

91314/36-1

ZHBG-35

生活饮用水卫生规范

Sanitary Standards for Drinking Water



中华人民共和国卫生部

卫生法制与监督司

二〇〇一年六月

生活饮用水卫生规范

Sanitary Standards for Drinking Water

中华人民共和国卫生部

卫生法制与监督司

二〇〇一年六月

卫生部文件

卫法监发[2001]161号

卫生部关于印发生活饮用水卫生规范的通知

各省、自治区、直辖市卫生厅局,中国预防医学科学院:

现将生活饮用水卫生规范印发给你们。请各有关单位严格依照本规范进行生活饮用水以及涉及饮用水卫生安全的产品检验、卫生安全评价和监督监测工作。

本规范自2001年9月1日起实施,以往发布的文件与本规范不一致的,以本规范为准。

请将本规范实施中的问题及时反馈我部。

附件:1、生活饮用水水质卫生规范

2、生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范

3、生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范

4、生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范

5、生活饮用水集中式供水单位卫生规范

6、涉及饮用水卫生安全产品生产企业卫生规范

7、生活饮用水检验规范

中华人民共和国卫生部印章

二〇〇一年六月七日

目 录

附件 1 生活饮用水水质卫生规范	(1)
附件 2 生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范	(9)
附件 3 生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范	(19)
附件 4A 生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范 —— 一般水质处理器	(27)
附件 4B 生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范 —— 矿化水器	(31)
附件 4C 生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范 —— 反渗透处理装置	(34)
附件 5 生活饮用水集中式供水单位卫生规范	(38)
附件 6 涉及饮用水卫生安全产品生产企业卫生规范	(43)
涉及饮用水卫生安全产品生产企业现场审核表(附表 1~5)	(47)
附表 1 水质处理器生产企业现场审核表	(48)
附表 2 大型水质处理器生产企业现场审核表	(53)
附表 3 输配水设备生产企业现场审核表	(58)
附表 4 防护材料生产企业现场审核表	(63)
附表 5 化学处理剂生产企业现场审核表	(68)
附件 7 生活饮用水检验规范	(73)
1 总则	(77)
2 水样的采集和保存	(79)
3 水质分析质量保证	(85)
4 色度	(98)
4.1 铂-钴标准比色法	(98)
5 浑浊度	(99)
5.1 散射法-福尔马肼标准	(99)
5.2 目视比浊法-福尔马肼标准	(100)
6 臭和味	(100)
6.1 嗅气和尝味法	(100)
7 肉眼可见物	(101)
7.1 直接观察法	(101)
8 pH值	(101)
8.1 玻璃电极法	(101)
8.2 标准缓冲溶液比色法	(102)
9 总硬度	(105)
9.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法	(105)
10 铝	(107)
10.1 铬天青 S 分光光度法	(107)
10.2 水杨基荧光酮-氟代十六烷基吡啶分光光度法	(109)
10.3 无火焰原子吸收分光光度法	(110)
11 铁	(111)

11.1	原子吸收分光光度法	(111)
11.2	二氮杂菲分光光度法	(111)
12	锰	(113)
12.1	原子吸收分光光度法	(113)
12.2	过硫酸铵分光光度法	(113)
12.3	甲醛肟分光光度法	(114)
13	铜	(115)
13.1	火焰原子吸收分光光度法	(115)
13.1.1	直接法	(115)
13.1.2	萃取法	(116)
13.1.3	共沉淀法	(118)
13.1.4	巯基棉富集法	(119)
13.2	无火焰原子吸收分光光度法	(120)
13.3	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	(121)
13.4	双乙醛草酰二脲分光光度法	(123)
14	锌	(124)
14.1	原子吸收分光光度法	(124)
14.2	锌试剂-环己酮分光光度法	(124)
14.3	双硫脲分光光度法	(125)
14.4	催化示波极谱法	(126)
15	挥发性酚类化合物	(127)
15.1	4-氨基安替比林氯仿萃取分光光度法	(127)
15.2	4-氨基安替比林直接分光光度法	(130)
16	阴离子合成洗涤剂	(130)
16.1	亚甲蓝分光光度法	(130)
16.2	二氮杂菲萃取分光光度法	(132)
17	硫酸盐	(133)
17.1	硫酸钡烧灼称量法	(133)
17.2	铬酸钡分光光度法(热法)	(134)
17.3	铬酸钡分光光度法(冷法)	(135)
17.4	硫酸钡比浊法	(136)
17.5	离子色谱法	(137)
18	氯化物	(137)
18.1	硝酸银容量法	(137)
18.2	硝酸汞容量法	(138)
18.3	离子色谱法	(140)
19	溶解性总固体	(140)
19.1	称量法	(140)
20	氟化物	(141)
20.1	离子选择电极法	(141)
20.2	氟试剂分光光度法	(142)
20.3	锆盐茜素比色法	(144)
20.4	离子色谱法	(145)
21	氰化物	(147)
21.1	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	(147)
21.2	吡啶-巴比土酸分光光度法	(149)
21.3	异烟酸-巴比土酸分光光度法	(150)

22	砷	(151)
22.1	二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法	(151)
22.2	锌-硫酸系统新银盐分光光度法	(153)
22.3	砷斑法	(154)
22.4	催化示波极谱法	(155)
22.5	氢化物-原子荧光法	(156)
23	硒	(157)
23.1	二氨基萘荧光法	(157)
23.2	氢化原子吸收分光光度法	(159)
23.3	催化示波极谱法	(161)
23.4	二氨基联苯胺分光光度法	(162)
23.5	氢化物-原子荧光法	(163)
24	汞	(164)
24.1	冷原子吸收法	(164)
24.2	双硫脲分光光度法	(166)
24.3	原子荧光法	(168)
25	镉	(169)
25.1	火焰原子吸收分光光度法	(169)
25.2	无火焰原子吸收分光光度法	(169)
25.3	双硫脲分光光度法	(170)
25.4	催化示波极谱法	(172)
26	铬(六价)	(172)
26.1	二苯碳酰二肼分光光度法	(172)
27	铅	(173)
27.1	火焰原子吸收分光光度法	(173)
27.2	无火焰原子吸收分光光度法	(174)
27.3	双硫脲分光光度法	(175)
27.4	催化示波极谱法	(176)
28	银	(178)
28.1	无火焰原子吸收分光光度法	(178)
28.2	巯基棉富集-高碘酸钾分光光度法	(179)
29	硝酸盐氮	(180)
29.1	麝香草酚分光光度法	(180)
29.2	镉柱还原法	(181)
29.3	紫外分光光度法	(184)
29.4	离子色谱法	(184)
30	氯仿	(184)
30.1	气相色谱法	(184)
31	四氯化碳	(188)
31.1	气相色谱法	(188)
32	苯并(a)芘	(189)
32.1	纸层析-荧光分光光度法	(189)
32.2	高效液相色谱法	(191)
33	滴滴涕	(193)
33.1	气相色谱法	(193)
34	六六六	(196)
34.1	气相色谱法	(196)

35	细菌总数	(196)
35.1	平皿计数法	(196)
36	总大肠菌群	(198)
36.1	多管发酵法	(198)
36.2	滤膜法	(201)
37	粪大肠菌群	(202)
37.1	多管发酵法	(202)
37.2	滤膜法	(203)
38	游离余氯	(204)
38.1	N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法	(204)
38.2	3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法	(206)
38.3	丁香醛连氮分光光度法	(207)
39	总 α 放射性	(208)
40	总 β 放射性	(214)
41	乙腈	(217)
41.1	气相色谱法	(217)
42	丙烯腈	(219)
42.1	气相色谱法	(219)
43	甲醛	(219)
43.1	4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4,-三氮杂茂(AHMT)分光光度法	(219)
44	乙醛	(221)
44.1	气相色谱法	(221)
45	丙烯醛	(224)
45.1	气相色谱法	(224)
46	三氯乙醛	(224)
46.1	气相色谱法	(224)
47	二氯甲烷	(226)
47.1	顶空气相色谱法	(226)
48	1,2-二氯乙烷	(229)
48.1	顶空气相色谱法	(229)
49	环氧氯丙烷	(229)
49.1	气相色谱法	(229)
50	苯	(232)
50.1	气相色谱法	(232)
50.2	顶空气相色谱法	(235)
51	甲苯	(238)
51.1	气相色谱法	(238)
52	二甲苯	(238)
52.1	气相色谱法	(238)
53	乙苯	(239)
53.1	气相色谱法	(239)
54	异丙苯	(239)
54.1	气相色谱法	(239)
55	氯苯	(239)
55.1	气相色谱法	(239)
56	二氯苯	(242)
56.1	气相色谱法	(242)

57	三氯苯	(245)
57.1	气相色谱法	(245)
58	四氯苯	(245)
58.1	气相色谱法	(245)
59	六氯苯	(245)
59.1	气相色谱法	(245)
60	三硝基甲苯	(245)
60.1	气相色谱法	(245)
61	二硝基苯	(248)
61.1	气相色谱法	(248)
62	硝基氯苯	(251)
62.1	气相色谱法	(251)
63	二硝基氯苯	(251)
63.1	气相色谱法	(251)
64	氯乙烯	(252)
64.1	气相色谱法	(252)
65	三氯乙烯	(254)
65.1	气相色谱法	(254)
66	四氯乙烯	(254)
66.1	气相色谱法	(254)
67	氯丁二烯	(254)
67.1	顶空气相色谱法	(254)
68	苯乙烯	(256)
68.1	气相色谱法	(256)
69	三乙胺	(257)
69.1	气相色谱法	(257)
70	苯胺	(259)
70.1	气相色谱法	(259)
70.2	重氮偶合分光光度法	(261)
71	丙烯酰胺	(262)
71.1	气相色谱法	(262)
72	己内酰胺	(265)
72.1	气相色谱法	(265)
73	二硫化碳	(268)
73.1	气相色谱法	(268)
74	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	(270)
74.1	气相色谱法	(270)
75	水合肼	(273)
75.1	对二甲氨基苯甲醛直接分光光度法	(273)
76	石油	(274)
76.1	称量法	(274)
76.2	紫外分光光度法	(275)
76.3	荧光光度法	(276)
76.4	荧光分光光度法	(277)
76.5	非分散红外光度法	(278)
77	松节油	(279)
77.1	气相色谱法	(279)

78	吡啶	(281)
78.1	巴比土酸分光光度法	(281)
79	苦味酸	(283)
79.1	气相色谱法	(283)
80	丁基黄原酸	(285)
80.1	铜试剂亚铜分光光度法	(285)
81	活性氯	(286)
81.1	N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法	(286)
81.2	3,3',5,5',-四甲基联苯胺比色法	(287)
82	硫化物	(288)
82.1	N,N-二乙基对苯二胺分光光度法	(288)
82.2	碘量法	(290)
83	黄磷	(291)
83.1	钼-锑-抗分光光度法	(291)
84	对硫磷(E-605)	(292)
84.1	气相色谱法	(292)
85	甲基对硫磷(甲基 E-605)	(295)
85.1	气相色谱法	(295)
86	内吸磷(E-059)	(295)
86.1	气相色谱法	(295)
87	马拉硫磷(4049)	(295)
87.1	气相色谱法	(295)
88	乐果	(295)
88.1	气相色谱法	(295)
89	林丹	(295)
89.1	气相色谱法	(295)
90	百菌清	(295)
90.1	气相色谱法	(296)
91	甲萘威	(298)
91.1	高效液相色谱法	(298)
91.2	分光光度法	(300)
92	溴氰菊酯	(302)
92.1	气相色谱法	(302)
92.2	高效液相色谱法	(305)
93	四乙基铅	(307)
93.1	双硫脲比色法	(308)
94	钼	(309)
94.1	无火焰原子吸收分光光度法	(309)
95	钴	(310)
95.1	无火焰原子吸收分光光度法	(310)
96	镍	(311)
96.1	无火焰原子吸收分光光度法	(311)
97	钡	(312)
97.1	无火焰原子吸收分光光度法	(312)
98	钛	(313)
98.1	催化示波极谱法	(313)
98.2	水杨基荧光酮分光光度法	(315)

99	钒	(316)
99.1	无火焰原子吸收分光光度法	(316)
100	铈	(317)
100.1	氢化原子吸收分光光度法	(317)
101	铍	(318)
101.1	桑色素荧光分光光度法	(318)
101.2	铝试剂(金精三羧酸铍)分光光度法	(320)
102	铊	(321)
102.1	无火焰原子吸收分光光度法	(321)
103	硼	(322)
103.1	甲亚胺 H 分光光度法	(322)
104	氨氮	(323)
104.1	纳氏试剂分光光度法	(323)
104.2	酚盐分光光度法	(325)
104.3	水杨酸盐分光光度法	(326)
105	亚硝酸盐氮	(327)
105.1	重氮偶合分光光度法	(327)
106	耗氧量	(328)
106.1	酸性高锰酸钾滴定法	(328)
106.2	碱性高锰酸钾滴定法	(330)
107	碘化物	(330)
107.1	硫酸铯催化分光光度法	(330)
107.2	高浓度碘化物比色法	(332)
107.3	高浓度碘化物容量法	(333)
107.4	气相色谱法	(335)
108	氯消毒剂中有效氯测定	(337)
108.1	碘量法	(337)
109	二氧化氯	(339)
109.1	N,N-二乙基对苯二胺硫酸亚铁铵滴定法	(339)
109.2	碘量法	(340)
110	生化需氧量(BOD ₅)	(342)
110.1	容量法	(342)
111	电导率	(345)
111.1	电极法	(345)
112	钠	(346)
112.1	火焰原子吸收分光光度法	(346)
112.2	离子色谱法	(347)
113	2,4,6-三氯酚(参考方法)	(349)
113.1	电子捕获-毛细色谱法	(349)
114	五氯酚(参考方法)	(352)
114.1	电子捕获-毛细色谱法	(352)
115	亚氯酸盐(参考方法)	(352)
115.1	碘量法	(352)
116	氯酸盐(参考方法)	(353)
116.1	碘量法	(353)
117	二氯乙酸(参考方法)	(353)
117.1	气相色谱法	(353)

118	三氯乙酸(参考方法)	(357)
118.1	气相色谱法	(357)
119	氯化氰(参考方法)	(357)
119.1	吡啶-巴比土酸分光光度法	(357)
120	灭草松(参考方法)	(358)
120.1	气相色谱法	(358)
121	2,4-滴(参考方法)	(361)
121.1	气相色谱法	(361)
122	六氯丁二烯	(362)
122.1	气相色谱法	(362)
123	1,1,1-三氯乙烷	(364)
123.1	气相色谱法	(364)
124	甲草胺(参考方法)	(367)
124.1	高效液相色谱法	(367)
125	七氯(参考方法)	(369)
125.1	液液萃取气相色谱法	(369)
126	七氯环氧化物(参考方法)	(373)
126.1	液液萃取气相色谱法	(373)
127	1,1-二氯乙烯(参考方法)	(373)
127.1	吹出捕集气相色谱法	(373)
128	1,2-二氯乙烯(参考方法)	(376)
128.1	吹出捕集气相色谱法	(376)
129	溴仿	(376)
129.1	气相色谱法	(376)
130	一溴二氯甲烷	(376)
130.1	气相色谱法	(376)
131	二溴一氯甲烷	(376)
131.1	气相色谱法	(376)
132	微囊藻毒素(参考方法)	(376)
132.1	高效液相色谱法	(376)
133	1,2-二氯苯	(378)
133.1	气相色谱法	(378)
134	1,4-二氯苯	(378)
134.1	气相色谱法	(378)
135	一氯胺	(378)
135.1	N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法	(378)
136	锡(参考方法)	(378)
136.1	分光光度法	(378)
137	金属(参考方法)	(381)
137.1	电感耦合等离子体发射光谱法	(381)
137.2	电感耦合等离子体/质谱法	(385)
138	总有机碳(参考方法)	(392)
138.1	仪器分析法	(392)

附件 1

生活饮用水水质卫生规范

Sanitary Standard for Drinking Water Quality

生活饮用水水质卫生规范

Sanitary Standard for Drinking Water Quality

1 范围

本规范规定了生活饮用水及其水源水水质卫生要求。

本规范适用于城市生活饮用集中式供水(包括自建集中式供水)及二次供水。

2 引用资料

生活饮用水检验规范(2001)

二次供水设施卫生规范(GB 17051-1997)

WHO Guidelines for Drinking Water Quality, 1993

WHO Guidelines for Drinking Water Quality, Addendum to Volume 2, 1998

3 定义

3.1 生活饮用水:由集中式供水单位直接供给居民作为饮水和生活用水,该水的水质必须确保居民终生饮用安全。

3.2 城市:国家按行政建制设立的直辖市、市、镇。

3.3 集中式供水:由水源集中取水,经统一净化处理和消毒后,由输水管网送到用户的供水方式。

3.4 自建集中式供水:除城建部门建设的各级自来水厂外,由各单位自建的集中式供水方式。

3.5 二次供水:用水单位将来自城市集中式供水系统的生活饮用水经贮存或再处理(如过滤、软化、矿化、消毒等)后,经管道输送给用户的供水方式。

4 生活饮用水水质卫生要求

4.1 生活饮用水水质应符合下列基本要求

4.1.1 水中不得含有病原微生物。

4.1.2 水中所含化学物质及放射性物质不得危害人体健康。

4.1.3 水的感官性状良好。

4.2 生活饮用水水质规定

4.2.1 生活饮用水水质常规检验项目

生活饮用水水质常规检验项目及限值见表1。

表 1 生活饮用水水质常规检验项目及限值

项 目	限 值
感官性状和一般化学指标	
色	色度不超过 15 度,并不得呈现其它异色
浑浊度	不超过 1 度(NTU) ^① ,特殊情况下不超过 5 度(NTU)
臭和味	不得有异臭、异味
肉眼可见物	不得含有
pH	6.5~8.5
总硬度(以 CaCO ₃ 计)	450 (mg/L)
铝	0.2 (mg/L)
铁	0.3 (mg/L)
锰	0.1 (mg/L)
铜	1.0 (mg/L)
锌	1.0 (mg/L)
挥发酚类(以苯酚计)	0.002 (mg/L)
阴离子合成洗涤剂	0.3 (mg/L)
硫酸盐	250 (mg/L)
氯化物	250 (mg/L)
溶解性总固体	1000 (mg/L)
耗氧量(以 O ₂ 计)	3 (mg/L), 特殊情况下不超过 5mg/L ^②
毒理学指标	
砷	0.05 (mg/L)
镉	0.005 (mg/L)
铬(六价)	0.05 (mg/L)
氰化物	0.05 (mg/L)
氟化物	1.0 (mg/L)
铅	0.01 (mg/L)
汞	0.001 (mg/L)
硝酸盐(以 N 计)	20 (mg/L)
硒	0.01 (mg/L)
四氯化碳	0.002 (mg/L)
氯仿	0.06 (mg/L)
细菌学指标	
细菌总数	100 (CFU/mL) ^③
总大肠菌群	每 100mL 水样中不得检出
粪大肠菌群	每 100mL 水样中不得检出
游离余氯	在与水接触 30 分钟后应不低于 0.3mg/L, 管网末梢水不应低于 0.05mg/L (适用于加氯消毒)
放射性指标^④	
总 α 放射性	0.5 (Bq/L)
总 β 放射性	1 (Bq/L)

注：①表中 NTU 为散射浊度单位。②特殊情况包括水源限制等情况。③CFU 为菌落形成单位。④放射性指标规定数值不是限值,而是参考水平。放射性指标超过表 1 中所规定的数值时,必须进行核素分析和评价,以决定能否饮用。

4.2.2 生活饮用水水质非常规检验项目

生活饮用水水质非常规检验项目及限值见表 2。

表 2 生活饮用水水质非常规检验项目及限值

项 目	限 值
感官性状和一般化学指标	
硫化物	0.02 (mg/L)
钠	200 (mg/L)
毒理学指标	
锑	0.005 (mg/L)
钡	0.7 (mg/L)
铍	0.002 (mg/L)
硼	0.5 (mg/L)
铊	0.07 (mg/L)
镍	0.02 (mg/L)
银	0.05 (mg/L)
铈	0.0001 (mg/L)
二氯甲烷	0.02 (mg/L)
1,2-二氯乙烷	0.03 (mg/L)
1,1,1-三氯乙烷	2 (mg/L)
氯乙烯	0.005 (mg/L)
1,1-二氯乙烯	0.03 (mg/L)
1,2-二氯乙烯	0.05 (mg/L)
三氯乙烯	0.07 (mg/L)
四氯乙烯	0.04 (mg/L)
苯	0.01 (mg/L)
甲苯	0.7 (mg/L)
二甲苯	0.5 (mg/L)
乙苯	0.3 (mg/L)
苯乙烯	0.02 (mg/L)
苯并(a)芘	0.00001 (mg/L)
氯苯	0.3 (mg/L)
1,2-二氯苯	1 (mg/L)
1,4-二氯苯	0.3 (mg/L)
三氯苯(总量)	0.02 (mg/L)
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008 (mg/L)
丙烯酰胺	0.0005 (mg/L)
六氯丁二烯	0.0006 (mg/L)
微囊藻毒素-LR	0.001 (mg/L)
甲草胺	0.02 (mg/L)
灭草松	0.3 (mg/L)

表2 生活饮用水水质非常规检验项目及限值(续)

项 目	限 值
叶枯啉	0.5 (mg/L)
百菌清	0.01 (mg/L)
滴滴涕	0.001 (mg/L)
溴氰菊酯	0.02 (mg/L)
内吸磷	0.03 (mg/L) (感官限值)
乐果	0.08 (mg/L) (感官限值)
2,4-滴	0.03 (mg/L)
七氯	0.0004 (mg/L)
七氯环氧化物	0.0002 (mg/L)
六氯苯	0.001 (mg/L)
六六六	0.005 (mg/L)
林丹	0.002 (mg/L)
马拉硫磷	0.25 (mg/L) (感官限值)
对硫磷	0.003 (mg/L) (感官限值)
甲基对硫磷	0.02 (mg/L) (感官限值)
五氯酚	0.009 (mg/L)
亚氯酸盐	0.2 (mg/L) (适用于二氧化氯消毒)
一氯胺	3 (mg/L)
2,4,6 三氯酚	0.2 (mg/L)
甲醛	0.9 (mg/L)
三卤甲烷①	该类化合物中每种化合物的实测浓度与其各自限值的比值之和不得超过 1
溴仿	0.1 (mg/L)
二溴一氯甲烷	0.1 (mg/L)
一溴二氯甲烷	0.06 (mg/L)
二氯乙酸	0.05 (mg/L)
三氯乙酸	0.1 (mg/L)
三氯乙醛(水合氯醛)	0.01 (mg/L)
氯化氰 (以 CN ⁻ 计)	0.07 (mg/L)

注:① 三卤甲烷包括氯仿、溴仿、二溴一氯甲烷和一溴二氯甲烷共四种化合物。

5 生活饮用水水源水质要求

5.1 作为生活饮用水水源的水质,应符合下列要求。

5.1.1 只经过加氯消毒即供作生活饮用的水源水,每 100 毫升水样中总大肠菌群 MPN 值不应超过 200;经过净化处理及加氯消毒后供生活饮用的水源水,每 100 毫升水样中总大肠菌群 MPN 值不应超过 2000。

5.1.2 必须按第 4.2 节表 1 的规定,对水源水进行全部项目的测定和评价。

5.1.3 水源水的感官性状和一般化学指标经净化处理后,应符合本规范第 4.2 节表 1 的规定。

5.1.4 水源水的毒理学指标,必须符合本规范第 4.2 节表 1 的规定。

5.1.5 水源水的放射性指标,必须符合本规范第 4.2 节表 1 的规定。

5.1.6 当水源水中可能含有本规范 4.2 节表 1 所列之外的有害物质时,应由当地卫生行政部门会同有关部门确定所需增加的检测项目,凡列入 4.2 节表 2 及附录 A 中的有害物质限值,应符合其相应规定(感官性状和一般化学指标经净化处理后需符合相关规定)。在此列表之外的有害物质限值应由当地卫生行政部门另行确定。

5.1.7 水源水中耗氧量不应超过 4mg/L;五日生化需氧量不应超过 3mg/L。

5.1.8 饮水型氟中毒流行区应选用含氟化物量适宜的水源。当无合适的水源而不得不采用高氟化物的水源时,应采取除氟措施,降低饮用水中氟化物含量。

5.1.9 当水源水碘化物含量低于 10 μ g/L 时,应根据具体情况,采取补碘措施,防止发生碘缺乏病。

5.2 当水质不符合 5.1 节和附录 A 中的规定时,不宜作为生活饮用水水源。若限于条件需加以利用时,应采用相应的净化工艺进行处理,处理后的水应符合规定,并取得卫生行政部门的批准。

6 水质监测

6.1 水质的检验方法应符合《生活饮用水检验规范》(2001)的规定。

6.2 集中式供水单位必须建立水质检验室,配备与供水规模和水质检验要求相适应的检验人员和仪器设备,并负责检验水源水、净化构筑物出水、出厂水和管网水的水质。

自建集中式供水及二次供水的水质也应定期检验。

6.3 采样点的选择和监测

检验生活饮用水的水质,应在水源、出厂水和居民经常用水点采样。

城市集中式供水管网水的水质检验采样点数,一般应按供水人口每两万人设一个采样点计算。供水人口超过一百万时,按上述比例计算出的采样点数可酌量减少。人口在二十万以下时,应酌量增加。在全部采样点中应有一定的点数,选在水质易受污染的地点和管网系统陈旧部分等处。

每一采样点,每月采样检验应不少于两次,细菌学指标、浑浊度和肉眼可见物为必检项目。其它指标可根据当地水质情况和需要选定。对水源水、出厂水和部分有代表性的管网末梢水至少每半年进行一次常规检验项目的全分析。对于非常规检验项目,可根据当地水质情况和存在问题,在必要时具体确定检验项目和频率。当检测指标超出本规范第 4.2 节中的规定时,应立即重复测定,并增加监测频率。连续超标时,应查明原因,并采取有效措施,防止对人体健康造成危害。在选择水源时或水源情况有改变时,应测定常规检测项目的全部指标。具体采样点的选择,应由供水单位与当地卫生监督机构根据本地区具体情况确定。

出厂水必须每天测定一次细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群、浑浊度和肉眼可见物,并适当增加游离余氯的测定频率。

自建集中式生活饮用水水质监测的采样点数、采样频率和检验项目,按上述规定执行。

6.4 选择水源时的水质鉴定,应检测本规范第 4.2 节表 1 中规定的项目及该水源可能受某种成分污染的有关项目。

6.5 卫生行政部门应对水源水、出厂水和居民经常用水点进行定期监测,并应作出水质评价。

7 本规范由卫生部负责解释。

8 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

附录 A 饮用水源水中有害物质的限值

项 目	限 值(mg/L)
乙腈	5.0
丙烯腈	2.0
乙醛	0.05
三氯乙醛	0.01
甲醛	0.9
丙烯醛	0.1
二氯甲烷	0.02
1,2-二氯乙烷	0.03
环氧氯丙烷	0.02
二硫化碳	2.0
苯	0.01
甲苯	0.7
二甲苯	0.5
乙苯	0.3
氯苯	0.3
1,2-二氯苯	1
二硝基苯	0.5
硝基氯苯	0.05
二硝基氯苯	0.5
三氯苯	0.02
三硝基甲苯	0.5
四氯苯	0.02
六氯苯	0.05
异丙苯	0.25
苯乙烯	0.02
苯胺	0.1
三乙胺	3.0
己内酰胺	3.0
丙烯酰胺	0.0005
氯乙烯	0.005
三氯乙烯	0.07
四氯乙烯	0.04
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008
氯丁二烯	0.002
水合肼	0.01
四乙基铅	0.0001
石油(包括煤油、汽油)	0.3
吡啶	0.2
松节油	0.2
苦味酸	0.5
丁基黄原酸	0.005

项 目	限 值(mg/L)
活性氯	0.01
硫化物	0.02
黄磷	0.003
钼	0.07
钴	1.0
铍	0.002
硼	0.5
铋	0.005
镍	0.02
钡	0.7
钒	0.05
钛	0.1
铊	0.0001
马拉硫磷(4049)	0.25
内吸磷(E059)	0.03
甲基对硫磷(甲基 E605)	0.02
对硫磷(E605)	0.003
乐果	0.08
林丹	0.002
白菌清	0.01
甲萘威	0.05
溴氰菊酯	0.02
叶枯唑	0.5

附件 2

**生活饮用水输配水设备及防护材料
卫生安全评价规范**

**Standard for Hygienic Safety Evaluation of Equipment and
Protective Materials in Drinking Water**

生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范

Standard for Hygienic Safety Evaluation of Equipment and Protective Materials in Drinking Water

1 范围

本规范规定了生活饮用水输配水设备和防护材料的卫生安全评价。

生活饮用水输配水设备是指与生活饮用水接触的输配水管、蓄水容器、供水设备、机械部件(如阀门、水泵、水处理剂加入器等);防护材料是指与生活饮用水接触的涂料、内衬等。

本规范同样适用于与饮用水接触的水处理材料(如水质处理器滤芯、膜组件、活性炭等)的卫生安全评价。

2 引用资料

生活饮用水水质卫生规范(2001)

生活饮用水检验规范(2001)

3 卫生要求

3.1 凡与饮用水接触的输配水设备、水处理材料和防护材料不得污染水质,出水水质必须符合《生活饮用水水质卫生规范》(2001)的要求。

3.2 生活饮用水输配水设备、水处理材料和防护材料应按附录 A 和附录 B 的规定进行浸泡试验。

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

表 1 浸泡试验基本项目的卫生要求

项 目	卫 生 要 求
色	增加量 ≤ 5 度
浑浊度	增加量 ≤ 0.2 度(NTU)
臭和味	浸泡后水无异臭、异味
肉眼可见物	浸泡后水不产生任何肉眼可见的碎片杂物等
pH	改变量 ≤ 0.5
溶解性总固体	增加量 ≤ 10 mg/L
耗氧量	增加量 ≤ 1 (以 O_2 计,mg/L)
砷	增加量 ≤ 0.005 mg/L
镉	增加量 ≤ 0.0005 mg/L
铬	增加量 ≤ 0.005 mg/L
铝	增加量 ≤ 0.02 mg/L
铅	增加量 ≤ 0.001 mg/L
汞	增加量 ≤ 0.0002 mg/L
三氯甲烷	增加量 ≤ 0.006 mg/L
挥发酚类	增加量 ≤ 0.002 mg/L

3.4 防护涂料的浸泡水尚需进行下列毒理学试验

3.4.1 急性经口毒性(LD_{50})不得小于 10g/kg 体重。

3.4.2 两项致突变试验:Ames 试验和哺乳动物细胞染色体畸变试验两项均应为阴性。

3.5 当用新材料制备输配水设备、水处理材料和防护材料时,应测定在水中的溶出物及其浓度,并根据国内外相关标准评价其安全性。无标准可依的,按附录 C 进行毒理学试验确定限值。

4 检验

4.1 所有样品应检验表 1 的全部项目,并根据样品的种类、性质按表 3 确定输配水设备浸泡试验增测检验项目;按表 4 确定防护材料浸泡试验增测检验项目;按表 5 确定水处理材料浸泡试验增测检验项目。

4.2 与饮用水接触的防护材料浸泡试验共进行 30 天。第 1 次(浸泡第 1 天)和第 6 次(浸泡第 30 天)的浸泡水检验项目为《生活饮用水水质卫生规范》(2001)表 1 中“感官性状和一般化学指标”和“毒理学指标”全部项目以及本规范 4.1 条中规定项目。其余四次检验的项目为表 1 所列基本项目和第 1 次检验中的超标项目。

4.3 检验方法按《生活饮用水检验规范》(2001)执行。

表 2 浸泡试验增测项目的卫生要求

项 目	卫 生 要 求
铁	增加量 \leq 0.06 mg/L
锰	增加量 \leq 0.02 mg/L
铜	增加量 \leq 0.2 mg/L
锌	增加量 \leq 0.2 mg/L
钡	增加量 \leq 0.05 mg/L
镍	增加量 \leq 0.002 mg/L
镉	增加量 \leq 0.0005 mg/L
四氯化碳	增加量 \leq 0.0002 mg/L
邻苯二甲酸酯类	增加量 \leq 0.01 mg/L
银	增加量 \leq 0.005 mg/L
锡	增加量 \leq 0.002 mg/L
氯乙烯	材料中含量 \leq 1.0 mg/kg
苯乙烯	增加量 \leq 0.002 mg/L
环氧氯丙烷	增加量 \leq 0.002 mg/L
甲醛	增加量 \leq 0.05 mg/L
丙烯腈	材料中含量 \leq 11 mg/kg
总 α 放射性	不得增加(不超过测量偏差的 3 个标准差)
总 β 放射性	不得增加(不超过测量偏差的 3 个标准差)
苯	增加量 \leq 0.001 mg/L
总有机碳(TOC)	增加量 \leq 1 mg/L
受试产品在水中可能溶出的其他成分	根据国内外相关标准判定项目及限值,无相关标准可依的,按附录 C 进行毒理学试验确定限值。毒理学指标应不大于限值的十分之一。

5 本规范由卫生部负责解释。

6 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

表 3 生活饮用水输配水设备浸泡试验增测检测项目

类别	材质名称	铁	锰	铜	锌	钡	镍	锶	四氯化碳	锡	聚合物单体和添加剂★	总有机碳*	总 α 总 β	GC/MS 鉴定*	ICP 鉴定*	其他
金属	不锈钢、铜、镀锌钢材、铸铁等	○	○	○	○		○								○	
塑料	聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯胺、聚氯乙烯、工程塑料等					○	○	○	○	○	○	○		○	○	
橡胶	硅橡胶等										○	○		○	○	
复合材料	玻璃钢、铝塑复合管等								○		○	○		○	○	
硅酸盐类	陶瓷、水泥等	○	○	○	○								○		○	
新材料		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		根据具体条件和需要确定														

* 选测项目

★ 为有毒害作用的单体、添加剂,如氯乙烯、苯乙烯、环氧氯丙烷、醛类、内烯腈、邻苯二甲酸;(2-乙基己基)酯等可根据具体聚合物类别选测,也可以增加新项目。

表 4 与饮用水接触的防护材料浸泡试验增测检验项目

品名	铁	锌	氟化物	四氯化碳	甲醛	环氧氯丙烷	苯乙烯	苯	总有机碳*	GC/MS 鉴定*	ICP 鉴定*	其它
漆酚	○	○	○	○	○			○	○	○	○	根据具体条件和需要确定
聚酰胺环氧树脂			○	○		○		○	○	○	○	
有机硅			○	○				○	○	○	○	
聚四氟乙烯			○	○				○	○	○	○	
环氧酚醛				○	○			○	○	○	○	
水基改性环氧树脂				○	○			○	○	○	○	
脱模涂料				○	○			○	○	○	○	
其他				○					○	○	○	
新化学物质	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

* 选测项目

表 5 与饮用水接触的水处理材料浸泡试验增测检验项目

品名	铁	锰	铜	锌	银	氟化物	硝酸盐氮	四氯化碳	总有机碳*	GC/MS 鉴定*	总 α 总 β	ICP 鉴定*	其他
聚丙烯微滤芯	○	○	○	○	○	○	○	○	○				根据具体条件和需要确定
中空纤维超滤膜	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
反渗透膜	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
粉末活性炭	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
颗粒活性炭	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
骨炭	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
锰砂	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
活性氧化铝	○	○	○	○	○	○							
分子筛	○	○	○	○	○								
硅藻土	○	○	○	○	○	○	○						
离子交换树脂	○	○	○	○	○		○			○			
麦饭石	○	○	○	○	○	○	○				○	○	
天青石	○	○	○	○	○	○	○				○	○	
其它	○	○	○	○	○	○	○				○	○	
新材料	○	○	○	○	○	○	○				○	○	

* 选测项目

附录 A 生活饮用水输配水设备检验方法

1 样品预处理

1.1 采样

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

1.2 预处理

用自来水将试样清洗干净,并连续冲洗 30min,然后用浸泡水立即进行浸泡。

1.3 浸泡试验

1.3.1 浸泡水制备

1.3.1.1 试剂

1.3.1.1.1 纯水:用蒸馏水或去离子水,电导率小于 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.3.1.1.2 0.025mol/L 氯贮备液:取 7.3mL 试剂级次氯酸钠(5% NaOCl),用纯水稀释至 200mL,贮于密闭具塞的棕色瓶中,于 20℃ 避光保存,每周新鲜配制。

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

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

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

式中:V——需加入氯贮备液的体积,mL;

B——标准浸泡水的体积,L;

A——氯贮备液的浓度,mg/mL。

1.3.1.1.3 0.04mol/L 钙硬度贮备液:称取 4.44g 无水氯化钙(CaCl_2),溶于纯水中,稀释至 1.0L,充分混匀,每周新鲜配制。

1.3.1.1.4 0.04mol/L 碳酸氢钠缓冲液:将 3.36g 无水碳酸氢钠(NaHCO_3)溶于纯水中,并用纯水稀释至 1L,充分混匀。每周新鲜配制。

1.3.1.2 浸泡水的配制:配制 pH 为 8、硬度 100mg/L、有效氯为 2mg/L 的浸泡水方法如下:取 25mL 碳酸氢钠的缓冲液(1.3.1.1.4)、25mL 钙硬度贮备液(1.3.1.1.3)以及所需的氯贮备液(见 1.3.1.1.2),用纯水稀释至 1L。按此比例配制实际所需要的浸泡水。

1.3.2 浸泡

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

1.3.2.2 浸泡试验

1.3.2.2.1 用试验用浸泡水充满受试水管或水箱,不留空隙,两端用包有聚四氟乙烯薄膜的干净软木塞或橡皮塞塞紧,在 $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 避光的条件下浸泡 $24\text{h} \pm 1\text{h}$ 。

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

1.3.2.2.3 另取相同容积玻璃容器,加满试验用浸泡水,在相同条件下放置 $24\text{h} \pm 1\text{h}$,作空白对照。

1.3.3 浸泡水的收集和保存

浸泡一段时间后,立即将浸泡水放入预先洗净的样品瓶内。一般收集至分析间隔的时间尽可能缩短。某些项目需尽快的测定。有些项目需加入适当的保存剂。需加入保存剂的水样,一般应先把保存剂加入瓶中,或直接低温保存。详细方法见下表。

表 浸泡水的收集和保存

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

1.3.4 膜组件或其他可能被有效氯损坏的部件用纯水进行浸泡试验

2 检验方法

按《生活饮用水检验规范》(2001)执行

附录 B 与饮用水接触的防护材料检验方法

1 样品预处理

1.1 试样的制备

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

1.1.2 取 100mm×100mm 玻璃片,洗净烘干。在玻璃片两面按实际使用厚度涂以涂料。在干燥处自然干燥,制成涂料片。

1.1.3 预处理:用自来水将试样涂料片清洗干净,立即进行浸泡试验。

1.2 浸泡试验

1.2.1 浸泡水的制备:同附录 A 中 1.3.1 条

1.2.2 浸泡条件:试样的表面积与浸泡水容积比为 50cm²/L(用于毒理学试验的涂层表面积和浸泡水容积比为 1000cm²/L)。如为多层涂料,则将各层涂料分别涂在玻璃片(或根据生产厂的建议选用)上,同时固定在浸泡水中。每种涂料试样与浸泡水容积比均按 50cm²/L 计算。

1.2.3 浸泡

1.2.3.1 将试样片分别插入放于玻璃容器中的玻璃固定架上,使试样片保持垂直,互不接触,或者将试样片悬挂于玻璃器中。在密闭、避光 25℃±5℃ 温度下进行浸泡。于浸泡后 1,3,5,10,20 和 30 天收集全部浸泡水,供检测分析用,以观察溶出污染物浓度的衰减情况,第 30 天的浸泡水中污染物浓度用于评价是否符合本规范的规定。在收集浸泡水的同时,全部换入新的浸泡水。

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

1.2.4 浸泡水收集和保存

同附录 A 中 1.3.3 条。

2 检验方法

按《生活饮用水检验规范》(2001)执行

附录 C 生活饮用水输配水设备及防护材料的卫生毒理学评价 程序和方法

1 范围

本程序和方法适用于生活饮用水输配水设备(包括一切与饮用水接触的设备)、水处理材料和防护材料的卫生毒理学评价。当生活饮用水输配水设备、水处理材料和防护材料在水中溶出的有害物质未规定最大容许浓度时,需按本方法进行毒理学试验确定其在饮用水中的限值。

2 总要求

2.1 生产者必须提供下列资料:

2.1.1 产品应用条件、应用范围、理化性质;

2.1.2 配方、生产方法;

2.1.3 配方各成分的化学结构式、杂质成分和含量;

2.1.4 在饮用水浸泡过程中可能溶出的物质及估计浓度。

2.2 生产者必须根据实际应用情况制备试样和提供试验样品。

3 毒理学评价程序

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

3.1 水样 I:当溶出物质在水中的浓度 $<10\mu\text{g/L}$ 时选用

3.1.1 试验项目:两项遗传毒理学试验

3.1.1.1 基因突变试验:Ames 试验

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

3.1.2 结果评价

3.1.2.1 如果上述两项试验均为阴性,则可以通过。

3.1.2.2 如果上述两项试验均为阳性,则该产品不能通过,或进行慢性试验以便进一步评价。

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

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

3.2.1 试验项目

3.2.1.1 水平 I 试验

3.2.1.2 大鼠 90 天经口毒性试验

3.2.2 结果评价

3.2.2.1 对遗传毒理学试验结果的评价同水平 I

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

3.2.2.3 当溶出物质在水中的实际浓度超过最大容许浓度时,不能通过

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

3.3.1 试验项目

3.3.1.1 水平 II 试验

3.3.1.2 大鼠致畸试验

3.3.2 结果评价

- 3.3.2.1 对遗传毒理学试验结果评价水平同水平 I
- 3.3.2.2 当致畸试验结果为阳性时该产品通过
- 3.3.2.3 综合全部试验结果,确定溶出物质在水中的最大容许浓度
- 3.3.2.4 当溶出物质在水中的实际浓度超过最大容许浓度时,不能通过
- 3.4 水平 IV:当溶出物质在水中浓度大于 1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时选用
 - 3.4.1 试验项目
 - 3.4.1.1 水平 III 试验
 - 3.4.1.2 大鼠慢性毒性试验
 - 3.4.2 结果评价
 - 3.4.2.1 当致畸试验结果为阳性时,不能通过
 - 3.4.2.2 当致癌试验和遗传毒理学试验结果综合评价,溶出物质有致癌性时,不能投入使用
 - 3.4.2.3 根据慢性试验结果确定溶出物质在水中的最大容许浓度
 - 3.4.2.4 当溶出物质在水中的实际浓度超过最大容许浓度时,不能通过

4 试验方法

参见《化妆品卫生规范》(1999)

生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范
Standard for Hygienic Safety Evaluation of
Chemicals Used in Drinking Water Treatment

生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范

Standard for Hygienic Safety Evaluation of Chemicals Used in Drinking Water Treatment

1 范围

本规范规定了生活饮用水化学处理剂的卫生安全要求和监测检验方法。

本规范适用于混凝、絮凝、助凝、消毒、氧化、pH调节、软化、灭藻、除垢、除氟、除砷、氯化、矿化等用途的生活饮用水化学处理剂。

2 引用资料

生活饮用水水质卫生规范(2001)

生活饮用水检验规范(2001)

3 卫生要求

3.1 生活饮用水化学处理剂在规定的投加量使用时,处理后水的一般感官指标应符合《生活饮用水水质卫生规范》(2001)的要求。

3.2 有害物质指标的要求

3.2.1 生活饮用水化学处理剂带入饮用水中的有害物质是《生活饮用水水质卫生规范》(2001)中规定的物质时,该物质的容许限值为相应规定限值的10%。本规范规定的有害物质分为四类:

3.2.1.1 金属:砷、镉、铬、铅、银、硒和汞(汞的限量为0.0002mg/L)

3.2.1.2 无机物:取决于产品的原料、配方和生产工艺

3.2.1.3 有机物:取决于产品的原料、配方和生产工艺

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

3.2.2 生活饮用水化学处理剂带入饮用水中的有害物质在《生活饮用水水质卫生规范》(2001)中未作规定时,可参考国内外相关标准判定,其容许限值为该容许浓度的10%。

3.2.3 如果生活饮用水化学处理剂带入饮用水中的有害物质无依据可确定容许限值时,应按附录B确定该物质在饮用水中最高容许浓度,其容许限值为该容许浓度的10%。

4 监测检验方法

4.1 生活饮用水化学处理剂的样品采集和配制见附录A

4.2 本规范采用的监测检验方法为《生活饮用水检验规范》(2001)。

5 本规范由卫生部负责解释。

6 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

附录 A 生活饮用水化学处理剂样品采集和配制

1 样品的采集和保存

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

1.1 样品采集

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

1.1.1 液体样品的采集

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

1.1.1.2 包装样品的采集:在没有批量贮存的情况下,可从一批包装中采集一个混合样品,采集数量约为该包装的 5%,最少为 5 个,最多为 15 个。如果包装少于 5 个,则采样方法与批量产品的储存器中的采集方法相同(见 1.1.1.1)。

1.1.1.3 分析和保存用样品的储存:将 1.1.1.1 和 1.1.1.2 所述方法采集的混合样品,分别分装在 3 个约 160mL 隔绝空气、防潮的玻璃容器或适宜的容器中。每个样品的容器上应标明产品名称、生产厂家、产地、批号、样品包装类型、采集日期以及采集负责人。

其中一份样品用于分析,另二份样品以备重新评价(如果需要)。保存期为一年。

1.1.2 固体样品的采集

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

1.1.2.2 包装样品的采集:可从一批包装中采得一个混合样品,采集的包装数量为该批包装中的 5%,最少为 5 个,最多为 15 个。如果包装少于 5 个,则采集方法与批量储存器中的采集方法相同(见 1.1.2.1)。

1.1.2.3 分析和保存用样品的储存:将 1.1.2.1 和 1.1.2.2 所述方法采集的混合样品,分别分装在 3 个隔绝空气、防潮的玻璃容器或适宜的容器中。每份约 160g 左右。每个样品的容器上应标明产品名称、生产厂家、产地、批号、样品包装类型、采集日期以及采集负责人。

其中一份样品用于分析,另二份样品用作重新评价(如果需要),保存期为一年。

1.1.3 气体样品的采集和储存

用适当的气体采样管取一个有代表性的样品。样品的采集应遵照生产厂家的详细说明和安全措施。

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

2 供有害物质指标测定样品的配制

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

2.1 试剂空白和实验用水

按照测定样品同样方法测得试剂空白。所有实验用水均为纯水。

2.2 样品的配制方法

2.2.1 本法适用于以下产品:硫酸铜、次氯酸钙等。

按 10 倍于评价剂量称取样品(参照附表)于 250mL 烧杯中,以 100mL 纯水溶解,在通风橱中以硝酸 [$\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$]酸化至 $\text{pH} < 2$,将溶液移至 1000mL 的容量瓶中,用纯水定容。按式(1)计算称样量。按《生活饮用水检验规范》(2001)取样和保存。

$$m = 10 \times \rho \times 1.000 \dots\dots\dots (1)$$

式中:m——称样量,mg

ρ ——产品建议的评价剂量,mg/L

10——倍数因子

1.000——样品定容的体积,L

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

参考 2.2.1,用盐酸[$\rho_{20} = 1.18\text{g/mL}$]代替硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$,加盐酸羟胺至溶液清澈。配制次氯酸钠溶液时,不加盐酸羟胺,但加碘化钾作稳定剂,加到显深稻草色为止。

2.2.3 本法适用于以下产品:氧化钙、氢氧化钙、氧化镁等。

首先将样品粉碎并通过 100 目筛,然后按 2 倍于评价剂量称取样品(参照附表)于 250mL 烧杯中,用少量纯水润湿,在搅拌下,缓慢滴加硝酸溶液(1+4),至样品完全溶解,再加硝酸溶液(1+4)5mL,将溶液全部转移至 1000mL 容量瓶中,用纯水定容。按式(2)计算称样量。按《生活饮用水检验规范》(2001)取样和保存。

$$m = 2 \times \rho \times 1.000 \dots\dots\dots (2)$$

式中:m——称样量,mg

ρ ——产品建议的评价剂量,mg/L

2——倍数因子

1.000——样品定容的体积,L

2.2.4 本法适用于以下产品:硫酸、盐酸等。

于 1000mL 容量瓶中加入 400mL 纯水,缓慢加入 10mL 样品,并不断振荡,用纯水定容。按《生活饮用水检验规范》(2001)取样和保存。

2.2.5 本法适用于碳酸钙。

称取碳酸钙(CaCO_3)624g 于 2000mL 锥形瓶中,加入 1000mL 纯水,用塑料膜捆严瓶口。充分摇动后,置于 $23\text{C} \pm 5\text{C}$ 恒温箱中 24h。然后,倒掉水液。另加 1000mL 纯水,摇动,再放入恒温箱 24h。重复以上步骤。直到第三次 24h 放置时间后,用定量快速滤纸过滤,收集滤液。按《生活饮用水检验规范》(2001)取样和保存。

2.2.6 本法适用于以下产品:硫酸铁、聚合氯化铝等。

称取 1.5g 固体样品(或 3.0g 液体样品)于 250mL 烧杯中,加纯水至 100mL。小心加入 2mL 过氧化氢[$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$]和 2mL 硝酸[$\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$]放在 95C 水浴上加热 1h,使体积降到 50mL 以下。冷至室温,移入 1000mL 容量瓶中,用纯水定容。按《生活饮用水检验规范》(2001)取样和保存。

2.2.7 本法适用于氯气等

于 1000mL 容量瓶中加入 960mL 纯水后,将容量瓶、塞子和所装的水一起称量。在通风良好的通风橱中,向容量瓶水中通入气体后,称量到所需量。其所需重量按(3)计算。

然后用纯水定容,盖好瓶塞,并缓慢地倒置容量瓶三次,立即进行测定。

$$m = 100 \times \rho \times 1.000 \dots\dots\dots (3)$$

式中:m——通入气体重量,mg

ρ ——产品建议的评价剂量,mg/L

100——倍数因子

1.000——样品定容的体积,L

2.2.8 本法适用于聚丙烯酰胺类

称取 5.0g 样品于 125mL 棕色玻璃瓶中,加 50mL 甲醇水溶液[$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 80\%$]稀释,于振荡器上振荡 3h。静置,吸取上清液,用气相色谱法测定丙烯酰胺。

2.3 计算

2.3.1 生活饮用水化学处理剂中有害物质的含量:按式(4)计算样品中有害物质的含量。

$$\rho = \frac{m_1 \times V_2}{m \times V_1} \dots\dots\dots (4)$$

式中： ρ ——样品中有害物质的含量， $\mu\text{g/g}$

m_1 ——从标准曲线上查得样品溶液中的含量， μg ；

V_1 ——测定用样品溶液的体积， mL

V_2 ——样品配制溶液的体积， mL

m ——称取样品量， g

2.3.2 生活饮用水化学处理剂中有害物质被带入饮用水中的含量；按式(5)将样品有害物质含量换算为饮用水中的浓度。

$$\rho = \rho_1 \times \frac{1}{1000} \times \rho_2 \dots\dots\dots (5)$$

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

ρ_1 ——样品中有害物质的含量， $\mu\text{g/g}$

ρ_2 ——生活饮用水化学处理剂建议的评价剂量， mg/L

表 生活饮用水化学处理剂建议的评价剂量

编号	化学名称	别名	用途	近似分子量	评价剂量,mg/L	可能含有的杂质
1	聚合氯化铝	碱式氯化铝、羟基氯化铝	混凝	240.2(n=0)	25.0(以 Al 表示)	规范中规定的金属 ¹⁾
2	硫酸铁		混凝	399.88(n=0)	28.0(以 Fe 表示)	规范中规定的金属 ¹⁾
3	氟化钠		氟化	42.0	1.0(以 F ⁻ 表示)	规范中规定的金属 ¹⁾
4	氟硅酸钠		氟化	132.0	1.0(以 F ⁻ 表示)	规范中规定的金属 ¹⁾
5	硫酸铜	五水硫酸铜、胆矾、蓝矾	灭藻	249.68(n=5)	1.0(以 Cu 表示)	规范中规定的金属 ¹⁾
6	次氯酸钠		消毒,氧化	74.5	30(以 Cl ₂ 表示)	规范中规定的金属 ¹⁾
7	次氯酸钙		消毒,氧化	143.1	30(以 Cl ₂ 表示)	规范中规定的金属 ¹⁾
8	高锰酸钾	灰锰养	消毒,氧化	158.0	15	规范中规定的金属 ¹⁾
9	氯	氯气	消毒,氧化	71.0	30	汞,可吹除的卤代烃
10	阳离子聚丙烯酰胺		(聚电解质)		1.0(以活性聚合物表示)	丙烯酰胺
11	氢氧化钠	苛性钠	pH调节	40.1	100	汞
12	碳酸钠	碱面、纯碱、苏打	pH调节	105.0	100	铬、铅

编号	化学名称	别名	用途	近似分子量	评价剂量,mg/L	可能含有的杂质
13	氧化钙	石灰、生石灰	pH调节	56.0	500	规范中规定的金属 ¹⁾ 、氟化物、放射性核素 ²⁾
14	氢氧化钙	熟石灰、消石灰	pH调节	74.10	650	规范中规定的金属 ¹⁾ 、氟化物、放射性核素 ²⁾
15	碳酸钙	石灰石	pH调节	100.09		规范中规定的金属 ¹⁾ 、氟化物、放射性核素 ²⁾
16	氧化镁		pH调节	40.32	500	砷、铅、放射性核素 ²⁾
17	硫酸	浓硫酸	pH调节	98.0	50	砷、铅、硒
18	盐酸	氢氯酸	pH调节	36.5	40	砷(其他杂质随来源变化)
19	水解聚丙烯酰胺		(聚电解质凝胶)	4百万~2千万	1.0(以活性聚合物表示)	丙烯酰胺

1) 本规范中规定的金属:砷、镉、铬、铅、汞、银和硒
2) 直接使用矿物原料的产品应考虑可能的放射性核素污染

附录 B 生活饮用水化学处理剂毒理学安全性评价程序和试验方法

1 范围

本规范适用于生活饮用水化学处理剂的毒理学安全性评价。生活饮用水化学处理剂带入饮用水中的有害物质凡在《生活饮用水水质卫生规范》(2001)和有关卫生标准中未作规定,需通过本程序和方法确定该物质在饮用水中的最高容许浓度。

2 总要求

B2.1 申请者应提供有关产品的下述资料:

B2.1.1 产品用途、应用条件、实际使用的剂量范围;

B2.1.2 产品的原料配方、生产工艺;

B2.1.3 产品及其组分的化学结构式和理化特性;

B2.1.4 产品可能带入饮水中的物质及估计浓度。

B2.2 用于毒理学评价的物质可包括最终产品、产品成分、杂质或其他的衍生物。

3 毒理学安全性评价程序

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

3.1 水平 I

有害物质在饮用水中的浓度小于 $10\mu\text{g}/\text{L}$ 。

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

3.1.2 结果评定

3.1.2.1 如果上述两项试验均为阴性,则该产品可以投入使用。

3.1.2.2 如果上述两项试验均为阳性,则该产品不能投入使用,或者进行慢性(致癌)试验,以便进一步评价。

3.1.2.3 如果上述两项试验中有一项为阳性,则需选用另外两种遗传毒理学试验作为补充研究。如果均为阴性,则产品可投入使用,如有一项为阳性,则不能投入使用,或进行致癌试验,以便进一步评价。

3.2 水平 II

有害物质在饮用水中浓度等于或大于 $10\mu\text{g}/\text{L}\sim 50\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。

3.2.1 毒理学试验包括水平 I 全部试验和大鼠 90 天经口毒性试验。

3.2.2 结果评价

3.2.2.1 对水平 II 中遗传毒理学试验的评价同水平 I。

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

3.3 水平 III

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

3.3.1 毒理学试验:包括水平 II 全部试验和大鼠致畸试验

3.3.2 结果评价

3.3.2.1 对水平 III 中遗传毒理学试验的评价同水平 I。

3.3.2.2 通过大鼠 90 天经口毒性试验和大鼠致畸试验,确定有害物质在饮用水中的最高容许浓度

(大鼠 90 天经口毒性试验:根据阈下剂量,安全系数可选用 1000;致畸试验:根据阈下剂量,安全系数可选用 1000;致畸试验:根据阈下剂量,安全系数可选用范围 100~1000)。

3.4 水平Ⅳ

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

3.4.1 毒理学试验:包括水平Ⅲ全部试验和慢性毒性试验。

3.4.2.1 对水平Ⅳ遗传毒理试验的评价同水平Ⅰ。

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

4 毒理学试验方法

参见《化妆品卫生规范》(1999)。

5 本规范由卫生部负责解释。

6 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

**生活饮用水水质处理器卫生安全与功能
评价规范——一般水质处理器
Sanitary Standard for Hygienic Safety and
Function Evaluation on Treatment Devices of
Drinking Water —— General Devices**

生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范

—— 一般水质处理器

Sanitary Standard for Hygienic Safety and Function Evaluation on Treatment Devices of Drinking Water

—— General Devices

1 范围

本规范规定了生活饮用水水质处理器的定义,与水接触材料的卫生要求,卫生安全性与功能性试验及出水水质要求。

本规范适用于以市政自来水或其他集中式供水为水源的家庭和集团用生活饮用水水质处理器。生产纯水的生活饮用水水质处理器另作规定。

2 引用资料

- 生活饮用水水质卫生规范(2001)
- 生活饮用水检验规范(2001)
- 生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范(2001)
- 活性炭净水器(CJ 3023-93)

3 定义

3.1 生活饮用水水质处理器 以市政自来水或其他集中式供水为原水,经过进一步处理,旨在改善饮用水水质,去除水中某些有害物质为目的的饮用水水质处理器。

4 生活饮用水水质处理器与水接触材料卫生要求

4.1 生活饮用水水质处理器所用材料必须按照本规范要求进行检查和鉴定,符合要求的产品方可使用。

4.2 用于组装生活饮用水水质处理器的材料和直接与饮水接触的成型部件及过滤材料,应按照卫生部《水质处理器中与水接触的材料卫生安全证明文件的规定》提供卫生安全证明文件,否则必须进行浸泡试验。

4.2.1 生活饮用水水质处理器所用材料浸泡试验步骤、浸泡水配制方法和检验结果的评价方法参照《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001)进行。

4.2.2 生活饮用水水质处理器所用膜组件及其他可能被活性氯损坏的样品则用纯水作浸泡试验。

5 生活饮用水水质处理器的卫生安全试验

生活饮用水水质处理器卫生安全性试验采用整机浸泡试验方法。整机浸泡试验方法是按说明书要求,先用纯水注入处理器冲洗,然后注入纯水于室温浸泡 24 小时,测定浸泡水。浸泡后水与原纯水比较,增加量不得超过表 1 至表 5 中所列限值。检验水样的采集步骤按《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》进行。

5.1 感官性状要求(见表 1)

表1 感官性状要求

项 目	卫生要求
色度	增加量 ≤5 度
浑浊度	增加量 ≤ 0.5 度(NTU)
臭和味	无异臭和异味
肉眼可见物	不产生任何肉眼可见的碎片杂物等

5.2 一般化学指标要求(见表2)

表2 一般化学指标要求

项 目	卫生要求
耗氧量	增加量 ≤2(以 O ₂ 计,mg/L)

5.3 毒理学指标要求(见表3)

表3 毒理学指标要求

项 目	卫生要求
铅	增加量 ≤ 0.001 mg/L
镉	增加量 ≤ 0.0005 mg/L
汞	增加量 ≤ 0.0002 mg/L
铬(六价)	增加量 ≤ 0.005 mg/L
砷	增加量 ≤ 0.005 mg/L
挥发酚类	增加量 ≤ 0.002 mg/L

5.4 微生物指标要求(见表4)

表4 微生物指标要求

项 目	卫生要求
细菌总数	≤ 100 CFU/mL
总大肠菌群	每 100mL 水样不得检出
粪大肠菌群	每 100mL 水样不得检出

5.5 其他指标 若处理器内含有载银活性炭、碘树脂等消毒部分,其他相关指标要求见表5

表5 银、碘等其他指标要求

项 目	卫生要求
银	≤ 0.05 mg/L
碘	不得使水有异味
其他	不得超过《生活饮用水水质卫生规范》(2001)的要求

6 功能试验

6.1 生活饮用水水质处理器的出水水质均应符合《生活饮用水水质卫生规范》(2001)的要求。

6.2 以活性炭为主要过滤材料者,在额定总净水量达到前,应保持申报的流量并在任一次检测中,耗氧量的去除率应 ≥25%,感官指标有明显改善。

6.3 膜过滤、分子筛、陶瓷等过滤器,在额定总净水量内应保持申报的流量并须达到申报的净化处理效率。

6.4 去除特殊成分的饮用水水质处理器(除氯、除砷、软化水器等)在额定总净水量内应保持申报的流量并须达到申报的去除功能。

6.5 如生活饮用水水质处理器中含有载银活性炭、碘树脂等消毒部件,则通过处理器的出水中,在额定总净水量范围内的任何阶段,应有明显消毒作用。

6.6 多种单元或过滤材料组合的生活饮用水水质处理器 当生活饮用水水质处理器中含有多种单元或过滤材料,则功能试验应为各部分功能的和。

7 大型生活饮用水水质处理器

大型生活饮用水水质处理器的功能试验方法参照《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》进行。

8 检验方法

按《生活饮用水检验规范》(2001)进行检验。

9 本规范由卫生部负责解释。

10 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

**生活饮用水水质处理器卫生安全与功能
评价规范——矿化水器**
**Sanitary Standard for Hygienic Safety and Function
Evaluation on Treatment Devices of
Drinking Water —— Mineralizer**

生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范 ——矿化水器

Sanitary Standard for Hygienic Safety and Function Evaluation on Treatment Devices of Drinking Water

—— Mineralizer

1 范围

本规范规定了生活饮用水矿化水器的定义,与水接触材料的卫生要求,卫生安全性与功能性试验及出水水质要求。

本规范适用于以市政自来水或其他集中式供水为水源的家庭和集团用生活饮用水矿化水器。

2 引用资料

- 生活饮用水水质卫生规范(2001)
- 生活饮用水检验规范(2001)
- 生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范(2001)
- 饮用天然矿泉水(GB 8537-1995)
- 饮用天然矿泉水检验方法(GB/T 8538-1995)
- 人工矿水器(QB 1979-94)

3 定义

3.1 矿化水器 以市政自来水或其他集中式供水为原水,经过进一步处理,旨在改善饮水水质、增加水中某种对人体有益成分为目的的饮用水水质处理器。

4 矿化水器与水接触材料卫生要求

4.1 矿化水器所用材料必须按照本规范要求进行检查和鉴定,符合要求的产品方可使用。

4.2 用于组装矿化水器的材料和直接与饮水接触的成型部件及过滤材料,按照卫生部《水质处理器中与水接触的材料卫生安全证明文件的规定》提供卫生安全证明文件,否则必须进行浸泡试验。

4.2.1 矿化水器所用材料浸泡试验步骤、浸泡水配制方法和检验结果的评价方法参照《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001)进行。

5 矿化水器的卫生安全试验

矿化水器卫生安全性试验采用整机浸泡试验方法 先用纯水注入矿化水器中冲洗,然后用纯水于室温浸泡 24 小时,测定浸泡水。浸泡后水与原纯水比较,增加量不得超过表 1 至表 5 中所列限值。检验水样的采集步骤按《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》进行。

5.1 感官性状要求(见表 1) 表 1 感官性状要求

项 目	卫生要求
色度	增加量 ≤ 5 度
浑浊度	增加量 ≤ 0.5 度(NTU)
臭和味	无异臭和异味
肉眼可见物	不产生任何肉眼可见的碎片杂物等

5.2 一般化学指标要求(见表2)

表2 一般化学指标要求

项 目	卫生要求
耗氧量	增加量 \leq 2(以 O ₂ 计,mg/L)

5.3 毒理学指标要求(见表3)

表3 毒理学指标要求

项 目	卫生要求
铅	增加量 \leq 0.001 mg/L
镉	增加量 \leq 0.0005 mg/L
汞	增加量 \leq 0.0002 mg/L
铬(六价)	增加量 \leq 0.005 mg/L
砷	增加量 \leq 0.005 mg/L
挥发酚类	增加量 \leq 0.002 mg/L

5.4 微生物指标要求(见表4)

表4 微生物指标要求

项 目	卫生要求
细菌总数	\leq 100 CFU/mL
总大肠菌群	每 100mL 水样不得检出
粪大肠菌群	每 100mL 水样不得检出

5.5 放射性指标要求(见表5)

表5 放射性指标要求

项 目	卫生要求
总 α 放射性	不得增加(不超过测量偏差的3个标准差)
总 β 放射性	不得增加(不超过测量偏差的3个标准差)

5.6 申请的矿化项目的溶出浓度不得大于《饮用天然矿泉水》(GB 8537-1995)规定的限量值。

6 功能试验

6.1 矿化水器的出水水质应符合《生活饮用水水质卫生规范》(2001)的要求。

6.2 在额定总产水量内,任何一次检测,矿化水器出水中的矿物质和微量元素浓度有一项以上须符合《饮用天然矿泉水》(GB 8537-1995)标准的界限值。

6.3 多种单元或过滤材料组合的矿化水器,功能试验应为各部分功能的和。

7 检验方法

按《生活饮用水检验规范》(2001)和《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538-1995)的方法进行检验。

8 本规范由卫生部负责解释。

9 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

生活饮用水水质处理器卫生安全与功能
评价规范——反渗透处理装置
**Sanitary Standard for Hygienic Safety and Function
Evaluation on Treatment Devices of
Drinking Water —— Reverse Osmosis Device**

生活饮用水水质处理器卫生安全与功能评价规范 —— 反渗透处理装置

Sanitary Standard for Hygienic Safety and Function Evaluation on Treatment Devices of Drinking Water —— Reverse Osmosis Device

1 范围

本规范规定了生活饮用水反渗透处理装置的定义,与水接触材料的卫生要求,卫生安全性与功能性试验,净化处理效率和出水水质要求。

本规范适用于以市政自来水或其他集中式供水为水源的家庭和集团反渗透饮水处理装置。其它各类生产纯水饮用水水质处理器参照本规范执行。

2 引用资料

生活饮用水水质卫生规范(2001)

生活饮用水检验规范(2001)

瓶装饮用纯净水(GB 17323-1998)

瓶装饮用纯净水卫生标准(GB 17324-1998)

反渗透饮水处理装置(ANSI/NSF 58 1996)美国国家标准/全国卫生基金委员会国际标准

3 定义

3.1 反渗透处理装置:以市政自来水或其他集中式供水为原水,采用反渗透技术净水,旨在去除水中有害物质,获得作为饮水的纯水处理装置。

4 反渗透处理装置与水接触材料卫生要求

4.1 反渗透处理装置所用材料必须按照本规范要求进行检查和鉴定,符合要求的产品方可使用。

4.2 用于组装反渗透处理装置的材料和直接与饮水接触的成型部件及过滤材料,按照卫生部《水质处理器中与水接触的材料卫生安全证明文件的规定》提供卫生安全证明文件,否则必须进行浸泡试验。

4.2.1 反渗透处理装置所用材料浸泡试验步骤、浸泡水配制方法和检验结果的评价方法参照《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001)进行。

5 反渗透处理装置的卫生安全试验

反渗透处理装置卫生安全性试验采用整机浸泡试验方法。先用纯水注入反渗透处理装置中冲洗,然后用纯水于室温浸泡 24 小时,测定浸泡水。浸泡后水与原纯水比较,增加量不得超过表 1 至表 4 中所列限值。检验水样的采集步骤按《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》进行。

5.1 感官性状要求(见表 1)

表 1 感官性状要求

项 目	卫生要求
色度	增加量 ≤ 5 度
浑浊度	增加量 ≤ 0.5 度(NTU)
臭和味	无异臭和异味
肉眼可见物	不产生任何肉眼可见的碎片杂物等

5.2 一般化学指标要求(见表 2)

表 2 一般化学指标要求

项 目	卫生要求
耗氧量	增加量 ≤ 2 (以 O_2 计,mg/L)

5.3 毒理学指标要求(见表 3)

表 3 毒理学指标要求

项 目	卫生要求
铅	增加量 ≤ 0.001 mg/L
镉	增加量 ≤ 0.0005 mg/L
汞	增加量 ≤ 0.0002 mg/L
铬(六价)	增加量 ≤ 0.005 mg/L
砷	增加量 ≤ 0.005 mg/L
挥发酚类	增加量 ≤ 0.002 mg/L

5.4 微生物指标要求(见表 4)

表 4 微生物指标要求

项 目	卫生要求
细菌总数	≤ 100 CFU/mL
总大肠菌群	每 100mL 水样不得检出
粪大肠菌群	每 100mL 水样不得检出

6 净化处理效率

反渗透处理装置的净化处理效率应符合以下要求

- 6.1 一般指标和无机物质在应用压力下的净化效率应符合表 5 要求。
- 6.2 挥发性有机物的净化效率应符合表 6 要求。
- 6.3 通过反渗透饮水处理装置的出水应符合表 7 要求。
- 6.4 除上表所列指标外,其它项目均不得超过《生活饮用水水质卫生规范》(2001)中所列的限值。

表 5 无机物质去除效率

项 目	起始浓度,mg/L	去除率 %
砷(As^{3+})	0.30	≥ 83
镉	0.03	≥ 83
铬(六价)	0.15	≥ 67
氟化物	8.0	≥ 75
铅	0.15	≥ 90
硝酸盐氮	30.0	≥ 67

表6 挥发性有机物的去除效率

指 标	起始浓度, $\mu\text{g/L}$	去除率 %
四氯化碳	78	≥ 98
三氯甲烷	300	≥ 95

表7 出水水质卫生要求

指 标	限 值
色度	5 度
浑浊度	1 度(NTU)
臭和味	不得有能觉察的臭和味
肉眼可见物	不得含有
pH 值	高于 5.0
铅	0.01 mg/L
砷	0.01 mg/L
挥发酚类(以苯酚计)	0.002 mg/L
耗氧量	1.0 mg/L
三氯甲烷	15 $\mu\text{g/L}$
四氯化碳	1.8 $\mu\text{g/L}$
细菌总数	20 CFU/mL
总大肠菌群	每 100mL 水样不得检出
粪大肠菌群	每 100mL 水样不得检出

7 大型生活饮用水水质处理器

大型生活饮用水水质处理器的功能试验方法参照《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》进行。

8 检验方法

按照《生活饮用水检验规范》(2001)执行。检验项目选择和样品处理参阅《卫生部涉及饮用水卫生安全产品检验规定》。

9 本规范由卫生部负责解释。

10 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

附件 5

生活饮用水集中式供水单位卫生规范
Sanitary Standard for Drinking Water Plant

生活饮用水集中式供水单位卫生规范

Sanitary Standard for Drinking Water Plant

第一章 总则

第一条 为加强生活饮用水集中式供水单位(以下简称集中式供水单位)的卫生监督管理,保证生活饮用水符合有关卫生规范,根据《生活饮用水卫生监督管理办法》,制定本规范。

第二条 本规范规定了集中式供水单位的水源选择与卫生防护,生活饮用水生产和污染事件报告处理、水质检验、从业人员等方面的卫生要求。

第三条 城市集中式供水单位(含自建集中式供水单位)必须遵守本规范。农村集中式供水单位可参照本规范执行。

第四条 地方各级人民政府卫生行政部门在各自的职责范围内负责监督本规范的实施。

第二章 水源选择和卫生防护

第五条 集中式供水单位应选择水质良好、水量充沛、便于防护的水源。取水点应设在城市和工矿企业的上游。

第六条 新建、改建、扩建集中式供水工程的水源选择,应根据城市远期和近期规划、历年来的水质、水文、水文地质、环境影响评价资料、取水点及附近地区的卫生状况和地方病等因素,从卫生、环保、水资源、技术等多方面进行综合评价,并经当地卫生行政部门水源水质监测和卫生学评价合格后,方可作为供水水源。

第七条 供水水源水质应符合有关国家生活饮用水水源水质的规定。当水质不符合国家生活饮用水水源水质规定时,不宜作为生活饮用水水源。若限于条件需加以利用时,应采用相应的净化工艺进行处理,处理后的水质应符合规定,并取得当地卫生行政部门的批准。

第八条 生活饮用水水源的保护区应按国家环境保护局、卫生部、建设部、水利部和地质矿产部颁发的《生活饮用水水源保护区污染防治管理规定》的要求,由环保、卫生、公安、城建、水利、地矿等部门共同划定生活饮用水水源保护区,报当地人民政府批准公布,供水单位应在防护地带设置固定的告示牌,落实相应的水源保护工作。

第九条 经有关流域、区域、城市经济和社会发展规划所确定的跨地区的生活饮用水水源保护区和有关污染防治规划,各有关单位应严格执行,各负其责。

第十条 地表水水源卫生防护必须遵守下列规定:

一、取水点周围半径 100 米的水域内,严禁捕捞、网箱养殖、停靠船只、游泳和从事其他可能污染水源的任何活动。

二、取水点上游 1000 米至下游 100 米的水域不得排入工业废水和生活污水;其沿岸防护范围内不得堆放废渣,不得设立有毒、有害化学物品仓库、堆栈,不得设立装卸垃圾、粪便和有毒有害化学物品的码头,不得使用工业废水或生活污水灌溉及施用难降解或剧毒的农药,不得排放有毒气体、放射性物质,不得从事放牧等有可能污染该段水域水质的活动。

三、以河流为给水水源的集中式供水,由供水单位及其主管部门会同卫生、环保、水利等部门,根据实际需要,可把取水点上游 1000 米以外的一定范围河段划为水源保护区,严格控制上游污染物排放量。

四、受潮汐影响的河流,其生活饮用水取水点上下游及其沿岸的水源保护区范围应相应扩大,其范围由供水单位及其主管部门会同卫生、环保、水利等部门研究确定。

五、作为生活饮用水水源的水库和湖泊,应根据不同情况,将取水点周围部分水域或整个水域及其沿岸划为水源保护区,并按第一、二项的规定执行。

六、对生活饮用水水源的输水明渠、暗渠,应重点保护,严防污染和水量流失。

第十一条 地下水水源卫生防护必须遵守下列规定:

一、生活饮用水地下水水源保护区、构筑物的防护范围及影响半径的范围,应根据生活饮用水水源地所处的地理位置、水文地质条件、供水的数量、开采方式和污染源的分布,由供水单位及其主管部门会同卫生、环保及规划设计、水文地质等部门研究确定

二、在单井或井群的影响半径范围内,不得使用工业废水或生活污水灌溉和施用难降解或剧毒的农药,不得修建渗水厕所、渗水坑,不得堆放废渣或铺设污水渠道,并不得从事破坏深层土层的活动。

三、工业废水和生活污水严禁排入渗坑或渗井。

四、人工回灌的水质应符合生活饮用水水质要求

第三章 生活饮用水生产的卫生要求和污染事件的报告处理

第十二条 集中式供水单位应具备有并遵守有关生活饮用水卫生管理的法规、标准和规范。

第十三条 集中式供水单位应建立健全生活饮用水卫生管理规章制度。

第十四条 集中式供水单位应有分管领导和专职或兼职工作人员管理生活饮用水卫生工作。

第十五条 在新建、改建、扩建集中式供水工程时,集中式供水单位需向当地卫生行政部门申请进行预防性卫生监督。给水工程设计必须符合有关国家给水设计规范和标准。

第十六条 集中式供水单位配备的水净化处理设备、设施必须满足净水工艺要求,必须有消毒设施,并保证正常运转。

第十七条 生活饮用水的输水、蓄水和配水等设施应密封,严禁与排水设施及非生活饮用水的管网相连接。

第十八条 集中式供水单位使用的涉及饮用水卫生安全产品必须符合卫生安全 and 产品质量标准的有关规定,并持有省级以上人民政府卫生行政部门颁发的卫生许可批准文件,方可在集中式供水单位中使用。

第十九条 集中式供水单位在购入涉及饮用水卫生安全的产品时,应索取产品的卫生许可批准文件,并进行验收。经验收合格后方可入库待用,并按品种、批次分类贮存于原料库,避免混杂,防止污染。

第二十条 自建生活饮用水供水系统,未经当地卫生、建设行政部门批准不得与城市供水系统连接。

第二十一条 集中式供水单位应对取水、输水、净水、蓄水和配水等设施加强质量管理,建立放水、清洗、消毒和检修制度及操作规程,保证供水水质。

第二十二条 各类贮水设备要定期清洗和消毒;管网末梢应定期放水清洗,防止水质污染。

第二十三条 新建水处理设备、设施、管网投产前,及设备、设施、管网修复后,必须严格冲洗、消毒,经水质检验合格后方可正式通水。

第二十四条 水处理剂和消毒剂的投加和贮存间应通风良好,防腐蚀、防潮,备有安全防范和事故的应急处理设施,并有防止二次污染的措施。

第二十五条 集中式供水单位不得将未经处理的污泥水直接排入地表生活饮用水水源一级保护区水域。

第二十六条 集中式供水单位应划定生产区的范围。生产区外围 30 米范围内应保持有良好的卫生状况,不得设置生活居住区,不得修建渗水厕所和渗水坑,不得堆放垃圾、粪便、废渣和铺设污水渠道。

第二十七条 单独设立的泵站、沉淀池和清水池的外围 30 米的范围内,其卫生要求与集中式供水单位生产区相同。

第二十八条 集中式供水单位应针对取水、输水、净水、蓄水和配水等可能发生污染的环节,制订和落实防范措施,加强检查,严防污染事件发生。

第二十九条 遇生活饮用水水质污染或不明原因水质突然恶化及水源性疾病暴发事件时,集中式供

水单位须在发现上述情况后立即采取应急措施,以最快的方式报告当地卫生行政部门、建设行政部门。并及时进行水质检测,报送处理报告。

第四章 水质检验

第三十条 集中式供水单位必须建立水质检验室,配备与供水规模和水质检验要求相适应的检验人员和仪器设备。负责检验水源水、净化构筑物出水、出厂水和管网水的水质。

第三十一条 水质检验应实行全过程的质量控制。水质检验方法应采用国家规定的生活饮用水检验法。

第三十二条 采样点的选择应符合下列要求:

采样点的设置应有代表性,应分别设在水源取水口、集中式供水单位出水口和居民经常用水点处。管网水的采样点数,一般按供水人口每两万人设一个点计算,供水人口在20万以下、100万以上时,可酌量增减。在全部采样点中,应有一定的点数选在水质易受污染的地点和管网系统陈旧部位。具体采样点的选择,应由供水单位和当地卫生行政部门根据本地区具体情况确定。

第三十三条 集中式供水单位应按上级主管部门有关规定进行生活饮用水检验,其测定项目及检验频率至少应符合下列要求。(见附表)

当检测结果超出《生活饮用水水质卫生规范》(2001)水质指标限值时,应予立即重复测定,并增加监测频率。水质检验结果连续超标时,应查明原因,采取有效措施,防止对人体健康造成危害。

在选择水源时或水源情况有变化时,应检测《生活饮用水水质卫生规范》(2001)表1中规定的全部常规检验项目及该水源可能受某种成份污染的有关项目。

第三十四条 不具备水质检验条件的自建集中式供水单位,应委托经计量认证合格的检验机构按上述要求进行检验。

表 集中式供水单位水质测定项目及检验频率

水质类型	测定项目	日供水能力(万立方米)		
		≥50	<50—≥10	<10
		检验频率	检验频率	检验频率
水源水	浑浊度、色度、肉眼可见物、COD _{Mn}	每日一次	每日一次	每日一次
	细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群	每周一次	每周一次	每二周一次
	《生活饮用水水质卫生规范》(2001)中表1全部常规检验项目及其表2非常规检验项目、附录A中可能含有的有害物质	每月一次	每月一次	每半年一次
出厂水	浑浊度、色度、肉眼可见物、COD _{Mn} 、细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群*、游离余氯	每日一次	每日一次	每日一次
	《生活饮用水水质卫生规范》(2001)中表1全部常规检验项目及其表2非常规检验项目中可能含有的有害物质	每月一次	每季度一次	每半年一次
管网末梢水	浑浊度、色度、肉眼可见物、COD _{Mn} 、细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群*、游离余氯	每月二次	每月二次	每月二次
	《生活饮用水水质卫生规范》(2001)中表1全部常规检验项目及其表2非常规检验项目中可能含有的有害物质	每月一次	每季度一次	每半年一次

* 出厂水、管网末梢水如检出总大肠菌群,则需进一步检测粪大肠菌群。

在此表之外的有害物质的检验项目及检验频率由当地卫生行政部门和供水单位根据具体情况确定。

第三十五条 水质检验记录应当完整清晰,档案资料保存完好。

第三十六条 集中式供水单位应建立水质检测资料的月报、年报、污染应急报告制度,水质检测资料应按有关规定报送当地卫生行政部门和建设行政部门。水质检测资料月报于次月10日前报送,年报于次年2月10日前报送。

第五章 从业人员的卫生要求

第三十七条 直接从事供、管水的人员必须每年进行一次健康检查。取得预防性健康体检合格证后方可上岗工作。

凡患有痢疾、伤寒、病毒性肝炎、活动性肺结核、化脓性或渗出性皮肤病及其他有碍生活饮用水卫生的疾病或病源携带者,不得直接从事供、管水工作。

第三十八条 直接从事供、管水的人员,上岗前须进行卫生知识培训,上岗后每年进行一次卫生知识培训,未经卫生知识培训或培训不合格者不得上岗工作。

第三十九条 集中式供水单位从业人员应当保持良好的个人卫生习惯和行为。不得在生产场所吸烟,不得进行有碍生活饮用水卫生的活动。

第六章 附则

第四十条 本规范所使用的用语含义如下

生活饮用水:由集中式供水单位直接供给居民作为饮水和生活用水,该水的水质必须确保居民终生饮用安全

城市:国家按行政建制设立的直辖市、市、镇。

集中式供水:由水源集中取水,经统一净化处理和消毒后,由输水管网送到用户的供水方式。

自建集中式供水:除城建部门建设的各级自来水厂外,由各单位自建的集中式供水方式。

涉及饮用水卫生安全的产品:指凡在饮用水生产和供水过程中与饮用水接触的联接止水材料、塑料及有机合成管材、管件、防护涂料、水处理剂、除垢剂、水质处理器及其它新材料和化学物质。

直接从事供、管水的人员:从事净水、取样、化验、二次供水卫生管理及水池、水箱清洗人员。

第四十一条 本规范由卫生部负责解释

第四十二条 本规范自二〇〇一年九月一日起施行

附件 6

涉及饮用水卫生安全产品生产企业卫生规范
Sanitary Standard for Enterprises Related
Hygienic Safety Products for Drinking Water

涉及饮用水卫生安全产品生产企业卫生规范

Sanitary Standard for Enterprises Related Hygienic Safety Products for Drinking Water

第一章 总则

第一条 为加强涉及饮用水卫生安全产品(以下简称“涉水产品”)生产企业的卫生监督管理,保证涉水产品的卫生安全,依据《生活饮用水卫生监督管理办法》,制定本规范。

第二条 本规范规定了涉水产品生产企业选址、设计与设施、生产过程、原材料和成品贮存、运输、从业人员卫生的基本卫生要求和管理规定。

第三条 凡从事涉水产品生产的企业必须遵守本规范。

第四条 地方各级人民政府卫生行政部门在各自的职责范围内负责监督本规范的实施。

第二章 选址、设计与设施的卫生要求

第五条 凡新建、改建、扩建的涉水产品生产企业生产场所的选址、设计和施工均应符合本规范的有关要求。选址、设计及设施应经省、自治区、直辖市卫生行政部门审查,并参加竣工验收。

第六条 涉水产品生产企业应选择地势干燥、水源充足、交通方便的区域。厂区周围不得有粉尘、有害气体、放射性物质和其他扩散性污染源,不得有昆虫大量孳生的潜在场所。

第七条 生产过程中可能产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所必须单独设置,其与其它建筑(场所)应有一定的防护间距,并应有相应卫生安全和“三废”处理措施。

第八条 涉水产品生产企业生产区、辅助生产区和生活区设置应能保证生产的连续性,做到功能分区明确,人流与物流、清洁区与污染区分开,不得交叉。厂区道路通畅,并有防止积水及扬尘的措施。

第九条 生产场所应根据生产产品特点和工艺要求设置原辅料库、产品加工生产场所、成品库、检验室、危险品仓库等场所。

第十条 动力、供暖、空调机房、给排水系统和废水、废气、废渣的处理系统等辅助建筑和设施的设置应不影响生产场所卫生。

第十一条 应有与产品类型、生产规模相适应的生产用房,其净高一般不得低于3米,面积不小于100平方米。

第十二条 生产场所通道应宽敞,保证运输和卫生安全。水处理剂的生产场所通道应设安全护栏。设参观走廊的生产场所应用玻璃与生产区隔开。

第十三条 生产场所的墙壁和屋顶应用浅色、防潮、防腐蚀、防霉、防渗的无毒材料覆涂。地面应平整、耐磨防滑、无毒、耐腐蚀、不渗水,便于清洗消毒。需要清洗的工作区地面应有坡度,在最低处设置地漏。

第十四条 生产场所全面通风换气量的设计,应按TJ36—79《工业企业设计卫生标准》的规定执行,换气次数不小于8次/小时。采用空气净化装置的场所,其进风口应远离排风口,进风口距地面高度不小于2米,附近不得有污染源。采用空调系统的生产场所,新风量应不小于每人每小时30立方米。可能突然产生大量有害气体、剧毒气体、窒息性气体、易燃易爆气体的场所,应设置事故报警及通风设施。

第十五条 采用紫外线消毒者,紫外线灯按30瓦/10—15平方米设置,离地2米吊装。

第十六条 生产场所应有良好的采光及照明,工作面混合照度不应小于200Lx,检验工作场所不应小于540Lx,其它场所不应小于100Lx。

第十七条 为防止交叉污染,涉水产品的生产设备不得与非涉水产品(例如排水管材、非供饮用水处理、工程使用的净水、防腐、防渗等材料)共用。

第十八条 涉水产品生产过程中使用的的生产设备、工具、管道,必须用卫生、无毒、无异味、耐腐蚀、不吸水、不变形的材料制作,表面应光滑,便于清洗消毒。

第十九条 涉水产品生产用水水质及水量应满足生产工艺和卫生的要求。

第二十条 水质处理器(材料)的生产场所应有与生产产品相适应的专用清洗、消毒场所和设备。

第二十一条 水质处理器(材料)的装配(包装)区入口处应设更衣室,室内应有衣柜、鞋架等更衣设施。生产场所入口处和生产场所内适当的位置应设置流动水洗手设施。

第二十二条 在贮存、使用强酸、强碱等腐蚀性化学物品场所,应设置事故冲淋、洗眼设施。

第二十三条 生产区厕所应设在生产场所外,保持有效防护距离,并有防臭、防蚊蝇及昆虫等措施。

第三章 生产过程的卫生要求

第二十四条 涉水产品生产企业应配备专职或兼职卫生管理人员。建立、完善产品生产的卫生安全保证体系。

第二十五条 产品企业标准中应制定卫生指标并符合卫生要求。

第二十六条 涉水产品生产企业应建立健全的检验制度,设立与产品特点相适应的卫生安全和质量检验室。配备经专业培训、考核合格的检验人员,具备相应检验仪器、设备。

第二十七条 涉水产品生产企业应根据产品特点开展对生产环境卫生、原材料和产品卫生安全自检。产品卫生安全的检测方法必须按有关标准进行,检测记录应完整,不得随意涂改,使用法定计量单位。

第二十八条 采购的原材料必须符合有关标准和规定。采购时应向供货方索取该产品的卫生许可批件或同批产品的检验合格证明,入库时应进行验收。

第二十九条 每批原材料使用前必须经过检验,不符合卫生安全要求的,不得投入使用。

第三十条 涉水产品生产企业应严格按卫生部或省级卫生行政部门批准的生产工艺实施生产,对产品卫生安全有潜在威胁的工艺不得使用。

第三十一条 生产过程应有各项原始记录,并妥善保管。

第三十二条 产品标签和使用说明书应与卫生部或省级卫生行政部门批准的内容相一致,不得夸大功能宣传。

第三十三条 每批产品必须进行检验,合格后方可出厂。

第三十四条 需现场安装的大型水处理设备,其筒体、管件、净水材料应先行清洗、消毒、干燥后使用,安装过程中严禁将污染物带入设备。设备安装调试后,经检验合格方可投入制水。

第三十五条 对生产过程中产生的粉尘、有害气体、酸碱化学腐蚀性物质、噪声等可能影响工人健康的有害因素,应进行治理并达到相关卫生标准,产生的“三废”应达标后排放。

第三十六条 生产场所不得存放与生产无关的设备、物品。

第四章 原材料和成品贮存、运输的卫生要求

第三十七条 应有与生产规模、产品特点相适应的原材料、成品和危险品仓库。

第三十八条 原材料库应专人管理,按品种分类验收登记、分类分批分区贮存。同一库内不得贮存相互影响的原材料。先进先出,不符合质量和卫生标准的原材料应与合格的原材料分开,设置明显标志,防止混淆和污染。原材料贮存应隔墙离地,与屋顶保持一定距离,垛与垛之间也应有适当距离。要有通风、防潮、防尘、防鼠、防虫等措施。定期清扫,保持卫生。

第三十九条 成品库规模应与生产能力相适应。成品经检验合格包装后按品种、批次分类贮存于成品库中,防止相互混杂。成品库不得贮存有毒、有害物品或其它易燃易爆物品。成品堆放应隔墙离

地,要便于通风,并有防尘、防鼠、防虫等措施。定期清扫,保持卫生。

第四十条 化学、腐蚀性、易燃易爆原料应专库贮存,按危险品仓库有关要求设计和管理。

第四十一条 原料和成品运输应根据产品特点,选择适当的运输工具,其工具应符合有关卫生要求,避免污染产品。

第五章 从业人员卫生要求

第四十二条 从业人员上岗前,应经过卫生知识培训,考核合格后方可上岗。

第四十三条 直接从事水质处理器(材料)生产的人员(包括临时工),应每年进行一次健康检查,取得预防性健康体检合格证后方可从事涉水产品生产。

第四十四条 凡患有痢疾、伤寒、病毒性肝炎、活动性肺结核、化脓性或渗出性皮肤病等疾病或病原携带者,不得从事水质处理器(材料)的生产工作。

第四十五条 操作人员手部有外伤时不得直接接触涉水产品和原料。

第四十六条 生产场所禁止吸烟、进食及进行其它有碍涉水产品卫生的活动。

第四十七条 生产人员进入生产场所必须穿戴整洁,不得将个人用品带入生产场所,水质处理器(材料)的生产人员进入生产场所需穿清洁的工作服、帽、鞋,洗净双手。

第六章 附则

第四十八条 本规范所使用的用语含义如下

涉及饮用水卫生安全产品:凡在饮用水生产和供水过程中与饮用水接触的联接止水材料、塑料及有机合成管材、管件、防护涂料、水处理剂、除垢剂、水质处理器及其它新材料和化学物质。

水质处理器(材料):指一般净水器、特殊净水器(除氟、除砷、软化水器)、纯水器(离子交换、电渗析、蒸馏水、反渗透水器)、矿化水器、各种水处理材料(混凝剂、助凝剂、软化剂、灭藻剂以及其它饮用水处理剂)、除垢剂。

第四十九条 本规范由卫生部负责解释。

第五十条 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

涉及饮用水卫生安全产品生产
企业现场审核表
(附表 1~5)

水质处理器生产企业现场审核表

生产企业名称:	申报产品生产车间面积:
申报产品名称:	申报产品从业人员总数:
企业生产地址	邮编:
法人代表(或主要负责人):	联系人:
职工总数:	联系电话:
卫生负责人:	传真:
	电子邮箱:

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.1 企业建于地势干燥、水源充足的区域,周围不得有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源;不得有蚊蝇等昆虫大量孳生的场所	4	2		有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源,扣2分。 有昆虫大量孳生的场所,扣2分。		
	1.2 生产过程中可能产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所必须单独设置,与其它建筑(场所)应有一定的防护间距;并应有相应卫生安全设施	4	3		生产过程中产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所,未单独设置,扣2分。 与其它建筑(场所)没有防护间距,扣1分;没有相应卫生安全措施的扣1分。		
	1.3 单独设置原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)	6	6		原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)缺一项不合格。		
	1.4 生产区、辅助生产区、生活区功能分区明确,布局合理,做到人物分流、清洁区与污染区分开。	3	2		功能分区不明确,人流与物流、清洁区与污染区未分开扣1分;工艺布局不合理的扣1分。		
	1.5 有与产品类别、工艺要求、生产规模相适应的生产场所,并有充足空间;生产场所地面、墙壁、屋顶符合卫生规范要求,生产场所通道畅通、通风良好、采光照明良好	6	4		生产场所与产品类别、工艺要求、生产规模不相适应、生产场所面积(指1.3中产品加工生产场所)小于100m ² ,扣1分; 生产场所地面、墙壁、屋顶不符合卫生规范要求,生产场所通道不畅扣1分; 通风不良、照明不良各扣1分。		
	1.6 所用生产设备、工具、管道等应卫生无毒,表面光洁,易于清洗	3	2		所用生产设备、工具、管道发现一处卫生不符合卫生要求的扣1分。		
	1.7 应有与生产产品相适应的专用清洗、消毒场所和设备	4	3		没有与生产产品相适应的专用清洗、消毒场所和设备各扣1分。		
	1.8 装配(包装)区人口处应设更衣室,室内应有衣柜、鞋架等更衣设施。在人口处和生产场所内适当的位置设置流动水洗手设施。	4	3		装配(包装)区人口处未设更衣室、室内无衣柜、鞋架等设施,扣1分; 在人口处和生产场所内适当的位置未设置流动水洗手设施的扣1分。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.9 最终产品装配(包装)区和更衣室应安装紫外线消毒装置或空气净化装置,并符合卫生规范要求	3	2		装配(包装)区和更衣室未安装紫外线消毒装置或空气净化装置的各扣2分,安装不符合卫生规范要求扣1分		
	1.10 动力、供暖、给排水系统、厕所等辅助建筑和设施不影响生产场所卫生,并保持适当的防护距离	3	2		辅助建筑和设施影响生产场所卫生的,有一项扣1分		
2 生产过程控制 (满分40分)	2.1 企业配有专职或兼职的卫生管理人员,建立完善的卫生管理制度并上墙。	4	3		无专职或兼职的卫生管理人员、无卫生管理制度各扣2分;卫生制度未上墙扣1分		
	2.2 企业建立健全的检验制度,有经专业培训的检验人员,具备相应的仪器设备和条件。暂无条件的可委托具有出具公证检验报告资格的单位检验。	6	4		有检验室但无检验制度扣2分,检验人员未经过培训扣1分,无相应仪器设备条件扣2分。自身无能力检验又无委托单位者为不合格。		
	2.3 申报产品按有效的标准开展生产,标准含有卫生指标;生产工艺符合卫生安全要求	8	8		生产不按照有效标准进行、生产工艺不符合卫生要求均为不合格。		
	2.4 采购的原材料符合相关标准和要求,采购时实行索取卫生安全证明的制度。	4	3		原材料有一项不符合标准者为不合格,未索证者扣1分。		
	2.5 根据产品特点对产品的卫生质量开展自检(或委托检验),检测记录应保持完整,数据真实可信,使用法定计量单位	6	4		产品出厂前未自检者扣2分;检验记录不完整的;未使用法定计量单位的各扣1分。		
	2.6 筒体、管材、管件、水处理材料在组装机前应经清洗、消毒	4	3		筒体、管材、管件、水处理材料在组装机前未经清洗、消毒,有一项扣1分		
	2.7 产品使用的标签和说明书符合卫生部和省级卫生行政部门要求	4	3		产品标签和说明书中有一处不符合要求各扣1分。		
	2.8 生产场所不得存放与生产无关的设备、物品,对生产过程中产生的粉尘、有害气体、酸碱化学腐蚀性物质、噪声等,应采取有效措施进行治理,“三废”应做到达标排放	4	2		生产场所存放与生产无关的设备、物品扣1分;粉尘、有害气体、化学腐蚀性物质、噪声等影响工人健康的有害因素有一项未处理的扣1分。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
3 原材料、成品、贮存和运输 (满分10)	3.1 出入库有登记验收制度及记录,原材料、成品应分库(区)放置,并分类存放,标志明显,与非涉水产品分开,不得与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放。	5	4		原材料、成品未分库(区)放置;与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放者为不合格;出入库无登记验收制度及记录的、原材料、成品未分开存放或无明显标志的、涉水产品与非涉水产品混放的各扣1分。		
	3.2 原材料、成品库(区)规模与生产能力相适应,环境条件良好,无杂物堆放,有防四害、防尘、防潮、通风等措施。	3	2		原材料或成品库(区)规模与生产能力不相适应的扣1分 环境条件差、无针对性措施、有杂物堆放各扣1分		
	3.3 原料和成品运输应根据产品特点,选择适当的运输工具,工具应符合有关卫生要求,不得与有毒有害物质共同运输。	2	1		原料和成品运输未选择适当的运输工具并不符合有关卫生要求的扣1分; 与有毒有害物质共同运输的为不合格。		
	4.1 直接从事生产的从业人员应持有有效预防性健康体检合格证,患有“五病”或病原携带者及时调离岗位	3	2		直接从事生产的从业人员中有一人未持有有效预防性健康体检合格证者扣1分;检出“五病”或病原携带者未及时调离岗位的扣2分。		
4 从业人员卫生要求 (满分10分)	4.2 直接从事产品生产的从业人员应参加岗前卫生知识培训	3	2		直接从事生产的从业人员中有一人未参加岗前培训的扣1分		
	4.3 生产场所禁止吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生的活动	2	2		生产场所中有吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生活动的为不合格。		
	4.4 生产人员进入生产场所穿戴整洁,个人卫生状况符合卫生规范要求	2	1		生产人员进入生产场所,个人卫生状况不符合卫生规范要求的,每一人扣1分。		

现场审核意见：

(每一小项均及格可通过现场审核)

现场审核人(签名):

被审核单位负责人(签名):

单位公章

年 月 日

大型水质处理器生产企业现场审核表

生产企业名称:	申报产品名称:	申报产品生产车间面积:
申报产品名称:	申报产品从业人员总数:	
企业生产地址	邮编:	
法人代表(或主要负责人):	联系人:	
职工总数:	联系电话:	
卫生负责人:	传真:	
	电子邮箱:	

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.1 企业建于地势干燥、水源充足的区域,周围不得有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源;不得有蚊蝇等昆虫大量孳生的场所	4	2		有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源,扣2分。 有昆虫大量孳生的场所,扣2分。	
	1.2 生产过程中可能产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所必须单独设置,与其它建筑(场所)应有一定的防护间距;并应有相应卫生安全设施	5	4		生产过程中产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所,未单独设置,扣2分。 与其它建筑(场所)没有防护间距,扣1分; 没有相应卫生安全措施的扣1分。	
	1.3 单独设置原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)	6	6		原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)缺一项为不合格。	
	1.4 生产区、辅助生产区、生活区功能分区明确,布局合理,做到人物分流、清洁区与污染区分开。	3	2		功能分区不明确,人流与物流、清洁区与污染区未分开扣1分;工艺布局不合理的扣1分。	
	1.5 有与产品类别、工艺要求、生产规模相适应的生产场所,并有充足空间;生产场所地面、墙壁、屋顶符合卫生规范要求,生产场所通道畅通、通风良好、采光照明良好	6	4		生产场所与产品类别、工艺要求、生产规模不相适应、生产场所面积(指1.3中产品加工生产场所)小于100m ² ,扣1分; 生产场所地面、墙壁、屋顶不符合卫生规范要求,生产场所通道不畅扣1分; 通风不良、照明不良各扣1分。	
	1.6 所用生产设备、工具、管道等应卫生无毒,表面光洁,易于清洗	3	2		所用生产设备、工具、管道发现一处卫生不符合卫生要求的扣1分。	
	1.7 应有与生产产品相适应的专用清洗、消毒场所和设备	5	3		没有与生产产品相适应的专用清洗、消毒场所和设备各扣1分。	
	1.8 装配(包装)区入口处应设更衣室,室内应有衣柜、鞋架等更衣设施。在入口处和生产场所内适当的位置设置流动水洗手设施。	5	3		装配(包装)区入口处未设更衣室、室内无衣柜、鞋架等设施,扣1分; 在入口处和生产场所内适当的位置未设置流动水洗手设施的扣1分。	

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施(满分40分) 2 生产过程控制(满分40分)	1. 9 动力、供暖、给排水系统、厕所等辅助建筑和设施不影响生产场所卫生,并保持适当的防护距离	3	2		辅助建筑和设施影响生产场所卫生的,有一项扣1分		
	2.1 企业配有专职或兼职的卫生管理人员,建立完善的卫生管理制度并上墙。	4	3		无专职或兼职的卫生管理人员、无卫生管理制度各扣2分;卫生制度未上墙扣1分		
	2.2 企业建立健全的检验制度,有经专业培训的检验人员,具备相应的仪器设备和条件。暂无条件的可委托具有出具公证检验报告资格的单位检验。	6	4		有检验室但无检验制度扣2分,检验人员未经过培训扣1分,无相应仪器设备条件扣2分。自身无能力检验又无委托单位者为不合格。		
	2.3 申报产品按有效的标准开展生产,标准含有卫生指标;生产工艺符合卫生安全要求	6	6		生产不按有效标准进行、生产工艺不符合卫生要求均为不合格。		
	2.4 采购的原材料符合相关标准和要求,采购时实行索取卫生安全证明的制度。	4	3		原材料有一项不符合标准者为不合格,未索证者扣1分。		
	2.5 根据产品特点对产品的卫生质量开展自检(或委托检验),检测记录应保持完整,数据真实可信,使用法定计量单位	5	4		产品出厂前未自检者扣2分;检验记录不完整的;未使用法定计量单位的各扣1分。		
	2.6 筒体、管材、管件、水处理材料在组装机前应经清洗、消毒	5	4		筒体、管材、管件、水处理材料在组装机前未经清洗、消毒,有一项扣1分		
	2.7 最终产品现场安装后应按规定进行水质检验,出水水质应符合要求	6	4		最终产品现场安装后未进行水质检验扣2分。		
2.8 生产场所不得存放与生产无关的设备、物品,对生产过程中产生的粉尘、有害气体、酸碱化学腐蚀性物质、噪声等,应采取有效措施进行治理,“三废”应做到达标排放	4	2		生产场所存放与生产无关的设备、物品扣1分;粉尘、有害气体、化学腐蚀性物质、噪声等影响工人健康的有害因素有一项未处理的扣1分。			

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
3 原材料、成品、易燃气、易爆物品共同存放者不合格；出入库无登记验收制度及记录的、原材料、成品未分开存放或无明显标志的、涉水产品与非涉水产品混放的各扣1分。	3.1 出入库有登记验收制度及记录，原材料、成品应分库(区)放置，并分类存放，标志明显，与非涉水产品分开，不得与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放。	5	4		原材料、成品未分库(区)放置；与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放者不合格；出入库无登记验收制度及记录的、原材料、成品未分开存放或无明显标志的、涉水产品与非涉水产品混放的各扣1分。		
	3.2 原材料、成品库(区)规模与生产能力相适应，环境条件良好，无杂物堆放，有防四害、防尘、防潮、通风等措施。	3	2		原材料或成品库(区)规模与生产能力不相适应的扣1分；环境条件差、无针对性措施、有杂物堆放的各扣1分		
	3.3 原料和成品运输应根据产品特点，选择适当的运输工具，工具应符合有关卫生要求，不得与有毒有害物质共同运输。	2	1		原料和成品运输未选择适当的运输工具并不符合有关卫生要求的扣1分；与有毒有害物质共同运输的为不合格。		
4 从业人员卫生要求(满分10分)	4.1 直接从事生产的从业人员应持有有效预防性健康体检合格证，患有“五病”或病原携带者及时调离岗位	3	2		直接从事生产的从业人员中有一人未持有有效预防性健康体检合格证者扣1分；检出“五病”或病原携带者未及时调离岗位的扣2分。		
	4.2 直接从事产品生产的从业人员应参加岗前卫生知识培训	3	2		直接从事生产的从业人员中有一人未参加岗前培训的扣1分		
	4.3 生产场所禁止吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生的活动	2	2		生产场所中有吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生活动的为不合格。		
	4.4 生产人员进入生产场所穿戴整洁，个人卫生状况符合卫生规范要求	2	1		生产人员进入生产场所，个人卫生状况不符合卫生规范要求的，每一人扣1分。		

现场审核意见:

(每一小项均及格可通过现场审核)

现场审核人(签名):

被审核单位负责人(签名):

单位公章

年 月 日

输配水设备生产企业现场审核表

生产企业名称:

申报产品生产车间面积:

申报产品名称:

申报产品从业人员总数:

企业生产地址

邮编:

法人代表(或主要负责人):

联系人:

职工总数:

联系电话:

卫生负责人:

传真:

电子邮箱:

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址与设计设施 (满分40分)	1.1 企业建于地势干燥、水源充足的区域,周围不得有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源;不得有蚊蝇等昆虫大量孳生的场所	4	2		有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源,扣2分。 有昆虫大量孳生的场所,扣2分。		
	1.2 生产过程中可能产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所必须单独设置,与其它建筑(场所)应有一定的防护间距;并应有相应卫生安全措施	4	3		生产过程中产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所,未单独设置,扣2分。与其它建筑(场所)没有防护间距,扣1分; 没有相应卫生安全措施的扣1分。		
	1.3 单独设置原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)	6	6		原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)缺一项不合格。		
	1.4 生产区、辅助生产区、生活区功能区明确,布局合理,做到人物分流、清洁区与污染区分开。	3	2		功能区不明确,人流与物流、清洁区与污染区未分开扣1分; 工艺布局不合理的扣1分。		
	1.5 有与产品类别、工艺要求、生产规模相适应的生产场所,并有充足空间;生产场所地面、墙壁、屋顶符合卫生规范要求,生产场所通道畅通、通风良好、采光照明良好	6	4		生产场所与产品类别、工艺要求、生产规模不相适应、生产场所面积(指1.3中产品加工生产场所)小于100m ² ,扣1分; 生产场所地面、墙壁、屋顶不符合卫生规范要求,生产场所通道不畅扣1分;通风不良、照明不良各扣1分。		
	1.6 所用生产设备、工具、管道等应卫生无毒,表面光洁,易于清洗	3	2		所用生产设备、工具、管道发现一处卫生不符合卫生要求的扣1分。		
	1.7 为防止交叉污染,涉水产品的生产设备原则上不与非涉水产品共用	4	2		涉水产品的生产设备与非涉水产品共用的扣2分		
	1.8 生产场所应通风良好,可能突然产生大量有毒气体、剧毒气体、窒息性气体、易燃易爆气体的场所,应设置报警通风及消防设施。	4	4		生产场所通风不良、可能突然产生大量有毒气体、剧毒气体、窒息性气体、易燃易爆气体的场所,未设置报警通风及消防设施的为不合格。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.9 在储存、使用强酸、强碱等腐蚀性化学物品场所,应设置事故冲淋、洗眼设施。	3	2		在储存、使用强酸、强碱等腐蚀性化学物品场所未设置事故冲淋、洗眼设施各扣2分。		
	1.10 动力、供暖、给排水系统、厕所等辅助建筑和设施不影响生产场所卫生,并保持适当的防护距离	3	2		辅助建筑和设施影响生产场所卫生的,有一项扣1分		
2 生产过程控制 (满分40分)	2.1 企业配有专职或兼职的卫生管理人员,建立完善的卫生管理制度并上墙。	4	3		无专职或兼职的卫生管理人员、无卫生管理制度各扣2分;卫生制度未上墙扣1分		
	2.2 企业建立健全的检验制度,有经专业培训的检验人员,具备相应的仪器设备条件。暂无条件的可委托具有出具公证检验报告资格的单位检验。	6	4		有实验室但无检验制度扣2分,检验人员未经过培训扣1分,无相应设备条件扣2分。自身无能力检验又无委托单位者为不合格。		
	2.3 申报产品按有效的标准开展生产,标准含有卫生指标;生产工艺符合卫生安全要求	8	8		生产不按有效标准进行,生产工艺不符合卫生要求均为不合格。		
	2.4 采购的原材料符合相关标准和要求,采购时实行索取产品质量合格证明的制度;禁止使用回收的工业下脚料作生产原料。	6	5		填入申请书中的原材料有一项不符合标准或未索取扣1分。使用回收的工业下脚料作生产原料的为不合格。		
	2.5 根据产品特点对产品的卫生质量开展自检(或委托检验),检测记录应保持完整,数据真实可信,使用法定计量单位	6	4		产品出厂前未自检者扣2分;检验记录不完整的;未使用法定计量单位的各扣1分。		
	2.6 产品使用的标签和说明书符合卫生部和省级卫生行政部门要求	4	3		产品标签和说明书中有一处不符合要求各扣1分。		
	2.7 生产场所不得存放与生产无关的设备、物品,对生产过程中产生的粉尘、有害气体、酸碱化学腐蚀性物质、噪声等,应采取有效措施进行治理,“三废”应做到达标排放	6	4		生产场所存放与生产无关的设备、物品扣2分;粉尘、有害气体、化学腐蚀性物质、噪声等影响工人健康的有害因素有一项未处理的扣1分。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
3 原材料、成品、贮存和运输 (满分 10)	3.1 出入库有登记验收制度及记录,原材料,成品应分库(区)放置,并分类存放,标志明显,与非涉水产品分开,不得与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放。	4	3		原材料、成品未分库(区)放置;与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放者为不合格;出入库无登记验收制度及记录的、原材料、成品未分开存放或无明显标志的、涉水产品与非涉水产品混放的各扣 1 分。		
	3.2 原材料、成品库(区)规模与生产能力相适应,环境条件良好,无杂物堆放,有防四害、防尘、防潮、通风等措施。化学、腐蚀性、易燃易爆原料和成品专库贮存,按危险品仓库有关要求设计和管理。	4	3		原材料或成品库规模与生产能力不相适应的扣 1 分;环境条件差、无针对性措施、有杂物堆放各扣 1 分;化学、腐蚀性、易燃易爆原料和成品未专库贮存,未按危险品仓库有关要求设计和管理各扣 2 分。		
	3.3 原材料和成品运输应根据产品特点,选择适当的运输工具,工具应符合有关卫生要求,不得与有毒有害物质共同运输。	2	1		原材料和成品运输未选择适当的运输工具并不符合有关卫生要求扣 1 分与有毒有害物质共同运输扣 2 分。		
4 从业卫生要求 (满分 10)	4.1 直接从事生产的人员参加岗前培训	3	2		直接从事生产的人员中有一人未参加岗前培训的扣 1 分		
	4.2 生产场所禁止吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生的活动	4	4		生产场所中有吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生活动的为不合格。		
	4.3 生产人员进入生产场所穿戴整洁,个人卫生状况符合卫生规范要求	3	2		生产人员进入生产场所,个人卫生状况不符合卫生规范要求的,每一人扣 1 分。		

现场审核意见:

(每一小项均及格可通过现场审核)

62

现场审核人(签名):

被审核单位负责人(签名):

单位公章

年 月 日

防护材料生产企业现场审核表

生产企业名称:	申报产品名称:	申报产品生产车间面积:
申报产品名称:	申报产品从业人员总数:	
企业生产地址	邮编:	
法人代表(或主要负责人):	联系人:	
职工总数:	联系电话:	
卫生负责人:	传真:	
	电子邮箱:	

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.1 企业建于地势干燥、水源充足的区域,周围不得有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源;不得有蚊蝇等昆虫大量孳生的场所	4	2		有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源,扣2分。 有昆虫大量孳生的场所,扣2分。		
	1.2 生产过程中可能产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所必须单独设置,与其它建筑(场所)应有一定的防护间距;并应有相应卫生安全措施	4	3		生产过程中产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所,未单独设置,扣2分。 与其它建筑(场所)没有防护间距,扣1分; 没有相应卫生安全措施的扣1分。		
	1.3 单独设置原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)	6	6		原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)缺一,项不合格。		
	1.4 生产区、辅助生产区、生活区功能分区明确,布局合理,做到人物分流、清洁区与污染区分开。	3	2		功能分区不明确,人流与物流、清洁区与污染区未分开扣1分;工艺布局不合理的扣1分。		
	1.5 有与产品类别、工艺要求、生产规模相适应的生产场所,并有充足空间;生产场所地面、墙壁、屋顶符合卫生规范要求,生产场所通道畅通、通风良好、采光照明良好	6	3		生产场所与产品类别、工艺要求、生产规模不相适应、生产场所面积(指1.3中产品加工生产场所)小于100m ² ,扣1分; 生产场所地面、墙壁、屋顶不符合卫生规范要求,生产场所通道不畅扣1分; 通风不良、照明不良各扣1分。		
	1.6 所用生产设备、工具、管道等应卫生无毒,表面光洁,易于清洗	3	2		所用生产设备、工具、管道发现一处卫生不符合卫生要求的扣1分。		
	1.7 为防止交叉污染,涉水产品的生产设备原则上不得与非涉水产品共用	3	2		涉水产品的生产设备与非涉水产品共用的,有1件扣1分。		
	1.8 生产场所应通风良好,可能突然产生大量有毒气体、剧毒气体、窒息性气体、易燃易爆气体的场所,应设置报警通风及消防设施。	6	5		生产场所通风不良扣2分;可能突然产生大量有毒气体、剧毒气体、窒息性气体、易燃易爆气体的场所,未设置报警通风及消防设施的扣4分。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.9 在贮存、使用强酸、强硷等腐蚀性化学物品场所,应设置事故冲淋、洗眼设施	2	2		在贮存、使用强酸、强硷等腐蚀性化学物品场所未设置事故冲淋、洗眼设施各扣2分		
	1.10 动力、供暖、给排水系统、厕所等辅助建筑和设施不影响生产场所卫生,并保持适当的防护距离	3	2		辅助建筑和设施影响生产场所卫生的,有一项扣1分		
2 生产过程控制 (满分40分)	2.1 企业配有专职或兼职的卫生管理人员,建立完善的卫生管理制度并上墙。	4	3		无专职或兼职的卫生管理人员、无卫生管理制度各扣2分;卫生制度未上墙扣1分		
	2.2 企业建立健全的检验制度,有经专业培训的检验人员,具备相应的仪器设备条件。暂无条件的可委托具有出具公证检验报告资格的单位检验。	6	4		有实验室但无检验制度扣2分,检验人员未经过培训扣1分,无相应设备条件扣2分。自身无力检验又无委托单位者为不合格。		
	2.3 申报产品按有效的标准开展生产,标准含有卫生指标;生产工艺符合卫生安全要求	8	8		生产不按有效标准进行、生产工艺不符合卫生要求均为不合格。		
	2.4 采购的原材料符合相关标准和要求,采购时实行索取产品质量合格证明的制度;禁止使用回收的工业下脚料作生产原料。	6	5		填入申请书中的原材料有一项不符合标准或未索取扣1分。使用回收的工业下脚料作生产原料的为不合格。		
	2.5 根据产品特点对产品的卫生质量开展自检(或委托检验),检测记录应保持完整,数据真实可信,使用法定计量单位	6	4		产品出厂前未自检者扣2分;检验记录不完整的;未使用法定计量单位的各扣1分。		
	2.6 产品使用的标签和说明书符合卫生部和省级卫生行政部门要求	4	3		产品标签和说明书不符合要求各扣2分。		
	2.7 生产场所不得存放与生产无关的设备、物品,对生产过程中产生的粉尘、有害气体、酸碱化学腐蚀性物质、噪声等,应采取有效措施进行治理,“三废”应做到达标排放	6	3		生产场所存放与生产无关的设备、物品扣1分;粉尘、有害气体、化学腐蚀性物质、噪声等影响工人健康的有害因素有一项未处理的扣1分。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
3 原材料、成品贮存和运输 (满分10)	3.1 出入库有登记验收制度及记录,原材料、成品应分库(区)放置,并分类存放,标志明显,与非涉水产品分开,不得与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放。	4	3		原材料、成品未分库(区)放置;与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放者为不合格;出入库无登记验收制度及记录的、原材料、成品未分开存放或无明显标志的、涉水产品与非涉水产品混放的各扣1分。		
	3.2 原材料、成品库(区)规模与生产能力相适应,环境条件良好,无杂物堆放,有防四害、防尘、防潮、通风等措施。腐蚀性、易燃易爆原料和成品应专库贮存,按危险品仓库有关要求设计和管	4	3		原材料或成品库(区)规模与生产能力不相适应的扣1分;环境条件差、无针对性措施,有杂物堆放的各扣1分;腐蚀性、易燃易爆原料和成品未专库贮存扣2分;未按危险品仓库有关要求设计和管		
	3.3 原料和成品运输应根据产品特点,选择适当的运输工具,工具应符合有关卫生要求,不得与有毒有害物质共同运输。	2	1		原料和成品运输未选择适当的运输工具并不符合有关卫生要求,或有泄漏各扣1分;与有毒有害物质共同运输扣1分。		
4 从业人员卫生要求 (满分10分)	4.1 直接从事生产的从业人员参加岗前培训	3	2		直接从事生产的从业人员中有一人未参加岗前培训的扣1分		
	4.2 生产场所禁止吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生的活动	4	4		生产场所中有吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生活动的为不合格。		
	4.3 生产人员进入生产场所穿戴整洁,个人卫生状况符合卫生规范要求	3	2		生产人员进入生产场所穿戴不整洁,个人卫生状况不符合卫生规范要求的,每一人扣1分		

现场审核意见：

(每一小项均及格可通过现场审核)

现场审核人(签名)：

被审核单位负责人(签名)：

单位公章

年 月 日

化学处理剂生产企业现场审核表

生产企业名称:	申报产品名称:	申报产品生产车间面积:
申报产品名称:	申报产品从业人数:	
企业生产地址	邮编:	
法人代表(或主要负责人):	联系人:	
职工总数:	联系电话:	
卫生负责人:	传真:	
	电子邮箱:	

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.1 企业建于地势干燥、水源充足的区域,周围不得有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源;不得有蚊蝇等昆虫大量孳生的场所	4	2		有粉尘、有害气体、放射性物质或其他扩散性污染源,扣2分。 有昆虫大量孳生的场所,扣2分。		
	1.2 生产过程中可能产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所必须单独设置,与其它建筑(场所)应有一定的防护间距;并应有相应卫生安全措施	4	3		生产过程中产生有害气体、粉尘、噪声等污染的生产场所,未单独设置,扣2分。 与其它建筑(场所)没有防护间距,扣1分; 没有相应卫生安全措施的扣1分。		
	1.3 单独设置原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)	6	6		原料库(区)、产品加工生产场所、成品库(区)、检验室(或委托)缺一项不合格。		
	1.4 生产区、辅助生产区、生活区功能分区明确,布局合理,做到人物分流、清洁区与污染区分开。	3	2		功能分区不明确,人流与物流、清洁区与污染区未分开扣1分;工艺布局不合理的扣1分。		
	1.5 有与产品类别、工艺要求、生产规模相适应的生产场所,并有充足空间;生产场所地面、墙壁、屋顶符合卫生规范要求,生产场所通道畅通、通风良好、采光照明良好	6	4		生产场所与产品类别、工艺要求、生产规模不适应,生产场所面积(指1.3中产品加工生产场所)小于100m ² ,扣1分; 生产场所地面、墙壁、屋顶不符合卫生规范要求,生产场所通道不畅扣1分;通风不良、照明不良各扣1分。		
	1.6 所用生产设备、工具、管道等应卫生无毒,表面光洁,易于清洗	3	2		所用生产设备、工具、管道发现一处卫生不符合卫生要求的扣1分。		
	1.7 为防止交叉污染,涉水产品的生产设备原则上不得与非涉水产品共用	3	2		涉水产品的生产设备与非涉水产品共用的,有1件扣1分。		
	1.8 生产场所应通风良好,可能突然产生大量有毒气体、剧毒气体、窒息性气体、易燃易爆气体的场所,应设置报警通风及消防设施。	6	5		生产场所通风不良扣2分;可能突然产生大量有毒气体、剧毒气体、窒息性气体、易燃易爆气体的场所,未设置报警通风及消防设施的扣4分。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
1. 选址、设计与设施 (满分40分)	1.9 在贮存、使用强酸、强碱等腐蚀性化学物品场所,应设置事故冲淋、洗眼设施	2	2		在贮存、使用强酸、强碱等腐蚀性化学物品场所未设置事故冲淋、洗眼设施各扣2分。		
	1.10 动力、供暖、给排水系统、厕所等辅助建筑和设施不影响生产场所卫生,并保持适当的防护距离	3	2		辅助建筑和设施影响生产场所卫生的,有一项扣1分。		
2 生产过程控制 (满分40分)	2.1 企业配有专职或兼职的卫生管理人员,建立完善的卫生管理制度并上墙。	4	3		无专职或兼职的卫生管理人员,无卫生管理制度各扣2分;卫生制度未上墙扣1分		
	2.2 企业建立健全的检验制度,有经专业培训过的检验人员,具备相应的仪器设备和条件,暂无条件的可委托具有出具公证检验报告资格的单位检验	6	4		有实验室但无检验制度扣2分,检验人员未经过培训扣1分,无相应设备条件扣2分 自身无力检验又无委托单位者为不合格。		
	2.3 申报产品按有效的标准开展生产,标准含有卫生指标;生产工艺符合卫生安全要求	8	8		生产不按有效标准进行,生产工艺不符合卫生要求均为不合格。		
	2.4 采购的原材料符合相关标准和要求,采购时实行索取产品质量合格证明的制度;禁止使用回收的发酸等工业下脚料作生产原料	6	5		填入申请表中的原材料有一项不符合标准或未索证扣1分,使用回收的发酸等工业下脚料作生产原料的为不合格。		
	2.5 根据产品特点对产品的卫生质量开展自检(或委托检验),检测记录应保持完整,数据真实可信,使用法定计量单位	6	4		产品出厂前未自检者扣2分;检验记录不完整的;未使用法定计量单位的各扣1分		
	2.6 产品使用的标签和说明书符合卫生部和省级卫生行政部门要求	4	3		产品标签和说明书中有一处不符合要求各扣1分。		
	2.7 生产场所不得存放与生产无关的设备、物品,对生产过程中产生的粉尘、有害气体、酸碱化学腐蚀性物质、噪声等,应采取有效措施进行治理,“三废”应做到达标排放	6	3		生产场所存放与生产无关的设备、物品扣2分;粉尘、有害气体、化学腐蚀性物质、噪声等影响工人健康的有害因素有一项未处理的扣1分。		

审核项目	审核内容	满分	及格	得分	评分标准	扣分原因	备注
3 原材料、成品、成品的贮存和运输 (满分10)	3.1 出入库有登记验收制度及记录,原材料、成品应分库(区)放置,并分类存放,标志明显,与非涉水产品分开,不得与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放。	4	3		原材料、成品未分库(区)放置;与有毒、有害物品或易燃、易爆物品共同存放者为不合格;出入库无登记验收制度及记录的,原材料、成品未分开存放或无明显标志的,涉水产品与非涉水产品混放的各扣1分。		
	3.2 原材料、成品库(区)规模与生产能力相适应,环境条件良好,无杂物堆放,有防四害、防尘、防潮、通风等措施。腐蚀性、易燃易爆原料和成品应专库贮存,按危险品仓库有关要求设计和管	4	3		原材料或成品库(区)规模与生产能力不相适应的扣1分;环境条件差、无针对性措施,有杂物堆放的各扣1分;腐蚀性、易燃易爆原料和成品未专库贮存扣2分;未按危险品仓库有关要求设计和管		
	3.3 原料和成品运输应根据产品特点,选择适当的运输工具,工具应符合有关卫生要求,不得与有毒有害物质共同运输。	2	1		原料和成品运输未选择适当的运输工具并不符合有关卫生要求,或有泄漏各扣1分;与有毒有害物质共同运输扣1分。		
4 从业人员卫生要求 (满分10分)	4.1 直接从事生产的从业人员参加岗前培训	3	2		直接从事生产的从业人员中有一人未参加岗前培训的扣1分		
	4.2 生产场所禁止吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生的活动	4	4		生产场所中有吸烟、进食及其他有碍涉水产品卫生活动的为不合格。		
	4.3 生产人员进入生产场所穿戴整洁,个人卫生状况符合卫生规范要求	3	2		生产人员进入生产场所穿戴不整洁,个人卫生状况不符合卫生规范要求的,每人扣1分		

现场审核意见：

(每一小项均及格可通过现场审核)

现场审核人(签名)：

被审核单位负责人(签名)：

单位公章

年 月 日

附件 7

生活饮用水检验规范

Standard Examination Methods for Drinking Water

前 言

本规范是《生活饮用水水质卫生规范》的配套检验方法。本规范是《生活饮用水标准检验法》(GB 5750-85)的修订版本。

本规范是依据各省、直辖市、自治区卫生防疫站(环境卫生监测站),有关部门的科研机构和一些医学院校等单位对1985年版本的改进意见与建议,结合近十年来国外水质检验方面的进展,以及国内各级卫生防疫站各方面实际情况而合作修订的。

本规范与1985年的原版本比较作了重大修改。

1 增加了96项新项目,总项目达到138项

新增项目大致可分为四类

1.1 微量元素 铝、钼、钴、镍、钡、钒、铈采用无火焰原子吸收法;铈用氢化原子吸收法;铍、钛用分光光度法。这些方法都能满足卫生标准要求的灵敏度和准确度。

1.2 非金属元素 有砷、硫化物、活性氯和黄磷等项,采用分光光度法为主的分析方法。

1.3 有机化合物

1.3.1 挥发性有机化合物,有二氯甲烷等项,均采用顶空气相色谱法。

1.3.2 与水亲和的腈、醛、胺类等有机化合物,均采用了直接气相色谱法。

1.3.3 非挥发性的有机化合物 先用有机溶剂萃取,然后用气相色谱法或毛细管气相色谱法测定,这里包括苯系物、氯苯类,多数有机磷、有机氯以及溴氰菊酯类农药等。萃取法可以富集水中微量有机物,同时去除部分干扰物质,是气相色谱法应用最广的一种。

1.3.4 另一类有机化合物 由于不易萃取或气相色谱的响应值比较低,故采用比色法或紫外吸收法。这类化合物如甲醛、石油等项。另有4项采用了高效液相色谱法。

1.4 微生物 增加了粪大肠菌群,采用了国际上通用的多管发酵法和滤膜法。此法主要是引用世界卫生组织推荐的方法,只是在培养基的配制方面有所修改,以便于国产试剂的供应。

2 原有项目方法的修改和替代

对原有44项检验方法中大多数项目都进行了修改或采用新方法替代。

2.1 浑浊度 用人工配制的福尔马肼液作为浑浊度的标准,并用散射浊度仪测定散射光强度,用NTU作为浑浊度的单位。与原用以硅藻土或白陶土为标准物质、以透射光测定比较,此标准物质重现性较好、易得,测定结果更为合理,并与国际通用方法一致。

2.2 硝酸盐 原标准方法中二磺酸酚比色法干扰因素多,氯离子影响大,去除干扰的步骤费事,此法已于删除。新增麝香草酚比色法、紫外分光光度法、离子色谱法。保留原用的镉柱法。

2.3 有机卤化物 对原法作了修改,采用统一的150mL血浆瓶。以DC-550固定液Chromosorb WAW为担体的气相色谱柱替代原用GDX-103色谱柱。使分离性能改

善。7个有机卤化物全部流出的时间为5~15min,相对标准偏差10%,回收率95%。

2.4 大肠菌群 为了与国际标准方法接轨,参照世界卫生组织建议的方法修改了原检验方法:将原计量单位由MPN/L改为MPN/100mL;将麦康凯液体培养基改为乳糖胆液培养液;亮绿乳糖胆汁培养基成份中牛胆汁改为牛胆盐。

2.5 碘化物 保留原硫酸铈催化比色法,增加气相色谱法和高碘测定方法。气相色谱法是将水中碘化物与重铬酸钾氧化-还原反应析出碘,碘与丁酮生成3-碘2-丁酮,用电子捕获检定器鉴定。水样中的氯化物、溴化物、浑浊度和色度不干扰测定,操作简单,重复性比硫酸铈催化法好。对同一样品的测定结果与硫酸铈法比较无显著差异。高碘比色法和容量法适用于高碘地区水中碘化物的测定。

2.6 铜、锌、铅、镉、铁、锰测定的水样预处理方法中增加了共沉淀和巯基棉富集法。共沉淀法操作较简单,试剂无毒,方法的精密度和准确度均能满足微量分析的要求。用巯基棉富集法是因巯基棉具有巯基功能团,对多种金属元素有很强的结合力,有较好的选择性。由于纤维基体亲水性能好,吸附速度快,只需用较少量的解吸剂,富集倍数高。采用火焰原子吸收测定其最低检测质量检测浓度与石墨炉原子吸收法相似,抗干扰性好,操作简便。

2.7 增加多种金属离子的石墨炉原子吸收法 石墨炉法可以提高方法测定灵敏度,与国际标准方法接轨。

2.8 银 增加巯基棉富集-高碘酸分光光度法。采用巯基棉富集后,在过硫酸存在时,用高锰酸钾将银氧化成三价银的络合物进行比色测定,最低检测质量浓度与无火焰原子吸收法相近。

2.9 硫酸盐、氯化物、氟化物增加离子色谱法

2.10 砷 增加新银盐法、催化示波极谱法

2.10.1 新银盐法 采用锌粒-硫酸系统产生新生态氢,将砷自水样中吹出,用硝酸银-聚乙醇体系为吸收液,避免了使用氯仿。新增毛细管导气管这一关键性装置,使灵敏度比原银盐法提高4~8倍,最低检测质量为0.2 μ g As。

2.10.2 催化示波极谱法 砷在硫酸-碘化钾-亚砷酸钾的支持电解质中,于-0.64V处(对饱和甘汞电极)有灵敏的吸附催化波,波高与砷含量成正比。对同一水样的测定结果与经典的标准方法比较无显著性差异。测定不同类型的水样21次,平均相对偏差为5.4%。

2.11 硒 增加氢化物原子吸收法与催化示波极谱法

2.11.1 氢化物原子吸收法 此法是将硒转化成气态硒化氢后原子化测定。与原先的二氨基萘荧光法比较,灵敏度相似而操作简便快速。对同一水样的测定结果两法无显著差异。各实验室测定不同浓度硒的样品,相对标准偏差5%,回收率为94~110%。

2.11.2 催化示波极谱法 具有灵敏度高、操作简便,不需要昂贵仪器,便于在基层实验室使用。与经典的二氨基萘荧光法比较无显著差异。测定6个水样相对标准偏差为0.75~4.90%,精密度和准确度均能满足微量分析的要求。

2.12 苯并(a)芘 增加高压液相色谱法。此法灵敏度高,分离效果好,能将多数环芳烃化合物同时分离测定,美国水和废水标准检验方法中已采用此方法。

2.13 余氯 考虑到原用试剂邻联甲苯胺可能有致癌性,国际通用方法中已被淘汰。本标准方法已删除邻联甲苯胺比色法,增加以下几个方法。

2.13.1 DPD比色法 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)比色法是基于DPD与游离氯

迅速反应产生红色化合物,测定其吸光度,进行定量分析,此法已在国际上广泛采用。

2.13.2 3,3',5,5' - 四甲基联苯胺(TMB)比色法 TMB是一种新型氧化还原剂,具有联苯胺及其衍生物的优良分析特性,试剂十分稳定,无致癌性。显色反应的灵敏度和稳定性较高。余氯最低检测质量浓度为0.05mg/L。与经典方法比较无显著差异。

2.13.3 丁香醛连氮分光光度法 参考美国标准检验方法进行改进,此方法试剂稳定,对人体无毒害,对游离余氯特异性强,不受化合性余氯干扰,经改进后提高反应物的稳定性和重现性。此法经几个单位验证,方法的精密度和准确度较好,与DPD滴定法和邻联甲苯胺比色法比较无显著差异。

3 总 α 放射性和总 β 放射性 参照国际标准《水质-无盐水中总 α 测量-厚样法》(ISO 9696-1992),《水质-无盐水中总 β 测量-厚样法》(ISO 9696-1992),作了较大修改,保持与国际标准一致。

4 新增的方法经过研制、验证和鉴定,选择比较准确可信,操作简便的方法。自111项以后尚需进一步验证,暂作为参考方法采用。

5 按国家法定计量单位规定规范计量单位。当量浓度改以物质的量浓度表示。

生活饮用水检验规范

Standard Examination Methods for Drinking Water

1 总则

1.1 范围

本规范规定了生活饮用水及其水源水的测定方法。

本规范适用于生活饮用水及其水源水的测定。

1.2 引用标准

下列标准包含的条文,通过在本规范中引用而构成本规范的条文。本规范出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本规范的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 8170—1987 数值修约规则

1.3 定义

1.3.1 恒重(Constant weight):除溶解性总固体外,系指连续两次干燥后的质量差异在0.2mg以下。

1.3.2 量取(Measure):指用量筒量取水样或试液。

1.3.3 吸取(Pipet):指用无分度吸管或分度吸管(又称吸量管)吸取。

取水样的体积:100mL以下用无分度吸管吸取,大于100mL时,可用量筒量取。

1.3.4 定容(Constant volume):系指在容量瓶中用纯水或其它溶剂稀释至刻度。

1.3.5 最低检测质量(Minimum detectable mass):系方法能够准确测定的最低质量,相当于标准曲线直线部分最低点的质量,或减去空白后的净吸光度0.02所相当的质量。色谱分析等另行规定。

1.3.6 最低检测质量浓度(Minimum detectable mass concentration):为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“低于最低检测质量浓度”。它在统计时,以“ $1/2 \times$ 最低检测质量浓度”参加计算。

1.3.7 参比溶液(Reference solution):本规范方法所列项目,除另有规定外,均以溶剂空白(纯水或有机溶剂)作参比。

1.4 试剂及浓度表示

1.4.1 试剂规格:本规范所用试剂,凡未指明规格者,均为分析纯(AR)。当需要其它规格时将另作说明,但指示剂和生物染料不分规格。

1.4.2 试剂溶液未指明用何种溶剂配制时,均指用纯水配制。

1.4.3 本规范中所用盐酸、硫酸、氨水等均为浓试剂,以HCl($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)、 H_2SO_4 ($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)等密度表示。对于配制后试剂的浓度以mol/L表示。

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

表 1-1 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
配制每升下列溶液所需 浓酸或浓碱的毫升数(注)					
6 mol/L 溶液	500	334	375	353	400
1 mol/L 溶液	83	56	63	59	67

注:各种溶液的基本单元分别为 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$, $c(\text{HCl})$, $c(\text{HNO}_3)$, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

1.4.5 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:

$$c(B) = \frac{n_B}{V} \text{, 常用单位: mol/L.} \quad (1-1)$$

1.4.6 物质 B 的质量浓度,是物质 B 的质量除以混合物的体积:

$$\rho(B) = \frac{m_B}{V} \text{, 常用单位: g/L, mg/L, } \mu\text{g/mL.} \quad (1-2)$$

1.4.7 物质 B 的质量分数,是物质 B 的质量与混合物的质量之比:

$$\omega(B) = \frac{m_B}{m} \text{---无量纲量,可用 \% 表示浓度值.} \quad (1-3)$$

1.4.8 物质 B 的体积分数,是物质 B 的体积除以混合物的体积:

$$\varphi(B) = \frac{V_B}{V} \text{---无量纲量,常以 \% 表示浓度值.} \quad (1-4)$$

1.4.9 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,必须注明水。例如: $\text{HCl}(1+2), \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = (1.5+1.5+7)$ 。

1.4.10 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”。

1.5 纯水

系指下述的蒸馏水或去离子水等。有特殊要求的纯水,则另作具体说明。

1.5.1 蒸馏水:将清洁水用蒸馏器蒸馏制备。

1.5.2 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。

1.5.3 去离子水:将清洁水通过阴、阳离子树脂交换床制备。

1.5.4 蒸馏去离子水:将蒸馏水再通过阴、阳离子树脂交换床制备。

1.5.5 去离子蒸馏水:将去离子水用全玻璃蒸馏器蒸馏制备。

1.6 玻璃仪器

玻璃按其成份不同,可分为硬质玻璃(又称硼硅玻璃)与普通玻璃。普通玻璃的耐热、耐腐蚀、硬度等性能都较差,但透明性好,用以制造不需要加热的仪器,如无分度吸管等;硬质玻璃由于耐热、抗腐蚀等性能好,如烧杯、烧瓶等均用硬质玻璃制成。

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

1.6.1 玻璃仪器的检定与校正:容量瓶、滴定管、无分度吸管、刻度吸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,须使用成套的比色管,各管内径与分度高低应该一致,必要时应校正体积。

1.6.2 玻璃仪器的洗涤:玻璃器皿须经彻底洗净后方能使用。一般方法是先用自来水冲洗,再用洗涤液等洗涤,然后用自来水冲洗干净,最后用纯水冲洗 3 次。

洗净后的器皿内壁,能均匀地被水润湿,如果发现有小水珠或不沾水的地方,说明容器壁上有污垢,必须重新洗涤。

常用洗涤液配制和使用方法如下:

1.6.2.1 铬酸洗涤液(重铬酸钾的浓硫酸溶液):称取 100g 工业用重铬酸钾于烧杯中,加入约 100mL 水,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,加硫酸至沉淀刚好溶完为止。

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

铬酸洗涤液应储存于磨口瓶塞的玻璃瓶内,以免吸收水分,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。

1.6.2.2 肥皂液、碱液及合成洗涤剂:用以洗涤油脂和有机物。

1.6.2.3 氢氧化钾酒精溶液(100g/L):称取 100g 氢氧化钾,加 50mL 水溶解,加工业酒精至 1000mL。它适用于洗涤油垢、树脂等。

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

1.6.2.5 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。

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,可用塑料棒栓以泡沫塑料刷洗;测锌、铁用的玻璃仪器用酸洗后不能再用自来水冲洗,必须直接用纯水淋洗;测氨和碘化物用的仪器洗净后应浸泡在纯水中。

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。

1.7 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,必需建立定期的检定和经常的维护,并有详细的记录,以保证仪器和设备在分析工作中正常运行。

1.8 本规范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。在配制标准储备溶液和标准使用溶液时,必需采用容量瓶,不能以比色管代替容量瓶使用。

1.9 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,但以第一法为仲裁法。

1.10 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。本规范为与以前资料相衔接,仍沿用精密度和准确度,具体的参数采用标准偏差、相对标准偏差和回收率等;这些参数不能再认为就是精密度和准确度。

1.11 本规范由卫生部负责解释。

1.12 本规范自二〇〇一年九月一日起施行。

2 水样的采集与保存

2.1 范围

本规范适用于生活饮用水及其水源水样品的采集。

2.2 采样

水质分析数据的质量,首先取决于样品采集的质量。所采集的样品应能具代表性,而且要采取一切预防措施,保证从采样到分析期间,样品各组分的浓度不发生改变。从性质均匀的河水、湖水中,容易采集具有代表性的样品,但许多水体随时间和空间发生很大的变化,要采集具有代表性的样品,则较为复杂。为了保证有高质量的分析数据,除采样的质量外,还要注意水样的保存与分析操作两个方面,要按表 2-3 的要求保存水样,避免组分浓度在分析前发生改变。

水样的采集,应根据监测项目,如物理、化学、微生物等而有所不同,对水源水是否符合要求,出厂水能否达到卫生标准等均应先确定监测目标,再进行采样。

在采样之前,应对水文、地质等许多影响水质变化的因素进行周密的调查研究,从而制订出合理可行的采样规划,用较低的费用以获得能满足要求的数据。

2.2.1 采样点的选择

生活饮用水的采样点应设在水处理前的汲水处及处理后的出厂水的出水处。在采集管网系统的水样前,必须放水,使充分冲洗管道,以保证样品具有代表性。要注意冲洗管道的直径、水的流速等。考虑到水源水质量的变异性,也应采样监测。

2.2.1.1 河水

水体在采样点应是充分混合的。河水由于受到流速、湍流等的影响,以及支流进入后横向扩散迟缓,特别当支流和主流存在温差时,更是难于混合均匀。根据河流大小按表 2-1 及表 2-2 要求采样。

表 2-1 河流不同深度的采样点(垂直)

水深(m)	采样点数	说明
≤5	1 (距水面 0.5m)	1 水深不足 1m 时,在 1/2 水深处
5~10	2 (距水面 0.5m 河底以上 0.5m)	2 河流封冻时,在冰下 0.5m 处
>10	3 (水面下 0.5m, 1/2 深处,河底以上 0.5m)	3 若有充分数据证明垂线上水质均匀,可减少采样点数

表 2-2 不同规模河流的采样点(断面)

年平均流量(m ³ /s)	分类名称	采样点数
<5	小溪流	2
5-150	小河	4
150-1000	河流	6
>1000	大河	至少 6 个点,按流量增大,适当增加

注:离岸边一定距离,在河底上采样时不要搅动底层。

2.2.1.2 湖水

湖水水质受时间空间而变化的因素与河水不同,湖水的成分除了受水的输入和输出平衡的影响外,还受到水体和底质之间物质交换的影响,由于生物的活动还会产生有机物质。另外,由于藻类等植物的生长,湖水还存在营养化的问题,氮、磷、溶解氧等组分的浓度有改变。湖水的分层和混合受气温的影响,使氮、磷、铁、锰等化合物的浓度改变。

推荐在入口、出口及湖水中心采样,按湖水深度在垂直方向参考河水的要求采样。

2.2.1.3 地下水

根据水质与地质结构的关系设置采样点,可利用现有水井,或根据与地下水相联系的征候,在泉水的涌水点采样。采集井水时,须先用泵充分抽水,以保证样品真正代表地下水源的实况。

2.2.1.4 自来水

采集自来水时,应注意采样的时间。夜间可能析出管道附着物质,早晨取样,悬浮物及一些组分的含量较高,应开启龙头,适当放水数分钟后再取样。管道材料、水龙头等也可造成沾污。自来水以及其它水样在实验室放置,组分有可能改变,如铁盐等(未加酸保存)可能析出。

2.2.2 样品数

一采样点样品组分的含量及随后的分析步骤均存在着随机误差,所以单一样品的分析结果,其可信水平是有限的。如果总体标准偏差为已知时,可用下式计算样品数

$$N \geq \left(\frac{t \times S}{U} \right)^2 \dots\dots\dots (2-1)$$

式中:N——样品数;

t——一定置信水平下的 t 值;

S——总标准偏差;

U——可接受的不确定度的水平。

例如:当 S=0.5mg/L, U=±0.2mg/L, 95% 置信水平下, N=25~30。

2.2.3 水样量的体积

水样的体积,取决于所分析项目的多少以及选用的测定方法。分析常规水质项目,只需要3~5升水样,但要分析其它特殊项目,如测定苯并(a)芘一项即需要4升水样。所以取样量应能满足欲测项目的需要。应当注意,在现场测定pH或电导率的水样,不能带到实验室供其它测定用。对于细菌与化学检验,由于采集、处理、容器等的不同,也不能应用同一瓶水样。

本规范中,部分项目需取澄清水样或过滤水样测定。测定金属的水样应在现场加酸保存,但送往实验室需要过滤处理的水样则不能先加酸保存。

水样送回实验室后,可用0.45 μm 滤膜过滤。当用滤纸过滤时,必须用纯水(或水样)将滤纸充分洗净,例如测氨氮,应该在纯水洗涤液不检出氨为条件。测定金属离子的水样,应将中速定量滤纸用盐酸 $[\text{c}(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}]$ 和纯水充分洗涤后过滤。

2.2.4 采样器

无论自动采样或手工采样,均有多种设备适合于采样的条件和要求。这些设备的材料必须对水样的组成不产生影响,且每次使用后易于洗涤,以免沾污随后的采样。应当特别注意:橡胶管和乳胶管可能引起金属的严重污染。

2.2.4.1 手工采样

2.2.4.1.1 在绳子的末端系一塑料桶,投入水体待盛满后提出,再转移到样品瓶中。这种采样方法只能采集表层水样,但也可能混有部分表层下一定深度的水。当水体中含有飘浮物时,应注意搅匀,防止悬浮物下沉。例如:苯并(a)芘。

2.2.4.1.2 将水样瓶用铁架固定,塞住瓶口,待瓶沉入到一定深度时拉开瓶塞,让水样进入。

2.2.4.1.3 供测定溶解气体的水样,应隔绝空气采样(如图2-1)。这种采样器也可用于在选定的深度采样。

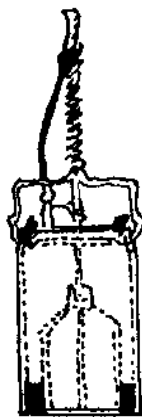


图2-1 测溶解气体水样的采样瓶

2.2.4.2 自动采样器可在一定的间隔时间中或连续地采集样品,并分别放入样品瓶或合并于一个样品瓶中成为混合样。不可使用自动采样器采集供测定悬浮性固体用的水样。

2.2.5 水样容器

样品瓶可用硼硅玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶,必须能够用塞或盖紧紧密封。玻璃瓶容易洗涤和可校验体积,也可加热消毒。聚乙烯瓶不易破碎和冻坏,便于运送。

2.2.5.1 选择容器的原则

2.2.5.1.1 容器不能是新的污染源。

2.2.5.1.2 容器壁不应吸收或吸附某些待测组分。

2.2.5.1.3 容器不应与待测组分发生反应。

以上三方面的问题对测定低浓度的组分更为重要。应按待测组分的特性选择合适的容器。

2.2.5.2 容器的清洗原则

按水样待测定组分的要求来确定清洗容器的原则。新的采样瓶,应经硝酸浸泡。测铬的水样瓶,决不能用铬酸清洁液洗涤,应以合成洗涤剂洗后用硝酸浸泡。测有机氯农药的玻璃瓶,则应经铬酸清洁液浸泡,以破坏原来沾污的有机氯。在用酸浸泡之前,先用常水刷洗,尽可能预先除去原来沾污的物质。用铬酸清洁液浸泡后必须用自来水冲洗7~10次,再用纯水淋洗。

盛过高浓度组分的容器不易洗净,如氟化物。最好不用盛放过高浓度某种组分的样品瓶。盛含汞水样的玻璃瓶,经高浓度汞沾污后,虽用浓硝酸亦不易洗净。氧化铁沉积于容器壁,用盐酸溶液(1+1)浸泡除去。

2.2.5.3 用于微生物检验样品的容器

容器及瓶塞、瓶盖应能经受灭菌的温度,并且在这个温度下不释放或产生任何能抑制生物活动或导致死亡或促进生长的化学物质。玻璃或聚丙烯塑料容器用自来水和洗涤剂洗涤,然后用自来水彻底冲洗。用硝酸溶液(1+1)浸泡,再用自来水,蒸馏水洗净。

为了除去余氯,在灭菌前向容器里加入硫代硫酸钠以还原余氯[每125mL水样加0.1mL硫代硫酸钠溶液(100g/L)]。

容器灭菌:热力灭菌是最可靠而普遍应用的方法。热力灭菌分干热和高压蒸气灭菌两类。聚丙烯瓶只能用高压蒸气灭菌,玻璃瓶可用两种灭菌方法。干热灭菌之后,玻璃容器是干燥的,便于保存和应用;高压蒸气灭菌之后,应自灭菌器中取出放在烤箱内烤干,于热灭菌所需温度较高、时间较长。高压蒸气灭菌法要求121℃,15min,即可杀死芽孢。干热灭菌法杀死芽孢需160~180℃,维持2h。

2.3 样品保存

水样从采集到分析这段时间里,由于物理的、化学的、生物的作用会发生不同程度的变化,原则上应尽快测定。有些组分可迅速改变,如游离余氯等应在现场采样后立即测定;一些组分虽然改变较慢,也应在一定的时间内完成测定步骤。水样在储存期内发生变化的程度,主要取决于水的类型及水样的理化和生物学性质,也取决于保存、运输的条件及季节气候等。

2.3.1 影响水质变化的因素

2.3.1.1 生物作用:微生物的新陈代谢,会消耗水样中的某些组分,也能改变一些组分的性质。如细菌可还原硝酸盐为氨、还原硫酸盐为硫化物。

2.3.1.2 化学作用:测定组分可能氧化或还原,六价铬在低pH值下易被还原为三价铬,高铁可氧化为高铁。二氧化碳含量的改变,能引起水样pH-总碱度组成体系发生变化。某些聚合物可能解聚。由于铁、锰价态的改变,使沉淀与溶解形态改变,导致测定结果与水样实际情况不符。

2.3.1.3 物理作用:光照、温度、静置或振动、敞露或密封这些条件及容器材料不同都会影响水样的性质,如二氧化碳、汞。长期静置会使某些组分沉淀析出,容器内壁不可逆地吸附或吸收一些有机物或金属化合物。

必须强调的是这些变化往往是非常之快的,因此应采取必要的保护措施,并尽可能快地进行分析。

2.3.2 水样保存措施

通常将水样充满容器并密封,这不仅减少了水样在运输途中的振荡,也避免了空气中的氧、二氧化碳对容器内样品的影响。但对冷冻保存的水样不应充满容器。

水样保存,应达到:减慢生物或微生物作用,减慢化合物或络合物水解,避免分解,减少挥发与容器的吸附损失。保存方法,可采用控制pH值、加入化学剂、冷藏或冷冻。应根据具体组分选定适宜的保存方法。

2.3.2.1 冷藏:样品采集后放在暗处大约4℃保存。

2.3.2.2 加入保存剂:加入某种化学剂以稳定水样中的一些待测组分。保存剂可事先加入空瓶中亦可在采样后立即加入水样中。经常使用的保存剂有各种酸、碱及杀菌剂,加入量因需要而异。所加入的保存剂不应干扰其它组分的测定。一般加入保存剂的体积很小,其影响可以忽略。但某些试剂中所含的金属杂质对微量分析是有影响的,应注意减除空白值。

对测定金属的水样加酸使 $\text{pH} \leq 2$, 一般加硝酸, 对部分组分可加硫酸保存。加酸降低了 pH , 可减低金属离子被容器壁吸附。一些组分加碱保存。加酸或加碱, 也可抑制微生物的作用。加入化学保存剂后的水样不可作多种测定。

水样加酸保存时, 因酸化后的水样可将容器中微量金属溶出, 应从采样质量控制的空白样进行检查。另外, 也可将悬浮微粒中金属溶出。

2.4 现场质量保证

2.4.1 一般措施

所有采样及现场测定项目的各种设备, 必须保持清洁, 处于正常工作状态。

防止水样污染和变质。送往实验室的水样不得用作现场测定, 样品瓶必须专瓶专用, 切不可用实验室盛装过浓溶液的瓶作采样瓶。分析有机化合物的水样, 应使用有机溶剂荡洗过的尼龙塞或铝箔衬里。人手和手套不得与样品瓶内壁或瓶塞接触, 样品瓶和过滤设备等须置于清洁环境内, 远离灰尘、烟雾。水样根据推荐的方法加保存剂, 按需要避光保存, 或存放在暗处或冰箱保存。

2.4.2 现场质量控制

质量控制是现场质量保证的基本组成部分。除采用标准化的现场采样步骤外, 还须分析空白样和平行样, 以测试保存剂的纯度; 检查采样过程中采样容器、滤纸、过滤器或其它设备的污染情况; 采集重复样, 检查采样的再现性。

2.4.2.1 空白样: 当一批分析多个水样时, 应分析空白样。包括一个水样瓶空白, 即随机取一个水样瓶, 装满纯水, 带至现场; 一个过滤器空白, 在每批洗净的滤器中, 任选一个, 在现场用纯水通过滤器制备; 现场空白, 在现场用纯水盛满水样瓶制备。使用采样器时还须制备采样器空白, 将纯水倾入或通过采样器制备。各种空白样, 一般每 10 个水样配制一个, 并按水样相同方法加入保存剂。用相同条件保存, 送往实验室分析。

2.4.2.2 平行样、重复样与加标样: 当一批分析多个水样时, 应分析平行样、重复样与加标样。

2.4.2.2.1 平行样, 是由一份水样平分成两份或更多份相同的子样, 以了解因水样污染、系统误差和随机误差以及水样因其它变化而引进误差的大小。

2.4.2.2.2 重复样, 包括时间重复样与空间重复样两种。

A 时间重复样, 在指定的时间内, 按一定时间间隔连续在同一采样点采集两份或更多份水样, 以了解水体各组分因时间变化而引起的改变。

B 空间重复样, 在水体的某一断面上, 同时采集不同采样点的 2 份或更多份水样, 以了解组分在纵、横断面上的改变情况。

C 加标样品, 是将一份水样平分四份、三份加入浓度不同的待测组分的标准物, 配成加标样品, 加标浓度在所用分析方法的范围内。

当一批采集多个水样时, 在同一采样点同时采集二份水样分析。

现场空白样的分析结果与实验室空白样分析之间应无显著差异; 重复样分析结果的精密度与实验室内平行样结果精密度应无显著差异, 不同浓度加标样品的回收值应在可接受范围之内。

2.4.3 采样记录

在采样现场把采样记录用胶纸粘贴或悬挂标签于水样瓶上, 注明水样编号、采样者、日期、时间及地点等。在采样时还应记录所有野外调查及采样情况, 包括采样目的、采样地点、样品种类、编号、数量, 样品保存方法及采样时的气候条件等。

表 2-3 存放水样的容器和水样保存方法

项目	容器	保存方法及可保存时间
色度、臭、味	G	冷藏, 24h 内测定
浑浊度	G, P	冷藏, 24h 内测定
pH	G, P	最好现场测定, 冷藏, 6h 内测定
总硬度	P, G	加硝酸至 $\text{pH} < 2$, 可保存 6 个月

项 目	容 器	保存方法及可保存时间
金属		
一般	P(A),G(A)	加硝酸至 pH<2,可保存 6 个月
六价铬	G(A)(内壁无磨损)	加氢氧化钠至 pH 7~9,尽快测定
汞	G(A)	加硝酸溶液(1+9,含重铬酸钾 50g/L)至 pH<2,可保存 1 月
银	G(A)(棕色)	加硝酸至 pH<2
砷	G(A),P(A)	加硫酸至 pH<2,可保存 7 天
硒	G(A),P(A)	冷藏
硼	P	无要求,28 天
余氯	G	现场测定
氨氮、硝酸盐氮	G,P	每升水样加 0.8mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),冷藏,24h 内测定
耗氧量	G	每升水样加 0.8mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),24h 内测定
亚硝酸盐氮	G,P	冷藏,尽快测定
氟化物	P	无要求,28 天
氯化物、硫酸盐	G,P	冷藏,28 天
碘化物	G	24h 内测定
氰化物、挥发酚类	G	加氢氧化钠至 pH>12,冷藏,24h 内测定; 如有游离余氯,加亚砷酸钠除去
有机氯农药 (六六六、滴滴涕)	G(S) 衬聚四氟乙烯盖	冷藏,可保存 7 天。如有游离余氯,每升水样加 100mg 抗坏血酸。现场萃取,冷藏,可保存较长时间。
卤代烃类 (CHCl_3 、 CCl_4)	G	现场处理后冷藏,4h 内测定
苯并(a)芘	G	冷藏,尽快测定
阴离子合成洗涤剂	G	冷藏,24h 内测定
石油	G(S)广口,有刻度	现场萃取,24h 内测定
硫化物	G	每 100mL 水样,加 4 滴乙酸锌溶液(220g/L)及 1mL 氢氧化钠溶液(40g/L),暗处可保存 7 天
甲醛、乙醛、丙烯醛	G	每升水样加 1mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),冷藏,24h 内测定
苯及其同系物	G	冷藏,24h 内测定
有机磷农药	G	冷藏,24h 内测定
放射性物质 (总 α 、总 β 等)	P	5 天内处理测定
细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌	G(消毒)	冷藏,4h 内检验。如有游离余氯应在采样瓶消毒前 每 125mL 水样加 0.1mL 硫代硫酸钠溶液(100g/L)

注 1 本表未列入的项目可用 G 或 P 均在采样后冷藏尽快测定。冷藏指在暗处,4℃。

注 2 P——聚乙烯塑料,G——硼硅硬质玻璃,P(A)或 G(A)——硝酸溶液(1+1)浸泡,G(S)——有机溶剂洗涤。

注 3 用于离子色谱分析的水样,不能加酸保存。

3 水质分析质量保证

水质分析工作是一个复杂的过程。由于仪器设备运行状态不佳,分析者的操作不熟练,测量时周围环境的变化,以及纯水、试剂、电源的稳定性等因素的影响,都会使分析结果产生误差。分析质量保证的任务就是把分析工作中的误差,即系统误差、随机误差及人为造成的过失误差减小到一定的限度,以获得准确可靠的分析结果。

分析质量保证主要涉及两方面的工作,即质量控制和质量评价。质量控制是减小分析过程产生误差的措施,用以控制误差来源。质量评价是一种检查手段,用以检查质量控制的效果,发现测试过程中的问题,引起测试者注意,采取措施保证分析结果的质量。

3.1 分析误差

3.1.1 误差的分类

众所周知,分析工作中的误差有三类(即系统误差、随机误差和过失误差)。

3.1.2 误差的表示方法

分析误差可以用精密性与准确度表达。水质分析中常用加标回收表达准确度,用重复测定的标准偏差或相对标准偏差表达精密性。

3.2 选择适宜的分析方法

水质分析标准方法中,同一测定指标,有的列出了若干种不同原理的测定方法,分析工作者应根据样品的特性和实验室的条件选用分析方法。例如,样品中待测物的浓度比较高时,可用滴定分析即可获得准确的结果,就不一定要选择高灵敏度或使用高级的仪器测定方法。当然,分析前如果能大致了解样品中待测物的浓度及其组分,则有利于检验工作者选用适宜的分析方法。

一般情况下,用不同的测定方法测定同一均匀试样,其测定结果具有相同准确度的可能性很小。因此,当对被测水样的组分不明,或对某一项测定结果的可靠性有怀疑时,常常应用具有可比性的,不同原理的测定方法对同一均匀试样进行对照分析,将所得结果相互比较,根据符合程度判断所选用方法的可靠性。

在水质分析工作中,有些项目的测定方法只有一个,即规定了所有的实验室均使用这一种方法进行测定。此外,本标准中还有些项目的测定结果,并不是用于表明测定结果是某一种物质,测定结果只是一种参数。例如耗氧量、BOD₅等。这一类项目测得的指标值完全取决于所用的分析方法。

3.3 平行测定

由于测定过程中无法避免随机误差,而随机误差大,又会导致成为大的测定误差。要减小测定中的随机误差,增加同一样品的测定次数是非常有效的措施。

为了保证数据准确可靠,可对每份样品都进行平行测定。

平行双样品测定结果之差应受到一定限制,不能相差太大,否则两个测定值的平均值并不能正确反映样品的浓度。但这一限制值受样品浓度的影响。表3-1列出了不同浓度平行样品测定结果的相对偏差最大允许参考数值,其相对偏差的计算式为:

$$\frac{|x_1 - x_2| \times 100\%}{(x_1 + x_2) \div 2} \dots\dots\dots (3-1)$$

表3-1 平行样品测定相对偏差允许值

分析结果的质量浓度水平 (mg/L)	100	10	1	0.1	0.01	0.001	0.0001
相对偏差最大允许值 (%)	1	2.5	5	10	20	30	50

3.4 回收试验

回收是指向水样中加入一定浓度的待测物(通常加入一定量的标准溶液,称为加标水样),然后将其与该水样同时测定,进行对照试验,观察加入的待测物的质量能否定量回收。用此试验可以了解测定中是否有干扰因素,从而可用加标回收的方法,判断所选用的测定方法能否用于该样品的测定。

回收率的计算:

$$\text{回收率, } P(\%) = \frac{(\mu_a - \mu_b) \times 100}{a} \dots\dots\dots (3-2)$$

式中: μ_a ——加标水样测定值;
 μ_b ——原水样测定值;
 a ——加入标准的质量。

3.4.1 加标量

由于加入标准的质量直接影响测定结果,且因测定方法的特点,在测定方法的下限处与上限处引入大的测定误差的可能性大于其它浓度,因此加标质量可选定为方法测定上限的 25%。例如测定上限为 50 μg ,加标质量可选为 50 \times 0.25 = 12.5 μg 。但是当样品中待测物低于最低检测质量浓度或大于测定上限的 5%时,其加标和加标后浓度应选择与方法测定准确性较好的范围内。

3.4.2 加标体积

通常情况下,采用加入的标准溶液直接用水样定容。当加标体积小于测定溶液体积的 2%时,这种影响可以忽略不计,而大于 2%时,计算回收率应进行加标体积校正。此时回收率按下式计算:

$$P(\%) = \frac{X - \left(\frac{B \times V}{V + U}\right) \times 100}{\frac{T \times U}{V + U}} \dots\dots\dots (3-3)$$

式中: P ——回收率;
 X ——加标样品测定值,mg/L;
 B ——水样中被测物的质量浓度(本底值),mg/L;
 T ——标准溶液中的被测物的质量浓度,mg/L;
 V ——水样体积,mL;
 U ——标准溶液体积,mL。

有些测定方法如果加标体积较大,但测定经某种预处理后使结果并不受测定时体积的影响,此时回收率就不需要进行体积校正。例如挥发性酚、氰化物等的测定,回收率可仍按式 3-2 计算。

3.5 数据处理

分析测定工作的结果最终以数字的形式表达,为了科学地表达测定结果,对有效数字及数值修约必须严格地按照有关规则处理。见 1.2 引用标准 - GB/T 8170-1987 数值修约规则。

3.5.1 分析数据的取舍

在一组分析数据中,往往有个别值或少数值与其他值相差较大,此时水质分析者将决定是保留还是舍弃这些数值。但数据的舍弃应有充分理由,无充分理由舍弃的数值,规范使用者可根据要求选定格拉布斯(Grubbs)检验法或狄克逊(Dixon)检验法对这些可疑值作出判定。本规范使用的格拉布斯法适用于测定结果的标准差未知,检出异常值的个数不超过 1 的情形,而狄克逊法适用于检出异常值的个数上限大于 1 的情形。

水质分析工作中,通常选择检出异常值的统计检验的显著性水平(简称检出水平) α 值为 5% 或 1%。

如果将数据由小到大依次排列,水质分析的异常值是在两端都可能出现的极端值,因此属于双侧情形。

3.5.1.1 格拉布斯检验法(双侧情形)

3.5.1.1.1 将一组数据由小到大依次排列为 X_1, X_2, \dots, X_n , 若认为最小值 X_1 或最大值 X_n 可疑时,用下列公式之一计算统计量:

$$\text{检验最大值 } X_n \quad G = (X_n - \bar{X})/s \dots\dots\dots (3-4)$$

$$\text{检验最小值 } X_1 \quad G' = (\bar{X} - X_1)/s \dots\dots\dots (3-5)$$

式中: \bar{X} ——算术平均值;

s——标准差。

3.5.1.1.2 确定检出水平 α , 在表 3-2 查出对应 $n, \alpha/2$ 的临界值 $G_1 - \alpha/2(n)$;

3.5.1.1.3 当 $G > G'$, 且 $G > G_1 - \alpha/2(n)$, 判断 X_n 为异常值; 当 $G' > G$, 且 $G' > G_1 - \alpha/2(n)$, 判断 X_1 为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。

表 3-2 双侧 Grubbs 检验法的临界值

n	显著性水平(1- $\alpha/2$)		n	显著性水平(1- $\alpha/2$)	
	97.5%	99.5%		97.5%	99.5%
3	1.155	1.155	15	2.549	2.806
4	1.481	1.496	16	2.585	2.852
5	1.715	1.764	17	2.620	2.894
6	1.887	1.973	18	2.651	2.932
7	2.020	2.139	19	2.681	2.968
8	2.126	2.274	20	2.709	3.001
9	2.215	2.387	21	2.733	3.031
10	2.290	2.482	22	2.758	3.060
11	2.355	2.564	23	2.781	3.087
12	2.412	2.636	24	2.802	3.112
13	2.462	2.699	25	2.822	3.135
14	2.507	2.755			

3.5.1.1.4 使用格拉布斯检验法的示例: 某水样的 6 次分析结果按从小到大顺序排列如下: 40.02, 40.12, 40.16, 40.16, 40.18, 40.20(单位: mg/L), 取检出水平 $\alpha=5\%$, 确定极端值的取舍。

解: $\bar{x}=40.14, s=0.066$

$$G = (x_n - \bar{x})/s = (40.20 - 40.14)/0.066 = 0.909$$

$$G' = (\bar{x} - x_1)/s = (40.14 - 40.02)/0.066 = 1.818$$

查表 3-2, $n=6, G_1 - \alpha/2(6) = 1.887$, 因 $G' > G$, 且 $G' < G_1 - \alpha/2(6)$, 故判断无异常值。

3.5.1.2 狄克逊检验法(双侧情形)

3.5.1.2.1 对于按大小排列的观测值 $x_1 < x_2 \cdots x_n$, 按下表中的公式计算统计量:

样本大小	检验高端异常值	检验低端异常值
n: 3~7	$D = r_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	$D' = r'_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$
n: 8~10	$D = r_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	$D' = r'_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$
n: 11~13	$D = r_{21} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$	$D' = r'_{21} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$
n: 14~30	$D = r_{22} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$	$D' = r'_{22} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$

3.5.1.2.2 确定检出水平 α , 在表 3-3 查出对应 n, α 的临界值 $D_1 - \alpha_n$;

3.5.1.2.3 当 $D > D'$, $D > D_1 - \alpha(n)$, 判断 x_n 为异常值; 当 $D' > D$, $D' > D_1 - \alpha(n)$, 判断 x_1 为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。

表 3-3 双侧狄克逊检验法的临界值表

n	统计量	95%	99%	n	统计量	95%	99%
3		0.970	0.994	17	0.529		0.610
4		0.829	0.928	18		0.514	0.594
5	r_{10} 和 r'_{10} 中较大者	0.710	0.821	19		0.501	0.580
6		0.628	0.740	20		0.489	0.567
7		0.569	0.680	21		0.478	0.555
				22		0.468	0.544
8		0.608	0.717	23		0.459	0.535
9	r_{11} 和 r'_{11} 中较大者	0.564	0.672	24	r_{11} 和 r'_{11} 中较大者	0.451	0.526
10		0.530	0.635	25		0.443	0.517
				26		0.436	0.510
11		0.619	0.709	27		0.429	0.502
12	r_{21} 和 r'_{21} 中较大者	0.583	0.660	28		0.423	0.495
13		0.557	0.638	29		0.417	0.489
				30		0.412	0.483
14		0.586	0.670				
15	r_{22} 和 r'_{22} 中较大者	0.647	0.647				
16		0.546	0.627				

3.5.1.2.4 使用狄克逊检验法的示例:某水样 7 次分析结果从小到大顺序排列如下: 22.9, 27.9, 28.5, 29.3, 30.0, 31.2 (单位:mg/L), 取检出水平 $\alpha=5\%$; 检验有否异常值。

解:

$$\text{计算 } D = r_{10} = \frac{x_7 - x_6}{x_7 - x_1} = \frac{31.2 - 30.0}{31.2 - 22.9} = 0.464$$

$$D' = r'_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_7 - x_1} = \frac{27.9 - 22.9}{31.2 - 22.9} = 0.602$$

查表 3-3, 得 $D_{0.95}(7) = 0.569$ 。因 $r'_{10} > r_{10}$, 且 $r'_{10} > D_{0.95}(7)$, 故判断最小值 22.9 为异常值。

3.5.1.2.5 重复使用狄克逊检验法的示例:分析某个水样, 6 次测定值由从小到大顺序排列为 92.9, 93.2, 93.3, 93.3, 93.3, 94.0 (单位:mg/L), 取检出水平 $\alpha=5\%$, 确定极端值的取舍。

解:

$$\text{计算 } D = r_{10} = \frac{x_6 - x_5}{x_6 - x_1} = \frac{94.0 - 93.3}{94.0 - 92.9} = 0.636$$

$$D' = r'_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_6 - x_1} = \frac{93.2 - 92.9}{94.0 - 92.9} = 0.273$$

查表 3-3, 得 $D_{0.95}(6) = 0.628$ 。因 $r_{10} > r'_{10}$, 且 $r_{10} > D_{0.95}(6)$, 故判断最小值 94.0 为异常值。

去除 94.0 后, 其余的 5 个数据 ($n=5$), 再重新计算

$$D = r_{10} = \frac{x_5 - x_4}{x_5 - x_1} = \frac{93.3 - 93.0}{93.3 - 92.9} = 0$$

$$D' = r'_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_6 - x_1} = \frac{93.2 - 92.9}{93.3 - 92.9} = 0.730$$

对 $\alpha=5\%$, 查表 3-3, 得 $D_{0.95}(5) = 0.710$, 因 $r'_{10} > D_{0.95}(5)$, 故判断最大值 92.9 也为异常值。

继续检验余下的 4 个数据, 未检出异常值。

3.5.2 标准曲线和工作曲线

应用标准溶液制作校准曲线时, 如果分析步骤与样品的分析步骤有省略时 (例如省略样品的预处理), 则制作的校准曲线称为标准曲线。应用标准溶液与样品作完全相同的分析处理, 然后绘制的校

准曲线则称为工作曲线。

分析步骤中有可能造成损失时,工作曲线的斜率可能低于标准曲线,而分析步骤中因试剂或容器带来沾污时,工作曲线的斜率有可能高于标准曲线。由于水质分析中有的分析项目须经过预处理等步骤,为了保证分析结果的准确度,样品中被分析物质量的确定应由工作曲线上查出的值进行计算。

3.5.2.1 目视法绘制校准曲线

在坐标纸上以横坐标标度浓度或含量,以纵坐标标度测定信号值,用目视法绘制校准曲线的方法简便易行,是水质分析中最常用的方法。但是还应注意以下几个问题:

3.5.2.1.1 在测定方法的整个线性范围内,制作校准曲线的实验点 n 应选七个点。以往有的文献介绍实验点数 $n=5$,以便减少制作校准曲线的工作量。如果这五个点分布在方法的整个线性范围内,由于仪器和方法的原因,两个端点的测定误差较大,因此比较可靠的实验点只有三个,使正确判断校准曲线的斜率缺乏足够的依据。

3.5.2.1.2 在读取校准曲线各实验点的仪器响应信号值时,应反复读数 2~3 次,取平均值。这是因为仪器的响应信号是一个随机变量,可用多次读数的办法减小随机误差。

3.5.2.1.3 目视描绘校准曲线时,应尽量与各实验点接近,但不一定要通过各点,特别是整个线性范围内曲线两端的点,测定值的误差较大,作曲线时应占较小的比重。

3.5.2.1.4 目视法是凭眼睛的估计,绘出一条与各实验点最为接近的直线,难免有一些人为的主观因素,因此很难讲是准确的。为此,可以应用数理统计的一元线性回归方法制作校准曲线。

3.5.2.2 校准曲线的一元线性回归

3.5.2.2.1 一元线性回归方程的求法:设制作校准曲线实验点被测物质的浓度为 x ,测定信号值为 y ,则 y 对 x 的直线回归方程为:

$$x = by + a \quad \dots\dots\dots (3-6)$$

式中: b 称为 y 对 x 回归方程的回归系数, a 称为常数项。 b 和 a 由以下计算式求得:

$$b = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum y^2 - (\sum y)^2} \quad \dots\dots\dots (3-7)$$

$$a = \frac{\sum y^2 \sum x - \sum y \sum xy}{n\sum y^2 - (\sum y)^2} \quad \dots\dots\dots (3-8)$$

计算求得 b 和 a 的数值后,分别令测定信号值为 y_1, y_2 ,代入回归方程求得 x_1, x_2 ,在坐标纸上连接 (x_1, y_1) 和 (x_2, y_2) 两点,即可绘制得到回归后的校准曲线。

在实际分析工作中,也可以不用绘制校准曲线,在测得信号值后,用回归方程直接计算样品的浓度或含量。

3.5.2.2.2 计算实例:制作异烟酸—巴比土酸分光光度法测定氰化物的标准曲线,各值列于表 3-4 中。

表 3-4 回归分析计算法

n_i	浓度(μg)		吸光度		
	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
1	0.10	0.022	0.010	0.000484	0.0022
2	0.25	0.075	0.0625	0.005625	0.01875
3	0.50	0.160	0.25	0.0256	0.080
4	1.00	0.340	1.00	0.1156	0.340
5	1.50	0.500	2.25	0.2500	0.750
6	2.00	0.640	4.00	0.4096	1.280
7	2.50	0.800	6.25	0.6400	2.000
Σ	7.85	2.537	13.8225	1.446909	4.47095

$$b = \frac{7 \times 4.47095 - 7.85 \times 2.537}{7 \times 1.447 - (2.537)^2} = 3.083$$

$$a = \frac{1.447 \times 7.85 - 2.537 \times 4.471}{7 \times 1.447 - (2.537)^2} = 0.004$$

标准曲线回归方程: $X = 3.083y + 0.004$

利用上述回归方程,可代替查标准曲线图直接作试样中被测物含量的计算。例如设试样测定的吸光度为 0.402,则氰化物的含量为:

$$X = 3.083 \times 0.402 + 0.004 = 1.24(\mu\text{g})$$

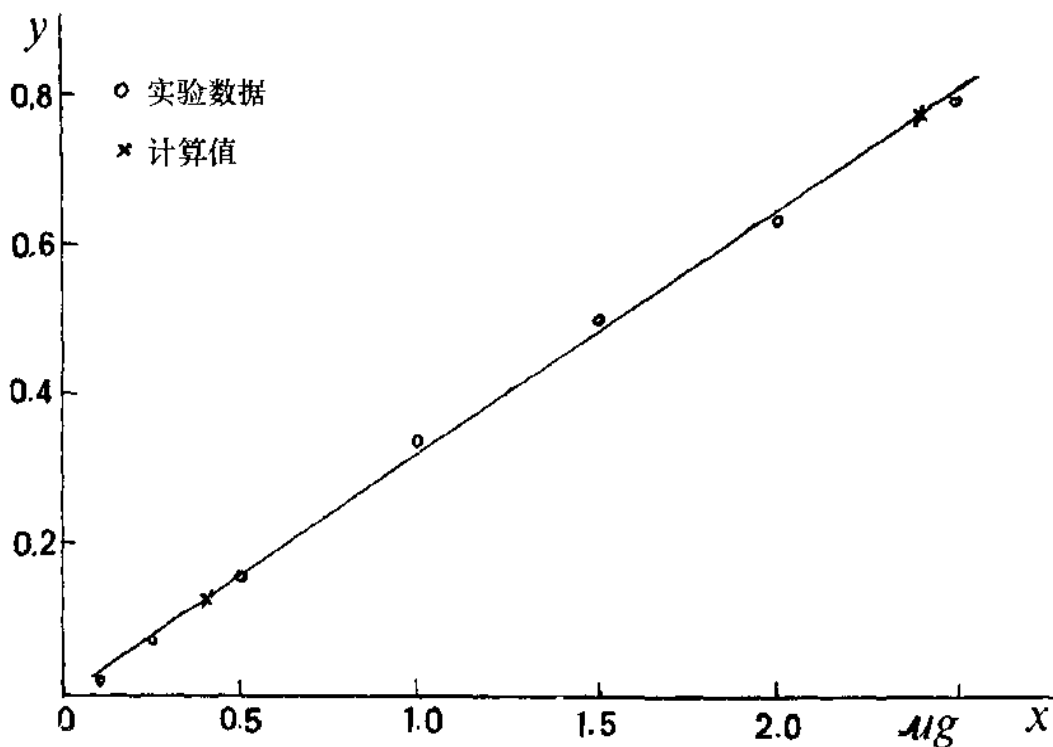


图 3-1 标准曲线

3.6 检出限与测定下限

3.6.1 检出限

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)1975 年对检出限作了规定。“检出限”是根据能以适当置信度被检出的最小测定值信号 X_L 求得的, X_L 由下式给出:

$$X_L = X_B + K S_B \quad \dots\dots\dots (3-9)$$

式中: X_B 是空白样品多次测定的平均值; S_B 是空白测定值的标准偏差; K 是所需置信度选定的系数, K 值一般取值为 3, 为了计算 X_B 和 S_B , 至少要进行 20 次实验。

全球环境监测系统水质监测推荐用下式计算检出限

$$L = 2\sqrt{2} t_f S_B \quad \dots\dots\dots (3-10)$$

式中: f ——批内自由度; [$f = m(n-1)$], m 为空白试验批数, n 为批平行测定的次数;

t_f ——显著性水平为 0.05(单测), 自由度为 f 的 t 值;

S_B ——空白平行测定批内标准差。

用分光光度法测定, 空白值至少测定 6 批, 对一些数据波动较大的测定方法(如冷原子收法测汞)应作 10 批。

3.6.2 测定下限

测定下限(过去有人称为检测限、测量限): 在限定误差能满足预定要求的前提下, 用特定方法能够准确定量测定被测物质的最低浓度或含量, 称为该方法的测定下限。

本规范对测定下限使用了两个术语,即最低检测质量和最低检测质量浓度。

最低检测质量:指除零管外的第一个标准管所含被测物的质量。若含 $1\mu\text{g}$ 被测物为第一个标准管,则最低检测质量为 $1\mu\text{g}$ 。

最低检测质量浓度:为最低检测质量所相对应的浓度,例如取 50mL 水样测定,其最低检测质量为 $1\mu\text{g}$,则最低检测质量浓度为 0.02mg/L 。

本规范所列测定下限(最低检测质量),在分光光度法中系按净吸光度 0.02 所对应的含量或质量浓度。

3.7 测定结果的报告

3.7.1 浓度单位

本规范是《生活饮用水卫生规范》的配套方法,使用本规范获得的测定结果,其单位应与《生活饮用水卫生规范》一致,以便于相互比较。

3.7.2 低于最低检测质量浓度的测定值

在水质分析工作中,常常会碰到一些被测组份质量浓度低或含量低的样品,使测定结果低于方法的最低检测浓度。

对于低于测定方法最低检测质量浓度的测定结果,报告者应以所用分析方法的最低检测质量浓度报告测定结果。如 $<0.005\text{mg/L}$ 或 $<0.02\text{mg/L}$ 等。

3.8 质量控制图

在误差的预评价阶段中获得实验室内具有代表性的精密度和准确度水平后,希望在常规工作中始终保持这个良好的水平,即常规质量控制。这是实验室内部分析质量控制的主要目的。记录和控制所获得的精密度和准确度数据的最好方法是绘制控制图。绘制控制图的基本设想是考虑到每个方法在使用中都存在变异,在整个分析过程中既存在系统误差,也存在随机误差。质量控制是以实验室获得的分析数据按常态分布的假设为基础,以实验结果为纵座标,实验次序为横座标,实验结果的均值为中心线,根据计算得到均值的标准差决定方法的警告限和控制限。

控制图是用来评价和控制重复分析结果的统计学工具,它的基本形式如图 3-2。分析结果连续描点在图上。如果结果落在上、下控制限或警告限内,说明分析结果在一定置信水平之内得到控制,否则表明分析已失去控制,指出有必要采取行动和降低存在的误差。由于一种控制图一般只能控制某一种指标,因此在常规分析质量控制中分析者希望控制方法越简便越好,方便于日常工作中使用。

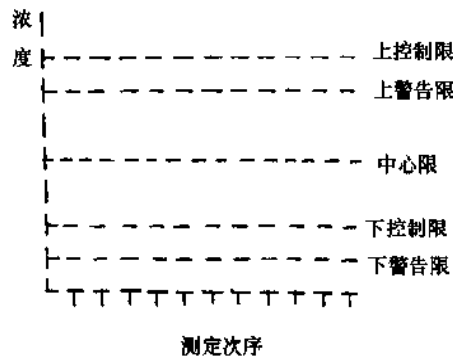


图 3-2 控制图

3.8.1 均值控制图(\bar{x} 图)

均值 \bar{x} 控制图是以真值或经多次分析结果的均值(近似真值)为控制图的中心线,上、下控制限和警告限别分为:

$$\text{上、下控制限} = \bar{x} \pm \frac{3s}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots (3-11)$$

$$\text{上、下警告限} = \bar{x} \pm \frac{2s}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots (3-12)$$

式中： \bar{x} ——真值或多次测定结果的算术平均值；

n ——估算标准差的样品数；

s ——标准差。

3.8.2 均数 \bar{x} -减差 R 控制图

绘制均数-减差($\bar{x}-R$)图需要对控制样品做 20 批测定,每批至少二个平行样。

计算每批测定的平均值 \bar{x} 和减差值 R ,然后计算总均值以及平均减差值 \bar{R} :

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n} \quad \dots\dots\dots (3-13)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{n} \quad \dots\dots\dots (3-14)$$

用表 3-5 所列常数 A_2 计算平均值 \bar{x} 的上、下警告限和控制限:

$$\text{上控制限} = \bar{\bar{x}} + A_2 \bar{R} \quad \dots\dots\dots (3-15)$$

$$\text{下控制限} = \bar{\bar{x}} - A_2 \bar{R} \quad \dots\dots\dots (3-16)$$

$$\text{上警告限} = \bar{\bar{x}} + \frac{2}{3} A_2 \bar{R} \quad \dots\dots\dots (3-17)$$

$$\text{下警告限} = \bar{\bar{x}} - \frac{2}{3} A_2 \bar{R} \quad \dots\dots\dots (3-18)$$

用表 3-5 所列与 n 有关的常数 D_3 、 D_4 计算平行测定结果减差值的警告限和控制限:

$$\text{上控制限} = D_4 \bar{R} \quad \dots\dots\dots (3-19)$$

$$\text{下控制限} = D_3 \bar{R} \quad \dots\dots\dots (3-20)$$

$$\text{上警告限} = \bar{R} + \frac{2}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R}) \quad \dots\dots\dots (3-21)$$

表 3-5 计算均数-减差控制图的常数

每批测定的平行样数 n	A_2	D_3	D_4
2	1.88	*	3.27
3	1.02	*	2.58
4	0.73	*	2.28
5	0.58	*	2.12
6	0.48	*	2.00
7	0.42	0.076	1.92

*—表示数值太小,不考虑。

以表 3-6 所列的数据为例,绘制均数-减差控制图(图 3-3)

表 3-6 绘制均数-减差图的数据和计算

编号	测定结果		$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$	$R = x_1 - x_2 $
	x_1	x_2		
1	0.501	0.491	0.496	0.010
2	0.490	0.490	0.490	0.000
3	0.479	0.482	0.480	0.003
4	0.520	0.512	0.516	0.008
5	0.500	0.490	0.495	0.010
6	0.510	0.488	0.499	0.022
7	0.505	0.500	0.502	0.005

编号	测定结果		$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$	$R = x_1 - x_2 $
	x_1	x_2		
8	0.475	0.493	0.484	0.018
9	0.500	0.515	0.508	0.015
10	0.498	0.501	0.500	0.003
11	0.523	0.516	0.520	0.007
12	0.500	0.512	0.506	0.012
13	0.513	0.503	0.508	0.010
14	0.512	0.497	0.504	0.015
15	0.502	0.500	0.501	0.002
16	0.506	0.510	0.508	0.004
17	0.485	0.503	0.494	0.018
18	0.484	0.487	0.486	0.003
19	0.512	0.495	0.504	0.017
20	0.509	0.500	0.504	0.009
Σ			10.005	0.191

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\Sigma \bar{x}}{n} = \frac{10.005}{20} = 0.500$$

$$\bar{R} = \frac{\Sigma R}{n} = \frac{0.191}{20} = 0.010$$

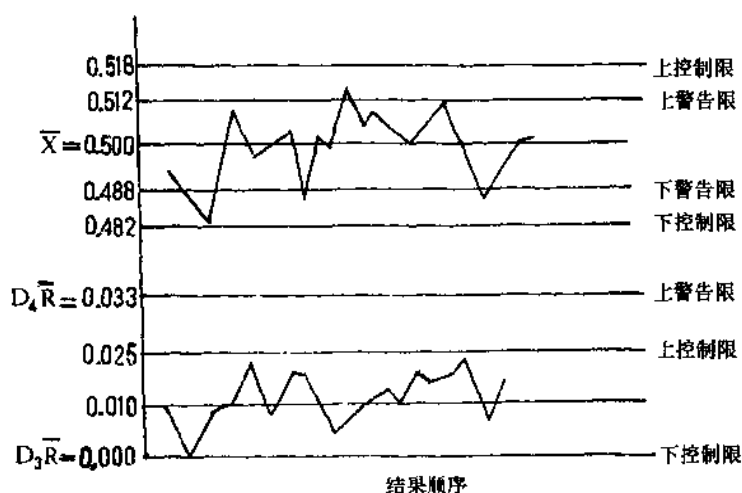


图 3-3 均数—减差控制图

绘制 \bar{x} -R 图之后,在日常分析样品的同时分析控制样品,计算控制样品的平均值和平行测定的两个结果的减差,描点于 \bar{x} -R 图上,如果两者之一超出控制限,则应分析原因并采取校正措施。

\bar{x} -R 控制图同时控制了分析方法的批间和批内精密度,但是不适用平行测定 R 值极小的分析方法。

3.8.3 用临界限 R_c 值控制精密度

均数—减差控制图是用测定同一种浓度的控制样品溶液绘制的,而实际分析工作中减差值 R 随待测物的浓度不同而改变。减差值 R 的控制是检查平行分析结果的减差是否超出上控制限 $D_4 \bar{R}$,实际工作中可以积累日常分析中各种浓度的减差值,并计算出各种浓度范围的减差值的均值 \bar{R} ,按浓度范围分组,再求出其加权均值。表列出了两种测定指标的控制限计算实例, x_1, x_2 为平行样的测定结果,相对减差值 R 的计算式为:

$$R = \frac{|x_1 - x_2|}{(x_1 + x_2)/2} \dots\dots\dots (3-22)$$

当其计算出临界控制限后,应检查并弃去个别超出临界控制限的结果,再重新计算临界控制限值。

以铬的分析为例,举例介绍临界控制限的使用:

例1:一对平行样品测定结果分别为31.2和33.7 $\mu\text{g/L}$,则

$$\text{减差值}(R) = \frac{|31.2 - 33.7|}{(31.2 + 33.7)/2} = \frac{|-2.5|}{32.45} = 0.0770$$

在表3-7中,25~50 $\mu\text{g/L}$ 范围的临界控制限 R_c 值为0.109,可判断该分析的精密度在控制范围之内。

例2:另一对平行测定数据分别为30.0和33.7 $\mu\text{g/L}$,则

$$\text{相对减差值}(R) = \frac{|30.0 - 33.7|}{(30.0 + 33.7)/2} = \frac{|-3.7|}{31.85} = 0.116$$

减差值 R 大于该浓度范围的临界控制限 R_c 值0.109,可判断分析精密度失去控制。

表3-7 两种测定指标不同浓度范围减差值的控制限(R_c)

项目	浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	重复样品的 组数(n)	浓度的平均 值(\bar{x})	平均相对减 差值(R)	R 的加权 均值	临界控制限 $R_c(D_1\bar{R})$
铜	5~<15	16	11.1	0.1234	0.0940 *	0.307
	5~<25	23	19.1	0.0736		
	25~<50	21	35.4	0.0338	0.0313	0.102
	50~<100	26	65.9	0.0354		
	100~<200	10	134	0.021		
	200以上	3	351	0.0130		
铬	5~<10	32	6.15	0.0612	0.0612	0.200
	5~<25	15	16.7	0.0340	0.0334	0.109
	25~<50	16	36.2	0.0310		
	50~<100	15	85.1	0.0446		
	100~<200	8	240	0.0218		
	500以上	5	3.17	0.0240		

* R 的加权均值计算举例:

$$\left(\frac{0.1234 \times 16}{16 + 23}\right) + \left(\frac{0.0736 \times 23}{16 + 23}\right) = 0.0940$$

3.8.4 回收率控制图

回收率控制图,即用加标水样测得的百分回收率绘制的控制图,用于控制样品分析的回收率。在一定时间内积累20个数据,并用这些数据绘制回收率控制图。

加标的多少应根据样品被测物浓度及方法测定浓度范围而定,本底值高的样品可加入本底值一半量的标准,加标后的总量应在分析方法最高测定质量浓度(c)的0.5~0.9倍(即0.5~0.9 c)。

回收率控制图的中心线为平均回收率,上下控制限、警告限如下:

$$\text{上、下控制限} = \bar{P} \pm 3S_{\bar{p}} \dots\dots\dots (3-23)$$

$$\text{上、下警告限} = \bar{P} \pm 2S_{\bar{p}} \dots\dots\dots (3-24)$$

收集20批标准控制样品或加样品的测定数据,按式(3-26)计算回收率(P)。

$$\text{回收率}(P, \%) = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_s} \dots\dots\dots (3-26)$$

式中: ρ_0 —本底值,mg/L;

ρ —测定值,mg/L;

ρ_s —加标值,mg/L。

如果加标溶液体积较大,回收率可按式3-3计算。

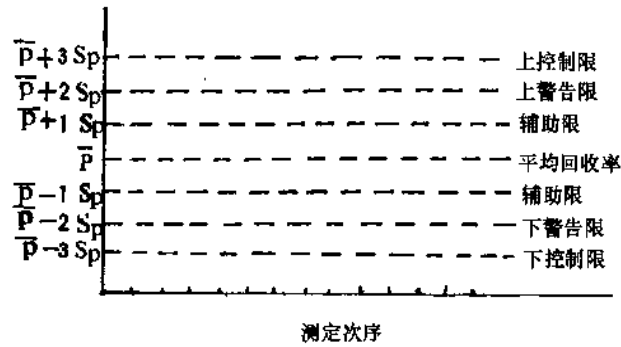


图 3-4 回收率控制图

以磷酸盐测定为例(表 3-8)绘制回收率控制图。

表 3-8 磷酸盐测定的回收率

编号	加标值	测定值 - 本底值		回收率	
	(ρ_s) mg/L	(ρ) mg/L	(ρ_0) mg/L	P	P ²
1	0.34	0.33		97	9409
2	0.34	0.34		100	10000
3	0.40	0.40		100	10000
4	0.49	0.49		100	10000
5	0.49	0.49		100	10000
6	0.49	0.63		129	16641
7	0.50	0.47		94	8836
8	0.50	0.53		106	11236
9	0.50	0.56		112	12544
10	0.52	0.65		113	12769
11	0.66	0.70		106	11236
12	0.66	0.60		91	8281
13	0.67	0.65		97	9409
14	0.68	0.65		96	9216
15	0.83	0.80		96	9216
16	0.98	0.75		77	5929
17	1.3	1.2		92	8464
18	1.3	1.3		100	10000
19	1.6	1.7		106	11236
20	2.3	2.3		100	10000
21	2.3	2.4		104	10816
22	3.3	3.3		100	10000
23	4.9	4.6		94	8836
Σ				2310	234074

计算平均回收率和回收率的标准差

$$\text{平均回收率 } \bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^{23} P}{23} = \frac{2310}{23} = 100.4$$

$$\text{回收率的标准差 } (S_p) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{23} P^2 - (\sum_{i=1}^{23} P)^2 / 23}{22}} = \sqrt{\frac{234074 - (2310)^2 / 23}{22}} = 9.70$$

按下式计算上控制限和下控制限:

$$\text{上控制限} = \bar{P} + 3S_p = 100.4 + 3 \times 9.70 = 129.5$$

$$\text{下控制限} = \bar{P} - 3S_p = 100.4 - 29.1 = 71.3$$

绘制控制图如下(见图 3-5)。

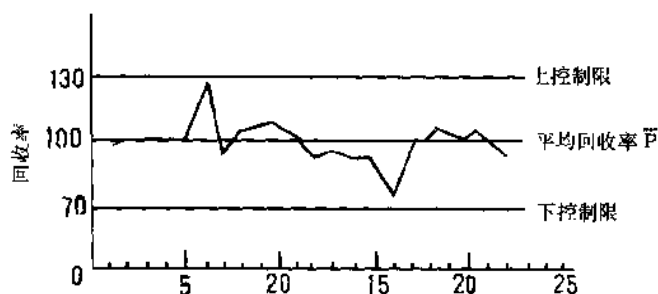


图 3-5 磷酸盐测定回收率控制图

3.8.5 质量控制图的应用

3.8.5.1 在测定一批未知水样时,收集控制图所需的基础数据,如空白值、平行样的减差值、回收率,并将这些数值描点于控制图中。

3.8.5.2 若新点位于上下警告线间,表示分析正常。

3.8.5.3 若新点位于上或下控制线之外,表示分析失控,测定水样的结果不可信,应检查造成失控的原因,纠正后重新测定。

3.8.5.4 若新点位于警告线和控制线之间,虽然测定结果可以接受,但有失控倾向,应予以注意。

3.8.5.5 控制图中应有 50% 以上的点在辅助线内。否则应重新绘制控制图。

3.8.5.6 若连续七个点位于中心线的同一侧,表明测定工作已经产生了一定的正偏差趋势,应及时查找原因加以纠正。

3.8.5.7 若连续三个点位于警告线和控制线之间,表示测定工作已失控,应及时查找原因,加以纠正。

3.8.5.8 收集 20 批数据,建立控制图。以此控制以后的分析质量。当积累了新的 20 批数据,应绘制新的控制图,作为下一阶段的控制依据。

3.9 水质分析数据的正确性与判断

各种离子在水体中处于一种相互联系,相互制约的平衡状态之中,任何一种平衡因素的变化,都必然会使原有的平衡发生改变,从而达到一种新的平衡。因此利用化学平衡的理论,如电荷平衡、沉淀平衡等,可以及时发现较大的分析误差和失误,控制和核对数据的正确性,弥补分析质量控制不能对每份样品提供可靠控制的不足。表 3-9 中列出了水体的各种化学平衡和误差计算公式。

表 3-9 水体中各种化学平衡、误差计算公式及评价标准

化学平衡	误差计算公式	评价标准
阴离子与阳离子	$\frac{\text{阴离子毫摩尔} - \text{阳离子毫摩尔}}{\text{阴离子毫摩尔} + \text{阳离子毫摩尔}} \times 100$	< 10%
	阴离子: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , F^- , …… 阳离子: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , ……	
溶解性总固体与离子总量	$\left[\frac{\text{溶解性总固体计算值}(\text{mg/L})}{\text{溶解性总固体测定值}(\text{mg/L})} - 1 \right] \times 100$	< 10%
	$\text{计算值} = \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + (60/122)\text{HCO}_3^-$	
电导率与阴离子或阳离子	$\left[\frac{\text{阴离子毫摩尔} \times 100}{\text{电导率}} - 1 \right] \times 100$ 或 $\left[\frac{\text{阳离子毫摩尔} \times 100}{\text{电导率}} - 1 \right] \times 100^{**}$	< 10%

化学平衡	误差计算公式	评价标准
钙镁等金属与总硬度(按 CaCO_3 计)	$\left[\frac{\text{总硬度计算值}(\text{mg/L})}{\text{总硬度测定值}(\text{mg/L})} - 1 \right] \times 100$	$< 10\%$
	$\text{计算值} = (\text{Ca}^{2+}/20 + \text{Mg}^{2+}/12 + \text{Fe}^{3+}/18.6 + \text{Mn}^{2+}/27.5) \times 50$	
沉淀溶解平衡	$\frac{(\text{Ca}^{2+}) \times (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{Ca}^{2+}) \times (\text{SO}_4^{2-})}$	$\frac{< 3.8 \times 10^{-9}}{< 2.4 \times 10^{-5}}$
	$\frac{(\text{Pb}^{2+}) \times (\text{CrO}_4^{2-})}{(\text{Pb}^{2+}) \times (\text{SO}_4^{2-})}$	$\frac{< 1.8 \times 10^{-14}}{< 1.7 \times 10^{-8}}$

* 在灼烧过程中,大约有 1/2 重碳酸盐分解,以 CO_2 形式挥发,故以 60/122 计算。

** 计算: $c(1/Z B^{Z+})$ 以 $m \text{ mol/L}$ 表示,即相当过去的毫当量/升。从 mg/L 换算成以 mol/L 表示的 $(1/Z B^{Z+})$ 按如下计算: $\text{SO}_4^{2-}/98 \div 2$; $\text{Cl}^-/35.5$; $\text{Ca}^{2+}/40 \div 2$; $\text{Mg}^{2+}/24 \div 2$; $\text{Fe}^{3+}/55.8 \div 3$; $\text{Mn}^{2+}/55 \div 2$; $\text{HCO}_3^-/61$; 等等。

为了计算方便,可建立测定数据正确性检验的计算机程序。在报告结果的同时,用计算机报告正确性检验的计算结果。

3.10 质量评价

由于分析数据受到多种因素的影响,需要用不同的方法对其质量进行控制,从而产生了分析质量控制的方法和措施,同时也出现了评价分析质量不同的方法和标准。虽然因人们的认识与经验不同而选用了不同的分析质量控制方法,但最终的评价标准应统一到—个水准,从而使评价不同时间、不同系统的监测结果具有相同的准确性和可比性。

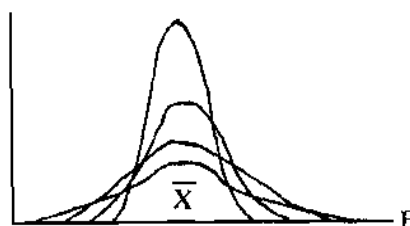
分析质量控制包括实验室内部质量控制和实验室之间质量控制两部分。室内质量控制由实验室自身完成、自身评价。室间质量控制用于检验室内质量控制工作的情况,了解实验室的技能,评价其测定工作的质量。为了使实验室提供的测定数据达到一定的准确性,室内质量控制的评价标准应受到室间质量控制评价标准的制约。不难想像,如果实验室使用的控制图的上下控制限已超出室间质量评价标准的要求,这个实验室就很难提供准确的数据。由此可见,首先应建立最终评价标准,即测定数据准确度目标值,然后根据这一目标值确定其他各项评价标准。

3.10.1 准确度目标值

以往确定不确定度目标值,需要对室间质量控制获得的数据进行统计处理后方能提出。由于数据精度不完全一致,因此,即使使用相同的统计学方法,选用相同的概率水平,对相同指标而时间不同的测定数据进行处理评价,其目标值也不会完全相同,此时分析质量仍无法进行直接比较。因而,测定数据的准确度目标值应选用恒定的数据。

准确与误差是一对矛盾。在实际工作中,常用误差表达准确度。这里所指的误差是总误差的概念,应包括测定工作中的随机误差和系统误差。为了减少浓度对测定误差数值的影响,可采用相对误差表示总误差,并称为最大允许误差。

从理论上讲,分析数据的准确性可以不断得到改善,但这要以物力、人力、财力为代价。因此在制定最大允许误差时应考虑其应用价值。有两方面的因素应加以考虑:一是测定数据的科学性,即数据能否满足使用者的要求,二是实验室是否具备达到这一要求的条件,分析人员是否具有相应的能力。



3-6 恒定质量评价标准时测定数据的变化趋势

3.10.2 质量控制图

质量控制图是一种分析工作者自检误差来源的有效方法,已得到广大分析人员的承认,虽然控制图由各实验室自行制做,但其评价标准仍需与总体质量评价标准相一致。

目前实验室使用的控制图类型很多,但其基本原理均相同,其控制限的确定符合统计学原理。在最大允许误差控制为 20%、可信度为 99% 时,应近似与 3 倍相对标准偏差相等,即:

$$20\% \div 3 \approx 7\% \quad \dots\dots\dots (3-26)$$

上式中 7% 为总标准偏差(S_t),应包括随机误差的标准偏差(S_r)和系统误差的标准偏差(S_s)。根据误差传递原理:

$$S_t^2 = S_r^2 + S_s^2 \quad \dots\dots\dots (3-27)$$

若假设随机误差与系统误差的水平相等,此时,

$$S_r^2 = S_s^2 \quad \dots\dots\dots (3-28)$$

$$S_t^2 = S_r^2 + S_r^2 \quad \dots\dots\dots (3-29)$$

那么 $(7\%)^2 \approx (5\%)^2 + (5\%)^2$

计量值 5% 可作为单次测定的相对标准偏差。据此可计算控制图控制限的最大允许误差。

例如,在 \bar{x} -R 控制图中,由于是平行样品的测定($n=2$), \bar{x} 图的上下控制限应使用平均值的相对标准偏差(即标准误),此时

$$S_{\bar{x}} = S_x / \sqrt{n} = 5\% / \sqrt{2} \approx 3.5\% \quad \dots\dots\dots (3-30)$$

若按 95% 可信度和 90% 可信度分别求算 \bar{x} 图的控制限和警告限,此时,

$$\text{控制限} = t_{0.05} \times S_{\bar{x}} = 1.96 \times 3.5\% \approx 7\% \quad \dots\dots\dots (3-31)$$

$$\text{警告限} = t_{0.10} \times S_{\bar{x}} = 1.64 \times 3.5\% \approx 5\% \quad \dots\dots\dots (3-32)$$

再如,百分回收率控制图在进行评价时,应考虑到标准溶液量值准确度的影响。假设标准溶液的最大允许误差为 5%,此值应从最大允许误差 20% 中扣除,此时其相对标准偏差为:

$$(20\% - 5\%) \div 3 = 5\% \quad \dots\dots\dots (3-33)$$

因为百分回收率控制图可用于反映准确度,当进行单次测定时,其控制限和警告限的最大允许误差分别为:

$$\text{控制限} = 3 \times S_p = 3 \times 5\% = 15\% \quad \dots\dots\dots (3-34)$$

$$\text{警告限} = 2 \times S_p = 2 \times 5\% = 10\% \quad \dots\dots\dots (3-35)$$

3.10.3 测定结果正确性检验

测定结果正确性检验是通过各测定数据的加合后进行评价的,根据误差理论,允许误差可定为 <10%。

4 色度

4.1 铂-钴标准比色法

4.1.1 范围

本规范规定了用铂-钴标准比色法测定生活饮用水及其水源水的色度。

本规范适用于生活饮用水及其水源水色度的测定。

测定前必须将水样中的悬浮物除去。

水样不经稀释,本规范最低检测色度为 5 度,测定范围 5~50 度。

4.1.2 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 1mg/L Pt[以 $(\text{PtCl}_6)^{2-}$] 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。

4.1.3 试剂

铂-钴标准溶液:称取 1.246g 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)和 1.000g 干燥的氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶于 100mL

纯水中,加入 100mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$), 用纯水定容至 1000mL。此标准溶液的色度为 500 度。

4.1.4 仪器

4.1.4.1 成套高型无色具塞比色管, 50mL。

4.1.4.2 离心机。

4.1.5 分析步骤

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

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

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

4.1.6 计算

按下式计算色度:

$$\text{色度(度)} = \frac{V_1 \times 500}{V} \dots\dots\dots (4-1)$$

式中: V_1 —相当于铂-钴标准溶液的用量, mL;

V —水样体积, mL。

5 浑浊度

浑浊度是反映天然水及饮用水的物理性状的一项指标。天然水的浑浊度是由于悬浮物或胶态物, 或两者造成在光线方面的散射或吸收状态。

5.1 散射比浊法——福尔马肼标准

5.1.1 范围

本规范规定了以福尔马肼(Formazine) 为标准用散射法测定生活饮用水及其水源水的浑浊度。

本规范适用于生活饮用水及其水源水浑浊度的测定。

本规范最低检测浑浊度为 0.5 散射浊度单位(NTU)。

5.1.2 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。

5.1.3 试剂

5.1.3.1 纯水: 取蒸馏水经 $0.2\mu\text{m}$ 膜滤器过滤。

5.1.3.2 硫酸肼溶液(10g/L): 称取硫酸肼 $[(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$, 又名硫酸联胺] 1.000g 溶于纯水并于 100mL 容量瓶中定容。注意: 具致癌毒性, 避免吸入、摄入和与皮肤接触!

5.1.3.3 六亚甲基四胺溶液(100g/L): 称取六亚甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 10.00g 溶于纯水, 于 100mL 容量瓶中定容。

5.1.3.4 福尔马肼标准混悬液: 分别吸取硫酸肼溶液 5.00mL、六亚甲基四胺溶液 5.00mL 于 100mL 容量瓶内, 混匀, 在 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 放置 24h 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。

5.1.3.5 福尔马肼浑浊度标准使用液: 将福尔马肼浑浊度标准混悬液用纯水稀释 10 倍。此混悬液浑浊度为 40(NTU), 使用时再根据需要适当稀释。

5.1.4 仪器

5.1.4.1 散射式浑浊度仪。

5.1.5 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。

5.1.6 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结果。

5.2 目视比浊法——福尔马胂标准

5.2.1 范围

本规范规定了以福尔马胂(Formazine)为标准用目视比浊法测定生活饮用水及其水源水的浑浊度。

本规范适用于生活饮用水及其水源水浑浊度的测定。

本规范最低检测浑浊度为 1 散射浊度单位(NTU)。

5.2.2 原理

硫酸胂与六亚甲基四胺在一定温度下可聚合生成一种白色的高分子化合物,可用作浑浊度标准,用目视比浊法测定水样的浑浊度。

5.2.3 试剂

5.2.3.1 纯水:同 5.1.3.1。

5.2.3.2 硫酸胂溶液(10g/L):同 5.1.3.2。

5.2.3.3 六亚甲基四胺溶液(100g/L):同 5.1.3.3。

5.2.3.4 福尔马胂标准混悬液:同 5.1.3.4。

5.2.4 仪器

5.2.4.1 成套高型无色具塞比色管,50mL,玻璃质量及直径均须一致。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 摇匀后吸取浑浊度为 400NTU 的标准混悬液(5.2.3.4)0,0.25,0.50,0.75,1.00,1.25,2.50,3.75 和 500mL 分别置于成套的 50mL 比色管内,加纯水至刻度,摇匀后即得浑浊度为 0,2,4,6,8,10,20,30 及 40NTU 的标准混悬液。

5.2.5.2 取 50mL 摇匀的水样,置于同样规格的比色管内,与浑浊度标准混悬液系列同时振摇均匀后,由管的侧面观察,进行比较。水样的浑浊度超过 40NTU 时,可用纯水稀释后测定。

5.2.6 计算

浑浊度结果可于测定时直接比较读取,乘以稀释倍数。不同浑浊度范围的读数精度要求如下:

浑浊度范围,NTU	读数精度,NTU
2~10	1
10~100	5
100~400	10
400~700	50
700 以上	100

6 臭和味

6.1 嗅气和尝味法

6.1.1 范围

本规范规定了用嗅气味和尝味法测定生活饮用水及其水源水的臭和味。

本规范适用于生活饮用水及其水源水臭和味的测定。

6.1.2 仪器

6.1.2.1 锥形瓶,250mL。

6.1.3 分析步骤

6.1.3.1 原水样的臭和味

取 100mL 水样,置于 250mL 锥形瓶中,振摇后从瓶口嗅水的气味,用适当词句描述,并按六级记录其强度,如下表。

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,并按六级记录强度,表 6-1。

6.1.3.2 原水煮沸后的臭和味

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,并按六级记录其强度,如表 6-1。

表 6-1 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。

7 肉眼可见物

7.1 直接观察法

7.1.1 范围

本规范规定了用直接观察法测定生活饮用水及其水源水的肉眼可见物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水肉眼可见物的测定。

7.1.2 分析步骤

将水样摇匀,在光线明亮处迎光直接观察,记录所观察到的肉眼可见物。

8 pH 值

pH 值是水中氢离子活度倒数的对数值。水的 pH 值可用玻璃电极法和比色法测定,玻璃电极法较准确,比色法简易方便。

8.1 玻璃电极法

8.1.1 范围

本规范规定了用玻璃电极法测定生活饮用水及其水源水的 pH 值。

本规范适用于生活饮用水及其水源水 pH 值的测定。

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。

用本规范测定 pH 值可准确到 0.01pH 单位。

8.1.2 原理

以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,插入溶液中组成原电池。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 59.1mV 电动势变化值,在仪器上直接以 pH 的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

8.1.3 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 1~2 个月。

以下三种缓冲溶液的 pH 值随温度而稍有变化差异,见表 8-1。

8.1.3.1 苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液:称取 10.21g 在 105℃ 烘于 2h 的苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$),

溶于纯水中,并稀释至 1000mL,此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 4.00。

8.1.3.2 混合磷酸盐标准缓冲溶液:称取 3.40g 在 105℃ 烘干 2h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 3.55g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),溶于纯水中,并稀释至 1000mL。此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 6.88。

8.1.3.3 四硼酸钠标准缓冲溶液:称取 3.81g 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至 1000mL,此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 9.22。

表 8-1 pH 标准缓冲溶液在不同温度时的 pH 值

温度,℃	标准缓冲溶液, pH		
	苯二甲酸氢钾缓冲溶液(8.1.3.1)	混合磷酸盐缓冲溶液(8.1.3.2)	四硼酸钠缓冲溶液(8.1.3.3)
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

8.1.4 仪器

8.1.4.1 精密酸度计:测量范围 0~14pH 单位;读数精度 ≤ 0.02 pH 单位。

8.1.4.2 pH 玻璃电极。

8.1.4.3 饱和甘汞电极。

8.1.4.4 温度计, 0~50℃。

8.1.4.5 塑料烧杯, 50mL。

8.1.5 分析步骤

8.1.5.1 玻璃电极在使用前应放入纯水中浸泡 24h 以上。

8.1.5.2 仪器校正:仪器开启半小时后,接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。

8.1.5.3 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 1~2 次,当水样 pH < 7.0 时,使用苯二甲酸氢钾缓冲溶液(8.1.3.1)定位,以四硼酸钠或混合磷酸盐缓冲溶液复定位;如果水样 pH > 7.0 时,则用硼酸钠缓冲溶液定位,以苯二甲酸氢钾或混合磷酸盐缓冲溶液复定位。

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

注:①甘汞电极内为氯化钾的饱和溶液,当室温升高后,溶液可能由饱和状态变为不饱和状态,故应保持一定量氯化钾晶体。

②pH 值大于 9 的溶液,应使用高碱玻璃电极测定 pH 值。

8.1.6 精密度与准确度

经 68 个实验室用本法测定 pH 值为 8.6 和 7.7 的合成水样,其他成分的浓度(mg/L)为:钙,40 和 5.3;镁,8.4 和 1.8;钠,46.6 和 8.2;钾,9.8 和 2.1;硫酸盐,93.6 和 7.2;氟化物,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 等,相对标准偏差分别为 1.9% 和 2.7%,相对误差均为 0。

8.2 标准缓冲溶液比色法

8.2.1 范围

本规范规定了用标准缓冲溶液比色法测定生活饮用水及其水源水的 pH 值。

本规范适用于色度和浑浊度甚低的生活饮用水及其水源水 pH 值的测定。
水样带有颜色、浑浊或含有较多的游离余氯、氧化剂、还原剂时均有干扰。
用本规范测定 pH 可准确到 0.1pH 单位。

8.2.2 原理

不同的酸碱指示剂在一定的 pH 范围内显示出不同颜色。在一系列已知 pH 的标准缓冲溶液及水样中加入相同的指示剂,显色后即可测得水样的 pH 值。

8.2.3 试剂

配制下列缓冲溶液需用的纯水均为新煮沸放冷的蒸馏水。

8.2.3.1 苯二甲酸氢钾溶液 [$c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 0.10\text{mol/L}$] :将苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$),置于 105℃ 烘箱内干燥 2h,放在硅胶干燥器内冷却 30min,称取 20.41g,溶于纯水中并定容至 1000mL。

8.2.3.2 磷酸二氢钾溶液 [$c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.10\text{mol/L}$] :将磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)置于 105℃ 烘箱内干燥 2h,放在硅胶干燥器内冷却 30min,称取 13.61g,溶于纯水中,并定容至 1000mL,静置 4 天后,倾出上层澄清液,装于清洁瓶中。所配成的溶液应对甲基红指示剂呈显著红色,对溴酚蓝指示剂呈显著紫蓝色。

8.2.3.3 硼酸-氯化钾混合溶液 [$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0.10\text{mol/L}$, $c(\text{KCl}) = 0.10\text{mol/L}$] :将硼酸 (H_3BO_3)用乳钵研碎,放入硅胶干燥器中,24h 后取出,称取 6.20g;另外称取 7.456g 干燥的氯化钾 (KCl),一并溶解于纯水中,并定容至 1000mL。

8.2.3.4 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.1000\text{mol/L}$] :称取 30g 氢氧化钠 (NaOH),溶于 50mL 纯水中,倾入 150mL 锥形瓶内,冷却后用橡皮塞塞紧,静置 4 天以上,使碳酸钠沉淀。小心吸取上清液约 10mL,用纯水定容至 1000mL。此溶液 $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$,其准确浓度可用苯二甲酸氢钾标定,方法如下:

将苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)置于 105℃ 烘箱内烘至恒量,准确称取 0.5g 左右,共称 3 份,分别置于 250mL 锥形瓶中,加入 100mL 纯水,使苯二甲酸氢钾完全溶解,然后加入 4 滴酚酞指示剂(8.2.3.9),用氢氧化钠溶液(8.2.3.4)滴定至淡红色 30s 内不褪为止。滴定时应不断振摇,但滴定时间不宜太久,以免空气中二氧化碳进入溶液而引起误差。标定时需同时滴定一份空白溶液,并从滴定苯二甲酸氢钾所用的氢氧化钠溶液中减去此数值,按式(8-1)求出氢氧化钠溶液的准确浓度。

$$c_1(\text{NaOH}) = \frac{m}{(V - V_0) \times 0.2042} \dots\dots\dots (8-1)$$

式中: $c_1(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠溶液浓度, mol/L;

m ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

V ——滴定苯二甲酸氢钾所用氢氧化钠溶液体积, mL;

V_0 ——滴定空白溶液所用氢氧化钠溶液体积, mL;

0.2042——与 1.00mL 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 g 表示的苯二甲酸氢钾的质量。

根据求得的氢氧化钠溶液浓度,按照式(8-2)算出配制 $\sqrt{2}$ 体积的 0.1000mol/L 的氢氧化钠溶液所需原液体积,并用纯水定容至所需体积。

$$V_1 = \frac{V_2 \times 0.1000}{c_1(\text{NaOH})} \dots\dots\dots (8-2)$$

式中: V_1 ——原液体积, mL;

V_2 ——稀释后体积, mL;

$c_1(\text{NaOH})$ ——原液浓度。

8.2.3.5 氯酚红指示剂:称取 100mg 氯酚红 ($\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{C}_2\text{O}_5\text{S}$),置于玛瑙乳钵中,加入 23.6mL 氢氧化钠溶液(8.2.3.4),研磨至完全溶解后,用纯水定容至 250mL。此指示剂适用的 pH 值范围为 4.8~6.4。

8.2.3.6 溴百里酚蓝指示剂:称取 100mg 溴百里酚蓝($C_{27}H_{28}Br_2O_5S$, 又称麝香草酚蓝),置于玛瑙乳钵中,加入 16.0mL 氢氧化钠溶液(8.2.3.4)。以下操作同(8.2.3.5)。此指示剂适用的 pH 范围为 6.2~7.6。

8.2.3.7 酚红指示剂:称取 100mg 酚红($C_{19}H_{14}O_5S$),置于玛瑙乳钵中,加入 28.2mL 氢氧化钠溶液(8.2.3.4)。以下操作同(8.2.3.5)。此指示剂适用的 pH 范围为 6.8~8.4。

8.2.3.8 百里酚蓝指示剂:称取 100mg 百里酚蓝($C_{27}H_{30}O_5S$, 又称麝香草酚蓝),置于玛瑙乳钵中,加入 21.5mL 氢氧化钠溶液(8.2.3.4)。以下操作同(8.3.2.5)。此指示剂适用的 pH 范围为 8.0~9.6。

8.2.3.9 酚酞指示剂:称取 50mg 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$),溶于 50mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH) = 95\%$]中,再加入 50mL 纯水,滴加氢氧化钠溶液(8.2.3.4)至溶液刚呈现微红色。

8.2.4 仪器

8.2.4.1 安瓿,内径 15mm,高约 60mm,无色中性硬质玻璃制成。

8.2.4.2 pH 比色架,如图 8-1 所示。

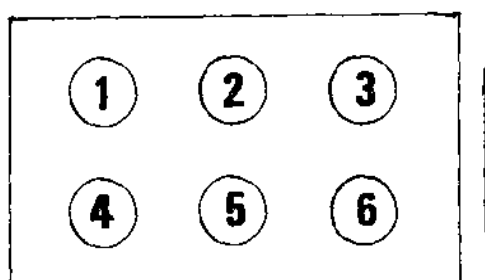


图 8-1 pH 比色架

8.2.4.3 玛瑙乳钵或瓷乳钵。

8.2.4.4 比色管:内径 15mm,高约 60mm 的无色中性硬质玻璃管,玻璃质量及壁厚均与安瓿(8.2.4.1)一致。

8.2.5 分析步骤

8.2.5.1 标准色列的制备

8.2.5.1.1 按照表 8-2,8-3,8-4 所列用量,将苯二甲酸氢钾溶液(8.2.3.1)或磷酸二氢钾溶液(8.2.3.2)或硼酸-氯化钾混合溶液(8.2.3.3),与氢氧化钠溶液(8.2.3.4)混合,配成各种 pH 的标准缓冲溶液。

8.2.5.1.2 取 10.0mL 配成的各种标准缓冲溶液,分别置于内径一致的安瓿中,向 pH4.8~6.4 的标准缓冲溶液中各加 0.5mL 氯酚红指示剂(8.2.3.5);向 pH6.0~7.6 标准缓冲液中各加 0.5mL 溴百里酚蓝指示剂(8.2.3.6);向 pH7.0~8.4 标准缓冲液中各加 0.5mL 酚红指示剂(8.2.3.7);向 pH8.0~9.6 标准缓冲液中各加 0.5mL 百里酚蓝指示剂(8.2.3.8)。用喷灯迅速封口,然后放入铁丝筐中,将铁丝筐放在沸水浴内(不要加盖)消毒 30min,每隔 24h 一次,共消毒三次,置于暗处保存。

表 8-2 pH4.8~5.8 标准缓冲溶液的配制

pH 值	苯二甲酸氢钾溶液 (8.2.3.1)体积(mL)	氢氧化钠溶液 (8.2.3.4)体积(mL)	用纯水定容 至总体积(mL)
4.8	50	16.5	100
5.0	50	22.6	100
5.2	50	28.8	100
5.4	50	34.1	100
5.6	50	38.8	100
5.8	50	42.3	100

表 8-3 pH6.0~8.0 标准缓冲溶液的配制

pH 值	磷酸二氢钾溶液(8.2.3.2) 体积(mL)	氢氧化钠溶液(8.2.3.4) 体积(mL)	用纯水定容至 总体积(mL)
6.0	50	5.6	100
6.2	50	8.1	100
6.4	50	11.6	100
6.6	50	16.4	100
6.8	50	22.4	100
7.0	50	29.1	100
7.2	50	34.7	100
7.4	50	39.1	100
7.6	50	42.4	100
7.8	50	44.5	100
8.0	50	46.1	100

表 8-4 pH8.0~9.6 标准缓冲溶液的配制

pH 值	硼酸-氯化钾混合溶液 (8.2.3.3)体积(mL)	氢氧化钠溶液 (8.2.3.4)体积(mL)	用纯水定容至 总体积(mL)
8.0	50	3.9	100
8.2	50	6.0	100
8.4	50	8.6	100
8.6	50	11.8	100
8.8	50	15.8	100
9.0	50	20.8	100
9.2	50	26.4	100
9.4	50	32.1	100
9.6	50	36.9	100

8.2.5.2 水样测定

吸取 10.0mL 澄清水样,置于与标准系列同型的试管中,加入 0.5mL 指示剂(指示剂种类与标准系列相同),混匀后放入比色架(图 8-2)中的 5 号孔内。另取 2 支试管,各加入 10mL 水样,插入 1 号与 3 号孔内。再取标准管 2 支,插入 4 号及 6 号孔内。在 2 号孔内放入 1 支纯水管。从比色架前面迎光观察,记录与水样相近似的标准管的 pH 值。

9 总硬度

水的硬度原系指沉淀肥皂的程度。使肥皂沉淀的原因主要是由于水中的钙、镁离子,此外,铁、铝、锰、镉及锌也有同样的作用。

总硬度可用将上述离子的浓度相加进行计算。此法准确,但比较繁琐,而且在一般情况下钙、镁离子以外的其它金属离子的浓度都很低,所以多采用乙二胺四乙酸二钠滴定法测定钙、镁离子的总量,并经过换算,以每升水中碳酸钙的毫克数表示。

9.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

9.1.1 范围

本规范规定了用乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA) 滴定法测定生活饮用水及其水源水的总硬度。

本规范适用于生活饮用水及其水源水总硬度的测定。

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

由于钙离子与铬黑 T 指示剂在滴定到达终点时的反应不能呈现出明显的颜色转变,所以当水样

中镁含量很少时,需要加入已知量镁盐,以使滴定终点颜色转变清晰,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 MgEDTA,以保证明显的终点。

若取 50mL 水样,本规范最低检测质量浓度为 1.0mg/L。

9.1.2 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,滴定至终点时,溶液呈现出铬黑 T 指示剂的天蓝色。

9.1.3 试剂

9.1.3.1 缓冲溶液(pH=10)。

9.1.3.1.1 称取 16.9g 氯化铵,溶于 143mL 氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)中。

9.1.3.1.2 称取 0.780g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)及 1.178g 乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 50mL 纯水中,加入 2mL 氯化铵-氢氧化铵溶液(9.1.3.1.1)和 5 滴铬黑 T 指示剂(此时溶液应呈紫红色。若为天蓝色,应再加极少量硫酸镁使呈紫红色),用 Na_2EDTA 标准溶液(9.1.3.5)滴定至溶液由紫红色变为天蓝色。合并 9.1.3.1.1 及 9.1.3.1.2 溶液,并用纯水稀释至 250mL。合并后如溶液又变为紫红色,在计算结果时应扣除试剂空白。

注:①此缓冲溶液应储存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中。防止使用中因反复开盖使氨水浓度降低而影响 pH 值。缓冲溶液放置时间较长,氨水浓度降低时,应重新配制。

②配制缓冲溶液时加入 MgEDTA 是为了使某些含镁较低的水样滴定终点更为敏锐。如果备有市售 MgEDTA 试剂,则可直接称取 1.25gMgEDTA,加入 250mL 缓冲溶液中。

③以铬黑 T 为指示剂,用 Na_2EDTA 滴定钙、镁离子时,在 pH 值 9.7~11 范围内,溶液愈偏碱性,滴定终点愈敏锐。但可使碳酸钙和氢氧化镁沉淀,从而造成滴定误差。因此滴定 pH 值以 10 为宜。

9.1.3.2 硫化钠溶液(50g/L):称取 5.0g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,并稀释至 100mL。

9.1.3.3 盐酸羟胺溶液(10g/L):称取 1.0g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$),溶于纯水中,并稀释至 100mL。

9.1.3.4 氰化钾溶液(10g/L):称取 10.0g 氰化钾(KCN)溶于纯水中,并稀释至 100mL。注意,此溶液剧毒!

9.1.3.5 Na_2EDTA 标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01\text{mol/L}$]:称取 3.72g 乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于 1000mL 纯水中,按 9.1.3.5.1~9.1.3.5.2 标定其准确浓度。

9.1.3.5.1 锌标准溶液:称取 0.6~0.7g 纯锌粒,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 1000mL,并按下式计算锌标准溶液的浓度:

$$c(\text{Zn}) = \frac{m}{65.39} \dots\dots\dots (9-1)$$

式中: $c(\text{Zn})$ ——锌标准溶液的浓度, mol/L;

m ——锌的质量, g;

65.39——1mol Zn 的质量, g。

9.1.3.5.2 吸取 25.00mL 锌标准溶液于 150mL 锥形瓶中,加入 25mL 纯水,加入几滴氨水调节溶液至近中性,再加 5mL 缓冲溶液和 5 滴铬黑 T 指示剂,在不断振荡下,用 Na_2EDTA 溶液滴定至不变的天蓝色,按下式计算 Na_2EDTA 标准溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = \frac{c(\text{Zn}) \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (9-2)$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{EDTA})$ —— Na_2EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

$c(\text{Zn})$ ——锌标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——消耗 Na_2EDTA 溶液的体积, mL;

V_2 ——所取锌标准溶液的体积, mL;

9.1.3.6 铬黑 T 指示剂:称取 0.5g 铬黑 T($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_3\text{SNa}$)用乙醇 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$] 溶解,并稀

释至 100mL。放置于冰箱中保存,可稳定一个月。

9.1.4 仪器

9.1.4.1 锥形瓶,150mL。

9.1.4.2 滴定管,10 或 25mL。

9.1.5 分析步骤

9.1.5.1 吸取 50.0mL 水样(若硬度过高,可取适量水样,用纯水稀至 50mL,若硬度过低,改取 100mL),置于 150mL 锥形瓶中。

9.1.5.2 加入 1~2mL 缓冲溶液,5 滴铬黑 T 指示剂,立即用 Na₂EDTA 标准溶液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。

9.1.5.3 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 0.5mL 盐酸羟胺(9.1.3.3)及 1mL 硫化钠溶液(9.1.3.2)或 0.5mL 氰化钾溶液(9.1.3.4)再行滴定。

9.1.5.4 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。

9.1.5.5 水样中含悬浮性或胶体有机物可影响终点的观察。可预先将水样蒸干并于 550℃ 灰化,用纯水溶解残渣后再行滴定。

9.1.6 计算

9.1.6.1 总硬度以下式计算

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 100.09 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (9-3)$$

式中: $\rho(\text{CaCO}_3)$ ——总硬度(以 CaCO_3 计),mg/L;

V_0 ——空白滴定所消耗 Na₂EDTA 标准溶液的体积,mL;

V_1 ——滴定中消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积,mL;

c ——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度,mol/L;

V ——水样体积,mL。

100.09——与 1.00mL 乙二胺四乙酸二钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 mg 表示的总硬度(以 CaCO_3 计)。

9.1.6.2 硬度可依下表互相换算

表 9-1 硬度换算表

硬度	m eq/L	德国度	CaCO ₃ , mg/L
m eq/L	1	2.804	50.045
德国度	0.35663	1	17.847
CaCO ₃ , mg/L	0.01998	0.0560	1

9.1.7 精密度与准确度

83 个实验室测定总硬度的浓度(CaCO_3 计)为 136.0mg/L 和 20.7mg/L 的合成水样,其它组份的浓度(mg/L)为氟化物,1.30 和 0.43;硫酸盐 93.6 和 7.2;氯化物,87.9 和 18.4;溶解性总固体,338 和 54;测定的相对标准差分别为 2.3% 和 7.6%,相对误差为 0 和 2.9%。

10 铝

10.1 铬天青 S 分光光度法

10.1.1 范围

本规范规定了用铬天青 S 分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铝。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中铝的含量。

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

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

10.1.2 原理

在 pH6.7~7.0 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混合胶束, 比色定量。

10.1.3 试剂

10.1.3.1 铬天青 S 溶液(1g/L): 称取 0.1g 铬天青 S($\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{SCl}_2\text{Na}_3$) 溶于 100mL 乙醇溶液(1+1)中, 混匀。

10.1.3.2 乳化剂 OP 溶液(3+100): 吸取 3.0mL 乳化剂 OP 溶于 100mL 纯水中。

10.1.3.3 溴代十六烷基吡啶, 简称 CPB 溶液(3g/L): 称取 0.6g CPB($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{BrN}$)溶于 30mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]中, 加水稀释至 200mL。

10.1.3.4 乙二胺—盐酸缓冲液(pH6.7~7.0): 取无水乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)100mL, 加纯水 200mL, 冷却后缓缓加入 190mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$), 搅匀, 用酸度计调节 pH 值为 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)。

10.1.3.5 氨水(1+6)。

10.1.3.6 硝酸溶液[$c(\text{HNO}_3)=0.5\text{mol/L}$]。

10.1.3.7 铝标准储备溶液[$\rho(\text{Al})=1\text{mg/mL}$]: 称取 8.792g 硫酸铝钾[$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], 溶于纯水中, 定容至 500mL。

10.1.3.8 铝标准使用溶液[$\rho(\text{Al})=1\mu\text{g/mL}$]: 临用时将标准储备液(10.1.3.7)稀释而成。

10.1.3.9 对硝基酚乙醇溶液(1.0g/L): 称取 0.1g 对硝基酚, 溶于 100mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]中。

10.1.4 仪器

10.1.4.1 具塞比色管, 50mL。

10.1.4.2 酸度计。

10.1.4.3 分光光度计。

10.1.5 分析步骤

10.1.5.1 取水样 25.0mL 于 50mL 具塞比色管中。

10.1.5.2 另取 50mL 比色管 8 支, 分别加入铝标准使用溶液(10.1.3.8)0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00mL, 加纯水至 25mL。

10.1.5.3 向各管滴加 1 滴对硝基酚溶液(10.1.3.9), 混匀, 滴加氨水(10.1.3.5)至浅黄色, 加硝酸溶液(10.1.3.6)至黄色消失, 再多加 2 滴。

10.1.5.4 加 3.0mL 铬天青 S 溶液(10.1.3.1), 混匀后加 1.0mL 乳化剂 OP 溶液(10.1.3.2), 2.0mL CPB 溶液(10.1.3.3), 3.0mL 缓冲液(10.1.3.4), 加纯水稀释至 50mL, 混匀, 放置 30min。

10.1.5.5 于 620nm 波长处, 用 2cm 比色皿以试剂空白为参比测量吸光度。

10.1.5.6 绘制标准曲线, 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。加 1mL 的抗坏血酸溶液(100g/L), 可消除 25 μg Cu, 30 μg Mn 的干扰。水中含铁时, 可加巯基乙醇酸来消除其干扰。加 2mL 巯基乙醇酸溶液(10g/L), 可消除 25 μg Fe 的干扰。

10.1.6 计算

$$\rho(\text{Al}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (10-1)$$

式中: $\rho(\text{Al})$ —水样中铝的质量浓度, mg/L;

m—从标准曲线查得水样管中铝的质量, μg ;

V—水样体积, mL。

10.1.7 精密度和准确度

5个实验室对浓度为20 $\mu\text{g/L}$ 和160 $\mu\text{g/L}$ 的水样进行测定,相对标准偏差均小于5%,回收率为94%~106%。

10.2 水杨基荧光酮—氯代十六烷基吡啶分光光度法

10.2.1 范围

本规范规定了用分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铝。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中铝的含量测定。

生活饮用水中常见的离子在以下浓度(mg/L)不干扰测定: K^+ (20)、 Na^+ (500)、 Pb^{2+} (1)、 Zn^{2+} (1)、 Cd^{2+} (0.5)、 Cu^{2+} (1)、 Mn^{2+} (1)、 Li^+ (2)、 Sr^{2+} (5)、 Cr^{6+} (0.04)、 SO_4^{2-} (250)、 Cl^- (300)、 NO_3^- -N(50)、 NO_2^- -N(1)。在乙二醇双(氨基乙醚)四乙酸(EGTA)存在下 Ca^{2+} (200)、 Mg^{2+} (100)不干扰测定;在二氮杂菲存在下 Fe^{2+} (0.3)不干扰测定;磷酸氢二钾可隐蔽0.4 mg/L Ti^{4+} 的干扰; Mo^{6+} 0.1 mg/L 以上严重干扰。除余氯的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (7~21 mg/L),二氮杂菲(0.1~0.4 g/L),EGTA(0.2 g/L)不干扰测定。

本规范最低检测质量为0.2 μg ,若取10 mL 水样测定,最低检测质量浓度为0.02 mg/L 。

10.2.2 原理

水中铝离子与水杨基荧光酮及阳离子表面活性剂氯代十六烷基吡啶在pH 5.2~6.8范围内形成玫瑰红色三元络合物,可比色定量。

10.2.3 试剂

10.2.3.1 水杨基荧光酮溶液(0.2 g/L):称取水杨基荧光酮(2,3,7-三羟基-9-水杨基荧光酮-6, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$)0.020 g ,加入25 mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]及1.6 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$),搅拌至溶解,在加纯水至100 mL ,混匀备用。

10.2.3.2 氟化钠溶液(0.22 g/L):此液1.00 mL 含0.10 mg 氟化物。

10.2.3.3 乙二醇双(氨基乙醚)四乙酸($\text{C}_4\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$,简称EGTA)溶液(1 g/L):称取0.1 g EGTA,加纯水约80 mL ,加热并不断搅拌至溶解,放冷后加纯水至100 mL 。

10.2.3.4 二氮杂菲水溶液(2.5 g/L):称取0.25 g 二氮杂菲加纯水90 mL ,加热并不断搅拌至溶解,冷却后加纯水至100 mL 。

10.2.3.5 除干扰混合液:临用前将EGTA溶液(10.2.3.3),二氮杂菲溶液(10.2.3.4)及氟化钠溶液(10.2.3.2)以4+2+1体积比配制成混合液。

10.2.3.6 缓冲液:称取六亚甲基四胺16.4 g ,用纯水溶解后加入20 mL 三乙醇胺,80 mL 盐酸溶液(2 mol/L),用纯水加至500 mL 。此液用酸度计测定并用盐酸溶液(2 mol/L)及六亚甲基四胺调pH至6.2~6.3。

10.2.3.7 氯代十六烷基吡啶溶液(10 g/L):称取1.0 g 氯代十六烷基吡啶($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}\cdot\text{H}_2\text{O}$,简称CPC),加入少量纯水搅拌成糊状,在加纯水至100 mL ,轻轻搅拌并放置至全部溶解。

此液在室温低于20 $^{\circ}\text{C}$ 时可析出固形物。浸于热水中即可溶解,仍可继续使用。

10.2.3.8 铝标准使用溶液[$\rho(\text{Al})=1\mu\text{g/mL}$]:称取1.000 g 金属铝片溶于20 mL 盐酸($\rho_{20}=1.18\text{g/mL}$)并用纯水在1000 mL 容量瓶中定容,配成 $\rho(\text{Al})=1\text{mg/mL}$ 储备液。再用此溶液稀释成铝标准使用溶液[$\rho(\text{Al})=1\mu\text{g/mL}$]。

10.2.4 仪器

10.2.4.1 分光光度计。

10.2.4.2 具塞比色管,25 mL 。

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 取10.0 mL 水样于25 mL 比色管中。

10.2.5.2 另取0,0.20,0.50,1.00,2.00,3.00 mL 铝标准使用液(10.2.3.8)于25 mL 比色管中并用纯水加至10.0 mL 。

10.2.5.3 于水样及标准系列中加入3.5 mL 除干扰混合液(10.2.3.5)摇匀。加缓冲液(10.2.3.6)5.0 mL ,CPC溶液(10.2.3.7)1.0 mL ,盖上比色管塞,上下轻轻颠倒数次(尽可能少产生泡沫以免影

响定容),再加水杨基荧光酮溶液(10.2.3.1)1.0mL,加纯水至25mL,摇匀。

10.2.5.4 显色20分钟后,于560nm处,用1cm比色皿,以试剂空白为参比,测量吸光度。

10.2.5.5 绘制标准曲线并从曲线上查出水样中铝的含量。

10.2.6 计算

$$\rho(\text{Al}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (10-2)$$

式中: $\rho(\text{Al})$ —水样中铝的质量浓度, mg/L;

m —由标准曲线查得铝的质量, μg ;

V —水样体积, mL。

10.2.7 精密度和准确度

五个试验室分别测定0.02及0.30mg/L铝各七次,相对标准偏差分别为3.4%~13.4%及1.5%~5.2%。采用地下水及地面水进行加标回收试验,铝浓度为0.02mg/L时($n=37$),回收率范围为88%~119.5%,平均回收率分别为94.2%和101.9%;当铝浓度为0.2mg/L时($n=37$),回收率范围为86.8%~107.1%,平均回收率为94.1%~101%。

10.3 无火焰原子吸收分光光度法

10.3.1 范围

本规范规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铝的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中铝的测定。

本规范最低检测质量为58pg铝,若取20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为2.9 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

10.3.2 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以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。

10.3.3 试剂

10.3.3.1 铝标准储备溶液:将1.759g硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,溶于水,稀释至100mL,在聚四氟乙烯或聚丙烯或聚乙烯瓶中储存。此溶液 $\rho(\text{Al}) = 1\text{mg/mL}$ 。

10.3.3.2 铝标准中间溶液:取铝标准储备溶液(10.3.3.1)5.00mL于100mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Al}) = 50\mu\text{g/mL}$ 。

10.3.3.3 铝标准使用溶液:取铝标准中间溶液(10.3.3.2)2.00mL于100mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Al}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

10.3.3.4 硝酸镁溶液(50 g/L):称取优级纯硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 5g,加水溶解并定容至100mL。

10.3.3.5 过氧化氢溶液($\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$,优级纯)

10.3.3.6 氢氟酸($\rho_{20} = 1.188\text{g/mL}$,分析纯)。

10.3.3.7 氢氟酸溶液(1+1)。

10.3.3.8 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分析纯)

10.3.3.9 钼溶液(60g/L):称取3g金属钼(99.99%)放入聚四氟乙烯塑料杯中,加入10mL氢氟酸溶液(10.3.3.7),3g草酸(10.3.3.8)和0.75mL过氧化氢溶液(10.3.3.5),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(10.3.3.5),待溶解后加入4g草酸(10.3.3.8)和大约30mL水,并稀释到50mL。保存于塑料瓶中。

10.3.4 仪器

10.3.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

10.3.4.2 铝元素空心阴极灯。

10.3.4.3 氩气钢瓶。

10.3.4.4 微量加样器:20 μL 。

10.3.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

10.3.4.6 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(10.3.3.9)的聚四氟乙烯杯中,然后将杯移入电热真空减压干燥箱中,50~60℃,减压 53328.3~79993.2Pa 90min,取出石墨管常温风干,放入 105℃烘箱中干燥 1h。在通氩气 300mL/min 保护下按下述温度程序处理:干燥 80~100℃ 30s,100~110℃ 30s,灰化 900℃ 60s,原子化 2700℃ 10s。重复上述温度程序两次,即可得涂钽石墨管,将涂好的管放入干燥器内保存。

10.3.5 仪器参数

表 10-1 测定铝的原子化条件

元素	波长,nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Al	309.3	120	30	1400	30	2400	5

10.3.6 分析步骤

10.3.6.1 吸取铝标准使用溶液(10.3.3.3)0,2.00,3.00,4.00,和 5.00mL 于 5 个 100mL 容量瓶内,分别加入硝酸镁溶液(10.3.3.4)1.0mL,用硝酸镁溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(\text{Al})=0,20,30,40$ 和 50ng/mL 的标准系列。

10.3.6.2 吸取 10.0mL 水样,加入硝酸镁溶液(10.3.3.4)0.1mL,同时取 10mL 硝酸溶液(1+99),加入硝酸镁溶液(10.3.3.4)0.1mL,作为空白。

10.3.6.3 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,记录吸收峰值或峰面积,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

10.3.7 计算

从吸光度—浓度工作曲线查出铝浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Al}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (10-3)$$

式中: $\rho(\text{Al})$ —水样中铝的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中铝的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —测定样品体积,mL;

V_1 —水样稀释后的体积,mL。

11 铁

11.1 原子吸收分光光度法

11.1.1 见 13 铜。

11.1.2 精密度与准确度

有 8 个实验室用萃取法测定含铁 78 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其它金属的浓度($\mu\text{g/L}$)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%。

共沉淀法的精密度和准确度见 13.1.3。

11.2 二氮杂菲分光光度法

11.2.1 范围

本规范规定了用二氮杂菲分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铁的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中的铁含量。

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

本规范最低检测质量为 2.5 μg (以 Fe 计),若取 50mL 水样,则最低检测质量浓度为 0.05mg/L(以

Fe 计)。

11.2.2 原理

在 pH3~9 条件下, 低铁离子与二氮杂菲生成稳定的橙色络合物, 在波长 510nm 处有最大光吸收。二氮杂菲过量时, 控制溶液 pH 为 2.9~3.5, 可使显色加快。

水样先经加酸煮沸溶解难溶的铁化合物, 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。

11.2.3 试剂

11.2.3.1 盐酸溶液(1+1)。

11.2.3.2 乙酸铵缓冲溶液(pH4.2): 称取 250g 乙酸铵($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), 溶于 150mL 纯水中, 再加入 700mL 冰乙酸, 混匀备用。

11.2.3.3 盐酸羟胺溶液(100g/L): 称取 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), 溶于纯水中, 并稀释至 100mL。

11.2.3.4 二氮杂菲溶液(1.0g/L): 称取 0.1g 二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 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($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$)的纯水中, 并稀释至 100mL。此溶液 1mL 可测定 $100\mu\text{g}$ 以下的低铁。

11.2.3.5 铁标准储备溶液($\rho_{(\text{Fe})}=100\mu\text{g/mL}$): 称取 0.7022g 硫酸亚铁铵 [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 溶于少量纯水, 加 3mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$), 于容量瓶中, 用纯水定容成 1000mL。

11.2.3.6 铁标准使用溶液(使用时现配)[$\rho_{(\text{Fe})}=10.0\mu\text{g/mL}$]: 吸取 10.00mL 铁标准储备液(11.2.3.5), 移入容量瓶中, 用纯水定容至 100mL。

11.2.4 仪器

11.2.4.1 锥形瓶, 150mL。

11.2.4.2 具塞比色管, 50mL。

11.2.4.3 分光光度计。

注: 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。

11.2.5 分析步骤

11.2.5.1 吸取 50.0mL 混匀的水样(含铁量超过 $50\mu\text{g}$ 时, 可取适量水样加纯水稀释至 50mL)于 150mL 锥形瓶中。

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

11.2.5.2 另取 150mL 锥形瓶 8 个, 分别加入铁标准使用溶液(11.2.3.6)0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00mL, 各加纯水至 50mL。

11.2.5.3 向水样及标准系列锥形瓶中各加 4mL 盐酸溶液(11.2.3.1) 和 1mL 盐酸羟胺溶液(11.2.3.3), 小火煮沸至约剩 30mL, 冷却至室温后移入 50mL 比色管中。

11.2.5.4 向水样及标准系列比色管中各加 2mL 二氮杂菲溶液(11.2.3.4), 混匀后再加 10.0mL 乙酸铵缓冲溶液(11.2.3.2), 各加纯水至 50mL, 混匀, 放置 10~15min。

注: ① 乙酸铵试剂可能含有微量铁, 故缓冲溶液的加入量要准确一致。

② 若水样较清洁, 含难溶亚铁盐少时, 可将所加各种试剂用量减半。但标准系列与样品必须一致。

11.2.5.5 于 510nm 波长, 用 2cm 比色皿, 以纯水为参比, 测量吸光度。

11.2.5.6 绘制标准曲线, 从曲线上查出样品管中铁的质量。

11.2.6 计算

$$\rho_{(\text{Fe})} = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (11-1)$$

式中： $\rho(\text{Fe})$ 水样中总铁(Fe)的质量浓度，mg/L；

m —从标准曲线上查得样品管中铁的质量， μg ；

V —水样体积，mL。

11.2.7 精密度与准确度

有 39 个实验室用本规范测定含铁 $150\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其它金属离子浓度($\mu\text{g/L}$)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%。

12 锰

12.1 原子吸收分光光度法

12.1.1 见 13 铜。

12.1.2 精密度与准确度

有 22 个实验室用直接法或萃取法测定含锰 $130\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其它金属浓度($\mu\text{g/L}$)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%。

共沉法之精密度与准确度见 13 铜。

12.2 过硫酸铵分光光度法

12.2.1 范围

本规范规定了用过硫酸铵分光光度法测定生活饮用水及其水源水中锰的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中锰的含量。

$<100\text{mg/L}$ 的氯化物不干扰测定。

本规范最低检测质量为 $2.5\mu\text{g}$ 锰(以 Mn 计)，若取 50mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.05mg/L 。

12.2.2 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 24h。

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

12.2.3 试剂

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 500mL 去离子水，加 0.5g 过硫酸铵煮沸 2min 放冷后使用。

12.2.3.1 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ：干燥固体。

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

12.2.3.2 硝酸银—硫酸汞溶液：称取 75g 硫酸汞(HgSO_4)溶于 600mL 硝酸溶液(2+1)中，再加 200mL 磷酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)及 35mg 硝酸银，放冷后加纯水至 1000mL，储于棕色瓶中。

12.2.3.3 盐酸羟胺溶液(100g/L)：称取 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)，溶于纯水并稀释至 100mL。

12.2.3.4 锰标准储备溶液：见 13.1.1.3.1.C。

12.2.3.5 锰标准使用溶液 $[\rho(\text{Mn}) = 10\mu\text{g/mL}]$ ：吸取 5.00mL 锰标准储备溶液(12.2.3.4)，用纯水定容至 500mL。

12.2.4 仪器

12.2.4.1 锥形瓶，150mL。

12.2.4.2 具塞比色管，50mL。

12.2.4.3 分光光度计。

12.2.5 分析步骤

12.2.5.1 吸取 50.0mL 水样于 150mL 锥形瓶中。

12.2.5.2 另取八个 150mL 锥形瓶，分别加入锰标准使用溶液(12.2.3.5)0, 0.25, 0.50, 1.00, 3.00,

5.00, 10.0, 15.0 和 20.0mL, 加纯水至 50mL。

12.2.5.3 向水样及标准系列瓶中各加 2.5mL 硝酸银—硫酸汞溶液(12.2.3.2), 煮沸至剩 45mL 时, 取下稍冷。如有浑浊, 可用滤纸过滤。

12.2.5.4 将 1g 过硫酸铵(12.2.3.1)分次加入锥形瓶中, 慢慢加热至沸。若水中有有机物较多, 取下稍冷后再分次加入 1g 过硫酸铵(12.2.3.1), 再加热至沸, 务必使显色后的溶液中保持有剩余的过硫酸铵。取下, 放置 1min 后, 用水冷却。

12.2.5.5 将水样及标准系列瓶中的溶液分别移入 50mL 比色管中, 加纯水至刻度, 混匀。

12.2.5.6 于 530nm 波长, 用 5cm 比色皿, 以纯水为参比, 测量样品和标准系列的吸光度。

12.2.5.7 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(12.2.3.3), 至生成的高锰酸盐完全褪色为止。再次测量此水样的吸光度。

12.2.5.8 绘制工作曲线, 从曲线查出样品管中的锰含量。

12.2.5.9 有颜色的水样, 应由 12.2.5.6 测得的样品溶液的吸光度减去 12.2.5.7 测得的样品空白吸光度, 再从工作曲线查出锰的质量。

12.2.6 计算

$$\rho(\text{Mn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (12-1)$$

式中: $\rho(\text{Mn})$ —水样中锰(以 Mn 计)的质量浓度, mg/L;

m —从工作曲线上查得样品管中锰的质量, μg ;

V —水样体积, mL。

12.2.7 精密度与准确度

有 22 个实验室用本规范测定含锰 130 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的合成水样, 其它金属浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)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%。

12.3 甲醛肟分光光度法

12.3.1 范围

本规范规定了用甲醛肟分光光度法测定生活饮用水及其水源水中锰的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中总锰的含量。

本规范最低检测质量浓度为 0.02mg/L。

锰大于 1.5mg/L 时, 出现正干扰。

12.3.2 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 450nm 处测量吸光度。

12.3.3 试剂

12.3.3.1 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g}/\text{mL}$)。

12.3.3.2 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。

12.3.3.3 亚硫酸钠(Na_2SO_3)。

12.3.3.4 硫酸亚铁铵溶液: 称取 70mg 硫酸亚铁铵[(NH_4) $_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 加入硫酸溶液(1+9) 10mL, 用纯水稀释至 1000mL。

12.3.3.5 氢氧化钠溶液(160g/L): 称取 160g 氢氧化钠, 溶于纯水, 并稀释至 1000mL。

12.3.3.6 乙二胺四乙酸二钠溶液(372g/L): 称取 37.2g 乙二胺四乙酸二钠, 加入氢氧化钠溶液(12.3.3.5)约 50mL, 搅拌至完全溶解, 用纯水稀释至 100mL。

12.3.3.7 甲醛肟溶液: 称取 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶于约 50mL 纯水中, 加 5mL 甲醛溶液($\rho_{20} = 1.08\text{g}/\text{mL}$), 用纯水稀释至 100mL。将试剂保存在阴凉处, 至少可保存一个月。

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

12.3.3.9 盐酸羟胺溶液(417g/L): 称取 41.7g 盐酸羟胺, 溶于纯水并稀释至 100mL。

12.3.3.10 氨性盐酸羟胺溶液: 将上述氨水溶液(12.3.3.8)和盐酸羟胺溶液(12.3.3.9)等体积混合即成。

12.3.3.11 锰标准使用溶液：见 12.2.3.5。

12.3.4 仪器

12.3.4.1 锥形瓶,100mL。

12.3.4.2 具塞比色管,50mL。

12.3.4.3 分光光度计。

12.3.5 分析步骤

12.3.5.1 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 50mL 水样加硝酸(12.3.3.1)0.5mL,过硫酸钾(12.3.3.2)0.25g,放入玻璃珠数粒,在电炉上煮沸 30min,取下稍冷,用快速定性滤纸过滤,用稀硝酸溶液[$c(\text{HNO}_3) = 0.1\text{mol/L}$]洗涤滤纸数次。滤液中加入约 0.5g 亚硫酸钠(12.3.3.3),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。

12.3.5.2 取 50mL 水样或测试溶液于 50mL 比色管中。

12.3.5.3 另取 50mL 比色管 8 支,分别加入 0,0.10,0.25,0.50,1.00,2.00,3.00 和 4.00mL 锰标准使用溶液(12.3.3.11),加纯水至刻度。

12.3.5.4 向水样及标准系列管中各加 1.0mL 硫酸亚铁铵溶液(12.3.3.4),0.5mL 乙二胺四乙酸钠溶液(12.3.3.6),混匀后,加入 0.5mL 甲醛肟溶液(12.3.3.7),并立即加 1.5mL 氢氧化钠溶液(12.3.3.5),混匀后打开管塞静置 10min。

12.3.5.5 加入 3mL 碱性盐酸羟胺溶液(12.3.3.10),至少放置 1h(室温低于 15℃时,放入温水浴中),在波长 450nm 处,用 5cm 比色皿以纯水为参比,测量吸光度。

12.3.5.6 绘制标准曲线,并查出水样管中锰的质量。

12.3.6 计算

$$\rho(\text{Mn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (12-2)$$

式中: $\rho(\text{Mn})$ —水样中锰(以 Mn 计)的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线上查得样品管中锰的质量, μg ;

V—水样体积,mL。

12.3.7 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 0.40mg/L 的人工合成水样,相对标准差分别为 10%~16.6% 和 4.6%~5.0% 和 1.4%~3.0%;单个实验室测定浓度为 0.8mg/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%~108.5%。

13 铜

13.1 火焰原子吸收分光光度法

13.1.1 直接法

13.1.1.1 范围

本规范规定了用直接火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜、铁、锰、锌、镉和铅。

本规范适用于测定生活饮用水及水源水中较高浓度的铜、铁、锰、锌、镉和铅的含量。

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

13.1.1.2 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,324.7nm;

铅,283.3nm;铁,248.3nm;锰,279.5nm;锌,213.9nm;镉,228.8nm;等),吸收共振线的量与样品中该元素的含量成正比。在其它条件不变的情况下,根据测量被吸收后的谱线强度,与标准系列比较定量。

13.1.1.3 试剂

所用纯水均为去离子蒸馏水。

13.1.1.3.1 各种金属离子标准储备溶液

A 铁标准储备溶液 $[\rho(\text{Fe})=1\text{mg/mL}]$:称取1.000g纯铁粉 $[\omega(\text{Fe})=99.9\% \text{以上}]$ 或1.4300g氧化铁(Fe_2O_3 ,优级纯),加入10mL硝酸溶液(1+1),慢慢加热并滴加盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$)助溶,至完全溶解后加纯水定容至1000mL。

B 铜标准储备溶液 $[\rho(\text{Cu})=1\text{mg/mL}]$:称取1.000g纯铜粉 $[\omega(\text{Cu})=99.9\% \text{以上}]$,溶于15mL硝酸溶液(1+1)中,用纯水定容至1000mL。

C 锰标准储备溶液 $[\rho(\text{Mn})=1\text{mg/mL}]$:称取1.2912g氧化锰(MnO ,优级纯)或称取1.000g金属锰 $[\omega(\text{Mn})=99.8\% \text{以上}]$,加硝酸溶液(1+1)溶解后,用纯水定容至1000mL。

D 锌标准储备溶液 $[\rho(\text{Zn})=1\text{mg/mL}]$:称取1.000g纯锌 $[\omega(\text{Zn})=99.9\% \text{以上}]$,溶于20mL硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至1000mL。

E 镉标准储备溶液 $[\rho(\text{Cd})=1\text{mg/mL}]$:称取1.000g纯镉粉,溶于5mL硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至1000mL。

F 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb})=1\text{mg/mL}]$:称取1.5985g干燥的硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,溶于约200mL纯水中,加入1.5mL硝酸($\rho_{20}=1.40\text{g/mL}$),用纯水定容至1000mL。

13.1.1.3.2 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$),优级纯。

13.1.1.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$),优级纯。

13.1.1.4 仪器

所有玻璃器皿,使用前均须先用硝酸溶液(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。

13.1.1.4.1 原子吸收分光光度计及铜、铁、锰、锌、镉、铅空心阴极灯。

13.1.1.4.2 电热板。

13.1.1.4.3 抽气瓶和玻璃砂芯滤器。

13.1.1.5 分析步骤

13.1.1.5.1 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 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,然后按每升水样加1.5mL硝酸(13.1.1.3.2)酸化使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5mL硝酸(13.1.1.3.2)。混匀后取定量水样,按每100mL水样加入5mL盐酸(13.1.1.3.3)。在电热板上加热15min。冷至室温后,用玻璃砂芯漏斗过滤,最后用纯水稀释至一定体积。

13.1.1.5.2 水样测定

A 将各种金属标准储备溶液用每升含1.5mL硝酸(13.1.1.3.2)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。

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。

B 将标准、空白溶液和样品溶液依次喷入火焰,测量吸光度。

C 绘制标准曲线并查出各待测金属元素的质量浓度。

13.1.1.6 计算

可从标准曲线直接查出水样中待测金属的质量浓度(mg/L)。

13.1.2 萃取法

13.1.2.1 范围

本规范规定了用萃取—火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜、铁、锰、锌、镉和铅。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中较低浓度的铜、铁、锰、锌、镉和铅的含量。

本规范最低检测质量铁、锰、铅, $2.5\mu\text{g}$; 铜, $0.75\mu\text{g}$; 锌、镉, $0.25\mu\text{g}$ 。若取 100mL 水样萃取, 则最低检测质量浓度分别为 $25\mu\text{g/L}$, $7.5\mu\text{g/L}$, $2.5\mu\text{g/L}$ 。

本规范适宜的测定范围: 铁、锰、铅, $25\sim 300\mu\text{g/L}$; 铜, $7.5\sim 90\mu\text{g/L}$; 锌、镉, $2.5\sim 30\mu\text{g/L}$ 。

13.1.2.2 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。

13.1.2.3 试剂

13.1.2.3.1 各种金属离子的标准储备溶液: 同 13.1.1.3.1

13.1.2.3.2 各种金属离子的标准使用溶液: 用每升含 1.5mL 硝酸(13.1.1.3.2)的纯水将各种金属离子储备溶液(13.1.2.3.1)稀释成 1.00mL 含 $10\mu\text{g}$ 铁、锰和铅, 1.00mL 含 $3.0\mu\text{g}$ 铜及 1.00mL 含 $1.0\mu\text{g}$ 锌、镉的标准使用液。

13.1.2.3.3 甲基异丁基甲酮[(CH_3)₂CHCH₂COCH₃, 简称 MIBK]: 对品级低的需用 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。

13.1.2.3.4 酒石酸溶液(150g/L): 称取 150g 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)溶于纯水中, 稀释至 1000mL。酒石酸中如含有金属杂质时, 在溶液中加入 10mL APDC 溶液(13.1.2.3.8), 用 MIBK 萃取提纯。

13.1.2.3.5 硝酸溶液[$c(\text{HNO}_3) = 1\text{mol/L}$]: 吸取 7.1mL 硝酸($\rho_{20} = 1.40\text{g/mL}$)加到纯水中, 稀释至 100mL。

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

13.1.2.3.7 溴酚蓝指示剂(0.5g/L): 称取 0.05g 溴酚蓝($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$), 溶于乙醇溶液[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 20\%$]中, 并稀释成 100mL。

13.1.2.3.8 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(简称 APDC)溶液(20g/L): 称取 2g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$)溶于纯水中, 滤去不溶物, 并稀释到 100mL, 临用前配制。

13.1.2.4 仪器

13.1.2.4.1 原子吸收分光光度计及铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

13.1.2.4.2 分液漏斗, 125mL。

13.1.2.4.3 具塞试管, 10mL。

13.1.2.5 分析步骤

13.1.2.5.1 吸取 100mL 水样于 125mL 分液漏斗中。

13.1.2.5.2 分别向 6 个 125mL 分液漏斗中加入 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 和 3.00mL 各金属标准溶液(13.1.2.3.2), 加含硝酸的纯水[每升含 1.5mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)]至 100mL, 成为含有 0, 25, 50, 100, 200 和 $300\mu\text{g/L}$ 铁、锰、铅和 0, 7.5, 15.0, 30.0, 60.0 和 $90\mu\text{g/L}$ 铜以及 0, 2.50, 5.00, 10.0, 20.0 和 $30.0\mu\text{g/L}$ 锌、镉的标准系列。

13.1.2.5.3 向盛有水样及金属标准溶液的分液漏斗中各加酒石酸溶液(13.1.2.3.4)5mL, 混匀。以溴酚蓝指示剂(13.1.2.3.7), 用硝酸溶液(13.1.2.3.5)或氢氧化钠溶液(14.1.2.3.6)调节水样及标准溶液的 pH 值至 2.2~2.8, 此时溶液由蓝色变为黄色。

13.1.2.5.4 向各分液漏斗加入 2.5mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(13.1.2.3.8), 混匀。再各加入 10mL 甲基异丁基甲酮(13.1.2.3.3), 振摇 2min。静置分层, 弃去水相。用滤纸或脱脂棉擦去分液漏斗颈内壁的水膜。另取干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。

13.1.2.5.5 将甲基异丁基甲酮通过细导管喷入火焰, 并调节进样量为每分钟 0.8~1.5mL。减少乙

快流量,调节火焰至正常高度。

13.1.2.5.6 将标准系列和样品萃取液及甲基异丁基甲酮(13.1.2.3.3)间隔喷入火焰,测量吸光度。

13.1.2.5.7 绘制工作曲线并查出水样中待测金属的质量浓度(mg/L)。测定应在萃取后5h内完成。

13.1.2.6 计算

样品经浓缩或稀释后萃取,可从工作曲线上查得待测金属浓度后按下式计算。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times 100}{V} \dots\dots\dots (13-1)$$

式中: $\rho(B)$ —水样中待测金属的质量浓度,mg/L;

ρ_1 —从工作曲线上查得待测金属质量浓度,mg/L;

V—原水样体积,mL;

100—用纯水稀释后的体积,mL。

13.1.2.7 精密度与准确度

有5个实验室用本规范测定合成水样,其中各金属浓度($\mu\text{g/L}$)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%。

13.1.3 共沉淀法

13.1.3.1 范围

本规范规定了用共沉淀—火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜、铁、锰、锌、镉和铅的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中较低浓度的铜、铁、锰、锌、镉和铅的含量。

本规范最低检测质量:铜、锰,2 μg ;锌、铁,2.5 μg ;镉,1 μg ;铅,5 μg 。若取250mL水样共沉淀,则最低检测质量浓度分别为0.008mg/L,0.01mg/L,0.004mg/L和0.02mg/L。

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

13.1.3.2 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。

13.1.3.3 试剂

13.1.3.3.1 各种金属离子的标准储备溶液:见13.1.1.3.1。

13.1.3.3.2 各种金属离子的混合标准溶液:分别取一定量的各种金属离子标准储备溶液置于同一容量瓶中,并用每升含1.5mL硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)的纯水稀释,使成下列浓度($\mu\text{g/mL}$):铜,1;镉、锰,2;铁、锌,2.5;铅,5。

13.1.3.3.3 氯化镁溶液(100g/L):称取10g氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)用纯水溶解,并稀释为100mL。

13.1.3.3.4 氢氧化钠溶液(200g/L)。

13.1.3.3.5 硝酸溶液(1+1)。

13.1.3.4 仪器

13.1.3.4.1 原子吸收分光光度计及铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

13.1.3.4.2 量筒,250mL。

13.1.3.4.3 容量瓶,25mL。

13.1.3.5 分析步骤

13.1.3.5.1 量取250mL水样于量筒中,加入2mL氯化镁溶液(13.1.3.3.3),边搅拌边滴加氢氧化钠溶液(13.1.3.3.4)2mL(如系加酸保存水样,则先用氨水中和至中性)。然后继续搅拌1min。

13.1.3.5.2 静置使沉淀下降到25mL以下(约需2h),用虹吸法吸去上清液至剩余体积为20mL左右,加1mL硝酸溶液(13.1.3.3.5)溶解沉淀,转入25mL容量瓶中,加纯水至刻度,摇匀。

13.1.3.5.3 另取6个量筒,分别加入混合标准溶液(13.1.3.3.2)0,1.00,2.00,3.00,4.00和5.

00mL,加纯水至 250mL,以下操作按 13.1.3.5.A~13.1.3.5.B 进行。

13.1.3.5.4 将水样及标准系列溶液分别喷雾,测量各自波长下的吸光度。

13.1.3.5.5 绘制工作曲线并查出水样中各金属离子的质量。

13.1.3.6 计算

可从工作曲线上直接查出各金属离子的浓度。

13.1.3.7 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(0.008~0.012mg/L) 6.6%~13.5%;中浓度(0.024~0.025mg/L) 4.8%~6.1%;高浓度(0.04mg/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(0.02~0.025mg/L)4.4%~13.9%;中浓度(0.04~0.06mg/L)2.9%~13.2%;高浓度(0.08mg/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(0.004~0.01mg/L)3.8%~11.2%;中浓度(0.04~0.06mg/L)2.9%~13.2%;高浓度(0.06mg/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(0.005~0.01mg/L)4.4%~14.1%;中浓度(0.02~0.04mg/L)2.9%~10.6%;高浓度(0.05mg/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(0.01~0.015mg/L) 6.7%~17.8%;中浓度(0.04mg/L)3.9%~15.5%;高浓度(0.05mg/L 以上)0.9%~14.7%。

锰的相对标准偏差分别为:低浓度(0.008~0.01mg/L)4.4%~14.4%;中浓度(0.02~0.04mg/L) 2.5%~9.4%;高浓度(0.05mg/L 以上)0.8%~11.4%。

10 个实验室作了铜、铅的回收率试验。铜的回收率为:加标浓度 0.008~0.016mg/L 时,92.3%~109%;加标浓度 0.028~0.05mg/L 时,92.3%~108%;加标浓度 0.4~2.0mg/L 时,92.5%~105%。

铅的回收率为:加标浓度 0.02mg/L 时,86.8%~107%;加标浓度 0.04~0.07mg/L 时,91.4%~108%;加标浓度 0.16~0.8mg/L 时,82.3%~137%。

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

6 个实验室作了镉、铁、锰的回收率试验。

镉的回收率为:加标浓度 0.004~0.016mg/L 时,92.5%~105.5%;加标浓度 0.04~0.08 mg/L 时,95.0%~106%;加标浓度 0.2~0.24mg/L 时,95.0%~102.5%。

铁的回收率为:加标浓度 0.04mg/L 时,95.4%~112.8%;加标浓度 0.4mg/L 时,97.5%~102.5%;加标浓度 1.2~2.0mg/L 时,94.0%~101%。

锰的回收率为:加标浓度 0.04mg/L 时,90%~100%;加标浓度 0.4mg/L 时,97.5%~105%;加标浓度 1.2~2.0mg/L 时,92.5%~103%。

13.1.4 巯基棉富集法

13.1.4.1 范围

本规范规定了用巯基棉富集法—火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铅、镉和铜。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中低浓度的铅、镉和铜。

若取 500mL 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。本规范最低检测质量:铅 1 μ g,镉,0.1 μ g,铜,1 μ g;若取 500mL 水样富集,则最低检测质量浓度(mg/L):铅,0.004;镉,0.0004 和铜,0.004。

13.1.4.2 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,以吸光度或峰高定量。

13.1.4.3 试剂

配制试剂所用纯水均为去离子蒸馏水,所用试剂均为优级纯。

13.1.4.3.1 铅、镉、铜标准储备溶液:见 13.1.1.3.1.F,13.1.1.3.1.E,13.1.1.3.1.B。

13.1.4.3.2 铅、镉、铜混合标准溶液:用铅、镉、铜标准储备溶液稀释成下列浓度的混合标准溶液:
 $\rho(\text{Pb})=10\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Cd})=10\mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{Cu})=10\mu\text{g/mL}$ 。

13.1.4.3.3 巯基棉:取 100mL 巯基乙醇酸,70mL 乙酸酐,32mL 乙酸 [$\varphi(\text{CH}_3\text{COOH})=36\%$],
0.3mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)及 10mL 去离子水,依次加到 250mL 广口瓶中,充分摇匀,冷却至室温。
另取 30g 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 2~4 天后取出,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(1mol/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,于棕色瓶中密闭冷
暗处保存,有效期至少可达一年。

13.1.4.4 仪器

所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+4)浸泡 12h,并用纯水洗净。

13.1.4.4.1 原子吸收分光光度计及铜、镉、铅空心阴极灯。

13.1.4.4.2 巯基棉富集装置:用 500mL 分液漏斗制成。

13.1.4.4.3 具塞刻度试管,10mL。

13.1.4.5 分析步骤

13.1.4.5.1 称取 0.1g 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
5mL 盐酸溶液(1+98)通过巯基棉,再用纯水淋洗至中性。

13.1.4.5.2 取 500mL 加硝酸保存的水样,用氨水(1+9)调节 pH 为 6.0~7.5,移入 500mL 分液漏
斗中,以 5mL/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.
5mL 80℃ 热盐酸溶液分二次通过巯基棉洗脱待测组分,收集洗脱液于 10mL 刻度试管内(每次吹尽硫
基棉中的残留液),加纯水定容至 5mL。

13.1.4.5.3 标准曲线的绘制:吸取铅、镉、铜混合标准溶液(13.1.4.3.2)0,1.00,3.00,5.00 和 7.
50mL 分别置于 5 支 25mL 比色管中,用盐酸溶液(1+49)稀释至刻度,与样品同时用火焰原子吸收法
定量。

火焰原子吸收法测定条件见表 13-1。

表 13-1 火焰原子吸收法测定条件

元素	波长, nm	狭缝, mm	灯电流, mA	燃烧器高度, mm	空气流量, L/min	乙炔流量, L/min
Cd	228.8	1.3	7.5	7.5	9.4	2.3
Cu	324.7	1.3	7.5	7.5	9.4	2.3
Pb	283.3	1.3	7.5	7.5	9.4	2.3

13.1.4.6 计算

$$\rho(\text{B}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (13-2)$$

式中: $\rho(\text{B})$ —水样中铅(或镉、铜)质量浓度,mg/L;

m —从标准曲线查得样品中的金属质量, μg ;

V —水样体积,mL。

13.1.4.7 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 2.00~22.0 $\mu\text{g/L}$,铜含量为 1.5~22.0 $\mu\text{g/L}$,镉含量为
0.25~3.0 $\mu\text{g/L}$ 。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 5~22 $\mu\text{g/L}$,铜 3~22 $\mu\text{g/L}$,镉 0.5~3 $\mu\text{g/L}$ 的加标水样,回收率分别为铅 90.0%~
105%,铜 96.0%~104%和镉 94.0%~105%。

13.2 无火焰原子吸收分光光度法

13.2.1 范围

本规范规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铜的含量。

本规范适用于生活饮用水其水源水中铜的测定。

本规范最低检测质量 34pg 铜,若取 20 μ L 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.7 μ g/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

13.2.2 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以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。

13.2.3 试剂

13.2.3.1 铜标准储备溶液:称取 0.5000g 纯铜粉溶于 10mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 500mL,此溶液 $\rho(\text{Cu})=1\text{mg/L}$ 。

13.2.3.2 铜标准中间溶液:取铜标准储备溶液(13.2.3.1)5.00mg 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Cu})=50\mu\text{g/mL}$ 。

13.2.3.3 铜标准使用溶液:取铜标准中间溶液(13.2.3.2)2.00mg 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Cu})=1\mu\text{g/mL}$ 。

13.2.4 仪器

13.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

13.2.4.2 铜元素空心阴极灯。

13.2.4.3 氩气钢瓶。

13.2.4.4 微量加液器:20 μ L。

13.2.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

13.2.5 仪器参数

表 13-2 测定铜的原子化条件

元素	波长, nm	干燥		灰化		原子化	
		温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, s	温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, s	温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, s
Cu	324.7	120	30	900	30	2300	5

13.2.6 分析步骤

13.2.6.1 吸取铜标准使用溶液(13.2.3.3)0, 1.00, 2.00, 3.00, 和 4.00mL 于 5 个 100mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(\text{Cu})=0, 10, 20, 30$ 和 40ng/mL 的标准系列。

13.2.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 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,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

13.2.7 计算

若样品经处理或稀释,从吸光度-浓度标准曲线查出铜浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Cu}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (13-3)$$

式中: $\rho(\text{Cu})$ —水样中铜的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从标准曲线上查得试样中铜的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —原水样体积, mL;

V_1 —测定样品的体积, mL。

13.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

13.3.1 范围

本规范规定了用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铜的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中铜的含量。

铁与这种试剂形成棕色化合物对本规范有干扰,可用柠檬酸掩蔽。镍、钴与试剂呈绿黄色以至暗绿色,可用EDTA掩蔽。铋与试剂呈黄色,但在440nm波长吸收极小,存在量为铜的二倍时,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。

本规范最低检测质量为2 μ g,若取100mL水样测定,最低检测质量浓度为0.02mg/L。

13.3.2 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,用四氯化碳或氯仿萃取后比色定量。

13.3.3 试剂

所有试剂均需用不含铜的纯水制备。

13.3.3.1 氨水(1+1)。

13.3.3.2 四氯化碳或氯仿。

13.3.3.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1g/L):称取0.1g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100mL。储存于棕色瓶内,在冰箱内保存。

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

13.3.3.5 铜标准使用溶液 $[\rho(Cu) = 10\mu g/mL]$:吸取铜标准储备溶液(13.1.1.3.1.B)10.00mL,用纯水定容至100mL。

13.3.3.6 甲酚红溶液(1.0g/L):称取0.1g甲酚红 $(C_{21}H_{18}O_5S)$,溶于乙醇 $[\varphi(C_2H_5OH) = 95\%]$ 并稀释至100mL。

13.3.4 仪器

13.3.4.1 分液漏斗,250mL。

13.3.4.2 具色比色管,10mL。

13.3.4.3 分光光度计。

13.3.5 分析步骤

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

13.3.5.2 另取6个250mL分液漏斗,各加100mL纯水,然后分别加入0,0.20,0.40,0.60,0.80和1.00mL铜标准使用溶液(13.3.3.5),混匀。

13.3.5.3 向样品及标准系列溶液中各加5mL乙二胺四乙酸二钠—柠檬酸三铵溶液(13.3.3.4)及三滴甲酚红溶液(13.3.3.6),滴加氨水(13.3.3.1)至溶液由黄色变为浅红色,再各加5mL二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(13.3.3.3),混匀,放置5min。

13.3.5.4 各加10.0mL四氯化碳或氯仿(13.3.3.2),振摇2min,静置分层。

13.3.5.5 用脱脂棉擦去分液漏斗颈内水膜,将四氯化碳相放入干燥的10mL具塞比色管中。

13.3.5.6 于436nm波长,用2cm比色皿,以四氯化碳为参比,测量样品及标准系列溶液的吸光度。

13.3.5.7 绘制标准曲线,并从曲线上查出样品管中铜的质量。

13.3.6 计算

$$\rho(Cu) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (13-5)$$

式中: $\rho(Cu)$ —水样中铜(Cu)的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线上查得样品管中铜的质量, μ g;

V—水样体积,mL。

13.3.7 精密度与准确度

有20个实验室用本规范测定含铜26.5 μ g/L的合成水样,各金属浓度(μ g/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%。

13.4 双乙醛草酰二脲分光光度法

13.4.1 范围

本规范规定了用双乙醛草酰二脲分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中的铜含量。

水中含 20mg Na⁺, 10mg Ca²⁺, 5mg K⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻ 对测定无明显影响, 50mg Cd²⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Sn²⁺、Pb²⁺, 1mg Fe²⁺, 0.5mg Mn²⁺, 0.1mg As³⁺, Cr⁶⁺ 共存时, 误差不大于 10%。

本规范最低检测质量为 1.0μg, 若取 25mL 水样测定, 其最低检测质量浓度为 0.04mg/L。

13.4.2 原理

在 pH 9 的条件下, 铜离子(Cu²⁺)与双环己酮草酰二脲及乙醛反应, 生成双乙醛草酰二脲螯合物, 比色定量。

13.4.3 试剂

13.4.3.1 氨水(1+1)。

13.4.3.2 乙醛[ω(CH₃CHO)=40%]。

注: 乙醛易聚合为聚乙醛, 如发现乙醛聚合分层, 则取乙醛 100mL, 加硫酸(ρ₂₀ = 1.84g/mL) 5mL, 加热蒸馏, 用 40mL 纯水吸收, 收集馏液 100mL。

13.4.3.3 柠檬酸三铵溶液(400g/L): 称取 40g 柠檬酸三铵[(NH₄)₃C₆H₅O₇], 溶于纯水, 稀释至 100mL。

13.4.3.4 双环己酮草酰二脲(简称 BCO)溶液(2g/L): 称取 1.0g 双环己酮草酰二脲(C₁₄H₂₂N₄O₂), 置于烧杯中, 加入 500mL 乙醇溶液(1+1), 加热至 60~70℃, 搅拌溶解。

13.4.3.5 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH9.0): 称取 27.0g 氯化铵(NH₄Cl), 溶于 500mL 纯水中, 滴加氨水(ρ₂₀ = 0.88g/mL)调节 pH 至 9.0。

13.4.3.6 铜标准溶液: 同 13.4.3.5。

13.4.4 仪器

13.4.4.1 分光光度计。

13.4.4.2 比色管, 50mL。

13.4.4.3 电热恒温水浴。

13.4.5 分析步骤

13.4.5.1 吸取 25.0mL 水样于 50mL 比色管中。

13.4.5.2 另取 50mL 比色管 8 支, 分别加入铜标准使用溶液(13.3.3.5) 0, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00 和 6.00mL, 用纯水稀释至 25mL。

13.4.5.3 向各比色管加 2.0mL 柠檬酸三铵溶液(13.4.3.3), 混合后用氨水(13.4.3.1) 调 pH 至 9.0 左右。加 5.0mL 缓冲液(13.4.3.5), 混匀, 再加 5.0mL BCO 溶液(13.4.3.4), 1.0mL 乙醛(13.4.3.2), 加纯水至刻度, 摇匀。在 50℃ 水浴中加热 10min, 取出冷至室温。

13.4.5.4 于 546nm 波长, 用 3cm 比色皿, 以纯水为参比, 测量样品及标准系列的吸光度。

13.4.5.5 绘制标准曲线, 并从曲线上查出样品管中铜的质量。

13.4.6 计算

$$\rho(\text{Cu}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (13-5)$$

式中: ρ(Cu)—水样中铜(Cu)的质量浓度, mg/L;

m—从标准曲线上查得样品管中铜的质量, μg;

V—水样体积, mL。

13.4.7 精密度与准确度

有一个实验室用本规范测定合成水样 6 次, 其中各种金属浓度(μg/L)分别为: Cu 100, Mn 120, Zn 50, Fe 200。相对标准偏差为 4.1%, 相对误差 5.0%。

14 锌

14.1 原子吸收分光光度法

14.1.1 见 13 铜。

14.1.2 精密度和准确度

有 11 个实验室用直接法或萃取法测定含锌 478 和 26 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的合成水样,其它成分的浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$) 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%。

共沉淀法的精密度和准确度见 13 铜。

14.2 锌试剂—环己酮分光光度法

14.2.1 范围

本规范规定了用锌试剂—环己酮分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锌。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中锌的含量。

本规范最低检测质量为 5 μg ,若取 20mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.25mg/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 5mg/L 时,对测定无干扰。

14.2.2 原理

锌与锌试剂在 pH9.0 条件下生成蓝色络合物。其它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它重金属,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。

14.2.3 试剂

14.2.3.1 环己酮。

14.2.3.2 抗坏血酸钠或抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

14.2.3.3 氰化钾溶液(10g/L):称取 1.0g 氰化钾(KCN)溶于 100mL 纯水中。注意:此液剧毒!

14.2.3.4 缓冲溶液(pH9):称取 8.4g 氢氧化钠,溶于 500mL 纯水中,加入 31g 硼酸,溶解后再加纯水至 1000mL。

14.2.3.5 锌试剂溶液:称取 100mg 锌试剂 $[\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{N}:\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{NNC}_6\text{H}_4\text{COOH}]$,溶于 100mL 甲醇中。

14.2.3.6 锌标准储备溶液:同 13.1.1.3.1.D。

14.2.3.7 锌标准使用溶液 $[\rho(\text{Zn})=10\mu\text{g}/\text{mL}]$:临用前取 10.0mL 锌标准储备溶液(14.2.3.6)稀释至 1000mL。

14.2.4 仪器

14.2.4.1 比色管,50mL。

14.2.4.2 分光光度计。

14.2.5 分析步骤

14.2.5.1 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(80g/L)调节 pH 至 7,然后吸取 20.0mL 于 50mL 比色管中。

14.2.5.2 吸取 0,0.50,1.00,3.00,5.00,10.0 和 15.0mL 锌标准使用溶液(14.2.3.7)置于 50mL 比色管中,分别加水稀释至 20mL。

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

注:锰在 0.1mg/L 以下时,可不加抗坏血酸钠。

14.2.5.4 向标准及水样管中各加缓冲液(14.2.3.4)5.0mL,氰化钾溶液(14.2.3.3)2.0mL,锌试剂溶液(14.2.3.5)3.0mL。每加一种试剂均需充分混匀。

- 14.2.5.5 各加环己酮(14.2.3.1)1.5mL,充分混合至溶液透明。
- 14.2.5.6 在620nm波长下,用1cm比色皿,以试剂空白为参比,测量吸光度。
- 14.2.5.7 绘制工作曲线并查出水样管中锌的质量。
- 14.2.6 计算

$$\rho(\text{Zn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (14-1)$$

式中: $\rho(\text{Zn})$ —水样中锌(Zn)的质量浓度,mg/L;
 m —从工作曲线查得的水样管中锌的质量, μg ;
 V —水样体积,mL。

14.2.7 精密度和准确度

同一实验室测定高、中、低三种浓度的加标水样,相对标准偏为差2.3%~4.6%。取2种地面水和一种自来水作回收试验,回收率为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%。

14.3 双硫脲分光光度法

14.3.1 范围

本规范规定了用双硫脲分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锌。
 本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中的锌含量。
 本规范最低检测质量为0.5 μg ,若取10mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.05mg/L。
 在选定的pH条件下,用足量硫代硫酸钠可掩蔽水中少量铅、铜、汞、镉、钴、铋、镍、金、钡、银、亚锡等金属干扰离子。

14.3.2 原理

在pH4.0~5.5的水溶液中,锌离子与双硫脲生成红色螯合物,用四氯化碳萃取后比色定量。

14.3.3 试剂

配制试剂和稀释用纯水均为去离子蒸馏水。

14.3.3.1 双硫脲四氯化碳储备溶液(1g/L):称取0.1g双硫脲($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$),在干燥的烧杯中用四氯化碳溶解后稀释至100mL,倒入棕色瓶中。此溶液置冰箱内保存可稳定数周。

如双硫脲不纯,可用下述方法纯化:称取0.20g双硫脲,溶于100mL氯仿,经脱脂棉过滤于250mL分液漏斗中,每次用20mL氨水(3+97)连续反萃取数次,直至氯仿相几乎无绿色为止。合并水相至另一分液漏斗,每次用10mL四氯化碳振荡洗涤水相两次,弃去四氯化碳相。水相用硫酸溶液(1+9)酸化至有双硫脲析出,再每次用100mL四氯化碳萃取两次,合并四氯化碳相,倒入棕色瓶中,置冰箱内保存。

14.3.3.2 双硫脲四氯化碳溶液:临用前,吸取适量双硫脲四氯化碳储备溶液(14.3.3.1),用四氯化碳稀释约30倍,至吸光度为0.4(波长535nm,1cm比色皿)。

14.3.3.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH4.7):称取68g乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解后稀释至250mL。另取冰乙酸31mL,用纯水稀释至250mL,将上述两种溶液等体积混合。

如试剂不纯,将上述混合液置于分液漏斗中,每次用10mL双硫脲四氯化碳溶液(14.3.3.2)萃取,直至四氯化碳相呈绿色为止。弃去四氯化碳相,向水相加入10mL四氯化碳,振荡洗涤水相,弃去四氯化碳相,如此反复数次,直至四氯化碳相不显绿色为止。用滤纸过滤水相于试剂瓶中。

14.3.3.4 硫代硫酸钠溶液(250g/L):称取25g硫代硫酸钠,溶于100mL纯水中。如试剂不纯,按14.3.3.3纯化。

14.3.3.5 锌标准储备溶液:同13.1.1.3.1.D。

14.3.3.6 锌标准使用溶液[$\rho(\text{Zn}) = 1\mu\text{g}/\text{mL}$]:用锌标准储备溶液(14.3.3.5)稀释。

14.3.4 仪器

所用玻璃仪器均须用硝酸溶液(1+1)浸泡,然后再用不含锌的纯水冲洗于净。

14.3.4.1 分液漏斗,60mL。

14.3.4.2 比色管,10mL。

14.3.4.3 分光光度计。

14.3.5 分析步骤

本规范测锌要特别注意防止外界污染,同时还要避免在直射阳光下操作。

14.3.5.1 吸取水样 10.0mL 于 60mL 分液漏斗中,如水样锌含量超过 5 μ g,可取适量水样,用纯水稀释至 10.0mL。

14.3.5.2 另取分液漏斗 8 个,依次加入锌标准使用溶液(14.3.3.6)0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 和 5.00,各加纯水至 10mL。

14.3.5.3 向分液漏斗中各加 5.0mL 缓冲溶液(14.3.3.3),混匀,再各加 1.0mL 硫代硫酸钠溶液(14.3.3.4),混匀,再加入 10.0mL 双硫脲四氯化碳溶液(14.3.3.2),强烈振荡 4min,静置分层。

注:①加入硫代硫酸钠除有掩蔽干扰金属离子的作用外,同时也兼有还原剂的作用,保护双硫脲不被氧化。由于硫代硫酸钠也能与锌离子络合,因此标准系列中硫代硫酸钠溶液的用量应与水样管一致。

②振荡时间必须充分,因硫代硫酸钠是较强的络合剂,只有使锌从络合物 $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 中释放出来,才能被双硫脲四氯化碳溶液萃取。锌的释放比较缓慢,故振荡时间要保证 4min,否则萃取不完全。为了使样品和标准的萃取率一致,应尽量使振荡强度和次数一致。

14.3.5.4 用脱脂棉或卷细的滤纸擦去分液漏斗颈内的水,弃去最初放出的 2~3mL 有机相,收集随后流出的有机相于干燥的 10mL 比色管内。

14.3.5.5 于 535nm 波长,用 1cm 比色皿,以四氯化碳为参比,测量样品和标准系列萃取液的吸光度。

14.3.5.6 绘制工作曲线,并查出样品管中锌的质量。

14.3.6 计算

$$\rho(\text{Zn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (14-2)$$

式中: $\rho(\text{Zn})$ —水样中锌的质量浓度,mg/L;

m —从工作曲线查得的样品管中锌的质量, μ g;

V —水样体积,mL。

14.3.7 精密度与准确度

有 16 个实验室用本规范测定含锌 39 μ g/L 的合成水样,其它各金属离子浓度(μ g/L)为:汞,5.1;铜,26.5;铁,150;锰,130;铅,5.4。相对标准偏差为 13.9%,相对误差为 25.6%。

14.4 催化示波极谱法

14.4.1 范围

本规范规定了用催化示波极谱法测定生活饮用水及其水源水中的锌。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中锌的含量,下述共存物质(mg/L)对本规范无干扰:Ca²⁺,200;Mg²⁺,40;Fe²⁺,Mn²⁺,1.0;Cu²⁺,Cd²⁺,Pb²⁺,As³⁺,20。大量的 K⁺,Na⁺,NO₂⁻,SO₄²⁻,F⁻ 存在时不干扰测定。

本规范最低检测质量为 0.1 μ g,若取 10mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 10 μ g/L。

14.4.2 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 -1.45V 形成灵敏的络合物吸附催化波,其峰高与锌含量成正比。

14.4.3 试剂

14.4.3.1 酒石酸钾钠溶液(40g/L):称取 4g 酒石酸钾钠(KNaC₄H₄O₆·4H₂O),用纯水溶解并稀释为 100mL。

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

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

14.4.3.4 硝酸-高氯酸(1+1):取硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)与高氯酸($\rho_{20}=1.67\text{g/mL}$)等体积混合。

14.4.3.5 锌标准储备溶液:同 13.1.1.3.1.D。

14.4.3.6 锌标准使用液[$\rho(\text{Zn})=1\mu\text{g/mL}$]:将锌标准储备溶液(14.4.3.5)用纯水稀释。

14.4.4 仪器

14.4.4.1 瓷坩埚,30mL。

14.4.4.2 电热板。

14.4.4.3 示波极谱仪。

14.4.5 分析步骤

14.4.5.1 吸取 10.0mL 水样于 30mL 瓷坩埚中,加入 0.5mL 硝酸-高氯酸(14.4.3.4),在电热板上缓缓消化,直至得到白色残渣。同时作试剂空白。

14.4.5.2 取 8 个 30mL 瓷坩埚,分别加入 0,0.10,0.30,0.50,0.80,1.00,1.20 和 1.50mL 锌标准使用液(14.4.3.6)。

14.4.5.3 向样品及标准中各加入 2.0mL 酒石酸钾钠溶液(14.4.3.1),0.5mL 无水亚硫酸钠溶液(14.4.3.3),1.0mL 乙二胺溶液(14.4.3.2),加纯水至 10.0mL。

14.4.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位为 -1.30V ,导数扫描。在 -1.45V 处读取水样及标准系列的峰高。

14.4.5.5 以锌含量为横座标,峰高为纵座标,绘制标准曲线,从曲线上查出水样中锌的质量。

14.4.6 计算

$$\rho(\text{Zn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (14-3)$$

式中: $\rho(\text{Zn})$ ——水样中锌质量浓度,mg/L;

m——水样中锌质量, μg ;

V——水样体积,mL。

14.4.7 精密度和准确度

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

14.4.7.2 准确度:四个实验室对加标 0.1~0.5 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%。

15 挥发性酚类化合物

15.1 4-氨基安替比林氯仿萃取分光光度法

15.1.1 范围

本规范规定了用 4-氨基安替比林氯仿萃取分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的挥发性酚类化合物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中挥发性酚类化合物的测定。

本规范最低检测质量为 0.5 μg 酚(以苯酚计)。若取 250mL 水样,则其最低检测质量浓度为 0.002mg/L 酚(以苯酚计)。

水中还原性硫化物、氧化剂、苯胺类化合物及石油等干扰酚的测定。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。

15.1.2 原理

在 $\text{pH}10.0\pm 0.2$ 和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中,酚与 4-氨基安替比林形成红色的安替比林染料,用氯仿萃取后比色定量。

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(-SO₂H)、羧基(-COOH)、甲氧基(-OCH₃)除外。此外,邻位硝基也阻止反应,间位硝基部分地阻止反应。

15.1.3 仪器

- 15.1.3.1 全玻璃蒸馏器,500mL。
- 15.1.3.2 分液漏斗,500mL。
- 15.1.3.3 具塞比色管,10mL。
- 15.1.3.4 容量瓶,250mL。
- 15.1.3.5 分光光度计。

注: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。

15.1.4 试剂

15.1.4.1 本规范所用纯水不得含酚及游离余氯。无酚纯水的制备方法如下: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。

15.1.4.2 氯仿。

15.1.4.3 硫酸铜溶液(100g/L):称取10g硫酸铜(CuSO₄·5H₂O),溶于纯水中,并稀释至100mL。

15.1.4.4 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH9.8):称取20g氯化铵(NH₄Cl),溶于100mL氨水(ρ₂₀=0.88g/mL)中。

15.1.4.5 4-氨基安替比林溶液(20g/L):称取2.0g4-氨基安替比林(4-AAP,C₁₁H₁₃ON₃)溶于纯水中,并稀释至100mL。储于棕色瓶中,临用时配制。

15.1.4.6 铁氰化钾溶液(80g/L):称取8.0g铁氰化钾[K₃Fe(CN)₆],溶于纯水中,并稀释至100mL。储于棕色瓶中,临用时配制。

15.1.4.7 溴酸钾-溴化钾溶液[c(1/6 KBrO₃)=0.1mol/L]:称取2.78g干燥的溴酸钾(KBrO₃),溶于纯水中,加入10g溴化钾(KBr),并稀释至1000mL。

15.1.4.8 淀粉溶液(5g/L):将0.5g可溶性淀粉用少量纯水调成糊状,再加刚煮沸的纯水至100mL。冷却后加入0.1g水杨酸或0.4g氯化锌保存。

15.1.4.9 硫酸溶液(1+9)。

15.1.4.10 酚标准溶液

15.1.4.10.1 酚的精制:取苯酚于具空气冷凝管的蒸馏瓶中,加热蒸馏,收集182~184℃的馏出部分。精制酚冷却后应为白色,盖严储于冷暗处。

15.1.4.10.2 酚标准储备溶液:溶解1g白色精制苯酚于1000mL纯水中,标定后保存于冰箱中。

酚标准储备溶液的标定:吸取25.00mL待标定的酚储备溶液,置于250mL碘量瓶中。加入100mL纯水,然后准确加入25.00mL溴酸钾-溴化钾溶液(15.1.4.7)。立即加入5mL盐酸(ρ₂₀=1.18g/mL),盖严瓶塞,缓缓旋摇。静置10min。加入1g碘化钾,盖严瓶塞,摇匀,于暗处放置5min后,用硫代硫酸钠标准溶液(15.1.4.11)滴定,至呈浅黄色时,加入1mL淀粉溶液(15.1.4.8),继续滴定至蓝色消失为止。同时用纯水作试剂空白滴定。

$$\begin{aligned} \rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) &= \frac{(V_0 - V_1) \times 0.0500 \times 15.68 \times 1000}{10} \dots\dots\dots (15-1) \\ &= (V_0 - V_1) \times 78.40 \end{aligned}$$

式中:ρ(C₆H₅OH)——酚标准溶液(以苯酚计)的质量浓度,μg/mL;

V₀——试剂空白消耗硫代硫酸钠溶液(15.1.4.10)的体积,mL;

V₁——酚标准储备液消耗硫代硫酸钠溶液(15.1.4.10)的体积,mL;

15.68——与1.00mL硫代硫酸钠标准溶液[c(Na₂S₂O₃)=1.000mol/L]相当的以mg表示的苯酚的质量。

酚标准使用溶液[ρ(C₆H₅OH)=1μg/mL]:临用时将酚标准储备液(15.1.4.10.2)用纯水稀释成[ρ(C₆H₅OH)=10μg/mL]。再用此液稀释成[ρ(C₆H₅OH)=1μg/mL]酚标准使用溶液。

15.1.4.11 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0500\text{mol/L}$]:将经过标定的硫代硫酸钠溶液定量稀释为 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0500\text{mol/L}$]。

硫代硫酸钠的标定方法如下:称取 25g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于 1000mL 新煮沸放冷的纯水中,加入 0.4g 氢氧化钠或 0.2g 无水碳酸钠,储存于棕色瓶内,7~10 天后进行标定。

准确吸取 25.00mL 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1000\text{mol/L}$] 于 500mL 碘量瓶中,加 2.0g 碘化钾和 20mL 硫酸溶液(15.1.4.9), 密塞,摇匀,于暗处放置 10min。加入 150mL 纯水,用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定,直到溶液呈浅黄色时,加入 1mL 淀粉溶液(15.1.4.8),继续滴定至蓝色变为亮绿色。同时做空白试验。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积相差不得大于 0.2%。按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c' \times 25.00}{(V_1 - V_0)} \dots\dots\dots (15-1)$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

c' —— 重铬酸钾标准溶液的浓度 [$c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$], mol/L;

V_1 —— 硫代硫酸钠标准溶液的用量, mL;

V_0 —— 空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量, mL。

15.1.5 分析步骤

15.1.5.1 水样处理:量取 250mL 水样,置于 500mL 全玻璃蒸馏瓶中。以甲基橙为指示剂用硫酸溶液(15.1.4.9)调 pH 至 4.0 以下,使水样由桔黄色变为橙色,加入 5mL 硫酸铜溶液(15.1.4.3)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 25mL 纯水,继续蒸馏,直到收集 250mL 馏出液为止。

注:由于酚随水蒸气挥发,速度缓慢,收集馏出液的体积必须与原水样体积相等。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。

15.1.5.2 比色测定

15.1.5.2.1 将水样馏出液全部转入 500mL 分液漏斗中,另取酚标准使用液(15.1.4.10.3)0, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 和 10.00mL, 分别置于预先盛有 100mL 纯水的 500mL 分液漏斗内,最后补加纯水至 250mL。

15.1.5.2.2 向各分液漏斗内加入 2mL 氨水-氯化铵缓冲液(15.1.4.4),混匀。再各加 1.5mL 4-氨基安替比林溶液(15.1.4.5),混匀,最后加入 1.5mL 铁氰化钾溶液(15.1.4.6),充分混匀,准确静置 10min。加入 10.0mL 氯仿,振摇 2min,静置分层。在分液漏斗颈部塞入滤纸卷将氯仿萃取溶液缓缓放入干燥比色管中,用分光光度计,于 460nm 波长,用 2cm 比色皿,以氯仿为参比,测量吸光度。

注:①各种试剂加入的顺序不能随意更改。4-AAP 的加入量必须准确,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。

② 4-AAP 与酚在水溶液中生成的红色染料萃取至氯仿中可稳定 4h。时间过长颜色由红变黄。

15.1.5.2.3 绘制标准曲线,从标准曲线上查出酚的质量。

15.1.6 计算

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (15-3)$$

式中: $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ —— 水样中挥发性酚(以苯酚计)的质量浓度, mg/L;

m —— 从标准曲线上查得的样品管中酚的质量(以苯酚计), μg ;

V —— 水样体积, mL。

15.1.7 精密度与准确度

单个实验室取 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酚标准为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 酚(以苯酚计),测得回收率为 85.0%~108.7%,平均回收率为 95.9%。

15.2 4-氨基安替比林直接分光光度法

15.2.1 范围

本规范规定了用4-氨基安替比林直接分光光度法测定受污染的饮用水源水中的挥发性酚类化合物。

本规范适用于饮用水源水中苯酚含量在0.1~5.0mg/L的测定。

本规范的最低检测质量为5.0 μ g酚(以苯酚计)。若取50mL水样则其最低检测质量浓度为0.10mg/L(以苯酚计)。

本规范的干扰物及其消除同15.1.1。

15.2.2 原理

在pH(10.0 \pm 0.2)和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中,酚与4-氨基安替比林成红色的安替比林染料,直接比色定量。

酚的其他取代基对酚与4-氨基安替比林的反应情况见15.1.2。

15.2.3 仪器

除50mL具塞比色管外其他仪器同15.1.3。

15.2.4 试剂

除不用氯仿外,其他试剂同15.1.4;酚标准使用溶液浓度为:[ρ (C₆H₅OH)=10 μ g/mL]。

15.2.5 分析步骤

15.2.5.1 水样处理。同15.1.5.1。

15.2.5.1.1 吸取50mL蒸馏液(或取适量用纯水稀释至50mL)于50mL具塞比色管中。

15.2.5.1.2 另取50mL比色管7支,分别加入每mL含10 μ g酚(以苯酚计)的标准使用液0,0.50,1.00,3.00,5.00,7.00及10.0mL,用纯水稀释至50mL。

15.2.5.1.3 向水样及标准中各加入0.5mL缓冲液(15.1.4.4),摇匀。加1.0mL4-氨基安替比林溶液(15.1.4.5),混匀。最后加入1.0mL铁氰化钾溶液(15.1.4.6),充分混匀,准确放置10min。于510nm波长,用2cm比色皿,以空白管为参比,测量吸光度。

15.2.5.1.4 绘制标准曲线,从标准曲线上查出酚的质量。

15.2.6 计算

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (15-4)$$

式中: ρ (C₆H₅OH)——水样中挥发性酚(以苯酚计)的质量浓度,mg/L;

m——从标准曲线上查得的样品管中酚的质量(以苯酚计), μ g;

V——水样体积,mL。

16 阴离子合成洗涤剂

16.1 亚甲蓝分光光度法

16.1.1 范围

本规范规定了用亚甲蓝分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的阴离子合成洗涤剂。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂的测定。

本规范用十二烷基苯磺酸钠作为标准、最低检测质量为5 μ g。若取100mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.050mg/L。

能与亚甲蓝反应的物质对本规范均有干扰。酚、有机硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐以及大量氯化物(2000mg)、硝酸盐(5000mg)、硫氰酸盐等均可使结果偏高。

16.1.2 原理

亚甲蓝染料在水溶液中与阴离子合成洗涤剂形成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,测定阴离子合成洗涤剂的含量。

16.1.3 仪器

16.1.3.1 分液漏斗,250mL。

16.1.3.2 比色管,25mL。

16.1.3.3 分光光度计。

16.1.4 试剂

16.1.4.1 氯仿。

16.1.4.2 亚甲基蓝溶液:称取 30mg 亚甲基蓝($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$),溶于 500mL 纯水中,加入 6.8mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84g/mL$)及 50g 磷酸二氢钠($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$),溶解后用纯水稀释至 1000mL。

16.1.4.3 洗涤液:取 6.8mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84g/mL$)及 50g 磷酸二氢钠,溶于纯水中,并稀释至 1000mL。

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

16.1.4.5 硫酸溶液[$c(1/2 H_2SO_4) = 0.5mol/L$]:取 2.8ml 硫酸($\rho_{20} = 1.84g/mL$)加入纯水中,并稀释至 100mL。

16.1.4.6 十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液[$\rho(DBS) = 1mg/mL$]:称取 0.5000g 十二烷基苯磺酸钠($C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3Na$,简称 DBS),溶于纯水中,定容至 500mL。

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入等体积的纯水,用相当于溶液三分之一体积的石油醚(沸程 30~60℃)萃取,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。

16.1.4.7 十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液[$\rho(DBS) = 10\mu g/mL$]:取十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液(16.1.4.6) 10.00mL 于 1000mL 容量瓶,用纯水定容。

16.1.4.8 酚酞溶液(1g/L):称取 0.1g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$),溶于乙醇溶液(1+1)中,并稀释至 100mL。

16.1.5 分析步骤

16.1.5.1 吸取 50.0mL 水样,置于 125mL 分液漏斗中(若水样中阴离子合成洗涤剂少于 5 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 50mL)。

16.1.5.2 另取 125mL 分液漏斗 7 个,分别加入十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液(16.1.4.7) 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00mL,用纯水稀释至 50mL。

16.1.5.3 向水样和标准系列中各加 3 滴酚酞溶液(16.1.4.8),逐滴加入氢氧化钠溶液(16.1.4.4),使水样呈碱性。然后再逐滴加入硫酸溶液(16.1.4.5),使红色刚褪去。加入 5mL 氯仿(16.1.4.1)及 10mL 亚甲基蓝溶液(16.1.4.2),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。

16.1.5.4 将氯仿相放入第二套分液漏斗中。

16.1.5.5 向第二套分液漏斗中加入 25mL 洗涤液(16.1.4.3),猛烈振摇半分钟,静置分层。

16.1.5.6 在分液漏斗颈管内,塞入少许洁净的玻璃棉(用以滤除水珠),将氯仿缓缓放入 25mL 比色管中。

16.1.5.7 各加 5mL 氯仿于分液漏斗中,振荡并放置分层后,合并氯仿相于 25mL 比色管中,同样再操作一次。最后用氯仿稀释到刻度。

16.1.5.8 于 650nm 波长,用 3cm 比色皿,以氯仿作参比,测量吸光度。

16.1.5.9 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中十二烷基苯磺酸钠的质量。

16.1.6 计算

$$\rho(DBS) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (16-1)$$

式中: $\rho(DBS)$ —— 水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度,mg/L;

m —— 从工作曲线上查得十二烷基苯磺酸钠的质量, μg ;

V —— 水样体积, mL。

16.1.7 精密度和准确度

用纯水配制不同浓度的十二烷基苯磺酸钠溶液(0.1mg/L, 0.4mg/L, 0.6mg/L, 0.9mg/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、自来水作回收试验, 回收率范围为100%~105%, 平均回收率为102.8%。

16.2 二氮杂菲萃取分光光度法

16.2.1 范围

本规范规定了用二氮杂菲萃取分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的阴离子合成洗涤剂。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂的测定。

本规范最低检测质量为2.5 μ g。若取100mL水样测定, 则最低检测质量浓度为0.025mg/L十二烷基苯磺酸钠。

生活饮用水及其水源水中常见的共存物质(mg/L)对本规范无干扰: Ca²⁺、NO₃⁻(400)、SO₄²⁻(100)、Mg²⁺(70)、NO₂⁻(17)、PO₄³⁻(10)、F⁻(7)、SCN⁻(5)、Mn²⁺、Cl₂(1)、Cu²⁺(0.1)。阳离子表面活性剂质量浓度为0.1mg/L时会产生误差为-28.4%的严重干扰。

16.2.2 原理

水中阴离子合成洗涤剂与 Ferroin (Fe²⁺与二氮杂菲形成的配合物) 形成离子缔合物, 可被氯仿萃取, 于510nm波长下测定吸光度。

16.2.3 仪器

16.2.3.1 分液漏斗, 250mL。

16.2.3.2 分光光度计。

16.2.4 试剂

16.2.4.1 氯仿。

16.2.4.2 二氮杂菲溶液(2g/L): 称取0.2g二氮杂菲(C₁₂H₈N₂·H₂O, 又名邻菲罗啉), 溶于纯水中, 加2滴盐酸(ρ_{20} = 1.18g/mL), 并用纯水稀释至100mL。

16.2.4.3 乙酸铵缓冲溶液: 称取250g乙酸铵(NH₄C₂H₃O₂), 溶于150mL纯水中, 加入700ml冰乙酸, 混匀。

16.2.4.4 盐酸羟胺-亚铁溶液: 称取10g盐酸羟胺, 加0.211g硫酸亚铁铵[Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O]溶于纯水中, 并稀释至100mL。

16.2.4.5 十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准使用溶液[ρ (DBS) = 10 μ g/mL]。

16.2.5 分析步骤

16.2.5.1 吸取100mL水样于250mL分液漏斗中。另取250mL分液漏斗8只, 各加入50mL纯水, 再分别加入DBS标准使用溶液(16.2.4.5) 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00及5.00mL, 加纯水至100mL。

16.2.5.2 于水样及标准系列中各加2mL二氮杂菲溶液(16.2.4.2)、10mL缓冲液(16.2.4.3)、1.0mL盐酸羟胺-亚铁溶液(16.2.4.4)及10mL氯仿(16.2.4.1) (每加入一种试剂均需摇匀), 萃取振摇2min, 静置分层, 于分液漏斗颈部塞入一小团脱脂棉, 分出氯仿相于干燥的10mL比色管中, 供测定。

16.2.5.3 于510nm波长, 用3cm比色皿, 以氯仿为参比, 测量吸光度。

16.2.5.4 绘制工作曲线, 从曲线上查出样品管中阴离子合成洗涤剂的质量。

16.2.6 计算

$$\rho(\text{DBS}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (16-2)$$

式中: $\rho(\text{DBS})$ —水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度, mg/L;

m—从工作曲线上查得阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量, μ g;

V—水样体积, mL。

16.2.7 精密度和准确度

16.2.7.1 精密度:8个实验室重复测定 DBS 质量浓度为 0.05~0.40mg/L 的水样,相对标准偏差为 0.41%~13.3%。

16.2.7.2 准确度:8个实验室分别用自来水、井水、江河水作回收试验,加入标准 0.05~0.50mg/L,回收率范围为 92%~110%,平均回收率为 99.7%。

17 硫酸盐

17.1 硫酸钡烧灼称量法

17.1.1 范围

本规范规定了用硫酸钡烧灼称量法测定生活饮用水及其水源水中硫酸盐的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性硫酸盐的测定。

本规范最低检测质量为 5mg。若取 500mL 水样测定最低检测质量浓度为 10mg/L。

水中悬浮物、二氧化硅、水样处理过程中形成的不溶性硅酸盐及由亚硫酸盐氧化形成的硫酸盐,因操作不当包埋在硫酸钡沉淀中的氯化钡、硝酸钡等可造成测定结果的偏高。铁和铬影响硫酸钡的完全沉淀使结果偏低。

17.1.2 原理

硫酸盐和氯化钡在强酸性的盐酸溶液中生成白色硫酸钡沉淀,经陈化后过滤,洗涤沉淀至滤液不含氯离子,灼烧至恒重,根据硫酸钡质量计算硫酸盐的质量浓度。

17.1.3 试剂

本规范所用试剂除另作说明外,均为分析纯级试剂。所用纯水为蒸馏水或去离子水。

17.1.3.1 氯化钡溶液(50g/L):称取 5g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至 100mL。此溶液稳定,可长期保存。

17.1.3.2 盐酸溶液(1+1)。

17.1.3.3 硝酸银溶液(17.0g/L):称取 4.25g 硝酸银(AgNO_3),溶于含 0.25mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)的纯水中,并稀释至 250mL。

17.1.3.4 甲基红指示剂溶液(0.1g/L):称取 0.1g 甲基红($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$),溶于 74mL 氢氧化钠溶液($c(\text{NaOH}) = 0.5\text{mol/L}$)中,用纯水稀释至 100mL。

17.1.4 仪器

17.1.4.1 高温炉。

17.1.4.2 瓷坩埚,25mL。

17.1.5 分析步骤

水样中阳离子总量大于 250mg/L,或重金属离子浓度大于 10mg/L 时,应将水样通过阳离子交换树脂柱除去水中阳离子。

17.1.5.1 取 200~500mL 水样(含硫酸盐 5~50mg,勿超过 100mg),置于烧杯中。加入数滴甲基红指示剂溶液(17.1.3.4),加盐酸溶液(17.1.3.2)使水样呈酸性,加热浓缩至 50mL 左右。

注:水样在浓缩前酸化。可防止碳酸钡和磷酸钡沉淀。碳酸盐在酸化加热时分解为二氧化碳;磷酸钡在酸性溶液中溶解。

17.1.5.2 将水样过滤,除去悬浮物及二氧化硅。用盐酸溶液(17.1.3.2)酸化过的纯水冲洗滤纸及沉淀,收集过滤的水样于烧杯中。

注:当水样中只有少量不溶性二氧化硅时,可以过滤除去。当二氧化硅浓度超过 25mg/L 时将干扰测定。硅酸盐可与钡离子生成硅酸钡(BaSiO_3)白色沉淀,在酸性时形成 H_2SiO_3 胶状沉淀。这类水样应于铂皿中蒸干,并加 1mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$),使充分接触后继续蒸干,于 180℃ 烘箱中烘干,加入 2mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)及热水,过滤,用少量纯水反复洗涤滤渣。合并洗液于滤液中供测定硫酸盐。

17.1.5.3 干试样中缓缓加入热氯化钡溶液(17.1.3.1),搅拌,直到硫酸钡沉淀完全为止,并多加 2mL。

注:在浓缩水样中,应缓缓加入氯化钡溶液并不断搅拌,以防止局部浓度过高,沉淀过快,包藏其它杂质引起误差。

17.1.5.4 将烧杯置于 80~90℃ 水浴中,盖以表面皿,加热 2h 以陈化沉淀。

注:陈化过程中可使晶体变大以利过滤;可减少吸附作用使沉淀更纯净。

17.1.5.5 取下烧杯,在沉淀中加入少量无灰滤纸浆,用慢速定量滤纸过滤。用 50℃ 纯水冲洗沉淀和滤纸,直至向滤液中滴加硝酸银溶液(17.1.3.3)不发生浑浊时为止。

17.1.5.6 将洗净并干燥的坩埚在高温炉内灼烧 30min。冷后称量,重复灼烧至恒重。

17.1.5.7 将包好沉淀的滤纸放至坩埚中在 110℃ 烘箱中烘干。在电炉上缓缓加热炭化。

17.1.5.8 将坩埚移入高温炉内,于 800℃ 灼烧 30min。在干燥器中冷却,称量,重复操作直至恒重。

17.1.6 计算

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m \times 0.4116 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (17-1)$$

式中: $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ —水样中硫酸盐(SO_4^{2-})的质量浓度,mg/L;

m—硫酸钡质量,mg;

V—水样体积,mL;

0.4116—1mol BaSO_4 的质量相当于 1mol SO_4^{2-} 的质量换算系数。

17.2 铬酸钡分光光度法(热法)

17.2.1 范围

本规范规定了用铬酸钡分光光度法(热法)测定生活饮用水及其水源水中硫酸盐的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性硫酸盐的测定。

本规范可以准确测定硫酸盐浓度为 5~200mg/L(以 SO_4^{2-} 计)的水样。本法最低检测质量为 0.25mg,若取 50mL 水样测定,其最低检测质量浓度为 5mg/L。

水样中碳酸盐可与钡离子形成沉淀干扰测定,但经加酸煮沸后可消除其干扰。

17.2.2 原理

在酸性溶液中,铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀和铬酸离子。将溶液中和后,过滤除去多余的铬酸钡和生成的硫酸钡,滤液中即为硫酸盐所取代出的铬酸离子,呈现黄色,比色定量。

17.2.3 试剂

17.2.3.1 硫酸盐标准溶液 [$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1\text{mg/mL}$]: 称取 1.4786g 无水硫酸钠(Na_2SO_4)或 1.8141g 无水硫酸钾(K_2SO_4)溶于纯水中,并定容至 1000mL。

17.2.3.2 铬酸钡悬浊液:称取 19.44g 铬酸钾(K_2CrO_4)和 24.44g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分别溶于 1000mL 纯水中,加热至沸。将二种溶液于 3000mL 烧杯中混合,使生成黄色铬酸钡沉淀。待沉淀下降后,倾出上层清液。每次用 1000mL 纯水以倾泻法洗涤沉淀 5 次。

加纯水至 1000mL 配成悬浊液。每次使用前混匀。

注:每 5mL 悬浊液约可沉淀 48mg 硫酸盐。

17.2.3.3 氨水(1+1):取氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)与纯水等体积混合。

17.2.3.4 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 2.5\text{mol/L}$]:取 208mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)加纯水稀释至 1000mL。

17.2.4 仪器

17.2.4.1 具塞比色管,50 和 25mL。

17.2.4.2 分光光度计。

17.2.5 分析步骤

17.2.5.1 吸取 50.0mL 水样,置于 150mL 锥形瓶中。

注:本法所用玻璃仪器不能用重铬酸钾洗液处理。为防止实验中污染的影响,锥形瓶临用前用盐酸溶液(1+1)处理后并用自来水及纯水冲洗干净。

17.2.5.2 另取 150mL 锥形瓶 8 个,分别加入 0,0.25,0.50,1.00,3.00,5.00,7.00 及 10.00mL 硫酸

盐标准溶液(17.2.3.1),各加纯水至 50.0mL。

17.2.5.3 向水样及标准系列中各加 1mL 盐酸溶液(17.2.3.4),加热煮沸 5min 左右,以分解除去碳酸盐的干扰。各加铬酸钡悬浊液(17.2.3.2),再煮沸 5min 左右(此时溶液体积约为 25mL)。

17.2.5.4 取下锥形瓶,各瓶逐滴加入氨水(17.2.3.3)至液体呈柠檬黄色,再多加 2 滴。

17.2.5.5 冷却后,移入 50mL 具塞比色管,加纯水至刻度,摇匀。

17.2.5.6 将上述溶液通过干的致密滤纸过滤。弃去最初的 5mL 滤液。收集滤液于干燥的 25mL 比色管中。于 420nm 波长,用 0.5cm 比色皿,以纯水作参比,测量吸光度。

注:如果采用 440nm 波长,应使用 1cm 比色皿,低于 4mg 的硫酸盐系列可采用 3cm 比色皿。

17.2.5.7 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中硫酸盐质量。

17.2.6 计算

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (17-2)$$

式中: $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ —水样中硫酸盐(SO_4^{2-})质量浓度,mg/L;

m—从工作曲线查得样品中硫酸盐的质量,mg;

V—水样体积,mL。

17.2.7 精密度与准确度

20 个实验室用本规范测定硫酸盐浓度为 20.0mg/L 的合成水样,含其它离子浓度(mg/L)为:硝酸盐,25.0;氯化物,1.25。其相对标准偏差为 3.0%,相对误差为 1.0%。

17.3 铬酸钡分光光度法(冷法)

17.3.1 范围

本规范规定了用铬酸钡分光光度法测定生活饮用水及其水源水中硫酸盐的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性硫酸盐的测定。

本规范可以准确测定硫酸盐浓度为 5~100mg/L(以 SO_4^{2-} 计)的水样。最低检测质量为 0.05mg,若取 10mL 水样测定,其最低检测质量浓度为 5mg/L。

水样中碳酸盐也可与钡离子生成沉淀,加入钙氨溶液消除碳酸盐的干扰。

17.3.2 原理

在酸性溶液中,硫酸盐与铬酸钡生成硫酸钡沉淀和铬酸离子。加入乙醇降低铬酸钡在水溶液中的溶解度。过滤除去硫酸钡及过量的铬酸钡沉淀,滤液中为硫酸盐所取代的铬酸离子,呈现黄色,比色定量。

17.3.3 试剂

本规范所用试剂均为分析纯级。所用纯水为蒸馏水或去离子水。

17.3.3.1 硫酸盐标准溶液 [$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 0.5\text{mg/mL}$]:准确称取 0.9071 g 经 105 °C 干燥的硫酸钾 (K_2SO_4)。用纯水溶解,并稀释定容至 1000mL。

17.3.3.2 铬酸钡悬浊液:称取 2.5g 铬酸钡 (BaCrO_4),加入 200mL 乙酸—盐酸混合液 [$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1\text{mol/L}$ 和 $c(\text{HCl}) = 0.02\text{mol/L}$] 等体积混合} 中,充分振摇混合,制成悬浊液,储存于聚乙烯瓶中,使用前摇匀。

17.3.3.3 钙氨溶液:称取 1.9g 氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 500mL 氨水 [$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 6\text{mol/L}$] 中。密塞保存。

17.3.3.4 乙醇 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$]。

17.3.4 仪器

17.3.4.1 具塞比色管,25 和 10mL。

17.3.4.2 分光光度计。

17.3.5 分析步骤

17.3.5.1 吸取 10.0mL 水样,置于 25mL 比色管中。

17.3.5.2 取7支25mL具塞比色管,分别加入0,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80及1.00mL硫酸盐标准溶液(17.3.3.1),加纯水至10.0mL刻度。

17.3.5.3 于水样和标准管中各加入5.0mL经充分摇匀的铬酸钡悬浊液(17.3.3.2),充分混匀,静置3min。

17.3.5.4 加入1.0mL钙氨溶液(17.3.3.3),混匀,加入10mL乙醇(17.3.3.4),密塞,猛烈振摇1min。

17.3.5.5 用慢速定量滤纸过滤,弃去10mL初滤液,收集滤液于10mL具塞比色管中,于420nm波长,3cm比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

17.3.5.6 以减去空白后的吸光度对应硫酸盐质量,绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中硫酸盐质量。

17.3.6 计算

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (17-3)$$

式中: $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ —水样中硫酸盐(SO_4^{2-})质量浓度,mg/L;

m—从工作曲线上查得样水中硫酸盐质量,mg;

V—水样体积,mL。

17.3.7 精密度与准确度

硫酸盐浓度为10mg/L,50mg/L,100mg/L测定的相对标准偏差分别为6.8%,2.1%和1.8%。平均回收率范围为93.6%~101.0%,回收率的相对标准偏差范围为3.7%~8.4%。

17.4 硫酸钡比浊法

17.4.1 范围

本规范规定了用硫酸钡比浊法测定生活饮用水及其水源水中硫酸盐的质量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性硫酸盐的测定。

本规范适用于测定低于40mg/L硫酸盐的水样。本法最低检测质量为0.25mg,若取50mL水样测定,最低检测质量浓度为5.0mg/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。

17.4.2 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。

17.4.3 试剂

17.4.3.1 硫酸盐标准溶液[$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1\text{mg/mL}$]:同17.2.3.1。

17.4.3.2 稳定剂溶液:称取75g氯化钠(NaCl),溶于300mL纯水中,加入30mL盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)、50mL甘油(丙三醇)和100mL乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$],混合均匀。

17.4.3.3 氯化钡晶体($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),20~30目。

17.4.4 仪器

17.4.4.1 电磁搅拌器。

17.4.4.2 浊度仪或分光光度计。

17.4.5 分析步骤

17.4.5.1 吸取50mL水样于100mL烧杯中,若水样中硫酸盐浓度超过40mg/L,取适量水样并稀释至50mL。

17.4.5.2 加入2.5mL稳定剂溶液(17.4.3.2),调节电磁搅拌器速度,使溶液在搅拌时不溅出,并能使0.2g氯化钡晶体(17.4.3.3)在10~30s之间溶解。固定此条件,在同批测定中不应改变。

17.4.5.3 取同型100mL烧杯6个分别加入硫酸盐标准溶液(17.4.3.1)0,0.25,0.50,1.00,1.50和2.00mL。各加纯水至50mL。使硫酸盐浓度分别为0,5.0,10.0,20.0,30.0和40.0mg/L(以 SO_4^{2-} 计)。

17.4.5.4 另取50mL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2.5mL稳定剂溶液(17.4.3.2),待搅拌速度稳定后加入0.2g氯化钡晶体(17.4.3.3)并立即计时,搅拌 $60 \pm 5\text{s}$ 。各烧

杯均从加入氯化钡晶体起计时,到准确 10min 时于 420nm 波长,3cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。或用浊度仪测定浑浊度。

17.4.5.5 绘制工作曲线,从曲线上查得样品中硫酸盐质量。

17.4.6 计算

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (17-4)$$

式中: $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ —水样中硫酸盐(SO_4^{2-})质量浓度,mg/L;

m—从工作曲线上查得的硫酸盐质量,mg;

V—水样体积,mL。

17.5 离子色谱法

见 20.5 氟化物。

18 氯化物

18.1 硝酸银容量法

18.1.1 范围

本规范规定了用硝酸银容量法测定生活饮用水及其水源水中氯化物的含量。

本规范适用于生活饮用水及水源水中氯化物的测定。

本规范最低检测质量为 0.05mg,若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.0mg/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 15mg/L 的耗氧量可干扰本规范测定。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。

18.1.2 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。

18.1.3 试剂

18.1.3.1 高锰酸钾。

18.1.3.2 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]。

18.1.3.3 过氧化氢[$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$]。

18.1.3.4 氢氧化钠溶液(2g/L)。

18.1.3.5 硫酸溶液[$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.05\text{mol/L}$]。

18.1.3.6 氢氧化铝悬浮液:称取 125g 硫酸铝钾[$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$]或硫酸铝铵[$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$],溶于 1000mL 纯水中。加热至 60℃,缓缓加入 55mL 氨水($\rho_{20}=0.88\text{g/mL}$),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(用硝酸银硝酸溶液试验)为止。然后加入 300mL 纯水成悬浮液,使用前振摇均匀。

18.1.3.7 铬酸钾溶液(50g/L):称取 5g 铬酸钾(K_2CrO_4),溶于少量纯水中,滴加硝酸银标准溶液(18.1.3.9)至生成红色不褪为止,混匀,静置 24h 后过滤,滤液用纯水稀释至 100mL。

18.1.3.8 氯化钠标准溶液[$\rho(\text{Cl})=0.5\text{mg/mL}$]:称取经 700℃ 烧灼 1h 的氯化钠(NaCl)8.2420g,溶于纯水中并稀释至 1000mL。吸取 10.00mL,用纯水稀释至 100.0mL。

18.1.3.9 硝酸银标准溶液[$c(\text{AgNO}_3)=0.014\text{mol/L}$]:称取 2.4g 硝酸银(AgNO_3),溶于纯水,并定容至 1000mL。储存于棕色试剂瓶内。用氯化钠标准溶液(18.1.3.8)标定。

吸取 25.00mL 氯化钠标准溶液(18.1.3.8),置于瓷发蒸皿内,加纯水 25mL。另取一瓷蒸发皿,加 50mL 纯水作为空白,各加 1mL 铬酸钾溶液(18.1.3.3),用硝酸银标准溶液滴定,直至产生淡桔黄色为止。按下式计算硝酸银的浓度。

$$m = \frac{25 \times 0.50}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (18-1)$$

式中： m —1.00mL 硝酸银标准溶液相当于氯化物(Cl^-)的质量,mg;

V_0 —滴定空白的硝酸银标准溶液用量,mL;

V_1 —滴定氯化钠标准溶液的硝酸银标准溶液用量,mL。

根据标定的浓度,校正硝酸银标准溶液(18.1.3.9)的浓度,使 1.00mL 相当于氯化物 0.50mg(以 Cl^- 计)。

18.1.3.10 酚酞指示剂(5g/L):称取 0.5g 酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$),溶于 50mL 乙醇(18.1.3.2)中,加入 50mL 纯水,并滴加氢氧化钠溶液(18.1.3.4)使溶液呈微红色。

18.1.4 仪器

18.1.4.1 锥形瓶,250mL。

18.1.4.2 滴定管,25mL,棕色。

18.1.4.3 无分度吸管,50 和 25mL。

18.1.5 分析步骤

18.1.5.1 水样预处理

18.1.5.1.1 对有水色的水样:取 150mL,置于 250mL 锥形瓶中。加 2mL 氢氧化铝悬浮液(18.1.3.6),振荡均匀,过滤,弃去初滤液 20mL。

18.1.5.1.2 对含有亚硫酸盐和硫化物的水样:将水样用氢氧化钠溶液(18.1.3.4)调节至中性或弱碱性,加入 1mL 过氧化氢(18.1.3.3),搅拌均匀。

18.1.5.1.3 对耗氧量大于 15mg/L 的水样:加入少许高锰酸钾晶体,煮沸,然后加入数滴乙醇(18.1.3.2)还原过多的高锰酸钾,过滤。

18.1.5.2 测定

18.1.5.2.1 吸取水样或经过预处理的水样 50.0mL(或适量水样加纯水稀释至 50mL)。置于瓷蒸发皿内,另取一瓷蒸发皿,加入 50mL 纯水,作为空白。

18.1.5.2.2 分别加入 2 滴酚酞指示剂(18.1.3.10),用硫酸溶液(18.1.3.5)或氢氧化钠溶液(18.1.3.4)调节至溶液红色恰好褪去。各加 1mL 铬酸钾溶液(18.1.3.7),用硝酸银标准溶液(18.1.3.9)滴定,同时用玻璃棒不停搅拌,直至溶液生成桔黄色为止。

注:① 本标准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。

② 铬酸钾指示终点的最佳浓度为 $1.3 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 。但由于铬酸钾的颜色影响终点的观察,实际使用的浓度为 50mL 样品中加入 1mL 铬酸钾溶液(50g/L)其浓度为 $5.1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。同时用空白滴定值予以校正。

18.1.6 计算

$$\rho(\text{Cl}^-) = \frac{(V_1 - V_0) \times 0.50 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (18-2)$$

式中： $\rho(\text{Cl}^-)$ —水样中氯化物(以 Cl^- 计)的质量浓度,mg/L;

V_0 —空白试验消耗硝酸银标准溶液体积,mL

V_1 —水样消耗硝酸银标准溶液体积,mL。

V —水样体积,mL。

18.1.7 精密度与准确度

75 个实验室用本规范测定含氯化物 87.9 和 18.4mg/L 的合成水样(含其它离子浓度: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 20.7mg/L)。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%。

18.2 硝酸汞容量法

18.2.1 范围

本规范规定了用硝酸汞容量法测定生活饮用水中氯化物的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性氯化物的测定。

本规范最低检测质量为 0.05mg,若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.0mg/L(以 Cl^- 计)。

水样中的溴化物及碘化物均能起相同反应,在计算时均以氯化物计入结果。硫化物和大于 10mg/L 的亚硫酸盐,铅酸盐,高铁离子等能干扰测定。硫化物和亚硫酸盐的干扰可用过氧化氢氧化消除。

18.2.2 原理

氯化物与硝酸汞生成离解度极小的氯化汞,滴定到达终点时,过量的硝酸汞与二苯卡巴腓生成紫色络合物。

18.2.3 试剂

18.2.3.1 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]。

18.2.3.2 高锰酸钾。

18.2.3.3 过氧化氢[$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$]。

18.2.3.4 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=1.0\text{mol/L}$]。

18.2.3.5 硝酸[$c(\text{HNO}_3)=1.0\text{mol/L}$]。

18.2.3.6 硝酸[$c(\text{HNO}_3)=0.1\text{mol/L}$]。

18.2.3.7 氢氧化铝悬浮液:见 18.1.3.6。

18.2.3.8 氯化钠标准溶液[$c(\text{NaCl})=0.0141\text{mol/L}$ 或 $\rho(\text{Cl}^-)=0.5\text{mg/mL}$]:称取经 700℃ 烧灼 1h 的氯化钠(NaCl)8.2420g,溶于纯水中并稀释至 1000mL。吸取 10.0mL,用纯水稀释至 100.0mL。

18.2.3.9 硝酸汞标准溶液{ $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=0.014\text{mol/L}$ }:称取 2.5g 硝酸汞[$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$],溶于含 0.25mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)的 100mL 纯水中,用纯水稀释至 1000mL。按以下方法标定。

吸取 25.00mL 氯化钠标准溶液(18.2.3.1),加纯水至 50mL,以下按 18.2.5.2 步骤操作。计算硝酸汞标准溶液的浓度。

$$m = \frac{25.00 \times 0.50}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (18-3)$$

式中:m—1.00mL 硝酸汞标准溶液{ $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=0.014\text{mol/L}$ }相当于以 mg 表示的氯化物(Cl^-)质量;

V_0 —滴定空白所消耗硝酸汞标准溶液体积,mL;

V_1 —滴定氯化物标准溶液,所消耗的硝酸汞标准溶液体积,mL。

校正硝酸汞标准溶液浓度,使 1.00mL 含氯化物(以 Cl^- 计)0.50mg。

18.2.3.10 二苯卡巴腓—溴酚蓝混合指示剂:称取 0.5g 二苯卡巴腓($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCOHNNC}_6\text{H}_5$,又名二苯偶氮碳酰肼)和 0.05g 溴酚蓝($\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_3\text{S}$),溶于 100mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]。保存于冷暗处。

18.2.4 仪器

18.2.4.1 锥形瓶,250mL。

18.2.4.2 滴定管,25mL。

18.2.4.3 无分度吸管,50mL。

18.2.5 分析步骤

18.2.5.1 水样预处理,同 18.1.5.1。

18.2.5.2 取水样及纯水各 50mL,分别置于 250mL 锥形烧瓶中,加 0.2mL 混合指示剂(18.2.3.10),用硝酸(18.2.3.5)调节水样 pH 值。使溶液由蓝变成纯黄色[如水样为酸性,先用氢氧化钠溶液(18.2.3.4)调节至呈蓝色],再加硝酸(18.2.3.6)0.6mL,此时溶液 pH 值为 3.0 ± 0.2 。

注:应严格控制 pH 值,酸度过大,汞离子与指示剂结合的能力减弱,使结果偏高,反之,终点将提前使结果偏低。

18.2.5.3 用硝酸汞标准溶液(18.2.3.9)滴定,当临近终点时,溶液呈现暗黄色。此时应缓慢滴定,并逐滴充分振摇,当溶液呈淡橙红色,泡沫呈紫色时即为终点。

注:如果水样消耗硝酸汞标准液大于 10mL,应取少量水样稀释后再测定。

18.2.6 计算

$$\rho(\text{Cl}^-) = \frac{(V_1 - V_0) \times 0.50 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (18-4)$$

式中: $\rho(\text{Cl}^-)$ —水样中氯化物(以 Cl^- 计)的质量浓度,mg/L;

V_0 —空白消耗硝酸汞标准液体积,mL;

V_1 —水样消耗硝酸汞标准液体积,mL;

V —水样体积,mL。

18.2.7 精密度与准确度

11 个实验室用本规范测定含氯化物 87.9 和 18.4mg/L 的合成水样其它离子浓度(以 mg/L 计)为: F^- , 1.30 和 0.43; NO_3^- , 93.6 和 7.2;溶解性总固体,338 和 54;总硬度 136 和 20.7。测定的相对标准偏差为 2.3% 和 4.8%,相对误差为 1.9% 和 3.3%。

18.3 离子色谱法

见 20.5。

19 溶解性总固体

19.1 称量法

19.1.1 范围

本规范规定了用称量法测定生活饮用水及其水源水的溶解性总固体。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水的溶解性总固体。

19.1.2 原理

19.1.2.1 水样经过滤后,在一定温度下烘干,所得的固体残渣称为溶解性总固体,包括不易挥发的可溶性盐类、有机物及能通过滤器的不溶性微粒等。

19.1.2.2 烘干温度一般采用 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 。但 105°C 的烘干温度不能彻底除去高矿化水样中盐类所含的结晶水。采用 $180 \pm 3^\circ\text{C}$ 的烘干温度,可得到较为准确的结果。

19.1.2.3 当水样的溶解性总固体中含有多量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时,由于这些化合物具有强烈的吸湿性使称量不能恒重。此时可在水样中加入适量碳酸钠溶液而得到改进。

19.1.3 仪器

19.1.3.1 分析天平,感量 0.1mg。

19.1.3.2 水浴锅。

19.1.3.3 电恒温干燥箱。

19.1.3.4 瓷蒸发皿,100mL。

19.1.3.5 干燥器:用硅胶作干燥剂。

19.1.3.6 中速定量滤纸或滤膜(孔径 $0.45\mu\text{m}$)及相应滤器。

19.1.4 试剂

19.1.4.1 碳酸钠溶液(10g/L):称取 10g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于纯水中,稀释至 1000mL。

19.1.5 分析步骤

19.1.5.1 溶解性总固体(在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干)

19.1.5.1.1 将蒸发皿洗净,放在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘箱内 30min。取出,于干燥器内冷却 30min。

19.1.5.1.2 在分析天平上称量,再次烘烤、称量,直至恒量(两次称量相差不超过 0.0004g)。

19.1.5.1.3 将水样上清液用滤器过滤。用无分度吸管吸取过滤水样 100mL 于蒸发皿中,如水样的溶解性总固体过少时可增加水样体积。

19.1.5.1.4 将蒸发皿置于水浴上蒸干(水浴液面不要接触皿底)。将蒸发皿移入 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘箱内,1h 后取出。于干燥器内冷却 30min,称量。

19.1.5.1.5 将称过质量的蒸发皿再放入 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘箱内 30min,干燥器内冷却 30min,称量,直至恒重。

19.1.5.2 溶解性总固体(在 180±3℃烘干)

19.1.5.2.1 按(19.1.5.1)步骤将蒸发皿在 180±3℃烘干并称量至恒重。

19.1.5.2.2 吸取 100mL 水样于蒸发皿中,精确加入 25.0mL 碳酸钠溶液(19.1.4.1)于蒸发皿内,混匀。同时做一个只加 25.0mL 碳酸钠溶液(19.1.4.1)的空白。计算水样结果时应减去碳酸钠空白的质量。

19.1.6 计算

$$\rho(\text{TDS}) = \frac{(W_1 - W_0) \times 1000 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (19-1)$$

式中: $\rho(\text{TDS})$ ——水样中溶解性总固体的质量浓度,mg/L;

W_0 ——蒸发皿的质量,g;

W_1 ——蒸发皿和溶解性总固体的质量,g;

V ——水样体积,mL。

19.1.7 精密度和准确度

279 个实验室测定溶解性总固体为 170.5mg/L 的合成水样,105℃烘干,测定的相对标准偏差为 4.9%,相对误差为 2.0%;204 个实验室测定同一合成水样,180℃烘干测定的相对标准偏差为 5.4%,相对误差为 0.4%。

20 氟化物

20.1 离子选择电极法

20.1.1 范围

本规范规定了用离子选择电极法测定生活饮用水及其水源水中氟化物的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性氟化物的测定。

本规范最低检测质量为 2 μ g,若取 10mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2mg/L。

色度、浑浊度较高及干扰物质较多的水样可用本规范直接测定。

为消除 OH⁻ 对测定的干扰,将测定的水样 pH 值控制在 5.5~6.5 之间。

20.1.2 原理

氟化镉单晶对氟化物离子有选择性,在氟化镉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。

20.1.3 试剂

20.1.3.1 冰乙酸($\rho_{20} = 1.06\text{g/mL}$)。

20.1.3.2 氢氧化钠溶液(400g/L):称取 40g 氢氧化钠,溶于纯水中并稀释至 100mL。

20.1.3.3 盐酸溶液(1+1):将盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)与纯水等体积混合。

20.1.3.4 离子强度缓冲液 I:称取 348.2g 柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中。用盐酸溶液(20.1.3.3)调节 pH 为 6 后,用纯水稀释至 1000mL。

20.1.3.5 离子强度缓冲液 II:称取 59g 氯化钠(NaCl),3.48g 柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),和 57mL 冰乙酸(20.1.3.1),溶于纯水中,用氢氧化钠溶液(20.1.3.2)调节 pH 为 5.0~5.5 后,用纯水稀释至 1000mL。

20.1.3.6 氟化物标准储备溶液[$\rho(\text{F}^-) = 1\text{mg/mL}$]:称取经 105℃干燥 2h 的氟化钠(NaF)0.2210g,溶解于纯水中,并稀释定容至 100mL。储存于聚乙烯瓶中。

20.1.3.7 氟化物标准使用溶液[$\rho(\text{F}^-) = 10\mu\text{g/mL}$]:吸取氟化物标准储备溶液(20.1.3.6)5.00mL。于 500mL 容量瓶中用纯水稀释到刻度。

20.1.4 仪器

20.1.4.1 氟离子选择电极和饱和甘汞电极。

20.1.4.2 离子活度计或精密酸度计。

20.1.4.3 电磁搅拌器。

20.1.5 分析步骤

20.1.5.1 标准曲线法

20.1.5.1.1 吸取 10mL 水样于 50mL 烧杯中。若水样总离子强度高,应取适量水样稀释到 10mL。

20.1.5.1.2 分别吸取氟化物标准使用溶液(20.1.3.7)0,0.20,0.40,0.60,1.00,2.00,3.00mL 于 50mL 烧杯中,各加纯水至 10mL。加入与水样相同的离子强度缓冲液 I (20.1.3.4)或 II (20.1.3.5)。此标准系列浓度分别为 0,0.20,0.40,0.60,1.00,2.00,3.00mg/L(以 F^- 计)。

20.1.5.1.3 加 10mL 离子强度缓冲液[注:水样中干扰物质较多时用离子强度缓冲液 I (20.1.3.4),较清洁水样用离子强度缓冲液 II (20.1.3.5)]。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 0.5mV,当氟化物浓度甚低时,约需 5min 以上)。

20.1.5.1.4 以电位值(mV)为纵座标,氟化物活度 $[\rho(F^-) = -\log_a F^-]$ 为横座标,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。

20.1.5.2 标准加入法

20.1.5.2.1 吸取 50mL 水样于 200mL 烧杯中,加 50mL 离子强度缓冲液[洁净水样加离子强度缓冲液 II (20.1.3.5),干扰物质较多的水样加缓冲液 I (20.1.3.4)]。同步骤 20.1.5.1.3 操作,读取平衡电位值(E_1 ,mV)。

20.1.5.2.2 于水样中加入一小体积(小于 0.5mL)的氟化物标准储备液(20.1.3.6),在搅拌下读取平衡电位值(E_2 ,mV)。

注: E_1 与 E_2 应相差 30~40mV。

20.1.6 计算

20.1.6.1 标准曲线法

氟化物质量浓度(F^- ,mg/L)可直接在标准曲线上查得。

20.1.6.2 标准加入法

$$\rho(F^-) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \cdot \frac{1}{\log^{-1}\left(\frac{E_2 - E_1}{K}\right) - 1} \quad \dots\dots\dots (20-1)$$

式中: $\rho(F^-)$ —水样中氟化物(F^-)的质量浓度,mg/L;

ρ_1 —加入标准储备溶液的质量浓度,mg/L;

V_1 —加入标准储备溶液的体积,mL;

V_2 —水样体积,mL;

K—测定水样的温度 $t^\circ\text{C}$ 时的斜率,其值为 $0.1985(273 + t^\circ\text{C})$ 。

20.1.7 精密度与准确度

有 26 个实验室用本规范测定含氟化物 1.25mg/L 的合成水样,其它组分浓度(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%。

20.2 氟试剂分光光度法

20.2.1 范围

本规范规定了用氟试剂(又名茜素络合酮,Alizarin complexone)分光光度法测定生活饮用水及其水源水中氟化物的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性氟化物的测定。

本规范最低检测质量为 $2.5\mu\text{g}F^-$,若取 25mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.1mg/L(以 F^- 计)。

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质多时应经蒸馏法预处理。

20.2.2 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24h。

20.2.3 试剂

20.2.3.1 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)。

20.2.3.2 硫酸银(Ag_2SO_4)。

20.2.3.3 丙酮。

20.2.3.4 氢氧化钠溶液(40g/L)。

20.2.3.5 盐酸溶液(1+11)。

20.2.3.6 缓冲溶液:称取85g乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于800mL纯水中。加入60mL冰乙酸($\rho_{20} = 1.06\text{g/mL}$),用纯水稀释至1000mL。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。

20.2.3.7 硝酸镧溶液:称取0.433g硝酸镧[$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],滴加盐酸溶液(20.2.3.5)溶解。加纯水至500mL。

20.2.3.8 氟试剂溶液:称取0.385g氟试剂($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8$,又名茜素络合酮或1,2-蒽基蒽醌-3-甲基-N,N-二乙酸),于少量纯水中,滴加氢氧化钠溶液(20.2.3.4)使之溶解。然后加入0.125g乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),加纯水至500mL。储存于棕色瓶内,保存在冷暗处。

20.2.3.9 氟化物标准储备溶液[$\rho(\text{F}^-) = 1\text{mg/mL}$]:称取经105℃干燥2h的氟化钠(NaF)0.2210g,溶解于纯水中,并稀释定容至100mL。储存于聚乙烯瓶中。

20.2.3.10 氟化物标准使用溶液[$\rho(\text{F}^-) = 10\mu\text{g/mL}$]:吸取氟化物标准储备溶液(20.2.3.9)5.00mL,于500mL容量瓶中用纯水稀释到刻度。

20.2.3.11 酚酞溶液(1g/L),称取0.1g酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)溶于乙醇溶液[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$]。

20.2.4 仪器

20.2.4.1 全玻璃蒸馏器,1000mL。

20.2.4.2 具塞比色管,50mL。

20.2.4.3 分光光度计。

20.2.5 分析步骤

20.2.5.1 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20-1)中蒸馏。将400mL纯水置于1000mL蒸馏瓶中,缓缓加入200mL硫酸(20.2.3.1),混匀,放入20~30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250mL水样。若水样中含有氟化物,蒸馏前可按每毫克氟离子加入5mg硫酸银的比例,加入固体硫酸银。加热蒸馏至瓶内温度接近至180℃时为止。收集馏液于250mL容量瓶中,加纯水至刻度。

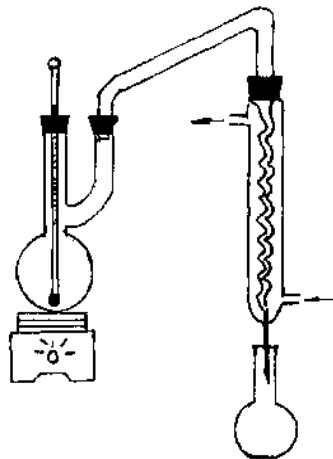


图20-1 氟化物蒸馏装置

注:①蒸馏水样时,勿使温度超过 180℃,以防硫酸被过多地蒸出。

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。蒸馏过一个含氟量高的水样后,必需在蒸馏另一个水样前加入 250mL 纯水。用同法蒸馏,以清除可能残留在蒸馏器中的氟化物。

③蒸馏瓶中的硫酸可以多次使用,直至变黑为止。

20.2.5.2 测定

20.2.5.2.1 吸取 25.0mL 澄清水样或经蒸馏法预处理的试样液,置于 50mL 比色管中。如氟化物大于 50μg,可取适量水样,用纯水稀释至 25.0mL。

20.2.5.2.2 吸取氟化物标准使用溶液(20.2.3.10) 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 及 5.00mL,分别置于 50mL 具塞比色管中,各加纯水至 25mL。

20.2.5.2.3 加入 5mL 氟试剂溶液(20.2.3.8)及 2mL 缓冲液(20.2.3.6),混匀。

注: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(20.2.3.11)。调节 pH 到中性后再加入缓冲溶液,使各管的 pH 值均在 4.1~4.6 之间。

缓缓加入硝酸镧溶液(20.2.3.7)5mL,摇匀。加入 10mL 丙酮(20.2.3.3)。加纯水至 50mL 刻度,摇匀。在室温放置 60min。于 620nm 波长,1cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

20.2.5.2.4 绘制标准曲线,从曲线上查出氟化物质量。

20.2.6 计算

$$\rho(\text{F}^-) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (20-2)$$

式中: $\rho(\text{F}^-)$ —水样中氟化物(F^-)的质量浓度,mg/L;

m—在标准曲线上查得氟化物的质量,μg;

V—水样体积,mL。

20.2.7 精密度与准确度

13 个实验室用本规范测定含氟 1.25mg/L 的合成水样,相对标准偏差为 3.2%,相对误差为 2.4%。合成水样其它组分含量(mg/L)为:硝酸盐 25;氟化物,55。

20.3 锆盐茜素比色法

20.3.1 范围

本规范规定了用锆盐茜素目视比色法测定生活饮用水及其水源水中氟化物的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性氟化物的测定。

本规范的最低检测质量为 5μg 氟化物(以 F^- 计),若取 50mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.1mg/L(F^-)。

本规范仅适用于较洁净和干扰物质较少的水样。当水样中干扰物质质量浓度(mg/L)超过下列限量时,必需进行蒸馏法预处理。氟化物 500;硫酸盐 200;铝 0.1;磷酸盐 1.0;铁 2.0;浑浊度 25NTU;色度 25 色度单位。

20.3.2 原理

在酸性溶液中,茜素磺酸钠与锆盐形成红色络合物,当有氟离子存在时,形成无色的氟化锆而使溶液褪色,用目视比色法定量。

20.3.3 试剂

20.3.3.1 亚砷酸钠溶液(5g/L)。

20.3.3.2 盐酸—硫酸混合溶液:取 101mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$),加到 300mL 纯水中,另取 33.3mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),加至 400mL 纯水中,冷却后合并两溶液。

20.3.3.3 茜素磺酸钠—氧氯化锆溶液:称取 0.3g 氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)溶于 50mL 纯水中,另称取 0.07g 茜素磺酸钠($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$,又名茜素红 S)溶于 50mL 纯水中,将此溶液缓缓加入氧氯化锆溶液中,混匀,放置,使澄清。

20.3.3.4 茜素锆试剂:将盐酸—硫酸混合液(20.3.3.2)和茜素磺酸钠—氧氯化锆溶液(20.3.3.3)合

并,用纯水稀释成 1000mL,放置 1h,待溶液由红色变为黄色,储存于冷暗处,可在 2~3 个月内使用。

20.3.3.5 氟化物标准储备溶液[$\rho(\text{F}^-) = 1\text{mg/mL}$]:称取经 105℃干燥 2h 的氟化钠(NaF)0.2210g,溶解于纯水中,并稀释定容至 100mL。储存于聚乙烯瓶中。

20.3.3.6 氟化物标准使用溶液[$\rho(\text{F}^-) = 10\mu\text{g/mL}$]:吸取氟化物标准储备溶液(20.3.3.5)5.00mL,于 500mL 容量瓶中用纯水稀释到刻度。

20.3.4 仪器

具塞比色管,50mL。

20.3.5 分析步骤

20.3.5.1 吸取 50.0mL 澄清水样于 50mL 比色管中,如含氟化物(F^-)的质量浓度大于 1.4mg/L 时,取适量水样用纯水稀释至 50mL。若水样中有游离余氯,可加入 1 滴亚砷酸钠溶液(20.3.3.1)脱氯。

20.3.5.2 分别吸取 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,6.00 及 7.00mL 氟化物标准使用溶液(20.3.3.6)于 50mL 具塞比色管中。用纯水稀释至 50mL。

20.3.5.3 向水样和标准管中各加 2.5mL 茜素锆试剂(20.3.3.4),混匀,放置 1h,用目视法比色。

20.3.6 计算

$$\rho(\text{F}^-) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (20-3)$$

式中: $\rho(\text{F}^-)$ —水样中氟化物(F^-)的质量浓度,mg/L;

m—相当于标准管中氯化物的质量, μg ;

V—水样体积,mL。

20.4 离子色谱法

20.4.1 范围

本规范规定了用离子色谱分析法测定生活饮用水及其水源水中氟化物、氯化物、硝酸盐和硫酸盐的含量。

本规范适用于生活饮用水及水源水中可溶性氟化物,氯化物,硝酸盐和硫酸盐的测定。

本规范最低检测质量浓度决定于不同进样量和检测器灵敏度,一般情况下,进样 50 μL ,电导检测器量程为 10 μS 时适宜的检测范围为:0.1~1.5mg/L F^- ;0.15~2.5mg/L Cl^- 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$;0.75~12mg/L SO_4^{2-} 。

水样中存在较高浓度的低分子量有机酸时,由于其保留时间与被测组份相似而干扰测定,用加标后测量可以帮助鉴别此类干扰,水样中某一阴离子含量过高时,将影响其它被测离子的分析,将样品稀释可以改善此类干扰。

由于进样量很小,操作中必需严格防止纯水、器皿以及水样预处理过程中的污染,以确保分析的准确性。

为了防止保护柱和分离柱系统堵塞,样品必需经过 0.2 μm 滤膜过滤。为了防止高浓度钙、镁离子在碳酸盐淋洗液中沉淀,可将水样先经过强酸性阳离子交换树脂柱。

不同浓度离子同时分析时的相互干扰,或存在其它组份干扰时可采取水样预浓缩,梯度淋洗或将流出液分部收集后再进样的方法消除干扰,但必需对所采取的方法的精密度及偏性进行确认。

20.4.2 原理

水样中待测阴离子随碳酸盐—重碳酸盐淋洗液进入离子交换柱系统(由保护柱和分离柱组成),根据分离柱对各阴离子的不同的亲和力进行分离,已分离的阴离子流经阳离子交换柱或抑制器系统转换成具有高电导度的强酸,淋洗液则转变为弱电导度的碳酸。由电导检测器测量各阴离子组分的电导率,以相对保留时间和峰高或面积定性和定量。

20.4.3 试剂

20.4.3.1 纯水(去离子或蒸馏水):含各种待测阴离子应低于仪器的最低检测限,并经过 0.2 μm 滤膜过滤。

20.4.3.2 洗液,碳酸氢钠[$c(\text{NaHCO}_3) = 1.7\text{mmol/L}$]-碳酸钠[$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.8\text{mmol/L}$]溶液:称取

0.5712g 碳酸氢钠(NaHCO_3)和 0.7632g 碳酸钠(Na_2CO_3),溶于纯水(20.4.3.1)中,并稀释到 4000mL。

20.4.3.3 再生液 I (适用于非连续式再生的抑制器),硫酸[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\text{mol/L}$]。

20.4.3.4 再生液 II (适用于连续式再生的抑制器),硫酸[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=25\text{mmol/L}$]。

20.4.3.5 氟化物(F^-)标准储备溶液[$\rho(\text{F}^-)=1\text{mg/mL}$]:称取 2.210g 经 105℃干燥的氟化钠(NaF),溶解于纯水中稀释至 1000mL。

20.4.3.6 氯化物(Cl^-)标准储备溶液[$\rho(\text{Cl}^-)=1\text{mg/mL}$]:称取 1.6485g 经 105℃干燥至恒重的氯化钠(NaCl),溶解于纯水中并稀释至 1000mL。

20.4.3.7 硝酸盐(NO_3^-)标准储备溶液[$\rho(\text{NO}_3^-)=1\text{mg/mL}$]:称取 7.218g 经 105℃干燥至恒重的硝酸钾(KNO_3),溶解于纯水中并稀释至 1000mL。

20.4.3.8 硫酸盐(SO_4^{2-})标准储备溶液[$\rho(\text{SO}_4^{2-})=1\text{mg/mL}$]:称取 1.8141g 经 105℃干燥至恒重的硫酸钾(K_2SO_4),溶解于纯水中并稀释至 1000mL。

20.4.3.9 混合阴离子标准溶液,含 F^- 5mg/L, Cl^- 8mg/L, NO_3^- -N 8mg/L, SO_4^{2-} 40mg/L;分别吸取上述标准储备溶液 50mL(20.4.3.5), 8.0mL(20.4.3.6), 8.0mL(20.4.3.7), 和 40.0mL(20.4.3.8)于 1000mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。此溶液适合进样 50 μL ,检测器为 30 μS 量程(见图 20-2)。

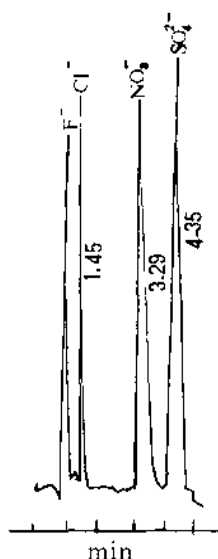


图 20-2 F^- , Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子色谱图

条件:碳酸氢钠淋洗液(20.4.3.2);流量 2.0mL/min;进样量 50 μL ;浓度(mg/L): F^- 2.5, Cl^- 4.0, NO_3^- 4.0, SO_4^{2-} 15;量程 30 μS ;分离柱: DIONEX, AS4A;仪器 DIONEX, DX-300。供使用中参考。

注:① 根据不同仪器的分离柱和检测器灵敏度,可以自行调整混合阴离子标准溶液的浓度。

② 根据仪器的量程可以配制不同浓度的混合标准液,或在临用时稀释成适合各种量程的标准溶液。

20.4.4 仪器

20.4.4.1 离子色谱仪,包括进样系统,分离柱及保护柱,抑制器(交换柱抑制器、膜抑制器或自动电解抑制器,记录仪、积分仪或计算机)

20.4.4.2 滤器及滤膜,0.2 μm 。

20.4.4.3 阳离子交换柱(图 20-3)。磺化聚苯乙烯强酸性阳离子交换树脂。

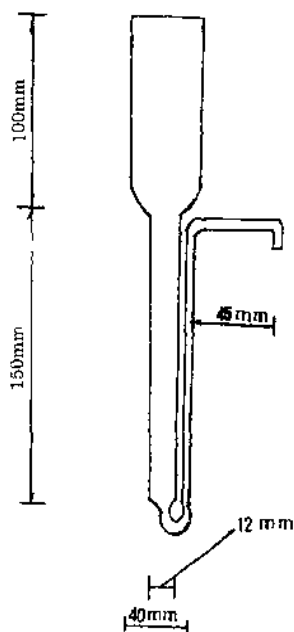


图 20-3 离子交换柱

20.4.5 分析步骤

20.4.5.1 开启离子色谱仪,参照该仪器说明书调节淋洗液及再生液流速,使仪器达到平衡,并指示稳定的基线。

20.4.5.2 校准:根据所用的量程,将混合阴离子标准溶液及两次等比稀释的三种不同浓度标准溶液,依次注入进样系统。将峰值或者峰面积绘制工作曲线。

20.4.5.3 样品的分析

20.4.5.3.1 预处理:将水样经 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤除去浑浊物质。对硬度高的水样,必要时,可先经过阳离子交换树脂柱,然后再经 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤。对含有机物水样可先经过 C_{18} 柱过滤除去。

20.4.5.3.2 将预处理后的水样注入色谱仪进样系统,记录峰高或峰面积。

20.4.6 计算

各种阴离子的质量浓度(mg/L),可以直接在标准曲线上查得。

21 氟化物

21.1 异烟酸-吡啶啉分光光度法

21.1.1 范围

本规范规定了用异烟酸-吡啶啉分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的氟化物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中氟化物的测定。

本规范最低检测质量为 $0.1\mu\text{g}$ 氟化物(以 CN^- 计)。若取 250mL 水样蒸馏测定,则最低检测质量浓度为 0.002mg/L 氟化物(以 CN^- 计)。

氧化剂如余氯等可破坏氟化物,可在水样中加 0.1g/L 亚砷酸钠或少于 0.1g/L 的硫代硫酸钠除去干扰。

21.1.2 原理

在 $\text{pH}=7.0$ 的溶液中,用氟胺 T 将氟化物转变为氟化氟,再与异烟酸-吡啶啉作用,生成蓝色染料,比色定量。

21.1.3 仪器

21.1.3.1 全玻璃蒸馏器, 500mL 。

21.1.3.2 具塞比色管, 25 和 50mL 。

21.1.3.3 恒温水浴锅。

21.1.3.4 分光光度计。

21.1.4 试剂

21.1.4.1 酒石酸($C_4H_6O_6$):固体。

21.1.4.2 乙酸锌溶液(100g/L):称取 50g 乙酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$,溶于纯水中,并稀释至 500mL。

21.1.4.3 氢氧化钠溶液(20g/L):称取 2.0g 氢氧化钠溶液(NaOH),溶于纯水中,并稀释至 100mL。

21.1.4.4 氢氧化钠溶液(1g/L):将氢氧化钠溶液(21.1.4.3)用纯水稀释 20 倍。

21.1.4.5 磷酸盐缓冲溶液(pH=7.0):称取 34.0g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 35.5g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)溶于纯水中,并稀释至 1000mL。

21.1.4.6 异烟酸-吡唑啉酮溶液:称取 1.5g 异烟酸($C_6H_5O_2N$),溶于 24mL 氢氧化钠溶液(21.1.4.3)中,用纯水稀释至 100mL;另取 0.25g 吡唑啉酮($C_{10}H_{10}N_2O$),溶于 20mL N-二甲基甲酰胺($[HCON(CH_3)_2]$)中。合并两种溶液,混匀。

21.1.4.7 氯胺 T 溶液(10g/L)(临用时配制):称取 1g 氯胺 T($C_7H_7SO_2NCINa \cdot 3H_2O$),溶于纯水中,并稀释至 100mL。

注:氯胺 T 的有效氯含量对本规范影响很大。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。

21.1.4.8 硝酸银标准溶液($c(AgNO_3) = 0.0192mol/L$):称取 3.2617g 硝酸银,溶于纯水,并定容在 1000mL 容量瓶中,按照氯化物测定方法(18.1.3)标定。此溶液 1.00mL 相当于 1.00mg 氰化物(以 CN 计)。

21.1.4.9 氰化钾标准溶液 $[\rho(CN^-) = 100\mu g/mL]$:称取 0.25g 氰化钾(KCN),溶于纯水中,并定容至 1000mL。此溶液 1mL 约含 0.1mg 氰化物。其准确浓度可在使用前用硝酸银溶液(21.1.4.8)标定,计算溶液中氰化物的含量。再用氢氧化钠溶液(21.1.4.4)稀释成 $\rho(CN^-) = 1\mu g/mL$ 的标准使用溶液。注意:此溶液剧毒!

氰化钾标准溶液标定方法如下:吸取 10.00mL 氰化钾溶液于 100mL 锥形瓶中,加入 1mL 氢氧化钠溶液(21.1.4.3)使 pH 在 11 以上,加入 0.1mL 试银灵指示剂(21.1.4.10),用硝酸银标准溶液(21.1.4.8)滴定至溶液由黄色变为橙色。消耗硝酸银溶液的 mL 数即为该 10.00mL 氰化钾标准溶液中氰化物(以 CN 计)的 mg 数。

21.1.4.10 试银灵溶液(0.2g/L):称取 0.02g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹明, $C_{12}H_{12}NO_2S_2$)溶于 100mL 丙酮中。

21.1.4.11 甲基橙指示剂(0.5g/L):称取 50mg 甲基橙,溶于纯水中,并稀释至 100mL。

21.1.5 分析步骤

21.1.5.1 量取 250mL 水样(氰化物含量超过 $20\mu g$ 时,可取适量水样,加纯水稀释至 250mL),置于 500mL 全玻璃蒸馏器内,加入数滴甲基橙指示剂(21.1.4.11),再加 5mL 乙酸锌溶液(21.1.4.2),加入 1~2g 固体酒石酸(21.1.4.1)。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 2~3mL。收集馏出液于 50mL 具塞比色管中[管内预先放置 5mL 氢氧化钠溶液(21.1.4.3)作吸收液],务必使冷凝管下端插入吸收液中。收集馏出液至 50mL,混合均匀。取 10.0mL 馏出液,置 25mL 具塞比色管中。

21.1.5.2 另取 25mL 具塞比色管 9 支,分别加入氰化钾标准使用溶液(21.1.4.9) 0,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00,1.50 和 2.00mL,加氢氧化钠溶液(21.1.4.4)至 10.0mL。

21.1.5.3 向水样管和标准管中各加 5.0mL 磷酸盐缓冲溶液(21.1.4.5)。置于 $37^\circ C$ 左右恒温水浴中,加入 0.25mL 氯胺 T 溶液(21.1.4.7),加塞混合,放置 5min,然后加入 5.0mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液(21.1.4.6),加纯水至 25mL,混匀。于 $25\sim 40^\circ C$ 放置 40min。于 638nm 波长,用 3cm 比色皿,以纯水作参比,测量吸光度。

21.1.5.4 绘制标准曲线,从曲线上查出样品管中氰化物质量。

21.1.6 计算

$$\rho(\text{CN}^-) = \frac{m \times V_1}{V \times V_2} \dots\dots\dots (21-1)$$

式中： $\rho(\text{CN}^-)$ —— 水样中氰化物(以 CN^- 计)的质量浓度,mg/L;

m —— 从标准曲线上查得样品管中氰化物(以 CN^- 计)的质量, μg ;

V_1 —— 馏出液总体积,mL;

V_2 —— 比色所用馏出液体积,mL;

V —— 水样体积,mL。

21.1.7 精密度与准确度:同一实验室用本规范测定 6 个不同地方的矿泉水,平均回收率为 86%,回收范围为 80%~92%。

21.2 吡啶-巴比土酸分光光度法

21.2.1 范围

本规范规定了用吡啶-巴比土酸分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的氰化物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中氰化物的测定。

本规范最低检测质量为 0.1 μg 氰化物(以 CN^- 计)。若取 250mL 水样蒸馏测定,则最低检测浓度为 0.002mg/L 氰化物(以 CN^- 计)。

21.2.2 原理

水样中氰化物经蒸馏后吸收于碱性溶液中,与氯胺 T 反应生成氯化氰,然后与吡啶-巴比土酸生成紫色染料,比色定量。

21.2.3 仪器

21.2.3.1 全玻璃蒸馏器,500mL。

21.2.3.2 具塞比色管,25 和 50mL。

21.2.3.3 恒温水浴锅。

21.2.3.4 分光光度计。

21.2.4 试剂

21.2.4.1 氢氧化钠溶液(20g/L):同 21.1.4.3。

21.2.4.2 氢氧化钠溶液(1g/L):同 21.1.4.4。

21.2.4.3 乙酸溶液(3+97):吸取 3mL 乙酸($\rho_{20} = 1.05\text{g/mL}$)用纯水稀释至 100mL。

21.2.4.4 磷酸盐缓冲液:称取 2.79g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 4.14g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),溶于纯水中,并稀释至 1000mL。

21.2.4.5 吡啶-巴比土酸试剂:称取 0.36g 巴比土酸(又名丙二酰脲, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{H}_2$),加入 6mL 吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)及 20mL 盐酸溶液(1+3),待溶解后加纯水至 100mL。

21.2.4.6 氯胺 T 溶液(10g/L):同 21.1.4.7。

21.2.4.7 氰化物标准使用溶液[$\rho(\text{CN}^-) = 1\mu\text{g/mL}$]:同 21.1.4.9。

21.2.4.8 酚酞溶液(1g/L):称取 0.1g 酚酞,溶于 50mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$]中,加纯水至 100mL。

21.2.5 分析步骤

21.2.5.1 取 250mL 水样,按 21.1.5.1 步骤进行蒸馏,取 10.0mL 馏出液,置于 25mL 比色管中。

21.2.5.2 另取 25mL 具塞比色管 9 支,分别加入氰化钾标准使用溶液(21.2.4.7)0,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00,1.50 及 2.00mL,加氢氧化钠溶液(21.2.4.2)至 10.0mL。

21.2.5.3 向水样及标准管中各加一滴酚酞指示剂,用乙酸溶液(21.2.4.3)调至红色刚好消失。

注:氯化氰的形成与 pH 有关,溶液酸性时氰化物不稳定;碱性时有效氯形成的次氯酸盐能分解氰化物,实验证明,在加氯胺 T 前溶液的 pH 值在 5~7 之间为宜。

21.2.5.4 向水样及标准系列管中各加 5.0mL 磷酸盐缓冲溶液(21.2.4.4),混匀。加入 0.25mL 氯胺 T 溶液(21.2.4.6),混匀。加入 2.5mL 吡啶-巴比土酸试剂(21.2.4.5),混匀。加纯水到 25mL 刻度,充分混匀。

21.2.5.5 将上述比色管于 40℃ 水浴中放置 30min,取出,冷至室温,于 585nm 波长,用 3cm 比色皿,以纯水作参比,测定吸光度。氰化物与吡啶-巴比土酸反应达到稳定的最大吸光度时间与溶液温度有关,35~40℃ 时需 20min;25~30℃ 需 30min;6~10℃ 需 60min。

21.2.5.6 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中氰化物质量。

21.2.6 计算

$$\rho(\text{CN}^-) = \frac{m \times V_1}{V \times V_2} \dots\dots\dots (21-2)$$

式中: $\rho(\text{CN}^-)$ ——水样中氰化物(以 CN^- 计)的质量浓度,mg/L;

m——从标准曲线上查得样品管中氰化物(以 CN^- 计)的质量, μg ;

V_1 ——馏出液总体积,mL;

V_2 ——比色所用馏出液体积,mL;

V——水样体积,mL。

21.2.7 精密度与准确度:一个实验室测定 45.7 $\mu\text{g/L}$ (以 CN^- 计)的水样 6 次,相对标准偏差为 2.6%;在此水样中加标 50 $\mu\text{g/L}$ 氰化物(以 CN^- 计),6 次测定平均回收率为 98.6%。

21.3 异烟酸-巴比土酸分光光度法

21.3.1 范围

本规范规定了用异烟酸-巴比土酸分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的氰化物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中氰化物的测定。

本规范最低检测质量为 0.1 μg 氰化物(以 CN^- 计)。若取 250mL 水样蒸馏测定,则最低检测质量浓度为 0.002mg/L 氰化物(以 CN^- 计)。

21.3.2 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-巴比土酸试剂反应生成紫蓝色化合物,于 600nm 波长比色定量。

21.3.3 仪器

21.3.3.1 全玻璃蒸馏器,500mL。

21.3.3.2 具塞比色管,25 和 50mL。

21.3.3.3 分光光度计。

21.3.4 试剂

21.3.4.1 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$):固体。

21.3.4.2 乙酸锌溶液(100g/L):同 21.1.4.2。

21.3.4.3 氢氧化钠溶液(20g/L):同 21.1.4.3。

21.3.4.4 乙酸溶液(3+97):同 21.2.4.3。

21.3.4.5 磷酸二氢钾溶液(136g/L):称取 13.6g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4),溶于纯水中,并稀释至 100mL。

21.3.4.6 氯胺 T 溶液(10g/L)(临用时配制):同 21.1.4.7。

21.3.4.7 氢氧化钠溶液(12g/L):称取 1.2g 氢氧化钠(NaOH),溶于纯水中,并稀释至 100mL。

21.3.4.8 异烟酸-巴比土酸试剂:称取 2.0g 异烟酸($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)和 1.0g 巴比土酸($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$),加到 100mL 60~70℃ 的氢氧化钠溶液(21.3.4.7)中,搅拌至溶解,冷却后加纯水至 100mL。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。

21.3.4.9 甲基橙溶液(0.5g/L):同 21.1.4.11。

21.3.4.10 氰化钾标准使用溶液:同 21.1.4.9。

21.3.4.11 酚酞溶液(1g/L):同 21.2.4.8。

21.3.5 分析步骤

21.3.5.1 水样预处理:同 21.1.5.1。

21.3.5.2 测定

21.3.5.2.1 吸取 10.0mL 馏出吸收溶液,置于 25mL 具塞比色管中。

21.3.5.2.2 另取 25mL 具塞比色管 9 支,分别加入氰化钾标准使用溶液(21.3.4.10)0,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00,1.50,2.00mL,加氢氧化钠溶液(21.3.4.7)至 10.0mL。

21.3.5.2.3 向水样及标准系列管各加 1 滴酚酞溶液(21.3.4.11),用乙酸溶液(21.3.4.4)调至红色刚好消失。

注:试验表明溶液 pH 值在 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。

21.3.5.2.4 向各管加入 3.0mL 磷酸二氢钾溶液(21.3.4.5)和 0.25mL 氯胺 T 溶液(21.3.4.6),混匀。

21.3.5.2.5 放置 1~2min 后,向各管加入 5.0mL 异烟酸-巴比土酸试剂(21.3.4.8),在 25℃ 下使溶液显色 15min。

注:溶液在 25℃ 显色 15min 可获最大吸光度并能稳定 30min。

21.3.5.2.6 于 600nm 波长,用 3cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

21.3.5.2.7 绘制标准曲线,在曲线上查出样品管中氰化物的质量。

21.3.6 计算

$$\rho(\text{CN}^-) = \frac{m \times V_1}{V \times V_2} \dots\dots\dots (21-3)$$

式中: $\rho(\text{CN}^-)$ ——水样中氰化物(以 CN^- 计)的质量浓度,mg/L;

m——从标准曲线上查得样品管中氰化物(以 CN^- 计)的质量, μg ;

V_1 ——馏出液总体积,mL;

V_2 ——显色所用馏出液体积,mL;

V——水样体积,mL。

21.3.7 精密度与准确度:单个实验室测定 7.96 $\mu\text{g}/\text{L}$ 氰化物(以 CN^- 计)合成水样 15 次,相对标准偏差为 2.0%;向 250mL 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%。

22 砷

22.1 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法

22.1.1 范围

本规范规定了用二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的砷。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中砷的测定。

本规范最低检测质量为 0.5 μg 砷。若取 50mL 水样测定则最低检测质量浓度为 0.01mg/L。

钴、镍、汞、银、铂、铬和钼可干扰砷化氢的发生,但饮用水中这些离子通常存在的量不产生干扰。

水中铊的含量超过 0.1mg/L 时对测定有干扰。用本规范测定砷的水样不宜用硝酸保存。

22.1.2 原理

砷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-氯仿中的二乙氨基二硫代甲酸银作用,生成棕红色的胶态银,比色定量。

22.1.3 仪器

22.1.3.1 砷化氢发生器,见图 22-1。

22.1.3.2 分光光度计。

22.1.4 试剂

22.1.4.1 氯仿。

22.1.4.2 无砷锌粒。

22.1.4.3 硫酸溶液(1+1)。

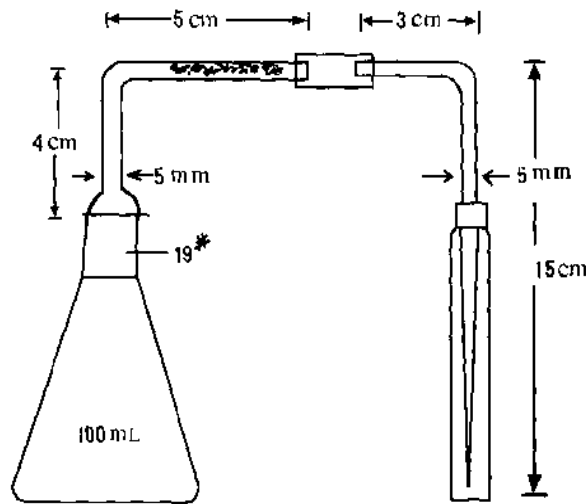


图 22-1 砷化氢发生瓶及吸收管

22.1.4.4 碘化钾溶液(150g/L):称取 15g 碘化钾(KI),溶于纯水中并稀释至 100mL,储于棕色瓶内。

22.1.4.5 氯化亚锡(400g/L):称取 40g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 40mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/L}$)中,并加纯水稀释至 100mL,投入数粒金属锡粒。

22.1.4.6 乙酸铅棉花:将脱脂棉浸入乙酸铅溶液(100g/L)中,2h 后取出,让其自然干燥。

22.1.4.7 吸收溶液:称取 0.25g 二乙氨基二硫代甲酸银($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 \cdot \text{Ag}$),研碎后用少量氯仿溶解,加入 1.0mL 三乙醇胺 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$,再用氯仿稀释到 100mL。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 2.0~2.5g/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 1.7g 硝酸银、2.3g 二乙氨基二硫代甲酸钠于 100mL 纯水中,冷却到 20℃ 以下,缓缓搅拌均匀。过滤生成的柠檬黄色银盐沉淀,用冷的纯水洗涤沉淀数次,置于干燥器中,避光保存。

22.1.4.8 砷标准储备溶液 $[\rho(\text{As}) = 1\text{mg/mL}]$:称取 0.6600g 经 105℃ 干燥 2h 的三氧化二砷(As_2O_3),溶于 5mL 氢氧化钠溶液(200g/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 15mL 硫酸溶液(1+17),转入 500mL 容量瓶,加纯水至刻度。

22.1.4.9 砷标准使用溶液 $[\rho(\text{As}) = 1\mu\text{g/mL}]$:吸取砷标准储备液(22.1.4.8)10.00mL,置于 100mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。临用时,吸取此溶液 10.00mL,置于 1000mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。

22.1.5 分析步骤

22.1.5.1 吸取 50.0mL 水样,置于砷化氢发生瓶中。

22.1.5.2 另取砷化氢发生瓶 8 个,分别加入砷标准使用溶液(22.1.4.9) 0,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00,7.00 及 10.00mL,各加纯水至 50mL。

22.1.5.3 向水样和标准系列中各加 4mL 硫酸溶液(22.1.4.3),2.5mL 碘化钾溶液(22.1.4.4)及 2mL 氯化亚锡溶液(22.1.4.5),混匀,放置 15min。

22.1.5.4 于各吸收管中分别加入 5.0mL 吸收溶液(22.1.4.7),插入塞有乙酸铅棉花(22.1.4.6)的导气管。迅速向各发生瓶中倾入预先称好的 5g 无砷锌粒(22.1.4.2),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 小时,最后用氯仿将吸收液体积补足到 5.0mL。在 1 小时内于 515nm 波长,用 1cm 比色皿,以氯仿为参比,测定吸光度。

注:颗粒大小不同的锌粒在反应中所需酸量不同,一般为 4~10mL,需在使用前用标准溶液进行预试验,以选择适宜的酸量。

22.1.5.5 绘制工作曲线,从曲线上查出水样管中砷的质量。

22.1.6 计算

$$\rho(\text{As}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (22-1)$$

式中： $\rho(\text{As})$ —— 水样中砷(以 As 计)的质量浓度,mg/L;

m —— 从工作曲线上查得的水样管中砷(以 As 计)的质量, μg ;

V —— 水样体积,mL。

22.1.7 精密度和准确度

有 54 个实验室用本规范测定含砷 $61\mu\text{g/L}$ 的合成水样。其他成分的浓度($\mu\text{g/L}$)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%。

22.2 锌-硫酸系统新银盐分光光度法

22.2.1 范围

本规范规定了用锌-硫酸系统新银盐分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的砷。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中砷的测定。

本规范最低检测质量为 $0.2\mu\text{g}$ 砷,若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.004mg/L 。

汞、银、铬、钴等离子可抑制砷化氢的生成,产生负干扰,铋含量高于 0.1mg/L 可产生正干扰。但饮用水及其水源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。

22.2.2 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。

22.2.3 仪器

22.2.3.1 砷化氢发生器。见图 22-1。

22.2.3.2 分光光度计

22.2.4 试剂

除下列试剂外,其它同 22.1.4。

22.2.4.1 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]。

22.2.4.2 硝酸-硝酸银溶液:称取 2.50g 硝酸银于 250mL 棕色容量瓶中,用少量纯水溶解后,加 5mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$),用纯水定容。临用时配制。

22.2.4.3 聚乙烯醇溶液(4g/L):称取 0.80g 聚乙烯醇(聚合度为 1750 ± 50)于烧杯中,加 200mL 纯水加热并不断搅拌至完全溶解后,盖上表面皿,微热煮沸 10min,冷却后使用。当天配制。

22.2.4.4 砷化氢吸收液:按 1+1+2 体积比,将硝酸-硝酸银溶液(22.2.4.2)、聚乙烯醇溶液(22.2.4.3)及乙醇(22.2.4.1)混合,充分摇匀后使用,临用前配制。

22.2.4.5 砷标准使用溶液:取砷标准储备溶液(22.1.4.8)用纯水适当稀释为 $\rho(\text{As})=0.5\mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。

22.2.5 分析步骤

22.2.5.1 吸取 50mL 水样于砷化氢发生瓶中。

22.2.5.2 另取 8 个砷化氢反应瓶,分别加入砷标准使用溶液(22.2.4.5)0,0.40,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 及 6.00mL,并加纯水至 50mL。

22.2.5.3 向水样及标准系列各管中加 4~10mL 硫酸溶液(22.1.4.3),2.5mL 碘化钾溶液(22.1.4.4)及 2mL 氯化亚锡溶液(22.1.4.5),混匀,放置 15min。

注:硫酸用量因锌粒大小而异,可在使用前通过预试验确定。

22.2.5.4 于吸收管中分别加入 4mL 砷化氢吸收液(22.2.4.4)。连接好吸收装置后,迅速向各反应瓶投入预先称好的 5g 锌粒立即塞紧瓶塞,在室温下反应 1h。

22.2.5.5 于 400nm 波长,用 1cm 比色皿,以吸收液为参比,测量吸光度。

22.2.5.6 绘制工作曲线,从曲线上查出水样管中砷的质量。

22.2.6 计算

$$\rho(\text{As}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (22-2)$$

式中： $\rho(\text{As})$ —— 水样中砷(以 As 计)的质量浓度,mg/L;

m —— 从工作曲线上查得的水样管中砷(以 As 计)的质量, μg ;

V —— 水样体积,mL。

22.2.7 精密度和准确度

6个实验室测定 0.5 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 50mL 水样中加入 1 μg 及 3 μg 的砷标准,平均回收率范围为 91.5%~99.9%。

22.3 砷斑法

22.3.1 范围

本规范规定了用砷斑目视比色法测定生活饮用水及其水源水中的砷。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中砷的测定。

本规范最低检测质量为 0.5 μg 砷(以 As 计),若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01mg/L 砷(以 As 计)。

本规范的干扰情况同 22.1.1。

22.3.2 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。于溴化汞试纸上生成黄棕色斑点。比较砷斑颜色的深浅定量。

22.3.3 仪器

砷化氢发生瓶和测砷管见图 22-2。

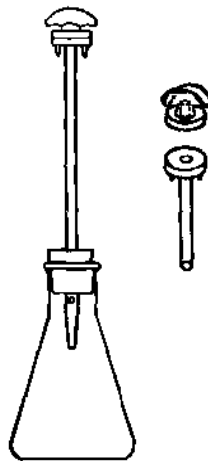


图 22-2 砷化氢发生瓶和测砷管

22.3.4 试剂

22.3.4.1 无砷锌粒。

22.3.4.2 硫酸溶液(1+1)。

22.3.4.3 碘化钾溶液(150g/L):同 22.1.4.4。

22.3.4.4 氯化亚锡(400g/L):同 22.1.4.5。

22.3.4.5 乙酸铅棉花:同 22.1.4.6。

22.3.4.6 溴化汞溶液(50g/L):称取 5g 溴化汞(HgBr_2),溶于乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]中,并稀释至 100mL,储存于棕色瓶中。

22.3.4.7 溴化汞试纸:将致密定性滤纸剪成直径 1.8~2.0cm 的园片,浸入溴化汞溶液(22.3.4.6)中 1~2h。取出后在空气中凉干,保存于棕色瓶中。

22.3.4.8 砷标准使用溶液[$\rho(\text{As})=1\mu\text{g}/\text{mL}$]:配制方法同 22.1.4.9。

22.3.5 分析步骤

22.3.5.1 吸取 50mL 水样,置于砷化氢发生瓶内。

22.3.5.2 另取砷化氢发生瓶 7 个,分别加入砷标准使用溶液(22.3.4.8) 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 及 5.00mL,各加纯水至 50mL。

22.3.5.3 向水样和标准系列瓶中各加 4mL 硫酸溶液(22.3.4.2)、5mL 碘化钾溶液(22.3.4.3)及 1mL 氯化亚锡溶液(22.3.4.4),混匀,放置 15min。

22.3.5.4 将乙酸铅棉花装入测砷管中,并将溴化汞试纸夹紧于测砷管上部磨口之间。注意试纸必须夹紧,并对准孔径位置。

22.3.5.5 向砷化氢发生瓶中加入 5g 无砷锌粒(22.3.4.1),迅速装上测砷管并塞紧。

22.3.5.6 在室温放置 1h,取出溴化汞试纸,将水样的试纸斑点颜色与标准色斑比较。

22.3.6 计算

$$\rho(\text{As}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (22-3)$$

式中: $\rho(\text{As})$ ——水样中砷(以 As 计)的质量浓度,mg/L;

m——相当于标准色斑砷(以 As 计)的质量, μg ;

V——水样体积,mL。

22.3.7 精密度和准确度

有 17 个实验室用本规范测定含砷为 $61\mu\text{g}/\text{L}$ 的合成水样,其它成分的浓度同 22.1.7,测定结果的相对标准偏差为 34%,相对误差为 28%。

22.4 催化示波极谱法

22.4.1 范围

本规范规定了用催化示波极谱法测定生活饮用水及其水源水中的总砷。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中总砷的含量。水中常见金属离子及其盐类不干扰。

本规范最低检测质量为 $0.1\mu\text{g}$,若取 10mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $10\mu\text{g}/\text{L}$ 。

22.4.2 原理

砷在硫酸-碘化钾-亚碲酸钾的支持电解质中,于 -0.64V (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。

22.4.3 试剂

22.4.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g}/\text{mL}$)。

22.4.3.2 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g}/\text{mL}$)。

22.4.3.3 硫酸溶液(1+17):取 10mL 硫酸(22.4.3.2)在玻璃搅拌下慢慢加到 170mL 纯水中。

22.4.3.4 高锰酸钾溶液(15.8g/L):称取 1.58g 高锰酸钾,溶于纯水中并稀释为 100mL。

22.4.3.5 盐酸羟胺溶液(100g/L):称取 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$),溶于纯水中并稀释为 100mL。

22.4.3.6 碘化钾溶液(332g/L):称取 33.2g 碘化钾及 0.1g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),用纯水溶解并稀释为 100mL。

22.4.3.7 亚碲酸钾溶液:称取 0.1g 亚碲酸钾(K_2TeO_5),溶于纯水并稀释为 500mL,此溶液 1mL 含 0.1mg 砷。

22.4.3.8 消化液:取高锰酸钾溶液(22.4.3.4)与硫酸溶液(22.4.3.3)等体积混合。

22.4.3.9 氢氧化钠溶液(200g/L):称取 20g 氢氧化钠,用新煮沸放冷的纯水溶解,并稀释为 100mL。

22.4.3.10 砷标准储备溶液:同 22.1.4.8。

22.4.3.11 砷标准使用溶液:同 22.1.4.9。

22.4.3.12 酚酞指示剂(5g/L):称取 0.5g 酚酞,溶于 50mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$]中,再加纯水至 100mL。

22.4.4 仪器

22.4.4.1 瓷坩埚,30mL。

22.4.4.2 水浴锅。

22.4.4.3 示波极谱仪。

22.4.5 分析步骤

22.4.5.1 样品处理:吸取 10.0mL 水样于 30mL 瓷坩埚中,加 2mL 消化液(22.4.3.8),置沸水浴上蒸至近于(只剩下少许硫酸)。

22.4.5.2 标准系列:吸取 0,0.10,0.30,0.50,0.70,1.00 及 3.00mL 砷标准使用溶液(22.4.3.11),分别置于 30mL 瓷坩埚中,补加纯水至 10mL,各加 2mL 消化液(22.4.3.8),以下同样品处理。

22.4.5.3 向样品和标准中各加入 7.75mL 硫酸溶液(22.4.3.3),再加入 0.25mL 盐酸羟胺溶液(22.4.3.5),使高锰酸钾颜色褪尽。再依次加 1.5mL 碘化钾(22.4.3.6)、0.5mL 亚砷酸钾溶液(22.4.3.7),混匀。

22.4.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位为 -0.4V ,导数扫描。在 -0.64V 处读取水样及标准系列的峰高。

22.4.5.5 以砷含量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制工作曲线,从曲线上查出水样中砷的质量。

22.4.6 计算

$$\rho(\text{As}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (22-4)$$

式中: $\rho(\text{As})$ ——水样中砷的质量浓度,mg/L;

m ——从工作曲线上查得砷的含量, μg ;

V ——水样体积,mL。

22.4.7 精密度和准确度

22.4.7.1 4 个实验室重复测定加标水样,水样浓度范围 $0 \sim 0.008\text{mg/L}$,加标范围为 $0.1 \sim 10.0\mu\text{g}$,相对标准偏差为 $1.1\% \sim 5.2\%$,回收率为 $87.5\% \sim 105.9\%$ 。有机砷和无机砷回收实验对照回收率为 $91.7\% \sim 106.2\%$ 。

22.4.7.2 不同类型水样用本规范与 DDCAg 法对照实验,水样浓度范围为 $0.01 \sim 0.115\text{mg/L}$,测得两法的相对误差为 $1.9\% \sim 7.4\%$ 。

22.5 氢化物-原子荧光法

22.5.1 范围

本规范规定了用氢化物原子荧光法测定生活饮用水及水源水中的砷。

本规范适用于测定生活饮用水及水源水中砷的含量。

本规范最低检测质量为 2.0ng 。若进样 5mL 测定,最低检测质量浓度为 $0.4\mu\text{g/L}$ 。

22.5.2 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。

22.5.3 试剂

22.5.3.1 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$),优级纯。

22.5.3.2 氢氧化钾,固体,优级纯。

22.5.3.3 硫脲溶液(150g/L):称取硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]15\text{g}$ 溶于 100mL 纯水中,用时现配。

22.5.3.4 硼氢化钾溶液(7g/L):称取 2g 氢氧化钾(22.5.3.2)溶于 200mL 纯水中,加入 7g 硼氢化钾

并使之溶解。用纯水稀释至 1000mL,用时现配。

22.5.3.5 砷标准储备溶液 $[\rho(\text{As}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}]$:称取 0.1320g 经 105℃ 干燥 2h 的三氧化二砷(As_2O_3)于 50mL 烧杯中,加 10mL 氢氧化钠(40g/L)使之溶解,加 5mL 盐酸(22.5.3.1),转入 1000mL 容量瓶中定容,混匀。

22.5.3.6 砷标准使用溶液 $[\rho(\text{As}) = 0.1\mu\text{g}/\text{mL}]$ 吸取砷标准储备溶液(22.5.3.5)5.00mL 于 500mL 容量瓶中,以纯水定容,混匀。此溶液为 $[\rho(\text{As}) = 1\mu\text{g}/\text{mL}]$ 。再吸取此溶液 10.00mL 于 100mL 容量瓶中,以纯水定容。

22.5.4 仪器

原子荧光分析仪,配砷特种空心阴极灯。

22.5.5 分析步骤

22.5.5.1 仪器配置

氩气气压 0.02MPa;Ar,流量:800mL/min;负高压:250~300V;灯电流:40~50mA;原子化器温度:室温或 200℃;KBH₃流速:0.6~0.7mL/s;KBH₃加液时间:5~6s;积分时间 10s。

22.5.5.2 样品测定

22.5.5.2.1 于 25mL 比色管中,加入 20mL 水样,加入盐酸(22.5.3.1)3mL,硫脲溶液(22.5.3.3)2mL,摇匀,放置 10min。

22.5.5.2.2 吸取 5mL 试液,注入仪器氢化物发生器中,记录荧光强度值。

22.5.5.3 标准曲线的绘制

22.5.5.3.1 吸取砷标准使用溶液(22.5.3.6)0.00,0.10,0.20,0.50,1.00,2.50 和 5.00mL 于一系列 25mL 比色管中,加入盐酸(22.5.3.1)3mL,硫脲溶液(22.5.3.3)2mL,加纯水至 25mL,摇匀,放置 10min 后,按 22.5.5.2.2 操作。

22.5.5.3.2 比色管中砷含量(μg)为横坐标,荧光信号值为纵坐标绘制工作曲线。

22.5.6 计算

$$\rho(\text{As}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (22-5)$$

式中: $\rho(\text{As})$ —水样中砷的浓度,mg/L;

m—从工作曲线上查得的样品管中砷的含量, μg ;

V—水样的体积,mL。

22.5.7 精密度和准确度

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(0.002mg/L):加标回收率:68.4±4.3;相对标准偏差:6.3。

中浓度加标(0.006mg/L):加标回收率:92.4±3.9;相对标准偏差:4.2。

高浓度加标(0.010mg/L):加标回收率:101.4±3.0;相对标准偏差:3.0。

23 硒

23.1 二氨基萘荧光法

23.1.1 范围

本规范规定了用二氨基萘荧光法测定生活饮用水及其水源水中的总硒。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中总硒的含量。

20mL 水样中分别存在下列含量的元素不干扰测定:砷,30;铍,27;镉,5;钴,30;铬,30;铜,35;汞,1.0;铁,100;铅,50;锰,40;镍,20;钒,100 和 锌,50 μg 。

本规范最低检测质量为 0.005 μg ,若取 20mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

23.1.2 原理

2,3-二氨基萘在 pH1.5~2.0 溶液中,选择性地与四价硒离子反应生成苯并(c)硒二唑化合物绿色荧光物质,由环己烷萃取,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四价硒,再经盐酸消化将六价硒还原为四价硒,然后测定总硒含量。

23.1.3 试剂

23.1.3.1 高氯酸($\rho_{20} = 1.67\text{g/mL}$)。

23.1.3.2 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)。

23.1.3.3 盐酸溶液[$c(\text{HCl}) = 0.1\text{mol/L}$]:取 8.4mL 盐酸(23.1.3.2),用纯水稀释为 1000mL。

23.1.3.4 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$):优级纯。

23.1.3.5 硝酸+高氯酸(1+1):量取 100mL 硝酸(23.1.3.4),加入 100mL 高氯酸(23.1.3.1),混匀。

23.1.3.6 盐酸溶液(1+4):量取 50mL 盐酸(23.1.3.2),加入 200mL 纯水中,混匀。

23.1.3.7 氨水(1+1):取氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)与等体积纯水混合,混匀。

23.1.3.8 乙二胺四乙酸二钠溶液(50g/L):称取 5g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于少量纯水中,加热溶解,放冷后稀释至 100mL。

23.1.3.9 盐酸羟胺溶液(100g/L):称取 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$),溶于纯水中并稀释至 100mL。

23.1.3.10 精密 pH 试纸:pH0.5~5.0。

23.1.3.11 甲酚红溶液(0.2g/L):称取 20mg 甲酚红($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$),溶于少量纯水中,加一滴氨水(23.1.3.7)使完全溶解,加纯水稀释至 100mL。

23.1.3.12 混合试剂:临用前,取 50mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(23.1.3.8),50mL 盐酸羟胺溶液(23.1.3.9)及 2.5mL 甲酚红溶液(23.1.3.11),加纯水稀释至 500mL,混匀。

23.1.3.13 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。

23.1.3.14 2,3-二氨基萘溶液(1g/L,此溶液需在暗室中配制):称取 100mg 2,3-二氨基萘[$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$,简称 DAN]于 250mL 磨口锥形瓶中,加入 100mL 盐酸溶液(23.1.3.3),振摇至全部溶解(约 15min)后,加入 20mL 环己烷继续振摇 5min,移入底部塞有玻璃棉(或脱脂棉)的分液漏斗中,静置分层后将水相放回原锥形瓶内,再用环己烷萃取多次(次数视 DAN 试剂中荧光杂质多少而定,一般需 5~6 次),直到环己烷相荧光最低为止。将此纯化的水溶液储于棕色瓶中,加一层约 1cm 厚的环己烷以隔绝空气,置冰箱内保存。用前再以环己烷萃取一次。经常使用以每月配制一次为宜,不经常使用可保存一年。

23.1.3.15 硒标准储备溶液[$\rho(\text{Se}) = 100\mu\text{g/mL}$]:称取 0.1000g 硒,溶于少量硝酸(23.1.3.4)中,加入 2mL 高氯酸(23.1.3.1)。在沸水浴上加热蒸去硝酸(约 3~4h),稍冷后加入 8.4mL 盐酸(23.1.3.2),继续加热 2min,然后移入 1000mL 容量瓶内,用纯水定容。

23.1.3.16 硒标准使用液[$\rho(\text{Se}) = 0.05\mu\text{g/mL}$]:将硒标准储备溶液(23.1.3.15)用盐酸溶液(23.1.3.3)稀释,储于冰箱内备用。

23.1.4 仪器

本规范首次使用的玻璃器皿,均须以硝酸(1+1)浸泡 4h 以上,并用自来水、纯水冲洗洁净;本规范用过的玻璃器皿,以自来水淋洗后,于洗涤剂溶液(5g/L)中浸泡 2h 以上,并用自来水、纯水洗净。

23.1.4.1 磨口锥形瓶,100mL。

23.1.4.2 分液漏斗(活塞勿涂油),25 及 250mL。

23.1.4.3 具塞比色管,5mL。

23.1.4.4 电热板

23.1.4.5 水浴锅。

23.1.4.6 荧光分光光度计或荧光光度计。

23.1.5 分析步骤

23.1.5.1 消化

23.1.5.1.1 吸取 5.00~20.00mL 水样及硒标准使用溶液(23.1.3.16)0,0.10,0.30,0.50,0.70,1.00,1.50 及 2.00mL 分别于 100mL 磨口锥形瓶中,各加纯水至与水样相同体积。

23.1.5.1.2 沿瓶壁加入 2.5mL 硝酸+高氯酸(23.1.3.5),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,以观察浓白烟为准)为止,立即取下。注意,消化未到终点过早取下,会因具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。

23.1.5.1.3 稍冷后加入 2.5mL 盐酸溶液(23.1.3.6),继续加热至呈浅黄色,立即取下。

23.1.5.2 消化完毕的溶液放冷后,各瓶均加入 10mL 混合试剂(23.1.3.12),摇匀,溶液应呈桃红色,用氨水(23.1.3.7)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(23.1.3.6)再调回至浅橙色,此时溶液 pH 值为 1.5~2.0。必要时需用 pH0.5~5.0 精密试纸(23.1.3.10)检验,然后冷却。

注:四价硒与 2,3-二氨基萘必须在酸性溶液中反应,pH 值以 1.5~2.0 为最佳,过低时溶液易乳花,太高时测定结果偏高。甲酚红指示剂有 pH2~3 及 7.2~8.8 两个变色范围,前者是由桃红色变为黄色,后者是由黄色变成桃红(微带蓝)色。本规范是采用前一个变色范围,将溶液调节至浅橙色 pH 值为 1.5~2.0 最适宜。

23.1.5.3 本步骤需在暗室内黄色灯下操作。向上述各瓶内加入 2mL 2,3-二氨基萘溶液(23.1.3.14),摇匀,置沸水浴中加热 5min(自放入沸水浴中算起),取出,冷却。

23.1.5.4 向各瓶加入 4.0mL 环己烷(23.1.3.13),加盖密塞,振摇 2min。全部溶液移入分液漏斗(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。

23.1.5.5 荧光测定:可选用下列仪器之一测定荧光强度。

23.1.5.5.1 荧光分光光度计:激发光波长 376nm,发射光波长为 520nm。

23.1.5.5.2 荧光光度计:不同型号的仪器具备的滤光片不同,应选择适当滤光片。可用激发光滤片为 330nm,荧光滤片为 510nm(截止型)和 530nm(带通型)组合滤片。

23.1.5.6 绘制工作曲线,从曲线上查出水样管中硒的质量。

23.1.6 计算

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (23-1)$$

式中: $\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m ——从工作曲线上查得的水样管中硒质量, μg ;

V ——水样体积,mL。

23.1.7 精密度与准确度

单个实验室测定含 0~10.0 $\mu\text{g/L}$ 硒标准溶液,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 $\mu\text{g/L}$ 时相对标准偏差大于 20%;硒含量大于 1 $\mu\text{g/L}$ 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 0.10~41.8 $\mu\text{g/L}$,加入标准 0.10~10.0 $\mu\text{g/L}$,硒的平均回收率为 98.1% \pm 7.4%。

23.2 氢化原子吸收分光光度法

23.2.1 范围

本规范规定了用氢化原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的总硒。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中总硒的含量。

水中常见金属及非金属离子均不干扰测定。

本规范最低检测质量为 0.01 μg ,若取 50mL 水样处理后测定,则最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

23.2.2 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四价硒。在盐酸介质中加热煮沸水样残渣,将六价硒还原为四价硒。然后将样品调至合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,由工作曲线求水中硒含量。

如果只测四价和六价硒,水样可不经消化处理。又如只测四价硒,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。

23.2.3 试剂

23.2.3.1 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)。

23.2.3.2 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)。

23.2.3.3 盐酸溶液(1+2)。

23.2.3.4 盐酸溶液(1+1)。

23.2.3.5 氢氧化钠溶液(10g/L):称取 1g 氢氧化钠,用纯水溶解,并稀释为 100mL。

23.2.3.6 硼氢化钾溶液(10g/L):称取 1g 硼氢化钾(KBH_4)用氢氧化钠溶液(23.2.3.5)溶解并稀释为 100mL。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。

23.2.3.7 铁氰化钾溶液(100g/L):称取 10g 铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$,用纯水溶解,并稀释为 100mL。

23.2.3.8 硝酸+高氯酸(1+1):见 23.1.3.5。

23.2.3.9 硒标准储备溶液 $[\rho(\text{Se}) = 100\mu\text{g/mL}]$:同 23.1.3.15。

23.2.3.10 硒标准中间溶液 $[\rho(\text{Se}) = 10\mu\text{g/mL}]$:吸取 10.00mL 硒标准储备溶液(23.2.3.9),在容量瓶内,用盐酸溶液(23.2.3.3)稀释为 100mL。

23.2.3.11 硒标准使用溶液:取适量硒标准中间溶液,用纯水稀释成 $\rho(\text{Se}) = 0.1\mu\text{g/mL}$ 。临用前配制。

23.2.3.12 高纯氮。

23.2.4 仪器

23.2.4.1 原子吸收分光光度计。

23.2.4.2 硒空心阴极灯。

23.2.4.3 氢化物发生器和电热石英管或火焰石英管原子化器。

23.2.4.4 具塞比色管,10mL。

23.2.5 分析步骤

23.2.5.1 样品预处理

23.2.5.1.1 吸取 50mL 水样于 100mL 锥形瓶中,加 2.0mL 硝酸+高氯酸(23.2.3.8),在电热板上蒸发至冒高氯酸白烟,取下放冷。加 4.0mL 盐酸溶液(23.2.3.4),在沸水浴中加热 10min,取出放冷。转移至预先加有 1.0mL 铁氰化钾溶液(23.2.3.7)的 10mL 具塞比色管中,加纯水至 10mL,混匀后测总硒。

23.2.5.1.2 吸取 50.0mL 水样于 100mL 锥形瓶中,加 2.0mL 盐酸(23.2.3.2),于电热板上蒸发至溶液小于 5mL,取下放冷。转移至预先加有 1.0mL 铁氰化钾溶液(23.2.3.7)的 10mL 具塞比色管中,加纯水至 10mL,混匀后测四价和六价硒。

23.2.5.2 制备标准系列:分别将 0,0.10,0.20,0.40,0.80,1.00,1.20 和 1.50 mL 硒标准使用溶液(23.2.3.11)置于 10mL 具塞比色管中,加 4.0mL 盐酸溶液(23.2.3.4)及 1.0mL 铁氰化钾溶液(23.2.3.7),加纯水至 10mL。混匀后供测定。

23.2.5.3 测定

23.2.5.3.1 仪器参数

A 波长:196nm。

B 灯电流:8mA。

C 氮气流速:1.2L/min。

D 原子化温度:800℃。

23.2.5.3.2 按推荐的仪器参数调试好仪器。分别取 5.0mL 标准系列和样品溶液(23.2.5.1-23.2.5.2)于氢化物发生器中,加 3.0mL 硼氢化钾溶液(23.2.3.6),测量吸光度。

23.2.5.4 以吸光度对硒浓度作图,绘制标准曲线,从曲线上查出样品管中硒的质量。

23.2.6 计算

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (23-2)$$

式中： $\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m ——从标准曲线上查得硒的质量， μg ；

V ——水样体积， mL 。

23.2.7 精密度和准确度

四个实验室测定含硒 $0.51 \sim 6.15 \mu\text{g/L}$ 的水样，其相对标准偏差为 $2.4\% \sim 4.7\%$ ；加标回收试验，在 $2.0 \sim 10.0 \mu\text{g/L}$ 范围，回收率均在 90% 以上。

23.3 催化示波极谱法

23.3.1 范围

本规范规定了用催化示波极谱法测定饮用水及其水源水中的总硒。

本规范适用于测定饮用水及其水源水中总硒的含量。

水中常见离子及 1000mg/L 钙， 10mg/L 铁、锰和锌， 1mg/L 砷不干扰测定； 5mg/L 银、 3mg/L 铜、 0.1mg/L 碲出现负干扰，但饮用水及其水源水中银、铜、碲含量甚微，可以不考虑。

本规范最低检测质量为 $0.004 \mu\text{g}$ ，若取 10mL 水样测定，最低检测质量浓度为 $0.4 \mu\text{g/L}$ 。

23.3.2 原理

在高氯酸介质中，四价硒与亚硫酸钠形成硒的络盐，用 EDTA 作掩蔽剂，在氨-氯化铵-碘酸钾催化体系中，在峰电位为 -0.85V （对饱和甘汞电极）产生灵敏的催化波，根据峰高计算出硒含量。

水样以高氯酸消化，可将四价以下的无机和有机硒氧化成 Se^{4+} ，用盐酸将 Se^{6+} 还原成 Se^{4+} ，测出结果为总硒含量。

23.3.3 试剂

配制试剂或稀释溶液等所用的纯水均为去离子蒸馏水，试剂均为优级纯。

23.3.3.1 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{g/mL}$)。

23.3.3.2 高氯酸($\rho_{20} = 1.68 \text{g/mL}$)。

23.3.3.3 硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{g/mL}$)。

23.3.3.4 氨水($\rho_{20} = 0.88 \text{g/mL}$)。

23.3.3.5 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.1 \text{mol/L}$]：取 8.3mL 盐酸(23.3.3.1)，加纯水稀释至 1000mL 。

23.3.3.6 高氯酸溶液(1+1)：取 50mL 高氯酸(23.3.3.2)，加入 50mL 纯水中，混匀。

23.3.3.7 亚硫酸钠溶液(100g/L)：称取 10g 亚硫酸钠(Na_2SO_3)，用纯水溶解后稀释至 100mL 。

23.3.3.8 碘酸钾溶液(30g/L)：称取 3g 碘酸钾(KIO_3)，加入 50mL 纯水及 20mL 氨水(23.3.3.4)，溶解后用纯水稀释至 100mL 。

23.3.3.9 混合试剂：取 30mL 氨水(23.3.3.4)加入 100mL 纯水中，再加入 12.5g 氯化铵及 1.0g Na_2EDTA ，溶解后用纯水稀释至 250mL 。

23.3.3.10 硒标准储备溶液：同 23.1.3.15。

23.3.3.11 硒标准使用溶液：临用时将硒标准储备溶液(23.3.3.10)用盐酸溶液(23.3.3.5)稀释成 $\rho(\text{Se}) = 0.04 \mu\text{g/mL}$ 。

23.3.4 仪器

23.3.4.1 示波极谱仪。

23.3.4.2 电热板，可控制温度在 300°C 以下。

23.3.4.3 具塞比色管， 25mL 。

23.3.5 分析步骤

23.3.5.1 吸取 10.0mL 水样于 50mL 锥形瓶中，加 0.50mL 高氯酸溶液(23.3.3.6)，于电热板上加热至近干(约剩余 0.5mL)时取下，趁热加 2 滴盐酸(23.3.3.1)，混匀。冷至室温后转入 25mL 具塞比

色管中,补加纯水至 10mL。

23.3.5.2 取 8 支 25mL 比色管,分别加入硒标准使用溶液(23.3.3.11)0,0.10,0.50,1.00,1.50,2.00,3.00 及 4.00mL,补加纯水至 10mL。

23.3.5.3 向样品及标准管中各加 2.0mL 亚硫酸钠溶液(23.3.3.7),混匀,放置 20min;各加 1.0mL 混合试剂(23.3.3.9),3.0mL 碘酸钾溶液(23.3.3.8),补加纯水至 25mL 刻度,混匀。放置 30min 后至 10h 内进行测定。

23.3.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位为 -0.60V,导数扫描,在 -0.85V 处读取水样及标准系列的峰高。

23.3.5.5 以硒含量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制标准曲线,从曲线上查出水样中硒的质量。

23.3.6 计算

$$\rho(\text{Se}) = -\frac{m}{V} \dots\dots\dots (23-2)$$

式中: $\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度,mg/L;

m ——扣除试验空白后在标准曲线上查得硒的质量, μg ;

V ——水样体积,mL。

23.3.7 精密度及准确度

四个实验室对含硒 $2\mu\text{g/L}$ 及 $8\mu\text{g/L}$ 的水样,测定的相对标准偏差为 8.7%~2.1%,加入硒标准为 $0.8\mu\text{g/L}$ 及 $6\mu\text{g/L}$,回收率分别为 84.7%~115.1% 及 95.2%~109.8%。

23.4 二氨基联苯胺分光光度法

23.4.1 范围

本规范规定了用二氨基联苯胺分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的总硒。

本规范适用于测定饮用水及其水源水中总硒的含量。

本规范最低检测质量为 $1\mu\text{g}$ 硒,若取 200mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $5\mu\text{g/L}$ 。

23.4.2 原理

在酸性条件下,3,3'-二氨基联苯胺与硒作用生成黄色化合物,pH 在 7 左右时能被甲苯萃取,比色定量。水样需经混合酸液消化后,将四价以下的无机和有机硒氧化至四价硒,再经盐酸消化将六价硒还原至四价硒,然后测定总硒含量。

23.4.3 试剂

23.4.3.1 精密 pH 试纸:pH0.5~5.0 及 pH5.4~7.0。

23.4.3.2 硝酸+高氯酸(1+1):同 23.1.3.5。

23.4.3.3 盐酸溶液(1+4):同 23.1.3.6。

23.4.3.4 乙二胺四乙酸二钠溶液(50g/L):同 23.1.3.8。

23.4.3.5 盐酸羟胺溶液(100g/L):同 23.1.3.9。

23.4.3.6 甲酚红溶液(0.2g/L):同 23.1.3.11。

23.4.3.7 混合试剂:同 23.1.3.12。

23.4.3.8 氢氧化钠溶液(100g/L):取 10g 氢氧化钠,用纯水溶解,并稀释至 100mL。

23.4.3.9 3,3'-二氨基联苯胺盐酸溶液(5g/L):称取 0.5g 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐 $[(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,溶于纯水中,并稀释至 100mL。因 3,3'-二氨基联苯胺溶液极易变质,必须临用前配制。

23.4.3.10 甲苯。

23.4.3.11 硒标准储备溶液:同 23.1.3.15。

23.4.3.12 硒标准使用溶液:将硒标准储备溶液(23.4.3.11)用盐酸溶液(23.1.3.3)稀释成 $\rho(\text{Se}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。储于冰箱内备用。

23.4.4 仪器

23.4.4.1 具塞锥形瓶,250mL。

23.4.4.2 分液漏斗,50mL。

23.4.4.3 具塞比色管,10mL。

23.4.4.4 电热板。

23.4.4.5 振荡器。

23.4.4.6 分光光度计。

23.4.5 分析步骤

23.4.5.1 量取 200mL 水样与 0,1.00,2.00,3.00,4.00,6.00,8.00 及 10.00mL 硒标准使用溶液(23.4.3.12)分别于 250mL 具塞锥形瓶中,各加纯水至 200mL,加数滴氢氧化钠溶液(23.4.3.8)至 pH7,加热浓缩至约 10mL(注意:不可蒸干!否则硒将损失),取下放冷。

23.4.5.2 消化:沿上述瓶壁加入 5mL 硝酸+高氯酸(23.4.3.2),将瓶(勿盖塞)于电热板上加热,以下按 23.1.5.1.B 及 23.1.5.1.C 步骤操作至消化终点,立即取下。

23.4.5.3 放冷后沿瓶壁加入 20mL 混合试剂(23.4.3.7)溶液应呈桃红色。用氢氧化钠(23.4.3.8)调 pH 至 2~3,溶液呈淡橙色,必要时需用 pH0.5~5.0 精密试纸(23.4.3.1)检验,加入 3.5mL 3,3'-二氨基联苯胺溶液(23.4.3.9),摇匀,在暗处放置 30min。

23.4.5.4 用氢氧化钠溶液(23.4.3.8)调节 pH 至 6.5~7(溶液颜色由黄刚变成淡黄橙色)。必要时需用 pH5.4~7.0 的精密 pH 试纸(23.4.3.1)检查。

23.4.5.5 加入 10.0mL 甲苯(23.4.3.10),振摇 2min,静置 5min。待溶液分层,将甲苯相放入 10mL 比色管中,于 430nm 波长下,用 3cm 比色皿,以甲苯作参比。测定吸光度。

注:用甲苯萃取时,溶液的 pH 值应控制在 6.5~7,不可过高,否则会使测定结果偏高。萃取时若产生乳化现象,放出水相后加入少许无水硫酸钠于分液漏斗中,振摇后静置,从分液漏斗上口倾出甲苯相。

23.4.5.6 以吸光度为纵座标,硒含量为横座标,绘制工作曲线,从曲线上查出样品中硒的质量。

23.4.6 计算

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (23-4)$$

式中: $\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m ——从工作曲线上查得的硒质量, μg ;

V ——水样体积,mL。

23.4.7 精密度与准确度

测定含 5,25,45 $\mu\text{g/L}$ 硒的标准溶液,重复测定 6 次,标准偏差分别为 31%,16%,5.5%;测定自来水、井水、矿泉水、污水及某些工业废水等水样,每个水样重复测定 3~6 次,含硒量为未检出至 21.3 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差(随含量增加而减小)为 44%~14%。各种水样本底硒含量为未检出至 0.70 μg 硒,加入 2~5 μgSe ,回收率为 100%~108%。

23.5 氢化物-原子荧光法

23.5.1 范围

本规范规定了氢化物-原子荧光法测定生活饮用水及水源水中的总硒。

本规范适用于测定测定饮用水及水源水中硒的含量。

本规范最低检验量随不同型号仪器而定。一些常用的国产原子荧光分析仪,最低检测质量为 5.0ng,若进样 20mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。

23.5.2 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四价硒;经盐酸消化将六价硒还原为四价硒,由此测定总硒浓度。

23.5.3 试剂

23.5.3.1 盐酸,优级纯($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)。

23.5.3.2 硝酸-高氯酸(1+1):量取 100mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$,优级纯)加入 100mL 高氯酸($\rho_{20} = 1.68\text{g/mL}$ 优级纯)。

23.5.3.3 硼氢化钾溶液(7g/L):称取 2g 氢氧化钾(KOH,优级纯)溶于 200mL 纯水中,加入 7g 硼氢化钾[KBH_4 ,分析纯]并使之溶解,用纯水稀释至 100mL。用时现配。

23.5.3.4 硒标准储备溶液[$\rho(\text{Se}) = 100\mu\text{g/mL}$]:同 23.1.3.15。

23.5.3.5 硒标准使用溶液:将硒标准储备溶液(23.5.3.4)用 0.1mol/L 盐酸稀释成 $\rho(\text{Se}) = 0.05\mu\text{g/mL}$,储存于冰箱中。

23.5.4 仪器

原子荧光分析仪,配硒特种空心阴极灯。

23.5.5 分析步骤

23.5.5.1 消化

吸取 5.00~20.00mL 水样及硒标准使用溶液(23.5.3.5)0,0.10,0.50,1.00,3.00,5.00mL 分别于 100mL 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 2.0mL 硝酸+高氯酸(23.5.3.2),缓缓加热浓缩至出现浓白烟,稍冷后加 5mL 纯水,加 5mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$),加热微沸保持 3~5min。冷却后移入 25mL 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。

23.5.5.2 测定

选用合适的原子荧光分光计,其测定条件如下:

氩气压强:0.02MPa;氩气流量:800mL/min;负高压:250~300V

灯电流:60~100mA;原子化器温度:室温或 250℃; KBH_4 流速:0.6~0.7mL/s; KBH_4 加液时间:5~6s;积分时间:10s。

吸取 5.0mL 试液,注入仪器氢化物发生器中,加硼氢化钾溶液(23.5.3.3),并记录荧光强度值。

23.5.5.3 标准曲线绘制

以比色管中硒含量(μg)为横坐标,荧光强度值为纵坐标绘制标准曲线,从曲线上查出水样中硒含量。

23.5.6 计算

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (23-5)$$

式中: $\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度,mg/L;

m ——从标准曲线上查得的硒含量, μg ;

V ——水样体积,mL。

23.5.7 精密度和准确度

单个实验室用本规范测硒的精密度,多次重复测定水中总硒。当硒浓度为 0.0014mg/L,0.02mg/L 和 0.049mg/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 30ng,100ng 和 300ng 硒时平均回收率分别为 $87.8 \pm 7.7\%$, $111 \pm 5.1\%$ 和 $104 \pm 2.1\%$ 。

24 汞

24.1 冷原子吸收法

24.1.1 范围

本规范规定了用冷原子吸收法测定生活饮用水及其水源水中的总汞。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中总汞的含量。

本规范的最低检测质量和最低检测质量浓度随不同型号的测汞仪而定。常用的国产测汞仪,最

低检测质量为 0.01 μg 汞,若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

24.1.2 原理

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

24.1.3 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。

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

24.1.3.2 重铬酸钾硝酸溶液(0.5g/L):称取 0.5g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),用硝酸溶液(24.1.3.1)溶解,并稀释为 1000mL。

24.1.3.3 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{mL}$)。

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

注:高锰酸钾中含有微量汞时很难除去,选用时要注意。

24.1.3.5 盐酸羟胺溶液(100g/L):称取 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$),溶于纯水中并稀释至 100mL。如果试剂空白高,以 2.5L/min 的流量通入氮气或净化过的空气 30min。

24.1.3.6 氯化亚锡溶液(100g/L):称取 10g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),先溶于 10mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g}/\text{mL}$)中,必要时可稍加热,然后用纯水稀释至 100mL。如果试剂空白值高,以 2.5L/min 的流量通入氮气或净化过的空气 30min。

24.1.3.7 溴酸钾-溴化钾溶液:称取 2.784g 溴酸钾(KBrO_3)和 10g 溴化钾(KBr),溶于纯水中并稀释至 1000mL。

24.1.3.8 汞标准储备溶液 [$\rho(\text{Hg}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$]:称取 0.1353g 经硅胶干燥器放置 24h 的氯化汞(HgCl_2),溶于重铬酸钾硝酸溶液(24.1.3.2),并将此溶液定容至 1000mL。

24.1.3.9 汞标准使用液 [$\rho(\text{Hg}) = 0.05\mu\text{g}/\text{mL}$]:临用前吸取汞标准储备溶液(24.1.3.8)10.00mL 于 100mL 容量瓶中,用重铬酸钾硝酸溶液(24.1.3.2)定容至 100mL。再吸取此溶液 5.00mL,用含重铬酸钾硝酸溶液(24.1.3.2)定容至 1000mL。

24.1.4 仪器

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

24.1.4.1 锥形瓶,100mL。

24.1.4.2 容量瓶,50mL。

24.1.4.3 汞蒸气发生管。

24.1.4.4 冷原子吸收测汞仪。

24.1.5 分析步骤

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

24.1.5.1.1 硫酸-高锰酸钾消化法。

A 于 100mL 锥形瓶中,加入 2mL 高锰酸钾溶液(24.1.3.4)及 40.0mL 水样。

B 另取 100mL 锥形瓶 8 个,各加入 2mL 高锰酸钾溶液(24.1.3.4),然后分别加入汞标准使用液(24.1.3.9)0,0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 和 5.00mL,各加入纯水至 50mL。

C 向水样瓶及标准系列瓶中各滴加 2mL 硫酸(24.1.3.3),混匀,置电炉上加热煮沸 5min,取下放冷。

注: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 20mg/L 以下时,每 50mL 水样中加入 2mL 高锰酸钾溶液(24.1.3.4)已足够。加热分解时须加入数粒玻璃珠,并在近沸时不时摇动锥形瓶,以防止受热不均匀而引起暴沸。

D 逐滴加入盐酸羟胺溶液(24.1.3.5)至高锰酸钾紫红色褪尽,放置 30min。分别移入 50mL 容量瓶中,加纯水至刻度。

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

24.1.5.1.2 溴酸钾-溴化钾消化法。

A 吸取 40.0mL 水样于 100mL 容量瓶中。

B 另取 100mL 容量瓶 8 个,分别加入汞标准使用液(24.1.3.9)0,0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 和 5.00mL,各加纯水至 50mL。

C 向水样及标准系列溶液中各加 2mL 硫酸(24.1.3.3),摇匀,加入 4mL 溴酸钾-溴化钾溶液(24.1.3.7),摇匀后放置 10min。

D 滴加几滴盐酸羟胺溶液(24.1.3.5),至黄色褪尽为止(中止溴化作用)最后加纯水至 100mL。

24.1.5.2 测定:按照仪器说明书调整好测汞仪。从样品及标准系列中逐个吸取 25.0mL 溶液于汞蒸气发生管中,加入 2mL 氯化亚锡溶液(24.1.3.6),迅速塞紧瓶塞,轻轻振摇数次,放置 30s。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。

24.1.5.3 用峰高对浓度作图,绘制工作曲线,从曲线上查出所测水样中汞的质量。

24.1.6 计算

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (24-1)$$

式中: $\rho(\text{Hg})$ ——水样中汞的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m ——从工作曲线上查得的水样中汞的质量, μg ;

V ——水样体积, mL。

24.1.7 精密度与准确度

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

24.2 双硫腙分光光度法

24.2.1 范围

本规范规定了用双硫腙分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的总汞。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中总汞的含量。

1000 μg 铜、20 μg 银、10 μg 金、5 μg 铂对测定均无干扰。钡干扰测定,但它一般在水样中很少存在。

本规范最低检测质量为 0.25 μg 。若取 250mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 。

24.2.2 原理

汞离子与双硫腙在 0.5mol/L 硫酸的酸性条件下能迅速定量螯合,生成能溶于氯仿、四氯化碳等有机溶剂的橙色螯合物,用碱液洗去过量的双硫腙,于 485nm 波长下比色定量。

于水样中加入高锰酸钾和硫酸并加热,可将水中有机汞和低价汞氧化成高价汞,且能消除有机物的干扰。

铜、银、金、铂、钡等金属离子在酸性溶液中同样可被双硫腙溶液萃取,但提高溶液酸度和碱性洗液浓度,并在碱性洗液中加入乙二胺四乙酸二钠,可消除一定量前四种金属离子的干扰,但不能消除钡的干扰。

24.2.3 试剂

本规范所用试剂含汞、铜等离子应尽可能少,配制试剂及稀释样品的纯水应用去离子蒸馏水或重蒸馏水。

24.2.3.1 硫酸 ($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)。

24.2.3.2 双硫脲氯仿储备溶液(1g/L):称取 0.10g 双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$,又名二苯基硫代卡巴脲、铅试剂等),溶于氯仿中,并稀释至 100mL,储于棕色瓶中,置冰箱内保存。

如双硫脲不纯按 14.3.3.3 方法纯化。

24.2.3.3 双硫脲氯仿溶液:临用前将双硫脲氯仿储备溶液(24.2.3.2)用氯仿稀释(约 50 倍)成吸光度为 0.40(波长 500nm,1cm 比色皿)。

24.2.3.4 盐酸羟胺溶液(100g/L):同 24.1.3.5。

24.2.3.5 高锰酸钾溶液(50g/L):同 24.1.3.4。

24.2.3.6 亚硫酸钠溶液(200g/L):称取 20g 亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至 100mL。

24.2.3.7 碱性洗液:称取 10g 氢氧化钠(NaOH),溶于 500mL 纯水中,加入 10g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),再加氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)至 1000mL。

24.2.3.8 汞标准储备溶液:同 24.1.3.8。

24.2.3.9 汞标准使用溶液[$\rho(\text{Hg}) = 1\mu\text{g/mL}$]:将汞标准储备溶液(24.2.3.8)加硝酸(24.1.3.1)稀释。

24.2.4 仪器

本规范所用玻璃仪器,包括试剂瓶和采样瓶,均须用硝酸溶液(1+1)浸泡过夜,再用纯水冲洗洁净。

24.2.4.1 具塞锥形瓶,500mL。

24.2.4.2 分液漏斗,500mL。

24.2.4.3 分液漏斗,125mL。

24.2.4.4 分光光度计。

24.2.5 分析步骤

24.2.5.1 水样预处理

24.2.5.1.1 于 500mL 具塞锥形瓶中放入 10mL 高锰酸钾溶液(24.2.3.5),如水样中有机物过多,可多加 5~10mL,然后再加入 250mL 水样。

24.2.5.1.2 另取同样锥形瓶 8 个,各先加入 10mL 高锰酸钾溶液(24.2.3.5),然后分别加入汞标准使用液(24.2.3.9)0,0.25,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00 及 8.00mL,各加纯水至 250mL。

24.2.5.1.3 向水样及标准瓶中各加 20mL 硫酸(24.2.3.1),置电炉上加热煮沸 5min。

24.2.5.1.4 将溶液冷却至室温,滴加盐酸羟胺溶液(24.2.3.4)至高锰酸钾褪色,剧烈振荡,开塞放置 30min。

注:盐酸羟胺还原高锰酸钾过程中产生大量氯气与氮氧化物,为防止萃取过程中氧化双硫脲,必须开塞静置 30min,使其逸散。

24.2.5.2 测定

24.2.5.2.1 将溶液倾入 500mL 分液漏斗中,各加 1mL 亚硫酸钠溶液(24.2.3.6)及 10.0mL 双硫脲氯仿溶液(24.2.3.3),剧烈振摇 1min,静置分层。

24.2.5.2.2 将双硫脲氯仿溶液放入另一套已盛有 20mL 碱性洗液(24.2.3.7)的 125mL 分液漏斗中,剧烈振摇半分钟,静置分层。用少量脱脂棉塞入分液漏斗颈内,将氯仿相放入干燥的 10mL 比色管中。

24.2.5.2.3 于 485nm 波长下,用 2cm 比色皿,以氯仿为参比,测量样品和标准系列溶液的吸光度。

24.2.5.2.4 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中汞的质量。

24.2.6 计算

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (24-2)$$

式中： $\rho(\text{Hg})$ —水样中汞的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m —从工作曲线上查得的水样中汞的质量， μg ；

V —水样体积， mL 。

24.2.7 精密度与准确度

有 12 个实验室用本规范测定含汞 $5.1\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其他各金属浓度同 24.1。测定汞的相对标准偏差为 40.3%，相对误差为 13.7%。

24.3 原子荧光法

24.3.1 范围

本规范规定了用原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中汞的含量。

本规范适用生活饮用水及其水源水中汞的测定。

本规范最低检测质量为 2.0ng ，若进样 5mL 测定，最低检测质量浓度为 $0.4\mu\text{g/L}$ 。

24.3.2 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。

24.3.3 试剂

24.3.3.1 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)

24.3.3.2 溴酸钾 [$c(1/6\text{KBrO}_3) = 0.100\text{mol/L}$]—溴化钾 (10g/L) 溶液：称取 2.784g 溴酸钾 (KBrO_3) 和 10g 溴化钾 (KBr)，溶于纯水中并定容至 1000mL 。

24.3.3.3 盐酸羟胺 (120g/L)—氯化钠 (120g/L) 溶液：称取 12g 盐酸羟胺和 12g 氯化钠，溶于纯水中，稀释至 100mL 。如试剂空白过高，以每 2.5L/min 的流量通入氮气或净化的空气 30min 。

24.3.3.4 氯化亚锡溶液 (100g/L)：同 24.1.3.6。

24.3.3.5 汞标准储备溶液 [$\rho(\text{Hg}) = 100\mu\text{g/mL}$]：同 24.1.3.8。

24.3.3.6 汞标准使用溶液 [$\rho(\text{Hg}) = 0.05\mu\text{g/mL}$]：临用前，吸取汞标准储备溶液 (24.3.3.5) 10.00mL 于 1000mL 容量瓶中，用重铬酸钾 (0.5g/L)—硝酸溶液 (1+19) 稀释至刻度，成为 $\rho(\text{Hg}) = 10\mu\text{g/mL}$ 。再吸取此溶液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中，用重铬酸钾 (0.5g/L)—硝酸溶液 (1+19) 定容。

24.3.4 仪器

原子荧光光度计：配汞特种空心阴极灯。

24.3.5 分析步骤

24.3.5.1 样品测定

24.3.5.1.1 吸取 50.0mL 水样于 100mL 容量瓶中，加 2.0mL 硫酸 (24.3.3.1)，摇匀。加 4.0mL 溴酸钾—溴化钾溶液 (24.3.3.2)，摇匀后室温 (若室温低于 20°C 可用水浴加热) 下放置 10min ；滴加盐酸羟胺—氯化钠溶液 (24.3.3.3) 至黄色褪尽，最后加纯水至 100mL 。

24.3.5.1.2 调整好仪器工作条件

表 24-1 原子荧光分析工作条件

项目	条件
汞特种阴极灯电流	40mA
光电倍增管负高压	250~260V
原子化温度	室温
氩气气压	0.015~0.02MPa
氩气流量	800mL/min

24.3.5.1.3 于汞蒸气发生器中加入 2.0mL 氯化亚锡溶液(24.3.3.4), 通入氩气, 随后向汞蒸气发生器中注入 5mL 试样, 立即盖上磨口塞, 测量荧光强度。

24.3.5.2 工作曲线的绘制

24.3.5.2.1 吸取汞标准使用溶液(24.3.3.6)0, 0.20, 0.50, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0mL 于一系列 50mL 容量瓶中, 补加盐酸溶液(1+9)至刻度。以下操作同样品测定。

24.3.5.2.2 以容量瓶中汞的含量(μg)为横坐标, 荧光强度(峰高)为纵坐标, 绘制工作曲线。

24.3.6 计算

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (24-3)$$

式中: $\rho(\text{Hg})$ ——水样中汞的质量浓度, mg/L;

m —— 从工作曲线上查得的汞含量, μg ;

V —— 水样体积, mL。

24.3.7 精密度和准确度

在同一个实验室对含有 Hg 0.26 $\mu\text{g}/\text{L}$, 1.20 $\mu\text{g}/\text{L}$, 及 2.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ 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 50ng、100ng Hg 进行回收率测定, 平均回收率分别为 101.9 \pm 1.7%、100.7 \pm 1.2%。

25 镉

25.1 火焰原子吸收分光光度法

25.1.1 见 13.1。

25.1.2 精密度和准确度

有 18 个实验室用本规范测定含镉 27 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的合成水样, 其它离子浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)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%。

共沉法及巯基棉富集法的精密度和准确度参见 13 z 铜。

25.2 无火焰原子吸收分光光度法

25.2.1 范围

本规范适用生活饮用水及其水源水中镉的测定。

本规范最低检测质量为 2.6pg, 若取 20 μL 水样测定, 则最低检测质量浓度为 0.13 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

25.2.2 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。

25.2.3 试剂

25.2.3.1 镉标准储备溶液: 称取 0.5000g 镉, 溶于 5mL 硝酸溶液(1+1)中, 并用纯水定容至 500mL, 此溶液 $\rho(\text{Cd}) = 1\text{mg}/\text{mL}$ 。

25.2.3.2 镉标准中间溶液: 取镉标准储备溶液(25.2.3.1)5.00mL 于 100mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 $\rho(\text{Cd}) = 50\mu\text{g}/\text{mL}$ 。再取此溶液 2.00mL 于 100mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(1+99)定容, 此溶液 $\rho(\text{Cd}) = 1\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

25.2.3.3 镉标准使用溶液: 取镉标准中间溶液(25.2.3.2)10.00mL 于 100mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 $\rho(\text{Cd}) = 100\text{ng}/\text{mL}$ 。

25.2.3.4 磷酸二氢铵溶液(120g/L): 称取优级纯磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)12g, 加水溶解并定容至 100mL。

25.2.3.5 硝酸镁溶液(50g/L): 称取优级纯硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 5g, 加水溶解并定容至 100mL。

25.2.4 仪器

25.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

25.2.4.2 镉元素空心阴极灯。

25.2.4.3 氩气钢瓶。

25.2.4.4 微量加样器:20 μ L。

25.2.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

25.2.5 仪器参数

表 25-1 测定镉的原子化条件

元素	波长 nm	干 燥		灰 化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Cd	228.8	120	30	900	30	1800	5

25.2.6 分析步骤

25.2.6.1 吸取镉标准使用溶液(25.2.3.3)0,1.00,3.00,5.00 和 7.00mL 于 5 个 100mL 容量瓶内,分别加入磷酸二氢铵溶液(25.2.3.4)10mL,硝酸镁溶液(25.2.3.5)1mL 用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(\text{Cd})=0,1,3,5$ 和 7ng/mL 的标准系列。

25.2.6.2 吸取 10mL 水样,加入磷酸二氢铵溶液(25.2.3.4)1.0mL,硝酸镁溶液(25.2.3.5)0.1mL,同时取 10mL 硝酸溶液(1+99),加入等体积磷酸二氢铵溶液(25.2.3.4)和硝酸镁溶液(25.2.3.5)作为空白。

25.2.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 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,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

25.2.7 计算

从吸光度—浓度工作曲线查出镉浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Cd}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (25-1)$$

式中: $\rho(\text{Cd})$ —水样中镉的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得水样中镉的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —测定样品的体积,mL。

V —原水样体积,mL;

25.3 双硫腙分光光度法

25.3.1 范围

本规范规定了用双硫腙分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的镉。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中镉的含量。

水中多种金属离子的干扰可用控制 pH 和加入酒石酸钾钠、氰化钾等络合剂掩蔽的方法消除。在本规范测定条件下,水中存在下列金属离子不干扰测定:铅,240mg/L;锌,120mg/L;铜,40mg/L;铁,4mg/L;锰,4mg/L。镁达 40mg/L 时需多加酒石酸钾钠。

水样被大量有机物污染时将影响比色测定,需预先将水样消化。

本规范最低检测质量为 0.25 μg 镉,若取 25mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01mg/L。

25.3.2 原理

在强碱性溶液中,镉离子与双硫腙生成红色螯合物,用氯仿萃取后比色定量。

25.3.3 试剂

配制试剂和稀释水样时,所用纯水均应无镉。

25.3.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$),优级纯。

- 25.3.3.2 高氯酸($\rho_{20} = 1.138\text{g/mL}$),优级纯。
- 25.3.3.3 氯仿:氯仿必须纯净。氯仿中有氧化物存在时可用亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液(200g/L)萃洗2次,重蒸馏后方可使用。或将含有氧化物的氯仿加入适量盐酸羟胺溶液(25.3.3.10)萃取一次后,再用纯水洗去残留的盐酸羟胺后即可使用。
- 25.3.3.4 氢氧化钠溶液(240g/L):称取24g氢氧化钠,溶于纯水中,稀释至100mL。
- 25.3.3.5 双硫脲氯仿储备溶液(1.0g/L):称取0.1g双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$),溶于氯仿中,并稀释至100mL,储存于棕色瓶中,置冰箱内保存。
如双硫脲不纯,按14.2.3.3纯化。
- 25.3.3.6 双硫脲氯仿溶液:临用前将双硫脲氯仿储备液(25.3.3.5)用氯仿稀释(约10倍)成吸光度为0.82(波长500nm,1cm比色皿)。
- 25.3.3.7 吸光度0.40的双硫脲氯仿溶液:临用前将双硫脲储备液(25.3.3.5)用氯仿稀释(约50倍)成吸光度为0.40(波长500nm,1cm比色皿)。
- 25.3.3.8 氰化钾(10g/L)和氢氧化钠(400g/L)溶液:称取400g氢氧化钠(NaOH)和10g氰化钾(KCN),溶于纯水中,并稀释成1000mL。储存于聚乙烯瓶中,可稳定1~2个月。注意:此溶液剧毒!
- 25.3.3.9 氰化钾(0.5g/L)氢氧化钠溶液(400g/L):称取400g氢氧化钠和0.5g氰化钾,溶于纯水中,并稀释至1000mL。储存于聚乙烯瓶中,可稳定1~2个月。注意:此溶液剧毒!
- 25.3.3.10 盐酸羟胺溶液(200g/L):称取20g盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$),溶于纯水中,并稀释至100mL。
- 25.3.3.11 酒石酸钾钠溶液(250g/L):称取25g酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至100mL。
- 25.3.3.12 酒石酸溶液(20g/L):称取20g酒石酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$),溶于纯水中并稀释至1000mL。储存于冰箱中。使用时必须保持冰冷。
- 25.3.3.13 镉标准储备溶液[$\rho(\text{Cd}) = 100\mu\text{g/mL}$]:称取0.1000g镉[$\omega(\text{Cd}) > 99.9\%$],加入30mL硝酸溶液(1+9),使溶解,然后加热煮沸,最后用纯水定容至1000mL。
- 25.3.3.14 镉标准使用溶液[$\rho(\text{Cd}) = 1\mu\text{g/mL}$]:取镉标准储备溶液(25.3.3.13)10.00mL于1000mL容量瓶中,加入10mL盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$),用纯水稀释至刻度。
- 25.3.4 仪器
- 所用玻璃仪器均须用硝酸溶液(1+9)浸泡过夜,然后用自来水、纯水冲洗干净。
- 25.3.4.1 分液漏斗,125mL。
- 25.3.4.2 具塞比色管,10mL。
- 25.3.4.3 分光光度计。
- 25.3.5 分析步骤
- 25.3.5.1 水样预处理
- 25.3.5.1.1 如水样污染较为严重,则准确取适量水样置于250mL高型烧杯中。如采集水样时已在每1000mL水样中加有5mL硝酸(25.3.3.1),则不另加硝酸。将水样在电热板上加热蒸发,至剩余约10mL,放冷。
- 25.3.5.1.2 加入10mL硝酸(25.3.3.1)及5mL高氯酸(25.3.3.2),继续加热消解直至产生浓烈白烟。如果样品仍不清澈,则再加10mL硝酸(25.3.3.1),继续加热消解,直到溶液透明无色或略呈浅黄色为止。在消解过程中切勿蒸干。
- 25.3.5.1.3 冷却后加20mL纯水,继续煮沸约5min,取下烧杯,放冷,用纯水稀释定容至50或100mL。
- 25.3.5.2 测定
- 25.3.5.2.1 吸取水样或消解溶液25.0mL,置于分液漏斗中,用氢氧化钠溶液(25.3.3.4)调节pH至中性。

25.3.5.2.2 另取分液漏斗8个,分别加入镉标准溶液(25.3.3.2) 0,0.25,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00和10.00mL,各加纯水至25mL。滴加氢氧化钠溶液(25.3.3.4)调至中性。

25.3.5.2.3 各加1mL酒石酸钾钠溶液(25.3.3.11),5mL氰化钾-氢氧化钠溶液(25.3.3.8)及1mL盐酸羟胺溶液(25.3.3.10)。每加入一种试剂后均须摇匀。

注:①酒石酸钾钠是含有两个羟基的二元羧酸盐,在强碱介质中,能更有效地络合钙、镁、铁、铝等金属离子,严防产生沉淀而造成镉的损失。

②强碱介质是萃取镉的适宜条件,而铅、锌、锡等两性元素则生成相应的含氧酸阴离子,不能被双硫脲萃取。

③盐酸羟胺作为还原剂,可消除三价铁和其它高价金属的氧化能力,以保护双硫脲不被氧化。

25.3.5.2.4 再各加15mL双硫脲氯仿溶液(25.3.3.6),振摇1min,迅速将氯仿相转入已盛有25mL冷酒石酸溶液(25.3.3.12)的第二套分液漏斗中。再用10mL氯仿洗涤第一套分液漏斗,合并氯仿于第二套分液漏斗中。注意!切勿使水相进入第二套分液漏斗中,严防产生剧毒的氰化氢气体。

注:形成的双硫脲镉在被氯仿饱和的强碱性溶液中容易分解,要迅速将氯仿放入事先已准备好的第二套分液漏斗中。

25.3.5.2.5 将第二套分液漏斗振摇2min,此时镉已被萃取至酒石酸中。弃去双硫脲氯仿溶液,再各加5mL氯仿,振摇30s。静置分层,弃去氯仿相。

25.3.5.2.6 再各加0.25mL盐酸羟胺溶液(25.3.3.10),15mL吸光度为0.40的双硫脲氯仿溶液(25.3.3.7)及5mL氰化钾-氢氧化钠溶液(25.3.3.9),立即振摇1min。

25.3.5.2.7 擦于分液漏斗颈管内壁,塞入少许脱脂棉,将氯仿相放入干燥的10mL比色管中。

25.3.5.2.8 于518nm波长,用3cm比色皿,以氯仿为参比,测定样品和标准系列溶液的吸光度。

25.3.5.2.9 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中镉的质量。

25.3.6 计算

$$\rho(\text{Cd}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (25-2)$$

式中: $\rho(\text{Cd})$ —水样中镉的质量浓度,mg/L;

m —从工作曲线查得的水样中镉的质量, μg ;

V —水样体积,mL。

25.3.7 精密度和准确度

有16个实验室用本规范测定含镉 $27\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其它离子浓度($\mu\text{g/L}$)为:汞,4.4;锌,26;铜,37;铁,78;锰,47。测得镉的相对标准偏差为10.8%,相对误差为3.7%。

25.4 催化示波极谱法

见27.3。

26 铬(六价)

26.1 二苯碳酰二肼分光光度法

26.1.1 范围

本规范规定了用二苯碳酰二肼分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的六价铬。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中六价铬的测定。

本规范最低检测质量为 $0.2\mu\text{g}$ 六价铬。若取50mL水样测定,则最低检测质量浓度为 0.004mg/L (以 Cr^{6+} 计)。

铁约50倍于六价铬时产生黄色,干扰测定;10倍于铬的钒可产生干扰,但显色10分钟后钒与试剂所显色全部消失;200mg/L以上的钼与汞有干扰。

26.1.2 原理

在酸性溶液中,六价铬可与二苯碳酰二肼作用,生成紫红色络合物,比色定量。

铬与二苯碳酰二肼反应时,溶液的酸度应控制在 $c(\text{H}^+)$ 在 $0.05\sim 0.3\text{mol/L}$,且以 0.2mol/L 时显

色最稳定。

26.1.3 试剂

26.1.3.1 二苯碳酰二肼丙酮溶液(2.5g/L):称取0.25g二苯碳酰二肼[OC(HNNHC₆H₅)₂,又名二苯氨基脲],溶于100mL丙酮中。盛于棕色瓶中置冰箱内可保存半月,颜色变深时不能再用。

26.1.3.2 硫酸溶液(1+7):将10mL硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)缓慢加入70mL纯水中。

26.1.3.3 六价铬标准溶液[$\rho(\text{Cr})=1\mu\text{g/mL}$]:称取0.1414g经105~110℃烘至恒量的重铬酸钾(K₂Cr₂O₇),溶于纯水中,并于容量瓶中用纯水定容至500mL,此浓溶液1.00mL含100 μg 六价铬。吸取此浓溶液10.0mL于容量瓶中,用纯水定容至1000mL。

26.1.4 仪器

所有玻璃仪器(包括采样瓶)要求内壁光滑,不能用铬酸洗涤液浸泡。可用合成洗涤剂洗涤后再用浓硝酸洗涤,然后用自来水、纯水淋洗干净。

26.1.4.1 具塞比色管,50mL。

26.1.4.2 分光光度计。

26.1.5 分析步骤

26.1.5.1 吸取50mL水样(含六价铬超过10 μg 时,可吸取适量水样稀释至50mL),置于50mL比色管中。

26.1.5.2 另取50mL比色管9支,分别加入六价铬标准溶液(26.1.3.3)0,0.25,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00和10.00mL,加纯水至刻度。

26.1.5.3 向水样及标准管中各加2.5mL硫酸溶液(26.1.3.2)及2.5mL二苯碳酰二肼溶液(26.1.3.1),立即混匀,放置10min。

注:温度和放置时间对显色都有影响,15℃时颜色最稳定,显色后2~3min,颜色可达最深,且于5~15min保持稳定。

26.1.5.4 于540nm波长,用3cm比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

26.1.5.5 如水样有颜色时,另取与(26.1.5.1)相同量的水样于100mL烧杯中,加入2.5mL硫酸溶液(26.1.3.2),于电炉上煮沸2min,使水样中的六价铬还原为三价。溶液冷却后转入50mL比色管中,加纯水至刻度后再多加2.5mL,摇匀后加入2.5mL二苯碳酰二肼溶液(26.1.3.1),摇匀,放置10min。按(26.1.5.4)步骤测量水样空白吸光度。

26.1.5.6 绘制标准曲线,在曲线上查出样品管中六价铬的质量。

26.1.5.7 有颜色的水样应在(26.1.5.4)测得样品溶液的吸光度中减去水样空白吸光度后,再在标准曲线上查出样品管中六价铬的质量。

26.1.6 计算

$$\rho(\text{Cr}^{6+}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (26-1)$$

式中: $\rho(\text{Cr}^{6+})$ ——水样中六价铬(以 Cr^{6+} 计)的质量浓度,mg/L;

m——从标准曲线上查得的样品管中六价铬(以 Cr^{6+} 计)的质量, μg ;

V——水样体积,mL。

26.1.7 精密度和准确度

有70个实验室用本规范测定含六价铬304 $\mu\text{g/L}$ 和65 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,相对标准偏差为6.7%及9.2%;相对误差为5.3%和3.1%。

27 铅

27.1 火焰原子吸收分光光度法

27.1.1 见13.1。

27.1.2 精密度与准确度

有17个实验室用直接或萃取法测定含铅383和13 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其它成分的浓度($\mu\text{g/L}$)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%。

共沉法和巯基棉富集法的精密度和准确度,见13铜。

27.2 无火焰原子吸收分光光度法

27.2.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铅的含量。

本规范适用于生活饮用水及水源水中铅的测定。

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

水中共存离子一般不产生干扰。

27.2.2 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。

27.2.3 试剂

27.2.3.1 铅标准储备溶液:称取0.7990g硝酸铅 $[Pb(NO_3)_2]$,溶于约100mL纯水中,加入硝酸($\rho_{20}=1.42g/mL$)1mL,并用纯水定容至500mL,此溶液 $\rho(Pb)=1mg/mL$ 。

27.2.3.2 铅标准中间溶液:取铅标准储备溶液(27.2.3.1)5.00mL于100mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(Pb)=50\mu g/mL$ 。

27.2.3.3 铅标准使用溶液:取铅标准中间溶液(27.2.3.2)2.00mL于100mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(Pb)=1\mu g/mL$ 。

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

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

27.2.4 仪器

27.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

27.2.4.2 铅元素空心阴极灯。

27.2.4.3 氩气钢瓶。

27.2.4.4 微量加样器:20μL。

27.2.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

27.2.5 仪器参数

表 27-1 测定铅的原子化条件

元素	波长 nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Pb	283.3	120	30	600	30	2100	5

27.2.6 分析步骤

27.2.6.1 吸取铅标准使用溶液(27.2.3.3)0,1.00,2.00,3.00和4.00于5个100mL容量瓶内,分别加入磷酸二氢铵溶液(27.2.3.4)10mL,硝酸镁溶液(27.2.3.5)1mL,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(Pb)=0,10,20,30$ 和 $40ng/mL$ 的标准系列。

27.2.6.2 吸取10mL水样,加入磷酸二氢铵溶液(27.2.3.4)1.0mL,硝酸镁溶液(27.2.3.5)0.1mL,同时取10mL硝酸溶液(1+99),加入等量磷酸二氢铵溶液(27.2.3.4)和硝酸镁溶液(27.2.3.5)作为空白。

27.2.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 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,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

27.2.7 计算

从吸光度—浓度工作曲线查出铅浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (27-1)$$

式中: $\rho(\text{Pb})$ —水样中铅的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中铅的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V —原水样体积,mL;

V_1 —测定样品的体积,mL。

27.3 双硫脲分光光度法

27.3.1 范围

本规范规定了用双硫脲分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铅。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中铅的含量。

在本规范测定条件下,水中大多数金属离子的干扰可以消除,只有大量锡存在时干扰测定。

本规范最低检测质量为 0.5 μg 铅,若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01mg/L。

27.3.2 原理

在弱碱性溶液中(pH8~9),铅与双硫脲生成红色螯合物,可被四氯化碳、氯仿等有机溶剂萃取。严格控制溶液的 pH,加入掩蔽剂和还原剂,采用反萃取步骤,可使铅与其它干扰金属离子分离后比色定量。

27.3.3 试剂

27.3.3.1 氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$):如试剂空白值高,可用扩散吸收法精制。其法为将 500mL 氨水(27.3.3.1)倾入空干燥器中,将盛有 500mL 纯水的大的蒸发皿置于干燥器的瓷板上,盖严。在室温下放置二昼夜,将大的蒸发皿中的氨水储于试剂瓶中备用。

27.3.3.2 氯仿。

27.3.3.3 双硫脲氯仿储备液:同 25.2.3.5。

27.3.3.4 双硫脲氯仿溶液:临用前取适量双硫脲氯仿储备溶液(27.3.3.3)用氯仿稀释至吸光度为 0.15(波长 500nm,1cm 比色皿)。

27.3.3.5 柠檬酸铵溶液(500g/L):称取 50g 柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$,加纯水溶解,并稀释至 100mL。加入 5 滴百里酚蓝指示剂(27.3.3.12),摇匀,滴加氨水(27.3.3.1)至溶液呈绿色。移入分液漏斗中,每次用 5mL 双硫脲氯仿溶液(27.2.3.3)反复萃取,至有机相呈绿色为止,弃去有机相。再每次用 10mL 氯仿,萃取除去水相中残留的双硫脲,至氯仿相无色为止。弃去有机相,将水相经脱脂棉滤入试剂瓶中。

27.3.3.6 氰化钾溶液(100g/L):称取 10g 氰化钾(KCN),溶于纯水中并稀释至 100mL。注意:此溶液剧毒!。如试剂需纯化时,应先将 10g 氰化钾溶于 20mL 纯水中,按 27.3.3.5 纯化后,再稀释至 100mL。经纯化处理过的氰化钾溶液容易变为黄褐色,最好临用前进行纯化处理。

27.3.3.7 盐酸羟胺溶液(100g/L):称取 10g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$),溶于纯水中并稀释至 100mL。必要时,按 27.3.3.5 纯化。

27.3.3.8 过氧化氢溶液 $[\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%]$ 。

27.3.3.9 硝酸溶液(3+97)。

27.3.3.10 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb}) = 100\mu\text{g/mL}]$:称取 0.1598g 经 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤过的硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,溶于含有 1mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)的纯水中,并用纯水定容成 1000mL。

27.3.3.11 铅标准使用溶液 $[\rho(\text{Pb}) = 1\mu\text{g/mL}]$:临用前吸取 10.0mL 铅标准储备溶液(27.3.3.10)于

1000mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

27.3.3.12 百里酚蓝指示剂(1.0g/L):称取 0.1g 百里酚蓝($C_{27}H_{30}O_3S$),溶于 20mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH) = 95\%$]中,再加纯水至 100mL。

27.3.4 仪器

所用玻璃仪器均需以硝酸(1+9)浸泡过夜,再依次用自来水、纯水冲洗干净。

27.3.4.1 分液漏斗,125mL。

27.3.4.2 具塞比色管,10mL。

27.3.4.3 分光光度计。

27.3.5 分析步骤

27.3.5.1 消化

澄清,无色,不含有机物、硫化物等干扰物质的水样,可直接吸取 50.0mL 于 125mL 分液漏斗中,按 27.3.5.2 步骤操作。污染严重的水样需进行消化,并同时作试剂空白。

27.3.5.1.1 取适量水样(含铅 0.5~10 μ g)于蒸发皿中,加入 3mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)及 1mL 过氧化氢溶液(27.3.3.8),置电热板上蒸发至干。所剩残渣应为白色或浅黄色。若残渣呈棕黑色,需按上法反复处理,至呈白色或浅黄色。若反复处理后仍呈棕黑色,可将蒸干后的残渣放入 450 $^{\circ}$ C 高温炉灰化。

27.3.5.1.2 取出蒸发皿,放冷,加入 5mL 硝酸溶液(27.3.3.9),微热使残渣溶解。加 20mL 纯水,使溶液与全部蒸发皿内壁接触,然后移入 125mL 分液漏斗中,再用 25mL 纯水分三次洗涤蒸发皿,洗液并入分液漏斗中。

27.3.5.2 测定

27.3.5.2.1 另取分液漏斗 8 个,分别加入铅标准使用溶液(27.3.3.11)0,0.50,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00 和 10.0mL,各加纯水至 50mL。

27.3.5.2.2 向水样及标准系列的各分液漏斗中加入 5mL 柠檬酸铵溶液(27.3.3.5),1mL 盐酸羟胺溶液(27.3.3.7)及 3 滴百里酚蓝指示剂(27.3.3.12),摇匀,用氨水(27.3.3.1)调至溶液呈绿色(注意:样品及标准液的色调应一致,否则将影响测定结果),再各加 2.0mL 氰化钾溶液(27.3.3.6),摇匀。

27.3.5.2.3 各加 10.0mL 双硫腙氯仿溶液(27.3.3.4),振摇 1min,静置分层。

27.3.5.2.4 将氯仿放入第二个分液漏斗中,加入 10mL 硝酸溶液(27.3.3.9),振摇 1min,静置分层后弃去氯仿相。将分液漏斗中的水溶液,按照 27.3.5.2.2 和 27.3.5.2.3 步骤操作,如水样中无大量锡、铋等离子,可省略本操作。

27.3.5.2.5 在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉,将氯仿相放入于干燥的 10mL 比色管中。

27.3.5.2.6 于 510nm 波长,用 1cm 比色皿,以氯仿为参比,测量水样和标准系列溶液的吸光度。

27.3.5.2.7 绘制标准曲线并从曲线上查出样品管中铅的质量。

27.3.6 计算

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (27-2)$$

式中: $\rho(\text{Pb})$ —水样中铅(Pb)的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线上查得的样品管中铅的质量, μ g;

V—水样体积,mL。

27.3.7 精密度与准确度

有 29 个实验室用本规范测定含铅 54 μ g/L 的合成水样,相对标准偏差为 10%,相对误差为 19%。

27.4 催化示波极谱法

27.4.1 范围

本规范规定了用催化示波极谱法测定生活饮用水及其水源中的铅和镉。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中铅和镉的含量。

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。

铅和镉的最低检测质量为 $0.2\mu\text{g}$,若取 20mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01mg/L 。

27.4.2 原理

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

27.4.3 试剂

27.4.3.1 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$)。

27.4.3.2 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)。

27.4.3.3 磷酸($\rho_{20}=1.71\text{g/mL}$)。

27.4.3.4 铅镉混合底液:称取 5g 酒石酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$)、 5g 碘化钾(KI)及 0.6g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)于 200mL 烧杯中,加 10mL 盐酸(27.4.3.1)、 5mL 磷酸(27.4.3.3),加纯水溶解,移入 1000mL 容量瓶内,用纯水稀释为 1000mL 。

27.4.3.5 铅标准储备溶液:同 27.3.3.10。

27.4.3.6 镉标准储备溶液:同 25.3.3.13。

27.4.3.7 铅镉混合标准使用溶液 [$\rho(\text{Pb})=1\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Cd})=1\mu\text{g/mL}$]:吸取 1.00mL 铅标准储备溶液(27.4.3.5)及 1.00mL 镉标准储备溶液(27.4.3.6)于 100mL 容量瓶内,用铅镉混合底液(27.4.3.4)定容。

27.4.4 仪器

27.4.4.1 锥形瓶, 100mL 。

27.4.4.2 电热板。

27.4.4.3 示波极谱仪。

27.4.5 分析步骤

27.4.5.1 吸取 20.0mL 水样于 100mL 锥形瓶内,加 1.0mL 硝酸(27.4.3.2), 2.0mL 盐酸(27.4.3.1),于电热板上缓缓加热蒸干并消化成白色残渣。加 5mL 纯水,继续加热蒸干,同时作试剂空白。

27.4.5.2 向锥形瓶内加入 10.0mL 铅镉混合底液(27.4.3.4),振摇使残渣溶解,移入 30mL 瓷坩埚中。

27.4.5.3 分别吸取 $0, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80$ 及 1.00mL 铅镉混合标准使用液(27.4.3.7)于 30mL 瓷坩埚中,加混合底液(27.4.3.4)至 10.0mL ,混匀。

27.4.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位 -0.3V ,导数扫描。在 -0.49V 与 -0.60V 处读取水样(27.4.5.2)及标准系列(27.4.5.3)铅、镉的峰高。

27.4.5.5 以铅和镉含量为横座标,峰高为纵座标,绘制标准曲线,从曲线上查出水样中铅和镉的质量。

27.4.6 计算

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (27-3)$$

式中: $\rho(\text{Pb})$ —水中铅和镉质量浓度, mg/L ;

m —从标准曲线上查得的铅和镉质量, μg ;

V —水样体积, mL 。

27.4.7 精密度和准确度

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

28 银

28.1 无火焰原子吸收分光光度法

28.1.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中银的含量。

本规范适用于生活饮用水其水源水中银的测定。

本规范最低检测质量为 2.8pg 银,若取 20 μ L 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.14 μ g/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

28.1.2 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。

28.1.3 试剂

28.1.3.1 银标准储备溶液[$\rho(\text{Ag})=1\text{mg/mL}$]:称取 0.7875g 硝酸银(AgNO_3),溶于硝酸(1+99)中,并用硝酸(1+99)稀释至 500mL,储存于棕色玻璃瓶中。

28.1.3.2 银标准中间溶液[$\rho(\text{Ag})=50\mu\text{g/mL}$]:取银标准储备溶液(28.1.3.1)5.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度。

28.1.3.3 银标准使用溶液[$\rho(\text{Ag})=1\mu\text{g/mL}$]:取银标准中间溶液(28.1.3.2)2.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度。

28.1.3.4 磷酸二氢铵溶液(120g/L):称取优级纯磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)12g,加水溶解并定容至 100mL。

28.1.4 仪器

28.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

28.1.4.2 银元素空心阴极灯。

28.1.4.3 氩气钢瓶。

28.1.4.4 微量加样器:20 μ L。

28.1.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

28.1.5 仪器参数

表 28-1 测定银的原子化条件

元素	波长 nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Ag	328.1	120	30	600	30	1700	5

28.1.6 分析步骤

28.1.6.1 吸取银标准使用溶液(28.1.3.3)0,0.50,1.00,2.00 和 3.00mL 于 5 个 100mL 容量瓶内,各加入磷酸二氢铵溶液(28.1.3.4)10mL,用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,分别配成 $\rho(\text{Ag})=0, 5, 10, 20$ 和 30ng/mL 的标准系列。

28.1.6.2 吸取 10mL 水样,加入磷酸二氢铵溶液(28.1.3.4)1.0mL,同时取 10mL 硝酸溶液(1+99),加入磷酸二氢铵溶液(28.1.3.4)1.0mL,作为空白。

28.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 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,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

28.1.7 计算

若样品经处理或稀释,从吸光度—浓度工作曲线查出银浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Ag}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (28-1)$$

式中: $\rho(\text{Ag})$ —水样中银的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中银的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —测定样品的体积,mL;

V —原水样体积,mL。

28.2 巯基棉富集—高碘酸钾分光光度法

28.2.1 范围

本规范规定了用巯基棉富集—高碘酸钾分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的银。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中银含量。

本规范最低检测质量为 $1\mu\text{g}$,若取200mL水样测定,最低检测质量浓度为 0.005mg/L 。

28.2.2 原理

水中痕量银经巯基棉富集分离后,在碱性介质中,有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。

28.2.3 试剂

28.2.3.1 氢氧化钾溶液(140g/L)。

28.2.3.2 高碘酸钾溶液(23g/L):称取11.5g高碘酸钾(KIO_4)溶于500mL氢氧化钾溶液(28.2.3.1)中。

28.2.3.3 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)溶液(20g/L)。

28.2.3.4 盐酸溶液(1+5)。

28.2.3.5 氢氧化钠溶液(200g/L)。

28.2.3.6 除干扰溶液:将乙二胺四乙酸二钠溶液(50g/L),氟化铵溶液(30g/L),柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液(50g/L)等体积混合。

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

28.2.3.8 硝酸溶液(1+9)。

28.2.3.9 巯基棉:同13.1.4.3.3。

28.2.3.10 银标准储备溶液:称取2.4g硝酸银(AgNO_3)溶于纯水中并定容至1000mL。用氯化钠标准溶液(18.1.3.1)标定其准确浓度。

28.2.3.11 银标准使用溶液:使用时将标准储备溶液(28.2.3.10)稀释成 $\rho(\text{Ag})=5\mu\text{g/mL}$ 。

28.2.4 仪器

28.2.4.1 比色管,25mL。

28.2.4.2 分液漏斗,250mL。

28.2.4.3 水浴锅。

28.2.4.4 分光光度计。

28.2.5 分析步骤

28.2.5.1 水样预处理

28.2.5.1.1 银的富集:取200mL水样[每100mL水样含1mL硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)],加缓冲液(28.2.3.7)和除干扰溶液(28.2.3.6)各20mL,混匀。移入颈部装有0.1g巯基棉的分液漏斗中,控制流速约为 3mL/min ,待水样流完后用5mL缓冲液淋洗漏斗,再用10mL纯水冲洗二次。加10mL硝酸(28.2.3.8)通过巯基棉,并用纯水冲洗至中性。

28.2.5.1.2 银的洗脱:向分液漏斗中加入5mL盐酸溶液(28.2.3.4),浸泡2min后,使其缓缓流过巯基棉,再用10mL纯水淋洗,将盐酸和水溶液一并收集于25mL比色管中,待测。

28.2.5.2 测定

28.2.5.2.1 取25mL比色管7支,分别加入银标准使用溶液(28.2.3.11)0,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00和2.00mL。各加盐酸溶液(28.2.3.4)5mL。

28.2.5.2.2 向样品及标准管中分别加入2.5mL氢氧化钠溶液(28.2.3.5),1.0mL高碘酸钾溶液(28.2.3.2),0.5mL过硫酸钾溶液(28.2.3.3),用纯水稀释至25mL。摇匀,立即放入沸水浴中,加热20min,取出冷却至室温。

28.2.5.2.3 于355nm波长,用3cm比色皿,以纯水为参比测量吸光度。

28.2.5.2.4 绘制标准曲线,从曲线上查出样品管中银的质量。

28.2.6 计算

$$\rho(\text{Ag}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (28-2)$$

式中: $\rho(\text{Ag})$ —水样中银的质量浓度,mg/L;

m —从标准曲线查得水样中银的质量, μg ;

V —水样体积,mL。

28.2.7 精密度与准确度

向水源水中加入银标准溶液,平均回收率 94%,相对标准偏差 5%。

29 硝酸盐氮

29.1 麝香草酚分光光度法

29.1.1 范围

本规范规定了用麝香草酚(百里酚)分光光度法测定生活饮用水及其水源水中硝酸盐氮的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中硝酸盐氮的测定。

本规范最低检测质量为 0.12 μg 硝酸盐氮(以 N 计),若取 1.0mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.12mg/L 硝酸盐氮(以 N 计)。

亚硝酸盐对本规范呈正干扰,可用氨基磺酸铵除去;氯化物对本规范呈负干扰,可用硫酸银消除。

29.1.2 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。

29.1.3 试剂

29.1.3.1 氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)。

29.1.3.2 乙酸溶液(1+4)。

29.1.3.3 氨基磺酸铵溶液(20g/L):称取 2.0g 氨基磺酸铵($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$),用乙酸溶液(29.1.3.2)溶解,并稀释为 100mL。

29.1.3.4 麝香草酚乙醇溶液(5g/L):称取 0.5g 麝香草酚[(CH_3)(C_5H_7) $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, Thymol,又名百里酚],溶于无水乙醇中,并稀释至 100mL。

29.1.3.5 硫酸银硫酸溶液(10g/L):称取 1.0g 硫酸银(Ag_2SO_4),溶于 100mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)中。

29.1.3.6 硝酸盐氮标准储备溶液[$\rho(\text{NO}_3 - \text{N}) = 1\text{mg/mL}$]:称取 7.218g 经 105~110 $^\circ\text{C}$ 干燥 1h 的硝酸钾(KNO_3),溶于纯水中,并定容至 1000mL。加 2mL 氯仿为保存剂。

29.1.3.7 硝酸盐氮标准使用溶液[$\rho(\text{NO}_3 - \text{N}) = 10\mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00mL 硝酸盐氮标准储备溶液(29.1.3.6)定容至 500mL。

29.1.4 仪器

29.1.4.1 具塞比色管,50mL。

29.1.4.2 分光光度计。

29.1.5 分析步骤

29.1.5.1 取 1.00mL 水样于干燥的 50mL 比色管中。

29.1.5.2 另取 50mL 比色管 6 支,分别加入硝酸盐氮标准使用溶液(29.1.3.7)0,0.05,0.10,0.30,0.50,0.70 和 1.00mL,用纯水稀释至 1.00mL。

29.1.5.3 向各管加入 0.1mL 氨基磺酸铵溶液,摇匀后放置 5min。

29.1.5.4 各加 0.2mL 麝香草酚乙醇溶液(29.1.3.4)。

注:由比色管中央直接滴加到溶液中,勿沿管壁流下。

29.1.5.5 摇匀后加 2mL 硫酸银硫酸溶液(29.1.3.5)混匀后放置 5 min。

29.1.5.6 加 8mL 纯水,混匀后滴加氨水(29.1.3.1)至溶液黄色到达最深。并使氯化银沉淀溶解为

止(约加 9mL)。加纯水至 25mL 刻度,混匀。

29.1.5.7 于 415nm 波长,2cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

29.1.5.8 绘制标准曲线,从曲线上查出样品中硝酸盐氮的质量。

29.1.6 计算

$$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (29-1)$$

式中: $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ —水样中硝酸盐氮(以 N 计)的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线查得硝酸盐氮的质量, μg ;

V—水样体积,mL。

29.1.7 精密度和准确度

4 个实验室用本规范测定含 5.64mg/L 硝酸盐氮的合成水样,相对标准差为 3.8%,相对误差为 1.4%。

29.2 镉柱还原法

29.2.1 范围

本规范规定了用镉柱还原法测定生活饮用水及其水源水中硝酸盐氮的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中硝酸盐氮的测定。

本规范不经稀释直接还原,可测定范围为 0.006~0.25mg/L 的硝酸盐和亚硝酸盐总量(以 N 计)。将水样稀释,可使测定范围扩大。

本规范最低检测质量为 0.05 μg 硝酸盐氮(以 N 计),若取 50mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.001mg/L 硝酸盐氮(以 N 计)。

水样浑浊或有悬浮固体时,将堵塞还原柱。一般的浑浊可将水样过滤,高浊度的水样,在过滤前可加硫酸锌和氢氧化钠生成絮状氢氧化锌助滤。含油和脂的水样用氯仿萃取除去干扰。

加入乙二胺四乙酸二钠消除铁、铜或其它金属的干扰。

29.2.2 原理

镉还原剂能还原水中硝酸盐成为亚硝酸盐,连同水样中原有的亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺重氮化,再与盐酸 N-(1-萘基)乙二胺偶合,形成玫瑰红色偶氮染料,用分光光度法测定,减去不经还原柱的水样用同法测得的亚硝酸盐,得出硝酸盐的含量(以 N 计)。

29.2.3 试剂

29.2.3.1 氯仿。

29.2.3.2 氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)。

29.2.3.3 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)。

29.2.3.4 镉屑。

29.2.3.5 锌片(或锌棒)。

29.2.3.6 硫酸镉溶液(200g/L)。

29.2.3.7 氯化铵溶液(5g/L)。

29.2.3.8 盐酸溶液(1+1)。

29.2.3.9 盐酸溶液(1+99)。

29.2.3.10 氯化汞溶液(10g/L)。

29.2.3.11 硝酸溶液(1+99)。

29.2.3.12 硫酸铜溶液(20g/L)。

29.2.3.13 氢氧化钠溶液(100g/L)。

29.2.3.14 硫酸锌溶液(100g/L):称取 100g 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至 1000mL。

29.2.3.15 氯化铵(200g/L)-乙二胺四乙酸二钠(2g/L)溶液:称取 100g 氯化铵(NH_4Cl)和 1g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{C}_5\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至 500mL。

29.2.3.16 对氨基苯磺酰胺溶液(10g/L):称取 5g 对氨基苯磺酰胺($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$),溶于 350mL 盐酸溶液(1+6)中。用纯水稀释至 500mL。

29.2.3.17 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺(又名 NEDD)溶液(1g/L):称取 0.2g 盐酸 N-(1-萘基)-

乙二胺($C_{10}H_{17}NH_2CHCH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$),溶于200mL纯水中。储存于冰箱内。可稳定数周,如试剂色变深,应弃去重配。

29.2.3.18 镉还原剂。

29.2.3.18.1 海绵状镉:市售或按下法制备,投锌片于500mL硫酸镉溶液(29.2.3.6)中,3~4小时后,将置换的海绵镉从锌片上刮下,捣碎至20~40目粒度,用纯水淋洗后,置于氯化铵溶液(29.2.3.7)中保存。

29.2.3.18.2 汞-镉颗粒:取40~60目镉屑(29.2.3.4)约50g,置于150mL烧杯中,用盐酸溶液(29.2.3.8)洗涤,用纯水冲洗数次。加入100mL氯化汞溶液(29.2.3.10),搅拌3min后倾去溶液,用纯水冲洗汞-镉颗粒数次,用硝酸溶液(29.2.3.11)很快地冲洗一次,再用盐酸溶液(29.2.3.9)冲洗数次,最后用纯水冲洗至洗液中不含亚硝酸盐时为止,储存于氯化铵-乙二胺四乙酸二钠溶液(29.2.3.15)中。

29.2.3.18.3 铜-镉颗粒:取40~60目镉屑(29.2.3.4)约50g,置于150mL烧杯中。先用盐酸溶液(29.2.3.8)洗涤,用纯水冲洗数次,加入100mL硫酸铜溶液(29.2.3.12)搅拌5min后,倾去溶液,再加入新的硫酸铜溶液(29.2.3.12)重复处理,直至在镉粒上出现褐色沉淀为止。用纯水洗涂铜-镉粒至少10次,以除去所有沉淀,置于氯化铵溶液(29.2.3.7)中保存。

29.2.3.19 硝酸盐氮标准储备溶液 $[\rho(NO_3-N)=1mg/mL]$:称取7.218g经105~110℃干燥1h的硝酸钾(KNO_3),溶于纯水中,并定容至100mL。加2mL氯仿为保存剂。

29.2.3.20 硝酸盐氮标准使用溶液 $[\rho(NO_3-N)=10\mu g/mL]$:吸取5.00mL硝酸盐氮标准储备溶液(29.2.3.19),于500mL容量瓶中,加纯水到刻度。

29.2.4 仪器

29.2.4.1 还原柱,(见图29-1)。

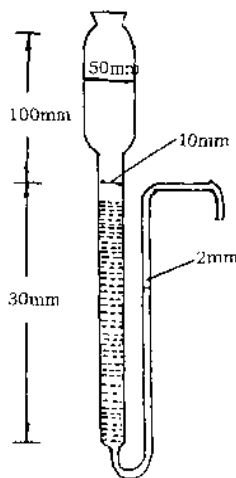


图 29-1 镉还原柱

29.2.4.2 分光光度计。

29.2.5 步骤

29.2.5.1 镉还原柱制备

29.2.5.1.1 装柱与老化:取一小团玻璃棉置于还原柱的底部。注满纯水,加入镉屑至18cm高度(注意勿使填料中引入气泡)。在200mL纯水中加入2mL氯化铵-乙二胺四乙酸二钠溶液(29.2.3.15)。控制流速为7~10mL/min,流过镉柱,再用每升含0.1mg硝酸盐氮和8mL氯化铵-乙二胺四乙酸二钠溶液(29.2.3.15)的纯水200mL流过以老化镉柱。

注:新的镉柱还原力强,能将亚硝酸盐继续还原为氨,用硝酸盐溶液处理使镉柱老化。

29.2.5.1.2 镉柱还原率的检查:每次样品分析的同时按29.2.5.3.2和29.2.5.3.3将0.1~0.2mg/L的硝酸盐氮标准使用溶液(29.2.3.20)经镉柱还原、显色,用1cm比色皿测量吸光度,与相同量的亚硝酸盐氮标准溶液显色测得的吸光度比较,确定柱的还原率:

$$F = \frac{\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})}{A_s - A_b} \dots\dots\dots (29-2)$$

式中:F—柱的还原率;

$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ —硝酸盐氮标准溶液的质量浓度,mg/L;

A_s —硝酸盐氮标准溶液经镉柱还原后测得的吸光度;

A_b —试剂空白过柱后的吸光度。

F 值应是 3 个平行测定结果的均值。进行多批样品分析时,应在开始、过程间及末尾进行 F 值测定,必要时予以校正。当选用汞—镉柱,铜—镉柱时,随使用次数和时间还原率将逐渐降低。当 F 值持续高于 0.33 时,应分别按 29.2.3.18.B 或 29.2.3.18 步骤进行活化。

29.2.5.2 水样预处理

29.2.5.2.1 去除浊度:有悬浮物的水样,可用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤。浊度高的水样,可取 100mL 水样,加入 1mL 硫酸锌溶液(29.2.3.14)充分混合,滴加氢氧化钠溶液(29.2.3.13)调节 pH 值为 10.5。放置数分钟,待絮状沉淀析出,倾出上清液供分析用。

29.2.5.2.2 去除油和脂:如水样中有油和脂,取水样 100mL,用盐酸溶液(29.2.3.8)调节 pH 值为 2,每次用 25mL 氯仿(29.2.3.1),萃取 2 次。

29.2.5.2.3 调节水样 pH 值:对 pH 在 5 以下或 9 以上的水样,用盐酸溶液(29.2.3.8)或氨水(29.2.3.2)调节 pH 为 5~9。

注:溶液的 pH 值对镉柱的还原效率有影响,合适的 pH 值为 3.3~9.6。

29.2.5.3 分析步骤

29.2.5.3.1 试剂空白吸光度的测量:用 100~200mL 纯水,流经还原柱后弃去。取 5mL 氯化铵—乙二胺四乙酸二钠溶液(29.2.3.15),用纯水稀释至 200mL,分次注入还原柱储液池。以每分钟 7~10mL 的流速通过还原柱,弃去最初流出的 50mL 溶液。收集流出液 3 份,每份 25mL,按步骤测量吸光度。

29.2.5.3.2 还原硝酸盐:加 5mL 氯化铵—乙二胺四乙酸二钠溶液(29.2.3.15)于 250mL 容量瓶中,吸取一定量水样(使容量瓶内硝酸盐氮的浓度在 0.20mg/L 以下),加纯水至刻度。取上述试样 10~20mL 进入还原柱,流出液弃去,再倒入 30~40mL 试样,控制流速为 7~10mL/min,流出液可用于清洗 2 只 50mL 接收流出液的容器,将容量瓶中试样倒入还原柱,收集流出液 25mL,共收集 3 份。

注:水样与还原柱应有充分的接触时间,以保证硝酸盐被还原。试样中加入氯化铵,可与镉离子络合,减少镉盐在柱内沉淀,并可抑制对亚硝酸盐的进一步还原作用。

29.2.5.3.3 显色与吸光度测量:于还原后的流出液中立即加入 0.5mL 对氨基苯磺酰胺溶液(29.2.3.16),摇匀。在 2~8min 内加入 0.5mL NEDD 溶液(29.2.3.17),放置 10min 后,于 2h 内测量吸光度(540nm 波长,1cm 比色皿,纯水为参比),以三个试样的平均吸光度计算结果。

注:①pH 值对显色有影响。pH 值在 1.3 以下颜色最深,若用于还原的水样 pH 值在 8 以下,按本规范操作均能达到亚硝酸盐重氮化的所需条件(pH 为 1.4)。并能使加入 NEDD 试剂后 pH < 1.7。否则吸光度将降低。

②显色以后颜色的稳定性与温度有关。10 $^{\circ}\text{C}$ 时放置 24h,吸光度降低 2~3%;20 $^{\circ}\text{C}$ 放置 2h;30 $^{\circ}\text{C}$ 放置 1h;40 $^{\circ}\text{C}$ 放置 45min,吸光度即开始有明显的降低或迅速下降。

29.2.6 计算

$$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = \frac{(A_w - A_b) \times N \times F}{L} - \rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) \dots\dots\dots (29-3)$$

式中: $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ —水样中硝酸盐氮(以 N 计)的质量浓度,mg/L;

A_w —试样的吸光度;

A_b —试剂空白的吸光度;

N—水样稀释倍数;

F—镉还原柱还原效率因数;

L—比色皿厚度,cm;

$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ —水样中亚硝酸盐氮(以 N 计)的质量浓度,mg/L。

29.2.7 精密度与准确度

11 个实验室用本规范测定含硝酸盐氮 1.59mg/L 的合成水样,(其它组分质量浓度 mg/L)分别为:氨氮 1.30;正磷酸盐 0.159,总氮,4.12;总磷,0.93) 相对标准差为 11.0%;相对误差为 8.8%。

29.3 紫外分光光度法

29.3.1 范围

本规范规定了用紫外分光光度法测定生活饮用水及其水源水中硝酸盐氮的含量。

本规范适用于未受污染的天然水及经净化处理的生活饮用水及其水源水中硝酸盐氮的测定。

本规范可测定硝酸盐氮的浓度范围为 0~11mg/L(以 N 计)。

本规范最低检测质量为 10 μg ,若取 50mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.2mg/L。

可溶性有机物,表面活性剂,亚硝酸盐和 Cr^{6+} 对本规范有干扰,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(浓度可达 1000mg/L CaCO_3) 的干扰,可用盐酸 [$c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$] 酸化予以消除。

29.3.2 原理

本规范利用硝酸盐在 220nm 波长具有紫外吸收和在 275nm 波长不具吸收的性质进行测定,于 275nm 波长测出有机物的吸收值在测定结果中校正。

29.3.3 试剂

29.3.3.1 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。

29.3.3.2 盐酸溶液(1+11)。

29.3.3.3 硝酸盐氮标准储备溶液 [$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 100\mu\text{g/mL}$]:称取经 105 $^{\circ}\text{C}$ 烤箱干燥 2h 的硝酸钾 (KNO_3)0.7218g,溶于纯水中并定容至 1000mL,每升中加入 2mL 氯仿,至少可稳定 6 个月。

29.3.3.4 硝酸盐氮标准使用溶液 [$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 10\mu\text{g/mL}$]。

29.3.4 仪器

29.3.4.1 紫外分光光度计及石英比色皿。

29.3.4.2 具塞比色管,50mL。

29.3.5 分析步骤

29.3.5.1 水样预处理:吸取 50mL 水样于 50mL 比色管中(必要时应用滤膜除去浑浊物质)加 1mL 盐酸溶液(29.3.3.2)酸化。

29.3.5.2 标准系列制备:分别吸取硝酸盐氮标准使用溶液(29.3.3.4)0,1.00,2.00,3.00,4.00,7.00mL 于 50mL 比色管中,配成 0~7mg/L 硝酸盐氮标准系列,用纯水稀释至 50mL,各加 1mL 盐酸溶液(29.3.3.2)。

29.3.5.3 用纯水调节仪器吸光度为 0,分别在 220nm 和 275nm 波长测量吸光度。

29.3.6 计算

在标准及样品的 220nm 波长吸光度中减去 2 倍于 275nm 波长的吸光度,绘制标准曲线和在曲线上直接读出样品中的硝酸盐氮的质量浓度($\text{NO}_3^- - \text{N}$,mg/L)。

注:若 275nm 波长吸光度的 2 倍大于 220nm 波长吸光度的 10% 时,本规范将不能适用。

29.4 离子色谱法

见 20.4。

30 氯仿

30.1 气相色谱法

30.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、四氯乙烯、二溴一氯甲烷和溴仿。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、四氯乙烯、二溴一氯甲烷和溴仿的测定。

本规范的最低检测质量浓度:取水样 100mL, 40℃ 恒温, 气液平衡 1 小时, 最低检测质量浓度: 氯仿 0.6, 四氯化碳 0.3, 三氯乙烯 3.0, 一溴二氯甲烷 1.0, 四氯乙烯 1.2, 二溴一氯甲烷 0.3 和溴仿 6.0 $\mu\text{g/L}$ 。

所用玻璃仪器均需洗净, 实验前烘烤以除去吸附的卤代烃。配制标准液所用的水必须不含卤代烃。

30.1.2 原理

被测水样置于密封的顶空瓶中, 在一定的温度下经一定时间的平衡, 水中的卤代烃逸至上部空间, 并在气液两相中达到动态的平衡, 此时, 卤代烃在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。通过对气相中卤代烃浓度的测定, 可计算出水样中卤代烃的浓度。

30.1.3 试剂和材料

30.1.3.1 载气: 高纯氮(99.999%)。

30.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

30.1.3.2.1 纯水: 新鲜去离子水, 色谱检验无被测组分。

30.1.3.2.2 抗坏血酸: 分析纯。

30.1.3.2.3 甲醇: 优级纯, 色谱检验无被测组分。

30.1.3.2.4 色谱标准物: 氯仿(99.92%), 一溴二氯甲烷(97.3%), 二溴一氯甲烷(98.1%), 溴仿(99.73%), 四氯化碳(99.92%), 四氯乙烯(99.73%), 三氯乙烯(99.53%), 均为色谱纯。

30.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

30.1.3.3.1 色谱柱和填充物: 见 30.1.4.1.3 有关内容。

30.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂: 丙酮, 分析纯。

30.1.4 仪器

30.1.4.1 气相色谱仪

30.1.4.1.1 电子捕获检测器。

30.1.4.1.2 微处理机或记录器。

30.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型: U 型或螺旋形玻璃柱。长 2m, 内径 2 或 3mm。

B 填充物

a 载体: Chromosorb WAW 或 DMCS 60-80 目或 80-100 目, 用前筛分, 然后于 120℃ 烘烤 2 小时。

b 固定液及含量: 15% DC-550(含 25% 苯基的聚甲基硅氧烷)。

C 涂渍固定液的方法: 计算色谱柱体积, 量取略多于所计算体积的载体并称其质量。

根据载体的质量准确称取一定量的固定液, 溶于丙酮溶剂中, 待完全溶解后加入载体, 此时液面应完全浸没载体。在室温下自然挥干溶剂(切勿用玻璃棒搅), 待溶剂完全挥干且无丙酮气味可装柱。

D 装柱方法: 柱出口端接于真空泵(注意柱管内填堵好棉花), 柱入口端接上小漏斗, 固定相由此装入, 采用边抽空边均匀敲柱的方法装柱。

E 色谱柱的老化:

柱入口端接到色谱系统上, 柱出口端放空, 以 30mL/min 的流速通氮气。柱温从 60℃ 开始, 以每半小时升 10℃ 的升温速度升至 150℃ 后老化 16h。

30.1.4.2 恒温水浴: 精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

30.1.4.3 微量注射器: 50 μL 。

30.1.4.4 顶空瓶: 血浆瓶, 150mL。使用前在 120℃ 烘烤 2h。

30.1.5 样品

30.1.5.1 样品的性质

30.1.5.1.1 样品的名称: 水样。

30.1.5.1.2 样品的稳定性: 样品中被测组分易挥发。

30.1.5.2 样品的采集和储存: 采样时先加 0.3~0.5g 抗坏血酸于顶空瓶内, 取水至满瓶, 密封。采

集后 24h 内完成测定。

30.1.5.3 样品的处理:在空气中不会含有卤代烷烃等有机气体的实验室,将水样倾倒入至 100mL 刻度处,放在 40℃ 恒温水浴中平衡 1h。

30.1.5.4 样品测定时,抽取顶空瓶内液上空间气体,可平行测定三次。

30.1.6 分析步骤

30.1.6.1 调整仪器

30.1.6.1.1 气化室温度:150℃。

30.1.6.1.2 柱温:85℃。

30.1.6.1.3 检测器温度:180℃。

30.1.6.1.4 载气流速:40mL/min。

30.1.6.2 校准

30.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

30.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:标准样品封装于棕色安瓿中。每安瓿 2mL 的卤代烃甲醇溶液,浓度为 $\mu\text{g/mL}$ 水平。开封后只能使用一次。使用液在低温避光密封储存一周内不变。

B 标准样品的制备

(A) 标准储备液的制备

a 氯仿标准储备液制备

(a) 氯仿:称 100mL 容量瓶质量,加入一定量氯仿,立即盖上瓶塞称量,以减量法得到氯仿质量为 3.8391g [$\omega(\text{CHCl}_3) = 99.92\%$],用甲醇溶解并定容。此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 38.36\text{mg/mL}$ 。

(b) 一溴二氯甲烷:同上称量法,一溴二氯甲烷为 4.0781g [$\omega(\text{CHBrCl}_2) = 99.93\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBrCl}_2) = 39.70\text{mg/mL}$ 。

(c) 二溴一氯甲烷:同上称量法,二溴一氯甲烷为 4.0020g [$\omega(\text{CHBr}_2\text{Cl}) = 98.1\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBr}_2\text{Cl}) = 39.26\text{mg/mL}$ 。

(d) 溴仿:同上称量法,溴仿为 4.329g [$\omega(\text{CHBr}_3) = 99.73\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBr}_3) = 40.22\text{mg/mL}$ 。

b 挥发性卤代烃标准储备液制备

(a) 氯仿:与三卤甲烷各组分单标储备液相同的称量法,氯仿为 5.8667g [$\omega(\text{CHCl}_3) = 99.92\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 58.67\text{mg/mL}$ 。

(b) 四氯化碳:同上称量法,四氯化碳为 0.4143g [$\omega(\text{CCl}_4) = 99.92\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CCl}_4) = 4.14\text{mg/mL}$ 。

(c) 三氯乙烯:同上称量法,三氯乙烯为 4.0193g [$\omega(\text{C}_2\text{HCl}_3) = 99.53\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{C}_2\text{HCl}_3) = 40\text{mg/mL}$ 。

(d) 四氯乙烯:同上称量法,四氯乙烯为 1.6404g [$\omega(\text{C}_2\text{Cl}_4) = 99.73\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{C}_2\text{Cl}_4) = 16.36\text{mg/mL}$ 。

(e) 溴仿:同上称量法,溴仿为 4.1041g [$\omega(\text{CHBr}_3) = 99.90\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBr}_3) = 41\text{mg/mL}$ 。

(B) 混合标准液的制备

a 三卤甲烷标准混合液:于 200mL 容量瓶中加入 100mL 甲醇,再分别加入 1.0mL 的氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和溴仿的各单标液,然后用甲醇定容。混合标准液中各组分浓度: $\rho(\text{CHCl}_3) = 191.8\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CHBrCl}_2) = 198.4\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CHBr}_2\text{Cl}) = 196.3\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CHBr}_3) = 201.1\mu\text{g/mL}$ 。

b 挥发性卤代烃标准混合液:于 200mL 容量瓶中加入 100mL 甲醇再分别加入 1.0mL 的氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和溴仿的各单标液,然后加入甲醇定容。混合标准液中各组分浓度: $\rho(\text{CHCl}_3) = 293.1\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CCl}_4) = 20.7\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{C}_2\text{HCl}_3) = 200.0\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{C}_2\text{Cl}_4) = 81.8\mu\text{g/mL}$,

$\rho(\text{CHBr}_3) = 205.2 \mu\text{g/mL}$ 。

(C)标准使用液的制备:取 1.0mL 三卤甲烷标准混合液和 1.0mL 挥发性卤代烃标准混合液于 100mL 容量瓶中,用纯水定容。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

- a 标准样品为平行样,每个样品各做三次,相对标准偏差小于 10% 即为稳定。
- b 每批样品必须同时制备标准曲线。

30.1.6.2.3 标准曲线的制作:取 5 个 200mL 容量瓶依次加入标准使用液 0, 0.50, 1.00, 2.00 和 4.00mL 并用纯水稀释至刻度,混匀。再倒入 5 个顶空瓶至 100mL 刻度处。加盖密封,于 40℃ 恒温水浴中平衡 1 小时,各取顶部空间气体 30 μL 注入色谱仪。以峰高为纵座标,浓度为横座标绘制标准曲线。

各组分的浓度

表 30-1 标准系列配制

体积 (mL)	组分名称及浓度($\mu\text{g/L}$)						
	CHCl_3	CCl_4	C_2HCl_3	CHBrCl_2	C_2Cl_4	CHBr_2Cl	CHBr_3
0.50	12.2	0.5	5.0	5.0	2.0	4.9	10.2
1.00	24.7	1.0	10.0	10.0	4.1	9.8	20.4
2.00	48.5	2.0	20.0	20.0	8.2	19.6	40.8
4.00	97.0	4.0	40.0	40.0	16.4	39.2	81.6

30.1.6.3 试验

30.1.6.3.1 进样

A 进样方式,用微量注射器手动进样。

B 进样量:30 μL 。

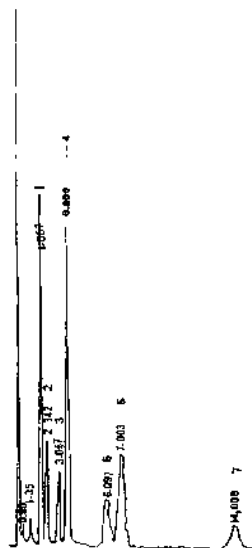
C 操作:用干净的微量注射器抽取顶空瓶内液上空间相,反复几次得到均匀气样(动作不易快),将 30 μL 气样快速注入色谱仪中。

30.1.6.3.2 记录:用记录器或微处理机绘图,记下标样和水样色谱峰的保留时间,基线应稳定。

30.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 30-1。

- 1 氯仿
- 2 四氯化碳
- 3 三氯乙烯
- 4 一溴二氯甲烷
- 5 四氯乙烯
- 6 二溴一氯甲烷
- 7 溴仿



30-1 氯仿标准谱图

B 定性分析

a 各组分的出峰顺序:氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、四氯乙烯、二溴一氯甲烷、溴仿。

b 保留时间:氯仿 1.967min,四氯化碳 2.342min,三氯乙烯 3.057min,一溴二氯甲烷 3.600min,四氯乙烯 6.097min,二溴一氯甲烷 7.003min,溴仿 14.008min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用微处理机时可自动记录并测量。用记录器时需手工测量。峰高的测量:组分峰的最高点与基线(峰底)的垂直距离为峰高。

b 计算

由于标准溶液与被测样品取相同体积,进样量也相同,标准液与试样测定之间无需校正系数,被测样按下式计算

$$\rho(\text{CHCl}_3) = \frac{\rho_1 \times h_1}{h} \dots\dots\dots (30-1)$$

式中: $\rho(\text{CHCl}_3)$ —水样中卤代烃的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —标准液中卤代烃的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

h_1 —水样中卤代烃的峰高,mm;

h —标准液中卤代烃的峰高,mm。

30.1.7 结果的表示

30.1.7.1 定性结果:利用保留时间定性法,即根据标准色谱图各组分的保留时间,确定样品中组分的数目和名称。

30.1.7.2 定量结果

30.1.7.2.1 含量的表示:按公式 30-1 计算水样中各组分的浓度,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

30.1.7.2.2 精密度与准确度

6 个实验室测定两种浓度的人工合成水样,其相对标准偏差(RSD)见表 30-2,回收率见表 30-3。

表 30-2 测定结果相对标准偏差

组分	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	RSD, %	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	RSD, %
氯仿	97.0	0.78-6.03	24.3	1.04-7.60
四氯化碳	4.0	2.73-9.14	1.0	1.47-13.10
三氯乙烯	40.0	1.07-9.15	10.0	2.25-11.50
一溴二氯甲烷	40.0	1.70-7.48	10.0	1.41-8.30
四氯乙烯	16.4	3.46-6.86	4.1	3.19-8.84
二溴一氯甲烷	39.2	2.20-8.28	9.8	2.68-9.59
溴仿	81.6	5.70-13.17	20.4	0.00-10.70

表 30-3 回收率

组分	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	回收率, %	组分浓度, $\mu\text{g/L}$	回收率, %
氯仿	97.0	96.15	24.3	97.63
四氯化碳	4.0	100.21	1.0	96.41
三氯乙烯	40.0	98.88	10.0	97.67
一溴二氯甲烷	40.0	98.29	10.0	97.68
四氯乙烯	16.4	99.12	4.1	99.55
二溴一氯甲烷	39.2	101.32	9.8	97.81
溴仿	81.6	101.33	20.4	10.74
X		99.74		98.36
s		1.78		1.75
X + 2s		95.91-103.0		94.86-101.86

31 四氯化碳

31.1 气相色谱法

见 30.1。

32 苯并(a)芘

32.1 纸层析-荧光分光光度法

32.1.1 范围

本规范规定了用纸层析-荧光分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的苯并(a)芘。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中苯并(a)芘的含量。

本规范最低检测质量为5.0ng,若取2L水样测定,则最低检测质量浓度为2.5ng/L。水中存在的一般物质不干扰测定。

32.1.2 原理

水中多环芳烃能为环己烷萃取并为活性氧化铝所吸附,以苯洗脱浓缩后于乙酰化滤纸上层析,将多环芳烃分离,苯并(a)芘在紫外光照射下呈蓝紫色荧光斑点,取下以丙酮洗脱,其洗脱液的荧光强度与苯并(a)芘含量成正比,可定量测定。

32.1.3 试剂和材料

本规范所用的环己烷、丙酮及苯均需重蒸后使用。

32.1.3.1 环己烷。

32.1.3.2 二氯甲烷。

32.1.3.3 苯(C₆H₆)。

32.1.3.4 乙酸酐(C₄H₆O₃)。

32.1.3.5 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)。

32.1.3.6 无水乙醇。

32.1.3.7 玻璃纤维滤纸。

32.1.3.8 活性氧化铝:取250g100~200目层析用中性氧化铝(Al₂O₃)于140℃活化4h,冷却后装瓶,储于干燥器内,备用。

32.1.3.9 丙酮(C₃H₆O)。

32.1.3.10 乙酰化混合液:量取150mL苯(32.1.3.3)、50mL乙酸酐(32.1.3.4)和0.1mL硫酸(32.1.3.5),混匀。

32.1.3.11 乙酰化层析滤纸:将7.5cm×27cm的2号层析滤纸30~40张松松卷成圆筒状,逐张放入600mL烧杯中,纸筒中间放一个玻璃熔封的电磁搅拌铁芯,放在通风柜中。倒入乙酰化混合液(32.1.3.10),将滤纸全部浸泡,于50~55℃搅拌反应6h,静置浸泡过夜。取出滤纸条,自然挥干,再放入无水乙醇(32.1.3.6)中浸泡4h,取出晾至微干,夹入粗滤纸之间,用玻璃板压平至干燥备用。

32.1.3.12 展开剂:二氯甲烷(32.1.3.2)+无水乙醇溶液(1+2)。

32.1.3.13 苯并(a)芘标准储备溶液[$\rho\text{B(a)P}=100\mu\text{g/mL}$]:称取5.00mg苯并(a)芘[C₂₀H₁₂,简称B(a)P],用少量苯溶解后,加环己烷定容至50.0mL。装入棕色瓶,储于冰箱内,可保存半年。

32.1.3.14 苯并(a)芘标准使用溶液:吸取一定量的苯并(a)芘储备液(32.1.3.13),用环己烷(32.1.3.1)稀释至 $\rho\text{[B(a)P]}=0.1\mu\text{g/mL}$ 。装入棕色瓶,储于冰箱内,备用。

32.1.4 仪器

32.1.4.1 磨口瓶,3000mL。

32.1.4.2 分液漏斗,2000mL(活塞勿涂凡士林)。

32.1.4.3 层析柱:可用酸式滴定管,25mL。

32.1.4.4 KD浓缩器。

32.1.4.5 层析缸:21cm×13cm×30cm。

32.1.4.6 具塞比色管,5mL。

32.1.4.7 振荡器。

32.1.4.8 电热磁力搅拌器。

32.1.4.9 紫外分析仪,254nm。

32.1.4.10 荧光分光光度计。

32.1.5 水样采集及储存方法

在采样点采取水样时,水样必须完全注满,不留有空气。采集水源水水样时,应将水样瓶(棕色瓶)浸入水面下再进行采样,以防表层水的污染。采集自来水水样作苯并(a)芘分析,必须在水龙头消毒之前采集,并在每升水样中加入 0.5mL 硫代硫酸钠溶液(100g/L)并混匀,以除去游离余氯。试样应放置暗处并尽快在采样后 24h 内进行萃取。萃取液在冰箱内可保存一周。

32.1.6 分析步骤

以下步骤需在暗室内、有微弱黄灯下操作。

32.1.6.1 萃取:量取 2000mL 水样于 3000mL 磨口瓶(32.1.4.1)中,加入 50mL 环己烷(32.1.3.1)置振荡器上振摇 5min,放置 15min 后移入分液漏斗中,分离水相,再加入 50mL 环己烷,重复萃取一次,合并两次环己烷萃取液(均需从分液漏斗的上口倾出,不得有水进入)。

32.1.6.2 柱层析及浓缩

32.1.6.2.1 氧化铝柱:将活性氧化铝(32.1.3.8)装入底部装有一层玻璃纤维滤纸(32.1.3.7)的酸式滴定管中,高度约为 7~10cm,并加入少量环己烷将氧化铝浸没,不得有气泡。

32.1.6.2.2 全部环己烷萃取液通过氧化铝柱,多环芳烃被吸附在氧化铝柱上,未被吸附的其他杂质留在环己烷相中弃去,用 20mL 苯(32.1.3.3)淋洗氧化铝柱,收集苯洗脱液。置于 KD 浓缩器内,于 60~70℃ 水浴中减压浓缩至约 0.05mL。

32.1.6.2.3 空白和标准:取四份 100mL 环己烷,其中二份加入 0.2mL 苯并(a)芘标准使用液(32.1.3.14),混匀,通过氧化铝柱。按 32.1.6.2.B 操作浓缩至约 0.05mL。

清洁水样有机物含量低时,柱层析步骤可省略,即将水样的环己烷萃取液直接于 KD 浓缩器内浓缩至约 0.05mL。空白和标准应同时操作。

32.1.6.3 纸层析

32.1.6.3.1 点样:在乙酰化层析滤纸(32.1.3.11)下端 3cm 处,用铅笔轻轻划一横线,横线两端各留出 1.4cm,以 2.3cm 间隔点样。用玻璃毛细管(自制)依次点空白、标准及水样的浓缩液(32.1.6.2.3 及 32.1.6.2.2),斑点直径不要超过 3mm。为防止斑点扩散,点样过程中可用冷风吹干溶剂。平行样分别点两张层析滤纸。

32.1.6.3.2 层析:将已点样的滤纸悬挂在装有约 2cm 高的二氯甲烷+无水乙醇展开剂(32.1.3.12)的层析缸中的玻璃架上。纸条下端浸入展开剂约 1cm,用透明胶纸密封层析缸,于暗处展开约 2h,展开高度约 20cm,取出纸条于暗处挥干溶剂。

32.1.6.4 将滤纸置紫外分析仪(32.1.4.9)下观察,用记号笔划出与蓝紫色 B(a)P 标准斑点同高度的空白及水样斑点范围。剪下并剪成细条放入比色管中,加入 4.0mL 丙酮,盖严,用手或振荡器振摇 1min。倾出丙酮洗脱液。

32.1.6.5 测定相对荧光强度:置丙酮洗脱液于 1cm 石英皿中,以 385nm 为激发波长,分别测量 402, 405 和 408nm 的发射荧光强度。

32.1.7 计算

按下式求出标准及水样的相对荧光强度后再计算水样中苯并(a)芘的浓度

$$A = A_{405} \frac{A_{402} + A_{408}}{2} \dots\dots\dots (32-1)$$

式中:A——相对荧光强度;

A_{402} ——于 402nm 发射波长处测定的荧光强度;

A_{405} ——于 405nm 发射波长处测定的荧光强度;

A_{408} ——于 408nm 发射波长处测定的荧光强度。

$$\rho[\text{B(a)P}] = \frac{m \times A_1 \times 1000}{A_2 \times V} \dots\dots\dots (32-2)$$

式中： $\rho[B(a)P]$ ——水样中苯并(a)芘质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

m ——标准苯并(a)芘的点样质量， μg ；

A_1 ——水样中苯并(a)芘的相对荧光强度；

A_2 ——标准苯并(a)芘的相对荧光强度；

V ——水样体积， mL 。

32.1.8 精密度和准确度

单个实验室向自来水中加入 10.0ng/L 苯并(a)芘标准(本底值为 2.1ng/L)，平均回收率为 84% ，相对标准偏差为 13% 。

32.2 高效液相色谱法

32.2.1 范围

本规范规定了用高效液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的苯并(a)芘。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中苯并(a)芘的含量。

取 500mL 水样测定，本规范最低检测质量浓度为 1.4ng/L 。

32.2.2 原理

水中苯并(a)芘及其它芳烃能为环己烷萃取，萃取液经活性氧化铝吸附净化，以苯洗脱、浓缩后，可用液相色谱-荧光检测器定量。

32.2.3 试剂和材料

所用试剂和材料必须进行空白试验，即通过全部操作过程，证明无干扰物质存在。

32.2.3.1 活性氧化铝：同 32.1.3.8。

32.2.3.2 盐酸溶液(1+19)：取 5mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)，加至 95mL 纯水中，混匀。

32.2.3.3 玻璃棉：用盐酸溶液(32.2.3.2)浸泡过夜，然后用纯水洗至中性。用氢氧化钠溶液(32.2.3.10)浸泡过夜，再以纯水洗至中性，于 105°C 烘干备用。

32.2.3.4 甲醇：用 G6 号玻砂漏斗过滤。

32.2.3.5 纯水：用 G6 号玻砂漏斗过滤。

32.2.3.6 活性炭：取 50g (20~40 目)活性炭用盐酸溶液(32.2.3.2)浸泡过夜，用纯水洗至中性，于 105°C 烘干。再用环己烷(32.2.3.7)浸泡过夜，滤干后在氮气流下于 400°C 活化 4h，冷后储于磨口瓶中备用。

32.2.3.7 环己烷：通过活性炭层析柱后重蒸馏，取此环己烷 70mL 浓缩至 1.0mL ，浓缩液必须测不出苯并(a)芘的存在，方可使用。

32.2.3.8 苯：重蒸馏。

32.2.3.9 无水硫酸钠(Na_2SO_4)： 400°C 烘烤 4h，冷却后储于磨口瓶中备用。

32.2.3.10 氢氧化钠溶液(50g/L)：称取 5g 氢氧化钠，用纯水溶解，并稀释至 100mL 。

32.2.4 仪器

32.2.4.1 高效液相色谱仪

32.2.4.1.1 荧光检测器。

32.2.4.1.2 记录仪。

32.2.4.1.3 色谱柱。

A 色谱柱类型：不锈钢柱，长 1.5m ，内径 2mm 。

B 填充物：用 Spherisorb C_{18} ($5\mu\text{m}$)。

32.2.4.2 微量注射器： $25\mu\text{L}$ ，针头锥度为 90° 。

32.2.4.3 分液漏斗， 1000mL 。

32.2.4.4 KD 浓缩器。

32.2.4.5 层析柱：玻璃柱，内径 5mm ，长 10cm 。

32.2.5 样品

32.2.5.1 样品的性质

32.2.5.1.1 样品的名称:水样。

32.2.5.1.2 样品状态:液体。

32.2.5.1.3 样品的稳定性:苯并(a)芘在水中不稳定,易分解。

32.2.5.2 水样采集及储存方法:同 32.1.5。

32.2.5.3 水样的预处理

32.2.5.3.1 水样的萃取:取 500mL 均匀水样置于 1000mL 分液漏斗中,用 70mL 环己烷(32.2.3.7)分三次萃取(30mL,20mL 和 20mL),每次振摇 5min,注意放气。放置 15min,分出环己烷萃取液,合并三次萃取液于 250mL 具塞锥形瓶中,加入 5~10g 无水硫酸钠(32.2.3.9)脱水。

32.2.5.3.2 萃取液的净化

A 装氧化铝柱:将活性氧化铝(32.2.3.1)在不断振动下装入层析柱内,柱底部装有少许处理过的玻璃棉(32.2.3.3),氧化铝的高度为 5~7cm,上面再装 1~2cm 高的无水硫酸钠(32.2.3.9),用少量环己烷(32.2.3.7)润湿,不得有气泡。

B 柱层析:将 32.2.5.3.1 中的环己烷萃取液注入氧化铝柱上,锥形瓶中残存的无水硫酸钠用 20mL 环己烷(32.2.3.7)分次洗涤,洗涤液过柱。用 10mL 苯(32.2.3.8)洗氧化铝柱,收集苯洗脱液。

32.2.5.3.3 样品浓缩:将苯洗脱液(32.2.5.3.2.B)置 KD 浓缩器内,于 60~70℃ 水浴中减压浓缩至 0.1mL。

32.2.6 分析步骤

32.2.6.1 仪器的调整

32.2.6.1.1 柱温:30℃。

32.2.6.1.2 流动相:甲醇和水(9+1)。

32.2.6.1.3 流速:2mL/min。

32.2.6.1.4 荧光检测器:Ex=303nm,Em=425nm。

32.2.6.1.5 衰减:2³。

32.2.6.2 校准

32.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

32.2.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,用配制不超过一周的标准使用液绘制标准曲线。

B 苯并(a)芘标准储备溶液{ $\rho[B(a)P]=100\mu\text{g/mL}$ }制备:同 32.1.3.13。

C 苯并(a)芘标准中间溶液{ $\rho[B(a)P]=1\mu\text{g/mL}$ }制备:吸取 1.00mL 苯并(a)芘标准储备液(32.2.6.2.2.B)于 100mL 棕色容量瓶内,用环己烷(32.2.3.7)稀释。储于冰箱内,可保存 1 月。

D 苯并(a)芘标准使用溶液:取 5 个 10mL 容量瓶,加入 0,0.07,0.15,0.25,0.50mL 苯并(a)芘标准中间液(32.2.6.2.2.C),用环己烷稀释至刻度,分别为 1.00mL 含 0,7,15,25 和 50ng 苯并(a)芘。

32.2.6.2.3 标准数据的表示:用标准曲线计算测定结果。

标准曲线的绘制:各取 10 μL 标准使用溶液(32.2.6.2.2.D)注入色谱仪,记录色谱峰高。以峰高为纵座标,浓度为横座标,绘制标准曲线。

32.2.6.3 定量分析

取 10 μL 水样浓缩液(32.2.5.3.3)注入色谱仪,测量峰高。从标准曲线上查出水样苯并(a)芘的含量。

32.2.7 计算

$$\rho[B(a)P]=\frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (32-3)$$

式中: $\rho[B(a)P]$ ——水样中苯并(a)芘的质量浓度,ng/L;

ρ_1 ——相当于标准曲线标准的苯并(a)芘质量浓度,ng/mL;

V_1 ——萃取液浓缩后的体积,mL。

V——水样体积,mL。

32.2.8 精密度和准确度

四个实验室重复测定加标水样,平均回收率低浓度为 89.2%;相对标准偏差为 4.1%;平均回收率高浓度为 92.3%;相对标准偏差为 4.5%。

33 滴滴涕

33.1 气相色谱法

33.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水中滴滴涕和六六六的各种异构体。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中滴滴涕和六六六的各种异构体的含量。

本规范最低检测质量:滴滴涕为 6pg,六六六的各异构体为 2pg,若取 500mL 水样测定,则最低检测质量浓度滴滴涕为 0.024 μ g/L,六六六各异构体为 0.008 μ g/L。

在选定的分析条件下,本规范对滴滴涕和六六六的各种异构体分离效果好,干扰小。

33.1.2 原理

用环己烷萃取水中滴滴涕和六六六的各种异构体,浓缩后用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

33.1.3 试剂和材料

33.1.3.1 载气和辅助气体:氮气(99.999%)。

33.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

33.1.3.2.1 环己烷或石油醚:分析纯,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至测定时不出现干扰峰。

33.1.3.2.2 苯,色谱纯。

33.1.3.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,并经 350 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4 小时后置干燥器内备用。

33.1.3.2.4 硫酸:优级纯($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)。

33.1.3.2.5 硫酸钠溶液(40g/L):称取 4g 无水硫酸钠(31.1.3.2.3),溶于纯水中,稀释至 100mL。

33.1.3.2.6 色谱标准物:滴滴涕和 666 的各种异构体标准物的纯度均为色谱纯。

33.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂

33.1.3.3.1 色谱柱和填充物,见 33.1.4.1.3 有关内容。

33.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷(CH_2Cl_2),分析纯。

33.1.4 仪器

33.1.4.1 气相色谱仪。

33.1.4.1.1 电子捕获检测器,Ni-63 源或氘源。

33.1.4.1.2 记录仪。

33.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型,硬质玻璃填充柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb W 酸洗硅烷化担体,80-100 目,经筛分干燥后备用。

b 固定液:3%OV-210(或 QF-1)与 0.5%OV-17 的混合液。

C 涂渍固定液的方法及老化方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,溶于二氯甲烷(33.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入载体,摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱。

33.1.4.2 微量注射器,5 μ L。

33.1.4.3 磨口玻璃瓶,2000mL。

33.1.4.4 分液漏斗,1000mL。

33.1.4.5 具塞比色管,10mL。

33.1.4.6 容量瓶,10mL。

33.1.5 样品

33.1.5.1 样品的性质

33.1.5.1.1 样品名称:水样

33.1.5.1.2 样品稳定性:滴滴涕和六六六的各种异构体在水中性质稳定,具有臭味。

33.1.5.2 水样采集和保存方法:用磨口玻璃瓶(33.1.4.3)采集样品,采集后的样品于4℃冰箱内保存。

33.1.5.3 水样的预处理

33.1.5.3.1 洁净的水样:取水样 500mL 置于 1000mL 分液漏斗中,加入 10mL 环己烷或石油醚(33.1.3.2.1),充分振荡 3min,静置分层,弃去水相,环己烷萃取液经无水硫酸钠(33.1.3.2.3)脱水后,供测定用。

33.1.5.3.2 污染较重的水样:取水样 500mL 置于 1000mL 分液漏斗中,加入 10mL 环己烷(33.1.3.2.1)。充分振荡 3min,静置分层,弃去水相。加入 2mL 硫酸(33.1.3.2.4),轻轻振荡数次,静置分层,弃去硫酸相。加入 10mL 硫酸钠溶液(33.1.3.2.5),振荡,静置分层后,弃去水相,环己烷萃取液经无水硫酸钠(33.1.3.2.3)脱水后,供测定用。

33.1.6 分析步骤

33.1.6.1 仪器的调整

33.1.6.1.1 气化室温度:250℃。

33.1.6.1.2 柱温:210℃。

33.1.6.1.3 检测器温度:225℃(Ni-63 鉴定器)。

33.1.6.1.4 载气流速:32mL/min。

33.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

33.1.6.2 校准

33.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

33.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时标准使用液需临时配制。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备:称取色谱纯 α -666, β -666, γ -666, δ -666 和 o,p-DDE, p,p'-DDE, o,p-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDT 各 10.00mg。分别置于 10mL 容量瓶中,用苯溶解并稀释至刻度。 $\rho(\text{DDD 和 666 各异构体}) = 1000\mu\text{g/mL}$ 。

b 标准中间溶液的制备:分别取标准样品(33.1.6.2.2.B.a)中各物质的标准储备溶液 1.0mL 分别置于九个 100mL 容量瓶中,用环己烷(33.1.3.2.1)稀释至刻度,九种标准中间溶液的浓度为 $\rho(\alpha$ -666, γ -666, δ -666, β -666, o,p-DDE, o,p-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT) = 10 $\mu\text{g/mL}$ 。

c 混合标准使用溶液的制备:取标准中间液(33.1.6.2.2.B.b)中 α -666, γ -666 各 0.10mL; δ -666 0.2mL; β -666, o,p-DDE, p,p'-DDE 各 0.5mL; o,p-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDT 各 1.0mL,合并于 10mL 的容量瓶中,加环己烷(33.1.3.2.1)稀释至刻度,摇匀。混合标准液 1.00mL 含 α -666, γ -666 各 0.1 μg ; δ -666 0.20 μg ; β -666, o,p-DDE, p,p'-DDE 各 0.5 μg ; o,p-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDT 各 1.00 μg 。根据仪器的灵敏度,用环己烷将此混合标准再稀释成标准系列,储存于冰箱中。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

33.1.6.2.3 标准曲线的绘制:分别吸取混合标准系列溶液(33.1.6.2.2.B.c)5.0 μL 注入色谱柱,以测得的峰高或峰面积为纵座标,各单体滴滴涕或 666 的浓度为横座标,分别绘制标准曲线。

33.1.6.3 试验

33.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样

B 进样量:5 μ L。

C 操作:用洁净注射器(33.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

33.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

33.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱,图 33-1。

α -666	1min 6s
γ -666	1min 24s
β -666	1min 43s
p,p'-DDE	5min
o,p-DDT	7min 6s
p,p'-DDD	7min 48s
p,p'-DDT	9min 18s

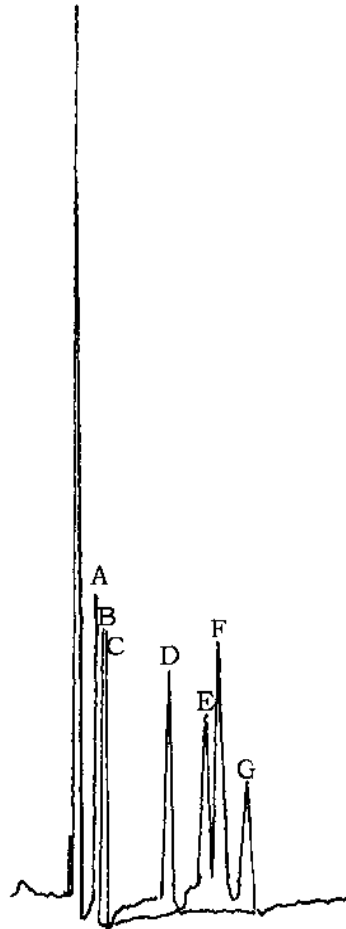


图 33-1 滴滴涕和六六六标准色谱图

B 定性分析

a 各组分的出峰次序为:(1) α -666,(2) γ -666,(3) β -666,(4) δ -666,(5)o,p-DDE,(6)p,p'-DDE,(7)o,p-DDT,(8)p,p'-DDD,(9)p,p'-DDT。

b 保留时间: α -666 1min 37s, γ -666 2min, β -666 2min 16s, δ -666 2min 49s,o,p-DDE 4min 55s,p,p'-DDE 6min 1s,o,p-DDT 8min 19s,p,p'-DDD 9min 11s,p,p'-DDT 10min 58s。

C 定量分析

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (33-1)$$

式中: ρ ——水样中各单体滴滴涕或六六六异构体的质量浓度, μ g/L;

ρ_1 ——相当于标准曲线标准的质量浓度, μ g/mL;

V_1 ——萃取液总体积,mL;

V——水样的体积,mL。

滴滴滴和六六六总量分别为各单体量之和。

33.1.7 结果的表示

33.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称

33.1.7.2 定量结果

33.1.7.2.1 含量的表示法:按公式 33-1 算出水样中各组分含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

33.1.7.2.2 精密度和准确度

表 33-1 天然水中加入六六六各异构体的回收率

	α -666	β -666	γ -666	δ -666
加入标准, $\mu\text{g/L}$	0.01	0.02	0.01	0.02
测定次数,n	22	22	22	20
平均回收率,%	109.3	94.9	104.8	98.9
相对标准偏差,%	6.9	8.2	5.2	16.2

34 六六六

34.1 气相色谱法

见 33.1。

35 细菌总数

35.1 平皿计数法

35.1.1 范围

本规范规定了生活饮用水及其水源水中细菌总数的测定方法。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中的细菌总数。

35.1.2 原理

细菌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 1mL 水样所含菌落的总数。按本规范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。

35.1.3 培养基与试剂

35.1.3.1 营养琼脂

35.1.3.1.1 成分:

A 蛋白胨	10g
B 牛肉膏	3g
C 氯化钠	5g
D 琼脂	10~20g
E 蒸馏水	1000mL

35.1.3.1.2 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(如用国产含杂质较多的琼脂时,应先过滤),经 121℃ 灭菌 20min,储存于冷暗处备用。

35.1.4 仪器

35.1.4.1 高压蒸汽灭菌器。

35.1.4.2 干热灭菌箱。

35.1.4.3 培养箱 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

35.1.4.4 电炉。

35.1.4.5 天平。

35.1.4.6 冰箱。

35.1.4.7 放大镜或菌落计数器。

35.1.4.8 pH计或精密pH试纸。

35.1.4.9 灭菌试管、平皿(直径9cm)、刻度吸管、采样瓶等。

35.1.5 检验步骤

35.1.5.1 生活饮用水

35.1.5.1.1 以无菌操作方法用灭菌吸管吸取1mL充分混匀的水样,注入灭菌平皿中,倾注约15mL已融化并冷却到45℃左右的营养琼脂培养基,并立即旋摇平皿,使水样与培养基充分混匀。每次检验时应做一平行接种,同时另用一个平皿只倾注营养琼脂培养基作为空白对照。

35.1.5.1.2 待冷却凝固后,翻转平皿,使底面向上,置于 36 ± 1 ℃培养箱内培养24h,进行菌落计数,即为水样1mL中的细菌总数。

35.1.5.2 水源水

35.1.5.2.1 以无菌操作方法吸取1mL充分混匀的水样,注入盛有9mL灭菌生理盐水的试管中,混匀成1:10稀释液。

35.1.5.2.2 吸取1:10的稀释液1mL注入盛有9mL灭菌生理盐水的试管中,混匀成1:100稀释液。按同法依次稀释成1:1000,1:10000稀释液等备用。如此递增稀释一次,必须更换一支1mL灭菌吸管。

35.1.5.2.3 用灭菌吸管取2~3个适宜稀释度的水样1mL,分别注入灭菌平皿内。以下操作同生活饮用水的检验步骤。

35.1.6 菌落计数及报告方法

作平皿菌落计数时,可用眼睛直接观察,必要时用放大镜检查,以防遗漏。在记下各平皿的菌落数后,应求出同稀释度的平均菌落数,供下一步计算时应用。在求同稀释度的平均数时,若其中一个平皿有较大片状菌落生长时,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。

35.1.7 不同稀释度的选择及报告方法

35.1.7.1 首先选择平均菌落数在30~300之间者进行计算,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(见实例1)。

35.1.7.2 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(如实例2)。若大于2则报告其中稀释度较小的菌落总数(如实例3)。若等于2亦报告其中稀释度较小的菌落数(见实例4)。

35.1.7.3 若所有稀释度的平均菌落数均大于300,则应按稀释度最高的平均菌落数乘以稀释倍数报告之(见实例5)。

35.1.7.4 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(见实例6)。

35.1.7.5 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,(见实例7)。

35.1.7.6 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。

35.1.7.7 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,采用二位有效数字,在二位有效数字后面的数值,以四舍五入方法计算,为了缩短数字后面的零数也可用10的指数来表示(见表35-1“报告方式”栏)。

表 35-1 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	1365	164	20	—	16400	16000 或 1.6×10 ⁴
2	2760	295	46	1.6	37750	38000 或 3.8×10 ⁴
3	2890	271	60	2.2	27100	27000 或 2.7×10 ⁴
4	150	30	8	2	1500	1500 或 1.5×10 ³
5	多不可计	1650	513	—	513000	510000 或 5.1×10 ⁵
6	27	11	5	—	270	270 或 2.7×10 ²
7	多不可计	305	12	—	30500	31000 或 3.1×10 ⁴
8	0	0	0	—	<1×10	<1×10

36 总大肠菌群

36.1 多管发酵法

36.1.1 范围

本规范规定了生活饮用水中及其水源水中总大肠菌群的多管发酵测定方法。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中总大肠菌群的测定。

36.1.2 原理

总大肠菌群系指一群在 37℃ 培养 24h 能发酵乳糖、产酸产气、需氧和兼性厌氧的革兰氏阴性无芽胞杆菌。该菌群主要来源于人畜粪便,具有指示菌的一般特征,故以此作为粪便污染指标评价饮水的卫生质量。

水中总大肠菌群数系以 100mL 水样中污染的总大肠菌群最可能数(MPN)表示。

36.1.3 培养基与试剂

36.1.3.1 乳糖蛋白胨培养液

36.1.3.1.1 成份

A 蛋白胨	10g
B 牛肉膏	3g
C 乳糖	5g
D 氯化钠	5g
E 溴甲酚紫乙醇溶液(16g/L)	1mL
F 蒸馏水	1000mL

36.1.3.1.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠溶于蒸馏水中,调整 pH 为 7.2~7.4,再加入 1mL 溴甲酚紫乙醇溶液(16g/L),充分混匀,分装于装有倒管的试管中,115℃ 高压灭菌 20min,储存于冷暗处备用。

36.1.3.2 二倍浓缩乳糖蛋白胨培养液

按上述乳糖蛋白胨培养液(36.1.3.1)除蒸馏水外,其它成份量加倍。

36.1.3.3 伊红美蓝培养基

36.1.3.3.1 成份

A 蛋白胨	10g
B 乳糖	10g
C 磷酸氢二钾	2g
D 琼脂	20~30g
E 蒸馏水	1000mL
F 伊红水溶液(20g/L)	20mL
G 美蓝水溶液(5g/L)	13mL

36.1.3.3.2 制法:将蛋白胨、磷酸盐和琼脂溶解于蒸馏水中,校正 pH 为 7.2,加入乳糖,混匀后分装,以 115℃ 高压灭菌 20min。临用时加热熔化琼脂,冷至 50~55℃,加入伊红和美蓝溶液,混匀,倾注平皿。

36.1.3.4 革兰氏染色液

36.1.3.4.1 结晶紫染色液

A 成份 a	结晶紫	1g
b	乙醇[φ(C ₂ H ₅ OH) = 95%]	20mL
c	草酸铵水溶液(10g/L)	80mL

B 制法:将结晶紫溶于乙醇[φ(C₂H₅OH) = 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,后者不是单一成份,易出现假阳性。结晶紫溶液放置过久会产生沉淀,不能再用。

36.1.3.4.2 革兰氏碘液

A 成份

碘片	1g
碘化钾	2g
蒸馏水	300mL

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,再加蒸馏水。

36.1.3.4.3 脱色剂:乙醇[φ(C₂H₅OH) = 95%]。

36.1.3.4.4 沙黄复染液

A 成分

a	沙黄	0.25g
b	乙醇[φ(C ₂ H ₅ OH) = 95%]	10mL
c	蒸馏水	90mL

B 制法:将沙黄溶解于乙醇中,待完全溶解后加入蒸馏水。

注:如沙黄买不到,可用苯酚复红染色液(1+10),作复染液,复染时间为 10s。

36.1.3.4.5 染色法

- 将培养 18~24h 的培养物涂片。
- 将涂片在火焰上固定,滴加结晶紫染色液,染 1min,水洗。
- 滴加革兰氏碘液,作用 1min,水洗。
- 滴加脱色剂,摇动玻片,直至无紫色脱落为止,约 30s,水洗。
- 滴加复染剂,复染 1min,水洗,待干,镜检。

36.1.4 仪器

36.1.4.1 培养箱:36±1℃。

36.1.4.2 冰箱:0~4℃。

36.1.4.3 天平。

36.1.4.4 显微镜。

36.1.4.5 平皿:直径为 9cm。

36.1.4.6 试管。

36.1.4.7 分度吸管:1mL,10mL。

36.1.4.8 锥形瓶。

36.1.4.9 小倒管。

36.1.4.10 载玻片。

36.1.5 检验步骤

36.1.5.1 乳糖发酵试验

36.1.5.1.1 检验生活饮用水时,取 10mL 水样接种到 10mL 双料乳糖蛋白胨培养液中,取 1mL 水样接种到 10mL 单料乳糖蛋白胨培养液中,另取 1mL 水样注入到 9mL 灭菌生理盐水中,混匀后吸取 1mL (即 0.1mL 水样) 注入到 10mL 单料乳糖蛋白胨培养液中,每一稀释度共接种 5 管。对已处理过的出厂自来水,需经常检验或每天检验一次的,可直接接种 5 份 10mL 双料培养基,每份接种 10mL 水样。

36.1.5.1.2 检验水源水时,如污染较严重,应加大稀释度,可接种 1,0.1,0.01mL 甚至 0.1,0.01,0.001mL。每个稀释度接种 5 管,每个水样接种 15 管。接种 1mL 以下水样时,必须作 10 倍递增稀释后,取 1mL 接种。每递增稀释一次,换用 1 支 1mL 灭菌分度吸管。

36.1.5.1.3 将接种管置 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 培养箱内,培养 $24 \pm 2\text{h}$, 如所有乳糖蛋白胨培养管都不产气产酸,则可报告为总大肠菌群阴性,如有产酸产气者,则按下列步骤进行。

36.1.5.2 分离培养

将产酸产气的发酵管分别转种在伊红美蓝琼脂平板上,于 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 培养箱内培养 18~24h,观察菌落形态,挑取符合下列特征的菌落:

深紫黑色,具有金属光泽的菌落。

紫黑色,不带或略带金属光泽的菌落。

淡紫红色,中心较深的菌落。

作革兰氏染色、镜检和证实试验。

36.1.5.3 证实试验

经上述染色镜检为革兰氏阴性无芽胞杆菌,同时接种乳糖蛋白胨培养液,置 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 培养箱中培养 $24 \pm 2\text{h}$,有产酸产气者,即证实有总大肠菌群存在。

36.1.5.4 结果报告

根据证实为总大肠菌群阳性的管数,查 MPN 检索表,报告每 100mL 水样中的总大肠菌群 MPN 值。如所有乳糖发酵管均阴性时,可报告未检出总大肠菌群。

表 36-1 用 5 份 10mL 水样时,各种阳性和阴性结果组合时的 MPN

5 个 10mL 管中阳性管数	MPN
0	0
1	2.2
2	5.1
3	9.2
4	16.0
5	>16

表 36-2 用 5 管 10mL,5 管 1mL,5 管 0.1mL 时,阳性及阴性结果不同组合的 MPN

其中阳性管数				其中阳性管数			
5 个管每 管 10mL	5 个管每 管 1mL	5 个管每 管 0.1mL	MPN	5 个管每 管 10mL	5 个管每 管 1mL	5 个管每 管 0.1mL	MPN
0	0	0	<2	4	2	1	26
0	0	1	2	4	3	0	27
0	1	0	2	4	3	1	33
0	2	0	4	4	4	0	34
1	0	0	2	5	0	0	23
1	0	1	4	5	0	1	31
1	1	0	4	5	0	2	43
1	1	1	6	5	1	0	33
1	2	0	6	5	1	1	46
2	0	0	5	5	1	2	63
2	0	1	7	5	2	0	49
2	1	0	7	5	2	1	70
2	1	1	9	5	2	2	94
2	2	0	9	5	3	0	79

其中阳性管数			MPN	其中阳性管数			MPN
5个管每 管 10mL	5个管每 管 1mL	5个管每 管 0.1mL		5个管每 管 10mL	5个管每 管 1mL	5个管每 管 0.1mL	
2	3	0	12	5	3	1	109
3	0	0	8	5	3	2	140
3	0	1	11	5	3	3	180
3	1	0	11	5	4	0	130
3	1	1	14	5	4	1	172
3	2	0	14	5	4	2	220
3	2	1	17	5	4	3	200
3	3	0	17	5	4	4	350
4	0	0	13	5	5	0	240
4	0	1	17	5	5	1	350
4	1	0	17	5	5	2	540
4	1	1	21	5	5	3	920
4	1	2	26	5	5	4	1600
4	2	0	22	5	5	5	>1600

36.2 滤膜法

36.2.1 范围

本规范规定了生活饮用水及其水源水中大肠菌群的滤膜测定方法。

本规范适用于生活饮用水和低浊度的水源水中总大肠菌群数的测定。

36.2.2 原理

用孔径为0.45 μ m的微孔滤膜过滤水样,细菌被截留在滤膜上,将滤膜贴在选择性培养基上,经培养后,计数生长在滤膜上的典型大肠菌群菌落数。

36.2.3 培养基与试剂

36.2.3.1 品红亚硫酸钠培养基

36.2.3.1.1 成份

A 蛋白胨	10g
B 酵母浸膏	5g
C 牛肉膏	5g
D 乳糖	10g
E 琼脂	15~20g
F 磷酸氢二钾	3.5g
G 无水亚硫酸钠	5g左右
H 碱性品红乙醇溶液(50g/L)	20mL
I 蒸馏水	1000mL

36.2.3.1.2 储备培养基的制备

先将琼脂加到500mL蒸馏水中,煮沸溶解,于另500mL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1000mL,混匀后调pH为7.2~7.4,再加入乳糖,分装,115 $^{\circ}$ C高压灭菌20min,储存于冷暗处备用。

36.2.3.1.3 平皿培养基的配制

将上法制备的储备培养基加热融化,用灭菌吸管按比例吸取一定量的碱性品红乙醇溶液(36.2.3.1.1.H)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灭菌试管中,加灭菌水少许,使其溶解后,置沸水浴中煮沸10min以灭菌。

用灭菌吸管吸取已灭菌的亚硫酸钠溶液,滴加于碱性品红乙醇溶液至深红色退成淡粉色为止,将此亚硫酸钠与碱性品红的混合液全部加到已融化的储备培养基内,并充分混匀(防止产生气泡),立即将此培养基15mL倾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二周。如培养基已由淡粉色变成深红色,则不能再用。

36.2.3.2 乳糖蛋白胨培养液,同 36.1.3。

36.2.4 仪器

36.2.4.1 滤器。

36.2.4.2 滤膜,孔径 0.45~0.65 μm 。直径根据滤器规格,目前常用的有 3.5cm 和 4.7cm 两种。

36.2.4.3 抽滤设备。

36.2.4.4 无齿镊子。

36.2.4.5 其他仪器同 36.1.4。

36.2.5 检验步骤

36.2.5.1 准备工作

36.2.5.1.1 滤膜灭菌:将滤膜放入烧杯中,加入蒸馏水,置于沸水浴中煮沸灭菌三次,每次 15min。前两次煮沸后需更换水洗涤 2~3 次,以除去残留溶剂。

36.2.5.1.2 滤器灭菌:用点燃的酒精棉球,火焰灭菌。也可用 121 $^{\circ}\text{C}$ 高压灭菌 20min。

36.2.5.2 过滤水样

用无齿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 100mL 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,在负 0.5 大气压下抽滤。

36.2.5.3 培养

水样滤完后,再抽气约 5s,关上滤器阀门,取下滤器,用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分,移放在品红亚硫酸钠培养基(36.2.3.1)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 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱内培养 22~24h。

36.2.6 观察结果

36.2.6.1 挑出符合下列特征菌落进行革兰氏染色、镜检。

紫红色,具有金属光泽的菌落。

深红色,不带或略带金属光泽的菌落。

淡红色,中心色较深的菌落。

36.2.6.1.1 凡革兰氏染色为阴性的无芽胞杆菌,再接种乳糖蛋白胨培养液,于 37 $^{\circ}\text{C}$ 培养 24h,有产酸产气者,则判定为总大肠菌群阳性。

36.2.6.1.2 计算滤膜上生长的总大肠菌群数,以每 100mL 水样中的总大肠菌群数报告之(CFU/100mL)。

$$\text{总大肠菌群菌落数(CFU/100mL)} = \frac{\text{数出的总大肠菌群菌落数} \times 100}{\text{过滤的水样体积(mL)}} \dots\dots\dots (36-1)$$

37 粪大肠菌群

37.1 多管发酵法

37.1.1 范围

本规范规定了生活饮用水及其水源水中粪大肠菌群的多管发酵测定方法。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中粪大肠菌群的测定。

37.1.2 原理

用提高培养温度的方法将自然环境中的大肠菌群与粪便中的大肠菌群区分开,在 44.5 $^{\circ}\text{C}$ 仍能生长的大肠菌群,称为粪大肠菌群。

37.1.3 培养基与试剂

37.1.3.1 EC 培养基

37.1.3.1.1 成分

A 胰蛋白胨	20g
B 乳糖	5g
C 3号胆盐或混合胆盐	1.5g

D 磷酸氢二钾	4g
E 磷酸二氢钾	1.5g
F 氯化钠	5g
G 蒸馏水	1000mL

37.1.3.1.2 制法:将上述成分溶解于蒸馏水中,分装到带有倒管的试管中,115℃高压灭菌 20min,最终 pH 为 6.9 ± 0.2 。

37.1.3.2 伊红美蓝琼脂(同 36.1.3.3)。

37.1.4 仪器

37.1.4.1 恒温水浴: $44.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 或隔水式恒温培养箱。

37.1.4.2 其他同总大肠菌多管发酵法(36.1.4.1~36.1.4.9)。

37.1.5 检验步骤

37.1.5.1 自总大肠菌乳糖发酵试验中的阳性管(产酸产气)中取 1 滴转种于 EC 培养基中,置 44.5°C 水浴箱内(水浴箱的水面应高于试管中培养基液面),培养 $24 \pm 2\text{h}$,如所有管均不产气,则可报告为阴性,如有产气者,则转种于伊红美兰琼脂平板上,置 44.5°C 培养 $18 \sim 24\text{h}$,凡平板上有典型菌落者,则证实为粪大肠菌群阳性。

37.1.5.2 如检测未经氯化消毒的水,且只想检测粪大肠菌群时,或调查水源水的粪大肠菌群污染时,可用直接多管粪大肠菌群方法,即在第一步乳糖发酵试验时按 36.1.5.1 接种放在 $44.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 水浴中培养,以下步骤同 37.1.5.1。

37.1.5.3 结果报告

根据证实为粪大肠菌群的阳性管数,查 MPN 检索表,报告每 100mL 水样中粪大肠菌群的 MPN 值。

37.2 滤膜法

37.2.1 范围

本规范规定了生活饮用水及其水源水中粪大肠菌群的滤膜测定方法。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中粪大肠菌群数的测定。

37.2.2 原理

将水样通过孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,细菌被阻留在膜上,将滤膜贴在 MFC 培养基上, 44.5°C 培养后,计数典型菌落。

37.2.3 培养基与试剂

37.2.3.1 MFC 培养基

37.2.3.1.1 成分

A 胰胨	10g
B 多胨	5g
C 酵母浸膏	3g
D 氯化钠	5g
E 乳糖	12.5g
F 胆盐 3 号(Bile salt No.3) 或混合胆盐	1.5g
G 琼脂	15g
H 苯胺蓝	0.2g
I 蒸馏水	1000mL

37.2.3.1.2 制法:在 1000mL 蒸馏水中先加入玫红酸(10g/L)的氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.2\text{mol/L}$] 10mL,混匀后,取 500mL 加入琼脂煮沸溶解,于另外 500mL 蒸馏水中,加入除苯胺蓝以外的其他试剂,加热溶解,倒入已溶解的琼脂,混匀调 pH 为 7.4,加入苯胺蓝煮沸,迅速离开热源,待冷却至 60°C 左右,制成平板,不可高压灭菌。

制好的培养基应存放于 $2 \sim 10^\circ\text{C}$,不超过 96h。

本培养基也可不加琼脂,制成液体培养基,使用时加 2mL 于灭菌吸收垫上,再将滤膜置于培养垫

上培养。

37.2.3.2 EC培养基(见37.1.3.1)

37.2.4 仪器

37.2.4.1 隔水式恒温培养箱或恒温水浴。

37.2.4.2 塑料培养皿:60mm×15mm或50mm×12mm。

37.2.4.3 其他仪器同总大肠菌群滤膜法(36.2.4)。

37.2.5 分析步骤

37.2.5.1 准备工作(同36.2.5.1或36.2.5.1.2)。

37.2.5.2 过滤水样(同36.2.5.2)。

37.2.5.3 培养:水样滤完后,再抽气约5s,关上滤器阀门,取下滤器,用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分,移放在M-FC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,然后将平皿倒置,放入44.5℃隔水式培养箱内培养22~24h。如使用恒温水浴,则需用塑料平皿,将皿盖紧,或用防水胶带贴封每个平皿,将培养皿成叠封入塑料袋内,浸到44.5℃恒温水浴里,培养24±2h。粪大肠菌群在此培养基上菌落为蓝色,非粪性大肠菌群菌落为灰色至奶油色。

37.2.5.4 对可疑菌落转种EC培养基,44.5℃培养24±2h,如产气则证实为粪大肠菌群。

37.2.5.5 计数被证实的粪大肠菌落数,计算每100mL水中的粪大肠菌密度。

$$\text{粪大肠菌菌落数(CFU/100mL)} = \frac{\text{所计得的粪大肠菌菌落数} \times 100}{\text{过滤的水样体积(mL)}} \dots\dots\dots (37-1)$$

38 游离余氯

38.1 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法

38.1.1 范围

本规范规定了用N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法测定生活饮用水及其水源水中游离余氯的含量。

本规范适用于经氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中游离余氯和各种形态的化合余氯的测定。

本规范最低检测质量为0.1μg,若取10mL水样测定,最低检测质量浓度为0.01mg/L。

高浓度的一氯胺对游离余氯的测定有干扰,可用亚砷酸盐或硫代乙酰胺控制反应以除去干扰。氧化锰的干扰可通过做水样空白扣除。铬酸盐的干扰可用硫代乙酰胺排除。

38.1.2 原理

DPD与水中游离余氯迅速反应而产生红色。在碘化物催化下,一氯胺也能与DPD反应显色。在加入DPD试剂前加入碘化物时,一部分三氯胺与游离余氯一起显色,通过变换试剂的加入顺序可测得三氯胺的浓度。

38.1.3 试剂

38.1.3.1 碘化钾晶体。

38.1.3.2 碘化钾溶液(5g/L):称取0.50g碘化钾(KI),溶于新煮沸放冷的纯水中,并稀释至100mL,储存于棕色瓶中,在冰箱中保存,溶液变黄应弃去重配。

38.1.3.3 磷酸盐缓冲溶液(pH:6.5):称取24g无水磷酸氢二钠(Na₂HPO₄),46g无水磷酸二氢钾(KH₂PO₄),0.8g乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)和0.02g氯化汞(HgCl₂)。依次溶解于纯水中稀释至1000mL。

注:HgCl₂可防止霉菌生长,并可消除试剂中微量碘化物对游离余氯测定造成的干扰。HgCl₂剧毒,使用时切勿入口或接触皮肤和手指。

38.1.3.4 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)溶液(1g/L):称取1.0g盐酸N,N-二乙基对苯二胺[H₂N·C₆H₄·N(C₂H₅)₂·2HCl],或1.5g硫酸N,N-二乙基对苯二胺[H₂N·C₆H₄·N(C₂H₅)₂·H₂SO₄·5H₂O],溶解于含8mL硫酸溶液(1+3)和0.2gNa₂EDTA的无氯纯水中,并稀释至1000mL。储存于棕色瓶中,在冷暗处保存。

注: DPD 溶液不稳定,一次配制不宜过多,储存中如溶液颜色变深或褪色,应重新配制。

38.1.3.5 亚砷酸钾溶液(5.0g/L):称取 5.0g 亚砷酸钾(KAsO₂)溶于纯水中,并稀释至 1000mL。

38.1.3.6 硫代乙酰胺溶液(2.5g/L):称取 0.25g 硫代乙酰胺(CH₂CSNH₂),溶于 100mL 纯水中。

注:硫代乙酰胺是可疑致癌物,切勿接触皮肤或吸入。

38.1.3.7 无需氯水:在无氯纯水中加入少量氯水或漂粉精溶液,使水中总余氯浓度约为 0.5mg/L。加热煮沸除氯。冷却后备用。

注:使用前可加入碘化钾用本规范检验其总余氯。

38.1.3.8 氯标准储备溶液[ρ(Cl₂)=1000μg/mL]:称取 0.8910g 优级纯高锰酸钾(KMnO₄),用纯水溶解并稀释至 1000mL。

38.1.3.9 氯标准使用溶液[ρ(Cl₂)=1μg/mL]:吸取 10.0mL 氯标准储备溶液(38.1.3.8),加纯水稀释至 100mL。混匀后取 1.00mL 再稀释至 100mL。

38.1.4 仪器

38.1.4.1 分光光度计。

38.1.4.2 具塞比色管,10mL。

38.1.5 分析步骤

38.1.5.1 标准曲线绘制:吸取 0,0.1,0.5,2.0,4.0 和 8.0mL 氯标准使用溶液(38.1.3.9)置于 6 支 10mL 具塞比色管中,用无需氯水(36.1.3.7)稀释至刻度。各加入 0.5mL 磷酸盐缓冲溶液(38.1.3.3),0.5mL DPD 溶液(38.1.3.4),混匀,于波长 515nm,1cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度,绘制标准曲线。

38.1.5.2 吸取 10mL 水样置于 10mL 比色管中,加入 0.5mL 磷酸盐缓冲溶液(38.1.3.3),0.5mL DPD 溶液(38.1.3.4),混匀,立即于 515nm 波长,1cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度,记录读数为 A,同时测量样品空白值,在读数中扣除。

38.1.5.3 继续向上述试管中加入一小粒碘化钾晶体(约 0.1mg),混匀后,再测量吸光度,记录读数为 B。

注:如果样品中二氯胺含量过高,可加入 0.1mL 新配制的碘化钾溶液(1g/L)。

38.1.5.4 再向上述试管加入碘化钾晶体(约 0.1g),混匀,2min 后,测量吸光度,记录读数为 C。

38.1.5.5 另取两支 10mL 比色管,取 10mL 水样于其中一支比色管中,然后加入一小粒碘化钾晶体(约 0.1mg),混匀,于第二支比色管中加入 0.5mL 缓冲溶液(38.1.3.3)和 0.5mL DPD 溶液(38.1.3.4),然后将此混合液倒入第一管中,混匀。测量吸光度,记录读数为 N。

38.1.6 计算

表 38-1 游离余氯和各种氯胺,根据存在的情况计算

读 数	不含三氯胺的水样	含三氯胺的水样
A	游离余氯	游离余氯
B-A	一氯胺	一氯胺
C-B	二氯胺	二氯胺+50%三氯胺
N	——	游离余氯+50%三氯胺
2(N-A)	——	三氯胺
C-N	——	二氯胺

根据表中读数从标准曲线查出水样中游离余氯和各种化合余氯的含量

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (38-1)$$

式中:ρ(Cl₂)—水样中余氯的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线上查得余氯的质量,μg;

V—水样体积,mL。

38.1.7 精密度和准确度

5个实验室用本规范测定0.75及3.0mg/L余氯样品,相对标准偏差范围分别为2.5%~16.9%及1%~8.5%。以0.05mg/L作加标试验,平均回收率为97%~108%,加标质量浓度为0.3~0.5mg/L时,平均回收率为90%~103%;加标质量浓度为1.0~3.0mg/L时,平均回收率为94%~106%。

38.2 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法

38.2.1 范围

本规范规定了用3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法测定生活饮用水及其水源水中游离余氯的含量。

本规范适用于经氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中总余氯及游离余氯的测定。

本规范最低检测质量浓度为0.005mg/L余氯。

超过0.12mg/L的铁和0.05mg/L的亚硝酸盐对本规范有干扰。

38.2.2 原理

在pH值小于2的酸性溶液中,余氯与3,3',5,5'-四甲基联苯胺(以下简称四甲基联苯胺)反应,生成黄色的醌式化合物,用目视比色法定量。本规范可用重铬酸钾溶液配制永久性余氯标准色列。

38.2.3 试剂

38.2.3.1 氯化钾-盐酸缓冲溶液(pH2.2):称取3.7g经100~110℃干燥至恒重的氯化钾,用纯水溶解,再加0.56mL盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$),并用纯水稀释至1000mL。

38.2.3.2 盐酸溶液(1+4)。

38.2.3.3 3,3',5,5'-四甲基联苯胺溶液(0.3g/L),称取0.03g 3,3',5,5'-四甲基联苯胺($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$),用100mL盐酸溶液[$c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$]分批加入并搅拌使试剂溶解(必需时可加温助溶),混匀,此溶液应无色透明、储存于棕色瓶中,在常温下可使用6个月。

38.2.3.4 重铬酸钾-铬酸钾溶液:称取0.1550g经120℃干燥至恒重的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)及0.4650g经120℃干燥至恒重的铬酸钾(K_2CrO_4),溶解于氯化钾-盐酸缓冲溶液(38.2.3.1)中,并稀释至1000mL。此溶液生成的颜色相当于1mg/L余氯与四甲基联苯胺反应生成的颜色。

38.2.3.5 Na_2EDTA 溶液(20g/L)。

38.2.4 仪器

具塞比色管,50mL。

38.2.5 分析步骤

38.2.5.1 永久性余氯标准比色管(0.005~1.0mg/L)的配制。按表38-2所列用量分别吸取重铬酸钾-铬酸钾溶液(38.2.3.4)注入50mL具塞比色管中,用氯化钾-盐酸缓冲溶液(38.2.3.1)稀释至50mL刻度,在冷暗处保存可使用6个月。

表38-2 0.005~1.0mg/L永久性余氯标准的配制

余氯 (mg/L)	重铬酸钾-铬酸钾溶液 (mL)	余氯 (mg/L)	重铬酸钾-铬酸钾溶液 (mL)
0.005	0.25	0.40	20.0
0.01	0.50	0.50	25.0
0.03	1.50	0.60	30.0
0.05	2.50	0.70	35.0
0.10	5.0	0.80	40.0
0.20	10.0	0.90	45.0
0.30	15.0	1.0	50.0

注:若水样余氯大于1mg/L时,可将重铬酸钾-铬酸钾溶液的浓度提高10倍,配成相当于10mg/L余氯的标准色,配制成1.0~10mg/L的永久性余氯标准色列。

38.2.5.2 于50mL具塞比色管中,先加入2.5mL四甲基联苯胺溶液(38.2.3.3),加入澄清水样至50mL刻度,混合后立即比色,所得结果为游离余氯;放置10min,比色所得结果为总余氯,总余氯减去游离余氯即为化合余氯。

注:(1) pH值大于7的水样可先用盐酸溶液调节pH为4再行测定。

(2) 水样中铁离子大于0.12mg/L时,可在每50mL水样中加1~2滴Na₂EDTA溶液(38.2.3.5),以消除干扰。

(3) 水温低于20℃时,可先温热水样至25~30℃,以加快反应速度。

(4) 测试时,如显浅蓝色,表明显色液酸度偏低,可多加1mL试剂,就出现正常颜色。又如加试剂后,出现桔色,表示余氯含量过高,可改用余氯1~10mg/L的标准系列,并多加1mL试剂。

38.3 丁香醛连氮分光光度法

38.3.1 范围

本规范规定了用丁香醛连氮分光光度法测定生活饮用水及其水源水中游离余氯的含量。

本规范适用于经氯化消毒后的生活饮用水及其水源水中游离余氯的测定。

本规范最低检测质量为0.44μg Cl₂,按本规范操作,实际水样量为8.75mL,最低检测质量浓度为0.05mg/L。

高浓度的钙离子干扰测定,可在水样中加入酒石酸钾钠予以消除。色度和浑浊度可用水样空白扣除。

38.3.2 原理

丁香醛连氮在pH6.6缓冲介质中与水样中游离余氯迅速反应,生成紫红色化合物,于528nm波长以分光光度法定量。

38.3.3 试剂

38.3.3.1 异丙醇:分析纯。

38.3.3.2 酒石酸钾钠。

38.3.3.3 不含氯不耗氯纯水:取洁净的去离子水或蒸馏水按5mg/L浓度加入标准氯溶液,于暗处静置24h,然后于直射阳光下光照脱氯至无有效氯为止,应在使用前10天配制。

38.3.3.4 丁香醛连氮溶液(0.115g/L):称取11.5mg丁香醛连氮于100mL烧杯中,加入80mL异丙醇(38.3.3.1)微热使溶解,转移至100mL容量瓶中加异丙醇到刻度。

注:该溶液在室温已达饱和,使用中随温度的变化会有少量晶体析出。不影响测定。

38.3.3.5 磷酸盐缓冲溶液(pH6.6):称取17.01g磷酸二氢钾(KH₂PO₄),17.75g磷酸氢二钠(Na₂HPO₄)于500mL容量瓶中,用纯水(38.3.3.3)溶解并稀释至刻度。

38.3.3.6 氯标准储备溶液:取漂粉精或次氯酸钠溶液适量于1000mL纯水中,混匀,静置,取出上清液用碘量法(见108氯消毒剂中的有效氯测定),于使用前将其稀释至约10mg/L Cl₂。标定其有效氯的质量浓度。

38.3.3.7 氯标准使用溶液[ρ(Cl₂)=2.2μg/mL]:取氯标准储备溶液(38.3.3.6)用不含氯纯水稀释。

38.3.3.8 高锰酸钾溶液:称取0.7574g高锰酸钾(KMnO₄)溶于纯水(38.3.3.3)中并稀释至1000mL,临用前吸取5.0mL,用纯水(38.3.3.3)稀释至500mL。

38.3.4 仪器

38.3.4.1 分光光度计。

38.3.4.2 具塞比色管,10mL。

38.3.5 分析步骤

38.3.5.1 分光光度法

38.3.5.1.1 标准曲线的绘制:于8支10mL比色管中,分别加入0.25mL磷酸盐缓冲溶液(38.3.3.5),1.0mL丁香醛连氮溶液(38.3.3.4),混匀。分别向各支比色管中沿壁依次加入氯标准使用溶液(38.3.3.7)0,0.20,0.40,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00mL,用纯水(38.3.3.3)稀释至10mL刻度,各管含氯浓度为0,0.05,0.10,0.25,0.5,1.0,1.5,2.0mg/L(以氯计)。混匀后迅速于528nm波长,用1.0cm比色皿,以纯水为参比,测量吸光度,绘制标准曲线。

38.3.5.1.2 于每100mL水样中加0.5g酒石酸钾钠,于二支10mL比色管中先加入0.25mL磷酸盐

缓冲溶液(38.3.3.5),1.0mL 丁香醛连氮溶液(38.3.3.4),加水样至 10mL 刻度。以下按 38.3.5.1.1 步骤进行,测量吸光度。从曲线上查出水样中游离余氯的含量,以 Cl_2 的 mg/L 表示。

38.3.5.2 目视比色法

38.3.5.2.1 目视比色列的配制:于 12 支 10mL 具塞比色管中,各加 0.25mL 磷酸盐缓冲溶液(38.3.3.5),1.0mL 丁香醛连氮溶液(38.3.3.4),混匀,沿壁依次加入高锰酸钾溶液(38.3.3.8)0,0.05,0.10,0.20,0.30,0.40,0.50,0.60,0.80,1.0,1.5,2.0mL,以纯水(38.3.3.3)稀释至刻度,配成 0.05~2.0mg/L Cl_2 的标准系列。

38.3.5.2.2 于 10mL 比色管中先加入 0.25mL 磷酸盐缓冲溶液(38.3.3.5),1.0mL 丁香醛连氮溶液(38.3.3.4),加水样至 10mL 刻度,立即与标准系列目视比色。

注:游离余氯超过 2mg/L 时,可取水样用纯水(38.3.3.3)稀释后再按步骤测定。

38.3.6 精密度与准确度

8 个实验室用本规范测定 0.1,0.5,1.0 及 2.0mg/L 游离余氯样品,相对标准偏差分别为 4.9%~13.0%;2.0%~5.4%,0.41%~6.3%和 4.5%。

4 个实验室以 0.10,0.25,5,10mg/L 余氯加标,平均回收率分别为 87%~90%,96%,88%~94%,92%~98%。

39 总 α 放射性

39.1 范围

本规范规定了三种测定生活饮用水及其水源水中 α 放射性核素的总 α 放射性体积活度的方法。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水及水源水中 α 放射性核素(不包括在本规范规定条件下属于挥发性核素)的总 α 放射性体积活度。

如果生活饮用水中含有 ^{226}Ra ,从固体残渣灼烧到样品源测量完毕期间产生的 α 放射性子体 ^{222}Rn 对测定结果有干扰。通过缩短灼烧后固体残渣及制成样品源的放置时间可以减少干扰;通过定期测量固体残渣 α 放射性活度随放置时间增长而增长的情况可以扣除这一干扰。经过扩展,本规范也可用于测定含盐水和矿化水的总 α 放射性体积活度,但灵敏度有所下降。

本规范的探测限取决于水样所含无机盐量、计数测量系统的计数效率、本底计数率、计数时间等多种因素。在典型条件下,本规范的探测限为 $1.6 \times 10^{-2} \text{ Bq/L}$ 。

39.2 原理

将水样酸化,蒸发浓缩,转化为硫酸盐,于 350°C 灼烧。残渣转移至样品盘中制成样品源,在低本底 α, β 测量系统的 α 道作 α 计数测量。

对于生活饮用水中总 α 放射性体积活度的检验,有三种方法可供选择:第一,用电镀源测定测量系统的仪器计数效率,再用实验测定有效厚度的有效厚度法;第二,通过待测样品源与含有已知量标准物质的标准源在相同条件下制样测量的比较测量法;第三,用已知质量活度的标准物质粉末制备成一系列不同质量厚度的标准源、测量给出标准源的计数效率与标准源质量厚度的关系、绘制 α 计数效率曲线的标准曲线法。

39.3 试剂

除非另有说明,本规范均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水(或同等纯度的水)。所有试剂的放射性本底计数与仪器的本底计数比较,不应有显著差异。

39.3.1 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。

39.3.2 硝酸溶液(1+1)。

39.3.3 硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)。

39.3.4 丙酮。

39.3.5 标准源

39.3.5.1 电镀源

电镀源活性区面积与样品源面积相同,表面 α 粒子发射率为 2~20 粒子数/秒(2π 方向)。此源用

于测定测量装置的计数效率和监督测量装置稳定性。

39.3.5.2 天然铀标准溶液

用可溯源到国家标准的商品天然铀标准溶液稀释,或按下述方法配制。取一定量光谱纯八氧化三铀置于蒸发皿中,放入高温炉(39.4.5),在500℃下灼烧20 min,在干燥器中冷至室温。准确称取0.461 g 八氧化三铀放入250 mL 烧杯,用少量硝酸(39.3.2)加热溶解,冷却后,将溶液转入1000 mL 容量瓶,用少量水洗涤称量瓶及烧杯3次,洗涤液并入1000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液的 α 放射性体积活度为10.0 Bq/mL。

39.3.5.3 ^{241}Am 或天然铀标准物质粉末

^{241}Am 或天然铀标准物质粉末应是国家标准部门推荐使用的,标准物质的基质应与水蒸发残渣具有相同或相近的化学成分及物理状态,标准物质的放射性质量活度应经准确标定并给出了不确定度。

39.4 仪器、设备

39.4.1 低本底 α 、 β 测量系统

39.4.2 样品盘

样品盘应是有盘沿的不锈钢盘,厚度不小于250 mg/cm²。样品盘的直径应与探测器灵敏区直径及仪器内放置测量源的托架相匹配。

39.4.3 不锈钢压样器,应与样品盘(39.4.2)相匹配。

39.4.4 分析天平,感量0.1 mg。

39.4.5 高温炉,0~500℃可调,能在350℃±10℃下控温加热。

39.4.6 电热板,1000 W,可调温。

39.4.7 红外线干燥灯,250 W。

39.4.8 瓷蒸发皿,125 mL。

39.4.9 聚乙烯扁桶,10 L,带密封盖。

39.5 水样的采集与储存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法,应符合GB 12997~12999的规定。

按每1L水样加20 mL±1 mL 硝酸(39.3.1)的比例,将相应量硝酸加入塑料桶(39.4.9)中,再采集水样。记录水样采集日期。水样宜低温下储存,并尽快分析。

39.6 操作方法

39.6.1 水样蒸发

39.6.1.1 取一定量的水,例如能产生固体残渣量10~30A mg (A为样品源面积,cm²)的确定体积水样,分次加入2000 mL 烧杯,使水样体积不超过烧杯容积的一半,在可调温电热板(39.4.6)上加热,于微沸条件下蒸发浓缩,直至全部水样浓缩至大约100 mL。

注1:待分析水样的无机盐含量可通过预实验测定。如果水中无机盐含量很低,为满足产生10A mg 残渣量须蒸干水样体积过大,实际操作有困难,可适当减少分析水样体积,但所产生残渣量不得少于5A mg。

39.6.1.2 将浓缩液转移至250 mL 烧杯中,用少量硝酸(39.3.2)分次洗涤2000 mL 烧杯,合并洗涤液于250 mL 烧杯中,将样品置于电热板上继续在微沸条件下蒸发浓缩,直至约50 mL,冷却。

39.6.1.3 将浓缩液转入已预先在350℃下恒重的瓷蒸发皿(39.4.8),用少量水分次仔细洗涤烧杯,洗涤液并入瓷蒸发皿。

39.6.2 硫酸盐化

将1 mL 硫酸(39.3.3)沿器壁缓慢加入瓷蒸发皿,与浓缩液充分混合后,置于红外灯下小心加热、蒸干(防止溅出!)。待硫酸冒烟后,将蒸发皿移至电热板上继续加热蒸干(应控制电热板温度不高于350℃),直至将烟雾赶尽。

注2:若根据预实验测定结果固体残渣量超过1g,应相应增加硫酸用量。

39.6.3 灼烧

将蒸发皿连同残渣放入高温炉(39.4.5),在350℃±10℃下灼烧1 h,取出,置于干燥器中冷至室

温。记录从高温炉取出样品的日期和时间。

准确称量蒸发皿连同固体残渣的质量,用差减法计算灼烧后固体残渣质量(mg)。

39.6.4 样品源制备

用不锈钢样品勺将灼烧后称量过的固体残渣刮下,在瓷蒸发皿内用玻璃棒研细、混匀。取 10A ~ 30A mg 残渣放入已称量的样品盘(39.4.2),借助压样器(39.4.3)和丙酮(39.3.4)将固体粉末铺设均匀、平整。在红外灯下烘干,置于干燥器中冷却至室温,准确称量。按 39.6.5 的方法,在低本底 α 、 β 测量系统(39.4.1)的 α 道进行 α 计数测量。

39.6.5 测量

39.6.5.1 有效厚度法

39.6.5.1.1 仪器计数效率测定

在低本底 α 、 β 测量系统(39.4.1)的 α 道,测量已知表面发射率的 α 电镀源(39.3.5.1)的计数率,按式(39-1)计算仪器计数效率:

$$\epsilon_1 = \frac{n_x - n_0}{Q_{2\pi}} \dots\dots\dots (39-1)$$

式中: ϵ_1 —测量系统 α 道在 2π 方向的计数效率;

n_x — α 电镀源的计数率, s^{-1} ;

n_0 —测量系统的 α 本底计数率, s^{-1} ;

$Q_{2\pi}$ —电镀源在 2π 方向的 α 粒子表面发射率, s^{-1} 。

39.6.5.1.2 有效厚度测定

根据灼烧后至少产生 30A mg 固体残渣量来确定取得分析水样体积(L),使之分次加入 2000 mL 烧杯(水样体积不得超过烧杯容积的一半)。准确吸取 5 mL 铀标准溶液(39.3.5.2),注入同一烧杯,按 39.6.1~39.6.4 操作。

将固体残渣粉末制备成一系列质量厚度不等的测量源,在低本底 α 、 β 测量系统(39.4.1)的 α 道及与 39.6.5.1.1 相同的几何条件下,分别测量这一系列源的 α 净计数率。以 α 净计数率对测量源的质量厚度(mg/cm^2)作图,绘制 α 自吸收曲线。分别延长自吸收曲线的斜线段和水平线段,其交会点所对应的测量源的质量厚度即为由同一水样制备的样品源的有效厚度 $\delta(mg/cm^2)$ 。

注 3:由于样品源的有效厚度与组成它的物质的性质有关,因此当水样性质发生变化时,其样品源的有效厚度须重新测定。

若使用上述实验方法测定 δ 值有困难,可直接引用经验值,即 $\delta = 4mg/cm^2$ 。

39.6.5.1.3 样品源测量

将被测水样残渣制成的样品源置于 α 、 β 低本底测量系统的 α 道,在与 39.6.5.1.1 相同的几何条件下进行 α 计数测量,测量时间按测量精度的要求确定(39.6.5.1.6)。在每测量 2~3 个样品源后,应插入本底测量,以确认计数系统本底计数率稳定。记录测量的起、止日期和时间。

39.6.5.1.4 本底测量

用一清洁的空白样品盘测量计数系统的 α 本底计数率 $n_0 (s^{-1})$ 。测量时间应足够长,以保证测定结果具有足够的精度。

$$A_w = \frac{4W(n_x - n_0) \times 1.02}{F\epsilon_1 V \delta S} \dots\dots\dots (39-2)$$

39.6.5.1.5 计算

式中: A_w —水中总 α 放射性体积活度, Bq/L;

W—水样蒸干后的残渣质量, mg;

n_x —样品源计数率, s^{-1} ;

n_0 —测量系统的 α 本底计数率, s^{-1} ;

F— α 放射性回收率($F \leq 1$);

ϵ_i —测量系统的仪器计数效率,用小数表示;

V—水样体积,L;

δ —样品源的有效厚度,mg/cm²;

S—样品源的活性区面积,cm²;

1.02—每 1L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数;

4—样品源 2 π 方向表面逸出的 α 粒子数等于有效厚度层内 α 衰变数的 1/4 的校正系数,Bq/s⁻¹。

39.6.5.1.6 准确度

准确度取决于测量结果的不确定度,当其它误差可以忽略时,不确定度等于计数的标准偏差。

A 标准偏差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x + n_0}{t_x + t_0} \times \frac{4 \times 1.02W}{F\epsilon_i V \delta S}} \dots\dots\dots (39-3)$$

式中: S_{AV} —由统计计数误差引起的水样总 α 放射性体积活度测定结果的标准偏差,Bq/L;

t_x —样品源计数时间,s;

t_0 —本底计数时间,s。

B 相对标准偏差

$$E = \sqrt{\frac{n_x + n_0}{t_x + t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots (39-4)$$

式中:E—样品测量结果的相对标准偏差。

C 样品源测量时间控制

若已知样品源的计数率 n_x 和本底计数率 n_0 ,及要求控制的相对标准偏差 E,样品源的测量时间按下式控制,

$$t_x = (n_x + \sqrt{n_x n_0}) / [(n_x - n_0)^2 E^2] \dots\dots\dots (39-5)$$

式中: t_x —样品源的测量时间,s。

E 的控制值的确定,决定于水样允许错误率,这又决定于水样体积活度值的分布及主管机关的决策。当 E 的控制值尚不能确定时,可先给出试值。

39.6.5.2 比较测量法

比较测量法是指待测水样与含有标准放射性物质的水样按相同步骤浓集,分别制成样品源和标准源,按相同的几何条件进行比较测量,并计算水样中总 α 放射性体积活度的方法。由于使用比较测量法计算公式的前提是样品源和标准源的有效厚度必须相同,因此要求制备标准源所用的水样必须与制备样品源所用水样相同。

注 4:对于不同水源或同一水源但不同季节(指丰水和枯水季节)的水样,必须单独制作标准源;对于同一水源且同一季节的水样,不要求对应于每一样品逐个制作标准源,可直接引用同一标准源的数据计算每一个水样的 α 放射性体积活度,只要两者的化学分析步骤与源的测量条件一致。

39.6.5.2.1 标准源制备

准确吸取 1mL 铀标准溶液(39.3.5.2)注入 2000 mL 烧杯中,加入与样品源相同体积的酸化水样,按 39.6.1—39.6.4 操作,将固体残渣粉末制成标准源。

注 5:处理加入铀标准溶液水样用化学器皿,使用后应彻底清洗,并单独存放,以避免污染分析水样,影响测定结果。

39.6.5.2.2 标准源的测量

将制备好的标准源(39.6.5.2.1)置于低本底 α 、 β 测量系统(39.4.1),用 α 道计数。测量时间由测量精度要求确定(39.6.5.1.6)。记录测量起、止日期和时间。

39.6.5.2.3 样品源测量

同 39.6.5.1.3。

39.6.5.2.4 本底测量

同 39.6.5.1.4。

39.6.5.2.5 计算

$$A_w = \frac{A_s V_s W_x (n_s - n_0)}{V W_s (n_s - n_x)} \times 1.02 \dots\dots\dots (39-6)$$

式中： A_w —水样总 α 放射性体积活度，Bq/L；

A_s —铀标准溶液体积活度，Bq/mL；

V_s —铀标准溶液体积，mL；

n_s —标准源 α 计数率， s^{-1} ；

n_x —样品源 α 计数率， s^{-1} ；

n_0 —计数系统 α 本底计数率， s^{-1} ；

W_s —由含铀标准物质水样制得的固体残渣质量，mg；

W_x —由待测水样制得的固体残渣质量，mg；

V —待测水样的体积，L；

1.02—每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

39.6.5.2.6 准确度

A 标准偏差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} \times \frac{A_s V_s W_x}{(n_s - n_x) W_s V} \times 1.02 \dots\dots\dots (39-7)$$

式中： S_{AV} —由统计计数误差引起的水样总 α 放射性体积活度测定结果的标准偏差，Bq/L；

t_x —样品源计数时间，s；

t_0 —本底计数时间，s。

B 相对标准偏差

同 39.6.5.1.6.B。

39.6.5.2.2.7 样品源测量时间控制

同 39.6.5.1.6.C。

39.6.5.3 标准曲线法

用已知质量活度的 ^{241}Am 或天然铀标准物质粉末，制备成一系列不同质量厚度的标准源，在低本底 α 、 β 测量系统用 α 道测量 α 计数，由 α 净计数率和构成标准源的标准物质粉末的活度，计算给出测量系统的 α 计数效率 ϵ_α ，将 ϵ_α 与标准源质量厚度 D 的对应关系绘制 α 计数效率曲线。样品测量时，由样品源的质量厚度查出对应的 α 计数效率，计算水样品的 α 放射性体积活度。

39.6.5.3.1 标准源制备

分别称取 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A, 40A 和 50A mg (A 为样品盘面积， cm^2) 的标准物质粉末 (39.3.5.3) 置于样品盘中，按 39.6.4 操作方法制备成一系列标准源。

39.6.5.3.2 标准源测量

将制备好的一系列标准源 (39.6.5.3.1)，分别置于低本底 α 、 β 测量系统 (39.4.1)，用 α 道测量，测量时间由精度要求确定 (39.6.5.1.6)，记录测量起、止日期和时间，并按式 (39-8) 计算 α 计数效率。对系列标准源进行测量的同时，以同样的方法、在相同几何条件下测量电镀源 (39.3.5.1)，以检验测量系统的稳定性。

$$\epsilon_\alpha = \frac{n_s - n_0}{A} \dots\dots\dots (39-8)$$

式中： ϵ_α —计数系统的 α 计数效率， $s^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$ ；

n_s —标准源 α 计数率， s^{-1} ；

n_0 —测量系统 α 本底计数率， s^{-1} ；

A—样品盘中标准物质粉末的 α 放射性活度 (由标准物质粉末的质量活度与样品盘中标准物质

粉末的质量相乘给出),Bq。

由计数系统对标准源的计数效率 $\epsilon_{\alpha}(s^{-1}\cdot Bq^{-1})$ (纵座标)与对应的标准源的质量厚度 $D(mg/cm^2)$ (横座标)作图,绘制出测量系统的 α 计数效率曲线(也可用计算机处理给出相应的经验公式)。

39.6.5.3.3 样品源测量

同 39.6.5.1.3。

39.6.5.3.4 本底测量

同 39.6.5.1.4。

39.6.5.3.5 计算

$$A_m = \frac{(n_x - n_0)W}{\epsilon_{\alpha} F m V} \times 1.02 \dots\dots\dots (39-9)$$

式中: A_m —水样总 α 放射性体积活度, Bq/L;

n_x —样品源 α 计数率, s^{-1} ;

n_0 —测量系统 α 本底计数率, s^{-1} ;

W —水样残渣总质量, mg;

ϵ_{α} —计数系统的 α 计数效率, $s^{-1}\cdot Bq^{-1}$, 由计数效率曲线查出与被测样品源质量厚度相对应的 ϵ_{α} 数值;

F — α 放射性回收率($F \leq 1$);

m —样品盘中制备样品源的水残渣质量, mg;

V —水样体积, L;

1.02—每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

39.6.5.3.6 准确度

A 标准偏差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} \times \frac{1.02W}{\epsilon_{\alpha} F m V} \dots\dots\dots (39-10)$$

式中: S_{AV} —由统计计数误差引起的水样总放射性体积活度的标准偏差, Bq/L;

t_x —样品源计数时间, s;

t_0 —计数系统 α 本底计数时间, s。

B 相对标准偏差

同 39.6.5.1.6. B。

C 样品源测量时间控制

同 39.6.5.1.6. C。

39.7 污染检查

39.7.1 试剂污染检查

分别蒸干与本规范使用量相等的各种试剂,放在清洁的样品盘(39.4.2)中,在低本底 α 、 β 测量系统的 α 道测量 α 计数率。所有试剂的 α 计数率与测量系统的 α 本底计数率相比,均不应有显著性差异,否则应更换试剂。

39.7.2 全程污染检查

取 1L 蒸馏水用 20 mL \pm 1 mL 硝酸(39.3.1)酸化后,加入 20A mg 的色谱纯硅胶,溶解后按 39.6.1—39.6.4 步骤操作,制成样品源;另取一份 20A mg 磨成粉末的色谱纯硅胶,按 39.6.4 方法制成样品源,将两者在低本底 α 、 β 测量系统的 α 道测量 α 计数率,两者的计数率不应有显著性差异。如果两者的计数率有显著性差异,应考虑更换化学器皿以及在操作过程中采取防止引入放射性污染物的措施。

39.8 结果报告

结果报告应包括以下内容

39.8.1 使用方法所依据的标准;

- 39.8.2 所用电镀标准源的核素种类及其表面发射率；
39.8.3 使用放射性标准溶液或标准物质粉末的核素种类、配制方法、基质及质量活度；
39.8.4 水样采集日期，固体残渣灼烧日期和时间，样品源测量的起、止日期和时间；
39.8.5 水样的总 α 放射性体积活度，以测量结果加、减2倍标准差表示。例如：

$$A_{\alpha} = 0.120 \pm 0.040 \text{ Bq/L.}$$

40 总 β 放射性

40.1 范围

本规范规定了测定生活饮用水及其水源水中 β 放射性核素的总 β 放射性体积活度的方法。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水及水源水中 β 放射性核素(不包括在本规范规定条件下属于挥发性核素)的总 β 放射性体积活度。如果不作修改，本规范不适用于测定含盐水和矿化水中总 β 放射性体积活度。

本规范的探测限取决于水样所含无机盐量、存在的放射性核素种类、计数测量系统的计数效率、本底计数率、计数时间等多种因素。典型条件下，本规范的探测限为 $2.8 \times 10^{-2} \text{ Bq/L}$ 。

40.2 原理

将水样酸化，蒸发浓缩，转化为硫酸盐，蒸发至硫酸冒烟完毕，然后于 350°C 灼烧。残渣转移到样品盘中制成样品源，在低本底 α 、 β 测量系统的 β 道作 β 计数测量。

用已知 β 质量活度的标准物质粉末，制备成一系列不同质量厚度的标准源，测量给出标准源的计数效率与质量厚度关系，绘制 β 计数效率曲线。由水残渣制成的样品源在相同几何条件下作相对测量，由样品源的质量厚度在计数效率曲线上查出对应的计数效率值，计算水样的总 β 放射性体积活度。

40.3 试剂

除非另有说明，本规范均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水(或同等纯度的水)。所有试剂的放射性本底计数与仪器的本底计数比较，不应有显著性差异。

40.3.1 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)。

40.3.2 硝酸溶液(1+1)。

40.3.3 硫酸($\rho=1.84 \text{ g/mL}$)。

40.3.4 丙酮。

40.3.5 标准源

40.3.5.1 检测源

检测源可以是任何一种半衰期足够长的 β 放射性核素电镀源。其活性区面积不大于探测器灵敏区， 2π 方向 β 粒子表面发射率为 $5\sim 50$ 粒子数/秒。

40.3.5.2 40K标准物质

已准确标定KCl含量的优质纯KCl(40K)，40K的质量活度为 14.4 Bq/g KCl 。

40.4 仪器、设备

40.4.1 低本底 α 、 β 测量系统。

40.4.2 样品盘

样品盘应是有盘沿的不锈钢盘，厚度不小于 250 mg/cm^2 。样品盘的直径应与探测器灵敏区直径及仪器内放置待测源的托架相配合。

40.4.3 压样器，应与样品盘(40.4.2)相匹配。

40.4.4 分析天平，感量 0.1 mg 。

40.4.5 高温炉， $0\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，可调，能在 $350^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 下控温加热。

40.4.6 电热板， 1000W ，可调温。

40.4.7 红外线干燥灯， 250W 。

40.4.8 瓷蒸发皿， 125 mL 。

40.4.9 聚乙烯扁桶， 10 L ，带密封盖。

40.5 水样的采集与储存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法,应符合 GB 12997~12999 的规定。

按每 1L 水样加 20 mL \pm 1 mL 硝酸(40.3.1)的比例,将相应量硝酸加入塑料桶(40.4.9)中,再采集水样。记录水样采集日期。水样宜在低温下(例如 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)下储存,并尽快分析。

40.6.1 操作方法

注 1:本步骤适合于单纯检验生活饮用水中总 β 放射性体积活度时使用。若所进行的检测为总 α 和总 β 体积活度的联合测定,且已制备的 α 样品源是由准确称量的 10~30A mg 固体残渣粉末构成,则该源可直接用于 β 放射性测量,并计算水中总 β 放射性体积活度,不必另外制作 β 样品源。

40.6.1 水样蒸发

40.6.1.1 取一定量的水样,例如能产生固体残渣量 10~30A mg(A 为样品盘面积, cm^2)的确定体积水样,分次加入到 2000 mL 烧杯中,使水样体积不超过烧杯容积的一半,在可调温电热板(40.4.6)上加热,于微沸条件下蒸发浓缩,直至全部水样浓缩至大约 100 mL。

注 2:若水中无机盐含量很低,为满足产生 10A mg 固体残渣所需水样体积过大,可用尽可能大而又切实可行体积的水样进行分析测定。

40.6.1.2 将浓缩液转移至 250 mL 烧杯中,用少量硝酸(40.3.2)分次洗涤 2000 mL 烧杯,合并洗涤液于 250 mL 烧杯中,继续在电热板上于微沸条件下蒸发浓缩,直至约 50 mL,冷却。

40.6.1.3 浓缩液转移到已预先在 350°C 下恒重的蒸发皿(40.4.8)中,用少量水分次仔细洗涤烧杯,洗涤液并入瓷蒸发皿。

40.6.2 硫酸盐化

将 1 mL 硫酸(40.3.3)沿器壁缓慢加入瓷蒸发皿中,与浓缩液充分混合后置于红外灯下小心加热、蒸于(防止溅出!)。待硫酸冒烟后,将蒸发皿移至电热板上继续加热蒸于(电热板温度应控制在不高于 350°C),直至将烟雾赶尽。

注 3:若根据预实验结果所制得的固体残渣量将超过 1g,应相应增加浓硫酸用量。

40.6.3 灼烧

将蒸发皿放入高温炉(40.4.5), $350^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 1 h,取出,置于干燥器中冷却至室温。记录从高温炉取出样品的日期和时间。

准确称量蒸发皿连同固体残渣质量,用差减法计算灼烧后固体残渣的质量(mg)。

40.6.4 样品源制备

用不锈钢样品勺将灼烧后已称量的固体残渣刮下,在瓷蒸发皿中用玻璃棒研细、混匀。取 10~30A mg 残渣到已称量的样品盘(40.4.2)中,借助压样器(40.4.3)和丙酮(40.3.4),将固体粉末铺设均匀、平整。在红外灯下烘干,置于干燥器中,冷却至室温,准确称量。在低本底 α 、 β 测量系统(40.4.1)的 β 道进行 β 计数测量。

40.6.5 测量

40.6.5.1 计数效率曲线的测定

取一定量 KCl(40K)标准物质(40.3.5.2),在烘干后的研钵中研细,于 105°C 恒重,粉末保存在干燥器中。

准确称取质量分别为 5A, 10A, 15A, 20A, 25A, 30A, 40A 和 50A mg(A 为样品盘面积, cm^2)的 KCl(40K)标准物质粉末(40.3.5.2),置于样品盘中,按 40.6.4 操作方法制备成一系列标准源,并由各标准源的质量计算其所含 40K 的放射性活度。

将制备好的一系列标准源分别置于低本底 α 、 β 测量系统(40.4.1)的 β 道作 β 计数测量,并按式(40-1)计算计数系统的计数效率。

$$\epsilon_{\beta} = \frac{n_x - n_0}{A} \dots\dots\dots (40-1)$$

式中: ϵ_{β} —计数系统的 β 计数效率, $\text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$;

n_x —标准源 β 计数率, s^{-1} ;

n_0 —测量系统 β 本底计数率, s^{-1} ;

A—样品盘中标准物质 β 放射性活度, Bq。

由计数系统的标准源的计数效率 $\epsilon_p (s^{-1} \cdot Bq^{-1})$ (纵座标) 与标准源的质量厚度 $D (mg/cm^2)$ (横座标) 作图, 绘制出测量系统的 β 计数效率曲线 (也可用计算机处理, 给出相应的经验公式)。

测定计数效率曲线时, 应测定检测源 (40.3.5.1) 的计数率, 以检验测量系统的稳定性。

40.6.5.2 样品源测量

将被测水样残渣制成的样品源 (40.6.4) 置于 α, β 低本底测量系统 (40.4.1) 的 β 道, 在与 40.6.5.1 相同的几何条件下进行 β 计数测量, 测量时间按测量精度要求确定 (40.6.5.5) (当一个样品同时进行 α, β 道的计数时, β 测量时间按 α 计数测量时间进行)。记录测量的起、止日期和时间。

40.6.5.3 本底测量

将清洁的空白样品盘 (40.4.2) 置于低本底 α, β 测量系统 (40.4.1) 上, 用 β 道测量计数系统的 β 本底计数率 $n_0 (s^{-1})$ 。

40.6.5.4 计算

$$A_{\beta} = \frac{(n_x - n_0)W \times 1.02}{F \epsilon_p m V} \dots\dots\dots (40-2)$$

式中: A_{β} —水中总 β 放射性体积活度, Bq/L;

n_x —样品源 β 计数率, s^{-1} ;

n_0 —测量系统 β 本底计数率, s^{-1} ;

W—水样残渣的总量, mg;

ϵ_p —与样品源质量厚度相对应的计数系统 β 计数效率 (由计数效率曲线查出或由经验公式计算给出), $s^{-1} \cdot Bq^{-1}$;

F— β 放射性回收率 ($F \leq 1$);

m—制备样品源的水残渣的质量, mg;

V—分析水样体积, L;

1.02—每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

40.6.5.5 准确度

40.6.5.5.1 标准差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} \times \frac{1.02W}{\epsilon_p F m V} \dots\dots\dots (40-3)$$

式中: S_{AV} —由统计误差引起的水样总 β 放射性体积活度的标准差, Bq/L;

t_x —样品源测量时间, s;

t_0 —测量系统 β 本底测量时间, s。

40.6.5.5.2 相对标准差

$$E = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots (40-4)$$

式中: E—水样中总 β 放射性体积活度测量结果的相对标准偏差。

40.6.5.5.3 样品源测量时间控制

若已知样品源计数率和测量系统本底计数率, 且按要求须将测量结果的相对标准偏差控制到 E, 则样品源的测量时间应按下式控制:

$$t_x = (n_x + \sqrt{n_x n_0}) / [(n_x - n_0)^2 E^2] \dots\dots\dots (40-5)$$

式中: t_x —样品测量时间, s;

注 4: 当同时进行 α, β 测量时, β 测量时间按 α 测量时间控制, 不必另行计算。

40.7 污染检查

40.7.1 试剂污染检查

分别蒸干与本规范使用量相等的试剂,放在清洁的样品盘(40.4.2)中,在低本底 α 、 β 测量系统的 β 道测量 β 计数率,所有试剂的 β 计数率与测量系统的本底计数率比较,不应有显著性差异,否则应更换试剂。

40.7.2 全程污染检查

取1L蒸馏水用20 mL \pm 1 mL硝酸(40.3.1)酸化,加入20A mg的色谱纯硅胶,溶解后按40.6.1-40.6.4步骤操作,制成测量源;另取一份20A mg已研磨成粉末的色谱纯硅胶,按40.6.4操作方法制成测量源。两者在低本底 α 、 β 测量系统的 β 道测量,两者计数率比较不应有显著性差异。否则应考虑更换化学器皿以及在操作过程中采取防止引入放射性污染物的措施。

40.8 结果报告

结果报告应包括下述内容:

- 40.8.1 使用检验方法所依据的标准;
- 40.8.2 使用标准源的核素类型及其强度;
- 40.8.3 水样采集日期,固体残渣灼烧日期和时间,样品源测量的起、止日期和时间;
- 40.8.4 水样的总 β 放射性体积活度,以测定结果加、减2倍标准偏差形式表示,如 $A_{vp}=0.801\pm 0.072$ Bq/L。

41 乙腈

41.1 气相色谱法

41.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中乙腈和丙烯腈。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中乙腈和丙烯腈。

本规范最低检测质量为:乙腈0.39ng,丙烯腈0.2ng,最低检测质量浓度:乙腈为0.20mg/L,丙烯腈为0.10mg/L。

在选定的色谱条件下,其它有机物不干扰测定。

41.1.2 原理

水中乙腈和丙烯腈可以直接用装有聚乙二醇-20M和双甘油的色谱柱分离,用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定,出峰顺序为丙烯腈、乙腈。

41.1.3 试剂和材料

41.1.3.1 载气和辅助气体

41.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

41.1.3.1.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

41.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装有0.5nm分子筛的净化管净化。

41.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

41.1.3.2.1 去离子水。

41.1.3.2.2 乙腈(CH_3CN),有毒危险品,使用时应采取呼吸道和皮肤的防护措施,用后洗手。

41.1.3.2.3 丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$),有毒危险品,使用时应采取呼吸道和皮肤的防护措施,用后洗手。

41.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

41.1.3.3.1 色谱柱和填充物见41.1.4.1.3有关内容。

41.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿,分析纯。

41.1.4 仪器

41.1.4.1 气相色谱仪

41.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器

41.1.4.1.2 记录仪

41.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型: 不锈钢填充柱, 柱长 2m, 内径 3mm。

B 填充物

a 载体: 上试 102 白色硅藻土(60~80 目), 经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量: 10% 聚乙二醇-20M 和 3% 双甘油。

C 涂渍固定液及老化的方法: 称取 1.0g 聚乙二醇-20M 和 0.3g 双甘油[41.1.4.1.3.B.b]溶于氯仿(41.1.3.3.2)溶剂中, 待完全溶解后加入 10g 载体[41.1.4.1.3.B.a], 摇匀, 置于通风橱内, 于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机, 将色谱柱另一端与检测器断开, 通氮气(流速 5~10mL/min), 于柱温 140℃ 老化 10 小时后, 将色谱柱与检测器相连, 继续老化直到在工作范围内基线相对偏差小于 10% 为止。

41.1.4.2 进样器: 微量注射器, 10 μ L。

41.1.5 样品

41.1.5.1 样品的性质: 样品的名称, 水样。

41.1.5.2 水样的采集及保存方法: 水样采集在磨口塞玻璃瓶中。尽快分析, 如不能立刻测定需置于 4℃ 冰箱中保存。

41.1.5.3 样品的预处理: 洁净的水样直接进行色谱测定, 浑浊的水样需过滤后测定。

41.1.6 分析步骤

41.1.6.1 仪器的调整

41.1.6.1.1 气化室温度: 180℃。

41.1.6.1.2 柱箱温度: 100℃。

41.1.6.1.3 检测器温度: 180℃。

41.1.6.1.4 气体流量: 氮气 32mL/min, 氢气 45mL/min 和空气 450mL/min。

41.1.6.1.5 衰减: 根据样品中待测组分含量调节记录器衰减。

41.1.6.2 校准

41.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

41.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数: 每次分析样品时, 用新配制的标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 乙腈标准储备溶液的制备: 取 25mL 容量瓶一个, 加蒸馏水数毫升, 准确称量, 滴加 2-3 滴分析纯的乙腈, 再称量。增加的质量即为乙腈的质量, 加蒸馏水至刻度, 计算每毫升溶液中乙腈的含量, 丙烯腈标准储备溶液的制备法同乙腈。

b 混合标准使用溶液的制备: 分别取标准储备溶液[41.1.6.2.2.B.a], 用纯水稀释成为 $\rho(\text{乙腈}) = 100\mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{丙烯腈}) = 100\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同, 标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

41.1.6.2.3 标准曲线的绘制: 取 6 个 10mL 容量瓶, 将乙腈和丙烯腈的标准溶液稀释, 配制成乙腈, 丙烯腈的质量浓度为: 0, 0.025, 0.10, 0.20, 0.40 和 0.60mg/L。各取 2 μ L 注入色谱仪, 按 41.1.6 测定, 以峰高为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

41.1.6.3 试验

41.1.6.3.1 进样

A 进样方式: 以注射器人工进样。

B 进样量: 2 μ L。

C 操作: 用洁净注射器(41.1.4.2)于待测样品中抽吸几次, 排出气泡, 取所需体积迅速注射至色谱仪中, 并立即拔出注射器。

41.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

41.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 41-1。

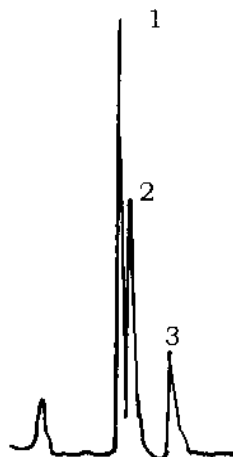


图 41-1 丙烯腈、乙腈的标准色谱图

1 丙烯腈,2 乙腈,3 水。

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:丙烯腈;乙腈和水。

b 各组分保留时间:丙烯腈 2min 22s; 乙腈 2min 38s 和水 3min 32s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离为峰高。

b 计算:通过色谱峰高,直接在标准曲线上查出乙腈、丙烯腈的浓度即为水样中乙腈、丙烯腈的浓度。

41.1.7 结果的表示

41.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

41.1.7.2 定量结果

41.1.7.2.1 含量的表示方法:在标准曲线上查出水样中乙腈、丙烯腈的含量,以 mg/L 表示。

41.1.7.2.2 精密度和准确度

五个实验室测定人工合成水样乙腈浓度为 4.7~80.0mg/L,相对标准偏差为 0.8%~8.6%,五个实验室作回收实验,浓度为 4.7~180.0mg/L,其回收率为 89%~119%。

42 丙烯腈

42.1 气相色谱法

42.1.1 见 41.1。

42.1.2 精密度和准确度

五个实验室对浓度为 6.5~60.0mg/L 丙烯腈进行重复测定,相对标准偏差为 0.7%~5.6%,五个实验室作回收实验,浓度为 4.9~40.0mg/L,其回收率为 89%~104%。

43 甲醛

43.1 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)分光光度法

43.1.1 范围

本规范规定了用 AHMT 分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的甲醛。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中甲醛含量的测定。

本规范最低检测质量为 0.25 μ g,若取 5.0mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05mg/L。

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

43.1.2 原理

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

43.1.3 试剂

43.1.3.1 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)。

43.1.3.2 碘片。

43.1.3.3 碘化钾。

43.1.3.4 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液:称取 10.0g 乙二胺四乙酸二钠溶于氢氧化钾溶液 [$c(\text{KOH})=5\text{mol/L}$] 中,并稀释至 100mL。

43.1.3.5 高碘酸钾溶液(15g/L):称取 1.5g 高碘酸钾溶于氢氧化钾溶液 [$c(\text{KOH})=0.2\text{mol/L}$] 中,于水浴上加热溶解,并稀释至 100mL。

43.1.3.6 氢氧化钠溶液(300g/L):称取 30.0g 氢氧化钠,溶于纯水中,并稀释至 100mL。

43.1.3.7 硫酸溶液 [$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol/L}$]:量取 56mL 硫酸(43.1.3.1) 缓缓加入 900mL 纯水中,最后加纯水至 1000mL。

43.1.3.8 AHMT 溶液(5g/L):称取 0.25g AHMT 溶于盐酸 [$c(\text{HCl})=0.5\text{mol/L}$] 中,并稀释至 50mL。此溶液置于棕色瓶中,可存放半年。

43.1.3.9 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1000\text{mol/L}$]:其配制及标定见 15.1.4.11。

43.1.3.10 碘标准溶液 [$c(1/2\text{I}_2)=0.0500\text{mol/L}$]:称取 6.5g 碘片及 20g 碘化钾于烧杯中,加入少量纯水,不断搅拌至溶解,再加纯水至 1000mL。用玻璃砂芯漏斗过滤,储于棕色瓶中,用下述方法进行标定:准确吸取 25.00mL 待标定碘标准溶液于碘量瓶中,加 150mL 纯水,用硫代硫酸钠标准溶液(43.1.3.9) 滴定,近终点时加入 3mL 淀粉指示剂(43.1.3.13) 继续滴定至溶液蓝色消失。同时用 150mL 纯水做空白试验。按下式计算碘标准溶液的浓度:

$$c(1/2\text{I}_2) = \frac{(V_1 - V_0) \times c'}{25.00} \dots\dots\dots (43-1)$$

式中: $c(1/2\text{I}_2)$ ——碘标准溶液的浓度, mol/L;

V_0 ——空白滴定硫代硫酸钠标准溶液的用量, mL;

V_1 ——滴定碘标准溶液硫代硫酸钠标准溶液的用量, mL;

c' ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L。

43.1.3.11 甲醛标准储备溶液:取 7mL 甲醛溶液 [$\omega(\text{HCHO})=36\sim 38\%$] 于 250mL 容量瓶中,加 0.5mL 硫酸(43.1.3.1) 并用纯水稀释至刻度,摇匀。用下述方法标定其浓度:取甲醛储备溶液 10.00mL 于 100mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀。取此稀释的溶液 10.00mL 于 250mL 碘量瓶中,加入 90mL 纯水,25.00mL 碘标准溶液(43.1.3.10),立即逐滴加入氢氧化钠溶液(43.1.3.6) 至颜色褪成淡黄色,放置 15min 后,加 10mL 硫酸溶液(43.1.3.7) 于暗处放置 10min,用硫代硫酸钠标准溶液(43.1.3.9) 滴定至淡黄色,加入淀粉指示剂(43.1.3.14) 继续滴定至蓝色消失为终点。同时用 100mL 纯水做空白试验,用下式计算储备液中甲醛含量。

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 15}{10.00} \dots\dots\dots (43-2)$$

式中: $\rho(\text{HCHO})$ ——甲醛标准储备溶液的质量浓度, mg/mL;

V_0 ——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

V_1 ——滴定甲醛溶液所用硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L。

15——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 mg 表示甲醛的质量。

43.1.3.12 甲醛标准使用溶液:取甲醛标准储备溶液(43.1.3.11)稀释成 $\rho(\text{HCHO}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

43.1.3.13 淀粉指示剂(5g/L)。

43.1.4 仪器

43.1.4.1 分光光度计。

43.1.4.2 具塞比色管, 10mL。

43.1.5 分析步骤

43.1.5.1 吸取 5.0mL 水样于 10mL 比色管中。

43.1.5.2 另取 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 及 5.00mL 甲醛标准使用溶液(43.1.3.13)于 10mL 比色管并加纯水至 5.0mL。

43.1.5.3 在水样及标准系列中加入 2.0mL 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液(43.1.3.4)及 2.0mL AHMT 溶液(43.1.3.8), 混匀, 于室温下放置 20min。加入 0.5mL 高碘酸钾溶液(43.1.3.5)振荡半分钟, 放置 5min。于 550nm 波长, 用 1cm 比色皿、以纯水为参比, 测量吸光度。

43.1.5.4 绘制标准曲线并查出甲醛的质量。

43.1.6 计算

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (43-3)$$

式中: $\rho(\text{HCHO})$ —— 水样中甲醛的质量浓度, mg/L;

m —— 由标准曲线查得甲醛的质量, μg ;

V —— 水样体积, mL。

43.1.7 精密度和准确度

七个实验室分别测定人工合成水样, 甲醛含量在 0.10~0.60mg/L 时, 相对标准偏差为 0.9%~10%。采用地下水、地面水及人工合成水样作加标回收试验, 甲醛含量在 0.10mg/L 时, 回收率范围为 90%~117%, 平均回收率为 100.6%; 含量在 0.20mg/L 时回收率范围为 93.1%~109.5%, 平均回收率为 100.4%; 含量在 0.40mg/L 时, 回收率范围为 89%~108%, 平均回收率为 98.5%。

44 乙醛

44.1 气相色谱法

44.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中乙醛和丙烯醛。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中乙醛和丙烯醛。

本规范最低检测质量为乙醛 12ng 和丙烯醛 0.95ng。若取 50 μL 水样直接进样, 最低检测质量浓度为: 乙醛 0.24mg/L 和丙烯醛 0.019mg/L。

在选定的色谱条件下, 甲醛、丙醛、丙酮和丁醛等均不干扰测定。

44.1.2 原理

水中乙醛、丙烯醛可以直接用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分离测定, 出峰顺序为丙烯醛和乙醛。

44.1.3 试剂和材料

44.1.3.1 载气和辅助气体

44.1.3.1.1 载气: 高纯氮(99.999%)。

44.1.3.1.2 燃气: 纯氢(>99.6%)。

44.1.3.1.3 助燃气: 无油压缩空气, 经装有 0.5nm 分子筛的净化管净化。

44.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

44.1.3.2.1 亚硫酸氢钠溶液 [$c(\text{NaHSO}_3) = 0.05\text{mol/L}$]。

- 44.1.3.2.2 碘标准溶液 $[c(1/2I_2)=0.10\text{mol/L}]$,待标定。
- 44.1.3.2.3 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10\text{mol/L}]$,待标定。
- 44.1.3.2.4 淀粉溶液(5g/L)。
- 44.1.3.2.5 硫酸溶液(1+1)。
- 44.1.3.2.6 标准物:丙烯醛(分析纯)和乙醛溶液 $[\omega(\text{CH}_3\text{CHO})=40\%]$ 。
- 44.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料
- 44.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 44.1.4.1.3 有关内容。
- 44.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷(分析纯)。
- 44.1.4 仪器
- 44.1.4.1 气相色谱仪
- 44.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。
- 44.1.4.1.2 记录仪。
- 44.1.4.1.3 色谱柱
- A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,柱长 2m,内径 4mm。
- B 填充物
- a 载体:6201 釉化担体 60~80 目,经筛分干燥后备用。
- b 固定液及含量:20% 聚乙二醇-20M。
- 44.1.4.1.4 涂渍固定液及老化的方法:称取 2g 聚乙二醇-20M[44.1.4.1.3.B.b]溶于二氯甲烷(44.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入 10g 载体[44.1.4.1.3.B.a],摇匀,置于通风橱内于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。
- 将填充好的色谱柱装机,将色谱柱与检测器断开,通氮气,流速 5-10mL/min,柱温 150℃ 老化 8 小时后色谱柱与检测器相连,继续老化直到在工作范围内基线相对偏差小于 10% 为止。
- 44.1.4.2 进样器:微量注射器,50 μL 。
- 44.1.4.3 全玻璃蒸馏器。
- 44.1.5 样品
- 44.1.5.1 样品的名称:水样。
- 44.1.5.2 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口塞玻璃瓶中,尽快分析。
- 44.1.6 分析步骤
- 44.1.6.1 仪器的调整
- 44.1.6.1.1 气化室温度:130℃。
- 44.1.6.1.2 柱箱温度:76℃。
- 44.1.6.1.3 检测器温度:150℃。
- 44.1.6.1.4 气体流量:氮气 40mL/min,氢气 52mL/min 和空气 700mL/min。
- 44.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。
- 44.1.6.2 校准
- 44.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。
- 44.1.6.2.2 标准样品
- A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。
- B 标准样品的制备
- a 乙醛标准溶液的制备:取 2mL 乙醛溶液 $[\omega(\text{CH}_3\text{CHO})=40\%]$ 置于 250mL 全玻璃蒸馏器中,加蒸馏水至 100mL,加硫酸溶液(44.1.3.2.4)酸化,投入数粒玻璃珠,加热蒸馏。收集馏出液于盛有少量蒸馏水的 250mL 容量瓶中,尾接管要插入容量瓶内水面下,容量瓶放在冰水浴中,收集馏出液约 50mL,加蒸馏水至刻度。取 10.00mL 上述蒸馏溶液,置于 250mL 碘量瓶中,加 25.0mL 亚硫酸氢钠溶液,混匀在暗处放置 30min,加入 50mL 碘溶液,再在暗处放置 5min,然后以 0.10mol/L 硫代硫酸钠溶液(44.1.3.2.3)滴定,当滴定至浅黄色刚褪时,加 1mL 淀粉溶液(44.1.3.2.4)继续滴定至蓝色刚褪去为止。按同样的条件滴定空白,根据硫代硫酸钠溶液的用量计算每毫升溶液中的乙醛含量。

$$\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 22}{10} \dots\dots\dots (44-1)$$

式中： $\rho(\text{CH}_3\text{CHO})$ —乙醛的质量浓度，mg/mL；

V_0 —滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液的量，mL；

V_1 — 滴定乙醛所用硫代硫酸钠标准溶液的量，mL；

c — 硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L。

22—与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的乙醛的质量(mg)。

根据乙醛溶液的浓度稀释为 $\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = 1\text{mg/mL}$ 。

b 丙烯醛标准溶液的制备：取 10mL 容量瓶，加蒸馏水数毫升，准确称量，滴加 2-3 滴新蒸馏的丙烯醛，再称量。增加的质量即为丙烯醛质量，加蒸馏水至刻度，计算含量后，取适量此液用蒸馏水稀释为 $\rho(\text{丙烯醛}) = 10\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

44.1.6.2.3 标准曲线的绘制：取 6 个 10mL 容量瓶，将乙醛和丙烯醛的标准溶液稀释配制成乙醛浓度为 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 和 10.0mg/L；丙烯醛浓度为 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 和 1.0mg/L。各取 50 μL 注入色谱仪，以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

44.1.6.3 试验

44.1.6.3.1 进样

A 进样方式：以注射器人工进样。

B 进样量：50 μL 。

C 操作：用洁净注射器(44.1.4.2)于待测样品中抽吸几次，排出气泡，取所需体积迅速注射至色谱仪中，并立即拔出注射器。

44.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

44.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图：见图 44-1。

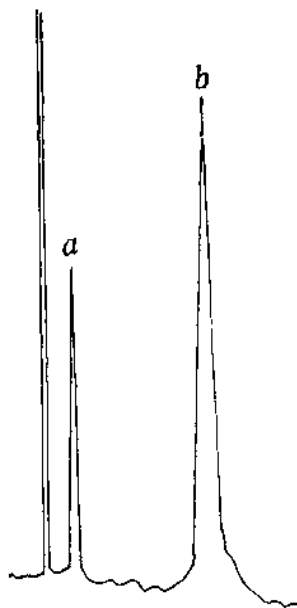


图 44-1 丙烯醛、乙醛标准色谱图

a 丙烯醛，b 乙醛

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:丙烯醛,乙醛。

b 各组分保留时间:丙烯醛 1min 48s,乙醛 7min 12s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 计算:通过色谱峰高,直接在标准曲线上查出乙醛、丙烯醛的质量浓度即为水样中乙醛、丙烯醛的质量浓度。

44.1.7 结果的表示

44.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

44.1.7.2 定量结果

44.1.7.2.1 含量的表示方法:在标准曲线上查出水样中乙醛、丙烯醛的含量,以 mg/L 表示。

44.1.7.2.2 精密度和准确度

分别取质量浓度为 1 和 9mg/L 的乙醛溶液各测定 6 次,其相对标准偏差分别为 8.1%,1.7%。用各种水样做回收实验,回收率为 87.4%~101.2%。

45 丙烯醛

45.1 气相色谱法

45.1.1 见 44.1。

45.1.2 精密度和准确度

二个实验室对质量浓度为 0.1~1.0mg/L 丙烯醛进行重复测定,相对标准偏差为 5.3%~9.1%,用各种水样做回收试验,回收率为 82%~110%。

46 三氯乙醛

46.1 气相色谱法

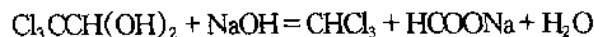
46.1.1 范围

本规范规定了用顶空气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中三氯乙醛的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中三氯乙醛的含量。最低检测质量浓度为 1 μ g/L。

46.1.2 原理

三氯乙醛溶于水以水合三氯乙醛形式存在,水合三氯乙醛与碱作用生成氯仿。



此反应容易进行,因此用顶空分析法测定加碱后生成的氯仿以及不加碱反应的水中原有的氯仿,两者之差便可间接计算出三氯乙醛的含量。

46.1.3 试剂与材料

46.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

46.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

46.1.3.2.1 配制溶液及稀释用水均为无卤代烷烃的蒸馏水,可将蒸馏水通过 120 $^{\circ}$ C 烘烤过的活性炭柱。

46.1.3.2.2 氢氧化钠溶液(100g/L)。

46.1.3.3 色谱标准物:三氯乙醛或水合三氯乙醛,分析纯试剂。

46.1.3.4 制备色谱柱使用的试剂和材料:见 46.1.4.1.3 内容。

46.1.4 仪器

46.1.4.1 气相色谱仪

46.1.4.1.1 电子捕获检测器。

46.1.4.1.2 记录仪。

46.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:U型玻璃填充柱,长2m,内径3mm。

B 填充物:高分子多孔小球,60~80目GDX-102。

C 填充方法:采取抽吸振动法:色谱柱一端塞入少许玻璃棉并连接上真空泵,另一端连接小漏斗,倒入固定相,启动真空泵(没有真空泵可用100mL注射器人工抽气)轻轻振动色谱柱,使固定相均匀紧密填充。

D 色谱柱老化:将填充好的柱子装在色谱仪上(不接鉴定器)通氮气于200℃老化48小时以上。

46.1.4.2 微量注射器:50 μ L。

46.1.4.3 带有50mL刻度的气液平衡瓶:使用前在120℃烘烤2h。

46.1.4.4 医用翻口胶塞:用前洗净,用水煮沸20min晾干,备用。

46.1.4.5 聚四氟乙烯膜或铝箔。

46.1.4.6 恒温水浴:控制温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

46.1.5 样品

46.1.5.1 样品的性质:水样。

46.1.5.2 采样方法及储存方法:取两个装有0.1g硫代硫酸钠气液平衡瓶带到现场,充满水样并立即用包有铝箔(或聚四氟乙烯膜)的翻口胶塞封好带回实验室,如不能立即测定,需在冰箱内保存。

46.1.5.3 水样预处理

水样送到实验室后在无氯仿的环境中倒出部分水样使瓶中水样至50mL刻度,立即盖好瓶塞。其中一瓶直接放入40℃恒温水浴中为瓶I,另一瓶通过注射针头注入0.2mL氢氧化钠溶液(46.1.3.2.2),振荡混匀,放入40℃恒温水浴中为瓶II。

46.1.6 分析步骤

46.1.6.1 仪器调正

46.1.6.1.1 气化室温度:200℃。

46.1.6.1.2 柱箱温度:150℃。

46.1.6.1.3 检测器温度:250℃。

46.1.6.1.4 载气流速:80mL/min。

46.1.6.2 校准

46.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

46.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新配制标准使用溶液。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液制备:称取0.1000g三氯乙醛(或水合三氯乙醛0.1120g)于100mL容量瓶中,用蒸馏水定容,此溶液 $\rho(\text{三氯乙醛})=1\text{mg/mL}$ (冰箱内可保存三周)。

b 标准使用溶液的制备:临用时用蒸馏水(46.1.3.2.1)稀释标准储备溶液配制成0,10,20,30,40和50 $\mu\text{g/L}$ 的三氯乙醛标准系列。

c 使用标准样品的条件:标准样品与试样同时分析。

C 工作曲线的绘制,取标准系列溶液50mL于6个装有0.1g硫代硫酸钠的平衡瓶中,分别加入0.2mL氢氧化钠溶液(46.1.3.2.2),用铝箔包好的翻口胶塞封好。振荡混匀,放入40℃水浴中平衡2.5h后,取50 μL 顶空气体注入气相色谱仪。测定所生成氯仿的峰高,每个浓度重复测三次,取平均值减去空白峰高(mm)的平均值为纵坐标,以浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标绘制工作曲线。

46.1.6.3 样品的测定

46.1.6.3.1 水样的制备:吸取50mL水样于平衡瓶中如果水样中的氯仿含量或三氯乙醛的含量高,则用蒸馏水(46.1.3.2.1)稀释定容后测定。

46.1.6.3.2 进样:人工进样。平衡2.5h后,取瓶I及瓶II的上部气体50 μL 注入气相色谱仪,每个水样重复测三次,量取峰高,计算瓶I及瓶II峰高的平均值 H_1, H_2 。

46.1.6.3.3 色谱图考查

A 标准色谱图见图 46-1。



图 46-1 三氯乙醛标准色谱图
1 空气, 2 未知物, 3 三氯乙醛

B 定性分析

- a 出峰顺序: 空气, 未知峰, 氯仿(包括由三氯乙醛生成)。
- b 保留时间: 空气峰: 47s; 未知峰: 2min 12s; 氯仿: 4min 52s。

C 定量分析

- a 色谱峰的测量: 测量峰高(mm)。
- b 计算: 根据 $H_2 - H_1$ 峰高的差值从工作曲线上查出三氯乙醛的浓度。若水样经稀释后测定, 须乘以稀释倍数。

46.1.7 结果的表示

46.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间, 确定被测水样中组分, 根据加碱前后氯仿值增高与否来确定是否含有三氯乙醛。

46.1.7.2 定量结果

46.1.7.2.1 含量的表示法: 根据计算水样中三氯乙醛的质量浓度以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

46.1.7.2.2 精密度和准确度

六个实验室重复测定, 三氯乙醛的浓度范围为 $10 \sim 90 \mu\text{g/L}$, 平均回收率为 $97.8\% \sim 100.6\%$ 。相对标准差为 $1.02\% \sim 3.18\%$ 。

47 二氯甲烷

47.1 顶空气相色谱法

47.1.1 范围

本规范规定了用顶空气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中的二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷。

本规范最低检测质量浓度: 二氯甲烷 $8.7 \mu\text{g/L}$, 1,1-二氯乙烷 $7.4 \mu\text{g/L}$ 和 1,2-二氯乙烷 $12.5 \mu\text{g/L}$ 。

在本规范操作条件下, 其它卤代烃不干扰。

47.1.2 原理

在密闭的顶空瓶中,易挥发的卤代烃分子从液相逸入液面上部空间的气体中,在一定的温度下,卤代烃的分子在气液两相之间达到动态平衡,此时卤代烃在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比,通过对气相中卤代烃浓度的测定,即可计算出水样中卤代烃的质量浓度。

47.1.3 试剂和材料

47.1.3.1 载气和辅助气体

47.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

47.1.3.1.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

47.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装0.5nm分子筛的净化管净化。

47.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

47.1.3.2.1 纯水(新鲜去离子水)。

47.1.3.2.2 色谱标准物(色谱纯):二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷。

47.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

47.1.3.3.1 色谱柱和填充物见47.1.4.1.3有关内容。

47.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿+丁醇(1+1)。

47.1.4 仪器

47.1.4.1 气相色谱仪

47.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

47.1.4.1.2 记录仪。

47.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱.柱长2m,内径3mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb W AW DMCS 60-80目。

b 固定液及含量:10% SE-30。

C 涂渍固定液及老化的方法:称取1.0gSE-30固定液,用氯仿+丁醇(1+1)(47.1.3.3.2)溶解,待完全溶解后,加入10g载体混匀,置于通风橱内于室温下自然挥发。采用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机,将色谱柱与检测器断开,通氮气,流速5~10mL/min,柱温250℃老化24h以上。然后将色谱柱与鉴定器相联,继续老化直到在工作范围内基线相对偏差小于10%为止。

47.1.4.2 进样器:注射器,1.00mL。

47.1.4.3 恒温水浴:控制温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

47.1.4.4 顶空瓶:细口瓶(或输液瓶),250mL。使用前在120℃烘烤2h。

47.1.4.5 翻口胶塞:首次使用时,于盐酸溶液(1+9)中煮沸,再于纯水中煮沸处理,以后使用时,只用纯水煮沸20min,晾干备用。

47.1.4.6 聚四氟乙烯薄膜或铝箔剪成园片。

47.1.5 样品

47.1.5.1 样品的性质

47.1.5.1.1 样品的名称:水样。

47.1.5.1.2 样品的稳定性:易挥发,需低温保存,尽快分析。

47.1.5.2 水样的采集及保存方法:用250mL顶空瓶采集水样至满瓶(不应有气泡),立即用垫有聚四氟乙烯薄膜(或铝箔)的翻口胶塞盖好,带回实验室,如不能立即测定,需于冰箱内保存,但不得超过4h。

47.1.5.3 样品的预处理:水样送至实验室后,在无卤代烃的环境中倒出部分水样,使瓶内留有250mL水样,迅速盖好,然后于40℃恒温水浴中保持40min,气液平衡后可供分析。

47.1.6 分析步骤

47.1.6.1 仪器的调整

47.1.6.1.1 气化室温度:200℃。

47.1.6.1.2 柱温:85℃。

47.1.6.1.3 检测器温度:200℃。

47.1.6.1.4 气体流量:载气(N₂)50mL/min,燃气(氢气)52mL/min,助燃气(空气)700mL/min。

47.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

47.1.6.2 校准

47.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

47.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线或用响应因子进行计算。

B 标准样品的制备:取10mL容量瓶三个,加蒸馏水数毫升准确称量,分别滴加二氯甲烷,1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷各一滴再准确称量,增加的质量即为二氯甲烷,1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷的质量,用纯水定容至刻度。计算含量后,分别取适量此液稀释成 $\rho(\text{二氯甲烷})=5\mu\text{g/mL}$, $\rho(1,1\text{-二氯乙烷})=7.5\mu\text{g/mL}$, $\rho(1,2\text{-二氯乙烷})=7.5\mu\text{g/mL}$,临用时现配。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

47.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取7个250mL容量瓶,分别加入0,0.50,1.00,3.00,5.00,7.00和10.00mL卤代烃标准溶液(47.1.6.2.B.b)用纯水定容至刻度,混匀,此液二氯甲烷浓度为0,10,20,100,140和200 $\mu\text{g/L}$,1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷浓度为0,15,30,90,150,210和300 $\mu\text{g/L}$ 。按47.1.6.1的条件测定,以峰高为纵座标,含量为横座标,绘制标准曲线。

47.1.6.3 试验

47.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:1.00mL。

C 操作:用洁净注射器(47.1.4.2)抽取所需体积注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

47.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

47.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图47-1。

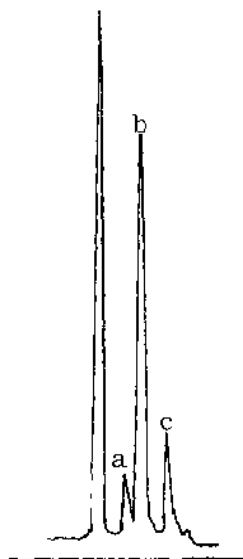


图47-1 二氯甲烷,1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷。
a 二氯甲烷,b 1,1-二氯乙烷,c 1,2-二氯乙烷

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:二氯甲烷,1,1-二氯乙烷,1,2-二氯乙烷。

b 保留时间:二氯甲烷 45s,1,1-二氯乙烷 55s,1,2-二氯乙烷:1min 10s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点连线的距离即为峰高。

b 计算:通过色谱峰高,在标准曲线上查出各化合物的含量。

47.1.7 结果的表示

47.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

47.1.7.2 定量结果

47.1.7.2.1 含量的表示方法:在标准曲线上查出水样中二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷的含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

47.1.7.2.2 精密度和准确度

同一实验室对不同浓度的加标水样重复测定,其结果:二氯甲烷浓度为 20,100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差为 4.2%,2.6% 和 1.9%,平均回收率为 99.8%。

48 1,2-二氯乙烷

48.1 顶空气相色谱法

48.1.1 见 47.1。

48.1.2 精密度和准确度

同一实验室对不同浓度的加标水样重复测定,其结果:1,2-二氯乙烷浓度为 30,150 和 300 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差分别为 1.7%,3.5% 和 1.8%;平均回收率为 99.7%。

49 环氧氯丙烷

49.1 气相色谱法

49.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的环氧氯丙烷。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中环氧氯丙烷的测定。

本规范最低检测质量为 5ng,若取 100mL 水样,最低检测质量浓度为 0.05mg/L。若取 250mL 水样,最低检测质量浓度为 0.02mg/L。

49.1.2 原理

用有机溶剂萃取水样中环氧氯丙烷,萃取溶液经浓缩后,用具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定。

49.1.3 试剂和材料

49.1.3.1 载气和辅助气体

49.1.3.1.1 载气:氮气,高纯(99.999%),用 0.5nm 分子筛净化管净化。

49.1.3.1.2 辅助气体:氢气,空气。

49.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

49.1.3.2.1 二氯甲烷:重蒸馏。

49.1.3.2.2 氯化钠。

49.1.3.2.3 氢氧化钠溶液(50g/L):称取 5g 氢氧化钠,溶于纯水中,并稀释至 100mL。

49.1.3.2.4 盐酸溶液(8+92)。

49.1.3.2.5 酚酞指示剂(5g/L):称取 0.5g 酚酞溶于 50mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$],再加纯水 50mL。

49.1.3.2.6 甲基橙指示剂(0.5g/L):称取 0.05g 甲基橙溶于 100mL 纯水中。

49.1.3.2.7 环氧氯丙烷:色谱纯。

49.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

49.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 49.1.4.1.3 有关内容。

49.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿。

49.1.4 仪器

49.1.4.1 气相色谱仪

49.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

49.1.4.1.2 记录仪。

49.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 3m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体:酸洗 201 担体,60~80 目。

b 固定液及含量:10%丁二酸乙二醇聚酯+10%硅酮 DC-200。

C 涂渍固定液及老化方法:根据固定液与载体的比例,称取一定量的丁二酸乙二醇聚酯及硅酮 DC-200,分别溶于氯仿中,放置在水浴上加热让固定液充分溶解,取下将两种溶液混匀,加入已称量的载体,摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥发。采用普通装置法装柱。

将填充好的色谱柱装机,色谱柱与检测器断开,通氮气,柱温 110℃ 老化 24h。

49.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

49.1.4.3 分液漏斗:250mL。

49.1.4.4 具塞刻度离心管:10mL。

49.1.4.5 KD 浓缩器。

49.1.4.6 采样瓶:500mL 具聚四氟乙烯薄膜,螺旋口瓶塞的细口玻璃瓶。

49.1.5 样品

49.1.5.1 样品的性质

49.1.5.1.1 样品的名称:水样

49.1.5.2 水样的采集与储存方法:取 50mL 水样,加 2 滴酚酞指示剂(49.1.3.2.5)或 2 滴甲基橙指示剂(49.1.3.2.6),用氢氧化钠溶液(49.1.3.2.3)或盐酸溶液(49.1.3.2.4)调至中性。将中性水样注入采样瓶(49.1.4.6)中,至近满,留出少许空隙,盖好瓶塞。水样在 4℃ 冰箱中保存。一般水样在 4 天内分析,高含量环氧氯丙烷水样(>2mg/L)在 24h 内先进行萃取,萃取液在 4℃ 冰箱中保存,供气相色谱测定。

49.1.5.3 水样预处理

水样如浑浊,经定性滤纸过滤,备用。

49.1.5.3.1 萃取:在 250mL 分液漏斗(49.1.4.3)中,加入 100mL 水样,加 5g 氯化钠(49.1.3.2.2),振摇使全部溶解,加 5.00mL 二氯甲烷(49.1.3.2.1),振摇 1min。静置分层,用滤纸卷成小条,擦干分液漏斗茎管内的水珠,放出下层二氯甲烷萃取液于离心管(49.1.4.4)中,盖塞,按此法分别用二氯甲烷(49.1.3.2.1)3.00mL 和 2.00mL,依次萃取水样,合并萃取液于同一离心管中。在气相色谱测定前,记录萃取液体积。

49.1.5.3.2 浓缩:如水样中环氧氯丙烷浓度低于 0.5mg/L,按下述方法浓缩后再进行气相色谱分析。萃取液置于 KD 浓缩器中,于 35~40℃ 水浴中浓缩至 0.8~1.0mL。取下浓缩管,立即用少量二氯甲烷(49.1.3.2.1)冲洗管壁,加至浓缩管的 1.0mL 刻度。如浓缩液稍多于 1.0mL,可在通风橱内敞开浓缩管使溶液自然挥发至 1.0mL。

49.1.6 分析步骤

49.1.6.1 仪器的调整

49.1.6.1.1 气化室温度:150℃。

49.1.6.1.2 柱温:105℃。

49.1.6.1.3 检测器温度:160℃。

49.1.6.1.4 载气流量:氮气 30mL/min; 氢气和空气根据所用气相色谱仪选择最佳流量,比例约为 1:10。

49.1.6.1.5 衰减:根据样品中待测组分含量调节记录器衰减。

49.1.6.2 校准

49.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

49.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 环氧氯丙烷标准储备溶液:在 10mL 容量瓶中加入 5mL 二氯甲烷(49.1.3.2.1),盖塞称量(精确至 0.0001g),加入 4 滴环氧氯丙烷(约 0.1g),盖塞再称量。加二氯甲烷(49.1.3.2.1)至刻度。二次质量之差即为环氧氯丙烷质量,并计算 1mL 溶液中所含环氧氯丙烷的毫克数。

b 环氧氯丙烷标准使用溶液:将环氧氯丙烷标准储备溶液(49.1.6.2.2.B.a)用二氯甲烷(49.1.3.2.1)配制成为 $\rho(\text{环氧氯丙烷}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积应与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

49.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 5 个 10mL 容量瓶,各放入 2.00mL 二氯甲烷(49.1.3.2.1),分别加入环氧氯丙烷标准使用溶液(49.1.6.2.2.B.b)0,0.50,1.00,2.00,5.00mL,加二氯甲烷(49.1.3.2.1)至刻度。配制成 0,5.0,10.0,20.0,50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 环氧氯丙烷标准系列。各取 1 μL 分别注入气相色谱仪,记录色谱峰高或峰面积,以峰高或峰面积为纵座标,浓度为横座标,绘制标准曲线。

49.1.6.3 试验

49.1.6.3.1 进样

A 进样方式,以注射器人工进样。

B 进样量:一般进样量为 1 μL 。

C 操作:用洁净注射器(49.1.4.2)取待测样品 1 μL 迅速注入色谱仪中进行分析。

49.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

49.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见下图。

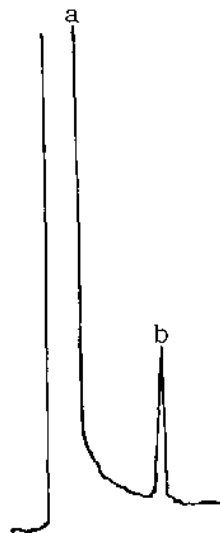


图 49-1 环氧氯丙烷标准色谱图

a 二氯甲烷, b 环氧氯丙烷

B 定性分析

- a 组分出峰顺序:二氯甲烷,环氧氯丙烷。
- b 保留时间:环氧氯丙烷 5.3min。

C 定量分析

- a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底作垂线,此线即为峰高。
- b 计算:根据样品峰高从标准曲线上查出样品的质量浓度,按下式进行计算。

$$\rho(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (49-1)$$

式中: $\rho(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl})$ ——水样中环氧氯丙烷的质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——从标准曲线上查出环氧氯丙烷的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 ——萃取液的体积,mL,

V ——水样的体积,mL。

49.1.7 结果的表示

49.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图中组分的保留时间确定被测组分名称。

49.1.7.2 定量结果

49.1.7.2.1 浓度的表示方法:按公式 49-1 计算环氧氯丙烷的质量浓度,以 mg/L 表示。

49.1.7.2.2 精密度及准确度

经四个试验室用含环氧氯丙烷浓度 $<0.05\text{mg/L}$ 的饮用水源水,加入标准 $0.16\sim 1.0\text{mg/L}$,重复测定,相对标准偏差为 $6.2\%\sim 8.3\%$ 。用湖水和自来水作加标回收试验,浓度为 0.32mg/L 和 2.1mg/L 时,平均回收率分别为 96% 和 95% 。

50 苯

50.1 气相色谱法

50.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水的甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中的苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯。

本规范最低检测质量为 2.0ng ,若取 200mL 水样, 5.0mL 二硫化碳萃取, $5\mu\text{L}$ 进样,本规范最低检测质量浓度为 0.01mg/L 。最佳线性范围为 $0.02\sim 1.0\text{mg/L}$ 。

醇、酯和醚等物质对测定有干扰,可用硫酸-磷酸混合酸去除。

50.1.2 原理

水中苯系物经二硫化碳萃取后,用硫酸-磷酸混合酸除去醇、酯、醚等干扰物质,用气相色谱氢火焰检测器测定,以相对保留时间定性,外标法定量。

50.1.3 试剂和材料

50.1.3.1 载气和辅助气体

50.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

50.1.3.1.2 燃气:纯氢($>99.6\%$)。

50.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经 0.5nm 分子筛的净化管净化。

50.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂。

50.1.3.2.1 二硫化碳:色谱纯,若无色谱纯试剂可以用以下方法纯化:将硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$) + 二硫化碳 + 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$) = $25 + 100 + 25$ 的混合溶液,置梨型分液漏斗中摇动,并时时放气,静置分层,取二硫化碳层用气相色谱法测定是否检出苯系物,如此反复,直到检不出苯系物为止。

50.1.3.2.2 甲醇(优级纯)。

50.1.3.2.3 无水硫酸钠(分析纯):经 300°C 烘烤 2 小时后置干燥器中备用。

50.1.3.2.4 氯化钠(分析纯)。

50.1.3.2.5 混合酸:硫酸 + 磷酸 = 2 + 1。

50.1.3.2.6 盐酸溶液 $[c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}]$:取 8.3mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{g/mL}$)用纯水稀释至 100mL。

50.1.3.2.7 标准品:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯(均为色谱纯)。

50.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

50.1.3.3.1 色谱柱和填充物参考 50.1.4.1.3 有关内容。

50.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷(分析纯)。

50.1.4 仪器

50.1.4.1 气相色谱仪

50.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

50.1.4.1.2 记录仪。

50.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,柱长 2m,内径 2.5mm。

B 填充物

a 载体:101 白色担体 60~80 目,经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:3.5% 有机皂土和 2.5% 邻苯二甲酸二壬酯(DNP 分析纯)。

C 涂渍固定液及老化的方法:称取 0.25g DNP 溶于二氯甲烷(50.1.3.3.2)中,再称取 0.35g 有机皂土混合均匀后,加入 10g101 白色担体,摇匀,置于通风橱内于室温下自然挥干。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机,将色谱柱与检测器断开,通氮气,于流速 5~10mL/min,柱温 140℃ 老化 10h。

50.1.4.2 微量注射器:5 或 10 μL 。

50.1.4.3 振荡器。

50.1.4.4 分液漏斗,250mL。

50.1.4.5 具塞试管,5mL。

50.1.4.6 离心机。

50.1.5 样品

50.1.5.1 样品的性质

50.1.5.1.1 样品的名称:水样。

50.1.5.1.2 样品的稳定性:易挥发,需低温保存,尽快分析。

50.1.5.2 水样的采集及保存方法:用磨口玻璃瓶采集水样,盖紧瓶塞,低温保存,尽快分析。

50.1.5.3 样品的预处理。

50.1.5.3.1 洁净的水样:取 200mL 水样于分液漏斗中,加盐酸调节 pH 呈酸性,加 2~4g 氯化钠,溶解后加 5.0mL 二硫化碳(50.1.3.2.1),于振荡器上振摇 3min,静置分层,弃去水相,萃取液经无水硫酸钠(50.1.3.2.3)脱水后,供色谱分析。

50.1.5.3.2 污染较重的水样:如果水样浑浊可离心后取上清液,若含量超过 1.0mg/L 可适量稀释后按 50.1.5.3.1 萃取后,于萃取液中加入 0.5~0.6mL 混合酸(50.1.3.2.5)开始缓缓振摇,然后激烈振摇 1min(注意放气),分层后弃去酸液,反复萃取至酸层无色为止,最后用硫酸钠(200g/L)和蒸馏水洗萃取液至中性,并经过无水硫酸钠脱水,供色谱分析。

50.1.6 分析步骤

50.1.6.1 仪器的调正

50.1.6.1.1 气化室温度:160℃。

50.1.6.1.2 柱箱温度:70℃。

50.1.6.1.3 检测器温度:160℃。

50.1.6.1.4 气体流量:载气(N_2)选择分辨度为 $R_{1/2} > 1.0$ 的流量,氢气流量 70mL/min 和空气流量 500mL/min。

50.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

50.1.6.2 校准

50.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

50.1.6.2.2 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标准曲线或用响应因子计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备 $[\rho(\text{苯系物})=2\text{mg/mL}]$:准确称取苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、异丙苯、苯乙烯各20mg,分别置于10mL容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度。

b 苯系物混合标准使用溶液 $[\rho(\text{苯系物})=20\mu\text{g/mL}]$:分别吸取苯系物标准储备溶液[50.1.6.2.B.a]1.0mL于100mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

50.1.6.2.3 工作曲线的绘制:分别取苯系物混合标准液[50.1.6.2.B.b]0,0.1,0.5,1.5,2.0,4.0和5.0mL于100mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,配制成0,0.02,0.1,0.3,0.4,0.8和1.0mg/L的标准系列,然后转移到250mL分液漏斗中,按50.1.5.3.1萃取,将不同浓度的萃取液注入色谱仪,测得峰高或峰面积,以苯系物的峰高或峰面积为纵座标,以苯系物组分质量浓度为横座标,绘制各组分的工作曲线。

50.1.6.3 试验

50.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:一般为 $4\mu\text{L}$ 。

C 操作:用洁净注射器(50.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

50.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

50.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图50-1。

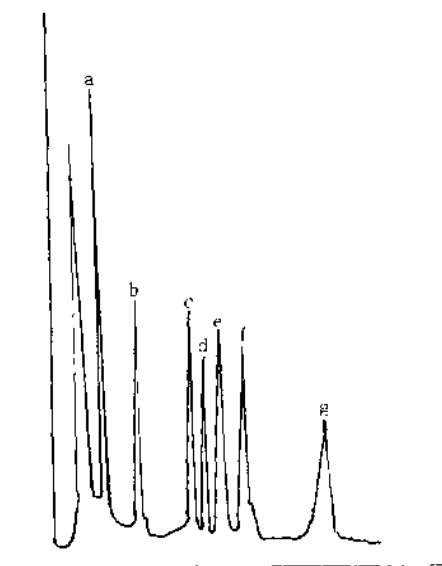


图50-1 苯系物标准色谱图

a 苯,b 甲苯,c 乙苯,d 对-二甲苯,e 间-二甲苯,f 邻-二甲苯和,g 苯乙烯

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:a 苯;b 甲苯;c 乙苯;d 对-二甲苯;e 间-二甲苯;f 邻-二甲苯;g 苯乙烯。

b 各组分保留时间:苯 1min 7s;甲苯 12min 17s;乙苯 4min 2s;对-二甲苯 4min 26s;间-二甲苯 4min 55s;邻-二甲苯 5min 35s;异丙苯 6min 17s;苯乙烯 7min 57s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 计算:以测定样品的峰高,在标准曲线上查出相应的浓度。

50.1.7 结果的表示

50.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

50.1.7.2 定量结果

50.1.7.2.1 含量的表示方法:以 mg/L 表示。

50.1.7.2.2 精密度和准确度

二个实验室对苯质量浓度范围为 0.1~1.0mg/L 的水样重复测定,其相对标准差为 1.32%~6.08%;三个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为 0.2~2.45mg/L 的苯各测 6 次,回收率为 68.9%~100%。

50.2 顶空气相色谱法

50.2.1 范围

本规范规定了用顶空气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、邻-二甲苯和异丙苯。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、邻-二甲苯和异丙苯的测定。

本规范最低检测质量浓度:取水样 70mL,恒温 70℃,气液平衡 30min,最低检测质量浓度:苯 0.42,甲苯 1.0,乙苯 2.1,对二甲苯 2.2,邻二甲苯 3.9 和异丙苯 3.2 μ g/L。

所用玻璃仪器均需洗净。配制标准液及制作标准曲线所用的水必须不含该待测组份。

50.2.2 原理

被测水样置于密封的顶空瓶中,在一定温度下经一定时间的平衡,水中的苯系物逸至上部空间,并在气液两相中达到动态平衡。此时苯系物在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比,通过对气相中的苯系物浓度的测定,可计算出水样中苯系物的含量。

50.2.3 试剂和材料

50.2.3.1 载气:高纯氮(99.999%)

50.2.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

50.2.3.2.1 纯水:色谱检验无待测组分。

50.2.3.2.2 丙酮(分析纯):重蒸馏,色谱检验无待测组分。

50.2.3.2.3 色谱标准物: ω (苯)=99.5%, ω (甲苯)=99.5%, ω (乙苯)=99.0%, ω (对二甲苯)=99.5%, ω (邻二甲苯)=99.5%, ω (异丙苯)=99.5%,均为色谱纯。

50.2.4 仪器

50.2.4.1 气相色谱仪

50.2.4.1.1 氢火焰检测器。

50.2.4.1.2 微处理机或记录仪。

50.2.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:U 型或螺旋型玻璃柱长 2m,内径 2 或 3mm。

B 填充物

a 载体:CHROM WHP 80~100 目。使用前筛分,然后于 120℃烘烤 2h。

b 固定液及含量:10% OV-101。

c 涂渍固定液的方法:量取多于色谱柱体积的载体,并称其质量。根据载体的质量,准确称取一定量的固定液,溶于丙酮溶剂中,待完全溶解后加入并完全浸没载体在抽真空和适当温度的水浴中不

断旋转瓶体,使溶液完全挥干,且无该溶剂的气味方可装柱。

d 装柱方法:柱内出口端填堵好玻璃纤维棉并接于真空泵。柱入口端接小漏斗,固定相由此装入,采用边抽气边均匀敲柱方法装柱。

e 色谱柱的老化:柱入口端接到色谱系统上,柱出口端放空,通氮气(流速 30mL/min),柱温 150℃老化 24h。

50.2.4.2 恒温水浴:精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

50.2.4.3 微量注射器:10 μL ,50 μL 。

50.2.4.4 顶空气液平衡瓶,带有 100mL 刻度。使用前在 120℃烘烤 2h。

50.2.4.5 翻口胶塞,用前洗净,用水煮沸 20min 晾干,备用。

50.2.4.6 聚四氟乙烯膜,或铝箔。

50.2.5 样品

50.2.5.1 样品的性质

50.2.5.1.1 样品的名称:水

50.2.5.1.2 样品的稳定性:样品待测组分易挥发。

50.2.5.2 样品的采集:取处理过的 100mL 顶空瓶(50.2.4.4)带到现场采集水样至充满瓶,用包有铝箔(或聚四氟乙烯膜)的翻口胶塞封好,带回实验室。如不能立即测定,需放冰箱中保存。

50.2.5.3 样品的处理:水样测定前,在无苯系物等有机物质的清洁环境中迅速倒出多余水样至 100mL 刻度,立即盖好瓶塞,于 70℃恒温浴中平衡 30min。

50.2.5.4 样品的测定:抽取顶空瓶内液上空间气体,可平行测定三次。

50.2.6 分析步骤

50.2.6.1 调整仪器

50.2.6.1.1 气化室温度:150℃。

50.2.6.1.2 柱温:50℃。

50.2.6.1.3 检测器温度:150℃。

50.2.6.1.4 载气流速:40mL/min。

50.2.6.2 校准

50.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

50.2.6.2.2 标准样品。

A 标准样品的制备

a 标准储备液的制备

(a) 苯:称 25mL 容量瓶质量。加入一定量苯,立即盖上瓶塞称量以增量法得到苯质量为 3.47000g[$\omega(\text{苯})=99.5\%$],用丙酮溶解并定容。此溶液 $\rho(\text{苯})=138.1\text{mg/mL}$ 。

(b) 甲苯:同上称量法,甲苯为 0.6970g[$\omega(\text{甲苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{甲苯})=27.88\text{mg/mL}$ 。

(c) 乙苯:同上称量法,乙苯为 1.2340g[$\omega(\text{乙苯})=99.0\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{乙苯})=49.36\text{mg/mL}$ 。

(d) 对-二甲苯:同上称量法,对-二甲苯为 1.370g[$\omega(\text{对-二甲苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{对-二甲苯})=54.80\text{mg/mL}$ 。

(e) 邻-二甲苯:同上称量法,邻-二甲苯为 1.4290g[$\omega(\text{邻-二甲苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{邻-二甲苯})=57.16\text{mg/mL}$ 。

(f) 异丙苯:同上称量法,异丙苯为 2.1580g[$\omega(\text{异丙苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{异丙苯})=86.32\text{mg/mL}$ 。

b 混合标准溶液的制备

(a) 苯系物标准混合溶液:在 25mL 容量瓶中分别加入各 2.5mL 的苯[50.2.6.2.2.A.a.(a)]和甲苯[50.2.6.2.2.A.a.(b)],再分别准确加入 5.0mL 的乙苯,对-二甲苯,邻-二甲苯和异丙苯溶液[50.2.

6.2.2.A.a.(a),(e),(f)]相互溶解后定容,混合标准中各组分浓度,苯:13.8mg/mL,甲苯:2.78mg/mL,乙苯:9.87mg/mL,对-二甲苯:10.9mg/mL,邻-二甲苯:11.4mg/mL和异丙苯:17.3mg/mL。

(b) 苯系物标准使用溶液的配制:取四个 25mL 容量瓶,各加入 10mL 丙酮,再分别加入苯系物的混合液 0,0.50,1.00,5.00,10.00mL 然后加入丙酮定容,为 6 种苯系物的系列标准。

B 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 每个标准样品各做三次测定,其相对标准偏差应小于 10%。

b 每批样品必须同时制备标准曲线

50.2.6.2.3 标准曲线的制作:取六个顶空瓶,各加入 70mL 蒸馏水,加盖密封。用微量注射器吸取标准使用溶液[50.2.6.2.2.A.b.(b)]20 μ L 分别从顶空瓶的顶端插入,并将装有 70mL 蒸馏水的顶空瓶倒立再注入标准溶液。上下摇动使充分溶解,同时作一空白。在 70 $^{\circ}$ C 恒温水浴中平衡 30min,各取顶部空间气体 20 μ L 注入色谱仪。以峰高为纵坐标,浓度为横坐标绘制标准曲线。

表 50-1 标准系列配制

组分名称	浓度, μ g/mL			
苯	0.0788	0.158	0.788	0.58
甲苯	0.016	0.0317	0.158	0.317
乙苯	0.0566	0.113	0.566	1.13
对-二甲苯	0.0623	0.124	0.623	1.24
邻-二甲苯	0.065	0.130	0.651	1.30
异丙苯	0.0988	0.198	0.988	1.98

50.2.6.3 试验

50.2.6.3.1 进样

A 进样方式:用微量注射器手动进样。

B 进样量:20 μ L。

C 操作:用干净的微量注射器抽取顶空瓶内液上空间相气体,反复抽排几次得到均匀气样(抽取样品时速度要慢)将 20 μ L 气样快速注入色谱仪中。

50.2.6.3.2 记录:用记录器或微处理机,在基线稳定的情况下画图,记下标样和水样色谱峰的峰高及保留时间。

50.2.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 50-2。

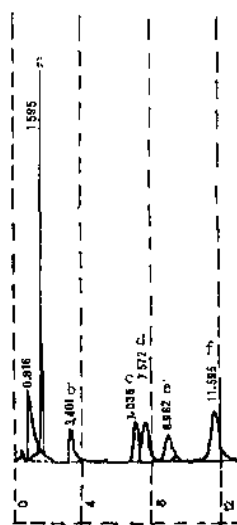


图 50-2 苯系物在 OV-101 填充柱的色谱图

a 苯, b 甲苯, c 乙苯, d 对二甲苯, e 邻二甲苯, f 异丙苯

B 定性分析

a 各组分的出峰顺序:苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、邻-二甲苯和异丙苯。

b 保留时间:苯 1.959min,甲苯 3.40min,乙苯 7.035min,对-二甲苯 7.527min,邻-二甲苯 8.926min 和异丙苯 11.959min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用微处理机时自动测量并记录,用记录仪时需人工测量。峰高的测量:组分峰的最高点与基线(峰底)的垂直距离为峰高。

b 计算

$$\rho(C_6H_6) = \frac{\rho_1 \times h_1 \times 1000}{h \times 70} \dots\dots\dots (50-1)$$

式中: $\rho(C_6H_6)$ ——水样中苯系物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 ——标准液中苯系物的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

h_1 ——水样中苯系物的峰高, mm;

h ——标准液中苯系物的峰高, mm。

50.2.7 结果的表示

50.2.7.1 定性结果:利用保留时间定性法,即根据标准色谱图各组分的保留时间,确定样品中组分的数目和名称。

50.2.7.2 定量结果

50.2.7.2.1 含量的表示:按公式 50-1 计算水中各组分的浓度以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

50.2.7.2.2 精密度与准确度

取加标水样重复测定 6 次,其相对标准偏差(RSD)及回收率见表 50-2。

表 50-2 测定结果相对标准偏差及回收率

苯系物	加入浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	测定浓度($\mu\text{g/mL}$)						平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
苯	1.58	1.60	1.56	1.56	1.52	1.59	1.64	99.4	1.53
甲苯	0.317	0.323	0.308	0.328	0.306	0.308	0.323	99.7	4.43
乙苯	1.13	1.09	1.10	1.14	1.14	1.14	1.18	100	3.10
对-二甲苯	1.28	1.19	1.21	1.24	1.25	1.23	1.31	95.1	3.63
邻-二甲苯	1.30	1.22	1.27	1.23	1.32	1.38	1.40	100	4.85
异丙苯	1.98	1.95	2.00	2.02	2.00	1.76	2.16	100	6.36

51 甲苯

51.1 气相色谱法

51.1.1 见 50.1。

51.1.2 精密度和准确度

二个实验室对甲苯质量浓度范围为 0.1~1.0mg/L 的水样重复测定,其相对标准差为 3.95%~6.08%;三个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为 0.2~2.16mg/L 的甲苯各测 6 次,其回收率为 70%~107%。

51.2 顶空气相色谱法

51.2.1 见 50.2。

52 二甲苯

52.1 气相色谱法

52.1.1 见 50.1。

52.1.2 精密度和准确度

二个实验室对二甲苯质量浓度范围为 0.1~1.0mg/L 的水样重复测定,其相对标准差为 0.78%~8.94%;三个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为 0.4~2.7mg/L 二甲苯各测 6 次,其回收率为 68.2%~110%。

52.2 顶空气相色谱法

52.2.1 见 50.2。

53 乙苯

53.1 气相色谱法

53.1.1 见 50.1。

53.1.2 精密度和准确度

二个实验室对乙苯质量浓度范围为 0.1~1.0mg/L 的水样重复测定,其相对标准差为 1.06%~6.048%,三个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为 0.4~2.71mg/L 的乙苯各测 6 次,其回收率为 68%~103%。

53.2 顶空气相色谱法

53.2.1 见 50.2。

54 异丙苯

54.1 顶空气相色谱法。

54.1.1 见 50.2。

55 氯苯

55.1 气相色谱法

55.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中氯苯。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中氯苯。

本规范最低检测质量为 2 μ g。若取 250mL 水样,最低检测质量浓度为 0.008mg/L。

在选定的分析条件下,间二氯苯、对二氯苯和对硝基氯苯均不干扰。

55.1.2 原理

用二硫化碳萃取水中氯苯,经浓缩后,用气相色谱氢火焰离子化检测器测定。

55.1.3 试剂和材料

55.1.3.1 载气和辅助气体

55.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

55.1.3.1.2 燃气:氢气(>99.999%)。

55.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装有 0.5nm 分子筛的净化管净化。

55.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料:使用的溶剂、试剂应不含干扰物质,使用前应测定空白值。

55.1.3.2.1 二硫化碳,分析纯。

55.1.3.2.2 无水硫酸钠(分析纯)。

55.1.3.2.3 色谱标准物:氯苯,色谱纯。

55.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

55.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 55.1.4.1.3 有关内容。

55.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

55.1.4 仪器

55.1.4.1 气相色谱仪

55.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

55.1.4.1.2 记录仪。

55.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型: 不锈钢或硬质玻璃填充柱, 柱长 2m, 内径 2.5mm。

B 填充物

a 载体: 上试 101 白色担体(60~80 目)。

b 固定液及含量: 1.5% 有机皂土和 1.5% 邻苯二甲酸二壬酯。

C 涂渍固定液及老化的方法: 称取 0.15g 有机皂土, 0.15g 邻苯二甲酸二壬酯溶于二氯甲烷(55.1.3.3.2)溶剂中, 待完全溶解后加入 10g 101 白色担体[55.1.4.1.3.B.a] 摇匀, 置于通风橱内于室温下自然挥发, 用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机, 将色谱柱与检测器断开, 通氮气, 于 160℃ 老化 24h。

55.1.4.2 微量注射器: 10 μ L。

55.1.4.3 分液漏斗: 250mL。

55.1.4.4 KD 浓缩器。

55.1.5 样品

55.1.5.1 样品的性质

55.1.5.1.1 样品的名称: 水样。

55.1.5.1.2 样品的稳定性: 水样采集后要尽快进行萃取处理, 当天不能处理时, 要置于 4℃ 冰箱内保存。

55.1.5.2 水样的采集及保存方法: 水样采集在磨口塞玻璃瓶中。

55.1.5.3 水样的萃取: 取 250mL 水样置于 250mL 分液漏斗中, 加入 5.0mLCS₂(55.1.3.2.1) 振荡, 时时放气, 振荡 5min, 静置分层分出 CS₂ 层, 再加入 5.0mLCS₂ 萃取一次, 合并两次萃取液, 经无水硫酸钠(55.1.3.2.2) 脱水干燥。在 KD 浓缩器中于 50℃ 水浴中浓缩至 1.0mL, 待测。

55.1.6 分析步骤

55.1.6.1 仪器的调整

55.1.6.1.1 气化室温度: 160℃。

55.1.6.1.2 柱箱温度: 130℃。

55.1.6.1.3 检测器温度: 160℃。

55.1.6.1.4 气体流量: 氮气 40~60mL/min, 氢气 45mL/min 和空气 450mL/min。

55.1.6.1.5 衰减: 根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

55.1.6.2 校准

55.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

55.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数: 每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备 [$\rho(\text{氯苯}) = 1\text{mg/mL}$]

a 标准储备溶液的制备: 称取氯苯 50.0mg 于 50mL 的容量瓶中, 用 CS₂ 稀释至刻度。

b 标准使用溶液的制备: 用 CS₂ 稀释 10.0mL 氯苯储备溶液至 100.0mL, 配制成 $\rho(\text{氯苯}) = 100\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同, 标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

55.1.6.2.3 标准曲线的绘制: 取 6 个 250mL 容量瓶, 分别加入标准使用溶液[55.1.6.2.2.B.b] 配制成 0, 2.00, 5.00, 20.0, 40.0, 60.0 和 80.0 $\mu\text{g/mL}$ 的氯苯。取 1 μL 注入色谱仪, 以峰高为纵坐标, 含

量为横坐标,绘制标准曲线。

55.1.6.3 试验

55.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:1 μ L。

C 操作:用洁净注射器(55.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

55.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

55.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 55-1。



图 55-1 氯苯标准色谱图

a 二硫化碳, b 苯

B 定性分析

a 各组分出峰顺序: a 二硫化碳, b 氯苯。

b 各组分的保留时间:氯苯 1min 13s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量,连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对峰底做垂线,垂线与峰底交点到峰顶的距离为峰高。

b 计算:根据色谱峰的峰高在标准曲线上查出各组分的含量按下式计算

$$\rho(C_6H_5Cl) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (55-1)$$

式中: $\rho(C_6H_5Cl)$ —水样中氯苯的质量浓度,mg/L;

ρ_1 —相当于标准的浓度, μ g/mL;

V_1 —萃取液体积,mL;

V —水样体积,mL。

55.1.7 结果的表示

55.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

55.1.7.2 定量结果

55.1.7.2.1 含量的表示方法:按式 55-1 计算出水样中各组分含量,以 μ g/L 表示。

55.1.7.2.2 精密度和准确度

三个实验室用本规范测定氯苯,浓度范围为 0.02~0.28mg/L 的水样重复测定六次,其相对标准

偏差为 5.1%~5.4%。浓度范围为 0.04~0.28mg/L,回收率为 88%~100%。

56 二氯苯

56.1 气相色谱法

56.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中氯苯系化合物。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中二氯苯、三氯苯、四氯苯和六氯苯的测定。

本规范最低检测质量:二氯苯为 1.5ng,三氯苯为 0.05ng,四氯苯为 0.025ng 和六氯苯 0.025ng。若取 250mL 水样,用石油醚萃取,浓缩至 1mL,进样 5.0 μ L 时,则最低检测质量浓度为:二氯苯 1.2 μ g/L,三氯苯为 0.04 μ g/L,四氯苯为 0.02 μ g/L 和六氯苯为 0.02 μ g/L。

在选定的分析条件下六六六,滴滴涕,多氯联苯,对、间、邻硝基氯苯等均不干扰测定。

56.1.2 原理

用石油醚萃取水中氯苯系化合物,经净化后,用电子捕获气相色谱法进行测定,本规范适于对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、五氯苯和六氯苯共十一种化合物的定量分析。

56.1.3 试剂和材料

56.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

56.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂:使用的溶剂、试剂应不含干扰物质,使用前应测定空白值。

56.1.3.2.1 石油醚:沸程 30~60 $^{\circ}$ C。

56.1.3.2.2 硫酸:分析纯($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。

56.1.3.2.3 无水硫酸钠:分析纯,经 500 $^{\circ}$ C 烘烤 4 小时后置于干燥器中备用。

56.1.3.2.4 苯:分析纯。

56.1.3.2.5 异辛烷:分析纯。

56.1.3.2.6 氯化钠:分析纯,处理方法同 56.1.3.2.3。

56.1.3.2.7 硫酸钠溶液(20g/L):称取 20g 无水硫酸钠(56.1.3.2.3)溶于纯水中并稀释至 1000mL。

56.1.3.2.8 色谱标准物:对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、五氯苯和六氯苯。

56.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

56.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 56.1.4.1.3 有关内容。

56.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷,分析纯。

56.1.4 仪器

56.1.4.1 气相色谱仪

56.1.4.1.1 电子捕获检测器。

56.1.4.1.2 记录仪。

56.1.4.1.3 色谱柱。

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱.柱长 2m,内径 2mm。

B 填充物

a 载体:上试 101 白色担体(硅烷化 80~100 目)或 Chromosorb W(AW-DMCS 60~80 目)。

b 固定液及含量:2%有机皂土和 2%DC-200。

C 涂渍固定液及老化的方法:称取 0.2g 有机皂土,0.2g DC-200 溶于二氯甲烷(56.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入 10g 载体[56.1.4.1.3.B.a],摇匀,置于通风橱内于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机.将色谱柱与检测器断开,通氮气,于 160 $^{\circ}$ C 老化 24h。

56.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

56.1.4.3 分液漏斗:500mL。

56.1.4.4 KD浓缩器。

56.1.5 样品

56.1.5.1 样品的性质

56.1.5.1.1 样品的名称:水样。

56.1.5.1.2 样品的稳定性:水样采集后要尽快进行萃取处理,如当天不能处理,在采样时每升水样中加1.0mL硫酸(56.1.3.2.2),并置于4℃冰箱内,保存期4天。经过萃取处理后的试样可在4℃冰箱内保存40天。

56.1.5.2 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口塞玻璃瓶中。

56.1.5.3 水样的萃取:取250mL水样置于500mL分液漏斗中,加5g氯化钠(56.1.3.2.6)溶解后,再加入20mL石油醚(56.1.3.2.1)振摇,时时放气,然后置于振荡器上振荡10min,取下,弃去水相。萃取液中加入2.5mL硫酸(56.1.3.2.2)轻轻振摇(防止发热,注意时时放气),静止分层弃去硫酸层,重复操作,直至硫酸层无色为止。加入25mL硫酸钠溶液(56.1.3.2.7),振摇洗去残留硫酸,静止分层,弃去水相。石油醚经无水硫酸钠(56.1.3.2.3)脱水干燥。用少量的石油醚(56.1.3.2.1)洗涤锥形瓶和无水硫酸钠层,合并洗脱液于KD浓缩器中。于50~70℃水浴中浓缩至1.0mL,待测。

56.1.6 分析步骤

56.1.6.1 仪器的调整

56.1.6.1.1 气化室温度:160℃。

56.1.6.1.2 柱箱温度:120℃。

56.1.6.1.3 检测器温度:160℃。

56.1.6.1.4 载气:40~60mL/min。

56.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

56.1.6.2 校准

56.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

56.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线或用校正因子计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备[ρ (氯苯系物)=1mg/mL]:取对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯和六氯苯各100mg分别置于100mL容量瓶中,加异辛烷(56.1.3.2.5)溶解后,并稀释到刻度。(六氯苯需先用少量苯溶解)。

b 标准中间溶液的制备:取10.0mL二氯苯储备液,用异辛烷稀释至100.0mL,配制成 ρ (二氯苯)=100 μ g/mL。将1.00mL三氯苯、四氯苯、五氯苯和六氯苯储备液稀释成 ρ (三氯苯、四氯苯、五氯苯、六氯苯)=10 μ g/mL。

c 混合标准使用溶液的制备:根据检测器的灵敏度及线性要求,用石油醚配制适应浓度的混合标准使用溶液。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积应与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

56.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取6个250mL容量瓶,分别加入混合标准使用溶液[56.1.6.2.2.B.c],配制成0,10.0,20.0,40.0,80.0和100.0 μ g/L的二氯苯。0,5.0,10.0,20.0,30.0和40.0 μ g/L的三氯苯、四氯苯、六氯苯的标准系列。取5 μ L注入色谱仪,以峰高为纵座标,含量为横座标,绘制标准曲线。

56.1.6.3 试验

56.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:5 μ L。

C 操作:用洁净注射器(56.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

56.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

56.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 56-1。

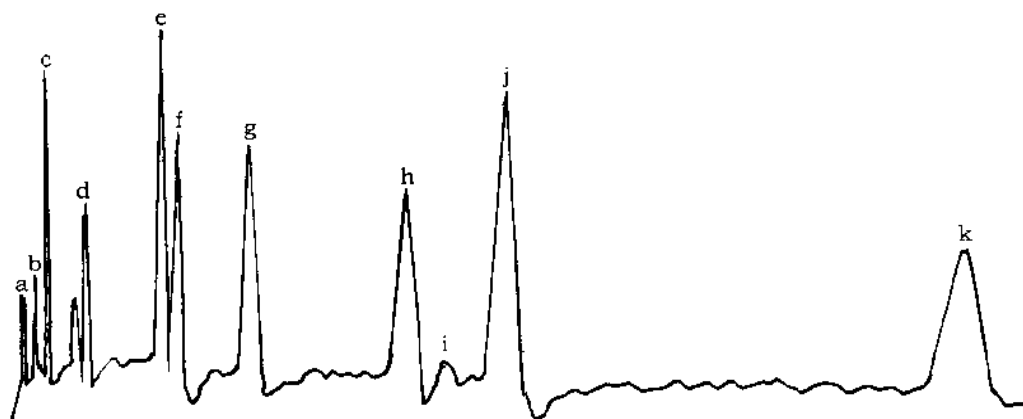


图 56-1 二氯苯标准色谱图

a 对二氯苯;b 间二氯苯;c 1,3,5-三氯苯;d 邻二氯苯;e 1,2,4-三氯苯;f 1,2,3,5-四氯苯;g 1,2,4,5-四氯苯;h 1,2,3-三氯苯;i 1,2,3,4-四氯苯;j 五氯苯;k 六氯苯。

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:对二氯苯;间二氯苯;1,3,5-三氯苯;邻二氯苯;1,2,4-三氯苯;1,2,3,5-四氯苯;1,2,4,5-四氯苯;1,2,3-三氯苯;1,2,3,4-四氯苯;五氯苯和六氯苯。

b 各组分的保留时间:对二氯苯 1min 52s;间二氯苯 2min 23s;1,3,5-三氯苯 3min 1s;邻二氯苯 4min 39s;1,2,4-三氯苯 4min 53s;1,2,3,5-四氯苯 8min 20s;1,2,4,5-四氯苯 9min 17s;1,2,3-三氯苯 13min 20s;1,2,3,4-四氯苯 20min 2s;五氯苯 24mins 和六氯苯 45min 13s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对峰底做垂线,垂线与峰底交点到峰顶的距离为峰高。

b 计算:根据色谱峰的峰高在标准曲线上查出各组分的含量按 56-1 式计算;如果用单标准定量,按 56-2 式计算

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (56-1)$$

式中: $\rho(B)$ —水样中氯苯系化合物单个组分的质量浓度,mg/L。

ρ_1 —相当于标准的质量浓度, μ g/L。

V_1 —萃取液体积,mL;

V —水样体积,mL。

$$\rho(B) = \frac{h_1 \times \rho_1 \times Q_1}{h \times Q_2 \times k} \dots\dots\dots (56-2)$$

式中: $\rho(B)$ —水样中氯苯系化合物单个组分的质量浓度, μ g/L。

h_1 —水样中氯苯系化合物单个组分的峰高,mm。

h —标准中氯苯化合物单个组分的峰高,mm。

ρ_1 —标准溶液的质量浓度, μ g/L。

Q_1 —标准溶液的进样量, μL 。

Q_2 —样品溶液的进样量, μL 。

k —浓度系数, 水样体积和萃取液最后定容体积的比值。

56.1.7 结果的表示

56.1.7.1 定性结果: 根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

56.1.7.2 定量结果

56.1.7.2.1 含量的表示方法: 按公式 56-1 或 56-2 计算出水样中各组分含量, 以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

56.1.7.2.2 精密度和准确度

三个实验室用本规范对二氯苯浓度范围为 $30\sim 2300\mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定, 其相对标准偏差为 $4\%\sim 11.6\%$ 。测定浓度范围为 $16\sim 14000\mu\text{g/L}$ 的水样, 回收率为 $82.7\%\sim 107\%$ 。

57 三氯苯

57.1 气相色谱法

57.1.1 见 56.1。

57.1.2 精密度和准确度

三个实验室用本规范对三氯苯浓度范围为 $7.3\sim 330\mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定, 其相对标准偏差为 $2.6\%\sim 9.6\%$ 。浓度范围为 $8.0\sim 2000\mu\text{g/L}$ 的水样, 其回收率为 $87.5\%\sim 98\%$ 。

58 四氯苯

58.1 气相色谱法

58.1.1 见 56.1。

58.1.2 精密度和准确度

三个实验室用本规范对四氯苯浓度范围为 $3.85\sim 170\mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定, 其相对标准偏差为 $2.5\%\sim 8.2\%$ 。浓度范围为 $4.0\sim 200\mu\text{g/L}$ 的水样, 其回收率为 $85.5\%\sim 91\%$ 。

59 六氯苯

59.1 气相色谱法

59.1.1 见 56.1。

59.1.2 精密度和准确度

三个实验室用本规范对六氯苯浓度范围为 $1.77\sim 42\mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定, 其相对标准偏差为 $5.8\%\sim 7.1\%$ 。浓度范围为 $2.0\sim 50\mu\text{g/L}$ 的水样, 回收率为 $81.1\%\sim 91\%$ 。

60 三硝基甲苯

60.1 气相色谱法

60.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的三硝基甲苯。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中的三硝基甲苯的含量测定。

本规范最低检测质量为 $0.05\mu\text{g}$, 若取 100mL 水样测定, 则最低检测质量浓度为 0.1mg/L 。

水中硝基苯类、硝基氯苯类均不干扰测定。

60.1.2 原理

水中微量三硝基甲苯在酸性介质中经二氯甲烷萃取浓缩后, 可用带氢火焰检测器的气相色谱仪分别测定各种硝基苯异构体的含量。

60.1.3 剂和材料

60.1.3.1 载体和辅助气体。

60.1.3.1.1 载体: 高纯氮(99.995%)。

- 60.1.3.1.2 氢气(99.99%)。
- 60.1.3.1.3 压缩空气;经硅胶、活性炭或0.5nm分子筛净化处理。
- 60.1.3.2 配制标准品和样品预处理时使用的试剂。
 - 60.1.3.2.1 2,4,6-三硝基甲苯。
 - 60.1.3.2.2 硝基甲烷;化学纯。
 - 60.1.3.2.3 二氯甲烷;分析纯,经色谱检查应无干扰峰,必要时用全玻璃蒸馏器蒸馏。
 - 60.1.3.2.4 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$);分析纯。
 - 60.1.3.2.5 无水硫酸钠;分析纯,经400℃灼烧2h,密封储存。
- 60.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料。
 - 60.1.3.3.1 色谱柱和填充物见60.1.4.1.3有关内容。
 - 60.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿,分析纯。
- 60.1.4 仪器
 - 60.1.4.1 气相色谱仪具程序升温控制器
 - 60.1.4.1.1 氢焰离子化检测器。
 - 60.1.4.1.2 记录仪。
 - 60.1.4.1.3 色谱柱
 - A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱长2m,内径2mm。
 - B 填充物
 - a 载体:Chromosorb Hp 60~80目。
 - b 固定液及含量:5%二甲基硅酮(SE-30)。
 - C 涂渍固定液方法:称取0.5g SE-30溶于氯仿(60.1.3.3.2)中,然后加入10g载体(60.1.4.1.3.B.a)摇匀,置于室温下自然挥干,装柱。
 - D 色谱柱老化:将色谱柱进口端接到色谱系统。出口端与检测器断开,通氮于220℃老化24h。
 - 60.1.4.2 微量注射器,10 μL 。
 - 60.1.4.3 电动振荡器。
 - 60.1.4.4 分液漏斗:125~250mL。
 - 60.1.4.5 电恒温水浴。
 - 60.1.4.6 KD浓缩器。
- 60.1.5 样品
 - 60.1.5.1 样品性质
 - 60.1.5.1.1 样品名称:水样。
 - 60.1.5.1.2 样品稳定性:三硝基甲苯对光照不稳定。
 - 60.1.5.2 水样采集及储存方法:用玻璃瓶采集水样避光保存,于两天内分析完毕。
 - 60.1.5.3 水样预处理
 - 60.1.5.3.1 水样的萃取:取100mL水样于125~250mL分液漏斗中,加5mL盐酸(60.1.3.2.4),混匀。放置3min后,依次用15,10和5mL二氯甲烷(60.1.3.2.3)振荡萃取3min,静置分层,二氯甲烷相通过预先装有无水硫酸钠的筒形漏斗,收集于KD浓缩器。
 - 60.1.5.3.2 样品浓缩:于KD浓缩器(60.1.4.6)中加入1mL硝基甲烷,混匀,于40℃水浴中浓缩至1.0mL,供测定用。
- 60.1.6 分析步骤
 - 60.1.6.1 仪器的调整
 - 60.1.6.1.1 气化室温度:210℃。
 - 60.1.6.1.2 柱温:起始温度100℃,保持3min,升温速率20℃/min,终止温度210℃,保持1min。
 - 60.1.6.1.3 检测器温度:210℃。
 - 60.1.6.1.4 载气流速:50mL/min。

60.1.6.1.5 氢气 35mL/min,空气 350mL/min。

60.1.6.2 校准

60.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

60.1.6.2.2 样品标准溶液的制备[$\rho(2,4,6\text{-三硝基甲苯})=1\text{mg/mL}$]:精确称取 0.1000g 2,4,6 三硝基甲苯(TNT),置于 100mL 容量瓶中,用硝基甲烷溶解,并定容至刻度。密封、避光、低温保存。

60.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 8 个 10mL 容量瓶,分别加入样品标准溶液(60.1.6.2.2)0,0.1,0.2,0.4,0.6,0.8 和 1.0mL,用硝基甲烷稀释至刻度,使其浓度为 0, 10,20,30,40,60,80 和 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列,分别取 5 μL 注入色谱仪,测得峰高,以峰高对浓度绘制标准曲线。

60.1.6.3 试验

60.1.6.3.1 色谱分析:按上述色谱条件,取 5 μL 样品注入色谱仪,记录色谱峰的保留时间。

60.1.6.3.2 色谱图的考察

A 标准色谱图,如 60-1 图。

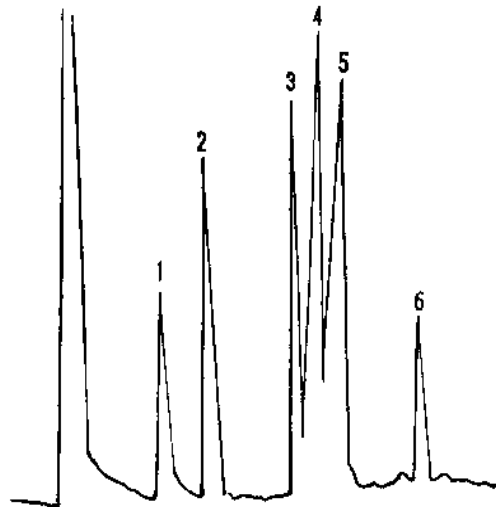


图 60-1 三硝基甲苯标准色谱图

组份出峰顺序及保留时间

1 邻-硝基甲苯	2.85min;	2 间-硝基甲苯	3.77min;
3 2,5-二硝基甲苯	6.85min;	4 2,4-二硝基甲苯	7.26min;
5 3,4-二硝基甲苯	7.44min;	6 2,4,6-三硝基甲苯	8.42min。

B 定性分析

a 组份出峰顺序:邻-硝基甲苯;间-硝基甲苯;2,5-二硝基甲苯;2,4-二硝基甲苯;3,4-二硝基甲苯;2,4,6-三硝基甲苯。

b 保留时间:邻-硝基甲苯 2.85min;间-硝基甲苯 3.77min;2,5-二硝基甲苯 6.85min;2,4-二硝基甲苯 7.26min;3,4-二硝基甲苯 7.44min;2,4,6-三硝基甲苯 8.42min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对峰底做垂线,垂线与峰底的交点到峰顶的距离为峰高。

b 计算:根据样品峰高从标准曲线上查得相应的三硝基甲苯的浓度。

$$\rho(\text{TNT}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (60-1)$$

式中: $\rho(\text{TNT})$ —水样中三硝基甲苯的质量浓度,mg/L;

ρ_1 —相当于标准曲线上三硝基甲苯的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 —萃取液体积,mL;

V —水样的体积,mL。

60.1.7 结果的表示

60.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组份的保留时间确定被测组分数目及组分名称。

60.1.7.2 定量结果

60.1.7.2.1 含量的表示按公式 60-1 计算水样中组份的含量,以 mg/L 表示。

60.1.7.2.2 精密度和准确度

六个实验室用本规范测定水样中三硝基甲苯,浓度在 2~10mg/L 范围时,回收率为 95%~105%,相对标准偏差在 5% 以内。浓度在 0.5~2mg/L 时,回收率为 84%~96%,相对标准偏差为 8%。

61 二硝基苯

61.1 气相色谱法

61.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中二硝基苯类和硝基氯苯类化合物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中二硝基苯类和硝基氯苯类化合物含量的测定。

本规范最低检测质量:间-硝基氯苯,对-硝基氯苯,邻-硝基氯苯为 0.02 μ g,对-二硝基苯为 0.04 μ g,间-二硝基苯为 0.2 μ g,邻-二硝基苯为 0.1 μ g 和 2,4-二硝基氯苯为 0.1 μ g。若取 250mL 水样最低检测质量浓度为:间-硝基氯苯、对-硝基氯苯和邻-硝基氯苯 0.04mg/L,对-二硝基苯 0.08mg/L,间-二硝基苯 0.4mg/L,邻-二硝基苯 0.2mg/L 和 2,4-二硝基氯苯 0.2mg/L。若取 500mL 水样,最低检测质量浓度为:间-硝基氯苯、对-硝基氯苯和邻-硝基氯苯 0.02mg/L,对-二硝基苯 0.04mg/L,间-二硝基苯 0.2mg/L,邻-二硝基苯 0.1mg/L 和 2,4-二硝基氯苯 0.1mg/L。

在本操作条件下 0.2mg/L 硝基苯和邻-硝基甲苯,2mg/L 三氯苯和六氯苯,3mg/L 的 DDT,0.2mg/L 以下的六六六均不干扰测定。

61.1.2 原理

水中二硝基苯类、硝基氯苯类化合物经溶剂萃取(用苯与乙酸乙酯混合溶剂)或用 GDX-502 聚二乙烯基苯多孔小球吸附,浓缩,用电子捕获检测器测定。其出峰顺序为:间-硝基氯苯,对-硝基氯苯,邻-硝基氯苯,对-二硝基苯,间-二硝基苯,邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯。测定结果用各异构体质量浓度之和表示。

61.1.3 试剂和材料

61.1.3.1 载气:高纯氮气(99.999%)。

61.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

61.1.3.2.1 苯(重蒸馏),分析纯。

61.1.3.2.2 乙酸乙酯,分析纯。

61.1.3.2.3 无水硫酸钠,分析纯:经 350 $^{\circ}$ C 灼烧 4h,储存于密闭的容器中。

61.1.3.2.4 GDX-502 聚二乙烯基苯多孔小球(80-100 目)。

61.1.3.2.5 色谱标准物:对-硝基氯苯,间-硝基氯苯,邻-硝基氯苯,对-硝基氯苯,间-硝基氯苯,对-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯(色谱纯或分析纯)。

61.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

61.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 61.1.4.1.3 有关内容。

61.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:丙酮。

61.1.4 仪器

61.1.4.1 气相色谱仪

61.1.4.1.1 电子捕获检测器。

61.1.4.1.2 记录仪。

61.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物

- a 载体: Chromasorb W 60~80 目。
- b 固定液及含量: 5% 丁二酸二乙醇聚酯(DEGS)。

C 涂渍固定液的方法及老化的方法:将载体 Chromosorb W(60-80 目)[61.1.4.1.3.B.a]用溴化钾溶液(50g/L)浸泡两小时后,过滤烘干。称取 0.5g DEGS 于蒸发皿中,用丙酮溶解,然后加入 10.0g 上述载体,轻轻摇动,使载体与固定液混匀,于红外灯下挥干溶剂。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,将填充好的色谱柱装机通氮气,流速 5-10mL/min,于柱温 200℃,老化 24h。

- 61.1.4.2 进样器:微量注射器,10 μ L。
- 61.1.4.3 分液漏斗,500mL。
- 61.1.4.4 KD 浓缩器。
- 61.1.4.5 玻璃吸附管,按图 61-1 自制。

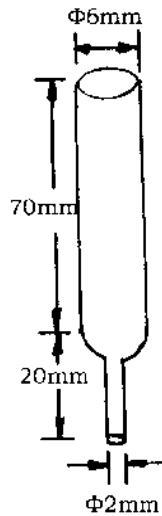


图 61-1 玻璃吸附管

- 61.1.4.6 玻璃棉。
- 61.1.4.7 磨口玻璃瓶。
- 61.1.5 样品

61.1.5.1 样品的性质

61.1.5.1.1 样品的名称:水样。

61.1.5.2 水样的采集及保存方法:用玻璃瓶采集水样,盖紧瓶塞。如不能立即测定,需置 4℃ 冰箱中保存。

61.1.5.3 样品的预处理

61.1.5.3.1 水样的萃取:取 250mL 水样置于 500mL 分液漏斗(61.1.4.3)中,加入 50mL 乙酸乙酯(61.1.3.2.2)振荡 5min,静置分层。分出乙酸乙酯层后,再加入 20mL 苯(61.1.3.2.1),振荡 5min,静止分层分出苯层,与乙酸乙酯合并。加入 1g 无水硫酸钠(61.1.3.2.3)脱水,在 70℃ 水浴上减压,浓缩至 1.0mL 供分析用。

61.1.5.3.2 水样的吸附:取 250mL 水样置于 500mL 分液漏斗中(61.1.4.3),连接好吸附装置。然后以 3mL/min 的流速进行抽滤,抽滤结束后取下吸附柱,用吸球吹去柱内残留水。加 10mL 苯洗脱,收集洗液于 KD 浓缩瓶中,浓缩定容至 1.0mL 供分析用。

61.1.6 分析步骤

61.1.6.1 调整仪器

- 61.1.6.1.1 气化室温度:200℃。
- 61.1.6.1.2 柱箱温度:160℃。
- 61.1.6.1.3 检测器温度:200℃。

61.1.6.1.4 载气流速:20mL/min。

61.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

61.1.6.2 校准

61.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

61.1.6.2.2 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新的校准曲线或用其响应因子进行计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备:准确称取间-硝基氯苯,对-硝基氯苯,邻-硝基氯苯,对-二硝基苯,间-二硝基苯,邻-二硝基苯和2,4-二硝基氯苯各0.500g分别于50mL容量瓶用苯溶解,并稀释至刻度。此溶液 $\rho(\text{硝基氯苯类})=10\text{mg/mL}$, $\rho(\text{二硝基苯,二硝基氯苯})=10\text{mg/mL}$ 。

b 标准中间溶液的制备:分别取标准储备溶液[61.1.6.2.2.B.a]硝基氯苯类,邻-二硝基苯和2,4-二硝基氯苯10mL,对-二硝基苯和间-二硝基苯20mL于100mL容量瓶中用苯稀释至刻度,此溶液为 $\rho(\text{硝基氯苯类,邻-二硝基苯和2,4-二硝基氯苯})=1\text{mg/mL}$; $\rho(\text{对-二硝基苯,间-二硝基苯})=2\text{mg/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

61.1.6.2.3 标准使用溶液的配制:将硝基氯苯类和二硝基苯类标准溶液分别稀释成下列浓度

对-硝基氯苯	0,0.25,0.050,0.075和0.10 $\mu\text{g/mL}$
间-硝基氯苯	0,0.25,0.050,0.075和0.10 $\mu\text{g/mL}$
邻-硝基氯苯	0,0.25,0.050,0.075和0.10 $\mu\text{g/mL}$
对-二硝基苯	0,0.050,0.10,0.15和0.20 $\mu\text{g/mL}$
间-二硝基苯	0,0.50,1.0,1.5和2.0 $\mu\text{g/mL}$
邻-二硝基苯	0,0.25,0.50,0.75和1.0 $\mu\text{g/mL}$
2,4-二硝基氯苯	0,0.25,0.50,0.75和1.0 $\mu\text{g/mL}$

然后,按硝基氯苯类和二硝基苯类的各组分线性范围,配成不同浓度的混合标准溶液。

61.1.6.2.4 标准曲线的绘制:取混合标准溶液注入气相色谱仪,按61.1.6.1测定,以峰高为纵座标,含量为横座标,绘制标准曲线。

61.1.6.3 试验

61.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:一般为2 μL 。

C 操作:用洁净注射器(61.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积,迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

61.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

61.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图61-2。

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:间-硝基氯苯;对-硝基氯苯;邻-硝基氯苯;对二硝基苯;间-二硝基苯;邻-二硝基苯和2,4-二硝基氯苯。

b 各组分保留时间:间-硝基氯苯1min 30s;对-硝基氯苯1min 41s;邻-硝基氯苯2min;对-二硝基苯10min 25s;间-二硝基苯10min 56s;邻-二硝基苯15min 47s和2,4-二硝基氯苯17min 55s。

C 定量分析

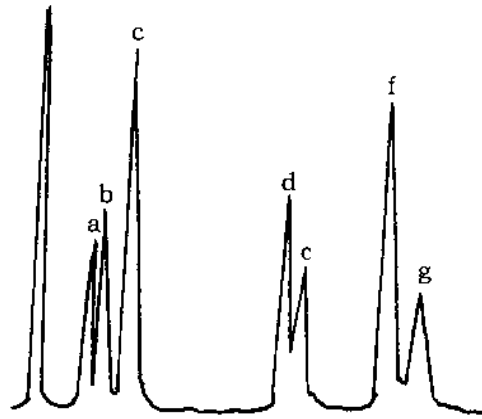


图 61-2 二硝基苯类和硝基氯苯类化合物标准色谱图

a 间-硝基氯苯, b 对-硝基氯苯, c 邻-硝基氯苯, d 对-二硝基苯,
e 间-二硝基苯, f 邻-二硝基苯, g 2,4-二硝基氯苯

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的极大值对峰底做垂线,此线与峰底相交,交点与峰顶的距离即为峰高。

b 计算:通过色谱峰高,在标准曲线上查出各化合物的含量,按下式进行计算。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (61-2)$$

式中: $\rho(B)$ —水样中的各某化合物质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
 ρ_1 —相当于标准的某化合物的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 V_1 —萃取浓缩液体积, mL;
 V —水样体积, mL。

61.1.7 结果的表示

61.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

61.1.7.2 定量结果

61.1.7.2.1 含量的表示方法:按公式 61-2 计算水样各组分含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

61.1.7.2.2 精密度和准确度

同一实验室对不同浓度的加标水样测定结果,二硝基苯质量浓度在 $0.068 \sim 3.4 \mu\text{g/L}$ 时相对标准偏差为 $3.4\% \sim 8.2\%$;二硝基苯质量浓度在 $0.16 \sim 4.0 \mu\text{g/L}$ 时平均回收率为 87% 。

62 硝基氯苯

62.1 气相色谱法

62.1.1 见 61.1。

62.1.2 精密度和准确度

对不同质量浓度的加标水样测定结果,硝基氯苯质量浓度在 $0.07 \sim 0.095 \mu\text{g/L}$ 时相对标准偏差为 $6.7\% \sim 7.4\%$;质量浓度在 $0.16 \sim 4.0 \mu\text{g/L}$ 时平均回收率为 92% 。

63 二硝基氯苯

63.1 气相色谱法

63.1.1 见 61.1。

63.1.2 精密度和准确度

对不同质量浓度的加标水样测定结果,硝基氯苯质量浓度在 $0.70 \sim 3.76 \mu\text{g/L}$ 时相对标准偏差为 $3.4\% \sim 4.8\%$;质量浓度在 $0.16 \sim 4.0 \mu\text{g/L}$ 时平均回收率为 88% 。

64 氯乙烯

64.1 顶空气相色谱法

64.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的氯乙烯。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中氯乙烯含量的测定。

若取水样 100mL,取 1mL 液上气体进行色谱测定,最低检测质量浓度为 1 μ g/L。

64.1.2 原理

在密闭的样品瓶内,易挥发的氯乙烯分子从液相逸入液上空间的气相中。在一定的温度下,氯乙烯分子在气液两相之间达到动态平衡,此时氯乙烯在气相中的浓度和在液相中的浓度成正比。取液上气体经色谱柱分离,用氢火焰离子化检测器测定。

64.1.3 试剂和材料

64.1.3.1 载气和辅助气体。

64.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

64.1.3.1.2 辅助气体:氢气,空气。

64.1.3.2 配制标准溶液及样品处理所用的试剂和材料。

64.1.3.2.1 氯乙烯:[ω (氯乙烯)>99.5%]。

64.1.3.2.2 N,N-二甲基酰胺(DMA):通氮气曝气 30min。

64.1.3.3 制备色谱柱所用的试剂和材料

64.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 64.1.1.3 有关内容。

64.1.4 仪器

64.1.4.1 气相色谱仪

64.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

64.1.4.1.2 记录器仪。

64.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:U型不锈钢填充柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物:407 有机固定相,80~100 目。

C 填充方法及老化方法:采用普通装柱法装柱,将填充好的色谱柱与检测器断开,色谱柱装柱后通氮气,在柱温 150 $^{\circ}$ C 条件下老化 16h。

64.1.4.2 进样器

64.1.4.2.1 医用注射器:1 和 5mL。

64.1.4.2.2 微量注射器:5,10,50 和 100 μ L。

64.1.4.3 气液平衡瓶:具 100mL 刻度,使用前 120 $^{\circ}$ C 烘烤 2h。

64.1.4.4 配气瓶:25 \pm 0.5mL,耐压 0.5kg/cm²,配有硅橡胶垫的金属螺旋密封盖。

64.1.4.5 翻口胶塞:用前洗净用水煮沸 20min,晾干备用。

64.1.4.6 铝箔,或聚四氟乙烯膜。

64.1.5 样品

64.1.5.1 样品的性质:水样。

64.1.5.2 水样的采集及储存方法:取处理过的气液平衡瓶,现场采集满瓶后立即(按 100mL 水样加 1mLDMA 的比例加入)一定量的 DMA(64.1.3.2.2),盖紧密封,如不能立即测定,置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱内保存,48h 内测定。

64.1.5.3 水样预处理

测定前在无氯乙烯等有机物的清洁环境中迅速倒出多余水样至 100mL 刻度,立即盖好瓶塞放入 150 \pm 0.5mL 样品瓶内放入 50 \pm 0.1 $^{\circ}$ C 恒温水浴锅中,恒温 40min,备检。

64.1.6 分析步骤

64.1.6.1 仪器的调整

64.1.6.1.1 气化室温度:150 $^{\circ}$ C。

- 64.1.6.1.2 柱温:125℃。
- 64.1.6.1.3 检测器温度:150℃。
- 64.1.6.1.4 载气流速:氮气,30mL/min。
- 64.1.6.1.5 氢气和空气根据所用气相色谱仪选择最佳流量,比例约为1:10。
- 64.1.6.1.6 衰减:根据样品被测组分含量调节记录器衰减。

64.1.6.2 校准

64.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

64.1.6.2.2 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标准曲线。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备,于 25 ± 0.5 mL 配气瓶中,预先加入 20 mL DMA(64.1.3.2.2),盖紧密封,精确称量 W_1 ,用注射器从氯乙烯容器中取 4 mL 氯乙烯(取气时先用氯乙烯气体洗注射器两次),注入配气瓶,精确称量 W_2 ,计算每毫升 DMA 中氯乙烯含量。

b 氯乙烯标准使用液:吸取一定量的氯乙烯标准储备液,在配气瓶中用 DMA(64.1.3.2.2)稀释为 $\rho(\text{氯乙烯}) = 50 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

64.1.6.2.3 工作曲线的绘制:临用时在 150 ± 0.5 mL 样品瓶各加入纯水 100 mL,盖紧密封后,分别注入氯乙烯标准使用溶液 0,10,20,40,80,100 μL ,此标准溶液浓度为 0,5,10,20,40,50 $\mu\text{g/L}$,放入 50 ± 0.1 °C 恒温水浴锅内恒温 40 min,取 1 mL 液上气体注入色谱仪,测定各浓度的峰高或峰面积(每个浓度重复测两次)。以峰高或峰面积的平均值为纵座标,浓度为横座标,绘制工作曲线。

64.1.6.3 试验

64.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:1 mL 液上气体。

C 操作:用洁净注射器(64.1.4.2)于待测样品中吸取所需体积注入色谱仪中进行测定。

64.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

64.1.6.3.3 色谱图的考察 1

A 标准色谱图:见图 64-1。



图 64-1 氯乙烯标准色谱图
a 空气, b 氯乙烯 B 定性分析

- a 组分出峰顺序:空气、氯乙烯。
- b 保留时间:氯乙烯 1min 34s。
- C 定量分析
 - a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。
 - b 计算:用样品的峰高直接从标准曲线上查出水样中氯乙烯质量浓度。

64.1.7 结果的表示

64.1.7.1 定性分析:用标准色谱图中氯乙烯的保留时间确定水样中氯乙烯的存在。

64.1.7.2 定量分析

64.1.7.2.1 浓度的表示方法:直接从标准曲线上查出水样中氯乙烯的质量浓度,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

64.1.7.2.2 精密度和准确度

五个实验室测定氯乙烯浓度为 $5.0\sim 50.0\mu\text{g/L}$ 的水样,相对标准偏差为 $2.1\%\sim 9.1\%$ 。五个实验室加标回收实验,氯乙烯浓度为 $5.0\sim 50.0\mu\text{g/L}$ 的水样,回收率的范围为 $90\%\sim 107\%$ 。

65 三氯乙烯

65.1 气相色谱法

见 30.1。

66 四氯乙烯

66.1 气相色谱法

见 30.1。

67 氯丁二烯

67.1 顶空气相色谱法

67.1.1 范围

本规范规定了用顶空气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的氯丁二烯。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中氯丁二烯的测定。

本规范最低检测质量浓度为: 0.002mg/L 。

在选定的条件下,乙烯基乙炔、乙醛和二氯丁烯不干扰测定。但不洁净的样品瓶将影响测定,必须采取相应的净化措施。

67.1.2 原理

在密闭的顶空瓶中,易挥发的氯丁二烯分子从液相逸出液面至上部空间的气体中,在一定的温度下,氯丁二烯的分子在气液两相之间达到动态平衡,此时氯丁二烯在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比,用氢火焰离子化检测器,通过对气相中氯丁二烯浓度的测定,即可计算水样中氯丁二烯的浓度。

67.1.3 试剂和材料

67.1.3.1 载气和辅助气体

67.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

67.1.3.1.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

67.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装 0.5nm 分子筛的净化管净化。

67.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

67.1.3.2.1 纯水:蒸馏水经纯氮吹气 1h。

67.1.3.2.2 无水硫酸钠:分析纯。

67.1.3.2.3 氯丁二烯:取车间精制品,重蒸馏,含量大于 99.5%。

67.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

67.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 67.1.4.1.3。

67.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

67.1.4 仪器

67.1.4.1 气相色谱仪

67.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

67.1.4.1.2 记录仪。

67.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型: 不锈钢填充柱, 柱长 2m, 内径 4mm。

B 填充物

a 载体: 红色 6201 载体 60~80 目 经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量: 10% 聚乙二醇己二酸酯, 10% 阿皮松 L。

C 涂渍固定液及老化的方法: 将 10% 聚乙二醇己二酸酯和 10% 阿皮松分别涂在 60~80 目的红色 6201 担体上, 以 5:1 比例混合。采用普通装柱法装柱。将填充好的色谱柱装机通氮气, 流速 5~10mL/min, 于柱温 120℃, 老化 10 小时。

67.1.4.2 进样器: 注射器, 1.0mL。

67.1.4.3 平衡瓶: 100mL 细口瓶, 使用前烘烤 2h。

67.1.4.4 恒温水浴($\pm 0.5^\circ\text{C}$)。

67.1.4.5 翻口胶塞。

67.1.4.6 铝箔或聚四氟乙烯膜。

67.1.5 样品

67.1.5.1 样品的性质

67.1.5.1.1 样品的名称: 水样。

67.1.5.1.2 样品的稳定性: 易挥发, 低温保存, 尽快分析。

67.1.5.2 水样的采集及保存方法: 在 100mL 的平衡瓶中加入 15g 无水硫酸钠, 立即用包有聚四氟乙烯薄膜的翻口胶塞盖好, 然后用 100mL 注射器抽取瓶内空气两次, 每次抽到 100mL 刻度, 此时瓶内余压约 40kPa。再用注射器注入水样 40mL, 摇匀。送往实验室尽快分析。

67.1.5.3 水样预处理: 将采集样品的小口瓶放入 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅内恒温 20min, 备用。

67.1.6 分析步骤

67.1.6.1 仪器的调整

67.1.6.1.1 气化室温度: 120℃。

67.1.6.1.2 柱温: 90℃。

67.1.6.1.3 检测器温度: 140℃。

67.1.6.1.4 气体流量: 载气(N_2) 30mL/min, 燃气(氢气) 50mL/min 和助燃气(空气) 200mL/min。

67.1.6.1.5 衰减: 根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

67.1.6.2 校准

67.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

67.1.6.2.2 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新的标准曲线或用响应因子进行计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备: 在 10mL 的容量瓶中注入纯水至刻度, 称量后再用微量注射器在水面以下加入 $10\mu\text{L}$ 新蒸馏的氯丁二烯, 密封摇匀, 称量, 计算储备液的浓度。

b 标准使用溶液的制备: 于 500mL 容量瓶中加入 400mL 纯水, 加入适量氯丁二烯标准储备液 [67.1.6.2.2.B.a], 再加入纯水稀释到刻度, 混匀, 使此溶液为 $\rho(\text{氯丁二烯}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同, 标准样品的响应值接近试样的响应值。

b 工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

67.1.6.2.3 工作曲线的绘制: 取 7 个 100mL 容量瓶, 分别加入 0, 0.20, 1.0, 4.0, 10.0, 40.0 和 100.0mL 氯

丁二烯标准使用溶液[67.1.6.2.2.B.b]加纯水至刻度,混匀,配成0,0.002,0.01,0.04,0.1,0.40和1.00mg/L的标准系列。将标准系列按67.1.5.2处理后将平衡瓶置于超级恒温水浴中,在 $60\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 温度下平衡20min,用预热过的注射器插入瓶内空间,抽取1mL顶空气体注入气相色谱仪,按67.1.6.1的条件测定,以峰高为纵座标,含量为横座标,绘制标准曲线。

67.1.6.3 试验

67.1.6.3.1 进样

- A 进样方式:以注射器人工进样。
- B 进样量:1.00mL。
- C 操作:用清洁注射器(67.1.4.2)于待测样品中吸取所需体积注入色谱仪测定。

67.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

67.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图67-1。

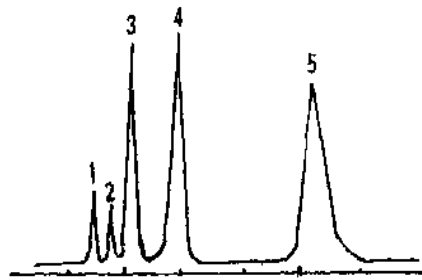


图67-1 氯丁二烯标准色谱图
1 乙烯基乙炔,2 乙醛,3 氯丁二烯,4 苯,5 二氯丁烯

B 定性分析

- a 各组分出峰次序:乙烯基乙炔;乙醛;氯丁二烯;苯和二氯丁烯。
- b 保留时间:乙烯基乙炔 36s;乙醛 45s;氯丁二烯 61s;苯 1min 36s 和二氯丁烯 4min 16s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高最大值对峰底做垂线,与峰底的交点到峰顶的距离为峰高。

b 计算:根据标准曲线求出校正系数 $r(\text{mg/L/mm})$ 按下式求出水中氯丁二烯浓度。

$$\rho(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}) = r \times h \quad \text{..... (67-1)}$$

式中: $\rho(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl})$ —水样中氯丁二烯的质量浓度,mg/L;

h —氯丁二烯峰高,mm;

r —校正系数 $r, \text{mg/L/mm}$ 。

67.1.7 结果的表示

67.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间,确定被测水样中组分的数目和名称。

67.1.7.2 定量结果

67.1.7.2.1 含量的表示方法:按公式67-1计算出水样中各组分的含量,以mg/L表示。

67.1.7.2.2 精密度和准确度

三个实验室对氯丁二烯质量浓度为 $9.6\sim 96\mu\text{g/L}$ 水样进行重复测定,相对标准偏差为3.1%~7.1%;氯丁二烯质量浓度为 $10\sim 100\mu\text{g/L}$,水样回收率范围为88.1%~100.8%。

68 苯乙烯

68.1 气相色谱法

68.1.1 见50.1。

68.1.2 精密度和准确度

二个实验室对苯乙烯质量浓度范围为 $0.1\sim 1.0\text{mg/L}$ 的水样重复测定,其相对标准差为2.57%

~10.05%，三个实验室对质量浓度为 0.4~2.71mg/L 的三种不同类型的水样测定 6 次，回收率为 77.3%~114%。

69 三乙胺

69.1 气相色谱法

69.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中三乙胺和二丙胺。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中三乙胺和二丙胺含量的测定。

三乙胺和二丙胺的最低检测质量为 1.0ng；若取 200mL 水样，浓缩至 10mL，则三乙胺和二丙胺的最低检测质量浓度为 0.05mg/L。

69.1.2 原理

在水样中加入盐酸，使其中的胺类化合物生成盐酸盐，加热浓缩后，在浓缩液中加碱使之生成胺，取中和后的样品注入色谱仪，测其胺的含量。

69.1.3 试剂和材料

69.1.3.1 载气和辅助气体

69.1.3.1.1 载气：高纯氮（99.999%）。

69.1.3.1.2 氢气（99.99%）。

69.1.3.1.3 压缩空气：经硅胶，活性碳或 0.5nm 分子筛净化处理。

69.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

69.1.3.2.1 标准物：三乙胺和二丙胺均为分析纯。

69.1.3.2.2 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$]：取盐酸 ($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$) 18.3mL，溶于纯水中，并稀释至 100mL。

69.1.3.2.3 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$]：称取 4gNaOH 溶于纯水中，并稀释至 100mL。

69.1.3.2.4 本规范配制溶液及稀释用水均为无胺类物质的蒸馏水。

69.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

69.1.3.3.1 色谱柱和填充物，见 69.1.4.1.3 有关内容。

69.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：丙酮，乙醇均为分析纯。

69.1.4 仪器

69.1.4.1 气相色谱仪

69.1.4.1.1 氢火焰检测器。

69.1.4.1.2 记录仪。

69.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型：U 型或螺旋形硬质玻璃柱，长 2m，内径 3mm。

B 填充物

a 载体 Chromosorb 103 (80~100 目)。

b 固定液及含量：5% 角鲨烷；2% 氢氧化钾。

C 涂渍固定液的方法：称取 0.5g 角鲨烷，用丙酮溶解后，加入 10g 载体，摇匀，于室温下自然挥发。然后再称取 0.2g 氢氧化钾，用乙醇溶解后，以同样方法再涂一次，待溶剂完全挥发后再装柱。

D 填充方法：采用抽吸振动法，即色谱柱一端塞上少许玻璃棉接上真空泵，另一端接上小漏斗倒入固定相，启动真空泵（没有真空泵可用 100mL 注射器人工抽气），轻轻振动色谱柱，使固定相填充均匀紧密。

E 色谱柱老化：将填充好的柱子装在色谱仪上。出口不接鉴定器，通氮气，于 140℃ 老化 48 小时以上。

69.1.4.2 记录仪。

69.1.4.3 可调温电炉。

69.1.4.4 微量注射器,10 μ L。

69.1.4.5 刻度试管,10mL。

69.1.5 样品

69.1.5.1 样品的性质

69.1.5.1.1 样品的名称:水样。

69.1.5.2 水样采集及储存方法:用 500mL 玻璃瓶采集样品,如不能立即测定,可于每升水样中加 2.5mL 盐酸溶液(69.1.3.2.2)保存。用此法保存水样,测定时可直接取水样浓缩,而不必再加盐酸。

69.1.5.3 样品预处理:取 200mL 水样置于 250mL 烧杯中,加入 0.5mL 盐酸溶液(69.1.3.2.2)混匀,在电炉上加热浓缩至 3mL 左右,取下,冷却至室温,转移至 10mL 刻度试管中,用蒸馏水充分洗涤烧杯,将洗涤液倒入试管中,加入 0.5mL 氢氧化钠溶液(69.1.3.2.3)混匀,用蒸馏水定容至 10mL,供色谱分析用。

69.1.6 分析步骤

69.1.6.1 仪器的调整。

69.1.6.1.1 气化室温度:200 $^{\circ}$ C。

69.1.6.1.2 柱箱温度:135 $^{\circ}$ C。

69.1.6.1.3 检测器温度:200 $^{\circ}$ C。

69.1.6.1.4 载气流速:50mL/min。

69.1.6.1.5 氢气:50mL/min,空气:600mL/min

69.1.6.2 校准

69.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

69.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准溶液制备:准确称取三乙胺 100mg(取 $\rho=0.7275\text{g/mL}$ 的三乙胺标准品,137.5 μ L),二丙胺 100mg(取 $\rho=0.75\text{g/mL}$ 的二丙胺标准品,133.3 μ L)于 1000mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。 ρ (三乙胺)=100 $\mu\text{g/mL}$, ρ (二丙胺)=100 $\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱使用标准品的条件

a 标准品必须测平行样,每个样各做三次,相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

b 标准品进样体积与试样进样相同,标准品的响应值应接近试样的响应值。

69.1.6.2.3 标准曲线的绘制,于 7 个 10mL 刻度试管中分别加入 0.5mL 盐酸溶液(69.1.3.2.2),以及标准溶液(69.1.6.2.2)0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 和 5.00mL,然后依次加入 0.5mL 氢氧化钠溶液(69.1.3.2.3),用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。其浓度各为 5.0,10.0,20.0,30.0,40.0,50.0mg/L。取 1 μ L 溶液注入色谱仪,以浓度为横坐标,峰高为纵坐标,绘制标准曲线。

69.1.6.3 试验

69.1.6.3.1 进样

A 进样方式:用注射器人工进样。

B 进样量:1 μ L。

C 操作:用洁净注射器(69.1.4.4)于待测样品中抽吸几次后排出气泡,取所需的体积迅速进样,每个水样重复测定三次,量取峰高计算平均值。

69.1.6.3.2 记录:用标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

69.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图:见图 69-1。

B 定性分析

a 组分出峰顺序:水蒸气;三乙胺;未知峰;二丙胺。

b 保留时间:水蒸气 1min 4s;三乙胺 2min 26s;未知峰 3min 25s;二丙胺 4min 2s。

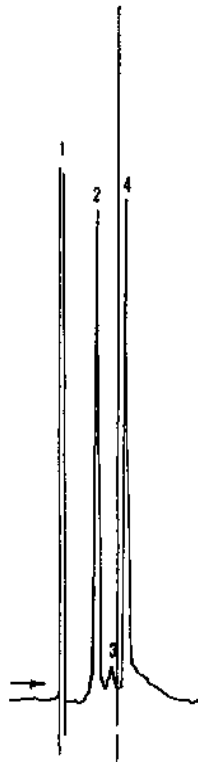


图 69-1 三乙胺标准色谱图

1 水蒸气, 2 三乙胺, 3 未知峰, 4 二丙胺

C 定量分析

a 色谱峰峰高的测量: 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, 此线与峰底相交, 其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 根据样品峰高从标准曲线上查得相应的三乙胺和二丙胺的浓度。

$$\rho[(C_2H_5)_3N] = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (69-1)$$

式中: $\rho[(C_2H_5)_3N]$ —样品中三乙胺的质量浓度, mg/L;

ρ_1 —由标准曲线上查得三乙胺的质量浓度, mg/L;

V_1 —样品浓缩后定容的体积, mL;

V —水样体积, mL。

69.1.7 结果的表示

69.1.7.1 定性结果, 利用保留时间定性法, 根据标准色谱图各组分的保留时间, 确定被测样品组分的数目及组分的名称。

69.1.7.2 定量结果

69.1.7.2.1 含量的表示方法: 根据公式 69-1 计算出水中三乙胺的质量浓度, 以 mg/L 计。

69.1.7.2.2 精密度和准确度

四个实验室用本规范重复测定三乙胺浓度分别为 0.25, 1.50 和 2.50mg/L 的人工合成水样, 平均回收率为: 96%, 99% 和 99%。相对标准偏差为: 3.25%, 1.8% 和 1.7%。二丙胺浓度分别为 0.25, 1.50, 2.50mg/L 的人工合成水样, 平均回收率为: 94%, 98% 和 98%。相对标准偏差为: 3.7%, 3.0% 和 3.1%。

70 苯胺

70.1 气相色谱法

70.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中苯胺的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中微量苯胺。

本规范最低检测质量浓度为 $2\mu\text{g/L}$ 。

70.1.2 原理

用 GDX-502 高分子微球吸附水中微量苯胺,以少量二氯甲烷洗脱,将洗脱液注入色谱仪,用氢火焰检测器测定苯胺含量。

70.1.3 试剂和材料

70.1.3.1 载气和辅助气体

70.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

70.1.3.1.2 燃气:氢气(>99.6%)。

70.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经 0.5nm 分子筛的净化。

70.1.3.2 配制标准样品和试剂预处理使用的试剂。

70.1.3.2.1 二氯甲烷:分析纯。

70.1.3.2.2 丙酮:分析纯。

70.1.3.2.3 甲醇:分析纯。

70.1.3.2.4 氢氧化钾溶液(340g/L)。

70.1.3.2.5 苯胺:分析纯。临用前,新蒸馏。

70.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料。

70.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 70.1.4.1.3 内容。

70.1.3.3.2 涂色谱固定液所用溶剂:二氯甲烷。

70.1.4 仪器

70.1.4.1 气相色谱仪

70.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

70.1.4.1.2 记录仪。

70.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:玻璃填充柱,柱长 1.5m,内径 3mm。

B 填充物。

a 载体:Chromosorb W AW DMCS 担体(60~80 目)。

b 固定液及含量:3%有机皂土-34 和 2.5%硅酮弹性体。

c 涂渍固定液及老化的方法:准确称取 0.3 有机皂土-34 的 0.25g 硅酮弹性体溶于二氯甲烷中(溶剂能淹没载体即可)待完全溶解后,加入 10g 载体,摇匀,置于通风橱内,室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱。把填充好的色谱柱接到色谱仪上,出口与检测器断开,用 $20\text{mL}/\text{min}$ 载气流速,于柱温 200°C 老化 24h 以上。

70.1.4.2 进样器:微量注射器, $5\mu\text{L}$ 。

70.1.4.3 水样吸附装置:吸附柱内径 10mm,长 100~150mm。

70.1.4.4 吸附柱的装填及净化:称取 1gGDX-502 吸附剂(80~100 目),装入吸附柱内,吸附柱的上下端均需放置一层玻璃纤维,用二氯甲烷,丙酮及甲醇依次淋洗吸附柱。每加一种溶剂都要浸泡 10min,然后放出;最后再用纯水洗去有机溶剂。净化后的吸附柱浸于甲醇中备用。使用后的吸附柱再生方法与新柱洗脱相同。

70.1.5 水样的预处理:取水样 10L,用氢氧化钾溶液(70.1.3.2.4)调 $\text{pH}\geq 9$ 。水样以 $40\text{mL}/\text{min}$ 流量通过吸附柱,吸附完毕,尽量抽干柱内水分。将 5~8mL 二氯甲烷注入柱内,待吸附剂全部浸没后静置 5~10min(柱上端要盖好),然后在吸滤的情况下,用 10mL 刻度吸管收集洗脱液,准确记录洗脱液体积,用无水硫酸钠脱水后,供测试用。

70.1.6 分析步骤

70.1.6.1 仪器的调整。

70.1.6.1.1 气化室温度:190℃。

70.1.6.1.2 柱温:160℃。

70.1.6.1.3 检测器的温度:190℃。

70.1.6.1.4 气体流量:氮气 60mL/min;氢气 50mL/min;空气 500mL/min。

70.1.6.1.5 衰减:根据样品被测组分含量调节记录器衰减。

70.1.6.2 校准

70.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

70.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,用新配制的标准使用液。

B 苯胺标准储备溶液[$\rho(\text{苯胺}) = 1\text{mg/mL}$]:于 25mL 容量瓶中加入 10mL 二氯甲烷,准确称量。加入数滴新蒸馏的苯胺,再准确称量。两次称量之差即苯胺质量。加二氯甲烷至刻度。计算出 1.00mL 溶液中所含苯胺的质量。再用二氯甲烷稀释成 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1\text{mg/mL}$ 。

70.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 5 支具塞的 10mL 刻度管,分别加入苯胺标准储备溶液(70.1.6.2.2.B)0,0.20,0.40,0.60 和 0.80mL,加二氯甲烷至 10mL,各管苯胺质量浓度为 0,20,40,60 和 80 $\mu\text{g/mL}$ 。从各管取 5 μL 注入色谱仪分析。以峰高值为纵座标,对应的质量浓度为横座标绘制标准曲线。

70.1.6.3 试验

70.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量 5 μL 。

C 操作:用洗净注射器(70.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

70.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

70.1.6.3.3 定量分析

A 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

B 计算

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{m \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (70-1)$$

式中: $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ —水样中苯胺的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m —相当于标准的苯胺质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 —洗脱液体积,mL;

V —水样体积,mL。

70.1.7 结果的表示

70.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图分析保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

70.1.7.2 定量结果

70.1.7.2.1 含量的表示方法:按公式 70-1 计算出水样中各组分的含量以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

70.1.7.2.2 精密度与准确度

单个实验室向纯水中加入 200~600 $\mu\text{g/L}$ 苯胺,平均回收率 96.3%;加入各 500 $\mu\text{g/L}$ 的苯胺、邻甲苯胺、对甲苯胺和间甲苯胺,平均回收率为 94.5%。

70.2 重氮偶合分光光度法

70.2.1 范围

本规范规定了用重氮偶合分光光度法测定生活饮用水及其水源水中苯胺的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中苯胺的含量。

本规范最低检测质量为 2 μg ,如取 25mL 蒸馏液(相当于原水样 25mL),则最低检测质量浓度为 0.08mg/L。本规范不是特异反应,所测定的苯胺质量浓度是经蒸馏后可参与反应的芳香族伯胺类化

化合物的总量以苯胺表示。

70.2.2 原理

苯胺在酸性条件下,经亚硝酸重氮化,再与盐酸 N-(1-萘)-乙二胺偶合,生成紫红色染料,比色定量。

70.2.3 试剂

70.2.3.1 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$]:称取 4g 氢氧化钠(分析纯)溶于水,稀释至 100mL。

70.2.3.2 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.1\text{mol/L}$]。

70.2.3.3 亚硝酸钠溶液(10g/L)。

70.2.3.4 氨基磺酸铵溶液(25g/L)。

70.2.3.5 盐酸 N-(1-萘)-乙二胺溶液(5g/L):称取 0.5g 盐酸 N-(1-萘)-乙二胺溶于水,稀释至 100mL,盛放于棕色瓶内。当溶液出现浑浊时,应重配。

70.2.3.6 苯胺标准储备溶液:于 25mL 容量瓶内,加入约 10mL 纯水,准确称量。加入 2~3 滴新蒸馏的苯胺,再称量,算出苯胺质量。加水稀释至刻度,计算 1.00mL 溶液含苯胺的质量(mg)。

70.2.3.7 苯胺标准使用溶液:将苯胺标准储备溶液(70.2.3.6)用纯水稀释成 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 10\mu\text{g/mL}$ 。

70.2.4 仪器

70.2.4.1 全玻璃蒸馏器,250mL。

70.2.4.2 比色管,50mL。

70.2.4.3 分光光度计。

70.2.5 分析步骤

70.2.5.1 取 100mL 水样于 250mL 全玻璃蒸馏器中,用氢氧化钠溶液(70.2.3.1)调至碱性后再多加 1mL。加数粒玻璃珠,并加热蒸馏。取一个 100mL 容量瓶,加 10mL 盐酸溶液(70.2.3.2)作吸收液,蒸馏液的接收管应插入吸收液内,收集馏出液约 50mL,停止蒸馏,冷却后,加纯水至刻度。

70.2.5.2 取 25.0mL 蒸馏液于 50mL 比色管中。另取 8 支 50mL 比色管,分别加入 0,0.20,0.50,1.00,2.00,4.00 和 5.00mL 苯胺标准使用溶液(70.2.3.7)。各加 2.5mL 盐酸溶液(70.2.3.2),加纯水至 25mL。

70.2.5.3 向水样和标准管中,各加 0.5mL 亚硝酸钠溶液(70.2.3.3),摇匀,放置 40min。各加 1mL 氨基磺酸铵溶液(70.2.3.4),充分摇匀。完全去除气泡后,加入 2.0mL 盐酸 N-(1-萘)-乙二胺溶液(70.2.3.5),摇匀,静置 60min。

70.2.5.4 于 560nm 波长,用 2cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

70.2.5.5 绘制标准曲线,查出水样中苯胺的质量。

70.2.6 计算

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (70-2)$$

式中: $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ —水样中苯胺的质量浓度,mg/L;

m—相当于标准的苯胺质量, μg ;

V—水样体积,mL。

70.2.7 精密度和准确度

单个实验室对未检出苯胺的天然水 100mL,加入 4.0 μg 苯胺,测定六份蒸馏液,平均回收率为 90.5%。

71 丙烯酰胺

71.1 气相色谱法

71.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的丙烯酰胺。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的测定。

水样中余氯大于 1.0mg/L 时有负干扰。

本规范最低检测质量为 0.075ng 丙烯酰胺,若取 100mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.15 μ g/L。

71.1.2 原理

在 pH 1~2 条件下,丙烯酰胺与新生溴加成反应,生成 α - β -二溴丙酰胺,用乙酸乙酯萃取,以气相色谱——电子捕获检测器测定。

71.1.3 试剂和材料

71.1.3.1 载气和辅助气体:氮气,(99.999%)。

71.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

71.1.3.2.1 硫酸溶液(1+9)。

71.1.3.2.2 溴化钾:分析纯。

71.1.3.2.3 溴酸钾溶液 [$c(1/6\text{KBrO}_3) = 0.1\text{mol/L}$]:称取 1.67g 溴酸钾,用纯水溶解并稀释至 100mL。

71.1.3.2.4 硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1\text{mol/L}$]:称取 24.8g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解并稀释至 100mL。

71.1.3.2.5 乙酸乙酯:重蒸馏。

71.1.3.2.6 无水硫酸钠:400 $^{\circ}$ C 灼烧 2h。

71.1.3.2.7 硫酸溶液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\text{mol/L}$]:取 166.7mL 硫酸 ($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$) 慢慢加入纯水中,稀释为 1000mL。

71.1.3.2.8 溴酸钾溶液 (120g/L):称取 12g 溴酸钾溶于少量纯水中,然后加水至 100mL。

71.1.3.2.9 亚硫酸钠溶液 (100g/L):称取 10g 亚硫酸钠溶于少量纯水中,然后加水至 100mL。

71.1.3.2.10 丙烯酰胺 ($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$)。

71.1.3.2.11 色谱标准物质:2,3-二溴丙烯胺(2,3-DBPA)。

制备方法:称取 3.5g 丙烯酰胺(71.1.3.2.10),置于 250mL 抽滤瓶中(瓶塞应为事先打孔的胶塞并用透明纸包裹),用 250mL 纯水溶解,加入 15.0g 溴化钾(71.1.3.2.2)及 10mL 硫酸溶液(71.1.3.2.7)混匀,置于暗处,插入装有溴酸钾(71.1.3.2.8)溶液的滴定管。抽滤瓶连接水泵抽气,逐滴加入 25mL 溴酸钾溶液(71.1.3.2.3)并振摇。此时,逐渐产生白色针状晶体,放置 1h 后,加入亚硫酸钠溶液(71.1.3.2.9)除去剩余溴,用布氏漏斗抽滤(事先铺一层定量滤纸),用少量纯水淋洗晶体,置于暗处凉干。经苯重结晶,其熔点应为 132 $^{\circ}$ C。

71.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂

71.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 71.1.4.1.3 有关内容。

71.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:丙酮、氯仿。

71.1.4 仪器

71.1.4.1 气相色谱仪

71.1.4.1.1 电子捕获检测器。

71.1.4.1.2 记录仪。

71.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb W DMCS 80~100 目。

b 固定液及含量:10% 丁二酸二乙二醇酯 + 2% 溴化钾。

C 涂渍固定液的方法及老化:称取 0.2g 溴化钾(71.1.3.2.2)于一洁净的小烧杯中,用少量纯水溶解后,加入相当于载体体积的丙酮(71.1.3.3.2),混匀,加入 10g 载体,烘干水份备用。

称取 1g 丁二酸二乙二醇酯溶于氯仿(71.1.3.3.2),在水浴上稍加热充分溶解,冷却后,倒入上述烘干的载体,轻轻摇匀,自然挥干后,用普通方法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气,于柱温 190 $^{\circ}$ C 老化 24h。

71.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

71.1.4.3 碘量瓶:250mL。

71.1.4.4 分液漏斗:250mL。

71.1.4.5 KD 浓缩器。

71.1.5 样品

71.1.5.1 样品的性质。

71.1.5.1.1 样品的名称:水样。

71.1.5.1.2 样品的稳定性:用磨口玻璃瓶采集样品,采集后进行溴化、萃取液置冰箱可保存7天。

71.1.5.2 水样预处理

71.1.5.2.1 溴化和萃取

A 吸取100mL水样置于250mL碘量瓶中,加入6.0mL硫酸溶液(71.1.3.2.1)混匀,置于4 $^{\circ}$ C冰箱中30min。

B 从冰箱中取出上述碘量瓶,然后加入15g溴化钾(71.1.3.2.2),溶解后加入10mL溴酸钾溶液(71.1.3.2.3),混匀,于冰箱中静置30min。

C 从冰箱中取出试样,加入1.0mL硫代硫酸钠溶液(71.1.3.2.4),移入250mL分液漏斗中,分别用25mL乙酸乙酯(71.1.3.2.5)萃取两次,每次振摇2min,合并萃取液于100mL锥形瓶中,加入15g无水硫酸钠(71.1.3.2.6)脱水2h。

71.1.5.2.2 浓缩

将萃取液置于KD浓缩器中,用少量乙酸乙酯洗涤硫酸钠2次,洗液并入浓缩器中,将萃取液浓缩至1.0mL。

71.1.5.2.3 同时用纯水按水样操作,作空白。

71.1.6 分析步骤

71.1.6.1 仪器的调整

71.1.6.1.1 气化室温度:225 $^{\circ}$ C。

71.1.6.1.3 检测器温度:210 $^{\circ}$ C。

71.1.6.1.4 载气流速:氮气(99.999%),100mL/min。

71.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

71.1.6.2 校准

71.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

71.1.6.2.2 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标准曲线。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备 [$\rho(2,3\text{-DBPA}) = 100\mu\text{g/mL}$]:称取0.0100g 2,3-二溴丙酰胺($\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBrCONH}_2$,又名 $\alpha-\beta$ -二溴丙酰胺,2,3-DBPA)(71.1.3.2.11)置于100mL容量瓶中,用乙酸乙酯(71.1.3.2.5)溶解并稀释至刻度。

b 2,3-二溴丙酰胺使用溶液:吸取1.00mL标准储备溶液(71.1.6.2.2.B.a)于100mL容量瓶中,用乙酸乙酯(71.1.3.2.5)稀释至刻度;然后将此溶液再稀释为 $\rho(2,3\text{-DBPA}) = 0.1\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱中使用标准样品的条件

a 标准进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

71.1.6.2.3 标准曲线的绘制:分别吸取2,3-DBPA标准溶液(71.1.6.2.2.B.b)0,0.5,1.0,3.0,5.0,7.0和10.0mL于10mL比色管中,用乙酸乙酯(71.1.3.2.5)稀释至刻度,混匀。各取5 μ L注入色谱仪,以色谱峰高或峰面积为纵座标,以浓度为横座标,绘制标准曲线。

71.1.6.3 试验

71.1.6.3.1 进样

- A 进样方式:以注射器人工进样。
- B 进样量:一般进样量为 5 μ L。
- C 操作:用洁净注射器(71.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,取 5 μ L 注入色谱仪中分析。

71.1.6.3.2 记录:以标样核对记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

71.1.6.3.3 色谱图的考察

- A 标准色谱图:见图 71-1。



图 71-1 丙烯酰胺标准色谱

a 2,3-二溴丙酰胺 B 定性分析

- a 组分的出峰顺序:2,3-二溴丙酰胺,溶剂。
- b 保留时间:2,3-二溴丙酰胺 1min 12s。
- C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作峰底从峰高极大值对峰底做垂线,垂线与峰底的交点到峰顶的距离为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出 2,3-DBPA 的质量浓度,按下式进行计算。

$$\rho(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 0.308}{V} \dots\dots\dots (71-1)$$

式中: $\rho(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)$ ——水样中丙烯酰胺的质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——从标准曲线上查出 2,3-DBPA 的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 ——浓缩后萃取液的体积,mL;

0.308——1mol 丙烯酰胺与 1mol 2,3-DBPA 的质量比值;

V ——水样体积,mL。

71.1.7 结果的表示

71.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定组分名称。

71.1.7.2 定量结果

71.1.7.2.1 浓度的表示方法:按公式 71-1 计算出水样中组分含量,以 mg/L 表示。

71.1.7.2.2 精密度及准确度

两个实验室测定含丙烯酰胺 10~100 $\mu\text{g/L}$ 水样,相对标准偏差为 3.3%~12.3%,相对误差为 -6.86%~10.6%。

72 己内酰胺

72.1 气相色谱法

72.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的己内酰胺。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中己内酰胺的含量。

在本规范的分析条件下,环己烷、环己醇和环己酮不干扰测定。

本规范最低检测质量为 0.004 μ g,若取 25mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.08mg/L。

72.1.2 原理

水中的己内酰胺、经浓缩和二硫化碳溶解后,可用带氢火焰的气相色谱仪进行定量测定。

72.1.3 试剂和材料

72.1.3.1 载气和辅助气体

72.1.3.1.1 载气:氮气,(99.999%)。

72.1.3.1.2 辅助气体:氢气,空气。

72.1.3.2 试样预处理和配制标准的试剂和材料

72.1.3.2.1 二硫化碳。

72.1.3.2.2 丙酮。

72.1.3.2.3 氨水($\rho_{20}=0.88\text{g/mL}$)。

72.1.3.2.4 氯化钠溶液(150g/L):称取 15g 氯化钠,用纯水溶解并稀释为 100mL。

72.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂

72.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 72.1.4 有关内容。

72.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:丙酮。

72.1.4 仪器

72.1.4.1 气相色谱仪。

72.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

72.1.4.1.2 记录仪。

72.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:不锈钢柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体:硅烷化 101 白色担体(80~100 目)

b 固定液及含量:5%,Carbowax-20M。

C 涂渍固定液及老化方法:称取 0.5g 固定液(72.1.4.1.3.B.b),用 1.5mL 水溶解后,与适量的丙酮混合,加 5mL 氨水(72.1.3.2.3)搅匀,加入 10g 载体中摇匀,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上挥干液体,再于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机,通氮气,于 200 $^{\circ}\text{C}$ 老化 24h。

72.1.4.2 恒温水浴锅。

72.1.4.3 瓷坩埚,30mL。

72.1.4.4 微量注射器:10,50 和 100 μ L。

72.1.5 样品

72.1.5.1 样品的性质

72.1.5.1.1 样品的名称:水样。

72.1.5.1.2 样品的稳定性:己内酰胺在水中不稳定,易分解。

72.1.5.2 水样采集及储存方法:用磨口玻璃瓶采样,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存,在 24h 内完成测定。

72.1.5.3 水样的预处理:取 25.0mL 水样置于 30mL 瓷坩埚中,加 1.0mL 氯化钠溶液(72.1.3.2.4),在 65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上蒸干。取下,冷却后,用 3mL 二硫化碳(72.1.3.2.1)分数次在玻璃棒搅拌下洗脱样品中己内酰胺,将洗液转入 KD 浓缩瓶中,并用二硫化碳定容为 1.0mL。蒸干水样时坩埚接触水面 2/3 深度为佳。

72.1.6 分析步骤

72.1.6.1 仪器的调整

72.1.6.1.1 气化室温度:190 $^{\circ}\text{C}$ 。

72.1.6.1.2 柱温:185 $^{\circ}\text{C}$ 。

72.1.6.1.3 检测器温度:210℃。

72.1.6.1.4 载气流速:氮气,45mL/min;空气 170mL/min;氢气 30mL/min。

72.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

72.1.6.2 校准

72.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

72.1.6.2.2 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新的校准曲线或用其响应因子进行计算。若某一样品的响应值与预期值间的偏差大于10%时重新用标准样品校准。

B 标准样品的制备

a 己内酰胺标准储备溶液[$\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH}) = 10\text{mg/mL}$]:称取1.000g在硅胶干燥器内干燥24h的己内酰胺($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH}$),用纯水溶解,在容量瓶内定容为100mL。此储备液在冰箱内可保存1月。

b 己内酰胺标准使用溶液:临时时取己内酰胺标准储备溶液在容量瓶内用纯水稀释为 $\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH}) = 10\mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件。

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于10%,即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

72.1.6.2.3 标准数据的表示:用工作曲线计算测定结果。

工作曲线的绘制:用6个瓷坩埚,依次加入0,5.0,15.0,30.0,50.0及100.0 μg 己内酰胺标准使用溶液(72.1.6.2.2.B.b),加纯水至25.0mL,加1mL氯化钠溶液(72.1.3.2.4),在65℃水浴与样品同时进行蒸干(蒸干时坩埚接触水面深度为2/3),用二硫化碳洗脱,并定容为1.0mL。各取2 μL 注入色谱仪,以峰高为纵座标,浓度为横座标,绘制工作曲线。

72.1.6.3 试验

72.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:可进样1.0~10.0 μL 。

C 操作:用洁净注射器(72.1.4.4)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中。

72.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间。

72.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图72-1。

B 定性分析

a 组分出峰顺序:溶剂,己内酰胺

b 保留时间:己内酰胺1min 40s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算

根据样品的峰高,从工作曲线上查出己内酰胺的质量,按下式计算

$$\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (72-1)$$

式中: $\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH})$ ——水样中己内酰胺的质量浓度,mg/L;

m——分析水样中己内酰胺的质量, μg ;

V——水样体积,mL。

72.1.7 结果的表示



图 72-1 己内酰胺标准色谱图
a 二硫化碳(溶剂), b 己内酰胺

72.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图的保留时间确定被测试样中的己内酰胺。

72.1.7.2 定量结果

72.1.7.2.1 含量的表示方法:按公式 72-1 计算出水样中己内酰胺质量浓度,以 mg/L 表示。

72.1.7.2.2 精密度及准确度

两个实验室用本规范测定加标天然水样,一个实验室的水样在浓度 0.17mg/L 与 3.3mg/L 之间,7 次测定,相对标准偏差为 8.2~5.3%。平均回收率为 91.1~114.2%。第二个实验室的水样在浓度为 0.8 与 3.2mg/L 之间,6 次测定,相对标准偏差为 7.8~15.4%。平均回收率为 83.3~99.8%。

73 二硫化碳

73.1 气相色谱法

73.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的二硫化碳。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中二硫化碳含量的测定。

本规范最低检测质量浓度为 0.005mg/L。

73.1.2 原理

水中二硫化碳经萃取后注入气相色谱仪中,在色谱柱内被分离后进入火焰光度检测器。在火焰光度检测器内产生受激发的碎片 S_2 发生 394nm 的特征光,经光电倍增管转变放大成电信号,在一定范围内,产生信号的大小与二硫化碳含量的对数之间成直线关系,用保留时间定性,外标法定量。

73.1.3 试剂和材料

73.1.3.1 载气和辅助气体。

73.1.3.1.1 载气:氮气(99.999%)。

73.1.3.1.2 辅助气体:氢气,空气。

73.1.3.2 试样预处理和配制标准的试剂和材料

73.1.3.2.1 二硫化碳:分析纯(重蒸)。

73.1.3.2.2 苯:分析纯(重蒸)。

73.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂

73.1.3.3.1 色谱柱和填充物:见 73.1.4.1.3 有关内容。

73.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷、氯仿。

73.1.4 仪器

73.1.4.1 气相色谱仪

73.1.4.1.1 火焰光度检测器。

73.1.4.1.2 记录仪。

73.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 1.5m,内径 4mm。

a 填充物

(a) 载体:Chromosorb GHP (80~100 目)。

(b) 固定液及含量:0.3% OV-17+3% QF-1。

b 涂渍固定液及老化的方法:根据载体的重量称取一定量的固定液,将 OV-17 溶于二氯甲烷, QF-1 溶于氯仿之中,待完全溶解后,将二种溶液混匀,然后加入载体,摇匀,置于通风柜内,于室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机,通氮气,在 210 ℃ 老化 24h。

73.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

73.1.4.3 容量瓶:50mL。

73.1.4.4 具塞比色管:25mL。

73.1.5 样品

73.1.5.1 样品名称:水样。

73.1.5.2 水样采集及保存方法:用磨口玻璃瓶采集样品,采集后的样品于 4℃ 冰箱内保存,在 24 小时内尽快萃取。

73.1.5.3 水样预处理:吸取 20mL 水样于 25mL 具塞比色管中,加苯(73.1.3.2.2)1.0mL 振荡 1min。静置分层后,上层苯液用 73.1.6 步骤测定。

73.1.6 分析步骤

73.1.6.1 仪器的调整

73.1.6.1.1 气化室温度:150℃。

73.1.6.1.2 柱温:50℃。

73.1.6.1.3 检测器温度:150℃。

73.1.6.1.4 载气流速:氮气 60mL/min;氢气 100mL/min;空气 60mL/min。

73.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

73.1.6.2 校准

73.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

73.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

二硫化碳标准溶液:于 50mL 容量瓶中加入 10mL 苯(73.1.3.2.2),在分析天平上准确称量,加入 1~2 滴二硫化碳(73.1.3.2.1),再准确称量,两次质量之差为二硫化碳质量,再用苯(73.1.3.2.2)稀释至刻度备用。

C 气相色谱中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

73.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 5 个 10mL 容量瓶,将标准溶液(73.1.6.2.2.B)用苯(73.1.3.2.2)稀释为 7.00,14.0,22.0,29.0 和 39.0 μ g/10mL;分别在记录衰减为 2,4,8 和 16 各进样 1.0 μ L,以峰高乘衰减倍数为纵座标,浓度为横座标在双对数座标纸上绘制标准曲线。

73.1.6.3 试样

73.1.6.3.1 进样。

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量;一般进样量为 1μL。

C 操作:用洁净注射器(73.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中。

73.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

73.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图:见图 73-1。

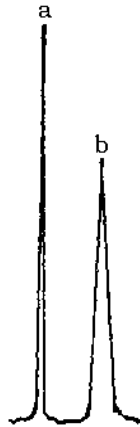


图 73-1 二硫化碳标准色谱图

a 二硫化碳, b 苯

B 定性分析

a 组分出峰顺序:二硫化碳,苯。

b 保留时间:二硫化碳 31s, 苯 1min 10s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高从标准曲线上查出二硫化碳的质量浓度,按下式计算

$$\rho(\text{CS}_2) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (73-1)$$

式中:ρ(CS₂)——水样中二硫化碳的质量浓度,mg/L;

ρ₁——从标准曲线上查出二硫化碳的质量浓度,μg/mL;

V₁——萃取液体积,mL;

V——水样体积,mL。

73.1.7 结果的表示

73.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分及组分名称。

73.1.7.2 定量结果

73.1.7.2.1 浓度的表示方法:按公式 73-1 计算出水样中组分含量,以 mg/L 表示。

73.1.7.2.2 精密度和准确度

四个实验室测定浓度为 0.5~4.3μg/mL 的二硫化碳水样,相对标准偏差为 1.0%~4.1%;二硫化碳浓度为 1.020μg/mL,4.363μg/mL 的水样,其回收率范围为 93%~107%之间。

74 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

74.1 气相色谱法

74.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含

量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯含量的测定。

本规范对邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的最低检测质量为0.8ng。若取500mL水样测定,其最低检测质量浓度为0.4 μ g/L。

邻苯二甲酸在环境中广泛存在,实验室空气,玻璃器皿试剂等应采取相应的净化措施。

74.1.2 原理

水中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯法用环己烷萃取浓缩后,用具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定。

74.1.3 试剂和材料

74.1.3.1 载气和辅助气体

74.1.3.1.1 高纯氮(99.999%)。

74.1.3.1.2 高纯氢(99.999%)

74.1.3.1.3 无油压缩空气,经装0.5nm分子筛的净化管净化

74.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

74.1.3.2.1 丙酮(C_3H_6O):分析纯,用全玻璃蒸馏器重蒸,直至测定时不出现干扰峰。

74.1.3.2.2 环己烷(C_6H_{12}):分析纯,其净化方法同74.1.3.2.1。

74.1.3.2.3 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,经500 $^{\circ}C$ 灼烧2小时后置干燥器内密封备用。

74.1.3.2.4 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯($C_{24}H_{42}O_4$),分析纯。

74.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

74.1.3.3.1 色谱柱和填充物参考74.1.4.1.4有关内容。

74.1.3.3.2 涂渍固定液所用的试剂:二氯甲烷(CH_2Cl_2),分析纯。

74.1.4 仪器

74.1.4.1 气相色谱仪

74.1.4.1.1 仪器的型号:具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

74.1.4.1.2 进样器件:微量玻璃注射器,10 μ L。

74.1.4.1.3 记录仪。

74.1.4.1.4 色谱柱

A 色谱柱类型:长2m,内径3mm的硬质玻璃填充柱。

B 填充物

a 载体:Chromosorb WHP(80~100)或相当的其他载体。

b 固定液:OV-101(甲基硅油OV-101)。

c 固定液含量:10%

C 涂渍固定液及柱老化的方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,溶于二氯甲烷(74.1.3.2)中,加入载体摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱。将色谱柱的一端与色谱进样口相联,另一端放空,通氮气。以100 $^{\circ}C$ 为起点每2小时上升50 $^{\circ}C$ 到260 $^{\circ}C$ 后继续老化至30小时,然后将放空的一端与检测器相联,继续老化至基线平稳。

74.1.4.2 高温炉:自控调温。

74.1.4.3 KD浓缩器。

74.1.4.4 分液漏斗,1000mL。

74.1.4.5 锥形瓶:50mL。

74.1.4.6 浓缩瓶:25mL具1mL尖管。

74.1.4.7 磨口玻璃瓶:1个。

74.1.4.8 量筒:500mL。

74.1.4.9 水浴锅:自控调温。

74.1.5 样品

74.1.5.1 样品的性质

74.1.5.1.1 样品名称:水样。

74.1.5.1.2 样品状态:液体。

74.1.5.1.3 样品稳定性:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯在水中稳定。

74.1.5.2 水样采集及储存方法:用磨口玻璃瓶(74.1.4.7)采集后的样品应密封保存,在一周内尽快萃取。

74.1.5.3 水样预处理

74.1.5.3.1 水样萃取:用量筒(74.1.4.8)取500mL均匀水样置1000mL分液漏斗(74.1.4.4)中,加入25mL环己烷(74.1.3.2.2),充分振荡3min。静置分层后,弃去水相,环己烷萃取液放入锥形瓶(74.1.4.5)中,加入6g无水硫酸钠(74.1.3.2.3)脱水干燥。

74.1.5.3.2 样品浓缩:将干燥后的萃取液移入到KD浓缩器中,用少量环己烷(74.1.3.2.2)洗涤锥形瓶和无水硫酸钠层,洗涤液转入KD浓缩器中。于70~75℃水浴中浓缩至1.0mL。

74.1.6 分析步骤

74.1.6.1 仪器的调整

74.1.6.1.1 气化室温度:260℃。

74.1.6.1.2 柱温:250℃。

74.1.6.1.3 检测器温度:280℃。

74.1.6.1.4 载气流速:50mL/min。

74.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

74.1.6.2 校准

74.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

74.1.6.2.2 标准样品的制备

A 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准储备溶液:在已称量的100mL容量瓶中加入2~3滴标准物(74.1.3.2.4)精确称量,两次质量之差为邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯质量,加丙酮(74.1.3.2.1)至刻度,摇匀,计算每毫升溶液中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的 μg 数。

B 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准溶液:分别取标准储备溶液,用丙酮(74.1.3.2.1)稀释为 $\rho[\text{邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯}] = 1, 2, 4, 10 \mu\text{g/mL}$ 。

74.1.6.2.3 气相色谱法中使用标准样品条件:标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值;在工作范围内相对标准差小于10%即可认为仪器处于稳定状态;标准样品与试样尽可能同时进行分析。

74.1.6.2.4 校准数据的表示:用三点校正法计算测定结果,所选三点的浓度应把样品的浓度包含在内。

74.1.6.3 试验

74.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:一般进样量为4 μL 。

C 用洁净的注射器于待测样品中取4 μL 注入气相色谱仪,按上述色谱条件进行分析。

74.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间和峰面积。

74.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱:见图74-1。

B 定性分析:邻苯二甲酸二(丁)酯的保留时间为1.68min;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的保留时间为6.26min。

C 定量分析:通过测量色谱峰的面积,用三点校正法计算邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含量,按下式计算出水样浓度。

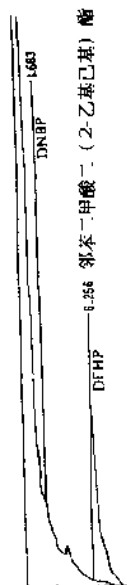


图 74-1 邻苯二甲二(2-乙基己基)酯标准色谱图
a 邻苯二甲酸二(丁)酯, b 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

$$\rho(C_{24}H_{42}O_4) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (74-1)$$

式中： $\rho(C_{24}H_{42}O_4)$ —水样中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的质量浓度, mg/L;
 ρ_1 —相当于三点校正标准的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 V_1 —萃取液浓缩后的体积, mL;
 V —水样体积, mL。

74.1.7 结果的表示

74.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的保留时间确定被试样中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

74.1.7.2 定量结果:按公式 74-1 计算水样中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含量,以 mg/L 表示。

74.1.8 精密度和准确度:单个实验室进行测定浓度为 0.004mg/L 水样,回收率为 84.4%,相对标准偏差为 2.9%,浓度为 0.020mg/L 水样,回收率为 97.8%,相对标准偏差为 2.5%。

75 水合肼

75.1 对二甲氨基苯甲醛直接分光光度法

75.1.1 范围

本规范规定了用对二甲氨基苯甲醛直接分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的水合肼。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中水合肼的含量。

本规范最低检测质量为 0.05 μg (以肼计),若取水样 10mL,则最低检测质量浓度为 0.005mg/L(以肼计)。

铵及硝酸盐对本规范无干扰;尿素含量高于 5mg/L 时引起正干扰;亚硝酸盐浓度高于 0.5mg/L 时产生负干扰,可用氨基磺酸消除干扰。

75.1.2 原理

水样中的肼与对二甲氨基苯甲醛作用,生成对二甲氨基苄连氮,在酸性条件下,形成黄色醌式化合物,比色定量。

75.1.3 试剂

75.1.3.1 盐酸溶液(1+11):取盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)83mL,加纯水至 1000mL。

75.1.3.2 对二甲氨基苯甲醛溶液(18.2g/L):称取 4.0g 对二甲氨基苯甲醛溶于 200mL 乙醇溶液(1+9)中,加盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$) 20mL,储于棕色瓶中,常温可保存一个月。

75.1.3.3 胍标准溶液 [$\rho(\text{N}_2\text{H}_4) = 100\mu\text{g/mL}$]:准确称取 0.3280g 盐酸胍(又名盐酸联胺, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$),用少量纯水溶解后,加 83mL 盐酸($\rho_{20} = 1.18\text{g/mL}$),转入 1000mL 容量瓶中用纯水定容。临用前,用盐酸溶液(75.1.3.1)稀释为 $\rho(\text{N}_2\text{H}_4) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

75.1.4 仪器

75.1.4.1 分光光度计。

75.1.4.2 具塞比色管, 25mL。

75.1.5 水样保存:在 1L 水样中加入 91mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$),使酸度为 1mol/L,于冰箱中保存 10 天,胍的浓度无变化。

75.1.6 分析步骤

75.1.6.1 吸取酸化水样 10.0mL 于 25mL 具塞比色管中。

75.1.6.2 另取 8 支比色管,分别加入胍标准使用液(75.1.3.3)0,0.05,0.10,0.25,0.50,1.00,2.00 及 4.00mL,用盐酸(75.1.3.1)稀释至 10.0mL。

75.1.6.3 向水样及标准管内加入 5.0mL 对二甲氨基苯甲醛溶液(75.1.3.2)混匀。20min 后于 460nm 波长,用 3cm 比色皿,以空白为参比,测定吸光度。

75.1.6.4 绘制标准曲线,从曲线上查得水样中胍的质量。

75.1.7 计算

$$\rho(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{m \times 1.56}{V} \dots\dots\dots (75-1)$$

式中: $\rho(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ —— 水样中水合胍(以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计)的质量浓度,mg/L;

m —— 从标准曲线上查得水样中胍(以 N_2H_4 计)的质量, μg ;

V —— 水样体积,mL;

1.56 —— 1mol 胍(N_2H_4)相当于 1mol 水合胍($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的质量换算系数。

75.1.8 精密度和准确度

五个实验室对高(约 $3.6\mu\text{g/L}$)、中($2.0 \sim 2.5\mu\text{g/L}$)、低($0.3 \sim 0.4\mu\text{g/L}$)三种浓度胍的合成水样进行测定,相对标准偏差均小于 5%;水样加标回收率范围为 94.3%~106%。

76 石油

76.1 称量法

76.1.1 范围

本规范规定了用称量法测定生活饮用水及其水源水中石油的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

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。

76.1.2 原理

水样经石油醚萃取后,蒸发去除石油醚,称量。计算水中石油的含量,用本规范测定的结果是水中可被石油醚萃取物质的总量。

76.1.3 试剂

76.1.3.1 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)。

76.1.3.2 石油醚(沸程 $30 \sim 60^\circ\text{C}$):经 70°C 水浴重蒸馏。

76.1.3.3 无水硫酸钠:于 250°C 干燥 1~2h。

76.1.3.4 氯化钠饱和溶液。

76.1.4 仪器

76.1.4.1 分液漏斗,1000mL。

76.1.4.2 恒温箱。

76.1.4.3 水浴锅。

76.1.5 分析步骤

76.1.5.1 将样品瓶中的水样全部倾入 1000mL 分液漏斗中。记录瓶上标示的水样体积。加入 5mL 硫酸(76.1.3.1), 摇匀, 放置 15min。如采样瓶壁上有沾着的石油, 应先用石油醚洗涤水样瓶, 将石油醚并入分液漏斗中。

76.1.5.2 每次用 20mL 石油醚(76.1.3.2), 充分振摇萃取 5min, 连续萃取 2~3 次, 弃去水样, 合并石油醚萃取液于原分液漏斗中。每次用 20mL 氯化钠饱和溶液(76.1.3.4)洗涤石油醚萃取液 2~3 次。

76.1.5.3 将石油醚萃取液移入 150mL 锥形瓶中, 加入 5~10g 无水硫酸钠(76.1.3.3)脱水, 放置过夜。用预先以石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, 用少量石油醚(76.1.3.2)依次洗涤锥形瓶、无水硫酸钠和滤纸, 合并洗液于滤液中。

76.1.5.4 将烧杯于 70℃ 水浴上蒸去石油醚。于 70℃ 恒温箱中干燥 1h, 取出烧杯于干燥器内, 冷却 30min 后称量。

注: 只需一次称量, 不必称至恒重。

76.1.6 计算

$$\rho(B) = \frac{(m_1 - m_0) \times 1000 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (76-1)$$

式中: $\rho(B)$ —水中石油的质量浓度, mg/L;

m_0 —烧杯质量, g;

m_1 —烧杯和萃取物质量, g;

V —水样体积, mL。

76.2 紫外分光光度法

76.2.1 范围

本规范规定了用紫外分光光度法测定生活饮用水及其水源水中石油的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

本规范最低检测质量为 5 μ g, 若取 1000mL 水样测定, 则最低检测质量浓度为 0.005mg/L。

76.2.2 原理

石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于 250~260nm; 具共轭双键的化合物主要吸收波长位于 215~230nm。一般原油的二个吸收峰位于 225 和 256nm。其它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。因此在测量中应注意选择合适的标准, 原油和重质油可选 256nm。轻质油可选 225nm, 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。

76.2.3 试剂

76.2.3.1 无水硫酸钠: 经 400℃ 干燥 1h, 冷却后储存于密封的试剂瓶中。

76.2.3.2 石油醚(沸程 60~90℃ 或 30~60℃): 石油醚应不含芳烃类杂质。以纯水为参比在 256nm 的透光率应大于 85%, 否则应纯化。

石油醚脱芳烃方法: 将 60~100 目的粗孔微球硅胶和 70~120 目中性层析用氧化铝于 150~160℃ 加热活化 4h, 趁热装入直径 2.5cm, 长 75cm 的玻璃柱中, 硅胶层高 60cm, 覆盖 5cm 氧化铝层。将石油醚通过该柱, 收集流出液于洁净的试剂瓶中。

76.2.3.3 氯化钠。

76.2.3.4 硫酸溶液(1+1)。

76.2.3.5 石油标准储备溶液[$\rho(\text{石油}) = 1\text{mg/mL}$]: 称取标准石油 100.0mg, 置于 100mL 容量瓶中, 加石油醚(76.2.3.2)溶解, 并稀释至刻度, 使 1.00mL 含标准石油 1.00mg。

76.2.3.6 石油标准使用溶液[$\rho(\text{石油}) = 10\mu\text{g/mL}$]: 将石油标准储备溶液用石油醚(76.2.3.2)稀释而成。

76.2.4 仪器

76.2.4.1 紫外分光光度计,1cm 石英比色皿。

76.2.4.2 分液漏斗,1000mL。

76.2.4.3 具塞比色管,10mL。

76.2.5 分析步骤

76.2.5.1 将水样(500~1000mL)全部倾入 1000mL 分液漏斗中,于每升水样中加入 5mL 硫酸溶液(76.2.3.4),20g 氯化钠(76.2.3.3),摇匀使溶解。用 15mL 石油醚(76.2.3.2)洗涤采样瓶,将洗涤液倒入分液漏斗中,充分振摇 3min(注意放气),静置分层,将水样放入原采样瓶中,收集石油醚萃取液于 25mL 容量瓶中。另取 10mL 石油醚按上述步骤再萃取一次,合并萃取液于 25mL 容量瓶中,加石油醚(76.2.3.2)至刻度,摇匀。用无水硫酸钠(76.2.3.1)脱水。

76.2.5.2 于 8 支 10mL 具塞比色管中,分别加入石油标准溶液(76.2.3.6)0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00,7.00,10.0mL,用石油醚(76.2.3.2)稀释至刻度,配成含石油为 0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00,7.00,10.0mg/L 的标准系列。于 256nm 波长,用 1cm 石英比色皿,以石油醚(76.2.3.2)为参比,测量样品管和标准系列的吸光度。

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石油醚。

76.2.5.3 绘制标准曲线,从曲线上查出水样的石油质量浓度。

76.2.6 计算

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (76-2)$$

式中: $\rho(B)$ —水中石油的质量浓度,mg/L;

ρ_1 —相当于标准的石油的质量浓度,mg/L;

V_1 —萃取液定容体积,mL;

V —水样体积,mL。

76.2.7 精密度与准确度

三个实验室对 10.0mg/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%。

76.3 荧光光度法

76.3.1 范围

本规范规定了用荧光光度法测定生活饮用水及其水源水中石油的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

本规范最低检测质量为 5 μ g,若取 200mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.025mg/L。

76.3.2 原理

水中微量石油经二氯甲烷萃取后,在紫外线激发下可产生荧光。荧光强度与石油含量成线性关系,可用荧光光度计或在紫外线灯下目视比较定量。萃取物组成中所含具有共轭体系的物质在紫外区有特征吸收。

76.3.3 试剂

76.3.3.1 二氯甲烷:如含荧光物质,应于每 500mL 溶液中加入数克活性炭,混匀,在水浴上重蒸馏精制,收集 39~41 $^{\circ}$ C 沸程的馏出液。

76.3.3.2 磷酸盐缓冲溶液(pH7.4):称取 7.15g 无水磷酸二氢钾(KH₂PO₄)及 45.08g 磷酸氢二钾(K₂HPO₄·3H₂O)溶于纯水中并稀释至 500mL。

76.3.3.3 硫酸溶液[c(H₂SO₄)=0.5mol/L]。

76.3.3.4 硫酸喹啉标准储备溶液(100mg/L):称取 50.0mg 硫酸喹啉溶于硫酸溶液(76.3.3.3)中,并稀释至 500mL,此溶液 1.00mL 含 100 μ g 硫酸喹啉。

76.3.3.5 硫酸喹啉标准使用溶液:取 0.20mL 硫酸喹啉标准储备溶液(76.3.3.4)于 50mL 容量瓶内。加硫酸溶液(76.3.3.3)至刻度,此溶液 1.00mL 含 0.40 μ g 硫酸喹啉。

76.3.3.6 石油标准溶液[ρ (石油)=10 μ g/mL]:称取标准石油 10.0mg,置于 100mL 容量瓶中用二氯甲

烷(76.3.3.1)溶解,并稀释到刻度,吸取 10.0mL 于另一个 100mL 容量瓶中。加二氯甲烷稀释至刻度。

注:由于不同石油品的荧光强度不一,本规范所用石油标准应取污染水体的石油品种为标准。或者可取污染源水 2000mL 调节 pH 为 6~7 后,用二氯甲烷萃取,萃取液于 50℃ 水浴上蒸去溶剂,称取萃取物配制。

76.3.4 仪器

76.3.4.1 荧光光度计,365nm 滤色片,及绿色滤色片。

76.3.4.2 石英比色管,10mL。

76.3.4.3 分液漏斗,250mL。

76.3.4.4 具塞比色管,25mL。

76.3.5 分析步骤

76.3.5.1 取 200mL 水样(若石油含量大于 0.1mg 时,可取适量水样,加纯水稀释至 200mL)置于 250mL 分液漏斗中。对非中性水样可用稀磷酸或氢氧化钠调节水样 pH 为中性。加 4mL 磷酸盐缓冲溶液(76.3.3.2),15mL 二氯甲烷,猛烈振摇 2min,静置分层,用脱脂棉拭去漏斗茎内积水,收集二氯甲烷萃取液于石英比色管中。

76.3.5.2 取石油标准溶液(76.3.3.6)0,0.50,1.00,2.00,4.00,8.00 及 10.0mL 于 25mL 比色管中,加二氯甲烷至 15.0mL。

76.3.5.3 荧光光度计的校正:取硫酸喹啉标准使用溶液(76.3.3.5)调节仪器荧光强度为 95%。

注:若不具荧光光度计,也可在紫外线灯下目视比较荧光强度。

76.3.5.4 将样品及标准系列于荧光光度计,365nm 波长测量荧光强度。

76.3.5.5 绘制标准曲线,从曲线上查出石油的质量。

注:计算结果应减去二氯甲烷空白的荧光强度值。

76.3.6 计算

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (76-3)$$

式中 $\rho(B)$ —水样中石油的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线查得石油的质量, μg ;

V—水样体积,mL。

76.4 荧光分光光度法

76.4.1 范围

本规范规定了用荧光分光光度法测定生活饮用水及其水源水中石油的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中石油的含量的测定。

本规范最低检出质量为 0.0025mg。若取 250mL 水样测定,最低检测的质量浓度为 0.01mg/L。

76.4.2 原理

水样中石油经石油醚或环己烷萃取,于选定的激发光照射下,测定发射荧光的强度定量。

76.4.3 试剂

76.4.3.1 石油醚(沸程 30~60℃):经 1m 长的中性氧化铝柱(层折用氧化铝于 400℃ 干燥 2h)脱荧光物质,溶剂荧光强度应低于 5%。

76.4.3.2 氯化钠。

76.4.3.3 硫酸溶液(1+3)。

76.4.3.4 石油标准溶液($10\mu\text{g/L}$):称取标准石油 10.0mg 置于 100mL 容量瓶中,用石油醚(76.4.3.1)溶解,并稀释至刻度,吸取此溶液 10.0mL 于另一个 100mL 容量瓶中,加石油醚至刻度。

注:由于不同石油的激发波长以及荧光强度均有差异,因此配制标准石油应与水样中含的石油一致,可从污染源中萃取蒸于后,称量配制。

76.4.4 仪器

76.4.4.1 荧光分光光度计。

76.4.4.2 分液漏,1000mL。

76.4.4.3 具塞比色管,10mL。

76.4.5 分析步骤

76.4.5.1 选择激发波长和发射波长:按照所用仪器说明书以每 100mL 含石油 0.01~0.05mg 的石油标准溶液,于 300~400nm 间分别扫描,选择最大峰值的激发和发射波长进行测定。

76.4.5.2 于三支 10mL 具塞比色管中分别加入石油标准溶液(76.4.3.4)1.00,5.00 和 10.00mL,并用石油醚稀释至 10.00mL,配成含石油为 0.01,0.05,0.10mg/10mL 的标准系列。

76.4.5.3 在选定的激发和发射波长,将标准系列最高浓度管的荧光强度调节为 95% 左右,依次测量各标准管和样品管的荧光强度。

76.4.5.4 将水样(500~1000mL)全部倾入 1000mL 分液漏斗中,加入硫酸溶液(76.4.3.3)酸化水样。加入 5g 氯化钠,以每次 5mL 石油醚(76.4.3.1)萃取 3 次,每次振摇 2min,合并萃取液于 100mL 具塞比色管中,用石油醚稀释至刻度。

76.4.5.5 绘制标准曲线,从曲线上查出石油的质量。

76.4.6 计算

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (76-4)$$

$\rho(B)$ ——水样中石油的质量浓度:mg/L;

m ——从标准曲线查得石油的质量: μg ;

V ——水样体积:mL。

76.5 非分散红外光度法

76.5.1 范围

本规范规定了用非分散红外光度法测定生活饮用水及其水源水中石油的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中石油的含量测定。

本规范最低检测质量为 0.05mg,若取 1000mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.05mg/L。

76.5.2 原理

水样中石油经四氯化碳萃取后,在 3500nm 波长下测量吸收值定量。

76.5.3 试剂

76.5.3.1 四氯化碳,于红外测油仪上测定,在 3500nm 处不应有吸收,否则应重蒸馏精制。

76.5.3.2 盐酸溶液(1+3)。

76.5.3.3 氯化钠。

76.5.3.4 无水硫酸钠。

76.5.3.5 石油标准储备溶液[$\rho(\text{石油}) = 1\text{mg/mL}$]:称取 0.100g 机油(50 号)置于 100mL 容量瓶中,用四氯化碳溶解,并加四氯化碳至刻度。

76.5.3.6 石油标准使用溶液[$\rho(\text{石油}) = 100\mu\text{g/mL}$]:取 10.0mL 石油标准储备溶液(76.5.3.5)于 100mL 容量瓶中,加四氯化碳(76.5.3.1)至刻度。

76.5.4 仪器

76.5.4.1 非分散红外测油仪。

76.5.4.2 分液漏斗,500 和 1000mL。

76.5.4.3 具塞比色管,25mL。

76.5.5 步骤

76.5.5.1 将水样瓶(500~1000mL)中水样全部倒入 1000mL 分液漏斗中,加入盐酸溶液(76.5.3.2)酸化,加 10g 氯化钠,摇匀使溶解。用 25mL 四氯化碳(76.5.3.1)分次洗涤采样瓶后倒入分液漏斗中,振摇 5min,静置分层。收集萃取液于 25mL 具塞比色管中,用四氯化碳稀释至刻度。用无水硫酸钠脱水后,注入测油仪测量吸收值。

76.5.5.2 取一组 25mL 具塞比色管,分别加入 0,0.5,1.0,1.5,2.0 和 2.5mL 石油标准使用溶液(76.5.3.6)加四氯化碳到刻度,使每 25mL 中含石油 50,100,150,200 和 250 μ g。注入测油仪测量吸收值。

76.5.5.3 绘制标准曲线,从曲线上查出水样中石油的质量。

76.5.6 计算

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (76-5)$$

式中: $\rho(B)$ —水样中石油的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线查得石油的质量, μ g;

V—水样体积,mL。

77 松节油

77.1 气相色谱法

77.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中松节油的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中松节油的测定。

本规范最低检测质量为 2ng,若取 250mL 水样测定,其最低检测质量浓度为 0.02mg/L。

77.1.2 原理

水中松节油经二硫化碳萃取后,用有机皂土-34 及邻苯二甲酸二壬酯分离,以氢火焰离子化检测器进行色谱分析。

77.1.3 试剂和材料

77.1.3.1 载气和辅助气体

77.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

77.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

77.1.3.2 试样预处理和配制标准的试剂和材料

77.1.3.2.1 二硫化碳:分析纯(重蒸)。

77.1.3.2.2 氯化钠。

77.1.3.2.3 松节油:分析纯。

77.1.3.2.4 无水硫酸钠。

77.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂

77.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 77.1.4.1.3 有关内容。

77.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

77.1.4 仪器

77.1.4.1 气相色谱仪

77.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

77.1.4.1.2 记录仪。

77.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:螺旋形不锈钢填充柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体:101 白色担体(80~100 目)。

b 固定液及含量:3%有机皂土-34+3%邻苯二甲酸二壬酯。

C 涂渍固定液及老化的方法

称取 0.3g 有机皂土-34 和邻苯二甲酸二壬酯,分别放入两个烧杯中,用二氯甲烷溶解,待充分溶解后,将两种固定液合并,充分混匀,加入 10g 载体,摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气。于柱温 120℃,老化 24h。

77.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

77.1.4.3 分液漏斗:500mL。

77.1.4.4 比色管:10mL。

77.1.5 样品

77.1.5.1 样品的性质:水样。

77.1.5.2 水样采集及储存方法:用磨口玻璃瓶采集样品,采集后的样品于 4℃冰箱内保存,在 24h 内尽快萃取。

77.1.5.3 水样预处理:取 250mL 水样于 500ml 分液漏斗中(分析时根据水中松节油的含量酌情取样)。加入 2.5g 氯化钠(77.1.3.2.2)混匀,用 5.00mL 二硫化碳(77.1.3.2.1)萃取,充分振摇 1min,静置分层,收集有机相。按此法再用 5.00mL 二硫化碳萃取一次,合并两次萃取液,经无水硫酸钠(77.1.3.2.4)脱水后。收集于 10mL 比色管中,供分析用。

77.1.6 分析步骤

77.1.6.1 仪器的调整

77.1.6.1.1 气化室温度:180℃。

77.1.6.1.2 柱温:110℃。

77.1.6.1.3 检测器温度:180℃。

77.1.6.1.4 载气流速:氮气 25mL/min,氢气和空气根据所用色谱仪选择最佳流量,比例约为 1:10。

77.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

77.1.6.2 校准

77.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

77.1.6.2.2 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工作曲线。

B 松节油标准样品

a 松节油标准储备溶液:在 10mL 容量瓶中加入 5.0mL 二硫化碳(77.1.3.2.1),准确称量,然后加入 2~3 滴松节油(77.1.3.2.3),再称量,二次质量之差即为松节油质量,用二硫化碳稀释至刻度,计算出每毫升含松节油的毫克数。

b 松节油标准使用溶液:取松节油标准储备溶液(77.1.6.2.2.B.a)用二硫化碳稀释成 $\rho(\text{松节油})=100\mu\text{g}/\text{mL}$ 松节油的标准使用溶液。

C 气相色谱中使用的标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

77.1.6.2.3 工作曲线的绘制:取 7 个 500mL 分液漏斗分别加入松节油标准使用溶液(77.1.6.2.2.B.b)0,0.05,0.10,0.20,0.50,0.70,1.00 和 2.00mL,用蒸馏水稀释至 250mL。以下步骤按(77.1.5.3)进行分析。用 10 μ L 注射器吸取二硫化碳萃取液 4 μ L,注入色谱仪,以峰高为纵座标,以浓度为横座标,绘制工作曲线。

77.1.6.3 试验

77.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:一般进样量为 4 μ L。

C 操作:用洁净注射器(77.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取 4 μ L 样品迅速注射至色谱仪中,进行测定。

77.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

77.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见下图 77-1。



图 77-1 松节油标准色谱图

a 二硫化碳; b, c, d 松节油

B 定性分析

a 组分出峰顺序:溶剂、松节油。

b 保留时间:松节油 1min 16s

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从工作曲线上查出松节油的质量浓度按下式计算。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (77-1)$$

式中: $\rho(B)$ ——水样中松节油的质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——从标准曲线上查出松节油的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 ——萃取液总体积,mL;

V ——水样体积,mL。

77.1.7 结果的表示

77.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图中组分的保留时间确定被测试样中组分名称。

77.1.7.2 定量结果

77.1.7.2.1 浓度的表示方法:按上式 77-1 计算出水样中被测组分的质量浓度,以 mg/L 表示。

77.1.7.2.2 精密度及准确度

四个实验室分别测定,松节油浓度为 0.4,2.0 和 4mg/L 的合成水样,相对标准偏差为 2.5%,2.0% 及 1.64%。用各种水样作加标回收试验,松节油浓度为 0.4,2.0,4.0 和 6.0mg/L 时,平均回收率分别为 101.0%,100.3%,100.3% 及 100.9%。

78 吡啶

78.1 巴比土酸分光光度法

78.1.1 范围

本规范规定了用巴比土酸分光光度法测定生活饮用水及其水源水中吡啶的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中吡啶的测定。

本规范最低检测质量为 0.5 μg ,若取 10mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05mg/L。

浑浊水样和色度的干扰,可将样品蒸馏后再测定。

78.1.2 原理

水样中吡啶与氯化氰,巴比土酸反应生成二巴比土酸戊烯二醛红紫色化合物,用分光光度法定量。

78.1.3 试剂

78.1.3.1 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$]。

78.1.3.2 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.01\text{mol/L}$]。

78.1.3.3 氰化钾溶液(20g/L),此溶液剧毒!

78.1.3.4 氯胺 T 溶液(10g/L),临用时配制。

78.1.3.5 氢氧化钠溶液(100g/L)。

78.1.3.6 巴比土酸溶液(12.5g/L):称取 1.25g 巴比土酸($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$)溶于 100mL 丙酮和水(1+1)溶液中。

78.1.3.7 吡啶标准储备溶液:于 25mL 容量瓶中加入 10mL 盐酸溶液(78.1.3.2),称量,滴入 2-3 滴新蒸馏的吡啶,紧塞后再称量。用盐酸溶液(78.1.3.2)稀释至刻度。计算吡啶的质量浓度(mg/mL)。

78.1.3.8 吡啶标准使用溶液 [$\rho(\text{吡啶})=1\mu\text{g/mL}$]:吸取适量吡啶标准储备溶液用盐酸溶液(78.1.3.2)稀释成为 $\rho(\text{吡啶})=1\mu\text{g/mL}$ 。

78.1.4 仪器

78.1.4.1 分光光度计,580nm,2cm 比色皿。

78.1.4.2 具塞比色管,25mL。

78.1.4.3 全玻璃蒸馏器,500mL。

78.1.5 分析步骤

78.1.5.1 洁净水样可直接测定,吡啶含量低的水样,水样浑浊或有色度时可按下述步骤蒸馏:取 200mL 水样,置于全玻璃蒸馏器中,(吡啶含量大于 0.2mg,可取适量水样用纯水稀释至 200mL。)用氢氧化钠溶液(78.1.3.5)调节 pH 为中性后,再加过量 5mL。加热蒸馏,收集馏液于 100mL 容量瓶中直至刻度为止。取水样或经蒸馏后的水样 10mL,置于 25mL 具塞比色管中。

78.1.5.2 于 7 支 25mL 具塞比色管中,分别加入 0,0.5,1.0,2.0,4.0,6.0 和 8.0mL 吡啶标准使用溶液(78.1.3.8),加纯水稀释至 10mL。

78.1.5.3 向样品和标准管中依次加入 2mL 盐酸溶液(78.1.3.1),1mL 氰化钾溶液(78.1.3.3),5mL 氯胺 T 溶液(78.1.3.4),2mL 巴比土酸溶液(78.1.3.5),加纯水至刻度。

注:每加一种试剂,均需混匀。

78.1.5.4 将样品与标准管于 40℃ 恒温水浴中加热 45min 后,取出冷却至室温,于 580nm 波长,2cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

78.1.5.5 绘制标准曲线,从曲线上查出吡啶的质量。

78.1.6 计算

$$\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (78-1)$$

式中: $\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ —水样中吡啶的质量浓度,mg/L;

m —相当于标准吡啶的质量, μg ;

V —水样体积,mL。

注:蒸馏法处理水样除了消除干扰外对含量低的水样具有富集的作用,计算时应注意取样量及收集馏液量,应校正水样体积。

78.1.7 精密度和准确度

测定吡啶含量为 0.05 和 0.8mg/L 的水样,相对标准偏差为 5.5% 和 5.8%;以 0.2mg/L 浓度加标,平均回收率为 101.7%。

79 苦味酸

79.1 气相色谱法

79.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中苦味酸。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中苦味酸含量的测定。

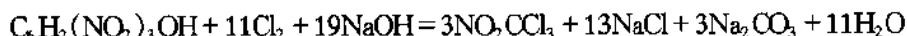
本规范最低检测质量为 0.02ng,若取 10mL 水样,则最低检测质量浓度为 1 μ g/L。

水样中常见物质不干扰。

79.1.2 原理

水中苦味酸与次氯酸钠在室温下反应 30 分钟,生成氯化苦(NO_2CCl_3)以苯萃取,用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

反应方程式



79.1.3 试剂和材料

79.1.3.1 载气和辅助气体:高纯氮(99.99%)。

79.1.3.2 配制标准品和样品预处理时使用的试剂

79.1.3.2.1 乙醇:分析纯。

79.1.3.2.2 苯:分析纯,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至测定时不出现干扰峰。

79.1.3.2.3 次氯酸钠溶液:分析纯。

79.1.3.2.4 色谱标准物:苦味酸(分析纯)经乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$]重结晶二次。

79.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料。

79.1.3.3.1 色谱柱和填充物,见 79.1.4.1.3 有关内容。

79.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿,分析纯。

79.1.4 仪器

79.1.4.1 气相色谱仪

79.1.4.1.1 电子捕获检测器。

79.1.4.1.2 记录仪。

79.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱的类型:硬质玻璃填充柱,长 2m,内径 4mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb W 60~80 目经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:10% SE-52。

C 涂渍固定液及老化方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,溶于氯仿(79.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入载体,摇匀,置于通风柜内,于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气,于 280 $^{\circ}\text{C}$ 老化 48~72h。

79.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

79.1.4.3 具塞比色管:25mL。

79.1.5 样品

79.1.5.1 样品的性质。

79.1.5.1.1 样品名称:水样。

79.1.5.1.2 样品稳定性:苦味酸在水中不稳定,易氧化。

79.1.5.2 水样采集及储存方法:用洁净玻璃(塑料)瓶采集样品,最好当天测定,如当天不能测定,放于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下保存。

79.1.5.3 水样的预处理:取 10mL 水样放于 25mL 具塞比色管中,加入次氯酸钠溶液(79.1.3.2.3) 2mL,塞紧管塞振荡均匀,在室温下反应 30 分钟,加 1mL 苯(79.1.3.2.2)萃取 3 分钟,静置分层,待测。

79.1.6 分析步骤

79.1.6.1 仪器的调整

79.1.6.1.1 气化室温度:270℃。

79.1.6.1.2 柱温:90℃。

79.1.6.1.3 检测器温度:270℃。

79.1.6.1.4 载气流速:80mL/min。

79.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

79.1.6.2 校准

79.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

79.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,用新配标准使用液绘制工作曲线。

B 标准样品制备

a 苦味酸标准储备液的制备 $[\rho(\text{苦味酸})=100\mu\text{g}/\text{mL}]$:称取0.1000g苦味酸(79.1.3.2.4)用重蒸馏水溶解后,定容于1000mL棕色容量瓶中,混匀。

b 苦味酸标准使用液的制备:临用时将苦味酸标准储备液(79.1.6.2.2.B.a)稀释 $\rho(\text{苦味酸})=100\text{ng}/\text{mL}$ 。

C 气相色谱中使用标准样品的条件

a 标准样品体积与试样进样体积相同,标准样品应接近试样值。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

79.1.6.2.3 工作曲线的绘制:于6个10mL容量瓶中分别取苦味酸标准使用溶液(79.1.6.2.2.B.b)溶液0,0.1,0.4,1.0,1.5,2.0mL用蒸馏水稀释至刻度,使其浓度分别为0,1.0,2.0,4.0,10.0,15.0,20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 按79.1.5.3方法操作,取2 μL 注入色谱仪进行测定。以峰高为纵坐标,浓度为横坐标绘制工作曲线。

79.1.6.3 试验

79.1.6.3.1 进样。

A 进样方式:用注射器人工进样。

B 进样量:进样量2 μL 。

C 操作:用洁净注射器(79.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取2 μL 迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

79.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

79.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图:见图79-1。

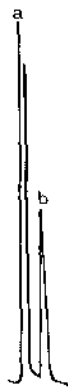


图79-1 苦味酸标准色谱图

a 苯, b 苦味酸

B 定性分析

a 出峰的顺序:溶剂;苦味酸。

b 保留时间:苦味酸 1min 6s。

C 定量分析

a 色谱峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算

直接从工作曲线上查出水样中苦味酸的质量浓度,mg/L。

79.1.7 结果的表示

79.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图苦味酸的保留时间进行定性。

79.1.7.2 定量结果

79.1.7.2.1 含量的表示方法:以 mg/L 表示。

79.1.7.2.2 精密度和准确度

四个实验室用本规范测定水样中苦味酸浓度在 5~15 $\mu\text{g}/10\text{mL}$ 范围,加标为 0.05~0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围时,回收率为 92.9%~105%之间,相对标准偏差均在 5%以内。

80 丁基黄原酸

80.1 铜试剂亚铜分光光度法

80.1.1 范围

本规范规定了用铜试剂亚铜分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的丁基黄原酸。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中丁基黄原酸的含量。

本规范最低检测质量为 1 μg 丁基黄原酸,若取 500mL 水样测定,其最低检测质量浓度为 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

硫(S^{2-})的质量浓度低于 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时不产生干扰,但等于或大于 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时产生负干扰,需加游离氯除去。

80.1.2 原理

在 pH5.2 的盐酸羟胺还原体系中,将铜离子还原成亚铜离子。水样中的丁基黄原酸与亚铜离子生成黄原酸亚铜后,被环己烷萃取。黄原酸亚铜再与铜试剂作用,生成橙黄色的铜试剂亚铜,比色定量。

80.1.3 试剂

80.1.3.1 环己烷。

80.1.3.2 铜试剂:二乙基二硫代氨基甲酸钠,简称 DDTTC[(C_2H_5)₂NCS₂Na]。

80.1.3.3 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)。

80.1.3.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH5.2):称取 12.0g 冰乙酸和 77.6g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解,并定容至 1000mL。

80.1.3.5 硫酸铜溶液:称取 0.3497g 硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解,并定容至 1000mL。

80.1.3.6 氢氧化钠溶液(400g/L):称取 40g 氢氧化钠,用纯水溶解,并稀释为 100mL。

80.1.3.7 氢氧化钠溶液(4g/L):取氢氧化钠溶液(80.1.3.6)用纯水稀释 100 倍。

80.1.3.8 盐酸溶液:取 0.8mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g}/\text{mL}$),用纯水稀释为 100mL。

80.1.3.9 丁基黄原酸标准储备溶液[$\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$]:称取 0.0278g 丁基黄原酸钾[$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$,含量为 90%],置于 250mL 容量瓶内,加三滴氢氧化钠溶液(80.1.3.6),用纯水溶解,定容。在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内可保存 1 周。

80.1.3.10 丁基黄原酸标准使用溶液:吸取 10.00mL 丁基黄原酸标准储备溶液(80.1.3.9)置于 100mL 容量瓶内,用纯水定容。此液 $\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH}) = 10\mu\text{g}/\text{mL}$ 。临用时配制。

80.1.4 仪器

80.1.4.1 分液漏斗,1000mL。

80.1.4.2 具塞比色管,10mL。

80.1.4.3 分光光度计。

80.1.5 分析步骤

80.1.5.1 样品处理:采样后用氢氧化钠溶液(80.1.3.7)或盐酸溶液(80.1.3.8)调 pH 至 5~6。若水样 S²⁻ 浓度 < 0.1μg/L,可直接取水样测定。若 S²⁻ ≥ 0.3μg/L,则需进行氯化处理,使游离氯为 0.5mg/L,即可消除 S²⁻ 的干扰。经氯化处理的样品,应同时做试剂空白。

80.1.5.2 水样测定

80.1.5.2.1 量取 500mL 水样于预先盛有 1.25g 盐酸羟胺(80.1.3.3)的 1000mL 分液漏斗中,另取 8 个 1000mL 分液漏斗,分别加入 1.25g 盐酸羟胺(80.1.3.3)及 300mL 纯水,再加入丁基黄原酸标准使用液(80.1.3.10)0,0.10,0.25,0.50,1.00,2.00,3.00 和 4.00mL,再加纯水至 500mL。振荡使盐酸羟胺溶解,放置 30min。

80.1.5.2.2 向分液漏斗中加 5.0mL 缓冲液(80.1.3.4),混匀。加 5.0mL 硫酸铜溶液(80.3.5)及 10mL 环己烷(80.1.3.1),立即振摇 4min,放置使分层。

80.1.5.2.3 分去水层,加 10mL pH5.2 的纯水洗涤分液漏斗,振摇 30s,静置分层。弃去水层,再同样操作二次。

80.1.5.2.4 在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉,将环己烷放入 10mL 具塞比色管中,管内预先加入少量 DDTC(80.1.3.2)和 1 滴纯水,充分振荡比色管(此时应剩余少量 DDTC 未溶解)。

80.1.5.2.5 于 436nm 波长,用 3cm 比色皿,以环己烷为参比,测定水样和标准管的吸光度。80.1.

5.2.6 绘制工作曲线,由曲线上查出样品管中丁基黄原酸的含量。

80.1.6 计算:

$$\rho(C_4H_9OCSSH) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (80-1)$$

式中: ρ(C₄H₉OCSSH)——水中丁基黄原酸的浓度,mg/L;

m——从工作曲线上查得样品管中丁基黄原酸的质量,μg;

V——水样体积,mL。

80.1.7 精密度和准确度

6 个实验室用本规范测定含丁基黄原酸 3μg/L,20μg/L,30μg/L 的合成水样,相对标准偏差分别为 1.5%~5.2%,1.2%~4.8%,0.4%~4.6%。

向天然水样中加入标准 3.0,10.0,20.0,60.0 和 80.0μg/L,平均回收率为 95.7%~103.7%。

81 活性氯

水源水和地面水如被含活性氯的化工废水污染,不仅影响其自净,还可造成水生生物和鱼类死亡。另一方面,加氯消毒的自来水中存在的剩余有效氯也是一种活性氯,包括游离余氯和化合余氯,合称为总余氯。

“有效氯”不是“活性氯”的同义词。一种化合物的活性氯含量依据其分子式中化合价 > -1 价的氯原子所占质量百分数计算出。某物质在酸性条件下,其活性氯与碘化钾发生氧化还原反应释出的碘,以相当的氯(Cl₂)表示,称为有效氯。

表 81-1 几种含氯化合物的活性氯和有效氯气的质量分数

化合物	活性氯原子的化合价	活性氯 (Cl), %	有效氯 (Cl ₂), %
氯, Cl ₂	0	100	100
次氯酸钙, Ca(OCl) ₂	+1	49.6	99.2
二氧化氯, ClO ₂	+4	52.0	260
氯胺 T, CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NNaCl·3H ₂ O	+1	12.6	25.2

81.1 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法

81.1.1 范围

本规范规定了测定生活饮用水及其水源水中活性氯的 N,N-二乙基对苯二胺(DPD) 分光光度法。

由于水源水中的活性氯是通过有效氯的显色反应测定的,故所得结果均以有效氯(Cl_2)的质量浓度(mg/L)计。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中活性氯的测定。

本规范最低检测质量为 $0.1\mu\text{g}$,若取 10mL 水样,最低检测质量浓度为 0.01mg/L 。

干扰:氧化锰的干扰,由水样空白扣除。铬酸盐干扰,用硫代乙酰胺排除。

81.1.2 原理

N,N-二乙基对苯二胺(DPD)与水中游离氯迅速反应产生红色。经少量碘化物催化,一氯胺与 DPD 反应显色。用过量碘化物催化,二氯胺和部分三氯胺与 DPD 显色。如在加入 DPD 指示剂之前,先加少量碘化物,部分三氯胺和游离氯与指示剂显色。

81.1.3 试剂

见 38.1。

81.1.4 仪器

见 38.1。

81.1.5 分析步骤

81.1.5.1 标准曲线的绘制:吸取 0,0.10,0.50,2.00,4.00 和 8.00mL 氯标准使用溶液(38.1.3.9)于六支 10mL 具塞比色管中,用无需氯水(38.1.3.7)稀释至刻度。各加 0.5mL 磷酸盐缓冲溶液(38.1.3.3)和 0.5mL DPD 溶液(38.1.3.4),混匀。于 515nm 波长,用 1cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。绘制标准曲线。

81.1.5.2 取 10mL 水样于 10mL 比色管中,加入 0.5mL 磷酸盐缓冲溶液(38.1.3.3)和 0.5mL DPD 溶液(38.1.3.4),混匀。立即按上述操作测量吸光度,记录读数为 A,同时测定水样空白值,在读数中扣除。

81.1.5.3 加约 0.1g 碘化钾晶体(38.1.3.1)于上述比色管中,混匀。放置 2min 后,再测量吸光度,记录读数为 C。

81.1.5.4 另取两支 10mL 比色管。把 10mL 水样加入第一支管中,加一粒碘化钾晶体(38.1.3.1),混匀。将 0.5mL 磷酸盐缓冲溶液(38.1.3.3)和 0.5mL DPD 溶液(38.1.3.4)加入第二支管中。将混合液倒入第一支管中,混匀,测量吸光度,记录读数为 N。

81.1.6 计算

表 81-2 活性氯的计算

读数	不含三氯胺的水样	含三氯胺的水样
C	活性氯(包括游离氯、一氯胺和二氯胺)	游离氯、一氯胺、二氯胺 + 1/2 三氯胺
A	游离氯	游离氯
N	—	游离氯 + 1/2 三氯胺
N-A	—	1/2 三氯胺
C+(N-A)	—	活性氯(包括游离氯和三种氯胺)

81.1.6.1 水样不含三氯胺时,C为活性氯(包括游离氯、一氯胺和二氯胺)的检验结果。

81.1.6.2 水样含三氯胺时,依 $C+(N-A)$ 为活性氯(包括游离氯及三种氯胺)的检验结果。

81.1.7 精密度和准确度

见 38.1。

81.2 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法

见 38.2。

82 硫化物

82.1 N,N-二乙基对苯二胺分光光度法

82.1.1 范围

本规范规定了用 N,N-二乙基对苯二胺分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的硫化物。

本规范适用于测定硫化物质量浓度低于 1mg/L 的生活饮用水及其水源水。

亚硫酸盐超过 40mg/L, 硫代硫酸盐超过 20mg/L, 对本规范有干扰; 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。

本规范最低检测质量为 1.0 μ g, 若取 50mL 水样测定, 最低检测质量浓度为 0.02mg/L。

82.1.2 原理

硫化物与 N,N-二乙基对苯二胺及氯化铁作用, 生成稳定的蓝色, 可比色定量。

82.1.3 试剂

82.1.3.1 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)。

82.1.3.2 盐酸溶液(1+1): 取盐酸(82.1.3.1)与等体积纯水混匀。

82.1.3.3 乙酸($\rho_{20} = 1.06\text{g/mL}$)。

82.1.3.4 乙酸锌溶液(220g/L): 称取 22g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 溶于纯水并稀释至 100mL。

82.1.3.5 氢氧化钠溶液(40g/L): 称取 4g 氢氧化钠, 溶于纯水, 并稀释为 100mL。

82.1.3.6 硫酸溶液(1+1): 取硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)在玻璃棒搅拌下, 加至等体积的纯水中, 混匀。

82.1.3.7 N,N-二乙基对苯二胺溶液: 称取 0.75g N,N-二乙基对苯二胺硫酸盐 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$, 简称 DPD, 也可用盐酸盐或草酸盐, 溶于 50mL 纯水中, 加硫酸溶液(1+1)至 100mL 混匀, 保存于棕色瓶中。如发现颜色变红, 应予重配。

82.1.3.8 氯化铁溶液(1000g/L): 称取 100g 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 溶于纯水, 并稀释至 100mL。

82.1.3.9 抗坏血酸溶液(10g/L): 称取 0.1g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 溶于纯水中, 并稀释至 100mL。此试剂用时新配。

82.1.3.10 Na_2EDTA 溶液: 称取 3.7g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 4.0g 氢氧化钠, 溶于纯水, 并稀释至 1000mL。

82.1.3.11 碘标准溶液, $[c(1/2\text{I}_2) = 0.0125\text{mol/L}]$: 称取 40g 碘化钾, 置于玻璃乳钵内, 加少许纯水溶解。加入 13g 碘片, 研磨使碘完全溶解。移入棕色瓶内, 用纯水稀释至 1000mL, 用硫代硫酸钠标准溶液(82.1.3.12)标定后保存在暗处, 临用时将此碘液稀释为 $c(1/2\text{I}_2) = 0.0125\text{mol/L}$ 碘标准溶液。

82.1.3.12 硫代硫酸钠标准溶液, $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol/L}]$: 称取 26g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 溶于新煮沸放冷的纯水中, 并稀释至 1000mL。加入 0.4g 氢氧化钠或 0.2g 无水碳酸钠(Na_2CO_3), 储于棕色瓶内, 摇匀, 放置 1 个月, 过滤。按下述方法标定其准确浓度:

准确称取三份各约 0.11~0.13g 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒量的碘酸钾, 分别放入 250mL 碘量瓶中, 各加 100mL 纯水, 待碘酸钾溶解后, 各加 3g 碘化钾及 10mL 乙酸(82.1.3.3), 在暗处静置 10min, 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定, 至溶液呈淡黄色时, 加入 1mL 淀粉溶液(82.1.3.13), 继续滴定至蓝色褪去为止。记录硫代硫酸钠溶液的用量, 并按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$c = \frac{m}{V \times 0.03567} \dots\dots\dots (82-1)$$

式中: c ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

m ——碘酸钾的质量, g;

V ——硫代硫酸钠溶液的用量, mL;

0.03567——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}]$ 相当的以 g 表示的碘酸钾质量。

82.1.3.13 淀粉溶液(5g/L): 称取 0.5g 可溶性淀粉, 用少量纯水调成糊状, 用刚煮沸的纯水稀释至 100mL, 冷却后加 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌。

82.1.3.14 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0125\text{mol/L}]$:准确吸取经过标定的硫代硫酸钠标准溶液(82.1.3.12),在容量瓶内,用新煮沸放冷的纯水稀释为 0.0125mol/L 。

82.1.3.15 硫化物标准储备溶液:取硫化钠晶体 $(\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O})$,用少量纯水清洗表面,并用滤纸吸干。称取 $0.2\sim 0.3\text{g}$,用煮沸放冷的纯水溶解并定容到 250mL (临用前制备并标定)。此溶液 1mL 约含 0.1mg 硫化物 (S^{2-}) ,标定方法如下:

取 5mL 乙酸锌溶液(82.1.3.4)置于 250mL 碘量瓶中,加入 20.00mL 硫化物标准储备溶液(82.1.3.15)及 25.00mL 0.0125mol/L 碘标准溶液(82.1.3.11),同时用纯水作空白试验。各加 5mL 盐酸溶液(1+9),摇匀,于暗处放置 15min ,加 50mL 纯水,用硫代硫酸钠标准溶液(82.1.3.14)滴定,至溶液呈淡黄色时,加 1mL 淀粉溶液(82.1.3.13),继续滴定至蓝色消失为止。按下式计算每毫升硫化物溶液含 S^{2-} 的毫克数。

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 16}{10} \dots\dots\dots (82-2)$$

式中: $\rho(\text{S}^{2-})$ ——硫化物(以 S^{2-} 计)的质量浓度, mg/L ;

V_0 ——空白所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL ;

V_1 ——硫化物溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL ;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L ;

16——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}]$ 相当的以 mg 表示的硫化物质量。

82.1.3.16 硫化物标准使用溶液:取一定体积新标定的硫化物标准储备溶液(82.1.3.15),加 1mL 乙酸锌溶液(82.1.3.4),用新煮沸放冷的纯水定容至 50mL ,配成 $\rho(\text{S}^{2-}) = 10\mu\text{g/mL}$ 。

82.1.4 仪器

82.1.4.1 碘量瓶, 250mL 。

82.1.4.2 具塞比色管, 50mL 。

82.1.4.3 磨口洗气瓶, 125mL 。

82.1.4.4 高纯氮气钢瓶。

82.1.4.5 分光光度计。

82.1.5 采样

由于硫化物 (S^{2-}) 在水中不稳定,易分解,采样时尽量避免曝气。在 500mL 硬质玻璃瓶中,加入 1mL 乙酸锌溶液(82.1.3.4)和 1mL 氢氧化钠溶液(82.1.3.5),然后注入水样(近满,留少许空隙),盖好瓶塞,反复摇动混匀,密塞、避光,送回实验室测定。

82.1.6 分析步骤

82.1.6.1 直接比色法(适用于清洁水样)

82.1.6.1.1 取均匀水样 50mL (82.1.5),含 $\text{S}^{2-} < 10\mu\text{g}$,或取适量用纯水稀释至 50mL 。

82.1.6.1.2 取 50mL 比色管8支,各加纯水约 40mL ,再加硫化物标准使用溶液(82.1.3.16) $0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60, 0.80$ 及 1.00mL ,加纯水至刻度,混匀。

82.1.6.1.3 临用时取氯化铁溶液(82.1.3.8)和 N,N-二乙基对苯二胺 溶液(82.1.3.7)按1+20混匀,作显色液。

82.1.6.1.4 向水样管和标准管各加 1.0mL 显色液(82.1.6.1.3),立即摇匀,放置 20min 。

82.1.6.1.5 于 665nm 波长,用 3cm 比色皿,以纯水作参比,测量样品和标准系列溶液的吸光度。

82.1.6.1.6 绘制标准曲线,从曲线上查出样品中硫化物的质量。

82.1.6.1.7 计算

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (82-3)$$

式中: $\rho(\text{S}^{2-})$ ——水样中硫化物 (S^{2-}) 的质量浓度, mg/L ;

m ——从标准曲线上查得样品中硫化物 (S^{2-}) 的质量, μg ;

V——水样体积, mL。

82.1.6.2 沉淀分离法(适用于含 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 或其它干扰物质的水样)。

82.1.6.2.1 将采集的水样(82.1.5)摇匀,吸取适量于 50mL 比色管中,在不损失沉淀的情况下,缓缓吸出尽可能多的上层清液,加纯水至刻度。以下按照直接比色法(82.1.6.1)步骤进行测定。

82.1.6.3 曝气分离法(适用于浑浊、有色或有其它干扰物质的水样)

82.1.6.3.1 用硅橡胶管或用内涂有一薄层磷酸的橡胶管,遵照图 82-1 将各瓶连接成一个分离系统。

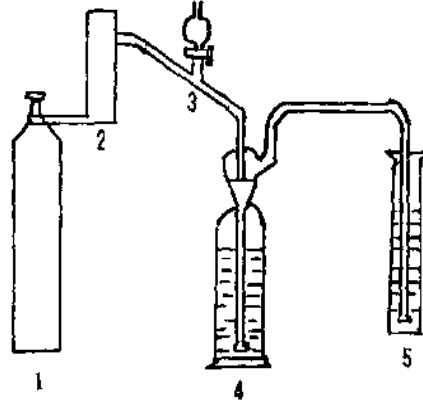


图 82-1 硫化物分离装置

1 高纯氮气钢瓶;2 流量计;3 分液漏斗;4 125mL 洗气瓶;5 吸收管(50mL 比色管)。

82.1.6.3.2 取 50mL 均匀水样(82.1.5),移入洗气瓶中,加 2mL Na_2EDTA 溶液(82.1.3.10),2mL 抗坏血酸溶液(82.1.3.9)。

82.1.6.3.3 经分液漏斗向样品中加 5mL 盐酸溶液(82.1.3.2),以 0.25~0.3L/min 的流速通氮气 30min,导管出口端带多孔玻砂滤板。吸收液为约 40mL 煮沸放冷的纯水,内加 1mL Na_2EDTA 溶液(82.1.3.10)。

82.1.6.3.4 取出并洗净导管,用纯水稀释至刻度,混匀后按照直接比色法(82.1.6.1)测定。

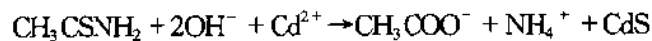
82.1.7 精密度和准确度

82.1.7.1 3 个实验室用直接比色法测定加标水样,平均相对标准偏差为 5.6%,回收率为 95~103%。

82.1.7.2 同一实验室测定水源水,硫化物含量为 0.08~0.20mg/L,用沉淀分离法,相对标准偏差为 6.2%,平均回收率为 97.5%。

82.1.7.3 5 个实验室用曝气分离法,测定水源水中硫化物含量在 0.08~0.20mg/L 时,相对标准偏差为 7%,回收率为 86%~93%。

注:测定硫化物可用硫代乙酰胺配制标准溶液。硫代乙酰胺于碱性溶液中,在乙酸镉存在下水解



75.13 μg 硫代乙酰胺相当于 32.06 μg H_2S

试剂

a 硫代乙酰胺精制:在 30mL 的 90 $^\circ\text{C}$ 热水中溶解 5~7g 硫代乙酰胺,趁热过滤于烧杯中,冰水冷却、结晶、过滤。晶体在 60~80 $^\circ\text{C}$ 干燥 2h,保存在密封容器中。

b 硫化物标准储备溶液 [$\rho(\text{S}^{2-}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$]:溶解 0.2344g 经精制的硫代乙酰胺于 1000mL 纯水中,此标准溶液在室温稳定 7 天,冷藏不超过 4 个月。

c 硫化物标准溶液 [$\rho(\text{S}^{2-}) = 2\mu\text{g}/\text{mL}$]:可稳定 2 昼夜。

d 氢氧化钠溶液(200g/L)。

e 乙酸镉溶液(200g/L)。

82.2 碘量法

82.2.1 范围

本规范规定了用碘量法测定生活饮用水及其水源水中的硫化物。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源中浓度高于 1mg/L 的硫化物。

取 500mL 水样经处理后测定,最低检测质量浓度为 1mg/L。

82.2.2 原理

水中硫化物与乙酸锌作用,生成硫化锌沉淀,将此沉淀溶解于酸中,在酸性溶液中,硫离子与碘反应,然后用硫代硫酸钠滴定过量的碘。

82.2.3 试剂

所需试剂同 82.1.3

82.2.4 仪器

82.2.4.1 碘量瓶,250mL。

82.2.4.2 滴定管,25mL。

82.2.5 样品采集及储存方法:同 82.1.5。

82.2.6 分析步骤

82.2.6.1 定量移取混匀的水样,用经纯水洗净的中速定量滤纸过滤,以纯水洗涤沉淀和滤纸。

82.2.6.2 将沉淀物连同滤纸置于 250mL 碘量瓶中,用玻璃棒将滤纸捣碎,加 50mL 纯水及 10.00mL 碘溶液(82.1.3.11),应保持有碘的颜色,如碘溶液褪色应定量补加。另取 50mL 纯水和滤纸作空白试验。

82.2.6.3 分别加入 2mL 盐酸(82.1.3.2),暗处放置 10min,用硫代硫酸钠标准溶液(82.1.3.14)滴定过量的碘,至溶液呈淡黄色时,加入 1mL 淀粉溶液(82.1.3.13),继续滴定至蓝色刚消失为止,记录硫代硫酸钠标准液的用量。

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 16 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (82-4)$$

式中: $\rho(\text{S}^{2-})$ ——水样中硫化物(以 S^{2-} 计)的质量浓度,mg/L;

V_0 ——空白消耗硫代硫酸钠标准液的体积,mL;

V_1 ——水样消耗硫代硫酸钠标准液的体积,mL;

V ——水样体积,mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,moL/L。

16——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 mg 表示的硫化物质量。

83 黄磷

83.1 钼-锑-抗分光光度法

83.1.1 范围

本规范规定了用钼-锑-抗分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的黄磷。

钼-锑-抗法对共存的砷产生同主反应类似的杂多酸,但生活饮用水及其水源水中含量小于 0.05mg/L 时不产生干扰;铁离子在 30mg 时可使钼蓝褪色,可加入过量抗坏血酸抑制。

本规范最低检测质量为 2.5 μg ,若取 1000mL 水样测定,最低检测质量浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 。

83.1.2 原理

水中微量黄磷经环己烷萃取后,用溴水氧化成磷酸盐,磷酸盐与钼-锑-抗显色剂反应生成蓝色的磷钼蓝,用分光光度法进行测定。

83.1.3 试剂

本规范所用纯水均为重蒸馏水。

83.1.3.1 黄磷标准储备溶液:在 50mL 容量瓶中加入约 20mL 环己烷,盖紧瓶塞,准确称量。加入一小块黄磷,再准确称量,用环己烷溶解并定容。

83.1.3.2 黄磷标准使用溶液:称取黄磷标准储备溶液(83.1.3.1),用环己烷稀释为 $\rho(\text{P}) = 10\mu\text{g/mL}$ 。

83.1.3.3 环己烷。

83.1.3.4 溴水。

83.1.3.5 钼-锑-抗显色剂:使用时,称取 1g 抗环血酸溶于 50mL 钼酸铵溶液(83.1.3.5.1),再加入 50mL 酒石酸锑钾溶液(83.1.3.5.2),成为钼-锑-抗显色剂。

83.1.3.5.1 钼酸铵溶液(20g/L):称 5g 分析纯钼酸铵溶于 50mL 重蒸馏水中,加 70mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$),冷却后稀释至 250mL。保存于冰箱中。

83.1.3.5.2 酒石酸锑钾溶液(1g/L):称取 0.25g 酒石酸锑钾溶于 250mL 重蒸馏水中,在冰箱内保存。

83.1.4 仪器

83.1.4.1 分光光度计。

83.1.4.2 具塞比色管,50mL。

83.1.4.3 分液漏斗,1000mL。

83.1.4.4 电热恒温水浴锅。

83.1.5 分析步骤

83.1.5.1 样品的预处理:量取水样 1000mL 置于分液漏斗中,用 5mL 环己烷萃取,共两次,合并环己烷相于 50mL 具塞比色管中,加纯水约 1mL 后作为试样。

83.1.5.2 样品的测定:向盛有环己烷相的比色管中加入 1mL 溴水,并将其置于沸水浴中至呈淡黄色。取出,冷却 10min,加 5mL 钼-锑-抗显色液(83.1.3.5),用纯水稀释至 50mL。显色 20min 后,以纯水作参比,用 1cm 比色皿,于 700nm 波长处测量吸光度。

83.1.5.3 标准曲线的绘制

83.1.5.3.1 吸取黄磷标准使用溶液(83.1.3.2),使其稀释后含量相当于 0.250,5.00,10.00,20.00,40.00 和 80.00 μg ,分别置于 50mL 具塞比色管中,加纯水约 1mL。

83.1.5.3.2 按 83.1.5.2 步骤操作。

83.1.5.3.3 绘制标准曲线,从曲线上查出样品管中黄磷的含量。

83.1.6 计算

$$\rho(\text{P}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (83-1)$$

式中: $\rho(\text{P})$ —水样中黄磷(P)的质量浓度,mg/L;

m —从标准曲线上查得的样品管中黄磷的含量, μg ;

V —水样体积,mL。

83.1.7 精密度与准确度

四个实验室重复测定黄磷浓度分别为 5.0,10.00,20.00,40.00 和 80.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,平均回收率分别为 94%,93%,96%,94% 和 97%。黄磷浓度分别为 2.5,5.0,10.00,20.00,40.00 和 80.00 $\mu\text{g/L}$ 时,测定的相对标准偏差分别为 0.1%,2.65%,0.02%,1.01%,0.03% 和 0.62%。

84 对硫磷(E-605)

84.1 气相色谱法

84.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中对硫磷(E-605),甲基对硫磷(甲基 E-605),内吸磷(E-059),马拉硫磷(4049),乐果和 0,0-二甲基-0-(2,2-二氯)乙酰基磷酸酯(DDVP)六种有机磷农药含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中 E-605,甲基 E-605,E-059,4049,乐果和 DDVP 的测定。

若取 100mL 水样萃取后测定,对硫磷(E-605)及五种有机磷的最低检测质量浓度均为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 。

84.1.2 原理

水中微量有机磷经二氯甲烷萃取,浓缩,定量注入色谱柱,各有机磷在柱上逐一分离,依次在火焰光度检测器富氢火焰中燃烧,发射出 526nm 波长的特征光。光强度与含磷量成正比,此特征光通过磷滤光片,由光电倍增管检测进行定量分析。

84.1.3 试剂和材料

84.1.3.1 载气和辅助气体。

84.1.3.1.1 载气:氮气。

84.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

84.1.3.2 试样预处理和配制标准的试剂的材料

84.1.3.2.1 二氯甲烷(重蒸)。

84.1.3.2.2 丙酮。

84.1.3.2.3 无水硫酸钠。

84.1.3.2.4 标准

A E-605; $\omega(\text{E-605}) = 90\%$ 。

B E-059; $\omega(\text{E-059}) = 50\%$ 。

C 乐果; $\omega(\text{乐果}) = 95\%$ 。

D 甲基(E-605); $\omega(\text{甲基 E-605}) = 99\%$ 。

E 4049; $\omega(4049) = 99\%$ 。

F DDVP; $\omega(\text{DDVP}) = 99\%$ 。

84.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

84.1.3.3.1 色谱柱及填充物见 84.1.4.1.3 有关内容。

84.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿。

84.1.4 仪器

84.1.4.1 气相色谱仪

84.1.4.1.1 火焰光度检测器。

84.1.4.1.2 记录仪。

84.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 1.5m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb-W 酸洗硅烷化担体(60~80 目)。

b 固定液及含量:2% SE-30+3% QF-1。

C 涂渍固定液及老化的方法

根据担体的用量,称取 0.2g 的 SE-30 和 0.3g 的 QF-1 分别用氯仿溶解后,将两种固定液合并在一起,然后加入 10g Chromosorb-W 担体,混匀,置于红外灯下烤干,采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器离开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气,柱温 190℃,老化 24 小时。

84.1.4.2 微量注射器:10 μL 。

84.1.4.3 KD 浓缩器。

84.1.4.4 分液漏斗:250mL。

84.1.5 样品

84.1.5.1 样品的性质:水样。

84.1.5.2 采样:水样采集于硬质磨口玻璃瓶中,在冰箱中保存,于 24 小时内测定。

84.1.5.3 水样预处理

84.1.5.3.1 萃取:取 100mL 水样置于 250mL 分液漏斗中,用二氯甲烷 30mL 分两次萃取,合并萃取液,用无水硫酸钠脱水。

84.1.5.3.2 浓缩:将 84.1.5.3.1 的样品萃取液,于 40~60℃ 水浴中减压浓缩至 5mL,供分析用。

84.1.6 分析步骤

84.1.6.1 仪器的调整

84.1.6.1.1 气化室温度:220℃。

84.1.6.1.2 柱温:180℃。

84.1.6.1.3 检测器温度:250℃。

84.1.6.1.4 载气流速:氮气 50mL/min;氢气和空气根据所用仪器选择最佳流量。

84.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

84.1.6.2 校准

84.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

84.1.6.2.2 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标准曲线。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液:将 E-065、E-059、乐果、甲基 E-605、4049、DDVP 标准用丙酮配制;其浓度均为 $\rho(\text{E-605, E-059, 乐果, 甲基 E-605, 4049, DDVP}) = 100\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样的进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

84.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取标准储备溶液(84.1.6.2.2.B.a)用二氯甲烷稀释至浓度分别为 0.50 $\mu\text{g/mL}$, 0.70 $\mu\text{g/mL}$, 1.0 $\mu\text{g/mL}$, 1.2 $\mu\text{g/mL}$, 1.5 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液。各取 4 μL 有机磷混合标准系列,注入气相色谱仪,以测得的峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

84.1.6.3 试验

84.1.6.3.1 进样

A 进样方式:人工进样。

B 进样量:4 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(84.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中。

84.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰高的保留时间及对应的化合物。

84.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图:见图 84-1。

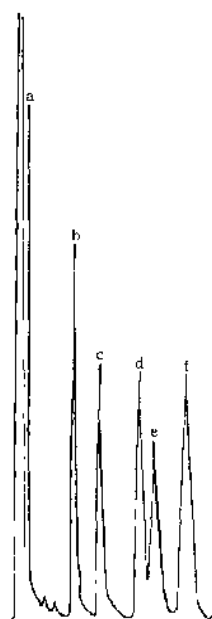


图 84-1 有机磷农药标准色谱图

a DDVP, b E-059, c 乐果, d 甲基 E-605, e 4049, f E-605

B 定性分析

a 各组分出峰顺序为 DDVP、E-059、乐果、甲基 E-605、4049 和 E-605。

b 保留时间:DDVP 47s, E-059 3min 16s, 乐果 4min 38s, 甲基 E-605 6min 51s, 4049 7min 39s, E-605 9min 24s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出有机磷的质量浓度。按下式进行计算

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (84-1)$$

式中: $\rho(B)$ —水样中有机磷的质量浓度,mg/L;

ρ_1 —从标准曲线上查出有机磷的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 —浓缩后的体积,mL;

V —水样体积,mL。

84.1.7 结果表示

84.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分保留时间确定被测水样中有机磷农药的种类。

84.1.7.2 定量结果:含量的表示方法:按公式 84-1 计算出水样中各组分的质量浓度,以 mg/L 表示。

84.1.8 精密度和准确度

三个实验室测定加标水样质量浓度为 0.05mg/L 时。其相对标准偏差 DDVP 3.9%~6.5%,乐果 2.4%~8.5%,甲基 E-605 2.7%~4.5%,4049 2.9%~4.4% 和 E-605,2.2%~6.2%。

回收率为:DDVP 94%~97%,乐果 97%~99%,甲基 E-605 95%~100%,4049 95%~100% 和 E-605 91%~101%。

85 甲基对硫磷(甲基 E-605)

85.1 气相色谱法

同 84.1。

86 内吸磷(E-059)

86.1 气相色谱法

同 84.1。

87 马拉硫磷

87.1 气相色谱法

同 84.1。

88 乐果

88.1 相色谱法

同 84.1。

89 林丹

89.1 气相色谱法

同 33.1。

90 百菌清

90.1 气相色谱法

90.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中百菌清的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中百菌清的含量。

本规范最低检测质量为0.02ng,若取500mL水样,用10mL石油醚萃取,进样1.0 μ L,则最低检测质量浓度为0.4 μ g/L。

90.1.2 原理

水中百菌清农药经有机溶剂萃取后,进入色谱柱进行分离,电子捕获检测器,以保留时间定性,外标法定量。

90.1.3 试剂和材料

90.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

90.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

90.1.3.2.1 苯:分析纯,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图上不出现干扰峰。

90.1.3.2.2 石油醚:分析纯,沸程60~90 $^{\circ}$ C,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图上不出现干扰峰。

90.1.3.2.3 无水硫酸钠:分析纯,经350 $^{\circ}$ C灼烧4小时,储存于密闭容器中。

90.1.3.2.4 标准品:百菌清, $\{\omega[\text{C}_5(\text{CN})_2\text{Cl}_4]\} = 98\%$ 。

90.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

90.1.3.3.1 色谱柱和填充物见90.1.4.1.3有关内容。

90.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿,分析纯。

90.1.4 仪器

90.1.4.1 气相色谱仪

90.1.4.1.1 电子捕获检测器。

90.1.4.1.2 记录仪。

90.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长2m,内径3mm。

B 填充物

a 载体 Chromosorb W AW DMCS 60-80目。

b 固定液及含量:2% OV-17。

C 涂渍固定液及老化的方法:将载体[90.1.4.1.3.B.a]过筛,称取10g(60~80)备用。准确称取0.2gOV-17固定液,溶于适量的氯仿中(溶剂能刚淹没载体即可),待完全溶解后,将载体一次加入,轻轻摇匀,放在通风橱中,待溶剂完全挥干后,采用普通装柱法装柱。把填充好的色谱柱接到色谱仪上,出口与检测器断开,用20mL/min载气流速,于柱温250 $^{\circ}$ C老化24h以上。

90.1.4.2 进样器:微量注射器,10 μ L。

90.1.4.3 分液漏斗,1000mL。

90.1.5 样品

90.1.5.1 样品的性质

90.1.5.1.1 样品的名称:水样。

90.1.5.1.2 样品的稳定性:常温下对酸、碱稳定,不挥发。

90.1.5.2 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口塞玻璃瓶中,尽快分析。

90.1.5.3 水样的预处理:取500mL水样于分液漏斗中,加10.0mL石油醚,充分振摇3min,静止分层弃去水相后,石油醚萃取液用无水硫酸钠脱水,供测试用。

90.1.6 分析步骤

90.1.6.1 仪器的调整

90.1.6.1.1 气化室温度:300 $^{\circ}$ C。

90.1.6.1.2 柱温:200 $^{\circ}$ C。

90.1.6.1.3 检测器温度:300℃。

90.1.6.1.4 气体流量:载气(N₂)60mL/min。

90.1.6.1.5 衰减:根据样品被测组分含量调节记录器衰减。

90.1.6.2 校准

90.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

90.1.6.2.2 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标准曲线或用响应因子计算。

B 标准样品的制备

a 百菌清标准储备溶液 $\rho[C_6(CN)_2Cl_4] = 1\text{mg/mL}$:称取 0.0510g 百菌清,以少量苯溶解后,用石油醚定容至 50mL 摇匀。此液 1.00mL 含 1.00mg 百菌清,置冰箱中保存。

b 百菌清标准中间液:吸取 1.00mL 百菌清标准储备溶液[90.1.6.2.2.B.a]于 50mL 容量瓶中,用石油醚(90.1.3.2.2)定容至刻度摇匀,此液 $\rho[C_6(CN)_2Cl_4] = 20\mu\text{g/mL}$ 。

c 百菌清标准使用溶液:吸取百菌清标准中间溶液 5.00mL 置 50mL 容量瓶中,用石油醚(90.1.3.2.2)定容至刻度。此液 $\rho[C_6(CN)_2Cl_4] = 2\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

90.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 7 个 10mL 容量瓶,分别加入百菌清标准使用溶液[90.1.6.2.2.B.c]0,0.25,0.5,2.5,5.00,7.50 和 10.00mL,加石油醚至刻度,使标准系列质量浓度分别为:0,0.05,0.10,0.50,1.00,1.50 和 2.00 $\mu\text{g/mL}$ 摇匀,准确吸取 1.0 μL 注入色谱仪,按 90.1.6.1 的条件测定,以浓度为横坐标对应的峰高或峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

90.1.6.3 试验

90.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:1.0 μL 。

C 操作:用洁净注射器(90.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

90.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

90.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 90-1。

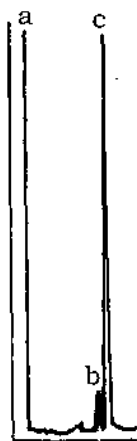


图 90-1 百菌清标准色谱图
a 溶剂, b 四氯对苯二腈, c 百菌清

B 定性分析

各组分出峰顺序:溶剂;四氯对苯二腈;百菌清。

各组分保留时间:溶剂 0.542min; 四氯对苯二腈 10.475min;百菌清 11.508min。

C 定量分析

色谱峰的测量: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与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

计算:通过色谱峰高,在标准曲线上查出百菌清的质量浓度,按下式计算

$$\rho[C_6(CN)_2Cl_4] = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (90-1)$$

式中: $\rho[C_6(CN)_2Cl_4]$ ——水样中的百菌清的质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——相当于标准的百菌清的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 ——萃取液总体积,mL;

V ——水样体积,mL。

90.1.7 结果的表示

90.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

90.1.7.2 定量结果

90.1.7.2.1 含量的表示方法:按公式 90-1 计算出水样中各组分含量,以 mg/L 表示。

90.1.7.2.2 精密度和准确度

六个实验室测定人工合成水样,百菌清质量浓度为 0.6~2.0 $\mu\text{g/L}$,其相对标准偏差为 0.5%~8.7%;六个实验室测定加标回收试验,百菌清质量浓度为 0.5~20.0 $\mu\text{g/L}$,其回收率范围为 83.0%~112%;平均回收率为 97.2%。

91 甲萘威

91.1 高效液相色谱法

91.1.1 范围

本规范规定了用高效液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中甲萘威的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中甲萘威的测定。

本规范的最低检测质量为 2 μg ,若取 100mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.01mg/L。

91.1.2 原理

水中甲萘威经有机溶剂萃取浓缩后,用高效液相色谱柱分离,根据保留时间定性,外标法定量。

91.1.3 试剂和材料

91.1.3.1 流动相:甲醇+水=3+2。

91.1.3.2 配制标准样品和试剂预处理时使用的试剂和材料

91.1.3.2.1 甲醇(分析纯),使用前经过滤脱气处理。

91.1.3.2.2 无水乙醇(分析纯)。

91.1.3.2.3 二氯甲烷(分析纯):使用前,过滤。

91.1.3.2.4 去离子水。

91.1.3.2.5 磷酸($\rho_{20} = 1.69\text{g/mL}$)。

91.1.3.2.6 色谱标准物质:甲萘威纯品($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$)。

91.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

91.1.3.3.1 色谱柱见 91.1.4.1.3 有关内容。

91.1.4 仪器

91.1.4.1 高效液相色谱仪

91.1.4.1.1 紫外检测器。

91.1.4.1.2 数据处理机。

91.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱的类型:不锈钢柱,长 2.5m,内径 3.9mm。

B 填充物: μ -Bondapak C_{18} 。

91.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

91.1.4.3 分液漏斗:250mL。

91.1.4.4 浓缩瓶。

91.1.4.5 过滤脱气装置。

91.1.5 样品

91.1.5.1 样品的性质

91.1.5.1.1 样品的名称:水样。

91.1.5.1.2 样品的稳定性:水样自然放置时甲萘威易分解。

91.1.5.2 水样的采集和储存方法:用玻璃磨口瓶采集样品,于样品中滴加磷酸调节 pH 为 3,尽快分析。

91.1.5.3 水样预处理

91.1.5.3.1 萃取:将水样经 0.45 μ m 滤膜过滤后,取 100mL 于分液漏斗(91.1.4.3)中,用 15mL 二氯甲烷(91.1.3.2.3)分二次萃取,第一次 10mL,第二次 5mL,每次振摇约 5min,静置分层将萃取液移至浓缩瓶(91.1.4.4)中。

91.1.5.3.2 浓缩

合并两次萃取液于 45~50 $^{\circ}$ C 的水浴上挥干溶剂。加入 5.0mL 无水乙醇(91.1.3.2.2),摇匀待测。

91.1.5.3.3 如水样中甲萘威浓度大于 0.75mg/L 时,可将水样过滤后直接进行测定。

91.1.6 分析步骤

91.1.6.1 仪器的调整

91.1.6.1.1 检测波长:280nm。

91.1.6.1.2 流速:1.0mL/min。

91.1.6.1.3 温度:室温。

91.1.6.1.4 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

91.1.6.2 校准

91.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

91.1.6.2.2 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标准曲线。

B 标准样品的制备

a 甲萘威标准储备溶液 [$\rho(C_{12}H_{11}NO_2) = 1\text{mg/mL}$]:称取甲萘威(91.1.3.2.6)0.0500g 用无水乙醇(91.1.3.2.2)溶解,于 50mL 容量瓶稀释至刻度。置于冰箱中保存。

b 甲萘威标准使用溶液:吸取 2.50mL 甲萘威标准储备溶液(91.1.6.2.1.B.a),用无水乙醇(91.1.3.2.2)定容至 50mL,此溶液 $\rho(C_{12}H_{11}NO_2) = 50\mu\text{g/mL}$ 。

C 液相色谱法中使用标准样品的条件。

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

91.1.6.2.3 标准曲线绘制:吸取甲萘威标准使用溶液(91.1.6.2.1.B.b)以无水乙醇(91.1.3.2.2)稀释,配成浓度为 0,0.2,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0,15.0 $\mu\text{g/mL}$ 的甲萘威标准系列,各取 10 μ L 注入高效液相色谱仪分析。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

91.1.6.3 试验

91.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:一般进样量为 10 μ L。

C 操作:用洁净注射器(91.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取 10 μ L 注入高效液相色谱仪中

91.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

91.1.6.3.3 色谱峰的考察

A 标准色谱图:见图 91-1。



图 91-1 甲萘威标准色谱图
a 溶剂, b 甲萘威

B 定性分析

a 组分出峰顺序:溶剂、甲萘威。

b 保留时间:甲萘威 9min 4s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出甲萘威的质量浓度,按下式进行计算。

$$\rho(C_{12}H_{11}NO_2) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (91-1)$$

式中: $\rho(C_{12}H_{11}NO_2)$ ——水样中甲萘威的质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——从标准曲线上查出甲萘威的质量浓度, μ g/mL;

V_1 ——萃取液浓缩后体积,mL;

V ——水样体积,mL。

91.1.7 结果的表示

91.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间,确定被测组分的名称。

91.1.7.2 定量结果

91.1.7.2.1 浓度的表示方法:按公式 91-1 计算出水样中甲萘威的质量浓度,以 mg/L 表示。

91.1.8 精密度与准确度

五个实验室用本规范进行加标测定,加标量为 5.0~10.0 μ g 时,相对标准偏差范围为 2.0%~5.9%,平均回收率范围为 93%~98%;加标量为 20~50 μ g 时,相对标准偏差范围为 2.3%~5.2%,平均回收率范围为 95%~98%。

91.2 分光光度法

91.2.1 范围

本规范规定了用分光光度法测定生活饮用水及其水源水中甲萘威含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中甲萘威的含量。

本规范最低检测质量为 2.0 μ g,若取 100mL 水样,最低检测量质量浓度为 0.02mg/L。

水中存在1-萘酚及着色成份时对测定有干扰,可通过碱性水解的测定值减去弱酸稀释的测定值加以扣除。余氯对测定有明显干扰可加入抗坏血酸消除,乐果、马拉硫磷等对测定有一定的负干扰。

91.2.2 原理

水样中甲萘威先在碱性条件下水解成1-萘酚,然后在酸性的条件下,1-萘酚与对硝基氟硼化重氮盐进行偶合反应,生成橙色化合物,用分光光度法测定。

91.2.3 试剂

91.2.3.1 乙酸钠,分析纯。

91.2.3.2 二氯甲烷,分析纯。

91.2.3.3 丙酮,分析纯。

91.2.3.4 氢氧化钠溶液(80g/L):称取8g氢氧化钠溶液溶于100mL纯水中。

91.2.3.5 乙酸钠-乙酸缓冲溶液:取5.0mL乙酸钠溶液 $[c(\text{CH}_3\text{COONa})=2\text{mol/L}]$ 与50mL的乙酸溶液 $[c(\text{CH}_3\text{COOH})=2\text{mol/L}]$,混匀。

91.2.3.6 甲萘威标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)=100\mu\text{g/mL}]$:称取0.0250g甲萘威纯品,用丙酮(91.2.3.3)溶解并定容至250mL。保存于4℃冰箱内。

91.2.3.7 甲萘威标准使用溶液:临用时取1.00mL储备液(91.2.3.6),用纯水定容至100mL,此溶液 $\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2)=1\mu\text{g/mL}$ 。室温下可使用一天。

91.2.3.8 冰乙酸($\rho_{20}=1.06\text{g/mL}$) + 乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 溶液(1+4)。

91.2.3.9 对硝基氟硼化重氮盐显色溶液:称取0.025g对硝基氟硼化重氮盐,溶于25mL冰乙酸-乙醇溶液(91.2.3.8)中,静置片刻,取上清溶液使用(因重氮盐易分解,必须临用前配制)。

91.2.3.10 磷酸+冰乙酸溶液(1+499):吸取1mL磷酸($\rho_{20}=1.69\text{g/mL}$),用冰乙酸($\rho_{20}=1.06\text{g/mL}$)稀释至500mL。

91.2.4 仪器

91.2.4.1 比色管:25mL。

91.2.4.2 分液漏斗:250mL。

91.2.4.3 分光光度计。

91.2.4.4 秒表。

91.2.5 分析步骤

91.2.5.1 水样的预处理

若水样中甲萘威含量低于0.1mg/L,需先行萃取浓缩。

91.2.5.1.1 萃取:取100mL水样置于250mL分液漏斗中,加入5g乙酸钠(91.2.3.1),振摇溶解,加入5.00mL二氯甲烷(91.2.3.2)振摇30s,静置分层后,将二氯甲烷放入25mL比色管中,然后用5.00mL二氯甲烷(91.2.3.2)再萃取一次,合并两次萃取液。

91.2.5.1.2 浓缩:将萃取液置于50℃~60℃水浴中,将二氯甲烷蒸干,取出烧杯,放冷,沿四壁加入1mL丙酮(91.2.3.3),再用少量水洗涤烧杯,洗涤剂合并于25mL比色管中,用纯水稀释至10mL(供测定用)。

91.2.5.2 碱性水解

吸取10.0mL水样于25mL比色管中,然后加入1.0mL氢氧化钠(91.2.3.4),放置2min后加入2.0mL磷酸+冰乙酸溶液(91.2.3.10)混匀。

91.2.5.3 弱酸性稀释

另取10.0mL水样于25mL比色管中,加入3.0mL乙酸钠-乙酸缓冲溶液(91.2.3.5),混匀。

91.2.5.4 标准曲线的制备

吸取0,2.0,4.0,6.0,8.0和10.0mL甲萘威标准使用溶液(91.2.3.7)于25mL比色管中,加入纯水至10mL,然后加入1.0mL氢氧化钠溶液(91.2.3.4)混匀。

91.2.5.5 分别向上述比色管中(91.2.5.2,91.2.5.3和91.2.5.4)加入10mL对硝基氟硼化重氮盐

显色溶液(91.2.3.9),混匀,于10min内在475nm处比色测定,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线,从标准曲线上查出样品中甲萘威的含量。

91.2.6 计算

$$\rho((C_{12}H_{11}NO_2)) = \frac{m_1 - m_2}{V} \dots\dots\dots (91-2)$$

式中: $\rho(C_{12}H_{11}NO_2)$ —水样中甲萘威的质量浓度, mg/L;

m_1 —通过碱性水解测出的甲萘威的质量, μg ;

m_2 —通过弱酸性稀释测出的甲萘威的质量, μg ;

V —水样体积, mL。

91.2.7 精密度与准确度

六个实验室测定0.10, 0.50, 1.0mg/L甲萘威,相对标准偏差范围分别为0.40%~4.22%, 1.10%~3.20%及6.50%~9.20%。

六个实验室加标0.10mg/L时,平均回收率为94.0%~98.6%,加标0.40~1.00mg/L时,平均回收率为95.1%~101.5%,加标4.0~8.0mg/L时,平均回收率为98%。

92 溴氰菊酯

92.1 气相色谱法

92.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中溴氰菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯和氰戊菊酯。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中溴氰菊酯、甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯和氰戊菊酯的测定。

本规范的最低检测质量分别为:甲氰菊酯0.018ng;功夫菊酯0.080ng;二氯苯醚菊酯0.128ng;氯氰菊酯0.028ng;氰戊菊酯0.054ng;溴氰菊酯0.040ng。若取200mL水样,其最低检测质量浓度分别为:甲氰菊酯0.09 $\mu\text{g/L}$;功夫菊酯0.04 $\mu\text{g/L}$;二氯苯醚菊酯0.64 $\mu\text{g/L}$;氯氰菊酯0.14 $\mu\text{g/L}$;氰戊菊酯0.27 $\mu\text{g/L}$;溴氰菊酯0.20 $\mu\text{g/L}$ 。

在选定的本分析条件下666、DDT、DDV、敌百虫、乐果等农药皆不干扰测定,但所用试剂和玻璃器皿不洁时将干扰测定,因此应采取相应的措施。

92.1.2 原理

本规范用石油醚萃取水中溴氰菊酯及五种拟除虫菊酯,浓缩后用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

92.1.3 试剂和材料

92.1.3.1 载气和辅助气体:高纯氮(99.999%)。

92.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂。

92.1.3.2.1 石油醚:沸程60~90 $^{\circ}\text{C}$,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至测定时不出现干扰峰。

92.1.3.2.2 丙酮:净化方法同92.1.3.2.1。

92.1.3.2.3 氯化钠:经500 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤4小时后置干燥器内备用。

92.1.3.2.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4):处理方法同92.1.3.2.3。

92.1.3.2.5 色谱标准物:标准物纯度分别如下: ω (溴氰菊酯)=97.5%; ω (甲氰菊酯)=92.3%; ω (功夫菊酯)=92.25%; ω (二氯苯醚菊酯)=97%; ω (氯氰菊酯)=95%; ω (氰戊菊酯)=94.3%。

92.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

92.1.3.3.1 色谱柱和填充物见92.1.4.1.3有关内容。

92.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

92.1.4 仪器

92.1.4.1 气相色谱仪

92.1.4.1.1 电子捕获检测器。

92.1.4.1.2 记录仪。

92.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长度2m,内径2mm。

B 填充物

a 载体:Chromosorb W AW DMCS 80~100目,经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:3% OV-101(甲基硅油 OV-101)。

C 涂渍固定液及老化的方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,溶于二氯甲烷(92.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入载体摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气。以100℃为起点,每2小时上升50℃,到260℃后继续老化至30h。

92.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

92.1.4.3 振荡器。

92.1.4.4 高温炉:自控调温。

92.1.4.5 KD浓缩器。

92.1.4.6 磨口玻璃瓶:1000mL。

92.1.4.7 分液漏斗:250mL。

92.1.4.8 锥形瓶:150mL。

92.1.5 样品

92.1.5.1 样品的性质

92.1.5.1.1 样品的名称:水样。

92.1.5.1.2 样品的稳定性:溴氰菊酯及五种拟除虫菊酯类农药在水中不稳定,易分解。

92.1.5.2 水样的采集及储存方法:用磨口玻璃瓶(92.1.4.6)采集样品,所采集的样品于4℃冰箱内保存,尽快在24h内萃取。

92.1.5.3 水样的预处理

92.1.5.3.1 水样的萃取:取200mL均匀水样置于250mL分液漏斗中(92.1.4.7),加入5.0g氯化钠(92.1.3.2.3),摇匀。用20mL石油醚(92.1.3.2.1)分两次萃取,每次10mL,于振荡器(92.1.4.3)上振摇5min。静置分层后弃去水层,石油醚萃取液并入同一锥形瓶(92.1.4.8)内,加无水硫酸钠(92.1.3.2.4)脱水于燥。

92.1.5.3.2 样品浓缩:将萃取液移入KD浓缩器中,用少量石油醚(92.1.3.2.1)洗涤锥形瓶和无水硫酸钠层,洗涤液转入KD浓缩器内。于50~70℃水浴中浓缩至1.0mL。

92.1.6 分析步骤

92.1.6.1 仪器的调整

92.1.6.1.1 气化室温度:260℃。

92.1.6.1.2 柱温:240℃。

92.1.6.1.3 检测器温度:270℃。

92.1.6.1.4 载气流速:50mL/min。

92.1.6.2 校准

92.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

92.1.6.2.2 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标准曲线或用其响应因子进行计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备各溶液:分别称取0.1000g的甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯,分别用石油醚(92.1.3.2.1)溶解并定容至100mL。六种储备溶液的浓度分别为 ρ (甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯)=1mg/mL。

b 标准中间溶液:分别取溴氰菊酯及五种拟除虫菊酯的标准储备液(92.1.6.2.2.2.A)1.0mL分别置于六个100mL容量瓶中,用石油醚(92.1.3.2.1)定容至刻度。六种标准中间液的浓度分别为 ρ (甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯)=10 μ g/mL。

c 混合标准使用溶液:取标准中间液(92.1.6.2.2.B.b)中甲氰菊酯2.25mL、功夫菊酯1.00mL、二氯苯醚菊酯16.00mL、氯氰菊酯3.45mL、氰戊菊酯6.75mL、溴氰菊酯5.00mL于50mL容量瓶中,用石油醚(92.1.3.2.1)定容至刻度。此混合标准使用液中各种物质的质量浓度分别为:甲氰菊酯0.45 μ g/mL、功夫菊酯0.20 μ g/mL、二氯苯醚菊酯3.20 μ g/mL、氯氰菊酯0.69 μ g/mL、氰戊菊酯1.35 μ g/mL、溴氰菊酯1 μ g/mL。

d 加标用混合标准使用溶液:取标准中间溶液(92.1.6.2.2.B.b)中甲氰菊酯0.225mL、功夫菊酯0.10mL、二氯苯醚菊酯1.60mL、氯氰菊酯0.345mL、氰戊菊酯0.675mL、溴氰菊酯0.500mL于50mL容量瓶中,用丙酮(92.1.3.2.2)稀释至刻度,此使用液中各种物质的质量浓度分别为:甲氰菊酯0.045 μ g/mL、功夫菊酯0.020 μ g/mL、二氯苯醚菊酯0.320 μ g/mL、氯氰菊酯0.069 μ g/mL、氰戊菊酯0.135 μ g/mL、溴氰菊酯0.100 μ g/mL。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

92.1.6.2.3 标准曲线的绘制:用6个10mL容量瓶。依次加入0,0.4,1.0,1.5,2.0,2.5mL混合标准使用溶液(92.1.6.2.2.B.C),用石油醚(92.1.3.2.1)稀释至刻度,摇匀。配制成甲氰菊酯浓度为0,0.0180,0.0450,0.0675,0.0900,0.1125 μ g/mL;功夫菊酯浓度为0,0.008,0.020,0.030,0.040,0.050 μ g/mL;二氯苯醚菊酯浓度为0,0.128,0.320,0.480,0.640,0.800 μ g/mL;氯氰菊酯浓度为0,0.028,0.0690,0.1035,0.1380,0.1725 μ g/mL;氰戊菊酯浓度为0,0.0540,0.1350,0.2025,0.2700,0.3375 μ g/mL;溴氰菊酯浓度为0,0.04,0.10,0.15,0.20,0.25 μ g/mL的标准系列。各取1.0 μ L注入色谱仪。以峰高为纵坐标,浓度为横坐标绘制标准曲线。

92.1.6.3 试验

92.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:一般进样量为1 μ L。

C 操作:用洁净注射器(92.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

92.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

92.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图92-1。

1	甲氰菊酯	1.39min
2	功夫菊酯	1.78min
3	二氯苯醚菊酯	2.28min
4	氯氰菊酯	3.19min
5	氰戊菊酯	4.10,4.20min
6	溴氰菊酯	5.05min

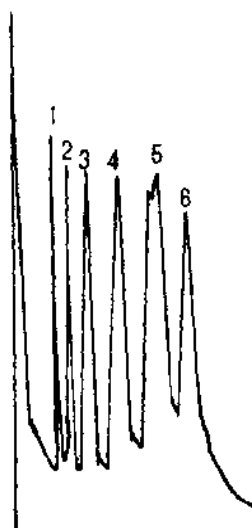


图92-1 拟除虫菊酯标准色谱图

B 定性分析

a 各组分的出峰次序:甲氰菊酯、功夫菊酯、二氯苯醚菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。

b 保留时间:甲氰菊酯 1min 39s;功夫菊酯 1min 79s;二氯苯醚菊酯 2min 28s;氯氰菊酯 3min 10s;氰戊菊酯 4min 20s;溴氰菊酯 5min 5s;其中氰戊菊酯有两种异构体,则出现两个小峰,本规范测定其总量。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (92-1)$$

式中: $\rho(B)$ ——水样中拟除虫菊酯的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 ——相当于标准曲线拟除虫菊酯标准的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_1 ——萃取液浓缩后的体积, mL ;

V ——水样体积, mL 。

92.1.7 结果的表示

92.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样的组分数目及组分名称。

92.1.7.2 定量结果

92.1.7.2.1 含量的表示方法:按公式 92-1 计算出水样中各组分含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

92.1.7.2.2 精密度及准确度

四个实验室用本规范测定,测定结果见表 92-1。

表 92-1 精密度及准确度

农药的名称	低浓度相对标准偏差, %	高浓度相对标准偏差, %	平均回收率, %
甲氰菊酯	2.8~4.5	2.2~4.6	91.3~98.4
功夫菊酯	2.3~7.6	2.5~5.1	87.8~104.5
二氯苯醚菊酯	2.4~5.8	2.6~4.8	94.5~96.9
氯氰菊酯	3.4~5.6	2.8~6.9	94.8~98.7
氰戊菊酯	2.2~6.3	3.1~4.6	95.5~99.8
溴氰菊酯	1.9~7.2	2.7~4.4	100.0~107.4

92.2 高效液相色谱法

92.2.1 范围

本规范规定了用高效液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中溴氰菊酯含量。

本规范适用生活饮用水及其水源水中溴氰菊酯含量的测定。

本规范最低检质量为 $0.5\mu\text{g}$,若取 250mL 水样,最低检测质量浓度为 0.002mg/L 。

92.2.2 原理

水中溴氰菊酯经萃取溶剂萃取后,用高效液相色谱仪进行测定,用峰面积(或峰高)定量。

92.2.3 试剂和材料

92.2.3.1 流动相:环己烷+乙醚=92+8。

92.2.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料。

92.2.3.2.1 环己烷:分析纯(重蒸馏)。

92.2.3.2.2 乙醚:分析纯(重蒸馏)。

92.2.3.2.3 萃取溶剂:环己烷+乙醚=92+8。

92.2.3.2.4 色谱标准物质: $\omega(\text{溴氰菊酯})=98\%$ 。

92.2.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料:色谱柱和填充物见 92.2.4.1.3 有关内容。

92.2.4 仪器

92.2.4.1 高效液相色谱仪

92.2.4.1.1 紫外检测器。

92.2.4.1.2 记录器:数据处理机(不同仪器型号不同)。

92.2.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,长 30cm,内径 3.9mm。

B 填充物:Uporasil。

92.2.4.2 微量注射器:20 μ L。

92.2.4.3 分液漏斗:500mL。

92.2.4.4 比色管:10mL。

92.2.4.5 容量瓶:10mL。

92.2.4.6 KD 浓缩器。

92.2.5 样品

92.2.5.1 样品的名称:水样。

92.2.5.2 水样的采集和储存方法:用玻璃磨口瓶采集样品,样品在 24h 内用溶剂萃取,萃取液于 4℃ 冰箱内保存,在 48h 内进行测定。

92.2.5.3 水样的预处理

92.2.5.3.1 离心沉淀:浑浊的水样需离心后取上清液备用;洁净的水样可直接取样分析。

92.2.5.3.2 萃取:取 250mL 水样于 500mL 分液漏斗中,加入 10.0mL 萃取溶剂(92.2.3.2.3),充分振荡 1min,将萃取液收集于 10mL 比色管中,然后用 KD 浓缩器(92.2.4.6)浓缩至 1.0mL,供分析。

92.2.6 分析步骤

92.2.6.1 仪器的调整

92.2.6.1.1 检测波长:280nm。

92.2.6.1.2 流速:1.0mL/min。

92.2.6.1.3 温度:室温。

92.2.6.2 校准

92.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

92.2.6.2.2 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标准曲线。

B 标准样品的制备。

a 溴氰菊酯标准储备溶液[ρ (溴氰菊酯) = 500 μ g/mL]:准确称取 25.5mg 溴氰菊酯(92.1.3.2.4),用萃取溶剂(92.2.3.2.3)定容至 50mL。

b 溴氰菊酯标准使用溶液:取溴氰菊酯标准储备溶液(92.2.6.2.B.a)用萃取溶剂(92.2.3.2.3)稀释成 ρ (溴氰菊酯) = 50 μ g/mL。

C 液相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样与试样尽可能同时进样分析。

92.2.6.2.3 标准曲线的绘制:取 7 个 10mL 容量瓶(92.2.4.5) 分别加入溴氰菊酯标准使用溶液(92.2.6.2.2.B.b)0,0.05,0.10,0.20,0.40,0.60,1.00 和 2.00mL,用萃取溶剂(92.2.3.2.3)稀释至刻度(每 mL 分别含 0,0.5,1.0,2.0,3.0,5.0 和 10.0 μ g 溴氰菊酯)。用微量注射器各取 10 μ L 标准系列溶液注入高效液相色谱仪中测定。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

92.2.6.3 试验

92.2.6.3.1 进样

A 进样方式:以注射器人工进样。

B 进样量:一般进样量为 10 μ L。

C 操作:用洁净注射器(92.2.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取 10 μ L 注入高效液相色谱仪中进行测定。

92.2.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

92.2.6.3.3 色谱峰的考察

A 标准色谱图:见图 92-2。



图 92-2 溴氰菊酯标准色谱图

a 溶剂, b 溴氰菊酯

B 定性分析

a 组分出峰顺序:溶剂、溴氰菊酯。

b 保留时间:溴氰菊酯 4.71min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出溴氰菊酯的质量浓度,按下式进行计算。

$$\rho(\text{溴氰菊酯}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (92-2)$$

式中: ρ ——水样中溴氰菊酯的质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——从标准曲线上查出溴氰酯的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

V_1 ——萃取液总体积,mL;

V ——水样体积,mL。

92.2.7 结果的表示

92.2.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间,确定被测组分。

92.2.7.2 定量结果

92.2.7.2.1 浓度的表示方法:按公式 92-2 计算出水样中溴氰菊酯的质量浓度,以 mg/L 表示。

92.2.7.2.2 精密度与准确度

四个实验室分别测定人工合成水样,溴氰菊酯浓度为 0.04~0.40mg/L,相对标准偏差为 1.6%~2.5%;四个实验室用井水、河水、塘水、自来水、人工合成水样加标回收试验,溴氰菊酯浓度为 0.10, 0.20 及 0.40mg/L,回收率范围分别为 100.4%~102.0%,91.6%~105.6%和 95.5%~103.1%。

93 四乙基铅

93.1 双硫脲比色法

93.1.1 范围

本规范规定了用双硫脲比色法测定生活饮用水及其水源水中四乙基铅。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中四乙基铅含量的测定。

水样中含有无机铅、锌、镉 50~100 倍于四乙基铅时,对结果无影响。

本规范最低测质量为 0.08 μg 四乙基铅,若取 800mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

93.1.2 原理

在氯化钠存在下,四乙基铅可由氯仿萃取,再与溴反应,生成 PbBr_2 ,加入硝酸生成易溶于水的硝酸铅,铅离子与双硫脲螯合显色,比色定量铅,再换算成四乙基铅含量。

93.1.3 试剂

93.1.3.1 氯化钠。

93.1.3.2 过氧化氢溶液 $[\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%]$ 。

93.1.3.3 硝酸溶液(5+995)。

93.1.3.4 氯化钠溶液(70g/L):称取 7g 氯化钠,溶于纯水中,并稀释至 100mL。

93.1.3.5 溴-硝酸溶液:将 3mL 纯溴加到 100mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)中,摇匀,储存于冷暗处。

93.1.3.6 硝酸溶液(3+97)。

93.1.3.7 双硫脲四氯化碳储备溶液:称取 50mg 双硫脲,溶于 50mL 氯仿中,滤入分液漏斗内。每次用 20mL 氨水溶液(1+100)萃取双硫脲数次,合并氨水相于另一个分液漏斗中。再每次用 10mL 四氯化碳洗涤氨水溶液二次。最后向氨水溶液中加入 100mL 四氯化碳,再用硫酸溶液(1+10)中和至酸性,振摇。此时双硫脲已转至四氯化碳中,静置分层。将四氯化碳相放入棕色试剂瓶中,保存于冰箱内。

93.1.3.8 双硫脲四氯化碳使用溶液:取上述双硫脲储备液(93.1.3.7),用四氯化碳稀释至透光率为 70%(500nm 波长,1cm 比色皿),其浓度约为 0.001%。

93.1.3.9 柠檬酸铵溶液(500g/L):称取 50g 柠檬酸三铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$,置于烧杯中,加 100mL 纯水使之溶解。加入 5 滴百里酚蓝指示剂,滴加氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)至蓝色。移入分液漏斗中,用 5mL 双硫脲四氯化碳溶液(93.1.3.7)萃取,如果四氯化碳相呈红色,则需反复萃取,直至四氯化碳相呈灰绿色为止。弃去四氯化碳相,滴加盐酸溶液(1+1)至水溶液呈黄绿色(pH6~7),再加入 10mL 四氯化碳洗除残留的双硫脲,储存备用。

93.1.3.10 盐酸羟胺溶液(100g/L):称取 10g 盐酸羟胺,溶于纯水中,并稀释成 100mL。如试剂不纯,需按 93.1.3.9 所述方法除铅。

93.1.3.11 氰化钾溶液(100g/L):称取 10g 氰化钾,溶于 20mL 纯水中。移入 125mL 分液漏斗中。每次用 2~5mL 双硫脲使用液(93.1.3.8)萃取,然后再以四氯化碳洗除残留的双硫脲,最后加纯水稀释至 100mL。注意:试剂剧毒!

93.1.3.12 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb}) = 1\text{mg/mL}]$:称取优级纯硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 1.599g 于 250mL 烧杯中,加水 50 mL,(优级纯)硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)10mL,溶解后转移至 1000mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

93.1.3.13 铅标准使用溶液:取铅标准储备溶液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中,加硝酸溶液(93.1.3.3)至刻度。此溶液 $\rho(\text{Pb}) = 50\mu\text{g/mL}$ 。再取此溶液 2.00mL 于 100mL 容量瓶中,加硝酸溶液(93.1.3.3)至刻度,此溶液 $\rho(\text{Pb}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

93.1.3.14 百里酚蓝指示剂(1g/L):称取 0.10g 百里酚蓝,溶于 100mL 乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%]$ 中。

93.1.4 分析步骤

93.1.4.1 量取 800mL 水样(同时加高锰酸钾及硫酸后重蒸馏的蒸馏水作空白试验)置于 1000mL 分液漏斗中,加入 50g 氯化钠(93.1.3.1),摇荡使之溶解后,再用 30,20 和 20mL 氯仿连续萃取三次,

每次强烈振摇 2min。

93.1.4.2 合并氯仿萃取液于 125mL 分液漏斗中,加入 20mL 氯化钠溶液(93.1.3.4),振摇 2min,静置分层。

93.1.4.3 将氯仿相放入 100mL 烧杯中,加入 3mL 溴—硝酸溶液(93.1.3.5),混匀。

93.1.4.4 置于电热板上蒸去氯仿,并继续加热至近于干时,滴加纯水数滴,再继续加热使纯水至近于干,取下烧杯。

93.1.4.5 沿烧杯壁自上而下地加入 5mL 硝酸溶液(93.1.3.6),加热溶解烧杯中残留物,移入 25mL 具塞比色管中,再用总体积为 10mL 的纯水,分三次洗涤烧杯,洗液合并于比色管中。

93.1.4.6 另取 25mL 比色管 8 支,分别加入铅标准使用溶液(93.1.3.13)0,0.05,0.10,0.20,0.40,0.60,0.80 及 1.00mL,各加 5mL 硝酸溶液(93.1.3.6),补加纯水到 15mL。

93.1.4.7 向样品管及标准系列管中各加 0.5mL 柠檬酸铵溶液(93.1.3.9),0.5mL 盐酸羟胺溶液(93.1.3.10)及二滴百里酚蓝指示剂(93.1.3.14),混匀。滴加氨水使溶液由绿变蓝,在各加 0.5 mL 氰化钾溶液(93.1.3.11)及 2.0mL 双硫脲四氯化碳使用溶液(93.1.3.8)。强烈振摇 30s 静置分层,在白色背景下通过水平光线,目视比色定量。

93.1.4.8 从水样管减去试剂空白计算四乙基铅含量。

93.1.5 计算

$$\rho[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] = \frac{m \times 1.56}{V} \dots\dots\dots (93-1)$$

式中: $\rho[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ —水样中四乙基铅的质量浓度[以 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 计],mg/L;

m—相当于标准管中铅的质量, μg ;

1.56—1mol 铅相当于 1mol 四乙基铅的质量换算系数;

V—水样体积(mL)。

93.1.6 准确度

本规范测定四乙基铅在 0.1~1.0 μg 之间的回收率为 90%~110%。

94 钼

94.1 无火焰原子吸收分光光度法

94.1.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中钼的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中钼的测定。

本规范最低检测质量为 46.2 μg ,若取 20 μL 水样测定,最低检测浓度为 2.31 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

94.1.2 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出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

94.1.3 试剂

94.1.3.1 钼标准储备溶液:称取 1.8398g 钼酸铵 $\{(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 用氨水(1+99)溶解,并定容至 1000mL,此溶液 $\rho(\text{Mo}) = 1\text{mg/mL}$ 。

94.1.3.2 钼标准中间溶液:取钼标准储备溶液(94.1.3.1)5.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Mo}) = 50\mu\text{g/mL}$ 。

94.1.3.3 钼标准使用溶液:取钼标准中间溶液(94.1.3.2)2.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Mo}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

94.1.4 仪器

94.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

94.1.4.2 钼元素空心阴极灯。

94.1.4.3 氩气钢瓶。

94.1.4.4 微量加样器:20 μ L。

94.1.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

94.1.5 仪器参数

表 94-1 测定钼的原子化条件

元素	波长 nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Mo	313.3	120	30	1800	30	2600	5

94.1.6 分析步骤

94.1.6.1 吸取钼标准使用溶液(94.1.3.3)0,1.00,2.00,3.00 和 4.00mL 于 5 个 100mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(\text{Mo})=0,10,20,30$ 和 40ng 的标准系列。

94.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 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,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于标准曲线中等浓度的标准溶液。

94.1.7 计算

94.1.7.1 直接进样品水样,可从吸光度-浓度($\mu\text{g/L}$)工作曲线直接查得水样中待测金属的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

94.1.7.2 若样品经处理或稀释,从吸光度-浓度工作曲线查出钼的浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Mo}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (94-1)$$

式中: $\rho(\text{Mo})$ —水样中钼的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中钼的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —水样稀释后的体积,mL;

V —原水样体积,mL。

95 钴

95.1 无火焰原子吸收分光光度法

95.1.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中钴的含量。

本规范适用于生活饮用水其水源水中钴的测定。

本规范最低检测质量为 38.2pg,若取 20 μ L 水样测定,则最低检测浓度为 1.91 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

95.1.2 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出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

95.1.3 试剂

95.1.3.1 钴标准储备溶液:称取 1.0000g 金属钴(高纯或光谱纯),溶于 10mL 硝酸溶液(1+1)中,加热驱除二氧化氮,用水定容至 1000mL。此溶液 $\rho(\text{Co})=1\text{mg/mL}$ 。

95.1.3.2 钴标准中间溶液:取钴标准储备溶液(95.1.3.1)5.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Co})=50\mu\text{g/mL}$ 。

95.1.3.3 钴标准使用溶液:取钴标准中间溶液(95.1.3.2)2.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液

(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Co}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

95.1.3.4 硝酸镁(50g/L):称取优级纯硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 5g,加水溶解并定容至100mL。

95.1.4 仪器

95.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

95.1.4.2 钴元素空心阴极灯。

95.1.4.3 氩气钢瓶。

95.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

95.1.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

95.1.5 仪器参数

表 95-1 测定钴的原子化条件

元素	波长 nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Co	240.7	120	30	1400	30	2400	5

95.1.6 分析步骤

95.1.6.1 吸取钴标准使用溶液(95.1.3.3)0,1.00,2.00,3.00和4.00mL于5个100mL容量瓶内,分别加入硝酸镁溶液(95.1.3.4)1.0mL,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(\text{Co}) = 0,10,20,30,$ 和40ng/mL的标准系列。

95.1.6.2 吸取10mL水样,加入硝酸镁溶液(95.1.3.4)0.1mL,同时取10mL硝酸溶液(1+99),加入硝酸镁溶液(95.1.3.4)0.1mL,作为试剂空白。

95.1.6.3 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,记录吸收峰值或峰面积,每测定10个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

95.1.7 计算

从吸光度—浓度工作曲线查出钴浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Co}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (95-1)$$

式中: $\rho(\text{Co})$ —水样中钴的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中钴的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —测定样品的体积,mL;

V —原水样体积,mL。

96 镍

96.1 无火焰原子吸收分光光度法

96.1.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中镍的含量。

本规范适用于生活饮用水其水源水中镍的测定。

本规范最低检测质量为49.6pg,若取20 μL 水样测定,则最低检测浓度为2.48 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

96.1.2 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出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

96.1.3 试剂

96.1.3.1 镍标准储备溶液:称取 1.0000g 金属镍(高纯或光谱纯),溶于 10mL 硝酸溶液(1+1)中,加热驱除二氧化氮,用水定容至 1000mL。此溶液 $\rho(\text{Ni}) = 1\text{mg/mL}$ 。

96.1.3.2 镍标准中间溶液:取镍标准储备溶液(96.1.3.1)5.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Ni}) = 50\mu\text{g/mL}$ 。

96.1.3.3 镍标准使用溶液:取镍标准中间溶液(96.1.3.2)2.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Ni}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

96.1.3.4 硝酸镁(50g/L):称取优级纯硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ 5g,加水溶解并定容至 100mL。

96.1.4 仪器

96.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

96.1.4.2 镍元素空心阴极灯。

96.1.4.3 氩气钢瓶。

96.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

96.1.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

96.1.5 仪器参数

表 96-1 测定镍的原子化条件

元素	波长 nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Ni	232.0	120	30	1400	30	2400	5

96.1.6 分析步骤

96.1.6.1 吸取镍标准使用溶液(96.1.3.3)0,0.50,1.00,2.00 和 3.00mL 于 5 个 100mL 容量瓶内,分别加入硝酸镁溶液(96.1.3.4)1.0mL,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(\text{Ni}) = 0,5,10,20$ 和 30ng/mL 的标准系列。

96.1.6.2 吸取 10mL 水样,加入硝酸镁溶液(96.1.3.4)0.1mL,同时取 10mL 硝酸溶液(1+99),加入硝酸镁溶液(96.1.3.4)0.1mL,作为试剂空白。

96.1.6.3 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,记录吸收峰值或峰面积,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

96.1.7 计算

从吸光度—浓度工作曲线查出镍浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Ni}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (96-1)$$

式中: $\rho(\text{Ni})$ —水样中镍的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中镍的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —测定样品的体积,mL;

V —原水样体积,mL。

97 钡

97.1 无火焰原子吸收分光光度法

97.1.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中钡的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中钡的测定。

本规范最低检测质量为 123.6pg,若取 20 μL 水样测定,最低检测浓度为 6.18 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

97.1.2 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出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

97.1.3 试剂

97.1.3.1 钡标准储备溶液:称取1.7788g氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,含量99.99%)于250mL烧杯中,加水溶解,加入硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)10mL,转移至1000mL容量瓶中,并加水定容。此溶液 $\rho(\text{Ba}) = 1\text{mg/mL}$ 。

97.1.3.2 钡标准中间溶液:取钡标准储备溶液(97.1.3.1)5.00mL于100mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Ba}) = 50\mu\text{g/mL}$ 。

97.1.3.3 钡标准使用溶液:取钡标准中间溶液(97.1.3.2)2.00mL于100mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Ba}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

97.1.4 仪器

97.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

97.1.4.2 钡元素空心阴极灯。

97.1.4.3 氩气钢瓶。

97.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

97.1.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

97.1.5 仪器参数

表 97-1 测定钡的原子化条件

元素	波长 nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
Ba	553.6	120	30	1100	30	2600	5

97.1.6 分析步骤

97.1.6.1 吸取钡标准使用溶液(97.1.3.3)0,2.00,4.00,6.00和8.00mL于5个100mL容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 $\rho(\text{Ba}) = 0,20,40,60$ 和80ng/mL的标准系列。

97.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取20 μL 试剂空白[用(1+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,记录吸收峰值或峰面积,每测定10个样品之间,加测一个内控样品或相当于标准曲线中等浓度的标准溶液。

97.1.7 计算

97.1.7.1 直接进样品水样,可从吸光度—浓度($\mu\text{g/L}$)工作曲线直接查得水样中待测金属的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

97.1.7.2 若样品经处理或稀释,从吸光度—浓度工作曲线查出钡的浓度后,按下式计算

$$\rho(\text{Ba}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (97-1)$$

式中: $\rho(\text{Ba})$ —水样中钡的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中钡的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —水样稀释后的体积,mL;

V —原水样体积,mL。

98 钛

98.1 催化示波极谱法

98.1.1 范围

本规范规定了用催化示波极谱法测定生活饮用水及其水源水中的钛。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中钛的含量。

水中大量的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 不干扰测定(钛含量的 106 倍);1000 倍的 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ag^+ ;500 倍的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ;300 倍的 Bi^{3+} ;200 倍的 Co^{2+} ;100 倍的 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} ;50 倍的 Mo^{6+} ;8 倍的 Cr^{3+} 、 V^{5+} 均不干扰测定。

本规范最低检测质量为 $0.002\mu g$,若取 $5.00mL$ 水样测定,最检测质量浓度为 $0.4\mu g/L$ 。

98.1.2 原理

水中活性钛与铜铁试剂作用形成配位化合物,在六亚甲基四胺—硫酸钠—酒石酸钾钠(pH 6~6.4)体系中,生成电活性配位化合物,于峰电位 $-0.92V$ 处产生一个灵敏的配合吸附催化极谱峰。其峰高与钛浓度呈线性关系,可测定水中钛含量。

98.1.3 试剂

所用水均为去离子蒸馏水(蒸馏时加少许高锰酸钾和硫酸)。

98.1.3.1 铜铁试剂溶液(10g/L):称取 1.0g 铜铁试剂($C_6H_9N_3O_2$,N-亚硝基苯胍铵,又名铜铁灵),溶于少量纯水中并稀释成 100mL。冰箱内保存可用一周。

98.1.3.2 氨水(5+95):量取氨水($\rho_{20}=0.88g/mL$)5.0mL,加纯水 95mL,混匀。

98.1.3.3 硫酸钠溶液(100g/L):称取 50g 硫酸钠溶于少量纯水中并稀释至 500mL。

98.1.3.4 六亚甲基四胺—酒石酸钾钠溶液:称取 20g 六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$,又名乌洛托品)和 5g 酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$),溶于 230mL 纯水中,加 3mL 盐酸($\rho_{20}=1.19g/mL$),放置过夜,调 pH 至 6.3,用纯水定容至 250mL。

98.1.3.5 六亚甲基四胺—硫酸钠混合溶液:将 100mL 六亚甲基四胺—酒石酸钾钠溶液(98.1.3.4)和 100mL 硫酸钠溶液(98.1.3.3)倾入一分液漏斗中,加 8mL 铜铁试剂(98.1.3.1),混匀。室温下放置 30min,加氯仿 10mL,猛烈振摇 200 次,静置分层,弃去有机,水相备用。必要时再萃取净化一次。

98.1.3.6 钛标准储备溶液 [$\rho(Ti)=200\mu g/mL$]:称取优级纯二氧化钛(TiO_2)0.1670g 置于含有 4g 硫酸铵的 70mL 硫酸($\rho_{20}=1.84g/mL$)中,加热溶解,直至溶液变成清液,取下放冷,移入盛有 100mL 纯水的 500mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀。

98.1.3.7 钛标准中间溶液 [$\rho(Ti)=1\mu g/mL$]:取标准储备溶液(98.1.3.6)0.50mL 于 100mL 容量瓶中,用盐酸溶液(1+1)稀释至刻度,混匀。可用一周。

98.1.3.8 钛标准使用溶液 [$\rho(Ti)=0.01\mu g/mL$]:临用前,用盐酸溶液(1+1)将钛标准中间液(98.1.3.7)稀释。

98.1.3.9 甲基红溶液(10g/L):称取 1.0g 甲基红,溶于少量乙醇 [$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$],并用乙醇稀释至 100mL。

98.1.4 仪器

98.1.4.1 酸度计。

98.1.4.2 示波极谱仪。

98.1.5 分析步骤

98.1.5.1 吸取经盐酸酸化的水样[采集水样时每 100mL 水样加 0.5mL 盐酸($\rho_{20}=1.19g/mL$)],如水样浑浊,则过滤后加盐酸]5.0mL 于 10mL 比色管中,在沸水浴上加热 30min,取下放冷,加 1 滴甲基红(98.1.3.9),滴加氨水(98.1.3.2)至溶液刚变黄色为止。

98.1.5.2 另取 8 支 10mL 比色管,分别加钛标准使用溶液(98.1.3.8) 0,0.20,0.30,0.40,0.60,0.80 和 1.00mL。

98.1.5.3 向水样及标准管中各加 2.0mL 六亚甲基四胺—硫酸钠混合液(98.1.3.5)和 0.4mL 铜铁试剂溶液(98.1.3.1),加纯水至 10mL,混匀。

98.1.5.4 于 $30^\circ C$ 水浴中放置 30min,取出冷至室温后,倒入电解池中,插入三电极,于起始电位 $-0.70V$,峰电位为 $-0.92V$,电流倍率为 0.015,测量导数峰高。

98.1.5.5 以峰高对钛含量作图,绘制标准曲线,并从曲线查出水样中钛的质量。

98.1.6 计算

$$\rho(\text{Ti}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (98-1)$$

式中: $\rho(\text{Ti})$ —水样中钛(Ti)的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m —从标准曲线查得水样中钛的质量, ng ;

V —水样体积, mL 。

98.1.7 精密度和准确度

三个不同实验室在不同的天数测定质量浓度为 $0.2\sim 10\mu\text{g/L}$ 钛的合成水样14次,相对标准偏差不超过10%;同一份水样($0.62\mu\text{g/L}$)测定6次其相对标准偏差为8%。水样回收率:河水为87%~100%,深井水89%~102%,自来水97%~106%,矿泉水91%。

98.2 水杨基荧光酮—分光光度法

98.2.1 范围

本规范规定了用水杨基荧光酮—溴代十六烷基三甲胺分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的钛。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中钛的含量。

水中可能含的一些离子:钙、镁、铁、锰、铅、铜、铬、钠等在一般含量范围内对方法无干扰。

本规范最低检测质量为 $0.2\mu\text{g}$ (以钛计),若取 10mL 水样测定,其最低检测质量浓度为 0.020mg/L 。

98.2.2 原理

钛离子在硫酸介质中,与水杨基荧光酮及溴代十六烷基三甲胺生成棕黄色三元络合物,在波长 540nm 处测定其吸光度。

98.2.3 试剂

98.2.3.1 抗坏血酸溶液(20g/L):当日配制。

98.2.3.2 硫酸溶液(5+95)。

98.2.3.3 水杨基荧光酮(SAF)溶液(0.001mol/L):称取 0.0336g 水杨基荧光酮($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$)于小烧杯中,加 5mL 盐酸溶液(5+7)及 50mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]溶解并用乙醇稀释至 100mL (避光保存)。

98.2.3.4 溴代十六烷基三甲胺(CTMAB)溶液:称取 1.822g 溴代十六烷基三甲胺($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$,CTMAB)溶于纯水中并稀释至 500mL (用时如出现晶粒,可用温水加温溶解)。

98.2.3.5 钛标准储备溶液[$\rho(\text{Ti})=100\mu\text{g/mL}$]:称取 0.370g 分析纯草酸钛钾[$\text{TiO}(\text{COOCCOOK})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$]用硫酸溶液(5+95)溶解,并定容至 500mL 。

98.2.3.6 钛标准使用溶液[$\rho(\text{Ti})=2\mu\text{g/mL}$]:吸取钛标准储备溶液(98.2.3.5) 2.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硫酸溶液(5+95)稀释至刻度。

98.2.4 仪器

98.2.4.1 容量瓶, 25mL 。

98.2.4.2 分光光度计。

98.2.5 分析步骤

98.2.5.1 吸取水样 10.0mL (含钛低于 $4\mu\text{g}$)置于 25mL 容量瓶中。

98.2.5.2 另取9个 25mL 容量瓶加入钛标准使用溶液(98.2.3.6) $0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00, 1.50$ 和 2.00mL ,加水至 10mL 。

98.2.5.3 在水样及标准系列中各加入 4mL 硫酸溶液(98.2.3.2)及 1mL 抗坏血酸溶液(98.2.3.1),混匀。加入 2mL 水杨基荧光酮溶液(98.2.3.3)及 4mL CTMAB溶液(98.2.3.4),用纯水稀释至刻度,摇匀,放置 5min 。

98.2.5.4 于波长 540nm 处,用 1cm 比色皿,以空白液为参比,测定吸光度。

98.2.5.5 绘制工作曲线,查出样品管中钛的质量。

98.2.6 计算

$$\rho(\text{Ti}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (98-2)$$

式中: $\rho(\text{Ti})$ —样品中钛(以 Ti 计)的质量浓度,mg/L;

m—从工作曲线查得水样中钛的质量, μg ;

V—水样体积,mL。

98.2.7 精密度与准确度

98.2.7.1 四个实验室用本规范各做了 10 次不同加标量的实验,相对标准偏差为 1.2%~3.6%。

98.2.7.2 四个实验室分别用自来水、深井水、纯水、矿泉水、温泉水、江水、湖水等作了回收试验,加标量 0.2~4.0 μg ,回收率 98%~106%。

99 钒

99.1 无火焰原子吸收分光光度法

99.1.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中钒的含量。

本规范适用于生活饮用水其水源水中钒的测定。

本规范最低检测质量为 139.6 μg ,若取 20 μL 水样测定,最低检测质量浓度为 6.98 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

99.1.2 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出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

99.1.3 试剂

99.1.3.1 钒标准储备溶液:称取 2.2966g 优级纯偏钒酸铵(NH_4VO_3),溶解于水中,加入 20mL 硝酸溶液(1+1),再用水定容至 1000mL,此溶液 $\rho(\text{V}) = 1\text{mg/mL}$ 。

99.1.3.2 钒标准中间溶液:取钒标准储备溶液(99.1.3.1)5.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{V}) = 50\mu\text{g/mL}$ 。

99.1.3.3 钒标准使用溶液:取钒标准中间溶液(99.1.3.2)2.00mL 于 100mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{V}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。

99.1.4 仪器

99.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

99.1.4.2 钒元素空心阴极灯。

99.1.4.3 氩气钢瓶。

99.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

99.1.4.5 聚乙烯瓶,100mL。

99.1.5 仪器参数

表 99-1 测定钒的原子化条件

元素	波长 nm	干燥		灰化		原子化	
		温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s	温度,℃	时间,s
V	318.3	120	30	1000	30	2600	5

99.1.6 分析步骤

99.1.6.1 吸取钒标准使用溶液(99.1.3.3)0,1.00,2.00,3.00 和 4.00mL 于 5 个 100mL 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 40ng/mL 的标准系列。

99.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 $20\mu\text{L}$ 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,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于工作曲线中等浓度的标准溶液。

99.1.7 计算

从吸光度—浓度工作曲线查出钒浓度后,按下式计算

$$\rho(V) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (99-1)$$

式中: $\rho(V)$ —水样中钒的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —从工作曲线上查得试样中钒的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_1 —水样稀释后的体积, mL ;

V —原水样体积, mL 。

100 锑

100.1 氢化原子吸收分光光度法

100.1.1 范围

本规范规定了用氢化原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中总锑的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中总锑含量的测定。

若取 25.0mL 水样测定,最低检测质量浓度为 $0.25\mu\text{g/L}$ 锑。

100.1.2 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°C 原子化, 217.6nm 波长测锑的吸光度。

100.1.3 试剂

100.1.3.1 还原溶液:称取 10g 优级纯碘化钾(KI)和 2g 分析纯硫脲($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$),溶于纯水中,并稀释至 100mL ,储于棕色瓶中。

100.1.3.2 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$),优级纯。

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

100.1.3.4 锑标准储备溶液 [$\rho(\text{Sb}) = 1\text{mg/mL}$]:称取 0.5000g 光谱纯锑于 100mL 烧杯中,加 10mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)和 5g 酒石酸,在水浴中温热使锑完全溶解,放冷后,转入 500mL 容量瓶中用纯水定容至 500mL ,摇匀。

100.1.3.5 锑标准使用溶液 [$\rho(\text{Sb}) = 0.1\mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00mL 锑标准储备溶液于 500mL 容量瓶中,加纯水稀释至 500mL 。按上法将所配成的标准溶液再稀释 100 倍。

100.1.4 仪器

100.1.4.1 原子吸收分光光度计,附氢化物发生器。

100.1.5 分析步骤

100.1.5.1 仪器操作:鉴于各种不同型号的仪器操作方法不相同,可根据仪器说明书,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°C ,氮气流量调至 1000mL/min ,用纯水清洗反应瓶,关闭反应器上的活塞 1 和 2(见图 100-1)即可进行样品测定。

100.1.5.2 水样测定

100.1.5.2.1 取 25.0mL 水样[如水样含锑量低于 $0.25\mu\text{g/L}$ 时,可取适量水样加 1mL 盐酸溶液(1+1)浓缩 2~5 倍],置于 25mL 比色管中,加入 1.0mL 还原溶液(100.1.3.1), 0.5mL 盐酸(100.1.3.2),摇匀,放置 30min 。

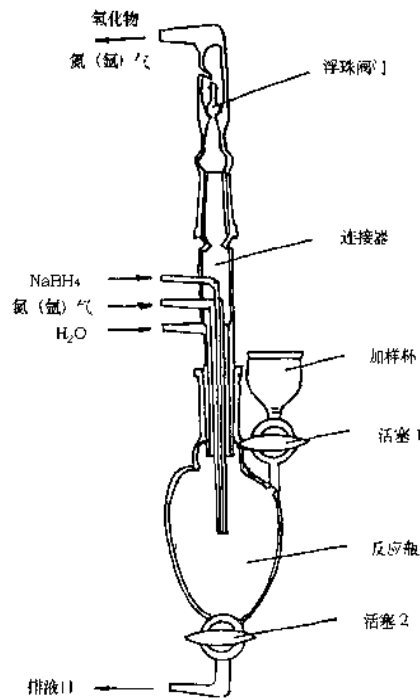


图 100-1 反应器示意图

100.1.5.2.2 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 3mL 硼氢化钠溶液(100.1.3.3)。

100.1.5.2.3 以氮气流量 1000mL/min,原子化温度为 930℃,光谱通带为 0.4nm,波长 217.6nm,测定锑的吸光度或用记录仪记录峰值。

100.1.5.2.4 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。

100.1.5.3 标准曲线的制备:取 6 个 25mL 比色管,分别加入锑标准使用溶液(100.1.3.5)0,0.25,0.50,1.00,1.50 和 2.50mL,加入纯水至 25.0mL,摇匀。按 100.1.5.2 测定锑的吸光度,绘制工作曲线,由工作曲线上查出水样中锑的含量。

100.1.6 计算

$$\rho(\text{Sb}) = \frac{m \times 1000}{V} \dots\dots\dots (100-1)$$

式中: $\rho(\text{Sb})$ —水样中锑的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

m —从工作曲线上查得样品中锑的质量, μg ;

V —水样体积, mL。

100.1.7 精密度和准确度

四个实验室测定锑的含量范围为 0.21~10.0 $\mu\text{g/L}$ 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 1.5~3.2 $\mu\text{g/L}$ 的浓缩水样,其相对标准偏差为 2.9%~13.2%,回收率为 92%~116%。

101 铍

101.1 桑色素荧光分光光度法

101.1.1 范围

本规范规定了用桑色素荧光分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铍的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中铍的测定。

本规范最低检测质量为 0.1 $\mu\text{g}(\text{Be})$,若取 20mL 水样测定,最低检测质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$;若取 500mL 水样富集后为 0.2 $\mu\text{g/L}(\text{Be})$ 。

101.1.2 原理

铍在碱性溶液中与桑色素反应生成黄绿色荧光化合物,测定荧光强度定量。低含量的铍在 pH5~8 与乙酰丙酮形成的络合物可被四氯化碳萃取,予以富集。

101.1.3 试剂

101.1.3.1 无荧光纯水:去离子水或蒸馏法制得的纯水加硫酸酸化后,投入一粒高锰酸钾晶体,重蒸馏。使用前检查应无荧光。

101.1.3.2 四氯化碳(重蒸馏)。

101.1.3.3 乙酰丙酮-丙酮混合液(15+85)。

101.1.3.4 盐酸溶液(1+19)。

101.1.3.5 氢氧化钠溶液(40g/L)。

101.1.3.6 桑色素溶液(0.5g/L):称取桑色素[3,5,7,2',4'-五羟基黄酮($C_{15}H_{10}O_7$)]50mg,于100mL无水乙醇或丙酮中,储存在棕色试剂瓶中,在冰箱中保存。

101.1.3.7 盐酸溶液(1+11)。

101.1.3.8 盐酸溶液(1+1)。

101.1.3.9 乙二胺四乙酸二钠溶液(100g/L)。

101.1.3.10 硼酸缓冲溶液:称取 8.0g 氢氧化钠和 7.78g 硼酸,加纯水溶解后,稀释至 200mL。

101.1.3.11 铍标准储备溶液 [$\rho(\text{Be}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$]:称取 0.1968g 硫酸铍($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)于 100mL 容量瓶中,加盐酸溶液(1+19)5mL 溶解后,加纯水至刻度。储存于玻璃瓶中。在冰箱中保存。

101.1.3.12 铍标准使用溶液 [$\rho(\text{Be}) = 1\mu\text{g}/\text{mL}$]:吸取铍标准储备溶液(101.1.3.11) 5.0mL,于 500mL 容量瓶中,加水至刻度。临用时配制。

101.1.3.13 刚果红试纸。

101.1.3.14 溴甲酚绿指示剂溶液(1g/L):用乙醇 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$] 配制。

101.1.4 仪器

101.1.4.1 荧光分光光度计。

101.1.4.2 分液漏斗,1000mL。

101.1.4.3 蒸发皿,50mL。

101.1.4.4 具塞比色管,25mL。

101.1.5 分析步骤

101.1.5.1 吸取 20mL 水样于 25mL 具塞比色管中。

101.1.5.2 于 6 支 25mL 具塞比色管中分别加入铍标准使用溶液(101.1.3.12)0,0.10,0.30,0.50,0.70 和 1.00mL,各加纯水至 20mL。

101.1.5.3 以刚果红试纸(101.1.3.13)为指示,用盐酸溶液(101.1.3.4)和氢氧化钠溶液(101.1.3.5)调节 pH 值至使刚果红试纸呈红紫色,加乙二胺四乙酸二钠溶液(101.1.3.9)1.0mL,混匀,加硼酸缓冲溶液(101.1.3.10)2.5mL,混匀,加入 0.12mL 桑色素溶液(101.1.3.6),用纯水稀释至刻度,混匀,40min 后在 430nm 激发波长,狭缝 5nm,发射波长 530nm,狭缝 10nm,测量荧光强度。

101.1.5.4 低含量铍的富集方法:取水样 500mL,于 1000mL 分液漏斗中。另取 6 个 1000mL 分液漏斗,各加纯水(101.1.3.1)500mL,分别加入 0,0.10,0.30,0.50,0.70 和 1.0mL 铍标准使用溶液(101.1.3.12),混匀,于水样及标准中各加乙二胺四乙酸二钠溶液(101.1.3.9)10mL,5 滴溴甲酚绿指示剂溶液(101.1.3.14),用盐酸溶液(101.1.3.4)和氢氧化钠溶液(101.1.3.5)调节 pH 值使溶液呈蓝色为止。加乙酰丙酮-丙酮混合液(101.1.3.3)10mL,混匀,放置 5min,加入 10mL 四氯化碳(101.1.3.2)振荡萃取 2min,静置分层,收集四氯化碳于蒸发皿中。再用 10mL 四氯化碳萃取一次,合并四氯化碳于蒸发皿中。加 2mL 盐酸溶液(101.1.3.8),在水浴上蒸干。取下蒸发皿加盐酸溶液(101.1.3.7)2mL,溶解残渣并用热纯水转移至 25mL 具塞比色管中,用热纯水洗蒸发皿数次,合并洗液于比色管中,加纯水至 20mL,按 101.1.5.3 步骤操作。

101.1.5.5 绘制标准曲线,从曲线上查出水样管中铍的质量。

101.1.6 计算

$$\rho(\text{Be}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (101-1)$$

式中： $\rho(\text{Be})$ —水样中铍的质量浓度，mg/L；

m —相当于铍标准的质量， μg ；

V —水样体积，mL。

101.2 铝试剂(金精三羧酸铵)分光光度法

101.2.1 范围

本规范规定了用铝试剂(金精三羧酸铵)分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铍的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中铍的测定。

本规范最低检测质量为 $0.5\mu\text{g}$ ，若取 50mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 。

水中较低含量铝，钴，铜，铁，锰，镍，钛，锌及锆的干扰，可用乙二胺四乙酸(EDTA)隐蔽。铜含量大于 10mg/L 时必需增加 EDTA 的用量，铜与铝试剂在 515nm 有吸收，必要时可于标准系列中加入同样质量的铜予以校正。含有机铍的样品可分解后进行测定。

101.2.2 原理

在乙酸缓冲溶液中，铍与铝试剂生成红色染料，在 515nm 波长测量吸光度定量。

101.2.3 试剂

101.2.3.1 氨水($\rho_{20} = 0.88\text{g/mL}$)。

101.2.3.2 乙二胺四乙酸溶液(25g/L)：称取 2.5g 乙二胺四乙酸，置于 250mL 烧杯中，加 30mL 纯水溶解后，加 1 滴甲基红指示剂溶液(101.2.3.6)，用氨水(101.2.3.1)中和至中性，用纯水稀释至 100mL 。

101.2.3.3 铝试剂缓冲溶液：称取 250g 乙酸铵，于 1000mL 烧杯中，加 500mL 纯水， 40mL 冰乙酸，搅拌使完全溶解，必要时可过滤。称取 0.5g 铝试剂(金精三羧酸铵)于 25mL 纯水中，并加入上述缓冲液中。另称取 1.5g 苯甲酸，溶于 10mL 甲酸中，边搅拌边加入上述缓冲液中。再称取 5g 明胶，于 250mL 烧杯中加 125mL 纯水，于沸水浴内加热溶化，倾入含有 250mL 纯水的 500mL 容量瓶中，冷却后加纯水至刻度，混匀，最后将铝试剂缓冲液和明胶溶液合并，混匀，储存于棕色试剂瓶中，保存于冷暗处。

101.2.3.4 铍标准储备溶液 [$\rho(\text{Be}) = 1\text{mg/mL}$]：称取 9.28g 硫酸铍($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)于 100mL 纯水中，移入 500mL 容量瓶中，加纯水稀释至刻度。于玻璃瓶中保存。

101.2.3.5 铍标准使用溶液 [$\rho(\text{Be}) = 5\mu\text{g/mL}$]：吸取 5.00mL 铍标准储备溶液(101.1.3.11)，于 1000 容量瓶中，加纯水稀释至刻度。

101.2.3.6 甲基红指示剂溶液(0.5g/L)：称取 50mg 甲基红指示剂，溶于少量乙醇 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$] 中，并用乙醇稀释至 100mL 。

101.2.4 仪器

101.2.4.1 分光光度计， 515nm ， 5cm 比色皿。

101.2.5 分析步骤

101.2.5.1 样品的保存：为防止铍在容器壁吸附，于每升样品中加 1.5mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g/mL}$)。若仅需分析水溶性铍时，先将水样经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤，再加入硝酸酸化。

101.2.5.2 吸取 50mL 水样(或适量水样加纯水稀释至 50mL)于 100mL 容量瓶中。

101.2.5.3 吸取 $0, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00$ 和 4.00mL 铍标准使用溶液(101.2.3.5)分别加入 7 个 100mL 容量瓶中，加 2.0mL 乙二胺四乙酸溶液(101.2.3.2)，加纯水稀释至 75mL ，加 15mL 铝试剂缓冲液(101.2.3.3)用纯水稀释至 100mL ，充分混匀后于暗处放置 20min ，必要时可过滤，于 515nm 波长， 5cm 比色皿，测量吸光度。

101.2.5.4 绘制标准曲线，从标准曲线上查出铍的质量。

101.2.6 计算

$$\rho(\text{Be}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (101-2)$$

式中： $\rho(\text{Be})$ —水样中铍(Be)的质量浓度，mg/L；
m—相当于铍标准的质量， μg ；
V—水样体积，mL。

102 铊

102.1 无火焰原子吸收分光光度法

102.1.1 范围

本规范规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铊。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中铊的含量。

本规范最低检测质量为0.004ng，若取500mL水样，富集50倍后(成为10mL)，吸取20 μL 测定时，最低检测质量浓度为0.004 $\mu\text{g/L}$ 。

水样中含2.0mg/L Pb、Cd、Al；4.0mg/L Cu、Zn；5.0mg/L PO_4^{3-} ；8.0mg/L SiO_3^{2-} ；60mg/L Mg；400mg/L Ca；500mg/L Cl^- 时，对测定无明显干扰。

102.1.2 原理

在酸性条件下，用溴水作氧化剂，使水中铊呈三价态，用氨水调节pH使铊在碱性条件下，与氢氧化铁产生共沉淀，离心分离沉淀，用酸溶液溶解沉淀，进行原子吸收测定，吸收共振线的量与样品中总铊的含量成正比，可定量测定铊。

102.1.3 试剂

本规范配制试剂，稀释等用的纯水均为去离子水。

102.1.3.1 硝酸溶液(1+1)。

102.1.3.2 氨水(1+9)。

102.1.3.3 溴水，分析纯。

102.1.3.4 铁溶液[$\rho(\text{Fe})=4\text{mg/mL}$]：称取14.28g硫酸铁[$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]用去离子水稀释至1000mL。

102.1.3.5 铊标准储备溶液[$\rho(\text{Tl})=500\mu\text{g/mL}$]：称取0.0281g三氧化二铊(Tl_2O_3)溶于2mL硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)中，用去离子水定容至50mL。

102.1.4 仪器

102.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

102.1.4.2 空心阴极灯。

102.1.4.3 微量取样器，20 μL 。

102.1.4.4 离心机。

102.1.4.5 磁力搅拌器。

102.1.5 分析步骤

102.1.5.1 水样预处理：澄清的水样可直接进行共沉淀，若水样中含有悬浮物，应以0.45 μm 孔径的滤膜过滤，若不能立即分析时，应每升水样加1.5mL硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)酸化，使pH低于2，以保存样品。

取500mL水样于1000mL烧杯中，用硝酸溶液(102.1.3.1)酸化使pH=2，加溴水0.5~2mL使水样呈黄色1min不褪色为准，加入10mL铁溶液(102.1.4.4)在磁力搅拌下，滴加氨水(102.1.3.2)使pH>7，产生沉淀后放置过夜。次日，倾去上清液，沉淀分数次移入10mL离心管，离心15min，取出离心管，用吸管吸去上清液。用1mL硝酸溶液(102.1.3.1)溶解沉淀，并用去离子水洗涤烧杯，最后稀释至10mL，混匀。吸取20 μL 进行原子吸收测定。

102.1.5.2 仪器操作

鉴于各种不同型号的仪器操作方法各不相同，详细的操作细节参阅各自的仪器说明书，简要的步骤如下：

- 102.1.5.2.1 安装铊空心阴极灯,对准灯的位置,固定测定波长及狭缝。
 102.1.5.2.2 开启仪器电源及固定空心阴极灯电流,预热仪器,使光源稳定。
 102.1.5.2.3 调节石墨炉位置,使其处于光路中并获得最佳状态,安装好石墨管(带有平台)。
 102.1.5.2.4 开启冷却水和氦气气源阀,调节指定的流量。
 102.1.5.2.5 仪器工作条件,铊的适宜分析线为 276.7nm,光谱通带为 0.7nm,灯电流为 12mA,氦气流量为 50mL/min,进样量为 20 μ L,原子化具体条件如表 102-1。

表 102-1 测定铊的原子化条件

测定条件	干燥	灰化	原子化	烧灼
温度,℃	110	500	2300	2500
升温时间,s	2	1	1	1
保温时间,s	20	30	5	3

- 102.1.5.3 标准系列配制:用硝酸溶液(1+99)将铊标准储备溶液(102.1.4.5)稀释为 0,2.0,5.0,10.0,20.0,40.0 和 50.0 μ g/L 的铊标准溶液。以下按 102.1.5.2 步骤直接进行原子吸收测定。
 102.1.5.4 以吸光度或峰高值为纵座标,铊(Tl)的质量浓度为横座标,绘制标准曲线。
 102.1.5.5 从标准曲线上查得水样富集后铊的质量浓度。再按公式 102-1 计算水样铊的质量浓度。
 102.1.6 计算

$$\rho(\text{Tl}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (102-1)$$

式中: $\rho(\text{Tl})$ —水样中铊的质量浓度, μ g/L;
 ρ_1 —标准曲线上查得铊的质量浓度, μ g/L;
 V_1 —水样富集后体积,mL;
 V —水样体积,mL。

- 102.1.7 精密度和准确度
 三个实验室对铊含量为 0.8 μ g/L 合成水样,测定回收率为 95%~103.5%;相对标准偏差为 2.74%~4.55%

103 硼

103.1 甲亚胺-H 分光光度法

103.1.1 范围

本规范规定了用甲亚胺-H 分光光度法测定生活饮用水及其水源水中硼的含量。
 本规范适用于生活饮用水及其水源水中可溶性硼的测定。
 本规范最低检测质量为 1.0 μ g,若取 5.0mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.20mg/L。

103.1.2 原理

硼与甲亚胺-H 形成黄色配合物,其颜色与硼的浓度在一定范围成线性关系。

103.1.3 试剂

103.1.3.1 甲亚胺-H 溶液(5g/L):称取 0.5g 甲亚胺-H($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{S}_2\text{N}$),2.0g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),加 100mL 纯水,微热(<50 $^{\circ}$ C)使完全溶解,此溶液需临用时配制。

注:甲亚胺-H 的合成。将 18g H 酸[$\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})\text{SO}_3\text{N}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$]溶于 1L 水中,稍加热使之溶解完全。用氢氧化钾(100g/L)中和至中性,缓缓加入盐酸($\rho_{20} = 1.18\text{g/mL}$)20mL,并不断搅拌,加入 20mL 水杨醛。40 $^{\circ}$ C 加热 1 小时,并不停搅拌。静置 16h。干布氏漏斗上抽滤。用少量无水乙醇洗涤 4~5 次,抽干。于 40 $^{\circ}$ C 烤箱中干燥 2h(或自然干燥),储存于干燥器中。

103.1.3.2 乙酸盐缓冲液(pH5.6):称取 75g 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)和 5.0g Na_2EDTA 溶于 110mL 纯水中;加入 37.5mL 冰乙酸($\rho_{20} = 1.06\text{g/mL}$)。

103.1.3.3 硼标准储备溶液[$\rho(\text{B}) = 100\mu\text{g/mL}$]:称取 0.2860g 硼酸(H_3BO_3),加纯水溶解,并定容至 500mL。储存于聚乙烯试剂瓶中。

103.1.3.4 硼标准使用溶液[$\rho(B) = 10\mu\text{g}/\text{mL}$]:吸取 10.0mL 硼标准储备溶液(103.1.3.3)于 100mL 容量瓶中,加纯水稀释至刻度。储存于聚乙烯瓶中。

103.1.4 仪器

103.1.4.1 分光光度计

103.1.4.2 具塞比色管(无硼),10mL。

103.1.5 分析步骤

103.1.5.1 吸取水样 5.0mL 于 10mL 比色管中。

103.1.5.2 吸取 0,0.10,0.30,0.50,0.70 和 1.00mL 硼标准使用溶液(103.1.3.4),分别置于 6 支 10mL 比色管中,用纯水稀释至 5.0mL。

103.1.5.3 加入 2.0mL 乙酸盐缓冲溶液(103.1.3.2),混匀。准确加入 2.0mL 甲亚胺-H 溶液(103.1.3.1),混匀后静置 90min。于 420nm 波长,1cm 比色皿,以试剂空白为参比,测量吸光度。

103.1.5.4 绘制工作曲线,从曲线上查出水样中硼的质量。

103.1.6 计算

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (103-1)$$

式中: $\rho(B)$ —水样中硼的质量浓度,mg/L;

m—相当于硼标准的质量, μg ;

V—水样的体积,mL。

103.1.7 精密度与准确度

测定含硼 0.24,0.46,0.97mg/L 的合成水样,相对标准偏差分别为 13.6%,3.9% 和 5.5%;对不同类型水样,加入硼 0.20—1.0mg/L,回收率为 88.3~115%。

104 氨氮

104.1 纳氏试剂分光光度法

104.1.1 范围

本规范规定了用纳氏试剂分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的氨氮。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中氨氮的含量。

水中常见的钙、镁、铁等离子能在测定过程中生成沉淀,可加入酒石酸钾钠掩蔽。水样中余氯与氨结合成氯胺,可用硫代硫酸钠脱氯。水中悬浮物可用硫酸锌和氢氧化钠混凝沉淀除去。

硫化物、铜、醛等亦可引起溶液浑浊。脂肪胺、芳香胺、亚铁等可与碘化汞钾产生颜色。水中带有颜色的物质,亦能发生干扰。遇此情况,可用蒸馏法除去。

本规范最低检测质量为 1.00 μg 氨氮(以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 计),若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.02mg/L(以 $\text{NH}_3\text{-N}$ 计)。

104.1.2 原理

水中氨与纳氏试剂(K_2HgI_4)在碱性条件下生成黄至棕色的化合物($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OI}$),其色度与氨氮含量成正比。

104.1.3 试剂

本规范所有试剂均需用不含氨的纯水配制。无氨水可用一般纯水通过强酸型阳离子交换树脂或者加硫酸和高锰酸钾后重蒸馏制得。

104.1.3.1 硫代硫酸钠溶液(3.5g/L):称取 0.35g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,并稀释至 100mL。此溶液 0.4mL 能除去 200mL 水样中的余氯为 1mg/L。使用时可按水样中余氯的质量浓度计算加入量。

104.1.3.2 四硼酸钠溶液(9.5g/L):称取 9.5g 四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)用纯水溶解,并稀释为 1000mL。

104.1.3.3 氢氧化钠溶液(4g/L):称取 4g 氢氧化钠,用纯水溶解,并稀释为 1000mL。

104.1.3.4 硼酸盐缓冲溶液:量取 88mL 氢氧化钠溶液(104.1.3.3),用四硼酸钠溶液(104.1.3.2)

稀释为 1000mL。

104.1.3.5 硼酸溶液(20g/L):称取 20g 硼酸,溶于纯水中,并稀释至 1000mL。

104.1.3.6 硫酸锌溶液(100g/L):称取 10g 硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$),溶于少量纯水中,并稀释至 100mL。

104.1.3.7 氢氧化钠溶液(240g/L):称取 24g 氢氧化钠溶于纯水中,并稀释至 100mL。

104.1.3.8 酒石酸钾钠溶液(500g/L):称取 50g 酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$),溶于 100mL 纯水中,加热煮沸至不含氨为止,冷却后再用纯水补充至 100mL。

104.1.3.9 氢氧化钠溶液(320g/L):称取 160g 氢氧化钠,用纯水溶解,并稀释为 500mL。

104.1.3.10 纳氏试剂:称取 100g 碘化汞(HgI_2)及 70g 碘化钾(KI),溶于少量纯水中,将此溶液缓缓倒入已冷却的 500mL 氢氧化钠溶液(104.1.3.9)中,并不停搅拌,然后再以纯水稀释至 1000mL。储于棕色瓶中,用橡胶塞塞紧,避光保存。试剂有毒,应谨慎使用。

注:配制试剂时应注意勿使碘化钾过剩。过量的碘离子将影响有色络合物的生成,使发色变浅。储存已久的纳氏试剂,使用前应先使用已知量的氨氮标准溶液显色,并核对吸光度;加入试剂后 2h 内不得出现浑浊,否则应重新配制。

104.1.3.11 氨氮标准储备溶液 [$\rho(NH_3 - N) = 1mg/mL$]:将氯化铵(NH_4Cl)置于烘箱内,在 105℃ 烘烤 1h,冷却后称取 3.8190g,溶于纯水中于容量瓶内定容至 1000mL。

104.1.3.12 氨氮标准使用液 [$\rho(NH_3 - N) = 10\mu g/mL$](临用时配制):吸取 10.00mL 氨氮标准储备溶液(104.1.3.11),用纯水定容到 1000mL。

104.1.4 仪器

104.1.4.1 全玻璃蒸馏器,500mL。

104.1.4.2 具塞比色管,50mL。

104.1.4.3 分光光度计。

104.1.5 样品的预处理

水样中氨氮不稳定,采样时每升水样加 0.8mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84mg/L$),4℃ 保存并尽快分析。

无色澄清的水样可直接测定。色度、浑浊度较高和于扰物质较多的水样,需经过蒸馏或混凝沉淀等预处理步骤。

104.1.5.1 蒸馏

104.1.5.1.1 取 200mL 纯水于全玻璃蒸馏器中,加入 5mL 硼酸盐缓冲液(104.1.3.4)及数粒玻璃珠,加热蒸馏,直至馏出液用纳氏试剂(104.1.3.10)检不出氨为止。稍冷后倾出并弃去蒸馏瓶中残液,量取 200mL 水样(或取适量,加纯水稀释至 200mL)于蒸馏瓶中,根据水中余氯含量,计算并加入适量硫代硫酸钠溶液(104.1.3.1)脱氯。用氢氧化钠溶液(104.1.3.3)调节水样至呈中性。

104.1.5.1.2 加入 5mL 硼酸盐缓冲液(104.1.3.4),加热蒸馏。用 200mL 容量瓶为接收瓶,内装 20mL 硼酸溶液(104.1.3.5)作为吸收液。蒸馏器的冷凝管末端要插入吸收液中。待蒸出 150mL 左右,使冷凝管末端离开液面,继续蒸馏以清洗冷凝管。最后用纯水稀释至刻度,摇匀,供比色用。

104.1.5.2 混凝沉淀

取 200mL 水样,加入 2mL 硫酸锌溶液(104.1.3.6),混匀。加入 0.8~1mL 氢氧化钠溶液(104.1.3.7),使 pH 值为 10.5,静置数分钟,倾出上清液供比色用。

经硫酸锌和氢氧化钠沉淀的水样,静置后一般均能澄清。如必需过滤时,应注意滤纸中的铵盐对水样的污染,必需预先将滤纸用无氨纯水反复淋洗,至用纳氏试剂检查不出氨后再使用。

104.1.6 分析步骤

104.1.6.1 取 50.0mL 澄清水样或经预处理的水样(如氨氮含量大于 0.1mg,则取适量水样加纯水至 50mL)于 50mL 比色管中。

104.1.6.2 另取 50mL 比色管 8 支,分别加入氨氮标准使用溶液(104.1.3.12)0,0.10,0.20,0.30,0.50,0.70,0.90 及 1.20mL,对高浓度氨氮的标准系列,则分别加入标准使用溶液 0,0.50,1.00,2.00,

4.00, 6.00, 8.00 及 10.00mL, 用纯水稀释至 50mL。

104.1.6.3 向水样及标准溶液管内分别加入 1mL 酒石酸钾钠溶液(104.1.3.8)(经蒸馏预处理过的水样, 水样及标准管中均不加此试剂), 混匀, 加 1.0mL 纳氏试剂(104.1.3.10)混匀后放置 10min, 于 420nm 波长下, 用 1cm 比色皿, 以纯水作参比, 测定吸光度; 如氨氮含量低于 30 μ g, 改用 3cm 比色皿, 低于 10 μ g 可用目视比色。

注: 经蒸馏处理的水样, 只向各标准管中各加 5mL 硼酸溶液(104.1.3.5)。然后向水样及标准管各加 2mL 纳氏试剂(104.1.3.10)。

104.1.6.4 绘制标准曲线, 从曲线上查出样品管中氨氮含量, 或目视比色记录水样中相当于氨氮标准的质量。

104.1.7 计算

$$\rho(\text{NH}_3 - \text{N}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (104-1)$$

式中: $\rho(\text{NH}_3 - \text{N})$ ——水样中氨氮($\text{NH}_3 - \text{N}$)的质量浓度, mg/L;

m——从标准曲线上查得的样品管中氨氮的质量, μ g;

V——水样体积, mL。

104.1.8 精密度与准确度

在 65 个实验室用本规范测定含氨氮 1.3mg/L 的合成水样, 其他离子质量浓度(mg/L)分别为: 硝酸盐氮, 1.59; 正磷酸盐, 0.154, 测定氨氮的相对标准偏差为 6.0%, 相对误差为 0。

104.2 酚盐分光光度法

104.2.1 范围

本规范规定了用酚盐分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的氨氮。

本规范适用于测定无色澄清生活饮用水其水源水中氨氮的含量。

单纯的悬浮物可通过 0.45 μ m 滤膜过滤, 干扰物较多的水样需经蒸馏后再进行测定。

本规范最低检测质量为 0.25 μ g, 如取 10mL 水样按本规范操作, 最低检测质量浓度为 0.025mg/L。

104.2.2 原理

氨在碱性溶液中与次氯酸盐生成一氯胺, 在亚硝基铁氰化钠催化下与酚生成吡啶酚蓝染料, 比色定量。一氯胺和吡啶酚蓝的形成均与溶液 pH 值有关。次氯酸与氨在 pH7.5 以上主要生成二氯胺, 当 pH 降低到 5~7 和 4.5 以下, 则分别生成二氯胺和三氯胺, 在 pH10.5~11.5 之间, 生成的一氯胺和吡啶酚蓝都较为稳定, 且呈色最深。用直接法比色测定时, 需加入柠檬酸防止水中钙、镁离子生成沉淀。

104.2.3 试剂

本规范所用试剂均需用不含氨的纯水配制。无氨水的制备方法同 104.1.3。

104.2.3.1 酚-乙醇溶液: 称取 62.5g 精制过的苯酚(无色), 溶于 45mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$]中, 保存于冰箱中, 如发现空白值增高, 应重配。

104.2.3.2 亚硝基铁氰化钠溶液: 称取 1g 亚硝基铁氰化钠[$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 又名硝普钠], 溶于少量纯水中, 稀释至 100mL, 储于冰箱中。如发现空白值增高, 应重配。

104.2.3.3 氢氧化钠溶液(240g/L): 称取 120g 氢氧化钠, 溶于 550mL 纯水中, 煮沸并蒸发至 450mL, 冷却后加纯水稀释到 500mL。

104.2.3.4 柠檬酸钠溶液(400g/L): 称取 200g 柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 600mL 纯水中, 煮沸蒸发至 450mL, 冷却后加纯水稀释至 500mL。

104.2.3.5 酚盐-柠檬酸盐溶液: 将 3.0mL 亚硝基铁氰化钠溶液(104.2.3.2)、5.0mL 酚-乙醇溶液(104.2.3.1)、6.5mL 氢氧化钠溶液(104.2.3.3)及 50mL 柠檬酸钠溶液(104.2.3.4)加以混合。在冰箱中保存, 可使用 2~3 天。

104.2.3.6 含氯缓冲溶液: 称取 12g 无水碳酸钠(Na_2CO_3)及 0.8g 碳酸氢钠(NaHCO_3), 溶于 100mL 纯水中。加入 34mL 次氯酸钠溶液(30g/L)(或称为安替福明), 并加纯水至 200mL, 放置 1h 后即可使

用。本试剂 1mL 用纯水稀释到 50mL,加入 1g 碘化钾及 3 滴硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),以淀粉溶液作指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0250\text{mol/L}$] 滴定生成的碘,应消耗 5.6mL 左右。如低于 4.5mL 应补加次氯酸钠溶液。104.2.3.5 和 104.2.3.6 二种试剂混合后 pH 值的校正:加 1.0mL 酚盐-柠檬酸盐溶液(104.2.3.5)和 0.4mL 含氯缓冲溶液(104.2.3.6)于 10mL 纯水中,其 pH 应在 11.4~11.8 之间,否则应在酚盐-柠檬酸盐溶液中再加入适量氢氧化钠溶液(104.2.3.3)。

104.2.3.7 氨氮标准储备液:同 104.1.3.11。

104.2.3.8 氨氮标准使用液 [$\rho(\text{NH}_3 - \text{N}) = 5\mu\text{g/mL}$] (临用时配制):吸取 5.00mL 氨氮标准储备溶液(104.2.3.7)于 1000mL 容量瓶中,加纯水稀释至刻度。

104.2.4 仪器

104.2.4.1 具塞比色管,10mL。

104.2.4.2 分光光度计

104.2.5 水样采集及储存

于每升水样中,加入 0.8mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),并在 4℃ 保存。如有可能,最好在采样时立即过滤,并加入试剂显色,使测定结果更为准确。

注:对于直接测定的水样,加硫酸固定时必须注意酸的用量。一般水样,每升加 0.8mL 硫酸已足够,碱度大的水样可适当增加。应注意勿使过量,以免使加显色剂后 pH 值不能控制在 10.5~11.5。

104.2.6 分析步骤

104.2.6.1 试剂空白值:取 10mL 纯水,置于 10mL 具塞比色管中,加入 0.4mL 含氯缓冲溶液(104.2.3.6),混匀,静置半小时,将存在于水中的微量氨氧化分解,然后加入 1.0mL 酚盐-柠檬酸盐溶液(104.2.3.5),静置 90min,测定吸光度,即为不包括稀释水在内的试剂空白值。

104.2.6.2 取 10.0mL 澄清水样或水样蒸馏液,于 10mL 具塞比色管中。

注:用蒸馏法预处理水样时可按 104.1.5.1.1 操作,改用 50mL 硫酸 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02\text{mol/L}$] 为吸收液。

104.2.6.3 标准系列的制备:分别吸取氨氮标准使用液(104.2.3.8)0,0.05,0.10,0.50,1.00,1.50,2.00 及 4.00mL 于 8 支 10mL 具塞比色管中,加纯水至 10mL 刻度。

104.2.6.4 向水样及标准管中各加入 1.0mL 酚盐-柠檬酸盐溶液(104.2.3.5),立即加入 0.4mL 含氯缓冲溶液(104.2.3.6),充分混匀,静置 90min 后,于 630nm 波长下,用 1cm 比色皿,以纯水作参比,测定吸光度。

104.2.6.5 绘制标准曲线,从标准曲线上查出样品管中氨氮的质量。

104.2.7 计算

$$\rho(\text{NH}_3 - \text{N}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (104-2)$$

式中: $\rho(\text{NH}_3 - \text{N})$ ——水样中氨氮($\text{NH}_3 - \text{N}$)的质量浓度,mg/L;

m ——从标准曲线上查得的样品管中氨氮的质量, μg ;

V ——水样体积,mL。

104.3 水杨酸盐分光光度法

104.3.1 范围

本规范规定了用水杨酸盐分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的氨氮。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中氨氮的含量。

本规范最低检测质量为 0.25 μg ,若取 10mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.025mg/L。

104.3.2 原理

在亚硝基铁氰化钠存在下,氨氮在碱性溶液中与水杨酸盐-次氯酸盐生成蓝色化合物,用柠檬酸钠作掩蔽剂,在 655nm 波长处比色定量。

104.3.3 试剂

104.3.3.1 亚硝基铁氰化钠溶液(10g/L):同 104.2.3.2。

104.3.3.2 氢氧化钠溶液(280g/L):称取 140g 氢氧化钠溶于 550mL 纯水中,煮沸并蒸发至约为 450mL,冷却后用纯水稀释至 500mL。

104.3.3.3 柠檬酸钠溶液:同 104.2.3.4。

104.3.3.4 含氯缓冲液:同 104.2.3.6。

104.3.3.5 水杨酸-柠檬酸盐溶液(显色剂):称取 3.5g 水杨酸($C_6H_4OHCOOH$),加入 5.0mL 氢氧化钠溶液(104.3.3.2),水杨酸溶解后,加 1.5mL 亚硝基铁氰化钠溶液(104.3.3.1)和 25mL 柠檬酸钠溶液(104.3.3.3),摇匀。临用时配制。

104.3.3.6 氨氮标准使用液:同 104.2.3.8。

104.3.4 仪器

104.3.4.1 具塞比色管,10mL。

104.3.4.2 分光光度计

104.3.5 样品预处理

如样品需经过蒸馏处理时,用 50mL 硫酸[$c(H_2SO_4)=0.02mol/L$]作为吸收液。

104.3.6 分析步骤

104.3.6.1 试剂空白的制备:吸取 0.4mL 含氯缓冲液(104.3.3.4)加到 10mL 纯水中,混匀,静置半小时后加 1.0mL 水杨酸-柠檬酸盐溶液(104.3.3.5)。

104.3.6.2 吸取 10.0mL 澄清水样或水样蒸馏液于 10mL 具塞比色管中。

104.3.6.3 标准系列的制备:分别吸取氨氮标准使用溶液(104.3.3.6)0.05,0.10,0.50,1.00,1.50,2.00 及 4.00mL 于 8 支 10mL 具塞比色管中。加纯水至 10mL 刻度。

104.3.6.4 向水样管及标准管中各加 1.0mL 水杨酸-柠檬酸盐溶液(104.3.3.5),立即加入 0.4mL 含氯缓冲液(104.3.3.4),充分混匀,静置 90min 后测定,颜色可稳定 24h。

104.3.6.5 于 655nm 波长下,用 1cm 比色皿,以纯水为参比,测定试剂空白、标准及水样的吸光度。

104.3.6.6 以氨氮含量为横座标,吸光度为纵座标,绘制标准曲线,从曲线上查出水样中氨氮质量。

104.3.7 计算

$$\rho(NH_3-N) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (104-3)$$

式中: $\rho(NH_3-N)$ ——水中氨氮质量浓度(以 NH_3-N 计),mg/L;

m——从标准曲线上查得样品管中氨氮质量, μg ;

V——水样体积,mL。

104.3.8 精密度和准确度

测定氨氮为 0.025-0.75mg/L 时,相对标准偏差为 1.4~0.6%;对不同类型水样,加入氨氮 2.5~250 $\mu g/L$,回收率为 97.8~99.8%。

105 亚硝酸盐氮

105.1 重氮偶合分光光度法

105.1.1 范围

本规范规定了用重氮偶合分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的亚硝酸盐氮。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中亚硝酸盐氮的含量。

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。

本规范最低检测质量为 0.05 μg 亚硝酸盐氮,若取 50mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.001mg/L。

105.1.2 原理

在 pH1.7 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)-乙二胺产生偶合反应,生成紫红色的偶氮染料,比色定量。

105.1.3 试剂

105.1.3.1 氢氧化铝悬浮液:同 18.1.3.6。

105.1.3.2 对氨基苯磺酰胺溶液(10g/L):同 28.2.3.16。

105.1.3.3 盐酸 N-(1-萘)-乙二胺溶液(1.0g/L):同 28.2.3.17。

105.1.3.4 亚硝酸盐氮标准储备液 [$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 50\mu\text{g}/\text{mL}$]:称取 0.2463g 在玻璃干燥器内放置 24h 的亚硝酸钠(NaNO_2),溶于纯水中,并定容至 1000mL。每升中加 2mL 氯仿保存。

105.1.3.5 亚硝酸盐氮标准使用溶液 [$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 0.1\mu\text{g}/\text{mL}$]:取 10.00mL 亚硝酸盐氮标准储备液(105.1.3.4)于容量瓶中,用纯水定容至 500mL,再从中吸取 10.00mL,用纯水于容量瓶中定容至 100mL。

105.1.4 仪器

105.1.4.1 具塞比色管,50mL。

105.1.4.2 分光光度计。

105.1.5 分析步骤

105.1.5.1 若水样浑浊或色度较深,可先取 100mL,加入 2mL 氢氧化铝悬浮液(105.1.3.1),搅拌后静置数分钟,过滤。

105.1.5.2 先将水样或处理后的水样用酸或碱调近中性。取 50.0mL 置于比色管中。

105.1.5.3 另取 50mL 比色管 8 支,分别加入亚硝酸盐氮标准液(105.1.3.5)0,0.50,1.00,2.50,5.00,7.50,10.00 和 12.50mL,用纯水稀释至 50mL。

105.1.5.4 向水样及标准色列管中分别加入 1mL 对氨基苯磺酰胺溶液(105.1.3.2),摇匀后放置 2~8min。加入 1.0mL 盐酸 N-(1-萘)-乙二胺溶液(105.1.3.3),立即混匀。

105.1.5.5 于 540nm 波长,用 1cm 比色皿,以纯水作参比,在 10min 至 2h 内,测定吸光度。如亚硝酸盐氮浓度低于 $4\mu\text{g}/\text{L}$ 时,改用 3cm 比色皿。

105.1.5.6 绘制标准曲线,从曲线上查出水样中亚硝酸盐氮的含量。

105.1.5.6 计算

$$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (105-1)$$

式中: $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ —水样中亚硝酸盐氮(N)的质量浓度,mg/L;

m —从标准曲线上查得样品管中亚硝酸盐氮的质量, μg ;

V —水样体积,mL。

105.1.6 精密度和准确度

据资料介绍,三个实验室分析了含 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 0.0257~0.0816mg/L 的加标水样,单个实验室的相对标准偏差不超过 9.3%。回收率范围 90%~114%。5 个实验室分析了含 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 0.083~0.18mg/L 的加标水样,单个实验室的相对标准偏差不得超过 2.8%,回收率范围为 96%~102%。

106 耗氧量

106.1 酸性高锰酸钾滴定法

106.1.1 范围

本规范规定了用酸性高锰酸钾滴定法测定生活饮用水及其水源水中的耗氧量。

本规范适用于测定氯化物质量浓度低于 300mg/L(以 Cl^- 计)的饮用水源水中的耗氧量的含量。

当采用 100mL 水样时,本规范最低检测质量浓度为 0.05mg/L,最高可测定耗氧量为 5.0mg/L(以 O_2 计)。

106.1.2 原理

高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质氧化,过量的高锰酸钾用草酸还原。根据高锰酸钾消耗量以氧(O_2)表示。

106.1.3 仪器

106.1.3.1 电热恒温水浴锅(可调至 100℃)。

106.1.3.2 锥形瓶,100mL。

106.1.3.3 滴定管。

106.1.4 试剂

106.1.4.1 硫酸溶液(1+3):将 1 体积硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)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。

106.1.4.2 草酸钠标准储备溶液 [$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1000\text{mol/L}$]:称取 6.701g 草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$),溶于少量纯水中,并于 1000mL 容量瓶中用纯水定容。置暗处保存。

106.1.4.3 高锰酸钾溶液 [$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1000\text{mol/L}$]:称取 3.3g 高锰酸钾(KMnO_4),溶于少量纯水中,并稀释至 1000mL。煮沸 15min,静置 2 周。然后用玻璃砂芯漏斗过滤至棕色瓶中,置暗处保存并按下述方法标定浓度:

106.1.4.3.1 吸取 25.00mL 草酸钠溶液(106.1.4.2)于 250mL 锥形瓶中,加入 75mL 新煮沸放冷的纯水及 2.5mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{g/mL}$)。

106.1.4.3.2 迅速自滴定管中加入 24mL 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 30s 不褪。当滴定终了时,溶液温度不低于 55℃。记录高锰酸钾溶液用量。

$$c(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{0.1000 \times 25.00}{V} \dots\dots\dots (106-1)$$

式中: $c(1/5\text{KMnO}_4)$ ——高锰酸钾溶液的浓度, mol/L;

V——高锰酸钾溶液的用量, mL。

106.1.4.3.3 校正高锰酸钾溶液的浓度 [$c(1/5\text{KMnO}_4)$] 为 0.1000mol/L。

106.1.4.4 高锰酸钾标准溶液 [$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.0100\text{mol/L}$]:将高锰酸钾溶液(106.1.4.3)准确稀释 10 倍。

106.1.4.5 草酸钠标准使用溶液 [$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.0100\text{mol/L}$]:将草酸钠标准储备溶液(106.1.4.2)准确稀释 10 倍。

106.1.5 分析步骤

106.1.5.1 锥形瓶的预处理:向 250mL 锥形瓶内加入 1mL 硫酸溶液(106.1.4.1)及少量高锰酸钾标准溶液(106.3.4.4)。煮沸数分钟,取下锥形瓶用草酸钠标准使用溶液(106.1.4.5)滴定至微红色,将溶液弃去。

106.1.5.2 吸取 100mL 充分混匀的水样(若水样中有机物含量较高,可取适量水样以纯水稀释至 100mL),置于上述处理过的锥形瓶中。加入 5mL 硫酸溶液(106.1.4.1)。用滴定管加入 10.00mL 高锰酸钾标准溶液(106.1.4.4)。

106.1.5.3 将锥形瓶放入沸腾的水浴中,准确放置 30min。如加热过程中红色明显减退,须将水样稀释重做。

106.1.5.4 取下锥形瓶,趁热加入 10.00mL 草酸钠标准使用溶液(106.1.4.5),充分振摇,使红色褪尽。

106.1.5.5 于白色背景上,自滴定管滴入高锰酸钾标准溶液(106.1.4.4),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。

106.1.5.6 向滴定至终点的水样中,趁热(70~80℃)加入 10.00mL 草酸钠溶液(106.1.4.5)。立即用高锰酸钾标准溶液(106.1.4.4)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 0.0100mol/L,滴定时用量应为 10.00mL,否则可求一校正系数(K):

$$K = \frac{10}{V_2} \dots\dots\dots (106-2)$$

106.1.5.7 如水样用纯水稀释,则另取 100mL 纯水,同上述步骤滴定,记录高锰酸钾标准溶液消耗量 V_0 (mL)。

106.1.6 计算

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{[(10 + V_1) \times K - 10] \times c \times 8 \times 1000}{100} = [(10 + V_1) \times K - 10] \times 0.8 \quad \dots\dots\dots (106-3)$$

如水样用纯水稀释,则采用下列公式计算水样的耗氧量:

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{\{[(10 + V_1)K - 10] - [(10 + V_0)K - 10]R\} \times c \times 8 \times 1000}{V_3}$$

式中:R——稀释水样时,纯水在 100mL 体积内所占的比例值。

例如:25mL 水样用纯水稀释至 100mL,则

$$R = \frac{100 - 25}{100} = 0.75 \quad \dots\dots\dots (106-4)$$

V_1, K, V_0 。分别见步骤 106.1.5.5、106.1.5.6 和 106.1.5.7;

ρ —耗氧量的浓度; O_2 , mg/L;

c —高锰酸钾标准溶液的浓度 [$c(1/5\text{KMnO}_4) = 0.0100\text{mol/L}$];

8—与 1.00mL 高锰酸钾标准溶液 [$c(1/5\text{KMnO}_4) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 mg 表示氧的质量;

V_3 ——水样体积, mL。

106.2 碱性高锰酸钾滴定法

106.2.1 范围

本规范规定了用碱性高锰酸钾滴定法测定生活饮用水及其水源水中耗氧量。

本规范适用于测定氯化物浓度高于 300mg/L(以 Cl^- 计)的生活饮用水及其源水中的耗氧量。

当采用 100mL 水样时,本规范最高可测定耗氧量为 5.0mg/L(以 O_2 计)。

106.2.2 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。

106.2.3 仪器

同 106.1.3。

106.2.4 试剂

106.2.4.1 氢氧化钠溶液(500g/L):称取 50g 氢氧化钠(NaOH),溶于纯水中,稀释至 100mL。

其他试剂同 106.1.4.1, 106.1.4.4 和 106.1.4.5。

106.2.5 分析步骤

106.2.5.1 吸取 100mL 水样于 250mL 处理过的锥形瓶内(处理方法见 106.1.5.1),加入 0.5mL 氢氧化钠溶液(106.2.4.1)及 10.00mL 高锰酸钾标准溶液(106.1.4.4)。

106.2.5.2 于沸水浴中准确加热 30min。

106.2.5.3 取下锥形瓶,趁热加入 5mL 硫酸溶液(106.1.4.1)及 10.00mL 草酸钠标准使用溶液(106.1.4.5),振摇均匀至红色褪尽。

106.2.5.4 自滴定管滴加高锰酸钾标准溶液(106.1.4.4)。至淡红色,即为终点。记录用量 V_1 (mL)。

106.2.5.5 按 106.1.5.6 计算高锰酸钾标准溶液的校正系数。

106.2.5.6 如水样须纯水稀释后测定,按 106.1.5.7 计算 100mL 纯水的耗氧量,记录高锰酸钾标准溶液消耗量 V_0 (mL)。

106.2.6 计算

同 106.1.6。

107 碘化物

107.1 硫酸铈催化分光光度法

107.1.1 范围

本规范规定了用硫酸铈催化分光光度法测定生活饮用水及其水源水中碘化物的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中碘化物的测定。

本规范可以测定 1~10 $\mu\text{g/L}$ (I^-)低浓度范围和 10~100 $\mu\text{g/L}$ (I^-)高浓度范围碘化物。

本规范最低检测质量为 0.01 μg ,若取 10mL 水样测定,最低检测质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ (I^-)。

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规范影响极大,因此应严格按照规定控制操作条件。

107.1.2 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。

107.1.3 试剂

107.1.3.1 纯水(无碘化物):将蒸馏水按每升加 2g 氢氧化钠后重蒸馏。

107.1.3.2 氯化钠溶液(260g/L):称取 26g 经 700 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2h 的优级纯氯化钠(NaCl),溶于纯水(107.1.3.1)并稀释至 100mL。

107.1.3.3 亚砷酸溶液 [$\rho(\text{As}_2\text{O}_3) = 4.946\text{g/L}$]:称取 4.946g 三氧化二砷(As_2O_3),加 500mL 纯水(107.1.3.1),10 滴硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),加热使全部溶解。用纯水(107.1.3.1)稀释至 1000mL。注意:此溶液剧毒!

注:必要时三氧化二砷可按下列法精制:将三氧化二砷研细,加入 25mL 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 10~15 次。于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干、备用。

107.1.3.4 硫酸溶液(1+3)。

107.1.3.5 硫酸铈溶液 [$c[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 0.02\text{mol/L}$]:称取 8.086g 硫酸铈 [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]或 12.65g 硫酸铈铵 [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]溶于 500mL 纯水(107.1.3.1)中,加硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)44mL,用纯水稀释至 1000mL。

107.1.3.6 硫酸亚铁铵溶液(15g/L):称取 1.5g 硫酸亚铁铵 [$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],溶于纯水中,加入 2.5mL 硫酸溶液(107.1.3.4)并用纯水稀释至 100mL。临用前配制。

107.1.3.7 硫氰酸钾溶液(40g/L):称取 4.0g 硫氰酸钾(KSCN)溶于纯水(107.1.3.1),并稀释至 100mL。

107.1.3.8 碘化物标准储备溶液 [$\rho(\text{I}^-) = 100\mu\text{g/mL}$]:称取 0.1308g 经硅胶干燥器干燥 24h 的碘化钾(KI),溶于纯水(107.1.3.1)并定容至 1000mL。

107.1.3.9 碘化物标准使用溶液 I [$\rho(\text{I}^-) = 1\mu\text{g/mL}$]:临用时吸取碘化物标准储备溶液(107.1.3.8)5.00mL,于 500mL 容量瓶中用纯水(107.1.3.1)稀释到刻度。

107.1.3.10 碘化物标准使用溶液 II [$\rho(\text{I}^-) = 0.01\mu\text{g/mL}$]:临用时,吸取碘化物标准溶液 I (107.1.3.9)5.00mL,于 500mL 容量瓶中用纯水(107.1.3.1)稀释到刻度。

107.1.4 仪器

107.1.4.1 恒温水浴,30 \pm 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

107.1.4.2 秒表。

107.1.4.3 分光光度计。

107.1.4.4 具塞比色管,25mL。临用前清洗,并注意防止铁的污染。

107.1.5 分析步骤

107.1.5.1 低浓度范围(1.0~10 $\mu\text{g/L}$)的测定

107.1.5.1.1 按表 107-1 配制标准系列,水样及 A,B 管,并按表向各管加入试剂。摇匀后,置于 30 \pm 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中于 20 \pm 0.1min 后,使温度达到平衡。

表 107-1 碘化物测定各管的试剂加入量(mL)

管号	碘化物标准使用溶液Ⅱ (107.1.3.10)	水样	纯水 (107.1.3.1)	氯化钠溶液 (107.1.3.2)	亚砷酸溶液 (107.1.3.3)	硫酸溶液 (107.1.3.4)
标准						
1	1.00	0	9.0	1.0	0.5	1.0
2	3.00	0	7.0	1.0	0.5	1.0
3	5.00	0	5.0	1.0	0.5	1.0
4	7.00	0	3.0	1.0	0.5	1.0
5	10.00	0	0	1.0	0.5	1.0
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

107.1.5.1.2 按下秒表计时,每隔 30s,依次向各管加 0.50mL 硫酸铈溶液(107.1.3.5)密塞迅速摇匀,放回水浴中保温。

107.1.5.1.3 于水浴中放置 20±0.1min 后,每隔 30s,依次向各管加 1.00mL 硫酸亚铁铵溶液(107.1.3.6)密塞迅速摇匀,放回水浴中。

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±0.1min。107.1.5.1.4 20±0.1min 后,每隔 30s,依次向各管加 1.00mL 硫氰酸钾溶液(107.1.3.7),在室温放置 45min,于 510nm 波长,1cm 比色皿,以纯水作参比,测量吸光度。绘制标准曲线。

② 标准曲线呈向下弯曲,并不呈良好线性。因此标准曲线必需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。将吸光度对数值作图,可得直线关系的标准曲线。

107.1.5.2 高浓度范围(10~100μg/L)的测定

107.1.5.2.1 工作曲线绘制:吸取碘化物标准使用溶液 I (107.1.3.9)0,1.00,3.00,5.00,7.00,10.00mL 分别注入 25mL 具塞比色管中,加纯水(107.1.3.1)至 10.0mL,按步骤 107.1.5.1 操作。

注:高浓度范围的分析,恒温水浴温度为 20±0.5℃,反应时间为 8min,不必作 A,B 管的测定。

107.1.5.2.2 取水样 10.0mL,按步骤 107.1.5.2.1 操作。

107.1.6 计算

$$\rho(I^-) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (107-1)$$

式中: $\rho(I^-)$ —水样中碘化物(I^-)的质量浓度,mg/L;

m—从工作曲线上查得样品管中碘化物的质量,μg;

V—水样体积,mL。

注: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)。

107.2 高浓度碘化物比色法

107.2.1 范围

本规范规定了用比色法测定生活饮用水及其水源水中高浓度碘化物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中高浓度碘化物的测定。

本规范最低检测质量 0.5μg(以 I^- 计),若取 10mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.05mg/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。

铁离子的干扰可加入磷酸予以消除。

107.2.2 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。

107.2.3 试剂

107.2.3.1 磷酸($\rho_{20} = 1.69\text{g/mL}$)。

107.2.3.2 饱和溴水;取约 2mL 溴,加入纯水 100mL,摇匀,保存于冰箱中。

107.2.3.3 碘化钾溶液(10g/L):临用时配制。

107.2.3.4 甲酸钠溶液(200g/L)。

107.2.3.5 碘化物标准储备溶液[$\rho(\text{I}^-) = 100\mu\text{g/mL}$]:称取 0.1308g 于硅胶干燥器中放置 24h 的优级纯碘化钾(KI),溶于纯水中并定容至 1000mL。

107.2.3.6 碘化物标准使用溶液[$\rho(\text{I}^-) = 1\mu\text{g/mL}$]:临用前将碘化物标准储备溶液(107.2.3.5)用纯水稀释而成。

107.2.3.7 淀粉溶液(0.5g/L):称取可溶性淀粉 0.05g,加入少量纯水润湿。倒入煮沸的纯水中,并稀释至 100mL。冷却备用。临用时配制。

107.2.4 仪器

107.2.4.1 分光光度计。

107.2.4.2 具塞比色管,25mL。

107.2.5 分析步骤

107.2.5.1 吸取 10.0mL 水样于 25mL 具塞比色管中。

107.2.5.2 取 25mL 具塞比色管 8 支,分别加入碘化物标准使用溶液(107.2.3.6)0,0.5,1.0,2.0,4.0,6.0,8.0,和 10.0mL,并用纯水稀释至 10mL 刻度。

107.2.5.3 于各管中分别加入磷酸(107.2.3.1)3 滴,再滴加饱和溴水(107.2.3.2)至呈淡黄色稳定不变,置于沸水浴中加热 2min,不褪色为止。向各管滴加甲酸钠溶液 2~3 滴,放入原沸水浴中 2min,取出冷却。

107.2.5.4 向各管加碘化钾溶液(107.2.3.3)1.0mL,混匀,于暗处放置 15min 后,各加淀粉溶液(107.2.3.7)10mL。15min 后加纯水至 25mL 刻度,混匀,于 570nm 波长,2cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

107.2.5.5 绘制工作曲线,从工作曲线上查出碘化物的质量。

107.2.6 计算

$$\rho(\text{I}^-) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (107-2)$$

式中: $\rho(\text{I}^-)$ —水样中碘化物(I^-)的质量浓度,mg/L;

m—从工作曲线上查得碘化物质量, μg ;

V—水样体积,mL。

107.2.7 精密度和准确度

7 个实验室在碘化物浓度 0.05~1.00mg/L 范围内,以洁净天然水加标后测定,相对标准差为 0.4%~6.7%,平均为 1.99%。

7 个实验室用自来水,深井水,矿泉水,河水,油田地下水等作加标回收试验,50 多个水样的回收率范围在 95%~103%,2 个为 90%。

2 个实验室用本规范与硫酸铈铵催化分光光度法比对,相对误差为 0.07~4.16%。

107.3 高浓度碘化物容量法

107.3.1 范围

本规范规定了用碘化物容量法测定生活饮用水及其水源水中高浓度碘化物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中高浓度碘化物的测定。

本规范最低检测质量为 $2.5\mu\text{g}$,若取 100mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.025mg/L 碘化物(以 I^- 计)。

水样中若存在 Cr^{6+} ,将干扰测定。

107.3.2 原理

在碱性条件下,高锰酸钾将碘化物氧化成碘酸盐, 1mol IO_3^- 在酸性条件下与加入的过量碘化钾作用,生成 3mol I_2 。以N-氯代十六烷基吡啶为指示剂,用硫代硫酸钠溶液滴定。并计算水中碘化物的含量。

107.3.3 试剂

107.3.3.1 磷酸($\rho_{20}=1.69\text{g/mL}$)。

107.3.3.2 氢氧化钠-溴化钾溶液:称取 1g 氢氧化钠和 1.5g 溴化钾,溶于纯水中并稀释至 100mL 。

107.3.3.3 高锰酸钾溶液(3g/L)。

107.3.3.4 亚硝酸钠溶液(15g/L)。

107.3.3.5 氨基磺酸铵($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)溶液(25g/L)。

107.3.3.6 碘化钾-碳酸钠溶液:称取 15g 碘化钾和 0.1g 无水碳酸钠,溶于纯水中,并稀释至 100mL 。

107.3.3.7 硫酸亚铁铵溶液(35g/L):称取 35g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于硫酸溶液(1+32)中,并稀释至 1000mL 。

107.3.3.8 氯化镁溶液(100g/L)。

107.3.3.9 氢氧化钠溶液(200g/L)。

107.3.3.10 碘化物标准储备溶液 $[\rho(\text{I}^-)=100\mu\text{g/mL}]$:见107.2.3.5。

107.3.3.11 碘化物标准使用溶液 $[\rho(\text{I}^-)=20\mu\text{g/mL}]$:临用前将碘化物标准储备溶液(107.3.3.10)稀释而成。

107.3.3.12 硫代硫酸钠标准储备溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}]$:称取 26g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于 1000mL 纯水中。缓缓煮沸 10min ,冷却,放置两周后过滤备用。

107.3.3.13 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.001\text{mol/L}]$:临用时将硫代硫酸钠标准储备液(107.3.3.12)稀释配制,并用下述方法标定。

吸取碘化钾标准使用溶液(107.3.3.11) 2.00mL ,于 250mL 碘量瓶中,加纯水 100mL ,以下操作步骤按107.3.5操作,计算 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液(107.3.3.13)相当于碘化物(I^-)的质量(以 μg 计)。

107.3.3.14 N-氯代十六烷基吡啶(CPC, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$)溶液(3.6g/L):称取 0.36g CPC溶于 100mL 纯水中。

107.3.4 仪器

107.3.4.1 微量滴定管, 5mL 。

107.3.5 分析步骤

107.3.5.1 吸取 100mL 水样置于 250mL 锥形瓶中。加 5mL 氢氧化钠溶液(107.3.3.9), 2mL 高锰酸钾溶液(107.3.3.3),放置 10min 后加 2mL 亚硝酸钠溶液(107.3.3.4), 3mL 磷酸(107.3.3.1),摇匀,待红色消失后,再静置 3min 。

107.3.5.2 加入 5mL 氨基磺酸铵溶液(107.3.3.5),充份摇匀,静置 5min 。将试样温度降至 17°C ,加 2.0mL 碘化钾-碳酸钠溶液(107.3.3.6),混匀,加 1mL CPC溶液(107.3.3.14),用硫代硫酸钠标准溶液(107.3.3.13)滴定至红色消失为止。根据所消耗硫代硫酸钠标准溶液用量,计算碘化物(I^-)的质量浓度。

注:① 溶液温度高于 20°C ,CPC与碘化物显色速度减慢,高于 24°C 呈黄色。

② 滴定速度不宜太快,临近终点时的滴定速度以半分钟滴一滴为宜。

③ 样品中若存在 Cr^{6+} 时,量取水样 250mL 加 1mL 硫酸亚铁铵溶液(107.3.3.7),静置

5min,加 1mL 氯化镁溶液(107.3.3.8),边搅拌边滴加氢氧化钠溶液(107.3.3.9)1mL,继续搅拌 1min,待沉淀迅速下降,取上清液用滤纸过滤。取滤液 100mL,加 2mL 高锰酸钾溶液(107.3.3.3),按 107.3.5 步骤操作。

107.3.6 计算

$$\rho(\text{I}^-) = \frac{V_1 \times 126.9}{V} \dots\dots\dots (107-3)$$

式中: $\rho(\text{I}^-)$ —水样中碘化物(I^-)的质量浓度,mg/L;

V_1 —硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

126.9—与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 μg 表示的碘化物的质量;

V —水样体积,mL。

107.3.7 精密度和准确度

8 个实验室对 I^- 含量为 2.5~50 μg 的加标水样和水样测定,相对标准偏差为 0.6%~13.3%,平均为 3.7%;9 个实验室对自来水,泉水,河水,江水,海水和矿泉水作 2.5~50 μg I^- 的加标回收试验,回收率为 86%~110%,平均 98.7%;与砷-铈接触法比较,相对误差为 1.5%~7.0%。

107.4 气相色谱法

107.4.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中碘化物。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中碘化物含量的测定。

本规范最低检测质量 0.005ng,最低检测质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$,测定范围 1~10 $\mu\text{g/L}$ 和 10~100 $\mu\text{g/L}$ 。

水样中余氯,有机氯化物不干扰测定。

107.4.2 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-碘丁酮-2,用气相色谱法电子捕获检测器进行定量测定。

107.4.3 试剂和材料

107.4.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

107.4.3.2 配制标准品和样品预处理时使用的试剂和材料。

107.4.3.2.1 无碘化物纯水:普通蒸馏水按每升加 2gNaOH 后重蒸馏。

107.4.3.2.2 硫酸溶液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2.5\text{mol/L}$]:取 139mL 优级纯硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)缓慢地加到 500mL 纯水中,并稀释至 1000mL。

107.4.3.2.3 重铬酸钾溶液(0.5g/L)。

107.4.3.2.4 丁酮:重蒸馏,收集 79~80 $^{\circ}\text{C}$ 馏份。

107.4.3.2.5 环己烷:重蒸馏,收集 80~81 $^{\circ}\text{C}$ 馏份。

107.4.3.2.6 硫代硫酸钠溶液(0.5g/L)。

107.4.3.2.7 无水硫酸钠:600 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 4h,冷却后密封保存。

107.4.3.2.8 碘化钾,优级纯。

107.4.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

107.4.3.3.1 色谱柱和填充物见 107.4.4.1.3 有关内容。

107.4.3.3.2 涂渍固定液所使用的溶剂:丙酮,分析纯。

107.4.4 仪器

107.4.4.1 气相色谱仪

107.4.4.1.1 电子捕获检测器。

107.4.4.1.2 记录仪:满量程 1mV。

107.4.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体: Chromosorb W AW DMCS 80-100 目。

b 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 48h。

107.4.4.2 微量注射器: 10 μ L。

107.4.4.3 分液漏斗: 60mL。

107.4.5 样品

107.4.5.1 样品性质: 水样。

107.4.5.2 水样采集及储存方法: 用玻璃瓶采集水样, 尽快测定。

107.4.5.3 水样预处理: 取 10mL 水样于 60mL 分液漏斗中, 加硫代硫酸钠溶液(107.4.3.2.6)0.2mL, 混匀, 加硫酸溶液(107.4.3.2.2)0.1mL, 加入丁酮(107.4.3.2.4)0.5mL, 混匀。加入重铬酸钾溶液(107.4.3.2.3)1mL, 振荡 1min, 放置 10min, 加入 10.0mL 环己烷(107.4.3.2.5), 振荡萃取 2min, 弃去水相, 环己烷萃取液用纯水洗涤 2 次, 每次 5mL, 弃去水相, 环己烷萃取液经无水硫酸钠脱水干燥后收集于 10mL 具塞比色管中供色谱测定。

107.4.6 分析步骤

107.4.6.1 仪器的调整

107.4.6.1.1 气化室温度: 230℃。

107.4.6.1.2 柱温: 100℃。

107.4.6.1.3 检测器温度: 230℃。

107.4.6.1.4 载气流速(N₂): 35mL/min。

107.4.6.1.5 衰减: 根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

107.4.6.2 校准

107.4.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

107.4.6.2.2 标准样品

A 使用次数: 每次分析样品时间用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品制备

a 碘化物标准储备溶液的制备 [$\rho(\text{I}^-) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$]: 称取预先在 110℃ 烘干至恒量的碘化钾 0.1308g 加纯水溶解, 并定容至 1000mL。

b 碘化物标准使用溶液的制备 [$\rho(\text{I}^-) = 0.1\mu\text{g}/\text{mL}$, $\rho(\text{I}^-) = 0.01\mu\text{g}/\text{mL}$]: 临用时将碘化物标准储备溶液(107.4.6.2.2.B.a)用纯水稀释而成。

107.4.6.2.3 工作曲线的绘制: 取 6 个 60mL 分液漏斗, 分别加入 0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0mL 碘化物标准使用溶液(水样中碘化物的含量 1~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时使用 1.00mL = 0.01 μg 的碘化物标准使用溶液; 水样中碘化物含量在 10~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时使用 1.00mL = 0.1 μg 的碘化物标准使用溶液。补加纯水至 10mL, 分别向各分液漏斗中加硫代硫酸钠溶液(107.4.3.2.6)0.2mL……以下同 107.4.5.3。分别取 5 μL 环己烷萃取液进行色谱分析, 测量碘丁酮色谱峰高, 以峰高为纵座标, 含量为横座标, 绘制工作曲线。

107.4.6.3 测定

107.4.6.3.1 进样: 以注射器人工进样, 取 5 μL 待测样品注入色谱仪。

107.4.6.3.2 记录: 以标样核对, 记录色谱峰的保留时间及对应化合物。

107.4.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图: 见图 107-1

B 定性分析

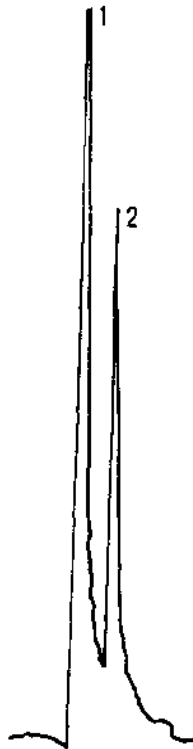


图 107-1 碘丁酮标准色谱图

1 溶剂, 2 碘丁酮

a 组分出峰顺序: 溶剂峰; 碘丁酮峰。

b 保留时间: 碘丁酮, 1.35min

C 定量分析

a 色谱峰高的测量: 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: mm 计算

$$\rho(I^-) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (107-4)$$

式中: $\rho(I^-)$ —水样中碘化物的质量浓度, mg/L。

m—用样品峰高在工作曲线上查得碘化物质量, μg 。

V—水样体积, mL。

107.4.7 结果的表示

107.4.7.1 定性结果: 根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中组份数目及组份名称。

107.4.7.2 定量结果

107.4.7.2.1 含量的表示: 按公式 107-4 计算水样中碘化物的含量, 用 mg/L 表示。

107.4.7.2.2 精密度和准确度

6 个实验室的结果

碘化物浓度为 1~10 $\mu\text{g/L}$ 的水样, 加标回收率为 95.6% \pm 4.6%, 相对标准偏差为 4.5%~7.8%

碘化物浓度为 10~100 $\mu\text{g/L}$ 的水样, 加标回收率为 96% \pm 2.7%, 相对标准偏差为 2.6%~3.4%

108 氯消毒剂中有效氯测定

108.1 碘量法

108.1.1 范围

本规范规定了用碘量法测定氯消毒剂的有效氯含量。

本规范适用于固体或液体含氯消毒剂的有效氯含量测定。

108.1.2 原理

含氯消毒剂中有效氯在酸性溶液中与碘化钾反应,释放出相当量的碘,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,计算有效氯的含量。

108.1.3 试剂

108.1.3.1 碘化钾晶体。

108.1.3.2 冰乙酸($\rho_{20} = 1.06\text{g/mL}$)。

108.1.3.3 硫酸溶液(1+8)。

108.1.3.4 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol/L}$]:称取 26g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及 0.2g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于新煮沸放冷的纯水中,并稀释至 1000mL,摇匀。放置 1 周后过滤并标定浓度。

标定:准确称取 3 份 0.11~0.14g 于 120℃ 干燥至恒重的基准级重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)置于 250mL 碘量瓶中。于每瓶中加入 25mL 纯水,溶解后加 2g 碘化钾(108.1.3.1)及 20mL 硫酸溶液(108.1.3.3),混匀,于暗处放置 10min。加 150mL 纯水,用硫代硫酸钠标准溶液(108.1.3.4)滴定,至溶液呈淡黄色时,加 3mL 淀粉溶液(108.1.3.5)。继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色,记录用量为 V。同时做空白试验,记录用量为 V_0 。按下式计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m}{(V_1 - V_0) \times 0.04903} \dots\dots\dots (108-1)$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

m—重铬酸钾的质量, g;

V_1 —滴定重铬酸钾的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_0 —滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

0.04903—与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 g 表示的重铬酸钾的质量。

108.1.3.5 淀粉溶液(5g/L):称取 0.5g 可溶性淀粉,用少许纯水调成糊状,边搅拌边倾入 100mL 沸水中,继续煮沸 2min,冷后取上清液备用。

108.1.4 仪器

108.1.4.1 滴定管, 50mL。

108.1.4.2 碘量瓶, 250mL。

108.1.5 分析步骤

108.1.5.1 将具有代表性的固体样品于研钵中研匀,用减量法称取 1~2g,置于 100mL 烧杯中。加入少量纯水,将样品调成糊状。将样品全部转移至 250mL 容量瓶中,加纯水到刻度,混合均匀。

108.1.5.2 液体样品及可溶性样品可按产品标示的有效氯含量,吸取或称取适量,于 250mL 容量瓶中稀释至刻度,混合均匀。

注:108.1.5.1 一般指常用的漂白粉(有效氯含量 25~35%)和漂粉精(有效氯含量 60~70%)的取样量,其它含氯消毒剂的取样量可据此计算。

108.1.5.3 于 250mL 碘量瓶中加入 1g 碘化钾晶体(108.1.3.1), 75mL 纯水,使碘化钾溶解,加入 2mL 冰乙酸(108.1.3.2)。从容量瓶中吸取 25.0mL 样品溶液,注入上述碘量瓶中,密塞,加水封口于暗处放置 5min。

108.1.5.4 用硫代硫酸钠标准溶液(108.1.3.4)滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1mL 淀粉溶液(108.1.3.5),继续滴定至溶液蓝色刚消失为止,记录用量为 V。

108.1.6 计算

$$(\text{Cl}_2) = \frac{V \times c \times 0.03545 \times 250 \times 100}{m \times 25} \dots\dots\dots (108-2)$$

式中: (Cl_2) —含氯消毒剂中有效氯含量, $\text{Cl}_2\%$;

V—硫代硫酸钠标准溶液的用量, mL;

c—硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;
0.03545—与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 g 表示的有效氯的质量;
m—氯消毒剂的用量, g。

109 二氧化氯

109.1 N,N-二乙基对苯二胺-硫酸亚铁铵滴定法

109.1.1 范围

本规范规定了用 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)-硫酸亚铁铵滴定法测定生活饮用水中的二氧化氯。

本规范适用于测定生活饮用水中二氧化氯的含量。

本规范要求水样的总有效氯(Cl_2)不高于 5mg/L,高于此值时,样品必须稀释。

本规范测定范围为 0.005~1.9mg/L 二氧化氯,最低检测质量浓度为 0.005mg/L(ClO_2)。

氧化态锰和铬酸盐可使 DPD 产生颜色,导致测定结果偏高,可向水样中加入亚砷酸钠或硫代乙酰胺校正;由于滴定液进入的铁离子可活化亚氯酸盐而干扰滴定终点,可加入乙二胺四乙酸二钠盐抑制。

109.1.2 原理

甘氨酸将水中的游离氯转化为氯化氨基乙酸而不干扰二氧化氯的测定。水中的二氧化氯与 DPD 反应呈红色。用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,二氧化氯还原为氯化物时红色消失,从硫酸亚铁铵溶液用量可计算水样中二氧化氯的质量浓度。

109.1.3 试剂

109.1.3.1 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.1000\text{mol/L}$]:称取干燥的基准重铬酸钾 4.904g,溶于蒸馏水中,定容至 1000mL,储存于磨口玻璃瓶中。

109.1.3.2 二苯胺磺酸钡溶液(1g/L):称取 0.1g 二苯胺磺酸钡 [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3)_2\text{Ba}$]于溶 100mL 蒸馏水中。

109.1.3.3 硫酸亚铁铵标准溶液 [$c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] = 0.0030\text{mol/L}$]:称取六水硫酸亚铁铵 [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]1.176g 溶于含 1mL 硫酸溶液(1+3)的蒸馏水中,用新煮沸放冷的蒸馏水稀释至 1000mL。用重铬酸钾标准溶液按下述方法标定浓度,此溶液可使用 1 个月。

吸取 100mL 硫酸亚铁铵标准溶液,加入 10mL 硫酸溶液(1+5)、5mL 磷酸($\rho_{20} = 1.69\text{g/mL}$)和 2mL 二苯胺磺酸钡溶液(109.1.3.2),用重铬酸钾标准溶液(109.1.3.1)滴定至紫色持续 30s 不褪。硫酸亚铁铵标准溶液的浓度可由下式算出:

$$c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \dots\dots\dots (109-1)$$

式中: $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$ —硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L;

c_1 —重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 —滴定硫酸亚铁铵标准溶液消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

V_2 —硫酸亚铁铵标准溶液的体积, mL。

109.1.3.4 磷酸盐缓冲溶液:称取 24g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 和 46g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)溶于蒸馏水中。另在 100mL 蒸馏水中溶解 800mg 乙二胺四乙酸二钠 $\text{Na}_2\text{EDTA}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$,合并两种溶液,加蒸馏水至 1000mL。另加 20mg 氯化汞 (HgCl_2)防止溶液长霉。 HgCl_2 剧毒!

109.1.3.5 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)指示剂溶液:称取 1gDPD 草酸盐 [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot (\text{COOH})_2$],或 1.5gDPD 五水硫酸盐 [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$],或 1.1g DPD 无水硫酸盐 [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$]溶于含 8mL 硫酸溶液(1+3)和 200mg Na_2EDTA 的无氯蒸馏水中,并用无氯蒸馏水稀释至 1000mL,储于具玻塞的棕色玻璃瓶中,置于暗处。如发现溶液褪色,应即弃去。

定期检查溶液空白,当其在 515nm 处吸光度大于 0.002/cm 时,应即弃去。DPD 草酸盐有毒!

109.1.3.6 甘氨酸溶液(100g/L):称取 10g 甘氨酸($C_2H_5O_2N$)溶于 100mL 蒸馏水中。

109.1.3.7 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA):固体。

109.1.3.8 亚砷酸钠溶液(5g/L):称取 5.0g 亚砷酸钠($NaAsO_2$)溶于 1000mL 蒸馏水中。亚砷酸钠剧毒!

109.1.3.9 硫代乙酰胺溶液(2.5g/L):称取 250mg 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2)溶于 100mL 蒸馏水中。硫代乙酰胺为怀疑致癌物!

109.1.4 分析步骤

109.1.4.1 在一个 250mL 锥形瓶中加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液(109.1.3.4)和 0.5mL 亚砷酸钠溶液(109.1.3.8)或 0.5mL 硫代乙酰胺溶液(109.1.3.9),加入 100mL 水样混匀。

109.1.4.2 向上述锥形瓶中加入 5mL DPD 指示剂溶液(109.1.3.5),混匀,用硫酸亚铁铵标准溶液(109.1.3.3)滴定至红色消失,记录滴定读数 V_1 。

109.1.4.3 另取一个 250mL 锥形瓶,加入 100mL 水样和 2mL 甘氨酸溶液(109.1.3.6),混匀。

109.1.4.4 再取一个 250mL 锥形瓶,加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液(109.1.3.4)和 5mL DPD 指示剂溶液(109.1.3.5),混匀,加入约 200mg Na_2EDTA (109.1.3.7)。

109.1.4.5 将经过甘氨酸处理的水样(109.1.4.3)加入混合溶液(109.1.4.4)中,混匀,用硫酸亚铁铵标准溶液(109.1.3.3)快速滴定至红色消失,记录滴定液读数 V_2 。

109.1.5 结果的计算

$$\rho(ClO_2) = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 13.49 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (109-2)$$

式中: $\rho(ClO_2)$ —水样中二氧化氯的质量浓度,mg/L;

c —硫酸亚铁铵标准溶液浓度,mol/L;

V_2 —水样滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL;

V_1 —水样中氧化态锰和铬酸盐消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL;

V —水样体积,mL。

13.49—与 1.00mL 硫酸亚铁铵标准溶液 $\{c[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2] = 1.000\text{mol/L}\}$ 相当以 mg 表示二氧化氯的质量。

109.2 碘量法

109.2.1 范围

本规范规定了用碘量法测定纯二氧化氯水溶液中二氧化氯的含量。

本规范最低检测质量为 $10\mu\text{g}$ (以 ClO_2 计),若取水溶液 500mL,其最低检测质量浓度为 $20\mu\text{g/L}$ (以 ClO_2 计)。温度和强光可影响溶液的稳定性,因此二氧化氯储备液应避光、密闭,并冷藏保存。为尽量减少二氧化氯的损失,其制备及标定过程要求在室温不超过 20°C 及柔和光线下进行。

109.2.2 原理

亚氯酸钠($NaClO_2$)溶液与稀硫酸反应,可生成二氧化氯。氯等杂质通过亚氯酸溶液除去。用恒定的空气流将所产生的二氧化氯带出,并通入纯水中配制成二氧化氯溶液,其质量浓度以碘量法测定。

109.2.3 试剂

109.2.3.1 碘片:分析纯。

109.2.3.2 乙酸($\rho_{20} = 1.06\text{g/mL}$):分析纯。

109.2.3.3 亚氯酸钠($NaClO_2$):分析纯。

109.2.3.4 碳酸氢钠:分析纯。

109.2.3.5 三氧化二砷:基准试剂。

109.2.3.6 碘化钾:分析纯。

109.2.3.7 硫代硫酸钠:优级纯。

109.2.3.8 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$):分析纯。

109.2.3.9 硫酸溶液(1+9)。

109.2.3.10 氢氧化钠溶液(150g/L)。

109.2.3.11 亚氯酸钠饱和溶液:取适量亚氯酸钠(NaClO_2)于烧杯内,加少量纯水,搅拌使之成为饱和溶液(因它的溶解度相当高,配的饱和溶液够用即可)。

109.2.3.12 二氧化氯储备溶液

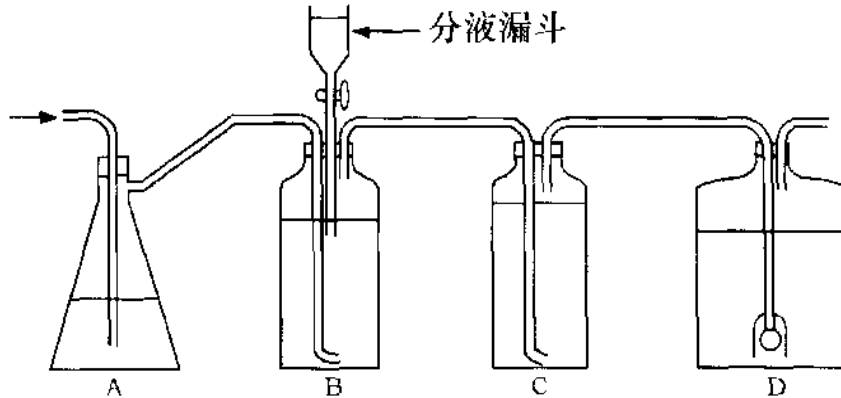


图 109.2-1 二氧化氯发生及吸收装置

在 A 瓶中放入 300mL 纯水,将 A 瓶一端玻璃与空气压缩机相接,另一玻璃管与 B 瓶相连。B 瓶为高强度硼硅玻璃瓶,瓶口有三根玻璃管;第一根插至离瓶底 5mm 处,用以引进空气;第二根上接带刻度的圆柱形分液漏斗,下端伸至液面下;第三根下端离开液面,C 端与 C 瓶相接。溶解 10g 亚氯酸钠(109.2.3.3)于 750mL 纯水中并倒入 B 瓶中;在分液漏斗中装有 20mL 硫酸溶液(109.2.3.9)。C 瓶装亚氯酸钠饱和溶液(109.2.3.11)或片状固体亚氯酸钠的洗气塔。D 瓶为 2L 硼硅玻璃收集瓶,瓶中装有 1500mL 纯水,用以吸收所发生的二氧化氯,余气由排气管排出。整套装置应放入通风橱内。

启动空气压缩机,使空气均匀地通过整个装置。每隔 5min 由分液漏斗加入 5mL 硫酸溶液(109.2.3.9)加完最后一次硫酸溶液后,空气流要持续 30min。

所获得的黄色二氧化氯储备溶液放入棕色瓶中密塞于冷藏箱中保存。其质量浓度约为 250 ~ 600mg/L ClO_2 ,相当于 500 ~ 1200mg/L 有效氯 Cl_2 。

109.2.3.13 二氧化氯标准溶液:临用前,取一定量二氧化氯储备液,用无需氯水稀释至所需浓度,用碘量法标定。

109.2.3.14 碘标准储备溶液 [$c(1/2\text{I}_2) = 0.1\text{mol/L}$]:称取 13g 碘片(109.2.3.1)及 35g 碘化钾(109.2.3.6)溶于 100mL 纯水中并稀释至 1000mL,保存在棕色瓶中。准确称取 0.15g 预先在硫酸干燥器中干燥至恒重的三氧化二砷(109.2.3.5),放入 250mL 碘量瓶中,加 4mL 氢氧化钠溶液(109.2.3.10)溶解,再加入 50mL 纯水,2 滴酚酞指示剂(109.2.3.18),用硫酸溶液(109.2.3.9)中和,再加 3g 碳酸氢钠(109.2.3.4)及 3mL 淀粉指示剂(109.2.3.17),用碘标准储备液滴至浅蓝色,同时做空白试验。

109.2.3.15 碘标准使用溶液 [$c(1/2\text{I}_2) = 0.0282\text{mol/L}$]:溶解 25g 碘化钾(109.2.3.6)于 1000mL 容量瓶中,加少许纯水,按计算量加入经过标定的碘标准储备溶液(109.2.3.13),用无需氯水稀释至刻度,此液浓度为 0.0282mol/L,保存于棕色广口瓶,防止直射光照射,不与橡皮塞或胶管接触。

109.2.3.16 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000\text{mol/L}$]。其配制及标定见 15 挥发性酚类化合物测定方法试剂项下(15.1.4.11)。

109.2.3.17 淀粉指示剂(5g/L)。

109.2.3.18 酚酞指示剂(5g/L)。

109.2.4 仪器

109.2.4.1 碘量瓶。

109.2.4.2 滴定管。

109.2.5 分析步骤

- 109.2.5.1 取样体积以终点时所消耗硫代硫酸钠标准溶液(109.2.3.16)在 0.2~20mL 之间为宜。
- 109.2.5.2 用乙酸(109.2.3.2)调节所确定体积的样品使其 pH 为 3~4,记录用量。
- 109.2.5.3 另取一个碘量瓶,放入所需冰乙酸的用量及 1g 碘化钾(109.2.3.6),再加入所确定体积的样品,摇匀,密塞,置于暗处,反应 5min。在无直射光下,用硫代硫酸钠标准溶液(109.2.3.16)滴定至淡黄色,加 1mL 淀粉指示剂(109.2.3.17)再滴至浅蓝色消失为止,记录用量。
- 109.2.5.4 同时测定试剂空白,取与样品用量相同体积的纯水,加入上面规定的乙酸用量,1g 碘化钾(109.2.3.6)和 1mL 淀粉指示剂(109.2.3.17)按以下 A 或 B 项测定空白值。
- 109.2.5.4.1 若溶液呈蓝色,用硫代硫酸钠标准溶液(109.2.3.16)滴定至蓝色刚消失,记录用量。
- 109.2.5.4.2 若溶液不呈蓝色,用碘标准使用溶液(109.2.3.15)滴至蓝色,再用硫代硫酸钠标准溶液(109.2.3.16)进行反滴定,记录二者之差。

在计算二氧化氯含量时,若试剂空白为 A 情况,则样品消耗硫代硫酸钠标准溶液(109.2.3.16)的用量减 A 所测值;若试剂空白试验为 B 情况,则硫代硫酸钠标准液量应加上 B 所测值。

109.2.6 计算

二氧化氯(ClO_2)的质量浓度可用二氧化氯(ClO_2)或有效氯(Cl_2)表示。

$$\rho(\text{ClO}_2) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 13.49 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (109-3)$$

式中: $\rho(\text{ClO}_2)$ —水样中二氧化氯质量浓度,mg/L;

V_1 —水样硫代硫酸钠标准溶液的用量,mL;

V_0 —空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量,mL;

c —硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;

V —水样体积,mL;

13.49—与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 mg 表示的二氧化氯的质量。

110 生化需氧量(BOD_5)

110.1 碘量法

110.1.1 范围

本规范规定了用碘量法测定饮用水源水中的生化需氧量(BOD_5)。

本规范适用于测定饮用水源水中的生化需氧量(BOD_5)。

水样呈酸性或含苛性碱,余氯、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物及某些有毒物质对测定有干扰,应分别处理后测定。

110.1.2 原理

生化需氧量(BOD_5)是指在有氧条件下,微生物分解水中有机物的生物化学过程所需溶解氧的量。

取原水或经过稀释的水样,使其中含足够的溶解氧,将该样品同时分为两份,一份测定当日溶解氧的质量浓度,而将另一份放入 20℃ 培养箱内培养五天后再测其溶解氧的质量浓度,两者之差即为五日生化需氧量。

110.1.3 试剂

110.1.3.1 氯化钙溶液(27.5g/L):称取 27.5g 无水氯化钙(CaCl_2)溶于纯水中,稀释至 1000mL。

110.1.3.2 氯化铁溶液(0.25g/L):称取 0.25g 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,稀释至 1000mL。

110.1.3.3 硫酸镁溶液(22.5g/L):称取 22.5g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,稀释至 1000mL。

110.1.3.4 磷酸盐缓冲溶液(pH7.2):称取 8.5g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4), 21.75g 磷酸氢二钾(K_2HPO_4), 33.4g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)和 1.7g 氯化铵(NH_4Cl)溶于纯水中,稀释至 1000mL。

110.1.3.5 稀释水:在 20L 玻璃瓶内装入一定量的蒸馏水(含铜量小于 0.01mg/L),在 20℃ 条件下用水泵或无油空气压缩机连续通入经活性炭过滤的空气 8h,予以曝气,静置 5~7 天,使溶解氧稳定,其

溶解氧质量浓度应为 8~9mg/L。

临用时,每升水中加入无机盐溶液(110.1.3.1,110.1.3.2,110.1.3.3 和 110.1.3.4)各 1.0mL,混匀。稀释水的 20℃五日生化需氧量应在 0.2mg/L 以下。

110.1.3.6 接种稀释水

110.1.3.6.1 接种液:将生活污水在 20℃条件下放置 24~36h,取上清液,备用。

110.1.3.6.2 接种稀释水:于每升稀释水(110.1.3.5)中加入接种液(110.1.3.6.1)10~100mL。

110.1.3.7 葡萄糖-谷氨酸溶液:称取于 103℃烘烤 1h 的葡萄糖和谷氨酸各 150mg 于纯水中,稀释至 1000mL,临用时配制。

110.1.3.8 硫酸溶液 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\text{mol/L}]$ 。

110.1.3.9 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}]$ 。

110.1.3.10 氟化钾溶液(40g/L)。

110.1.3.11 叠氮化钠溶液(2g/L)。

110.1.3.12 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)

110.1.3.13 硫酸锰溶液(480g/L):称取 480g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $400\text{gMnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $380\text{gMnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,过滤后,稀释至 1000mL。

110.1.3.14 碱性碘化钾溶液(500gNaOH + 150gKI/L):称取 500g 氢氧化钠,溶于 300~400mL 纯水中,取称 150g 碘化钾(或碘化钠)溶于 250mL 纯水中。将以上两液合并,加纯水至 1000mL,静置 24h 使碳酸钠沉出,倾出上清液备用。

110.1.3.15 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.025\text{mol/L}]$:吸取 0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液,用新煮沸放冷的纯水准确稀释为 0.025mol/L。

110.1.3.16 淀粉溶液(5g/L)。

110.1.4 仪器

110.1.4.1 恒温培养箱($20 \pm 1^\circ\text{C}$)。

110.1.4.2 细口玻璃瓶:2000mL。

110.1.4.3 量筒:1000mL。

110.1.4.4 玻璃搅拌:玻璃棒底端套上一块比量筒口径略小于 1mm 厚的硬橡胶园块,棒的长度以可伸至量筒底部为宜。

110.1.4.5 培养瓶:250mL。

110.1.5 水样的采集和储存

水样采集后应尽快分析,采样后两小时以内开始分析则不冷藏,如不能及时分析,采样后即保存在 4℃或低于 4℃的冷藏箱内,应在采样后 6h 内进行分析。

110.1.6 分析步骤

110.1.6.1 样品预处理

110.1.6.1.1 水样 pH 应为 6.5~7.5 之间,饮用水源水受到废水污染时,可用硫酸溶液(110.1.3.8)或氢氧化钠溶液(110.1.3.9)予以调整。

110.1.6.1.2 含有少量余氯水样,放置 1~2h 后即可消失。余氯大于 0.1mg/L,可加入硫代硫酸钠除去,其加入量可用碘量法测定。

110.1.6.1.3 受工业废水污染的水样,由于其中可能含有其它有害物质,如金属离子等,应根据具体情况予以处理。

110.1.6.1.4 当水样中含有 0.1mg/L 以上的亚硝酸盐时,可于每升稀释水中加入 2mg 亚甲蓝或 3mL 叠氮化钠溶液(110.1.3.11)处理。

110.1.6.1.5 当水样中含 1mg/L 以下的亚铁盐时,可于每升水中加入 2mL 氟化钾(110.1.3.10)溶液。

110.1.6.2 直接培养法:适用于较清洁的水样。用虹吸法吸出两份水样于溶解氧瓶中,一瓶立即测定溶解氧,另一瓶,立即放入 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中,培养五昼夜后取出,再测定溶解氧。二者之差即为水样的生化需氧量。

110.1.6.3 稀释培养法

110.1.6.3.1 确定水样稀释倍数:根据酸性高锰酸钾法测得耗氧量(mg/L),以1~3除之,商即为水样的需稀释的倍数。

110.1.6.3.2 稀释方法

A 连续稀释法,先从稀释倍数小的配起,继用第一个稀释倍数的剩余水,再注入适量稀释用水配成第二个稀释倍数,以此类推。

B 稀释操作方法

a 将水样小心混匀(注意勿产生气泡),根据110.1.6.3.1确定的稀释比例,取出所需体积的水样,沿筒壁移入量筒中(110.1.4.3),然后细心地用虹吸管将配好的稀释水(110.1.3.5)或接种稀释水(110.1.3.6)加至刻度,用特制的搅拌(110.1.4.4)在水面以下缓缓上下搅动4~5次,立即将筒中稀释水样用虹吸法注入两个预先编号的培养瓶(110.1.4.5),注入时使水沿瓶口缓缓流下,以防产生气泡。水样满后,塞紧瓶塞,并于瓶口凹处注满稀释水,此为第一稀释度。

b 在110.1.6.3.2.B.a分析步骤中,量筒内尚有水样,根据第二个稀释度需要再用虹吸法向筒中注入稀释水(110.1.3.5)或接种稀释水(110.1.3.5)以下分析步骤重复110.1.6.3.2.B.a操作,即为第二稀释度,按同法可做第三个稀释度。

c 另取两个编号的溶解氧瓶,用虹吸法注入稀释水(110.1.3.5)或接种稀释水(110.1.3.6),塞紧后用稀释水封口作为空白。

d 检查各瓶编号,从空白及每一个稀释度水样瓶中各取1瓶放入 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的培养箱中培养5日,剩余各一瓶测定培养前溶解氧。

(a) 溶解氧固定

立即将分度吸管插入培养瓶液面以下,加1mL硫酸锰溶液(110.1.3.13),再按同方法加入1mL碱性碘化钾溶液(110.1.3.14)。盖紧瓶塞(瓶内勿留气泡),将水样颠倒混匀一次,静置数分钟,使沉淀重新下降至瓶中部。

(b) 释出碘

用分度吸管沿瓶口加入1mL硫酸溶液(110.1.3.12)盖紧瓶塞,颠倒混匀,静置5min。

(c) 滴定

将上述溶液倒入250mL碘量瓶中,并用纯水洗涤溶解氧瓶2~3次,用硫代硫酸钠标准溶液(110.1.3.15)滴定至溶液呈淡黄色,加入1mL淀粉溶液(110.1.3.16),继续至蓝色刚好褪去为止。记录用量(V_1)。

(d) 计算

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{V_1 \times c \times 8 \times 1000}{V - 3} \dots\dots\dots (110-1)$$

式中: $\rho(\text{O}_2)$ —水中溶解氧的质量浓度(以 O_2 计),mg/L;

c —硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 —硫代硫酸钠标准溶液用量, mL;

8——与1.00mL硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$]相当以mg表示的溶解氧的质量;

V ——水样体积, mL。

e 每天检查瓶口是否保持水封,经常添加封口水及控制培养箱温度。

f 培养五天后取出培养瓶,倒尽封口水,立即测定培养后的溶解氧。

g 溶解氧测定方法同上。

110.1.6.4 标准溶液校核

将葡萄糖—谷氨酸(110.1.3.7)标准溶液,以2%稀释比测其 BOD_5 ,其结果应为 $200 \pm 37\text{mg/L}$ 。如不在此范围内,说明实验有误,应找其原因。

110.1.7 计算

110.1.7.1 直接培养法

$$\rho(\text{BOD}_5) = \rho_1 - \rho_2 \dots\dots\dots (110-2)$$

110.1.7.2 稀释培养法

$$\rho(\text{BOD}_5) = (\rho_1 - \rho_2) - (\rho_3 - \rho_4)f_1/f_2 \dots\dots\dots (110-3)$$

式中： $\rho(\text{BOD}_5)$ ——水样的五日生化需氧量(BOD_5)的质量浓度, mg/L ;

ρ_1 ——水样培养液在培养前的的溶解氧的质量浓度, mg/L ;

ρ_2 ——水样培养在培养五日后的溶液氧的质量浓度, mg/L ;

ρ_3 ——稀释水(或接种稀释水)在培养前的溶解氧的质量浓度, mg/L ;

ρ_4 ——稀释水(或接种稀释水)在培养五日后溶解氧的质量浓度, mg/L ;

f_1 ——稀释水(或接种水)在培养液中所占比例;

f_2 ——水样在稀释培养液中所占的比例。

$$f_1 = \frac{\text{稀释水(mL)}}{\text{水样(mL)} + \text{稀释水(mL)}} \dots\dots\dots (110-4)$$

$$f_2 = \frac{\text{水样(mL)}}{\text{水样(mL)} + \text{稀释水(mL)}} \dots\dots\dots (110-5)$$

110.1.7.3 结果确定

测定 2 个或 2 个以上稀释度的溶解氧降低量应为 40% ~ 70% 之间, 即可取平均值计算。

$$\rho_5 = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times 100}{\rho_1} \dots\dots\dots (110-6)$$

式中： ρ_5 ——水样稀释后溶液氧降低率, %;

ρ_1, ρ_2 ——同 110.1.7.2。

110.1.8 精密度

有资料说明, 在一系列实验室内的考察中, 每系列包括 86 ~ 106 个实验室(接种同样多的河水和废水), 对 300 mg/L 的混合原始标准, 五天 BOD_5 平均值为 199.4 mg/L , 标准偏差为 37.0 mg/L 。

在 58 个实验室里 86 位分析工作者分析了天然水样, 其中准确加入可生物降解的有机化合物。 BOD_5 平均值为 2.1 ~ 175 mg/L , 标准偏差分别为 ± 0.7 和 $\pm 26\text{mg/L}$ 。

111 电导率

111.1 电极法

111.1.1 范围

电导率是用数字来表示水溶液传导电流的能力。它与水中矿物质有密切的关系, 可用于监测生活饮用水及其水源水中溶解性矿物质浓度的变化和估计水中离子化合物的数量。

水的电导率与电解质浓度呈正比, 具有线性关系。水中多数无机盐是离子状态存在, 是电的良好导体, 但是有机物不溶解或溶解极微弱, 即使导电也是很微弱的, 因此用电导率是不能反映这类污染因素的。

一般天然水的电导率在 50 ~ 1500 $\mu\text{S/cm}$ 之间, 含无机盐高的水可达 10000 $\mu\text{S/cm}$ 以上。

111.1.1.1 本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中的电导率。

111.1.1.2 水中溶解的电解质特性、浓度和水温对电导率的测定有密切关系。因此, 严格控制实验条件和电导仪电极的选择及安装可直接影响测量电导率的精密度和准确度。

111.1.2 原理

在电解质的溶液里, 离子在电场的作用下, 由于离子的移动具有导电作用。在相同温度下测定水样的电导(S), 它与水样的电阻(R)呈倒数关系:

$$S = \frac{1}{R} \dots\dots\dots (111-1)$$

在一定条件下, 水样的电导随着离子含量的增加而升高, 而电阻则降低。因此, 电导率 K 就是电

流通过单位面积(A)为 1 cm²,距离(L)为 1 cm 的两铂黑电极的电导能力。

$$K = S \frac{L}{A} \dots\dots\dots (111-2)$$

即电导率 K 为给定的电导池常数(C)与水样电阻 R_s 的比值

$$K = C \times S_s = \frac{C}{R_s} \times 10^6 \dots\dots\dots (111-3)$$

只要测定出水样的 R_s(Ωcm)或水样的 S_s(μS/cm), K 即可得出。

表示单位为 μS/cm。注: 1μS = 10⁻⁶ S

111.1.3 试剂

111.1.3.1 氯化钾标准溶液[c(KCl) = 0.0100 mol/L]:称取 0.7456g,在 110℃烘干后的优级纯氯化钾,溶于新煮沸放冷的蒸馏水中(电导率小于 1 μS/cm),于 25℃时在容量瓶中稀释至 1000 mL。此溶液 25℃时的电导率为 1413 μS/cm。溶液应储存在塑料瓶中。

111.1.4 仪器

111.1.4.1 电导仪。

111.1.4.2 恒温水浴。

111.1.5 分析步骤

111.1.5.1 将氯化钾标准溶液管(1113.1.3.1)注入 4 支试管。再把水样注入 2 支试管中。以 6 支试管同时放入 25 ± 0.1℃恒温水浴中,加热 30min,使管内溶液温度达到 25℃。

111.1.5.2 用其中 3 管氯化钾溶液依次冲洗电导电极和电导池。然后将第 4 管氯化钾溶液倒入电导池中,插入电导电极测量氯化钾的电导(S_{KCl})或电阻(R_{KCl})。

111.1.5.3 用 1 管水样充分冲洗电极测量另一管水样的电导(S_s),或电阻(R_s)。

依次测量其它水样。如测定过程中,温度变化 < 0.2℃,氯化钾标准溶液电导,或电阻就不必再次测定。但在不同批(日)测量时,应重作氯化钾溶液电导,或电阻的测量。

111.1.6 计算

111.1.6.1 电导池常数 C:等于测得氯化钾标准溶液的电导 S_{KCl}(μS/cm)或电阻 R_{KCl}(Ω/cm)除以氯化钾标准溶液的电导或乘以氯化钾标准溶液的电阻。测定时温度应为 25 ± 0.1℃,则:

$$C = 1413/S_{KCl} = 0.001413 R_{KCl}$$

111.1.6.2 水样在 25 ± 0.1℃时,电导率 K 等于电导池常数(C)乘以测得水样的电导(μS/cm),或除以在 25 ± 0.1℃时测得水样的电阻(Ω/cm)。

电导率(K),以 μS/cm 表示:

$$K = C \times S_s = \frac{C}{R_s} \times 10^6 \dots\dots\dots (111-4)$$

111.1.7 精密度与准确度

某省在不同地区的 21 个天然水样测定结果与理论值比较,平均相对误差为 4.2 ~ 9.9%,相对标准偏差为 3.7 ~ 8.1%。

112 钠

112.1 火焰原子吸收分光光度法

112.1.1 范围

本规范规定了用火焰原子吸收分光光度测定生活饮用水及其水源水中钠和钾的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中钠和钾的测定。

本规范测钠和钾的最低检测质量浓度分别为 0.01 和 0.05mg/L。

在大量钠存在时,钾的电离受到抑制,从而使钾的吸收强度增大。测定钾时可在标准溶液中添加相应的钠离子,予以校正。铁稍有干扰,磷酸盐产生较大的负干扰,添加一定量钨盐后可以消除。在测定钠时,盐酸和氯离子可使钠的吸收强度降低,可在标准溶液中添加相应量盐酸加以校正。

112.1.2 原理

利用钠、钾基态原子能吸收来自同种金属元素空心阴极灯发射的共振线,且其吸收强度与钠、钾原子的浓度成正比。将水样导入火焰原子化器中使钠、钾离子原子化后,分别在其灵敏共振线 589.0nm 和 766.5nm 测定其吸收度,与标准系列比较定量。钠、钾含量高时,可采用其次灵敏共振线 330.2nm 和 404.5nm。

112.1.3 试剂

112.1.3.1 钠标准储备溶液(10mg/mL):称取 140℃烘至恒重的基准试剂氯化钠 25.421g,溶于少量纯水中,加入硝酸溶液(112.1.3.4)10mL,再用纯水稀释至 1000mL。

112.1.3.2 钾标准储备溶液(1mg/mL):称取在 110℃烘至恒重的优级纯氯化钾 1.9067g,溶于少量纯水中,加入硝酸溶液(112.1.3.4)10mL,再用纯水稀释至 1000mL。

112.1.3.3 钠、钾混合标准溶液:取 5.0mL 钠储备溶液(112.1.3.1)和 50.0mL 钾储备溶液(112.1.3.2)置于 1000mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。此溶液 1.00mL 含 0.050mg 钠和 0.050mg 钾。

112.1.3.4 硝酸溶液(1+1)。

112.1.4 仪器

112.1.4.1 原子吸收分光光度计。

112.1.4.2 钠、钾空心阴极灯。

112.1.4.3 乙炔。

112.1.5 分析步骤

112.1.5.1 样品测定

112.1.5.1.1 按仪器说明书,将仪器调至钠、钾测试最佳状态。

112.1.5.1.2 将水样直接喷入火焰,测定吸光度。

112.1.5.1.3 样品中钠、钾含量稍高时,可转动燃烧器角度,或用次灵敏共振线 330.2nm 和 404.5nm,测定吸光度。

112.1.5.2 校准曲线的绘制

112.1.5.3 准确吸取钠、钾混合标准溶液(112.1.3.3)或标准储备溶液(112.1.3.1,112.1.3.2),用纯水稀释配成下列含量的标准系列:

钠 0,0.01……0.5mg/L(589.nm 使用波长)或 0,1……60mg/L(330.2nm 使用波长)

钾 0,0.05……3mg/L(766.5nm 使用波长)或 0,1……15mg/L(404.5nm 使用波长)。

按 112.1.5.1 步骤同时测定。

112.1.6 计算

$$\rho(\text{Na 或 K}) = \rho_1 \times D \dots\dots\dots (112-1)$$

式中: $\rho(\text{Na 或 K})$ —水样中钠或钾的质量浓度,mg/L;

ρ_1 —从标准曲线上查得的水样中钠或钾的质量浓度,mg/L;

D—水样稀释倍数。

112.1.7 精密度与准确度

同一实验室对含钠 30mg/L,钾 3mg/L,其中包含钙 60mg/L,镁 18mg/L 和氯化物 213.5mg/L 的人工合成水样,24 次测定的相对标准偏差为 1.5%,相对误差分别为 0.6%和 0.33%。

112.2 离子色谱法

112.2.1 范围

本规范规定了用离子色谱法测定生活饮用水及其水源水中钠和钾、锂、钙和镁的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中钠和钾、锂、钙和镁的测定。

本规范用电导检测器在 3~300 μ S 测量量程,可达线性范围分别为:

Li^+ 0.02~27mg/L; Na^+ 0.06~90mg/L; K^+ 0.16~225mg/L。10~300 μ S 量程为: Mg^{2+} 1.2~35mg/L; Ca^{2+} 1.7~360mg/L。

112.2.2 原理

水样中阳离子 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 随盐酸淋洗液进入阳离子分离柱,根据离子交

换树脂对各阳离子的不同亲和程度进行分离。经分离后的各组分流经抑制系统,将强电解质的淋洗液转换为弱电解溶液,降低了背景电导。流经电导检测器系统,测量各离子组分的电导率。以相对保留时间和色谱峰(面积)定性和定量。

112.2.3 试剂

本规范需用电导小于 $1\mu\text{S}$ 的纯水配制标准溶液和淋洗液。

112.2.3.1 淋洗液,盐酸 [$c(\text{HCl}) = 20\text{ mol/L}$]。

112.2.3.2 再生液,四甲基氢氧化铵 [$c(\text{CH}_3)_4\text{NOH} = 100\text{ mol/L}$]:称取 36.5g 四甲基氢氧化铵水溶液 [$\varphi(\text{CH}_3)_4\text{NOH} = 25\%$],置于 100mL 容量瓶中,加水至刻度。

112.2.3.3 钠(Na^+)标准储备溶液 [$\rho(\text{Na}^+) = 1\text{ mg/mL}$]:称取 0.5084g 经 500℃ 灼烧 1h,并在干燥器中冷却 0.5h 的氯化钠,置于 200mL 容量瓶中,加入纯水溶解后稀释至刻度。

112.2.3.4 钾(K^+)标准储备溶液 [$\rho(\text{K}^+) = 1\text{ mg/mL}$]:称取 0.4457g 经 500℃ 灼烧 1h,并在干燥器中冷却 0.5h 的硫酸钾,置于 200mL 容量瓶中,加入纯水溶解后稀释至刻度。

112.2.3.5 锂(Li^+)标准储备溶液 [$\rho(\text{Li}^+) = 1\text{ mg/mL}$]:称取 1.0648g 碳酸锂(Li_2CO_3),置于 200mL 容量瓶中,加入少量纯水湿润,逐滴加入盐酸溶液(1+1),使碳酸锂完全溶解,再加入过量 2 滴。加入纯水至刻度,摇匀。

112.2.3.6 钙(Ca^{2+})标准储备溶液 [$\rho(\text{Ca}^{2+}) = 1\text{ mg/mL}$]:称取 0.4994g 经 105℃ 干燥的碳酸钙,置于 200mL 烧杯中,加入少量纯水,逐渐加入盐酸溶液(1+1),待完全溶解后,再加入过量 1mL 盐酸溶液(1+1)。煮沸驱除二氧化碳,定量地转移至 200mL 容量瓶中,加入纯水溶解后稀释至刻度。

112.2.3.7 镁(Mg^{2+})标准储备溶液 [$\rho(\text{Mg}^{2+}) = 1\text{ mg/mL}$]:称取 0.7836g 氯化镁(MgCl_2),置于 200mL 容量瓶中,加入纯水溶解后稀释至刻度。

112.2.3.8 阳离子混合标准溶液:根据选定的测量范围,分别吸取适量各组分的标准储备溶液,定容至一定体积,以 mg/L 表示各组分浓度。

112.2.4 仪器

112.2.4.1 离子色谱仪(电导检测器)。

112.2.4.2 记录仪(积分仪或计算机)。

112.2.4.3 阳离子分离柱/保护柱(Iopac CS 12, CS 14 或同类产品)。

112.2.4.4 抑制器系统(抑制柱,膜抑制器,或自动再生电解抑制器)。

112.2.4.5 滤膜($0.2\mu\text{m}$)和滤器。

112.2.5 分析步骤

112.2.5.1 按照仪器说明书,开启离子色谱仪,调节淋洗液和再生液流速,使仪器达到平衡,并指示稳定的基线。

112.2.5.2 标准:根据所选择的量程,将阳离子混合标准溶液(112.2.3.8)和两次等比稀释的三种不同浓度的阳离子混合标准溶液(112.2.3.8)依次进样。记录峰高或峰面积。绘制标准曲线。

112.2.5.2 样品分析:将水样经 $0.2\mu\text{m}$ 滤膜过滤注入进样系统,记录色谱峰高或峰面积。

112.2.6 计算

各种阳离子的质量浓度(mg/L)可在标准曲线上直接查得。

注:各种阳离子的测定范围(mg/L)见表 112-1 及色谱图(图 112-1)。

表 112.1 各种阳离子在不同量程的参考测定浓度(mg/L)

离子组分	量程, μS				
	300	100	30	10	3
Li^+	3.4 ~ 27	0.56 ~ 9.0	0.19 ~ 3.0	0.06 ~ 1.0	0.02 ~ 0.3
Na^+	11 ~ 90	1.9 ~ 3.0	0.62 ~ 10.0	0.4 ~ 3.3	0.06 ~ 1.0
K^+	28 ~ 225	4.7 ~ 75	1.6 ~ 12.5	1.0 ~ 8.3	0.16 ~ 2.5
Mg^{2+}	17 ~ 135	5.6 ~ 45	1.2 ~ 5.0	0.9 ~ 1.5	—
Ca^{2+}	4.5 ~ 360	7.5 ~ 120	2.5 ~ 40	1.7 ~ 13.3	—

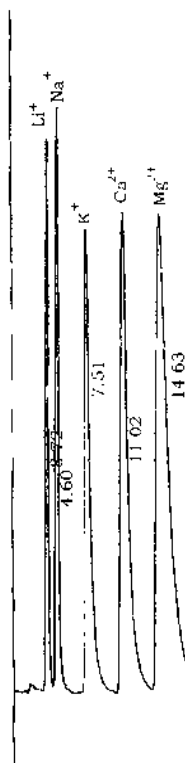


图 112-1 5种阳离子的色谱图

113 2,4,6-三氯酚(参考方法)

113.1 电子捕获-毛细色谱法

113.1.1 范围

本规范规定了用电子捕获-毛细色谱法测定生活饮用水及其水源水中 2,4,6-三氯酚, 2-氯酚, 2,4-二氯酚和五氯酚的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中 2,4,6-三氯酚, 2-氯酚, 2,4-二氯酚和五氯酚的测定。

本规范对 2,4,6-三氯酚, 2-氯酚, 2,4-二氯酚和五氯酚的最低检测质量分别为 0.0005ng, 0.04ng, 0.005ng 和 0.0003ng。若取 50mL 水样, 则最低检测质量浓度分别为 0.04μg/L, 3.2μg/L, 0.4μg/L 和 0.024μg/L。

113.1.2 原理

水样中氯酚类用环己烷和乙酸乙酯混合溶剂萃取, 用乙酸酐在碱性溶液中衍生化反应, 然后用带有电子捕获检测器的毛细色谱分离和测定。

113.1.3 试剂和材料

113.1.3.1 载气和辅助气体: 高纯氮(99.999%)。

113.1.3.2 配制标准样和试样预处理使用的试剂。

113.1.3.2.1 环己烷: 分析纯, 重蒸馏。

113.1.3.2.2 乙酸乙酯: 分析纯, 重蒸馏。

113.1.3.2.3 丙酮: 分析纯, 重蒸馏。

113.1.3.2.4 重蒸水: 取市售蒸馏水, 用 NaOH 溶液调节 pH > 12 后重蒸馏。

113.1.3.2.5 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 2.4\text{mol/L}$]: 取 20mL 盐酸 ($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$) 用重蒸馏水稀释至 100mL。

113.1.3.2.6 萃取剂: 环己烷和乙酸乙酯(4+1)。

113.1.3.2.7 衍生化试剂: 乙酸酐和吡啶(1+1)。

113.1.3.2.8 碳酸钾溶液 [$c(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.2\text{mol/L}$]: 称取 27.6g 碳酸钾溶于重蒸水, 并稀释至 1000mL。

113.1.3.2.9 2,4-二溴酚(DBP)内标液:准确称取0.1000g DBP(分析纯),用丙酮溶解,并定容至100mL,此溶液的浓度为1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。经逐级稀释至浓度为1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

113.1.3.2.10 色谱标准物:氯酚类化合物的纯度均为分析纯。

113.1.4 仪器

113.1.4.1 气相色谱仪

113.1.4.1.1 电子捕获检测器: Ni-63 或氡源。

113.1.4.1.2 记录器:与仪器相匹配的记录仪。

113.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:石英毛细色谱柱,长30m,内径0.25 μm 。

B 色谱柱填充物:SE-30。

113.1.4.2 微量注射器:10 μL 和50 μL 。

113.1.4.3 比色管:10和50mL。

113.1.4.4 容量瓶:100mL。

113.1.5 样品

113.1.5.1 样品的性质

113.1.5.1.1 样品的名称:水样。

113.1.5.2 水样采集和保存:水样采集后应尽快分析,如不能立即分析,应于每升水样中加入1mL硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{mL}$),5g硫酸铜,置于冰箱中保存。

113.1.5.3 水样预处理:取50mL水样置于50mL比色管中,加入500 μL 2,4-二溴酚(DBP)内标液(113.1.3.2.9),用盐酸溶液(113.1.3.2.5)调 $\text{pH} < 2$,加入4mL萃取剂(113.1.3.2.6)。萃取1min,静置分层后,取出2.0mL有机相于10mL比色管中,加入10 μL 衍生试剂(113.1.3.2.7),于60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中放置20min,冷却后,加入2mL碳酸钾溶液(113.1.3.2.8)充分混匀后,静置10min,弃去水相,再重复一次。取出有机相待测。

113.1.6 分析步骤

113.1.6.1 调整仪器

113.1.6.1.1 气化室温度:180 $^{\circ}\text{C}$ 。

113.1.6.1.2 柱温:起始温度80 $^{\circ}\text{C}$,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至260 $^{\circ}\text{C}$,保持1min。

113.1.6.1.3 检测器温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。

113.1.6.1.4 载气流速:30L/min。

113.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组份含量调节记录器衰减。

113.1.6.2 校准

113.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

113.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,混合标准使用液需临时配制。

B 标准样品的配制

a 标准储备溶液:分别准确称取2-氯酚(MCP),2,4-二氯酚(DCP),2,4,6-三氯酚(TCP)和五氯酚(PCP)各0.1000g,用丙酮溶解,定容至100mL,此溶液的浓度 $\rho(\text{氯酚类化合物}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$ 。每月配制一次。

b 标准中间溶液:分别吸取标准储备溶液(113.1.6.2.2.B.a)1.00mL于4个容量瓶中,用重蒸水稀释至刻度。此溶液的浓度 $\rho(\text{氯酚类化合物}) = 10\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

c 混合标准使用溶液:取25.00mL MCP,5.00mL DCP,2.00mL TCP和1.00mL PCP标准中间溶液于100mL容量瓶中,加重蒸水至刻度,摇匀。混合标准溶液1.00mL含有2.5 μg MCP,0.5 μg DCP,0.2 μg TCP,0.1 μg PCP。

C 根据仪器的灵敏度用重蒸水将上述混合标准使用溶液再稀释成标准系列按113.1.5.3进行预处理。取1 μL 注入色谱,以所测得氯酚类(CPs)的峰面积与DBP峰面积比为纵坐标,每一种氯酚类

(CPs)的浓度为横坐标,分别绘制标准曲线。

113.1.6.3 试验

113.1.6.3.1 进样

A 进样方法:用注射器人工进样

B 进样量:1 μ L。

C 操作:用洁净注射器(113.1.4.2)取待测样品 1 μ L 迅速注入色谱仪。

113.1.6.3.2 记录:以标样核对记录色谱峰的保留时间及对应的化合物

113.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

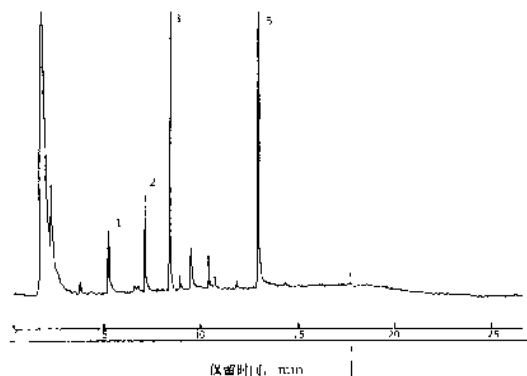


图 113-1 氯酚类(CPs)标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰的次序:(1)MCP,(2)DCP,(3)TCP,(4)DBP,(5)PCP。

b 保留时间:MCP 5.18min,DCP 7.09min,TCP 8.36min,DBP 9.41min,PCP 12.89min。

C 定量分析

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (113-1)$$

式中: ρ —水样中氯酚类 CPs 的质量浓度, μ g/L;

ρ_1 —相当于标准曲线标准的质量浓度, μ g/mL;

V_1 —萃取液的总体积,mL;

V —水样体积,mL。

113.1.7 结果的表示

113.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样的组分数目及组分的名称。

113.1.7.2 定量结果

113.1.7.2.1 含量的表示方法按公式 113-1 计算水样中各组分的含量,以 μ g/L 表示。

113.1.7.2.2 精密度和准确度

单个实验室进行回收率和相对标准偏差(S)测定结果

表 113-1 氯酚类回收率和精密度

化合物	浓度	回收率	S	浓度	回收率	S
	μ g/L	%	%	μ g/L	%	%
MCP	74.0	105	3.1	740	102	1.9
DCP	2.03	105	5.0	20.3	102	4.2
TCP	0.402	82.6	6.1	4.02	99.4	3.2
PCP	0.20	98.3	14.1	2.0	99.1	7.4

114 五氯酚(参考方法)

114.1 电子捕获-毛细色谱法

见 113.1。

115 亚氯酸盐(参考方法)

115.1 碘量法

115.1.1 范围

本规范规定了用碘量法测定生活饮用水及其水源水中的亚氯酸盐和氯酸盐。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中的亚氯酸盐和氯酸盐含量的测定。

当取 100mL 水样测定时,本规范可测定 0.05mg/L 亚氯酸盐;取 15mL 水样能测定 0.5mg/L 氯酸盐。

115.1.2 原理

水样用氮气吹走 ClO_2 ,通过在 pH 7 与碘反应测定不挥发性余氯。再在 pH2 测定亚氯酸盐。经氮气吹后的水样,加 KBr 处理,避免溶解氧使碘化钾氧化的干扰,处理后测定氯酸盐。

115.1.3 试剂

本规范配制的试剂及洗涤玻璃仪器均应使用无需氯水。

制备方法:每升纯水加 5mg 游离氯,避光放置 2 天,游离余氯至少仍 $> 2\text{mg/L}$ 。否则此种纯水不合用,应选择较好的纯水。将加氯放置后的纯水置于日光下或用紫外灯照射数小时,以分解余氯。使用前检查,应无余氯反应。

115.1.3.1 磷酸盐缓冲溶液(pH7):溶解 25.4g 无水磷酸二氢钾和 34.1g 无水磷酸氢二钠于 800mL 纯水中,加入次氯酸钠溶液(含 10g/L 有效氯),混合均匀。放置 2 天应仍存在游离余氯。将溶液暴露在日光下或用紫外灯照射,直到无余氯存在。用纯水稀释至 1000mL,如有沉淀,应过滤后使用。

115.1.3.2 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)。

115.1.3.3 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 2.5\text{mol/L}$]:小心地将 200mL 盐酸(115.1.3.2)用纯水稀释至 1000mL。

115.1.3.4 饱和磷酸氢二钠溶液:将十二水磷酸氢二钠用纯水配成饱和溶液。

115.1.3.5 溴化钾溶液(50g/L):称取 5g 溴化钾,用纯水溶解,并稀释至 100mL。储于棕色玻璃瓶中,每周新配。

115.1.3.6 碘化钾:小粒。

115.1.3.7 硫代硫酸钠标准储备溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000\text{mol/L}$ 。

115.1.3.8 硫代硫酸钠标准使用溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0100\text{mol/L}$ 。取硫代硫酸钠标准储备溶液(115.1.3.7)用新煮沸放冷的纯水稀释配制。当 ClO_2^- 含量高时,配制成 0.0250mol/L。

115.1.3.9 淀粉溶液(5g/L)。

115.1.3.10 超纯氮:为了保证氮气中无污物,需通过碘化钾溶液(50g/L)洗涤,当碘化钾溶液有色时应更换。

115.1.4 仪器

所有的玻璃仪器应专用。直接接触样品的玻璃器皿,在第一次使用前应在二氧化氯浓溶液(200~500mg/L)中浸泡 24h,使二氧化氯与玻璃表面形成疏水层,洗净后备用。

115.1.4.1 碘量瓶:250mL,500mL。

115.1.4.2 曝气瓶:500mL。

115.1.4.3 微量滴定管:5mL。

115.1.4.4 比色管:25mL。

115.1.5 分析步骤

115.1.5.1 采样: ClO_2 易从溶液中挥发,从液体中取样时应减少与空气的接触,用吸管达到样品瓶底部,弃去最初吸出的数次溶液。采集水样时应装满水样瓶,勿留空间,避光。吸取部分样品时,吸管的

管尖应伸至底部,放出样品时必须使管尖放至试剂或稀释水的液面以下。

115.1.5.2 加 2mL pH7 磷酸盐缓冲溶液(115.1.3.1)于 500mL 暴气瓶中,加入 200mL 水样(如需要时可加适量纯水以稀释水样),用 1.5L/min 流量的超纯氮(115.1.3.10)吹气 10min 以吹去 ClO_2 。

115.1.5.3 不挥发性余氯:吸取 100mL 吹气后的水样于 250mL 碘量瓶中,加入 1g 碘化钾(115.1.3.6),以淀粉溶液(115.1.3.9)作指示剂,用硫代硫酸钠标准使用溶液(115.1.3.8)滴定至终点,记录用量。A = 硫代硫酸钠标准使用溶液用量, mL/水样体积, mL。

115.1.5.4 亚氯酸盐(ClO_2^-):向上面滴定后的水样(115.1.5.3)加 2mL 盐酸溶液(115.1.3.3),在暗处放置 5 min,继续用硫代硫酸钠标准使用溶液滴定至终点,记录用量。B = 硫代硫酸钠标准使用溶液用量, mL/水样体积, mL。

115.1.5.5 不挥发性余氯、亚氯酸盐(ClO_2^-)及氯酸盐(ClO_3^-):加 1mL 溴化钾溶液(115.1.3.5)及 10mL 盐酸(115.1.3.2)于 25mL 比色管中(115.1.4.4),小心加入 15mL 吹气后的水样(115.1.5.2),混合后立即盖紧,暗处放置 20min。加入 1g 碘化钾(115.1.3.6)微摇动使碘化钾溶解,迅速倾入含 25mL 饱和磷酸氢二钠溶液(115.1.3.4)的 500mL 碘量瓶中(115.1.4.1),多次用纯水洗涤比色管,洗涤液合并于碘量瓶中,最终的待滴定液体积应为 200~300mL。用硫代硫酸钠标准使用溶液(115.1.3.8)滴定至终点,记录用量。重复这一步骤,用纯水代替水样,测定试剂空白,记录用量。

$$C = \frac{\text{水样硫代硫酸钠标准使用溶液用量, mL} - \text{空白的硫代硫酸钠标准使用溶液用量, mL}}{15}$$

115.1.6 计算

$$\text{亚氯酸盐, } \rho(\text{ClO}_2^-), \text{ mg/L} = B \times c \times 16.863 \times 1000$$

$$\text{氯酸盐, } \rho(\text{ClO}_3^-), \text{ mg/L} = [C - (A + B)] \times c \times 13.496 \times 1000$$

式中:A—滴定不挥发性余氯时,硫代硫酸钠标准使用溶液用量, mL/水样体积, mL;

B—滴定亚氯酸盐时,硫代硫酸钠标准使用溶液用量, mL/水样体积, mL;

C—滴定不挥发性余氯、亚氯酸盐和氯酸盐时,减去试剂空白后的硫代硫酸钠标准使用溶液用量, mL/15

15—用于滴定不挥发性余氯、亚氯酸盐时,吹气后的水样体积, mL;

16.863—在 pH2, ClO_2^- 得 4e, 生成 Cl^- 时与 1.00mL 硫代硫酸钠标准使用溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 mg 表示的 ClO_2^- 。

13.496—在 pH 0.1, ClO_3^- 得 6e, 生成 Cl^- 时与 1.00mL 硫代硫酸钠标准使用溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以 mg 表示的 ClO_3^- 。

116 氯酸盐(参考方法)

116.1 碘量法

见 115.1。

117 二氯乙酸(参考方法)

117.1 气相色谱法

117.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中二氯乙酸和三氯乙酸的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中二氯乙酸和三氯乙酸的测定。

本规范最低检测质量浓度:二氯乙酸和三氯乙酸均为 0.054 $\mu\text{g/L}$ 。

117.1.2 原理

在酸性条件下,用甲叔下醚萃取水中二氯乙酸和三氯乙酸,经重氮甲烷甲基化后生成甲醚或醚的衍生物,用弹性石英毛细管柱分离,电子捕获检测器测定。

117.1.3 试剂和材料

117.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

117.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

117.1.3.2.1 甲叔丁醚(MtBE):纯度 > 99%。

117.1.3.2.2 甲醇:色谱纯。

117.1.3.2.3 硫酸钠

A 硫酸钠颗粒:把硫酸钠置于复盖铝箔的不锈钢平底容器中于 400℃烘烤过夜,储于具有聚四氟乙烯薄膜螺旋盖的 1 升玻璃瓶中。

B 酸化硫酸钠:称取 100g 无水硫酸钠(Na_2SO_4),按照上述方法加热,冷却后,加入乙醚刚好复盖固体,搅拌成浆状,加 0.1mL H_2SO_4 ($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)混合均匀,在低真空下使乙醚挥发。用 5mL 纯水与 1g 酸化的 Na_2SO_4 混合,检查其 $\text{pH} < 4$ 。剩余的酸化硫酸钠于 130℃存放。

117.1.3.2.4 氯化铵。

117.1.3.2.5 制备重氮甲烷所用的试剂。

A 二甘醇乙醚。

B N-甲基-N-亚硝基-p-甲苯氨磺酰。

C 无水乙醚。

D N-甲基-N-亚硝基-p-甲苯氨磺酰溶液:取 10g N-甲基-p-甲苯氨磺酰试剂(117.1.3.2.5B)溶于 100mL 乙醚和二甘醇乙醚中(1+1)。此溶液储存于具有四氟乙烯膜螺旋盖的棕色瓶中。

E 氢氧化钾溶液:称取 37g 氢氧化钾(KOH),溶于 100mL 纯水中。

117.1.3.2.6 硅胶:30~60目,于 180℃活化,储存于干燥器中。

117.1.3.2.7 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)。

117.1.3.2.8 无水硫酸铜。

117.1.3.2.9 色谱标准物:二氯乙酸(纯度 99%);三氯乙酸(纯度 98%)。

117.1.4 仪器

117.1.4.1 气相色谱仪:带有程序升温,分流和不分流进样口。

117.1.4.1.1 电子捕获检测器:Ni-63源,或氡源。

117.1.4.1.2 记录仪:与仪器相匹配的记录仪。

117.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:石英毛细柱长 30m,内径 0.25mm,滤膜厚度 0.25 μm 。

B 固定相:Durabond-1701。

117.1.4.2 固定在试剂瓶上 5mL 和 2mL 可调节移液管。用于吸取 H_2SO_4 和 MtBE。也可用 5mL 和 2mL 刻度移液管替代。

117.1.4.3 重氮甲烷发生器:使用带“0”形环毫摩尔型发生器,见图 117-1。用纯水淋洗,然后用甲醇淋洗,倒置,自然干燥。

117.1.4.4 样品容器和萃取瓶:40mL 或 60mL 具塞 TFE 衬面硅橡胶垫螺旋盖的小瓶。用洗涤剂清洗,先后用自来水,盐酸溶液(1+10),自来水和纯水淋洗。于 180℃烘箱至少加热 1h。螺旋盖和垫用丙酮和己烷浸泡淋洗,放在具有空气对流的烘箱中,在 80℃加热不超过 1h。

117.1.4.5 微量注射器:5,10,25,100,250 和 1000 μL 。

117.1.4.6 注射器:30mL。

117.1.4.7 具有内衬 TEF 膜螺旋盖微型容量瓶:2mL,5mL 和 10mL。使用后立即用甲醇淋洗三次,倒置于通风橱内干燥。

117.1.4.8 机械振荡器。

117.1.5 样品

117.1.5.1 样品的性质

117.1.5.1.1 样品的名称:水样。

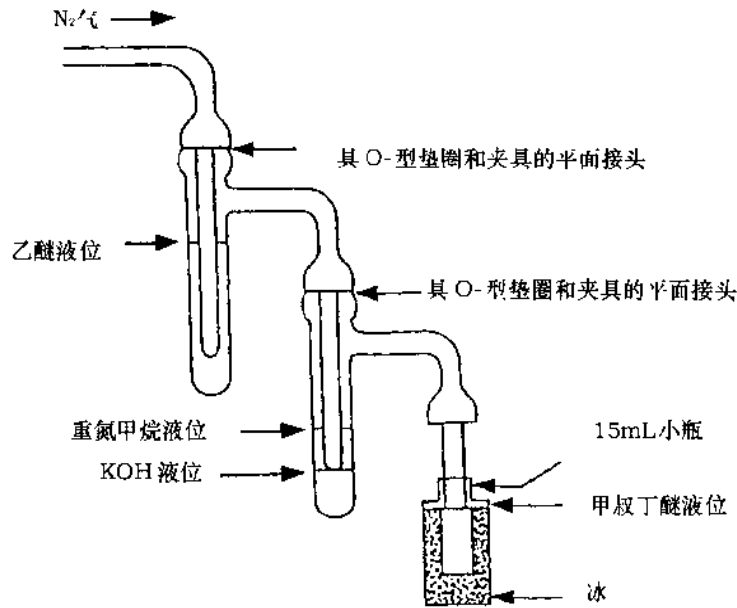


图 117-1 适合在甲叔丁醚(MtBE)中制备小量重氮甲烷的
另一种易于使用的重氮甲烷发生器

117.1.5.1.2 样品的稳定性:二氯乙酸和三氯乙酸在水中不稳定。

117.1.5.2 水样采集和保存方法:采样时,先加 65mg 氯化铵(117.1.3.2.4)于 60mL 采样瓶,取满水样。立即用具有 TFE 膜的盖密封,于 4℃冰箱保存,但不超过 9 天。样品萃取液可于 -11℃冰箱保存 21 天。

117.1.5.3 水样预处理

117.1.5.3.1 样品准备:取出水样放置至室温,用 H_2SO_4 调节水样的 $pH < 0.5$ 。调 pH 方法:取 10mL 水样,加入 1g 硫酸铜(117.1.3.2.8),4g 硫酸钠颗粒(117.1.3.2.3.A) 0.5mL H_2SO_4 (117.1.3.2.7)混合,直到盐类溶解,用 pH 试纸测试。

117.1.5.3.2 微量萃取:取 30mL 水样于具 TFE 膜螺旋盖的小瓶中,按顺序加入 1.5mL H_2SO_4 (117.1.3.2.7),3g 硫酸铜(117.1.3.2.8),12g 硫酸钠(117.1.3.2.3.A)和 3mL MtBE(117.1.3.2.1),立即盖好瓶盖。用手振荡直至盐类溶解,至少静置 3min,直至分层。

117.1.5.3.3 重氮甲烷制备:按图 117-1 所示。加足够量的乙醚至管 1 遮盖第一个碰撞器。加 10mL MtBE(117.1.3.2.1)到 15mL 收集瓶中,设置氮气流量为 5~10mL/min。加 4mL 氨基磺酰溶液(117.1.3.2.5.D)和 3mL KOH 溶液(117.1.3.2.5.E)到第二个碰撞器。按图示连接玻璃管。用氮气把反应瓶中重氮甲烷吹扫到收集瓶中。共吹扫 30min。收集完后,将收集瓶拧紧,保存于 0℃冰箱,48h。

117.1.5.3.4 分离和浓缩:用少量经酸洗的玻璃棉塞入一支小型的移液管中。加入 1g 酸化硫酸钠(117.1.3.2.3.B),准确取 2mL MtBE 样品萃取液(117.1.5.3.2)通过硫酸钠层,并用 250 μ L 溶剂淋洗二次,合并收集于 2mL 具有 TEF 膜螺旋盖的容量瓶中。用氮气吹,将萃取液浓缩至 1.7mL。

117.1.5.3.5 衍生化:打开容量瓶,加入 250 μ L 冷的重氮甲烷 MtBE 溶液,立即拧紧螺旋盖,颠倒慢慢混合。重氮甲烷加入后显示稳定黄色,表明已充分酯化。否则,可再加一些重氮甲烷溶液。将萃取物放置于通风橱中 15min,直至室温。用 MtBE 稀释至刻度,备用。

117.1.6 分析步骤

117.1.6.1 仪器调整

117.1.6.1.1 气化室温度:160℃。

117.1.6.1.2 柱温:程序升温,起始温度 37℃保持 21min,以 11℃/min 升温速度升至 136℃,保持 3min。再以 20℃/min 升温速度升至 236℃,保持 3min。

117.1.6.1.3 检测器温度:300℃。

117.1.6.1.4 载气线速度:37cm/s,尾吹气流量:23mL/min。

117.1.6.2 校准

117.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

117.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,标准使用溶液需临时配制。

B 标准样品的制备

a 二氯乙酸(或三氯乙酸)标准储备溶液:准确称取二氯乙酸和三氯乙酸各 0.150g,分别置于 10mL 容量瓶中,用 MtBE (117.1.3.2.1)溶解,并稀释到刻度。此溶液的浓度为 ρ (二氯乙酸,或三氯乙酸) = 15mg/L。并转移至棕色的小瓶于 -11℃ 冰箱保存,可用 6 个月。

b 二氯乙酸和三氯乙酸混合标准溶液:吸取二氯乙酸和三氯乙酸标准储备溶液(117.1.6.2.2.B.a)各 16.7 μ L 于含有 9mL MtBE 的 10mL 容量瓶中,并用 MtBE 稀释至刻度。此溶液的浓度为 ρ (二氯乙酸和三氯乙酸) = 25 μ g/mL。如果储存于 -10℃ 冰箱中,可用 3 个月。根据仪器的灵敏度。再用 MtBE 稀释成标准系列。

C 气相色谱中使用标准样的条件

a 在工作范围中相对标准差 < 10%,可以认为仪器是处于稳定状态。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

117.1.6.2.3 工作曲线的制备:吸取不同量二氯乙酸和三氯乙酸混合标准溶液(117.1.6.2.2.B.b)于纯水中,制备 5 种不同浓度的标准系列。按上述方法(117.1.5.3)进行萃取、浓缩和衍生化处理。吸取 2 μ L 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵座标,浓度为横座标,绘制工作曲线。

117.1.6.3. 试验

117.1.6.3.1 进样

A 进样方式:手工进样。

B 进样量:2 μ L。

117.1.6.3.2 记录:以标样核对记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

117.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

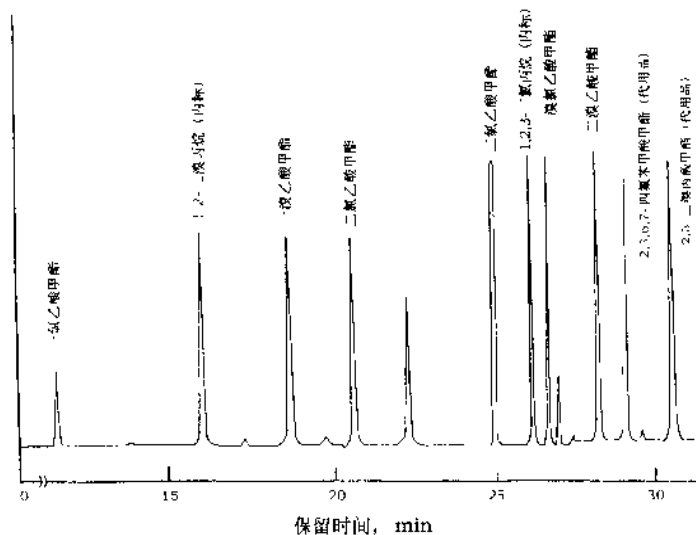


图 117-2 标准色谱图

B 定性分析

a 各组份出峰的顺序:二氯乙酸(二氯乙酸甲酯),三氯乙酸(三氯乙酸甲酯)。

b 保留时间:二氯乙酸 20.53min,三氯乙酸 24.78min。

C 定量分析

$$\rho(\text{氯乙酸}) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V_2} \dots\dots\dots (117-1)$$

式中： ρ (氯乙酸)—水样中各种氯乙酸的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_1 —相当于工作曲线的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V_1 —萃取液的总体积， mL ；

V_2 —水样的体积， mL 。

117.1.7 结果表示

117.1.7.1 定性结果：根据标准色谱图各组分的保留时间，确定水样中组分的名称和组分的数目。

117.1.7.2 定量结果

117.1.7.2.1 含量的表示：按公式 117-1 计算水样中各组分的含量，以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

117.1.7.2.2 二个实验室测定饮用水加标回收率和相对标准偏差见表 117-1

表 117-1 二个实验室测定的回收率和相对标准偏差

实验室	化合物	加标浓度， $\mu\text{g/mL}$	样品数， (n)	平均回收 率，%	相对标准偏 差，%
A	二氯乙酸	5.0	7	96	4
	三氯乙酸	5.0	7	100	3
B	二氯乙酸	4.0	14	103	7
	三氯乙酸	4.0	14	103	6

118 三氯乙酸(参考方法)

118.1 气相色谱法

见 117.1。

119 氯化氰(参考方法)

119.1 吡啶-巴比土酸分光光度法

119.1.1 范围

本规范规定了用吡啶-巴比土酸分光光度法测定生活饮用水中的氯化氰。

本规范适用于生活饮用水(经氯化消毒处理)中氯化氰含量的测定。

氯化氰是氰化物氯化过程中的初级产物。是一种微溶于水的挥发性气体，即使在低浓度下，仍具有较高的毒性(警告：切勿吸入或接触)。

由于 CNCl $\text{pH} \geq 12$ 时，水解生成氰酸盐(CNO^-)，因此，在不加 NaOH 的密封容器中单独采样进行分析。为防止采样和分析之间的时间拖延导致 CNCl 的水解，样品采集后立即测定。

如果样品经淀粉-碘化钾试纸证明存在余氯或其它氧化剂，应立即加入硫代硫酸钠溶液脱氯或还原。

注：1mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(3.5g/L)可去除 0.5mg 余氯。

119.1.2 原理

水样中氯化氰与吡啶-巴比土酸试剂生成红-蓝色化合物，可比色定量。

119.1.3 仪器

119.1.3.1 分光光度计，578nm，10mm 比色皿；或光电比色计，红色滤光片(570~580nm)，10mm 比色皿。

119.1.4 试剂

119.1.4.1 氯胺 T 溶液(10g/L)：溶解 1g 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)于 100mL 纯水中，临时配制，储存于冰箱中。

119.1.4.2 氰化物标准储备溶液 $[\rho(\text{CN}^-) = 100\mu\text{g}/\text{mL}]$:同 21.1.4.9。

119.1.4.3 氰化物标准使用溶液 $[\rho(\text{CN}^-) = 1\mu\text{g}/\text{mL}]$:同 21.1.4.9。

119.1.4.4 吡啶-巴比土酸试剂:称取 15g 巴比土酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{H}_2$, 又名丙二酰脲)置于 250mL 容量瓶中,加水淋洗瓶壁,并润湿巴比土酸。加入 75mL 吡啶,混匀。加入 15mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g}/\text{mL}$),混匀,冷却至室温。加水稀释至刻度,并混匀,直到巴比土酸完全溶解。转移到棕色试剂瓶内,并储存于冰箱中可稳定 6 个月。试剂出现沉淀时,应弃去。

119.1.4.5 磷酸盐缓冲溶液:溶解 138g 一水磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)或 156g 二水磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于纯水中并稀释至 1000mL。存放在冰箱中。

119.1.4.6 氢氧化钠溶液(1.6g/L):溶解 NaOH 于 1000mL 蒸馏水中。

119.1.5 分析步骤

119.1.5.1 标准曲线的制备:于一组(5~7 个)50mL 容量瓶中,分别加入 1.00~10.0mL 氰化物标准使用溶液(119.1.4.3),配成含(CNCl-CN⁻ 为 1~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 或 0.02~0.2mg/L 的标准系列。加氢氧化钠溶液(119.1.4.6)至 20mL。另取一个 50mL 容量瓶,加入 20mL 氢氧化钠溶液(119.1.4.6)为空白。向上述标准系列各加 2mL 氯胺 T 溶液(119.1.4.1)和 4mL 磷酸盐缓冲溶液(119.1.4.5),密塞,颠倒 2~3 次混合均匀。各加入 5mL 吡啶-巴比土酸试剂(119.1.4.4),加纯水至刻度,混匀。静置 8min 显色。于 578nm 波长,用 10mm 比色皿,以蒸馏水为参比,测量吸光度。

119.1.5.2 若水样 pH 大于 8,应小心加入磷酸盐缓冲溶液(119.1.4.5)调节 pH 至 8.0~8.5;吸取 20mL 样品置于 50mL 容量瓶中。当样品中 CNCl-CN⁻ 含量 > 0.2mg/L 时,可取适量水样,用纯水稀释至 20mL。加 1mL 磷酸盐缓冲液(119.1.4.5),密塞,并颠倒混匀 1 次。放置 2min 后,加入 5mL 吡啶-巴比土酸试剂(119.1.4.4)密塞,并颠倒混匀 1 次,使显色 3min。加纯水稀释至刻度,充分混匀,再静置 5min。于 578nm 波长,用 10mm 比色皿,以蒸馏水为参比,测量吸光度。

119.1.6 计算

$$\rho(\text{CNCl-CN}^-) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (119-1)$$

式中: $\rho(\text{CNCl-CN}^-)$ —水样中氯化氰(以 CN⁻ 计)的质量浓度,mg/L;

m—从标准曲线上查得样品中氯化氰(以 CN⁻ 计)的质量, μg ;

V—水样体积,mL。

120 灭草松(参考方法)

120.1 气相色谱法

120.1.1 范围

本规范规定了液-液萃取毛细管气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的灭草松(Bentazone)和 2,4-滴的含量。

本规范适用于测定生活饮用水及其水源水中灭草松和 2,4-滴的含量。

本规范对灭草松和 2,4-滴的最低检测质量浓度分别为 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

120.1.2 原理

水在酸性条件下经有机溶剂萃取,然后用重氮甲烷溶液酯化,生成较易挥发的甲基酯类衍生物,用毛细管气相色谱仪-电子捕获检测器分离测定。

120.1.3 试剂和材料

120.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

120.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

120.1.3.2.1 甲叔丁醚(MtBE):纯度 > 99%。

120.1.3.2.2 甲醇:色谱纯。

120.1.3.2.3 硫酸钠

A 硫酸钠颗粒:把硫酸钠置于复盖铝箔的不锈钢平底容器中于 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤过夜,储于具有聚四

氟乙烯薄膜螺旋盖的 1 升玻璃瓶中。

B 酸化硫酸钠:称取 100g 无水硫酸钠(Na_2SO_4),按照上述方法加热,冷却后,加入乙醚刚好复盖固体,搅拌成浆状,加 0.1mL H_2SO_4 ($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)混合均匀,在低真空下使乙醚挥发。用 5mL 纯水与 1g 酸化的 Na_2SO_4 混合,检查其 $\text{pH} < 4$ 。剩余的酸化硫酸钠于 130°C 存放。

120.1.3.2.4 氯化铵。

120.1.3.2.5 制备重氮甲烷所用的试剂

A 二甘醇乙醚。

B N-甲基-N-亚硝基-p-甲苯氨磺酰。

C 无水乙醚。

D N-甲基-N-亚硝基-p-甲苯氨磺酰溶液:取 10g N-甲基-p-甲苯氨磺酰(120.1.3.2.5.B)溶于 100mL 乙醚和二甘醇乙醚中(1+1)。此溶液储存于具有四氟乙烯膜螺旋盖的棕色瓶中。

E 氢氧化钾溶液:称取 37g 氢氧化钾(KOH),溶于 100mL 纯水中。

120.1.3.2.6 硅胶:30~60 目,于 180°C 活化,储存于干燥器中。

120.1.3.2.7 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$)。

120.1.3.2.8 无水硫酸铜。

120.1.3.2.9 硫代硫酸钠。

120.1.3.2.10 色谱标准物:灭草松和 2,4-滴标准品。

120.1.4 仪器

120.1.4.1 气相色谱仪

120.1.4.1.1 电子捕获检测器: Ni-63 或氡源。

120.1.4.1.2 记录器:与仪器相匹配的记录仪。

120.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:石英毛细柱,长 30m,内径 0.25mm,涂层厚度 $0.25\mu\text{m}$ 。

B 填充物:OV-1701。

120.1.4.2 样品容器:40 或 60mL 有聚四氟乙烯内衬的螺旋口瓶盖的硅玻璃瓶。清洗玻璃瓶时,先用洗涤剂浸泡,自来水彻底洗涤,再用盐酸溶液(1+10)淋洗,自来水洗,最后用纯水淋洗。洗净的玻璃瓶在 180°C 烘箱烘烤至少 1h。瓶盖和内衬先用丙酮,再用己烷浸泡,最后在 80°C 鼓风烘箱中烘干时间不超过 1h。

120.1.4.3 微量注射器:5,10,25,50,100,250 和 $1000\mu\text{L}$ 。

120.1.4.4 微量容量瓶:2mL 和 10mL,具聚四氟乙烯衬里的螺旋盖。使用后立即用甲醇淋洗 3 次,倒置沥干后,在通风橱内完全风干。

120.1.4.5 机械振荡器:装有水样瓶和固定架。

120.1.4.6 重氮甲烷发生器:见图 120-1。

120.1.4.7 容量瓶:2mL 和 10mL。

120.1.4.8 棕色玻璃瓶:14mL 内管装有 N-甲基-N-亚硝基-p-甲苯氨磺酰(120.1.3.2.5.B)和甲醇(120.1.3.2.2)。

120.1.5 样品

120.1.5.1 样品性质

120.1.5.1.1 样品名称:水样。

120.1.5.1.2 样品稳定性:灭草松在水中不稳定。

120.1.5.2 水样采集和保存:于 40mL 玻璃瓶中加入 3.2mg 硫代硫酸钠将水样充满,用稀盐酸调节 $\text{pH} \leq 2$ 。并用内衬聚四氟乙烯螺旋盖密封,置于 4°C 冰箱中保存。

120.1.5.3 水样预处理

120.1.5.3.1 样品制备:将水样放置于室温至温度平衡,加 H_2SO_4 调节 pH 低于 0.5。调节 pH 方

法:取 10mL 水样,加入 1g 硫酸铜(120.1.3.2.8),4g Na_2SO_4 (120.1.3.2.3.A),0.5mL 硫酸(120.1.3.2.7),混合均匀并使盐类溶解,用 pH 试纸检验水样的 pH。

120.1.5.3.2 微量萃取:取 30mL 水样,置于 40 或 60mL 的聚四氟乙烯衬里的螺盖的玻璃瓶中,加入 9g Na_2SO_4 (120.1.3.2.3.A)至溶解,加入约 100 μL 氢氧化钾溶液(120.1.3.2.5.E)至 $\text{pH} \geq 12$,室温放置 1h。常温振荡。加 3mL MtBE(120.1.3.1)并剧烈振荡 1min。用吸管尽可能吸出 MtBE(带出少量水是允许的),弃去吸出层。加入 1.5mL 硫酸(120.1.3.2.7),3g 硫酸铜(120.1.3.2.8)和 3g Na_2SO_4 (120.1.3.2.3.A),振荡溶解。加入 3mL MtBE(120.1.3.1)立即盖上瓶盖,振摇,勿使盐类结块。将水样瓶放入振荡器,于约 300r/s 的速度振摇 9min(也可手摇 3min)将水样瓶直立 3min,使两液层分离。若已乳化,可在超声水浴中破乳 10s。

120.1.5.3.3 重氮甲烷制备:见 117.1.5.3.3。

120.1.5.3.4 分离和浓缩:取一支小的一次性移液管,塞入少量经酸洗的玻璃棉。加入约 1g 酸化的 Na_2SO_4 (120.1.3.2.3.B)将萃取液通过此管,用 250 μL 溶剂淋洗,流出液收集于 2mL 带聚四氟乙烯衬里瓶盖的容量瓶中。用缓和的氮气吹入,将萃取液浓缩到约 1.5mL。

120.1.5.3.5 衍生化:将萃取液在防爆冰箱冷却至 -11°C 约 11min,打开容量瓶,加入 250 μL 冷重氮甲烷/MtBE 溶液,立即加塞,颠倒混匀一次。重氮甲烷溶液加入后出现持久的淡黄色,这表明已充分酯化,否则,可再加入一些重氮甲烷溶液。

在通风橱内放置 23min 使之达到室温。用 MtBE 稀释到 2mL 的刻度,颠倒玻璃瓶使混匀。储于 -11°C 冰箱中直至测定。

120.1.6 分析步骤

120.1.6.1 仪器调整

120.1.6.1.1 气化室温度:225 $^\circ\text{C}$ 。

120.1.6.1.2 柱温:起始温度 40 $^\circ\text{C}$ 保持 7min,以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 160 $^\circ\text{C}$,再以 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 195 $^\circ\text{C}$;再以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 225 $^\circ\text{C}$,保持 6min。

120.1.6.1.3 检测器温度:300 $^\circ\text{C}$ 。

120.1.6.1.4 载气(氦气)线速度:33cm/s,尾吹(氮气)流量:20mL/min。

120.1.6.2 校准

120.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

120.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,标准使用溶液需临时配制

B 标准样品制备

a 灭草松(或 2,4-滴)标准储备溶液:分别称取灭草松 2,4-滴 0.0500g 于具螺旋盖的 10mL 容量瓶中,用 MtBE(120.1.3.1)溶解,并稀释至刻度。此溶液的浓度 $\rho(\text{灭草松或 2,4-滴}) = 5000\mu\text{g}/\text{mL}$ 。并转移至 14mL 棕色瓶中。于 -11°C 保存,可稳定 6 个月。

b 灭草松和 2,4-滴混合标准溶液:分别吸取 40 μL 灭草松和 200 μL 2,4-滴标准储备溶液(120.1.6.2.2.B.a)于 10mL 预先加入 7mL 甲醇(120.1.3.2)的容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。此混合标准 $\rho(\text{灭草松}) = 20\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 $\rho(2,4\text{-滴}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C 气相色谱使用标准样的条件

a 标准样与试样尽可能同时分析。

b 在工作范围中相对标准偏差 $< 10\%$ 时,可以认为仪器是处于稳定状态。

120.1.6.2.3 标准曲线的制备:取不同量的灭草松和 2,4-滴混合标准溶液(120.1.6.2.2.B.b),制备 5 个不同浓度的标准系列。按上述步骤进行衍生化处理,吸取 4 μL 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

120.1.6.3 试验

120.1.6.3.1 进样

A 进样方式:手工进样。

B 进样量:4 μ L。

120.1.6.3.2 记录:以标样核对记录色谱峰的保留时间和所对应的化合物。

120.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图

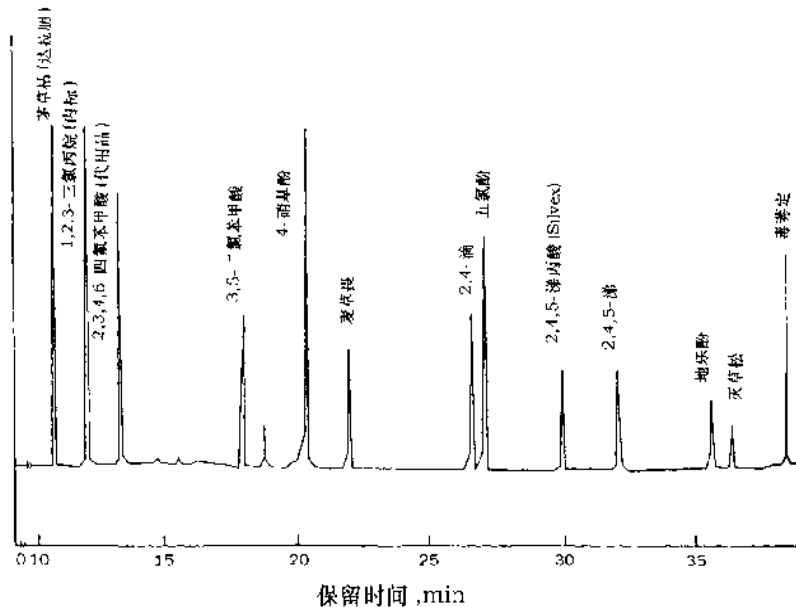


图 120-1 灭草松标准色谱图

B 定性分析

a 各组份出峰的顺序:2,4-滴,灭草松。

b 保留时间:2,4-滴 25.08min,灭草松 35.04min。

C 定量分析

$$\rho(\text{灭草松或 2,4-滴}) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (120-1)$$

式中: ρ (灭草松或 2,4-滴)—水样中灭草松或 2,4-滴的质量浓度, μ g/L;

ρ_1 —相当于标准曲线的质量浓度, μ g/mL;

V_1 —萃取液体积,mL;

V —水样体积,mL。

120.1.7 结果的表示

120.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间,确定水样中组分的名称和组分的数目。

120.1.7.2 定量的结果

120.1.7.2.1 含量的表示按公式 120-1 计算水中组分的含量,以 μ g/L 表示。

120.1.7.2.2 精密度和准确度

表 120-1 同一实验室的测定误差和精密度

化合物	加标量, 平均回收率, 平均测定值, 标准偏差, 相对标准偏差,				
	μ g/L	%	μ g/L	μ g/L	%
灭草松	1.0	84	0.85	0.020	2.3
2,4-滴	5.0	75	4.0	0.22	5.5

121 2,4-滴(参考方法)

121.1 气相色谱法

见 120.1。

122 六氯丁二烯

122.1 气相色谱法

122.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中六氯丁二烯的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中六氯丁二烯的测定。

本规范最低检测质量为 0.02pg,若取 200mL 水样,用 2.0mL 石油醚萃取,进样 1.0 μ L,则最低检测质量浓度为 0.02 μ g/L。

122.1.2 原理

水中六氯丁二烯经有机溶剂萃取后,进入色谱柱进行分离,电子捕获检测器测定,以保留时间定性,外标法定量。

122.1.3 试剂和材料

122.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

122.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

122.1.3.2.1 石油醚:分析纯,沸程(60~90 $^{\circ}$ C),用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图上不出现干扰峰。

122.1.3.2.2 乙醇:分析纯,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图上不出现干扰峰。

122.1.3.2.3 无水硫酸钠:分析纯,经 350 $^{\circ}$ C,灼烧 4 小时,储存于密闭容器中。

122.1.3.2.4 标准品:六氯丁二烯,纯度为 98%。

122.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

122.1.3.3.1 色谱柱和填充物(见 122.1.4.1.3 有关内容)。

122.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:氯仿,分析纯。

122.1.4 仪器

122.1.4.1 气相色谱仪

122.1.4.1.1 电子捕获检测器。

122.1.4.1.2 记录仪:与仪器匹配的记录仪。

122.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 2m,内径 3mm。

B 填充物

a 载体上试 202 硅烷化红色担体 60~80 目。

b 固定液含量:5% Apiezon L。

C 涂渍固定液的方法及老化的方法:将载体(122.1.4.1.3.B.a)过筛,称取 9.5g(60~80 目)备用。另称取 0.5g Apiezon L 固定液,溶于适量氯仿中(溶剂刚淹没载体即可),待完全溶解后,将载体一次加入,轻轻摇匀,放在通风橱中,待溶剂完全挥干后,采用普通装柱法装柱。把填充好的色谱柱接到色谱仪上,出口与检测器断开,用 20mL/min 载气流速,干柱温 210 $^{\circ}$ C 老化 24h 以上。

122.1.4.2 微量进样器:1.0 μ L。

122.1.4.3 分液漏斗:250mL。

122.1.5 样品

122.1.5.1 品的性质

122.1.5.1.1 样品的名称:水样。

122.1.5.1.2 样品的稳定性:常温下不稳定,水样采集后在 48h 内萃取尽快分析测定。

122.1.5.2 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口玻璃瓶中,尽快分析。

122.1.5.3 水样的预处理:取 200mL 水样于分液漏斗中,加 2.0mL 石油醚,充分振摇 3min,静置分层。弃去水相后,石油醚萃取液用无水硫酸钠脱水,供测试用。

122.1.6 测定步骤

122.1.6.1 仪器的调整

122.1.6.1.1 气化室温度:250 $^{\circ}$ C。

122.1.6.1.2 柱温:180 $^{\circ}$ C。

- 122.1.6.1.3 检测器温度:250℃。
122.1.6.1.4 气体流量:载气(N₂) 40mL/min。
122.1.6.1.5 衰减:根据样品被测组分含量调整记录仪衰减。

122.1.6.2 校准

122.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

122.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制曲线,或用响应因子计算。

B 标准样品的制备

a 六氯丁二烯标准储备溶液:称取 0.0375g 六氯丁二烯[(122.1.3.2.4)实际含量为 0.0350g],置于预先放入 10mL 石油醚(122.1.3.2.1)的 25mL 容量瓶中溶解后,用石油醚稀释至刻度,摇匀备用。此液 1.00mL 含 1.40mg 六氯丁二烯,置冰箱中保存。

b 六氯丁二烯标准中间溶液:用石油醚将六氯丁二烯标准储备溶(122.1.6.2.2.B.a)液逐级稀释至 1.00mL 含 1.40 μ g 六氯丁二烯。

c 六氯丁二烯标准使用溶液:吸取 3.75mL 六氯丁二烯标准中间溶液(122.1.6.2.2.B.b)置于 25mL 容量瓶中,用石油醚(122.1.3.2.1)稀释至刻度,摇匀备用。此液 1.00mL 含 0.20 μ g 六氯丁二烯。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近样品的响应值。

b 在工作范围内相对标准差<10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

122.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 7 个 10mL 容量瓶,分别加入六氯丁二烯标准使用溶液(122.1.6.2.2.B.c) 0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 和 7.0mL,加石油醚稀释至刻度,摇匀备用。使用标准系列质量浓度分别为 10,20,40,60,80,100 和 140ng/mL。准确吸取 1.0 μ L 注入色谱仪,按(122.1.6.1)条件测定,以浓度为横坐标对应的峰高或峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

122.1.6.3 试验

122.1.6.3.1 进样

A 进样方式:以进样器人工进样。

B 进样量:1.0 μ L。

C 操作:用洁净进样器(122.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出进样器。

122.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

122.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 122-1。

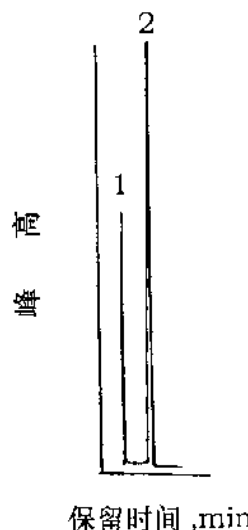


图 122-1 六氯丁二烯标准色谱图

B 定性分析

各组分出峰顺序:溶剂;六氯丁二烯。

各组分保留时间:溶剂:56s,六氯丁二烯:3min55s。

C 定量分析

色谱峰的测量: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,此线与峰底相交,其交点与峰顶点连线的距离即为峰高。

计算:通过色谱峰高,在标准曲线上查出六氯丁二烯的质量浓度,按下式计算

$$\rho(C_4Cl_6) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (122-1)$$

式中: $\rho(C_4Cl_6)$ —水样中六氯丁二烯的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —相当于标准的六氯丁二烯的质量浓度, ng/mL ;

V_1 —萃取液总体积, mL ;

V —水样体积, mL 。

122.1.7 结果的表示

122.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

122.1.7.2 定量结果

122.1.7.2.1 含量和含量的表示方法:按 122-1 公式计算水样各组分含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

122.1.7.2.2 精密度和准确度

四个实验室测定人工合成水样,六氯丁二烯质量浓度为 $0.20\mu\text{g/L}$,其相对标准偏差为 2.08~5.8%,回收率范围为 93.5~98.0%;六氯丁二烯质量浓度为 $0.60\mu\text{g/L}$,其相对标准偏差为 1.85~4.4%;回收率范围为 92.9~100.1%;六氯丁二烯质量浓度为 $1.00\mu\text{g/L}$,其相对标准偏差为 1.63~6.2%;回收率范围为 90.4~101.0%,平均回收率为 95.73%。

123 1,1,1-三氯乙烷

123.1 气相色谱法

123.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的 1,1,1-三氯乙烷的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中 1,1,1-三氯乙烷含量的测定。

123.1.2 原理

水样置于密封的顶空瓶中,在一定的温度下经一定时间平衡,水中 1,1,1-三氯乙烷逸至上部空间,并在气液两相达到动态平衡。此时,1,1,1-三氯乙烷在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。气相中 1,1,1-三氯乙烷用 GDX 103 柱分离,氢火焰离子化检测器进行色谱分析。

123.1.3 试剂和材料

123.1.3.1 载气和辅助气体。

123.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999)。

123.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

123.1.3.2 试剂

123.1.3.2.1 1,1,1-三氯乙烷:色谱纯, $\rho_{20} = 1.3130\text{g/mL}$ 。

123.1.3.2.2 纯水:无 1,1,1-三氯乙烷的蒸馏水,配制试剂溶液及稀释用,将蒸馏水煮沸 15~30min,或通高纯氮气 20~25min。应用前,检查应无色谱干扰峰。

123.1.4 仪器

123.1.4.1 气相色谱仪

123.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

123.1.4.1.2 微处理机或记录仪。

123.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:U型或螺旋型玻璃填充柱,长2m,内径4mm。

B 固定相

a 柱1:GDX 103,60~80目。

b 柱2:2% OV-17/Chromosorb W(AW—DMCS),60~80目。

C 装柱方法:柱出口端塞好玻璃棉,接于真空泵,柱入口端接上小漏斗,固定相从小漏斗装入,采用边抽真空边均匀敲柱的方法装柱。装好的柱固定相应紧密无间隙或断裂。

D 色谱柱的老化:将装好的色谱柱入口端与气相色谱仪的进样口连接,出口端放空,以流速30mL/min通氮气,柱温200℃,老化24h以上。

123.1.4.1.4 恒温水浴:控制温度 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

123.1.4.1.5 顶空瓶

A 顶空瓶:125mL,同一批号,总体积相等。以120℃烘烤2h备用。

B 铜螺旋盖及硅胶垫:硅胶垫首次使用时需用盐酸溶液(1+9)煮沸,再用纯水煮沸处理。再使用时,只用纯水煮沸20min,晾干备用。

123.1.4.1.6 微量注射器:1.0 μL 。

123.1.4.1.7 玻璃注射器:1.0mL。

123.1.5 样品

123.1.5.1 样品的性质

123.1.5.1.1 样品的名称:水样。

123.1.5.1.2 样品的稳定性:样品的待测组分易挥发。

123.1.5.2 样品的采集及储存方法:用处理过的顶空瓶装满水样,密封。采集后,24h内完成测定。

123.1.5.3 样品的处理:在空气中不含1,1,1-三氯乙烷或无干扰物的实验室,将水样倾倒至100mL刻度处。放在50℃恒温水浴中平衡40min。

123.1.5.4 样品测定:抽取1.0mL顶空瓶内液上空间气体进样,用气相色谱仪进行平行测定。

123.1.6 分析步骤

123.1.6.1 仪器条件

123.1.6.1.1 气化室温度:200℃。

123.1.6.1.2 柱温

A 柱1:160℃。

B 柱2:60℃。

123.1.6.1.3 检测器温度:200℃。

123.1.6.1.4 载气流速

A 柱1:30mL/min。

B 柱2:50mL/min。

123.1.6.1.5 氢气和空气流速:根据所用色谱仪选择最佳流速及比例。

123.1.6.2 校准

123.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

123.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新的标准溶液绘制曲线。

B 1,1,1-三氯乙烷标准溶液:取0.38 μL 的1,1,1-三氯乙烷(123.1.3.2.1)于含有100mL纯水(123.1.3.2.2)的100mL容量瓶内,混匀。 $\rho(1,1,1\text{-三氯乙烷}) = 5\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱分析中使用的标准样品的条件

a 标准样品为平行样,两次测定的相对标准偏差小于10%即为稳定。

b 标准样品与试样应同时分析。

123.1.6.2.3 标准曲线的制作:取100mL容量瓶6个,分别加入适量纯水(123.1.3.2.2),再加入1,1,1-三氯乙烷标准溶液(123.1.6.2.2.B)0,1.00,3.00,5.00,7.00和10.00mL,用纯水定容,配制成

浓度系列。水中 1,1,1-三氯乙烷的浓度分别为 0, 50, 150, 250, 350 和 500 $\mu\text{g/L}$ 。将配制好的各个标准溶液分别倒入 100mL 顶空瓶中,立即用衬有硅胶的螺旋盖盖紧。摇匀后,标准溶液系列样品一起于 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中平衡 40min。分别各取顶空部空间气体 1.0mL 注入色谱仪测定。以标准系列溶液的浓度对峰高绘制标准曲线,或输入计算器,计算出回归曲线方程($y=ax+b$)。

123.1.6.3 试验

123.1.6.3.1 进样

A 进样方式:用 1.0mL 玻璃注射器手动进样。

B 进样量:1.0mL。

C 操作:用干净的玻璃器抽取顶空瓶内液上空间气体,反复几次得到均匀气样,将 1.0mL 气样快速注入色谱仪中。

123.1.6.3.2 记录:用微处理机,或记录色谱峰的保留时间等参数。

123.1.6.3.3 色谱较的考察

A 标准色谱图:见图 123-1

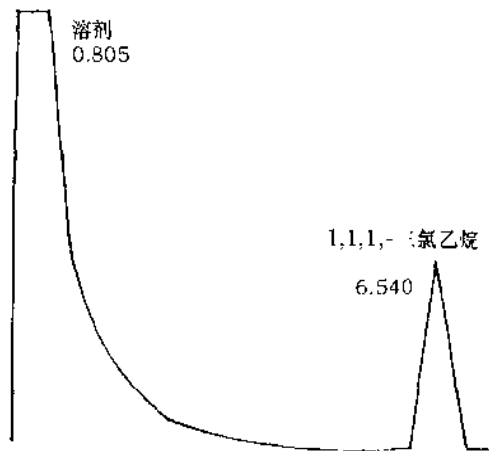


图 123-1 水中含 1,1,1-三氯乙烷的色谱图

B 定性分析

a 组分出峰顺序:空气,1,1,1-三氯乙烷。

b 保留时间:1,1,1-三氯乙烷 6.54min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用微处理机时自动记录并测量。用记录仪时需手工积分。峰高的手工测定:连接峰的起点和终点作为基线,峰顶与基线的垂直距离为峰高

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上直接查出水中 1,1,1-三氯乙烷的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。或将样品的峰高或峰面积代入回归曲线方程,计算出水中 1,1,1-三氯乙烷的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。或将样品的峰高与标准的峰高比较,按下式计算。

$$\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_3) = \frac{\rho_1 \times h_1}{h} \dots\dots\dots (123-1)$$

式中: $\rho(\text{MCYST})$ —水样中 1,1,1-三氯乙烷的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_1 —标准液中 1,1,1-三氯乙烷的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

h_1 —水样中 1,1,1-三氯乙烷的峰高,mm;

h —标准液中 1,1,1-三氯乙烷的峰高,mm。

123.1.7 结果表示

123.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的峰保留时间,确定待测试样中组分性质。。

123.1.7.2 定量结果

含量的表示方法:按公式 123-1 计算水样 1,1,1-三氯乙烷的质量浓度,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

123.1.8 精密度和准确度:对含 1,1,1-三氯乙烷 123 $\mu\text{g/L}$ 的废水加标 100 $\mu\text{g/L}$ 1,1,1-三氯乙烷,测定回收率为 91%。对未检出 1,1,1-三氯乙烷的饮用水加标 1,1,1-三氯乙烷 50 $\mu\text{g/L}$,250 $\mu\text{g/L}$ 和 450 $\mu\text{g/L}$ 的回收率($n=6$)分别为 106%,108%和 102%。相对标准偏差($n=7$)分别为 5.7%,4.4%和 3.5%。

124 甲草胺(参考方法)

124.1 高效液相色谱法

124.1.1 范围

本规范规定了高效液相色谱法(HPLC)测定生活饮用水及其水源水中的甲草胺(Aldicarb)。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中甲草胺的测定。

取 50mL 水样测定,本规范最低检测质量浓度为 1.5 $\mu\text{g/L}$ 。

在氯浓度较高的情况下,可能造成干扰或损失,应在加氯之前,或离加氯点尽可能远的地方取样。

柱后反应,一般对伯胺类比较敏感,因为它们能生成测定的荧光加合物。这种干扰的大小取决于它们的洗脱时间或荧光强度。干扰还可能来源于污染。因此,要求使用高纯度试剂和溶剂。

124.1.2 原理

水样经过滤后注入反相 HPLC 柱中,其各种组分经梯度洗脱色谱方式分离。经过层析后,N-甲基化合物与 NaOH 发生水解反应,生成的甲胺与邻苯二醛(OPA)和 2-巯基乙醇(MERC)反应生成一种强光的异吲哚产物,可用荧光检测器定量。

124.1.3 试剂和材料

使用高纯度的试剂和 HPLC 级的或相当的溶剂(以 HPLC 检验并证明无杂峰出现)。

124.1.3.1 甲醇:HPLC 级,或相当的。

124.1.3.2 纯水:用纯水系统生产的水或购买 HPLC 水。

124.1.3.3 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=0.05\text{mol/L}$]:称取 2.0g 氢氧化钠,溶于 1000mL 水中。使用前需过滤,并用氮气脱除气体。

124.1.3.4 2-巯基乙醇溶液(1+1):将 10mL 2-巯基乙醇和 10mL 乙腈混合,加盖密封储存于冰箱中,(注意:恶臭)。

124.1.3.5 硼酸钠溶液[$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)=0.05\text{mol/L}$]:称取 19.1g 十水硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶于 1000mL 水中。使用前一天制备,以保证完全溶解。

124.1.3.6 邻苯二醛溶液(o-phthaldehyde,OPA):称取 0.100g 邻苯二醛,溶于 10mL 甲醇(124.1.3.1)中,再加入 1.0 μL 硼酸钠溶液(124.1.3.5),混合,过滤,用氮气脱除气体,然后加入 100 μL 2-巯基乙醇溶液(124.1.3.4),混合。如果隔绝氧气保存,此溶液可稳定存放至少 3 天。否则,需当天配制。

124.1.3.7 硫代硫酸钠

124.1.4 仪器

124.1.4.1 高效液相色谱仪,见图 124-1。

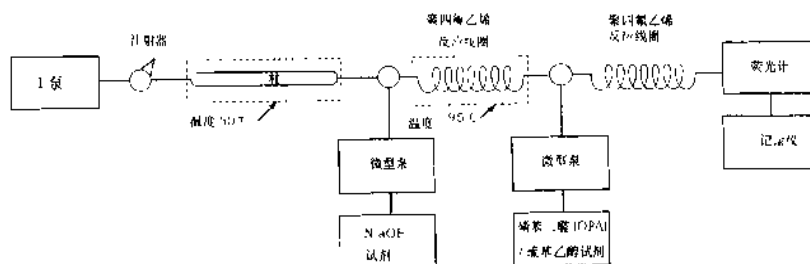


图 124-1 高效液相色谱系统的柱后反应示意图

124.1.4.1.1 荧光检测器。

124.1.4.1.2 记录仪。

124.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:不锈钢柱,长1.5m,内径3.9mm。

B 填充物:Novapak C18 (4 μ m)。

124.1.4.1.4 微量注射器:50 μ L

124.1.4.1.5 柱后反应器:应装配能将各种试剂以0.1~1.0mL/min速度送入流动相并充分混合的泵。反应圈和柱后管线使用聚四氟乙烯。

124.1.4.1.6 过滤器:过滤衍生物和流动相,使用47mm过滤器,样品过滤使用13mm过滤器,和13mm直径0.2 μ m孔聚酯膜。

124.1.4.2 采样瓶:120mL具螺旋盖聚丙烯瓶,也可采用聚乙烯瓶或玻璃容量器。

124.1.5 样品

124.1.5.1 样品的性质

124.1.5.1.1 样品的名称:水样。

124.1.5.2 水样采集及储存方法

当有余氯存在时,加入硫代硫酸钠(124.1.3.7),使硫代硫酸钠在水样中浓度到8mg/100mL,并混匀。

124.1.5.3 水样预处理:取10mL水样用过滤器过滤。取500 μ L滤液注入HPLC并于4 $^{\circ}$ C的冰箱中保存。

124.1.6 分析步骤

124.1.6.1 仪器的调整

124.1.6.1.1 流动相:梯度洗脱,先用甲醇+水=1+9,保持2min;然后甲醇+水=8+2,保持25min。

124.1.6.1.2 流速:1.0mL/min。

124.1.6.1.3 荧光检测器:Ex=230nm,Em>418nm。

124.1.6.1.4 柱后反应条件:

A 水解:NaOH[c(NaOH)=0.05mol/L];流速0.5mL/min,1.0mL反应线圈,95 $^{\circ}$ C。

B 衍生:OPA溶液;速度0.5mL/min,1.0mL反应线圈,环境温度。

124.1.6.2 校准

124.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

124.1.6.2.2 标准样品

A 甲草胺标准储备液(1mg/L)准确称取0.0100g甲草胺,用5mL甲醇(124.1.3.1)溶解后,移至10mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。若储存于-10 $^{\circ}$ C冰箱中,可保存数月。

B 甲草胺标准使用溶液:取5个10mL容量瓶,加入0,0.02,0.10,0.40和1.00mL甲草胺标准储备液(124.1.6.2.2.A),用甲醇(124.1.3.1)稀释至刻度。分别为1.00mL含有0,2,10,40和100ng甲草胺

C 标准数据的表示:用标准曲线计算测定结果

标准曲线的绘制:各取50 μ L甲草胺标准使用溶液(124.1.6.2.2.A)注入色谱仪,记录色谱峰高或峰面积。以峰高或峰面积为纵座标,浓度为横座标,绘制标准曲线。

124.1.7 定量分析

取500 μ L水样注入色谱仪,测量峰高或峰面积。从标准曲线上查出水样中的甲草胺含量。

$$\rho(\text{甲草胺}) = \frac{\rho_1 \times h_1}{h} \dots\dots\dots (124-1)$$

式中: ρ (甲草胺)—水样中甲草胺的质量浓度, μ g/L;

ρ_1 —标准液中甲草胺的质量浓度, μ g/L;

h_1 —水样中甲草胺的峰高,mm;

h —标准溶液中甲草胺的峰高,mm。

124.1.8 精密度和准确度

甲草胺加标浓度为 $1.0\mu\text{g/L}$, 测定 8 次, 平均回收率 107%, 相对标准偏差为 7%。
标准色谱图, 见图 124-2。

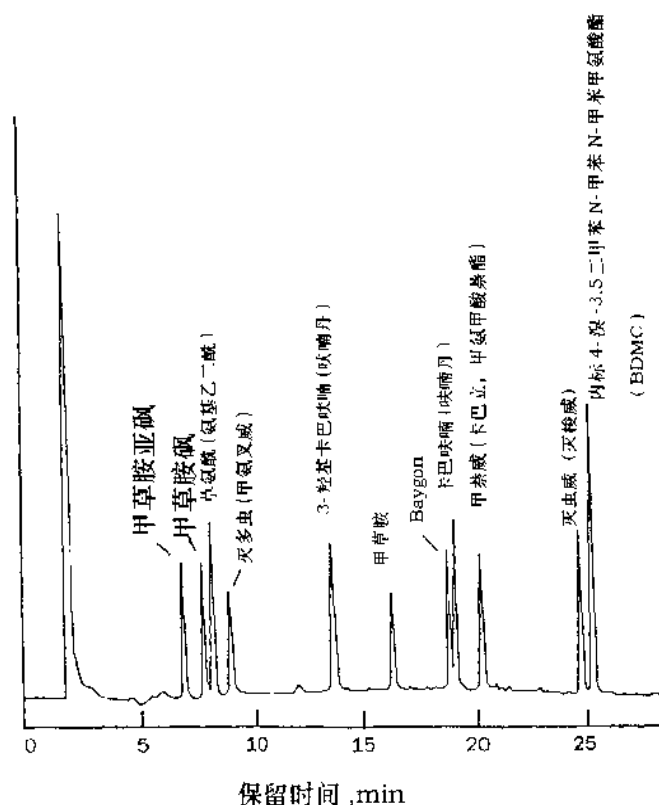


图 124-2 氨基甲酯类混合分析的 HPLC-PCD 色谱图展示

125 七氯(参考方法)

125.1 液-液萃取气相色谱法

125.1.1 范围

本规范规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中七氯(Heptachlor)和七氯环氧化物(Heptachlor epoxide)的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中七氯和七氯环氧化物含量的测定。

本规范的七氯最低检测质量浓度为 $0.003\mu\text{g/L}$, 七氯环氧化物为 $0.083\mu\text{g/L}$ 。

125.1.2 原理

水样经二氯甲烷萃取后, 用 KD 浓缩器浓缩。浓缩后的萃取液经气相色谱柱分离, 用电子捕获检测器测定。

干扰可通过氧化镁硅胶柱和除硫的操作排除。

125.1.3 试剂和材料

125.1.3.1 载气: 高纯氮。

125.1.3.2 配制标准样品和试样预处理使用的试剂

125.1.3.2.1 试验用水: 水中不得存在任何干扰物质, 由自来水重蒸, 或通过含 0.5kg 活性炭滤层等净水设备来制取。

125.1.3.2.2 层析柱填充材料

A 二苯吡喃 $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]$ 聚合物: 60~80 目, 色谱级。

B 甲基硅胶: 填料, 3 OV-1。

C 硅胶: 35~60 目。

- 125.1.3.2.3 甲醇:分析纯。
- 125.1.3.2.4 盐酸溶液(1+1)。
- 125.1.3.2.5 二氯甲烷(99.9%)。
- 125.1.3.2.6 丙酮、己烷、异辛烷和氯甲烷:农药级。
- 125.1.3.2.7 乙醚:重蒸馏。使用前通过试纸检验证实无过氧化物。检验后,每 1000mL 乙醚加 20mL 无水乙醇作保存剂。
- 125.1.3.2.8 氧化镁-硅胶载体 60~100 目,在具玻璃塞的玻璃容器中于暗处存放。使用前,要装在铝箔覆盖的玻璃容器内,于 130℃ 活化至少 16h,然后冷却待用。
- 125.1.3.2.9 汞:经二次蒸馏。
- 125.1.3.2.10 铜粉:经活化。
- 125.1.3.2.11 制备色谱柱使用的试剂和材料见 125.1.4.5。
- 125.1.4 仪器
- 125.1.4.1 分液漏斗:2000mL,具 TFE 活塞。
- 125.1.4.2 干燥柱:色层用,长 400mm,内径 19mm,具熔结滤板。
- 125.1.4.3 KD 浓缩器。
- 125.1.4.3.1 与 KD 浓缩器配套的蒸发表瓶:500mL。
- 125.1.4.3.2 与 KD 浓缩器配套的浓缩瓶:10mL 刻度,具磨口塞。
- 125.1.4.3.3 Snyder 柱:与 KD 浓缩器配套。
- 125.1.4.4 气相色谱仪:适合于柱头进样的气相色谱仪,具电子捕获检测器。
- 125.1.4.5 色谱柱
- 125.1.4.5.1 色谱柱 I:长 1.8m,内径 4mm。填充物:
- A 载体 Supelcocos,100~120 目,或相当的材料。
- B 固定液:1.5% SP-2250 和 1.95% SP-2401。
- 125.1.4.5.2 色谱柱 II:长 1.8m,内径 4mm 玻璃柱。填充物:
- A 载体 Supelcoport,100~120 目,或相当的材料。
- B 固定液:3% OV-1。
- 125.1.4.6 棕色瓶:具 TFE 螺旋塞,10~15mL。
- 125.1.4.7 锥形瓶:250mL。
- 125.1.4.8 微量注射器:10 μ L。
- 125.1.5 样品
- 125.1.5.1 样品的性质
- 125.1.5.1.1 样品的名称:水样。
- 125.1.5.1.2 样品的稳定性:稳定。
- 125.1.5.2 水样的采集和保存方法
- 用磨口玻璃瓶在现场采集水样。采集后的水样如不能及时测定,放在 4℃ 冰箱中保存。
- 125.1.5.3 水样的预处理
- 125.1.5.3.1 碱性萃取:取 1000mL 水样于 2000mL 分液漏斗(125.1.4.1)中,用 NaOH 溶液调节 pH>11。加入 60mL 二氯甲烷(125.1.3.2.5)。振摇萃取 2min。静置分层(10min)以上。将分层的有机相移入 250mL 锥形瓶(125.1.4.7)中,再向分液漏斗中加入 60mL 二氯甲烷(125.1.3.2.5),重复萃取。将萃取收集于上面的 250mL 锥形瓶中。以同样的方式进行第三次萃取。合并三次的有机相。为碱性水萃取液。
- 125.1.5.3.2 酸性萃取:碱性萃取后的水样,用 H₂SO₄ 调节 pH<2。每次使用 60mL 二氯甲烷(125.1.3.2.5)对酸化后的水样进行萃取,共萃取三次。将有机相收集于另一个 250mL 锥形瓶中(125.1.4.7),为酸性水萃取液。
- 125.1.5.3.3 样品浓缩:将酸性和碱性萃取液分别放在 KD 浓缩器中浓缩。首先将 K-D 浓缩器配

套的 500mL 蒸发表瓶(125.1.4.3.1)与 10mL 浓缩瓶(125.1.4.3.2)连接。将萃取液通过一个用溶剂淋洗干燥的装有 10cm 或更多无水硫酸钠的层析柱,倒入浓缩瓶中。用 20~30mL 二氯甲烷淋洗锥形瓶和柱,倒入浓缩瓶中,将 KD 装置放在热水浴上(60~65℃),使浓缩瓶(125.1.4.3.2)浸入热水中,并使烧瓶下部整个圆面浸在热的蒸气中。浓缩 10~20min。然后取下 Snyder 柱,将 0.5mL 二氯甲烷从顶部加入。将 KD 装置仍然在 60~65℃ 水浴上继续加热浓缩。直到液体的体积接近 0.5mL。用丙酮及二氯甲烷淋洗烧瓶及下部连接处。收集淋洗液到浓缩管中。将最后的体积调节为 1.0mL。

调节水浴温度至 80℃,把该 KD 浓缩器装置放在水浴上,移开 Snyder 柱。加入 50mL 己烷,继续浓缩 5~10min。用 1~2mL 己烷淋洗烧瓶及下部连接处。淋洗液收集到浓缩管中。用己烷定容至 10mL,供气相色谱分析。

125.1.5.4 浓缩液的净化与分离:上述浓缩液(125.1.5.3.3)如需进一步净化,按下述步骤进行。

125.1.5.4.1 氧化镁-硅胶柱的填装处理:将约 20g 处理好的氧化镁-硅胶放入层析柱中。轻敲层析柱,以装紧填料。再在顶部装入 1~2cm 无水硫酸钠,以 60mL 己烷将填料润湿淋洗。在硫酸钠刚要暴露到空气之前停止淋洗并关闭柱上活塞,弃去洗脱液。

125.1.5.4.2 净化与分离:将上述 10mL 浓缩液(125.1.5.3.3)倒入处理好的层析柱(125.1.5.4.1)用 1~2mL 己烷淋洗浓缩瓶两次,并倒入层析柱。另取一个干净的 KD 浓缩瓶收集淋洗液,直到硫酸钠层接近露出;再以 200mL 含 6% 乙醚的己烷溶液,以 5mL/min 的流速洗脱层析柱,收集洗液。然后采样品洗脱液于 85℃ 水浴中浓缩 15~20min,并调节体积为 10mL。待气相色谱分析。此样品洗脱液的回收率,七氯为 100%,七氯环氧化物 100% 和氯丹 100%。

125.1.5.5 硫干扰的去除:元素态硫通常在氧化镁-硅胶柱首次洗脱时被洗脱。

取 1mL 浓缩液于带 TFE 密封塞的棕色瓶(125.1.4.6)中,加入 1~3 滴汞后密封。混合 15~30s。或用活化铜粉脱硫。脱硫后,用气相色谱分析。

125.1.6 分析步骤

125.1.6.1 仪器的调整

125.1.6.1.1 柱温:200℃。

125.1.6.1.2 检测器温度:200℃(Ni-63 检测器)。

125.1.6.1.3 根据分离情况调节载气流速。

125.1.6.2 校准

125.1.6.2.1 定量分析中的校准方法

125.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,需临时配制标准使用溶液。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液:准确称取七氯、七氯环氧化物和氯丹各 0.0100g 分别溶于含有少量丙酮(125.1.3.2.6)的 10mL 容量瓶中,用丙酮稀释到刻度。此溶液浓度为 $[\rho(\text{七氯、七氯环氧化物或氯丹})=1\mu\text{g/mL}]$ 。配完后转移到具有 TFE 密封塞的棕色瓶(125.1.4.6)中,避光于 4℃ 冰箱保存。保质期 6 个月。6 个月后使用,应校准。

b 标准中间溶液:分别取上述标准储备溶液(125.1.6.2.2B.a)1.00mL 于 100mL 容量瓶中,用己烷稀释到刻度。此溶液浓度为 $[\rho(\text{七氯、七氯环氧化物或氯丹})=10\mu\text{g/mL}]$ 。

c 混合标准使用溶液:根据各标准物质的响应值取上述标准中间溶液(125.1.6.2.2.B.b)中各组分不同 mL 数加入 10mL 容量瓶中。加异辛烷(125.1.3.2.6)稀释至刻度。根据仪器的灵敏度,用异辛烷(125.1.3.2.6)将此混合标准使用溶液再稀释成标准溶液系列,储存于冰箱中。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品与试样体积相同。标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内,相对标准偏差小于 10%,即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时分析。

125.1.6.2.3 标准曲线的绘制:分别吸取混合标准系列溶液(125.1.6.2.2B.c)5.0 μL 注入气相色谱

谱仪。测得相应的峰高或峰面积,以峰高或峰面积为纵座标,浓度为横座标,分别绘制标准曲线。

125.1.6.3 试验

125.1.6.3.1 进样

A 进样方式:人工进样。

B 进样量:2~5 μ L。

C 操作:用洁净的注射器(125.1.4.8)于待测样品中抽取几次后,排除气泡。取 5 μ L 迅速注入色谱仪中。

125.1.6.3.2 记录:

以标准核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

125.1.6.3.3 色谱图的考查

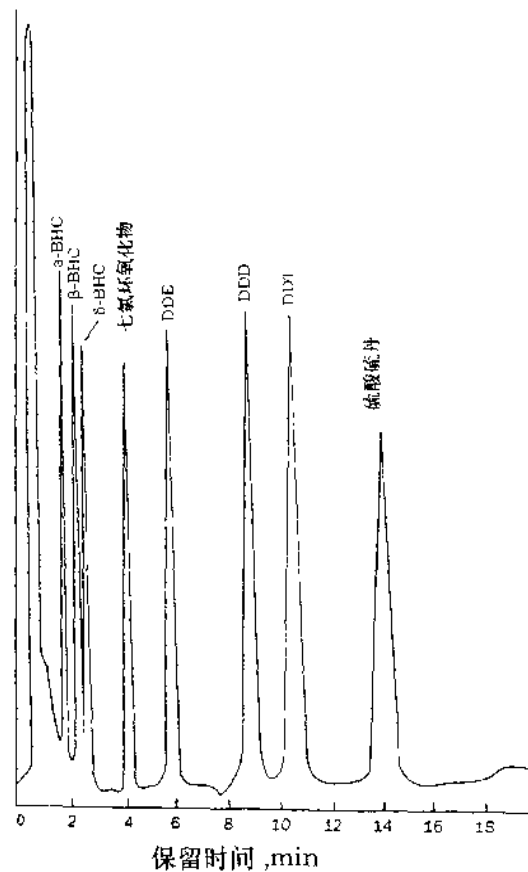


图 125-1 农药的气相色谱图

A 标准色谱图 B 定性分析

a 各组分出峰的次序:七氯、七氯环氧化物、氯丹。

b 保留时间

七氯 2.00 min;

七氯环氧化物 3.50 min。

C 定量分析:外标法。

$$\rho(\text{七氯,或七氯环氧化物}) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (125-1)$$

式中: ρ (七氯,或七氯环氧化物)—水样中各农药的质量浓度, μ g/L;

ρ_1 —相当于标准曲线中各组分的质量浓度, μ g/mL;

V_1 —萃取液总体积,mL;

V —水样体积,mL。

125.1.7 结果的表示

125.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图中各组分的保留时间,确定待测试样中组分数目名称。

125.1.7.2 定量结果

125.1.7.2.1 含量的表示方法:按公式 125-1 算出水样中各组分的含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

126 七氟环氧化物(参考方法)

126.1 液-液萃取气相色谱法

见 125.1。

127 1,1-二氯乙烯(参考方法)

127.1 吹出捕集气相色谱法

127.1.1 范围

本规范规定了用吹出-捕集气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的 1,1-二氯乙烯和 1,2-二氯乙烯。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中 1,1-二氯乙烯,1,2-二氯乙烯含量的测定。

本规范对 1,1-二氯乙烯,反式 1,2-二氯乙烯及顺式 1,2-二氯乙烯的最低检测质量浓度分别为 0.018,0.015 和 0.012 $\mu\text{g/L}$ 。

吹脱气中的杂质,捕集器和管路中的有机物是污染的主要原因。因此,应避免在吹脱-捕集系统中使用非聚四氟乙烯管路、密封材料,或带明橡胶组件的流量控制器。在采样、处理和运输过程中,需用纯水配制的试剂空白进行校正,经常烘烤和吹脱整个系统。

127.1.2 原理

在室温下惰性气体将在特制吹脱瓶中水样的 1,1-二氯乙烯等挥发性有机物吹出,待测物被捕集器吸附。然后,经热解吸待测物由惰性气体带人气相色谱仪,进行分离和测定。

127.1.3 试剂和材料

127.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)

127.1.3.2 配制标准品和试样预处理使用的试剂和材料

127.1.3.2.1 纯水:色谱检验无干扰组分。

127.1.3.2.2 抗坏血酸:分析纯。

127.1.3.2.3 甲醇:吹脱-捕集级(色谱检验无干扰组分)。

127.1.3.2.4 盐酸溶液(1+1)。

127.1.3.3 捕集器填充材料

127.1.3.3.1 2,6-二苯并咪唑聚合物:色谱级,60~80 目。

127.1.3.3.2 聚甲基硅氧烷填料,30V-1。

127.1.3.3.3 硅胶:35~60 目。

127.1.3.4 色谱标准物:1,1-二氯乙烯(99.9%)。

127.1.4 仪器

127.1.4.1 气相色谱仪:具程序升温 and 柱头进样。

127.1.4.1.1 电导检测器。

127.1.4.1.2 微处理机或记录仪。

127.1.4.1.3 色谱柱

A Supelco VOCOL 毛细管色谱柱:长 60m,内径 0.75mm(膜厚 1.5 μm)。

127.1.4.2 吹脱-捕集系统

127.1.4.2.1 吹脱装置:可容纳 25mL 样品,并使水柱至 5cm 高,(如果方法的最低检测质量浓度和实验允许,也可采用 5mL 吹脱装置)。

127.1.4.2.2 捕集器:长 25cm,内径 3mm。内填充以下吸附剂:1.0cm 用甲基硅油、涂敷的填料,7.

7cm 二苯并呋喃聚合物,7.7cm 硅胶和 7.7cm 椰壳炭。具体见图 127-1。

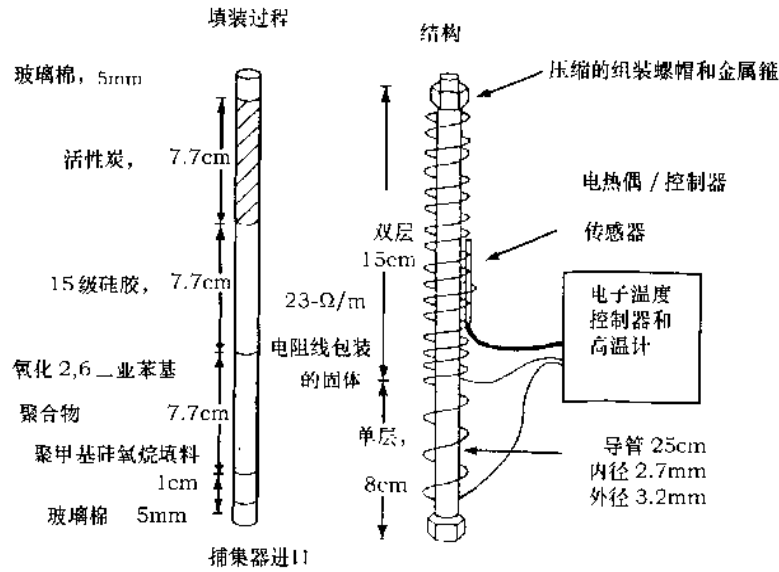


图 127-1 适合于热解吸的捕集器填料结构

127.1.4.3 玻璃注射器:25mL。

127.1.4.4 微注射器:10 μ L,25 μ L 和 100 μ L。

127.1.4.5 采样瓶:40mL 玻璃瓶,具有用聚四氟乙烯薄膜包硅橡胶垫的螺旋盖,使用前于 105 $^{\circ}$ C 烘烤 1h。

127.1.5 样品

127.1.5.1 样品的性质

127.1.5.1.1 样品的名称:水样。

127.1.5.1.2 样品的稳定性:样品的待测组分易挥发。

127.1.5.2 样品的采集和保存:采样时,先加 40mg 抗坏血酸[如水样中不含余氯可加 4 滴盐酸溶液(1+1)]于采样容器中。或水样至满瓶(如果取自自来水,应打开水龙头,放水约 10min 并控制水流速为 500mL/min),密封,保存在 4 $^{\circ}$ C 冰箱中。

127.1.5.3 水样的处理。

取出水样品放置到室温。移开注射器的注射杆。关闭连接阀。小心地将水样倒入注射器正好溢流。装好注射杆,打开阀,将样品调至 25.0mL。连接吹脱装置,将样品注射到吹脱瓶中,关闭阀。在室温下,以 40mL/min 流量的氮气吹脱 11.0min。于 180 $^{\circ}$ C 解吸柱头捕集器所吸附的待测物。与色谱柱相同流量的氮气反冲捕集器 4min 后,开始气相色谱分析。

127.1.6 分析步骤

127.1.6.1 调整仪器

127.1.6.1.1 柱温:程序升温 0 $^{\circ}$ C 保持 8min,以 4 $^{\circ}$ C/min 速率升至 185 $^{\circ}$ C 保持 1.5min。

127.1.6.2 校准

127.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

127.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,标准使用溶液需现场配制。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液

(a) 1,1-二氯乙烯标准储备溶液:取 9.8mL 甲醇于 10mL 容量瓶中,敞口放置 10min。准确称量 0.0001g。用 100 μ L 注射加入一定量 1,1-二氯乙烯于甲醇中,重新称量。二次称量之差为 1,1-二氯乙烯的量。用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖,摇匀,计算溶液的浓度(以 μ g/ μ L 表示)。把标准储备液转移到具聚四氟乙烯密封带螺旋盖的小瓶中。于 -10 $^{\circ}$ C ~ -20 $^{\circ}$ C 避光保存。

(b) 反式 1,2-二氯乙烯标准储备溶液:同上配制。

(c) 顺式 1,2-二氯乙烯标准储备溶液:同上配制。

b 标准中间溶液

(a) 1,1-二氯乙烯标准中间溶液:用甲醇将标准储备[127.1.6.2.B.(a)]稀释成中间溶液。中间溶液的浓度需满足制备标准系列所需的范围。把中间溶液置于冰箱保存,每月配制一次。

(b) 反式 1,2-二氯乙烯标准中间溶液:同上配制。

(c) 顺式 1,2-二氯乙烯标准中间溶液:同上配制。

c 标准混合使用溶液的配制:把适量的 1,1-二氯乙烯,反式 1,2-二氯乙烯和顺式 1,2-二氯乙烯的中间溶液[127.1.6.2.B.(a),(b),(c)]加到纯水中。每个组份制备 5 个浓度点。一个浓度点在最低检测质量浓度附近,其它 4 个浓度点相应于标准系列使用溶液预计样品浓度的范围内。标准混合使用溶液,现配现用。

C 气相色谱使用标准样品的条件

a 每批样品必需制备标准曲线。

b 在工作范围内相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

127.1.6.2.3 工作曲线的绘制:取 25mL 标准混合系列按上述步骤(127.1.1.5.3)进行处理和色谱分析。以峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线。

127.1.6.3 试验

127.1.6.3.1 进样

A 进样方式:自动进样

127.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

127.1.6.3.3 色谱谱的考察

A 标准色谱图

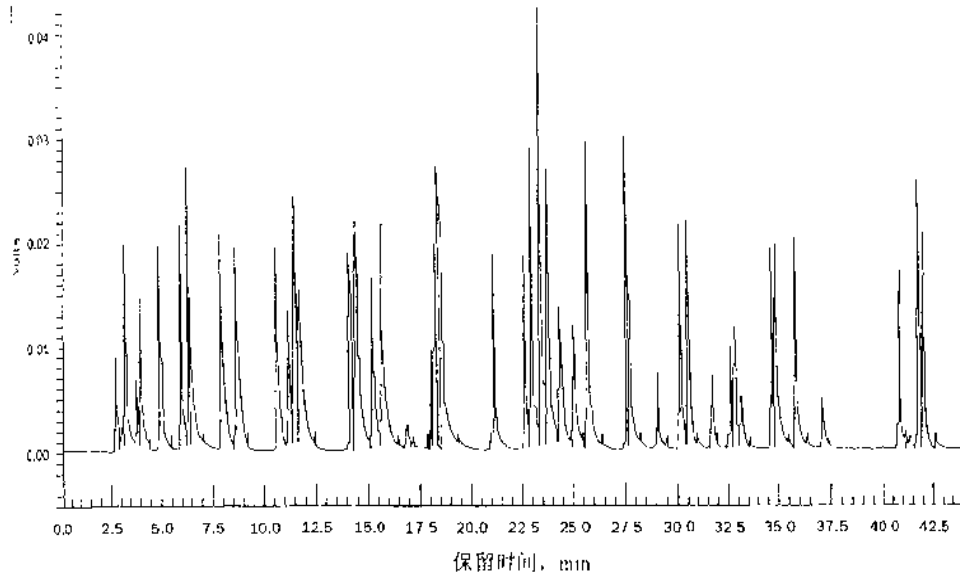


图 127-2 电解电导检测器(ELCD)色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰的次序:(1)1,1-二氯乙烯,(2)反式 1,2-二氯乙烯,(3)顺式 1,2-二氯乙烯。

b 保留时间:1,1-二氯乙烯 13.59min;反式 1,2-二氯乙烯 16.78min;和顺式 1,2-二氯乙烯 20.54min。

C 定量分析

根据样品的峰高从工作曲线上查出样品中待测物的质量浓度。

127.1.7 结果表示

127.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间,确定被测组分的数目及组分的名称。

127.1.7.2 定量结果

127.1.7.2.1 直接从工作曲线上查出各组分的含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

127.1.7.2.2 精密度和准确度

单个实验室进行回收率和相对标准偏差的实验结果,见表 127-1。

表 127-1 二氯乙烯回收率和精密度

化合物	回收率, %	相对标准偏差, %
1,1-二氯乙烯	81	1
反式 1,2-二氯乙烯	76	1
顺式 1,2-二氯乙烯	77	1

128 1,2-二氯乙烯(参考方法)

128.1 吹出捕集气相色谱法

见 127.1.

129 溴仿

129.1 气相色谱法

见 30.1。

130 二溴一氯甲烷

130.1 气相色谱法。

见 30.1。

131 一溴二氯甲烷

131.1 气相色谱法。

见 30.1。

132 囊藻毒素(参考方法)

132.1 高效液相色谱法

132.1.1 范围

微囊藻毒素(Microcystin, MCYST)是由水中蓝藻等藻类产生的一种七肽,为单环结构,1位是D-丙氨酸,2,4位是可变的左旋氨基酸基团,6位是 γ 连接的D-谷氨酸,3位是特殊的氨基酸: β 连接的D-红细胞- β -甲基天门冬氨酸(MeAsp),5位是(2S,3S,8S,9S)-3-氨基-9-甲氧基-2,6,8-三甲基-10-苯基-4,6-二烯酸(Adda),7位是N-甲基脱氢丙氨酸(Mdha),整个结构可写作(-D-Ala-L-X-D-MeAsp-L-Z-Adda-D-Glu-Mdha)。不同种类的MCYST的化学组成主要区别在于2,4位的2种左旋氨基酸的不同和MeAsp、Mdha基团的甲基化或去甲基化。2,4位氨基酸也是不同亚型的微囊藻毒素的命名依据,如最常见的MCYST-LR,MCYST-YR,MCYST-RR,其中L,Y,R分别代表亮氨酸、精氨酸或色氨酸,即其化学组成的2,4位氨基酸分别为亮氨酸、精氨酸或色氨酸。主要检测方法有高效液相色谱(LPLC)法,酶联免疫吸附(ELISA)法,蛋白磷酸酯合成酶抑制分析(PPase)法,质谱法(MS)等。由于高效液相色谱不但可以定性和定量,而且可以分离纯化,故应用范围较广。

自然界水体中MCYST的含量一般在0~5000 ng/L之间,世界卫生组织推荐的基准值为MCYST-LR在水中的浓度不超过1000 ng/L。

本规范适用于测定生活饮用水及细胞萃取液中的MCYST。最低检测质量浓度为0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

132.1.2 原理

高效液相色谱是溶质在固定相和流动相之间进行的一种连续多次的交换过程,它借溶质在两相间的分配系数、亲和力、吸附能力、离子交换或分子大小不同引起的排阻作用差别使不同溶质进行分离。测定 MCYST 一般采用反相高效液相色谱,这是基于溶质、极性流动相和非极性固定相表面间的疏水效应建立的一种色谱模式。任何一种有机分子的结构中都有非极性的疏水部分,这部分越大,一般保留值越高。在高效液相色谱中这是应用最广的一种分离模式,在生物大分子的反相液相色谱条件下,流动相多采用酸性的、低离子强度的水溶液,并加一定比例与水互溶的异丙醇、乙腈或甲醇等有机改性剂。大量使用的填料为孔径 $>30\text{nm}$ 的硅胶烷基键和相。除此之外,也有少量高聚物微球。总而言之,在烷基键和硅胶上的反相色谱,由于其柱效高、分离度好、保留机制清楚,是蛋白质的分离、分析、纯化和结构阐明方面广泛使用的一种方法。分离后通过与标准品出峰相对比及测定紫外光谱条件下的吸光度进行定性与定量。

132.1.3 试剂

132.1.3.1 ODS(Octadecyl silanized)硅胶柱(即 C_{18} 反相硅胶柱,为 Sigma 公司产品,标号 S 6976。

132.1.3.2 精提硅胶柱(100~200目),为 Sigma 公司产品,标号 S 4133。

132.1.3.3 三种较常见的 MCYST 作为已知毒素标样,分别为

MCYST-LR:分子量 994;

MCYST-YR:分子量 1044;

MCYST-RR:分子量 1009。

标样来源:美国 Sigma 公司。

132.1.4 仪器

132.1.4.1 美国 HP 公司液相色谱仪,配 486 紫外检测器和 7725 手动进样器。

132.1.4.2 色谱柱:HP Hypersil ODS $5\mu\text{m}$ $125\times 4\text{mm}$ 。

132.1.5 分析步骤

132.1.5.1 样品处理

水中与藻细胞中 MCYST 的萃取首先采用反相硅胶柱,利用疏水效应对 MCYST 进行粗萃取,然后把粗萃取物通过硅胶柱,使 MCYST 的亲水性基团与硅胶柱上的硅基发生极性结合,洗脱后进行精萃取。

每个样品取水样 5L,玻璃纤维滤膜过滤,滤液和藻细胞残渣分别进行不同的处理:

132.1.5.1.1 方法 1:藻细胞 \rightarrow 冻融 3 次 \rightarrow 100mL 乙酸 [$\varphi(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5\%$] 以 3500r/min 离心萃取 10min,重复萃取 3 次,合并上清液 \rightarrow 上清液过 500mg ODS (C_{18} 反相硅胶柱) \rightarrow 15mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 20\%$] 冲洗硅胶柱 \rightarrow 15mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] 洗脱 \rightarrow 洗脱液挥发于干燥。残渣溶于 10mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 20\%$] \rightarrow 过精萃取硅胶柱 \rightarrow 10mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] 洗脱液挥发于干燥。残渣溶于 2mL 色谱纯甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] \rightarrow HPLC 测定。

132.1.5.1.2 方法 2:滤液 \rightarrow 过 5g ODS 硅胶柱 \rightarrow 依次用 50mL 去离子水,50mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 20\%$] 冲洗柱 \rightarrow 50mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] 洗脱 \rightarrow 洗脱液挥发于干燥。残渣溶于 10mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 20\%$] \rightarrow 过精萃取硅胶柱 \rightarrow 10mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] 洗脱 \rightarrow 洗脱液挥发于干燥。残渣溶于 2mL 色谱纯甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] \rightarrow HPLC 测定。

注:500mg ODS 硅胶柱,以 6mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] 和 6mL 去离子水预活化;

5g ODS 硅胶柱,以 50mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 100\%$] 和 50mL 去离子水预活化;

精萃取硅胶柱,以 25mL 甲醇 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 20\%$] 和 10mL 去离子水预活化。

132.1.5.2 测定

132.1.5.2.1 仪器:美国 HP 公司液相色谱仪。

132.1.5.2.2 色谱柱:HP Hypersil ODS $5\mu\text{m}$ $125\times 4\text{mm}$ 。

132.1.5.2.3 流动相:乙腈+水+三氟乙酸=50+50+0.025。

- 132.1.5.2.4 流速:1.0mL/min。
- 132.1.5.2.5 检测器:486 紫外检测器。
- 132.1.5.2.6 波长:238nm。
- 132.1.5.2.7 柱温:室温。
- 132.1.5.2.8 标样浓度:10~50 μ g/mL 标样。
- 132.1.5.2.9 进样量:20 μ L。

132.1.6 计算 $\rho(\text{MCYST}) = \frac{A \times \rho_1}{A_1}$ (132-1)

式中: $\rho(\text{MCYST})$ —水样中微囊藻毒素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

A—水样出峰面积,mV·s 或 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$;

A_1 —标准品出峰面积,mV·s 或 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$;

ρ_1 —标准品进样浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

133 1,2-二氯苯

133.1 气相色谱法

见 56 二氯苯。

134 1,4-二氯苯

134.1 气相色谱法

见 56 二氯苯。

135 一氯胺

135.1 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法

见 38 游离余氯。

136 锡(参考方法)

136.1 分光光度法

136.1.1 范围

本规范规定了用分光光度法测定生活饮用水及其水源水中锡的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中锡含量的测定。

最低检测质量为 0.5 μg ,若取 50mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.01mg/L。

136.1.2 原理

在弱酸性溶液中,四价锡与苯芴酮形成微溶性橙红色络合物,在保护性胶体存在下比色。

136.1.3 试剂

136.1.3.1 氨水(1+1)。

136.1.3.2 硫酸溶液(1+9)。

136.1.3.3 明胶溶液(5g/L):称取 0.5g 明胶,溶于少量纯水中,并稀释至 100mL。

136.1.3.4 抗坏血酸溶液(10g/L):称取 1.0g 抗坏血酸溶于少量纯水中,并稀释至 100mL。

136.1.3.5 酒石酸溶液(100g/L):称取 10g 酒石酸溶于适量纯水中,并稀释至 100mL。

136.1.3.6 苯芴酮溶液(0.3g/L):称取 0.030g 苯芴酮(1,3,7-三羟基-9-苯基蒽醌)溶于 20mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$],加入 0.5mL 硫酸溶液(1+2),再用上述稀释至 100mL。

136.1.3.7 锡标准储备溶液[$\rho(\text{Sn}^{4+}) = 1\text{mg/mL}$]:准确称取 0.1000g 锡粒(99.99%)于 100mL 烧杯内,加入 10mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g/mL}$),盖上表面皿,加热至锡全部溶解,移去表面皿,继续加热至冒浓的白烟。冷却,慢慢加入 50mL 纯水,移入 100mL 容量瓶中,用硫酸溶液(136.1.3.2)多次洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,并稀释至刻度。

136.1.3.8 锡标准使用溶液 $[\rho(\text{Sn}^{4+}) = 10\mu\text{g}/\text{mL}]$:吸取 10.00mL 锡标准储备溶液(136.1.3.7)于 100mL 容量瓶内,加硫酸溶液(136.1.3.2)定容,混匀。再吸取此溶液 $[\rho(\text{Sn}^{4+}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}]$ 10.00mL 于 100mL 容量瓶内,用硫酸溶液(136.1.3.2)定容,配成 $[\rho(\text{Sn}^{4+}) = 10\mu\text{g}/\text{mL}]$ 的标准使用溶液。

136.1.3.9 酚酞指示剂溶液(1g/L):称取 0.10g 酚酞溶于少量乙醇溶液 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%]$,并用它稀释至 100mL。

136.1.4 仪器

136.1.4.1 分光光度计。

136.1.4.2 具塞比色管;50mL。

136.1.5 分析步骤

136.1.5.1 分别吸取 0,0.05,0.15,0.30,0.50,0.70,1.00,1.50 和 2.00mL 锡标准使用溶液(136.1.3.8)于 50mL 比色管中。

136.1.5.2 吸取 50.0mL 水样于 100mL 高型烧杯中,加入 1mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84\text{g}/\text{mL}$),在电热板上蒸发、消化至冒白烟近于干涸为止。冷却后,用少量纯水洗入 50mL 比色管中。

136.1.5.3 向水样及标准管中,各加入 0.5mL 酒石酸溶液(136.1.3.5),3 滴酚酞溶液(136.1.3.9),用氨水(136.1.3.1)调至淡品红色。加入 30mL 硫酸溶液(136.1.3.2),1.0mL 明胶溶液(136.1.3.3)和 2.5mL 抗坏血酸溶液(136.1.3.4),加纯水至 50mL,混匀。各加入 2.0mL 苯芴酮溶液(136.1.3.6),混匀。

136.1.5.4 放置 30min 后,于波长 510nm 处,以 0 管调零,用 2cm 比色皿比色,测定水样的锡含量。

136.1.6 计算

$$\rho(\text{Sn}^{4+}) = \frac{m}{V}$$

式中: $\rho(\text{Sn}^{4+})$ —水样中锡的质量浓度,mg/L;

m—相当于标准的质量,mg;

V—水样体积,mL。

136.1.7 精密度和准确度

六个实验室分别测定合成水样,锡含量在 0.04~0.40mg/L 时,相对标准偏差为 0.4~6.9%;以井水、湖水、自来水、矿泉水和合成水样做加标回收试验,锡含量在 0.04~0.40mg/L 时回收率为 94.7~108.0%。

136.2 微分电位溶出法

136.2.1 范围

本规范规定了用微分电位溶出法测定生活饮用水及其水源水中锡的含量。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中锡含量的测定。

最低检测质量为 0.05 μg ,若取 25mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.002mg/L。

如水样中存在 Cd^{2+} ,可产生正干扰。

136.2.2 原理

在草酸介质中,以表面活性剂增敏,锡在汞膜电极上于 -0.6V 左右呈现一灵敏的溶出峰,该峰高与锡含量成正比。在其他条件不变的情况下测量溶出峰,与标准系列比较,进行定量。

136.2.3 试剂

136.2.3.1 草酸溶液 $[c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.5\text{mol}/\text{L}]$:称取 12.6g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水,并定容至 200mL。

136.2.3.2 溴化十六烷基三甲铵(Cetyl trimethylammonium bromide, CTMAB) $[c(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}) = 0.002\text{mol}/\text{L}]$:称取 0.0730g 溴化十六烷基三甲铵溶于 100mL 纯水中,必要时加热。

136.2.3.3 电极镀汞溶液:称取 0.0342g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和 12.5g 硝酸钾溶于适量纯水,加 0.5mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42\text{g}/\text{mL}$),再加纯水定容至 1000mL。

136.2.3.4 锡标准溶液 [$\rho(\text{Sn}^{++}) = 20\mu\text{g}/\text{mL}$]: 吸取锡标准储备溶液[国家标准物质研究中心, ($\rho(\text{Sn}^{++}) = 100\mu\text{g}/\text{mL}$)]20.00mL 于 100mL 容量瓶内, 加盐酸溶液(1+99)稀释至刻度。

136.2.4 仪器

136.2.4.1 烧杯: 50mL。

136.2.4.2 微量注射器: 50 和 100 μL 。

136.2.4.3 溶出分析仪及其三电极系统。

所有的玻璃仪器必须在使用前用盐酸溶液(1+10)浸泡, 再用纯水淋洗干净。

136.2.5 分析步骤

136.2.5.1 工作电极预镀汞

把洁净的玻璃碳电极、参比电极和辅助电极放入电极镀汞溶液(136.2.3.3)中, 于 -1.0V 富集 60s, 记录溶出曲线, 再重复富集和溶出步骤三次, 用纯水把三电极淋洗干净。镀汞后的电极表面应均匀, 无破损。

136.2.5.2 仪器条件的选择

下限电压: -0.2V;

上限电压: -1.1V;

预电解电压: -1.2V。

实验参数

低浓度范围: A(静态溶出)—0, B(洗电极时间)—20s, C(富集时间)—60s, D(灵敏度)—20, 静止时间为 30s。

高浓度范围: A(静态溶出)—0, B(洗电极时间)—20s, C(富集时间)—10s, D(灵敏度)—150, 静止时间为 30s。

136.2.5.3 标准曲线法

A 低浓度范围: 取烧杯(136.1.4.1)7 个, 各加纯水 25mL。用微量注射器分别加入 0, 2.00, 5.00, 25.0, 50.0, 75.0 和 100.0 μL 锡标准溶液(136.2.3.4)。

B 高浓度范围: 取烧杯(136.1.4.1)7 个, 分别各加 0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 和 1.00mL 锡标准溶液(136.2.3.4), 加纯水至 25mL。

136.2.5.4 吸取 25.00mL 水样于烧杯内(136.2.4.1), 作为电解池。向水样及各个标准溶液的烧杯内, 各加 1.5mL 草酸溶液(136.2.3.1), 0.3mL CTMAB 溶液(136.2.3.2)。混匀后, 于 -1.2V 富集, 记录 E-dt/dE 溶出曲线。Sn⁺⁺ 的溶出峰电位在 -0.6V 左右。也可改用下述标准加入法定量。

136.2.5.5 标准加入法

取消 136.2.5.3 步骤。在完成 136.2.5.4 步骤后, 用微量注射器向水样烧杯(电解池)内, 加入适量的已知浓度的锡标准溶液(136.2.3.4), 再记录加标后的溶出曲线。

136.2.6 计算

136.2.6.1 标准曲线法

$$\rho(\text{Sn}^{++}) = \frac{m}{V}$$

式中: $\rho(\text{Sn}^{++})$ —水样中锡的质量浓度, mg/L;

m—相当于标准的质量, μg ;

V—水样体积, mL。

136.2.6.2 标准加入法

$$\rho(\text{Sn}^{++}) = \frac{m_1}{V}$$

$$m_1 = \frac{h_1 \times m}{h_2 - h_1}$$

式中: $\rho(\text{Sn}^{++})$ —水样中锡的质量浓度, mg/L;

m_1 —由标准加入后,得到水样中锡的质量, μg ;

h_1 —水样的峰高, mm ;

h_2 —标准加入后的峰高, mm ;

m —加入标准中锡的质量, μg ;

V —水样的体积, mL 。

136.2.7 精密度和准确度

五个实验室测定高、中、低三种浓度锡的相对标准偏差分别为 4.95~5.80%, 0.87~6.30% 和 1.98~4.14%。五个实验室用自来水、蒸馏水、矿泉水、深井水的锡的加标回收率在 90.0~103.0% 之间。

137 金属(参考方法)

137.1 电感耦合等离子体发射光谱法

137.1.1 范围

本规范规定了用电感耦合等离子体发射光谱(ICP/AES)法测定生活饮用水及其水源水中铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、铈、铊、钒和锌。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中的铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、铈、铊、钒和锌含量的测定。

本规范对各种元素的最低检测质量浓度、所用测量波长、最高检测质量浓度范围列于表 137-1 中。

表 137-1 推荐的波长、最低检测质量浓度、可替换的波长、校准浓度和最高检测质量浓度

元素	波长, nm	最低检测质量 浓度, $\mu\text{g/L}$	可替换的波长, nm	校准浓度, mg/L	最高检测质量 浓度, mg/L
铝	308.22	40	237.32	10.0	100
锑	206.83	30	217.58	10.0	100
砷	193.70	50	189.04	10.0	100
钡	455.40	2	493.41	1.0	50
铍	313.04	0.3	234.86	1.0	10
硼	249.77	5	249.68	1.0	50
镉	226.50	4	214.44	2.0	50
钙	317.93	10	315.89	10.0	100
铬	267.72	7	206.15	5.0	50
钴	228.62	7	230.79	2.0	50
铜	324.75	6	219.96	1.0	50
铁	259.94	7	238.20	10.0	100
铅	220.35	40	217.00	10.0	100
锂	670.78	4	—	5.0	100
镁	279.08	30	279.55	10.0	100
锰	257.61	2	294.92	2.0	50
钼	202.03	8	203.84	10.0	100
镍	231.60	15	221.65	2.0	50
钾	766.49	100	769.90	10.0	100
硒	196.03	75	203.99	5.0	100
硅(SiO_2)	212.41	20	251.61	21.4	100
银	328.07	7	338.29	2.0	50
钠	589.00	30	589.59	10.0	100
铈	407.77	0.5	421.55	1.0	50
铊	190.86	40	377.57	10.0	100
钒	292.40	8	—	1.0	50
锌	213.86	2	206.20	5.0	100

137.1.2 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6000~80000K。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4~6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扫描机制顺序检测发射光谱。复色器一般使用多个固定的出口狭缝和相应的光电倍增管,可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。

137.1.3 干扰。可分类如下:

137.1.3.1 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仪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100mg/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。

137.1.3.2 非光谱干扰

137.1.3.2.1 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)或所用的标准校准溶液酸含量 $\leq 5\%$,或溶解性固体 $>1500\text{mg/L}$ 。无论何时遇到一个新的或不常见的样品基体,要用137.2.6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。

137.1.3.2.2 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。

137.1.4 试剂

所用纯水均为去离子蒸馏水。

137.1.4.1 各种金属离子标准储备溶液

137.1.4.1.1 铁标准储备溶液 $[\rho(\text{Fe}) = 1\text{mg/mL}]$:称取1.000g纯铁粉 $[\omega(\text{Fe}) = 99.9\% \text{以上}]$ 或1.430g氧化铁(Fe_2O_3 ,优级纯),加入10mL硝酸溶液(1+1),慢慢加热并滴加盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{g/mL}$)助溶,至完全溶解后加纯水定容至1000mL。

137.1.4.1.2 铜标准储备溶液 $[\rho(\text{Cu}) = 1\text{mg/mL}]$:称取1.000g纯铜粉 $[\omega(\text{Cu}) = 99.9\% \text{以上}]$,溶于15mL硝酸溶液(1+1)中,用纯水定容至1000mL。

137.1.4.1.3 锰标准储备溶液 $[\rho(\text{Mn}) = 1\text{mg/mL}]$:称取1.291g氧化锰(MnO ,优级纯)或1.000g

金属锰 $[\omega(\text{Mn})=99.8\% \text{以上}]$,加硝酸溶液(1+1)溶解后,用纯水定容至 1000mL。

137.1.4.1.4 锌标准储备溶液 $[\rho(\text{Zn})=1\text{mg/mL}]$:称取 1.000g 纯锌 $[\omega(\text{Zn})=99.9\% \text{以上}]$,溶于 20mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 1000mL。

137.1.4.1.5 镉标准储备溶液 $[\rho(\text{Cd})=1\text{mg/mL}]$:称取 1.000g 纯镉粉,溶于 5mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 1000mL。

137.1.4.1.6 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb})=1\text{mg/mL}]$:称取 1.598g 干燥的硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,溶于约 200mL 纯水中,加入 1.5mL 硝酸 $(\rho_{20}=1.40\text{g/mL})$,用纯水定容至 1000mL。

137.1.4.1.7 银标准储备溶液 $[\rho(\text{Ag})=1\text{mg/mL}]$:溶解 1.575g 硝酸银 (AgNO_3) 于水中,并定容至 1000mL。

137.1.4.1.8 铝标准储备溶液 $[\rho(\text{Al})=1\text{mg/mL}]$:溶解 1.000g 铝箔于尽可能少量的盐酸 $[c(\text{HCl})=2\text{mol/L}]$ 中,并定容至 1000 mL。

137.1.4.1.9 硼标准储备溶液 $[\rho(\text{B})=1\text{mg/mL}]$:溶解无水硼酸 (H_3BO_3) 5.716g 于水中,并定容至 1000mL。

137.1.4.1.10 铍标准储备溶液 $[\rho(\text{Be})=1\text{mg/mL}]$:溶解 1.000g 铍于 25 mL 盐酸 $[c(\text{HCl})=2\text{mol/L}]$ 中,并定容至 1000mL。

137.1.4.1.11 镁标准储备溶液 $[\rho(\text{Mg})=1\text{mg/mL}]$:溶解 1.000g 镁带于 50 mL 盐酸 $[c(\text{HCl})=2\text{mol/L}]$ 中,并定容至 1000mL。

137.1.4.1.12 钠标准储备溶液 $[\rho(\text{Na})=1\text{mg/mL}]$:溶解 2.5421g 氯化钠于 25 mL 水中,并定容至 1000mL。

137.1.4.2 实验所用试剂是超高纯级或等高级别的,所用酸为重蒸酸。除非另有说明,所有的盐在 105℃干燥 1h,称量前保存在干燥器中。所用去离子水是经过至少两层阴、阳离子交换树脂混合床制备而成。用去离子水配制所有的校正标准溶液,试剂及样品稀释。

137.1.4.2.1 盐酸 $(\rho_{20}=1.19\text{g/mL})$ 。

137.1.4.2.2 盐酸溶液(1+1)。

137.1.4.2.3 硝酸 $(\rho_{20}=1.42\text{g/mL})$ 。

137.1.4.2.4 硝酸溶液(1+1)。

137.1.4.2.5 混合校准标准溶液:配制混合校准标准溶液,其浓度见表 137-1。取适当体积的储备溶液置于 100mL 容量瓶中,加入 2mL 硝酸溶液(137.1.4.2.4)和 10mL 盐酸(137.1.4.2.1)用水定容。配制混合校正标准溶液前,分别测定每一个储备溶液,以测定其可能的光谱干扰或存在的杂质。配制混合校准标准溶液时,一定要注意元素的相容性和稳定性。用 FEP 碳氟烃化合物瓶或未用的聚乙烯瓶储存混合校准标准溶液。用质量控制标准校准所配混合校准标准溶液;监测一周的稳定性。推荐使用表 137-1 建议的分析线。混合校准标准溶液可以不同组合配制。

A 混合标准溶液 I: Mn、Be、Cd、Pb、Se、Zn。

B 混合标准溶液 II: Ba、Cu、Fe、V、Co。

C 混合标准溶液 III: Mo、Si、As、Sr、Li。

D 混合标准溶液 IV: Ca、Na、K、Al、Cr、Ni。

E 混合标准溶液 V: Sb、B、Mg、Ag、Tl。如果 Ag 的加入产生沉淀,则加入 15mL 水,使容量瓶受热直至溶液澄清,冷却,用水定量至 100mL。银浓度为 2mg/L 时为酸的结合限。银在这一条件下,在水基体中可稳定 30 天。如果银浓度高,则加入盐酸。

137.1.4.2.6 校正空白:用水稀释 2mL 硝酸溶液(137.1.4.2.4)和 10mL 盐酸(137.1.4.2.1)至 100mL。配制足够量的空白溶液,在测定标准和样品时用以冲洗系统。

137.1.4.2.7 方法空白:试剂空白伴随样品整个处理过程。配制方法空白溶液所用酸及其浓度与样品溶液相同。

137.1.4.2.8 仪器检验标准:选择合适的元素配制仪器检验标准,其浓度为 2mg/L。

137.1.4.2.9 仪器质量控制样品:从其他来源获得验证过的水溶液参比标准,根据标准样品提供者提供的说明配制。用相同的酸基体做校准标准。

137.1.4.2.10 方法质量控制样品:仪器质量控制样品伴随整个样品处理过程。

137.1.4.2.11 氩气:高纯氩气。

137.1.5 仪器设备

137.1.5.1 ICP源:ICP源由一个至少可以产生1.1kW功率的射频发生器、炬管、Tesla(特斯拉)线圈、负载线圈、与工作网相匹配的阻抗、雾化器、排液管组成。雾化器气体氩气及等离子体支持气都需要高质量的气流调节器。推荐使用蠕动泵调节样品到雾化器的流速。所用雾化器和雾室的类型依赖于所分析的样品和配置设施。一般而言,同心气动雾化器或交叉流雾化器常用。粘滞性样品和含颗粒物样品或固体溶解物含量高(>500mg/L)的样品可用 Babington 型雾化器。

137.1.5.2 光谱仪:光谱仪可以是空气光路、惰性气体吹洗或真空光路类型的复色器或单色器。谱带宽要求为0.05nm或小于0.05nm。用测定元素发射线测定仪器背景干扰。在分析线的一个或更多的位置,测定或校正背景干扰是必要的。

137.1.6 分析步骤

137.1.6.1 操作条件:由于仪器令人满意的模式及使用各不相同,因此没有详细的操作说明可以提供。以下是制造厂家的说明。建立仪器的最低检测质量浓度、精密度、最佳背景校正位置、线性动态范围及每一个分析线的干扰。对于多元素的准确分析,可用原子/离子发射强度比[Cu(I)324.75nm/Mn(II)257.61nm]调节产生最佳操作条件。Cu/Mn强度比还可用于校正过程,其中包括灵敏度和精密度。保存Cu、Mn发射强度或元素临界线强度几天或几周的记录。同时记录复色器光准直装置。进样速度,功率读数,光电倍增管衰减,质量流速控制器装置及系统维护。

137.1.6.2 仪器校准:仪器安装如137.1.6.1步骤所示。首先,仪器预热30min。用轮廓灯或溶液调节复色器准直。检查等离子体炬管准直,光谱仪入口狭缝,尤其要注意样品进样系统的维护。调节Cu/Mn或相似强度比。

根据制造厂家的说明使用校准标准或空白校准仪器。样品信号采集前,标准或空白到达等离子体至少需要15s。用校准空白或相似的溶液在每两个标准之间清洗至少需要60s,以消除前一个标准的记忆效应。用标准或样品平均强度减少偶然误差。

137.1.6.3 样品分析:在每个样品测定时都要对校准空白进行分析,然后分析方法空白。这是对处理样品所用试剂及处理过程的污染进行检查。分析样品,与校正空白分析进行比较。在样品和空白之间用稀酸清洗至少60s。样品或空白进样后,应使系统达到平衡,才能进行信号采集。检验每一个校正空白的分析结果以确定没有产生记忆效应。如果有记忆效应,要反复清洗直到获得合适的空白值。如果浓度超出线性校正范围,要对样品进行适当稀释和酸化。

137.1.6.4 仪器质量控制:每经过10个样品后,对仪器检验标准进行分析一次,以检验仪器是否发生漂移。如果吻合度大于希望值的±5%(或在建立的质控限内),则结束分析。解决该问题并对仪器进行重新校准。如果用了强度比,则可从新设定该比率,而恢复标准无需对校准标准进行再分析。分析仪器检验标准以对再校准进行证明。对终止操作前分析的一个或多个样品进行分析。结果应在±5%之内。否则所有上次仪器检验标准分析后分析的所有样品都要进行重新分析。

137.1.6.5 方法质量控制:在每次分析时都要对质控样进行分析,结果应在确定值±5%之内。大的误差可能会证明样品配制时的遗失或污染的混入。

137.1.6.6 基体干扰实验:当分析一个新的或不常见的样品基体时。要确定正面的或非线性的干扰都不存在。如果元素浓度大于1mg/L,用校准空白进行稀释。稀释后得到的分析结果要在原始结果的±5%之间。如果浓度低于1mg/L或者未检出,则加标到1mg/L。加标回收率要在95%和105%之间或者偏离建立的控制线的±2。如果基体效应使实验结果偏最低检测质量浓度,稀释样品到至少为2倍最低检测质量浓度,以消除基体效应或者应用标准加入法之后,在完成样品的测定。

137.1.7 计算和校正

137.1.7.1 空白校正:从每个样品值中减去与之有关部门的校准空白值,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,确定用于空白校准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。

137.1.7.2 稀释校正:如果样品在制备过程中被稀释或浓缩,按下式,把结果乘以稀释系数(DF):

$$DF = \frac{\text{最后的质量或体积}}{\text{开始的质量或体积}}$$

137.1.7.3 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于扰校正系数。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。从高纯的储备溶液计算干扰校正系数(K_j)。

$$K_j = \frac{\text{元素的 } i \text{ 的表观浓度}}{\text{于扰元素 } j \text{ 的实际浓度}}$$

元素 i 的浓度在储备液中和在空白中不同。对元素 i 和元素 j、k 的光谱于扰校正样品的浓度(已经对基线漂移进行校正)。

例如:元素 i 光谱干扰校正浓度 = i 浓度 - (K_j) (干扰元素 j 浓度) - (K_k) (干扰元素 k 浓度) - (K_l) (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_j 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(i 于扰 j 和 j 于扰)需要迭代法或矩阵法。

137.1.7.4 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。或者说 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。

137.1.7.5 报告数据:以 mg/L 的浓度形式表示分析数据,保留三位有效数字。以未检出表示浓度低于最低检测质量浓度。

137.2 电感耦合等离子体/质谱法

137.2.1 范围

本规范规定了用电感耦合等离子体/质谱(ICP/MS)法测定生活饮用水及其水源水中的铝、镉、砷、钡、铍、铬、镉、钴、铜、铝、锰、钼、镍、硒、银、锶、铊、铀、钒和锌。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中的铝、镉、砷、钡、铍、铬、镉、钴、铜、铝、锰、钼、镍、硒、银、锶、铊、铀、钒和锌含量的测定。如果有相应的质量保证措施,本规范也适用于其他元素含量的测定。

本规范对各种元素的最低检测质量浓度与各生产厂家生产的仪器性能有关。使用本规范前,应测定所有待测元素的最低质量检测浓度和线性动态范围。当仪器条件改变或维修后,应重新测定仪器的最低质量检测浓度。表 137-2 列出了各典型元素所用的内标物和仪器最低质量检测浓度。

137.2.2 原理

样品经过气动雾化器以气溶胶的形式进入氩气为基质的高温射频等离子体中,样品从等离子体得到能量使待测元素去除溶剂、原子化和离子化。由能量转移过程产生的离子经过采样锥进入真空系统中,用四极或磁扇形质谱计依据质荷比进行分离。经过质谱计的离子用电子倍增管记数,所产生的信号由计算机处理。

137.2.3 干扰

ICP/MS 测定时,遇到的干扰可分类如下:

137.2.3.1 同量异位素干扰:相邻元素间的异位素有相同的质荷比,不能被四极质谱分辨,可能引起异位素严重干扰。一般的 ICP/MS 仪器操作软件能辨别所有的异位素干扰,并进行自动校正。

137.2.3.2 丰度较大的同位素对相邻元素峰的干扰:丰度较大的同位素会产生拖尾峰,影响相邻质量峰的测定。可调整质谱计的分辨率以减少这种干扰。

137.2.3.3 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,并且具有和某待测痕量离子相同的标称质荷比所引起的干扰。大多数普通分子离子干扰已被鉴别并列于表 137-3 中。由于氯化物离子对重要微量元素如砷和硒干扰严重,所以用 ICP/MS 测定时,不要用盐酸来制备样品。对氯化物离子干扰的数学校正只能校正到氯化物浓度的 0.4%。由于氯化物离子存在于大多数环境样品中,因此对受影响的质量必须用氯化物校正方程式进行校正。可用高分辨 ICP/MS 来解决多原子离子干扰。多原子离子干扰很大程度上受仪器设计和等离子体操作条件的影响,通过调节雾化器流速和其他仪器操作参数可以减少多原子离子干扰。

137.2.3.4 物理干扰:物理干扰包括试样与校准标准溶液的粘度、表面张力和溶解性固体的差异所引起的干扰。为减少物理干扰,分析试样的溶解性固体含量不能大于 0.5%。如样品的溶解性固体含量超过 0.5%,测定前应进行样品稀释。用内标法可校正物理干扰,所用的内标物应与待测元素有相似的分析性质。

137.2.3.5 记忆干扰:在现行测定样品时,测定以前样品或标准中的待测组分会产生记忆干扰。记忆效应主要是由于雾化室和玻璃用具及炬管的壁上过量分析物的挥发引起的,因而易挥发的溶液如铅、镉、锂或碘的化合物的记忆效应较重,而较难挥发成分的记忆效应较轻。在样品测定之间进行充分的冲洗可减少记忆效应干扰。如果记忆效应长期存在,可能提示样品导入系统存在问题。严重的记忆效应干扰要求把整个样品导入系统包括炬管、采样器和采样锥拆开进行清洗。

137.2.3.6 基体抑制(电离干扰):易电离元素如钠、钾、钙等的浓度增加将大大增加电子数量而引起等离子体平衡转变,是基体干扰的形式之一。0.11%的基体离子浓度足以改变分析信号。通常减少分析信号,也称基体抑制。用内标法可以校正基体干扰。

137.2.4 仪器

137.2.4.1 电感耦合等离子体/质谱计:ICP/MS 仪器包括质谱检测器、电感耦合等离子体源、调节 ICP 气体流量的流量控制器、用于样品引入的蠕动泵、计算机化的数据采集和仪器控制系统。有可能包括由计算机软件控制的自动进样器。

137.2.4.2 实验室器皿:预先清洗干净的实验室塑料器皿用于标准和样品的配制。聚四氟乙烯塑料器皿优先用于标准配制和样品消化,高密度聚乙烯或其他不含金属的塑料器皿也可用于配制内标和已知加入法溶液。新的自动进样管和自动加液器管尖要预先清洗干净。

137.2.4.3 可调自动加液器:10~100 μ L,100~1000 μ L,1~10mL。

137.2.5 试剂

137.2.5.1 酸:用超高纯酸配制标准和处理样品,如果每一批酸对样品中待测元素没有污染,可进行重蒸馏。在实验室处理酸要极为小心,以免酸受到痕量金属的污染。

137.2.5.1.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{g/mL}$)。

137.2.5.1.2 硝酸溶液(1+1)。

137.2.5.1.3 硝酸溶液(2+100)。

137.2.5.1.4 硝酸溶液(1+100)。

137.2.5.2 纯水:使用可能得到纯度最高的水用于配制空白、标准和样品溶液。也可用以下方法制备质量较高的纯水作为 ICP/MS 测定用水。

用带有紫外线消毒的软化水器/反渗透装置制备纯水。在一般去离子后,使用双柱的强酸/强碱离子交换树脂系统制备未去除痕量金属的实验室纯水。使用带有两支强酸/强碱离子交换柱和去除有机物的活性炭过滤器的多级纯水处理系统制备不含痕量金属的纯水。

137.2.5.3 各种金属离子标准储备溶液、标准或其他要求的溶液:由元素标准物质(纯金属或其盐类)配制标准储备溶液见 137.1.5 步骤。最有效的方法是到试剂商店购买高纯度的各种金属离子标准储备溶液并稀释到所需浓度。需要含有下列元素的单一元素或多元素标准储备溶液(1000mg/L):

Al、Sb、As、Ba、Be、Ce、Cd、Cr、Co、Cu、Ge、In、Pb、Mg、Mn、Mo、Ni、Rh、Sc、Se、Ag、Sr、Tb、Tl、Th、U、V 和 Zn。从目标元素标准储备溶液单独配制内标储备溶液。目标元素和/或内标溶液之间可能存在不相容性,会引起沉淀或使其他溶液不稳定。

137.2.5.3.1 内标储备溶液:建议使用铷、钷、铈、铟和钽作为内标。监测以下质量: ^6Li , ^{45}Sc , ^{72}Ge , ^{115}In 和 ^{232}Th 。把能产生适当强度的信号(计数/秒, cps)的内标溶液(大多数内标为 200 000~500 000 cps;Li 为 20 000~70 000 cps)加入所有样品、标准和质控样品中。使用适当高的浓度的内标混合溶液可减少由稀释引起的误差,应对所有的内标加入保持一定的体积比。

制备内标混合溶液方法如下:称取 0.15g 的 $6\text{Li}_2\text{CO}_3$ (同位素纯,即纯度(95%)),用少量硝酸(137.2.5.1.2)溶解配制 [$\rho(^6\text{Li}) = 50 \mu\text{g}/\text{mL}$] 的 Li 溶液,吸收 5.0 mL 的 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 铷、铈、铟和钽标准溶液加到锂溶液中,稀释到 500.0 mL,摇匀。此溶液为 ($\rho(^6\text{Li}) = 50 \mu\text{g}/\text{mL}$, ($\rho(\text{Sc}, \text{Ge}, \text{In}$ 和 $\text{Th}) = 10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。较老的仪器要求配制较高浓度的内标溶液以得到较好的精密度。其他内标如铯、钇、铍、铪和铀也可用于本规范中。保证所用的内标混合液稳定并在元素间没有不利的相互作用。

137.2.5.3.2 仪器最佳化/调谐溶液:含有下列元素:钡、铍、镉、铈、钴、铜、铈、铟、镁、铯、钷、铪、铪和铅。用硝酸溶液(137.2.5.1.3)配制调谐溶液。该混合液包含用于调谐 ICP/MS 各种操作条件最佳化的所有普通元素。有可能只使用该溶液的少数几个元素,这取决于仪器说明书要求。

137.2.5.3.3 校准标准溶液:浓度范围为 0, 5, 10, 20, 50 和 $100 \mu\text{g}/\text{L}$ 。如果在测定过程中运行整套质控样品和标准来验证方法的改变,也可使用其他的标准系列。可用较少点的标准进行定量,通常用于 ICP 光谱法的两点(空白和标准系列中间点)校准产生可接受的结果。用选择的浓度校准所有的分析物质。在硝酸溶液(137.2.5.1.3)介质中配制所有的校准标准和空白。加入内标混合液到所有校准标准中给予校正提供合适的计数率。注意:本规范中所有的标准和空白应加入相同量的内标混合液。

137.2.5.3.4 方法空白溶液:由经过整个样品制备过程中所取的纯水组成。对于溶解样品,取经过用于样品相同过滤和保存过程的纯水。对需要消化的样品,采用与样品相同的消化方法处理纯水。在方法空白中加入内标混合溶液。

137.2.5.3.5 校准的验证标准溶液:从来源不同于校准标准的标准溶液中配制中等浓度的标准,用硝酸溶液(137.2.5.1.3)配制,加入相同量的内标。

137.2.5.3.6 校准的验证空白溶液:硝酸溶液(137.2.5.1.3)。

137.2.5.3.7 实验室加标空白溶液:用硝酸溶液(137.2.5.1.3)配制,添加方法的分析物质浓度约 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 。此溶液有时也称为实验室质控样品,用于验证消化技术和已知加入的浓度。

137.2.5.3.8 参比物质:外部制备的标准参比物质,主要来自只自于美国国家标准和技术研究所(NIST)的 1643 标准系列或相当的。

137.2.5.3.9 样品的已知加入溶液:把标准储备溶液加入样品中,使体积改变不超过 5%。在样品分析物质的浓度未知时,配制已知加入浓度约为 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 。如果知道分析物质的浓度,加入样品浓度的 50~200%。如果样品进行消化,在消化前加入。如果测定溶解性金属,在过滤后、分析前立刻加入。

137.2.5.3.10 低含量标准溶液:当估计分析物质的浓度低于 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 时,使用 0.3 和 $1.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 标准,在硝酸溶液(137.2.5.1.3)中配制。

用容量瓶配制含有方法分析物质的混合标准溶液,浓度为 0.3 和 $1.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 或两者。每周配制 100 mL。

137.2.5.3.11 氩气:如果不能证明其他级别的氩气能成功地应用,应使用预先净化的氩气。由于在氩气中常存在杂质氮,因此使用预先净化的氩气是必需的。 ^{82}Kr 干扰 ^{82}Se 的测定。应经常监测 ^{82}Kr 。

137.2.6 分析步骤

137.2.6.1 仪器操作条件:按照仪器生产厂家的标准操作步骤进行仪器起始化、质量校准、流量最佳化及进行仪器其他操作条件的调试。使用时,全面而详细地了解仪器的工作状态。

137.2.6.2 分析运行次序:表 137-4 列出了 ICP/MS 的分析运行顺序,包括仪器调谐/最佳化、检查试剂空白、仪器校准和校准证实、分析样品、分析质控样品和空白。

137.2.6.3 仪器调谐和最佳化:按照仪器生产厂家说明书选择仪器的最佳操作条件。最重要的操

作参数包括雾化器流速、检测器和离子镜电压、射频入射功率和质量校准。定期检查质量校准和仪器分辨率。理想地,选择仪器的最佳操作条件以使氧化物形成和双电荷化合物形成最小化。测定 CeO/Ce 比值来监测氧化物形成,测定 Ba²⁺/Ba⁺ 比值来测量双电荷化合物的生成。在仪器校准前,这两个比值应符合仪器生产厂家规定的标准。在仪器最佳化后监测质量为 220 的本底记数,并与生产厂家规定的标准比较。本规范有关仪器最佳化和调谐、校准和分析评价的标准汇总于表 137-5 中。

137.2.6.4 仪器校准:在仪器最佳化和调谐后,用适当范围的校准标准校准仪器。对各被测元素进行回归分析,计算其线性回归方程。相关系数要求大于 0.995。

校准后,立刻测定首次校准验证标准,要求测定值在已知值的 10% 范围内。然后测定首次校正验证空白,要求各被测元素的空白测定值均在仪器最低检测质量浓度绝对值的范围内。但实际上,要求各被测元素的空白测定值均在实验室方法最低检测质量浓度的范围内。如果分析物质含量小于 5 μ g/L,应测定 0.3 和(或)1.0 μ g/L 的标准来证实低含量的标准。

137.2.6.5 样品分析:保证所有器皿和试剂不受污染。在分析运行中(见表 137-4),根据表的安排包括质量控制分析或遵照与项目有关的 QA/AC 方法。

在实验室加标空白中,内标回收率应在内标响应的 70~125%。否则,稀释样品,加入内标混合溶液,重新分析。

137.2.7 计算

调节仪器软件报出内标校正过的结果。水样的浓度单位为 mg/L,注意有效数字位数。

137.2.7.1 对所有稀释样品的结果要进行校正,应增加由稀释样品引起的响应量的报告最低检测质量浓度。

137.2.7.2 干扰补偿:用仪器软件来校正本规范在前面列出的干扰。表 137-3 列出了大多数常见分子离子干扰。

137.2.7.3 数据报告:根据仪器最低检测质量浓度和实验室空白,确定分析方法对各待测元素合适的报告最低检测质量浓度。对于执法检查,保证分析方法对各待测元素的报告最低检测质量浓度低于响应标准值的三倍。

如果方法空白污染是随机分散的,对检测结果不要进行空白校正。只有当方法空白值在一个月期间内落在统计范围内,才可以考虑对测定结果进行空白校正。以与样品报告方法相同的方式明确报出所有方法的空白数据。

137.2.7.4 保存下列资料文件:仪器调谐、质量校准、校准的证实、空白(方法、现场、校准和仪器空白)分析,仪器最低检测质量浓度和方法最低检测质量浓度的研究,分析已知加入的样品和平行样,实验室和现场平行样资料,系列稀释,内标回收和有关的质量控制图。

表 137-2 推荐的分析物质量、仪器的最低检测质量浓度和内标

元素	分析质量	仪器的最低检测质量浓度, μ g/L	内标物
Be	9	0.025	Li
Al	27	0.03	Sc
V	51	0.02	Sc
Cr	52	0.04	Sc
Cr	53	0.03	Sc
Mn	55	0.002	Sc
Co	59	0.002	Sc
Ni	60	0.004	Sc
Ni	62	0.025	Sc
Cu	63	0.003	Sc
Cu	65	0.004	Sc
Zn	66	0.017	Ge
Zn	68	0.020	Ge
As	75	0.025	Ge
Se	77	0.093	Ge

元素	分析质量	仪器的最低检测质量浓度, $\mu\text{g/L}$	内标物
Se	82	0.064	Ge
Ag	107	0.003	In
Ag	109	0.002	In
Cd	111	0.006	In
Cd	114	0.003	In
Sb	121	0.07	In
Sb	123	0.07	In
Tl	203	0.03	Th
Tl	205	0.03	Th
Pb	208	0.005	Th
U	235	0.032	Th
U	238	0.001	Th
Mo	98	0.003	In
Ba	135	0.008	In
Sr	88	0.001	In

表 137-3 ICP/MS 中常见的分子离子干扰

分子离子	质量	受干扰的元素
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	—
$^{36}\text{ArH}^+$	37	Cl
$^{38}\text{ArH}^+$	39	K
$^{40}\text{ArH}^+$	41	—
CO_2^+	44	Ca
CO_2^+H	45	Sc
$\text{ArC}^+, \text{ArO}^+$	52	Cr
ArN^-	54	Cr
ArNH^+	55	Mn
ArO^-	56	Fe
ArH^+	57	Fe
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se
$^{40}\text{Ar}_2^+$	80	Se
基体分子离子:		
溴化物:		
$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se
$^{79}\text{BrO}^+$	95	Mo
$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo

分子离子	质量	受干扰的元素
$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo
$\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
氯化物:		
$^{35}\text{Cl}^+$	51	V
$^{35}\text{ClOH}^+$	52	Cr
$^{37}\text{ClO}^+$	53	Cr
$^{37}\text{ClOH}^+$	54	Cr
$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
硫酸盐:		
$^{32}\text{SO}^+$	48	Ti
$^{32}\text{SOH}^+$	49	—
$^{34}\text{SO}^+$	50	V, Cr
$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
Ar^{32}S^+	72	Ge
Ar^{34}S^+	74	Ge
磷酸盐:		
PO^+	47	Ti
POH^+	48	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

表 137-4 推荐的分析运行顺序

样品类型	注 释
调谐/最佳化标准	检查质量校准和分辨率
调谐/最佳化标准	当保证氧化物、双电荷离子和本底符合仪器技术指标的同时,调节仪器使铯的记数最大
淋洗	—
试剂空白	校核污染
试剂空白	校准标准空白
5 $\mu\text{g/L}$ 标准	—
10 $\mu\text{g/L}$ 标准	—
20 $\mu\text{g/L}$ 标准	—
50 $\mu\text{g/L}$ 标准	—
100 $\mu\text{g/L}$ 标准	—
淋洗	—
首次校准的验证, 50 $\mu\text{g/L}$	—
首次校准空白	—
0.3 $\mu\text{g/L}$ 标准	低含量校准的验证

样品类型	注 释
1.0 µg/L 标准	低含量校准的验证
外部参比物质	NIST 1643C 或其他相当的标准物质
继续校准的验证	—
继续校准的验证	—
科研项目样品的方法空白	—
科研项目样品的实验室加标空白	—
科研项目样品的 1~4	—
科研项目样品 5	—
科研项目样品 5, 随同标准加入	—
科研项目样品 5, 随同标准加入, 平行样	—
继续校准验证	—
继续校准的空白	—

表 137-5 评价标准概述

评价特征	评价标准
质量分辨	生产厂家指标
质量校准	生产厂家指标
Ba ²⁺ /Ba ⁺	生产厂家指标
CeO/Ce	生产厂家指标
在质量 220 处的本底记数	生产厂家指标
相关系数	≥0.995
校准空白	< 报告最低检测质量浓度
校准的验证标准	真值的 ±10%
实验室加标空白(质控样品)	真值的 ±30%
精密度	实验室平行样相对百分差的 ±20%
已知加入的回收	75~125%
0.3 和 1.0 µg/L 标准	取决于数据质量的要求
参比物质	取决于数据质量的要求
内标响应	已知加入校准空白的 75~125%

表 137-6 ICP/MS 方法的质控分析

分 析	频 率	接受的评价标准
参比物质 (137.2.5.3.9)	每批样品至少 1 次或大于 5%	取决于数据的质量要求
制备/方法空白 (137.2.5.3.4)	每批至少 1 次 或大于 5%	± 仪器最低检测质量浓度绝对值; ± 实验室报告最低检测质量浓度绝对值或方法最低检测质量浓度是可接受的
实验室加标空白 (137.2.5.3.7)	每批至少 1 次 或大于 5%	真值的 ±30%
平行已知加入样品	每批至少 1 次 或大于 5%	相对百分差的 ±20%
继续校正验证标准 (137.2.5.3.5)	10%	已知浓度的 ±10%
继续校正验证空白 (137.2.5.3.6)	10%	± 仪器最低检测质量浓度绝对值; ± 实验室报告最低检测质量浓度绝对值或方法最低检测质量浓度是可接受的

138 总有机碳(参考方法)

138.1 仪器分析法

138.1.1 范围

本规范规定了用仪器分析法测定生活饮用水及其水源水中总有机碳。

本规范适用于生活饮用水及其水源水中含 0.1~1000mg/L 总有机碳的仪器分析法。

本规范涉及以下四个定义:

138.1.1.1 总碳(TC)—水中存在的有机碳、无机碳和元素碳的碳总含量。

138.1.1.2 总无机碳(TIC)—水中存在的元素碳、总二氧化碳、一氧化碳、碳化物、氰酸盐、氰化物和硫氰酸盐的碳含量。

138.1.1.3 总有机碳(TOC)—水中存在的溶解性和悬浮性有机碳的碳含量。

138.1.1.4 溶解性有机碳(DOC)—水中存在的可以通过 0.45 μm 孔径滤膜有机物的碳含量。

除了有机碳,水样可能含 CO_2 和 CO_3^{2-} 。测定前,用不含 CO_2 及有机物的气体吹脱酸化的水样,以去除无机碳。或者测定总碳(TC)和总 CO_2 ,再以总碳减去总 CO_2 ,算出有机碳含量。此法,最适用于总 CO_2 < 总有机碳的水样。

易挥发的有机物,如苯、甲苯、环己烷和氯仿可能在吹脱 CO_2 过程中逸出。因此,应分别测定这些化合物的总有机碳,或采用差值法计算。

当元素碳微粒(煤烟)、碳化物、氰化物、氰酸盐和硫氰盐存在时,可与有机碳同时测出。

138.1.2 原理

向水样中加入适当的氧化剂,或紫外线照射水样,使水中有机碳转为二氧化碳。单独用氧气做氧化剂,或用紫外线照射,只能去除未受污染水样的颗粒物中有机碳。无机碳经酸化和吹脱被除去,或单独测定。生成的 CO_2 可直接测定,或还原为 CH_4 再测定。 CO_2 的测定方法包括:红外光谱法、滴定法(最好在非水溶液中)、热导池检测器(TCD)、电导滴定法、电量滴定法、 CO_2 敏感电极法和把 CO_2 还原为 CH_4 后火焰离子化检测器(FID)。

138.1.3 试剂

138.1.3.1 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液 [ρ (有机碳,C)=1000mg/L]:称取在不超过 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h 的分析纯邻苯二甲酸氢钾 2.1254g 溶于适量纯水,便入 1000mL 容量瓶,稀释至刻度,摇匀。此溶液在冰箱内存放可稳定 2 个月。

138.1.3.2 邻苯二甲酸氢钾标准使用溶液 [ρ (有机碳,C)=100mg/L]:吸取 100mL 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液(138.1.3.1)于 1000mL 容量瓶内,加纯水至刻度,摇匀,此溶液在冰箱内存放,可稳定约 1 周。

138.1.3.3 碳酸钠、重碳酸钠标准溶液 [ρ (无机碳,C)=1000mg/L]:称取 285 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1h 的分析纯碳酸钠 4.4122g 溶于少量纯水,倒入 1000mL 容量瓶中,加纯水至 500mL 左右,加入经硅胶干燥的分析纯碳酸氢钠 3.4970g,振荡溶解后,加纯水至刻度,摇匀。此溶液在室温下稳定。

138.1.3.4 磷酸 [$c(\text{H}_3\text{PO}_4)=0.5\text{mol/L}$]。

138.1.3.5 气体:不含 CO_2 和有机杂质的空气、氮气和氧气。

138.1.4 仪器

138.1.4.1 有机碳测定仪

138.1.4.2 均化器:超声波仪,或具备良好分散均化效果的电磁搅拌器。

138.1.5 样品

采样时,必须保证采集代表性水样(特别是存在悬浮性固体时),严防有机物污染。把水样注满洁净的玻璃瓶,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内存放。当预期水样存在细菌活性时,加磷酸(138.1.3.4)降 pH 至 2.0,存放。

138.1.5.1 测定水样的准备:如水样振荡后仍不能得到均匀的样品,应使之均化。

表 138.1 总有机碳测定样的准备

测定样的总有机碳含量,mg/L C	稀释水中总有机碳最高容许含量,mg/L C	稀释水的处理方法
<10	0.1	紫外线照射、蒸汽法冷凝
10~100	0.5	加 KMnO ₄ 或 K ₂ Cr ₂ O ₇ 后重蒸馏
>100	1	蒸馏水

如测定 DOC,可用热的纯水淋洗 0.45 μ m 滤膜至不再出现有机物,再通过滤膜。

138.1.6 分析步骤

138.1.6.1 校准:采用比较法时,校准曲线很重要。采用独立的方法,如酸量滴定法、电量滴定法,校准曲线可用于检查系统。当总有机碳在 10~100mg/L 时,按以下操作:

吸取 1.00,2.00,5.00,10.00 和 25.00mL 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液(138.1.3.1)分别移入 100mL 容量瓶内,加纯水至刻度,摇匀。按仪器制造厂家说明书测定各标准溶液和空白样。以总有机碳的质量浓度(mg/L)对仪器的响应值绘制校准曲线。得到的斜率为校准系数 f(mg/L)。

138.1.6.2 对照试验:用标准溶液对照测定样进行检验,提供校正值。容许与真值的偏差为:

1~10mg/L 有机碳, $\pm 10\%$

>10mg/L 有机碳, $\pm 5\%$

倘使出现更大的偏差,应检查其来源

A 仪器装置中的故障(例如氧化系统或检测系统发生故障、泄漏,温度和气体调节方面的误差);

B 试剂浓度改变;

C 系统被污染。

为了证实测定系统的氧化效率,应尽可能采用氧化性能与测定样类似能代替邻苯二甲酸氢钾的试剂。整个测量系统应每周校核一次。

138.1.6.3 样品的测定—根据仪器制造厂家的说明书,把测定样的总有机碳含量调节到仪器的工作范围内。用直接法测定时,分析前应去除水样中存在的 CO₂。水样中易挥发性有机物的逸失应降至最低程度。应经常控制系统的泄漏。

138.1.7 计算

$$\rho(\text{TOC}) = \frac{I \times f \times V}{V_0}$$

式中: $\rho(\text{TOC})$ —水样总有机碳的质量浓度,mg/L;

I—仪器的响应值;

f—校准系数,mg/L;

V—(稀释后)测定样的体积(100mL);

V₀—(稀释前)原水样的体积,mL。

138.1.8 精密度

测定结果以 mg/L C 表示。所得结果取决于测量的随机误差(精密度)。采用二或三位有效数字报告。分析水样时,是否经过滤、离心、或使之沉降(预处理方法、沉降时间、过滤材料等)均应说明。