



中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 51—2018
代替 CJ/T 51—2004

城镇污水水质标准检验方法

Examination methods for municipal sewage

2018-06-12 发布

2018-12-01 实施

中华人民共和国住房和城乡建设部 发布

目 次

前言	V
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 水温的测定 温度计法	1
5 色度的测定	2
5.1 稀释倍数法	2
5.2 铂钴标准比色法	3
6 pH 的测定 电位计法	4
7 悬浮固体的测定 重量法	5
8 易沉固体的测定 体积法	6
9 溶解性固体的测定 重量法	7
10 总固体的测定 重量法	8
11 耐热大肠菌群的测定 酶底物法	9
12 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法	12
13 化学需氧量的测定 重铬酸钾法	15
14 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析法	17
15 油的测定 重量法	20
16 氰化物的测定	21
16.1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	21
16.2 银量法	24
17 总氰化物的测定 吡啶-巴比妥酸分光光度法	25
18 硫化物的测定	29
18.1 对氨基 N,N 二甲基苯胺分光光度法	29
18.2 容量法	32
19 硫酸盐的测定	33
19.1 重量法	33
19.2 铬酸钡容量法	35
19.3 离子色谱法	37
20 氟化物的测定	39
20.1 离子选择电极法(标准添加法)	39
20.2 离子选择电极法(标准系列法)	40
20.3 离子色谱法	41
21 氯化物的测定	43

21.1	银量法	43
21.2	离子色谱法	45
22	总余氯的测定 现场测定法	46
23	氨氮的测定	47
23.1	纳氏试剂分光光度法	47
23.2	容量法	49
24	亚硝酸盐氮的测定	51
24.1	分光光度法	51
24.2	离子色谱法	53
25	硝酸盐氮的测定	55
25.1	紫外分光光度法	55
25.2	电极法	57
25.3	离子色谱法	58
26	总氮的测定	60
26.1	蒸馏后滴定法	60
26.2	蒸馏后分光光度法	62
26.3	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	63
27	总磷的测定	65
27.1	抗坏血酸还原钼蓝分光光度法	65
27.2	氯化亚锡还原分光光度法	67
27.3	过硫酸钾高压消解-氯化亚锡分光光度法	68
28	总有机碳的测定 非色散红外法	70
29	可溶性磷酸盐的测定	72
29.1	氯化亚锡分光光度法	72
29.2	离子色谱法	73
30	有机磷的测定	74
30.1	FPD 火焰光度法的气相色谱法	74
30.2	溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法	77
31	挥发酚的测定	81
31.1	三氯甲烷萃取法	81
31.2	直接分光光度法	83
32	五氯酚的测定 顶空固相微萃取气相色谱法	84
33	甲醛的测定 AHMT 分光光度法	87
34	苯胺类的测定 偶氮分光光度法	89
35	苯系物的测定	91
35.1	气相色谱法	91
35.2	顶空-毛细管柱气相色谱法	93
36	苯系物和氯代烃的测定 吹扫捕集-气相色谱质谱法	97
37	硝基苯类的测定 还原-偶氮分光光度法	105

38	阴离子表面活性剂的测定	107
38.1	高效液相色谱法	107
38.2	亚甲蓝分光光度法	109
39	总铜的测定	111
39.1	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	111
39.2	直接火焰原子吸收光谱法	113
39.3	螯合萃取火焰原子吸收光谱法	115
39.4	电感耦合等离子体发射光谱法	116
40	总锌的测定	118
40.1	双硫脲分光光度法	118
40.2	直接火焰原子吸收光谱法	120
40.3	螯合萃取火焰原子吸收光谱法	122
40.4	电感耦合等离子体发射光谱法	123
41	总汞的测定	125
41.1	冷原子吸收光度法	125
41.2	原子荧光光谱法	127
42	总铅的测定	128
42.1	双硫脲分光光度法	128
42.2	直接火焰原子吸收光谱法	130
42.3	螯合萃取火焰原子吸收光谱法	132
42.4	原子荧光光谱法	133
42.5	石墨炉原子吸收分光光度法	135
42.6	电感耦合等离子体发射光谱法	137
43	总铬的测定	138
43.1	二苯碳酰二肼分光光度法	138
43.2	直接火焰原子吸收光谱法	140
43.3	电感耦合等离子体发射光谱法	142
44	六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	144
45	总镉的测定	145
45.1	双硫脲分光光度法	145
45.2	直接火焰原子吸收光谱法	148
45.3	螯合萃取火焰原子吸收光谱法	149
45.4	石墨炉原子吸收分光光度法	151
45.5	电感耦合等离子体发射光谱法	152
46	总砷的测定	154
46.1	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	154
46.2	原子荧光光度法	156
46.3	电感耦合等离子体发射光谱法	158
47	总硒的测定	160
47.1	原子荧光光度法	160

47.2 电感耦合等离子体发射光谱法	161
48 总锑的测定	163
48.1 原子荧光光度法	163
48.2 电感耦合等离子体发射光谱法	165
49 总镍的测定	166
49.1 直接火焰原子吸收光谱法	166
49.2 电感耦合等离子体发射光谱法	168
50 总锰的测定	170
50.1 直接火焰原子吸收光谱法	170
50.2 电感耦合等离子体发射光谱法	171
51 总铁的测定	173
51.1 直接火焰原子吸收光谱法	173
51.2 电感耦合等离子体发射光谱法	175
52 总钾的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	176
53 总钠的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	178
54 总钙的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	180
55 总镁的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	181
56 总铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	183
57 总铍的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	184
58 总铍、总银、铊、总镍、总镉、总铅的测定 电感耦合等离子体质谱法	187
59 黑臭水体的检验方法	192
59.1 溶解氧的测定 碘量法或电极法	192
59.2 透明度的测定 塞式盘法	192
59.3 氧化还原电位的测定 电位测定法	193
附录 A (规范性附录) 温度对标准溶液 pH 值的影响	196
附录 B (规范性附录) 砂芯坩埚的使用及洗涤方法	197
附录 C (规范性附录) 悬浮固体的离心分离法	198
附录 D (规范性附录) 51 孔定量盘法不同阳性结果的最可能数(MPN)	199
附录 E (规范性附录) 97 孔定量盘法不同阳性结果的最可能数(MPN)	201
附录 F (规范性附录) 碘量法测定溶解氧	207
附录 G (规范性附录) 电极法测定溶解氧	209
附录 H (规范性附录) 紫外分光光度法测定油	211
附录 I (规范性附录) 硫酸标准滴定液的配制和标定	213
附录 J (规范性附录) 常压下的过硫酸钾消解法	214
附录 K (资料性附录) 三苯基膦的提纯	215
附录 L (规范性附录) 酚储备液、硫代硫酸钠、甲醛的浓度标定	216
附录 M (规范性附录) 纳氏分光光度法空白值的估算和控制	218
附录 N (资料性附录) 二硫化碳的提取	219
附录 O (规范性附录) 金属总量微波消解前处理法	220

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 CJ/T 51—2004《城市污水水质检验方法标准》，与 CJ/T 51—2004 相比，主要技术内容变化如下：

- 增加了铂钴标准比色法对色度的测定；
- 增加了酶底物法对耐热大肠菌群的测定；
- 增加了连续流动分析法对高锰酸盐指数的测定；
- 增加了总余氯的现场测定法；
- 增加了溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法对有机磷的测定；
- 增加了顶空固相微萃取气相色谱法对五氯酚的测定；
- 增加了 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)分光光度法对甲醛的测定；
- 增加了顶空-毛细管柱气相色谱法对苯系物的测定；
- 增加了吹扫捕集/气相色谱-质谱法对苯系物的测定；
- 增加了吹扫捕集/气相色谱-质谱法对氯代烃(三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯)的测定；
- 增加了阴离子表面活性剂的亚甲蓝分光光度法；
- 增加了电感耦合等离子体发射光谱法对总铍的测定；
- 增加了电感耦合等离子体质谱法对总铍、总银、铊、总镍、总镉、总铅的测定；
- 增加了黑臭水体溶解氧、透明度及氧化还原电位的测定；
- 增加了城市污水金属总量微波消解前处理法。

本标准还做了下列编辑性修改：

- 修改了标准名称。

本标准由住房和城乡建设部标准定额研究所提出。

本标准由住房和城乡建设部市政给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：广州市城市排水监测站、上海市城市排水监测站、中国广州分析测试中心、北京市城市排水监测总站、山东省城市供排水水质监测中心、天津市城市排水监测站、青岛市城市排水监测站、珠海市水质监测中心、石家庄市城市排水监测站、南京市城市排水监测站、昆明市城市排水监测站、暨南大学分析测试中心。

本标准主要起草人：孙雷、谈咏、陈凌云、李健槟、苏流坤、贾瑞宝、张华方、孙玉利、何洁、吴孟李、何玲、徐心沛、季斌、高焱、唐玉娣、陈杰、夏晓萍、王飞、孙韶华、贾松涛、张旭、陈婷婷、王晶晶、林毅、霍晶、马名扬、王明泉、王彩云、关小桃、梁延华、李莹琨、戴永康、杜姗姗、焦泽鹏、赵清华、叶菁菁、吴红文、梁迪思、周文俊、邱丘、张琪雨、庞玉凯、陈冬、姚祺、窦文渊、黄名湖。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- CJ 26.1～CJ 26.29—1991；
- CJ/T 51～CJ/T 79—1999；
- CJ/T 51—2004。

城镇污水水质标准检验方法

1 范围

本标准规定了城镇污水水质检验方法的水温、色度、pH、悬浮固体、易沉固体、总固体、五日生化需氧量、化学需氧量、油、氰化物、总氰化物、硫化物、硫酸盐、氟化物、挥发酚、苯胺类等 62 个项目的测定。

本标准适用于城镇污水水质指标的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

CJ/T 96—2013 生活垃圾化学特性通用检测方法

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

HJ 494 水质 采样技术指导

3 术语和定义

CJ/T 96—2013 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

检出限 limit of detection

某特定分析方法在给定的置信度内可从试样中检出待测物质的最小浓度或最小量。

[CJ/T 96—2013,定义 3.2]

3.2

精密度 precision

在确定条件下,将试验步骤实施多次所得结果之间的一致程度。影响试验结果的随机误差越小,试验结果的精密度就越高。

[CJ/T 96—2013,定义 3.4]

3.3

准确度 accuracy

测定值与真实值的符合程度。可用直接测定标准样品或测定标准样品回收率的方法进行分析评价。

[CJ/T 96—2013,定义 3.3]

4 水温的测定 温度计法

4.1 方法和原理

采用水银温度计直接测定城市污水的水温。本方法仅适用于测量浅层水的温度 and 水的表面温度。

4.2 仪器和设备

水银温度计(—6℃~40℃,分度值为 0.1℃)安装在特制金属套管内,套管开有可供温度计读数的

窗孔,套管上端有一提环,以供系绳索,套管下端旋紧一只孔的盛水金属圆筒,水温计的球部应位于金属圆筒的中央。

4.3 样品采集和处理

采样后应立即测定,且读数应迅速、快捷、准确。可重复插入水中,重复读数,结果取多次测定的平均值。

4.4 分析步骤

将温度计投入一定深度的水中,感温 5 min 后,迅速上提,并立即读数,从温度计离开水面至读数完毕,不应超过 20 s。读数完毕后将筒内水倒净。

4.5 精密度与准确度

3 家实验室进行 130 次实际样品测定,室内标准偏差为 0.29 °C,重复性为 0.81%。

5 色度的测定

5.1 稀释倍数法

5.1.1 方法和原理

5.1.1.1 方法:采用稀释倍数法测定城镇污水色度。

5.1.1.2 原理:将污水用光学纯水稀释至用目视比较与光学纯水相比刚好看不见颜色为止,此时稀释的倍数即为该样品的色度(单位:倍)。同时目视观察样品,用文字描述颜色性质,包括:颜色的深浅(无色、浅色或深色)、色调(红、橙、黄、绿、蓝和紫等)、透明度(透明、浑浊或不透明)。以稀释倍数值和文字描述相结合来表示色度。

5.1.2 试剂和材料

光学纯水:将 0.2 μm 滤膜在 100 mL 蒸馏水或去离子水浸泡 1 h 后,用其过滤蒸馏水或去离子水,弃去最初的 250 mL 后的过滤水为光学纯水。

5.1.3 仪器和设备

50 mL 具塞比色管:规格一致,光学透明,玻璃底部无阴影。

5.1.4 样品采集和处理

将水样倒入容积不小于 250 mL 的量筒中,静置 15 min,倾取上层液体作为样品。当测定水样的真色时,样品经 0.45 μm 滤膜过滤或用离心法去除悬浮物后测定;当测定水样的表色时,待水样中的大颗粒悬浮物沉降后,取上清液测定。

5.1.5 分析步骤

5.1.5.1 在 50 mL 具塞比色管中加入样品至 50 mL 刻度线,以白色瓷板为背景,观测并描述其颜色深浅。

5.1.5.2 另取光学纯水于具塞比色管中,并加至 50 mL 刻度线,在比色管底部衬一白色瓷板,由上向下观察液柱,比较样品和光学纯水,描述样品呈现的色调和透明度。

5.1.5.3 将样品用光学纯水以 2 的倍数逐级稀释成不同倍数,摇匀,将具塞比色管放在白色瓷砖上,用

与 5.1.5.2 相同的方法与光学纯水进行比较。将样品稀释至刚好与光学纯水无法区别为止,记下此时的稀释次数。

5.1.6 结果计算

色度应按式(1)计算:

$$m = 2^n \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——色度,单位为度;

n ——用光学纯水以 2 的倍数稀释样品至刚好与光学纯水相比无法区别为止时的稀释次数。

测定结果还应用文字描述样品的颜色深浅、色调、透明度。

5.1.7 精密度与准确度

3 家实验室进行 72 次实际样品测定,室内相对标准偏差为 2.01%,重复性为 5.62%。

5.2 铂钴标准比色法

5.2.1 方法和原理

5.2.1.1 方法:采用铂钴标准比色法测定城镇污水色度。

5.2.1.2 原理:用氯铂酸钾与氯化钴配制颜色标准系列,与被测样品进行目视比色。

5.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂及光学纯水[5.2.2 d)]。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 六氯铂酸钾(K_2PtCl_6)。
- b) 六水合氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)。
- c) 浓盐酸: $\rho(HCl) = 1.18 \text{ g/mL}$ 。
- d) 光学纯水:将 0.2 μm 滤膜在 100 mL 蒸馏水或去离子水浸泡 1 h 后,用其过滤蒸馏水或去离子水,弃去最初的 250 mL 后的过滤水为光学纯水。
- e) 铂钴标准溶液:称取 1.246 g 六氯铂酸钾[5.2.2 a)]和 1.000 g 六水合氯化钴[5.2.2 b)]溶于适量水中,加 100 mL 浓盐酸[5.2.2 c)],用光学纯水定容至 1000 mL。此溶液色度为 500 度,将溶液保存在密封的玻璃瓶中,存放于暗处,温度不能超过 30 $^{\circ}\text{C}$ 。此溶液可稳定 6 个月。
- f) 标准色列:取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、3.50 mL、4.00 mL、4.50 mL、5.00 mL、6.00 mL 及 7.00 mL 铂钴标准溶液[5.2.2 e)]于 50 mL 比色管中,用光学纯水稀释至标线,混匀。各管的色度依次为 5 度、10 度、15 度、20 度、25 度、30 度、35 度、40 度、45 度、50 度、60 度和 70 度。将溶液密封保存,存放于暗处,温度不能超过 30 $^{\circ}\text{C}$ 。这些溶液可稳定 1 个月。

5.2.3 仪器和设备

50 mL 具塞比色管:规格一致,光学透明,玻璃底部无阴影。

5.2.4 样品采集和处理

将水样倒入容积不小于 250 mL 的量筒中,静置 15 min,倾取上层液体作为样品。如样品浑浊,可用 0.45 μm 滤膜过滤或用离心法去除悬浮物后测定。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 取 50.0 mL 样品于比色管中,如水样色度较大,可酌情少取样品,稀释至 50.0 mL 后测定。

5.2.5.2 将样品与标准色列进行目视比较。观测时,可将比色管置于白瓷板或白板上,使光线从管底部向上透过液柱,目光自管口由上向下观察。记下与样品色度相同的铂钴标准色列的色度。

5.2.6 结果计算

色度应按式(2)计算:

$$m = A \times \frac{V_1}{V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——色度,单位为度;

A ——稀释样品色度的观察值,单位为度;

V_1 ——样品稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——样品稀释前的体积,单位为毫升(mL)。

6 pH 的测定 电位计法

6.1 方法和原理

6.1.1 方法:用电位计法测定城镇污水的 pH,测定范围:1.0~13.0。

6.1.2 原理:以玻璃电极为测量电极,饱和甘汞电极为参比电极与样品组成工作电极,根据 Nernst 方程,25℃时每相差一个 pH 单位(即氢离子活度相差 10 倍),工作电池产生 59.1 mV 的电位差,以 pH 值直接读出。

6.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 标准溶液 A:称取经 105℃干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾(10.12±0.01)g 溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。此溶液的 pH 值在 20℃为 4.00。
- b) 标准溶液 B:称取经 105℃干燥 2 h 的磷酸二氢钾(3.390±0.003)g 和磷酸氢二钠(3.530±0.003)g 溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。此溶液的 pH 值在 20℃为 6.88。
- c) 标准溶液 C:称取硼酸钠(3.800±0.004)g 溶于水中,并稀释至 1000 mL,摇匀。此溶液的 pH 值在 20℃为 9.23。

6.3 仪器和设备

精度为 0.1 pH 单位并具有温度补偿装置 pH 计、pH 复合电极。

6.4 样品采集和处理

样品采集后可在采样现场直接测定 pH 值,若需保存,应在 4℃条件下,保存时间不应大于 6 h。

6.5 分析步骤

6.5.1 仪器校正

电极的玻璃球在水中浸泡 8 h 后,用滤纸擦干。然后用标准溶液 A[6.2 a)]冲洗电极 3 次后,将电极浸入标准溶液 A[6.2 a)]中,摇动溶液,待读数稳定 1 min 后,调整 pH 计的指示读数,使其位于该标准溶液在测量温度的 pH 值处(见附录 A)。分别用标准溶液 B[6.2 b)]和标准溶液 C[6.2 c)]按上述步

骤校正 pH 计。每次测量被测溶液的温度应与室温相同。

注：pH 计及电极的使用按说明书进行。

6.5.2 测定

取足量样品于烧杯中，先用纯水和样品先后冲洗电极，再将电极浸入样品中，摇动溶液，待读数稳定 1 min 后，读出 pH 值。

6.6 结果计算

以测定温度下的 pH 值表示，精确至 1 位小数。

7 悬浮固体的测定 重量法

7.1 方法和原理

7.1.1 方法：采用重量法测定城镇污水中的悬浮固体。当样品量为 100 mL 时，最低检出浓度为 5 mg/L。

7.1.2 原理：悬浮在样品中的非溶解性固体能被酸洗石棉层截留，以重量法测得。

7.2 试剂和材料

除非另有说明，分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下：

- a) 浓盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。
- b) 酸洗石棉。
- c) 石棉浮液：取 15 g 酸洗石棉[7.2 b)]，放入烧杯，加 300 mL 水搅拌，待较粗的石棉纤维沉下后，倒出上层浮液至玻璃瓶中，反复进行 3 次，所得石棉浮液贮存于瓶中备用。余下较粗的石棉液贮存于另一玻璃瓶中。

注：若无酸洗石棉，可取未处理石棉 15 g 用水湿润后，加入 20 mL 盐酸[7.2 a)]，在沸水中加热 12 h，抽滤，并用热水洗涤后备用。

7.3 仪器和设备

30 mL 细孔瓷坩埚、真空泵、吸滤瓶、干燥箱、感量 0.1 mg 的分析天平。

7.4 样品采集和处理

采用本方法测定悬浮固体时，采集的样品应具有代表性。

7.5 分析步骤

7.5.1 测定

测定步骤如下：

- a) 取 30 mL 细孔瓷坩埚置于吸滤瓶上，倾入较粗的石棉浮液，慢慢抽滤成 1 mm~2 mm 厚的石棉层，然后倾入细石棉浮液，用水洗涤，直至洗出液中不含有石棉纤维为止。
注：正确铺好的石棉层，使滤下的水流不成一连续直线，而是形成间断而密集的水滴。
- b) 将铺好石棉层的坩埚，在 105 °C 干燥 1 h 后，于干燥器内冷却 30 min 以上，取出后立即称量。再次烘干，冷却，称量直至达到恒重（即两次称量相差不大于 0.5 mg）。
- c) 量取 100 mL 实验样品（估计悬浮固体大致含量，可适当增加或减少样品量），将称量过的坩埚置于吸滤瓶上，用水稍加润湿。然后将样品的上层清液先行过滤，再将下层浑浊液侵入坩埚过滤，并用少量水洗涤容器数次，一并过滤，再称重。

7.5.2 坩埚和悬浮固体重量的称重

操作应符合 7.5.1 的规定。砂芯坩埚的使用及洗涤方法见附录 B,悬浮固体的离心分离法见附录 C。

7.6 结果计算

样品中悬浮固体的浓度应按式(3)计算：

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000 \times 1000}{V} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- ρ ——悬浮固体的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- m_1 ——坩埚的质量,单位为克(g)；
- m_2 ——坩埚与总固体的质量,单位为克(g)；
- V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

所得测定结果保留至整数。

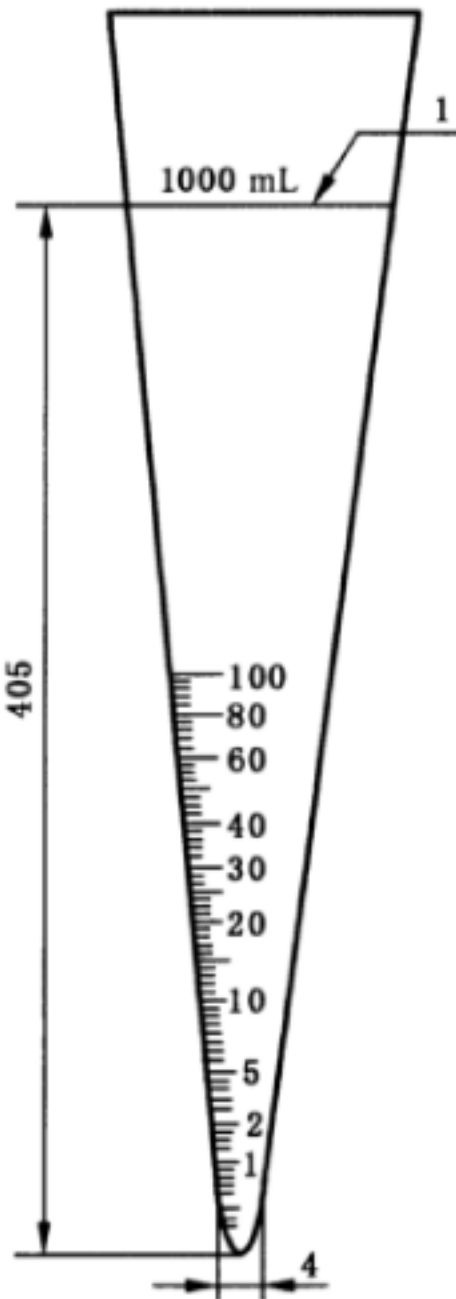
8 易沉固体的测定 体积法

8.1 方法和原理

- 8.1.1 方法:采用体积法测定城镇污水中的易沉固体。
- 8.1.2 原理:将样品在英霍夫锥形管(Imhoff Cone)中放置 15 min 后直接读出易沉固体的体积。

8.2 仪器和设备

英霍夫锥形管见图 1。



说明：
1—— $\phi 100$ mm,此处为 1000 mL 刻度。
注：此图中高度和直径单位均为毫米。

图 1 英霍夫锥形管

8.3 样品采集和处理

采用本方法测定易沉固体时,采集的样品应具有代表性。

8.4 分析步骤

将充分摇匀的样品倾入英霍夫锥形管至 1000 mL 标线,待沉降 10 min 后用玻璃棒触及管壁,使停留在管壁上的沉降物下沉,待继续静置沉降 5 min 后,记录易沉固体所占的体积。当易沉固体与上浮物分离时,不应把上浮物作为易沉固体。

8.5 结果计算

易沉固体的测定单位是 mL/L · 15 min,数值在英霍夫锥形管上直接读得。

9 溶解性固体的测定 重量法

9.1 方法和原理

9.1.1 方法:采用重量法测定城镇污水中和地面水中的溶解性固体,测试浓度不大于 20000 mg/L。

9.1.2 原理:将过滤后的实验样品放在称至恒重的蒸发皿内蒸干,然后在 103 °C ~ 105 °C 中烘至恒重,增加的重量为溶解性固体。

9.2 仪器与设备

分析天平、孔径 0.45 μm 的滤膜及配套滤器,或中速定量滤纸、烘箱、水浴锅(或红外线干燥箱)。

9.3 分析步骤

测定步骤如下:

- a) 将蒸发皿每次在 103 °C ~ 105 °C 烘箱中烘 30 min,冷却称重,直至恒重(两次称重相差不大于 0.0005 g)。
- b) 用经过孔径 0.45 μm 滤膜或中速定量滤纸过滤的实验样品。
- c) 取适量过滤后的样品,在水浴锅或红外线干燥箱内蒸干。移入烘箱内,在 103 °C ~ 105 °C 中烘 1 h,冷却后称重,直至恒重(两次称重差不大于 0.0005 g)。

9.4 结果计算

样品中溶解性固体的浓度应按式(4)计算:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ρ ——溶解性固体的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_2 ——总可滤残渣和蒸发皿重,单位为克(g);

m_1 ——蒸发皿重,单位为克(g);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

9.5 精密度和准确度

3 家实验室用 103 °C ~ 105 °C 烘干方法对 200 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L 三种不同浓度的溶解性固体标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(1.63 ± 6.23)%。

3 家实验室以废污水为本底用溶解性固体标准溶液作标准进行加标测定,回收率置信范围为 $(100.3 \pm 4.2)\%$ 。

9.6 注意事项

9.6.1 用水浴蒸干时皿底不能接触水浴面,用红外线干燥箱蒸干时红外线灯泡不应使皿内物质灼焦。

9.6.2 废水粘度高时,可加 2 倍~4 倍蒸馏水稀释,振荡均匀,待沉淀物下降后再过滤。

9.6.3 测试报告中应注明烘干温度。

10 总固体的测定 重量法

10.1 方法和原理

10.1.1 方法:采用重量法测定城镇污水中的总固体。

10.1.2 原理:将样品混合均匀,移入已恒重的蒸发皿,于水浴上或红外线干燥箱中蒸干,再放在 $103\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内烘至恒重,增加的质量为总固体。

10.2 仪器和设备

直径 90 mm、容量 100 mL 的瓷蒸发皿、电热恒温水浴锅或红外线干燥箱、干燥箱、感量 0.1 mg 的分析天平。

10.3 样品采集和处理

采用本方法测定总固体时,采集的样品应具有代表性。

10.4 分析步骤

测定步骤如下:

- a) 将瓷蒸发皿在 $103\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h 后,于干燥器内冷却至室温,称量。再次烘 30 min,冷却,称量至恒重(两次称量相差不大于 0.5 mg)。
- b) 将实验样品充分摇匀后量取 $(50 \pm 0.5)\text{ mL}$,全部移入已恒重的瓷蒸发皿中[若总固体量小于 2.5 mg,样品量可为 $(100 \pm 0.5)\text{ mL}$],置水浴上蒸干(水浴面不可接触皿底),或用红外线干燥箱使水分蒸发(红外灯泡不应使皿内物质灼焦)进行干燥后,按 10.4 a) 烘干、冷却和称量,直至恒重。

10.5 结果计算

总固体的浓度应按式(5)计算:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ρ ——总固体的浓度,单位毫克每升(mg/L);

m_1 ——蒸发皿的质量,单位为克(g);

m_2 ——蒸发皿与总固体的质量,单位为克(g);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

所得测定结果保留至整数。

10.6 精密度与准确度

3 家实验室分别对 100 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 三种不同浓度的总固体标准样品(用溶解性

固体标准样品替代)进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(1.77±4.60)%。

4 家实验室以废污水为本底,用溶解性固体标准溶液作标准进行加标测定,回收率置信范围为(100.7±3.4)%。

11 耐热大肠菌群的测定 酶底物法

11.1 方法和原理

11.1.1 方法:采用酶底物法测定城镇污水中的耐热大肠菌群。

11.1.2 原理:在(44.5±0.5)℃培养条件下,耐热大肠菌群在选择性培养基上产生 β-半乳糖苷酶(β-D-galactosidase),能分解色原底物释放出色原体使培养基呈现颜色变化,以此方法检测水中耐热大肠菌群。

11.2 试剂和材料

本方法采用试剂和材料如下:

- a) Minimal Medium ONPG-MUG(MMO-MUG)培养基,可选用市售商品化制品。每 1000 mL MMO-MUG 培养基所含基本成分见表 1。
- b) 氯化钠:分析纯。
- c) 蒸馏水:实验室用水,应符合 GB/T 6682 的规定。
- d) 生理盐水:ρ(NaCl)=8.5 g/L。

称取氯化钠 8.5 g 溶于蒸馏水中,稀释至 1000 mL,摇匀。分装到稀释瓶内,每瓶 90 mL,然后在 103.43 kPa(121 ℃)高压灭菌 20 min。

表 1 MMO-MUG 培养基所含基本成分

序号	基本成分	成分含量/(g/L)
1	硫酸铵	5.0
2	硫酸锰	0.0005
3	硫酸锌	0.0005
4	硫酸镁	0.1
5	氯化钠	10
6	氯化钙	0.05
7	亚硫酸钠	0.04
8	两性霉素 B	0.001
9	邻硝基苯-β-D-吡喃半乳糖苷	0.5
10	4-甲基伞形酮-β-D-葡萄糖醛酸苷	0.075
11	茄属植物萃取物	0.5
12	N-2-羟乙基哌嗪-N-2-乙磺酸钠盐	5.3
13	N-2-羟乙基哌嗪-N-2-乙磺酸	6.9

11.3 仪器和设备

本方法采用的仪器和设备如下:

- a) 量筒:100 mL、500 mL、1000 mL;
- b) 吸管:1 mL、5 mL、10 mL 的无菌玻璃吸管或塑料一次性吸管;
- c) 稀释瓶:100 mL、250 mL、500 mL、1000 mL 能耐高压的灭菌玻璃瓶;
- d) 试管:可高压灭菌的玻璃或塑料试管,大小约 15 mm×100 mm;
- e) 培养箱:(44.5±0.5)℃;
- f) 高压蒸汽灭菌器:压力为 100 kPa~130 kPa,相应温度为 120 ℃~124 ℃;
- g) 干热灭菌器:温度可达到 160 ℃~180 ℃;
- h) 定量盘:定量培养用无菌塑料盘,含 51 个孔穴或 97 个孔穴;
- i) 程控定量封口机:用于最可能数法(MPN)51 孔或 97 孔定量盘的封口。

11.4 样品采集和处理

样品预处理:检测所需水样为 100 mL。若水样污染严重,可用生理盐水对水样进行稀释。然后取 10 mL 水样加入到 90 mL 灭菌生理盐水中待测。如有需要,可加大稀释度。

11.5 分析步骤

11.5.1 定性反应

用 100 mL 的无菌稀释瓶量取 100 mL 经预处理的样品,加入(2.7±0.5)g MMO-MUG 培养基粉末,混摇均匀使之完全溶解后,放入(44.5±0.5)℃的培养箱内培养 18 h~24 h。

11.5.2 10 管法

用 100 mL 的无菌稀释瓶量取 100 mL 经预处理的样品,加入(2.7±0.5)g MMO-MUG 培养基粉末,混摇均匀使之完全溶解;然后用无菌吸管分别吸取 10 mL 水样置于 10 支灭菌试管中,放入(44.5±0.5)℃的培养箱中培养 18 h~24 h。

11.5.3 51 孔定量盘法

用 100 mL 的无菌稀释瓶量取 100 mL 经预处理的样品,加入(2.7±0.5)g MMO-MUG 培养基粉末,混摇均匀使之完全溶解;然后全部倒入 51 孔无菌定量盘内,用手抚平定量盘背面以赶除孔穴内气泡;最后用程控定量封口机封口,放入(44.5±0.5)℃的培养箱中培养 18 h~24 h。

11.5.4 97 孔定量盘法

用 100 mL 的无菌稀释瓶量取 100 mL 经预处理的样品,加入(2.7±0.5)g MMO-MUG 培养基粉末,混摇均匀使之完全溶解;然后全部倒入 97 孔无菌定量盘内,用手抚平定量盘背面以赶除孔穴内气泡;最后用程控定量封口机封口,放入(44.5±0.5)℃的培养箱中培养 18 h~24 h。

11.6 结果判读

11.6.1 判读说明

将水样培养 18 h~24 h 后进行结果判读,如果结果为可疑阳性,可延长培养时间到 28 h 进行结果判读,超过 28 h 之后出现的颜色反应不作为阳性结果。

11.6.2 定性反应

经 18 h~24 h 培养之后如果颜色变成黄色,判断为阳性反应,表示样品中含有耐热大肠菌群。样品颜色未发生变化,判断为阴性反应。定性反应结果以耐热大肠菌群检出或未检出报告。

11.6.3 10 管法

将培养 18 h~24 h 之后的试管取出观察,如果试管内样品变成黄色则表示该试管含有耐热大肠菌群。计算有阳性反应的试管数,按表 2 查出其代表的耐热大肠菌群最可能数(MPN)。结果以 MPN/100 mL 表示。如所有试管未产生黄色,则可报告为耐热大肠菌群未检出。

表 2 10 管法不同阳性结果的最可能数(MPN)及 95%可信范围

阳性试管数	耐热大肠菌群最可能数 MPN/100 mL	95%可信范围	
		下限	上限
0	<1.1	0	3.0
1	1.1	0.03	5.9
2	2.2	0.26	8.1
3	3.6	0.69	10.6
4	5.1	1.3	13.4
5	6.9	2.1	16.8
6	9.2	3.1	21.1
7	12.0	4.3	27.1
8	16.1	5.9	36.8
9	23.0	8.1	59.5
10	>23.0	13.5	—

11.6.4 51 孔定量盘法

将培养 18 h~24 h 之后的定量盘取出观察,如果孔穴内的样品变成黄色则表示该孔穴中含有耐热大肠菌群。计算有阳性反应的孔穴数,按附录 D 查出其代表的耐热大肠菌群最可能数(MPN)。结果以 MPN/100 mL 表示。如所有孔穴未产生黄色,则可报告为耐热大肠菌群未检出。

11.6.5 97 孔定量盘法

将培养 18 h~24 h 之后的定量盘取出观察,如果孔穴内的样品变成黄色则表示该孔穴中含有耐热大肠菌群。计算有阳性反应的孔穴数,按附录 E 查出其代表的耐热大肠菌群最可能数(MPN)。结果以 MPN/100 mL 表示。如所有孔穴未产生黄色,则可报告为耐热大肠菌群未检出。

11.7 结果计算

根据查表得到的耐热大肠菌群最可能数(MPN),按式(6)计算出每升水样中的耐热大肠菌群数。
$$a = b \times n \times 10 \dots\dots\dots (6)$$

式中:
 a ——耐热大肠菌群数,单位为 MPN/L;
 b ——耐热大肠菌群最可能数,单位为 MPN/100 mL;
 n ——稀释倍数。

11.8 质量保证和质量控制

11.8.1 每批样品应同时做至少一个培养基的空白测试。

11.8.2 实验室应对每批培养基(除用标准菌株)进行测试验收,适用时,应采用人工污染的实际样品进行检测。

11.8.3 校准/检定设备的修正因子/误差应得到及时更新和正确使用。

11.9 废弃物处理

所有污染和已使用的培养基应在 121 °C 高压灭菌 20 min 后弃置,且应符合相关的法律法规。

12 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法

12.1 方法和原理

12.1.1 方法:采用稀释与接种法测定城镇污水中的五日生化需氧量,测定浓度下限为 2 mg/L。当样品 BOD_5 浓度大于 6000 mg/L 时,应对测定结果进行说明。

12.1.2 原理:取原样品或经适当稀释的样品进行测定,选择适当的倍数稀释,使培养瓶中有足够的溶解氧以满足五日生化的需氧要求。将上述样品分成两份,一份测定当天的溶解氧含量,将另一份放入 20 °C 培养箱内,培养 5 d 后再测其溶解氧含量,两者之差即为五日生化需氧量。如经稀释培养则应乘以稀释倍数。

注:水中某些有毒物质对测定有干扰,如杀菌剂、重金属、游离氯等会抑制生化作用,藻类或硝化微生物可能使结果偏高。

12.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水(水中含铜量不应高于 0.01 mg/L)。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

a) 接种水:如样品本身合适的微生物不足,应采用下述方法之一获得种子:

方法一:将生活污水保持 20 °C 放置 24 h~36 h,取用上层清液;

方法二:生活污水生化处理后未经消毒的出水;

方法三:当分析样品为工业废水时,应取排放口下游的水作种液或经实验室培养驯化后的种液,其驯化方法是采用适量的生活污水,开始加入少量的待测废水,连续曝气培养逐渐增加待测废水投加量,直至驯化液中含有可分解废水中有机物的微生物种群为止。驯化周期宜为 10 d 左右。

b) 盐溶液:下述溶液应贮存在玻璃瓶内,置于暗处,至少可稳定一个月。一旦发现有生物滋长现象,应弃去不用:

磷酸盐缓冲溶液:pH 值为 7.2。将 8.5 g 磷酸二氢钾、21.75 g 磷酸氢二钾、33.4 g 磷酸氢二钠和 1.7 g 氯化铵溶于 500 mL 水中,稀释至 1000 mL,混匀。此缓冲溶液的 pH 值为 7.2。

硫酸镁溶液: $\rho(MgSO_4)=22.5$ g/L。将 22.5 g 硫酸镁溶于水中,稀释至 1000 mL,混匀。

氯化钙溶液: $\rho(CaCl_2)=27.5$ g/L。将 27.5 g 氯化钙溶于水中,稀释至 1000 mL,混匀。

三氯化铁溶液: $\rho(FeCl_3)=0.25$ g/L。将 0.25 g 三氯化铁溶于水中,稀释至 1000 mL,混匀。

c) 稀释水:将水于 20 °C 恒温下,曝气 1 h 以上,静置 24 h 或自然充氧 3 d~4 d,溶解氧浓度不应低于 8 mg/L。每 1000 mL 水中加入盐溶液[12.2 b)1)~4)]各 1 mL,作为微生物的营养剂,此溶液即为稀释水,其五日生化需氧量不应大于 0.2 mg/L,每次使用前应新鲜配制。

- d) 接种的稀释水:每升稀释水[12.2 c)]中加 2 mL~5 mL 接种水[12.2 a)],接种水应在使用时加入稀释水中,用时现配。接种的稀释水五日生化需氧量宜控制在 0.6 mg/L~1.0 mg/L 之间。
- e) 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$ 。
取 42 mL 浓盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$)加入水中,稀释至 1000 mL,摇匀。
- f) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=20 \text{ g/L}$ 。
称取 20 g 氢氧化钠溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。
- g) 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0125 \text{ mol/L}$ 。
配制及标定方法按附录 L 的 L.1 操作。
- h) 葡萄糖-谷氨酸标准溶液:将无水葡萄糖和谷氨酸在 104 °C 干燥 1 h,分别称取 $(150\pm 1)\text{mg}$,溶于水中,稀释至 1000 mL,混匀,用时现配。
- i) 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6 \text{ mol/L}$ 。
取 326 mL 浓硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$),缓缓加入水中,冷却后稀释至 1000 mL。

12.3 仪器和设备

生化需氧量瓶或 250 mL 具塞细口瓶、 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温培养箱。使用的玻璃器皿应干净,不应污染。

12.4 样品采集和处理

12.4.1 样品采集和保存

样品采集应装满并密封于瓶中,放在 $2^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 下保存。宜在采样后 6 h 内进行测定,保存时间不应大于 24 h。

12.4.2 样品预处理

12.4.2.1 pH 值的控制

如样品中含有游离酸或碱,应采用盐酸溶液[12.2 e)]或氢氧化钠溶液[12.2 f)]调节到 pH 值为 7.0~8.0 之间。样品培养条件的 pH 值宜为 7.2。

12.4.2.2 去除游离氯或其他氧化剂

应加入硫代硫酸钠溶液[12.2 g)]使样品中的游离氯或其他氧化剂失效。具体方法为:取 100 mL 实验样品于碘量瓶中,加入 5 mL 硫酸溶液[12.2 i)],再加入 1 g 碘化钾,摇匀,放暗处静置 5 min,此时碘被游离,以淀粉作指示剂,用标准硫代硫酸钠溶液滴定,计算所需硫代硫酸钠溶液的量,根据稀释培养用的实际样品量,计算并加入硫代硫酸钠溶液的量。

12.4.2.3 抑制硝化作用

经生物或类似生物处理净化后的污水,可在加营养剂及缓冲溶液的同时,每升稀释水中加入 10 mg 2-氯-6-三氯甲基-吡啶,或者每升稀释水中加入 10 mg 丙烯基硫脲,应在报告结果时加以说明。

12.4.2.4 选择稀释倍数

若实验样品有机污染较轻且含溶解氧在 6 mg/L 以上,则无需稀释,可直接测定 5 d 前后的溶解氧。而受污染的地面水、污水或工业废水则应根据其污染程度进行不同倍数的稀释,经过稀释的样品保持在 20°C ,培养 5 d 后,剩余溶解氧不宜小于 1 mg/L,消耗的溶解氧不宜小于 2 mg/L。

注:稀释倍数可按化学需氧量(COD_Cr)来折算,一般将实验样品的 COD_Cr 值除以 5~15,作 2 个~3 个稀释倍数。

当难以确定适当的稀释比时,可先测定水样的高锰酸盐指数(COD_Mn)、总有机碳(TOC)或化学需

氧量(COD_{Cr}),然后根据高锰酸盐指数(COD_{Mn})、总有机碳(TOC)或化学需氧量(COD_{Cr})估计五日生化需氧量(BOD₅)可能值,再围绕预期的五日生化需氧量(BOD₅)值,作几种不同的稀释比,最后从所得结果中选取合乎要求者。

12.4.2.5 稀释样品

生活污水可用稀释水[12.2 c)]稀释,工业废水则应采用接种稀释水[12.2 d)]稀释。根据已选择的稀释倍数,正确计算并量取所需的样品量和稀释水量(或接种的稀释水量)进行稀释。具体步骤如下:

- a) 把经过稀释的样品沿瓶壁缓缓倾入两个编号的生化需氧量瓶内,直至满溢为止。轻轻敲击瓶颈使气泡完全逸出,盖紧瓶塞。再用稀释水灌满瓶口凹处,达到水封。
- b) 当稀释倍数大于 50 时,先用蒸馏水将原水样稀释 10 倍、100 倍或 1000 倍,再按上述步骤操作。
- c) 当无生化需氧量瓶时,可用 250 mL 细口瓶代替,在 5 d 的培养过程中,应将盛有样品的瓶倒置于水中,水应保持淹没瓶口,水封应可靠,按同样步骤,可分别做 2 个~3 个不同的稀释倍数。

12.5 分析步骤

12.5.1 测定

将上述 n 个稀释样品(包括空白),一份测定当天溶解氧值,另一份放在(20±1)℃培养箱内,培养 5 d 后再测定其溶解氧值。

溶解氧的测定方法可采用碘量法(见附录 F)或电极法(见附录 G)。

12.5.2 空白试验

另取两个编号的生化需氧量瓶,倒入稀释水[12.2 c)]或稀释接种水[12.2 d)]盖紧瓶塞后,一瓶水封,一瓶用于测定当天溶解氧。

12.5.3 验证试验

将 20 mL 葡萄糖-谷氨酸标准溶液[12.2 h)]用接种稀释水[12.2 d)]稀释至 1000 mL,并按 12.5.1 步骤进行测定,所得五日生化需氧量值应为(200±37)mg/L。验证试验与 12.5.1 同时进行。

12.6 结果计算与表示

12.6.1 获得可靠结果的条件

被测定溶液应满足:培养 5 d 后,剩余溶解氧不应小于 1 mg/L,消耗溶解氧不应小于 2 mg/L,否则应舍去该试验结果。

12.6.2 结果计算

样品中五日生化需氧量的含量应按式(7)计算:

$$\text{BOD}_5 = \frac{(\rho_1 - \rho_2) - f_1(\rho_3 - \rho_4)}{f_2} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

BOD₅——样品中五日生化需氧量,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——稀释后的样品在培养前的溶解氧,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_2 ——稀释后的样品在培养 5 d 后的溶解氧,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_3 ——稀释水(或接种稀释水)在培养前的溶解氧,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_4 ——稀释水(或接种稀释水)在培养 5 d 后的溶解氧,单位为毫克每升(mg/L);

f_1 ——稀释水(或接种稀释水)在培养液中所占比例;

f_2 ——样品在培养液中所占比例。

若样品有几种稀释比结果都符合 12.6.1 规定,则这些结果皆有效,以平均值表示测定结果。

12.7 精密度与准确度

测定 300 mg/L 葡萄糖-谷氨酸(五日生化需氧量为 199.4 mg/L)混合标准溶液 32 次,实验室内相对误差 3%,相对标准偏差为 1.8%。

13 化学需氧量的测定 重铬酸钾法

13.1 方法和原理

13.1.1 方法:采用重铬酸钾法测定城镇污水的化学需氧量,测定的范围为 50 mg/L~400 mg/L。

13.1.2 原理:在强酸性溶液中,用重铬酸钾氧化样品中和还原性物质,过量的重铬酸钾以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵溶液滴定,根据消耗的重铬酸钾量可计算出样品中的化学需氧量。

13.2 干扰和消除

氯离子对本方法有干扰,若氯离子浓度小于 1000 mg/L 时,可加硫酸汞消除。亚硝酸盐也有干扰,可加氨基磺酸消除。

13.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

a) 硫酸汞。

b) 硫酸银-硫酸溶液:于 500 mL 浓硫酸中加入 6.7 g 硫酸银,溶解后使用。

c) 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.2500$ mol/L。

称取预先在 180 °C 干燥过的重铬酸钾(12.258 ± 0.005)g 溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。

d) 硫酸亚铁铵标准溶液:

——配制:称取 49 g 硫酸亚铁铵溶于水中,加入 20 mL 浓硫酸,冷却后稀释至 1000 mL,摇匀。

临用前用重铬酸钾标准溶液[13.3 c)]标定;

——标定:吸取 25 mL 重铬酸钾标准溶液[13.3 c)]于 500 mL 锥形瓶中,用水稀释至 250 mL,加 20 mL 浓硫酸,冷却后加 2 滴~3 滴试亚铁灵指示剂[13.3 e)],用硫酸亚铁铵溶液[13.3 d)]滴定到溶液由黄色经蓝绿色刚变为红褐色为止;

硫酸亚铁铵标准溶液浓度应按式(8)计算:

$$c = \frac{c_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——吸取重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

e) 试亚铁灵指示剂:称取 1.490 g 邻菲罗啉、0.695 g 硫酸亚铁溶于水中,稀释至 100 mL,贮于棕色试剂瓶中。

13.4 仪器和设备

化学需氧量消解装置(250 mL 磨口锥形瓶连接球形冷凝管)、加热装置(功率约 1.4 W/cm^2 的电热板或电炉)。

13.5 样品采集和处理

若取样后推迟分析则应用浓硫酸酸化至 pH 值小于 2 保存。

13.6 分析步骤

13.6.1 测定

测定步骤如下:

- 量取适量实验样品(不足 20 mL 时,用水补足)于 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 10 mL 重铬酸钾标准溶液[13.3 c)],缓缓加入 30 mL 硫酸银-硫酸溶液[13.3 b)]和数粒玻璃珠,轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀,加热回流 2 h。
- 若样品氯离子大于 300 mg/L ,取 20 mL 样品,加 0.2 g 硫酸汞[13.3 a)]和 5 mL 浓硫酸,摇匀,待硫酸汞溶解后,再按[13.6.1 a)]操作,其中硫酸银-硫酸溶液[13.3 b)]加 25 mL。
- 冷却后,先用水冲洗冷凝器壁,然后取下锥形瓶,再用水稀释至 140 mL。
- 冷却后,加 2 滴~3 滴试亚铁灵指示剂[13.3 e)]用硫酸亚铁铵标准溶液[13.3 d)]滴定到溶液由黄色至蓝绿色刚变为红褐色为止,记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液[13.3 d)]的体积。

13.6.2 空白试验

以 50 mL 水代替试验样品,按 13.6.1 步骤进行空白试验测定。

13.7 结果计算

样品中化学需氧量应按式(9)计算:

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1000}{V_2} \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

COD_{Cr} ——化学需氧量,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——滴定样品消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——样品体积,单位为毫升(mL);

8——氧($1/4\text{O}_2$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

13.8 精密度与准确度

生活污水中加标 425.1 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾(相当于化学需氧量 500 mg/L),测定 23 次,平均回收率为 98%,相对标准偏差 2.16%。

13.9 注意事项

13.9.1 本方法测定时,0.1 g 硫酸汞[13.3 a)]可与 10 mg 氯离子结合。如果氯离子浓度高,应补加硫酸汞[13.3 a)]使它与氯离子重量比为 10:1,如有少量沉淀不影响测定。

- 13.9.2 样品加热回流后,溶液中重铬酸钾剩余量宜为原加入量的 1/5~4/5。
- 13.9.3 若样品中含易挥发有机物,在加硫酸银-硫酸溶液时,应在冰浴或水浴中进行,或从冷凝器顶端慢慢加入。
- 13.9.4 样品中的亚硝酸盐对测定有干扰,可按 1 mg 亚硝酸盐氮加入 10 mg 氨基磺酸来消除,空白中也应加入等量的氨基磺酸。
- 13.9.5 用邻苯二甲酸氢钾作标准检验,邻苯二甲酸氢钾浓度为 425 mg/L,相当于化学需氧量 500 mg/L。
- 13.9.6 如采用各种不同类型的化学需氧量消解装置,样品量在 10 mL~50 mL 时,所加试剂的体积及浓度应按表 3 进行调整。

表 3 用重铬酸钾法测定化学需氧量的条件

试剂体积 mL	重铬酸钾标准 溶液 mL	硫酸银-硫酸 溶液的体积 mL	硫酸汞可消除 氯离子干扰 G	硫酸亚铁铵标准 溶液的浓度 mol/L	滴定前的 体积 mL
10	5	15	0.1	0.05	70
20	10	30	0.2	0.10	140
30	15	45	0.3	0.15	210
40	20	60	0.4	0.20	280
50	25	75	0.5	0.25	350

14 高锰酸盐指数的测定 连续流动分析法

14.1 方法和原理

- 14.1.1 方法:采用连续流动分析法测定城镇污水中的高锰酸盐指数。适用于氯离子浓度低于 300 mg/L 的城镇污水的测定,高锰酸盐指数的方法检出限为 0.11 mg/L,测定下限为 0.44 mg/L。
- 14.1.2 原理:采用连续流动分析仪,以一个多通道的蠕动泵作为动力,压挤聚乙烯泵管使其受到负压,将一定浓度的高锰酸钾试剂、水样样品和空气定量地吸入到管路系统中,水样与酸性高锰酸钾溶液发生混合,在 95 ℃ 条件下加热,使高锰酸钾与水样中的一些有机及无机可氧化物质发生反应,反应完成后进入检测器,在 520 nm 处测定剩余高锰酸钾的吸光度。在一定浓度范围内,高锰酸钾吸光度的减少值与试样中有机及无机还原性物质的浓度成线性相关。吸光度的减少值可以表征水样中的有机及无机还原性物质的浓度,通过数据处理将水样消耗的高锰酸钾的量换算为耗氧量(mg/L)即为高锰酸盐指数值,最终在仪器上显示结果。

注:对于污染较重的水,可取少量水样经适当稀释后测定。

14.2 干扰和消除

- 14.2.1 水样中含有悬浮物、有色或浑浊时会干扰比色测定,可先经离心或 0.45 μm 滤膜过滤后测定。对于含有有色基团水样,过滤不能消除其颜色时,可采用稀释的方式处理。
- 14.2.2 仪器冷却水浴的温度应恒定 20 ℃ 设定,可减少因室温改变带来的干扰。
- 14.2.3 使用试剂应在每次检测前抽取储备液配制,可减少试剂带来的干扰。

14.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。所用试

剂对被测指标浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下：

a) 浓硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$ 。

b) 硫酸溶液：1+3。

在不断搅拌下，将 100 mL 浓硫酸[14.3 a)]慢慢加入到 300 mL 水中。

c) 高锰酸钾储备液： $c(\text{KMnO}_4)=0.02\text{ mol/L}$ 。

称取 3.16 g 高锰酸钾溶解于水并定容至 1000 mL，于 90 °C～95 °C 水浴中加热此溶液 2 h，冷却。存放 2 d 后，倾出清液，贮于棕色瓶中，不用时放入暗室，稳定一个月。

d) 硫酸溶液储备液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=4\text{ mol/L}$ 。

量取 217 mL 浓硫酸[14.3 a)]慢慢加入 700 mL 蒸馏水中，摇匀，冷却，定容至 1000 mL。

e) 酸性高锰酸钾溶液：量取 10 mL 的 0.02 mol/L 高锰酸钾储备液[14.3 c)]，于 915 mL 蒸馏水中，加入 74.5 mL 的 4 mol/L 硫酸溶液储备液[14.3 d)]，煮沸 1 min 脱气后用超声波脱气冷却。分析期间轻轻搅动。若线形是抛物线，每次加 1 mL 0.02 mol/L 高锰酸钾储备液[14.3 c)]调至直线形。用棕色瓶装，不用时放入冰箱(有效期 2 d)。

f) 高锰酸盐指数标准储备液：采用国家有证标准物质。

14.4 仪器和设备

连续流动分析仪、100 mL 容量瓶及刻度管。

14.5 样品采集和处理

14.5.1 样品采集和保存

样品采集后应进行分析，如需保存，应加入浓硫酸[14.3 a)]使样品 pH 值控制在 1～2。如保存时间大于 6 h，应置于 0 °C～5 °C 避光保存。

14.5.2 样品预处理

清洁样品可直接装入连续流动分析仪自动进样器进行测试；浑浊样品应先经离心或 0.45 μm 滤膜过滤后，方可装入自动进样器进行测试。对于含有有色基团水样，可采取过滤消除颜色的影响，过滤不能消除其颜色时，也可采用稀释的方式处理。

14.6 分析步骤

14.6.1 测定

连续流动分析仪工作条件设置参考条件为：波长 520 nm，进样时间 80 s，清洗时间 80 s，空气 1 s，反应温度 95 °C(不同仪器设置会有差异，可根据各自的仪器进行优化设置)，然后将酸性高锰酸钾溶液[14.3 e)]、纯水和样品分别装入仪器和自动进样器中进行测定。

14.6.2 校准曲线绘制

分别取相应体积的高锰酸盐指数标准储备液[14.3 f)]用蒸馏水稀释至 100 mL，得到高锰酸盐指数分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L、16.0 mg/L 的标准系列溶液，按 14.6.1 步骤进行测定。记录在 520 nm 处的吸收峰面积(或峰高)值，并按式(10)对标准溶液系列的测量结果进行线性回归处理：

$$Y = a + bX \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中：

Y——吸收信号峰面积(或峰高)的测量值；

a ——回归方程的截距；

b ——回归方程的斜率；

X ——被测定试样的高锰酸盐指数，单位为毫克每升(mg/L)(以 O_2 计)。

14.6.3 校准曲线核查

测定适当浓度(校准曲线的中间区间浓度)的高锰酸盐指数质控样品。若测定结果与质量控制样品标定值相符，则说明仪器工作状态正常而且校准曲线有效。

14.7 结果计算与表示

14.7.1 结果计算

水样的高锰酸盐指数(以 O_2 计)应按式(11)计算：

$$X = \frac{(Y - a) \times f}{b} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中：

Y ——吸收信号峰面积(或峰高)的测量值；

a ——回归方程的截距；

b ——回归方程的斜率；

X ——被测定试样的高锰酸盐指数，单位为毫克每升(mg/L)(以 O_2 计)；

f ——水样的稀释比。

14.7.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/L 时，小数点后保留到第 2 位；当测定结果大于 1 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

14.8 精密度和准确度

5 家实验室对高锰酸盐指数质量浓度范围为 0.6 mg/L~15.0 mg/L 的水样重复测定 6 次，其相对标准偏差范围分别为 0.29%~6.1%。

5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定，高锰酸盐指数加标量为 0.10 mg~0.45 mg，各测 6 次，加标回收率为 81.0%~112%。

4 家实验室分别对高锰酸盐指数浓度为 2.82 mg/L、3.39 mg/L、4.60 mg/L 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为 -3.5%~2.5%、-2.9%~4.1%、-0.7%~2.8%，相对误差最终值分别为：(-0.9±6.0)%、(1.6±6.2)%、(1.0±3.0)%。

14.9 质量保证和质量控制

14.9.1 采样、样品的保存和管理应符合 HJ 494 和 HJ 493 的规定。

14.9.2 每批样品应至少做一个实验室空白，空白值应低于方法检出限，否则应查明原因。

14.9.3 校准曲线的相关系数不应小于 0.999，否则应重新绘制校准曲线。

14.9.4 连续校准：每测定 20 个样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差不应大于 10%，否则应重新绘制校准曲线。

14.9.5 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量小于 10 时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差不应大于 10%。

14.9.6 每批样品应进行 1 次基体加标测定，样品数量大于 20 时，每 20 个样品应进行 1 个基体加标测定。

15 油的测定 重量法

15.1 方法和原理

15.1.1 方法:采用重量法测定城镇污水中的油,测定浓度下限为 5 mg/L。

15.1.2 原理:以硫酸酸化样品,用石油醚从样品提取油类,蒸发去除石油醚,再称其重量,此方法测定的是水中可被石油醚提取物质的总量。

15.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 石油醚:沸程 30 °C~60 °C。
- b) 无水乙醇。
- c) 无水硫酸钠。
- d) 硫酸溶液:1+1。

取 50 mL 浓硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$,缓缓加入水中,冷却后稀释至 100 mL。

15.3 仪器和设备

分析天平、干燥箱、电热恒温水浴锅。

15.4 样品采集和处理

定量采集 100 mL~500 mL 样品于清洁干燥的玻璃瓶内。如需保存样品,采样前可向采样瓶里加入硫酸(每 1000 mL 样品加 2.5 mL 硫酸)使 pH 值小于 2。采集样品后应低于 4 °C 保存,若保存于常温下,可保存 24 h。

15.5 分析步骤

测定步骤如下:

- a) 将采集的样品倒入 500 mL 或 1000 mL 分液漏斗中,加硫酸溶液[15.2 d)]5 mL,用 25 mL 石油醚洗采样瓶后,倾入分液漏斗中,充分振摇 2 min,并打开活塞放气,静置分层。水相用石油醚重复提取 2 次,每次用量 25 mL,合并 3 次石油醚(有机相)提取液于锥形瓶中。
- b) 向石油醚提取液中,加入无水硫酸钠[15.2 c)]脱水,轻轻摇动,至不结块为止。加盖后放置 0.5 h~2 h。
- c) 用预先以石油醚洗涤过的滤纸过滤,收集滤液于经烘干恒重的 100 mL 蒸发皿中。
- d) 将蒸发皿置于 $(65\pm 1)^\circ\text{C}$ 水浴上蒸发至近干。将蒸发皿外壁水珠擦干,置于烘箱中,在 65 °C 烘 1 h,放干燥器内冷却 30 min,称量,直至恒重。

15.6 结果计算

样品中油的含量应按式(12)计算:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000 \times 1000}{V} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

ρ ——油的含量,单位为毫克每升(mg/L);

m_1 ——蒸发皿的质量,单位为克(g);

m_2 ——蒸发皿和油的总质量,单位为克(g);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

15.7 注意事项

15.7.1 石油醚应纯净,取 100 mL 蒸干,残渣不应大于 0.2 g,否则应重蒸馏。

15.7.2 分液漏斗活塞不应涂任何油脂。

15.7.3 当分层不好时,可加少量无水乙醇。

15.7.4 若样品中油的成分确定为矿物油,可用紫外分光法(见附录 H)。

16 氰化物的测定

16.1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

16.1.1 方法和原理

16.1.1.1 方法:采用异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定城镇污水中的氰化物,测定的浓度范围为 0.008 mg/L~0.30 mg/L(以氰离子计)。

16.1.1.2 原理:用酒石酸溶液将样品控制在 pH 值约为 4 的条件下加热蒸馏,简单氰化物及部分络合氰化物以氰化氢的形式蒸出,用碱液吸收。显色时,在碱性条件下, CN^- 与氯胺 T 反应生成氯化氰,氯化氰在中性条件下与异烟酸作用并经水解生成戊烯二醛。戊烯二醛再与吡唑啉酮缩合成蓝色染料,其颜色深浅与氰化物含量成正比,可用分光光度法进行测定。

16.1.2 干扰和消除

样品中油干扰测定时,可用正己烷进行萃取排除干扰。蒸馏时加硝酸银,可消除硫化物的干扰。

16.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

a) 硝酸银溶液: $\rho(\text{AgNO}_3)=15 \text{ g/L}$ 。

称取 1.5 g 硝酸银溶于水中,稀释至 100 mL,摇匀,贮存于棕色瓶中。

b) 酒石酸溶液: $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=200 \text{ g/L}$ 。

称取 200 g 酒石酸溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。

c) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=25 \text{ g/L}$ 。

称取 25 g 氢氧化钠溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。

d) 氯胺 T 溶液: $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=10 \text{ g/L}$ 。

称取 0.5 g 氯胺 T 溶于水中,稀释至 50 mL,摇匀,贮存于棕色瓶中,用时现配。

e) 磷酸盐缓冲溶液(pH 值为 6.8):称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾和 35.5 g 无水磷酸氢二钠溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。

f) 异烟酸-吡唑啉酮溶液:

——异烟酸溶液:称取 1.5 g 异烟酸溶于 20 mL 氢氧化钠溶液[16.1.3 c)],加水稀释定容至 100 mL;

——吡唑啉酮溶液:称取 0.25 g 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮)溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺中;

——吡唑啉酮溶液和异烟酸溶液按体积比 1:5 混合。用时现配。

g) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 1 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 氢氧化钠溶于水中, 稀释至 1000 mL, 摇匀。

h) 氯化钠基准溶液: $c(\text{NaCl}) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

称取经 140 °C 干燥的氯化钠(0.2922 ± 0.0003)g 溶于水中, 稀释至 250 mL, 摇匀。

i) 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

——配制: 称取 0.85 g 硝酸银溶于水, 稀释至 250 mL, 摇匀, 贮于棕色瓶中, 待标定后使用;

——标定: 吸取(20 ± 0.05)mL 氯化钠基准溶液[16.1.3 h)]于 150 mL 锥形瓶中, 加 30 mL 水, 1 mL 铬酸钾指示剂[16.1.3 n)], 用待标定的硝酸银溶液滴定至微桔红色, 同时用 50 mL 水按同样步骤进行空白试验。硝酸银标准滴定溶液浓度应按式(13)计算:

$$c = \frac{20.00 \times c_1}{V - V_0} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——氯化钠基准溶液浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定氯化钠基准溶液时硝酸银溶液用量, 单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白时硝酸银溶液用量, 单位为毫升(mL)。

j) 氰化钾储备溶液:

——配制: 称取 0.25 g 氰化钾, 溶于氢氧化钠溶液[16.1.3 g)]中, 移入 250 mL 容量瓶, 用氢氧化钠溶液[16.1.3 g)]稀释至刻度, 摇匀, 于棕色瓶中避光贮存;

——标定方法: 吸取(20 ± 0.05)mL 氰化钾溶液于 150 mL 锥形瓶, 加 30 mL 水和 1 mL 氢氧化钠溶液[16.1.3 c)], 再加 4 滴试银灵指示剂[16.1.3 o)], 用硝酸银标准滴定溶液[16.1.3 i)]滴定, 滴到溶液由黄色刚变为红色为止。用 50 mL 水按同样方法做空白试验。

氰化物的浓度应按式(14)计算:

$$\rho = \frac{c_1 \times (V_1 - V_2) \times 52.04 \times 1000}{20.00} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

ρ ——氰化物的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定氰化钾储备液时硝酸银标准滴定溶液的用量, 单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验时硝酸银标准溶液的用量, 单位为毫升(mL);

52.04 ——与 1 mol 硝酸银相当的氰离子的质量, 单位为克(g);

20.00 ——氰化钾储备溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

k) 氰化钾标准溶液(2 mg/L): 将储备溶液用氢氧化钠溶液[16.1.3 g)]逐级稀释成标准溶液, 第一次约稀释 10 倍, 第二次稀释 20 倍, 用时现配;

l) 酚酞指示剂: 称取 0.5 g 酚酞, 溶于 100 mL 酒精中;

m) 甲基橙指示剂: 称取 0.1 g 甲基橙, 溶于 100 mL 水中;

n) 铬酸钾指示剂: 称取 10 g 铬酸钾溶于少量水中, 滴加硝酸银标准滴定溶液[16.1.3 i)]至产生橙红色沉淀为止, 放置过夜后, 过滤, 用水稀释至 100 mL;

o) 试银灵指示剂: 称取 0.02 g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁)溶于 100 mL 无水乙醇中。

16.1.4 仪器和设备

500 mL 全玻璃蒸馏装置及 300 W 电炉、分光光度计、电热恒温水浴锅。蒸馏装置示意图见图 2。

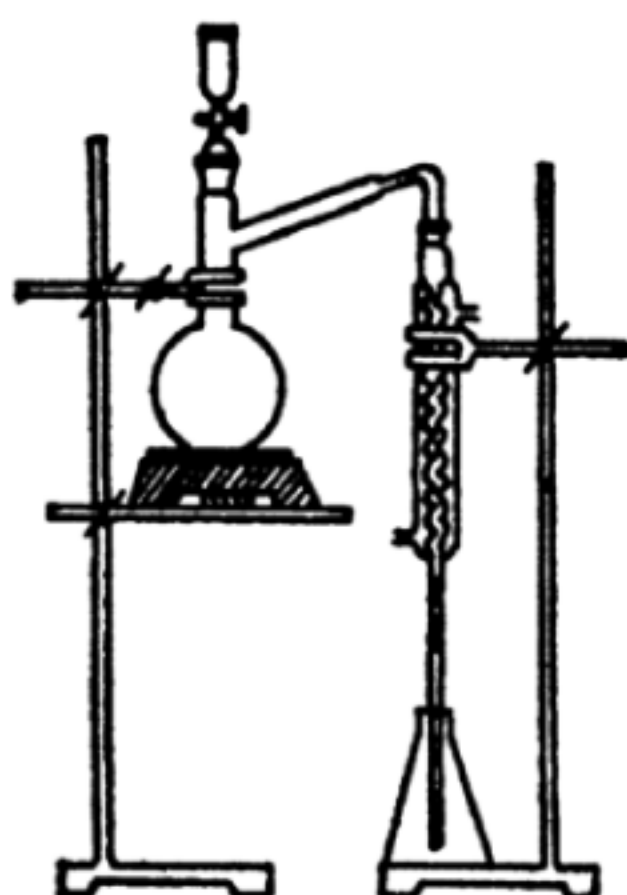


图 2 蒸馏装置示意图

16.1.5 样品采集和处理

16.1.5.1 样品采集和保存

采样后将 pH 值小于 12 的样品,用氢氧化钠调节 pH 值至 12~13。采样后应尽快分析。

16.1.5.2 样品预处理

将实验样品 100 mL 放入 500 mL 蒸馏瓶,加 1 mL 硝酸银溶液[16.1.3 a)]和 2 颗~3 颗玻璃珠,再加 3 滴~4 滴甲基橙指示剂[16.1.3 m)],将蒸馏瓶置于电炉上,接好冷凝管。50 mL 比色管中加入 5 mL 氢氧化钠溶液[16.1.3 c)]用来吸收馏出液,导液管插到比色管内的液面下。装上分液漏斗,在不漏气的情况下通过分液漏斗加入 5 mL 酒石酸溶液[16.1.3 b)],关闭漏斗活塞。若样品碱度大,应增加酒石酸使甲基橙呈桔红色,加热蒸馏,待馏出液约 40 mL,停止蒸馏,用洗瓶吹洗冷凝管及导液管,最后定容至 50 mL,摇匀待测。

16.1.6 分析步骤

16.1.6.1 测定

取 10 mL 馏出液到 25 mL 比色管中,加 2 滴酚酞指示剂[16.1.3 l)],加 4 滴氯胺 T 溶液[16.1.3 d)],盖上盖子,摇匀,放置 3 min~5 min,加 5 mL 磷酸盐缓冲溶液[16.1.3 e)],摇匀,再加 5 mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液[16.1.3 f)],用水稀释至标线,摇匀,在 30 °C~35 °C 水浴中放置 40 min,然后用 10 mm 比色皿,以水为参比,在波长 638 nm 处测定其吸光度。

16.1.6.2 校准曲线的绘制

分别取 0 mL、0.50 mL、1.50 mL、2.50 mL、7.50 mL、10.00 mL、15.00 mL 氰化钾标准溶液[16.1.3 k)]稀释至 100 mL,然后按 16.1.5.2 及 16.1.6.1 步骤进行操作,测定各浓度标准溶液的吸光度。以测得各点的吸光度值减去零浓度吸光度值为纵坐标,对应的氰化物含量为横坐标,绘制校准曲线。

16.1.6.3 空白试验

用 100 mL 水按 16.1.5.2 及 16.1.6.1 步骤进行操作,测定其吸光度。

16.1.7 结果计算

样品中氰化物的浓度应按式(15)计算:

$$\rho = \frac{m \times V_2 \times 1000}{V_1 \times V_3} \dots\dots\dots(15)$$

式中:

ρ ——氰化物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——样品中氰化物的含量,单位为毫克(mg);

V_1 ——样品的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——馏出液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——显色时所取馏出液的体积,单位为毫升(mL)。

16.1.8 精密度与准确度

5家实验室分析含氰离子(0.20 mg/L)的标准溶液,实验室内相对标准偏差 2.59%,实验室间相对标准偏差为 3.34%。

16.2 银量法

16.2.1 方法原理

16.2.1.1 方法:采用银量法测定城镇污水中的氰化物,测定浓度范围为 0.5 mg/L~200.0 mg/L。

16.2.1.2 原理:在碱性条件下,以试银灵作指示剂,用硝酸银滴定,形成可溶性银氰络合物,到达终点时,刚过量的银离子与指示剂作用,生成橙红色。

16.2.2 试剂和材料

应符合 16.1.3 a)~c)、16.1.3 i)、16.1.3 m)、16.1.3 o)的规定。

16.2.3 仪器和设备

应符合 16.1.4 的规定。

16.2.4 样品采集和处理

应符合 16.1.5 的规定。

16.2.5 分析步骤

16.2.5.1 测定

将按 16.2.4 操作后得到馏出液转移到 150 mL 锥形瓶中,加 4 滴试银灵指示剂[16.1.3 o)],用硝酸银标准滴定溶液[16.1.3 i)]滴定,滴定到溶液由黄色刚转至橙红色为止。

16.2.5.2 空白试验

用 100 mL 水代替试样样品,按 16.2.5.1 进行空白试验测定。

16.2.5.3 结果计算

样品中氰化物的浓度应按式(16)计算:

$$\rho = \frac{c_1 \times (V_1 - V_0) \times 52.04 \times 1000}{100} \dots\dots\dots(16)$$

式中:

- ρ —— 氰化物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c_1 —— 硝酸银标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 滴定样品时硝酸银标准滴定溶液的用量,单位为毫升(mL);
- V_0 —— 滴定空白时硝酸银标准滴定溶液的用量,单位为毫升(mL);
- 52.04 —— 与 1 mol 硝酸银相当的氰离子质量,单位为克(g)。

17 总氰化物的测定 吡啶-巴比妥酸分光光度法

17.1 方法和原理

17.1.1 方法:采用吡啶-巴比妥酸分光光度法测定城镇污水中的总氰化物。最低检测限为 0.008 mg/L (样品量为 10 mL 时),检测上限为 0.450 mg/L(10 mm 比色皿)。

17.1.2 原理:向水样中加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠盐($\text{Na}_2\text{-EDTA}$)在 pH 值小于 2 条件下,加热蒸馏,使全部碱金属氰化物和大部分络合氰化物以氰化氢形式被蒸馏出来,并用氢氧化钠溶液吸收。取部分吸收液调节 pH 至中性,加入氯胺 T 使其与氰离子反应生成氯化氰,氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛,戊烯二醛与巴比妥酸分子缩合生成紫红色染料,进行光度测定。

17.2 干扰和消除

本方法测定时主要干扰物质有油类、次氯酸盐类、硫化物、硫代硫酸盐、醛类、亚硝酸盐和碳酸盐。

干扰的消除具体如下:

- a) 预蒸馏:在干扰物质的浓度不是很大时,通过预蒸馏即可消除干扰。
- b) 油类:油类的存在可使蒸馏液呈乳状而影响正常比色,可加入水样体积的 20% 量的正己烷或氯仿,在中性条件下短时间萃取,除去油类后进行蒸馏。
- c) 次氯酸盐类:若样品中存在次氯酸盐等氧化剂时,在蒸馏过程中,氰化物被分解,结果偏低,可量取两份体积相同的样品,向其中一份样品投入淀粉-碘化钾试纸[17.3 a)]1 片~3 片,加硫酸[17.3 c)]酸化,用亚硫酸钠溶液[17.3 d)]滴定至淀粉-碘化钾试纸由蓝色变至无色为止,记下用量。另一份样品直接加入与上述同量的亚硫酸钠溶液,消除干扰后再行蒸馏。
- d) 硫化物:硫化物在酸性蒸馏时,可以硫化氢形式被蒸出并被碱液所吸收。若样品含有少量硫化物(硫离子浓度小于 1 mg/L),可在蒸馏前加入 2 mL 硝酸银标准溶液[17.3 l)]。当大量硫化物存在时,需调节水样 pH 值大于 11,加入碳酸镉粉末,与硫离子生成黄色硫化镉沉淀。反复操作,直至硫离子除尽(即取一滴处理后溶液,放在乙酸铅试纸[17.3 b)]上,不再变色)。将此溶液过滤,沉淀物用氢氧化钠溶液[17.3 h)]洗涤。然后供蒸馏用。碳酸镉不可过量,沉淀处理时间不应大于 1 h。
- e) 硫代硫酸盐:硫代硫酸盐由于在酸性蒸馏过程中,可生成亚硫酸盐和元素硫而干扰测定。可将水样在 pH 值小于 2 的酸性条件下加入过量重铬酸钾进行蒸馏,则硫代硫酸根离子、亚硫酸根离子和硫离子等干扰可以被消除。
- f) 醛类:醛类在氰化物的蒸馏过程中,可使氰离子转变为氰醇类,当甲醛浓度大于 0.5 mg/L 时,干扰显著。当在 1.0 mg/L 氰离子-溶液中,甲醛量为 10.0 mg/L 时,加 0.1 g 硝酸银及 0.4 g 乙二胺四乙酸二钠盐($\text{Na}_2\text{-EDTA}$)可消除干扰。
- g) 亚硝酸盐:当样品中含有大量亚硝酸离子时将干扰测定。可加入适量的氨基磺酸[17.3 e)](每 1 mg 亚硝酸根离子需 2.5 mg 氨基磺酸)放置 10 min 后再进行蒸馏。
- h) 碳酸盐:高浓度的碳酸盐可由于加酸蒸馏时产生大量气体而受影响,释放出二氧化碳使吸收液中氢氧化钠浓度显著降低。当遇到高含量碳酸盐的废水时,可加氢氧化钙固定样品,在搅拌下

徐徐加入,使 pH 值升至 12~12.5,沉淀后,倾出上层水样于样品瓶中。

17.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 淀粉-碘化钾试纸:称取 1.5 g 可溶性淀粉,用少量水搅成糊状,加入 200 mL 沸水,混匀。放冷,加 0.5 g 碘化钾和 0.5 g 碳酸钠用水稀释至 250 mL,将滤纸条浸渍后,取出晾干,盛于棕色瓶中密塞保存。
- b) 乙酸铅试纸:称取 5 g 乙酸铅溶于水中,稀释至 100 mL,将滤纸条浸入上述溶液中,1 h 后,取出晾干,盛于广口瓶中,密塞保存。
- c) 硫酸溶液:1+5。
取 20 mL 浓硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$),缓缓加入水中,冷却后稀释至 120 mL。
- d) 亚硫酸钠溶液: $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3)=12.6\text{ g/L}$ 。
称取 1.26 g 亚硫酸钠溶于水中,稀释至 100 mL,摇匀。
- e) 氨基磺酸: $\rho(\text{H}_3\text{NO}_3\text{S})=100\text{ g/L}$ 。
称取 10 g 氨基磺酸溶于水中,稀释至 100 mL,摇匀。
- f) 磷酸: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.698\text{ g/mL}$ 。
- g) 乙二胺四乙酸二钠盐溶液: $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=100\text{ g/L}$ 。
称取 10 g 乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中,稀释至 100 mL,摇匀。
- h) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=1\text{ g/L}$ 。
称取 1 g 氢氧化钠溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。
- i) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=10\text{ g/L}$ 。
称取 10 g 氢氧化钠溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。
- j) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=20\text{ g/L}$ 。
称取 20 g 氢氧化钠溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。
- k) 氯化钠基准溶液: $c(\text{NaCl})=0.0200\text{ mol/L}$ 。
称取 1.1689 g 氯化钠(经 600 °C 干燥 1 h,在干燥器内冷却)溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。
- l) 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.0200\text{ mol/L}$ 。
——配制:称取 3.3975 g 硝酸银溶于水中,稀释至 1000 mL,混匀,贮于棕色瓶中,待标定后使用;
——标定:准确吸取 10 mL 氯化钠基准溶液[17.3 k)]于 150 mL 锥形瓶中,加 40 mL 水,1 mL 铬酸钾指示剂[17.3 o)],用待标定的硝酸银溶液滴定至呈微桔红色,同时用 50 mL 水按同样步骤进行空白试验。硝酸银标准溶液浓度应按式(17)计算:
$$c = \frac{10.00 \times c_1}{V - V_0} \dots\dots\dots(17)$$

式中:
 c ——硝酸银标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 c_1 ——氯化钠基准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 V ——滴定氯化钠基准溶液时硝酸银溶液用量,单位为毫升(mL);
 V_0 ——滴定空白时硝酸银溶液用量,单位为毫升(mL)。
- m) 氰化钾标准储备溶液:
——配制:称取 0.6250 g 氰化钾溶于氢氧化钠溶液[17.3 h)]中,用氢氧化钠溶液[17.3 h)]稀释至 500 mL,摇匀,于棕色瓶中避光贮存,待标定后使用;

——标定:准确吸取 20 mL 待标定的氰化钾标准储备溶液于 150 mL 锥形瓶中,加 30 mL 水和 1 mL 氢氧化钠溶液[17.3 j)],再加 4 滴试银灵指示剂[17.3 p)],用硝酸银标准溶液[17.3 l)]滴定,滴到溶液由黄色刚变为红色为止。用 50 mL 水按同样方法进行空白试验。氰化物标准储备溶液的浓度应按式(18)计算:

$$\rho = \frac{c_1 \times (V_1 - V_2) \times 52.04 \times 1000}{20.00} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

- ρ ——氰化物标准储备溶液的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 c_1 ——硝酸银标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_1 ——滴定氰化钾标准储备溶液时硝酸银标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
 V_2 ——空白试验时硝酸银标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
 52.04 ——与 1 mol 硝酸银相当的氰离子的质量,单位为克(g);
 20.00 ——氰化钾标准储备溶液的体积,单位为毫升(mL)。

n) 氰化钾标准溶液: $\rho(\text{KCN})=1.00 \text{ mg/L}$ 。

将氰化钾标准储备溶液用氢氧化钠溶液[17.3 h)]逐级稀释成标准溶液,第一次约稀释 50 倍,第二次稀释 10 倍,用时现配。

o) 铬酸钾指示剂:称取 10 g 铬酸钾溶于少量水中,滴加硝酸银溶液[17.3 l)]至产生橙红色沉淀为止,放置过夜后,过滤,用水稀释至 100 mL。

p) 试银灵指示剂:称取 0.02 g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁)溶于 100 mL 无水乙醇中。

q) 酚酞指示剂:称取 0.5 g 酚酞,溶于 100 mL 无水乙醇中。

r) 乙酸溶液: $c(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)=0.5 \text{ mol/L}$ 。

吸取 3 mL 乙酸,用水稀释至 100 mL。

s) 磷酸盐缓冲溶液:pH 值为 6.8。

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾和 35.5 g 无水磷酸氢二钠溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀,于冰箱中保存。

t) 氯胺 T 溶液: $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=10 \text{ g/L}$ 。

称取 0.5 g 氯胺 T 溶于水中,稀释至 50 mL,摇匀,现配现用。

u) 盐酸溶液:1+3。

取 25 mL 浓盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$),用水稀释至 100 mL。

v) 吡啶-巴比妥酸溶液:称取 0.18 g 巴比妥酸,加入 3 mL 吡啶及 10 mL(1+3)盐酸溶液[17.3 u)],待溶解后,用水稀释至 100 mL,摇匀,贮存在棕色瓶中,于冰箱中可稳定一周。

17.4 仪器和设备

500 mL 全玻璃蒸馏装置及 300 W 电炉、可见光分光光度计、电热恒温水浴锅。

17.5 样品采集和处理

采集水样后,应立即加氢氧化钠固定,每升水样宜加入 0.5 g 固体氢氧化钠。若水样酸性强可适量多加,使水样的 pH 值大于 12,并将样品贮于聚乙烯瓶中。

采集的样品应即时进行测定。否则,应将样品存放在冷暗处,并在采样后 24 h 内进行测定。

17.6 分析步骤

17.6.1 总氰化氢释放和吸收

总氰化氢释放和吸收的步骤如下:

- a) 量取 200 mL 实验样品(若氰化物含量较高,可酌量少取,加水稀释至 200 mL),移入 500 mL 蒸馏瓶中,加数粒玻璃珠。
- b) 在用于接收的 100 mL 容量瓶中加入 20 mL 氢氧化钠溶液[17.3 i)]作为吸收液。
- c) 馏出液导管上端连接冷凝管的出口,下端插入接收瓶的吸收液中,检查连接部位,使其严密。
- d) 将 10 mL 乙二胺四乙酸二钠盐溶液[17.3 g)]加入蒸馏瓶内,迅速加入 10 mL 磷酸[17.3 f)],立即盖好瓶塞,摇匀。打开冷凝水,接上电炉,以 2 mL/min~4 mL/min 馏出液速度进行加热蒸馏。
- e) 接收瓶内溶液近 100 mL 时停止蒸馏,用少量水洗馏出液导管,取下接收瓶,用水稀释至标线。此碱性馏出液(A)供测定总氰化物用。

17.6.2 测定

样品测定的步骤如下:

- a) 分别准确量取 10 mL 馏出液(A),若氰化物含量高时可适量少取,用氢氧化钠溶液[17.3 h)]稀释至 10 mL 和 10 mL 空白试验馏出液(B)于 25 mL 具塞比色管中,向管中分别加入 1 滴酚酞指示剂[17.3 q)],用乙酸溶液[17.3 r)]调至红色刚好消失。
- b) 向管中分别加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液[17.3 s)],摇匀。迅速加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液[17.3 t)]立即盖塞摇匀。放置 3 min~5 min。
- c) 再向各标准管中加入 5 mL 吡啶-巴比妥酸溶液[17.3 v)],加水至 25 mL 刻度,充分混匀。
- d) 将上述比色管置于 40 °C 水浴锅中加热 30 min,取出冷却至室温。于 585 nm 波长处,用 10 mm 比色皿以试验用水作参比,测定其吸光度。

17.6.3 校准曲线绘制

取 8 支 25 mL 具塞比色管,分别量取 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL 氰化钾标准溶液[17.3 n)],各加氢氧化钠溶液[17.3 h)]至 10 mL,然后按 17.6.2 步骤,测定各浓度标准溶液的吸光度。以吸光度值为纵坐标,对应的氰化物浓度为横坐标,绘制校准曲线。

17.6.4 空白试验

用实验用水代替样品,按步骤 17.6.2 操作,进行空白试验,测定其吸光度。

17.7 结果计算

样品中总氰化物的浓度应按式(19)计算:

$$\rho = \frac{(m_a - m_b) \times V_1}{V \times V_2} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- ρ ——总氰化物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m_a ——样品中总氰化物的含量,单位为微克(μg);
- m_b ——空白试验中总氰化物的含量,单位为微克(μg);
- V ——蒸馏时所取样品的体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——样品馏出液(A)的定容体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——显色时所取馏出液(A)的体积,单位为毫升(mL)。

17.8 精密度和准确度

3 家实验室分别对 0.44 mg/L、2.20 mg/L、4.40 mg/L 三种不同浓度的总氰化物标准样品进行了

18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(1.04 \pm 3.71)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行加标测定,回收率置信范围为 $(96.3 \pm 8.7)\%$ 。

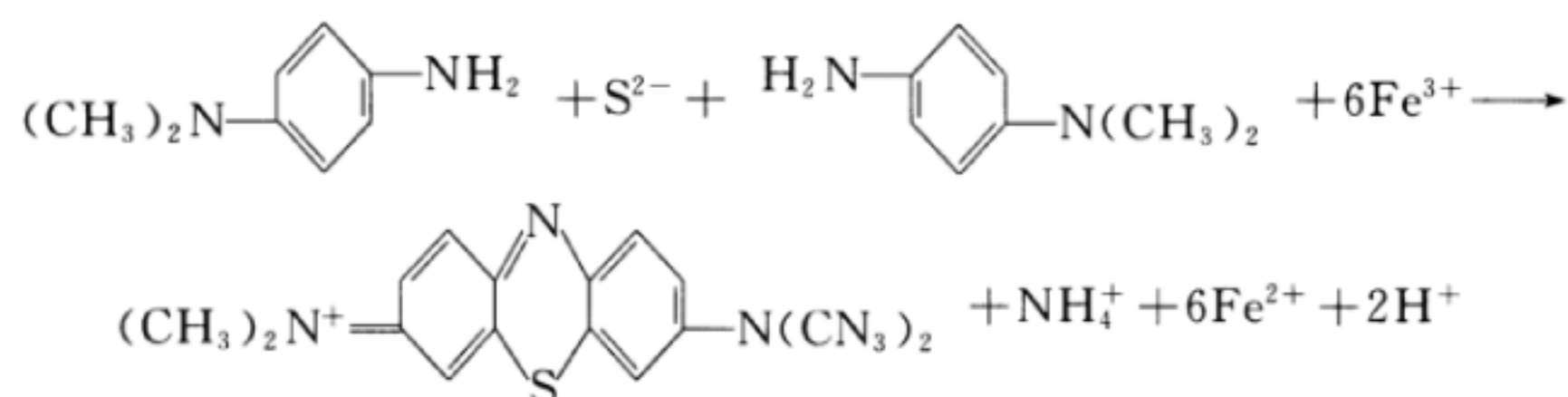
18 硫化物的测定

18.1 对氨基 N,N 二甲基苯胺分光光度法

18.1.1 方法和原理

18.1.1.1 方法:采用分光光度法测定城镇污水中的硫化物,测定范围为 $0.05 \text{ mg/L} \sim 0.8 \text{ mg/L}$ (以硫离子计)。

18.1.1.2 原理:在铁离子存在下,对氨基 N,N 二甲基苯胺与硫离子反应生成亚甲基兰,反应式如下:



18.1.2 干扰和消除

还原性物质及色度、浊度等均干扰测定。大部分样品,通过在酸性条件下蒸馏分离出硫化氢,即能消除干扰。有些干扰物的沸点低,可随蒸馏进入吸收液,干扰显色,应重新取样,加入 1 mL 醋酸锌溶液,摇匀,过滤,热水洗涤,以净化硫化锌。然后将滤纸与沉淀一并放入蒸馏瓶,加 50 mL 蒸馏底液(也可用放置过夜的 3% 水合肼溶液代替)进行蒸馏。

18.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- 锌粒;
- 醋酸锌溶液: $\rho(\text{ZnAc})=300 \text{ g/L}$ 。
称取 30 g 醋酸锌溶于 100 mL 水。
- 氨水溶液:1+1。
取 50 mL 氨水 $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.90 \text{ g/mL}$,用水稀释至 100 mL 。
- 盐酸溶液:1+1。
取 50 mL 浓盐酸 $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$,用水稀释至 100 mL 。
- 硫酸溶液:1+1。
将 50 mL 浓硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$ 缓缓加入水中,稀释至 100 mL 。
- 对氨基 N,N 二甲基苯胺硫酸盐溶液:称取 2 g 对氨基 N,N 二甲基苯胺硫酸盐溶于 100 mL 硫酸溶液[18.1.3 e)]。
- 硫酸高铁铵溶液: $\rho[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=90 \text{ g/L}$ 。
称取 9 g 硫酸高铁铵溶于水中,稀释至 100 mL ,摇匀。
- 碘酸钾标准溶液: $c(1/6\text{KIO}_3)=0.0150 \text{ mol/L}$ 。
称取经 180°C 干燥的碘酸钾 $(0.5351 \pm 0.0005) \text{ g}$ 溶于水中,加 6 g 碘化钾及 0.5 g 氢氧化钠,溶解后用水稀释至 1000 mL ,摇匀。
- 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0150 \text{ mol/L}$ 。

——配制:将 3.7 g 硫代硫酸钠溶解于新煮沸并冷却的水,加 0.4 g 氢氧化钠并稀释至 1000 mL,摇匀,贮于棕色玻璃瓶中,放置一星期后进行标定;

——标定:吸取 20 mL 碘酸钾标准溶液[18.1.3 h)]于 150 mL 锥形瓶,加水约 80 mL,加 0.5 mL 硫酸溶液[18.1.3 e)],放暗处 5 min,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉指示剂[18.1.3 m)]继续滴至蓝色刚好消失。硫代硫酸钠溶液浓度应按式(20)计算:

$$c = \frac{20.00 \times 0.0150}{V} \dots\dots\dots(20)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积,单位为毫升(mL);

20.00 ——碘酸钾标准溶液体积,单位为毫升(mL);

0.0150 ——碘酸钾标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

j) 碘溶液: $c(1/2I_2)=0.02$ mol/L。

称取 2.538 g 碘溶于水中,加入 8 g 碘化钾,溶解后用水稀释至 1000 mL,摇匀,贮存于棕色瓶中,保存在暗处。

k) 硫储备溶液:

——配制:取一小块硫化钠用滤纸吸干、压碎,称取 0.22 g~0.28 g 溶于水,并稀释至 1000 mL,加 2 mL 醋酸锌溶液[18.1.3 b)],充分摇匀,贮于棕色瓶,然后进行标定;

——标定:将待标定的硫溶液充分摇匀后立即用 50 mL 比色管取出 50 mL,加 10 mL 碘溶液[18.1.3 j)],0.5 mL 硫酸溶液[18.1.3 e)],摇匀,全部移至 150 mL 锥形瓶,用硫代硫酸钠标准溶液[18.1.3 i)]按[18.1.3 i)]的标定方法滴定。另外,取 10 mL 碘溶液[18.1.3 j)]用同样方法进行空白试验。三份平行最大与最小不得大于 0.1 mL,取平均值。硫溶液浓度应按式(21)计算:

$$\rho = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times 16.03}{50.0} \dots\dots\dots(21)$$

式中:

ρ ——硫溶液浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——滴定硫溶液的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

16.03 ——硫原子的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

l) 硫标准溶液:取一定体积已标定的硫储备溶液[18.1.3 k)],用水准确稀释至 50 mL,配成 $\rho(S^{2-})=20.00$ mg/L。

m) 淀粉指示剂:称取 1 g 淀粉,先用冷水调成糊状后加 100 mL 水,煮沸,冷却后低温保存。

n) 酚酞指示剂:称取 0.5 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇中。

o) 甲基橙指示剂:称取 0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 水中。

p) 蒸馏底液:取不含溶解氧的生活污水,每升加 1 g 醋酸锌溶解后,放置过夜,取上清液过滤。

注:由于工业废水可能含 Hg、Cu 等重金属离子,所以选取生活污水。

18.1.4 仪器和设备

分光光度计、300 W 电炉、10 mL~15 mL 分液漏斗及 250 mL 全玻璃蒸馏器。蒸馏装置示意图见图 3。

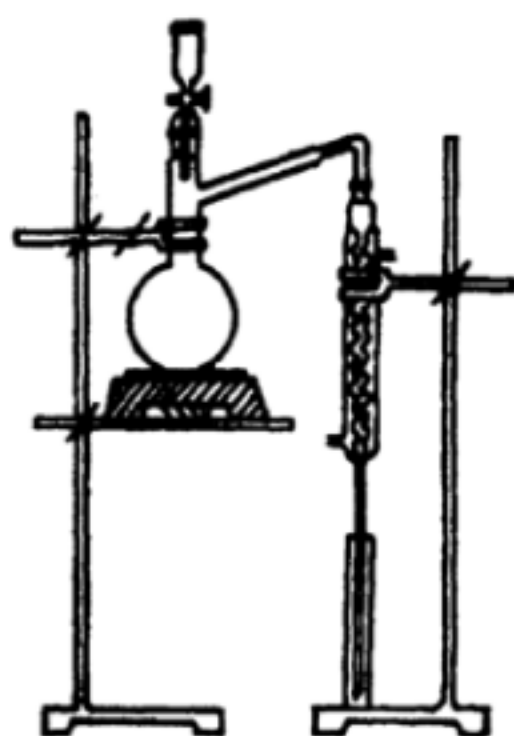


图3 蒸馏装置示意图

18.1.5 样品采集和处理

18.1.5.1 样品采集和保存

采样时将 pH 值小于 8 的样品用氢氧化钠调至 pH 值大于 8 后保存。

18.1.5.2 样品预处理

样品预处理步骤如下：

- 取 50 mL 实验样品放入 250 mL 蒸馏瓶，加 2 颗~3 颗锌粒[18.1.3 a)]及 2 滴甲基橙指示剂[18.1.3 o)]。如果不能及时蒸馏，加 1 mL 醋酸锌溶液[18.1.3 b)]；
- 于 50 mL 比色管中加醋酸锌溶液[18.1.3 b)]及氨水溶液[18.1.3 c)]各 0.5 mL，2 滴酚酞指示剂[18.1.3 n)]及约 10 mL 水，供吸收馏出液用；
- 将蒸馏瓶置于电炉上，接好冷凝管及分液漏斗，将冷凝管上的导液管插入吸收液中。检查各接口，在严密不漏气的情况下，通过分液漏斗加入盐酸溶液[18.1.3 d)]至甲基橙呈桔红色后过量 10 mL，加热蒸馏，待收集馏出液约 40 mL 时，停止蒸馏，待测。

18.1.6 分析步骤

18.1.6.1 测定

在经过预处理后得到的馏出液中加入 1 mL 对氨基 N,N 二甲基苯胺硫酸盐溶液[18.1.3 f)]后立即加入 1 mL 硫酸高铁铵溶液[18.1.3 g)]，用水稀释至 50 mL，摇匀放置 15 min 后，然后用 10 mm 比色皿，以水为参比，在波长 670 nm 处测定其吸光度。

18.1.6.2 校准曲线绘制

取 7 只 250 mL 蒸馏瓶，分别量取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、3.00 mL、5.00 mL、8.00 mL 硫标准溶液[18.1.3 l)]，然后加入 50 mL 蒸馏底液[18.1.3 p)]，按 18.1.5.2 步骤进行预处理，将馏出液定容至 100 mL，充分摇匀。

各量取 25 mL 馏出液于 7 支 50 mL 比色管中，其对应的硫标准溶液浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、0.80 mg/L，按 18.1.6.1 步骤测定硫标准溶液吸光度。以测得各点的吸光度值减去零浓度吸光度值为纵坐标，对应的硫化物标准溶液浓度为横坐标，绘制校准曲线。

注：由于硫离子极易氧化，本方法用除去硫离子的生活污水代替蒸馏水做蒸馏底液制作工作曲线。

18.1.6.3 空白试验

用 50 mL 水按 18.1.5.2 及 18.1.6.1 步骤进行测定,测定其吸光度。

18.1.7 结果计算

样品中硫化物的吸光度应按式(22)计算:

$$A_r = A_s - A_b \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

A_r —— 硫离子的吸光度;

A_s —— 样品的吸光度;

A_b —— 空白试验的吸光度。

硫离子的浓度值由 A_r 值从工作曲线上确定,以 mg/L 表示。

18.1.8 精密度和准确度

5 家实验室测定 0.3 mg/L 硫离子标准溶液,测定 60 次,实验室内相对标准偏差为 10.71%,实验室间总相对标准偏差为 10.72%,平均回收率为 93.4%。

5 家实验室以生活污水加标 0.5 mg/L 硫离子测定 60 次,实验室内相对标准偏差为 8.50%,实验室间相对标准偏差为 14.40%,平均回收率为 88.8%。

18.2 容量法

18.2.1 方法和原理

18.2.1.1 方法:用容量法测定城镇污水中的硫化物,测定范围为 1 mg/L~200 mg/L(以硫离子计)。

18.2.1.2 原理:硫离子与碘在酸性溶液中发生氧化还原反应而被氧化成单体硫。过量的碘用硫代硫酸钠标准溶液回滴,滴定空白与滴定样品的硫代硫酸钠标准溶液之差即为硫离子的含量。

18.2.2 干扰和消除

凡是能被碘氧化的还原性物质及有色物质对本方法的测定均有干扰。污水(尤其是工业废水)中低沸点的还原性物质能随蒸馏进入吸收液,应将馏出液过滤,用热水洗涤,以得到纯净的硫化锌沉淀。

18.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 碘酸钾标准溶液: $c(1/6KIO_3)=0.1000 \text{ mol/L}$ 。
称取 $(1.7835 \pm 0.0005) \text{ g}$ 经 180 °C 干燥的碘酸钾溶于水中,加 25 g 碘化钾及 0.5 g 氢氧化钠,溶解后用水稀释至 500 mL,摇匀。
- b) 碘溶液: $c(1/2I_2)=0.1 \text{ mol/L}$ 。
称取 40 g 碘化钾溶于水中,加 12.7 g 碘,溶解后用水稀释至 1000 mL,摇匀。
- c) 硫代硫酸钠标准溶液: $c(Na_2S_2O_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。
称取 25 g 硫代硫酸钠按 18.1.3 i) 步骤配制和标定。

18.2.4 仪器和设备

应符合 18.1.4 的规定。

18.2.5 样品采集和处理

18.2.5.1 样品采集和保存

应符合 18.1.5.1 的规定。

18.2.5.2 样品预处理

取 100 mL 实验样品按 18.1.5.2 方法进行预处理,但蒸馏时用 100 mL 比色管中加醋酸锌溶液[18.1.3 b)]及氨水溶液[18.1.3 c)]各 1 mL,加水约 20 mL,供吸收馏出液用。将馏出液过滤,弃去滤液,沉淀用热水洗涤数次,将滤纸连同沉淀放回原 100 mL 比色管中待测。

18.2.6 分析步骤

18.2.6.1 测定

取 50 mL 水,10 mL 碘溶液[18.2.3 b)]及 0.5 mL 硫酸溶液[18.1.3 e)]于 100 mL 比色管中,用玻璃棒搅动滤纸,使反应完全。然后将溶液连同滤纸全部移入 150 mL 锥形瓶,用硫代硫酸钠标准溶液[18.2.3 c)]滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉指示剂[18.1.3 m)],继续滴定至蓝色刚好消失,记录滴定量。

18.2.6.2 空白试验

用 100 mL 水按 18.2.5.2 及 18.2.6.1 进行测定。

18.2.7 结果计算

样品中硫的浓度应按式(23)计算:

$$\rho = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times 16.03 \times 1000}{V} \dots\dots\dots(23)$$

式中:

- ρ ——硫的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_0 ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——滴定水样的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V ——样品体积,单位为毫升(mL);
- 16.03 ——硫原子的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

19 硫酸盐的测定

19.1 重量法

19.1.1 方法和原理

19.1.1.1 方法:采用重量法测定城镇污水中硫酸盐,测定浓度范围为 5 mg/L~1000 mg/L(以 SO_4^{2-} 计)。

19.1.1.2 原理:样品中硫酸根(SO_4^{2-})与钡离子(Ba^{2+})反应生成硫酸钡(BaSO_4)沉淀,以硫酸钡的重量计算出硫酸根的重量。

19.1.2 干扰和消除

凡是酸不溶解物均干扰测定,在用氯化钡进行沉淀之前,应将样品用盐酸酸化并过滤,可去除干扰。

19.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 盐酸溶液:1+1。
取 50 mL 浓盐酸 $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$,用水稀释至 100 mL。
- b) 盐酸溶液: $w(\text{HCl})=1\%$ 。
取 1 mL 浓盐酸 $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$,用水稀释至 100 mL。
- c) 氯化钡溶液: $\rho(\text{BaCl}_2)=50 \text{ g/L}$ 。
称取 5 g 氯化钡溶于水中,稀释至 100 mL,摇匀。
- d) 硝酸银溶液: $\rho(\text{AgNO}_3)=10 \text{ g/L}$ 。
称取 1 g 硝酸银溶于水中,稀释至 100 mL,摇匀,贮存于棕色瓶中。

19.1.4 仪器和设备

箱式电阻炉、电热板、分析天平及一般实验用品。

19.1.5 样品采集和处理

19.1.5.1 样品采集和保存

为防止样品中微生物分解硫酸根,采样后应在 2 d 内进行分析。

19.1.5.2 样品预处理

取 200 mL 实验样品放入 400 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸溶液[19.1.3 a)],盖上表面皿,置电热板加热至沸腾,稍冷,用定性滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及滤纸 4 次~5 次,弃去沉淀,滤液待测定。

注:若硫酸根大于 1000 mg/L 时,相应减少取样量。

19.1.6 分析步骤

具体测定步骤如下:

- a) 将经过预处理后得到的滤液置电热板加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$,趁热用玻璃棒边搅动边滴加 10 mL 氯化钡溶液[19.1.3 c)],然后使溶液控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 左右,冷却后用慢速定量滤纸过滤,或陈化过夜后用慢速定量滤纸过滤;
- b) 用盐酸溶液[19.1.3 b)]洗涤烧杯及滤纸 2 次~3 次,用热水将沉淀全部洗入漏斗,继续用热水洗涤至无氯离子为止(用 1%硝酸银溶液[19.1.3 d)]检验);
- c) 将滤纸包裹好沉淀,放入经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧并已恒重的瓷坩埚中,低温烘干后在电炉上灰化,然后放入箱式电阻炉内,坩埚盖与坩埚口留有缝隙,于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 30 min,取出,稍冷后,盖好盖子,放入干燥器中冷却至室温(约 30 min),称至恒重。

19.1.7 结果计算

样品中硫酸盐含量应按式(24)计算:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.4116 \times 1000 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (24)$$

式中:

- ρ ——硫酸盐含量,单位为毫克每升(mg/L);
 m_2 ——坩埚加硫酸钡质量,单位为克(g);

- m_1 ——坩埚质量,单位为克(g);
 V ——样品体积,单位为毫升(mL);
 0.4116 ——硫酸根与硫酸钡的摩尔质量比。

19.1.8 精密度和准确度

3家实验室分别对 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 三种不同浓度的硫酸盐标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-2.59 \pm 8.26)\%$ 。

3家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(96.7 \pm 1.3)\%$ 。

19.2 铬酸钡容量法

19.2.1 方法和原理

19.2.1.1 方法:采用铬酸钡容量法测定城镇污水中硫酸盐,最低检出浓度为 20 mg/L。

注:硫酸盐浓度较低时,可适当增加取样量或取滤液用铬酸钡光度法进行测定。

19.2.1.2 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。滤液中加入碘化钾与盐酸,通过氧化还原反应后释放出等量的碘,然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定,计算出硫酸盐的量。

19.2.2 干扰和消除

水样中的碳酸根会与钡离子形成沉淀。在加入铬酸钡之前,应将样品酸化并加热,可去除水样中碳酸盐的干扰。

19.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 铬酸钡悬浮液:称取 19.44 g 铬酸钾与 24.44 g 氯化钡,分别溶于 1 L 蒸馏水中,加热至沸腾。将两溶液一同倾入 3 L 烧杯内,此时生成黄色铬酸钡沉淀,沉淀下降后,倾出上层清液,然后每次用约 1 L 蒸馏水洗涤沉淀,共洗涤 5 次左右,最后加蒸馏水至 1 L,使成悬浮液。每次使用前混匀,每 5 mL 铬酸钡悬浮液约可沉淀 48 g 硫酸根离子。
- b) 淀粉溶液:称取 1 g 淀粉,先用冷水调成糊状后加 100 mL 水,煮沸,冷却后低温保存。
- c) 氨水:1+1。
量取 50 mL 浓氨水,用水稀释至 100 mL。
- d) 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=2.5 \text{ mol/L}$ 。
量取 208 mL 浓盐酸,用水稀释至 1000 mL。
- e) 碘化钾溶液: $\rho(\text{KI})=100 \text{ g/L}$ 。
称取 10 g 碘化钾溶于水中,稀释至 100 mL,摇匀,保存在棕色瓶中,现配现用。
- f) 硫酸溶液:1+5。
量取 20 mL 浓硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$,缓缓加入水中,冷却后稀释至 120 mL。
- g) 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0500 \text{ mol/L}$ 。
称取 2.452 g 预先在 180 °C 干燥过的重铬酸钾溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀。
- h) 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0500 \text{ mol/L}$ 。
——配制:称取硫代硫酸钠 12.8 g 溶于 1000 mL 新煮沸并冷却的水中,使用前标定;
——标定:在具塞的碘量瓶中加入 1 g 碘化钾及 50 mL 水,用移液管加入 20 mL 重铬酸钾标

准溶液[19.2.3 g)]及 5 mL 硫酸溶液[19.2.3 f)]静置 5 min 后,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液[19.2.3 b)],继续滴定至蓝色刚褪去为止,记录用量。硫代硫酸钠的浓度应按式(25)计算。

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (25)$$

式中:

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——重铬酸钾基准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——取用重铬酸钾基准溶液体积,单位为毫升(mL)。

19.2.4 仪器和设备

250 mL 的锥形瓶、25 mL 的酸式滴定管、250 mL 的碘量瓶、加热及过滤装置。

19.2.5 样品采集和处理

19.2.5.1 样品采集和保存

为防止样品中微生物分解硫酸根,采样后应在 2 d 内进行分析。

19.2.5.2 样品预处理

样品预处理步骤如下:

- a) 量取适量实验样品(不足 100 mL 时,用水补足)置于 250 mL 锥形瓶中,样品中加入 5 mL 重铬酸钾标准溶液[19.2.3 g)]和 1 mL 盐酸溶液[19.2.3 d)],加热煮沸 5 min;
- b) 取下后加入 5 mL 铬酸钡悬浮液[19.2.3 a)],再煮沸 5 min 左右,取下锥形瓶;
- c) 稍冷后,逐滴加入氨水[19.2.3 c)]至呈柠檬黄色,再多加 2 滴;
- d) 待溶液冷却后,将瓶中液体倾入 250 mL 容量瓶,用蒸馏水稀释至标线,用定性滤纸过滤,滤液应透明。

19.2.6 分析步骤

19.2.6.1 测定

吸取 100 mL 经预处理后得到的滤液于 250 mL 具玻璃塞的锥形瓶内,加入 10 mL 碘化钾溶液[19.2.3 e)]及 5 mL 盐酸溶液[19.2.3 d)],加盖并振荡之。将瓶放在暗处,静置 20 min,然后取出碘量瓶,用硫代硫酸钠标准溶液[19.2.3 h)]滴定至淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液[19.2.3 b)],继续滴定至蓝色刚好褪去为止,记录用量。

19.2.6.2 空白试验

取 100 mL 蒸馏水作空白测定,按 19.2.5.2 及 19.2.6.1 进行测定。

19.2.7 结果计算

样品中硫酸盐浓度应按式(26)计算:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{(V_2 - V_1) \times 0.0500 \times 96 \times 250 \times 1000 \times 1000}{3000 \times 100 \times V_3} \\ &= 4002.5 (V_2 - V_1) / V_3 \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

式中:

ρ ——硫酸盐浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——滴定空白样品所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定样品所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——样品体积,单位为毫升(mL)。

19.2.8 精密度和准确度

3家实验室分别对50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L三种不同浓度的硫酸盐标准样品进行了18次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.47 \pm 6.38)\%$ 。

3家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(95.1 \pm 5.9)\%$ 。

19.3 离子色谱法

19.3.1 方法和原理

19.3.1.1 方法:采用离子色谱法测定城镇污水中硫酸盐,硫酸盐的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

19.3.1.2 原理:当淋洗液携带样品进入分离柱后,样品离子便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换位置。经过多次竞争达到交换平衡。由于不同离子对树脂固定相的亲合力不同,通过淋洗液的不间断淋洗,各种离子便先后从色谱柱上被洗脱下来,实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值,即可经检测器检测各种离子,得到被检测离子的色谱峰。根据保留时间定性,根据峰面积或峰高定量。

19.3.2 干扰和消除

任何与待测离子的保留时间相同的物质均干扰测定,可通过选择适当的分离柱和淋洗液来避免干扰。保留时间相近的离子浓度相差太大时会产生干扰而不能定量,可通过适当的稀释或加入标准物质的方法来避免干扰。

样品中的悬浮固体和有机物等均会影响仪器的正常运行,所以要对每个样品和试剂分别用0.45 μm 微孔滤膜过滤;样品还需再经固相萃取小柱,去除其中的悬浮固体和大部分有机物后再进行测定。

19.3.3 试剂和材料

实验用水均应二次蒸馏后再经0.45 μm 微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于15 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。所用试剂均应为优级纯或色谱纯。本方法所需试剂和材料如下:

a) 淋洗储备液:0.18 mol/L 碳酸钠+0.17 mol/L 碳酸氢钠溶液。

分别称取19.1 g 碳酸钠和14.3 g 碳酸氢钠(均需在105 $^{\circ}\text{C}$ 烘2 h,干燥器中冷却至室温)溶于水中,用去离子水稀释至1000 mL,摇匀,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6个月有效。

b) 淋洗使用液:0.0018 mol/L 碳酸钠+0.0017 mol/L 碳酸氢钠溶液。

取10 mL 淋洗储备液[19.3.3 a)],用去离子水稀释至1000 mL,摇匀。

c) 再生液:0.0125 mol/L 硫酸溶液。

吸取0.7 mL 浓硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$,缓缓加入水中,冷却后稀释至1000 mL。

d) 邻苯二甲酸氢钾淋洗液:pH值为6.5。

称取0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘2 h)溶于水中,用超纯水稀释至1000 mL,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节pH值至6.5,然后用0.45 μm 微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

e) 硫酸盐标准储备液: $\rho(\text{SO}_4^{2-})=1000\text{ mg/L}$ 。

称取 0.1479 g 硫酸钠(于 105 °C 烘 2 h)溶于水中,用超纯水稀释至 100 mL,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6 个月有效。

19.3.4 仪器和设备

离子色谱仪(具有分离柱和抑制柱)、电化学检测器、进样器、化学工作站和打印机或积分仪、淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)、超声波振荡器和真空抽滤器。

19.3.5 样品采集和处理

19.3.5.1 样品采集和保存

样品经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,再经固相萃取小柱处理,收集于清洁的玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶中。样品采集后不宜加保护剂,于 4 °C 存放。样品稳定 28 d。

19.3.5.2 样品预处理

样品测定前应经 0.45 μm 微孔滤膜过滤、再经固相萃取小柱处理。如需测定保留时间较小的离子应在样品中加入淋洗液。

19.3.6 分析步骤

19.3.6.1 仪器参数设置

色谱仪参数设置为:以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液,淋洗液流速 1.8 mL/min,再生液流速 5 mL/min 样品通过定量管进样,进样量 25 μL ;以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液,淋洗液流速 1.2 mL/min,样品通过定量管进样,进样量 100 μL 。仪器操作应按制造商提供的操作手册进行。

19.3.6.2 测定

将样品经适当稀释(或浓缩)后,在给定的色谱条件下,按仪器操作进行分析测定。

19.3.6.3 校准曲线绘制

根据被测样品大致的浓度范围,使用硫酸盐标准储备液[19.3.3 e)]配制 6 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。按 19.3.6.2 步骤对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标,绘制校准曲线。

19.3.7 结果计算

按离子的出峰保留时间进行定性,根据峰面积或峰高进行定量,样品中硫酸盐的浓度以 mg/L 表示。

19.3.8 精密度和准确度

3 家实验室分别对 2.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 三种不同浓度的硫酸盐标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(2.50\pm 7.82)\%$ 。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(103.6\pm 3.7)\%$ 。

19.3.9 注意事项

19.3.9.1 对含有不溶性大颗粒物的样品可用物理吸附、过滤的方法使大颗粒物滞留于滤纸上而被

除去。

19.3.9.2 对含有溶解性有机物和其他离子的样品可利用特种树脂的吸附交换特性,对其进行处理。常用树脂及其性能和使用方法如下:

- a) YXA05 型吸附树脂(40 目~100 目):可用来去除样品中的溶解性有机物的干扰。使用前应将树脂无水乙醇浸泡 48 h,以纯水洗至无氯离子,滤净水备用。
- b) YZX8 型交换树脂(100 目~150 目):可用于去除样品中的重金属等阳离子的干扰。使用前的处理方法应符合 YXA05 型树脂的规定。如样品中重金属离子含量较低,可采用 1 g 树脂/柱。
- c) YZX8-Ag⁺ 树脂:可用于测定低含量的氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐时氯化物干扰的排除。使用前应用 1000 mL 0.1% 的硝酸银溶液缓慢淋洗 70 g YZX8 型树脂,后以纯水洗至无硝酸根后,滤净水备用。

19.3.9.3 前处理柱包括以下 2 种:

- a) I 型柱:用于测定阴离子的前处理,2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂;
- b) II 型柱:用于测定高氯离子含量样品中低含量阴离子的前处理,5 g YZX8-Ag⁺ 树脂+2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

19.3.9.4 样品的预处理方法包括:

- a) 一般处理:样品经过滤纸过滤、I 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析;
- b) 对硫酸盐含量高的样品的预处理:向样品中滴加氯化钡饱和溶液,充分振摇,使大部分硫酸根离子生成硫酸钡而沉淀下来后,经过滤纸过滤、I 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析;
- c) 对氯化物含量高的样品的预处理:样品经过滤纸过滤、I 型柱吸附、II 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

20 氟化物的测定

20.1 离子选择电极法(标准添加法)

20.1.1 方法和原理

20.1.1.1 方法:采用离子选择电极法测定城镇污水中氟化物,最低检测限为 0.05 mg/L(以 F⁻ 计)。

20.1.1.2 原理:以氟化镧电极为指示电极,饱和甘汞电极(或氯化银电极)为参比电极,当样品中总离子强度为定值且足够时,电池的电动势随被测样品中氟离子活度变化而改变。利用电动势与离子活度负对数值的线性关系计算得出样品中氟离子浓度。

20.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、去离子水或无氟蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 盐酸: $w(\text{HCl})=1\%$ 。
取 15 mL 浓盐酸 $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$,用水稀释至 100 mL。
- b) 总离子强度调节缓冲溶液:0.2 mol/L 柠檬酸钠+1.0 mol/L 硝酸钠。
称 58.8 g 二水柠檬酸钠和 85.0 g 硝酸钠溶于水中,稀释至 1000 mL,用盐酸[20.1.2 a)]调节 pH 值至 5~6。
- c) 氟化物标准溶液: $\rho(\text{F}^-)=100 \text{ mg/L}$ 。
称取 105 °C~110 °C 干燥 2 h 氟化钠(0.2210 ± 0.0002)g 溶于水中,稀释至 1000 mL,摇匀,贮于聚乙烯瓶中。

d) 氟化物标准溶液: $\rho(\text{F}^-) = 10 \text{ mg/L}$ 。

吸取 10 mL 氟化物标准溶液[20.1.2 c)], 用水稀释至 100 mL, 摇匀, 贮于聚乙烯瓶中。

e) 乙酸钠溶液: $\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}) = 150 \text{ g/L}$ 。

称取 15 g 乙酸钠溶于水中, 并稀释至 100 mL。

20.1.3 仪器和设备

氟离子选择电极、饱和甘汞电极或氯化银电极、离子活度计或毫伏计(精确到 0.1 mV)、聚乙烯杯(100 mL、150 mL)、磁力搅拌器。

20.1.4 样品采集和处理

样品应采用聚乙烯瓶采集和贮存。如氟化物含量不高, pH 值在 7 以上, 也可用硬质玻璃瓶存放。

20.1.5 分析步骤

在测定前应使样品及标准溶液均达到室温(温差不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$)。测定步骤如下:

a) 吸取适量实验样品移入 50 mL 容量瓶中, 用盐酸[20.1.2 a)]或乙酸钠[20.1.2 e)]调节至近中性(用 pH 试纸), 加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液[20.1.2 b)], 用水稀释至标线, 摇匀后倒入聚乙烯杯中, 放入搅拌棒, 插入电极, 在搅拌的情况下, 待电位稳定后, 读取电位值 E_1 。

b) 在测定了电位值 E_1 的溶液中, 添加一定量的氟化物标准溶液[20.1.2 c)]或[20.1.2 d)], 在不断搅拌下读取平衡电位值 E_2 。 E_2 和 E_1 差值宜为 30 mV~40 mV。

注: 在每一次测量之前, 都要用水充分冲洗电极, 并用滤纸吸干。

20.1.6 结果计算

样品中氟化物的浓度(以 F^- 计)应按式(27)计算:

$$\rho_X = \frac{\rho_S \left(\frac{V_S}{V_X + V_S} \right)}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \left(\frac{V_X}{V_X + V_S} \right)} \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

ρ_X ——待测样品中氟化物的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

ρ_S ——加入标准溶液的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V_S ——加入标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_X ——样品体积, 单位为毫升(mL);

E_1 ——测得样品的电位值, 单位为毫伏(mV);

E_2 ——样品加入标准溶液后测得的电位值, 单位为毫伏(mV);

S ——测定温度下的电极斜率。

20.2 离子选择电极法(标准系列法)

20.2.1 方法和原理

应符合 20.1.1 的规定。

20.2.2 试剂和材料

应符合 20.1.2 的规定。

20.2.3 仪器和设备

应符合 20.1.3 的规定。

20.2.4 样品采集和处理

应符合 20.1.4 的规定。

20.2.5 分析步骤

20.2.5.1 测定

取适量样品溶液移入聚乙烯杯中,放入搅拌子,将电极插入溶液,在搅拌情况下,待电位计稳定后,读取电位值。

20.2.5.2 校准曲线绘制

分别吸取 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、20 mL 氟化物标准溶液[20.1.2 d)]放入 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液[20.1.2 b)],用水稀释至刻度并摇匀,各点所对应的浓度分别为 0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L。按 20.2.5.1 步骤对各浓度的氟化物标准溶液进行测定,以浓度由低到高的顺序,读取电位值 $E(\text{mV})$ 。以 $\lg C_{F^-}(\text{mg/L})$ 为横坐标, $E(\text{mV})$ 为纵坐标,绘制校准曲线。

20.2.5.3 空白试验

以蒸馏水代替样品溶液,按 20.2.5.1 步骤进行测定。

20.2.6 结果计算

样品中氟化物的浓度(以 F^- 计)应按式(28)计算:

$$\rho = 10^Q \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中:

ρ ——被测样品中氟化物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

Q ——校准曲线上对应的 $\lg C_{F^-}$ 的值。

20.2.7 精密度和准确度

3 家实验室分别对 0.500 mg/L、5.00 mg/L、50.0 mg/L 三种不同浓度的氟化物标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.77 \pm 2.40)\%$ 。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(98.5 \pm 5.2)\%$ 。

20.2.8 注意事项

20.2.8.1 电极用后应用蒸馏水充分冲洗干净,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。如果短期时间不再使用,应洗净,吸去水分,套上保护电极敏感部位的保护帽。电极使用前也应洗净,并吸去水分。

20.2.8.2 不应用手指触摸电极的膜表面。如果电极的膜表面被有机物等沾污,应先清洗干净后才能使用。

20.2.8.3 当试液中氟化物含量低时,则应从测定值中扣除空白试验值。

20.2.8.4 当水样成分复杂,偏酸性(pH 值在 2 左右)或者偏碱性(pH 值在 11 左右),加入总离子强度调节缓冲溶液时,可不调节试液的 pH 值。

20.3 离子色谱法

20.3.1 方法和原理

20.3.1.1 方法:采用离子色谱法测定城镇污水中氟化物,氟化物的最低检出限和线性上限与所用仪器

性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

20.3.1.2 原理:应符合 19.3.1.2 的规定。

20.3.2 干扰和消除

应符合 19.3.2 的规定。

20.3.3 试剂和材料

实验用水均应二次蒸馏后再经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于 15 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。所用试剂均应为优级纯或色谱纯。本方法所需试剂和材料如下:

a) 淋洗储备液:0.18 mol/L 碳酸钠+0.17 mol/L 碳酸氢钠溶液。

分别称取 19.1 g 碳酸钠和 14.3 g 碳酸氢钠(均需在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h,干燥器中冷却至室温)溶于水中,用去离子水稀释至 1000 mL,摇匀,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6 个月有效。

b) 淋洗使用液:0.0018 mol/L 碳酸钠+0.0017 mol/L 碳酸氢钠溶液。

取 10 mL 淋洗储备液[20.3.3 a)],用去离子水稀释至 1000 mL,摇匀。

c) 再生液:0.0125 mol/L 硫酸溶液。

取 0.7 mL 浓硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$ 缓缓加入水中,冷却后稀释至 1000 mL。

d) 邻苯二甲酸氢钾淋洗液:pH 值为 6.5。

称取 0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h)溶于水中,用超纯水稀释至 1000 mL,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 pH 值至 6.5,然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中;

e) 氟离子标准储备液: $\rho(\text{F}^-)=1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.2210 g 氟化钠(于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h)溶于水,用超纯水稀释至 100 mL,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6 个月有效。

20.3.4 仪器和设备

离子色谱仪(具有分离柱和抑制柱)、电化学检测器、进样器、化学工作站和打印机或积分仪、淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)、超声波振荡器和真空抽滤器。

20.3.5 样品采集和处理

应符合 19.3.5 的规定。

20.3.6 分析步骤

20.3.6.1 仪器参数设置

应符合 19.3.6.1 的规定。

20.3.6.2 测定

将样品经适当稀释(或浓缩)后,在给定的色谱条件下,按仪器操作手册进行分析测定。

20.3.6.3 校准曲线绘制

根据被测样品大致的浓度范围,使用氟离子标准储备液[20.3.3 e)]配制 6 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。按 20.3.6.2 步骤对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标,绘制校准曲线。

20.3.7 结果计算

根据离子的出峰保留时间进行定性,根据峰面积或峰高进行定量,样品中氟化物的浓度以 mg/L 表示。

20.3.8 精密度和准确度

3 家实验室分别对 0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L 三种不同浓度的氟化物标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.82 \pm 6.61)\%$ 。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(105.1 \pm 3.8)\%$ 。

20.3.9 注意事项

应符合 19.3.9 的规定。

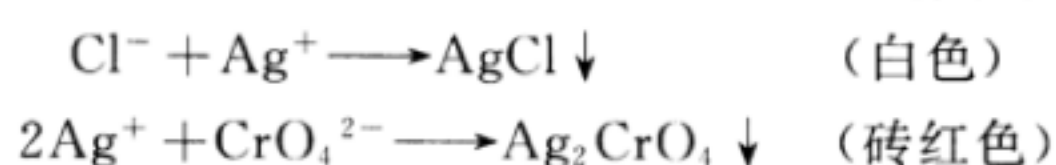
21 氯化物的测定

21.1 银量法

21.1.1 方法和原理

21.1.1.1 方法:采用银量法测定城镇污水中的氯化物,测定范围为 10 mg/L~500 mg/L。

21.1.1.2 原理:污水中的氯离子与硝酸银反应,生成难溶的氯化银白色沉淀。以硝酸银滴定法测定水中可溶性氯化物,可用铬酸钾作指示剂,因氯化银的溶解度比铬酸银小,所以可溶性氯化物被滴定完全后,稍过量的硝酸银与铬酸钾生成稳定的砖红色铬酸银沉淀,指示终点的到达。反应式如下:



21.1.2 干扰与消除

本法受溴离子、碘离子、氰离子、硫离子、亚硫酸根离子等离子的干扰,应预先除去。

21.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硫酸铝溶液: $\rho(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=150 \text{ g/L}$
称取 15 g 硫酸铝溶于 100 mL 水中。
- b) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=500 \text{ g/L}$
称取 50 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。
- c) 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$
取 4 mL 浓硫酸小心倒入 140 mL 水中。
- d) 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$
称取 4 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。
- e) 氯化钠标准溶液: $c(\text{NaCl})=0.0282 \text{ mol/L}$
称取 $(8.242 \pm 0.008)\text{g}$ 氯化钠(经 140 °C 干燥)溶于水,移入 500 mL 容量瓶稀释至标线,摇匀,此溶液 1 mL 含 10 mg 氯离子。临用时,取上述溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,此溶液 1 mL 含 1 mg 氯离子。

- f) 硝酸银标准溶液:取 4.79 g 硝酸银(110 ℃干燥 1 h~2 h)溶于水,移入 1000 mL 容量瓶,稀释至标线,摇匀,在棕色试剂瓶中保存。取氯化钠标准溶液[21.1.3 e)]10 mL 于 150 mL 锥形瓶内,加入 20 mL 水,同时取 30 mL 水于另一 150 mL 锥形瓶进行空白试验,各锥形瓶分别加入 1 mL 铬酸钾溶液[21.1.3 g)],分别以硝酸银标准溶液滴定至终点(砖红色)。

硝酸银标准溶液浓度应按式(29)计算:

$$c_3 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 - V_0} \quad \dots\dots\dots(29)$$

式中:

- c_3 ——硝酸银标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 c_2 ——氯化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_0 ——滴定空白时硝酸银标准溶液用量,单位为毫升(mL);
 V_1 ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
 V_2 ——标定时所取氯化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

- g) 铬酸钾溶液:称取 5 g 铬酸钾溶于少量水,滴加硝酸银标准溶液[21.1.3 f)]至红色不褪,搅拌均匀后放置过夜,再用滤纸过滤,将滤液用水稀释至 100 mL。

21.1.4 仪器和设备

分析天平。

21.1.5 样品采集和处理

取 100 mL 样品,用硫酸溶液[21.1.3 c)]或氢氧化钠溶液[21.1.3 d)]调节 pH 值约为 7,向溶液中再加 2 滴~3 滴硫酸铝溶液[21.1.3 a)],加 1 滴~2 滴氢氧化钠溶液[21.1.3 b)],摇匀,使悬浮颗粒沉淀,上清液供氯离子测定。

21.1.6 分析步骤

21.1.6.1 测定

取 50 mL 上清液(若氯离子含量较高,可取适量上清液用水稀释至 50 mL),于 150 mL 锥形瓶中,加 1 mL 铬酸钾溶液[21.1.3 g)],然后用硝酸银标准溶液[21.1.3 f)]滴定到刚出现砖红色沉淀时即为终点。

21.1.6.2 空白试验

取 50 mL 水按 21.1.6.1 进行空白试验。

21.1.7 结果计算

样品中氯化物的浓度(以氯离子计)应按式(30)计算:

$$\rho = \frac{c_3 \times (V_3 - V_0) \times 35.45 \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots(30)$$

式中:

- ρ ——氯化物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 c_3 ——硝酸银标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_3 ——滴定样品时硝酸银标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
 V_0 ——滴定空白时硝酸银标准溶液的用量,单位为毫升(mL);
 V ——样品体积,单位为毫升(mL);

35.45 ——氯离子的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

21.1.8 注意事项

21.1.8.1 滴定样品时 pH 值应在 6.5~10.5。酸度大,铬酸钾溶解度增加,影响滴定结果,可用 1 mol/L 氢氧化钠溶液[21.1.3 d)]调节;如碱性太强,银离子与氢氧根生成沉淀,也影响测定结果,可用 1 mol/L 硫酸溶液[21.1.3 c)]来调节。

21.1.8.2 当样品透明,悬浮颗粒少时,可省去沉淀操作。

21.1.8.3 当样品中含有硫化物,亚硫酸盐时,会干扰测定,应取适量样品,用硫酸溶液[21.1.3 c)]酸化,稀释至 50 mL,加入过氧化氢,并加热数分钟,除去硫化物及亚硫酸盐,冷却后用氢氧化钠溶液[21.1.3 d)]中和,再行测定。

21.1.8.4 采用灰化法预处理样品:当样品有机物含量高或色度大,难以辨别终点时,可取适量样品置于坩埚内,调节 pH 值至 8~9,在水浴上蒸干,置箱式电炉中 600 °C 灼烧 1 h,冷却后,将 10 mL 水分几次加入样品溶解残物,全部移入 250 mL 锥型瓶,调 pH 值至 7 左右,按 21.1.6 步骤测定。经灰化处理的样品,滴定终点变色敏锐,操作烦琐,费时较长。宜采用沉淀法,快速简便。

21.2 离子色谱法

21.2.1 方法和原理

21.2.1.1 方法:采用离子色谱法测定城镇污水中的氯化物。

21.2.1.2 原理:应符合 19.3.1.2 的规定。

21.2.2 试剂和材料

实验用水为二次蒸馏后再经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于 15 MΩ·cm 的超纯水,所用试剂均应为优级纯或色谱纯。本方法所需试剂和材料如下:

a) 淋洗储备液:0.18 mol/L 碳酸钠+0.17 mol/L 碳酸氢钠溶液

分别称取 19.1 g 碳酸钠和 14.3 g 碳酸氢钠(均需在 105 °C 烘 2 h,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6 个月有效。

b) 淋洗使用液:0.0018 mol/L 碳酸钠+0.0017 mol/L 碳酸氢钠溶液

取 10 mL 淋洗储备液[21.2.2 a)]置于 1000 mL 容量瓶中,加水定容后摇匀。

c) 再生液:0.0125 mol/L 硫酸溶液

用移液管吸取 0.7 mL 浓硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$ 于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至 1000 mL 的容量瓶中定容。

d) 邻苯二甲酸氢钾淋洗液(pH 值为 6.5):称取 0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于 105 °C 烘 2 h),用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 pH 值至 6.5,然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

e) 氯离子标准储备液: $\rho(\text{Cl}^-)=1000 \text{ mg/L}$

称取 0.1648 g 氯化钠(于 105 °C 烘 2 h),用水定容至 100 mL,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6 个月有效。

21.2.3 仪器和设备

离子色谱仪、电化学检测器、进样器、化学工作站、淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)、超声波振荡器、真空抽滤器。

21.2.4 样品采集和处理

应符合 19.3.5 的规定。

21.2.5 分析步骤

21.2.5.1 仪器参数设置

应符合 19.3.6.1 的规定。

21.2.5.2 测定

将样品经适当稀释(或浓缩)后,在给定的色谱条件下,按仪器操作手册进行分析测定。

21.2.5.3 校准曲线绘制

根据被测样品大致的浓度范围,使用氯离子标准储备液[21.2.2 e)]配制 4 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。按 21.2.5.2 步骤对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

21.2.6 结果计算

按离子的出峰保留时间进行定性,根据峰面积或峰高进行定量,样品中氯化物的浓度以 mg/L 表示。

21.2.7 精密度与准确度

6 家实验室对不同类型的水样分别进行加标测定,总余氯加标量为 $1.00\ \mu\text{g}\sim 500\ \mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $85.1\%\sim 104\%$ 。

21.2.8 注意事项

应符合 19.3.9 的规定。

22 总余氯的测定 现场测定法

22.1 方法和原理

22.1.1 方法:在采样现场采用便携式总余氯测定仪测定城镇污水中的总余氯,方法检出限为 $0.01\ \text{mg/L}$,测定下限为 $0.04\ \text{mg/L}$ 。

22.1.2 原理:在弱酸性条件下,存在过量碘化钾时,单质氯、次氯酸、次氯酸盐和氯胺与 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)反应生成一种红色化合物,该红色化合物的色度值与总余氯的浓度在测量范围内呈线性关系。

22.2 试剂和材料

N,N-二乙基-1,4-苯二胺总余氯试剂包。

22.3 仪器和设备

便携式总余氯测定仪、比色杯。

22.4 样品采集和处理

22.4.1 样品采集

样品采集后应尽快现场测定,且始终避免强光、振摇和温热。

22.4.2 样品预处理

将样品加入比色杯中至刻度线后,加入 N,N-二乙基-1,4-苯二胺总余氯试剂,轻轻摇晃使药剂溶解,显色后测定。

22.5 分析步骤

按仪器操作要求开机预热,仪器自检完毕后进入测量状态。

空白对照。将样品加入比色杯中至刻度线,擦净比色杯外壁的残留液体及手印后,将比色杯置于测量池中,盖上遮光盖,按下仪器的调零键进行调零,显示“0.00”。

将装有预处理后的样品的比色杯擦净后置于测量池中,盖上遮光盖,按下仪器的读数键,显示测定结果。

22.6 结果计算与表示

22.6.1 结果计算

通过测定仪直接读出测定结果,以 mg/L 表示。

22.6.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/L 时,小数点后保留到第 2 位,当测定结果大于 1 mg/L 时,保留 3 位有效数字。

22.7 精密度和准确度

6 家实验室对不同类型水样分别进行加标试验,加标回收率为 85.1%~104%。

22.8 质量保证和质量控制

22.8.1 每批样品应至少做 1 个试剂空白,空白值应低于方法检出限,否则检查试剂的有效情况。

22.8.2 每批样品应至少测定 10% 的平行双样,样品数量少于 10 时,应至少测定 1 个平行双样,测定结果的相对偏差不应大于 20%。

22.9 注意事项

对于总余氯浓度高于仪器测定范围的样品,可适当稀释后进行测定。样品有色或浑浊,通过空白调零可以抵消其影响。样品现场测试完毕,应及时记录测试结果,并妥善保管现场记录。

23 氨氮的测定

23.1 纳氏试剂分光光度法

23.1.1 方法和原理

23.1.1.1 方法:采用纳氏试剂分光光度法测定城镇污水中的氨氮,测定范围以氮计为 0.050 mg/L~

0.30 mg/L。

23.1.1.2 原理:氨氮是指以游离态的氨或铵离子形式存在的氮。氨氮与纳氏试剂反应生成黄棕色的络合物,在 400 nm~500 nm 波长范围内与光吸收成正比。

23.1.2 干扰和消除

酮、醛、醇、胺等有机物可产生浊度或颜色,使结果偏高。

23.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 无氨蒸馏水:在每升蒸馏水中加 0.1 mL 浓硫酸进行重蒸馏,或用离子交换法使蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱来制取。无氨水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内,每升中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂(氢型),以利保存。
- b) 硫酸铝溶液: $\rho[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=180 \text{ g/L}$
称取 18 g 硫酸铝溶于 100 mL 水中。
- c) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=500 \text{ g/L}$
称取 25 g 氢氧化钠溶于 50 mL 水中。
- d) 酒石酸钾钠溶液: $\rho(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})=500 \text{ g/L}$
称取 50 g 酒石酸钾钠溶于 100 mL 水中,加热煮沸驱氨,待冷却后用水稀释至 100 mL。
- e) 纳氏试剂:称 80 g 氢氧化钾溶于 60 mL 水中,称 20 g 碘化钾溶于 60 mL 水中,称 8.7 g 氯化汞加热溶于 125 mL 水中,然后趁热将氯化汞溶液缓慢地加到碘化钾溶液中,边加边搅拌,直到红色沉淀不再溶解为止,在搅拌下将冷却的氢氧化钾溶液缓慢地加到上述混合液中,并稀释至 400 mL,于暗处静置 24 h,倾出上清液,贮于棕色瓶内,用橡皮塞塞紧,存放在暗处,此试剂至少稳定一个月。
- f) 磷酸盐缓冲溶液:称取 7.15 g 无水磷酸二氢钾和 45.08 g 磷酸氢二钾溶于 500 mL 水中。
- g) 硼酸溶液: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_3)=20 \text{ g/L}$
称取 20 g 硼酸溶于 1000 mL 水中。
- h) 氨氮储备溶液: $\rho(\text{NH}_3\text{-N})=1000 \text{ mg/L}$
称取 $(3.819 \pm 0.004) \text{ g}$ 氯化铵(在 100 °C~105 °C 干燥 2 h)溶于水中,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线,此溶液可稳定一个月以上。
- i) 氨氮标准溶液: $\rho(\text{NH}_3\text{-N})=10 \text{ mg/L}$
吸取 10 mL 氨氮储备溶液(23.1.3 h)于 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线,临用时现配。

23.1.4 仪器和设备

分光光度计、500 mL 全玻璃蒸馏器。

23.1.5 样品采集和处理

23.1.5.1 样品采集和保存

样品采集后应进行分析,如不能及时分析,每升样品中应加 1 mL 浓硫酸并在 4 °C 下贮存,测定时用氢氧化钠将 pH 值调至 7 左右。

23.1.5.2 样品预处理

取 100 mL 样品,加入 1 mL 硫酸铝溶液[23.1.3 b)]及 2 滴~3 滴氢氧化钠溶液[23.1.3 c)]调节 pH 值

约为 10.5,经混匀沉淀后,上清液用于测定。如果样品仍浑浊或有色,影响直接比色测定,应采用蒸馏法预处理,取 50 mL 样品用 1 mol/L 的氢氧化钠或 1 mol/L 的硫酸调至中性,然后加入 10 mL 磷酸盐缓冲溶液[23.1.3 f)]进行蒸馏,用 5 mL 硼酸溶液[23.1.3 g)]吸收,收集 50 mL 馏出液进行测定。

23.1.6 分析步骤

23.1.6.1 测定

取适量预处理后的液体为样品,转入 50 mL 比色管(不到 50 mL 可定容到 50 mL),浓度稍大时可进行稀释,使氨氮含量控制在测定的线性范围内,加入 0.5 mL 酒石酸钾钠溶液[23.1.3 d)]摇匀,再加 1 mL 纳氏试剂[23.1.3 e)],摇匀,放置 10 min 后,在 420 nm 波长处,用 20 mm 比色皿,以水作参比,测定吸光度,确定氨氮含量:将样品吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作曲线上测得氨氮含量。

23.1.6.2 工作曲线绘制

取数支 50 mL 比色管,分别加入氨氮标准溶液[23.1.3 i)]0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL,稀释至标线,按 23.1.5.2 和 23.1.6.1 进行操作,测得的吸光度减去零标准的吸光度,绘制吸光度对氨氮含量的工作曲线。

23.1.6.3 空白试验

取 50 mL 无氨蒸馏水,按 23.1.5.2 和 23.1.6.1 进行操作,用所得吸光度查得空白值,若空白值超出置信区间时应检查原因。

23.1.7 结果计算

样品中氨氮的浓度应按式(31)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots(31)$$

式中:

ρ ——氨氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上测得的氨氮的质量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

23.1.8 精密度与准确度

将氯化铵溶液加入生活污水中,测其加标回收率。沉淀后用纳氏比色法,测定 30 次,回收率为 95%~106%,相对标准偏差为 3.23%,蒸馏预处理后用纳氏比色法测定 16 次,加标回收率为 93%~106%,相对标准偏差为 4.11%。

23.2 容量法

23.2.1 方法和原理

23.2.1.1 方法:采用容量法测定城镇污水中的氨氮,检测限为 0.2 mg/L。

23.2.1.2 原理:样品经磷酸盐缓冲液调节后进行蒸馏,蒸馏释放出的氨用硼酸溶液吸收,再以甲基红亚甲蓝混合溶液作指示剂,用标准硫酸溶液滴定。

23.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下：

- a) 硫酸标准滴定液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$

先对浓硫酸进行稀释(每升水中加入 2.8 mL 浓硫酸),再用碳酸钠进行标定。标定步骤为:在锥形瓶中用 50 mL 水溶解约 0.1 g(精确至 0.002 g)无水碳酸钠[23.2.2 c)],摇匀,加入 3 滴~4 滴甲基橙指示剂,在 25 mL 滴定管中加入待标定的硫酸溶液,用该溶液滴定锥形瓶中的碳酸钠溶液,直至溶液由黄色转至橙红色为止,记下读数。同时用 50 mL 水进行空白试验。被标定的硫酸浓度应按式(32)计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{53 \times (V_1 - V_0)} \quad \dots\dots\dots(32)$$

式中:

c ——被标定的硫酸浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——无水碳酸钠的质量,单位为克(g);

V_1 ——滴定无水碳酸钠溶液时所消耗硫酸的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白时所消耗硫酸的体积,单位为毫升(mL);

53 ——1 mol 无水碳酸钠($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$)的质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

- b) 混合指示剂:称取 0.1 g 甲基红及 0.05 g 亚甲蓝溶于 100 mL 乙醇中。

- c) 无水碳酸钠:碳酸钠经 180 °C 烘干 1 h。

23.2.3 分析步骤

23.2.3.1 样品体积选择

当已知样品中氨氮的大致含量时,可按表 4 选择样品体积。

表 4 样品体积选择

氨氮浓度 mg/L	样品体积 mL	氨氮浓度 mg/L	样品体积 mL
<10	250	20~50	50
10~20	100	50~100	25

23.2.3.2 测定

量取样品于 500 mL 蒸馏瓶中,如果溶液非中性,可用 1 mol/L 的氢氧化钠或 1 mol/L 的硫酸调节至中性,然后加水至 300 mL,放入玻璃珠数粒,加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液[23.1.3 f)],吸收瓶内加入 50 mL 硼酸溶液[23.1.3 g)]并滴加 2 滴混合指示剂[23.2.2 b)],导液管插到吸收液液面下,加热蒸馏,馏出液约 200 mL 时停止蒸馏;用硫酸标准滴定液[23.2.2 a)]滴定吸收液,滴到溶液由绿色刚转至紫色为止。紫色的深浅与滴定空白作对照。

23.2.3.3 空白试验

取 250 mL 纯水替代样品,按 23.2.3.2 进行操作。

23.2.4 结果计算

样品中氨氮的浓度应按式(33)计算:

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times c_0 \times 14.01 \times 1000}{V_0} \quad \dots\dots\dots(33)$$

式中:

ρ ——氨氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_0 ——样品体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定样品时所消耗硫酸标准滴定的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白滴定时所消耗硫酸标准滴定的体积,单位为毫升(mL);

c_0 ——硫酸的标准浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

14.01 ——氮原子的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

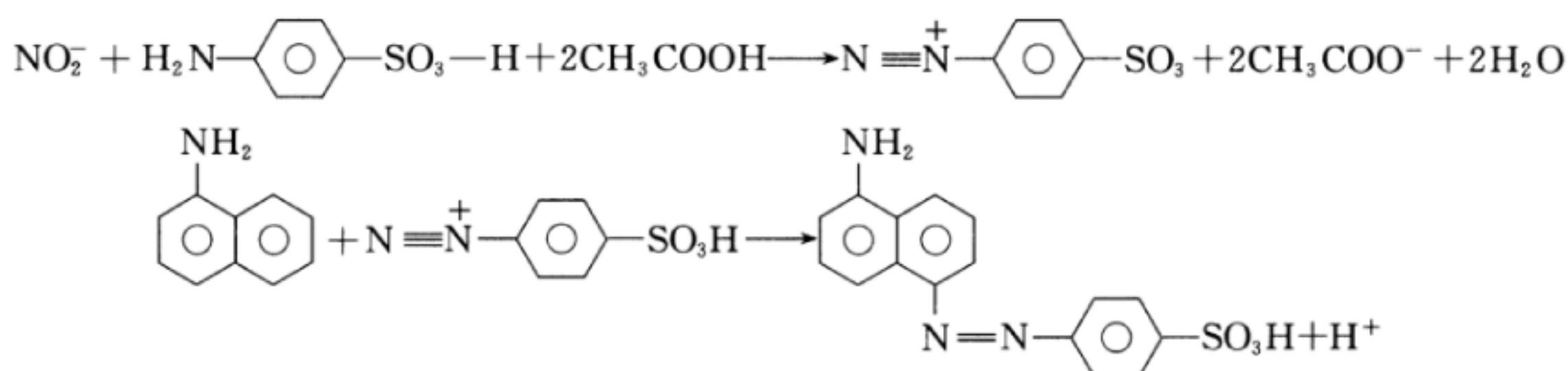
24 亚硝酸盐氮的测定

24.1 分光光度法

24.1.1 方法和原理

24.1.1.1 方法:采用分光光度法测定城镇污水中的亚硝酸盐氮,测定范围为 0.005 mg/L~0.300 mg/L。

24.1.1.2 原理:在 pH 值为 3 的醋酸溶液中,亚硝酸根与对氨基苯磺酸反应生成重氮盐,再与 α -萘胺偶联成红色染料,反应式如下:



24.1.2 干扰和消除

样品中悬浮杂质及大部分金属离子的干扰,均可用硫酸铝在碱性条件下产生氢氧化铝胶体吸附沉降而消除。色度干扰可用对比实验校正。

24.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- 无亚硝酸盐蒸馏水:若普通蒸馏水中含亚硝酸盐,可加少许氢氧化钠,进行重蒸馏。
- 硫酸铝溶液: $\rho[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=180 \text{ g/L}$
称取 18 g 硫酸铝溶于 100 mL 水中。
- 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=500 \text{ g/L}$
称取 50 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。
- 冰醋酸溶液: $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)=12\%$
量取 30 mL 冰醋酸溶于 220 mL 水中。
- 对氨基苯磺酸溶液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S})=5 \text{ g/L}$
称取 0.5 g 对氨基苯磺酸溶于 100 mL 12%冰醋酸溶液[24.1.3 d)]中。
- α -萘胺溶液:称取 0.2 g α -萘胺溶解于数滴冰醋酸后加入 150 mL 12%冰醋酸溶液[24.1.3 d)]。
注: α -萘胺溶液剧毒,切勿入口或与外伤口接触。
- 亚硝酸钠储备溶液: $\rho(\text{NO}_2\text{-N})=250 \text{ mg/L}$

——配制：先称取 0.616 g 亚硝酸钠，用水溶解后，定量转至 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。储存于棕色瓶中，加入 1 mL 三氯甲烷，保存在 2℃～5℃，至少稳定一个月。理论值浓度为 250 mg/L N；

——标定：吸取 50 mL 高锰酸钾标准溶液[24.1.3 i)]于 250 mL 锥形瓶中，加 5 mL 浓硫酸，再吸取 50 mL 亚硝酸钠储备液于其中，轻轻摇匀，放在电饭板上加热至 70℃～80℃，按每次加入 10 mL 草酸钠标准溶液[24.1.3 h)]，直至高锰酸钾褪色，再用高锰酸钾标准溶液[24.1.3 i)]滴定过量的草酸钠至溶液呈微红色。记录高锰酸钾标准溶液总用量。最后将亚硝酸钠储备液按标定的浓度逐级稀释，使溶液浓度为 1 mg/L，用时现配。

亚硝酸钠储备溶液浓度应按式(34)计算：

$$\rho = \frac{(V_1 c_1 - V_2 \times 0.050) \times 7.00 \times 1000}{50} \dots\dots\dots (34)$$

式中：

- ρ ——亚硝酸钠储备溶液浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
- V_1 ——高锰酸钾标准溶液耗用总量，单位为毫升(mL)；
- V_2 ——加入草酸钠标准溶液总量，单位为毫升(mL)；
- c_1 ——高锰酸钾标准溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- 7.00 ——亚硝酸盐氮的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；
- 50 ——亚硝酸盐氮储备溶液吸取量，单位为毫升(mL)；
- 0.050 ——草酸钠标准溶液浓度 $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，单位为摩尔每升(mol/L)；

h) 草酸钠标准溶液： $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.050$ mol/L

将(3.350±0.003)g 无水草酸钠(优级纯，经 105℃烘干 2 h)溶解于水中，移入 1000 mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

i) 高锰酸钾标准溶液 $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.050$ mol/L 的标定：将 1.6 g 高锰酸钾溶解于 1.2 L 水中，煮沸 0.5 h～1 h，放置过夜，过滤后，将滤液贮存于棕色试剂瓶中避光保存。在 250 mL 具塞锥形瓶中，移入待标定的高锰酸钾标准溶液 50 mL，加入浓硫酸 5 mL，再加入过量的草酸钠标准溶液，然后用待标定的高锰酸钾标准溶液滴定过量的草酸钠直至淡粉红色终点，记录高锰酸钾标准溶液用量。高锰酸钾标准溶液浓度应按式(35)计算：

$$c_1 = \frac{0.050 \times V_4}{V_3} \dots\dots\dots (35)$$

式中：

- c_1 ——高锰酸钾标准溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V_3 ——高锰酸钾标准溶液总耗用量，单位为毫升(mL)；
- V_4 ——加入草酸钠标准溶液，单位为毫升(mL)；
- 0.050 ——草酸钠标准溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)。

24.1.4 仪器和设备

分光光度计。

24.1.5 样品采集和处理

样品采集后应在 24 h 内分析，若需要短期保存 1 d～2 d，应在每升中加入 40 mg 氯化汞，于 4℃保存。

24.1.6 分析步骤

24.1.6.1 测定

样品测定步骤如下：

- a) 用 100 mL 比色管(或量筒)取 100 mL 样品,加 2~3 滴硫酸铝溶液[24.1.3 b)],加 1~2 滴氢氧化钠溶液[24.1.3 c)](控制 pH 值在 9~11),摇匀,静止 30 min 后,取上清液测定;
- b) 用 50 mL 比色管取适量上清液[24.1.6.1 a)]作为样品(若小于 50 mL,用水稀释至 50 mL),加 1 mL 对氨基苯磺酸溶液[24.1.3 e)],摇匀,放置 3 min~5 min,加 1 mL α -萘胺溶液[24.1.3 f)],摇匀,放置 30 min,以空白样为参比,于 520 nm 处,用 10 mm 比色皿比色测定。

24.1.6.2 工作曲线绘制

取数支 50 mL 比色管,分别加入亚硝酸盐标准溶液[24.1.3 g)]0.25 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00 mL,加水至 50 mL 标线,按 24.1.6.1 b)操作。以各点的吸光度为纵坐标,以其对应浓度 0.005 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.160 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。

24.1.6.3 空白试验

取 50 mL 水按 24.1.6.1 进行操作。有些样品色度干扰不能用硫酸铝去除,应取 50 mL 上清液不加对氨基苯磺酸溶液,按 24.1.6.1 b)进行操作,以此作为该样品比色时的参比。

24.1.7 结果计算

样品中亚硝酸盐氮的浓度应按式(36)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times 50}{V_x} \dots\dots\dots (36)$$

式中:

ρ ——亚硝酸盐氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——从工作曲线上测得的硝酸盐氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_x ——样品体积,单位为毫升(mL)。

24.1.8 精密度与准确度

生活污水中加标亚硝酸盐氮 0.15 mg/L,测定 20 次,实验室内相对标准偏差为 3.61%,回收率为 96.7%~107.6%。

24.2 离子色谱法

24.2.1 方法和原理

24.2.1.1 方法:采用离子色谱法测定城镇污水中的亚硝酸盐。

24.2.1.2 原理:应符合 19.3.1.2 的规定。

24.2.2 试剂和材料

实验用水为二次蒸馏后再经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于 15 M Ω ·cm 的超纯水,所用试剂均应为优级纯或色谱纯。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 淋洗储备液:0.18 mol/L 碳酸钠+0.17 mol/L 碳酸氢钠溶液

分别称取 19.1 g 碳酸钠和 14.3 g 碳酸氢钠(均需在 105 $^{\circ}$ C 烘 2 h,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6 个月有效。

- b) 淋洗使用液:0.0018 mol/L 碳酸钠+0.0017 mol/L 碳酸氢钠溶液

取 10 mL 淋洗储备液[24.2.2 a)]置于 1000 mL 容量瓶中,加水定容后摇匀。

c) 再生液:0.0125 mol/L 硫酸溶液

用移液管吸取 0.7 mL 浓硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/L}$)于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至 1000 mL 的容量瓶中定容。

d) 邻苯二甲酸氢钾淋洗液(pH 值为 6.5):称取 0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于 105 °C 烘 2 h),用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 pH 值至 6.5,然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

e) 亚硝酸盐标准溶液: $\rho(\text{NO}_2^-) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 0.1500 g 亚硝酸钠(于干燥器中放置 24 h),用水定容至 100 mL,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6 个月有效。

24.2.3 仪器和设备

离子色谱仪(具有分离柱和抑制柱)、电化学检测器、进样器、化学工作站、淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)、超声波振荡器、真空抽滤器。

24.2.4 样品采集和处理

应符合 19.3.5 的规定。

24.2.5 分析步骤

24.2.5.1 仪器参数设置

应符合 19.3.6.1 的规定。

24.2.5.2 测定

将样品经适当稀释(或浓缩)后,在给定的色谱条件下,按仪器操作手册进行分析测定。

24.2.5.3 校准曲线绘制

根据被测样品大致的浓度范围,使用亚硝酸盐标准溶液[24.2.2 e)]配制 6 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。按 24.2.5.2 对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

24.2.6 结果计算

按离子的出峰保留时间进行定性,根据峰面积或峰高进行定量,样品中亚硝酸盐的浓度以 mg/L 表示。

24.2.7 精密度与准确度

3 家实验室分别对 5.00 mg/L 、10.00 mg/L 、20.00 mg/L 三种不同浓度的亚硝酸盐标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.99 \pm 1.51)\%$ 。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(96.3 \pm 12.9)\%$ 。

24.2.8 注意事项

应符合 19.3.9 的规定。

25 硝酸盐氮的测定

25.1 紫外分光光度法

25.1.1 方法和原理

25.1.1.1 方法:采用紫外分光光度法测定城镇污水中的硝酸盐氮,测定范围为 0.085 mg/L~2.00 mg/L (以氮计)。

25.1.1.2 原理:利用硝酸根离子在 220 nm 波长处的吸收而定量测定硝酸盐氮。溶解的有机物在 220 nm 处也有吸收,而硝酸根离子在 275 nm 处没有吸收、有机物在 275 nm 处有吸收,则在 275 nm 处作另一次测量,以校正硝酸盐氮值。

注:样品中悬浮杂质、大部分金属离子及部分有机物的干扰,可用硫酸铝在碱性条件下产生的氢氧化铝胶体吸附沉降而消除。色度干扰可用比对试验加以校正。

25.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硫酸铝溶液: $\rho[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=180 \text{ g/L}$
称取 18 g 硫酸铝溶于 100 mL 水中。
- b) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=500 \text{ g/L}$
称取 50 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。
- c) 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$
称取 12.5 mL 盐酸(优级纯)至 150 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。
- d) 氨基磺酸溶液: $\rho(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})=8 \text{ g/L}$
称取 0.8 g 氨基磺酸溶于 100 mL 水中,避光并保存于冰箱中,可使用一周。
- e) 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$
称取 0.4 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。
- f) 硝酸盐氮标准储备液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=100 \text{ mg/L}$
称取 0.7218 g 经 105 °C~110 °C 干燥 2 h 的硝酸钾溶于水,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,加 2 mL 三氯甲烷作保存剂,可稳定 6 个月。
- g) 硝酸盐氮标准使用液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=10 \text{ mg/L}$
移取 100 mg/L 硝酸盐氮标准储备液 10 mL 至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。
- h) 大孔径中性树脂(CDA-40 型或 XAD-2 型):新树脂先用 200 mL 蒸馏水分两次洗涤,用甲醇浸泡过夜,弃去甲醇,再用 40 mL 甲醇分两次洗涤。将树脂装入柱中(其中不能有气泡),再用新鲜蒸馏水洗至流出液中无乳白色为止。

25.1.3 仪器和设备

紫外/可见分光光度计(配有光程为 10 mm 的石英比色皿);50 mL 具塞比色管。

25.1.4 样品采集和处理

25.1.4.1 样品采集和保存

样品采集后保存于干净的玻璃瓶或塑料瓶,并应在 24 h 内进行测定。若不能在指定时间内测定,应在每升样品中加入 40 mg 氯化汞并于 4 °C 冰箱中保存。

25.1.4.2 样品预处理

取 100 mL 实验样品,加 2~3 滴硫酸铝溶液[25.1.2 a)],加 1~2 滴氢氧化钠溶液[25.1.2 e)],控制 pH 值 9~11,摇匀,静止 30 min,取上清液备用。

若实验样品中有机污染较严重($\frac{A_{275}}{A_{220}} \times 100\% > 20\%$ 时),则可将上述的样品上清液以 1~2 滴/s 的流速通过大孔径中性树脂[25.1.2 h)],弃去前面 50 mL 滤出液,收集适量滤出液于 50 mL 比色管中备用。

25.1.4.3 空白样品制备

以实验用水代替样品,按 25.1.4.2 制备空白样品。

25.1.5 分析步骤

25.1.5.1 测定

取适量的上清液或滤出液于 50 mL 比色管(若小于 50 mL,用蒸馏水稀释至 50 mL),加 1 mL 盐酸溶液[25.1.2 c)]和 0.1 mL 氨基磺酸溶液[25.1.2 d)](当亚硝酸盐氮低于 0.1 mg/L 时,可不加氨基磺酸溶液),摇匀,以空白样为参比,用 10 mm 的石英比色皿,在 220 nm 和 275 nm 波长处分别测定其吸光度。

25.1.5.2 工作曲线的绘制

取 9 支 50 mL 比色管,分别吸取硝酸盐氮标准使用液[25.1.2 g)]0 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL 于其中,用蒸馏水稀释至 50 mL 刻度,对应浓度分别为 0 mg/L,0.050 mg/L,0.100 mg/L,0.200 mg/L,0.400 mg/L,0.800 mg/L,1.20 mg/L,1.60 mg/L,2.00 mg/L。按 25.1.5.1 进行操作,分别得到 220 nm 和 275 nm 波长处的吸光度 A_{220} 和 A_{275} ,根据公式计算结果,以各点的吸光度为纵坐标,以其对应的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

各样品吸光度应按式(37)计算:

$$A = A_{220} - 2A_{275} \quad \dots\dots\dots(37)$$

式中:

A ——各样品吸光度;

A_{220} ——220 nm 波长处测得的吸光度;

A_{275} ——275 nm 波长处测得的吸光度。

25.1.5.3 空白试验

取 50 mL 蒸馏水按 25.1.5.1 步骤操作。用所得吸光度查得空白值,若空白值超出置信区间应检查原因。

25.1.6 结果计算

样品中的硝酸盐氮的浓度应按式(38)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times 50}{V_x} \quad \dots\dots\dots(38)$$

式中:

ρ ——硝酸盐氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——从工作曲线上得到的硝酸盐氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_x ——测定时所取样品体积,单位为毫升(mL)。

25.1.7 精密度和准确度

5家实验室分别对 0.200 mg/L、1.00 mg/L、1.80 mg/L 三种不同浓度的硝酸盐氮标准样品进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.04 \pm 1.93)\%$ 。

5家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(100.2 \pm 2.5)\%$ 。

25.2 电极法

25.2.1 方法和原理

25.2.1.1 方法:采用硝酸盐电极法测定城镇污水中硝酸盐氮,硝酸盐浓度(以 NO_3^- 计)测试范围为 0.16 mg/L~1000 mg/L。

25.2.1.2 原理:硝酸盐离子选择性电极是一种具有选择性的电化学敏感器,它与参比电极组成工作电池时,能将非电量的溶液离子活度转化为电位,当样品中的总离子强度调节到一定值时,电池的电动势 E 随被测样品中的离子浓度的变化而变化。

25.2.2 干扰及消除

25.2.2.1 重碳酸根离子干扰硝酸盐的测定,可加入 pH 值为 3 的缓冲溶液来消除。

25.2.2.2 氯离子、溴离子、碘离子、硫离子和氰根离子干扰硝酸盐的测定,可加入硫酸银来消除。

25.2.2.3 样品中悬浮杂质及大部分金属离子和高含量有机酸也会干扰硝酸盐的测定,均可用硫酸铝在碱性条件下产生氢氧化铝胶体吸附沉降而消除。

25.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=200 \text{ g/L}$
称取 20 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。
- b) 缓冲溶液(pH 值约为 3):称取 6.66 g 硫酸铝,3.12 g 硫酸银,1.24 g 硼酸和 1.94 g 氨基磺酸于 600 mL 水中,用 25.2.3.1 的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 3,稀释至 1000 mL。
- c) 硝酸盐氮标准储备液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=100 \text{ mg/L}$
应符合 25.1.2 f) 的规定。
- d) 硝酸盐氮标准使用液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=50 \text{ mg/L}$
移取 100 mg/L 硝酸盐氮标准储备液[25.2.3 c)]50 mL 至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。
- e) 硝酸盐氮标准使用液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=10 \text{ mg/L}$
移取 100 mg/L 硝酸盐氮标准储备液[25.2.3 c)]10 mL 至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。
- f) 硝酸盐氮标准使用液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=1.0 \text{ mg/L}$
移取 100 mg/L 硝酸盐氮标准储备液[25.2.3 c)]1.0 mL 至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

25.2.4 仪器和设备

离子活度计;硝酸盐电极(电极在每次使用前后,应按说明书要求进行安装、预处理和保养);参比电

极;磁力搅拌器和搅拌珠。

25.2.5 样品采集和处理

样品采集后保存于干净的玻璃瓶或塑料瓶,并应在 24 h 内进行测定。若不能在指定时间内测定,应在每升样品中加入 40 mg 氯化汞并于 4 °C 冰箱中保存。

25.2.6 分析步骤

25.2.6.1 测定

在测定前应使样品及标准溶液达到室温(温度差不超过±1 °C,室温控制在 0 °C~40 °C 内)。准确量取适量实验样品上清液(若样品不足 50 mL 用蒸馏水补加到 50 mL),加入 2 mL 缓冲溶液[25.2.3 b)],放入搅拌珠,插入硝酸盐电极和参比电极,于搅拌器上搅拌至仪器读数稳定,记下电位值 E。

25.2.6.2 工作曲线的绘制

分别量取 50 mL 标准使用液[25.2.3 d)~f)]到 100 mL 干烧杯中,然后按 25.2.6.1 步骤依次测定,记录电位值 E,绘制 E~lgC 工作曲线。

25.2.7 结果计算

样品中的硝酸盐氮的浓度应按式(39)计算:

$$\rho = \frac{\rho' \times 50}{V_x} \dots\dots\dots (39)$$

式中:

ρ ——硝酸盐氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ' ——从工作曲线上得到的硝酸盐氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_x ——测定时所取样品体积,单位为毫升(mL)。

25.2.8 精密度和准确度

4 家实验室分别对 10.0 mg/L、50.0 mg/L、200 mg/L 三种不同浓度的硝酸盐标准样品进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.01 \pm 2.44)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.5 \pm 4.2)\%$ 。

25.3 离子色谱法

25.3.1 方法和原理

25.3.1.1 方法:采用离子色谱法测定城镇污水中硝酸盐,硝酸盐的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

25.3.1.2 原理:应符合 19.3.1.2 的规定。

25.3.2 干扰和消除

应符合 19.3.2 的规定。

25.3.3 试剂和材料

实验用水均用二次蒸馏后再经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于 15 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。所用试剂均应为优级纯或色谱纯。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需

试剂和材料如下:

- a) 淋洗储备液:0.18 mol/L 碳酸钠+0.17 mol/L 碳酸氢钠溶液
分别称取 19.1 g 碳酸钠和 14.3 g 碳酸氢钠(均于 105 °C 烘 2 h,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6 个月有效。
- b) 淋洗使用液:0.0018 mol/L 碳酸钠+0.0017 mol/L 碳酸氢钠溶液
取 10 mL 淋洗储备液[25.3.3 a)]置于 1000 mL 容量瓶中,加水定容后摇匀。
- c) 再生液:0.0125 mol/L 硫酸溶液
用移液管吸取 0.7 mL 浓硫酸($\rho=1.84$ g/L)于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至 1000 mL 的容量瓶中定容。
- d) 邻苯二甲酸氢钾淋洗液(pH 值为 6.5):称取 0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于 105 °C 烘 2 h),用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 pH 值至 6.5,然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。
- e) 硝酸盐标准储备液: $\rho(\text{NO}_3^-)=1000$ mg/L
称取 0.1372 g 硝酸钠(于干燥器中放置 24 h)溶于水,用超纯水定容至 100 mL,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6 个月有效。

25.3.4 仪器和设备

离子色谱仪(具有分离柱和抑制柱);电化学检测器;进样器;化学工作站和打印机或积分仪;淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶);超声波振荡器;真空抽滤器。

25.3.5 样品采集和处理

应符合 19.3.5 的规定。

25.3.6 分析步骤

25.3.6.1 仪器参数设置

应符合 19.3.6.1 的规定。

25.3.6.2 测定

将样品经适当稀释(或浓缩)后,在给定的色谱条件下,按仪器操作手册进行分析测定。

25.3.6.3 校准曲线绘制

根据被测样品大致的浓度范围,使用硝酸盐标准储备液[25.3.3 e)]配制 6 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。按 25.3.6.2 对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

25.3.7 结果计算

按离子的出峰保留时间进行定性,根据峰面积或峰高进行定量,样品中硝酸盐的浓度以 mg/L 表示。

25.3.8 精密度和准确度

3 家实验室分别对 2.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 三种不同浓度的硝酸盐标准样品进行了

18次测定,方法相对误差置信范围为 $(1.99 \pm 7.15)\%$ 。

3家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(101.7 \pm 8.9)\%$ 。

25.3.9 注意事项

应符合 19.3.9 的规定。

26 总氮的测定

26.1 蒸馏后滴定法

26.1.1 方法和原理

26.1.1.1 方法:采用蒸馏后滴定法测定城镇污水中总氮,总氮浓度不低于 0.2 mg/L 。

注:当硝酸盐氮含量等于 10 mg/L 时,回收率为 63.8% ;当硝酸盐氮含量大于 10 mg/L 时,可测定凯氏氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮来计算总氮。总氮浓度较低时,可取蒸馏液作纳氏比色法测定。

26.1.1.2 原理:总氮包括有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。样品中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮用锌—硫酸还原成硫酸铵;有机氮以硫酸铜作催化剂经硫酸消解后,转变成硫酸铵。在碱性条件下蒸馏释放出氨,吸收于硼酸溶液中,最后用标准硫酸溶液滴定。

注:对排入水质净化厂的废污水进行总氮测定时,可将实验样品中的生物固体过滤后再测定,避免其细胞中的氮影响测定结果。

26.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 无氨蒸馏水:每升蒸馏中加 0.1 mL 浓硫酸进行重蒸馏。或用离子交换法,蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱来制取。无氨蒸馏水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内,每升中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂(氢型)以利保存。
- b) 锌粉。
- c) 锌粒。
- d) 硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)。
- e) 无水硫酸钠。
- f) 硫酸铜溶液: $\rho(\text{CuSO}_4)=100 \text{ g/L}$
称取 10 g 硫酸铜溶于 100 mL 水中。
- g) 硼酸溶液: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_3)=20 \text{ g/L}$
称取 20 g 硼酸溶于 1000 mL 水中。
- h) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=500 \text{ g/L}$
称取 500 g 氢氧化钠溶于 1000 mL 水中。
- i) 硫酸标准滴定液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$
稀释硫酸并用碳酸钠进行标定,应符合附录 I 的规定。
- j) 硫酸标准滴定液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.02 \text{ mol/L}$
将硫酸标准滴定液[26.1.2.i)]稀释使用。
- k) 混合指示剂:称取 0.1 g 甲基红及 0.05 g 亚甲蓝,溶于 100 mL 酒精中。

26.1.3 仪器和设备

500 mL 或 100 mL 凯氏烧瓶; 1000 mL 全玻璃蒸馏器; 300 W 或 500 W 电炉。

26.1.4 样品采集和处理

样品采集后保存于干净的玻璃瓶或塑料瓶,及时测定。若不能及时测定,应在每升样品中加入 1 mL 硫酸[26.1.2 d)]并于 4 ℃ 以下冰箱中保存。

26.1.5 分析步骤

26.1.5.1 样品体积选择

如已知样品中氮的大致含量,可按表 5 选择样品体积。

表 5 样品体积的选择

总氮浓度/(mg/L)	样品体积/mL
<10	250
10~20	100
20~50	50
50~100	25

26.1.5.2 测定

测定步骤如下:

- 量取适量实验样品于凯氏烧瓶中,加 1 g 锌粉[26.1.2 b)],10 mL 10% 硫酸铜溶液[26.1.2 f)]及 0.4 g 无水硫酸钠[26.1.2 e)],待锌粉反应完全后(约 10 min),加热消解至消解液呈透明蓝绿色,继续消解 20 min~30 min。待消解液冷却后,将其转移至蒸馏烧瓶中,加水使溶液体积为 200 mL 左右;
- 另在 150 mL 锥形瓶中加入 50 mL 硼酸溶液[26.1.2 g)],并滴加 2 滴混合指示剂[26.1.2 k)],用来吸收馏出液,导液管插至吸收液面下;
- 再往蒸馏瓶中投入 2 粒锌粒[26.1.2 c)]立即通过分液漏斗加入 40 mL 氢氧化钠溶液[26.1.2 h)]并用洗瓶吹洗分液漏斗,关闭活塞加热蒸馏。待吸收液变色后继续蒸馏 20 min~30 min;
- 用硫酸标准滴定液[26.1.2 i)]或[26.1.2 j)]滴定吸收液,滴到溶液由绿色转至紫色为止,紫色的深浅与滴定的空白作对照。

26.1.5.3 空白试验

用 100 mL 水,按 26.1.5.2 步骤测定空白样品。

26.1.6 结果计算

样品中总氮的浓度应按式(40)计算:

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times c_1 \times 14.01 \times 1000}{V_0} \dots\dots\dots(40)$$

式中:

- ρ ——总氮的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——滴定样品时所消耗的硫酸标准滴定液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定空白时所消耗的硫酸标准滴定液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——样品的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——滴定用的硫酸标准滴定液的精确浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

14.01 ——氮原子的摩尔质量,单位为摩尔每升(mol/L)。

26.1.7 精密度和准确度

4家实验室分别对10.0 mg/L、50.0 mg/L、90.0 mg/L三种不同浓度的总氮标准样品进行了24次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.42 \pm 0.62)\%$ 。

4家实验室以废污水为本底用总氮标准溶液作标准进行了加标测定,回收率置信范围为 $(98.7 \pm 1.7)\%$ 。

26.2 蒸馏后分光光度法

26.2.1 方法和原理

26.2.1.1 方法:采用蒸馏后分光光度法测定城镇污水中总氮。当样品体积为100 mL时,总氮浓度测试范围不低于0.05 mg/L。

26.2.1.2 原理:总氮包括有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮。样品中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮用锌-硫酸还原成硫酸铵;有机氮以硫酸铜作催化剂经硫酸消解后,转变成硫酸铵。在碱性条件下蒸馏放出氨,吸收于硼酸溶液中,然后与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物,该络合物的颜色深度与氮的含量成正比。

注:对排入水质净化厂的废污水进行总氮测定时,可将实验样品中的生物固体过滤后再测定,避免其细胞中的氮影响测定结果。

26.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- 纳氏试剂:称取16 g氢氧化钠,溶于50 mL水中,冷至室温,称取7 g碘化钾和10 g碘化汞,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100 mL,贮于棕色瓶中,用橡皮塞塞紧,于暗处存放,有效期可达一年。
- 酒石酸钾钠溶液: $\rho(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{KNa})=500 \text{ g/L}$
称取50 g酒石酸钾钠,溶于100 mL水中,加热煮沸以驱除氨,充分冷却后,稀释至100 mL。
- 总氮标准溶液:用市售的总氮标准溶液经过适当的稀释,配制成20 mg/L(以N计)。
- 其他试剂应符合26.1.2.a)~h)的规定。

26.2.3 仪器和设备

50 mL比色管、200 mL容量瓶、分光光度计、其他应符合26.1.3的规定。

26.2.4 样品采集和处理

应符合26.1.4的规定。

26.2.5 分析步骤

26.2.5.1 测定

测定步骤如下:

- 量取适量实验样品于凯氏烧瓶中,加1 g锌粉[26.1.2 b)],10 mL10%硫酸铜溶液[26.1.2 f)]及0.4 g无水硫酸钠[26.1.2 e)],待锌粉反应完全后(约10 min),加热消解至消解液呈透明蓝

- 绿色,继续消解 20 min~30 min;
- b) 待消解液冷却后,将其转移至蒸馏烧瓶中,加水使体积为 200 mL 左右,另在 200 mL 容量瓶中加入 50 mL 硼酸溶液[26.1.2 g)]用来吸收馏出液,导液管插至吸收液面下;
- c) 再往蒸馏瓶中投入 2 粒锌粒[26.1.2 c)],立即通过分液漏斗加入 40 mL 氢氧化钠溶液[26.1.2 h)],并用洗瓶吹洗分液漏斗,关闭活塞加热蒸馏。待馏出液约为 200 mL 时,停止蒸馏,并将馏出液定容至刻度;
- d) 取适量馏出液于 50 mL 比色管中作为试份(试份的取用量根据总氮的浓度而定),加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液[26.2.2 b)],摇匀,再加入 1 mL 纳氏试剂[26.2.2 a)],摇匀,放置 10 min 后,在 420 nm 波长下,用 10 mm 比色皿,以水作参比,测定吸光度。

26.2.5.2 工作曲线绘制

在 8 个凯氏烧瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 总氮标准溶液[26.2.2 c)],按 26.2.5.1 步骤测定。将上面系列标准溶液测得吸光度扣除空白试验的吸光度,便得到校正吸光度,以校正吸光度为纵坐标,总氮浓度为横坐标,绘制工作曲线。

26.2.5.3 空白试验

用 100 mL 水,按 26.2.5.1 步骤测定空白样品。

26.2.6 结果计算

样品中的总氮的浓度应按式(41)计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times 200 \times 50}{V_1 \times V_0} \dots\dots\dots(41)$$

式中:

- ρ ——总氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_1 ——根据试份的吸光度从工作曲线上测得的总氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——消解时所取样品体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——比色时所取试份体积,单位为毫升(mL)。

26.2.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对 10.0 mg/L、50.0 mg/L、90.0 mg/L 三种不同浓度的总氮标准样品进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.39 \pm 5.03)\%$ 。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(99.0 \pm 1.5)\%$ 。

26.3 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

26.3.1 方法和原理

26.3.1.1 方法:采用紫外分光光度法测定城镇污水中总氮,总氮浓度测试范围为 0.050 mg/L~8 mg/L。

26.3.1.2 原理:在 120 °C~124 °C 的碱性介质中,用过硫酸钾作氧化剂,可将水样中含氮化合物转化为硝酸盐,同时大部分有机物被氧化分解。用紫外分光光度法于波长 220 nm 和 275 nm 处分别测出吸光度 A_{220} 及 A_{275} ,用 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 求出校正吸光度 A ,通过工作曲线计算总氮的含量。

注:对排入水质净化厂的废污水进行总氮测定时,可将实验样品中的生物固体过滤后再测定,避免其细胞中的氮影响测定结果。

26.3.2 干扰和消除

样品中含有六价铬离子及三价铬离子时,可加入 5% 盐酸羟胺溶液 1 mL~2 mL 消除其干扰;含有

碳酸盐及碳酸氢盐时,可加入一定量的盐酸消除对测定的影响。碘离子和溴离子对测定有干扰,测定 $20\ \mu\text{g}$ 硝酸盐氮时,碘离子含量相对于总氮含量的 20% 时无干扰,溴离子含量相对于总氮含量的 3.4 倍时无干扰。

26.3.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 碱性过硫酸钾溶液:称取 40 g 过硫酸钾,15 g 氢氧化钠于无氨水中,不溶时可加热溶解,稀释至 1000 mL,将此溶液放在聚乙烯瓶中,可储存 1 周。
- b) 盐酸溶液: $\varphi(\text{HCl})=10\%$
将 10 mL 盐酸加入 100 mL 无氨水中。
- c) 硝酸钾标准储备液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=100\ \text{mg/L}$
称取 $(0.7218 \pm 0.0007)\ \text{g}$ 经 $(105 \sim 110)^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 的硝酸钾溶于无氨水中,定量转移至 1000 mL 容量瓶,加入 2 mL 三氯甲烷,稀释至标线,可稳定 6 个月以上。
- d) 硝酸钾标准使用溶液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N})=10\ \text{mg/L}$
吸取 10 mL 硝酸钾储备液[26.3.3 c)]于 100 mL 容量瓶中,用无氨水稀释至刻度。
- e) 无氨蒸馏水:每升蒸馏中加 0.1 mL 浓硫酸进行重蒸馏。或用离子交换法,蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱来制取。无氨蒸馏水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内,每升中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂(氢型)以利保存。

26.3.4 仪器和设备

紫外分光光度计;10 mm 石英比色皿;压力蒸气消毒器(压力为 $0.10\ \text{MPa} \sim 0.13\ \text{MPa}$,相对温度为 $120\ ^\circ\text{C} \sim 124\ ^\circ\text{C}$);25 mL 具塞玻璃磨口比色管。

26.3.5 样品采集和处理

应符合 26.1.4 的规定。

26.3.6 分析步骤

26.3.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 取 10 mL 实验样品(或取适量样品使氮含量为 $20\ \mu\text{g} \sim 80\ \mu\text{g}$)于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 碱性过硫酸钾[26.3.3 a)],塞紧磨口塞,用纱布裹紧比色管塞后应系牢。将比色管放入压力锅内,加热到 $120\ ^\circ\text{C} \sim 124\ ^\circ\text{C}$ 开始计时,使比色管在过热水蒸气中加热 0.5 h 后,自然冷却,移去外盖,取出比色管并冷却至室温。
- b) 加入 10% 盐酸溶液[26.3.3 b)]1 mL,用无氨蒸馏水[26.1.2 a)]稀释至 25 mL 标线,摇匀。
- c) 以无氨蒸馏水作参比,用 10 mm 石英比色皿分别在 220 nm 及 275 nm 波长处测定吸光度,计算 $A = A_{220} - 2A_{275}$,在工作曲线上测出氮的含量。

26.3.6.2 工作曲线绘制

分别吸取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 硝酸钾标准储备液[26.3.3 d)]于 25 mL 比色管中,用无氨蒸馏水稀释至 10 mL 标线,分别得到 0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L、8.00 mg/L。按 26.3.6.1 进行测定,用校正

吸光度绘制工作曲线。

26.3.6.3 空白试验

用 10 mL 无氨蒸馏水[26.1.2 a)],按 26.3.6.1 步骤测定空白样品。

26.3.7 结果计算

样品中的总氮的浓度应按式(42)计算:

$$\rho = \frac{m \times 10.0}{V} \dots\dots\dots(42)$$

式中:

ρ ——总氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——扣除空白后的校正吸光度从工作曲线上测出的氮的含量,单位为毫克每升(mg/L);

V ——消解时所取样品的体积,单位为毫升(mL)。

26.3.8 精密度和准确度

6 家实验室分别对 0.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L 三种不同浓度的总氮标准样品进行了 36 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.72 \pm 3.04)\%$ 。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(99.4 \pm 5.8)\%$ 。

27 总磷的测定

27.1 抗坏血酸还原钼蓝分光光度法

27.1.1 方法和原理

27.1.1.1 方法:采用抗坏血酸还原钼蓝分光光度法测定城镇污水中总磷,测试范围为 0.03 mg/L~2.00 mg/L。

27.1.1.2 原理:水中磷酸盐与钼酸铵形成磷钼酸盐,被抗坏血酸还原成钼蓝,在一定浓度范围内,溶液颜色的深浅与磷含量成比例。

注:对排入水质净化厂的废污水进行总磷测定时,可将实验样品中的生物固体过滤后再测定,避免其细胞中的磷影响测定结果。

27.1.2 干扰

六价铬的存在将使结果偏低,浓度为 1 mg/L 时约低 3%;浓度为 10 mg/L 时低 10%~15%。

27.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 浓硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$ 。
- b) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$ 。
- c) 抗坏血酸。
- d) 氨水溶液: $\varphi(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=50\%$
取 50 mL 浓氨水用水稀释到 100 mL。
- e) 硫酸溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=20\%$

取 20 mL 浓硫酸加入水中稀释到 100 mL。

f) 钼酸铵酸性溶液:将 2.5 g 钼酸铵溶解在 100 mL [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.10\text{ mol/L}$] 的硫酸溶液中。

g) 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=20\text{ mol/L}$

取 55.6 mL 浓硫酸缓缓加入水中稀释到 100 mL。

h) 总磷标准储备溶液:将磷酸二氢钾于 110 °C 干燥 2 h,然后在干燥器内冷却后,称取 $0.2195\text{ g}\pm 0.0002\text{ g}$ 溶于水并稀释至 100 mL,此储备液 1 mL 含 0.5 mg 总磷。

i) 总磷标准溶液:移取总磷标准储备溶液[27.1.3 h)]10 mL,用水稀释至 500 mL,此溶液 1 mL 含 0.01 mg 总磷。

j) 酚酞-乙醇溶液:称取 0.5 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇中。

27.1.4 仪器和设备

100 mL 开氏烧瓶、分光光度计。

27.1.5 样品采集和处理

样品采集后,应保存在低温环境或加 1 mL 浓硫酸[27.1.3 a)]。对处于冷冻状态的含磷量较少的样品,应使用塑料瓶贮存。

27.1.6 分析步骤

27.1.6.1 测定

测定步骤如下:

- 取 20 mL 实验样品移入 100 mL 开氏烧瓶中,如样品不到 20 mL 用水补足,加入浓硫酸[27.1.3 a)]及高氯酸[27.1.3 b)]各 1 mL,开氏烧瓶口盖上小漏斗,放在通风橱内的电炉上,加热 30 min~1 h,直到冒白烟后再继续 10 min,溶液呈无色透明为止,冷却后定容至 50 mL,消解方法见附录 J。
- 取出 25 mL 消解液于 50 mL 比色管中,加 1 滴酚酞指示剂[27.1.3 j)],用氨水溶液[27.1.3 d)]调节到微红,用水稀释至 45 mL 左右。
- 加入 1 mL 硫酸溶液[27.1.3 g)],再加 2 mL 钼酸铵酸性溶液[27.1.3 f)],摇匀后加约 0.1 g 抗坏血酸,摇动使之溶解,定容到 50 mL。
- 把比色管放入沸水中,加热 5 min,冷却至室温。在 670 nm 波长下,用 10 mm 比色皿,用水作参比,测定吸光度。用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,得到校正吸光度。

27.1.6.2 工作准曲线绘制

取 7 只 100 mL 开氏烧瓶,分别加入总磷标准溶液[27.1.3 i)]0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL,按 27.1.6.1 操作,其中消解液取 25 mL,以校正吸光度为纵坐标,各点对应浓度 0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.20 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。

27.1.6.3 空白试验

用 20 mL 水,按 27.1.6.1 步骤测定空白样品。

27.1.7 结果计算

样品中的总磷的浓度应按式(43)计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times 50 \times 50'}{V_1 \times V_2} \dots\dots\dots (43)$$

式中:

- ρ ——总磷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 ρ_1 ——用校正吸光度从工作曲线上测得的总磷浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 V_1 ——消解时所取样品体积,单位为毫升(mL);
 V_2 ——显色时所取消解液的体积,单位为毫升(mL);
50 ——显色溶液定容体积,单位为毫升(mL);
 $50'$ ——消解液定容体积,单位为毫升(mL)。

27.1.8 精密度和准确度

3家实验室分别对 0.26 mg/L、0.13 mg/L、2.35 mg/L 三种不同浓度的总磷标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.21 \pm 4.14)\%$ 。

3家实验室以废污水为本底用总磷标准溶液作标准进行了加标测定,回收率置信范围为 $(96.8 \pm 4.0)\%$ 。

27.1.9 注意事项

- 27.1.9.1 高氯酸应遵守爆炸物的有关安全管理规定。
27.1.9.2 钼酸铵酸性溶液测定时可现配。
27.1.9.3 玻璃容器应先用热稀盐酸浸泡,再用水冲洗数次,不用含磷的洗涤剂清洗。
27.1.9.4 用测定的吸光度在工作曲线上查得空白值,若空白值超出置信区间,应检查原因。

27.2 氯化亚锡还原分光光度法

27.2.1 方法和原理

27.2.1.1 方法:采用氯化亚锡还原分光光度法测定总磷,测定范围为 0.02 mg/L~1.00 mg/L。

27.2.1.2 原理:水中磷酸盐与钼酸铵溶液形成淡黄色的磷钼酸盐,被氯化亚锡还原成钼蓝,在一定范围内,溶液颜色的深浅与磷含量成比例。

注:高铁离子(Fe^{3+})40 mg/L 时影响显色;铜离子(Cu^{2+})含量大于 1 mg/L 时,可出现负偏差。

27.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 氯化亚锡甘油溶液:将 2.5 g 氯化亚锡溶于 100 mL 甘油中,置热水浴中溶解,摇匀后贮于棕色瓶内,可长期保存和使用。
- b) 其他试剂应符合 27.1.3 的规定。

27.2.3 仪器和设备

应符合 27.1.4 的规定。

27.2.4 样品采集和处理

应符合 27.1.5 的规定。

27.2.5 分析步骤

27.2.5.1 测定

测定步骤如下：

- a) 样品消解与溶液 pH 调节分别按 27.1.6.1 a)、27.1.6.1 b) 的步骤进行。
- b) 在调好 pH 溶液中,加入 1 mL 硫酸溶液[27.1.3 g)],再加入 2 mL 钼酸铵酸性溶液[27.1.3 f)],摇匀后加 4 滴氯化亚锡甘油溶液[27.2.2 a)],用水稀释至 50 mL,摇匀。显色速度和颜色深度都与温度有关,温度每高 1 °C 使颜色加深 1%,应严格控制温度。样品、标准溶液和试剂的温度彼此相差不得大于 2 °C,且要保持在 20 °C~30 °C 之间。
- c) 显色 10 min 后进行比色测定,测定应在 20 min 内完成。用 10 mm 比色皿,在 690 nm 波长处,用水做参比,测定吸光度。用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,得到校正吸光度。

27.2.5.2 工作曲线绘制

取 6 只 100 mL 开氏烧瓶,分别加入总磷标准使用溶液[27.1.3 i)]0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 按 27.2.5.1 步骤进行测定,其中消解溶液取 25 mL,以校正吸光度为纵坐标,各点所对应浓度为 0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。

27.2.5.3 空白试验

用 20 mL 水,按 27.2.5.1 步骤测定空白样品。用测定的吸光度在工作曲线上查得空白值,若空白值超出置信区间,应检查原因。

27.2.6 精密度和准确度

实验室内分析含磷酸盐 100 mg/L 的加标样品,相对标准偏差为 6.47%,平均回收率为 94.5%。

27.3 过硫酸钾高压消解-氯化亚锡分光光度法

27.3.1 方法和原理

27.3.1.1 方法:经氧化剂过硫酸钾对样品进行高压消解后,采用氯化亚锡分光光度法测定城镇污水中的总磷。当样品体积为 25 mL 时,总磷测试浓度不低于 0.04 mg/L。

27.3.1.2 原理:水中存在的正磷酸盐、缩合磷酸盐、有机磷、无机磷和悬浮磷,经过高压过硫酸钾消解,被氧化成正磷酸。在酸性条件下与钼酸铵反应,生成磷钼杂多酸,当加入氯化亚锡还原剂后,转变成蓝色络合物——钼蓝。在一定范围内,溶液颜色的深浅与磷含量成比例。

注:未经处理的工业废水、含有大量铁、铝、钙等金属盐和有机物的废水和严重污染的贫氧水不适用本方法。

对排入水质净化厂的废污水进行总磷测定时,可将实验样品中的生物固体过滤后再测定,避免其细胞中的磷影响测定结果。

27.3.2 干扰和消除

27.3.2.1 含有大量氯化钠及有机物的样品不可用于过硫酸钾法消解。

27.3.2.2 样品中含磷量高时,可稀释后进行消解。

27.3.2.3 卤素离子、硫酸根离子、高铁离子、铜离子等均影响显色。

27.3.2.4 锰酸盐、六价铬等离子含量高时影响显色。

27.3.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 过硫酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)=50\text{ g/L}$
溶解 5 g 过硫酸钾于水中,并稀释至 100 mL。
- b) 钼酸铵溶液:称取 8.25 g 钼酸铵溶于约 75 mL 水中,另取 100 mL 浓硫酸缓慢注入 300 mL 水中。冷却后将钼酸铵在搅拌下注入硫酸溶液中,加水至 500 mL,贮于聚乙烯瓶中。
- c) 氯化亚锡甘油溶液:称取 2.5 g 氯化亚锡,溶于 100 mL 甘油中,置热水浴中溶解,摇匀后贮存于棕色瓶内。
- d) 总磷标准储备溶液:将磷酸二氢钾于 110 °C 干燥 2 h,在干燥器中放冷。称取 $(0.2195 \pm 0.0002)\text{g}$ 溶于水,移入 1000 mL 容量瓶中。加(1+1)硫酸 5 mL,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 50 μg 磷(以磷计)。
- e) 总磷标准使用溶液:吸取 10 mL 总磷标准储备溶液[27.3.3 d)]于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 2 μg 磷。

27.3.4 仪器和设备

高压蒸汽消毒器(压力为 0.10 MPa~0.13 MPa)、水浴锅、分光光度计、50 mL 具塞玻璃磨口比色管。

27.3.5 样品采集和处理

样品采集后应进行测定。若不能及时测定,应加入硫酸调节至 pH 值不大于 1 或低温保存。

27.3.6 分析步骤

27.3.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 吸取 25 mL 实验样品(可酌情少取水样,并加水至 25 mL,使含磷量不大于 30 μg)于 50 mL 具塞比色管中;在具塞比色管中加入过硫酸钾溶液[27.3.3 a)]4 mL,加塞并用小块纱布包住管口,用细绳扎紧。
- b) 将包扎后的具塞比色管放进铁丝篓内,置于高压蒸汽消毒器内加热,待锅内压力达 0.10 MPa 以上,调节温度至 120 °C~124 °C 之间,加热加压 30 min 后停止。待压力至零,开阀放气,移去外盖,取出具塞比色管并冷至室温。
- c) 向比色管内加水至标线后加入 5 mL 钼酸铵溶液[27.3.3 b)]并混匀,再加入 0.25 mL 氯化亚锡甘油溶液[27.3.3 c)]并混匀。室温放置 15 min 后,在 30 min 内用 10 mm 比色皿于 700 nm 波长处,以水为参比,测量其吸光度。

27.3.6.2 校准曲线的绘制

取 7 支 50 mL 具塞比色管,分别加入总磷标准使用溶液[27.3.3 e)]0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL,加水至 25 mL,按 27.3.6.1 操作。将上述系列标准溶液减去空白试验的吸光度后得到的各校正吸光度数值为纵坐标,总磷(以磷计)的质量为横坐标,绘制校准曲线。

27.3.6.3 空白试验

用 25 mL 水,按 27.3.6.1 步骤测定空白样品。

27.3.7 结果计算

样品中总磷的浓度(以磷计)应按式(44)计算:

$$\rho = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (44)$$

式中:

- ρ ——总磷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m ——由工作曲线上测得的磷的质量,单位为微克(μg);
- V ——所取样品的体积,单位为毫升(mL)。

27.3.8 精密度和准确度

3家实验室分别对 0.060 mg/L、0.30 mg/L、0.54 mg/L 三种不同浓度的总磷标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(0.75±2.98)%。

6家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.3±4.1)%。

27.3.9 注意事项

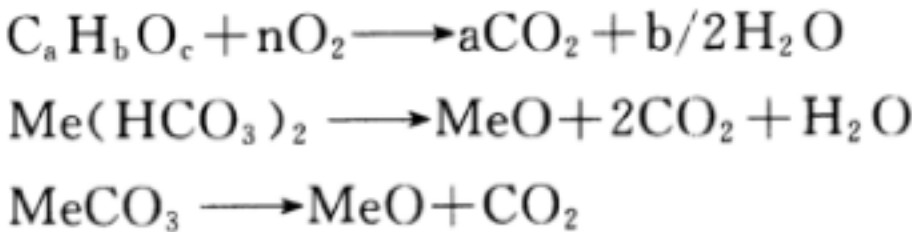
- 27.3.9.1 配制钼酸铵溶液时,如浑浊或变色应重新配制。
- 27.3.9.2 配制的氯化亚锡甘油溶液可长期保存和使用。
- 27.3.9.3 总磷标准使用溶液测定时可现配。
- 27.3.9.4 玻璃容器应先用热稀盐酸浸泡,再用水冲洗数次,不用含磷的洗涤剂清洗。
- 27.3.9.5 如用硫酸保存的样品,应先将试样调至中性。
- 27.3.9.6 用测定的吸光度在工作曲线上查得空白值,若空白值超出置信区间,应检查原因。

28 总有机碳的测定 非色散红外法

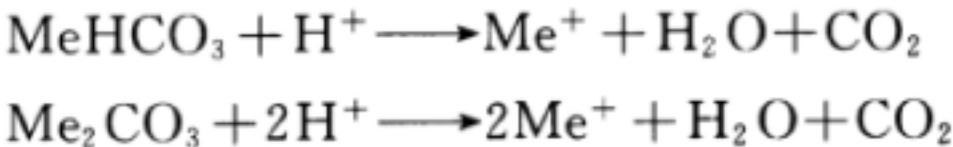
28.1 方法和原理

- 28.1.1 方法:采用非色散红外法测定城镇污水中的总有机碳,总有机碳浓度测定范围为 1 mg/L~1000 mg/L。
- 28.1.2 原理:利用燃烧氧化法,将样品分别注入高温燃烧管及低温燃烧管,在催化剂存在情况下,水中含碳物质,包括有机物、碳酸盐和碳酸氢盐,反应生成二氧化碳,经红外气体分析器,测得总碳含量及无机碳含量。其中:

a) 高温燃烧反应式如下:



b) 低温燃烧反应式如下:



28.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 总碳标准溶液:称取预先在 110℃干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾(2.215±0.002)g,溶于水中,移

入 1000 mL 容量瓶,用水稀释至标线,此溶液 1 mL 含 1 mg 总碳。

- b) 无机碳标准溶液:称取无水碳酸钠(4.412 ± 0.004)g 和无水碳酸氢钠(3.497 ± 0.003)g(二种试剂都需干燥)溶于水中,移入 1000 mL 容量瓶,用水稀释至标线。此溶液 1 mL 含 1 mg 无机碳。已制备好的标准溶液放入冰箱保存。

28.3 仪器和设备

总有机碳分析仪、50 μ L 微量注射器、100 μ L 微量注射器、压缩空气钢瓶。

28.4 样品采集和处理

28.4.1 样品采集和保存

样品采集后应进行分析,避免有机化合物氧化或被微生物分解。若不能及时测定,应在低温环境下保存,且保存时间不应大于 7 d。

28.4.2 样品预处理

如样品浓度大于工作曲线测定范围,应采用无二氧化碳蒸馏水将样品稀释再测定。如果样品中有机碳浓度很低而无机碳浓度很高,或总碳浓度小于 10 mg/L 时,应将样品酸化[取 20 mL 样品,加入 50%(V+V)的盐酸数滴,使 pH 值为 2],再通入净化空气 2 min~5 min,去除无机碳,即可测定。

28.5 分析步骤

28.5.1 测定

测定前要估计样品中总碳的大致含量,以选择适宜的进样量。在同一样品中,用微量注射器取一份样品注入总碳进样口,再取一份样品注入无机碳进样口。

28.5.2 工作曲线绘制

28.5.2.1 总碳工作曲线绘制

用总碳标准溶液[28.2 a)]稀释配制标准系列时,可选择 1 mg/L~50 mg/L,20 mg/L~100 mg/L,40 mg/L~200 mg/L 等多个范围浓度,每一组标准液至少选 5 个不同浓度溶液,每一浓度至少进样 3 次,取其平均值,再以浓度为横坐标,测得的电压数值为纵坐标,绘制出不同浓度范围的总碳工作曲线。

28.5.2.2 无机碳工作曲线绘制

将仪器上切换阀的位置转向无机碳,用无机碳标准溶液[28.2 b)]稀释配制标准系列,按 28.5.2.1 步骤操作绘制出不同浓度范围的无机碳工作曲线。

28.6 精密度和准确度

总有机碳浓度为 121 mg/L 的标准溶液经过 20 次测定,相对标准偏差为 0.98%,平均回收率为 98%。含颗粒样品测定的相对标准偏差为 5%~10%。

28.7 注意事项

28.7.1 30 mg/L 以下的无机碳标准溶液应现配,避免在空气中氧化。

28.7.2 应定时更换除水装置,避免样品燃烧后产生的水蒸气影响测定结果。

28.7.3 在仪器使用正常的情况下,注入样品或标准时,如平行测定不佳,应检查催化剂是否失效,并按

说明书更换。

29 可溶性磷酸盐的测定

29.1 氯化亚锡分光光度法

29.1.1 方法和原理

29.1.1.1 方法:采用氯化亚锡分光光度法测定城镇污水的可溶性磷酸盐。当样品体积为 50 mL 时,可溶性磷酸盐最低检测浓度为 0.025 mg/L。

29.1.1.2 原理:在酸性条件下,可溶性磷酸盐与钼酸铵反应,生成磷钼杂多酸。当加入还原剂氯化亚锡后,转变成蓝色络合物,通常称为钼蓝。在一定范围内溶液颜色的深浅与磷含量成正比例。

29.1.2 干扰和消除

采用本方法时,样品中其他离子的存在可能会对结果产生影响,如氯离子含量达 0.15% 以上时使显色减弱(其他卤素离子亦同);硫酸根离子在 1% 以上时则使色度增加;高铁离子具有氧化作用,含量达 40 mg/L 时影响显色;铜离子含量大于 1 mg/L 时出现负偏差;锰酸盐、六价铬离子含量较高时影响磷钼蓝显色。可加适量亚硫酸钠溶液还原并再经煮沸以除去剩余的亚硫酸根离子。

29.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 钼酸铵溶液:称取 8.25 g 钼酸铵溶于约 75 mL 水中,另取 100 mL 浓硫酸徐徐注入 300 mL 水中。硫酸溶液冷却后,在搅拌情况下将钼酸铵溶液注入硫酸溶液中加水至 500 mL,贮于聚乙烯瓶中,如浑浊或变色则应重配。
- b) 氯化亚锡甘油溶液:称取 2.5 g 氯化亚锡溶于 100 mL 甘油中,置热水浴中溶解,摇匀后贮存于棕色瓶内,可长期保存和使用。
- c) 磷酸盐储备溶液:将磷酸二氢钾于 110 °C 干燥 2 h,在干燥器中放冷。称取 (0.2195 ± 0.0002) g 溶于水,移入 1000 mL 容量瓶中。加(1+1)硫酸 5 mL。用水稀释至标线。此溶液每毫升含 50 μ g 磷(以磷计)。
- d) 磷酸盐标准溶液:吸取 10 mL 磷酸盐储备溶液于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 2 μ g 磷。临用时现配。

29.1.4 仪器和设备

分光光度计、50 mL 磨口具塞比色管。所用玻璃器皿均应用稀盐酸或稀硝酸浸泡,不应用含磷洗涤剂清洗。

29.1.5 样品采集和处理

样品采集后立即用定量滤纸或 0.45 μ m 滤膜过滤,并及时测定。不能及时测定时,应在 2 °C ~ 5 °C 低温保存,24 h 内进行分析。

29.1.6 分析步骤

29.1.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 取适量经过滤后的滤液作为样品(使含磷量不大于 30 μg)于比色管中,用水稀释至标线。
- b) 向比色管内加 5 mL 钼酸铵溶液[29.1.3 a)],混匀。加入 0.25 mL 氯化亚锡甘油溶液[29.1.3 b)],充分混匀。
- c) 室温放置 15 min 后,用 20 mm 比色皿于 700 nm 波长处,以去离子水为参比,测量其吸光度,用测得的吸光度减去空白试验的吸光度。

29.1.6.2 工作曲线绘制

取数支 50 mL 具塞比色管,分别加入磷酸盐标准溶液[29.1.3 d)]0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL,加水至 50 mL 标线,按 29.1.6.1 操作。将以上系列标准溶液扣除空白后得到的吸光度为纵坐标,磷酸盐的质量为横坐标绘制工作曲线。

29.1.6.3 空白试验

取 50 mL 水按 29.1.6.1 进行操作。用所得吸光度从工作曲线上查得空白值。

29.1.7 结果计算

样品中可溶性磷酸盐的浓度(以磷计)应按式(45)计算:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(45)$$

式中:

ρ ——可溶性磷酸盐的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上测得的磷的质量,单位为微克(μg);

V ——样品取用体积,单位为毫升(mL)。

29.1.8 精密度与准确度

4 家实验室分别对 0.060 mg/L、0.300 mg/L、0.540 mg/L 三种不同浓度的磷酸盐(以磷计)标准样品进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.11 \pm 2.74)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(99.7 \pm 5.1)\%$ 。

29.2 离子色谱法

29.2.1 方法和原理

29.2.1.1 方法:采用离子色谱法测定城镇污水中的可溶性磷酸盐。

29.2.1.2 原理:应符合 19.3.1.2 的规定。

29.2.2 试剂和材料

实验用水为二次蒸馏后再经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于 15 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水,所用试剂均应为优级纯或色谱纯。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 淋洗储备液:0.18 mol/L 碳酸钠+0.17 mol/L 碳酸氢钠溶液

分别称取 19.1 g 碳酸钠和 14.3 g 碳酸氢钠(均于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6 个月有效。

- b) 淋洗使用液:0.0018 mol/L 碳酸钠+0.0017 mol/L 碳酸氢钠溶液

取 10 mL 淋洗储备液[29.2.2 a)]置于 1000 mL 容量瓶中,加水定容后摇匀。

- c) 再生液:0.0125 mol/L 硫酸溶液

用移液管吸取 0.7 mL 浓硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/L}$)于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至

1000 mL 的容量瓶中定容。

- d) 邻苯二甲酸氢钾淋洗液(pH 值为 6.5):称取 0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于 105 °C 烘 2 h),用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中定容,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 pH 值至 6.5,然后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。
- e) 磷酸根离子标准储备液: $\rho(\text{PO}_4^{3-})=1000 \text{ mg/L}$
称取 0.1443 g 磷酸二氢钾(于干燥器中干燥 24 h)溶于水,用超纯水定容至 100 mL,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6 个月有效。

29.2.3 仪器和设备

离子色谱仪、电化学检测器、进样器、化学工作站、淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)、超声波振荡器、真空抽滤器。

29.2.4 样品采集和处理

应符合 19.3.5 的规定。

29.2.5 分析步骤

29.2.5.1 仪器参数设置

应符合 19.3.6.1 的规定。

29.2.5.2 测定

将样品经适当稀释(或浓缩)后,在给定的色谱条件下,按仪器说明操作,进行分析测定。

29.2.5.3 校准曲线绘制

根据被测样品大致的浓度范围,使用磷酸根离子标准储备液[29.2.2 e)]配制 6 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

29.2.6 结果计算

按离子的出峰保留时间进行定性,根据峰面积或峰高进行定量,样品中磷酸盐的浓度以 mg/L 表示。

29.2.7 精密度与准确度

5 家实验室分别对 1.30 mg/L 、6.84 mg/L 、12.9 mg/L 三种不同浓度的磷酸盐标准样品进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-2.24 \pm 4.08)\%$ 。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(100.4 \pm 5.1)\%$ 。

29.2.8 注意事项

应符合 19.3.9 的规定。

30 有机磷的测定

30.1 FPD 火焰光度法的气相色谱法

30.1.1 方法和原理

30.1.1.1 方法:采用火焰光度检测器的气相色谱法测定城镇污水中的有机磷化合物(敌敌畏、乐果、甲

基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷),目标化合物检测下限为 0.3 mg/L。

30.1.1.2 原理:污水中的有机磷化合物用苯萃取后,注入高温的石英还原管,在氢气的流动下被还原成磷化氢,再经色谱柱分离后用磷滤光片(FPD)检测。用三苯基膦作外标可进行有机磷的定量分析。

注:不同浓度的有机磷混合物,相当于三苯基膦的转化率(按磷计算),为 85.2%。

30.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、超纯水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 高分子多孔小球(GDX-401):60 目~80 目;
- b) 三氧化二铝:60 目~80 目,活化干燥备用;
- c) 石英棉;
- d) 无水硫酸钠;
- e) 盐酸溶液:1+1;
- f) 氢氧化钠;
- g) 氯化钠;
- h) 苯;
- i) 三苯基膦的储备液精制与配制:称取 0.0420 g 分析纯的三苯基膦于 50 mL 的容量瓶中,用苯稀释至刻度,配成浓度约为 100 mg/L,作储备液,密封避光保存。

注:将分析纯的三苯基膦用甲醇浸泡重结晶,然后用氮气干燥,避光保存,纯度达 99%以上。具体提纯方法参见附录 K。

30.1.3 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下:

- a) 带火焰光度检测器的气相色谱仪:带有 3 m×4 mm(60 目~80 目 GDX-401)玻璃柱色谱柱;
- b) 自动温控装置:DWT-702、EU-2(0~60 mV)、无冷却端补偿;
- c) 转化炉:功率 500 W、炉内径(15±2)mm;
- d) 石英还原管;
- e) 各种密封接头(不锈钢或铜制);
- f) K-D 浓缩器;
- g) 分液漏斗:250 mL;
- h) 具塞锥形瓶:150 mL;
- i) 恒温水浴锅;
- j) 一般实验室常用仪器和设备。

30.1.4 样品采集和处理

30.1.4.1 样品采集和保存

样品采集于玻璃试剂瓶中。样品应在弱酸性状态下保存,因敌敌畏易降解,应进行分析。其余 4 种有机磷农药的水样可于 4℃冷藏箱中保存 3 d。

30.1.4.2 样品预处理

本方法样品预处理按以下 2 种情况进行:

- a) 不含乐果的水样:取样后立即加盐酸(1+1)至 pH 值为 5~6,将沉淀过滤后用量筒取 100 mL 水样注入至已加入约 15 g 氯化钠的 250 mL 分液漏斗,再注入 10 mL 苯,振荡,静置分离。将萃取液放入已加入 3 g 无水硫酸钠的具塞试管中,用少量苯洗涤分液漏斗,合并洗涤液于试管中,然后将萃取液转移至 K-D 浓缩器的底瓶中,用微沸的水浴减压浓缩至萃取液表观体积小于 1 mL(不能蒸干),用苯定容 1 mL,加盖冷却至室温,待测。
- b) 含乐果的水样:按 30.1.4.2 a) 步骤萃取分离的水相加盐酸(1+1)调至 pH 值为 3~4,或分离的水相加入 5%~10%(m/V)的氢氧化钠调 pH 值为 10±0.2,然后置于 150 mL 的具塞试管中,轻轻盖上塞子,在 50 ℃水浴中放置 15 min,取出立即冷却,并迅速用(1+1)盐酸调 pH 值为 3~4,然后移入到分液漏斗中,分别用 10 mL 苯萃取两次。合并后的萃取液,经 K-D 浓缩器,定容备用。

注:当污水中的有机磷含量较高时,可不采用 K-D 浓缩器定容备用。

30.1.5 分析步骤

30.1.5.1 仪器参数测试

柱温:(60±2)℃;检测温度:180 ℃~190 ℃;氢气流速:120 mL/min;空气流速:180 mL/min;氮气流速:10 mL/min;进样量:1 μL。

注:色谱条件可按仪器类型,选择最佳条件。

30.1.5.2 测定

测定前,多次进入 100 mg/L 三苯基膦溶液,使其迅速达到吸附饱和活性点。然后准确抽取 1.0 μL 经预处理后的样品放入气相色谱仪分析。在进样分析中,外标峰高应尽量与未知样的峰高接近,最好在两个平行样之间进行。

注 1:石英管壁积碳定期除碳。卸开连接软管,引入空气用<180 mL/min 吹通。

注 2:严重积碳发黑时卸下,在炉温约达 900 ℃移动烧尽。

30.1.6 结果计算

样品中有机磷的浓度应按式(46)计算:

$$\rho = h \times \frac{\rho_1}{h_1} \times k_1 k_2 R \quad \dots\dots\dots (46)$$

式中:

ρ ——有机磷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

h ——样品峰高,单位为毫米(mm);

ρ_1 ——标样三苯基膦浓度,单位为毫克每升(mg/L);

h_1 ——标样三苯基膦峰高,单位为毫米(mm);

k_1 ——有机磷相对三苯基膦的转化校正系数(约 0.852);

k_2 ——萃取校正系数(约 0.860);

R ——样品浓缩倍数。

30.1.7 精密度和准确度

3 家实验室分别对 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L 三种不同浓度的有机磷标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(−5.29±8.58)%。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(97.9±2.4)%。

30.2 溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法

30.2.1 方法和原理

30.2.1.1 方法:用溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法测定城镇污水中的有机磷化合物(敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷)。当检测样品量为 250 mL 时,有机磷的方法检出限和测定下限见表 6。

表 6 有机磷的方法检出限和测定下限

单位为毫克每升

目标化合物	检出限	测定下限
敌敌畏	0.0002	0.0008
乐果	0.0002	0.0008
甲基对硫磷	0.0002	0.0008
马拉硫磷	0.0002	0.0008
对硫磷	0.0002	0.0008

30.2.1.2 原理:采用二氯甲烷萃取样品中的敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷,萃取液经无水硫酸钠脱水干燥,并浓缩、定容后,由气相色谱仪-火焰光度检测器分离和检测,根据保留时间定性,外标法定量。

30.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、超纯水。所用试剂对被测目标物浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- 纯水:色谱检验无待测组分;
- 二氯甲烷:色谱纯;
- 无水硫酸钠:经 300 °C 烘烤 2 h 后置于干燥器中备用;
- 氢氧化钠;
- 盐酸;
- 有机磷:敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷均采用色谱纯标准试剂或有证标准物质;
- 有机磷标准储备溶液($\rho = 100 \text{ mg/L}$):宜采用有证标准物质/标准样品。也可准确称量敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷色谱纯试剂溶于二氯甲烷[30.2.2 b)]配制;
- 氮气:纯度 99.99%;
- 氢气:纯度大于 99.99%;
- 空气:经净化管净化的无油压缩空气或纯度 99.99% 的钢瓶干燥空气。

30.2.3 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下:

- 具有火焰光度检测器的气相色谱仪:配有内涂(14%-氰丙基-苯基)-甲基聚硅氧烷的石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×1.00 μm)。也可使用其他等效色谱柱。
- 氮吹浓缩仪。

- c) 振荡器。
- d) 分液漏斗:500 mL。
- e) 微量注射器:10 μ L。
- f) 移液器:5 mL、1 mL、100 μ L、10 μ L 等。
- g) 磨口玻璃试剂瓶。
- h) 一般实验室常用仪器和设备。

30.2.4 样品采集和处理

30.2.4.1 样品采集和保存

样品采集于磨口玻璃试剂瓶中。样品应在弱酸性状态下保存,因敌敌畏易降解,应尽快分析,4 $^{\circ}$ C 冷藏箱中保存不宜大于 2 d。其余 4 种有机磷农药的水样可在 4 $^{\circ}$ C 冷藏箱中保存 3 d。

30.2.4.2 样品预处理

摇匀样品并经过滤去除机械杂质,调节 pH 至 6.5,取试样 250 mL 于 500 mL 分液漏斗中,用二氯甲烷萃取 2 次,每次二氯甲烷用量 25 mL(相比为 1:10),振摇 5 min,静置分层。合并二氯甲烷萃取液,经无水硫酸钠脱水后,供测定用。

如二氯甲烷层中有机磷农药含量太低,在方法检出限以下,则应经氮吹浓缩仪浓缩至所需体积后再进行测定。如二氯甲烷层中有机磷农药含量太高,则应少取试样或试样经稀释后再进行萃取。

30.2.5 分析步骤

30.2.5.1 仪器参数设置(参考条件)

进样口温度:250 $^{\circ}$ C,分流比:不分流;柱流速:1.5 mL/min;柱温:初温 50 $^{\circ}$ C,以 50 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C,再以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 246 $^{\circ}$ C,保持 2 min;检测室温度:280 $^{\circ}$ C;气体流量:氢气 80 mL/min,空气 120 mL/min。

30.2.5.2 测定

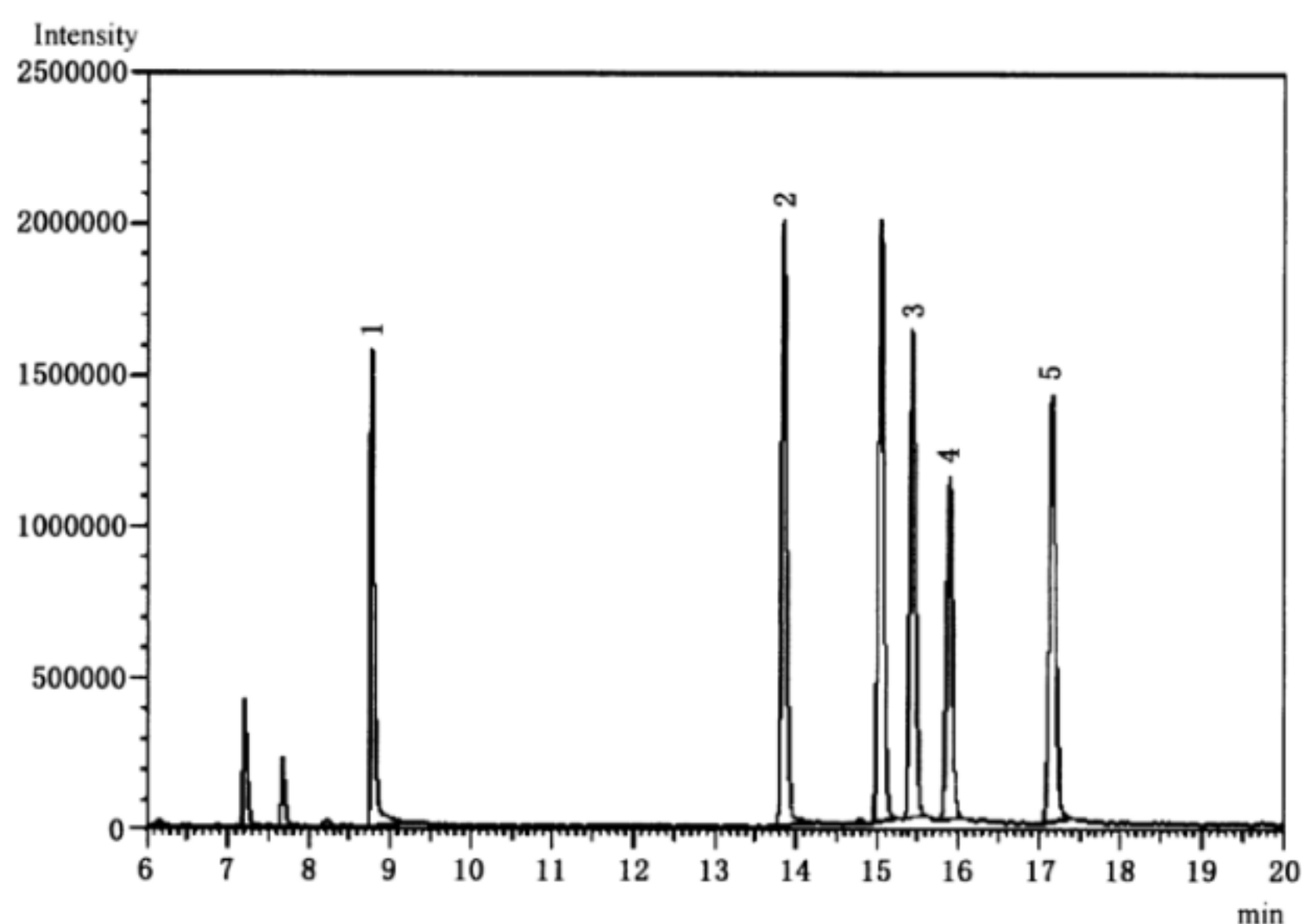
准确抽取 1 μ L 经过预处理的样品萃取液注入气相色谱仪进行测量分析。

30.2.5.3 标准曲线绘制

根据检测器的灵敏度及线性要求,取适量有机磷标准储备溶液[30.2.2 g)]用二氯甲烷[30.2.2 b)]配制浓度为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.300 mg/L、0.500 mg/L、0.700 mg/L、1.00 mg/L 的有机磷混合标准系列。然后各取 1 μ L 有机磷混合标准系列,从低浓度到高浓度依次进行气相色谱分析,以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标制作标准曲线。

30.2.6 有机磷标准色谱图

有机磷的标准色谱图见图 4。



注：横坐标：时间(min)；纵坐标：响应(Intensity)。由左至右依次为 1、敌敌畏，2、乐果，3、甲基对硫磷，4、马拉硫磷，5、对硫磷。

图 4 有机磷的标准色谱图

30.2.7 结果计算与表示

30.2.7.1 定性分析

根据标准色谱图中有机磷各组分的保留时间确定被测样品中的组分数目及组分名称。

30.2.7.2 定量分析

根据标准曲线测出萃取液中有机磷各组分的浓度，水样中有机磷的浓度应按式(47)计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \quad \dots\dots\dots (47)$$

式中：

ρ ——水样中有机磷的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1 ——由标准曲线查得的有机磷的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1 ——浓缩后的体积，单位为毫升(mL)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

30.2.7.3 结果表示

当测定结果小于 0.1 mg/L 时，保留小数点后 4 位；当测定结果大于或等于 0.1 mg/L 时，保留 3 位有效数字。

30.2.8 精密度和准确度

30.2.8.1 精密度

5 家实验室对 3 个统一含量水平的样品进行测定，实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差详见表 7。

表 7 精密度

目标化合物	低浓度(0.0004 mg/L)		中浓度(0.0020 mg/L)		高浓度(0.0036 mg/L)	
	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差
敌敌畏	4.1%~5.5%	7.3%	0.8%~7.1%	7.5%	1.9%~3.7%	5.3%
乐果	4.9%~6.6%	6.2%	1.1%~4.5%	10.9%	1.5%~4.2%	4.2%
马拉硫磷	2.7%~5.6%	17.7%	2.2%~5.6%	7.9%	1.5%~3.7%	2.5%
甲基对硫磷	2.5%~4.3%	10.5%	2.8%~5.6%	6.6%	1.9%~2.9%	4.8%
对硫磷	1.7%~4.5%	6.6%	1.3%~4.8%	5.2%	1.5%~3.8%	6.3%

30.2.8.2 准确度

5 家实验室对有证标准物质进行测定,相对误差范围详见表 8。6 家实验室对实际样品进行加标测试,加标回收率详见表 8。

表 8 准确度

目标化合物	有证标准物质			加标测试	
	参考值	均值范围	相对误差范围	加标量	加标回收率
敌敌畏	(78.2±9.8)mg/L	72.8 mg/L~80.3 mg/L	-6.9%~2.6%	0.05 μg~300 μg	72.0%~115%
乐果	(75.3±8.7)mg/L	73.4 mg/L~82.3 mg/L	-2.5%~9.3%	0.05 μg~400 μg	84.0%~112%
马拉硫磷	(77.7±7.5)mg/L	74.2 mg/L~81.6 mg/L	-4.5%~5.0%	0.05 μg~300 μg	75.0%~109%
甲基对硫磷	(76.2±7.8)mg/L	72.6 mg/L~76.8 mg/L	-4.8%~0.8%	0.05 μg~300 μg	75.0%~120%
对硫磷	(76.6±7.3)mg/L	74.0 mg/L~80.6 mg/L	-3.4%~5.2%	0.05 μg~300 μg	75.0%~112%

30.2.9 质量保证和质量控制

30.2.9.1 空白试验

每批样品,应至少做 1 个实验室空白。如果测定结果超过方法检出限,说明实验室环境或所使用的试剂本身有污染,分析样品前应进行校正。

30.2.9.2 校准

每次分析样品时,应绘制标准曲线。标准曲线的相关系数不应小于 0.995。连续校准应在空白和样品分析之前进行。目标化合物的相对偏差不应高于最近一次初始校准浓度的 20%以上,否则应重新绘制标准曲线。

30.2.9.3 平行样测定

每批样品应至少做 10%的平行样品测定,测定结果的相对偏差应在 20%以内。

30.2.9.4 基体加标测定

每批样品应进行 1 次基体加标测定,样品数量多于 20 个时,每 20 个样品应进行 1 个基体加标测定。

30.2.9.5 干扰及消除

当水体中有机物质含量较多,萃取时激烈振荡,会产生严重的乳化现象,影响预处理的操作,造成农药的损失。添加适量的氯化钠可以避免产生严重的乳化现象,以消除干扰。

31 挥发酚的测定

31.1 三氯甲烷萃取法

31.1.1 方法和原理

31.1.1.1 方法:采用蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法,测定挥发酚的浓度范围为 0.003 mg/L~0.200 mg/L。

31.1.1.2 原理:通过蒸馏,分离出挥发性酚类化合物,在 pH 值为 10 ± 0.2 及铁氰化钾存在的条件下,与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料,用三氯甲烷萃取出安替比林染料进行分光光度测定。

31.1.2 干扰和消除

氧化剂、硫化物干扰酚的测定。具体干扰及消除方法如下:

- a) 氧化剂干扰消除:在采样现场,应采用碘化钾-淀粉试纸检查有无游离氯等氧化剂存在,如有发现,应及时加入过量硫酸亚铁。
- b) 硫化物干扰消除:用磷酸酸化后,加入适量硫酸铜可去除少量的硫化物。当硫化物含量较高时,则应在样品酸化后,在通风柜内搅拌曝气,使其生成硫化物逸出。

31.1.3 试剂和材料

本方法所使用试剂除另有注明外,均应为分析纯或以上级别的化学试剂。除非另有说明,本标准中所涉及的水均为无酚蒸馏水。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 无酚水:将蒸馏水加氢氧化钠[31.1.3 c)]使呈强碱性,加高锰酸钾[31.1.3 b)]使呈紫红色,移入全玻璃蒸馏器中加热蒸馏,馏出液收集于玻璃试剂瓶中备用;
- b) 高锰酸钾;
- c) 氢氧化钠;
- d) 硫酸亚铁;
- e) 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$);
- f) 磷酸($\rho = 1.69 \text{ g/mL}$);
- g) 碘化钾;
- h) 无水硫酸钠:使用前经 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h;
- i) 三氯甲烷;
- j) 磷酸溶液: $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_3) = 10\%$
量取 10 mL 磷酸[31.1.3 f)]用水稀释至 100 mL;
- k) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 100 \text{ g/L}$
称取 10 g 氢氧化钠[31.1.3 c)]溶于 100 mL 水中;
- l) 硫酸铜溶液: $\rho(\text{CuSO}_4) = 100 \text{ g/L}$
称取 100 g 水合硫酸铜溶于水,稀释至 1000 mL;
- m) 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol/L}$
取 100 mL 硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)缓慢加到 500 mL 水中;

- n) 缓冲溶液(pH 值约为 10):称取 20 g 氯化铵溶于 100 mL 氨水中,密闭,于冰箱中保存;
- o) 4-氨基安替比林溶液:称取 2 g 4-氨基安替比林,溶于水中,稀释至 100 mL,于冰箱中保存,可使用 7 天;
- p) 铁氰化钾溶液: $\rho(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])=80 \text{ g/L}$
称取 8 g 铁氰化钾溶于水中,稀释至 100 mL,于冰箱中保存,可使用 7 天;
- q) 溴酸钾-溴化钾溶液:称取 $(2.784 \pm 0.003) \text{ g}$ 无水溴酸钾溶于水中,加入 10 g 溴化钾,溶解后移入 1000 mL 容量瓶,用水稀释至标线;
- r) 硫代硫酸钠溶液:称取 24.8 g 硫代硫酸钠溶于 1000 mL 新煮沸并放冷的水中,加 0.4 g 氢氧化钠[31.1.3 c)],使用前按附录 L 的 L.1 标定,标定后稀释成 0.0125 mol/L 的溶液;
- s) 重铬酸钾基准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000 \text{ mol/L}$
准确称取经干燥 2 h 并冷却至室温的重铬酸钾 $(4.9032 \pm 0.0005) \text{ g}$,用水溶解后移入 1000 mL 容量瓶并稀释至标线;
- t) 酚储备溶液:称取精制苯酚 $(1 \pm 0.01) \text{ g}$ 溶于水,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线。每次使用前按附录 L 的 L.2 进行标定,于冰箱中保存;
注:当苯酚呈红色时,需要精制。精制方法为:取适量在水浴上融化的苯酚置于蒸馏瓶中,加热蒸馏,以空气冷凝,收集 182 °C~184 °C 馏分,精制的苯酚应无色。低温时析出晶体,暗处保存。
- u) 酚标准溶液: $\rho=10 \text{ mg/L}$,取适量酚储备液[31.1.3 t)]用水稀释而成,使用时当天配制;
- v) 酚标准溶液: $\rho=1 \text{ mg/L}$,取适量酚标准溶液[31.1.3 u)]用水稀释而成,配制后 2 h 内使用;
- w) 淀粉溶液:将 1 g 可溶性淀粉置于 200 mL 烧杯中,用少量水调成糊状,加入 100 mL 沸水,搅拌混匀,冷却后,加入 0.4 g 氯化锌;
- x) 碘化钾-淀粉试纸:称取 1.5 g 可溶性淀粉置于烧杯中,用少量水调成糊状,加入 200 mL 沸水,搅拌混匀,冷却后,加 0.5 g 碘化钾[31.1.3 g)]和 0.5 g 碳酸钠,用水稀释成 250 mL,将纸条浸渍后,取出晾干,装棕色瓶备用;
- y) 甲基橙指示剂:称取 0.5 g 甲基橙溶于 1000 mL 水中。

31.1.4 仪器和设备

分光光度计、500 mL 全玻璃蒸馏器、125 mL 锥形分液漏斗。

31.1.5 样品采集和处理

31.1.5.1 样品采集和保存

采样后应加磷酸[31.1.3 f)]酸化至 pH 值约 4.0,并加适量硫酸铜(1 g/L),于 4 °C 保存,期限为 24 h。

31.1.5.2 样品预处理

量取 100 mL 实验样品,如样品含酚量较高,可减小样品体积,以水补足至 100 mL,在计算结果时应乘以稀释倍数。

31.1.6 分析步骤

31.1.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 预蒸馏:将样品移入蒸馏瓶中,加玻璃珠数粒,加甲基橙指示剂[31.1.3 y)]数滴,滴加磷酸溶液[31.1.3 j)]至溶液呈红色,使 pH 值为 4,最后加 1 mL 硫酸铜溶液[31.1.3 l)]。加热蒸馏,收

集馏出液至 100 mL, 停止加热。收集管内应预先加入 1 mL 氢氧化钠溶液[31.1.3 k)]。

- b) 显色: 将馏出液移入分液漏斗中, 加 1 mL 缓冲溶液[31.1.3 n)], 摇匀。此时 pH 值为 10 ± 0.2 。加 1 mL 4-氨基安替比林溶液[31.1.3 o)], 摇匀, 再加 1 mL 铁氰化钾溶液[31.1.3 p)], 充分摇匀, 放置 10 min。
- c) 萃取: 在显色的溶液内准确加入 10 mL 三氯甲烷[31.1.3 i)] 加盖, 剧烈振摇 2 min, 静置分层。取 10 mL 试管一支, 放上垫有直径为 70 mm 滤纸的小漏斗, 加入无水硫酸钠[31.1.3 h)] 约 1 g。使三氯甲烷层经无水硫酸钠脱水后, 放入试管。
- d) 分光光度测定: 将三氯甲烷萃取液移入 20 mm 比色皿, 在 460 nm 波长下, 以三氯甲烷为参比, 测定三氯甲烷萃取液的吸光度。

31.1.6.2 工作曲线的绘制

于一组 250 mL 容量瓶中, 分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、50.00 mL 酚标准溶液[31.1.3 v)], 加无酚水[31.1.3 a)] 稀释至标线。此标准系列的浓度分别为 0 mg/L、0.004 mg/L、0.008 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.200 mg/L, 按 31.1.6.1 进行操作。以各浓度标准溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度, 绘制吸光度对酚浓度的工作曲线。

31.1.6.3 空白试验

取 100 mL 无酚水[31.1.3 a)] 按 31.1.6.1 进行平行操作。从工作曲线上测得空白值, 若超出置信区间应检查原因。

31.1.7 结果计算

挥发酚的浓度应按式(48)计算:

$$\rho = \rho_0 \times \frac{1000}{V_x} \quad \dots\dots\dots (48)$$

式中:

ρ ——挥发酚的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——从工作曲线上得到的挥发酚浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V_x ——测定时所取样品体积, 单位为毫升(mL)。

31.1.8 精密度和准确度

3 家实验室分别对 0.020 mg/L、0.100 mg/L、0.180 mg/L 三种不同浓度的挥发酚标准样品进行了 18 次测定, 方法相对误差置信范围为 $(-1.32 \pm 2.48)\%$ 。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定, 回收率置信范围为 $(99.1 \pm 1.8)\%$ 。

31.2 直接分光光度法

31.2.1 方法和原理

31.2.1.1 方法: 采用蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法测定城镇污水中的挥发酚类化合物, 测定挥发酚的浓度范围为 0.2 mg/L~2.0 mg/L。

31.2.1.2 原理: 应符合 31.1.1.2 的规定, 但生成的安替比林染料, 不经三氯甲烷提取, 直接进行分光光度测定。

31.2.2 试剂和材料

应符合 31.1.3 的规定。

31.2.3 仪器和设备

应符合 31.1.4 的规定。

31.2.4 样品采集和处理

应符合 31.1.5 的规定。

31.2.5 分析步骤

31.2.5.1 测定

按 31.1.6.1 中的预蒸馏、显色操作进行处理后,将显色溶液移入 20 mm 比色皿,以无酚水[31.1.3 a)]为参比,测定其在 510 nm 波长下的吸光度。

31.2.5.2 工作曲线的绘制

于一组 250 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、50.00 mL 酚标准溶液[31.1.3 u)],加无酚水[31.1.3 a)]稀释至标线。此标准系列的浓度分别为 0 mg/L、0.08 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、2.00 mg/L,按 31.2.5.1 操作进行测定。

以各浓度标准溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度,绘制吸光度对酚浓度的工作曲线。

31.2.5.3 空白试验

取 100 mL 无酚水[31.1.3 a)]按 31.2.5.1 进行平行空白试验。

31.2.6 结果计算

样品中挥发酚的浓度应按式(49)计算:

$$\rho = \rho_0 \times \frac{1000}{V_x} \quad \dots\dots\dots (49)$$

式中:

ρ ——挥发酚的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——从工作曲线上得到的挥发酚浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_x ——测定时所取样品体积,单位为毫升(mL)。

32 五氯酚的测定 顶空固相微萃取气相色谱法

32.1 方法和原理

32.1.1 方法:采用顶空固相微萃取气相色谱法测定城镇污水中的五氯酚,方法检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$,测定下限为 0.13 $\mu\text{g/L}$ 。

32.1.2 原理:被测水样置于密封的顶空瓶中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 和 pH 值为 2 条件下经一定时间平衡,水中五氯酚逸至上部空间,并在气液两相中达到动态的平衡,此时,五氯酚在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。气相中五氯酚用固相聚丙酸酯萃取头萃取一定时间,在气相色谱进样器中解析进样,以电子捕获检测器测定。根据气相中五氯酚浓度可计算出水样中五氯酚的浓度。

32.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料为：

- a) 纯水：无五氯酚的纯水，将蒸馏水煮沸 15 min~30 min 或通高纯氮气 20 min~25 min。用前应检查无色谱干扰峰。
- b) 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$
取 83 mL 盐酸($\rho=1.18 \text{ g/mL}$)加纯水稀释至 1 L。
- c) 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$
称取 0.04 g 氢氧化钠溶解于 1 L 纯水中。
- d) 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$
称取 4 g 氢氧化钠溶解于 1 L 纯水中。
- e) 五氯酚标准物质，色谱纯或有证标准物质。
- f) 氯化钠。
- g) 五氯酚标准储备液：准确称取 0.1000 g 五氯酚标准物质[32.2 e)]，用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液[32.2 d)]溶解并定容至 100 mL。此五氯酚溶液浓度为 1000 mg/L，于 4 ℃可保存 1 个月。
- h) 五氯酚标准使用液：取五氯酚标准储备液[32.2 g)]1.00 mL，加入 100 mL 容量瓶中，用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液[32.2 c)]定容，再取此溶液 1.00 mL 用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液[32.2 c)]定容至 100 mL。此标准溶液中五氯酚的浓度为 0.100 mg/L。
- i) 高纯氮气：大于 99.999%。

32.3 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下：

- a) 气相色谱仪应带有电子捕获检测器，Ni-63，记录仪或工作站内涂 5%-苯基甲基聚硅氧烷的毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)，或使用其他等效色谱柱；
- b) 固相微萃取装置，应包括：取样台、萃取柄、聚丙烯酸酯萃取头(薄膜厚 85 μm)及顶空瓶(带硅橡胶密封盖)；初次使用时，顶空瓶应用 1 mol/L 盐酸溶液[32.2 b)]煮沸 20 min，纯水煮沸 20 min，最后 120 ℃烘烤 30 min 即可；
- c) 100 mL 具塞试管(或比色管)。

32.4 样品采集和处理

32.4.1 样品采集和保存

将 100 mL 具塞试管带至现场采集 100 mL 水样，加入 1 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液[32.2 d)]，密封。采集后应在 20 h 内完成测定。

32.4.2 样品预处理

取 5.00 mL 水样至预先加入 0.25 mL 1 mol/L 盐酸溶液[32.2 b)]和 1.8 g 氯化钠[32.2 f)]的顶空瓶中，立即封盖待测。

32.5 分析步骤

32.5.1 仪器参数设置(参考条件)

进样口温度：280 ℃；检测器温度：300 ℃；柱流速：1.3 mL/min；分流比：不分流。柱温的升温程序为以 10 ℃/min 从 100 ℃升至 140 ℃并保持 2 min，以 20 ℃/min 升至 200 ℃并保持 4 min。

32.5.2 测定

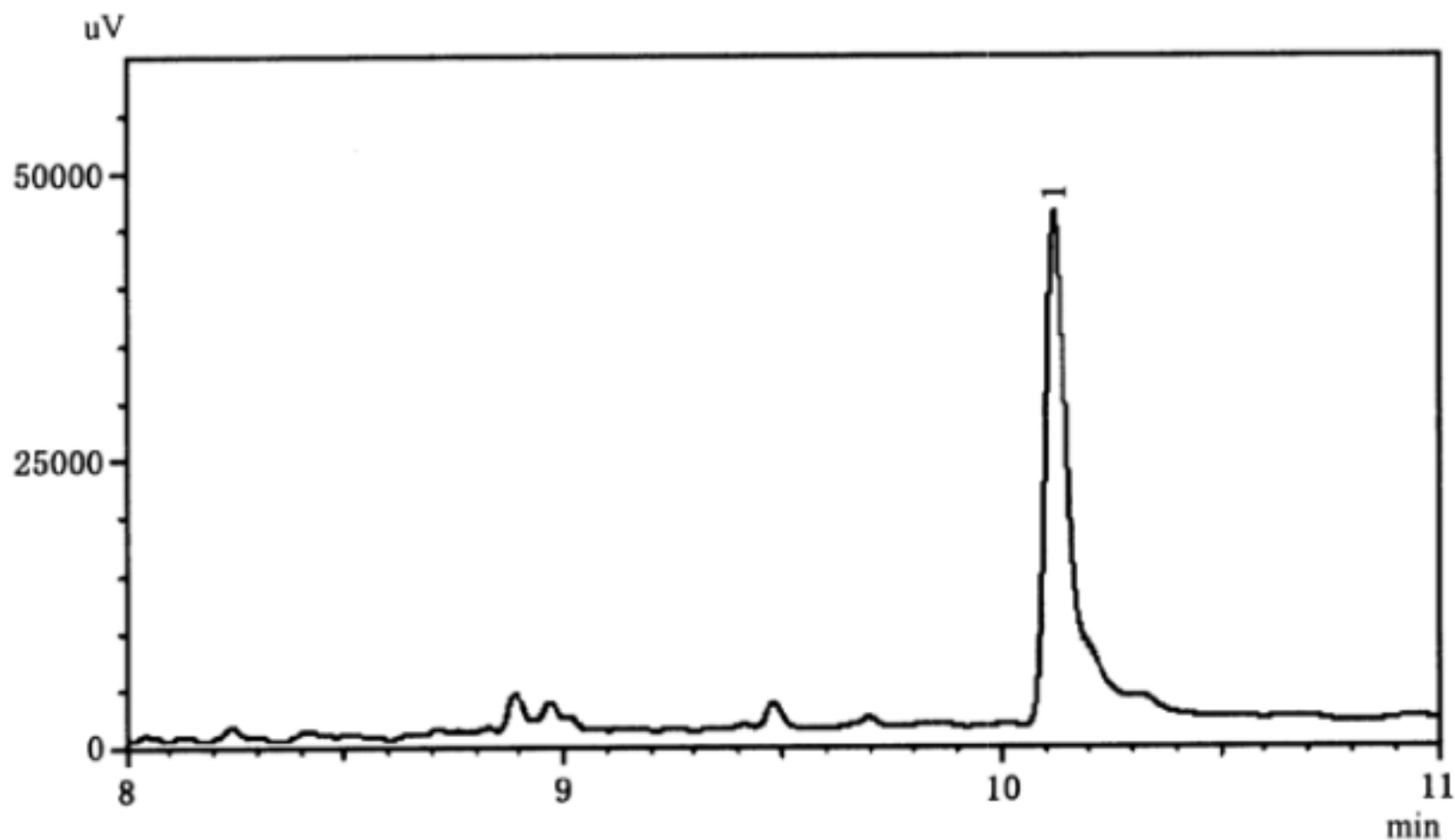
将预处理后的样品置于固相微萃取取样台上,于 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 平衡 40 min。将聚丙烯酸酯萃取头插入顶空瓶内液上空间吸附 12 min,取出萃取头插入气相色谱仪进样器 280°C 解吸 2.5 min,不分流进样测定。

32.5.3 标准曲线绘制

在空气中不含有五氯酚或干扰物质的实验室,取 7 个 100 mL 容量瓶,分别移取 0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL 五氯酚标准使用溶液[32.2 h)],用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液[32.2 c)]定容,配制五氯酚标准系列溶液,对应浓度分别为 $0\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.20\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.40\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.80\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.20\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.60\ \mu\text{g/L}$ 、 $2.00\ \mu\text{g/L}$ 。然后吸取 5.00 mL 配制好的五氯酚标准系列溶液至预先加入 0.25 mL 1 mol/L 盐酸溶液[32.2 b)]和 1.8 g 氯化钠[32.2 f)]的顶空瓶中,立即封盖,按 32.5.2 步骤进行测定。以标准系列溶液的浓度对峰高值绘制标准曲线或计算回归方程。

32.6 五氯酚的标准色谱图

五氯酚的标准色谱图见图 5。



注:横坐标:时间(min);纵坐标:响应(uV)。由左至右依次为 1、五氯酚。

图 5 五氯酚的标准色谱图

32.7 结果计算与表示

32.7.1 结果计算

根据标准色谱图中组分的峰保留时间确定被测试样中组分性质。在标准曲线上测出五氯酚的浓度,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

样品中五氯酚浓度应按式(50)计算:

$$\rho = \frac{\rho_1}{V} \times 5 \quad \dots\dots\dots (50)$$

式中:

- ρ ——五氯酚的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- ρ_1 ——由校准曲线上测得样品中五氯酚的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V ——样品的取样体积,单位为毫升(mL)。

32.7.2 结果表示

当测定结果小于 $1 \mu\text{g/L}$ 时,保留小数点后 2 位;当测定结果大于或等于 $1 \mu\text{g/L}$ 时,保留 3 位有效数字。

32.8 精密度和准确度

5 家实验室对五氯酚浓度范围为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 9.0 \mu\text{g/L}$ 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 $2.9\% \sim 19.7\%$ 。

5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,五氯酚加标量为 $0.0025 \mu\text{g} \sim 0.0200 \mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $70.0\% \sim 126\%$ 。

32.9 质量保证和质量控制

32.9.1 空白试验

每批样品,应至少做 1 个实验室空白,如果测定结果超过方法检出限,说明实验室环境或所使用的试剂本身有污染,分析样品前应进行校正。

32.9.2 校准

每次分析样品时,均应绘制标准曲线。标准曲线的相关系数不应小于 0.995。连续校准应在空白和样品分析之前进行。目标化合物的相对偏差不得大于最近一次初始校准浓度的 20% 以上,否则应重新绘制标准曲线。

32.9.3 平行样测定

每批样品应至少做 10% 的平行样品测定,测定结果的相对偏差应在 20% 以内。

32.9.4 基体加标测定

每批样品应进行 1 次基体加标测定,样品数量多于 20 个时,每 20 个样品应进行 1 个基体加标测定。

33 甲醛的测定 AHMT 分光光度法

33.1 方法和原理

33.1.1 方法:采用 AHMT 分光光度法测定城镇污水中的甲醛,方法检出限为 0.02 mg/L ,测定下限为 0.08 mg/L (以 5.0 mL 样品测定)。

33.1.2 原理:水中甲醛与 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)在碱性条件下缩合,然后经高碘酸钾氧化成 6-巯基-5-三氮杂茂[4,3-b]-S-四氮杂苯紫红色化合物,其色泽深浅与甲醛含量成正比。

注:AHMT 分光光度法选择性高,其他醛类如:乙醛,丙醛,正丁醛,丙烯醛及苯甲醛等对本法无干扰。

33.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 浓硫酸: $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$;
- b) 碘片;

- c) 碘化钾；
- d) 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液：称取 10 g 乙二胺四乙酸二钠溶于浓度为 5 mol/L 氢氧化钾溶液中，并稀释至 100 mL；
- e) 高碘酸钾溶液：称取 1.5 g 高碘酸钾溶于浓度为 0.2 mol/L 氢氧化钾溶液中，于水浴上加热溶解，并稀释至 100 mL；
- f) 氢氧化钠溶液：称取 30 g 氢氧化钠溶于纯水中，并稀释至 100 mL；
- g) 硫酸溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=2\text{ mol/L}$
量取 56 mL 浓硫酸[33.2 a)]缓缓加入 900 mL 纯水中，最后加纯水至 1000 mL；
- h) 4-氨基-3-联氮-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)溶液：5 g/L，称取 0.25 g AHMT 溶于浓度为 0.5 mol/L 盐酸中，并稀释至 50 mL，贮存于棕色瓶中；
- i) 甲醛标准储备溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{O})=1000\text{ mg/L}$
吸取 2.8 mL 甲醛溶液(内含甲醛 36%~38%)，用水稀释至 1000 mL，此溶液每毫升约含甲醛 1 mg，并按附录 L 的 L.3 方法进行标定；
- j) 甲醛标准使用溶液： $\rho(\text{CH}_2\text{O})=1\text{ mg/L}$
临用时取甲醛标准储备溶液[33.2 i)]逐级稀释至所需浓度；
- k) 淀粉指示剂：5 g/L。

33.3 仪器和设备

分光光度计；10 mL 具塞比色管。

33.4 分析步骤

33.4.1 测定

分光光度计波长设置为：550 nm。吸取 5.00 mL 样品于 10 mL 比色管中，加入 2.0 mL 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液[33.2 d)]及 2.0 mL AHMT 溶液[33.2 h)]，然后混匀，于室温下放置 20 min，最后加入 0.5 mL 高碘酸钾溶液[33.2 e)]震荡 0.5 min，放置 5 min。用 1 cm 比色皿取经处理后的样品，以纯水为参比，测得吸光度。

33.4.2 校准曲线绘制

取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 甲醛标准使用溶液[33.2 j)]于 10 mL 比色管并加纯水至 5.0 mL，按 33.4.1 步骤测定，将各浓度的甲醛标准溶液测得吸光度扣除试剂空白吸光度，得到校正吸光度，并绘制吸光度对甲醛浓度的校准曲线。

33.5 结果计算与表示

33.5.1 结果计算

样品中甲醛浓度应按式(51)计算：

$$\rho = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (51)$$

式中：

ρ ——甲醛的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——由校准曲线测得的甲醛量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

33.5.2 结果表示

当测定结果小于 1 mg/L 时,小数点后保留到第 2 位;当测定结果大于或等于 1 mg/L 时,保留 3 位有效数字。

33.6 精密度和准确度

7 家实验室对甲醛质量浓度范围为 0.05 mg/L~0.45 mg/L 的样品重复测定 6 次,其相对标准偏差范围分别为 1.9%~7.0%、1.2%~4.4%、0.5%~1.7%。

7 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,甲醛加标量为 10 μg~600 μg,各测 6 次,加标回收率为 91.0%~108%。

33.7 质量保证和质量控制

33.7.1 采样、样品的保存和管理应符合 HJ 494 和 HJ 493 的规定。

33.7.2 每批样品应至少做一个全过程空白。

33.7.3 校准曲线的相关系数不应小于 0.999,否则应重新绘制校准曲线。

33.7.4 连续校准:每测定 20 个样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液,测定结果与校准曲线该点浓度的相对误差不应大于 10%。否则,应重新绘制校准曲线。

33.7.5 每批样品应至少测定 10%的平行双样,样品数量少于 10 时,应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差不应大于 10%。

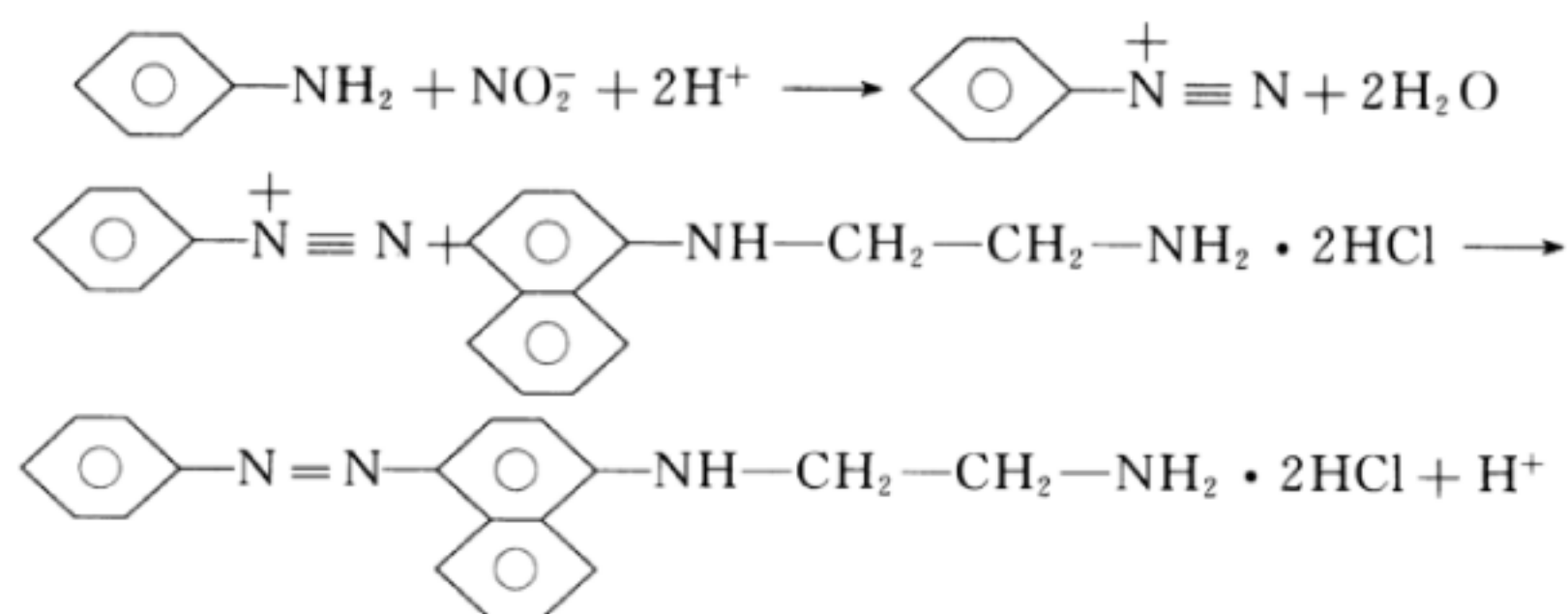
33.7.6 每批样品应进行 1 次基体加标测定,样品数量多于 20 个时,每 20 个样品应进行 1 个基体加标测定。

34 苯胺类的测定 偶氮分光光度法

34.1 方法和原理

34.1.1 方法:采用偶氮分光光度法测定城镇污水中的苯胺类化合物,测定浓度范围为 0.08 mg/L~2.00 mg/L。

34.1.2 原理:苯胺类化合物在酸性条件下与亚硝酸钠重氮化,再与 N-(1-萘基)乙二胺偶合,生成紫红色染料。以苯胺为例,反应式如下:



注: V^{5+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 Fe^{3+} 、 S^{2-} 、酚等均影响测定,这些干扰可通过在碱性条件下蒸馏消除。

34.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

a) 锌粒;

- b) 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
称取 4 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中;
- c) 亚硝酸钠溶液: $\rho(\text{NaNO}_2) = 50 \text{ g/L}$
称取 0.5 g 亚硝酸钠溶于 10 mL 水中, 用时现配;
- d) 盐酸羟胺溶液: $\rho(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 200 \text{ g/L}$
称取 10 g 盐酸羟胺溶于 50 mL 水, 置于冰箱中, 1 周内有效;
- e) N-(1-萘基)乙二胺溶液: 称取 0.5 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐溶于 100 mL 水, 置于冰箱中, 两个月内有效;
- f) 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$
取 28 mL 硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)缓慢加至 1000 mL 水中, 混匀, 用碳酸钠标定, 然后调整到 1 mol/L;
- g) 苯胺储备溶液: 于 100 mL 容量瓶中加入 5 mL 浓度为 0.1 mol/L 的盐酸溶液, 盖紧瓶塞, 准确称量, 然后加入 1~2 滴新蒸馏的苯胺, 盖紧瓶塞, 再次称量, 两次之差即为苯胺的重量, 用 0.1 mol/L 盐酸溶液稀释至标线, 摇匀, 计算该溶液每毫升中含苯胺的量;
- h) 苯胺标准溶液: 按苯胺储备溶液[34.2 g)]的浓度, 取出部分溶液, 用 0.1 mol/L 盐酸溶液准确稀释成 10 mg/L 苯胺的标准溶液;
- i) 酚酞指示剂: 称取 0.5 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇中。

34.3 仪器和设备

分光光度计、300 W 电炉及 250 mL 全玻璃蒸馏器。蒸馏装置图见图 2。

34.4 样品采集和处理

34.4.1 样品采集和保存

苯胺易氧化, 样品采集后应于 5℃~10℃ 保存, 并应在 24 h 内进行分析。

34.4.2 样品预处理

样品预处理步骤如下:

- a) 取 50 mL 实验样品, 置于 250 mL 蒸馏瓶中, 加 2~3 滴酚酞指示剂[34.2 i)], 用 1 mol/L 氢氧化钠溶液[34.2 b)]调至红色后再加 1 mL, 加 1~2 颗锌粒[34.2 a)], 塞好蒸馏瓶塞子;
- b) 于 50 mL 比色管中放入 2.5 mL 硫酸溶液[34.2 f)]供吸收馏出液用;
- c) 将蒸馏瓶置于电炉上, 接好冷藏管加热蒸馏, 待馏出液约近 50 mL 时, 停止加热;
- d) 将馏出液用水定容至 50 mL, 摇匀, 用 50 mL 比色管取出 25 mL, 加 1 滴亚硝酸钠溶液[34.2 c)], 摇匀, 放置 15 min, 加 0.5 mL 盐酸羟胺溶液[34.2 d)], 充分振荡, 轻轻敲比色管底部, 待溶液中气泡完全逸出, 再加 1 mL N-(1-萘基)乙二胺溶液[34.2 e)], 摇匀, 放置 60 min 待测。

34.5 分析步骤

34.5.1 测定

将分光光度计波长设置为 550 nm, 然后用 10 mm 比色皿测量经过预处理后样品的吸光度。

34.5.2 工作曲线绘制

取 8 只 250 mL 蒸馏瓶, 分别吸取 0 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.60 mL、2.40 mL、3.20 mL、4.80 mL、8.00 mL 的苯胺标准溶液[34.2 h)], 用水补足到 50 mL, 按 34.4.2 操作进行预处理, 然后按 34.5.1 进行

测定。以测得各点的吸光度减去零浓度吸光度为纵坐标,对应的浓度 0 mg/L、0.08 mg/L、0.16 mg/L、0.32 mg/L、0.48 mg/L、0.64 mg/L、0.96 mg/L、1.60 mg/L 为横坐标,绘制工作曲线。

34.5.3 空白试验

用 50 mL 水代替样品按 34.4.2 操作进行预处理,然后按 34.5.1 进行测定。从工作曲线上测出相当的苯胺的浓度,若超出置信区时应检查原因。空白值置信区间可按附录 M 确定。

34.6 结果计算

样品中苯胺的吸光度应按式(52)计算:

$$A_r = A_s - A_b \quad \dots\dots\dots (52)$$

式中:

A_r ——样品中苯胺的吸光度;

A_s ——样品的吸光度;

A_b ——空白试验的吸光度。

苯胺的浓度由 A_r 值从工作曲线上确定,以 mg/L 表示。

34.7 精密度和准确度

5 家实验室测定 0.4 mg/L 苯胺的标准溶液,实验室内相对标准偏差为 3.53%,实验室间相对标准偏差为 3.69%,回收率为 96.1%~100%。

5 家实验室以生活污水中加标 0.7 mg/L 苯胺,测定次数为 60 次,实验室内相对标准偏差为 5.29%,实验室间相对标准偏差为 5.86%,回收率为 97.6%~102%。

35 苯系物的测定

35.1 气相色谱法

35.1.1 方法和原理

35.1.1.1 方法:采用气相色谱法测定城镇污水中的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯及苯乙烯,苯系物最低检测浓度为 0.006 mg/L。

35.1.1.2 原理:样品中的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯及苯乙烯经二硫化碳萃取后,用气相色谱仪上的氢火焰离子化检测器进行分析测定。根据保留时间定性,根据峰高定量。

35.1.2 试剂和材料

本方法所需试剂和材料如下:

- a) 重蒸馏水:普通蒸馏水加高锰酸钾呈紫色,在全玻璃蒸馏器中重蒸,贮于硬质玻璃容器中备用;
- b) 苯:分析纯;
- c) 无水硫酸钠:分析纯,在 300 °C 干燥箱中干燥 4 h,放入干燥器内冷却至室温,装入玻璃瓶备用;
- d) 二硫化碳:分析纯;

注:色谱测定应无干扰峰,如有干扰峰参考附录 N 进行处理。

- e) 色谱标准物:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、色谱标准级试剂;
- f) 色谱标准物:苯乙烯,纯度大于 99%;
- g) 单组分标准溶液:分别称取各种色谱标准物(20±0.1)mg,用重蒸馏水在 100 mL 容量瓶中配成各种单组分标准溶液,在 4 °C 至多保存 5 d。

- h) 混合标准溶液:用无分度吸管吸取 7 种标准溶液[35.1.2 g)],在 100 mL 容量瓶中,用重蒸馏水稀释,配制成苯、甲苯浓度为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.0 mg/L;乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯浓度为 2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的混合标准溶液 4 个,该标准溶液用时现配;
- i) 色谱柱管:长度 3 m,内径 2 mm~4 mm 的不锈钢管;
- j) 滤纸:直径 70 mm,用丙酮浸泡过夜晾干备用;
- k) 硅烷化玻璃棉;
- l) 氮气:纯度 99.999%,用 5A 分子筛净化;
- m) 氢气:纯度大于 99.9%,用 5A 分子筛净化;
- n) 空气:用 5A 分子筛净化。

35.1.3 仪器和设备

本标准所需仪器和设备如下:

- a) 气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器;
- b) 积分记录仪;
- c) 微量进样器:10 μ L;
- d) 填充色谱柱:载体为 101 白色载体,80 目~100 目;固定液为邻苯二甲酸二壬酯、有机皂土-34。

35.1.4 样品采集和处理

35.1.4.1 样品采集和保存

采样时将样品装满玻璃试剂瓶,立即盖紧瓶塞,样品内不应留有气泡。如不立即分析,可在 4 $^{\circ}$ C 保存 24 h。

35.1.4.2 样品预处理

取样品 100 mL 置于 125 mL 锥形分液漏斗中,加入 5 mL 二硫化碳[35.1.2 d)],振摇 2 min。静置分层后放出二硫化碳层,通过装有滤纸和无水硫酸钠的小漏斗,二硫化碳提取液收集于具塞试管,供色谱分析。

35.1.5 分析步骤

35.1.5.1 仪器参数设置

气相色谱仪参数设置为:载气流量 30 mL/min,氢气流量 30 mL/min,空气流量 450 mL/min,气化室温度 150 $^{\circ}$ C,柱室温度 80 $^{\circ}$ C,检测器温度 150 $^{\circ}$ C。

积分记录仪参数设置为:纸速 5 mm/min 或 10 mm/min,根据样品中被测组分的含量调节衰减。

注:分析者可以根据不同型号的色谱仪,修改仪器参数。

35.1.5.2 测定

用二硫化碳[35.1.2 d)]清洗进样器数次,待干后,再用待分析的二硫化碳提取液清洗进样器数次,然后准确抽取 5 μ L,迅速注入色谱仪的进样口,并立即将进样器拔出。抽取样品时应排出所有气泡。

35.1.5.3 校准曲线绘制

将混合标准溶液[35.1.2 h)]按 35.1.4.2 步骤进行预处理,得到 4 个不同浓度的苯系物的二硫化碳提取液,成为一个色谱校准系列。然后在给定的色谱条件下,按 35.1.5.2 步骤对校准系列的各个溶液按浓度由低到高的次序进行色谱分析。对各个组分,分别以浓度为横坐标,峰高为纵坐标作图,得到各个

组分的工作曲线。

35.1.6 结果计算

按色谱图峰值及保留时间确定被测样品中存在的苯系物组分名称。然后根据峰高值在相应组分的工作曲线上测出该组分的浓度,以 mg/L 表示,结果精确至 0.1 mg/L。

注:在已排除干扰的情况下,未知物峰的保留时间与标准物峰的保留时间相差在 3%~5% 的范围内,即认为该未知物和相应的标准物是同一物质。

35.1.7 精密度

3 家实验室用本方法测定结果的总相对标准偏差见表 9。

表 9 精密度

样品组分	组分浓度 mg/L	相对标准偏差($n=6$) %
苯	0.40	7.1
甲苯	0.40	7.9
乙苯	0.60	4.9
对-二甲苯	0.60	4.5
间-二甲苯	0.60	5.2
邻-二甲苯	0.60	5.8
苯乙烯	0.60	3.8

35.2 顶空-毛细管柱气相色谱法

35.2.1 方法和原理

35.2.1.1 方法:采用顶空-毛细管柱气相色谱法测定城镇污水中的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯,目标化合物浓度的方法检出限和测定下限见表 10。

35.2.1.2 原理:待测水样置于密封的顶空瓶中,在一定的温度下经一定时间的平衡,水中的苯系物逸至上部空间,并在气液两相中达到动态平衡,此时,苯系物在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。取顶空瓶中气相空气注入带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪中进行测定。通过对气相中苯系物浓度的测定,可计算出水样中苯系物的含量。

表 10 方法检出限和测定下限 单位为毫克每升

目标化合物	检出限	测定下限
苯	0.0028	0.0112
甲苯	0.0018	0.0072
乙苯	0.0018	0.0072
对二甲苯	0.0014	0.0056
间二甲苯	0.0015	0.0060
邻二甲苯	0.0013	0.0052
苯乙烯	0.0015	0.0060
异丙苯	0.0005	0.0020

35.2.2 试剂和材料

本方法所需仪器和设备如下：

- a) 纯水：色谱检验无待测组分；
- b) 氮气：纯度 99.99%；
- c) 氢气：纯度大于 99.99%；
- d) 空气：经净化管净化的无油压缩空气或纯度 99.99% 的钢瓶干燥空气；
- e) 甲醇：色谱纯；
- f) 氯化钠：优级纯，经 550 °C 烘烤 2 h；
- g) 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或是有证标准物质；
- h) 甲醇中苯系物标准储备溶液($\rho = 100 \text{ mg/L}$)：宜采用有证标准物质/标准样品；也可准确称量苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯色谱纯试剂溶于甲醇配制；
- i) 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，取适量甲醇中苯系物标准储备溶液[35.2.2 h)]用纯水[35.2.2 a)]配制几种浓度的苯系物混合标准溶液。

35.2.3 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下：

- a) 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器；
- b) 色谱柱：内涂聚乙二醇的毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)，或使用其他等效色谱柱；
- c) 自动顶空进样器：控温精度 $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- d) 电热恒温水浴：控温精度 $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- e) 电子天平：精度 0.01 g；
- f) 顶空分析瓶：体积为 22 mL，带聚四氟乙烯密封硅橡胶垫和磁性螺旋帽密封；
- g) 微量注射器：气密性注射器，1000 μL 等；
- h) 移液器：10 mL、1 mL、100 μL 、10 μL 等；
- i) 磨口玻璃试剂瓶；
- j) 一般实验室常用仪器和设备。

35.2.4 样品采集和处理

35.2.4.1 样品采集和保存

采样时，将样品充满磨口玻璃试剂瓶，不留空间，并加盖密封，样品内不应留有气泡。采集样品后应进行分析。如样品需要保存 2 d 以上，应使其保留在采样瓶内，且保存在 4 °C 的暗处，7 d 内分析完毕。

35.2.4.2 样品预处理

于顶空分析瓶中，加入 2.5 g 氯化钠[35.2.2 f)]，迅速吸取 10.0 mL 水样，加盖密封，轻轻摇匀，待氯化钠溶解后放入水浴温度为(60 \pm 1)°C 水浴锅或温度为 60 °C 的自动顶空进样器中平衡 30 min。

35.2.5 分析步骤

35.2.5.1 仪器参数设置(参考条件)

进样口温度：220 °C；分流比：10 : 1；柱流速：1.0 mL/min；柱温：初温 55 °C，保持 2 min，以 10 °C/min 升至 105 °C，保持 2 min；检测室温度：250 °C；气体流量：氢气 40 mL/min，空气 400 mL/min，辅助气 30 mL/min。

35.2.5.2 测定

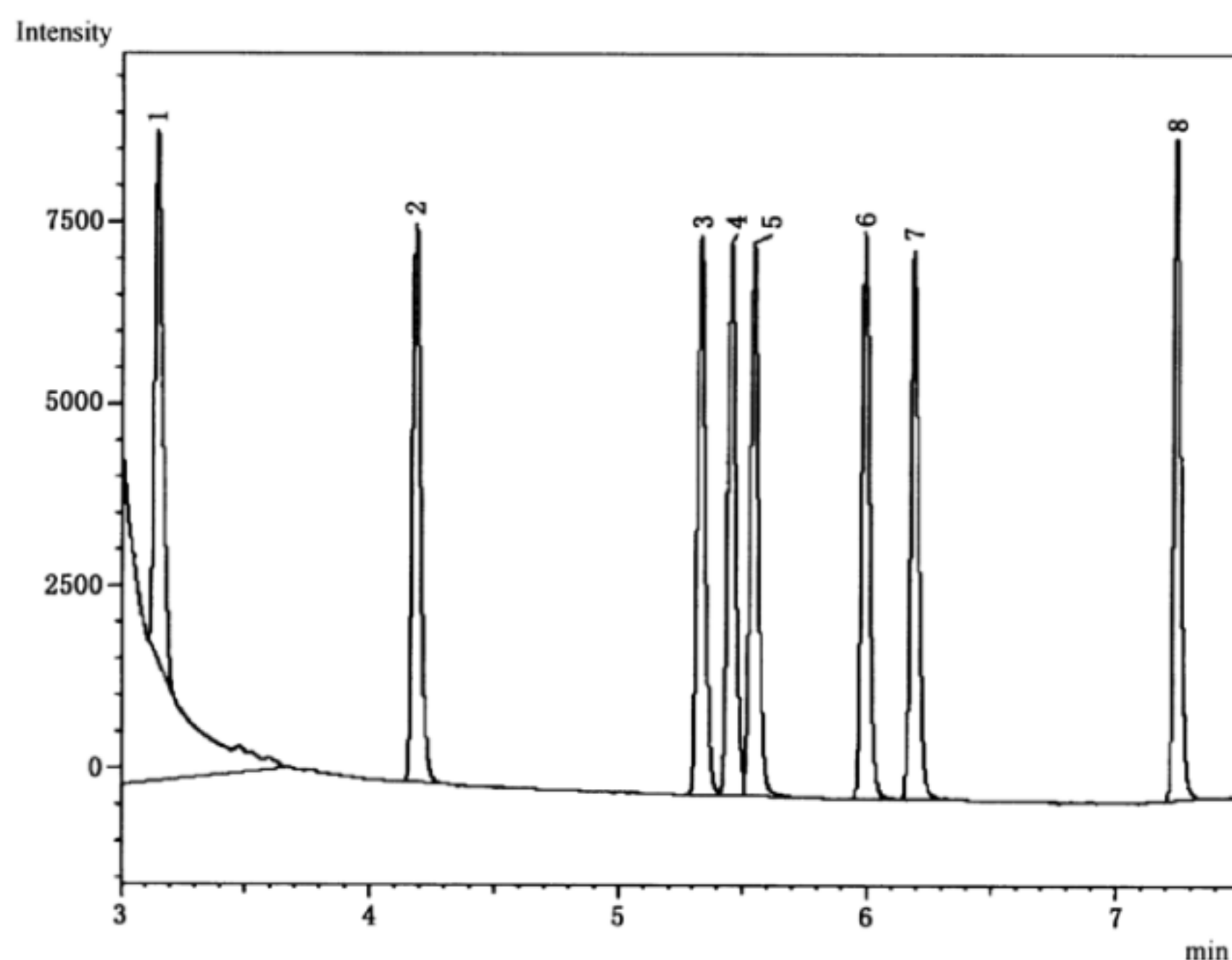
准确抽取 1.0 mL 顶空部分的气样注入气相色谱仪分析。若使用全自动顶空仪,则按仪器操作步骤进行分析测定。若样品中的待测物浓度超过曲线最高点时,应取适量样品在容量瓶中稀释后立即测定。

35.2.5.3 工作曲线绘制

分别称取 2.5 g 氯化钠[35.2.2 f)]于 7 个顶空分析瓶中,加入浓度系列为 0 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.030 mg/L、0.050 mg/L、0.070 mg/L、0.100 mg/L 苯系物混合气相色谱用标准工作溶液[35.2.2 i)]各 10.0 mL,按 35.2.4.2 和 35.2.5.2 步骤进行操作,从最低浓度开始依次对苯系物混合标准工作溶液进行气相色谱分析,以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标计算工作曲线方程。

35.2.6 苯系物的标准色谱图

苯系物的标准色谱图见图 6。



注:横坐标:时间(min);纵坐标:响应(Intensity)。由左至右依次为1、苯,2、甲苯,3、乙苯,4、对二甲苯,5、间二甲苯,6、异丙苯,7、邻二甲苯,8、苯乙烯(目标物)。

图 6 苯系物的标准色谱图

35.2.7 结果计算与表示

35.2.7.1 定性分析

根据标准色谱图中苯系物各组分的保留时间确定被测样品中的组分数目及组分名称。

35.2.7.2 定量分析

根据相应的工作曲线计算出各组分的浓度,以 mg/L 表示。

35.2.7.3 结果表示

当测定结果小于 0.01 mg/L 时,小数点后保留到第 4 位;当测定结果大于或等于 0.01 mg/L 时,保留 3 位有效数字。

35.2.8 精密度和准确度

35.2.8.1 精密度

5 家实验室对 3 个统一含量水平的样品进行测定,实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差见表 11。

表 11 精密度

目标 化合物	低浓度(0.0100 mg/L)		中浓度(0.0500 mg/L)		高浓度(0.0900 mg/L)	
	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差
苯	1.0%~9.9%	2.2%	2.7%~4.8%	5.2%	2.4%~4.4%	8.6%
甲苯	1.8%~10.6%	4.3%	4.7%~5.7%	5.9%	1.9%~6.1%	9.9%
乙苯	2.7%~10.6%	3.1%	2.5%~5.4%	7.4%	1.9%~6.3%	9.1%
对二甲苯	3.4%~9.6%	2.8%	2.8%~5.0%	6.6%	2.7%~5.7%	8.9%
间二甲苯	3.6%~10.4%	3.1%	2.9%~5.6%	5.9%	2.9%~5.2%	8.6%
邻二甲苯	3.4%~10.6%	4.6%	2.3%~6.3%	6.7%	2.4%~4.1%	8.8%
苯乙烯	2.8%~11.6%	4.6%	2.1%~7.1%	6.6%	2.7%~5.3%	8.4%
异丙苯	2.8%~10.5%	6.4%	2.8%~5.9%	6.5%	3.1%~5.2%	12.0%

35.2.8.2 准确度

6 家实验室对有证标准物质进行测定,相对误差范围详见表 12。7 家实验室对实际样品进行加标测试,加标回收率详见表 12。

表 12 准确度

目标化合物	有证标准物质			加标测试	
	参考值	均值范围	相对误差范围	加标量	加标回收率
苯	(71.7±4.6)mg/L	67.8 mg/L~73.8 mg/L	-5.4%~2.9%	0.040 μg~300 μg	83.0%~108%
甲苯	(71.2±4.7)mg/L	68.9 mg/L~71.0 mg/L	-3.2%~-0.2%	0.040 μg~360 μg	84.0%~111%
乙苯	(70.5±4.0)mg/L	67.5 mg/L~73.6 mg/L	-4.3%~4.4%	0.040 μg~360 μg	84.7%~110%
对二甲苯	(70.8±4.1)mg/L	68.1 mg/L~72.0 mg/L	-3.8%~1.8%	0.040 μg~300 μg	82.0%~108%
间二甲苯	(69.9±4.0)mg/L	67.9 mg/L~71.4 mg/L	-2.9%~2.1%	0.040 μg~300 μg	85.0%~109%
邻二甲苯	(70.3±3.8)mg/L	66.6 mg/L~71.8 mg/L	-5.3%~2.1%	0.044 μg~200 μg	85.0%~111%
苯乙烯	(69.2±3.4)mg/L	65.9 mg/L~70.9 mg/L	-4.8%~2.5%	0.040 μg~360 μg	80.0%~112%
异丙苯	—	—	—	0.040 μg~250 μg	85.7%~107%

35.2.9 质量保证和质量控制

35.2.9.1 空白试验

每批样品应至少检测 1 个实验室空白,且空白结果中目标物均小于方法检出限,如有超出检出限的情况,应查找原因,并对结果做出校正或重新检测。

35.2.9.2 校准

每次分析样品时,均应绘制工作曲线。标准曲线的相关系数不应小于 0.995。连续校准应在空白和样品分析之前进行。目标化合物的相对偏差不得大于最近一次初始校准浓度的 20%以上,否则应重新绘制工作曲线。

35.2.9.3 平行样测定

每批样品应至少做 10%的平行样品测定,测定结果的相对偏差应在 20%以内。

35.2.9.4 基体加标测定

每批样品应进行 1 次基体加标测定,样品数量多于 20 个时,每 20 个样品应进行 1 个基体加标测定。

36 苯系物和氯代烃的测定 吹扫捕集-气相色谱质谱法

36.1 方法和原理

36.1.1 方法:采用吹扫捕集-气相色谱质谱法测定城镇污水中的苯系物(包括苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯)和氯代烃(包括三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯)。水样为 5.0 mL 时,目标化合物的方法检出限和测定下限见表 13 所示。

36.1.2 原理:样品中的苯系物和氯代烃经高纯氦气(或氮气)吹扫后吸附于捕集管中,将捕集管加热并以高纯氦气反吹,被热脱附出来的组分经气相色谱分离后,用质谱仪进行检测。通过与待测目标化合物保留时间和标准质谱图或特征离子相比较进行定性,内标法定量。

表 13 方法检出限和测定下限

目标化合物	定量离子 m/z	辅助离子 m/z	全扫描方式	
			检出限 $\mu\text{g/L}$	测定下限 $\mu\text{g/L}$
苯	78	77,51	1.3	5.2
甲苯	91	92	1.1	4.4
乙苯	91	106	1.1	4.4
对二甲苯	91	106	1.1	4.4
间二甲苯	91	106	1.1	4.4
邻二甲苯	91	106	1.1	4.4
苯乙烯	104	78,103	1.1	4.4
异丙苯	105	120	1.1	4.4

表 13 (续)

目标化合物	定量离子 m/z	辅助离子 m/z	全扫描方式	
			检出限 $\mu\text{g/L}$	测定下限 $\mu\text{g/L}$
三氯甲烷	83	85,47	1.2	4.8
四氯化碳	117	119,121	3.2	12.8
三氯乙烯	95	130,132	1.1	4.4
四氯乙烯	166	168,129	1.3	5.2

36.2 试剂和材料

本方法所需试剂和材料如下：

除非另有说明，分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。所用试剂对被测目标物浓度的影响应小至忽略不计。

- a) 纯水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。使用前应通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限；
- b) 氮气：纯度不小于 99.999%；
- c) 氦气：纯度不小于 99.999%；
- d) 甲醇：色谱纯，使用前应通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限；
- e) 盐酸溶液：1+1；
- f) 抗坏血酸；
- g) 标准储备液($\rho=200\text{ mg/L}\sim 2000\text{ mg/L}$)：可采用有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制；
- h) 标准中间液($\rho=5\text{ mg/L}\sim 25\text{ mg/L}$)：用甲醇[36.2 d)]稀释标准储备液[36.2 g)]，保存时间为一个月；
- i) 内标标准溶液($\rho=25\text{ mg/L}$)：可选用氟苯、1,4-二氟苯、氯苯-d5 等作为内标，可采用有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。在满足方法要求并不干扰目标组分测定的前提下，也可使用其他的内标物；
- j) 替代物标准溶液($\rho=25\text{ mg/L}$)：宜选用甲苯-d8 或 4-溴氟苯作为替代物，可采用有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。在满足方法要求并不干扰目标组分测定的前提下，也可使用其他的替代物；
- k) 4-溴氟苯(BFB)溶液($\rho=25\text{ mg/L}$)：可采用有证标准溶液，也可用高浓度标准溶液配制；
- l) 校准使用液：将一定量的标准中间液[36.2 h)]加入到纯水[36.2 a)]中，倒转摇动 2 次，配制至少 5 个标准曲线点。在无液面上顶空时将此校准溶液置于螺口瓶中，可保持 24 h。也可以在 5 mL 注射器中直接注入一定量的标准中间液[36.2 h)]、内标标准溶液[36.2 i)]和替代物标准溶液[36.2 j)]，然后立即将此标准液注入吹扫捕集装置中。

36.3 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下：

- a) 气相色谱-质谱仪：色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具 70 eV 的电子轰击(EI)电离源，每个色谱峰至少有 6 次扫描。具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能；

- b) 吹扫捕集装置:吹扫装置能直接连接到色谱部分,并能自动启动色谱,应带有 5 mL 的吹扫管。捕集管使用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂,应满足相关的质量控制要求;
- c) 毛细管柱:内涂 6% 腈丙苯基/94% 二甲基聚硅氧烷的毛细管柱(30 m×0.25 mm×1.40 μm),或使用其他等效色谱柱;
- d) 气密性注射器:5.0 mL;
- e) 移液器:20 mL、1 mL、100 μL、10 μL 等;
- f) 样品瓶:40 mL 棕色玻璃瓶,具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖;
- g) 棕色玻璃瓶:2 mL 或 4 mL,具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖;
- h) 容量瓶:A 级,100 mL 等;
- i) 一般实验室常用仪器和设备。

36.4 样品采集和处理

36.4.1 样品采集

采集样品时,应使水样在样品瓶中溢流而不留空间,取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露,每批样品应带 1 个全程序空白。样品瓶应在采样前用甲醇[36.2 d)]清洗,采样时不需用样品进行荡洗。

36.4.2 样品保存

36.4.2.1 采样前,应向每个样品瓶中加入抗坏血酸[36.2 f)]。每 40 mL 样品应加入 25 mg 的抗坏血酸[36.2 f)]。如果水样中总余氯的量大于 5 mg/L,应先测定总余氯后,再确定抗坏血酸[36.2 f)]的加入量。在 40 mL 样品瓶中,总余氯每超出 5 mg/L,需多加 25 mg 的抗坏血酸[36.2 f)]。

36.4.2.2 采样时,水样呈中性时应向每个样品瓶中加入 0.5 mL 盐酸溶液[36.2 e)],拧紧瓶盖;水样呈碱性时应加入适量盐酸溶液[36.2 e)]使样品 pH 值不大于 2。采集完水样后,应在样品瓶上立即贴上标签。

36.4.2.3 当水样加盐酸溶液后产生大量气泡时,应弃去该样品,重新采集样品。重新采集的样品不应加盐酸溶液,样品标签上应注明未酸化,该样品应在 24 h 内分析。

36.4.2.4 样品采集后应冷藏运输。运回实验室后应立即放入冰箱中,在 0℃~4℃ 保存,14 d 内分析完毕。样品存放区域应无有机物干扰。

36.5 分析步骤

36.5.1 仪器参数设置(参考条件)

36.5.1.1 吹扫捕集参数设置:吹扫温度为室温或恒温,吹扫流速 40 mL/min,吹扫时间 11 min,干吹扫时间 1 min,预脱附温度 180℃,脱附温度 190℃,脱附时间 2 min,烘烤温度 200℃,烘烤时间 6 min。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。吹扫装置在每次开机后和关机前应进行烘烤,确保系统无污染。

36.5.1.2 气相色谱参数设置:内涂 6% 腈丙苯基/94% 二甲基聚硅氧烷的毛细管柱(30 m×0.25 mm×1.40 μm),或使用其他等效色谱柱。进样口温度 230℃,进样方式为分流进样(分流比 50:1),柱流速 1.0 mL/min。柱温:初温 35℃,保持 5 min,以 6℃/min 升至 160℃,保持 6 min,再以 20℃/min 升至 200℃。

36.5.1.3 质谱参数设置:离子源为 EI 源,离子源温度 230℃,离子化能量 70 eV,扫描方式为全扫描,扫描范围 m/z 为 35 amu~270 amu,溶剂延迟 1.65 min,电子倍增电压与调谐电压一致,接口温度为

280 ℃。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。对于使用全扫描方式,质谱应采集每个目标化合物 m/z 不小于 35 amu 以上的所有离子,但有水或二氧化碳峰存在时,扫描的质量范围可以从 m/z 为 45 amu 开始。

36.5.2 GC-MS 系统性能测试

直接导入 25 ng 的 4-溴氟苯于气相色谱仪中,或将 1.0 μL 浓度为 25 mg/L 的 4-溴氟苯加入到 5.0 mL 纯水中进行吹扫捕集,得到的 4-溴氟苯质谱在扣除背景后,其 4-溴氟苯特征离子和离子丰度指标应满足表 14 的规定,否则应重新调谐质谱仪直至符合要求。

表 14 4-溴氟苯特征离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标
50	95 质量数的 15%~40%
75	95 质量数的 30%~80%
95	基峰,相对丰度为 100%
96	95 质量数的 5%~9%
173	小于 174 质量数的 2%
174	大于 95 质量数的 5%
175	174 质量数的 5%~9%
176	174 质量数的 95%~101%
177	176 质量数的 5%~9%

36.5.3 测定

36.5.3.1 样品的测定

将样品瓶恢复至室温后,用气密性注射器吸取 5.0 mL 样品,向样品中分别加入 10.0 μL 的内标标准溶液[36.2 i)]和替代物标准溶液[36.2 j)],使样品中内标和替代物浓度均为 50.0 $\mu\text{g/L}$,将样品快速注入吹扫管中进行测定。若样品中的待测物浓度大于曲线最高点时,应取适量样品在容量瓶中稀释后立即测定。若分析一个高浓度样品后,应分析一个或多个空白样品检查交叉污染。

注:有自动进样器的吹扫捕集仪可参照仪器说明进行操作。

36.5.3.2 校准系列的测定

分别移取一定量的标准中间液[36.2 h)]和替代物标准溶液[36.2 j)]快速加到装有纯水的容量瓶中,并定容至刻度,将容量瓶垂直振摇 3 次,混合均匀,配制目标化合物和替代物的浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。然后用 5.0 mL 的气密性注射器吸取标准溶液 5.0 mL,加入 10.0 μL 的内标标准溶液[36.2 i)],则内标物浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$,从低浓度到高浓度依次测定,记录标准系列目标化合物和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。

响应因子应按式(53)计算:

$$RF = \frac{A_x \times \rho_{is}}{A_{is} \times \rho_x}$$

.....(53)

式中：

RF ——目标化合物的响应因子；

ρ_x ——各组分浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_{is} ——内标物浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

A_x ——各组分定量离子峰面积；

A_{is} ——内标物定量离子峰面积。

每种组分、替代物的平均响应因子的 RSD 不应大于 20%。

36.5.4 校准曲线绘制

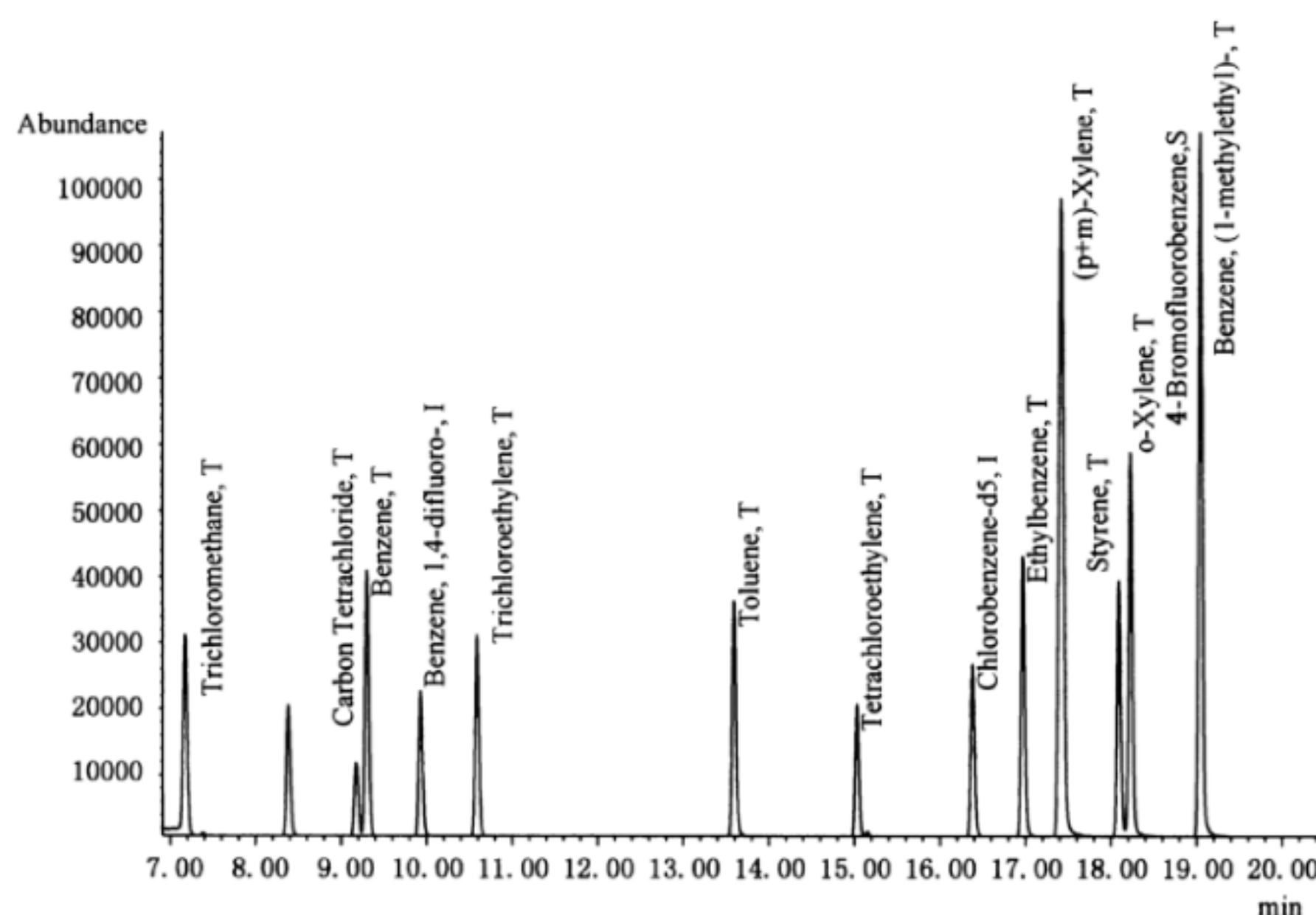
可采用最小二乘法建立校准曲线。以目标化合物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，用最小二乘法建立校准曲线。当建立的线性校准曲线的相关系数小于 0.990 时，可采用非线性拟合曲线进行校准，曲线相关系数不应小于 0.990。采用非线性校准曲线时，应至少采用 6 个浓度点进行校准。

36.5.5 空白试验

以纯水代替样品溶液，按照 36.5.3 步骤进行空白试验。

36.6 苯系物和氯代烃的标准色谱图

苯系物和氯代烃的标准色谱图见图 7。



注：横坐标：时间(min)；纵坐标：丰度(Abundance)。由左至右依次为三氯甲烷(Trichloromethane)(目标物)、四氯化碳(Carbon Tetrachloride)(目标物)、苯(Benzene)(目标物)、1,4-二氟苯(Benzene, 1,4-difluoro-)(内标物)、三氯乙烯(Trichloroethylene)(目标物)、甲苯(Toluene)(目标物)、四氯乙烯(Tetrachloroethylene)(目标物)、氯苯-d5(Chlorobenzene-d5)(内标物)、乙苯(Ethylbenzene)(目标物)、对二甲苯+间二甲苯(p-Xylene+m-Xylene)(目标物)、苯乙烯(Styrene)(目标物)、邻二甲苯(o-Xylene)(目标物)、异丙苯 Benzene, (1-methylethyl)(目标物)和 4-溴氟苯(4-Bromofluorobenzene)(替代物)。

图 7 苯系物和氯代烃的标准色谱图

36.7 结果计算与表示

36.7.1 定性分析

36.7.1.1 通过检查各组分的色谱图和质谱灵敏度来定性鉴别目标化合物。色谱图中的波峰应窄而对称,多数无拖尾,灵敏度高。质谱识别校准溶液中每个化合物在适当保留时间窗口的色谱峰能初步确认,可辨认的化合物不应少于 99%。

36.7.1.2 目标化合物在标准质谱图中的丰度大于 30%时,所有离子应在样品质谱图中存在,且样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的绝对值偏差应小于 20%。如果实际样品存在明显的背景干扰,则在比较时应扣除背景影响。

36.7.1.3 当一个离子在标准质谱图中的相对丰度为 30%,则该离子在样品质谱图中的丰度应在 10%~50%之间。对于某些化合物,一些特殊的离子如分子离子峰,如果其相对丰度小于 30%,也应作为判别化合物的依据。

36.7.1.4 对于每一个目标化合物,应使用标准溶液或通过校准曲线经过多次进样建立保留时间窗口,保留时间窗口为±3 倍的保留时间标准偏差,样品中目标化合物的保留时间应在保留时间的窗口内。

36.7.2 定量分析

36.7.2.1 平均相对响应因子定量

样品中目标化合物的浓度应按式(54)计算:

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{is} \times f}{A_{is} \times \overline{RF}} \quad \dots\dots\dots (54)$$

式中:

ρ_x ——各组分浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_{is} ——内标物浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_x ——各组分定量离子峰面积;

A_{is} ——内标物定量离子峰面积;

\overline{RF} ——目标化合物的平均相对响应因子;

f ——稀释倍数。

注:目标化合物经定性鉴别后,根据定量离子的峰面积或峰高,用内标法计算。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时,允许使用辅助离子定量。

36.7.2.2 校准曲线定量

目标化合物采用线性或非线性校准曲线进行校准时,目标化合物浓度 ρ_x 通过相应的校准曲线方程进行计算。

36.7.3 结果表示

当测定结果小于 10 $\mu\text{g/L}$ 时,保留小数点后 1 位,当测定结果大于 10 $\mu\text{g/L}$ 时,保留 3 位有效数字。使用本方法中规定的毛细管柱时,对二甲苯和间二甲苯的测定结果为两者之和。

36.8 精密度和准确度

36.8.1 精密度

5 家实验室对 3 个统一含量水平的样品进行测定,实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差

详见表 15。

表 15 精密度

目标化合物	低浓度(20.0 μg/L)		中浓度(100 μg/L)		高浓度(180 μg/L)	
	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差	实验室内 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差
苯	1.8%~4.5%	4.2%	1.3%~7.2%	2.1%	1.1%~4.4%	2.0%
甲苯	2.4%~6.2%	11.5%	1.0%~6.8%	10.1%	0.9%~5.4%	2.5%
乙苯	2.5%~5.6%	2.7%	1.8%~7.2%	4.8%	1.2%~4.4%	5.6%
对二甲苯	3.6%~5.4%	10.1%	3.0%~6.4%	4.7%	1.1%~6.1%	2.1%
间二甲苯	3.6%~5.4%	9.5%	3.0%~6.4%	6.2%	1.1%~6.1%	3.1%
邻二甲苯	2.9%~5.7%	7.0%	2.4%~3.7%	3.9%	1.0%~4.5%	2.9%
苯乙烯	3.5%~6.2%	15.7%	3.1%~4.2%	5.8%	1.1%~3.0%	2.7%
异丙苯	3.1%~5.7%	11.2%	2.6%~5.4%	5.1%	1.0%~3.9%	2.9%
三氯甲烷	3.8%~6.0%	9.0%	1.0%~7.7%	2.4%	1.1%~4.2%	3.9%
四氯化碳	4.9%~6.7%	4.0%	3.9%~7.2%	1.6%	1.6%~5.1%	1.2%
三氯乙烯	1.7%~5.4%	2.1%	1.5%~3.9%	4.3%	1.4%~2.5%	1.6%
四氯乙烯	4.8%~5.8%	8.1%	3.2%~7.9%	13.0%	0.7%~2.8%	0.4%

36.8.2 准确度

4 家实验室对有证标准物质进行测定,相对误差范围详见表 16。4 家实验室对实际样品进行加标测试,加标回收率详见表 16。

表 16 准确度

目标化合物	有证标准物质			加标测试	
	参考值	均值范围	相对误差范围	加标量	加标回收率
苯	(71.7±4.6) mg/L	69.3 mg/L~73.4 mg/L	-3.3%~2.3%	0.005 μg~836.6 μg	95.0%~120%
甲苯	(71.2±4.7) mg/L	68.0 mg/L~71.2 mg/L	-4.5%~0.0%	0.005 μg~835.8 μg	92.0%~130%
乙苯	(70.5±4.0) mg/L	68.0 mg/L~69.7 mg/L	-3.5%~-0.7%	0.005 μg~835.8 μg	83.3%~118%
对二甲苯	(70.8±4.1) mg/L	69.4 mg/L~71.7 mg/L	-2.0%~1.3%	0.025 μg~836.3 μg	82.5%~118%
间二甲苯	(69.9±4.0) mg/L	67.2 mg/L~71.7 mg/L	-3.9%~2.6%	0.005 μg~836.3 μg	70.0%~118%
邻二甲苯	(70.3±3.8) mg/L	68.3 mg/L~71.2 mg/L	-2.8%~1.3%	0.005 μg~835.8 μg	89.5%~120%
苯乙烯	(69.2±3.4) mg/L	67.5 mg/L~70.2 mg/L	-2.5%~1.4%	0.005 μg~835.8 μg	80.8%~124%
异丙苯	—	—	—	0.005 μg~835.8 μg	93.0%~112%
三氯甲烷	(71.5±3.4) mg/L	67.1 mg/L~72.5 mg/L	-6.2%~1.4%	0.005 μg~837.6 μg	85.6%~107%
四氯化碳	(32.8±1.8) mg/L	30.6 mg/L~34.4 mg/L	-6.7%~4.7%	0.005 μg~418.4 μg	85.7%~118%
三氯乙烯	(66.2±5.1) mg/L	65.4 mg/L~69.8 mg/L	-1.2%~5.5%	0.005 μg~837.6 μg	89.3%~114%
四氯乙烯	(34.9±2.8) mg/L	33.3 mg/L~35.7 mg/L	-4.6%~2.4%	0.005 μg~417.6 μg	78.0%~116%

36.9 质量保证和质量控制

36.9.1 仪器性能检查

每批样品分析之前或每 24 h 之内,应进行仪器性能检查,得到的 4-溴氟苯质谱图离子丰度应符合表 14 的规定。

36.9.2 初始校准

校准曲线应至少有 5 个浓度系列,目标化合物相对响应因子不应大于 20%,或者校准曲线相关系数不应小于 0.990。否则应查找原因或重新建立校准曲线。

36.9.3 连续校准

每 24 h 分析 1 次校准曲线中间浓度点,其测定结果与实际浓度值相对偏差不应大于 20%,否则应查找原因或重新建立校准曲线。

36.9.4 内标

连续校准时,内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不应大于 10 s,定量离子峰面积变化应在 50%~200%之间。

36.9.5 标准样品

应采用有证标准样品对分析结果准确性进行质量控制。

36.9.6 空白样品

每批样品应至少做一个全程序空白,空白中目标化合物浓度应小于方法检出限,否则应查找原因。

36.9.7 平行样品和基体加标

每批样品应进行 1 次平行样分析和基体加标分析,样品数量多于 20 个时,每 20 个样品应进行 1 个平行样分析和基体加标分析。平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%。

36.10 注意事项

36.10.1 高、低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染。为避免此类污染,应采取下列措施:

- 在测定样品之间应采用纯水将吹脱管和进样管冲洗 2 次;
- 在分析特别高浓度的样品后应分析 1 个实验室纯水空白;
- 当样品中含有大量水溶性物质、悬浮固体、高沸点物质或高浓度的有机物时,应采用洗涤液清洗吹脱管,再用二次水淋洗干净后于 105 °C 烘箱中烘干后使用;
- 吹扫系统的捕集管和其他部位易被污染,应经常烘烤、吹扫整个系统。

36.10.2 样品在运输和贮藏过程中可能会因挥发性有机化合物渗透过密封垫而受到污染。在采样、加固定剂和运输的全过程中应携带纯水作为空白来检查此类污染。

36.10.3 吹扫气体及捕集管路中的挥发性有机化合物可能会产生污染。不应使用非聚四氟乙烯的塑料管和密封圈,吹扫装置中的流量计不应含有橡胶元件;每天应在操作条件下分析纯水空白,检查系统中是否有污染,确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

37 硝基苯类的测定 还原-偶氮分光光度法

37.1 方法和原理

37.1.1 方法:采用还原-偶氮分光光度法测定城镇污水中的硝基苯类化合物,测定硝基苯类化合物的最低检出浓度为 0.05 mg/L。本法在酚 200 mg/L 以下、乙醇 5% 以下、甲醇 2.5% 以下、丙酮 10% 以下无干扰。

37.1.2 原理:在含硫酸铜的酸性溶液中,由锌粉反应产生的初生态氢,将硝基苯还原成苯胺,经重氮偶合反应生成紫红色染料,进行比色测定。在测定含有苯胺化合物的废水时,应测定二份样品,一份不经还原测苯胺类含量,另一份按本方法将硝基苯还原成苯胺类后测定其总吸光度,在减去苯胺类的吸光度后,计算出硝基苯类化合物的含量。本法测得结果为一硝基和二硝基类化合物的总量,测定结果均以硝基苯表示。

37.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 浓盐酸: $\rho=1.18\text{ g/mL}$ 。
- b) 锌粉。
- c) 硫酸氢钾:研成粉末。
- d) 硫酸铜溶液: $\rho(\text{CuSO}_4)=100\text{ g/L}$
称取 10 g 硫酸铜溶解至 100 mL 水中。
- e) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=100\text{ g/L}$
称取 10 g 氢氧化钠溶解至 100 mL 水中。
- f) 亚硝酸钠溶液: $\rho(\text{NaNO}_2)=50\text{ g/L}$
称取 1.0 g 亚硝酸钠溶解至 20 mL 水中,贮存于棕色瓶中。
- g) 氨基磺酸铵溶液: $\rho(\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S})=25\text{ g/L}$
称取 2.5 g 氨基磺酸铵溶解至 100 mL 水,贮存于棕色瓶中,并置冰箱保存,放置时间不超过 3 周。
- h) N-(1-萘基)乙二胺溶液: $\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2)=20\text{ g/L}$
称取 1.0 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐溶解于水中,在沸水浴上加热使其为澄清液,加水至 50 mL,贮存于棕色瓶中,置冰箱保存。当颜色变深或出现沉淀时,应重新配制。
- i) 精密 pH 试纸:0.5~5.0。
- j) 硝基苯标准溶液:取 10 mL 乙醇于 25 mL 容量瓶中,盖紧瓶塞,精确称重。加入 2~3 滴硝基苯,盖紧瓶塞再称重。用 0.1 mol/L 硫酸溶液稀释到标线,摇匀。使用时,再用 0.1 mol/L 硫酸溶液稀释,使配制成每毫升含 0.100 mg 硝基苯的使用液。

37.3 仪器和设备

分光光度计、25 mL 具塞比色管。

37.4 样品采集和处理

样品以玻璃瓶采集,用硫酸调 pH 值至 1~2,并在 4℃ 下保存,应尽快进行测定。

37.5 分析步骤

37.5.1 样品测定

样品测定步骤如下：

- 取适量样品（使硝基苯加苯胺的总吸光度不大于 0.5）于锥形瓶中，加水至 20 mL，加入浓盐酸[37.2 a)] 2 mL，锌粉[37.2 b)] 0.5 g，硫酸铜溶液[37.2 d)] 2 滴，摇匀。放置 15 min，过滤并转移至 50 mL 容量瓶中，用水洗涤锥形瓶及滤纸 3 次，稀释至标线，摇匀；
- 取同样量的样品于 50 mL 容量瓶中，加浓盐酸[37.2 a)] 2 mL，硫酸铜溶液[37.2 d)] 2 滴，加水至标线，混匀；
- 分别取上述溶液各 10 mL，分别置于 25 mL 比色管中，与工作曲线绘制中比色相同的步骤，以水为参比，测量其吸光度，可分别得到硝基苯类的吸光度和苯胺类的吸光度。

37.5.2 工作曲线绘制

工作曲线绘制步骤如下：

- 吸取 1 mL 硝基苯标准溶液[37.2 j)] 于 50 mL 锥形瓶中，加水至 20 mL，再加入浓盐酸[37.2 a)] 2 mL，锌粉[37.2 b)] 0.5 g，硫酸铜溶液[37.2 d)] 2 滴，摇匀。放置 15 min，过滤，滤液收集于 50 mL 容量瓶中，用水洗涤滤纸 3 次，稀释到标线，混匀。
- 吸取溶液[37.5.2 a)] 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、10.0 mL 分别置于 25 mL 比色管中，加水至 10 mL。加氢氧化钠溶液[37.2 e)]，调节至 pH 值为 4~5，加水至标线，摇匀。
- 加硫酸氢钾[37.2 c)] 调节 pH 值至 1.5~2.0（用精密 pH 试纸测试），加亚硝酸钠溶液[37.2 f)] 1 滴，摇匀，放置 3 min。
- 加氨基磺酸铵溶液[37.2 g)] 0.5 mL，充分摇匀，放置 3 min，待气泡除尽后，加入 N-(1-萘基)乙二胺溶液[37.2 h)] 1 mL，摇匀，放置 30 min。
- 用 10 mm 比色皿，于 545 nm 波长处，以水为参比，测量吸光度。减去零浓度的空白吸光度后，绘制工作曲线。

37.5.3 空白试验

取 20 mL 水按 37.5.1 进行操作，从工作曲线上测出相应的硝基苯类的浓度，若超出置信区间应检查原因。

37.6 结果计算

样品中硝基苯类的浓度应按式(55)计算：

$$\rho = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (55)$$

式中：

ρ ——硝基苯类的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——由硝基苯类的吸光度减去苯胺类吸光度后在工作曲线上测得的硝基苯量，单位为微克(μg)；

V ——样品取用体积，单位为毫升(mL)。

37.7 精密度与准确度

4 家实验室分别对 5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 三种不同浓度的硝基苯标准样品进行了 24 次测定，方法相对误差置信范围为(1.16±3.70)%。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.9 \pm 2.6)\%$ 。

37.8 注意事项

37.8.1 当样品中苯胺类化合物含量(酸化后测得的苯胺含量)是硝基苯类化合物含量 7 倍时,本方法仍适用。苯胺比例增大,则误差增大。

37.8.2 由于样品酸化与否对苯胺类测得值有影响,因此测定时一定要同时取样,同时加入盐酸及硫酸铜,待样品还原后,同时进行比色。

37.8.3 样品经还原操作后过滤时应使用慢速滤纸。

37.8.4 加氢氧化钠溶液[37.2 e)]于经还原操作的样品,当 pH 值调至 4~5 时,溶液可能出现絮状沉淀,而不经还原操作的样品则无絮状沉淀。氢氧化钠溶液[37.2 e)]用量会略多于不经还原操作的样品。

37.8.5 本方法适宜的显色温度在 $22\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,当低于此温度时,工作曲线与样品应同时进行操作。

37.8.6 当样品色泽较深时,将同时影响硝基苯类和苯胺类吸光度的测量,应在减去样品空白吸光度后,再查得两者的含量。

38 阴离子表面活性剂的测定

38.1 高效液相色谱法

38.1.1 方法和原理

38.1.1.1 方法:采用高效液相色谱法(以下简称 HPLC)测定城镇污水中的阴离子表面活性剂(以下简称 LAS)含量。本法测定 LAS 的最小绝对量为 2 ng,浓度范围为 $1\text{ mg/L} \sim 100\text{ mg/L}$,当 LAS 小于 1 mg/L 时,可在氯化钠存在下用甲基异丁基酮萃取后再测定。

38.1.1.2 原理:LAS 含有一个芳香环,具有共轭双键,当吸收紫外光后,非定域 π 电子受到激发,由基态跃迁到第一电子激发态,当受激发电子很快返回基态时发出荧光,故可采用高灵敏度、高选择性的荧光检测器测定,通过自动扫描找出最佳激发波长为 232 nm,发射波长为 290 nm。同时,由于 HPLC 选用具有高效分离能力的色谱柱,使方法的选择性更好。根据保留时间定性,根据峰面积定量。

38.1.2 试剂和材料

本方法所需试剂和材料如下:

- a) 甲醇:光谱纯;
- b) 甲基异丁基酮:分析纯;
- c) 十二烷基苯磺酸钠标样: $\rho = 1.000\text{ mg/mL}$ (BW3160),在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存;
- d) 氯化钠: $c(\text{NaCl}) = 1\text{ mol/L}$
称取 58.8 g 氯化钠溶解于 1000 mL 水中;
- e) $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水相微孔滤膜;
- f) 高纯氮气;
- g) 高纯氦气;
- h) 超纯水:达到 $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

38.1.3 仪器和设备

高效液相色谱仪(配置二元以上溶剂输送系统,流速范围 $0.000\text{ mL/min} \sim 5.000\text{ mL/min}$,压力范围 $0\text{ bar} \sim 400\text{ bar}$)、荧光检测器(激发波长范围 $190\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$,发射波长范围 $190\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$)、数据处理

系统、微径液相色谱柱(ODS 柱 $\phi 2.1\text{ mm} \times 200\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$)、微孔过滤器、微量注射器($1000\text{ }\mu\text{L}$)。

38.1.4 样品采集和处理

38.1.4.1 样品采集和保存

采样瓶应经洗液、酸浸泡后再用蒸馏水冲洗干净,不应用洗涤剂清洗。不立即分析时,可在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

38.1.4.2 样品预处理

当样品 LAS 浓度大于 1 mg/L 时,应先经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,再对滤液进行 HPLC 分析;当样品 LAS 浓度小于 1 mg/L 时,应先经静置自然沉降后,取上清液 20 mL 于比色管中,再加 2 mL 、 1 mol/L 的氯化钠溶液[38.1.2 d)]摇匀,后加 2 mL 甲基异丁基酮[38.1.2 b)]振摇 2 min ,注意放气,静置片刻待分层,取少量有机相,进行 HPLC 分析。

38.1.4.3 分析步骤

38.1.4.4 仪器参数设置

流动相组成甲醇:水位 $98:2$,流速 0.4 mL/min ;柱温 $(40.0 \pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$;进样体积 $0.4\text{ }\mu\text{L} \sim 5\text{ }\mu\text{L}$;激发波长 232 nm ;发射波长 290 nm 。

38.1.4.5 测定

将预处理后的样品用微量注射器注入进样器样品瓶中,待仪器运行稳定后,进样分析。当未知物峰的保留时间与标准峰的保留时间相差在 $3\% \sim 5\%$ 的范围内,即认为该未知物和相应的标准物是同一物质。根据定性结果和峰面积值,利用校准曲线,通过数据处理系统计算出样品中 LAS 浓度。

38.1.4.6 校准曲线绘制

校准曲线绘制有两种情况,如下:

- a) 市售有证 LAS 含量在 $1\text{ mg/L} \sim 100\text{ mg/L}$ 时的校准曲线。在给定的分析条件下,将 LAS 标准溶液按浓度由低到高的次序(2.00 mg/L 、 4.00 mg/L 、 6.00 mg/L 、 8.00 mg/L 、 10.0 mg/L 和 10.0 mg/L 、 20.0 mg/L 、 40.0 mg/L 、 60.0 mg/L 、 80.0 mg/L 、 100 mg/L 二组)直接进行 HPLC 仪分析,分别以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,通过数据处理系统,得到校准曲线;
- b) LAS 含量小于 1 mg/L 时的校准曲线。在 25 mL 具塞比色管中配制 20 mL LAS 浓度为 0.20 mg/L 、 0.40 mg/L 、 0.60 mg/L 、 0.80 mg/L 的标准系列,进行 HPLC 仪分析,得相应峰,通过数据处理系统得到校准曲线。

38.1.5 结果计算

根据保留时间确定样品中是否存在 LAS。如果存在,通过数据处理系统求出 LAS 浓度(mg/L),结果精确至 0.01 mg/L 。

38.1.6 精密度与准确度

3 家实验室分别对 0.100 mg/L 、 0.500 mg/L 、 0.900 mg/L 和 10.0 mg/L 、 50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 六种不同浓度的 LAS 标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.56 \pm 2.39)\%$ 。

3 家实验室以废污水为本底用进行了加标测定,回收率置信范围为 $(101.0 \pm 5.6)\%$ 。

38.2 亚甲蓝分光光度法

38.2.1 方法和原理

38.2.1.1 方法:采用亚甲蓝分光光度法测定城镇污水阴离子表面活性剂。

38.2.1.2 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 652 nm 处测量氯仿层的吸光度。

注: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)。

38.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。所用试剂对被测指标浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 氢氧化钠: $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 。
- b) 硫酸: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 。
- c) 氯仿(CHCl_3)。
- d) 直链烷基苯磺酸钠储备溶液:称取 0.100 g 标准物直链烷基苯磺酸钠(平均分子量 344.4),准确至 0.001 g,溶于 50 mL 水中,转移到 100 mL 容量瓶中,稀释至标线并混匀。每毫升含 1.00 mg 直链烷基苯磺酸钠。保存于 4 °C 冰箱中。如需要,每周配制一次。
- e) 直链烷基苯磺酸钠标准溶液:准确吸取 10.00 mL 直链烷基苯磺酸钠储备溶液[38.2.2 d)],用水稀释至 1000 mL,每毫升含 10.0 μg LAS。当天配制。
- f) 亚甲蓝溶液:先称取 50 g 一水磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于 300 mL 水中,转移到 1000 mL 容量瓶内,缓慢加入 6.8 mL 浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84 \text{ g/mL}$),摇匀。另称取 30 mg 亚甲蓝(指示剂级),用 50 mL 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。
- g) 洗涤液:称取 50 g 一水磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于 300 mL 水中,转移到 1000 mL 容量瓶中,缓慢加入 6.8 mL 浓硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84 \text{ g/mL}$),用水稀释至标线。
- h) 酚酞指示剂溶液:将 1.0 g 酚酞溶于 50 mL 乙醇[$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%(V/V)]中,然后边搅拌边加入 50 mL 水,滤去形成的沉淀。
- i) 玻璃棉或脱脂棉:在索氏抽提器[38.2.3 c)]中用氯仿[38.2.2 c)]提取 4 h 后,取出干燥,保存在清洁的玻璃瓶中待用。

38.2.3 仪器和设备

本方法采用的仪器和设备如下:

- a) 分光光度计:可在 652 nm 进行测量,配有 5 mm、10 mm、20 mm 比色皿。
- b) 分液漏斗:250 mL,宜用聚四氟乙烯(PTFE)活塞。
- c) 索氏抽提器:150 mL 平底烧瓶, $\phi 35 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 抽出筒,蛇形冷凝管。

注:玻璃器皿在使用前先用水彻底清洗,然后用 10%(m/m)的乙醇盐酸清洗,最后用水冲洗干净。

38.2.4 样品采集和处理

取样和保存样品应使用清洁的玻璃瓶,并事先经甲醇清洗。短期保存宜冷藏在 4 °C 冰箱中,如果样品保存大于 24 h,应采取保护措施。保存期为 4 d 以内时,应加入 1%(V/V)的 40%(V/V)甲醛溶液,保

存期为 8 d 以内时,应加入氯仿饱和水样。

测定前,应将水样经中速定性滤纸过滤去除悬浮物。吸附在悬浮物上的表面活性剂不计在内。

38.2.5 分析步骤

38.2.5.1 校准

取一组分液漏斗[38.2.2 b)]10 个,分别加入 100 mL、99 mL、97 mL、95 mL、93 mL、91 mL、89 mL、87 mL、85 mL、80 mL 水,然后分别移入 0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL、11.00 mL、13.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 直链烷基苯磺酸钠标准溶液[38.2.2 e)],摇匀。按 38.2.5.3 测定,以测得的吸光度扣除试剂空白值(零标准溶液的吸光度)后与相应的直链烷基苯磺酸钠量(μg)绘制校准曲线。

38.2.5.2 试分体积

应根据预计的亚甲蓝表面活性物质的浓度选用试份体积,试份量见表 17。当预计的亚甲蓝表面活性物质浓度大于 2 mg/L 时,按表 17 选取试份量,用水稀释至 100 mL。

表 17 预计的亚甲蓝表面活性物质浓度选用的试份量

预计的亚甲蓝表面活性物质浓度 mg/L	试份量 mL
0.05~2.0	100
2.0~10	20
10~20	5
20~40	5

38.2.5.3 测定

试验步骤如下:

- 将所取试份移至分液漏斗,以酚酞[38.2.2 h)]为指示剂,逐滴加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液[38.2.2 a)]至水溶液呈桃红色,再滴加 0.5 mol/L 硫酸[38.2.2 b)]到桃红色刚好消失。
- 加入 25 mL 亚甲蓝溶液[38.2.2 f)],摇匀后再移入 10 mL 氯仿[38.2.2 c)],激烈振摇 30 s,注意放气。过分的摇动会发生乳化,加入少量异丙醇(小于 10 mL)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。
- 将氯仿层放入预先盛有 50 mL 洗涤液[38.2.2 g)]的第二个分液漏斗,用数滴氯仿[38.2.2 c)]淋洗第一个分液漏斗的放液管,重复萃取三次,每次用 10 mL 氯仿[38.2.2 c)]。合并所有氯仿至第二个分液漏斗中,激烈摇动 30 s,静置分层。将氯仿层通过玻璃棉或脱脂棉[38.2.2 i)],放入 50 mL 容量瓶中。再用氯仿[38.2.2 c)]萃取洗涤液两次(每次用量 5 mL),此氯仿层也并入容量瓶中,加氯仿[38.2.2 c)]到标线。如水相中蓝色淡或消失,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。
- 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 25 mL。三次萃取用量分别为 10 mL、5 mL,再用 3 mL~4 mL 氯仿[38.2.2 c)]萃取洗涤液,此时检测下限可达到 0.02 mg/L。

- e) 每一批样品要做一次空白试验(38.2.5.4)及一种校准溶液(38.2.5.1)的完全萃取。
- f) 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 652 nm 处,以氯仿[38.2.2 c)]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[38.2.2 c)]清洗比色皿。以试份的吸光度减去空白试验的吸光度后,从校准曲线上查得直链烷基苯磺酸钠的质量。

38.2.5.4 空白试验

用 100 mL 水代替试样,按 38.2.5.3 的规定进行空白试验。在试验条件下,每 10 mm 光程长空白试验的吸光度不应大于 0.02,否则应检查设备和试剂是否有污染。

38.2.6 结果计算

样品中阴离子表面活性剂(LAS)浓度应用亚甲蓝活性物质(MBAS)计,平均分子量为 344.4。水样中亚甲蓝活性物质浓度应按式(56)计算,结果保留至小数点后第 3 位小数:

$$c = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (56)$$

式中:

- c ——水样中亚甲蓝活性物质(MBAS)的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m ——从校准曲线上读取的表观 LAS 质量,单位为微克(μg);
- V ——试份的体积,单位为毫升(mL)。

38.2.7 精密度和准确度

8 家实验室分析含直链烷基苯磺酸钠 0.305 mg/L 的统一分发标准溶液的结果如下:

- a) 重复性:实验室内相对标准偏差为 2.3%;
- b) 再现性:实验室间相对标准偏差为 4.3%;
- c) 准确度:相对误差为-2.0%。

38.2.8 注意事项

38.2.8.1 被测物以外的其他有机的硫酸盐、磷酸盐、羧酸盐、酚类以及无机的氰酸盐、氰酸盐、硝酸盐和氯化物等,它们可与亚甲蓝作用,生成可溶于氯仿的蓝色络合物,致使测定结果偏高。按 38.2.5.3 c) 萃取步骤用水反洗,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。

38.2.8.2 经水溶液反洗仍未除去的非表面活性物引起的正干扰,可借气提萃取法将阴离子表面活性剂从水相转移到有机相消除。

38.2.8.3 存在于未经处理或一级处理的污水中的硫化物,可与亚甲蓝反应,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%),消除干扰。

38.2.8.4 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去除。

39 总铜的测定

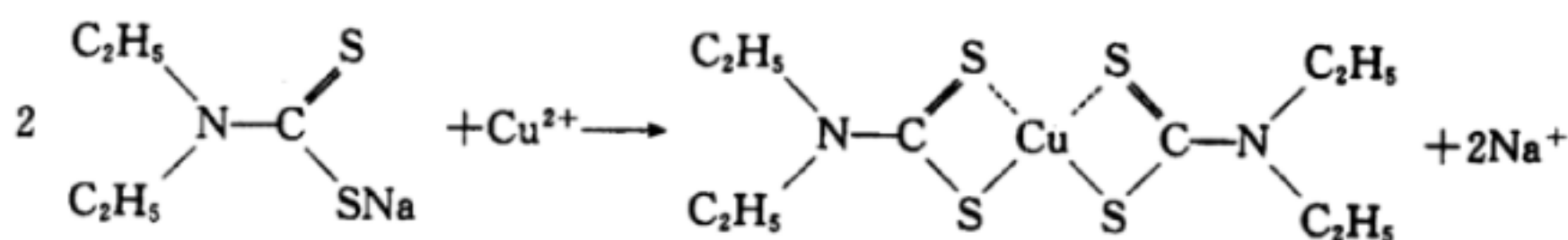
39.1 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

39.1.1 方法和原理

39.1.1.1 方法:采用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测定城镇污水中的总铜,测定范围为

0.02 mg/L~0.60 mg/L。

39.1.1.2 原理:在氨性溶液中(pH 值为 8~10),二价铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成黄色络合物,此络合物可用四氯化碳定量萃取,并在 440 nm 波长处进行测定,颜色可稳定 1 h。



39.1.2 干扰和消除

测铜时,溶液中的铁、锰、镍、铬、钴等金属,它们能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,使用 EDTA-柠檬酸铵可掩蔽消除。

39.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- 盐酸:优级纯, $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$;
- 硝酸:优级纯, $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$;
- 高氯酸:优级纯 $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- 氨水:优级纯, $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.90 \text{ g/mL}$;
- 四氯化碳;
- 乙醇 95%:优级纯;
- 氨水(1+1):将氨水[39.1.3 d)]与水等体积混合;
- 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液: $\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})=0.002 \text{ g/mL}$ 称取 0.2 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠,用水溶解后转移到 100 mL 容量瓶中定容,过滤后贮于棕色玻璃瓶中,放暗处保存,可使用两周;
- EDTA-柠檬酸铵溶液:5 g 乙二胺四乙酸二钠盐二水合物(EDTA) 和 20 g 柠檬酸铵溶于水中,并稀释至 100 mL,加入 4 滴甲酚红指示剂[39.1.3.1)],用氨水[39.1.3 d)]调 pH 值至 8~8.5(由黄色变为浅紫色),加入 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液[39.1.3 h)]摇匀,加入 10 mL 四氯化碳[39.1.3 e)]振摇 2 min,静止分层,收集水相待用;
- 铜储备溶液: $\rho=1000 \text{ mg/L}$,称取 $(1.000 \pm 0.001) \text{ g}$ 金属铜(纯度 99.9%)或称取 $(1.252 \pm 0.001) \text{ g}$ 氧化铜(纯度 99%)置于 100 mL 烧杯中,加入 50%(V+V)硝酸 20 mL,加热溶解后,再加 10 mL 50%(V+V)硫酸,继续加热至冒白烟,冷却后,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;
- 铜标准溶液: $\rho=5 \text{ mg/L}$:准确吸取铜储备溶液[39.1.3 j)]5 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线;
- 甲酚红指示剂: $\rho=0.4 \text{ g/L}$:称取 0.02 g 甲酚红溶于 50 mL 乙醇[39.1.3 f)]中。

39.1.4 仪器和设备

分光光度计。

39.1.5 样品采集和处理

采样应用聚乙烯瓶,采样瓶应用洗涤剂洗涤后经 50%(V+V)硝酸浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[39.1.3 b)]调节 pH 值小于 2。

39.1.6 分析步骤

39.1.6.1 测定

测定步骤如下：

- a) 消解：取适量样品移入 150 mL 烧杯中，加 5 mL 硝酸[39.1.3 b)]，在电热板上加热蒸发到 10 mL，取下冷却，加 4 mL 高氯酸[39.1.3 c)]和 5 mL 硝酸[39.1.3 b)]，继续加热至冒白烟，冷却，用水淋洗杯壁，再加热，驱尽多余的氯气及氮氧化物，冷却后将溶液过滤至 50 mL 容量瓶中，定容后，移入 125 mL 分液漏斗；
- b) 萃取显色：在 125 mL 分液漏斗中，加入 10 mL EDTA-柠檬酸铵溶液[39.1.3 i)]，摇匀，加入两滴甲酚红指示剂[39.1.3 l)]，摇匀，用氨水[39.1.3 g)]调节 pH 值为 8~8.5，加 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液[39.1.3 h)]，摇匀并静止 5 min，准确加入四氯化碳[39.1.3 e)] 10 mL，剧烈振摇 2 min，静止分层，待测；
- c) 吸光度测量：收集有机相于 10 mm 比色皿中，在 440 nm 波长下以四氯化碳作参比，测定吸光度；
- d) 确定铜含量：将样品的吸光度扣除空白试验的吸光度，从工作线上查得铜含量。

39.1.6.2 工作曲线绘制

分别取铜标准溶液[39.1.3 k)] 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，稀释至标线，按 39.1.6.1 进行操作，测定各标准溶液的吸光度，减去零标准吸光度，绘制吸光度对铜含量的工作曲线。

39.1.6.3 空白试验

取与样品等量的去离子水，按 39.1.6.1 进行操作，用所得吸光度从工作曲线上得空白值，若空白值超过置信区间时应检查原因。

39.1.7 结果计算

样品中铜的含量应按式(57)计算：

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (57)$$

式中：

- ρ ——水样中铜的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 ρ_0 ——由工作曲线计算所得试样中铜元素的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 V_1 ——样品的取用体积，单位为毫升(mL)；
 V_2 ——样品的定容体积，单位为毫升(mL)。

39.1.8 精密度与准确度

5 家实验室测定含铜 0.075 mg/L 的统一分发标准溶液，相对标准偏差为 7.1%，相对误差为 -4.0%。

39.2 直接火焰原子吸收光谱法

39.2.1 方法和原理

39.2.1.1 方法：采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总铜，测定的浓度范围与仪器

的特性有关,波长为 324.7 nm,浓度范围为 0.05 mg/L~5.0 mg/L。

39.2.1.2 原理:样品吸入火焰后,被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化与被测元素的浓度成正比,将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

39.2.2 干扰和消除

火焰原子吸收法直接测定样品中铜含量时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应消除基体干扰并进行背景校正。

39.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[39.2.3 a)]与等体积水混合;
- e) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[39.2.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[39.2.3 b)]与等体积水混合;
- g) 铜储备溶液 1000 mg/L:称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯金属铜或称取相当量的铜氧化物(光谱纯)用硝酸[39.2.3 d)]溶解完全,冷却后,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;
- h) 铜标准溶液:用硝酸溶液[39.2.3 e)]稀释铜储备溶液[39.2.3 g)],得到浓度为 50 mg/L 的铜标准溶液;
- i) 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格;
- j) 空气:由空气压缩机供给,使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

39.2.4 仪器和设备

原子吸收分光光度计、测定铜的铜空心阴极灯、玻璃器皿(用硝酸溶液[39.2.3 f)]浸泡后,再用水洗净)。

39.2.5 样品采集和处理

采样应用聚乙烯瓶,采样瓶应用洗涤剂洗涤后经硝酸溶液[39.2.3 f)]浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸溶液[39.2.3 a)]调节 pH 值小于 2。

39.2.6 分析步骤

39.2.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取 100 mL 样品移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[39.2.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[39.2.3 a)]和 4 mL 高氯酸[39.2.3 c)],当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物,然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长 324.7 nm、灯电流为 6 mA、火焰类型为贫燃;

- c) 吸光度测量:仪器用硝酸溶液[39.2.3 e)]调零,待零点稳定后,依次将工作溶液、空白试验溶液和已消解溶液喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出铜的含量。

39.2.6.2 工作曲线绘制

分别取铜标准溶液[39.2.3 h)] 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[39.2.3 e)]稀释至标线,此标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。仪器用硝酸溶液[39.2.3 e)]调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对铜含量的工作曲线。工作曲线绘制应与 39.2.6.1c) 同时进行。

39.2.6.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[39.2.3 e)],按 39.2.6.1 进行操作。

39.2.7 结果计算

样品中铜的含量应按式(58)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (58)$$

式中:

ρ ——水样中铜的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算所得试样中铜元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

39.2.8 精密度与准确度

对 16 家实验室统一分发 25.0 mg/L 铜的质量控制样品,其标准偏差为 2.28 mg/L,相对标准偏差为 9.12%。

39.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

39.3.1 方法和原理

39.3.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城镇污水中的总铜,测定的浓度范围与仪器的特性有关,测定范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L。

39.3.1.2 原理:吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 值为 3.0 时,与被测铜离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中,然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

39.3.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 甲基异丁基甲酮;
- b) 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液: $\rho(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2)=0.02 \text{ g/mL}$,称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,于 100 mL 水中溶解,过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮,在分液漏斗中振摇 30 s,分层后放出水相备用,弃去有机相;
- c) 水饱和甲基异丁基甲酮:在分液漏斗中,将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和,振摇 30 s 弃去

水相,有机相备用;

- d) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.10\text{ g/mL}$,称取 10 g 氢氧化钠(优级纯),溶解于 100 mL 水中;
- e) 盐酸溶液(2+98):量取 2 mL 盐酸(优级纯),溶解于 100 mL 水中;
- f) 铜标准溶液:用硝酸溶液[39.2.3 e)]稀释铜储备溶液[39.2.3 g)],得到浓度为 50.00 mg/L 的铜标准溶液。

39.3.3 仪器和设备

应符合 39.2.4 的规定。

39.3.4 样品采集和处理

应符合 39.2.5 的规定。

39.3.5 分析步骤

39.3.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:应符合 39.2.6.1 a)的规定;
- b) 螯合萃取:样品消解后用氢氧化钠溶液[39.3.2 d)]和盐酸溶液[39.3.2 e)]调节 pH 值至 3,加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液[39.3.2 b)],摇匀,加 10 mL 甲基异丁基甲酮[39.3.2 a)],剧烈振摇 30 s,静止分层,收集有机相;
- c) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长 324.7 nm、灯电流为 6 mA、火焰类型为贫燃,将水饱和甲基异丁基甲酮[39.3.2 c)],吸入火焰,调节仪器零点,并调节火焰状态为浅蓝色;
- d) 吸光度测量:在仪器零点稳定的情况下,依次将空白试验、工作曲线系列和样品喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出铜的含量。

39.3.5.2 工作曲线绘制

分别取铜标准溶液[39.3.2 f)] 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[39.2.3 e)]稀释至标线,此标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L,按 39.3.5.1 测得吸光度,绘制吸光度对铜含量的工作曲线。

39.3.5.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[39.2.3 e)],按 39.3.5.1 进行操作。

39.3.6 结果计算

应符合 39.2.7 的规定。

39.4 电感耦合等离子体发射光谱法

39.4.1 方法和原理

39.4.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中的总铜,测定范围为 0.010 mg/L~400 mg/L。

39.4.1.2 原理:样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光

强度相比较,即可计算出其浓度。

39.4.2 干扰与消除

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

39.4.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[39.4.3 a)]与等体积水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[39.4.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[39.4.3 b)]与等体积水混合;
- h) 铜储备溶液 1000 mg/L:称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯金属铜或称取相当量的铜氧化物(光谱纯),用硝酸[39.4.3 a)]溶解完全后,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;
- i) 铜标准使用液:用硝酸溶液[39.4.3 f)]稀释铜储备溶液[39.4.3 h)],得到浓度为 2 mg/L 的铜标准使用液;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

39.4.4 仪器和设备

电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪、玻璃器皿(用硝酸溶液[39.4.3 g)]浸泡后,再用水洗净)。

39.4.5 样品采集和处理

样品应用聚乙烯瓶采集和贮存,采样瓶应用洗涤剂洗涤后经硝酸溶液[39.4.3 g)]浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[39.4.3 a)]调节 pH 值小于 2。

39.4.6 分析步骤

39.4.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定)移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[39.4.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[39.4.3 a)],当样品污染不严重时,加入少量过氧化氢,当样品污染严重时,加入 4 mL 高氯酸[39.4.3 c)],继续加热消解至溶液清澈后,用少量水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行;
- c) 发光强度测量:仪器用硝酸溶液[39.4.3 f)]调零,待零点稳定后,用喷入等离子炬焰的铜标准使用液[39.4.3.i)]建立元素文件参数,用空白和铜标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品[39.4.6.2 a)]中的铜元素含量。

39.4.6.2 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[39.4.3 f)],按 39.4.6.1 进行操作。

39.4.7 结果计算

样品中铜的浓度应按式(59)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (59)$$

式中:

ρ ——铜的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算获得的铜的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解时样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

39.4.8 精密度与准确度

4 家实验室分别对 5.71 mg/L、0.571 mg/L、0.286 mg/L 三种不同浓度的铜标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为(0.96±4.69)%。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.1±8.5)%。

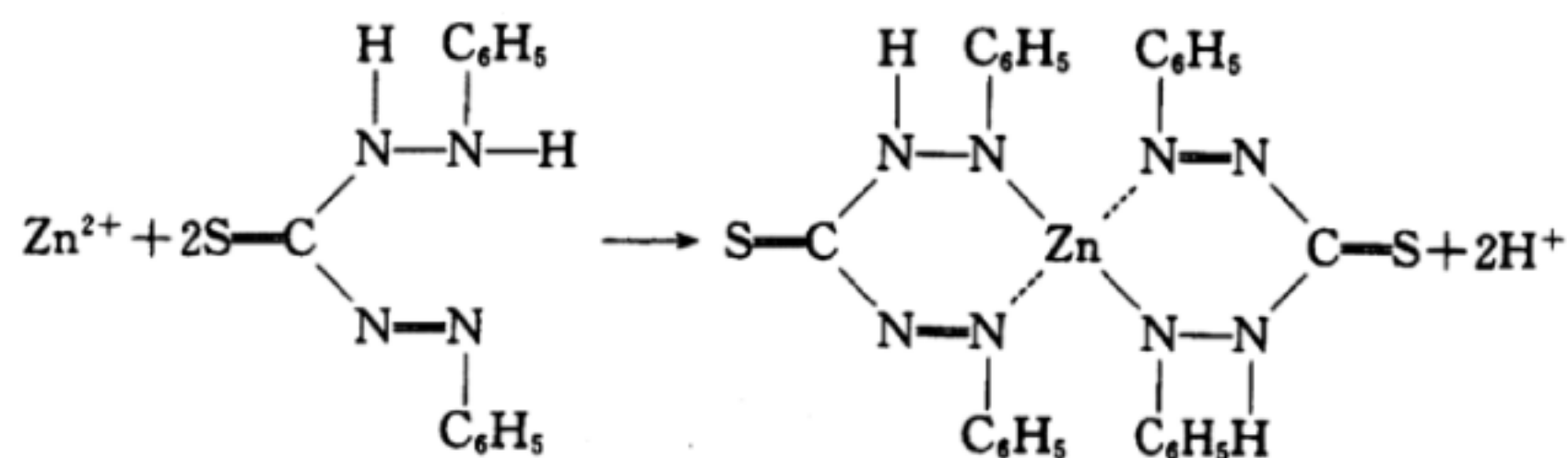
40 总锌的测定

40.1 双硫腙分光光度法

40.1.1 方法和原理

40.1.1.1 方法:采用双硫腙分光光度法测定城镇污水中的总锌,测定范围为 0.005 mg/L~0.05 mg/L。如锌的含量不在测定范围内可对样品进行适当的稀释或浓缩。

40.1.1.2 原理:在 pH 值为 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,在波长 535 nm 处进行比色测定,其反应式为:



40.1.2 干扰和消除

很多金属能与双硫腙显色反应,如铋、镉、铅、汞、铜、钴、银等金属离子存在,对本法有干扰,在 pH 值为 4.0~5.5 时,硫代硫酸盐能抑制上述金属离子的干扰,由于锌的环境本底值较高,在测定时不应沾污。

40.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$, 优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.40 \text{ g/mL}$, 优级纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4) = 1.67 \text{ g/mL}$, 优级纯;
注意: 高氯酸系易爆炸物, 应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 冰醋酸;
- e) 氨水: $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.90 \text{ g/mL}$, 优级纯;
- f) 四氯化碳;
- g) 盐酸: $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$, 取 100 mL 盐酸[40.1.3 a)]用水稀释到 600 mL;
- h) 硝酸溶液(1+9): 将 100 mL 硝酸[40.1.3 b)]缓慢加入到 900 mL 水中;
- i) 硝酸溶液(0.2+99.8): 将 2 mL 硝酸[40.1.3 b)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- j) 乙酸钠缓冲溶液: 将 68 g 三水乙酸钠溶于水并稀释至 250 mL, 另配制 250 mL 12.5%(V/V) 醋酸溶液, 将上述两种溶液等体积混合后置于分液漏斗中, 用双硫脲储备溶液[40.1.3 l)]萃取数次, 直至萃取液呈绿色, 然后用四氯化碳[40.1.3 f)]萃取以除去过量的双硫脲;
- k) 硫代硫酸钠溶液: 将 25 g 硫代硫酸钠溶于水并稀释至 100 mL, 每次用 10 mL 双硫脲四氯化碳溶液[40.1.3 l)]萃取, 直至双硫脲溶液呈绿色为止, 然后用四氯化碳[40.1.3 f)]萃取以除去过量的双硫脲;
- l) 双硫脲储备溶液: 取精制双硫脲[称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中, 所得溶液置于分液漏斗中, 加 50 mL 1%(V/V) 氨水振摇, 放入水相, 重复四次, 将所得水相合并, 用管颈内塞入一小团脱脂棉花的漏斗过滤, 以除去残余三氯甲烷, 然后用盐酸或二氧化硫酸化(用二氧化硫酸化为宜, 二氧化硫具有还原作用, 且不会使溶液引入痕量的金属)。沉淀后的双硫脲, 用三氯甲烷萃取数次(每次用 15 mL~20 mL), 合并萃取液, 用水洗涤数次, 于 50 °C 水浴上蒸去三氯甲烷, 在干燥器中干燥, 保存阴暗处备用]125 mg 溶于 500 mL 四氯化碳[40.1.3 f)], 并置于棕色试剂瓶中保存在冰箱中;
- m) 0.01% 双硫脲溶液: 取 40 mL 双硫脲储备溶液[40.1.3 l)], 用四氯化碳[40.1.3 f)]稀释到 100 mL, 用时现配;
- n) 0.001% 双硫脲溶液: 取 10 mL 双硫脲溶液[40.1.3 m)], 用四氯化碳[40.1.3 f)]稀释到 100 mL, 用时现配;
- o) 柠檬酸钠溶液: 称取 10 g 二水柠檬酸钠溶解于 90 mL 水, 先用双硫脲储备溶液[40.1.3 l)]萃取数次, 直至萃取液呈绿色, 然后用四氯化碳[40.1.3 f)]萃取以除去过量的双硫脲, 此试剂用于玻璃器皿的最后洗涤;
- p) 锌储备溶液 100 mg/L: 准确称取 $(0.1000 \pm 0.0001) \text{ g}$ 锌粒(纯度 99.9%)或称取 $(0.1245 \pm 0.0001) \text{ g}$ 氧化锌(光谱纯), 溶于 5 mL 盐酸[40.1.3 a)]中, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线;
- q) 锌标准溶液 1.0 mg/L: 取锌储备溶液[40.1.3 p)]10 mL 于 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

40.1.4 仪器和设备

分光光度计、125 mL 分液漏斗[使用前先用 50%(V+V)硝酸和去离子水洗涤, 再用柠檬酸钠溶液[40.1.3 o)]、双硫脲储备溶液[40.1.3 l)]各 5 mL 的混合液摇 1 min 后, 弃去]、玻璃器皿[先经 50%(V+V)硝酸浸泡, 再用水洗净]。

40.1.5 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采样, 使用前应先用硝酸溶液[40.1.3 h)]浸泡 24 h, 再用水冲洗洁净。采样后应立即

用硝酸[40.1.3 b)]调节 pH 值小于 2。

40.1.6 分析步骤

40.1.6.1 测定

测定步骤如下：

- a) 消解：取适量样品，加入 5 mL 硝酸[40.1.3 b)]，在电热板上加热蒸发到 10 mL 左右，取下冷却，加 5 mL 硝酸[40.1.3 b)]和 4 mL 高氯酸[40.1.3 c)](当样品污染不严重时，可用少量过氧化氢代替高氯酸)，继续加热消解，蒸发至近干，用热硝酸溶液[40.1.3 i)]溶解，过滤于 100 mL 容量瓶中，并用热水洗涤，冷却后，用盐酸[40.1.3 g)]或氨水[40.1.3 e)]调节 pH 值至 2~3 之间，最后用水稀释至标线；
- b) 萃取显色：取 10 mL 消解液[40.1.6.1 a)]置于 125 mL 分液漏斗中，加入 5 mL 乙酸钠缓冲溶液[40.1.3 j)]和 1 mL 硫代硫酸钠溶液[40.1.3 k)]，摇匀，再加入 10 mL 双硫腙储备溶液[40.1.3 l)]，摇 4 min，待分层后，在分液漏斗管颈内塞入一小团脱脂棉花，将双硫腙四氯化碳层放入 20 mm 比色皿中；
- c) 吸光度测量：以四氯化碳[40.1.3 f)]作参比，将萃取液[40.1.6.1 b)]置于 535 nm 波长处测定吸光度；
- d) 确定锌含量：将样品的吸光度扣除空白试验的吸光度，从工作线上查得锌含量。

40.1.6.2 工作曲线绘制

在 125 mL 分液漏斗中分别加入锌标准溶液[40.1.3 q)]0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL，用水补充到 10 mL，按 40.1.6.1 测得吸光度，绘制吸光度(标准溶液吸光度值扣除零标准吸光度)对锌量的曲线。每分析一批样品需要重新绘制工作曲线。

40.1.6.3 空白试验

取与样品等量的去离子水，按 40.1.6.1 进行操作，用所得吸光度从工作曲线上得空白值，若空白值超过置信区间时应检查原因。

40.1.7 结果计算

样品中锌的浓度应按式(60)计算：

$$\rho = \frac{m \times 100 \times 1000}{V \times 10} \quad \dots\dots\dots (60)$$

式中：

- ρ —— 锌的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 m —— 从工作曲线上查得的锌的含量，单位为毫克(mg)；
 V —— 样品体积，单位为毫升(mL)；
 100 —— 消解液定容体积，单位为毫升(mL)；
 10 —— 萃取显色用的消解液体积，单位为毫升(mL)。

40.2 直接火焰原子吸收光谱法

40.2.1 方法和原理

40.2.1.1 方法：采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总锌，测定的浓度范围与仪器的特性有关，波长为 213.9 nm，测定范围为 0.05 mg/L~1.0 mg/L。

40.2.1.2 原理:样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化与被测元素的浓度成正比,将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

40.2.2 干扰和消除

火焰原子吸收法直接测定样品中锌时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应消除基体干扰并进行背景校正。

40.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[40.2.3 a)]与等体积水混合;
- e) 硝酸溶液(0.2+99.8):将2 mL 硝酸[40.2.3 a)]缓慢加入到998 mL 水中;
- f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[40.2.3 b)]与等体积水混合;
- g) 锌储备溶液 1000 mg/L:准确称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯金属锌或称取相当量的锌氧化物(光谱纯),用硝酸溶液[40.2.3 d)]溶解完全后,转入1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线;
- h) 锌标准溶液:用硝酸溶液[40.2.3 e)]稀释锌储备溶液[40.2.3 g)],得到浓度为10 mg/L 的标准溶液;
- i) 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格;
- j) 空气:由空气压缩机供给,使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

40.2.4 仪器和设备

原子吸收分光光度计、测定锌的锌空心阴极灯、玻璃器皿(先用硝酸溶液[40.2.3 f)]浸泡后,再用水洗净)。

40.2.5 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采样,使用前应先用洗涤剂洗涤,再用硝酸溶液[40.2.3 f)]浸泡24 h,最后用水冲洗洁净。采样后应立即用硝酸[40.2.3 a)]调节pH 值小于2。

40.2.6 分析步骤

40.2.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品100 mL,移入250 mL 高型烧杯中,加入5 mL 硝酸[40.2.3 a)],在电热板上加热蒸发到10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10 mL 硝酸[40.2.3 a)]和4 mL 高氯酸[40.2.3 c)](当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸),继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物,然后用热水溶解,滤入100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长213.9 nm、灯电流为8 mA、火焰类型为贫燃;

- c) 吸光度测量:仪器用硝酸溶液[40.2.3 e)]调零,待零点稳定后,依次将工作溶液、空白试验溶液和已消解溶液喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出锌的含量。

40.2.6.2 工作曲线绘制

分别取锌标准溶液[40.2.3 h)] 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[40.2.3 e)]稀释至标线,此标准系列的浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。仪器用硝酸溶液[40.2.3 e)]调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对锌含量的工作曲线。工作曲线绘制应与 40.2.6.1 同时进行。

40.2.6.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[40.2.3 e)],按 40.2.6.1 进行操作。

40.2.7 结果计算

样品中锌的含量应按式(61)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots(61)$$

式中:

ρ ——水样中铜的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算所得试样中锌元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

40.2.8 精密度

对 16 家实验室统一分发 100 mg/L 锌的质量控制样品,其标准偏差为 3.47 mg/L,相对标准偏差为 3.51%。

40.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

40.3.1 方法和原理

40.3.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城镇污水中的总锌,测定的浓度范围与仪器的特性有关,测定范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L。

40.3.1.2 原理:吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 值为 3.0 时,与锌金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中,然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

40.3.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 甲基异丁基甲酮;
- b) 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液: $\rho(\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2)=0.02 \text{ g/mL}$,称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,于 100 mL 水中溶解,过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮,在分液漏斗中振摇 30 s,分层后放出水相备用,弃去有机相;
- c) 水饱和甲基异丁基甲酮:在分液漏斗中,将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和,振摇 30 s 弃去

水相,有机相备用;

- d) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.10\text{ g/mL}$,称取 10 g 氢氧化钠(优级纯)溶解于 100 mL 水中;
- e) 盐酸溶液(2+98):量取 2 mL 盐酸(优级纯)溶解于 98 mL 水中;
- f) 锌标准溶液:用硝酸溶液[40.2.3 e)]稀释锌储备溶液[40.2.3 g)],得到浓度为 50 mg/L 的标准溶液。

40.3.3 仪器和设备

应符合 40.2.4 的规定。

40.3.4 样品采集和处理

应符合 40.2.5 的规定。

40.3.5 分析步骤

40.3.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:应符合 40.2.6.1 a)的规定;
- b) 螯合萃取:样品消解后用氢氧化钠溶液[40.3.2 d)]和盐酸溶液[40.3.2 e)]调节 pH 值至 3.0,加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液[40.3.2 b)],摇匀,加 10 mL 甲基异丁基甲酮[40.3.2 a)],剧烈振摇 30 s,静止分层,收集有机相;
- c) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长 213.9 nm、灯电流为 8 mA、火焰类型为贫燃,将水饱和甲基异丁基甲酮[40.3.2 c)]吸入火焰,调节仪器零点并调节火焰状态为浅蓝色;
- d) 吸光度测量:待仪器零点稳定后,依次将空白试验溶液、工作溶液和已消解溶液喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出锌的含量。

40.3.5.2 工作曲线绘制

分别取锌标准溶液[40.3.2 f)]0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[40.2.3 e)]稀释至标线,此标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L,按 40.3.5.1 测得吸光度,绘制吸光度对锌含量的工作曲线。

40.3.5.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[40.2.3 e)],按 40.3.5.1 进行操作。

40.3.6 结果计算

应符合 40.2.7 的规定。

40.4 电感耦合等离子体发射光谱法

40.4.1 方法和原理

40.4.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中的总锌,测定范围为 0.02 mg/L~2000 mg/L。

40.4.1.2 原理:样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

40.4.2 干扰与消除

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

40.4.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[40.4.3 a)]与等体积水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[40.4.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[40.4.3 b)]与等体积水混合;
- h) 锌储备溶液 1000 mg/L:称取 $(1.000\pm 0.001)\text{g}$ 光谱纯锌或称取相当量的锌氧化物(光谱纯),用硝酸[40.4.3 a)]溶解完全后,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;
- i) 锌标准使用液:用硝酸溶液[40.4.3 f)]稀释锌储备溶液[40.4.3 h)],得到浓度为 2 mg/L 的锌标准使用液;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

40.4.4 仪器和设备

电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪、玻璃器皿(用硝酸溶液[40.4.3 g)]浸泡后,再用水洗净)。

40.4.5 样品采集和处理

样品应用聚乙烯瓶采集和贮存,采样瓶应用洗涤剂洗涤后经硝酸溶液[40.4.3 g)]浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[40.4.3 a)]调节 pH 值小于 2。

40.4.6 分析步骤

40.4.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定)移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[40.4.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[40.4.3 a)],当样品污染不严重时,加入少量过氧化氢,当样品污染严重时,加入 4 mL 高氯酸[40.4.3 c)],继续加热消解至溶液清澈后,用少量水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行;
- c) 发光强度测量:仪器用硝酸溶液[40.4.3 f)]调零,待零点稳定后,用喷入等离子炬焰的锌标准使用液[40.4.3 i)]建立元素文件参数,用空白和锌标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品[40.4.6.1 a)]中的锌元素含量。

40.4.6.2 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[40.4.3 f)],按 40.4.6.1 进行操作。

40.4.7 结果计算

样品中锌的浓度应按式(62)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (62)$$

式中:

ρ ——锌的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算所得的锌的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解时样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

40.4.8 精密度与准确度

5家实验室分别对 5.01 mg/L、0.501 mg/L、0.250 mg/L 三种不同浓度的锌标准样品分别进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为(0.16±2.01)%。

5家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(94.1±15.3)%。

41 总汞的测定

41.1 冷原子吸收光度法

41.1.1 方法和原理

41.1.1.1 方法:采用冷原子吸收光度法测定城镇污水中的总汞,测定范围为 0.0001 mg/L ~ 0.010 mg/L,低于 0.0001 mg/L 时应进行富集后测定。

41.1.1.2 原理:用硝酸、硫酸和过量的高锰酸钾将样品消解,使汞全部转化为二价汞,多余的高锰酸钾用盐酸羟胺还原,然后用氯化亚锡将二价汞还原成原子汞,在 253.7 nm 波长处进行测定。

41.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- c) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 高锰酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{MnO}_4)=0.05 \text{ g/mL}$,取 50 g 经重结晶处理后的高锰酸钾,用水溶解后稀释至 1000 mL;
- e) 盐酸羟胺溶液: $\rho(\text{ClH}_4\text{NO})=0.10 \text{ g/mL}$,称取 10 g 盐酸羟胺,用水溶液后稀释至 100 mL,通入纯氮气以驱除微量汞;
- f) 氯化亚锡溶液: $\rho(\text{SnCl}_2)=0.20 \text{ g/mL}$,取 20 g 氯化亚锡于烧杯中,加入 20 mL 盐酸[41.1.2 c)],加热至完全溶解,用水稀释至 100 mL,通入纯氮气以驱除微量汞;
- g) 重铬酸钾溶液:称取 0.5 g 重铬酸钾(优级纯),溶于 1000 mL 5%(V/V)硝酸溶液中;
- h) 汞储备溶液 100 mg/L:称取(0.1354±0.0002)g 经充分干燥过的氯化汞,用重铬酸钾溶液[41.1.2 g)]溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,再用此溶液稀释至标线;
- i) 汞标准溶液 0.1 mg/L:准确吸取一定量的汞储备溶液[41.1.2 h)],用重铬酸钾溶液[41.1.2 g)]逐级将此溶液稀释而成;用时现配。

41.1.3 仪器和设备

测汞仪、玻璃器皿[先用 50%(V+V)硝酸溶液浸泡,再用水洗净]。

41.1.4 样品采集和处理

用内壁光滑的聚乙烯瓶采样,采样瓶应用洗涤剂洗涤后经 50%(V+V)硝酸溶液浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集应充满容器,并应立即在每升样品中加入 10 mL 硫酸[41.1.2 a)],再加入 0.5 g 重铬酸钾,使样品保持淡橙色,如橙色消失应再次添加,密闭后存放阴凉处,可保存一个月。

41.1.5 分析步骤

41.1.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品 10 mL~50 mL,移入 50 mL 或 100 mL 比色管中,依次加入 1 mL 硝酸[41.1.2 b)]和 2.5 mL~5.0 mL 硫酸[41.1.2 a)],摇匀,加 5 mL 高锰酸钾溶液[41.1.2 d)],摇匀,置于 80 ℃水浴中,每隔 10 min 振摇一次,如发现高锰酸钾褪色,需继续添加,始终保持消解液呈紫红色。消解 1 h 后取下冷却,临近测定时,边摇边滴加盐酸羟胺溶液[41.1.2 e)]使消解液褪色,用水定容至 50 mL 或 100 mL,取 10 mL 移入测汞仪的汞蒸气发生瓶;
- b) 吸光度测量:向汞蒸气发生瓶中加入 1 mL 氯化亚锡溶液[41.1.2 f)],测定吸光度;
- c) 确定汞含量:从测得的吸光度扣除空白吸光度后,在工作曲线上查出样品的含量。

41.1.5.2 工作曲线绘制

分别取汞标准溶液[41.1.2 i)]0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入约 50 mL 水,加 1 mL 硝酸[41.1.2 b)]和 5 mL 硫酸[41.1.2 a)],摇匀,再加 5 mL 高锰酸钾溶液[41.1.2 d)]摇匀,放置数分钟,滴加盐酸羟胺[41.1.2 e)]使溶液的紫红色褪去,定容至 100 mL。取 10 mL 注入汞蒸气发生瓶中,加 1 mL 氯化亚锡溶液[41.1.2 f)],逐个测量吸光度,分别扣除零标准的吸光度,绘制吸光度对汞含量的工作曲线。

41.1.5.3 空白试验

取与样品等量的去离子水,按 41.1.5.1 步骤做空白试验,用所得吸光度查得空白值,若空白值超出置信区间时应检查原因。

41.1.6 结果计算

样品中汞的浓度应按式(63)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_0}{V} \quad \dots\dots\dots (63)$$

式中:

ρ ——汞的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算所得的汞的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——消解后定容体积,单位为毫升(mL)。

41.1.7 精密度与准确度

污水样品中加 0.005 mg/L 的汞标准溶液,6 次测定的回收率为 96.3%~100.3%,相对标准偏差为

5.2%。

41.2 原子荧光光谱法

41.2.1 方法和原理

41.2.1.1 方法:采用原子荧光光谱法测定城镇污水中的汞含量,测定范围为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 30 \mu\text{g/L}$,低于 $0.1 \mu\text{g/L}$ 时应富集后测定。

41.2.1.2 原理:硼氢化钾与盐酸反应产生新生态的氢,使样品中的汞被还原成汞蒸气,然后借助载气流将其导入石英炉中,在相应元素的高强度空心阴极灯照射下,原子蒸气吸收特定频率的波长而被激发成高能态,受激原子以光辐射形式发出特定波长的荧光,通过测定荧光强度对汞含量进行定量分析。本方法用硝酸、硫酸和过量的高锰酸钾将样品消解,使汞全部转化为二价汞,多余的高锰酸钾用盐酸羟胺还原,然后用原子荧光光度计进行测定。

41.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硼氢化钾滤液:称取 1 g 氢氧化钾溶于 200 mL 水,完全溶解后,再加入 2 g 硼氢化钾继续溶解,使用前用脱脂棉过滤;
- b) 氩气:纯度大于 99.99%;
- c) 定性滤纸;
- d) 其他试剂和材料应符合 41.1.2 a)~i) 的规定。

41.2.3 仪器和设备

原子荧光光度计(具汞特种空心阴极灯和断续流动进样装置)、数据处理器、玻璃器皿[先用 50% (V+V) 硝酸溶液浸泡,再用水洗净]。

41.2.4 样品采集和处理

应符合 41.1.4 的规定。

41.2.5 分析步骤

41.2.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 取样品 100 mL 置于 500 mL 烧杯中,加 1 mL 硝酸[41.1.2 b)]和 5 mL 高锰酸钾溶液[41.1.2 d)],如发现高锰酸钾褪色,需继续添加,始终保持消解液呈紫红色。盖上表面皿,放置于电热板上消解,待液体体积近 20 mL 时,取下冷却,用少量水冲洗表面皿,滴加 10% 盐酸羟胺溶液[41.1.2 e)]还原高锰酸钾使消解液褪色。将消解液过滤并转入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸[41.1.2 c)],用水稀至刻度,摇匀备用;
- b) 设定好原子荧光光度计的工作条件(灯电流 15 mA、负高压 320 V、原子化器温度 800°C 、原子化器炉高 8 mm、载气(Ar)流量 400 mL/min 、屏蔽气(Ar) 1000 mL/min 、读数时间 10 s 和延迟时间 0.0 s,分析者可根据不同型号的仪器修改),按仪器规定程序进行测量,记录荧光信号值。

41.2.5.2 工作曲线绘制

分别取汞标准溶液[41.1.2 i)] 0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL、

30.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入约 50 mL 水,加 1 mL 硝酸[41.1.2 b)]和 10 mL 硫酸[41.1.2 a)],摇匀,再加 5 mL 高锰酸钾溶液[41.1.2 d)]摇匀,放置数分钟,滴加盐酸羟胺溶液[41.1.2 e)]使溶液的紫红色退去,定容后按 41.2.5.1 进行测量,绘制峰面积对汞含量的工作曲线。

41.2.5.3 空白试验

取与样品等量的去离子水,按 41.2.5.1 进行操作。

41.2.6 结果计算

样品中汞的浓度应按式(64)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_0}{V} \quad \dots\dots\dots (64)$$

式中:

ρ ——汞的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算获得的汞的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——消解后定容体积,单位为毫升(mL)。

41.2.7 精密度与准确度

3 家实验室分别对 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 三种不同浓度的汞标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(4.32 \pm 11.57)%。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(95.4 \pm 6.6)%。

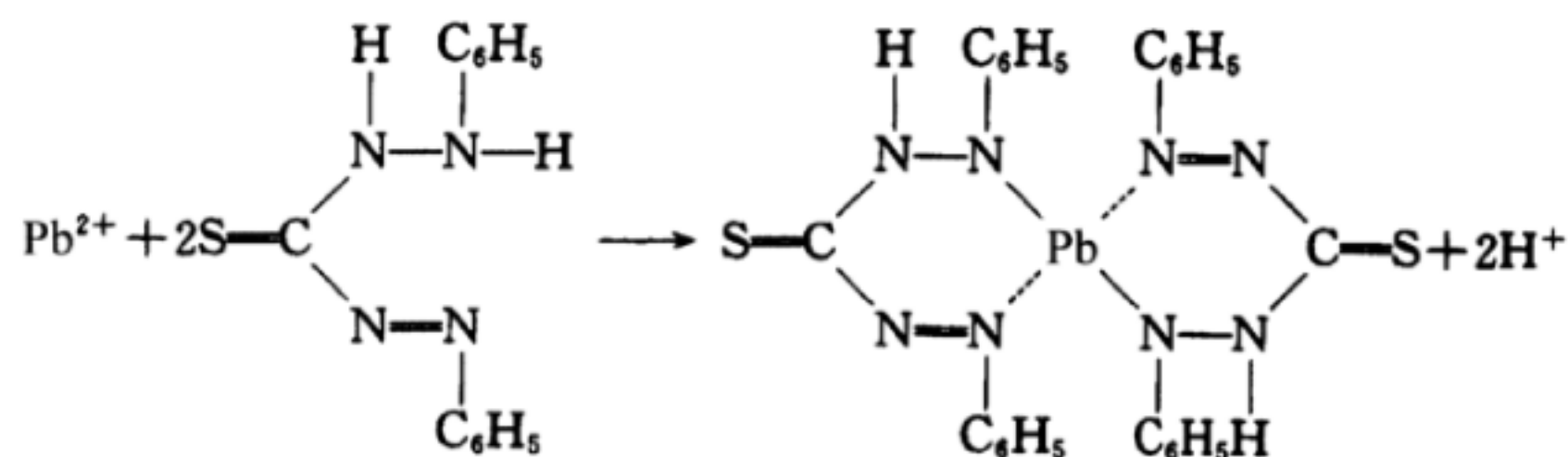
42 总铅的测定

42.1 双硫腙分光光度法

42.1.1 方法和原理

42.1.1.1 方法:采用双硫腙分光光度法测定城镇污水中的总铅,测定范围为 0.01 mg/L~0.30 mg/L。当铅浓度大于 0.30 mg/L 时,可将样品适当稀释。

42.1.1.2 原理:在 pH 值为 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萃取的淡红色的双硫腙铅螯合物,于 510 nm 波长下测量,其反应式为:



42.1.2 干扰和消除

42.1.2.1 本法测定中,过量的铋、锡和铊有干扰,这些干扰物质的双硫腙盐与双硫腙铅的最大吸收波长不同,检查干扰是否存在的方法如下:在 510 nm 和 465 nm 处可分别测量其吸光度,从每个波长位置的样品吸光度中扣除同一波长位置空白试验的吸光度,计算出样品吸光度的校正值。求得 510 nm 处吸光度校正值与 465 nm 处吸光度校正值的比值。双硫腙铅为 2.08,双硫腙铋为 1.07。

注意：如果分析样品时求得的比值明显小于 2.08，即表明存在干扰。

42.1.2.2 消除方法：取适量已消解的样品于烧瓶中，在 pH 计上用硝酸溶液[42.1.3 e)]或氨水溶液[42.1.3 f)]调节 pH 值至 2.5，移入 250 mL 分液漏斗中，用双硫脲溶液[42.1.3 j)]至少萃取 3 次，每次 10 mL，直至三氯甲烷层呈明显绿色。然后用三氯甲烷[42.1.3 a)]20 mL 洗涤，以除去双硫脲(绿色消失)，水相待测。

42.1.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下：

a) 三氯甲烷；

b) 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$ ，优级纯；

注意：高氯酸系易爆炸物，应遵守爆炸物品的有关安全规定。

c) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ mg/L}$ ，优级纯；

d) 氨水： $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.90\text{ g/mL}$ ；

e) 硝酸溶液(2+8)：将 200 mL 硝酸[42.1.3 c)]缓慢加入到 1000 mL 水中；

f) 氨水溶液(1+9)：将 10 mL 氨水[42.1.3 d)]加入 90 mL 水中；

g) 氨水溶液(1+99)：将 10 mL 氨水[42.1.3 d)]加入 990 mL 水中；

h) 柠檬酸盐-氰化钾还原性溶液：将 400 g 柠檬酸氢二铵、20 g 无水亚硫酸钠、10 g 盐酸羟胺和 40 g 氰化钾，溶解于水中，并稀释至 1000 mL，将此溶液和 2000 mL 氨水[42.1.3 d)]混合。再用双硫脲溶液[42.1.3 j)]萃取至有机相呈绿色，最后用三氯甲烷[42.1.3 a)]萃取 4 次~5 次以除去残留的双硫脲；

注意：与 2000 mL 氨水混合后的溶液有剧毒，不可用嘴吸，不可沾污！

i) 双硫脲储备溶液：取 100 mg 经提纯双硫脲[称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中，所得溶液置于分液漏斗中，加 50 mL 1%(V/V)[42.1.3 g)]氨水振摇，放入水相，重复四次，将所得水相合并，用管颈内塞入一小团脱脂棉花的漏斗过滤，以除去残余三氯甲烷，然后用盐酸或二氧化硫酸化。沉淀后的双硫脲，用三氯甲烷萃取几次(每次用 15 mL~20 mL)，合并萃取液，用水洗涤几次，于 50 °C 水浴上蒸去三氯甲烷，在干燥器中干燥，保存阴暗处备用]溶于 1000 mL 三氯甲烷[42.1.3 a)]中，贮于棕色瓶中，低温避光保存，此溶液 1 mL 含 0.1 mg 双硫脲；

注：用二氧化硫酸化为宜，二氧化硫具有还原作用，且不会使溶液引入痕量的金属。

j) 双硫脲溶液：将 250 mg 双硫脲溶解于 250 mL 三氯甲烷中，此溶液不需纯化；

k) 0.004% 双硫脲溶液：取 100 mL 双硫脲储备溶液[42.1.3 i)]于 250 mL 容量瓶中，用三氯甲烷[42.1.3 a)]稀释至标线，此溶液 1 mL 含 40 μg 双硫脲；

l) 碘溶液 0.05 mol/L：将 40 g 碘化钾溶于 25 mL 水中，加 12.7 g 升华碘，用水稀释到 1000 mL；

m) 铅储备溶液 100 mg/L：将 0.1599 g 硝酸铅(纯度不小于 99.5%)溶于约 200 mL 水中，加入 10 mL 硝酸[42.1.3 c)]，用水稀释至 1000 mL；或将 0.1000 g 金属铅(纯度不小于 99.9%)，溶于 20 mL 50%(V+V)硝酸中，用水定容至 1000 mL；

n) 铅标准溶液 2 mg/L：取 20 mL 铅储备溶液[42.1.3 m)]于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

42.1.4 仪器和设备

分光光度计、250 mL 分液漏斗、玻璃器皿[先经 50%(V+V)硝酸浸泡，再用水洗净]。

42.1.5 样品采集和处理

采集后的样品应立即用硝酸[42.1.3 c)]调节 pH 值小于 2,之后再加入 5 mL 碘溶液[42.1.3 l)]以避免挥发性有机铅化合物在消解过程中损失。

42.1.6 分析步骤

42.1.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取 100 mL 样品,加入 5 mL 硝酸[42.1.3 c)],在电热板上加热蒸发到 10 mL 左右,取下冷却,加 5 mL 硝酸[42.1.3 c)]和 4 mL 高氯酸[42.1.3 b)](当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸),继续加热消解,蒸发至近干,用热水溶解,过滤至 100 mL 容量瓶中,并用热水洗涤,定容至标线,待测;
- b) 萃取显色:将 100 mL 消解液[42.1.6.1 a)]移于分液漏斗中,加入 20 mL 硝酸溶液[42.1.3 e)]和 50 mL 柠檬酸盐-氰化钾还原性溶液[42.1.3 h)],摇匀,冷却至室温,加 10 mL 双硫脲溶液[42.1.3 k)],盖上塞子剧烈振摇 30 s,静止分层后,在分液漏斗颈管内塞入一小团无铅脱脂棉花,移出有机相,先弃去 2 mL 后,再注入 10 mm 比色皿中;
- c) 吸光度测量:以双硫脲溶液[42.1.3 k)]作参比,将萃取液[42.1.6.1 b)]置于 510 nm 波长处测定吸光度;
- d) 确定铅含量:将样品的吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作曲线上查得铅含量。

42.1.6.2 工作曲线绘制

在 100 mL 容量瓶中,分别加入铅标准溶液[42.1.3 n)]0 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.50 mL、15.00 mL,用水定容至 100 mL,然后按 42.1.6.1 操作。将测得的吸光度,扣除零标准的吸光度后,绘制吸光度对含铅量的工作曲线。

42.1.6.3 空白试验

取 100 mL 去离子水,按 42.1.6.1 步骤与样品同一批次平行操作,用所得吸光度从工作曲线上得空白值,若空白值超过置信区间时应检查原因。

42.1.7 结果计算

样品中铅的浓度应按式(65)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots(65)$$

式中:

ρ ——铅的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的铅的含量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

42.2 直接火焰原子吸收光谱法

42.2.1 方法和原理

42.2.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总铅,测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为 283.3 nm,测定范围为 0.2 mg/L~10.0 mg/L。

42.2.1.2 原理:样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化与被测元素的浓度成正比,将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

42.2.2 干扰和消除

火焰原子吸收法直接测定样品中铅时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应消除基体干扰并进行背景校正。

42.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸 $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[42.2.3 a)]与等体积水混合;
- e) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[42.2.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[42.2.3 b)]与等体积水混合;
- g) 铅储备溶液 1000 mg/L:准确称取 $(1.000 \pm 0.001) \text{ g}$ 光谱纯金属铅或称取相当量的铅氧化物(光谱纯),用硝酸溶液[42.2.3 d)]溶解完全后,转入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线;
- h) 铅标准溶液:用硝酸溶液[42.2.3 e)]稀释铅储备溶液[42.2.3 g)],得到浓度为 100 mg/L 的标准溶液;
- i) 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格;
- j) 空气:由空气压缩机供给,使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

42.2.4 仪器和设备

原子吸收分光光度计、测定铅的铅空心阴极灯、玻璃器皿(先用硝酸溶液[42.2.3 f)]浸泡,再用水洗净)。

42.2.5 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采样,使用前先用洗涤剂洗涤,再用硝酸溶液[42.2.3 f)]浸泡,最后用水冲洗洁净。采样后应立即用硝酸[42.2.3 a)]调节 pH 值小于 2。

42.2.6 分析步骤

42.2.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品 100 mL,移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 硝酸[42.2.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[42.2.3 a)]和 4 mL 高氯酸[42.2.3 c)](当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸),继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物,然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长 283.3 nm、灯电流为 8 mA、火焰类型为贫燃;

- c) 吸光度测量:仪器用硝酸溶液[42.2.3 e)]调零,待零点稳定后,依次将工作溶液(42.2.6.2),空白试验溶液(42.2.6.3)和已消解溶液[42.2.6.1 a)]喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出铅的含量。

42.2.6.2 工作曲线绘制

分别取铅标准溶液[42.2.3 h)] 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[42.2.3 e)]稀释至标线,此标准系列的浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L。仪器用硝酸溶液[42.2.3 e)]调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对铅含量的工作曲线。

42.2.6.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[42.2.3 e)],按 42.2.6.1 进行操作。

42.2.7 结果计算

样品中铅的浓度应按式(66)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots (66)$$

式中:

ρ ——铅的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——由工作曲线上计算获得的铅的含量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

42.2.8 精密度

对 16 个实验室统一分发 30.00 mg/L 铅的质量控制样品,其标准偏差为 2.54 mg/L,相对标准偏差为 8.61%。

42.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

42.3.1 方法和原理

42.3.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城镇污水中的总铅,测定的浓度范围与仪器的特性有关,测定范围为 0.01 mg/L~0.2 mg/L。

42.3.1.2 原理:吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 值为 3.0 时,与被测金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中,然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

42.3.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 甲基异丁基甲酮;
- b) 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液: $\rho(\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2)=2.0 \text{ g/mL}$,称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,于 100 mL 水中溶解,过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮,在分液漏斗中振摇 30 s,分层后放出水相备用,弃去有机相;
- c) 水饱和甲基异丁基甲酮:在分液漏斗中,将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和,振摇 30 s 弃去水相,有机相备用;
- d) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.10 \text{ g/mL}$,称取 10 g 氢氧化钠(优级纯)溶解于 100 mL 水中;

- e) 盐酸溶液(2+98):量取 2 mL 盐酸(优级纯)溶解于 98 mL 水中;
- f) 铅标准溶液:用硝酸溶液[42.2.3 e)]稀释铅储备溶液[42.2.3 g)],得到浓度为 200 mg/L 的标准溶液。

42.3.3 仪器和设备

应符合 42.2.4 的规定。

42.3.4 样品采集和处理

应符合 42.2.5 的规定。

42.3.5 分析步骤

42.3.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:应符合 42.2.6.1 a)的规定;
- b) 螯合萃取:样品消解后用氢氧化钠[42.3.2 d)]和盐酸溶液[42.3.2 e)]调节 pH 值至 3.0,加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液[42.3.2 b)],摇匀,加 10 mL 甲基异丁基甲酮[42.3.2 a)],剧烈振摇 30 s,静止分层,收集有机相;
- c) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长 283.3 nm、灯电流为 8 mA、火焰类型为贫燃,将水饱和甲基异丁基甲酮[42.3.2 c)]吸入火焰,调节仪器零点并调节火焰状态为浅蓝色;
- d) 吸光度测量:待仪器零点稳定后,依次将空白试验溶液、工作溶液和已消解溶液喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出铅的含量。

42.3.5.2 工作曲线绘制

分别取铅标准溶液[42.3.2 f)]0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[42.2.3 e)]稀释至标线,此铅标准系列的浓度分别为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.00 mg/L、20.00 mg/L,按 42.3.5.1 测得吸光度,绘制吸光度对铅含量的工作曲线。

42.3.5.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[42.2.3 e)],按 42.3.5.1 进行操作。

42.3.6 结果计算

应符合 42.2.7 的规定。

42.4 原子荧光光谱法

42.4.1 方法和原理

42.4.1.1 方法:采用原子荧光光谱法测定城镇污水中的铅含量,测定的浓度下限是 1.93 $\mu\text{g/L}$ 。

42.4.1.2 原理:在盐酸、草酸、铁氰化钾溶液中,以硼氢化钾作还原剂使铅生成铅化氢,以氩气作为载气,将生成的铅化氢导入电加热石英管炉中进行原子化。铅原子受光辐射后被激发产生电子跃迁,当激发态电子返回基态时发出荧光,此时产生的荧光谱线与铅空心阴极灯发射谱线产生共振。在特定波长下测定所产生的荧光强度,其荧光强度与样品中铅含量成正比。

42.4.2 干扰和消除

在测定条件下,镉、铜、钼对铅的测定有干扰。草酸、硫酸能抑制镉的干扰,铁氰化钾既可作为铅的

氧化剂又可抑制铜的干扰,故采用草酸-铁氰化钾作为干扰抑制剂,能有效消除铜、镉及其他元素的干扰。

42.4.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$,优级纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 硝酸+高氯酸消解液:取1体积高氯酸[42.4.3 c)]与4体积硝酸[42.4.3 a)]相混合;
- e) 硝酸溶液:取1体积硝酸[42.4.3 a)]与1体积水相混合;
- f) 草酸:优级纯;
- g) 硼氢化钾碱溶液: $\rho(\text{KBH}_4)=0.015\text{ g/mL}$,称取硼氢化钾15.0 g溶于预先加有2.0 g氢氧化钾的水溶液中,用水稀释至1000 mL,现用现配;
- h) 草酸溶液: $\rho(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=0.04\text{ g/mL}$,称取4.0 g草酸[42.4.3 f)]溶于100 mL水中;
- i) 铁氰化钾溶液: $\rho[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]=0.15\text{ g/mL}$,称取15 g铁氰化钾溶于100 mL水中;
- j) 铅储备液1000 mg/L:称取 $(1.000 \pm 0.001)\text{g}$ 光谱纯金属铅或称取相当的铅氧化物(光谱纯),用硝酸[42.4.3 a)]溶解完全后,移入1000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度;
- k) 铅标准溶液10 mg/L:取适量铅储备液[42.4.3 j)]用水稀释100倍制成;
- l) 铅标准溶液0.5 mg/L:取适量铅标准溶液[42.4.3 k)]用水稀释20倍制成;
- m) 氩气:纯度大于99.99%。

42.4.4 仪器和设备

多功能原子荧光分析仪、氢化物发生器、铅特种空心阴极灯和2 mL注射器。

42.4.5 样品采集和处理

用硝酸溶液[42.4.3 e)]浸泡洗净的聚乙烯瓶采集瓶,样品采集后应立即用硝酸溶液[42.4.3 e)]调节pH值小于2。

42.4.6 分析步骤

42.4.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 取样品50 mL置于锥形瓶中,在电炉上加热浓缩至1 mL左右,取下冷却,加入5 mL硝酸-高氯酸消解液[42.4.3 d)],加热至冒白烟,加入5 mL硝酸溶液[42.4.3 e)],再加热至冒白烟,再加入适量蒸馏水和3 mL硝酸溶液[42.4.3 e)],煮沸几分钟,取下冷却。将溶液转移到50 mL容量瓶中并用蒸馏水定容标线。取该溶液25 mL至另一50 mL容量瓶中,加入5 mL草酸溶液[42.4.3 h)]和5 mL铁氰化钾溶液[42.4.3 i)],最后用蒸馏水定容至标线,放置2 h待测;
- b) 用注射器吸取上述备测样品2 mL置于氢化物发生器中,盖上磨口塞,按动加液开关,加入硼氢化钾碱溶液[42.4.3 g)],按仪器规定的程序测定荧光强度。

42.4.6.2 工作曲线绘制

分别取铅标准溶液[42.4.3 l)] 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL于

50 mL 容量瓶中,分别加入 1.5 mL 硝酸溶液[42.4.3 e)],5 mL 草酸溶液[42.4.3 h)]和 5 mL 铁氰化钾溶液[42.4.3 i)],用蒸馏水稀释至刻度,此铅标准系列的浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$,按 42.4.6.1 操作,绘制荧光强度对铅浓度的工作曲线。

42.4.6.3 空白试验

取 50 mL 去离子水,按 42.4.6.1 进行操作。

42.4.7 结果计算

样品中铅的浓度应按式(67)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (67)$$

式中:

ρ ——铅的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算获得的铅的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时所取样品体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品定容体积,单位为毫升(mL)。

42.4.8 精密度与准确度

3 家实验室分别对 5.00 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 两种不同浓度的铅标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-3.65 \pm 2.64)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(100.2 \pm 2.3)\%$ 。

42.5 石墨炉原子吸收分光光度法

42.5.1 方法和原理

42.5.1.1 方法:采用石墨炉原子吸收分光光度法测定城镇污水中的铅,测定的浓度下限是 10.6 $\mu\text{g/L}$ 。

42.5.1.2 原理:方法基于样品经基体改进后,所含铅离子在石墨管内,生成难挥发的化合物,高温蒸发离解为原子蒸气,并吸收铅空心阴极灯发射的共振线,其吸收强度在一定范围内与铅浓度成正比,根据测得的吸收值与标准系列比较进行定量。

42.5.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[42.5.2 a)]与等体积水混合;
- c) 硝酸溶液(5+95):将 5 mL 硝酸[42.5.2 a)]缓慢加入到 95 mL 水中;
- d) 磷酸二氢铵溶液: $\rho(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)=0.12 \text{ g/mL}$,称取磷酸二氢铵(优级纯)12 g,加水溶解并稀释至 100 mL;
- e) 硝酸镁溶液: $\rho[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]=0.05 \text{ g/mL}$,称取硝酸镁(优级纯)5 g,加入溶解并稀释至 100 mL;
- f) 铅标准储备液 1.00 mg/mL:称取硝酸铅(优级纯)1.599 g 于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水和硝酸[42.5.2 a)]10 mL,溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度;
- g) 铅标准溶液 50.0 $\mu\text{g/mL}$:取铅标准储备液[42.5.2 f)]5 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液

[42.5.2 c)]定容,摇匀;

- h) 铅标准使用液 1.00 $\mu\text{g/mL}$:取铅标准溶液[42.5.2 g)]2 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[42.5.2 c)]定容,摇匀;
- i) 高纯氩气。

42.5.3 仪器和设备

原子吸收分光光度计(带有氙灯或塞曼背景扣除装置的石墨炉控制装置)、铅空心阴极灯、微量自动进样装置或微量定量取样器、玻璃器皿(先用硝酸溶液[42.5.2 c)]浸泡,再用水洗净)。

42.5.4 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采样,采样瓶使用前先用洗涤剂洗涤,再用硝酸溶液[42.5.2 c)]浸泡,最后用水冲洗洁净。采样后应立即用硝酸[42.5.2 a)]调节 pH 值小于 2。

42.5.5 分析步骤

42.5.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取适量样品(50 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[42.5.2 a)],在电热板上缓慢加热保持微沸状态,蒸发到尽可能小体积(大约 10 mL,但不得出现沉淀和析出盐分),再加入 5 mL 硝酸[42.5.2 a)],盖上玻璃表面皿,加热样品使之发生缓慢回流,继续加热,必要时再加入浓硝酸直至消化完全,此时溶液呈清澈浅色,最后加入 1 mL~2 mL 硝酸[42.5.2 a)],微微加热以后溶解剩余的残渣,用热水冲洗烧杯内壁和玻璃表面皿,过滤,在滤液中加 1 mL 磷酸二氢铵溶液[42.5.2 d)]和 0.1 mL 硝酸镁溶液[42.5.2 e)],用水定容到 100 mL 容量瓶中;
- b) 仪器操作:严格按仪器说明书安装石墨炉,并将仪器工作条件和石墨炉原子化参数调整至最佳状态,参考参数为波长 283.3 nm、干燥温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 、干燥时间 30 s、灰化温度 550 $^{\circ}\text{C}$ 、灰化时间 20 s、原子化温度 2300 $^{\circ}\text{C}$ 、原子化时间 6 s;
- c) 吸光度测量:待仪器零点稳定后,依次取等量(10 μL 或 20 μL)空白试验溶液、工作溶液(42.5.5.2)和已消解溶液[42.5.5.2 a)]注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰或峰面积,根据工作曲线可以查出样品中铅的浓度。

42.5.5.2 工作曲线绘制

分别取铅标准使用液[42.5.2 h)]0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,依次加入磷酸二氢铵溶液[42.5.2 d)]10 mL 和硝酸镁溶液[42.5.2 e)]1 mL,用硝酸溶液[42.5.2 c)]定容,配制成 0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、70.0 $\mu\text{g/L}$ 铅的标准系列,按 42.5.5.1 操作,以标准液浓度对应吸收峰或峰面积绘制工作曲线。

42.5.5.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[42.5.2 c)],按 42.5.5.1 进行操作。

42.5.6 结果计算

样品中铅的浓度应按式(68)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (68)$$

式中:

ρ ——铅的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——由工作曲线计算获得的铅的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——消解时所取样品体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品定容体积,单位为毫升(mL)。

42.5.7 精密度与准确度

3家实验室分别对 $5.00\ \mu\text{g/L}$ 、 $25.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $50.0\ \mu\text{g/L}$ 三种不同浓度的铅标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.69 \pm 3.23)\%$ 。

3家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(102.3 \pm 2.9)\%$ 。

42.6 电感耦合等离子体发射光谱法

42.6.1 方法和原理

42.6.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中的总铅,测定范围为 $30\ \text{mg/L} \sim 2600\ \text{mg/L}$ 。

42.6.1.2 原理:样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

42.6.2 干扰与消除

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

42.6.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\ \text{g/mL}$,优级纯;

b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\ \text{g/mL}$,分析纯;

c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\ \text{g/mL}$,优级纯;

注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。

d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\ \text{g/mL}$;

e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[42.6.3 a)]与等体积水混合;

f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 $2\ \text{mL}$ 硝酸[42.6.3 a)]缓慢加入到 $998\ \text{mL}$ 水中;

g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[42.6.3 b)]与等体积水混合;

h) 铅储备溶液 $1000\ \text{mg/L}$:称取 $(1.000 \pm 0.001)\text{g}$ 光谱纯铅或称取相当量的铅氧化物(光谱纯),用硝酸[42.6.3 a)]溶解完全后,转入 $1000\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释至标线;

i) 铅标准使用液:用硝酸溶液[42.6.3 f)]稀释铅储备溶液[42.6.3 h)],得到浓度为 $2\ \text{mg/L}$ 的铅标准使用液;

j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

42.6.4 仪器和设备

电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪、玻璃器皿[先用硝酸溶液[42.6.3 g)]浸泡,再用水洗净]。

42.6.5 样品采集和处理

样品应用聚乙烯瓶采集和贮存,采样瓶用洗涤剂洗涤后经硝酸溶液[42.6.3 g)]浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[42.6.3 a)]调节 pH 值小于 2。

42.6.6 分析步骤

42.6.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定)移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[42.6.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[42.6.3 a)],当样品污染不严重时,加入少量过氧化氢,当样品污染严重时,加入 4 mL 高氯酸[42.6.3 c)],继续加热消解至溶液清澈后,用少量水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行;
- c) 发光强度测量:仪器用硝酸溶液[42.6.3 f)]调零,待零点稳定后,用喷入等离子炬焰的铅标准使用液[42.6.3 i)]建立元素文件参数,用空白和铅标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品[42.6.6.1 a)]中的铅元素含量。

42.6.6.2 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[42.6.3 f)],按 42.6.6.1 进行操作。

42.6.7 结果计算

样品中铅的浓度应按式(69)计算:

$$\rho = \frac{\rho' \times V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(69)$$

式中:

- ρ ——铅的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ' ——从工作曲线上查得的铅的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——消解时样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

42.6.8 精密度与准确度

5 家实验室分别对 3 种不同浓度的铅标准样品分别进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.09 \pm 6.38)\%$ 。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(95.1 \pm 9.7)\%$ 。

43 总铬的测定

43.1 二苯碳酰二肼分光光度法

43.1.1 方法和原理

43.1.1.1 方法:采用二苯碳酰二肼分光光度法测定城镇污水中的总铬,测定范围为 0.012 mg/L~1.0 mg/L。

43.1.1.2 原理:在酸性溶液中,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

色络合物。

43.1.2 干扰与消除

本法测定时,三价铁含量大于 1 mg/L 或钡含量大于铬含量 10 倍时,会产生干扰,当干扰严重时,可用铜铁试剂将其络合,用三氯甲烷萃取后,再行测定。

43.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 无水乙醇;
- b) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$,优级纯;
- c) 磷酸: $\rho(\text{H}_3\text{NO}_4)=1.69\text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- e) 高锰酸钾溶液: $\rho(\text{K}_2\text{MnO}_4)=0.05\text{ g/mL}$,将 50 g 高锰酸钾(优级纯)用水溶解,稀释至 1000 mL;
- f) 尿素溶液: $\rho[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=0.20\text{ g/mL}$,将 20 g 尿素用水溶解,稀释至 100 mL;
- g) 氨水(1+1):将氨水与等体积水混合;
- h) 亚硝酸钠溶液: $\rho(\text{NaNO}_2)=0.02\text{ g/mL}$,将 2 g 亚硝酸钠用水溶解,稀释至 100 mL;
- i) 磷酸(1+1):将磷酸[43.1.3 c)]与等体积水混合;
- j) 显色剂:将 0.2 g 二苯碳酰二肼用 100 mL 无水乙醇[43.1.3 a)]溶解,置于棕色瓶中于冰箱中保存;
- k) 铬储备溶液 0.1 mg/mL:称取 $(0.2829\pm0.0003)\text{g}$ 重铬酸钾(优级纯,经 110 °C 干燥 2 h),用水溶解后转移到 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;
- l) 铬标准溶液 1.00 $\mu\text{g/mL}$:吸取 5 mL 铬储备溶液[43.1.3 k)]于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,用时现配。

43.1.4 仪器和设备

分光光度计、玻璃器皿[先用 50%(V+V)硝酸溶液浸泡,再用水洗净]。

43.1.5 样品采集和处理

样品应用玻璃瓶采集,采样瓶用洗涤剂洗涤后经 50%(V+V)硝酸溶液浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[43.1.3 d)]调节 pH 值小于 2,24 h 内测定。

43.1.6 分析步骤

43.1.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取 50 mL 样品放入高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[43.1.3 d)],在电热板上加热蒸发至 10 mL 左右,取下冷却,再加入 5 mL 硝酸[43.1.3 d)]和 5 mL 硫酸[43.1.3 b)],继续加热至大量白烟出现,如消解溶液不清澈再加硝酸[43.1.3 d)]消解,直至溶液清澈为止,然后用热水洗涤过滤,定容至 50 mL,待用;
- b) 高锰酸钾氧化三价铬:取适量消解液[43.1.6.1 a)]置于 100 mL 烧杯中,用氨水[43.1.3 g)]调节溶液至中性,加 0.5 mL 磷酸[43.1.3 i)],加水至 50 mL 左右,滴加高锰酸钾溶液[43.1.3 e)]

使溶液呈紫红色,在电热板上煮沸至 20 mL 左右,如紫红色褪去,应添加高锰酸钾溶液使溶液保持紫红色不褪,取下冷却后,加 1 mL 尿素溶液[43.1.3 f)],摇匀,再逐滴加入亚硝酸钠溶液[43.1.3 h)],每加一滴充分摇匀,至紫红色刚消失为止,待溶液不再有气泡时,移至 50 mL 比色管中,用水稀释至标线;

- c) 吸光度测量:向比色管中加入 2 mL 显色剂[43.1.3 j)],摇匀,放置 10 min,用 10 mm 比色皿,在 540 nm 波长下,以水作参比,测量吸光度;
- d) 确定铬含量:将样品的吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作曲线上查得铬含量。

43.1.6.2 工作曲线绘制

在 9 支 100 mL 容量瓶中,分别加入铬标准溶液[43.1.3 l)] 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,用水定容至 100 mL,然后按 43.1.6.1 进行操作。将测得的吸光度,扣除零标准的吸光度后,绘制吸光度对铬含量的工作曲线。

43.1.6.3 空白试验

取 50 mL 去离子水,按 43.1.6.1 进行操作,用所得吸光度从工作曲线上得空白值,若空白值超过置信区间时应检查原因。

43.1.7 结果计算

样品中铬的浓度应按式(70)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots(70)$$

式中:

- ρ —— 铬的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m —— 从工作曲线上查得的铬含量,单位为毫克(mg);
- V —— 用于显色的消解液体积,单位为毫升(mL)。

43.1.8 精密度与准确度

7 家实验室测定含铬 0.080 mg/L 的统一标准溶液,相对标准偏差为 1.4%,相对误差为 -0.75%。

43.2 直接火焰原子吸收光谱法

43.2.1 方法和原理

43.2.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总铬,测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为 357.9 nm,测定范围为 0.1 mg/L~5.0 mg/L。

43.2.1.2 原理:样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化与被测元素的浓度成正比,将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

43.2.2 干扰和消除

火焰原子吸收法直接测定样品中铬时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应消除基体干扰并进行背景校正。

43.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[43.2.3 a)]与等体积水混合;
- e) 硝酸溶液(0.2+99.8):将2 mL 硝酸[43.2.3 a)]缓慢加入到998 mL 水中;
- f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[43.2.3 b)]与等体积水混合;
- g) 铬储备溶液 1000 mg/L:准确称取0.373 g 于105 °C干燥至恒重的重铬酸钾(基准试剂),溶于含有氢氧化钠溶液的少量水中,移入100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,转入聚四氟乙烯瓶中贮存;
- h) 铬标准溶液 50 mg/L:用硝酸溶液[43.2.3 e)]稀释铬储备溶液[43.2.3 g)];
- i) 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得亮黄色富燃火焰为合格;
- j) 空气:由空气压缩机供给,使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质;
- k) 氩气:高纯。

43.2.4 仪器和设备

原子吸收分光光度计(带有氘灯或塞曼背景扣除装置的石墨炉控制装置)、测定铬的铅空心阴极灯、微量自动进样装置或微量定量取样器、玻璃器皿(先用硝酸溶液[43.2.3 f)]浸泡,再用水洗净)。

43.2.5 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采样,使用前先用洗涤剂洗涤,再用硝酸溶液[43.2.3 f)]浸泡,最后用水冲洗洁净。采样后应立即用硝酸[43.2.3 a)]调节pH 值小于2。

43.2.6 分析步骤

43.2.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品100 mL,移入250 mL 高型烧杯中,加5 mL 硝酸[43.2.3 a)],在电热板上加热蒸发到10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10 mL 硝酸[43.2.3 a)]和4 mL 高氯酸[43.2.3 c)](当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸),继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物,然后用热水溶解,滤入100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长357.9 nm、灯电流为8 mA、火焰类型为富燃;
- c) 吸光度测量:仪器用硝酸溶液[43.2.3 e)]调零,待零点稳定后,依次将工作溶液,空白试验溶液和已消解溶液喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出铬的含量。

43.2.6.2 工作曲线绘制

在1000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液[43.2.3 e)]稀释铬标准溶液[43.2.3 h)],配制5 种浓度(也可以根据检测需要相应增加)的工作溶液,使其浓度范围包括样品中被测铬的浓度:0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L,绘制吸光度对浓度的工作曲线。

43.2.6.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[43.2.3 e)],按 43.2.6.1 进行操作。

43.2.7 结果计算

样品中铬的浓度应按式(71)计算:

$$\rho = \frac{\rho' \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (71)$$

式中:

ρ ——铬的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ' ——从工作曲线上查得的铬的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解时样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

43.2.8 精密度

3 家实验室分别对 0.400 mg/L、2.00 mg/L、3.60 mg/L 三种不同浓度的总铬标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(0.22±3.28)%。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(98.7±7.7)%。

43.3 电感耦合等离子体发射光谱法

43.3.1 方法和原理

43.3.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中的总铬,测定范围为 0.008 mg/L~800 mg/L。

43.3.1.2 原理:样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

43.3.2 干扰与消除

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

43.3.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;

b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;

c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;

注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。

d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18 \text{ g/mL}$,优级纯;

e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[43.3.3 a)]与等体积水混合;

f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[43.3.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;

g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[43.3.3 b)]与等体积水混合;

h) 铬储备溶液 1000 mg/L:称取(1.000±0.001)g 光谱纯铬或称取相当量的铬氧化物(光谱纯),

用硝酸[43.3.3 a)]溶解完全后,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;

- i) 铬标准使用液 2 mg/L:用硝酸溶液[43.3.3 f)]稀释铬储备溶液[43.3.3 h)];
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

43.3.4 仪器和设备

电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪、玻璃器皿(先用硝酸溶液[43.3.3 g)]浸泡,再用水洗净)。

43.3.5 样品采集和处理

样品应用聚乙烯瓶采集和贮存,采样瓶用洗涤剂洗涤后经硝酸溶液[43.3.3 g)]浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[43.3.3 a)]调节 pH 值小于 2。

43.3.6 分析步骤

43.3.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定)移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[43.3.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[43.3.3 a)],当样品污染不严重时,加入少量过氧化氢,当样品污染严重时,加入 4 mL 高氯酸[43.3.3 c)],继续加热消解至溶液清澈后,用少量水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行;
- c) 发光强度测量:仪器用硝酸溶液[43.3.3 f)]调零,待零点稳定后,用喷入等离子炬焰的铬标准使用液[43.3.3 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和铬标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品[43.3.6.1 a)]中的铬元素含量。

43.3.6.2 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[43.3.3 f)],按 43.3.6.1 进行操作。

43.3.7 结果计算

样品中铬的浓度应按式(72)计算:

$$\rho = \frac{\rho' \times V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(72)$$

式中:

- ρ —— 铬的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ' —— 从工作曲线上查得的铬的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 —— 消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);
- V_2 —— 消解时样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

43.3.8 精密度与准确度

4 家实验室分别对 5.65 mg/L、0.565 mg/L、0.301 mg/L 三种不同浓度的铬标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.49 \pm 5.06)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.3 \pm 6.5)\%$ 。

44 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

44.1 方法和原理

44.1.1 方法:采用二苯碳酰二肼分光光度法测定城镇污水中的六价铬,测定范围为 0.012 mg/L~1.0 mg/L。

44.1.2 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。

44.2 干扰与消除

本法测定时,三价铁含量大于 1 mg/L 或钒含量大于铬含量 10 倍时,会产生干扰。

44.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 无水乙醇;
- b) 硫酸溶液(1+1):将硫酸[$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$,优级纯]缓慢地加入到同体积水中,混匀;
- c) 磷酸溶液(1+1):将磷酸[$\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69\text{ g/mL}$,优级纯]与等体积水混合;
- d) 氨水溶液(1+1):将氨水($\rho=0.90\text{ g/mL}$)与等体积水混合;
- e) 硫酸铵溶液 $\rho[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=0.20\text{ g/mL}$:取 20 g 硫酸铵溶于水中,稀释至 100 mL;
- f) 硫酸铝钾溶液 $\rho(\text{KAlO}_4)=0.09\text{ g/mL}$:将 45 g 硫酸铝钾溶于水中,稀释至 500 mL;
- g) 显色剂:将 0.2 g 二苯碳酰二肼溶于 100 mL 无水乙醇中[44.3 a)],摇匀,于棕色瓶中,置冰箱中保存;
- h) 铬储备溶液 100 $\mu\text{g/mL}$:称取 $(0.2829\pm0.0003)\text{ g}$ 重铬酸钾(优级纯,110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h),用水溶解后,移入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;
- i) 铬标准溶液 5 $\mu\text{g/mL}$:吸取 5 mL 铬储备溶液[44.3 h)]于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,用时现配。

44.4 仪器和设备

分光光度计、玻璃器皿[先用 50%(V+V)硝酸溶液浸泡,再用水洗净]。

44.5 样品采集和处理

样品应用玻璃瓶采集,采样瓶用洗涤剂洗涤后经 50%(V+V)硝酸溶液浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应用氨水调节 pH 值为 8,24 h 内完成测定。

44.6 分析步骤

44.6.1 样品测定

测定步骤如下:

- a) 取适量样品放入 100 mL 烧杯中,加数滴硫酸溶液[44.3 b)]酸化,再加 5 mL 硫酸铵溶液[44.3 e)]及 2 mL 硫酸铝钾溶液[44.3 f)],用水稀释至 50 mL 左右,滴加氨水溶液[44.3 d)]调节溶液 pH 值约 7.5,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释到标线,摇匀,用慢速滤纸过滤,弃去最初滤液 10 mL~20 mL,取 50 mL 滤液于 50 mL 比色管中,待用;
- b) 显色和测光度测量:在比色管中加入 0.5 mL 硫酸溶液[44.3 b)]和 0.5 mL 磷酸溶液

[44.3 c)], 摇匀, 再加 2 mL 显色剂[44.3 g)] 摇匀, 10 min 后, 在 540 nm 波长处, 用 10 mL 比色皿, 以水作参比, 测定吸光度;

c) 将样品的吸光度扣除空白试验的吸光度, 从工作曲线上查得六价铬含量。

44.6.2 工作曲线绘制

在 100 mL 容量瓶中, 分别加入铬标准溶液[44.3 i)] 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL, 用水定容至 100 mL, 然后按 44.6.1 操作。将测得的吸光度, 扣除零标准的吸光度后, 绘制吸光度对六价铬含量的工作曲线。

44.6.3 空白试验

取与样品等量的去离子水, 按 44.6.1 进行操作, 用所得吸光度从工作曲线上得空白值, 若空白值超过置信区间时应检查原因。

44.7 结果计算

样品中六价铬的浓度应按式(73)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots (73)$$

式中:

ρ ——六价铬的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的六价铬含量, 单位为毫克(mg);

V ——样品体积, 单位为毫升(mL)。

44.8 精密度与准确度

实验室内对不同污水样品中加标 0.2 mg/L 的六价铬, 进行 17 次测定, 平均回收率为 97.5%, 相对标准偏差 14.1%。

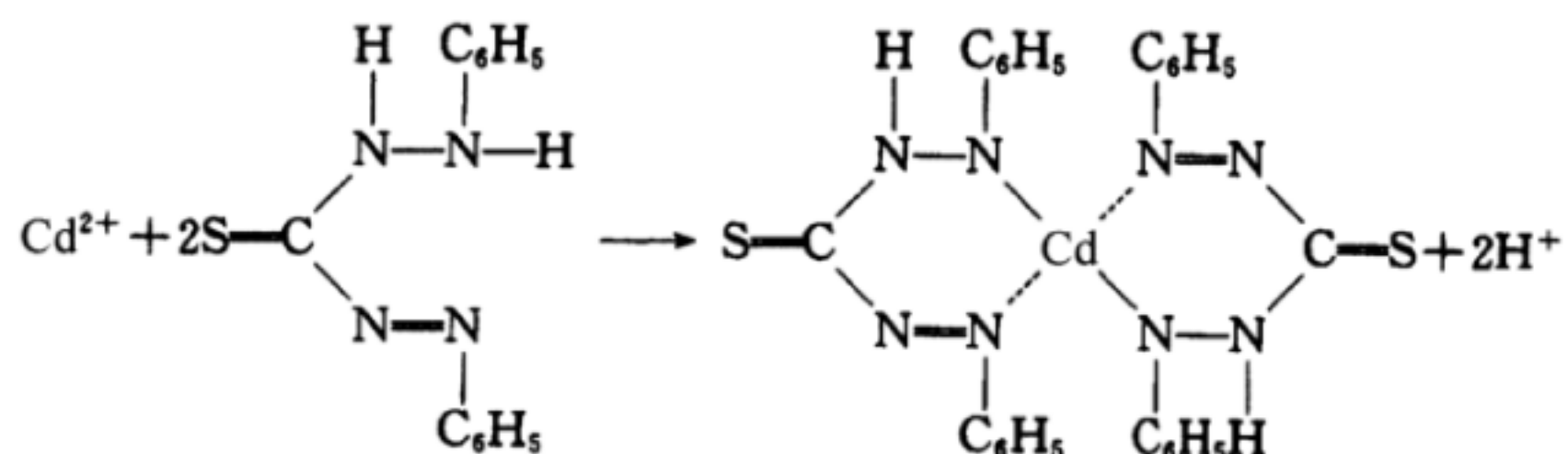
45 总镉的测定

45.1 双硫腙分光光度法

45.1.1 方法和原理

45.1.1.1 方法: 采用双硫腙分光光度法测定城镇污水中的总镉, 测定范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L。当镉浓度大于 0.05 mg/L 时, 可将样品适当稀释。

45.1.1.2 原理: 在强碱性溶液中, 镉离子与双硫腙生成红色络合物, 在波长 518 nm 处比色测定, 其反应式为:



45.1.2 干扰和消除

在强碱性介质中, 有酒石酸盐存在时, 20 mg/L 铅、30 mg/L 锌、4 mg/L 锰、4mg/L 铁、20 mg/L

镁,对镉的测定无干扰。

45.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ mg/L}$;
- b) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$;
- d) 三氯甲烷;
- e) 硝酸溶液 $\rho(\text{HNO}_3)=0.02\text{ g/mL}$:将 20 mL 硝酸[45.1.3 a)]缓慢加入到 980 mL 水中;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[45.1.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- g) 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=6\text{ mol/L}$,将 500 mL 盐酸[45.1.3 b)]用水稀释至 1000 mL;
- h) 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=6\text{ mol/L}$,溶解 240 g 氢氧化钠于煮沸放冷的水中,稀释至 1000 mL;
- i) 盐酸羟胺溶液: $\rho(\text{HONH}_2\text{Cl})=0.20\text{ g/mL}$,称取 20 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中;
- j) 40%氢氧化钠和 1%氰化钾的混合溶液:取 400 g 氢氧化钠和 10 g 氰化钾溶于水,稀释至 1000 mL,贮存于聚乙烯瓶中;
注意:氰化钾剧毒,配制时应特别小心,避免沾污皮肤,禁止用嘴来吸移液管!
- k) 40%氢氧化钠和 0.05%氰化钾的混合溶液:取 400 g 氢氧化钠和 0.5 g 氰化钾溶于水,稀释到 1000 mL,贮存于聚乙烯瓶中;
- l) 酒石酸钾钠溶液: $\rho(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})=0.50\text{ g/mL}$,100 g 四水酒石酸钾钠溶于水,稀释至 200 mL;
- m) 酒石酸溶液: $\rho(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})=0.02\text{ g/mL}$,20 g 酒石酸溶于水,稀释至 1000 mL,置于冰箱中保存;
- n) 双硫腙储备溶液: $\rho(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S})=0.002\text{ g/mL}$,取 0.5 g 纯净双硫腙[称取 0.5 g 双硫腙溶于 100 mL 三氯甲烷中,所得溶液置于分液漏斗中,加 50 mL 1%(V/V)氨水振摇,放入水相,重复四次,将所得水相合并,用管颈内塞入一小团脱脂棉花的漏斗过滤,以除去残余三氯甲烷,然后用盐酸或二氧化硫酸化。沉淀后的双硫腙,用三氯甲烷萃取数次(每次用 15 mL~20 mL),合并萃取液,用水洗涤数次,于 50℃水浴上蒸去三氯甲烷,在干燥器中干燥,保存阴暗处备用]溶于 250 mL 三氯甲烷[45.1.3 d)]中,于冰箱中避光保存;
- o) 双硫腙溶液: $\rho(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S})=0.0001\text{ g/mL}$,将双硫腙储备溶液[45.1.3 n)]用三氯甲烷[45.1.3 d)]稀释 20 倍,用时现配;
- p) 双硫腙溶液: $\rho(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S})=0.00002\text{ g/mL}$,将双硫腙溶液[45.1.3 o)]用三氯甲烷[45.1.3 d)]稀释 5 倍左右,在 510 nm 波长处,用三氯甲烷作参比,以 10 mm 比色皿测定其透光率,使其透光率在 $(40\pm 1)\%$,用时现配;
- q) 镉储备溶液 100 mg/L:准确称取 $(0.1000\pm 0.0001)\text{g}$ 的金属镉(含量为 99.9%)或 $(0.1142\pm 0.0001)\text{g}$ 氧化镉(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸溶液[45.1.3 g)]及 0.5 mL 硝酸[45.1.3 a)],温热至完全溶解,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚乙烯瓶中;
- r) 镉标准溶液 1.00 mg/L:吸取 5 mL 镉储备溶液[45.1.3 q)]放入 500 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸[45.1.3 b)],再用水稀释至标线,摇匀后贮于聚乙烯瓶中;
- s) 百里酚蓝溶液:溶解 0.1 g 百里酚蓝于 100 mL 乙醇中。

45.1.4 仪器和设备

分光光度计、125 mL 和 250 mL 分液漏斗、玻璃器皿(先经盐酸溶液[45.1.3 g)]浸泡,再用水洗

净)。

45.1.5 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采集样品,采集瓶先经硝酸溶液[45.1.3 e)]浸泡 24 h,用水洗净后使用。采集后的样品应立即用硝酸[45.1.3 a)]调节 pH 值小于 2。

45.1.6 分析步骤

45.1.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取 100 mL 样品,加入 5 mL 硝酸[45.1.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL 左右,取下冷却,加 5 mL 硝酸[45.1.3 a)]和 4 mL 高氯酸[45.1.3 c)](当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸),继续加热至溶液清澈,如溶液不清澈,可再加硝酸 5 mL 和高氯酸 2 mL 直至消解溶液清澈为止,最后热水溶解并小心过滤(容器用硝酸溶液[45.1.3 f)]润洗),定容至 100 mL,移入 250 mL 分液漏斗;
- b) pH 调节:向 250 mL 分液漏斗中加 3 滴百里酚蓝溶液[45.1.3 s)],用氢氧化钠溶液[45.1.3 h)]或盐酸溶液[45.1.3 g)]调节溶液刚至稳定的黄色,此时 pH 值为 2.8;
- c) 萃取显色:依次加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液[45.1.3 l)],5 mL 氢氧化钠和氰化钾的混和溶液[45.1.3 j)]和 1 mL 盐酸羟胺溶液[45.1.3 i)],每加入一种试剂后均应充分摇匀,最后加 15 mL 双硫腙溶液[45.1.3 o)],振摇 1 min,此步骤应迅速进行;另取一 125 mL 分液漏斗,加入 25 mL 冷却的酒石酸[45.1.3 m)]溶液,然后放入双硫腙三氯甲烷萃取液(快速进行步骤的产物),用 10 mL 三氯甲烷[45.1.3 d)]洗涤 250 mL 分液漏斗,并入 125 mL 分液漏斗(注意:切勿将水放入 125 mL 分液漏斗中);将 125 mL 分液漏斗振摇 2 min 后,弃去三氯甲烷层,加入 5 mL 三氯甲烷[45.1.3 d)],振摇 1 min,弃去三氯甲烷层;依次向 125 mL 分液漏斗中加 0.25 mL 盐酸羟胺[45.1.3 i)],15 mL 双硫腙溶液[45.1.3 p)],5 mL 氢氧化钠和氰化钾的混和溶液[45.1.3 k)],立即振摇 2 min,静止分层,在分液漏斗管颈中塞入一小团无镉脱脂棉花,将双硫腙三氯甲烷溶液滤入 30 mm 比色皿中,待测定;
- d) 吸光度测量:以三氯甲烷[45.1.3 d)]作参比,将萃取液[45.1.6.1 c)]置于 518 nm 波长处测定吸光度;
- e) 确定镉含量:将样品的吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作曲线上查得镉含量。

45.1.6.2 工作曲线绘制

在 100 mL 容量瓶中,分别加入镉标准溶液[42.1.3 r)]0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL,用水定容至 100 mL,然后按 45.1.6.1 操作。将测得的吸光度,扣除零标准的吸光度后,绘制吸光度对含镉量的工作曲线。

45.1.6.3 空白试验

取 100 mL 去离子水,按 45.1.6.1 进行操作,用所得吸光度从工作曲线上得空白值,若空白值超过置信区间时应检查原因。

45.1.7 结果计算

样品中镉的浓度应按式(74)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (74)$$

式中:

ρ ——镉的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的镉的含量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

45.1.8 精密度

测定含镉量为 0.020 mg/L 标准样品,实验室内相对标准偏差为 1.6%。

45.2 直接火焰原子吸收光谱法

45.2.1 方法和原理

45.2.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总镉,测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为 228.8 nm,测定范围为 0.05 mg/L~1.0 mg/L。

45.2.1.2 原理:样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化与被测元素的浓度成正比,将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

45.2.2 干扰和消除

火焰原子吸收法直接测定样品中镉时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应消除基体干扰并进行背景校正。

45.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;

b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;

c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;

注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。

d) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[45.2.3 a)]与等体积水混合;

e) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[45.2.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;

f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[45.2.3 b)]与等体积水混合;

g) 镉储备溶液 1000 mg/L:准确(1.000±0.001)g 光谱纯金属镉或相当量的镉氧化物(光谱纯),用硝酸溶液[45.2.3 d)]溶解完全后,转入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线;

h) 镉标准溶液 10 mg/L:用硝酸溶液[45.2.3 e)]稀释镉储备溶液[45.2.3 g)];

i) 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格;

j) 空气:由空气压缩机供给,使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

45.2.4 仪器和设备

原子吸收分光光度计、测定镉的镉空心阴极灯、玻璃器皿(先用硝酸溶液[45.2.3 f)]浸泡,再用水洗净)。

45.2.5 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采样,使用前先用洗涤剂洗涤,再用硝酸溶液[45.2.3 f)]浸泡,最后用水冲洗洁净。采样后立即用硝酸[45.2.3 a)]调节 pH 值小于 2。

45.2.6 分析步骤

45.2.6.1 测定

测定步骤如下：

- a) 消解：取样品 100 mL，移入 250 mL 高型烧杯中，加 5 mL 硝酸[45.2.3 a)]，在电热板上加热蒸发到 10 mL 左右，取下冷却，沿杯壁加入 10 mL 硝酸[45.2.3 a)]和 4 mL 高氯酸[45.2.3 c)]（当样品污染不严重时，可用少量过氧化氢代替高氯酸），继续加热消解至溶液清澈后，用少量水淋洗杯壁，加热煮沸，驱尽氯气及氮氧化物，然后用热水溶解，滤入 100 mL 容量瓶中，定容待测；
- b) 仪器操作：严格按操作手册进行，测定条件为波长 228.8 nm、灯电流为 8 mA、火焰类型为贫燃；
- c) 吸光度测量：仪器用硝酸溶液[45.2.3 e)]调零，待零点稳定后，依次将工作溶液，空白试验溶液和已消解溶液喷入火焰，记录吸光度，将样品的吸光度扣除空白试验吸光度，在工作曲线上查出镉的含量。

45.2.6.2 工作曲线绘制

在 5 支 100 mL 容量瓶中，分别加入镉标准溶液[45.2.3 h)]0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL，用硝酸溶液[45.2.3 e)]稀释至标线，此镉标准系列的浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。仪器用硝酸溶液[45.2.3 e)]调零，吸入工作溶液测得吸光度，绘制吸光度对镉含量的工作曲线。

45.2.6.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[45.2.3 e)]，按 45.2.6.1 进行操作。

45.2.7 结果计算

样品中镉的浓度应按式(75)计算：

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots(75)$$

式中：

ρ ——镉的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从工作曲线上查得的镉的含量，单位为毫克(mg)；

V ——样品体积，单位为毫升(mL)。

45.2.8 精密度

16 家实验室对统一分发 0.400 mg/L 镉的质量控制样品，其标准偏差为 0.039 mg/L，相对标准偏差为 9.38%。

45.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

45.3.1 方法和原理

45.3.1.1 方法：采用火焰原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城镇污水中的总镉，测定的浓度范围与仪器的特性有关，测定范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L。

45.3.1.2 原理：吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 值为 3.0 时，与被测金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲

酮中,然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

45.3.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 甲基异丁基甲酮;
- b) 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液: $\rho(\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2)=0.02\text{ g/mL}$,称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,于 100 mL 水中溶解,过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮,在分液漏斗中振摇 30 s,分层后放出水相备用,弃去有机相;
- c) 水饱和甲基异丁基甲酮:在分液漏斗中,将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和,振摇 30 s 弃去水相,有机相备用;
- d) 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.10\text{ g/mL}$,称取 10 g 氢氧化钠(优级纯)溶解于 100 mL 水中;
- e) 盐酸溶液: $\rho(\text{HCl})=0.02\text{ g/mL}$,量取 2 mL 盐酸(优级纯)溶解于 100 mL 水中;
- f) 镉标准溶液:用硝酸溶液[45.2.3 e)]稀释镉储备溶液[45.2.3 g)],得到浓度为 10.00 mg/L 的标准溶液。

45.3.3 仪器和设备

应符合 45.2.4 的规定。

45.3.4 样品采集和处理

应符合 45.2.5 的规定。

45.3.5 分析步骤

45.3.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:应符合 45.2.6.1 a)的规定;
- b) 螯合萃取:样品消解后用氢氧化钠[45.3.2 d)]和盐酸溶液[45.3.2 e)]调节 pH 值至 3.0,加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液[45.3.2 b)],摇匀,加 10 mL 甲基异丁基甲酮[45.3.2 a)],剧烈振摇 30 s,静止分层,收集有机相;
- c) 仪器操作:严格按操作手册进行,测定条件为波长 228.8 nm、灯电流为 8 mA、火焰类型为贫燃,将水饱和甲基异丁基甲酮[45.3.2 c)]吸入火焰,调节仪器零点并调节火焰状态为浅蓝色;
- d) 吸光度测量:待仪器零点稳定后,依次将空白试验溶液、工作溶液和已消解溶液喷入火焰,记录吸光度,将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出镉的含量。

45.3.5.2 工作曲线绘制

分别取镉标准溶液[45.3.2 f)]0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[45.2.3 e)]稀释至标线,镉标准系列的浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L,按 45.3.5.1 测得吸光度,绘制吸光度对镉含量的工作曲线。

45.3.5.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[45.2.3 e)],按 45.3.5.1 进行操作。

45.3.6 结果计算

应符合 45.2.7 的规定。

45.4 石墨炉原子吸收分光光度法

45.4.1 方法和原理

45.4.1.1 方法:采用石墨炉原子吸收分光光度法测定城镇污水中的镉。

45.4.1.2 原理:方法基于样品经基体改进后,所含镉离子在石墨管内,生成难挥发的化合物,高温蒸发离解为原子蒸气,并吸收镉空心阴极灯发射的共振线,其吸收强度在一定范围内与镉浓度成正比,根据测得的吸收值与标准系列比较进行定量。

45.4.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[45.4.2 a)]与等体积水混合;
- c) 硝酸溶液(1+45):将 5 mL 硝酸[45.4.2 a)]缓慢加入到 95 mL 水中;
- d) 磷酸二氢铵溶液: $\rho(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)=0.12\text{ g/mL}$,称取磷酸二氢铵(优级纯)12 g,加水溶解并稀释至 100 mL;
- e) 硝酸镁溶液: $\rho[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=0.050\text{ g/mL}$,称取硝酸镁(优级纯)5 g,加入溶解并稀释至 100 mL;
- f) 镉标准储备液 1 mg/mL:称取 1.000 g 金属镉(优级纯)或相当量的氧化镉(优级纯),加入 5 mL 硝酸[45.4.2 a)],溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度;
- g) 镉标准溶液 10 $\mu\text{g/mL}$:取镉标准储备液[45.4.2 f)]5 mL 于 500 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[45.4.2 c)]定容,摇匀;
- h) 镉标准使用液 100 ng/mL:取镉标准溶液[45.4.2 g)]5 mL 于 500 mL 容量瓶中,加硝酸溶液[45.4.2 c)]定容,摇匀;
- i) 高纯氩气。

45.4.3 仪器和设备

原子吸收分光光度计(带有氘灯或塞曼背景扣除装置的石墨炉控制装置)、镉空心阴极灯、微量自动进样装置或微量定量取样器、玻璃器皿(先用硝酸溶液[45.4.2 c)]浸泡,再用水洗净)。

45.4.4 样品采集和处理

应用聚乙烯瓶采样,采样瓶使用前先用洗涤剂洗涤,再用硝酸溶液[45.4.2 c)]浸泡,最后用水冲洗洁净。采样后应立即用硝酸[45.4.2 a)]调节 pH 值小于 2。

45.4.5 分析步骤

45.4.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取适量样品(50 mL~100 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[45.4.2 a)],在电热板上缓慢加热保持微沸状态,蒸发到尽可能小的体积(大约 10 mL,但

不得出现沉淀和析出盐分),再加入 5 mL 硝酸[45.4.2 a)],盖上玻璃表面皿,加热样品使之发生缓慢回流,继续加热,必要时再加入浓硝酸直至消化完全,此时溶液呈清澈浅色,最后加入 1 mL~2 mL 硝酸[45.4.2 a)],微微加热以后溶解剩余的残渣,用热水冲洗烧杯内壁和玻璃表面皿,过滤,将滤液定容到 100 mL 容量瓶中待测;

- d) 仪器操作:严格按仪器说明书安装石墨炉,并将仪器工作条件和石墨炉原子化参数调整至最佳状态,参考参数为波长 228.8 nm、干燥温度 120 ℃、干燥时间 30 s、灰化温度 350 ℃、灰化时间 20 s、原子化温度 2000 ℃、原子化时间 6 s;
- e) 吸光度测量:待仪器零点稳定后,取等量(10 μL 或 20 μL)已消解溶液注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰或峰面积,根据工作曲线可以查出样品中镉的浓度。

45.4.5.2 工作曲线绘制

分别吸取镉标准使用液[45.4.2 h)] 0 mL、0.50 mL、1.50 mL、2.50 mL、3.50 mL 于 100 mL 容量瓶中,依次加入磷酸二氢铵溶液[45.4.2 d)]10 mL 和硝酸镁溶液[45.4.2 e)]1 mL,用硝酸溶液[45.4.2 c)]定容,配制成 0 μg/L、0.50 μg/L、1.50 μg/L、2.50 μg/L、3.50 μg/L 的标准系列,按 45.4.5.1 操作,以标准液浓度对应吸收峰或峰面积绘制工作曲线。

45.4.5.3 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[45.4.2 c)],按 45.4.5.1 进行操作。

45.4.6 结果计算

样品中镉的浓度应按式(76)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (76)$$

式中:

- ρ ——镉的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- ρ_0 ——从工作曲线上查得的镉的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- V_1 ——消解时所取样品体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——消解后样品定容体积,单位为毫升(mL)。

45.4.7 精密度与准确度

3 家实验室分别对 1.00 μg/L、2.00 μg/L、4.00 μg/L 三种不同浓度的总镉标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(1.23±5.09)%。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(97.9±7.9)%。

45.5 电感耦合等离子体发射光谱法

45.5.1 方法和原理

45.5.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中的总镉,测定范围为 0.007 mg/L~1.40 mg/L。

45.5.1.2 原理:样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

45.5.2 干扰与消除

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

45.5.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。
- d) 盐酸($\rho=1.18\text{ g/mL}$);
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[45.5.3 a)]与等体积水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[45.5.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[45.5.3 b)]与等体积水混合;
- h) 镉储备溶液 1000 mg/L:称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯镉或称取相当量的镉氧化物(光谱纯),用硝酸[45.5.3 a)]溶解完全后,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;
- i) 镉标准使用液:用硝酸溶液[45.5.3 f)]稀释镉储备溶液[45.5.3 h)],得到浓度为 2 mg/L 的镉标准使用液;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

45.5.4 仪器和设备

电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪、玻璃器皿[先用硝酸溶液[45.5.3 g)]浸泡,再用水洗净]。

45.5.5 样品采集和处理

样品应用聚乙烯瓶采集和贮存,采样瓶用洗涤剂洗涤后经硝酸溶液[45.5.3 g)]浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[45.5.3 a)]调节 pH 值小于 2。

45.5.6 分析步骤

45.5.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定)移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[45.5.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[45.5.3 a)],当样品污染不严重时,加入少量过氧化氢,当样品污染严重时,加入 4 mL 高氯酸[45.5.3 c)],继续加热消解至溶液清澈后,用少量水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测;
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行;
- c) 发光强度测量:仪器用硝酸溶液[45.5.3 f)]调零,待零点稳定后,用喷入等离子炬焰的镉标准使用液[45.5.3 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和镉标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品[45.5.6.1 a)]中的镉元素含量。

45.5.6.2 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[45.5.3 f)],按 45.5.6.1 进行操作。

45.5.7 结果计算

样品中镉的浓度应按式(77)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(77)$$

式中:

ρ ——镉的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——从工作曲线上查得的镉的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解时样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

45.5.8 精密度与准确度

5家实验室分别对 3.28 mg/L、0.328 mg/L、0.164 mg/L 三种不同浓度的镉标准样品分别进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为(0.23±3.35)%。

5家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(95.1±8.6)%。

46 总砷的测定

46.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

46.1.1 方法和原理

46.1.1.1 方法:采用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定城镇污水中的总砷,测定范围为 0.035 mg/L~0.85 mg/L。

46.1.1.2 原理:样品经硝酸、硫酸消解后,消解液中的五价砷在碘化钾和氯化亚锡作用下还原成三价砷,三价砷被锌和酸作用生成的新生态氢进一步反应生成砷化氢,砷化氢和银盐反应生成一种可在 530 nm处进行分光光度法测定的红色胶体银。

46.1.2 干扰与消除

硫化物有干扰,测定前可用醋酸铅吸收去除,铋、铊影响测定,加入碘化钾和氯化亚锡可以消除微量铋的干扰。

注:尽管铬、锰、铜、汞、钼、铂和银会干扰砷化氢的发生,但这些金属在水中的正常浓度不会造成明显干扰。

46.1.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硫酸溶液(1+1):将硫酸($\rho=1.84$ g/mL)缓缓加入同体积水中,混匀;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40$ g/mL;
- c) 醋酸铅棉花:称取 10 g 醋酸铅溶于 100 mL 水中,浸入 10 g 脱脂棉花,半小时后取出,自然晾干;
- d) 碘化钾溶液:称取 15 g 碘化钾溶于 100 mL 水中,贮于棕色瓶内;
- e) 氯化亚锡溶液:称取 8 g 无砷氯化亚锡溶于 20 mL 浓盐酸($\rho=1.19$ g/mL),于通风橱内加热溶解,用时现配;
- f) 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液:称取 1.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银,先

溶于 100 mL 三氯甲烷,加 10 mL 三乙醇胺,再用三氯甲烷稀释至 500 mL,使其尽量溶解,静止 24 h,过滤到棕色瓶内,贮于冰箱中;

g) 无砷锌粒:20 目左右;

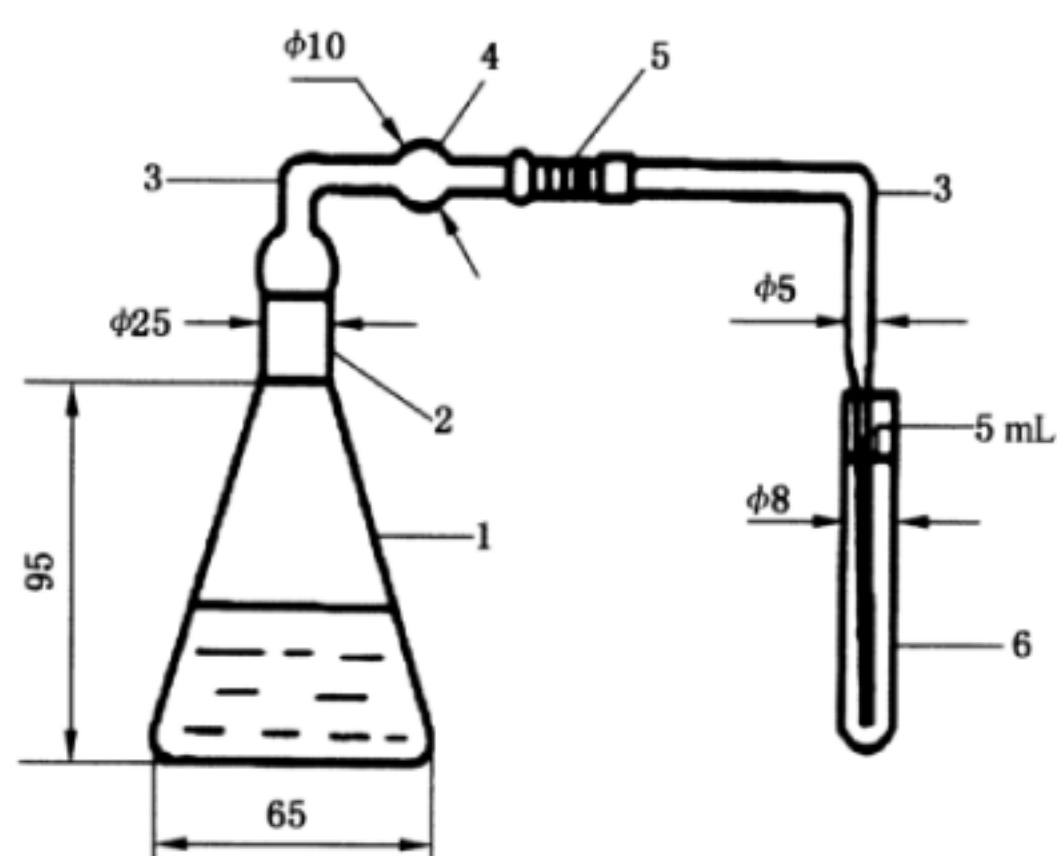
h) 砷标准溶液:称取 (0.6600 ± 0.0007) g 三氧化二砷(110 °C 烘干物),溶于 10 mL 20% $(m+V)$ 氢氧化钠溶液,转移到 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液 1 mL 含 1.00 mg 砷,使用时将 1000 mg/L 溶液逐级稀释成 1 mg/L 的砷标准溶液。

注意:砷及其化合物剧毒,操作时应特别小心,实验要在通风橱或通风良好地方进行,要避免吸入、入口和接触皮肤。

46.1.4 仪器和设备

分光光度计、砷化氢发生装置,砷化氢发生装置示意图见图 8。

单位为毫米



说明:

1——用 150 mL 磨口锥形瓶作砷化氢发生瓶;

2——磨口;

3——连接导管分成二段,中间用乳胶管连接,左边有一磨口接口与砷化氢发生瓶连接;

4——醋酸铅棉花装填处;

5——乳胶管;

6——吸收管。

图 8 砷化氢发生装置示意图

46.1.5 样品采集和处理

采样时用盐酸作保护剂,1 L 样品中宜加 5 mL 浓盐酸进行保存。

46.1.6 分析步骤

46.1.6.1 测定

测定步骤如下:

a) 样品消解:将含砷 $2 \mu\text{g} \sim 25 \mu\text{g}$ 适量样品放入砷化氢发生瓶中,加入 2 mL 硫酸溶液[46.1.3 a)]和 5 mL 硝酸[46.1.3 b)],在通风橱内消解至白色烟雾出现,如溶液仍不清澈可再加 5 mL 硝酸[46.1.3 b)]继续加热消解至白色烟雾出现,冷却后加入 5 mL 水再蒸发到白色烟雾出现,赶尽氮氧化物,待冷却后,加入 30 mL 水,再加入 5 mL 溶液硫酸[46.1.3 a)]、2 mL 碘化钾

溶液[46.1.3 d)]和 8 滴(约 0.4 mL)氯化亚锡溶液[46.1.3 e)],每加入一种试剂后应将溶液摇匀,试剂全加完后放置 15 min;

注:洁净的样品可以不消解,如样品量 30 mL 左右,可通过蒸发和稀释将体积调节到 30 mL 左右,加入 7 mL 硫酸溶液[46.1.3 a)],然后加入碘化钾溶液[46.1.3 d)]和氯化亚锡溶液[46.1.3 e)]放置 15 min。

- b) 连接导管和吸收管的准备:在连接导管的球体部位装填醋酸铅棉花[46.1.3 c)],在吸收管中加入 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液[46.1.3 f)]作为吸收液,见图 8;
- c) 砷化氢的发生和测量:将 4 g 锌[46.1.3 g)]投入发生瓶内后,立即连接好连接导管,全部接口应严密不漏气,在室温下反应 1 h,反应结束后用三氯甲烷将吸收液体补足到 5 mL,转入 10 mm 比色皿中,以三氯甲烷为参比在 530 nm 波长下测吸光度;
- d) 确定砷含量:将样品的吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作曲线上查得砷含量。

46.1.6.2 工作曲线绘制

在 8 个砷化氢发生瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL 砷标准溶液[46.1.3 h)],稀释到 60 mL 左右,按 46.1.6.1 进行操作,测得的吸光度扣除零标准吸光度后,绘制吸光度对砷含量的工作曲线。

46.1.6.3 空白试验

取 30 mL 去离子水代替样品,按 46.1.6.1 进行操作,用所得吸光度从工作曲线上得空白值,若空白值超过置信区间(见附录 M)时应检查原因。

46.1.7 结果计算

样品中砷的浓度应按式(78)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots (78)$$

式中:

ρ ——砷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的砷含量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

46.1.8 精密度与准确度

对含砷 0.015 mg 样品进行平行测定,不消解直接测定 12 次,回收率为 95.5%~102.7%,相对标准偏差为 2.6%。通过消解后进行平行测定,测定 12 次,回收率为 84.7%~100%,相对标准偏差为 5.6%。

46.2 原子荧光光度法

46.2.1 方法和原理

46.2.1.1 方法:采用氢化物发生-原子荧光光度法测定城镇污水中的总砷。

46.2.1.2 原理:在盐酸介质中,以硼氢化钾作还原剂,使砷生成砷化氢,以氩气作载气将砷化氢导入石英炉原子化器进行原子化,以砷特种空心阴极灯做激发光源,砷原子受光辐射激发产生电子跃迁,当激发态的电子返回基态时即发出荧光,荧光强度在一定的浓度范围内与砷含量成正比。

46.2.2 干扰和消除

6 倍锑、20 倍铅、30 倍锡、200 倍铜和 200 倍锌对砷测定无干扰。加入硫脲-抗坏血酸可消除砷、锑之间以及大多数共存元素的干扰,镉盐的存在可减少铜的干扰。

46.2.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$,优级纯;
- c) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸溶液(1+1):将1体积的盐酸[46.2.3 c)]加入同体积的水中,摇匀;
- e) 硫脲-抗坏血酸混合液:称取5.0 g 硫脲和5.0g 抗坏血酸溶于100 mL水中,摇匀;
- f) 硼氢化钾溶液:称取2.0 g 硼氢化钾溶于100 mL 0.5%($m+V$)氢氧化钾溶液中,过滤后待用,现配现用;
- g) 砷储备溶液1 mg/mL:称取0.6600 g 三氧化二砷(110℃烘干物)溶于5 mL 20%(m/V)氢氧化钠溶液中,用酚酞作指示剂,以1 mol/L 硫酸溶液中和至中性后,再加入15 mL 1 mol/L 硫酸溶液,最后用水稀释至500 mL;
- h) 砷标准溶液1 $\mu\text{g/mL}$:硼氢化钾溶液[46.2.3 e)]稀释砷储备溶液[46.2.3 g)]。

46.2.4 仪器和设备

原子荧光光度计、砷空心阴极灯。

仪器条件:灯电流30 mA~80 mA、负高压250 V~350 V、原子化器炉高6 mm~8 mm、载气(Ar)流量300 mL/min、屏蔽气(Ar)800 mL/min、读数时间10 s、延迟时间0 s。

46.2.5 分析步骤

46.2.5.1 测定

测定步骤如下:

- a) 取适量样品(使砷含量小于5.0 μg),置于高型烧杯中,加3 mL 硫酸[46.2.3 b)]和5 mL 硝酸[46.2.3 a)],煮沸消解至冒出白色烟雾,如溶液尚不清澈透明,可再加5 mL 硝酸[46.2.3 a)],继续加热消解至冒出白色烟雾,冷却,小心加入25 mL 水,再煮沸至冒出白色烟雾为止。
- b) 冷却后,加少量水稀释,并将烧杯内溶液转移过滤至100 mL 容量瓶中,用水洗涤烧杯,合并洗液于容量瓶中,加20 mL 盐酸溶液[46.2.3 d)]后,加20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液[46.2.3 e)],最后加水至刻度,摇匀并放置15 min后,供测定时用。洁净的水样可不消解,直接加入20 mL 盐酸溶液[46.2.3 d)]和20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液[46.2.3 e)],加水至100 mL 刻度,摇匀放置15 min后,供测定时用。
- c) 严格按操作手册操作仪器,并将进样管插入待测样品中,还原剂管插入硼氢化钾溶液中,夹好蠕动泵压块,测量待测样品的荧光强度(取二次测量值的平均值),并作空白校正。从工作曲线上查得砷的含量。

46.2.5.2 工作曲线绘制

分别取砷标准溶液[46.2.3 h)] 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 于100 mL 容量瓶中,依次加20 mL 盐酸溶液[46.2.3 d)]和20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液[46.2.3 e)],用蒸馏水稀释至100 mL,再按46.2.5.1 进行操作,测得荧光强度,然后以各点的荧光强度为纵座标,以其对应的浓度为横座标绘制工作曲线。

46.2.6 结果计算

样品中砷的浓度应按式(79)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (79)$$

式中:

ρ ——砷的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——从工作曲线上查得的砷的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——消解时所取样品体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品定容体积,单位为毫升(mL)。

46.2.7 精密度与准确度

3家实验室分别对 $5.00 \mu\text{g/L}$ 、 $25.0 \mu\text{g/L}$ 、 $50.0 \mu\text{g/L}$ 三种不同浓度的砷标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.47 \pm 1.05)\%$ 。

3家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(98.7 \pm 6.8)\%$ 。

46.3 电感耦合等离子体发射光谱法

46.3.1 方法和原理

46.3.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中的总砷,测定范围为 $0.18 \text{ mg/L} \sim 1.10 \text{ mg/L}$ 。

46.3.1.2 原理:样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

46.3.2 干扰与消除

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

46.3.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、无酚蒸馏水。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

a) 硝酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;

b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;

c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4) = 1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;

注意:高氯酸系易爆炸物,应遵守爆炸物品的有关安全规定。

d) 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.18 \text{ g/mL}$;

e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[46.3.3 a)]与等体积水混合;

f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[46.3.3 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;

g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[46.3.3 b)]与等体积水混合;

h) 砷储备溶液 1000 mg/L :称取 $(1.000 \pm 0.001) \text{ g}$ 光谱纯砷或称取相当量的砷氧化物(光谱纯),用硝酸[46.3.3 a)]溶解完全后,转入 1000 mL 容量瓶中,稀释至标线;

i) 砷标准使用液:用硝酸溶液[46.3.3 f)]稀释砷储备溶液[46.3.3 h)],得到浓度为 2 mg/L 的砷标准使用液;

j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

46.3.4 仪器和设备

电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪、玻璃器皿[先用硝酸溶液[46.3.3 g)]浸泡,再用水洗净]。

46.3.5 样品采集和处理

样品应用聚乙烯瓶采集和贮存,采样瓶用洗涤剂洗涤后经硝酸溶液[46.3.3 g)]浸泡,并用去离子水洗涤。样品采集后应立即用硝酸[46.3.3 a)]调节 pH 值小于 2。

46.3.6 分析步骤

46.3.6.1 测定

测定步骤如下:

- a) 消解:取样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定)移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸[46.3.3 a)],在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[46.3.3 a)]。当样品污染不严重时,加入少量过氧化氢;当样品污染严重时,加入 4 mL 高氯酸[46.3.3 c)],继续加热消解至溶液清澈后,用少量水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测。
- b) 仪器操作:严格按操作手册进行。
- c) 发光强度测量:仪器用硝酸溶液[46.3.3 f)]调零,待零点稳定后,用喷入等离子炬焰的砷标准使用液[46.3.3 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和砷标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品[46.3.6.1 a)]中的砷元素含量。

46.3.6.2 空白试验

取与样品等量的硝酸溶液[46.3.3 f)],按 46.3.6.1 进行操作。

46.3.7 结果计算

样品中砷的浓度应按式(80)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (80)$$

式中:

- ρ ——砷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——从工作曲线上查得的砷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——消解时所取样品体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——消解后样品定容体积,单位为毫升(mL)。

46.3.8 精密度与准确度

4 家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的砷标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为(0.41±0.84)%。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.0±7.3)%。

47 总硒的测定

47.1 原子荧光光度法

47.1.1 方法和原理

47.1.1.1 方法:采用氢化物发生-原子荧光光度法测定城镇污水中总硒,测试范围为 0.0005 mg/L~0.1 mg/L。

47.1.1.2 原理:在盐酸介质中,以硼氢化钾作还原剂,使硒生成硒化氢,以氩气作载气将硒化氢导入石英炉原子化器进行原子化,以硒特种空心阴极灯作激发光源,硒原子受光辐射激发产生电子跃迁,当激发态的电子返回基态时即发出荧光,荧光强度在一定浓度范围内与硒的含量成正比。

注:由于水中铜、银、金、铋等离子含量甚微,一般这些干扰离子都在允许量以下,故不影响硒的测定。若水样中铜、铋离子含量较高时,则可加入二价镉消除干扰。

47.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 硼氢化钾碱性溶液: $\rho(\text{KBH})=20\text{ g/mL}$,称取 2 g 氢氧化钾溶于 200 mL 水中,加入 20 g 硼氢化钾并使之溶解,用水稀释至 1000 mL;
- e) 硒标准储备液 100 mg/L:称取 0.1000 g 金属硒(光谱纯或优级纯),加 2 mL(1+1)硝酸溶液加热溶解,再加入 2 mL 高氯酸[47.1.2 c)]在水浴上加热至冒白烟以除去硝酸,稍冷后,加入 8.4 mL 盐酸[47.1.2 a)]继续加热 2 min,冷至室温,移入 1000 mL 容量瓶中定容,于冰箱内保存,此溶液 1 mL 含 100 μg 硒;
- f) 硒标准溶液 0.1 mg/L:将硒标准储备液[47.1.2 e)]逐级稀释至 1 L 含 0.1 mg 硒;
- g) 氩气:纯度大于 99.99%。

47.1.3 仪器和设备

原子荧光光度计,具硒特种空心阴极灯和断续流动进样装置。

47.1.4 样品采集和处理

47.1.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于干净的玻璃瓶或塑料瓶,并进行测定。若不能立即测定,应保存于冰箱中。

47.1.4.2 样品制备

取 20 mL 实验样品,置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸[47.1.2 b)]及 5 mL 高氯酸[47.1.2 c)]在电热板上加热至冒白烟,取下烧杯,加入少量水移入 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸[47.1.2 a)],加水定容(如含有干扰元素,应加入适量的掩蔽剂),摇匀后放置待测。

47.1.4.3 空白样品制备

以实验用水代替样品,按 47.1.4.2 制备空白样品。

47.1.5 分析步骤

47.1.5.1 测定

仪器工作条件设置为:灯电流 60 mA~80 mA,负高压 280 V~320 V,氩气压力 0.02 MPa,载气流量 800 mL/min,屏蔽气流量 1000 mL/min,炉温 800 ℃~1000 ℃,原子化器高度 8 mm,读数时间 10 s,延迟时间 2 s,再生液流速 5 mL/min,注射器 25 μL(通过定量管进样)。设定好仪器工作条件后,按仪器规定的程序进行样品测量,记录荧光信号值。

注:分析者可根据不同型号的仪器,修改仪器工作条件。

47.1.5.2 工作曲线绘制

分别吸取 0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 0.1 mg/L 的硒标准溶液 [47.1.2 f)] 于 6 支 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸[47.1.2 a)]用水稀释至刻度并摇匀,各点对应的浓度分别为 0.50 μg/L、1.00 μg/L、2.50 μg/L、5.00 μg/L、10.00 μg/L、15.00 μg/L,按 47.1.5.1 步骤测定,绘制荧光强度对硒浓度的工作曲线。

47.1.5.3 空白试验

按 47.1.5.1 步骤测定空白样品。

47.1.6 结果计算

样品中总硒的浓度应按式(81)计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (81)$$

式中:

ρ ——总硒的浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1 ——从工作曲线上查得的总硒的浓度,单位为微克每升(μg/L);

V ——预处理时所取样品体积,单位为毫升(mL)。

47.1.7 精密度和准确度

7 家实验室分别对 1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 三种不同浓度的总硒标准样品进行了 42 次测定,方法相对误差置信范围为(2.61±3.50)%。

7 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.0±12.5)%。

47.2 电感耦合等离子体发射光谱法

47.2.1 方法和原理

47.2.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总硒,测试范围为 0.0526 mg/L~1.00 mg/L。

47.2.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

47.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[47.2.2 a)]与等体积的水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[47.2.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):硝酸[47.2.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 硒标准储备液(1000 mg/L):称取 $(1.000\pm0.001)\text{ g}$ 光谱纯硒或称取相当的硒氧化物(光谱纯),用硝酸[47.2.2 a)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- i) 硒标准使用液:用硝酸溶液[47.2.2 f)]逐级稀释硒标准储备液[47.2.2 h)]成 2 mg/L;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

47.2.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所用玻璃器皿,均用硝酸溶液[47.2.2 g)]浸泡后,再用去离子水洗净。

47.2.4 样品采集和处理

47.2.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[47.2.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

47.2.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 的硝酸[47.2.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[47.2.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量的过氧化氢,当样品污染严重时,再加入 4 mL 高氯酸[47.2.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

47.2.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[47.2.2 f)]代替样品,按 47.2.4.2 制备空白样品。

47.2.5 分析步骤

47.2.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[47.2.2 f)]调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的硒标准使用液[47.2.2 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和硒标准使用液喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

47.2.5.2 空白试验

按 47.2.5.1 步骤测定空白样品。

47.2.6 结果计算

样品中硒的浓度应按式(82)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (82)$$

式中:

ρ —— 硒的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 —— 工作曲线上查得的硒测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 —— 消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

47.2.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的硒标准样品分别进行了 26 次测定,方法相对误差置信范围为(0.55±3.05)%。

3 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(98.2±16.7)%。

48 总锑的测定

48.1 原子荧光光度法

48.1.1 方法和原理

48.1.1.1 方法:采用氢化物发生-原子荧光光度法测定城镇污水中总锑,最低检测浓度为 1.0 μg/L。

48.1.1.2 原理:在盐酸溶液中,以硼氢化钾作还原剂,使锑生成其氢化物,以氩气作为载气,将生成的锑的氢化物导入电加热石英管炉中进行原子化。锑原子受光辐射后被激发产生电子跃迁,当激发态电子返回基态发出荧光,此时产生荧光光谱线与锑空心阴极灯发射的谱线产生共振,在给定波长处测定所产生的荧光强度,其荧光强度与试样中锑含量成正比。

48.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$,优级纯;
- c) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸溶液(1+2):将盐酸[48.1.2 c)]与 2 份体积水相混;
- e) 盐酸溶液(1+4):将盐酸[48.1.2 c)]与 4 份体积水相混;
- f) 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=4 \text{ mol/L}$,取 100 mL 盐酸[48.1.2 c)]与水稀释到 300 mL;
- g) 硫脲-抗坏血酸混合溶液: $\rho=0.05 \text{ g/mL}$,称取 50 g 硫脲和 50 g 抗坏血酸溶解于 1000 mL 水中,混匀,用时现配;
- h) 锑标准储备液 1000 mg/L:准确称取 2.743 0 g 酒石酸锑钾溶于盐酸溶液[48.1.2 d)]中,移入 1000 mL 容量瓶中,用盐酸溶液[48.1.2 e)]稀释至刻度,混匀备用;
- i) 锑标准使用液 1.00 mg/L:吸取 1 mL 锑标准储备液[48.1.2 h)],移入 1000 mL 容量瓶中,用盐酸溶液[48.1.2 f)]稀释至刻度;
- j) 硼氢化钾碱性溶液 $\rho=0.005 \text{ g/mL}$:称取 1.0 g 氢氧化钾溶于 200 mL 水中,溶解后加入 1.0 g

硼氢化钾继续溶解,过滤后使用;

k) 氩气:纯度大于 99.99%。

48.1.3 仪器和设备

原子荧光光度计,具锑特种空心阴极灯。

48.1.4 样品采集和处理

48.1.4.1 样品采集和保存

锑盐易水解析出,采集后应加盐酸酸化,保存于聚乙烯塑料瓶中。

48.1.4.2 样品预处理

取实验样品 18 mL,置于的 25 mL 比色管中,加 2 mL 盐酸[48.1.2 c)],约 0.25 g 固体硫脲,摇匀。在室温经 1 h 左右完全溶解后,定容待测。

48.1.4.3 空白样品制备

以实验用水代替样品,按 48.1.4.2 制备空白样品。

48.1.5 分析步骤

48.1.5.1 测定

仪器工作条件设置为:灯电流 60 mA,负高压 360 V~380 V,炉温 800 ℃,载气流量 600 mL/min,屏蔽气 1000 mL/min,试剂消耗量(间断法)2 mL。按仪器规定的操作程序测定经处理后的样品,测得荧光强度值。

注:分析者可根据不同型号的仪器修改工作条件。

48.1.5.2 校准曲线绘制

分别吸取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 的 1 mg/L 锑标准使用液[48.1.2 i)]于一组 50 mL 容量瓶中,加入 35.0 mL、34.5 mL、34.0 mL、33.0 mL、31.0 mL 盐酸溶液[48.1.2 f)]及各 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液[48.1.2 g)],用水稀释至刻度,各对应点的浓度分别为 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L。然后按 48.1.5.1 步骤测定各浓度的锑标准使用液,并绘制荧光强度对锑浓度的校准曲线。

48.1.5.3 空白试验

按 48.1.5.1 步骤测定空白样品。

48.1.6 结果计算

样品中总锑的浓度应按式(83)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_0}{V} \dots\dots\dots(83)$$

式中:

ρ ——总锑的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——由校准曲线查得总锑的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——样品取用体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——样品定容体积,单位为毫升(mL)。

48.1.7 精密度和准确度

3家实验室分别对 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ 三种不同浓度的总锑标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(1.51 \pm 1.94)\%$ 。

3家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(98.8 \pm 8.5)\%$ 。

48.2 电感耦合等离子体发射光谱法

48.2.1 方法和原理

48.2.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总锑,测试范围为 0.06 mg/L ~900 mg/L 。

48.2.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

48.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18 \text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[48.2.2 a)]与等体积的水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[48.2.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[48.2.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 锑标准储备液 1000 mg/L :称取 $(1.000 \pm 0.001) \text{ g}$ 光谱纯锑或称取相当的锑氧化物(光谱纯),用硝酸[48.2.2 a)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- i) 锑标准使用液:用硝酸溶液[48.2.2 f)]逐级稀释锑标准储备液[48.2.2 h)]成 2 mg/L ;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

48.2.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所用玻璃器皿,均用硝酸溶液[48.2.2 f)]浸泡后,再用去离子水洗净。

48.2.4 样品采集和处理

48.2.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[48.2.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

48.2.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 的硝酸[48.2.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[48.2.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量的过氧化氢,当样品污染严重时,再加入 4 mL 高氯酸[48.2.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

48.2.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[48.2.2 f)]代替样品,按 48.2.4.2 制备空白样品。

48.2.5 分析步骤

48.2.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[48.2.2 f)]调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的铈标准使用液[48.2.2 i)]建立元素文件参数,用空白和混标喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

48.2.5.2 空白试验

按 48.2.5.1 步骤测定空白样品。

48.2.6 结果计算

样品中铈的浓度应按式(84)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots(84)$$

式中:

ρ ——铈的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——工作曲线上查得的铈测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

48.2.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的铈标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为(0.04±1.93)%。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(95.9±13.0)%。

49 总镍的测定

49.1 直接火焰原子吸收光谱法

49.1.1 方法和原理

49.1.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总镍。测定范围与仪器的特性有关,波长为 232.0 nm 时,测试范围为 0.1 mg/L~1.0 mg/L。

49.1.1.2 原理:样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算其浓度。

注：火焰原子吸收法直接测定样品中铜、锌、铅、镉、锰、镍、铁时，通常干扰不太严重，但当碱金属、碱土金属的盐类太高时，会影响测定的准确度。

49.1.2 试剂和材料

除非另有说明，分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下：

- a) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- b) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，分析纯；
- c) 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- d) 硝酸溶液(1+1)：将硝酸[49.1.2 a)]与等体积水混合；
- e) 硝酸溶液(0.2+99.8)：将 2 mL 硝酸[49.1.2 a)]缓慢加入到 998 mL 水中；
- f) 硝酸溶液(1+1)：将硝酸[49.1.2 b)]与等体积水混合；
- g) 镍储备液 1000 mg/L：称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯镍或称取相当量的镍氧化物(光谱纯)，用硝酸溶液[49.1.2 d)]溶解完全后，加入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度；
- h) 镍标准溶液 50 mg/L：用硝酸溶液[49.1.2 e)]稀释镍储备溶液[49.1.2 g)]配制；
- i) 乙炔：由乙炔钢瓶供给，纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格；
- j) 空气：由空气压缩机供给。使用时应过滤，以除去水、油、灰尘等杂质。

49.1.3 仪器和设备

原子吸收分光光度计，测定镍元素的相应镍空心阴极灯。所用玻璃器皿，均用硝酸溶液[49.1.2 f)]浸泡后，再用去离子水洗净。

49.1.4 样品采集和处理

49.1.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后，应立即加入硝酸[49.1.2 a)]酸化，调节至 pH 值小于 2。

49.1.4.2 样品预处理

取摇匀实验样品 100 mL，移入 250 mL 高型烧杯中，加入 5 mL 硝酸[49.1.2 a)]，在电热板上缓慢加热，浓缩至 10 mL 左右取下，沿杯壁加入 10 mL 硝酸[49.1.2 a)]和 4 mL 高氯酸[49.1.2 c)]，当样品污染不严重时，可用少量过氧化氢代替高氯酸，继续加热消解至溶液清澈后，用少量水淋洗杯壁，加热煮沸，驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解，滤入 100 mL 容量瓶中，定容待测。

49.1.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[49.1.2 e)]代替样品，按 49.1.4.2 制备空白样品。

49.1.5 分析步骤

49.1.5.1 测定

仪器设置为波长为 232.0 nm，灯电流为 7 mA，火焰类型为贫燃。然后将仪器用硝酸溶液[49.1.2 e)]调零，待仪器的零点稳定后，将已消解处理的样品溶液(49.1.4.2)喷入火焰，记录吸光度。将样品的吸光度扣除空白试验吸光度，在工作曲线上查出被测镍元素的含量。

49.1.5.2 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 镍标准溶液 [49.1.2 h)],加硝酸溶液[49.1.2 e)]稀释至标线。此镍标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。按 49.1.5.1 步骤测定工作溶液的吸光度,绘制吸光度对镍含量的工作曲线。工作曲线绘制与 49.1.5.1 同时进行。

49.1.5.3 空白试验

按 49.1.5.1 步骤测定空白样品。

49.1.6 结果计算

样品中镍的浓度应按式(85)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \quad \dots\dots\dots(85)$$

式中:

ρ ——镍的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——工作曲线上查得的金属含量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

49.1.7 精密度

对 16 个实验室统一分发 50 mg/L 镍的质量控制样品,其标准偏差为 2.80 mg/L,相对标准偏差为 1.98%。

49.2 电感耦合等离子体发射光谱法

49.2.1 方法和原理

49.2.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总镍,测试范围为 0.010 mg/L~4.00 mg/L。

49.2.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

49.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18 \text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[49.2.2 a)]与等体积的水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[49.2.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;

- g) 硝酸溶液(1+1):硝酸[49.2.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 镍标准储备液 1000 mg/L:称取(1.000±0.001)g 光谱纯镍或称取相当的镍氧化物(光谱纯),用硝酸[49.2.2 a)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- i) 镍标准使用液:用硝酸溶液[49.2.2 f)]逐级稀释镍标准储备液[49.2.2 h)]成 2 mg/L;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

49.2.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所用玻璃器皿,均用硝酸溶液[49.2.2 f)]浸泡后,再用去离子水洗净。

49.2.4 样品采集和处理

49.2.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[49.2.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

49.2.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 的硝酸[49.2.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[49.2.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量的过氧化氢;当样品污染严重时,再加入 4 mL 高氯酸[49.2.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

49.2.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[49.2.2 f)]代替样品,按 49.2.4.2 制备空白样品。

49.2.5 分析步骤

49.2.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[49.2.2 f)]调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的镍标准使用液[49.2.2 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和镍标准使用液[49.2.2 i)]喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

49.2.5.2 空白试验

按 49.2.5.1 步骤测定空白样品。

49.2.6 结果计算

样品中镍的浓度应按式(86)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots(86)$$

式中:

ρ ——镍的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——工作曲线上查得的镍测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

49.2.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对 4.11 mg/L、0.411 mg/L、0.206 mg/L 三种不同浓度的镍标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.48 \pm 4.69)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(96.4 \pm 10.4)\%$ 。

50 总锰的测定

50.1 直接火焰原子吸收光谱法

50.1.1 方法和原理

50.1.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总锰。测定范围与仪器的特性有关,波长为 279.5 nm 时,测试范围为 0.03 mg/L~3.0 mg/L。

50.1.1.2 原理:样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算其浓度。

注:火焰原子吸收法直接测定样品中铜、锌、铅、镉、锰、镍、铁时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度。

50.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 硝酸溶液:将硝酸[50.1.2 a)]与等体积水混合;
- e) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[50.1.2 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[50.1.2 b)]与等体积水混合;
- g) 锰储备溶液 1000 mg/L:称取 $(1.000 \pm 0.001) \text{ g}$ 光谱纯金属锰或称取相当量的锰氧化物(光谱纯),用硝酸溶液[50.1.2 d)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- h) 锰标准溶液:用硝酸溶液[50.1.2 e)]稀释锰储备溶液[50.1.2 g)]配制,锰标准溶液的浓度为 30 mg/L;
- i) 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格;
- j) 空气:由空气压缩机供给。使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

50.1.3 仪器和设备

原子吸收分光光度计,测定锰元素的相应锰空心阴极灯。所用玻璃器皿,均用硝酸溶液[50.1.2 f)]浸泡后,再用去离子水洗净。

50.1.4 样品采集和处理

50.1.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[50.1.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

50.1.4.2 样品预处理

取摇匀实验样品 100 mL,移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 硝酸[50.1.2 a)],在电热板上缓慢加热,浓缩至 10 mL 左右取下,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[50.1.2 a)]和 4 mL 高氯酸[50.1.2 c)],当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测。

50.1.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[50.1.2 e)]代替样品,按 50.1.4.2 制备空白样品。

50.1.5 分析步骤

50.1.5.1 测定

仪器设置为波长为 279.5 nm,灯电流为 8 mA,火焰类型为贫燃。将仪器用硝酸溶液[50.1.2 e)]调零,待仪器的零点稳定后,将已消解样品溶液[50.1.4.2]喷入火焰,记录吸光度。将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出被测锰元素的含量。

50.1.5.2 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 锰标准溶液[50.1.2 h)],加硝酸溶液[50.1.2 e)]稀释至标线。此锰标准系列的浓度分别为 0.15 mg/L、0.30 mg/L、0.90 mg/L、1.50 mg/L、3.00 mg/L。然后按 50.1.5.1 步骤测定工作溶液的吸光度,绘制吸光度对锰含量的工作曲线。工作曲线绘制与 50.1.5.1 同时进行。

50.1.5.3 空白试验

按 50.1.5.1 测定空白样品。

50.1.6 结果计算

样品中锰的浓度应按式(87)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots(87)$$

式中:

ρ ——锰的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——工作曲线上查得的金属含量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

50.2 电感耦合等离子体发射光谱法

50.2.1 方法和原理

50.2.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总锰,测试范围为 0.001 mg/L~200 mg/L。

50.2.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注：电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时，通常干扰不太严重，只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

50.2.2 试剂和材料

除非另有说明，分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下：

- a) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- b) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，分析纯；
- c) 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- d) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$ ；
- e) 硝酸溶液(1+1)：将硝酸[50.2.2 a)]与等体积的水混合；
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8)：将 2 mL 硝酸[50.2.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中；
- g) 硝酸溶液(1+1)：硝酸[50.2.2 b)]与等体积的水混合；
- h) 锰标准储备液 1000 mg/L：称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯金属锰或称取相当量的锰氧化物(光谱纯)，用硝酸[50.2.2 a)]溶解完全后，加入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度；
- i) 锰标准使用液：用硝酸溶液[50.2.2 f)]逐级稀释锰标准储备液[50.2.2 h)]成 2 mg/L；
- j) 氩气：由氩气钢瓶供给，其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

50.2.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所用玻璃器皿，均用硝酸溶液[50.2.2 f)]浸泡后，再用去离子水洗净。

50.2.4 样品采集和处理

50.2.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后，应立即加入硝酸[50.2.2 a)]酸化，调节至 pH 值小于 2。

50.2.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL，根据样品情况而定)，移入 250 mL 高型烧杯中，加入 5 mL 的硝酸[50.2.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右，取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[50.2.2 a)]，当样品污染不严重时，可加入少量的过氧化氢；当样品污染严重时，再加入 4 mL 高氯酸[50.2.2 c)]，继续加热消解至溶液清澈，用少量去离子水溶解，滤入 100 mL 容量瓶中待测。

50.2.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[50.2.2 f)]代替样品，按 50.2.4.2 制备空白样品。

50.2.5 分析步骤

50.2.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[50.2.2 f)]调零，待仪器稳定后，用喷入等离子炬焰的锰标准使用液[50.2.2 i)]建立元素文件参数，用空白试验溶液和锰标准使用液[50.2.2 i)]喷入等离子炬焰，建立各元素组成的方法文件，记录发光强度，以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

50.2.5.2 空白试验

按 50.2.5.1 测定空白样品。

50.2.6 结果计算

样品中锰的浓度应按式(88)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (88)$$

式中:

ρ ——锰的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——工作曲线上查得的锰测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

50.2.7 精密度和准确度

5 家实验室分别对 6.02 mg/L、0.602 mg/L、0.301 mg/L 三种不同浓度的锰标准样品分别进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为(1.69±5.26)%。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(97.2±6.5)%。

51 总铁的测定

51.1 直接火焰原子吸收光谱法

51.1.1 方法和原理

51.1.1.1 方法:采用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城镇污水中的总铁。测定范围与仪器的特性有关,波长为 248.3 nm 时,测试范围为 0.3 mg/L~10 mg/L。

51.1.1.2 原理:样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算其浓度。

注:火焰原子吸收法直接测定样品中铜、锌、铅、镉、锰、镍、铁时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度。

51.1.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[51.1.2 a)]与等体积水混合;
- e) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[51.1.2 a)]缓慢加入到 998 mL 水中;
- f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[51.1.2 b)]与等体积水混合;
- g) 铁储备液(1000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯金属铁或称取相当量的铁氧化物(光谱纯),用硝酸溶液[51.1.2 d)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- h) 铁标准溶液:用硝酸溶液[51.1.2 e)]稀释铁储备溶液[51.1.2 g)]配制,铁溶液的浓度为 50 mg/L;

- i) 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格;
- j) 空气:由空气压缩机供给。使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

51.1.3 仪器和设备

原子吸收分光光度计,测定铁元素的相应铁空心阴极灯。所用玻璃器皿,均用硝酸溶液[51.1.2 f)]浸泡后,再用去离子水洗净。

51.1.4 样品采集和处理

51.1.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[51.1.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

51.1.4.2 样品预处理

取摇匀实验样品 100 mL,移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 硝酸[51.1.2 a)],在电热板上缓慢加热,浓缩至 10 mL 左右取下,沿杯壁加入 10 mL 硝酸[51.1.2 a)]和 4 mL 高氯酸[51.1.2 c)],当样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测。

51.1.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[51.1.2 e)]代替样品,按 51.1.4.2 制备空白样品。

51.1.5 分析步骤

51.1.5.1 测定

仪器设置为波长为 248.3 nm,灯电流为 8 mA,火焰类型为贫燃。然后将仪器用硝酸溶液[51.1.2 e)]调零,待仪器的零点稳定后,将已消解样品溶液(51.1.4.2)喷入火焰,记录吸光度。将样品的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上查出被测铁元素的含量。

51.1.5.2 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铁标准溶液[51.1.2 h)],加硝酸溶液[51.1.2 e)]稀释至标线。此铁标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。然后按 51.1.5.1 步骤测定工作溶液的吸光度,绘制吸光度对铁含量的工作曲线。工作曲线绘制与 51.1.5.1 同时进行。

51.1.5.3 空白试验

按 51.1.5.1 测定空白样品。

51.1.6 结果计算

样品中铁的浓度应按式(89)计算:

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (89)$$

式中:

ρ ——铁的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——工作曲线上查得的金属含量,单位为毫克(mg);

V ——样品体积,单位为毫升(mL)。

51.2 电感耦合等离子体发射光谱法

51.2.1 方法和原理

51.2.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总铁,测试范围为 0.070 mg/L~650 mg/L。

51.2.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带人等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

51.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[51.2.2 a)]与等体积的水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[51.2.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[51.2.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 铁标准储备液 1000 mg/L:称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯金属铁或称取相当量的铁氧化物(光谱纯),用硝酸溶液[51.2.2 a)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- i) 铁标准使用液:用硝酸溶液[51.2.2 f)]逐级稀释铁标准储备液[51.2.2 h)]成 2 mg/L;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

51.2.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所有玻璃器皿应先用硝酸溶液[51.2.2 g)]浸泡,再用去离子水冲洗。

51.2.4 样品采集和处理

51.2.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[51.2.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

51.2.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 硝酸[51.2.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[51.2.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量的过氧化氢;当样品污染严重时,再加入 4 mL 高氯酸

[51.2.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

51.2.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[51.2.2 f)]代替样品,按 51.2.4.2 制备空白样品。

51.2.5 分析步骤

51.2.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[51.2.2 f)]调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的铁标准使用液[51.2.2 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和铁标准使用液[51.2.2 i)]喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

51.2.5.2 空白试验

按 51.2.5.1 测定空白样品。

51.2.6 结果计算

样品中铁的浓度应按式(90)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (90)$$

式中:

ρ ——铁的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——工作曲线计算获得的铁测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

51.2.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对 15.4 mg/L、1.54 mg/L、0.770 mg/L 三种不同浓度的铁标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-2.75 \pm 10.67)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.3 \pm 8.9)\%$ 。

52 总钾的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

52.1 方法和原理

52.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总钾,测试范围为 0.2 mg/L~25 mg/L。

52.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

52.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下：

- a) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- b) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，分析纯；
- c) 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- d) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$ ；
- e) 硝酸溶液(1+1)：将硝酸[52.2 a)]与等体积的水混合；
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8)：将 2 mL 硝酸[52.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中；
- g) 硝酸溶液(1+1)：将硝酸[52.2 b)]与等体积的水混合；
- h) 钾标准储备液 1000 mg/L：称取在 150 °C 烘干 2 h 的基准氯化钾(优级纯)0.9534 g，以去离子水或重蒸馏水溶解，加入硝酸溶液[52.2 g)]2 mL，用去离子水或重蒸馏水于容量瓶中稀释至 500 mL，摇匀。其浓度为每毫升含 1.000 mg 钾；
- i) 钾标准使用液：用硝酸溶液[52.2 f)]逐级稀释钾标准储备液[52.2 h)]成 2 mg/L；
- j) 氩气：由氩气钢瓶供给，其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

52.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所有玻璃器皿应先用硝酸溶液[52.2 g)]浸泡，再用去离子水冲洗。

52.4 样品采集和处理

52.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后，应立即加入硝酸[52.2 a)]酸化，调节至 pH 值小于 2。

52.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL，根据样品情况而定)，移入 250 mL 高型烧杯中，加入 5 mL 硝酸[52.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右，取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[52.2 a)]，当样品污染不严重时，可加入少量的过氧化氢；当样品污染严重时，再加入 4 mL 高氯酸[52.2 c)]，继续加热消解至溶液清澈，用少量去离子水溶解，滤入 100 mL 容量瓶中待测。

52.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[52.2 f)]代替样品，按 52.4.2 制备空白样品。

52.5 分析步骤

52.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[52.2 f)]调零，待仪器稳定后，用喷入等离子炬焰的钾标准使用液[52.2 i)]建立元素文件参数，用空白试验溶液和钾标准使用液[52.2 i)]喷入等离子炬焰，建立各元素组成的方法文件，记录发光强度，以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

52.5.2 空白试验

按 52.5.1 测定空白样品。

52.6 结果计算

样品中钾的浓度应按式(91)计算：

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (91)$$

式中:

- ρ ——钾的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——由工作曲线计算获得的钾测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

52.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的钾标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.56 \pm 4.84)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(101.9 \pm 4.6)\%$ 。

53 总钠的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

53.1 方法和原理

53.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总钠,测试范围为 0.2 mg/L~25 mg/L。

53.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

53.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40 \text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18 \text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[53.2 a)]与等体积的水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[53.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[53.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 钠标准储备液(1000 mg/L):称取在 150 °C 烘干 2 h 的基准氯化钠(优级纯)1.2711 g,以去离子水或重蒸馏水溶解,加入硝酸溶液[53.2 g)]2 mL,用去离子水或重蒸馏水于容量瓶中稀释至 500 mL,摇匀,其浓度为每毫升含 1.000 mg 钠;
- i) 钠标准使用液:用硝酸溶液[53.2 f)]逐级稀释钠标准储备液[53.2 h)]成 2 mg/L;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

53.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所有玻璃器皿应先用硝酸溶液

[53.2 g)]浸泡,再用去离子水冲洗。

53.4 样品采集和处理

53.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[53.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

53.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 的硝酸[53.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[53.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量的过氧化氢;当样品污染严重时,再加入 4 mL 高氯酸[53.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

53.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[53.2 f)]代替样品,按 53.4.2 制备空白样品。

53.5 分析步骤

53.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[53.2 f)]调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的钠标准使用液[53.2 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和钠标准使用液[53.2 i)]喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

53.5.2 空白试验

按 53.5.1 测定空白样品。

53.6 结果计算

样品中钠的浓度应按式(92)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (92)$$

式中:

ρ ——钠的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线计算获得的钠测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

53.7 精密度和准确度

5 家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的钠标准样品分别进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.28 \pm 5.11)\%$ 。

5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(100.4 \pm 3.4)\%$ 。

54 总钙的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

54.1 方法和原理

54.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总钙,测试范围为 0.01 mg/L~500 mg/L。

54.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

54.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[54.2 a)]与等体积的水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[54.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):硝酸[54.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 钙标准储备液 1000 mg/L:称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯钙或称取相当的氯化钙(光谱纯),用硝酸[54.2 a)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- i) 钙标准使用液:用硝酸溶液[54.2 f)]逐级稀释钙标准储备液[54.2 h)]成 2 mg/L;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

54.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所有玻璃器皿应先用硝酸溶液[54.2 g)]浸泡,再用去离子水冲洗。

54.4 样品采集和处理

54.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[54.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

54.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 的硝酸[54.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[54.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量的过氧化氢;当样品污染严重时,再加入 4 mL 高氯酸[54.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

54.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[54.2 f)]代替样品,按 54.4.2 制备空白样品。

54.5 分析步骤

54.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[54.2 f)]调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的钙标准使用液[54.2 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和钙标准使用液[54.2 i)]喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

54.5.2 空白试验

按 54.5.1 测定空白样品。

54.6 结果计算

样品中钙的浓度应按式(93)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (93)$$

式中:
 ρ ——钙的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 ρ_0 ——由工作曲线计算获得的钙测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);
 V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

54.7 精密度和准确度

5 家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的钙标准样品分别进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.73 \pm 2.64)\%$ 。
5 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(98.8 \pm 5.1)\%$ 。

55 总镁的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

55.1 方法和原理

55.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总镁,测试范围为 0.02 mg/L~200 mg/L。
55.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。
注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

55.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下：

- a) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- b) 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$ ，分析纯；
- c) 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$ ，优级纯；
- d) 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$ ；
- e) 硝酸溶液(1+1)：将硝酸[55.2 a)]与等体积的水混合；
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8)：将 2 mL 硝酸[55.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中；
- g) 硝酸溶液(1+1)：将硝酸[55.2 b)]与等体积的水混合；
- h) 镁标准储备液 1000 mg/L：称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯镁或称取相当的氯化镁(光谱纯)，用硝酸[55.2 a)]溶解完全后，加入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度；
- i) 镁标准使用液：用硝酸溶液[55.2 f)]逐级稀释镁标准储备液[55.2 h)]成 2 mg/L；
- j) 氩气：由氩气钢瓶供给，其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

55.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所有玻璃器皿应先用硝酸溶液[55.2 g)]浸泡，再用去离子水冲洗。

55.4 样品采集和处理

55.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。样品采集到聚乙烯瓶后，应立即加入硝酸[55.2 a)]酸化，调节至 pH 值小于 2。

55.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL，根据样品情况而定)，移入 250 mL 高型烧杯中，加入 5 mL 的硝酸[55.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右，取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[55.2 a)]，当样品污染不严重时，可加入少量的过氧化氢；当样品污染严重时，再加入 4 mL 高氯酸[55.2 c)]，继续加热消解至溶液清澈，用少量去离子水溶解，滤入 100 mL 容量瓶中待测。

55.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[55.2 f)]代替样品，按 55.4.2 制备空白样品。

55.5 分析步骤

55.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[55.2 f)]调零，待仪器稳定后，用喷入等离子炬焰的镁标准使用液[55.2 i)]建立元素文件参数，用空白试验溶液和镁标准使用液[55.2 i)]喷入等离子炬焰，建立各元素组成的方法文件，记录发光强度，以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

55.5.2 空白试验

按 55.5.1 测定空白样品。

55.6 结果计算

样品中镁的浓度应按式(94)计算：

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (94)$$

式中:

- ρ ——镁的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 ρ_0 ——由工作曲线计算获得的镁测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);
 V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

55.7 精密度和准确度

4家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的镁标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.59 \pm 3.45)\%$ 。

4家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.2 \pm 4.2)\%$ 。

56 总铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

56.1 方法和原理

56.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总铝,总铝浓度测试范围为 0.30 mg/L \sim 1.10 $\times 10^3$ mg/L。

56.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

注:电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

56.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40$ g/mL,优级纯;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40$ g/mL,分析纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67$ g/mL,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.18$ g/mL;
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[56.2 a)]与等体积的水混合;
- f) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[56.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;
- g) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[56.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 铝标准储备液 1000 mg/L:称取 (1.000 ± 0.001) g 光谱纯铝或称取相当的铝氧化物(光谱纯),用硝酸[56.2 a)]溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度;
- i) 铝标准使用液:用硝酸溶液[56.2 f)]逐级稀释铝标准储备液[56.2 h)]成 2 mg/L;
- j) 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

56.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪及一般实验室常用仪器和设备。所有玻璃器皿应先用硝酸溶液[56.2 g)]浸泡,再用去离子水冲洗。

56.4 样品采集和处理

56.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中。将样品采集到聚乙烯瓶后,应立即加入硝酸[56.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。

56.4.2 样品预处理

取摇匀的适量实验样品(10 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5 mL 硝酸[56.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却。沿杯壁加入 10 mL 硝酸[56.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量的过氧化氢;当样品污染严重时,再加入 4 mL 高氯酸[56.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

56.4.3 空白样品制备

以硝酸溶液[56.2 f)]代替样品,按 56.4.2 制备空白样品。

56.5 分析步骤

56.5.1 测定

仪器用硝酸溶液[56.2 f)]调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的铝标准使用液[56.2 i)]建立元素文件参数,用空白试验溶液和铝标准使用液[56.2 i)]喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定样品中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

56.5.2 空白试验

按 56.5.1 测定空白样品。

56.6 结果计算

样品中铝的浓度应按式(95)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (95)$$

式中:

- ρ ——铝的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——由工作曲线计算获得的铝测定元素的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

56.7 精密度和准确度

4 家实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的铝标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为(0.77±4.04)%。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(97.5±3.9)%。

57 总铍的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

57.1 方法和原理

57.1.1 方法:采用电感耦合等离子体发射光谱法测定城镇污水中总铍。在波长 313.04 nm 测定条件

下,方法检出限为 0.0004 mg/L,测定下限为 0.0013 mg/L。

57.1.2 原理:过滤或消解处理过的样品经进样器中的雾化器被雾化并由氩载气带入等离子体火炬中,气化的样品分子在等离子体火炬的高温下被原子化、电离、激发。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱。特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关,与标准溶液进行比较,即可定量测定样品中各元素的含量。

57.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 过氧化氢: $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$,优级纯;
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯;
- d) 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.18\text{ g/mL}$,优级纯;
- e) 实验用水:去离子水,电阻率大于 $18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$;
- f) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[57.2 a)]与等体积的水混合;
- g) 硝酸溶液(0.2+99.8):将 2 mL 硝酸[57.2 a)]慢慢加入 998 mL 水中;
- h) 硝酸溶液(1+9):将 10 mL 硝酸[57.2 a)]慢慢加入 90 mL 水中;
- i) 铍标准储备液 1000 mg/L:称取 $(1.000\pm0.001)\text{g}$ 光谱纯铍,用盐酸[57.2 d)]加热溶解完全后,加入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,或使用有证标准物质溶液;
- j) 铍标准使用液:用硝酸溶液[57.2 g)]稀释铍标准储备液为 10.00 mg/L;
- k) 氩气:高纯氩气,纯度不小于 99.99%。

57.3 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下:

- a) 电感耦合等离子体发射光谱仪;
- b) 微波消解仪,能快速加热,功率宜在 600 W~1500 W,感应温度达到 $\pm 2.5\text{ }^\circ\text{C}$,配备有惰性塑胶材料制成的微波消解罐(如 PTFE);
- c) 离心分离机,转速大于 2000 r/min;
- d) 过滤装置:0.7 μm 玻璃纤维滤膜。使用前应先用硝酸溶液[57.2 h)]冲洗,然后用实验用水冲洗至中性待用。

57.4 样品采集和处理

57.4.1 样品采集和保存

样品采集后应保存于清洁的聚乙烯采样瓶中,立即加入硝酸 [57.2 a)]酸化,调节至 pH 值小于 2。样品采集后应进行分析,若不能立即分析应置于 $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存,14 d 内测定。

57.4.2 样品预处理

57.4.2.1 常压消解预处理

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸[57.2 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸[57.2 a)],当样品污染不严重时,可加入少量过氧化氢[57.2 b)];当样品污染严重时,再加入 4.0 mL 高氯酸[57.2 c)],继续加热消解至溶液清澈,用少量实验用水[57.2 e)]溶解,滤入 100 mL 容量

瓶中待测。

57.4.2.2 微波消解预处理

按附录 O 进行预处理。

57.4.3 空白样品制备

以实验用水代替样品,按附录 O 制备空白样品。

57.5 分析步骤

57.5.1 将预处理好的空白溶液及样品,在仪器最佳的工作参数条件下,按仪器说明书的规定操作进行样品及空白测定。扣除背景或以干扰系数法修正干扰。

57.5.2 吸取铍的标准使用液[57.2j)]0.00 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL,于 7 个 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液[57.2g)]稀释至刻度,摇匀,分别配制成浓度为 0.0 mg/L,0.1 mg/L,0.2 mg/L,0.4 mg/L,0.6 mg/L,0.8 mg/L,1.0 mg/L 的标准系列。

注:当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高,会对测定产生干扰。可将样品稀释消除干扰。

57.6 结果计算和表示

57.6.1 结果计算

样品中铍的含量应按式(96)计算:

$$\rho = \frac{\rho_0 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots(96)$$

式中:

ρ ——水样中铍的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——工作曲线上查得的试样中铍元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL)。

57.6.2 结果表示

测定结果保留 2 位有效数字。

57.7 精密度和准确度

7 家实验室对总铍质量浓度范围为 0.005 mg/L~1.80 mg/L 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 0.2%~2.0%。

7 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,总铍加标量为 0.25 μ g~30.0 μ g,各测 6 次,加标回收率为 81.0%~106%。

57.8 质量保证和质量控制

57.8.1 每一批样品应同时制备空白样品同时消解。

57.8.2 校准曲线的相关系数不应小于 0.999,否则应重新绘制校准曲线。

57.8.3 每一批样品应抽取 10%~20%的样品进行平行消解,平行样的测定结果,其相对偏差不大于 20%。

57.8.4 每测定 20 个样品要加测 1 个内控样或校准曲线中间浓度的标液,测定结果的相对偏差不应大于 10%,否则应重新绘制校准曲线。

57.8.5 每批样品应进行 1 次基体加标测定,样品数量多于 20 个时,每 20 个样品应进行 1 个基体加标测定。

57.9 注意事项

- 57.9.1 仪器要预热足够长的时间,波长不应漂移。
- 57.9.2 实验所用器皿,在使用前应用硝酸溶液[57.2 f)]浸泡至少 12 h 后,用实验用水[57.2 e)]冲洗干净后方可使用。
- 57.9.3 当空白试验测定结果高于方法检出限时,应对试剂进行筛选。

58 总铍、总银、铊、总镍、总镉、总铅的测定 电感耦合等离子体质谱法

58.1 方法和原理

58.1.1 方法:采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定城镇污水中总铍、总银、铊、总镍、总镉、总铅。检出限和检出下限见表 18。

表 18 检出限和检出下限 单位为微克每升

元素	检出限	检出下限
铍	0.014	0.057
银	0.019	0.075
铊	0.010	0.039
镍	0.031	0.123
镉	0.036	0.144
铅	0.032	0.128

58.1.2 原理:经微波消解处理后的样品溶液经过雾化由载气进入原子发射光谱仪矩焰中,经过蒸发、解离、原子化、电离等过程,转化为带正电荷的正离子,经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比,质谱积分面积与进入质谱仪中的离子数成正比。即样品的浓度与质谱的积分面积成正比,通过测量质谱的峰面积来测定样品中元素的质量浓度。

58.2 干扰和消除

58.2.1 同量异位素干扰

相邻元素间的同量异位素有相同的质荷比,不能被四极质谱分辨,可引起同量异位素严重干扰。仪器可自动校正。

58.2.2 丰度较大的同位素对相邻元素的干扰

丰度较大的同位素会产生拖尾峰,影响相邻质量峰的测定。可调整质谱仪的分辨率以减少这种干扰。

58.2.3 多原子(分子)离子干扰

由两个或三个原子组成的多原子离子,并且具有和某待测元素相同的质荷比所引起的干扰,见表 19。多原子(分子)离子干扰很大程度上受仪器操作条件的影响,通过调整仪器可减少干扰。

表 19 多原子(分子)离子干扰

分子离子	质量数	受干扰元素
TiO	62~66	Ni
ZrO	106~112	Ag, Cd
MoO	108~116	Cd
NbO	109	Ag

58.2.4 物理干扰

物理干扰包括检测样品与标准溶液的粘度、表面张力和溶解性总固体的差异所引起的干扰。用内标物可校正物理干扰。

58.2.5 基体干扰

易电离的元素增加将大大增加电子数量而引起等离子体平衡转变,通常会减少分析信号,称基体干扰。用内标法可以校正基体干扰。

58.2.6 记忆干扰

经常清洗样品导入系统以减少记忆干扰。

58.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水,标准溶液应溯源至有证标准物质。所用试剂对被测元素浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$,优级纯。
- b) 过氧化氢: $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$,优级纯。
- c) 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$,优级纯。
- d) 实验用水:去离子水,电阻率大于 $18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。
- e) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[58.3 a)]与等体积的水混合配制。
- f) 硝酸溶液(1+99):将 1 mL 硝酸[58.3 a)]慢慢加入 99 mL 水中。
- g) 硝酸溶液(1+9):将 10 mL 硝酸[58.3 a)]慢慢加入 90 mL 水中。
- h) 氩气:高纯氩气,纯度不小于 99.999%。
- i) 各种元素标准储备溶液:使用有证标准物质混合溶液或单标溶液,并稀释到所需浓度。
- j) 混合标准使用溶液:取适量的混合标准储备溶液或各单标标准储备溶液[58.3 i)]用硝酸溶液[58.3 f)]逐级稀释至相应的浓度,配制成 1.00 mg/L 混合标准使用溶液。
- k) 质谱调谐液:宜选用 ^6Li 、Co、Y、Ce、Tl 为质谱调谐液,调谐液浓度可根据各自仪器最佳条件进行配制。
- l) 内标元素标准使用溶液:宜选用 ^6Li 、Sc、Ge、Y、In、Bi 为内标溶液,混合溶液 ^6Li 、Sc、Ge、Y、In、Bi 的浓度为 100 mg/L ,使用前用硝酸溶液[58.3 f)]稀释到 1.0 mg/L 。可选择全部或部分元素作为内标溶液。推荐的分析物质量及内标物见表 20。

表 20 推荐的分析物质质量及内标物

元 素	分析物质质量	内标物
铍	9	^6Li
银	107	In
银	109	In
铊	203	Bi
铊	205	Bi
镍	60	Sc
镍	62	Sc
镉	111	In
镉	114	In
铅	208	Bi

注：在分析水样时，可直接向水样中加入内标元素，但由于样品中天然存在某些元素而使内标元素的选择受到限制，这些天然存在于样品中的元素不能作为内标。内标元素不能受同量异位素重叠或者多原子离子干扰或对被测元素的同位素产生干扰。

58.4 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下：

- 电感耦合等离子体质谱仪；
- 微波消解仪，能快速加热，功率宜在 600 W~1 500 W，感应温度达到 $\pm 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，配备有惰性塑胶材料制成的微波消解罐（如 PTFE）；
- 离心分离机，转速大于 2000 r/min；
- 过滤装置：0.45 μm 玻璃纤维滤膜。使用前应先用硝酸溶液[58.3 g)]冲洗，然后用实验用水[58.3 d)]冲洗至中性待用。

58.5 样品采集和处理

58.5.1 样品采集和保存

样品采集后应立即加入硝酸[58.3 a)]酸化至 pH 值小于 2，储存于聚乙烯塑料瓶中。若不能立即分析，应 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存，14 d 内测定。

58.5.2 样品预处理

58.5.2.1 常压消解预处理

取摇匀的适量实验室样品作试料（10.0 mL~250 mL，根据样品情况而定），移入 250 mL 高型烧杯中，加入 5.0 mL 硝酸[58.3 a)]在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右，取下冷却，沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸[58.3 a)]，当样品污染不严重时，可加入少量过氧化氢[58.3 b)]；当样品污染严重时，再加入 4.0 mL 高氯酸[58.3 c)]，继续加热消解至溶液清澈，用少量实验用水[58.3 d)]溶解，滤入 100 mL 容量瓶中待测。

58.5.2.2 微波消解预处理

按附录 O 进行预处理。

58.5.3 空白样品制备

以实验用水代替样品,按附录 O 制备空白样品。

58.6 分析步骤

58.6.1 仪器调试

点燃等离子体炬后,应预热稳定 30 min。具体调试步骤如下:

- a) 用质谱调谐液[58.3 k)]对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐。要求仪器灵敏度、氧化物、双电荷达到仪器的进样条件;
- b) 在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验,当质量校正结果与真实值差别超过 ± 0.1 amu 或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高所对应的峰宽超过 0.6 amu~0.8 amu 的范围,应按仪器使用说明书的要求对质谱进行校正。

注:不同型号的仪器其最佳工作条件不同,标准模式、碰撞/反应池模式等按仪器使用说明书进行操作。

58.6.2 测定

每个样品测定前,先用硝酸溶液[58.3 f)]冲洗系统直到信号降至最低,待分析信号稳定后才开始测定。样品测定时应加入与绘制校准曲线时相同量的内标元素标准使用溶液[58.3 l)]。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围,应用硝酸溶液[58.3 f)]释后重新测定,稀释倍数为 f 。样品溶液基体复杂,多原子离子干扰严重时,可通过校正方程进行校正,也可根据各仪器厂家推荐的条件,通过碰撞/反应池模式技术进行校正。

58.6.3 校准曲线绘制

吸取混合标准使用溶液[58.3 j)],用硝酸溶液[58.3 f)]配制成总铍、总银、铊、总镍、总镉、总铅浓度为:0.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。内标元素标准使用溶液[58.3 l)]可直接加入工作溶液中,也可在样品雾化之前通过蠕动泵自动加入。内标的浓度应远大于样品自身所含内标元素的浓度。

用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定标准溶液,以标准溶液浓度为横坐标,以样品信号与内标信号的比值为纵坐标建立校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

58.6.4 空白试验

按 58.6.2 步骤测定空白样品。

58.7 结果计算与表示

58.7.1 结果计算

样品中金属元素含量应按式(97)计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times f \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots(97)$$

式中:

ρ ——水样中金属元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——工作曲线上查得的金属元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——消解时样品的取用体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——消解后样品的定容体积,单位为毫升(mL);

f ——稀释倍数。

58.7.2 结果表示

测定结果保留 2 位有效数字。

58.8 精密度和准确度

5 家实验室对总铍质量浓度范围为 $0.0005\text{ mg/L} \sim 0.09\text{ mg/L}$ 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 $0.5\% \sim 4.4\%$;5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,总铍加标量为 $0.001\text{ }\mu\text{g} \sim 30.0\text{ }\mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $85.1\% \sim 107\%$ 。

5 家实验室对总银质量浓度范围为 $0.0005\text{ mg/L} \sim 0.09\text{ mg/L}$ 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 $0.3\% \sim 3.1\%$;5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,总银加标量为 $0.0075\text{ }\mu\text{g} \sim 30.0\text{ }\mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $86.4\% \sim 115\%$ 。

5 家实验室对铊质量浓度范围为 $0.0005\text{ mg/L} \sim 0.09\text{ mg/L}$ 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 $0.3\% \sim 2.9\%$;5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,铊加标量为 $0.00125\text{ }\mu\text{g} \sim 30.0\text{ }\mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $84.0\% \sim 109\%$ 。

5 家实验室对总镍质量浓度范围为 $0.0005\text{ mg/L} \sim 0.09\text{ mg/L}$ 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 $0.4\% \sim 6.7\%$;5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,总镍加标量为 $0.01\text{ }\mu\text{g} \sim 30.0\text{ }\mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $91.0\% \sim 111\%$ 。

5 家实验室对总镉质量浓度范围为 $0.0005\text{ mg/L} \sim 0.09\text{ mg/L}$ 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 $0.5\% \sim 7.3\%$;5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,总镉加标量为 $0.01\text{ }\mu\text{g} \sim 30.0\text{ }\mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $95.0\% \sim 115\%$ 。

5 家实验室对总铅质量浓度范围为 $0.0005\text{ mg/L} \sim 0.09\text{ mg/L}$ 的水样重复测定 6 次,其相对标准偏差为 $0.2\% \sim 3.4\%$;5 家实验室对不同类型的水样进行加标测定,总铅加标量为 $0.01\text{ }\mu\text{g} \sim 30.0\text{ }\mu\text{g}$,各测 6 次,加标回收率为 $80.0\% \sim 115\%$ 。

58.9 质量保证和质量控制

58.9.1 校准曲线

每次分析样品均应绘制校准曲线。校准曲线的相关系数宜大于 0.999。

58.9.2 内标

每次分析中应监测内标的强度,样品中内标的响应值应介于校准曲线响应值的 $70\% \sim 130\%$ 。否则说明仪器发生漂移或有干扰产生,应查找原因后重新分析。当发现基体干扰,应进行稀释后测定;当发现样品中含有内标元素,应更换内标或提高内标元素浓度。

58.9.3 空白

每批样品应至少做一个全程空白,空白值应低于方法检出限,否则应查找原因。

58.9.4 平行样品

每批样品应至少测定 10% 的平行双样,样品数量少于 10 时,应测定一个平行双样。做平行样时,

两个平行样品测定结果的相对偏差不应大于 20%。

58.9.5 连续校准

每分析 10 个样品,应加测 1 个有证标准物质样品或校准曲线中间浓度的标液,其测定结果与实际浓度值相对偏差不应大于 10%,否则应查找原因或重新建立校准曲线。每批样品分析完毕后,应进行一次曲线最低点的分析,其测定结果与实际浓度值相对偏差不应大于 30%。

58.9.6 基体加标测定

每批样品应进行 1 次基体加标测定,样品数量多于 20 个时,每 20 个样品应进行 1 个基体加标测定。

58.10 注意事项

58.10.1 实验所用器皿,在使用前应用硝酸溶液[58.3 e)]浸泡至少 12 h 后,用去离子水冲洗干净后才能使用。

58.10.2 在连续分析浓度差异较大的样品或标准品时,样品中待测元素易沉积并滞留在真空界面、喷雾腔和雾化器上会导致记忆干扰,可通过延长样品间的洗涤时间来消除这类干扰的发生。

58.10.3 实验中产生的废液应集中收集,并清楚地做好标记贴上标签,如“有毒废液(重金属)”,委托有资质的单位进行处理。

59 黑臭水体的检验方法

59.1 溶解氧的测定 碘量法或电极法

采用碘量法测定黑臭水体中的溶解氧,按附录 F 进行测定。采用电极法测定黑臭水体中的溶解氧,按附录 G 进行测定。

59.2 透明度的测定 塞式盘法

59.2.1 塞式盘法

59.2.1.1 方法和原理

59.2.1.1.1 方法:采用塞氏盘法测定城镇污水透明度。

59.2.1.1.2 原理:将塞氏圆盘沉入水中,肉眼观察盘面,直至不能看见白色部分时的深度。

59.2.1.2 仪器和设备

塞氏圆盘:以较厚的白铁片做成直径 200 mm 的圆板,在板的一面从中心平分为四个部分,以黑白漆相间涂布。正中心开小孔,穿一铅丝,下面加一铅锤,上面系小绳,在绳上每 10 cm 处用有色丝绒或漆做上一个标记。

59.2.1.3 分析步骤

将塞氏圆盘平放入水中,逐渐下沉,肉眼观察盘面,直至恰不能看见盘面的白色部分时,记录塞氏圆盘沉入水中的深度。

59.2.1.4 结果计算

直接读出深度,以 cm 为单位。

59.2.1.5 注意事项

塞氏圆盘使用一段时间后,白漆的颜色会逐渐变黄,应重新涂漆。

59.2.2 透明度计法

59.2.2.1 方法

采用透明度计法测定城镇污水透明度。

59.2.2.2 仪器和设备

所需仪器和设备如下:

- a) 透明度计:透明度计为长 $600\text{ mm} \pm 10\text{ mm}$,内径 $25\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ 的无色玻璃筒,刻有 10 mm 分度,筒底放一个白色瓷片或白色塑料的标志板。筒与标志板之间放一个胶皮圈,用金属夹固定。距玻璃筒底部 $1\text{ cm} \sim 2\text{ cm}$ 处有一放水侧管。
- b) 标志板:标志板上具有黑色的印刷标记(标记高 3.5 mm ,线宽 0.5 mm),或者由仪器提供的测试标记(例如印刷黑十字)。

59.2.2.3 分析步骤

将充分混匀的水样转移至透明度圆筒,逐渐降低试样高度,直到从上面刚好能清晰看到印刷和测试标记[59.2.2.2 b)]为止,读取此时的水柱高度。重复进行试验 2~3 次,求出平均值。

59.2.2.4 结果计算

透明度以水柱高度的厘米数表示,记录精确到 10 mm 。大于 30 cm 为透明水样。

59.2.2.5 注意事项

59.2.2.5.1 悬浮物质多的水样,有时在透明度计的底部发生沉积,是产生误差的原因。

59.2.2.5.2 照明条件应尽可能一致。光源原则上为白色光,避免直射日光。

59.2.2.5.3 视力的差别会给测定值带来偏差。故要选择视力正常的测定者,最好取多次或多人测定结果的平均值。

59.3 氧化还原电位的测定 电位测定法

59.3.1 方法和原理

59.3.1.1 方法:采用电位测定法测定城镇污水氧化还原电位。

59.3.1.2 原理:水体中氧化还原作用通常用氧化还原电位来表示。将铂电极和参比电极插入水溶液中,金属表面便会产生电子转移反应,电极与溶液之间产生电位差,电极反应达到平衡时相对于氢标准电极的电位差为氧化还原电位。

59.3.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准分析纯试剂、去离子水或同等纯度的水。所用试剂对被测指标浓度的影响应小至忽略不计。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 纯水:所用去离子水电导率应小于 $2\text{ }\mu\text{S/cm}$,加热煮沸数分钟,驱除水中二氧化碳后,密封冷却保存;
- b) 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.40\text{ g/mL}$;

- c) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$;
- d) 硫酸亚铁铵;
- e) 硫酸高铁铵;
- f) 硫酸亚铁铵-硫酸高铁铵标准溶液: 溶解 39.21 g 硫酸亚铁铵[59.3.2 d)]和 48.22 g 硫酸高铁铵[59.3.2 e)]于适量水中, 缓缓加入 56.2 mL 硫酸[59.3.2 c)], 用纯水定容至 1000 mL, 贮存于玻璃或聚乙烯瓶中。此溶液在 25 °C 时的氧化还原电位为 +430 mV;
- g) 硝酸溶液(1+1): 将硝酸[59.3.2 b)]与等体积的水混合;
- h) 硫酸溶液(3+97): 将 15 mL 硫酸[59.3.2 c)]慢慢加入水中, 定容至 500 mL。

59.3.3 仪器和设备

电位计或通用 pH 计、铂电极、饱和甘汞电极、温度计。

59.3.4 样品采集和处理

应用大塑料桶采集样品, 在现场进行测定。

59.3.5 分析步骤

59.3.5.1 铂电极的检查和净化

以铂电极为指示电极, 连接仪器正极; 以饱和甘汞电极为参比电极, 连接仪器负极。将两极插入具有固定电位的硫酸亚铁铵-硫酸高铁铵标准溶液[59.3.2 f)]中, 其电位值应与标准值相符。如实测结果与标准电位值相差大于 $\pm 10 \text{ mV}$, 则铂电极需要重新净化或更换。净化时可选择下列方法:

- a) 将电极置于硝酸溶液[59.3.2 g)]中, 缓缓加热至近沸并保持 5 min, 放置冷却后将铂电极取出用纯水洗净;
- b) 将电极浸入硫酸溶液[59.3.2 h)]中, 饱和甘汞电极与 1.5 V 干电池的负极相接, 干电池正极与铂电极相接, 保持 5 min~8 min, 取出铂电极用纯水洗净。

净化后电极重新用硫酸亚铁铵-硫酸高铁铵标准溶液[59.3.2 f)]检验, 直至合格为止, 用纯水洗净备用。

59.3.5.2 样品测定

取洁净的 500 mL 棕色广口瓶一个, 用橡皮塞塞紧瓶口, 其塞钻有 5 个孔, 分别插入铂电极、饱和甘汞电极、温度计及 2 支玻璃管, 其中 2 支玻璃管分别供进水和出水用。

用大塑料桶在现场采集样品, 立即盖紧桶盖, 桶盖上开一小孔插入橡皮管, 用虹吸法将样品不断送入测量用的棕色广口瓶中, 在水流动的情况下, 测量氧化还原电位。

59.3.6 结果计算

氧化还原电位应按式(98)计算:

$$E_n = E_o + E_r \quad \dots\dots\dots (98)$$

式中:

E_n ——氧化还原电位, 单位为毫伏(mV);

E_o ——由铂电极-饱和甘汞电极测得的氧化还原电位值, 单位为毫伏(mV);

E_r —— t °C (测定时的样品温度) 时, 饱和甘汞电极的电位值, 单位为毫伏(mV), 其值随温度变化而变化, 不同温度下饱和甘汞电极电位见表 21。

表 21 不同温度下饱和甘汞电极电位

温度 ℃	电极电位 mV	温度 ℃	电极电位 mV	温度 ℃	电极电位 mV	温度 ℃	电极电位 mV
0	+260.1	13	+251.6	26	+243.1	39	+234.7
1	+259.4	14	+251.0	27	+242.5	40	+234.0
2	+258.8	15	+250.3	28	+241.8	41	+233.4
3	+258.1	16	+249.7	29	+241.2	42	+232.7
4	+257.5	17	+249.0	30	+240.5	43	+232.1
5	+256.8	18	+248.3	31	+239.9	44	+231.4
6	+256.2	19	+247.7	32	+239.3	45	+230.8
7	+255.5	20	+247.1	33	+238.6	46	+230.1
8	+254.9	21	+246.4	34	+237.9	47	+229.5
9	+254.2	22	+245.8	35	+237.3	48	+228.8
10	+253.6	23	+245.1	36	+236.6	49	+228.3
11	+252.9	24	+244.5	37	+236.0	50	+227.5
12	+252.3	25	+243.8	38	+235.3		

附 录 A

(规范性附录)

温度对标准溶液 pH 值的影响

温度对标准溶液 pH 值的影响见表 A.1。

表 A.1 温度对标准溶液 pH 值的影响

温度 ℃	溶液 pH 值		
	标准溶液 A	标准溶液 B	标准溶液 C
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07

附 录 B
(规范性附录)
砂芯坩埚的使用及洗涤方法

B.1 使用条件

对于悬浮固体较少的水可使用 G3 玻璃砂芯坩埚作为滤器。

B.2 分析步骤

B.2.1 洗净的玻璃砂芯坩埚在 105 ℃干燥 1 h 后,于干燥器内冷却 30 min 以上,取出后立即称量。再次烘干,冷却,称量、直至达到恒重(即两次称量相差不超过 0.5 mg)。

B.2.2 将称量过的坩埚置于吸滤瓶上,用水稍加润湿。将样品的上层清液先行过滤,然后将下层浑浊液浸入坩埚过滤,并用少量水洗涤容器数次,一并过滤。

B.2.3 砂芯坩埚和悬浮固体总量的称量方法应符合 B.2.1 的规定。

B.3 玻璃砂芯坩埚的洗涤

B.3.1 第一次使用前应用酸溶液浸泡数小时,再用水洗净,除去水滴,120 ℃干燥 2 h。

B.3.2 玻璃砂芯坩埚使用后,滤板上附着的沉积物,可用水冲洗。当沉积物是油脂类物质或其他有机物时,可先用四氯化碳或其他有机溶剂洗涤,然后用热的铬酸洗液浸泡过夜,最后用水冲洗洁净。

附 录 C
(规范性附录)
悬浮固体的离心分离法

C.1 使用条件

本方法适用于悬浮固体含量在 200 mg/L 以上的城镇污水的测定。

C.2 操作步骤

C.2.1 离心沉淀

取摇匀的实验样品 100 mL 移入离心管,以 2000 r/min 的速度离心 5 min,静止片刻,用虹吸法移去上层清液,用 100 mL 水洗涤,以同样速度离心 5 min,静止后虹吸,再洗涤,离心,虹吸一次。

C.2.2 沉淀物的干燥和称量

将离心管中的沉淀物全部移入恒重的蒸发皿中,在红外线快速干燥箱内烘干,再放入 105 ℃ 的烘箱内干燥 1 h,放在干燥器内冷却 30 min 以上,立即称重,并再次干燥、冷却、称重,直至达到恒重(即两次称量相差不超过 0.5 mg)。

C.3 精密度和准确度

4 家实验室用离心法,得出结果见表 C.1 所示。

表 C.1 精密度和准确度

样品含量/(mg/L)	40	200	400
平均回收率/%	88.9	91.2	92.6
室内标准偏差/%	5.20	4.98	3.89
室间标准偏差/%	5.39	6.13	5.60

附 录 D
(规范性附录)

51 孔定量盘法不同阳性结果的最可能数(MPN)

采用 51 孔定量盘法测定城镇污水中的耐热大肠菌群结果判定可查表 D.1 得出。

表 D.1 51 孔定量盘法不同阳性结果的最可能数(MPN)及 95%可信范围

阳性数	耐热大肠菌群 MPN/100 mL	95%可信范围	
		下限	上限
0	<1	0.0	3.7
1	1.0	0.3	5.6
2	2.0	0.6	7.3
3	3.1	1.1	9.0
4	4.2	1.7	10.7
5	5.3	2.3	12.3
6	6.4	3.0	13.9
7	7.5	3.7	15.5
8	8.7	4.5	17.1
9	9.9	5.3	18.8
10	11.1	6.1	20.5
11	12.4	7.0	22.1
12	13.7	7.9	23.9
13	15.0	8.8	25.7
14	16.4	9.8	27.5
15	17.8	10.8	29.4
16	19.2	11.9	31.3
17	20.7	13.0	33.3
18	22.2	14.1	35.2
19	23.8	15.3	37.3
20	25.4	16.5	39.4
21	27.1	17.7	41.6
22	28.8	19.0	43.9
23	30.6	20.4	46.3
24	32.4	21.8	48.7
25	34.4	23.3	51.2
26	36.4	24.7	53.9
27	38.4	26.4	56.6

表 D.1 (续)

阳性数	耐热大肠菌群 MPN/100 mL	95%可信范围	
		下限	上限
28	40.6	28.0	59.5
29	42.9	29.7	62.5
30	45.3	31.5	65.6
31	47.8	33.4	69.0
32	50.4	35.4	72.5
33	53.1	37.5	76.2
34	56.0	39.7	80.1
35	59.1	42.0	84.4
36	62.4	44.6	88.8
37	65.9	47.2	93.7
38	69.7	50.0	99.0
39	73.8	53.1	104.8
40	78.2	56.4	111.2
41	83.1	59.9	118.3
42	88.5	63.9	126.2
43	94.5	68.2	135.4
44	101.3	73.1	146.0
45	109.1	78.6	158.7
46	118.4	85.0	174.5
47	129.8	92.7	195.0
48	144.5	102.3	224.1
49	165.2	115.2	272.2
50	200.5	135.8	387.6
51	>200.5	146.1	—

附录 E
(规范性附录)
97 孔定量盘法不同阳性结果的最可能数(MPN)

采用 97 孔定量盘法测定城镇污水中的耐热大肠菌群结果判定可查表 E.1 及表 E.2 得出。

表 E.1 97 孔定量盘法不同阳性结果的最可能数(MPN)

大孔 阳性数	小孔阳性数																								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
0	<1	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.1	15.1	16.1	17.1	18.1	19.1	20.2	21.2	22.2	23.3	24.3
1	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.1	8.1	9.1	10.1	11.1	12.1	13.2	14.2	15.2	16.2	17.3	18.3	19.3	20.4	21.4	22.4	23.5	24.5	25.6
2	2.0	3.0	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.2	10.2	11.2	12.2	13.3	14.3	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.6	21.6	22.7	23.7	24.8	25.8	26.9
3	3.1	4.1	5.1	6.1	7.2	8.2	9.2	10.3	11.3	12.4	13.4	14.5	15.5	16.5	17.6	18.6	19.7	20.8	21.8	22.9	23.9	25.0	26.1	27.1	28.2
4	4.1	5.2	6.2	7.2	8.3	9.3	10.4	11.4	12.5	13.5	14.6	15.6	16.7	17.8	18.8	19.9	21.0	22.0	23.1	24.2	25.3	26.3	27.4	28.5	29.6
5	5.2	6.3	7.3	8.4	9.4	10.5	11.5	12.6	13.7	14.7	15.8	16.9	17.9	19.0	20.1	21.2	22.2	23.3	24.4	25.5	26.6	27.7	28.8	29.9	31.0
6	6.3	7.4	8.4	9.5	10.6	11.6	12.7	13.8	14.9	16.0	17.0	18.1	19.2	20.3	21.4	22.5	23.6	24.7	25.8	26.9	28.0	29.1	30.2	31.3	32.4
7	7.5	8.5	9.6	10.7	11.8	12.8	13.9	15.0	16.1	17.2	18.3	19.4	20.5	21.6	22.7	23.8	24.9	26.0	27.1	28.3	29.4	30.5	31.6	32.8	33.9
8	8.6	9.7	10.8	11.9	13.0	14.1	15.2	16.3	17.4	18.5	19.6	20.7	21.8	22.9	24.1	25.2	26.3	27.4	28.6	29.7	30.8	32.0	33.1	34.3	35.4
9	9.8	10.9	12.0	13.1	14.2	15.3	16.4	17.6	18.7	19.8	20.9	22.0	23.2	24.3	25.4	26.6	27.7	28.9	30.0	31.2	32.3	33.5	34.6	35.8	37.0
10	11.0	12.1	13.2	14.4	15.5	16.6	17.7	18.9	20.0	21.1	22.3	23.4	24.6	25.7	26.9	28.0	29.2	30.3	31.5	32.7	33.8	35.0	36.2	37.4	38.6
11	12.2	13.4	14.5	15.6	16.8	17.9	19.1	20.2	21.4	22.5	23.7	24.8	26.0	27.2	28.3	29.5	30.7	31.9	33.0	34.2	35.4	36.6	37.8	39.0	40.2
12	13.5	14.6	15.8	16.9	18.1	19.3	20.4	21.6	22.8	23.9	25.1	26.3	27.5	28.6	29.8	31.0	32.2	33.4	34.6	35.8	37.0	38.2	39.5	40.7	41.9
13	14.8	16.0	17.1	18.3	19.5	20.6	21.8	23.0	24.2	25.4	26.6	27.8	29.0	30.2	31.4	32.6	33.8	35.0	36.2	37.5	38.7	39.9	41.2	42.4	43.6
14	16.1	17.3	18.5	19.7	20.9	22.1	23.3	24.5	25.7	26.9	28.1	29.3	30.5	31.7	33.0	34.2	35.4	36.7	37.9	39.1	40.4	41.6	42.9	44.2	45.4
15	17.5	18.7	19.9	21.1	22.3	23.5	24.7	25.9	27.2	28.4	29.6	30.9	32.1	33.3	34.6	35.8	37.1	38.4	39.6	40.9	42.2	43.4	44.7	46.0	47.3

表 E.1 (续)

大孔 阳性数	小孔阳性数																								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
16	18.9	20.1	21.3	22.6	23.8	25.0	26.2	27.5	28.7	30.0	31.2	32.5	33.7	35.0	36.3	37.5	38.8	40.1	41.4	42.7	44.0	45.3	46.6	47.9	49.2
17	20.3	21.6	22.8	24.1	25.3	26.6	27.8	29.1	30.3	31.6	32.9	34.1	35.4	36.7	38.0	39.3	40.6	41.9	43.2	44.5	45.9	47.2	48.5	49.8	51.2
18	21.8	23.1	24.3	25.6	26.9	28.1	29.4	30.7	32.0	33.3	34.6	35.9	37.2	38.5	39.8	41.1	42.4	43.8	45.1	46.5	47.8	49.2	50.5	51.9	53.2
19	23.3	24.6	25.9	27.2	28.5	29.8	31.1	32.4	33.7	35.0	36.3	37.6	39.0	40.3	41.6	43.0	44.3	45.7	47.1	48.4	49.8	51.2	52.6	54.0	55.4
20	24.9	26.2	27.5	28.8	30.1	31.5	32.8	34.1	35.4	36.8	38.1	39.5	40.8	42.2	43.6	44.9	46.3	47.7	49.1	50.5	51.9	53.3	54.7	56.1	57.6
21	26.5	27.9	29.2	30.5	31.8	33.2	34.5	35.9	37.3	38.6	40.0	41.4	42.8	44.1	45.5	46.9	48.4	49.8	51.2	52.6	54.1	55.5	56.9	58.4	59.9
22	28.2	29.5	30.9	32.3	33.6	35.0	36.4	37.7	39.1	40.5	41.9	43.3	44.8	46.2	47.6	49.0	50.5	51.9	53.4	54.8	56.3	57.8	59.3	60.8	62.3
23	29.9	31.3	32.7	34.1	35.5	36.8	38.3	39.7	41.1	42.5	43.9	45.4	46.8	48.3	49.7	51.2	52.7	54.2	55.6	57.1	58.6	60.2	61.7	63.2	64.7
24	31.7	33.1	34.5	35.9	37.3	38.8	40.2	41.7	43.1	44.6	46.0	47.5	49.0	50.5	52.0	53.5	55.0	56.5	58.0	59.5	61.1	62.6	64.2	65.8	67.3
25	33.6	35.0	36.4	37.9	39.3	40.8	42.2	43.7	45.2	46.7	48.2	49.7	51.2	52.7	54.3	55.8	57.3	58.9	60.5	62.0	63.6	65.2	66.8	68.4	70.0
26	35.5	36.9	38.4	39.9	41.4	42.8	44.3	45.9	47.4	48.9	50.4	52.0	53.5	55.1	56.7	58.2	59.8	61.4	63.0	64.7	66.3	67.9	69.6	71.2	72.9
27	37.4	38.9	40.4	42.0	43.5	45.0	46.5	48.1	49.6	51.2	52.8	54.4	56.0	57.6	59.2	60.8	62.4	64.1	65.7	67.4	69.1	70.8	72.5	74.2	75.9
28	39.5	41.0	42.6	44.1	45.7	47.3	48.8	50.4	52.0	53.6	55.2	56.9	58.5	60.2	61.8	63.5	65.2	66.9	68.6	70.3	72.0	73.7	75.5	77.3	79.0
29	41.7	43.2	44.8	46.4	48.0	49.6	51.2	52.8	54.5	56.1	57.8	59.5	61.2	62.9	64.6	66.3	68.0	69.8	71.5	73.3	75.1	76.9	78.7	80.5	82.4
30	43.9	45.5	47.1	48.7	50.4	52.0	53.7	55.4	57.1	58.8	60.5	62.2	64.0	65.7	67.5	69.3	71.0	72.9	74.7	76.5	78.3	80.2	82.1	84.0	85.9
31	46.2	47.9	49.5	51.2	52.9	54.6	56.3	58.1	59.8	61.6	63.3	65.1	66.9	68.7	70.5	72.4	74.2	76.1	78.0	79.9	81.8	83.7	85.7	87.6	89.6
32	48.7	50.4	52.1	53.8	55.6	57.3	59.1	60.9	62.7	64.5	66.3	68.2	70.0	71.9	73.8	75.7	77.6	79.5	81.5	83.5	85.4	87.5	89.5	91.5	93.6
33	51.2	53.0	54.8	56.5	58.3	60.2	62.0	63.8	65.7	67.6	69.5	71.4	73.3	75.2	77.2	79.2	81.2	83.2	85.2	87.3	89.3	91.4	93.6	95.7	97.8
34	53.9	55.7	57.6	59.4	61.3	63.1	65.0	67.0	68.9	70.8	72.8	74.8	76.8	78.8	80.8	82.9	85.0	87.1	89.2	91.4	93.5	95.7	97.9	100.2	102.4
35	56.8	58.6	60.5	62.4	64.4	66.3	68.3	70.3	72.3	74.3	76.3	78.4	80.5	82.6	84.7	86.9	89.1	91.3	93.5	95.7	98.0	100.3	102.6	105.0	107.3
36	59.8	61.7	63.7	65.7	67.7	69.7	71.7	73.8	75.9	78.0	80.1	82.3	84.5	86.7	88.9	91.2	93.5	95.8	98.1	100.5	102.9	105.3	107.7	110.2	112.7

表 E.1 (续)

大孔 阳性数	小孔阳性数																								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
37	62.9	65.0	67.0	69.1	71.2	73.3	75.4	77.6	79.8	82.0	84.2	86.5	88.8	91.1	93.4	95.8	98.2	100.6	103.1	105.6	108.1	110.7	113.3	115.9	118.6
38	66.3	68.4	70.6	72.7	74.9	77.1	79.4	81.6	83.9	86.2	88.6	91.0	93.4	95.8	98.3	100.8	103.4	105.9	108.6	111.2	113.9	116.6	119.4	122.2	125.0
39	70.0	72.2	74.4	76.7	78.9	81.3	83.6	86.0	88.4	90.9	93.4	95.9	98.4	101.0	103.6	106.3	109.0	111.8	114.6	117.4	120.3	123.2	126.1	129.2	132.2
40	73.8	76.2	78.5	80.9	83.3	85.7	88.2	90.8	93.3	95.9	98.5	101.2	103.9	106.7	109.5	112.4	115.3	118.2	121.2	124.3	127.4	130.5	133.7	137.0	140.3
41	78.0	80.5	83.0	85.5	88.0	90.6	93.3	95.9	98.7	101.4	104.3	107.1	110.0	113.0	116.0	119.1	122.2	125.4	128.7	132.0	135.4	138.8	142.3	145.9	149.5
42	82.6	85.2	87.8	90.5	93.2	96.0	98.8	101.7	104.6	107.6	110.6	113.7	116.9	120.1	123.4	126.7	130.1	133.6	137.2	140.8	144.5	148.3	152.2	156.1	160.2
43	87.6	90.4	93.2	96.0	99.0	101.9	105.0	108.1	111.2	114.5	117.8	121.1	124.6	128.1	131.7	135.4	139.1	143.0	147.0	151.0	155.2	159.4	163.8	168.2	172.8
44	93.1	96.1	99.1	102.2	105.4	108.6	111.9	115.3	118.7	122.3	125.9	129.6	133.4	137.4	141.4	145.5	149.7	154.1	158.5	163.1	167.9	172.7	177.7	182.9	188.2
45	99.3	102.5	105.8	109.2	112.6	116.2	119.8	123.6	127.4	131.4	135.4	139.6	143.9	148.3	152.9	157.6	162.4	167.4	172.6	178.0	183.5	189.2	195.1	201.2	207.5
46	106.3	109.8	113.4	117.2	121.0	125.0	129.1	133.3	137.6	142.1	146.7	151.5	156.5	161.6	167.0	172.5	178.2	184.2	190.4	196.8	203.5	210.5	217.8	225.4	233.3
47	114.3	118.3	122.4	126.6	130.9	135.4	140.1	145.0	150.0	155.3	160.7	166.4	172.3	178.5	185.0	191.8	198.9	206.4	214.2	222.4	231.0	240.0	249.5	259.5	270.0
48	123.9	128.4	133.1	137.9	143.0	148.3	153.9	159.7	165.8	172.2	178.9	186.0	193.5	201.4	209.8	218.7	228.2	238.2	248.9	260.3	272.3	285.1	298.7	313.0	328.2
49	135.5	140.8	146.4	152.3	158.5	165.0	172.0	179.3	187.2	195.6	204.6	214.3	224.7	235.9	248.1	261.3	275.5	290.9	307.6	325.5	344.8	365.4	387.3	410.6	435.2

表 E.2 97 孔定量盘法不同阳性结果的最可能数(MPN)

大孔	小孔阳性数																								
阳性数	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	
0	25.3	26.4	27.4	28.4	29.5	30.5	31.5	32.6	33.6	34.7	35.7	36.8	37.8	38.9	40.0	41.0	42.1	43.1	44.2	45.3	46.3	47.4	48.5	49.5	
1	26.6	27.7	28.7	29.8	30.8	31.9	32.9	34.0	35.0	36.1	37.2	38.2	39.3	40.4	41.4	42.5	43.6	44.7	45.7	46.8	47.9	49.0	50.1	51.2	
2	27.9	29.0	30.0	31.1	32.2	33.2	34.3	35.4	36.5	37.5	38.6	39.7	40.8	41.9	43.0	44.0	45.1	46.2	47.3	48.4	49.5	50.6	51.7	52.8	
3	29.3	30.4	31.4	32.5	33.6	34.7	35.8	36.8	37.9	39.0	40.1	41.2	42.3	43.4	44.5	45.6	46.7	47.8	48.9	50.0	51.2	52.3	53.4	54.5	

表 E.2 (续)

大孔 阳性数	小孔阳性数																							
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
4	30.7	31.8	32.8	33.9	35.0	36.1	37.2	38.3	39.4	40.5	41.6	42.8	43.9	45.0	46.1	47.2	48.3	49.5	50.6	51.7	52.9	54.0	55.1	56.3
5	32.1	33.2	34.3	35.4	36.5	37.6	38.7	39.9	41.0	42.1	43.2	44.4	45.5	46.6	47.7	48.9	50.0	51.2	52.3	53.5	54.6	55.8	56.9	58.1
6	33.5	34.7	35.8	36.9	38.0	39.2	40.3	41.4	42.6	43.7	44.8	46.0	47.1	48.3	49.4	50.6	51.7	52.9	54.1	55.2	56.4	57.6	58.7	59.9
7	35.0	36.2	37.3	38.4	39.6	40.7	41.9	43.0	44.2	45.3	46.5	47.7	48.8	50.0	51.2	52.3	53.5	54.7	55.9	57.1	58.3	59.4	60.6	61.8
8	36.6	37.7	38.9	40.0	41.2	42.3	43.5	44.7	45.9	47.0	48.2	49.4	50.6	51.8	53.0	54.1	55.3	56.5	57.7	59.0	60.2	61.4	62.6	63.8
9	38.1	39.3	40.5	41.6	42.8	44.0	45.2	46.4	47.6	48.8	50.0	51.2	52.4	53.6	54.8	56.0	57.2	58.4	59.7	60.9	62.1	63.4	64.6	65.8
10	39.7	40.9	42.1	43.3	44.5	45.7	46.9	48.1	49.3	50.6	51.8	53.0	54.2	55.5	56.7	57.9	59.2	60.4	61.7	62.9	64.2	65.4	66.7	67.9
11	41.4	42.6	43.8	45.0	46.3	47.5	48.7	49.9	51.2	52.4	53.7	54.9	56.1	57.4	58.6	59.9	61.2	62.4	63.7	65.0	66.3	67.5	68.8	70.1
12	43.1	44.3	45.6	46.8	48.1	49.3	50.6	51.8	53.1	54.3	55.6	56.8	58.1	59.4	60.7	62.0	63.2	64.5	65.8	67.1	68.4	69.7	71.0	72.4
13	44.9	46.1	47.4	48.6	49.9	51.2	52.5	53.7	55.0	56.3	57.6	58.9	60.2	61.5	62.8	64.1	65.4	66.7	68.0	69.3	70.7	72.0	73.3	74.7
14	46.7	48.0	49.3	50.5	51.8	53.1	54.4	55.7	57.0	58.3	59.6	60.9	62.3	63.6	64.9	66.3	67.6	68.9	70.3	71.6	73.0	74.4	75.7	77.1
15	48.6	49.9	51.2	52.5	53.8	55.1	56.4	57.8	59.1	60.4	61.8	63.1	64.5	65.8	67.2	68.5	69.9	71.3	72.6	74.0	75.4	76.8	78.2	79.6
16	50.5	51.8	53.2	54.5	55.8	57.2	58.5	59.9	61.2	62.6	64.0	65.3	66.7	68.1	69.5	70.9	72.3	73.7	75.1	76.5	77.9	79.3	80.8	82.2
17	52.5	53.9	55.2	56.6	58.0	59.3	60.7	62.1	63.5	64.9	66.3	67.7	69.1	70.5	71.9	73.3	74.8	76.2	77.6	79.1	80.5	82.0	83.5	84.9
18	54.6	56.0	57.4	58.8	60.2	61.6	63.0	64.4	65.8	67.2	68.6	70.1	71.5	73.0	74.4	75.9	77.3	78.8	80.3	81.8	83.3	84.8	86.3	87.8
19	56.8	58.2	59.6	61.0	62.4	63.9	65.3	66.8	68.2	69.7	71.1	72.6	74.1	75.5	77.0	78.5	80.0	81.5	83.1	84.6	86.1	87.6	89.2	90.7
20	59.0	60.4	61.9	63.3	64.8	66.3	67.7	69.2	70.7	72.2	73.7	75.2	76.7	78.2	79.8	81.3	82.8	84.4	85.9	87.5	89.1	90.7	92.2	93.8
21	61.3	62.8	64.3	65.8	67.3	68.8	70.3	71.8	73.3	74.9	76.4	77.9	79.5	81.1	82.6	84.2	85.8	87.4	89.0	90.6	92.2	93.8	95.4	97.1
22	63.8	65.3	66.8	68.3	69.8	71.4	72.9	74.5	76.1	77.6	79.2	80.8	82.4	84.0	85.6	87.2	88.9	90.5	92.1	93.8	95.5	97.1	98.8	100.5
23	66.3	67.8	69.4	71.0	72.5	74.1	75.7	77.3	78.9	80.5	82.2	83.8	85.4	87.1	88.7	90.4	92.1	93.8	95.5	97.2	98.9	100.6	102.4	104.1
24	68.9	70.5	72.1	73.7	75.3	77.0	78.6	80.3	81.9	83.6	85.2	86.9	88.6	90.3	92.0	93.8	95.5	97.2	99.0	100.7	102.5	104.3	106.1	107.9

表 E.2 (续)

大孔 阳性数	小孔阳性数																							
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
25	71.7	73.3	75.0	76.6	78.3	80.0	81.7	83.3	85.1	86.8	88.5	90.2	92.0	93.7	95.5	97.3	99.1	100.9	102.7	104.5	106.3	108.2	110.0	111.9
26	74.6	76.3	78.0	79.7	81.4	83.1	84.8	86.6	88.4	90.1	91.9	93.7	95.5	97.3	99.2	101.0	102.9	104.7	106.6	108.5	110.4	112.3	114.2	116.2
27	77.6	79.4	81.1	82.9	84.6	86.4	88.2	90.0	91.9	93.7	95.5	97.4	99.3	101.2	103.1	105.0	106.9	108.8	110.8	112.7	114.7	116.7	118.7	120.7
28	80.8	82.6	84.4	86.3	88.1	89.9	91.8	93.7	95.6	97.5	99.4	101.3	103.3	105.2	107.2	109.2	111.2	113.2	115.2	117.3	119.3	121.4	123.5	125.6
29	84.2	86.1	87.9	89.8	91.7	93.7	95.6	97.5	99.5	101.5	103.5	105.5	107.5	109.5	111.6	113.7	115.7	117.8	120.0	122.1	124.2	126.4	128.6	130.8
30	87.8	89.7	91.7	93.6	95.6	97.6	99.6	101.6	103.7	105.7	107.8	109.9	112.0	114.2	116.3	118.5	120.6	122.8	125.1	127.3	129.5	131.8	134.1	136.4
31	91.6	93.6	95.6	97.7	99.7	101.8	103.9	106.0	108.2	110.3	112.5	114.7	116.9	119.1	121.4	123.6	125.9	128.2	130.5	132.9	135.3	137.7	140.1	142.5
32	95.7	97.8	99.9	102.0	104.2	106.3	108.5	110.7	113.0	115.2	117.5	119.8	122.1	124.5	126.8	129.2	131.6	134.0	136.5	139.0	141.5	144.0	146.6	149.1
33	100.0	102.2	104.4	106.6	108.9	111.2	113.5	115.8	118.2	120.5	122.9	125.4	127.8	130.3	132.8	135.3	137.8	140.4	143.0	145.6	148.3	150.9	153.7	156.4
34	104.7	107.0	109.3	111.7	114.0	116.4	118.9	121.3	123.8	126.3	128.8	131.4	134.0	136.6	139.2	141.9	144.6	147.4	150.1	152.9	155.7	158.6	161.5	164.4
35	109.7	112.2	114.6	117.1	119.6	122.2	124.7	127.3	129.9	132.6	135.3	138.0	140.8	143.6	146.4	149.2	152.1	155.0	158.0	161.0	164.0	167.1	170.2	173.3
36	115.2	117.8	120.4	123.0	125.7	128.4	131.1	133.9	136.7	139.5	142.4	145.3	148.3	151.3	154.3	157.3	160.5	163.6	166.8	170.0	173.3	176.6	179.9	183.3
37	121.3	124.0	126.8	129.6	132.4	135.3	138.2	141.2	144.2	147.3	150.3	153.5	156.7	159.9	163.1	166.5	169.8	173.2	176.7	180.2	183.7	187.3	191.0	194.7
38	127.9	130.8	133.8	136.8	139.9	143.0	146.2	149.4	152.6	155.9	159.2	162.6	166.1	169.6	173.2	176.8	180.4	184.2	188.0	191.8	195.7	199.7	203.7	207.7
39	135.3	138.5	141.7	145.0	148.3	151.7	155.1	158.6	162.1	165.7	169.4	173.1	176.9	180.7	184.7	188.7	192.7	196.8	201.0	205.3	209.6	214.0	218.5	223.0
40	143.7	147.1	150.6	154.2	157.8	161.5	165.3	169.1	173.0	177.0	181.1	185.2	189.4	193.7	198.1	202.5	207.1	211.7	216.4	221.1	226.0	231.0	236.0	241.1
41	153.2	157.0	160.9	164.8	168.9	173.0	177.2	181.5	185.8	190.3	194.8	199.5	204.2	209.1	214.0	219.1	224.2	229.4	234.8	240.2	245.8	251.5	257.2	263.1
42	164.3	168.6	172.9	177.3	181.9	186.5	191.3	196.1	201.1	206.2	211.4	216.7	222.2	227.7	233.4	239.2	245.2	251.3	257.5	263.8	270.3	276.9	283.6	290.5
43	177.5	182.3	187.3	192.4	197.6	202.9	208.4	214.0	219.8	225.8	231.8	238.1	244.5	251.0	257.7	264.6	271.7	278.9	286.3	293.8	301.5	309.4	317.4	325.7
44	193.6	199.3	205.1	211.0	217.2	223.5	230.0	236.7	243.6	250.8	258.1	265.6	273.3	281.2	289.4	297.8	306.3	315.1	324.1	333.3	342.8	352.4	362.3	372.4
45	214.1	220.9	227.9	235.2	242.7	250.4	258.4	266.7	275.3	284.1	293.3	302.6	312.3	322.3	332.5	343.0	353.8	364.9	376.2	387.9	399.8	412.0	424.5	437.4

表 E.2 (续)

大孔 阳性数	小孔阳性数																							
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
46	241.5	250.0	258.9	268.2	277.8	287.8	298.1	308.8	319.9	331.4	343.3	355.5	368.1	381.1	394.5	408.3	422.5	437.1	452.0	467.4	483.3	499.6	516.3	533.5
47	280.9	292.4	304.4	316.9	330.0	343.6	357.8	372.5	387.7	403.4	419.8	436.6	454.1	472.1	490.7	509.9	529.8	550.4	571.7	593.8	616.7	640.5	665.3	691.0
48	344.1	360.9	378.4	396.8	416.0	436.0	456.9	478.6	501.2	524.7	549.3	574.8	601.5	629.4	658.6	689.3	721.5	755.6	791.5	829.7	870.4	913.9	960.6	1011.2
49	461.1	488.4	517.2	547.5	579.4	613.1	648.8	686.7	727.0	770.1	816.4	866.4	920.8	980.4	1046.2	1119.9	1203.3	1299.7	1413.6	1553.1	1732.9	1986.3	2419.6	>2419.6

附 录 F
(规范性附录)
碘量法测定溶解氧

F.1 方法和原理

F.1.1 方法:采用碘量法测定城镇污水中的溶解氧。

F.1.2 原理:样品在碱性条件下,加入硫酸锰,产生的氢氧化锰被样品中的溶解氧氧化,产生锰酸锰。在酸性条件下,锰酸锰氧化碘化钾析出碘,析出碘的量相当于样品中溶解氧的量,最后用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

F.2 试剂和材料

本方法所使用试剂除另有注明外,均应为分析纯或以上级别的化学试剂、蒸馏水或去离子水。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}$ 。
- b) 硫酸: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=2\text{ mol/L}$:量取 108.7 mL 浓硫酸[F.2 a)],缓慢倒入盛有约 600 mL 水的烧杯中同时不断搅拌,等溶液冷却至室温后转移至 1 L 容量瓶中,少量水冲洗烧杯壁两次,也倒入容量瓶,添水至刻度。
- c) 硫酸锰溶液:称取 360 g 硫酸锰溶于水中,稀释到 1000 mL,过滤备用。
- d) 碱性碘化钾溶液:称取 500 g 氢氧化钠及 150 g 碘化钾溶于水中,稀释到 1000 mL,静置 24 h 使所含杂质下沉,过滤备用。
- e) 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0125\text{ mol/L}$,将分析纯重铬酸钾放在 180 ℃烘箱内,干燥 2 h,取出,置于干燥器内冷却。称取 $(0.6129 \pm 0.0006)\text{ g}$ 重铬酸钾溶于水中,倾入 1000 mL 容量瓶,稀释到标线。
- f) 硫代硫酸钠标准溶液(0.0125 mol/L):
 - 1) 配制:称取分析纯硫代硫酸钠约 32 g 溶于煮沸并冷却的水中,稀释到 1000 mL,然后进行标定;
 - 2) 标定:在具塞的碘量瓶中加入 1 g 碘化钾及 50 mL 水,用移液管加入 20.00 mL 重铬酸钾标准溶液[F.2 e)]及 5 mL 硫酸[F.2 b)],静置 5 min 后,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚好褪去为止,记录用量,根据公式 $c_1V_1=c_2V_2$ 计算硫代硫酸钠的浓度,并校正至 0.0125 mol/L。
- g) 淀粉溶液:称取 1 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,再用刚煮沸的水稀释成 100 mL,冷却后加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。

F.3 仪器和设备

溶解氧瓶(与生化需氧量瓶相同)、250 mL 三角烧瓶、50 mL 滴定管。

F.4 分析步骤

测定步骤如下:

- a) 在已知体积的溶解氧瓶中装满实验样品或经稀释的样品,轻轻敲击瓶颈使气泡完全逸出,使瓶塞下不留气泡;
- b) 加入 1 mL 硫酸锰溶液[F.2 c)], 1 mL 碱性碘化钾溶液[F.2 d)], 加试剂时应将移液管管口浸入样品下,盖紧瓶塞,把样品充分摇匀,静止数分钟使沉淀下降;
- c) 加 1 mL 硫酸[F.2 a)], 盖紧瓶塞,摇动瓶子使沉淀全部溶解;
- d) 静止 5 min 后,量取 100 mL,沿壁倒入三角烧瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液[F.2 f)]滴定至淡黄色,再加入 1 mL 淀粉溶液[F.2 g)],继续滴定至蓝色刚好褪去为止,记下用量。

F.5 结果计算

样品中溶解氧应按式(F.1)计算:

$$\rho = \frac{V_1 \times 0.01250 \times 8 \times 1000}{100} \dots\dots\dots (F.1)$$

式中:

- ρ ——溶解氧,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——样品耗用硫代硫酸钠标准溶液[F.4 f)]的体积,单位为毫升(mL);
- 100 ——测定时样品取用的体积,单位为毫升(mL)。

F.6 注意事项

- F.6.1** 如样品中含有亚硝酸盐时,可选用叠氮化钠修正法,按 F.4 步骤进行操作,仅以叠氮化钠碱性碘化钾溶液(叠氮化钠的浓度为 10 g/L)代替碱性碘化钾溶液。
- F.6.2** 当样品中含还原性物质时,可用高锰酸钾修正法。样品装满溶解氧瓶后,先往瓶中加 0.5 mL 浓硫酸和 0.5 mL 0.4%高锰酸钾溶液,盖紧瓶塞,摇匀,放置 15 min,在此时间内如粉红色褪去则随时补加高锰酸钾溶液,直至粉红色保持不褪,然后加 1 mL 1%草酸钠溶液去除多余的高锰酸钾,再加入 3 mL 碱性碘化钾,其他试剂及操作步骤应符合碘量法的规定。
- F.6.3** 含有较多铁盐的样品,在测溶解氧前,先加 40%氟化钾溶液 1 mL,使氟化钾与铁生成络合物,以消除铁的影响。

附 录 G
(规范性附录)
电极法测定溶解氧

G.1 方法和原理

G.1.1 方法:采用电极法测定城镇污水中的溶解氧。

G.1.2 原理:氧敏感膜电极由两个与支持电解质相接触的固体金属电极组成,另由一种选择性薄膜将支持电解质与试液分开,氧分子可渗透过薄膜。阴极与阳极之间的扩散电流和氧分子浓度相一致,电极直接与溶解氧测定仪相连,电极信号可通过溶解氧测定仪内部的计算机直接转换成以 mg/L 计的溶解氧浓度。

电极反应为:阴极 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

阳极 $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$

G.2 试剂和材料

本方法所使用试剂除另有注明外,均应为分析纯或以上级别的化学试剂、蒸馏水或去离子水。本方法所需试剂和材料为亚硫酸钠溶液:称取 15.0 g 亚硫酸钠溶于 250 mL 水中,用时现配。

G.3 仪器和设备

溶解氧测定仪、溶解氧电极(带有逸水漏斗)、磁性搅拌器、大气压力计、溶解氧瓶(300 mL 具塞细口瓶)。

G.4 分析步骤

G.4.1 零点校正

将溶解氧膜电极的探头浸入亚硫酸钠溶液中进行校零。

G.4.2 测定

测定步骤如下:

- a) 按说明书的校准方法进行校准。溶解氧测定仪和溶解氧膜电极的使用均按说明书进行此处氧电极采用空气校准法;
- b) 在已知体积的溶解氧瓶内装满样品(或经稀释的样品),轻轻敲击瓶颈使气泡完全溢出;
- c) 先将漏斗插入溶解氧瓶内,然后再插入电极,放在磁性搅拌器上,打开搅拌器,开始测定。当溶解氧测定仪读数稳定后记下读数,此时即得该样品的溶解氧浓度(以 mg/L 计)。

注:在每一次测定之前,都要用水充分冲洗漏斗及电极,并用滤纸吸干,以避免相互污染。

G.5 结果计算

溶解氧测定仪的读数即为样品中溶解氧浓度,以 mg/L 计。

G.6 精密度和准确度

4 家实验室分别对 50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 三种不同浓度的五日生化需氧量标准样品进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.54 \pm 8.35)\%$ 。

4 家实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(106.0 \pm 12.2)\%$ 。

G.7 注意事项

G.7.1 在用本方法进行五日生化需氧量测定时,应先放入漏斗再插入电极,取出时则按相反程序进行。同一样品可同时用于测定当天和 5 d 的溶解氧。

G.7.2 薄膜电极的膜可使氧气以外的多种气体渗透,在含有 H_2S 之类气体的水中长期使用,会降低电极灵敏度,应经常更换和校准薄膜电极。

G.7.3 校准电极:将准备好的亚硫酸钠溶液倒入溶解氧瓶内,插入干净的漏斗及电极开始测定,2.5 min 后,读数小于 0.3 mg/L,则说明电极灵敏度良好。

G.7.4 极谱式电极探头不使用时,应放在潮湿环境中,以防电解质溶液蒸发损失。

G.7.5 浊度、色度及可与碘反应的物质对此方法无干扰。

附 录 H
(规范性附录)
紫外分光光度法测定油

H.1 方法和原理

H.1.1 方法:采用紫外分光光度法测定城镇污水中的油,测定浓度范围为 0.05 mg/L~50 mg/L,适用于含矿物油的样品。

H.1.2 原理:石油及其产品在紫外光区有特征吸收,带有苯环的芳香族化合物,主要吸收波长为 250 nm~260 nm;带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215 nm~230 nm。一般原油的两个吸收波长为 225 nm 及 254 nm。石油产品中,如燃料油、润滑油等的吸收峰与原油相近。波长的选择应视实际情况而定,原油和重质油可选 254 nm,而轻质油及炼油厂的油品可选 225 nm。标准油采用受污染地点水样中的石油醚萃取物。

H.2 试剂和材料

本方法所使用试剂除另有注明外,均应为分析纯或以上级别的化学试剂、蒸馏水或去离子水。本方法所需试剂和材料为:

- a) 氯化钠。
- b) 无水硫酸钠:在 300 °C 下烘 1 h,冷却后装瓶备用。
- c) 硫酸溶液:(1+1):取 50 mL 浓硫酸[$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$],缓缓加入水中,冷却后稀释至 100 mL。
- d) 石油醚(60 °C~90 °C 馏份):石油醚应脱芳烃,先将 60 目~100 目粗孔微球硅胶和 70 目~120 目中性层析氧化铝(在 150 °C~160 °C 活化 4 h),在未完全冷却前装入内径 25 mm 高 750 mm 的玻璃柱中。下层硅胶高 600 mm,上面覆盖 50 mm 厚的氧化铝,将 60 °C~90 °C 石油醚通过此柱以脱除芳烃。收集石油醚于细口瓶中,以水为参比,在 225 nm 处测定透光率,不应小于 80%。
- e) 标准油:用经脱芳烃并重蒸馏过的 30 °C~60 °C 石油醚,从待测样品中萃取油,经无水硫酸钠脱水后过滤。将滤液置于(65±5) °C 水浴上蒸出石油醚,然后于(65±5) °C 恒温箱内赶尽残留的石油醚,即得标准油品。
- f) 标准油储备溶液:称取标准油[H.2 e)] (0.100±0.001)g 溶于石油醚[H.2 d)]中,移入 100 mL 容量瓶内,稀释至标线,贮于冰箱中。此溶液 1 mL 含 1.00 mg 油。
- g) 标准油溶液:临用前把标准油储备溶液[H.2 f)]用石油醚[H.2 d)]稀释 10 倍,此液 1 mL 含 0.10 mg 油。

H.3 仪器和设备

分光光度计(具有 215 nm~256 nm 波长)、10 mm 石英比色皿、1000 mL 分液漏斗、50 mL 容量瓶、G3 型 25 mL 玻璃砂芯漏斗。

H.4 分析步骤

H.4.1 测定

测定步骤如下：

- a) 取 50 mL 样品倒入 1000 mL 分液漏斗，加入 5 mL 硫酸溶液 [H.2 c)] (若采样时已酸化，则不需加酸)。加入氯化钠，约为样品量的 2% ($m+V$)。用 20 mL 石油醚 [H.2 d)] 清洗采样瓶后，移入分液漏斗中，充分振摇 3 min 静置使之分层，将水相移入采样瓶内；
- b) 将石油醚萃取液通过内铺约 5 mm 厚度无水硫酸钠的砂芯漏斗，滤入 50 mL 容量瓶；
- c) 将水相移入分液漏斗，用 20 mL 石油醚 [H.2 d)] 重复萃取一次，然后用 10 mL 石油醚 [H.2 d)] 洗涤分液漏斗，收集于同一容量瓶内，并用石油醚 [H.2 d)] 稀释至标线；
- d) 在选定的波长处，用 10 mm 比色皿，以石油醚 [H.2 d)] 为参比，测定吸光度。

H.4.2 工作曲线绘制

取 7 只 50 mL 容量瓶，分别加入 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、20.00 mL、25.00 mL 标准油溶液 [H.2 g)]，用石油醚 [H.2 d)] 稀释至标线。按 H.4.1 操作，并绘制工作曲线。

H.4.3 空白试验

取与样品相同体积的水，按 H.4.1 步骤进行空白试验。

H.5 结果计算

样品中油的含量应按式 (H.1) 计算：

$$\rho = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (H.1)$$

式中：

- ρ ——油的含量，单位为毫克每升 (mg/L)；
- m ——用校正吸光度在工作曲线上查出油的量，单位为毫克 (mg)；
- V ——样品体积，单位为毫升 (mL)。

H.6 精密度和准确度

3 家实验室分析含 10.0 mg/L 油的统一发放标准溶液，室内相对偏差为 1.7%；室间相对标准偏差为 3.0%；相对误差为 -0.6%。

附录 I

(规范性附录)

硫酸标准滴定液的配制和标定

I.1 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$;
- b) 无水碳酸钠;
- c) 甲基橙指示剂。

I.2 样品预处理

每升样品水中加入 2.8 mL 浓硫酸。

I.3 标定

在锥形瓶中用 50 mL 水溶解约 0.1 g(精确到 0.002 g)经 180 °C 烘干的无水碳酸钠[I.1 b)],摇匀,加入 3~4 滴甲基橙指示剂[I.1 c)]。在 25 mL 滴定管中加入待标定的硫酸溶液[I.1 a)],用该溶液滴定锥形瓶中的碳酸钠溶液,直到溶液由黄色刚转至橙红色为止,记下读数。同时用 50 mL 水按同样步骤进行空白试验。

I.4 结果计算

样品中的硫酸浓度应按式(I.1)计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{53 \times (V_1 - V_0)} \quad \dots\dots\dots(\text{I.1})$$

式中:

- c ——被标定的硫酸浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——无水碳酸钠的质量,单位为克(g);
- V_1 ——滴定无水碳酸钠的溶液时所消耗硫酸的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白时所消耗硫酸溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 53 ——1 mol 无水碳酸钠($1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$)的质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

附录 J

(规范性附录)

常压下的过硫酸钾消解法

J.1 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硫酸溶液: $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4)=30\%$,将 30 mL 浓硫酸 $[\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/mL}]$ 缓缓加入水中,稀释至 100 mL;
- b) 硫酸钾溶液: $\varphi(\text{K}_2\text{SO}_4)=5\%$:溶解 5 g 过硫酸钾于水中,并稀释至 100 mL;
- c) 硫酸溶液:1 mol/L;
- d) 氢氧化钠溶液:1 mol/L;
- e) 酚酞指示剂: $\varphi(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4)=1\%$:将 0.5 g 酚酞溶于 95%乙醇并稀释至 50 mL。

J.2 分析步骤

J.2.1 取适量混匀样品(含磷不大于 30 μg)于 150 mL 锥形瓶中,加水至 50 mL,加数粒玻璃珠,加 1 mL 硫酸溶液[J.1 a)],5 mL 过硫酸钾溶液[J.1 b)];

J.2.2 混匀样品在电炉上加热煮沸,调节温度保持微沸 30 min~40 min,至体积 10 mL 为止;

J.2.3 待样品冷却,加入 1 滴酚酞指示剂[J.1 e)],滴加氢氧化钠溶液[J.1 d)]至刚好呈微红色,再滴加硫酸溶液[J.1 c)]使红色褪去,充分摇匀。

注:溶液不澄清时,可用滤纸过滤于 50 mL 比色管中,用清水冲洗锥形瓶及滤纸,一起移入比色管,并加水至标线。

附 录 K
(资料性附录)
三苯基膦的提纯

三苯基膦的提纯步骤如下：

- a) 将 2 g 分析纯的三苯基膦溶于 5 mL 的甲醇,在 75 ℃左右剧烈搅拌,使其形成饱和溶液;
- b) 将饱和溶液过滤除去不溶的颗粒,同时为防止过滤时结晶,可用带有加热夹套的过滤漏斗;
- c) 放置冷却,使三苯基膦析出结晶,用离心法使结晶与母液分离,此过程重复 3~4 次;
- d) 在 65 ℃,氮气流保护下用五氧化二磷真空干燥,密封避光保存,可将三苯基膦纯度提高到 99.9%以上。

附录 L

(规范性附录)

酚储备液、硫代硫酸钠、甲醛的浓度标定

L.1 硫代硫酸钠浓度的标定

于 250 mL 碘量瓶中,加入约 1 g 碘化钾[31.1.3 g)],50 mL 无酚水[31.1.3 a)],加入 20.00 mL 重铬酸钾基准溶液[31.1.3 s)],5 mL 硫酸溶液[31.1.3 m)],盖好瓶盖,摇匀,于暗处静置 5min,用硫代硫酸钠滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液[31.1.3 w)],继续滴定至蓝色刚好消失,记录用量。

硫代硫酸钠溶液浓度应按式(L.1)计算:

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1} \quad \text{.....(L.1)}$$

式中:

c_1 ——硫代硫酸钠溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——重铬酸钾基准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——重铬酸钾基准溶液的取用体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——硫代硫酸钠溶液的耗用量,单位为毫升(mL)。

L.2 酚储备液的浓度标定

吸取 10 mL 酚储备溶液[31.1.3 t)]于 250 mL 碘量瓶中,加无酚水[31.1.3 a)]稀释至 100 mL,加 10 mL 溴酸钾-溴化钾溶液[31.1.3 q)],立即加入 5 mL 盐酸[31.1.3 e)],盖紧瓶塞,摇匀,于暗处放置 10 min。加入 1 g 碘化钾[31.1.3 g)],摇匀,于暗处放置 5 min。用 0.0125 mol/L 硫代硫酸钠溶液[31.1.3 r)]滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液[30.1.32 w)],继续滴定至蓝色刚好消失,记录用量。同时用无酚水[31.1.3 a)]代替酚储备液进行空白试验,记录硫代硫酸钠的用量。

酚储备溶液浓度应按式(L.2)计算:

$$\rho = \frac{(V_2 - V_1) \times 0.01250 \times 15.68}{V} \quad \text{.....(L.2)}$$

式中:

ρ ——酚储备溶液浓度,单位为克每升(g/L);

V_1 ——滴定酚储备液时硫代硫酸钠溶液的用量,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验中硫代硫酸钠溶液的用量,单位为毫升(mL);

V ——所取酚储备液的体积,单位为毫升(mL);

0.01250 ——标准硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

15.68 ——苯酚($1/6C_6H_5OH$)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

L.3 甲醛储备溶液标定

吸取甲醛储备溶液 20 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加入 0.05000 mol/L 碘标准溶液 50 mL,4% 氢氧化钠溶液 15 mL,加塞,混匀放置 15 min。加 3% 硫酸 20 mL,混匀,在放置 15 min。以硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时,加淀粉溶液 1 mL,继续滴定至蓝色刚好褪去。同时用水代替甲醛溶液,以相同

步骤做空白试验,应按式(L.3)计算甲醛的浓度:

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) M \times 15 \times 1000}{20} \quad \dots\dots\dots (L.3)$$

式中:

ρ ——甲醛浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——空白消耗硫代硫酸钠溶液,单位为毫升(mL);

V_2 ——标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液,单位为毫升(mL);

M ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

15 ——甲醛($1/2\text{HCHO}$)摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

碘标准溶液: $c(1/2 I_2) = 0.05000 \text{ mol/L}$,称取 6.5 g 碘片及 20 g 碘化钾于烧杯中,加入少量纯水,不断搅拌至溶解,再加纯水至 1000 mL。用玻璃砂芯漏斗过滤,储于棕色瓶中,用下述方法进行标定:准确吸取 25.00 mL 待标定碘标准溶液于碘量瓶中,加 150 mL 纯水,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,近终点时加入 3 mL 淀粉指示剂继续滴定至溶液蓝色消失。同时用 150 mL 纯水做空白试验。应按式(L.4)计算碘标准溶液的浓度:

$$c_{(1/2 I_2)} = \frac{(V_1 - V_0) \times c_1}{25.00} \quad \dots\dots\dots (L.4)$$

式中:

$c_{(1/2 I_2)}$ ——碘标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——空白滴定硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定碘标准溶液硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

附 录 M

(规范性附录)

纳氏分光光度法空白值的估算和控制

为保证测定浓度接近检出限时的结果,应控制空白值。具体方法如下:

- a) 每天测定两个空白试验平行样,共测 5 d,用测得的 10 个空白试验值,计算出标准偏差,并按式(M.1)计算置信区间:

$$c_1 = x \pm s \cdot t/n^{1/2} \quad \dots\dots\dots (M.1)$$

式中:

- c_1 ——置信区间;
- x ——空白值的平均值;
- s ——标准偏差;
- n ——测定次数;
- t ——根据置信水平与自由度 f 由 t 分布的双侧分位数 t_α 表,可查化学工业出版社出版的《环境水质监测质量保证手册》;

- b) 在测定样品时,同时做空白试验,结果应在置信区间内。当结果明显大于 $(x + s \cdot t/n^{1/2})$ 时,应检查所用试剂、试验用水、器量及容器的沾污情况,淘汰含氨量太高的试剂;当空白值超出上限(或显著低于 $x - s \cdot t/n^{1/2}$)时,应重新确定置信区间并推算出检出限。

附 录 N
(资料性附录)
二硫化碳的提取

二硫化碳的提取步骤如下:

- a) 在 500 mL 分液漏斗中加入 200 mL 二硫化碳和 50 mL 浓硫酸,然后用分液漏斗将 50 mL 浓硝酸分三次逐滴加入。每次滴加后摇动 500 mL 分液漏斗 5 min(注意放气),静置 5 min,交替进行,直至硝酸加完;
- b) 待静置分层后弃去酸层。用 10% 碱液中和残留在有机相中的酸,水洗至中性,弃去水相,有机相在水浴中重蒸,收集 46 °C~47 °C 馏分,经色谱检验在苯系物出峰处无杂峰,即可使用。

附录 O

(规范性附录)

金属总量微波消解前处理法

O.1 方法说明

城市污水中的银(Ag)、铝(Al)、砷(As)、铍(Be)、钙(Ca)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、汞(Hg)、钾(K)、锰(Mn)、钠(Na)、硒(Se)、锑(Sb)、锌(Zn)、铅(Pb)、镉(Cd)、铊(Tl)、镍(Ni)、镁(Mg)及其他金属元素可通过微波消解前处理法进行预处理。

O.2 原理

微波加热是一种内加热,是通过偶极子旋转和离子传导两种方式,内、外同时加热。微波产生的交变磁场使介质分子极化,极性分子随高频磁场交替排列,导致分子高速振荡,这种振荡受到分子热运动和相邻分子间相互作用的干扰和阻碍,使分子获得高能量。因这两种作用,样品表面层不断搅动破裂,不断产生新表面与酸反应,促使样品迅速溶解。

O.3 试剂和材料

除非另有说明,分析时均应使用符合国家现行标准的分析纯试剂、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。本方法所需试剂和材料如下:

- a) 硝酸: $\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$,优级纯;
- b) 过氧化氢: $w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$,优级纯;
- c) 实验用水:去离子水,电阻率大于 $18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$;
- d) 硝酸溶液(1+1):将硝酸[O.3 a)]与等体积的水混合配制;
- e) 硝酸溶液(1+9):将 10 mL 硝酸[O.3 a)]慢慢加入 90 mL 水中。

O.4 仪器和设备

本方法所需仪器和设备如下:

- a) 微波消解仪,能快速加热,功率宜为 $600\text{ W}\sim 1500\text{ W}$,感应温度达到 $\pm 2.5\text{ }^\circ\text{C}$,配备有惰性塑胶材料制成的微波消解罐;
- b) 离心分离机,转速大于 2000 r/min ;
- c) 过滤装置: $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜。使用前应先用硝酸溶液[O.3 e)]冲洗,然后用实验用水[O.3 c)]冲洗至中性待用。

O.5 预处理步骤

取摇匀的适量实验室样品($10\text{ mL}\sim 20\text{ mL}$,根据样品情况而定)于洁净干燥的消解罐中,依次加入 1 mL 硝酸[O.3 a)]和 0.5 mL 过氧化氢[O.3 b)]消解液。放置 0.5 h 后盖上消解罐盖子,置于外管中,主控罐应放置在有样品的消解罐中,样品应是这批样品里最有代表性的或是取样量最大的样品。依次

放入微波消解系统转盘上,设置消解程序后进行样品消解。

本方法微波消解仪宜采用升温程序:升温时间 10 min,消解温度 180 ℃,保持时间 15 min。程序运行完毕后取出消解罐置于通风橱内冷却,待罐内温度与室温平衡后,放气,开盖,移出罐内消解液,用实验用水荡洗消解罐 2~3 次,收集所有溶液,用 0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤或在 2000 r/min~3 000 r/min 的转速离心分离 10 min,然后将所有滤液或上清液全部转移到 25 mL 容量瓶中,加实验用水[O.3 c)]至标线,待测。

注 1: 可根据微波消解罐的体积等比例减少取样量和加入的酸量。

注 2: 对于有机物含量高的样品,酌情加入适量硝酸和过氧化氢。

注 3: 不同型号微波消解仪的最佳消解条件不同,可根据仪器使用说明书自行选择。

O.6 空白试验

取与样品相同体积的空白样品(同时同地采样时所带的现场空白样品),按 O.5 进行操作。

O.7 精密度和准确度

5 家实验室分别对加入三个不同浓度标准溶液的城市污水样品进行加标回收率的测定。测得的加标回收率范围:银(Ag)89.8%~120%、铝(Al)88.2%~115%、铍(Be)85.1%~102%、钙(Ca)93.2%~113%、铬(Cr)75.3%~102%、铜(Cu)83.3%~105%、铁(Fe)71.8%~117%、钾(K)82.3%~113%、锰(Mn)79.4%~105%、钠(Na)86.4%~128%、锌(Zn)77.9%~115%、铅(Pb)88.9%~106%、镉(Cd)93.8%~100%、铊(Tl)95.3%~104%、镍(Ni)91.6%~106%、镁(Mg)92.5%~121%、砷(As)90.0%~111%、硒(Se)91.2%~110%、锑(Sb)87.4%~120%、汞(Hg)80.0%~120%。

O.8 质量保证和控制

O.8.1 每一批样品应同时制备空白液同时消解。

O.8.2 每一批样品应抽取 10%~20% 的样品进行平行消解,平行样的测定结果,其相对偏差不应大于 20%。

O.8.3 每一批样品分析应按 10% 的比例做质控样。当质控样品测定值超出允许范围时,应用标准溶液对仪器重新调整,然后在继续测定。

O.9 注意事项

O.9.1 实验所用的玻璃器皿应先用洗涤剂洗净,再用硝酸溶液[O.3 d)]浸泡 24 h,使用前再依次用自来水、实验用水洗净。不应使用铬酸洗液洗涤采样瓶及玻璃器皿。

O.9.2 微波酸消解的操作应该在通风橱内进行,应按佩带防护手套防护器具,不应接触皮肤和衣服。

O.9.3 若在样品的前处理过程中,由于样品消解过程产生压力太大而造成仪器泄压破坏其封闭系统时,则此批次样品数据不予采用。

O.9.4 当空白实验测定结果高于方法检出限时,应对试剂进行筛选。