使用玻璃器皿采样，采样后用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 10 左右，加入甲醛溶液。

4.2　样品制备

使试样经过一个 A-型强酸性阳离子交换器，以除去洗出液中溶解的氯化物，再将此滤液流经一个 H-型阳离子交换器，以除去洗出液中溶解的银。

4.3　测试

5　准确度及精密度

由实验室间饮用水、工业污水、民用污水的测试数据可知，重复性标准偏差 0.044～0.086mg/L，重复性变异系数 3.32%～4.54%，重现性标准偏差 0.144～0.520mg/L，重现性变异系数 6.6%～16.1%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10304-3：1997（E）

FHZHJSZISO0013　水质 铬酸盐的测定 离子色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-013

水质—铬酸盐的测定—离子色谱法

1　适用范围

本法适用于水溶液中溶解铬酸盐离子的测定。测定范围：铬酸盐：0.05～50mg/L。

2　原理概要

使用离子色谱仪利用分离柱分离离子，用低容量的离子交换器作固定相，用一元、二元弱酸盐的水溶液作流动相。利用导电率、紫外光谱和电流检测器进行检定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

离子色谱仪，满足质量要求的分离柱及离子色谱仪附加设备。检测只能用 UV/VIS 检测器。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，所用水的电导率要小于 0.01mS/m，且不含粒径大于 0.45μm 的颗粒。

碳酸氢钠，碳酸钠，邻苯二酸，四硼酸二钠（$Na_2B_4O_7$），葡糖酸钠，甲醇，硼酸，甘油，乙腈，0.1mol/L 的氢氧化钠溶液，4-羟基苄腈，三羟甲基甲烷，五水硫代硫酸钠，氯化钠，硫氰酸钾。以及吡啶-2,6-二羧酸，磷酸氢二钠，醋酸钠，丙酮，硫酸胺，25%的氨水溶液，铬酸钾，氢氧化锂。

4　过程简述

所采样品要有代表性，在运输和保存过程中不被损坏。要使用玻璃的或聚乙烯的器皿采样，采样后立即用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 9 左右。

5　准确度及精密度

由实验室间饮用水、工业污水、民用污水的测试数据可知，重复性标准偏差 0.008～0.010mg/L，重复性变异系数 2.76%～6.29%，重现性标准偏差 0.011～0.021mg/L，重现性变异系数 3.31%～8.95%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10304-3：1997（E）

FHZHJSZISO0014　水质 氯酸盐 氯化物 亚氯酸盐的测定 离子色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-014

水质—氯酸盐氯化物亚氯酸盐的测定—离子色谱法

1　适用范围

本方法适用于低度污染的水（如饮用水、生水或游泳池水）中氯酸盐、氯化物和亚氯酸盐溶解性阴离子的测定。测定范围：氯酸盐：0.03～10mg/L；氯化物：0.1～50mg/L；亚氯酸盐：0.01～1mg/L。

2　原理概要

液相色谱分离氯酸盐、氯化物、亚氯酸盐是通过分离柱完成的。低容量的阴离子交换器作固定相，一元、二元弱酸盐的水溶液作流动相。使用电导检测器、紫外或电流检测器。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室仪器，离子色谱系统。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，所用水的电导率要小于 0.01mS/m，且不含大于 0.45μm 的颗粒。

碳酸氢钠，碳酸钠，三羟甲基氨基甲烷，乙腈，0.1mol/L 氢氧化钠溶液，苯甲酸，0.5mol/L 氢氧化钾溶液，80%亚氯酸钠，氯化钠，氯酸钠。

4　过程简述

4.1　采样

所采样品要有代表性，在运输和保存过程中不被损坏，要用干净的聚乙烯或玻璃器皿采样，采样后用氢氧化钠溶液将样品的 pH 值调至 10±0.5。

4.2　样品制备

样品到了实验室后用一膜滤器将其过滤，在将样品注入分析器前，再用膜滤器过滤一次。

4.3　测试

5　准确度及精密度

多个实验室的合成水、饮用水、河水、游泳池水的测试数据验证，回收率 91.4%～124.8%，重现性标准偏差 0.0165～3.3315mg/L，重现性变异系数 2.49%～40.51%，重复性标准偏差 0.0059～1.6512mg/L，重复性变异系数 0.97%～10.08%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10304-4：1997（E）

FHZHJSZISO0015　水质 有机氮 有机磷化合物的测定 液/液萃取-气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-015

水质—有机氮有机磷化合物的测定—液/液萃取-气相色谱法

1　适用范围

本法适用于饮用水、地下水、地表水、废水中悬浮颗粒物含量小于 0.05g/L 时有机氮、有机磷化合物的测定。

有机氮、磷化合物包括莠去津、氰乙酰肼、metazachlor、乙基对硫磷、甲基对硫磷、喷达曼萨林、丙唑嗪、另丁津、西玛津、特丁津、氟乐灵、烯菌酮等。

2　原理概要

水样中的有机氮、磷化合物用二氯甲烷进行液/液萃取，浓缩后，萃取出的样品通过气相色谱、利用氮、磷检测器分析。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

气相色谱，分液漏斗，高速搅拌器，磁力搅拌棒，蒸馏装置，微升注射器，杂色玻璃器皿。

3.2　主要试剂

所用试剂，包括水的纯度都要达到对气相色谱中空白峰无明显干扰的程度。

水要用纯化后的水，二氯甲烷萃取剂，溶解用溶剂（如丙酮或乙酸乙酯），无水硫酸钠。中和用溶液：1mol/L 氢氧化钠溶液，1mol/L 盐酸溶液。氮、磷化合物标准溶液。

4　过程简述

4.1　采样

参照 ISO 5667-1 和 ISO 5667-2。用清洁的玻璃瓶采集水样，用棕色玻璃瓶保存，测试样品的 pH 值，在采样后立即加入适量的中和用酸碱溶液调节 pH 值至 6～9。

4.2　样品制备

振摇采样瓶，倒出多余的水样，加入二氯甲烷，振摇 10 分钟，转移到分液漏斗中萃取，重复萃取两次，收集萃取物，使之干燥。使用蒸馏装置将干燥过的萃取物浓缩。

4.3　测试

用气相色谱进行测试，需用纯水做空白实验。

5　准确度及精密度

液/液萃取-气相色谱法用于废水中氮磷化合物的测定时，回收率为 83%～100%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10695：2000（E）

FHZHJSZISO0016　水质 有机氮 有机磷化合物的测定 液/固萃取-气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-016

水质—有机氮、有机磷化合物的测定—液/固萃取-气相色谱法

1　适用范围

本法适用于地下水、地表水、饮用水中含量大于 0.05μg/L 的有机氮、有机磷化合物的测定。

有机氮、磷化合物包括莠去津、氰乙酰肼、metazachlor、乙基对硫磷、甲基对硫磷、喷达曼萨林、丙唑嗪、另丁津、西玛津、特丁津、氟乐灵、烯菌酮等。

2　原理概要

水样中的化合物富集在反相 RP-C18 材料上或其它吸附剂上，用溶剂洗脱，然后经过气相色谱用氮磷检测器测定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

气相色谱（同 FHZHJSZISO015），玻璃或聚丙烯的萃取柱（内装 RP-C18 或其它吸附剂），真空泵或压力装配，微升注射器，玻璃纤维滤纸，杂色玻璃器皿（同 FHZHJSZISO015）。

3.2　主要试剂

所用试剂，包括水的纯度都要达到对气相色谱中空白峰无明显干扰的程度。

水要用纯化后的水，RP-C18 或其它吸附剂，调节剂（如甲醇、丙酮），洗脱剂（如甲醇、丙酮），中和用溶液，氮、磷化合物标准溶液，惰性气体。

4　过程简述

4.1　采样

参照 ISO 5667-1 和 ISO 5667-2。用清洁的玻璃瓶采集水样，用棕色玻璃瓶保存，测试样品的 pH 值，在采样后立即加入适量的中和溶液调节 pH 值至 6～9。

4.2　样品制备

4.2.1　活化

用溶剂洗萃取柱或玻璃柱中 RP-C18 材料，溶剂体积为其体积的 5 倍。再用其体积 5 倍的水来洗，用湿的担体来富集。

4.2.2　富集

测定水的体积，使水样以小于 1000mL/h 的流速流过担体。富集之后用惰性气体干燥圆筒，用溶剂洗脱 RP-C18，将洗脱液和溶剂放入小的刻度瓶中，用溶剂加到刻度。

4.3　测试

用气相色谱进行测试，需用纯水做空白实验。

5　准确度及精密度

多个实验室的液/固萃取-气相色谱法用于饮用水和原水的测试数据，重现性标准偏差 0.0157～0.1368μg/L，重现性变异系数 20.6%～46.3%，重复性标准偏差 0.0044～0.0264μg/L，重复性变异系数 7.2%～12.6%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 10695：2000（E）

FHZHJSZISO0017　水质 植物调节剂的测定 固液萃取-高效液相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-017

水质——植物调节剂的测定——固液萃取-高效液相色谱法

1　适用范围

本方法适用于饮用水、地下水中植物调节剂及其主要降解产物的测定，检出限 0.1μg/L。包括莠去津、绿麦隆、氰乙酰肼、desethylatrazine、敌草隆、metazachlor、噻唑隆、秀谷隆、甲氧毒草安、甲氧隆、绿谷隆、另丁津、西玛津、特丁津。

2　原理概要

水样中的植物调节剂在 RP-C18 上经过固/液萃取，用溶剂洗脱然后分离，通过高效液相色谱使用紫外检测器鉴定并定量。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

最好使用玻璃的、不锈钢的或聚四氟乙烯的器皿。

萃取柱（玻璃的或聚丙烯的，装有 RP-C18），平底烧瓶或采样瓶（棕色玻璃），量筒，离心（机）管，蒸馏装置，带塞的玻璃瓶，容量瓶，微升注射器，硼硅酸盐玻璃纤维滤纸，膜滤器，真空或剩余压力装置，排气系统，分析柱（柱长小于 300mm，内径 2～4.6mm，用尺寸为 3～5μm 的 RP-C18 物质填充），高效液相色谱（带紫外检测器）。

3.2　主要试剂

所用水、溶剂、试剂的纯度要达到不含有干扰待测物的、有紫外吸收的物质。

氮气，氦气，无机酸（如 1mol/L 磷酸），1mol/L 氢氧化钠溶液，RP-C18 吸着剂，溶剂（如甲醇、乙腈、丙酮），梯度洗脱用的缓冲溶液。

4　过程简述

4.1　采样

用仔细清洗过的、棕色的平底玻璃瓶采样，采样后尽快萃取。

4.2　RP-C18 材料的活化

每 1000mL 体积加 1.0～2.0g RP-C18，放入萃取柱或玻璃柱中，再用洗脱溶剂洗，再用水洗，用此湿担体做富集。

4.3　富集

量取待测水样，用无机酸或氢氧化钠调节 pH 值至 6～8，将水样流经 1g 的吸附剂。干燥吸附剂（如用氮气流或空气流）。

4.4　洗提

每 500mg RP-C18 材料用至少 1mL 溶剂洗。将一半的洗提液放入柱中，洗出到一个玻璃锥形瓶中，15min 后加入剩余的洗提液，用同一锥形瓶收集洗出液。将吸附剂上残留的溶剂也转移到这个锥形瓶中，用蒸馏的方法仔细浓缩洗出液。溶解残留物，定容。用膜滤器过滤，此溶液用于高效液相色谱测定。

4.5　测试

用高效液相色谱测定，需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

多个实验室数据验证，回收率为 36%～112%，重现性标准偏差 0.0157～0.0912μg/L，重现性变异系数 9.64%～36.05%，重复性标准偏差 0.009～0.0466μg/L，重复性变异系数 5.77%～14.73%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11369：1997（E）

FHZHJSZISO0018　水质 苯及其部分衍生物的测定 顶空气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-018

水质—苯及其部分衍生物的测定—顶空气相色谱法

1　适用范围

本法适用于均相水样、废水中浓度大于 2μg/L 的苯、甲苯、二甲苯、乙苯的测定。包括1,2—二甲苯、1,3—二甲苯、1,4—二甲苯、乙苯、氯苯、乙烯基苯、1,4—二氯苯、二氯甲基苯、苄基氯、茚。

2　原理概要

一定体积的未过滤的水样在气密的、有隔板的瓶中加热，气、液相达到平衡后，气相部分转移到气相色谱中。苯及其衍生物的分离是通过将其注入固定相极性不同的两根毛细管柱来完成的，用 FID 或 ECD 检测器测定（氯代物可用 ECD 检测）。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

锥形瓶，磁力搅拌器，加热装置，玻璃吸量管，气洗瓶附件，有刻度的烧瓶，小口（crimp-top）采样瓶，自动调节进样量的顶空装置或加热气密性注射器，小口瓶，气相色谱（带有 FID 或 ECD 检测器），毛细管柱(柱长 30m，内径 0.25mm)，注射器。

3.2　主要试剂

只能使用分析纯的试剂和符合本方法要求的水。

工作气体（氮气、氦气、氢气、合成气体），校准标准物（最高纯度的），二甲基甲酰胺（或丙酮、甲醇），碳酸钾（或其它盐）。

4　过程简述

4.1　采样

顶空分析管瓶可直接用作采样容器，在采样过程中加入碳酸钾。在采样点平行的采一个空气空白样和一个试剂空白水样。

4.2　样品制备

在分析之前选择合适的条件以保证达到静态平衡，至少 60℃、一个小时可达平衡。达到静态平衡后，将顶空部分注入气相色谱。

4.3　测试

用气相色谱进行测定，需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

多个实验室的饮用水、地表水、废水的测试数据验证，重现性标准偏差 0.43～46.64μg/L，重现性变异系数 7.4%～49.6%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11423-1：1997（E）

FHZHJSZISO0019　水质 苯及其部分衍生物的测定 溶剂萃取-气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-019

水质—苯及其部分衍生物的测定—溶剂萃取-气相色谱法

1　适用范围

本方法适用于水和废水中浓度高于 5μg/L 的苯、甲苯、二甲苯、乙苯的测定，一些具有相似沸点的衍生物和非极性化合物也可用本法测定。包括 1,2—二甲苯、1,3—二甲苯、1,4—二甲苯、氯苯、乙烯基苯、1,4—二氯苯、苄基氯、茚。

2　原理概要

未经过滤的样品用非极性的溶剂萃取，萃取液用气相色谱分析。苯与其衍生物的分离是通过将其注入固定相极性不同的两根毛细管柱完成的，用 FID 或 ECD 检测器测定（氯代物可用 ECD 检测）。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

锥形瓶，磁力搅拌器，吸量管，气洗瓶附件，单刻度移液管，刻度烧瓶，气相色谱（带有 FID 或 ECD 检测器），毛细管柱（柱长 30m，内径 0.25mm），注射器，微分离器等。

3.2　主要试剂

只能使用分析纯的试剂和符合本方法要求的水。

工作气体（氮气、氦气、氢气、合成气体），戊烷，校准标准物（最高纯度），丙酮，内标物。

4　过程简述

4.1　采样

用无闪光的玻璃锥形瓶采样，尽快进行萃取。

4.2　样品制备

把样品冷却到 4℃，转移到瓶颈有刻度的烧瓶中，加入内标物，再加入适量的戊烷，用磁力搅拌器或机械振摇器萃取，两相分离后，戊烷回收了足够的体积后，将萃取物尽快用气相色谱分析。

4.3　测试

用气相色谱进行测定，需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

多个实验室的饮用水、地表水、废水的测试数据验证，重现性标准偏差 1.04～159.0mg/L，重现性变异系数 15.0%～47.0%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11423-2：1997（E）

FHZHJSZISO0020　水质 铵态氮的测定 流动注射-分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-020

水质—铵态氮的测定—流动注射-分光光度法

1　适用范围

本法适用于不同类型的水（如地下水、饮用水、地表水、废水）中质量浓度在 0.1～10mg/L 的铵态氮的测定。

2　原理概要

含有铵的试样经过一个进样阀注入一个连续流动的载体流中，与连续流动的碱溶液混合。生成的氨在渗滤池中经过一个疏水的半透膜从溶液中分离，被含有 pH 指示剂的载流试剂带走。根据 pH 值的变化，指示剂溶液会变色，颜色的变化会被分光光度计连续监测。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

流动注射装置，刻度烧瓶，移液管，膜滤器（孔径 0.45μm）。

3.2　主要试剂

5mol/L 氢氧化钠溶液，0.01mol/L 氢氧化钠溶液，一水 EDTA 二钠盐，溴甲酚紫，溴百里酚蓝，甲酚红，氯化铵，氯化钾，硼酸，乙醇，0.01mol/L 盐酸，0.1mol/L 盐酸，1.0mol/L 盐酸，硫酸，混合指示剂，载体溶液，碱性反应溶液，指示剂溶液，氨接受溶液。

4　过程简述

4.1　采样

采样要用玻璃的、聚烯的、聚四氟乙烯的容器，采样后立即分析，或者加入硫酸调节 pH 值至 2，在 2～5℃暗处保存，24 小时内分析。

4.2　测试前的准备

将载体溶液、碱性反应液、氨接受溶液连续流过流动注射装置 10 分钟，进行基线调零。基线不再漂移时系统就准备好了。

4.3　样品测试

需校准和做空白实验。

5　准确度及精密度

多个实验室的饮用水、地表水、民用水、工业废水的测试数据验证，重现性标准偏差 0.0261～0.3278mg/L，重现性变异系数 3.07%～9.81%，重复性标准偏差 0.0114～0.1946mg/L，重复性变异系数 1.49%～4.01%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11732：1997（E）

FHZHJSZISO0021　水质 铵态氮的测定 连续流动分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-021

水质—铵态氮的测定—连续流动分光光度法

1　适用范围

本法适用于不同类型的水（如地下水、饮用水、地表水、废水）中质量浓度在 0.1～10mg/L 的铵态氮的测定。

2　原理概要

在连续流动、被气体切割的载体流中，样品中的铵在碱溶液中与次氯酸盐反应，生成的氯胺在一亚硝基五氰络铁酸盐作催化剂、温度在 37～50℃条件下与水杨酸盐反应生成蓝绿色靛酚染料，这种染料可用分光光度计在 640nm～660nm 定量测定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

连续流动装置，刻度烧瓶，移液管，膜滤器（孔径 0.45μm）。

3.2　主要试剂

5mol/L 氢氧化钠溶液，0.01mol/L 氢氧化钠溶液，一水 EDTA 二钠盐，溴甲酚紫，溴百里酚蓝，甲酚红，氯化铵，氯化钾，硼酸，乙醇，0.01mol/L 盐酸，0.1mol/L 盐酸，1.0mol/L 盐酸，硫酸，混合指示剂，载体溶液，碱性反应溶液，指示剂溶液，氨接受溶液，二水柠檬酸钠，聚乙烯乙二醇十二烷基醚，水杨酸钠，二水一亚硝基五氰络铁酸钠，二水 1,3—二氯六氢—1,3,5—三嗪—2,4,6—三酮，柠檬酸缓冲溶液，稀释剂。

4　过程简述

4.1　采样

采样要用玻璃的、聚烯的、聚四氟乙烯的容器，采样后立即分析，或者加入硫酸调节 pH 值至 2，在 2～5℃暗处保存，24 小时内分析。

4.2　测试前的准备

将试剂溶液连续的流过系统 10 分钟，记录基线，基线不再漂移时，装置即准备好了。

4.3　样品测试

需校准和做试剂空白实验。

5　准确度及精密度

多个实验室的饮用水、地表水、民用水、工业废水的测试数据验证，重现性标准偏差 0.0229～0.2581mg/L，重现性变异系数 1.28%～10.0%，重复性标准偏差 0.0106～0.0815mg/L，重复性变异系数 0.71%～3.51%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11732：1997（E）

FHZHJSZISO0022　水质 铝锑砷钡铍铋硼镉钙铬钴铜铁铅锂镁锰钼镍磷钾硒硅银钠锶硫锡钛钨钒锌锆的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-022

水质—铝、锑、砷、钡、铍、铋、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、磷、钾、硒、硅、银、钠、锶、硫、锡、钛、钨、钒、锌、锆的测定—电感耦合等离子体原子发射光谱法

1　适用范围

本方法适用于测定原水、饮用水、废水中溶解的个别的或总的元素含量。包括：铝、锑、砷、钡、铍、铋、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、磷、钾、硒、硅、银、钠、锶、硫、锡、钛、钨、钒、锌、锆。

2　原理概要

本方法是利用原子发射光谱仪测定。样品被雾化后，产生的气溶胶被转移到离子火焰中激发，通过一射频 ICP 产生特征原子发射光谱，此光谱用光栅分光计分散，光线的强度用检测器监测，检测器的信号用计算机系统处理和控制，使用背景校正技术以补偿痕量元素的背景值。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

ICP 原子发射光谱，采样瓶，玻璃器皿（烧杯，滤液漏斗，容量瓶，移液管），酸分配器，膜滤器和滤纸。

3.2　主要试剂

1.40g/mL 硝酸，30%（V/V）双氧水，硫酸，0.2mol/L 盐酸，硫酸铵，元素贮备液。

4　过程简述

4.1　样品制备

溶解元素：在采样后尽快用滤膜过滤样品，用硝酸酸化样品 pH 值小于 2。

微粒状元素：采样后尽快用滤膜过滤样品，取滤膜上的微粒样品。

元素总量：尽快用硝酸酸化样品至 pH 值小于 2，测试之前不过滤样品。

4.2　测试

溶解元素：分析过滤后的样品。

微粒状元素：将带有不溶物的膜滤器放到玻璃烧杯中，加 4mL 硝酸，盖上表面皿，温和的加热，膜很快溶解。升高温度消解物料，近蒸干后，冷却烧杯，再加 3mL 硝酸，盖上继续加热至消解完全，蒸到近干，冷却加入盐酸和去离子蒸馏水，温和加热 15min。冷却，过滤样品。再进行分析。

元素总量：每 100mL 样品加 0.5mL 硝酸，将混合物蒸干至近干，加 1mL 硝酸和水溶解残留物，加水定容至 100mL，再进行分析。

5　准确度及精密度

多个实验室测试标准溶液的数据验证，回收率为 95.7%～101.9%。重复性标准偏差 0.003～0.817mg/L，重复性变异系数 1.4%～3.5%，重现性标准偏差 0.004～2.112mg/L，重现性变异系数 2.7%～7.9%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11885-1996（E）

FHZHJSZISO0023　水质 氮的测定 过硫酸盐氧化消解-分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-023

水质—氮的测定—过硫酸盐氧化消解-分光光度法

1　适用范围

本方法适用于水中以游离氨、铵盐、亚硝酸盐、硝酸盐和有机含氮化合物形式存在的、在氧化条件下可转变成硝酸盐的氮的测定，包括氯化铵、甲基橙、叠氮化钠、4—硝基苯酚、4—硝基苯胺、三磷酸腺苷、二甲基甲酰胺、吡啶、烟酸、EDTA 二钠盐、亚铁氰化钾、尿素、氯胺、1—氨基蒽醌—2—磺酸、硫脲。本法适用于自然新鲜的水、海水、饮用水、地表水和处理过的污水中氮的测定。

2　原理概要

在一个密闭的提高了压力的容器中，试样中的氨、亚硝酸盐和一些有机含氮化合物在一个碱性缓冲、加热的条件下被过硫酸盐氧化成硝酸盐。接下来，让消解液通过一个装有镉粒（镉粒经硫酸铜溶液处理）的混合旋管来将硝酸盐还原为亚硝酸盐，生成的亚硝酸盐与 4-氨基苯磺酰胺和 N-（1-萘基）—1,2—二盐酸二氨基乙烷反应生成桃红色，在 540nm 处进行光度测量。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室仪器，均化器，消解容器，加热器，连续流动分析装置，还原柱，分光光度计。

3.2　主要试剂

所用水为 ISO 3696 中所述的纯度为 3 级的水，其它试剂为分析纯。

4mol/L 硫酸，0.375mol/L 氢氧化钠，氧化剂溶液，5mol/L 盐酸，0.1mol/L 盐酸，200mg/L 甘氨酸溶液，2mg/L 甘氨酸溶液，硫酸铜溶液，经硫酸铜溶液处理的镉粒，氯化铵，显色试剂，湿试剂。

1000mg/L、100mg/L、4mg/L 硝酸盐溶液。

4　过程简述

4.1　采样

用塑料或玻璃瓶子采样，尽快分析，或在 2～5℃保存，48 小时以内分析。

4.2　消解

吸取适量试样放入干净的消解容器中，加入氧化剂溶液，立即密封并充分混合。加热消解，然后冷却至室温，振摇消解容器，然后定量的将此溶液转移到一个 100mL 的容量瓶中，加水定容至刻度。

4.3　测试

需校准和做回收率实验、空白实验。

5　准确度与精密度

实验室间数据验证，回收率：甲基橙 35%～38%，叠氮化钠 7%～17%，其余化合物均在 72%～107%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11905-1：1997（E）

FHZHJSZISO0024 水质 氮的测定 燃烧氧化-化学发光法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-024

水质—氮的测定—燃烧氧化-化学发光法

1 适用范围

本方法适用于水中以游离氨、铵盐、亚硝酸盐、硝酸盐和有机含氮化合物形式存在的、在氧化条件下可转变成二氧化氮的氮的测定，包括硫酸铵、硝酸钾、硝酸钠、咖啡因、甘氨酸、尿素、烟酸、谷氨酸、硫氰酸盐、N—乙酰苯胺、1,6—己二胺、硝基苯酚、精氨酸、叠氮化钠、苯基腈、六氰合铁酸钾、六氰合亚铁酸钾、嘌呤、硝酸钙。本法适用于自然新鲜的水、饮用水、地表水、废水和处理过的污水中氮的测定。检出限是 0.5mg/L。

2 原理概要

含氮的样品在氧气中 1000℃下燃烧氧化成氮的氧化物。与臭氧反应生成电子激发态的二氧化氮 NO_2，用化学发光检测确定氮的浓度。

3 主要仪器和试剂

3.1 仪器

测定氧化结合氮的仪器（包括反应容器，自动进样器，样品均化装置，化学发光检测器，计算系统），均化器，过滤装置，注射器。

3.2 主要试剂

水要用 ISO 3696 中所述的纯度为 3 级的水，其它试剂为分析纯。

盐酸，氮的贮备溶液，氮的控制贮备溶液，99.7%（V/V）的氧气。

4 过程简述

4.1 采样

采样要有代表性，用玻璃或合适的塑料容器取样，尽快分析。可加入盐酸稳定样品，使 pH 值小于 2，保存在冰箱中 4±2℃，8 天内分析。

4.2 测试

需做校准和质量控制的测定。

5 准确度与精密度

实验室间数据验证，回收率：叠氮化钠 54%，其余化合物均在 92%～106%。

6 来源

国际标准化组织，ISO/TR 11905-2：1997（E）

FHZHJSZISO0025　水质 悬浮颗粒物的测定 玻璃丝滤纸过滤-称重法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-025

水质—悬浮颗粒物的测定—玻璃丝滤纸过滤-称重法

1　适用范围

本方法适用于原水、废水和排放物中的悬浮颗粒物的测定。

2　原理概要

使用真空或压力过滤装置，样品滤过一玻璃丝滤纸。然后滤纸在 105℃下干燥，通过称重测定滤纸上残留物的质量。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

真空或压力过滤装置，硼硅酸盐玻璃纤维滤纸，干燥箱，分析天平，干燥架。

3.2　主要试剂

悬浮液（自配标准物），纤维素悬浮液（校准用标准物）。

4　过程简述

4.1　采样

采样可参考 ISO 5667-2。最好用透明材料的瓶子采样。采样后尽快分析，不要加任何添加剂。

4.2　操作步骤

使样品达到室温。使一滤纸与周围的空气达到湿度的平衡，称重。将此滤纸放到过滤装置的漏斗中，将此装置与真空连接。剧烈的振摇采样瓶，立即一次性倒出适量的样品于一量筒中。过滤样品，用蒸馏水洗量筒并用这部分洗滤纸。用水洗漏斗内壁。滤纸基本干了之后，放掉真空，小心将滤纸从漏斗上取下，把滤纸放在干燥架上，放入干燥箱中在 105±2℃干燥 1～2 小时。将滤纸从炉中取出，将其与周围的空气达到平衡，称重。

5　来源

国际标准化组织，ISO 11923：1997（E）

FHZHJSZISO0026　水质 砷的测定 氢化物发生原子吸收光谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-026

水质—砷的测定—氢化物发生原子吸收光谱法

1　适用范围

本方法适用于饮用水、地下水、地表水中浓度在 1μg/L～10μg/L 的砷（包含有机砷）的测定。

2　原理概要

本方法是利用原子吸收测定砷化三氢热分解产生的砷。在本法的条件下，只有 As（Ⅲ）被定量的转化为氢化物。为了避免误差，在测定前，其它氧化态均要转化成 As（Ⅲ）。砷与四氢硼酸钠在盐酸介质下反应被还原为气态的砷化三氢。在 193.7nm 处测定吸光度。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室仪器，原子吸收光谱仪，氩气或氮气，玻璃器皿。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。

硫酸，盐酸，30%（*m*/*m*）的双氧水，氢氧化钠，四氢硼酸钠溶液，碘化钾-抗坏血酸溶液，砷贮备溶液。

4　过程简述

4.1　采样

采样参照 ISO 5667-1 和 ISO 5667-2。

用聚乙烯或硼硅酸盐玻璃容器采样，每 1000mL 水样中加入 20mL 盐酸。

4.2　前处理

有机砷化合物经消解可分解，若已知样品中无有机砷化物则可省略消解步骤。

4.2.1　消解

将 50mL 样品放入一圆底烧瓶中，加入 5mL 硫酸，5mL 双氧水，加热煮沸，收集冷凝液。当样品无色、不浑浊时，冷却烧瓶，将冷凝液倒回烧瓶中。

4.2.2　从 As（Ⅴ）还原到 As（Ⅲ）

继续在烧瓶中加入 20mL 盐酸和 4mL 碘化钾-抗坏血酸溶液，在 50℃温和加热 15min，冷却，定量的将其转移到 100mL 容量瓶中，加水到刻度。

4.3　测试

需校准和做空白实验。

5　准确度与精密度

实验室间数据验证，回收率 107%～109%，重复性标准偏差 0.084～0.572μg/L，重复性变异系数 3.9%～7.1%，重现性标准偏差 0.268～0.919μg/L，重现性变异系数 12%～19%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 11969：1996（E）

FHZHJSZISO027　水质 亚硝酸盐中的氮 硝酸盐中的氮及二者总氮的测定 流动分析光度检测法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-027

水质—亚硝酸盐中的氮硝酸盐中的氮及二者总氮的测定—流动分析光度检测法

1　适用范围

本方法适用于不同类型的水（如地下水、饮用水、地表水和废水）中亚硝酸盐、硝酸盐中的氮或二者总氮的测定。其中亚硝酸盐中的氮的浓度在 0.01mg/L～1mg/L，总氮浓度在 0.2mg/L～20mg/L。

2　原理概要

总氮的测定：使用流动注射分析，样品注入连续流动的缓冲溶液中与之混合。样品中的硝酸盐被金属镉还原为亚硝酸盐。然后连续流动的硫酸溶液也被掺入。原有的亚硝酸盐和还原产生的亚硝酸盐在酸溶液中使磺胺重氮化，生成重氮盐，此重氮盐再与 N—（1—萘基）乙二胺偶合成红色染料。

亚硝酸盐中的氮：亚硝酸盐中氮的测定省去了镉还原的步骤，直接进行重氮化和偶合反应。

硝酸盐中的氮：通过总氮与亚硝酸盐中的氮的质量浓度的差值算出。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室仪器，流动注射装置，连续流动分析，容量瓶，移液管，烧杯，注射器，膜滤器，pH 电极。

3.2　主要试剂

磷酸，磺胺，N—（1—萘基）乙二胺二氯化氢，亚硝酸钠，硝酸钾，咪唑或氯化铵，37%的盐酸，1mol/L 的盐酸，硫酸铜溶液，聚十二烷乙二醇酯，镉粒，0.25mol/L 咪唑贮备溶液，载体或稀释溶液，硫酸铜缓冲溶液。

4　过程简述

4.1　采样

如果只测定亚硝酸盐中的氮或者要测定硝酸盐中的氮而亚硝酸盐的浓度在硝酸盐浓度的工作范围内，则用玻璃瓶或聚乙烯瓶采样。

如果只测定总氮或样品中亚硝酸盐和硝酸盐的浓度在总氮的工作范围以下，则使用聚乙烯或聚四氟乙烯的容器，用盐酸酸化样品至 pH 为 2 左右，在 2～5℃保存，24 小时内分析。

4.2　制备、活化、检查镉还原器

4.3　测试

在测试亚硝酸盐之前，让试剂溶液连续流过流动装置 10 分钟。

在测试总氮之前，让试剂溶液不经过镉还原器流过流动装置 10 分钟之后再流经镉还原器流过流动装置 10 分钟。当基线不再漂移时，装置即准备好了。

需校准和监测试剂空白。

5　来源

国际标准化组织，ISO 13395：1996（E）

FHZHJSZISO0028　水质 酚指数的测定 萃取-流动分析法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-028

水质—酚指数的测定—萃取-流动分析法

1　适用范围

本方法适用于不同来源的水（如地下水、地表水、渗出水、废水）中质量浓度在 0.01mg/L～1mg/L 的酚指数的测定。

2　原理概要

样品被注入一个连续流动的载体流中与连续流动的 4-氨基安替比林和过氧化二硫酸钾溶液混合。样品中的酚类化合物被过氧化二硫酸钾氧化，生成的醌与 4-氨基安替比林反应，生成有色的缩合产物。此产物经过一个流动萃取装置从液相中被萃取到氯仿中，氯仿相被分离后，有机相的吸光度用分光计在 470nm～475nm 分光测定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

流动注射分析装置，连续流动分析，刻度烧瓶，移液管，膜滤器，pH 测量装置。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。水为 ISO 3696 中所述的一级水。

氢氧化钾，碳酸氢钠，4-氨基安替比林，过氧化二硫酸钾，苯酚，硼酸，96%的乙醇，100%的 2-丙醇，硫酸，50%（m）的盐酸，氯仿。

4　过程简述

4.1　采样

用玻璃或聚四氟乙烯的容器采样，采样后立即分析，或用硫酸（或盐酸）调节 pH 至 2 左右，在 2～5℃暗处保存，24 小时内分析。

4.2　测试前的准备

在测试之前用载体溶液、4-氨基安替比林溶液、过氧化二硫酸钾溶液、氯仿溶液连续流过流动分析装置，待基线平稳，进行基线调零。

4.3　测试

需校准和做空白实验。

5　准确度精密度

经多个实验室间地表水和废水的测试数据验证：连续流动分析法：回收率 84%～101%，重复性标准偏差 0.77～11.1μg/L，重复性变异系数 1.2%～10.8%，重现性标准偏差 1.8～273μg/L，重现性变异系数 3.32%～56.2%。流动注射分析法：回收率 82%～112%，重复性标准偏差 1.7～33.3μg/L，重复性变异系数 2.11%～5.94%，重现性标准偏差 1.81～267μg/L，重现性变异系数 4.28%～44.5%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 14402：1999（E）

FHZHJSZISO0029　水质 酚指数的测定 蒸馏-流动分析法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-029

水质—酚指数的测定—蒸馏-流动分析法

1　适用范围

本方法适用于不同来源的水（如地下水、地表水、渗出水、废水）中质量浓度在 0.01mg/L～1mg/L 的酚指数的测定。

2　原理概要

样品被注入一个连续流动的载体流中，与磷酸混合，并在 pH 值为 1.4 下在管道内蒸馏。然后含有挥发酚类化合物的蒸汽的馏出液与连续流动的 4-氨基安替比林和铁氰化钾溶液混合。馏出物中的酚类化合物被亚铁氰化钾氧化，生成的醌与 4-氨基安替比林形成黄色缩合产物，此缩合产物可在流动分光仪中 505nm～515nm 下用光谱测定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

流动注射分析装置，连续流动分析，刻度烧瓶，移液管，膜滤器，pH 测量装置。

3.2　主要试剂

85%的磷酸，铁氰化钾，氯化钾，表面活性剂，蒸馏试剂，载体溶液，4-氨基安替比林溶液。

4　过程简述

4.1　采样

参照 ISO 5667-3 或 FHZHJSZISO028。

4.2　测试前的准备

加热流动分析装置中的蒸馏浴锅至 155℃，开始注入水和蒸馏试剂。待蒸馏装置的浓缩器的器壁上形成均匀的缩合物，就开始连续的注入 4-氨基安替比林溶液和铁氰化钾溶液流过流动分析装置，代替水的注入。等待基线稳定，进行基线调零。

4.3　测试

需校准和做空白实验。

5　准确度与精密度

经多个实验室间地表水和废水的测试数据验证：连续流动分析法：回收率 84%～107%，重复性标准偏差 1.13～20.3μg/L，重复性变异系数 1.69%～5.08%，重现性标准偏差 3.85～149μg/L，重现性变异系数 3.69%～80.8%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 14402：1999（E）

FHZHJSZISO0030　水质 总氰化物 游离氰化物的测定 连续流动分析法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-030

水质—总氰化物和游离氰化物的测定—连续流动分析法

1　适用范围

本方法适用于不同类型的水（地下水、饮用水、地表水、浸取液、废水）中浓度（以氰离子计）大于 3μg/L 的氰化物的测定。连续流动分析法适用的质量浓度范围为 10μg/L～100μg/L。

2　原理概要

总氰化物浓度的测定：络合氰化物在连续流动中被紫外光分解。用一个 UV-B 灯（312nm）和一个硼硅玻璃分解螺旋管滤掉 290nm 的紫外光，这样防止硫氰酸盐转变成氰化物。或者使用一个长波的紫外灯，它不会发射 290nm 以下的光，并配有石英玻璃或聚四氟乙烯的分解螺旋管。pH 为 3.8 时存在的氰化氢在 125℃管道内蒸馏时被分离，或使用一疏水膜在 30℃经气体扩散分离。然后氰化氢通过氰化物与氯胺-T 反应生成氯化氰的反应进行光度测定。它与吡啶-4-碳酸和 1,3—二甲基巴比土酸反应产生红色染料。

游离氰化物浓度的测定：测定游离氰化物时紫外灯要关闭，在 pH 为 3.8 蒸馏分离氰化氢时，在样品流中加入硫酸锌溶液，使铁氰化物以铁氰化锌的形式沉淀下来。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室仪器，蒸馏法所用的连续流动分析装置，气体扩散法所用的连续流动分析装置，容量瓶，醋酸铅试纸，吸移管，烧杯，膜滤器，pH 值测量装置。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。水为 ISO 3696 所述的一级水，12mol/L, 1mol/L, 0.1mol/L 的盐酸，2.5mol/L, 1.0mol/L, 0.1mol/L, 0.01mol/L 的氢氧化钠溶液，表面活性剂（聚氧乙烯十二烷基醚），一水柠檬酸，七水硫酸锌，邻苯二甲酸氢钾，三水氯胺-T，1,3—二甲基巴比土酸，吡啶-4-碳酸，铁氰酸钾，铁氰化钾，氰化钾，四氰合锌酸钾，蒸馏和气体扩散法所用缓冲剂（PH=3.8），硫酸锌溶液（蒸馏法用），光度检测用缓冲溶液，显色剂，抗坏血酸，粉状碳酸铅。

4　过程简述

4.1　采样准备

用氢氧化钠溶液将水样的 pH 值调至 12。采样后尽快分析。

4.2　干扰物的处理

4.2.1　氧化剂

采样后立即处理样品，用碘化钾-淀粉试纸测试样品，呈蓝色说明需要处理。加入抗坏血酸，每次加少量，直至样品在试纸上无颜色，然后在每 1000mL 样品中加 0.6g 抗坏血酸。

4.2.2　硫化物

若样品滴在醋酸铅试纸上表明有硫化物，取比测氰所需量多 25mL 的稳定的样品，用粉状的碳酸铅处理。重复操作直至处理过的样品溶液不使醋酸铅试纸变黑。用干燥的滤纸将溶液滤至一干燥的烧杯中，用滤液进行分析。

4.3　测试

需校准和做空白实验。

5　准确度与精密度

经多个实验室间饮用水、废水、地表水的测试数据验证，游离氰化物的回收率 91%～105%，重现性标准偏差 2.50～4.98μg/L，重现性变异系数 6.48%～20.3%，重复性标准偏差 0.428～0.916μg/L，重复性变异系数 1.53%～2.96%。

总氰化物的回收率 81%～97%，重现性标准偏差 3.91～16.2μg/L，重现性变异系数 8.09%～

28.1%，重复性标准偏差 0.535～0.971μg/L，重复性变异系数 1.26%～2.17%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 14403：2002（E）

FHZHJSZISO0031　水质 锂钠铵钾锰钙镁锶钡离子的测定 离子色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-031

水质—锂、钠、铵、钾、锰、钙、镁、锶、钡离子的测定—离子色谱法

1　适用范围

本方法适用于测定饮用水、地表水、废水中的 Li^+ 、Na^+ 、NH_4^+ 、K^+ 、Mn^{2+} 、Ca^{2+} 、Mg^{2+} 、Sr^{2+} 、Ba^{2+}。检测范围：Li^+ 0.01～1mg/L，Na^+ 0.1～10mg/L，NH_4^+ 0.1～10mg/L，K^+ 0.1～10mg/L，Mn^{2+} 0.5～50mg/L，Ca^{2+} 0.5～50mg/L，Mg^{2+} 0.5～50mg/L，Sr^{2+}0.5～50mg/L ，Ba^{2+}1～100mg/L。

2　原理概要

液相色谱利用分离柱分离。低容量的阳离子交换器作固定相，一元和二元酸的溶液作流动相。

这些阳离子利用电导率来检测。洗提液要有足够低的电导率，所以电导检测器常与一抑制装置相联合（如阴离子交换剂），此抑制装置能降低洗提液的电导率，并将分离后的阳离子转变成其相应的基值。

在没有化学抑制的电导检测中，离子当量电导率之间的差值在经过柱子后被直接测定。此差值要尽量高，检测池的温度变化范围要稳定在±0.1℃。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室仪器，离子色谱装置（包括洗提液储蓄器，适用于高效液相色谱的泵，进样装置，前置柱，分离柱，电导率检测器，记录装置，萃取柱或非极性柱）。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，所用水的电导率应小于 0.01mS/m，不含粒径大于 0.45μm 的颗粒物。

DL-2,3—二氨基丙酸—盐酸（DAP），7.7mol/L 盐酸溶液，甲磺酸（≥99%），吡啶-2,6—二羧酸（PDH），酒石酸，1mol/L 硝酸，硝酸锂，硝酸钠，氯化铵，硝酸钾，四水硝酸锰，四水硝酸钙，六水硝酸镁，硝酸锶，硝酸钡，洗提液，阳离子校准溶液。

4　过程简述

4.1　采样

采样参考 ISO 5667-1，ISO 5667-2，ISO 5667-3。只能用聚乙烯容器采样。

4.2　样品的前处理

采样后，用膜滤器过滤，并用硝酸调节其 pH 值至 3±0.5。采样后尽快分析。

4.3　测试

5　准确度与精密度

经多个实验室间的数据验证，重现性标准偏差 0.004～11.460mg/L，重现性变异系数 3.1%～51.4%，重复性标准偏差 0.002～4.951mg/L，重复性变异系数 1.2%～9.0%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 14911：1998（E）

FHZHJSZISO0032　水质 溴酸盐的测定 离子色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-032

水质—溶解溴酸盐的测定—离子色谱法

1　适用范围

本方法适用于水（饮用水、原水、地表水、部分处理过的水或游泳池的水）中溶解溴酸盐的测定。经过适当的前处理，如除去氯化物、硫酸盐、金属，预浓缩或蒸馏，测定范围为0.5μg/L～1000μg/L。

2　原理概要

使用阳离子交换器除去臭氧、固体、氯化物、硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、金属。

离子色谱分离溴酸盐是利用分离柱或经过浓缩柱，阴离子交换树脂作固定相，一元和二元弱酸盐的溶液作流动相。使用有化学抑制的电导检测器。溴酸盐的浓度在全过程进行校准后测定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

常规实验室仪器，离子色谱装置，萃取柱。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，水要用 ISO 3695 所述的一级水。

碳酸氢钠，碳酸钠，十水四硼酸钠，硼酸，溴酸钾，0.1mol/L 硝酸，硫酸，1,2—乙二胺，洗提液，再生溶液。

4　过程简述

4.1　采样

采样及样品保存程序参考 ISO 5667-1，ISO5667-2，ISO 5667-3。用聚乙烯的容器采样，采样后立即除去臭氧。样品保存在 2～6℃，聚乙烯容器中，待分析。

4.2　样品的前处理

除去溶解的硫酸盐、氯化物、碳酸盐、碳酸氢盐和金属。

4.3　测试

5　准确度与精密度

多个实验室间合成水、总硬度高的深井水、低硬度的水、用活性炭处理过的水的测试数据验证，回收率 92.4%～96.1%，重现性标准偏差 0.225～1.411μg/L，重现性变异系数 4.1%～19.9%，重复性标准偏差 0.167～0.498μg/L，重复性变异系数 3.1%～8.5%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 15061：2001（E）

FHZHJSZISO0033　水质 无机元素的测定 王水消化法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-033

水质—无机元素的测定—王水消化法

1　适用范围

本方法是用王水作消化剂从水样中提取痕量元素。本方法适用于各类水，其中水中悬浮颗粒物浓度小于 20g/L，总有机物浓度（以碳表示）小于 5g/L。

王水消化法适用于释放水样中 Ag、Al、As、B、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Ti、V、Zn，不适用于耐火化合物（如 SiO_2、TiO_2、Al_2O_3）的消化。

2　原理概要

在一定温度下用王水消化待测试样。温度最低为沸点温度，最高为 175℃。在沸点温度的最短消解时间为 120min，最长消解时间为最短消解时间的四倍。通过对流，最短时间和最长时间在温度到沸点温度以上后，温度每升高 15℃即减半。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

消化容器，蒸汽回收装置，挥发组分捕集器，加热装置，滤纸，防沸颗粒剂或粗糙玻璃珠，容量瓶，吸移管。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。水要用 ISO 3696 中所述的一级水。

12.0mol/L 的盐酸，15.8mol/L 的硝酸，防沫剂（如正十二烷）。

4　过程简述

4.1　采样

样品的采集和保存步骤参照 ISO 5667-3。

从充分振摇的均一的水样中取出 25.0±0.1mL 做消化。

4.2　准备

酸洗消化装置。在消化容器中加入 25.0±0.1mL 试样，加入盐酸，再加入硝酸，此混合物的沸点为 103℃，试样与王水的体积比约为 3。等待可观察到的反应停止。

4.3　消化

4.3.1　在开放系统中消化

将消化容器连接到蒸汽回收装置上，连接挥发组分捕集器。将消化装置放到加热装置中，升温到沸点，保持沸腾至少 120min。消化完成后，将消化容器冷却。

4.3.2　在封闭系统中消化

将消化容器加盖，称重。将消化容器放到加热装置中，缓慢升温至沸点与 175℃之间温度 T_d。保持消化至少 10min，最多 480min。消化完成后，将消化容器冷却。称量消化容器重量，在通风橱中打开盖子，通气。

4.4　样品转移

将样品慢慢的倒入一酸洗过的容量瓶中，用水洗消化容器，把洗液倒入容量瓶中，在加入所需试剂后定容至刻度，待分析。

5　来源

国际标准化组织，ISO 15587-1：2002（E）

FHZHJSZISO0034　水质 无机元素的测定 硝酸消解法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-034

水质—无机元素的测定—硝酸消解法

1　适用范围

本方法是用硝酸作消化试剂从水样中提取痕量元素。本法适用于各类水，其中水中悬浮颗粒物质量浓度小于 20g/L，总有机碳浓度（以碳表示）小于 5g/L。

硝酸消化适用于释放水样中 Al、As、B、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Se、Sr、Ti、V、Zn，不适用于释放 Sb、Sn，不适用于耐火化合物（如 SiO_2、TiO_2、Al_2O_3）的消化。

2　原理概要

试样在一定温度下用硝酸消化，温度至少在沸点温度，最高在 175℃，在沸点温度的最短消化时间为 120min，最长消化时间为最短消化时间的四倍。通过对流，最短消化时间和最长消化时间在温度到沸点温度以上后，温度每升高 15℃即减半。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

消化容器，蒸汽回收装置，挥发组分捕集器，加热装置，滤纸，防沸颗粒剂或粗糙玻璃珠，容量瓶，吸移管。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。水要用 ISO 3696 中所述的一级水。

15.8mol/L 的磷酸，防沫剂（如正十二烷），氨溶液。

4　过程简述

4.1　采样

参照 ISO 5667-3 处理和保存样品。

从充分振摇的均一的水样中取出 25.0±0.1mL 做消化。

4.2　准备

酸洗消化装置。在消化容器中加入 25.0±0.1mL 试样，加入 6.25±0.1mL 硝酸，此混合物的沸点为 103℃，等待可观察到的反应停止。

4.3　消化

4.3.1　在开放系统中消化

将消化容器连接到回收装置上，连接挥发组分捕集器。将消化容器放到加热装置中，升温至沸点，保持沸腾至少 120min。消化完成后，将消化容器冷却。

4.3.2　在封闭系统中消化

将消化容器加盖，称重。将消化容器放到加热装置中，缓慢升温至沸点与 175℃之间的温度 T_d。消化完成后，将消化容器冷却。称量消化容器重量，在通风橱中打开盖子，通气。

4.4　样品转移

将样品慢慢的倒入一酸洗过的容量瓶中，用水洗消化容器，把洗液倒入容量瓶中。定容，待分析。

5　来源

国际标准化组织，ISO 15587-2：2002（E）

FHZHJSZISO0035　水质 氯化物的测定 流动分析光度检测法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-035

水质——氯化物的测定——流动分析光度检测法

1　适用范围

本方法适用于水和废水中浓度在 1mg/L～1000mg/L 的氯化物的测定。用电位检测的方法也适用于浑浊或有色样品。

2　原理概要

在使用流动注射分析时，样品通过进样阀被注入连续流动的载体流（水）中；在使用连续流动分析时，利用蠕动泵将样品压入载体流中。根据样品的浓度，用水稀释样品。蠕动泵也将硫氰酸汞-硝酸铁溶液压入，并与样品混合，氯化物释放出的硫氰酸盐与三价铁离子反应生成红色的硫氰酸铁络合物。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

流动注射分析装置，连续流动分析装置，烧瓶，吸移管。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。水为 ISO 3696 中所述的一级水。

硫氰酸汞，甲醇，65%的硝酸，九水硝酸铁，氯化钠，30%的双氧水，聚乙二醇十二烷基醚。

4　过程简述

4.1　采样

将样品保存在玻璃或塑料容器中。

4.2　测试

需校准和检验试剂空白。

5　准确度与精密度

多个实验室间地表水、工业废水的数据验证：

连续流动分析法，回收率 95%～97%，重复性标准偏差 1.311～29.15mg/L，重复性变异系数 0.75%～0.95%，重现性标准偏差 3.131～85.78mg/L，重现性变异系数 2.20%～2.28%。

流动注射分析法，回收率 95%～96%，重复性标准偏差 1.087～25.6mg/L，重复性变异系数 0.66%～0.80%，重现性标准偏差 3.279～68.99mg/L，重现性变异系数 1.77%～2.41%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 15682：2000（E）

FHZHJSZISO0035　水质 氯化物的测定 流动分析光度检测法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-035

水质——氯化物的测定——流动分析光度检测法

1　适用范围

本方法适用于水和废水中浓度在 1mg/L～1000mg/L 的氯化物的测定。用电位检测的方法也适用于浑浊或有色样品。

2　原理概要

在使用流动注射分析时，样品通过进样阀被注入连续流动的载体流（水）中；在使用连续流动分析时，利用蠕动泵将样品压入载体流中。根据样品的浓度，用水稀释样品。蠕动泵也将硫氰酸汞-硝酸铁溶液压入，并与样品混合，氯化物释放出的硫氰酸盐与三价铁离子反应生成红色的硫氰酸铁络合物。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

流动注射分析装置，连续流动分析装置，烧瓶，吸移管。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。水为 ISO 3696 中所述的一级水。

硫氰酸汞，甲醇，65%的硝酸，九水硝酸铁，氯化钠，30%的双氧水，聚乙二醇十二烷基醚。

4　过程简述

4.1　采样

将样品保存在玻璃或塑料容器中。

4.2　测试

需校准和检验试剂空白。

5　准确度与精密度

多个实验室间地表水、工业废水的数据验证：

连续流动分析法，回收率 95%～97%，重复性标准偏差 1.311～29.15mg/L，重复性变异系数 0.75%～0.95%，重现性标准偏差 3.131～85.78mg/L，重现性变异系数 2.20%～2.28%。

流动注射分析法，回收率 95%～96%，重复性标准偏差 1.087～25.6mg/L，重复性变异系数 0.66%～0.80%，重现性标准偏差 3.279～68.99mg/L，重现性变异系数 1.77%～2.41%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 15682：2000（E）

FHZHJSZISO0036　水质 氯化物的测定 流动分析电位检测法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-036

水质——氯化物的测定——流动分析电位检测法

1　适用范围

本方法适用于水和废水中浓度在 1mg/L～1000mg/L 的氯化物的测定。用电位检测的方法也适用于浑浊或有色样品。

2　原理概要

使用流动注射分析，样品通过进样阀进入载体流中。使用连续流动分析，样品与载体流混合。含有样品的载体流与缓冲溶液混合，用一个氯离子选择电极测定氯离子。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

流动分析装置，烧瓶，吸移管。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯。水为 ISO 3696 中所述的一级水。

硝酸钾，溴酸钾，1mol/L 硝酸，FIA 所用载体溶液，FIA 所用离子强度调节缓冲溶液，CFA 所用离子强度调节缓冲溶液。

4　过程简述

4.1　采样

将样品保存在玻璃或塑料容器中。

4.2　测试

在分析之前，用泵压入所需溶液 10min，稳定基线。基线无漂移后，系统即准备好了。

5　准确度与精密度

多个实验室间地表水、工业废水的验证数据如下：

回收率为 94.8%～95%，重复性标准偏差 1.816～43.69mg/L，重复性变异系数 1.12%～1.34%，重现性标准偏差 4.014～109.7mg/L，重现性变异系数 2.82%～2.97%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 15682：2000（E）

FHZHJSZISO0037　水质 苯氧基链烷除草剂（包括苯达松和羟基苯腈）的测定 固相萃取衍生气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-037

水质—苯氧基链烷除草剂（包括苯达松和羟基苯腈）的测定—固相萃取衍生气相色谱法

1　适用范围

本法适用于地下水和饮用水中质量浓度大于 50ng/L 的苯氧基链烷酸的测定。包括 2,4—二氯苯氧乙酸、2 甲 4 氯丙酸、滴丙酸、2 甲 4 氯（MCPA）、MCPB、2,4,5—三氯苯氧乙酸、苯达松、4—（2,4—二氯苯氧）—丁酸、溴草腈、涕丙酸。

2　原理概要

酸化后，物质富集在固相吸收物质上，用溶剂洗脱，用重氮甲烷甲基化，然后用质谱检测气相色谱测定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

使用玻璃或不锈钢容器。

平底烧瓶，量筒，滤筒，真空泵和压力调节装置，管瓶，容量瓶，毛细管气相色谱，毛细管柱，玻璃纤维滤纸，pH 计，注射器，制备重氮甲烷的装置。

3.2　主要试剂

气相色谱和质谱所用工作气体，99.996%（V/V）氮气，2mol/L 盐酸，乙醚，乙醇，10%（V/V）乙酸，6mol/L 氢氧化钠溶液，洗脱溶剂（丙酮或甲醇），甲醇，60%（V/V）的氢氧化钾溶液，N—甲基—N—亚硝基—4—甲苯磺酰胺，固相吸收物质，内标物，重氮甲烷溶液。

4　过程简述

4.1　采样

采样参照 ISO 5667-1，ISO 5667-2，ISO 5667-3。

使用彻底清洁过的、棕色的、平底玻璃烧瓶采样，用待测水装满瓶子，采样后尽快处理分析。

4.2　试样的固相吸收和衍生

4.2.1　活化吸收物质 RP-C18

4.2.2　富集和衍生

4.2.3　重氮甲烷的衍生

4.3　测试

需校准和做空白实验。

5　准确度与精密度

经多个实验室饮用水、地下水测试数据验证，回收率为 106.4%～117.8%，重现性标准偏差 0.021～0.080μg/L，重现性变异系数 14.0%～23.1%，重复性标准偏差 0.004～0.021μg/L，重复性变异系数 6.8%～12.8%。

6　来源

国际标准化组织，ISO 15913：2000（E）

FHZHJSZISO0038　水质 络合剂的测定 气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-038

水质—络合剂的测定—气相色谱法

1　适用范围

本方法适用于饮用水、地下水、废水中浓度范围在 0.5μg/L～200μg/L 的可溶有机络合剂的测定（采样体积 50mL～100mL）。包括 EDTA、NTA、DTPA、MGDA、β—ADA、1,3—PDTA。

2　原理概要

用甲醛稳定试样，加入盐酸或甲酸蒸发至干。络合剂酯化成正丙基、异丙基或正丁基酯。加入水，用正己烷萃取酯，用气相色谱分离，用氮检测器或质谱鉴定。

在整个过程中使用 1,2—二氨基丙烷—N N N′N′—四乙酸（DPTA）作为内标物测定 EDTA、DPTA 和 1,3—PDTA。当使用氮检测器时，使用十七烷腈或十八烷腈作为气相色谱的控制标准（control standard），如果用质谱检测，则用 1—氯十四烷作控制标准。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

只能用玻璃容器。

超声波池，蒸发用的加热块，可调氮气流量的汽提装置，旋转式汽化器，加热装置，吸移管，带聚四氟乙烯隔膜的单向管瓶，烧杯，有质谱检测器的气相色谱，有氮检测器的气相色谱，气相色谱的毛细管柱，微升注射器，烧瓶，量筒，电导率检测装置，微分离器。

3.2　主要试剂

水要用去离子水或 ISO 3696 中所述的一级水。

气相色谱和质谱所用的气，正丙醇、异丙醇或正丁醇，乙酰氯，酯化试剂。（≥99%）次氨基三乙酸（NTA），（≥99%）乙二胺四乙酸（EDTA），（≥99%）二亚乙基三胺五乙酸（DTPA），甲基甘氨酸二乙酸（MGDA），β—丙氨酸二乙酸（β—ADA），（≥99%）1,3—丙烯二次氨基四乙酸（1,3—PDTA），（>98%）1,2—二氨基丙烷—N N N′N′—四乙酸（DPTA），（>98%）十八烷基腈，（>98%）十七烷基腈，（>98%）1—氯十四烷，37%的甲醛溶液，正己烷，无水硫酸钠，1mol/L 氢氧化钠溶液，5mol/L 盐酸，1mol/L 盐酸，50%（V/V）甲酸溶液。

4　过程简述

4.1　采样

采样参照 ISO 5667-1 和 ISO 5667-2。

用玻璃或塑料瓶子取样。为了防止一些络合剂生物降解造成的损失，应在采样后立即加入甲醛溶液。

4.2　样品的前处理

测试样品的 DOC 和电导率。加入内标物 DPTA。将 50mL～100mL 的样品蒸干，残留物用盐酸或甲酸溶解，定量的转移到 12mL 的管瓶中。将酸化的样品在通有连续氮气流的条件下蒸干。

4.3　样品的酯化

4.4　测试

用气相色谱进行测定。需校准和做空白实验。

5　来源

国际标准化组织，ISO/DIS 16588

FHZHJSZISO0039　水质 汞的测定 氯化亚锡还原汞齐化富集法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-039

水质—汞的测定—氯化亚锡还原汞齐化富集法

1　适用范围

本法适用于水（如地下水、地表水、废水）中浓度在 0.01μg/L～1μg/L 范围的汞的测定。

2　原理概要

汞被氯化亚锡还原成元素态，被惰性气体流携带经过一大面积的贵金属表面，如金/铂网，汞被吸收。快速加热吸附剂汞即被释放出来，然后由载气流带入吸收池，在 253.7nm 测量吸光度。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

原子吸收分光计，放射源，带汞齐附件的汞装置。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，水要用二次蒸馏水。

硝酸，硫酸，盐酸，高锰酸钾溶液，重铬酸钾溶液，过硫酸钾，盐酸羟胺溶液，氯化亚锡溶液，氧化汞。

4　过程简述

4.1　采样

采样和样品的前处理参照 ISO 5667-1、ISO 5667-2、ISO 5667-3。

用硼硅酸盐玻璃、石英、聚砜、全氟乙烯—六氟丙烯共聚物的容器采样。

样品的 pH 值需在 1 左右，并呈现黄橙色表明重铬酸盐过量。

4.2　用高锰酸盐和过硫酸盐消化

4.3　测试

用校准曲线法或标准加入法分析。

5　来源

国际标准化组织，ISO/FDIS 16590：2000（E）

FHZHJSZISO0040　水质 汞的测定 四硼氢化钠还原汞齐化富集法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-040

水质—汞的测定—四硼氢化钠还原汞齐化富集法

1　适用范围

本法适用于水（如地下水、地表水、废水）中浓度在 0.01μg/L～1μg/L 范围的汞的测定。

2　原理概要

汞被四硼氢化钠还原成元素态，与释放出的氢一起被惰性气体流携带经过一大面积的贵金属表面，比如金/铂网，汞被吸收。快速加热吸附剂汞即被释放出来，然后由载气流带入吸收池，在 253.7nm 测量吸光度。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

原子吸收分光计，放射源，带汞齐附件的汞装置。

3.2　主要试剂

所用试剂均为分析纯，水要用二次蒸馏水。

硝酸，硫酸，盐酸，高锰酸钾溶液，重铬酸钾溶液，过硫酸钾，盐酸羟胺溶液，氧化汞，氢氧化钠，高氯酸镁，四硼氢化钠（$NaBH_4$），九水硝酸铁。

4　过程简述

4.1　采样

采样和样品的前处理参照 ISO 5667-1、ISO 5667-2、ISO 5667-3。

用硼硅酸盐玻璃、石英、聚砜、全氟乙烯—六氟丙烯共聚物的容器采样。

样品的 pH 值需在 1 左右，并呈现黄橙色表明重铬酸盐过量。

4.2　消化

用高锰酸盐和过硫酸盐消化

4.3　测试

用校准曲线法或标准加入法分析，同 FHZHJSZISO039。

5　来源

国际标准化组织，ISO/FDIS 16590：2000（E）

FHZHJSZISO0041 水质 有机植物调节剂的测定 薄层色谱法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-041

水质—有机植物调节剂的测定—薄层色谱法

1 适用范围

本方法适用于饮用水中浓度大于 0.05μg/L 的植物调节剂及其降解产物的测定。包括甲草胺、莠去津、毒虫畏、绿麦隆、氰乙酰肼、2,4—D、MCPA、metazachlor、秀草隆、甲氧毒草安、甲氧隆、灭草隆、对硫磷、喷达曼萨林、丙唑嗪、另丁津、西玛津、2,4,5—T、特丁津、氟乐灵、烯菌酮。

2 原理概要

水样中的物质在 RP-C18 上经固-液萃取，用溶液洗脱，然后用高效薄层色谱分离，在不同的紫外波长下用漫反射测量装置测定。

3 主要仪器和试剂

3.1 仪器

使用玻璃的、不锈钢的或聚四氟乙烯的容器。

平底烧瓶，量筒，容量瓶，pH 计，真空或过压装置，滤筒，带塞玻璃容器，硼硅酸玻璃纤维滤纸，洗出液的蒸馏装置，微升注射器，TLC 展开室，加热装置，干燥器，点样器，AMD 装置，紫外扫描器。

3.2 主要试剂

水、溶剂、试剂的纯度要足够高，不含有干扰待测化合物、有紫外吸收的物质。

1mol/L 盐酸，1mol/L 氢氧化钠溶液，25%(w)氨溶液，气体（如高纯氮气），98%～100%的甲酸，溶剂（如丙酮，乙腈，二氯甲烷，3,3—二甲基—2—氧正丁烷，乙酸乙酯，己烷，甲醇，2—丙醇），RP-C18 吸着剂，预涂布的高效薄层色谱塔板。

4 过程简述

4.1 采样

采样参照 ISO 5667-1、ISO 5667-2、ISO 5667-3。

用彻底清洗过的、棕色平底烧瓶采样，采样后尽快萃取。

4.2 萃取

量取 1000mL 水样，用盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值在 6～8。将水样在 3～15 mL/min 的流速下经过 1g 的吸附剂。干燥吸着剂（如在氮气或空气流中）。干燥的程度对回收率影响很大。

4.3 洗脱和富集

用溶剂洗脱吸着剂。小心的浓缩洗出液。

4.4 测试

需校准和做空白监测。

5 准确度与精密度

实验室间饮用水、生水的测试数据验证，回收率为 71.4%～117.3%，重现性标准偏差 0.0105～0.0557μg/L，重现性变异系数 9.2%～31.2%，重复性标准偏差 0.0089～0.0198μg/L，重复性变异系数 4.7%～14.2%。

6 来源

国际标准化组织，ISO/TS 11370：2000（E）

FHZHJSZISO0042　水质 硝基苯酚的测定 固相萃取气相色谱质谱联用法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-042

水质—硝基苯酚的测定—固相萃取气相色谱质谱联用法

1　适用范围

本方法适用于饮用水、地下水、地表水中质量浓度大于 0.5μg/L 的硝基苯酚的测定。包括 2—硝基苯酚、3—硝基苯酚、3—硝基苯酚、4—甲基—2—硝基苯酚、3—甲基—4—硝基苯酚、5—甲基—2—硝基苯酚、3—甲基—2—硝基苯酚、2,4—二硝基苯酚、2,5—二硝基苯酚、2,6—二硝基苯酚、2,4—二硝基—6—甲基苯酚、2,6—二甲基—4—硝基苯酚、2,4—二氯—6—硝基苯酚、2,6—二氯—4—硝基苯酚。

2　原理概要

对酸化后的样品进行固相萃取，然后用溶剂洗脱，用重氮甲烷衍生，气相色谱和质谱测定。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

使用玻璃或不锈钢的容器。

带玻璃塞的棕色平底烧瓶，滤筒，真空或压力装置，量瓶，制备重氮甲烷的装置（包括双颈圆底烧瓶，过滤漏斗，蒸馏柱，蒸馏头，冷凝器，吸收重氮甲烷的烧瓶，安全瓶），毛细管柱气相色谱，注射器，毛细管柱，玻璃纤维滤纸。

3.2　主要试剂

水要用二次蒸馏的水。

气相色谱和质谱所用气体，高纯氮气（≥99.996%，V/V），2mol/L 盐酸，二乙基醚，氢氧化钾，乙醇，N—甲基—N—亚硝基—4—甲苯磺酰胺，乙酸，溶剂（丙酮，甲醇，乙酸乙酯），甲基化的酚，参比物，内标物（2,4—二溴苯酚，2,6—二溴苯酚，2,3,6—三氯苯酚，2,4,6—三溴苯酚，四种之中选两种）。

4　过程简述

4.1　采样

采样参照 ISO 5667-1、ISO 5667-2、ISO 5667-3。

用仔细清洗过的棕色平底玻璃烧瓶采样，加入 2mL 盐酸。样品 pH 值应小于 2。

4.2　固相富集

4.2.1　活化柱子

加入 3mL 乙酸乙酯，等 5 分钟，使其变干，加入 3mL 甲醇，不要使其变干，用 10mL 水代替甲醇，酸化至 pH 值为 2，不要让柱子变干。

4.2.2　富集

活化柱子后立即富集。将一定体积的样品以 3mL/min～5mL/min 的流速流过柱子，用水洗吸着剂，酸化至 pH 值为 2，用氮气干燥。

4.2.3　洗脱

用 2mL 乙酸乙酯洗脱，每隔 1 分钟加入少量溶剂。在室温下用氮气浓缩洗出液至 0.5mL。

4.3　用重氮甲烷衍生

加入足量的重氮甲烷溶液，塞上烧瓶，让反应在黑暗中进行。反应完成后，用氮气蒸发溶液至不小于 200μL 的体积。

4.4　测试

需校准和做空白监测。

5　准确度与精密度

实验室间地表水的测试数据验证，回收率为 78.9%～154.2%，重现性标准偏差 0.149～

1.952μg/L，重现性变异系数 6.7%～37.4%，重复性标准偏差 0.077～1.330μg/L，重复性变异系数 7.4%～20.6%。

6 来源

国际标准化组织，ISO 17495：2001（E）

FHZHJSZISO0043　水质 颜色的测定 肉眼检验法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-043

水质—颜色的测定—肉眼检验法

1　仪器

无色玻璃瓶（容积至少为 1 升）。

2　采样

用玻璃瓶采集样品，采样后尽快测试，或者将样品放在暗处、4℃下保存。

3　过程简述

将未过滤的样品放入瓶中，在漫射光下用白色背景检验样品。

4　来源

国际标准化组织，ISO 7887：1994（E）

FHZHJSZISO0044　水质 颜色的测定 仪器法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-044

水质—颜色的测定—仪器法

1　适用范围

本法适用于原水、饮用水、浅颜色工业水真色的测定。

2　原理概要

水样的光强度的特性通过测量光的弱化来确定。不同的颜色在不同的波长处有最大吸收值。本法中使用光度计或分光计在至少三个不同的波长处测定水的颜色，分布在可见光区，常用波长 λ=436nm，λ(2)=525nm，λ(3)=620nm，而 λ(2)和 λ(3)会根据过滤器类型的不同而与上述值稍有差异。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

用于连续或非连续测试的分光计，用于非连续测试的滤光光度计，膜滤器，pH 计，温度计。

3.2　主要试剂

光学纯水。

4　过程简述

4.1　采样

用玻璃瓶采集样品，采样后尽快测试，或者将样品放在暗处、4℃下保存。

4.2　过程简述

在检验前，用孔径 0.45μm 的膜滤器过滤水样，将试样转移到光度计或分光计的吸收中，并将光学纯水放入参比池中，在 436nm 测试原始水样，再在 525nm 和 620nm 测试。

5　来源

国际标准化组织，ISO 7887：1994（E）

FHZHJSZISO0045　水质 颜色的测定 目视法

F-HZ-HJ-SZ-ISO-045

水质—颜色的测定—目视法

1　适用范围

本法适用于原水、饮用水的颜色的测定。

2　原理概要

通过与参比溶液的目视比较测定黄棕色样品。

3　主要仪器和试剂

3.1　仪器

标准观察试管，比长仪，恒定玻璃标准。

3.2　主要试剂

颜色匹配贮备溶液，颜色配合溶液。

4　过程简述

4.1　采样

用玻璃瓶采集样品，采样后尽快测试，或者将样品放在暗处、4℃下保存。

4.2　操作步骤

在一系列标准比色管中加入颜色配合溶液至刻度，另取一标准比色管用试样加至刻度。把比色管放在白色背景上，使光可以反射，透过液柱。从液柱上方垂直向下看，对比配合溶液测定试样的颜色。

5　来源

国际标准化组织，ISO 7887：1994（E）

FHZHJSZ0000 **环境水质分析**

F_HZ_HJ_SZ_0000

环境水质分析

水和人们的生活密切相关，许多工矿企业、农牧鱼业、水上运输和旅游事业的发展都受到水资源的制约。我国是水资源比较缺乏的国家，人均占有量低于世界上多数国家。保护仅有的水资源不受污染是环境保护最重要任务之一。

自然界存在的水实际上是溶解各种无机物和有机物的水溶液，此外还含有悬浮颗粒物，微生物等。河流、湖泊、地下水中的化学物质的来源可分为天然的和人为的污染的两个方面，大体上来自下列一些渠道：

（1）地面水溶解大气中的各种气体如：CO_2、SO_2、SO_3 等。

（2）降水净化了大气，同时将大气中的尘粒，污染气体转移到水中。另外海风、海雾挟带着海盐粒子吹到大陆，使沿海或海岛降水中 NaCl 和 $MgCl_2$ 浓度比内陆降水要高得多。

（3）地面水、地下水与岩石、土壤接触，溶解了其中可溶性成分。

（4）现代工农业生产活动及人类的生活活动向水体排放了许多污染物质，这些污染物质有：

a．耗氧性污染物（有机物和还原性无机物）；

b．植物营养物（含氮、磷、钾、碳的无机、有机污染物），会造成水体富营养化；

c．石油类；

d．有毒有机污染物（如酚、卤代烃、氯代苯、有机氯杀虫剂，有机磷杀虫剂等）；

e．有毒无机物（如氰化物、硫化物、重金属等）。

上述污染物进入水体，其浓度超过了水体本身的自净能力，就会使水质变坏，进而影响到水质的可利用性。

地表水和地下水中的主要成分是 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、K^{+}、SO_4^{2-}、Cl^{-}、HCO_3^{-}、SiO_3^{2-}，即所谓八大基本离子。地表水还含有数十种痕量成分，多数元素浓度在 ppt~ppb 量级。实际上环境水的水质标准比其背景值含量要高得多。

海水所含主要元素是 Cl、Na、Mg、S、Ca、K、Br 等，其余 30 多个元素的平均含量多在 ppm 以下，有些元素的浓度也是在 ppt~ppb 量级。

工业废水和生活污水是在被利用水资源基体成分的基础上，增加了某些污染物质的含量，情况千差万别。监测分析人员应充分了解所测水样的性质及含污染物的种类和数量。只有把握了被监测分析水质的化学成分，我们才能估计各个监测分析方法的适应性，以便正确地加以选择。同时根据资料我们才可能判断测定结果是否合理。

本专业组遴选、推荐的监测分析方法主要是为环境水质的质量标准和废水的排放标准配套。因此在选择监测项目时，首先考虑的是质量标准和排放标准中所规定的监测项目，能尽可能配有监测分析方法；其次对某一项目尚未制订标准，但可能有局部污染问题或在某些调查研究中需要监测的，比较重要的项目，根据现在的技术条件作了适当的选择；第三，增加了有关水化学主要成分（即钙、镁、钾、钠、硫酸盐、氯化物、碳酸盐和硅酸盐等）的监测方法，这对于了解化学类型及水质评价有重要作用。

在选择监测分析方法时，着重考虑了以下诸因素：

（1）灵敏度：选择的分析方法能满足环境水质质量标准和废水排放标准准确定量的要求。监测方法的检测限至少应小于标准值的三分之一，并力求低于标准值的十分之一；

（2）选择性：监测方法的选择性要好，抗干扰能力要强。若存在干扰，能采用适当的掩蔽剂和预分离的方法，予以消除。所收集的分析方法均给出了干扰试验的数据及消除干扰的具体方法，读者可根据样品的组成情况灵活应用；

（3）稳定性：保证分析方法具有良好的重复性、再现性和准确度；

（4）所用试剂、仪器易得，操作方法简单快速，便于推广应用；

（5）根据我国实际情况并与国际标准方法协调一致的原则，优先等效或参照采用国际标准为我国的标准分析方法；

（6）在可能的条件下尽量采用国内外的新技术和新方法，推动我国环境监测技术水平的提高。

任何一个监测方法都有它的局限性，即，有它的适用浓度范围，干扰物的种类及允许的限量，因此每个监测项目一般都有两个以上的分析方法可供选择。根据各个方法已经积累的经验和成熟的程度，这些方法可划分为三类：

（1）国家标准方法：这些方法成熟，能满足实际工作的需要。

（2）统一方法：是目前较好的统一监测分析方法，但需要积累更多的经验或经过实验室间的验证，使之标准化。

（3）试行方法：这类分析方法尚不够成熟，作为试行方法先用起来，希望通过实践来不断研究、修改和完善。

参考文献

[1]《水和废水监测分析方法指南》编委会，水和废水监测分析方法指南，（上册）中国环境科学出版社，1990 年，北京。

[2]《水和废水监测分析方法》编委会，水和废水监测分析方法，（第三版），中国环境科学出版社，1997 年，北京。

FHZHJSZ0001 工业废水 总硝基化合物的测定 分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0001

工业废水—总硝基化合物的测定—分光光度法

本方法适用于梯恩梯生产废水中三硝基化合物(以 2，4，6—三硝基甲苯计)和一硝基化合物、二硝基化合物(以 2，4—二硝基甲苯计)总和的测定。

本法所测定的硝基化合物，系指采用亚硫酸纳—氯代十六烷基吡啶—二乙氨基乙醇(简称 CPC 法)，测定废水中三硝基化合物(以 2，4，6—三硝基甲苯计)；采用锌粉还原、亚硝酸钠重氮化、N—甲萘乙烯二盐酸盐(简称锌粉还原法)，测定废水中一硝基化合物和二硝基化合物(以 2，4—二硝基甲苯计)。认为两者之和接近总硝基化合物的浓度。

第一篇 三硝基化合物的测定（CPC 法）

1 原理

2，4，6—三硝基甲苯(á —TNT)等三硝基化合物在亚硫酸钠—氯代十六烷基吡啶—二乙氨基乙醇溶液中生成灵敏的有色加成化合物，在 465nm 的波长下测定吸光度，计算其浓度(以 á —TNT 计)。

2 试剂

本方法所使用的试剂，除指明者外，均为分析纯。

2.1 亚硫酸钠：50g/L；有效期为三天。

2.2 氯代十六烷基吡啶：3g/L，以 CPC 表示。

2.3 二乙氨基乙醇；330g/L，以 DEAE 表示；有效期为两天。

2.4 浓硫酸：比重 1.84。

2.5 硫酸溶液：1.35mol/L。取 7.5mL 浓硫酸（2.4），用水稀释至 100mL。

2.6 2，4，6—三硝基甲苯标准溶液：准确称取入 10.0mg(精确至 0.0002g)2，4，6 —三硝基甲苯标准样品，加浓硫酸 2~3mL，使完全溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。此溶液 1mL 相当于含有 10ì g 2，4，6—三硝基甲苯。

3 仪器

除一般通用化学分析仪器外，应具备：

3.1 分光光度汁。

3.2 具塞刻度比色管：25mL。

4 操作步骤

4.1 标准工作曲线的绘制

分别吸取标准溶液 0、0.5、1.0、3.0、5.0、7.0mL 于 25mL 比色管中，稀释至 10mL 后，加入 7.5％硫酸溶液 2.0mL，摇匀后加入 5％亚硫酸钠溶液 1.5mL，摇匀，加入 0.3％氯代十六烷基吡啶溶液 2mL 和 33％二乙氨基乙醇溶液 2mL，稀释至 25mL 摇匀后用 lcm 比色皿以蒸馏水调零，在波长 465nm 下测定吸光度。纵坐标为吸光度，横坐标为 2，4，6 —三硝基甲苯含量(î g)，取 3 次平均值回归法计算，绘制标准工作曲线。

4.2 水样的测定

取一定量的水样(根据含量确定取样体积，小于 10mL 时应稀释至 10mL)。按标准工作曲线相同操作步骤加入试剂显色后，测定吸光度。

5 结果计算

三硝基化合物浓度(以 2，4，6—三硝基甲苯计)按式(1)计算。

$$三硝基化合物（mg/l）=\frac{m}{V} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中： *m*–由被测水样的吸光度在标准工作曲线查得的 2，4，6–三硝基甲苯含量，ìg；

V–水样体积，mL。

6 测定误差

废水浓度小于 1.0mg/L 时，允许相对误差不大于 10%；废水浓度大于 1.0mg/L 时，相对误差不大于 5%。

7. 注意事项

7.1 当废水色度较大时，可取同样体积水样，用水稀释至 25mL 作为空白，以抵消色度的影响。

7.2 当水样酸度很大，而且取水样体积较大时，可减少加入硫酸的数量，以保持显色后溶液的 pH 等于 7.0~9.0 为宜。

7.3 当水样中有可见悬浮物时，应过滤后再测定。

如水样浓度很大，可稀释后测定。

8 参考文献

GB 4918-85。

第二篇 一硝基化合物、二硝基化合物的测定

1 原理

在强酸性介质中，芳香族一硝基化合物、二硝基化合物可被锌粉还原成氨基化合物，加入亚硝酸纳进行重氮化反应，生成重氮化合物，多余的亚硝酸根用氨基磺酸铵除去，再加入 N—甲萘乙烯二胺二盐酸盐与重氮化合物偶合，生成紫红色的偶氮化合物。

2 试剂

本方法所使用的试剂，除指明者外，均为分析纯。

2.1 盐酸：1：1，比重 l.19。

2.2 亚硝酸钠：5g/L，有效期为二天。

2.3 锌粉。

2.4 浓硫酸：比重 1.84。

2.5 氨基磺酸铵：25g/L，有效期为一周。

2.6 N—甲萘乙二胺二盐酸盐；10g/L，有效期为三天。

2.7 2，4—二硝基甲苯标准溶液；准确称取 10.0mg(精确至 0.0002g)2，4—二硝基甲苯标准样品，加硫酸 2~3mL，使完全溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。此溶液 1mL 相当于含有 10.0ìg 2，4—二硝基甲苯。

3 仪器

除一般通用化学分析仪器外，应具备：

3.1 分光光度计。

3.2 具塞刻度比色管。

4 操作步骤

4.1 标准工作曲线的绘制

分别取 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5mL 标准溶液于 25mL 比色管中，加锌粉 0.2g，稀释至 3mL，加入 1：1 盐酸 3mL，再滴加 2%硫酸铜 l 滴，反应 30min 后，过滤到另一支比色管中，以每次 2~3mL 蒸馏水洗涤比色管及漏斗 3~5 次(过滤洗涤后溶液总体积不超过 20mL)，将此比色管放在冷水中(10~15℃)冷却，加入亚硝酸纳溶液 1.5mL，振摇混匀后放置 5min，加入氨基磺酸铵 2.5mL，振摇 2~3 次，放置 5min 后，加入 0.5mLN —甲萘乙二胺二盐酸盐，用蒸馏水准确稀释至 25mL，混匀，放置 20min 后用 1cm 比色皿以蒸馏水调零，在波长 540nm 下测定吸光度。取测定 3 次平均值，以纵坐标为吸光度，横坐标为相当于 2，4—二硝基甲苯含量

(ì g)，绘制标准工作曲线。

4.2 水样的测定

取水样 0.5~3.0mL，最多为 5mL，按标准工作曲线操作步骤进行测定其吸光度(A)。为了消除其他成分的干扰。另取一个同体积水样不加锌粉，其他条件按标准工作曲线操作测定其吸光度(A_0)。

5 结果计算

5.1 一硝基化合物、二硝基化合物(以 2，4—二硝基甲苯计)按式(2)计算。

$$\text{一硝基化合物、二硝基化合物浓度}（mg/L）=\frac{m}{V}\quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

式中：m—以吸光度 $A-A_0$ 从曲线查得相当于 2，4—二硝基甲苯含量。ì g；

V—所取水样体积，mL。

5.2 废水中总硝基化合物浓度(mg/L)按式(3)计算。

$$\text{总硝基化合物浓度}（mg/L）=X_1+X_2\quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

式中： X_1—按式（1）计算三硝基甲苯的浓度，mg/L；

X_2—按式（2）计算的一硝基化合物、二硝基化合物的浓度，mg/L。

6 测定误差

废水浓度小于 1.0mg/L 时，允许测定误差不大于 15%，废水浓度大于 1.0mg/L 时，允许测定误差不大于 l0%。

7 注意事项

7.1 本法反应过程中间产物见光易分解，应避开直射日光或强光操作。

7.2 浓度大于 50mg/L 时，应稀释测定。

7.3 当样品中含有三硝基甲苯时，可按第 1 篇(CPC 法)测定并进行修正，修正方法如式(4)。

$$\text{实际测定的含量}=c_2-\frac{6300}{33000}\times c_1\quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

式中：c_1—三硝基甲苯浓度；

c_2—锌粉还原测定的一硝基化合物和二硝基化合物浓度。

8 参考文献

GB 4918-85。

FHZHJSZ0002 **工业废水 总硝基化合物的测定 气相色谱法**

F-HZ-HJ-SZ-0002

工业废水—总硝基化合物的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于梯恩梯生产废水及排放废水中的一硝基甲苯、二硝基甲苯、三硝基甲苯及其异构物等主要硝基化合物测定(不包括硝基化合物的盐)。

总硝基化合物系指废水中所含的一硝基甲苯、二硝基甲苯、三硝基甲苯及其异构物等主要各硝基化合物含量的总和。

气相色谱法是测定废水中几种主要硝基化合物含量的总和，称为总硝基化台物。分光光度法是测定废水中三硝基化合物(以 2，4，6—二硝基甲苯计)和一硝基化合物、二硝基化合物(以 2，4—二硝基甲苯计)两者相加的硝基化合物。

2 原理

2.1 在硅藻土类(Celite)担体表面上涂有 15％的 SK—30 固定液的分离柱，在一定的操作条件下，由于各化合物随载气向前移动时在气液两相中的分离系数不同，各化合物流出的时间不同，用氢火焰鉴定器，按外标法测定各硝基化合物的含量。

2.2 当废水中有三硝基苯甲酸和三硝基苯共存时，由于三硝基苯甲酸在加热反应时脱羧和三硝基苯峰同占一个位置不能分离，为分别测定三硝基苯甲酸和三硝基苯的含量，应用两种溶剂系统萃取分别测出其浓度。三硝基苯甲酸和三硝基苯均可被乙酸乙酯和苯萃取，而二硫化碳—二氯甲烷混合萃取剂只能萃取三硝基苯。如果废水中不含有三硝基苯甲酸时，用混合萃取剂萃取一次，不经浓缩即可完成对各硝基化合物组分的测定。

2.3 本法最小检测浓度见表 1。

表 1

名　　称	最小检测浓度（mg/L）
一硝基苯	0. 005
邻位硝基甲苯	0. 006
对位硝基甲苯	0. 012
2，6—二硝基甲苯	0. 015
2，4—二硝基甲苯	0. 050
2，4，6—三硝基甲苯	0. 020

3 试剂

本法所用试剂，除指明者外，均为分析纯。

3.1 二硫化碳。

3.2 二氯甲烷。

3.3 三氯甲烷。

3.4 乙酸乙酯。

3.5 苯。

3.6 硝基甲烷。

3.7 二硫化碳—二氯甲烷混合萃取剂：混合比为 9:1(V/V)。

3.8 固定液；SE–30。

3.9 担体：Celite 60--80 目。

3.10 各种硝基化合物标准样品。

4 仪器

除一般通用化学分析仪器外，应具备:

4.1 气相色谱仪：带有氢火焰鉴定器。

4.2 微量注射器：1、10ìL。

5 标样制备

5.1 混合水标样的配制(A 液)

用于废水中不含有三硝基苯甲酸的水标样的配制：称取 0.002~0.003g 硝基苯，0.003~0.004g 邻位硝基甲苯，0.004~0.005g 对位硝基甲苯，0.009~0.01g 2，6—二硝基甲苯，0.05~0.06g 2，4—二硝基甲苯，0.025~0.03g 2, 4，6—三硝基甲苯 (均精确至 0.000lg)；加入浓硫酸 2~3mL，搅拌使完全溶解，小心地移入装有蒸馏水的 1000mL 容量瓶中，完全溶解后稀释至标线，放暗处备用。此溶液含总硝基化合物约 0.1mg/mL。

5.2 混合标样的配制(B 液)

用于废水中含有三硝基苯甲酸的标样的配制：称取 0.002~0.003g 邻位硝基甲苯，0.03~0.035g 对位硝基甲苯，0.01~0.015g 2，6—二硝基甲苯，0.03~0.04g 2，4—二硝基甲苯，0.03~0.035g 2，4，6—三硝基甲苯，0.04~0.045g 三硝基苯，0.04~0.045g 2，3，4—三硝基甲苯，0.03~0.04g 2，4，5—三硝基甲苯(均精确至 0.0002g)，以硝基甲烷溶于 25mL 容量瓶中，完全溶解后稀释至标线，备用。此溶液含总硝基化合物约 l0mg/mL。

6 操作步骤

6.1 色谱拄的制备

称取为担体量 150g/L 的固定液 SE—30 和 10g/L 的硬脂酸，以三氯甲烷搅拌溶解后倒入称好并烘干的担体中，经浸泡放入水浴中使溶剂蒸发至干，再放入 l10℃烘箱中烘干，冷后装入柱长 2m、直径 4mm 的不锈钢柱，在通氮气条件下逐步升温，连续加热至 48h 以上，老化至基线稳定。

6.2 测定条件

a. 氢火焰检测器温度：250℃；

b. 色谱柱温度：200℃；

c. 汽化室温度；不高于 290℃；

d. 氮气流量：30~35mL/min；

e. 空气流量：600mL/min；

f. 氢气流量：35~40mL/min。

6.3 硝基化合物的保留时间（见表 2）

6.4 标准工作曲线的绘制(例如，硝基化合物浓度在 1~10mg/L)

分别取水标样(A 液)5、10、15、20、25、30mL 于各分液漏斗中，补加蒸馏水稀释至 200mL，加入混合溶剂 2 或 3mL，振荡 5min(排气 2~3 次)，放置待分离后放入贮存瓶，再多放出水液 l~2mL 封闭之。在规定的条件下，分别用微量注射器取下层萃取溶剂 2~4ìL 注入汽化室，所测得的色谱峰高乘距离为纵坐标；各硝基化合物的含量(ìg)为横坐标，绘制标准工作曲线。

6.5 水样的测定

6.5.1 废水中不含有三硝基苯甲酸的水样

水中含硝基化合物小于 1mg/L 时，取水样 500mL，加混合萃取剂 3 或 5mL 萃取。

水中含硝基化合物在 1~10mg/L 时，取水样 200mL，加混合萃取溶剂 2 或 3mL 萃取。

水中含硝基化合物大于 10mg/L 时，取水样 100mL 或小于 100mL，加蒸馏水稀释至 100mL 或 200mL，加混合萃取溶剂 2mL 或 3mL 萃取。

根据水样的浓度范围取相同体积的水标样，按相同的条件萃取、进样、衰减测得峰面积，以外标法计算或查标准曲线求出浓度。

6.5.2 废水样中含有三硝基苯甲酸的水样

根据水样中硝基化合物的浓度，取 20~200mL，加乙酸乙酯(水样与溶剂比为 2:1，5:1，5:1)萃取 3 次，苯萃取一次(10:1)，将上述萃取溶剂合并在一起，在 60~70℃水浴上吹干，加硝基甲烷溶剂 1mL，至完全溶解后，放入贮存瓶中。取 l~2ìL 注入汽化室分离测定。同时再

表 2 硝基化合物的保留时间

出峰顺序	硝基化合物名称	保留时间, s	相对保留时间	保留距离，mm	相对保留距离
1	苯胺	28	0.10	4.0	0.09
2	硝基苯	37	0.13	6.0	0.13
3	邻位硝基甲苯	48	0.17	7.7	0.17
4	间位硝基甲苯	57	0.20	9.2	0.20
5	对位硝基甲苯	62	0.22	9.3	0.20
6	对位硝基乙苯	88	0.31	14.3	0.31
7	对位二硝基苯	117	0.42	19.0	0.41
8	2，6—二硝基甲苯	128	0.46	21.0	0.46
9	间位二硝基苯	128	0.46	21.0	0.46
10	2，5—二硝基甲苯	149	0.53	24.5	0.53
11	2，4—二硝基甲苯	170	0.61	27.6	0.60
12	2，3—二硝基甲苯	170	0.6l	27.6	0.60
13	3，4—二硝基甲苯	209	0.74	33.8	0.74
14	二苯胺	241	0.86	39.7	0.86
15	三硝基苯	251	0.89	40.8	0.89
16	三硝基苯甲酸	251	0.89	40.8	0.89
17	2，4，6—三硝基甲苯	281	1.00	45.9	1.00
18	2，3，4—三硝基甲苯	372	1.32	60.8	1.33
19	2，4，5—三硝基甲苯	419	1.49	68.3	l.49
20	3，4，5—三硝基甲苯	503	1.79	82.0	1.79

取标准 B 液 1~2ì L 注入汽化室分离测定。按此谱图作为外标法计算，求各组分浓度。当废水中三硝基苯甲酸和三硝基苯同时存在时，又有必要分别测定三硝基苯甲酸和三硝基苯的含量，应再另取水样，用混合萃取溶剂萃取，测定三硝基苯的含量。按式(4)求出两者含量。测得的一硝基化合物浓度及乙酸乙酯萃取测得的二硝基化合物、三硝基化合物浓度之和作为总硝基化合物浓度。

7 结果计算

7.1 查表法

7.1.1 废水中硝基化合物各组分浓度，按式(1)计算。

$$\text{硝基化合物}\ (mg/l) = \frac{m}{V} \qquad (1)$$

式中：m—由标准工作曲线查出相对应的含量，ì g；

V—取水样体积，mL。

7.1.2 废水中总硝基化合物浓度，按式(2)计算。

$$Y = \sum X \qquad (2)$$

式中：Y—废水中总硝基化合物浓度，mg/L；

X—废水中各组分浓度，mg/L

7.2 外标法

7.2.1 废水中各组分浓度按式(3)计算。

$$X(mg/l) = \frac{W_1 \times V_1}{F_1 \times H_1 \times S_1} \times \frac{F_2 \times H_2 \times S_2}{V_3 \times \frac{V_2}{V_4}} \times 1000 \qquad (3)$$

式中：W_l—标样浓度，mg/L；

V_1、V_2—标样和水样萃取液进样体积，ì L；

F_1、F_2—**标样和水样测得各组分峰高**，mm；

H_1、H_2—**标样和水样自出溶剂峰至出各组分峰高的距离**，mm；

V_3—**取水样体积**，mL；

V_4—**加混合溶剂或硝基甲烷体积**，mL；

S_1、S_2：—**测标样和水样时衰减**；

X—**废水中各组分浓度**。

7.2.2 **废水中总硝基化合物浓度，按式**(2)**计算**。

7.3 **三硝基苯甲酸浓度按式**(4)**计算**。

$$c_{TNBA}(mg/L) = \sigma_1 - \sigma_2 \quad \cdots\cdots\cdots\

FHZ-HJ-SZ-0003 水质 pH 值的测定 玻璃电极法

F-HZ-HJ-SZ-0003

水质—pH 值的测定—玻璃电极法

l 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 1；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±1℃之内。

2 原理

pH 是从操作上定义的（此定义引自 GB3100—3102—82《量和单位》第 15l 页）. 对于溶液 X，测出伽伐尼电池

参比电极|KCl 浓溶液‖溶液 X|H_2|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

$$pH(X)=pH(S)+(E_s-E_x)F/(RTln10)$$

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 0.1mol/dm^3 的稀薄水溶液有限范围，既非强酸性又非强碱性(2<pH< l2)时，则根据定义，有：

$$pH=-\log_{10}[c(H^+)y/(mol\cdot dm^{-3})]\pm 0.02$$

式中 c(H)代表氢离子 H^+的物质的量浓度，y 代表溶液中典型 1-l 价电解质的活度系数。

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℃，溶液中每变化 1 个 pH 单位，电位差改变为 59.16mV，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。

3 试剂

3.1 标准缓冲溶液(简称标准溶液)的配制方法

3.1.1 试剂和蒸馏水的质量

3.1.1.l 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校定合格的袋装 pH 标准物质时，可参照说明书使用。

3.1.1.2 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 2×10^{-6}S/cm 的蒸馏水〔电导的单位是西(门子，Siemens，用符号“S ”表示，1S＝1Ω)]，其 pH 以 6.7~7.3 之间为宜。

3.1.2 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：

3.1.2.l pH 标准溶液甲(pH4.008，25℃)

称取先在 110~130℃干燥 2~3h 的邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)10.12g，溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。

3.1.2.2 pH 标形溶液乙(pH6.865，25℃)

分别称取先在 110~130℃干燥 2~3h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)3.388g 和磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)3.533g，溶于水并在容量瓶中稀释至 1L。

3.1.2.3 pH 标准溶液丙(pH9.180，25℃)

为了使晶体具有一定的组成，应称取与饱和溴化纳(或氯化钠加蔗糖)溶液(室温)共同放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂($Na_2B_4O_7\cdot10H_20$)3.80g，溶于水并在容量瓶中稀释至 ⅡL。

3.2 当被测样品 pH 值过高或过低时，应参考表 l 配制与其 pH 值相近似的标准溶液校正仪

表 1　　pH 标准溶液的储备

标准溶液中溶质的质量摩尔浓度，mol/kg	25℃的 pH	每 1000mL25℃水溶液所需药品重量
基本标准　酒石酸氢钾(25℃饱和)	3.557	6.4g $KHC_4H_4O_6$①
0.05m 柠檬酸二氢钾	3.776	11.4g $KH_2C_6H_5O_7$
0.05m 邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g $KHC_8H_4O_4$
0.025m 磷酸二氢钾+0.025m 磷酸氢二钠	6.865	3. 388g KH_2PO_4+3.533g $Na_2HPO_4$②③
0.008695m 磷酸二氢钾+ 0.03043m 磷酸氢二钠	7.413	1.179g KH_2PO_4+4.302g$Na_2HPO_4$②③
0.01m 硼砂	9.180	3.80g $Na_2B_4O_7$·$10H_2O$④
0. 025m 碳酸氢钠+0.025m 碳酸钠	10.012	2.092g $NaHCO_3$+2.640g Na_2CO_3
辅助标准　0.05m 四草酸钾	1.679	12.61g $KH_3C_4O_8$·$2H_2O$①
氢氧化钙(25℃饱和)	12.454	1.5g $Ca(OH)_2$①

*　此表引自英国《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。

注：① 大约溶解度.

② 在 110~130℃烘 2~3h.

③ 必须用新煮沸并冷却的蒸馏水(不含 CO_2)配制.

④ 别名草酸三氢钾，使用前在 54±3℃干燥 4~5h.

器。

3.3　标准溶液的保存

3.3.1　标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

3.3.2　在室温条件下标准溶液一般以保存 l~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。

3.3.3　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。

3.4　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	6.95l	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
80	3.609	4.164	6.859		8.885
90	3.650	4.205	6.877		8.850
95	3.674	4.227	6.886		8.833

*　此表引自《IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantitiesand Units》(1979) 第 3l 页.

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。

3.5 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。

4 仪器

4.1 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，应使用精度更好的仪器。

4.2 玻璃电极与甘汞电极。

5 操作步骤

5.l 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。

5.2 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。

6 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

注：*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。

7 注意事项

7.1 玻璃电极在使用前先放入蒸馏水中浸泡 24h 以上。

7.2 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。

7.3 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。

7.4 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。

7.5 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。

7.6 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。

8 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。

9 参考文献

GB6920-86。

FHZHJSZ0004 **水质 总铬的测定**

F-HZ-HJ-SZ-0004

水质—总铬的测定

第一篇 高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法

l 范围

1.1 本方法适用于地面水和工业废水中总铬的测定。

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 0.2ì g 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

铁含量大于 1mg/L 显黄色，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 时即干扰显色。但钒与显色剂反应后 10min，可自行褪色。

2 原理

总铬的测定是将三价铬氧化成六价铬后，用二苯碳酰二肪分光光度法测定。当铬含量高时(大于 1mg/L)，也可采用硫酸亚铁铵滴定法。

在酸性溶液中，试样的三价铬被高锰酸钾氧化成六价铬。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。

过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解，而过量的亚硝酸钠又被尿素分解。

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(C_3H_6O)。

3.2 硫酸(H_2SO_4，ñ=1.84g/mL，优级纯)。

3.2.1 1+l 硫酸溶液。

将硫酸 3.2 缓缓加入到同体积的水中，混匀。

3.3 磷酸：1+1 溶液。

将磷酸(H_3PO_4，ñ=1.69g/mL)与水等体积混合。

3.4 硝酸(HNO_3，ñ＝1.42g/mL)。

3.5 氯仿($CHCl_3$)。

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 尿素：200g/L 溶液。

称取尿素[$(NH_2)_2CO$]20g，镕于水并稀释至 100mL。

3.8 亚硝酸纳；20g/L 溶液。

称取亚硝酸钠($NaNO_2$)2g，溶于水并稀释至 100mL。

3.9 氢氧化铵：1+1 溶液。

氨水($NH_3 \cdot H_2O$，ñ＝0.90g/mL)与等体积水混合。

3.10 铜铁试剂：50g/L 溶液。

称取钢铁试剂[$C_6H_5N(NO)ONH_4$]5g，溶于冰水中并稀释至 100mL，临用时新配。

3.11 铬标准贮备溶液；0.1000g/L。

称取于 110℃干燥 2h 的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$，优级纯)0.2829 ± 0.0001g，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 铬。

3.12 铬标准溶液：1mg/L。

吸取 5.00mL 铬标准贮备液(3.11)置于 500mL 容量瓶中；用水稀释至标线，摇匀。此溶液 1mL 含 1.00ì g 铬。使用当天配制。

3.13 铬标准溶液：5.00mg/L。

吸取 25.00mL 铬标准贮备液(3.11)，置于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 1mL 含 5.00ì g 铬。使用当天配制。

3.14 显色剂：二苯碳酰二肼，2g/L 丙酮溶液。

称取二苯碳酰二肼($C_{13}H_{14}N_4O$)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。

4 试样制备

实验室样品应该用玻璃瓶采集。采集时，加入硝酸调节样品 pH 值小于 2。在采集后尽快测定，如放置，不得超过 24h。

5 仪器

一般实验室仪器和：

5.1 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。

6 操作步骤

6.1 样品的预处理

6.1.1 一般清洁地面水可直接用高锰酸钾氧化后测定。

6.1.2 硝酸—硫酸消解：样品中含有大量的有机物时，需进行消解处理。

取 50.0mL 或适量样品(含铬少于 50ì g)，置 100mL 烧杯中，加入 5mL 硝酸(3.4)和 3mL 硫酸(3.2)，蒸发至冒白烟，如溶液仍有色，再加入 5mL 硝酸(3.4)，重复上述操作，至溶液清澈，冷却。

用水稀释至 10mL，用氢氧化铵溶液(3.9)中和至 pH 为 l~2，移入 50mI 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，供测定。

6.1.3 铜铁试剂—氯仿萃取除去钼、钒、铁、铜。

取 50.0mL 或适量样品(铬含量少于 50ì g)，置 100mL 分液漏斗中，用氢氧化铵溶液(3.9)调至中性(加水至 50mL)。加入 3mL 硫酸溶液(3.2.1)。

用冰水冷却后，加入 5mL 钢铁试剂(3.10)后振摇 1min，置冰水中冷却 2min。每次用 5mL 氯仿(3.5)共萃取三次，弃去氯仿层。

将水层移入锥形瓶中，用少量水洗涤分液漏斗，洗涤水亦并入锥形瓶中。加热煮沸，使水层中氯仿挥发后，按 6.1.2 和 6.2 处理。

6.2 高锰酸钾氧化三价铬

6.2.1 取 50.0mL 或适量(铬含量少于 50ì g)样品或经 6.1.2、6.1.3 处理的试样，置于 150mL 锥形瓶中，用氢氧化铵溶液(3.9)或硫酸溶液(3.2.1)调至中性，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)(加水至 50mL)，摇匀，加 2 滴高锰酸钾溶液(3.6)，如紫红色消褪，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。

取下冷却，加入 lmL 尿素溶液(3.7)摇匀。用滴管滴加亚硝酸钠溶液(3.8)，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，待溶液内气泡逸出，转移至 50mL 比色管中。

注：① 也可用叠氮化纳还原过量的高锰酸钾。即在氧化步骤完成后取下，趁热逐滴加入浓度为 2g/L 的叠氮化钠溶液，每加一滴立即摇匀，煮沸，重复数次，至紫红色完全褪去，继续煮沸 1min。警告：叠氯化钠是易爆危险品。

② 如样品中含有少量铁(Fe^{3+})干扰测定，可将 6.2.1 中加入 0.5mL 硫酸(3.2.1)、0.5mL 磷酸溶液(3.3)改为加入 1.5mL 磷酸溶液(3.3)。

6.3 测定

取 50mL 或适量(含铬量少于 50ì g)经 6.2 步骤处理的试份置 50mL 比色管中，用水稀释至刻线，加入 2mL 显色剂(3.14)，摇匀。l0min 后，在 540nm 波长下，用 10 或 30mm 光程的比色皿，以水做参比，测定吸光度。减去空白试验吸光度，从校准曲线(6.5)上查得铬的含量。

6.4 空白试验

按与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。

6.5 校准

向一系列 150mL 锥形瓶中分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.00mL 铬标准溶液(3.12 或 3.13)，用水稀释至 50mL。然后按照测定试样的步骤(6.1、6.2、6.3)进行处理。

从测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，绘制以含铬量对吸光度的曲线。

7 结果计算

总铬含量 c_1(mg/L)按式(1)计算：

$$c_1 = \frac{m}{V} \qquad (1)$$

式中：m—从校准曲线上查得的试份中含铬量，ì g；

V—试份的体积，mL

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。

8 精密度和准确度

七个实验室测定合格 0.080mg/L 的统一分发标准溶液，按 6.2 步骤测定结果如下：

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 1.1%。

8.2 再现性

实验空间总相对标准偏差为 1.4%。

8.3 准确度

相对误差为-0.75%。

第二篇 硫酸亚铁铵滴定法

1 范围

本方法适用于水和废水中高浓度(大于 1mg/L)总铬的测定。

2 原理

在酸性溶液中：以银盐作催化剂，用过硫酸铵将三价格氧化成六价铬。加入少量氯化纳并煮沸，除去过量的过硫酸铵及反应中产生的氯气。以苯基代邻氨基苯甲酸做指示剂，用硫酸亚铁铵溶液滴定，使六价铬还原为三价铬，溶液呈绿色为终点。根据硫酸亚铁铵溶液的用量，计算出样品中总铬的含量。

钒对测定有干扰，但在一般含铬废水中钒的含量在允许限以下。

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和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸溶液，0.9mol/L。

取硫酸(第一篇 3.2)100mL 缓慢加入到 2L 水中，混匀。

3.2 磷酸(H_3PO_4，ñ＝1.69g/mL)。

3.3 硫酸—磷酸混合液：取 150mI 硫酸(第一篇 3.2)缓慢加入到 700mL 水中，冷却后，加入 150mL 磷酸(3.2)混匀。

3.4 过硫酸铵[$(NH_4)_2S_2O_8$]：250g/L 溶液。

3.5 铬标准溶液：称取于 110℃干燥 2h 的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$，优级纯)0.5658 ± 0.0001g 用水溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液 lmL 含 0.2mg 铬。

3.6 硫酸亚铁铵溶液。

称取硫酸亚铁铵[$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]3.95 ± 0.01g，用 500mL 硫酸溶液(3.1)，溶解，过滤至 2000mL 容量瓶中，用硫酸溶液(3.1)稀释至标线，临用时，用铬标准溶液(3.5)标定。

标定：吸取三份各 25.0mL 铬标准溶液(3.5)置 500mL 锥形瓶中，用水稀释至 200mL 左右。加入 20mL 硫酸—磷酸混合液(3.3)，用硫酸亚铁铵溶液(3.6)滴定至淡黄色。加入 3 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂(3.12)，继续滴定至溶液由红色突变为亮绿色为终点，记录用量 V。

三份铬标准溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液的毫升数的极差值不应超过 0.05mL，取其平均值按式(2)计算：

$$T = \frac{0.20 \times 25.0}{V} = \frac{5.0}{V} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：T——硫酸亚铁铵溶液对铬的滴定度，mg/mL。

3.7 硫酸锰：10g/L 溶液。

将硫酸锰($MnSO_4 \cdot 2H_2O$)1g 溶于水稀释至 100mL。

3.8 硝酸银：5g/L 溶液。

将硝酸银($AgNO_3$)0.5g 溶于水并稀释至 100mL。

3.9 无水碳酸钠：50g/L 溶液。

将无水碳酸钠(Na_2CO_3)5g 溶于水并稀释至 100mL

3.10 氢氧化铵：1+l 溶液。

取氨水(ñ=0.90g/mL)加入等体积水中，混匀。

3.11 氯化钠：10g/L 溶液。

将氯化钠(NaCl)1g 溶于水并稀释至 100mL。

3.12 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂。

称取苯基代邻氨基苯甲酸(phenylan thranilic acid)0.27g 溶于 5mL 碳酸钠溶液(11.9)中，用水稀释至 250mL。

4 操作步骤

4.1 测定

吸取适量样品于 150mL 烧杯中，按第一篇 6.1.2 步骤消解后转移至 500mL 锥形瓶中(如果样品清澈、无色，可直接取适量样品于 500mL 锥形瓶中)。用氢氧化铵镕液(3.10)中和至溶液 pH 为 l~2。加入 20mL 硫酸—磷酸混合液(3.3)、l~3 滴硝酸银溶液(3.8)、0.5mL 硫酸锰溶液(3.7)、25mL 过硫酸铵溶液(3.4)，摇匀，加入几粒玻璃珠。加热至出现高锰酸盐的紫红色，煮沸 l0min。

取下稍冷，加入 5mL 氯化钠溶液(3.11)，加热微沸 10~15min，除尽氯气。取下迅速冷却，用水洗涤瓶壁并稀释至 220mL 左右。加入 3 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂(3.12)，用硫酸亚铁铵溶液(3.6)滴定至溶液由红色突变为绿色即为终点，记下用量 V_1。

注：① 应注意掌握加热煮沸时间，若加热煮沸时间不够，过量的过硫酸铵及氯气未除尽，会使结果偏高；若煮沸时间太长，溶液体积小，酸度高，可能使六价铬还原为三价铬，使结果偏低。

② 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂，在测定样品和空白试验时加入量要保持一致。

4.2 空白试验

按 4.1 步骤进行空白试验，仅用和样品体积相同的水代替样品。

5 结果计算

总铬含量 c_2(mg/L)按式(3)计算

$$c_2 = \frac{(V_1 - V_0)T \times 1000}{V} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：V_1—**滴定样品时，硫酸亚铁铵溶液**(3.6)**用量**，mL；

V_0—**空白试验时，硫酸亚铁铵溶液**(3.6)**用量**，mL；

T—**硫酸亚铁铵溶液**(3.6)**对铬的滴定度**，mg/mL；

V—**样品的体积**，mL。

6 参考文献

GB7466-87。

FHZHJSZ0005 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0005

水质—六价铬的测定—二苯碳酰二肼分光光度法

1 范围

1.1 本方法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 0.2ìg 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 l mg/L 显色后呈黄色。六价钼和汞也和显色剂反应，生成有色化台物，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 l0min，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+l 硫酸溶液。

将硫酸(H_2SO_4，ñ＝1.84g/mL，优级纯)缓缓加入到同体积的水中，混匀。

3.3 磷酸：1+l 磷酸溶液。

将磷酸(H_3PO_4，ñ＝1.69g/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；80g/L 硫酸锌溶液。

称取硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)8g，溶于 100mL 水中。

3.5.2 氢氧化钠：20g/L 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($K_2Cr_2O_7$，优级纯)0.2829±0.0001g，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 1.00ìg 六价格。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 5.00ìg 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[$(NH_2)_2CO$]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($C_{13}H_{14}N_4O$)0.2g，溶于 50mL 丙铜(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)。

称取二苯碳酸二肼 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(C_6H_4O)，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 l00mL。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 试样制备

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 操作步骤

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 100ìg)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)，如紫红色消褪，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(含六价格少于 50ìg)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(含六价格少于 50ìg)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 50ìg)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(1)(3.12)，摇匀，5~10min 后，在 540nm 波长处，用 l0 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 结果计算

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，ìg；

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。

8 准确度和精密度

8.1 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：

8.1.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 0.6%。

8.1.2 再现性

实验室间总相对标准偏差为 2.1%。

8.1.3 准确度

相对误差为 0.13%。

8.2 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：

8.2.1 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%。

8.2.2 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%。

8.2.3 准确度

质控样品相对误差为 0.4%。

9 参考文献

GB7467-87。

FHZHJSZ0006 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0006

水质—总汞的测定—冷原子吸收分光光度法

本方法等效采用 ISO5666/l、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。

l 范围

本方法适用于地面水、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.l 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。

本方法最低检出浓度为含汞 0.1ì 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 0.05ì 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℃以上室温和 0.6~2mol/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。

用盐酸经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)：ñ$_{20}$=1.84g/mL，优级纯。

3.3 盐酸(HCl)：ñ$_{20}$＝1.19g/mL，优级纯。

3.4 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)：优级纯。

3.5 硝酸(HNO_3)：ñ$_{20}$＝1.42g/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(0.1mo1/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 200g 盐酸经胺($NH_2OH\cdot HCl$)用水(3.1)溶解，稀释至 l00mL。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 含二苯基硫巴腙(双硫腙 $C_{13}H_{12}N_4S$)0.1g/L 的四氯化碳(CCl_4)溶液，反复进行萃取，直至含双硫腙的四氯化碳溶液保持绿色不变为止。然后用四氯化碳萃取，以除去多余的双硫腙。

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±2℃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 30~35℃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($HgC1_2$)，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 100ìg 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 lmL 含 10.0ìg 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 lmL 含 0.100ìg 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：Ø3～4mm，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，Ø3 长 3~7mm)。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 l00℃左右烘干 1~2h 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。

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：总容积分别为 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(Ø15×110mm)：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碳(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。

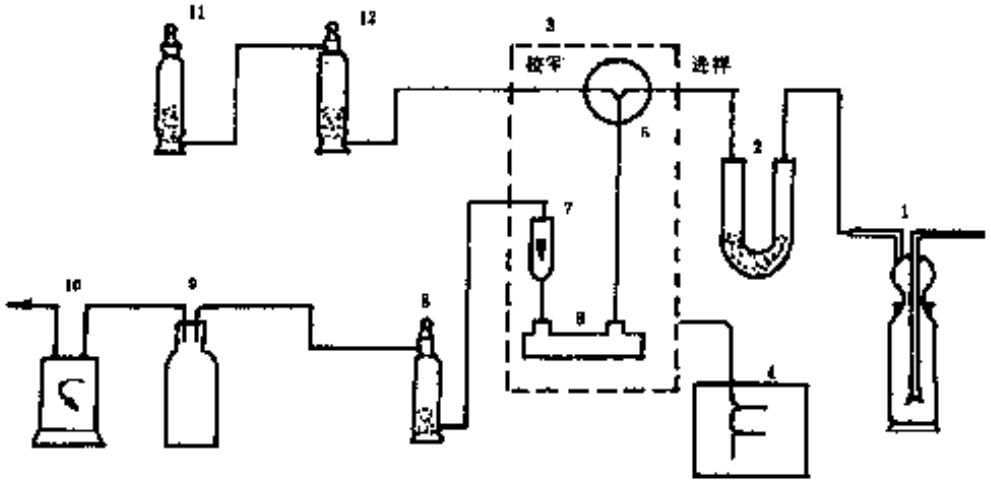


图 1 测汞装置气路连接示意图

1—束还原器，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，量超 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)

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 l，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 条)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 0.5mo1/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 lh，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(5.3)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 l0min，取下冷却。

6.1.2.4 以下操作同步骤 6.1.l.3 及 6.1.1.4。

6.2 溴酸钾一溴化钾消解法

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(5.3)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(5.3)，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 操作步骤

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(3.13)，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 试份中加 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 lmin，然后才将三通阀旋至“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。

7.3 校准

取 100 的容量瓶(A 级)八个，用 5mL 的刻度吸管(A 级)，准确吸取每毫升含汞 0.100ìg 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 0，0.025，0.050，0.100，0.150，0.200，0.250ìg/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(ìg/L)为横坐标，绘制测定值一浓度校准曲线。

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℃时，灵敏度会明显降低。

8 结果计算

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，ìg/L；

c_1—被测样品试份中汞的浓度，ìg/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 精密度

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($HgC_8H_8O_2$)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 ìg/L	测得平均值 ìg/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

9 参考文献

GB7468-87。

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 0.1ìg/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 30~60s，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 80~110%，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 1:1~5:1 时，对灵敏度影响很小，以 2:1~3:1 左右最佳；当采用闭气振摇操作时，反而以 3:1~8:1 时灵敏度高。

A.3 当室温低于 l0℃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 100~200mL。

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他的汞蒸气浓度降低；流速过小，又会使汽化速度减慢。按气路装置图，选择 0.8~1.2L/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，使之离波面约 5~10mm，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，每格峰高所代表的试份中汞浓度分别为 0.0039、0.0165ìg/L。六次以上平行测定汞标准的结果，其相对偏差一般≤5%，对浓度为 0.010~0.099ìg/L 级的测定，一般都≤10%。

FHZHJSZ0007 水质 总汞的测定 高锰酸钾过硫酸钾消解法 双硫腙分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0007

水质—总汞的测定—高锰酸钾—过硫酸钾消解法双硫腙分光光度法

本方法适用于生活污水、工业废水和受汞污染的地面水。

用双硫腙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。在双硫腙(二苯硫代偕肼腙)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 300ìg 铜离子的干扰。

本方法的摩尔吸光系数 ε＝7.1×10^4 L·mol^{-1}·cm^{-1}。

取 250mL 水样测定，汞的最低检出浓度为 2ìg/L，测定上限为 40ìg/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，汞离子与双硫腙生成橙色螯合物，用有机溶剂萃取，再用碱溶液洗去过剩的双硫腙。

3 试剂和材料

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。

注：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。

3.1 去离子水：电阻率在 500,0000·cm(25℃)以上。

3.2 无水乙醇(C_2H_5OH)：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)：ñ$_{20}$＝1.84g/mL，优级纯。

3.5 硝酸(HNO_3)；ñ$_{20}$＝1.4g/mL，优级纯。

3.6 硝酸：约 0.8mol/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($K_2S_2O_8$)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($NH_2OH·HCl$)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($Na_2SO_4·7H_2O$)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（C_6H_5N：$NCSNHNHC_6H_5$）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 6mol/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。

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 10g EDTA 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：在稀释到标线先加入 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 50.0ìg 汞，当天配制。

3.17 汞：相当于 lmg/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 1.00ìg 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+l 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 1 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：具磨口玻璃塞。

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 试样制备

5.1 实验室样品

每采集 1000mL 水样后立即加入约 7mL 硝酸(3.5)，调节每个样品的 pH 值，使之低于或等于 1。

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，或者必要时再多加一些，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，以便在空白试验中按同样量操作，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)中加入盐酸经胺溶液(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具有代表性的试样，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 操作步骤

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 10ìg)，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)以便颜色能持久，然后加入 8mL 过硫酸钾溶液(3.8)，并在水浴上加热 2h（含悬浮物和(或)有机物较少的水可把加热时间缩短为 1h，不含悬浮物的较清洁水可把加热时间缩短为 30min）。温度控制在 95℃。冷却至约 40℃。

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。

加入盐酸经胺溶液(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 lmL 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 485nm 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。

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 条注)。

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 结果计算

总汞含量 c (ìg/L)按式(1)计算：

$$c = \frac{m}{V} \cdot 1000 \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：m——试份测得含汞量，ìg；

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

$$c = \frac{m \cdot 1000}{V_0} \cdot \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1} \quad \text{……(2)}$$

式中：m——试份测得含汞量，ìg；

V_o——测定用试样体积，mL；

V_l——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。

8 精密度和准确度

4 个实验室测定含汞 5.0ìg/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%。

9 参考文献

GB7469-87。

附 录 A
本方法一般说明
(参考件)

A.1 氯仿和四氯化碳革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 条)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。以后洗脱过剩双硫腙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，双硫腙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，用氧化钙中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。

FHZHJSZ0008 水质 铅的测定 双硫腙分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0008

水质—铅的测定—双硫腙分光光度法

1 范围

本方法规定水样经酸消解处理后，测得水样中的总铅量。

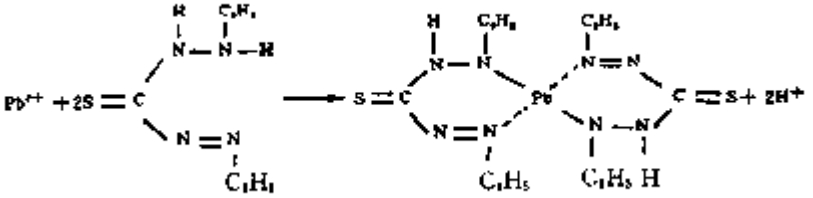
本方法适用于测定天然水和废水中微量铅。测定铅浓度在 0.01~0.30mg/L 之间。铅浓度高于 0.30mg/L，可对样品作适当稀释后再进行测定。

l.l 检出限；当使用光程长为 10mm 比色皿，试份体积为 100mL，用 10mL 双硫腙萃取时，最低检出浓度可达 0.010mg/L。

1.2 灵敏度：用四氯化碳萃取，在最大吸光波长 510nm 测量时，其摩尔吸光系数约为 6.7×10^4 L/mol·cm。

2 原理

在 pH 为 8.5~9.5 的氨性柠檬酸盐—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螯合物，萃取的氯仿混色液，于 5l0nm 波长下进行光度测量，从而求出铅的含量，其反应式为：



3 试剂

本方法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。

3.1 氯仿($CHCl_3$)。

3.2 高氯酸($HClO_4$)：ñ＝1.67g/mL，优级纯。

3.3 硝酸(HNO_3)；ñ＝1.42g/mL。

3.3.1 硝酸：1+4 溶液。

取 200mL 硝酸(3.3)用水稀释到 1000mL。

3.3.2 硝酸溶液：0.032mol/L。

取 2mL 硝酸(3.3)用水稀释到 1000mL。

3.4 盐酸溶液，0.5mo1/L。

取 42mL 盐酸(ñ=1.19g/mL)用水稀释到 1000mL。

3.5 氨水($NH_3\cdot H_2O$)：ñ＝0.90g/mL。

3.5.1 氨水溶液：1.43mol/L。

取 10mL 氨水(3.5)用水稀释到 100mL。

3.5.2 氨水溶液：0.143mol/L。

取 10mL 氨水(3.5)用水稀释到 1000mL。

3.6 柠檬酸盐—氰化钾还原性溶液。

将 400g 柠檬酸氢二铵[$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$]、20g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)、10g 盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$)和 40g 氰化钾(KCN)溶解在水中，并稀释到 1000mL，将此溶液和 2000mL 氨水(3.5)混合(此溶液不可用嘴吸取)。若此溶液含有微量铅，则应用双硫腙专用溶液(3.13)萃取，

直到有机层为纯绿色。再用纯氯仿(3.1)萃取 4~5 次以除去残留的双硫腙。

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。

3.7 亚硫酸纳溶液。

将 5g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶解在 100mL 无铅去离子水中。

3.8 碘溶液：0.05mo1/L

将 40g 碘化钾(KI)溶解在 25mL 去离子水中，加入 l2.7g 升华碘，然后用水稀到 1000mL。

3.9 铅标准贮备溶液。

将 0.1599g 硝酸铅〔$Pb(NO_3)_2$〕(纯度≥99.5%)溶解在约 200mL 水中，加入 10mL 硝酸(3.3)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 100ìg 铅。

3.10 铅标准工作溶液。

取 20mL 铅标准贮备溶液(3.9)置于 1000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀，此溶液每毫升含 2.00ìg 铅。

3.11 双硫腙贮备镕液。

称取 100mg 纯净双硫腙($C_6H_5NNCSNHNHC_6H_5$)溶于 1000mL 氯仿(3.1)中，贮于棕色瓶中放置在冰箱内备用，此溶液每毫升含 100ìg 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 氯仿中，用定量滤纸滤去不溶物，滤液置分液漏斗中，每次用 20mL 氨水(3.5.2)提取五次，此时双硫腙进入水层，合并水层然后用盐酸(3.4)中和。再用 250mL 氯仿(3.1)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 4.06×10^4L/mol·cm 即可求得双硫腙的准确浓度。

3.12 双硫腙工作溶液。

取 100mL 双硫腙贮备溶液(3.11)置 250mL 容量瓶中，用氯仿稀释到标线。此溶液好毫升含 40ìg 双硫腙。

3.13 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。

4 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。

4.1 分光光度计。

4.2 pH 计。

4.3 150、250mL 分液漏斗。

5 试样制备

5.1 实验室样品

按照国家标准的有关规定进行采集。水样采集后，每 1000mL 水样立即加入 2.0mL 硝酸(3.3)加以酸化(pH 约为 1.5)，加入 5mL 碘溶液(3.8)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。

5.2 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：

5.2.1 比较浑浊的地面水，每 100mL 试样加入 lmL 硝酸(3.3)，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(3.3.2)洗涤数次，然后用硝酸(3.3.2)稀释到一定体积，供测定用。

5.2.2　含悬浮物和有机物较多的地面水或废水，每 100mL 试样(含铅量≥1ì g)加入 5mL 硝酸(3.3)，在电热板上加热消解到 10mL 左右，稍冷却，再加入 5mL 硝酸(3.3)和 2mL 高氯酸(3.2)(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(3.3.2)温热溶解残渣，再冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸(3.3.2)洗涤数次，滤液用硝酸(3.3.2)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。

5.3　试份

过量干扰物的消除：铋、锡和铁的双硫腙盐与双硫腙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腙铅盐为 2.08，而对双硫腙铋盐为 1.076 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(5.2)并按以下步骤处理：对未经消化的试样，加入 5mL 亚硫酸纳溶液(3.7)以还原残留的碘，根据需要，在 pH 计上，用硝酸(3.3.1)或氨水(3.5.1)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(3.13)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(3.1)萃取，每次用 20mL，以除去双硫腙(绿色消失)。水相备作测定用。

6　操作步骤

6.l　测定

6.1.1　显色萃取

向试份(含铅量不超过 30ì g，最大体积不大于 100mL)加入 10mI 硝酸(3.3.1)和 50mL 柠檬酸盐一氰化钾还原性溶液(3.6)，摇匀后冷却到室温，加入 10mL 双硫腙工作溶液(3.12)，寨紧后，剧烈摇动分液漏斗 30s，然后放置分层。

6.1.2　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(3.12)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。

6.2　空白试验

按 5.3 和 6.1 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。

6.3　校准

6.3.1　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(3.10)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 6.l 所述步骤进行操作。

6.3.2　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。

6.3.3　定期检查校准曲线。特别当每次使用一批新试剂时要检查。

7　结果计算

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，ì g;

V——用于测定的试样体积，mL。

结果最多以两位有效数字表示。

8　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%。

9 参考文献

GB7470-87。

FHZHJSZ0009 水质 镉的测定 双硫腙分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0009

水质—镉的测定—双硫腙分光光度法

1 范围

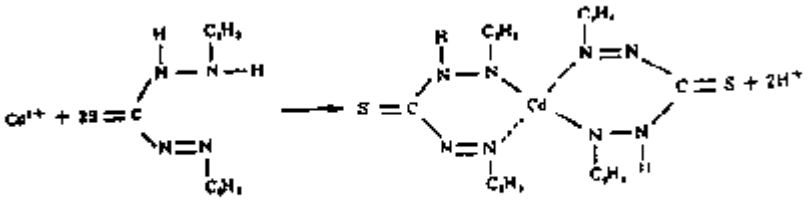
本方法规定了用双硫腙分光光度法测定水和废水中的镉。本方法适用于测定天然水和废水中微量镉。有关干扰问题见附录 A。

本方法适用于测定镉的浓度范围在 l~50ì g/L 之间，镉的浓度高于 50ì g/L 时，可对样品作适当稀释后再进行测定。当使用光程长为 20mm 比色皿，试份体积为 100mL 时，检出限为 1ì g/L。本方法用氯仿萃取，在最大吸光波长 518nm 测量时，其摩尔吸光系数为 8.56×10^4L/mo1·cm。

本方法规定水样经酸消解处理后，测得水样中的总镉量。

2 原理

在强碱性溶液中，铅离子与双硫腙生成红色络合物，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：



3 试剂

本方法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。

3.1 硝酸(HNO_3)：ñ＝1.4g/mL。

3.1.1 硝酸溶液：0.32mol/L。

取 20mL 硝酸(3.1)用水稀释到 1000mL。

3.1.2 硝酸溶液：0.032mol/L。

取 2mL 硝酸(3.1)用水稀释到 1000mL。

3.2 盐酸(HCl)；ñ＝1.18g/mL。

3.2.1 盐酸：6mo1/L 溶液。

取 500mL 盐酸(3.2)用水稀释到 1000mL。

3.3 氨水($NH_3\cdot H_2O$)：ñ=0.90g/mL。

3.3.1 氨水溶液：0.143mol/L。

取 10mL 氨水(3.3)用水稀释到 1000mL。

3.4 高氯酸($HClO_4$)；ñ＝1.75g/mL。

3.5 氯仿($CHCl_3$)。

3.6 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。

3.7 盐酸经胺；200g/L 溶液。

称取 20g 盐酸经胺($NH_2OH\cdot HCl$)溶于水中并稀释至 100mL。

3.8 400g/L 氢氧化钠—10g/L 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，贮存于聚乙烯瓶中。

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。

3.9 400g/L 氢氧化钠—0.5g/L 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。

3.10 双硫腙：2g/L 氯仿贮备液。

称取 0.5g 双硫腙($C_{13}H_{12}N_4S$)溶于 250mL 氯仿中，贮于棕色瓶中，放置在冰箱内。如双硫腙试剂不纯，可用下述步骤提纯：

称取 0.5g 双硫腙溶于 100mL 氯仿中，滤去不溶物，滤液置分液漏斗中，每次用 20mL 氨水(3.3.1)提取五次，此时双硫腙进入水层，合并水层，然后用盐酸(3.2.1)中和，再用 250mL 氯仿分三次提取，合并氯仿层，将此双硫腙氯仿溶液放入棕色瓶中，保存于冰箱内备用。

3.11 双硫腙：0.1g/L 氯仿溶液。

临用前将双硫腙溶液(3.10)用氯仿(3.5)稀释 20 倍。

3.12 双硫腙 0.02g/L 氯仿溶液。

临用前将双硫腙氯仿溶液(3.11)用氯仿(3.5)稀释约 5 倍，稀释后溶液的透光率为 40 ± 1%(用 10nm 比色皿，在波长 518nm 处以氯仿调零测量)。

3.13 酒石酸钾钠：500g/L 溶液。

称取 100g 四水酒石酸钾钠($C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$)溶于水中，稀释至 200mL。

3.14 酒石酸：20g/L 溶液。

称取 20g 酒石酸($C_4H_6O_6$)溶于水中，稀释至 1L，贮于冰箱内。

3.15 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(3.2.1)及 0.5mL 硝酸(3.1)，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 100ì g 镉，贮存在聚乙烯瓶中。

3.16 镉标准溶液。

吸取 5.00mL 镉标准贮备溶液(3.15)放入 500mL 容量瓶中，加入 5mL 盐酸(3.2)，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 1.00ì g 镉。

3.17 百里酚蓝：1g/L 溶液。

溶解 0.10g 百里酚蓝于 100mL 乙醇中。

4 仪器

所用玻璃器皿，包括取样瓶，在使用前应先用盐酸溶液(3.2.1)浸泡，然后用自来水和去离子水彻底冲洗洁净。

4.1 分光光度计：具 10 和 30mm 光程比色皿。

4.2 分液漏斗：125 和 250mL，最好带聚氟乙烯活塞。

5 试样制备

5.1 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(3.1.1)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(3.1)加以酸化(pH 约为 1.5)。

5.2 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。否则要按下述二种情况进行预处理：

5.2.1 比较浑浊的地面水，每 100mL 水样加入 lmL 硝酸(3.1)，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(3.1.2)洗涤数次，然后用硝酸(3.1.2)稀释到一定体积，供测定用。

5.2.2 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(3.1)，在电热

板上加热，消解到 10mL 左右，稍冷却，再加入 5mL 硝酸(3.1)和 2mL 高氯酸(3.4)后继续加热消解，蒸至近干。冷却后用硝酸(3.1.2)温热溶解残渣，冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸(3.1.2)洗涤数次，滤液应用硝酸(3.1.2)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。

5.3 试份

吸取含 l~10ì g 镉的适量试样(5.2)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(3.17)，用氢氧化钠溶液(3.6.)或盐酸(3.2.1)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。

6 操作步骤

6.1 测定

6.1.1 显色萃取

6.1.1.1 向试份(6.3)加入 1mL 酒石酸钾钠溶液(3.13)、5mL 氢氧化钠一氰化钾溶液(3.8)及 1mL 盐酸羟胺溶液(3.7)，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。

6.1.1.2 加入 15mL 双硫腙氯仿溶液(3.11)，振摇 1 min，此步骤应迅速进行操作。

6.1.1.3 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(3.14)的 125mL 分液漏斗内，再用 10mL 氯仿洗涤第一套分液漏斗，摇动 1 min 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(双硫腙铜和被氯仿饱和的强碱长时间接触后会分解)。摇动第二套分液漏斗 2min，然后弃去氯仿层。

6.1.1.4 加入 5mL 氯仿(3.5)于第二套分液漏斗中，摇动 1 min；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(3.7)和 15.0mL 双硫腙氯仿溶液(3.12)及 5mL 氢氧化钠一氰化钾溶液(3.9)，立即摇动 1 min，待分层后，将氯仿层通过一小团洁净脱脂棉滤入 30mm 比色皿中。

6.1.2 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，然后按公式计算样品中镉的含量。

6.2 空白试验

按 5.3 和 6.1 的方法进行处理，但用 100mL 蒸馏水代替试份。

6.3 校准

6.3.1 制备一组校准溶液：向一系列 250mL 分液漏斗中分别加入镉标准溶液(3.16)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(3.17)，用氢氧化钠溶液(3.6)调节到刚好出现稳定的黄色，此时溶液 pH 为 2.8。

6.3.2 显色萃取：按 6.1.1 步骤进行操作。

6.3.3 吸光度的测量：按 6.1.2 步骤进行操作。

6.3.4 校准曲线的绘制：从 6.3.3 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。

6.3.5 定期检查校准曲线，特别在每次使用一批新试剂时要检查。

7 结果计算

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，ì g；

V——用于测定的水样体积，mL。

结果以二位有效数字表示。

8 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%。

9 参考文献

GB7471-87。

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(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腙镉的颜色。

附 录 B
本方法一般说明
(参考件)

B.1 在第一次萃取时双硫腙溶液要有足够的浓度，否则萃取不完全。

B.2 形成的双硫腙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腙的纯度有关，一般双硫腙必须经过提纯。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 为消除硬水地区水样中 Mg^{2+}的干扰，当取样体积为 100mL 时，可用 2mL 酒石酸钾钠溶液(3.13)掩蔽之。

B.7 如果水样中镉的含量高于 10ìg，取样量可以改为 25mL 或 50mL。

FHZHJSZ0010 水质 锌的测定 双硫腙分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0010

水质—锌的测定—双硫腙分光光度法

l 范围

本方法规定了用双硫腙分光光度法测定水中的锌。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。

本方法适用于测定锌浓度在 5~50ì g/L 的水样。当使用光程长 20mm 比色皿，试份体积为 100mL 时，检出限为 5ì g/L。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 9.3×10^4 L/mol·cm。

本方法规定水样经酸消解处理后，测定水样中总锌量。

2 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、钯、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。

3 试剂

本方法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。

3.1 四氯化碳(CCl_4)。

3.2 高氯酸($HClO_4$)：ñ＝1. 75g/mL。

3.3 盐酸(HCl)：ñ＝1.18g/mL。

3.3.1 盐酸：6mol/L 溶液。

取 500mL 盐酸(3.3)用水稀释至 1000mL。

3.3.2 盐酸：2mol/L 溶液。

取 100mL 盐酸(3.3)用水稀释到 600mL。

3.3.3 盐酸：0.02mol/L 溶液。

取 10mL 盐酸(3.3.2)溶液用水稀释到 1000mL。

3.4 乙酸(CH_3COOH)。

3.5 氨水($NH_3\cdot H_2O$)：ñ＝0.90g/mL。

3.5.1 氨水：0.143mol/L。

取 10mL 氨水(3.5)用水稀释至 1000mL。

3.6 硝酸(HNO_3)：ñ＝1.4g/mL。

3.6.1 硝酸溶液：0.32mol/L。

取 20mL 硝酸(3.6)用水稀释到 1000mL。

3.6.2 硝酸溶液：0.032mol/L。

取 2mL 硝酸(3.6)用水稀释至 1000mL。

3.7 乙酸钠缓冲溶液。

将 68g 三水乙酸钠($CH_3COONa\cdot3H_2O$)溶于水中，并稀释至 250mL。另取 1 份乙酸（3.4)与 7 份水混合。将上述两种溶液按等体积混合，混合液再用双硫腙四氯化碳溶液(3.9)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(3.1)萃取以除去过量的双硫腙。

3.8 硫代硫酸钠溶液。

将 25g 五水硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$)溶于 100mL 水中，每次用 10mL 双硫腙四氯化碳溶液(3.9)萃取，直到双硫腙溶液呈绿色为止，然后再用四氯化碳(3.1)萃取以除去多余的双硫腙。

3.9 双硫腙：1g/L 四氯化碳贮备溶液。

称取 0.25g 双硫腙($C_{13}H_{12}N_4S$)溶于 250mL 四氯化碳(3.1)，贮于棕色瓶中，放置在冰箱内。如双硫腙试剂不纯，可按下述步骤提纯：

称取 0.25g 双硫腙溶于 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(3.5.1)提取五次，此时双硫腙进入水层，合并水层，然后用盐酸(3.3.1)中和，再用 250mL 四氯化碳(3.1)分三次提取，合并四氯化碳层。将此双硫腙四氯化碳溶液流放入棕色瓶中，保存于冰箱内备用。

3.10 双硫腙：0.1g/L 四氯化碳溶液。

临用前将双硫腙溶液(3.9)用四氯化碳(3.1)稀释 10 倍。

3.11 双硫腙：0.04g/L 四氯化碳溶液。

取 40mL 双硫腙四氯化碳溶液(3.10)，用四氯化碳(3.1)稀释到 100mL。当天配制。

3.12 双硫腙：0.004g/L 四氯化碳溶液。

取 10mL 双硫腙四氯化碳溶液(3.11)，用四氯化碳(3.1)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。

3.13 柠檬酸钠溶液。

将 10 克二水柠檬酸钠($C_6H_5O_7Na_2 \cdot 2H_2O$)溶解在 90mL 水中，按上面介绍方法(3.7)用双硫腙四氯化碳萃取纯化。此试剂用于玻璃器皿的最后洗涤。

3.14 锌标准贮备溶液。

称取 0.1000g 锌粒(纯度 99.9%)溶于 5mL 盐酸(3.3.2)中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 100ì g 锌。

3.15 锌标准溶液。

取锌标准贮备溶液(3.14)10.00mL 置于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00ì g。

4 仪器

4.1 分光光度计：光程 10mm 或更长的比色皿。

4.2 分液漏斗；容量为 125 和 150mL，最好配有聚四氟乙烯活塞。

4.3 玻璃器皿：所有玻璃器皿均先后用 1+l 硫酸和无锌水浸泡和清洗。

5 试样制备

5.1 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（3.6.1)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 2.0mL 硝酸(3.6)加以酸化(pH 约 1.5)。

5.2 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：

5.2.l 比较浑浊的地面水，每 100mL 水样加入 1mL 硝酸(3.6)，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(3.6.2)洗涤数次，然后用硝酸(3.6.2)稀释至一定体积，供测定用。

5.2.2 含悬浮物和有机质较多的地面水或废水，每 l00mL 水样加入 5mL 硝酸(3.6)，在电热板上加热消解到 10mL 左右，冷却，再加入 5mL 硝酸(3.6)和 2mL 高氯酸(3.2)，继续加热消解，蒸发至近干。用硝酸(3.6.2)温热溶解残渣，冷却后，用快速滤纸过滤，滤纸用硝酸(3.6.2)洗涤数次，滤液用硝酸(3.6.2)稀释定容，供测定用。每分析一批样品要平行操作两个空白。

5.3 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。

6 操作步骤

6.1 测定

6.1.l 显色萃取

取 10mL(含锌量在 0.5~5μg 之间)试份(5.3)，置于 60mL 分液漏斗中，加入 5mL 乙酸钠缓冲溶液(3.7)及 lmL 硫代硫酸钠溶液(3.8)，混匀后，再加 10.0mL 双硫腙四氯化碳溶液(3.12)，振摇 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，

6.1.2 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(3.1)(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(6.2)吸光度之后，从校准曲线上查出测量锌量，然后按 7.1 的公式计算样品中锌的含量。

6.2 空白试验

用适量(如 10 ± 0.5mL)无锌水代替试份，按 5.3 和 6.1 的方法进行处理。

6.3 校准

6.3.1 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(3.15)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(3.7)和 1mL 硫代硫酸钠溶液(3.8)，混匀后备用萃取。

6.3.2 显色萃取

上述溶液(6.3.1)用 10.0mL 双硫腙四氯化碳溶液(3.12)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。

6.3.3 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。

6.3.4 校准曲线的绘制

从 6.3.3 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。

6.3.5 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。

7 结果计算

7.1 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。

7.2 报告结果

结果以二位有效数字表示。

8 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 650μg/L。其他离子含量(以 μg/L 计)为：铝 500，镉 50，铬 l10，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%。

9 参考文献

GB7472-87。

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、钯、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腙变成棕黄色，由于锌普遍存在于环境中，而锌与双硫腙反应又非常灵敏，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。

FHZHJSZ0011 水质 铜的测定 菲啰啉分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0011

水质—铜的测定—2,9—二甲基—1,10—菲啰啉分光光度法

1 范围

本方法适用于地面水、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（盐酸羟胺溶液的体积，最多可达 20mL。），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。

可溶性铜：未经酸化的水样，通过 0.45ìm 滤膜后测得的铜浓度。

总铜：未经过滤的水样，经剧烈消解后测得的铜浓度

2 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，l0—菲啰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。

3 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制。

3.1 硫酸(H_2SO_4)：$\tilde{n}_{20}$＝1.84g/mL，优级纯。

3.2 硝酸(HNO_3)：$\tilde{n}_{20}$＝1.40g/mL，优级纯。

3.3 盐酸(HCl)：$\tilde{n}_{20}$＝1.19g/mL。

3.4 氯仿($CHCl_3$)。

3.5 甲醇(CH_3OH)：99.5%(V/V)。

3.6 盐酸羟胺；100g/L 溶液。

将 50g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)溶于水并稀释至 500mL。

3.7 柠檬酸钠：375g/L 溶液。

将 150g 柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)溶解于 400mL 水中，加入 5mL 盐酸羟胺溶液(3.6)和 10mL 2，9—二甲基—1，10—菲啰啉溶液(3.9)，用 50mL 氯仿(3.4)萃取以除去其中的杂质铜，弃去氯仿层。

3.8 氢氧化铵：5mol/L 溶液。

量取 330mL 氢氧化铵(NH_4OH: $\tilde{n}_{20}$＝0.90g/mL)，用水稀释至 1000mL，贮存于聚乙烯瓶中。

3.9 2，9—二甲基—1，10—菲啰啉：1g/L 溶液。

将 100mg 2，9—二甲基—1，10—菲啰啉($C_{14}H_{12}N_2 \cdot 1/2H_2O$)溶于 100mL 甲醇(3.5)中。这种溶液在普通贮存条件下，可稳定一个月以上。

3.10 铜：相当于 0.20mg/mL 铜的标准溶液。

称取 0.2000 ± 0.0001g 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(3.2)。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。

3.11 铜：相当于 20.0ìg/mL 铜的标准溶液。

吸取 50.0mL 铜标准溶液(3.10)置于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。

3.12 铜：相当于 2.0ìg/mL 铜的标准溶液。

吸取 10.00mL 铜标准溶液(3.11)置于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。

3.13 刚果红试纸或变色范围 4~6 的 pH 试纸。

4 仪器

常用实验室设备及：

4.1 分光光度计：配有光程 10mm 和 50mm 比色皿。

4.2 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

4.3 25mL 容量瓶。

5 试样制备

5.1 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 l+l 盐酸(3.3)，酸化至 pH 约为 1.5。采样容器宜用塑料桶。

5.2 试样

从水样中取两份均匀试样，每份 l00mL 置于 250mL 烧杯中，作为 6.2.1 消解试样。

6 操作步骤

6.1 校准

取 7 个分液漏斗(4.2)，分别加入铜标准溶液(3.11)0、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00mL，加水至体积为 50mL，加入 l mL 硫酸(3.1)，按测定步骤 6.2.2 进行。

以氯仿(3.4)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 20ìg，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(3.12)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。

6.2 测定

6.2.1 消解

向每份试样(5.2)中加入 l mL 硫酸(3.1)和 5mL 硝酸(3.2)，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(3.2)，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，用于校准试验(6.4)。把第一份消解后的试样按下述步骤进行萃取和测定。

6.2.2 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(4.2)中，必要时，用水补足至 50mL，加入 5mL 盐酸羟胺溶液(3.6)和 10mL 柠檬酸钠溶液(3.7)，充分摇匀。按每次 1mL 的加入量加入氢氧化铵溶液(3.8)，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—l，10—菲啰啉溶液(3.9)和 10mL 氯仿(3.4)，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(4.3)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(3.5)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 20ìg，用 50mm 比色皿)，在 457nm 处以氯仿(3.4)为参比，测量试份的吸光度。

用试份的吸光度减去空白试验(6.3)的吸光度后，从校准曲线(6.1)上查得铜的含量。

6.3 空白试验

用 100mL 水代替试样，按 6.2.1 和 6.2.2 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。

6.4 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 6.2.2 步骤进行萃取和测定，重复进行操作，以确定有无干扰影响。

7 结果计算

含铜量 c(mg/L)按下式计算：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中：m——试份测得铜量，ìg；

V——萃取用的试份体积，mL。

计算结果以两位小数表示。

8 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所取得的结果如下(1982 年 7 月)：

8.1 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 再现性

实验室间相对标准偏差为 2.3%。

8.3 准确度

相对误差为-2.0%。

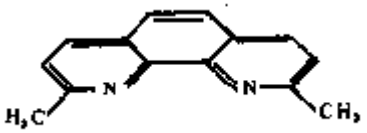
9 参考文献

GB7473-87。

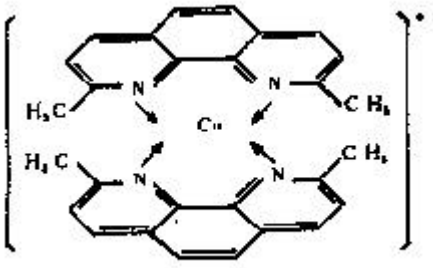
附录 A
本方法一般说明
(参考件)

A.1 2，9—二甲基—1，10—菲啰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—l，10—菲啰啉的结构式为：



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　本方法采用氯仿—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　本方法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—菲啰啉”名称。

FHZHJSZ0012 **水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法**

F-HZ-HJ-SZ-0012

水质—铜的测定—二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

l 范围

本方法适用于地面水、地下水和工业废水中铜的测定。

当试样体积为 50mL，**比色皿办** 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。

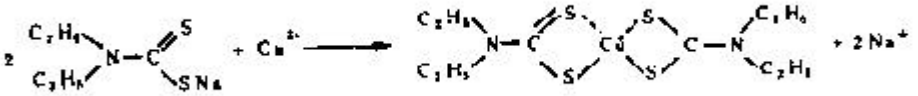
铁、锰、镍和钴等也与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成有色络合物，干扰铜的测定，但可用 EDTA **和柠檬酸铵掩蔽消除。**

可溶性铜：未经酸化的水样，现场过滤时通过 0.45ì m **滤膜后测得的铜浓度。**

总铜：未经过滤的水样经剧烈消解后测得的铜浓度。

2 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。

3 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。

3.1 **盐酸**(HCl)：ñ＝1.19g/mL，**优级纯。**

3.2 **硝酸**(HNO_3)：ñ＝1.40g/mL，**优级纯。**

3.3 **高氯酸**($HClO_4$)：ñ＝1.68g/mL，**优级纯。**

3.4 **氨水**(NH_4OH)：ñ＝0.91g/mL，**优级纯。**

3.5 **四氯化碳**(CCl_4)。

3.6 **氯仿**($CHCl_3$)。

3.7 **乙醇**(C_2H_5OH)：95％(V/V)。

3.8 1+1 **氨水。**

3.9 **铜标准贮备溶液。**

称取 1.000 ± 0.005g **金屑铜(纯度** 99.9％)**置于** 150mL **烧杯中，加入** 20mL 1+l **硝酸，加热溶解后，加入** 10mL1+l **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。**

3.10 **铜标准溶液。**

吸取 5.00mL **铜标准贮备溶液**(3.9)**于** lL **容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含** 5.0ì g **铜。**

3.11 **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**($C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$，**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。**

3.12 EDTA**—柠檬酸铵—氨性溶液。**

取 12g **乙二胺四乙酸二钠二水合物**(Na_2—EDTA $\cdot 2H_2O$、2.5g **柠檬酸铵**[$(NH_4)_3 \cdot C_6H_5O_7$]，**加入** 100mL **水和** 200mL **氨水**(3.4)**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**(3.11)，**用四氯化碳**(3.5)**萃取提纯。**

3.13 EDTA**—柠檬酸铵溶液。**

将 5g 乙二胺四乙酸二钠二水合物($(Na_2$—EDTA·$2H_2O$)和 20g 柠檬酸铵[$(NH_4)_3$·$C_6H_5O_7$]溶于水中并稀释至 100mL，加入 4 滴甲酚红指示液(3.15)，用 1+1 氨水(3.4)调至 pH＝8~8.5(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(3.11)，用四氯化碳(3.5)萃取提纯。

3.14 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(3.4)，用水稀释至 lL。

3.15 甲酚红指示液：0.4g/L。

称取 0.02 克甲酚红($C_{21}H_{18}O_5S$)溶于 50mL 95%(V/V)乙醇(3.7)中。

4 仪器

4.1 分光光度计：10 或 20mm 光程长的比色皿。

4.2 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。

5 试样制备

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 pH l.5，通常每 100mL 样品加入 0.5mL1+1 盐酸。

6 操作步骤

6.1 测定

6.1.1 水样预处理

6.1.1.1 对清洁地面水和不含悬浮物的地下水可直接按(6.1.2)操作测定。

6.1.1.2 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(5) 于 150mL 烧杯中，加 5mL 浓硝酸(3.2)，在电热板上加热，消解到 10mL 左右，稍冷却，再加入 5mL 浓硝酸(3.2)和 1mL 高氮酸(3.3)，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)。

6.l.2 显色萃取

6.1.2.1 用移液管吸取适量体积的试份(6.1.1.1 或 6.1.1.2)(含铜量不超过 30ì g，最大体积不大于 50mL，分别置于 125mL 分液漏斗(4.2)中，加水至 50mL。

6.1.2.2 加入 10mLEDTA—柠檬酸铵—氨性溶液(3.12)，50mL 氯化铵—氢氧化铵缓冲溶液(3.14)，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(6.1.1.1)的测定。

6.1.2.3 加入 10mLEDTA—柠檬酸铵溶液(3.13)、2 滴甲酚红指示液(3.15)，用 l+1 氨水(3.8)调至 pH8~8.5(由红色经黄色变为浅紫色)。本条款适用于消解后废水试份(6.1.1.2)的测定。

6.1.2.4 加入 5.0mL 0.2%二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(3.11)，摇匀，静置 5min。

6.1.2.5 准确加入 l0.0mL 四氯化碳(3.5)，用力振荡不少于 2min(若用振荡器振摇，应振摇 4min，静置，使分层。

6.1.2.6 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 l~2mL，然后将有机相移入比色皿内(如铜含量为 10~30ì g，用 10mm 比色皿，含量小于 10ì g，用 20mm 比色皿)，在 440nm 波长下，以四氯化碳(3.5)作参比，测量吸光度。

以试份的吸光度减去空白试验(6.2)的吸光度后，从校准曲线(6.3)上查得相应的铜含量。

6.2 空白试验

在测定水样同时进行空白试验，用 50mL 水代替试份(6.1.1.1 或 6.1.1.2)，试剂用量和测定手续与测定水样(6.1)相同。

6.3 校准

用 8 个分液漏斗(4.2)，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(3.10)，加水至体积为 50mL，配成一组校准系列溶液，然后按(6.1.2)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量以 ì g 计。

7 结果计算

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，ìg；

V——萃取用的水样体积，mL。

结果以两位小数表示。

8 精密度和准确度

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：

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 6.0%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 7.1%。

8.3 相对误差

相对误差为-4.0%。

9 参考文献

GB7473-87。

FHZHJSZ0013 水质 铜锌铅镉的测定 原子吸收分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0013

水质—铜、锌、铅、镉的测定—原子吸收分光光度法

本方法规定了测定水中铜、锌、铅、镉的原了吸收光谱法。

本方法分为两部分。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 0.45ì 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 pHl~2，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 0.45ì m 滤膜过滤，得到的滤液再按(2.1)中的要求酸化。

第一篇 直接法

3 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)：ñ＝1.42g/mL，优级纯。

5.2 硝酸(HNO_3)：ñ＝1.42g/mL，分析纯。

5.3 高氯酸($HC1O_4$)：ñ＝1.67g/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、油和其他杂质。

5.6　1+1 硝酸溶液。

用硝酸(5.1)配制。

5.7　硝酸溶液，0.032mol/L。

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，配有乙炔一空气燃烧器；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　操作步骤

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

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.。

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。

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 l~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，按 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，按 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。

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

表 3

元　　素	特征谱线，nm	非特征吸收谱线，nm
铜	324.7	324　(锆)
锌	213.8	214　(氖)
铅	283.3	283.7　(锆)
镉	228.8	229　(氖)

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，按 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，按 7.6.4 进行测定。如果需要硝酸消解，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 5mL 硝酸(5.1)和 2mL 高氯酸(5.3)，继续消解，蒸至 lmL 左右。如果消解不完全，再加入 5mL 硝酸(5.1)和 2mL 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	乙炔一空气，氧化性
锌	213.8	乙炔一空气，氧化性
铅	283.3	乙快一空气，氧化性
镉	228.8	乙炔一空气，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。

第二篇　螯合萃取法

8　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，ì g/L
铜	l~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($C_6H_{12}O$)。

10.2 氢氧化钠(NaOH，优级纯)溶液：100g/L。

10.3 盐酸(HCl，ñ=1.19g/mL，优级纯)溶液：0.24mol/L。

10.4 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵($C_5H_{12}N_2S_2$)溶液：20g/L。

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 条。

12 操作步骤

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。然后按 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 l00mL。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 l00.0mL 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 lmin，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 结果计算

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，ìg/L；

W——试份中的金属含量，ìg；

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 ìg/L	平均测定值 ìg/L	重复测定标准偏差 ìg/L	重复性 ìg/L	再现测定标准偏差 ìg/L	再现性 ìg/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	40.9	1.8	5.1	2.8	7.9
镉	6	4.9	5.1	0.3	0.8	0.4	1.1

注：① 置复性(ìg/L)＝2.83×置复测定标准偏差(ìg/L)。

② 再现性(ìg/L)＝2.83×再现测定标准偏差(ìg/L)。

15 参考文献

GB7475-87。

附 录 A
(参考件)

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵—甲基异了基甲酮萃取铜、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

FHZHJSZ0014 水质 钙的测定 EDTA 滴定法

F-HZ-HJ-SZ-0014

水质—钙的测定—EDTA 滴定法

本方法等效采用 IS06058—1984《水质—钙含量的测定—EDTA 滴定法》。

1 适用范围

本方法规定用 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 2~100mg/L(0.05~2.5mmol/L)范围。含钙量超出 100mg/L 的水应稀释后测定。

2 原理

在 pH 12~13 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；≈10mmol/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(mmol/L)用式(1)计算：

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：c_2——钙标准溶液(3.3)的浓度，mmol/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：10mmol/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 100mL60%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 0.400mg(0.0lmmol)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-l-naphthyiazo)-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，$NaO_3SC_{10}H_5(OH)N$：$NC_{10}H_5(OH)COOH$，或 $C_{21}H_{13}N_2O_7S \cdot Na$ 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[$N(CH_2CH_2OH)_3$]。

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 操作步骤

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，使其浓度在上述范围内，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 钙羧酸指示剂干粉(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)，开始滴定时速度宜稍快，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 lmg/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 结果计算

钙含量 c(mg/L)用式(2)计算：

$$c = \frac{c_1 V_1}{V_0} \times A \qquad \cdots\cdots(2)$$

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_o——试样体积，mL；

A——钙的原子质量(40.08)。

如所用试样经过稀释，则需采用稀释因子 F 修正计算。

8 精密度

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土 5mg/L。

9 参考文献

GB7476-87。

附 录 A
紫脲酸铵指示剂
(补充件)

紫脲酸铵($C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$)，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。

FHZHJSZ0015 水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法

F-HZ-HJ-SZ-0015

水质—钙和镁总量的测定—EDTA 滴定法

本方法等效采用 ISO 6059—1984《水质钙与镁总量的测定 EDTA 滴定法》。

l 范围

本方法规定用 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 0.05mmol/L。

2 原理

在 pHl0 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(pH=10)。

3.1.l 称取 1.25gEDTA 二钠镁($C_{l0}H_{12}N_2O_8Na_2Mg$)和 16.9g 氯化铵(NH4Cl)溶于 143mL 浓的氨水($NH_3 \cdot H_2O$)中，用水稀释至 250mL。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 l6.9g 氯化铵溶于 143mL 氨水。另取 0.78g 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)和 1.179gEDTA 二钠二水合物($C_{l0}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)溶于 50mL 水，加入 2mL 配好的氯化铵、氨水溶液和 0.2g 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：≈10mmol/L。

3.2.1 制备

将一份 EDTA 二钠二水合物在 80℃干燥 2h，放人干燥器中冷至室温，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(mmol/L)用式(1)计算：

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1} \quad \cdots\cdots\cdots\

3.4 铬黑 T 指示剂。

将 0.5g 铬黑 T[$HOC_{10}H_6N$：$N_{10}H_4(OH)(NO_2)SO_3Na$，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 l-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4- sulfonic acid] 溶于 100mL 三乙醇胺[$N(CH_2CH_2OH)_3$]，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，GBl266—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)镕于 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：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。含氰化纳的溶液不可酸化。

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 2mL 浓硝酸作保存剂(使 pH 降至 1.5 左右)。

6 操作步骤

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 0.45ì 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 4mL 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 结果计算

钙和镁总量 c(mmol/L)用式(2)计算：

$$c = \frac{c_1 V_1}{V_0} \quad \cdots\cdots (2)$$

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。

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。1 mmol/L **的钙镁总量相当于** 100.1mg/L **以** $CaCO_3$ **表示的硬度。**

8 精密度

本方法的重复性为 ± 0.04mmol/L，**约相当于** ± 2 **滴** EDTA **二钠溶液。**

9 参考文献

GB7477-87。

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** 0.178mmol/L。

A.2.2 **英国硬度——**l **英国硬度相当于** $CaCO_3$ **含量为** 1 **格令/英加仑，或为** 0.143mmol/L。

A.2.3 **法国硬度——**1 **法国硬度相当于** $CaCO_3$ **含量为** 10mg/L **或为** 0.1mmol/L。

A.2.4 **美国硬度——**l **美国硬度相当于** $CaCO_3$ **含量为** lmg/L **或为** 0.01mmol/L。

A.3 硬度换算表

		mmol/L	德　国	英　国	法　国	美　国
			DH	Clark	degreeF	mg/L
	mmol/L	1	5.61	7.02	10	100
德国	DH	0.178	1	1.25	1.78	17.8
英国	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

FHZHJSZ0016 水质 铵的测定 蒸馏和滴定法

F-HZ-HJ-SZ-0016

水质—铵的测定—蒸馏和滴定法

1 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，l.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。氯化物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.l 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 l0g 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(ñ＝1.84g/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)：ñ＝1.18g/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 盐酸溶液，0.12mol/L。

将 10mL 盐酸(3.2)用水稀释到 1000mL。

3.6 氢氧化钠溶液，1 mol/L。

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 l00mL 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(ñ＝1.84g/mL)将样品酸化，使其 pH＜2。应注意防止酸化样品吸收空气中的氨而被污染。

6 操作步骤

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($Ha_2S_2O_3$ 或 $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)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)~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，使馆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，表明可能存在于扰物质，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 结果计算

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_{NH3} 或铵离子的质量浓度 C_{NH4}+，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 ìmol/L 表示。相应的换算系数可查表 2。

表 2

	C_N mg/L	C_{NH3} mg/L	C_{NH4}^+ mg/L	$C(NH_4^+)$ ìmol/L
C_N = 1mg/L	1	1.216	1.288	71.4
C_{NH3}=1mg/L	0.823	1	1.059	58.7
C_{NH4}+ = 1mg/L	0.777	0.944	1	55.4
$C(NH_4^+)$＝1ìmol/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

* 资料来自英国。

8 参考文献

GB7478-87。

FHZHJSZ0017 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法

F-HZ-HJ-SZ-0017

水质—铵的测定—纳氏试剂比色法

1 范围

1.1 本方法适用于生活饮用水、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＝1.0mg/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(ñ＝1.84g/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($HgCl_2$—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—氢氧化纳(HgI_2—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($KNaC_4H_6O_6 \cdot 4H_3O$)，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：$C_N = 1000$ì g/mL。

称取 3.819 ± 0.004g 氯化铵(NH_4Cl，在 100~105℃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：$C_N = 10$ì g/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($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)，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($Na_2S_2O_3$ 或 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)，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，搅拌混匀放冷。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 2~5℃下存放，用硫酸(ñ = 1.84g/mL)将样品酸化至 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 操作步骤

6.1 预处理

样品中含有悬浮物、余氮、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 l.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 20mnl 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 结果计算

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，得到试份中的铵氯质量 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

试份中铵氮吸光度 A_r 用式(1)计算；

$$A_r = A_s - A_b \quad \cdots\cdots (1)$$

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：

$$c_N = \frac{m_N}{V} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：m_N——铵氮质量，ì g，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。

8 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

*取自 31 个实验室。

** 取自 16 个实验室。

9 参考文献

GB7479-87。

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℃下加热氧化镁，以除去碳酸盐。

A.1.4 盐酸(HCl，ñ＝1.18g/mL)：1mol/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(指示刑呈蓝色)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出色测定时，应先用氢氧化钠溶液(A.1.2)调节至中性。

FHZHJSZ0018 水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0018

水质—硝酸盐氮的测定—酚二磺酸分光光度法

1 范围

本方法适用于测定饮用水、地下水和清洁地面水中的硝酸盐氯。

1.1 测定范围

本方法适用于测定硝酸盐氮浓度范围在 0.02~2.0mg/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

本方法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：ñ＝1.84g/mL。

3.2 发烟硫酸($H_2SO_4 \cdot SO_3$)：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℃隔水浴中加温使熔化，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($C_6H_3(OH)(SO_3H)_2$)。

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($NH_3 \cdot H_2O$)：ñ＝0.90g/mL。

3.5 硝酸盐氮标准溶液：c_N＝100mg/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_N＝10.0mg/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，在水浴上蒸发至干。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 50gEDTA 二钠盐的二水合物($C_{10}H_{14}N_2O_3Na_2 \cdot 2H_2O$)，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($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)或硫酸铝铵($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)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 操作步骤

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** lmL **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**(pH≈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 4l0nm **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 结果计算

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 \cdots\cdots\cdots\

硝酸盐氮含量用 c_N（mg/L）表示。

7.1.1 未经去除氯离子的试样，按式(2)计算：

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \quad \cdots\cdots (2)$$

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；

$$c_N = \frac{m}{V} \times 1000 \times \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad \cdots\cdots (3)$$

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。

8 精密度

8.1 经 5 个实验室的分析方法协作试验结果如下：

8.1.1 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%。

8.1.2 实验室间

a. 分析含硝酸盐氮 1.20mg/L 的统一分发标准样，实验空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%。

9 参考文献

GB7480-87。

FHZHJSZ0019 水质 铵的测定 水杨酸分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0019

水质—铵的测定—水杨酸分光光度法

本方法等效采用 ISO7150/1—1984《水质—铵的测定—第一部分　手动分光光度法》。

本方法根据我国标准的格式对 ISO7150/1—1984 标准作了部分修改，删略了 1SO7150/1—1984 中第 11 章的《步骤的注解》和第 12 章的《实验报告》。

本方法与 ISO 7150/l—1984 标准技术上的差异为：

a. 本方法用次氯酸钠溶液代替 ISO7150/l—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-l,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. 本方法用酒石酸钾钠代替 ISO 7150/1—1984 标准中的柠檬酸盐作为掩蔽剂。

c. 本方法采用的测量波长是 697nm，ISO 7150/1—1984 标准采用的测量波长则是 655nm。

d. 本方法的最大试份体积为 8mL。

1　范围

1.1　样品类型

本方法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 条)。

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 $\varepsilon'_{697}=1.5\times10^{4}\,L\cdot mol^{-1}cm^{-1}$。

2　原理

在亚硝基五氰络铁(Ⅲ)酸钠[sodium nitroso pentacyanofrer-rate(III)，或称硝普纳，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 ± 10mL 蒸馏水中加入 0.10 ± 0.01mL 的硫酸(ñ＝1.84g/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，c_N＝1000mg/L。

将 3.819 ± 0.0049g 氯化铵(在 105℃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，c_N＝100mg/L。

用吸管吸取 100.0mL 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 胺氮。

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，c_N＝1mg/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 1.0ì g 铵氮。

临用前配制此溶液。

3.5 显色液。

称取 50 ± 0.5g 水杨酸[$C_6H_4(OH)COOH$]，加入约 100mL 水(3.1)再加入 160 ± 2mL 2mol/L 氢氧化钠溶液，搅拌使之完全溶解；再称取 50 ± 1g 酒石酸钾钠($C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$)，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)，用氯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{$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$}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 ± 2g 氢氧化钾溶于 100 ± 2mL 水中，冷却溶液并加 900 ± 50mL 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 试样制备

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 2~5℃下存放这些样品。用硫酸将样品酸化到 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 操作步骤

6.1 试份

最大试份体积为 8mL，这时可测定的铵氮浓度高达 $\tilde{n}_N$＝1mg/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 0.45ì 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 ± 0.5mL。

6.3 测定

6.3.1 显色

加入 1.00 ± 0.05mL 显色剂(3.5)和 2 滴硝普钠溶液(3.8)，混匀。再满入 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 ± 0.5mL 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 ± 0.5mL(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 结果计算

7.1 计算方法

试份中铵的吸光度(A_r)用式(1)计算：

$$A_r = A_s - A_b \quad \cdots\cdots (1)$$

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：

$$c_N = \frac{m_N}{V} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：m_N——铵氮质量，ìg，由 A_r 值和标准曲线(6.5.4)确定；

V ——试份体积，mL。

8 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 CN mg/L	比色皿光程 mm	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。

9 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 10 条给出的步骤。

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 10 条)。

10 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 条进行分析。原始样品中的浓度 c 由式(3)计算：

$$c = \frac{c_N \cdot V_2}{V_1} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

式中：c_N——试样的结果。

11 参考文献

GB7481-87。

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。本方法采用酒石酸盐作掩蔽剂，按实验方法测定 4ìg 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 ìg	共存离子	允许量 ìg	共存离子	允许量 ìg
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	(III)	500	三乙醇胺	50
汞(II)	10	银(I)	50	苯胺	1
铬(VI)	200	锑(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(ñ＝1.19g/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，在用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(B_1)计算：

$$有效氯\ (Cl_2,\%) = c \cdot V \times \frac{70.91}{2000} \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{10} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (B_1)$$

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 从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。

FHZHJSZ0020 水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法

F-HZ-HJ-SZ-0020

水质—氟化物的测定—茜素磺酸锆目视比色法

1 范围

本方法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)：$\tilde{n}_{20}$=1.19g/mL。

3.3 硫酸(H_2SO_4)：$\tilde{n}$=1.84g/mL。

3.4 亚砷酸钠($NaAsO_2$)：5g/L。

称取0.5g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100.0μg/mL：取氟化钠于105℃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10.00μg/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($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)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($C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$)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lh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。

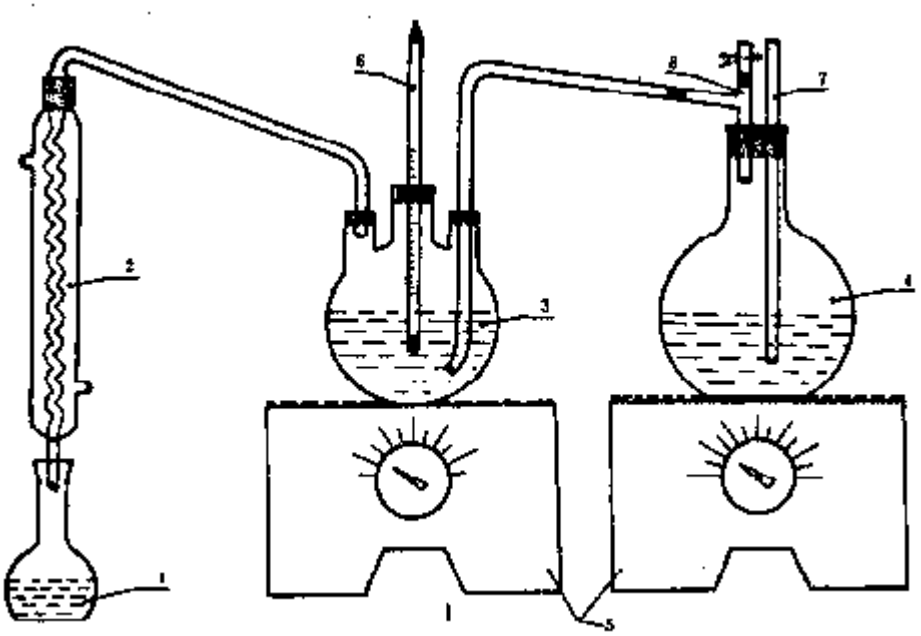
4.2 蒸馏装置，见下图。

5 试样制备

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，按下图连接好装置，加热，待蒸馏瓶内溶液温度升到约130℃时，开始通入蒸汽，并维持温度在130~140



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)。

℃，蒸馏速度为 5~6mL/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 操作步骤

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 茜素磺酸锆酸性溶液(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 50ìg/L 或 100ìg/L 的氟为间隔是合适的。

7 结果计算

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，ìg，

V_2——试份的体积，mL；

V_1——试样体积，mL

8 精密度和准确度

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 830μg/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 570μg/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。

9 参考文献

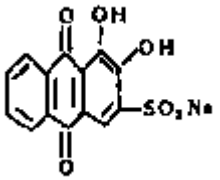
GB7482-87。

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($(AlF_6)^{3-}$)，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±5℃。

FHZHJSZ0021 **水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法**

F-HZ-HJ-SZ-0021

水质—氟化物的测定—氟试剂分光光度法

1 范围

1.1 **本方法适用于地面水、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 pH4.1 **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)，ñ$_{20}$＝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** 100ì 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 **容量瓶，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** 2.00ì 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** lmol/L **氢氧化钠溶液使其溶解，再加** 0.125g **乙酸钠(**$CH_3COONa \cdot 3H_2O$)，**用** lmol/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 4g **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　试样制备

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　操作步骤

6.1　校准曲线

于六个 25mL 容量瓶中，分别加入氮化物标准溶液(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。旋置 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　结果计算

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，ìg；

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，实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%。

9　参考文献

GB7483-87。

附录 A
使用方法的补充说明
(补充件)

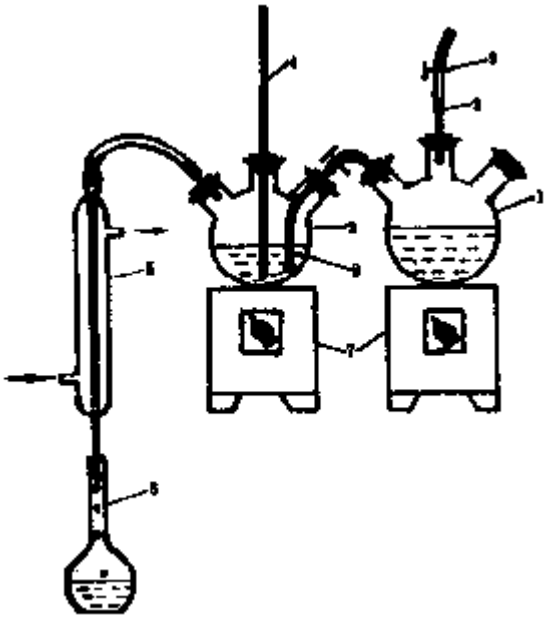
A.1　对于酸碱性较强的水样，在测定前应用 1mol/L 氢氧化钠溶液或 1mol/L 盐酸溶液调至中性后再进行测定。

A.2　预蒸馏

A.2.1　蒸馏装置见下图。

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.3.1)连接好装置,升温，至温度达 145℃时导入水蒸汽。每分钟 6~7mL 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±5℃否则硫酸将被蒸出，影响测定结果。



1—1000mL 三口烧瓶；2—500mL 三口烧瓶；3—安全管；4—250℃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

FHZHJSZ0022 水质 氟化物的测定 离子选择电极法

F-HZ-HJ-SZ-0022

水质—氟化物的测定—离子选择电极法

1 范围

本方法适用于测定地面水、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

检测跟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氯化物(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 20~25℃之间时，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化 58±1mV。

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 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 5~8。

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)：

$$E = E - \frac{2.303RT}{F}\log_{CF^-}{}^{*} \quad \cdots\cdots(1)$$

E 与 $\log_{CF^-}$ 成直接关系，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。

注：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 试剂

本方法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)：ñ＝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 l000mL 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(TISABII)；量取约 500mL 水于 1L 烧杯内，加入 57mL 冰乙酸、58g 氯化钠和 4.0g 环已二胺四乙酸(CDTA，cyclohexlane dinitrilo tetraacetic acid),或者 1，2 环已撑二胺四乙酸(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/LNaOH（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。

3.3.3　1mol/L 六次甲基四胺—1mol/L 硝酸钾—0.03mol/L 钛铁试剂(TISABIII)：称取 142g 六次甲基四胺($(CH_2)_6N_4$)和 85g 硝酸钾(KNO_3)、9.97g 钛铁试剂($C_6H_4Na_2O_8S_2 \cdot H_2O$)，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 4min，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 100.0ì g。

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^-)10.0ì g。

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

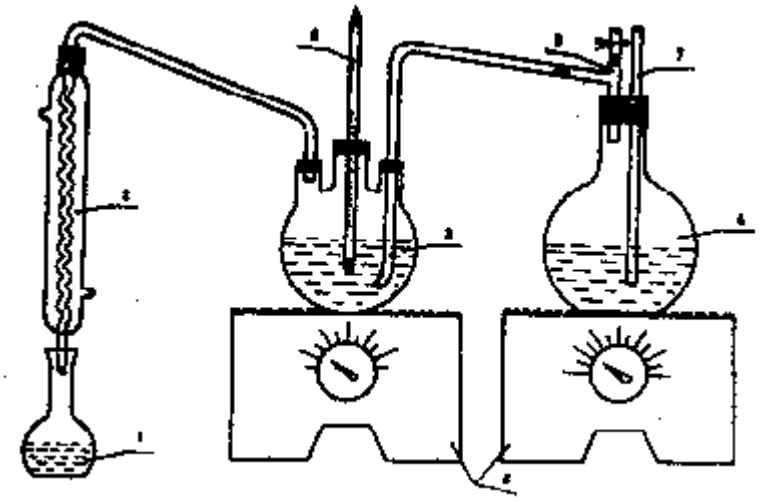
通常的实验室设备及：

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 0.1mV。

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。



氟化物水蒸气蒸馏装置

1—接收瓶(200㎖ 容量瓶)；2—蛇形冷凝管；3—250㎖ 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)

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)，按图连好装置，加热，待蒸馏瓶内溶液温度约 130℃时，开始通入蒸汽，并维持温度在 140 ± 5℃，控制蒸馏速度约 5~6mL/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　操作步骤

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 ± 1℃)。

6.3　测定

用无分度吸管，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(mV)—$1og_{CF}$-(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_l，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)：

$$c_X = \frac{c_s(\frac{V_s}{V_x+V_s})}{10^{(E_1-E_1)/s}-(\frac{V_x}{V_x+V_s})} \quad \cdots\cdots(2)$$

如以 $Q(\triangle E)$表示 $(\frac{V_s}{V_x+V_s})/[10^{\Delta E/s}-(\frac{V_x}{V_x+V_s})]$

则得式(3)：

$$c_x = c_s Q(\Delta E) \quad \cdots\cdots(3)$$

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；

$\triangle E$——E_2-E_1。

当固定 V_s 与 V_x 的比值，可事先将 $Q(\triangle E)$用计算器算出，并制成表供查用，实际分析时，

按测得的△E 值由表(见附录第 8 条)中查出相应的 Q(△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 结果计算

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。

8 精密度

8.1 含氟 1.0μg/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%。

8.2 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。

9 参考文献

GB7484-87。

附录 A
(参考件)

A.l 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(pH2 左右)或者偏碱性(pH12 左右)，用 TISAB III(3.3.3)，可不调节试份的 pH 值。

A.2 不得用手指触模电极的膜表面。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 l0~100 倍，加入的体积为试份的 1/10~ 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△E 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。

FHZHJSZ0023 水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0023

水质—总砷的测定—二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

本方法参照采用 1S06595《水质—总砷的测定—二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》。

本方法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 范围

1.1 本方法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

下列定义适用于本方法。

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[$(HOCH_2CH_3)_3N$]。

4.3 氯仿($CHCl_3$)。

4.4 无砷锌粒(10~20 目)。

4.5 盐酸(HCl)；ñ＝1.19g/mL。

4.6 硝酸(HNO_3)：ñ=1.40g/mL。

4.7 硫酸(H_2SO_4)：ñ＝1.84g/mL。

4.8 硫酸溶液($1/2H_2SO_4$)：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。此溶液至少一个月内是稳定的。

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($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于水中并稀释到 100mL。

4.13 乙酸铅溶液：80g/L。

将 8g 乙酸铅[$(Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O)$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。费置暗处 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 100.0ì g/mL。

4.17 砷标准溶液：1.00ì g/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 操作步骤

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，使胂完全释出。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（ìg)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　结果计算

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，ìg；

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。

8　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；

8.1　重复性

实验室内相对标准偏差为 2%。

8.2　再现性

实验室间相对标准偏差为 3%。

8.3　准确度

相对误差为-1%。

9　参考文献

GB7485-87。

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 300ìg 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，故不适合作保存剂。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，在吸收胂的过程中，易挥发损失，影响胂的吸收。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 10~20 目为宜，位度较大，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。

FHZHJSZ0024 水质 总氰化物的测定

F-HZ-HJ-SZ-0024

水质—氰化物的测定（第一部分　总氰化物的测定）

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。

本方法适用于饮用水、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％量的正已烷，在中性条件下短时间萃取排除干扰。

本方法分四篇：

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 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(多为碱金届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 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，只能使用公认的分折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　10g/L 氢氧化钠(NaOH)溶液。

3.3　100g/L EDTA 二钠溶液。

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 l+5 **硫酸溶液**。

3.7 **亚硫酸钠**(Na_2SO_3)**溶液**, 12.6g/L。

3.8 **氨基磺酸**(NH_2SO_3H，sulfamic acid)。

3.9 **氢氧化钠**(NaOH)**溶液**, 40g/L。

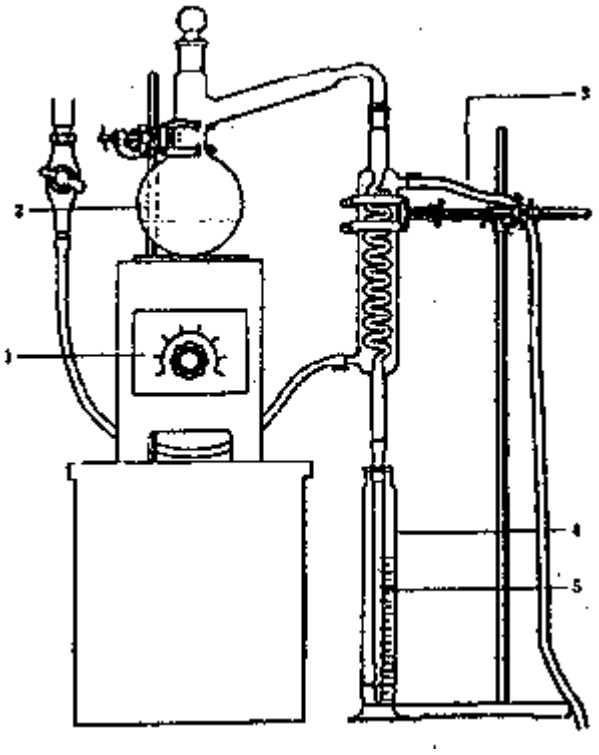
4 仪器

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**。



总氰化物蒸馏装置团

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

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** 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 操作步骤

6.1 氰化氢的释放和吸收

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 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 10mLEDTA 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)l~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$[Ag(CN)_2]^-$，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(对二甲氨基亚卞基罗丹宁，poradimethylaminobenza1rhodanine)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。格匀，待标定后使

用。

8.4.2 硝酸银溶液的标定：

a. 吸取 0.01mol 从氯化钠标准溶液(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：

$$c_1 = \frac{c \times 10.00}{(V - V_0)} \quad \cdots\cdots (1)$$

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 操作步骤

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 结果计算

总氰化物含量 c_2(mg/L)以氰离子(CN^-)计，按式(2)计算：

$$c_2 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \dfrac{V_1}{V_2} \times 1000}{V} \quad \cdots\cdots (2)$$

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 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，其颜色与氰化物的含量成正比。

13　试剂

13.1　20g/L **氢氧化钠溶液**。

13.2　1g/L **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　**氯胺** T **溶液**, 10g/L。

临用前,**称取** 1.0g **氯胺** T($C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$，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**($C_6H_6NO_2$，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-methy-1-phenyl-5-pyrazolone)**溶于** 20mL N，N-**二甲基甲酰胺**[$HCON(CH_3)_2$，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** 1mL2%**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**：

$$c_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \quad \cdots\cdots(3)$$

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** 10.00ìg **氰离子**)。

先按式(4)**计算出配制** 500mL(1.00mL **含** 10.0ìg **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)：

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 1000} \quad \cdots\cdots(4)$$

式中：T×1000——1mL **氰化钾贮备溶液含氰离子质量**，ìg；

10.00——1mL **氰化钾标准中间溶液含** 10.00ìg **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** 1.00ìg **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 操作步骤

15.1 校准

15.1.l 取 8 支具塞比色管(14.2)，分别加入氰比钾标准使用溶液(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 结果计算

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：

$$c_4 = (\frac{m_a - m_b}{V}) \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad \cdots\cdots (5)$$

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，ìg；

m_b——从校准曲线上查出空白试验(馏出液“B”)的氰化物含量，ìg；

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($C_4H_4N_2O_{37}$，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(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，放入试剂瓶，存放冰箱。

18.4　盐酸溶液：0.5mol/L。

18.5　酚酞指示剂，1 g/L。

19　仪器

19.1　分光光度计或比色计。

19.2　25mL 具塞比色管。

20　操作步骤

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，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　结果计算

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：

$$c_5 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad \cdots\cdots(6)$$

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，ìg；

m_b——从校准曲线上查出空白试验(馏出液“B”)的氰化物含量，ìg；

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%。

2l.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%。

22 参考文献

GB7486-87。

附 录 A
(参考件)

A.1 方法中使用计量仪器，如天平、砝码、容量瓶、移液管、滴定管等应校正后使用。

A.2 方法中使用的水，除特别说明外，均用蒸馏水或去离子水。

A.3 方法中所使用的化学试剂均为分析纯以上试剂。

A.4 方法中，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 l+3 盐酸溶液系指 1 体积盐酸和 3 体积水混合配制。

A.5 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。

FHZHJSZ0025 水质 氰化物的测定

F-HZ-HJ-SZ-0025

水质—氰化物的测定（第二部分　氰化物的测定）

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。

本方法适用于饮用水、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HZ-HJ-SZ-0024（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 HZ-HJ-SZ-0024（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 HZ-HJ-SZ-0024（6.l.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％量的正已烷，在中性条件下短时间萃取排除干扰。

本方法分四篇：

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—吡唑啉酮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、镍氰络台物、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　酒石酸溶液，150g/L。

称取 150g 酒石酸($C_4H_6O_6$，tartaric acid)溶于 1000mL 水中。

3.2　甲基橙指示剂，0.5g/L。

3.3　硝酸锌[$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]溶液，100g/L。

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，lh 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 亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶液，12.6g/L。

3.8 氨基磺酸(NH_2SO_2OH，sulfamic acid)。

3.9 氢氧化钠(NaOH)溶液，40g/L。

3.10 氢氧化钠(NaOH)溶液，10g/L。

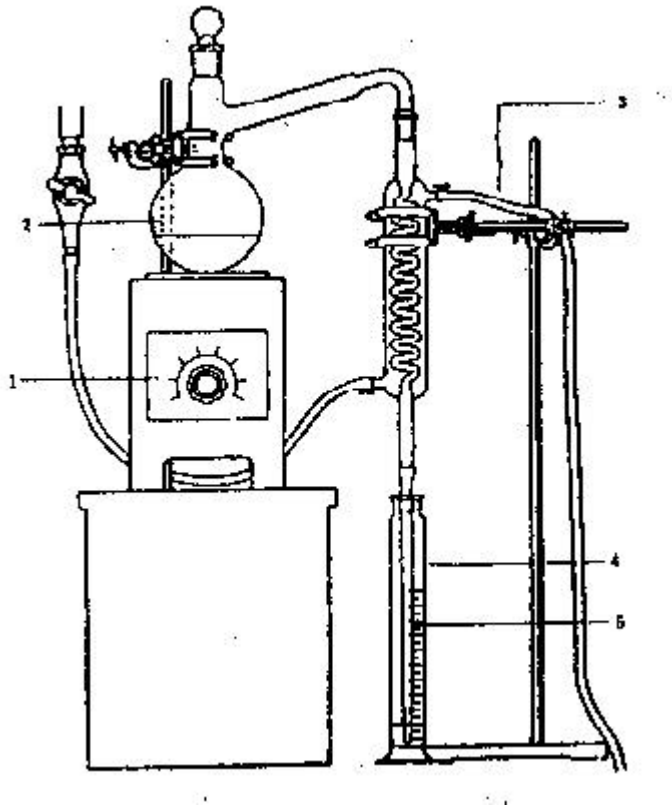
4 仪器

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 仪器装置如下图所示。



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

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 pH＞12，并将样品存于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。

5.3 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 操作步骤

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 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 $Ag(CN)_2^-$，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(对二甲氨基亚节基罗丹宁，paradimethylaminobenzalrhodanine)溶于 l00mL 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 0.01gmol/L 氯化钠标准溶液 18.3)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：

$$c_1 = \frac{c \times 10.00}{V - V_0} \quad \cdots\cdots (1)$$

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 氢氧化钠(NaOH)溶液，20g/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 操作步骤

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 结果计算

氰化物含量 c_2(mg/L)以氰离子(CN^-)计，按式(2)计算；

$$c_2 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times \frac{V_1}{V_2} \times 1000}{V} \quad \cdots\cdots (2)$$

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。

第二篇 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 氢氧化钠(NaOH)溶液，20g/L。

13.2 氢氧化钠(NaOH)溶液，1g/L。

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，存于冰箱。

13.4 氯胺 T 溶液，10g/L。

临用前，称取 l.0g 氯胺 T($C_7H_7ClNN_aO_2S \cdot 3H_2O$，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 l.5g 异烟酸($C_6H_5NO_2$，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—l—苯基—5—吡唑啉酮，$C_{10}H_{10}ON_2$，3-methy-1-phenyl-5-pyrazolone)溶于 30mL N，N—二甲基甲酰胺[HCON(CH_3)$_2$，N，N-dimethyl forma-mide]中。

临用前，将吡唑啉吡唑啉溶液(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!)溶于氢氧化钠(13.2)中，并稀释至 100mL，棍匀，避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00mL 氰化钾贮备溶液于锥形瓶(9.2)中，加入 50mL 水和 1mL2%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贮备液作空白试验，记录硝酸银标准溶液用量(V_o)。

氰化物含量 c_3(mg/mL 以氰离子(CN^-)计，按式(3)计算：

$$c_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \quad \cdots\cdots (3)$$

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(1.00mL 含 10.00ì g 氰离子)。

先按式(4)计算出配制 500mL(1.00mL 含 10.0ì g 的氰离子)氰化钾标准中间溶液时，所需氰化钾贮备溶液(13.6.1)的体积(V，mL)：

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 1000} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：T×1000——1mL 氰化钾贮备溶液中氰化物含量，ì g；

10.00——1mL 氰化钾标准中间溶液含 10.00ì 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 1.00ì 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　操作步骤

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**(“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　结果计算

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：**

$$c_4=\frac{(m_a-m_b)}{V}\cdot\frac{V_1}{V_2}\qquad\cdots\cdots(5)$$

式中： m_a**——从校准曲线上空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** 0.022~0.032mg/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%。

第三篇　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**($C_4H_4N_2O_3$，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。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 操作步骤

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 吡啶一巴比妥酸溶液(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(19.3)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 结果计算

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：

$$c_5 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad \cdots\cdots(6)$$

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 0.020~0.024mg/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%。

22 参考文献

GB7487-87。

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 l+3 盐酸溶液系指 1 体积盐酸和 3 体积水混合配制。

A.5　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。

FHZHJSZ0026 水质 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法

F-HZ-HJ-SZ-0026

水质—五日生化需氧量(BOD_5)的测定—稀释与接种法

本方法参照采用国际标准 ISO5815—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。

l 范围

本方法适用于 BOD_5 大于或等于 2mg/L 并且不超过 6000mg/L 的水样。BOD_5 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，它们不象单一的、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 BOD_5 值。

由于多数水样中含有较多的需氧物质，其需氧量住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 只包括含碳和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 lL。

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($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$)和 l.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：22.5g/L 溶液。

将 22.5g 的七水硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)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)($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)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（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。），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。

根据需要和接种水的来源，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。

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($C_6H_{12}O_6$)和一些谷氨酸($HOOC—CH_2—CH_2—CHNH_2—COOH$)在 103℃下干燥 1h，每种称量 150 ± 1mg，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 ± 1℃。

5.3 测定溶解氧仪器（溶解氧的测定可采用碘量法(GB 7489—87)）。

5.4 用于样品运输和贮藏的冷藏手段(0~4℃)。

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 2~5℃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

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 BOD_5 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)($C_4H_8N_2S$)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)(C1—C_5H_3N—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 180~230mg/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 结果计算

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 DO $\geqslant$1mg/L；

消耗 DO $\geqslant$2mg/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.：

$$BOD_5 = [(c_1 - c_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t}(c_3 - c_4)]\frac{V_t}{V_e}$$

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 天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. 本方法中没有规定的或考虑可任选的操作细节。

10 参考文献

GB7488-87。

FHZHJSZ0027 水质 溶解氧的测定 碘量法

F-HZ-HJ-SZ-0027

水质—溶解氧的测定—碘量法

本方法等效采用国际标准 ISO 5813—1983。本方法规定采用碘量法测定水中溶解氧，由于考虑到某些干扰而采用改进的温克勒(Winkler)法。

1 范围

碘量法是测定水中溶解氧的基准方法。在没有干扰的情况下，此方法适用于各种溶解氧浓度大于 0.2mg/L 和小于氧的饱和浓度两倍(约 20mg/L)的水样。易氧化的有机物，如丹宁酸、腐植酸和木质素等会对测定产生干扰。可氧化的硫的化合物，如硫化物硫脲，也如同易于消耗氧的呼吸系统那样产生干扰。当含有这类物质时，宜采用电化学探头法。

亚硝酸盐浓度不高于 15mg/L 时就不会产生干扰，因为它们会被加入的叠氮化钠破坏掉。

如存在氧化物质或还原物质，需改进测定方法，见第 8 条。

如存在能固定或消耗碘的悬浮物，本方法需按附录 A 中叙述的方法改进后方可使用。

2 原理

在样品中溶解氧与刚刚沉淀的二价氢氧化锰(将氢氧化钠或氢氧化钾加入到二价硫酸锰中制得)反应。酸化后，生成的高价锰化合物将碘化物氧化游离出等当量的碘，用硫代硫酸钠滴定法，测定游离碘量。

3 试剂

分折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(ñ＝1.84g/mL)在不停搅动下加入到 500mL 水中。

注：若怀疑有三价铁的存在，则采用磷酸(H_3PO_4，ñ＝1.70g/mL)。

3.2 硫酸溶液：$c(1/2H_2SO_4)=2mol/L$。

3.3 碱性碘化物—叠氮化物试剂。

注：当试样中亚硝酸氮含量大于 0.05mg/L 而亚铁含量不超过 1mg/L 时为防止亚硝酸氮对测定结果的干涉，需在试样中加叠氮化物。叠氮化钠是剧毒试剂。若已知试样中的亚硝酸盐低于 0.05mg/L，则可省去此试剂。

a. 操作过程中严防中毒；

b. 不要使碱性碘化物—叠氮化物试剂(3.3)酸化，因为可能产生有毒的叠氮酸雾。

将 35g 的氢氧化钠(NaOH)[或 59g 的氢氧化钾(KOH)]和 30g 碘化钾(KI)[或 27g 碘化钠(NaI)]溶解在大约 50mL 水中。

单独地将 1g 的叠氮化钠(NaN_3)溶于几毫升水中。

将上述二种溶液混合并稀释至 100mL。

溶液贮存在塞紧的细口棕色瓶子里。

经稀释和酸化后，在有指示剂(3.7)存在下，本试剂应无色。

3.4 无水二价硫酸锰溶液：340g/L(或一水硫酸锰 380g/L 溶液)。

可用 450g/L 四水二价氯化锰溶液代替。

过滤不澄清的溶液。

3.5 碘酸钾：$c(1/6KIO_3)=10mmol/L$ 标准溶液。

在 180℃干燥数克碘酸钾(KIO_3)，称量 3.567 ± 0.003g 溶解在水中并稀释到 1000mL。

将上述溶液吸取 100mL 移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

3.6 硫代硫酸钠标准滴定液；$c(Na_2S_2O_3)\approx10mmol/L$。

3.6.1 配制

将 2.5g 五水硫代硫酸钠溶解于新煮沸并冷却的水中，再加 0.4g 的氢氧化钠(NaOH)，并

稀释至 1000mL。

溶液贮存于深色玻璃瓶中。

3.6.2 标定

在锥形瓶中用 100~150mL 的水溶解约 0.5g 的碘化钾或碘化钠(KI 或 NaI)，加入 5mL 2mol/L 的硫酸溶液(3.2),混合均匀，加 20.00mL 标准碘酸钾溶液(3.5)，稀释至约 200mL，立即用硫代硫酸钠溶液滴定释放出的碘，当接近滴定终点时，溶液呈浅黄色，加指示剂(3.7)，再滴定至完全无色。

硫代硫酸钠浓度(c，mmol/L)由式(1)求出：

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

式中：V——硫代硫酸钠溶液滴定量，mL。

每日标定一次溶液。

3.7 淀粉：新配制 10g/L 溶液。

注：也可用其他适合的指示剂。

3.8 酚酞：1g/L 乙醇溶液。

3.9 碘：约 0.005mol/L 溶液。

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

3.10 碘化钾或碘化钠。

4 仪器

除常用试验室设备外，还有：

4.1 细口玻璃瓶：容量在 250~300mL 之间，校准至 1mL，具塞温克勒瓶或任何其他适合的细口瓶，瓶肩最好是直的。每一个瓶和盖要有相同的号码。用称量法来测定每个细口瓶的体积。

5 操作步骤

5.1 当存在能固定或消耗碘的悬浮物，或者怀疑有这类物质存在时，按附录 A 叙述的方法测定，或最好采用电化学探头法测定溶解氧。

5.2 检验氧化或还原物质是否存在

如果预计氧化或还原剂可能干扰结果时，取 50mL 待测水，加 2 滴酚酞溶液(3.8)后，中和水样。加 0.5mL 硫酸溶液(3.2)、几粒碘化钾或碘化钠(3.10)(质量约 0.5g)和几滴指示剂溶液(3.7)。

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

有氧化物质存在时，按照 8.1 中规定处理。有还原物质存在时，按照 8.2 中规定处理。没有氧化或还原物时，按照 5.3、5.4、5.5 中规定处理。

5.3 样品的采集

除非还要作其他处理，样品应采集在细口瓶中(4.1)。测定就在瓶内进行。试样充满全部细口瓶。

注：在有氧化或还原物的情况下，需取二个试样(见 8.1.2.1 和 8.2.3.1).

5.3.1 取地表水样

充满细口瓶至溢流，小心避免溶解氧浓度的改变。对浅水用电化学探头法更好些。

在消除附着在玻璃瓶上的气泡之后，立即固定溶解氧(见 5.4)。

5.3. 2 从配水系统管路中取水样

将一惰性材料管的入口与管道连接，将管子出口插入细口瓶的底部(4.1)。

用溢流冲洗的方式充入大约 10 倍细口瓶体积的水，最后注满瓶子，在消除附着在玻璃瓶上的空气泡之后，立即固定溶解氧(见 5.4)。

5.3.3 不同深度取水样

用一种特别的取样器，内盛细口瓶(4.1)，瓶上装有橡胶入口管并插入到细口瓶的底部(4.1)。

当溶液充满细口瓶时将瓶中空气排出。避免溢流。某些类型的取样器可以同时充满几个细口瓶。

5.4 溶解氧的固定

取样之后，最好在现场立即向盛有样品的细口瓶中加 1mL 二价硫酸锰溶液(3.4)和 2mL 碱性试剂(3.3)。使用细尖头的移液管，将试剂加到液面以下，小心盖上塞子，避免把空气泡带入。

若用其他装置，必须小心保证样品氧含量不变。

将细口瓶上下颠倒转动几次，使瓶内的成分充分混合，静置沉淀最少 5min，然后再重新颠倒混合，保证混合均匀。这时可以将细口瓶运送至实验室。

若避光保存，样品最长贮藏 24h。

5.5 游离碘

确保所形成的沉淀物已沉降在细口瓶下三分之一部分。

慢速加入 1.5mL 硫酸溶液(3.1)[或相应体积的磷酸溶液(见 3.1 注)]，盖上细口瓶盖，然后摇动瓶子，要求瓶中沉淀物完全溶解，并且碘已均匀分布。

注：若直接在细口瓶内进行滴定，小心地虹吸出上部分相应于所加酸溶液容积的澄清液，而不扰动底部沉淀物。

5.6 滴定

将细口瓶内的组分或其部分体积(V_1)转移到锥形瓶内。用硫代硫酸钠(3.6)滴定，在接近滴定终点时，加淀粉溶液(3.7)或者加其他合适的指示剂。

6 结果计算

溶解氧含量 c_1(mg/L)由式。(2)求出：

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

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＝100mL；若滴定细口瓶内试样，则 $V_1=V_0$；

c——硫代硫酸钠溶液(3.6)的实际浓度，mol/L。

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

式中：V_0——细口瓶(4.1)的体积，mL；

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

7 精密度

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

8 特殊情况

8.1 存在氧化性物质

8.1.1 原理

通过滴定第二个试验样品来测定除溶解氧以外的氧化性物质的含量，以修正第 6 条中得到的结果。

8.1.2 步骤

8.1.2.1 按照 5.3 中规定取二个试验样品。

8.1.2.2 按照 5.4、5.5、5.6 中规定的步骤测定第一个试样中的溶解氧。

8.1.2.3 将第二个试样定量转移至大小适宜的锥形瓶内，加 1.5mL 硫酸溶液(3.1)[或相应体积的磷酸溶液(见 3.1 注)]，然后再加 2mL 碱性试剂(3.3)和 1mL 二价硫酸锰溶液(3.4)，放置 5min。用硫代硫酸钠(3.6)滴定，在滴定快到终点时，加淀粉(3.7)或其他合适的指示剂。

8.1.3 结果计算

溶解氧含量 c_2(mg/L)由式(4)给出：

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

式中：M_r，V_1，V_2，c 和 f_1 与第 6 条中含义相同；

V_3——盛第二个试样的细口瓶体积，mL；

V_4——滴定第二个试样用去的硫代硫酸钠的溶液(3.6)的体积，mL。

8.2 存在还原性物质

8.2.1 原理

加入过量次氯酸钠溶液，氧化第一和第二个试样中的还原性物质。测定一个试样中的溶解氧含量。测定另一个试样中过剩的次氯酸钠量。

8.2.2 试剂

在第三条中规定的试剂和：

8.2.2.1 次氯酸钠溶液：约含游离氯 4g/L，用稀释市售浓次氯酸钠溶液的办法制备，用碘量法测定溶液的浓度。

8.2.3 操作步骤

8.2.3.1 按照 5.3 中规定取二个试样。

8.2.3.2 向这二个试样中各加入 1.00mL(若需要可加入更多的准确体积)的次氯酸钠溶液(8.2.2.1)(见 5.2 注)，盖好细口瓶盖，混合均匀。

一个试样按 5.4、5.5 和 5.6 中的规定进行处理，另一个按照 8.1.2.3 的规定进行。

8.2.4 结果计算

溶解氧的含量 c_3(mg/L)由式(5)给出：

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

式中：M_r，V_1，V_2 和 c 与第 6 条含义相同；

V_3 和 V_4 与 8.1.3 含义相同；

V_5——加入到试样中次氯酸钠溶液的体积，mL(通常 $V_5 = 1.00$mL)；

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

式中：V'与第 6 条含义相同；

V_0——盛第一个试验样品的细口瓶的体积，mL。

9 试验报告

试验报告包括下列内容：

a. 参考了本国家标准；

b. 对样品的精确鉴别；

c. 结果和所用的表示方法；

d. 环境温度和大气压力；

e. 测定期间注意到的特殊细节；

f. 本方法没有规定的或考虑可任选的操作细节。

10 参考文献

GB7489-87。

附 录 A
含有固定或消耗碘的悬浮物时的修正法*
(参考件)

A.1 **原理**

用明矾将悬浮物絮凝，然后分离并排除这种干扰。

A.2 **试剂**

在第 3 **条中规定的试剂，此外尚需：**

A. 2.1 **十二水硫酸钾铝**[$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]：

10％(m/m)**溶液。**

A.2.2 **氨溶液**：13mol/L

ñ＝0.91g/mL。

A.3 **步骤**

将待测水充入容积约 1000mL **的具玻璃塞细口瓶中，直至溢出，操作时需遵照** 5.3 **中的有关注意事项。用移液管在液面下加** 20mL **硫酸钾铝溶液**(A.2.1)**和** 4mL **氨溶液**(A.3.2)，**盖上细口瓶盖，将瓶子颠倒摇动几次使充分混合。待沉淀物沉降。将顶部清液虹吸至两个细口瓶**(4.1)**内。按** 5.2 **检验氧化还原物质的存在，再按** 5.4、5.5 **和** 5.6 **或** 8.1 **或** 8.2 **相应步骤进行测定。**

A.4 **结果计算**

含有固定或消耗碘的悬浮物时，溶解氧含量的校正因子按式(A1)**计算；**

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

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。**

FHZHJSZ0028 水质 挥发酚的测定 蒸馏 氨基安替比林分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0028

水质—挥发酚的测定—蒸馏后 4—氨基安替比林分光光度法

本方法与 ISO6439—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 范围

本方法适用于饮用水、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

本方法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 0.002mg/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 0.12mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。

3.2 试剂

本方法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($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)。

3.2.3 硫酸铜溶液，100g/L。

称取 100g 五水硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于水，稀释至 1L。

3.2.4 磷酸(H_3PO_4)：ñ＝1.70g/mL。

3.2.5 1+9 磷酸溶液。

3.2.6 氢氧化钠溶液，100g/L。

3.2.7 四氯化碳(CCl_4)。

3.2.8 硫酸：ñ＝1.84g/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(C_6H_5OH)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 1.00ìg 酚。配制后二小时内使用。

3.2.14 氨水($NH_3 \cdot H_2O$)：ñ＝0.90g/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 4—氨基安替比林溶液，20g/L。

称取 2g 4—氨基安替比林($C_{11}H_{13}N_3O$)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 铁氰化钾溶液，80g/L。

称取 8g 铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)溶于水，稀释至 100mL，置冰箱中保存，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，搅拌混匀，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醋酸(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 操作步骤

3.5.1 试份

最大试份体积为 250mL，可测定低至 0.5ìg 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**(3.3.7)**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**(3.2.4)**调节至** pH4。

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，通过项蒸馏可与之分离，必要时可在** 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(**溶液里橙红色**)，**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(ì g)**的曲线。**

3.6 **结果计算**

3.6.1 **计算方法**

试份中酚的吸光度 A_r **用式**(1)**计算：**

$$A_r = A_s - A_b \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：A_a**——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：**

$$c = \frac{m}{V} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：m**——挥发酚质量，**ìg**，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 pH10.0 ± 0.2 **介质中，在铁氰化钾存在下，与** 4**一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** 3.0mg/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 **操作步骤**

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 结果计算

4.6.1 计算方法

试份中酚的吸光度 A_r 用式(3)计算：

$$A_r = A_s - A_b \quad \cdots\cdots(3)$$

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：

$$c = m \times \frac{1000}{V} \quad \cdots\cdots(4)$$

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%。

4 参考文献

GB7490-87。

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(1/6$KBrO_3$)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($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)/ L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加入 1mL 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，记录琉代硫酸钠溶液用量。

酚贮备液浓度 c_1(mg/mL)由式(A_1)计算：

$$c_1 = \frac{(V_1 - V_2)c_B \times 15.68}{V} \quad \cdots\cdots\cdots\

FHZHJSZ0029 水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法

F-HZ-HJ-SZ-0029

水质—挥发酚的测定—蒸馏后溴化容量法

本方法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、并与演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。由于酚类比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

本方法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($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)。

3.2 碘化钾(KI)。

3.3 硫酸铜溶液，100g/L。

称取 100g 五水硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)溶于水，稀释至 1L。

3.4 磷酸(H_3PO_4)：ñ＝1.70g/mL。

3.5 1+9 磷酸溶液。

3.6 氢氧化钠溶液，100g/L。

3.7 四氯化碳(CCl_4)。

3.8 硫酸(H_2SO_4)：ñ＝1.84g/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：ñ＝1.19g/mL。

3.13 溴酸钾—溴化钾：0.1mol/L($1/6KBrO_3$)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：$c(1/6KIO_3)$＝0.0125mol/L 溶液。

称取预先经 180℃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：0.0125mo1/L 溶液。

称取 3.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中，加入 0.2g 碳酸钠，稀释至 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 试样制备

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 操作步骤

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(如游离氮)

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**(3.18)，**用磷酸溶液**(3.5)**调节到** pH4(**溶液呈橙红色**)，**加** 5mL **硫酸铜溶液**(3.3)(**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，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，混匀后置于暗处敢置 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 结果计算

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。

8 参考文献

GB7491-87。

FHZHJSZ0030 水质 六六六 滴滴涕的测定 气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-0030

水质—六六六、滴滴涕的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于地面水、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。ã—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

2.1 载气

氯气：纯度 99.9%，氧的含量小于 5ppm，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)：ñ=1.84g/mL。

2.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：在 300℃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($(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$)：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_8H_{18})。

2.2.6 苯(C_6H_6)；优级纯。

2.2.7 色谱标准物：á—六六六、ã—六六六、â—六六六、ä-六六六、PP'—DDE、OP'—DDT、PP'—DDD、PP'—DDT，纯度为 95~99%。

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)(â—六六六，先用少量苯溶解)，在容量瓶中定容至 100mL。在 4℃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 l00mL 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 $V_á$—六六六：$V_ã$—六六六：$V_â$—六六六：$V_ä$—六六六：VPP'-DDE ： VOP'-DDT：VPP'-DDD：VPP'-DDT＝1: 1: 3.5: 1: 3: 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℃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 ^{3}H 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—l 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 色谱拄的填充方法

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 试样预处理时使用仪器

3.7.1 样品瓶：1L 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：5ì L；10ì L。

3.7.6 玻璃棉(过滤用)；在索氏提取器上用石油醚提取 4h，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 试样制备

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

采集要符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.l 水样的提取

摇匀水样，用 256mL 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~l0s，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，备色谱分折。

注：样品预处理时使用的石油醚易挥发警火，预处理操作露注意通风。

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 \cdots\cdots\cdots\

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} \quad \cdots\cdots\cdots\

表 1　　精密度(重复性和再现性)　　mg/L

浓度		试样	α—666	γ—666	β—666	δ—666	PP'—DDE	OP'—DDT	PP’—DDD	PP’—DDT
		加入量	L=0.0040	L=0.0040	C=0.015	L=0.0040	L=0.015	L=0.020	L=0.012	L=0.032
		项目	H=0.080	H=0.080	H=0.30	H=0.080	H=0.30	H=0.40	H=0.24	H=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
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}	0.9×10^{-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）

浓度	试样	α—666	γ—666	β—666	δ—666	PP’—DDE	OP'—DDT	PP’—DDD	PP’—DDT
	加入量 项目	L=0.0040 H=0.080 mg/L	L=0.0040 H=0.080 mg/L	L=0.015 H=0.30 mg/L	L=0.0040 H=0.080 mg/L	L=0.015 H=0.30 mg/L	L=0.020 H=0.40 mg/L	L=0.012 H=0.24 mg/L	L=0.032 H=0.64 mg/L
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

FHZHJSZ0031 水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0031

水质—亚硝酸盐氮的测定—分光光度法

本方法等效采用 ISO 6777—1984《水质　亚硝酸盐氮测定　分子吸收分光光度法》。

本方法根据我国标准的格式对 IS06777—1984 标准技术上稍作修改和补充。

1　范围

本方法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。

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氯浓度高达 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=0.20mg/L，给出的吸光度约为 0.67 单位。

1.4　干扰

当试样 pH≥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—aminobenzenesulfonamide)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 dihydrochlo-ride]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 以内其吸光度与含量符合比尔定律。

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($MnSO_4 \cdot H_2O$)]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，ñ＝1.70g/mL。

3.3　硫酸：18mol/L，ñ＝1.84g/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 20.0g 4—氨基苯磺酰胺($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$)。再将 1.00gN—(1—萘基)—乙二胺二盐酸盐($C_{10}H_7NHC_2H_4NH_2 \cdot 2HCl$)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 2~5℃，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_N＝250mg/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 2~5℃，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 70~80℃。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，记录草酸铀标准溶液用量 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$KMnO_4$mol/L)：

$$c_1 = \frac{0.0500 \times V_4}{V_3} \quad \cdots\cdots (1)$$

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$Na_2C_2O_4$)，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)：

$$c_N = \frac{(V_1 c_1 - 0.0500 V_2) \times 7.00 \times 1000}{50.00} = 140 V_1 c_1 - 7.00 V_2 \quad \cdots\cdots (2)$$

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$Na_2C_2O_4$)，mol/L。

3.7 亚硝酸盐氮中间标准液：c_N＝50.0mg/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 2~5℃，可稳定一星期。

3.8 亚硝酸盐氮标准工作液 c_N＝1.00mg/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[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]或硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]于 1L 一次蒸

馏水中，加热至 60℃，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：$c(1/5KMnO_4)=0.050mol/L$。

溶解 1.6g 高锰酸钾($KMnO_4$)于 1.2L 水中(一次蒸馏水)，煮沸 0.5~1h，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：$c(1/2Na_2C_2O_2)=0.0500mol/L$。

溶解经 105℃烘干 2h 的优级纯无水草酸钠($Na_2C_2O_4$)3.3500 ± 0.0004g 于 750mL 水中，定量转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

3.22 酚酞指示剂：c＝10g/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 试样制备

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 操作步骤

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 ± 0.3。

加入显色剂 20min 后、2h 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(ìg)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 结果计算

7.1 计算方法

试份镕液吸光度的校正值 A_r 按式(3)计算：

$$A_r = A_s - A_b - A_c \quad \text{……(3)}$$

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(ì g)。

试份的亚硝酸盐氯浓度按式(4)**计算：**

$$c_N = \frac{m_N}{V} \quad \text{……(4)}$$

式中：c_N**——亚硝酸盐氮浓度，** mg/L；

m_N**——相应于校正吸光度** Ar **的亚硝酸盐氯含量，** ì g；

V**——取试份体积，** mL。

试份体积为 50mL **时，结果以三位小数表示。**

8 精密度和准确度

8.1 **取平行双样测定结果的算术平均值为测定结果。**

8.2 23 **个实验室测定亚硝酸盐氮浓度为** 7.46×10^{-2}mg/L **的试样，重复性为** 1.1×10^{-3}mg/L，**再现性为** 3.7×10^{-3}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** 6.19×10-2mg/L **的试样，重复性为** 2.0×10^{-3}mg/L，**再现性为** 3.7×10^{-3}mg/L，**加标百分回收率范围为** 93%~103%。

9 参考文献

GB7493-87。

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*	对测定的影响**		
		ì g	m_N＝0	m_N＝1.00ì g	m_N=10.0ì g
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(III)	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($S_2O_3^{2-}$)	0.00	-0.03	-0.82
硫代硫酸盐	钠	1000($S_2O_3^{2-}$)	0.00	0.00	-0.77
氯	—	2 ($C1_2$)	0.00	-0.22	-0.25
氯	—	20 ($C1_2$)	-0.01	-1.01	-2.81
氯 胺	—	2($C1_2$)	—	-0.06	-0.07
氯 胺	—	20($C1_2$)	-0.01	-0.30	-2.78
盐酸羟胺		100	0.00	0.00	-0.01
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±0.02ì g、1.00±0.08ì g、10.00±0.14ì g(95%置信极限)。

FHZHJSZ0032 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0032

水质—阴离子表面活性剂的测定—亚甲蓝分光光度法

本方法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}~C_{13} 之间，平均碳数为 12，平均分子量为 344.4。

1 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 条)。

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)：1mol/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(平均分子量 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 10.0ì gLAS。当天配制。

3.6 亚甲蓝溶液

先称取 50g 一水磷酸二氢钠($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)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，ñ＝1.84g/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($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)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，ρ＝1.84g/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[C_2H_5OH，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，Φ35×160mm 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 试样制备

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 操作步骤

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如水相中蓝色交淡或消失，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 3~4mL 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 结果计算

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，ìg；

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、硫酸盐除外)，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；

e. 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。

10 参考文献

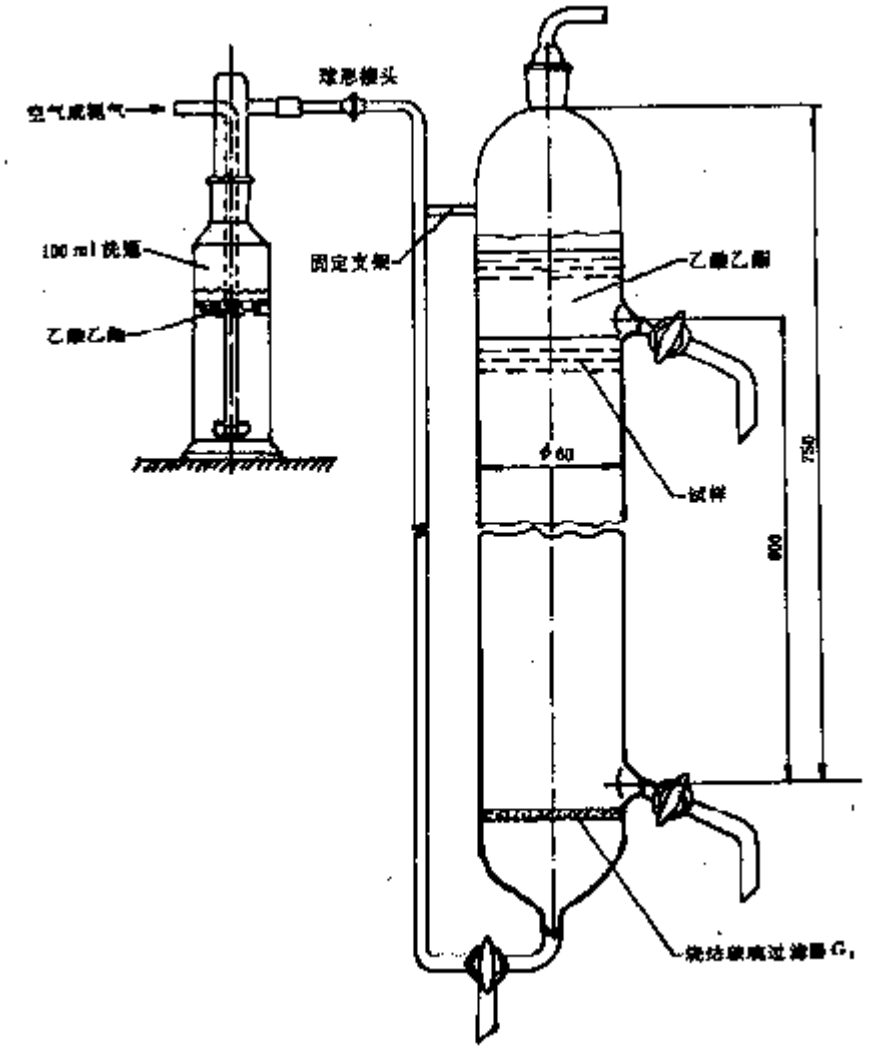
GB7494-87。

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 **气提萃取装置(如图)**



烧结玻璃过滤器 G1 **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 **操作步骤**

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** lL)。**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。

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
本方法一般说明
(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　本方法采用的标准物质 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。

* 商品名称为“转子流量计”。

FHZHJSZ0033 水质 五氯酚的测定 气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-0033

水质—五氯酚的测定—气相色谱法

1 范围

本方法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 0.04ì g/L。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。

2 原理

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。然后进行衍生反应，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

3.1 载气

氮气，高纯(99.999%)，用 5Å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 C_6Cl_5OH，化学纯。

3.2.2 五氯苯乙酸酯，色谱纯。

3.2.3 正己烷，正已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 67.8~69.8℃的馏分。

3.2.4 乙酸酐$(CH_3CO)_2O$。

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 ^{3}H。

4.2 进样器，10ì 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 1.5~2.5m，内径 3~4mm。

4.3.3 填充物

4.3.2.1 载体 chromosorb W.HP，80~100 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℃

OF—1(聚氯代烷基硅氧烷)最高使用温度 250℃。

4.3.2.3 液相载荷量

1.5%OV-17+2%QF-l

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 ^{63}Ni 或 ^{3}H 放射源。

4.5 记录器

能与气相色谱仪匹配的记录仪。

5 试样制备

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，应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。保存时间如超过 24h，可将五氯酚萃取到正已烷中，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，合并正已烷相，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 正已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 操作步骤

6.1 测定条件

汽化室温度：220℃；

校烘箱温度 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 0.1157g 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，用正己烷稀释，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 1ìL 或 2ìL。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

$$C_{样}=\frac{1}{K}\cdot C_{标}$$

$C_{样}$——水样五氯酚浓度，ìg/L；

$C_{标}$——由标准曲线查出对应的五氯酚浓度，ìg/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

$$C_{样}=\frac{1}{K}\cdot\frac{H_{样}\cdot C_{标}}{H_{标}}$$

$C_{样}$——水样五氯酚浓度，ìg/L；

$C_{标}$——标准样品五氯酚浓度，ìg/L；

$H_{样}$——水样测得峰值(峰高或峰面积)，

$H_{标}$——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：1~2ìL。

6.3.3 色谱图的考察

标准色谱图如下：



五氯酚标准溶液色谱图

7 结果计算

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ìg/L。

8 精密度和准确度

样品中五氯酚浓度小于 2ìg/L，再现性变异系数小于 9%，重复性变异系数小于 6%。样品中五氯酚浓度小于 2ìg/L 时，回收率大于 90%，准确度变异系数小于 12%。

9 参考文献

GB8972-88。

FHZHJSZ0034 **水质 五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法**

F-HZ-HJ-SZ-0034

水质—五氯酚的测定—藏红 T 分光光度法

l 范围

本方法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、0.5mg/L；挥发酚类化合物(以苯酚计)低于 150mg/L 对测定无干扰。最低检出浓度为 0.01mg/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(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

本方法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(C_6Cl_5OH)，化学纯。

3.2 藏红 T(Safranine—T)，编号 82555，染料。

3.3 乙酸异戊酯($CH_3COOC_5H_{11}$)。

3.4 四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)。

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)　　ñ＝1.70g/mL(85.0%)。

3.8 硫酸铜溶液，100g/L。

3.9 甲基橙指示剂溶液(methyl orange)，1g/L。

3.10 五氯酚贮备液：准确称取五氯酚(3.1)0.5000g 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 0.1g 藏红 T(3.2)，19.1g 四硼酸钠(3.4)共溶于水中，并稍微加热至全溶，稀释至 1.000mL。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 试样制备

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 操作步骤

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 1μg。

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。

7 结果计算

五氯酚浓度和五氯酚钠浓度按下式计算：

五氯酚(mg/L)＝m/V……(1)

五氯酚钠(mg/L)＝m/V×1.08……(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。

8 精密度和准确度

由 4 个实验室参加本法验证试验。

8.1 实验室内

含 0.02~0.027mg/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%。

8.2 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)% (α＝0.05)。

9 参考文献

GB9803-88。

附录 A
方法说明
(参考件)

A1　**藏红** $T^{C.TColour\ index}$，**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**一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**。

FHZHJSZ0035 水质 苯胺类化合物的测定 乙二胺偶氮分光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0035

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

1 范围

本方法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。

本方法适用于地面水、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(pH l.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($NH_4SO_2NH_2$)，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 $c(1/2H_2SO_4)=0.05mol/L$。

3.8 精密 pH 试纸 0.5~5.0。

3.9 苯胺($C_6H_5NH_2$)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 10.0ì 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 试样制备

5.1 采样

采集 500mL 水样于硬质玻璃瓶中(保存时间不得超过 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 操作步骤

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 0.5~30μg)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已内酰胺粉末，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 结果计算

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 精密度和准确度

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%。

9 参考文献

GB11889-89。

附录 A
本方法一般说明
(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桓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 $c(1/2H_2SO_4)=0.005\sim0.05mol/L$ 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。下表列出了 1983 年北京市组织的染料厂废水中苯胺类分析方法的验证数据：

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

由表中数据可知，水样贮存时间不可过长。

FHZHJSZ0036 水质 苯系物的测定 气相色谱法

F-HZ-HJ-SZ-0036

水质—苯系物的测定—气相色谱法

1 范围

本方法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 0.005~0.1mg/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

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 5Å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 10.0ì 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(2.2.2)，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，10ì L 微量注射器。

3.3 记录器

与仪器相匹配的记录仪。

3.4 色谱拄

3.4.1 色谱柱类型：填充柱。

3.4.2 色谱校数量：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，色谱拄总的分离度大于 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 封堵 100mL 注射器(3.6.3)用胶帽若干。
4 试样制备
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(pH＜2)的水样放入 250mL 分液漏斗中，加 5ì L 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 5PL 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校前压。

5.1.4 检测器：

5.1.4.1 检测室温度；150℃。

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；36mL/min；空气流速；384mL/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：300mm/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；蜂高值的标度为 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、0.1mg/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 l，2，4，6，8，10，12mg/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 5.0ì 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 10μL 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 5.0μL 体积，迅速注射至色谱仪中，立即拨出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.l **标准色谱图：**

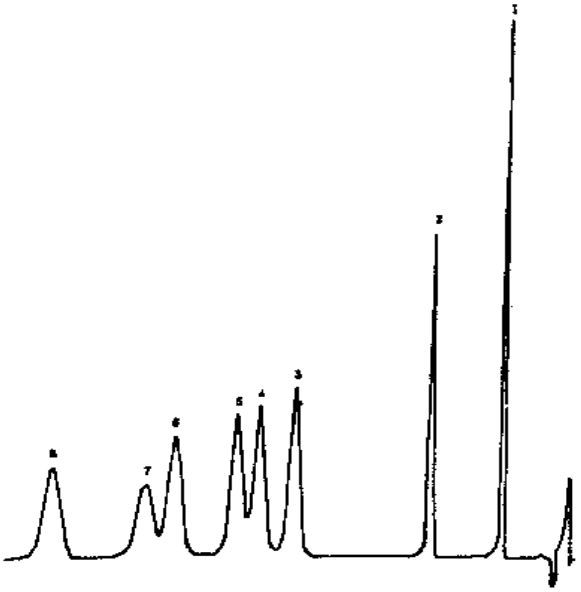


图 1　苯系物标准气相色谱图

柱填充剂：3％有机皂土+2.5％DNP(重量混合比 35：65，串联)；**载气**：氯气 34mL/min；**柱温**：65℃

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

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：以峰的起点和终点联线作为蜂底。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　结果计算

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**

根据校准曲线查出组分的含量，以 mg/L **表示。**

7　精密度和准确度

参见表 1、**表** 2。

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。**

8　参考文献

GB11890-89。

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(%)		
	0.1C [1)]	0.5C	0.9C	0.1C	0.5C	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＝0.1mg/L，二硫化碳萃取气相色谱法 C=12mg/L。

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

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 ± 2℃，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 pH=6~8，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。

FHZHJSZ0037 **水质 凯氏氮的测定**

F-HZ-HJ-SZ-0037

水质—凯氏氮的测定

本方法参照采用国际标准 ISO 5663－1984《**水质-凯氏氮的测定-硒催化矿化法**》。

1 范围

1.1 **主题内容**

本方法以凯氏法(Kjeldahl)**测定氮含量。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、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、腙、硝酸盐、亚硝基、硝基、亚硝酸盐、腈、肟和半巴腙类的含氮化合物。**

1.2 **适用范围**

本方法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，最后以光度法测定氨。含量较高时，分取较少试样，最后以酸滴定法测定氨。

1.4 **最低检出浓度**

试样体积为 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

本方法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** 1L **蒸馏水中，加入** 0.1mL **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，**$\tilde{n}_{20}$=1.84g/mL。

3.3 **硫酸钾（**K_2SO_4）。

3.4 **硫酸汞溶液：称取** 2g **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（**$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）**溶于上述溶液中，稀释至** 1L，**贮于聚乙稀瓶中。**

3.6 **硼酸溶液：称取** 20g **硼酸（**H_3BO_3）**溶于水，稀释至** 1L。

3.7 **硫酸标准溶液，**c（1/2 $\cdot$ H_2SO_4）=0.02mol/L：**分取** 11 mL（1+19）**硫酸，用水稀释至** 1L。**按下述操作进行标定。**

称取经 180°C **干燥** 2 **小时的基准试剂级碳酸钠（**Na_2CO_3）**约** 0.5 **克（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：

$$c=\frac{m\times1000}{V\times53}\times\frac{25}{250}\qquad(1)$$

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；

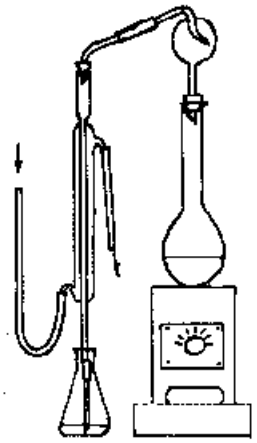
53—碳酸钠（$1/2\cdot Na_2CO_3$）摩尔质量。

3.8 甲基红—亚甲蓝混合指示液：称取 200mg 甲基红溶于 100mL95%乙醇。称取 100mg 亚甲蓝溶于 50mL95%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稀瓶中。

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 操作步骤

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、蒸馏后所得的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 10mL 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 45^0 角，缓缓沿瓶颈加入 40mL 硫代硫酸钠—氢氧化钠溶液(3.5)，使在瓶底形成碱溶液层，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 结果计算

凯氏氮含量按式(2)计算：

$$C_N = (V_1 - V_0) \times C \times 14.01 \times \frac{1000}{V} \quad \text{.....(2)}$$

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 氨的测定除酸滴定法外，亦可采用纳氏试剂比色法或水杨酸—次氯酸盐分光光度法。馏出液移入 250mL 容量瓶中，加水至标线，混匀后，分取适量(使氨氮含量不超过 0.1mg)移入 50mL 比色管中，滴加 1mol/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 GB7479《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》)测定氨量。

如以水杨酸—次氯酸盐分光光度法（见 GB7481《水质 铵的测定 水杨酸分光光度法》)测氨，则应以 50mL0.02mol/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。

9 参考文献

GB 11891-1989。

FHZHJSZ0038 **水质 高锰酸盐指数的测定**

F-HZ-HJ-SZ-0038

水质—高锰酸盐指数的测定

本方法参照采用国际标准 ISO8467-1986《**水质-高锰酸盐指数的测定**》。

1 范围

1.1 主题内容

本方法测定水中高锰酸盐指数。

1.2 适用范围

本方法适用于饮用水、水源水和地面水的测定，测定范围为 0.5~4.5mg/L。**对污染较重的水，可少取水样，经适当稀释后测定。**

本方法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** 300mg/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 30 **分钟，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** 1L **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**(4.7)，**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**($\tilde{n}_{20}$)**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**(4.7)**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(1/2$Na_2C_2O_4$)**为** 0.1000mol/L：**称取** 0.6705g **经** 120℃**烘干** 2h **并放冷的草酸钠**($Na_2C_2O_4$)**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(1/2 $Na_2C_2O_4$)**为** 0.0100mol/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(1/5$KMnO_4$)**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(1/5$KMnO_4$)**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 pH=1~2 并尽快分析。如保存时间超过 6 小时，则需置暗处，0~5℃下保存，不得超过 2 天。

7　操作步骤

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 ± 0.5mL 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 ± 2 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 30 秒不退，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℃。用高锰酸钾溶液（4.8）继续滴定至刚出现粉红色，并保持 30 秒不退。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 1/2~1/3 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℃，反应速度缓慢，因此应加热至 80℃左右。

④ 沸水温度为 98℃。如在高原地区，报出数据时，需注明水的沸点。

8　结果计算

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：

$$I_{Mn}=\frac{[(10+V_1)\frac{10}{V_2}-10]\times C\times 8\times 1000}{100} \quad \text{.....(1)}$$

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），0.0100mol/L。

如样品经稀释后测定，按式（2）计算：

$$I_{Mn}=\frac{\{[(10+V_1)\frac{10}{V_2}-10]-[(10+V_0)\frac{10}{V_2}-10]\times f\}\times c\times 8\times 1000}{V_3} \quad \text{.....(2)}$$

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=（100-10）/100=0.90）。

9　精密度

5 个实验室测定高锰酸盐指数值为 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%。

10 参考文献

GB 11892-1989。

附录 A
碱性高锰酸钾氧化法

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 ± 0.5mL **硫酸**（4.3），**摇匀。以下步骤同** 7.2。

A3 **分析结果表达同** 8。

FHZHJSZ0039 **水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法**

F-HZ-HJ-SZ-0039

水质—总磷的测定—钼酸铵分光光度法

1 范围

本方法用过硫酸钾（或硝酸一高氯酸）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。

总磷包括溶解的、颗粒的、有机的和无机磷。

本方法适用于地面水、污水和工业废水。

取 25mL 试料，本方法的最低检出浓度为 0.01mg/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（或硝酸一高氯酸）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，在锑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

本方法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（1/2 H_2SO_4）=1mol/L；将 27mL（3.1）加入到 973mL 水中。

3.6 氢氧化钠（NaOH），1mol/L：将 40g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1000mL。

3.7 氢氧化钠（NaOH），6mol/L；将 24g 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($K_2S_2O_8$)溶解于水，并稀释至 100mL。

3.9 抗坏血酸，100g/L 溶液：溶解 10g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)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 13g 钼酸铵 [（NH_4）$_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$）] 于 100mL 水中。溶解 0.35g 酒石酸锑钾[$KSbC_4H_4O_7$ $1/2H_2O$] 于 100mL 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。此溶液贮于棕色试剂瓶中，在冷处可保存两个月。

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 ± 0.001g 于 110℃干燥 2h，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 50.0ì 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 2.0ì g 磷。使用当天配制。

3.14 酚酞，10g/L 溶液：0.5g 酚酞溶于 50mL95%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/cm^2）。

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盐酸或硝酸浸泡。

5 试样制备

5.1 采取 500mL 水样后加入 1mL 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，因磷酸盐易吸附在塑料瓶壁上。

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。如样品含磷浓度较高，试样体积可以减少。

6 操作步骤

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 1.1kg/cm^2，相应温度为 120℃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：如用硫酸保存水样，当用过硫酸钾消解时，需先将试样调至中性。

6.2.1.2 硝酸一高氯酸消解：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头或调节电热板温度，使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态，直至剩下 3~4mL，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 用硝酸一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，然后再加入硝酸一高氯酸进行消解。

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 1mL 抗坏酸溶液（3.9）混合，30 秒后加 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 浊度一色度补偿液(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 2mg/L 干扰测定，用硫代硫酸钠去除。硫化物大于 2mg/L 干扰测定，通氮气去除，铬大于 50mg/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 0，0.50，1.00，3.00，5.00，10.00，15.0mL 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 结果计算

总磷含量以 c（mg/L）表示，按下式计算：

$$c = m / V$$

式中：m—试样测得含磷量，ìg；

V—测定用试样体积，mL。

8 精密度和准确度

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(NH_2CH_2COOH)和甘油磷酸钠($C_3H_7Na_2O_6P \cdot 5.5H_2O$)。

9 参考文献

GB 11893-1989。

FHZHJSZ0040 **水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法**

F-HZ-HJ-SZ-0040

水质—总氮的测定—碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

1 范围

1.1 **主题内容**

本方法用碱性过硫酸钾在 120~124℃**消解、紫外分光光度测定水中总氮。**

1.2 **适用范围**

本方法适用于地面水、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 0.05mg/L，**测定上限为** 4mg/L。

本方法的摩尔吸光系数为 1.47×10^3 L·mol^{-1}·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** 0.45ìm **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℃**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 120~124℃**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:

$$A= A_{220}- 2A_{275} \quad \text{.....(1)}$$

按 A **的值查校准曲线并计算总氮（以** NO_3-N **计）含量。**

4 试剂

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 **无氨水。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（**ñ=1.84g/mL**），并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去前** 50mL **流出液，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，**200g/L；**称取** 20g **氢氧化钠（**NaOH**），溶于水（**4.1**）中，稀释至** 100mL。

4.3 **氢氧化钠溶液，**20g/L：**将（**4.2**）溶液稀释** 10 **倍而得。**

4.4 **碱性过硫酸钾溶液：称取** 40g **过硫酸钾（**$K_2S_2O_8$**），另称取** 15g **氢氧化钠（**NaOH**），溶于水（**4.1**）中，稀释至** 1000mL，**溶液存放在聚乙稀瓶内，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，**100mg/L：**硝酸钾（**KNO_3**）在** 105~110℃**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** 0~10℃**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，**10mg/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 1.1~1.4kg/cm^2），锅内温度相当于 120℃~124℃。

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 试样制备

6.1 采样

在水样采集后立即放入冰箱或低于 4℃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（ñ=1.84g/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）步骤制定，试样中含悬浮物则按（7.1.3）步骤测定。

7 操作步骤

7.1 测定

7.1.1 用无分度吸管取 10.00mL 试样（C_N 超过 100ì 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 1.1~1.4kg/cm^2，此时温度达 120~1240℃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）1mL，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蒸气灭菌器的压力。

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）0，0.10，0.30，0.50，0.70，1.00，3.00，5.00，7.00，10.00mL。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引光度 A_s 和零浓度的校正吸光度 A_b，及其差值 A_r。

$A_s = A_{s200} - 2A_{s275}$ .....（2）

$A_b = A_{b220} - 2A_{b275}$ .....（3）

$A_r = A_s - A_b$ .....（4）

式中：A_{s200}**—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）在** 220nm **波长的吸光度；**

A_{b275}**—零浓度（空白）在** 275nm **波长的吸光度。**

按 A_r **值与相应的** NO3-N **含量绘制校准曲线。**

8 结果计算

按式（1**）计算得试样校正吸光度** A，**在校准曲线上查出相应的总氮** ìg **数，总氮含量按下式计算：**

$$c_N = m/V$$ .....（5）

式中：m**—试样测出含氮量，**ìg**；**

V**—测定用试样体积（**mL**）。**

9 精密度和准确度

9.1 重复性

21 **个实验室分别测定了亚硝酸钠，铵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 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%。

实验室内相对误差分别为 7.5%，3.8%**和** 9.8%。**实验室平均回收率置信范围分别为** 99.0 ± 6.4%，99.0 ± 5.0%，101 ± 9.4%。

10 参考文献

GB 11894-1989

FHZHJSZ0041 水质 苯并（a）芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光光度法

F-HZ-HJ-SZ-0041

水质—苯并（a）芘的测定—乙酰化滤纸层析荧光光度法

1 范围

本方法测定水质中苯并（a）芘（以下简称 B（a）P）。

本方法适用于饮用水、地面水、生活污水、工业污水、工业废水，最低检出浓度为 0.004ì g/L。

注意：B（a）P 是一种由五个环构成的多环芳轻，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

水中多环芳烃及环已烷可溶物经环已烷萃取（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 5.0mg 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，加环已烷至标线，其浓度为 100ì g/mL。将此贮备液用环己烷稀释成 10ì 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 15×30cm 的层析滤纸 15 至 20 张卷成高 15cm 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，沿杯避慢慢倒入乙酰化剂（由苯+乙酸酐+浓硫酸=750mL+250 mL+0.5mL 混合配制成），磁力恒温搅拌器的温度保持 55 ± 1℃，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 环已烷，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 应先无峰出现。

3.4 丙酮，重蒸。

3.5 甲醇。

3.6 乙醇。

3.7 苯，重蒸。

3.8 乙酸酐。

3.9 硫酸，ñ=1.84g/mL。

3.10 无水硫酸钠。

3.11 二甲基亚砜（DMSO）：用前先用环已烷萃取两次（500mL 二甲基亚砜加 50mL 环已烷萃取）。弃去环而烷后备用。

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）用环已烷萃取，环已烷萃取液放入冰箱中保存。

6　操作步骤

6.1　样品和标样的预处理

6.1.1　清洁水和地面水萃取

取充分混合的清洁水样 2000mL 放入 3000mL 分液漏斗中，用环已烷萃取两次，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，将两次环已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 环已烷萃取两次，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，将两次环已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）环已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。如果环已烷萃取液颜色比较深，则将脱水后环已烷定容至 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 2.4 cm 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 3~4 mm。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）。在干燥内冷却后，加入丙酮至标线。用手振荡 1min 后，以 300r/min 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、408 nm 处的荧光强度 F。

7　结果计算

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（用相对比较计算法）。

$$\text{相对荧光强度 } F = F_{405nm} - \frac{F_{402nm} + F_{408nm}}{2}$$

$$C = \frac{M \times F_{样品}}{F_{标准} \times V} \times R$$

式中：*C*－**水样** B（a）P **含量，**ìg/L；

M－**标准** B（a）P **点样量，**ìg；

$F_{标准}$—**标准** B（a）P **的相对荧光强度；**

$F_{样品}$—**样品斑点的相对荧光强度；**

V－**水样体积，**L；

R—**环已烷提取液总体积与浓缩时所取的环已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** 0.2ìg／L **的焦化废水的精密度见表** 1。

表 1 **精密度**

实验室编号	平均值	变动系数，%
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 2、**表** 3。

表 2 **焦化废水加标回收结果**

实验室编号	加标回收率，平均值	变动系数，%
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	加标回收率，平均值	变动系数，%
1	79.8	4.4
2	83.0	12
3	81.4	7.6
4	93.3	6.2

9 参考文献

GB 11895-1989。

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 **环已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，弃去环已烷液，于另一个** 10mL DMSO **液的分液漏斗**

中，加入事先用冰冷却过的 1：1HCl 15mL，冷却至室温，再用环已烷反萃取 2 次，每次 5 mL，用手振荡 2min，注意放气。合并两次环已烷萃取液 10mL 于另一个 100mL 分液漏斗中，加入 5mL15％NaOH 溶液洗一次，振荡两分钟，弃 NaOH 液层，再用蒸馏水先洗 2~3 次，每次 15mL，直至洗涤后的蒸馏水 pH=7，弃去水相，将环已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。

FHZHJSZ0042 **水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法**

F-HZ-HJ-SZ-0042

水质—氯化物的测定—硝酸银滴定法

1 范围

本方法规定了水中氯化物浓度的硝酸银滴定法。

本方法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。

本方法适用的浓度范围为 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 250mg/L 及 25mg/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：

$Ag^{+}+Cl^{-} \rightarrow AgCl\downarrow$

$2Ag^{+}+CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$ (砖红色)

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$KMnO_4$)＝0.01mol/L。

3.2 过氧化氢(H_2O_2)，30%。

3.3 乙醇(C_2H_5OH)，95%。

3.4 硫酸溶液，c（1/2 H_2SO_4）=0.05mol/L。

3.5 氢氧化钠溶液，c（NaOH）=0.05mol/L。

3.6 氢氧化铝悬浮液：溶解 125g 硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]于 1L 蒸馏水中，加热至 60℃，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，0.0141mol/L，相当于 500mL/L 氯化物含量：将氯化钠(NaCl)置于瓷坩埚内，在 500~600℃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，0.0141mol/L：称取 2.3950g 于 105℃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，50g/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 50mL95%乙醇(3.3)中。加入 50mL 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**，250mL。
4.2 **滴定管**，25mL，**棕色**。
4.3 **吸管**，50mL，25mL。

5 试样制备

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 操作步骤

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** 0.01mol/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** 1mL30％**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** 1mL 5％**铬酸钾溶液，使** CrO_4^{2-}**浓度为** 2.6×10^{-3}~5.2×10^{-3}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 结果计算

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 ± 0.32%。

9 参考文献

GB11896-89。

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 **演定**	25
1.025~1.050	25mL **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** 25mL	1.25
1.120~1.150	25mL **稀释至** 1000mL，**取** 25mL	0.625

注：（1）**此范围值摘自** Anpual Book of ASTM Standards，Designation D4458—85。

FHZHJSZ0043 水质 游离氯和总氯的测定 滴定法

F-HZ-HJ-SZ-0043

水质—游离氯和总氯的测定—N，N—二乙基—l，4—苯二胺滴定法

1 范围

本方法等效采用国际标准 ISO7393/I—1985《水质 游离氯和总氯的测定 第一部分：N，N—二乙基—1，4—苯二胺滴定法》。

本方法适用于 0.0004~0.07 mmol/L(0.03~5mg/L)游离氯或总氯(以 Cl_2 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	单质氯、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—l，4—苯二胺(DPD)反应生成红色化合物。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至红色消失。

3.2 总氯的测定

存在过量碘化钾时反应，然后按 3.1 滴定。

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 0.14m mol/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：

a. 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)；

b. 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($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)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($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)，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—l，4—苯二胺硫酸盐(DPD)[$NH_2—C_6H_4—N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$)溶液，1.1g/L：将 250mL 水(4.1)，2mL 硫酸($\rho = 1.84g/mL$)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 硫酸亚铁铵，储备液，$C[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]=56$ mmol/L。

4.5.1 溶液的配制：溶解 22g 六水合硫酸亚铁铵于含有 5mL 硫酸(ñ＝1.84g/mL)的水(4.1)中，移入 1000mL 容量瓶内，加水至标线，混匀。存放在棕色瓶中。经常按 4.5.2 步骤标定此溶液。如需大量测定，应每天标定一次。

4.5.2 溶液的标定：向 250mL 锥形瓶中，放入 50.0mL 储备液(4.5)，5mL 正磷酸(ñ＝1.71g/mL)和 4 滴二苯胺磺酸钡指示液(4.9)。用重铬酸钾标准参考溶液(4.10)滴定到出现深紫色，再加入重铬酸钾溶液后颜色保持不变时为终点。此溶液的浓度以每升含氯(Cl_2)毫摩尔数表示按式(1)计算：

$$C_1=\frac{C_2V_2}{2V_1}\qquad\cdots\cdots(1)$$

式中：C_2——重铬酸钾标准参考溶液(4.10)的浓度，mmol/L；

V_2——滴定消耗重铬酸钾标准参考溶液(4.10)的体积，mL；

V_1——硫酸亚铁铵储备溶液(4.5)的体积，mL。

注：如 V_2 小于 22mL，应重配一新鲜的储备液(见 4.5.1)。

4.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液，C $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]=2.8$ mmol/L：取 50.0mL 新标定的储备液(4.5.1)于 1000mL 容量瓶内，加水(4.1)至标线，混匀，存入于棕色瓶内。应每月标定一次。如需大量测定，应每天配制。

以每升含氮(Cl_2)毫摩尔/升表示此溶液的浓度 C_3 按式(2)计算：

$$C_3=\frac{C_1}{20}\qquad\cdots\cdots(2)$$

4.7 亚砷酸钠($NaAsO_2$)溶液，2g/L 或硫代乙酰胺[$CH_3(SNH_2)$]溶液，2.5g/L。

4.8 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。

4.9 二苯胺磺酸钡，指示液，3g/L：溶解 0.3g 二苯胺磺酸钡[$(C_6H_5—NH—C_6H_4—SO_3)_2Ba$)]于 100mL 水。

4.10 重铬酸钾标准参考溶液，C $(1/6K_2Cr_2O_7)=100$ mmol/L：准确称取(在 105℃烘干 2h 以上)4.904g 研细的重铬酸钾，于 1000mL 容量瓶中，加水至标线，混匀。

5 仪器

常用的实验室器皿，及微量滴定管(含量 5mL，分度至 0.02mL)，100mL 无分度吸管。

无需氯量玻璃器皿的准备；将玻璃器皿在次氯酸钠溶液(4.8)中浸泡 1h，然后用水(4.1)充分漂洗。

6 操作步骤

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(Cl_2)超过 70ì mol/L(5mg/L)需取较小体积试样，用水(4.1)稀释至 100mL。

6.3 游离氯的测定

在 250mL 锥形瓶中，迅速依次加入 5.0mL 缓冲液(4.2)，5.0mL DPD 试剂(4.3)和第一个试料(6.2)，混匀。立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点。记录滴定消耗溶液体积 V_2 的毫升数。

对于酸性或碱性很强，或者高盐类水样，应增加缓冲液(4.2)用量，使水样达到 pH6.2~6.5。

为准确取得结果，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的浓度。如 pH 太低，往往使总氮中一氮胺在游离氯测定时出现颜色；又如 pH 太高，会由于溶解氯产生颜色。

6.4 总氯的测定

在 250mL 锥形瓶中，迅速加入 5.0mL 缓冲液(4.2)，5.0mL DPD 试液(4.3)，第二个试料(6.2)和约 1g 碘化钾(4.4)，混匀。2min 后，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点，如在 2min 内观察到粉红色再现，继续滴定到无色作为终点。记录滴定消耗溶液体积 V_4 的毫升数。

对于酸性或碱性很强，或者高盐类水样，应增加缓冲液(4.2)用量，使水样 pH 达到 6.2~6.5。

7 校正氧化锰及六价铬的干扰

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(4.7)，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 100mL 试料(6.2)于 250mL 锥形瓶中，加入 1mL 亚砷酸钠或硫代乙酰胺溶液(4.7)，混匀。再加入 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 溶液(4.3)在氧化锰干扰的情况下，立即用硫酸亚铁铵标定离定溶液(4.6)滴定至无色为终点。30min 后，滴定六价铬的干扰。记录滴定消耗溶液体积 V_5 的毫升数，相当于氧化锰和六价铬的干扰。

8 结果计算

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 $c(Cl_2)$ 按式(3)计算

$$c(Cl_2)=\frac{C_3(V_3-V_5)}{V_0} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

式中：C_3——硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的浓度以 Cl_2 表示，mmol/L；

V_0——试料(6.2)中试样体积(mL)；

V_3——在测定(6.3)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积(mL)；

V_5——在测定(7)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积(mL)，如不存在氧化锰和六价铬时，$V_5=0$ mL。

8.1.2 总氯的计算

以毫摩尔/升表示的总氯浓度 $c(Cl_2)$ 按式(4)计算：

$$c(Cl_2)=\frac{C_3(V_4-V_5)}{V_0} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

式中，V_4——在测定(6.4)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积(mL)。

8.2 由物质的量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 重复性和再现性

游离氮测定的验证结果见表 2。

9 干扰

需注意两种类型的干扰。

9.1 其他氯化合物的干扰

一些二氧化氯可做为游离氯测定出。这种干扰由测定水中二氧化氯加以校正。

9.2 氯化合物以外的化合物干扰

DPD 的氧化并非专由氯化合物造成。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

表 2 实验室内游离氯测定结果

水样名称	水样数份	游离氯浓度范围 Cl_2，ìmol/L	平均值 ìmol/L	标准偏差 ìmol/L	相对标准偏差 %
含游离氯蒸馏水	10	4.64~5.07	4.91	0.12	2.4
	10	9.6~10.6	9.96	0.16	1.6
	9	48.4~54.2	50.5	0.15	0.3
饮用水	5	5.11~6.94	6.06	0.09	1.5
	5	9.10~19.2	13.9	0.13	0.9
医院污水	4	1.60~7.55	4.80	0.15	3.1
造纸废水	5	11.4~19.4	14.9	0.16	1.1
	5	5.96~9.73	7.69	0.18	2.3
印染废水	7	10.5~17.8	14.1	0.24	1.7
	7	23.6~52.2	33.1	0. 27	0.8

注：38 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。

氧化氢、铬酸盐、氧化锰、亚硝酸、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。

9 参考文献

GB11897-89。

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。本法适用范围与游离氯和总氯浓度相同(参见第 1 条) 。

A2 原理

在测定游离氯和总氯后，滴定另外两个试料：

a. 在第三个试料中，加少量碘化钾，反应局限于游离氯和化合氯中的一氯胺；

b. 在第四个试料中，加入缓冲液 DPD 试液前，先加少量碘化钾。此时，游离氯，化合氯中的一氯胺及三氯化氮的一半发生反应。

化合氯中的二氯胺在上述两种情况下都不反应。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 条给出的试制和以下试剂

碘化钾溶液，5g/L。临用的当天配制，装在棕色瓶中。

A4 仪器

见第 5 条。

A5 操作步骤

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 游离氯和化合氯中一氯胺的测定

向 250mL 锥形瓶中，迅速依次加入 5.0mL 缓冲液(4.2)，5.0mL DPD 溶液(4.3)，第三个试料和 2 滴(约 0.1mL)碘化钾溶液(A_3)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5mg)，混匀，立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点。记录消耗溶液体积 V_8 的毫升数。

A5.4 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，依次加入第四个试份，2 滴(约 0.1mL)碘化钾溶液(A_3)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5mg)，混匀。在 1min 内，把烧杯中溶液倒入含 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 试液(4.3)的 250mL 锥形瓶中。立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)滴定至无色为终点。记录消耗溶液体积 V_7 的毫升数。

A6　结果计算

A6.1　计算方法

A6.1.1　一氯胺的计算

以毫摩尔/升表示的化合氮中一氯胺浓度 c (Cl_2)按式(A1)计算：

$$c(Cl_2)=\frac{C_3(V_6-V_3)}{V_0}\qquad(A1)$$

式中：V_6—在测定(A5.3)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积(mL)。

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 c (Cl_2)按式(A2)计算：

$$c(Cl_2)=\frac{C_3(V_4-V_7)}{V_0}\qquad(A2)$$

式中：V_7——在测定(A5.4)中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液(4.6)的体积(mL)。

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 c ($C1_2$)按式(A3)计算：

$$c(Cl_2)=\frac{2C_3(V_7-V_6)}{V_0}\qquad(A3)$$

A6.2　由物质的量浓度换算为质量浓度

以毫摩尔/升表示的氮(Cl_2)浓度乘以 70.9l 换算为毫克/升。

HZHJSZ0044 水质 游离氯和总氯的测定 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0044

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

1 范围

本方法等效采用国际标准 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》。

本方法适用于 0.0004~0.07mmol/L(0.03~5mg/L)游离氯或总氯(以 Cl_2 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 概念

名 词	同 义 词	组 成
游离氯	游离余氯：活性游离氯 潜在游离氯	单质氯、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)和有机氯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—l，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：去离子水或蒸馏水经氯化至约 0.14m mol/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：

a. 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)；

b. 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($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)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($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)，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)($NH—C_6H_4—N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$]，溶液，1.1g/L：

将 250mL 水(4.1)，2mL 硫酸(ñ＝1.84g/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 54mL 硫酸(ñ＝1.84g/mL)，冷至室温后，稀释到 1000mL，混匀。

4.6 氢氧化钠，溶液，约 2mol/L 氯：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 120~140℃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 溶量瓶中，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 10.0ì gKIO3(相当于 0.141ì molCl2)。

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 操作步骤

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 70ì 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 100mL 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)。lmin 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(Cl2)分别为 0.00，0.423，0.705，1.41，7.05，14.1，28.2，42.3，56.4 和 70.5ì 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 lmin 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(Cl2)0.0007~0.021mmol/L(0.05~1.5mg/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格的所有氧化物，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 结果计算

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 (Cl_2)按式(1)计算：

$$c(Cl_2)=\frac{(c_1-c_3)V_0}{V_1} \quad \cdots\cdots(1)$$

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_3=0mL。

V_0——试料(6.2)最大体积(V_0 = 100mL)；

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 (Cl_2)按式(2)计算：

$$c(Cl_2)=\frac{(c_2-c_3)V_0}{V_1} \quad \cdots\cdots(2)$$

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

安微省环境监测中心站组织八个实验室验证了本方法，游离氯室内精密度见表 2。

9 干扰

下述两种类型的干扰值得注意。

9.1 其他氯化合物的干扰

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 氯化合物以外的化合物干扰

DPD 的氧化并不是专由氯化合物造成。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。

表 2 实验室内游离氯测定结果

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	0.0038	2.5
	9	0.74~0.80	0.77	0.0046	0.6
	10	1.33~1.39	1.35	0.0054	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	0.17~0.28	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：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。

10 参考文献

GB11898-89。

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 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 条) 。

A2 原理

在测定游离氯和总氧后，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 条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 条；

A5 操作步骤

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 0.1mL)碘化钾溶液(A3)或很小一粒碘化钾晶体(约 0.5mg)，混匀；将烧杯内溶液倒入在 1min 内刚加入 5.0mL 缓冲液(4.2)和 5.0mL DPD 试液的 250mL 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 结果计算

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：

$$X_1(Cl_2)=\frac{(c_4-c_1)V_0}{V_1} \quad \cdots\cdots (A1)$$

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 $X_2(Cl_2)$按式(A2)计算：

$$X_2(Cl_2)=\frac{(c_2-c_5)V_0}{V_1} \quad \cdots\cdots (A2)$$

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：

$$X_3(Cl_2)=\frac{2(c_5-c_4)V_0}{V_1} \quad \cdots\cdots (A3)$$

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。

HZHJSZ0045 水质 硫酸盐的测定 重量法

HZ-HJ-SZ-0045

水质—硫酸盐的测定—重量法

1 范围

1.1 本方法规定了测定水中硫酸盐的重量法。

本方法适用于地面水、地下水、含盐水、生活污水及工业废水。

本方法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 $2H_2S+SO_4^{2+}+2H^+ \rightarrow 3S\downarrow +3H_2O$ 反应时，生成为单体硫应该过滤掉，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

本方法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($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)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 40mg SO_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 0.45ìm。

4.8 熔结玻璃坩埚，G4，约 30mL。

4.9 瓷坩埚，约 30mL。

4.10 铂蒸发皿，250mL。

注：可用 30~50mL 代替 250mL 铂蒸发皿。水样体积大时，可分次加入。

5 试样制备

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 0.45ìm 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 操作步骤

6.1 预处理

6.1.1 将量取的适量可滤态试料(例如含 50mg SO_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℃的烘箱内完全烘干。如果试料中含有机物质，就在燃烧器的火焰上炭化，然后用 2mL 水和 1mL 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 ± 5mL 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，直到干燥至恒重。

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 结果计算

硫酸根(SO_4^{2-})的含量 c（mg/L）按下式进行计算。

$$c = \frac{m \times 411.6 \times 1000}{V}$$

式中：m——从试料中沉淀出来的硫酸钡重量，g；

V——试料的体积，mL；

411.6——$BaSO_4$ 质量换算为 SO_4 的因素。

8 精密度

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。

9 参考文献

GB11899-89。

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 5g 2Na—EDTA 和 25mL 乙醇胺[$CH_2(OH)CH_2NH_2$]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($BaSO_4+4C \rightarrow BaS+4CO\uparrow$)，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℃灼烧至恒重。

HZHJSZ0046 **水质 痕量砷的测定 硼氢化钾 硝酸银分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0046

水质—痕量砷的测定—硼氢化钾—硝酸银分光光度法

1 范围

本方法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 250mL **试料** 3.00mL **吸收液，用** 10mm **比色皿，本方法最低检出浓度为** 0.4ì g/L，**测定上限为** 12ì 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化氢、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：

$BH_4^- + H^+ + 3H_2O \rightarrow 8[H] + H_3BO_3$

$2As^{3+} + 6[H] \rightarrow 2AsH_3\uparrow$

$6Ag + AsH_3 + 3H_2O \rightarrow 6Ag + H_3AsO_3 + 6H^+$

3 试剂

本方法所用试剂，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**($HCON(CH_3)_2$)。

3.2 **乙醇胺**(C_2H_7NO)。

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**($C_6H_8O_6$)**固体。**

3.6 **硫脲**($(NH_2)_2CS$)**固体。**

3.7 **酒石酸**($C_4H_6O_6$)**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**(CH_3CH_2OH)，**无水或** 95%

3.13 **硝酸**(HNO_3)，ñ＝1.40g/mL。

3.14 **盐酸**(HCl)，ñ＝1.19g/mL。

3.15 **高氯酸**($HClO_4$)，70~72%。

3.16 **氨水**($NH_3 \cdot H_2O$)，1+1。

3.17 **硫酸**(H_2SO_4)，1mol/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**($Pb(AC)_2$)，100g/L。

3.23 **聚乙烯醇**($(C_2H_4O)x$)，2g/L：**称取** 0.2g **聚乙烯醇(平均聚合度为** 1750±50)**于** 150mL **烧杯中，加** 100mL **水，在不断搅拌下加热至全溶，盖上表面皿微沸** 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 2.04g 硝酸银(3.8)，于 100mL 烧杯中，用少量水溶解，加入 5mL 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+l 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 2~5t/cm^2 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，10ì g/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，1.00ì g/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。

5 试样制备

采集后的样品，用浓硫酸(H_2SO_4)调 pH＜2，贮于玻璃或聚乙烯瓶中，在低温下保存。

6 操作步骤

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 12ì 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(ì g)。

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**。

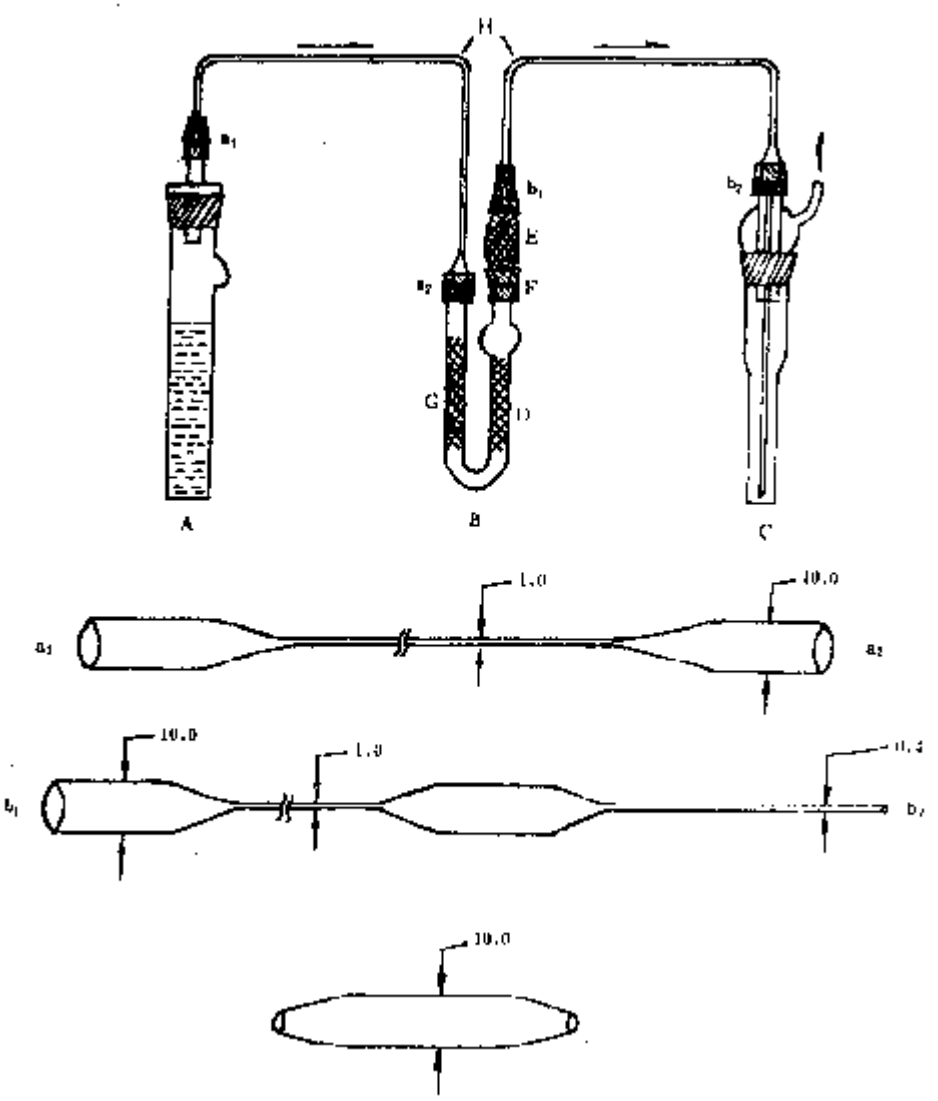


图 1　砷化氢发生吸收装置

a_1，a_2　导气管接头；b_1，b_2　导气管接头

图 1 **中**：A——**砷化氢发生器，管径以** 30mm，**液面为管高的** 2/3 **为宜**。

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**。

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(ìg)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 结果计算

砷的含量(mg/L)按下式计算：

$$c = m/V$$

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，ìg；

V——试料体积，mL。

8 精密度和准确度

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、45mg/L，作为基体水，配成含砷浓度为 0.005、0.020、0.050mg/L 三种不同浓度的统一样品，由 16 个实验室分析了 As 0.005mg/L，8 个实验室分析了 As 0.020mg/L 与 As 0.050mg/L 的统一样品。

表 l 方法精密度和准确度

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

9 参考文献

GB11900-89。

HZHJSZ0047 **水质 悬浮物的测定 重量法**

HZ-HJ-SZ-0047

水质—悬浮物的测定—重量法

1 范围

本方法测定水中悬浮物。

本方法适用于地面水、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 0.45ì m 的滤膜，截留在滤膜上并于 103~105℃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 0.45ì 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℃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 操作步骤

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 l03~l05℃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≤0.2mg。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 103~105℃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≤0.4mg 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 ~10mg 悬浮物量做为量取试样体积的实用范围。

7 结果计算

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。

8 参考文献

GB11901-89。

HZHJSZ0048 **水质 硒的测定 荧光法**

HZ-HJ-SZ-0048

水质—硒的测定—2，3—二氨基萘荧光法

l 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，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**

本方法适用于各种清洁水、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** 0.05ì g **时，**30ì g **砷、钴、铬；**5ì g **镉；**20ì g **镍；**27ì g **铍；**35ì g **铜；**40ì g **锰；**50ì g **铅、锌；**100ì g **铁、钒等不干扰。**

本法最低检出量为 0.005ì g **硒，取** 20mL，**水样测定，硒的最低检出浓度为** 0.25ì 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 硒脑**(4，5—beozopiaselenol)**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** 500000Ω·cm(25℃)**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** 80~81℃**馏分，使用过的环己烷可重蒸后再用。**

3.3 **硝酸**(HNO_3)，**密度**($\tilde{n}_{20}$)**为** 1.4g/mL，**优级纯。**

3.4 **高氯酸**($HClO_4$)，**密度**($\tilde{n}_{20}$)**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**($\tilde{n}_{20}$)**为** 1.18g/mL，**优级纯。**

3.7 **盐酸溶液，**1+4(V/V)。

3.6 **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**(NH_3+H_2O)，**密度**($\tilde{n}_{20}$)**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**($C_{22}H_{18}O_5S$)**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 Na_2—EDTA **溶于少量水中，加热溶解，冷却后加入** 10g **盐酸羟胺**($NH_2OH·HCl$)**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**—二氨基萘溶液，**1g/L (**此溶液需在暗室中配制**)：**将** 100mg 2，3**—二氨基萘**[$C_{10}H_6(NH_2)_2$，**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，环已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，再用环已烷**(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 **厚的环已烷**(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 2min，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 100ìg 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 5.00ìg 硒。

3.17 硒标准使用溶液，5.00ìg/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 0.050ìg 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。

4.3 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折或贮于冰箱内，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 操作步骤

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 0.1ì 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格液中反应，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 2.0mL DAN 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已烷(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。将环已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 结果计算

硒含量 c (ì g/L)按下式计算：

$$c = m/V \times 1000$$

式中：m——从校准曲线上查得样中硒含量，ì g；

V——测定用试样体积，mL。

结果以两位小数表示。

8 精密度和准确度

六个实验室测定含硒 9.04ì g/L 的统一样品，含其他元素浓度(ì 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+4.5%。

9 参考文献

GB11902-89。

附录 A
本方法一般说明
(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、钼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 50ng 硒的标准溶液中分别加入其他元素(ì g)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)，铵(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。

HZHJSZ0049 水质 色度的测定

HZ-HJ-SZ-0049

水质—色度的测定

1 范围

本方法规定了两种测定颜色的方法。本方法测定经 15min 澄清后样品的颜色。pH 值对颜色有较大影响，在测定额色时应同时测定 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，本方法不适用。

2 定义

本方法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

由溶解物质及不溶解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 0.45μm 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[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 0.2μm 滤膜(细菌学研究中所采用的)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±0.001g 六氯铂(Ⅳ)酸钾 K_2PtCl_6 及 1.000±0.001g 六水氯化钴(Ⅱ)($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)溶于约 500mL 水(4.1)中，加 100±1mL 盐酸(ρ=1.18g/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℃。本溶液至少能稳定 6 个月。

3.2.3 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 ± 0.1pH 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 操作步骤

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 结果计算

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 操作步骤

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。垂直向下观察液拄，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值

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。**记下各次稀释倍数值。**

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。**

6 参考文献

GB11903-89。

HZHJSZ0050 **水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0050

水质—钾和钠的测定—火焰原子吸收分光光度法

1 范围

本方法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 0.05~4.00mg/L；钠为 0.01~2.00mg/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)，ñ＝1.42g/mL。

3.2 硝酸溶液，1+1。

3.3 硝酸溶液，0.032mol/L：取 2mL 硝酸(3.1)加入 998mL 水中混合均匀。

3.4 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 ± 0.0003)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 ± 0.0003)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 ± 0.0003)g 基准氯化钾和(2.5421 ± 0.0003)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 766.5nm，钠 589.0nm；次灵敏吸收线为钾 404.4nm，钠 330.2nm。

4.3 乙快的供气装置：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 试样制备

水样在采集后，应立即以 0.45ì 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 操作步骤

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 50mL 容量瓶中，加 3.0mL 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。

6.3 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 1mL 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，空气及乙快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 结果计算

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；

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% ± 5.36%；钠 100.13% ± 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，在使用本方法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。**

10 参考文献

GB11904-89。

HZHJSZ0051 **水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0051

水质—钙和镁的测定—原子吸收分光光度法

本方法等效采用国际标准 ISO 7980—1986《**水质—钙和镁的测定—原子吸收分光光度法**》。

1 范围

1.1 主题内容

本方法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

本方法适用于测定地下水，地面水和废水中的钙、镁。

本方法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	0.1~6.0
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** 0.45ì 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

将试液喷入火馅中，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)，ñ＝1.40g/mL。

4.2 **高氯酸**($HClO_4$)，ñ＝1.68g/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**，0.1g/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** 105~110℃**烘干过的碳酸钙**($CaCO_3$，G.R.)2.4973g **于** 100mL **烧杯中，加入** 20mL **水，小心滴加硝酸溶液**(4.3)**至溶解，再多加** 10mL **硝酸溶液**(4.3)，**加热煮沸。冷却后用水定容至** 1000mL。

4.8 镁标准贮备液，100mg/L：准确称取 800℃灼烧至恒重的氧化镁(MgO，S•P)0.1658g 于 100mL 烧杯中，加入 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 试样制备

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 0.45μm 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 操作步骤

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 250μg，镁不超过 25μg)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 结果计算

$$X = f \cdot c$$

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 精密度和准确度

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%。

10 参考文献

GB11905-89。

HZHJSZ0052 **水质 锰的测定 高碘酸钾分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0052

水质—锰的测定—高碘酸钾分光光度法

1 范围

1.1 **本方法规定了测定水中锰的高碘酸钾分光光度法。**

本方法适用于饮用水、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 0.45ì 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红色的七价锰，用分光光度法在 525nm **处进行测定。**

4 试剂

本方法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** ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)136g **溶于热水中，冷却后定容到** 1L，**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)，ñ＝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**，50.0ì 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)，ñ＝1.84g/mL。

4.6.1 **硫酸溶液**，1+1。

4.7 **氨水**($NH_3 \cdot H_2O$)，ñ＝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 试样制备

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 操作步骤

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 pH＝l~2 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，取酸化混匀后未经过滤的水样按(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 焦磷酸钾一乙酸钠缓冲液(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 焦磷酸钾一乙酸钠缓冲溶液(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 结果计算

锰浓度 c (mg/L)，按下式计算；

$$c = m/V$$

式中：m——由标准曲线查得的试料含锰量，ì g；

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 pH＝1~2，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 pH＝1~2，以利发色。

9 参考文献

GB11906-89。

HZHJSZ0053 **水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0053

水质—银的测定—火焰原子吸收分光光度法

1 范围

1.1 本方法规定了测定废水中银的原子吸收分光光度法。

1.2 本方法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 本方法的最低检出浓度为 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)，ñ＝1.42g/mL。

3.2 高氯酸($HClO_4$)，ñ＝1.68g/mL。

3.3 硫酸(H_2SO_4)，ñ＝1.84g/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 l00mL 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 操作步骤

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校测银的浓度，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 结果计算

7.1 银含量 c (mg/L)按下式计算：

$$c=f \cdot c'$$

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。

10 参考文献

GB11907-89。

HZHJSZ0054 水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0054

水质—银的测定—镉试剂 2B 分光光度法

1 范围

本方法规定用镉试剂 2B 分光光度法测定水及废水中的银。

本方法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 0.01mg/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 Na_2—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)，ñ＝1.40g/mL。

3.2 硫酸(H_2SO_4)，ñ＝1.84g/mL。

3.3 高氯酸($HClO_4$)，ñ＝1.68g/mL。

3.4 过氧化氢(H_2O_2)，30%。

3.5 乙醇(C_2H_5OH)，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 Na_2—EDTA 溶液，0.05mol/L：将 1.86g Na_2—EDTA($C_{10}H_{14}N_2O_3Na_2 \cdot 2H_2O$)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($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)溶于水中，并稀释到 200mL。

3.10 曲力通 X—100 溶液，5+95：将 5mL 曲力通 X—100[Triton X—100，$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$—$C_6H_4(OCH_2CH_2)nOH$，n~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—硝基萘重氮氨基偶氯苯，$O_2NC_{10}H_6N$：$NNHC_6H_4H$：NC_6H_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 银标准贮备溶瓶 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，4.0ì 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(methylorange)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 pH1~2，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 操作步骤

6.1 试料

取 25.0mL 均匀试样于 100mL 烧杯中，如银的浓度超过 0.8mg/L，可适当减少试样，用水稀至约 25mL。

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 1mL 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 0.5mLNa_2—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 结果计算

银含量 c (mg/L)，按下式计算：

$$c = m/V$$

式中：m——由校准曲线查得或由回归方程计算得试料含银量，ìg；

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 pH1~2，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。

10 参考文献

GB11908-89。

HZHJSZ0055 水质 银的测定 PADAP 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0055

水质—银的测定—3，5—Br_2—PADAP 分光光度法

1 范围

本方法规定了用 3，5—Br_2—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。

本方法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 10mnl 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—Br_2—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 $7.6\times10^4 L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$。

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)，ñ=1.40g/mL。

3.2 硝酸溶液，1+1：用硝酸(3.1)配制。

3.3 硝酸溶液，1mol/L：用硝酸(3.1)配制。

3.4 高氯酸($HClO_4$)，ñ＝1.68g/mL。

3.5 硫酸(H_2SO_4)，ñ＝1.84g/mL。

3.6 硫酸溶液，1+1：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，1+10；取市售过氧化氢(30%)10mL 用水稀释至 100mL。

3.10 Na_2—EDTA 溶液，0.1mol/L：称取 37.24gNa_2—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，pH5：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 100mL 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，5.0ì g/mL：临用前，用无分度吸液管吸取银标准贮备液(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 操作步骤

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，在电热板上小心蒸至沸，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_2—EDTA 溶液(3.10)，2mL 十二烷基硫酸钠溶液(3.12)，2mL3，5—Br_2—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 结果计算

7.1 计算公式：

$$c = \frac{m}{V}$$

式中：m——由校准曲线上查得的银量，ìg；

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

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)，经五个实验室分析，测得：重复性相对标准偏差为 1.60%；再现性相对标准偏差为 1.75%。

9 参考文献

GB11909-89。

HZHJSZ0056 水质 镍的测定 丁二酮　分光光度法

HZ-HJ-SZ-0056

水质—镍的测定—丁二酮　分光光度法

1　范围

本方法规定了用丁二酮　(二甲基乙二醛肪)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　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($\tilde{n}_{20}$)为 1.40g/mL。

3.2　氨水($NH_3 \cdot H_2O$)，密度($\tilde{n}_{20}$)为 0.90g/mL。

3.3　高氯酸(HClO4)，密度($\tilde{n}_{20}$)为 1.68g/mL。

3.4　乙醇(C_2H_5OH)，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[$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$]，密度($\tilde{n}_{20}$)为 0.81g/mL。

3.7　硝酸溶液，1+1(8mol/L)。

3.8　硝酸溶液，0.16mol/L。

3.9　氢氧化钠溶液，2mol/L。

3.10　柠檬酸铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]溶液，500g/L。

3.11　柠檬酸铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]溶液，200g/L。

3.12　碘溶液，0.05mol/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　[$(CH_3)_2C_2(NOH)_2$]溶液，5g/L：称取 0.5g 丁二酮　溶解于 50mL 氨水(3.2)中，用水稀释至 100mL。

3.14　丁二酮　乙醇溶液，10g/L：称取 1g 丁二酮　，溶解于 100mL 乙醇(3.4)中。

3.15　Na_2—EDTA[$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$]溶液，50g/L。

3.16　氨水溶液，1+1(V/V)。

3.17　氨水溶液，0.5mol/L。

3.18　盐酸溶液，0.5mol/L。

3.19　氨水—氯化铵缓冲溶液，pH＝10 ± 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℃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 试样制备

采样后，立即用硝酸(3.1)调节水样的 pH 值为 1~2。

6 操作步骤

6.l 试料

取适量样品(含镍量不得超过 100ì 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 Na_2—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 —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 100ì 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，若溶液仍不清沏，则重复上述操作，直至溶液清沏为止。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 溶液(3.13)，摇匀 [2)]。加 2mLNa_2—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 后不能正常显色.

[2)]必须在加入丁二酮 溶液并摇匀后再加入 Na_2—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 结果计算

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，ìg；

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 ± 3.4%及 99 ± 4.4%。

9 参考文献

GB11910-89。

附录 A
丁二酮 —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 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 Al，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。

HZHJSZ0057 **水质 铁锰的测定 火焰原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0057

水质—铁、锰的测定—火焰原子吸收分光光度法

1 范围

1.1 **主题内容**

本方法用火焰原于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**

本方法适用于地面水、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** 0.01mg/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

本方法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)，ñ＝1.428/mL，16mol/L，**优级纯。**

3.2 **硝酸**(HNO_3)，ñ＝1.42g/mL，16mol/L，**分析纯。**

3.3 **盐酸**(HCl)，ñ＝1.19g/mL，12mol/L，**优级纯。**

3.4 **硝酸溶液**，1+1：**用硝酸**(3.1)**配制。**

3.5 **硝酸溶液**，0.16mol/L；**用硝酸**(3.1)**配制。**

3.6 **盐酸溶液**，0.12mol/L；**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**(3.14)**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** 50.0mg/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 试样制备

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** 0.45ì 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 操作步骤

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 结果计算

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，ìg；

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％。

9 参考文献

GB11911-89。

HZHJSZ0058 **水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0058

水质—镍的测定—火焰原子吸收分光光度法

1 范围

本方法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。

本方法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 0.2~5.0mg/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，其原于蒸气对锐线光源(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

本方法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)，ñ=1.42g/mL，优级纯。

3.2 硝酸(HNO_3)，ñ=1.42g/mL。

3.3 硝酸溶液，1+99（0.16mol/L）：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($HClO_4$)，ñ＝1.54g/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 试样制备

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。

5.3 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 0.45ì m 滤膜过滤，并立即按(5.2)酸化。

6 操作步骤

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 10~250ì 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 本方法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　结果计算

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，ì g；

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。

本方法还用于含镍 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%，加标回收串为 92%~109%。

9　参考文献

GB11912-89。

HZHJSZ0059 水质 溶解氧的测定 电化学探头法

HZ-HJ-SZ-0059

水质—溶解氧的测定—电化学探头法

本方法等同采用国际标准 ISO 5814—1984《水质—溶解氧的测定—电化学探头法》。

1 范围

1.1 主题内容

本方法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。

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($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$)。

3.2 二价钴盐，例如六水合氯化钴(Ⅱ)($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)。

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，到度分度为 0.5℃。

4.3 气压表，刻度分度为 10Pa。

5 操作步骤

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 不得用手接触摸膜的活性表面。

5.1.3 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(例如电磁搅拌捧)。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。

5.3.2 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.

5.3.3 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，必要时要检验水温和大气压力。

6 结果计算

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} \quad \cdots\cdots\cdots\

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　　$\frac{11.33}{8.3}\times 7.0=9.5$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$\triangle C_s$。所以，当水中含盐量为 *n* g/L 时，水中氧的溶解度等于纯水中相应的溶解度减去 $n\triangle C_s$。

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：

$$\frac{C_s(\text{测定值})}{C_s(\text{测定值})}\times 100 \qquad (2)$$

7　试验报告

试验报告包括下列资料：

a. 方法依据；
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. 本方法中没有规定的或考虑可任选的操作细节。

8　参考文献

GB11913-89。

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 Al。

①表中第二栏给出纯水中氧的溶解度(C)，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 1 g/L 时溶解度的变化量($\triangle C_s$)。

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 *n* g/L 的水中氧的溶解度可从相应的纯水中的溶解度减去 $n\triangle C_s$ 值得到。

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	0.0925	20	9.08	0.0481
1	14.22	0.0890	21	8.90	0.0467
2	13.82	0.0857	22	8.73	0.0453
3	13.44	0.0827	23	8.57	0.0440
4	13.09	0.0798	24	8.41	0.0427
5	12.74	0.0771	25	8.25	0.0415
6	12.42	0.0745	26	8.11	0.0404
7	12.11	0.0720	27	7.96	0.0393
8	11.81	0.0697	28	7.82	0.0382
9	11.53	0.0675	29	7.69	0.0372
10	11.26	0.0653	30	7.56	0.0362
11	11.01	0.0633	31	7.43	
12	10.77	0.0614	32	7.30	
13	10.53	0.0595	33	7.18	
14	10.30	0.0577	34	7.07	
15	10.08	0.0559	35	6.95	
16	9.86	0.0543	36	6.84	
17	9.66	0.0527	37	6.73 [1)]	
18	9.46	0.0511	38	6.63	
19	9.27	0.0496	39	6.53 [1)]	

注： 1)**这些值可通过回归方程计算得到的。**$Cs=14.60307-0.4021469T+0.00768703T^2-0.0000692575T^3$**。**

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：**

$$C'_s = C_s \times \frac{p - p_W}{101.3 - p_W} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (A1)$$

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：**

$$\log 10P_h = \log 10P_h 101.3 - \frac{h}{18400} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (A2)$$

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	Ph KPa	海拔高度 h m	Ph kPa
0	101.3	1100	88.3
100	100.1	1200	87.2
200	98.8	1300	86.1
300	97.6	1400	85.0
400	96.4	1500	84.0
500	95.2	1600	82.9
600	94.0	1700	81.9
700	92.8	1800	80.9
800	91.7	1900	79.9
900	90.5	2000	78.9
1000	89.4	2100	77.9

表 A3　水中作为温度和压力涵量的氧的溶解度

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	85.5
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	12.33
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	11.98
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	11.65
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	11.34
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	11.03
5	9.73	9.79	9.36	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	10.75
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	10.47
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	10.2l
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	9.96
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	9.72
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	9.49
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	9.2l	9.27
12	8.20	8.25	8.30	9.36	8.4I	8.46	8.52	8.57	8.63	8.68	8.73	8.79	8.84	8.90	8.95	9.00	9.06
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	8.85
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	8.66
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	8.47
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	8.29
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	8.12
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	7.96
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	7.80

续表 A3

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	6.46	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	6.0l	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	5.3l	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

续表 A3

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	11.36	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	l0.69	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	l0.41	10.46	10.52	10.58	10.64	10.66
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	9.94	9.60	9.65	9.71	9.76	9.82	9.87	9.93	9.98	10.04	10.09	10.15	10.24
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

续表 A3

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
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	7.5l
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	6.6l	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	6.26	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	5.5l	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

续表 A3

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.S1	
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	13.92	12.99	13.05	13.12	13.18	
5	11.89	11.95	12.01	12.08	12.14	12.2l	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	10.22	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	21.02	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	

续表 A3

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	
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	7.0l	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	
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	

续表 A3

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	14.03	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	10.83	10.93	10.99	11.05	11.10	11.15	11.21	11.26	11.3l	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	9.9l	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	

续表 A3

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	
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	
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	8.96	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	7.7l	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	7.3l	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	7.39	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	

HZHJSZ0060 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HZ-HJ-SZ-0060

水质—化学需氧量的测定—重铬酸盐法

1 范围

本方法规定了水中化学需氧量的测定方法。

本方法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。

本方法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和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)，ñ＝1.84g/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（1/6 $K_2Cr_2O_7$）= 0.250mol/L 的重铬酸钾标准溶液：将 12.258g 在 105℃干燥 2h 后的重铬酸钾溶于水中，稀释至 1000mL。

4.5.2 浓度为 c（1/6 $K_2Cr_2O_7$）= 0.0250mol/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 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]\approx0.10$mol/L 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液：溶解 39g 硫酸亚铁铵$[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$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：

$$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O] = \frac{10.00 \times 0.250}{V} = \frac{2.50}{V}$$

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 $C[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]\approx0.10$mol/L 的硫酸亚铁铵标准滴定溶液：将 4.6.1 条的溶液稀释 l0 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 ($KC_6H_5O_4$)＝2.0824 mmol/L：称取 105℃时干燥 2h 的邻苯二甲酸氢钾($HOOCC_6H_4COOK$)0.4251g 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—phenanathroline monohy drate)指示剂溶液：溶解 0.7g 七水合硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)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 试样制备

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 pH＜2，置 4℃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 操作步骤

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 10×150mm 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 20~30mL 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	0.250mol/L $K_2Cr_2O_7$ mL	Ag_2SO_4—H_2SO_4 mL	$HgSO_4$ g	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 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 结果计算

以 mg/L 计的水样化学需氧量，计算公式如下：

$$COD(mg/L)=\frac{c(V_1-V_2)\times 8000}{V_0}$$

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——1/4O_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 值小于 10mg/L 的水样(7.1)，当计算出 COD 值小于 10mg/L 时，应表示为“COD＜10mg/L”。

9 精密度

9.1 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%。

9.2 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

10 参考文献

GB11914-89。

HZHJSZ0061 **水质 有机磷农药的测定 气相色谱法**

HZ-HJ-SZ-0061

水质—有机磷农药的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于地面水、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、敌百虫的测定。

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进行测定的间接测定法。

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}~10^{-10}g，测定下限通常为 5×10^{-4} ~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 5Å分子筛净化管化净化。

b. 燃烧气：氢气，纯度 99.9%，用装 5Å分子筛净化管净化。

c. 助燃气：空气，用装 5Å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，ñ=1.19g/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 Ù¸

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于 1~20m，摇匀后浸 2h，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 24h(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_1=10.52

甲基对硫磷、乐果　　K_1=28.60

乐果、敌敌畏　　K_1=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：10ì L。

3.5.6 继电器及接点温度计。

3.5.7 pH 计

4 试样制备

4.1 样品性质

水样，在水中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)采集产品，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 250mL 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：4 mm/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 0.2mg，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 0.75mg/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. 中间溶淮的配制：移取一定时的储备溶液(a)，用三氯甲烷做稀释剂，分别配制成浓度为 50ì g/mL 的甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷中间溶液；浓度为 7.5ì g/mL 的敌敌畏中间溶液；浓度为 100ì g/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行分析。

5.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式(1)校准：

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i \text{..... ....(1)}$$

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**

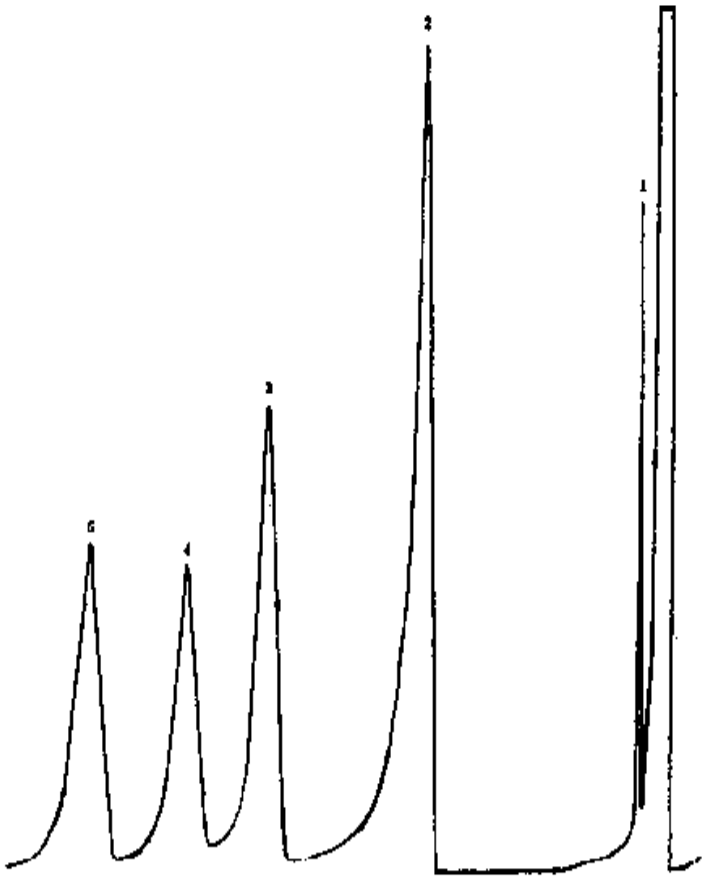
a. **进样方式：注射器进样。**

b. **进样量：一般进样量** 5ì L，**最大进样量** 10ì 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校中，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)**



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

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	1min
乐果	10min
甲基对硫磷	13min 8s
马拉硫磷	20min
对硫磷	24min 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：

$$c_i = \frac{c_{i标} h_i V_1 V_2}{h_{i标} V_3 V_4} K \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad (2)$$

式中： c_i—试样中农药含量，mg/L；

$c_{i标}$—标样中农药含量，mg/L；

h_i—试样中农药峰高，cm；

$h_{i标}$—标样中农药峰高，cm；

V_1—标样进样体积，ìL；

V_2—提取液体积，mL；

V_3—试样进样体积，ìL；

V_4—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

$$c = \frac{c_1}{0.86} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad (3)$$

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 结果计算

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 0.77 mg/L 统一样品，其重复性相对标准偏差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

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^{-5}
甲基对硫磷	2.8×10^{-9}	4.2×10^{-5}
马拉硫磷	4.3×10^{-9}	6.4×10^{-5}
对硫磷	3.6×10^{-9}	5.4×10^{-5}

7　参考文献

GB 13192-1991。

HZHJSZ0062 水质 总有机碳的测定 非分散红外线吸收法

HZ-HJ-SZ-0062

水质—总有机碳(TOC)的测定—非分散红外线吸收法

本方法参照采用国际标准 ISO8245-1987《水质—总有机碳(TOC)的测定—导则》。

1 范围

本方法规定了测定地面水中总有机碳的非色散红外线吸收法。

本方法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 0.5mg/L。

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，均分分析纯试剂，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（KHC_8HO_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=400mg/L。

称取邻苯二甲酸氢钾(3.2)(预先在 110~120℃干燥 2 小时，置于干燥器中冷却至室温)0.8500g，溶解水(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 48 天。

3.6 有机碳标准溶液：c=80mg/L。

准确吸取 10.00mL 无机碳标准溶液(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=400mg/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=80mg/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± 5℃。

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：2.5mm/min。

4.3 微量注射器：50.00ì L。

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 7 天。

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 2h，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

水样中常见的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 50.00ì L 微量注射器(4.3)分别准确吸取混匀的水样 20.0ì 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 20.0ì L 经除去无机碳的水样注入总碳的燃烧管，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 20.0ì L 水(3.1)代替试样。

6.5 校准

校准曲线的绘制：

在一组七个 100mL 具塞比色管中，分别加入 0，0.50，1.50，3.00，4.50，6.00 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 0，4.0，12.0，24.0，36.0，48.0 及 60.0 mg/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 结果计算

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：

TOC（mg/L）=TC（mg/L）- IC（mg/L）

7.1.2 直接测定法

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算得总碳(TC，mg/L)值，即为样品总有机碳(TOC，mg/L)的浓度：

TOC（mg/L）=TC（mg/L）

进样体积为 20.0ìL，其结果以一位小数表示。

8 精密度和准确度

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。

8.1 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：

8.1.1 重复性：实验室内相对标准偏差为 2.1%。

8.1.2 再现性：实验室间相对标准偏差为 2.9%。

8.1.3 准确度：相对误差为 1.9%。

8.2 四个实验室测定含量 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：

8.2.1 重复性：实验室内相对标准偏差为 0.8%。

8.2.2 再现性：实验室间相对标准偏差为 0.8%。

8.2.3 准确度：相对误差为 4.3%。

9 参考文献

GB 13193-1991。

附录 A
本方法一般说明
(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（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。

HZHJSZ0063 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

HZ-HJ-SZ-0063

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

1 范围

本方法适用于地表水、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。

本方法是将水样用硫酸酸化(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。

本方法最低检出浓度(ì 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 5ppm。

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 1mg，分别置于 100mL 容量瓶中，用苯(2.2.1)溶解，定容至 100 mL，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 1mL，置于 100 mL 容量瓶中，用苯(2.2.1)稀释至刻度。

2.2.6.2 二硝基甲苯类：用 1mL 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 1mL，置于 100 mL 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)，各配制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：带电子捕获检查器气色谱仪；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 ^{3}H 放射源。
3.5 色谱柱：硬质玻璃柱，长 1.8~2.0m；内径 2.5~3.5mm。
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(已二酸乙二醇聚酯)，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 WHP80~100 目。
3.5.3.2 柱 b. 5%FFAP Chromosorb WHP80~100 目。
3.5.4 色谱柱的老化：
3.5.4.1 柱 a (3.5.5.1)：在不通氮气流下加温 100℃，6h；在氮气流(20~30mL/min)下，分别连续在 120℃老化 4h、170℃老化 8h 和 210℃老化 8h。
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(20~30mL/min)老化 24h。
3.5.5 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：10μL、5μL。
3.6.5 具塞磨口离心管，5mL。
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 试样制备

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 等化学性质不稳定，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，7 天内完成萃取，从采集到萃取前，在 4℃下避光保存，萃取后 40 天内完成分析。
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(1.0μg/L 以上)，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(10~250mL)置入 500mL 分液漏斗，加入 25.0mL 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 2~3mL，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：含杂质成分复杂的工业废水和地面水中一硝基类化合物(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** 250 mL，**置入于** 500 mL **蒸馏瓶**(3.6.3)**中，加水**(2.2.2)**至** 300 mL、**玻璃珠数粒，装上冷凝管，在电炉上加热蒸馏，收集馏出液** 160 mL **于** 250 mL **容量瓶中，加入苯**(2.2.1) 5.0 mL，**振摇** 3~5min，**静置** 5min，**从瓶口加入实验用水至液面距离瓶口面** 1~1.5cm **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** 1~2 mL，**置于事先盛有少许无水硫酸钠**(2.2.3)**的具塞离心管**(5 mL)(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**		**硝基苯**	
	o-MNT	2，6-DNT	o-MNT	2，6-DNT
	m-MNT	2，5-DNT	m-MNT	2，5-DNT
	p-MNT	2，4-DNT	p-MNT	2，4-DNT
	m-**硝基氯苯**	3，5-DNT	m-**硝基氯苯**	3，5-DNT
	p-**硝基氯苯**	2，4-**二硝基氯苯**	p-**硝基氯苯**	2，4-**二硝基氯苯**
	o-**硝基氯苯**	3，4-DNT	o-**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	30mL/min	50mL/min	30mL/min	50mL/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**(2.2.7)**周期性的重复校准，视色谱柱的稳定性能状况，决定重复校准周期的长短。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标准标样的条件：**

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：**

$$X_i = E_i \frac{h_i}{h_E} \text{..... ....(1)}$$

式中：X_i**—试样中组分** *i* **的含量** ì g/L；

E_i**—标准样品中组分** *i* **的含量**，ì 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，一次进样时为** 5ì L。

5.3.2 **记录：记录仪量程为** 5mV；**纸速**，5mm/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**

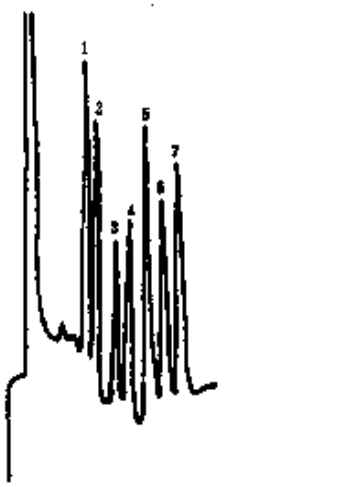


图 1　七种一硝基苯类化合物气相色谱图

1—硝基苯；2—o—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

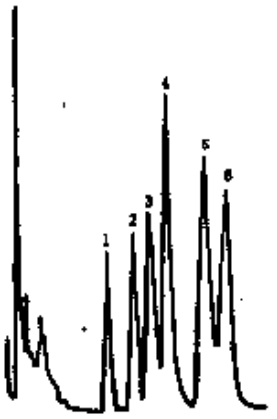


图 2　二硝基苯类化合物气相色谱图

1—2，6—二硝基甲苯；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

5.4.1 **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—**二硝基氯苯和** 3，4—DNT。

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上虽有响应，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联线作峰底，以峰高极大值点对时间轴作垂线，对应的时间即保留时间，线段的长(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：**

$$X\ (mg/L) = \frac{E_i h_i Q_E}{h_E Q_i K} \quad \text{.....(2)}$$

式中：E_i**—标样中组分** i **的浓度，**ìg/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**；**

Q_E**—标样进样体积，**ìL**；**

Q_i**—水样萃取液进样体积，**ìL**；**

K**—浓缩系数。**

$$K = \frac{V_2(\text{被萃取水样的体积}, mL)}{V_1(\text{萃取液苯的体积}, mL)} \quad \text{.....(3)}$$

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 **定量结果**

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≤**1ìg/L **时，标准差**(S)**为** 0~0.084ìg/L**；含量为** 1~15ìg/L **时，标准差为** 0.05~0.5ìg/L**，相对标准偏差≤**6%**；含量为** 15~60ìg/L **时，标准差≤**0.3ìg/L**，相对标准偏差≤**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 0.1~20ìg/L **时；相对标准偏差≤**5%**；含量为** 20~200ìg/L **时；相对标准偏差≤**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** 0.15~300ìg/L **时，回收率均在** 84%~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%)。

7 参考文献

GB 13194-1991。

附录 A
实施本方法的几点说明
(参考件)

A1 **本方法采用苯为萃取溶剂，若采用苯—乙醚**(98：2，V/V)**为萃取剂，效果更好；采用超声波均化，更快速有效。**

A2 **本方法使用的固定液** 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** A1)**。采用** DEGA **柱，除对本方法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**

表 A1 七种硝基苯类化合物在色谱柱上的保留时间（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

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(50ì g/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、2，5-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 本方法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实验，取得可接受的准确度后方可应用。

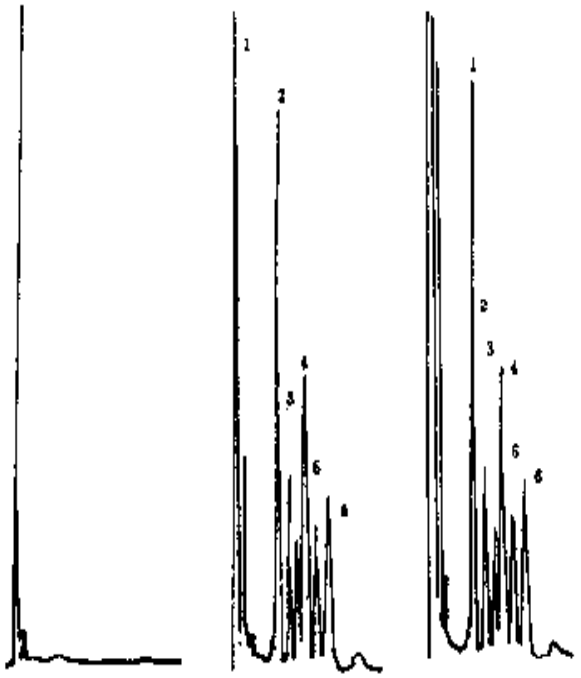


图 A1 硝基苯类化合物标准水样分别经苯直接萃取法和蒸馏苯萃取法分析色谱图

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 WHP80~100 **目。**

柱温：初温 160℃**保留** 8min，**以** 40℃/min **速率上升至** 210℃**保持** 10min。

检测器：ECD^{63}Ni　**温度为** 250℃。

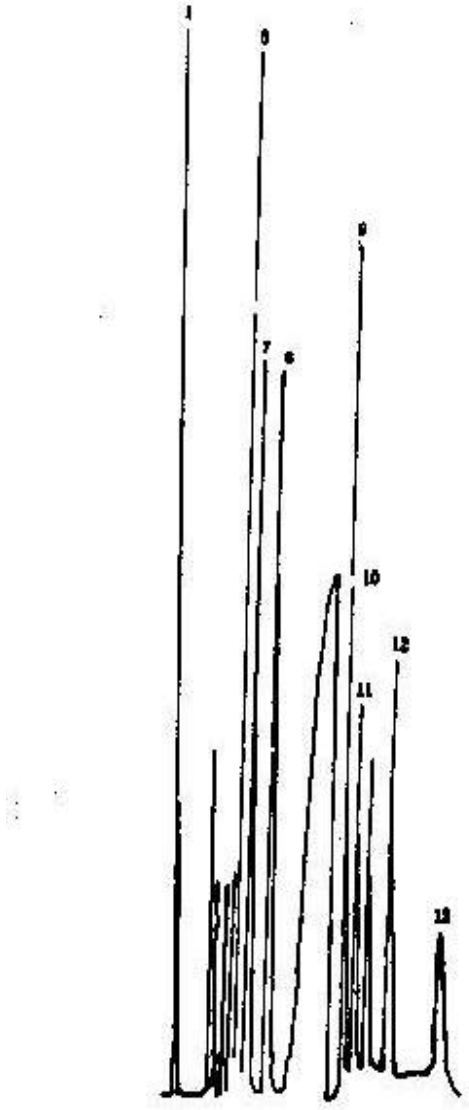


图 A2　硝基苯类化合物气相色谱图

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

HZHJSZ0064 **水质 硫酸盐的测定 火焰原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0064

水质—硫酸盐的测定—火焰原子吸收分光光度法

1 范围

本方法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。

本方法适用于地表水、地下水及饮用水可溶性硫酸盐的测定。

本方法的最低检出浓度为 0.4mg/L，当取样量为 10mL 时，测定上限是 30mg/L；当取样量为 1mL 时，测定上限则是 300mg/L。水样经适当稀释，测定范围还可以扩大。

Pb^{2+}和 PO_4^{3-}对测定产生干扰，但 10ìg 以下的 Pb^{2+}和 PO_4^{3-}可允许存在。

2 原理

在水一乙醇的氨性介质中，硫酸盐与铬酸钡悬浊液反应，反应式如下：

$$SO_4^{2-} + BaCrO_4 \rightarrow BaSO_4 + CrO_4^{2-}$$

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 359.3nm。

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)：ñ=1.19g/mL。

3.2 冰乙酸(CH_3COOH)：ñ=1.05g/mL。

3.3 氢氧化铵(HN_4OH)：ñ=0.880g/mL。

3.4 无水乙醇(CH_3CH_2OH)。

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：1mg/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

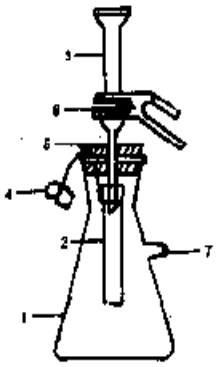
水样采集后，立即用 0.45ìm 滤膜抽滤除去悬浮物，贮存于聚乙烯瓶中。

6 操作步骤

6.1 试料

取 10mL 水样置于 25mL 比色管中，如硫酸根含量大于 30mg/L，可适量少取样品，然后加水至 10mL。

6.2 测定



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 0.45μm 滤膜；7—接抽气泵

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) 1mL，**钙溶液**(3.6) 1mL，**无水乙醇**(3.4)8mL，**加水至标线，摇匀。放置** 30min **后，用** 0.45ì m **滤膜抽滤(装置见图** 1)**于** 10mL **干燥比色管中，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，测定滤液的吸光度。**

6.3 **校准曲线的绘制**

在一组 25mL **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 结果计算

硫酸盐含量，由下式给出

$$c = \frac{25\ c'}{V}$$

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。

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：4.83，10.5，25.7 mg/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%。

9 参考文献

GB 13196-1991。

HZHJSZ0065 **水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0065

水质—甲醛的测定—乙酰丙酮分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中甲醛的乙酰丙酮分光光度法。

本方法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** 5 mg/L **时干扰测定。**

试样体积为 25.0mL，**比色皿光程为** 10mm **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 414nm **波长处进行分光光度测定。**

3 试剂

本方法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和或同等纯度的水。

3.1 **硫酸**(H_2SO_4)：ñ=1.84g/mL。

3.2 **氢氧化钠溶液**：c (NaOH)=1mol/L。

3.3 **硫酸溶液**：c ($1/2H_2SO_4$)=1mol/L。

3.4 **硫酸溶液**：c ($1/2H_2SO_4$)=6mol/L。

3.5 **碘溶液**：c（$1/2I_2$） 0.05 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 ($1/6K_2Cr_2O_7$)=0.0500mol/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（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$） 0.05mol/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)，5mL **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：**

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1} \quad \cdots\cdots(1)$$

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 **—取用重铬酸钾溶液标准溶液体积，** 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 1mL 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：

$$c = \frac{(V_0 - V) \cdot c_1 \times 15 \times 1000}{20.0} \quad \text{.....(2)}$$

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(1/2HCHO)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 10.0ì 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 全玻璃蒸馏器，500mL。

4.2 具塞刻度管，25mL。

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 pH≤2，并在 24h 内化验。

6 操作步骤

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 15mL 水，加 3~5mL 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 15mL 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(pH=8 左右)，再进行蒸馏。

6.2 测定

6.2.1 吸取适量试样(含甲醛在 80ì 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 2.5mL 乙酰丙酮溶液(3.6)，摇匀。于 45~60℃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 25mL 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 25mL 具塞刻度管，分别加入 0，0.50，1.00，3.00，5.00，8.00mL 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 结果计算

甲醛含量 c(mg/L)按式(3)计算：

$$c=\frac{m}{V} \quad \text{.....(3)}$$

式中：m —从校准曲线上查得试样中的甲醛含量，ìg；

V —试样的体积，mL。

8 精密度和准确度

七个实验室测定了三个不同浓度水平的统一样品，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%。

9 参考文献

GB 13197-1991。

HZHJSZ0066 水质 六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法

HZ-HJ-SZ-0066

水质—六种特定多环芳烃的测定—高效液相色谱法

1 范围

本方法规定了测定水中多环芳烃(PAH)的高效液相色谱(HPLC)法。本方法参照采用国际标准 ISO/DIS7981/2 高效液相色谱法分析的六种特定多环芳烃。

本方法适用于饮用水、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) 、茚苯(1,2,3-cd)芘六种多环芳烃的测定。

本法用环已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(C_3H_6O)：同 2.2.1。

2.2.3 环已烷：分析纯，同 2.2.1。

注：若环已烷的纯度不够，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_2SO_4)：分析纯，在 400℃加热 2h。

2.2.5 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) ：分析纯。

2.2.6 弗罗里硅土(Florisil)：60~100 目，色层分析用。在 400℃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，50~200ì m，活度为 Brockmann Ⅰ级。达到Ⅰ的制法如下：

将氧化铝加热至 550± 20℃至少 2h，冷却至 200~250℃，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℃活化 4h。

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) 等六种，纯度在 96%以上。采用固体标准物质配制标准储备液，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 ± 0.1mg，分别

溶解于 50~70mL 环已烷(2.2.1)中，再以环已烷稀释至 100 ± 0.1mL，配成浓度为 200ì 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，可在容量瓶中用环已烷稀释，使标准储备液的浓度各为 200ì g/mL 的单化合物溶液。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(2.2.10.4) 1± 0.01mL，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 20ì 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 5ì ODS，柱长 250mm，内径 4.6mm。

3.1.3 荧光检测器：荧光分光光度计检测器，激发波长 280nm，发射光波长大于 389nm 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 紫外一可见光检测器：可调波长紫外检测器或固定滤长为 254nm 的紫外检测器，可单独使用，也可以与荧光检查器联用。

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 500ì L。

3.1.7 恒温水浴(或恒温柱箱)。

3.2 采样瓶：1L 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 净化环已烷层析柱：长 500mm，内径 25mm 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 1h。冷却后，保存在具塞磨口的玻璃瓶中。

3.6 沸石：在 100℃加热 1h。冷却后，保存在具塞磨口的玻璃瓶中。

4 试样制备

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 环已烷(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。上层环已烷放入 200mL 碘量瓶（3.4.2）中，再用 50mL 环已烷对水样进行第二次萃取，水相弃去，环已烷萃取液并入同一碘量瓶中，加无水硫酸钠(2.2.4)至环已烷萃取液清沏，至少放置 30min，脱水干燥。

4.3.2 萃取液的净化：

4.3.2.1 饮用水的环已烷萃取液，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 环已烷(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），用环已烷制成匀浆，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。放出柱中过量的环已烷至填料的界面。

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已烷萃取液，全部溶液以 1~2mL 流速通过层析柱，用柱已烷洗碘量瓶中的无水硫酸钠三次，每次 5~10mL，环已烷洗涤液亦加入层析柱，回收通过柱的环已烷。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 0.5mL，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、环已烷、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_{em}，nm
荧蒽	365	462
苯并(b)荧蒽	302	452
苯并(k)荧蒽	302	431
苯并(a)芘	297	450 或 430
苯并(ghi)	302	419 或 407
茚苯(1,2,3-cd)芘	300	500

水样中含茚并(1，2，3—cd)芘时选 λ_{ex}=340 nm，λ_{em}=450nm 较好，在此波长下茚并(1，2，3—cd)芘的荧光强度较高；否则选 λ_{ex}=286 nm，λ_{em}=430nm，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 λ_{ex}=300 nm，λ_{em}=460nm 为宜；滤色器荧光计在 λ_{ex}=300 nm，λ_{em}>370nm 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. 在工作曲线范围内，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。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一常数，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 进样方式；以注射器人工进样。

5.3.1.2 进样量：5~25mL。

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 16 种 PAH 标准色谱图。图 1 为紫外检测器在波长 254nm 下的色谱图；图 2 为荧光分光光度计在 λ_{ex}=286 nm，λ_{em}=430nm 下的色谱图。多环芳烃标样浓度十六种化合物皆为 2ì g/mL，进样量 10ì g/mL。

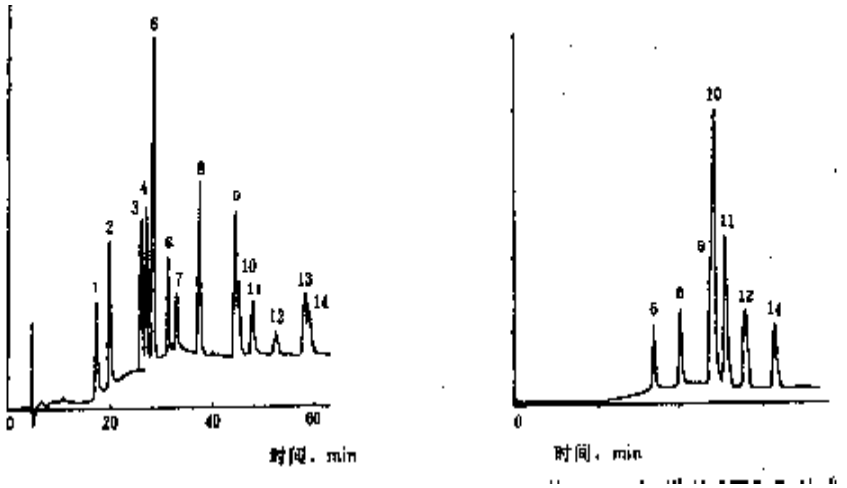


图 1　十六种 PAH 标样的 HPLC 紫外谱图　　图 2　十六种 PAH 标样的 HPLC 荧光谱图

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 标准在 Zorbax ODS 柱的 HPLC 图，出峰顺序为 1.萘，2.苊稀，3.苊+芴，4.菲，5.蒽，6.荧蒽，7.芘，8.苯并(a)蒽+ ，9.苯并(b)荧蒽，10.苯并(k)荧蒽，11.苯并(a)芘，12.二苯并(a, h)蒽，13.苯并(ghi) ，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，ì g/mL；

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/mm^2）；

B_i—样品中组分 i 的峰高(或峰面积)，mm（或 mm^2）；

V_t—萃取液浓缩后的总体积，ì L；

V_i—注射样品的体积，ì L；

V_s—水样体积，mL。

6　结果计算

6.1 **定性结果**

根据标准色谱图各组分的保留时间，确定出被测试样品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 **公式计算水样中** PHA **的含量，以** ì g/L **表示。**

6.2.2 **精密度：见表** 2。

6.2.3 **准确度：见表** 3。

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。**

7 参考文献

GB 13198-1991。

表 2 **不同实验室测定的精密度(再现性)**

PAH	项 目	实验室编号						
		1	2	3	4	5	6	7
荧蒽	测定平均值，ng/L	2.4	1.4	72.4	4.9ì 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	2.9ì 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	3.3ì g/L	31.8		
	变异系数，%	3	6	7	10	16		
	测定次数	3	6	3	6	6		
苯并(a)芘	测定平均值，ng/L	5.5	2.2	6.0	3.9ì g/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
茚苯(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)	测定平均值，ng/L	2.7	4.3	59.7	3.1ì g/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)**荧蒽+苯并**(k)**荧蒽数据。**

[2] **空格表示未检出或分不开，按苯并**(ghi) **计算。**

表 3　各实验室准确度(地表水加标回收率)测定汇总

PAH	项 目	实验室编号						
		1	2	3	4	5	6	7
荧蒽	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)荧蒽	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)荧蒽	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
茚苯(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)	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)　计算。

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。

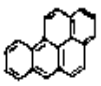
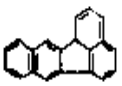
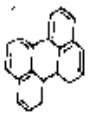
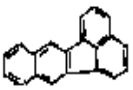
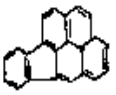
各种不同水中，六种多环芳烃总的代表性数值如下：

地下水 最高达 500ng/L。

地面水 最高达 1ì g/L。

废　水 最高达 100ì g/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）苝 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
环已烷的净化方法(补充件)

B1 **浓硫酸净化**

将环已烷与浓硫酸(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已烷。通过柱的最初** 50mL **环已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 **环已烷。若柱上出现黄色区带，就必须停止过柱，更换柱填料。**

HZHJSZ0067 **水质 阴离子洗涤剂的测定 电位测定法**

HZ-HJ-SZ-0067

水质—阴离子洗涤剂的测定—电位测定法

1 范围

本方法规定了测定污染水体中阴离子洗涤剂的电位测定法。

本方法采用直接链烷基苯磺酸钠(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。

本方法适用于测定污染水体中的阴离子洗涤剂。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 24mg/L，水样适当稀释，测定上限可以扩大。

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(3×10^{-6}~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^-	$H_2PO_4^-$	SO_4^{2-}	HCO_3^-	SCN^-	对甲基苯磺酸根	氨基磺酸铵	苯酚	苯胺
干扰物浓度 / 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：

$$E = E_0 - K\lg a_{阴}$$

式中：E—电池电势，mV；

E_0—其值与所用参比电极，接界电位，膜的内表面膜电位等有关；

K—能斯特方程的斜率，即电极的级差；

$a_{阴}$—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：

CPB+LAS→CPB·LAS(白色沉淀)↓

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(H_2SO_4)：ñ=1.84g/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 4g 氢氧化钠(NaOH)溶于 50mL 水中，摇匀。

3.5 次氯酸钠溶液：有效氯为 10g/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：用碱量法准确称取 LAS 标准品(220~250mg)，称准至 0.0001g，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一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一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 0.12mg/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±1mV。

4.2 PVC一AD 电极：级差 50mV 以上。

4.3 饱和甘汞电极。

4.4 微量滴定管，2mL。

4.5 微孔可拆卸式过滤器：M50 型。

4.6 混合纤维滤膜，0.45ì m。

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 0.45ì 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 操作步骤

6.1 试料

试样 LAS 含量 >10mg/L 时，取样体积为 10.00mL；<10mg/L 时，取样体积为 20.00mL。试料分别置于 50mL 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。

4.2.2 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℃)。冷却至室温，用氢氧化钠溶液(3.4)调至 pH=4，待测。

6.3 电位滴定

6.3.1 电极和仪器的准备

PVC一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±1mV，说明电极已清洗完毕。此时的电池电势记为 $E_{水}$。

6.3.2 滴定

在试样杯内，放入搅拌子，将 PVC一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 $E_{水}$ 相近，因此可用 $E_{水}$ 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△E/△V 变化明显为标准)少些，一般每次加 0.1mL。且应在电势变化≤1mV/min 时读取电势。终点时△E/△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 结果计算

7.1 阴离子洗涤剂的含量，以 LAS（mg/L）计，由下式给出：

$$\frac{V_2 \times c \times 0.3444}{V_1} \times 10^{-6}$$

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 1.00mLCPB 标准滴定溶液 [c（CPB）=1.000mol/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 5.00 和 25.00 mg/L 的统一分发标准溶液的分析结果见表 2。

表 2

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 %
5.00	1.5	3.2	-0.4
25.00	0.5	1.6	-3.4

9 参考文献

GB 13199-1991。

HZHJSZ0068 **水质 浊度的测定**

HZ-HJ-SZ-0068

水质—浊度的测定

本方法参照采用国际标准 ISO 7027-1984《**水质—浊度的测定**》。

1 范围

本方法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。**

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 0.2ì 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 1g/100mL **硫酸肼溶液**

称取 1.000g **硫酸肼** [（N_2H_4）H_2SO_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** [$(CH_2)_6N_4$] **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，混奖。于** 25 ± 3℃**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 **具塞比色管，**50mL。

4.2 **分光光度计。**

5 试样制备

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 24h。**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 操作步骤

6.1 **标准曲线的绘制**

吸取浊度标准液(3.2.3)，**置于** 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。摇匀中，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 50.00mL 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 50.0mL)，于 50mL 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 结果计算

$$浊度（度）=\frac{A（B+C）}{C}$$

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
>1000	100

第二篇 目视比色法

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 1mg 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 0.1mm 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 24h。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 24h。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 400ì 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 24h，置于干燥器冷却 30min，称重。重复以上操作，即烘 1h 冷却，称重，直至恒重。求出 1mL 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 操作步骤

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 10.0mL 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 250mL 具塞玻璃瓶中，每瓶加入 1g 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 结果计算

水样浊度可直接读数。

13 参考文献

GB 13200-1991。

HZHJSZ0069 **水质 铅的测定 示波极谱法**

HZ-HJ-SZ-0069

水质—铅的测定—示波极谱法

1 范围

本方法规定了铅含量的示波极谱测定方法。

本方法适用于硝化甘油系列火炸药工业废水中铅含量的测定。本方法测定范围0.10~10.0mg/L；最低检测浓度0.02mg/L。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(pH=0.65)—抗坏血酸（10g/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，所有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（HCl）=1mol/L。取83.3mL盐酸（36%~38%），用水稀释至1000mL。

3.3 乙酸钠溶液：c（CH_3COONa）=1mol/L。称取结晶乙酸钠($CH_3COONa\cdot 3H_2O$)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：10.0mg/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 比色管，10mL。

4.3 电解用烧杯，10mL。

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，铂电极为铺助电极。

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，但需注意峰电位的变化。

5 操作步骤

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。

$$i_p = H \cdot K \quad \text{.....(1)}$$

式中：i_p—峰电流值，ìA；

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，从曲线上求出式液中铅的含量。

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 结果计算

试料中铅含量按式(2)进行计算：

$$c = m/V \quad \text{.....(2)}$$

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，ìg；

V—试料取样体积，mL。

7 精密度和准确度

五个实验室室测定标准溶液浓度为 0.1~10mg/L，相对标准偏差为 1.5%~5.1%；回收率为 90%~103%。

8 参考文献

GB/T 13896-1992。

HZHJSZ0070 **水质 硫氰酸盐的测定 异烟酸吡唑啉酮分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0070

水质—硫氰酸盐的测定—异烟酸—吡唑啉酮分光光度法

1 范围

本方法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。

本方法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。

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 0.04mg/L；测定范围为 0.15~1.5mg/L。汞氰络合物的含量超过 1mg/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

本方法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($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$)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($C_7H_7SO_2NClNa \cdot 3H_2O$)溶液：10g/L，临用时配制。

3.8 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)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($C_6H_5NO_2$)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：12.5g/L。0.25g 3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮($C_{10}H_{10}N_2O$)溶解于 20mL 二甲基甲酰胺 [$HCON(CH_3)_2$]中，于棕色瓶中避光保存。

临用前，将吡唑啉酮酰胺(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（NaCNS)=0.1mol/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)：

$$V = \frac{150 \times 500}{c \times 58084} \quad \text{.....(1)}$$

式中： c×58084—1.00mL 硫氰酸钠标准贮备液中含硫氰酸根的量，ìg；

150—1.00mL 硫氰酸钠标准中间液中含 150ìg 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 150ìg 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 15.0ìg 硫氰酸根。

3.11 酚酞指标液：10g/L。称取 1g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)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 2.5g 亚硫酸钠(3.1)，在不断摇动下加氢氧化钠溶液(3.4)调整其 pH≥12，于 2~5℃下冷藏。水样应于 24h 内进行测定。

6 操作步骤

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 0.1mL，其中含硫氰酸根的量应小于 0.15mg)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 100mL [1)]，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)]当水样中汞氰络化合物含量超过 0.1mg 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(4.3)中放置 5min 后，取下冷却。加入 5mL 异烟酸—吡唑啉酮显示色溶液(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为横坐标绘制校准曲线。

7 结果计算

硫氰酸盐含量 c 以硫氰酸根计，按式(2)计算：

$$c = \frac{m}{V_0} \cdot \frac{150}{V} \quad \text{.....(2)}$$

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，ìg；

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 1~3mg/L 范围的火工品工业废水及加标水样按第 6 条分析步骤进行测定。

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%。

9 参考文献

GB/T 13897-1992。

附录 A
硫氰酸钠溶液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（$AgNO_3$）=0.1mol/L。

A1.3 硝酸(HNO_3)溶液：2+3（V/V）。

A1.4 硫酸高铁胺($NH_4Fe（SO_4）_2 \cdot 12H_2O$)溶液：

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 1mL 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。

A4 计算

硫氰酸钠标准贮备液浓度 c_1（mol/L） 按式(A1)计算：

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \qquad (A1)$$

式中：c_2—硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V_1—滴定消耗硫氢酸钠标准贮备液体积，mL；

V_2—加入硝酸银标准溶液体积，mL。

HZHJSZ0071 **水质 铁氰络合物的测定 原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0071

水质—铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定—原子吸收分光光度法

1 范围

本方法规定了测定军火工业废水中铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的原子吸收分光光度法。

本方法适用于军火工业品生产厂工厂排出口废水中铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物含量的测定。

当取样体积为 25mL 时，铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的最低检出浓度为 0.5mg/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

本方法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($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)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 [$K_3Fe(CN)_6$]标准溶液。

3.6.1 铁氰化钾溶液标准贮备液：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 此溶液含铁氰酸根 50.0ì g。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：所有玻璃器皿用前在 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 pH >12，于 2~5℃下冷藏。样品应于 24h 内进行测定。

6 操作步骤

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 0.1mL，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 5mL 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，应加入氢氧化钠溶液之前，先加 1mL 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(II)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 结果计算

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，ìg；

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 范围的军火工业废水及加标水样按第 6 条分析步骤进行测定。

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%。

9 参考文献

GB/T 13898-1992。

HZHJSZ0072 **水质 铁氰络合物的测定 三氯化铁分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0072

水质—铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定—三氯化铁分光光度法

1 范围

本方法规定了测定军火工业废水中铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物三氯化铁分光光度法。

本方法适用于军火工业品生产厂工厂排出口废水中铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的含量的测定。

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性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

本方法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**($C_{14}H_{18}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$)**溶液**：5g/L。

3.4 **明胶溶液**：5g/L。

3.5 **硫酸镁**($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)**溶液**：50g/L。

3.6 **高锰酸钾**（$KMnO_4$）：5g/L

3.7 **三氯化铁溶液**：6g/L。**称取** 10.0g **三氯化铁**($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)，**溶于** 1000mL，**浓度为** c（HCl）=1.5mol/L **的盐酸溶液中**。

3.8 **氯化钠**(NaCl)**溶液**：80g/L。

3.9 **盐酸羟胺**($NH_2OH \cdot HCl$)**溶液**：10g/L。

3.10 **硫代硫酸钠**($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)**溶液**：25g/L。

3.11 **氢氧化钠**(NaOH)**溶液**：100g/L。

3.12 **铁氰化钾** [$K_3Fe(CN)_6$]**溶液**：

3.12.1 **铁氰化钾标准贮备液**：**称取** 0.7768g **经** 105℃**烘干** 2h **的铁氰化钾，溶入适量水中，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**。1.0mL **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** 50.0ì g **铁氰酸根**。**使用时配制**。

4 仪器

一般实验室仪器和具有 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** pH > 12，**于** 2~5℃**下冷藏**。**水样应于** 24h **内进行测定**。

6 操作步骤

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** 0.1mL，**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 200mL 烧杯中，加水至 300mL，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。用水冲洗表现皿，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 2mL 对甲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)1mL，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，按以下操作。

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，在加入对甲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 结果计算

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，ìg；

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 范围的军火工业废水及加标水样按第 6 条分析步骤进行测定。

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%。

9 参考文献

GB/T 13899-1992。

HZHJSZ0073 水质 黑索今的测定 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0073

水质—黑索今的测定—分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水质中黑索今的分光光度法。

本方法适用于弹药装药工业废水中黑索今含量的测定。

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。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，分别中所有的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：ñ=1.84g/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(ñ=1.05g/mL) 3mL，以水稀释至 100mL。此溶液为 pH=6 缓冲溶液。

3.2.2 吸取 0.2mL 乙酰丙酮试剂加入上述(3.2.1)pH=6 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：8mol/L。

量取 10mL 硝酸(ñ=1.39g/mL)与 10mL 水混合。

3.4 硫酸亚铁铵($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$)。

3.5 硫酸亚铁铵溶液：10g/L。

称取 1.3g 六合水硫酸亚铁铵(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 5 天。

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。

5 试样制备

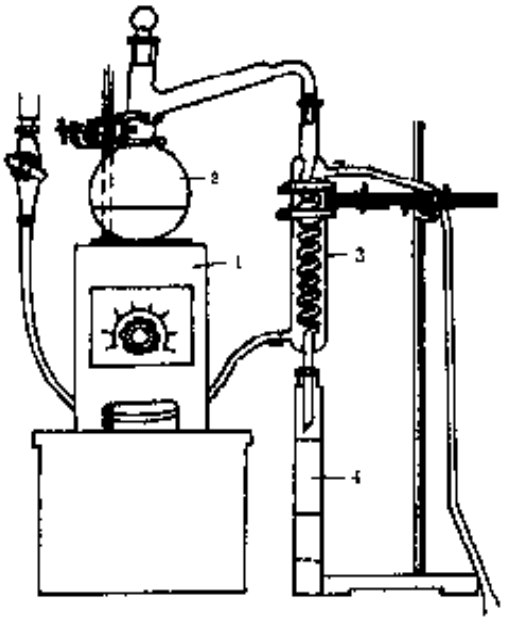
5.1 采样

样品应采集于棕色玻璃瓶中，低温（2~5℃）保存，有效期 5 天。

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 10mg/L 时，加入量为 1mL。



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

5.2.2 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 操作步骤

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 50mL 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 50mL 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 250mL 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 6.11 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 结果计算

7.1 **非生化法处理废水样**

黑索今含量按式(1)**计算：**

$$c_1 = \frac{m}{V_1} \times 1000 \quad \text{.....(1)}$$

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：**

$$c_2 = \frac{m_2 - m_1}{V_2} \times 1000 \quad \text{.....(2)}$$

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%。

9 参考文献

GB/T 13900-1992。

HZHJSZ0074 **水质 二硝基甲苯的测定 示波极谱法**

HZ-HJ-SZ-0074

水质—二硝基甲苯的测定—示波极谱法

1 范围

本方法规定了二硝基甲苯含量的示波极谱测定方法。

本方法适用于硝化甘油系列炸药工业废水二硝基甲苯的测定。

本方法测定范围为 0.10~5.00mg/L；最低检测浓度为 0.05mg/L。

2 原理

在 0.008mol/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($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)。

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($Na_2B_4O_7$)=0.02mol/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。准确称取 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（HNO_3）= 2mol/L。

3.6 氢氧化钠溶液：c（NaOH）= 2mol/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 操作步骤

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(NaOH) = 2mol/L 氢氧化钠溶液 0.5mL，放置 5min 后加入 c（HNO_3）= 2mol/L 硝酸溶液 0.5mL(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) 0.05，0.10，0.25，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50mL。

5.2.3 在上述试液中各加入四硼酸钠溶液(3.3) 4mL，用水稀释至刻线，摇匀。

5.2.4 将比色管中测试液分别倒入 10mL 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，不适于定量测量，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)求出其峰的电流值。

$$i_p = H \cdot K \quad \text{.....（1）}$$

式中：i_p**—峰电流值**，ìA；

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 结果计算

试料中二硝基甲苯的含量按式(2)**求出**：

$$c = m/V \quad \text{.....(2)}$$

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**，ìg；

*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 0.1~0.5mg/L，**相对标准偏差为** 0.0%~3.6%；**回收率为** 95%~104%。

8 参考文献

GB/T 13901-1992。

HZHJSZ0075 **水质 硝化甘油的测定 示波极谱法**

HZ-HJ-SZ-0075

水质—硝化甘油的测定—示波极谱法

1 范围

本方法规定了硝化甘油含量的示波极谱测定方法。

本方法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。本方法测定范围为 0.10~10.0mg/L；最低检测浓度为 0.02mg/L。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(pH=0.65)—10g/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（HCl）=1mol/L。取 83.3mL 盐酸(36%~38%)，用水稀释至 1000mL。

3.4 乙酸钠溶液：c（CH_3COONa）=1mol/L。称取 136g 结晶乙酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)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

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 操作步骤

5.1 移取适量试料(精确至 0.05mL)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)6mL，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，通过高纯氮气 5min。放入三电极。

5.6 将极谱仪起始位置于-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 1~100ìg)时，完成分析步骤 5.6 条后，将原点电位改为-0.20V，阳极化扫描(从-0.70 扫描至-0.20)测定铅的氧化峰。铅氧化峰的电位约为-0.34 (具体测定按国标 GB/T13896-92 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。

$$i_p = H \cdot K \quad \text{.....(1)}$$

式中：i_p—峰电流值，ìA；

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 结果计算

试料中硝化甘油含量按式(2)进行计算：

$$c = m/V \quad \text{.....(2)}$$

式中：c—试料浓度，mg/L；

m—从校准曲线上求出试液中硝化甘油的含量，ìg；

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 0.2~9.0mg/L，相对标准偏差为 1.3%~4.9%；回收率为 89%~110%。

8 参考文献

GB/T 13902-1992。

HZHJSZ0076 水质 梯恩梯的测定 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0076

水质—梯恩梯的测定—分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水质中梯恩梯的分光光度法。

本方法适用于弹药装药工业废水中梯恩梯含量的测定。

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 0.2~4.0mg/L。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特纯度的水。

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 3 天。

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 5 天。

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 5 天。

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 值广泛试纸作指示，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 4mg/L 的试样，应先进行稀释)，移入 50mL 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 2mL 乙酸洗涤分液漏斗，洗涤后的乙醚并入 50mL 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　操作步骤

6.1 **样品吸光度的测定**

向置有预处理样品(5.2.3)的 50mL 比色管中沿壁加入无水乙醇 2mL，加水约 10mL，摇匀。加 3 mL 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 25mL 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 25mL，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　结果计算

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，

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%。

9　参考文献

GB/T 13903-1992。

HZHJSZ0077 水质 梯恩梯 黑索今 地恩梯的测定 气相色谱法

HZ-HJ-SZ-0077

水质—梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定—气相色谱法

1 范围

本方法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。

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。

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 [$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$]，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 [$C_3H_6N_3(NO_2)_3$]，工业品经丙酮二次重结晶。

2.2.3 地恩梯：学名二硝基甲苯($CH_3C_6H_3(NO_2)_2$)，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 ^{63}Ni 电子捕获检测器。

3.2 进样器：10ì 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 GAW—DMCS60~80 目。

3.3.2.2 固定液：QF—1(三氟丙基甲基聚硅氧烷)。

3.3.2.3 液相载荷量：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 ^{63}Ni 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 试样制备

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 5 天。

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**：110~120mL/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**（100.0mg/L）、**黑索今**（20.0 mg/L）、**地恩梯**（100.0 mg/L）**标准贮备溶液的配制**：**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**：1.0 mg/L。**称取** 1，5**—二硝基萘** 0.0250g，**用丙酮溶液置于** 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，定量注入色谱仪测定。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，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**

$$X_i = K \cdot E_i \quad \text{.....(1)}$$

式中： X_i—**水样中组分** i **的含量**；

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**：

$$X_i = K \cdot E_i \cdot \frac{A_i}{A_E} \quad \text{..... ....(2)}$$

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；

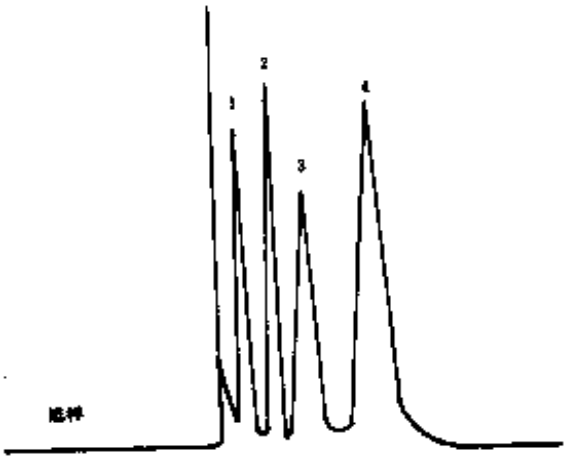
K—水样稀释倍数。

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：1~2ì L。

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 结果计算

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%。

7 参考文献

GB/T 13904-1992。

HZHJSZ0078 水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法

HZ-HJ-SZ-0078

水质—梯恩梯的测定—亚硫酸钠分光光度法

1 范围

本方法规定了测定梯恩梯含量的亚硫酸钠分光光度法。

本方法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。

本方法测定范围 0.2~10mg/L；最低检测浓度为 0.1mg/L。

2 原理

在室温下，梯恩梯与无水亚硫酸钠作用，生成黄色三硝基苯磺酸钠，在 420nm 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：0.2g/mL。

3.2 乙二胺四乙酸二钠的溶液：0.1g/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。此溶液有效期为 3 天。

3.4 梯恩梯(2，4，6-三硝基甲苯)标准溶液：0.05mg/mL。准确称取 0.0500g 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 具塞比色管，25mL；

4.4 玻璃比色皿，30mm。

5 采样和样品

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 操作步骤

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 10mL 水样加 1.0mL 乙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 的无水亚硫酸溶液(3.3)，用水稀释至 25mL 标线处并摇匀。

6.2.2 5min 后用 30mm 比色皿，在波长 420nm 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 25mL 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 结果计算

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，ì g；

V—试料的体积，mL。

8 精密度和准确度

分析含梯恩梯 50mg/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%。

9 参考文献

GB/T 13905-1992。

HZHJSZ0079 水质 烷基汞的测定 气相色谱法

HZ-HJ-SZ-0079

水质–烷基汞的测定—气相色谱法

1 范围

本方法规定了测定水中烷基汞(甲基汞、乙基汞)的气相色谱法。

本方法适用于地面水及污水中烷基汞的测定。

本方法用疏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，用配备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<1mg/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 C_2H_5HgCl(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（HCl）=2mol/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，ñ=1.84g/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 脱酯棉。

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：25g/100mL。50g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶于 200mL 无汞蒸馏水(2.2.14)。

2.2.13 无水硫酸钠($NaSO_4$)：分析纯，使用前在 300℃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 pH=3，然后过疏基棉纤维管(3.3.8.2)去除汞。

2.2.15 二氯化汞柱处理液：称量 0.1g 二氯化汞，在 100mL 容量瓶中用苯溶解，稀释至标线，此溶液有二氯化汞饱和苯溶液。

2.2.16 解析液(2mol/L NaCl+1mol/L HCl)：称量 11.69g NaCl，用 100mL 1mol/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：*c*（HCl）=0.6mol/L。

2.2.21 盐酸溶液：*c*（HCl）=0.1mol/L。

2.2.22 氢氧化钠溶液：5mol/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(CH_3H_6O)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 A W DMCS，80~100 目，或其他等效载体。涂渍固定液之前，在 90℃烘 1.5h。

3.3.2.1 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 20ì L，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 1mV。

3.3.7 数据处理系统

积分仪。

3.3.8 疏基棉管的制备

3.3.8.1 疏基棉纤维(sulfhydryl cotton fiber 缩写 S·C·F)制备；Nishi 法，见附录 A。

3.3.8.2 疏基棉回收率的测定见附录 A。

3.3.8.3 疏基棉管：在内径 5~8mm，长 100mm，一端拉细的玻璃管中填充 (S·C·F)(3.3.8.1)，见图 1。使用前用 20mL 无汞蒸馏水(2.2.14)润湿膨胀，然后接在分液漏斗的放液管上。

3.3.9 使用的所用玻璃仪器(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 试样制备

4.1 样品采集和保存

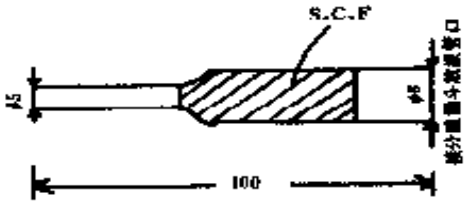


图 1　S·C·F 吸附管

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 试样的预处理

4.2.1 取均匀水样 1L，置于 2L 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，接疏基棉管，让水样流速保持在 20~25mL/min，待吸附完毕，用洗耳球压出吸附管同残存的水滴，然后加入 3.0mL 解析液(2.2.16)，将疏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 2500r/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，接疏基棉管富集，解析步骤同上。

5　操作步骤

5.1 仪器调整

5.1.1 温度

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的仪器，设定 220℃。

5.1.1.2 检测器温度：280℃，恒温(H一源 220℃)。

5.1.1.3 柱箱温度：140℃，恒温。

5.1.2 载气

流速：60mL/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：5mm/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：1000ì g/mL。称取 0.1164g MMC (2.2.1) (相当于 0.1000g 甲基汞)，用 3~5mL 甲醇(2.2.18)溶解，然后用甲苯(苯)稀释，转移到 100mL 容量瓶中，用甲苯稀释至标线摇匀。

b. 标准溶液：40ì g/mL。

c. 标准溶液：2ì g/mL。

5.2.2.2 氯化乙基汞甲苯标准溶液

a. 标准储备液：1000ì g/mL。称取 0.1154g EMC (2.2.2) (相当于 0.1000g 乙基汞)，用 3~5mL 无水乙醇(2.2.19)溶解，然后用甲苯稀释，转移至 100mL 容量瓶中，再用甲苯稀释至标线摇匀。

b. **标准溶液**：40ì g/mL。

c. **标准溶液**：2ì g/mL。

5.2.2.3 **甲基汞乙基汞基体加标标准溶液**（0.002~0.2ì g/mL）

按照 5.2.2.1 **和** 5.2.2.2 **的步骤，用少量甲醇**(3~5mL)，**少量无水乙醇**(3~5mL)**分别溶解甲基汞，乙基汞，用** 0.1mol/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** 1mg/L **的烷基汞溶液不稳定。**1mg/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** 0.02mg/L **标准溶液，连续进样两次，两峰峰高**(**或峰面积**)**相对偏差**≤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：取基体加标标准溶解**(5.2.2.3)1.0mL，**加解析液**(2.2.16)3mL，**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：**

$$X_i = E_i \cdot \frac{A_i}{A_E} \qquad (1)$$

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** 10ì L **微量进样器进样。**

5.4.2 **进样量：**2~5ì L。

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	**填充剂：**	2%OV-17
柱长内径：	1.8m×2mm	**柱长内径：**	1m×3mm
柱温：	140℃	**柱温：**	180℃
检测器温：	280℃（220℃）	**检测器温：**	220℃
载气流速：	60mL/min	**载气流速：**	60mL/min

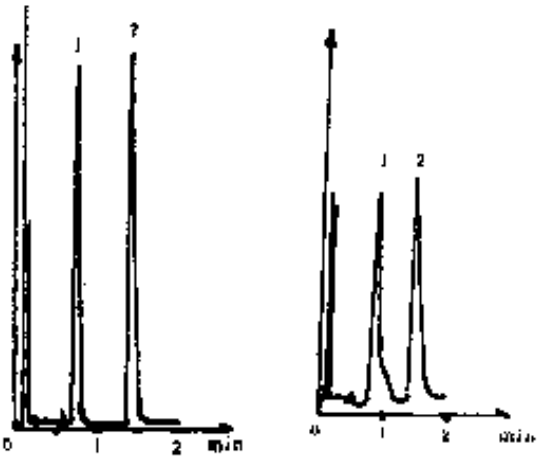


图 2　标准色谱图

1. 甲基汞；2. 乙基汞

5.5.2 **定性分析**

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** 72h **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**，$t \pm 3s$。

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联线做为峰底，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**：

$$C = \frac{m \cdot h_1 \cdot V_1 \cdot K}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_3} \text{..... ....} (2)$$

式中：C—**样品中甲(乙)基汞浓度**，ìg/L；

m—**标准物重量**，ng；

h_1—**样品峰高**，mm；

V_1—**提取液体积**，ìL

K—**稀释因子**；

h_2—**标准物峰高**，mm；

V_2—**提取液进样体积**，ìL；

V_3—**水样体积**，mL。

b. **积分仪数据处理**(**建议使用**)。**见附录** D。

6　**结果计算**

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 **精密度的准确度见下表。**

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}	9.3	92.2
	0.005	5.3×10^{-2}	12.1	5.5×10^{-2}	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^{-2}	13.9	7.1×10^{-2}	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： 1.0×10^{-12} g；**乙基汞：** 1.5×10^{-12} g。

本方法要求仪器的灵敏度不低于 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。

8 参考文献

GB/T 14204-1993。

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(2.2.4)，** 60mL **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** 30g **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** 48~96h。**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**

取基体加标标准溶液(0.2ì g/mL)1.0mL，**加入** 1L **试剂水中，按** 4.2.1 **步骤处理，与基体加标标准溶液(**0.2ì g/mL)1.0mL **的甲苯(苯萃取液比较，计算加收率)。**

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 10ì L **柱处理液**

(2.2.15)，2 小时后可继续测定。或者完成一天测定后，注入 50~100ì 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(1ì L)抽入进样器，再抽入 0.5ì L 空气，然后将进样器针头插入样品容器内，慢慢地抽入 2~4ì 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 0.5ì L 空气，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≤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.....（1）

式中：X—已知浓度的标准样品，ng/ì L；

A—峰面积积分值。

定量计算公式：

$$X_i = \frac{1}{K} \times \frac{RF \times A_i}{m} \times 100 \qquad (D1)$$

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 0.1 mol/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 锯开 QC 样品安瓿瓶，用移液管向至少四个 1000mL 的试剂水中各加入 1.0mL QC 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：

控制上限(UCL)=R+3S

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，当更换实验室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：

	测试浓度 ì g/L	S ì g/L	X	P %
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

HZHJSZ0080 **水质 一甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0080

水质—一甲基肼的测定—对二甲氨基苯甲醛分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中一甲基肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。

本方法适用于地面水，航天工业废水中一甲基肼的测定。

一甲基肼的测定范围为 0.02~0.80mg/L。水样中一甲基肼含量大于 0.80mg/L 时，可稀释后测定。肼干扰一甲基肼的测定。偏二甲基肼含量高于一甲基肼时，可用校正曲线校正。

2 原理

在酸性条件下，水中微量一甲基肼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肼的含量成正比，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等纯度的水。

3.1 **硫酸**：ñ=1.84g/mL。

3.2 **乙醇**：95%**以上**。

3.3 **一甲基肼**(CH_3NHNH_2)：**纯度** 98%**以上**。

3.4 **硫酸溶液**：*c*（H_2SO_4）=1.00mol/L。

3.5 **硫酸溶液**：*c*（H_2SO_4）=0.05mol/L。

3.6 **对二甲氨基苯甲醛溶液**：**称取对二甲氨基苯甲醛**[$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$] 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($NH_4SO_3NH_2$)**或氨基磺酸**(NH_2SO_3H) 1.0g，**溶于** 100mL **水中**。

3.8 **一甲基肼贮备液**：10mg/mL。

吸取硫酸溶液(3.4) 5~10mL **于** 25mL **容量瓶中，称准至** 0.0001g。

用注射器吸取一甲基肼(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 **一甲基肼溶液**：200ì 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 **一甲基肼标准溶液**：2ì g/mL。

吸取一甲基肼溶液(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 操作步骤

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** 0，0.04，0.08，0.20，0.40，0.80，2.00，4.00mL **一甲基肼标准溶液**(3.10)，**加入乙醇**(3.2)4.5 mL，**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肼含量，绘制校准曲线，求出回归方程 Y=bX+a。

5.1.2 存在亚硝酸盐时标准曲线的绘制：按 5.1.1.1 取一甲基肼标准溶液后，加入 0.2mL 氨基横酸铵溶液(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肼类时的测定方法。

5.2.2.1 吸取水样 15mL 于 25mL 比色管中，加入乙醇(3.2)4.5mL，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肼含量(ì g)。

5.2.3 水中存在亚硝酸盐时的测定方法

吸取水样 15mL 于 25mL 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 25 mL 定容体积中，若 NO_2 总量超过 20ì g，应同时测加标回收率 2 个，测得值除以回收率为一甲基肼含量。平行样之间的相对偏差不超过 10%。

5.2.4 水中存在偏二甲基肼时的测定方法。

5.2.4.1 水样中偏二甲基肼含量高于一甲基肼时，应先按偏二甲基肼测定方法测出偏二甲基肼的含量。

5.2.4.2 按 5.1.1 或 5.1.2 制作偏二甲肼校正曲线，并在曲线上查得偏二甲基肼含量相应的吸光度 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 $A_3=A_2-A_1$，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肼含量。

6 结果计算

一甲基肼含量(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肼含量，ì g；

V—水样体积，mL。

7 精密度

一甲基肼浓度低于 0.1mg/L 时，相对标准偏差不大于 15%；0.10~0.80 mg/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，水样的一甲基肼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℃。

9 参考文献

GB/T 14375-1993。

HZHJSZ0081 **水质 偏二甲基肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0081

水质—偏二甲基肼的测定—氨基亚铁氰化钠分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中偏二甲基肼的氨基亚铁氰化钠分光光度法。

本方法适用于地面水、航天工业废水中偏二甲基肼的测定。

偏二甲基肼的测定范围：0.01~1.0mg/L。水样中偏二甲基肼含量大于 1.0mg/L 时，可稀释后按本方法测定。氨、尿素对本方法测定基本无干扰。肼、一甲基肼、甲醛含量在偏二甲基肼含量 5 倍以上干扰测定。

2 原理

微量的偏二甲基肼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肼的含量成正比，用分光光度计在 500nm 处测定。

3 试剂

本方法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)：ñ=1.84g/mL。

3.7 **甲醇**。

3.8 **氨水**。

3.9 **氯化钙**。

3.10 **偏二甲基肼**[$(CH_3)_2NNH_2$]：含量 98%以上。

3.11 **氨基横酸铵**($NH_4SO_3NH_2$)**溶液**：50g/L。

3.12 **硫酸溶液**：$c(1/2H_2SO_4)$=12mol/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**(TPE) ($Na_3[Fe(CN)_5NH_3 \cdot 3H_2O]$)。

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 0.15g TPF，并稀释至标线。

3.15 **柠檬酸、磷酸氢二钠缓冲溶液**：pH=4.8。

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 250 mL 容量瓶中，用煮沸过的水稀释至标线。

3.16 **偏二甲基肼标准贮备液**：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肼(3.10)65ì L，仔细注入容量瓶中，以增量法称取 0.0500g。轻轻摇动容量瓶，使偏二甲基肼充分溶解。20min 后，用蒸馏水稀释至刻度。常温下可保存两周。

3.17 **偏二甲基肼工作液**：1ì g/mL。

在 1000mL 容量瓶中，加入偏二甲基肼标准贮备液 (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：100ì 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，5 mL，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。必须保存时，可在水样中每 100mL 加入硫酸溶液(3.6)1mL，此水样可放置 1 天。

6 操作步骤

6.1 校准曲线绘制

取 6 只 50mL 具塞刻度管，分别加入偏二甲基肼工作液(3.17) 0，2.00，5.00，7.00，10.00，13.0mL。然后分别向各管加入蒸馏水至 25mL，加缓冲溶液 1.0 mL 及 TPF 显色剂 1.0 mL，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肼含量绘制校准曲线，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肼 2 倍以上，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 水样中偏二甲基肼含量在 50ì g/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，算出偏二甲肼含量。

6.2.1.2 按式(1)计算水样的偏二甲基肼含量：

$$C = \frac{C_0 \times n}{V} \text{..... ....} (1)$$

式中：C—水样中偏二甲基肼含量：mg/L；

C_0—6.2.1.1 中算出的偏二甲基肼含量：ì g；

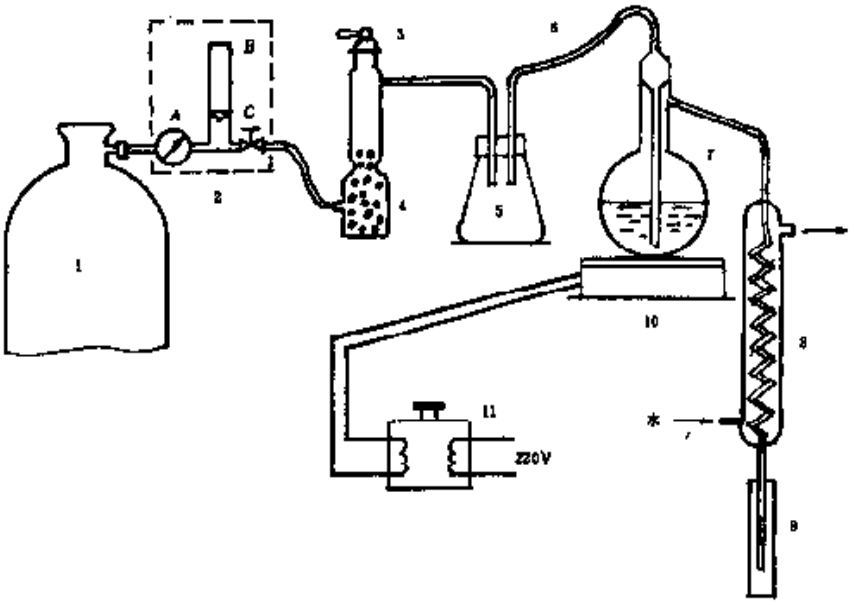
n—稀释倍数；

V—比色时所取水样体积，mL。

6.2.2 水样中偏二甲基肼含量小于 50ì g/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。



蒸馏装置流程图

1—氮气钢瓶；2—氮气进入器（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

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 仔细地注入烧瓶中，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肼含量。

6.2.2.2 按公式(2)计算水样的偏二甲基肼含量：

$$c = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{500 \times N} \quad \cdots\cdots\cdots\

HZHJSZ0082 **水质 三乙胺的测定 溴酚蓝分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0082

水质—三乙胺的测定—溴酚蓝分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中三乙胺的溴酚蓝分光光度法。

本方法适用于地面水、航天工业废水中三乙胺的测定。

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 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**：1+9 (1.6mol/L)。

3.4 **三乙胺**：大于 99%。

3.5 **碳酸钠溶液**：c（Na_2CO_3)=0.5mol/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**：100ì 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**：5ì 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，在使用前应先用硝酸溶液（3.3）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**：1mL。

4.2.7 **分液漏斗**：60mL。

4.2.8 **酸式滴定管**：25mL。

5 操作步骤

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)0.5mL，**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。减去空白液的平均吸光度，在坐标纸上绘制三乙胺含量**(ì g)**—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 0.45ì m **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** 30ì g **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 结果计算

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，**ì g；

***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%。

8 参考文献

GB/T 14377-1993。

HZHJSZ0083 **水质 二乙烯三胺的测定 水杨醛分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0083

水质—二乙烯三胺的测定—水杨醛分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中二乙烯三胺的水杨醛分光光度法。

本方法适用于地面水、航天工业废水中二乙烯三胺的测定。

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。

水中存在偏二甲基肼、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 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，颜色的深度和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，本方法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**：ñ=1.84g/mL。

3.2 **乙醇**：95%以上。

3.3 **二乙烯三胺**($C_4H_{13}N_3$)：ñ=0.9586g/mL，纯度 98%以上。

3.4 **硫酸溶液**：c（H_2SO_4）=1.0mol/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(C_6H_4OHCHO)0.4mL，溶于 100mL 乙醇中，此液配制后暗处保存可使用 3 天。

3.7 **硫酸钴溶液**：1g/100mL。

称取硫酸钴($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)1.0g，溶于 100mL 水中。

3.8 **乙酸—乙酸钠缓冲溶液**：pH≈3.5。

1 份体积 c($CH_3COONa \cdot 3H_2O$)=1mol/L 乙酸钠与 16 份体积 c(CH_3COOH)=1mol/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**：20ì g/mL。

吸取一定量的二乙烯三胺贮备液(3.9)，用水稀释至 20ì g/mL，此溶液常温下可使用 15 天左右。

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，1mL。

5 操作步骤

5.1 **标准曲线绘制**

5.1.1 **分别吸取** 0，0.5，1.00，1.50，2.00，2.50，3.00，4.00mL **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体积和为** 10mL。**加入氢氧化钠溶液**(3.5)0.2mL，**混匀后，加入水杨醛—乙醇溶液**(3.6)1.5mL，**充分振荡后放置** 6min，**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（H_2SO_4）=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** 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 **水中存在肼时的测定方法**

5.3.1 **取不同含量的肼溶液于** 25mL **具塞比色管中，用** 5.1.1~5.1.3 **方法制作肼的校正曲线(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 **水样中肼的含量** C_1 **的测定，可参照附录** A(**参考件**)。

5.3.4 **在肼的校正曲线上，查出** C_1 **含量的相对的吸光度值** 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 结果计算

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二乙烯三胺含量，** ìg；

***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** 3.2mg/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℃。

9 参考文献

GB/T 4378-1993。

附录 A
水中肼的测定-对二甲氨基苯甲醛分光光度法
(参考件)

A1 **方法原理**

水中微量肼在硫酸介质中与对二甲胺基苯甲醛—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肼含量成正比。符合郎伯—比尔定律，黄色络合物最大吸收波长是 458nm。

水中偏二甲基肼、硝酸盐、氨、氟对本方法无干扰。

一甲基肼含量在肼含量 3 **倍以内干扰可不计。**

肼测定范围：0.002~0.30mg/L，**水样中肼含量大于** 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：**500mL，1 **只；**15mL，1 **只。**

A3 **试剂**

A3.1 **对二甲氨基苯甲醛；分析纯。**

A3.2 **硫酸肼：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 H_2SO_4）=0.5 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 H_2SO_4）=1.0 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 H_2SO_4）=9.0 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** 250mL **于棕色容量瓶中，加入** 100mL **乙醇，缓缓注入** 9mol/L **硫酸** 10mL。**摇匀。**

A3.9 **肼标准贮备液。**

准确称取 4.066g **硫酸肼，用** 0.5mol/L **硫酸溶液溶解后，移入** 100mL **容量瓶中，用** 0.5mol/L **硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液** 1mL **含肼** 1000ì g。

A3.10 **肼标准工作液**

吸取 1mL **肼标准贮备液于** 1000mL **容量瓶中，用** 0.5mol/L **硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液** 1mL **含肼** 1ì g。

A4 **操作步骤**

A4.1 **标准曲线绘制**

A4.1.1 **水样中不存在一甲基肼和偏二甲基肼时肼标准曲线绘制**

取 50mL **容量瓶** 8 **只，依次加入** 0，0.20，0.40，0.50，1.00，1.50，2.00mL **肼标准工作液，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，在坐标纸上绘制肼含量**

(ì g)一吸光度曲线，求出回归方程 Y=bX+a。

A4.1.2 水样中存在一甲基肼和偏二甲基肼标准曲线绘制

取 50mL 容量瓶 8 只，依次加入 0，0.20，0.40，0.50，1.00，1.50，2.00mL 肼标准工作液，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 8.3mL，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 水样中存在一甲肼和偏二甲肼时，取 A4.2.1 中性水样约 400mL 置于一只清洁、干燥的 500mL 容量瓶中，慢慢加入浓浓酸 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(ì g)或按回归方程计算得肼的含量(ì g)。

A5 结果计算

$$c = m/V$$

式中：c一水样中肼的浓度，ì g/mL；

m一标准曲线上查得或按回归方程计算出的水样中肼的含量，ì g；

V一样品溶液体积， 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 H_2SO_4）=1.0 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 H_2SO_4）=1.0 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，水样中肼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，可在绘制肼标准曲线的每个肼标准工作液中加入 1 mol/L 盐酸 1mL。然后按 A4.1.1 或 A4.1.2 操作。

HZHJSZ0084 **水和土壤质量 有机磷农药的测定 气相色谱法**

HZ-HJ-SZ-0084

水和土壤质量—有机磷农药的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于地面水、地下水、土壤中速灭磷(Mevinphos)、**甲拌磷**(Phorate)、**二嗪磷**(Diazinon)、**异稻瘟净**(IBP)、**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**(methidathion)**多组分残留量的测定。**

本方法采用丙酮加水提取、二氯甲烷萃取、凝结法净化、气相色谱氯磷检测器测定。

本法的最低检测浓度为 0.0001~0.0029mg/kg。

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%，**经去氧管过滤，氧的含量小于** 5ppm。

2.1.2 **燃烧气：氢气。**

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**

使用的试剂一般系分析纯，有机溶剂经重蒸，浓缩 20 **倍用气相色谱仪测定无干扰峰。**

2.2.1 **农药标准样品：速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷，含量** 95%~99%。

2.2.2 **二氯甲烷**(CH_2Cl_2)。

2.2.3 **三氯甲烷**($CHCl_3$)。

2.2.4 **丙酮**(CH_3COCH_3)。

2.2.5 **石油醚：**60~90℃**沸程。**

2.2.6 **乙酸乙酯**($CH_3COOC_2H_5$)。

2.2.7 **磷酸**(H_3PO_4)：85%。

2.2.8 **氯化胺**(NH_4Cl)。

2.2.9 **氯化钠**(NaCl)。

2.2.10 **无水硫酸钠**(Na_2SO_4)：300℃**烘** 4h **备用**

2.2.11 **助滤剂** Celite 545

2.2.12 **凝结液：**20g **氯化胺和** 85%**磷酸** 40mL，**溶于** 400mL **蒸馏水，用蒸馏水定容至** 2000mL **备用。**

2.3 **制备色谱柱时使用的试剂和材料**

2.3.1 **色谱柱**(3.6)**和填充物**(3.6.5)。

2.3.2 **涂渍固定液所用溶剂三氯甲烷**(2.2.3)。

3 仪器

3.1 **主要仪器：带氮磷检测器的气相色谱仪。**

3.2 **控制氮气、氢气和空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：氮磷检测器。**

3.5.2 **器件的特性：氮磷检测器的铷珠对氮和磷具有很好的选择性和灵敏度。**

3.6 **色谱柱。**

3.6.1 **色谱柱数量：**1~2 **支。**

3.6.2 **色谱柱的特性：**
3.6.2.1 **材料：硬质玻璃。**
3.6.2.2 **尺寸：长** 1~1.5m，**内径** 2~3mm。
3.6.3 **色谱柱的类型：螺旋状填充柱。**
3.6.4 **色谱柱的预处理：经水冲洗后，在玻璃柱管内注满热洗液**(60~70℃)，**浸泡** 4h，**然后用水冲洗至中性，再用蒸馏水冲洗，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。**
3.6.5 **填充物。**
3.6.5.1 **载体：**Chrom Q，80~100 **目。**
3.6.5.2 **固定液：**OV—17(**苯基甲基硅酮**)，**最高使用温度** 300~350℃。**液相载荷量为** 5%**或** 3%。**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** 1~2cm，**摇匀后浸** 2h，**然后在红外灯下将溶剂挥发干或在旋转蒸发器上慢速蒸发干，再置于** 120℃**烘箱中，放置** 4h **备用。**
3.6.5.3 **色谱柱的充填方法：将色谱柱的一端用硅烷化玻璃棉塞住，接真空泵，另一端接一漏斗，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。装柱完毕后，用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。**
3.6.5.4 **色谱柱老化：将填充好的色谱柱进口按正常接在汽化室上，出口空着不接检测器，先用较低载气流速和略高于实际使用温度而不超过固定液的使用温度下处理几小时**(4~6h)，**然后逐渐提高载气流速，老化** 24~48h，**再降低至使用温度，接上检测器后，如基线稳定即可使用。**
3.6.6 **柱效能和分离度：**
在给定条件下，色谱柱总的分离效能要求大于 0.8。
3.7 **试样预处理时使用的仪器：**
3.7.1 **样品瓶：适宜的玻璃磨口瓶。**
3.7.2 **蒸发浓缩器。**
3.7.3 **振荡器。**
3.7.4 **真空泵。**
3.7.5 **玻璃器皿：**500mL **分液漏斗，**300mL **具塞锥形瓶，**500mL **抽滤瓶，直径** 9cm **布氏漏斗，**250mL **平底烧瓶。**
3.7.6 **水浴锅。**
3.7.7 **微量注射器：**5ì L，10ì L。
3.7.8 **玻璃棉。**
4 **试样制备**
4.1 **样品性质**
4.1.1 **样品名称：水，土。**
4.1.2 **样品状态：液体，固体。**
4.1.3 **样品的稳定性：在各种样品中的有机磷农药不稳定，易分散。**
4.2 **样品的采集及贮存方法**
4.2.1 **样品的采集**
4.2.1.1 **水样：取具代表性的地表水及地下水，用玻璃磨口瓶**(3.7.1)**采集。装水样之前，用水样冲洗样品瓶** 2~3 **次。**
4.2.1.2 **土样：在田间采集土样，充分混匀，取** 500g **备用，装入样品瓶**(3.7.1)，**另取** 20g **测定含水量。**
4.2.2 **样品的保存**
4.2.2.1 **水样：采集后应尽快分析，如不能及时分析，可在** 4℃**冷藏箱中保存** 1~3 **天。**
4.2.2.2 **土样：采集后能在**-18℃**冷冻箱中保存** 3~7 **天。**

4.3 试样的预处理

4.3.1 水样的提取及净化

取 100mL 水样于分液漏斗中，加入 500mL 丙酮振摇 30 次，取出 100mL，相当于样品量的 2/3，移入另一 500mL 分液漏斗中，加入 10~15mL (用 c（KOH）=0.5mol/L 的 KOH 溶液调至 pH 值为 4.5~5.0)的凝结液和 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 50、50、30mL 三氯甲烷萃取 3 次，合并有机相，过一装有 1g 无水硫酸钠和 1g 助滤剂的筒形漏斗干燥，收集于 250mL 平底烧瓶中，加 0.5mL 乙酸乙酯，先用旋转蒸发器浓缩至 10mL，移入 K—D 浓缩器浓缩到 1mL，在室温下用氮气或空气吹至近干，用丙酮定容 5mL，供色谱测定。

4.3.2 土样的提取及净化

准确称取土样 20g 置于 300mL 具塞锥形瓶中，加水，使加入的水量与 20g 样品中水分含量之和为 20mL，摇匀后静置 10min，加 100mL 含 20%水分的丙酮浸泡 6~8h 后，振荡 1h，将提取液倒入铺有二层滤纸及一薄层助滤剂的布氏漏斗减压抽滤，取 80mL 滤液(相当于 2/3 样品)，以下步骤除凝结 2~3 次外，其余同 4.3.1。

5 色谱测定操作步骤

5.1 仪器的调整

5.1.1 汽化室温度：230℃。

5.1.2 柱温度：200℃。

5.1.3 检测器温度：250℃。

5.1.4 载气流速：36~40mL/min。

5.1.5 氢气流速：4.5~6.0 mL/min。

5.1.6 空气流速：60~80 mL/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仪衰减。

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

使用标准样品需周期性的重复校准。视仪器的稳定性决定周期长短，若仪器稳定，可测定 3~4 个试样校准一次。

5.2.2.2 标准样品的制备

准确称取一定量的农药标准样品(2.2.1)，用丙酮为溶剂，分别配制浓度为 0.5mg/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 0.7mg/mL 杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷储备液，在 4℃下可存放 6~12 个月。

5.2.2.1 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 50mL 容量瓶中，用丙酮(2.2.4)定容至刻度，则配制成浓度为 50.0ì 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 100ì g/mL 的杀螟硫磷、异稻瘟净、溴硫磷、杀扑磷中间溶液。

5.2.2.2 标准工作液的配制：分别用移液管吸取上述中间溶液(5.2.2.1)10mL 于 100mL 容量瓶中，用丙酮定容至刻度，得混合标准工作溶液。标准工作液在 4℃下可存放 3~6 个月。

5.2.2.3 气相色谱中使用标准溶液的条件

5.2.2.3.1 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。

5.2.2.3.2 调节仪器重复性条件：一个样连续注射进样两次，其峰高相对偏差不大于 7%，即认为仪器处于稳定状态。

5.2.2.3.3 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：**

$$X_i = E_i \cdot \frac{A_i}{A_E} \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} \quad \text{.....} (1)$$

式中：X_i**—试样中组分** i **的含量，** mg/L（**或** mg/kg)；

A_i**—试样中组分** i **的峰高，** cm (**或峰面积** cm^2)；

E_i**—标样中组分** i **的含量，**(**或** mg/kg)；

A_E**—标样中组分** i **峰高，** cm (**或峰面积** cm^2)。

5.3 **进样试验**

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**

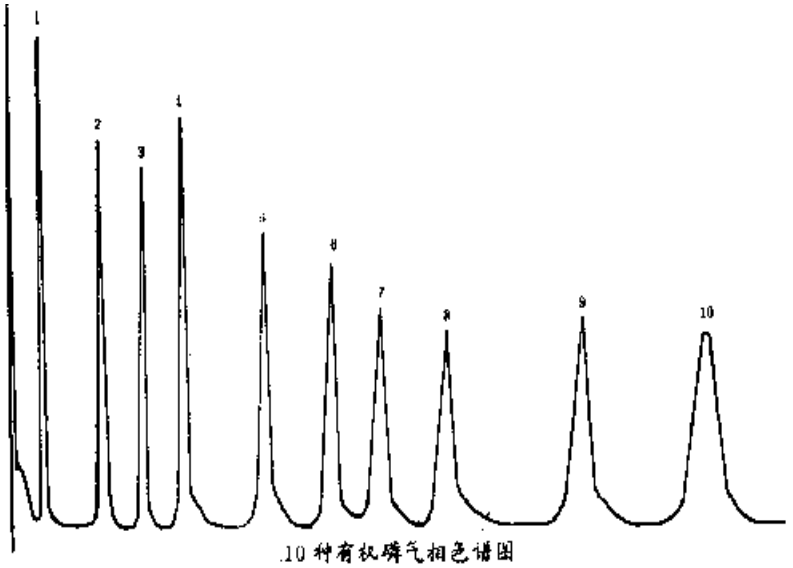
一次进样量 3~6ì L。

5.3.1.3 **操作**

用清洁注射器(3.7.7)**在待测样品中抽取吸次后，抽取所需进样体积，迅速注射入色谱仪中，并立即拔出注射器。**

5.4 **色谱图考察**

5.4.1 **标准色谱图(见下图)**



.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—溴硫磷；8—水胺硫磷；9—稻丰散；10—杀扑磷

a. **柱填充剂：**5%OV—17/Gas-chrom Q， 80~100 **目。**

b. **载气流速：**36~40mL/min。

c. **氢气流速：**4.5~6.0 mL/min。

d. **空气流速：**60~80 mL/min。

5.4.2 **定性分析**

5.4.2.1 **组分的出峰次序**

速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷。

5.4.2.2 **检验可能存在的干扰**

用 5%OV—17/ chrom Q，80~100 目色谱柱测定后，再用 5%OV—101/Ghromsorb WHP，100~120 目色谱柱在相同条件下进行确证检验色谱分析，可确定各组分及有无干扰。

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联线作为峰底，从峰高极大值对时间轴作垂线，对应的时间即为保留时间。此线以峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算

$$R_i = \frac{h_i \cdot W_{is} \cdot V}{h_{is} \cdot V_i \cdot G} \text{..... ....(2)}$$

式中：R—样品中 i 组分农药的含量，mg/kg；

h_i—注入色谱仪 i 组分农药的峰高，cm (或峰面积，cm^2)；

W_{is}—注入色谱仪标样中 i 组分农药的绝对量，ng；

V—G(g)样品的定容体积，mL；

h_{is}—注入色谱仪标样中 i 组分农药的峰高，cm (或峰面积，cm^2)；

V_i—样品的进样量，ì L；

G—样品的重量，g(水样 mL 相当于 g)，这里只用提取液的 2/3，应乘 2/3。

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来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

根据计算出的各组分的含量，结果以 mg/kg 或 mg/L 表示。

6.2.2 精密度

见表 1、表 2。

6.2.3 准确度

见表 1、表 2。

6.2.4 检测限

当气相色谱仪仪器的灵敏度最大时，以噪音的 2.0 倍作为仪器的检测限，本方法要求仪器的最小检测限低于 10^{-11} g (见表 3)。

7 参考文献

GB/T 14552-1993。

表 1　精密度及准确度（水样重复性、再现性和加标回收率）

试样	浓度（mg/L）	重复性	再现性	回收率，%
速灭磷	高浓度，0.0560	0.0026	0.0040	92.3
	中浓度，0.0056	0.0002	0.0002	94.6
	低浓度，0.0011	0.0001	0.0001	90.9
甲拌磷	高浓度，0.0920	0.0043	0.0056	92.4
	中浓度，0.0092	0.0004	0.0005	90.2
	低浓度，0.0018	0.0001	0.0001	88.9
二嗪磷	高浓度，0.0920	0.0039	0.0041	95.0
	中浓度，0.0092	0.0004	0.0004	95.7
	低浓度，0.0018	0.0001	0.0001	94.4
异稻瘟净	高浓度，0.1260	0.0063	0.0061	96.2
	中浓度，0.0126	0.0007	0.0009	98.4
	低浓度，0.0026	0.0001	0.0001	92.3
甲基对硫磷	高浓度，0.1420	0.0068	0.0069	96.3
	中浓度，0.0142	0.0007	0.0009	96.5
	低浓度，0.0028	0.0001	0.0001	92.9
杀螟硫磷	高浓度，0.1660	0.0075	0.0076	95.8
	中浓度，0.0166	0.0010	0.0010	95.2
	低浓度，0.0034	0.0002	0.0002	91.2
溴硫磷	高浓度，0.2000	0.0100	0.0105	94.6
	中浓度，0.0200	0.0014	0.0014	94.5
	低浓度，0.0040	0.0002	0.0002	92.5
水胺硫磷	高浓度，0.2860	0.0130	0.0126	93.0
	中浓度，0.0286	0.0014	0.0020	92.3
	低浓度，0.0058	0.0002	0.0002	91.4
稻丰散	高浓度，0.286	0.0135	0.0133	96.1
	中浓度，0.0286	0.0014	0.0019	92.7
	低浓度，0.0058	0.0002	0.0003	93.1
杀扑磷	高浓度，0.5720	0.0258	0.0275	96.7
	中浓度，0.0572	0.0030	0.0035	93.4
	低浓度，0.0114	0.0005	0.0006	93.9

注：协作实验室数量为 5。

表 2　精密度及准确度（土壤样重复性、再现性和加标回收率）

试样	浓度（mg/kg）	重复性	再现性	回收率，%
速灭磷	高浓度，0.2800	0.0140	0.0220	90.9
	中浓度，0.0280	0.0015	0.0017	92.5
	低浓度，0.0058	0.0002	0.0004	88.9
甲拌磷	高浓度，0.4600	0.0180	0.0310	90.6
	中浓度，0.0460	0.0170	0.0013	89.8
	低浓度，0.0092	0.0003	0.0004	86.5
二嗪磷	高浓度，0.4600	0.0120	0.0310	93.1
	中浓度，0.0460	0.0020	0.0030	92.8
	低浓度，0.0092	0.0004	0.0005	90.6
异稻瘟净	高浓度，0.6250	0.0180	0.0280	97.6
	中浓度，0.0625	0.0042	0.0068	96.3
	低浓度，0.0125	0.0005	0.0008	92.9
甲基对硫磷	高浓度，0.7100	0.0320	0.0400	95.7
	中浓度，0.0710	0.0028	0.0037	92.4
	低浓度，0.0142	0.0006	0.0009	90.8
杀螟硫磷	高浓度，0.8300	0.0360	0.0410	96.4
	中浓度，0.0830	0.0043	0.0051	92.2
	低浓度，0.0166	0.0008	0.0014	91.6
溴硫磷	高浓度，1.0000	0.0380	0.0710	92.3
	中浓度，0.1000	0.0004	0.0064	93.5
	低浓度，0.0200	0.0001	0.0014	90.5
水胺硫磷	高浓度，1.4300	0.0540	0.0920	92.9
	中浓度，0.1430	0.0004	0.0007	88.5
	低浓度，0.0286	0.0001	0.0020	89.9
稻丰散	高浓度，1.4300	0.0600	0.0670	95.2
	中浓度，0.1430	0.0006	0.0080	89.1
	低浓度，0.0286	0.0001	0.0022	92.3
杀扑磷	高浓度，2.8600	0.0780	0.1090	96.8
	中浓度，0.2860	0.0110	0.0130	95.5
	低浓度，0.0572	0.0027	0.0038	94.2

表 3　检测限

农药种类	最小检测限
速灭磷	3.4461×10^{-12}
甲拌磷	3.8736×10^{-12}
二嗪磷	5.6615×10^{-12}
异稻瘟净	1.0080×10^{-11}
甲基对硫磷	7.5733×10^{-12}
杀螟硫磷	9.4857×10^{-12}
溴硫磷	1.1428×10^{-11}
水胺硫磷	2.2880×10^{-11}
稻丰散	1.7600×10^{-11}
杀扑磷	1.6948×10^{-11}

HZHJSZ0085 **水质 钡的测定 电位滴定法**

HZ-HJ-SZ-0085

水质—钡的测定—电位滴定法

1 范围

本方法规定了测定废水中钡的电位滴定法。

本方法适用于化工、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 47.1~1180ì g，**最低检出限为** 28ì g。

锶离子含量超过钡含量 2 **倍，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

本方法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**($Na_2S \cdot 9H_2O$)：**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**：10mg/mL。**将** 10g **聚乙二醇** 1000 [HO（CH_2CH_2O）nCH_2CH_2OH] **溶于** 1000mL **水中，存放在聚乙烯瓶中**(**也可用聚乙二醇** 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** 1000 **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** [$(C_6H_5)_4BNa$] **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：**

$$T = \frac{1 \times 0.500}{V} \quad \text{.....(1)}$$

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**：10g/L。

3.6 **硝酸**(HNO_3)**溶液**：c（HNO_3）= 0.16mol/L。

3.7 **硝酸钠**($NaNO_3$)**溶液**：c（$NaNO_3$）= 0.1mol/L。

3.8 **碳酸氢钠**($NaHCO_3$)**溶液**：c（$NaHCO_3$) = 0.01mol/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 **型双液接参比电级**(**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

本方法测定可溶性钡，水样采集后，立即用 0.45ì 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 操作步骤

6.1 试样体积的选择

视试样中含钡量而定，最低可检出至 28ì 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 型双流接参比电极(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扎连接好。

6.5 测定

用移液管吸取一定量的试样于 50mL 烧杯中，加入 20mL 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 结果计算

钡含量 c (mg/L)用式(2)计算：

$$c = \frac{T \times V_t}{V} \times 1000 \qquad (2)$$

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%。

9 参考文献

GB/T 14671-1993。

HZHJSZ0086 水质 吡啶的测定 气相色谱法

HZ-HJ-SZ-0086

水质—吡啶的测定—气相色谱法

1 范围

本方法规定了测定废水中吡啶的气相色谱法。

本方法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。将此溶液恒温加热 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%。

2.2.2 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)：ñ=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 色谱柱类型及特性：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住另一端。

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±0.5mL）。

3.5.2 玻璃注射器：1mL、2mL。

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：(500 盐水瓶塞)。

3.5.6 10 mL 容量瓶。

3.5.7 微量注射器：10ì L、50ì L。

4 试样制备

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)：0.15MPa；

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：5mm/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。

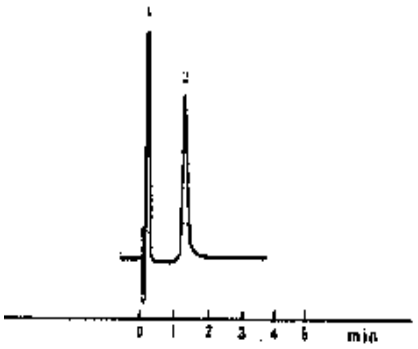
5.3.2 进样量：一次进样量为 0.5~2.0mL。

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，迅速将注射器样品注入色谱柱中**(**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：



标准色谱图

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中吡啶组分。**

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：**

$$C_i = \frac{C_s \cdot H_i \cdot V_s \cdot G}{H_s \cdot V_i} \times 1000$$

式中：C_i**—试样中吡啶含量，** mg/L；

C_s**—标样中吡啶含量，** mg/L；

H_s**—标样中吡啶峰高，** mm；

H_i**—试样中吡啶峰高，** mm；

V_s**—标样进样体积，** 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。**

7 精密度和准确度：

7.1 **精密度：五个实验室测定浓度为** 2.256mg/L **的统一发放样品。**

再现性相对标准偏差为 3.6%。

重复性相对标准偏差为 4.9%。

7.2 **准确度：五个实验室测定，加标回收率为** 97.4%。

8 参考文献

GB/T 14672-1993。

HZHJSZ0087 **水质 钒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0087

水质—钒的测定—石墨炉原子吸收分光光度法

1 范围

本方法规定了测定废水中钒的石墨炉原子吸收分光光度法。

本方法适用于废水中钒的测定。

测量范围与所用仪器的特性有关。一般仪器的测定范围为 0.05~1.0mg/L。

废水中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定，但当钒的浓度为 1mg/L，而铅、钼的浓度超过 300mg/L，铁的浓度超过 200 mg/L，砷、锑、铋的浓度超过 100 mg/L，硝酸的浓度超过 6%(V/V)时，将会抑制钒的吸收，使钒的测定结果偏低。

2 原理

将试样或消解处理过的试样直接加入石墨炉，在石墨炉中形成的基态原子对特征电磁辐射产生吸收，将测得的试样吸光度和标准溶液的吸光度进行比较，确定试样中被测元素的浓度。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用国家标准或行业标准的分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水

3.1 硝酸(HNO_3)：ñ=1.42g/mL，优级纯。

3.2 硝酸(HNO_3)：ñ=1.42g/mL，分析纯。

3.3 载气：氩气，纯度不低于 99.99%。

3.4 硝酸溶液：1+1。

3.5 硝酸溶液：1+49。用硝酸(3.1)配制。

3.6 硝酸溶液：1+499。用硝酸(3.1)配制。

3.7 偏钒酸铵(NH_4VO_3)：光谱纯。

3.8 钒标准贮备液：1.0000g/L。称取偏钒酸铵(3.7)2.2960g (精确至 0.0002g)，用 5mL 硝酸(3.1)溶解，必要时加热，直到完全溶解，用水稀释至 1000mL。

3.9 钒标准使用液：1.00mg/L。用硝酸溶液(3.6)稀释钒标准贮备液(3.8)配制。

4 仪器

常用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(3.4)中浸泡，使用前用水冲洗干净。

5 试样制备

5.1 定义

5.1.1 溶解的金属：未酸化的样品中能通过 0.45ì m 滤膜的金属。

5.1.2 金属总量：未经过滤的样品消解后测得的金属，或样品中溶解和悬浮的两部分金属的含量。

5.2 采样

用聚乙烯塑料瓶采集样品。分析金属总量的样品，采集后立即加硝酸(3.1)酸化至 pH 1~2，正常情况下，每 1000mL 样品中加入 2mL 硝酸(3.1)。

5.3 试样的制备

分析溶解的金属时，样品采集后立即用 0.45ì m 滤膜过滤，滤液按(5.2)中的要求酸化后贮存于聚乙稀瓶中。常温下可保存三个月。

6 操作步骤

6.1 试样的制备

6.1.1 测定溶解金属时，用(5.3)制备的试样，按 7.1.2 步骤测定。

6.1.2 测定金属总量时，若样品不需消解，取 10mL 试样按 7.1.2 步骤测定。若样品需消解，混匀后取 100.0mL 实验室样品置于 200mL 烧杯中，按 6.1.3 消解，7.1.2 步骤测定。

6.1.3 取均匀混合的水样 50~200mL，加入 5~10mL 硝酸(3.1)，在电热板上加热煮沸，蒸发至 1mL 左右。若试液混浊不清，颜色较深，再补加硝酸(3.1)继续消解至试液清澈透明，呈浅色或无色，继续蒸至近干。取下稍冷，加 20mL 硝酸(3.5)，温热溶解可溶性盐类。若出现沉淀，用中速滤纸滤入 50mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

6.2 空白试验溶液的制备

在测定试样的同时，测定空白。取 100.0mL 硝酸溶液（3.6）代替试样，置于 200mL 烧杯中，按（7.1.2）步骤测定。

6.3 校准溶液系列的制备

6.3.1 参照表 1，在 10mL 具塞比色管中，加入钒标准使用液(3.9)配制至少 5 个工作标准溶液，用去离子水定容至 10mL，其浓度范围应包括试样被测元素的浓度。

表 1

钒标准使用液(3.9)加入体积，mL	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
工作标准溶液浓度，mg/L	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

7 校准和测定

7.1 光谱测量

7.1.1 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
钒	318.4	12.5	1.3	氩气

表 3

阶 段	温 度，℃	时 间，s
干燥	80~120	20
灰化	900~900	10
原子化	2800~2800	5
清洗	2900~2900	3

7.1.2 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。向石墨管内加入空白、工作标准溶液或试样，记录吸光度。

7.1.3 根据扣除空白吸光度后的样品吸光度，在校准曲线中查出样品中的金属浓度。

7.2 绘制校准曲线

7.2.1 将 6.3.1 所制备的标准系列，按 7.1.2 的步骤测定。

7.2.2 用测得的吸光度与相对应的浓度绘制校准曲线。

注：①将相应的数值存入储存器内，在存入的该校准曲线上，可直接读出待测样品的浓度。

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的灵敏度。

8 结果计算

钒的浓度按下式计算：

$$c = m/V$$

式中：c—试样中钒的浓度，mg/L（或 ìg/mL）；

m—试料中钒的量，ìg；

V—试料的体积，mL。

报告结果中，要指明测定的是溶解的金属还是金属总量。

9 精密度与准确度(见表 4)

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 %	
6	1.043	0.038	3.6	0.050	4.8	99.1

10 参考文献

GB/T 14673-1993。

HZHJSZ0088 **水质—钒的测定—钽试剂**(BPHA)**萃取分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0088

水质—钒的测定—钽试剂(BPHA)萃取分光光度法

1 范围

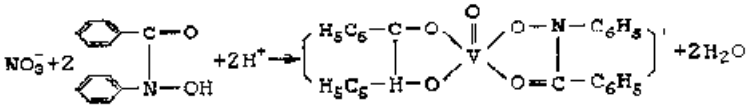
本方法规定了测定水和废水中钒的钽试剂萃取分光光度法。

本方法适用于水和废水中钒的测定。

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—苯胺，**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的分析纯试剂，去离子水或同等纯度水。

3.1 **硫酸**(H_2SO_4)：ñ=1.84g/mL。

3.2 **磷酸**(H_3PO_4)：ñ=1.69g/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：**取称** 0.5 **亚硝酸钠，溶于** 100mL **水中。**

3.7 **钒标准贮备液**（0.1000mg/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**（10.0ì 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 **钽试剂—三氯甲烷、乙醇混合萃取剂。称取** 0.5g **钽试剂于** 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** 1cm **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 试样制备

用聚乙稀塑料瓶采集样品，样品采集后立即(或尽快)用硝酸酸化至 pH<2，**并放入冰箱**(2~5℃)**冷藏保存。保存期为六个月。**

6 操作步骤

6.1 **试样的制备**

定量取废水于具玻璃塞锥形瓶中，滴加高锰酸钾溶液(3.4)**至出现粉红色，静置** 1min。**过入尿素溶液**(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，有机相经脱酯棉过滤于 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 结果计算

试样中钒的浓度 c (mg/L)按下式计算：

$$c = m/V$$

式中：m—由校准曲线得到的钒含量，ìg；

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%。

9 参考文献

GB/T 15503-1995。

HZHJSZ0089 水质 二硫化碳的测定 二乙胺乙酸铜分光光度法

HZ-HJ-SZ-0089

水质—二硫化碳的测定—二乙胺乙酸铜分光光度法

1 范围

本方法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。

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。

当取样 100mL，采用 1cm 比色皿时，测定范围为 0.045~1.46mg/L。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 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

分析中使用的试剂均为符合国家标准的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 [$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$] 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 [$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$] 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 100ì g/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 1cm 吸收池。

4.7 分析天平：感量 0.1mg。

4.8 玻璃量器：经校正的容量瓶，移液管。

5 试样制备

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，采样时采样瓶浸于水面下 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 操作步骤

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 100ì g/mL 二硫化碳标准液：0，0.10，0.20，0.40，0.60，0.80，1.00，1.20mL，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 1h。将吸收液移入 10mL 具塞比色管，定容。

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 系列标准液测得的吸光度 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(ì g)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”，不参与计算，得

$$A_r=bW+a \quad \text{.....(1)}$$

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 100 蒸馏水于洗气瓶中，连接好曝气装置，按 6.1 条 6.2 条进行处理。

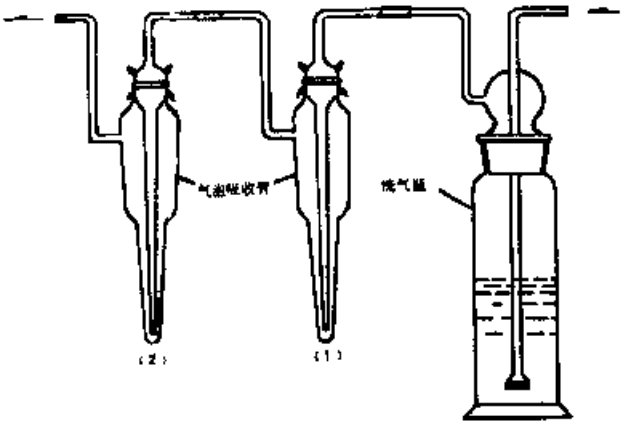


图 1 曝气吸收装置

7 结果计算

7.1 计算公式

样品中二硫化碳的吸光度 A_r 用式(2)计算。

$$A_r=A_s-A_b \quad \text{.....(2)}$$

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(ì g)可从曲线查得，也可按式(3)计算。

$$W=\frac{(A_r-a)}{b} \quad \text{.....(3)}$$

样品中二硫化碳浓度 C(mg/L)用式(4)计算。

$$C=W/V_r \quad \text{.....(4)}$$

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 3.32 mg/L，重复性

变异系数为 2.44%，**再现性标准偏差为** 3.28 mg/L，**再现性变异系数为** 2.41%，**加标回收率** 92%0~103%。

9 参考文献

GB/T 15504-1995。

HZHJSZ0090 **水质 硒的测定 石墨炉原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0090

水质—硒的测定—石墨炉原子吸收分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水与废水中硒的石墨炉原子吸收分光光度法。

本方法适用于水与废水中硒的测定。

方法检测限为 0.003mg/L，测定范围为 0.015~0.2mg/L。

废水中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定。在硒的浓度为 0.08mg/L 时，Zn（或 Cd、Bi）、Ca（或 Ag）、La、Fe、K、Cu、Mo、Si、Ba、Al（或 Sb）、Na、Mg、As、Pb、Mn 的浓度达 7500mg/L、6000mg/L、5000mg/L、2750mg/L、2500 mg/L、2000 mg/L、1000 mg/L、750 mg/L、450 mg/L、350 mg/L、300 mg/L、150 mg/L、100 mg/L、75 mg/L、20 mg/L，以及磷酸根、氟离子、硫酸根、氯离子的浓度达 550 mg/L、225 mg/L、150 mg/L、125 mg/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 0.45ì 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 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的分析纯试剂，去离子或同等纯度的水。

4.1 硝酸(HNO_3)：ñ=1.42g/mL，优级纯。

4.2 硝酸(HNO_3)：ñ=1.42g/Ml，分析纯。

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。直至完全溶解转移入 1000mL 容量瓶中，用去离子水稀释至 1000mL。

4.9 硒标准使用液：0.4mg/L。用硝酸溶液(4.6)稀释硒标准储备淮(4.8)配制。

4.10 硝酸镍（$Ni(NO_3)_2 6H_2O$）。

4.11 硝酸镍溶液：16g Ni /L。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 试样制备

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 0.45ì m 滤膜过滤，滤液按(6.1)酸化后储存于聚乙烯瓶中。

7 操作步骤

7.1 试样的预处理

7.1.1 测定溶解硒时，按(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)，连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 0.1mL 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	50.0
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，℃	时 间，s
干燥	120	20
灰化	400	10
原子化	2400	5
清洗	2600	3

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。向石墨炉管内注入用(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在每次测定时，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 结果计算

硒的浓度按下式计算

$$C = C' \times V' / V$$

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 精密度和准确度

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	0.0018	8.8	0.0001	0.5	
5	0.100	0.0030	3.0	0.0011	1.1	102
4	0.180	0.044	2.4	0.0013	0.7	

11 参考文献

GB/T 15505-1995。

HZHJSZ0091 **水质 钡的测定 原子吸收分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0091

水质—钡的测定—原子吸收分光光度法

1 范围

本方法规定了测定工业废水中可滤性钡的原子吸收分光光度法。

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。

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。

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 0.45ì 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

除非另用说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。

4.1 硝酸(HNO_3)：ñ=1.42g/mL 优级纯。

4.2 硝酸(HNO_3)：ñ=1.42g/mL。

4.3 高氯酸（$HClO_4$）：ñ=1.67g/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：10.0mg/mL。称取 1.903g 硝酸钡($Ba(NO_3)_2$, 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 0.45ì 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： 553.6nm；
b. 灯电流： 10mA；
c. 通带宽度： 0.5nm；
d. 观察高度： 12mm；
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测钡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 试样制备

用聚乙稀塑料瓶采集样品，样品采集后立即(或尽快)通过 0.45ì m 滤膜过滤，得到的滤液用硝酸(4.1)酸化至 pH1~2 之间并注入聚乙稀塑料瓶保存。

7 操作步骤

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 高氟酸(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 2mL 高氯酸(4.3)继续消解，直到冒浓厚白烟将尽(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 pH1~2 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：装有内部存贮器的仪器，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 $C_0 \approx 0.5\ C_x$。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，曲线反方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 结果计算

样品中钡(可滤性的)浓度按下式计算：

$$C(\mathrm{Ba},\ \mathrm{mg/L}) = f \quad C$$

式中：f—稀释比 [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。

9 精密度

本方法的重复性和再现性统计结果如下：

元素	实验室数目	质控样品配制浓度 mg/L	测定值平均值 mg/L	重复性标准偏差 mg/L	重复性变异系数 mg/L	再现性标准偏差 mg/L	再现性变异系数 mg/L
Ba	6	200	201.3	1.72	0.85	2.13	1.06

10 参考文献

GB/T 15506-1995。

HZHJSZ0092 水质 肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

HZ-HJ-SZ-0092

水质—肼的测定—对二甲氨基苯甲醛分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。

本方法适用于地面水和工业废水中肼的测定。

试料体积 1~10mL，比色皿光程为 1.5cm 时，本方法检测限以肼计为 0.002mg/L，测定上限为 1.00mg/L。更高浓度的样品，稀释后再进行测定。

氨基脲、硫脲、脲素分别高达 20、50、200mg/L 以上时干扰测定；一甲基肼为肼含量的 3 倍以上，NO_2^- 大于 1mg/L 时产生干扰。

2 原理

在酸性溶液条件下，肼与对二甲基苯甲醛作用，生成对二甲氨基苄连氮黄色化合物，于波长 458nm 处进行分光光度测定。

3 试剂

除非另有说明，本方法所有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）：ñ=1.19g/mL。

3.2 盐酸溶液：c（HCl）=1mol/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 200 mL 95%乙醇和 20mL 盐酸（3.1）中。

3.5 叠氮化钠溶液：155g/L。称取不含肼的叠氮化钠(NaN_3, 剧毒)15.5g 溶于水中，稀释至 100 mL。如叠氮化钠中含肼，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 ± 2℃干燥 2h，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 肼标准贮备溶液：100mg/L。称取 0.3280g 盐酸肼(N_2H_4 • 2HCl)或 0.4060g 硫酸肼(N_2H_4 H_2SO_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 肼标准溶液：1.00ì g/mL。吸取肼标准贮备液(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 1.5cm 比色皿。

4.2 具塞比色管：25mL。

5 试样制备

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 操作步骤

6.1 校准曲线的制备

取 8 支 25mL 具塞比色管，分别加入肼标准溶液(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 25 mL 标线，混匀，放置 20min，用 10cm 光程的比色皿于 458nm 波长处测定吸光度，以肼

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 10mL 待测水样于 25mL 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 10mL 对二甲氨基苯甲醛溶液，加蒸馏水稀释至 25mL 标线，混匀，20min 后用 10cm 光程的比色皿于 458nm 波长处测定吸光度，从校准曲线查出肼含量。

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 结果计算

试样中肼含量 C(mg/L)按下式计算：

$$C = m/V$$

式中：m—从校准曲线上查得试样肼含量，ìg；

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)操作步骤测定，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%。

9 参考文献

GB/T 15507-1995。

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 2mL HCl（3.2）于水样管中，再加 1% 的碘化钾 0.4mL 混匀，放置 10min 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 1.3mL HCl（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肼和偏二甲基肼时，水样的酸度调到 1N 后，再按操作步骤(6.2)进行。

A3 计算

如测定结果以水合肼计，将结果乘以 1.56 即可。因 1.56 份 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 中含有 1 份 N_2H_4。

HZHJSZ0093 **水质 可吸附有机卤素**(AOX)**的测定 微库仑法**

HZ-HJ-SZ-0093

水质—可吸附有机卤素(AOX)的测定—微库仑法

本方法等效采用国际标准 ISO 9562—1989《**水质—可吸附有机卤素**(AOX)**的测定**》。

1 范围

本方法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。**

本方法适用测定饮用水、地下水、地面水、污水中有机卤化物(AOX)**，其测定范围为** 10~400ì g/L**，如超过上限，可减少取样量。**

如水样中溶解的有机碳 >10mg/L**，无机氯化物含量**>1g/L **时，分析前必须稀释。**

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。

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。

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。**

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

下述定义适用于标准：

2.1 **可吸附有机卤素**(AOX)**：指按本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 **溶解性有机碳**(DOC)**：是通过** 0.45ì m **膜过滤后，水样中有机碳的含量。**

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，分析时均合作符合国家标准的分析纯试剂。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 50ì m，**作为振荡吸附用；**

颗粒度：约 100ì m，**作为柱吸附用。**

4.2 **硝酸**（HNO_3）：ñ=1.42g/mL。

4.3 **盐酸**：c（HCl）=0.100mol/L。

4.4 **硫酸**（H_2SO_4）：ñ=1.84g/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，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）=0.2mol/L。

4.12 氯化物标准贮备液：100ìg Cl/mL。

称取 0.1648g 已在 140℃ 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：

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：200ìg Cl/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

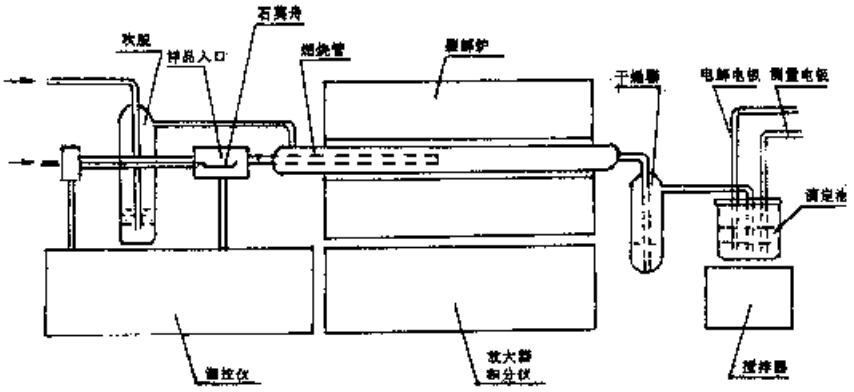
常用实验室仪器和：

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℃，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 1ìg Cl，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)，柱的二端塞入少许玻璃棉。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 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 试样制备

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 操作步骤

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附或振荡吸附。

7.1.2.1 柱吸附

取 100mL 经过预处理的水样(6)，加入 5mL 硝酸钠贮备液(4.9)，校核 pH 值<2，然后将水样倒入样品管(5.2.1)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 3 mL/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，校准 pH 值<2，再加入 40~50 mg 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 25mL 硝酸钠洗涤液分数次涤滤饼，将湿的滤饼和滤膜一起移置于石英舟内，按(7.2)途述步骤进行测定。

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 部分水解的聚丙稀酰胺水溶液(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**

微库仑应该每天经常校准。

7.3.1 **微库他计的校准**

必须更换滴定池内的电解液(4.14)**约** 70mL，**待搅拌稳定后，用** 10.0ìL **氯化物标准使用液**(4.13)**来校准。然后依次向滴定池内注入** 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10ìL **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**

$$Q=a\times Q_t+b. \quad (1)$$

式中：Q**—实测电荷迁移量，**C；

Q_t**—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载距，**C。

已知电荷量可从公式(2)**求得。**

$$Q_1=V\times c_{Cl}\times F. \quad (2)$$

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=96487C/mol。

7.3.2 **全步骤的验证**

测定五个标准溶液(4.13) 10、20、40、60、80ìL **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 30ìgCl/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 结果计算

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} \quad \cdots\cdots\cdots\

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=35.45×10^6ì 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	水样类型	测定值数目	水样浓度 mg/L	重复性		再现性		加标回收率 %	注
				标准偏差 ì g/L	相对标准偏差，%	标准偏差 ì g/L	相对标准偏差，%		
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*	60	1198	28	2.3	239.6	20.0	98.7	2

注：1、引用 ISO1985 年实验结果。

2、方法验正结果。

* 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，取上清夜稀释后测定。

10 参考文献

GB/T 15959-1995。

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。

HZHJSZ0094 **水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法**

HZ-HJ-SZ-0094

水质—石油类和动植物油的测定—红外光度法

第一篇 红外分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中石油类和动植物油的红外分光光度法。

本方法适用于地面水、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

本方法采用下列定义。

2.1 **石油类**

在本方法规定的条件下，用四氯化碳萃取、不被硅酸镁吸附、并且在波数为 2930cm^{-1}、2960cm^{-1} **和** 3030cm^{-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 5Å**分子筛等)时，需进行测定值的校正。**

2.2 **动植物油**

在本方法规定的条件下，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 2930cm^{-1} (CH_3 **基团中** C—H **键的伸缩振动**)、2960cm^{-1} (CH_3 **基团中** C—H **键的伸缩振动**)**和** 3030cm^{-1} (**芳香环中** C—H **键的伸缩振动**)**谱带处的吸光度** A_{2930}、A_{2960}、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的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** 2600 cm^{-1}~3300 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℃**加热** 2h，**在炉内冷却至** 200℃**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** 80 mm。

4.4 **无水硫酸钠**(Na_2SO_4)：**在高温炉内** 300℃ **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）：ñ=1.18g/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** [（Al_2（SO_4）$_3$ · 18H_2O）] **溶液**：130g/L。

4.10 **正十六烷**（CH_3（CH_2）$_{14}CH_3$）。
4.11 **老鲛烷**(2，6，10，14-**四甲基十五烷**)。
4.12 **甲苯**（$C_6H_5CH_3$）。

5 仪器和设备

5.1 **仪器：红外分光光度计，能在** 3400 cm^{-1} **至** 2400 cm^{-1} **之间进行扫描操作，并配** 1 cm **和** 4 cm **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** pH≤2，**并于** 2~5℃**下冷藏保存。**

7 操作步骤

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 pH≤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。

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—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 3400 cm^{-1} **至** 2400 cm^{-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** 3300 cm^{-1} **至** 2600 cm^{-1} **之间划一直线作基线，在** 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-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}、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** 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} **处的吸光度** A_{2930}、A_{2960}、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、X **和** F。

$$c=X\ A_{2930}+Y\ A_{2960}+Z\ (A_{3030}-A_{2930}/F) \quad \text{.....(1)}$$

式中：c**—萃取溶液中化合物的含量；**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** 2960 cm^{-1} **和** 3030 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：$A_{3030}-A_{2930}/F=0$**，则有：**

$$F=A_{2930}(H)/A_{3030}(H) \quad \text{.....(2)}$$

$$c(H)=X\ A_{2930}(H)+Y\ A_{2960}(H) \quad \text{.....(3)}$$

$$c(P)=X\ A_{2930}(P)+Y\ A_{2960}(P) \quad \text{.....(4)}$$

由式(2)**可得** F **值，由式**(3)**和**(4)**可得** X **和** Y **值，其中** c（H）**和** c（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：**

$$c(T)=X\ A_{2930}(T)+Y\ A_{2960}(T)+Z\ [A_{3030}(T)-A_{2930}(T)/F] \quad \text{.....(5)}$$

由式(5)**可得** Z **值，其中** c（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 5、40、80mg/L **等）的混合烃系列溶液。**

7.3.3.2 **按** 7.3.1 **在** 2930 cm^{-1}、2960 cm^{-1}、3030 cm^{-1} **处分别测量混合烃系列溶液的吸光度** A_{2930}、A_{2960}、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样正系数。**

7.4 **空白试验**

以水代替试料，加入与测定相同体积的试剂，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 结果计算

8.1 **总萃取物量**

水样中总萃取物量 c_1（mg/L） **按式**(6)**计算：**

$$c_1=[X\cdot A_{1,2930}+Y\cdot A_{1,2960}+Z\,(A_{1,3030}-\frac{A_{1,2930}}{F})]\cdot\frac{V_0\cdot D\cdot l}{V_w\cdot L} \quad \text{.....(6)}$$

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：

$$c_2 = [X \cdot A_{2,2930} + Y \cdot A_{2,2960} + Z(A_{2,3030} - \frac{A_{2,2930}}{F})] \cdot \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_w \cdot L} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

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；其它符合意义同前。

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：

$$c_3 = c_1 - c_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

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 72~88%；测定 100~300mg/L 的成品油，回收率 75~95%；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

本方法规定了测定水中石油类和动植物油的非分散红外光度法。

本方法适用于地面水、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(-CH_3)和亚甲基(-CH_2)在近红外区(2930cm^{-1} 或 3.4ì 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的分析纯试剂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 3.4ì 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 操作步骤

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 3200cm^{-1} 至 2700cm^{-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 2930cm^{-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 结果计算

17.1 总萃取物量

水样中总萃取物量 c_1（mg/L） 按式(9)计算：

$$c_1 = \frac{c_t \cdot V_0 \cdot D}{V_w} \text{..... .....} (9)$$

式中：c_1—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：

$$c_2 = \frac{c_h \cdot V_0 \cdot D}{V_w} \text{..... .....} (10)$$

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 c_3（mg/L）按式(11)计算：

$c_3=c_1-c_2$ .....（11）

18 精密度和准确度

七个实验室对石油类含量为 6.3~101.6mg/L **的七个统一样品进行测定，方法的精密度试验结果见下表。**

样品序号	实验室数目	删除实验室数目	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 mg/L	再现性标准偏差 mg/L	再现性相对标准偏差 mg/L
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%。

19 参考文献

GB/T 16488-1996。

附录 A
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 **的速度连接振荡** 20min。

A2.2 **将振荡吸附后的萃取液经玻璃砂芯漏斗过滤，滤出液接入玻璃瓶内用于测定石油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。**

HZHJSZ0095 **水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相气谱法**

HZ-HJ-SZ-0095

水质—挥发性卤代烃的测定—顶空气相气谱法

1 范围

本方法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。

本方法的最低检出浓度(μg/L)：**三氯甲烷** 0.3；**四氯化碳为** 0.05；**三氯化烯为** 0.5；**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 **色谱标准物**

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** 100mL。

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** 100mL。

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** 100mL。

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** 100mL。

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** 100mL。

2.2.7 **中间溶液：**

用 1mL **单标线吸管取** 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 **条。**

2.3 **制备色谱柱时使用的试剂和材料：**

2.3.1 **填充物，见** 3.5 **条。**

2.3.2 **涂渍固定液所用溶剂：丙酮。**

3 仪器

3.1 **带电子捕获检测器气相色谱仪。**

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**：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** ± 0.5℃。

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** 2 h，**置干燥器内备用**。

3.4.6 **气密性反口胶塞和去掉塞头盖**：**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**：5.5 **号长针头**；7 **号短针头**。

3.4.10 **操作简单装置图如图** 1 **所示**。

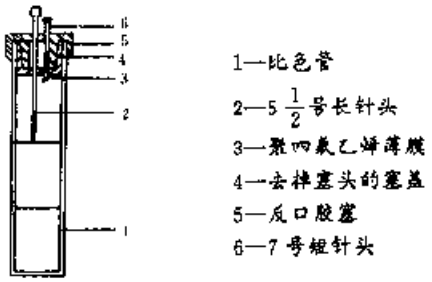


图 1 顶空装置简图

4 试样制备

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 **条的采样及保存方法**。

4.2 **水样采集和保存方法**：

4.2.1 **水样采集**：**在** 50mL **比色管**(3.5.4)**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，水样充满后，不留液上空间，用衬有聚四氟乙烯薄膜**(3.5.5)**的气密性橡皮塞**(3.5.6)**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** 2~5℃**冰箱中保存，不得多于** 7 **天**。

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 ìL **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(3.5.5)的气密性橡皮塞(3.5.6)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：25mL/min。

5.1.2 色谱柱温度：80℃。

5.1.3 汽化室及检测室温度：200℃。

5.1.4 记录仪纸速：5mm/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计算法。

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，视色谱仪的稳定性能状况，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 条。

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)的甲醇烯释液，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：

$$X_i = (A_i/A_E)\ E_i \quad \text{.....(1)}$$

式中：X_i—试样中组分 i 的含量，ì g/L；

E_i—标准溶液中组分 i 的含量，ì 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：

a. 进样方式：注射器顶空进样。

b. 进样量：1mL。

c. 操作：

用一长针头(3.5.9)穿透橡皮塞插入管内，使针尖至 50mL 刻度线，另插入一短针头(3.5.9)，用金属三通(3.5.8)将短针头与通气系统(3.5.2 和 3.5.3)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 ± 1℃恒温水浴(3.5.1)中平衡 40min，用在同一恒温水浴中预热的气密性注射器(3.5.7)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)。

5.4.1 标准色谱图：色谱条件见 5.1 条。

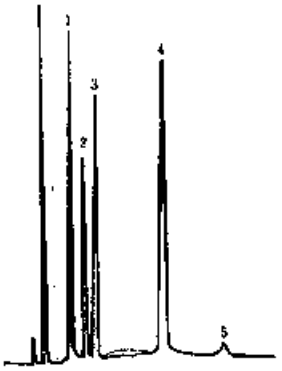
5.4.2 定性分析

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：样品中的其它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。



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

5.4.3.2 **计算：外标法**

水样中各组分的浓度按下式计算：

$$X_i=(E_i A_i Q_E)/(A_E Q_i K) \quad \text{.....(2)}$$

式中：X_i**—水样中组分的浓度，**ì g/L；

E_i**—标样中组分** i **的浓度，**ì 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。**

$$K=V_2/V_1 \quad \text{.....(3)}$$

式中：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

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。

7 精密度和准确度

六个实验室分析含三氯甲烷 31.7ì g/L，**四氯化碳** 1.8ì g/L ，**三氯乙烯** 22.0ì g/L ，**四氯乙烯** 8.7ì g/L，**三溴甲烷** 26.9ì g/L，**相对标准偏差不大于** 16%。

六个实验室分析含三氯甲烷 4.4ì g/L ，**四氯化碳** 0.2ì g/L，**三氯乙烯** 2.5ì g/L，**四氯乙烯** 1.0ì g/L，**三溴甲烷** 3.8ì g/L，**相对标准偏差不大于** 25%。

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，六个实验室测定五个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 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的解决进样问题。

8 参考文献

GB/T 17130-1997。

HZHJSZ0096 **水质 二氯苯 三氯苯的测定 气相色谱法**

HZ-HJ-SZ-0096

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

1 范围

本方法适用于水和废水中 1，2—二氯苯、1，4—二氯苯、1，2，4—三氯苯的测定。

本方法最低检出浓度：1，2—二氯苯为 2ì g/L；1，4—二氯苯为 5ì g/L；1，2，4—三氯苯为 1ì g/L。

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：ñ=1.84g/mL，分析纯。

2.2.3 无水硫酸钠：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：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 100 mL，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 硫酸钠的溶液 2%(m/V)： 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 3.4 条。

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：5ì L。

4 试样制备

4.1 水样采集和保存方法
4.1.1 水样采集：用玻璃采集样品，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 7 天。
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，洗涤后静止分层，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：**

$$X_I = （A_i/A_E） E_i . \quad .....（1）$$

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** 5.0ì L。

5.3.2 **纸速：**5mm/min。

5.4 **色谱图的考察**

5.4.1 **标准色谱图：色谱条件见** 5.1。

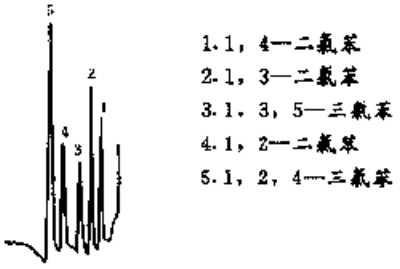


图 1 氯苯类化合物的气相色谱图

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下式计算：

$$X_i = （E_i A_i Q_E） / （A_E Q_i K） . \quad .....（2）$$

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，** ì L；

Q_i**—萃取液进样体积，** ì L

K**—浓缩系数。**

$$K=V_2/V_1 . \quad .....（3）$$

式中：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

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。

7 精密度和准确度

三个实验室在工业废水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

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

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：其它二氯苯、三氯苯和四氯苯的测定也可以采用本方法。

8 参考文献

GB/T 17131-1997。

HZHJSZ0097 **环境 甲基汞的测定 气相色谱法**

HZ-HJ-SZ-0097

环境—甲基汞的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适用于地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水、沉积物、鱼体及人发和人尿中甲基汞含量的测定。

本方法采用巯基纱布和巯基棉二次富集的前处理方法，用气相色谱仪(电子捕获检测器)测定水、沉积物和尿中甲基汞；采用盐酸溶液浸提的前处理方法，用气相色谱仪(电子捕获检测器)测定鱼肉和人发组织中甲基汞。

本方法最低检出浓度随仪器灵敏度及样品基体不同而各异。水、沉积物和尿通常可检出浓度分别为 0.1ng/L、0.02ì g/kg **和** 2ng/L；**鱼肉和人发通常可检出浓度分别为** 0.1ì g/kg **和** 1ì g/kg。

2 试剂和材料

2.1 **载气**

氮气：纯度 99.995%。

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)：**分析纯。**

2.2.2 **苯**(C_6H_6)，**优级纯。色谱图上无干扰峰出现，否则应做提纯处理。**

2.2.3 **硫代乙醇酸**($HSCH_2COOH$)：**分析纯。**

2.2.4 **乙酐**[$(CH_3CO)_2O$]：**分析纯。**

2.2.5 **乙酸**(CH_3COOH)：36%，**分析纯。**

2.2.6 **硫酸**：ñ=1.84g/mL，**分析纯。**

2.2.7 **氯化钠**：**优级纯。**

2.2.8 **盐酸**：ñ=1.19g/mL，**优级纯。**

2.2.9 **蒸馏水**：**不得含干扰甲基汞测定的物质。**

2.2.10 **盐酸溶液**（2mol/L）：**量取盐酸** 167mL，**用蒸馏水**(2.2.9)**稀释至** 1L。**用** 50mL **苯萃取二次以排除干扰物质。**

2.2.11 **氢氧化钠溶液**（6mol/L）：**称取** 240g **氢氧化钠**(**分析纯**)，**溶于适量蒸馏水中，搅拌。冷却后用蒸馏水稀释至** 1L。

2.2.12 **硫酸铜溶液**：**称取** 1.56g **硫酸铜**($CuSO_4 \cdot 5H_2O$，**分析纯**)，**溶于** 100mL **蒸馏水中。此溶液浓度为** 0.01g/mL。

2.2.13 **定性滤纸和玻璃棉**：**经盐酸溶液**(2.2.10)**浸泡处理。**

2.2.14 **脱脂纱布和脱脂棉**(**医用**)。

2.2.15 **巯基纱布和巯基棉的制备**：**在广口试剂瓶中依次加入** 100mL **硫代乙醇酸**（2.2.3）、70mL **乙酐**（2.2.4）、32mL **乙酸**（2.2.5）**和** 0.2mL **硫酸**（2.2.6）**混匀。冷却至室温后，加入** 50g **脱酯纱布或** 30g **脱脂棉。浸泡完全，加盖密闭，在** 37~39℃**烘箱中恒温** 48~72h。**用蒸馏水**(2.2.9)**洗至中性，挤尽水份，置** 36~38℃**烘箱中烘干。密封于棕色瓶中，避光贮存备用。**

制备的巯基纱布或巯基棉必须进行回收率测定，测定方法见附录 A。

2.2.16 **氯化甲基汞标准溶液**

2.2.16.1 **氯化甲基汞标准苯溶液**

a. **标准贮备浓度：称取** 0.116g **氯化甲基汞溶于苯中，在** 100mL **容量瓶中定容至刻度。此溶液每毫升含** 1000ì g **甲基汞。于** 2~5℃**冰箱中可储存一年。**

b. **中间溶液：用移液管量取标准贮备液**（a）5 mL，**移入** 100mL **容量瓶中，用苯稀释至刻度。此溶液每毫升含** 50ì g **甲基汞。于** 2~5℃**冰箱中可储存六个月。**

c. 标准工作液：可根据检测器灵敏度及线性要求和待测试试样中甲基汞浓度，用苯烯释中间溶液(b)，配制所需浓度的标准工作液。

2.2.16.2 氯化甲基汞标准水溶液

a. 标准贮备液：称取 0.1164g 氯化甲基汞，用少量无水乙醇(约 5mL)溶解。用蒸馏水在容量瓶中定容至 100mL。此水溶液每毫升含 1000ì g 甲基汞。于 2~5℃冰箱中可贮存一个月。

b. 标准工作液：根据实验要求，用蒸馏水稀释标准贮备液(a)，配制成所需浓度的标准工作液。临用时配制(此溶液的使用见附录 A)。

2.2.17 硫酸银(Ag_2SO_4)饱和溶液：1g 硫酸银(分析纯)溶于 100mL 蒸馏水中。

2.2.18 二氯化汞饱和苯溶液(色谱柱处理液)：0.1g 二氯化汞(分析纯)加入 100mL 苯中。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料。

2.3.1 色谱柱的填充物参考 3.2 的有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所需溶剂：丙酮(C_3H_6O，分析纯)。

3 仪器和设备

3.1 气相色谱仪：带电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪。

3.1.1 汽化室：全玻璃系统汽化室。

3.1.2 进样器：5ì L、10ì L 微量进样器。

3.2 色谱柱

3.2.1 色谱柱类型及特征：硬质玻璃填充柱，长 1~2m，内径 4mm。

3.2.2 载体

3.2.2.1 名称：Chromosorb W AW DMCS。

3.2.2.2 粒度：80~100 目。

3.2.3 固定液：

3.2.3.1 名称及化学性质：丁二酸二乙二醇酯(DEGS)，最高使用温度 200℃，或聚乙二醇 2 万(PEG-20M)，最高使用温度 250℃。

3.2.3.2 液相载荷量：DEGS 为 5%；PEG—20M 为 5%。

3.2.3.3 固定相制作：根据担体的重量称取一定量固体液，溶解在规定的溶剂中。待全部溶解后倒入担体，使担体刚好浸没在溶液中。让溶剂均匀挥发，待溶剂全部挥发后，即完全涂渍。

3.2.4 色谱柱的填充方法：用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱一端。接缓冲瓶和真空泵。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。在填装固定相的同时开启真空泵，并轻轻敲击色谱柱，使固定液填充紧密，均匀。填装完毕后，用硅烷化玻璃棉塞住色谱柱另一端。

3.2.5 色谱柱效能下降的处理：见附录 B。

3.3 检测器：电子捕获检测器，用 ^{63}Ni 放射源。

3.4 记录仪：与仪器相匹配的记录仪。

3.5 数据处理系统：与仪器相匹配的积分仪。

3.6 试样预处理时使用的设备和器材。

3.6.1 巯基纱布旋转富集装置：将巯基纱布挂在塑料框架上。框架通过轴承由微型直流电机带动旋转。纱布框架悬在容积为 1L 的圆桶型塑料容器中。六个塑料容器为一组。将上述三部分组装起来，构成一个便携式现场富集装置。见图 1。

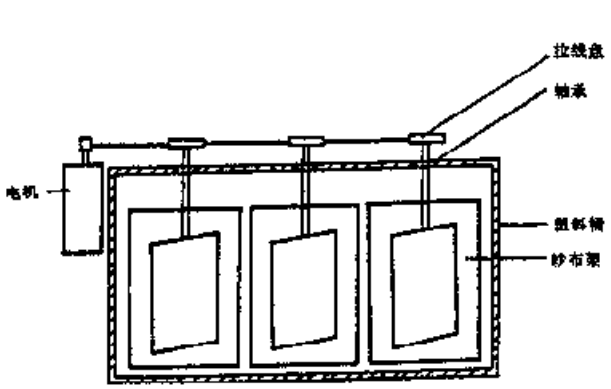


图 1　富集装置示意图

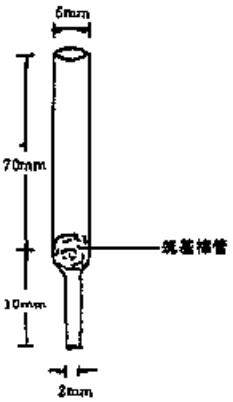


图 2　疏基棉管

3.6.2 **疏基棉管(第二次富集用)吸附装置**

3.6.2.1 **疏基棉管：长** 80mm、**内径** 4mm，**上端平口下端稍拉细些的玻璃管。见图** 2。**内装疏基棉** 0.04~0.05g。

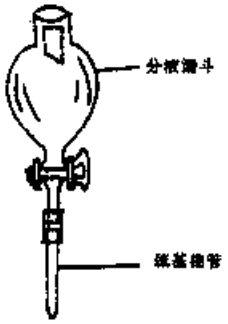


图 3　疏基棉管吸附装置



图 4　微型萃取管

3.6.2.2 **疏基棉管吸附装置：由** 60mL **分液漏斗和疏基棉管**(3.6.2.1)**连接组成。见图** 3。

3.6.2.3 **微型萃取管：用** 10mL **容量瓶从腰部下端熔断封闭，在其中间稍拉细些即成。见图** 4。

3.6.2.4 **玻璃器材及其它**

a　60mL **分液漏斗**。

b　100mL **刻度烧杯**。

c　5mL **医用玻璃注射器**。

d　**乳钵：直径** 8cm。

e　**采样桶：** 10L **聚乙烯塑料桶**。

f　25mL **具塞比色管**。

g　10mL **具塞刻度离心管**。

h　2mL **具塞玻璃试管**。

i　500mL **烧杯**。

4　试样制备

4.1 **样品名称：地面水、生活饮用水、生活污水、工业废水、沉积物和鱼及人发和人尿。**

4.2 **样品的采集和保存**

4.2.1 **水样：用聚乙烯塑料桶采集水样。每升水样加硫酸铜溶液**(2.2.12)1mL。**水样用盐酸、盐酸溶液**(2.2.10)**和氢氧化钠溶液**(2.2.11)**调** pH=3。**水样需尽快预处理。水样于** 4℃ **且** pH=3 **条**

件下可保存 12h。
4.2.2 沉积物：按照沉积物采样技术规范进行。样品于避光处自然风干，过 80 目筛。样品采集后如不能及时处理，须将样品装入容器内冷藏保存。
4.2.3 鱼样：按生物样品采样技术规范进行。取鱼背部肌肉，用定性滤纸吸去鱼肉表层水分，称取样品和进行样品前处理。样品也可以放在冰箱中冰箱中于-20℃ 冷冻保存。保存时间以不超过一个月为宜。
4.2.4 人发样：从枕部后发际采集头发(婴儿采集全发)2~3g，用中性洗发剂洗涤干净，用蒸馏水洗涤 3 次。在室温下自然干燥后，剪碎至 1~2mm 小段，装瓶于避光处贮存备用。
4.2.5 人尿样：尿样采集后加盐酸调 pH<3，以 12 小时内分析为宜。
4.3 试样的预处理
4.3.1 水样预处理
4.3.1.1 巯基纱布富集：将水样倒入巯基纱布富集装置(3.6.1)的各容器中，巯基纱布浸在水样中。启动电机，以 10rpm 速度富集 30min。取下巯基纱布，并用少量蒸馏水冲洗。
4.3.1.2 洗脱：将上述巯基纱布(一般为 6 片)塞入 60mL 分液漏斗中，加 15mL 盐酸溶液（2.2.10），浸泡约 5min。打开活塞，收集洗脱液于 100mL 烧杯中，用洗耳球吹净残存盐酸溶液。用盐酸溶液(2.2.10)和氢氧化钠溶液(2.2.11)调节洗脱液至 pH=3。
4.3.1.3 巯基棉的第二次吸附：将上述洗脱液倾入巯基棉管吸附装置(3.6.2.2)里。打开分液漏斗活塞，调节流出液流速为 4~5mL/min。流毕，用洗耳球吹出巯基棉上的残存溶液。
4.3.1.4 萃取：将巯基棉管置于微型萃取管(3.6.2.3)管中。分二次加盐酸溶液(2.2.10)，每次 0.4mL，将吸附到巯基棉上的甲基汞洗脱到微型萃取管中。用洗耳球吹出最后一滴洗脱液。然后向微型萃取管中准确加入 0.4mL 苯。充分振荡萃取 5min。静止分层后，用 5mL 医用注射器向微型萃取管底部缓缓注入蒸馏水，使苯相上升至萃取管的细口部位。
4.3.3 沉积物试样预处理
4.4.3.1 浸泡：取 2.0g 样品放入 100mL 刻度烧杯中。缓慢倒入盐酸溶液(2.2.10)。边加边搅拌至不产生汽泡为止，加入体积约为 40~60mL。再加 1mL 硫酸铜溶液(2.2.12)，搅拌 2min，静置提取 10min 左右。倾入巯基纱布富集装置(3.6.1)的容器中，加 500mL 蒸馏水。用盐酸溶液(2.2.11)和氢氧化钠溶液(2.2.10)调 pH=3。以下操作按(4.3.1.1)步骤进行。
4.3.4 尿样预处理
4.3.4.1 浸提：取尿样 100mL 于 500 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸和 1 mL 硫酸铜溶液(2.2.12)搅拌均匀，静置 5 分钟。
4.3.4.2 富集：加蒸馏水 500 mL，用盐酸溶液(2.2.10)和氢氧经钠溶液(2.2.11)调 pH=3，倒入巯基纱布富集装置(3.6.1)中，启动电机，富集 30min。取下巯基纱布，并用少量蒸馏水冲洗。以下步骤按(4.3.1.2)进行。
4.3.5 鱼样预处理
4.3.5.1 浸提：称取 1.0~2.0g 鱼肉，放入乳钵中，加 2g 氯化钠进行研磨。加盐酸溶液(2.2.10) 2mL 继续研磨成糊状。倾入 25 mL 具塞比色管中。用 8.0 mL 盐酸分二次洗乳钵内壁，均倾入上述比色管中。振摇 10min 放置 1h。将提取液用滤纸(2.2.13)过滤到 10 mL 具塞刻度离心管中。用滴管调整溶液面至 5 mL 刻度处。
4.3.5.2 萃取：在上述离心管中加 2.0 mL 苯，振荡萃取 5min。静止分层。
4.3.5.3 消除乳化：在萃取过程中，一般均出现程度不同乳化。轻度乳化可采用离心办法去除乳化；对某些较严重的乳化现象，可采用离心、冷冻再离心的方法处理。
4.3.5.4 测定：抽取上述苯溶液，用于色谱分析。
4.3.6 人发样预处理
4.3.6.1 浸提：称取人发样 0.10~0.30g，放入 25 mL 具塞比色管中，加 7.0 mL 盐酸溶液(2.2.10) 充分振摇。浸提 4 h。然后将浸提液通过玻璃棉(2.2.13)过滤到 10 mL 具塞刻度离心管中，将液面刻度调至 5 mL 处。以下按(4.3.5.2)步骤进行。

5 测定条件

5.1 **仪器调整**

5.1.1 **温度**

5.1.1.1 **汽化室温度**：210℃

5.1.1.2 **色谱柱温度**：160℃

5.1.1.3 **检测器温度**：240℃(^{63}Ni **放射源**)**或** 210 ℃(^{3}H **放射源**)。

5.1.2 **载气**：60mL/min，**根据色谱柱阻力，调节柱前压。**

5.1.3 **记录仪**：**纸速** 5mm/min。

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 **标准样品制备**：**在线性范围内配制一系列氯化甲基汞标准溶液。**

5.2.2.2 **标准溶液的使用**

a **使用标准溶液测定时，进样后仅出苯峰和甲基汞峰，无其它干扰，由此可确定甲基汞峰的保留时间**(t_R)，**及检测器的线性范围。**

b **分析样品时，需使用标准产样品多次重复校准，使用次数视仪器稳定性而定，一般每测定三十个样品，需校准一次。**

5.2.2.3 **使用标准样品的条件**

a **标准样品进样体积应与被测试进样体积相同，标准样品的响应值与被测试试样的响应值接近。**

b **仪器稳定性判断：使用同一个标准样品连续进样两次**(**平行测定**)，**若两峰峰高**(**或峰面积**)**相对偏差**≤5%，**即认为仪器处于稳定状态。**

c **标准样品与被测试样必须同时进行分析，各被测试样峰高**(**峰面积**)**与单个标准样品峰高**(**峰面积**)**直接比较，求得试样甲基汞浓度。**

d **在实际分析工作中，应采用氯化甲基汞标准水溶液**(2.2.16.2)，**按照试样预处理步骤**(4.3)，**进行基体加标回收率测定，以减少系统误差。**

5.2.3 **校准数据的表示**

试样中组分按式(1)**校准：**

$$X_i = E_i \times A_i / A_E \quad \text{.....(1)}$$

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* **的峰高**(mm)**或峰面积**（cm^2）；

A_E**—标准试样中组分** *i* **的峰高**(mm)**或峰面积**（cm^2）。

5.3 **试验**

5.3.1 **进样**

5.3.1.1 **进样方式**：**使用微量进样器**(3.1.2)**进样。**

5.3.1.2 **进样量**： 5ì L。**微量进样器用苯清洗数次后，再用待分析的试样萃取液**（**苯相**）**冲洗** 2 **次。然后缓慢抽取萃取液至针筒中，排除气泡及多余萃取液，保留** 5ì L **体积**(**或所需体积**)，**将注射器中样品快速注入色谱仪中。随后，立即拨出注射器。**

5.4 **色谱图的考察**

5.4.1 **标准色谱图**(**见图** 5)

5.4.2 **定性分析**

5.4.2.1 **出峰次序**：**溶剂苯峰、氯化甲基汞峰。**

5.4.2.2 **根据标准色谱图给出的甲基汞峰保留值确定待测试样中甲基汞组分。**

5.4.2.3 **为检验可能存在的干扰峰，也可用极性不同的另一根色谱柱进行分析。**

5.4.2.4 **可用硫酸银溶液**(2.2.17)**与萃取液苯一起振荡，以萃取液中甲基汞峰消失来定性。**

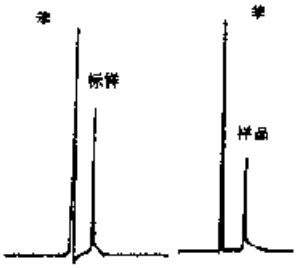


图 5 标准色谱图 （固定液：5%DEGS；柱温度：160℃；检测器温度：160℃；载气流速：60mL/min）

5.4.3 **色谱峰的测量**

5.4.3.1 **通过色谱峰两侧的拐点所在的切线与基线相交，两点间的线段叫色谱峰宽度(峰宽)。从峰高最大值对时间轴作垂线，对应的时间即为保留时间。色谱峰的最高点与基线间的距离为峰高。**

5.4.3.2 **积分仪自动给出峰面积。**

5.4.4 **计算：**

$$C = \frac{m \cdot H_1 \cdot V_1}{H_2 \cdot V_2 \cdot V_3(W) \cdot K} \text{..... ....(2)}$$

式中：C**—试样中甲基汞浓度(水和尿为** ìg/L，**沉积物，鱼和人发为** mg/kg)

m**—标准样品甲基汞的质量，**ng；

H_1**—样品峰高** mm **或峰面积；** mm^2；

V_1**—萃取液总体积，**ìL；

H_2**—标准样品峰高** mm **或峰面积；** mm^2；

V_2**—萃取液进样体积；**ìL；

V_3**（或** W**）—样品总体积（**mL**）或质量** W**（**g**）；**

K**—巯基纱布(或巯基棉)回收率。**

6 结果的表示

6.1 **定性结果**

根据标准色谱图甲基汞的保留时间确定被测试样品中的甲基汞组分。

6.2 **定量结果**

根据计算公式计算出甲基汞的含量，结果以两位用效数字表示。

7 精密度及准确度

由六个实验室分析统一样品，其精密度和准确度列于表 1。

检测限：当气相色谱仪设在灵敏度最大时，以噪音的 2 **倍作为仪器对甲基汞的检测限。本方法要求仪器的灵敏度不低于** 10^{-12} **克。**

8 参考文献

GB/T 17132-1997。

表 1

样品		样品浓度	精密度		准确度
			标准偏差		加标回收率平均值
			重复性	再现性	%
水	A	0.94×10^{-3}ì g/L	5.78×10^{-2}	5.35×10^{-2}	90.0
	B	4.74×10^{-3}ì g/L	1.23×10^{-2}	1.36×10^{-2}	
沉积物	A	0.147ì g/kg	5.39×10^{-3}	5.69×10^{-3}	87.8
	B	0.236ì g/kg	5.20×10^{-3}	5.20×10^{-3}	
鱼	A	0.153mg/kg	3.42×10^{-3}	6.02×10^{-3}	104.5
	B	0.243mg/kg	5.01×10^{-3}	1.29×10^{-3}	
人发	A	1.75mg/kg	4.74×10^{-2}	4.77×10^{-2}	94.4
	B	8.07mg/kg	0.22	0.27	
人尿		0.59ì g/L	1.29×10^{-2}	1.36×10^{-2}	94.8

附录 A 巯基纱布或巯基回收率的测定

取氯化甲基汞标准水溶液(2.2.16.2)1.0mL，加入 1L 蒸馏水(2.2.9)中，以下巯基纱布按 4.3.1.1 步骤，巯基棉按 4.3.1.2 步骤分别处理，分别与 1.0mL 氯化甲基汞标准水溶液的苯萃取液比较，计算巯基纱布或巯基棉的回收率。回收率不低于 80%，方可使用。

附录 B 二氯化汞柱处理液的使用

当色谱峰出现拖尾及甲基汞组分的保留时间出现较大变化时，考虑与色谱柱效能下降有关。遇此情况，注 10ì L 二氯化汞苯溶液(2.2.18)2h 后，可继续测定。也可在完成当天测定后，注入柱处理液，保持柱温过夜，次日柱效可恢复正常。

HZHJSZ0098 **水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0098

水质—硫化物的测定—亚甲基蓝分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本方法适用于地面水、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。

主要干扰物为 SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、SCN^-、NO_2^-、NO_3^-、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、$S_2O_3^{2-}$ 240mg/L、SCN^- 400mg/L、NO_2^- 65mg/L、NO_3^- 200mg/L、I^- 400 mg/L、CN^- 5mg/L、Cu^{2+} 2mg/L、Pb^{2+} 25mg/L 和 Hg^{2+} 4mg/L。

2 定义

本方法采用下列定义。

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 665 nm 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，通过氮气至饱和(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）：ñ=1.84g/mL。

4.4 磷酸（H_3PO_4）：ñ=1.69g/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 [$NH_2C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$] 于 200 mL 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 [$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] 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($C_6H_8O_6$)、0.1g 二乙胺四乙酸二钠（EDTA）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($ZnAc_2 \cdot 2H_2O$)和 12.5g 乙酸钠(NaAc $\cdot 3H_2O$)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（$1/2I_2$）= 0.10mol/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 mol/L：准确称取 4.9030g 重铬酸钾，优级纯，经 110℃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（$Na_2S_2O_3$）=0.1mol/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，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 碘化钾和水，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(mol/L)按式(1)计算：

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{0.1000\times 15.00}{V_1-V_2} \text{..... ....(1)}$$

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：

$$\text{硫化物（}mg/mL\text{）}=\frac{(V_0-V_1)\times c_{Na_2S_2O_3}\times 16.03}{10.00} \text{..... ....（2）}$$

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；

$c_{Na2S2O3}$—硫化硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

16.03—硫化物的摩尔质量。

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 pH=10~12 后，取约 400 mL 水中 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 pH=10~12 的水稀稀至标线，充分摇匀，使之成均匀含硫离子(S^{2-})浓度为 10.00ì 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—吹入—吸收装置：装置的尺寸见图 1。

5.2 氮气流量计：测量范围 0~500mL/min。

5.3 分光光度计。

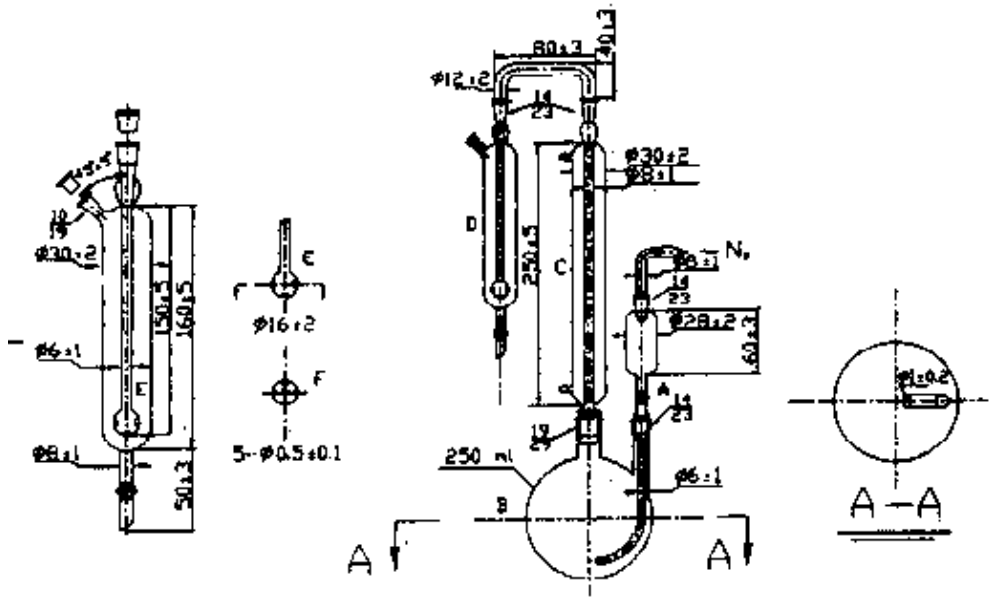


图 1　酸化—吹—吸收装置

5.4 **碘量瓶**：250mL。

5.5 **容量瓶**：100 mL、250mL、500 mL、1000 mL。

5.6 **具塞比色管**：100 mL。

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暴气，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**

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　操作步骤

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** 0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00，6.00 **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** 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(ì g)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，通过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，加水至总体体积 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 的速度连接吹气 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

以水代替试验，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：

$$c = m/V \quad \text{.....(3)}$$

式中：m—由校准曲线上查得的试料中含硫化物量，ìg；

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 0.148、0.300、0.436、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下表。

样品序号	实验室数目	删除实验室数目	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	再现测定标准偏差 %	准确度（相对误差） mg/L
1	10	0	0.148	0.1634	0.0097	2.14	0.0515	11.26	10.46
2	10	2	0.436	0.4667	0.0072	0.56	0.0673	5.14	7.04
3	10	0	0.300	0.3128	0.0199	2.27	0.0653	7.45	4.27
4	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%。

10 参考文献

GB/T 16489-1996。

HZHJSZ0099 **水质 硫化物的测定 直接显色分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0099

水质—硫化物的测定—直接显色分光光度法

1 范围

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等中的溶解性的 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。

当取样体积为 250mL，用 5.0mL "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

本方法是利用硫化物在常温、负压、低酸度下转化生成的气态硫化氢，被"硫化氢吸收显色剂"完全吸收的同时，发生显色反应。生成一种较稳定而清亮的黄棕色溶液，在 400nm 处有最大吸收特性，进行分光光度测定。

3 试剂

本方法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=1.5mol/L。

3.2 硫酸溶液：c（H_2SO_4）=9mol/L。

3.3 硫酸溶液：c（H_2SO_4）=3mol/L。

3.4 硝酸溶液：c（HNO_4）=7.5mol/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 硫标准稀释稳定剂

3.8 硫化氢吸收显色剂：放置阴凉避光处，使用前上、下充分振荡 3~5 次。

3.9 乙酸锌溶液：c[Zn（$C_2H_3O_2$）$_2$ · $2H_2O$]=1mol/L。称取 220 g 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（1/2I_2）=0.05mol/L，称取 6.400g 碘于 250 mL 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 重铬酸钾溶液：c（1/6$K_2Cr_2O_7$）=0.0500mol/L。准确称取经 105~110℃ 烘干 2 小时，冷却至室温的重铬酸钾 2.4530g 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.13 硫代硫酸钠标准溶液：c($Na_2S_2O_3$)=0.05mol/L。称取 12.40g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$ · $5H_2O$)溶于新煮沸 3~5 分钟后，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 5~7 天后标定其准确浓度。

标定方法：于 250mL 碘量瓶中，加入 1g 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 5 分钟。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下式计算：

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{0.0500\times10.00}{V_1-V_2}$$

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，用直径 9cm 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 5 分钟。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下式计算：

$$\text{硫化物}\left(S^{2-},mg/L\right)=\frac{\left(V_0-V_1\right)\times c_{Na_2S_2O_3}\times 16.03}{10.00}$$

式中：V_0、V_1 分别为滴定硫化钠标准溶液及空白溶液时，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—1/2S^{2-}摩尔质量（g/moL）。

3.15 硫化物标准使用液：准确吸取(准确至 ± 0.05mL)一定量标定后的硫化钠标准贮备液，放入已盛有约 150mL“硫标准稀释稳定剂”(3.7)的 200mL 容量瓶内，边加入边振荡，最后用“硫标准稀释稳定剂”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浓度应为 10.0ì gS^{2-}/mL，使用前上、下振摇 3~5 次，用完后放回 1~15℃冰箱内保存，可稳定 3~4 年不变。

4 仪器及材料

4.1 分光光度计，1cm 比色皿。

4.2 大气采样器(流量为 0.2~2.0L/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 15~20mL)

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($C_5H_{10}S_2NAg$)溶于 100mL 乙酸(36%)中为 A 溶液，另取 10g 乙酸铅溶于 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 分钟后取出，于阴凉处晾干备用。

c. 取长度为 50~55mm，内径约为 6mm 的玻璃管，将处理后的脱脂棉均匀填塞管内，棉柱长约为 40mm，棉重约 0.09 ± 0.01g。

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 24 小时内测定，分取水样测定时，应将水样摇匀，尽量减少误差。

6 操作步骤

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 4mg 吡啶（99.0%）、乙醇（99.7%）、甲醛（99.7%）、苯(99.8%)、乙醚（99.5%）、乙酸乙酯（99.0%）、丙酮（99.5%）。20000mg 以下的氯根（Cl—）、400mg 硫脲（H_2NCSNH_2）、SO_3^{2-}、F—、Br—，200mgCNS—、$S_2O_5^{2-}$、NO_3—、I—，120mg$S_2O_3^{2-}$、50mgWO_4^{2-}、20mgMoO_4^{2-}、Cr^{3+}、Mn^{2+}、15mgPb^{2+}、1.5mgHg^{2+}、，

1mgCu^{2+}、0.1mgMnO_4^-、$Cr_2O_7^{2-}$。

6.1.2 **在本标准方法测定条件下，空气中氧不干扰测定。**100mgNO_2，10mgSO_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。**

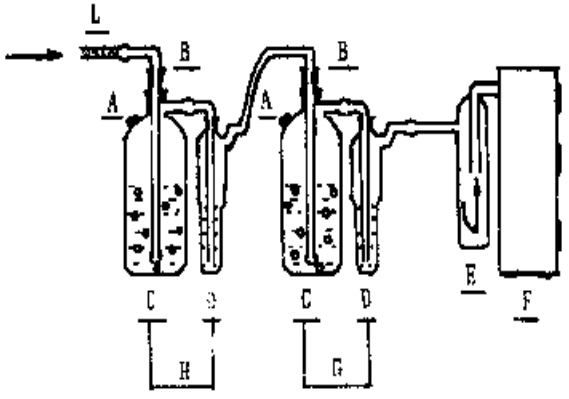
当气体分离管内棉柱变成灰黑色时，则需更换棉柱。

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** 5 mL **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，起动流量一般控制在** 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，如下图所示。**



硫化氢反应——吸收装置

图中：A—加样品；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

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**(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：**0，0.50，1.00，1.50，2.00，3.00，4.00mL（10.0ì 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** 15 **分钟后，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+a**，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** 0.1mg/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** 250 mL **水样时，用去离子水补充至** 250 mL，**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 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 1~2 mL 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 15 分钟后，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 5~10 分钟，再用去离子水冲洗 3~4 次，晾干备用。

7 结果计算

$$c = m/V$$

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（ì g）；

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 5 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%。

9 参考文献

GB/T 17133-1997。

HZHJSZ00100 **水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法**

HZ-HJ-SZ-0100

水质—铝的测定—间接火焰原子吸收法

铝是自然界中的常量元素，正常人每天摄入量为10~100mg，**由于铝的盐类不易被肠壁吸收，所以在人体内含量不高。铝的毒性不大，过去曾列为无毒的微量元素并能拮抗铅的毒害作用。后经研究表明，过量摄入铝能干扰磷的代谢，对胃蛋白酶的活性有抑制作用，且对中枢神经有不良影响。因此，对洁净水中铝的含量世界卫生组织**（WHO）**的控制值为**0.2mg/L，**日本的目标值为**0.2mg/L，**美国环境保护局**（USEPA）**暂定为**0.05~0.2mg/L。

天然水中铝的含量变化幅度较大，一般为每升几毫克到零点几毫克范围。冶金工业、石油加工、造纸、罐头和耐火材料、木材加工、防腐剂生产、纺织等工业排放废水中都含较高量的铝、氯化铝、硝酸铝、乙酸铝，毒性较大。当铝含量不高时可促进作物生长和增加其中维生素C**的含量。当大量铝化合物随污水进入水体时，可使水体自净作用减慢。例如，硝酸铝浓度达到**1.0mg/L**时，水生生物繁殖会受到抑制。硫酸铝达到**150mg/L**时，水体自净作用受到抑制。**

1 范围

本方法的最低检出浓度为0.1mg/L，**测定范围为**0.1~0.8mg/L，**可用于地表水、地下水、饮用水及较清洁废水中铝的测定。**

K^+、Na^+ (**各**10 mg)，Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}(**各**200ì g), Cr^{3+}(125ì g), Zn^{2+}、Mo^{6+}(**各**50ì g)，PO_4^{3-}、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}（**各**1mg）**不干扰**20ì gAl^{3+}**的测定。**

Cr^{6+} **超过**125ì g**稍有干扰，**Cu^{2+}、Ni^{2+}**干扰严重，但在加入**Cu（II）-EDTA**前，先加入**PAN，**则**50ì g Cu^{2+}**及**50ì g Ni^{2+}**无干扰。**Fe^{3+}**干扰严重，加入抗坏血酸可使**Fe^{3+}**还原为**Fe^{2+}**，从而消除干扰，**F^-**与**Al^{3+}**形成很稳定的络合物，加入硼酸可消除其干扰。**

2 原理

在pH4.0~5.0**的乙酸－乙酸钠缓冲介质中及在**PAN**存在的条件下，**Al^{3+}**与**Cu（II）-EDTA**发生在定量交换，反应式如下：**

Cu（II）-EDTA＋PAN＋Al^{3+}→Cu（II）-PAN＋Al（III）-EDTA

生成物Cu（II）-PAN**可被氯仿萃取，用空气－乙炔测定水相中剩余的铜，从而间接测定铝的含量。**

3 试剂

3.1 **铝标准贮备液：准确称取**$KAI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$（AR）1.759g，**用**0.5％H_2SO_4**溶液溶解，并定容至**100mL，**此液含铝**1.000 mg/mL。

3.2 **铝标准使用液：临用前，用**0.05%H_2SO**溶液将铝标准贮备液逐级稀释，使成为含铝**10μg/mL**的标准使用液。**

3.3 0.01mol/L**乙二胺四乙酸**（EDTA）**溶液：称取乙二胺四乙酸二钠**0.372 g，**溶于**100 mL**水中（使用时稀释**10**倍）。**

3.4 0.1mg/mL**铜熔液，称取**$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 0.039g，**溶于**100 mL**水中**.

3.5 1－（2－吡啶偶氮）－2－萘酚（PAN）：0.1％**乙醇溶液。**

3.6 **乙酸－乙酸钠缓冲溶液，**pH4.5：**称取**$NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ 32g，**溶于适量水中，加入冰乙酸**24mL，**稀释至**500mL，**用**pH**计算加以校准。**

3.7 Cu（II）－EDTA**溶液，吸取**0.001mol/L EDTA**溶液**5mL**于**250mL**锥形瓶中，加乙酸－乙酸钠缓冲溶液**（pH4.5）5mL，0.1％PAN**乙醇溶液**5**滴，加热至**60~70℃，**用**0.1mg/mL**铜溶液滴定，至颜色由黄变紫红，过量三滴，待溶液冷至室温，用**20 mL**氯仿萃取，弃有机相。水相**

即为Cu（II）－EDTA溶液。

3.8　95%乙醇（A. R）。

3.9　三氯甲烷（A. R）。

3.10　0.1%百里香酚蓝20%的乙醇溶液。

3.11　硼酸溶液，20g/L。

3.12　抗坏血酸溶液（临用时现配），50g/L。

4　仪器及工作条件

4.1　原子吸收光光度计；

4.2　铜空心阴极灯；

4.3　工作条件。

按仪器使用说明书调节仪器至测定Cu的最佳工作状态。波长：324.8nm，火焰种类：空气－乙炔，贫燃焰（蓝色）。

5　操作步骤

5.1　试样的预处理

取水样100mL于250mL烧杯中，加入HNO_3 5mL，置于电热板上消煮，待溶液约剩10mL时，加入2%硼酸溶液5mL，继续消煮，蒸至近干。取下稍冷，加入5%抗坏血酸10mL，转至100mL容量瓶中，用水定容。

5.2　试液的制备

准确移取试样0.5~30mL（使Al^{3+}≤50μg）于50mL比色管中，加入1滴百里香酚蓝指示剂，用1＋1氨水调至刚刚变黄，然后依次加入pH4.5的HA_C－NaA_C缓冲溶液5mL，95%乙醇6mL，0.1%PAN溶液1mL，摇匀，准确加入Cu（II）－EDTA溶液5mL，用水定容至刻度，摇匀。在约80℃水溶中加热10min，冷却至室温，用10mL氯仿萃取1min，静置分层。

5.3　试液的测定

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态，测定水相中铜的吸光度。

5.4　校准曲线的绘制

于7支50mL比色管中，加入铝标准使用液0，0.5、1.0、2.0、3.0、4.0mL，以下操作同试液的制备。按试液的测定条件测其吸光度，并绘制铜的吸光度－铝的量（μg）曲线。

6　结果计算

$$c_{铝}（\mathrm{Al}，\mathrm{mg/L}）= \frac{m}{V}$$

式中：m—从校准曲线上查得样品中铝的微克数（μg）；

V—取样的体积（mL）。

7　精密度与准确度

6个实验室对含Al^{3+} 0.5mg/L的统一样品进行分析，结果为0.50mg/L，室内相对标准偏差为4.95%，室间相对标准偏差为4.95%。

注意事项：

（1）配制铝标准溶液前，应先将$KA1（SO_4）_2 \cdot 12H_2O$在玛瑙研体中研碎，平铺于培养皿中，在硅胶干燥器中放置3天，以除去湿存水，再进行称量。

（2）需挑选刻线和塞之间空间较大的比色管，以便于萃取。

（3）如水样含量低，在消解水样时，可将样品适当浓缩。

（4）消解到最后时，应当将酸尽量赶掉，否则在下一步调酸度时会因加入的氨水太多，体积增大，超出50mL刻度线。

8　参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 424~427，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00101 水质 砷的测定 氢化物发生 原子吸收分光光度法

HZ-HJ-SZ-0101

水质—砷的测定—氢化物发生－原子吸收分光光度法

1 范围

本方法适用于测定地下水，地面水和基体不复杂的废水样品中的痕量砷。适用浓度范围与仪器特性有关，本装置检出限为0.25ìg/L 。适用的浓度范围为1.0~12ìg/L。

本方法对砷的测定选择性好，灵敏度高。但反应过程中能产生液相和气相两大类干扰。液相干扰是指共存金属离子被硼氢化钾先还原成金属粉末吸附了砷化氢并与之沉淀。气相干扰主要是碲、铋和硒的氧化物对砷化氢的干扰。对于5μg/L砷的测定，100mg/L Cu^{2+}、Mn^{2+}、Sr^{2+}，20mg/L Fe^{3+}，0.04mg/L Co^{2+}，10mg/L Bi^{3+}无明显干扰。20mg/L Zn^{2+}，40mg/L Fe^{3+}，10mg/L Se^{4+}、0.02mg/L Cr^{6+}产生负干扰。20mg/L Pb^{2+}、Ca^{2+}、Ni^{2+}，Mg^{2+}，10mg/L Al^{3+}、V^{5+}，30mg/L Bi^{3+}，0.5mg/L Sb^{3+}和0.02mg/L Ge^{4+}是正干扰。加入碘化钾溶液可消除Zn^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Sb^{3+}、Ge^{4+}和Cr^{6+}的干扰。加入抗坏血酸溶液能消除Se^{4+} 和V^{5+}以外的上述离子的干扰。加入硫脲溶液几乎可消除全部离子的干扰。抗坏血酸和硫脲对砷有明显的增感效应，可考虑同时使用这三种试剂。

2 原理

硼氢化钾或硼氢化钠在酸性溶液中，产生新生态氢，将水样中无机砷还原成砷化氢气体，将其用N_2气载入石英管中，以电加热方式使石英管升温至900~1000℃。砷化氢在此温度下被分解形成砷原子蒸汽，对来自砷光源的特征电磁辐射产生吸收，将测得水样中砷的吸光值和标准吸光值进行比较，确定水样中砷的含量。

3 试剂

3.1 去离子水。

3.2 工业氮气。

3.3 盐酸、硝酸、高氯酸，均为优级纯。

3.4 砷标准贮备溶液：将三氧化二砷在硅胶上预先干燥至恒重，准确称取0.1320g，溶于2mL 20g/100mL氢氧化钠溶液中，用1+49盐酸溶液中和，然后再加2mL，移至100mL容量瓶中，摇匀。此溶液每毫升含1mL砷。

3.5 砷标准使用溶液：吸取1.00mg/mL砷标准贮备溶液，逐级稀释成每毫升含1.0ìg砷。

3.6 硼酸氢化钾溶液，10g/L：称取1g硼氢化钾于100mL烧杯中，加入1~2粒固体氢氧化钠，加入100 mL水溶解，过滤。

3.7 30g/L碘化钾－10g/L坏血酸和硫脲混合溶液：称取3g碘化钾，1g抗坏血酸和1g硫脲，溶于100mL水中，摇匀。

4 仪器

4.1 单光束原子吸收分光光度计；

4.2 台式自动平衡记录仪；

4.3 砷原子光谱灯；

4.4 氢化物以生装置，见图1。石英管Φ8×160mm，电热丝功率600W。

5 操作步骤

5.1 样品预处理

5.1.1 清洁的水样取25mL置于50mL容量瓶中，加入盐酸（1＋1）8mL，3％碘化钾－1％抗坏血酸和硫脲混合溶液1mL，摇匀，放置30min测定。同时配制空白溶液。

5.1.2 废水取适当体积（视砷含量而定），于50mL烧杯中，加入硝酸5mL，高氯酸0.5mL，加热消化并蒸至冒白烟，冷却，加入盐酸（1＋1）8mL煮沸，冷却，加入3％碘化钾－1％抗坏血酸和硫脲混合溶液1mL，移入50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，放置30min测定。

同时配制空白溶液。

5.2 校准曲线溶液配制

吸取1ì g/mL砷标准使用溶液0、0.1、0.2、0.3、0.4和0.5mL，分别置于6只50 mL容量瓶中，各加入盐酸（1＋1）8mL，3％碘化钾－1％抗坏血酸和硫脲混合溶液1mL，用水稀释至刻度，摇匀，放置30min测定。绘制砷校准曲线。此校准曲线浓度分别为0、2.0、4.0、6.0、8.0和10.0ì g/mL。

5.3 水样测定

5.3.1 砷的仪器工作条件，表1列出的仪器操作参数仅供参考。

表1 工作条件

波长（nm）	灯电流(mA)	狭缝带宽（nm）	石英管温度（℃）	氮气流量（L/min）	记录仪（mV）
193.7	10	0.9	950	0.5	5

5.3.2 仪器操作：按表1工作条件调好仪器，预热30min，将空白溶液，校准曲线系列溶液和预处理过的水样分别经定量杯加入2mL于氢化物发生器中，用定量加液器迅速加入1％硼氢化钾溶液1.5mL，测定砷的吸收峰值，然后排出废液。完成一个样品测定后，应用水冲洗氢化物发生器二次，再进行下一个样品测定。

6 结果计算

$$c_{砷}（\mathrm{As}，\mathrm{mg/L}）=\frac{m}{V}\times10^{-3}$$

式中，m—由校准曲线上查得砷的量（ng）；

V—测定水样的体积（mL）。

7 精密度与准确度

对砷浓度为 5ng/mL的水样连续测定11次，相对标准偏差不大于8％。向水样加入砷，浓度为1.0、2.0、3.0、5.0ng/mL的回收率在92％~100％之间。

注意事项：

（1）三氧化二砷为剧毒药品，用时要注意安全。

（2）砷化氢为剧毒气体，故管道不能漏气，并要在排风设备下操作，湿度达到300℃时砷化氢便开始分解，其毒性相应减小。

（3）氮载气流量不应过大，过大会导致水样冲进高温石英管，使其炸裂。

（4）水样酸度不能太低或太高。如酸度太低形成砷化氢不完全，而太高则会产生过多氢气在高温下着火，引起严重分子吸收，干扰砷的测定。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 427~429，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00102 水质 钡的测定 铬酸盐间接分光光度法

HZ-HJ-SZ-0102

水质—钡的测定—铬酸盐间接分光光度法

1 范围

用10mm比色皿，本方法最低检出浓度为0.06mg/L钡，测定上限浓度为3.0mg/L。本方法可测定水和废水中的钡。

本方法对于钡的测定有较好的选择性，但铅离子有正干扰，在溶液中加入EDTA-Ca可消除其干扰。

2 原理

钡离子在铬酸盐的中性或氨性溶液中生成铬酸钡沉淀，该沉淀不溶于醋酸，而溶于稀无机酸，以此特点将沉淀分离出来，用稀的无机酸溶解，将释放出的铬酸根离子，用二苯碳酰二肼测铬的方法，间接测定钡离子。

3 试剂

3.1 钡标准溶液：称取氯化钡（$BaCl_2 \cdot 2H_2O$）0.1779g置于50mL烧杯中，加少量水，搅拌溶解后加1mol/L 盐酸5mL，转移至100mL 容量瓶中，加水至标线并混匀。此标准溶液每毫升含1.00mg钡。

取上述溶液稀释成每毫升含10.0μg钡的标准使用液，临用时现配。

3.2 铬酸钾溶液，10g/L。

3.3 醋酸铵缓冲溶液：称取77g醋酸铵（NH_4Ac），溶于500mL 水中（pH约为7）。

3.4 乙醇（95%或无水）。

3.5 5g/L二苯碳酰二肼（又名二苯氨基脲）溶液：用丙酮配制，色变深后不能使用。

3.6 0.5mol/L盐酸。

3.7 EDTA-Ca 溶液：称取0.62gEDTA-Na_2和0.72g$CaCl_2$，溶解于50mL 水中，并用(1+1)氨水调pH值为中性。

4 仪器

4.1 分光光度计，10mm比色皿。

4.2 抽滤装置，滤膜（直径25mm，孔径0.45μm）。

5 操作步骤

5.1 样品的预处理

5.1.1 一般较清洁水样可直接取样测定。

5.1.2 若含有大量悬浮物，可先离心澄清后过0.45μm微孔滤膜。

5.1.3 对于含还原性物质（如S^{2-}，Fe^{2+}）和有机污染严重的水样，应采用硝酸消解。每100mL水样加5.0mL浓硝酸，置于电热板上在近沸状态下将样品蒸至近干。如溶液仍有色，再加入5.0mL硝酸，重复上述操作，至溶液清澈。用水稀释至10mL左右，用氢氧化铵中和至中性，定容后供测定。

5.2 样品的测定

取1－10mL水样（含不超过30μg）于25mL比色管中，用 (1+1) 氨水调至中性，加1% (m/V) 铬酸钾溶液0.5mL，摇匀后加入醋酸铵缓冲溶液(pH7)2.0mL，乙醇10.0mL，用水稀至刻度，摇匀。至冷水中放置半小时左右，用孔径0.45μm滤膜抽滤。用 40% (V/V) 的乙醇溶液洗比色管及滤瓶（将沉淀全洗入滤器中）数次，弃去滤液，用0.5mol/L盐酸溶液4.0mL分两次（每次2mL）溶解沉淀，直接抽滤于 10.0mL比色管中（慢抽，使沉淀充分溶解）。再用少量水洗3~5次滤器，其总体积不得超过9.0mL。取出 10mL比色皿，加 0.5% (m/V)二苯碳酰二肼溶液1.0mL，加水定容，摇匀。放置10min，用10mm比色皿，以试剂空白为参比，于545nm处测定吸光度。并作空白校正，从校准曲线上查得钡量。

5.3 **校准曲线的绘制**

分别吸取0，0.50，1.00，1.50，2.00，3.00mL**钡标准使用液于**25mL**比色管中，以下按样品测定步骤操作。**

6 结果计算

$$c_{钡}（\mathrm{Ba, mg/L}）= \frac{m}{V}$$

式中：*m*—**从校准曲线查得钡量**（ì g）；

V—**用于测定的水样体积**（mL）。

7 精密度和准确度

6**个实验室测定钡含量为**4.60mg/L**的统一样品，得室内相对标准偏差为**2.14%；**室间相对标准偏差为**6.65%；**相对误差为－**0.65%；**加标回收率为**105.6±3.1%。

对钡含量为0.063~2981mg/L**的河水、井水及七种废水的测定表明，相对标准偏差为**1.6%~8.8%，**加标回收率为**90%~109.7%。

注意事项

（1）**氯化钡为有害物质，小心使用，注意安全。**

（2）**酸化样品切不可用硫酸。**

（3）**过滤分离沉淀时，沉淀不得损失。**

（4）**沉淀中过剩的**CrO_4^{2-}**必须洗净，否则测试结果偏高。**

（5）**显色剂溶液贮于棕色瓶中，于冰箱中可存放一周。**

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 430~432，**中国环境科学出版社，北京，**1997。

HZHJSZ00103 **水质 钴的测定 分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0103

水质—钴的测定—5－Cl－PADAB分光光度法

钴是人体和植物所必须的微量元素之一，在人体内钴主要通过形成维生素B_{12}**发挥生物学作用及生理功能。此外钴对铁的代谢、血红蛋白合成、细胞发育等均有重要生理功能。**

天然水中钴含量很低，浓度多数为每升0.01~1ì g，**这样的浓度对人、动植物不会产生毒害作用。**

有色金属冶炼厂和加工厂等企业的废水中常含高浓度的钴，例如铅锌加工厂废水钴的浓度可达0.5~1.0mg/L。**制备次氯酸盐的工厂废水钴浓度可达**1.3mg/L。**水中钴的浓度为**0.1~0.27mg/L **时，对西红柿等植物产生毒害作用，硫酸钴浓度为**2mg/L**可使农作物生长减缓，甚至枯萎。钴对人体的毒害作用报导不多，水中含钴超过一定量会对水的色、嗅、味等性状产生影响，并有中毒和致癌作用，含**7.0~15.0mh/L**导致鱼类死亡。钴对水体自净作用的致害作用浓度为**0.9mg/L。

1 范围

不经预富集，本方法检测限为0.02mg/L，**测定上限为** 0.16mg/L。**经预富集后方法检测限可降低至**0.002mg/L。**本方法可测定河水、湖水中的钴，也可测定钢厂、冶炼厂、电镀厂、电热厂、汽车制造厂等排放废水中的钴。**

不经预富集处理，碱金属及碱土金属不干扰测定，其余金属离子也大都不干扰测定，仅Fe^{3+} **（大于**0.006mg），Cr^{3+}（**大于**0.001mg）**产生正干扰，当超过允许量时，**Fe^{3+}**的干扰可在**pH5-6**时加入适量焦磷酸钠溶液（至乙酸铁棕色消失后，再加入**2.5mL）**来掩蔽。**Cr^{3+} **可通过**HNO_3-HCl-$HClO_4$ **消解氧化挥发除去。大量**Fe^{2+}、Cr^{6+} **存在会产生负干扰，也可用**HNO_3-HCl-$HClO_4$**消解、氧化、掩蔽和挥发分别除去。硫酸根、氯离子、磷酸根、酒石酸根、硝酸根、过氯酸根、溴离子等不干扰测定。柠檬酸根使钴显色不完全。**

若用巯基棉进行预富集，加入适量酒石酸盐可以防止锰、铁在pH9**时水解形成胶体，其余金属离子都可分离除去，不产生干扰。柠檬酸、半胱氨酸等有机络合剂不影响**Co^{2+} **的吸附。若用**Ambrelite XAD-2 **型大孔网状树脂预富集，其干扰和消除方法与不经预富集处理相同。**

2 原理

在pH5-6**的乙酸－乙酸钠缓冲介质中，钴与**5－Cl－PADAB**反应生成红紫色络合物（在加热条件反应更迅速）。该络合物的吸收波长为**530nm **和**570nm，**试剂的吸收波长为**440nm，**对比度**Äë**为**90**和**130nm。**本文采用测定长为**570nm，**由此计算出摩尔吸光系数为**1.03×10^5L/（mol•cm）**钴浓度介于**0.02~0.16mg/L **，服从比尔定律。**

当水中铁含量高时，用焦磷酸钠掩蔽。水中钴含量低于 0.02mg/L**时，用巯基棉或**Ambrelite XAD-2 **型大孔网状树脂预富集后，再进行显色测定，其灵敏度可提高**5－10**倍。**

3 试剂

3.1 5-Cl-PADAB**乙醇溶液，**1g/L：**称取**0.10g 4-[（5-**氯**-2-**吡啶**）偶氮**]-1，3-**二氨基苯（简称**5-Cl-PADAB）。**溶解于** 95%**的乙醇溶液中，并稀释至**100mL。**贮存于棕色瓶中。**

3.2 **乙酸－乙酸钠缓冲溶液：称取**21.0g**无水乙酸钠，溶解于少量水中，加入乙酸调节**pH **至**5-6，**用水稀释**1000mL。

3.3 **氯化铵－氨水缓冲溶液（**pH10）：**称取**20.0g **氯化铵（**NH_4Cl），**溶解于**100mL**浓氨水中，密塞，置冰箱中保存。**

3.4 **对硝基酚溶液，**2g/L：**称取**0.20g**对硝基酚，溶解于水，稀释**100mL。

3.5 **焦磷酸钠溶液，**50g/L：**称取**5.0g**焦磷酸钠，溶解于水，稀释**100mL。

3.6 （1+1）**盐酸溶液：量取分析纯盐酸**259mL，**用水稀释至**500mL。

3.7 **硫酸：分析纯。**

3.8 钴标准贮备液：称取35.15mg基准试剂三氧化二钴，加入2.5mL盐酸溶解，移入250mL容量瓶中，用水稀释至标线。该溶液每毫升含钴0.1000mg。

3.9 钴标准使用液：吸取10.00mL钴标准贮备液，移入500mL容量瓶中，用水稀释至标线，该溶液每毫升含钴2.0ì g。

3.10 巯基棉：于磨口瓶中依次加入分析纯巯基乙酸100mL、乙酐60mL、（36%）乙酸40mL、硫酸0.3mL，充分混合。冷却至室温后加入30g脱脂棉使其完全浸没，加盖，置于40℃烘箱中，2-4天后取出，抽滤，用蒸馏水洗至中性，在30℃下烘干。成品放入磨口瓶中，加盖避光低温贮存。存放期为三个月。

巯基棉也可按下列方法制备。

在小广口瓶中加入70mL巯基乙酸，0.4mL硫酸，摇匀，加入10g脱脂棉使其完全浸没，加盖，于室温下放置24h。以下步骤同上法。

3.11 Ambrelite XAD-2型大孔网状树脂（进口）：将XAD-2型树脂用甲醇浸泡24h（淹没树脂），然后过滤，用3mol/L盐酸溶液洗涤数次，再用氨水(pH10)冲洗数次，最后用蒸馏水洗至中性。取0.5g装柱。

4 仪器

4.1 分光光度计；

4.2 酸度计；

4.3 富集装置：见图1。该装置也可用25mL酸式滴定管或500mL分波漏斗代替。

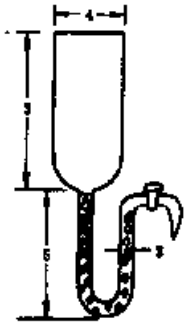


图1 富集装置示意图

1——柱长160㎜（放置巯基棉或树脂）；2——柱径10㎜；
3——储液器长120㎜；4——储液器直径80㎜

5 操作步骤

5.1 校准曲线的绘制

分别吸取每毫升含钴量为2.0ì g的标准使用液0、0.25、0.5、1.00、1.50、2.00mL于25mL 容量瓶中，依次加入5.0mLHAC-NaAc缓冲溶液，0.50mL5%焦磷酸钠溶液，1.0mL 5-Cl-PADAB溶液，用水稀释至10mL左右，摇匀，置于沸水浴上加热5min取下，冷却至室温后加入(1+1) HCI溶液10mL，用水稀释至标线，摇匀，用20mm比色皿于波长570nm处，以试剂空白溶液为参比，测定吸光度。

5.2 样品分析

5.2.1 清洁地面水：吸取水样2－10mL（视水样中钴离子含量而定），于25mL容量瓶中，以下步骤同校准曲线的绘制。若水样中含铁量高，应适当多加焦磷酸钠溶液，此种情况下制备校准曲线时焦磷酸钠溶液的用量应与测定水样相同。

5.2.2 对于含有机质较高的地面水和工业废水：吸取水样2-20mL(视水样中钴离子含量而定)

于100mL烧杯中，加入2mL硝酸，盖上表面皿，于电热板上加热煮沸1-5min，取下稍冷，加入1-2mL高氯酸(现有机质含量多少而定)，继续加热至冒浓白烟，并持续至溶液无黑色残渣透明为止。取下冷却后，转移至25mL容量瓶中，加入1-2滴对硝基酚指示剂，滴加20％氢氧化钠至溶液呈现黄色，以下步骤同校准曲线的绘制。

5.2.3 对于含钴量在0.02m/L以下的地面水或工业废水，按下列方法进行预富集。

①琉基棉法：分取水样500mL(视水样中钴离子含量而定)，加入10％酒石酸铵溶液2.5mL、20％硫代硫酸钠2.5mL，调节pH至8.5-9.5，加入pH10的氯化铵-氨水缓冲溶液10mL，以1-4mL/min的流速通过吸附装置富集。待水样流完后，用4mL 1mol/L盐酸以1-4mL/min的流速分2次进行洗脱，洗脱液用25mL容量瓶承接，向洗脱液中加入1-2滴对硝基酚，滴加20％氢氧化钠至溶液呈现黄色，以下步骤同校准曲线的绘制。

②Ambrelite XAD-2型树脂预富集：取水样500mL(视水样中钴离子含量而定)，调节pH至5-6，加入pH5-6的乙酸-乙酸钠缓冲溶液10mL，5-Cl-PADAB溶液l.5mL，在沸水浴上加热(或直接加热至近沸)5min。冷却后用20％NaOH溶液调节pH至10，以1-2mL/min的流速通过吸附装置富集，用95％的乙醇溶液10mL分两次洗脱，洗脱液用50mL烧杯承接。洗脱完毕，将其放在水浴或低温电热板上，蒸发至5mL左右，取下冷却。加入(1十1)HCl溶液10mL，转移至25mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。以下步骤同校准曲线绘制。若钴含量更低时，可改用10mL容量瓶或比色管显色。在显色时，各种试剂用量应按比例减小。制备校准曲线的条件亦应与样品测定条件相同。

若水样中含有机质或其它杂质以及悬浮物等，应事先进行消解或过滤，再进行预富集。

6 结果计算

$c_{钴}$（Co, mg /L）= 测得钴含量（ìg）/ 取水样体积（mL）

7 精密度和准确度

6个实验室验证结果见表2。

表2 6实验室方法验证结果

水样种类	钴浓度范围（ìg/L）	相对标准偏差 （％）	加标回收率（％）	富集方法	备注
河水	＜3.0	0.5-21.0	90-98	巯基棉法	
湖水	＜6.0	＜10.0	80-120	同上	
地下水	1-10.0	0.2-23.0	90-100.7	树脂法	
电镀、冶炼	＜10.0	1.0-15.0	90-104	同上	
焦化废水	10.0	0.2-0.4	95-102	同上	
汽车厂废水	20.0	＜9.0	95-100	未富集	
汽车厂废水	80.0	＜2.0	95-105	同上	
电化废水	130.0	＜1.0	95-108	同上	
统一标样	90.0	＜3.0	95-102	同上	RE％＜±3%

注：以上测定结果除加标回收率外，均为平行测定6份的数据。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 432~436，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00104 **水质 汞的测定 冷原子荧光法**

HZ-HJ-SZ-0104

水质—汞的测定—冷原子荧光法

1 范围

本方法检出极限为1.5ng/L，测定上限为1ì g/L，适用于地面水、地下水和含氯离子较低的其他水样。

激发态汞原子与无关质点，如O_2、CO_2、CO和N_2等碰撞而发生能量传递，造成荧光猝灭，从而降低汞的测定灵敏度。本方法采用高纯氩气和氮气作载气。为避免在测量操作过程中进入空气，采用了密封形还原瓶进样技术。

2 原理

水样中的汞离子被还原剂还原为单质汞，形成汞蒸气。其基态汞原子受到波长253.7nm的紫外光激发，当激发态汞原子去激发时便辐射出相同波长的荧光。在给定的条件下和较低的浓度范围内，荧光强度与汞的浓度成正比。

3 试剂

3.1 一次蒸馏水，当天蒸馏。

3.2 硫酸($\tilde{n}_{20}$＝l.84g/mL，优级纯)。

3.3 硝酸($\tilde{n}_{20}$＝l.42g/mL，优级纯)

3.4 盐酸($\tilde{n}_{20}$＝1.18g/mL，优级纯)。

3.5 洗涤溶液：将2g优级纯的高锰酸钾溶解于950mL水中，加入50mL硫酸。

3.6 固定溶液：称取0.5g优级纯的重铬酸钾溶解于950mL水中，加入50mL硝酸。

3.7 高锰酸钾溶液，50g/L：将50g优级纯的高锰酸钾溶解于水中，并用水稀释至1000mL。

3.8 盐酸羟胺溶液，100g/L：称取10g分析纯的盐酸羟胺用水溶解，并稀释至100mL。将此溶液每次加入10mL含20mg/L双硫腙的苯溶液萃取3-5次。

3.9 氯化亚锡溶液，100g/L：将l0g分析纯的氯化亚锡，在无汞污染的通风橱内加入20mL盐酸，微微加热助溶，溶后继续加热几分钟除汞。或者将此溶液用经洗涤溶液洗涤的空气以2.51L/min流速暴气约1h除汞，然后用水稀释至100mL。

3.10 汞标准贮备溶液：称取在硅胶干燥器中放置过夜的氯化汞0.1354g，用固定溶液溶解，移入1000mL容量瓶中，再用固定液稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含100ì g汞。

3.11 汞的中间溶液：吸取汞标准贮备溶液适当体积，用固定溶液稀释至每毫升含10ì g汞，摇匀。

3.12 汞标准使用溶液：吸取汞的中间溶液，用固定溶液逐级稀释至每毫升含100ng汞.

3.13 测汞所用的玻璃器皿，均应用洗涤溶液浸泡煮沸1h。为避免被玻璃壁有可能出现褐色二氧化锰斑点，须趁热取出玻璃器皿，用水冲洗干净备用。

4 仪器

4.1 数字荧光测汞仪。

4.2 记录仪。

4.3 远红外辐射干燥箱(烘箱)。该烘箱体积小，适用于含汞水样的消化。

4.4 l.0mL和10ì L微量进样器。

4.5 高纯氩气。

5 操作步骤

5.1 仪器工作条件

表3列出的仪器工作参数供参考。

5.2 水样消化

取10mL新采水样于10mL具塞比色管中，加入0.1mL硫酸(用滴管加4滴)，0.1mL5％高锰

表3 工作条件

元素	光电管负压 (V)	载气Ar流量 mL/min	屏蔽Ar流量 mL/min	仪器测量 (档)	记录仪 (mV)	进样量 (mL)
Hg	550	120	500	×5	10	1.0

酸钾溶液(用滴管加1-2滴，以能保持水样呈紫红色为准)，加塞摇匀，置金属架上，放于专用烘箱内，在比色管上加一个瓷盘盖，防止水样受热管塞跳出，于105℃消化1h，取出冷却。向消化水样加入0.05mL10％盐酸羟胺溶液(做一细长塑料管，用其加1滴)，经摇动使高锰酸钾刚好褪色。取1.0mL上机测定。

按表3工作条件调好仪器，预热1h，将控制阀(简称阀)转至准备档，用lmL注射器向进样口注入1.0mL蒸馏水，按动氯化亚锡揿钮，即加入0.2mL10％氯化亚锡溶液，以清扫汞发生器及其管道。反复测定直到水空白值为5个数字左右，才可对试剂空白、汞标准曲线系列溶液和水样进行测定。绘制汞的标准曲线，计算水样中汞的含量。

5.3 校准曲线

5.3.1 标准曲线法：取6支10mL具塞比色管，加入10mL蒸馏水，用10ì 1微量注射器分别加入10ì g从汞标准使用溶液0、2、4、6、8、10ì 1，摇匀。分别加入4滴流酸，l滴高锰酸钾（3.7），摇匀。再用盐酸羟胺溶液（3.8）1滴还原后测定。

5.3.2 标准加入法：于7支10mL具塞比色管，其中1支加入蒸馏水作空白，其余6支分别加入10mL含汞量低的水样，加入100ì g/L汞标准使用溶液0、2、4、6、8和10ì L，摇匀。以下按水样消化步骤操作和测定。

6 精密度和准确度

对汞浓度为10~100 ng/L的地面水和地下水样品进行11次测定，其相对标准偏差小于3％。向水样加入汞标准量，最终浓度为20~100 ng/L，回收率在90％~110％范围。

注意事项：

（1）测定ng/L量级汞，要求实验用的水和试剂的纯度较高，而且其用量应尽可能的少，以降低空白值。

（2）水样在消解过程中，高锰酸钾的紫红色若褪至褐红色，应适当补加高锰酸钾溶液至紫红色。

（3）滴加盐酸羟胺溶液时，应小心勿过量。因过量的盐酸羟胺会还原汞离子，导致汞的损失。

（4）实验室环境及通风橱和消化水样的烘箱应无汞污染。

（5）测定汞的废气应通到酸性高锰酸钾吸收液内或通出室外，以防环境污染。

（6）氯化亚锡揿钮易发生堵塞，要及时用稀酸清洗。

7 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 436~438，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00105 **水质 钼的测定 催化极谱法**

HZ-HJ-SZ-0105

水质—钼的测定—催化极谱法

钼是一切固氮植物所必需的营养成分，对植物内维生素C的合成，含量与分解具有一定作用。钼也是人体黄呤氧化酶、醛氧化酶、亚硫酸氧化酶等多种酶的重要成分，是人体必需的微量元素。

天然水中钼的含量为每升数微克。冶金、电子、石油加工、陶瓷和纺织等工业废水中常含钼，有的铜冶炼厂废水钼含浓度可达0.047mg/L，有色金属加工厂废水钼浓度约为0.057mg/L。可见废水中钼的含量一般比较低。

人和动物体内含钼过多可使钙、磷和铜的代谢受到影响，发生病变。钼酸铵浓度达10mg/L时，可使水的涩味加强；钼浓度为5mg/L时对水体的生物自净作用有抑制效应，并对某些植物(如莴苣)生长有害。日本规定钼的环境水质标准为0.07mg/L，使用ICP-AES或石墨炉原子吸收法测定。

1 范围

钼浓度在0.2~20ì g/L的范围内与峰电流成线性关系，方法的最低检测限为0.08ì g/L，可用于地面水、地下水及多种废水中钼的测定。

2 原理

在硫酸-二苯羟乙酸一氯酸盐体系中，钼在-0.40V左右(对Ag/AgCl)处产生一灵敏的催化波，该波选择性好，灵敏度高，峰形稳定清晰。大量其他元素共存均不干扰测定,由于方法在底液中引入了一定量的硫酸盐组成缓冲体系(HSO^-_4-SO_4^{2-})，从而稳定了体系中的pH，使方法精密度、准确度进一步改善。

3 试剂

所用试剂除注明外均为优级纯，水为二次重蒸水。

3.1 钼标准溶液：准确称取$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$(于90~95℃烘干1h)0.2522g,加水溶解，转入100mL容量瓶中，加水定容，摇匀，即转入聚乙烯瓶中贮存。此溶液钼含量为1.00mg/mL，用时可逐级稀释。

3.2 1+1硫酸。

3.3 二苯羟乙酸溶液：水溶液，0.5g/L。

3.4 饱和氯酸钾溶液。

3.5 硫酸铵溶液：水溶液，500g/L。

4 仪器

4.1 极谱分析仪；

4.2 三电极系统；

4.3 记录仪。

5 操作步骤

5.1 试样制备

取一定量水样(经硝酸酸化至pH＜2进行样品保存)于小烧杯中，加入适量浓$HN0_3$(若取10mL水样加1mLHNO_3)于电热板上加热消解至近干，加少许水，转入25mL比色管中，再以少量水冲洗烧杯几次，一并洗入比色管中，摇匀。

5.2 校准曲线的绘制

分别取一定体积的标准溶液置于10mL比色管中，加入0.2mLH_2SO_4（3.2），0.8mL二苯羟乙酸溶液（3.3），1.0mL饱和$KClO_3$溶液，2.0mL $(NH_4)_2SO_4$溶液（3.5），用水稀释至标线，摇匀，配成标准系列。倾入电解杯中，在-0.10~-0.70V范围内进行电势扫描，记录峰电流值，对峰高作空白校正后，绘制峰高-浓度曲线。

5.3 样品测定

取一定体积已消解好的水样于10mL比色管中，其他操作步骤与标准溶液相同。根据经空白校正后的峰电流高度，在校准曲线上查出待测成分的浓度。

5.4 标准加入法

当样品成分比较复杂时，可采用标准加入法。操作如下：

准确吸取一定量水样置10mL比色管中，按标准溶液测定步骤先测出样品的峰高，然后再加入与样品量相近的标准溶液，依相同的方法再次进行峰高测定。

6 结果计算

$$C_{Mo}=\frac{h\cdot C_S\cdot V_S}{(V+V_S)H-V\cdot h}$$

式中： h—水样峰高；

H—水样加标后峰高；

C_S—加入标准溶液的浓度(ìg/L)；

V_S—加入标准溶液的体积(mL)；

V—测定所取水样的体积(mL)。

7 精密度与准确度

经6个实验室验证，对各自方法测定上限的0.1，0.5及0.9倍的浓度水平进行6次平行测定，所得相对标准偏差均小于5%。

对含钼0.10mg/L的统一样品，5个实验室进行重复测定，室内相对标准偏差为2.5%。室间相对标准偏差为3.7%，加标回收率为99.8%—102%。

对含量为0.2~2.0ìg/L的地面水样进行测定，加标回收率在90%~110%之间，对经稀释后含钼2~20ìg/L的多种工业废水(如化工、冶炼、五金、制革、油漆、制药、染织等行业废水)进行测定，加标回收率为80%~110%。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 439~441，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00106 水质 钒的测定 催化极谱法

HZ-HJ-SZ-0106

水质—钒的测定—催化极谱法

钒具有生物活性，是人体所必需的微量元素之一，可减少龋齿发病率，对造血过程有一定的积极作用，并减弱合成胆固醇的作用，使血管收缩，增强心室肌的收缩力，有降低血压的作用。

天然水中钒含量很低，大约浓度为1~10ì g/L，对人和动植物一般不会产生毒害作用。

钒常作为合金钢的添加剂和化学工业中的催化剂使用，因此钢铁、石油、化工、染料、纺织、陶瓷、照相、电子等工业废水中钒含量较多，往往造成污染。

钒能抑制合成胆固醇的某些酶的作用，增加肝内磷脂的氧化。吸入体内会影响消化及神经系统，损害心脏及肾脏。当钒浓度为0.8mg/L时，水有异味；10mg/L可抑制氨化作用和硝化作用，并使污水的自净能力降低；当浓度为10~20mg/L时可抑制大豆等作物的生长。

1 范围

钒浓度在0.2-16ì g/L范围内与峰电流成线性关系，最低检测限可达0.05ì g/L。本方法可用于地下水、地面水及多种废水中钒的测定。

2 原理

在醋酸-醋酸钠体系中，钒与辛可宁和铜铁试剂的络合物产生一个灵敏的络合催化波,峰电位为-0.85V(对Ag/AgCl电极)左右。该波峰形清晰，具有较高的灵敏度和选择性，大量其他元素共存亦不干扰测定。

3 试剂

所用试剂除注明者外均为分析纯，水为二次重蒸水。

3.1 钒标准溶液：准确称取基准偏钒酸铵(NH_4VO_3，G．R．) 0.2296g溶于10mLHCl，转移至100mL容量瓶中，加水定容，摇匀。此溶液钒含量为1.00mg/mL，用时可逐级稀释。

3.2 铜铁试剂：水溶液，5g/L。

注：铜铁试剂易失效，购买时要注意生产日期，溶液用时现配，如发现颜色发黄或浑浊即应重配。

3.3 辛可宁：乙醇溶液，0.2g/L (用95％乙醇配制)。

3.4 缓冲溶液：1.5mol/L NaAc与2.0 mol/L HAc按8:1比例混合。

4 仪器

4.1 极谱分析仪；

4.2 三电极系统；

4.3 记录仪。

5 操作步骤

5.1 试样制备

取一定量水样(经硝酸酸化至pH＜2进行样品保存)于烧杯中，加入适量浓HNO_3 (若取10mL水样加1mLHNO_3)于电热板上加热消解至近干，加少许水，转入25mL比色管中，再以少量水冲洗烧杯几次，一并洗入比色管中，摇匀。

5.2 校准曲线的绘制

分别各取一定体积的标准溶液置于10mL比色管中，加入2.0mL铜铁试剂溶液（3.2），0.1mL辛可宁溶液（3.3），以缓冲溶液定容，配成标准系列。倾入电解杯中，在-0.50~-1.10V的范围内进行电势扫描，记录峰电流值，对峰高作空白校正后，绘制峰高浓度曲线。

5.3 样品测定

取一定体积已消解好的水样于10mL比色管中，其他操作步骤与校准曲线的绘制相同。根据经空白校正后的峰电流高度，在校准曲线上查出待测成分的浓度。

5.4 标准加入法

当样品成分比较复杂时，可采用标准加入法。操作如下：

准确吸取一定量水样置10mL比色管中，按标准溶液测定步骤先测出样品的峰高，然后再加入与样品量相近的标准溶液，依相同的方法再次进行峰高测定。

6 结果计算

$$C_X = \frac{h \cdot C_S \cdot V_S}{(V + V_S)H - V \cdot h}$$

式中： h—水样峰高；

H—水样加标后峰高；

C—加入标准溶液的浓度(ì g/L)；

V_S—加入标准溶液的体积(mL)；

V—测定所取水样的体积(mL)。

7 精密度与准确度

经5个实验室验证，对各自方法测定上限的0.1，0.5，0.9倍浓度水平进行6次平行测定，所得相对标准偏差均小于5%。

对含钒0.24mg/L的统一样品(国家环保总局标样研究所配制)，经4个实验室进行重复测定，室内相对标准偏差为1.04%；室间相对标准偏差为3.96%。

对含量为1~3ì g/L的地面水进行测定，加标回收率在95%~110%之间；对经稀释后含钒3-20ì g/L的多种工业废水(如化工、冶炼、染织、制药、鞣革及油漆等行业废水)进行测定，加标回收率为80%~110%。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 441~443，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00107 **水质 化学需氧量的测定 催化快速法**

HZ-HJ-SZ-0107

水质—化学需氧量(COD_{Cr})的测定—催化快速法

1 范围

本方法适用于焦化、造纸、石化、化工、印染、皮毛、制革、酿造、试剂、冶金、木材加工、日化、助剂、制药、化肥及食品加工等多种工业废水中化学需氧量的测定。

当使用30mm光程比色皿时，不经稀释的废水，COD值测定范围为60~1000 mg/L。

氯离子浓度高于900mg/L干扰测定。故在消化水样前加入硫酸汞，使其与氯形成络合物以消除干扰。氯离子高于900mg/L的水样，应先做定量稀释，使Cl^-含量降至900mg/L以下，再行测定。

2 原理

在强酸性溶液中，加入一定量重铬酸钾作氧化剂，在专用复合催化剂存在下，于165℃恒温加热消化水样10min，重铬酸钾被水中还原性物质(主要是有机物)还原为三价铬，在波长610nm处，测定三价铬含量。根据三价铬的量换算成消耗氧的质量浓度。

3 试剂

3.1 重蒸馏水：不含有机物的蒸馏水(参见《水和废水监测分析方法》第三版11页(7))。

3.2 浓硫酸：98%。

3.3 专用氧化剂。

3.4 专用催化剂。

3.5 催化剂使用液：将专用催化剂用浓硫酸稀释10倍后使用。

3.6 邻苯二甲酸氢钾标准溶液：COD值为1000 mg/L。

称取预先在105~110℃烘干2h的基准或优级纯邻苯二甲酸氢钾 ($HOOCC_6H_4COOK$) 0.4251g溶于少量水中，转移至500mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。现配现用。

3.7 掩蔽剂：称取7.0 g硫酸汞(A.R)，用新配制的硫酸（20+80）100mL溶解。

4 仪器

4.1 分光光度计，30mm比色皿。

4.2 恒温消化装置：交流电源220V、50Hz；功率200W；温控165℃±0.5℃；10个以上加热反应孔穴。

4.3 专用反应管：磨口具塞刻度试管，耐温高于200℃，容积15mL，12mL处有定量刻线，高度不低于16cm。

5 操作步骤

5.1 吸取3mL混合均匀的水样(或适量水样稀释至3mL)置于专用反应管中，加入1mL掩蔽剂，摇匀。再加入1mL专用氧化剂，摇匀；最后垂直快速加入5mL催化剂使用液。

5.2 将反应管依次置于恒温加热装置的孔穴内(严禁加盖消化)，当温度回升到165℃开始计时，消化水样19min，取出反应管，室温下冷却，再水冷数分钟，用水定容至12mL刻度线，加盖摇匀，冷至室温后待测定。

5.3 于619nm波长处，用30mm的比色皿，以水作参比液，测定吸光度并做空白校正，从校准曲线(或经回归方程计算出的)查出COD值。

5.4 校准曲线的绘制：向一系列专用反应管中，分别加入0、0.15、0.30、0.90、1.50、2.40和3.00mL邻苯二甲酸氢钾标准溶液(相对应的COD值为0、50、100、300、500、800和1000mg/L)用水补足至3mL，然后按照与测定水样相同的步骤操作。

从测得的吸光度经空白校正后以吸光度对COD值绘制校准曲线(或计算回归方程)。

6 结果计算

$$\text{COD值（mg/L）}=\frac{3m}{V}$$

式中：m—由校准曲线查得(或经回归方程计算出)的COD值；

V—水样试份体积(mL)；

3—试份最大体积(mL)。

7 精密度和准确度

用国家环保总局标样所配制的COD值为166.3 mg/L的水质标样及实际废水样品做为统一样品，经6个实验室做同步测定进行验证实验，结果见表4。

表4 室内、空间相对标准偏差及回收率(n＝6)

废水类型	标样	焦化	石化	化工	造纸	制药	日化	冶金	化肥	食品加工	木材加工	皮毛	制革	助剂	酿造	试剂	印染
COD值（mg/L）																	
	165	339	435	230	854	611	408	85.1	117	973	209	200	1505	427	1023	510	440
室内相对标准偏差（%）																	
	0.67	2.6	2.2	1.1	1.3	1.8	1.3	4.9	2.7	1.8	2.0	2.3	0.9	1.7	3.4	1.4	1.4
室间相对标准偏差（%）																	
	1.2	4.6	3.1	3.4	4.5	5.8	3.9	9.2	8.8	3.4	4.4						
回收率(%)																	
	99.2	98.7	98.2	97.9	102	102	101	105	101	94.2	97.6						

注意事项

（1）样品消化过程需在通风柜内进行。溶液酸度较大，操作时防止意外烧伤。

（2）如全部试剂加入后溶液颜色不匀，将其充分冷却后摇匀，再进行消化。

（3）对于本方法尚未涉及的废水类型，需经与标准方法进行对比实验后，再决定可否适用。

（4）在标准系列中，若在消化冷却后，于试管底部析出极少量沉淀物(硫酸汞)，对测定结果无影响。

（5）对于COD值高于1000mg/L的水样，也可采用增加苯二甲酸氢钾标准溶液的浓度，换用较短光程比色皿的办法，来扩大COD值的上限浓度。

（6）将采集的样品，先用浓硫酸调节pH＜2后，再取样测定。

（7）当Cl^-＞900 mg/L时，亦可提高掩蔽剂中H_2SO_4的浓度，但必须保持20％ (V/V)的硫酸酸度。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 446~448，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00108 **水质 化学需氧量的测定 密封催化消解法**

HZ-HJ-SZ-0108

水质—化学需氧量(COD_{Cr})的测定—密封催化消解法

1 范围

本方法可以测定地表水、生活污水、工业废水(包括高盐废水)的化学需氧量。水样因其化学需氧量值有高有低，因此在消解时应选择不同浓度的重铬酸钾消解液进行消解。请参考下表选择消解液。

COD值(mg/L)	消解液中重铬酸钾浓度(mol/L)
＜50	0.05
50-1000	0.2
1000-2500	0.4

2 原理

本方法在经典重铬酸钾-硫酸消解体系中加入助催化剂硫酸铝钾与钼酸铵。同时密封法消解过程是在加压下进行的，因此大大缩短了消解时间。消解后测定化学需氧量的方法，既可以采用滴定法，亦可采用比色法。

3 水样的采集与保存

水样采集后，应加入硫酸将pH调至＜2，以抑制微生物活动。样品应尽快分析，必要时应在0~5℃冷藏下保存，并在48h内测定。

4 试剂

4.1 重铬酸钾标准溶液($1/6K_2CrO_7$＝0.1000mol/L)：称取经120℃烘干2h的基准或优级纯$K_2Cr_2O_7$ 4.903g，用少量水溶解，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

4.2 硫酸亚铁铵标准溶液[$Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2$，$6H_2O$]＝0.1 mol/L；称取39.2g分析纯$Fe(NH_4)_2$，$(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$溶解于水中，加入20.0mL浓硫酸，冷却后移入1000mL容量瓶中，用水稀释至标线，临用前用0.1000 mol/L的$K_2Cr_2()_7$标准溶液标定。

4.3 消化液：称取19.6g 重铬酸钾，50.0g硫酸铝钾，10.0g钼酸铵，溶解于500mL水中，加入200mL浓硫酸，冷却后，转移至1000mL容量瓶中，用水稀释至标线。该溶液重铬酸钾浓度约为0.4 mol/L ($C＝1/6K_2Cr_2O_7$)。

另外称取9.88、2.458重铬酸钾(硫酸铝钾、钼酸铵称取量同上)，按上述方法分别配制重铬酸钾浓度约为0.2mol/L，0.05 mol/L的消化液，用于测定不同COD值的水样。

4.4 Ag_2SO_4-H_2SO_4催化剂：称取8.8g分析纯Ag_2SO_4，溶解于1000mL浓硫酸中。

4.5 菲罗啉指示剂：称取0.695g分析纯$FeSO_4 \cdot 7H_2O$和1.4850g菲罗啉，溶解于水，稀释至100mL，贮于棕色瓶中待用。

4.6 掩蔽剂：称取10.0g分析纯$HgSO_4$，溶解于100mL硫酸（1+9）中。

5 仪器

5.1 具密封塞的加热管：50mL；

5.2 锥形瓶：150mL；

4.2 酸式滴定管：25mL；

4.3 恒温定量加热装置。

6 操作步骤

准确吸取3.00mL水样，置于50mL具密封塞的加热管中，加入lmL掩蔽剂，混匀。然后加入3.0mL消化液和5mL催化剂，旋紧密封盖，混匀。然后将加热器接通电源，待温度达到165℃时，再将加热管放入加热器中，打开计时开关，经7min，待液体也达到165℃时，加热器会自动复零计时。待加热器工作15min之后会自动报时。取出加热管，冷却后用硫酸亚铁铵标准

溶液滴定，同时做空白实验。

7　结果计算

$$COD(O_2, mg/L)= \frac{(V_0 - V_1)\times C\times 8\times 1000}{V_2}$$

式中：V_0—滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量(mL)；

V_1—滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液用量(mL)；

V_2—水样的体积(mL)；

C—硫酸亚铁铵标准溶液的浓度(mol/ L)；

8—1/2氧的摩尔质量(g/mol)。

8　精密度和准确度

本方法经过10家验证单位测定中国环境监测总站提供的9.02mg/L，9.02 mg/L， 301.8 mg/L，603.6 mg/L 4种水质标准样品后，经数理统计其结果如表6。

参加验证工作的10个单位，测定了中国环境监测总站提供的四种高氯水样，得到满意的结果，见表7。

参加验证的10个实验室在各地取不同水样用本方法与标准方法进行对比实验，得到了有可比性的结果。

表6　协作实验室测定中国环境监测总站4种标准水样结果

标准水样 标定值（COD）（mg/L）	参加协作实验室室内相对标准偏差（%）	参加协作实验室室间相对标准偏差（%）	测定均值（COD）（mg/L）	与水样标定值 的相对误差（%）
9.02	2.8~11.1	10.7	9.51	+5.5
90.2	1.0~4.3	4.7	93.0	+3.1
301.8	0.2~2.0	2.0	301	-0.26
603.6	0.2~1.3	1.4	603	-0.1

表7　协作实验室测定中国环境监测总站4种高氯水样结果

验证用水样（mg/L）		参加协作实验室室内相对标准偏差范围（%）	参加协作实验室 室间相对标准偏差（%）	测定均值（测定次数）（COD，mg/L）	相对误差（%）
Cl	COD				
2000	100	1.0~4.3	14	103.0（54）	+3.6
4000	400	0.3~5.2	4.1	414（60）	+3.5
8000	800	0.3~1.7	1.4	815（54）	+1.7
10000	1600	0.03~1.2	1.9	1644（60）	+2.7

注意事项：

（1）测定高氯水样时，水样取完后，一定要先加掩蔽剂而后再加其它试剂。次序不能颠倒。若出现沉淀时，说明掩蔽剂使用的浓度不够，适当提高掩蔽剂使用浓度。

（2）为了提高分析的精密度与准确度，在分析低COD值水样时。滴定用的硫酸亚铁铵标准溶液浓度要进行适当的稀释。本分析方法对于10mg/L左右的样品，一般相对标准偏差可保持在10%左右。对于5 mg/L的样品，仍可进行分析测定，但相对标准偏差将会超过15%。

（3）对于在50mg/L以上的样品，也可以用比色法进行测定。手续更为简单，操作方法如下：

① 标准曲线的绘制：称取0.8502g邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)用重蒸水溶解后，转移至1000mL容量瓶中，用重蒸水稀释至标线。此储备液COD值为1000 mg/L。分别取上述储备液5mL，10mL，20mL，40mL，60mL，80mL于100mL容量瓶中，加水稀释至标线即可得到COD值分别为50 mg/L，100 mg/L，200 mg/L，400 mg/L，600 mg/L，800 mg/L 及原液即1000 mg/L标准使用液系列。然后按滴定法操作步骤，取样并进行消解。消解完毕后，打开加热管的密封盖，用移液管加入3.0mL蒸馏水，盖好盖，摇匀冷却后，将溶液

倒入3cm比色皿中(空白按全过程操作)，在600nm处以试剂空白为参比，读取吸光　度。绘制标准曲线，并求出回归方程式。

② 样品测定：准确吸取3.00mL水样，置于50mL具密封塞的加热管中，加入lmL掩蔽剂，混匀。然后再加入3.0mL消化液和5mL催化剂。旋紧密封塞，混匀。将加热管置于加热管中进行消解，消解后的操作与标准曲线绘制一节的操作相同，进行比色，读取吸光度，按下式计算COD值。

$COD(mg/L，O_2) = A \times F \times K$

式中：A——样品的吸光度；F——稀释倍数；K——曲线的斜率，即 A＝1时的COD值。

9　参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 449~451，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00109 **水质 氯离子 电极流动法**

HZ-HJ-SZ-0109

水质—氯离子—电极流动法(试行)

1 范围

本方法适用于地面水、饮用水、生活污水及一般工业废水中Cl^-含量的测定。检出限为0.9mg/L，线性范围是9.0~1000mg/L。

Br^-、S^{2-}对本法有明显干扰，I^-超过0.36倍时干扰测定。K^+、Na^+、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、NH_4^+、Ac^-、HCO_3^-均不干扰测定。其中S^{2-}的干扰可用加入少量的硝酸铅消除。Br^-、I^-的干扰可从测得的总卤素离子的含量中扣除Br^-、I^-含量的方法消除。

2 原理

2.1 工作流程：见图1。

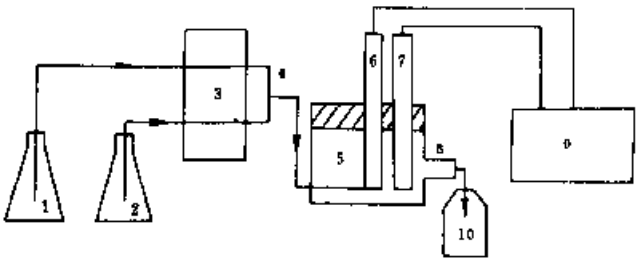


图1 工作流程示意图

1、2—储液瓶；3—蠕动泵；4—三通管；5—流通池；6—指示电极；7—参比电极；8—流动液出口；9—离子计；10—废液瓶

2.2 工作原理：试液与离子强度调节剂分别由蠕动泵引入系统，经过一个三通管混合后进入流动槽，由流通池喷嘴口喷出，与固定在流通池内的离子选择性电极接触，该电极与固定在流通池内的参比电极即产生电动势，该电动势随试液中氯离子浓度的变化而变化(遵守能斯特方程E＝常数$-RT/nF\lg C_{Cl^-}$)。记录稳定电位值(每分钟变化不超过1mV)。由浓度的对数($\lg C_{Cl^-}$)与电位值(E)的校准曲线计算出Cl^-含量(mg/L)。

3 试剂

3.1 Cl^-标准储备溶液：称取1.65g经150℃烘干，恒重的NaCl溶于水中，移入1000mL容量瓶中，用水稀至标线，摇匀。此溶液每升含1000mg Cl^-。

3.2 Cl^-标准使用溶液：取Cl^-标准储备溶液，用逐级稀释法配制100、10.0、1.00mg/L Cl^-浓度的溶液。

3.3 离子强度调节剂：0.05mol/L KNO_3溶液。

3.4 氢氧化钠溶液，10g/L。

3.5 硝酸溶液，0.16mol/L。

以上所用试剂均为分析纯级，所用之水为去离子水。

4 仪器

4.1 电极流动注射分析仪。

4.2 217型双液接参比电极(外盐桥充饱和KNO_3溶液)。

5 操作步骤

5.1 实验准备

首先将两根泵管连接好，推上压紧板，再将电极套入流通池的电极盖中，调节好离喷嘴口的距离，将电极接口与仪器连接好，接通电源，打开仪器开关，将套在泵管上两根聚四氟乙烯管插入去离子水中。

5.2 校准曲线的绘制

将一根聚四氟乙烯管插入离子强度调节剂中，另一根依次（从稀到浓）插入不同浓度（C）的标准液中，读取稳定电位值（E），绘制$E-\lg C$的校准曲线。

5.3 水样测定

5.3.1 用pH试纸测定水样pH值，控制水样，pH值在4.0~8.5之间(用1％HNO_3或 1％NaOH调节)。

5.3.2 将聚四氟乙烯管插入离子强度调节剂与待测溶液中，记录稳定电位值（每分钟变化不超过1mV）。由校准曲线查得水样中Cl^-含量（mg/L）

6 结果计算

由E-1gC校准曲线直接查得Cl^-含量(mg/L)。

7 精密度和准确度

测定了Cl^-含量在31.0~144 mg/L之间的地面水、污水、酸洗废水、电镀废水、生化处理废水、彩管厂废水及三种浓度水平的标准溶液和国家二级标样，相对标准偏差在2.1％~4.4％之间。对以上水样进行了两种不同浓度水平的加标试验，回收率在94％~105％之间。

注意事项：

（1）电极使用前，必须先活化。活化方法：在10^{-3}mol /L NaCl溶液中浸泡1h。

（2）测定过程中，如遇气泡聚积在电极表面，应去除，否则影响测定。

（3）如果发现敏感膜表面磨损或沾污，应在细金相砂纸上抛光。

（4）电极使用完毕后，应清洗到空白电位值，用滤纸吸干，避光保存。

（5）水样盛放于塑料容器中以2~5℃冷藏的保存方法，最长保存28天。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 454~456，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00110 **水质 硝酸盐氮 电极流动法**

HZ-HJ-SZ-0110

水质—NO_3^--N—电极流动法(试行)

1 范围

本方法适用于地面水、饮用水、污水、电子、电镀、生化等一般工业废水中NO_3^--N的测定。

本方法的检出限为0.21mg/L NO_3^--N。线性测量范围为1.00~1000mg/L NO_3^--N。

试验了SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、Cl^-、Br^-、I^-、Ac^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、NO_2^-、S^{2-}、K^+、NH_4^+、$A1^{3+}$、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}对测定的干扰，其中S^{2-}、I^-明显干扰，Br^-大于57倍，NO_2^-大于32倍，Cl^-大于250倍时有干扰，其他均无干扰。其中NO_2^-的干扰可用加入少量氨基磺酸消除，Br^-、I^-、Cl^-、S^{2-}的干扰可在试样中加入少量固体Ag_2SO_4粉末排除。

2 原理

2.1 工作流程：同电极流动注射分析法测Cl^-。

2.2 工作原理：试液与离子强度调节剂分别由蠕动泵引入系统，经过一个三通管混合后进入流通池，由流通池喷嘴口喷出，与固定放在流通池内的离子选择性电极接触，该电极与固定在流通池内的参比电极即产生电动势，该电动势随试液中NO_3^-－N浓度的变化(遵守能斯特方程，E＝常数-(RT/nF)logC_{NO3^-N}。记录稳定电位值(每分钟不超过 1mV)。由浓度的对数(log$C$)与电位(E)的校准曲线计算出NO_3^--N含量(mg /L)。

3 试剂

3.1 NO_3^--N标准储备液：称取6.070g已在100~105℃烘干，恒重的硝酸钠溶于水中，移入1000mL容量瓶中，稀至刻度，摇匀。此溶液每升含1000mg NO_3^--N。

3.2 NO_3^--N标准使用溶液：取NO_3^--N标准储备溶液，用逐级稀释法配制为100、10、1.00、0.10mg/L NO_3^--N标准使用溶液。

3.3 离子强度调节剂：0.20mol/L EDTA二钠盐。

3.4 NaOH溶液，10g/L。

3.5 H_2SO_4溶液，1+99（c（H_2SO_4）=0.18mol/L）。

以上所用试剂均为分析纯级，水为去离子水。

4 仪器

4.1 电极流动注射分析仪；

4.2 硝酸根离子选择性电极；

4.3 217型双液接参比电极(外盐桥用饱和KCl琼脂封冻或用0.5mol/L Na_2SO_4)。

5 操作步骤

5.1 实验准备

首先将两根泵管连接好，推上压紧板，再将电极套入流通池的电极盖中，调节好离喷嘴口的距离，将电极接口与仪器连接好，接通电源，打开仪器开关，将套在泵管上的两根聚四氟乙烯管插入去离子水中。

5.2 校准曲线的绘制

将一根聚四氟乙烯管插入离子强度调节剂中，另一根依次（从稀到浓）插入不同浓度（C）的标准液中，读取稳定电位值（E）。绘制E－log$C$的校准曲线。

5.3 水样测定

5.3.1 用pH试纸测定水样pH值，控制水样pH值在2~8之间(用H_2SO_4（3.5）或NaOH（3.4）调节)。

5.3.2 将聚四氟乙烯管分别插入离子强度调节剂与待测溶液中，记录稳定电位值。由校准曲线查得试样中NO_3^--N含量(mg/L)。

6 结果计算

由*E*-1g*C*校准曲线直接查得NO_3^--N含量(mg/L)。

7 精密度和准确度

测定了NO_3^--N含量在3.92~25.0mg/L之间的地面水、饮用水、电镀、生化、彩管厂废水、酸洗废水以及两种浓度水平的标准溶液和国家二级标样，相对标准偏差在2.0%~4.1%之间。对以上水样进行了两种不同浓度水平的加标试验，回收率在89%~100%之间。

注意事项：

（1）使用前，拧下电极头，用滴管接入内充液室内，慢慢加入内充溶液至内充液室4/5，再拧上电极头。

（2）电极使用前，必须先活化。活化方法：将电级浸泡在10^{-3}mol/L $NaNO_3$溶液中30min以上。

（3）测定过程中，如遇气泡聚积在电极表面，应去除，否则影响测定。

（4）电极使用完毕后，应清洗到空白电位值，甩净内参液，用滤纸吸干避光保存。

（5）水样采集后盛放于塑料容器或玻璃容器中，加H_2SO_4酸化至pH≤2，在2~5℃保存24h。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 456~458，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00111 **水质 硫化物 间接火焰原子吸收法**

HZ-HJ-SZ-0111

水质—硫化物—间接火焰原子吸收法

1 范围

本方法适用于水和废水中硫化物的测定。

当样品基体成分较为简单(如地下水、饮用水等)，可不用吹气直接采用间接法测定。由于方法实际上测定铜的浓度，而火焰原子吸收测定铜有较强抗干扰能力，故本方法无明显干扰。

当样品污染严重，不仅含有不溶性物质及影响测定的还原性物质，并且浊度高，或水样含硫极低时，应采用经改进后的吹气装置，不仅可以分离基体，消除干扰，也可起到一定的富集作用。此时，本方法也不存在基体干扰问题。

2 原理

水和废水中的硫化物，是指水体中可溶解的氢硫酸盐，硫化物及可溶性的金属硫化物，以及非离解的硫化氢。将水样酸化后转化成硫化氢。用氮气带出，被含有定量过量中铜离子吸收液吸收。分离沉淀后，通过测定上清液中剩余的铜离子，对硫进行间接定量。本方法着重对《水和废水监测分析方法》(第三版)中规定的预处理、吹气条件以及吸收、测定方法进行了改进，使地面水的吸收率由原先的50％~60％提高到97％左右；较复杂的工业废水也可达到90％以上。

铜离子与硫化氢反应如下：

$$Cu^{2}+H_2S \rightarrow CuS(黑色)\downarrow + 2H^{+}$$

在反应中加入适量的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，以调节吸收液的酸度；加适量乙醇调节吸收液表面张力，改善吸收液中气泡的均匀性。从而可以提高该方法的回收率。

3 试剂

3.1 硫的标准贮备液：取一定量结晶硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)，按HJ-000098（4.16），配制标准贮备液，并标定。

3.2 硫标准使用液(50~80ì g/mL)；吸取一定量刚标定过的硫化钠溶液，用水稀释成50~80ì g/mL，现用现配。

3.3 氯气：纯度＞99.9％。

3.4 醋酸-醋酸钠缓冲溶液：将50mL 1 mol /L NaAc与124.1mL 1 mol/L HAc混合，加二次纯水稀释至500mL，此即pH4.5缓冲溶液。

3.5 铜贮备液：取1.0000g铜丝(＞99.9％)置于烧杯中，加20mL硝酸(1十1)溶解，电热板上加热至完全溶解，冷却后定容到1L。此溶液约含铜1mg/mL。

3.6 铜使用液：取铜贮备液，用水稀释成约200mg/L标准溶液，备用。

3.7 乙醇(A.R.，95％)。

3.8 磷酸(A.R.)，当水样体积不超过200mL时，可用1+1磷酸。

4 仪器

4.1 吹气装置(如图1所示)。

4.2 原子吸收分光光度计。

4.3 铜单元素空心阴极灯。

4.4 离心机。

4.5 容量瓶。

4.6 离心管10~15mL均可。

原子吸收分光光度计的工作条件，可根据不同型号的仪器自行设置使用。

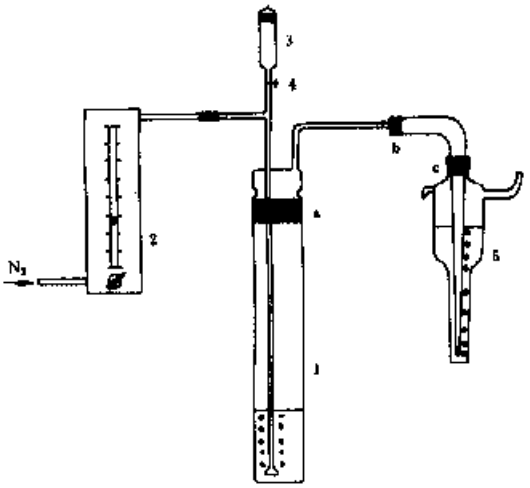


图1　硫化物测定的吹气装置

1——反应瓶，装水样用；2——流量计；3——加酸漏斗；4——阀门；5——吸收管；
a、b、c三处均为磨口玻璃连接

5　操作步骤

5.1　**校准曲线的绘制**

(1) **按图装好吹气、吸收装置。**

(2) **向锥形瓶中加入约**200mL**蒸馏水，**5**只吸收管中分别加入**3.0mL**铜使用液、**4mL pH4.5**的醋酸-醋酸钠缓冲溶液、**3mL95%**乙醇溶液，摇匀备用。**

(3) **开启钢瓶，吹气**5min**，除去反应装置中的空气，停止吹气。**

(4) **分别取**0、1.0、2.0、3.0、4.0mL**的硫化钠标准使用液(每毫升含硫**50~80ìg)**于反应锥形瓶中。**

(5) **自加液管中加**10mL**磷酸，迅速关闭加液阀。打开氮气开关，调节流量为**50mL/min**。轻轻摇动反应瓶，使酸液与样品混匀。连续吹气**40min**。**

(6) **关载气。用蒸馏水冲洗吸收管的毛细管内、外壁，取出吹气管。**

(7) **将吸收管内吸收液转移至**50mL**容量瓶中，并充分洗涤吸收管内壁，定容，摇匀。**

(8) **取上述溶液部分，加入干的离心管中，以**2000r/min**离心分离**3~5min**。**

(9) **测定上清液中的铜含量。在坐标纸上绘制**Cu**的吸光度-硫浓度曲线。**

5.2　**样品分析**

按图安装好吹气吸收装置，取一定体积水样(已加入固定剂，参见HJ-000098**）加到反应瓶中，用无二氧化碳水加至**200mL**左右，打开载气，按校准曲线的测定步骤**(5)~(9)**进行操作。在坐标纸上查出相应的浓度。**

5　结果计算：

$C_{硫化物}$(mg/L)＝**测得硫量**(ìg)/**水样体积**(mL)。

6　精密度和准确度

6**个实验室测定含**S＝66.5±l.5mg/L**的统一样品，测得平均值为**66.0mg/L**，室内相对标准偏差为**3.6%**；室间相对标准偏差为**3.8%**。**

注意事项：

（1）在向反应瓶中加样品时，应注意避免样品沾在磨口处。若不慎沾上，应用水冲洗进反应瓶中。

（2）装置使用前应注意检漏。

（3）加酸后振摇时，应进行平摇，避免动作过大，引起断裂。

（4）由于吹气管与吸收液接触，内外管都要进行清洗，转移入容量瓶定容。

7 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 458~461，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00112 **水质 硝基苯 对硝基甲苯 对硝基氯苯 二硝基氯苯 气相色谱法**

HZ-HJ-SZ-0112

水质—硝基苯等4种化合物—气相色谱法

1 范围

本法适用于地面水和不复杂的化工废水、炸药废水中四种硝基苯化合物的测定。

方法的最小检测浓度(ìg/L)：硝基苯2.8；对硝基甲苯3.9；对硝基氯苯1.1；2, 4-二硝基氯苯2.1。

水中存在苯、二甲苯、氯化苯、二氯苯、氯仿、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、溴仿、有机氯农药六六六异构体不干扰测定。

2 原理

水中硝基苯等4种化合物经甲苯一次萃取，将萃取液注入色谱仪，通过毛细柱将混合物分离成单个化合物，用电子捕获检测器进行测定，采用外标峰高法定量。

3 试剂

3.1 无水硫酸钠：300~400℃烘4h，放入干燥器中冷至室温，装瓶备用。

3.2 甲苯：在色谱分析条件下无干扰峰，否则应用全玻蒸馏器重蒸。

3.3 水：不含有机物的蒸馏水。

3.4 甲醇：优级纯。

3.5 硝基苯类标准物质：以甲醇为溶剂，含四种硝基苯类化合物的混标（购自国家环保总局标样所），每瓶约2mL，其浓度(ìg/L)为：硝基苯119.7；对硝基甲苯99.1；对硝基氯苯．42.0；2，4-二硝基氯苯57.9。

3.6 硝基苯类标准溶液：根据分析对象将标准物质用甲苯稀释成不同浓度的标准样品。

4 仪器

4.1 气相色谱仪，具电子捕获检测器(^{63}Ni源或氘钪源)。

4.2 色谱柱：毛细柱。

4.3 100mL容量瓶。

4.2 微量注射器。

5 试样制备

用棕色玻璃瓶取样后，用浓硫酸调pH3~4。

移取50mL待测水样，放入100mL容量瓶中，精确加入5mL甲苯，振摇萃取5min，静置分层后，加水使甲苯液面上升离瓶口约l~2cm处(如发生乳化现象时，从瓶口加入1~2g无水硫酸钠)，取出l~2mL甲苯液，放入事先放有少许无水硫酸钠的具塞离心管中，备色谱分析用。

6 操作步骤

按下列条件测定。

色谱条件：

色谱柱：SE-52弹性石英毛细柱，长28m，内径0.25mm。

载气：高纯氮，流速60mL/min，尾吹40mL/min，分流比50:1。

温度.：柱温170℃；汽化室250℃；检测器250℃。

进样量：2ìL。

色谱图中出峰顺序为：硝基苯、对硝基甲苯、对硝基氯苯、2，4-二硝基氯苯。

7 结果计算

根据样品溶液的色谱峰高，选择接近该浓度的标准溶液，注入色谱仪，以外标法定量。

$$C_{\text{硝基苯类化合物}}(\text{ìg/L}) = \frac{h_2 \cdot C_1}{h_1 \cdot K}$$

式中：C_1—标准溶液浓度(ì g/L)；

h_1—标样峰高(mm)；

h_2—样品峰高(mm)；

K—浓缩系数。

8 精密度和准确度

5个实验室对统一发放的高、低两种浓度的样品按本规定的步骤稀释成水样，进行6次平行测定的结果：硝基苯含量为97ì g/L、365ì g/L时，相对标准偏差小于4.0%；对硝基氯苯含量为28ì g/L、117ì g/L时，相对标准偏差小于4.0%；对硝基甲苯含量为77ì g/L、322ì g/L时，相对标准偏差小于4.0%；2，4-二硝基氯苯含量为46ì g/L、210ì g/L时，相对标准偏差小于7.0%。

加标量为样品含量的0.5~2倍时，四种硝基苯的回收率在90.0%~119%之间。

3个实验室对两种化工废水和地面水进行加标回收率实验，4种硝基苯化合物的回收率在82%~116%之间。

注意事项：

（1）样品必须采集在玻璃容器中，应在当天萃取完，尽快分析。

（2）萃取过程中出现乳化现象时，用无水硫酸钠破乳或用离心法破乳。

（3）本法所用色谱柱可采用其他中等极性的色谱柱，如：OV-225、HP-5(5%苯甲基硅酮交联柱)、DB-l (OV-1701)、CBP10-S50-050 (相当OV-1701) 等柱。

9 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 461~463，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00113 **水质 铝 砷 钡 铍 钙 镉 钴 铬 铜 铁 钾 镁 锰 钠 镍 铅 锶 钛 钒 锌的测定 等离子体原子发射光谱法**

HZ-HJ-SZ-0113

水质—铝、砷、钡、铍等20个元素—ICP-AES法 (试行)

电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively coupled plasma-Atomic emission spectrometry，**简称**ICP-AES)，**是以电感耦合等离子矩为激发光源的一类光谱分析方法，由于具有检出限低、准确度及精密度高、分析速度快、线性范围宽等优点，因此在国外**ICP-AES**法已发展成为一种极为普遍、适用范围广的常规分析方法并已广泛用于环境试样、岩石、矿物、生物医学、金属与合金中数十种元素的测定。**ICP**商品仪器的发展十分迅速并日趋完善，与其他分析技术如原子吸收光谱、X-射线荧光光谱等方法相比，显示了较强的竞争能力。国际标准化组织拟将此种分析技术列入水质分析方法的国际标准 (文件号：**ISO/TC l47/SC 2N 234)。

ICP-AES**法在我国的研究始于**1974**年，到目前为止，已有上千个科研单位、高等院校和工厂等部门，采用了此种分析手段，在高纯物质、环境监测、化学探矿与商品检验等多种领域中获得广泛应用。**ICP-AES**法也已成为我国分析测试领域中发展最快的手段之一。**ICP-AES**法应用于废水中多元素的同时测定，有快速、简便、线性范围宽等优点。**

1 范围

本方法适用于废水中A1、Ag、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg；Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Ti、V**及**Zn**等**20**种元素溶解态及元素总量的测定。**

溶解态元素：未经酸化的样品中，能通过0.45ì m**滤膜的元素成分。**

元素总量：未经过滤的样品，经消解后测得的元素浓度。即：样品中溶解态和悬浮态两部分元素浓度的总和。

根据《水和废水监测分析方法》(第三版)(第50**页)，把**20**次以上全程序空白值标准偏差的**3**倍做为方法的检出限。**ICP-AES**法一般地把元素检出限的**5**倍做为方法检出浓度的下限，其校准曲线有较大的线性范围，在多数情况下可达**3~4**个数量级，这就可以用同一条校准曲线同时分析样品中从痕量到较高浓度的各种元素。表**1**给出了一般仪器宜采用的元素特征谱线波长及检出限。**

表1 **元素推荐波长及检出限**

元素	波长（nm）	检出限（mg/L）	元素	波长(nm)	检出限（mg/L）
Al	308.21	0.1	Cu	327.39	0.01
	396.15	0.09	Fe	238.20	0.03
As	193.69	0.1		259.94	0.03
Ba	233.53	0.004	K	766.49	0.50
	455.40	0.003	Mg	279.55	0.002
Be	313.04	0.0003		285.21	0.02
	234.86	0.005	Mn	257.61	0.001
Ca	317.93	0.01		293.31	0.02
	393.37	0.002	Na	589.59	0.2
Cd	214.44	0.003	Ni	231.60	0.01
	226.50	0.003	Pb	220.35	0.05
Co	238.89	0.005	Sr	407.77	0.001
	228.63	0.005	Ti	334.94	0.005
Cr	205.55	0.01		336.12	0.01
	267.72	0.01	V	311.07	0.01
Cu	324.75	0.01	Zn	213.86	0.006

ICP-AES法通常存在的干扰大致可分为两类，一类是光谱干扰主要包括了连续背景和谱线重叠干扰，另一类是非光谱干扰，主要包括了化学干扰、电离干扰、物理干扰以及去溶干扰等，在实际分析过程中各类干扰很难截然分开，在一般情况下，必须予以补偿和校正。

(1) 基体元素的干扰：优化实验条件选择出最佳工作参数，无疑可减小ICP-AES法的干扰效应，但由于废水成分复杂，大量元素与微量元素间含量差别很大，因此来自大量元素的干扰不容忽视。表2列出了待测元素在建议的分析波长下的主要光谱干扰。

(2) 干扰的校正：校正元素间干扰的方法很多，化学富集分离的方法效果明显并可提高元素的检出能力，但操作手续繁冗且易引入试剂空白；基体匹配法(配制与待测样品基体成份相似的标准溶液)效果十分令人满意，此种方法对于测定基体成分固定的样品，是理想的消除干扰的方法，但存在高纯试剂难于解决的问题，而且废水的基体成分变化莫测，在实际分析中，标准溶液的配制工作将是十分麻烦的；比较简便并且目前经常采用的方法是背景扣除法(经实验，确定扣除背景的位置及方式)及干扰系数法当存在单元素干扰时，可按公式 $K_i = \frac{Q'-Q}{Q_i}$ 求得干扰系数。式中 K_i 是干扰系数，Q’是干扰元素加分析元素的含量；Q是分析元素的含量；Q_i是干扰元素的含量。通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液在分析元素波长的位置测定其Q’，根据上述公式求出K_i，然后进行人工扣除或计算机自动扣除。鉴于水的主要成分为K、Na、Ca、Mg、Fe及Al等元素。因此，可依据所用仪器的性能及待测废水的成分选择适当的元素谱线和适当的修正干扰的方法以消除干扰。

表2　元素间干扰

待测元素	测定波长 (nm)	干扰元素	待测元素	测定波长 (nm)	干扰元素
Al	308.21	Mn、V、Na	Cr	202.55	Fe、Mo
	396.15	Ca、Mo		267.72	Mn、V、Ng
				283.56	Fe、Mo
As	193.69	Al、P	Cu	324.7	Fe、Al、Ti
Be	313.04	Ti、Se	Mn	257.61	Fe、Mg、Al
	234.86	Fe			
Ba	233.53	Fe、V	Ni	231.60	Co
Ca	315.89	Co	Pb	220.35	Al
	317.93	Fe			
Cd	214.44	Fe	V	290.88	Fe、Mo
	226.50	Fe		292.40	Fe、Mo
	228.80	As		311.07	Ti、Fe、Mn
Co	228.62	Ti	Zn	213.86	Ni、Cu
			Ti	334.94	Cr、Ca

2　原理

ICP-AES法是以电感线圈为耦合元件，将高频电磁场的能量提供给等离子体，并以此作为分析试样的激发源，进行发射光谱测定。即：将消解处理好的样品溶液直接吸入电感辐合等离子焰炬，分析物在等离子炬中挥发、原子化、激发并辐射出特征谱线，根据谱线的强度，确定样品中被测元素的浓度。

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的分析纯试剂，去离子水或同等纯度的水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。

3.1 **硝酸** (HNO_3)，ñ＝l.42g/mL**优级纯**。

3.2 **盐酸** (HCl)，ñ＝1.19g/mL**优级纯**。

3.3 **硝酸溶液**(1+1)：**用硝酸**（1）**配制**。

3.4 **氮气：钢瓶气，纯度不低于**99.9％。

3.5 **标准溶液**

3.5.1 **单元素标准贮备液的配制**

ICP-AES**法所用的标准溶液，一般采用高纯金属**(＞99.9％)**或组成一定的盐类（基准物质)溶解配制成**1.00mg/mL**的标准贮备液。市售的金属有板状、线状、粒状、海绵状或粉末状等。为了称量方便，需将其切屑(粉末状除外，切屑时应防止由于剪切或车切带来的粘污)先用稀**HCl**或稀**HNO_3**迅速洗涤金属以除去表面的氧化物及附着的污物，然后用水洗净，为干燥迅速，可用丙酮等挥发性强的溶剂进一步洗涤，以除去水分最后用纯氩或氮气吹干。溶液配制酸度保持在**0.1mol/L**以上(见表**3)。

表3 单元素标准贮备液配制方法

元素	浓度(mg/mL)	配 制 方 法
Al	1.00	**称取**1.0000g**金属铝，用**150mLHCl (1+1) **加热溶解，煮沸，冷却后，用水定容至**1L
Zn	1.00	**称取**1.0000g**金属锌，用**40mLHCl**溶解，煮沸，冷却用水定容至**1L
Ba	1.00	**称取**1.5163g**无水**$BaCl_2$(250℃**烘**2h)，**用水溶解并定容**1L
Be	0.10	**称取**0.1000g**金属铍，用**150mLHCl (1+1) **加热溶解，冷却后，用水定容至**1L
Ca	1.00	**称取**2.4972g$CaCO_3$(110℃**干燥**1h)，**溶解于**20mL**水中，滴加**HCl**至完全溶解，再加**10mLHCl，**煮沸除去**$C0_2$，**冷却后，用水定容至**1L
Co	1.00	**称取**1.0000g**金属钴，用**50mLHNO_3(1+1)**加热溶解，冷却，用水定容至**1L
Cr	1.00	**称取**1.0000g**金属铬，加热溶解于**30mLHCl(1+1)**中，冷却，用水定容至**1L
Cu	1.00	**称取**1.0000g**金属铜，加热溶解于**30mL$HN0_3$(1+1)**中，冷却，用水定容至**1L
Fe	1.00	**称取**1.0000g**金属铁，用**150mLHCl(1+1)**溶解，冷却，用水定容至**1L
K	1.00	**称取**1.9067g KCl(**在**400一450℃**灼烧到无爆裂声)溶于水，用水定容至**1L
Mg	1.00	**称取**1.0000g**金属镁，加入**30mL**水，缓慢加入**30mLHCl，**待完全溶解后，煮沸，冷却后，用水定容至**lL
Na	1.00	**称取**2.5421gNaCl(**在**400-450℃**灼烧到无爆裂声)溶于水，用水定容至**1L
Ni	1.00	**称取**1.0000g**金属镍，用**30mLHNO_3(1+1)**加热溶解，冷却，用水定容至**1L
Pb	1.00	**称取**1.0000g**金属铅，用**30mLHNO_3(1+1)**加热溶解，冷却，用水定容到**1L
Sr	1.00	**称取**1.6848g $SrCO_3$，**用**60mLHCl(1+1)**溶解并煮沸，冷却，用水定容到**1L
Ti	1.00	**称取**1.0000g**金属钛，用**100mLHCl(1+1)**加热溶解，冷却，用**HCl(1+1)**定容至**1L
V	1.00	**称取**1.0000g**金属钒，用**30mL**水加热溶解，浓缩至近干，加入**20mLHCl**冷却后用水定容至**1L
Cd	1.00	**称取**1.0000g**金属镉，用**30mLHNO_3**溶解，用水定容至**1L
Mn	1.00	**称取**1.0000g**金属锰，用**30mL HCl(1+1)**加热溶解，冷却，用水定容至**lL
As	1.00	**称取**1.3203gAs_2O_3**用**20mL 100g/L**的**NaOH**溶解(稍加热)，用水稀释，以**HCl**中和至溶液呈弱酸性,再用水定容至**1L

3.5.2 **单元素中间标准溶液的配制**

分取上述(表4)**中单元素标准贮备液，将**Cu、Cd、V、Cr、Co、Ba、Mn、Ti**及**Ni**等**10**种元素稀释成**0.10mg/mL；**将**Pb、As**及**Fe**稀释成**0.50mg/mL；**将**Be**释释成**0.0lmg/mL**的单元素中间标准

溶液，稀释时，补加一定量相应的酸，使溶液酸度保持在0.1mL/L以上。

3.5.3 多元素混合标准溶液的配制

为进行多元素同时测定，简化操作手续，必须根据元素间相互干扰的情况与标准溶液的性质，用单元素中间标准溶液，分组配制成多元素混合标准溶液。由于所用标准溶液的性质及仪器性能以及对样品待测项目的要求不同，元素分组情况也不尽相同。表5列出了本方法条件下的元素分组表供工作时参考。

混合标准溶液的酸度应尽量保持与待测样品溶液的酸度一致。

表4 多元素混合标准溶液分组情况

I	元素	Ca	Mg	Fe									
	浓度(mg/L)	50	50	10									
II	元素	K	Na	Al	Ti								
	浓度(mg/L)	50	50	50	1.0								
II I	元素	En	Co	Cd	Cu	Cr	V	Sr	Ba	Be	Ni	Pb	Mn	As
	浓度(mg/L)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	1.0	5.0	1.0	5.0

4 仪器及主要工作参数

4.1 仪 器

电感耦台等离子发射光谱仪和一般实验室仪器以及相应的辅助设备。常用的电感耦合等离子发射光谱仪通常分为多道式及顺序扫描式两种。

4.2 主要工作参数

影响ICP-AES法分析特性的因素很多，但主要工作参数有三个，即：高频功率、载气流量及观测高度。对于不同的分析项目及分析要求，上述三项参数存在一定差异。表3列出了一般仪器采用通用的气动雾化器时，同时测定多种元素的工作参数折衷值范围，供使用时参考。

表5 工作参数折衷值范围

高频功率（KW）	反射功率（W）	观测速度 (nm)	载气流量 (L/min)	等离子气流量 (L/min)	进样量 (mL/min)	爆光时间 (s)
1.0-1.4	＜5	6-16	1.0-1.5	1.0-1.5	1.5-3.0	1-20

5 操作步骤

5.1 样品的预处理

(1) 测定溶解态元素，样品采集后立即通过0.45μm滤膜过滤，弃去初始的50—100mL溶液，收集所需体积的滤液并用(1+1)硝酸把溶液调节至pH＜2。

(2) 测定元素总量：取一定体积的均匀样品，加入(1+1)硝酸若干毫升，(视取样体积而定，通常每100mL样品加5，0mL硝酸)置于电热板上加热消解，确保溶液不沸腾，缓慢加热至近干(注意：防止把溶液蒸至干涸)取下冷却，反复进行这一过程，直至试样溶液颜色变浅或稳定不变。冷却后，加入硝酸若干毫升，再加入少量水，置电热板上继续加热使残渣溶解。冷却后，用水定容至原取样体积，使溶液保持5％(V/V)的硝酸酸度。

(3) 空白溶液：取与样品相同体积的水按与本节1、相同的手续制备试剂空白溶液。

5.2 样品测定

将预处理好的样品及空白溶液，在仪器最佳工作参数条件下，按照仪器使用说明书的有关规定，两点标准化后，做样品及空白测定。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

6 结果计算

(1) 扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。

(2) 如果试份在测定之前进行了富集或稀释，应将测定结果除以或乘以一个相应的倍数。

(3) 测定结果最多保留三位有效数字。单位以mg/L计。

7 精密度和准确度

(1) 三个试验室对同一个(EPA-6)质控样各进行11次重复测定。各元素测定结果的室内相对标准偏差低于5.55%，室间相对标准偏差低于10.2%。(见表6)。

(2) 3个实验室对同一种实际废水进行11次重复测定，各元素测定结果的室内相对标准偏差均在7.9%以下，室间相对标准偏差低于16.0%；回收率在88.0%~110%之间。结果列于表7。

(3) 3个实验室分别对冶金、化工、焦化、食品加工、木材加工、石化、化肥、制药、造纸、日化、含磷农药、电度、有机染色、荆马河及奎河等15种实际废水进行了多次重复测定。各元素的室内相对标准偏差＜20%。

表6 3个实验室对EPA质控标样测定结果统计

元素		Fe	Al	Cu	Mn	Zn	V	Cr	Ni	Cd	Co	Pb	Be
标准值(mg/L)		0.898	0.819	0.346	0.495	0.396	0.844	0.242	0.301	0.066	0.599	0.399	0.894
测定均值(x)		0.895	0.842	0.343	0.507	0.394	0.841	0.249	0.310	0.064	0.593	0.420	0.860
相对误差(%)		-0.33	+2.8	-0.87	+2.4	-0.51	-0.36	+2.9	+3.0	-3.0	-1.0	+5.3	+3.8
室内	标准偏差(mg/L)	0.021	0.046	0.015	0.014	0.009	0.021	0.005	0.012	0.003	0.016	0.018	0.025
	相对偏差(%)	2.3	5.5	4.4	2.8	2.3	2.5	2.0	3.9	4.7	2.7	4.3	2.9
室外	标准偏差(mg/L)	0.021	0.084	0.018	0.026	0.010	0.033	0.007	0.017	0.006	0.020	0.042	0.042
	相对偏差(%)	2.3	10.2	5.2	5.1	2.5	3.9	2.8	5.5	9.4	3.4	10.0	4.9

表7 3个实验室对同一个实际废水重复11次测定结果统计

元 素	Fe	Al	Cu	Mn	Zn	V	Cr	Ni	Cd	Co
测定均值（mg/L）	0.475	0.567	0.185	0.066	0.186	<0.05	<0.05	<0.05	<0.06	<0.05
室内标准偏差（mg/L）	0.014	0.045	0.011	0.003	0.012					
室内相对标准偏差（%）	2.9	7.9	5.9	4.5	6.4					
室间标准偏差（mg/L）	0.018	0.087	0.015	0.007	0.027					
室间相对标准偏差（%）	3.8	15.8	8.4	10.6	14.5					
回收率（%）	91.8	103	105	99.7	101	104	93.1	93.4	99.0	91.0

元 素	Pb	Be	K	Na	Ca	Mg	Ba	Sr	Ti	As
测定均值	<0.5	0.002	13.8	99.6	81.6	26.2	0.05	1.19	<0.05	<0.5
室内标准偏差（mg/L）			0.32	2.90	1.76	0.45	0.03	0.037		
室内相对标准偏差（%）			2.3	2.9	2.2	1.7	6.0	3.1		
室间标准偏差（mg/L）			0.38	3.1	3.9	1.2	0.008	0.12		
室间相对标准偏差（%）			2.8	3.1	4.8	4.5	16.0	10.0		
回收率（%）	103	99.0	88.0	96.1	94.5	90.0	93.2	96.0	92.3	110

注意事项：

（1）B、Li、Mo、Ag、La、P、S、Si、及Zr等元素也可采用ICP-AES法测定。由于受参加验证单位仪器性

能及实验条件所限，上述元素本方法未能包括进去。

（2）Se、Sn、Sb、Bi、Te、Ge、As及Pb等易于氢化的元素可采用氢化ICP-AES法测定，用以提高该元素的检出限。

（3）谱线波长＜190nm的元素，宜选用真空紫外通道测定，可获得较高的灵敏度。

（4）含量太低的元素，可采用标准加入法测定。

（5）如测定悬浮元素，可把未通过0.45μm滤膜的元素残存物，经混酸消解后，按本方法测定，亦可由元素总量减去可溶态元素含量而得。

（6）成批量测定样品时，每10个样品为一组，加测一个待测元素的质控样品，用以检查仪器的漂移程度。当质控样品测定值超出允许范围时，需用标准溶液对仪器重新标准化，然后再继续测定。

（7）铍为剧毒致癌的元素，配制标准溶液及测定时，防止与皮肤直接接触并保持室内有良好的排风系统。

8 参考文献

魏复盛等编著，水和废水监测分析方法指南（中册），pp. 467~474，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00114 水质 铍的测定 石墨炉原子吸收法

HZ-HJ-SZ-0114

水质—铍的测定—石墨炉原子吸收法

1 范围

本方法可用于含铍的水及其工业废水的分析。最低检测浓度为 0.04ìg/L，测定上限为 4ìg/L。

较多的阳离子对本方法有不同程度的干扰。在铝的浓度为 1×10^3mg/L，硫酸含量为 2%(V/V)时，本方法允许存在干扰离子的浓度(mg/L)为：钾 700，钠 1600，镁 700，钙 80，锰 100，铬 50，铁 5。

2 原理

铍在热解石墨管中被加热原子化，以铍空心阴极灯在 234.9nm 波长进行定量分析。

3 试剂

3.1 硫酸(优级纯)。

3.2 铍标准贮备溶液：在含有 2mL 硫酸的蒸馏水中溶解 19.656g 四水硫酸铍($BeSO_4\ \ 4H_2O$)，溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含铍 1.000mg。取该贮备溶液稀释成含铍 0.10ìg/mL 的标准溶液。

3.3 铝溶液：溶解 13.9g 硝酸铝 [$A1(N0_3)_3\cdot 9H_2O$] 于 100mL 蒸馏水中。此溶液含铝浓度为 1.0×10^4mg/L。

4 仪器

4.1 原子吸收分光光度计，带石墨炉和背景校正器。

4.2 热解石墨管。

4.3 仪器参数：灯电流 12.5mA，波长 234.9nm，狭缝宽度 1.3nm。

4.4 石墨炉加热程序，如表 1 所示。

表 1 石墨炉加热程序

阶段	温度	时间（s）
干燥	80~120	20
灰化	600~600	10
原子化	2600~2600	5
清洗	2800~2800	2

5 试样制备

清洁水样和一般废水样品可直接进行分析。取适量含铍样品(≤0.04ìg Be)置 10mL 比色管中，加入 1.0×10^4mg/L 铝溶液 1.0mL，硫酸 0.2mL，稀释至标线。

6 操作步骤

6.1 试样的测量

选择最佳仪器参数，进样量为 10ìL，将上述试液注入石墨炉内进行测量，记下吸光度，并作空白校正。

6.2 校准曲线的绘制

于 6 个 10mL 比色管中，分别加入 0.1ìg/mL 铍标准溶液 0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40mL。以下按试样步骤操作，以吸光度对其浓度绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{铍}\ (\mathrm{Be,\ mg/L}) = m/V$$

式中，m–校准曲线查得的铍量(ìg)；

V–取水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

三个实验室分析用蒸馏水配制的 1.00mg/L 铍的统一样品，室内相对标准偏差为 5.9%；室间相对标准偏差为 6.0%；相对误差为-2.1%；加标回收率为 101 ± 8.8%。

本方法用于实际水样的分析，单一实验室的分析结果，如表 2 所示。

表 2 含铍水分析的精密度与准确度

水样	指标		
	含量（ìg/L）	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
河流	0.20		96
冶炼厂	0.78	8.0	107.2
有色金属厂	1.15	9.0	94.3
矿山	1.01	6.4	102.8

注意事项

工业废水中钾、钠、钙、镁、锰等金属离子的浓度一般不超过本方法允许浓度，而铁和钴的浓度往往较高。如果试样中铁和钴的浓度分别超过 5mg/L 和 50mg/L 而干扰铍的测定时，可按下述步骤制备试样。

① 将 717#强碱型阴离子树脂洗净后，用乙醇浸泡 24h。用蒸馏水洗净，再用 1mol/L 盐酸浸洗数次。在 25mL 滴定管的下端放一层玻璃棉，装入树脂，高度为 11cm。用 6 mol/L 盐酸溶液 25mL 流过树脂。

② 取适量样品配成 6 mol/L 盐酸溶液，将该溶液以 2.0mL/min 的流速流过阴离子树脂柱。弃去初流出液 10mL 左右，再收集流出液，供测定用。

③ 用 6mol/L 盐酸溶液稀释铍标准溶液，配制标准系列。依次测定其吸光度，绘制校准曲线。

铍化合物为剧毒物，操作时应小心。在测定时，仪器上的抽风装置应开足。

当铝的含量为 l×10^3mg/L 时，有一定的背景吸收。必须进行背景校正。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 132~134，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00115 水质 铍的测定 活性炭吸附 铬天菁S光度法

HZ-HJ-SZ-0115

水质—铍的测定—活性炭吸附—铬天菁 S 光度法

1 范围

本方法测铍的检出限，直接显色测定为 0.001mg/L(A＝0.010)，测定上限为 0.028mg/L，经活性炭富集，方法的检出限可达 0.0001mg/L(取水样量按 500mL 计)。

不经活性炭分离，在测定条件下，可允许 0.5mg 钙(II)、镁(II)，0.3 mg 钴(II)、铅(II)、铝(III)、镉(II)，0.1mg 镍(II)、铜(II)、,钒(V)，36 mg 氯离子，48 mg 硫酸根存在；用活性炭吸附分离，可允许 20mg 镁(II)、锌(II)，15 mg 钴(II)、镍(II)、铅(II)，10mg 钙(II)、镉（II)、钼(VI)、5mg 铁(III)、银(I)，3 mg 铜(II)、铝(III)、砷(III)，2mg 铬(III，VI)、1 mg 汞(II)，0.5mg 钒(V)及 5 mg 磷酸根，0.05mg 氟离子存在。

2 原理

铍在碱性溶液中与铬天菁 S、氯化十六烷基吡啶(Cetyl pyridinium chloride，缩写为 CPC)生成胶束络合物，以 EDTA 作掩蔽剂，用活性炭吸附分离富集。热盐酸将铍由活性炭上解吸，在 pH 为 5 的六次甲基四胺缓冲介质中，铬天菁 S、氯化十六烷基吡啶与铍生成蓝色络合物。该络合物的最大吸收波长在 618nm 处，其摩尔吸收系数为 9.0×10^4。

3 试剂

3.1 盐酸(优级纯)。

3.2 粉状活性炭(分析纯)。

3.3 2mol/L 盐酸溶液：用优级纯盐酸稀释而成。

3.4 1+1 氨水。

3.5 0.1mol/L Na_2-EDTA 溶液。

3.6 硫酸镁溶液，50g/L。

3.7 铬天菁 S(CAS)溶液，1g/L。

3.8 氯化十六烷基吡啶(CPC)溶液，2.5g/L。

3.9 酚酞溶液：酒精溶液，1g/L。

3.10 氨缓冲溶液：每升溶液含氨水 230mL，氯化铵 83g(pH 约为 10)。

3.11 六次甲基四胺缓冲溶液：取 1 mol/L 的六次甲基四胺溶液用盐酸调 pH 为 5.0(酸度计校准)。

3.12 铍标准贮备溶液：在含有 2mL 硫酸的蒸馏水中溶解 19.656g 四水硫酸铍($BeSO_4\ \ 4H_2O$)，溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含铍 1.000mg。取该贮备溶液稀释成含铍 0.10ì g/mL 的标准溶液。

4 仪器

4.1 分光光度计。

4.2 抽气过滤装置。

5 试样制备

含铍适量且无干扰的清洁水样，可将其 pH 调至弱酸性后，直接显色测定。含大量有机物的水样采用硝酸—硫酸消解。有干扰或铍含量极低的水样，需按下法用活性炭分离富集后测定。

取适量水样(铍含量低于 0.7ì g)置 250mL 烧杯中，如水样不够 100mL，加纯水至约 100mL。用盐酸或氨水将水样 pH 调至弱酸性，向水样中依次加入 Na_2-EDTA 溶液 2mL，CAS 溶液 2mL，氨缓冲溶液 5mL，CPC 溶液 1mL，搅匀。然后加入 150mg 活性炭，搅匀。放置 5~10min，以大约 10mL/min 的速度抽气过滤，弃去滤液。将 25mL 比色管放入抽滤瓶中，用 2mol/L 沸热盐酸 6mL 分 3 次滴加淋洗活性炭，少量水淋洗活性炭，每加一次后予以抽滤。取出比色管，

向管内加入酚酞溶液 1 滴，用 1+1 氨水中和至溶液显微红色，以 2mol/L 盐酸回滴至红色刚消失。

6 操作步骤

6.1 样品测定

于上述比色管中依次加入 Na_2-EDTA 溶液 1mL，硫酸镁溶液 0.5mL，CAS 溶液 0.5mL，六次甲基四胺缓冲液 5mL，CPC 溶液 0.5mL，沿比色管壁加水至刻度。在 60℃水浴中加热 5min，取出放置 30min。以相同步骤作空白试验，以空白试液为参比，用 20mm 比色皿在 618nm 处测量吸光度。

6.2 校准曲线

取铍标准溶液(0.10ì g/mL)0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00mL，分别置于 250mL 烧杯中，加入 100mL 水，以下步骤按水样活性炭分离富集及显色测定方法进行。

7 结果计算

$$c_{铍}\ (\mathrm{Be, mg/L}) = m/V$$

式中：m——由校准曲线查得的铍量(ì g)；

V——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

由蒸馏水配制的含铍 0.0140mg/L 的统一样品，经三个实验室分析，得室内相对标准偏差为 2.23%；室间相对标准偏差为 13.7%；相对误差为 0；加标回收率为 103.2 ± 5.1%。

本方法已用于含铍 0.0069~0.0071 mg/L 生产废水的测定，最大相对标准偏差为 7.2%；加标回收率范围为 92.5~97.3%。用于含铍 0.00095mg/L 的电镀废水测定，相对标准偏差为 19.2%；加标回收率为 95.7%。

注意事项：

(1) 为使铍能全部从活性炭上解脱下来，淋洗时，必须用煮沸的热盐酸。如盐酸温度下降，需及时加热至沸后再使用。

(2) 大量强酸阴离子存在，会对反应体系产生“盐效应”，引起吸光度的波动，降低精密度。因此，用盐酸淋洗活性炭时，对每一比色管中加入盐酸的量应尽量保持一致，以滴管逐滴加入为好。

(3) 为降低空白试验值，当六次甲基四胺试剂中含过多的氨时，需将试剂提纯或将其水溶液静置，使游离氨挥发后(至 pH8.5 以下)，再用盐酸调节 pH 配制缓冲溶液。

(4) 取样量达 400mL 时，仍可采用在 100mL 水内经活性炭吸附制作的校准曲线。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 134~136，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00116 **水质 镉 铜 铅 锌的测定 阳极溶出伏安法**

HZ-HJ-SZ-0116

水质—镉铜铅锌的测定—阳极溶出伏安法(试行)

1 范围

本方法适用于测定饮用水、地面水和地下水中的镉、铜、铅、锌。适用范围为 1~1000ì g/L，在 300s 的富集时间条件下，检测下限可达 0.5ì g/L。

Fe(III)干扰测定，加入盐酸羟胺或抗坏血酸等使其还原为 Fe (II)以消除其干扰。氰化物亦干扰测定，可加酸消除，加酸应在通风橱中进行(因氰化物剧毒！)。

2 原理

阳极溶出伏安法又称反向溶出伏安法，其基本过程分为二步：先将待测金属离子在比其峰电位更负一些的恒电位下，在工作电极上预电解一定时间使之富集。然后，将电位由负向正的方向扫描，使富集在电极上的物质氧化溶出，并记录其氧化波。根据溶出峰电位确定被测物质的成分，根据氧化波的高度确定被测物质的含量。

电解还原是缓慢的富集，溶出是突然的释放，因而作为信号的法拉第电流大大增加，从而使方法的灵敏度大为提高。采用差分脉冲伏安法，可进一步消除干扰电流，提高方法的灵敏度。

3 试剂

实验用水为去离子水，其电阻率应大于 $2\times10^{6}\Omega$ cm(25℃)，最好再经石英蒸馏器蒸馏。试剂最好为优级纯。

3.1 镉、铜、铅、锌四种离子的标准贮备溶液：各称取 0.5000g 金属(纯度在 99.9%以上)，分别溶于 1+1 硝酸(优级纯)中，在水浴上蒸至近干后，以少量稀高氯酸(或者盐酸)溶解，转移到 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线。摇匀，贮存在聚乙烯瓶或者硼硅玻璃瓶中，此溶液每毫升含 1.00mg 金属离子。

四种金属离子的标准溶液，由上述各标准贮备溶液适当稀释而成。低浓度的标准溶液用前现配。

3.2 支持电介质：

3.2.1 0.01mol/L 高氯酸

3.2.2 0.2mol/L 酒石酸铵缓冲溶液(pH9.0)：称取 15g 酒石酸溶解在 400mL 水中，加适量的氨水($\tilde{n}_{20}$＝0.90g/mL)使 pH＝9.0±0.2，加水稀释至 500mL，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中。

3.2.3 0.2mol 柠檬酸铵缓冲溶液(pH3.0)：称取 21g 柠檬酸溶解在 400mL 水中，加适量氨水($\tilde{n}_{20}$＝0.90g/mL)，使 pH 为 3.0±0.2，加水稀释至 500mL，摇匀。

3.2.4 0.2mol/L 醋酸铵—醋酸缓冲溶液(pH4.5)：量取 6.7mL 乙酸(36%)于 100mL 烧杯中，加水 20mL，滴加 1+1 的氨水，使 pH 为 4.5，再用水稀释至 200mL，摇匀。

3.2.5 1mol/L 六次甲基四胺—盐酸缓冲溶液(pH5.4)：称取 5.61g 六次甲基四胺；置于 100mL 烧杯中，加水溶解后，用 1mol/L 盐酸调至 pH5.4，稀释至 200mL，摇匀。

3.3 高纯氮或者高纯氢。

3.4 抗坏血酸或者盐酸羟胺。

4 仪器

4.1 极谱分析仪(具有示差、导数、脉冲或半微分功能) 。

4.2 工作电极：悬汞电极。

4.3 参比电极：银—氯化银电极或饱和甘汞电极。

4.4 对电极、铂辅助电极。

4.5 电解池：聚乙烯杯或硼硅玻璃杯。

4.6 磁力搅拌器。

5 试样制备

水样可用硝酸或高氯酸作固定剂，酸化至 pH＜2。

水样如果酸度或者碱度较大时，应预先调节至近中性。比较清洁的水可直按取样分析。含有机质较多的地面水，应采用硝酸-高氯酸消解的方法。取 100mL 已酸化的水样加入 5 mL 浓硝酸。在电热扳上加热消解到约 10mL。冷却后，加入浓硝酸和高氯酸各 10mL，继续加热消解蒸至近干。冷却，用水溶解至 50mL，煮沸，以驱除氯气或氮氧化物。定容，摇匀。

6 操作步骤

仪器和电极的准备按使用说明书进行。

6.1 校准曲线的绘制

分别各取一定体积的标准溶液置于 10mL 比色管中，加 1mL 支持电解质，用水稀释至标线，混合均匀。倾入电解杯中，将电势扫描范围选择在-1.30~+0.05V。通氮除氧，在-1.30V 富集 3min，静置 30s 后，由负向正方向进行扫描。富集时间可根据浓度水平选择，低浓度宜选择较长的富集时间。记录伏安曲线，对蜂高作空白校正后，绘制峰高一浓度曲线。

注：1、以选用 c（$HClO_4$）＝0.01mol/L 高氯酸支持电解质，进行四种离子的连测最佳。酒石酸盐、柠檬酸盐体系，对水样有少量铁(III)等干扰离子的消除比较合适。醋酸铵和六次甲基四胺体系，有比较大的缓冲容量，加酸保存的水样一般不需要预先中和便可直接取样分析。

2、可以在硝酸支持电解质中测铜，扫描电位范围是-0.2~ -0.8。也可在用硝酸酸化的水样中直接测铜。

典型的微分脉冲阳极溶出伏安曲线上，峰的顺序为：Zn、Cd、Pb、Cu。

6.2 样品的测定

取一定体积的水样加 1mL 同类支持电解质，用水稀释到 10mL，其他操作步骤与标准溶液相同。根据经空白校正后的峰电流高度，在校准曲线上查出待测成分的浓度。

6.3 标准加入法

当样品成分比较复杂，分析的数量不多时，宁可采用标准加入法。其操作如下：

准确吸取一定量的水样置于电解池中，加入 1mL 支持电解质的溶液，用水稀释至 10mL，按测定标准溶液的方法先测出样品的峰高，然后再加入与样品量相近的标准溶液，依相同的方法再次进行峰高测定。

7 结果计算

$$c_x = \frac{h \cdot c_s \times V_s}{(V + V_s)H - V \cdot h}$$

式中，h——水样峰高；

H——水样加标液后的峰高；

C_S——加入标准溶液的浓度(ì g/L)；

V_S——加入标准溶液的体积(mL)；

V——测定所取水样的体积(mL)。

注：可根据需要配制 100~1000ì g/L，10~100ì g/L 或 1~10ì g/L 的单标，或几种金属离子的混合标准溶液。

8 精密度与准确度

在 0.01mol/L 高氯酸底液中，含铜、铅、锌、镉浓度均为 20ì g/L，其 10 次测定结果的相对标准偏差小于 9.1%。

在 0.01 mol/L 高氯酸底液中，测定了北京自来水，长江水，汉江水，东湖水中铜、铅、锌、镉的含量，其结果与原子吸收法基本一致，回收率在 91%~110%范围内。

含 Pb 0.04mg/L、Cd 0.00404mg/L 的人工合成水样，经四个实验室各自用 0.2mol/L NH_4C1，

0.01mol/L $HClO_4$ 和 0.1 及 0.2mol/L KCl为底液，用悬汞电极和汞膜电极进行分析，测得室内相对标准偏差 Pb 为 0.28%，Cd 为 0.28%；室间相对标准偏差 Pb 为 0.44%，Cd 为 0.54%；相对误差 Pb 为 10%，Cd 为 15.8%。

用于河水(长江、江苏省区河水、京密运河水)、矿泉水、水库水等 11 种水样的分析，其含 Pb 浓度范围 0.0019~0.016mg/L，加标回收率为 90.14~121.0%；其含 Cd 浓度范围 0.011~0.173ì g/L，加标回收率为 87.72~125.0%。

注意事项：

(1) 当四种离子的浓度差别较大时，宜采用不同的富集电位和富集时间分别测定。为了避免铜、锌间生成金属间化合物，一般采取铜、铅、镉连测，锌单独测定。

(2) 由于高含量氯化物对铜测定不利，为了能准确测铜，宜选用高氯酸等底液，而不用（3.2.5）底液。

(3) 为了使测定结果的精密度和准确度都比较好，测定条件如：汞滴大小、电解电压、富集时间、氮气的流速、溶液的搅拌速度等均应保持一致。同时，应使测定时温差不要太大。

(4) 如果使用玻璃碳电极，必须十分注意作好同位镀汞及使用后对电极膜表面的处理；并应对能同时测定离子的浓度上限进行试验，以保证测定有较好的重现性，否则测定结果的精密度、准确度不好。

(5) 在硝酸支持电解质中，对锌峰的前波影响较大，影响锌的测定；铅、镉两峰分不开，波形变坏；铜峰峰形好，灵敏度高，可用于定量分析。

(6) 由于用阳极溶出伏安法测定的浓度比较低(痕量或超痕量)，应十分注意可能来自环境、器皿、水或试剂的污染。对汞的纯度也应加以保证(99.99%以上)。

(7) 几种底液峰电位的参考值，如下表所示。

表　不同支持电介质中四种离子的近似峰电位(V)

底液 pH	Cd	Cu	Pb	Zn
0.01mol/L 高氯酸	-0.67	-0.08	-0.48	-1.07
0.2mol/L 酒石酸铵, pH9	-0.69	-0.38	-0.52	-1.24
0.2mol/L 柠檬酸铵, pH3	-0.63	-0.06	-0.48	-1.05
0.2mol/L 醋酸铵-醋酸, pH4.5	-0.65	-0.07	-0.50	-1.10

条件：悬汞电极、银—氯化银参比电极，铂辅助电极。

(8) 建议使用具有时间程序控制及微分功能的阳极溶出伏安仪，以提高测定的精密度与准确度。

(9) 在中性或碱性底液中可加亚硫酸钠除氧。

(10) 如所用仪器为一般线性扫描仪器且无微分功能，如要测锌，以选择酒石酸铵支持电介质为好，此时的富集电位应调到-1.5V。

9　参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 150~153，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00117 **水质 镉 铜 铅 锌的测定 示波极谱法**

HZ-HJ-SZ-0117

水质—镉、铜、铅、锌、镍的测定—示波极谱法(试行)

1 范围

本方法适用于测定工业废水和生活污水中镉、铜、铅、锌、镍的测定。对于饮用水、地面水和地下水，需富集后方可测定。本方法的检测下限可达 10^{-6} mol/L。

本法在氨性支持电介质中测定镉、铜、镍和锌，在盐酸支持电解质中测定铅。铁(III)、 钴、铊对测定有干扰。钴、铊在环境样品中含量很低，可以忽赂不计。铁(III)可用盐酸羟胺、抗坏血酸等还原而消除干扰。锡的干扰可用氢溴酸或浓盐酸和过氧化氢处理使锡挥发分离。硝酸存在影响锌的测定，故测锌的样品应除尽硝酸。

2 原理

将速度变化很快的极化电压(一般约为 250mV/s)，施加在滴汞电极的后 2 秒中，在电极面积变化很小的时间内，进行快速线性电位扫描以减小充电电流的影响。用阴极射线滤波器作为测量工具，对于电极反应为可逆的物质，在长余辉示波管上，可以观察到电极反应的伏安曲线为不对称的峰形曲线，或经电子线路处理后用记录仪记录伏安曲线。其峰高与电极反应物质的浓度成正比，可用于定量分析。

只有铜在某些支持电介质中会产生两阶段还原而出现两个峰。它们的峰电位随底液中所含电介质不同而有所变化。

3 试剂

3.1 铅、铜、铅、镍、锌五种离子的标准贮备溶液：与阳极溶出伏安法相同，镍亦配制成 1.00mg/mL 标准贮备液。

3.2 支持电介质：

3.2.1 1.0mol/L 氨性支持电介质(pH10)：称取 54g 氯化铵，溶于 500mL 水中，浓氨水 250mL，加 100g 无水 Na_2SO_3，溶解后用水稀释至 1L，摇匀。如果用惰性气体除氧，可不加 Na_2SO_3。铝、铜、锌、镍与氨形成稳定的络离子均有良好的极谱性能，其蜂电位值(相对于饱和甘汞电极)，如表 1 所示。

表 1 锡、铜、锌、镍的峰电位值

元素	Cd^{2+}	$Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$	$Cu^{2} \rightarrow Cu^{+}$	Zn^{2+}	Ni^{2+}
E_P(V)VS. S.C.E	-0.8	-0.55	-0.25	-1.35	-1.1

在实际工作中测铜用 $Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$ 的还原波。

3.2.2 1.0mol/L 盐酸支持电介质：在盐酸底液中镉、铅与氯离子络合，形成的稳定络离子有良好的还原波，峰电位分别为：Cd^{2+}，-0.61V；Pb^{2+}，-0.04V。

3.2.3 1.0mol/L 高氯酸支持电介质(使用时适当稀释)。

3.2.4 醋酸铵—醋酸支持电解质：1.0mol/L (pH4.5)

3.2.5 柠檬酸铵支持电解质：1.0mol/L (pH3.0)

3.3 极大抑制剂：0.1%曲通(Triton X-100)水溶液，水溶性聚乙烯醇或者明胶。

注：聚乙烯醇$(C_2H_4O)_n$，分子量= n×44.06，平均聚合度：1750 土 50。

3.4 纯氮或纯氢。

3.5 盐酸羟胺或抗坏血酸

4 仪器

4.1 极谱分析仪(单扫描示波极谱，最好能作导数或微分)。

4.2 工作电极：滴汞电极、铂碳电极。

4.3 参比电极：银—氯化银电极或饱和甘汞电极。

4.4 铂辅助电极。

4.5 电解池。

5 试样制备

水样加浓高氯酸或者浓硝酸酸化，使 pH＜2，在聚乙烯瓶中贮存。

水样如为清液，不含有机质、氰化物和 NO_3^-，先用氨水调节 pH 值至近中性，如未出现沉淀，可直接取样分析。

废水或者污水可取适量，例如 100mL(被测物不少于 15ìg)置于小烧杯中，加入 5mL 浓硝酸，在电热板上加热消解到约 10mL。冷却后，加入浓硝酸和高氯酸各 10mL，继续加热消解至冒高氯酸白色浓烟，冷却，用水溶解至 50mL。煮沸以驱除氯气或氮氧化物，冷却后用快速定量滤纸过滤，用水洗涤二次，滤液和洗涤液定容到 100mL，摇匀。

6 操作步骤

仪器和电极的准备，按使用说明书进行。

6.1 在氨性底液中测定镉、铜、锌、镍。

6.1.1 校准曲线的绘制：分别取含量为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0ìg 的上述四种离子的标准溶液于 10mL 比色管中，加入氨性支持电解质 1mL，0.1%的极大抑制剂水溶液 0.5mL，盐酸羟胺少量。溶解后用水稀释至标线，摇匀，转入电解池中，分段进行扫描。铜、镉、镍、锌的起始电位可分别选用：-0.25V、-0.5V、-0.85V、-1.1V，然后绘制峰高—浓度校准曲线。

6.1.2 样品的测定：移取适量(含金属 10~100ìg)已处理好的水样于 10mL 比色管中，如有必要应先调到中性，按测定标准溶液的程序加入试剂进行极谱测定。在校准曲线上查出样品含量。

6.1.3 标准加入法：先按上述程序测定出样品的峰高(h)，然后加入与样品含量相近的被测离子的标准溶液，再次测定峰高(H)，再按阳极溶出伏安法（HZ-HJ-SZ-0116）中的标准加入法公式进行计算。

6.2 在盐酸底液中测定铅、镉

6.2.1 校准曲线的绘制：分别取含量为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0ìg 的铅及镉标准溶液于 10mL 比色管中，加入 1+1 盐酸 1mL，0.1%极大抑制水溶液 0.5mL，抗坏血酸(或盐酸羟氨)0.05g 溶解后，加水稀释到标线，摇匀。转入电解池中，在-0.25~-1.0V 间测铅、镉。(在-0.25V 起始电位时测铅；-0.45V 起始电位时测镉)。绘制峰高—浓度校准曲线。

6.2.2 样品的测定：移取适量(含金属 10~100ìg)已处理好的水样于 10mL 比色管中，按测标准的程序加入试剂进行极谱测定。在校准曲线上查出样品含量。

6.2.3 标准加入法：先按上述程序测定出水样的峰高(H)，加入与样品含量相近的被测离子的标准溶液，再次进行测定，测出峰高(h)。按阳极溶出伏安法（HZ-HJ-SZ-0116）中的一次标准加入法的公式进行计算。

注意事项：

(1) 在盐酸支持电解质中，铅的峰电位约为-0.4V，镉的峰电位约为-0.6V。如仅测定铅可以不加极大抑制剂。 由于大量铅的存在对镉的测定有影响，宜用导数或微分法消除其前峰的影响。

(2) 氨性溶液中铅干扰铜的测定，如果水样消解后含铁、铝较多或为除去铅的干扰而加入了铁盐使铅完全进入沉淀，为减少沉淀的吸附导致结果偏低的影响，建议采用小体积沉淀法进行分离。即，在样品预处理的最后一次蒸至近干后，不用 0.01mol/L 盐酸加热溶解提取，而是用少量 0.01mol/L 盐酸将残渣全部润湿后，加入 300mg 固体氯化铵。搅拌均匀后，加入 15mL 浓氨水，搅匀后再加入约 20mL 水，充分搅拌后转移入 50mL 容量瓶，并将烧杯的洗涤液也并入容量瓶，加水至标线，摇匀供测定用。这样所得铁、铝沉淀不呈絮状，不会有吸附损失的问题。

(3) 若水样中几种离子含量相差较大，为了结果的准确度，宜采用微分测定技术，选用不同灵敏度档分别进行测定。例如，锌和镍由于蜂电位比较接近，最好能分别测定。

(4) 当水样中几种离子的浓度比较接近，则几种元素可同时测定。钴干扰锌的测定。锌氰络合物是非极谱活性物质，测定前应在通风橱中加盐酸煮沸以除去 HCN。高浓度铜对镍不利，可加入氰化物络合铜、锌而测镍。高浓度镉的干扰可加入硫化物除去。

(5) 如果氯化铵含有较多重金属离子，在配制氨性支持电解质时，可以在经过计算后，直接用盐酸和氨水混合配制。

(6) 纯汞表面不要加水，以免加快表面的氧化，而使纯汞无法使用。用过的废汞可集中放在表面有水层的瓶中，以便集中提纯。

7 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 153~156，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00118 水质 汞的测定 冷原子荧光法

HZ-HJ-SZ-0118

水质—汞的测定—冷原子荧光法

1 范围

本方法的最低检出浓度为 0.05ìg/L，测定上限可达 1ìg/L 以上，且干扰因素少，适用于地面水、生活污水和工业废水的测定。

激发态汞原子与无关质点(如 O_3、N_2、CO_2 等)碰撞发生能量传递，会造成“荧光猝灭”。某些气体对汞原子荧光的影响，见表 1。

表 1 某些气体对汞原子荧光的影响

气 体	Ar	N_2	CO_2	空气	O_2	N_2O
荧光峰的相对高度	1.00	0.81	0.34	0.02	0.00	0.00

本法采用高纯氩或高纯氮作载气，并在测量前的还原操作中，应注意尽量避免空气进入还原瓶中。

2 原理

水样中的汞离子被还原为单质汞，形成汞蒸气，其基态汞原子被波长为 253.7nm 的紫外光激发而产生共振荧光，在一定的测量条件下和较低的浓度范围内，荧光强度与汞浓度成正比。

3 试剂

本实验用水均为无汞去离子水，试剂除另有说明外，均要求为三级，否则需精制除汞。

3.1 硫酸(一级)。

3.2 高锰酸钾(一级)溶液，50g/L。

3.3 过硫酸钾溶液，50g/L，当天配制。

3.4 盐酸羟胺溶液，100g/L。

3.5 氯化亚锡溶液，100g/L，称取氯化亚锡($SnCl_2$ $2H_2O$)10g，，溶于 10mL 盐酸中，必要时可微热助溶，待完全溶解后加水至 100mL，加几粒金属锡，密塞保存。必要时可用曝气法除汞（以 2.5L/min 的流速通氮气或干净空气约 2min）。

3.6 （1+19）硝酸—0.5g/L 重铬酸钾固定液：将 0.2g 重铬酸钾溶于 950mL 水，再加 50mL 硝酸。

3.7 汞标准贮备液：称取在硅胶干燥器中放置过夜的 0.1354g 氯化汞，用固定液溶解后，转移至 1000mL 容量瓶中，再用固定液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100ìg 汞。

3.8 汞标准中间液：吸取汞标准贮备液 10.00mL，移入 1000mL 容量瓶中，用固定液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 1.0ìg 汞。当天配制。

3.9 汞标准使用液：吸取汞标准中间液 10.00mL，移入 1000mL 容量瓶中，用固定液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 10.0ng 汞。临用配制。

4 仪器

4.1 冷原子荧光测汞仪(附 10mL 汞还原瓶)。

4.2 电热恒温水浴锅。

4.3 高纯氮气或高纯氩气。

5 试样制备

取水样 20.0mL 置 25 mL 具塞比色管内，加入硫酸 1mL，高锰酸钾溶液（3.2）1mL、5%(m/V)过硫酸钾溶液 1mL，混匀。轻轻加塞，置于 95℃水浴锅中加热 2h。

必要时可改用冷原子吸收法中的消解方法（HZ-HJ-SZ-0006 水质—总汞的测定—冷原子

吸收分光光度法，6.1.1.2）。

6 操作步骤

6.1 校准曲线

于 7 支 25 mL 具塞比色管中，分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 mL 汞标准使用液，每个比色管中加适量固定液使补足至 10.00mL。加入硫酸 1mL、高锰酸钾溶液（3.2）1mL，过硫酸钾溶液（3.3）1mL，混匀。以下按样品测量步骤进行操作。然后以经过空白校正的表头读数或记录峰高，对溶液含汞量绘制校准曲线。

6.2 测量

按照仪器说明书要求调试好仪器。

消解冷却后的试样在进样测定前，逐滴加入盐酸羟胺溶液（3.4），至高价锰盐的紫红色或沉淀刚好消失，定量转移至 25mL 容量瓶内，加固定液至标线并混匀。吸取 5.00mL 消解液置 10mL 汞还原瓶内，盖紧瓶塞，通入载气，待仪器指针回到零点后，停止通气。在微微开启瓶塞的情况下，用注射器注入氯化亚锡溶液（3.5）1mL，迅即盖紧瓶塞,振摇 30s(小心勿让溶液进入气路), 静置 5s 后，通入载气，将汞蒸气送入荧光池，记录表头最高读数或记录纸上的峰高，经空白校正后，在校准曲线上查出试样含汞量。

每次进样测量完毕倒去废液后，先后分别用固定液和去离子水洗净还原瓶，备下次进样测量使用。

7 结果计算

$$c_{汞}（\mu g/L）=m/V$$

式中，m——由校准曲线查得含汞量(ng)；

V——试样制备所取水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

八个实验室分析含汞 0.40μg/L 统一标准溶液，实验室内相对标准偏差为 1.7%；实验室间相对标准偏差为 1.8%；相对误差为 0.0%；加标回收率为 99.9%±3.3%。

注意事项：

(1) 痕量汞的测定，要求实验用水和试剂具有较高的纯度，以尽量降低试剂空白。氯化亚锡溶液可曝气除汞。此外，要求容器和实验室环境也应有较高的洁净度。

(2) 水样在消解过程中，高锰酸钾的紫红色不应完全褪去，否则应补加适量的高锰酸钾溶液。对于较清洁的水样，加热时间可缩短为 1h。

(3) 滴加盐酸羟胺溶液时，应仔细操作，小心勿过量，因过量的盐酸羟胺容易引起溶液中汞的损失。

(4) 还原瓶内溶液的体积一般以不超过 6mL 为宜，当试样含汞量较高时，可适当少取。但要求测标准和测试样时各次还原瓶内溶液的体积要一致。

(5) 进样时还原瓶盖要尽量开小，露出只够注射器针头伸入的小缝，尽量不要让空气进去，以免产生荧光猝灭。

(6) 每次进样后，还原瓶必须先后分别用固定液和去离子水清洗，否则还原瓶内若残留少量氯化亚锡，能提前还原下一个测量试样中的汞离子，致使在初次通气时造成吹出而损失，造成测定结果偏低。

(7) 测量操作要小心，不要使溶液流进管道，万一不慎将溶液吹进，应用滤纸将各处溶液吸干，再用电吹风吹干各部分。此外，工作一段时期后，荧光池可能被汞污染，也应打开光路室盖用电吹风吹各部分。

(8) 注意防止汞对实验环境的污染。排废气要通到高锰酸钾吸收液内或通出室外。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 172~174，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00119 水质 铁的测定 EDTA滴定法

HZ-HJ-SZ-0119

水质—铁的测定—EDTA 滴定法

1 范围

本方法适用于炼铁、矿山、电镀、酸洗等废水中铁的测定。测定铁的适宜含量为 5~20mg。在测定条件下，铜、铝离子含量较高（大于 5.0mg）时，产生正干扰。其它多数离子对本方法没有影响。

2 原理

水样经酸分解，使其中铁全部溶解，并将亚铁氧化成高铁，用氨水调节至 pH2 左右，用磺基水扬酸作指示剂，用 EDTA 络合物滴定法测定样品中的铁含量。

3 试剂

3.1 硝酸。

3.2 硫酸。

3.3 盐酸。

3.4 1+1 氨水。

3.5 精密 pH 试纸。

3.6 磺基水扬酸溶液，50g/L。

3.7 六次甲基四胺溶液，300g/L。

3.8 铁标准溶液：称取 4.822g 硫酸高铁铵[$FeNH_4(S0_4)\cdot 12H_20$]溶于水中，加 1.0mL 硫酸，移入 1000mL 容量瓶中，加水至标线，混匀。此溶液的浓度为 0.010mol/L。

3.9 0.01mol/L EDTA 标准滴定溶液：称取 3.723g 二水合乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中，稀释至 1000 mL，贮于聚乙烯瓶中，按下法标定。

标定：吸取 20.00mL 铁标准溶液置锥形瓶中，加水至 100mL，用精密 pH 试纸指示，滴加 1+1 氨水调至 pH2 左右，在电热板上加热试液至 60℃左右，加磺基水扬酸溶液（3.6）2mL，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至深紫红色变浅，放慢滴定速度，至紫红色消失而呈淡黄色为终点，记下消耗 EDTA 标准滴定溶液的毫升数(V_0)，计算 EDTA 标准滴定溶液的准确浓度。

$$c（Na_2\text{-EDTA}）=0.010\text{mol/L}\times 20.00/ V_0$$

4 仪器

25 或 50mL 酸式滴定管。

5 试样制备

如水样清澈，且不含有机物或络合剂，则可取适量水样(合铁量约为 5~20mg)于锥形瓶中，加水至约 100mL，加硝酸 5mL，加热煮沸至剩余溶液约为 70mL，使 Fe^{2+}全部氧化为 Fe^{3+}。冷却加水至 100mL。

如水样混浊或有沉淀，或含有机物，则分取适量混匀水样置锥形瓶中，加硫酸 3mL，硝酸 5mL，徐徐加热消解至冒三氧化硫白烟。试样应呈透明状，否则再加适量硝酸继续加热消解得透明溶液为止。冷却，加水至 100mL。

往上述处理过的水样中滴加 1+1 氨水，调节至 pH2 左右(用精密 pH 试纸检验)。

6 操作步骤

将调节好 pH 的试液，加热至 60℃，加磺基水扬酸溶液（3.6）2mL，摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定至深紫红色变浅，放慢滴定速度，至紫色消失而呈现淡黄色为终点，记录消耗 EDTA 标准滴定溶液的毫升数（V_2)。

7 结果计算

$$c_{铁}（\text{Fe, mg/L}）= c\times 55.847\times 1000\times V_1/ V_2$$

式中，V_1——滴定所消耗 EDTA 标准滴定溶液体积(mL)；

V_2——水样体积(mL)；

c——EDTA 标准滴定溶液的摩尔浓度(mol/L)；

55.847——(Fe)的摩尔质量(g/mol)。

8 精密度和准确度

11 个实验室分别测定含 5~20mg 铁的标准样品，相对标准偏差不超过 1.2%；相对误差 不超过 0.4%。单个实验室测定实际废水样的精密度和回收率，见表 1。

表 1 测定实际废水样的精密度和准确度

实验室编号	废水名称	六次重复测定结果（mL/L）	相对标准偏差（%）	加标回收率（%）
1	炼铁废水	11.2	7.4	97.3
2	钢厂排水	153.6	0.25	101.0
3	化工厂排水	9.4	1.1	96.5
4	电镀车间	997.4	0.21	99.7
5	铁矿废水	7268.2	0.2	100.6
6	冷轧钢废水	594.3	0.1	101.2
7	机械厂电镀合金废水	376.1	0.3	97.6

注意事项：

(1) 含悬浮颗粒物或有机物多的样品，应适当增加酸量进行消解。消解过程中要防止暴沸和蒸干，否则会使结果偏低。

(2) 水样中若含铜、镍干扰离子，应在预处理溶液中，滴加 1+1 氨水至刚产生混浊，再滴加 1+1 盐酸至溶液澄清，加 2g 氯化铵，滴加六次甲基四胺溶液（3.7）至出现混浊，再过量 8mL。在水浴上加热至 80℃并保持 15min，使 $Fe(OH)_3$ 沉淀絮凝，放冷，用中速滤纸过滤。

用 1+1 盐酸 10mL 将滤纸上沉淀溶解返回烧杯中；用热水洗滤纸，洗液并入烧杯中，必要时再用少量 1+1 盐酸洗涤滤纸以使铁完全溶解。

冷却后溶液定容至 200mL，分取适量，调节 pH 后，再进行滴定操作。

(3) 用 EDTA 标准滴定溶液滴定铁离子的适宜 pH 值为 1.5~2.0，既可排除重金属离子的干扰，又适宜于磺基水扬酸指示终点。pH 值过低使滴定终点不敏锐，pH 值过高将产生氢氧化铁沉淀而影响滴定。

(4) 由于铁离子与 EDTA 络合作用较慢，因此滴定时试液应保持在 60℃左右。在接近终点时应缓慢滴定，并剧烈振摇，使其加速反应，否则将导致测定结果偏高。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 182~184，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00120 水质 锰的测定 甲醛　光度法

HZ-HJ-SZ-0120

水质—锰的测定—甲醛　光度法

1　范围

本法适用于饮用水及未受严重污染的地面水总锰的测定。不适宜于高度污染的工业废水的测定。

方法的最低检出浓度为 0.01mg/L。测定浓度范围为 0.05~4.0mg/L。校准曲线范围为 2~40ì g/50mL。

铁、铜、钴、镍、钒、铈均与甲醛肟形成络合物，干扰锰的测定。加入盐酸羟胺和 EDTA 可减少其干扰。在本工作条件下，测定 20ì g 锰时，铁 200ì g；铜、钴、镍、铀、钍、铬、钼、钨各 50ì g；钙 20mg；镁 10mg；铝 1mg；氯根、硝酸根、硫酸根、磷酸根、碳酸根各 50mg；氟 2mg 均不干扰测定。10ì g 钒产生 7.5%正干扰；20ì g 铈产生 4.0%负干扰。

2　原理

在 pH9.0~10.0 的碱性溶液中，锰(II)被溶解氧氧化为锰(IV)，与甲醛肟生成棕色络合物。反应式为：

$$Mn^{4+} + 6H_2C{=}NOH \rightarrow CMn(H_2C{=}NO)_6]^{2-} + 6H^{+}$$

该络合物的最大吸收波长为 450nm，其摩尔吸光系数为 1.1×10^4。锰浓度在 4.0mg/L 以内，浓度和吸光度之间呈线性关系。

3　试剂

3.1　氢氧化钠溶液，160g/L。

3.2　1mol/L Na_2-EDTA 溶液：称取 37.2g 二水合 EDTA 一二钠置烧杯中，加入试剂(3.1)约 50mL，边加边搅，至完全溶解，以水稀释至 100mL，贮聚乙烯瓶中。

3.3　甲醛　溶液：称取 10g 盐酸羟胺溶解在约 50mL 水中，加 35%(m/V)甲醛溶液 ($\tilde{n}_{20}$ = 1.08g/mL)5mL，用水稀释至 100mL。将此溶液贮存于冰箱中。贮存期至少为 1 个月。

3.4　4.7mol/L 氨溶液：取 70mL 氨水($\tilde{n}_{20}$ = 0.91g/mL)，用水稀释至 200mL。

3.5　6mol/L 盐酸羟胺溶液：将 41.7g 盐酸羟胺溶于水中并稀释至 100mL。

3.6　氨—盐酸羟胺混合溶液：将试剂(3.4)、(3.5)等体积混合。

3.7　过硫酸钾。

3.8　硝酸($\tilde{n}_{20}$ = 1.42g/mL)。

3.9　1+1 盐酸溶液。

3.10　硝酸溶液，4g/L。

3.11　锰标准贮备液：称取 0.1702g 一级硫酸锰($MnSO_4 \cdot 2H_2O$)溶于水中，加入 5mL 硫酸，转移此溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线。溶液每毫升含锰 100ì g。

3.12　锰标准溶液：移取锰标准贮备液 10.00mL 置 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含锰 10.0ì g。

4　仪器

4.1　分光光度计。

4.2　pH 计。

5　试样制备

5.1　经酸化至 pH 约为 1 的清洁水，一般可直接用于测定。

5.2　含有悬浮二氧化锰和有机锰的水样，需进行预处理。取一定量水样置锥形瓶中，每 100mL 水样加硝酸 1mL，过硫酸钾 0.5g 及数粒玻璃珠，加热煮沸约 30min，稍冷后，以快速定性滤纸过滤，用硝酸（3.10）洗涤数次，然后用硝酸（3.10）稀释到一定体积。

6　操作步骤

6.1 **样品测定**

6.1.1 **显色：视锰含量分取一定体积水样置** 100mL **烧杯中，用氢氧化钠溶液**（3.1）**在** pH **计上调节水样** pH **至** 7 **左右。然后转移至** 50mL **容量瓶中。用水稀释至约** 40mL，**加入** 1mol/L Na_2-EDTA **溶液** 0.5mL，**甲醛肟溶液** 0.5mL，**氢氧化钠溶液**（3.1）1.8mL。**摇匀，放置** 5~10min，**加入氨－盐酸羟胺混合溶液** 3mL。**加水至刻度，摇匀，放置** 20min。

6.1.2 **测量：将显色液倒入** 50mm **比色皿中，在分光光度计上，于** 450nm **波长处，以水作参比测量吸光度，并作空白校正。**

6.2 **校准曲线**

于一系列 50mL **容量瓶中，分别加入** 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL **锰标准溶液，用水稀释至约** 40mL。**以下按样品测定步骤进行显色和测量。**

以锰含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{锰}(\mathrm{Mn, mg/L}) = m/V$$

式中， m**——由校准曲线查得锰量**(ì g)；

V**——水样体积**(mL)。

8 精密度和准确度

试样含锰为 0.085mg/L **时，六次测定的相对标准偏差为** 6.8%，**含锰为** 0.204 mg/L **时，为** 4.9%；**方法加标回收率为** 95~105%.

注意事项 ：

(1) **所有玻璃器皿使用前均需用** 1+10 **盐酸浸泡，再用水冲洗干净**.

(2) **显色完毕后，插动时有大量气体产生，要慢慢将容量瓶盖打开，防止溶液溅出。**

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 187~188，**中国环境科学出版社，北京**，1997。

HZHJSZ00121 水质 锑的测定 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0121

水质—锑的测定—5-Br-PADAP 分光光度法

1 范围

本方法测锑的最低检出浓度为 0.05mg/L(吸光度为 0.01 时所对应的锑浓度)，测定上限为 1.2mg/L。适合于选矿、冶金、印刷、涂料、制药等行业废水中锑的测定。

在 25mL 显色液中存在 2000mg F^-；400mg $A1^{3+}$；100mg K^+、Na^+、$C1^-$；20mg Mn^{2+}、Zn^{2+}；10mg NH_4^+；4mg Ca^{2+}；2mg $N0^{3-}$、SO_4^{2-}；0.5mg Cd^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、PO_4^{3-}、$A_5O_3^{3-}$不干扰测定。与锑等量的 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Sn^{4+}、Co^{2+}产生正干扰，Cr^{3+}产生负干扰。在有酒石酸及硫脲存在的酸性试液中，加入硼氢化钾，使它与酸作用产生新生态的氢，并与锑(III)生成挥发性的 SbH_3 而与 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Sn^{4+}、Co^{2+}、Cr^{3+}等离子分离，消除了它们对显色测定的干扰。在还原分离中，相当于 3 倍锑量的铋(III)不产生干扰。

2 原理

以丙酮作增溶剂，在碘化钾存在下，于 0.02~0.1mol/L 盐酸介质中，锑（III）与 2－(5-溴－2 吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(简称 5-Br-PADAP)生成稳定的紫红色络合物，可于波长 600nm 处测量吸光度，其摩尔吸光系数为 5.0×10^4，试剂的最大吸收峰在 420nm 处。试剂和络合物均很稳定。

3 试剂

3.1 锑标准贮备溶液：准确称取纯金属锑(≥99.9%)0.5000g 置 50mL 烧杯中，加入 12.5mL 硫酸($\tilde{n}_{20}$＝1.84g/mL)，于电热板上加热至完全溶解。冷却后，移入 500mL 容量瓶中，用 1+1 硫酸洗净烧杯，加入 50g/L 酒石酸 12.5mL，再用 1+1 硫酸稀释至标线，摇匀后备用。此溶液每毫升含锑 1.00mg。

3.2 锑标准溶液：准确吸取适量贮备液，用 6mol/L 盐酸逐级稀释至每毫升含锑 10.0ì g。该溶液可保存 1 个月。

3.3 [2—(5－溴—2—吡啶偶氨)－5－二乙氨基酚（简称 5—Br—PADAP)： 2×10^{-3}mol/L 乙醇溶液[约 0.7g/L]。

3.4 硼氢化钾(片剂)。

3.5 吸收液：0.015mol/L 硫酸溶液中，含 0.3g/L 高锰酸钾。

3.6 250g/L 酒石酸溶液。

3.7 50g/L 硫脲溶液。

3.8 200g/L 碘化钾溶液。

3.9 1+1 盐酸溶液。

3.10 0.5mol/L 盐酸溶液。

4 仪器

4.1 分光光度计，10mm 比色皿。

4.2 锑化氢分离装置，如图 1 所示。

5 试样制备

取样后应立即加酸酸化至 pH≤1，保存于聚乙烯塑料瓶中。

6 操作步骤

6.1 校准曲线

于 8 只发生瓶中，分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50mL 锑标准溶液，加入酒石酸（3.6）4mL，硫脲（3.7）4mL，盐酸（3.9）12mL，用水稀释至 25mL，摇匀。于吸收管中加入 5mL 吸收液，按图 1 所示，在“硼氢化钾存放处”放入 2 粒硼氢化钾片剂，装好导气管，塞紧橡皮塞，轻轻将发生瓶向一侧倾斜，让其中一片“片剂”落入溶液

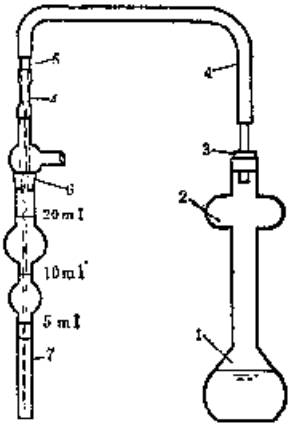


图 1　锑化氢发生吸收装置

图中，　1——100㎖ 容积发生瓶；2——硼氢化钾存放处；3——橡皮塞，4——乳胶软管；5——塑料管(一端拉成毛细管状，出气口内径小于 1㎜)；　6——14㎜ 标准磨口；7——吸收液，高度不低于 5㎝.

中。待反应停止后，再将另一片剂落入溶液，以驱赶余气。反应停止后，用少量水洗涤导气管，于吸收液中加入盐酸（3.10）2.5mL，硫脲（3.7）3 滴，摇匀。待紫色褪去后，加入碘化钾溶液（3.8）0.5mL，丙酮 12mL，准确加入 2×10^{-3}mol/L 5-Br-PADAP 乙醇溶液 2mL，用水稀释至标线，摇匀。用 10mm 比色皿，在 600nm 波长处，以空白为参比，测量吸光度，绘制吸光度—浓度校准曲线。

6.2　样品测定

分取水样 2~10mL(视含量而定)于发生瓶中，加入 1~2 滴酚酞指示液，用 20%(m/V)氢氧化钠溶液中和至紫红色出现，加入 1＋1 盐酸 8mL；5%(m/V)硫脲 4mL，用水稀释至 25 mL，摇匀。以下按校准曲线进行挥发分离和显色测定。

7　结果计算

$$c_{锑}(Sb，mg/L)=m/V$$

式中，m——由校准曲线查得的锑量(μg)；

V——分取水样的体积(mL)。

8　精密度和准确度

经七个实验分别测定含锑量为 0.12mg/L，0.6mg/L，10.8mg/L 的锑标准溶液，其相对标准偏差分别为 1~7%，0.7~2%，0.6~3%；测定 8 种实际样品的加标回收率在 85~102%之间，如表 1 所示。

表 1　测定实际水样的精密度和准确度

编号	废水名称	六次平行测定结果(mg/L)	相对标准偏差(%)	加标回收率(%)
1	印刷厂废水	0.761	2.1	92.0
2	金矿废水	0.977	2.0	99.4
3	719 矿废水	0.855	2.4	91.9
4	矿井水	7.00	4.0	96.0
5	火柴厂废水	0.05	40.3	102.5
6	冶炼厂废水	12.48	3.7	85.0
7	锑循环水	26.16	2.1	-

注意事项：

(1) **还原装置必须严密不漏气，否则易泄出** SbH_3**，影响测定结果。**

(2) **导气管出口的口径都能大于** 1mm**，吸收液高度不能低于** 5cm**，否则吸收不完全，结果偏低。**

(3) **在用硼氢化钾还原分离之前，加入硫脲，除作掩蔽剂外，还有预还原锑**(V)**为锑**(III)**的作用。这一步很重要，否则锑**(V)**还原不完全，结果会显著偏低。**

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 196~199**，中国环境科学出版社，北京，**1997。

HZHJSZ00122 水质 锑的测定 原子吸收光度法

HZ-HJ-SZ-0122

水质—锑的测定—原子吸收光度法

1 范围

本方法的最低检测浓度为 0.2mg/L，测定上限为 40mg/L。本方法可适用于有色冶金、化工制药、含锑矿开采的工业废水中锑的监测。

试液中存在的一般阴阳离子不干扰锑的测定，试液中存在低于 20%（V/V）盐酸或硝酸也无影响，只有硫酸浓度大于 2%（V/V），对锑的吸收信号有抑制作用。在波长 217.6nm 测量锑，大量铜和铅有光谱干扰，使吸收信号增加。为此，可选择较小的光谱通带予以克服。铜的浓度小于 20mg/L，铅的浓度小于 1000mg/L 没有干扰。

2 原理

锑的化合物在微富燃的空气/乙炔火焰中原子化，具有较好的灵敏度，可用火焰中锑的基态原子，对其空心阴极灯发射的特征谱线 217.6nm 的吸收进行定量。

3 试剂

3.1 锑标准贮备液：准确称取光谱纯三氧化二锑 0.2995g，溶于 50mL 盐酸，定量移入 250mL 溶量瓶，加水至标线，摇匀。此溶液每毫升含锑 1.00mg。

3.2 锑标准使用液：准确称取锑标准贮备液 10.00mL 置 100mL 容量瓶中，加水至标线，摇匀。此溶液每毫升含锑 100.0ì g。

4 仪器及工作条件

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 工作条件(此为参考，可根据仪器说明书进行选择)。

光源：锑空心阴极灯； 灯电流：10mA；

测量波长：217.6nm； 光谱通带：0.4nm；

观测高度：6.5~7.0mm； 火焰类型：空气/乙炔火焰，微富燃。

5 试样制备

取样后应立即加酸酸化至 pH≤1，保存于聚乙烯塑料瓶中。

6 操作步骤

6.1 校准曲线

于 6 只 25mL 容量瓶中，准确加入锑标准使用液 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00mL，加入 1+1 盐酸 2mL，加水至标线，摇匀。按仪器使用说明书选好最佳参数，顺次喷入试液，测量吸光度。绘制吸光度-锑量曲线。

6.2 样品测定

准确移取适量水样(含锑 5~1000ì g)置 25mL 容量瓶中，加 1+1 盐酸 2mL，加水至标线，摇匀。以下测量与校准曲线相同。将测得的吸光度作空白校正后，从校准曲线上查出锑量。

7 结果计算

$$c_{锑}（\mathrm{Sb, mg/L}）= m/V$$

式中，m——从校准曲线上查得的锑量(ì g)；

V——分取水样的体积(mL)。

注意事项：

对于含盐浓度较高的废水样需用标准加入法检查有无基体效应，用背景校正器检查有无背景吸收。若有基体效应，要采用标准加入法定量；若有背景吸收，则应用背景校正器扣除之。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 199~200，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00123 **水质 硒的测定 分光光度法**

HZ-HJ-SZ-0123

水质—硒的测定—3, 3’-二氨基联苯胺分光光度法

1 范围

本方法测硒的最低检出浓度为 2.5ì g/L。**测定上限为** 50ì g/L。

本方法已用于各种天然水、饮用水及炼油、硫酸制造、特种玻璃等工业废水中总硒的测定。

水中常见离子一般不干扰本法测定硒，若存在较大量的铁、铜、钼及钒等重金属离子时，对本法有干扰，可用 Na_2—EDTA **消除。强氧化剂能将** 3，3’-**二氨基联苯胺试剂氧化产生棕红色，因此水样用混合酸液消解时一定要加热至大量硝酸被赶掉，少量的强氧化剂可用盐酸羟胺消除。**

2 原理

3, 3’-**二氨基联苯胺**(3,3’-Diaminobenzidine)**在酸性条件下与四价硒反应生成黄色化合物，在** pH7 **左右时能被甲苯萃取，进行比色定量。水样需要经混合酸液消解后，将四价以下的无机和有机硒氧化至四价硒，再与盐酸反应将六价硒还原至四价硒，然后测定总硒含量。**

3 试剂

3.1 **硒标准贮备溶液：准确称取纯度**≥99.9%**的金属硒**(Se)0.1000g **溶于少量浓硝酸中，加入** 2mL **高氯酸，在沸水浴上加热除去硝酸，稍冷后加入少量水和** 8.4mL **盐酸，继续加热** 2min，**然后转移至** 1000mL **容量瓶，用水稀释至标线并混匀。此溶液每毫升含硒** 100.0ì g。**于冰箱内保存**

3.2 **硒标准使用溶液：将硒标准贮备溶液用** 0.1mol/L **盐酸溶液稀释成每毫升含硒** 1.0ì g，**于冰箱内保存。**

3.3 **氢氧化钠溶液**，100g/L。

3.4 1+1 **硝酸-高氯酸：硝酸与高氯酸均为优级纯。**

3.5 1+4 **盐酸溶液：盐酸为优级纯。**

3.6 **甲酚红溶液**，0.2g/L，**将** 20mg **甲酚红**($C_{22}H_{18}O_5S$)**溶于少量水中加** 1 **滴氨水，使完全溶解。加水稀释至** 100mL。

3.7 **混合试液：将** 10g Na_2—EDTA **溶于少量水中，加热溶解，冷却后加入** 10g **盐酸羟胺**($NH_2OH \cdot HCl$)**及** 10mL **甲酚红溶液**(3.6)，**用水稀释至** 200mL，**贮于冰箱内，临用前将此液用水稀释** 10 **倍。**

3.8 3，3’-**二氨基联苯胺盐酸盐溶液**，5g/L。**因此溶液易变质，必须临用前配制。**

3.9 **甲苯。**

4 仪器

分光光度计。

5 试样制备

取 200mL **或适量水样**(**含硒量为** 1~10ì g)**置** 250mL **具塞锥形瓶中，加数滴氢氧化钠溶液**（3.3）**或** 1+4 **盐酸溶液至** pH7，**加热浓缩至约** 10mL(**注意：不得蒸干!否则硒损失很大**)，**取下放冷。沿瓶壁加入** l+1 **硝酸—高氯酸** 5mL，**于电热板上加热消解**(**勿盖塞**)**至瓶内冒浓白烟。取下，稍冷后加入** 1+4 **盐酸** 2.5mL，**继续加热至再冒浓白烟时，立即取下，放冷备测。**

6 操作步骤

3.1 **样品测定**

6.1.1 **显色：于上述瓶中加入混合试液** 20mL，**溶液呈桃红色，用** 10%(m/V)**氢氧化钠溶液调** pH **至** 2~3，**溶液呈浅橙黄色，必要时需用** pH0.5~5.0 **精密** pH **试纸检查。加入** 3，3’-**二氨基联苯铵溶液** 3.5mL，**摇匀，在暗处放置** 30min。

6.1.2 萃取：用 10%(m/V)氢氧化钠溶液调节瓶内溶液的 pH 至 6.5~7.0(溶液颜色由黄色刚刚变成浅黄橙色)。必要时需用 pH5.4~7.0 的精密 pH 试纸检查。加入 10.0mL 甲苯，振摇 2min，全部溶液移入分液漏斗，待分层后将甲苯层放入 10mL 具塞刻度管中待测。

6.1.3 测量：用 30mm 比色皿，于 415nm 波长处，以甲苯作参比，测量吸光度，并作空白校正。

6.2 校准曲线的绘制

于 8 个 250mL 具塞锥形瓶中，分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00 及 10.00mL 硒标准使用溶液，加水至与水样相同体积，以下按照上述第 5 条和 6.1 进行操作。绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{硒}(\mathrm{Se，mg/L}) = m/V$$

式中，m——由校准曲线查得的硒量(ì g)；

V——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

单一实验室用本法测定 5、25、45ì g/L 硒的标准溶液的相对标准偏差分别为 31、16、5.5%；测定自来水、井水、矿泉水，污水及炼油厂、焦化厂的废水等，含硒量为未检出至 21.3ì g/L，相对标准偏差随含量增加而减小为 44~14%。对自来水，井水、矿泉水，污水等(硒含量为未检出至 0.7ì g 硒)，加入 2~5ì g 硒，回收率为 100%~108%。

注意事项：

(1) 水样浓缩之前应先测一下 pH，其 pH 值在 6~7 之间可不必调节，否则应调节至接近 pH7 方可加热蒸发，因水样 pH 太低蒸发时可能会使低价硒损失。若 pH 值超过 7，浓缩后过碱，可消耗硝酸-高氯酸混合酸液的用量，影响样品消解效果。

(2) 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。

(3) 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， pH 3~6 为黄色。硒与 3，3’一二氨基联苯铵在 pH2~3 条件下反应，所以采用由桃红色变为浅橙黄色为宜。用甲苯萃取时，溶液 pH 值应控制在 6~7，不可过高，否则会使测定结果偏高，因此采用由黄色变成浅橙黄色 (黄色刚刚消失)为宜。

(4) 萃取时若产生乳化现象，放出水相后，加入少许无水硫酸钠，振摇分层后，从分液漏斗上口倾出甲苯层。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 202~204，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00124 水质 硒的测定 原子荧光法

HZ-HJ-SZ-0124

水质—硒的测定—原子荧光法

1 范围

本方法测硒的最低检出浓度为 0.06ì g/L，测定下限为 0.2ì g/L ，测定上限为 10ì g/L。本法适用于河水、电厂、焦化厂、硫酸厂、制革厂、化工化肥厂等多种废水中总硒的测定。

在测定条件下，铝(III)，铜(II)、钴(II)、铅(II)、锌(II)各 200ì g；镍(II)100ì g; 锰(II)10ì g；铁(III)4mg 没有干扰。铜(II)和银(I)对本法产生负干扰。对于铜，可加入 5mL 6mol/L 盐酸使之形成稳定络合物，此时可容许 10ì g 铜(II)存在，不干扰本法测定。常见阴离子、硫代硫酸盐在水样消解时便可除去。

2 原理

在盐酸和高氯酸溶液中，以硼氢化钾作还原剂，使硒生成硒化氢，以氮气作为载气将生成的硒化氢导入电加热石英管炉中进行原子化。硒原子受光辐射后被激发产生电子跃迁，当激发态的电子返回基态时发出荧光。此时产生的荧光谱线与硒无极放电灯发射谱线产生共振，于波长 196.0nm 处测定所产生的荧光强度，其荧光强度与试样中硒含量成正比。

3 试剂

3.1 硝酸，优级纯。

3.2 盐酸，优级纯。

3.3 高氯酸，优级纯。

3.4 3.2mol/L 和 6mol/L 盐酸(用优级纯盐酸配制)。

3.5 1+1 硝酸-高氯酸混合消解液。

3.6 盐酸-高氯酸混合酸液：将 300mL 浓盐酸加入 500mL 水中，搅匀，加入 50mL 浓高氯酸，用水稀释至 lL(此溶液作为空白试液用)。

3.7 硼氢化钾碱溶液，8g/L：将 4g 氢氧化钠溶解于 500mL 水中，加入 8g 硼氢化钾，搅拌至溶解完全。加水至 1L，用定性滤纸过滤，滤液贮于塑料瓶中(临用前配制)。

3.8 硒标准贮备溶液：准确称取纯度≥99.9%的金属硒(Se)0.1000g 溶于少量浓硝酸中，加入 2mL 高氯酸，在沸水浴上加热除去硝酸，稍冷后加入少量水和 8.4mL 盐酸，继续加热 2min，然后转移至 1000mL 容量瓶，用水稀释至标线并混匀。此溶液每毫升含硒 100.0ì g。于冰箱内保存

3.9 硒标准使用溶液：将硒标准贮备溶液用盐酸-高氯酸混合酸液稀释成每毫升溶液含硒 0.0lì g。

4 仪器

4.1 无色散原子荧光分析仪。

4.2 硒无极放电灯。

5 试样制备

取适量水样(含硒量≤0.25ì g)置于 100mL 锥形瓶中，加入 2.5mL 混合消解液，在电沙浴上加热消解至瓶口冒白烟并有酸冷凝液回流，取下冷却后，加入 6mol/L 盐酸 5mL，加热微沸 3~5min。冷却，用 3.2mol/L 盐酸小心将溶液转入 25mL 具塞刻度管中，并用此酸稀释至 25mL，备测。

6 操作步骤

6.1 样品测定

吸取上述消解液 5.0mL 置氢化物发生器中，盖上磨口塞，通入氮气，打开电磁阀自动加入硼氢化钾碱溶液。此时反应生成的硒化氢立即被氮气导入电加热石英管炉中进行原子化，于波长 196.0nm 处测量所发出的荧光强度，并作空白校正。从校准曲线上查得硒量。

6.2 校谁曲线的绘制

分别吸取 0、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00mL 硒标准使用溶液于氢化物发生器中，用盐酸-高氯酸混合酸液补足至 5mL。以下操作与样品测定步骤相同。绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{硒}（总硒，ìg/L）=（m \cdot V_2）/（V \cdot V_1）$$

式中，m——由校准曲线查得硒量(ng)；

V——水样体积(mL)；

V_1——分取消解试样体积 (mL)；

V_2——消解试样定容体积(mL)。

8 精密度和准确度

经四个实验室分析 16 个工业废水和 3 个河水样品，测得的精密度与准确度列入表 1。

表 1 测定水中硒的精密度与准确度

水样种类	总硒度范围 (ìg/L)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
河水	0.3~4.1	2.4~13.7	95.0~101.0
皮革厂、锅炉废水	0.3~0.7	12.9~14.3	97.0~108.0
化工厂、焦化厂废水	1.2~9.5	1.5~8.33	95.0~104.7
硫酸厂、化肥厂、电厂废水	19.0~46.0	2.1~4.48	97.1~104.0
电厂废水、洗煤废水	121.8~220.8	4.3~5.92	103.0~104.9

注意事项：

(1) 对含有机物质多的复杂样品，可多加硝酸反复消解，较清洁样品进行一次消解即可。

(2) 严格掌握好消解时高氯酸分解冒白烟的程度，否则会因加热温度过高造成硒损失。

(3) 将已消解好的试液转入 25mL 具塞刻度管时，可在瓶口加上一个小漏斗以防试液转移时溅漏。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 204~206，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00125 水质 硒的测定 气相色谱法

HZ-HJ-SZ-0125

水质—硒的测定—气相色谱法

1 范围

本方法适于分析地表水和多种废水，水样量为 20mL 时，硒的最低检出浓度为 0.2ìg/L。

本方法的选择性好，大量的阴、阳离子不干扰硒的测定。当硒量为 0.1ìg 时，钾、钠各 200mg；铁、铝各 100 mg；镁 50mg；钙 20mg；钛 5mg；砷、钡、铋、镉、钴、铜、汞、锰、镍、铅、锑、锡、锶、锌各 2mg；钒 1.5mg；铬 1mg；硝酸根、磷酸根各 100mg，硅酸根 20mg 以及大量硫酸根、高氯酸根不干扰测定。但大量钒、铬对 NPDA 有氧化作用，影响硒的测定

2 原理

4—硝基邻苯二胺（4—Nirto-o-phenylenediamine；缩会为 NPDA)在酸性溶液中，选择性地与四价硒反应生成稳定性高、热挥发性好的 5-硝基-2, 1, 3-苯并硒二唑化合物。用甲苯萃取后，通过涂渍 SE－30 的 Chromosorb W(酸洗硅烷化)色谱柱分离，用电子捕获检测器气相色谱测定，其峰高与四价硒含量成正比。

本样需先经硝酸—高氯酸混合酸液消化，将四价以下的无机和有机硒氧化为四价硒，再与盐酸反应将六价硒还原为四价、测出总硒。

3 试剂

3.1 硒标准贮备溶液：准确称取 140.5mg 二氧化硒溶于水中，定容至 100.0mL，每毫升含 1.00mg 硒。

3.2 硒标准使用溶液：将硒标准贮备溶液用水逐级稀释至每毫升含 0.1ìg 硒，此溶液隔天配一次。

3.3 甲苯：先后分别用硫酸和 4mol/L 氢氧化钠摇洗数分钟，再用水洗至中性，用无水氯化钙脱水后重蒸，收集 110~111℃馏份。

3.4 4-硝基邻苯二胺盐酸溶液，10g/L：称取 1g NPDA(熔点 197±1℃)溶于 1+11 盐酸中并稀释至 100mL，用 10mL 提纯甲苯萃取洗涤 3min，共洗二次，此溶液可于冰箱中保存数月。

3.5 1+1 硝酸-高氯酸。

3.6 盐酸溶液： 1+11； 1+4； 3+2 三种浓度。

3.7 氢氧化钠溶液： 1mol/L， 7mol/L。

3.8 载气：高纯氮。

4 仪器

4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器(^{63}Ni)。

4.2 色谱柱：3mm×2m 玻璃柱、装填涂渍 5%SE-30 的 Chromosorb W (60-80 目，酸洗硅烷化)。

5 试样制备

准确取适量水样(含硒 10~100ng 的水样取 15~25mL)置 100mL 锥形瓶*中，加 1+1 硝酸高氯酸 2.5mL，于电热板上加热至瓶内冒浓白烟。取下，稍冷后加 1+4 盐酸 2.5mL，继续加热微沸 10min，取下。加水冲洗瓶壁，小心洗入 60mL 分液漏斗，使溶液总量为 20mL。

注：若用具塞锥形瓶消解样品，消解好后可直接加水至约 20mL，加 NPDA 盐酸溶液（3.4）1mL，混匀置 80℃烘箱中 15min。冷却，加入 1mL 甲苯萃取 2min，将全部溶液移入分液漏斗中，这样可避免转移时损失，且便于在烘箱内放置。

6 操作步骤

6.1 色谱测定条件

色谱仪柱温 210℃，进样口温度 220℃，检测器温度 260℃；电流范围 3(0.5nA)；衰减 8；高纯氮流速 80mL/min；记录纸走速 5mm/min。

6.2 样品测定

于上述分液漏斗中加入 NPDA 盐酸溶液（3.4）1mL，混匀后将分液漏斗置 80℃烘箱中 1.5min，取出冷却。用 1mL 甲苯萃取 2min，静置分层弃去水相，有机相用 1mol/L 氢氧化钠溶液 2mL 摇洗 2min，弃去洗液。再用 3+2 盐酸溶液 2mL 摇洗至有机相变澄清，弃去洗液；取 2ì L 甲苯萃取液注入气相色谱仪测定硒。记录峰高，并作空白校正，从校准曲线上查得硒含量。

6.3 校准曲线的绘制

于 8 个 60mL 分液漏斗中分别加入 0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80 及 1.00mL 硒的标准使用溶液，再加入 3+2 盐酸 1mL，NPDA 盐酸溶液（3.4）1mL，加水至与样品相同体积，摇匀。以下按样品测定步骤进行反应，萃取和测量。以硒含量对峰高绘制校准曲线。

7 结果计算

$$c_{硒}\ (\text{Se, ì g/L}) = m/V$$

式中，m——由校准曲线查得的硒含量(ng)；

V——水样体积(mL)。

注意事项：

(1) 样品消解时，浓白烟滚动分层时取下。用盐酸还原硒(VI)时，以微沸 10min 为好。温度过高或时间过长易造成硒的损失。

(2) 萃取的水相体积可增加至 100mL，对定量测定无影响。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 206~208，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00126 水质 钍的测定 铀试剂 III 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0126

水质—钍的测定—铀试剂 III 光度法

1 范围

本方法适用于铀矿冶炼排放废水中微量钍的测定。当取水样 20mL 时，方法的最低检出浓度为 0.008mg/L(在吸光度 A＝0.01 时所对应的钍浓度)，测定上限为 3.00mg/L(取样 1mL 时)。

经磷酸三丁酯萃淋树脂(简称 CL—TBP 萃淋树脂)分离后，在测定 2.0ì g 钍时，钾、钠、铁(III)各 100mg；氯、高氯酸根各 80mg；钙 60mg；硫酸根、铝各 50mg；锰(II)、铜(II)、镁、锌各 20mg；钴、钼(VI)各 10mg；镍、磷酸根、汞(II)、镉各 5mg；铬(VI)、铅各 2.5mg；锶、锂、铋、镉、钒(V)、硫酸根各 1mg；砷(V)0.6mg；铀(VI)、铋(V)、银、钨(VI)各 0.5mg；钍 0.3mg；锆(1V)0.25 mg；总稀土、锑(V)、金(III)、铈(VI)各 0.1mg；氟 0.01mg 不干扰测定。

2 原理

在 1+2 硝酸介质中，酒石酸存在下，用 CL—TBP 萃淋树脂吸附钍与其它元素分离。再用 4mol/L 盐酸溶液解吸钍，在草酸、尿素等掩蔽剂存在下，钍与铀试剂 III 形成稳定的绿色络合物，该络合物最大吸收波长为 668nm，摩尔吸光系数为 1.27×10^5。该络合物至少可稳定 2.5h。

3 试剂

3.1 酒石酸水溶液，500g/L。

3.2 草酸水溶液，50g/L。

3.3 抗坏血酸-尿素溶液；称取 5g 抗坏血酸，20g 尿素用水溶解后，稀释至 100mL。

3.4 铀试剂 III 溶液，0.5g/L。称取 0.05g 铀试剂 III 用水溶解后稀释至 100mL。

3.5 钍标准贮备溶液：准确称取光谱纯二氧化钍 1.1379g 于 100mL 烧杯中，加入硝酸 20mL 和 1+9 氢氟酸 1~2 滴，在沙浴上加热溶解，在加热过程中要不断补加硝酸，直至二氧化钍完全溶解。然后转入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含钍约 1.00m g，用重量法标定。

3.6 钍标准溶液：准确吸取钍贮备溶液，用 1mol/L 硝酸稀释成每毫升含钍 1.00ì g 的标准液。

3.7 CL—TBP 萃淋树脂(60~80 目)。

4 仪器

4.1 分光光度计，30mm 比色皿。

4.2 沙浴。

5 试样制备

取滤液 1~20mL(视钍含量而定)置 50mL 烧杯中，加硝酸 5mL 在沙浴上蒸干，再加高氯酸 2mL，在沙浴上蒸至冒白烟。取下烧杯，加 1+2 硝酸 10mL，稍加热待固体溶解后，取下烧杯稍冷，加酒石酸溶液（3.1）1mL，搅拌均匀后转入已制备好的色层柱中。用 1+2 硝酸 10mL 分三次洗烧杯，过柱。然后用 1+2 硝酸 5mL 洗色层柱两次，用 1mL 水洗色层柱一次，弃去。用 4mol/L 盐酸 15mL 分三次解吸钍，收集解吸液于 25mL 容量瓶中，备待测用。

6 操作步骤

6.1 色层柱的制备

称取 2gCL—TBP 萃淋树脂，装入已充满水的色层柱中(柱底部和上部装少量脱脂棉)。用 50g/L 碳酸钠溶液 10mL，1+2 硝酸溶液 10mL 先后分别洗色层柱一次。然后用水洗至中性使用前用 4mol/L 盐酸 10mL 洗色层柱，再用 10mL 水、1+2 硝酸 10mL 洗色层柱即可(色层性：内径 Ø8×170mm，流速：1~1.5mL/min)。

6.2 样品测定

6.2.1 显色：于上述 25mL 容量瓶中，加抗坏血酸－尿素溶液 1mL，草酸溶液（3.2）1mL，

无水乙醇 2mL，铀试剂 III（3.4） 2mL，用 4mol/L 盐酸稀释至标线，摇匀。

6.2.2 测量：静置 10min 后，用 30mm 比色皿，于 668nm 波长处，以校准曲线的空白为参比，测量吸光度。

6.2.3 校准曲线：取 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00mL 钍标准溶液，分别置于 50mL 烧杯中，以下按试样制备和样品测定步骤显色和测量。

7 结果计算

$$c_{钍}（\mathrm{Th, mg/L}）= m/V$$

式中，m——由校准曲线查得的钍量(ì g)；

V——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

取含钍 0.15mg/L 铀矿冶炼排放废水作为统一样品(1mol/L 硝酸溶液保存)，经七个实验室分析得室内相对标准偏差为 1.2%；室间相对标准偏差为 21.2%，加标回收为 99.6 ± 9.1%。

注意事项：

(1) CL—TBP 苯淋树脂装柱后可使用 15 次，如使用次数过多，会使测定结果偏低。

(2) 每次装柱后必须重作校准曲线。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 208~210，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00127 水质 铀的测定 PADAP 分光光度法

HZ-HJ-SZ-0127

水质—铀的测定—TRPO-5-Br-PADAP 分光光度法

1 范围

本方法适用于铀矿冶炼排放废水中微量铀的测定，取水样 100mL，方法的最低检出浓度为 0.0013mg/L(在吸光度 A＝0.01 时所对应的铀浓度)，测定上限为 1.6mg/L(取水样 1mL)。

按本方法萃取分离和显色测定 1ì g 铀时，硫酸根 250mg；抗坏血酸 160mg；钾、铝、铁(III)、氯、高氯酸根、磷酸根各 100mg、钙 90mg；镁 50mg；钠 40mg；镉 30mg、铜（II）20mg；锰(II)、铋、钴、镍、铅、钼(VI)、锌各 10mg；汞(II)、砷(V)、钨(VI)、锡(II)各 5mg；硅酸根 4mg；汞(I)、铼(VII)各 2mg；锆(IV)、锶、钍、银、镧、锂、锑、硒各 1mg；亚硝酸根 0.7mg；铈(IV)、铬(VI)各 0.2mg；铌(VI)0.17mg；钒(V)、总稀土、金(III)、镓、钽(V)各 0.1mg；钛(IV)0.06mg 不干扰测定。加入 100mg 抗坏血酸，铬(VI)可允许存在 5mg。氟大于 14mg 对铀的萃取分离有影响。

2 原理

存酸性介质中，铀(VI)与三烷基氧磷(简称 TRPO)形成的络合物被环已烷萃取，以达到富集和分离杂质的目的。有机相中的铀(VI)再用混合络合剂反萃取。当 pH＝7.8 时，在水-丙酮混合溶剂中，铀(VI)与 5－Br－PADAP、氯离子形成稳定的 1：1：1 红色三元络合物。该络合物最大吸收波长为 578nm，摩尔吸光系数为 7.4×10^4，该络合物至少可稳定 6h。主要反应如下：

萃取：$UO_2(NO_3)_2+2TRPO\rightarrow UO_2(NO_3)_2\cdot 2TRPO$

显色：$UO_2^{2+}+[Br—PADAP]+F^-\rightarrow [UO_2\text{-}(Br—PADAP)F)$

3 试剂

3.1 铀标准贮备溶液：称取 0.2358g 基准的八氧化三铀(预先在 850℃~900℃灼烧 2h)，置于 100mL 烧杯中，加入盐酸 10mL，硝酸 0.5mL，加热蒸至近干。加入 1mol/L 硝酸 10mL，转移至 200mL 容量瓶中，用 1 mol/L 硝酸溶液稀释至标线，摇匀。此溶液 1.00mL 含铀 1.00mg。

3.2 铀标准溶液：准确吸取铀贮备溶液，用 1mol/L 硝酸稀释成每毫升含 1.00ì g 铀的使用液。

3.3 TRPO-环己烷溶液（1+25）：量取 40mLTRPO(烷基为 $C_6H_{15}—C_8H_{12}$)，溶解于环己烷中，并稀释至 1000mL。

3.4 混合络合剂溶液：称取 5g 1，2-环已二胺四乙酸(简称 CYDTA)，5g 氟化钠置于盛有 800mL 水的烧杯中，加 20%氢氧化钠至 CYDTA 溶解，再以 1mol/L 盐酸溶液和 20%氢氧化钠溶液调 pH 为 7.8，然后加水稀释至 1000mL。

3.5 三乙醇胺溶液：量取 200mL 三乙醇胺置 600mL 水中，用盐酸中和至 pH 为 7.8，加水稀释至 1000mL，摇匀备用。

3.6 5-Br-PADAP 乙醇溶液，0.5g/L：称取 0.015g 5-Br-PADAP 用乙醇溶解并稀释至 100mL。

3.7 丙酮。

3.8 氟化钠溶液，30g/L：称取 3g 氟化钠，用水溶解，并稀释至 100mL。

4 仪器

4.1 分光光度计，30mm 比色皿。

4.2 125mL 分液漏斗。

5 试样制备

取滤液 1~100mL 于 125mL 分液漏斗中，加氟化钠溶液（3.8）0.5mL，补加 1mol/L 硝酸溶液至 100mL， TRPO-环己烷溶液（3.3）2mL。萃取 2min，待分层后弃去水相，将有机相转入 20mL 分液漏斗中，用 1mol/L 硝酸溶液约 5mL 洗 125mL 分液漏斗一次，将水相合并于 20mL 分液漏斗中，分层后弃去水相。向有机相中加混合络合剂 5mL，反萃取 2min，分层后，

将水相转入 10mL 容量瓶中，再用 0.5mL 水洗有机相一次，水相并入 10mL 容量瓶中。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 显色：在上述容量瓶中加入酚酞 1 滴以 1+1 氨水调至出现红色，再以 1mol/l 盐酸溶液调至无色。加入三乙醇胺缓冲溶液 1mL，5-Br-PADAP 乙醇溶液（3.6）1mL，用丙酮稀释至标线，摇匀。

6.1.2 测量：静置 40min 后用 30mm 比色皿，于 578nm 波长处，以标准曲线的空白为参比，测量吸光度。

6.2 校准曲线：取 0、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、1.60mL 铀的标准溶液分别置于 125mL 分液漏斗中。各加氟化钠溶液（3.8）0.5mL，以下按试样制备和样品测定进行显色和测量。

7 结果计算

$$c_{铀}\ (\mathrm{U, mg/L}) = m/V$$

式中，m——由校准曲线查得的铀量(ì g)；

V——分取水样的体积(mL)。

8 精密度和准确度

取含铀 0.0161mg/L 的铀矿冶炼排放废水作为统一样品(1mol/L 硝酸溶液保存)，经 5 个实验室分析，得室内相对标准偏差为 3.54%；室间相对标准偏差为 3.55%；相对误差为零；加标回收率为 100.4 ± 4.5%。

用于铀矿冶炼排放废水含 0.0033~0.298mg/L 铀的测定，六次平行测定相对标准偏差，最大为 5.0%；加标回收率为 98~109%。

注意事项：

(1) 反萃取液中要避免混入有机相。

(2) 分液漏斗要严格检查以防漏溶液。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 210~212，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00128 **水质 酸度的测定 酸碱指示剂滴定法**

HZ-HJ-SZ-0128

水质—酸度的测定—酸碱指示剂滴定法（碱标准溶液滴定法）

地表水中，由于溶入 CO_2 或由于机械、选矿、电镀、农药、印染、化工等行业排放的含酸废水的进入，致使水体的 pH 值降低。由于酸的腐蚀性，破坏了鱼类及其他水生生物和农作物的正常生活及生长条件，造成鱼类及农作物等死亡。因此，酸度是衡量水体变化的一项重要指标。从分析的角度来说，酸度亦是一项综合指标，表示它与强碱定量作用至一定 pH 的能力，只有当它的化学成份为已知时，才能被解释为具体的物质。

1 原理

在水中，由于溶质的解离或水解(无机酸类，硫酸亚铁和硫酸铝等)而产生氢离子，它们与碱标准溶液作用至一定 pH 值所消耗的量，定为酸度。酸度数值的大小，随所用指示剂指示终点 pH 值的不同而异。滴定终点的 pH 值有两种规定，即 8.3 和 3.7。用氢氧化钠溶液滴定到 pH8.3(以酚酞作指示剂)的酸度，称为“酚酞酸度”又称总酸度，它包括强酸和弱酸。用氢氧化钠溶液滴定到 pH3.7(以甲基橙为指示剂)的酸度，称为“甲基橙酸度”，代表一些较强的酸。

2 干扰及消除

2.1 对酸度产生影响的溶解气体(如 CO_2、H_2S、NH_3)，在取样，保存或滴定时，都可能增加或损失。因此，在打开试样容器后，要迅速滴定到终点，防止干扰气体溶入试详。为了防止 CO_2 等溶解气体损失，在采样后，要避免剧烈摇动，并要尽快分析，否则要在低温下保存。

2.2 含有三价铁和二价铁、锰、铝等可氧化或易水解的离子时，在常温滴定时的反应速率很慢，且生成沉淀，导致终点时，指示剂褪色。遇此情况，应在加热后，进行滴定。

2.3 水样中的游离氯会使甲基橙指示剂褪色，可在滴定前加入少量 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液去除。

2.4 对有色的或浑浊的水样，可用无二氧化碳水稀释后滴定，或选用电位滴定法(pH 表示终点值仍为 8.3 和 3.7)，其操作步骤按所用仪器说明进行。

3 试剂

3.1 无二氧化碳水：将 pH 值不低于 6.0 的燕馏水，煮沸 15min，加盖冷却至室温。如蒸馏留水 pH 较低，可适当延长煮沸时间。最后水的 pH≥6.0。

3.2 氢氧化钠标准溶液(0.1mol/L)：称取 60g 氢氧化钠溶于 50mL 水中，转入 150mL 的聚乙烯瓶中，冷却后，用装有碱石灰管的橡皮塞塞紧，静置 24h 以上。吸取上层清液约 7.5mL 置于 1000mL 容量瓶中，用无二氧化碳水稀释至标线，摇匀。按下述方法进行标定。

称取在 105~110℃干燥过的基准试剂级苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)约 0.5g(称准至 0.0001g)置于 250mL 锥形瓶中，加无二氧化碳水 l00mL 使之溶解，加入 4 滴酚酞指示剂，用待标定的氢氧化钠标准溶液滴定至浅红色为终点。同时用无二氧化碳水做空白滴定，按下式进行计算。

氢氧化钠标准溶液浓度 c (mol/L) = $(m \times 1000) / [(V_1 - V_0) \times 204.23]$

式中：m——称取苯二甲酸氢钾的质量(g)；

V_0——滴定空白时，所耗氢氧化钠标准溶液体积(mL)；

V_1——滴定苯二甲酸氢钾时，所耗氢氧化钠标准溶液的体积(mL)；

204.23——苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)摩尔质量(g/mol)。

3.3 酚酞指示剂：称取 0.5g 酚酞，溶于 50mL 95%乙醇中，用水稀释至 100mL。

3.4 甲基橙指示剂：称取 0.05g 甲基橙，溶于 100mL 水中。

3.5 硫代硫酸钠标准溶液，($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$，0.1mol/L)：2.5g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 溶于水，用无二氧化碳水稀释至 100mL。

4 仪器

4.1　25mL 或 50mL 碱式滴定管。

4.2　250mL 锥形瓶。

5　操作步骤

5.1　取适量水样置于 250mL 锥形瓶中，用无二氧化碳水稀释至 100mL，瓶下放一白瓷板，向锥形瓶中加入 2 滴甲基橙指示剂，用上述氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由橙红色变为桔黄色为终点，记录氢氧化钠标准溶液用量(V_1)。

5.2　另取一份水样于 250mL 锥形瓶中，用无二氧化碳水稀释至 100mL，加入 4 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标淮溶液滴定至溶液刚变为浅红色为终点，记录用量(V_2)。

如水样中含硫酸铁、硫酸铝时，加酚酞后，加热煮沸 2min，趁热滴至红色。

6　结果计算

甲基橙酸度($CaCO_3$，mg/L)＝$c \times V_1 \times 50 \times 1000 / V$

酚酞酸度(总酸度 $CaCO_3$，mg/L)＝$c \times V_2 \times 50 \times 1000 / V$

式中：c——标准氢氧化钠溶液浓度(mol/L)；

V_1——用甲基橙作滴定指示剂时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积(mL)；

V_2——用酚酞作滴定指示剂时，消耗氢氧化钠标准溶液的体积(mL)；

V——水样体积(mL)；

50——碳酸钙($1/2CaCO_3$)摩尔质量(g/mol)。

注意事项：

(1) 水样取用体积，参考滴定时所耗氢氧化钠标准溶液用量，在 10~25mL 之间为宜。

(2) 采集的样品用聚乙烯瓶或硅硼玻璃瓶贮存。并要使水样充满不留空间，盖紧瓶盖。若为废水样品，接触空气易引起微生物活动，容易减少或增加二氧化碳及其他气体，最好在一天之内分析完毕。对生物活动明显的水样，应在 6h 内分析完。

7　参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 230~232，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00129 水质 酸度的测定 电位滴定法

HZ-HJ-SZ-0129

水质—酸度的测定—电位滴定法

1 范围

该方法适用于饮用水，地表水，咸水，生活污水和工业废水酸度的测定。

取 50mL 水样，本法可测定 10~1000mg/L 范围内的酸度(以碳酸钙计)。

脂肪酸盐、油状物质，悬浮物或沉淀物能覆盖于玻璃电极表面，致使反应迟缓，可采用减缓滴定速度和延长响应时间及充分搅拌溶液来消除其影响。

温度对电极本身的输出电位和溶液的 pH 值有影响，可采用温度自动补偿装置，否则滴定温度应保持在 25 ± 2℃。

2 原理

电位滴定法测定水的酸度，是以玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，用氢氧化钠标准溶液作滴定剂，在 pH 计、电位滴定仪或离子计上指示反应的终点。用滴定（微分）曲线法或直接滴定法，确定氢氧化钠溶液的消耗量，从而计算试样的酸度。

3 试剂

3.1 氢氧化钠标准溶液(0.1mol/L)。

3.2 氢氧化钠标准溶液(0.02mol/L)：由 0.1mol/L 氢氧化钠溶液稀释而得，贮存于聚乙烯瓶中，用带苏达石灰管的塞子盖紧。

3.3 无二氧化碳水。将 pH 值不低于 6.0 的蒸馏水，煮沸 15min，加盖冷却至室温。如蒸留水 pH 较低，可适当延长煮沸时间。最后水的 pH≥6.0。

3.4 过氧化氢：30%。

4 仪器

4.1 pH 计、电位滴定仪或离子计(具温度自动补偿装置)。

4.2 玻璃电极。

4.3 甘汞电极。

4.4 电磁搅拌器和用聚四氟乙烯包裹的搅拌子。

4.5 滴定管：50mL，25mL，l0mL。

4.6 高型烧杯：100mL，200mL，250mL。

5 操作步骤

按使用说明书准备好仪器和电极，电极用 pH 标准缓冲溶液进行校准。

5.1 滴定曲线法

取适量水样于适当的烧杯中，加入一定量(75mL 左右)的无二氧化碳水，将烧杯放在电磁搅拌器上，插入电极，开动搅拌器，用氢氧化钠标准溶液以每次 0.5mL 或更少的增量滴加入试样中。待 pH 读数稳定后，记录所加的滴定剂用量和相应的 pH 值，再继续按以上增量和搅拌速度进行滴定，直至 pH 达 9 时为止。从观测到的 pH 值及其所对应的滴定剂用量(mL)，绘制出(微分)滴定曲线。从曲线上可以查出欲测 pH 值所对应的氢氧化钠标准溶液的用量(mL)。

5.2 直接滴定法

吸取适量水样于适当的烧杯中，按步骤 5.1 滴定至 pH3.7(± 0.05)时，记下氢氧化钠标准溶液用量。接近终点时，滴定速度要馒，加入滴定剂的用量要少于 0.5mL(最好是逐滴加入)，并要充分搅拌，至 pH 值达稳定后，再记下读数。

将步骤 5.2 滴定至 pH3.7(± 0.05)的溶液，加入 5 滴过氧化氢，加热煮沸 2~4min，冷却至室温后，再按步骤 5.1、5.2 进行滴定至 pH8.3，记录氢氧化钠标准溶液的用量(mL)。

6 结果计算

参见 HZ-HJ-SZ-0128，水质一酸度的测定一酸碱指示剂滴定法，第 6 条。

注意事项：

滴定时搅拌速度不宜太快，以免产生气泡附在电极表面，影响测定结果。

7 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 232~233，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00130 水质 碱度 总碱度 重碳酸盐和碳酸盐的测定 酸碱指示剂滴定法

HZ-HJ-SZ-0130

水质—碱度(总碱度、重碳酸盐和碳酸盐)的测定—酸碱指示剂滴定法

水的碱度是指水中所含能与强酸定量作用的物质总量。

水中碱度的来源是多种多样的。地表水的碱度，基本上是碳酸盐、重碳酸盐及氢氧化物含量的函数，所以总碱度被当作这些成分浓度的总和。当水中含有硼酸盐、磷酸盐或硅酸盐等时，则总碱度的测定值也包含它们所起的作用。废水及其他复杂体系的水体中，还含有有机碱类、金属水解性盐类等，均为碱度组成部分。在这些情况下，碱度就成为一种水的综合性特征指标，代表能被强酸滴定的物质的总和。

碱度的测定值因使用的终点 pH 值不同而有很大的差异，只有当试样中的化学组成已知时，才能解释为具体的物质。对于天然水和未污染的地表水，可直接用酸滴定至 pH8.3 时消耗的量，为酚酞碱度。以酸滴定至 pH 为 4.4~4.5 时消耗的量，为甲基橙碱度。通过计算可求出相应的碳酸盐、重碳酸盐和氢氧根离子的含量；对于废水、污水，则由于组分复杂，这种计算无实际意义，往往需要根据水中物质的组分确定其与酸作用达终点时的 pH 值。然后，用酸滴定以便获得分析者感兴趣的参数，并作出解释。

碱度指标常用于评价水体的缓冲能力及金属在其中的溶解性和毒性，是对水和废水处理过程的控制的判断性指标。若碱度是由过量的碱金属盐类所形成，则碱度又是确定这种水是否适宜于灌溉的重要依据。

用标准酸滴定水中碱度是各种方法的基础。有两种常用的方法，即酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。电位滴定法根据电位滴定曲线在终点时的突跃，确定特定 pH 值下的碱度，它不受水样浊度、色度的影响，适用范围较广。用指示剂判断滴定终点的方法简便快速、适用于控制性试验及例行分析。二法均可根据需要和条件选用。

样品采集后应在 4℃保存，分析前不应打开瓶塞，不能过滤、稀释或浓缩。样品应于采集后的当天进行分析，特别是当样品中含有可水解盐类或含有可氧化态阳离子时，应及时分析。

1 原理

水样用标准酸溶液滴定至规定的 pH 值，其终点可由加入的酸碱指示剂在该 pH 值时颜色的变化来判断。

当滴定至酚酞指示剂由红色变为无色时，溶液 pH 值即为 8.3，指示水中氢氧根离子(OH^-)已被中和，碳酸盐(CO_3^{2-})均被转为重碳酸盐(HCO_3^-)，反应如下：

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$

当滴定至甲基橙指示剂由桔黄色变成桔红色时，溶液的 pH 值为 4.4~4.5，指示水中的重碳酸盐(包括原有的和由碳酸盐转化成的)已被中和，反应如下：

$$HCO_3 + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

根据上述两个终点到达时所消耗的盐酸标准滴定溶液的量，可以计算出水中碳酸盐、重碳酸盐及总碱度。

上述计算方法不适用于污水及复杂体系中碳酸盐和重碳酸盐的计算。

2 干扰及消除

水样浑浊、有色均干扰测定，遇此情况，可用电位滴定法测定。能使指示剂褪色的氧化还原性物质也干扰测定。例如水样中余氯可破坏指示剂(含余氯时，可加入 1~2 滴 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液消除)。

3 方法的适用范围

此法适用于不含有上述干扰的物质的水样。

4 试剂

4.1 **无二氧化碳水。用于制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水，临用前煮沸** 15min，**冷却至室温。**pH **值应大于** 6.0，**电导率小于** 2ì S/cm。

4.2 **酚酞指示液：称取** 1g **酚酞溶于** 100mL 95%**乙醇中，用** 0.1mol/L **氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。**

4.3 **甲基橙指示剂。称取** 0.1g **甲基橙溶于** 100mL **蒸馏水中。**

4.4 **碳酸钠标准溶液**(1/2Na_2CO_3＝0.0250mol/L) **。称取** 1.3249g(**于** 250℃**烘干** 4h)**的无水碳酸钠**(Na_2CO_3)，**溶于少量无二氧化碳水中，移入** 1000mL **容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中，保存时间不要超过一周。**

4.5 **盐酸标准溶液**(0.0250mol/L)。**用分度吸管吸取** 2.1mL **浓盐酸**(ñ=1.19g/mL)，**并用蒸馏水稀释至** 1000mL，**此溶液浓度**≈0.025mol/L。**其准确浓度按下法标定：**

用无分度吸管吸取 25.00mL **碳酸钠标准溶液于** 250mL **锥形瓶中，加无二氧化碳水稀释至约** 100mL，**加入** 3 **滴甲基橙指示液，用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色，记录盐酸标准溶液用量。按下式计算其准确浓度：**

$$c = 25.00 \times 0.0250 / V$$

式中，c**——盐酸标准溶液浓度**(mol/L)；

V**——盐酸标准溶液用量**(mL)。

5 仪器

5.1 **酸式滴定管，**25mL。

5.2 **锥形瓶，**250mL。

6 操作步骤

6.1 **分取** 100mL **水样于** 250mL **锥形瓶中，加入** 4 **滴酚酞指示液，摇匀。当溶液呈红色时，用盐酸标准溶液滴定至刚刚褪至无色，记录盐酸标准溶液用量。若加酚酞指示剂后溶液无色，则不需用盐酸标准溶液滴定，并接着进行下项操作。**

6.2 **向上述锥形瓶中加入** 3 **滴甲基橙指示液，摇匀。继续用盐酸标准溶液滴定至溶液由桔黄色刚刚变为桔红色为止。记录盐酸标准溶液用量。**

7 结果计算

对于多数天然水样，碱性化合物在水中所产生的碱度，有五种情形。为说明方便，令以酚酞作指示剂时，滴定至颜色变化。所消耗盐酸标准溶液的量为 P mL，**以甲基橙作指示剂时盐酸标准溶液用量为** M mL，**则盐酸标准溶液总消耗量为** $T＝M＋P$。

第一种情形，$P＝T$ **或** $M＝0$ **时：**

P **代表全部氢氧化物及碳酸盐的一半，由于** $M＝0$ **表示不含有碳酸盐，亦不含重碳酸盐。因此，**$P＝T＝$**氢氧化物。**

第二种情形，$P>\frac{1}{2}T$ **时：**

说明 $M>$O，**有碳酸盐存在，且碳酸盐**$＝2M＝2(T-P)$。**而且由于** $P>M$，**说明尚有氢氧化物存在，氢氧化物**$＝T-2(T-P)＝2P-T$。

第三种情形，$P=\frac{1}{2}T$，**即** $P＝M$ **时；**

M **代表碳酸盐的一半，说明水中仅有碳酸盐。碳酸盐**$＝2P＝2M＝T$。

第四种情形，$P<\frac{1}{2}T$ **时：**

此时，$M>P$，**因此** M **除代表由碳酸盐生成的重碳酸盐外，尚有水中原有的重碳酸盐。碳酸盐**$＝2P$，**重碳酸盐**$＝T-2P$。

第五种情形，$P＝0$ **时：**

此时，水中只有重碳酸盐存在。重碳酸盐$=T=M$。

以上五种情形的碱度，示于表 1 中。

表 6-1　碱度的组成

滴定的结果	氢氧化物（OH^-）	碳酸盐（CO_3^{2-}）	重碳酸盐（HCO_3^-）
$P=T$	P	0	0
$P>1/2T$	$2P-T$	$2P-T$	0
$P=1/2T$	0	$2P$	0
$P<1/2T$	0	$2P$	$T-2P$
$P=0$	0	0	T

按下述公式计算各种情况下总碱度、碳酸盐、重碳酸盐的含量。

(1)　**总碱度(以** CaO **计**，mg/L) = c（$P+M$）×28.04×1000 / V

总碱度(以 $CaCO_3$ **计**，mg/L) = c（$P+M$）×50.05×1000 / V

式中，c——**盐酸标准溶液浓度**(mol/L)；

28.04——**氧化钙**（1/2CaO）**摩尔质量**（g/mol)；

50.05——**碳酸钙**（1/2$CaCO_3$）**摩尔质量**（g/mol)。

(2) **当** $P=T$ **时**，$M=0$

碳酸盐（CO_3^{2-}）=0

重碳酸盐(HCO_3^-) = 0

(3) **当** $P>\frac{1}{2}T$ **时**：

碳酸盐碱度（**以** CaO **计**，mg/L）= c（$T-P$）×28.04×1000 / V

碳酸盐碱度（**以** $CaCO_3$ **计**，mg/L）= c（$T-P$）×50.05×1000 / V

碳酸盐碱度（1/2CO_3^{2-}, mol/L）= c（$T-P$）×1000 / V

重碳酸盐碱度（HCO_3^-）= 0

(4) **当** $P=\frac{1}{2}T$ **时**，$P=M$

碳酸盐碱度（**以** CaO **计**，mg/L）= c • P×28.04×1000 / V

碳酸盐碱度（**以** $CaCO_3$ **计**，mg/L）= c • P×50.05×1000 / V

重碳酸盐碱度（1/2CO_3^{2-}, mol/L）= c • P×1000 / V

重碳酸盐碱度（HCO_3^-）= 0

(5) **当** $P<\frac{1}{2}T$ **时**：

碳酸盐碱度(以 CaO **计**, mg/L) = c • P×28.04×1000 / V

碳酸盐碱度(以 $CaCO_3$ **计**, mg/L) = c • P×50.05×1000 / V

碳酸盐碱度(1/2CO_3^{2-}, mol/L) = c • P×1000 / V

重碳酸盐碱度(以 CaO **计**, mg/L) = c（$T-2P$）×28.04×1000 / V

重碳酸盐碱度(以 $CaCO_3$ **计**, mg/L) = c（$T-2P$）×50.05×1000 / V

重碳酸盐碱度(HCO_3^-, mol/L) = c（$T-2P$）×1000 / V

(6) **当** P=0 **时**：

碳酸盐（CO_3^{2-}）= 0

重碳酸盐碱度(以 CaO **计**, mg/L) = c • M×28.04×1000 / V

重碳酸盐碱度(以 $CaCO_3$ **计**, mg/L) = c • M×50.05×1000 / V

重碳酸盐碱度(HCO_3^-, mol/L) = c • M×1000 / V

8　精密度和准确度

五个实验室对人工配制的统一标准进行方法验证的结果如下：在 HCO_3^-**含量为** 43.50mg/L

时，总碱度的室内相对标准偏差为 0.71%；室间相对标准偏差为 1.46%；相对误差为 0.75%；加标回收率为 99.6 ± 7.5%。

取 15 个地表水水样进行测定，浓度范围在 14.0~88.50mg/L 时，相对标准偏差为 0.1~1.4%，加标回收率为 96.0~102%。

注意事项：

（1）若水样中含有游离二氧化碳，则不存在碳酸盐，可直接以甲基橙作指示剂进行滴定。

（2）当水样中总碱度小于 20mg/L 时，可改用 0.01mol/L 盐酸标准溶液滴定，或改用 10mL 容量的微量滴定管，以提高测定精度。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 234~238，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00131 水质 碱度 总碱度 重碳酸盐和碳酸盐的测定 电位确定法

HZ-HJ-SZ-0131

水质—碱度(总碱度、重碳酸盐和碳酸盐)的测定—电位确定法

1 范围

本方法适用于饮用水、地表水、含盐水及生活污水和工业废水碱度的测定。

脂肪酸盐、油状物质、悬浮固体或沉淀物能覆盖子玻璃电极表面致使响应迟缓。但由于这些物质可能参与酸碱反应，因此不能用过滤的方法除去。为消除其干扰，可采用减慢滴定剂加入速度或延长滴定间歇时间，并充分搅拌至反应达到平衡后再增加滴定剂的办法。搅拌应采用磁力搅拌器或机械法，不能通气搅拌。

2 原理

测定水样的碱度，用玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，用酸标准溶液滴定，其终点通过 pH 计或电位滴定仪指示。

以 pH＝8.3 表示水样中氢氧化物被中和及碳酸盐转为重碳酸盐时的终点，与酚酞指示剂刚刚褪色时的 pH 值相当。以 pH＝4.4~4.5 表示水中重碳酸盐(包括原有重碳酸盐和由碳酸盐转成的重碳酸盐)被中和的终点，与甲基橙刚刚变为桔红色的 pH 值相当。对于工业废水或含复杂组分的水，可以 pH＝3.7 指示总酸度的滴定终点。

电位滴定法可以绘制成滴定时 pH 值对酸标准滴定液用量的滴定曲线，然后计算出相应组分的含量或直接滴定到指定的终点。

3 试剂

3.1 无二氧化碳水。用于制备标准溶液及稀释用的蒸馏水或去离子水，临用前煮沸 15min，冷却至室温。pH 值应大于 6.0，电导率小于 2ì S/cm。

3.2 碳酸钠标准溶液($1/2Na_2CO_3$)浓度：0.0500mol/L。碳酸钠标准溶液($1/2Na_2CO_3$ ＝0.0250mol/L) 。称取 2.6498g(于 250℃烘干 4h)的无水碳酸钠(Na_2CO_3)，溶于少量无二氧化碳水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中，保存时间不要超过一周。

3.3 盐酸标准溶液(HCl)浓度：0.05mol/L。盐酸标准溶液可按下述方法进行标定：按使用说明书准备好仪器和电极，电极用 pH 标准缓冲溶液进行校准。用分度吸管吸取 4.1mL 浓盐酸(ñ＝1.17g/mL)，并用蒸馏水稀释至 1000mL，此溶液浓度为 0.05mol/L。按下法标定其准确浓度：

用无分度吸管吸取 25.00mL 碳酸钠标准液置于 200mL 高型烧杯中，加入 75mL 无二氧化碳水，将烧杯放在电磁搅拌器上，插入电极连续搅拌，用盐酸标准溶液滴定。当滴定至 pH 值 4.4~4.5 时，记录所耗盐酸标准溶液用量，并按下式计算其浓度：

$$c=25.00\times 0.0500 / V$$

式中 c——盐酸标谁溶液浓度(mol/L)；

V——盐酸标准溶液用量(mL)。

4 仪器

4.1 pH 计、电位滴定仪或离子活度计，能读至 0.05pH，最好有自动温度补偿装置。

4.2 玻璃电极。

4.3 甘汞电极。

4.4 磁力搅拌器。

4.5 滴定管：50mL，25mL 及 10mL。

4.6 高型烧杯：100mL，200mL 及 250mL。

5 操作步骤

5.1 分取 100mL 水样置于 200mL 高型烧杯中，用盐酸标准溶液滴定，滴定方法同盐酸标准溶液的标定。当滴定到 pH＝8.3 时，到达第一个终点，即酚酞指示的终点，记录盐酸标准溶

液消耗量。

5.2 继续用盐酸标准溶液滴定至 pH 值达 4.4~4.5 时，到达第二个终点，即甲基橙指示的终点，记录盐酸标准溶液用量。

6 结果计算

参见 HZ-HJ-SZ-0130，水质—碱度(总碱度、重碳酸盐和碳酸盐)的测定—酸碱指示剂滴定法，第 7 条。

7 精密度与准确度

五个实验室对人工配制的统一标样进行方法验证的结果，在 H_2CO_3 含量为 43.50mg/L 时，总碱度的室内相对标准偏差为 1.0%；室间相对标准偏差为 1.29%；相对误差为)0.93%；加标回收率为 100.5 ± 9.75%。

根据 15 个地表水水样的测定，在浓度范围 28~139mg/L 时(CaO)，相对标准偏差为 0~0.78%；加标回收率 97.4~100.3%。

注意事项：

(1) 对于低碱度的水样，可改用 0.02mol/L 盐酸标准溶液滴定，并用 10mL 微量滴定管以提高测定精度。对于高碱度的水样，当 0.05mol/L 标准溶液用量超过 25mL 时，可改用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定。

(2) 对于复杂水样，可制成盐酸标准液滴定增量对 pH 值的滴定曲线。有时可能在曲线上看不出明显的突跃点，这可能是由于盐类水解反应较慢，不易达到电极反应平衡所致，不同组分的反应速度各异，为此，应放慢滴定速度，采用较长的时间间隔，以便达到平衡时使突跃点明显可辨。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 238~239，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00132 **水质 游离二氧化碳的测定 酚酞指示剂滴定法**

HZ-HJ-SZ-0132

水质—游离二氧化碳的测定—酚酞指示剂滴定法

二氧化碳(CO_2)**在水中主要以溶解气体分子的形式存在，但也有很少一部分与水作用成碳酸，通常将二者的总和称为游离二氧化碳。地表水中的二氧化碳主要来源是水和底质中有机物的分解，以及水生物的呼吸作用，亦可从空气中吸收。因此其含量的测定，可按指示出水体遭受有机物污染的程度。**

地表水中游离二氧化碳的含量一般小于 10mg/L，**当含量超过** 40mg/L **时，表明水体污染已影响到鱼类的生长。**

一般地下水中的含量多为 15~40mg/L，**某些矿泉水中含量较高。**

有两种常用的方法，即酚酞指示剂滴定法和电位滴定法。电位滴定法不受水样浊度、色度的影响，适用性较广。用酚酞指示剂滴定法简便快速，适用于现场试验、控制和例行检验工作。此外，还有图解法。

应尽量避免水样与空气接触。用虹吸法采样，样品测定尽可能在采样现场进行，特别当样品中含有可水解盐类或含有可氧化态阳离子时，应即时分析。如果现场测定困难，则应取满瓶水样，并在低于取样时的温度下妥善保存，分析前不应打开瓶塞，不能过滤、稀释或浓缩，并尽快地测定。

1 范围

酚酞指示剂滴定法适用于一般地面水，不适用于含有酸性工矿废水和酸再生阳离子交换器的出水。

水样混浊、有色均干扰测定，可改用电位滴定法测定。如水样的矿化度高于 1000mg/L，**亚铁离子或铝离子含量超过** 10mg/L **时，会对测定产生干扰，可于滴定前加入** 1mL50%(m/V) **酒石酸钾钠溶液，以消除干扰。铬、铜、胺类、氨、硼酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硫化物和无机酸类及强酸弱碱盐类均会影响测定。**

2 原理

由于游离二氧化碳($CO_2+H_2CO_3$)**能定量的与氢氧化钠发生如下反应：**

$CO_2+NaOH \rightarrow NaHCO_3$

$H_2CO_3+NaOH \rightarrow NaHCO_3+H_2O$

当其到达终点时，溶液的 pH **值约为** 8.3，**故可选用酚酞作指示剂。根据氢氧化钠的标准溶液消耗量，可计算出游离二氧化碳的含量。**

3 试剂

3.1 无二氧化碳水

用于制备标准溶液及稀释用水。用蒸馏水或去离子水，临用前煮沸 15min，**冷却至室温。** pH **值应大于** 6.0，**电导率小于** 2ì S/cm。

3.2 酚酞指示剂(10g/L)。

称取 1g **酚酞，溶于** 100mL 95%**的乙醇中，然后用** 0.1mol/L **氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止。**

3.3 终点标准比色液。

终点标准比色液，即指 0.1mol/L **的碳酸氢钠溶液。称取碳酸氢钠**($NaHCO_3$)8.401g **于少量水中，移入** 1000mL **容量瓶内，稀释至标线。使用时可吸取** 10mL **上述溶液，加入酚酞指示剂** 4 **滴，摇匀，作为滴定时比较终点颜色用。**

3.4 中性酒石酸钾钠溶液

称取酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6$)50g，**溶于** 100mL **水中，加入酚酞指示剂** 3 **滴，用** 0.1mol/L **盐酸溶液滴至溶液红色刚刚消失为止。**

3.5　氢氧化钠标准溶液

称取 60g 氢氧化钠，溶于 50mL 水中，冷却后移入聚乙烯细口瓶中，盖紧瓶盖静置 4d 以，而后吸取上层澄清溶液 1.4mL，用水稀释至 1000mL，此溶液约为 0.01mol/L。其精确浓度可用邻苯二甲酸氢钾标定，标定方法如下：

取基准试剂级邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)在 105~110℃烘至恒重。精确称取三份，每份约 0.1g(称准至 0.0001g)，分别置于 250mL 锥形瓶中，加入 100mL 水，稍加温使之溶解。然后加入 4 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至淡红色不褪为止。记下氢氧化钠标准溶液的用量(mL)，并按下式计算其浓度：

$$c = G \times 1000 / (V \times 204.22)$$

式中，c——氢氧化钠标准溶液浓度(mol/L)；

V——滴定时氢氧化钠标准溶液用量(mL)；

G——邻苯二甲酸氢钾重量(g)；

204.22——邻苯二甲酸氢钾($KH_4C_4H_4O_4$)摩尔质量(g/mol)。

4　仪器

4.1　碱式滴定管：25mL，滴定管需按图 1 进行装置。

4.2　无分度吸管：100mL，为了在量取水样时不致于损失游离二氧化碳，可将量取水样吸管的下端与插入水样瓶中的虹及管相连接(见图 2)。量取水样时，先自吸管上端吸气。待水样灌满吸管，且从上端溢出约 100mL 时，取下吸管，并同时用手指按住吸管上端，待吸管中水样到达刻度处，立刻将水注入锥形瓶中。

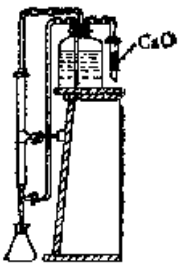


图 1　隔绝 CO_2 的滴定管装置

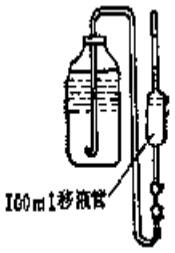


图 2　隔绝 CO_2 的移液管装置

4.3　锥形瓶：250mL。

5　操作步骤

按图 2 用虹吸法移取水样 100mL，注入 250mL 的锥形瓶中，加入 4 滴酚酞指示剂。用连接在滴定管上的橡皮塞将锥形瓶塞好(见图 1)，小心振荡均匀，如果产生红色，则说水样中不含 CO_2。

当水样不生成红色，即迅速向滴定管中加入氢氧化钠标准溶液进行滴定，同时小心振荡直至生成淡红色(与终点标准比色液颜色一致，即为滴定终点)。记录氢氧化钠标准溶液用量。

6　结果计算

游离二氧化碳(CO_2，mg/L)$= c \times V_1 \times 44 \times 1000 / V$

式中：c——氢氧化钠标准溶液浓度(mol/L)；

V_1——氢氧化钠标准溶液用量(mL)；

V——滴定时所取水样体积(mL)；

44——二氧化碳(CO_2)摩尔质量(g/mol).

7　精密度和准确度

本方法用于河水(黄河、安徽省区河水、福建省区河水)、自来水、水库水、湖水、矿泉水、瓶装矿泉水等 17 种水样的分析，测得其浓度范围：含游离 CO_2 2.73~2028.0mg/L，室内

标准偏差 0.06~8.39；**变异系数** 0.105~9.81%。

注意事项：

(1) **被测水样不宜过滤。移取和滴定时，尽量避免与空气接触，操作尽量快速以免引起误差。**

(2) **根据水中游离二氧化碳的含量，选用不同浓度的氢氧化钠标准溶液。若游离二氧化碳含量小于** 10mg/L，**宜用** 0.01mol/L **氢氧化钠标准溶液；大于** 10mg/L **时，应采用** 0.05mol/L **氢氧化钠标准溶液。**

(3) **如果水样在滴定中，发现有浑浊现象，说明水的硬度较大，或含大量铝离子、铁离子。可另取水样于滴定前加入中性酒石酸钾钠溶液** 1mL，**以消除干扰。**

(4) **分析中均采用无二氧化碳水。**

9 参考文献

《**水和废水监测分析方法**》**编委会编，水和废水监测分析方法（第三版）**，pp. 239~242，**中国环境科学出版社，北京**，1997。

HZHJSZ00133 水质 游离二氧化碳的测定 电位滴定法

HZ-HJ-SZ-0133

水质—游离二氧化碳的测定—电位滴定法

1 范围

电位滴定法适用于一般地面水，不适用于含有酸性工矿废水和酸再生阳离子交换器的出水。

如水样的矿化度高于 1000mg/L，亚铁离子或铝离子含量超过 10mg/L 时，会对测定产生干扰，可于滴定前加入 1mL50%(m/V)酒石酸钾钠溶液，以消除干扰。铬、铜、胺类、氨、硼酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硫化物和无机酸类及强酸弱碱盐类均会影响测定。脂肪酸盐、油养物质、悬浮固体或沉淀物能覆盖于玻璃电极表面致使响应迟缓。为消除干扰，可采取减缓滴定剂加入速度，或延长滴定间歇时间，并充分搅拌至反应达到平衡后，再增加滴定剂的方法。搅拌应采用磁力或机械法，不能通气搅拌。

2 原理

水样有游离二氧化碳，以玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，用氢氧化钠标准溶液滴定，通过 pH 计或电位滴定计指示，以 pH8.3 指示游离二氧化碳的滴定终点。

3 试剂

与酚酞指示剂滴定法相同（HZ-HJ-SZ-0132，水质—游离二氧化碳的测定—酚酞指示剂滴定法）。

4 仪器

4.1 pH 计或电位滴定仪：附 pH 玻璃电极及甘汞电极，能读至 0.05pH。最好有自动温度补偿装置，否则应在 25 ± 2℃下进行滴定。

4.2 磁力搅拌器。

4.3 碱式滴定管：25mL。滴定管按 HZ-HJ-SZ-0132 图 l 进行装置。

4.4 吸管：100mL，如 HZ-HJ-SZ-0132 图 2 所示。

4.5 高型烧杯 2200mL。

5 操作步骤

按照仪器和电极的使用说明书准备。用吸管吸取 100mL 水样加入 200mL 高型烧杯中，将烧杯放在电磁搅拌器上，插入玻璃电极和甘汞电极，连续搅拌，用氢氧化钠标准溶液进行滴定。当滴定至 pH 值 8.3 时，记录所消耗氢氧化钠标准溶液量，再计算结果。

6 结果计算

与酚酞指示剂滴定法（HZ-HJ-SZ-0132）相同。

注意事项：

(1) 对于复杂水样，可以绘制成滴定氢氧化钠标准溶液用量与 pH 值的滴定曲线，从相当的 pH 值去计算相应组分的含量。

(2) 其余注意事项与酚酞指示剂滴定法相同。

7 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 242~243，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00134 水质 侵蚀性二氧化碳的测定 甲基橙指示剂滴定法

HZ-HJ-SZ-0134

水质—侵蚀性二氧化碳的测定—甲基橙指示剂滴定法

天然水中含有的游离二氧化碳，可与岩石中的碳酸盐建立下列的平衡关系

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)_2$

如果水中游离的二氧化碳的含量大于上式的平衡，就会溶解碳酸盐，使平衡向右移动。这部分能与碳酸盐起反应的二氧化碳，称为侵蚀性二氧化碳。

侵蚀性二氧化碳对水工建筑物具有侵蚀破坏作用，当侵蚀性二氧化碳与氧共存时，对金属(铁)具有强烈侵蚀作用。因此，对水体进行侵蚀性二氧化碳的测定，有着重要的实用意义。

有两种常用的方法，即酸滴定法和电位滴定法。电位滴定法不受余氯的干扰，不受水样浊度、色度的影响，通用性较广。用酸滴定法简便快速，适用于现场测定。如水样的各种碱度和游离二氧化碳已经测定，则可使用计算法。计算法简单快速，但不适用于较复杂的废水。

用虹吸法采样。吸管插人采样瓶底，取满瓶水样，妥善保存，避免与空气接触。同时在现场另采集一份水样，加入碳酸钙($CaCO_3$)粉末。

1 范围

酸滴定法（甲基橙指示剂滴定法）适用于一般地面水和地下水。水样中的色度、浊度过高干扰测定，可改用电位滴定法测定。如水样中有余氯存在并破坏指示剂时，加入 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液 l~2 滴，以消除干扰。

2 原理

水中侵蚀性二氧化碳能与碳酸钙($CaCO_3$)作用，析出相当量的碳酸氢根离子，其反应如下：

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

由此，可在水样中加入碳酸钙($CaCO_3$)粉末放置 5 天，。待水样中侵蚀性二氧化碳完全与其作用之后，以甲基橙为指示剂，用盐酸标准溶液滴定，其反应如下：

$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2CO_3$

根据滴定到达终点时，盐酸标准滴定液的消耗量，减去采样当天用同一盐酸标准溶液滴定(未加碳酸钙粉末)的消耗量，即可求出水样中侵蚀性二氧化碳的含量。

3 试剂

如无说明，本方法所用水均为无二氧化碳水。

3.1 碳酸钙($CaCO_3$)粉末：化学纯。

3.2 甲基橙指示剂(1g/L)：称取甲基橙 0.1g 溶于 100mL 水中。

3.3 盐酸标准溶液(≈0.1mol/L)：量取 9mL 分析纯浓盐酸(ñ＝1.19g/mL)，注入 1000mL 容量瓶内，用水稀释至刻度。此溶液约为 0.1mol/L。用下述方法进行标定。

准确称取三份在 180℃烘干 2h 的基准试剂无水碳酸钠(Na_2CO_3)，每份约 0.1~0.15g(称准至 0.0001g)。分别置于 250mL 锥形瓶中，加入 100mL 水，加 3 滴 0.1%甲基橙指示剂，用盐酸标准溶液滴至溶液出现淡桔红色为止，记录其用量。

标定同时作一空白滴定，并在滴定碳酸钠时所消耗的盐酸用量中扣除。

按下式计算盐酸标准溶液的浓度：

$$c = W \times 1000 / (V \times 52.995)$$

式中，c——盐酸标准溶液浓度(mol/L)；

V——盐酸标准溶液用量(mL)；

W——无水碳酸钠的重量(g)；

52.995——无水碳酸钠($1/2Na_2CO_3$)摩尔质量(g/mol)。

3.4 盐酸标准滴定液(≈0.025mol/L)：将 0.1mol/L 盐酸标准溶液稀释 4 倍即得。

4 仪器

4.1 25mL **酸式滴定管**。

4.2 500mL **具塞水样瓶(玻璃或聚乙烯塑料瓶)**。

4.3 250mL **锥形瓶**。

5 操作步骤

5.1 **在取样的当天吸取** 100mL **水样于** 250mL **锥形瓶中，加入** 0.1%**甲基橙指示剂** 3 **滴用盐酸标准溶液滴至溶液由桔黄色变为淡桔红色为止，记录其用量**(V_1)。

5.2 **用虹吸法采样于** 500mL **具塞水样瓶中(吸管插入采样瓶底，直至瓶口溢流为止，加入碳酸钙粉末约** 3g，**小心盖紧瓶盖，勿使瓶中产生气泡。此步操作应在采样现场进行。**

5.3 **将加入碳酸钙粉末的水样放置** 5 **天，每天振荡水样** 2~3 **次。**

5.4 5 **天后，经过上述加碳酸钙粉末处理后的水样，用慢速滤纸过滤，弃去最初几十升毫升滤液。然后吸取** 100mL **滤液于** 250mL **锥形瓶中，加入** 0.1%**甲基橙指示剂** 3 **滴，用盐酸标准溶液，滴定至溶液由桔黄色变为淡桔红色为止，记录其用量**(V_2)。

5 结果计算

侵蚀性二氧化碳(CO_2，mg/L)＝c（V_2-V_1）×22×1000 / V

式中，c**——盐酸标准滴定液浓度**(mol/L)；

V_1**——当天(未加碳酸钙粉末时)滴定时所消耗的盐酸标准滴定液用量**(mL)；

V_2**——五天后(加过碳酸钙粉末)滴定时所消耗的盐酸标准滴定液用量**(mL)；

V**——水样体积**(mL)；

22**——侵蚀性二氧化碳**(1/2CO_2)**的摩尔质量**(g/mol)。

6 精密度和准确度

本方法用于河水(黄河、安徽省区河水、福建省区河水)、自来水、水库水、湖水、矿泉水、瓶装矿泉水等 17 **种水样的分折，测得其浓度范围：含侵蚀性** CO_2 0~86.68mg/L，**室内标准偏差** 0~0.923；**变异系数** 0~15.09%。

注意事项：

(1) **若水样总碱度小于** 0.2mmol/L **时，应使用** 10mL **微量滴定管滴定。**

(2) **当测定结果中** V_2＝V_1 **或** V_2＜V_1 **则说明水中不含侵蚀性二氧化碳。**

(3) **应在打开水样瓶后立即进行滴定，滴定时避免强烈的摇动，以防止气体溶入。**

(4) **含有机物较高的水体在放置** 5d **中，易被微生物分解，与溶解氧作用生成二氧化碳，使结果偏高。此时可采取降低温度，振荡** 6h **的方法来消除影响。**

(5) **过滤水样时要特别小心，勿使碳酸钙粉末漏入滤液中。**

7 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 243~245，**中国环境科学出版社，北京**，1997。

HZHJSZ00135 **水质 侵蚀性二氧化碳的测定 电位滴定法**

HZ-HJ-SZ-0135

水质—侵蚀性二氧化碳的测定—电位滴定法

1 范围

电位滴定法适用于一般地面水和地下水。水样中的色度、浊度过高不干扰测定。

如水样的矿化度高于 1000mg/L，亚铁离子或铝离子含量超过 10mg/L 时，会对测定产生干扰，可于滴定前加入 1mL50%(m/V)酒石酸钾钠溶液，以消除干扰。铬、铜、胺类、氨、硼酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硫化物和无机酸类及强酸弱碱盐类均会影响测定。脂肪酸盐、油养物质、悬浮固体或沉淀物能覆盖于玻璃电极表面致使响应迟缓。为消除干扰，可采取减缓滴定剂加入速度，或延长滴定间歇时间，并充分搅拌至反应达到平衡后，再增加滴定剂的方法。搅拌应采用磁力或机械法，不能通气搅拌。

2 原理

水中侵蚀性二氧化碳能与碳酸钙($CaCO_3$)作用，析出相当量的碳酸氢根离子，其反应如下：

$$CaCO_3+CO_2+H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)$$：

由此，可在水样中加入碳酸钙($CaCO_3$)粉末放置 5d，。待水样中侵蚀性二氧化碳完全与其作用之后，用盐酸标准溶液滴定（通过 pH 计或电位滴定计指示，以 pH 值 3.1 指示滴定终点）。其反应如下：

$$Ca(HCO_3)_2+2HCl \rightarrow CaCl_2+2H_2CO_3$$

根据滴定到达终点时，盐酸标准滴定液的消耗量，减去采样当天用同一盐酸标淮溶液滴定(未加碳酸钙粉末)的消耗量，即可求出水样中侵蚀性二氧化碳的含量。

4 试剂

与酸滴定法同（HZ-HJ-SZ-0134，水质—侵蚀性二氧化碳的测定—甲基橙指示剂滴定法）。

5 仪器

5.1 pH 计或电位滴定仪。

5.2 磁力搅拌器。

5.3 酸式滴定管：25mL。

5.4 500mL 具塞水样瓶(玻璃或聚乙烯塑料瓶)

5.5 高型烧杯：200mL。

6 操作步骤

与酸滴定法同（HZ-HJ-SZ-0134，水质—侵蚀性二氧化碳的测定—甲基橙指示剂滴定法）。

7 结果计算

与酸滴定法同（HZ-HJ-SZ-0134，水质—侵蚀性二氧化碳的测定—甲基橙指示剂滴定法）。

注意事项：

(1) 对于复杂水样，可以绘制成盐酸标准溶液用量与 pH 值的滴定曲线，从相当的 pH 值去计算相应组分的含量。

(2) 其他与酸滴定法相同。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 245~246，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00136 **水质 氨氮的测定 电极法**

HZ-HJ-SZ-0136

水质—氨氮的测定—电极法 (试行)

1 范围

本方法可用于测定饮用水、地面水、生活污水及工业废水中氨氮的含量。色度和浊度对测定没有影响，水样不必进行预蒸馏。标准溶液和水样的温度应相同，含有溶解物质的总浓度也要大致相同。

挥发性胺产生正干扰；汞和银因同氨络合力强而有干扰；高浓度溶解离子影响测定。

方法的最低检出浓度为 0.03mg/L 氨氮；测定上限为 1400mg/L 氨氮。

2 原理

氨气敏电极为一复合电极，以 pH 玻璃电极为指示电极，银-氯化银电极为参比电极。此电极对置于盛有 0.1mol/L 氯化铵内充液的塑料套管中，管端部紧贴指示电极敏感膜处装有疏水半渗透薄膜，使内电解液与外部试液隔开，半透膜与 pH 玻璃电极间有一层很薄的膜。当水样中加入强碱溶液将 pH 提高到 11 以上，使铵盐转化为氨，生成的氨由于扩散作用通过半透膜(水和其他离子则不能通过)，使氯化按电解质波膜层内 $NH_4^+ = NH_3 + H^+$ 反应向左移动，引起氢离子浓度改变，由 pH 玻璃电极测得其变化。在恒定的离子强度下，测得的电动势与水样中氨氮浓度的对数呈一定的线性关系。由此，可从测得的电位值确定样品中氨氮的含量。

3 试剂

所有试剂均用无氨水配制。

3.1 铵标准贮备液：$C_N = 1.00$mg/mL。称取 3.819 氯化铵(NH_4Cl，在 100~105℃干燥 2h)，溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度。

3.2 100、10、1.0、0.1mg/L 的铵标准使用液：参照 3.1 配制或用铵标准贮备液稀释配制。

3.3 电极内充液：0.1mol/L 氯化铵溶液。

3.4 氢氧化钠(5mol/L)-Na_2-EDTA(0.5mol/L)混合溶液，贮于聚乙烯瓶中。

4 仪器

4.1 离子活度计或带扩展毫伏的 pH 计。

4.2 氨气敏电极。

4.3 电磁搅拌器。

5 操作步骤

5.1 仪器和电极的准备

按使用说明书进行，调试仪器。

5.2 校准曲线的绘制

吸取 10.00mL 浓度为 0.1、1.0、10、100 、1000mg/L 的铵标准溶液于 25mL 小烧杯中，浸入电极后加入 1.0mL 氢氧化钠–Na_2–EDTA 溶液，在搅拌下，读取稳定的电位值(在 1min 内变化不超过 1mV 时，即可读取)。在半对数坐标线上绘制 E-log$c$ 的校准曲线。

5.3 水样的测定

吸取 10.00mL 水样，以下步骤与校准曲线绘制相同。由测得的电位值，在校准曲线上直接查得水样中的氨氮含量(mg/L)。

6 精密度与准确度

七个实验室分析含 14.5mg/L 氨氮的统一分发的加标地面水。实验室内相对标准偏差为 2.0%；实验室间总相对标准偏差为 5.2%；相对误差为-1.4%。

注意事项：

(1) 绘制校准曲线时，可以根据水样中氨氮含量，自行取舍三或四个标准点。

(2) 实验过程中，应避免由于搅拌器发热而引起被测溶液温度上升，影响电位值的测定。

(3) 当水样酸性较大时，应先用碱液调至中性后，再加离子强度调节液进行测定。

(4) 水样不要加氯化汞保存。

(5) 搅拌速度应适当，不使形成涡流，避免在电极处产生气泡。

(6) 水样中盐类含量过高时，将影响测定结果。必要时，应在标准溶液中加入相同量的盐类，以消除误差。

7 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 259~260，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00137 水质 氟氯溴等离子 硝酸根 亚硝酸根 磷酸根 硫酸根的测定 离子色谱法

HZ-HJ-SZ-0137

水质—氟、氯、溴等离子、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定—离子色谱法 (试行)

1 范围

本方法可以连续测定饮用水、地面水、地下水、雨水中的 F^-、$C1^-$、Br^-、NO_2^-、NO_3^-、PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-}。

方法的测定下限一般为 0.1mg/L。当进样量为 100ì L，用 10ì S 满刻度电导检测器时，F^- 为 0.02mg/L(以下均用 mg/L)；Cl^- 0.04；NO_2^- 0.05；NO_3^- 0.10；Br^-0.15；PO_4^{3-} 0.20；SO_4^{2-} 0.10。

任何与待测阴离子保留时间相同的物质均干扰测定。待测离子的浓度在同一数量级可以准确定量。淋洗位置相近的离子浓度相差太大，不能准确测定。当 Br^-和 NO_3^-离子彼此间浓度相差 10 倍以上时不能定量。采用适当稀释或加入标淮的方法等方法可以达到定量的目的。

高浓度的有机酸对测定有干扰。水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，在 F^-和 Cl^-间经常出现，采用淋洗液配制标准和稀释样品可以消除水负峰的干扰。

2 原理

本法利用离子交换的原理，连续对多种阴离子进行定性和定量分析。水样注入碳酸盐-碳酸氢盐溶液并流经系列的离子交换树脂，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子树脂(分离柱)的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子，在流经强酸性阳离子树脂(拟制柱)时，被转换为高电导的酸型，碳酸盐-碳酸氢盐则转变成弱电导的碳酸(清除背景电导)。用电导检测器测量被转变为相应酸型的阴离子，与标准进行比较，根据保留时间定性，根据峰高或峰面积定量。

3 试剂

实验用水均为电导率小于 0.5ì S/cm 的二次去离子水。并经 0.45ì m 的微孔滤膜过滤。所用试剂均为优级纯试剂。

3.1 淋洗贮备液

分别称取 25.44g 碳酸钠和 26.04g 碳酸氢钠(均已在 105℃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。碳酸钠浓度为 0.24mol/L；碳酸氢钠为 0.31mol/L。

3.2 淋洗使用液

取 20.00mL 淋洗贮备液置于 2000mL 容量瓶中，用水稀释到标线，摇匀。此溶液碳酸钠浓度为 0.0024mol/L；碳酸氢钠为 0.0031mol/L。

3.3 氟离子标准贮备液

称 2.2100g 氟化钠(105℃烘 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。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1i00gn8 氟离子。

3.4 氯离子标准贮备液

称 1.6484g 氯化钠(105℃烘 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。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 氯离子。

3.5 溴离子标准贮备液

称 1.2879g 溴化钠(105℃烘 2h)溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液相当于每毫升含 1.00mg 溴离子。

3.6 亚硝酸根离子标准贮备液

称 1.4998g 亚硝酸钠(于燥器中干燥 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。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 亚硝酸根。

3.7 磷酸根标准贮备液

称 1.495g 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。配于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 磷酸根。

3.8 硝酸根标准贮备液

称 1.3703g 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，贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硝酸根。

3.9 硫酸根标准贮备液

称 1.8142g 硫酸钾(105℃烘 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。贮于聚乙烯瓶中，置于冰箱。此溶液每毫升含 1.00mg 硫酸根。

3.10 混合标准使用液

可根据被测样品的范围浓度配制混合标准使用液。如：取 F^- 3.00mL；Cl^-4.00mL；Br^-10.0mL；NO_2^- 10.00mL； NO_3^-30.00mL； PO_4^{3-}50.00mL；SO_4^{2-}50.00mL 于 1000mL 容量瓶中， 加入 10.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线。F^-、Cl^-、Br^-、NO_2^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}浓度分别为 3mg/L、4mg/L、10mg/L、10mg/L、30mg/L、50mg/L、50mg/L。

3.11 再生液

取硫酸 1.39mL 于 2000mL 容量瓶中(瓶中装有少量水)，用水稀释到标线。

4 仪器

4.1 离子色谱仪（具分离柱、抑制柱）。

4.2 检测器，记录仪。

4.3 进样器。

4.4 淋洗液及再生液贮罐。

5 试样制备

样品采集后均经 0.45μm 微孔滤膜过滤，保存于聚乙烯瓶中，置于冰箱中。使用前将样品和淋洗贮备液按 99＋1 体积混合，以除去负峰干扰。

6 操作步骤

仪器操作按仪器的使用说明书进行。

6.1 校准曲线

分别取 2.00、5.00、10.00、50.00mL 混合标准溶液于 100mL 容量瓶中，再分别加 1.00mL 淋洗贮备液，用水稀释到标线，摇匀。用测定样品相同的条件进行测定，绘制校准曲线。

6.2 样品测定

6.2.1 色谱条件：淋洗液流速为 2.5mL/min，进样量为 100μL，电导检测器灵敏度，根据仪器情况选择。

6.2.2 定性分析：根据各离子的出峰保留时间确定离子种类。其出峰顺序为：F^-、$C1^-$、NO_2^-、PO_4^{3-}、Br^-、NO_3^-、SO_4^{2-}。

6.2.3 定量分析：测定未知样的峰高，从校准曲线查得其浓度。

7 精密度和准确度

统一样品含(单位均为 mg/L)：F^- 1.00；Cl^- 2.00；NO_2^- 5；NO_3^- 10；PO_4^{3-} 28；Br^- 5.00；SO_4^{2-} 25。15 个实验室的平均值分别是 F^- 1.08；$C1^-$ 1.97；NO_2^- 5.08；Br^- 4.68；NO_3^- 10.0；SO_4^{2-} 25.15；PO_4^{3-} 27.73。室内相对标准偏差为：F^- 3.3%；Cl^- 2.6%；NO_2^- 1.8%；NO_3^- 2.0%；Br^- 2.6%；PO_4^{3-} 0.9%；SO_4^{2-} 2.2%。室间相对标准偏差为：F^- 10.6%；$C1^-$ 3.8%；NO_2^- 10.2%；NO_3^- 3.6%；Br^- 5.3%；PO_4^{3-} 8.4%； SO_4^{2-} 3.2%。还分析了多种实际水样，其精密度和准确度均为良好。

注意事项：

(1) 用淋洗液配制标准溶液和稀释样品，可除去水的负峰干扰，使定量更加准确。

(2) 样品经由 Ø25mm、0.45μm 滤膜过滤，用以除去样品中颗粒物，以防沾污柱子。

(3) 淋洗液经 Ø150mm、0.45μm 微孔滤膜过滤，滤瓶 5000mL，这样过滤速度快，时间短。

(4) 整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

(5) 其他型号的离子色谱议可参照本方法自己选择色谱条件。试液中离子浓度更低或更高，可选择电

导检测器的不同灵敏度档。

(6) 作校准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。

(7) 因试剂、器皿或者样品的预处理可引入污染干扰测定，因此要特别注意防止污染。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 263~266，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00138 水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法

HZ-HJ-SZ-0138

水质—硝酸盐氮的测定—紫外分光光度法(试行)

1 范围

本法适用于清洁地面水和未受明显污染的地下水中硝酸盐氮的测定，其最低检出浓度为0.08mg/L，测量上限为4mg/L硝酸盐氮。

溶解的有机物、表面活性剂、亚硝酸盐、六价铬、溴化物、碳酸氢盐和碳酸盐等干扰测定，需进行适当的预处理。本法采用絮凝共沉淀和大孔中性吸附树脂进行处理，以排除水样中大部分常见有机物、浊度和Fe^{3+}、Cr^{6+}对测定的干扰。

2 原理

利用硝酸根离子在220nm波长处的吸收而定量测定硝酸盐氮。溶解的有机物在220nm处也会有吸收，而硝酸根离子在275nm处没有吸收。因此，在275nm处作另一次测量，以校正硝酸盐氮值。

3 试剂

3.1 氢氧化铝悬浮液：溶解125g硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]或硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]于1L一次蒸馏水中，加热至60℃，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。

3.2 硫酸锌溶液，100g/L。

3.3 5mol/L氢氧化钠溶液。

3.4 大孔径中性树脂: CAD-40或XAD-2型及类似型号树脂。

3.5 甲醇。

3.6 1mol/L盐酸(优级纯)。

3.7 硝酸盐标准贮备液：每毫升含0.100mg硝酸盐氮。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。

3.8 0.8%氨基磺酸溶液：避光保存于冰箱中。

4 仪器

4.1 紫外分光光度计。

4.2 离子交换柱(直径1.4cm，装树脂高5~8cm)。

5 试样制备

样品采集后均经0.45μm微孔滤膜过滤，应及时进行测定。必要时，应加硫酸使pH<2，保存在4℃以下，在24h内进行测定。

6 操作步骤

6.1 吸附柱的制备

新的树脂先用200mL水分两次洗涤，用甲醇浸泡过夜，弃去甲醇，再用40mL甲醇分两次洗涤，然后用新鲜去离子水洗柱，流出液滴落于烧杯中无乳白色为止。树脂装入柱中，树脂间绝不允许存在气泡。

6.2 水样的测定

量取200mL水样置于锥形瓶或烧杯中，加入2mL硫酸锌溶液，在搅拌下滴加氢氧化钠溶液，调至pH7。或将200mL水样调至pH7后，加4mL氢氧化铝悬浮液。待絮凝胶团下沉后，或经离心分离，吸取上清液于吸附树脂柱中，以1~2滴/s的流速流出(注意各个样品间流速保持一致)。先用100mL上清液分两次洗涤柱子，弃去。再继续使水样上清液通过柱子，

收集 50mL 于比色管中，备测定用。树脂用 150mL 水分三次洗涤，备用。

树脂吸附容量较大，可处理 50~100 个地面水水样(视有机物含量而异)。使用多次后，可用未接触过橡胶制品的新鲜去离子水做参比，在 220、275nm 波长处检验，测得的吸光度应近于零。越过仪器允许误差时，需以甲醇再生。

加 1.0mL 盐酸溶液，0.1mL 氨基磺酸溶液于比色管中(如亚硝酸盐氮低于 0.1mg/L 时，可不加氨基磺酸溶液)。用光程长 10mm 石英比色皿，在 220 和 275nm 波长处，以经过树脂吸附的新鲜去离子水 50mL 加 1mL 盐酸溶液为参比，测量吸光度。

6.3 校准曲线的绘制

于 6 个 200m]溶量瓶中分别加入 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL 硝酸盐氮标准贮备液，用新鲜去离子水稀释至标线，其浓度分别为 0.25、0.50、1.00、1.50、2.00mg/L 硝酸盐氮。按水样测定相同操作步骤，测量吸光度。

7 结果计算

$$A_{校}=A_{220}-2A_{275}$$

式中，A_{220}——220nm 波长测得吸光度；

A_{275}——275nm 波长测得吸光度。

求得吸光度的校正值($A_{校}$)以后，从校准曲线中查得相应的硝酸盐氮量，即为水样测定结果 (mg/L)。水样若经稀释后测定，则结果应乘以稀释比。

8 精密度和准确度

四个实验室分析含 1.80mg/L 硝酸盐氮的统一分发标准样，实验室内相对标准偏差为 2.0%；实验室间总相对标淮偏差为 5.1%；相对误差为 1.1%。

注意事项：

(1) 为了解水中受污染程度和变化情况，需对水样进行紫外吸收光谱分布曲线的扫描，如无扫描装置时，可用手动在 220—280nm、每隔 2—5nm 测量吸光度，绘制波长-吸光度曲线。水样与近似浓度的标准溶液分布曲线应类似，且在 220 与 275nm 附近不应有肩状或折线出现。

参考吸光度比值(A_{275} / A_{220}×100%)应小于 20%，越小越好。超过时应予鉴别。

水样经上述方法适用情况检验后，符合要求时，可不经预处理，直接取 50mL 水样于比色管中，加盐酸和氨基磺酸溶液后，进行吸光度测量。如经絮凝后水样亦达到上述要求，则也可只进行絮凝预处理，省略树脂吸附操作。

(2) 含有有机物的水样，而硝酸盐含量较高时，必须先进行预处理后再稀释。

(3) 大孔中性吸附树脂对环状、空间结构大的有机物吸附能力强；对低碳链、有较强极性和亲水性的有机物吸附力差。

(4) 当水样存在六价铬时，絮凝剂应采用氢氧化铝，并放置 0.5h 以上再取上清液供测定用。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 272~274，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00139 水质 硝酸盐氮的测定 硝酸根电极法

HZ-HJ-SZ-0139

水质—硝酸盐氮的测定—硝酸根电极法 (试行)

1 范围

本法适用于较清洁的水样中硝酸根的测定，最低检出浓度为 0.15mg/L；测定上限为 50mg/L 硝酸盐氮。

氯离子含量高于 20 倍，重碳酸根离子含量高于 5 倍，会产生干扰。另外，溴离子、碘离子、硫离子、氰离子、亚硝酸根离子、高氯酸根离子和有机酸含量高时，也会对测定产生干扰。本方法采用加入 pH3 的缓冲液使水样 pH 为 3~4，可排除重碳酸根离子的干扰；加入硫酸银可去除氯离子、溴离子、碘离子、硫离子和氰离子的干扰；氨基磺酸可去除亚硝酸根离子的干扰；硫酸铝可排除有机酸的干扰。

2 原理

本方法是用硝酸根电极与参比电极组成工作电池。测定是通过电极头上的惰性膜对溶液中不同浓度的硝酸根离子有不同的电位响应来实现。

3 试剂

3.1 硝酸盐标准贮备液：每毫升含 0.100mg 硝酸盐氮。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。

3.2 硝酸盐氮标准溶液：由硝酸盐标准贮备液稀释至浓度为 50.0、10.0、1.00mg/L 的标准溶液。

3.3 缓冲液：称取 6.7g 硫酸铝($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]，3.1g 硫酸银($Ag_2SO_4$)，1.2g 硼酸，($H_3BO_3$)，1.9g 氨基磺酸，溶解于约 600mL 水中，用 20%氢氧化钠溶液调节至 pH3，稀释至 1L。

3.4 氢氧化钠溶液，200g/L。

4 仪器

4.1 离子活度计或带扩展毫伏的 pH 计。

4.2 硝酸根电极。

4.3 参比电极为双液接电极。

4.4 电磁搅拌器。

5 试样制备

样品采集后均经 0.45ìm 微孔滤膜过滤，应及时进行测定。必要时，应加硫酸使 pH<2，保存在 4℃以下，在 24h 内进行测定。

6 操作步骤

电极在每次使用前，应按电极说明书的要求进行安装和预处理。

6.1 校准曲线的绘制

分别准确吸取 20mL 浓度为 1.00、10.0、50.0mg/L 的标准溶液于 3 个 50mL 干烧杯中，加入 5mL 缓冲液，将电极浸入溶液中，连续搅拌至读数稳定后，记下电位值(E)。在半对数坐标纸上绘制 E-log$c$ 校准曲线。

6.2 水样测定

分别准确吸取 20mL 水样，加入 5mL 缓冲液于 50mL 干烧杯中，与校准曲线绘制相同操作。记录电位值。

7 结果计算

根据水样所测得的电位值，从校准曲线上查得相应浓度值(mg/L)。

8 精密度和准确度

六个实验室分析含 3.39mg/L 硝酸盐氮的统一分发合成水样(含氯离子和重碳酸根离子)，

实验室内相对标准偏差为 1.7%；实验室间总相对标准偏差为 2.3%；相对误差为 0.03%。

注意事项：

(1) 水样测量完毕，注意按电极说明书进行电极的存放。

(2) 每测一个样品前，电极要洗净，以消除电极的滞后效应。

(3) 水样加缓冲液后，如沉淀较多(如氯离子含量较高) 可用干滤纸直接过滤后测定。

(4) 测定时，水样和标准溶液的温度应一致；搅拌速度不宜过快，避免在电极表面产生气泡。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 274~275，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00140 **水质 碘化物的测定 催化比色法**

HZ-HJ-SZ-0140

水质—碘化物的测定—催化比色法

1 范围

本方法适用于测定饮用水、地下水和清洁地面水中的碘化物，其最低检出浓度为 1ì g/L。

加入过量的具敏化反应的氯化钠，可降低碘的非催化型的生成和银与汞的抑制作用。

2 原理

在酸性条件上，碘离子对亚砷酸与硫酸铈的氧化还原反应具有催化能力，而且此作用与碘离子存在量呈非线性比例。在间隔一定时间后，加入硫酸亚铁铵以终止反应。残存的高铈离子与亚铁反应，成正比例的生成高铁离子，后者与硫氨酸钾生成稳定的红色络合物。

3 试剂

实验用水应为无碘水。必要时，于每升水中加 2g 氢氧化钠，并经蒸馏后供用。

3.1 氯化钠溶液：称取 200g 氯化钠溶于水，稀释至 1L。如含碘较高，可用水-乙醇混合液将氯化钠进行重结晶。

3.2 亚砷酸溶液：称取 4.946g 三氧化二砷(As_2O_3)于少量水中，加入 0.2mL 浓硫酸使溶解，稀释至 1L。

3.3 1+3 硫酸溶液。

3.4 硫酸铈铵溶液：称取 13.38g 硫酸铈铵 $[Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 4H_2O]$ 溶于水，加 44mL 浓硫酸，稀释至 1L。

3.5 硫酸亚铁铵溶液：称取 1.50g 硫酸亚铁铵$[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$溶于含 0.6mL 硫酸的 100mL 水中，当天配制。

3.6 硫氰酸钾溶液；称取 4g 硫氰酸钾(KSCN)溶于 100mL 水中。

3.7 碘化物标准贮备液：称取 0.6540g 碘化钾溶于水，移入 500mL 容量瓶中，稀释至标 线。此溶液每毫升含 1.00mg 碘离子(I^-)。

3.8 碘化物标准使用液：分取上述碘化物标准贮备液，逐级稀释至每毫升含 0.010ì g 碘离子(I^-)的标准使用液。临用前配制。

4 仪器

4.1 秒表。

4.2 分光光度计。

4.3 恒温水浴，可控制温度为 30 ± 0.5℃。

4.4 25mL 具塞比色管。

5 水样保存

水样在采集后应尽快进行测定。必要时，保存于 2~5℃，并在 24h 内完成测定。

6 操作步骤

6.1 校准曲线的绘制

吸取 0、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.0mL 碘化物标准使用液于 25mL 比色管中，加水至 10.0mL，顺次加入 1.00mL 氯化钠溶液、0.5mL 亚砷酸溶液和 1mL 1+3 硫酸溶液；混匀。置于 30 ± 0.5℃恒温水浴中，待温度达到平衡后，每隔 30s(以秒表计)分别加入 1.0mL 硫酸铈铵溶液。放回水浴中，经 15min ± 5s 后取出，按原顺序每隔 30s 加入 1.00mL 硫酸亚铁铵溶液，混匀。此时黄色高价铈离子的颜色应消失，随即按顺序每隔 30s 加入 1.0mL 硫氰酸钾溶液，混匀。放置 15min 后，于 510nm 波长处，以水为参比，用光程长 10mm 比色皿，继续按顺序每隔 30s，测量吸光度。

由减去空白试验后的校准吸光度对应碘化物量(ì g)绘制校准曲线。

6.2 水样的测定

取 10.0mL **水样(或分取适量，加无碘水至** 10.0mL)**于** 25mL **比色管中，按校准曲线绘制相同操作步骤测量吸光度。**

6.3 **空白试验**

以无碘水代替水样，以相同操作步骤进行空白测定。

7 结果计算

$$c_{\text{碘化物}}\ (\text{mg/L}) = m/V$$

式中：m**——由水样减去空白试验后的校正吸光度，从校准曲线上查得碘化物量**(μg)；

V**——分取水样体积**(mL)。

注意事项：

(1) **催化反应与温度、时间极为有关，故应严格按规定时间操作。在测定水样的同时，绘制校准曲线。**

(2) **本法所绘制的校准曲线，碘离子浓度与测得吸光度成反比。但不呈直线关系，而两端向上弯曲。**

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 305~306，**中国环境科学出版社，北京**，1997。

HZHJSZ00141 **水质 钡的测定 铬酸钡光度法**

HZ-HJ-SZ-0141

水质—钡的测定—铬酸钡光度法

1 范围

本法适用于测定硫酸盐含量较低的清洁水样。

水样中碳酸根也可与钡离子形成沉淀。在加入铬酸钡之前，将样品酸化并加热可以除去水样中的碳酸盐。

2 原理

在酸性溶液中，铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀，并释放出铬酸根离子。溶液中和后，多余的铬酸钡及生成的硫酸钡仍是沉淀状态，过滤以除去沉淀。在碱性条件下，铬酸根离子呈现黄色，可进行光度测定。

3 试剂

3.1 铬酸钡悬浮液：称取 19.44g 铬酸钾(K_2CrO_4)与 24.44g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)，分别溶于 1L 蒸馏水中，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 1L 蒸馏水洗涤沉淀，共需洗涤 5 次左右。最后加蒸馏水至 1L，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 48g 硫酸根(SO_4^{2-})。

3.2 1+1 氨水。

3.3 25mol/L 盐酸溶液。

3.4 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)，溶于少量水，置 1000mL 容量瓶中，稀释至标线。此溶液 1.00mL 含 1.00mg 硫酸根(SO_4^{2-})。

4 仪器

4.1 比色管：50mL。

4.2 锥形瓶 250mL。

4.3 加热及过滤装置。

4.4 分光光度计。

5 操作步骤

5.1 分取 50mL 水样，置于 150mL 锥形瓶中。

5.2 另取 150mL 锥形瓶 8 个，分别加入 0、0.25、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 及 10.0mL 硫酸根标准溶液，加蒸馏水至 50mL。

5.3 向水样及标准溶液中各加 1mL 2.5mol/L 盐酸溶液，加热煮沸 5min 左右。取下后再各加 2.5mL 铬酸钡悬浮液。再煮沸 5min 左右。

5.4 取下锥形瓶，稍冷后，向各瓶逐滴加入 1+1 氨水至呈柠檬黄色，再多加 2 滴。

5.5 待溶液冷却后，用慢速定性滤纸过滤，滤液收集于 50mL 比色管内(如滤液浑浊，应重复过滤至透明)。用蒸馏水洗涤锥形瓶及滤纸三次，收集于比色管中，用蒸馏水稀释至标线。

5.6 如用分光光度计，则用 420nm 波长，10mm 比色皿，测量吸光度。

6 结果计算

$$c_{硫酸盐}\ (SO_4^{2-},\ mg/L) = M \times 1000 / V$$

式中，M——由校准曲线查得的 SO_4^{2} 量(mg)；

V——取水样体积(mL)。

7 精密度和准确度

硫酸盐浓度 93.83mg/L 的标准混合样品，经五个实验室分析，室内相对标准偏差为 0.52%；室间相对标准偏差为 3.17%，相对误差为 1.24%；加标回收率为 101.5 ± 12.4%。

经取 13 个河、湖样品进行检验，测定浓度范围为 8~85mg/L；相对标准偏差 0.15~7%；加标回收率 97.9~106.8%。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 321~322，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00142 水质 钡的测定 EDTA 滴定法

HZ-HJ-SZ-0142

水质—钡的测定—EDTA 滴定法

1 范围

本法适用于天然水中硫酸盐含量为 10-200mg/L 范围。但经过稀释或浓缩，可以扩大适用范围。凡影响镁离子测定的金属离子均干扰本法对硫酸盐的滴定，消除干扰的方法见钙、镁的 EDTA 滴定法（HZ-HJ-SZ-0015，水质—钙和镁总量的测定—EDTA 滴定法）。

2 原理

先用过量的氯化钡将溶液中的硫酸盐沉淀完全。过量的钡在 pH 10 介质中以铬黑 T 作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠盐(简称 EDTA)溶液滴定。为了使终点明显。应添加一定量的镁盐。从加入钡、镁所耗 EDTA 的量(用空白试验求得)减去沉淀硫酸盐后剩余钡、镁所消耗 EDTA 量，即可计算出用于沉淀硫酸盐的钡量，从而求出硫酸盐含量。

水中钙、镁也消耗 EDTA 用量，可以在计算硫酸盐含量时，扣除由钙、镁所消耗的 EDTA 用量。

3 试剂

3.1 EDTA($G_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$)标准溶液(≈0.01mol/L)：称取 3.72g 二水合乙二胺四乙酸二钠溶于少量水中，移入 1000mL 容量瓶中，再加蒸馏水稀释到标线。用下列方法以锌标准溶液(或碳酸钙标准溶液)标定其准确浓度。

精确称取 0.6538g 纯锌，溶于 1+1 盐酸溶液 6mL 中，待其全部溶解后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，即为 0.0100mol/L 锌标准溶液。吸取此液 25.00mL 置锥形瓶中，加 75mL 水及 10mL 缓冲溶液，少许(20－30mg)铬黑 T 指示剂，摇匀后，用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由淡紫红色变为蓝色即为终点。记录用量，用下式计算其浓度

$$c_1 = c_2 V_1 / V_1$$

式中，c_1——EDTA 标准溶液浓度(mol/L)；

V_1——EDTA 标准溶液体积 (mL)；

c_2——锌标准溶液浓度(mol/L)；

V_2——锌标准溶液体积(mL)。

3.2 缓冲溶液：称取 20g 氯化铵，溶于 500mL 水中，加 100mL 浓氨水，用水稀释至 1000mL。

3.3 铬黑 T 指示剂：称取 0.5g 铬黑 T，加 100g 固体氯化钠，研磨均匀后贮于棕色瓶中,紧塞备用。

3.4 钡、镁混合溶液： 称取 3.05g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_20$)和 2.54g 氯化镁($MgC1_2 \cdot 6H_20$)溶于 100mL 水中，转移入 1000mL 容量瓶，用水稀释至标线。此溶液浓度($Mg^{2+}+Ba^{2+}$)≈0.025mol/L。

3.5 1+1 盐酸溶液。

3.6 氯化钡溶液，100g/L：称取 10g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于水中并稀释至 100mL。

4 仪器

4.1 锥形瓶：250mL。

4.2 滴定管：25mL。

4.3 加热及过滤装置。

5 操作步骤

5.1 水样体积和钡、镁混合液用量的确定：取 5mL 水样于 10mL 试管中，加 1+1 盐酸 2 滴，氯化钡溶液（3.6）5 滴，摇匀。观察沉淀生成情况，按表 1 确定取水样量及钡、镁混合液剂量。

5.2 测定水样的总硬度($Ca^{2+}+Mg^{2+}$)。

5.3 根据上法在大致确定硫酸盐含量后，取适量水样置 250mL 锥形瓶中，加水稀释至

表 1　加入 10%$BaCl_2$ 溶液后略测硫酸盐含量及钡、镁混合液用量

浑浊情况	硫酸盐含量（mg/L）	取样体积（mL）	钡、镁合剂用量（mL）
数分钟后略浑	25	100	4
立即浑浊	25~50	50	4
浑浊	50~100	25	4
生成沉淀	10~200	25	8
生成大量沉淀	200	取少量稀释	10

100mL，大于 100mL 的浓缩至 100mL。滴加 1+1 盐酸，使刚果红试纸由红色变为蓝色，加热煮沸 1~2min，以除去二氧化碳。

5.4　趁热加入表 1 所规定的钡、镁混合液，同时不断搅拌，并加热至沸。沉淀陈化 6h(或放置过夜)后滴定。如沉淀过多，可过滤，并用热水洗涤沉淀及滤纸。洗涤液并入滤液后滴定。

5.5　加入 10mL 缓冲溶液，少量铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为蓝色，记录 EDTA 标准溶液用量。

5.6　取 100mL 蒸馏水，同法作空白试验。

6　结果计算

$$c_{硫酸盐}(SO_4^{2-},\ mg/L)=[V_1-(V_2-V_3)]\times c_1\times 1000\times 96.06 / V$$

式中，V_1——空白消耗 EDTA 溶液量(mL)；

V_2——滴定试样消耗 EDTA 溶液量(mL)；

V_3——滴定同体积试样总硬度所消耗 EDTA 溶液量(mL)；

V_4——试样量(mL)；

c_1——EDTA 溶液浓度(mol/L)，

96.06——硫酸盐（SO_4^{2-})摩尔质量(g/mol)。

7　精密度和准确度

硫酸盐浓度 93.83g/L 的标准混合样品，经五个实验室分析，室内相对标准偏差为 0.68%；室内相对标准偏差为 2.24%；相对误差为 1.33%；加标回收率炎 99.3 ± 7.8%。

对我国有代表性的 14 个江、河、湖、库水样进行了分析。浓度范围在 7~105mg/L 时，相对标准偏差为 0.16~5.2%；加标回收率为 94.4~106.2%。

注意事项：

(1) 试样中硫酸盐浓度不宜大于 200mg/L，当 25mL 水样中硫酸盐含量大于 5mg 时，即应稀释后测定。

(2) 加入的钡、镁混合液必须适当过量，以维持溶液中剩余的 Ba^{2+}达到一定的浓度。但 Ba^{2+}剩余量太多时，又易使滴定终点不明显，建议使 Ba^{2+}量为 SO_4^{2-}量的 1 倍为合适：在钡、镁按 1:1 混合时，当到达滴定终点时，Ba^{2+}与 Mg^{2+}的比例应为 1:2，即可得到明显的终点。由此可见，用此法获得正确结果的关键在于选择适当的钡、镁混合剂的用量及取试样量。否则将造成很大的误差。

(3) 由于 $BaSO_4$ 的溶度积较小，根据络合滴定中关于不需进行沉淀分离的判别式计算。在试验条件下，$BaSO_4$ 不易溶解。由此，理论上不必分离沉淀而直接滴定。在实际操作时，为避免 $BaSO_4$ 沉淀吸附部分 Mg^{2+}、Ba^{2+}而影响结果，可于滴定接近终点时，用力摇动 0.5~1min，以使可能被吸附在沉淀表面的离子分散到溶液中，然后迅速滴至终点。当大量沉淀影响到终点的观察时，可采取过滤的方法除去之。

(4) $BaSO_4$ 沉淀陈化的条件和时间应掌握好，至少放置 6h 或过夜。必要时，为缩短陈化时间，可将加沉淀剂后的试样置沸水浴上保温陈化 2h，冷却后再滴定。

(5) 铬黑 T 的终点如不很敏锐，则可能是 Ba^{2+}剩余量大所引起，可加入过量的 EDTA，再加入已知量的 $MgC1_2$ 标准液，然后再用 EDTA 滴定。计算时，应对增加的 $MgC1_2$ 量加以扣除。

8　参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 324~326，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00143 **水质 硫化物的测定 碘量法**

HZ-HJ-SZ-0143

水质—硫化物的测定—碘量法

1 范围

本方法适用于含硫化物在 1mg/L 以上的水和废水的测定。

还原性或氧化性物质干扰测定。水中悬浮物或浑浊度高时，对测定可溶态硫化物有干扰，遇此情况应进行适当处理。

2 原理

硫化物在酸性条件下，与过量的碘作用，剩余的碘用硫代硫酸钠溶液滴定。由硫代硫酸钠溶液所消耗的量，间接求出硫化物的含量。

3 试剂

3.1 1 mol/L 乙酸锌溶液：溶解 220g 乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]于水中，用水稀释至 1000mL。

3.2 淀粉指示液，10g/L。

3.3 硫酸溶液（1+5）。

3.4 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液：称取 12.4g 硫代硫酸钠($N_2S_2O_3 \cdot 5H_20$)溶于水中，稀释至 1000mL，加入 0.2g 无水碳酸钠，保存于棕色瓶中。

标定：向 250mL 碘量瓶内，加入 1g 碘化钾及 50mL 水，加入的重铬酸钾标准溶液[$(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05mol/L$]10.00mL，加入 1+5 硫酸 5mL，密塞混匀。置暗处静置 5min，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1mL 淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失，记录标准液用量(同时作空白滴定)。硫代硫酸钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$c\ (Na_2S_2O_3) = 15.00 \times 0.05 / (V_1 - V_2)$$

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体积(mL)；

V_2——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积(mL)；

0.05——重铬酸钾标准溶液的浓度(mol/L)。

其余试剂参见 HZ-HJ-SZ-0098，水质—硫化物的测定—亚甲基蓝分光光度法。

4 仪器

4.1 250mL 碘量瓶。

4.2 中速定量滤纸或玻璃纤维滤膜。

4.3 25mL 或 50mL 滴定管(棕色)。

5 试样制备

由于硫离子很容易氧化，硫化氢易从水样中逸出。因此在采集时应防止曝气，并加入一定量的乙酸锌溶液和适量氢氧化钠溶液，使呈碱性并生成硫化锌沉淀。通常 1L 水样中加入 2mol/L [1/2Zn（Ac）$_2$]的乙酸锌溶液 2mL，硫化物含量高时，可酌情多加直至沉淀完全为止。水样充满瓶后立即密塞保存。

6 操作步骤

将硫化锌沉淀连同滤纸转入 250mL 碘量瓶中，用玻璃棒搅碎，加 50mL 水及 10.0mL 碘标准溶液，5mL 硫酸溶液（3.3），密塞混匀。暗处放置 5min，用硫代硫酸钠标准溶液确定至溶液呈淡黄色时，加入 1mL 淀粉指示液，继续滴定至蓝色刚好消失，记录用量。同时作空白试验。

水样若经酸化吹气预处理，则可在盛有吸收液的原碘量瓶中，同上加入试剂进行测定。

7 结果计算

$$c_{硫化物}\ (S^{2-}，mg/L) = (V_0 - V_1)\ c_1 \times 16.03 \times 1000 / V$$

式中：V_0——空白试验中，硫代硫酸钠标准溶液用量(mL)；

V_1——水样滴定时，硫代硫酸钠标准溶液用量(mL)；

V——水样体积(mL)；

16.03——硫离子(1/2S^{2-})摩尔质量(g/mol)；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液浓度(mol/L)。

注意事项 ：

当加入碘液和硫酸后，溶液为无色，说明硫化物含量较高，应补加适量碘标准溶液，使呈淡黄棕色止。空白试验亦应加入相同量的碘标准溶液。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 331~332，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00144 **水质 硫化物的测定 硫离子选择电极电位滴定法**

HZ-HJ-SZ-0144

水质—硫化物的测定—硫离子选择电极电位滴定法 (试行)

1 范围

本法适用样品中硫离子浓度范围 10^{-1}~10^{3}mg/L，检测下限浓度为 0.2mg/L。经六个以上实验室验证，本法可用于制革、化工、造纸、印染等工业废水以及地表水中硫离子含量的测定。

工业废水大多色深、浑浊，含有机物、阳离子、阴离子，成份复杂；且硫离子极易被氧化，不易保持稳定的浓度。

本法不受色深、浑浊的影响 Hg^{2+}、Ag^{+}、Cu^{2-}、Cd^{2+}等干扰测定。加入抗氧缓冲溶液(SAOB)，可防止硫离子的氧化。SAOB 溶液中含有水扬酸，能与多种金属离子如 Fe^{3+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Cd〞、Zn^{2+}、Cr^{3+}等生成稳定的络合物，也能与 Pb^{2+}络合，但很不稳定。故能游离出金属硫化物中的硫离子于溶液中。SAOB 溶液中的抗坏血酸能还原 Ag^{+}、Hg^{2+}。阴离子 CN^{-}，SH^{-}的干扰可在滴定前加入几滴丙烯腈的异丙醇(10%)溶液予以消除。阴离子 Cl^{-}、SO_4^{2-}、SiO_3^{2-}、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、PO_4^{3-}等不干扰本法测定。若水样中含有胶体，如栲胶等存在，在滴定前加入约 0.2g 固体硝酸钙破坏胶体。

2 原理

用硫离子选择电极作指示电极，双桥饱和甘汞电极为参比电极，用标准硝酸铅溶液滴定硫离子，以伏特计测定电位变化指示反应终点。

$$Pb^{2-}+S^{2-}=PbS\downarrow$$

硫化铅的溶度积$[Pb^{2+}][S^{2-}]=1\times10^{-28}$。等当点时，硫离子浓度为 10^{-14}mol/L，若在等当点前$[S^{2-}]=10^{-6}$mol/L，此时浓度变化 8 个数量级。根据能斯特方程：

$$E=E_0-29\log a_s^{2-} \qquad (25℃)$$

式中，E——电极电位；

E_0——标准电极电位；

a_s^{2-} ——硫离子活度。

从方程中看出、硫离子浓度变化 8 个数量级时，电位变化 29×80mV。在终点时电位变化有突跃。用二阶微分法算出硝酸铅标准溶液的用量，即可求出样品中硫离子的含量。

3 试剂

3.1 0.1000mol/L 标准硝酸铅溶液：准确称取分析纯硝酸铅 33.120g 溶于去离子水中，转移到 1000mL 容量瓶中并稀释至标线。用时可将此溶液再准确稀释成 0.0100mol/L 或 0．0010mol/L 的标准溶液。

3.2 标准硫化钠溶液：取硫化钠晶体(NaS。$9H_2O$)，用去离子水冲洗表面，配成 1×102mol/L 的溶液。该浓度用标准硝酸铅溶液来标定；

3.3 SAOB(硫化物抗氧缓冲溶液)贮备液：溶解 80g 氢氧化钠于 500mL 去离子水中，慢慢加入 320g 水扬酸钠，搅拌至所有固体溶解后，再加入 72g 抗坏血酸，并加水至 1L。通氮气 5min 除氧后，用塞子塞紧放于暗处备用。此溶液可保存 1.5 个月。当此溶液变黑时即失效。若无氮气，亦可用新煮沸并冷却的去离子水配制，先将氢氧化钠和水扬酸钠配好，用时再按比例加入抗坏血酸。

3.4 SAOB(1+1)：取上述贮备液与等体积去离子水混合。

4 仪器

4.1 精密酸度计或毫伏计。

4.2 硫离子选择电极。

注：电极转换系数在 90%以上或级差为 27mV 以上的即可用。

4.3 双盐桥饱和甘汞电极。

4.4 **电磁搅拌器**。

4.5 **微量滴定管**：10.0mL **或** 5.0mL(1/10 **或** 1/20 **刻度**)。

5 试样制备

采集水样时，应立即准确加入等体积 SAOB(50%)**溶液，用塞子塞紧瓶口。样品应尽块分析。水样在** 3 **天内，其被测组分浓度下降** 3%。

6 操作步骤

吸取上述试样 50.00mL **于** 100mL **烧杯中，放入搅拌子，将烧杯置于电磁搅拌器上，插入硫离子选择电极和双盐桥饱和甘汞电极，开动搅拌器，搅拌以不起漩涡为宜。将滴定管的管尖刚好插入液面(如不够长，可按一个尖嘴玻管)，慢慢加入标准硝酸铅溶液。同时记录电位值。当电位发生突变后，再加入** 0.1mL **滴定液，记录电位值和消耗标准硝酸铬溶物体积数**(mL)。

注：使用标准硝酸铅溶液的浓度，应根据水样中硫化物浓度确定，如表 1 **所示。**

表 1 **标准硝酸铅的浓度**

使用 $Pb(NO_3)_2$ **浓度**(mol/L)	**适合的硫化物浓度**(mg/L)
10^{-1}	10^{3}~10^{2}
10^{-2}	10^{2}~10
10^{-3}	10~10^{-1}

7 结果计算

先以二阶微分法求出 $Pb(NO_3)_2$ **溶液的终点时准确体积数。**

例：准确吸取 50.00mL **试样(实际水样为** 25.00mL)**用** 0.0100mol/L **的** $Pb(NO_3)_2$ **溶液滴定，其记录为：**

$Pb(N0_3)_2$	(mL)	0.00		0.10		0.20		0.30		0.40		0.50
电位	(mV)	720		712		685		456		452		449
一阶微分			8		27/0.1		229/0.1		4/0.1			
二阶微分						$-202/0.1^2$		$225/0.1^2$				

终点时二阶微分为零，故在“一”与“+”之间，其终点体积在 0.20~0.30mL **之间。**

$$V = 0.20 + \frac{\frac{202}{(0.1)^2}}{\frac{202}{(0.1)^2}+\frac{225}{(0.1)^2}} \times 0.10 = 0.20 + \frac{202}{427} \times 0.10 = 0.247\,mL$$

上述微分可简化写成：

712 685 456 452

27 229 4

-202 +225

V=0.2+202/（202+225）×0.10=0.247

接着可求出水样中硫离子含量为：

$M\ V \times 32.06 \times 1000 / V_{试}$ （mg/L）

式中，M**——标准** $Pb(NO_3)_2$ **溶液浓度**(mol/L)；

V**——标准** $Pb(NO_3)_2$ **溶液滴定的准确值**(mL)；

$V_{试}$**——水样体积**(mL)。

将数值代入计算，求出硫化物含量为：

$$0.0100\times0.247\times32.06\times\frac{1}{25.00}\times1000=3.16(\text{mg/L})$$

8 精密度和准确度

13 个实验室对工业废水中硫化物浓度 10^1~10^3mg/L 范围测定的相对偏差为 3%；回收率为 95%以上。

注意事项：

(1) 标准硫化钠溶液的配制，用于本方法的验证与回收率试验。当用碘量法标定 Na_2S 溶液浓度时，因 Na_2S 中杂质含量将耗用碘，故标定数据要加以校正。

(2) 抗氧化缓冲溶液中的水扬酸钠可用 Na_2-EDTA 盐代替。即溶解 120g 氢氧化钠和 186gNa_2-EDTA 盐于 600mL 水中，定容至 1L，贮于塑料瓶中，用时将抗坏血酸量按取此液 100mL 7.2g 加入。此液可使用较长时间。

(3) 因为是沉淀反应，为了保护和清洗电极方便，滴定样品中硫化物的浓度不宜太高。该法的测定下限一般可到 5×10^{-6}mol/L。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 333~335，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00145 水质 硼的测定 姜黄素光度法

HZ-HJ-SZ-0145

水质—硼的测定—姜黄素光度法

1 范围

本方法的最低检出浓度为 0.02mg/L，测定上限为 1.0mg/L (相当于 5.0mg/L HBO_2)，适用于饮用水、地面水、生活污水和废水中硼的测定。

硝酸盐氮含量大于 20mg/L 时，产生干扰，必须除去。可取适量水样，加氢氧化钙使呈碱性后，在水浴上蒸发至干，再慢慢灼烧以破坏硝酸盐。再用一定量的 0.1mol/L 盐酸溶液溶解残渣，并定容，吸取 1.00mL 溶液进行测定。当钙和镁的硬度越过 100mg/L(以 $CaCO_3$ 计)时，分析结果可能偏高，可将样品通过阳离子交换树脂消除之。经试验，10mg 的 A1、Cu、Fe、K、Na、Mg、Mn、PO_4^{3-}等对 1mg 的硼未观察到干扰现象。

2 原理

姜黄素（Curcumin）是由植物中提取的黄色色素，以酮型和烯醇型存在。姜黄素不溶于水，但能溶于甲醇、丙酮和冰乙酸中而呈黄色。在酸性介质中，与硼结合呈玫瑰红色的络合物，因反应条件不同可形成两种有色络合物，即玫瑰花青苷（Rosocyanin）和红色姜黄素（Rubrocurmin）。前者是两个姜黄素分子和一个硼原子络合而成，检出灵敏度高（其摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.8\times10^5$），最大吸峰在 555nm。

红色姜黄素则为一个姜黄素分子，一个草酸分子与硼的络合物，灵敏度较低($\varepsilon = 4.0\times10^4$)，最大吸收峰在 540nm。玫瑰花青苷溶于乙醇后，在室温下 1~2h 内稳定。

3 试剂

3.1 硼标准贮备溶液：准确称取 1.4111g 硼酸(H_3BO_3)溶于去离子水中，转入 1000mL 容量瓶中并稀释至标线，此溶液每毫升含 1.00mg 的 HBO_2。

3.2 硼标准使用溶液；由上述标准贮备溶液稀释 200 倍，即得每毫升含 0.005mg$HB0_2$，移入聚乙烯瓶中贮存。

3.3 姜黄素-草酸溶液：称取 0.040g 姜黄素($C_{21}Hg_{20}O5$)和 5.0g 革酸($H_2C_20_4$。$2H_2O$)于小烧杯内，用 95%乙醇分次溶于 100mL 容量瓶中，加入 4.2mL 6mol/L 盐酸溶液，以 95%乙醇定容，贮存在暗冷处。姜黄素容易分解，最好当天配制。

3.4 95%乙醇。

4 仪器

4.1 分光光度计，10mm 比色皿。

4.2 恒温水浴锅：温度为 55 ± 3℃。

4.3 聚乙烯烧杯：50mL。标准系列和水样所用全部蒸发皿，其大小、形状均应相同，为塑料容器。

4.4 搅棒：塑料棒或在玻璃棒外套以聚乙烯管，并使管端封闭，其长短和蒸发皿相适应。

5 试样制备

对于含硼量为 0.10~1.0mg/L 的水样，取 1.00mL。若水样含硼量过高，则应先行稀释。若含硼量过低，可吸取较多的水样，移入蒸发皿中，加少许饱和氢氧化钙溶液，使之呈碱性后，在水浴上蒸发至干。加入适当体积(例如 5mL)的 0.1mol/L 盐酸溶液使溶解，吸取 1.00mL 进行测定。若水样浑浊，可过滤之。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 显色：吸取 1.00mL 水样于 50mL 聚乙烯杯内，加入 4.0mL 姜黄素-草酸溶液，轻轻的旋动聚乙烯杯使之混合，在 55 ± 3℃的水浴上蒸发至完全干后，继续在水浴上保留 15min，取出冷却。用 95%乙醇将杯内固体物溶解，并用塑料棒擦洗杯壁，将溶液移入 25mL 容量瓶内，

用 95%乙醇稀释至标线。

6.1.2　测量：用 10mm 比色皿，在 540mm 波长处，以蒸馏水代替水样，以相同操作步骤进行的空白试验溶液为参比，测量吸光度。用乙醇稀释至标线后，在 1h 内进行测定。

6.2　校准曲线的绘制

分别吸取相当于每毫升含 HBO_2 0.005mg 的标准溶液 0、0.10、0.20、0.3、0.40、0.60、0.80、1.00mL 于 50mL 聚乙烯杯内，各加水至 1.0mL，以下按样品测定步骤进行显色和测量。

7　结果计算

$$c_{硼}\ (HBO_2,\ mg/L) = m \times 1000 / V$$

式中，m——由校准曲线查得的 HBO_2 量(mg)；

V——水样体积(mL)。

8　精密度和准确度

对含 HBO_2 1.00mg/L 的天然水样，经五个实验室分析，得室内相对标准偏差为 1.91%；室间相对标准偏差为 5.84%，相对误差为 0.12%；加标回收率为 99.1 ± 14.6%。

注意事项：

(1) 用本法测定硼时，应严格控制显色条件，姜黄素与硼结合形成玫瑰花青苷，需要在无水条件下进行，有水残存会使络合物颜色强度降低。显色时的蒸发条件，如蒸发速度和蒸发时的温度等因素都必须保持一致，否则重复性不良。蒸发至干后继续在同一温度下保持 15min，使脱水完全。蒸发和脱水时的常用温度是 55±3℃，温度更高时，可能导致硼的损失。

(2) 硬质玻璃中常含有硼，试样的预处理和显色操作不能用玻璃器皿。所使用的玻璃器皿不应与试样溶液作长时间接触。用其他玻璃器皿时，应先进行全程序空白试验，用扣除空白的方法以消除玻璃器皿的影响。

(3) 配制试剂用的水均需用石英蒸馏器重蒸馏过的水或用去离子水。

(4) 蒸发皿从水浴上取下后，擦干皿外壁水迹，随即放入干燥器内，加乙醇定容，比色时再取出。蒸发皿不应长时间暴露在空气中，以免玫瑰花青苷因吸收空气中的水分而发生水解，使测定结果不准确。

(5) 显色测定中，最好不要中途停顿，否则会使结果不准确。比色过程中，由于乙醇的蒸发损失，使溶液的吸光度值发生改变，故测定应尽可能迅速。

9　参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 336~338，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00146 水质 硼的测定 甲亚胺-H 酸光度法

HZ-HJ-SZ-0146

水质—硼的测定—甲亚胺-H 酸光度法

1 范围

本方法的检出浓度为 0.03mg/L，测定上限为 5.0mg/L(相当于 10.0mg/L HBO_2)。可用于饮用水、地面水中硼的测定。

锡、碲、汞与显色试剂生成白色沉淀，铝、铍、钛、锆、钒、镓、钼(VI)生成黄色；铜、铬生成棕黄色；铁(III)、铁(II)均对测定有干扰，可用 EDTA 加以掩蔽；钾、钠的存在会减缓反应的速度，但可延长反应时间，在 6h 后再进行测定而消除干扰。

2 原理

在 pH5.2 的盐酸和乙酸铵缓冲溶液中，硼与甲亚胺-H 酸生成可溶于水的甲亚胺 H-硼酸棕黄色化合物，其最大吸收波长在 410~420nm 处。由于显色速度慢，6h 后发色完全，该化合物在 30h 内稳定(其摩尔吸光系数 $\varepsilon = 6 \times 10^3$)。

3 试剂

3.1 乙酸铵水溶液，500g/L。

3.2 1+4 盐酸溶液。

3.3 EDTA 饱和溶液。

3.4 硼标准贮备溶液：准确称取 1.4111g 硼酸(H_3BO_3)溶于去离子水中，转入 1000mL 容量瓶中并稀释至标线，此溶液每毫升含 1.00mg 的 HBO_2。

标准使用溶液由上述标准贮备溶液稀释 100 倍后，即得每毫升含 HBO_2 为 0.010mg 的标准溶液，最后转移至聚乙烯瓶中贮存备用。

3.5 甲亚胺-H 酸显色剂的配制：准确称取 0.50g 甲亚胺-H 酸和 2g 抗坏血酸溶于 100mL 去离子水中，现用现配。

4 仪器

4.1 分光光度计，10mm 比色皿。

4.2 具塞比色管：50mL 一组或 50mL 容量瓶。

5 试样制备

对于含硼量为 0.10~1.0mg/L 的水样，取 1.00mL，苦水样含硼量过高，则应先行稀释。若含硼量过低，可吸取较多的水样，移入蒸发皿中，加少许饱和氢氧化钙溶液，使之呈碱性后，在水浴上蒸发至干。加入适当体积(例如 5mL)的 0.1mol/L 盐酸溶液使溶解，吸取 1.00mL 进行测定。若水样浑浊，可过滤之。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 显色：取澄清水样 25mL 于 50mL 比色管中，分别加入 0.50mL EDTA 饱和溶液，2.5mL 盐酸溶液(1+4)，5.0mL 乙酸铵溶液（3.1）。摇匀后，准确加入 6.00mL 甲亚胺-H 酸显色剂，摇匀并用去离水稀释至标线，摇匀。

6.1.2 测量：静置暗处 6h 后，用 10mm 比色皿，于 420mm 波长处，以空白试验溶液作参比，测定吸光度。

6.2 校准曲线的绘制

准确移取每毫升含 0.010mg HBO_2 的标准溶液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、11.00、15.00、20.00、25.00mL，分别移入 50mL 比色管中，用去离子水稀释至 25mL，以下按样品测定步骤进行显色和测量。

7 结果计算

$$c_{硼}\ (HBO_2,\ mg/L) = m \times 1000 / V$$

式中：m——由校准曲线查得的 HBO_2 量(mg)；

V——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

用蒸馏水配制的含 HBO_2 0.90mg/L 的统一样品，经五个实验室分析。得室内相对标准偏差为 3.60%；室间相对标准偏差为 3.62%；相对误差为-1.66%，加标回收率为 97.6 ± 10.3%。

注意事项：

(1) pH 对显色反应有影响，适宜的 pH 范围在 5.2~5.8。

(2) 显色剂甲亚胺-H 酸易氧化，故应保存在有塑料压盖的棕色瓶中。试剂现用现配，同时加入抗坏血酸防止氧化。

(3) 当 $HB0_2$ 浓度在 6.0mg/L 时，在 50mL 试液中加入 6.0mL 的显色剂是最佳的络合比。

(4) 硬质玻璃中常含有硼，试样的预处理和显色操作不能用玻璃器皿。所使用的玻璃器皿不应与试样溶液作长时间接触。用其他玻璃器皿时，应先进行全程序空白试验，用扣除空白的方法以消除玻璃器皿的影响。

(5) 配制试剂用的水均需用石英蒸馏器重蒸馏过的水或用去离子水。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 338~340，中国环境科学出版社，北京，1997。

附录： 甲亚胺-H 酸的合成

称取 18g H-酸钠[$C_{10}H_4NH_2OH(SO_3Na)_2$]，溶于 1000mL 去离子水中，可稍加热助溶。用 20%的氢氧化钠溶液中和，至刚果红试纸由蓝变红，如有不溶物立即过滤。向滤液中加入 15mL 浓盐酸和 20g 水杨醛(A.R，Salicyldehyde C_6H_4OHCHO)，机械搅拌 2h(或放磨口瓶中激烈振荡)，放置并不断搅拌，约在第三天才开始析出沉淀，约一个星期左右方能完毕，滤取沉淀(抽滤)。用无水乙醇多次洗涤、抽滤，直至桔红色絮状沉淀物滤干，于烘箱中低温烘干(80~90℃)，避光保存于阴凉干燥处。

HZHJSZ00147 **水质 二氧化硅的测定 硅钼黄光度法**

HZ-HJ-SZ-0147

水质—二氧化硅的测定—硅钼黄光度法

1 范围

本方法最低检出浓度为 0.4mg/L，**测定上限为** 25mg/L **二氧化硅。**

测定最适宜浓度范围为 0.4~20mg/L。**适用于天然水样分析，也可用于一般环境水样分析。**

色度及浊度干扰测定，可以采用补偿法(不加钼酸铵的水样为参比)予以消除。

丹宁，大量的铁、硫化物和磷酸盐干扰测定，加入草酸能破坏磷钼酸，消除其干扰并降低丹宁的干扰。在测定条件下，加入草酸(3mg/mL)，**样品中含铁** 20mg/L；**硫化物** 10mg/L；**磷酸盐** 0.8mg/L；**丹宁酸** 30mg/L **以下时，不干扰测定。**

样品贮存及试验过程中尽量少与玻璃器皿接触。用玻璃器皿时，应先进行全程序空白试验，用扣除空白的方法消除玻璃器皿的影响。

2 原理

在 pH **约** 1.2 **时，钼酸铵与硅酸反应，生成黄色可溶的硅钼杂多酸络合物**$[H_4Si[Mo_3O_{10})_4]$，**在一定浓度范围内，其黄色与二氧化硅的浓度成正比，可于波长** 410nm **处测定其吸光度并与硅校准曲线对照，或与永久性标准色阶进行目视比色对照，求得二氧化硅的浓度。**

3 试剂

配制试剂用水应为蒸馏水。离子交换水可能含胶态的硅酸而影响测定，不宜使用。

3.1 1+1 **盐酸溶液。**

3.2 **钼酸铵试剂：溶解** 10g **钼酸铵**$[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$**于水中(搅拌并微热)，稀释至** 100mL。**如有不溶物可过滤。用氨水调节至** pH7~8。

3.3 **草酸溶液，**75g/L：**溶解** 7.5g **草酸** $(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O)$**于水中，稀释至** 100mL。

3.4 **二氧化硅贮备液：称取高纯石英砂(二氧化硅)**0.2500g **置于铂坩埚中，加入无水碳酸钠** 4g，**混匀。于高温炉中，在** 1000℃**熔融** 1h。**取出冷却后，放于塑料烧杯中用热水浸取，用水洗净坩埚与盖，移入** 250mL **容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮于聚乙烯瓶中，密封保存。此溶液每毫升含** 1.00mg **二氧化硅**(SiO_2)。

3.5 **二氧化硅标准溶液：吸取** 50.0mL **贮备溶液，稀释至** 500mL。**用聚乙烯瓶密封保存。此溶液每毫升含** 0.10mg **二氧化硅。**

3.6 **永久性颜色溶液**

3.6.1 **铬酸钾溶液：溶解** 630mg **铬酸钾**(K_2CrO_4)**于水中，稀释至** 1 L。

3.6.2 **硼砂溶液：溶解** 10g **硼酸钠**($Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$)**于水中，稀释至** 1 L。

4 仪器

4.1 **铂坩埚，**30~50mL。

4.2 **分光光度计。**

5 试样制备

水样应保存在聚乙烯瓶中。不应使用玻璃容器，以避免玻璃瓶中的硅溶出而污染水样。对于碱性水，这种溶出的危险性更大。

6 操作步骤

6.1 **校准曲线的绘制**

取每毫升含 0.10mg **的二氧化硅标准溶液** 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00mL。**分别移入** 50mL **比色管中，加水稀释至标线，迅速顺次加入** 1.0mL 1+1 **盐酸溶液和** 2.0mL **钼酸铵试剂。至少上下倒置** 6 **次，使之混合均匀，然后放置** 5~10min。**加入** 2.0mL **草酸溶液，再充分混匀，从加入草酸溶液后的时间算，在** 2~15min **内进行测量，波长采用** 410nm，**选用** 10mm **比色皿，以水为参比，测量吸光度，并作空白校正，绘制校准曲线。**

6.2 **水样的测定**

取适量清澈透明水样(**必要时过滤**)**置** 50mL **比色管中，用与校准曲线绘制相同的步骤进行操作，测量吸光度。**

7 结果计算

$$c_{\text{二氧化硅}}(SiO_2，\ mg/L) = m \times 1000/V$$

式中， m**——由校准曲线查得的二氧化硅量**(mg)；

V**——水样体积**(mL)。

8 精密度和准确度

配制浓度为 12.5mg/L **的统一样品，经** 7 **个实验室进行验证分析，得室内相对标准偏差为** 1.39%；**室间相对标准偏差为** 4.24%；**相对误差为**-2.4%；**加标回收率为** 98.6 ± 20.2%。

注意事项：

(1) **为防止污染，水样及标准溶液，各种试剂要保存在聚乙烯瓶中。各种试剂应不含硅杂质。**

(2) **二氧化硅贮备液还可用下法配制：称取** 4.730g **硅酸钠**($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)**溶于新煮沸放冷后的水中，用** 1000mL **容量瓶定容，然后贮于聚乙烯瓶中，并用标准分析法校核其准确浓度。**

(3) **永久性人工标准颜色系列配制方法：取铬酸钾溶液** 0、1.00、2.00、4.00、5.00、7.50、10.00mL **分别移入** 50mL **比色管中，加入** 25mL **硼砂溶液，立即加水至标线后，再加** 5mL **水，混匀。密封，标明浓度。此颜色标准系列同按校准曲线操作后** 55mL **中分别含有** 0、0.10、0.20、0.40、0.50、0.75、1.00mg **二氧化硅标准系列进行对等比较。可用于目视比色。**

(4) **计算公式中未作超过比色管标线以上容积的校正，这是因为考虑到标准液与水样的处理完全相同，可省去校正系数。若二者不完全一致，即须对体积加以修正。**

(5) **酸度直按影响钼黄显色，酸度大时颜色变浅，酸度小时色深。因此，待测液的酸度应先中和，且加入的钼酸铵和盐酸量一定要准确。**

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版）， pp. 341~342，**中国环境科学出版社，北京，** 1997。

HZHJSZ00148 水质 二氧化硅的测定 硅钼蓝光度法

HZ-HJ-SZ-0148

水质—二氧化硅的测定—硅钼蓝光度法

1 范围

本法最小检出浓度为 40ìg/L 二氧化硅，检出上限 2mg/L 二氧化硅。

色度及浊度干扰测定，可以采用补偿法(不加钼酸铵的水样为参比)予以消除。

丹宁，大量的铁、硫化物和磷酸盐干扰测定，加入草酸能破坏磷钼酸，消除其干扰并降低丹宁的干扰。在测定条件下，加入草酸(3mg/mL)，样品中含铁 20mg/L；硫化物 10mg/L；磷酸盐 0.8mg/L；丹宁酸 30mg/L 以下时，不干扰测定。

样品贮存及试验过程中尽量少与玻璃器皿接触。用玻璃器皿时，应先进行全程序空白试验，用扣除空白的方法消除玻璃器皿的影响。

2 原理

硅钼酸盐光度法原理，适用于本法。在形成黄色硅钼杂多酸后，加入 1，2，4－氨基萘酚磺酸还原剂时，被还原成硅钼蓝，可提高测定的灵敏度。

3 试剂

3.1 还原剂

溶解 500mg 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸(1—amino—2—naphtho1—4—sulfonic acid)和 1g 亚硫酸钠于 50mL 水中。必要时稍加温，然后将此溶液加入含有 30g 亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)的 150mL 水溶液中，过滤入聚乙烯瓶中。放入冰箱并避光保存。当发现溶液颜色变深即不宜使用。

3.2 二氧化硅标准溶液

取每毫升含 1.00mg 二氧化硅的贮备液 10.00mL 移入 1000mL 容量瓶中，稀释到标线，用聚乙烯瓶密封保存。此溶液每毫升含 10.0ìg 二氧化硅。

其余试剂同钼酸盐比色法（HZ-HJ-SZ-0147，水质 二氧化硅的测定 硅钼黄光度法）。

4 仪器

同钼酸盐比色法（HZ-HJ-SZ-0147，水质 二氧化硅的测定 硅钼黄光度法）。

5 操作步骤

5.1 校准曲线的绘制

取二氧化硅标准溶液 0、0.10、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00mL，分别移于 50mL 比色管中，加水稀释至标线。迅速顺次加入 1+1 盐酸溶液 1.0mL 和钼酸铵试剂 2.0mL。至少上下倒转 6 次使之混合均匀，然后放置 5~10min。加入 2.0mL 草酸溶液，充分混匀。从加入草酸计算时间，在 2~15min 内加入 2.0mL 还原剂，充分混匀。5min 后，在 660nm 波长处，用 10mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。经空白校正后绘制校准曲线。

5.2 水样的测定

取适量清澈透明水样(或经 0.45ìm 滤膜过滤)于 50mL 比色管中，按与校准曲线绘制相同的操作方法进行测定。

若水样稍带颜色，则取水样两份，其中一份供测定用，另一份除不加钼酸铵试剂外，其余操作均相同。由前者测得的吸光度，减去不加钼酸铵的水样的吸光度后，查得二氧化硅含量，以消除色度的影响。

6 结果计算

同硅钼黄光度法（HZ-HJ-SZ-0147，水质 二氧化硅的测定 硅钼黄光度法）。

7 精密度和准确度

人工配制的浓度为 2.5mg/L 的统一标样，经 7 个实验室进行验证，室内相对标准差为 1.01%；室间相对标准差为 4.03%；相对误差为-2.4%；加标回收率为 100.6±5.26%。

对江、河、湖泊、水库 19 个样点的实际水样进行了测定，浓度范围 0.65~9.1mg/L，相对

标准偏差为 0.58~5.4%；加标回收率为 93.0~104.2%。对含二氧化硅 63.40mg/L 的矿泉水，6 次测定相对标准偏差为 0.88%；加标回收率 102.5%。

注意事项：

(1) 高盐浓度的水，对色度可造成影响，使强度增加。测定此类样品时，应使用样品离子强度大致相同的标准溶液以消除其影响。

(2) 硅钼蓝最大吸收波长位于近红外区，在波长 600~815nm 范围内均可进行测定，加大波长可以提高灵敏度。

(3) 显色时间及稳定时间经实验表明，加入显色剂 15min 后即发色完全，显色溶液可继续保持稳定达 24h。

(4) 溶液的酸度对吸光度有明显影响，因此应严格按规程要求准确加入一定量盐酸溶液，使 pH 保持在 1~2。

(5) 新配制的还原剂应为浅黄色，颜色变深即不宜使用，有沉淀析出时，可经过滤后再用。还原剂应在冰箱中低温避光保存。

8 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 343~344，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00149 水质 余氯的测定 碘量法

HZ-HJ-SZ-0149

水质—余氯的测定—碘量法

1 范围

本法适用于生活用水的测定。

水中如含有亚硝酸盐(如水中有游离性余氯则不可能存在，如采用氯胺消毒则可能存在)、高铁和锰，能在酸性溶液中与碘化钾作用，并释出碘，而产生正干扰。由于本法采用乙酸盐缓冲液，酸度为 pH3.5~4.2 时，可减低上述物质的干扰作用。此时，亚硝酸盐和高铁含量高达 5mg/L 也不干扰测定。

2 原理

余氯在酸性溶液内与碘化钾作用，释放出定量的碘，再以硫代硫酸钠标准溶液滴定。

$2KI + 2CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COOK + 2HI$

$2HI + HOCl \rightarrow I_2 + HCl + H_2O$

(或者 $2HI + C1_2 \rightarrow 2HCl + I_2$)

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$

本法测定值为总余氯，包括 HOCl、OCl^-，NH_2C1 和 $NHCl_2$ 等。

3 试剂

3.1 碘化钾(要求不合游离碘及碘酸钾)。

3.2 (1+5)硫酸溶液。

3.3 重铬酸钾标准溶液($1/6K_2Cr_2O_7 = 0.0250mol/L$)：称取 1.2259g 优级纯重铬酸钾，溶于水中，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

3.4 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液：称取约 12.5g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)，溶于已煮沸放冷的水中，稀释至 1000mL。加入 0.2g 无水碳酸钠及数粒碘化汞，贮于棕色瓶内，溶液可保存数月。

标定：用无分度吸管吸取 20.00mL 重铬酸钾标准溶液于碘量瓶中，加入 50mL 水和 1g 碘化钾，再加 5mL(1＋5)硫酸溶液。静置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色时，加入 1mL 1%淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失为止(注意：此时应带淡绿色，因为含有 Cr^{3+})，记录用量。

硫代硫酸钠标准溶液浓度按下式计算：

$$c \times 20.00/V$$

式中，c——重铬酸钾标准溶液浓度(mol/L)；

20.00——吸收重铬酸钾标准溶液的体积(mL)；

V——待标定硫代硫酸钠标准溶液用量(mL)。

3.5 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液：把已标定的 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液，用煮沸放冷的水稀释 5 倍。

3.6 淀粉溶液，10g/L。

3.7 乙酸盐缓冲溶液(pH4)：称取 146g 无水乙酸钠溶于水中，加入 457mL 乙酸，用水稀释至 1000mL。

4 仪器

碘量瓶：250~300mL。

5 试样制备

余氯在水中很不稳定，尤其含有有机物或其他还原性无机物时，更易分解而消失。因此，余氯应在采集现场进行测定。

6 操作步骤

6.1　用无分度吸管吸取 100mL 水样(如含量小于 1mg/L 时，可取 200mL 水样于 300mL 碘量瓶内，加入 0.5g 碘化钾和 5mL 乙酸盐缓冲溶液。

6.2　自滴定管加入 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准溶液至变成淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失，记录用量。

7　结果计算

$$c_{总余氯}\ (Cl_2,\ mg/L) = c \cdot V_1 \times 35.46 \times 1000 / V$$

式中：c—硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度(mol/L)；

V_1——硫代硫酸钠标准滴定溶液用量(mL)；

V——水样体积(2m1L；

35.46——总余氯($C1_2$)摩尔质量(g/mol)。

注意事项：

水样加入 5mL 乙酸盐缓冲溶液后，pH 应为 3.5~4.2。如大于此 pH 值，应继续调 pH 至 4。然后再进行测定。

8　参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 345~346，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00150 **水质 甲醛的测定 变色酸光度法**

HZ-HJ-SZ-0150

水质—甲醛的测定—变色酸光度法

1 范围

本方法的最低检出浓度为 0.1mg/L **甲醛；测定上限为** 3.33mg/L **甲醛。**

水样中丙醛、丁醛、乙二醛等无干扰，甲醇在 100mg/L **时未见干扰。当苯酚含量大于** 5mg/L**；乙醛含量大于** 0.5mg/L **时，对显色有影响。铜**(II)**对测定有影响，样品经预蒸馏后可消除干扰。**

2 原理

在酸性条件下，甲醛与变色酸生成紫红色化合物，该有色化合物的最大吸收波长区间为 560~575nm**，本法采用** 570nm**。在显色条件下表观摩尔吸光系数为** $2.1\times10^3 L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$.

3 试剂

3.1 **硫酸**(ñ＝1.84g/mL)。

3.2 **氢氧化钠溶液**：c (NaOH)=1mol/L。

3.3 **硫酸溶液**：c ($1/2H_2SO_4$)=1mol/L。

3.4 **硫酸溶液**：c ($1/2H_2SO_4$)=6mol/L。

3.5 **变色酸溶液**，20g/L。**称取** 2g **变色酸溶于水，稀释至** 100mL。**临用前现配。该溶液的透光率应在** 90%**以上，当不能达到此要求时，需按下述方法进行纯化，取** 10g **变色酸粉末溶于** 90mL **水中，加入** 2~3g **活性炭，过滤。于滤液中加入** 10g **左右的氯化钠，于** 4℃**放置过夜，变色酸即吸出。过滤后用乙醇或乙醚洗沉淀** 3~5 **次，并于** 60℃**以下烘干，备用。**

3.6 **碘溶液**：c（$1/2I_2$） 0.05 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。

3.7 **重铬酸钾标准溶液**：c ($1/6K_2Cr_2O_7$)=0.0500mol/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（$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$） 0.05mol/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)**，** 5mL **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：**

$$c_1=\frac{c_2\times V_2}{V_1} \quad \text{..... ....} .(1)$$

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 **—取用重铬酸钾溶液标准溶液体积，** 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(3.6)，15mL 氢氧化钠溶液(3.2)，混匀，加塞，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 1mL 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：

$$c = \frac{(V_0 - V) \cdot c_1 \times 15 \times 1000}{20.0} \quad \text{.....(2)}$$

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(1/2HCHO)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 10.0ì g 甲醛的标准使用溶液。使用时当天配制。

3.10 淀粉指示剂：10g/L。

4 仪器

4.1 分光光度计。

4.2 恒温水浴。

4.3 0~100℃温度计。

4.4 全玻璃蒸馏器，500mL。

5 试样制备

5.1 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 pH≤2，并在 24h 内化验。

5.2 无色、不浑浊的清洁地表水调至中性后，可直接测定。

5.3 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(4.4)内，另外加 15mL 水，加 3~5mL 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：在试样预蒸馏时，向试样中加 15mL 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。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 显色：取 3.0mL 馏出液于 25mL 比色管中(如甲醛含量高时，可酌情少取样品，补加水至 3mL)。加入变色酸溶液（3.5）0.5mL，摇匀。沿壁缓缓加入硫酸（3.1）6.0mL，摇匀。将比色管放入沸水浴中 20min，取出冷却，用水稀释至刻度。

6.4.2 测量：于波长 570nm 处，用 20mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。

以水代替水样，按相同操作步骤进行空白试验，并做空白校正。

6.2 校准曲线的绘制

取数支 25mL 比色管，分别加入甲醛标准使用液 0.00，0.10，0.30，0.50，0.70, 1.00mL，补加水至 3mL。以下按样品测定步骤进行显色和测定。

7 结果计算

甲醛含量 c(mg/L)按式(3)计算：

$$c=\frac{m}{V}\qquad(3)$$

式中：m —从校准曲线上查得试样中的甲醛含量，ìg；

V —试样的体积，mL。

8 精密度和准确度。

用水配制的含甲醛 1.81mg/L 的统一水样，经六个实验室分析，实验室内相对标准偏差为 1.4%；实验室间相对偏差为 3.3%，相对误差为-0.4%。

八个实验室用本方法测定化工、木材加工、有机合成、制药、制革、橡胶等多种类型废水中的甲醛，六次平行测定的相对标准偏差范围为 0.6~9.6%；加标回收率范围为 83~110%。

注意事项：

(1) 浓硫酸的质量和浓度对吸光度有影响，不同批号的浓硫酸有时也会引起吸光度的波动。因此，绘制校准曲线与测定样品应使用同一瓶硫酸。

(2) 在加热条件下显色，有利于显色反应的进行。但在夏季高温季节可不经加热煮沸，利用加入硫酸后放出的热量，在室温下放置（显色）0.5h，然后将样品稀释至刻度，冷却后，进行比色测定，并在相同条件下绘制校准曲线。

(3) 本方法中所用的浓硫酸要注意不可被硝酸污染，如浓硫酸中含硝酸，则显色后呈黄色，干扰测定。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 416~417，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00151 水质 三氯乙醛的测定 气相色谱法

HZ-HJ-SZ-0151

水质—三氯乙醛的测定—气相色谱法 (试行)

1 范围

本方法运用于农药厂污水测定，最低检出量为 3×10^{-5}ìg (采用全程序试剂空白信号的 5 倍标准差所对应的绝对量)

高沸点有机物杂质及某些含氯的有机干扰物，，可在样品中预先加入石油醚萃取除去。

2 原理

水样先以石油醚萃取除掉油溶性化合物，然后以石油醚-乙醚混合溶剂(2+1)萃取，萃取液供色谱测定。

使用涂渍 10%甲基苯基硅油(硅油 I)的填充柱及合适的色谱操作条件，能够将待测组分与干扰杂质分离。

三氯乙醛具有强电负性，使用电子捕获检测器测定，灵敏度很高。

3 试剂

所用试剂均为分析纯。

3.1 石油醚：沸程 60~90℃或其它类似的有机溶剂，对三氯乙醛出峰位置不得有干扰。

3.2 乙醚：对三氯乙醛出峰位置不得有干扰。

3.3 石油醚－乙醚混合溶剂，按(2＋1)体积比混匀。

3.4 无水硫酸钠：使用前于 110℃烘烤 2h。

3.5 氯化钠。

3.6 硅油 I(甲基苯基硅油)，色谱固定液。

3.7 101 酸洗白色担体，80~100 目。

3.8 水合三氯乙醛($CC1_3CHO\cdot H_2O$)。

3.9 水合三氯乙醛标准贮备液：准确称取 100.0mg 水合三氯乙醛，用石油醚－乙醚混合溶剂溶解，并于 100mL 容量瓶中定容，摇匀。该溶液浓度为 1000mg/L。低温保存。

3.10 水合三氯乙醛标准使用液：由上述标准贮备液逐级稀释成浓度为 1mg/L 的使用液，用时现配。

4 仪器

4.1 气相色谱仪，具电子捕获检测器。

4.2 振荡器。

4.3 分液漏斗。

5 试样制备

取水样后，立即用 20%稀硫酸或碳酸钠将 pH 调为 7，并在低温下保存。分析前将污水样稀释至三氯乙醛浓度为 0.1~1mg/L，若低于上述浓度可不稀释。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 萃取：取稀释后水样 100mL，置于 250mL 分液漏斗中，加入 20mL 石油醚，在振荡器上振荡 2min，静置分层弃去石油醚层，用无分度吸管自水层吸取 10mL 溶液放入 125mL 分液漏斗中。加入 4g 氯化钠，以 15mL 石油醚—乙醚混合溶剂萃取 2min，分出溶剂层。水层再以上述溶剂萃取 2 次。合并三次萃取液，使其通过装有 10g 无水硫酸钠的玻璃柱过滤脱水，最后定容至 50mL 容量瓶内，摇匀待测定。

6.1.2 色谱测定：在选定的色谱条件下，自上述容量瓶中吸取 1ìL 溶液，注入色谱仪并测量峰高。

6.2 校准曲线的绘制

于七个50mL容量瓶中分别加入不同体积的(浓度为1mg/L)标准使用液;用混合溶剂稀释,使浓度分别为0.2，0.1，0.05，0.02，0.01，0.005，0.002，0.001mg/L的标准系列。用微量注射器分别吸取1ìL色谱进样，记录测得的蜂高，绘制校准曲线。

色谱条件如下：

固定相：10%硅油I，101酸洗白色担体(80~100目)。

色谱柱：长2m，内径2~3mm玻璃柱。

温度：柱温105℃；汽化室温度120℃；检测器温度160℃(氚钪源)或250~300℃(镍源)。

载气：高纯氮，流速30~35mL/min，辅助气35mL/min。

6.3 萃取率测定

另配制水合三氯乙醛标准水溶液系列，取标准水样按上述步骤进行分析，用外标法求出各浓度下的萃取率。

7 结果计算

用外标峰高法定量。

$$c_{\text{水合三氯乙醛}}\ (\text{mg/L}) = c_1 \cdot V_1 \cdot h_2 \cdot W / (V_2 \cdot h_1 \cdot R)$$

式中，c_1——标准溶液浓度(mg/L)；

V_1——标准溶液进样体积(mL)；

V_2——水萃取液进样体积(mL)；

h_1——标准溶液水合三氯乙醛峰高(mm)；

h_2——水样萃取液水合三氯乙醛峰高(mm)；

R——混合溶剂对水合三氯乙醛的萃取率；

W——水样稀释及萃取过程稀释的总倍数。

8 精密度和准确度

对水合三氯乙醛含量为0.014mg/L的废水样品，测定10次的变异系数为7.1%；对三例不同浓度的三氯乙醛废水样品的加标回收率在95~102%之间。

注意事项：

(1) 水合三氯乙醛的水溶液不稳定，保存的标准溶液浓度一般在100mg/L以上为好。测定萃取率时所用标准系列浓度较低，用时现配。水合三氯乙醛的石油醚一乙醚溶液比水溶液稳定，可在冰箱内贮存二周以上。

(2) 为防止检测器污染，每次实验结束，应当提高检测器温度，继续通入载气进行吹洗或注入一定量溶剂进行清洗。

(3) 当标准水样的实测萃取率实验在85~100%之间时，计算公式中的R值可忽略。

(4) 采集污水样品宜用玻璃器皿，采样后应及时进行分析。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 418~420，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00152 水质 三氯乙醛的测定 吡唑啉酮光度法

HZ-HJ-SZ-0152

水质—三氯乙醛的测定—吡唑啉酮光度法 (试行)

1 范围

本方法适用于测定地面水。最低检出浓度为 0.02ìg/mL；测定上限为 5.6ìg/mL。

在测定条件下，于 25mL 比色管中加入 10mg/L 水合三氯乙醛标准液 5mL，再分别加入三氯甲烷 30000ìg，四氯化碳 32000ìg，丙酮 7898ìg，甲醇 15900ìg，异丙醇 7850ìg，Cl⁻ 710ìg，Mg^{2+} 228ìg，Pb^{2+} 112ìg，Zn^{2+} 123ìg 等；实验证明以上各种物质存在时对测定无明显影响。其它离子如 20ìg Cu^{2+}，40ìg Fe^{3+}，60ìg Fe^{2+}，70ìg Hg^{2+}，80ìg Ca^{2+}，140ìg Mn^{2+}，50ìg 甲醛等的存在，不干扰上述浓度水合三氯乙醛的测定，但敌敌畏有严重干扰。对小于 150ìg 的 Mn^{2+}，100ìg 的 Cu^{2+}，Hg^{2+}，Ca^{2+}的干扰，可加入 2%氟化钠溶液 1mL 去除。

2 原理

1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮在弱碱性条件下能和三氯乙醛反应，生成棕红色的化合物。在 480nm 处有最大吸收峰。当水合三氯乙醛含量在 0~5.6ìg/mL 时，浓度和吸光度的关系遵守比尔定律。

3 试剂

3.1 10mg/L 水合三氯乙醛标准液

3.1.1 贮备液：称取水合三氯乙醛 0.1g 左右(准确至 0.1mg)，溶于水后移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。其浓度按下式计算：

$$贮备液浓度(mg/L)=m\times10^3\times10^3/100$$

式中，m——称取三氯乙醛的重量(g)。

3.1.2 标准液：取贮备液数毫升配制，其取用量按下式计算：

$$贮备液取用量=10\times V/c$$

式中，V——欲配制液的体积(mL)；

c——贮备液的浓度(mg/L)。

3.2 磷酸盐缓冲溶液。称取 22.69g 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4\cdot12H_2O$)与 0.46g 磷酸二氢钾，溶于水后移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此液 pH 为 8.0。

3.3 显色剂，5g/L。称取 0.5g 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮溶于 5mL 二甲基甲酰胺中，加水稀释至 100mL。因吡唑啉酮中可能残留有苯肼，使溶液显黄色，放置时间过久会因氧化而加深。可加 10mL 四氯化碳萃取除去，使空白降低。试剂保存在冰箱中，半个月内稳定。

4 仪器

4.1 分光光度计。

4.2 恒温水浴。

5 试样制备

水样如有颜色和悬浮物质，可于 50mL 水样中加入氢氧化铝悬浮液 1mL，搅拌过滤，弃去最初滤液。

6 操作步骤

6.1 样品测定

取调至中性的水样 5~10mL(使水合三氯乙醛含量在 140ìg 以下)，于 25mL 比色管中加入 4~5mL 磷酸盐缓冲液，摇匀，加入显色剂（3.3）5mL，加水至标线，摇匀。在 80±2℃水中加热 40min 或在沸水浴中加热 15min，用冷水冷却后，用 10mm 比色皿以空白试验液为参比，在 480nm 处测其吸光度。从校准曲线中求得水合三氯乙醛含量。

6.2 校准曲线的绘制

分别吸取 10mg/L 水合三氯乙醛标准溶液 1.00，3.00，5.00，7.00，10.00, 12.00，14.00mL

于 25mL 比色管中，以下按样品测定步骤进行显色和测量。

7 结果计算

$c_{水合三氯乙醛}$ ($C1_3CHO \cdot H_2O$)，mg/L)＝m/V

式中，m——测得水合三氯乙醛含量(ì g)；

V——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

实验室内十次测定统一发放标准样品 2ì g/mL，相对标淮偏差最大为 2.21%；回收率为 96.5~97.1%；实验室间七次测定结果，相对标准偏差最大为 6.05%；回收率为 94.6~105.8%。

注意事项：

如果定容显色后的溶液中有轻微浑浊，或有少量絮状沉淀(在 pH 为 8 的溶液中生成的氢氧化物)，可用定量快速滤纸过滤于干燥的试管中，取清液比色。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 420~421，中国环境科学出版社，北京，1997。

HZHJSZ00153 **水质 全盐量的测定 重量法**

HZ-HJ-SZ-0153

水质—全盐量的测定—重量法

1 范围

本方法规定了重量法测定水中全盐量的方法。

本方法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 0.45ì m 的滤膜或滤器，并于 105℃ ± 2℃烘干至恒重的残渣重量(如有机物过多，应采用过氧化氢处理)。

3 试剂

3.1 蒸馏水。电导率≤O.5ì s/cm。

3.2 过氧化氢(H_2O_2)，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 0.45ì 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 试样制备

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 操作步骤

6.1 蒸发皿恒重

将蒸发皿洗净，放在 105℃ ± 2℃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 0.45ì 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 100.0 mL 于瓷蒸发皿内，放在蒸气浴上蒸干。若水中全盐量大于 2000 mg/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℃ ± 2℃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 结果计算

水中全盐量按下式计算：

$$c = \frac{W - W_0}{V} \times 10^6$$

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%~102%和 88.1%~98.1%。

9 参考文献

HJ/T51—1999。

HZHJSZ00154 水质 三氧乙醛的测定 吡唑啉酮分光光度法

HZ-HJ-SZ-0154

水质—三氧乙醛的测定—吡唑啉酮分光光度法

1 范围

本方法规定了用 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮分光光度法测定水中三氯乙醛的方法。

本方法适用于农田灌溉水质、地下水和城市污水中三氯乙醛的测定。

试样体积为 10mL，定容至 25mL 比色管中，用 30mm 比色皿，检测下限为 0.08mg/L，检测上限为 2mg/L。

在测定条件下，150ì g 以下的 Mn^{2+}，100ì g 以下的 Cu^{2+}和 Hg^{2+}的干扰，可加入 2％氟化钠溶液 1mL 去除；2500ì g 以下的 Ca^{2+}的干扰可采用显色后离心分离再测定的方法去除。

2 原理

在弱碱性条件下，1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮和三氯乙醛反应，生成棕红色化合物，在 480nm 处测定，其吸光度与三氯乙醛的含量成正比。

3 试剂

本方法所用试剂，除非另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯及以上纯度试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 磷酸盐缓冲溶液

称取 22.69g(准确至 0.01g)磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)与 0.46g(准确至 0.01g)磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶于水后移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液 pH 为 8.0。

3.2 吡唑啉酮显色剂，0.5％(m/V)

称取 0.50 g(准确至 0.01g)吡唑啉酮溶于 15mL 二甲基甲酰胺中，加水稀释至 100mL。因吡唑啉酮中可能残留有苯，使溶液显黄色，放置过久会因氧化而加深，可加 10mL 四氯化碳萃取除去，使空白值降低。试剂保存在冰箱中，可稳定 15 天。

3.3 氢氧化铝悬浮液

溶解 125g 硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]于 1000mL 水中，加热至 60℃。在不断搅拌下，徐徐加入 55mL 浓氨水，放置 1h。倒去上清液，将沉淀物移入 1000mL 量筒中，加水至刻度，重复数次，至 pH 为 6~7。把上清液全部倒出，只留稠的沉淀物，最后加水 100mL。保存于试剂瓶中，用时摇匀。

3.4 三氯乙醛标准储备溶液

称取水合三氯乙醛($C_2H_3C1_3O_2$)0.11g 左右(精确至 0.0002g)，溶于水后，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。

储备液浓度按下式计算：

$$储备液浓度(mg/L) = m \times 0.8912 \times 10^3 \times 10^3/100$$

式中：m——称取水合三氯乙醛的重量，g。

0.8912——水合三氯乙醛换算为三氯乙醛的系数。

注：水合三氯乙醛不进行干燥处理，直接从密封良好的试剂瓶中称取即可，由于水合三氯乙醛易挥发，称量应迅速。

3.5 三氯乙醛标准使用液

取数毫升储备液配制、取用量按下式计算：

$$储备液取用量(mL) = 10v/c$$

式中：v——欲配制液体积，mL；

c——储备液的浓度，mg/L。

临用前配制。

注：若用回归方程计算，可取储备液 1.00mL 加入到 100mL 容量瓶中，用水稀至刻度，计算出三氯乙

醛浓度。

4 仪器

实验室常用仪器及分光光度计。

5 试样制备

样品应用玻璃瓶采集，在中性条件下冷藏保存(2~5℃)，采样后尽快分析，最迟不超过 72h。

样品中不含悬浮物、低色度的水样可直接测定。

水样混浊并有一定色度，可用氢氧化铝吸附分离处理。

取 50.0mL 调至近中性的水样于 50mL 比色管中，加 1mL 氢氧化铝悬浮液，摇匀，用中速定量滤纸干过滤，弃去 10~15mL 初滤液，用干燥洁净比色管接取滤液备用。

6 操作步骤

6.1 测定

准确移取 10mL 以下体积水样(含三氯乙醛少于 55ìg)，置于 25mL 比色管中，加入 5mL 磷酸盐缓冲液(3.1)，摇匀，加入显色剂(3.2)5mL，加水至标线，摇匀，取下比色管塞子，在沸水浴中加热 15min。用冷水冷却至室温，在 480nm 处，用 30mm 比色皿，以水作参比，测定吸光度。显色液若有沉淀，离心分离后，用吸管吸取上清液测定吸光度。用扣除空白试验后的吸光度从校准曲线(6.4)上查得或由回归直线方程计算出三氯乙醛含量。

6.2 空白试验

以 10mL 去离子水代替试样，按步骤(6.2)进行操作。

6.3 校准曲线绘制

在一系列 25mL 比色管中，分别加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00 和 5.00mL 三氯乙醛标准使用液(3.6)，按 6.2 步骤进行测定。

从测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，绘制校准曲线或计算回归直线方程。

7 结果计算

三氯乙醛的含量 c (mg/L)按下式计算：

$$c = \frac{m}{v}$$

式中：c——样品中三氯乙醛含量，mg/L；

m——由校准曲线上查得的或用回归直线方程计算出的试样中三氯乙醛的量，ìg；

v——试样体积，mL。

8 精密度与准确度

5 个实验室测定含三氯乙醛为 1.08mg/L 统一水样。

8.1 重复性

实验室内相对标难偏差为 2.8%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 4.6%。

8.3 准确度

加标回收率范围在 92.3%~103.7%之间。

9 参考文献

HJ/T50—1999。

HZHJSZ00155 水质 硼的测定 姜黄素分光光度法

HZ-HJ-SZ-0155

水质—硼的测定—姜黄素分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中硼的姜黄素分光光度法。

本方法适用于农田灌溉水质、地下水和城市污水中硼的测定。

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 1.0 mg/L。

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，生成被称为玫瑰花菁苷的络合物，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(C_2H_5OH)：95%，分析纯。

3.2 盐酸(HCl)：密度为 1.18g/mL，分析纯。

3.3 草酸($H_2C_2O_4$)：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 80 mL95%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 试样制备

样品采集于聚乙烯瓶中。密闭冷藏，可保存 1 个月。

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 1.0mg/L，可稀释后再测定。

6 操作步骤

6.1 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℃ ± 3℃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 25.00mL95%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。

6.2 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。

6.3 空白试验

用与试料相同体积的去离于水代替试料，以下步骤同 6.2 及 6.3。

6.4 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 0.20，0.40，0.60，0.80，1.00 mL 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 姜黄素一草酸溶液(3.4)，以下操作按 6.1 及 6.2 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 48 个小时。

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 6 个小时。

7 结果计算

硼含量 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硼量，ìg；

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 准确性

回收率为 91.8%~109%。

9 参考文献

HJ/T 49—1999。

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 50 cm，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 100 mL 3mol/L 硝酸，以每分钟 2mL 流速通过阳离子交换柱。然后用去离子水仍以每分钟 2mL 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。