ICS 67.160.20
X 51

中华人民共和国国家标准

GB/T 8538—2008
代替 GB/T 8538—1995

饮用天然矿泉水检验方法

Methods for examination of drinking natural mineral water

2008-12-29 发布　　2009-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　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　方法 …… 2
4.1　总则 …… 2
4.2　采集和保存 …… 4
4.3　色度 …… 7
4.4　臭和味 …… 8
4.5　可见物 …… 9
4.6　浑浊度 …… 9
4.7　pH …… 9
4.8　溶解性总固体 …… 11
4.8.1　105 ℃干燥-重量法 …… 11
4.8.2　180 ℃干燥-重量法 …… 11
4.9　总硬度 …… 12
4.10　总碱度 …… 14
4.11　总酸度 …… 15
4.12　钾和钠 …… 16
4.12.1　火焰发射光度法 …… 16
4.12.2　火焰原子吸收分光光度法 …… 17
4.12.3　离子色谱法 …… 18
4.13　钙 …… 19
4.13.1　乙二胺四乙酸二钠滴定法 …… 19
4.13.2　火焰原子吸收分光光度法 …… 20
4.14　镁 …… 21
4.14.1　乙二胺四乙酸二钠滴定法 …… 21
4.14.2　火焰原子吸收分光光度法 …… 22
4.15　铁 …… 24
4.15.1　火焰原子吸收分光光度法 …… 24
4.15.2　二氮杂菲分光光度法 …… 24
4.16　锰 …… 25
4.16.1　火焰原子吸收分光光度法 …… 25
4.16.2　过硫酸铵分光光度法 …… 25
4.16.3　甲醛肟分光光度法 …… 26
4.17　铜 …… 28
4.17.1　火焰原子吸收分光光度法 …… 28
4.17.1.1　直接法 …… 28

4.17.1.2 萃取法 …… 29
4.17.1.3 共沉淀法 …… 30
4.17.1.4 巯基棉富集法 …… 32
4.17.2 无火焰原子吸收分光光度法 …… 33
4.17.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 …… 34
4.18 锌 …… 35
4.18.1 火焰原子吸收分光光度法 …… 35
4.18.2 锌试剂-环己酮分光光度法 …… 35
4.18.3 催化示波极谱法 …… 37
4.19 总铬 …… 38
4.20 铅 …… 39
4.20.1 火焰原子吸收分光光度法 …… 39
4.20.2 无火焰原子吸收分光光度法 …… 39
4.20.3 催化示波极谱法 …… 40
4.21 镉 …… 41
4.21.1 火焰原子吸收分光光度法 …… 41
4.21.2 无火焰原子吸收分光光度法 …… 42
4.21.3 催化示波极谱法 …… 43
4.22 汞 …… 43
4.22.1 冷原子吸收法 …… 43
4.22.2 原子荧光法 …… 45
4.23 银 …… 46
4.23.1 无火焰原子吸收分光光度法 …… 46
4.23.2 巯基棉富集-高碘酸钾分光光度法 …… 47
4.24 锶 …… 49
4.24.1 EDTA-火焰原子吸收分光光度法 …… 49
4.24.2 高浓度镧-火焰原子吸收分光光度法 …… 50
4.24.3 火焰发射光谱法 …… 51
4.25 锂 …… 52
4.25.1 火焰发射光谱法 …… 52
4.25.2 火焰原子吸收分光光度法 …… 53
4.25.3 离子色谱法 …… 54
4.26 钡 …… 54
4.27 钒 …… 55
4.27.1 无火焰原子吸收分光光度法 …… 55
4.27.2 催化极谱法 …… 56
4.27.3 没食子酸催化分光光度法 …… 57
4.28 锑 …… 58
4.28.1 氢化物原子荧光法 …… 58
4.28.2 氢化物发生原子吸收分光光度法 …… 60
4.29 钴 …… 61
4.29.1 亚硝基-R 分光光度法 …… 61
4.29.2 火焰原子吸收分光光度法 …… 62

4.29.3 无火焰原子吸收分光光度法 …… 63
4.30 镍 …… 65
4.30.1 火焰原子吸收分光光度法 …… 65
4.30.2 无火焰原子吸收分光光度法 …… 66
4.31 铝 …… 67
4.31.1 铬天青S分光光度法 …… 67
4.31.2 铝试剂分光光度法 …… 68
4.31.3 无火焰原子吸收分光光度法 …… 70
4.32 硒 …… 71
4.32.1 二氨基萘荧光法 …… 71
4.32.2 氢化物发生原子吸收分光光度法 …… 73
4.32.3 氢化物原子荧光法 …… 74
4.33 砷 …… 76
4.33.1 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法 …… 76
4.33.2 锌-硫酸系统新银盐分光光度法 …… 77
4.33.3 催化示波极谱法 …… 79
4.33.4 氢化物发生原子荧光法 …… 80
4.34 硼酸盐 …… 81
4.34.1 甲亚胺-H分光光度法 …… 81
4.34.2 萃取-姜黄素分光光度法 …… 82
4.34.3 姜黄素分光光度法 …… 83
4.35 偏硅酸 …… 84
4.35.1 硅钼黄分光光度法 …… 84
4.35.2 硅钼蓝分光光度法 …… 85
4.36 氟化物 …… 86
4.36.1 离子选择电极法 …… 86
4.36.2 氟试剂双波长分光光度法 …… 88
4.36.3 氟试剂分光光度法 …… 90
4.36.4 离子色谱法 …… 91
4.37 氯化物 …… 93
4.37.1 硝酸银容量法 …… 93
4.37.2 离子色谱法 …… 95
4.38 碘化物 …… 95
4.38.1 催化还原分光光度法 …… 95
4.38.2 气相色谱法 …… 97
4.38.3 离子色谱法 …… 99
4.38.4 高浓度碘化物比色法 …… 100
4.39 二氧化碳 …… 101
4.40 硝酸盐 …… 102
4.40.1 麝香草酚分光光度法 …… 102
4.40.2 离子色谱法 …… 103
4.40.3 紫外分光光度法 …… 103
4.41 亚硝酸盐 …… 104

4.42 碳酸盐和碳酸氢盐…… 105
4.43 硫酸盐…… 107
4.43.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法…… 107
4.43.2 铬酸钡比色法…… 109
4.43.3 硫酸钡比浊法…… 110
4.43.4 离子色谱法…… 111
4.44 耗氧量…… 111
4.44.1 酸性高锰酸钾滴定法…… 111
4.44.2 碱性高锰酸钾滴定法…… 112
4.45 氰化物…… 113
4.45.1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法 …… 113
4.45.2 异烟酸-巴比妥酸分光光度法 …… 115
4.45.3 流动注射在线蒸馏法…… 116
4.46 挥发性酚类化合物…… 117
4.46.1 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法 …… 117
4.46.2 流动注射在线蒸馏法…… 119
4.47 阴离子合成洗涤剂…… 121
4.47.1 亚甲蓝分光光度法…… 121
4.47.2 二氮杂菲萃取分光光度法…… 122
4.48 矿物油…… 123
4.48.1 红外分光光度法…… 123
4.48.2 非分散红外光度法…… 126
4.48.3 称量法…… 128
4.48.4 紫外分光光度法…… 129
4.49 溴酸盐…… 130
4.49.1 离子色谱法(氢氧根系统淋洗液)…… 130
4.49.2 离子色谱法(碳酸盐系统淋洗液)…… 132
4.50 总β放射性…… 135
4.50.1 薄样法…… 135
4.50.2 活性炭吸附法…… 136
4.51 ^{226}镭放射性…… 137
4.52 大肠菌群…… 141
4.52.1 多管发酵法…… 141
4.52.2 滤膜法…… 146
4.53 粪链球菌…… 148
4.54 铜绿假单胞菌…… 151
4.55 产气荚膜梭菌…… 155
附录A(资料性附录) 饮用天然矿泉水中多种元素的检验方法——电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法 …… 160
附录B(资料性附录) 饮用天然矿泉水中硫化物、磷酸盐、氚、菌落总数的检验方法 …… 168

前　言

本标准代替 GB/T 8538—1995《饮用天然矿泉水检验方法》。

本标准与 GB/T 8538—1995 相比主要变化如下：

——增加锑、矿物油、阴离子洗涤剂、溴酸盐、粪链球菌、铜绿假单胞菌、产气荚膜梭菌等 7 项指标的检验方法；

——对铅、镉等 17 项指标的检验方法进行修订或增加新的检验方法；

——删去正文中钼、溴化物、氨氮、菌落总数的检验方法；

——将饮用天然矿泉水中多种元素的检验方法：电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法列入附录 A，供参考使用；

——将硫化物、磷酸盐、氟、菌落总数的检验方法列入附录 B，供参考使用。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国饮料标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、中国地质科学院水文地质环境地质研究所、中国食品发酵工业研究院。

本标准参加起草单位：中国疾病预防控制中心营养与食品安全所、唐山市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、广东省微生物研究所、北京市东城区疾病预防控制中心、北京市怀柔区疾病预防控制中心、北京市自来水集团公司水质检测中心、国家城市供水水质监测网石家庄检测站、中国水利水电科学研究院、北京吉天仪器有限公司。

本标准主要起草人：张岚、陈亚妍、康永璞、胡正芝、田来生、邢大荣、刘丽萍。

本标准参加起草人：齐继祥、艾有年、王绣燕、刘秀梅、吴清平、李勇、陈斌生、田佩瑶、应波、闫惠珍、雷觐韵、王红伟、周淑玉、黄嘉麟、杨秉南、李崇福、朱民、张妮娜、刘晓如、李冬梅、姬莉莉、柴文、杨占鸿、黄荣。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 8538.1～8538.63—1987、GB/T 8538—1995。

饮用天然矿泉水检验方法

1 范围

本标准规定了饮用天然矿泉水的测定方法。

本标准适用于饮用天然矿泉水水源水及其直接提供给消费者的所有预包装产品的测定。

2 规范性引用文件

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008，ISO 3696:1987，MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

恒重 constant weight

除溶解性总固体外，连续两次干燥后的质量差在 0.2 mg 以下。

3.2

量取 measure

用量筒取水样或试液。

3.3

吸取 pipet

用无分度移液管或分度移液管(又称吸管、吸量管)取水样或试液。

取水样体积小于 100 mL 时用无分度移液管吸取，大于 100 mL 时用量筒量取。

3.4

定容 constant volume

在容量瓶中用纯水或其他溶剂稀释至刻度。

3.5

最低检测质量 minimum detectable mass

方法能够准确测定的最低质量，相当于校准曲线直线部分最低点的质量，或减去空白后吸光度为 0.02 时所相当的质量(色谱分析等另行规定)。

3.6

最低检测质量浓度 minimum detectable mass concentration

最低检测质量所对应的浓度。

某物质未检出时，检验报告应写成“小于最低检测质量浓度”。在统计时，以“1/2×最低检测质量浓度”参加计算。

3.7

参比溶液 reference solution

本标准方法所列项目，除另有规定外，均以溶剂空白(纯水或有机溶剂)作参比。

4 方法

4.1 总则

4.1.1 试剂及浓度表示

4.1.1.1 试剂规格：本标准所用试剂，凡未指明规格者，均为分析纯(AR)。当需要其他规格时应另作说明，但指示剂和生物染料不分规格。

4.1.1.2 试剂溶液未指明用何种溶剂配制时，均指用纯水配制。

4.1.1.3 本标准中所用盐酸、硫酸、氨水等均为浓试剂，以 HCl(ρ_{20}=1.19 g/mL)、H_2SO_4(ρ_{20}=1.84 g/mL)等密度表示。配制后试剂的浓度以 mol/L 表示。

4.1.1.4 所用试剂的配制方法均在各项目中阐明，表 1 为几种常用酸、碱的浓度和配制稀溶液的配方。

表 1 几种常用酸、碱的浓度及稀释配方

酸、碱名称	盐 酸	硫 酸	硝 酸	冰乙酸	氨 水
密度 ρ_{20}/(g/mL)	1.19	1.84	1.42	1.05	0.88
物质的质量分数/%	36.8～38	95～98	65～68	99	25～28
物质的浓度/(mol/L)	12	18	16	17	15
配制每升下列溶液[a] 所需浓酸或浓碱的毫升数					
6 mol/L 溶液	500	334	375	353	400
1 mol/L 溶液	83	56	63	59	67
[a] 各种溶液的基本单元分别为 $c(HCl)$，$c(H_2SO_4)$，$c(HNO_3)$，$c(CH_3COOH)$，$c(NH_3 \cdot H_2O)$。					

4.1.1.5 物质 B 的浓度，又称物质 B 的物质的量浓度，是物质 B 的物质的量除以混合物的体积。

$$c_B = \frac{n_B}{V} \qquad \cdots\cdots(1)$$

常用单位：mol/L。

4.1.1.6 物质 B 的质量浓度，是物质 B 的质量除以混合物的体积。

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \qquad \cdots\cdots(2)$$

常用单位：g/L，mg/L，μg/mL。

4.1.1.7 物质 B 的质量分数，是物质 B 的质量与混合物的质量之比。

$$w_B = \frac{m_B}{m} \qquad \cdots\cdots(3)$$

无量纲量，可用%表示浓度值。

4.1.1.8 物质 B 的体积分数，是物质 B 的体积除以混合物的体积。

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \qquad \cdots\cdots(4)$$

无量纲量，常以%表示浓度值。

4.1.1.9 体积比浓度是两种液体分别以 V_1 与 V_2 体积相混。凡未注明溶剂名称时，均指纯水。两种以上特定液体与水相混合时，应注明水。例如：HCl(1+2)，$H_2SO_4+H_3PO_4+H_2O$=(1.5+1.5+7)。

4.1.1.10 气相色谱法的固定液使用的质量比是指“固定液与载体之间的质量比”。

4.1.1.11 应注意试剂的保存方法及有效时间。

4.1.2 纯水

纯水系指下述的蒸馏水或去离子水等。有特殊要求的纯水，则另作具体说明。一般实验室用水应符合 GB/T 6682 的要求。

4.1.2.1 蒸馏水：将洁净水用蒸馏器蒸馏制备。

4.1.2.2 重蒸馏水：用全玻璃蒸馏器将蒸馏水重蒸馏制备（蒸馏时应避免污染）。

4.1.2.3 去离子水：将洁净水通过阴、阳离子树脂交换床制备。

4.1.2.4 蒸馏去离子水：将蒸馏水通过阴、阳离子树脂交换床制备。

4.1.2.5 去离子蒸馏水：将去离子水用全玻璃蒸馏器蒸馏制备。

4.1.3 玻璃仪器

4.1.3.1 试剂瓶及采样容器，最好使用硬质玻璃瓶。当试剂或水样对玻璃具有侵蚀性，或玻璃对试剂与水样有影响时，则改用聚乙烯瓶。

4.1.3.2 玻璃仪器的检定与校正：容量瓶、滴定管、无分度移液管、分度移液管等按国家有关规定及规程进行检定与校正。配制标准系列时，应使用成套的比色管，各管内径与分度高低应该一致，必要时应校正体积。

4.1.3.3 玻璃仪器的洗涤

玻璃器皿应经彻底洗净后方能使用。一般方法是先用自来水冲洗，再用洗涤液等洗涤，然后用自来水冲洗干净，最后用纯水冲洗3次。洗净后的器皿内壁，能均匀地被水润湿，如果发现有小水珠或不沾水的地方，说明容器壁上有油垢，应重新洗涤。常用洗涤液配制和使用方法如下：

4.1.3.3.1 铬酸洗涤液（重铬酸钾的浓硫酸溶液）：称取100 g工业用重铬酸钾于烧杯中，加入约100 mL水，缓缓加入工业用浓硫酸，边加边用玻璃棒搅动（注意：防止硫酸溅出），开始加入硫酸时有红色沉淀析出，继续加硫酸至沉淀刚好完全溶解为止。

这种洗涤液是一种很强的氧化剂，但作用比较慢，因此应使洗涤的器皿与洗涤液充分接触，浸泡数分钟至数小时。用铬酸洗涤液洗过的器皿，要用自来水充分清洗，一般要冲洗7次～10次，最后用纯水淋洗3次，用铬酸洗涤液洗过的器皿要特别注意吸附在器皿壁上的杂质的干扰。

铬酸洗涤液应储存于磨口瓶塞的玻璃瓶内，以避免吸收水分，用后仍倒回瓶中。多次使用后洗涤液变为绿褐色，就不能再用。

4.1.3.3.2 肥皂液、碱液及合成洗涤剂：用以洗涤油脂和有机物。

4.1.3.3.3 氢氧化钾酒精溶液（100 g/L）：称取100 g氢氧化钾，加50 mL水溶解，加工业酒精至1 000 mL。它适用于洗涤油垢、树脂等。

4.1.3.3.4 酸性草酸或酸性羟胺洗涤液：适用于洗涤氧化性物质。如洗涤沾污氧化锰的容器，羟胺作用较快。其配方是：称取10 g草酸或1 g盐酸羟胺，溶于100 mL盐酸溶液（1+4）中。

4.1.3.3.5 硝酸溶液：测定金属离子时需用不同浓度的硝酸溶液[常用（1+9）]浸泡、洗涤玻璃仪器。

4.1.3.4 玻璃仪器应防止污染

洗涤玻璃仪器时应防止受到新的污染，如测铁所用的玻璃仪器不能用铁丝柄毛刷，可用塑料棒拴以泡沫塑料刷洗；测锌、铁用的玻璃仪器用酸洗后不能再用自来水冲洗，应直接用纯水淋洗；测氨和碘化物用的仪器洗净后应浸泡在纯水中。

4.1.4 在进行水中微量物质分析时还要注意实验室的环境条件。空气中有害气体和灰尘往往会严重干扰测定，必要时应采取净化措施。

4.1.5 检测仪器、设备的计量检定与维护

各项测定项目中使用的天平、分析仪器以及与检测数据直接有关的设备，应进行定期检定和经常维护，并应有详细记录，以保证仪器和设备在分析工作中正常运行。

4.1.6 本标准中各比色方法配制系列标准溶液，以及样品分析的比色溶液均用比色管替代容量瓶使用，目前在国内已成习惯。比色管只能专用于目视比色或对结果精确度能容许的情况下作为容量瓶的替代品使用。比色管本身不是容量器皿，比色管与容量瓶不能等同或等效使用，应根据数据的质量要

求，准确地、合理地使用这种器皿。在配制标准贮备溶液和标准使用溶液时，应采用容量瓶，不能以比色管代替容量瓶使用。

4.1.7 计算结果除色度、浑浊度以两位有效数字表示之外，其他指标均以三位有效数字表示。

4.1.8 检验方法的选择

同一个项目如果有两个或两个以上的检验方法时，可根据设备及技术条件选择使用，但第一法为仲裁法。

4.1.9 根据近年来国际标准化组织(ISO)的有关文件，对精密度和准确度有明确的说明，精密度和准确度是定性概念，不宜用于定量表示。需要用数量表示的均用“不确定度”。目前，国内正在推广采用不确定度的过渡阶段。本标准为与以前资料相衔接，仍沿用精密度和准确度，具体的参数采用相对标准偏差和回收率等。

4.2 采集和保存

4.2.1 范围

本法适用于各类饮用天然矿泉水水源——抽水井、自流井、泉等水样的采集和保存。

4.2.2 采样容器与洗涤

4.2.2.1 采样容器

磨口硬质玻璃瓶和高压无色聚乙烯塑料瓶。

4.2.2.2 容器的洗涤

4.2.2.2.1 新启用的硬质玻璃瓶和聚乙烯塑料瓶，应先用硝酸溶液(1+1)浸泡一昼夜，再分别选用不同的洗涤方法进行清洗。

4.2.2.2.2 硬质玻璃瓶先用盐酸溶液(1+1)洗涤，再用自来水冲洗。

4.2.2.2.3 聚乙烯塑料瓶可根据情况，选用盐酸或硝酸溶液(1+1)洗涤，也可用氢氧化钠溶液(10 g/L)洗涤，再用自来水冲洗。

4.2.2.2.4 用于盛装微生物检验样品的样瓶，最好采用 500 mL 具塞广口瓶。样瓶洗净后将瓶的头部及颈部用铝箔或牛皮纸等防潮纸包扎好，置于干燥箱内经 160 ℃干热灭菌 2 h 或 121 ℃高压蒸汽灭菌 15 min。

4.2.3 各类水源的采样方法和要求

4.2.3.1 采样方法和要求

采样前要用所取水样冲洗采样瓶及瓶塞至少三次(用于微生物检验的水样瓶除外)，取样时应缓缓使水流入采样瓶中。采样时瓶口要留有 1%～2%的空间。采好后立即盖好瓶塞，用纱布缠紧瓶口，最后用石蜡将口严密封固。

4.2.3.1.1 天然泉点的采样应避免在静滞的水池中采集，而应选择在尽量靠近主泉口集中冒泡处或泉的主流处，在流动但又不湍急的水中采样。

4.2.3.1.2 喷泉或自流井的采样，可在涌水处使用清洁导管将主流导出一部分收集。

4.2.3.1.3 钻孔的采样，应注意经一定时间抽水，大约抽出相当于井筒贮水体积 2 倍～3 倍的水量之后再予收集。

4.2.3.1.4 取平行水样时，应在相同条件下同时采集，容器材料也应相同。

4.2.3.2 采样时需在野外现场测定水温、pH，观察和描述水的外观物理性质(色、臭、味、肉眼可见物等)，对于碳酸矿泉水，应现场测定游离二氧化碳、重碳酸根以及钙和镁的含量。

4.2.4 水样标签和水质检测送样单推荐格式

采样后应将填好的水样标签(见表 2)贴在水样瓶上，送样时还应逐项填写送样单(见表 3)，特殊要求应在备注栏内注明。

表 2　水样标签

孔(泉)号		样品编号	
采样地点			
采样深度	米至　米	水源类型	
水温		气温	
采样日期		采样人	
化学处理方法			
分析项目			
现场测定结果			
pH			
游离二氧化碳/(mg/L)			
碳酸氢盐碱度/($CaCO_3$)/(mg/L)			
碳酸盐碱度/($CaCO_3$)/(mg/L)			
钙/(mg/L)			
备注			

表 3　水质检测送样单

委托单位：　　取样日期：

送样日期：

编　号	取样地点	水　源　描　述			物　理　性　质				分析项目	化学处理方法	备　注
		类　型	层位岩性	采样深度	色	臭	味	浑浊度			

收样日期：　　送样人：　　收样人：

4.2.5　各类分析水样的采集和保存方法

各类分析水样的采集和保存，应符合下述有关规定。对需要加入保护剂的水样，采样时应严格注意试剂的纯度、浓度、加入量、加入的顺序和加入方法等具体规定。样品保存的一般技术要求见表 4。采样前应把所需的一切用品准备妥当。

表 4 样品保存的一般技术要求

测定项目	容器材料[a]	体积/mL	处理技术	保存时间	备注
色	G、P	100	2 ℃～5 ℃冷藏	24 h	最好现场测定
臭、味	G	100	—	6 h	最好现场测定
浑浊度	G、P	100	—	—	现场测定
总硬度	G、P	200	冷藏	1 d～3 d	—
			酸化至 pH<2	30 d	
总碱度、总酸度、HCO_3^-、CO_3^{2-}	G、P	200	冷藏	24 h	最好现场测定
As	G、P	100	用硫酸酸化至 pH<2	7 d	—
Al、Na、Ca、Mg、总 Fe、Mn、Cu、Zn、总 Cr、Pb、Cd、Mo、Co、Ni、Be、Ag、Ba、K、V	P	200	用硝酸酸化至 pH<2	6 个月	特别要注意样品不要被污染及加入硝酸的纯度
Cr	G、P	100	冷藏	尽快测定	—
Fe^{3+}、Fe^{2+}	G、P	250	加硫酸、硫酸铵，排除大气中氧	7 d	最好尽快测定
Se	G	100	用氢氧化钠碱化至 pH>11	6 个月	—
Hg	G	100	加硝酸酸化至 pH<2，并加入重铬酸钾，使其浓度为0.5 g/L	数月	—
氟化物、氯化物	P	500	冷藏	6 个月	—
碘化物	G、P	100	冷藏、避免阳光直射	尽快测定	—
硼酸盐	P	100	冷藏	12 个月	—
氨、硝酸盐	G、P	400	用硫酸酸化至 pH<2，2 ℃～5 ℃冷藏	24 h	—
亚硝酸盐	G、P	100	2 ℃～5 ℃冷藏	尽快测定	—
硫酸盐	G、P	100	2 ℃～5 ℃冷藏	28 d	—
硫化物	G、P	500	加乙酸锌处理，加氢氧化钠碱化	7 d	—
磷酸盐	G、P	100	用硫酸酸化至 pH<2	30 d	—
硅酸盐	P	100	大于 100 mg/L 时用硫酸酸化至 pH<2	20 d	—
CO_2、pH	G、P	100	—	现场测定	—
耗氧量	G、P	100	用硫酸酸化至 pH<2，冷藏	7 d	—
氰化物	G、P	100	加氢氧化钠碱化至 pH>12	24 h	—
酚类	G	1 000	加氢氧化钠碱化至 pH>12	24 h	—
阴离子合成洗涤剂	G	100	加三氯甲烷，2 ℃～5 ℃冷藏	7 d	—

表 4（续）

测定项目	容器材料[a]	体积/mL	处理技术	保存时间	备　注
总 α、总 β	G	3 000	—	—	—
^{226}镭	G、P	2 000	用盐酸酸化至 pH<3	7 d	—
菌落总数、大肠菌群	G	500	冷藏	6 h	—
注：水样保存技术只是一般性的指导，它应和所使用的分析方法联系起来，二者应该兼顾。					
[a] G——硼硅玻璃；P——聚乙烯塑料。					

4.2.5.1　**原水样**

即水样不加任何保护试剂，供测定 pH、游离二氧化碳、重碳酸根、碳酸根、硝酸根、亚硝酸根、氯酸根、硫酸根、氟离子、溴离子、碘离子、硼酸盐、铬、偏硅酸、溶解性总固体等项目。用硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶取 2 500 mL 水样（测定硼和偏硅酸的水样应用聚乙烯塑料瓶），并尽快送检。

4.2.5.2　**酸化水样**

取容积为 1 000 mL 的干净硬质玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶，用待测水样冲洗后，加入 5 mL 硝酸溶液（1+1），转动容器使酸浸润内壁，装入 1 000 mL 待测水样（若水样浑浊，应进行过滤），摇匀（水样 pH 应小于 2），密封（瓶盖不能用胶塞，也不能用胶布缠封，以防锌等污染），供测定铜、铅、锌、镉、锰、总铁、镍、钴、铬、锂、铍、锶、钡、银、钒、钙、镁、钾、钠等项目。用容积为硬制玻璃瓶或塑料瓶取水样 100 mL～200 mL，加硫酸溶液（1+1）酸化，使 pH<2，供测定砷。

4.2.5.3　**碱化水样**

取水样 2 000 mL 于容积为 2 000 mL 的硬质玻璃瓶中，加入 5 mL 氢氧化钠溶液（400 g/L）（或 1 g 固体氢氧化钠），摇匀，使水样 pH≥12，密封，低温保存，供测定挥发性酚类和氰化物。

4.2.5.4　**测定亚铁、三价铁的水样**

取水样 250 mL 于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中，加 2.5 mL 硫酸溶液（1+1）和 0.5 g 硫酸铵，摇匀、密封。

4.2.5.5　**测定硫化物的水样**

在 500 mL 硬质玻璃瓶中，加入 10 mL 乙酸锌溶液（200 g/L）和 1 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=1 mol/L]，然后注入水样（近满，留少许空隙），盖好瓶塞反复振摇，密封。在水样标签上要注明所加试剂的准确体积。样品保存的一般技术要求见表 4。

4.3　**色度**

4.3.1　**范围**

水样不经稀释，本法最低检测色度为 5 度，测定范围为 5 度～50 度。

测定前应将水样中的悬浮物除去。

4.3.2　**原理**

用氯铂酸钾和氯化钴配制成与天然水黄色色调相同的标准色列，用于水样目视比色测定。规定 1 mg/L Pt[以$(PtCl_6)^{2-}$形式存在]所具有的颜色作为 1 个色度单位，称为 1 度。即便轻微的浑浊度也干扰测定，故浑浊水样测定时需先离心使之清澈。

4.3.3　**试剂**

铂-钴标准溶液：称取 1.246 g 氯铂酸钾（K_2PtCl_6）和 1.000 g 干燥的氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$），溶于 100 mL 纯水中，加入 100 mL 盐酸（ρ_{20}=1.19 g/mL），用纯水定容至 1 000 mL。此标准溶液的色度为 500 度。

4.3.4 **仪器**

4.3.4.1 成套高型无色具塞比色管:50 mL。

4.3.4.2 离心机。

4.3.5 **分析步骤**

4.3.5.1 吸取 50 mL 透明的水样于比色管中。如水样色度过高,可少取水样,加纯水稀释后比色,将结果乘以稀释倍数。

4.3.5.2 另取比色管 11 支,分别加入铂-钴标准溶液(4.3.3)0,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50,3.00,3.50,4.00,4.50 和 5.00 mL,加纯水至刻度,摇匀,即配制成色度为 0,5,10,15,20,25,30,35,40,45 和 50 度的标准系列。

4.3.5.3 将水样与铂-钴标准色列比较,如水样与标准系列的色调不一致,即为异色,可用文字描述。

4.3.6 **结果计算**

色度以度表示,按式(5)计算。

$$色度 = \frac{V_1 \times 500}{V} \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中:

V_1——相当于铂-钴标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.4 **臭和味**

4.4.1 **原水样的臭和味**

4.4.1.1 **范围**

本法适用于原水样的臭和味的测定。

4.4.1.2 **分析步骤**

量取 100 mL 水样,置于 250 mL 锥形瓶中,振摇后从瓶口嗅水的气味,用适当词句描述,并按等级记录其强度,见表 5。

与此同时,取少量水样放入口中(此水样应对人体无害),不要咽下去,品尝水的味道,加以描述,并按等级记录其强度,见表 5。

表 5 臭和味的强度等级

等级	强度	说明
0	无	无任何臭和味
1	微弱	一般饮用者甚难察觉,但臭、味敏感者可以发觉
2	弱	一般饮用者刚能察觉
3	明显	已能明显察觉
4	强	已有很显著的臭味
5	很强	有强烈的恶臭或异味
注:有时可用活性炭处理过的纯水作为无臭对照水。		

4.4.2 **原水煮沸后的臭和味**

4.4.2.1 **范围**

本法适用于原水煮沸后臭和味的测定。

4.4.2.2 **分析步骤**

将上述锥形瓶内水样加热至开始沸腾,立即取下锥形瓶,稍冷后按上法嗅气和尝味,用适当的词句加以描述,并按等级记录其强度,见表 5。

4.5 可见物

将水样摇匀，用肉眼直接观察，记录。

4.6 浑浊度

4.6.1 范围

本法最低检测浑浊度为 0.5 散射浊度单位(NTU)。

4.6.2 原理

在相同条件下用福尔马肼标准混悬液散射光的强度和水样散射光的强度进行比较。散射光的强度越大，表示浑浊度越高。

4.6.3 试剂

4.6.3.1 纯水：取蒸馏水经 0.2 μm 膜滤器过滤。

4.6.3.2 硫酸肼溶液(10 g/L)：称取 1.000 g 硫酸肼[$(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$，又名硫酸联胺]加纯水溶解，并定容至 100 mL 容量瓶中。

警告——溶液具有致癌毒性，避免吸入、摄入和与皮肤接触！

4.6.3.3 六亚甲基四胺溶液(100 g/L)：称取 10.00 g 六亚甲基四胺[$(CH_2)_6N_4$] 加纯水溶解，并定容至 100 mL 容量瓶中。

4.6.3.4 福尔马肼标准混悬液：分别吸取 5.00 mL 硫酸肼溶液(4.6.3.2)、5.00 mL 六亚甲基四胺溶液(4.6.3.3)于 100 mL 容量瓶内，混匀，在(25±3)℃放置 24 h 后，加入纯水至刻度，混匀。此标准混悬液浑浊度为 400 NTU。本标准溶液可使用约一个月。

4.6.3.5 福尔马肼标准使用液：将福尔马肼标准混悬液(4.6.3.4)用纯水稀释 10 倍。稀释后浑浊度为 40 NTU，使用时再根据需要适当稀释。

4.6.4 仪器

散射式浑浊度仪。

4.6.5 分析步骤

按仪器使用说明书进行操作，浑浊度超过 40 NTU 时，可用纯水稀释后测定。

4.6.6 结果计算

根据仪器测定时所显示的浑浊度读数乘以稀释倍数计算出结果。

4.7 pH

4.7.1 范围

本法测定 pH 可准确到 0.01。

水的色度、浑浊度、游离氯、氧化剂、还原剂、较高含盐量均不干扰测定，但在较强的碱性溶液中，当有大量钠离子存在时会产生误差，使读数偏低。

4.7.2 原理

pH 是水中氢离子活度倒数的对数值，是评价水质的重要参数。水受到污染时可能会引起 pH 发生较大变化；水中含有大量游离二氧化碳时，可使水的 pH 明显降低。水的 pH 可用玻璃电极法和比色法测定，玻璃电极法较准确。

以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，插入溶液中组成原电池。当氢离子浓度发生变化时，玻璃电极和甘汞电极之间的电动势也随着引起变化，在 25 ℃时，每单位 pH 标度相当于 59.1 mV 电动势变化值，在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

4.7.3 试剂

配制下列缓冲溶液所用纯水均为新煮沸并放冷的蒸馏水。配成的溶液应储存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液可以稳定 1 个月～2 个月。以下三种缓冲溶液的 pH 随温度而稍有变化，见表 6。

4.7.3.1 苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液：称取 10.21 g 在 105 ℃烘干 2 h 的苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)，溶于纯水中，并稀释至 1 000 mL，此溶液的 pH 在 20 ℃时为 4.00。

4.7.3.2 混合磷酸盐标准缓冲溶液：称取 3.40 g 在 105 ℃烘干 2 h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 3.55 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)，溶于纯水中，并稀释至 1 000 mL。此溶液的 pH 在 20 ℃时为 6.88。

4.7.3.3 四硼酸钠标准缓冲溶液：称取 3.81 g 四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，溶于纯水中，并稀释至 1 000 mL，此溶液的 pH 在 20 ℃时为 9.22。

表 6 标准缓冲溶液在不同温度时的 pH

温度/℃	标准缓冲溶液的 pH		
	苯二甲酸氢钾缓冲溶液 (4.7.3.1)	混合磷酸盐缓冲溶液 (4.7.3.2)	四硼酸钠缓冲溶液 (4.7.3.3)
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07

4.7.4 **仪器**

4.7.4.1 精密酸度计：测量范围为 0～14；读数精度小于等于 0.02。

4.7.4.2 玻璃电极。

4.7.4.3 饱和甘汞电极。

4.7.4.4 温度计：0 ℃～50 ℃。

4.7.4.5 烧杯：50 mL。

4.7.5 **分析步骤**

4.7.5.1 玻璃电极在使用前应放入纯水中浸泡 24 h 以上。

4.7.5.2 仪器校正：仪器开启半小时后，按仪器使用说明书操作，进行调零、温度补偿以及满刻度校正等工作。

4.7.5.3 pH 定位：选用一种与被测水样 pH 接近的标准缓冲溶液，重复定位 1 次～2 次，当水样 pH<7.0 时，使用苯二甲酸氢钾缓冲溶液(4.7.3.1)定位，以四硼酸钠标准缓冲溶液(4.7.3.3)或混合磷酸盐标准缓冲溶液(4.7.3.2)复定位；水样 pH>7.0 时，则用四硼酸钠缓冲溶液定位，以苯二甲酸氢钾缓冲溶液或混合磷酸盐缓冲溶液复定位。

4.7.5.4 用洗瓶以纯水缓缓淋洗两个电极数次，再以水样淋洗 6 次～8 次，然后插入水样中，1 min 后直接从仪器上读出 pH

注 1：当室温升高时，甘汞电极内的饱和氯化钾溶液可能由饱和状态变为不饱和状态，故电极内应保持一定量氯化钾晶体。

注 2：pH 大于 9 的溶液，应使用高碱玻璃电极测定 pH。

4.7.6 **精密度与准确度**

经 68 个实验室用本法测定 pH 为 8.6 和 7.7 的合成水样，所含各成分的浓度(mg/L)为：钙，40 和 5.3；镁，8.4 和 1.8；钠，46.6 和 8.2；钾，9.8 和 2.1；硫酸盐，93.6 和 7.2；氯化物，87.9 和 18.4；氟化物，1.30 和 0.43；总硬度，136 和 20.7；溶解性总固体，338 和 54。相对标准偏差分别为 1.9%和 2.7%，相对误差均为 0。

4.8 溶解性总固体

4.8.1 105 ℃干燥-重量法

4.8.1.1 范围

本法测定范围为 20 mg/L～2 000 mg/L。

4.8.1.2 原理

溶解性总固体是水中溶解的无机矿物成分的总量。水样经 0.45 μm 滤膜过滤除去悬浮物，取一定体积滤液蒸干，在 105 ℃干燥至恒重，可测得蒸发残渣含量，将溶解性固体含量加上碳酸氢盐含量的一半（碳酸氢盐在干燥时分解失去二氧化碳而转化为碳酸盐）即为溶解性总固体。

4.8.1.3 仪器

4.8.1.3.1 蒸发皿。

4.8.1.3.2 烘箱：控温精度±1 ℃。

4.8.1.3.3 水浴槽。

4.8.1.3.4 干燥器。

4.8.1.3.5 分析天平：感量 0.000 1 g。

4.8.1.4 分析步骤

将洗净的蒸发皿放入烘箱内于 105 ℃干燥 1 h，然后取出放入干燥器内冷却至室温，称重。重复干燥、冷却、称重，直至恒重（连续两次的称量差值小于 0.000 5 g）。

吸取适量（使测得可溶性固体为 2.5 mg～200 mg）清澈水样（含有悬浮物的水样应经 0.45 μm 滤膜过滤）于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干。

将蒸发皿放入烘箱内，于 105 ℃干燥 1 h，然后取出放干燥器内冷却至室温，称量。重复干燥、冷却、称量，直至恒重。

4.8.1.5 结果计算

水样中溶解性总固体的质量浓度按式(6)计算。

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \times 1\,000}{V} + \frac{1}{2}\rho(HCO_3^-) \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：

ρ——水样中溶解性总固体的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m_1——蒸发皿质量，单位为毫克(mg)；

m_2——蒸发皿和溶解性固体质量，单位为毫克(mg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

$\rho(HCO_3^-)$——碳酸氢盐的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)。

4.8.1.6 精密度与准确度

同一实验室对一地下水样品平行测定 10 次，平均值为 164 mg/L，相对标准偏差为 4.6%。

4.8.2 180 ℃干燥-重量法

4.8.2.1 范围

本法测定范围为 20 mg/L～2 000 mg/L。

4.8.2.2 原理

当水样存在永久硬度时，构成永久硬度的钙、镁离子在蒸干时形成硫酸盐和氯化物，用 105 ℃干燥法（见 4.8.1.2）测定时，由于钙、镁的硫酸盐所含结晶水不能去除完全，将使结果偏高；钙、镁的氯化物由于具有很强的吸湿性，对测量精度也将产生影响。向水样中预先加入适量的碳酸钠，使钙、镁离子在蒸干后形成碳酸盐，并在 180 ℃干燥，将使上述影响得以消除。

4.8.2.3 试剂

碳酸钠(Na_2CO_3)。

4.8.2.4 仪器

同 4.8.1.3。

4.8.2.5 分析步骤

称取 0.2 g～0.4 g 碳酸钠(Na_2CO_3)于洗净的瓷蒸发皿中，放入烘箱于 180 ℃干燥 2 h。取出放干燥器中冷却至室温，称重。重复干燥、冷却、称重，直至恒重(连续两次称量差值小于 0.000 5 g)。

吸取适量清澈水样(同 4.8.1.4)于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干。

将蒸发皿在烘箱内于 180 ℃干燥 2 h，然后取出放干燥器中冷却至室温，称量。重复干燥、冷却、称量，直至恒重。

4.8.2.6 结果计算

同 4.8.1.5。

4.8.2.7 精密度与准确度

同一实验室对一地下水样品平行测定 8 次，平均值为 261 mg/L，相对标准偏差为 4.3%。

4.9 总硬度

4.9.1 范围

本法主要干扰元素铁、锰、铝、铜、镍、钴等金属离子，能使指示剂褪色，或终点不明显。硫化钠及氰化钾可掩蔽重金属的干扰，盐酸羟胺可使高价铁离子及高价锰离子还原为低价离子而消除其干扰。

4.9.2 原理

当水样中有铬黑 T 指示剂存在时，与钙、镁离子形成紫红色螯合物，这些螯合物的不稳定常数大于乙二胺四乙酸钙和镁螯合物的不稳定常数。当 pH=10 时，乙二胺四乙酸二钠先与钙离子、再与镁离子形成螯合物，滴定终点时，溶液呈现出铬黑 T 指示剂的天蓝色。

由于钙离子与铬黑 T 指示剂在滴定到达等当点时的反应不能呈现出明显的颜色转变，所以当水样中镁含量很小时，需要加入已知量的镁盐，以使等当点颜色转变清晰，在计算结果时，再减去加入的镁盐量，或者在缓冲溶液中加入少量络合性乙二胺四乙酸镁盐，以保证明显的终点。

4.9.3 试剂

4.9.3.1 缓冲溶液(pH=10)：将 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 300 mL 蒸馏水中，加 570 mL 氢氧化铵(ρ_{20}=0.90 g/mL)，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.9.3.2 铬黑 T 指示剂(5 g/L)：称取 0.5 g 铬黑 T($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$)，溶于 100 mL 三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$)中。

4.9.3.3 硫化钠溶液(50 g/L)：称取 5.0 g 硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

4.9.3.4 盐酸羟胺溶液(10 g/L)：称取 1.0 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

4.9.3.5 氰化钾溶液(100 g/L)：称取 10.0 g 氰化钾(KCN)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

警告——此溶液剧毒

4.9.3.6 乙二胺四乙酸二钠标准溶液(EDTA-2Na 标准溶液)[$c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O)$=0.01 mol/L]：称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA-2Na)，溶解于 1 000 mL 蒸馏水中，按 4.9.3.6.1～4.9.3.6.2 标定其准确浓度。

4.9.3.6.1 锌标准溶液：称取 0.6 g～0.7 g 纯金属锌粒，溶于盐酸溶液(1+1)中，置于水浴上温热至完全溶解，移入容量瓶中，定容至 1 000 mL。

按式(7)计算锌标准溶液的浓度。

$$c(\mathrm{Zn}) = \frac{m}{65.38} \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：

$c(\mathrm{Zn})$——锌标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——锌的质量，单位为毫克(mg)；

65.38——锌的摩尔质量，单位为克(g)。

4.9.3.6.2 吸取25.0 mL锌标准溶液(4.9.3.6.1)于150 mL三角瓶中，加入25 mL蒸馏水，加入几滴氨水至有微弱氨味，再加5 mL缓冲溶液(4.9.3.1)和4滴铬黑T指示剂(4.9.3.2)，在不断振荡下，用EDTA-2Na标准溶液(4.9.3.6)滴定至不变的天蓝色，同时做空白试验。

EDTA-2Na标准溶液的浓度按式(8)计算。

$$c(\text{EDTA-2Na}) = \frac{c(\text{Zn}) \times V_2}{V_1 - V_0} \quad \cdots\cdots(8)$$

式中：

c(EDTA-2Na)——EDTA-2Na标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

c(Zn)——锌标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_2——锌标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1——消耗EDTA-2Na标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0——空白试验消耗EDTA-2Na标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

4.9.4 仪器

4.9.4.1 滴定管：25 mL。

4.9.4.2 移液管：50 mL，25 mL和5 mL。

4.9.4.3 三角瓶：150 mL。

4.9.5 分析步骤

4.9.5.1 吸取50.0 mL水样(若硬度过大，可少取水样，用纯水稀释至50 mL，若硬度过低，改用100 mL)，置于150 mL三角瓶中。

4.9.5.2 加入1 mL～2 mL缓冲溶液(4.9.3.1)、5滴铬黑T指示剂(4.9.3.2)，立即用EDTA-2Na标准溶液(4.9.3.6)滴定至溶液从紫红色成为不变的天蓝色为止，同时做空白试验，记下用量。

4.9.5.3 若水样中含有金属干扰离子，使滴定终点延迟或颜色发暗，可另取水样，加入0.5 mL盐酸羟胺(4.9.3.4)及1 mL硫化钠溶液(4.9.3.3)或0.5 mL氰化钾溶液(4.9.3.5)再行滴定。

4.9.5.4 水样中钙、镁含量较大时，要预先酸化水样，并加热除去二氧化碳，以防碱化后生成碳酸盐沉淀，滴定时不易转化。

4.9.6 结果计算

总硬度按式(9)计算。

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{(V_1 - V_0) \times c(\text{EDTA-2Na}) \times 100.09}{V} \times 1\,000 \quad \cdots\cdots(9)$$

式中：

$\rho(\text{CaCO}_3)$——总硬度(以$CaCO_3$计)，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——滴定中消耗EDTA-2Na标准溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_0——空白消耗EDTA-2Na标准溶液体积，单位为毫升(mL)；

c(EDTA-2Na)——EDTA-2Na标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

100.09——与1.00 mL EDTA-2Na标准溶液[c(EDTA-2Na)=1.000 mol/L]相当的以克表示的碳酸钙的质量；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.9.7 精密度与准确度

同一实验室对总硬度为108.5 mg/L(以$CaCO_3$计)，其中包含33.5 mg/L钙，6.04 mg/L镁，以及0.69 mg/L钾，9.12 mg/L钠，溶解性总固体151 mg/L的水样，经7次测定，其相对误差为1.0%，相对标准偏差为1.2%。

4.10 总碱度

4.10.1 范围

本法测定范围为 10 mg/L～1 000 mg/L(以 $CaCO_3$ 计)。

4.10.2 原理

碱度是水介质与氢离子反应的定量能力,通过用强酸标准溶液将一定体积的水样滴定至某一 pH 而定量确定。测定结果用相当于碳酸钙的质量浓度表示,单位为 mg/L。其数值大小与所选滴定终点的 pH 有关。本法采用甲基橙作指示剂,终点 pH 为 4.0,所测得的碱度称总碱度。

4.10.3 试剂

4.10.3.1 盐酸标准溶液[c(HCl)=0.05 mol/L]

配制:量取 4.2 mL 盐酸[ρ_{20}=1.19 g/mL],溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL。

标定:称取 0.1 g～0.2 g(准确到 0.000 1 g)于 250 ℃干燥至恒重的碳酸钠(Na_2CO_3,基准试剂)于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 纯水溶解,加 4 滴甲基橙指示剂(4.10.3.2),用配制的盐酸溶液滴定至溶液由黄色突变为橙色。同时做空白试验。

计算:盐酸标准溶液浓度按式(10)计算。

$$c(\mathrm{HCl}) = \frac{m}{(V - V_0) \times 0.052\,99} \qquad \cdots\cdots(10)$$

式中:

c(HCl)——盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m——碳酸钠的质量,单位为克(g);

V——滴定碳酸钠所消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0——空白试验消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.052 99——与 1.00 mL 盐酸标准溶液[c(HCl)=1.000 mol/L]相当的以克表示的碳酸钠的质量。

4.10.3.2 甲基橙指示剂(0.5 g/L):称取 0.050 g 甲基橙($C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$),溶于 70 ℃的纯水中,冷却,稀释至 100 mL。

4.10.4 仪器

4.10.4.1 滴定管:25 mL。

4.10.4.2 移液管:50 mL。

4.10.4.3 锥形瓶:250 mL。

4.10.5 分析步骤

吸取 50.0 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中,加 4 滴甲基橙指示剂(4.10.3.2),用盐酸标准溶液(4.10.3.1)滴定至试液由黄色突变为橙色。

4.10.6 结果计算

水样的总碱度按式(11)计算。

$$\rho(\mathrm{CaCO_3}) = \frac{c(\mathrm{HCl}) \times 50.04 \times V_1}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(11)$$

式中:

$\rho(CaCO_3)$——水样的总碱度,单位为毫克每升(mg/L);

c(HCl)——盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1——滴定水样消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL);

50.04——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=1.000 mol/L]相当的以克表示的总碱度(以 $CaCO_3$ 计)的质量。

4.10.7 **精密度与准确度**

同一实验室对碱度为 497 mg/L(以 $CaCO_3$ 计)的人工合成水样,经 10 次测定,其相对标准偏差为 1.4%,相对误差为 2.2%。

4.11 **总酸度**

4.11.1 **范围**

本法测定范围为 10 mg/L～1 000 mg/L(以 $CaCO_3$ 计)。

4.11.2 **原理**

酸度是水介质与氢氧根离子反应的定量能力,通过用强碱标准溶液将一定体积的水样滴定至某一 pH 而定量确定。测定结果用相当于碳酸钙($CaCO_3$)的质量浓度表示,单位为 mg/L。其数值大小与所选滴定终点的 pH 有关。本法采用酚酞作指示剂,终点 pH 为 8.3,所测定的酸度称为总酸度。

4.11.3 **试剂**

以下配制试剂(及分析步骤中)所用纯水皆为无二氧化碳水。

4.11.3.1 无二氧化碳水:将纯水煮沸 15 min,然后在不与大气二氧化碳接触的条件下冷却至室温。此水 pH 应大于 6.0,否则应延长煮沸时间。最好用时制备。

4.11.3.2 氢氧化钠标准溶液[$c(NaOH)=0.05$ mol/L]

4.11.3.2.1 配制

称取 20 g 氢氧化钠,溶于 100 mL 纯水中,摇匀,移入聚乙烯瓶中,密闭放置至溶液清亮。吸取上层清液 10 mL,注入装有 1 000 mL 纯水的聚乙烯瓶中,密闭保存。

4.11.3.2.2 标定

称取 0.2 g～0.3 g(精确到 0.000 1 g)于 105 ℃～110 ℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$,基准试剂)于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 纯水溶解,加 4 滴酚酞指示剂(4.11.3.3),用配制的氢氧化钠溶液滴定至粉红色。同时做空白试验。

氢氧化钠标准溶液浓度按式(12)计算。

$$c(NaOH)=\frac{m}{(V-V_0)\times 0.204\,2} \qquad \cdots\cdots(12)$$

式中:

$c(NaOH)$——氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m——邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

V——滴定邻苯二甲酸氢钾所消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.204 2——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液[$c(NaOH)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

4.11.3.3 酚酞指示剂(5 g/L):称取 0.25 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$),用乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]溶解并稀释至 50 mL。

4.11.4 **仪器**

4.11.4.1 滴定管:25 mL。

4.11.4.2 移液管:50 mL。

4.11.4.3 锥形瓶:250 mL。

4.11.5 **分析步骤**

吸取 50.0 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中,加 4 滴酚酞指示剂(4.11.3.3),用氢氧化钠标准溶液(4.11.3.2)滴定至恰呈浅粉红色,记录其用量。

4.11.6 结果计算

水样的总酸度按式(13)计算。

$$\rho(CaCO_3)=\frac{c(NaOH)\times 50.04\times V_1}{V}\times 1\ 000 \quad \cdots\cdots(13)$$

式中：

$\rho(CaCO_3)$——水样的总酸度，单位为毫克每升(mg/L)；

$c(NaOH)$——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——滴定水样消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

50.04——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液[$c(NaOH)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的总酸度(以 $CaCO_3$ 计)的质量。

4.12 钾和钠

4.12.1 火焰发射光度法

4.12.1.1 范围

本法测钾、钠的最低检测质量浓度分别为 0.1 mg/L 和 1.0 mg/L。

4.12.1.2 原理

钾和钠容易电离，在火焰中具有较高的发射强度，且在一定范围内其发射强度与浓度成正比。可分别用 766.5 nm 和 589.0 nm 灵敏共振线进行测定，与标准系列比较定量。

4.12.1.3 试剂

4.12.1.3.1 硝酸溶液(1+1)。

4.12.1.3.2 钾标准贮备溶液[$\rho(K^+)=1.00$ mg/mL]：称取 1.906 7 g 已在 110 ℃烘至恒重的氯化钾(优级纯)，溶于少量纯水中，加入 10 mL 硝酸溶液(4.12.1.3.1)，再用纯水稀释至 1 000 mL。

4.12.1.3.3 钠标准贮备溶液[$\rho(Na^+)=10.00$ mg/mL]：称取 25.421 g 在 140 ℃烘至恒重的氯化钠(基准试剂)，溶于少量纯水中，加入 10 mL 硝酸溶液(4.12.1.3.1)，再用纯水稀释至 1 000 mL。

4.12.1.3.4 钾、钠混合标准溶液：吸取适量钾、钠标准贮备溶液(4.12.1.3.2、4.12.1.3.3)，用纯水稀释 10 倍，使其 1.00 mL 含 0.10 mg 钾和 1.00 mg 钠。

4.12.1.4 仪器

4.12.1.4.1 原子吸收分光光度计。

4.12.1.4.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

4.12.1.4.3 乙炔钢瓶气。

警告——乙炔易燃。

4.12.1.5 分析步骤

4.12.1.5.1 样品测定

按仪器说明书将发射部分调节至最佳状态：波长：钾 766.5 nm，钠 589.0 nm；火焰：贫燃性，测量高度为 2 cm。将水样直接喷入火焰，测定其钾、钠发射强度。

若水样中钾、钠含量较高，可稀释样品；或选择较小的狭缝和较小的增益；或选用次灵敏共振线进行测定。

4.12.1.5.2 校准曲线的绘制

4.12.1.5.2.1 精确吸取钾、钠混合标准溶液(4.12.1.3.4)0，0.1，0.5，…，50.0 mL，用纯水稀释至 1 L，配制为每升含钾 0，0.1，0.5，…，5.0 mg，含钠 0，1.0，5.0，…，50.0 mg 的标准系列。应根据水样中钾、钠含量的高低选择适当的标准系列的质量浓度范围。

4.12.1.5.2.2 按 4.12.1.5 水样分析步骤同时测定其发射强度。

4.12.1.5.2.3 以质量浓度(mg/L)为横坐标，发射强度为纵坐标绘制校准曲线。

4.12.1.6 **结果计算**

水样中钾或钠的质量浓度按式(14)计算。

$$\rho(\mathrm{K}\text{ 或 }\mathrm{Na}) = \rho_1 \times D \qquad \cdots\cdots(14)$$

式中：

ρ(K 或 Na)——水样中钾或钠的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——以水样测得的发射强度，从校准曲线上查得的水样中钾或钠的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

D——水样稀释倍数。

4.12.1.7 **精密度与准确度**

同一实验室对含钾 3.0 mg/L、钠 30.0mg/L，其中包含钙 60 mg/L、镁 18 mg/L、氯 213.5 mg/L 的人工合成水样，24 次测定的相对标准偏差均为 1.5%，相对误差分别为 0.33%和 0.6%。

4.12.2 **火焰原子吸收分光光度法**

4.12.2.1 **范围**

本法测钾和钠的最低检测质量浓度分别为 0.05 mg/L 和 0.01 mg/L。

在一般情况下共存元素干扰较小，但当大量钠存在时，钾的电离受到抑制，从而使钾的吸收强度增大，可在标准溶液中添加相应量的钠离子予以校正。铁稍有干扰，磷酸盐产生较大的负干扰，添加一定量镧盐后可以消除。在测定钠时，盐酸和氯离子通常使钠的吸收强度降低，可在标准溶液中添加相应量盐酸予以校正。

4.12.2.2 **原理**

钾、钠基态原子能吸收来自本金属元素空心阴极灯发射的共振线，且其吸收强度与钾、钠原子的质量浓度成正比。将水样导入火焰原子化器中使钾、钠离子原子化后，分别在其灵敏共振线 766.5 nm 和 589.0 nm 下测定其吸光度，与标准系列比较定量。钾、钠含量高时，可采用其次灵敏共振线 404.5 nm 和 330.2 nm。二者均可用空气-乙炔火焰。

4.12.2.3 **试剂**

4.12.2.3.1 硝酸溶液(1+1)。

4.12.2.3.2 钾标准贮备溶液：同 4.12.1.3.2。

4.12.2.3.3 钠标准贮备溶液；同 4.12.1.3.3。

4.12.2.3.4 钾、钠混合标准溶液：吸取适量钾、钠标准贮备溶液(4.12.2.3.2、4.12.2.3.3)，用纯水稀释至 1.00 mL 含 0.05 mg 钾和 0.05 mg 钠。

4.12.2.4 **仪器**

4.12.2.4.1 原子吸收分光光度计：配有钾、钠空心阴极灯。

4.12.2.4.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

4.12.2.4.3 乙炔钢瓶气。

警告——乙炔易燃。

4.12.2.5 **分析步骤**

4.12.2.5.1 **样品测定**

按仪器说明书，将仪器调至测钾、钠最佳状态。将水样直接喷入火焰，测定其吸光度。

样品中钾、钠含量较高时，可转动燃烧器角度，或用次灵敏共振线 404.5 nm 和 330.2 nm 测定其吸光度。

4.12.2.5.2 **校准曲线的绘制**

4.12.2.5.2.1 精确吸取钾、钠混合标准溶液(4.12.2.3.4)或标准贮备液(4.12.2.3.2、4.12.2.3.3)，用纯水稀释配成下列含量的标准系列：

钾：0，0.05，…，3.00 mg/L(波长 486.5 nm)或 0，1，…，15.00 mg/L(波长 404.5 nm)。

钠:0,0.01,…,0.50 mg/L(波长 589.0 nm)或 0,1.00,…,60.00 mg/L(波长 330.2 nm)。

4.12.2.5.2.2 按 4.12.2.5.1 水样分析步骤与样品同时测定。

4.12.2.5.2.3 以质量浓度(mg/L)为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.12.2.6 **结果计算**

同 4.12.1.6。

4.12.2.7 **精密度与准确度**

同 4.12.1.7。

4.12.3 **离子色谱法**

4.12.3.1 **范围**

取样 100 μL 时,最低检测质量浓度是锂 0.005 mg/L、钾 0.05 mg/L、钠 0.05 mg/L。

4.12.3.2 **原理**

由于锂、钾、钠三种阳离子的结构不同,它们对低交换容量的阳离子交换树脂的亲合力也不相同,分配系数存在着差异,所以在交换柱中被淋洗的速度也不相同。因此,当水样注入离子色谱仪后,在淋洗液的携带下,流过装有阳离子交换树脂的分离柱时,它们按 Li^+、Na^+、K^+ 的顺序被分离开,然后流入抑制柱,将强电解质的淋洗液转变成弱电解质,降低了背景电导。最后流经电导池,依次测定各离子的峰高(或峰面积)。用同样条件下绘制的校准曲线,即可求出水样中 Li^+、Na^+ 和 K^+ 的含量。

4.12.3.3 **试剂**

本法采用电导率小于 1 μS/cm 的蒸馏水(或去离子水)配制标准溶液和淋洗液。

4.12.3.3.1 盐酸溶液(1+1)。

4.12.3.3.2 淋洗液[c(HCl)=0.005 mol/L]:吸取 4.2 mL 盐酸(ρ=1.19 g/mL),用水稀释至 10 L,摇匀。

4.12.3.3.3 四甲基氢氧化铵再生溶液(3 g/L):量取 240 mL 四甲基氢氧化铵溶液[$(CH_3)_4NOH$],其中含四甲基氢氧化铵 24 g,加水稀释至 8 L,混匀。

4.12.3.3.4 锂标准贮备溶液[$\rho(Li^+)$=1.00 mg/mL]:称取 1.064 6 克碳酸锂(Li_2CO_3),加少许水湿润,然后逐滴加入盐酸溶液(4.12.3.3.1),使碳酸锂完全溶解后,再过量 2 滴,移入 200 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.12.3.3.5 锂标准中间溶液[$\rho(Li^+)$=0.10 mg/mL]:吸取 10.00 mL 锂标准贮备溶液(4.12.3.3.4)于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.12.3.3.6 锂标准使用溶液[$\rho(Li^+)$=0.01 mg/mL]:吸取 10.00 mL 锂标准中间溶液(4.12.3.3.5)于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.12.3.3.7 钠标准贮备溶液[$\rho(Na^+)$=1.00 mg/mL]:称取 0.508 4 g 在 500 ℃灼烧 1 h,在干燥器中冷却 0.5 h 的氯化钠(NaCl),溶于少量水中,移入 200 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.12.3.3.8 钠标准使用溶液[$\rho(Na^+)$=0.50 mg/mL]:吸取 25.00 mL 钠标准贮备溶液(4.12.3.3.7)于 50 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.12.3.3.9 钾标准贮备溶液[$\rho(K^+)$=1.00 mg/mL]:称取 0.445 7 g 在 500 ℃灼烧 1 h,在干燥器中冷却 0.5 h 的硫酸钾(K_2SO_4),溶于少量水中,移入 200 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.12.3.3.10 钾标准使用溶液[$\rho(K^+)$=0.10 mg/mL]:吸取 10.00 mL 钾标准贮备溶液(4.12.3.3.9)于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.12.3.4 **仪器**

4.12.3.4.1 离子色谱仪。

4.12.3.4.2 阳离子保护柱。

4.12.3.4.3 阳离子分离柱。

4.12.3.4.4 阳离子抑制柱。

4.12.3.5 分析步骤

4.12.3.5.1 水样的测定：按仪器说明书的要求，将仪器调至最佳状态。待基线稳定后，用注射器注入1 mL～2 mL待测样品，钾离子峰出完后，即可进行下一个水样的测定。根据记录的各离子的峰高（或峰面积），从校准曲线上即可求得水样中锂、钠、钾的含量。

4.12.3.5.2 校准曲线的绘制：准确吸取锂标准使用溶液（4.12.3.3.6）0，0.10，0.20，0.40，1.00和2.00 mL；钠标准使用溶液（4.12.3.3.8）0，0.20，0.40，0.80，2.00和4.00 mL，钾标准使用溶液（4.12.3.3.10）0，0.20，0.40，0.80，2.00和4.00 mL于一系列200 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀，此标准系列的质量浓度（mg/L）见表7。

表7 标准系列质量浓度

Li^+/(mg/L)	0	0.005	0.01	0.02	0.05	0.10
Na^+/(mg/L)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
K^+/(mg/L)	0	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00

按4.12.3.5.1水样的分析步骤进行测定，记录各离子的峰高（或峰面积），分别以它们的质量浓度为横坐标，峰高（或峰面积）为纵坐标绘制校准曲线。

4.12.3.6 结果计算

水样中K^+（Li^+或Na^+）的质量浓度按式（15）计算。

$$\rho(B^+) = \rho_1 \times D \qquad \cdots\cdots(15)$$

式中：

$\rho(B^+)$——水样中K^+（Li^+或Na^+）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1——从K^+（Li^+或Na^+）的校准曲线上分别查得的试样中各离子的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D——水样稀释倍数。

4.12.3.7 精密度与准确度

同一实验室对含0.05 mg/L锂、2.00 mg/L钠、0.50 mg/L钾的人工合成溶液进行8次平行测定，其相对标准偏差分别为锂0.97%、钠0.79%、钾1.56%。

加标准回收时，锂0.01 mg/L、钠1.50 mg/L和钾0.4 mg/L，它们的回收率分别为：锂95%～104%、钠95%～102%、钾97%～104%。

4.13 钙

4.13.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

4.13.1.1 范围

本法测定水中钙含量大于200 mg/L时，应先稀释后测定。

4.13.1.2 原理

在碱性溶液中（pH=12）钙离子与钙试剂生成红色的络合物，其不稳定常数大于钙与乙二胺四乙酸二钠络合物的不稳定常数，在此溶液中滴加乙二胺四乙酸二钠溶液，就会将络合的钙试剂取代出来，滴定到终点时，呈现出游离指示剂的纯蓝色。

水样碱度大时，应加入盐酸，经煮沸后再进行测定，否则因加入氢氧化钠溶液而生成碳酸钙沉淀，使结果偏低。

4.13.1.3 试剂

4.13.1.3.1 刚果红试纸。

4.13.1.3.2 盐酸溶液（1+1）。

4.13.1.3.3 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=2 mol/L]。

4.13.1.3.4 钙试剂：称取50 mg钙试剂（$C_{12}H_{13}N_2NaO_7S$），加入25 g氯化钾，在研钵中充分研磨成细

粉后，贮存于密封的暗色瓶中。

4.13.1.3.5 乙二胺四乙酸二钠标准溶液[c(EDTA-2Na)=0.01 mol/L]：称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，溶于 1 000 mL 蒸馏水中，按 4.9.3.6.1～4.9.3.6.2 标定其准确浓度。

4.13.1.4 仪器

4.13.1.4.1 滴定管：25 mL。

4.13.1.4.2 移液管：50 mL，25 mL 和 5 mL。

4.13.1.4.3 三角瓶：150 mL。

4.13.1.5 分析步骤

4.13.1.5.1 吸取 50.0 mL 水样，注入 150 mL 三角瓶中，放入刚果红试纸(4.13.1.3.1)一小块，加入盐酸溶液(4.13.1.3.2)酸化，直到试纸变成蓝紫色。

4.13.1.5.2 将溶液煮沸 2 min～3 min，冷却后，加 2 mL 氢氧化钠溶液(4.13.1.3.3)。

4.13.1.5.3 加入 20 mg～40 mg 钙试剂(4.13.1.3.4)，以 EDTA-2Na 标准溶液(4.13.1.3.5)滴定至红色变至纯蓝色为止，同时做空白试验，记下用量(溶液保存以测定镁离子)。

4.13.1.6 结果计算

水样中钙的质量浓度按式(16)计算。

$$\rho(\mathrm{Ca}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 40.08}{V} \times 1\,000 \quad \cdots\cdots (16)$$

式中：

ρ(Ca)——水样中钙的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——滴定中所消耗 EDTA-2Na 溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_2——空白所消耗 EDTA-2Na 溶液体积，单位为毫升(mL)；

c——EDTA-2Na 溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

40.08——与 1.00 mL EDTA-2Na 标准溶液[c(EDTA-2Na)=1.000 mol/L]相当的以克表示的钙的质量；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.13.1.7 精密度与准确度

同一实验室对含 33.5 mg/L 钙，6.04 mg/L 镁以及 0.69 mg/L 钾，9.12 mg/L 钠，溶解性总固体 151 mg/L 的水样经 7 次测定，其相对标准偏差为 2.46%，相对误差为 2.4%。

4.13.2 火焰原子吸收分光光度法

4.13.2.1 范围

本法的最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

铍、铝、硅、钛、钒等的氧化物，磷酸盐，硫化物干扰测定，降低分析灵敏度，可加释放剂予以消除，本法选用氯化镧溶液为释放剂。

4.13.2.2 原理

钙的基态原子能吸收钙空心阴极灯发射的共振线，且其吸收强度与浓度成正比。将水样导入火焰使钙原子化后，在灵敏共振线 422.7 nm 下测定吸光度，与标准系列比较定量。使用氧化性火焰。

4.13.2.3 试剂

4.13.2.3.1 盐酸溶液(1+2)。

4.13.2.3.2 氯化镧溶液：称取 80.2 g 氯化镧($LaCl_3 \cdot 7H_2O$，优级纯)，溶于水中，并用水稀释至 1 000 mL，此溶液含镧 30 mg/mL。

4.13.2.3.3 钙标准贮备液[ρ(Ca)=0.50 mg/mL]：称取 1.248 5 g 已在 105 ℃烘干的碳酸钙(优级纯)于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 纯水，然后慢慢加入盐酸溶液(4.13.2.3.1)，使其完全溶解后，再加入 5 mL 盐酸溶液(4.13.2.3.1)，煮沸赶去二氧化碳，转移至 1 000 mL 容量瓶中，用纯水定容，摇匀，

备用。

4.13.2.3.4 钙标准使用液[ρ(Ca)=0.05 mg/mL]：吸取 10.00 mL 钙标准贮备液(4.13.2.3.3)，于 100 mL 容量瓶中，加纯水定容。

4.13.2.4 仪器

4.13.2.4.1 原子吸收分光光度计：配有钙空心阴极灯。

4.13.2.4.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

4.13.2.4.3 乙炔钢瓶气。

警告——乙炔易燃。

4.13.2.4.4 具塞试管：10 mL。

4.13.2.5 分析步骤

4.13.2.5.1 样品测定

吸取 10.0mL 水样于 10 mL 干燥具塞试管中，加 0.60 mL 氯化镧溶液(4.13.2.3.2)，摇匀。按仪器说明书，将仪器调至测钙最佳状态。将水样直接导入火焰，测定其吸光度。钙含量高时，旋转燃烧器头或选用次灵敏线进行测定。

4.13.2.5.2 校准曲线的绘制

4.13.2.5.2.1 低含量钙校准曲线

精确吸取钙标准使用液(4.13.2.3.4)0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00 和 20.00 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中，各加 3.0 mL 氯化镧溶液(4.13.2.3.2)，加水定容，摇匀。即得每升含钙 0，0.50，1.0，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0 和 20.0 mg 的标准系列溶液。

按样品测定步骤与样品同时测定。

4.13.2.5.2.2 高含量钙校准曲线

精确吸取钙标准贮备液(4.13.2.3.3)0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00，12.00 和 15.00 mL于一系列 50 mL 容量瓶中，各加 3.0 mL 氯化镧溶液(4.13.2.3.2)，加纯水至刻度，摇匀。即得每升含钙 0，5.0，10.0，20.0，40.0，60.0，80.0，100.0，120.0 和 150.0 mg 的标准系列溶液。

按样品测定步骤旋转燃烧头或选用次灵敏吸收线与样品同时测定。

4.13.2.5.2.3 以质量浓度(mg/L)为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.13.2.6 结果计算

水样中钙的质量浓度按式(17)计算。

$$\rho(\mathrm{Ca}) = \rho_1 \times D \qquad \cdots\cdots(17)$$

式中：

ρ(Ca)——水样中钙的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——以水样吸光度从校准曲线上查得的钙的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

D——水样稀释倍数。

4.13.2.7 精密度与准确度

同一实验室对含钙 33.5 mg/L，镁 6.04 mg/L，钾 0.69 mg/L，钠 9.12 mg/L，溶解性总固体 151 mg/L的水样经 10 次测定，其相对标准偏差为 1.79%。对钙含量为 10.0，30.0，50.0 和 80.0 mg/L 的加标水样测定，其回收率为 99%～103%。

4.14 镁

4.14.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

4.14.1.1 范围

本法的主要干扰元素为铁、锰、铝、铜、镍、钴等金属离子，能使指示剂褪色，或终点不明显。硫化钠及氰化钾可掩蔽重金属的干扰，盐酸羟胺可使高价铁离子及高价锰离子还原为低价离子而消除其干扰。

4.14.1.2 原理

取用乙二胺四乙酸二钠滴定法滴定钙后的溶液，破坏钙试剂指示剂后，当 pH=9～10 时，在有铬黑T指示剂存在下，以乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA-2Na)溶液滴定镁离子，当到达等当点时，溶液呈现天蓝色。

4.14.1.3 试剂

4.14.1.3.1 缓冲溶液(pH=10)：将 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶解于 300 mL 蒸馏水中，加 570 mL 氢氧化铵(ρ_{20}=0.88 g/mL)，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.14.1.3.2 铬黑 T 指示剂(5 g/L)：称取 0.5 g 铬黑 T($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$)，溶于 100 mL 三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$)中。

4.14.1.3.3 乙二胺四乙酸二钠标准溶液[$c(C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O)$=0.01 mol/L]：称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，溶解于 1 000 mL 蒸馏水中，按 4.9.3.6.1～4.9.3.6.2 标定其准确浓度。

4.14.1.4 仪器

4.14.1.4.1 滴定管：25 mL。

4.14.1.4.2 移液管：50 mL，25 mL 和 5 mL。

4.14.1.4.3 三角瓶：150 mL。

4.14.1.5 分析步骤

取测定钙后的溶液，以盐酸溶液(1+1)酸化至刚果红试纸变为蓝紫色，放置 5 min～10 min，此时溶液应无色，若颜色不褪时，可加热使之褪色。

滴加氨缓冲溶液(14.1.3.1)到刚果红试纸变红，再过量 1 mL～2 mL，加 5 滴铬黑 T 指示剂(4.14.1.3.2)，用 EDTA-2Na 标准溶液(4.14.1.3.3)滴定，直到溶液颜色呈不变的天蓝色。记录用量。

4.14.1.6 结果计算

水样中镁的质量浓度按式(18)计算。

$$\rho(\mathrm{Mg}) = \frac{V_1 \times c \times 24.305}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(18)$$

式中：

$\rho(\mathrm{Mg})$——水样中镁的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——滴定消耗 EDTA-2Na 标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c——EDTA-2Na 标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

24.305——与 1.00 mL EDTA-2Na 标准溶液[c(EDTA-2Na)=1.000 mol/L]相当的以克表示的镁的质量。

4.14.1.7 精密度与准确度

同一实验室对含 21.4 mg/L 镁、39.2 mg/L 钙以及 3.90 mg/L 钾、29.4 mg/L 钠、溶解性总固体 283 mg/L 的水样经 7 次测定，其相对标准偏差为 1.65%，相对误差为 1.34%。

4.14.2 火焰原子吸收分光光度法

4.14.2.1 范围

本法测镁的最低检测质量浓度为 0.02 mg/L，最佳检测浓度范围为 0.02 mg/L～2.00 mg/L。

铍、铝、硅、钛、钒、锆的氧化物、磷酸盐、硫化物干扰镁的测定，可加释放剂予以消除。本法选用氯化镧溶液为释放剂。

4.14.2.2 原理

镁的基态原子能吸收镁空心阴极灯发射的共振线，且其吸收强度与浓度成正比。将水样导入火焰使镁离子原子化后，在灵敏共振线 285.2 nm 下测定吸光度，与标准系列比较定量。使用氧化型火焰。

4.14.2.3 试剂

4.14.2.3.1 盐酸溶液(1+1)。

4.14.2.3.2 氯化镧溶液:称取 80.2 g 氯化镧($LaCl_3 \cdot 7H_2O$,优级纯),溶于水后,用水稀释至 1 000 mL。此溶液 1.00 mL 含 30 mg 镧。

4.14.2.3.3 镁标准贮备液[ρ(Mg)=0.50 mg/mL]:称取 1.959 0 g 氯化镁(优级纯),溶于水中,用水定容 1 000 mL,摇匀。参照 4.14.1 法标定后,调整至 1.00 mL 含 0.50 mg 镁。

4.14.2.3.4 镁标准使用液[ρ(Mg)=0.05 mg/mL]:吸取 10.00 mL 镁标准贮备液(4.14.2.3.3)于 100 mL 容量瓶中,加纯水定容,摇匀。

4.14.2.4 仪器

4.14.2.4.1 原子吸收分光光度计:配有镁空心阴极灯。

4.14.2.4.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

4.14.2.4.3 乙炔钢瓶气。

警告——乙炔易燃。

4.14.2.4.4 具塞试管:10 mL。

4.14.2.5 分析步骤

4.14.2.5.1 低含量镁校准曲线的绘制

精确吸取镁标准使用液(4.14.2.3.4)0,0.30,0.60,1.00,1.30,2.00 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中,各加 3.0 mL 氯化镧溶液(4.14.2.3.2)及 1 滴盐酸溶液(4.14.2.3.1),加水定容,摇匀,即得每升含 0,0.30,0.60,1.00,1.30 和 2.00 mg 镁的标准系列溶液。

按仪器说明将仪器工作条件调整至测镁最佳状态,选择灵敏吸收线 285.2 nm。依次将镁标准系列溶液导入火焰,测定其吸光度。

以质量浓度(mg/L)为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.14.2.5.2 一般含量镁校准曲线的绘制

精确吸取镁标准使用液(4.14.2.3.4)0,0.50,1.00,3.00,5.00,7.00,10.00,15.00,20.00,25.00 和 30.00 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中,各加 3.0 mL 氯化镧溶液(4.14.2.3.2)及 1 滴盐酸溶液(4.14.2.3.1),加水定容,摇匀,即得每升含 0,0.50,1.0,3.0,5.0,7.0,10.0,15.0,20.0,25.0 和 30.0 mg镁的标准系列溶液。

按仪器说明书将仪器工作条件调至测镁最佳状态,旋转燃烧器头或选用次灵敏吸收线。按 4.14.2.5.1进行测定并绘制校准曲线。

4.14.2.5.3 样品测定

吸取水样 10.0 mL 于 10 mL 干燥具塞试管中,加 0.60 mL 氯化镧溶液(4.14.2.3.2),摇匀。按 4.14.2.5.2测定其吸光度。

4.14.2.6 结果计算

水样中镁的质量浓度按式(19)计算。

$$\rho(\mathrm{Mg}) = \rho_1 \times D \qquad \cdots\cdots(19)$$

式中:

ρ(Mg)——水样中镁的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1——以水样吸光度从校准曲线上查得的镁的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

D——水样稀释倍数。

4.14.2.7 精密度与准确度

同一实验室对含 21.4 mg/L 钙,39.2 mg/L 镁,3.90 mg/L 钾,29.4 mg/L 钠,151 mg/L 溶解性总固体的水样经 10 次测定,其相对标准偏差为 1.40%。对镁含量为 6.0,10.0,15.0 mg/L 的加标水样测定,其回收率为 99%~103%。

4.15 铁

4.15.1 火焰原子吸收分光光度法

直接法：同 4.17.1.1。

4.15.2 二氮杂菲分光光度法

4.15.2.1 范围

本法最低检测质量为 2.5 μg(以 Fe 计)，若取 50 mL 水样则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L(以Fe 计)。

钴、铜超过 5 mg/L，镍超过 2 mg/L，锌超过铁的 10 倍时有干扰。铋、镉、汞、钼和银可与二氮杂菲试剂产生浑浊现象。

4.15.2.2 原理

在 pH 为 3～9 条件下，低价铁离子与二氮杂菲生成稳定的橙色络合物，在波长 510 nm 处有最大光吸收。二氮杂菲过量时，控制溶液 pH 为 2.9～3.5，可使显色加快。

水样先经加酸煮沸溶解难溶的铁化合物，同时消除氰化物、亚硝酸盐、多磷酸盐的干扰。加入盐酸羟胺将高铁还原为低铁，还可消除氧化剂的干扰。水样过滤后，不加盐酸羟胺，可测定溶解性低价铁含量。水样过滤后，加盐酸溶液和盐酸羟胺，测定结果为溶解性总铁含量。水样先经加酸煮沸，使难溶性铁的化合物溶解，经盐酸羟胺处理后，测定结果为总铁含量。

4.15.2.3 试剂

4.15.2.3.1 盐酸溶液(1+1)。

4.15.2.3.2 乙酸铵缓冲溶液(pH=4.2)：称取 250 g 乙酸铵($NH_4C_2H_3O_2$)，溶于 150 mL 纯水中，再加入 700 mL 冰乙酸，混匀，备用。

4.15.2.3.3 盐酸羟胺溶液(100 g/L)：称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

4.15.2.3.4 二氮杂菲溶液(1.0 g/L)：称取 0.1 g 二氮杂菲($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$，又名 1,10-二氮杂菲，邻二氮菲或邻菲绕啉，有水合物及盐酸盐两种，均可用)溶解于加有 2 滴盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)的纯水中，并稀释至 100 mL。此溶液 1 mL 可测定 100 μg 以下的低价铁。

4.15.2.3.5 铁标准贮备溶液[ρ(Fe)=100 μg/mL]：称取 0.702 2 g 硫酸亚铁铵[$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]，溶于少量纯水，加 3 mL 盐酸($\rho_{20}$=1.19 g/mL)，于容量瓶中用纯水定容成 1 000 mL。

4.15.2.3.6 铁标准使用溶液[ρ(Fe)=10.0 μg/mL]：吸取 10.00 mL 铁标准贮备液(4.15.2.3.5)，移入容量瓶中，用纯水定容至 100 mL。此溶液使用时现配。

4.15.2.4 仪器

4.15.2.4.1 锥形瓶：150 mL。

4.15.2.4.2 具塞比色管：50 mL。

4.15.2.4.3 分光光度计。

4.15.2.5 分析步骤

吸取 50.0 mL 混匀的水样(含铁量超过 50 μg 时，可取适量水样加纯水稀释至 50 mL)于 150 mL 锥形瓶中。

另取 150 mL 锥形瓶 8 个，分别加入铁标准使用溶液(4.15.2.3.6)0，0.25，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 和 5.00 mL，加纯水至 50 mL。

向水样及标准系列锥形瓶中各加 4 mL 盐酸溶液(4.15.2.3.1)和 1 mL 盐酸羟胺溶液(4.15.2.3.3)，小火煮沸至约剩 30 mL，冷却至室温后移入 50 mL 比色管中。

向水样及标准系列比色管中各加 2 mL 二氮杂菲溶液(4.15.2.3.4)，混匀后再加 10.0 mL 乙酸铵缓冲溶液(4.15.2.3.2)，各加纯水至 50 mL，混匀，放置 10 min～15 min。

于波长 510 nm 处，用 2 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中铁的质量。

注 1：所有玻璃器皿每次用前均需用稀硝酸浸泡才能得到理想的结果。

注 2：总铁包括水体中悬浮性铁和微生物体中的铁，取样时应剧烈振摇均匀，并立即取样，以防止结果出现很大的差别。

注 3：乙酸铵试剂可能含有微量铁，故缓冲溶液的加入量要准确一致。

注 4：若水样较清洁，含难溶亚铁盐少时，可将所加各种试剂用量减半。但标准系列与样品应一致。

4.15.2.6 结果计算

水样中总铁的质量浓度按式(20)计算。

$$\rho(\mathrm{Fe}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(20)$$

式中：

$\rho(\mathrm{Fe})$——水样中总铁的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样品管中铁的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.15.2.7 精密度与准确度

有 39 个实验室用本法测定含铁 150 μg/L 的合成水样，其他金属离子浓度(μg/L)为：汞，5.1；锌，39；镉，29；锰，130。相对标准偏差为 18.5%，相对误差为 13.3%。

4.16 锰

4.16.1 火焰原子吸收分光光度法

4.16.1.1 直接法

同 4.17.1.1。

4.16.1.2 萃取法

同 4.17.1.2。

4.16.1.3 共沉淀法

同 4.17.1.3。

4.16.2 过硫酸铵分光光度法

4.16.2.1 范围

本法最低检测质量为 2.5 μg，若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

小于 100 mg/L 的氯化物不干扰测定。

4.16.2.2 原理

在硝酸银存在下，锰被过硫酸铵氧化成紫红色的高锰酸盐，其颜色的深度与锰的含量成正比。如果溶液中有过量的过硫酸铵时，生成的紫红色至少能稳定 24 h。

氯离子因能沉淀银离子而抑制催化作用，可由试剂中所含的汞离子予以消除。加入磷酸可络合铁等干扰元素。如水样中有机物较多，可多加过硫酸铵，并延长加热时间。

4.16.2.3 试剂

以下配制试剂及稀释溶液所用的纯水不得含还原性物质，否则可加过硫酸铵处理(例如取 500 mL 去离子水，加 0.5 g 过硫酸铵煮沸 2 min 放冷后使用)。

4.16.2.3.1 过硫酸铵[$(NH_4)_2S_2O_8$]：干燥固体。

注：过硫酸铵在干燥时较为稳定，水溶液或受潮的固体容易分解放出过氧化氢而失效。本法常因此试剂分解而失败，应注意。

4.16.2.3.2 硝酸银-硫酸汞溶液：称取 75 g 硫酸汞($HgSO_4$)溶于 600 mL 硝酸溶液(2+1)中，再加 200 mL 磷酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)及 35 mg 硝酸银($AgNO_3$)，放冷后加纯水至 1 000 mL，储于棕色瓶中。

4.16.2.3.3 盐酸羟胺溶液(100 g/L)：称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)加纯水溶解，并稀释至

100 mL。

4.16.2.3.4 锰标准贮备溶液[ρ(Mn)=1 mg/mL]:同 4.17.1.1.3.3。

4.16.2.3.5 锰标准使用溶液[ρ(Mn)=10 μg/mL]:吸取 5.00 mL 锰标准贮备溶液(4.16.2.3.4),用纯水定容至 500 mL。

4.16.2.4 仪器

4.16.2.4.1 锥形瓶:150 mL。

4.16.2.4.2 具塞比色管:50 mL。

4.16.2.4.3 分光光度计。

4.16.2.5 分析步骤

吸取 50.0 mL 水样于 150 mL 锥形瓶中。另取九个 150 mL 锥形瓶,分别加入锰标准使用溶液(4.16.2.3.5)0,0.25,0.50,1.00,3.00,5.00,10.0,15.0 和 20.0 mL,加纯水至 50 mL。

向水样及标准系列瓶中各加 2.5 mL 硝酸银-硫酸汞溶液(4.16.2.3.2),煮沸至约剩 45 mL 时,取下稍冷。如有浑浊,可用滤纸过滤。

将 1 g 过硫酸铵(4.16.2.3.1)分次加入锥形瓶中,慢慢加热至沸。若水中有机物较多,取下稍冷后再分次加入 1 g 过硫酸铵(4.16.2.3.1),再加热至沸,使显色后的溶液中保持有剩余的过硫酸铵。取下,放置 1 min 后,用水冷却。

将水样及标准系列瓶中的溶液分别移入 50 mL 比色管中,加纯水至刻度,混匀。于波长 530 nm 处,用 5 cm 比色皿,以纯水为参比,测定样品和标准系列的吸光度。

如原水样有颜色时,可向有色的样品溶液中滴加盐酸羟胺溶液(4.16.2.3.3)至生成的高锰酸盐完全褪色为止。再次测定此水样的吸光度。

绘制校准曲线,从曲线上查出样品管中的锰的质量。有颜色的水样,应由测得的样品溶液的吸光度减去测得的样品空白吸光度,再从校准曲线上查出锰的质量。

4.16.2.6 结果计算

水样中锰的质量浓度按式(21)计算。

$$\rho(\mathrm{Mn}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(21)$$

式中:

ρ(Mn)——水样中锰的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的样品管中锰的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.16.2.7 精密度与准确度

有 22 个实验室用本法测定含锰 130 μg/L 的合成水样,其他金属浓度(μg/L)为:汞,5.1;锌,39;铜,26.5;镉,29;铁,150;铬,46;铅,54。相对标准差为 7.9%,相对误差为 7.7%。

4.16.3 甲醛肟分光光度法

4.16.3.1 范围

本法最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

钴大于 1.5 mg/L 时,出现正干扰。

4.16.3.2 原理

在碱性溶液中,甲醛肟与锰形成棕红色的化合物,在波长 450 nm 处测定吸光度。

4.16.3.3 试剂

4.16.3.3.1 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)。

4.16.3.3.2 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)。

4.16.3.3.3 亚硫酸钠(Na_2SO_3)。

4.16.3.3.4 硫酸亚铁铵溶液：称取 70 mg 硫酸亚铁铵[$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]，加入 10 mL 硫酸溶液(1+9)，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.16.3.3.5 氢氧化钠溶液(160 g/L)：称取 160 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水，并稀释至 1 000 mL。

4.16.3.3.6 乙二胺四乙酸二钠溶液(372 g/L)：称取 37.2 g 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)，加入约 50 mL 氢氧化钠溶液(4.16.3.3.5)，搅拌至完全溶解，用纯水稀释至 100 mL。

4.16.3.3.7 甲醛肟溶液：称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)，溶于约 50 mL 纯水中，加 5 mL 甲醛溶液($\rho_{20}=1.08$ g/mL)，用纯水稀释至 100 mL。将试剂保存在阴凉处，至少可保存一个月。

4.16.3.3.8 氨水溶液(35+100)：量取 70 mL 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)，用纯水稀释至 200 mL。

4.16.3.3.9 盐酸羟胺溶液(417 g/L)：称取 41.7 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)，溶于纯水并稀释至100 mL。

4.16.3.3.10 氨性盐酸羟胺溶液：将氨水溶液(4.16.3.3.8)和盐酸羟胺溶液(4.16.3.3.9)等体积混合即成。

4.16.3.3.11 锰标准使用溶液[$\rho(Mn)=10$ μg/mL]：同 4.16.2.3.5。

4.16.3.3.12 硝酸溶液[$c(HNO_3)=0.1$ mol/L]。

4.16.3.4 仪器

4.16.3.4.1 锥形瓶：100 mL。

4.16.3.4.2 具塞比色管：50 mL。

4.16.3.4.3 分光光度计。

4.16.3.5 分析步骤

4.16.3.5.1 水样的预处理

对含有悬浮锰及有机锰的水样，需进行预处理。处理步骤为：取一定量的水样于锥形瓶中，按每 50 mL水样加 0.5 mL 硝酸(4.16.3.3.1)、0.25 g 过硫酸钾(4.16.3.3.2)，放入玻璃珠数粒，在电炉上煮沸 30 min，取下稍冷，用快速定性滤纸过滤，用硝酸溶液(4.16.3.3.12)洗涤滤纸数次。滤液中加入约 0.5 g 亚硫酸钠(4.16.3.3.3)，用纯水定容至一定体积，作为测试溶液。

若是清洁水样，可不经预处理直接测定。

4.16.3.5.2 测定

吸取 50.0 mL 水样或测试溶液于比色管中。另取 50 mL 比色管 8 支，分别加入锰标准使用溶液(4.16.3.3.11)0，0.10，0.25，0.50，1.00，2.00，3.00 和 4.00 mL，加纯水至刻度。

向水样及标准系列管中各加 1.0 mL 硫酸亚铁铵溶液(4.16.3.3.4)、0.5 mL 乙二胺四乙酸钠溶液(4.16.3.3.6)，混匀后，加入 0.5 mL 甲醛肟溶液(4.16.3.3.7)，并立即加 1.5 mL 氢氧化钠溶液(4.16.3.3.5)，混匀后打开管塞静置 10 min。再加入 3 mL 氨性盐酸羟胺溶液(4.16.3.3.10)，至少放置 1 h(室温低于 15 ℃时，放入温水浴中)，在波长 450 nm 处，用 5 cm 比色皿以纯水为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，并查出水样管中锰的质量。

4.16.3.6 结果计算

水样中锰的质量浓度按式(22)计算。

$$\rho(Mn)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(22)$$

式中：

$\rho(Mn)$——水样中锰的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样品管中锰的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.16.3.7 精密度与准确度

三个实验室测定了锰质量浓度为 0.02，0.10 和 0.40 mg/L 的人工合成水样，相对标准差分别为

10%～16.6%、4.6%～5.0%和1.4%～3.0%；单个实验室测定了锰质量浓度为0.8 mg/L的人工合成水样，相对标准差为1.1%。

七个实验室采用自来水、井水、河水、矿泉水和人工合成水样作加标回收试验，回收率为94%～108%。

4.17 铜

4.17.1 火焰原子吸收分光光度法

4.17.1.1 直接法

4.17.1.1.1 范围

本法适宜的测定范围：铜0.2 mg/L～5.0 mg/L，铁0.3 mg/L～5.0 mg/L，锰0.1 mg/L～3.0 mg/L，锌0.05 mg/L～1.0 mg/L，镉0.05 mg/L～2.0 mg/L，铅1.0 mg/L～20 mg/L。

4.17.1.1.2 原理

水样中金属离子被原子化后，吸收来自同种金属元素空心阴极灯发出的共振线（铜，324.7 nm；铅，283.3 nm；铁，248.3 nm；锰，279.5 nm；锌，213.9 nm；镉，228.8 nm），其吸收强度与样品中该元素的含量成正比。在其他条件不变的情况下，根据测定被吸收的谱线强度，与标准系列比较定量。

4.17.1.1.3 试剂

以下配制试剂所用的纯水均为去离子蒸馏水。

4.17.1.1.3.1 铁标准贮备溶液[ρ(Fe)=1 mg/mL]：称取1.000 g纯铁粉[w(Fe)>99.9%]或1.430 0 g氧化铁(Fe_2O_3，优级纯)，加入10 mL硝酸溶液(1+1)，慢慢加热并滴加盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)助溶，至完全溶解后加纯水定容至1 000 mL。

4.17.1.1.3.2 铜标准贮备溶液[ρ(Cu)=1 mg/mL]：称取1.000 g纯铜粉[w(Cu)>99.9%]，溶于15 mL硝酸溶液(1+1)中，用纯水定容至1 000 mL。

4.17.1.1.3.3 锰标准贮备溶液[ρ(Mn)=1 mg/mL]：称取1.291 2 g氧化锰(MnO，优级纯)或称取1.000 g金属锰[w(Mn)>99.8%]，加硝酸溶液(1+1)溶解后，用纯水定容至1 000 mL。

4.17.1.1.3.4 锌标准贮备溶液[ρ(Zn)=1 mg/mL]：称取1.000 g纯锌[w(Zn)>99.9%]，溶于20 mL硝酸溶液(1+1)中，并用纯水定容至1 000 mL。

4.17.1.1.3.5 镉标准贮备溶液[ρ(Cd)=1 mg/mL]：称取1.000 g纯镉粉，溶于5 mL硝酸溶液(1+1)中，并用纯水定容至1 000 mL。

4.17.1.1.3.6 铅标准贮备溶液[ρ(Pb)=1 mg/mL]：称取1.598 5 g干燥的硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$]，溶于约200 mL纯水中，加入1.5 mL硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)，用纯水定容至1 000 mL。

4.17.1.1.3.7 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)，优级纯。

4.17.1.1.3.8 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)，优级纯。

4.17.1.1.4 仪器

本方法中所有玻璃器皿，使用前均应先用硝酸溶液(1+1)浸泡，并直接用纯水清洗。特别是测定锌所用的器皿，更应严格防止与含锌的水(自来水)接触。

4.17.1.1.4.1 原子吸收分光光度计：配有铜、铁、锰、锌、镉、铅空心阴极灯。

4.17.1.1.4.2 电热板。

4.17.1.1.4.3 抽气瓶和玻璃砂芯滤器。

4.17.1.1.5 分析步骤

4.17.1.1.5.1 水样的预处理

澄清的水样可直接进行测定；悬浮物较多的水样，分析前需酸化并消化有机物。若需测定溶解的金属，则应在采样时将水样通过0.45 μm滤膜过滤，然后按每升水样加1.5 mL硝酸(4.17.1.1.3.7)酸化使其pH小于2。

水样中的有机物一般不干扰测定，为使金属离子能全部进入水溶液和促使颗粒物质溶解有利于萃取和原子化，可采用盐酸-硝酸消化法。于每升酸化水样中加入5 mL硝酸(4.17.1.1.3.7)。混匀后取

定量水样，按每 100 mL 水样加入 5 mL 盐酸(4.17.1.1.3.8)。在电热板上加热 15 min。冷至室温后，用玻璃砂芯漏斗过滤，最后用纯水稀释至一定体积。

4.17.1.1.5.2 水样测定

将各种金属标准贮备溶液用每升含 1.5 mL 硝酸(4.17.1.1.3.7)的纯水稀释，并配制成下列浓度(mg/L)的标准系列：铜，0.20～5.0；铁，0.3～5.0；锰，0.10～3.0；锌，0.05～1.0；镉，0.05～2.0；铅，1.0～20。

将标准系列溶液和样品溶液依次喷入火焰，测量吸光度。绘制校准曲线，并查出各待测金属元素的质量浓度。

注：所列测定范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时，可酌情改变上述测定范围。

4.17.1.1.6 结果计算

从校准曲线直接查出水样中待测金属的质量浓度(mg/L)。

4.17.1.1.7 精密度和准确度

8 个实验室测定含铁 78 μg/L 的合成水样，其他金属的浓度(μg/L)为：镉，27；铬，65；铜，37；汞，4；镍，96；铅，113；锌，26；锰，47。相对标准偏差为 12.3%，相对误差为 13.3%。

22 个实验室测定含锰 130 μg/L 的合成水样，其他金属浓度(μg/L)为：汞，5.1；锌，39；铜，26.5；镉，29；铁，150；铬，46；铅，54。相对标准偏差为 7.9%，相对误差为 7.7%。

11 个实验室测定含锌 478 和 26 μg/L 的合成水样，其他成分的浓度(μg/L)为：铝，852 和 435；砷，182 和 61；铍，261 和 183；镉，59 和 27；钴，348 和 96；铬，304 和 65；铜，374 和 37；铁，796 和 78；汞，7.6 和 4.4；锰，478 和 47；镍，165 和 96；铅，383 和 113；硒，48 和 16；钒，848 和 470。相对标准偏差分别为 9.2%和 7.6%，相对误差分别为 4.0%和 0%。

18 个实验室测定含镉 27 μg/L 的合成水样，其他离子浓度(μg/L)为：汞，4.4；锌，26；铜，37；铁，7.8；锰，47。测得镉的相对标准偏差为 4.6%，相对误差为 3.7%。

17 个实验室测定含铅 383 和 13 μg/L 的合成水样，其他成分的浓度(μg/L)为：铝，852 和 435；砷，182 和 61；铍，261 和 183；镉，59 和 27；镍，165 和 96；钴，348 和 96；铬，304 和 65；铜，374 和 37；铁，796 和 78；硒，48 和 16；汞，7.6 和 4.4；锰，478 和 47；钒，848 和 470；锌，478 和 26。测定铅的相对标准偏差分别为 5.5%和 5.2%，相对误差分别为 0.5%和 1.8%。

4.17.1.2 萃取法

4.17.1.2.1 范围

本法最低检测质量为铁、锰、铅，2.5 μg；铜，0.75 μg；锌、镉，0.25 μg。若取 100 mL 水样萃取，则最低检测质量浓度分别为铁、锰、铅，25 μg/L，铜，7.5 μg/L，锌、镉，2.5 μg/L。

本法适宜的测定范围：铁、锰、铅，25 μg/L～300 μg/L；铜，7.5 μg/L～90 μg/L；锌、镉，2.5 μg/L～30 μg/L。

4.17.1.2.2 原理

于微酸性水样中加入吡咯烷二硫代氨基甲酸铵，和金属离子形成络合物，用甲基异丁基甲酮萃取，萃取液喷雾，测定各自波长下的吸光度，求出待测金属离子的浓度。

4.17.1.2.3 试剂

4.17.1.2.3.1 各种金属离子的标准贮备溶液：同 4.17.1.1.3.1～4.17.1.1.3.6。

4.17.1.2.3.2 各种金属离子的标准使用溶液：用每升含 1.5 mL 硝酸(4.17.1.1.3.7)的纯水将各种金属离子贮备溶液稀释成 1.00 mL 含 10 μg 铁、锰和铅，1.00 mL 含 3.0 μg 铜及 1.00 mL 含 1.0 μg 锌、镉的标准使用液。

4.17.1.2.3.3 甲基异丁基甲酮[$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$，简称 MIBK]。

注：对品级低的甲基异丁基甲酮，需用 5 倍体积的盐酸溶液(1+99)振摇，洗除所含杂质，弃去盐酸相，再用纯水洗去过量的酸。

4.17.1.2.3.4 酒石酸溶液(150 g/L):称取 150 g 酒石酸($C_4H_6O_6$)溶于纯水中，稀释至 1 000 mL。酒石酸中如含有金属杂质时,在溶液中加入 10 mL APDC 溶液(4.17.1.2.3.8),用 MIBK 萃取提纯。

4.17.1.2.3.5 硝酸溶液[$c(HNO_3)=1$ mol/L]:吸取 7.1 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)加到纯水中,稀释至 100 mL。

4.17.1.2.3.6 氢氧化钠溶液(40 g/L):称取 4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

4.17.1.2.3.7 溴酚蓝指示剂(0.5 g/L):称取 0.05 g 溴酚蓝($C_{19}H_{10}Br_4O_5S$),溶于乙醇[$\phi(C_2H_5OH)=95\%$]中,并稀释至 100 mL。

4.17.1.2.3.8 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(APDC)[20 g/L]:称取 2 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵($C_5H_{12}N_2S_2$)溶于纯水中,滤去不溶物,并稀释至 100 mL,临用前配制。

4.17.1.2.4 仪器

4.17.1.2.4.1 原子吸收分光光度计:配有铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

4.17.1.2.4.2 分液漏斗:125 mL。

4.17.1.2.4.3 具塞试管:10 mL。

4.17.1.2.5 分析步骤

吸取 100 mL 水样于 125 mL 分液漏斗中。

分别向 6 个 125 mL 分液漏斗中加入各金属标准使用溶液(4.17.1.2.3.2)0,0.25,0.50,1.00,2.00和 3.00 mL,加每升含 1.5 mL 硝酸(4.17.1.1.3.7)的纯水至 100 mL,成为含有 0,25.0,50.0,100.0,200.0 和 300.0 μg/L 铁、锰、铅和 0,7.50,15.0,30.0,60.0 和 90.0 μg/L 铜以及 0,2.50,5.00,10.0,20.0 和 30.0 μg/L 锌、镉的标准系列。

向盛有水样及金属标准溶液的分液漏斗中各加 5 mL 酒石酸溶液(4.17.1.2.3.4),混匀。以溴酚蓝指示剂(4.17.1.2.3.7),用硝酸溶液(4.17.1.2.3.5)或氢氧化钠溶液(4.17.1.2.3.6)调节水样及标准溶液的 pH 至 2.2～2.8,此时溶液由蓝色变为黄色。

向各分液漏斗加入 2.5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(4.17.1.2.3.8),混匀。再各加入10 mL 甲基异丁基甲酮(4.17.1.2.3.3),振摇 2 min。静置分层,弃去水相。用滤纸或脱脂棉擦去分液漏斗颈内壁的水膜。另取干燥脱脂棉少许塞于分液漏斗颈末端,将萃取液通过脱脂棉滤入干燥的具塞试管中。

将甲基异丁基甲酮通过细导管喷入火焰,并调节进样量为每分钟 0.8 mL～1.5 mL。减少乙炔流量,调节火焰至正常高度。

将标准系列和样品萃取液及甲基异丁基甲酮(4.17.1.2.3.3) 间隔喷入火焰,测定吸光度(测定应在萃取后 5 h 内完成)。绘制校准曲线,并查出水样中待测金属的质量浓度(mg/L)。

4.7.1.2.6 结果计算

样品经浓缩或稀释后萃取,可从校准曲线上查得待测金属浓度后按式(23)计算。

$$\rho(B)=\frac{\rho_1\times 100}{V} \qquad \cdots\cdots(23)$$

式中:

$\rho(B)$——水样中待测金属的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的待测金属质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V——水样体积,单位为毫升(mL);

100——用纯水稀释后的体积,单位为毫升(mL)。

4.17.1.2.7 精密度与准确度

有 5 个实验室用本法测定合成水样,其中各金属浓度(μg/L)分别为:铜,26.5;汞,5.1;锌,39;镉,29;铁,150;锰,130。相对标准偏差为 9.3%,相对误差为 6.8%。

4.17.1.3 共沉淀法

4.17.1.3.1 范围

本法最低检测质量:铜、锰,2 μg;锌、铁,2.5 μg;镉,1 μg;铅,5 μg。若取 250 mL 水样共沉淀,则最

低检测质量浓度分别为铜、锰，0.008 mg/L；锌、铁，0.01 mg/L；镉，0.004 mg/L 和铅，0.02 mg/L。

本法适宜的测定范围：铜、锰，0.008 mg/L～0.04 mg/L；锌、铁，0.01 mg/L～0.05 mg/L；镉，0.004 mg/L～0.02 mg/L；铅，0.02 mg/L～0.1 mg/L。

4.17.1.3.2 原理

水样中的铜、铁、锌、锰、镉、铅等金属离子经氢氧化镁共沉淀捕集后，加硝酸溶解沉淀，酸液喷雾，测定各自波长下的吸光度，求出待测金属离子的浓度。

4.17.1.3.3 试剂

4.17.1.3.3.1 各种金属离子的标准贮备溶液：同 4.17.1.1.3.1～4.17.1.1.3.6。

4.17.1.3.3.2 各种金属离子的混合标准溶液：分别吸取一定量的各种金属离子标准贮备溶液置于同一容量瓶中，用每升含 1.5 mL 硝酸(4.17.1.1.3.7)的纯水稀释，使成下列浓度(μg/mL)：镉，1.00；铜、锰，2.00；铁、锌，2.50；铅，5.00。

4.17.1.3.3.3 氯化镁溶液(100 g/L)：称取 10 g 氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)用纯水溶解，并稀释至 100 mL。

4.17.1.3.3.4 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

4.17.1.3.3.5 硝酸溶液(1+1)。

4.17.1.3.4 仪器

4.17.1.3.4.1 原子吸收分光光度计：配有铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

4.17.1.3.4.2 量筒：250 mL。

4.17.1.3.4.3 容量瓶：25 mL。

4.17.1.3.5 分析步骤

4.17.1.3.5.1 量取 250 mL 水样于量筒中，加入 2 mL 氯化镁溶液(4.17.1.3.3.3)，边搅拌边滴加 2 mL氢氧化钠溶液(4.17.1.3.3.4)(如加酸保存水样，则先用氨水中和至中性)。然后继续搅拌 1 min。静置使沉淀下降到 25 mL 以下(约需 2 h)，用虹吸法吸去上清液至剩余体积为 20 mL 左右，加 1 mL 硝酸溶液(4.17.1.3.3.5)溶解沉淀，转入 25 mL 容量瓶中，加纯水至刻度，摇匀。

4.17.1.3.5.2 另取 6 个量筒，分别加入混合标准溶液(4.17.1.3.3.2)0，1.00，2.00，3.00，4.00 和 5.00 mL，加纯水至 250 mL，以下操作按 4.17.1.3.5.1 进行。

4.17.1.3.5.3 将水样及标准系列溶液分别喷雾，测定各自波长下的吸光度。绘制校准曲线，并查出水样中各金属离子的质量浓度。

4.17.1.3.6 结果计算

可从校准曲线上直接查出各金属离子的质量浓度。

4.17.1.3.7 精密度与准确度

10 个实验室测定了含有低、中、高浓度铜的加标水样，相对标准偏差分别为：低浓度(0.008 mg/L～0.012 mg/L) 6.6%～13.5%；中浓度(0.024 mg/L～0.025 mg/L)4.8%～6.1%；高浓度(0.04 mg/L 以上)0.50%～6.9%。

10 个实验室测定了铅的精密度，相对标准偏差分别为：低浓度(0.02 mg/L～0.025 mg/L)4.4%～13.9%；中浓度(0.04 mg/L～0.06 mg/L)2.9%～13.2%；高浓度(0.08 mg/L 以上)3.8%～15.7%。

10 个实验室测定了镉的精密度，相对标准偏差分别为：低浓度(0.004 mg/L～0.01 mg/L)3.8%～11.2%；中浓度(0.04 mg/L～0.06 mg/L)2.9%～13.2%；高浓度(0.06 mg/L 以上)1.2%～12.4%。

8 个实验室测定了锌的精密度，相对标准偏差分别为：低浓度(0.005 mg/L～0.01 mg/L)4.4%～14.1%；中浓度(0.02 mg/L～0.04 mg/L)2.9%～10.6%；高浓度(0.05 mg/L 以上)1.4%～10.9%。

6 个实验室测定了铁和锰的精密度。铁的相对标准偏差分别为：低浓度(0.01 mg/L～0.015 mg/L) 6.7%～17.8%；中浓度(0.04 mg/L)3.9%～15.5%；高浓度(0.05 mg/L 以上)0.9%～14.7%。锰的相对标准偏差分别为：低浓度(0.008 mg/L～0.01 mg/L)4.4%～14.4%；中浓度(0.02 mg/L～

0.04 mg/L)2.5%～9.4%;高浓度(0.05 mg/L 以上)0.8%～11.4%。

10 个试验室做了铜、铅的回收率试验。铜的回收率为:加标浓度 0.008 mg/L～0.016 mg/L 时,92.3%～109%;加标浓度 0.028 mg/L～0.05 mg/L 时,92.3%～108%;加标浓度 0.4 mg/L～2.0 mg/L 时,92.5%～105%。铅的回收率为:加标浓度 0.02 mg/L 时,86.8%～107%;加标浓度 0.04 mg/L～0.07 mg/L 时,91.4%～108%;加标浓度 0.16 mg/L～0.8 mg/L 时,82.3%～137%。

8 个试验室做了锌的回收率试验。加标浓度 0.01 mg/L 时,回收率 92.0%～107%;加标浓度 0.04 mg/L～0.08 mg/L 时,98.0%～110%;加标浓度 0.24 mg/L～2.0 mg/L 时,95.0%～117%。

6 个试验室做了镉、铁、锰的回收率试验。镉的回收率为:加标浓度 0.004 mg/L～0.016 mg/L 时,92.5%～105.5%;加标浓度 0.04 mg/L～0.08 mg/L 时,95.0%～106%;加标浓度 0.2 mg/L～0.24 mg/L时,95.0%～102.5%。铁的回收率为:加标浓度 0.04 mg/L 时,95.4%～112.8%;加标浓度 0.4 mg/L 时,97.5%～102.5%;加标浓度 1.2 mg/L～2.0 mg/L 时,94.0%～101%。锰的回收率为:加标浓度 0.04 mg/L 时,90%～100%;加标浓度 0.4 mg/L 时,97.5%～105%;加标浓度 1.2 mg/L～2.0 mg/L 时,92.5%～103%。

4.17.1.4 巯基棉富集法

4.17.1.4.1 范围

本法最低检测质量:铅,1 μg;镉,0.1 μg;铜,1 μg。若取 500 mL 水样富集,则最低检测质量浓度(mg/L):铅,0.004;镉,0.000 4 和铜,0.004。

若取 500 mL 水样,经巯基棉富集分离与洗脱处理,大多数阳离子不干扰测定。

4.17.1.4.2 原理

水中痕量的铅、镉、铜经巯基棉富集分离后,在盐酸介质中用火焰原子吸收分光光度法测定,以吸光度定量。

4.17.1.4.3 试剂

以下配制试剂所用的纯水均为去离子蒸馏水,所用试剂均为优级纯。

4.17.1.4.3.1 铅、镉、铜标准贮备溶液:同 4.17.1.1.3.6、4.17.1.1.3.5、4.17.1.1.3.2。

4.17.1.4.3.2 铅、镉、铜混合标准溶液:用铅、镉、铜标准贮备溶液(4.17.1.4.3.1)稀释成下列浓度的混合标准溶液:$\rho(Pb)=10\ \mu g/mL$,$\rho(Cd)=10\ \mu g/mL$ 和 $\rho(Cu)=10\ \mu g/mL$。

4.17.1.4.3.3 巯基棉:取 100 mL 巯基乙醇酸($CH_2SHCOOH$),70 mL 乙酸酐[$(CH_3CO)_2O$],32 mL 乙酸[$\phi(CH_3COOH)=36\%$],0.3 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\ g/mL$)及 10 mL 去离子水,依次加到 250 mL 广口瓶中,充分摇匀,冷却至室温。另取 30 g 脱脂棉放入广口瓶中,让棉花完全浸湿,待反应热散去后(必要时可用冷水冷却),加盖,在 35 ℃烘箱中放置 2 d～4 d 后取出,经漏斗或滤器抽滤至干。用纯水充分洗去未反应的物质,再加入盐酸溶液(1 mol/L)淋洗,最后用纯水淋洗至中性。抽干后摊开,在 30 ℃烘箱中烘干,放入棕色瓶中于密闭冷暗处保存,有效期至少可达一年。

4.17.1.4.4 仪器

本法所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+4)浸泡 12 h,并用纯水洗净。

4.17.1.4.4.1 原子吸收分光光度计:配有铜、镉、铅空心阴极灯。

4.17.1.4.4.2 巯基棉富集装置:用 500 mL 分液漏斗制成。

4.17.1.4.4.3 具塞刻度试管:10 mL。

4.17.1.4.5 分析步骤

4.17.1.4.5.1 称取 0.1 g 巯基棉均匀地装入分液漏斗的颈管中,加入少量纯水使巯基棉湿润。加入 5 mL 盐酸溶液(1+98)使其通过巯基棉,再用纯水淋洗至中性。

4.17.1.4.5.2 取 500 mL 加硝酸保存的水样,用氨水(1+9)调节 pH 至 6.0～7.5,移入 500 mL 分液

漏斗中，以 5 mL/min 的流速使水样通过巯基棉，水样流完后用洗耳球吹尽颈管中残留水样。用 4.5 mL 80 ℃热盐酸溶液分两次通过巯基棉洗脱待测组分，收集洗脱液于 10 mL 刻度试管内（每次吹尽巯基棉中的残留液），加纯水定容至 5 mL。

4.17.1.4.5.3 吸取铅、镉、铜混合标准溶液（4.17.1.4.3.2）0，1.00，3.00，5.00 和 7.50 mL 分别置于 5 支 25 mL 比色管中，用盐酸溶液（1+49）稀释至刻度。

4.17.1.4.5.4 将标准系列和样品溶液依次喷入火焰，测定吸光度，绘制校准曲线并查出各待测金属的质量。

4.17.1.4.6 结果计算

水样中铜（或镉、铅）的质量浓度按式（24）计算。

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(24)$$

式中：

$\rho(B)$——水样中铜（或镉、铅）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线查得的样品中的金属质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

4.17.1.4.7 精密度与准确度

7 个实验室重复测定加标水样，其铅含量为 2.00 μg/L～22.0 μg/L，铜含量为 1.5 μg/L～22.0 μg/L，镉含量为 0.25 μg/L～3.0 μg/L。相对标准偏差，铅为 2.0%～10.0%；铜为 4.0%～6.0%；镉为 0.8%～10%。

测定含铅 5 μg/L～22 μg/L，铜 3 μg/L～22 μg/L，镉 0.5 μg/L～3 μg/L 的加标水样，回收率分别为铅 90.0%～105%，铜 96.0%～104%和镉 94.0%～105%。

4.17.2 无火焰原子吸收分光光度法

4.17.2.1 范围

本法最低检测质量 34pg，若取 20 μL 水样测定，则最低检测质量浓度为 1.7 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.17.2.2 原理

样品经适当处理后，注入石墨炉原子化器，所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气。待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发射的共振线，其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

4.17.2.3 试剂

4.17.2.3.1 铜标准贮备溶液[ρ(Cu)=1 mg/mL]：称取 0.500 0 g 纯铜粉溶于 10 mL 硝酸溶液（1+1）中，并用纯水定容至 500 mL。

4.17.2.3.2 铜标准中间溶液[ρ(Cu)=50 μg/mL]：吸取 5.00 mL 铜标准贮备溶液（4.17.2.3.1）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）定容至刻度，摇匀。

4.17.2.3.3 铜标准使用溶液[ρ(Cu)=1 μg/mL]：吸取 2.00 mL 铜标准中间溶液（4.17.2.3.2）于 100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）定容至刻度，摇匀。

4.17.2.4 仪器

4.17.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计：配有铜元素空心阴极灯。

4.17.2.4.2 氩气钢瓶。

4.17.2.4.3 微量加液器：20 μL。

4.17.2.4.4 容量瓶：100 mL。

4.17.2.5 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测铜最佳状态，波长 324.7 nm，石墨炉工作程序见表 8。

表 8 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	清 除
温度/℃	120	900	2 300	2 500
斜率/s	20	10	—	—
保持/s	10	20	5	3
氩气流量/(mL/min)	—	300	0	300

4.17.2.6 分析步骤

4.17.2.6.1 吸取铜标准使用溶液(4.17.2.3.3)0,1.00,2.00,3.00 和 4.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(Cu)=0,10.0,20.0,30.0$ 和 40.0 ng/mL 的标准系列。

4.17.2.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积。绘制校准曲线,并从曲线上查出铜的质量浓度。

4.17.2.7 结果计算

若样品经处理或稀释,从校准曲线查出铜质量浓度后,按式(25)计算。

$$\rho(Cu)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(25)$$

式中:

$\rho(Cu)$——水样中铜的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中铜的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V——水样体积,单位为毫升(mL);

V_1——测定样品的体积,单位为毫升(mL)。

4.17.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

4.17.3.1 范围

本法最低检测质量为 2 μg,若取 100 mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

铁与这种试剂形成棕色化合物对本法有干扰,可用柠檬酸掩蔽。镍、钴与试剂呈绿黄色至暗绿色,可用 EDTA 掩蔽。铋与试剂呈黄色,但在 440 nm 波长吸收极小,存在量为铜的两倍时,其干扰可以忽略。锰呈微红色,但颜色很不稳定,微量时显色后放置一段时间,颜色即可褪去。含量高时,加入盐酸羟胺,即可消除干扰。

4.17.3.2 原理

在 pH=9~11 的氨溶液中,铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠反应,生成棕黄色络合物,用四氯化碳或三氯甲烷萃取后比色定量。

4.17.3.3 试剂

以下所有试剂均需用不含铜的纯水配制。

4.17.3.3.1 氨水(1+1)。

4.17.3.3.2 四氯化碳或三氯甲烷。

4.17.3.3.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1 g/L):称取 0.1 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠[$(C_2H_5)_2NCS_2Na$],溶于纯水中并稀释至 100 mL。储存于棕色瓶内,在冰箱内保存。

4.17.3.3.4 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液:称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2\cdot 2H_2O$)和 20 g 柠檬酸三铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$],溶于纯水中,并稀释成 100 mL。

4.17.3.3.5 铜标准使用溶液[$\rho(Cu)=10$ μg/mL]:吸取 10.00 mL 铜标准贮备溶液(4.17.1.1.3.2),用纯水定容至 1 000 mL。

4.17.3.3.6 甲酚红溶液(1.0 g/L):称取 0.1 g 甲酚红($C_{21}H_{18}O_5S$),溶于乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]

并稀释至 100 mL。

4.17.3.4 仪器

4.17.3.4.1 分液漏斗:250 mL。

4.17.3.4.2 具色比色管:10 mL。

4.17.3.4.3 分光光度计。

4.17.3.5 分析步骤

4.17.3.5.1 取 100 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中(若水样色度过高时,可置于烧杯中,加入少量过硫酸铵,煮沸,使体积浓缩至 70 mL,冷却后加水稀释至 100 mL)。

4.17.3.5.2 另取 6 个 250 mL 分液漏斗,各加 100 mL 纯水,然后分别加入铜标准使用溶液(4.17.3.3.5)0、0.20、0.40、0.60、0.80 和 1.00 mL,混匀。

4.17.3.5.3 向样品及标准系列溶液中各加 5 mL 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液(4.17.3.3.4)及 3 滴甲酚红溶液(4.17.3.3.6),滴加氨水(4.17.3.3.1)至溶液由黄色变为浅红色,再各加 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(4.17.3.3.3),混匀,放置 5 min。

4.17.3.5.4 各加 10.0 mL 四氯化碳或三氯甲烷(4.17.3.3.2),振摇 2 min,静置分层。用脱脂棉擦去分液漏斗颈内水膜,将四氯化碳相放入干燥的 10 mL 具塞比色管中。

4.17.3.5.5 于波长 436 nm 处,用 2 cm 比色皿,以四氯化碳为参比,测定样品及标准系列溶液的吸光度。绘制校准曲线,并从曲线上查出样品管中铜的质量。

4.17.3.6 结果计算

水样中铜的质量浓度按式(26)计算。

$$\rho(\mathrm{Cu}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(26)$$

式中:

$\rho(\mathrm{Cu})$——水样中铜的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的样品管中铜的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.17.3.7 精密度与准确度

有 20 个实验室用本法测定含铜 26.5 μg/L 的合成水样,各金属浓度(μg/L)分别为:汞,5.1;锌,39;镉,29;铁,150;锰,130。相对标准偏差 25.8%,相对误差 17.0%。

4.18 锌

4.18.1 火焰原子吸收分光光度法

4.18.1.1 直接法

同 4.17.1.1。

4.18.1.2 萃取法

同 4.17.1.2。

4.18.1.3 共沉淀法

同 4.17.1.3。

4.18.2 锌试剂-环己酮分光光度法

4.18.2.1 范围

本法最低检测质量为 5 μg,若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.25 mg/L。

加入抗坏血酸钠可降低锰的干扰。Cu^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 质量浓度分别不超过 30,50,7 和 5 mg/L时,对测定无干扰。

4.18.2.2 原理

锌与锌试剂在 pH=9.0 条件下生成蓝色络合物。其他重金属也能与锌试剂生成有色络合物,加

入氰化物可络合锌及其他重金属，但加入环己酮能使锌有选择性地从氰化络合物中游离出来，并与锌试剂发生显色反应。

4.18.2.3 **试剂**

4.18.2.3.1 环己酮。

4.18.2.3.2 抗坏血酸钠或抗坏血酸($C_6H_8O_6$)。

4.18.2.3.3 氰化钾溶液(10 g/L)：称取 1.0 g 氰化钾(KCN)溶于 100 mL 纯水中。

警告——此液剧毒！

4.18.2.3.4 缓冲溶液(pH=9)：称取 8.4 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于 500 mL 纯水中，加入 31 g 硼酸(H_3BO_3)，溶解后再加纯水至 1 000 mL。

4.18.2.3.5 锌试剂溶液：称取 100 mg 锌试剂[$HOC_6H_3(SO_3H)N{:}NC(C_6H_5){:}NNC_6H_4COOH$]，溶于 100 mL 甲醇中。

4.18.2.3.6 锌标准贮备溶液[$\rho(Zn)=1$ mg/mL]：同 4.17.1.1.3.4。

4.18.2.3.7 锌标准使用溶液[$\rho(Zn)=10$ μg/mL]：临用前吸取 10.0 mL 锌标准贮备溶液(4.18.2.3.6)定容至 1 000 mL 。

4.18.2.4 **仪器**

4.18.2.4.1 比色管：50 mL。

4.18.2.4.2 分光光度计。

4.18.2.5 **分析步骤**

4.18.2.5.1 吸取澄清水样(如浑浊可用 0.45 μm 滤膜过滤)用盐酸溶液(1+5)或氢氧化钠溶液(80 g/L)调节 pH 至 7，然后吸取 20.0 mL 于 50 mL 比色管中。

4.18.2.5.2 分别吸取锌标准使用溶液(4.18.2.3.7)0，0.50，1.00，3.00，5.00，10.0 和 15.0 mL 置于 50 mL 比色管中，分别加水稀释至 20 mL。

4.18.2.5.3 加入 0.5 g 抗坏血酸钠，混匀。如用抗坏血酸，则需加约 0.6 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)，调至中性。

注：锰在 0.1 mg/L 以下时，可不加抗坏血酸钠。

4.18.2.5.4 向标准及水样管中各加 5.0 mL 缓冲液(4.18.2.3.4)，2.0 mL 氰化钾溶液(4.18.2.3.3)，3.0 mL 锌试剂溶液(4.18.2.3.5)。每加一种试剂均需充分混匀。

4.18.2.5.5 各加 1.5 mL 环己酮(4.18.2.3.1)，充分混合至溶液透明。

4.18.2.5.6 在波长 620 nm 处，用 1 cm 比色皿，以试剂空白为参比，测定吸光度。

4.18.2.5.7 绘制校准曲线并查出水样管中锌的质量。

4.18.2.6 **结果计算**

水样中锌的质量浓度按式(27)计算。

$$\rho(Zn)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(27)$$

式中：

$\rho(Zn)$——水样中锌的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线查得的水样管中锌的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.18.2.7 **精密度与准确度**

同一实验室测定高、中、低三种浓度的加标水样，相对标准偏差 2.3%～4.6%。取两种地面水和一种自来水做回收试验，回收率 93.3%～107.6%。

另有两个实验室的测定结果，相对标准偏差分别为 0.7%～4.2%和 2.3%～6.8%；回收率分别为 97.1%～100.2%和 96.4%～107%。

4.18.3 **催化示波极谱法**

4.18.3.1 **范围**

本法最低检测质量为 0.1 μg,若取 10 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 10 μg/L。

下述共存物质(mg/L)对本法无干扰:Ca^{2+},200;Mg^{2+},40;Fe^{2+}、Mn^{2+},1.0;Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、As^{3+},20。大量的 K^+、Na^+、NO_2^-、SO_4^{2-}、F^-存在时不干扰测定。

4.18.3.2 **原理**

在酒石酸钾钠-乙二胺体系中,锌与乙二胺形成络合物,吸附于滴汞电极上,在−1.45 V 形成灵敏的络合物吸附催化波,其峰高与锌含量成正比。

4.18.3.3 **试剂**

4.18.3.3.1 酒石酸钾钠溶液(40 g/L):称取 4 g 酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$),用纯水溶解并稀释至 100 mL。

4.18.3.3.2 乙二胺溶液(1+1.5):取 40 mL 乙二胺($H_2NCH_2CH_2NH_2$),加 60 mL 纯水,混匀。

4.18.3.3.3 无水亚硫酸钠溶液(10 g/L):称取 1 g 无水亚硫酸钠(Na_2SO_3),用纯水溶解并稀释至100 mL。

4.18.3.3.4 硝酸-高氯酸(1+1):取硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)与高氯酸(ρ_{20}=1.67 g/mL)等体积混合。

4.18.3.3.5 锌标准贮备溶液[ρ(Zn)=1 mg/mL]:同 4.17.1.1.3.4。

4.18.3.3.6 锌标准使用液[ρ(Zn)=1 μg/mL]:将锌标准贮备溶液(4.18.3.3.5)用纯水逐级稀释。

4.18.3.4 **仪器**

4.18.3.4.1 瓷坩埚:30 mL。

4.18.3.4.2 电热板。

4.18.3.4.3 示波极谱仪。

4.18.3.5 **分析步骤**

4.18.3.5.1 吸取 10.0 mL 水样于 30 mL 瓷坩埚中,加入 0.5 mL 硝酸-高氯酸(4.18.3.3.4),在电热板上缓缓消化,直至得到白色残渣。同时作试剂空白。

4.18.3.5.2 取 8 个 30 mL 瓷坩埚,分别加入锌标准使用液(4.18.3.3.6)0,0.10,0.30,0.50,0.80,1.00,1.20 和 1.50 mL。

4.18.3.5.3 向样品及标准中各加入 2.0 mL 酒石酸钾钠溶液(4.18.3.3.1),0.5 mL 无水亚硫酸钠溶液(4.18.3.3.3),1.0 mL 乙二胺溶液(4.18.3.3.2),加纯水至 10.0 mL。

4.18.3.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位为−1.30 V,导数扫描。在−1.45 V 处读取水样及标准系列的峰高。以锌质量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制校准曲线,从曲线上查出水样中锌的质量。

4.18.3.6 **结果计算**

水样中锌的质量浓度按式(28)计算。

$$\rho(\mathrm{Zn}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(28)$$

式中:

ρ(Zn)——水样中锌的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线中查出的水样中锌的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.18.3.7 **精密度与准确度**

四个实验室对含锌 0.1 μg~5.0 μg 的水样,重复测定 66 次,相对标准偏差为 4.5%~12.2%。

四个实验室对加标 0.1 μg~0.5 μg 锌的 34 份水样进行回收试验,回收率为 86%~120%,平均回收率为 101%。

4.19 总铬

4.19.1 范围

本法的最低检测质量浓度为 0.47 μg/L。

4.19.2 原理

采用无火焰原子吸收分光光度法。本法基于样品所含铬离子在石墨管内，高温蒸发解离为原子蒸气，并吸收铬空心阴极灯发射的共振线，且吸收强度在一定范围内与铬浓度成正比。因此，可在其他条件不变的情况下，根据测得的吸收值与标准系列比较进行定量。

4.19.3 试剂

以下所用纯水均为去离子蒸馏水。

4.19.3.1 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)：优级纯。

4.19.3.2 硝酸溶液(1+99)。

4.19.3.3 铬标准贮备液[ρ(Cr)=1.0 mg/mL]：称取 1.413 5 g 经 110 ℃烘 2 h 的重铬酸钾(K_2CrO_4，优级纯)溶于水中，定容至 500 mL。

4.19.3.4 铬标准中间溶液Ⅰ[ρ(Cr)=100.0 μg/mL]：吸取 10.0 mL 铬标准贮备液(4.19.3.3)于 100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀。

4.19.3.5 铬标准中间溶液Ⅱ[ρ(Cr)=1.0 μg/mL]：吸取 1.0 mL 铬标准中间溶液Ⅰ(4.19.3.4)于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀。

4.19.3.6 铬标准使用液[ρ(Cr)=100.0 ng/mL]：吸取 10.0 mL 铬标准中间溶液Ⅱ(4.19.3.5)于 100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀。

4.19.4 仪器

4.19.4.1 原子吸收分光光度计：配有铬空心阴极灯。

4.19.4.2 氩气钢瓶气。

4.19.4.3 微量加液器：20 μL。

4.19.5 仪器工作条件

参照仪器说明书将仪器工作条件调整至测总铬的最佳状态，波长 357.9 nm，石墨炉工作程序见表 9。

表 9 石墨炉工作程序

程序	干燥			灰化	原子化	清除
	1	2	3			
温度/℃	85	95	120	1 000	2 600	2 700
斜坡/s	5	30	20	10	0.8	2
保持/s	—	—	—	7	2	—
氩气流量/(mL/min)	3 000			3 000，最后 2 s 停气	0	3 000

4.19.6 分析步骤

4.19.6.1 吸取铬标准使用溶液(4.19.3.6)0、2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用去离子水定容至刻度，摇匀。分别配制成含铬为 0.00，2.00，4.00，6.00，8.00 和 10.00 μg/L 的标准系列。

4.19.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序和记录仪，记录吸收峰高或峰面积。绘制校准曲线，并从曲线上查出样品中总铬的质量浓度。

4.19.7 结果计算

若水样经浓缩或稀释，从校准曲线上查出总铬的质量浓度后按式(29)计算。

$$\rho(Cr) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \quad \cdots\cdots(29)$$

式中：

$\rho(Cr)$——水样中总铬的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中总铬的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

V_1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）。

4.19.8 精密度与准确度

同一实验室测定含铬为（1.00±0.05）μg/mL 的标准物质，测定值均在标准值范围内。三个实验室测定不同浓度的水样各 7 次，计算高、中、低浓度范围内铬含量的相对标准偏差，均在 5.7%以内。三个实验室在矿泉水样品中分别加入一定浓度的铬标准溶液，测定加标回收率，加标回收率均在 86.0%～114.0%之间。

4.20 铅

4.20.1 火焰原子吸收分光光度法

4.20.1.1 直接法

同 4.17.1.1。

4.20.1.2 萃取法

同 4.17.1.2。

4.20.1.3 共沉淀法

同 4.17.1.3。

4.20.1.4 巯基棉富集法

同 4.17.1.4。

4.20.2 无火焰原子吸收分光光度法

4.20.2.1 范围

本法最低检测质量为 2.6 pg，若取 20 μL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.13 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.20.2.2 原理

样品经适当处理后，注入石墨炉原子化器，所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气，待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线，其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

4.20.2.3 试剂

4.20.2.3.1 铅标准贮备溶液[$\rho(Pb)=1$ mg/mL]：称取 0.799 0 g 硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$]，溶于约 100 mL 纯水中，加入 1 mL 硝酸（$\rho_{20}=1.42$ g/mL），并用纯水定容至 500 mL。

4.20.2.3.2 铅标准中间溶液[$\rho(Pb)=50$ μg/mL]：吸取 5.00 mL 铅标准贮备溶液（4.20.2.3.1）于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。

4.20.2.3.3 铅标准使用溶液[$\rho(Pb)=1$ μg/mL]：吸取 2.00 mL 铅标准中间溶液（4.20.2.3.2）于 100 mL容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。

4.20.2.3.4 磷酸二氢铵溶液（120 g/L）：称取 12 g 磷酸二氢铵（$NH_4H_2PO_4$，优级纯），加水溶解并定容至 100 mL。

4.20.2.3.5 硝酸镁溶液（50 g/L）：称取 5 g 硝酸镁[$Mg(NO_3)_2$，优级纯]，加水溶解并定容至 100 mL。

4.20.2.4 仪器

4.20.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计：配有铅元素空心阴极灯。

4.20.2.4.2 氩气钢瓶。

4.20.2.4.3 微量加样器:20 μL。

4.20.2.4.4 容量瓶:100 mL。

4.20.2.5 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测铅最佳状态,波长 283.3 nm,石墨炉工作程序见表 10。

表 10 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	清 除
温度/℃	120	600	2 100	2 300
斜率/s	20	10	—	—
保持/s	10	20	5	3
氩气流量/(mL/min)	—	300	0	300

4.20.2.6 分析步骤

4.20.2.6.1 吸取铅标准使用溶液(4.20.2.3.3)0,1.00,2.00,3.00 和 4.00 于 5 个 100 mL 容量瓶内,分别加入 10 mL 磷酸二氢铵溶液(4.20.2.3.4)、1 mL 硝酸镁溶液(4.20.2.3.5),用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(Pb)=0,10.0,20.0,30.0$ 和 40.0 ng/mL 的标准系列。

4.20.2.6.2 吸取 10 mL 水样,加入 1.0 mL 磷酸二氢铵溶液(4.20.2.3.4),0.1 mL 硝酸镁溶液(4.20.2.3.5),同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入等量磷酸二氢铵溶液(4.20.2.3.4)和硝酸镁溶液(4.20.2.3.5)作为空白。

4.20.2.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积。绘制校准曲线,并从曲线中查出铅的质量浓度。

4.20.2.7 结果计算

若水样经浓缩或稀释,从校准曲线查出铅浓度后,按式(30)计算。

$$\rho(Pb)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(30)$$

式中:

$\rho(Pb)$——水样中铅的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中铅的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V——水样体积,单位为毫升(mL);

V_1——测定样品的体积,单位为毫升(mL)。

4.20.2.8 精密度与准确度

同一实验室用已知浓度(42.7 μg/L)的质控样品,在约两年内多次测定的相对标准偏差为 2.56%,相对误差为 0.37%。

4.20.3 催化示波极谱法

4.20.3.1 范围

铅和镉的最低检测质量为 0.2 μg,若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

水中常见共存离子,虽较大浓度也不干扰铅、镉的测定,但 Sn^{2+} 与 As^{3-} 分别对铅、镉测定有干扰,底液中加入磷酸可分开 Sn^{2+} 峰;消化时加入盐酸,可使砷挥发出去,从而减少砷的干扰。

4.20.3.2 原理

在盐酸-碘化钾-酒石酸底液中,铅在 −0.49 V,镉在 −0.60 V 产生灵敏的吸附催化波。在一定范围内,铅和镉的浓度分别与其峰电流呈线性关系,可分别测定水中铅和镉的含量。

4.20.3.3 试剂

4.20.3.3.1 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)。

4.20.3.3.2 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)。

4.20.3.3.3 磷酸(ρ_{20}=1.71 g/mL)。

4.20.3.3.4 铅镉混合底液:称取 5 g 酒石酸($H_2C_4H_4O_6$)、5 g 碘化钾 (KI)及 0.6 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)于 200 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(4.20.3.3.1)、5 mL 磷酸(4.20.3.3.3),加纯水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶内,用纯水稀释为 1 000 mL。

4.20.3.3.5 铅标准贮备溶液[ρ(Pb)=100 μg/mL]:称取 0.159 8 g 经 105 ℃烘烤过的硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$],溶于含有 1 mL 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)的纯水中,并用纯水定容至 1 000 mL。

4.20.3.3.6 镉标准贮备溶液[ρ(Cd)=100 μg/mL]:称取 0.100 0 g 镉[w(Cd)>99.9%],加入 30 mL 硝酸溶液(1+9)使其溶解,然后加热煮沸,最后用纯水定容至 1 000 mL。

4.20.3.3.7 铅镉混合标准使用溶液[ρ(Pb)=1 μg/mL,ρ(Cd)=1 μg/mL]:吸取 1.00 mL 铅标准贮备溶液(4.20.3.3.5)及 1.00 mL 镉标准贮备溶液(4.20.3.3.6)于 100 mL 容量瓶内,用铅镉混合底液(4.20.3.3.4)定容。

4.20.3.4 仪器

4.20.3.4.1 锥形瓶:100 mL。

4.20.3.4.2 电热板。

4.20.3.4.3 示波极谱仪。

4.20.3.5 分析步骤

4.20.3.5.1 吸取 20.0 mL 水样于 100 mL 锥形瓶内,加 1.0 mL 硝酸(4.20.3.3.2)、2.0 mL 盐酸(4.20.3.3.1),于电热板上缓缓加热蒸干并消化成白色残渣。加 5 mL 纯水,继续加热蒸干,同时作试剂空白。

4.20.3.5.2 向锥形瓶内加入 10.0 mL 铅镉混合底液(4.20.3.3.4),振摇使残渣溶解,移入 30 mL 瓷坩埚中。

4.20.3.5.3 分别吸取铅镉混合标准使用液(4.20.3.3.7)0,0.20,0.30,0.40,0.50,0.60,0.80 及 1.00 mL于 30 mL 瓷坩埚中,加混合底液(4.20.3.3.4)至 10.0 mL,混匀。

4.20.3.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位−0.3 V,导数扫描。在−0.49 V 与−0.60 V处读取水样(4.20.3.5.2)及标准系列(4.20.3.5.3)铅、镉的峰高。以铅和镉质量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制校准曲线,从曲线上查出水样中铅和镉的质量。

4.20.3.6 结果计算

水样中铅和镉的质量浓度按式(31)计算。

$$\rho(\mathrm{Pb,Cd}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(31)$$

式中:

ρ(Pb,Cd)——水样中铅和镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的铅和镉质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.20.3.7 精密度与准确度

5 个实验室测定各种类型水样,铅含量为 0.015 mg/L~0.30 mg/L,共测定 370 次,相对标准偏差为 3.0%~8.5%;镉含量为 0.014 mg/L~0.70 mg/L,测定 370 次,相对标准偏差为 1.6%~4.9%;当加入铅标准溶液 0.025 mg/L~0.9 mg/L,50 次测定,回收率为 92.4%~112.0%;加入镉标准溶液 0.009 mg/L~1.5 mg/L,50 次测定,回收率为 91.0%~107.0%。

4.21 镉

4.21.1 火焰原子吸收分光光度法

4.21.1.1 直接法

同 4.17.1.1。

4.21.1.2 萃取法

同 4.17.1.2。

4.21.1.3 共沉淀法

同 4.17.1.3。

4.21.1.4 巯基棉富集法

同 4.17.1.4。

4.21.2 无火焰原子吸收分光光度法

4.21.2.1 范围

本法最低检测质量为 2.6 pg,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.13 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.21.2.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

4.21.2.3 试剂

4.21.2.3.1 镉标准贮备溶液[ρ(Cd)=1 mg/mL]:称取 0.500 0 g 镉,溶于 5 mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 500 mL。

4.21.2.3.2 镉标准中间溶液[ρ(Cd)=1 μg/mL]:吸取 5.00 mL 镉标准贮备溶液(4.21.2.3.1)于 100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 ρ(Cd)=50 μg/mL。再吸取 2.00 mL 此溶液于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容。

4.21.2.3.3 镉标准使用溶液[ρ(Cd)=100ng/mL]:吸取 10.00mL 镉标准中间溶液(4.21.2.3.2)于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

4.21.2.3.4 磷酸二氢铵溶液(120 g/L):称取 12 g 磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$,优级纯),加水溶解并定容至 100 mL。

4.21.2.3.5 硝酸镁溶液(50 g/L):称取 5 g 优级纯硝酸镁[$Mg(NO_3)_2$,优级纯],加水溶解并定容至 100 mL。

4.21.2.4 仪器

4.21.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计:配有镉元素空心阴极灯。

4.21.2.4.2 氩气钢瓶。

4.21.2.4.3 微量加样器:20 μL。

4.21.2.4.4 容量瓶:100 mL。

4.21.2.5 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测镉最佳状态,波长 228.8 nm,石墨炉工作程序见表 11。

表 11 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	清 除
温度/℃	120	900	1 800	2 100
斜率/s	20	10	—	—
保持/s	10	20	5	3
氩气流量/(mL/min)	—	300	0	300

4.21.2.6 分析步骤

4.21.2.6.1 分别吸取镉标准使用溶液(4.21.2.3.3)0,1.00,3.00,5.00 和 7.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,分别加入 10 mL 磷酸二氢铵溶液(4.21.2.3.4)、1 mL 硝酸镁溶液(4.21.2.3.5),用硝酸溶

液(1+99)定容至刻度,摇匀,配制成 $\rho(Cd)=0,1,3,5$ 和 7 ng/mL 的标准系列。

4.21.2.6.2 吸取 10.0 mL 水样,加入 1.0 mL 磷酸二氢铵溶液(4.21.2.3.4)、0.1 mL 硝酸镁溶液(4.21.2.3.5),同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入等体积磷酸二氢铵溶液(4.21.2.3.4)和硝酸镁溶液(4.21.2.3.5)作为空白。

4.21.2.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积,绘制校准曲线,并从曲线中查出镉的质量浓度。

4.21.2.7 结果计算

若水样经浓缩或稀释,从校准曲线查出镉浓度后,按式(32)计算。

$$\rho(Cd)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(32)$$

式中:

$\rho(Cd)$——水样中镉的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的水样中镉的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V_1——测定样品的体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.21.2.8 精密度与准确度

13 个实验室用本法测定含镉 27 μg/L 的合成水样[其他离子浓度(μg/L)为:汞,4.4;锌,26;铜,37;铁,7.8;锰,47],相对标准偏差为 4.6%,相对误差为 3.7%。

4.21.3 催化示波极谱法

同 4.20.3。

4.22 汞

4.22.1 冷原子吸收法

4.22.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.01 μg,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 μg/L。

4.22.1.2 原理

汞蒸气对波长 253.7 nm 的紫外光具有最大吸收,在一定的汞浓度范围内,吸收值与汞蒸气的浓度成正比。水样经消解后加入氯化亚锡,将化合态的汞转为元素态的汞,用载气将其带入原子吸收仪的光路中,测定其吸光度。

4.22.1.3 试剂

应采用汞含量尽可能低的试剂,配制试剂和稀释样品用的纯水为去离子蒸馏水或经全玻璃蒸馏器蒸馏的蒸馏水。

4.22.1.3.1 硝酸溶液(1+19):取 50 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL),加至 950 mL 纯水中,混匀。

4.22.1.3.2 重铬酸钾硝酸溶液(0.5 g/L):称取 0.5 g 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$),用硝酸溶液(4.22.1.3.1)溶解,并稀释为 1 000 mL。

4.22.1.3.3 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。

4.22.1.3.4 高锰酸钾溶液(50 g/L):称取 5 g 高锰酸钾($KMnO_4$),加热溶于纯水中,并稀释至 100 mL。放置过夜,取上清液使用。

注:高锰酸钾中含有微量汞时很难除去,选用时要注意。

4.22.1.3.5 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$),溶于纯水中并稀释至 100 mL。如果试剂空白值高,以 2.5 L/min 的流量通入氮气或净化过的空气 30 min。

4.22.1.3.6 氯化亚锡溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化亚锡($SnCl_2\cdot 2H_2O$),先溶于 10 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)中,必要时可稍加热,然后用纯水稀释至 100 mL。如果试剂空白值高,以 2.5 L/min 的流量通入氮气或净化过的空气 30 min。

4.22.1.3.7 溴酸钾-溴化钾溶液：称取 2.784 g 溴酸钾($KBrO_3$)和 10 g 溴化钾(KBr)，溶于纯水中并稀释至 1 000 mL。

4.22.1.3.8 汞标准贮备溶液[ρ(Hg)=100 μg/mL]：称取 0.135 3 g 经硅胶干燥器放置 24 h 的氯化汞($HgCl_2$)，溶于重铬酸钾硝酸溶液(4.22.1.3.2)，并用此溶液定容至 1 000 mL。

4.22.1.3.9 汞标准使用溶液[ρ(Hg)=0.05 μg/mL]：临用前吸取 10.00 mL 汞标准贮备溶液(4.22.1.3.8)于 100 mL 容量瓶中，用重铬酸钾硝酸溶液(4.22.1.3.2)定容至 100 mL。再吸取 5.00 mL此溶液，用重铬酸钾硝酸溶液(4.22.1.3.2)定容至 1 000 mL。

4.22.1.4 仪器

本法使用的玻璃仪器，包括试剂瓶和采水样瓶，均应用硝酸溶液(1+1)浸泡过夜，再依次用自来水、纯水冲洗洁净。

4.22.1.4.1 锥形瓶：100 mL。

4.22.1.4.2 容量瓶：50 mL。

4.22.1.4.3 汞蒸气发生管。

4.22.1.4.4 冷原子吸收测汞仪。

4.22.1.5 分析步骤

4.22.1.5.1 预处理：受到污染的水样采用硫酸-高锰酸钾消化法，清洁水样可采用溴酸钾-溴化钾消化法。

4.22.1.5.1.1 硫酸-高锰酸钾消化法

a) 于 100 mL 锥形瓶中，加入 2 mL 高锰酸钾溶液(4.22.1.3.4)及 40.0 mL 水样；

b) 另取 100 mL 锥形瓶 8 个，各加入 2 mL 高锰酸钾溶液(4.22.1.3.4)，然后分别加入汞标准使用液(4.22.1.3.9)0，0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 和 5.00 mL，加入纯水至 50 mL；

c) 向水样瓶及标准系列瓶中各滴加 2 mL 硫酸(4.22.1.3.3)，混匀，置电炉上加热煮沸 5 min，取下放冷；

d) 逐滴加入盐酸羟胺溶液(4.22.1.3.5)至高锰酸钾紫红色褪尽，放置 30 min。分别移入 50 mL 容量瓶中，加纯水稀释至刻度。

注 1：试验证明，水源水用硫酸和高锰酸钾作氧化剂，直接加热分解，有机汞(包括氯化甲基汞)和无机汞均有良好的回收。高锰酸钾用量应根据水样中还原性物质的含量多少而增减。当水源水的耗氧量(酸性高锰酸钾法测定结果)在 20 mg/L 以下时，每 50 mL 水样中加入 2 mL 高锰酸钾溶液(4.22.1.3.4)已足够。加热分解时应加入数粒玻璃珠，并在近沸时不时摇动锥形瓶，以防止因受热不均匀而引起暴沸。

注 2：盐酸羟胺还原高锰酸钾过程中会产生氯气及氮氧化物，应在振摇后静置 30 min 使它逸失，以防止干扰汞蒸气的测定。

4.22.1.5.1.2 溴酸钾-溴化钾消化法

a) 吸取 40.0 mL 水样于 100 mL 容量瓶中；

b) 另取 100 mL 容量瓶 8 个，分别加入汞标准使用溶液(4.22.1.3.9)0，0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 和 5.00 mL，加纯水至 50 mL；

c) 向水样及标准系列溶液中各加 2 mL 硫酸(4.22.1.3.3)，摇匀，加入 4 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(4.22.1.3.7)，摇匀后放置 10 min；

d) 滴加几滴盐酸羟胺溶液(4.22.1.3.5)，至黄色褪尽为止(中止溴化作用)最后加纯水至 100 mL。

4.22.1.5.2 测定：按照仪器说明书调整好测汞仪。从样品及标准系列中逐个吸取 25.0 mL 溶液于汞蒸气发生管中，加入 2 mL 氯化亚锡溶液(4.22.1.3.6)，迅速塞紧瓶塞，轻轻振摇数次，放置 30 s。开启仪器气阀，此时汞蒸气被送入吸收池，待指针至最高读数时，记录吸收值。

注：影响汞蒸气发生的因素较多，如载气流量、温度、酸度、反应容器、气液体积比等。因此每次均应同时测定标准系列。

4.22.1.5.3 用峰高对浓度作图，绘制校准曲线，从曲线上查出所测水样中汞的质量。

4.22.1.6 **结果计算**

水样中汞的质量浓度按式(33)计算。

$$\rho(\mathrm{Hg}) = \frac{m \times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(33)$$

式中：

$\rho(\mathrm{Hg})$——水样中汞的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)

m——从校准曲线上查得的水样中汞的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.22.1.7 **精密度与准确度**

有 26 个实验室用本法测定含汞 5.1 μg/L 的合成水样。其他各金属浓度(μg/L)分别为：铜，26.5；镉，29；铁，150；锰，130；锌，39。测定汞的相对标准偏差为 5.8%，相对误差为 2.0%。

4.22.2 **原子荧光法**

4.22.2.1 **范围**

本法最低检测质量为 2.0 ng，若进样 5 mL 测定，最低检测质量浓度为 0.4 μg/L。

4.22.2.2 **原理**

在一定酸度下，溴酸钾与溴化钾反应生成溴，消解试样，使所含汞全部转化为二价无机汞，用盐酸羟胺还原过剩的氧化剂，再用氯化亚锡将二价汞还原为单质汞，用氩气作载气将其带入原子化器，形成的汞蒸气被光辐射激发，产生共振荧光。在低浓度范围内，荧光强度与汞的含量成正比。

4.22.2.3 **试剂**

4.22.2.3.1 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)。

4.22.2.3.2 溴酸钾[$c(1/6KBrO_3)$=0.100 moL/L]-溴化钾(10 g/L)溶液：称取 2.784 g 溴酸钾($KBrO_3$)和 10 g 溴化钾(KBr)，溶于纯水中并定容至 1 000 mL。

4.22.2.3.3 盐酸羟胺(120 g/L)-氯化钠(120 g/L)溶液：称取 12 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)和 12 g 氯化钠(NaCl)，溶于纯水稀释为 100 mL。如试剂空白值过高，以每 2.5 L/min 的流量通入氮气或净化的空气 30 min。

4.22.2.3.4 氯化亚锡溶液(100 g/L)：同 4.22.1.3.6。

4.22.2.3.5 汞标准贮备溶液[$\rho(\mathrm{Hg})$=100 μg/mL]：同 4.22.1.3.8。

4.22.2.3.6 汞标准使用溶液[$\rho(\mathrm{Hg})$=0.05 μg/mL]：同 4.22.1.3.9。

4.22.2.4 **仪器**

原子荧光光度计：配有汞特种空心阴极灯。

4.22.2.5 **仪器工作条件**

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测汞最佳状态，原子荧光工作条件见表 12。

表 12 原子荧光工作条件

项　目	条　件
汞特种阴极灯电流/mA	40
光电倍增管负高压/V	250～260
原子化温度	室温
氩气压力/MPa	0.015～0.02
氩气流量/(mL/min)	800

4.22.2.6 **分析步骤**

4.22.2.6.1 **样品测定**

吸取 50.0 mL 水样于 100 mL 容量瓶中，加 2.0 mL 硫酸(4.22.2.3.1)，摇匀。加 4.0 mL 溴酸钾-

溴化钾溶液(4.22.2.3.2),摇匀后室温(若室温低于20 ℃可用水浴加热)下放置10 min,加盐酸羟胺-氯化钠溶液(4.22.2.3.3)至黄色褪尽,最后加纯水至100 mL。

于汞蒸气发生器中加入2.0 mL氯化亚锡溶液(4.22.2.3.4),通入氩气,随后向汞蒸气发生器中注入5 mL试样,立即盖上磨口塞,测定荧光强度。

4.22.2.6.2 校准曲线的绘制

吸取汞标准使用溶液(4.22.2.3.6)0、0.20、0.50、1.0、2.5、5.0、10.0 mL于一系列50 mL容量瓶中,补加盐酸溶液(1+9)至刻度。以下操作同样品测定。

以汞的质量(μg)为横坐标,荧光强度(峰高)为纵坐标,绘制校准曲线。

4.22.2.7 结果计算

水样中汞的质量浓度按式(34)计算。

$$\rho(\mathrm{Hg}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(34)$$

式中:

$\rho(\mathrm{Hg})$——水样中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的汞的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.22.2.8 精密度与准确度

在同一个实验室对含有Hg 0.26 μg/L、1.20 μg/L及2.01 μg/L的水样进行多次测定,其相对标准偏差分别为7.5%、1.8%、1.0%。向水样加入Hg 50 ng、100 ng进行回收率测定,平均回收率分别为(101.9±1.7)%、(100.7±1.2)%。

4.23 银

4.23.1 无火焰原子吸收分光光度法

4.23.1.1 范围

本法最低检测质量为2.8 pg,若取20 μL水样测定,则最低检测质量浓度为0.14 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.23.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发射的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

4.23.1.3 试剂

4.23.1.3.1 银标准贮备溶液[$\rho(\mathrm{Ag})=1$ mg/mL]:称取0.787 5 g硝酸银($AgNO_3$),溶于硝酸(1+99)中,并用硝酸(1+99)稀释至500 mL,储存于棕色玻璃瓶中。

4.23.1.3.2 银标准中间溶液[$\rho(\mathrm{Ag})=50$ μg/mL]:取5.00 mL银标准贮备溶液(4.23.1.3.1)于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度。

4.23.1.3.3 银标准使用溶液[$\rho(\mathrm{Ag})=1$ μg/mL]:取2.00 mL银标准中间溶液(4.23.1.3.2)于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度。

4.23.1.3.4 磷酸二氢铵溶液(120 g/L):称取12 g磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$,优级纯)加水溶解并定容至100 mL。

4.23.1.4 仪器

4.23.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计:配有银元素空心阴极灯。

4.23.1.4.2 氩气钢瓶。

4.23.1.4.3 微量加样器:20 μL。

4.23.1.4.4 容量瓶:100 mL。

4.23.1.5 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测银最佳状态，波长 324.7 nm，石墨炉工作程序见表 13。

表 13 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	清 除
温度/℃	120	600	1 700	2 000
斜率/s	20	10	—	
保持/s	10	20	5	3
氩气流量/(mL/min)	—	—	50	—

4.23.1.6 分析步骤

4.23.1.6.1 吸取银标准使用溶液(4.23.1.3.3)0，0.50，1.00，2.00 和 3.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内，各加入 10 mL 磷酸二氢铵溶液(4.23.1.3.4)，用硝酸溶液(1+99)定容至刻度，摇匀，分别配成 $\rho(Ag)=0$、5、10、20 和 30 ng/mL 的标准系列。

4.23.1.6.2 吸取 10.0 mL 水样，加入 1.0 mL 磷酸二氢铵溶液(4.23.1.3.4)。同时吸取 10.0 mL 硝酸溶液(1+99)，加入 1.0 mL 磷酸二氢铵溶液(4.23.1.3.4)，作为空白。

4.23.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序和记录仪，记录吸收峰高或峰面积。绘制校准曲线，并从曲线上查出银的质量浓度。

4.23.1.7 结果计算

若样品经处理或稀释，从校准曲线查出银质量浓度后，按式(35)计算。

$$\rho(Ag)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(35)$$

式中：

$\rho(Ag)$——水样中银的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中银的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

V_1——测定样品的体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.23.1.8 精密度与准确度

同一实验室用已知浓度(3.4 μg/L)的质控样品，在约两年内多次测定的相对标准偏差为 5.76%，相对误差为 8%。

4.23.2 巯基棉富集-高碘酸钾分光光度法

4.23.2.1 范围

本法最低检测质量为 1 μg，若取 200 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.005 mg/L。

4.23.2.2 原理

水中痕量银经巯基棉富集分离后，在碱性介质中，在过硫酸钾助氧化剂存在下，高碘酸钾将氯化银(或氧化银)氧化成黄色银络盐，进行比色测定。

4.23.2.3 试剂

4.23.2.3.1 氢氧化钾溶液(140 g/L)：称取 70 g 氢氧化钾(KOH)，溶于纯水中，稀释至 500 mL。

4.23.2.3.2 高碘酸钾溶液(23 g/L)：称取 11.5 g 高碘酸钾(KIO_4)，溶于 500 mL 氢氧化钾溶液(4.23.2.3.1)中。

4.23.2.3.3 过硫酸钾溶液(20 g/L)：称取 2 g 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)，溶于 100 mL 纯水中。

4.23.2.3.4 盐酸溶液[$c(HCl)=2$ mol/L]：吸取 16.7 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)，用纯水稀释至 100 mL。

4.23.2.3.5 氢氧化钠溶液(200 g/L)：称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于 100 mL 纯水中。

4.23.2.3.6 除干扰溶液：将乙二胺四乙酸二钠溶液（50 g/L）、氟化铵溶液（30 g/L）、柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）溶液（50 g/L），临用时等体积混合。

4.23.2.3.7 缓冲溶液：临用时将乙酸溶液（1+49）和乙酸钠溶液（100 g/L）等体积混合。

4.23.2.3.8 硝酸溶液（1+9）。

4.23.2.3.9 铬酸钾溶液（50 g/L）：称取 5 g 铬酸钾（K_2CrO_4），溶于少量纯水中，加入硝酸银溶液至红色不褪，混匀，放置过夜，用纯水稀释至 100 mL。

4.23.2.3.10 巯基棉的制备：于广口瓶中依次加入 100 mL 巯基乙酸、60 mL 乙酐、40 mL 乙酸（ϕ=36%）、0.3 mL 浓硫酸，充分混匀，冷却至室温后，加入 30 g 脱脂棉，浸泡完全。待反应热散去后（必要时可用冷水冷却）加盖，置于 35 ℃～40 ℃烘箱中，2 d～4 d 后取出，用漏斗或滤器抽滤，用纯水充分洗涤，用 1 mol/L 盐酸淋洗后再用纯水洗至中性。抽干、摊干，于 30 ℃下烘干（最好减压干燥）。成品应避光、密闭、低温保存，备用。

4.23.2.3.11 氯化钠标准使用溶液（以 Cl^- 计，0.500 mg/mL）：将氯化钠（NaCl）置于坩埚内，于 700 ℃灼烧 1 h，冷却后称取 8.242 g，溶于纯水中并定容至 1 000 mL。再吸取 10.0 mL 溶液，用纯水定容至 100 mL，此溶液 1.00 mL 含 0.500 mg 氯化物。

4.23.2.3.12 硝酸银标准贮备溶液

配制：称取 2.4 g 硝酸银，溶于纯水并定容至 1 000 mL，用氯化钠标准溶液（4.23.2.3.11）标定其准确浓度。

标定：吸取 25.0 mL 氯化钠标准使用溶液（4.23.2.3.11），置于瓷蒸发皿内，加纯水 25 mL。另取一瓷蒸发皿，加 50 mL 纯水作为空白。各加入 1 mL 铬酸钾溶液（4.23.2.3.9），用硝酸银标准贮备溶液滴定。同时用玻璃棒不停搅拌，直到产生淡橘黄色为止。

每毫升硝酸银贮备溶液相当于银（Ag^+）的毫克数，可用式（36）计算。

$$\rho(Ag) = \frac{25 \times 1.52}{V_2 - V_1} \qquad \cdots\cdots(36)$$

式中：

$\rho(Ag)$——每毫升硝酸银相当于银的质量，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V_2——空白消耗的硝酸银标准贮备溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_1——氯化钠标准溶液消耗的硝酸银贮备溶液的体积，单位为毫升（mL）。

4.23.2.3.13 硝酸银标准使用液［$\rho(Ag)$=5.0 μg/mL］：校正硝酸银标准贮备液（4.23.2.3.12）浓度，使 1.00 mL 含 5.0 μg 银。

4.23.2.4 仪器

4.23.2.4.1 比色管：25 mL。

4.23.2.4.2 分液漏斗：250 mL。

4.23.2.4.3 水浴锅。

4.23.2.4.4 分光光度计。

4.23.2.5 分析步骤

4.23.2.5.1 水样预处理

银的富集：取 200 mL 水样［每 100 mL 水样含 1 mL 硝酸（ρ_{20}=1.42 g/mL）］，加入 20 mL 缓冲液（4.23.2.3.7）和 20 mL 除干扰溶液（4.23.2.3.6），混匀。移入颈部装有 0.1 g 巯基棉的分液漏斗中，控制流速约为 3 mL/min，待水样流完后用 5 mL 缓冲液淋洗漏斗，再用 10 mL 纯水冲洗两次。加 10 mL 硝酸（4.23.2.3.8）通过巯基棉，并用纯水冲洗至中性。

银的洗脱：向分液漏斗中加入 5 mL 盐酸溶液（4.23.2.3.4），浸泡 2 min 后，使其缓缓流过巯基棉，再用 10 mL 纯水淋洗，将盐酸和水溶液一并收集于 25 mL 比色管中，待测。

4.23.2.5.2 测定

取 25 mL 比色管 7 支，分别加入硝酸银标准使用溶液(4.23.2.3.13)0，0.20，0.40，0.60，0.80，1.00和 2.00 mL。各加 5 mL 盐酸溶液(4.23.2.3.4)。

向样品及标准管中分别加入 2.5 mL 氢氧化钠溶液(4.23.2.3.5)、1.0 mL 高碘酸钾溶液(4.23.2.3.2)、0.5 mL 过硫酸钾溶液(4.23.2.3.3)，用纯水稀释至 25 mL，摇匀，立即放入沸水浴中，加热 20 min，取出冷却至室温。

于波长 355 nm 处，用 3 cm 比色皿，以纯水为参比测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中银的质量。

4.23.2.6 结果计算

水样中银的质量浓度按式(37)计算。

$$\rho(\mathrm{Ag}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(37)$$

式中：

$\rho(\mathrm{Ag})$——水样中银的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线查得的水样中银的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.23.2.7 精密度与准确度

三个实验室用本法测定水源水中银，其回收率为 94%～99%；0 μg/25 mL～20 μg/25 mL 范围内的相对标准偏差为 3%～7%。

4.24 锶

4.24.1 EDTA-火焰原子吸收分光光度法

4.24.1.1 范围

本法测锶的最低检测质量浓度为 0.1 mg/L，适宜的测定范围为 0.1 mg/L～5.0 mg/L。

水中大量阳离子对锶测定的干扰，可用 EDTA 络合消除。

4.24.1.2 原理

水样中的锶离子在富燃空气-乙炔火焰中被原子化后，其基态原子吸收来自锶空心阴极灯的共振线(460.7 nm)，其吸收强度与锶含量成正比。

4.24.1.3 试剂

以下配制试剂所用水为重蒸馏水。

4.24.1.3.1 硝酸溶液[$\phi(HNO_3)=0.15\%$]：吸取 1.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.24.1.3.2 乙二胺四乙酸二钠溶液(74.4 g/L)：称取 37.2 g 乙二胺四乙酸二钠[$(NaOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2 \cdot 2H_2O$]和 4.0 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水，稀释至 500 mL。

4.24.1.3.3 锶标准贮备液[$\rho(Sr)=1.00$ mg/mL]：称取 1.208 g 硝酸锶[$Sr(NO_3)_2$]，溶于硝酸溶液(4.24.1.3.1)中，并用硝酸溶液(4.24.1.3.1)定容至 500 mL，混匀。

4.24.1.3.4 锶标准使用液[$\rho(Sr)=10.0$ μg/mL]：吸取 1.00 mL 锶标准贮备液(4.24.1.3.3)，用硝酸溶液(4.24.1.3.1)定容至 100 mL，混匀。

4.24.1.4 仪器

4.24.1.4.1 原子吸收分光光度计：配有锶空心阴极灯。

4.24.1.4.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

4.24.1.4.3 乙炔钢瓶气。

警告——乙炔易燃。

4.24.1.4.4 具塞比色管:10 mL。

4.24.1.5 **分析步骤**

4.24.1.5.1 按仪器说明书,将原子吸收分光光度计调至测锶最佳工作状态。

4.24.1.5.2 吸取加硝酸保存的水样 10.0 mL,于具塞比色管中。另吸取锶标准使用液(4.24.1.3.4)0,0.20,0.50,1.00,1.50 和 2.00 mL 于一系列具塞比色管中,用硝酸溶液(4.24.1.3.1)定容至 10 mL。此标准系列分别含锶 0,2.0,5.0,10.0,15.0 和 20.0 μg。向水样及标准系列管中各加 2.0 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(4.24.1.3.2),混匀。

4.24.1.5.3 依次将标准系列液及样液喷入原子吸收分光光度计火焰中,测定其吸光度。以质量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.24.1.6 **结果计算**

水样中锶的质量浓度按式(38)计算。

$$\rho(\mathrm{Sr}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(38)$$

式中:

$\rho(\mathrm{Sr})$——水样中锶的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线中查得的样液中锶的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.24.1.7 **精密度与准确度**

5 个实验室对锶浓度为 0.18 mg/L～0.19 mg/L 的矿泉水、自来水、河水和深井水进行测定的相对标准偏差为 8.1%～0.7%,加标浓度为 0.20 mg/L 时,回收率为 92%～110%,加标浓度为 1.0 mg/L 时,回收率为 98%～103%。

4.24.2 **高浓度镧-火焰原子吸收分光光度法**

4.24.2.1 **范围**

本法最低检测质量浓度为 0.01 mg/L,适宜的测定范围为 0.01 mg/L～0.50 mg/L。

加入高浓度镧可有效地抑制水中的磷酸盐、硅酸盐及铝盐的干扰。水中硅酸盐、磷酸盐和铝分别不超过 150 mg/L、5 mg/L 和 2 mg/L 时,对本法无干扰。

4.24.2.2 **原理**

水样中的锶离子在富燃空气-乙炔火焰中被原子化后,其基态原子吸收锶空心阴极灯发出的共振线(460.7 nm),其吸收强度与锶含量成正比。

4.24.2.3 **试剂**

4.24.2.3.1 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)。

4.24.2.3.2 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)。

4.24.2.3.3 氯化钾溶液(38 g/L)。

4.24.2.3.4 氯化钠溶液(50 g/L)。

4.24.2.3.5 氧化镧溶液:称取 29 g 氧化镧(La_2O_3)于 500 mL 烧杯中,加少量纯水湿润,在不断搅拌下缓缓加入 250 mL 盐酸(4.24.2.3.1),溶解后用纯水稀释至 500 mL。此液 1.00 mL 含 50 mg 镧。

4.24.2.3.6 锶标准贮备液[ρ(Sr) =1.00 mg/mL]:称取 2.415 g 经 105 ℃ 干燥的硝酸锶[$Sr(NO_3)_2$],溶于 200 mL 纯水中,加 2 mL 硝酸(4.24.2.3.2),用纯水定容为 1 000 mL。

4.24.2.3.7 锶标准使用液[ρ(Sr) =10.0 μg/mL]:吸取 1.00 mL 锶标准贮备液(4.24.2.3.6),用水定容至 100 mL。

4.24.2.4 **仪器**

同 4.24.1.4。

4.24.2.5 **分析步骤**

4.24.2.5.1 按仪器说明书，将原子吸收分光光度计调至测锶最佳工作状态。

4.24.2.5.2 吸取加硝酸保存的水样 10.0 mL，于具塞比色管中。另吸取锶标准使用液(4.24.2.3.7) 0，0.10，0.20，0.50，1.00，2.00 和 5.00 mL 于 7 支比色管中，加纯水至 10 mL。此标准系列分别含锶 0，1.0，2.0，5.0，10.0，20.0，50.0 μg。向水样及标准系列管中各加 0.4 mL 氯化钾溶液(4.24.2.3.3)、0.4 mL氯化钠溶液(4.24.2.3.4)和 0.5 mL 氯化镧溶液(4.24.2.3.5)，混匀。

4.24.2.5.3 依次将标准系列及样液喷入火焰，测定其吸光度。以质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.24.2.6 **结果计算**

同 4.24.1.6。

4.24.2.7 **精密度与准确度**

同一实验室对锶浓度为 0.1 mg/L 和 1.0 mg/L 的标准液各测定 8 次，相对标准偏差分别为 5.3% 和 2%。分别用井水、地面水、自来水和矿泉水做回收试验，回收率为 93%～108%。

4.24.3 **火焰发射光谱法**

4.24.3.1 **范围**

本法最低检测质量浓度为 5 μg/L。适宜的测定范围为 0.01 mg/L～4.0 mg/L。

铝、钙、硅酸盐或磷酸盐有干扰，大量碱金属有不同程度增感作用，需加入镧盐和控制溶液中的钾、钠含量。

4.24.3.2 **原理**

锶在火焰中易被激发，当被激发的原子返回基态时，以光量子的形式辐射出所吸收的能量，于 460.7 nm处测定其发射强度，其发射强度与锶含量成正比，可在其他条件不变的情况下，根据测得的发射强度与标准系列比较进行定量。

4.24.3.3 **试剂**

4.24.3.3.1 锶标准贮备溶液[ρ(Sr) =1.0 mg/mL]：称取 0.483 1 g 硝酸锶[$Sr(NO_3)_2$，光谱纯]，溶于少量硝酸溶液[$c(HNO_3)$=0.2 mol/L]中，在 200 mL 容量瓶中用蒸馏水定容。

4.24.3.3.2 锶标准使用溶液[ρ(Sr) =5.0 μg/mL]：吸取锶标准贮备溶液(4.24.3.3.1)用蒸馏水逐级稀释为 1 mL 含 5.0 μg 锶。

4.24.3.3.3 氯化钾溶液：称取 47.67 g 氯化钾(KCl，优级纯)，用纯水定容并稀释至 1 000 mL。此液每毫升含 25 mg 钾。

4.24.3.3.4 氯化钠溶液：称取 63.55 g 氯化钠(NaCl，优级纯)，用纯水溶解并稀释至 1 000 mL，此液每毫升含 25 mg 钠。

4.24.3.3.5 镧盐溶液：称取 2.98 g 高纯氧化镧(La_2O_3)，用硝酸溶液(1+1)溶解后，用蒸馏水稀释至 100 mL，此溶液 1 mL 含 25 mg 镧。

4.24.3.4 **仪器**

4.24.3.4.1 火焰分光光度计或具发射方式的原子吸收分光光度计。

4.24.3.4.2 测定条件

a) 波长：460.7 nm；

b) 狭缝：0.2 nm；

c) 燃烧器高度：7.5 mm；

d) 火焰性质：中性火焰。

4.24.3.5 **分析步骤**

4.24.3.5.1 按仪器说明书，将火焰分光光度计或原子吸收分光光度计调至测锶最佳工作状态。

4.24.3.5.2 吸取 20.0 mL 水样于 25 mL 容量瓶中，根据样品中钾、钠含量，补加氯化钾溶液(4.24.3.3.3)

和氯化钠溶液(4.24.3.3.4),使试样中分别含有钾 300 mg/L 和钠 1 000 mg/L。加入1 mL镧盐溶液(4.24.3.3.5),用蒸馏水稀释至刻度,充分摇匀。在波长 460.7 nm 处测定其发射强度。

4.24.3.5.3 吸取锶标准使用溶液(4.24.3.3.2)0,0.25,0.50,…,100.0 μg 于一系列 25 mL 容量瓶中。加 0.3 mL 氯化钾溶液(4.24.3.3.3)、1 mL 氯化钠溶液(4.24.3.3.4)、1 mL 镧盐溶液(4.24.3.3.5),用蒸馏水稀至刻度,与水样同时测定其发射强度。以质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标绘制校准曲线。

4.24.3.6 结果计算

水样中锶的质量浓度按式(39)计算。

$$\rho(\mathrm{Sr}) = \rho_1 \times D \qquad \cdots\cdots(39)$$

式中:

$\rho(\mathrm{Sr})$——水样中锶的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的样品中锶的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

D——水样稀释倍数。

4.24.3.7 精密度与准确度

同一实验室测定锶含量为 0.19 mg/L 的水样,10 次测定的相对标准偏差为 2.58%。

4.25 锂

4.25.1 火焰发射光谱法

4.25.1.1 范围

本法最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

4.25.1.2 原理

锂在火焰中极易被激发,当被激发的原子返回基态时,以光量子的形式辐射出所吸收的能量,于 670.8 nm 处测定其发射强度,其发射强度与锂含量成正比,可在其他条件不变的情况下,根据测得的发射强度与标准系列比较进行定量。

4.25.1.3 试剂

4.25.1.3.1 硫酸盐-碳酸铵溶液:溶解 5 g 硫酸钠(Na_2SO_4)、13 g 硫酸钾(K_2SO_4)和 12 g 碳酸铵[$(NH_4)_2CO_3$]于 100 mL 纯水中。

4.25.1.3.2 锂标准贮备溶液[$\rho(Li^+)=1.00$ mg/mL]:称取 1.221 6 g 已在 105 ℃烘干的无水氯化锂,溶于纯水中,并用纯水定容至 200 mL,摇匀。

4.25.1.3.3 锂标准中间液[$\rho(Li^+)=0.05$ mg/mL]:吸取 10.00 mL 锂标准贮备液(4.25.1.3.2),用纯水定容至 200 mL,摇匀。

4.25.1.3.4 锂标准使用液[$\rho(Li^+)=0.005$ mg/mL]:吸取 10.00 mL 锂标准中间液(4.25.1.3.3),用纯水定容至 100 mL,摇匀。

4.25.1.4 仪器

4.25.1.4.1 火焰光度计或具备发射测定方式的原子吸收分光光度计。

4.25.1.4.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

4.25.1.4.3 乙炔钢瓶气。

警告——乙炔易燃。

4.25.1.4.4 比色管:50 mL。

4.25.1.5 分析步骤

4.25.1.5.1 样品分析

按仪器说明书,将仪器调整至测锂最佳工作状态。

取水样 50.0 mL,加 5 mL 硫酸盐-碳酸铵溶液(4.25.1.3.1),充分摇匀。待沉淀完全下沉后,过滤除去沉淀或取上层清液喷入火焰测定其发射强度(水样中钙、锶、钡含量低时,可能无沉淀生成)。

4.25.1.5.2 **校准曲线的绘制**

取一系列 50 mL 比色管，加锂标准使用液(4.25.1.3.4)0，0.1，…，10.0 mL，用纯水稀释至 50 mL，配成含锂 0，0.01，…，1.00 mg/L 的标准系列。同 4.25.1.5.1 步骤操作，测定标准系列的发射强度。以质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标绘制校准曲线。

4.25.1.6 **结果计算**

水样中锂的质量浓度按式(40)计算。

$$\rho(\mathrm{Li}) = \rho_1 \times D \qquad \cdots\cdots(40)$$

式中：

$\rho(\mathrm{Li})$——水样中锂的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——从校准曲线上查得的样品中锂的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

D——水样稀释倍数。

4.25.1.7 **精密度与准确度**

同一实验室测定含锂 0.013 mg/L 水样的相对标准偏差 5.2%。

4.25.2 **火焰原子吸收分光光度法**

4.25.2.1 **范围**

本法最低检出质量浓度为 0.05 mg/L。

共存元素钾、钠对其有增感效应，但含量达 2 500 mg/L 即趋于恒定，通常补加氯化钾和氯化钠使其钾、钠含量分别增加至 2 500 mg/L，予以校正。钙、镁、锶超过一定限量，呈现干扰时，则采用稀释法或标准加入法加以克服。

4.25.2.2 **原理**

本法基于基态原子能吸收来自锂空心阴极灯发出的共振线，且其吸收强度与样品中锂的含量成正比。可在其他条件不变的情况下，根据测得的吸收强度，与标准系列比较进行定量。使用空气-乙炔火焰，在波长 670.8 nm 处，测定其吸收强度。

4.25.2.3 **试剂**

4.25.2.3.1 氯化钾溶液：称取 47.67 g 氯化钾(KCl，优级纯)，用纯水溶解并稀释至 1 000 mL。此液每毫升含 25 mg 钾。

4.25.2.3.2 氯化钠溶液：称取 63.55 g 氯化钠(NaCl，优级纯)，用纯水溶解并稀释至 1 000 mL，此液每毫升含 25 mg 钠。

4.25.2.3.3 锂标准贮备液：同 4.25.1.3.2。

4.25.2.3.4 锂标准中间液：同 4.25.1.3.3。

4.25.2.3.5 锂标准使用液：同 4.25.1.3.4。

4.25.2.4 **仪器**

4.25.2.4.1 原子吸收分光光度计：配有锂空心阴极灯。

4.25.2.4.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

4.25.2.4.3 乙炔钢瓶气。

警告——乙炔易燃。

4.25.2.5 **分析步骤**

4.25.2.5.1 **水样测定**

按仪器说明书，将仪器调整至测钾、钠或锂最佳工作状态，首先测定钾、钠离子含量。

取水样 5.00 mL 于 10mL 容量瓶中，补加氯化钾溶液(4.25.2.3.1)和氯化钠溶液(4.25.2.3.2)使样液中钾、钠含量均达到 2 500 mg/L，再用纯水定容至刻度，摇匀。按常规操作步骤测定锂的吸光度。

4.25.2.5.2 **校准曲线的绘制**

吸取锂标准使用液(4.25.2.3.4)0，0.5，…，5.0 mL，添加氯化钾(4.25.2.3.1)和氯化钠

(4.25.2.3.2)各 5 mL,用纯水定容至 50 mL,配制成每升含锂 0,0.05,…,5.0 mg 且含钾、钠各 2 500 mg的标准系列。按常规操作步骤测定标准系列的吸光度。以质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.25.2.6 结果计算

同 4.25.1.6。

4.25.2.7 精密度与准确度

同一实验室对含锂 0.67 mg/L 的水样进行 10 次测定的相对标准偏差为 2.8%。

4.25.3 离子色谱法

同 4.12.3。

4.26 钡

4.26.1 范围

本法最低检测质量为 123.6 pg,若取 20 μL 水样测定,最低检测浓度为 6.18 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.26.2 原理

采用无火焰原子吸收分光光度法。样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含钡离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测钡元素的基态原子吸收来自钡元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与钡浓度成正比。

4.26.3 试剂

4.26.3.1 钡标准贮备溶液[ρ(Ba)=1 mg/mL]:称取 1.778 8 g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$,含量 99.99%)于 250 mL 烧杯中,加水溶解,加入 10 mL 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL),转移至 1 000 mL 容量瓶中,并加水定容。

4.26.3.2 钡标准中间溶液[ρ(Ba)=50 μg/mL]:吸取 5.00 mL 钡标准储备溶液(4.26.3.1)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

4.26.3.3 钡标准使用溶液[ρ(Ba)=1 μg/mL]:吸取 2.00 mL 钡标准中间溶液(4.26.3.2)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

4.26.4 仪器

4.26.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

4.26.4.2 钡元素空心阴极灯。

4.26.4.3 氩气钢瓶。

4.26.4.4 微量加样器:20 μL。

4.26.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

4.26.5 仪器工作条件

参考仪器说明书,将仪器工作条件调整至测钡最佳状态,波长 553.6 nm,石墨炉工作程序见表 14。

表 14 石墨炉工作程序

程　　序	全热解石墨管	热解涂层石墨管
干燥(1)	90 ℃,20 s	90 ℃,20s
干燥(2)	120 ℃,10 s	120 ℃,10 s
灰化	700 ℃,20 s	700 ℃,20 s
原子化	2 300 ℃,4 s	2 100 ℃,40 s
净化	2 700 ℃,3 s	2 500 ℃,3 s
氩气流量	50 mL/min	50 mL/min
进样量	20 μL	20 μL

4.26.6 **分析步骤**

4.26.6.1 吸取钡标准使用溶液(4.26.3.3)0,2.00,4.00,6.00 和 8.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(Ba)=0,20,40,60$ 和 80 μg/L 的标准系列。

4.26.6.2 仪器工作条件设定后依次吸取 20 μL 试剂空白[用(1 十 99)硝酸溶液作为试剂空白]、标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积,以浓度为横坐标,峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线,并从曲线上查出样品中钡的质量浓度。

4.26.7 **结果计算**

4.26.7.1 直接进样品水样,可从吸光度-浓度(μg/L)校准曲线直接查得水样中钡的质量浓度(μg/L)。

4.26.7.2 若样品经处理或稀释,则从吸光度-浓度校准曲线查出钡的质量浓度后,按式(41)计算。

$$\rho(Ba)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(41)$$

式中:

$\rho(Ba)$——水样中钡的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中钡的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V_1——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.27 **钒**

4.27.1 **无火焰原子吸收分光光度法**

4.27.1.1 **范围**

本法的最低检测质量为 139.6 pg,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 6.98 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.27.1.2 **原理**

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含钒离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测钒元素的基态原子吸收来自钒元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与钒浓度成正比。

4.27.1.3 **试剂**

4.27.1.3.1 钒标准贮备溶液[$\rho(V)=1$ mg/mL]:称取 2.296 6 g 偏钒酸铵(NH_4VO_3,优级纯),溶于水中,加入 20 mL 硝酸溶液(1+1),再用水定容至 1 000 mL。

4.27.1.3.2 钒标准中间溶液[$\rho(V)=50$ μg/mL]:吸取 5.00 mL 钒标准贮备溶液(4.27.1.3.1)于 100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

4.27.1.3.3 钒标准使用溶液[$\rho(V)=1$ μg/mL]:吸取 2.00 mL 钒标准中间溶液(4.27.1.3.2)于 100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

4.27.1.4 **仪器**

4.27.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

4.27.1.4.2 钒元素空心阴极灯。

4.27.1.4.3 氩气钢瓶。

4.27.1.4.4 微量加样器:20 μL。

4.27.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

4.27.1.5 **仪器工作条件**

参考仪器说明书,将仪器工作条件调整至测钒最佳状态,波长 318.3 nm,石墨炉工作程序见表 15。

表 15 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	净 化
温度/℃	100	1 100	2 650	2 700
斜率/s	2	2	0	1
保持/s	30	20	6	4
氩气流量/(mL/min)	—	300	0	300

4.27.1.6 分析步骤

4.27.1.6.1 吸取钒标准使用溶液(4.27.1.3.3)0,1.00,2.00,3.00 和 4.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(V)=0,10,20,30$ 和 40 μg/L 的标准系列。

4.27.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白[硝酸溶液(1+99)作为试剂空白]、标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值或峰面积。以浓度为横坐标,峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线,并从曲线上查出样品中钒的质量浓度。

4.27.1.7 结果计算

从吸光度-浓度校准曲线查出钒的质量浓度后,按式(42)计算。

$$\rho(V)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(42)$$

式中:

$\rho(V)$——水样中钒的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中钒的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V_1——测定样品稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.27.1.8 精密度与准确度

同一实验室用本法测定水样 10 次的相对标准偏差为 3.4%,不同类型水样(矿泉水、地下水)的加标回收率为 98%~99%。

4.27.2 催化极谱法

4.27.2.1 范围

本法的最低检测质量为 0.002 μg,若取 10 mL 水样测定,其最低检测质量浓度为 0.2 μg/L。

4.27.2.2 原理

钒在铜铁试剂-六次甲基四胺-硫酸钠体系中有一极灵敏的催化波。根据在一定范围内其催化电流和钒浓度成正比关系,测定水中微量钒的含量。

4.27.2.3 试剂

4.27.2.3.1 硫酸钠溶液[$c(1/2Na_2SO_4)=1.5$ mol/L]:称取 322 g 硫酸钠($Na_2SO_4\cdot10H_2O$),加纯水溶解后,稀释至 1 000 mL。

4.27.2.3.2 缓冲溶液:称取 175 g 六次甲基四胺[$(CH_2)_6N_4$],加纯水溶解后,加入 63 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),用纯水稀释至 1 000 mL。

4.27.2.3.3 铜铁试剂溶液(3 g/L):称取 3 g 铜铁试剂(亚硝基苯胺胺铵盐,$C_6H_9O_2N_3$),加纯水溶解后,稀释至 1 000 mL。

4.27.2.3.4 干扰抑制剂:称取 5 g 酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6$)和 2 g 氟化钠(NaF),加纯水溶解后,稀释至 100 mL。

4.27.2.3.5 钒标准贮备液[$\rho(V)=1$ mg/mL]:精确称取 0.892 6 g 在 105 ℃干燥 2 h 的五氧化二钒(V_2O_5),加 5 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L)溶解后,转入 500 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

4.27.2.3.6 钒标准使用液[$\rho(V)=0.01\ \mu g/mL$]：吸取 1.00 mL 钒标准贮备液(4.27.2.3.5)于 100 mL容量瓶中，加纯水约 80 mL，加 5 mL 硫磷混酸(4.27.2.3.7)，用水稀释至刻度，摇匀。吸取此液 10.0 mL，再用纯水稀释至 100 mL，此溶液每毫升含钒 1 μg(可 3 d 配制一次)。临用前吸取此液 1 mL，再稀释至 100 mL。

4.27.2.3.7 硫磷混酸(1+1)：称取 2.5 g 过硫酸铵[$(NH_4)_2S_2O_8$]，加纯水溶解后，加热至刚沸，冷却后，加 25 mL 磷酸($\rho_{20}=1.70$ g/mL)。此溶液应现用现配，超过 48 h 则不能使用。

4.27.2.4 仪器

4.27.2.4.1 示波极谱仪。

4.27.2.4.2 具塞比色管：25 mL。

4.27.2.5 分析步骤

4.27.2.5.1 吸取 10.0 mL 水样，置于 25 mL 具塞比色管中(样品管)。另取 7 支 25 mL 具塞比色管(标准管)，分别加入钒标准使用液(4.27.2.3.6)0，0.20，0.50，1.00，1.50，2.00 和 3.00 mL，加纯水至 10 mL。

4.27.2.5.2 向样品管和标准管各加入 1.0 mL 干扰抑制剂(4.27.2.3.4)、2.0 mL 硫酸钠溶液(4.27.2.3.1)、2.0 mL 缓冲溶液(4.27.2.3.2)和 2.0 mL 铜铁试剂溶液(4.27.2.3.3)，加纯水稀释至 25 mL，混匀，放置 30 min 后测定。

4.27.2.5.3 在预先调整好的示波极谱仪上，用三电极阴极化二阶导数系统于电流倍率 0.025 开始测定标准系列和样品管中钒催化波的峰高(同时记录电流倍率)。以峰高为纵坐标，钒的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。

4.27.2.6 结果计算

从校准曲线上求得钒的质量浓度后，按式(43)计算。

$$\rho(V)=\frac{m\times V_2}{V_1} \qquad \cdots\cdots(43)$$

式中：

$\rho(V)$——水样中钒的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样液中钒的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_2——水样稀释后的体积，单位为毫升(mL)；

V_1——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.27.2.7 精确度与准确度

相对标准偏差为 3.5%，加标回收率范围为 89%～102%。

4.27.3 没食子酸催化分光光度法

4.27.3.1 范围

本法的最低检测质量为 0.01 μg，若取 10 mL 水样测定，则其最低检测质量浓度为 0.001 mg/L。

4.27.3.2 原理

在酸性溶液中，微量钒的存在，能使过硫酸铵氧化没食子酸，生成黄至橙色产物，根据被氧化没食子酸的量与钒浓度成正比关系，测定微量钒的含量。

4.27.3.3 试剂

4.27.3.3.1 硝酸汞溶液(3.5 g/L)：称取 0.35 g 硝酸汞[$Hg(NO_3)_2$]，加少量纯水溶解后，加 3 滴硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)，用纯水稀释至 100 mL。

4.27.3.3.2 过硫酸铵磷酸溶液：称取 2.5 g 过硫酸铵[$(NH_4)_2S_2O_8$]，加纯水溶解后，加热至刚沸，冷却后，加 25 mL 磷酸($\rho_{20}=1.70$ g/mL)。此溶液应现用现配，超过 48 h 则不能使用。

4.27.3.3.3 没食子酸溶液(10 g/L)：称取 1 g 没食子酸($C_7H_6O_5$)，加纯水溶解后，加热至近沸，稀释

至 100 mL，趁热过滤，临用前现配。

4.27.3.3.4 钒标准贮备液[$\rho(V)=0.1$ mg/mL]：称取 0.229 6 g 偏钒酸铵(NH_4VO_3)，加 500 mL 纯水溶解后，加 15 mL 硝酸溶液(1+1)，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.27.3.3.5 钒标准使用液[$\rho(V)=0.01$ μg/mL]：吸取 10.0 mL 钒标准贮备液(4.27.2.3.5)用纯水稀释至 1 000 mL。再吸取此液 10.0 mL，用纯水定容至 1 000 mL，临用前现配。

4.27.3.4 仪器

4.27.3.4.1 分光光度计。

4.27.3.4.2 恒温水浴：控温精度±0.1 ℃。

4.27.3.4.3 具塞比色管：25 mL。

4.27.3.5 分析步骤

吸取 10.0 mL 水样，置于 25 mL 具塞比色管中(样品管)。另取 7 支 25 mL 具塞比色管(标准管)，分别加入钒标准使用液(4.27.3.3.5)0，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00 和 10.00 mL，加纯水至 10 mL。

向样品管和标准管各加入 1.0 mL 硝酸汞溶液(4.27.3.3.1)，混匀，置于(25±0.1)℃水浴中，从水样温度达到(25±0.1)℃时开始计时，准确恒温 30 min。

将过硫酸铵磷酸溶液(4.27.3.3.2)置于水浴中，使溶液温度达到(25±0.1)℃，向各管加入 1.0 mL，加塞混匀后，放回水浴中。

将没食子酸溶液(4.27.3.3.3)置于水浴中，使溶液温度达到(25±0.1)℃，按顺序每隔 1 min 向各管加入 1.0 mL，加塞混匀后，放回水浴中。从加入没食子酸溶液算起，准确恒温 30 min。

于波长 415 nm 处，用 4 cm 比色皿，以试剂空白做参比，测定样液和标准系列的吸光度。以吸光度对钒质量绘制校准曲线，从校准曲线上查出样液中钒的质量。

4.27.3.6 结果计算

水样中钒的质量浓度按式(44)计算。

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

式中：

$\rho(V)$——水样中钒的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样液钒质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.27.3.7 精密度与准确度

同一实验室对不同矿泉水样加入钒标准，测定其回收率，范围为 98%～103%，平均回收率为 100%。在矿泉水中加入 20 μg 钒标准样，测得的相对误差为 0.1%。

4.28 锑

4.28.1 氢化物原子荧光法

4.28.1.1 范围

本法最低检测质量浓度为 0.078 μg/L。

当砷、锗、锡、汞、硒浓度高时，对锑产生一定程度的干扰，浓度低时，无干扰。矿泉水中这些离子的浓度都较低。另外加入一定量的硫脲-抗坏血酸混合溶液，可以消除干扰离子对锑的干扰。

4.28.1.2 原理

在酸性条件下，以硼氢化钠为还原剂使锑生成锑化氢，由载气带入原子化器原子化，受热分解为原子态锑，基态锑原子在特制锑空心阴极灯的激发下产生原子荧光，其荧光强度与锑含量成正比。

4.28.1.3 试剂

4.28.1.3.1 氢氧化钠溶液(2 g/L)：称取 1 g 氢氧化钠(NaOH)溶于纯水中，稀释至 500 mL。

4.28.1.3.2 硼氢化钠溶液(20 g/L):称取 10.0 g 硼氢化钠($NaBH_4$),溶于 500 mL 氢氧化钠溶液(4.28.1.3.1)中,混匀。

4.28.1.3.3 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL),优级纯。

4.28.1.3.4 载流[盐酸溶液(φ=5%)]:取 25 mL 盐酸(4.28.1.3.3),用纯水稀释至 500 mL。

4.28.1.3.5 硫脲-抗坏血酸溶液:称取 12.5 g 硫脲[$(NH_2)_2CS$]加约 80 mL 纯水,加热溶解,冷却后加入 12.5 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$),稀释至 100 mL。

4.28.1.3.6 锑标准贮备液[ρ(Sb)=1.0 mg/mL]:称取 0.500 0 g 锑(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加 10 mL盐酸(4.28.1.3.3)和 5 g 酒石酸($C_4H_6O_6$),在水浴中温热使锑完全溶解,放冷后,转入 500 mL 容量瓶中,用纯水定容,摇匀备用。

4.28.1.3.7 锑标准中间溶液[ρ(Sb)=10.0 μg/mL]:吸取 10.0 mL 锑标准贮备液(4.28.1.3.6)于 1 000 mL容量瓶中,加 3 mL 盐酸(4.28.1.3.3),用纯水定容。

4.28.1.3.8 锑标准使用溶液[ρ(Sb)=0.10 μg/mL]:吸取 5.0 mL 锑标准中间溶液(4.28.1.3.7)于 500 mL 容量瓶中,用纯水定容。

4.28.1.4 仪器

4.28.1.4.1 原子荧光光度计。

4.28.1.4.2 锑特种空心阴极灯。

4.28.1.5 分析步骤

4.28.1.5.1 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测锑最佳状态,原子荧光工作条件见表 16。

表 16 原子荧光工作条件

项　目	条　件
灯电流/mA	75
光电倍增管负高压/V	310
原子化器高度/mm	8.5
载气流量/(mL/min)	500
屏蔽气流量/(mL/min)	1 000

4.28.1.5.2 样品测定

吸取 10.0 mL 水样于 1 支比色管中。另分别吸取锑标准使用溶液(4.28.1.3.8)0,0.05,0.10,0.30,0.50,0.70,1.00 mL 于 7 支比色管中,用纯水定容至 10 mL。

分别向水样和标准系列管中加入 1.0 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(4.28.1.3.5),1.0 mL 盐酸(4.28.1.3.3),混匀,以硼氢化钠溶液(4.28.1.3.2)为还原剂,上机测定,记录荧光强度值,绘制校准曲线,从校准曲线上查出水样中锑的质量。

4.28.1.6 结果计算

水样中锑的质量浓度按式(45)计算。

$$\rho(Sb)=\frac{m\times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(45)$$

式中:

ρ(Sb)——水样中锑的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

m——从校准曲线上查得的样品中锑的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.28.1.7 精密度与准确度

四个实验室测定含锑 0.97 μg/L～8.07 μg/L 的水样，测定 8 次，其相对标准偏差为 1.2%～6.5%，在 1 μg/L～8 μg/L 范围内，回收率为 85.7%～113%。

4.28.2 氢化物发生原子吸收分光光度法

4.28.2.1 范围

本法最低检测质量为 6.25 ng，若取 25.0 mL 水样测定，最低检测质量浓度为 0.25 μg/L。

4.28.2.2 原理

硼氢化钠与酸反应生成新生态氢，在碘化钾和硫脲存在下，五价锑还原为三价锑，三价锑与新生态氢生成锑化氢气体，以氮气为载气，在石英炉中 930 ℃原子化，217.6 nm 波长测锑的吸光度。

4.28.2.3 试剂

4.28.2.3.1 还原溶液：称取 10 g 优级纯碘化钾(KI)和 2 g 分析纯硫脲(N_2H_4CS)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL，储于棕色瓶中。

4.28.2.3.2 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)，优级纯。

4.28.2.3.3 硼氢化钠溶液(20 g/L)：称取 2 g 硼氢化钠($NaBH_4$)，加 0.2 g 氢氧化钠(NaOH，优级纯)，用纯水溶解后，稀释至 100 mL，必要时过滤，临用时配制。

4.28.2.3.4 锑标准贮备溶液[ρ(Sb)=1 mg/mL]：称取 0.500 0 g 锑(光谱纯)于 100 mL 烧杯中，加 10 mL盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)和 5 g 酒石酸($C_4H_6O_6$)，在水浴中温热使锑完全溶解，放冷后，转入 500 mL容量瓶中用纯水定容，摇匀。

4.28.2.3.5 锑标准使用溶液[ρ(Sb)=0.1 μg/mL]：吸取 5.00 mL 锑标准贮备溶液(4.28.2.3.4)于 500 mL 容量瓶中，加纯水定容至 500 mL。按上法将所配成的标准溶液再稀释 100 倍。

4.28.2.4 仪器

原子吸收分光光度计：附氢化物发生器。

4.28.2.5 分析步骤

4.28.2.5.1 根据仪器说明书，将主机测定条件(灯电流、波长等)调至最佳状态，然后将氢化物发生器安装好，调节燃烧器至石英炉处于最佳位置固定，将原子化温度调至 930 ℃，氮气流量调至 1 000 mL/min，用纯水清洗反应瓶，关闭反应器上的活塞 1 和 2(见图 1)即可进行样品测定。

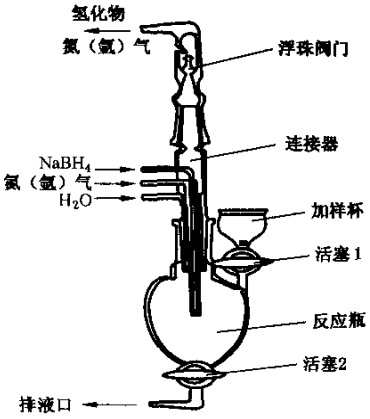


图 1 反应器示意图

4.28.2.5.2 水样测定

4.28.2.5.2.1 取 25.0 mL 水样[如水样含锑量低于 0.25 μg/L 时，可取适量水样加 1 mL 盐酸溶液(1+1)浓缩 2 倍～5 倍]，置于 25 mL 比色管中，加入 1.0 mL 还原溶液(4.28.2.3.1)，0.5 mL 盐酸(4.28.2.3.2)，摇匀，放置 30 min。

4.28.2.5.2.2 打开反应器活塞1,将样品转移到反应瓶中,关闭活塞1,用自动加液器加入3 mL硼氢化钠溶液(4.28.2.3.3)。

4.28.2.5.2.3 以氮气流量1 000 mL/min,原子化温度为930 ℃,光谱通带为0.4 nm,波长217.6 nm,测定锑的吸光度或用记录仪记录峰值。

4.28.2.5.2.4 打开反应器上活塞1和2把废液排除,用纯水清洗反应瓶,并关闭活塞1和2。

4.28.2.5.3 校准曲线的制备

取6个25 mL比色管,分别加入锑标准使用溶液(4.28.2.3.5)0,0.25,0.50,1.00,1.50和2.50 mL,加入纯水至25.0 mL,摇匀。按4.28.2.5.2测定锑的吸光度。绘制校准曲线,由校准曲线上查出水样中锑的质量。

4.28.2.6 结果计算

水样中锑的质量浓度按式(46)计算。

$$\rho(\mathrm{Sb}) = \frac{m \times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(46)$$

式中:

$\rho(\mathrm{Sb})$——水样中锑的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

m——从校准曲线上查得的样品中锑的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.28.2.7 精密度与准确度

四个实验室测定锑的含量范围为0.21 μg/L～10.0 μg/L的水样,相对标准偏差为1.9%～11.9%,回收率为91%～115%,平均回收率为101%。两个实验室测定锑的含量范围为1.5 μg/L～3.2 μg/L的浓缩水样,其相对标准偏差为2.9%～13.2%,回收率为92%～116%。

4.29 钴

4.29.1 亚硝基-R分光光度法

4.29.1.1 范围

本法的最低检测质量为0.5 μg,若取20 mL水样测定,则其最低检测质量浓度为0.025 mg/L。

4.29.1.2 原理

在中性或微碱性介质中,钴和亚硝基-R盐反应,生成稳定的红色络合物,其吸光度与钴离子含量在一定浓度范围内成正比。

4.29.1.3 试剂

4.29.1.3.1 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL):(1+1)。

4.29.1.3.2 柠檬酸溶液[$c(C_6H_8O_7)$=0.2 mol/L]:称取4.2 g柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$),加纯水溶解后,稀释至100 mL。

4.29.1.3.3 缓冲溶液:称取35.6 g磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)和6.2 g硼酸(H_3BO_3),用500 mL氢氧化钠溶液[$c(NaOH)$=1 mol/L]溶解后,用纯水稀释至1 000 mL。

4.29.1.3.4 亚硝基-R盐溶液(2 g/L):称取0.20 g亚硝基-R盐{1-亚硝基-2-萘酚-3,6-二磺酸二钠,[$NOC_{10}H_4OH(SO_3Na)_2$]},加纯水溶解后,稀释至100 mL,贮于棕色瓶中。

4.29.1.3.5 钴的标准贮备溶液[$\rho(Co)$=1 000 μg /mL]:称取1.000 0 g金属钴(w>99.9%),置于250 mL烧杯中,加30 mL硝酸溶液(4.29.1.3.1),盖上表面皿,加热溶解。冷却到室温后,移入1 000 mL容量瓶中,用纯水定容。

4.29.1.3.6 钴标准使用溶液[$\rho(Co)$=1.0 μg/mL]:吸取10.00 mL钴标准贮备溶液(4.29.1.3.5)于100 mL容量瓶中,用纯水定容,摇匀。再用吸取此溶液10.00 mL于1 000 mL容量瓶中,用纯水定容,摇匀。

4.29.1.4 仪器

4.29.1.4.1 分光光度计。

4.29.1.4.2 容量瓶:50 mL。

4.29.1.5 分析步骤

4.29.1.5.1 吸取适量水样(含钴量小于 20 μg)于 50 mL 烧杯中,加 2 mL 柠檬酸溶液(4.29.1.3.2)、2.4 mL 缓冲溶液(4.29.1.3.3),补加纯水至 20 mL,摇匀。另吸取钴标准使用溶液(4.29.1.3.6)0,0.50,1.00,2.00,5.00,8.00,12.0,16.0,20.0 mL 于一系列 50 mL 烧杯中,补加纯水至 20 mL,摇匀。

4.29.1.5.2 向烧杯中各加 0.50 mL 亚硝基-R 盐溶液(4.29.1.3.4),摇匀,加热至沸,1 min 后加 2.0 mL硝酸(4.29.1.3.1),再加热沸腾 1 min,冷却至室温,将溶液分别移入 50 mL 容量瓶中,用纯水定容。

4.29.1.5.3 用试剂空白做参比,于波长 425 nm 处测定吸光度。以标液中的钴质量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制校准曲线。从校准曲线上查出样品溶液中钴的质量。

4.29.1.6 计算

水样中钴的质量浓度按式(47)计算。

$$\rho(\mathrm{Co}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(47)$$

式中:

$\rho(\mathrm{Co})$——水样中钴的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的样液钴质量,单位为微克(μg);

V——水样的体积,单位为毫升(mL)。

4.29.1.7 精密度与准确度

同一实验室用同一水样平行测定 12 次,平均值为 0.071 mg//L,相对标准偏差为 2.2%,加标回收率为 97.2%~102%。

4.29.2 火焰原子吸收分光光度法

4.29.2.1 范围

本法的最低检测质量浓度为 0.50 mg/L 和 0.05 mg/L。

水中大量碱金属和碱土金属离子的干扰还可经离子交换消除。干扰和消除方法同 4.17.1.1.5.1。

4.29.2.2 原理

本法基于水样中钴的基态原子能吸收来自钴空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度与钴元素含量成正比,可在其他条件不变的情况下,根据测得的吸收强度与标准系列比较进行定量。

水样中钴离子含量高时,可将水样直接导入火焰使其原子化后,采用其灵敏共振线 240.7 nm 进行测定,其最低检测浓度为 0.5 mg/L。水样中钴离子含量低时,则需要采用离子交换富集后,再用火焰原子吸收法进行测定,其最低检测浓度为 0.05 mg/L。

4.29.2.3 试剂

本法配制试剂、稀释样液等所用纯水均为去离子水。

4.29.2.3.1 氨水[$c(NH_3 \cdot H_2O) = 1$ mol/L]:吸取 35 mL 氨水($NH_3 \cdot H_2O$),用纯水稀释至1 000 mL。

4.29.2.3.2 缓冲溶液(pH = 6.0):称取 60.05 g 乙酸(CH_3COOH)和 77.08 g 乙酸铵(CH_3COONH_4),用纯水溶解,并稀释到 1 000 mL,再用氨水(4.29.2.3.1)调节为 pH=6.0。

4.29.2.3.3 硝酸(1+1)。

4.29.2.3.4 硝酸溶液[$c(HNO_3)=2$ mol/L]:吸取 25 mL 浓硝酸($\rho_{20}=1.42$ mg/L),用纯水稀释至 200 mL。

4.29.2.3.5 螯合树脂:将 D401 大孔苯乙烯(系螯合型树脂)用硝酸溶液(4.29.2.3.4)泡浸 2 d,然后

用纯水充分漂洗至 pH=6.0,倾除过细微粒,浸泡在纯水中备用。

4.29.2.3.6 钴标准贮备液[ρ(Co)=1 mg/mL]:称取 1.000 0 g 金属钴,加入 10 mL 硝酸溶液(4.29.2.3.4)溶解后,加热赶除二氧化碳,用纯水定容至 1 000 mL,摇匀,备用。

4.29.2.4 仪器

4.29.2.4.1 离子交换柱:用纯水将已处理好的树脂(4.29.2.3.5)倾装入内径 2 cm、高 10 cm 的玻璃交换柱中,树脂高度为 4 cm,树脂层的下部和上部均填有玻璃棉,以防树脂漏掉和被冲动,树脂床中不可存有气泡。

4.29.2.4.2 原子吸收分光光度计:配有钴空心阴极灯。

4.29.2.4.3 空气压缩机或空气钢瓶。

4.29.2.4.4 乙炔钢瓶。

4.29.2.5 分析步骤

4.29.2.5.1 高含量水样分析

按照仪器说明书将仪器工作条件调整至测定钴的最佳状态,波长 240.7 nm。

用每升含 1.5 mL 硝酸(4.29.2.3.3)的纯水将钴标准贮备液(4.29.2.3.6)稀释并配成 ρ(Co)=0.5 mg/L~1.0 mg/L 的钴标准系列溶液。将标准系列溶液与空白溶液交替喷入火焰,测定其吸光度。以钴的标准质量浓度(mg/L)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制出校准曲线或计算出回归方程。

将样品喷入火焰,测定其吸光度,在校准曲线或回归方程中查出钴的质量浓度(mg/L)。

4.29.2.5.2 低含量水样分析

取水样 250 mL 于 500 mL 烧杯中,用氨水(4.29.2.3.1)调节 pH=6.0,加 25 mL 缓冲溶液(4.29.2.3.2),混匀。将样液分次倒入离子交换柱内,以 3 mL/min 的流速进行离子交换。样液流完后,用 30 mL 缓冲液(4.29.2.3.2)以同样流速进行淋洗。用约 27 mL 硝酸溶液(4.29.2.3.4)以同样流速进行洗脱,弃去最初的约 3 mL,用 25 mL 容量瓶收集洗脱液至刻度,摇匀。

测定步骤同 4.29.2.5.1。

4.29.2.5.3 树脂的再生

将用过的树脂收集在一个烧杯中,先用纯水漂洗,滤干后,泡在硝酸溶液(4.29.2.3.4)中 24 h 后,再用纯水漂洗至 pH=6 左右,浸泡在纯水中备用。

4.29.2.6 结果计算

4.29.2.6.1 高含量水样

从校准曲线中直接查出水样中钴的质量浓度 ρ(Co),单位为 mg/L。

4.29.2.6.2 低含量水样

从校准曲线中查出水样中钴的质量浓度,mg/L,按式(48)计算。

$$\rho(\mathrm{Co}) = \rho_1 \times \frac{25}{V} \qquad \cdots\cdots(48)$$

式中:

ρ(Co)——水样中钴的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1——从校准曲线查得的钴的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

25——富集后的水样体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.29.2.7 精密度与准确度

同一实验室测定含钴 1.88 mg/L 水样的相对标准偏差为 3.0%。

4.29.3 无火焰原子吸收分光光度法

4.29.3.1 范围

本法的最低检测质量为 38.2 pg ,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.91 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.29.3.2 原理

样品经适当处理后，注入石墨炉原子化器，所含钴离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气，待测钴元素的基态原子吸收来自钴元素空心阴极灯发出的共振线，其吸收强度在一定范围内与钴浓度成正比。

4.29.3.3 试剂

4.29.3.3.1 钴标准贮备溶液[ρ(Co)=1 mg/mL]：称取 1.000 0 g 金属钴(高纯或光谱纯)，溶于10 mL 硝酸溶液(1+1)中，加热驱除二氧化碳，用水定容至 1 000 mL。

4.29.3.3.2 钴标准中间溶液[ρ(Co)=50 μg/mL]：吸取 5.00 mL 钴标准贮备溶液(4.29.3.3.1)于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀。

4.29.3.3.3 钴标准使用溶液[ρ(Co)=1 μg/mL]：吸取 2.00 mL 钴标准中间溶液(4.29.3.3.2)于 100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀。

4.29.3.3.4 硝酸镁溶液(50 g/L)：称取 5 g 硝酸镁[$Mg(NO_3)_2$，优级纯]，加水溶解并定容至 100 mL。

4.29.3.4 仪器

4.29.3.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

4.29.3.4.2 钴元素空心阴极灯。

4.29.3.4.3 氩气钢瓶。

4.29.3.4.4 微量加样器：20 μL。

4.29.3.4.5 聚乙烯瓶：100 mL。

4.29.3.5 仪器工作条件

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测钴最佳状态，波长 240.7 nm，石墨炉工作程序见表 17。

表 17 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	净 化
温度/℃	120	1 400	2 400	2 700
斜率/s	2	2	0	1
保持/s	30	30	5	4
氩气流量/(mL/min)	—	300	0	300

4.29.3.6 分析步骤

4.29.3.6.1 吸取钴标准使用溶液(4.29.3.3.3)0，1.00，2.00，3.00 和 4.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内，分别加入 1.0 mL 硝酸镁溶液(4.29.3.3.4)，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀，分别配制成 ρ(Co)=0，10，20，30 和 40 μg/L 的标准系列。

4.29.3.6.2 吸取 10.0 mL 水样，加入 0.1 mL 硝酸镁溶液(4.29.3.3.4)，同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99)，加入 0.1 mL 硝酸镁溶液(4.29.3.3.4)，作为试剂空白。

4.29.3.6.3 仪器工作条件设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样液，注入石墨管，启动石墨炉控制程序和记录仪，记录吸收峰高或峰面积。以浓度为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线，并从曲线上查出样品中钴的质量浓度。

每测定 10 个样品之间，加测一个内控样品或相当于校准曲线中等浓度的标准溶液。

4.29.3.7 结果计算

从吸光度-浓度校准曲线查出钴的质量浓度后，按式(49)计算。

$$\rho(\mathrm{Co}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(49)$$

式中：

$\rho(Co)$——水样中钴的质量浓度，单位为微克每升($\mu g/L$)；

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中钴的质量浓度，单位为微克每升($\mu g/L$)；

V_1——测定样品的体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.30 镍

4.30.1 火焰原子吸收分光光度法

4.30.1.1 范围

本法的最低检测质量浓度为 0.30 mg/L 或 0.03 mg/L。

水中大量钾、钠等干扰离子可经离子交换消除。干扰和消除方法同 4.17.1.1.5.1。

4.30.1.2 原理

本法基于水样品中镍的基态原子能吸收来自镍空心阴极灯发出的共振线，其吸收强度与镍元素含量成正比，可在其他条件不变的情况下，根据测得的吸收强度与标准系列比较进行定量。

水样中镍离子含量高时，可将水样直接导入火焰使其原子化后，采用其灵敏共振线 232.0 nm 进行测定，其最低检测质量浓度为 0.30 mg/L。水样中镍离子含量低时，则需要采用离子交换富集后，再用火焰原子吸收法进行测定，其最低检测质量浓度为 0.03 mg/L。

4.30.1.3 试剂

本法配制试剂、稀释样液所用的纯水均为去离子水。

4.30.1.3.1 氨水[$c(NH_3 \cdot H_2O)=1$ mol/L]：吸取 35 mL 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)，用纯水稀释至1 000 mL。

4.30.1.3.2 缓冲溶液(pH=6.0)：称取 60.05 g 乙酸(CH_3COOH)和 77.08 g 乙酸铵(CH_3COONH_4)，用纯水溶解，并稀释到 1 000 mL，再用氨水(4.30.1.3.1)调节 pH=6.0。

4.30.1.3.3 硝酸溶液(1+1)。

4.30.1.3.4 硝酸溶液[$c(HNO_3)=2$ mol/L]：吸取 25 mL 浓硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)，用纯水稀释至 200 mL。

4.30.1.3.5 螯合树脂：将 D401 大孔苯乙烯(系螯合型树脂)用硝酸溶液(4.30.1.3.4)泡浸 2 d，然后用纯水充分漂洗至 pH=6.0，倾除过细微粒，浸泡在纯水中备用。

4.30.1.3.6 镍标准贮备液[$\rho(Ni)=1$ mg/mL]：称取 1.000 0 g 金属镍，加入 10 mL 硝酸(4.30.1.3.3)溶解后，加热赶除二氧化碳，用纯水定容至 1 000 mL，摇匀，备用。

4.30.1.4 仪器

4.30.1.4.1 离子交换柱：用纯水将已处理好的树脂(4.30.1.3.5)倾装入内径 2 cm，高 10 cm 的玻璃交换柱中，树脂高度为 4 cm，树脂层的下部和上部均填有玻璃棉，以防树脂漏掉和被冲动，树脂床中不可存有气泡。

4.30.1.4.2 原子吸收分光光度计：配有镍空心阴极灯。

4.30.1.4.3 空气压缩机或空气钢瓶。

4.30.1.4.4 乙炔钢瓶。

4.30.1.5 分析步骤

4.30.1.5.1 高含量水样分析

按照仪器说明书将仪器工作条件调整至测定镍的最佳状态，选择灵敏吸收线 232.0 nm。

用每升含 1.5 mL 硝酸(4.30.1.3.3)的纯水将镍标准贮备液(4.30.1.3.6)稀释并配成 $\rho(Ni)=$ 0.3 mg/L～10.0mg/L 的镍标准系列溶液。将标准系列溶液与空白溶液交替喷入火焰，测定其吸光度。以镍的标准质量浓度(mg/L)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制出校准曲线或计算出回归方程。将样品喷入火焰，测定其吸光度，在校准曲线或回归方程中查出其镍的质量浓度(mg/L)。

4.30.1.5.2 **低含量水样分析**

取水样 250 mL 于 500 mL 烧杯中，用氨水(4.30.1.3.1)调节 pH＝6.0，加 25 mL 缓冲溶液(4.30.1.3.2)，混匀。将样液分次倒入离子交换柱内，以 3 mL/min 的流速进行离子交换。样液流完后，用 30 mL 缓冲液(4.30.1.3.2)以同样流速进行淋洗。用约 27 mL 硝酸溶液(4.30.1.3.4)以同样流速进行洗脱，弃去最初的约 3 mL，用 25 mL 容量瓶收集洗脱液至刻度，摇匀。

测定步骤同 4.30.1.5.1。

4.30.1.5.3 **树脂的再生**

将用过的树脂收集在一个烧杯中，先用纯水漂洗，滤干后，泡在硝酸溶液(4.30.1.3.4)中 24 h 后，再用纯水漂洗至 pH＝6 左右，浸泡在纯水中备用。

4.30.1.6 **结果计算**

4.30.1.6.1 **高含量水样**

从校准曲线中直接查出水样中镍的质量浓度 $\rho(Ni)$，单位为 mg/L。

4.30.1.6.2 **低含量水样**

从校准曲线中直接查出水样中镍的质量浓度(mg/L)，按式(50)计算。

$$\rho(Ni) = \rho_1 \times \frac{25}{V} \qquad \cdots\cdots(50)$$

式中：

$\rho(Ni)$——水样中镍的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——从校准曲线查得的镍的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

25——富集后的水样体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.30.1.7 **精密度与准确度**

同一实验室测定含镍 2.0 mg/L 的水样，相对标准偏差为 1.3%。

4.30.2 **无火焰原子吸收分光光度法**

4.30.2.1 **范围**

本法的最低检测质量为 49.60 pg，若取 20 μL 水样测定，则最低检测质量浓度为 2.48 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.30.2.2 **原理**

样品经适当处理后，注入石墨炉原子化器，所含镍离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气，待测镍元素的基态原子吸收来自镍元素空心阴极灯发出的共振线，其吸收强度在一定范围内与镍浓度成正比。

4.30.2.3 **试剂**

4.30.2.3.1 镍标准贮备溶液[$\rho(Ni)$＝1 mg/mL]：称取 1.000 0 g 金属镍(高纯或光谱纯)，溶于 10 mL 硝酸溶液(1＋1)中，加热驱除二氧化碳，用水定容至 1 000 mL。

4.30.2.3.2 镍标准中间溶液[$\rho(Ni)$＝50 μg/mL]：吸取 5.00 mL 镍标准贮备溶液(4.30.2.3.1)于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

4.30.2.3.3 镍标准使用溶液[$\rho(Ni)$＝1 μg/mL]：吸取 2.00 mL 镍标准中间溶液(4.30.2.3.2)于 100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

4.30.2.3.4 硝酸镁溶液(50 g/L)：称取 5 g 硝酸镁[$Mg(NO_3)_2$，优级纯]，加水溶解并定容至 100 mL。

4.30.2.4 **仪器**

4.30.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

4.30.2.4.2 镍元素空心阴极灯。

4.30.2.4.3 氩气钢瓶。

4.30.2.4.4 微量加样器:20 μL。

4.30.2.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

4.30.2.5 **仪器工作条件**

参考仪器说明书,将仪器工作条件调整至测镍最佳状态,波长 232.0 nm,石墨炉工作程序见表 18。

表 18 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	净 化
温度/℃	120	1 400	2 400	2 700
斜率/s	2	2	0	1
保持/s	30	30	5	4
氩气流量/(mL/min)	—	300	0	300

4.30.2.6 **分析步骤**

吸取镍标准使用溶液(4.30.2.3.3)0,0.50,1.00,2.00 和 3.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,分别加入 1.0 mL 硝酸镁溶液(4.30.2.3.4),用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(Ni)=0$,5,10,20 和 30 μg/L 的标准系列。

另吸取 10.0 mL 水样,加入 0.1 mL 硝酸镁溶液(4.30.2.3.4),同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入 0.1 mL 硝酸镁溶液(4.30.2.3.4),作为试剂空白。

仪器工作条件设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积,以浓度为横坐标,峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线,并从曲线上查出样品中镍的质量浓度。

4.30.2.7 **结果计算**

从吸光度-浓度校准曲线查出镍的质量浓度后,按式(51)计算。

$$\rho(Ni)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(51)$$

式中:

$\rho(Ni)$——水样中镍的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中镍的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V_1——测定样品的体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.31 **铝**

4.31.1 **铬天青 S 分光光度法**

4.31.1.1 **范围**

本法的最低检测质量为 0.20 μg,若取 25 mL 水样,则最低检测质量浓度为 0.008 mg/L,适宜的测定范围为 0.008 mg/L~0.200 mg/L。

水中铜、锰及铁干扰测定。加入抗坏血酸(100 g/L)1 mL 可消除 25 μg 铜、30 μg 锰的干扰。加入巯基乙醇酸(10 g/L)2 mL 可消除 25 μg 铁的干扰。

4.31.1.2 **原理**

在 pH=6.7~7.0 范围内,铝在聚乙二醇辛基苯醚(OP)和溴代十六烷基吡啶(CPB)的存在下与铬天青 S 反应生成蓝色的四元体系混合胶束,比色定量。

4.31.1.3 **试剂**

4.31.1.3.1 铬天青 S 溶液(1g/L):称取 0.1 g 铬天青 S($C_{23}H_{13}C_{12}Na_3O_9S$)溶于 100 mL 乙醇溶液(1+1)中,混匀。

4.31.1.3.2 乳化剂 OP 溶液(3+100):吸取 3.0 mL 乳化剂 OP(聚乙二醇辛基苯基醚,$C_{34}H_{62}O_{11}$)溶

于 100 mL 纯水中。

4.31.1.3.3 溴代十六烷基吡啶(简称 CPB,3 g/L):称取 0.6 gCPB($C_{21}H_{36}BrN$)溶于 30 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中,加水稀释至 200 mL。

4.31.1.3.4 乙二胺-盐酸缓冲液(pH=6.7～7.0):量取 100 mL 无水乙二胺($C_2H_8N_2$),加 200 mL 纯水,冷却后缓缓加入 190 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),搅匀,用酸度计调节 pH 为 6.7～7.0,若 pH>7,则慢慢滴加盐酸;若 pH<6.7,可补加乙二胺溶液(1+2)。

4.31.1.3.5 氨水(1+6)。

4.31.1.3.6 硝酸溶液[$c(HNO_3)=0.5$ mol/L]。

4.31.1.3.7 铝标准贮备溶液[$\rho(Al)=1$ mg/mL]:称取 8.792 g 硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$],溶于纯水中,定容至 500 mL。

4.31.1.3.8 铝标准使用溶液[$\rho(Al)=1$ μg/mL]:临用时将标准贮备液(4.31.1.3.7)逐级稀释而成。

4.31.1.3.9 对硝基酚乙醇溶液(1.0 g/L):称取 0.1 g 对硝基酚($NO_2C_6H_4OH$),溶于 100 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中。

4.31.1.4 **仪器**

4.31.1.4.1 具塞比色管:50 mL。

4.31.1.4.2 酸度计。

4.31.1.4.3 分光光度计。

4.31.1.5 **分析步骤**

吸取水样 25.0 mL 于 50 mL 具塞比色管中。另取 50 mL 比色管 8 支,分别加入铝标准使用溶液(4.31.1.3.8)0,0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 和 5.00 mL,加纯水至 25 mL。向各管滴加 1 滴对硝基酚乙醇溶液(4.31.1.3.9),混匀,滴加氨水(4.31.1.3.5)至浅黄色,加硝酸溶液(4.31.1.3.6)至黄色消失,再多加 2 滴。

各加入 3.0 mL 铬天青 S 溶液(4.31.1.3.1),混匀后依次加入 1.0 mL 乳化剂 OP 溶液(4.31.1.3.2)、2.0 mL CPB 溶液(4.31.1.3.3)、3.0 mL 缓冲液(4.31.1.3.4),加纯水稀释至 50 mL,混匀,放置 30 min。

于波长 620 nm 处,用 2 cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。绘制校准曲线,从曲线上查出水样管中铝的质量。

注:水中含有铜或锰时,可加抗坏血酸以消除其干扰。水中含铁时,可加巯基乙醇酸来消除其干扰。

4.31.1.6 **结果计算**

水样中铝的质量浓度按式(52)计算。

$$\rho(Al)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(52)$$

式中:

$\rho(Al)$——水样中铝的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线查得的水样管中铝的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.31.1.7 **精密度与准确度**

5 个实验室对浓度为 20 μg/L 和 160 μg/L 的水样进行测定,相对标准偏差均小于 5%,回收率为 94%～106%。

4.31.2 **铝试剂分光光度法**

4.31.2.1 **范围**

本法的最低检测质量为 0.5 μg,若取 25 mL 水样,则最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

三价铁干扰测定。可加入抗坏血酸将其还原为二价铁消除。二价铁含量较高时亦干扰测定,可用

盐酸羟基或巯基乙酸掩蔽。

4.31.2.2 原理

在中性或酸性介质中，铝试剂与铝反应生成红色络合物，其吸光度与铝的含量在一定浓度范围内成正比。pH=4 时，显色络合物最稳定，加入胶体物质亦可延长颜色稳定时间。

4.31.2.3 试剂

4.31.2.3.1 氨水溶液[$c(NH_3 \cdot H_2O)=0.1$ mol/L]：吸取 1 mL 氨水($\rho_{20}=0.90$ g/mL)，用纯水稀释至 150 mL。

4.31.2.3.2 盐酸溶液[$c(HCl)=0.1$ mol/L]：吸取 1 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)，用纯水稀释至 120 mL。

4.31.2.3.3 抗坏血酸溶液(50 g/L)：称取 5.0 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，溶于纯水中(不可加热)，稀释至 100 mL。用时现配。

4.31.2.3.4 铝试剂溶液(0.5 g/L)：称取 0.25 g 铝试剂金精羧酸铵($C_{22}H_{23}N_3O_9$)和 5.0 g 阿拉伯胶，加 250 mL 纯水，温热至溶解，加入 66.7 g 乙酸铵($CH_3 \cdot COONH_4$)，溶解后，加 63.0 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)，稀释至 500 mL。必要时过滤。贮于棕色瓶中，暗处保存，可稳定 6 个月。

4.31.2.3.5 铝标准贮备溶液[$\rho(Al)=0.1$ mg/mL]：称取 1.759 g 硫酸铝钾[优级纯，$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]，溶于纯水中，加 10 mL 硫酸溶液(1+3)，移入 1 000 mL 容量瓶中，用纯水定容。

4.31.2.3.6 铝标准使用溶液[$\rho(Al)=1$ μg/mL]：吸取 10.00 mL 铝标准贮备溶液(4.31.2.3.5)于 1 000 mL容量瓶中，用纯水定容。

4.31.2.3.7 对硝基酚指示剂(1 g/L)：称取 0.10 g 对硝基酚($NO_2C_6H_4OH$)，溶于纯水中，稀释至 100 mL。

4.31.2.4 仪器

4.31.2.4.1 分光光度计。

4.31.2.4.2 具塞比色管：50 mL。

4.31.2.5 分析步骤

吸取铝标准使用溶液(4.31.2.3.6)0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00，15.00，20.00 和 25.00 mL 于一系列 50 mL 具塞比色管中，补加纯水至 25 mL。另吸取 25.0 mL 水样于 50 mL 具塞比色管中，向各标准管和水样管中，各加 3 滴对硝基酚指示剂(4.31.2.3.7)，若水样为中性，则显黄色，可滴加盐酸溶液(4.31.2.3.2)恰至无色；若水样为酸性，则不显色，可先滴加氨水溶液(4.31.2.3.1)至显黄色，再滴加盐酸溶液(4.31.2.3.2)至黄色恰好消失。

加 1.0 mL 抗坏血酸溶液(4.31.2.3.3)，摇匀，加 4.0 mL 铝试剂溶液(4.31.2.3.4)，用纯水稀释至 50 mL，摇匀，放置 15 min。于波长 520 nm 处，用 1 cm 比色皿，以试剂空白作参比测定吸光度。以标准系列比色管中铝的质量(μg)为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.31.2.6 结果计算

以样液的吸光度从校准曲线中查得的铝的质量(μg)，按式(53)计算。

$$\rho(Al)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(53)$$

式中：

$\rho(Al)$——水样中铝的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的试样管中铝的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.31.2.7 精密度与准确度

同一实验室对一地下水样品进行 10 次测定，平均值为 0.58 mg/L，其相对标准偏差为 2.4%，加标回收率为 97%～102%。

4.31.3 无火焰原子吸收分光光度法

4.31.3.1 范围

本法最低检测质量为 58 pg，若取 20 μL 水样测定，则最低检测质量浓度为 2.9 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

4.31.3.2 原理

样品经适当处理后，注入石墨炉原子化器，所含铝离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气。待测铝元素的基态原子吸收来自铝元素空心阴极灯发射的共振线，其吸收强度在一定范围内与铝浓度成正比。

4.31.3.3 试剂

4.31.3.3.1 铝标准贮备溶液[ρ(Al)=1 mg/mL]：称取 1.759 g 硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]溶于水，定容至 100 mL，在聚四氟乙烯或聚丙烯或聚乙烯瓶中储存。

4.31.3.3.2 铝标准中间溶液[ρ(Al)=50 μg /mL]：吸取 5.00 mL 铝标准贮备溶液(4.31.3.3.1)于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)定容至刻度，摇匀。

4.31.3.3.3 铝标准使用溶液[ρ(Al)=1 μg /mL]：吸取 2.00 mL 铝标准中间溶液(4.31.3.3.2)于 100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)定容至刻度，摇匀。

4.31.3.3.4 硝酸镁溶液(50 g/L)：称取 5 g 硝酸镁[$Mg(NO_3)_2$，优级纯]，加水溶解并稀释至 100 mL。

4.31.3.3.5 过氧化氢溶液[$\varphi(H_2O_2)$=30%]：优级纯。

4.31.3.3.6 氢氟酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)。

4.31.3.3.7 氢氟酸溶液(1+1)。

4.31.3.3.8 草酸($H_2C_2O_4 \cdot H_2O$)，固体。

4.31.3.3.9 钽溶液(60 g/L)：称取 3 g 金属钽(99.99%)，放入聚四氟乙烯塑料杯中，加入 10 mL 氢氟酸溶液(4.31.3.3.7)，3 g 草酸(4.31.3.3.8)和 0.75 mL 过氧化氢溶液(4.31.3.3.5)，在沙浴上小心加热至金属溶解。若反应慢，可适量加入过氧化氢溶液(4.31.3.3.5)，待溶解后加入 4 g 草酸(4.31.3.3.8)和大约 30 mL 水，并稀释到 50 mL。保存于塑料瓶中。

4.31.3.4 仪器

4.31.3.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

4.31.3.4.2 铝元素空心阴极灯。

4.31.3.4.3 氩气钢瓶。

4.31.3.4.4 微量加样器：20 μL。

4.31.3.4.5 聚乙烯瓶：100 mL。

4.31.3.4.6 涂钽石墨管的制备：将普通石墨管先用无水乙醇漂洗管的内、外面，取出在室温干燥后，把石墨管垂直浸入装有钽溶液(4.31.3.3.9)的聚四氟乙烯杯中，然后将杯移入电热真空减压干燥箱中，于 50 ℃～60 ℃，减压 53 328.3 Pa～79 993.2 Pa 90 min，取出石墨管常温风干，放入 105 ℃烘箱中干燥1 h。在通氩气 300 mL/min 保护下按下述程序处理：干燥 80 ℃～100 ℃，30 s；100 ℃～110 ℃，30 s；灰化 900 ℃，60 s；原子化 2 700 ℃，10 s。重复上述程序两次，即得涂钽石墨管，将涂好的管放入干燥器内保存。

4.31.3.5 仪器工作条件

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测铝最佳状态，波长 309.3 nm，石墨炉工作程序见表 19。

表 19 石墨炉工作程序

程 序	干 燥	灰 化	原子化	净 化
温度/℃	120	1 400	2 400	2 700
斜率/s	2	2	0	1
保持/s	30	30	5	4
氩气流量/(mL/min)	—	300	0	300

4.31.3.6 分析步骤

吸取铝标准使用溶液(4.31.3.3.3)0,2.00,3.00,4.00 和 5.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,分别加入 1.0 mL 硝酸镁溶液(4.31.3.3.4),用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(Al)=0$、20、30、40 和 50 μg/L 的标准系列。另吸取 10.0 mL 水样,加入 0.1 mL 硝酸镁溶液(4.31.3.3.4)。同时吸取 10.0 mL 硝酸溶液(1+99),加入 0.1 mL 硝酸镁溶液(4.31.3.3.4),作为空白。

仪器工作条件设定后依次吸取 20 μL 试剂空白、标准系列和样液,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积。以质量浓度为横坐标,峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线。

4.31.3.7 结果计算

从吸光度-浓度校准曲线查出铝的质量浓度后,按式(54)计算。

$$\rho(Al)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(54)$$

式中:

$\rho(Al)$——水样中铝的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中铝的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V——水样体积,单位为毫升(mL);

V_1——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL)。

4.32 硒

4.32.1 二氨基萘荧光法

4.32.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.005 μg,若取 20 mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.25 μg/L。

20 mL 水样中分别存在下列含量(μg)的元素不干扰测定:砷,30;铍,27;镉,5;钴,30;铬,30;铜,35;汞,1.0;铁,100;铅,50;锰,40;镍,20;钒,100 和锌,50。

4.32.1.2 原理

2,3-二氨基萘在 pH=1.5~2.0 溶液中,选择性地与四价硒离子反应生成苯并[c]硒二唑化合物绿色荧光物质,被环已烷萃取,产生的荧光强度与四价硒含量成正比。水样需先经硝酸-高氯酸混合酸消化将四价以下的无机和有机硒氧化为六价硒,再经盐酸消化将六价硒还原为四价硒,然后测定总硒含量。

4.32.1.3 试剂

4.32.1.3.1 高氯酸(ρ_{20}=1.67 g/mL)。

4.32.1.3.2 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)。

4.32.1.3.3 盐酸溶液[c(HCl)=0.1 mol/L]:吸取 8.4 mL 盐酸(4.32.1.3.2),用纯水稀释为1 000 mL。

4.32.1.3.4 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL):优级纯。

4.32.1.3.5 硝酸-高氯酸(1+1):量取 100 mL 硝酸(4.32.1.3.4),加入 100 mL 高氯酸(4.32.1.3.1),混匀。

4.32.1.3.6 盐酸溶液(1+4):量取 50 mL 盐酸(4.32.1.3.2),加入 200 mL 纯水中,混匀。

4.32.1.3.7 氨水(1+1):吸取氨水(ρ_{20}=0.88 g/mL)与等体积纯水混匀。

4.32.1.3.8 乙二胺四乙酸二钠溶液(50 g/L):称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2\cdot 2H_2O$),加入少量纯水中,加热溶解,放冷后稀释至 100 mL。

4.32.1.3.9 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$),溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

4.32.1.3.10 精密 pH 试纸:pH=0.5~5.0。

4.32.1.3.11 甲酚红溶液(0.2 g/L):称取 20 mg 甲酚红($C_{12}H_{18}O_5S$),溶于少量纯水中,加 1 滴氨水(4.32.1.3.7)使其完全溶解,加纯水稀释至 100 mL。

4.32.1.3.12 混合试剂:吸取 50 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(4.32.1.3.8)、50 mL 盐酸羟胺溶液

(4.32.1.3.9)和 2.5 mL 甲酚红溶液(4.32.1.3.11),加纯水稀释至 500 mL,混匀。临用前配制。

4.32.1.3.13 环己烷:不可有荧光杂质,不纯时需重蒸后使用。用过的环己烷重蒸后可再用。

4.32.1.3.14 2,3-二氨基萘溶液(1 g/L):称取 100 mg 2,3-二氨基萘[简称 DAN,$C_{10}H_6(NH_2)_2$]于 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 100 mL 盐酸溶液(4.32.1.3.3),振摇至全部溶解(约 15 min)后,加入 20 mL环己烷,继续振摇 5 min,移入底部塞有玻璃棉(或脱脂棉)的分液漏斗中,静置分层后将水相放回原锥形瓶内,再用环己烷萃取多次(萃取次数视 DAN 试剂中荧光杂质多少而定,一般需 5 次~6 次),直到环己烷相荧光最低为止。将此纯化的水溶液储于棕色瓶中,加一层约 1 cm 厚的环己烷以隔绝空气,置冰箱内保存。用前再以环己烷萃取一次。经常使用以每月配制一次为宜,不经常使用可保存一年。此溶液需在暗室中配制。

4.32.1.3.15 硒标准贮备溶液[ρ(Se)=100 μg/mL]:称取 0.100 0 g 硒,溶于少量硝酸(4.32.1.3.4)中,加入 2 mL 高氯酸(4.23.1.3.1)。在沸水浴上加热蒸去硝酸(约 3 h~4 h),稍冷后加入 8.4 mL 盐酸(4.32.1.3.2),继续加热 2 min,然后移入 1 000 mL 容量瓶内,用纯水定容。

4.32.1.3.16 硒标准使用溶液[ρ(Se)=0.05 μg/mL]:吸取硒标准贮备溶液(4.32.1.3.15),用盐酸溶液(4.32.1.3.3)逐级进行稀释,储于冰箱内备用。

4.32.1.4 仪器

本法首次使用的玻璃器皿,均应以硝酸(1+1)浸泡 4 h 以上,并用自来水、纯水冲洗洁净;本法用过的玻璃器皿,以自来水淋洗后,在洗涤剂溶液(5 g/L)中浸泡 2 h 以上,并用自来水、纯水洗净。

4.32.1.4.1 荧光分光光度计或荧光光度计。

4.32.1.4.2 分液漏斗:25 mL、250 mL。

4.32.1.4.3 具塞比色管:5 mL。

4.32.1.4.4 电热板。

4.32.1.4.5 水浴锅。

4.32.1.4.6 磨口锥形瓶:100 mL。

4.32.1.5 分析步骤

4.32.1.5.1 消化

吸取 5.00 mL~20.00 mL 水样及硒标准使用溶液(4.32.1.3.16)0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、1.50 和 2.00 mL 分别于 100 mL 磨口锥形瓶中,各加纯水至与水样相同体积。沿瓶壁加入 2.5 mL 硝酸-高氯酸(4.32.1.3.5),将瓶(勿盖塞)置于电热板上加热至瓶内产生浓白烟,溶液由无色变成浅黄色(瓶内溶液太少时,颜色变化不明显,以观察到浓白烟为准)为止,立即取下(消化未到终点过早取下,会因所含荧光杂质未被分解完全而产生干扰,使测定结果偏高;到达终点还继续加热将会造成硒的损失),稍冷后加入 2.5 mL 盐酸溶液(4.32.1.3.6),继续加热至呈浅黄色,立即取下。

消化完毕的溶液放冷后,各瓶均加入 10 mL 混合试剂(4.32.1.3.12),摇匀,溶液应呈桃红色,用氨水(4.32.1.3.7)调节至浅橙色,若氨水加过量,溶液呈黄色或桃红(微带蓝)色,需用盐酸溶液(4.32.1.3.6)再调回至浅橙色,此时溶液 pH 为 1.5~2.0。必要时需用 pH=0.5~5.0 的精密试纸(4.32.1.3.10)检验,然后冷却。

向上述消化完毕的各瓶内加入 2 mL 2,3-二氨基萘溶液(4.32.1.3.14)(本步骤需在暗室内黄色灯下操作),摇匀,置沸水浴中加热 5 min(自放入沸水浴中算起),取出,冷却。向各瓶加入 4.0 mL 环己烷(4.32.1.3.13),加盖密塞,振摇 2 min。将全部溶液移入分液漏斗(活塞勿涂油)中,待分层后,弃去水相,将环己烷相由分液漏斗上口(先用滤纸擦干净)倾入具塞试管内,密塞待测。

注:四价硒与 2,3-二氨基萘应在酸性溶液中反应,pH 以 1.5~2.0 为最佳,过低时溶液易乳化,太高时测定结果偏高。甲酚红指示剂有 pH=2~3 及 7.2~8.8 两个变色范围,前者是由桃红色变为黄色,后者是由黄色变成桃红(微带蓝)色。本法是采用前一个变色范围,将溶液调节至浅橙色、pH 为 1.5~2.0 最适宜。

4.32.1.5.2 测定

可选用下列仪器之一测定荧光强度:

荧光分光光度计:激发光波长 376 nm,发射光波长为 520 nm。

荧光光度计：不同型号的仪器具备的滤光片不同，应选择适当滤光片。可用激发光滤片为 330 nm，荧光滤片为 510 nm(截止型)和 530 nm(带通型)组合滤片。

绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中硒的质量。

4.32.1.6 **结果计算**

水样中硒的质量浓度按式(55)计算。

$$\rho(\mathrm{Se}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(55)$$

式中：

$\rho(\mathrm{Se})$——水样中硒的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的试样中硒的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.32.1.7 **精密度与准确度**

同一实验室测定含硒 0 μg/L～10.0 μg/L 标准溶液，重复 6 次以上，相对标准偏差为 23.6%～2.1%。测定 19 个不同硒浓度及类型的水样，每个样品重复 7 次以上，硒含量低于 0.3 μg/L 时，相对标准偏差大于 20%；硒含量大于 1 μg/L 时，相对标准偏差均小于 10%。测定 36 个不同类型的水样，硒浓度为 0.10 μg/L～41.8 μg/L，加入标准 0.10 μg/L～10.0 μg /L，硒的平均回收率为 98.1%±7.4%。

4.32.2 **氢化物发生原子吸收分光光度法**

4.32.2.1 **范围**

本法最低检测质量为 0.01 μg，若取 50 mL 水样处理后测定，则最低检测质量浓度为 0.2 μg/L。

水中常见金属及非金属离子均不干扰测定。

4.32.2.2 **原理**

取适量水样加硝酸-高氯酸消化至冒高氯酸白烟，将水中低价硒氧化为六价硒。在盐酸介质中加热煮沸水样残渣，将六价硒还原为四价硒。然后将样品调至含适量的盐酸和铁氰化钾后，置于氢化物发生器中与硼氢化钾作用生成气态硒化氢，用纯氮将硒化氢吹入高温电热石英管原子化。根据硒基态原子吸收由硒空心阴极灯发射出来的共振线的量与水中硒含量成正比，样品和标准系列同时测定，由校准曲线求水中硒含量。

如果只测四价和六价硒，水样可不经消化处理。如只测四价硒，水样既不消化也不用还原步骤，只要将水样调到测定范围内就可测定。

4.32.2.3 **试剂**

4.32.2.3.1 硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL)。

4.32.2.3.2 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)。

4.32.2.3.3 盐酸溶液(1+2)。

4.32.2.3.4 盐酸溶液(1+1)。

4.32.2.3.5 氢氧化钠溶液(10 g/L)：称取 1 g 氢氧化钠(NaOH)，用纯水溶解，并稀释至 100 mL。

4.32.2.3.6 硼氢化钾溶液(10 g/L)：称取 1 g 硼氢化钾(KBH_4)，用氢氧化钠溶液(4.32.2.3.5)溶解，并稀释至 100 mL。如溶液不透明，需过滤。冰箱内保存，可稳定 1 周，否则应临用时配制。

4.32.2.3.7 铁氰化钾溶液(100 g/L)：称取 10 g 铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$]，用纯水溶解，并稀释至 100 mL。

4.32.2.3.8 硝酸-高氯酸(1+1)：同 4.32.1.3.5。

4.32.2.3.9 硒标准贮备溶液[$\rho(\mathrm{Se})$=100 μg/mL]：同 4.32.1.3.15。

4.32.2.3.10 硒标准中间溶液[$\rho(\mathrm{Se})$=10 μg/mL]：吸取硒标准贮备溶液(4.32.2.3.9) 10.00 mL 于容量瓶内，用盐酸溶液(4.32.2.3.3)定容至 100 mL。

4.32.2.3.11 硒标准使用溶液[$\rho(\mathrm{Se})$=0.1 μg/mL]：吸取适量硒标准中间溶液(4.32.2.3.10)，用纯水稀释。临用前配制。

4.32.2.3.12 高纯氮。

4.32.2.4 仪器

4.32.2.4.1 原子吸收分光光度计。

4.32.2.4.2 硒空心阴极灯。

4.32.2.4.3 氢化物发生器和电热石英管或火焰石英管原子化器。

4.32.2.4.4 具塞比色管:10 mL。

4.32.2.5 分析步骤

4.32.2.5.1 样品预处理

吸取 50 mL 水样于 100 mL 锥形瓶中,加 2.0 mL 硝酸-高氯酸(4.32.2.3.8),在电热板上蒸发至冒高氯酸白烟,取下放冷。加 4.0 mL 盐酸溶液(4.32.2.3.4),在沸水浴中加热 10 min,取出放冷。转移至预先加有 1.0 mL 铁氰化钾溶液(4.32.2.3.7)的 10 mL 具塞比色管中,加纯水至 10 mL,混匀后测总硒。

吸取 50.0 mL 水样于 100 mL 锥形瓶中,加 2.0 mL 盐酸(4.32.2.3.2),于电热板上蒸发至溶液小于 5 mL,取下放冷。转移至预先加有 1.0 mL 铁氰化钾溶液(4.32.2.3.7)的 10 mL 具塞比色管中,加纯水至 10 mL,混匀后测四价和六价硒。

4.32.2.5.2 制备标准系列

分别吸取硒标准使用溶液(4.32.2.3.11)0,0.10,0.20,0.40,0.80,1.00,1.20 和 1.50 mL 置于 10 mL具塞比色管中,加 4.0 mL 盐酸溶液(4.32.2.3.4)及 1.0 mL 铁氰化钾溶液(4.32.2.3.7),加纯水至 10 mL。混匀后供测定。

4.32.2.5.3 仪器工作条件

参考仪器说明书,将仪器工作条件调整至最佳状态,仪器工作条件见表 20。

表 20 仪器工作条件

项　目	条　件
波长/nm	196
灯电流/mA	8
氮气流量/(L/min)	1.2
原子化温度/℃	800

分别吸取 5.0 mL 样品溶液和标准系列(4.32.2.5.1～4.32.2.5.2)于氢化物发生器中,加 3.0 mL 硼氢化钾溶液(4.32.2.3.6),测定吸光度。以吸光度对硒浓度作图,绘制校准曲线,从曲线上查出样品管中硒的质量。

4.32.2.6 结果计算

水样中硒的质量浓度按式(56)计算。

$$\rho(\mathrm{Se}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(56)$$

式中:

$\rho(\mathrm{Se})$——水样中硒的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的试样中硒的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.32.2.7 精密度与准确度

四个实验室测定含硒 0.51 μg/L～6.15 μg /L 的水样,其相对标准偏差为 2.4%～4.7%;加标回收试验,在 2.0 μg/L～10.0 μg/L 范围,回收率均在 90%以上。

4.32.3 氢化物原子荧光法

4.32.3.1 范围

本法最低检测质量为 5.0 ng,若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.25 μg/L。

4.32.3.2 原理

在盐酸介质中，硼氢化钾将四价硒还原为硒化氢。以氩气作载气将硒化氢从母液中分离并导入石英炉原子化器中原子化。以硒特种空心阴极灯作激发光源，使硒原子发出荧光，在一定浓度范围内，荧光强度与硒的含量成正比。

水样经硝酸-高氯酸混酸消化，将四价以下的无机和有机硒氧化成六价硒；经盐酸消化将六价硒还原为四价硒，由此测定总硒浓度。

4.32.3.3 试剂

4.32.3.3.1 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)：优级纯。

4.32.3.3.2 盐酸溶液[c(HCl)=0.1 mol/L]：吸取 8.4 mL 浓盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)，用纯水稀释至1 000 mL。

4.32.3.3.3 硝酸-高氯酸(1+1)：分别量取等体积的硝酸(ρ_{20}=1.42 g/mL，优级纯)和高氯酸(ρ_{20}=1.68 g/mL，优级纯)混合。

4.32.3.3.4 硼氢化钾溶液(7 g/L)：称取 2 g 氢氧化钾(KOH，优级纯)溶于 200 mL 纯水中，加入 7 g 硼氢化钾(KBH_4)并使之溶解，用纯水稀释至 1 000 mL。现用现配。

4.32.3.3.5 硒标准贮备溶液[ρ(Se)=100 μg/mL]：同 4.32.2.3.9。

4.32.3.3.6 硒标准使用溶液[ρ(Se)=0.05 μg/mL]：将硒标准贮备溶液(4.32.3.3.5)用盐酸溶液(4.32.3.3.2)逐级稀释，储存于冰箱中。

4.32.3.4 仪器

4.32.3.4.1 原子荧光分析仪。

4.32.3.4.2 硒特种空心阴极灯。

4.32.3.5 分析步骤

4.32.3.5.1 消化

吸取 5 mL～20 mL 水样及硒标准使用溶液(4.32.3.3.6)0，0.10，0.50，1.00，3.00，5.00 mL 分别于 100 mL 锥形瓶中，各加纯水与水样相同体积，并各加数粒玻璃珠。沿瓶壁加入 2.0 mL 硝酸-高氯酸(4.32.3.3.3)，缓缓加热浓缩至出现浓白烟，稍冷后加 5 mL 纯水，加 5 mL 盐酸(4.32.3.3.1)，加热微沸保持 3 min～5 min。冷却后移入 25 mL 比色管中，以少许纯水洗涤锥形瓶，洗液合并于比色管中，并加纯水至刻度，摇匀。

4.32.3.5.2 测定

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测硒最佳状态，原子荧光工作条件见表 21。

表 21 硒的原子荧光工作条件

项　目	条　件
硒特种空心阴极灯电流/mA	60～80
日盲光电倍增管负高压/V	280～300
原子化器温度/℃	室温
氩气压力/MPa	0.02
氩气流量/(mL/min)	1 000
硼氢化钾流量/(mL/s)	0.6～0.7
加液时间/s	8

吸取 5.0 mL 样液，注入氢化物发生器中，加硼氢化钾溶液(4.32.3.3.4)，并记录荧光强度值，绘制校准曲线。

以比色管中硒质量(μg)为横坐标，荧光强度值为纵坐标绘制校准曲线，从曲线上查出水样中硒的质量。

4.32.3.6 **结果计算**

水样中硒的质量浓度按式(57)计算。

$$\rho(\mathrm{Se}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(57)$$

式中：

$\rho(\mathrm{Se})$——水样中硒的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的试样中硒的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.32.3.7 **精密度与准确度**

同一实验室用本法多次重复测定水中总硒。当硒浓度为 0.001 4、0.02 和 0.049 mg/L 时，相对标准偏差分别为 23.7%、3.7%和 1.4%。

水样加标多次测定，加入 30 ng、100 ng 和 300 ng 硒时平均回收率分别为(87.8±7.7)%，(111±5.1)%和(104±2.1)%。

4.33 **砷**

4.33.1 **二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法**

4.33.1.1 **范围**

本法最低检测质量为 0.5 μg。若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

钴、镍、汞、银、铂、铬和钼可干扰砷化氢的发生，但矿泉水中这些离子通常存在的量不产生干扰。

水中锑的含量超过 0.1 mg/L 时对测定有干扰。用本法测定砷的水样不宜用硝酸保存。

4.33.1.2 **原理**

锌与酸作用产生新生态氢。在碘化钾和氯化亚锡存在下，使五价砷还原为三价砷。三价砷与新生态氢生成砷化氢气体。通过用乙酸铅棉花去除硫化氢的干扰，然后与溶于三乙醇胺-三氯甲烷中的二乙氨基二硫代甲酸银作用，生成棕红色的胶态银，比色定量。

4.33.1.3 **仪器**

4.33.1.3.1 砷化氢发生器，见图 2。

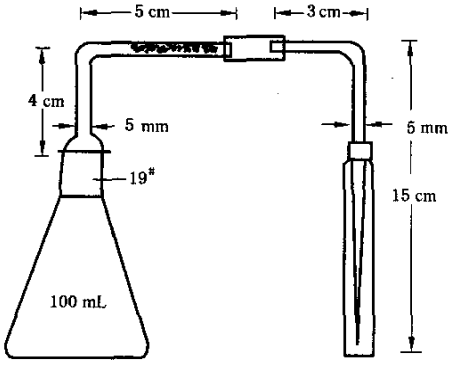


图 2 砷化氢发生瓶及吸收管

4.33.1.3.2 分光光度计。

4.33.1.4 **试剂**

4.33.1.4.1 三氯甲烷。

4.33.1.4.2 无砷锌粒。

4.33.1.4.3 硫酸溶液(1+1)。

4.33.1.4.4 碘化钾溶液(150 g/L)：称取 15 g 碘化钾(KI)，溶于纯水中并稀释至 100 mL，储于棕色

瓶内。

4.33.1.4.5 氯化亚锡溶液(400 g/L):称取 40 g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$),溶于 40 mL 盐酸(ρ_{20} = 1.19 g/L)中,并加纯水稀释至 100 mL,投入数粒金属锡粒。

4.33.1.4.6 乙酸铅棉花:将脱脂棉浸入乙酸铅溶液(100 g/L)中,2 h 后取出,让其自然干燥。

4.33.1.4.7 吸收溶液:称取 0.25 g 二乙氨基二硫代甲酸银($C_5H_{10}NS_2 \cdot Ag$),研碎后用少量三氯甲烷溶解,加入 1.0 mL 三乙醇胺[$N(CH_2CH_2OH)_3$],再用三氯甲烷稀释到 100 mL。必要时,静置过滤至棕色瓶内,储存于冰箱中。本试剂溶液中二乙氨基二硫代甲酸银浓度以 2.0 g/L～2.5 g/L 为宜,浓度过低将影响测定的灵敏度及重现性。溶解性不好的试剂应更换。实验室制备的试剂具有很好的溶解性。制备方法是分别溶解 1.7 g 硝酸银、2.3 g 二乙氨基二硫代甲酸钠($C_5H_{10}NS_2Na$)于 100 mL 纯水中,冷却到 20 ℃以下,缓缓搅拌混合。过滤生成的柠檬黄色银盐沉淀,用冷的纯水洗涤沉淀数次,置于干燥器中,避光保存。

4.33.1.4.8 砷标准贮备溶液[ρ(As)=1 mg/mL]:称取 0.660 0 g 经 105 ℃干燥 2 h 的三氧化二砷(As_2O_3),溶于 5 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)中。用酚酞作指示剂,以硫酸溶液(1+17)中和到中性后,再加入 15 mL 硫酸溶液(1+17),转入 500 mL 容量瓶,加纯水至刻度。

4.33.1.4.9 砷标准使用溶液[ρ(As)=1 μg/mL]:吸取 10.00 mL 砷标准贮备液(4.33.1.4.8),置于 100 mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。临用时,吸取 10.00 mL 此溶液,置于 1 000 mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。

4.33.1.5 分析步骤

吸取 50.0 mL 水样,置于砷化氢发生瓶中。另取砷化氢发生瓶 8 个,分别加入砷标准使用溶液(4.33.1.4.9)0,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00,7.00 及 10.00 mL,各加纯水至 50 mL。

向水样和标准系列中各加 4 mL 硫酸溶液(4.33.1.4.3)、2.5 mL 碘化钾溶液(4.33.1.4.4)及2 mL 氯化亚锡溶液(4.33.1.4.5),混匀,放置 15 min。

于各吸收管中分别加入 5.0 mL 吸收溶液(4.33.1.4.7),插入塞有乙酸铅棉花 (4.33.1.4.6)的导气管。迅速向各发生瓶中倾入预先称好的 5 g 无砷锌粒(4.33.1.4.2),立即塞紧瓶塞,勿使漏气。在室温(低于 15 ℃时可置于 25 ℃温水浴中)反应 1 h,最后用三氯甲烷将吸收液体积补足到 5.0 mL,在 1 h 内于波长 515 nm 处,用 1 cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测定吸光度。绘制校准曲线,从曲线上查出水样管中砷的质量。

注:颗粒大小不同的锌粒在反应中所需酸量不同,一般为 4 mL～10 mL,需在使用前用标准溶液进行预试验,以选择适宜的酸量。

4.33.1.6 结果计算

水样中砷(以 As 计)的质量浓度按式(58)计算。

$$\rho(As) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(58)$$

式中:

ρ(As)——水样中砷(以 As 计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的水样管中砷(以 As 计)的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.33.1.7 精密度与准确度

有 54 个实验室用本法测定含砷 61 μg/L 的合成水样,其他成分的浓度(μg/L)分别为:铝,435;铍,183;镉,27;铬,65;钴,96;铜,37;铁,78;铅,113;锰,47;汞,414;镍,96;硒,16;钒,470;锌,26。测定砷的相对标准偏差为 19.8%,相对误差为 13.1%。

4.33.2 锌-硫酸系统新银盐分光光度法

4.33.2.1 范围

本法最低检测质量为 0.2 μg,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.004 mg/L。

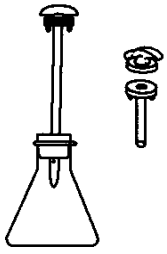
汞、银、铬、钴等离子可抑制砷化氢的生成，产生负干扰，锑含量高于 0.1 mg/L 可产生正干扰。但矿泉水中这些离子的含量极微或不存在，不会产生干扰。硫化物的干扰可用乙酸铅棉花除去。

4.33.2.2 原理

水中砷在碘化钾、氯化亚锡、硫酸和锌作用下还原为砷化氢气体，并与吸收液中银离子反应，在聚乙烯醇的保护下形成单质胶态银，呈黄色溶液，可比色定量。

4.33.2.3 仪器

4.33.2.3.1 砷化氢发生器，见图 3。



注：插入吸收液中的导气弯管内的毛细管的内径为 0.3 mm～0.4 mm。

图 3 砷化氢发生吸收装置图

4.33.2.3.2 分光光度计

4.33.2.4 试剂

除下列试剂外，其他试剂同 4.33.1.4。

4.33.2.4.1 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]。

4.33.2.4.2 硝酸-硝酸银溶液：称取 2.50 g 硝酸银($AgNO_3$)于 250 mL 棕色容量瓶中，用少量纯水溶解后，加 5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)，用纯水定容。临用时配制。

4.33.2.4.3 聚乙烯醇溶液(4 g/L)：称取 0.80 g 聚乙烯醇(聚合度为 1 750±50)于烧杯中，加 200 mL 纯水加热并不断搅拌至完全溶解后，盖上表面皿，微热煮沸 10 min，冷却后使用。当天配制。

4.33.2.4.4 砷化氢吸收液：按 1∶1∶2 体积比将硝酸-硝酸银溶液(4.33.2.4.2)、聚乙烯醇溶液(4.33.2.4.3)及乙醇(4.33.2.4.1)混合，充分摇匀后使用，临用前配制。

4.33.2.4.5 砷标准使用溶液[$\rho(As)=0.5$ μg/mL]：取砷标准贮备溶液(4.33.1.4.8)用纯水逐级稀释为 $\rho(As)=0.5$ μg/mL 的标准使用溶液。

4.33.2.5 分析步骤

吸取 50.0 mL 水样于砷化氢发生瓶中。另取 8 个砷化氢反应瓶，分别加入砷标准使用溶液(4.33.2.4.5)0，0.40，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00 及 6.00 mL，并加纯水至 50 mL。

向水样及标准系列管中加 4 mL～10 mL 硫酸溶液(4.33.1.4.3)、2.5 mL 碘化钾溶液(4.33.1.4.4)及 2 mL 氯化亚锡溶液(4.33.1.4.5)，混匀，放置 15 min。

注：硫酸用量因锌粒大小而异，可在使用前通过预试验确定。

于吸收管中分别加入 4 mL 砷化氢吸收液(4.33.2.4.4)。连接好吸收装置后，迅速向各反应瓶投入预先称好的 5 g 锌粒并立即塞紧瓶塞，在室温下反应 1 h。

于波长 400 nm 处，用 1 cm 比色皿，以吸收液为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中砷的质量。

4.33.2.6 结果计算

水样中砷(以 As 计)的质量浓度按式(59)计算。

$$\rho(As)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(59)$$

式中：

ρ(As)——水样中砷(以 As 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的水样管中砷(以 As 计)的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.33.2.7 精密度与准确度

6 个实验室测定 0.5 μg 及 2.5 μg 砷，批内相对标准偏差分别为 3.2%～7.2%及 2.7%～4.9%，批间相对标准偏差分别为 8.5%～14.4%及 4.3%～8.1%。

6 个实验室向 50 mL 水样中加入 1 μg 及 3 μg 的砷标准，平均回收率为 91.5%～99.9%。

4.33.3 催化示波极谱法

4.33.3.1 范围

本法最低检测质量为 0.1 μg，若取 10 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 10 μg/L。

水中常见金属离子及其盐类不干扰。

4.33.3.2 原理

砷在硫酸-碘化钾-亚碲酸钾的支持电解质中，于－0.64 V(对饱和甘汞电极)有一灵敏的吸附催化波，其波高与砷含量成正比。

4.33.3.3 试剂

4.33.3.3.1 硝酸(ρ_{20}＝1.42 g/mL)。

4.33.3.3.2 硫酸(ρ_{20}＝1.84 g/mL)。

4.33.3.3.3 硫酸溶液(1＋17)：取 10 mL 硫酸(4.33.3.3.2)在玻棒搅拌下慢慢加到 170 mL 纯水中。

4.33.3.3.4 高锰酸钾溶液(15.8 g/L)：称取 1.58 g 高锰酸钾($KMnO_4$)，溶于纯水中并稀释至 100 mL。

4.33.3.3.5 盐酸羟胺溶液(100 g/L)：称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)，溶于纯水中并稀释至100 mL。

4.33.3.3.6 碘化钾-抗坏血酸溶液：称取 33.2 g 碘化钾(KI)及 0.1 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，用纯水溶解并稀释至 100 mL。

4.33.3.3.7 亚碲酸钾溶液(0.2 g/L)：称取 0.1 g 亚碲酸钾(K_2TeO_3)，溶于纯水并稀释至 500 mL。

4.33.3.3.8 消化液：将高锰酸钾溶液(4.33.3.3.4)与硫酸溶液(4.33.3.3.3)等体积混合。

4.33.3.3.9 氢氧化钠溶液(200 g/L)：称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)，用新煮沸放冷的纯水溶解，并稀释为 100 mL。

4.33.3.3.10 砷标准贮备溶液：同 4.33.1.4.8。

4.33.3.3.11 砷标准使用溶液：同 4.33.1.4.9。

4.33.3.3.12 酚酞指示剂(5 g/L)：称取 0.5 g 酚酞，溶于 50 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)$＝95%]中，再加纯水至 100 mL。

4.33.3.4 仪器

4.33.3.4.1 瓷坩埚：30 mL。

4.33.3.4.2 水浴锅。

4.33.3.4.3 示波极谱仪。

4.33.3.5 分析步骤

4.33.3.5.1 样品处理

吸取 10.0 mL 水样于 30 mL 瓷坩埚中，加 2 mL 消化液(4.33.3.3.8)，置沸水浴上蒸至近干(只剩下少许硫酸)。

4.33.3.5.2 标准系列

吸取砷标准使用溶液(4.33.3.3.11) 0，0.10，0.30，0.50，0.70，1.00 及 3.00 mL，分别置于 30 mL

瓷坩埚中，补加纯水至 10 mL，各加 2 mL 消化液(4.33.3.3.8)，以下同样品处理。

4.33.3.5.3 向样品和标准中各加入 7.75 mL 硫酸溶液(4.33.3.3.3)，再加入 0.25 mL 盐酸羟胺溶液(4.33.3.3.5)，使高锰酸钾颜色褪尽。再依次加 1.5 mL 碘化钾-抗坏血酸溶液(4.33.3.3.6)、0.5 mL 亚碲酸钾溶液(4.33.3.3.7)，混匀。

4.33.3.5.4 于示波极谱仪上，用三电极系统，阴极化，原点电位为－0.4 V，导数扫描。在－0.64 V 处读取水样及标准系列的峰高。以砷质量为横坐标，峰高为纵坐标，绘制校准曲线，从曲线上查出水样中砷的质量。

4.33.3.6 **结果计算**

水样中砷的质量浓度按式(60)计算。

$$\rho(\mathrm{As}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(60)$$

式中：

$\rho(\mathrm{As})$——水样中砷的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的砷的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.33.3.7 **精密度与准确度**

4 个实验室重复测定加标水样，水样浓度范围 0 mg/L～0.008 mg/L，加标范围为 0.1 μg～10.0 μg，相对标准偏差为 1.1%～5.2%，回收率为 87.5%～105.9%。有机砷和无机砷回收实验对照回收率为 91.7%～106.2%。

不同类型水样用本法与 DDCAg 法对照实验，水样浓度范围为 0.01 mg/L～0.115 mg/L，测得两法的相对误差为 1.9%～7.4%。

4.33.4 **氢化物发生原子荧光法**

4.33.4.1 **范围**

本法最低检测质量为 2.0 ng。若进样 5 mL 测定，最低检测质量浓度为 0.4 μg/L。

4.33.4.2 **原理**

在盐酸介质中，硼氢化钾将砷转化为砷化氢。以氩气作载气将砷化氢导入石英炉原子化器中进行原子化。以砷特种空心阴极灯作激发光源，使砷原子发出荧光，荧光强度在一定范围内与砷的含量成正比。

4.33.4.3 **试剂**

4.33.4.3.1 盐酸(ρ_{20}＝1.19 g/mL)，优级纯。

4.33.4.3.2 氢氧化钾(KOH)，优级纯。

4.33.4.3.3 硫脲溶液(150 g/L)：称取 15 g 硫脲[$(NH_2)_2CS$]溶于 100 mL 纯水中，用时现配。

4.33.4.3.4 硼氢化钾溶液(7 g/L)：称取 2 g 氢氧化钾(4.33.4.3.2)溶于 200 mL 纯水中，加入 7 g 硼氢化钾(KBH_4)并使之溶解。用纯水稀释至 1 000 mL，用时现配。

4.33.4.3.5 砷标准贮备溶液[ρ(As)＝100 μg/mL]：称取 0.132 0 g 经 105 ℃干燥 2 h 的三氧化二砷(As_2O_3)于 50 mL 烧杯中，加 10 mL 氢氧化钠溶液(40 g/L)使之溶解，加 5 mL 盐酸(4.33.4.3.1)，转入 1 000 mL 容量瓶中定容，混匀。

4.33.4.3.6 砷标准使用溶液[ρ(As)＝0.1 μg/mL]：吸取 5.00 mL 砷标准贮备溶液(4.33.4.3.5)于 500 mL 容量瓶中，以纯水定容，混匀。此溶液为[ρ(As)＝1 μg/mL]。再吸取 10.00 mL 此溶液于 100 mL容量瓶中，以纯水定容。

4.33.4.4 **仪器**

4.33.4.4.1 原子荧光分析仪。

4.33.4.4.2 砷特种空心阴极灯。

4.33.4.5 分析步骤

4.33.4.5.1 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测砷最佳状态，原子荧光工作条件见表22。

表22 原子荧光工作条件

项　目	条　件
灯电流/mA	40～50
光电倍增管负高压/V	250～300
原子化温度/℃	室温或200
氩气压力/MPa	0.02
氩气流量/(mL/min)	800

4.33.4.5.2 样品测定

吸取20 mL水样于25 mL比色管中，加入3 mL盐酸(4.33.4.3.1)，2 mL硫脲溶液(4.33.4.3.3)，摇匀，放置10 min。吸取5 mL该试液，注入仪器氢化物发生器中，记录荧光强度值。

4.33.4.5.3 校准曲线的绘制

分别吸取砷标准使用溶液(4.33.4.3.6)0，0.10，0.20，0.50，1.00，2.50和5.00 mL于一系列25 mL比色管中，加入3 mL盐酸(4.33.4.3.1)、2 mL硫脲溶液(4.33.4.3.3)，加纯水至25 mL，摇匀，放置10 min后，按4.33.4.5.2步骤操作。以比色管中砷质量(μg)为横坐标，荧光信号值为纵坐标，绘制校准曲线。

4.33.4.6 结果计算

水样中砷的质量浓度按式(61)计算。

$$\rho(\mathrm{As}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(61)$$

式中：

$\rho(\mathrm{As})$——水样中砷的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样品管中砷的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.33.4.7 精密度与准确度

单个实验室的加标回收率和相对标准偏差如下：

低浓度加标(0.002 mg/L)，加标回收率：(68.4±4.3)%；相对标准偏差：6.3%。

中浓度加标(0.006 mg/L)，加标回收率：(92.4±3.9)%；相对标准偏差：4.2%。

高浓度加标(0.010 mg/L)，加标回收率：(101.4±3.0)%；相对标准偏差：3.0%。

4.34 硼酸盐

4.34.1 甲亚胺-H分光光度法

4.34.1.1 范围

本法最低检测质量(以B计)为1.0 μg，若取5 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.20 mg/L。

Cu、Fe、Al对测定有干扰，加入EDTA可消除Fe、Al的干扰，Cu在1.0 mg/L时测定误差为2.8%，因为一般水体中铜含量较低，故此种干扰可以不予考虑。

4.34.1.2 原理

在酸性条件下，甲亚胺-H与硼形成黄色配合物，显色与硼的浓度成正比。

4.34.1.3 试剂

4.34.1.3.1 乙酸铵缓冲溶液(pH5.6)：称取75 g乙酸铵(CH_3COONH_4)、5.0 g乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)，溶于110 mL纯水中，加入37.5 mL冰乙酸[$w(CH_3COOH)=36\%$]。

4.34.1.3.2 甲亚胺-H 溶液：称取 0.5 g 甲亚胺-H($C_{17}H_{13}NO_8S$)、2.0 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)，加入 100 mL纯水，微热(温度不得超过 50 ℃)使其完全溶解，此溶液临用时现配。

4.34.1.3.3 硼标准贮备溶液[ρ(B)=0.1 mg/mL]：称取 0.285 9 g 干燥硼酸(H_3BO_3)，溶于纯水中，定容至 500 mL，贮存于聚乙烯瓶中。

4.34.1.3.4 硼标准使用液[ρ(B)=10.0 μg/mL]：吸取 10.0 mL 硼标准贮备溶液(4.34.1.3.3)于 100 mL容量瓶中，用纯水定容至刻度，贮存于聚乙烯瓶中。

4.34.1.4 仪器

4.34.1.4.1 分光光度计。

4.34.1.4.2 全塑自动加液器。

4.34.1.4.3 无硼比色管：10 mL。

4.34.1.5 分析步骤

吸取 5.00 mL 水样于 10 mL 无硼比色管中。另取硼标准使用液(4.34.1.3.4)0，0.10，0.30，0.50，0.70 和 1.00 mL 于无硼比色管中，用纯水稀释至 10 mL。向水样及标准系列管中加入 2.0 mL 乙酸铵缓冲溶液(4.34.1.3.1)，混匀，准确加入 2.0 mL 甲亚胺-H 溶液(4.34.1.3.2)，混匀，静置 90 min。

于波长 420 nm 处，用 1 cm 比色皿，以试剂空白为参比，测定吸光度。

注：甲亚胺-H 的合成——将 18 g H 酸溶于 1 L 水中，稍加热使之溶解完全。用 10%氢氧化钠中和至中性，滴加浓盐酸并不停搅拌，使 pH=1.5，加 20 mL 水杨醛。40 ℃加热 1 h、静置 16 h、离心分离已合成的甲亚胺-H，用无水乙醇洗涤 5 次。静置 24 h，待乙醇完全挥发后，于 80 ℃烘箱中干燥 3 h。存放于干燥器中。

4.34.1.6 结果计算

水样中硼的质量浓度按式(62)计算。

$$\rho(B)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(62)$$

式中：

ρ(B)——水样中硼的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的硼的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.34.1.7 精密度与准确度

5 个实验室对 0.25 mg/L 以下的低浓度水样做了精密度试验，相对标准偏差为 1.4%～9.2%；6 个实验室对 1.00 mg/L 以上的高浓度水样做了精密度试验，相对标准偏差为 1.2%～4.1%。6 个实验室分别做了不同浓度的加标回收试验，平均回收率为 94.4%～102.3%。

4.34.2 萃取-姜黄素分光光度法

4.34.2.1 范围

本法最低检测质量为 10 μg(以 B 计)，若取 25 mL 水样，则最低检测质量浓度为 0.4 mg/L。

铁浓度超过 130 mg/L 则干扰测定，可通过甲基异丁基甲酮萃取以及磷酸掩蔽消除。钠和氯化物浓度达到 200 mg/L；400 mg/L HCO_3^-，8.3 mg/L NO_3^-；100 mg/L F^-；0.1 mg/L Zn 都不干扰测定。

4.34.2.2 原理

用 2-甲基-2，4-二戊醇-甲基异丁基甲酮萃取液将水样中硼萃取到有机相，在酸性溶液中硼与姜黄素生成红色化合物，进行比色定量。

4.34.2.3 试剂

4.34.2.3.1 盐酸溶液(1+1)。

4.34.2.3.2 萃取液(20%)：吸取 100 mL 2-甲基-2，4-二戊醇($C_6H_{14}O_2$)溶于 400 mL 甲基异丁基甲酮中，混匀。储存于聚乙烯瓶中。

4.34.2.3.3 无水硫酸钠。

4.34.2.3.4 姜黄素乙酸溶液(1 g/L):称取 100 mg 姜黄素($C_{21}H_{20}O_6$)溶于乙酸中,并用乙酸稀释至 100 mL。临用前现配制。

4.34.2.3.5 磷酸(ρ_{20}=1.69 g/mL)。

4.34.2.3.6 硼标准贮备溶液[ρ(B)=0.1 mg/mL]:称取 0.285 9 g 干燥硼酸(H_3BO_3)用纯水溶解,并定容至 500 mL,贮存于聚乙烯瓶中。

4.34.2.3.7 硼标准使用溶液[ρ(B)=10.0 μg/mL]:吸取 10.0 mL 硼标准贮备溶液(4.34.2.3.6)到 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,混匀。贮存于聚乙烯瓶中。

4.34.2.4 仪器

本法尽量避免用玻璃器皿,防止玻璃中硼的污染,可采用聚四氟乙烯、聚乙烯、铂金材料。

4.34.2.4.1 分液漏斗:100 mL。

4.34.2.4.2 具塞聚乙烯试管:15 mL。

4.34.2.4.3 恒温水浴。

4.34.2.4.4 振荡器。

4.34.2.5 分析步骤

吸取 25.0 mL 水样置于 100 mL 分液漏斗中。另取 6 个 100 mL 分液漏斗,分别加入硼标准使用溶液(4.34.2.3.7)0,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL,用水稀释至 25 mL。向盛有水样和标准溶液的分液漏斗中各加入 25 mL 盐酸溶液(4.34.2.3.1),混匀。然后加入 10 mL 萃取液(4.34.2.3.2),在振荡器上振摇 5 min,静置 15 min,弃去水相。向各有机相中加 1 g 无水硫酸钠(4.34.2.3.3),脱水 15 min。

吸取 3.0 mL 有机相放于聚乙烯试管中,加入 2.0 mL 姜黄素乙酸溶液(4.34.2.3.4),再加入 2 mL 磷酸(4.34.2.3.5),振摇 2 min。然后把聚乙烯管置于(70±3)℃恒温水浴上加热 1 h。取出,冷却至室温。

于波长 510 nm 处,用 0.5 cm 比色皿,以空白溶液作为参比,在 45 min 内测定吸光度。绘制校准曲线,在曲线上查出样品中硼的质量。

4.34.2.6 结果计算

水样中硼的质量浓度按式(63)计算。

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(63)$$

式中:

ρ(B)——水样中硼的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的硼的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.34.2.7 精密度与准确度

同一实验室测定的平均回收率为 91.3%,回收率的范围为 89.5%~93.5%。相对标准偏差为 4.3%。

4.34.3 姜黄素分光光度法

4.34.3.1 范围

本法最低检测质量为 0.1 μg(以 B 计),若取 1 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.1 mg/L。

硝酸盐氮浓度超过 20 mg/L,总硬度超过 100 mg/L(以 $CaCO_3$ 计)时干扰本法测定。总硬度的干扰可把最后的溶液过滤,然后再进行比色以消除之。

4.34.3.2 原理

在酸性溶液中硼与姜黄素生成红色化合物(称为玫红花青),进行比色定量。

4.34.3.3 试剂

4.34.3.3.1 姜黄素-草酸溶液:称取 0.04 g 姜黄素($C_{12}H_{20}O_6$)和 5.0 g 草酸[$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$],溶

于 80 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]，加入 4.2 mL 浓盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)，用乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]稀释至 100 mL。如果试剂浑浊，应过滤后贮存于聚乙烯瓶里，保存于冰箱中。

4.34.3.3.2 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]。

4.34.3.3.3 硼标准贮备溶液[$\rho(B)=0.1$ mg/mL]：同 4.34.2.3.6。

4.34.3.3.4 硼标准使用溶液[$\rho(B)=1.0$ μg/mL]：吸取 10.00 mL 硼标准贮备溶液(4.34.3.3.3)，用纯水定容至 1 000 mL。储于聚乙烯瓶中。

4.34.3.4 仪器

4.34.3.4.1 瓷蒸发皿：容量 100 mL～150 mL。标准系列和水样所用蒸发皿，其大小、形状均应相同。

4.34.3.4.2 恒温水浴：控温精度±2 ℃。

4.34.3.4.3 具塞的容量瓶：25 mL。

4.34.3.4.4 分光光度计。

4.34.3.5 分析步骤

吸取 1.00 mL 水样或稀释水样(若水样中硼酸的含量大于 5.00 mg/L，用纯水适当稀释)，放于瓷蒸发皿上。另取同一类型、同一形状和同一大小蒸发皿 5 个分别加入硼标准使用溶液(4.34.3.3.4)0，0.25，0.50，0.75 和 1.00 mL。补加纯水至 1.00 mL。向盛有水样和标准溶液的蒸发皿中，各加入 4.00 mL姜黄素-草酸溶液(4.34.3.3.1)，轻轻地旋动蒸发皿使之混合均匀。置蒸发皿于(55±2)℃恒温水浴上，蒸干后继续维持 15 min，取出冷却。

用乙醇(4.34.3.3.2)溶解蒸发皿内固体物，用塑料棒擦洗蒸发皿，并冲洗入 25 mL 容量瓶内(若溶液浑浊，可过滤)。将全部有色物定量移入容量瓶，用 95%乙醇溶液(4.34.3.3.2)定容至 25 mL。

于波长 540 nm 处，用 1 cm 比色皿，以空白为参比，测定样品和标准系列溶液的吸光度。

4.34.3.6 结果计算

水样中硼的质量浓度按式(64)计算。

$$\rho(B)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(64)$$

式中：

$\rho(B)$——水样中硼的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样品中硼的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.35 偏硅酸

4.35.1 硅钼黄分光光度法

4.35.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.05 mg，若取 50 mL 水样测定，最低检测质量浓度为 1 mg/L。

磷酸盐干扰测定，可加草酸消除。

4.35.1.2 原理

在酸性溶液中，可溶性硅酸与钼酸铵反应，生成可溶性的黄色硅钼杂多酸[$H_4Si(Mo_3O_{10})_4$]，在一定浓度范围内，其吸光度与可溶性硅酸含量成正比。

4.35.1.3 试剂

以下配制试剂(及分析步骤)中所用纯水均为蒸馏水，所配试剂应贮存于聚乙烯瓶中。

4.35.1.3.1 盐酸溶液(1+1)。

4.35.1.3.2 氢氧化钠溶液(8 g/L)：称取 0.8 g 氢氧化钠溶于纯水中，稀释至 100 mL。

4.35.1.3.3 钼酸铵溶液(100 g/L)：称取 10 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$]溶于纯水中，稀释至 100 mL。必要时可过滤。

4.35.1.3.4 草酸溶液(70 g/L)：称取 7 g 草酸($H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$)溶于纯水中，稀释至 100 mL。

4.35.1.3.5 偏硅酸标准贮备溶液[$\rho(H_2SiO_3)=1.00$ mg/mL]：称取 0.153 9 g 已在 200 ℃干燥至恒重的高纯二氧化硅(SiO_2)于铂坩埚中，加 0.6 g 碳酸钠(Na_2CO_3)与之混匀，在上面再覆盖一层碳酸钠(1 g～2 g)，在 960 ℃熔融 30 min，冷却后用纯水溶解。将溶液转入 200 mL 容量瓶中，用纯水定容。

4.35.1.3.6 偏硅酸标准使用溶液[$\rho(H_2SiO_3)=100$ μg/mL]：吸取 50.0 mL 偏硅酸标准贮备溶液(4.35.1.3.5)于 500 mL 容量瓶中，用纯水定容。

4.35.1.3.7 对硝基酚指示剂(1 g/L)：称取 0.10 g 对硝基酚($NO_2C_6H_4OH$)溶于纯水中，稀释至 100 mL。

4.35.1.4 仪器

4.35.1.4.1 分光光度计。

4.35.1.4.2 比色管。

4.35.1.5 分析步骤

4.35.1.5.1 样品测定

取 50.0 mL 水样于 50 mL 比色管中[若水样为酸性，可少取水样，加 3 滴对硝基酚指示剂(4.35.1.3.7)，滴加氢氧化钠溶液(4.35.1.3.2)至恰显黄色，用纯水稀释至 50 mL]，加 1.0 mL 盐酸溶液(4.35.1.3.1)、2.0 mL 钼酸铵溶液(4.35.1.3.3)，充分摇匀，放置 15 min(放置时间与温度有关，温度低于 20 ℃时放置 30 min，温度在 30 ℃～35 ℃时放置 10 min，温度高于 35 ℃时放置 5 min)。

加入 2.0 mL 草酸溶液(4.35.1.3.4)，充分摇匀。放置 2 min 后，在波长 420 nm～430 nm 处，用 2 cm比色皿，试剂空白作参比，测定吸光度(15 min 内完成)。

注：若无磷酸盐干扰，在此步骤中也可不加草酸溶液，直接测定吸光度。

4.35.1.5.2 校准曲线的绘制

吸取偏硅酸标准使用溶液(4.35.1.3.6)0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00 和 10.00 mL 于一系列 50 mL 比色管中，用纯水稀释至 50 mL。以下操作同 4.35.1.5.1。以比色管中偏硅酸质量(μg)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

4.35.1.6 结果计算

水样中偏硅酸的质量浓度按式(65)计算。

$$\rho(H_2SiO_3)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(65)$$

式中：

$\rho(H_2SiO_3)$——水样中偏硅酸的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的比色管中偏硅酸的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.35.1.7 精密度与准确度

同一实验室对一地下水样品进行 8 次分析，测定平均值为 14.3 mg/L，相对标准偏差为 1.04%，加标回收率为 97.8%～101.7%。

4.35.2 硅钼蓝分光光度法

4.35.2.1 范围

本法最低检测质量为 5 μg，若取 50 mL 水样测定，最低检测质量浓度为 0.1 mg/L。

磷酸盐干扰测定，可加草酸消除。

4.35.2.2 原理

在酸性溶液中，可溶性硅酸与钼酸铵反应，生成硅钼杂多酸。用 1，2，4-氨基萘酚磺酸将硅钼杂多酸还原为硅钼蓝，其吸光度在一定浓度范围内与可溶性硅酸含量成正比。

4.35.2.3 试剂

以下配制试剂(及分析步骤)中所用纯水均为蒸馏水，所配试剂应贮存于聚乙烯瓶中。

4.35.2.3.1 盐酸溶液(1+1)。

4.35.2.3.2 氢氧化钠溶液(8 g/L):同 4.35.1.3.2。

4.35.2.3.3 钼酸铵溶液(100 g/L):同 4.35.1.3.3。

4.35.2.3.4 草酸溶液(70 g/L):同 4.35.1.3.4。

4.35.2.3.5 1,2,4-氨基萘酚磺酸溶液(2.5 g/L):将 30.0 g 亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)溶于 100 mL 纯水中,加入 1.0 g 亚硫酸钠(Na_2SO_3)和 0.50 g 1,2,4-氨基萘酚磺酸[1-氨基-2-萘酚-4-磺酸($C_{10}H_9O_4NS$)],溶解后稀释至 200 mL。

4.35.2.3.6 偏硅酸标准贮备溶液[$\rho(H_2SiO_3)=1.00$ mg/mL]:同 4.35.1.3.5。

4.35.2.3.7 偏硅酸标准使用溶液[$\rho(H_2SiO_3)=10.0$ μg/mL]:吸取 10.0 mL 偏硅酸标准贮备溶液(4.35.2.3.6)于 1 000 mL 容量瓶中,用纯水定容。

4.35.2.3.8 对硝基酚指示剂(1 g/L):同 4.35.1.3.7。

4.35.2.4 仪器

4.35.2.4.1 分光光度计。

4.35.2.4.2 比色管。

4.35.2.5 分析步骤

4.35.2.5.1 样品测定

吸取适量水样(视偏硅酸含量而定)于 50 mL 比色管中,用纯水稀释至 50 mL[若水样为酸性,先加 3 滴对硝基酚指示剂(4.35.2.3.8),滴加氢氧化钠溶液(4.35.2.3.2)至恰显黄色,再用纯水稀释至 50 mL],加 1.0 mL 盐酸溶液(4.35.2.3.1),2.0 mL 钼酸铵溶液(4.35.2.3.3),充分摇匀。放置 15 min(放置时间与温度有关,温度低于 20 ℃时放置 30 min,温度在 30 ℃~35 ℃时放置 10 min,温度高于 35 ℃时放置 5 min)。

加入 2.0 mL 草酸溶液(4.35.2.3.4),充分摇匀,放置 2 min~15 min,加入 2.0 mL 1,2,4-氨基萘酚磺酸溶液(4.35.2.3.5),充分摇匀。5 min 后,于波长 680 nm 处,用 1 cm 比色皿,以试剂空白作参比测定吸光度。

4.35.2.5.2 校准曲线的绘制

吸取偏硅酸标准使用溶液(4.35.2.3.7) 0,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00 和 10.00 mL 于一系列 50 mL 比色管中,用纯水稀释至 50 mL。以下操作同 4.35.2.5.1。以偏硅酸质量(μg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

4.35.2.6 结果计算

水样中偏硅酸的质量浓度按式(66)计算。

$$\rho(H_2SiO_3)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(66)$$

式中:

$\rho(H_2SiO_3)$——水样中偏硅酸的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的比色管中偏硅酸的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.35.2.7 精密度与准确度

同一实验室对一地下水样品进行 8 次分析,平均值为 4.6 mg/L ,相对标准偏差为 1.42%,加标回收率为 96.5%~102%。

4.36 氟化物

4.36.1 离子选择电极法

4.36.1.1 范围

本法最低检测质量为 2 μg,若取 10 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 mg/L。

色度、浑浊度较高及干扰物质较多的水样可用本法直接测定。

为消除 OH^- 对测定的干扰，将测定的水样 pH 控制在 5.5～6.5 之间。

4.36.1.2 原理

氟化镧单晶对氟化物离子有选择性，在氟化镧电极膜两侧的不同浓度氟溶液之间存在电位差，这种电位差通常称为膜电位。膜电位的大小与氟化物溶液的离子活度有关。氟电极与饱和甘汞电极组成一对原电池。利用电动势与离子活度负对数值的线性关系直接求出水样中氟离子浓度。

4.36.1.3 试剂

4.36.1.3.1 冰乙酸($\rho_{20}=1.06$ g/mL)。

4.36.1.3.2 氢氧化钠溶液(400 g/L)：称取 40 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水中并稀释至 100 mL。

4.36.1.3.3 盐酸溶液(1+1)：将盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)与纯水等体积混合。

4.36.1.3.4 离子强度缓冲液Ⅰ：称取 348.2 g 柠檬酸三钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$)，溶于纯水中。用盐酸溶液(4.36.1.3.3)调节 pH 为 6 后，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.36.1.3.5 离子强度缓冲液Ⅱ：称取 59 g 氯化钠(NaCl)、3.48 g 柠檬酸三钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$)和 57 mL 冰乙酸(4.36.1.3.1)，溶于纯水中，用氢氧化钠溶液(4.36.1.3.2)调节 pH 为 5.0～5.5 后，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.36.1.3.6 氟化物标准贮备溶液[$\rho(F^-)=1$ mg/mL]：称取 0.221 0 g 经 105 ℃干燥 2 h 的氟化钠(NaF)，溶解于纯水中，并定容至 100 mL。储存于聚乙烯瓶中。

4.36.1.3.7 氟化物标准使用溶液[$\rho(F^-)=10$ μg/mL]：吸取 5.00 mL 氟化物标准贮备溶液(4.36.1.3.6)于 500 mL 容量瓶中，用纯水稀释到刻度。

4.36.1.4 仪器

4.36.1.4.1 氟离子选择电极和饱和甘汞电极。

4.36.1.4.2 离子活度计或精密酸度计。

4.36.1.4.3 电磁搅拌器。

4.36.1.5 分析步骤

4.36.1.5.1 校准曲线法

4.36.1.5.1.1 吸取 10.0 mL 水样于 50 mL 烧杯中。若水样总离子强度过高，应取适量水样稀释到 10 mL。

4.36.1.5.1.2 分别吸取氟化物标准使用溶液(4.36.1.3.7)0，0.20，0.40，0.60，1.00，2.00，3.00 mL 于 50 mL 烧杯中，各加纯水至 10 mL。加入与水样相同的离子强度缓冲液Ⅰ(4.36.1.3.4)或离子强度缓冲液Ⅱ(4.36.1.3.5)。此标准系列浓度分别为 0，0.20，0.40，0.60，1.00，2.00，3.00 mg/L(以 F^- 计)。

4.36.1.5.1.3 加 10 mL 离子强度缓冲液[若水样中干扰物质较多时用离子强度缓冲液Ⅰ(4.36.1.3.4)，较清洁水样用离子强度缓冲液Ⅱ(4.36.1.3.5)]。放入搅拌子于电磁搅拌器上搅拌水样溶液，插入氟离子电极和甘汞电极，在搅拌下读取平衡电位值(指每分钟电位值改变小于 0.5 mV，当氟化物浓度甚低时，约需 5 min 以上)。

4.36.1.5.1.4 以电位值(mV)为纵坐标，氟化物活度[$\rho(F^-)=-\lg F^-$]为横坐标，在半对数纸上绘制标准曲线。在标准曲线上查得水样中氟化物的质量浓度。

注：标准溶液系列与水样的测定应保持温度一致。

4.36.1.5.2 标准加入法

吸取 50.0 mL 水样于 200 mL 烧杯中，加 50 mL 离子强度缓冲液[洁净水样加离子强度缓冲液Ⅱ(4.36.1.3.5)，干扰物质较多的水样加离子强度缓冲液Ⅰ(4.36.1.3.4)]。以下步骤同 4.36.1.5.1.3 操作，读取平衡电位值(E_1，mV)。

于水样中加入一小体积(小于 0.5 mL)的氟化物标准贮备液(4.36.1.3.6)，在搅拌下读取平衡电位值(E_2，mV)。

注：E_1 与 E_2 应相差 30 mV～40 mV。

4.36.1.6 结果计算

4.36.1.6.1 校准曲线法

氟化物质量浓度(F^-,mg/L)可直接在校准曲线上查得。

4.36.1.6.2 标准加入法

水样中氟化物(F^-)的质量浓度按式(67)计算。

$$\rho(F^-)=\frac{\dfrac{\rho_1\times V_1}{V_2}}{\lg^{-1}\dfrac{E_2-E_1}{K}-1} \qquad \cdots\cdots(67)$$

式中:

$\rho(F^-)$——水样中氟化物(F^-)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1——加入标准贮备溶液的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1——加入标准贮备溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2——水样体积,单位为毫升(mL);

K——测定水样的温度 t℃时的斜率,其值为 0.198 5(273+t)。

4.36.1.7 精密度与准确度

有 26 个实验室用本法测定含氟化物 1.25 mg/L 的合成水样;其他组分浓度(mg/L)为:硝酸盐,25;硫酸盐,20;氯化物,55。相对标准差为 1.9%,相对误差为 0.8%。

4.36.2 氟试剂双波长分光光度法

4.36.2.1 范围

本法最低检测质量为 0.25 μg,若取 5 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

水样中存在 Al^{3+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等金属离子均能干扰测定。Al^{3+} 能生成稳定的 AlF_6^{3-},微克水平的 Al^{3+} 含量即可干扰测定。草酸、酒石酸、柠檬酸盐也干扰测定。大量的氯化物、硫酸盐、过氯酸盐也能引起干扰,因此当水样含干扰物多时应经蒸馏法预处理。

4.36.2.2 原理

氟化物与氟试剂和硝酸镧反应,生成蓝色络合物,颜色深度与氟离子浓度在一定范围内成线性关系。当 pH 为 4.5 时,生成的颜色可稳定 24 h。本法采用双波长分光光度测定,可以消除试剂背景影响,提高灵敏度,节约 80%的化学试剂用量,减少对环境的污染。

4.36.2.3 试剂

4.36.2.3.1 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)。

4.36.2.3.2 硫酸银(Ag_2SO_4)。

4.36.2.3.3 丙酮。

4.36.2.3.4 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

4.36.2.3.5 盐酸溶液(1+11)。

4.36.2.3.6 缓冲溶液:称取 85 g 乙酸钠($NaC_2H_3O_2\cdot 3H_2O$),溶于 800 mL 纯水中。加入 60 mL 冰乙酸(ρ_{20}=1.06 g/mL),用纯水稀释至 1 000 mL。此溶液的 pH 值应为 4.5,否则用乙酸或乙酸钠调节 pH 至 4.5。

4.36.2.3.7 硝酸镧溶液:称取 0.433 g 硝酸镧[$La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$],加数滴盐酸溶液(4.36.2.3.5)溶解。加纯水至 500 mL。

4.36.2.3.8 氟试剂溶液:称取 0.385 g 氟试剂($C_{19}H_{15}NO_8$,又名茜素氨羧络合剂或 1,2-羰基蒽醌-3-甲基 N,N-二乙酸),放于少量纯水中,加数滴氢氧化钠溶液(4.36.2.3.4)使之溶解。然后加入 0.125 g 乙酸钠($NaC_2H_3O_2\cdot 3H_2O$),并加纯水至 500 mL。储存于棕色瓶内,保存在冷暗处。

4.36.2.3.9 氟化物标准贮备溶液[$\rho(F^-)$=1 mg/mL]:称取 0.221 0 g 经 105 ℃干燥 2 h 的氟化钠(NaF),溶于纯水中,并定容至 100 mL。储存于聚乙烯瓶中。

4.36.2.3.10 氟化物标准使用溶液[$\rho(F^-)=1\ \mu g/mL$]：吸取 5.00 mL 氟化物标准贮备溶液(4.36.2.3.9)，于 500 mL 容量瓶中用纯水稀释至刻度，摇匀。再吸取该溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，摇匀。

4.36.2.3.11 酚酞溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)溶于 100 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中。

4.36.2.4 仪器

4.36.2.4.1 全玻璃蒸馏器：1 000 mL 。

4.36.2.4.2 具塞比色管：10 mL。

4.36.2.4.3 分光光度计。

4.36.2.5 分析步骤

4.36.2.5.1 水样预处理

水样中有干扰物质时，需将水样在全玻璃蒸馏器(图 4)中蒸馏。将 400 mL 纯水置于 1 000 mL 蒸馏瓶中，缓缓加入 200 mL 硫酸(4.36.2.3.1)，混匀，放入 20 粒～30 粒玻璃珠，加热蒸馏至液体温度升高到 180 ℃时止。弃去馏出液，待瓶内液体温度冷却至 120 ℃以下，加入 250 mL 水样。若水样中含有氯化物，蒸馏前可按每毫克氯离子加入 5 mg 硫酸银的比例，加入固体硫酸银。加热蒸馏至瓶内温度接近至 180 ℃时为止。收集馏液于 250 mL 容量瓶中，加纯水至刻度。

注 1：蒸馏水样时，勿使温度超过 180 ℃，以防硫酸过多地蒸出。

注 2：连续蒸馏几个水样时，可待瓶内硫酸溶液温度降低至 120 ℃以下，再加入另一个水样。蒸馏过一个含氟高的水样后，应在蒸馏另一个水样前加入 250 mL 纯水。用同法蒸馏，以清除可能存留在蒸馏器中的氟化物。

注 3：蒸馏瓶中的硫酸可以多次使用，直至变黑为止。

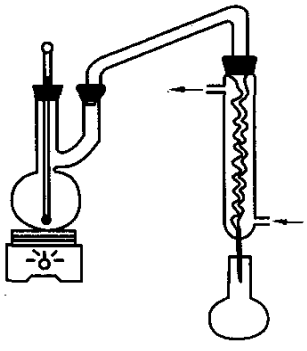


图 4 氟化物蒸馏装置

4.36.2.5.2 测定

吸取 5.0 mL 澄清水样或经蒸馏法预处理的水样，置于 10 mL 比色管中。如水中氯化物大于 50 μg，可取适量，用纯水稀释至 5.0 mL。

另吸取氟化物标准使用溶液(4.36.2.3.10)0，0.25，0.50，1.00，3.00 及 5.00 mL，分别置于 10 mL 比色管中，各加纯水至 5.00 mL。

向样品管和标准系列管各加入 1 mL 氟试剂溶液，及 1 mL 缓冲液，混匀[由于反应生成的蓝色三元络合物随 pH 增高而变深，为使标准与试样的 pH 值一致，必要时可用酚酞指示剂(4.36.2.3.11)调节 pH 到中性后再加入缓冲液，使各管的 pH 均在 4.1～4.6 之间]。缓缓加入 1 mL 硝酸镧溶液，摇匀。加入 2 mL 丙酮，加纯水至 10 mL 刻度，摇匀。在室温放置 60 min。用 1 cm 比色皿，以空气为参比，分别在波长 450 nm 处和波长 630 nm 处测定试剂空白管、标准管和样品管的吸光度。

4.36.2.5.3 K 值的确定

令 $\lambda_1=450$ nm 和 $\lambda_2=630$ nm，根据试剂空白在两波长下的吸光度(A)，按式(68)求 K 值。

$$K = \frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}} \quad \cdots\cdots(68)$$

按式(69)求出 ΔA。

$$\Delta A = KA_{\lambda_2} - A_{\lambda_1} = KA_{630} - A_{450} \quad \cdots\cdots(69)$$

根据 F^- 质量和 ΔA 绘制校准曲线，从曲线上查出氟化物质量。

4.36.2.6 结果计算

水样中氟化物的质量浓度按式(70)计算。

$$\rho(F^-) = \frac{m}{V} \quad \cdots\cdots(70)$$

式中：

$\rho(F^-)$——水样中氟化物的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——在校准曲线上查得的氟化物的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.36.2.7 精密度与准确度

3 个实验室分别对不同浓度的标准水样做了精密度试验，相对标准偏差为 1.95%～13.0%。用本法与氟试剂分光光度法(B 法)进行对比测定，采用配对 t 检验进行统计学处理，t 值均小于 $t_{(0.05,5)}=2.57$，两个方法无显著性差异。3 个实验室用本法分别测定了自来水、井水、矿泉水及黄河水的加标回收试验，回收率 92.0%～105.0%。

4.36.3 氟试剂分光光度法

4.36.3.1 范围

本法最低检测质量为 2.5 μg，若取 25 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.1 mg/L。

Al^{3+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等金属离子均能干扰测定。Al^{3+} 能生成稳定的 AlF_6^{3-}，微克水平的 Al^{3+} 含量即可干扰测定。草酸、酒石酸、柠檬酸盐也干扰测定。大量的氯化物、硫酸盐、过氯酸盐也能引起干扰，因此当水样含干扰物多时应经蒸馏法预处理。

4.36.3.2 原理

氟化物与氟试剂和硝酸镧反应，生成蓝色络合物，颜色深度与氟离子浓度在一定范围内成线性关系。当 pH 为 4.5 时，生成的颜色可稳定 24 h。

4.36.3.3 试剂

氟化物标准使用溶液[$\rho(F^-)=10$ μg/mL]：吸取 5.00 mL 氟化物标准贮备溶液(4.36.2.3.9)，于 500 mL 容量瓶中用纯水稀释至刻度。

除氟化物标准使用溶液外，其余试剂同 4.36.2.3。

4.36.3.4 仪器

同 4.36.2.4。

4.36.3.5 水样预处理

同 4.36.2.5.1。

4.36.3.6 测定

吸取 25.0 mL 澄清水样或经蒸馏法预处理的水样，置于 50 mL 比色管中。如水中氯化物大于 50 μg，可取适量，用纯水稀释至 25 mL。

另吸取氟化物标准使用溶液(4.36.3.3)0，0.25，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 及 5.00 mL，分别置于 50 mL 比色管中，各加纯水至 25 mL。

向样品管和标准系列管各加入 5 mL 氟试剂溶液(4.36.2.3.8)及 2mL 缓冲液(4.36.2.3.6)，混匀[由于反应生成的蓝色三元络合物随 pH 增高而变深，为使标准与试样的 pH 一致，必要时可用酚酞指示剂(4.36.2.3.11)调节 pH 到中性后再加入缓冲液，使各管的 pH 均在 4.1～4.6 之间]。

缓缓加入 5 mL 硝酸镧溶液，摇匀。加入 10 mL 丙酮，加纯水至 50 mL 刻度，摇匀。在室温放置 60 min。于波长 620 nm 处，用 1 cm 比色皿，以纯水参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出氟化物质量。

4.36.3.7 **结果计算**

水样中氟化物的质量浓度按式(71)计算。

$$\rho(F^-) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(71)$$

式中：

$\rho(F^-)$——水样中氟化物的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——在校准曲线上查得的氟化物的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.36.3.8 **精密度与准确度**

13 个实验室用本法测定含氟 1.25 mg/L 的合成水样，相对标准偏差为 3.2%，相对标准误差为 2.4%。合成水样的其他组分含量(mg/L)为：硝酸盐，25；氯化物，55。

4.36.4 **离子色谱法**

4.36.4.1 **范围**

若进样 100 μL 测定，则最低检测质量浓度为 F^-，0.01 mg/L；Cl^-，0.1 mg/L；Br^-，0.05 mg/L；NO_3^-，0.05 mg/L；SO_4^{2-}，0.2 ng/L。

4.36.4.2 **原理**

水样注入仪器后，在淋洗液(碳酸盐-碳酸氢盐水溶液)的携带下流经阴离子分离柱。由于水样中各种阴离子对分离柱中阴离子交换树脂的亲和力不同，移动速度亦不同，从而使彼此得以分离。随后流经阴离子抑制柱，碳酸盐、碳酸氢盐被转变成碳酸，使背景电导降低。最后通过电导检测器，依次输出 F^-、Cl^-、NO_3^-、Br^- 和 SO_4^{2-} 的电导信号值(峰高或峰面积)。通过与标准比较，可做定性和定量分析。

4.36.4.3 **试剂**

以下配制试剂所用纯水均为电导小于 1 μS/cm 的去离子水，所用试剂均为优级纯。

4.36.4.3.1 淋洗贮备液：称取 2.52 g 碳酸氢钠($NaHCO_3$)和 2.65 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3)，共溶于少量水中，在 1 000 mL 容量瓶中定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

4.36.4.3.2 淋洗使用液：量取 200 mL 淋洗贮备液(4.36.4.3.1)用水稀释至 2 000 mL 。

4.36.4.3.3 再生液[$c(H_2SO_4)=0.0125$ mol/L]：吸取 6.9 mL 浓硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)，在不断搅拌下缓慢加入 100 mL 水中，稀释至 10 L。贮于聚乙烯瓶中。

4.36.4.3.4 氟化物标准贮备溶液[$\rho(F^-)=1.000$ mg/mL]：称取 2.210 g 在干燥器中干燥过的氟化钠(NaF)，溶于少量淋洗使用液(4.36.4.3.2)中，移入 1 000 mL 容量瓶，用淋洗使用液(4.36.4.3.2)定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

4.36.4.3.5 氯化物标准贮备溶液[$\rho(Cl^-)=1.000$ mg/mL]：称取 1.648 g 于 500 ℃～600 ℃灼烧至恒重的氯化钠(NaCl)，溶于少量淋洗使用液(4.36.4.3.2)中，移入 1 000 mL 容量瓶，用淋洗使用液(4.36.4.3.2)定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

4.36.4.3.6 溴化物标准贮备溶液[$\rho(Br^-)=1.000$ mg/mL]：称取 1.489 g 在干燥器中干燥过的溴化钾(KBr)，溶于少量淋洗使用液(4.36.4.3.2)中，移入 1 000 mL 容量瓶，用淋洗使用液(4.36.4.3.2)定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

4.36.4.3.7 硝酸盐标准贮备溶液[$\rho(NO_3^-)=1.000$ mg/mL]：称取 1.631 g 于 120 ℃～130 ℃干燥至恒重的硝酸钾(KNO_3)，溶于少量淋洗使用液(4.36.4.3.2)中，移入 1 000 mL 容量瓶，用淋洗使用液(4.36.4.3.2)定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

4.36.4.3.8 硫酸盐标准贮备溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1.000$ mg/mL]：称取 1.814 g 于 105 ℃干燥过 2 h 的

硫酸钾(K_2SO_4),溶于少量淋洗使用液(4.36.4.3.2)中,移入1 000 mL容量瓶,用淋洗使用液(4.36.4.3.2)定容。贮于聚乙烯瓶中,冰箱内保存。

4.36.4.3.9 混合标准使用溶液:分别吸取已放置至室温的氟化物、氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐标准贮备溶液(4.36.4.3.4、4.36.4.3.5、4.36.4.3.6、4.36.4.3.7和4.36.4.3.8)2.00,24.0,3.20,20.0和24.0 mL于1 000 mL容量瓶中,用淋洗使用液(4.36.4.3.2)定容。此溶液氟化物、氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐的质量浓度分别为2.00,24.0,3.20,20.0和24.0 mL/L。

4.36.4.4 **仪器**

4.36.4.4.1 **离子色谱仪**

4.36.4.4.1.1 阴离子分离柱。

4.36.4.4.1.2 阴离子保护柱。

4.36.4.4.1.3 阴离子抑制柱。

4.36.4.4.1.4 电导检测器。

4.36.4.4.2 双笔记录仪(或积分仪)。

4.36.4.4.3 进样器:5 mL或10 mL。

4.36.4.5 **分析步骤**

4.36.4.5.1 **水样预处理**

吸取9.00 mL水样于10 mL具塞比色管中,加1.00 mL淋洗贮备液(4.36.4.3.1),摇匀,待测。

4.36.4.5.2 **样品测定**

4.36.4.5.2.1 色谱条件

柱温:室温;

淋洗液流量:2.0 mL/min;

进样量:100 μL;

电导检测器灵敏度:根据待测离子含量设定。

4.36.4.5.2.2 定性分析:用注射器注入1 mL~2 mL待测试样,记录色谱图。根据保留时间确定离子种类,出峰顺序为F^-、Cl^-、NO_3^-、Br^-和SO_4^{2-}。

4.36.4.5.2.3 定量分析:测量各离子对应的峰高(或峰面积),用外标法定量。

4.36.4.5.3 **校准曲线的绘制**

分别吸取混合标准使用溶液(4.36.4.3.9) 0,2.50,5.00,10.0,25.0,50.0 mL于6个100 mL容量瓶中,用淋洗使用液(4.36.4.3.2)定容,摇匀。所配制标准系列各离子质量浓度见表23。以下操作步骤同4.36.4.5.2。

表23 标准系列各离子质量浓度

离子X^{Z-}	$\rho(X^{Z-})$/(mg/L)					
F^-	0.00	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00
Cl^-	0.00	0.60	1.20	2.40	6.00	12.0
NO_3^-	0.00	0.080	0.160	0.320	0.800	1.60
Br^-	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
SO_4^{2-}	0.00	0.60	1.20	2.40	6.00	12.0

以质量浓度为横坐标,峰高(或峰面积)为纵坐标,分别绘制F^-、Cl^-、NO_3^-、Br^-和SO_4^{2-}的校准曲线。

4.36.4.6 **结果计算**

水样中F^-、Cl^-、NO_3^-、Br^-和SO_4^{2-}的质量浓度按式(72)计算。

$$\rho(X^{Z-}) = \frac{\rho_1}{0.9} \qquad \cdots\cdots(72)$$

式中：

$\rho(X^{Z-})$——水样中 F^-、Cl^-、NO_3^-、Br^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——从校准曲线上查得的试样中 F^-、Cl^-、NO_3^-、Br^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

0.9——稀释水的校正系数。

4.36.4.7 精密度与准确度

同一实验室对含 1 mg/L F^-、100 mg/L Cl^-、5 mg/L NO_3^-、10 mg/L Br^-、80 mg/L SO_4^{2-}、178.6 mg/L K^+、1.21 mg/L Na^+ 的合成水样，F^- 经 24 次测定，相对标准偏差为 5.3%，相对误差为 4%；Cl^- 经 34 次测定，相对标准偏差为 0.58%，相对误差为 2.8%；NO_3^- 经 18 次测定，相对标准偏差为 1.5%，相对误差为 0.4%；Br^- 经 10 次测定，相对标准偏差为 1%，相对误差为 1.7%；SO_4^{2-} 经 22 次测定，相对标准偏差为 0.9%，相对误差为 1.2%。

4.37 氯化物

4.37.1 硝酸银容量法

4.37.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.05 mg，若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 1.0 mg/L。

溴化物及碘化物均能引起相同反应，并以相当于氯化物的质量计入结果。硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐及超过 15 mg/L 的耗氧量可干扰本法测定。亚硫酸盐等干扰可用过氧化氢处理除去。耗氧量较高的水样可用高锰酸钾处理或蒸干后灰化处理。

4.37.1.2 原理

硝酸银与氯化物生成氯化银沉淀，过量的硝酸银与铬酸钾指示剂反应生成红色铬酸银沉淀，指示反应到达终点。

4.37.1.3 试剂

4.37.1.3.1 高锰酸钾。

4.37.1.3.2 乙醇[$\phi(C_2H_5OH)=95\%$]。

4.37.1.3.3 过氧化氢[$w(H_2O_2)=30\%$]。

4.37.1.3.4 氢氧化钠溶液(2 g/L)：称取 0.2 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水并稀释至 100 mL。

4.37.1.3.5 硫酸溶液[$c(1/2H_2SO_4)=0.05$ mol/L]：吸取 2.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)缓缓加入纯水中并稀释至 1 000 mL。

4.37.1.3.6 氢氧化铝悬浮液：称取 125 g 硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]或硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]，溶于 1 000 mL 纯水中。加热至 60 ℃，缓缓加入 55 mL 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)，使氢氧化铝沉淀完全。充分搅拌后静置，弃去上清液，用纯水反复洗涤沉淀，至倾出上清液中不含氯离子(用硝酸银溶液试验)为止。然后加入 300 mL 纯水成悬浮液，使用前振摇均匀。

4.37.1.3.7 铬酸钾溶液(50 g/L)：称取 5 g 铬酸钾(K_2CrO_4)，溶于少量纯水中，滴加硝酸银标准溶液(4.37.1.3.9)至生成红色不褪为止，混匀，静置 24 h 后过滤，滤液用纯水稀释至 100 mL。

4.37.1.3.8 氯化钠标准溶液[$\rho(Cl^-)=0.5$ mg/mL]：称取 8.242 0 g 经 700 ℃烧灼 1 h 的氯化钠(NaCl)，溶于纯水中并定容至 1 000 mL。再从此溶液中吸取 10.00 mL，用纯水定容至 100 mL。

4.37.1.3.9 硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)=0.014$ mol/L]：称取 2.4 g 硝酸银($AgNO_3$)，溶于纯水，并定容至 1 000 mL。储存于棕色试剂瓶内。用氯化钠标准溶液(4.37.1.3.8)标定。

标定：吸取 25.00 mL 氯化钠标准溶液(4.37.1.3.8)，置于瓷发蒸皿内，加纯水 25 mL。另取一瓷蒸发皿，加 50 mL 纯水作为空白，各加 1 mL 铬酸钾溶液(4.37.1.3.7)，用硝酸银标准溶液滴定，直至产生淡橘黄色为止。按式(73)计算硝酸银的浓度。

$$m = \frac{25 \times 0.50}{V_1 - V_0} \quad \cdots\cdots (73)$$

式中：

m——1.00 mL 硝酸银标准溶液相当于氯化物(Cl^-)的质量，单位为毫克(mg)；

V_0——滴定空白的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的硝酸银标准溶液用量，单位为毫升(mL)。

根据标定的浓度，校正硝酸银标准溶液(4.37.1.3.9)的浓度，使 1.00 mL 相当于氯化物 0.50 mg(以 Cl^- 计)。

4.37.1.3.10 酚酞指示剂(5 g/L)：称取 0.5 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)，溶于 100 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中。

4.37.1.4 仪器

4.37.1.4.1 锥形瓶：250 mL。

4.37.1.4.2 滴定管：25 mL(棕色)。

4.37.1.4.3 无分度吸管：50 mL 和 25 mL。

4.37.1.5 分析步骤

4.37.1.5.1 水样预处理

4.37.1.5.1.1 对有色的水样：取 150 mL，置于 250 mL 锥形瓶中。加 2 mL 氢氧化铝悬浮液(4.37.1.3.6)，振荡均匀，过滤，弃去初滤液 20 mL。

4.37.1.5.1.2 对含有亚硫酸盐和硫化物的水样：将水样用氢氧化钠溶液(4.37.1.3.4)调节至中性或弱碱性，加入 1 mL 过氧化氢(4.37.1.3.3)，搅拌均匀。

4.37.1.5.1.3 对耗氧量大于 15 mg/L 的水样：加入少许高锰酸钾晶体，煮沸，然后加入数滴乙醇(4.37.1.3.2)还原过多的高锰酸钾，过滤。

4.37.1.5.2 测定

4.37.1.5.2.1 吸取 50.0 mL 水样或经过预处理的水样(或适量水样加纯水稀释至 50 mL)。置于瓷蒸发皿内，另取一瓷蒸发皿，加入 50 mL 纯水，作为空白。

4.37.1.5.2.2 分别加入 2 滴酚酞指示剂(4.37.1.3.10)，用硫酸溶液(4.37.1.3.5)或氢氧化钠溶液(4.37.1.3.4)调节至溶液红色恰好褪去。各加 1 mL 铬酸钾溶液(4.37.1.3.7)，用硝酸银标准溶液(4.37.1.3.9)滴定，同时用玻璃棒不停搅拌，直至溶液生成橘黄色为止。

注 1：本法只能在中性溶液中进行滴定，因为在酸性溶液中铬酸银溶解度增高，滴定终点时，不能形成铬酸银沉淀。在碱性溶液中将形成氧化银沉淀。

注 2：铬酸钾指示终点的最佳浓度为 1.3×10^{-2} mol/L。但由于铬酸钾的颜色影响终点的观察，实际使用的浓度为 50 mL 样品中加入 1 mL 铬酸钾溶液(50 g/L)，其浓度为 5.1×10^{-3} mol/L。同时用空白滴定值予以校正。

4.37.1.6 结果计算

水样中氯化物的质量浓度按式(74)计算。

$$\rho(Cl^-) = \frac{(V_1 - V_0) \times 0.50 \times 1\,000}{V} \quad \cdots\cdots (74)$$

式中：

$\rho(Cl^-)$——水样中氯化物的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_0——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1——水样消耗硝酸银标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.37.1.7 精密度与准确度

75 个实验室用本法测定含氯化物 87.9 mg/L 和 18.4 mg/L 的合成水样[含其他离子浓度(mg/L)：氟化物 1.30 和 0.43；硫酸盐，93.6 和 7.2；可溶性固体，338 和 54；总硬度 136 和 20.7]。其相

对标准偏差分别为 2.1%和 3.9%，相对误差分别为 3.0%和 2.2%。

4.37.2 离子色谱法

同 4.36.4。

4.38 碘化物

4.38.1 催化还原分光光度法

4.38.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.01 μg，若取 10 mL 水样测定，最低检测质量浓度为 1 μg/L(I^-)。

本法可以测定 1 μg/L～10 μg/L 低浓度范围和 10 μg/L～100 μg /L 高浓度范围碘化物。

银及汞离子抑制碘化物的催化能力，氯离子与碘离子有类似的催化作用，加入大量氯离子可以抑制上述干扰。

温度及反应时间对本方法影响极大，因此应严格按规定控制操作条件。

4.38.1.2 原理

在酸性条件下，亚砷酸与硫酸高铈发生缓慢的氧化还原反应。当有碘离子存在时，由于它的催化作用使反应加速进行。反应速度随碘离子含量增高而变快，剩余的高铈离子就越少。用亚铁离子还原剩余的高铈离子，终止亚砷酸-高铈间的氧化还原反应。氧化产生的铁离子与硫氰酸钾反应生成红色络合物，比色定量。间接测定碘化物的含量。

4.38.1.3 试剂

本法配制试剂所用的纯水均指按 4.38.1.3.1 处理后的水。

4.38.1.3.1 纯水(无碘化物)：将蒸馏水按每升加 2 g 氢氧化钠后重蒸馏。

4.38.1.3.2 氯化钠溶液(260 g/L)：称取 26 g 经 700 ℃灼烧 2 h 的优级纯氯化钠(NaCl)，溶于纯水并稀释至 100 mL。

4.38.1.3.3 亚砷酸溶液(4.946 g/L)：称取 4.946 g 三氧化二砷[(As_2O_3)，必要时三氧化二砷可按下法精制——将三氧化二砷研细，加入 25 mL 重蒸馏的乙醇，搅拌后弃去上部乙醇溶液。同法反复洗涤晶体 10 次～15 次。于 80 ℃烘干，备用]，加 500 mL 纯水，10 滴硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)，加热使全部溶解。用纯水稀释至 1 000 mL。

警告——此溶液剧毒！

4.38.1.3.4 硫酸溶液(1+3)。

4.38.1.3.5 硫酸铈溶液{$c[Ce(SO_4)_2]$=0.02 mol/L}：称取 8.086 g 硫酸铈[$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$]或 12.65 g 硫酸铈铵[$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$]溶于 500 mL 纯水中，加 44 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.38.1.3.6 硫酸亚铁铵溶液(15 g/L)：称取 1.5 g 硫酸亚铁铵[$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]，溶于纯水中，加入 2.5 mL 硫酸溶液(4.38.1.3.4)，并用纯水稀释至 100 mL。临用前配制。

4.38.1.3.7 硫氰酸钾溶液(40 g/L)：称取 4.0 g 硫氰酸钾(KSCN)溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

4.38.1.3.8 碘化物标准贮备溶液[$\rho(I^-)$=100 μg/mL]：称取 0.130 8 g 经硅胶干燥器干燥 24 h 的碘化钾(KI)，溶于纯水中，并定容至 1 000 mL。

4.38.1.3.9 碘化物标准使用溶液Ⅰ[$\rho(I^-)$=1 μg/mL]：临用时，吸取 5.00 mL 碘化物标准贮备溶液(4.38.1.3.8)于 500 mL 容量瓶中，用纯水稀释到刻度。

4.38.1.3.10 碘化物标准使用溶液Ⅱ[$\rho(I^-)$=0.01 μg/mL]：临用时，吸取 5.00 mL 碘化物标准使用溶液Ⅰ(4.38.1.3.9)于 500 mL 容量瓶中，用纯水定容到刻度。

4.38.1.4 仪器

4.38.1.4.1 分光光度计。

4.38.1.4.2 恒温水浴：控温精度±0.5 ℃。

4.38.1.4.3 秒表。

4.38.1.4.4 具塞比色管:25 mL。临用前清洗,并注意防止铁的污染。

4.38.1.5 分析步骤

4.38.1.5.1 低浓度范围(1.0 μg/L～10 μg/L)的测定

按表24配制标准系列、水样及A、B管,并向各管加入试剂。摇匀后,置于(30±0.5)℃恒温水浴中20 min,使温度达到平衡。

表24 碘化物测定各管试剂加入量

单位为毫升

管 号	碘化物标准使用溶液Ⅱ (4.38.1.3.10)	水 样	纯水 (4.38.1.3.1)	氯化钠溶液 (4.38.1.3.2)	亚砷酸溶液 (4.38.1.3.3)	硫酸溶液 (4.38.1.3.4)
标准1	1.00	0	9.0	1.0	0.5	1.0
标准2	3.00	0	7.0	1.0	0.5	1.0
标准3	5.00	0	5.0	1.0	0.5	1.0
标准4	7.00	0	3.0	1.0	0.5	1.0
标准5	10.00	0	0	1.0	0.5	1.0
标准6	0	0	10.0	1.0	0.5	1.0
样品	0	10.0	0	1.0	0.5	1.0
B管	0	10.0	0.5	1.0	0	1.0
A管	0	0	10.5	1.0	0	1.0

按下秒表计时,每隔30 s,依次向各管加0.50 mL硫酸铈溶液(4.38.1.3.5),密塞迅速摇匀,放回水浴中保温。于水浴中放置(20±0.1)min后,每隔30 s,依次向各管加1.00 mL硫酸亚铁铵溶液(4.38.1.3.6),密塞迅速摇匀,放回水浴中。随后,每隔30 s,依次向各管加1.00 mL硫氰酸钾溶液(4.38.1.3.7),在室温放置45 min,于波长510 nm处,用1 cm比色皿,以纯水作参比,测定吸光度。绘制校准曲线。

注1:每管加硫酸铈溶液到加硫酸亚铁铵溶液的间隔均为(20±0.1)min。

注2:校准曲线呈向下弯曲,并不呈良好线性。因此校准曲线应与样品分析同时操作。用吸光度与浓度直接作图。不对曲线进行回归处理,防止产生误差。以吸光度对数值作图,可得直线关系的校准曲线。

注3:在测定低浓度碘化物水样时应经过A、B管的校正,以消除由于水样中氧化还原物质对测定的干扰。当A管吸光度大于B管时,说明水样中有还原性物质还原部分高铈离子;或所生成的高铁离子,使比色液变浅,应将水样测得的吸光度加上(A－B)。以校正由还原性物质造成的误差。当B管吸光度大于A时,水样中可能存在氧化性物质的干扰,因此将水样的吸光度减去(B－A)。

4.38.1.5.2 高浓度范围(10 μg/L～100 μg/L)的测定

校准曲线绘制:吸取碘化物标准使用溶液Ⅰ(4.38.1.3.9)0,1.00,3.00,5.00,7.00,10.00 mL分别于25 mL具塞比色管中,加纯水至10.0 mL,以下操作同4.38.1.5.1。

取水样10.0 mL,以下操作同4.38.1.5.1。

注:高浓度范围的分析,恒温水浴温度为(20±0.5)℃,反应时间为8 min,不必做A、B管的测定。

4.38.1.6 结果计算

水样中碘化物(I^-)的质量浓度按式(75)计算。

$$\rho(I^-) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(75)$$

式中:

$\rho(I^-)$——水样中碘化物(I^-)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的试样中碘化物的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.38.2 **气相色谱法**

4.38.2.1 **范围**

本法最低检测质量 0.005 ng，最低检测质量浓度为 1 μg/L，测定范围为 1 μg/L～10 μg/L 和 10 μg/L～100 μg/L。

水样中余氯、有机氯化合物不干扰测定。

4.38.2.2 **原理**

在酸性条件下，水样中的碘化物与重铬酸钾发生氧化还原反应析出碘，它与丁酮生成 3-碘-2-丁酮，用气相色谱法电子捕获检测器进行定量测定。

4.38.2.3 **试剂**

4.38.2.3.1 纯水(无碘化物)：将蒸馏水按每升加 2 g 氢氧化钠后重蒸馏。

4.38.2.3.2 硫酸溶液[$c(H_2SO_4)=2.5$ mol/L]：量取 139 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL，优级纯)，缓慢地加到 500 mL 纯水中，并稀释至 1 000 mL。

4.38.2.3.3 重铬酸钾溶液(0.5 g/L)。

4.38.2.3.4 丁酮：重蒸馏，收集 79 ℃～80 ℃馏分。

4.38.2.3.5 环己烷：重蒸馏，收集 80 ℃～81 ℃馏分。

4.38.2.3.6 硫代硫酸钠溶液(0.5 g/L)。

4.38.2.3.7 无水硫酸钠：600 ℃烘烤 4 h，冷却后密封保存。

4.38.2.3.8 碘化钾(优级纯)。

4.38.2.3.9 碘化物标准贮备溶液[$\rho(I^-)=100$ μg/mL]：称取 0.130 8 g 预先在 110 ℃烘干至恒量的碘化钾，加纯水溶解，并定容至 1 000 mL。

4.38.2.3.10 碘化物标准使用溶液[$\rho(I^-)=0.1$ μg/mL，$\rho(I^-)=0.01$ μg/mL]：临用时将碘化物标准贮备溶液用纯水稀释而成。

4.38.2.4 **仪器**

4.38.2.4.1 气相色谱仪。

4.38.2.4.2 电子捕获检测器。

4.38.2.4.3 记录仪：满量程 1 mV。

4.38.2.4.4 微量注射器：10 μL。

4.38.2.4.5 分液漏斗：60 mL。

4.38.2.4.6 氮气钢瓶：高纯氮(99.999%)。

4.38.2.4.7 色谱条件

a) 色谱柱类型

硬质玻璃填充柱，长 2 m，内径 3 mm。

b) 填充物

载体：Chromosorb W A W DMCS 80 目～100 目；固定液及含量：OV-17(0.5%)＋OV-210(3.0%)。

c) 涂渍固定液的方法

根据载体的重量称取一定量的 OV-17 和 OV-210 溶解于丙酮中并加入载体。在红外灯下挥去溶剂，按普通方法装柱。

d) 色谱柱老化

将填充好的色谱柱装机(不接检测器)，通氮气于 220 ℃连续老化 48 h。

4.38.2.5 **分析步骤**

4.38.2.5.1 **样品处理**

水样采集及储存方法：用玻璃瓶采集水样，尽快测定。

水样预处理：取 10 mL 水样于 60 mL 分液漏斗中，加 0.2 mL 硫代硫酸钠溶液(4.38.2.3.6)，混匀，加 0.1 mL 硫酸溶液(4.38.2.3.2)，加入 0.5 mL 丁酮(4.38.2.3.4)，混匀。加入 1 mL 重铬酸钾(4.38.2.3.3)，振荡 1 min，放置 10 min，加入 10.0 mL 环己烷(4.38.2.3.5)，振荡萃取 2 min，弃去水相，用纯水洗涤环己烷萃取液 2 次，每次 5 mL，弃去水相，环己烷萃取液经无水硫酸钠脱水干燥后收集于 10 mL 具塞比色管中供色谱测定。

4.38.2.5.2 **仪器工作条件**

a) 气化室温度：230 ℃；

b) 柱温：100 ℃；

c) 检测器温度：230 ℃；

d) 载气流速(N_2)：35 mL/min；

e) 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

4.38.2.5.3 **校准**

4.38.2.5.3.1 定量分析中的校准方法：外标法。

4.38.2.5.3.2 标准样品

a) 使用次数：每次分析样品时用新标准使用液绘制校准曲线；

b) 标准样品制备；

c) 碘化物标准贮备溶液[$\rho(I^-)=100\ \mu g/mL$]：称取 0.130 8 g 预先在 110 ℃烘干至恒量的碘化钾，加纯水溶解，并定容至 1 000 mL；

d) 碘化物标准使用溶液[$\rho(I^-)=0.1\ \mu g/mL$，$\rho(I^-)=0.01\ \mu g/mL$]：临用时将碘化物标准贮备溶液[c)]用纯水稀释而成。

4.38.2.5.3.3 校准曲线的绘制

取 6 个 60 mL 分液漏斗，分别加入碘化物标准使用溶液(水样中碘化物的含量 1 μg/L～10 μg/L 时，使用 0.01 μg/mL 的碘化物标准使用溶液；水样中碘化物含量在 10 μg/L～100 μg/L 时，使用 0.1 μg/mL的碘化物标准使用溶液)0，1.0，3.0，5.0，7.0，10.0 mL。补加纯水至 10 mL，分别向各分液漏斗中加 0.2 mL 硫代硫酸钠溶液(4.38.2.3.6)，以下操作同 4.38.2.5.1。

分别取 5 μL 环己烷萃取液进行色谱分析，测定碘丁酮色谱峰高，以峰高为纵坐标，碘化物质量为横坐标，绘制校准曲线。

4.38.2.5.4 **测定**

4.38.2.5.4.1 进样：以注射器人工进样，取 5 μL 待测样品注入色谱仪。

4.38.2.5.4.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应化合物。

4.38.2.5.4.3 色谱图的考察

a) 标准色谱图：见图 5。

1——溶剂；

2——碘丁酮。

图 5 碘丁酮标准色谱图

b) 定性分析

1) 组分出峰顺序:溶剂峰,碘丁酮峰;

2) 保留时间:碘丁酮,1.35 min。

c) 定量分析

色谱峰高的测定:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线作垂线为峰高,单位为 mm。

4.38.2.6 结果计算

水样中碘化物(I^-)的质量浓度按式(76)计算。

$$\rho(I^-) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(76)$$

式中:

$\rho(I^-)$——水样中碘化物(I^-)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——用样品峰高在校准曲线上查得的碘化物的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.38.2.7 精密度与准确度

6 个实验室的结果:碘化物浓度为 1 μg/L~10 μg/L 的水样,加标回收率为(95.6±4.6)%,相对标准偏差为 4.5%~7.8%。碘化物浓度为 10 μg/L~100 μg/L 的水样,加标回收率为(96±2.7)%,相对标准偏差为 2.6%~3.4%。

4.38.3 离子色谱法

4.38.3.1 范围

本法若进样 100 μL 测定,最低检测质量浓度为 10.25 μg/L。

4.38.3.2 原理

水样注入仪器后,在淋洗液的携带下流经阴离子分离柱,由于水样中各种阴离子对分离柱中阴离子交换树脂的亲和力不同,移动速度亦不同,从而使碘化物与其他离子得以分离。分离出来的碘离子流经安培检测器,在一定的电极电位下,发生电极反应,所产生的电流强度在一定浓度范围内与碘离子含量成正比。

4.38.3.3 试剂

4.38.3.3.1 氢氧化钠溶液(4 g/L):称取 2 g 氢氧化钠,加纯水溶解后,稀释至 500 mL。

4.38.3.3.2 淋洗液[$c(Na_2CO_3)=0.015$ mol/L]:称取 1.60 g 碳酸钠(Na_2CO_3),加纯水溶解后,稀释至 1 000 mL。

4.38.3.3.3 碘化物标准贮备溶液[$\rho(I^-)=100$ μg/mL]:同 4.38.1.3.8。

4.38.3.3.4 碘化物标准使用溶液Ⅰ[$\rho(I^-)=1$ μg/mL]:同 4.38.1.3.9。

4.38.3.3.5 碘化物标准使用溶液Ⅱ[$\rho(I^-)=0.01$ μg/mL]:同 4.38.1.3.10。

4.38.3.4 仪器

4.38.3.4.1 离子色谱仪

a) 阴离子保护柱;

b) 阴离子分离柱;

c) 安培检测器:配有银电极。

4.38.3.4.2 记录仪

4.38.3.5 分析步骤

4.38.3.5.1 色谱条件

a) 柱温:室温 18 ℃~25 ℃;

b) 淋洗液流量:2.0 mL/min;

c) 进样量:100 μL;

d) 安培检测器施加电位:+0.26 V。

4.38.3.5.2 **样品测定**

用注射器注入 1 mL～2 mL 水样,记录色谱图。根据保留时间定性,测量峰高用外标法定量。

4.38.3.5.3 **校准曲线的绘制**

吸取碘化物标准使用溶液Ⅱ(4.38.3.3.5)0,2.50,5.00,10.00,25.00,50.00 mL 或碘化物标准使用溶液Ⅰ(4.38.3.3.4)1.00,5.00,10.00 mL 于一系列 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至接近刻度,滴加氢氧化钠溶液(4.38.3.3.1)至 pH≈7,用纯水定容至刻度。此标准系列碘含量分别为 0.00,0.25,0.50,1.00,2.50,5.00,10.00,50.00,100.0 μg/L。以下操作同 4.38.3.5.2。

以碘化物质量浓度(μg/L)为横坐标,峰高为纵坐标,绘制校准曲线。

4.38.3.6 **结果计算**

水样中碘化物(I^-)的质量浓度按式(77)计算。

$$\rho(I^-) = \frac{\rho_1(I^-)}{1\ 000} \qquad \cdots\cdots(77)$$

式中:

$\rho(I^-)$——水样中碘化物(I^-)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$\rho_1(I^-)$——从校准曲线上查得的水样中碘化物(I^-)的质量浓度,单位为微克(μg/L)。

4.38.3.7 **精密度与准确度**

同一实验室对一地下水样品平行测定 10 次,平均值为 18.2 μg/L,相对标准偏差为 3.4%。加入碘化物 15 μg/L 进行加标回收实验,回收率为 99.0%～103%。

4.38.4 **高浓度碘化物比色法**

4.38.4.1 **范围**

本法最低检测质量为 0.5 μg,若取 10 mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.05 mg/L(以 I^- 计)。

大量的氯化物、氟化物、溴化物和硫酸盐不干扰测定。

4.38.4.2 **原理**

向酸化的水样中加入过量溴水,碘化物被氧化为碘酸盐。用甲酸钠除去过量的溴,剩余的甲酸钠在酸性溶液中加热成为甲酸挥发逸失,冷却后加入碘化钾析出碘。加入淀粉生成蓝紫色复合物,比色定量。

4.38.4.3 **试剂**

4.38.4.3.1 磷酸(ρ_{20}=1.69 g/mL)。

4.38.4.3.2 饱和溴水:吸取约 2 mL 溴,加入纯水 100 mL,摇匀,保存于冰箱中。

4.38.4.3.3 碘化钾溶液(10 g/L):临用时配制。

4.38.4.3.4 甲酸钠溶液(200 g/L)。

4.38.4.3.5 碘化物标准贮备溶液[$\rho(I^-)$=100 μg/mL]:称取 0.130 8 g 于硅胶干燥器中放置 24 h 的碘化钾(KI,优级纯),溶于纯水中,并定容至 1 000 mL。

4.38.4.3.6 碘化物标准使用溶液[$\rho(I^-)$=1 μg/mL]:临用前将碘化物标准贮备溶液(4.38.4.3.5)用纯水稀释而成。

4.38.4.3.7 淀粉溶液(0.5 g/L):称取 0.05 g 可溶性淀粉,加入少量纯水润湿。倒入煮沸的纯水中,并稀释至 100 mL。冷却备用。临用时配制。

4.38.4.4 **仪器**

4.38.4.4.1 分光光度计。

4.38.4.4.2 具塞比色管:25 mL。

4.38.4.5 **分析步骤**

吸取 10.0 mL 水样于 25 mL 具塞比色管中。另取 25 mL 具塞比色管 8 支,分别加入碘化物标准使

用溶液(4.38.4.3.6)0,0.5,1.0,2.0,4.0,6.0,8.0 和 10.0 mL,并用纯水稀释至 10 mL 刻度。

于各管中分别加入 3 滴磷酸(4.38.4.3.1),再滴加饱和溴水(4.38.4.3.2)至呈淡黄色稳定不变,置于沸水浴中加热 2 min,不褪色为止。向各管滴加甲酸钠溶液 2 滴～3 滴,放入原沸水浴中 2 min,取出冷却。

向各管加 1.0 mL 碘化钾溶液(4.38.4.3.3),混匀,于暗处放置 15 min 后,各加 10 mL 淀粉溶液(4.38.4.3.7)。15 min 后加纯水至 25 mL 刻度,混匀,于波长 570 nm 处,用 2 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。绘制校准曲线,从校准曲线上查出碘化物的质量。

4.38.4.6 结果计算

水样中碘化物(I^-)的质量浓度按式(78)计算。

$$\rho(I^-) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(78)$$

式中:

$\rho(I^-)$——水样中碘化物(I^-)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的碘化物的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.38.4.7 精密度与准确度

七个实验室在碘化物浓度 0.05 mg/L～1.00 mg/L 范围内,以洁净天然水加标后测定,相对标准偏差为 0.4%～6.7%,平均为 1.99%。

七个实验室用自来水,深井水,矿泉水,河水,油田地下水等做加标回收试验,50 多个水样的回收率范围在 95%～103%,2 个为 90%。

两个实验室用本法与硫酸铈铵催化分光光度法比对,相对误差为 0.07%～4.16%。

4.39 二氧化碳

4.39.1 范围

本法测定范围为 4 mg/L～800 mg/L。

溶解性总固体大于 1 000 mg/L 时,对测定产生干扰,可于滴定前加入酒石酸钾钠溶液消除。

4.39.2 原理

游离二氧化碳能定量地与氢氧化钠反应生成碳酸氢盐,等当点 pH 为 8.3,以酚酞作指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定水样,由氢氧化钠标准溶液的消耗量即可计算出水样中游离二氧化碳的含量。

4.39.3 试剂

以下配制试剂(及操作步骤)中所用纯水均为无二氧化碳水。

4.39.3.1 无二氧化碳水:将纯水煮沸 15 min,然后在不与大气二氧化碳接触的条件下冷却至室温。此水 pH 应大于 6.0,否则应延长煮沸时间。用时现制备。

4.39.3.2 酒石酸钾钠溶液(500 g/L):称取 50 g 酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6$)溶于纯水中,稀释至 100 mL,加 4 滴酚酞指示剂(4.39.3.4),用盐酸溶液(4.39.3.5)滴定至红色刚好消失。

4.39.3.3 氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=0.05 mol/L]

配制:称取 20 g 氢氧化钠,溶于 100 mL 纯水中,摇匀,移入聚乙烯瓶中,密闭放置至溶液清亮。吸取上层清液 10 mL,注入装有 1 000 mL 纯水的聚乙烯瓶中,密闭保存。

标定:称取 0.2 g～0.3 g(精确到 0.000 1 g)于 105 ℃～110 ℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾($HOOCC_6H_4COOK$,基准试剂)于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 纯水溶解,加 4 滴酚酞指示剂(4.39.3.4),用配制的氢氧化钠溶液滴定至粉红色。同时做空白试验。

计算:按式(79)计算氢氧化钠标准溶液浓度。

$$c(NaOH) = \frac{m}{(V - V_0) \times 204.2} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(79)$$

式中：

$c(NaOH)$——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克(g)；

V——滴定邻苯二甲酸氢钾所消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

204.2——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

4.39.3.4 酚酞指示剂(5 g/L)：称取 0.25 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)，用乙醇 [$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]溶解并稀释至 50 mL。

4.39.3.5 盐酸溶液[$c(HCl)=0.1$ mol/L]。

4.39.4 仪器

4.39.4.1 滴定管：25 mL。

4.39.4.2 移液管：50 mL。

4.39.4.3 锥形瓶：250 mL。

4.39.5 分析步骤

4.39.5.1 用移液管以虹吸法吸取 50.00 mL 水样，将移液管插入到 250 mL 锥形瓶的底部，缓缓放出水样。加 4 滴酚酞指示剂(4.39.3.4)，用氢氧化钠标准溶液(4.39.3.3)滴定至粉红色不褪[若在滴定中发现水样浑浊，可另取水样于滴定前加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液(4.39.3.2)以消除干扰]。

4.39.5.2 对于游离二氧化碳含量较高的碳酸泉水，在按 4.39.5.1 步骤测定的基础上，应按下述方法重测。

准确吸取比 4.39.5.1 步骤中消耗量略少的氢氧化钠标准溶液(4.39.3.3)于 250 mL 锥形瓶中，然后用移液管以虹吸法取 50.00 mL 水样，沿内壁缓缓放入锥形瓶内，加 4 滴酚酞指示剂(4.39.3.4)，用氢氧化钠标准溶液(4.39.3.3)滴定至粉红色不褪。滴定消耗氢氧化钠标准溶液的量应包括滴定前的加入量。

4.39.6 结果计算

水样中游离二氧化碳的质量浓度按式(80)计算。

$$\rho(CO_2)=\frac{c(NaOH)\times V_1\times 44}{V}\times 1\,000 \quad \cdots\cdots(80)$$

式中：

$\rho(CO_2)$——水样中游离二氧化碳的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$c(NaOH)$——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

44——二氧化碳(CO_2)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

4.39.7 精密度与准确度

同一实验室对同一地下水样品平行测定 10 次，平均值为 14.3 mg/L，相对标准偏差为 8.1%。

4.40 硝酸盐

4.40.1 麝香草酚分光光度法

4.40.1.1 范围

本法最低检测质量为 2.5 μg，若取 1.0 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 2.5 mg/L。

亚硝酸盐对本法呈正干扰，可用氨基磺酸铵除去；氯化物对本法呈负干扰，可用硫酸银消除。

4.40.1.2 原理

硝酸盐和麝香草酚在浓硫酸溶液中形成硝基酚化合物，在碱性溶液中发生分子重排，生成黄色化合物，比色测定。

4.40.1.3 试剂

4.40.1.3.1 氨水(ρ_{20}=0.88 g/mL)。

4.40.1.3.2 乙酸溶液(1+4)。

4.40.1.3.3 氨基磺酸铵溶液(20 g/L):称取 2.0 g 氨基磺酸铵($NH_4SO_3NH_2$),用乙酸溶液(4.40.1.3.2)溶解,并稀释为 100 mL。

4.40.1.3.4 麝香草酚乙醇溶液(5 g/L):称取 0.5 g 麝香草酚[$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3OH$,Thymol,又名百里酚],溶于无水乙醇中,并稀释至 100 mL。

4.40.1.3.5 硫酸银硫酸溶液(10 g/L):称取 1.0 g 硫酸银(Ag_2SO_4),溶于 100 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)中。

4.40.1.3.6 硝酸盐标准贮备溶液[$\rho(NO_3^-)$=5 mg/mL]:称取 8.153 g 经 105 ℃~110 ℃干燥 1 h 的硝酸钾(KNO_3),溶于纯水中,并定容至 1 000 mL。

4.40.1.3.7 硝酸盐标准使用溶液[$\rho(NO_3^-)$=50 μg/mL]:吸取 10.00 mL 硝酸盐标准贮备溶液(4.40.1.3.6)定容至 1 000 mL 容量瓶中。

4.40.1.4 仪器

4.40.1.4.1 具塞比色管:50 mL。

4.40.1.4.2 分光光度计。

4.40.1.5 分析步骤

吸取 1.00 mL 水样于干燥的 50 mL 比色管中。另取 50 mL 比色管 7 支,分别加入硝酸盐标准使用溶液(4.40.1.3.7)0、0.05、0.10、0.30、0.50、0.70 和 1.00 mL,用纯水稀释至 1.00 mL。

向各管加入 0.1 mL 氨基磺酸铵溶液(4.40.1.3.3),摇匀后放置 5 min。各加 0.2 mL 麝香草酚乙醇溶液(4.40.1.3.4)。由比色管中央直接滴加到溶液中,勿沿管壁流下。摇匀后加 2 mL 硫酸银硫酸溶液(4.40.1.3.5),混匀后放置 5 min。加 8 mL 纯水,混匀后滴加氨水(4.40.1.3.1)至溶液黄色到达最深。并使氯化银沉淀溶解为止(约加 9 mL)。加纯水至 25 mL 刻度,混匀。

于波长 415 nm 处,用 2 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。绘制校准曲线,从曲线上查出样品中硝酸盐的质量。

4.40.1.6 结果计算

水样中硝酸盐的质量浓度按式(81)计算。

$$\rho(NO_3^-) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(81)$$

式中:

$\rho(NO_3^-)$——水样中硝酸盐的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线查得的硝酸盐的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.40.1.7 精密度与准确度

4 个实验室用本法测定含 24.8 mg/L 硝酸盐的合成水样,相对标准偏差为 3.8%,相对误差为 1.4%。

4.40.2 离子色谱法

同 4.36.4。

4.40.3 紫外分光光度法

4.40.3.1 范围

本法最低检测质量为 10 μg,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 mg/L。

可溶性有机物、表面活性剂、亚硝酸盐和 Cr^{6+} 对本法有干扰,次氯酸盐和氯酸盐也能干扰测定。低浓度的有机物可以通过测定不同波长的吸收值予以校正。浊度的干扰可以经 0.45 μm 膜过滤除去。

氯化物不干扰测定，氢氧化物和碳酸盐($CaCO_3$ 浓度可达 1 000 mg/L)的干扰，可用盐酸酸化予以消除。

4.40.3.2 原理

在波长 220 nm 处，硝酸盐对紫外光有强烈的吸收，在一定浓度范围内吸光度与硝酸盐的含量成正比。

溶解的有机物在波长 220 nm 和 275 nm 处均有吸收，而硝酸盐在波长 275 nm 处没有吸收，从而可通过测定波长 275 nm 处的吸光度对硝酸盐的吸光度进行校正。

4.40.3.3 试剂

4.40.3.3.1 无硝酸盐纯水：采用重蒸馏或蒸馏-去离子法制备，用于配制试剂及稀释样品。

4.40.3.3.2 盐酸溶液(1+11)。

4.40.3.3.3 硝酸盐标准贮备溶液[$\rho(NO_3^-)=100\ \mu g/mL$]：称取 0.163 1 g 经 105 ℃干燥 2 h 的硝酸钾(KNO_3)溶于纯水中并定容至 1 000 mL，每升中加入 2 mL 三氯甲烷，至少可稳定 6 个月。

4.40.3.3.4 硝酸盐标准使用溶液[$\rho(NO_3^-)=10\ \mu g/mL$]：吸取 50.0 mL 硝酸盐标准贮备溶液(4.40.3.3.3)于 500 mL 容量瓶中，用纯水定容。

4.40.3.4 仪器

4.40.3.4.1 紫外分光光度计及石英比色皿。

4.40.3.4.2 具塞比色管：50 mL。

4.40.3.5 分析步骤

4.40.3.5.1 水样预处理：吸取 50.0 mL 水样于 50 mL 比色管中(必要时应用滤膜除去浑浊物质)，加 1 mL 盐酸溶液(4.40.3.3.2)酸化。

4.40.3.5.2 标准系列制备：分别吸取硝酸盐标准使用溶液(4.40.3.3.4)0，1.00，5.00，10.0，20.0，30.0，35.0 mL 于 50 mL 比色管中，配成 0 mg/L～7 mg/L 硝酸盐标准系列，用纯水稀释至 50 mL，各加 1 mL 盐酸溶液(4.40.3.3.2)。

4.40.3.5.3 用纯水调节仪器吸光度为 0，分别在 220 nm 和 275 nm 波长测定吸光度。

4.40.3.6 结果计算

用波长 220 nm 处标准及样品的吸光度值减去 2 倍的波长 275 nm 处的相应吸光度值，绘制校准曲线，在曲线上直接读出样品中硝酸盐的质量浓度(NO_3^-，mg/L)。

注：若波长 275 nm 处的吸光度值的 2 倍大于波长 220 nm 处的吸光度值的 10%时，不适用本法。

4.41 亚硝酸盐

4.41.1 范围

本法最低检测质量为 0.165 μg，若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 3.3 μg/L。

水中三氯胺产生红色干扰。铁、铅等离子可产生沉淀，引起干扰。铜离子起催化作用，可分解重氮盐使结果偏低。有色离子有干扰，也不应存在。

4.41.2 原理

采用重氮偶合分光光度法。在 pH=1.7 以下，水中亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺重氮化，再与盐酸 N-(1-萘)-乙烯二胺产生偶合反应，生成紫红色的偶氮染料，比色定量。

4.41.3 试剂

4.41.3.1 氢氧化铝悬浮液：称取 125 g 硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$]或硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2\cdot 12H_2O$]，溶于 1 000 mL 纯水中，加热至 60 ℃，缓缓加入 55 mL 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)，使氢氧化铝沉淀完全。充分搅拌后静置，弃去上清液，用纯水反复洗涤沉淀，至倾出上清液中不含氯离子(用硝酸银溶液试验)为止。然后加入 300 mL 纯水成悬浮液，使用前振摇均匀。

4.41.3.2 对氨基苯磺酰胺溶液(10 g/L)：称取 5 g 对氨基苯磺酰胺($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$)，溶于 350 mL盐酸溶液(1+6)中，用纯水稀释至 500 mL。此溶液可稳定数月。

4.41.3.3 盐酸 N-(1-萘)-乙烯二胺溶液(1.0 g/L)：称取 0.5 g 盐酸 N-(1-萘)-乙烯二胺($C_{10}H_7NHCH_2$

$CH_2NH_2 \cdot 2HCl$)溶于 500 mL 纯水中，贮存于棕色瓶中，在冰箱内保存可稳定数周。如变成深棕色则应重配。

4.41.3.4 亚硝酸盐标准贮备液[$\rho(NO_2^-)=165\ \mu g/mL$]：称取 0.247 5 g 在玻璃干燥器内放置 24 h 的亚硝酸钠($NaNO_2$)，溶于纯水中，并定容至 1 000 mL。每升中加 2 mL 三氯甲烷保存。

4.41.3.5 亚硝酸盐标准使用溶液[$\rho(NO_2^-)=0.33\ \mu g/mL$]：吸取 10.00 mL 亚硝酸盐标准贮备液(4.41.3.4)于容量瓶中，用纯水定容至 500 mL，再从中吸取 10.00 mL，用纯水定容至 100 mL。

4.41.4 仪器

4.41.4.1 分光光度计。

4.41.4.2 具塞比色管：50 mL。

4.41.5 分析步骤

4.41.5.1 若水样浑浊或色度较深，可先取 100 mL，加入 2 mL 氢氧化铝悬浮液(4.41.3.1)，搅拌后静置数分钟，过滤。

4.41.5.2 先将水样或处理后的水样用酸或碱调至近中性。吸取 50.0 mL 置于比色管中。另取50 mL 比色管 8 支，分别加入亚硝酸盐标准使用液(4.41.3.5)0，0.50，1.00，2.50，5.00，7.50，10.00 和 12.50 mL，用纯水稀释至 50 mL。

4.41.5.3 向水样及标准系列管中分别加入 1 mL 对氨基苯磺酰胺溶液(4.41.3.2)，摇匀后放置 2 min～8 min。加入 1.0 mL 盐酸 N-(1-萘)-乙烯二胺溶液(4.41.3.3)，立即混匀。

4.41.5.4 于波长 540 nm 处，用 1 cm 比色皿，以纯水作参比，在 10 min 至 2 h 内，测定吸光度。如亚硝酸盐浓度低于 13 μg/L 时，改用 3 cm 比色皿。绘制校准曲线，从曲线上查出水样中亚硝酸盐的含量。

4.41.6 结果计算

水样中亚硝酸盐(NO_2^-)的质量浓度按式(82)计算。

$$\rho(NO_2^-) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(82)$$

式中：

$\rho(NO_2^-)$——水样中亚硝酸盐(NO_2^-)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样品管中亚硝酸盐的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.41.7 精密度与准确度

据资料介绍，三个实验室分析了含 NO_2^- 0.084 8 mg/L～0.269 3 mg/L 的加标水样，同一实验室的相对标准偏差不超过 9.3%。回收率范围 90%～114%。五个实验室分析了含 NO_2^- 0.274 mg/L～0.594 mg/L 的加标水样，同一实验室的相对标准偏差不超过 2.8%，回收率范围为 96%～102%。

4.42 碳酸盐和碳酸氢盐

4.42.1 范围

本法适用于碳酸盐和碳酸氢盐的测定。

4.42.2 原理

用标准盐酸溶液滴定水样时，若以酚酞作指示剂，滴定到等当点，pH 为 8.4，消耗的酸量仅相当于碳酸盐含量的一半，当再向溶液中加入甲基橙指示剂，继续滴定到等当点时，溶液的 pH 为 4.4，这时所滴定的是由碳酸盐所转变的碳酸氢盐和水样中原有的碳酸氢盐的总和，根据酚酞和甲基橙指示的两次终点时所消耗的盐酸标准溶液的体积，即可分别计算碳酸盐和碳酸氢盐的质量浓度。

4.42.3 试剂

4.42.3.1 盐酸标准溶液[$c(HCl)=0.05\ mol/L$]

配制：吸取 4.2 mL 浓盐酸($\rho_{20}=1.19\ g/mL$)与蒸馏水混合并稀释到 1 000 mL，其准确浓度用无水碳酸钠标定。

标定：称 0.1 g～0.2 g(精确至 0.000 1 g)于 180 ℃干燥恒重的无水碳酸钠(Na_2CO_3)，放入 150 mL 三角瓶中，加 50 mL 蒸馏水溶解，加 4 滴甲基橙指示剂，用上述盐酸溶液滴定到溶液由黄色突变为橙红色，即达终点，记录消耗盐酸溶液的毫升数(V)。

计算：按式(83)计算盐酸溶液的浓度。

$$c(\mathrm{HCl}) = \frac{m}{V \times 0.052\ 99} \qquad \cdots\cdots(83)$$

式中：

$c(\mathrm{HCl})$——盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——碳酸钠的质量，单位为克(g)；

V——盐酸标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

0.052 99——与 1.00 mL 盐酸标准溶液[$c(\mathrm{HCl})=1.000$ mol/L]相当的以克表示的 Na_2CO_3 的质量。

4.42.3.2 酚酞指示剂(5 g/L)：称取 0.5 g 酚酞，溶于 100 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中。

4.42.3.3 甲基橙指示剂(0.5 g/L)：称取 0.05 g 甲基橙，溶于 100 mL 纯水中。

4.42.4 仪器

4.42.4.1 滴定管：25 mL。

4.42.4.2 移液管：50 mL，25 mL 和 5 mL。

4.42.4.3 三角瓶：150 mL。

4.42.5 分析步骤

取 50 mL 水样于 150 mL 三角瓶中，加入 4 滴酚酞指示剂(4.42.3.2)，如出现红色，则用盐酸溶液(4.42.3.1)滴定到溶液红色刚刚消失，记录消耗盐酸标准溶液的毫升数(V_1)。

在此无色溶液中，再加入 4 滴甲基橙指示剂(4.42.3.3)，继以盐酸标准溶液(4.42.3.1)滴定到溶液由黄色突变为橙红色，记录此时消耗盐酸标准溶液的毫升数(V_2)。

4.42.6 结果计算

水样中碳酸盐的质量浓度按式(84)计算，碳酸氢盐的质量浓度按式(85)计算。

$$\rho_1(CO_3^{2-}) = \frac{2 \times V_1 \times c(\mathrm{HCl}) \times 30.005}{V} \times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(84)$$

$$\rho_2(HCO_3^{-}) = \frac{(V_2 - V_1) \times c(\mathrm{HCl}) \times 61.017}{V} \times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(85)$$

式中：

$\rho_1(CO_3^{2-})$——水样中碳酸盐的 质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$\rho_2(HCO_3^{-})$——水样中碳酸氢盐的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$c(\mathrm{HCl})$——盐酸标准溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

30.005——与 1.00 mL 盐酸标准溶液[$c(\mathrm{HCl})=1.000$ mol/L]相当的以克表示的 CO_3^{2-} 的质量；

61.017——与 1.00 mL 盐酸标准溶液[$c(\mathrm{HCl})=1.000$ mol/L]相当的以克表示的 HCO_3^{-} 的质量。

在计算中有下述三种情况：

若 $V_1=V_2$，无 HCO_3^{-}，仅有 CO_3^{2-}；

$V_1<V_2$，HCO_3^{-}、CO_3^{2-} 共存；

$V_1=0$，无 CO_3^{2-}，仅有 HCO_3^{-}。

4.42.7 精密度与准确度

同一实验室对含 122.0 mg/L 重碳酸根，33.5 mg/L 钙，6.04 mg/L 镁，0.69 mg/L 钾，9.12 mg/L 钠，以及溶解性总固体 151 mg/L 的水样经 7 次测定，其相对标准偏差为 1.65%，相对误差为 1.24%。

4.43 硫酸盐

4.43.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

4.43.1.1 范围

本法最佳测定范围为 10 mg/L～150 mg/L。

干扰元素铁、锰、铝、铜、镍、钴等金属离子，能使指示剂褪色，或终点不明显。硫化钠及氰化钾可掩蔽重金属的干扰，盐酸羟胺可使高价铁离子及高价锰离子还原为低价离子而消除干扰。

4.43.1.2 原理

在微酸性条件下，加入过量的氯化钡，使水样中的硫酸盐离子定量地生成硫酸钡沉淀，剩余的钡在 pH=10 的介质中，以铬黑 T 作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定。水样中原有的钙、镁也将一同被滴定，其所消耗的滴定剂可通过在相同条件下滴定另一份未加入沉淀剂的同体积水样而扣除。为使滴定终点清晰，应保证试液中含有一定量的镁，为此可用钡、镁混合溶液作沉淀剂。由通过空白试验而确定的加入的钡、镁所消耗滴定剂体积，减去沉淀硫酸盐后剩余的钡、镁所消耗滴定剂体积，即可计算出消耗于沉淀硫酸盐的钡量，进而求出硫酸盐含量。

4.43.1.3 试剂

4.43.1.3.1 盐酸溶液(1+1)。

4.43.1.3.2 钡[$c(Ba^{2+})=0.01$ mol/L]和镁[$c(Mg^{2+})=0.005$ mol/L]混合溶液：称取 2.44 g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)和 1.02 g 氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)，混合后并溶于适量纯水中，稀释至 1 000 mL。

4.43.1.3.3 氨-氯化铵缓冲溶液(pH=10)：称取 67.5 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于约 300 mL 纯水中，加入 570 mL 氨水($\rho_{20}=0.90$ g/mL)，用纯水稀释至 1 000 mL。

4.43.1.3.4 乙二胺四乙酸二钠标准溶液(EDTA-2Na 标准溶液)

配制：称取 3.72 gEDTA-2Na($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)溶解于 1 000 mL 纯水中，摇匀。称取 0.400 0 g于 800 ℃灼烧至恒重的基准氧化锌，用少量纯水润湿，加盐酸溶液(1+4)至其溶解，移入 250 mL容量瓶内定容，摇匀。

标定：取上述锌基准溶液 20.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加纯水 80 mL，放入一小块刚果红试纸(4.43.1.3.6)，滴加氨水溶液(1+9)至刚果红试纸由蓝紫色变为红色，加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(4.43.1.3.3)及 5 滴铬黑 T 指示剂(4.43.1.3.5)，用刚配好的 EDTA-2Na 标准溶液滴定至不变的纯蓝色。同时做空白试验。

计算：按式(86)计算。

$$c(\text{EDTA-2Na}) = \frac{m \times 20/250}{(V - V_0) \times 81.38} \times 1\,000 \quad \cdots\cdots (86)$$

式中：

c(EDTA-2Na)——EDTA-2Na 标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——氧化锌的质量，单位为克(g)；

V——EDTA-2Na 标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

V_0——空白试验 EDTA-2Na 标准溶液的用量，单位为毫升(mL)；

250——锌基准溶液的总体积，单位为毫升(mL)；

20——分取锌基准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

81.38——与 1.00 mLEDTA-2Na 标准溶液[c(EDTA-2Na)=1.000 0 mol/L]相当的以克为单位的氧化锌的质量。

4.43.1.3.5 铬黑 T 指示剂(5 g/L)：称取 0.50 g 铬黑 T($C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$)和 2.0 g 盐酸羟胺

($NH_2OH \cdot HCl$)，用乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]溶解，并稀释至 100 mL。贮存在棕色瓶中。

4.43.1.3.6 刚果红试纸。

4.43.1.3.7 盐酸溶液(1+1)：盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)与纯水等体积混合。

4.43.1.3.8 氯化钡溶液(100 g/L)：称取 109 g 氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于纯水中，稀释至 100 mL。

4.43.1.4 仪器

4.43.1.4.1 滴定管：25 mL。

4.43.1.4.2 移液管：50 mL，25 mL 和 10 mL。

4.43.1.4.3 刻度吸管：10 mL。

4.43.1.4.4 锥形瓶：150 mL。

4.43.1.4.5 电热板：可调温。

4.43.1.5 分析步骤

4.43.1.5.1 吸取 5.0 mL 水样于 10 mL 比色管中，加 2 滴盐酸溶液(4.43.1.3.7)，5 滴氯化钡溶液(4.43.1.3.8)，摇匀，观察沉淀生成情况，按表 25 确定取样体积及钡、镁混合溶液用量。

表 25 取样体积及钡、镁混合溶液用量

浑浊情况	硫酸盐含量/(mg/L)	取样体积/mL	钡、镁混合溶液用量/mL
微浑浊	<25	100	5
浑浊	25～50	50	10
很浑浊	50～100	25	10
沉淀	100～200	10	10
大量沉淀	>200	<10	15

4.43.1.5.2 根据水样中硫酸盐含量(表 25)吸取适量水样于 150 mL 锥形瓶中，补加纯水至 50 mL；若取样量大于 50 mL，则加热浓缩至 50 mL。放入一小块刚果红试纸(4.43.1.3.6)，滴加盐酸溶液(4.43.1.3.1)至试纸变成蓝紫色，在电热板上加热沸腾 2 min～3 min。

4.43.1.5.3 趁热准确加入一定量(表 25)的钡、镁混合溶液(4.43.1.3.2)，边加边摇动，并再次将试液加热至沸。取下锥形瓶，在室温下静置 6 h。

4.43.1.5.4 加入 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(4.43.1.3.3)，5 滴铬黑 T 指示剂(4.43.1.3.5)，摇匀后，用 EDTA-2Na 标准溶液(4.43.1.3.4)滴定至纯蓝色即为终点。记录消耗 EDTA-2Na 标准溶液的体积(V_1)。

4.43.1.5.5 吸取相同体积的水样于 150 mL 三角瓶中，补加纯水至 50 mL。以下按上述操作，滴定水样中的钙、镁离子。记录所消耗 EDTA-2Na 标准溶液的体积(V_2)。

4.43.1.5.6 空白试验：吸取 50 mL 纯水于 150 mL 锥形瓶中，以下按上述操作。滴定消耗 EDTA-2Na 标准溶液的体积为 V_0。

4.43.1.6 结果计算

水样中硫酸盐离子的质量浓度按式(87)计算。

$$\rho(SO_4^{2-}) = \frac{[V_0-(V_1-V_2)]\times c(\text{EDTA-2Na})\times 96.06}{V}\times 1\,000 \quad \cdots\cdots(87)$$

式中：

$\rho(SO_4^{2-})$——水样中硫酸盐离子的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

c(EDTA-2Na)——EDTA-2Na 标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

96.06——与 1.00 mL EDTA-2Na 标准溶液[c(EDTA-2Na)=1.000 mol/L]相当的以克表示的 SO_4^{2-} 的质量。

4.43.1.7 **精密度与准确度**

同一实验室对硫酸盐含量为 80 mg/L，其中含 Cl^- 100 mg/L，NO_3^- 6 mg/L，F^- 1 mg/L，Na^+ 178.5 mg/L，K^+ 11.2 mg/L 的合成水样，经 22 次测定，其相对标准偏差为 0.91%，相对误差为 1.23%。

四个实验室测定上述同一样品，相对标准偏差为 1.6%，相对误差为 3%。

4.43.2 **铬酸钡比色法**

4.43.2.1 **范围**

本法最低检测质量为 0.05 mg，若取 10 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 5.0 mg/L。

水样中碳酸盐及碳酸氢盐在碱性条件下也可与钡反应形成沉淀造成干扰，但可用钙氨溶液消除。

4.43.2.2 **原理**

在酸性溶液中，铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀和铬酸根离子。将溶液中和至偏碱性后，多余的铬酸钡及生成的硫酸钡沉淀可过滤除去。滤液中则含有被硫酸盐所取代的铬酸盐离子，呈现黄色，比色定量。

加入钙氨试剂，除使溶液呈碱性外，还可除去碳酸盐及碳酸氢盐的干扰。加入乙醇可降低铬酸钡在水溶液中的溶解度。

4.43.2.3 **试剂**

4.43.2.3.1 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]。

4.43.2.3.2 乙酸-盐酸混合液[$c(CH_3COOH)=1$ mol/L 和 $c(HCl)=0.02$ mol/L]：等体积混合。

4.43.2.3.3 铬酸钡悬浊液：称取 2.5 g 铬酸钡($BaCrO_4$)，加入 200 mL 乙酸-盐酸混合液(4.43.2.3.2)，充分振摇均匀，制成悬浊液。保存于聚乙烯瓶中，使用前摇匀。

4.43.2.3.4 钙-氨溶液：称取 1.9 g 氯化钙($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于 500 mL 氨水[$c(NH_3 \cdot H_2O)=6$ mol/L]中，密闭保存。

4.43.2.3.5 硫酸盐标准贮备溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1$ mg/mL]：称取 1.478 6 g 无水硫酸钠(Na_2SO_4)或 1.814 1 g无水硫酸钾(K_2SO_4)溶于纯水中，并定容至 1 000 mL。

4.43.2.3.6 硫酸盐标准使用溶液[$\rho(SO_4^{2-})=0.05$ mg/mL]：吸取 25.00 mL 硫酸盐标准贮备溶液(4.43.2.3.5)，用纯水定容至 500 mL。

4.43.2.4 **仪器**

4.43.2.4.1 分光光度计。

4.43.2.4.2 比色管：25 mL。

4.43.2.4.3 玻璃漏斗。

4.43.2.5 **分析步骤**

吸取 10.0 mL 水样于 25 mL 比色管中。另取 25 mL 比色管 7 支，分别加入硫酸盐标准使用溶液(4.43.2.3.6)0，0.10，0.20，0.40，0.60，0.80 和 1.00 mL，加纯水至 10 mL。将铬酸钡悬浊液(4.43.2.3.3)充分摇匀，迅速而准确地向水样及标准系列管中各加 5.0 mL 充分混合，静置 3 min。各加 1.0 mL 钙-氨溶液(4.43.2.3.4)，混匀。再各加 10 mL 乙醇(4.43.2.3.1)，盖塞，猛烈振摇 1 min。用慢速定量滤纸过滤，弃去最初的 10 mL 滤液，收集以后的滤液于 10 mL 比色管中。于波长 420 nm 处，用 3 cm 比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样中硫酸盐质量。

4.43.2.6 **结果计算**

水样中硫酸盐(SO_4^{2-})的质量浓度按式(88)计算。

$$\rho(SO_4^{2-}) = \frac{m \times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(88)$$

式中：

$\rho(SO_4^{2-})$——水样中硫酸盐(SO_4^{2-})的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的水样中硫酸盐的质量，单位为毫克(mg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.43.2.7 精密度与准确度

有1个实验室用本法测定了硫酸盐浓度分别为低浓度(12.12 mg/L)、中等浓度(57.55 mg/L)、高浓度(110.3 mg/L)的水样各7次，相对标准偏差依次为6.80%，2.06%，1.57%。

有2个实验室用本法做了不同浓度的回收实验，添加标准量为：20，34，52和100 mg/L，其回收率分别为：99.9%，104.0%，100.0%和101.6%。

4.43.3 硫酸钡比浊法

4.43.3.1 范围

本法适用于测定低于40 mg/L硫酸盐的水样。本法最低检测质量为0.25 mg，若取50 mL水样测定，最低检测质量浓度为5.0 mg/L。

搅拌速度、时间、温度及试剂加入方式均能影响比浊法的测定结果，因此要求严格控制操作条件的一致。

4.43.3.2 原理

水中硫酸盐和钡离子生成硫酸钡沉淀，形成浑浊，其浑浊程度和水样中硫酸盐含量呈正比。

4.43.3.3 试剂

4.43.3.3.1 硫酸盐标准溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1$ mg/mL]：同4.43.2.3.5。

4.43.3.3.2 稳定剂溶液：称取75 g氯化钠(NaCl)，溶于300 mL纯水中，加入30 mL盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)、50 mL甘油(丙三醇)和100 mL乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]，混合均匀。

4.43.3.3.3 氯化钡晶体($BaCl_2\cdot 2H_2O$)，20目～30目。

4.43.3.4 仪器

4.43.3.4.1 浊度仪或分光光度计。

4.43.3.4.2 电磁搅拌器。

4.43.3.5 分析步骤

吸取50.0 mL水样于100 mL烧杯中(若水样中硫酸盐浓度超过40 mg/L，取适量水样并稀释至50 mL)。加入2.5 mL稳定剂溶液(4.43.3.3.2)，调节电磁搅拌器速度，使溶液在搅拌时不溅出，并能使0.2 g氯化钡晶体(4.43.3.3.3)在10 s～30 s之间溶解。固定此条件(在同批测定中不应改变)。

取同型号100 mL烧杯6个，分别加入硫酸盐标准溶液(4.43.3.3.1)0，0.25，0.50，1.00，1.50和2.00 mL。各加纯水至50 mL。使硫酸盐浓度分别为0，5.0，10.0，20.0，30.0和40.0 mg/L(以SO_4^{2-}计)。

另取50 mL水样于标准系列在同一条件下，在水样与标准系列中各加入2.5 mL稳定剂溶液(4.43.3.3.2)。待搅拌速度稳定后加入0.2 g氯化钡晶体(4.43.3.3.3)，并立即计时，搅拌(60±5)s。各烧杯均从加入氯化钡晶体起计时，到准确10 min时，于波长420 nm处，用3 cm比色皿，以纯水为参比，测定吸光度，或用浊度仪测定浑浊度。绘制校准曲线，从曲线上查得样液中硫酸盐质量。

4.43.3.6 结果计算

水样中硫酸盐(SO_4^{2-})的质量浓度按式(89)计算。

$$\rho(SO_4^{2-})=\frac{m\times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(89)$$

式中：

$\rho(SO_4^{2-})$——水样中硫酸盐(SO_4^{2-})的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的硫酸盐质量，单位为毫克(mg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.43.3.7 精密度与准确度

同一实验室对硫酸盐含量为 16 mg/L 并含有 Cl^- 20 mg/L，NO_3^- 1 mg/L，F^- 0.2 mg/L，K^+ 37.5 mg/L的合成水样，经 6 次测定，其相对标准偏差为 1.6%，相对误差为 1.06%。

4.43.4 离子色谱法

同 4.36.4。

4.44 耗氧量

4.44.1 酸性高锰酸钾滴定法

4.44.1.1 范围

本法适用于测定氯化物质量浓度低于 300 mg/L(以 Cl^- 计)的水样。

当采用 100 mL 水样时，本法最低检测质量浓度为 0.05 mg/L，最高可测定耗氧量为 5.0 mg/L(以 O_2 计)。

4.44.1.2 原理

高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质氧化，过量的高锰酸钾用草酸还原。将高锰酸钾消耗量以氧(O_2)表示。

4.44.1.3 仪器

4.44.1.3.1 恒温水浴锅。

4.44.1.3.2 锥形瓶：100 mL。

4.44.1.3.3 滴定管。

4.44.1.4 试剂

4.44.1.4.1 硫酸溶液(1+3)：将 1 体积硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)在水浴冷却下缓缓加到 3 体积纯水中，煮沸，滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

4.44.1.4.2 草酸钠标准贮备溶液[$c(1/2Na_2C_2O_4)$=0.1 mol/L]：称取 6.701 g 草酸钠($Na_2C_2O_4$)，溶于少量纯水中，并于 1 000 mL 容量瓶中用纯水定容。置暗处保存。

4.44.1.4.3 高锰酸钾溶液[$c(1/5KMnO_4)$=0.1 mol/L]

配制：称取 3.3 g 高锰酸钾($KMnO_4$)，溶于少量纯水中，并定容至 1 000 mL。煮沸 15 min，静置 2 周。然后用玻璃砂芯漏斗过滤至棕色瓶中，置暗处保存。

标定：吸取 25.00 mL 草酸钠溶液(4.44.1.4.2)于 250 mL 锥形瓶中，加入 75 mL 新煮沸放冷的纯水及 2.5 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)。迅速自滴定管中加入约 24 mL 高锰酸钾溶液，待褪色后，加热至 65 ℃，再继续滴定呈微红色并保持 30 s 不褪。当滴定终了时，溶液温度不低于 55 ℃。记录高锰酸钾溶液用量。

计算：按式(90)计算高锰酸钾溶液浓度。

$$c(1/5KMnO_4) = \frac{0.100\,0 \times 25.00}{V} \qquad \cdots\cdots(90)$$

式中：

$c(1/5KMnO_4)$——高锰酸钾溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——高锰酸钾溶液的用量，单位为毫升(mL)。

4.44.1.4.4 高锰酸钾标准溶液[$c(1/5KMnO_4)$=0.01 mol/L]：将高锰酸钾溶液(4.44.1.4.3)准确稀释 10 倍。

4.44.1.4.5 草酸钠标准使用溶液[$c(1/2Na_2C_2O_4)$=0.01 mol/L]：将草酸钠标准贮备溶液(4.44.1.4.2)准确稀释 10 倍。

4.44.1.5 分析步骤

4.44.1.5.1 锥形瓶的预处理：向 250 mL 锥形瓶内加入 1 mL 硫酸溶液(4.44.1.4.1)及少量高锰酸钾

标准溶液(4.44.1.4.4)。煮沸数分钟,取下锥形瓶用草酸钠标准使用溶液(4.44.1.4.5)滴定至微红色,将溶液弃去。

4.44.1.5.2 吸取 100.0 mL 充分混匀的水样(若水样中有机物含量较高,可取适量水样以纯水稀释至 100 mL),置于上述处理过的锥形瓶中。加入 5 mL 硫酸溶液(4.44.1.4.1)。加入 10.00 mL 高锰酸钾标准溶液(4.44.1.4.4)。

4.44.1.5.3 将锥形瓶放入沸腾的水浴中,准确放置 30 min。如加热过程中红色明显减褪,应将水样稀释重做。

4.44.1.5.4 取下锥形瓶,趁热加入 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液(4.44.1.4.5),充分振摇,使红色褪尽。

4.44.1.5.5 于白色背景上,自滴定管滴入高锰酸钾标准溶液(4.44.1.4.4),至溶液呈微红色即为终点。记录用量 V_1(mL)。

注:测定时如水样消耗的高锰酸钾标准溶液超过了加入量的一半,由于高锰酸钾标准溶液的浓度过低,影响了氧化能力,使测定结果偏低。遇此情况,应取少量样品稀释后重做。

4.44.1.5.6 向滴定至终点的水样中,趁热(70 ℃～80 ℃)加入 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液(4.44.1.4.5)。立即用高锰酸钾标准溶液(4.44.1.4.4)滴定至微红色,记录用量 V_2(mL)。如高锰酸钾标准溶液物质的量浓度为准确的 0.010 0 mol/L,滴定时用量应为 10.00 mL,否则可按式(91)求一校正系数(K)。

$$K = \frac{10}{V_2} \qquad \cdots\cdots(91)$$

4.44.1.5.7 如水样用纯水稀释,则另取 100 mL 纯水,同上述步骤滴定,记录高锰酸钾标准溶液消耗量 V_0(mL)。

4.44.1.6 **结果计算**

水样的耗氧量按式(92)计算。

$$\rho(O_2) = \frac{[(10+V_1)\times K-10]\times c\times 8\times 1\,000}{100} = [(10+V_1)\times K-10]\times 0.8 \qquad \cdots(92)$$

如水样用纯水稀释,则采用式(93)计算水样的耗氧量。

$$\rho(O_2) = \frac{\{[(10+V_1)\times K-10]-[(10+V_0)\times K-10]R\}\times c\times 8\times 1\,000}{V_3} \qquad \cdots\cdots(93)$$

式中:

R——稀释水样时,纯水在 100 mL 体积内所占的比例值;

例如:25 mL 水样用纯水稀释至 100 mL,则:

$$R = \frac{100-25}{100} = 0.75$$

V_1,K,V_0——同步骤 4.44.1.5.5、4.44.1.5.6 和 4.44.1.5.7;

ρ——耗氧量的质量浓度(以 O_2 计),单位为毫克每升(mg/L);

c——高锰酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

8——与 1.00 mL 高锰酸钾标准溶液[$c(1/5KMnO_4)=1.000$ mol/L]相当的以毫克表示的氧的质量;

V_3——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.44.2 **碱性高锰酸钾滴定法**

4.44.2.1 **范围**

本法适用于测定氯化物质量浓度低于 300 mg/L(以 Cl^- 计)的水样。

当采用 100 mL 水样时,本法最高可测定耗氧量为 5.0 mg/L(以 O_2 计)。

4.44.2.2 **原理**

高锰酸钾在碱性溶液中将还原性物质氧化,酸化后过量高锰酸钾用草酸钠溶液滴定。

4.44.2.3 仪器

同 4.44.1.3。

4.44.2.4 试剂

4.44.2.4.1 氢氧化钠溶液(500 g/L):称取 50 g 氢氧化钠(NaOH),溶于纯水中,稀释至 100 mL。

4.44.2.4.2 其他试剂同 4.44.1.4.1、4.44.1.4.4 和 4.44.1.4.5。

4.44.2.5 分析步骤

吸取 100.0 mL 水样于 250 mL 处理过的锥形瓶内(处理方法见 4.44.1.5.1),加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液(4.44.2.4.1)及 10.00 mL 高锰酸钾标准溶液(4.44.1.4.4)。于沸水浴中准确加热 30 min。取下锥形瓶,趁热加入 5 mL 硫酸溶液(4.44.1.4.1)及 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液(4.44.1.4.5),振摇均匀至红色褪尽。由滴定管滴加高锰酸钾标准溶液(4.44.1.4.4),至淡红色,即为终点。记录用量 V_1(mL)。

按 4.44.1.5.6 计算高锰酸钾标准溶液的校正系数。

如水样需纯水稀释后测定,按 4.44.1.5.7 计算 100 mL 纯水的耗氧量,记录高锰酸钾标准溶液消耗量 V_0(mL)。

4.44.2.6 结果计算

同 4.44.1.6。

4.45 氰化物

4.45.1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

4.45.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.1 μg。若取 250 mL 水样蒸馏测定,则最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

氧化剂如余氯等可破坏氰化物,可在水样中加 0.1 g/L 亚砷酸钠或少于 0.1 g/L 的硫代硫酸钠除去干扰。

4.45.1.2 原理

在 pH=7.0 的溶液中,用氯胺 T 将氰化物转变为氯化氰,再与异烟酸-吡唑啉酮作用,生成蓝色染料,比色定量。

4.45.1.3 试剂

4.45.1.3.1 酒石酸($C_4H_6O_6$):固体。

4.45.1.3.2 乙酸锌溶液(100 g/L):称取 50 g 乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$],溶于纯水中,并稀释至 500 mL。

4.45.1.3.3 氢氧化钠溶液(20 g/L):称取 2.0 g 氢氧化钠溶液(NaOH),溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

4.45.1.3.4 氢氧化钠溶液(1 g/L):将氢氧化钠溶液(4.45.1.3.3)用纯水稀释 20 倍。

4.45.1.3.5 磷酸盐缓冲溶液(pH=7.0):称取 34.0 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 35.5 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL。

4.45.1.3.6 异烟酸-吡唑啉酮溶液:称取 1.5 g 异烟酸($C_6H_5O_2N$),溶于 24 mL 氢氧化钠溶液(4.45.1.3.3)中,用纯水稀释至 100 mL;另称取 0.25 g 吡唑啉酮($C_{10}H_{10}N_2O$),溶于 20 mLN-二甲基甲酰胺[$HCON(CH_3)_2$]中。合并两种溶液,混匀。

4.45.1.3.7 氯胺 T 溶液(10 g/L):称取 1 g 氯胺 T($C_7H_7SO_2NClNa \cdot 3H_2O$),溶于纯水中,并稀释至 100 mL。临用时配制。

注:氯胺 T 的有效氯含量对本法影响很大。氯胺 T 有效氯含量为 22%以上。必要时需用碘量法测定有效氯含量后再用。

4.45.1.3.8 硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)=0.019\ 2$ mol/L]:称取 3.261 7 g 硝酸银($AgNO_3$),溶于纯水中,并定容至 1 000 mL。参照 4.37.1.3.9 步骤对其进行标定。1.00 mL 相当于 1.00 mg 氰化物(以

CN^-计)。

4.45.1.3.9 氰化钾标准使用溶液[$\rho(CN^-)=100\ \mu g/mL$]

配制:称取 0.25 g 氰化钾(KCN),溶于纯水中,并定容至 1 000 mL。此溶液每毫升约含 0.1 mg 氰化物。其准确浓度可在使用前用硝酸银溶液(4.45.1.3.8)标定,计算溶液中氰化物的含量。再用氢氧化钠溶液(4.45.1.3.4)稀释成 $\rho(CN^-)=1.00\ \mu g/mL$ 的标准使用溶液。

标定:吸取 10.00 mL 氰化钾溶液于 100 mL 锥形瓶中,加入 1 mL 氢氧化钠溶液(4.45.1.3.3)使 pH 在 11 以上,加入 0.1 mL 试银灵指示剂(4.45.1.3.10),用硝酸银标准溶液(4.45.1.3.8)滴定至溶液由黄色变为橙色。消耗硝酸银溶液的毫升数即为该 10.00 mL 氰化钾标准溶液中氰化物(以 CN^-计)的毫克数。

警告——此溶液剧毒!

4.45.1.3.10 试银灵指示剂(0.2 g/L):称取 0.02 g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹明,$C_{12}H_{12}NO_2S_2$)溶于 100 mL 丙酮中。

4.45.1.3.11 甲基橙指示剂(0.5 g/L):称取 50 mg 甲基橙,溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

4.45.1.4 **仪器**

4.45.1.4.1 分光光度计。

4.45.1.4.2 具塞比色管:25 mL、50 mL。

4.45.1.4.3 恒温水浴锅。

4.45.1.4.4 全玻璃蒸馏器:500 mL。

4.45.1.5 **分析步骤**

量取 250 mL 水样(氰化物含量超过 20 μg 时,可取适量水样,加纯水稀释至 250 mL)置于 500 mL 全玻璃蒸馏器内,加入数滴甲基橙指示剂(4.45.1.3.11),再加 5 mL 乙酸锌溶液(4.45.1.3.2),加入 1 g～2 g 固体酒石酸(4.45.1.3.1)。此时溶液颜色由橙黄变成橙红,迅速进行蒸馏。蒸馏速度控制在每分钟 2 mL～3 mL。收集馏出液于 50 mL 具塞比色管中[管内预先放置 5 mL 氢氧化钠溶液(4.45.1.3.3)作吸收液],务必使冷凝管下端插入吸收液中。收集馏出液至 50 mL,混合均匀。

吸取 10.0 mL 馏出液,置于 25 mL 具塞比色管中。另取 25 mL 具塞比色管 9 支,分别加入氰化钾标准使用溶液(4.45.1.3.9)0,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00,1.50 和 2.00 mL,加氢氧化钠溶液(4.45.1.3.4)至 10.0 mL。

向水样管和标准管中各加 5.0 mL 磷酸盐缓冲溶液(4.45.1.3.5)。置于 37 ℃左右恒温水浴中,加入 0.25 mL 氯胺 T 溶液(4.45.1.3.7),加塞混合,放置 5 min,然后加入 5.0 mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液(4.45.1.3.6),加纯水至 25 mL,混匀。于 25 ℃～40 ℃放置 40 min。

于波长 638 nm 处,用 3 cm 比色皿,以纯水作参比,测定吸光度。绘制校准曲线,从曲线上查出样品管中氰化物质量。

4.45.1.6 **结果计算**

水样中氰化物的质量浓度按式(94)计算。

$$\rho(CN^-)=\frac{m\times V_1}{V\times V_2} \qquad \cdots\cdots(94)$$

式中:

$\rho(CN^-)$——水样中氰化物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的样品管中氰化物的质量,单位为微克(μg);

V_1——馏出液总体积,单位为毫升(mL);

V_2——比色所用馏出液体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.45.1.7 **精密度与准确度**

同一实验室用本方法测定6个不同地方的矿泉水，平均回收率为86%，回收范围为80%～92%。

4.45.2 **异烟酸-巴比妥酸分光光度法**

4.45.2.1 **范围**

本法最低检测质量为0.1 μg。若取250 mL水样蒸馏测定，则最低检测质量浓度为0.002 mg/L。

4.45.2.2 **原理**

水样中的氰化物经蒸馏后被碱性溶液吸收，与氯胺T的活性氯作用生成氯化氰，再与异烟酸-巴比妥酸试剂反应生成紫蓝色化合物，于波长600 nm处比色定量。

4.45.2.3 **试剂**

4.45.2.3.1 酒石酸($C_4H_6O_6$)：固体。

4.45.2.3.2 乙酸锌溶液(100 g/L)：同4.45.1.3.2。

4.45.2.3.3 氢氧化钠溶液(20 g/L)：同4.45.1.3.3。

4.45.2.3.4 乙酸溶液(3+97)。

4.45.2.3.5 磷酸二氢钾溶液(136 g/L)：称取13.6 g磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，溶于纯水中，并稀释至100 mL。

4.45.2.3.6 氯胺T溶液(10 g/L)(临用时配制)：同4.45.1.3.7。

4.45.2.3.7 氢氧化钠溶液(12 g/L)：称取1.2 g氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水中，并稀释至100 mL。

4.45.2.3.8 异烟酸-巴比妥酸试剂：称取2.0 g异烟酸($C_5H_5O_2N$)和1.0 g巴比妥酸($C_4H_4N_2O_3$)，加到100 mL 60 ℃～70 ℃的氢氧化钠溶液(4.45.2.3.7)中，搅拌至溶解，冷却后加纯水至100 mL。此试剂pH约为12，呈无色或极浅黄色，于冰箱中可保存1个月。

4.45.2.3.9 甲基橙溶液(0.5 g/L)：同4.45.1.3.11。

4.45.2.3.10 氰化钾标准使用溶液：同4.45.1.3.9。

4.45.2.3.11 酚酞溶液(1 g/L)：称取1 g酚酞，溶于100 mL乙醇[$\phi(C_2H_5OH)=95\%$]中。

4.45.2.4 **仪器**

4.45.2.4.1 分光光度计。

4.45.2.4.2 全玻璃蒸馏器：500 mL。

4.45.2.4.3 具塞比色管：25和50 mL。

4.45.2.5 **分析步骤**

4.45.2.5.1 水样预处理：同4.45.1.5。

4.45.2.5.2 吸取10.0 mL馏出液，置于25 mL具塞比色管中。另取25 mL具塞比色管9支，分别加入氰化钾标准使用溶液(4.45.2.3.10)0，0.10，0.20，0.40，0.60，0.80，1.00，1.50，2.00 mL，加氢氧化钠溶液(4.45.2.3.7)至10.0 mL。

4.45.2.5.3 向水样及标准系列管各加1滴酚酞溶液(4.45.2.3.11)，用乙酸溶液(4.45.2.3.4)调至红色刚好消失。

注：试验表明溶液pH在5～8范围内，加入缓冲液后可使显色液pH在5.6～6.0之间。在此条件下吸光度最大且稳定。

4.45.2.5.4 向各管加入3.0 mL磷酸二氢钾溶液(4.45.2.3.5)和0.25 mL氯胺T溶液(4.45.2.3.6)，混匀。放置1 min～2 min后，向各管加入5.0 mL异烟酸-巴比妥酸试剂(4.45.2.3.8)，在25 ℃下使溶液显色15 min。

注：溶液在25 ℃显色15 min可获最大吸光度并能稳定30 min。

4.45.2.5.5 于波长600 nm处，用3 cm比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，在曲线上查出样品管中氰化物的质量。

4.45.2.6 **结果计算**

水样中氰化物的质量浓度按式(95)计算。

$$\rho(CN^-) = \frac{m \times V_1}{V \times V_2} \quad \cdots\cdots(95)$$

式中：

$\rho(CN^-)$——水样中氰化物的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的样品管中氰化物的质量，单位为微克(μg)；

V_1——馏出液总体积，单位为毫升(mL)；

V_2——比色所用馏出液体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.45.2.7 精密度与准确度

同一实验室测定 7.96 μg/L 氰化物(以 CN^- 计)合成水样 15 次，相对标准偏差为 2.0%；向 250 mL 地面水、塘水等加入 0.5 μg～2.0 μg 氰化物，测定 15 次，平均回收率为 98.6%～100.1%。

4.45.3 流动注射在线蒸馏法

4.45.3.1 范围

本法最低检测质量浓度为 2.0 μg/L(以 CN^- 计)。

对于低浓度样品，铁氰化物或亚铁氰化物会干扰样品测定，可通过加大乙酸锌的浓度去除；对于氧化物的干扰，如余氯可用适量无水亚硫酸钠去除。

4.45.3.2 原理

在 pH 约 4 的弱酸条件下，水中氰化物经流动注射仪进行在线蒸馏，通过膜分离器分离，然后用连续流动的氢氧化钠溶液吸收；含有乙酸锌的酒石酸作为蒸馏试剂，使氰化铁沉淀，去除铁氰化物或亚铁氰化物的干扰，非化合态的氰在 pH<8 的条件下与氯胺 T 反应，转化成氯化氰(CNCl)；氯化氰与异烟酸-巴比妥酸试剂反应，形成紫蓝色化合物，于波长 600 nm 处进行比色测定。

4.45.3.3 试剂

4.45.3.3.1 载液(标准稀释液)(1 g/L)：称取 1.0 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于 800 mL 纯水，搅拌并稀释至 1 000 mL，密闭保存在塑料容器中。临用时配制。

4.45.3.3.2 磷酸二氢钾溶液(97 g/L)：称取 97 g 无水的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，溶于 800 mL 纯水中并稀释至 1 000 mL，需要磁力搅拌至完全溶解。可保持一月内稳定。

4.45.3.3.3 氯胺 T 溶液(2 g/L)：称取 1.0 g 氯胺 T($C_7H_7SO_2NClNa \cdot 3H_2O$)溶于 500 mL 纯水中，临用时配制。

4.45.3.3.4 异烟酸-巴比妥酸试剂(13.6 g/L)：称取 12.0 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于 800 mL 纯水，搅拌至溶解。称取 13.6 g 巴比妥酸($C_4H_4N_2O_3$)和 13.6 g 异烟酸($C_6H_5O_2N$)，加到氢氧化钠溶液中，在 60 ℃～70 ℃搅拌直到完全溶解，用纯水稀释至 1 000 mL。可保持一周内稳定。

4.45.3.3.5 乙酸锌溶液(3.3 g/L)：称取 3.3 g 乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]，溶于 800 mL 纯水，当乙酸锌完全溶解后，加入 13.21 g 酒石酸($C_4H_6O_6$)，搅拌至完全溶解，用纯水稀释至 1 000 mL，可保持一周内稳定。

4.45.3.3.6 氰化物标准使用溶液[$\rho(CN^-)=0.50$ μg/mL]：称取 0.25 g 氰化钾(KCN)，溶于纯水中，并定容至 1 000 mL。此溶液每毫升约含 0.1 mg 氰化物。其准确浓度在使用前按照 4.45.1.3.9 进行标定，计算溶液中氰化物的含量。再用氢氧化钠溶液(4.45.1.3.4)稀释成 $\rho(CN^-)=0.50$ μg/mL 的标准使用溶液。

4.45.3.4 仪器

4.45.3.4.1 流动注射分析仪：氰化物反应单元及在线加热膜分离器、600 nm 比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统。

4.45.3.4.2 玻璃器皿：容量瓶、移液管。

4.45.3.5 分析步骤

4.45.3.5.1 标准系列的制备：取 7 个 100 mL 容量瓶，再分别加入氰化物标准使用溶液(4.45.3.3.6) 0、0.4、1.0、2.0、4.0、6.0 及 10.0 mL，用载液(4.45.3.3.1)定容至刻度，其质量浓度分别为 0、2.0、5.0、10、20、30 及 50 μg/L，以载液做空白。

4.45.3.5.2 仪器操作

参考仪器说明书，开机、调整流路系统，输入系统参数，确定分析条件，并将工作条件调整至测氰化物的最佳测定状态。仪器参考条件见表 26。

表 26 流动注射分析仪的参考测试参数

自动进样器	蠕动泵	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
初始化 正常	转速设为 35 级， 转动平稳	蒸馏部分：稳定于 145 ℃±1 ℃； 显色部分：稳定于 60 ℃±1 ℃	无泄漏， 试剂流动平稳	基线平直

4.45.3.5.3 测定：流路系统稳定后，依次测定标准系列及样品。

注：所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时，可酌情改变上述测量范围。

4.45.3.5.4 结果计算

以所测样品的吸光度，从校准曲线或回归方程中查得样品溶液中氰的质量浓度(mg/L)。

4.45.3.6 精密度与准确度

4 个实验室测定两种浓度的人工合成水样，其相对标准偏差为 0.79%～3.8%，回收率 96.9%～101%。

4.46 挥发性酚类化合物

4.46.1 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法

4.46.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.5 μg 酚。若取 250 mL 水样，则其最低检测质量浓度为 0.002 mg/L 酚。

水中还原性硫化物、氧化剂、苯胺类化合物及石油等均干扰酚的测定。硫化物经酸化及加入硫酸铜在蒸馏时与挥发性酚分离；余氯等氧化剂可在采样时加入硫酸亚铁或亚砷酸钠还原。在酸性下蒸馏苯胺类形成盐类不被蒸出。石油可在碱性下用有机溶剂萃取后除去。

4.46.1.2 原理

在 pH=10.0±0.2 和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中，酚与 4-氨基安替比林形成黄色的安替比林染料，用三氯甲烷萃取后比色定量。

酚的对位取代基可阻止酚与安替比林的反应，但羟基(—OH)、卤素、磺酰基(—SO_2H)、羧基(—COOH)、甲氧基(—OCH_3)除外。此外，邻位硝基也阻止反应，间位硝基部分地阻止反应。

4.46.1.3 试剂

4.46.1.3.1 无酚纯水：于水中加入氢氧化钠至 pH 为 12 以上，进行蒸馏。在碱性溶液中，酚形成酚钠不被蒸出(本法所用的纯水不得含酚及游离余氯)。

4.46.1.3.2 三氯甲烷。

4.46.1.3.3 硫酸铜溶液(100 g/L)：称取 10 g 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

4.46.1.3.4 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=9.8)：称取 20 g 氯化铵(NH_4Cl)，溶于 100 mL 氨水(ρ_{20}=0.88 g/mL)中。

4.46.1.3.5 4-氨基安替比林溶液(20 g/L)：称取 2.0 g 4-氨基安替比林(4-AAP，$C_{11}H_{13}ON_3$)溶于纯水中，并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中，临用时配制。

4.46.1.3.6 铁氰化钾溶液(80 g/L)：称取 8.0 g 铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$]，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中，临用时配制。

4.46.1.3.7 溴酸钾-溴化钾溶液[$c(1/6KBrO_3)=0.1$ mol/L]：称取 2.78 g 干燥的溴酸钾($KBrO_3$)，溶于纯水中，加入 10 g 溴化钾(KBr)，并稀释至 1 000 mL。

4.46.1.3.8 淀粉溶液(5 g/L)：称取 0.5 g 可溶性淀粉，用少量纯水调成糊状，再加刚煮沸的纯水至 100 mL。冷却后加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌，保存备用。

4.46.1.3.9 硫酸溶液(1+9)。

4.46.1.3.10 酚标准溶液

4.46.1.3.10.1 苯酚的精制：吸取苯酚于具空气冷凝管的蒸馏瓶中，加热蒸馏，收集 182 ℃～184 ℃的馏出部分。精制酚冷却后应为白色，盖严储于冷暗处。

4.46.1.3.10.2 酚标准贮备溶液

配制：称取 1 g 白色精制苯酚(C_6H_5OH)，溶解于 1 000 mL 纯水中，标定后保存于冰箱中。

标定：吸取 25.00 mL 待标定的酚标准储备溶液，置于 250 mL 碘量瓶中。加入 100 mL 纯水，然后准确加入 25.00 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(4.46.1.3.7)。立即加入 5 mL 盐酸($\rho_{20}=1.18$ g/mL)，盖严瓶塞，缓缓旋摇。静置 10 min。加入 1 g 碘化钾，盖严瓶塞，摇匀，于暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠标准溶液(4.46.1.3.11)滴定，至呈浅黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液(4.46.1.3.8)，继续滴定至蓝色消失为止。同时用纯水做试剂空白滴定。

计算：按式(96)计算。

$$\rho(C_6H_5OH)=\frac{(V_0-V_1)\times 0.050\,0\times 15.68\times 1\,000}{10}=(V_0-V_1)\times 78.4 \qquad (96)$$

式中：

$\rho(C_6H_5OH)$——酚标准溶液(以苯酚计)的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_0——试剂空白消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1——酚标准储备液消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

15.68——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的苯酚的质量。

4.46.1.3.10.3 酚标准使用溶液[$\rho(C_6H_5OH)=1$ μg/mL]：临用时将酚标准贮备液(4.46.1.3.10.2)用纯水先稀释成 $\rho(C_6H_5OH)=10$ μg/mL，再用此液稀释成 $\rho(C_6H_5OH)=1$ μg/mL。

4.46.1.3.11 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.050\,0$ mol/L]：将经过标定的硫代硫酸钠溶液用适量的纯水稀释至 0.050 0 mol/L。

配制：称取 25 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)溶于 1 000 mL 煮沸放冷的纯水中，此溶液的浓度为 0.1 mol/L。加入 0.4 g 氢氧化钠或 0.2 g 无水碳酸钠，贮存于棕色瓶内，7 d～10 d 后进行标定。

标定：称取碘酸钾(KIO_3)在 105 ℃下烘烤 1 h。置于硅胶干燥器中冷却 30 min。准确称取 2 份，各约 0.15 g，分别放入 250 mL 碘量瓶中，每瓶中各加入 100 mL 纯水使碘酸钾溶解，再各加 3 g 碘酸钾及 10 mL 冰乙酸，在暗处静置 5 min，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定，直至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液，继续滴定至恰使蓝色褪去为止，记录用量。

计算：按式(97)计算硫代硫酸钠溶液的浓度(以两次平均值表示结果)。

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{m}{V\times 0.035\,67} \qquad (97)$$

式中：

$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

0.035 67——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的 KIO_3 的质量；

m——碘酸钾的质量，单位为克(g)；

V——硫代硫酸钠标准溶液的消耗量，单位为毫升(mL)。

4.46.1.4 仪器

4.46.1.4.1 分光光度计。

4.46.1.4.2 全玻璃蒸馏器:500 mL。

4.46.1.4.3 具塞比色管:10 mL。

4.46.1.4.4 容量瓶:250 mL。

4.46.1.4.5 分液漏斗:500 mL。

4.46.1.5 分析步骤

4.46.1.5.1 水样处理

量取 250 mL 水样,置于 500 mL 全玻璃蒸馏瓶中。以甲基橙为指示剂,用硫酸溶液(4.46.1.3.9)调 pH 至 4.0 以下,使水样由橘黄色变为橙色,加入 5 mL 硫酸铜溶液(4.46.1.3.3)及数粒玻璃珠,加热蒸馏。待蒸馏出总体积的 90%左右,停止蒸馏。稍冷,向蒸馏瓶内加入 25 mL 纯水,继续蒸馏,直到收集 250 mL 馏出液为止。

注 1:由于酚随水蒸气挥发,速度缓慢,收集馏出液的体积应与原水样体积相等。试验证明接收的馏出液体积若不与原水样相等,将影响回收率。

注 2:不得用橡胶塞、橡胶管连接蒸馏瓶及冷凝器,否则可能出现阳性干扰。

4.46.1.5.2 测定

将水样馏出液全部转入 500 mL 分液漏斗中,另取酚标准使用液(4.46.1.3.10.3)0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.00 mL,分别置于预先盛有 100 mL 纯水的 500 mL 分液漏斗内,最后补加纯水至 250 mL。

向各分液漏斗内加入 2 mL 氨水-氯化铵缓冲液(4.46.1.3.4),混匀。再各加 1.5 mL 4-氨基安替比林溶液(4.46.1.3.5),混匀,最后加入 1、5 mL 铁氰化钾溶液(4.46.1.3.6),充分混匀,准确静置 10 min。加入 10.0 mL 三氯甲烷,振摇 2 min,静置分层。在分液漏斗颈部塞入滤纸卷将三氯甲烷萃取溶液缓缓放入干燥比色管中。

于波长 460 nm 处,用 2 cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测定吸光度。绘制校准曲线,从校准曲线上查出酚的质量。

注 1:各种试剂加入的顺序不能随意更改。4-AAP 的加入量应准确,以消除 4-AAP 可能分解生成的安替比林红,使空白值增高所造成的误差。

注 2:4-AAP 与酚在水溶液中生成的红色染料萃取至三氯甲烷中可稳定 4 h。时间过长颜色由红变黄。

4.46.1.6 结果计算

水样中挥发性酚的质量浓度按式(98)计算。

$$\rho(C_6H_5OH) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(98)$$

式中:

$\rho(C_6H_5OH)$——水样中挥发性酚的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的样品管中挥发性酚的质量(以苯酚计),单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.46.1.7 精密度与准确度

同一实验室取 0.5、5.0 和 7.0 μg 酚(以苯酚计)重复测定 6 次,其相对标准偏差分别为 20.8%,1.9%和 2.6%;对 12 个不同来源水样加入 10.0 μg/L 酚标准(以苯酚计),测得回收率为 85.0%~108.7%,平均回收率为 95.9%。

4.46.2 流动注射在线蒸馏法

4.46.2.1 范围

本法最低检测质量浓度为 2.0 μg/L。

芳香胺、硫化物、氧化性物质、油和焦油等均干扰酚的测定。芳香胺在 pH=1.4 时可去除;硫化物

在 pH 低于 2 时可通过酸化水样且搅拌、曝气去除；氯等氧化性物质可加入过量的硫酸亚铁铵去除；油和焦油可在分析之前通过三氯甲烷($CHCl_3$)萃取去除。

4.46.2.2 原理

样品通过流动注射仪被带入连续流动的载液流中，与磷酸混合后进行在线蒸馏；含有挥发酚物质的蒸馏液与连续流动的 4-氨基安替比林及铁氰化钾混和，挥发酚被铁氰化物氧化生成醌物质，再与 4-氨基安替比林反应形成黄色物质，于波长 500 nm 处进行比色测定。

4.46.2.3 试剂

本方法中所用的纯水均为无酚纯水。

4.46.2.3.1 硫酸亚铁铵溶液(1.1 g/L)：称取 0.55 g 硫酸亚铁铵[$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]于含有 0.5 mL 浓硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)的 250 mL 纯水中，冷却后用纯水稀释至 500 mL，混匀。密闭保存。

4.46.2.3.2 氢氧化钠溶液(40 g/L)：称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)于 250 mL 纯水中，冷却后稀释至 500 mL。密闭保存。

4.46.2.3.3 磷酸溶液(2.92 mol/L)：吸取 300 mL 纯水，然后加入 100 mL 磷酸($\rho_{20}=1.69$ g/mL)，冷却后稀释至 500 mL。临用时配制。

4.46.2.3.4 4-氨基安替比林显色剂(1.0 g/L)：称取 0.5 g 4-氨基安替比林(4-AAP，$C_{11}H_{13}ON_3$)溶于纯水中并稀释至 500 mL，保存在玻璃容器中，临用时配制。

4.46.2.3.5 铁氰化钾缓冲液(2.0 g/L)：称取 2.0 g 铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$]，3.1 g 硼酸(H_3BO_3)和 3.75 g氯化钾(KCl)于 800 mL 纯水中，再加入氢氧化钠溶液(4.46.2.3.2)直到溶液的 pH 值达到 10.3，稀释至 1 000 mL，混匀。保存在玻璃容器中，可保持一周内稳定。

4.46.2.3.6 挥发酚标准使用液[$\rho(C_6H_5OH)=1.0$ mg/L]：同 4.46.1.3.10。

注：可以根据不同仪器或型号的要求调整各种试剂的配制浓度。

4.46.2.4 仪器

4.46.2.4.1 流动注射分析仪：挥发酚反应单元和模块、500 nm 比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统。

4.46.2.4.2 玻璃器皿：容量瓶、移液管均为 A 级。

4.46.2.5 分析步骤

4.46.2.5.1 标准系列的制备：吸取挥发酚标准使用液(4.46.2.3.6)0，0.20，0.50，1.00，2.00，3.00 及 5.00 mL 置于 7 个 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。其质量浓度分别为 0，2.0，5.0，10.0，20.0，30.0 及 50.0 μg/L。

4.46.2.5.2 仪器操作

参考仪器说明书、输入系统参数，确定分析条件，并将工作条件调整至测挥发酚最佳状态。仪器参考条件见表 27。

表 27 仪器参考条件

自动进样器	蠕动泵	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
初始化正常	转速设为 35 级，转动平稳	加热温度稳定于 145 ℃±1 ℃	无泄漏，试剂流动平稳	基线平直

4.46.2.5.3 测定：流路系统稳定后，依次测定标准系列及样品。

注：所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时，可酌情改变上述测量范围。

4.46.2.5.4 结果计算

以所测样品的吸光度，从校准曲线或回归方程中查得样品溶液中挥发酚的质量浓度(mg/L)。

4.46.2.6 精密度与准确度

4 个实验室测定两种浓度的人工合成水样，其相对标准偏差为 2.3%～6.3%，回收率 89.0%～104%。

4.47 阴离子合成洗涤剂

4.47.1 亚甲蓝分光光度法

4.47.1.1 范围

本法用十二烷基苯磺酸钠作为标准，最低检测质量为 5 μg。若取 100 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.050 mg/L。

能与亚甲蓝反应的物质对本法均有干扰。酚、有机硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐以及大量氯化物(2 000 mg)、硝酸盐(5 000 mg)、硫氰酸盐等均可使结果偏高。

4.47.1.2 原理

亚甲蓝染料在水溶液中与阴离子合成洗涤剂形成易被有机溶剂萃取的蓝色化合物。未反应的亚甲蓝则仍留在水溶液中。根据有机相蓝色的强度，测定阴离于合成洗涤剂的含量。

4.47.1.3 试剂

4.47.1.3.1 三氯甲烷。

4.47.1.3.2 亚甲蓝溶液：称取 30 mg 亚甲蓝($C_{16}H_{18}ClN_3 \cdot 3H_2O$)，溶于 500 mL 纯水中，加入6.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)及 50 g 磷酸二氢钠($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)，用纯水溶解后，稀释至 1 000 mL。

4.47.1.3.3 洗涤液：称取 50 g 磷酸二氢钠，加 6.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)，用纯水溶解后，稀释至 1 000 mL。

4.47.1.3.4 氢氧化钠溶液(40 g/L)：称取 4 g 氢氧化钠，用纯水溶解后，稀释至 100 mL。

4.47.1.3.5 硫酸溶液[$c(1/2H_2SO_4)=0.5$ mol/L]：吸取 2.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)加入纯水中，并稀释至 100 mL。

4.47.1.3.6 十二烷基苯磺酸钠标准贮备溶液[ρ(DBS)=1 mg/mL]：称取 0.500 0 g 十二烷基苯磺酸钠(简称 DBS，$C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3Na$)，溶于纯水中，定容至 500 mL。

4.47.1.3.7 十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液[ρ(DBS)=10 μg/mL]：吸取 10.00 mL 十二烷基苯磺酸钠标准贮备溶液(4.47.1.3.6)于 1 000 mL 容量瓶，用纯水定容。

注：十二烷基苯磺酸钠标准溶液需用纯十二烷基苯磺酸钠配制。如无纯品，可用市售阴离子型洗衣粉提纯。方法如下：

将洗衣粉用热的乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]处理，滤去不溶物。再将滤液加热挥发去除部分乙醇，过滤，弃去滤液。将滤渣再溶于少量热的乙醇中，过滤，如此重复三次。然后于十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液中加等体积的纯水，用相当于溶液三分之一体积的石油醚(沸程 30 ℃～60 ℃)萃洗，分离出石油醚相，按同样步骤连续用石油醚洗涤 5 次，弃去石油醚。最后将十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液蒸发至干，在 105 ℃烘烤，得到白色或淡黄色固体，即为纯品。

4.47.1.3.8 酚酞溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)，溶于乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中并稀释至 100 mL。

4.47.1.4 仪器

4.47.1.4.1 分光光度计。

4.47.1.4.2 比色管：25 mL。

4.47.1.4.3 分液漏斗：125 mL。

4.47.1.5 分析步骤

4.47.1.5.1 吸取 50.0 mL 水样，置于 125 mL 分液漏斗中(若水样中阴离子合成洗涤剂少于 5 μg，应增加水样体积。此时标准系列的体积也应一致；若多于 100 μg 时，应减少水样体积，并稀释至 50 mL)。另取 125 mL 分液漏斗 7 个，分别加入十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液(4.47.1.3.7)0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 和 5.00 mL，用纯水稀释至 50 mL。

4.47.1.5.2 向水样和标准系列中各加 3 滴酚酞溶液(4.47.1.3.8)，逐滴加入氢氧化钠溶液(4.47.1.3.4)，使水样呈碱性。然后再逐滴加入硫酸溶液(4.47.1.3.5)，使红色刚褪去。加入 5 mL 三

氯甲烷(4.47.1.3.1)及 10 mL 亚甲蓝溶液(4.47.1.3.2),猛烈振摇半分钟,放置分层。若水相中蓝色耗尽,则应另取少量水样重新测定。将三氯甲烷相放入第二套分液漏斗中。

4.47.1.5.3 向第二套分液漏斗中加入 25 mL 洗涤液(4.47.1.3.3),猛烈振摇半分钟,静置分层。在分液漏斗颈管内,塞入少许洁净的玻璃棉(用以滤除水珠),将三氯甲烷缓缓放入 25 mL 比色管中。各加 5 mL 三氯甲烷于分液漏斗中,振荡并放置分层后,合并三氯甲烷相于 25 mL 比色管中,同样再操作一次。最后用三氯甲烷稀释到刻度。

4.47.1.5.4 于波长 650 nm 处,用 3 cm 比色皿,以三氯甲烷作参比,测定吸光度。绘制校准曲线,从曲线上查出样品管中十二烷基苯磺酸钠的质量。

4.47.1.6 结果计算

水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度按式(99)计算。

$$\rho(\mathrm{DBS}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(99)$$

式中:

$\rho(\mathrm{DBS})$——水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的阴离子合成洗涤剂的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.47.1.7 精密度与准确度

用纯水配制不同浓度的十二烷基苯磺酸钠溶液(0.1 mg/L,0.4 mg/L,0.6 mg/L,0.9 mg/L),各测 6 次,相对标准偏差分别为 1.6%,0.6%,0.8%,0.7%。分别用河水、井水、自来水做回收试验,回收率范围为 100%~105%,平均回收率为 102.8%。

4.47.2 二氮杂菲萃取分光光度法

4.47.2.1 范围

本法以十二烷基苯磺酸钠为标准,最低检测质量为 2.5 μg。若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.025 mg/L。

饮用天然矿泉水及其水源水中常见的共存物质(mg/L)对本标准无干扰:NO_3^-(400)、SO_4^{2-}(100)、Mg^{2+}(70)、NO_2^-(17)、PO_4^{3-}(10)、F^-(7)、SCN^-(5)、Cl_2(1)、Cu^{2-}(0.1)。阳离子表面活性剂质量浓度为 0.1 mg/L 时,会产生误差为−28.4%的严重干扰。

4.47.2.2 原理

水中阴离子合成洗涤剂与 Ferroin(Fe^{2+} 与二氮杂菲形成的配合物)形成橙红色离子缔合物,可被三氯甲烷萃取,其颜色深浅与阴离子合成洗涤剂含量成线性关系,于 510 nm 波长下测定吸光度。

4.47.2.3 试剂

4.47.2.3.1 三氯甲烷。

4.47.2.3.2 二氮杂菲溶液(2 g/L):称取 0.2 g 二氮杂菲(又名邻菲罗啉,$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$),溶于纯水中,加 2 滴盐酸(ρ_{20}=1.18 g/mL),并用纯水稀释至 100 mL。

4.47.2.3.3 乙酸铵缓冲溶液:称取 250 g 乙酸铵($NH_4C_2H_3O_2$),溶于 150 mL 纯水中,加入 700 mL 冰乙酸,混匀。

4.47.2.3.4 盐酸羟胺-亚铁溶液:称取 10 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$)和 0.211 g 硫酸亚铁铵[$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$]溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

4.47.2.3.5 十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准使用溶液[$\rho(\mathrm{DBS})$=10 μg/mL]:同 4.47.1.3.7。

4.47.2.4 仪器

4.47.2.4.1 分光光度计。

4.47.2.4.2 分液漏斗:250 mL。

4.47.2.5 分析步骤

4.47.2.5.1 吸取 100 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中。另取 250 mL 分液漏斗 8 只，各加入 50 mL 纯水，再分别加入 DBS 标准使用溶液(4.47.2.3.5)0，0.25，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 及 5.00 mL，加纯水至 100 mL。

4.47.2.5.2 于水样及标准系列中各加 2 mL 二氯杂菲溶液(4.47.2.3.2)、10 mL 缓冲液(4.47.2.3.3)、1.0 mL 盐酸羟胺-亚铁溶液(4.47.2.3.4)及 10 mL 三氯甲烷(4.47.2.3.1)。每加入一种试剂均需摇匀。萃取振摇 2 min，静置分层，于分液漏斗颈部塞入一小团脱脂棉，分出三氯甲烷相于干燥的 10 mL 比色管中，供测定。

4.47.2.5.3 于波长 510 nm 处，用 3 cm 比色皿，以三氯甲烷为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中阴离子合成洗涤剂的质量。

4.47.2.6 结果计算

水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度按式(100)计算。

$$\rho(\mathrm{DBS}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(100)$$

式中：

ρ(DBS)——水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查得的阴离子合成洗涤剂的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.47.2.7 精密度与准确度

8 个实验室重复测定 DBS 质量浓度为 0.05 mg/L～0.40 mg/L 的水样，相对标准偏差为 0.41%～13.3%。8 个实验室分别用自来水、井水、江河水做回收试验，加入标准 0.05 mg/L～0.50 mg/L，回收率范围为 92%～110%，平均回收率为 99.7%。

4.48 矿物油

4.48.1 红外分光光度法

4.48.1.1 范围

取样体积为 500 mL，使用 4 cm 的比色皿时，方法的最低检测质量为 0.1 mg/L；取样体积为 5 L，通过富集后其最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

4.48.1.2 原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质，然后将萃取液用硅酸镁吸附，经脱除动植物油等极性物质后，测定矿物油类。

矿物油类的含量由波数分别为 2 930 cm^{-1}(CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动)、2 960 cm^{-1}(CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动)和 3 030 cm^{-1}(芳香环中 C—H 键的伸缩振动)谱带处的吸光度 A_{2930}、A_{2960} 和 A_{3030} 进行计算。

4.48.1.3 试剂

4.48.1.3.1 四氯化碳(CCl_4)：在 2 600 cm^{-1}～3 300 cm^{-1} 之间扫描，其吸光度应不超过 0.03(1 cm 比色皿、空气池作参比)。

警告——四氯化碳有毒，操作时要谨慎小心，并在通风橱内进行。

4.48.1.3.2 硅酸镁：60 目～100 目。取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内 500 ℃加热 2 h，在炉内冷至约 200 ℃后，移入干燥器中冷至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据干燥硅酸镁的重量，按 6%(质量分数)的比例加适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约 12 h 后使用。

4.48.1.3.3 吸附柱：内径 10 mm、长约 200 mm 的玻璃层析柱。出口处填塞少量用萃取溶剂浸泡并晾干后的玻璃棉，将已处理好的硅酸镁(4.48.1.3.2)缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度

为 80 mm。

4.48.1.3.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4):在高温炉内 300 ℃加热 2 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,干燥器内保存。

4.48.1.3.5 氯化钠(NaCl)。

4.48.1.3.6 浓盐酸:[ρ_{20}=1.19 g/mL]。

4.48.1.3.7 盐酸溶液:(1+5)。

4.48.1.3.8 氢氧化钠(NaOH)溶液:(50 g/L)。

4.48.1.3.9 硫酸铝[$(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$溶液:(130 g/L)。

4.48.1.3.10 正十六烷[$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$]。

4.48.1.3.11 姥鲛烷(2,6,10,14-四甲基十五烷)。

4.48.1.3.12 甲苯($C_6H_5CH_3$)。

4.48.1.4 仪器

4.48.1.4.1 红外分光光度计:能在 3 400 cm^{-1}至 2 400 cm^{-1}之间进行扫描操作,并配 1 cm 和 4 cm 带盖石英比色皿。

4.48.1.4.2 分液漏斗:1 000 mL,活塞上不得使用油性润滑剂。

4.48.1.4.3 容量瓶:50 mL、100 mL 和 1 000 mL。

4.48.1.4.4 玻璃砂芯漏斗:G-1 型 40 mL。

4.48.1.4.5 采样瓶:玻璃瓶。

4.48.1.5 分析步骤

4.48.1.5.1 采样

油类物质要单独采样,不允许在实验室内再分样。采样时,应连同表层水一并采集,并在样品瓶上作一标记,用以确定样品体积。当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时,应避开漂浮在水体表面的油膜层,在水面下 20 cm~50 cm 处取样。当需要报告一段时间内油类物质的平均浓度时,应在规定的时间间隔分别采样而后分别测定。

4.48.1.5.2 样品保存

样品如不能在 24 h 内测定,采样后应加盐酸酸化至 pH≤2,并于 2 ℃~5 ℃下冷藏保存。

4.48.1.5.3 萃取

4.48.1.5.3.1 直接萃取

将一定体积的水样全部倾入分液漏斗中,加盐酸酸化至 pH≤2,用 20 mL 四氯化碳洗涤采样瓶后移入分液漏斗中,加约 20 g 氯化钠(4.48.1.3.5),充分振荡 2 min,并经常开启活塞排气。静置分层后,将萃取液经已放置约 10 mm 厚度无水硫酸钠(4.48.1.3.4)的玻璃砂芯漏斗流入容量瓶内。用 20 mL 四氯化碳重复萃取一次。取适量的四氯化碳洗涤玻璃砂芯漏斗,洗涤液一并流入容量瓶,加四氯化碳稀释至标线定容,并摇匀。

4.48.1.5.3.2 絮凝富集萃取

水样中矿物油类含量较低时,采用絮凝富集萃取法。

往一定体积的水样中加 25 mL 硫酸铝溶液(4.48.1.3.9)并搅匀,然后边搅拌边逐滴加入 25 mL 氢氧化钠溶液(4.48.1.3.8),待形成絮状沉淀后沉降 30 min,虹吸法弃去上层清液,加适量的盐酸溶液(4.48.1.3.7)溶解沉淀,以下步骤按 4.48.1.5.3.1 进行。

4.48.1.5.4 吸附

4.48.1.5.4.1 硅酸镁吸附柱吸附法

取适量的萃取液(4.48.1.5.3)通过硅酸镁吸附柱(4.48.1.3.3),弃去前约 5 mL 的滤出液,余下部分接入玻璃瓶用于测定矿物油类。如萃取液需要稀释,应在吸附前进行。

4.48.1.5.4.2 振荡吸附法

称取 3 g 硅酸镁吸附剂(4.48.1.3.2),倒入 50 mL 磨口三角瓶。加约 30 mL 萃取液,密塞。将三角瓶置于康氏振荡器上,以不小于 200 次/min 的速度连续振荡 20 min。将振荡吸附后的萃取液经玻璃砂芯漏斗过滤,滤出液接入玻璃瓶用于测定矿物油类。如萃取液需要稀释,应在吸附前进行。

注:经硅酸镁吸附剂处理后,由极性分子构成的动、植物油被吸附,而非极性的矿物油类不被吸附。某些非动、植物油的极性物质(如含有 $-C=O$、$-OH$ 基团的极性化学品等)同时也被吸附,当水样中明显含有此类物质时,可在测试报告中加以说明。

4.48.1.5.5 测定

4.48.1.5.5.1 样品测定

以四氯化碳作参比溶液,使用适当光程的比色皿,在 3 400 cm^{-1} 至 2 400 cm^{-1} 之间对硅酸镁吸附后滤出液(4.48.1.5.4)进行扫描,于 3 300 cm^{-1} 至 2 600 cm^{-1} 之间划一直线作基线,在 2 930 cm^{-1}、2 960 cm^{-1} 和 3 030 cm^{-1} 处测量硅酸镁吸附后滤出液(4.48.1.5.4)的吸光度 A_{2930}、A_{2960} 和 A_{3030},并计算矿物油类的含量。

4.48.1.5.5.2 校正系数测定

以四氯化碳为溶剂,分别配制 100 mg/L 正十六烷、100 mg/L 姥鲛烷和 400 mg/L 甲苯溶液。用四氯化碳作参比溶液,使用 1 cm 比色皿,分别测定正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在 2 930 cm^{-1}、2 960 cm^{-1}、3 030 cm^{-1} 处的吸光度 A_{2930}、A_{2960} 和 A_{3030}。

正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在上述波数处的吸光度均服从于式(101),由此得出的联立方程式经求解后,可分别得到相应的校正系数 X、Y、Z 和 F。

$$\rho = X \times A_{2930} + Y \times A_{2960} + Z\left(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F}\right) \quad \cdots\cdots (101)$$

式中:

ρ——萃取溶剂中化合物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_{2930}、A_{2960} 和 A_{3030}——各对应波数下测得的吸光度;

X、Y、Z——与各种 C—H 键吸光度相对应的系数;

F——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子,即正十六烷在 2 930 cm^{-1} 和 3 030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

对于正十六烷(H)和姥鲛烷(P),由于其芳香烃含量为零,

即 $A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F} = 0$,则有式(102)、式(103)、式(104):

$$F = A_{2930}(\mathrm{H})/A_{3030}(\mathrm{H}) \quad \cdots\cdots (102)$$

$$\rho(\mathrm{H}) = X \times A_{2930}(\mathrm{H}) + Y \times A_{2960}(\mathrm{H}) \quad \cdots\cdots (103)$$

$$\rho(\mathrm{P}) = X \times A_{2930}(\mathrm{P}) + Y \times A_{2960}(\mathrm{P}) \quad \cdots\cdots (104)$$

由式(102)可得 F 值,由式(103)和式(104)可得 X 和 Y 值,其中 $\rho(\mathrm{H})$ 和 $\rho(\mathrm{P})$ 分别为测定条件下正十六烷和姥鲛烷的浓度(mg/L)。

对于甲苯(T),其质量浓度按式(105)计算。

$$\rho(\mathrm{T}) = X \times A_{2930}(\mathrm{T}) + Y \times A_{2960}(\mathrm{T}) + Z\left[A_{3030}(\mathrm{T}) - \frac{A_{2930}(\mathrm{T})}{F}\right] \quad \cdots\cdots (105)$$

由式(105)可得 Z 值,其中 $\rho(\mathrm{T})$ 为测定条件下甲苯的浓度(mg/L)。

可采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯,以相同方法测定校正系数。两系列物质,在同一仪器相同波数下的吸光度不一定完全一致,但测得的校正系数变化不大。

4.48.1.5.5.3 校正系数检验

分别准确量取纯正十六烷、姥鲛烷和甲苯,按 5∶3∶1(体积比)的比例配成混合烃。

使用时根据所需浓度,准确称取适量的混合烃,以四氯化碳为溶剂配成适当浓度范围(如 5 mg/L、

40 mg/L、80 mg/L 等)的混合烃系列溶液。

按 4.48.1.5.5.1 在 2 930 cm^{-1}、2 960 cm^{-1}和 3 030 cm^{-1}处分别测量混合烃系列溶液的吸光度 A_{2930}、A_{2960}和 A_{3030},按式(101)计算混合烃系列溶液的浓度,并与配制值进行比较,如混合烃系列溶液浓度测定值的回收率在 90%～110%范围内,则校正系数可采用,否则应重新测定校正系数并检验,直至符合要求为止。

采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯测定校正系数时,用正十六烷、异辛烷和苯按 65∶25∶10(体积比)的比例配制混合烃,然后按相同方法检验校正系数。

4.48.1.5.6 空白试验

以水代替样品,加入与测定时相同体积的试剂,并使用相同光程的比色皿,按 4.48.1.5.5.1 中有关步骤进行空白试验。

4.48.1.6 结果计算

水样中矿物油类的质量浓度按式(106)计算。

$$\rho = [X \times A_{2930} + Y \times A_{2960} + Z(A_{3030} - \frac{A_{2930}}{F})] \times \frac{V_0 \times D \times l}{V \times L} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (106)$$

式中:

ρ——水样中矿物油类的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

X、Y、Z、F——校正系数;

A_{2930}、A_{2960}和 A_{3030}——各对应波数下测得的硅酸镁吸附后滤出液的吸光度;

V_0——萃取溶剂定容体积,单位为毫升(mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL);

D——萃取液稀释倍数;

l——测定校正系数时所用比色皿的光程,单位为厘米(cm);

L——测定水样时所用比色皿的光程,单位为厘米(cm)。

4.48.1.7 精密度与准确度

两个实验室测定矿物油类含量为 1.44 mg/L～92.6 mg/L 的炼油及矿物油化工废水,相对标准偏差为 1.36%～9.04%。单个实验室测定矿物油类含量为 0.43 mg/L 的城市生活污水,相对标准偏差为 14.6%;测定矿物油类含量为 4.35 mg/L 的食品工业废水,相对标准偏差为 8.50%。

同一实验室测定 100 mg/L～300 mg/L 的炼油厂污油,回收率为 72%～88%;测定 100 mg/L～300 mg/L 的成品油,回收率为 75%～90%;测定 80 mg/L～320 mg/L 的混合烃,回收率为 95%～101%;测定矿物油类含量为 50.0 mg/L 的人工水样,回收率为 94%～107%。

4.48.2 非分散红外光度法

4.48.2.1 范围

本法最低检测质量为 0.05 mg,若取 1 000 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

水样体积为 0.5 L～5 L 时,测定范围为 0.02 mg/L～1 000 mg/L。

当水样中含有大量芳烃及其衍生物时,需和红外分光光度法进行对比试验。

4.48.2.2 原理

本法利用油类物质的甲基(—CH_3)和亚甲基(—CH_2)在近红外区(2 930 cm^{-1}或 3.4 μm)的特征吸收进行测定。

4.48.2.3 试剂

4.48.2.3.1 标准油:污染源油(受污染地点水样的溶剂萃取物);或将正十六烷、异辛烷和苯按 65∶25∶10(体积比)的比例配制。

4.48.2.3.2 标准油贮备液(1 000 m/L):准确称取 0.100 0 g 标准油(4.48.2.3.1),溶于适量的四氯化碳中,移入 100 mL 容量瓶,用四氯化碳稀释至刻度。

4.48.2.3.3 标准油使用液：根据测定范围的要求，取适量的标准油贮备液(4.48.2.3.2)，用四氯化碳稀释成所需浓度。

4.48.2.3.4 其他试剂同 4.48.1.3.1～4.48.1.3.9。

4.48.2.4 仪器

红外分光光度计：能在 3 200 cm^{-1} 至 2 700 cm^{-1} 之间进行扫描操作，并配适当光程的带盖石英比色皿。

非分散红外测油仪：能在 3.4 μm 的近红外区进行操作、测定。

其他仪器同 4.48.1.4.2～4.48.1.4.5。

4.48.2.5 分析步骤

4.48.2.5.1 采样和样品保存

同 4.48.1.5.1 和 4.48.1.5.2。

4.48.2.5.2 萃取

同 4.48.1.5.3。

4.48.2.5.3 吸附

同 4.48.1.5.4。

4.48.2.5.4 测定

4.48.2.5.4.1 红外分光光度计

以四氯化碳作参比溶液，使用适当光程的比色皿，从 3 200 cm^{-1} 至 2 700 cm^{-1} 分别对标准油使用液、硅酸镁吸附后滤出液(4.48.2.5.3)进行扫描，在扫描区域内划一直线作基线，测量在 2 930 cm^{-1} 处的最大吸收峰值，并用此吸光度减去该点基线的吸光度。以标准油使用液的吸光度为纵坐标、浓度为横坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得硅酸镁吸附后滤出液(4.48.2.5.3)中矿物油类的含量。

4.48.2.5.4.2 非分散红外测油仪

按仪器规定调整和校正仪器，根据仪器的测量步骤，测定硅酸镁吸附后的滤出液(4.48.2.5.3)中矿物油类的质量。

4.48.2.6 结果计算

水样中矿物油类的质量浓度按式(107)计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_0 \times D}{V} \qquad \cdots\cdots(107)$$

式中：

ρ——水样中矿物油类的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——仪器测得的硅酸镁吸附后滤出液中矿物油类的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_0——萃取溶剂定容体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

D——萃取液稀释倍数。

4.48.2.7 精密度与准确度

七个实验室对矿物油类含量为 6.13 mg/L～101.6 mg/L 的七个统一样品进行测定，方法的精密度试验结果见表 28。

表 28 方法的精密度

统一样品	参加实验室数目/个	删除实验室数目/个	测定平均值/(mg/L)	重复性标准偏差/(mg/L)	重复性相对标准偏差/%	再现性标准偏差/(mg/L)	再现性相对标准偏差/%
1	7	0	6.13	0.156	2.54	1.50	24.5
2	7	1	15.1	0.222	1.47	0.236	1.56

表 28（续）

统一样品	参加实验室数目/个	删除实验室数目/个	测定平均值/(mg/L)	重复性标准偏差/(mg/L)	重复性相对标准偏差/%	再现性标准偏差/(mg/L)	再现性相对标准偏差/%
3	7	1	26.6	0.654	2.46	2.50	9.40
4	7	0	42.3	0.338	0.80	3.55	8.39
5	7	0	57.5	0.542	0.94	5.14	8.94
6	7	2	79.2	1.19	1.50	1.87	2.36
7	7	1	101.6	1.61	1.58	8.93	8.79

单个实验室测定 3 mg/L～20 mg/L 的混合烃，平均回收率为 93%。

4.48.3 称量法

4.48.3.1 范围

水中含有环烷酸及磺化环烷酸盐类将干扰测定，可用硫酸酸化水样消除干扰。

4.48.3.2 原理

水样经矿物油醚萃取后，蒸发去除矿物油醚，称量。计算水中矿物油的含量，用本法测定的结果是水中可被矿物油醚萃取物质的总量。

4.48.3.3 试剂

4.48.3.3.1 硫酸（ρ_{20}=1.84 g/mL）。

4.48.3.3.2 矿物油醚（沸程 30 ℃～60 ℃）：经 70 ℃水浴重蒸馏。

4.48.3.3.3 无水硫酸钠：于 250 ℃干燥 1 h～2 h。

4.48.3.3.4 氯化钠饱和溶液。

4.48.3.4 仪器

4.48.3.4.1 分液漏斗：1 000 mL。

4.48.3.4.2 恒温箱。

4.48.3.4.3 水浴锅。

4.48.3.5 分析步骤

4.48.3.5.1 将样品瓶中的水样全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中。记录瓶上标示的水样体积。加入 5 mL硫酸（4.48.3.3.1），摇匀，放置 15 min。如采样瓶壁上有沾着的矿物油，应先用矿物油醚洗涤水样瓶，将矿物油醚并入分液漏斗中。

4.48.3.5.2 每次用 20 mL 矿物油醚（4.48.3.3.2），充分振摇萃取 5 min，连续萃取 2 次～3 次，弃去水样，合并矿物油醚萃取液于原分液漏斗中。每次用 20 mL 氯化钠饱和溶液（4.48.3.3.4）洗涤矿物油醚萃取液 2 次～3 次。

4.48.3.5.3 将矿物油醚萃取液移入 150 mL 锥形瓶中，加入 5 g～10 g 无水硫酸钠（4.48.3.3.3）脱水，放置过夜。用预先以矿物油醚洗涤的滤纸过滤，收集滤液于经 70 ℃干燥至恒量的烧杯中，用少量矿物油醚（4.48.3.3.2）依次洗涤锥形瓶、无水硫酸钠和滤纸，合并洗液于滤液中。

4.48.3.5.4 将烧杯于 70 ℃水浴上蒸去矿物油醚。于 70 ℃恒温箱中干燥 1 h，取出烧杯于干燥器内，冷却 30 min 后称量（只需一次称量，不必称至恒重）。

4.48.3.6 结果计算

水样中矿物油的质量浓度按式（108）计算。

$$\rho(\mathrm{B}) = \frac{(m_1 - m_0) \times 1\,000}{V} \times 1\,000 \quad \cdots\cdots (108)$$

式中：

$\rho(B)$——水样中矿物油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m_0——烧杯质量，单位为克(g)；

m_1——烧杯和萃取物质量，单位为克(g)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.48.4 紫外分光光度法

4.48.4.1 范围

本法最低检测质量为 5 μg，若取 1 000 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.005 mg/L。

4.48.4.2 原理

矿物油组成中所含的具有共轭体系的物质在紫外区有特征吸收。具苯环的芳烃化合物主要吸收波长位于 250 nm～260 nm；具共轭双键的化合物主要吸收波长位于 215 nm～230 nm。一般原油的二个吸收峰位于 225 nm 和 256 nm。其他油品如燃料油、润滑油的吸收峰与原油相近，部分油品仅一个吸收峰。经精炼的一些油品如汽油则无吸收。因此在测定中应注意选择合适的标准，原油和重质油可选 256 nm。轻质油可选 225 nm，有条件时可从污染的水体中萃取或从污染源中取得测定的标准物。

4.48.4.3 试剂

4.48.4.3.1 无水硫酸钠：经 400 ℃干燥 1 h，冷却后储存于密塞的试剂瓶中。

4.48.4.3.2 矿物油醚(沸程 60 ℃～90 ℃或 30 ℃～60 ℃)：矿物油醚应不含芳烃类杂质。以纯水为参比在波长 256 nm 的透光率应大于 85%，否则应纯化。

注：矿物油醚脱芳烃方法——将 60 目～100 目的粗孔微球硅胶和 70 目～120 目中性层析用氧化铝于 150 ℃～160 ℃加热活化 4 h，趁热装入直径 2.5 cm，长 75 cm 的玻璃柱中，硅胶层高 60 cm，覆盖 5 cm 氧化铝层。将矿物油醚通过该柱，收集流出液于洁净的试剂瓶中。

4.48.4.3.3 氯化钠。

4.48.4.3.4 硫酸溶液(1+1)。

4.48.4.3.5 矿物油标准贮备溶液[ρ(矿物油)=1 mg/mL]：称取 100.0 mg 标准矿物油，置于 100 mL 容量瓶中，加矿物油醚(4.48.4.3.2)溶解，并稀释至刻度。

4.48.4.3.6 矿物油标准使用溶液[ρ(矿物油)=10 μg/mL]：将矿物油标准贮备溶液用矿物油醚(4.48.4.3.2)稀释而成。

4.48.4.4 仪器

4.48.4.4.1 紫外分光光度计：1 cm 石英比色皿。

4.48.4.4.2 分液漏斗：1 000 mL。

4.48.4.4.3 具塞比色管：10 mL。

4.48.4.5 分析步骤

将水样(500 mL～1 000 mL)全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中，于每升水样中加入 5 mL 硫酸溶液(4.48.4.3.4)，20 g 氯化钠(4.48.4.3.3)，摇动使溶解。用 15 mL 矿物油醚(4.48.4.3.2)洗涤采样瓶，将洗涤液倒入分液漏斗中，充分振摇 3 min(注意放气)，静置分层，将水样放入原采样瓶中，收集矿物油醚萃取液于 25 mL 容量瓶中。

另取 10 mL 矿物油醚按上述步骤再萃取一次，合并萃取液于 25 mL 容量瓶中，加矿物油醚(4.48.4.3.2)至刻度，摇匀。用无水硫酸钠(4.48.4.3.1)脱水。

于 8 支 10 mL 具塞比色管中，分别加入矿物油标准使用溶液(4.48.4.3.6)0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00，7.00，10.0 mL，用矿物油醚(4.48.4.3.2)稀释至刻度，配成含矿物油为 0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00，7.00，10.0 mg/L 的标准系列。

于波长 256 nm 处，用 1 cm 石英比色皿，以矿物油醚(4.48.4.3.2)为参比，测定样品和标准系列的吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样中的矿物油质量浓度。

注：每次测量，包括标准液配制，萃取样品和参比溶剂均应使用同批矿物油醚。

4.48.4.6 **结果计算**

水样中矿物油的质量浓度按式(109)计算。

$$\rho(B)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(109)$$

式中：

$\rho(B)$——水样中矿物油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——相当于标准的矿物油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——萃取液定容体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.48.4.7 **精密度与准确度**

三个实验室对 10.0 mg/L 标准样分析，实验室内相对标准偏差为 1.7%，实验室间相对标准偏差为 3.0%，相对误差为 0.6%。

4.49 **溴酸盐**

4.49.1 **离子色谱法(氢氧根系统淋洗液)**

4.49.1.1 **范围**

本法最低检测质量为 2.5 ng，若采用直接进样，进样体积为 500 μL，则最低检测质量浓度为 5 μg/L。

4.49.1.2 **原理**

水样中的溴酸盐和其他阴离子随氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成)，根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测定各种阴离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

4.49.1.3 **试剂**

4.49.1.3.1 纯水：重蒸水或去离子水，电阻率>18.0 MΩ·cm。

4.49.1.3.2 乙二胺(EDA)。

4.49.1.3.3 溴酸钠：基准纯或优级纯。

4.49.1.3.4 溴酸盐标准贮备溶液[$\rho(BrO_3^-)$=1.0 mg/mL]：准确称取 0.118 0 g 溴酸钠(基准纯或优级纯)，用纯水(4.49.1.3.1)溶解，并定容到 100 mL 容量瓶中。置 4 ℃冰箱备用，可使用 6 个月。

4.49.1.3.5 溴酸盐标准中间溶液[$\rho(BrO_3^-)$=10.0 mg/L]：吸取 5.00 mL 溴酸盐标准贮备溶液(4.49.1.3.4)，置于 500 mL 容量瓶中，用纯水(4.49.1.3.1)稀释至刻度。置于 4 ℃冰箱下避光密封保存，可保存 2 周。

4.49.1.3.6 溴酸盐标准使用溶液[$\rho(BrO_3^-)$=1.00 mg/L]：吸取 10.0 mL 溴酸盐标准中间溶液(4.49.1.3.5)，置于 100 mL 容量瓶中，用纯水(4.49.1.3.1)稀释至刻度，此标准使用溶液需当天新配。

4.49.1.3.7 乙二胺贮备溶液[ρ(EDA)=100 mg/mL]：吸取 2.8 mL 乙二胺，用纯水(4.49.1.3.1)稀释至 25 mL，可保存一个月。

4.49.1.3.8 氢氧化钾淋洗液：由 EG40 淋洗液自动电解发生器(或其他能自动产生淋洗液的设备)在线产生或手工配制氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液。

4.49.1.4 **仪器**

4.49.1.4.1 离子色谱仪。

4.49.1.4.2 电导检测器。

4.49.1.4.3 色谱工作站。

4.49.1.4.4 辅助气体：高纯氮气，纯度 99.99%。

4.49.1.4.5 进样器：2.5 mL～10 mL 注射器。

4.49.1.4.6 0.45 μm 微孔滤膜过滤器。

4.49.1.4.7 离子色谱仪器参数

阴离子保护柱：IonPac AG19（50 mm×4 mm）或相当的保护柱；阴离子分析柱：IonPac AS19（250 mm×4 mm）或相当的分析柱；阴离子抑制器：ASRS-ULTRA Ⅱ型抑制器或相当的抑制器；抑制器电流：75 mA；淋洗液流速：1.0 mL/min。

淋洗液梯度淋洗参考程序见表 29。

表 29 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	10.0
10.0	10.0
10.1	35.0
18.0	35.0
18.1	10.0
23.0	10.0

4.49.1.5 分析步骤

4.49.1.5.1 水样采集与预处理：用玻璃或塑料采样瓶采集水样，对于用二氧化氯和臭氧消毒的水样需通入惰性气体（如高纯氮气）5 min（1.0 L/min）以除去二氧化氯和臭氧等活性气体；加氯消毒的水样则可省略此步骤。

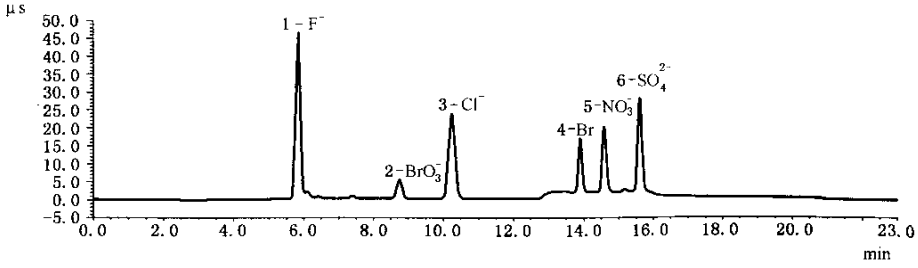
4.49.1.5.2 样品保存：水样采集后密封，置 4 ℃冰箱保存，需在一周内完成分析。采集水样后加入乙二胺贮备溶液（4.49.1.3.7）至水样中浓度为 50 mg/L（相当于 1 L 水样加 0.5 mL 乙二胺贮备溶液），密封，摇匀，置 4 ℃冰箱可保存 28 d。

4.49.1.5.3 校准曲线的绘制：取 6 个 100 mL 容量瓶，分别加入溴酸盐标准使用溶液（4.49.1.3.6）0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00 mL，用纯水（4.49.1.3.1）稀释到刻度。此系列标准溶液浓度为 5.00、10.0、25.0、50.0、75.0、100 μg/L，当天新配。将标准系列溶液分别进样，以峰高或峰面积（Y）对溶液的浓度（X）绘制校准曲线，或计算回归方程。

4.49.1.5.4 将水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤器过滤，对含有机物的水先经过 C18 柱过滤。

4.49.1.5.5 将预处理后的水样直接进样，进样体积 500μL，记录保留时间、峰高或峰面积。

4.49.1.5.6 离子色谱图、出峰顺序与保留时间（见图 6）。



出峰顺序：1——氟化物；2——溴酸盐；3——氯化物；4——溴化物；5——硝酸盐；6——硫酸盐。

保留时间：氟化物，5.87 min；溴酸盐，8.76 min；氯化物，10.25 min；溴化物，13.91 min；硝酸盐，14.60 min；硫酸盐，15.63 min。

图 6 用 IonPac AS19 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

4.49.1.6 计算

溴酸盐的质量浓度（μg/L），可以直接在校准曲线上查得。

4.49.1.7 **精密度和准确度**

两个实验室分别对含 5.0,40,80 μg/L 的溴酸盐标准溶液重复测定($n=6$),其相对标准偏差为:0.4%～2.2%。两个实验室对市政自来水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L,其平均回收率为:92.0%～105%。对纯净水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L,其平均回收率为:99%～108%。对矿泉水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L,其平均回收率为:90%～106%。

4.49.2 **离子色谱法(碳酸盐系统淋洗液)**

4.49.2.1 **范围**

本法采用 IonPac AS9-HC 分析柱,溴酸盐最低检测质量为 0.5 ng,若采用直接进样,进样体积为 100 μL,则最低检测质量浓度 5.0 μg/L;采用 Metrosep A Supp 5-250 分析柱,溴酸盐最低检测质量为 0.2 ng,若采用直接进样,进样体积为 40 μL,则最低检测质量浓度 5.0 μg/L。

4.49.2.2 **原理**

水样中的溴酸盐和其他阴离子随碳酸盐系统淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成),根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸,而淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水,由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率,以保留时间定性,峰面积或峰高定量。

4.49.2.3 **试剂**

4.49.2.3.1 纯水:同 4.49.1.3.1。

4.49.2.3.2 乙二胺(EDA):同 4.49.1.3.2。

4.49.2.3.3 溴酸钠:同 4.49.1.3.3。

4.49.2.3.4 溴酸盐标准贮备溶液[$\rho(BrO_3^-)=1.0$ mg/mL]:同 4.49.1.3.4。

4.49.2.3.5 溴酸盐标准中间溶液[$\rho(BrO_3^-)=10.0$ mg/L]:同 4.49.1.3.5。

4.49.2.3.6 溴酸盐标准使用溶液[$\rho(BrO_3^-)=1.00$ mg/L]:同 4.49.1.3.6。

4.49.2.3.7 乙二胺贮备溶液[$\rho(EDA)=100$ mg/mL]:同 4.49.1.3.7。

4.49.2.3.8 碳酸钠贮备液[$\rho(CO_3^{2-})=1.0$ mol/L]:准确称取 10.60 g 无水碳酸钠(优级纯),用纯水(4.49.2.3.1)溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。置 4 ℃冰箱备用,可使用 6 个月。

4.49.2.3.9 氢氧化钠贮备液[$\rho(NaOH)=1.0$ mol/L]:准确称取 4.00 g 氢氧化钠(优级纯),用纯水(4.49.2.3.1)溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。置 4 ℃冰箱备用,可使用 6 个月。

4.49.2.3.10 碳酸氢钠贮备液[$\rho(HCO_3^-)=1.0$ mol/L]:准确称取 8.40 g 碳酸氢钠(优级纯),用纯水(4.49.2.3.1)溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。置 4 ℃冰箱备用,可使用 6 个月。

4.49.2.3.11 淋洗液使用液:吸取适量的碳酸钠贮备液(4.49.2.3.8)和氢氧化钠贮备液(4.49.2.3.9),或碳酸氢钠贮备液(4.49.2.3,10),用纯水(4.49.2.3.1)稀释,每日新配。

4.49.2.3.12 再生液[$\rho(H_2SO_4)=50$ mmol/L]:吸取 6.80 mL 浓 H_2SO_4,移入装有 800 mL 纯水(4.49.2.3.1)的 1 000 mL 容量瓶中,定容至刻度(适用于化学抑制器)。

4.49.2.4 **仪器**

4.49.2.4.1 离子色谱仪。

4.49.2.4.2 电导检测器。

4.49.2.4.3 色谱工作站。

4.49.2.4.4 辅助气体:高纯氮气,纯度 99.99%。

4.49.2.4.5 进样器:2.5 mL～10 mL 注射器。

4.49.2.4.6 微孔滤膜过滤器:0.45 μm。

4.49.2.4.7 离子色谱仪器参数(示例)

分析系统1：阴离子保护柱：IonPac AG9-HC或相当的保护柱；阴离子分析柱：IonPac AS9-HC或相当的分析柱；阴离子抑制器：AAES抑制器或相当的抑制器；抑制器电流：53 mA；淋洗液：7.2 mmol/L Na_2CO_3+2.0 mmol/L NaOH；淋洗液流速：1.00 mL/min。

分析系统2：阴离子保护柱：Metrosep A Supp4/5 Guard或相当的保护柱；阴离子分析柱：Metrosep A Supp 5-250或相当的分析柱；阴离子抑制器：MSM Ⅱ+MCS双抑制系统或相当的抑制器；淋洗液：3.2 mmol/L Na_2CO_3+1.0 mmol/L $NaHCO_3$；淋洗液流速：0.65 mL/min。

4.49.2.5 分析步骤

4.49.2.5.1 水样采集与预处理：同4.49.1.5.1。

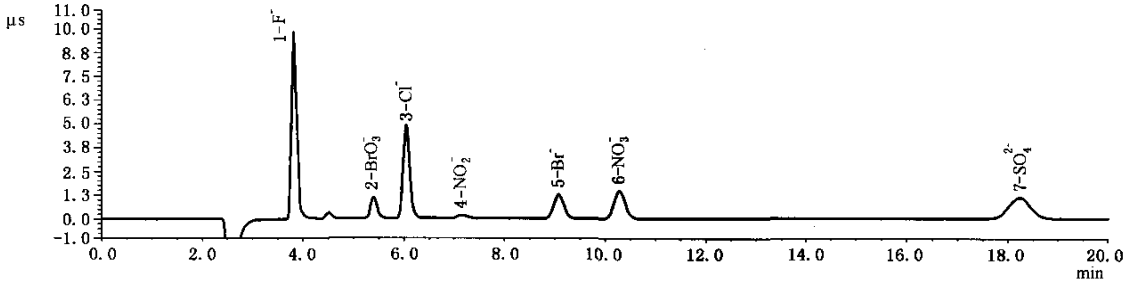
4.49.2.5.2 样品保存：同4.49.1.5.2。

4.49.2.5.3 校准曲线的绘制：同4.49.1.5.3。

4.49.2.5.4 水样过滤：同4.49.1.5.4。

4.49.2.5.5 将预处理后的水样直接进样，进样体积40 μL～100 μL，记录保留时间、峰高或峰面积。

4.49.2.5.6 离子色谱图、出峰顺序与保留时间(见图7、图8和表30、表31)

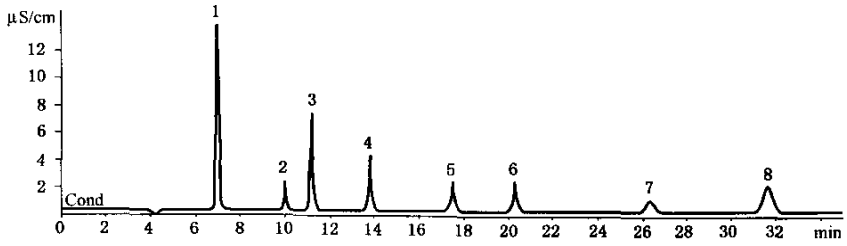


(7.2 mmol/L Na_2CO_3+2.0 mmol/L NaOH淋洗液，进样体积100 μL)

图7 用IonPac AS9-HC分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

表30 IonPac AS9-HC分析柱出峰顺序与保留时间

出峰顺序	名　称	保留时间/min	浓度/(mg/L)
1	氟化物	3.817	1.00
2	溴酸盐	5.403	1.00
3	氯化物	6.053	1.00
4	亚硝酸盐	7.147	1.00
5	溴化物	9.083	1.00
6	硝酸盐	10.290	1.00
7	硫酸盐	18.233	1.00



(3.2 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L $NaHCO_3$ 淋洗液，进样体积 40 μL)

图 8 用 Metrosep A Supp 5-250 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

表 31 Metrosep A Supp 5-250 分析柱出峰顺序与保留时间

出峰顺序	名　称	保留时间/min	浓度/(mg/L)
1	氟化物	6.96	1.00
2	溴酸盐	9.98	1.00
3	氯化物	11.18	1.00
4	亚硝酸盐	13.79	1.00
5	溴化物	17.50	1.00
6	硝酸盐	20.29	1.00
7	磷酸盐	26.35	1.00
8	硫酸盐	31.65	1.00

4.49.2.6 计算

溴酸盐的质量浓度(μg/L)，可以直接在校准曲线上查得。

4.49.2.7 精密度和准确度

4.49.2.7.1 IonPac AG9-HC 分析柱，7.2 mmol/L Na_2CO_3 +2.0 mmol/L NaOH 淋洗液

单个实验室对含 5.0，40，80 μg/L 的溴酸盐标准溶液重复测定(n=6)，其相对标准偏差为：0.9%～2.0%。对自来水分别加标 5.0，40，80 μg /L，其平均回收率为 102%～105%。对纯净水分别加标 5.0，40，80 μg /L，其平均回收率为 97.0%～104%。对矿泉水分别加标 5.0，40，80 μg /L，其平均回收率为 97.0%～101%。

4.49.2.7.2 Metrosep A Supp 5-250 分析柱，3.2 mmol/L Na_2CO_3 +1.0 mmol/L $NaHCO_3$ 淋洗液

单个实验室对含 5.0，40，80 μg/L 的溴酸盐标准溶液重复测定(n=6)，其相对标准偏差为：0.7%～3.2%。对自来水分别加标 5.0，40，80 μg /L，其平均回收率为 96.1%～104%。对纯净水分别加标 5.0、40、80 μg /L，其平均回收率为 98.0%～104%。对矿泉水分别加标 5.0，40，80 μg /L，其平均回收率为 100%～105%。

4.50 总β放射性

4.50.1 薄样法

4.50.1.1 范围

本法最低检测浓度为 0.01 Bq/L。

4.50.1.2 原理

矿泉水中总β放射性浓度一般较低，可用蒸发方式使水中放射性核素浓集到少量固体残渣上，再把固体残渣制成薄源测量总β放射性。

在固体介质中，β射线有较强的自吸收作用，把测量源制成自吸收作用可以忽略的薄源，其对应的重量叫最大取样量。

若已知氯化钾标准源重量，浓缩后的水样残渣重量，水样体积，直接测量标准物和样品物的薄源的β放射性，便可计算出水中总β放射性浓度。

4.50.1.3 试剂

4.50.1.3.1 盐酸溶液(1+6)。

4.50.1.3.2 氯化钾(优级纯)。

4.50.1.4 仪器

4.50.1.4.1 电热恒温干燥箱。

4.50.1.4.2 天平：感量 0.1 mg。

4.50.1.4.3 干燥器。

4.50.1.4.4 烧杯：2 000 mL。

4.50.1.4.5 瓷坩埚：50 mL。

4.50.1.4.6 马福炉。

4.50.1.4.7 玛瑙研钵。

4.50.1.4.8 瓷蒸发皿：50 mL。

4.50.1.4.9 低本底β测量仪。

4.50.1.5 分析步骤

4.50.1.5.1 样品处理

4.50.1.5.1.1 取 1 L 水样倒入 2 000 mL 烧杯中，缓慢加热至沸，蒸发浓缩。若水样残渣不够制源时，可以添加水样，但要控制每次加入水样后体积不要超过烧杯容积的一半。

4.50.1.5.1.2 将烧杯中少量浓缩液连同沉淀一并转入已灼烧称量的瓷坩埚中，用少量盐酸溶液(4.50.1.3.1)洗涤烧杯 2 次～3 次，洗涤液转入坩埚中，在红外灯下蒸干。

4.50.1.5.1.3 将坩埚置于马福炉中，在 450 ℃～500 ℃下灼烧 0.5 h，放入干燥器中冷却至室温，称重，求出残渣总重量。研细残渣，混匀。

4.50.1.5.2 测量

4.50.1.5.2.1 标准源和样品源的最大取样量测定

a) 取一定量氯化钾(4.50.1.3.2)，放入玛瑙研钵中研细，转入瓷蒸发皿，放入电热恒温干燥箱，在 120 ℃下烘 30 min，在干燥器中冷却至室温。

b) 用氯化钾粉末 [4.50.1.5.2.1a)]制成一系列厚度不等的测量源，分别在低本底β测量仪上测量β计数，算出不同厚度测量源的β计数率。

c) 以不同厚度的氯化钾测量源β净计数率对取样量(mg)作图，曲线开始弯曲处对应的取样量即为氯化钾标准源的最大取样量。

d) 制备样品源的最大取样量可以参考[4.50.1.5.2.1c)]所述方法实际测定，也可以直接引用氯化钾标准源的最大取样量。

4.50.1.5.2.2 **标准源制备**

准确称取小于最大取样量的氯化钾[4.50.1.5.2.1a)],均匀铺在测量样品盘内,氯化钾的比活度为 1.47×10^{-2} Bq/mg。

4.50.1.5.2.3 **样品源的制备**

准确称取小于最大取样量的水样浓缩残渣固体粉末[4.50.1.5.2.1d)]。

4.50.1.5.2.4 **放射性测量**

在低本底β测量仪上,按相同的几何条件,分别测量氯化钾标准源(4.50.1.5.2.2)和样品源(4.50.1.5.2.3)的β放射性,同时测量仪器的本底计数。

4.50.1.6 **结果计算**

水样的总β放射性按式(110)计算。

$$C_\beta=\frac{1.47\times10^{-2}\times W_k\times W_t\times(n_x-n_0)}{Y\times V\times W_x\times(n_k-n_0)} \quad \cdots\cdots(110)$$

式中:

C_β——水样的总β放射性,单位为贝克每升(Bq/L);

W_k——制备标准源的氯化钾重量,单位为毫克(mg);

W_t——水样蒸发浓缩制得的固体残渣总重,单位为毫克(mg);

W_x——制备标准源的固体残渣重量,单位为毫克(mg);

Y——化学回收率,可取作100%;

V——蒸发浓缩水样的体积,单位为升(L);

n_k——氯化钾标准液β计数率,单位为以每分钟计数(Cpm);

n_x——样品源β计数率,单位为以每分钟计数(Cpm);

n_0——测量装置本底计数率,单位为以每分钟计数(Cpm)。

当矿泉水中的总β放射性>1.0 Bq/L时,应减去^{40}钾的β放射性,按式(111)计算。

$$A=C_\beta-\rho_k\times2.64\times10^{-2} \quad \cdots\cdots(111)$$

式中:

A——水样减去^{40}钾总β放射性,单位为贝克每升(Bq/L);

C_β——水样总β放射性,单位为贝克每升(Bq/L);

ρ_k——水样钾的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

2.64×10^{-2}——1 mg天然钾的放射性,单位为贝克每毫克(Bq/mg)。

4.50.2 **活性炭吸附法**

4.50.2.1 **范围**

本法适用于测定总β放射性大于0.1 Bq/L的饮用天然矿泉水及其水源水。

4.50.2.2 **原理**

在pH为4的条件下,利用活性炭和硫酸钡将水中放射性物质沉淀和吸附下来,使水中的放射性物质浓集于活性炭和硫酸钡中,将沉淀灼烧,制成样品薄源后测定总β放射性。

4.50.2.3 **试剂**

4.50.2.3.1 硫酸溶液(1+1)。

4.50.2.3.2 氯化钡溶液(0.4%)。

4.50.2.3.3 氨水(1+1)。

4.50.2.3.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液(1%)。

4.50.2.3.5 无灰滤纸。

4.50.2.3.6 活性炭:将20 g活性炭浸泡于200 mL EDTA(4.50.2.3.4)溶液中,或200 mL 1%的盐酸溶液中,搅拌后放置过夜。倾去上清液,然后抽滤,用蒸馏水洗活性炭至中性,转入电热恒温干燥箱中,

在 105 ℃下烘干。

4.50.2.4 **仪器**

4.50.2.4.1 电热恒温干燥箱。

4.50.2.4.2 马福炉。

4.50.2.4.3 干燥器。

4.50.2.4.4 烧杯:1 000 mL。

4.50.2.4.5 瓷坩埚:30 mL。

4.50.2.4.6 不锈钢样品测量盘:直径 20 mm。

4.50.2.4.7 ^{90}Sr-^{90}Y 标准源:直径 20 mm。

4.50.2.5 **分析步骤**

4.50.2.5.1 **样品处理**

4.50.2.5.1.1 取水样 1 L 于 1 000 mL 烧杯中,加入 4 mL 氯化钡溶液(4.50.2.3.2),在搅拌下慢慢滴加硫酸溶液(4.50.2.3.1),充分搅拌使沉淀完全。

4.50.2.5.1.2 用氨水溶液(4.50.2.3.3)调节 pH 为 4,加入 0.5 g 活性炭(4.50.2.3.6),搅拌 3 min~5 min,静置 15 min 左右,待其澄清。

4.50.2.5.1.3 用无灰滤纸过滤,用 pH=4~5 的纯水洗滤渣 3 次~4 次。

4.50.2.5.1.4 将滤纸和滤渣一起转入瓷坩埚内,在电炉上炭化后,再在马福炉内 600 ℃灰化完全,取出瓷坩埚在干燥器内冷却至室温。

4.50.2.5.2 **测量**

4.50.2.5.2.1 **样品源的制备和放射性测量**

将坩埚内样品灰研细,把全部样品灰(约 20 mg 左右)均匀铺于直径为 20 mm 的测量盘内,制成样品源,在低本底 β 测量仪上测量样品源的 β 放射性。

4.50.2.5.2.2 **测量仪器计数效率的测量**

按照测量样品源的几何条件,在低本底 β 测量仪上测量 ^{90}Sr-^{90}Y 标准源的 β 计数,同时测量仪器的本底计数。计算该仪器计数效率。

4.50.2.6 **结果计算**

水样的总 β 放射性按式(112)计算。

$$C_{\beta}=\frac{1.66\times10^{-2}\times(n_1-n_0)}{V\times f_{自}\times K\times\eta\times f_{立}} \qquad \cdots\cdots(112)$$

式中:

C_{β}——水样的总 β 放射性,单位为贝克每升(Bq/L);

n_1——样品源计数率,单位为以每分钟计数(Cpm);

n_0——测量仪器本底计数率,单位为以每分钟计数(Cpm);

η——测量仪器计数效率,%;

V——水样体积,单位为升(L);

K——回收率,可取 80%;

$f_{自}$——自吸收校正系数,取 0.94;

$f_{立}$——立体角修正系数,当标准放射源与样品的面积和几何位置不同时,需要作此修正。当矿泉水中总 β 放射性大于 1.0 Bq/L 时,应减去 ^{40}钾的 β 放射性,计算方法同 4.50.1.6。

4.51 **^{226}镭放射性**

4.51.1 **范围**

本法最低检测浓度为 3×10^{-3} Bq/L。

4.51.2 原理

当^{226}Ra与其子体核素^{222}Rn达到平衡时，两者放射性活度相等。^{222}Rn的放射性活度可用射气闪烁法测定，从而间接测定^{226}Ra。

利用镭与钡能形成硫酸钡镭同晶共沉淀的性质，以硫酸钡作载体，共沉淀水样中的镭，使其得以富集。以碱性 EDTA 溶解沉淀，封闭于扩散器中积累^{222}Rn。

达平衡后，将^{222}Rn转入闪烁室。闪烁室内壁涂有硫化锌荧光体，其原子受^{222}Rn及其子体核素产生的入射线激发产生闪烁荧光，经光电倍增管转换，形成电脉冲输出。单位时间内产生的脉冲数与^{222}Rn的放射性活度成正比。

4.51.3 试剂

4.51.3.1 氯化钡溶液(100 g/L)：称取 50 g 氯化钡($BaCl_2$)，用纯水溶解后稀释至 500 mL。

4.51.3.2 硫酸溶液(1+1)：将 250 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)在不断搅拌下缓慢倒入 250 mL 纯水中，冷却。

4.51.3.3 碱性 EDTA 溶液：称取 150 g 乙二胺四乙酸二钠[$(CH_2COO)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO)_2H_2Na_2 \cdot 2H_2O$]和 45 g 氢氧化钠，溶于纯水中，稀释至 1 000 mL。

4.51.3.4 液体镭标准源：0.5 Bq～52.00 Bq。

4.51.4 仪器

4.51.4.1 室内氡钍分析仪：配 500 mL 闪烁室。

4.51.4.2 定标器。

4.51.4.3 真空泵。

4.51.4.4 扩散器：100 mL。

4.51.4.5 干燥管：30 mL～40 mL，内装氯化钙。

4.51.5 分析步骤

4.51.5.1 检查仪器

检查定标器是否满足仪器说明书中给出的技术指标要求；检查探头与闪烁室联接部位有无漏光；检查闪烁室及其进气系统有无漏气。闪烁室慢性漏气检查方法：

将被检闪烁室送入氡气(操作方法见 4.51.5.7)，分别在放置 1 h 和放置 3 h 后测量计数率(方法见 4.51.5.8)，后者应高于前者约 10%，如相对差值很小，或为负值，则可判定被检闪烁室漏气。

4.51.5.2 选择探测器阈电压和工作电压

4.51.5.2.1 将扩散器中液体镭标准源(4.51.3.4)所积累的氡气送入闪烁室(操作方法见 4.51.5.7)，放置 3 h 后，在各个甄别阈值点，测量不同工作电压下的计数率(方法见 4.51.5.8)，绘制出各甄别阈值点的高压-计数率关系曲线，从中选择“坪”长大于 60 V，“坪”斜小于 10%的曲线所对应的甄别阈值作为探测器的阈电压。

4.51.5.2.2 在选定的阈电压下，测量不同工作电压下的本底计数率(方法见 4.51.5.8)，绘制高压-本底计数率关系曲线，选择较低本底计数率(<0.05 计数 $\cdot s^{-1}$)对应的高压为探测器的工作电压。

4.51.5.2.3 在选定的工作电压下，连续进行 15 次测量(方法见 4.51.5.8)，计算平均计数率 N 和标准偏差 S，如果 $S<1.5N$，则稳定性合格，所选工作条件有效。否则需重新选择工作点。

4.51.5.3 测定闪烁室本底值

在选定的工作条件下，分别测量各待用的闪烁室的本底计数率(方法见 4.51.5.8)，取多次测量的平均值。

4.51.5.4 测定闪烁室校正因子

4.51.5.4.1 将装有液体镭标准源(4.51.3.4)的扩散器，用真空泵驱尽其内部的氡气，旋紧其两口的螺

旋夹，积累氡。记录镭源放射性活度和封闭时间。积累时间依^{226}Ra放射性活度而定，大于20 Bq，积累1 d～2 d；1 Bq～20 Bq，积累3 d～8 d；小于1 Bq，积累10 d～15 d。

4.51.5.4.2 将积累的氡气送入已知本底的闪烁室内（操作方法见4.51.5.7），测量计数率（方法见4.51.5.8）。

4.51.5.4.3 **结果计算**

闪烁室的校正因子按式(113)计算。

$$K = \frac{A(1-e^{-\lambda t})}{\overline{N}-\overline{N_0}} \qquad \cdots\cdots(113)$$

式中：

K——闪烁室的校正因子，Bq/(计数·s^{-1})；

A——液体镭标准源的放射性活度，单位为贝克(Bq)；

$\overline{N}$——测得的液体镭标准源的平均计数率，计数·s^{-1}；

$\overline{N_0}$——闪烁室本底平均计数率，计数·s^{-1}；

$1-e^{-\lambda t}$——氡的积累函数；

λ——氡的衰变常量，0.007 55 h^{-1}；

t——氡的积累时间，单位为小数(h)；

e——自然对数的底。

4.51.5.5 **样品预处理**

4.51.5.5.1 量取1 L～5 L酸化水样于烧杯中，加热至沸。加入1.0 mL～1.5 mL氯化钡溶液(4.51.3.1)，在不断搅拌下，滴加5 mL硫酸溶液(4.51.3.2)。保温4 h或放置过夜。

4.51.5.5.2 用虹吸法吸去上层清液，沿杯壁加入30 mL碱性EDTA溶液(4.51.3.3)，加热溶解沉淀，使溶液清澈透明，蒸发浓缩至约30 mL，冷却至室温。

4.51.5.6 **封样**

4.51.5.6.1 将浓缩液通过小漏斗转入扩散器中，用少量纯水洗涤烧杯壁和小漏斗三次，洗涤液并入同一扩散器中。注意控制溶液体积为扩散器体积的三分之一左右。

4.51.5.6.2 将扩散器的一端与真空泵相接，另一端与大气相通，抽真空（注意控制速度，不可使溶液溢出）15 min～25 min，用空气洗带法清除积累的氡气。之后，将扩散器两端封闭。记录封闭时间和扩散器编号。积累氡20 d～30 d。

4.51.5.7 **送气**

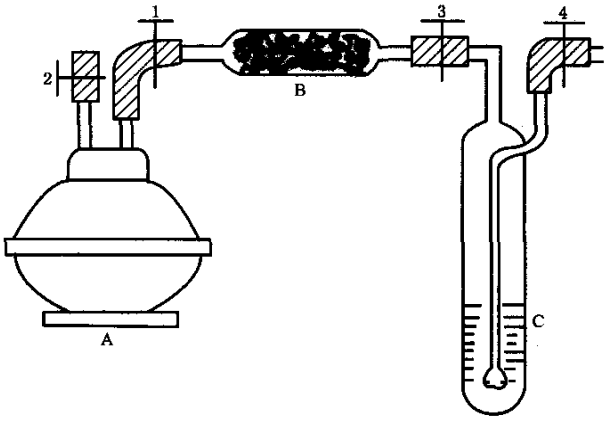
4.51.5.7.1 将闪烁室一端口与干燥管的一端用胶皮管连接，将干燥管的另一端通过胶皮管与扩散器的一端连接，如图9所示。

4.51.5.7.2 用真空泵将闪烁室和干燥管抽成真空（<1 kPa），旋紧螺旋夹1、2（螺旋夹3、4在封样时已被旋紧），依次打开螺旋夹3和1，使扩散器中的氡气及其子体进入闪烁室，此时扩散室内有气泡通过溶液。气泡消失后，缓缓旋开螺旋夹4，控制进气速度使每分钟产生100个～120个气泡。10 min后调节螺旋夹4，使鼓泡速度加快，并控制在15 min内送气完毕。

4.51.5.7.3 送气完毕后，立即旋紧螺旋夹1，3，4。记录送气结束时间和闪烁室编号。从扩散器封闭到送气结束的时间间隔即为氡的积累时间。

4.51.5.8 **测量**

送气结束后，放置51 min，然后开始计数，应连续计数5次，根据^{226}Ra的放射性活度确定每次计数的持续时间，单次测量值（计数率）N_i应符合$N_i \leqslant \overline{N} \pm 2/\sqrt{\overline{N}}$，否则将其视为离群值舍去。将舍去离群值后的各值取平均值。



A——闪烁室；

B——氯化钙干燥管；

C——装有样品的扩散器；

1,2,3,4——螺旋夹。

图 9 进气系统连接图

4.51.6 结果计算

水样中^{226}Ra 的放射性活度浓度按式(114)计算。

$$C_A = \left[\frac{K(\overline{N}-\overline{N_0})}{R(1-e^{-\lambda t})} - A_b\right]/V \qquad \cdots\cdots(114)$$

式中：

C_A——水样中^{226}Ra 的放射性活度浓度，单位为贝克每升(Bq/L)；

K——闪烁室的校正因子，Bq/(计数·s^{-1})；

$\overline{N}$——样品的平均计数率，计数·s^{-1}；

$\overline{N_0}$——闪烁室平均本底计数率，计数·s^{-1}；

R——^{226}Ra 的回收率；

A_b——试剂空白的放射性活度，单位为贝克(Bq)；

V——水样的体积，单位为升(L)；

$1-e^{-\lambda t}$——氡的积累函数；

λ——氡的衰变常量，0.007 55 h^{-1}；

t——氡的积累时间，单位为小时(h)；

e——自然对数的底。

4.51.7 精密度与准确度

同一实验室对两个水样分别平行测定 10 次和 8 次，平均值分别为 8.77×10^{-3} Bq/L 和 8.34×10^{-3} Bq/L，相对标准偏差分别为 9.2%和 11.1%。

4.52 大肠菌群

4.52.1 多管发酵法

4.52.1.1 测定范围

本法适用于大肠菌群的测定。

4.52.1.2 原理

根据大肠菌群细菌具有的生物特性，如革兰氏阴性无芽孢杆菌，在 37 ℃培养 24 h 能发酵乳糖并产气的特点，将不同量的水样接种到含乳糖的培养基中，经培养后根据阳性反应结果可测出原水样中大肠菌群的 MPN 值。

4.52.1.3 培养基和试剂

4.52.1.3.1 乳糖胆盐发酵培养液

4.52.1.3.1.1 成分

	单料	双料
蛋白胨	20.0 g	40.0 g
猪胆盐(或牛、羊胆盐)	5.0 g	10.0 g
乳糖	10.0 g	20.0 g
溴甲酚紫溶液(4 g/L)	2.5 mL	5.0 mL
蒸馏水	1 000 mL	1 000 mL

4.52.1.3.1.2 制法：将蛋白胨、胆盐及乳糖溶于蒸馏水中，调 pH 到 7.4，加入溴甲酚紫溶液，混匀，分装试管(每支试管中倒置一只小倒管)，每管 10 mL。以 115 ℃灭菌 20 min。

4.52.1.3.2 亮绿乳糖胆盐培养液(BGB)

4.52.1.3.2.1 成分

蛋白胨	10.0 g
乳糖	10.0 g
牛胆盐	2.0 g
亮绿	0.011 3 g
蒸馏水	1 000 mL

4.52.1.3.2.2 制法：除亮绿外，将其他成分溶于蒸馏水中，调 pH 到 7.2，加入亮绿，混匀，分装到装有小倒管的试管中，每管 10 mL，115 ℃灭菌 20 min。

4.52.1.4 仪器

4.52.1.4.1 试管：150 mm×20 mm，140 mm×15 mm。

4.52.1.4.2 小倒管。

4.52.1.4.3 定量分装器。

4.52.1.4.4 高压蒸汽灭菌器。

4.52.1.4.5 培养箱：36 ℃±1 ℃

4.52.1.4.6 冰箱：0 ℃～8 ℃。

4.52.1.4.7 天平。

4.52.1.4.8 显微镜。

4.52.1.4.9 电炉。

4.52.1.5 检验步骤

4.52.1.5.1 检验程序见图 10。

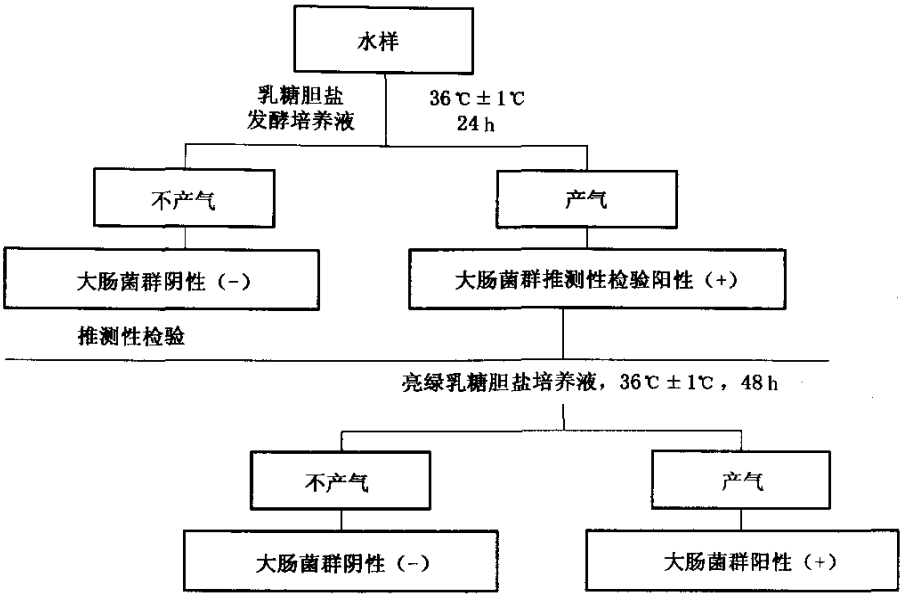


图 10　多管发酵法检验程序

4.52.1.5.2　矿泉水水源水检测

4.52.1.5.2.1　推测性检验

吸取 10 mL 水样接种到盛有 10 mL 双料乳糖胆盐发酵培养液中，共接种 5 份。

吸取 1 mL 水样接种到盛有 10 mL 单料乳糖胆盐发酵培养液中，共接种 5 份。

另吸取 1 mL 水样接种到 9 mL 灭菌生理盐水中，混匀，用 5 mL 灭菌吸管吸取 5 mL 稀释液，分别加到 5 支盛有 10 mL 单料乳糖胆盐发酵培养液中，每管 1 mL(即 0.1 mL 水样)。轻摇试管，使液体充分混合，置 36 ℃±1 ℃培养箱内培养 24 h。观察每管是否产气，若有气体产生该管则为推测性检验阳性。如不产气则为大肠菌群阴性。

4.52.1.5.2.2　确证性试验

自推测性检验阳性管中取一接种环培养液，接种到亮绿乳糖胆盐培养液(BGB)管中，置 36 ℃±1 ℃培养箱中培养 48 h。

观察 BGB 管中的产气情况，如有气体产生，就可确定为“大肠菌群阳性”；如无气体产生则为“大肠菌群阴性”。记下 BGB 管里产气的阳性试管数，查表 32 可得出水样中大肠菌群的 MPN 值。

4.52.1.5.2.3　MPN 值的计算

如水样含菌量少，也可按 100 mL、10 mL、1 mL 接种，那么其实际 MPN 值应为表中的 MPN 值除以 10；反之如含菌量较多，也可接种 1 mL、0.1 mL、0.01 mL，其实际 MPN 值应为表中的 MPN 值乘以 10，余此类推。

4.52.1.5.2.4　列举说明

假设推测性检验 15 支试管中的阳性管数如下：

在接种量为 10 mL 的管中有 5 支管阳性；

在接种量为 1 mL 的管中有 4 支管阳性；

在接种量为 0.1 mL 的管中有 2 支管阳性。

作为推测性检验结果为 5-4-2。当把以上阳性管转种到 BGB 管里，经培养后，作为证实性检验所给的结果如为 5-3-1，那么查表 33，就可知大肠菌群的 MPN 值为每 100 mL 水样中 110。接种量为 100 mL、10 mL、1 mL 时，MPN 值为 11。如接种量为 1 mL、0.1 mL、0.01 mL 时，MPN 值即为 1 100。

表 32 大肠菌群(MPN)检索表

(总接种量 55.5 mL,其中 5 份 10 mL 水样,5 份 1 mL 水样,5 份 0.1 mL 水样)

接种量/mL			MPN/100 mL	接种量/mL			MPN/100 mL
10	1	0.1		10	1	0.1	
0	0	0	0	1	0	1	4
0	0	1	2	1	0	2	6
0	0	2	4	1	0	3	8
0	0	3	5	1	0	4	10
0	0	4	7	1	0	5	12
0	0	5	9	1	1	0	4
0	1	0	2	1	1	1	6
0	1	1	4	1	1	2	8
0	1	2	6	1	1	3	10
0	1	3	7	1	1	4	12
0	1	4	9	1	1	5	14
0	1	5	11	1	2	0	6
0	2	0	4	1	2	1	8
0	2	1	6	1	2	2	10
0	2	2	7	1	2	3	12
0	2	3	9	1	2	4	15
0	2	4	11	1	2	5	17
0	2	5	13	1	3	0	8
0	3	0	6	1	3	1	10
0	3	1	7	1	3	2	12
0	3	2	9	1	3	3	15
0	3	3	11	1	3	4	17
0	3	4	13	1	3	5	19
0	3	5	15	1	4	0	11
0	4	0	8	1	4	1	13
0	4	1	9	1	4	2	15
0	4	2	11	1	4	3	17
0	4	3	13	1	4	4	19
0	4	4	15	1	4	5	22
0	4	5	17	1	5	0	13
0	5	0	9	1	5	1	15
0	5	1	11	1	5	2	17
0	5	2	13	1	5	3	19
0	5	3	15	1	5	4	22
0	5	4	17	1	5	5	24
0	5	5	19	2	0	0	5
1	0	0	2	2	0	1	7

表 32（续）

接种量/mL			MPN/100 mL	接种量/mL			MPN/100 mL
10	1	0.1		10	1	0.1	
2	0	2	9	3	1	5	27
2	0	3	12	3	2	0	14
2	0	4	14	3	2	1	17
2	0	5	16	3	2	2	20
2	1	0	7	3	2	3	24
2	1	1	9	3	2	4	27
2	1	2	12	3	2	5	31
2	1	3	14	3	3	0	17
2	1	4	17	3	3	1	21
2	1	5	19	3	3	2	24
2	2	0	9	3	3	3	28
2	2	1	12	3	3	4	32
2	2	2	14	3	3	5	36
2	2	3	17	3	4	0	21
2	2	4	19	3	4	1	24
2	2	5	22	3	4	2	28
2	3	0	12	3	4	3	32
2	3	1	14	3	4	4	36
2	3	2	17	3	4	5	40
2	3	3	20	3	5	0	25
2	3	4	22	3	5	1	29
2	3	5	25	3	5	2	32
2	4	0	15	3	5	3	37
2	4	1	17	3	5	4	41
2	4	2	20	3	5	5	45
2	4	3	23	4	0	0	13
2	4	4	25	4	0	1	17
2	4	5	28	4	0	2	21
2	5	0	17	4	0	3	25
2	5	1	20	4	0	4	30
2	5	2	23	4	0	5	36
2	5	3	26	4	1	0	17
2	5	4	29	4	1	1	21
2	5	5	32	4	1	2	26
3	0	0	8	4	1	3	31
3	0	1	11	4	1	4	36
3	0	2	13	4	1	5	42
3	0	3	16	4	2	0	22
3	0	4	20	4	2	1	26
3	0	5	23	4	2	2	32
3	1	0	11	4	2	3	38
3	1	1	14	4	2	4	44
3	1	2	17	4	2	5	50
3	1	3	20	4	3	0	27
3	1	4	23	4	3	1	33

表 32（续）

接种量/mL			MPN/100 mL	接种量/mL			MPN/100 mL
10	1	0.1		10	1	0.1	
4	3	2	39	5	1	4	110
4	3	3	45	5	1	5	130
4	3	4	52	5	2	0	49
4	3	5	59	5	2	1	70
4	4	0	34	5	2	2	94
4	4	1	40	5	2	3	120
4	4	2	47	5	2	4	150
4	4	3	54	5	2	5	180
4	4	4	62	5	3	0	79
4	4	5	69	5	3	1	110
4	5	0	41	5	3	2	140
4	5	1	48	5	3	3	180
4	5	2	56	5	3	4	210
4	5	3	64	5	3	5	250
4	5	4	72	5	4	0	130
4	5	5	81	5	4	1	170
5	0	0	23	5	4	2	220
5	0	1	31	5	4	3	280
5	0	2	43	5	4	4	350
5	0	3	58	5	4	5	430
5	0	4	76	5	5	0	240
5	0	5	95	5	5	1	350
5	1	0	33	5	5	2	540
5	1	1	46	5	5	3	920
5	1	2	63	5	5	4	1 600
5	1	3	84	5	5	5	>1 600

4.52.1.5.3 直接饮用的矿泉水

矿泉水出厂成品水或准备直接饮用的矿泉水，一般不应有污染，需要经常检验可按下法进行接种。

4.52.1.5.3.1 推测性检验

用 10 mL 的灭菌吸管向 5 支盛有 10 mL 双料乳糖胆盐发酵培养液的试管中，每管接种 10 mL 水样。

置 36 ℃±1 ℃培养箱中培养 24 h，观察每支管的产气情况，如有气体产生，则认为推测性检验阳性。

4.52.1.5.3.2 确证性试验

操作步骤同矿泉水水源水检验。

4.52.1.5.3.3 **MPN 值的计算**

例如经过确证性检验后，大肠菌群有 3 管阳性，从表 33 查得 MPN 为 9.2/100 mL。

表 33 用 5 管 10 mL 水样时各种阳性和阴性结果组合的 MPN 值及其 95%的可信限

阳性反应管数	MPN/100 mL	95%可信限	
		下 限	上 限
0	0	0	6.0
1	2.2	0.1	12.6
2	5.1	0.5	19.2
3	9.2	1.6	29.4
4	16	3.3	52.9
5	>16	8.0	无限

4.52.2 **滤膜法**

4.52.2.1 **测定范围**

本法适用于大肠菌群的测定。

4.52.2.2 **原理**

滤膜是一种微孔薄膜，孔径为 0.45 μm，能滤过大量水样，并将水中所含的细菌截留在滤膜上，然后将滤膜贴在选择性鉴别培养基上，经 37 ℃培养 24 h 后，大肠菌群细菌在滤膜上长出具有特征性的菌落，直接计数典型菌落数，计算出每 100 mL 水样中所含的大肠菌群数。

4.52.2.3 **培养基和试剂**

4.52.2.3.1 **远藤琼脂(品红亚硫酸钠)培养基**

4.52.2.3.1.1 **成分**

蛋白胨	10.0 g
酵母浸膏	5.0 g
牛肉膏	5.0 g
乳糖	10.0 g
琼脂	15 g～20 g
磷酸氢二钾	3.5 g
无水亚硫酸钠	5.0 g
碱性品红乙醇溶液(50 g/L)	20 mL
蒸馏水	1 000 mL

4.52.2.3.1.2 **制法**

贮备培养基的制备：先将琼脂加到 500 mL 蒸馏水中，煮沸溶解，于另一份 500 mL 蒸馏水中，加入磷酸氢二钾、蛋白胨、酵母浸膏和牛肉膏，加热溶解，倒入已溶解的琼脂，补足蒸馏水至 1 000 mL，混匀后调 pH 为 7.2±0.2，再加入乳糖，分装，115 ℃灭菌 20 min，储存于冷暗处备用。

平皿培养基的配制：将上法配制的贮备培养基加热融化，用灭菌吸管按比例吸取一定量的 50 g/L 碱性品红酒精溶液置于灭菌空试管中，再按比例称取所需的无水亚硫酸钠置于另一个灭菌试管中，加灭菌水少许，使其溶解后，置沸水浴中煮沸 10 min 以灭菌。

用灭菌吸管吸取已灭菌的亚硫酸钠溶液，滴加于碱性品红酒精溶液内至深红色褪成粉色为止。将此亚硫酸钠与碱性品红的混合液全部加到已融化的贮备培养基内，并充分混匀(防止产生气泡)，立即将此种培养基 15 mL 倒入已灭菌的空平皿内。待冷却凝固后置冰箱内备用。此种已制成的培养基于冰

箱内保存不宜超过两周。如培养基已由淡粉色变成深红色，则不能再用。

4.52.2.3.2 乳糖蛋白胨培养液

4.52.2.3.2.1 成分

蛋白胨	10.0 g
牛肉膏	3.0 g
乳糖	5.0 g
氯化钠	5.0 g
溴甲酚紫乙醇溶液(16 g/L)	1.0 mL
蒸馏水	1 000 mL

4.52.2.3.2.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于蒸馏水中加热溶解，调 pH 为 7.2～7.4，再加入 1 mL 16 g/L 溴甲酚紫乙醇溶液，充分混匀，分装于装有倒管的试管中，以 115 ℃、20 min 高压灭菌，储备冷暗处备用。

4.52.2.3.3 革兰氏染色液

4.52.2.3.3.1 结晶紫染色液

a) 成分

结晶紫	1.0 g
乙醇[$(C_2H_5OH)=95\%$]	20 mL
草酸铵水溶液(10 g/L)	80 mL

b) 制法

将结晶紫溶于乙醇[$\rho(C_2H_5OH)=95\%$]中，然后与草酸铵溶液混合。

注：结晶紫不可用龙胆紫代替，前者是纯品，后者不是单一成分，易出现假阳性。结晶紫溶液放置过久会产生沉淀，不能再用。

4.52.2.3.3.2 革兰氏碘液

a) 成分

碘片	1.0 g
碘化钾	2.0 g
蒸馏水	300 mL

b) 制法

将碘和碘化钾先进行混合，加入蒸馏水少许，充分振摇，待完全溶解后，再加入其余的蒸馏水。

4.52.2.3.3.3 脱色剂

乙醇[$\phi(C_2H_5OH)=95\%$]。

4.52.2.3.3.4 沙黄复染液

a) 成分

沙黄	0.25 g
乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]	10 mL
蒸馏水	90 mL

b) 制法

将沙黄溶解于乙醇中，待完全溶解后加入蒸馏水。

注：如无沙黄，可用苯酚复红染色液(1+10)替代，作为复染液，复染时间为 10 s。

4.52.2.3.3.5 染色法

a) 将培养 18 h～24 h 的培养物涂片；

b) 将涂片在火焰上固定，滴加结晶紫染色液，染 1 min，水洗；

c) 滴加革兰氏碘液，作用 1 min，水洗；

d) 滴加脱色剂，摇动玻片，直至无紫色脱落为止，约 30 s，水洗；

e) 滴加复染剂，复染 1 min，水洗，待干，镜检。

呈紫色者为革兰氏阳性菌；呈红色者为革兰氏阴性菌。

4.52.2.4 仪器

4.52.2.4.1 滤器。

4.52.2.4.2 滤膜：直径 47 mm，微孔径为 0.45 μm。处理方法同 4.52.2.5.1。

4.52.2.4.3 抽滤设备。

4.52.2.4.4 无齿镊子。

4.52.2.4.5 其他仪器同 4.52.1.4。

4.52.2.5 检验步骤

4.52.2.5.1 如滤膜未经灭菌，则使用前需先将滤膜放入烧杯中，加入蒸馏水，置于沸水浴中煮沸灭菌 3 次，每次 15 min。前两次煮沸后需更换水，用蒸馏水洗涤 2 次～3 次，以除去残留溶剂。建议使用一次性无菌滤膜。

4.52.2.5.2 用灭菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，将 100 mL 水样（如水样含菌数较多，可减少过滤水样量，或将水样稀释）注入滤器中，打开滤器阀门，在 -5.07×10^4 Pa（负 0.5 大气压）下抽滤。

4.52.2.5.3 水样滤完后，再抽气约 5 s，关上滤器阀门，取下滤器，用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分，移放在品红亚硫酸钠培养基（4.52.2.3.1）上，滤膜截留细菌面向上，滤膜应与培养基完全贴紧，两者间不得留有气泡，然后将平皿倒置，放入 36 ℃±1 ℃恒温箱内培养 24 h±2 h。

4.52.2.5.4 大肠菌群在远藤培养基上具有以下特征：

紫红色，具有金属光泽的菌落；

深红色，不带或略带金属光泽的菌落；

淡红色，中心色较深的菌落。

4.52.2.5.5 凡系革兰氏阴性无芽孢杆菌，再接种乳糖蛋白胨培养液，经 36 ℃±1 ℃培养 24 h±2 h 后，如产酸产气则判定为大肠菌群阳性。

4.52.2.5.6 结果计算

按式（115）计算滤膜上的大肠菌群菌落数，以每 100 mL 水样中的大肠菌群数报告结果。

$$\text{大肠菌群菌落数(CFU/100 mL)} = \frac{\text{数出的大肠菌群菌落数(CFU)}\times 100}{\text{过滤的样品量(mL)}} \quad \cdots\cdots\cdots(115)$$

4.53 粪链球菌

4.53.1 测定范围

本法适用于饮用天然矿泉水中粪链球菌的测定。

4.53.2 原理

采用滤膜法。将 250 mL 水样用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤，并将滤膜移至 KF 链球菌琼脂培养基上，于 36 ℃±1 ℃恒温箱中培养 48 h，如果有红色或粉红色菌落生长，需将菌落接种于脑-心浸萃琼脂培养基上做进一步的确证试验，如过氧化氢酶反应为阴性，并能在脑-心浸萃液体培养基上于 45 ℃培养后浑浊生长，则证实粪链球菌的存在，其检测结果为阳性。

4.53.3 培养基和试剂

4.53.3.1 KF 链球菌琼脂培养基

4.53.3.1.1 成分

3 号胨胨或聚胨	10.0 g
麦芽糖	20.0 g

乳糖	1.0 g
酵母浸膏	10.0 g
氯化钠	5.0 g
叠氮化钠	0.4 g
甘油磷酸钠	10.0 g
琼脂	20.0 g
蒸馏水	1 000 mL

4.53.3.1.2 制法

将上述成分溶解于蒸馏水中，置于沸水浴内加热，以溶解其中的琼脂，待完全溶解后再加热 5 min，然后冷却，温度降到 50 ℃～60 ℃时，于 100 mL 培养基内再加 1 mL 的 10 g/L 的氯化三苯基四氮唑(TTC)的无菌水溶液(用 0.22 μm 滤膜过滤除菌，用 100 g/L 的 Na_2CO_3 溶液将 pH 调到 7.2)。培养基于 45 ℃～50 ℃存放，到灌入平皿之前不可超过 4 h，有培养基的平皿应在 2 ℃～8 ℃保存。超过 30 d 不用，弃去。

4.53.3.2 脑-心浸萃液态培养基

4.53.3.2.1 成分

幼牛脑的浸萃	200 g
葡萄糖	20 g
牛心的浸萃	250 g
NaCl	5.0 g
胨胨	10.0 g
Na_2HPO_4	2.5 g
蒸馏水	1 000 mL

4.53.3.2.2 制法

将上述各成分于蒸馏水中加热溶解，调节 pH 使其灭菌后为 7.4。

4.53.3.3 脑-心浸萃琼脂培养基

脑-心浸萃琼脂培养基除了含有与上述脑-心浸萃液态培养基相同的成分外，再加入 15.0 g 的琼脂，灭菌后的 pH 应为 7.4。分装到试管中做成斜面培养基。

4.53.4 仪器

4.53.4.1 滤器。

4.53.4.2 滤膜：直径 47 mm，微孔径为 0.45 μm。处理方法同 4.52.2.5.1。

4.53.4.3 抽滤设备。

4.53.4.4 无齿镊子。

4.53.4.5 显微镜(10×～100×)。

4.53.4.6 量筒。

4.53.4.7 培养皿。

4.53.4.8 试管：18 mm×180 mm。

4.53.4.9 刻度吸管：1 mL、10 mL。

4.53.4.10 恒温培养箱：36 ℃±1 ℃、45 ℃±1 ℃。

4.53.4.11 高压蒸汽灭菌器。

4.53.4.12 酒精灯。

4.53.4.13 冰箱：0 ℃～8 ℃。

4.53.5 检验步骤

4.53.5.1 检验程序见图 11。

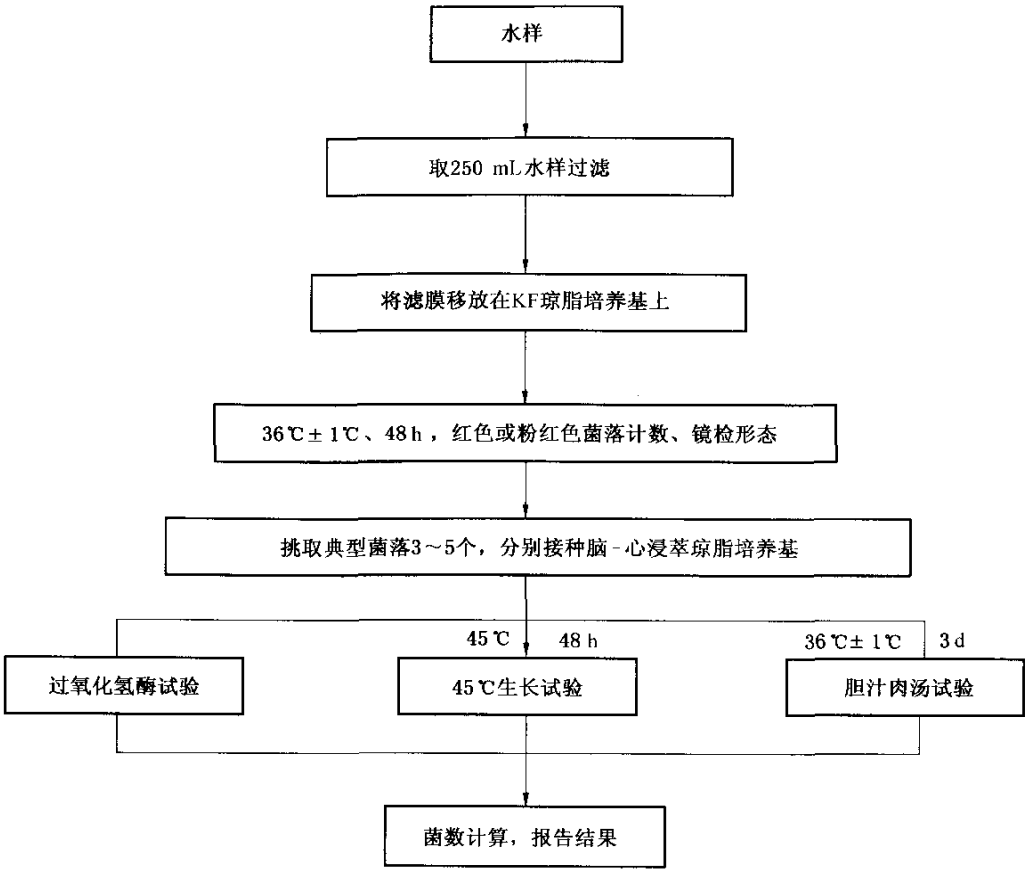


图 11　粪链球菌检验程序

4.53.5.2　**推测性检验**

4.53.5.2.1　水样过滤

应根据水质污染情况确定水样的稀释倍数，以滤过一张无菌滤膜后能产生 20 个～100 个菌落为宜，每张滤膜过滤 250 mL 水样或稀释液。

在 100 级的洁净工作台进行过滤操作。首先用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，滤膜经过滤后应直接转移到 KF 链球菌琼脂培养基上，同时避免在滤膜和培养基之间夹留着气泡。

4.53.5.2.2　培养：将培养皿倒置，在 36 ℃±1 ℃培养 48 h。

4.53.5.2.3　计数：粪链球菌菌落在滤膜上呈现大小不等的红色或粉红色菌落，将可疑菌落进行革兰氏染色、显微镜检查，粪链球菌应为革兰氏阳性球菌，计数每 250 mL 水样中的粪链球菌落数。

4.53.5.3　**确证性试验**

4.53.5.3.1　从滤膜上挑取典型的菌落，接种到脑-心浸萃琼脂培养基斜面上，在 36 ℃±1 ℃培养 24 h～48 h。如果有菌落生长，则继续按以下 4.53.5.3.2 和 4.53.5.3.3 的步骤进行。

4.53.5.3.2　用接种环从脑-心浸萃琼脂培养基斜面上挑取典型培养物到一片清洁的载玻片上，加几滴新鲜配制的 3%过氧化氢到载玻片的涂抹菌液上，如果没有气泡发生，则显示过氧化氢酶反应为阴性，则菌落可视为粪链球菌，需继续如下的确信过程。如果有气泡发生，则过氧化氢酶反应为阳性，因此菌落不属于粪链球菌，确信试验到此即可停止。

4.53.5.3.3　用接种环从脑-心浸萃琼脂培养基上转移一环培养物到脑-心浸萃液态培养基内，在 45 ℃

培养 48 h。此外，也同时转移一环培养物到胆汁液态培养基中，在 36 ℃±1 ℃培养 3 d。胆汁液态培养基由 40 mL 无菌的 100 g/L 牛胆液加入 60 mL 无菌的脑-心浸萃液态培养基中配制而成。

4.53.5.3.4 转移到上述培养基后，若菌落能够生长繁殖，则结果表示为阳性。证实确实存在粪链球菌。

4.53.6 报告

根据上述典型菌落的计数(4.53.5.2.3)和确证性试验为阳性的结果(4.53.5.3)，计算每 250 mL 水样中的粪链球菌数量，结果以 CFU/250 mL 计。

4.53.7 质量保证

检验及计数过程中应以粪链球菌(*Fecal streptococcus*)ATCC29212 作为阳性对照菌株，以大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*)ATCC25922 作为阴性对照菌株。

4.54 铜绿假单胞菌

4.54.1 测定范围

本法适用于饮用天然矿泉水中铜绿假单胞菌的测定。

4.54.2 原理

采用滤膜法。将 250 mL 水样用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤，并将滤膜移至 CN 琼脂选择性培养基上，于 36 ℃±1 ℃恒温箱中培养 48 h，典型菌落能够在 CN 琼脂选择性培养基上生长并产生绿脓菌素，或者能够在 CN 琼脂选择性培养基上生长并且氧化酶呈阳性、紫外光(360±20)nm 照射下能产生荧光、能够利用乙酰胺产氨的革兰氏阴性无芽胞杆菌，经证实为铜绿假单胞菌，则其检测结果为阳性。

4.54.3 培养基和试剂

除非特别说明，培养基和稀释剂预处理过程均使用分析纯试剂。按以下说明准备培养基和添加给定浓度的选择性底物作为补充，或者使用商业化的培养基。使用不含抑制性底物的蒸馏水。

4.54.3.1 假单胞菌琼脂基础培养基/CN 琼脂

4.54.3.1.1 成分

明胶胨	16.0 g
胰蛋白胨	10.0 g
K_2SO_4	10.0 g
$MgCl_2$	1.4 g
甘油	10 mL
琼脂	15 g～20 g
蒸馏水	1 000 mL
CN 补充成分	
溴化十六烷基三甲胺(cetrimide)	0.2 g
萘啶酮酸	0.015 g

4.54.3.1.2 制法

将明胶胨、胰蛋白胨、K_2SO_4、$MgCl_2$、琼脂溶解于 1 000 mL 蒸馏水中。然后加入 10 mL 甘油，加热煮溶并高压蒸汽灭菌(121 ℃，15 min)。灭菌后，待培养基冷却至 45 ℃～50 ℃时，加入溶于 2 mL 灭菌蒸馏水的 CN 补充成分，与尚处于融溶状态的基础培养基混合，倾注到灭菌平板上，培养基厚度至少高 5 mm，培养基的最终 pH 应在 7.1±0.2 范围内(温度为 25 ℃时)。将制备好的平板置于黑暗处，于2 ℃～8 ℃保存，同时防止干燥，在一月内使用。不要使培养基保持融溶状态超过 4 h。不得再次煮融培养基。

4.54.3.2 金氏 B(King's B)培养基

4.54.3.2.1 成分

蛋白胨	20.0 g
甘油	10 mL

K_2HPO_4	1.5 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1.5 g
琼脂	15.0 g
蒸馏水	1 000 mL

4.54.3.2.2 制法

加热溶解以上各组分，然后冷却至 45 ℃～50 ℃，用 HCl 或 NaOH 调节 pH 到 7.2±0.2 范围内（温度为 25 ℃时）。最后将培养基分装到试管中，每管 5 mL，盖好试管帽后，高压蒸汽灭菌（121 ℃，15 min）。灭菌后，取出，冷却培养基，制成斜面。于低温 2 ℃～8 ℃黑暗条件下保存，三个月内使用。

4.54.3.3 乙酰胺肉汤

4.54.3.3.1 成分

a) 溶液 A

KH_2PO_4	1.0 g
$MgSO_4$	0.2 g
乙酰胺	2.0 g
NaCl	0.2 g
蒸馏水	900 mL

b) 溶液 B

$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.5 g
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05 g
水	100 mL

4.54.3.3.2 制法

加热溶解 A 组分，用 HCl 或 NaOH 调 pH 到 7.0±0.5 范围内（当温度为 25 ℃时）。然后将 1 mL 溶液 B 加入到 900 mL 新鲜制备的溶液 A 中，用水定容到 1 000 mL。分装到试管中，每管 5 mL，盖好试管帽后，高压蒸汽灭菌（121 ℃，15 min）。灭菌后，取出，于低温 2 ℃～8 ℃黑暗条件下保存，三个月内使用。

注：乙酰胺具有刺激性且能够致癌，在称量、使用和丢弃培养基时应适当注意。

4.54.3.4 营养琼脂

4.54.3.4.1 成分

蛋白胨	10.0 g
牛肉膏	3.0 g
氯化钠	5.0 g
琼脂	15 g～20 g
蒸馏水	1 000 mL

4.54.3.4.2 制法

加热溶解以上各成分，高压蒸汽灭菌（121 ℃，15 min）。制备好的培养基 pH 在 7.4±0.2 范围内（温度在 25 ℃时）。使用前可干燥，去除培养基表面多余的水分。灭菌后可放置于低温 2 ℃～8 ℃黑暗条件下保存，防止干燥，一个月内使用。

4.54.3.5 氧化酶试剂

4.54.3.5.1 1%盐酸二甲基对苯二胺溶液：少量新鲜配制，于冰箱内避光保存。

4.54.3.5.2 1%α-萘酚-乙醇溶液。

4.54.3.6 钠氏试剂

4.54.3.6.1 成分

氯化汞（$HgCl_2$）	10.0 g

碘化钾(KI)　　7.0 g

氢氧化钠(NaOH)　　16.0 g

4.54.3.6.2　制法

称取 16 g 的 NaOH 溶于 50 mL 无氨水中，冷却。称取 10 g $HgCl_2$ 和 7 g 的 KI 溶于少量的无氨水中，然后将此溶液在搅拌下，缓慢加入氢氧化钠溶液中，用无氨水定容至 100 mL。盛在棕色试剂瓶内，存于黑暗处。有效期达一年。

警告——$HgCl_2$ 有毒，请避免摄入。

4.54.4　仪器

4.54.4.1　玻璃器具：所有玻璃器皿使用前需 121 ℃高压蒸汽灭菌 15 min。

4.54.4.2　恒温培养箱：36 ℃±1 ℃。

4.54.4.3　紫外灯：波长应为(360±20)nm。

4.54.4.4　滤膜：直径 47 mm，微孔径为 0.45 μm。处理方法同 4.52.2.5.1。

4.54.4.5　显微镜：10×～100×。

4.54.4.6　冰箱：0 ℃～8 ℃。

4.54.5　检验步骤

4.54.5.1　检验程序见图 12。

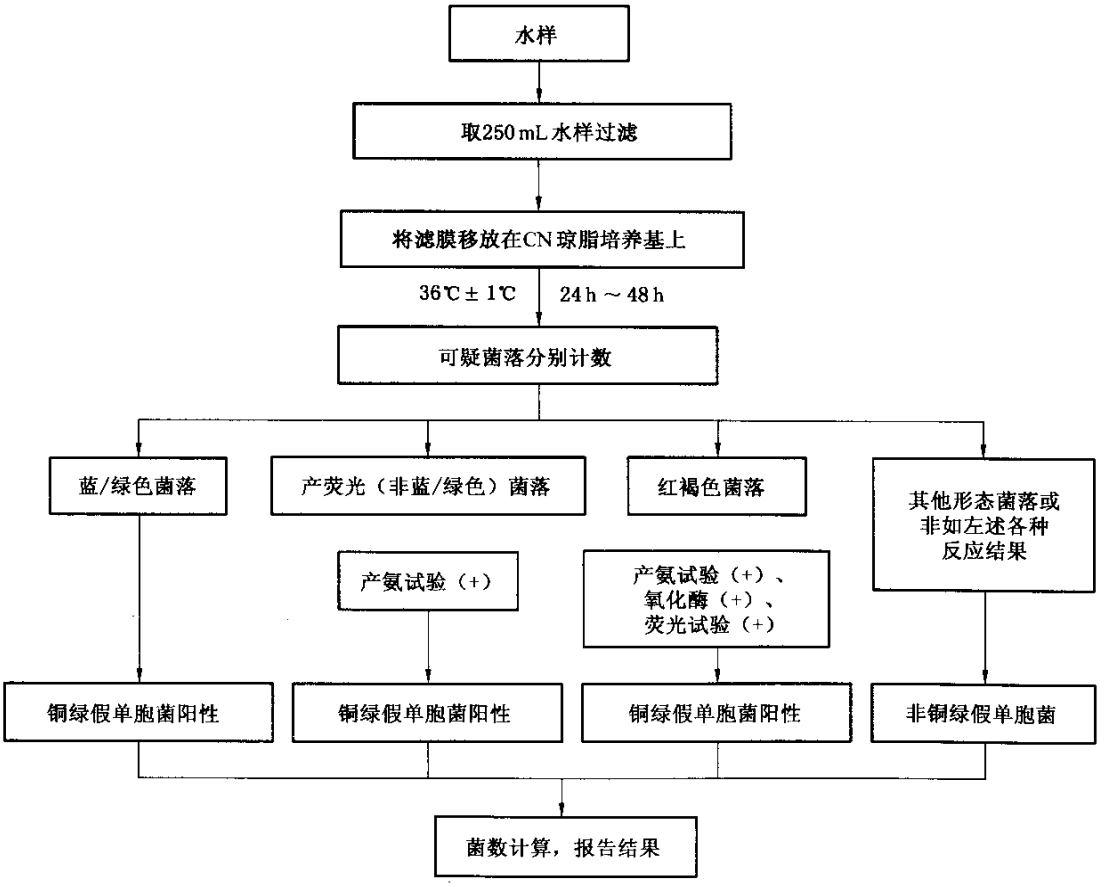


图 12　铜绿假单胞菌检验程序

4.54.5.2　水样过滤

在 100 级的洁净工作台进行过滤操作。首先用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴

放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，将 250 mL 水样或稀释液通过孔径 0.45 μm 的滤膜过滤，然后将过滤后的滤膜贴在已制备好的 CN 琼脂平板上，平铺并避免在滤膜和培养基之间夹留着气泡。

4.54.5.3 培养

将平板置于 36 ℃±1 ℃培养 40 h～48 h，并防止干燥。

4.54.5.4 结果观察

在培养 20 h～24 h 和 40 h～48 h 后观察滤膜上菌落的生长情况并计数。

计数所有显蓝色或绿色(绿脓色素)的菌落，判定为铜绿假单胞菌。

在紫外线下检查滤膜时，应避免长时间在紫外光下照射，否则可能会将平板上的菌落杀灭，而导致无法在证实培养基上生长。计数滤膜上所有发荧光不产绿脓色素疑似铜绿假单胞菌菌落，并进行乙酰胺肉汤确证性试验。

将其他所有红褐色不发荧光的菌落进行氧化酶测试、乙酰胺肉汤、金氏 B 培养基确证性试验，培养 20 h～24 h 观察结果，防止因为培养 40 h～48 h 导致菌落过分生长而出现菌落融合。

最终的铜绿假单胞菌菌落计数应按 4.54.6 中式(116)进行计算。

在 CN 琼脂上生长的菌落选择和验证步骤见表 34。

表 34 在 CN 琼脂上生长的菌落选择和验证步骤

CN 琼脂上生长的菌落形态	乙酰胺肉汤	氧化酶试验	在金氏 B 培养基上产生荧光	判定为铜绿假单胞菌
蓝色/绿色	NT[a]	NT	NT	是
产荧光(非蓝/绿)	+	NT	NT	是
红褐色	+	+	+	是
其他形态	NT	NT	NT	否

[a] 备注：NT 表示不用测试。

4.54.5.5 确证性试验

4.54.5.5.1 营养琼脂

尽可能将所有经滤膜过滤后，在 36 ℃±1 ℃培养了 20 h～24 h，将需验证的可疑菌落划线接种营养琼脂培养基，于 36 ℃±1 ℃培养 20 h～24 h。检查再次纯化的菌落，并将最初显红褐色的菌落进行氧化酶试验。

4.54.5.5.2 氧化酶试验

取 2 滴～3 滴新鲜配制的氧化酶试剂滴到放于平皿里的洁净滤纸上。用铂金丝接种环或玻璃棒，将适量的纯种培养物涂布在预备好的滤纸上。在 10 s 内显深蓝紫色的视为阳性反应。也可以按照商品化氧化酶测试产品的说明书进行该项测试。

4.54.5.5.3 金氏 B(King's B)培养基

将上述呈红褐色的且氧化酶反应呈阳性的培养物接种于金氏 B 培养基上，于 36 ℃±1 ℃恒温箱培养 24 h～5 d。每天需取出在紫外灯下检查其是否产生荧光性，将 5 d 内产生荧光的菌落记录为阳性。

4.54.5.5.4 乙酰胺肉汤

将 4.54.5.5.1 中的纯培养物接种到装有乙酰胺肉汤的试管中，在 36 ℃±1 ℃下培养 20 h～24 h。然后向每支试管培养物加入 1 滴～2 滴钠氏试剂，检查各试管的产氨情况，如表现出从深黄色到砖红色的颜色变化，则为阳性结果，否则为阴性。

4.54.5.6 计数

将产生绿脓色(蓝色/绿色)或氧化酶反应呈阳性、在紫外灯下产生荧光(4.54.5.4 或 4.54.5.5.3),且在乙酰胺肉汤中产氨的所有菌落证实为铜绿假单胞菌,并进行计数。通过计数培养后的滤膜上的菌落以获得铜绿假单胞菌的数量。其他产生荧光或者呈红棕色的菌落需要进一步验证。

注:最初滤膜上显荧光的菌落经氧化酶反应均呈阳性,因此不需在这个测试中计数(见表 35)。

4.54.6 结果说明

滤膜上的特征菌落可证实为铜绿假单胞菌的菌落。计算菌落数时应考虑到验证试验的比例及特定的水量,如矿泉水、泉水和其他瓶装水,水样的体积应为 250 mL。

菌落计数按式(116)计算。

$$N = P + F(C_F/n_F) + R(C_R/n_R) \quad \cdots\cdots(116)$$

式中:

P——呈蓝/绿色的菌落数(所有证实为铜绿假单胞菌的菌落);

F——显荧光的菌落数;

R——呈红褐色的菌落数;

n_F——进行产氨测试的显荧光菌落数;

C_F——产氨阳性的显荧光菌落数;

n_R——进行产氨、氧化酶、金氏 B 培养基上显荧光测试的红褐色菌落数;

C_R——产氨、氧化酶、金氏 B 培养基上显荧光测试均呈阳性的红褐色菌落数。

4.54.7 报告

根据蓝色或绿色菌落的计数(4.54.5.4)和确证性试验的结果(4.54.5.5),计算每 250 mL 水样中的铜绿假单胞菌数量,结果以 CFU/250 mL 计。

4.54.8 干扰因素

当铜绿假单胞菌受到严重污染或培养时间过长时,菌落会产生融合而可能影响计数的精确度。

4.54.9 质量保证

检验及计数过程中应以铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)ATCC27853 作为阳性对照菌株,以大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*)ATCC25922 作为阴性对照菌株。

4.55 产气荚膜梭菌

4.55.1 测定范围

本法适用于饮用天然矿泉水中产气荚膜梭菌的测定。

4.55.2 原理

采用滤膜法。取 50 mL 的水样用孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤,然后将滤膜移至 SPS 琼脂培养基上,倒置于 36 ℃±1 ℃厌氧培养 24 h,计数黑色菌落,任意挑取 3 个~5 个在滤膜上生长的黑色菌落,分别接种 FT 培养基,于 36 ℃±1 ℃厌氧培养 18 h~24 h 后,将培养物做确证试验,根据试验结果确证产气荚膜梭菌的存在。

4.55.3 培养基和试剂

4.55.3.1 庖肉培养基

4.55.3.1.1 成分

牛肉浸液	1 000 mL
蛋白胨	30.0 g
酵母膏	5.0 g
磷酸二氢钠	5.0 g
葡萄糖	3.0 g
可溶性淀粉	2.0 g
碎肉渣	适量

4.55.3.1.2 制法

4.55.3.1.2.1 称取新鲜除脂肪和筋膜的碎牛肉 500 g，加蒸馏水 1 000 mL 和 1 mol/L 氢氧化钠溶液 25 mL，搅拌煮沸 15 min，充分冷却，除去表层脂肪，澄清，过滤，加水补足至 1 000 mL。加入除碎肉渣外的各种成分，校正 pH=7.8。

4.55.3.1.2.2 碎肉渣经水洗后晾至半干，分装 15 mm×150 mm 试管约 2 cm～3 cm 高，每管加入还原铁粉 0.1 g～0.2 g 或铁屑少许。将上述液体培养基分装至每管内超过肉渣表面约 1 cm。上面覆盖溶化的凡士林或液体石蜡 0.3 cm～0.4 cm。121 ℃高压灭菌 15 min。

4.55.3.2 亚硫酸盐-多粘菌素-磺胺嘧啶琼脂(SPS)

4.55.3.2.1 成分

胰酶消化酪蛋白胨	15.0 g
酵母膏	10.0 g
柠檬酸铁铵	0.5 g
琼脂	15.0 g
蒸馏水	1 000 mL
100 g/L 亚硫酸钠水溶液(新配)	5 mL
1.2 g/L 多粘菌素 B 硫酸盐水溶液	10 mL
12 g/L 磺胺嘧啶钠水溶液	10 mL

4.55.3.2.2 制法

将前面五种成分配合后加热溶解，校正 pH=7.0。分装每瓶 100 mL，121 ℃高压灭菌 15 min。临用时加热融化琼脂，冷至 50 ℃。按比例加入后 3 种溶液，摇匀，倾注平板。

4.55.3.3 液体硫乙醇酸盐培养基(FT)

4.55.3.3.1 成分

胰酶消化酪蛋白胨	15.0 g
L-胱氨酸	0.5 g
葡萄糖	5.0 g
酵母膏	5.0 g
氯化钠	2.5 g
硫乙醇酸钠	0.5 g
刃天青(Resazurin)	0.001 g
琼脂	0.75 g
蒸馏水	1 000 mL

4.55.3.3.2 制法

煮沸溶解，冷却后校正 pH=7.1，分装试管，每管 10 mL，121 ℃高压灭菌 15 min。临用前隔水煮沸 10 min，以驱除培养基中溶解的氧气，迅速冷却。

4.55.3.4 动力-硝酸盐培养基(A 法)

4.55.3.4.1 成分

蛋白胨	5.0 g
牛肉膏	3.0 g
硝酸钾	1.0 g
琼脂	3.0 g
蒸馏水	1 000 mL

4.55.3.4.2 制法

加热溶解，校正 pH=7.0。分装试管，每管 10 mL，121 ℃高压灭菌 15 min。

4.55.3.5 动力-硝酸盐培养基(B法)

4.55.3.5.1 成分

蛋白胨	5.0 g
牛肉膏	3.0 g
硝酸钾	5.0 g
磷酸氢二钠	2.5 g
半乳糖	5.0 g
甘油	5.0 g
琼脂	3.0 g
蒸馏水	1 000 mL

4.55.3.5.2 制法

将以上各成分混合,加热溶解,校正 pH=7.4。分装试管,121 ℃高压灭菌 15 min。

4.55.3.6 含铁牛奶培养基

4.55.3.6.1 成分

新鲜全脂牛奶	1 000 mL
硫酸亚铁	1.0 g
蒸馏水	50 mL

4.55.3.6.2 制法

将硫酸亚铁溶解于蒸馏水中,不断搅拌,缓慢地加入于 1 000 mL 牛奶中,混匀。分装试管,每管 10 mL,115 ℃高压灭菌 10 min,灭菌后迅速取出并尽快冷却。本培养基应新鲜设备。

4.55.3.7 卵黄琼脂培养基

4.55.3.7.1 成分(基础培养基)

肉浸液	1 000 mL
蛋白胨	15.0 g
氯化钠	5.0 g
琼脂	15 g～20 g

4.55.3.7.2 500 g/L 葡萄糖水溶液。

4.55.3.7.3 500 g/L 卵黄盐水悬液。

4.55.3.7.4 制法

制备基础培养基,校正 pH=7.5,分装每瓶 100 mL。121 ℃高压灭菌 15 min。临用时加热融化琼脂,冷至 50 ℃,每瓶内加入 500 g/L 葡萄糖水溶液 2 mL 和 500 g/L 卵黄盐水悬液 10 mL～15 mL,摇匀,倾注平板。

4.55.3.8 1 g/L 蛋白胨水

4.55.3.8.1 成分

蛋白胨	1.0 g
蒸馏水	1 000 mL

4.55.3.8.2 制法

溶解蛋白胨于蒸馏水中,校正 pH 至 7.0,121 ℃灭菌 15 min。

4.55.3.9 硝酸盐还原试剂

4.55.3.9.1 甲液:将对氨基酸苯磺酸 0.8 g 溶解于 2.5 mol/L 乙酸溶液 100 mL 中。

4.55.3.9.2 乙液:将甲萘胺 0.5 g 溶解于 2.5 mol/L 乙酸溶液 100 mL 中。

4.55.3.9.3 试验方法

将纯种培养物接种于硝酸盐还原培养基中,在 36 ℃±1 ℃培养 1 d～4 d 后,加入甲液和乙液各一

滴，观察结果。硝酸盐还原为亚硝酸盐时会立刻或数分钟内显红色。

注：本试验阴性的原因有三：细菌不能还原硝酸盐；亚硝酸盐继续分解，生成氨和氮；培养基不适用于细菌的生长。如欲检查培养基中硝酸盐是否未被分解，可再加入锌粉少许，可使硝酸盐还原为亚硝酸盐而呈现红色。

4.55.3.10 革兰氏染色液：同 4.52.2.3.3。

4.55.4 仪器

4.55.4.1 冰箱：0 ℃～8 ℃。

4.55.4.2 恒温培养箱：36 ℃±1 ℃。

4.55.4.3 恒温水浴锅：46 ℃±1 ℃。

4.55.4.4 显微镜：10×～100×。

4.55.4.5 漩涡振荡器。

4.55.4.6 厌氧培养装置：常温催化除氧式或碱性焦性没食子酸除氧式。

4.55.4.7 灭菌吸管：1 mL、10 mL。

4.55.4.8 灭菌试管：16 mm×160 mm。

4.55.4.9 灭菌平皿：直径 90 mm。

4.55.4.10 灭菌锥形瓶：500 mL。

4.55.4.11 滤器。

4.55.4.12 滤膜：直径 47 mm，微孔径为 0.22 μm。处理方法同 4.52.2.5.1。

4.55.4.13 抽滤设备。

4.55.4.14 无菌镊子。

4.55.5 检验步骤

4.55.5.1 检验程序见图 13。

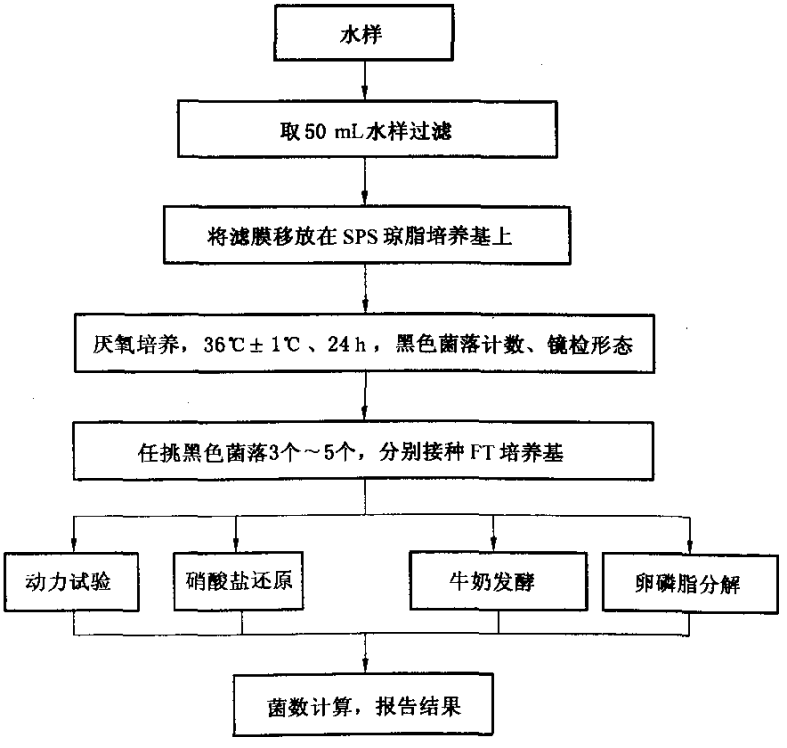


图 13 产气荚膜梭菌检验程序

4.55.5.2 过滤水样

在100级的洁净工作台进行过滤操作。首先用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，将50 mL水样(如水样含菌数较多，可用0.1%蛋白胨水将水样按比例稀释后进行检测)注入滤器中，打开滤器阀门进行抽滤。

4.55.5.3 培养

水样滤完后，关上滤器阀门，取下滤器，用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分，移放在SPS琼脂培养基上，滤膜截留细菌面向上，滤膜应与培养基完全贴紧，两者间不得留有气泡，然后倒置于厌氧培养装置内，于36 ℃±1 ℃厌氧培养24 h。计数平板上的黑色菌落数。

4.55.5.4 确证性试验

4.55.5.4.1 挑取上述平板生长的可疑黑色菌落3个～5个，分别接种FT培养基，于36 ℃±1 ℃培养18 h～24 h。

4.55.5.4.2 用上述培养液涂片，革兰氏染色镜检。产气荚膜梭菌为革兰氏阳性粗大杆菌，其耐热菌株可能形成卵形芽胞，位于菌体中央或近端，其宽度一般不大于菌体。

4.55.5.4.3 用接种针穿刺接种动力-硝酸盐培养基，于36 ℃±1 ℃厌氧培养24 h，观察接种线的生长情况，判断有无动力。然后，滴加甲萘胺液和对氨基苯磺酸液各0.5 mL，观察硝酸盐是否被还原。产气荚膜梭菌无动力，能将硝酸盐还原为亚硝酸盐。

4.55.5.4.4 取生长旺盛的FT培养液1 mL接种于含铁牛乳培养基，在46 ℃水浴中培养2 h后观察有无“暴烈发酵”现象发生，在5 h内不发酵者为阴性。产气荚膜梭菌能发酵乳糖，凝固酪蛋白并大量产气，呈“暴烈发酵”现象，但培养基不变黑。

4.55.5.4.5 用接种针取FT培养液点种于卵黄琼脂平板(每张平板至少可接种10点)，于36 ℃±1 ℃厌氧培养24 h，观察接种点的变化。产气荚膜梭菌会产生卵磷脂酶，分解卵黄中的卵磷脂，接种点的底部及周围形成乳白色的混浊带。

4.55.5.5 菌数计算

根据黑色菌落的计数(4.55.5.3)和确证性试验的结果(4.55.5.4)，计算每50 mL水样中的产气荚膜梭菌数量，结果以CFU/50 mL计。

4.55.6 质量保证

试验过程中可以用产气荚膜梭菌(*Clostridium perfringens*)ATCC13124作为阳性对照，用大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*)ATCC25922作为阴性对照。

附 录 A
（资料性附录）
饮用天然矿泉水中多种元素的检验方法
——电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法

A.1 电感耦合等离子体发射光谱法

A.1.1 范围

本法适用于饮用天然矿泉水中的铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、锶、铊、钒和锌含量的测定。

本法对各种元素的最低检测质量浓度、所用测量波长列于表 A.1 中。

表 A.1 推荐的波长、最低检测质量浓度

元 素	波长/nm	最低检测质量浓度/(μg/L)	元 素	波长/nm	最低检测质量浓度/(μg/L)
铝	308.22	40	镁	279.08	13
锑	206.83	30	锰	257.61	0.5
砷	193.70	35	钼	202.03	8
钡	455.40	1	镍	231.60	6
铍	313.04	0.2	钾	766.49	20
硼	249.77	11	硒	196.03	50
镉	226.50	4	硅(SiO_2)	212.41	20
钙	317.93	11	银	328.07	13
铬	267.72	19	钠	589.00	5
钴	228.62	2.5	锶	407.77	0.5
铜	324.75	9	铊	190.86	40
铁	259.94	4.5	钒	292.40	5
铅	220.35	20	锌	213.86	1
锂	670.78	1			

A.1.2 原理

ICP 源是由离子化的氩气流组成，氩气经电磁波为 27.1 MHz 射频磁场离子化。这一磁场通过一个绕在石英炬管上的水冷却线圈得以维持，离子化的气体被定义为等离子体。样品气溶胶是由一个合适的雾化器和雾室产生并通过安装在炬管上的进样管引入等离子体。样品气溶胶直接进入 ICP 源，温度大约为 6 000 K～80 000 K。由于温度很高，样品分子几乎完全解离，从而大大降低了化学干扰。此外，等离子体的高温使原子发射更为有效，原子的高电离度减少了离子发射谱线。可以说 ICP 提供了一个典型的“细”光源，它没有自吸现象，除非样品浓度很高。许多元素的动态线性范围达 4 个～6 个数量级。

ICP 的高激活效率使许多元素有较低的最低检测质量浓度。这一特点与较宽的动态线性范围使金属多元素测定成为可能。ICP 发出的光可聚集在单色器和复色器的入口狭缝，散射。用光电倍增管测定光谱强度时，精确调节出口狭缝可用于分离发射光谱部分。单色器一般用一个出口狭缝或光电倍增

管，还可以使用计算机控制的示值读数系统同时监测所有检测的波长。这一方法提供了更大的波长范围，同时此方法也增大了样品量。

A.1.3 试剂

A.1.3.1 纯水：均为去离子蒸馏水。

A.1.3.2 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)。

A.1.3.3 硝酸溶液(2+98)。

A.1.3.4 各种金属离子标准贮备溶液：选用相应浓度的持证混合标准溶液、单标溶液，并稀释到所需浓度。

A.1.3.5 混合校准标准溶液：配制混合校准标准溶液，其浓度为 10 mg/L。

A.1.3.6 氩气：高纯氩气。

A.1.4 仪器设备

A.1.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

A.1.4.2 超纯水制备仪。

A.1.5 分析步骤

A.1.5.1 仪器操作条件：根据所使用的仪器的制造厂家的说明，使仪器达到最佳工作状态。

A.1.5.2 标准系列的制备：吸取标准使用液，用硝酸(A.1.3.3)溶液配制铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、锶、铊、钒和锌混合标准 0，0.1，0.5，1.0，1.5，2.0，5.0 mg/L。

A.1.5.3 标准系列的测定：开机，仪器达到最佳状态后。编制测定方法，测定标准系列，绘制校准曲线，计算回归方程。

A.1.5.4 样品的测定：取适量样品进行酸化(A.1.3.3)，然后直接进样。

A.1.6 计算

根据样品信号计数，从校准曲线或回归方程中查得样品中各元素质量浓度(mg/L)。

A.1.7 干扰

A.1.7.1 光谱干扰——来自谱源的光发射产生的干扰要比关注的元素对净信号强度的贡献大。光谱干扰包括谱线直接重叠，强谱线的拓宽，复合原子-离子的连续发射，分子带发射，高浓度时元素发射产生的光散射。要避免谱线重叠可以选择适宜的分析波长。避免或减少其他光谱干扰，可用正确的背景校正。元素线区域波长扫描对于可能存在的光谱干扰和背景校正位置的选择都是有用的。要校正残存的光谱干扰可用经验决定校正系数和光谱制造厂家提供的计算机软件共同作用或用下面详述的方法。如果分析线不能准确分开，则经验校正方法不能用于扫描光谱仪系统。此外，如果使用复色器，因为检测器中没有通道设置，所以可以证明样品中某一元素光谱干扰的存在。要做到这一点，可分析浓度为 100 mg/L 的单一元素溶液，注意每个元素通道，干扰物质的浓度是否明显大于元素的仪器最低检测质量浓度。

A.1.7.2 非光谱干扰

A.1.7.2.1 物理干扰是指与样品雾化和迁移有关的影响。样品物理性质方面的变化，如粘度，表面张力，可引起较大的误差，这种情况一般发生在样品中酸含量为 10%(体积分数)或所用的标准校准溶液酸含量≤5%，或溶解性固体>1 500 mg/L。无论何时遇到一个新的或不常见的样品基体，要用 A.1.5 步骤检测。物理干扰的存在一般通过稀释样品，使用基体匹配的校标准校准溶液或标准加入法进行补偿。

溶解性固体含量高，则盐在雾化器气孔尖端上沉积，导致仪器基线漂移。可用潮湿的氩气使样品雾化，减少这一问题。使用质量流速控制器可以更好地控制氩气到雾化器的流速，提高仪器性能。

A.1.7.2.2 化学干扰是由分子化合物的形成，离子化效应和热化学效应引起的，它们与样品在等离子体中蒸发、原子化等有关。一般而言，这些影响是不显著的，可通过认真选择操作条件(入射功率、等离

子体观察位置)来减小影响。化学干扰很大程度上依赖于样品基体和关注的元素,与物理干扰相似,可用基体匹配的标准或标准加入法予以补偿。

A.1.7.3 校正

A.1.7.3.1 空白校正:从每个样品值中减去与之有关部分的校准空白值,以校正基线漂移。(所指的浓度值应包括正值和负值,以补偿正面和负面的基线漂移,确定用于空白校对的校正空白液未被记忆效应污染)。用方法空白分析的结果校正试剂污染。向适当的样品中分散方法空白。一次性减去试剂空白和基线漂移校正值。

A.1.7.3.2 稀释校正:如果样品在制备过程中稀释或浓缩,按式(A.1)把结果乘以稀释系数(DF)。

$$DF = \frac{\text{最后的质量或体积}}{\text{开始的质量或体积}} \qquad \cdots\cdots(\text{A.1})$$

A.1.7.3.3 光谱干扰校正:用厂家提供的计算机软件校正光谱干扰或者用一种基于校正干扰系数的方法来校正光谱干扰。在同样品相近的条件下对浓度适当的单一元素贮备液进行分析来测定干扰校正系数。除非每天的分析条件都相同或长期一致。每次测定样品时,其结果产生影响的干扰校正系数也要进行测定。从高纯的贮备溶液计算干扰校正系数(K_{ij})。

$$K_{ij} = \frac{\text{元素 i 的表观浓度}}{\text{干扰元素 j 的实际浓度}} \qquad \cdots\cdots(\text{A.2})$$

元素 i 的浓度在贮备液中和在空白中不同。对元素 i 和元素 j、k、l 光谱干扰的校正浓度可用下式计算(已经对基线漂移进行校正)。

元素 i 光谱干扰校正浓度=元素 i 浓度$-(K_{ij})\times$(干扰元素 j 浓度)$-(K_{jk})\times$(干扰元素 k 浓度)$-(K_{ij})\times$(干扰元素 l 浓度)。

如果背景校正用于元素 i 则干扰校正系数可能为负值。干扰线在波长背景中要比在波长峰顶上K_{ij}为负的几率大。在元素 j、k、l 的线性范围内测定其浓度值。对于计算相互干扰需要迭代法或矩阵法。

A.1.7.3.4 非光谱干扰校正:如果非光谱干扰校正是必要的,可以采用标准加入法。元素在加入标准中和在样品中的物理和化学形式是一样的。或者所 ICP 将金属在样品和加标中的形式统一,干扰作用不受加标金属浓度的影响,加标浓度在样品中元素浓度的 50%到 100%之间,以便不会降低测量精度,多元素影响的干扰也不会带来错误的结果。仔细选择离线点后,用背景校正将该方法用于样品系列中所有的元素。如果加入元素不会引起干扰则可以考虑多元素标准加入法。

A.2 电感耦合等离子体质谱法

A.2.1 范围

本法适用于饮用天然矿泉水中银、铝、砷、硼、钡、铍、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钼、钠、镍、铅、锑、硒、锶、锡、钍、铊、钛、铀、钒、锌、汞的测定。

本法各元素的最低检测质量浓度(μg/L)分别为:银,0.03;铝,0.6;砷,0.09;硼,0.9;钡,0.3;铍,0.03;钙,6.0;镉,0.06;钴,0.03;铬,0.09;铜,0.09;铁,0.9;钾,3.0;锂,0.3;镁,0.4;锰,0.06;钼,0.06;钠,7.0;镍,0.07;铅,0.07;锑,0.07;硒,0.09;锶,0.09;锡,0.09;钍,0.06;铊,0.01;钛,0.4;铀,0.04;钒,0.07;锌,0.8;汞,0.07。

A.2.2 原理

ICP-MS 由离子源和质谱仪两个主要部分构成。样品溶液经过雾化由载气送入 ICP 炬焰中,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浓度。

A.2.3 干扰

A.2.3.1 同量异位素干扰:相邻元素间的异序素有相同的质荷比,不能被四极质谱分辨,可能引起异

序素严重干扰。一般的仪器会自动校正。

A.2.3.2 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。

A.2.3.3 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 A.2。由于氯化物离子对检测干扰严重。所以不要用盐酸制备样品。多原子(分子)离子干扰很大程度上受仪器操作条件的影响，通过调整可以减少这种干扰。

表 A.2 常见的分子离子干扰

分子离子			质量	受干扰元素
本底分子离子		NH^+	15	—
		OH^+	17	—
		OH_2^+	18	—
		C_2^+	24	Mg
		CN^+	26	Mg
		CO^+	28	Si
		N_2^+	28	Si
		N_2H^+	29	Si
		NO^+	30	—
		NOH^+	31	P
		O_2^+	32	S
		O_2H^+	33	—
		$^{36}ArH^+$	37	Cl
		$^{38}ArH^+$	39	K
		$^{40}ArH^+$	41	
		CO_2^+	44	Ca
		CO_2^+H	45	Sc
		ArC^+，ArO^+	52	Cr
		ArN^+	54	Cr
		$ArNH^+$	55	Mn
		ArO^+	56	Fe
		ArH^+	57	Fe
		$^{40}Ar^{36}Ar^+$	76	Se
		$^{40}Ar^{38}Ar^+$	78	Se
		$^{40}Ar_2^+$	80	Se
基体分子离子	溴化物	$^{81}BrH^+$	82	Se
		$^{79}BrO^+$	95	Mo
		$^{81}BrO^+$	97	Mo
		$^{81}BrOH^+$	98	Mo
		$Ar^{81}Br^+$	121	Sb

表 A.2（续）

分子离子			质量	受干扰元素
基体分子离子	氯化物	$^{35}Cl^+$	51	V
		$^{35}ClOH^+$	52	Cr
		$^{37}ClO^+$	53	Cr
		$^{37}ClOH^+$	54	Cr
		$Ar^{35}Cl^+$	75	As
		$Ar^{37}Cl^+$	77	Se
	硫酸盐	$^{32}SO^+$	48	Ti
		$^{32}SOH^+$	49	—
		$^{34}SO^+$	50	V,Cr
		$^{34}SOH^+$	51	V
		SO_2^+,S_2^+	64	Zn
		$Ar^{32}S^+$	72	Ge
		$Ar^{34}S^+$	74	Ge
	磷酸盐	PO^+	47	Ti
		POH^+	49	Ti
		PO_2^+	63	Cu
		ArP^+	71	Ga
	主族Ⅰ和Ⅱ金属	$ArNa^+$	63	Cu
		ArK^+	79	Br
		$ArCa^+$	80	Se
	基体氧化物	TiO	62～66	Ni,Cu,Zn
		ZrO	106～112	Ag,Cd
		MoO	108～116	Cd
		NbO	109	Ag

A.2.3.4 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。

A.2.3.5 基体抑制（电离干扰）：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，称基体抑制。用内标法可以校正基体干扰。

A.2.3.6 记忆干扰：经常清洗样品导入系统以减少记忆干扰。

A.2.4 试剂

A.2.4.1 硝酸（$\rho_{20}=1.42$ g/mL）：优级纯。

A.2.4.2 硝酸溶液（1+99）。

A.2.4.3 纯水：电阻率大于 18.0 MΩ·cm。

A.2.4.4 各种元素标准贮备溶液：选用相应浓度的持证混合标准溶液、单标溶液，并稀释到所需浓度。

A.2.4.5 混合标准使用溶液：取适量的混合标准贮备溶液或各单标标准贮备溶液（A.2.4.4），用硝酸溶液（A.2.4.2）逐级稀释至相应的浓度，配制成下列浓度的混合标准使用溶液：钾、钠、钙、镁为 $\rho=100.0$ μg/mL；锂、锶为 $\rho=10.0$ μg/mL；银、铝、砷、硼、钡、铍、镉、钴、铬、铜、铁、锰、钼、镍、铅、锑、硒、

锡、钍、铊、钛、铀、钒、锌为 $\rho=1.0\ \mu g/mL$；汞为 $\rho=0.10\ \mu g/mL$。

A.2.4.6 质谱调谐液：推荐选用锂、钇、铈、铊、钴为质谱调谐液，混合溶液 Li、Y、Ce、Tl、Co 的浓度为 10 ng/mL。

A.2.4.7 内标溶液

A.2.4.7.1 在分析溶液形式的样品时，可直接向样品中加入内标元素，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将不能作为内标。内标元素不应受同量异位素重叠或多原子离子干扰或对被测元素的同位素产生干扰。

A.2.4.7.2 推荐选用锂、钪、锗、钇、铟、铋为内标溶液，混合溶液 Li、Sc、Ge、Y、In、Bi 的浓度为 10 μg/mL，使用前用硝酸溶液(A.2.4.2)稀释至 1 μg/mL。可选择全部或部分元素作为内标溶液。推荐的分析物质量、内标见表 A.3。

表 A.3 推荐的分析物质量、内标

元　素	分析物质量	内　标
银	107	In
银	109	In
铝	27	Sc
砷	75	Ge
硼	11	Sc
钡	135	In
铍	9	^{6}Li
钙	40	Sc
镉	111	In
镉	114	In
钴	59	Sc
铬	52	Sc
铬	53	Sc
铜	63	Sc
铜	65	Sc
铁	56	Sc
铁	57	Sc
钾	39	Sc
锂	7	Sc
镁	24	Sc
锰	55	Sc
钼	98	In
钠	23	Sc
镍	60	Sc
镍	62	Sc
铅	208	Bi

表 A.3（续）

元　素	分析物质量	内　标
锑	121	In
锑	123	In
硒	77	Ge
锶	88	Y
锡	118	In
锡	120	In
钍	232	Bi
铊	203	Bi
铊	205	Bi
钛	48	Sc
铀	235	Bi
铀	238	Bi
钒	51	Sc
锌	66	Ge
锌	68	Ge
汞	202	Bi

A.2.5　超纯水制备仪

A.2.6　分析步骤

A.2.6.1　仪器操作

使用调谐液调整仪器各项指标，使仪器灵敏度、氧化物、双电荷分辨率等各项指标达到测定要求，仪器参考条件如下：RF 功率为 1 280 W、载气流量为 1.14 L/min、采样深度为 7 mm、雾化器为 Barbinton 型、采样锥类型为镍锥。

A.2.6.2　标准系列的制备

吸取混合标准使用溶液（A.2.4.5），用硝酸溶液（A.2.4.2）配制成铝、锰、铜、锌、钡、钴、硼、铁、钛浓度为 0，5.0，10.0，50.0，100.0，500.0 ng/mL；银、砷、铍、铬、镉、钼、镍、铅、硒、锑、锡、铊、铀、钍、钒浓度为 0，0.5，1.0，10.0，50.0，100.0 ng/mL；钾、钠、钙、镁浓度为 0，0.5，5.0，10.0，50.0，100.0 μg/mL；锂、锶浓度为 0，0.05，0.10，0.50，1.0，5.0 μg/mL；汞浓度为 0，0.10，0.50，1.0，1.5，2.0 ng/mL 的标准系列。

A.2.6.3　测定

开机，当仪器真空度达到要求时，用质谱调谐液（A.2.4.6）调整仪器各项指标，仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求后，编辑测定方法、干扰方程及选择各测定元素，引入在线内标溶液（A.2.4.7），观测内标灵敏度、调 P/A 指标，符合要求后，将试剂空白、标准系列、样品溶液分别测定。选择各元素内标，选择各标准，输入各参数，绘制校准曲线、计算回归方程。

A.2.7　结果计算

以样品管中各元素的信号强度 CPS，从校准曲线或回归方程中查得样品管中各元素的质量浓度（mg /L，或 μg/L）。

A.2.8　精密度与准确度

四个实验室分别测定含 31 种元素的三个浓度的模拟水样 8 次，31 种元素的相对标准偏差均小于

5.0%。在饮用水中加入三个浓度的标准溶液，各元素加标回收率在 80.0%～120%。测定含铜、铅、锌、镉、镍、铬的标准参考物 GSBZ5009-88、含钙的标准参考物 GSBZ50020-93(3)，含铝的标准参考物 GSB07-1375-2001，含铁、锰的标准参考物 GSBZ50019-90，含镁、钙的标准参考物 GSBZ50020-90 及美国的标准参考物 CRM-I sdA 等，测定值均在标准值范围内。

注：由于汞元素易沉积在镍的采样锥或截取锥上，饮用水和水源水中汞元素含量很低，因而引入仪器的汞标准溶液浓度范围应尽量低，满足测定需要即可。若仪器被污染，应引入含金的溶液清洗。汞的标准溶液、标准系列最好单独配制，标准系列现用现配。

附 录 B
（资料性附录）
饮用天然矿泉水中硫化物、磷酸盐、氟、菌落总数的检验方法

B.1 硫化物

B.1.1 对二乙氨基苯胺分光光度法

B.1.1.1 范围

本法最低检测质量为 0.5 μg。若取 50 mL 水样，则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

亚硫酸盐超过 40 mg/L，硫代硫酸盐超过 20 mg/L 时，对本法有干扰。

水样有颜色或者浑浊时亦有干扰，应分别采用沉淀分离或曝气分离法消除干扰。

B.1.1.2 原理

硫化物与对二乙氨基苯胺及三氯化铁作用，生成稳定的可溶性亚甲蓝染料。颜色的深浅与硫化物含量成正比。

B.1.1.3 试剂

B.1.1.3.1 乙酸锌溶液（220 g/L）：称取 22 g 乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]溶于纯水，并稀释至 100 mL。

B.1.1.3.2 氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=1$ mol/L]：称取 40 g 氢氧化钠溶于纯水中，并稀释至 1 000 mL。

B.1.1.3.3 对二乙氨基苯胺溶液（7.5 g/L）：称取 0.75 g 对二乙氨基苯胺硫酸盐[$(2H_5)_2NC_6H_4NH_2 \cdot H_2SO_4$]溶于 50 mL 纯水中，加硫酸溶液（1+1）至 100 mL，混匀，保存于棕色瓶中。

B.1.1.3.4 氯化铁溶液（1 000 g/L）：称取 100 g 氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

B.1.1.3.5 抗坏血酸溶液（100 g/L）：称取 1.0 g 抗坏血酸溶于纯水中，并稀释至 10 mL。此溶液现用现配。

B.1.1.3.6 碘溶液[$c(1/2I_2)=0.1$ mol/L]：称取 40 g 碘化钾（KI），加纯水 25 mL 溶解，再加 13 g 碘，搅拌使完全溶解，用纯水稀释至 1 000 mL，滴加 3 滴浓盐酸，盛于棕色瓶中，保存在暗处。

B.1.1.3.7 碘溶液[$c(1/2I_2)=0.01$ mol/L]：由 0.1 mol/L 碘溶液（B.1.1.3.6）稀释 10 倍而得。

B.1.1.3.8 乙二胺四乙酸二钠溶液[c(EDTA-2Na)=0.01 mol/L]：称取 3.7 g EDTA-2Na（$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$）和 4.0 g 氢氧化钠溶液溶于纯水，并稀释至 1 000 mL。

B.1.1.3.9 淀粉溶液（5 g/L）：称取 0.5 g 可溶性淀粉，用少量纯水调成糊状，用刚煮沸的纯水稀释至 100 mL，冷却后加 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌。

B.1.1.3.10 混合试剂：取对二乙氨基苯胺溶液（B.1.1.3.3）和氯化铁溶液（B.1.1.3.4）按 10∶0.5 混匀，现用现配。

B.1.1.3.11 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\ 0$ mol/L]：称取 25 g 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）溶于煮沸放冷的纯水中，并加水稀释至 1 000 mL。加 0.4 g 氢氧化钠或 0.2 g 无水碳酸钠，贮存在棕色瓶内，可保存数月。按下述方法标定浓度：

取碘酸钾（KIO_3）在 105 ℃烘烤 1 h，置于硅胶干燥器内冷却 30 min，准确称取两份各约 0.15 g，精确到 0.000 1 g，分别放入 250 mL 碘量瓶中。各加 100 mL 纯水，待碘酸钾溶解后，各加 3 g 碘化钾，10 mL冰乙酸，在暗处静置 10 min，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定，至溶液呈淡黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液（B.1.1.3.9），继续滴定至蓝色褪去为止。记录硫代硫酸钠溶液的用量，并按式（B.1）计算出硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{m}{V \times 0.03567} \quad \cdots\cdots (B.1)$$

式中：

$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——碘酸钾的质量，单位为克(g)；

0.035 67——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的碘酸钾的质量；

V——硫代硫酸钠标准溶液的用量，单位为毫升(mL)。

两次标定结果之间相差不得大于 0.2%。

B.1.1.3.12 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.010$ mol/L]：取经过标定的硫代硫酸钠标准溶液(B.1.1.3.11)，用煮沸冷却的纯水稀释成 0.010 mol/L 的标准溶液。

B.1.1.3.13 硫化物标准贮备液(0.1 mg/mL)：取硫化钠晶体($Na_2S \cdot 9H_2O$)，用少量纯水清洗表面，并用滤纸吸干。称取 0.2 g～0.3 g，用煮沸放冷的纯水溶解并定容至 250 mL(临用前制备并标定)。此溶液 1 mL 约含 0.1 mg 硫化物(S^{2-})。标定方法如下：

取 5 mL 乙酸锌溶液(B.1.1.3.1)于 250 mL 碘量瓶中，准确加入 10.00 mL 硫化钠溶液(B.1.1.3.13)及 20.00 mL 碘溶液(B.1.1.3.7)，同时用纯水代替硫化钠溶液做空白试验。各加 5 mL(1+9)盐酸溶液，摇匀，于暗处放置 15 min。加 30 mL 纯水，用硫代硫酸钠标准溶液(B.1.1.3.12)滴定，至溶液呈淡黄色时，加 1 mL 淀粉溶液(B.1.1.3.9)，继续滴定至蓝色消失为止。按式(B.2)计算每毫升硫化物溶液含 S^{2-} 的毫克数。

$$\rho(S^{2-}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 16}{10} \times 1\,000 \quad \cdots\cdots (B.2)$$

式中：

$\rho(S^{2-})$——硫化物的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——空白所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——硫化钠溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

16——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以毫克表示的 S^{2-} 的质量。

B.1.1.3.14 硫化物标准使用溶液(10.0 μg/mL)：取一定体积的硫化钠标准贮备溶液(B.1.1.3.13)，加乙酸锌溶液(B.1.1.3.1)1 mL，用煮沸放冷的纯水定容至 50 mL，此溶液保存于冰箱中，可使用数日，每次使用前充分混匀。

B.1.1.4 仪器

B.1.1.4.1 碘量瓶：250 mL。

B.1.1.4.2 具塞比色管：50 mL。

B.1.1.4.3 磨口洗气瓶：125 mL。

B.1.1.4.4 高纯氮气钢瓶。

B.1.1.4.5 分光光度计。

B.1.1.5 采样

在 500 mL 干净的硬质玻璃瓶中，加入 1 mL 乙酸锌溶液(B.1.1.3.1)和 1 mL 氢氧化钠溶液(B.1.1.3.2)，然后注入水样(近满，留少许空隙)，盖好瓶塞，反复摇动混匀，密封，带回实验室测定。

B.1.1.6 分析步骤(适用于清洁水样)

B.1.1.6.1 取均匀水样(B.1.1.5)适量(含 S^{2-} 小于 10 μg)，用纯水稀释至 50 mL。

B.1.1.6.2 取 50 mL 比色管 7 支，各加纯水约 40 mL，再加硫化物标准使用液(B.1.1.3.14)0，0.1，

0.2,0.4,0.6,0.8 和 1.0 mL,加纯水至刻度,混匀。

B.1.1.6.3 向水样管和标准管各加 1.0 mL 显色剂(B.1.1.3.10),立即摇匀,放置 20 min。

B.1.1.6.4 以纯水作参比,用 3 cm 比色皿于 665 nm 处测定样品和标准系列溶液的吸光度。

B.1.1.6.5 绘制校准曲线,从曲线上查出样品中硫化物含量。

B.1.1.7 结果计算

水样中硫化物(S^{2-})的质量浓度按式(B.3)计算。

$$\rho(S^{2-}) = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(B.3)$$

式中:

$\rho(S^{2-})$——水样中硫化物(S^{2-})的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m——从校准曲线上查得的样品中硫化物(S^{2-})的含量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

B.1.1.8 精密度与准确度

3 个实验室测定水源水,回收率为 95%~103%,平均相对标准偏差为 5.6%。

B.1.2 碘量法

B.1.2.1 范围

本法适用于含量大于 1 mg/L 的饮用天然矿泉水及其水源水中硫化物的测定。

B.1.2.2 原理

水中硫化物与乙酸锌作用,生成碘化锌沉淀,将此沉淀溶解于酸中,在酸性溶液中,硫离子与标准碘液反应,然后用硫代硫酸钠滴定过量的碘。

B.1.2.3 试剂

B.1.2.3.1 氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=1$ mol/L]:称取 40 g 氢氧化钠(NaOH)溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL。

B.1.2.3.2 碘溶液[$c(1/2I_2)=0.025$ mol/L]:由 B.1.1.3.6 碘溶液稀释。

B.1.2.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.10$ g/mL)。

B.1.2.3.4 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.025$ mol/L]:由 B.1.1.3.11 贮备溶液稀释。

B.1.2.3.5 淀粉溶液(5 g/L):同 B.1.1.3.9。

B.1.2.4 仪器

B.1.2.4.1 碘量瓶:250 mL。

B.1.2.4.2 滴定管:25 mL。

B.1.2.5 采样

同 B.1.1.5。

B.1.2.6 分析步骤

B.1.2.6.1 定量取混匀的水样,用滤纸过滤,以纯水洗涤滤纸和沉淀物。

B.1.2.6.2 将沉淀物连同滤纸置于 250 mL 碘量瓶中,用玻璃棒将滤纸捣碎,加 50 mL 纯水及 10.00 mL 碘溶液(B.1.2.3.2)(应保持有碘的颜色,如碘溶液褪色应定量补加)。另取 50 mL 纯水和滤纸做空白试验。

B.1.2.6.3 分别加入 5 mL 浓盐酸(B.1.2.3.3),暗处放置 10 min,用硫代硫酸钠标准溶液(B.1.2.3.4)滴定过量的碘,至溶液呈淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(B.1.2.3.5),继续滴定至蓝色刚消失为止,记录硫代硫酸钠标准溶液的用量。

B.1.2.7 结果计算

水样中硫化物的质量浓度按式(B.4)计算。

$$\rho(S^{2-}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 16}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(B.4)$$

式中：

$\rho(S^{2-})$——水样中硫化物的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——水样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

16——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以毫克为单位的 S^{2-} 的质量。

B.2 磷酸盐

B.2.1 范围

本法测定 10 mg/L 以下的磷酸盐(HPO_4^{2-})。

B.2.2 原理

在强酸性溶液中，磷酸盐与钼酸铵作用生成磷钼杂交酸，能被还原剂(氯化亚锡等)还原，生成蓝色的络合物，当磷酸盐的含量较低时，其颜色强度与磷酸盐的含量成正比。

B.2.3 试剂

B.2.3.1 钼酸铵-硫酸溶液：向约 70 mL 纯水中缓缓加入 28 mL 浓硫酸，稍冷，加入 2.5 g 钼酸铵。待固体完全溶解后，用纯水稀释至 100 mL。

B.2.3.2 氯化亚锡溶液(50 g/L)：加热溶解 5 g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)于 5 mL 浓盐酸中，用纯水稀至 100 mL(此试剂不稳定，现用现配)。

B.2.3.3 活性炭：不含磷酸盐。

B.2.3.4 磷酸盐标准溶液[$\rho(HPO_4^{2-})=0.01$ mg/mL]：称取 0.716 5 g 在 105 ℃干燥的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，溶于纯水中，并定容至 1 000 mL，吸取 10.0 mL，用纯水准确定容至 500 mL。

B.2.4 仪器

B.2.4.1 具塞比色管：50 mL。

B.2.4.2 分光光度计。

B.2.5 分析步骤

B.2.5.1 如果水样混浊或带色时，可事先在 100 mL 水样中加入少量活性炭，充分振摇 1 min，用中等密度干滤纸过滤后，再行测定。

B.2.5.2 取 50.0 mL 水样置于 50 mL 比色管中，加入 4 mL 钼酸铵-硫酸溶液(B.2.3.1)，摇匀。加入 1 滴氯化亚锡溶液(B.2.3.2)，再摇匀，10 min 后目视比色或于 650 nm 波长处测其吸光度。

B.2.5.3 分别吸取磷酸盐标准溶液(B.2.3.4)0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00 mL，置于 50 mL 比色管中，加纯水至 50 mL，然后按水样测定步骤进行，目视比色或绘制校准曲线。

B.2.6 结果计算

水样中磷酸盐的质量浓度按式(B.5)计算。

$$\rho(HPO_4^{2-}) = \frac{m \times 1\,000}{V} \qquad \cdots\cdots(B.5)$$

式中：

$\rho(HPO_4^{2-})$——水样中磷酸盐的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从校准曲线上查出的水样中磷酸盐的含量，单位为毫克(mg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

B.2.7 精密度准确度

同一实验室对含 HPO_4^{2-} 1.2 mg/L 的加标水样经 7 次测定，其相对标准偏差为 8.3%，相对误差

为 6.6%。

B.3 氚

B.3.1 范围

本法最低检出量为 1 TU。

水样中的硫化物、有机物有干扰作用。

B.3.2 原理

氚是一种放射性同位素，半衰期为 12.43 年，氚发射 β 射线。其能量为 18.6 keV，可用液体闪烁计数法测定其放射强度。氚的浓度用氚单位(TU)表示。

$$1(\mathrm{TU}) = \frac{{}^{3}\mathrm{H}}{1 \times 10^{18}\mathrm{H}} \qquad \cdots\cdots(\mathrm{B.6})$$

水样经过常压蒸馏、电解富集，加入闪烁液混合均匀，在液体闪烁计数器内记数测量。

B.3.3 试剂

B.3.3.1 纯铜屑(Cu)。

B.3.3.2 高锰酸钾($KMnO_4$)固体。

B.3.3.3 过氧化钠(Na_2O_2)固体。

B.3.3.4 液氮(N_2)。

B.3.3.5 石油醚。

B.3.3.6 本底水(TU<0.2)。

B.3.3.7 闪烁溶液(非离子表面活性剂型)。

B.3.3.8 氚标准溶液(100 dpm/g；dpm/g 为每克每分钟衰变数)：称取一定量标准氚水，用无氚水稀释至 100 dpm/g。配制标准溶液的计算公式见式(B.7)。

$$C = C_0 \times e^{-\lambda\Delta t} \qquad \cdots\cdots(\mathrm{B.7})$$

式中：

C——待配标准氚水的活度，单位为每克每分钟衰变数(dpm/g)；

C_0——标准氚水出厂时标定活度，单位为每克每分钟衰变数(dpm/g)；

λ——ln2/12.43；

Δt——配制标准溶液的时间与出厂标定时间的时间差，单位为年。

B.3.4 仪器

B.3.4.1 液体闪烁计数器。

B.3.4.2 玻璃电解槽。

B.3.4.3 镍电极和铁电极。

B.3.4.4 真空红外线蒸馏炉。

B.3.4.5 卧式冰柜内装三分之二体积防冻液。

B.3.4.6 真空泵。

B.3.4.7 直流电流(100 V/10 A)。

B.3.4.8 液氮容器。

B.3.5 分析步骤

B.3.5.1 水样处理

B.3.5.1.1 将本底水(无氚水)及水样分别倒入蒸馏瓶内，加入约 1 g 铜屑(B.3.3.1)，少许高锰酸钾(B.3.3.2)，使水呈粉红色，常压下蒸馏。

B.3.5.1.2 把蒸出的蒸馏水注入已盛有 2 g 过氧化钠(B.3.3.3)的烧杯中，待过氧化钠溶解后移至 200 mL 容量瓶中，用蒸馏后的水样稀释至刻度，摇匀。

B.3.5.1.3 把溶液移至玻璃电解槽内，放入电极，将电解槽移入冰柜内，当防冻液温度保持在 1 ℃～2 ℃时，接通直流电源进行电解浓缩，电解电流不超过 3 A，电解至最终体积约 10 mL 时，停止电解，将电极取出。

B.3.5.1.4 将电解槽放入真空红外线蒸馏炉内，接好玻璃接收瓶，瓶外套以注入液氮的保温杯，开真空泵和炉电源，炉温控制在 80 ℃进行真空蒸馏，直至将槽内溶液全部蒸出，并收集到接收瓶中。

B.3.5.1.5 蒸出液移至已称重的计数瓶内，重新称重。计算浓缩后水的净重。并将这一批水样的重量调整至重量不得超过平均重量的 0.3 g，调整方法是多的移出，少的加入无氚水。

B.3.5.1.6 加入闪烁液(B.3.3.7)10 mL，摇匀，放入仪器进样室，平衡 12 h 后开始测量。

B.3.5.2 氚标准溶液

B.3.5.2.1 准确称约 20 g 氚标准溶液两份，移至 200 mL 容量瓶内，加入 2 g 过氧化钠(B.3.3.3)，用无氚水稀至刻度，摇匀，移入电解槽内进行电解，操作方法同 B.3.5.1 。

B.3.5.2.2 经过电解富集的标准溶液和本底水用来计算水样的电解效率。

B.3.5.2.3 取氚标准溶液和本底水各两份，其重量与电解后经真空蒸馏所获得的水样重量基本相同，加入闪烁液摇匀。同浓缩后的样品一同放入仪器测量，未经电解的标准氚溶液和本底水用于计算仪器的计数效率。

B.3.5.3 测量

仪器应在样品测量前 4 h 开机，预热，恒温，选择所需的测量参数。当样品在仪器进样室避光，静置 12 h 后，可将样品按顺序送入仪器内进行自动测量。每个水样的测量时间应大于 500 min。

B.3.6 结果计算

B.3.6.1 本底值

本底值按式(B.8)计算。

$$B = \frac{C}{t} \qquad \cdots\cdots (B.8)$$

式中：

B——本底计数率，单位为以每分钟计数(Cpm)；

C——本底总计数；

t——本底测量总时间，单位为分钟(min)。

B.3.6.2 标准溶液计数率

标准氚溶液计数率按式(B.9)计算。

$$S_{ss} = \frac{C_s}{t_s} - B \qquad \cdots\cdots (B.9)$$

式中：

S_{ss}——标准氚溶液计数率单位为以每分钟计数(Cpm)；

C_s——标准总计数；

t_s——标准测量总时间，单位为分钟(min)。

B.3.6.3 计数效率

仪器计数效率按式(B.10)计算。

$$CE = \frac{\frac{C_s}{t_s} - B}{m \times S \times D} \qquad \cdots\cdots (B.10)$$

式中：

CE——仪器计数效率；

m——标准重量，单位为克(g)；

S——标样氚水活度，单位为每克每分钟衰变数(dpm/g)；

D——从标定日期至计数日期的衰变系数(查氚衰变表)。

B.3.6.4 电解效率

标样电解效率按式(B.11)计算。

$$EE_{es}=\frac{\frac{C_{es}}{t_{es}}-B_e}{m\times CE\times(\frac{V_0}{V_f})_{es}\times S_{es}\times D} \quad \cdots\cdots(B.11)$$

式中：

EE_{es}——标样电解效率；

C_{es}——电解标准总计数；

t_{es}——电解标准测量总时间，单位为分钟(min)；

B_e——电解本底计数率单位为以每分钟计数(Cpm)；

m——标准重量，单位为克(g)；

V_0——最初电解体积，单位为毫升(mL)；

V_f——最终电解体积，单位为毫升(mL)；

$(\frac{V_0}{V_f})_{es}$——电解的标样浓缩体积系数；

S_{es}——电解的标样溶液活度，单位为每克每分钟衰变数(dpm/g)。

B.3.6.5 电解分馏系数

电解分馏系数按式(B.12)计算。

$$\beta=\frac{\ln(\frac{V_0}{V_f})_{es}}{-\ln EE_{es}} \quad \cdots\cdots(B.12)$$

式中：

β——电解分馏系数。

B.3.6.6 样品电解效率

样品电解效率按式(B.13)计算。

$$EE_s=(\frac{V_0}{V_f})_s^{\ 1/\beta} \quad \cdots\cdots(B.13)$$

式中：

EE_s——样品电解效率；

$(\frac{V_0}{V_f})_s$——样品浓缩体积系数。

B.3.6.7 结果计算

样品的总计数按式(B.14)计算。

$$TU=\frac{\frac{C_{sa}}{t_{sa}}-B_e}{m\times CE\times(\frac{V_0}{V_f})_s\times EE_s\times D_1\times K} \quad \cdots\cdots(B.14)$$

式中：

C_{sa}——样品的总计数；

t_{sa}——样品计数的总时间，单位为分钟(min)；

D_1——从采样时间到分析时间的时间内氚衰变系数(查氚衰变表)；

K——7.13×10^{-3} dpm/g·TU。

B.3.6.8 标准偏差

标准偏差按式(B.15)计算。

$$S_{标}=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2} \qquad \cdots\cdots(B.15)$$

式中：

$S_{标}$——标准偏差；

X_i——样品计数；

$\overline{X}$——样品 n 次测定的平均计数；

n——测量次数。

B.3.7 精密度与准确度

同一实验室对一个样品进行10次测定的相对标准偏差为2.6%。

实验室间对同一样品测定的标准偏差为1.7%。

B.4 菌落总数

B.4.1 范围

本法适用于菌落总数的测定。

B.4.2 原理

细菌菌落总数是指水样在一定条件下培养后(培养基成分，培养温度和时间、pH、需氧性质等)所得1 mL水样所含菌落的总数。按本标准规定所得结果只包括一群能在营养琼脂上发育的嗜中温的需氧的细菌菌落总数。

B.4.3 营养琼脂

B.4.3.1 成分

蛋白胨	10.0 g
牛肉膏	3.0 g
氯化钠	5.0 g
琼脂	15 g～20 g
蒸馏水	1 000 mL

B.4.3.2 制法

将上述成分混合后，加热溶解，调整pH为7.4～7.6，分装于玻璃容器中，经121 ℃灭菌20 min，储存于冷暗处备用。

B.4.4 仪器

B.4.4.1 高压蒸汽灭菌器。

B.4.4.2 干热灭菌箱。

B.4.4.3 培养箱：36 ℃±1 ℃。

B.4.4.4 电炉。

B.4.4.5 天平。

B.4.4.6 冰箱。

B.4.4.7 放大镜或菌落计数器。

B.4.4.8 pH计或精密pH试纸。

B.4.4.9 灭菌试管、平皿(直径9 cm)、刻度吸管、采样瓶等。

B.4.5 检验步骤

B.4.5.1 矿泉水成品水

B.4.5.1.1 以无菌操作方法用灭菌吸管吸取1 mL充分混匀的水样，注入灭菌平皿中，倾注约15 mL

已融化并冷却到45 ℃左右的营养琼脂培养基，并立即旋摇平皿，使水样与培养基充分混匀。每次检验时应做一平行接种，同时另用一个平皿只倾注营养琼脂培养基作为空白对照。

B.4.5.1.2 待冷却凝固后，翻转平皿，使底面向上，置于36 ℃±1 ℃培养箱内培养48 h，进行菌落计数，即为水样1 mL中的细菌总数。

B.4.5.2 矿泉水水源水

B.4.5.2.1 以无菌操作方法吸取1 mL充分混匀的水样，注入盛有9 mL灭菌生理盐水的试管中，混匀成1∶10稀释液。

B.4.5.2.2 吸取1∶10的稀释液1 mL注入盛有9 mL灭菌生理盐水的试管中，混匀成1∶100稀释液。按同法依次稀释成1∶1 000，1∶10 000稀释液等备用。如此递增稀释一次，必更换一支1 mL灭菌吸管。

B.4.5.2.3 用灭菌吸管取2个～3个适宜稀释度的水样1 mL，分别注入灭菌平皿内。以下操作同生活饮用水的检验步骤。

B.4.6 菌落计数及报告方法

做平皿菌落计数时，可用眼睛直接观察，必要时用放大镜检查，以防遗漏。在记下各平皿的菌落数后，应求出同稀释度的平均菌落数，供下一步计算时应用。在求同稀释度的平均数时，若其中一个平皿有较大片状菌落生长时，则不宜采用，而应以无片状菌落生长的平皿作为该稀释度的平均菌落数。若片状菌落不到平皿的一半，而其余一半中菌落数分布又很均匀，则可将此半皿计数后乘2以代表全皿菌落数。然后再求该稀释度的平均菌落数。

B.4.7 不同稀释度的选择及报告方法

B.4.7.1 首先选择平均菌落数在30～300之间者进行计算，若只有一个稀释度的平均菌落数符合此范围时，则将该菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例1)。

B.4.7.2 若有两个稀释度，其生长的菌落数均在30～300之间，则视二者之比值来决定，若其比值小于2应报告两者的平均数(见表B.1实例2)。若大于2则报告其中稀释度较小的菌落总数(见表B.1实例3)。若等于2亦报告其中稀释度较小的菌落数(见表B.1实例4)。

B.4.7.3 若所有稀释度的平均菌落数均大于300，则应按稀释度最高的平均菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例5)。

B.4.7.4 若所有稀释度的平均菌落数均小于30，则应以按稀释度最低的平均菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例6)。

B.4.7.5 若所有稀释度的平均菌落数均不在30～300之间，则应以最接近30或300的平均菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例7)。

B.4.7.6 若所有稀释度的均无菌落生长，则以<1乘以稀释倍数报告之。

B.4.7.7 菌落计数的报告：菌落数在100以内时按实有数报告，大于100时，采用两位有效数字，在两位有效数字后面的数值，以四舍五入方法计算，为了缩短数字后面的零数也可用10的指数来表示(见表B.1“报告方式”栏)。

表 B.1 稀释度选择及菌落总数报告方式

实例	不同稀释度的平均菌落数			两个稀释度菌落数之比	菌落总数/(CFU/mL)	报告方式/(CFU/mL)
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}			
1	1 365	164	20	—	16 400	16 000 或 1.6×10^4
2	2 760	295	46	1.6	37 750	38 000 或 3.8×10^4
3	2 890	271	60	2.2	27 100	27 000 或 2.7×10^4
4	150	30	8	2	1 500	1 500 或 1.5×10^3
5	多不可计	1 650	513	—	513 000	510 000 或 5.1×10^5
6	27	11	5	—	270	270 或 2.7×10^2
7	多不可计	305	12	—	30 500	31 000 或 3.1×10^4
8	0	0	0	—	$<1\times10$	$<1\times10$