

GB XXXX—XXXX

中华人民共和国国家标准

食品安全国家标准

饮用天然矿泉水检验方法

（征求意见稿）

XXXX-XX -XX实施

XXXX-XX -XX发布

图片

1. 前  言

本标准代替GB/T 8538-2008《饮用天然矿泉水检验方法》、GB/T 5009.167-2003《饮用天然矿泉水中氟、氯、溴离子和硝酸根、硫酸根含量的测定》。

本标准对以上标准进行整合，主要修改如下：

——标准名称修改为“食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法”；

——根据测定原理和适用其他不同，将饮用天然矿泉水中氟、氯、溴离子和硝酸根、硫酸根含量的测定方法整合为一个方法：离子色谱法；

——删除GB/T 5009.167-2003《饮用天然矿泉水中氟、氯、溴离子和硝酸根、硫酸根含量的测定》中高效液相色谱法；

——GB/T 8538-2008中附录A饮用天然矿泉水中多种元素的检验方法列入第11项——多元素测定法（电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法）；

——GB/T 8538-2008中附录B硫化物的检验方法列入第50项；

——GB/T 8538-2008中附录B磷酸盐的检验方法列入第51项；

——GB/T 8538-2008中附录B氚的检验方法列入第53项；

——GB/T 8538-2008中附录B菌落总数的检验方法列入第55项。

食品安全国家标准

饮用天然矿泉水检验方法

1. 范围

本标准规定了饮用天然矿泉水中色度、臭和味、可见物、浑浊度、pH、溶解性总固体、总硬度、总碱度、总酸度、多元素测定、钾和钠、钙、镁、铁、锰、铜、锌、总铬、铅、镉、汞、银、锶、锂、钡、钒、锑、钴、镍、铝、硒、砷、硼酸盐、偏硅酸、氟化物、氯化物、碘化物、二氧化碳、硝酸盐、亚硝酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐、硫酸盐、耗氧量、氰化物、挥发性酚类化合物、阴离子合成洗涤剂、矿物油、溴酸盐、硫化物、磷酸盐、总β放射性、氚、226镭放射性、菌落总数、大肠菌群、粪链球菌、铜绿假单胞菌、产气荚膜梭菌的测定方法。

本标准适用于饮用天然矿泉水指标的测定。

1. 色度的测定

2.1 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(PtCl6)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。

2.2 试剂和材料

注：除非另有规定，本方法中所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的三级水。

2.2.1 铂-钴标准溶液：称取1.246g氯铂酸钾(K2PtCl6)和1.000g干燥的氯化钴(CoCl2·6H2O)，溶于100mL纯水中，加入100mL盐酸(ρ20=1.19g/mL)，用纯水定容至1000mL。此标准溶液的色度为500度。

2.3 仪器和设备

2.3.1无色具塞比色管：50mL。

2.3.2离心机。

2.4分析步骤

2.4.1 试样处理

吸取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。

2. 4.2 测定

另取比色管11支，分别加入铂-钴标准溶液0，0.50，1.00，1.50，2.00，2.50，3.00，3.50，4.00，50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度的标准系列。

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

2.5分析结果的表述

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 色度(度)＝ | V1×500 | (1) |
| V |

式中：

V1——相当于铂-钴标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

1. 臭和味

3.1 臭分析步骤

量取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，并按等级记录其强度，见表1。

3.2 味分析步骤

取少量水样放入口中(此水样应对人体无害)，不要咽下去，品尝水的味道，加以描述，并按等级记录其强度，见表1。

表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。 | | |

1. 可见物

将水样摇匀，用肉眼直接观察，记录。

1. 浑浊度

5.1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。

5.2试剂和材料

5.2.1硫酸肼溶液(10g/L)：称取1.000g硫酸肼[(NH2)2·H2SO4]加纯水溶解，并定容至100mL容量瓶中。

注：溶液具有致癌毒性，避免吸入、摄入和和皮肤接触！

5.2.2六亚甲基四胺溶液(100g/L)：称取10.00g六亚甲基四胺[(CH2)6N4]加纯水溶解，并定容至100mL容量瓶中。

5.2.3福尔马肼标准混悬液：分别吸取5.00mL硫酸肼溶液，5.00mL六亚甲基四胺溶液于100mL容量瓶内，混匀，在（25±3）℃放置24h后，加入纯水至刻度，混匀。此标准混悬液浑浊度为400NTU。本标准溶液可使用一个月。

5.2.4福尔马肼标准工作液：将福尔马肼标准混悬液用纯水稀释10倍。稀释后浑浊度为40NTU，使用时再根据需要适当稀释。

5.3仪器和设备

散射式浑浊度仪。

5.4分析步骤

按仪器使用说明书进行操作，浑浊度超过40NTU时，可用纯水稀释后测定。

5.5 分析结果的表述

根据仪器测定时所显示的浑浊度读数乘以稀释倍数计算出结果。

1. pH值（玻璃电极法）

6.1原理

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

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。

6.2 试剂和材料

6.2.1苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液：称取10.21g在105℃烘干2h的苯二甲酸氢钾(KHC8H4O4)，溶于纯水中，并稀释至1000mL，此溶液的pH在20℃时为4.00。

6.2.2 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(KH2PO4)和3.55g磷酸氢二钠(Na2HPO4)，溶于纯水中，并稀释至1000mL。此溶液的pH在20℃时为6.88。

6.2.3 四硼酸钠标准缓冲溶液：称取3.81g四硼酸钠(Na2B4O7·10H2O)，溶于纯水中，并稀释至1000mL，此溶液的pH在20℃时为9.22。

表2标准缓冲溶液在不同温度时的pH

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

6.3 仪器和设备

6.3.1 pH计：测量其他0～14；读数精度小于等于0.02。

6.3.2玻璃电极。

6.3.3 饱和甘汞电极。

6.4 分析步骤

6.4.1　玻璃电极在使用前应放人纯水中浸泡24h以上。

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

6.4.3　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定位，以四硼酸钠标准缓冲溶液或混合磷酸盐缓冲溶液复定位；水样pH＞7.0时，则用四硼酸钠缓冲溶液定位，以苯二甲酸氢钾缓冲溶液或混合磷酸盐缓冲溶液复定位。

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

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

注2：pH大于9的溶液，应使用高碱玻璃电极测定pH。

1. 溶解性总固体

7.1 105℃干燥－重量法

7.1.1原理

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

7.1.2仪器和设备

7.1.2.1 蒸发皿。

7.1.2.2 烘箱：控温精度±1℃。

7.1.2.3 水浴槽。

7.1.2.4 干燥器。

7.1.2.5 分析天平：感量0.0001g。

7.1.3分析步骤

将洗净的蒸发皿放入烘箱内于105℃干燥1h，然后取出放干燥器内冷却至室温，称重。重复干燥、冷却、称重，直至恒重(连续两次的称量差值小于0.0005g)。

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

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

7.1.4分析结果的表述

水样中溶解性总固体的质量浓度按式（2）计算。

ρ= +ρ(HCO3-) (2)

式中：

ρ——水样中的溶解性总固体的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m1——蒸发皿质量，单位为毫克（mg）；

m2——蒸发皿和溶解性固体质量，单位为毫克（mg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

ρ(HCO3-)——碳酸氢盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

7.1.5 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

7.2 180℃干燥－重量法

7.2.1原理

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

7.2.2试剂和材料

碳酸钠(Na2CO3)。

7.2.3仪器和设备

同7.1.2。

7.2.4分析步骤

称取0.2 g～0.4 g碳酸钠(Na2CO3)于洗净的瓷蒸发皿中，放入烘箱于180℃干燥2h。取出放干燥器中冷却至室温，称重。重复干燥、冷却、称重，直至恒重(连续两次称量差值小于0.0005 g)。

吸取适量清澈水样(同7.1.3)于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干。

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

7.2.5 分析结果的表述

同7.1.4。

7.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

1. 总硬度

8.1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，这些螯合物不稳定常数大于乙二胺四乙酸钙和镁螯合物的不稳定常数。当pH=10时，乙二胺四乙酸二钠先与钙离子，再与镁离子形成螯合物，滴定终点时，溶液呈现出铬黑T指示剂的蓝色。

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

8.2试剂和材料

8.2.1 缓冲溶液(pH=10)：将67.5g氯化铵（NH4Cl）溶于300mL蒸馏水中，加570mL氢氧化铵(ρ20=0.90 g/mL)，用纯水稀释至1000mL。

8.2.2 铬黑T指示剂(5 g/L)：称取0.5g铬黑T(C20H12N3Na07S)，溶于100 mL三乙醇胺(C6H15NO3)中。

8.2.3 硫化钠溶液(50g/L)：称取5.0g硫化钠(Na2S·9H20)，溶于纯水中，并稀释至100 mL。

8.2.4 盐酸羟胺溶液(10 g/L)：称取1.0g盐酸羟胺(NH20H·HCl)，溶于纯水中，并稀释至100 mL。

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

警告——此溶液剧毒。

8.2.6 乙二胺四乙酸二钠标准溶液（EDTA -2Na标准溶液）[c(C10H14N208Na2·2H20)=O.01 mol/L]：称取3.72 g乙二胺四乙酸二钠(简称EDTA-2Na)，溶解于1000 mL蒸馏水中，按8.2.7～8.2.8标定其准确浓度。

8.2.7锌标准溶液：称取0.6g～0.7 g纯金属锌粒，溶于盐酸溶液(1+1)中，置于水浴上温热至完全溶解，移入容量瓶中，定容至1000 mL。

按式（3）计算锌标准溶液的浓度：

c(Zn)=　　　　　　 (3)

式中：

c（Zn）——锌标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——锌的质量，单位为毫克（mg）；

65.38——锌的摩尔质量，单位为克（g）。

8.2.8吸取25.0 mL锌标准溶液于150 mL锥形瓶中，加入25 mL蒸馏水，加入几滴氨水至有微弱氨味，再加5 mL缓冲溶液(8.2.1)和4滴铬黑T指示剂，在不断振荡下，用EDTA -2Na标准溶液滴定至不变的蓝色，同时做空白试验。

EDTA-2Na标准溶液的浓度按式（4）计算：

c(EDTA-2Na)= (4)

式中：

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

c(Zn)——锌标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V2——锌标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V1——消耗EDTA-2Na标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0——空白试验消耗EDTA-2Na标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

8.3仪器和设备

8.3.1 滴定管：25 mL。

8.3.2 移液管：50 mL，25 mL和5 mL。

8.3.3 锥形瓶：150 mL。

8.4分析步骤

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

8.4.2 加入1 mL～2 mL缓冲溶液，5滴铬黑T指示剂，立即用EDTA -2Na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，记录用量。

8.4.3 若水样中含有金属干扰离子，使滴定终点延迟或颜色发暗，可另取水样，加入0.5 mL盐酸羟胺及1 mL硫化钠溶液或0.5 mL氰化钾溶液再行滴定。

8.4.4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。

8.5 分析结果的表述

总硬度按式（5）计算。

ρ(CaCO3)=×1000 (5)

式中：

ρ(CaCO3)——总硬度(以CaC03计)，单位为毫克每升（mg/L）；

V1——滴定中消耗EDTA-2Na标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

V0——空白消耗EDTA-2Na标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

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

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

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

8.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

1. 总碱度

9.1原理

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

9.2试剂和材料

9.2.1盐酸标准溶液[c(HCl)=O.05 mol/L]

配制：量取4.2 mL盐酸[ρ20=1.19 g/mL]，溶于纯水中，并稀释至1000 mL。

标定：称取0.1 g～0.2 g(准确到0.0001 g)于250℃干燥至恒重的碳酸钠(Na2CO3，基准试剂)于250 mL锥形瓶中，加50 mL纯水溶解，加4滴甲基橙指示剂，用配制的盐酸溶液滴定至溶液由黄色突变为橙色。同时做空白试验。

计算：盐酸标准溶液浓度按公式（6）计算

c(HCl)= (6)

式中：

c(HCl)——盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——碳酸钠的质量，单位为克（g）；

V——滴定碳酸钠所消耗盐酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0——空白试验消耗盐酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

0.05299——与1.00 mL盐酸标准溶液[c(HCl)=1.000 mol/L]相当的以克表示的碳酸钠的质量。

9.2.2 甲基橙指示剂(0.5 g/L)：称取0.050 g甲基橙(C14H14O3N3SNa)，溶于70℃的纯水中，冷却，稀释至100mL。

9.3仪器和设备

9.3.1 滴定管：25 mL。

9.3.2 移液管：50 mL。

9.3.3 锥形瓶：250 mL。

9.4分析步骤

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

9.5 分析结果的表述

水样的总碱度按式（7）计算。

ρ(CaCO3)= (7)

式中：

ρ(CaCO3)——水样的总碱度，单位为毫克每升（mg/L）；

c(HCl)——盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V1——滴定水样消耗标准盐酸溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

50.04——与1.00 mL氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=1.000 mol/L]相当的以克表示的总碱度(以CaCO3计)的质量。

9.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

1. 总酸度

10.1原理

酸度是水介质与氢氧化物反应的定量能力，通过用强碱标准溶液将一定体积的水样滴定至某一pH而定量确定。测量结果用相当于碳酸钙(CaCO3)的质量浓度，以mg/L为单位表示。其数值大小与所选滴定终点的pH有关。本法采用酚酞作指示剂，终点pH为8.3，所测定的酸度称为总酸度。

10.2试剂和材料

以下配制试剂(及分析步骤中)所用纯水皆为无二氧化碳水。

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

10.2.2 氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=0.05 mol/L]

10.2.3 酚酞指示剂(5 g/L)：称取0.25 g酚酞(C20H14O4)，用乙醇((C2H5OH)=95%)溶解并稀释至50 mL。

10.2.2.1 配制

称取20 g氢氧化钠，溶于100 mL纯水中，摇匀，移入聚乙烯瓶中，密闭放置至溶液清亮。吸取上层清液10 mL，注入装有1000 mL纯水的聚乙烯瓶中，密闭保存。

10.2.2.2 标定

称取0.2g～0.3 g(精确到0.000lg)于105℃～110℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾(KHC8H404，基准试剂)于250 mL锥形瓶中，加50 mL纯水溶解，加4滴酚酞指示剂，用配制的氢氧化钠溶液滴定至粉红色。同时做空白试验。

氢氧化钠标准溶液浓度按（8）式计算：

c(NaOH)=  (8)

式中：

c(NaOH)——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克（g）；

V——滴定邻苯二甲酸氢钾所消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

0.2042——与1.00 mL氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=1.000 mol/L]相当的以克表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

10.3 仪器和设备

10.3.1 滴定管：25 mL。

10.3.2 移液管：50 mL。

10.3.3 锥形瓶：250 mL。

10.4分析步骤

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

10.5 分析结果的表述

水样的总酸度按式（9）计算。

ρ(CaCO3)=  (9)

式中：

ρ(CaCO3)——水样的总酸度，单位为毫克每升（mg/L）；

c(NaOH)——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V1——滴定水样消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

50.04——与1.00 mL氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=1.000 mol/L]相当的以克表示的总酸度(以CaCO3计)的质量。

10.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

1. 多元素测定

11.1 电感耦合等离子体发射光谱法

11.1.1原理

利用ICP源等离子体产生的高温，使试样完全分解形成激发态的原子和离子，由于激发态的原子和离子不稳定，外层电子会从激发态向低的能级跃迁，因此发射出特征的谱线，通过光栅等分光后，利用检测器检测特定波长的强度，光的强度与待测元素浓度成正比。

11.1.2试剂和材料

11.1.2.1三级去离子水。

11.1.2.2硝酸（ρ20＝1.42g/mL）。

11.1.2.3硝酸溶液（2＋98）。

11.1.2.4金属离子标准储备溶液：选用相应浓度的持证混合标准溶液、单标溶液，并稀释到所需浓度。

11.1.2.5混合校准标准溶液：配制混合校准标准溶液，其浓度为10mg/L。

11.1.3仪器和设备

11.1.3.1电感耦合等离子体发射光谱仪，具有轴向或者双向观测功能的仪器。

11.1.3.2超纯水制备仪。

11.1.4分析步骤

11.1.4.1 仪器操作条件：根据所使用的仪器的制造厂家的说明，使仪器达到最佳工作状态。

11.1.4.2 标准系列的制备：吸取标准使用液，用硝酸溶液配制铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、锶、铊、钒和锌混合标准0，0.1，0.5，1.0，1.5，2.0，5.0mg/L。

11.1.4.3 标准系列的测定：仪器开机，点火稳定达到测定条件后。分别测定标准系列，绘制校准曲线，计算回归方程。

11.1.4.4 样品的测定：直接进样。

11.1.5分析结果的表述

根据样品信号计数，从校准曲线或回归方程中查得样品中各元素质量浓度(mg/L)。

11.1.5.1校正

11.1.5.1.1稀释校正：如果样品在制备过程中稀释或浓缩，按式(10)把结果乘以稀释系数（DF）。

最后的质量或体积

开始的质量或体积…………………………（10）

DF＝

11.1.5.1.2光谱干扰校正：用厂家提供的计算机软件校正光谱干扰。

元素i的表观浓度

干扰元素j的实际浓度…………………………（11）

Kij＝

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、l光谱干扰的校正浓度可用下式计算（已经对基线漂移进行校正）。

元素i光谱干扰校正浓度＝i浓度－（Kij）×（干扰元素j浓度）－（Kjk）×（干扰元素k浓度）－（Kij）×（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Kij为负的几率大。在元素j、k、l的线性其他内测定其浓度值。对于计算相互干扰需要迭代法或矩阵法。

11.1.6.1.3非光谱干扰校正：如果非光谱干扰校正是必要的，可以采用标准加入法。元素在加入标准中和在样品中的物理和化学形式是一样的。或者所ICP将金属在样品和加标中的形式统一，干扰作用不受加标金属浓度的影响，加标浓度在样品中元素浓度的50％到100％之间，以便不会降低测量精度，多元素影响的干扰也不会带来错误的结果。仔细选择离线点后，用背景校正将该方法用于样品系列中所有的元素。如果加入元素不会引起干扰则可以考虑多元素标准加入法。

11.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

11.1.7其他

本法对各种元素的最低检测质量浓度、所用测量波长列于表3中。

表3 推荐的波长、最低检测质量浓度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长/nm | 最低检测质量浓度（μg/L） | 元素 | 波长/nm | 最低检测质量浓度（μg/L） |
| 铝 | 308.22 | 40 | 镁 | 279.08 | 13 |
| 锑 | 206.83 | 30 | 锰 | 257.61 | 0.5 |
| 砷 | 193.70 | 35 | 钼 | 202.03 | 8 |
| 钡 | 455.40 | 1 | 镍 | 231.60 | 6 |
| 铍 | 313.04 | 0.2 | 钾 | 766.49 | 20 |
| 硼 | 249.77 | 11 | 硒 | 196.03 | 50 |
| 镉 | 226.50 | 4 | 硅（SiO2） | 212.41 | 20 |
| 钙 | 317.93 | 11 | 银 | 328.07 | 13 |
| 铬 | 267.72 | 19 | 钠 | 589.00 | 5 |
| 钴 | 228.62 | 2.5 | 锶 | 407.77 | 0.5 |
| 铜 | 324.75 | 9 | 铊 | 190.86 | 40 |
| 铁 | 259.94 | 4.5 | 钒 | 292.40 | 5 |
| 铅 | 220.35 | 20 | 锌 | 213.86 | 1 |
| 锂 | 670.78 | 1 |  |  |  |

11.2 电感耦合等离子体质谱法

11.2.1 原理

ICP-MS由离子源和质谱仪两个主要部分构成。样品溶液经过雾化由载气送入ICP炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带正电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱积分面积与进入质谱仪中的离子数成正比。即样品的浓度与质谱的积分面积成正比，通过测量质谱的峰面积来测定样品中元素的浓度。

11.2.2试剂和材料

11.2.2.1硝酸（ρ20=1.42g/mL）：优级纯。

11.2.2.2 硝酸溶液（1+99）。

11.2.2.3 纯水：电阻率大于18.0MΩ·cm。

11.2.2.4各种元素标准储备溶液：选用相应浓度的持证混合标准溶液、单标溶液，并稀释到所需浓度。

11.2.2.5混合标准使用溶液：取适量的混合标准储备溶液或各单标标准储备溶液，用硝酸溶液逐级稀释至相应的浓度，配制成下列浓度的混合标准使用溶液：钾、钠、钙、镁为ρ=100.0μg/mL；锂、锶为ρ=10.0μg/mL；银、铝、砷、硼、钡、铍、镉、钴、铬、铜、铁、锰、钼、镍、铅、锑、硒、锡、钍、铊、钛、铀、钒、锌为ρ=1.0μg/mL；汞为ρ=0.10μg/mL。

11.2.2.6 质谱调谐液：推荐选用锂、钇、铈、铊、钴为质谱调谐液，混合溶液Li、Y、Ce、Tl、Co的浓度为10ng/mL。

11.2.2.7内标溶液

　　推荐选用锂、钪、锗、钇、铟、铋为内标溶液，混合溶液Li、Sc、Ge、Y、In、Bi的浓度为10μg/mL，使用前用硝酸溶液稀释至1μg/mL。可选择全部或部分元素作为内标溶液，在线添加内标，也可以不添加内标直接进样进行分析，推荐的分析物质量、内标见表4。

表4推荐的分析物质量、内标

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 分析物质量 | 内标 |
| 银 | 107 | In |
| 银 | 109 | In |
| 铝 | 27 | Sc |
| 砷 | 75 | Ge |
| 硼 | 11 | Sc |
| 钡 | 135 | In |
| 铍 | 9 | 6Li |
| 钙 | 40 | Sc |
| 镉 | 111 | In |
| 镉 | 114 | In |
| 钴 | 59 | Sc |
| 铬 | 52 | Sc |
| 铬 | 53 | Sc |
| 铜 | 63 | Sc |
| 铜 | 65 | Sc |
| 铁 | 56 | Sc |
| 铁 | 57 | Sc |
| 钾 | 39 | Sc |
| 锂 | 7 | Sc |
| 镁 | 24 | Sc |
| 锰 | 55 | Sc |
| 钼 | 98 | In |
| 钠 | 23 | Sc |
| 镍 | 60 | Sc |
| 镍 | 62 | Sc |
| 铅 | 208 | Bi |
| 锑 | 121 | In |
| 锑 | 123 | In |
| 硒 | 77 | Ge |
| 锶 | 88 | Y |
| 锡 | 118 | In |
| 锡 | 120 | In |
| 钍 | 232 | Bi |
| 铊 | 203 | Bi |
| 铊 | 205 | Bi |
| 钛 | 48 | Sc |
| 铀 | 235 | Bi |
| 铀 | 238 | Bi |
| 钒 | 51 | Sc |
| 锌 | 66 | Ge |
| 锌 | 68 | Ge |
| 汞 | 202 | Bi |

11.2.3 仪器和设备

11.2.3.1 电感耦合等离子体质谱仪。

11.2.3.2超纯水制备仪。

11.2.4 分析步骤

11.2.45.1 仪器操作

使用调谐液调整仪器各项指标，使仪器灵敏度、氧化物、双电荷分辨率等各项指标达到测定要求。

11.2.4.2 标准系列的制备

吸取混合标准使用溶液，用硝酸溶液配制成铝、锰、铜、锌、钡、钴、硼、铁、钛浓度为0、5.0、10.0、50.0、100.0、500.0ng/mL；银、砷、铍、铬、镉、钼、镍、铅、硒、锑、锡、铊、铀、钍、钒浓度为0、0.5、1.0、10.0、50.0、100.0ng/mL；钾、钠、钙、镁浓度为0、0.5、5.0、10.0、50.0、100.0μg/mL；锂、锶浓度为0、0.05、0.10、0.50、1.0 、5.0μg/mL；汞浓度为0、0.10、0.50、1.0、1.5、2.0 ng/mL的标准系列。

11.2.43 测定

开机，当仪器真空度达到要求时，用调谐液调整仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标，当仪器各项指标达到测定要求，引入在线内标，观测内标灵敏度、脉冲与模拟模式的线性拟合，符合要求后，将标准系列引入仪器。进行相关数据处理，绘制标准曲线、计算回归方程。相同条件下，将样品溶液分别引入仪器进行测定。根据回归方程计算出样品中元素的浓度。

11.1.5 分析结果的表述

以样品管中各元素的信号强度CPS，从校准曲线或回归方程中查得样品管中各元素的质量浓度（mg /L，或μg/L）。

注：由于汞元素易沉积在镍的采样锥或截取锥上，饮用水和水源水中汞元素含量很低，因而引入仪器的汞标准溶液浓度其他应尽量低，满足测定需要即可。若仪器被污染，应引入含金的溶液清洗。汞的标准溶液、标准系列最好单独配制，标准系列现用现配。

11.1.6其他

本法各元素的最低检测质量浓度(μg/L)分别为：银，0.03；铝，0.6；砷，0.09 ；硼，0.9 ；钡，0.3；铍，0.03；钙，6.0；镉，0.06 ；钴，0.03 ；铬，0.09 ；铜，0.09 ；铁，0.9 ；钾，3.0 ；锂，0.3 ；镁，0.4；锰，0.06；钼，0.06；钠，7.0；镍，0.07 ；铅，0.07；锑，0.07；硒，0.09；锶，0.09；锡，0.09；钍，0.06；铊，0.01；钛，0.4；铀，0.04；钒，0.07；锌，0.8；汞，0.07。

1. 钾和钠

12.1 火焰原子发射光谱法

12.1.1原理

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

12.1.2试剂和材料

12.1.2.1 硝酸溶液(1+1)。

12.1.2.2 钾标准储备溶液[ρ（K+）=1.00 mg/mL]：称取1.9067 g已在110℃烘至恒重的氯化钾（优级纯），溶于少量纯水中，加入10 mL硝酸溶液，再用纯水稀释至1000 mL。

12.1.2.3 钠标准储备溶液(ρ（Na+）=10.00 mg/mL)：称取25.421 g在140℃烘至恒重的氯化钠（基准试剂），溶于少量纯水中，加入10 mL硝酸溶液，再用纯水稀释至1000 mL。

12.1.2.4 钾、钠混合标准溶液：吸取适量钾、钠标准储备溶液，用纯水稀释10倍，使其1.00 mL含O.10 mg钾和1.00 mg钠。

12.1.3仪器和设备

12.1.3.1 原子吸收光谱仪。

12.1.3.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

12.1.3.3 乙炔钢瓶气。

12.1.4分析步骤

12.1.4.1 样品测定

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

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

12.1.4.2 校准曲线的绘制

12.1.4.2.1 精确吸取钾、钠混合标准溶液0，0.1，0.5，……50.0 mL，用纯水稀释至1 L，配制为每升含钾0，0.1，0.5，……5.0 mg，含钠0，1.O，5.0……50.0 mg的标准系列。应根据水样钾、钠含量高低选择适当的标准系列的质量浓度其他。

12.1.4.2.2 按12.1.5水样分析步骤同时测定其发射强度。

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

12.1.5分析结果的表述

水样中钾或钠的质量浓度按式（12）计算

ρ(K或Na)= (12)

式中：

ρ(K或Na)——水样中钾或钠的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——以水样测得的发射强度，从校准曲线上查得的水样中钾或钠的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D——水样稀释倍数。

12.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

12.1.7其他

本法测钾、钠的最低检测质量浓度分别为0.1 mg/L和1.0 mg/L。

12.2 火焰原子吸收光谱法

12.2.1 原理

利用钾、钠基态原子能吸收来自本金属元素空心阴极灯发射的共振线，且其吸收强度与钾、钠原子的质量浓度成正比。将水样导入火焰原子化器中使钾、钠离子原子化后，分别在其灵敏共振线766.5 nm和589.0 nm下测定其吸光度，与标准系列比较定量。钾、钠含量高时，可采用其次灵敏共振线404.5 nm和330.2 nm。二者均可用空气一乙炔火焰。

12.2.2 试剂和材料

12.2.2.1 硝酸溶液(1+1)。

12.2.2.2 钾标准储备溶液：同12.1.3.2。

12.2.2.3 钠标准储备溶液；同12.1.3.3。

12.2.2.4 钾、钠混合标准溶液：吸取适量钾、钠标准储备溶液，用纯水稀释至1.00 mL含0.05 mg钾和0.05 mg钠。

12.2.3 仪器和设备

12.2.3.1 原子吸收光谱仪：配有钾、钠空心阴极灯。

12.2.3.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

12.2.3.3 乙炔钢瓶气。**警告——乙炔易燃。**

12.2.4 分析步骤

12.2.4.1 样品测定

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

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

12.2.4.2 校准曲线的绘制

12.2.4.2.1 精确吸取钾、钠混合标准溶液或标准储备液，用纯水稀释配成下列含量的标准系列：

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

钠：0，0.01，……0.50 mg/L(波长589.O nm)或0，1.00……60.00 mg/L(波长330.2 nm)。

12.2.4.2.2 按12.2.4.1水样分析步骤与样品同时测定。

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

12.2.5 分析结果的表述

同12.1.6。

12.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

12.2.7 其他

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

12.3 离子色谱法

12.3.1 原理

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

12.3.2 试剂和材料

本法采用电导率小于1μS/cm的蒸馏水(或去离子水)配制标准溶液和淋洗液。

12.3.2.1 盐酸溶液（1+1）。

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

12.3.2.3 四甲基氢氧化铵再生溶液(3 g/L)：量取240 mL四甲基氢氧化铵溶液[(CH3)4NOH]，其中含四甲基氢氧化铵24 g，加水稀释至8 L，混匀。

12.3.2.4 锂标准储备溶液[ρ(Li+)=1.00mg/mL]：称取1.0646克碳酸锂(Li2CO3)，加少许水湿润，然后逐滴加入盐酸溶液，使碳酸锂完全溶解后，再过量2滴，移入200 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

12.3.2.5 锂标准中间溶液[ρ(Li+)=0.10mg/mL]：吸取10.00 mL锂标准储备溶液于100 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

12.3.2.6 锂标准使用溶液[ρ(Li+)=0.01mg/mL]：吸取10.00 mL锂标准中间溶液于100 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

12.3.2.7 钠标准储备溶液[ρ(Na+)=1.00mg/mL]：称取0.5084 g在500℃灼烧1 h，在干燥器中冷却0.5 h的氯化钠(NaCl)，溶于少量水中，移入200 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

12.3.2.8 钠标准使用溶液[ρ(Na+)=0.50mg/mL]：吸取25.00 mL钠标准储备溶液于50 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

12.3.2.9 钾标准储备溶液[ρ(K+)=1.00mg/mL]：称取0.4457 g在500℃灼烧1 h，在干燥器中冷却0.5 h的硫酸钾(K2SO4)，溶于少量水中，移入200 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

12.3.2.10 钾标准使用溶液[ρ(K+)=0.10mg/mL]：吸取10.00 mL钾标准储备溶液于100 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

12.3.3 仪器和设备

12.3.3.1 离子色谱仪。

12.3.3.2 阳离子保护柱。

12.3.3.3 阳离子分离柱。

12.3.3.4 阳离子抑制柱。

12.3.4 分析步骤

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

12.3.4.2 校准曲线的绘制：准确吸取锂标准使用溶液0，0.10，0.20，0.40，1.00和2.00 mL；钠标准使用溶液0，0.20，0.40，0.80，2.00和4.00 mL，钾标准使用溶液0，0.20，0.40，0.80，2.00和4.00 mL于一系列200 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀，此标准系列的质量浓度(mg/L)见表6。

表6标准系列质量浓度

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Li+/（mg/L） | 0 | 0.005 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.10 |
| Na+/（mg/L） | 0 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 10.00 |
| K+/（mg/L） | 0 | 010 | 0.20 | 0.40 | 1.00 | 2.00 |

按12.3.4.1水样的分析步骤进行测定，记录各离子的峰高(或峰面积)，分别以它们的质量浓度为横坐标，峰高(或峰面积)为纵坐标绘制校准曲线。

12.3.5 分析结果的表述

式样中K+（Li+或Na+）的质量浓度按式（13）计算。

ρ(B+)= (13)

式中：

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

ρ1——从K+( Li+或Na+)的校准曲线上分别查得的试样中各离子的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D——水样稀释倍数。

12.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

12.3.7 其他

最低检测质量浓度：锂0.005 mg/L、钾0.05 mg/L、钠0.05mg/L。

1. 钙

13.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

13.1.1 原理

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

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

13.1.2 试剂和材料

13.1.2.1 刚果红试纸。

13.1.2.2 盐酸溶液(1+1)。

13.1.2.3 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=2 mol/L]。

13.1.2.4 钙试剂：称取50 mg钙试剂(C12H13N2NaO7S)，加入25 g氯化钾，在研钵中充分研磨成细粉后，贮存于密封的暗色瓶中。

13.1.2.5 乙二胺四乙酸二钠标准溶液[c(EDTA-2Na)=O.01mol/L]：称取3.72 g乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，溶于1000 mL蒸馏水中，按8.2.7～8.2.8标定其准确浓度。

13.1.3 仪器和设备

13.1.3.1 滴定管：25 mL。

13.1.3.2 移液管：50 mL，25 mL和5 mL。

13.1.3.3 锥形瓶：150 mL。

13.1.4 分析步骤

13.1.4.1 吸取50.0 mL水样，注入150 mL锥形瓶中，放入刚果红试纸一小块，加入盐酸溶液酸化，直到试纸变成蓝紫色。

13.1.4.2 将溶液煮沸2 min～3 min，冷却后，加2 mL氢氧化钠溶液。

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

13.1.5 分析结果的表述

水样中钙的质量浓度按式（14）计算。

ρ(Ca)= (14)

式中：

ρ(Ca)——水样中钙的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V1——滴定中所消耗EDTA-2Na溶液体积，单位为毫升（mL）；

V2——空白所消耗EDTA-2Na溶液体积，单位为毫升（mL）；

c—— EDTA-2Na溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

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

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

13.2.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

13.2 火焰原子吸收光谱法

13.2.1原理

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

13.2.2 试剂和材料

13.2.2.1 盐酸溶液(1+2)。

13.2.2.2 氯化镧溶液：称取80.2 g氯化镧(LaCl3·7H20，优级纯)，溶于水中，并用水稀释至1000 mL，此溶液含镧30 mg/mL。

13.2.2.3 钙标准储备溶液[ρ(Ca)=0.50 mg/mL]：称取1.2485 g已在105℃烘干的碳酸钙（优级纯）于100 mL烧杯中，加入20 mL纯水，然后慢慢加入盐酸溶液，使其完全溶解后，再加入5 mL盐酸溶液，煮沸赶去二氧化碳，转移至1000 mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀，备用。

13.2.2.4 钙标准中间溶液[ρ(Ca)=0.05 mg/mL]：吸取10.00 mL钙标准储备液，于100 mL容量瓶中，加纯水定容。

13.2.3 仪器和设备

13.2.3.1 原子吸收光谱仪：配有钙空心阴极灯。

13.2.3.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

13.2.3.3 乙炔钢瓶气。**警告——乙炔易燃。**

13.2.3.4 具塞试管：10 mL。

13.2.4 分析步骤

13.2.4.1 样品测定

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

13.2.4.2 校准曲线的绘制

13.2.4.2.1 低含量钙校准曲线

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

按样品测定步骤与样品同时测定。

13.2.4.2.2 高含量钙校准曲线

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

按样品测定步骤旋转燃烧头或选用次灵敏吸收线与样品同时测定。

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

13.2.5 分析结果的表述

水样中钙的质量浓度按式（15）计算。

ρ(Ca)= (15)

式中：

ρ(Ca)——水样中钙的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——以水样吸光度从校准曲线上查得的钙质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D——水样稀释倍数。

13.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

13.2.7 其他

本法的最低检测质量浓度为0.05 mg/L。

1. 镁

14.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

14.1.1 原理

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

14.1.2 试剂和材料

14.1.2.1 缓冲溶液(pH=10)：将67.5 g氯化铵(NH4Cl)溶解于300 mL蒸馏水中，加570 mL氢氧化铵(ρ20=0.88g/mL)，用纯水稀释至1000 mL。

14.1.2.2 铬黑T指示剂(5 g/L)：称取0.5 g铬黑T(C20H12N3Na07S)，溶于100 mL三乙醇胺(C6H15NO3)中。

14.1.2.3 乙二胺四乙酸二钠标准溶液[c(C10H14N208Na2·2H20)=0.01 mol/L]：称取3.72 g乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，溶解于1000 mL蒸馏水中，按8.2.7～8.2.8标定其准确浓度。

14.1.3 仪器和设备

14.1.3.1 滴定管：25 mL。

14.1.3.2 移液管：50 mL，25 mL和5 mL。

14.1.3.3 锥形瓶：150 mL。

14.1.4 分析步骤

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

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

14.1.5 分析结果的表述

水样中镁的质量浓度按式（16）计算。

ρ(Mg)= (16)

式中：

ρ(Mg)——水样中镁的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V1——滴定消耗EDTA-2Na标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c——EDTA-2Na标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

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

14.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

14.2 火焰原子吸收光谱法

14.2.1原理

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

14.2.2 试剂和材料

14.2.2.1 盐酸溶液(1+1)。

14.2.2.2 氯化镧溶液：称取80.2 g氯化镧(LaCl3·7H2O，优级纯)，溶于水后，用水稀释至1000 mL。此溶液1.00 mL含30 mg镧。

14.2.2.3 镁标准储备液[ρ(Mg)=0.50 mg/mL]：称取1.9590 g氯化镁（优级纯），溶于水中，用水定容1000 mL，摇匀。

14.2.2.4 镁标准使用液[ρ(Mg)=0.05 mg/mL]：吸取10.00 mL镁标准储备液于100 mL容量瓶中，加纯水定容，摇匀。

14.2.3 仪器和设备

14.2.3.1 原子吸收光谱仪：配有镁空心阴极灯。

14.2.3.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

14.2.3.3 乙炔钢瓶气。**警告——乙炔易燃。**

14.2.3.4 具塞试管：10 mL。

14.2.4 分析步骤

14.2.4.1 低含量镁校准曲线的绘制

精确吸取镁标准使用液0，0.30，O.60，1.00，1.30，2.00 mL于一系列50 mL容量瓶中，各加3.0 mL氯化镧溶液及1滴盐酸溶液，加水定容，摇匀，即得每升含0，0.30，0.60，1.00，1.30和2.00 mg镁的标准系列溶液。

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

以质量浓度(mg/L)为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

14.2.4.2 一般含量镁校准曲线的绘制

精确吸取镁标准使用液0，0.50，1.00，3.00.5.00，7.00，10.00，15.00，20.00，25.00和30.00 mL于一系列50 mL容量瓶中，各加3.0 mL氯化镧溶液及1滴盐酸溶液，加水定容，摇匀，即得每升含0，0.50，1.0，3.0，5.0，7.0，10.0，15.0，20.0，25.0和30.0mg镁的标准系列溶液。

按仪器说明书将仪器工作条件调至测镁最佳状态，旋转燃烧器头或选用次灵敏吸收线。按14.2.4.1进行测定并绘制校准曲线。

14.2.4.3 样品测定

吸取水样10.0mL于10 mL干燥具塞试管中，加0.60 mL氯化镧溶液，摇匀。按14.2.4.2测定其吸光度。

14.2.5 分析结果的表述

水样中镁的质量浓度按式（17）计算。

ρ(Mg)= (17)

式中：

ρ(Mg)——水样中镁的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——以水样吸光度从校准曲线上查得的镁的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D——水样稀释倍数。

14.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

14.2.7 其他

本法测镁的最低检测质量浓度为0.02 mg/L。

1. 铁

15.1 火焰原子吸收光谱法

15.1.1 直接法

同17.1.１。

15.2 二氮杂菲分光光度法

15.2.1 原理

在pH=3～9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=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。

15.2.2 试剂

15.2.2.1 盐酸溶液(1+1)。

15.2.2.2 乙酸铵缓冲溶液(pH=4.2)：称取250g乙酸铵(NH4C2H3O2)，溶于150mL纯水中，再加入700mL冰乙酸，混匀，备用。

15.2.2.3 盐酸羟胺溶液(100g/L) ：称取10g盐酸羟胺(NH2OH·HCl)，溶于纯水中，并稀释至100mL。

15.2.2.4 二氮杂菲溶液(1.0g/L)：称取0.1g二氮杂菲(C12H8N2·H2O，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(ρ20＝1.19g/mL)的纯水中，并稀释至100mL。此溶液1mL可测定100μg以下的低铁。

15.2.2.5 铁标准储备溶液[ρ(Fe)=100μg/mL]：称取0.7022g硫酸亚铁铵[Fe(NH4)2(SO4)2·6H2O]，溶于少量纯水，加3mL盐酸(ρ20＝1.19g/mL)，于容量瓶中用纯水定容成1000mL。

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

15.2.3 仪器

15.2.3.1 锥形瓶：150mL。

15.2.3.2 具塞比色管：50mL。

15.2.3.3 分光光度计。

15.2.4 分析步骤

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

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

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

向水样及标准系列比色管中各加2mL二氮杂菲溶液，混匀后再加10.0mL乙酸铵缓冲溶液，各加纯水至50mL，混匀，放置10 min～15min。于波长510nm处，用2cm比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中铁的质量。

注1：所有玻璃器皿每次用前均需用稀硝酸浸泡才能得到理想的结果。

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

注3：乙酸铵试剂可能含有微量铁，故缓冲溶液的加入量要准确一致。

注4：若水样较清洁，含难溶亚铁盐少时，可将所加各种试剂用量减半。但标准系列与样品必须一致。

15.2.5 分析结果的表述

水样中总铁的质量浓度按式（18）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Fe)＝ | m | (18) |
| V |

式中：

ρ(Fe)——水样中总铁的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样品管中铁的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

15.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

15.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.05mg/L(以Fe计)。

1. 锰

16.1 火焰原子吸收光谱法

16.1.1 直接法

同17.1.1。

16.1.2 萃取法

同17.1.2。

16.1.3 共沉淀法

同17.1.3。

16.2 过硫酸铵分光光度法

16.2.1 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。

16.2.2 试剂和材料

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

16.2.2.1 过硫酸铵[(NH4)2S2O8]：干燥固体。

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

16.2.2.2 硝酸银-硫酸汞溶液：称取75g硫酸汞(HgSO4)溶于600mL硝酸溶液(2+1)中，再加200mL磷酸(ρ20＝1.19g/mL)及35mg硝酸银（AgNO3），放冷后加纯水至1000mL，储于棕色瓶中。

16.2.2.3 盐酸羟胺溶液(100g/L)：称取10g盐酸羟胺(NH2OH·HCl) 加纯水溶解，并稀释至100mL。

16.2.2.4 锰标准储备溶液[ρ（Mn）=1mg/mL]：称取1.2912g氧化锰(MnO，优级纯)或称取1.000g金属锰[ω(Mn)＞99.8%]，加硝酸溶液(1+1)溶解后，用纯水定容至1000mL。

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

16.2.3 仪器

16.2.3.1 锥形瓶：150mL。

16.2.3.2 具塞比色管：50mL。

16.2.3.3 分光光度计。

16.2.4 分析步骤

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

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

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

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

如原水样有颜色时，可向有色的样品溶液中滴加盐酸羟胺溶液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。

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

16.2.5 分析结果的表述

水样中锰的质量浓度按式（19）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Mn)＝ | m | (19) |
| V |

式中：

ρ(Mn)——水样中锰的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样品管中锰的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

16.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

16.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.05mg/L。

16.3 甲醛肟分光光度法

16.3.1 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。

16.3.2 试剂和材料

16.3.2.1 硝酸(ρ20=1.42g/mL)。

16.3.2.2 过硫酸钾(K2S2O8)。

16.3.2.3 亚硫酸钠(Na2SO3)。

16.3.2.4 硫酸亚铁铵溶液：称取70mg硫酸亚铁铵[(NH4)2Fe(SO4)2·6H2O]，加入10mL硫酸溶液(1+9)，用纯水稀释至1000mL。

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

16.3.2.6 乙二胺四乙酸二钠溶液(372g/L)：称取37.2g乙二胺四乙酸二钠（C10H14N2O8Na2·2H2O），加入约50mL氢氧化钠溶液，搅拌至完全溶解，用纯水稀释至100mL。

16.3.2.7 甲醛肟溶液：称取10g盐酸羟胺(NH2OH·HCl)，溶于约50mL纯水中，加5mL甲醛溶液(ρ20=1.08g/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。

16.3.2.8 氨水溶液(35+100)：量取70mL氨水(ρ20=0.88g/mL)，用纯水稀释至200mL。

16.3.2.9 盐酸羟胺溶液(417g/L)：称取41.7g盐酸羟胺(NH2OH·HCl)，溶于纯水并稀释至100mL。

16.3.2.10 氨性盐酸羟胺溶液：将氨水溶液和盐酸羟胺溶液等体积混合即成。

16.3.2.11 锰标准使用溶液[ρ（Mn）=10μg/mL]：同16.2.2.5。

16.3.2.12 硝酸溶液[c(HNO3) = 0.1mol/L]。

16.3.3 仪器

16.3.3.1 锥形瓶：100mL。

16.3.3.2 具塞比色管：50mL。

16.3.3.3 分光光度计。

16.3.4 分析步骤

16.3.4.1 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0.5mL硝酸，0.25g过硫酸钾，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，用硝酸溶液洗涤滤纸数次。滤液中加入约0.5g亚硫酸钠，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。

16.3.4.2 测定

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

向水样及标准系列管中各加1.0mL硫酸亚铁铵溶液，0.5mL乙二胺四乙酸钠溶液，混匀后，加入0.5mL甲醛肟溶液，并立即加1.5mL氢氧化钠溶液，混匀后打开管塞静置10min。再加入3mL氨性盐酸羟胺溶液，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，测定吸光度。绘制校准曲线，并查出水样管中锰的质量。

16.3.5 分析结果的表述

水样中锰的质量浓度按式（20）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Mn)＝ | m | (20) |
| V |

式中：

ρ(Mn)——水样中锰的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样品管中锰的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

16.3.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

16.3.1 其他

本法最低检测质量浓度为0.02mg/L。

1. 铜

17.1 火焰原子吸收光谱法

17.1.1 直接法

17.1.1.1 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)，其吸收强度与样品中该元素的含量成正比。在其它条件不变的情况下，根据测量被吸收的谱线强度，与标准系列比较定量。17.1.1.2 试剂和材料

以下配制试剂所用的纯水均为去离子蒸馏水。

17.1.1.2.1 铁标准储备溶液[ρ（Fe）=1mg/mL]：称取1.000g纯铁粉[ω(Fe)＞99.9%]或1.4300g氧化铁(Fe2O3，优级纯)，加入10mL硝酸溶液(1+1)，慢慢加热并滴加盐酸(ρ20＝1.19g/mL)助溶，至完全溶解后加纯水定容至1000mL。

17.1.1.2.2 铜标准储备溶液[ρ（Cu）=1mg/mL]：称取1.000g纯铜粉[ω(Cu)＞99.9%]，溶于15mL硝酸溶液(1+1)中，用纯水定容至1000mL。

17.1.1.2.3 锌标准储备溶液[ρ（Zn）=1mg/mL]：称取1.000g纯锌[ω(Zn)＞99.9%]，溶于20mL硝酸溶液(1+1)中，并用纯水定容至1000mL。

17.1.1.2.4 镉标准储备溶液[ρ（Cd）=1mg/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。

17.1.1.2.5 铅标准储备溶液[ρ（Pb）=1mg/mL]：称取1.5985g干燥的硝酸铅[Pb(NO3)2]，溶于约200mL纯水中，加入1.5mL硝酸(ρ20＝1.42g/mL)，用纯水定容至1000mL。

17.1.1.2.6 硝酸(ρ20=1.42g/mL)，优级纯。

17.1.1.2.7 盐酸(ρ20=1.19g/mL)，优级纯。

17.1.1.3 仪器

本方法中所有玻璃器皿，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。

17.1.1.3.1 原子吸收光谱仪：配有铜、铁、锰、锌、镉、铅空心阴极灯。

17.1.1.3.2 电热板。

17.1.1.3.3 抽气瓶和玻璃砂芯滤器。

17.1.1.4 分析步骤

17.1.1.4.1 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. 45μm滤膜过滤，然后按每升水样加1.5mL硝酸酸化使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质溶解有利于萃取和原子化，可采用盐酸-硝酸消化法。于每升酸化水样中加入5mL硝酸。混匀后取定量水样，按每100mL水样加入5mL盐酸。在电热板上加热15min。冷至室温后，用玻璃砂芯漏斗过滤，最后用纯水稀释至一定体积。

17.1.1.4.2 水样测定

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

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

注：所列测量其他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其他。

17.1.1.5 分析结果的表述

从校准曲线直接查出水样中待测金属的质量浓度(mg/L)。

17.1.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

17.1.2 萃取法

17.1.2.1 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。

17.1.2.2 试剂和材料

17.1.2.2.1 各种金属离子的标准储备溶液：同17.1.1.3.1～17.1.1.3.6。

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

17.1.2.2.3 甲基异丁基甲酮[(CH3)2CHCH2COCH3，简称MIBK]

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

17.1.2.2.4 酒石酸溶液(150g/L)：称取150g酒石酸(C4H6O6)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，用MIBK萃取提纯。

17.1.2.2.5 硝酸溶液[c(HNO3)=1mol/L]：吸取7.1mL硝酸(ρ20＝1.42g/mL)加到纯水中，稀释至100mL。

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

17.1.2.2.7 溴酚蓝指示剂(0.5g/L)：称取0.05g溴酚蓝(C19H10Br4O5S)，溶于乙醇 [φ(C2H5OH)=95%]中，并稀释至100mL。

17.1.2.2.8 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(APDC)[20g/L]：称取2g吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(C5H12N2S2)溶于纯水中，滤去不溶物，并稀释至100mL，临用前配制。

17.1.2.3 仪器

17.1.2.3.1 原子吸收光谱仪：配有铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

17.1.2.3.2 分液漏斗：125mL。

17.1.2.3.3 具塞试管：10mL。

17.1.2.4 分析步骤

吸取100mL水样于125mL分液漏斗中。

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

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

向各分液漏斗加入2.5mL吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液，混匀。再各加入10mL甲基异丁基甲酮，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。

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

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

17.1.2.5 分析结果的表述

样品经浓缩或稀释后萃取，可从校准曲线上查得待测金属浓度后按式（21）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(B)＝ | ρ1×100 | …………………………（21） |
| V |

式中：

ρ(B)——水样中待测金属的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——从校准曲线上查得待测金属质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

100——用纯水稀释后的体积，单位为毫升（mL）。

17.1.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

17.1.2.7 其他

　　本法最低检测质量浓度分别为铁、锰、铅，25μg/L，铜，7.5μg/L，锌、镉，2.5μg/L。

17.1.3 共沉淀法

17.1.3.1 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。

17.1.1.2 试剂和材料

17.1.1.2.1 各种金属离子的标准储备溶液：同17.1.1.2.1～17.1.1.2.5。

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

17.1.3.2.3 氯化镁溶液(100g/L)：称取10g氯化镁(MgCl2·6H2O)用纯水溶解，并稀释至100mL。

17.1.3.2.4 氢氧化钠溶液(200g/L)。

17.1.3.2.5 硝酸溶液(1+1)。

17.1.3.3 仪器

17.1.3.3.1 原子吸收光谱仪：配有铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

17.1.3.3.2 量筒：250mL。

17.1.3.3.3 容量瓶：25mL。

17.1.3.4 分析步骤

17.1.3.4.1 量取250mL水样于量筒中， 加入2mL氯化镁溶液，边搅拌边滴加2mL氢氧化钠溶液 (如加酸保存水样，则先用氨水中和至中性)。然后继续搅拌1min。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硝酸溶液溶解沉淀，转入25mL容量瓶中，加纯水至刻度，摇匀。

17.1.3.4.3 另取6个量筒，分别加入混合标准溶液0，1.00，2.00，3.00，4.00和5.00mL，加纯水至250mL，以下操作按17.1.3.5.1进行。

17.1.3.4.4 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。绘制校准曲线，并查出水样中各金属离子的质量浓度。

17.1.3.5 分析结果的表述

可从校准曲线上直接查出各金属离子的质量浓度。

17.1.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

17.1.3.7 其他

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

17.1.4 巯基棉富集法

17.1.4.1 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光谱法测定，以吸光度定量。

17.1.4.2 试剂和材料

以下配制试剂所用的纯水均为去离子蒸馏水，所用试剂均为优级纯。

17.1.4.2.1 铅、镉、铜标准储备溶液：同17.1.1.2.5，17.1.1.2.4，17.1.1.2.2。

17.1.4.3.2 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：ρ(Pb)=10μg/mL，ρ(Cd)=10μg/mL和ρ(Cu)=10μg/mL。

17.1.4.3.3 巯基棉：取100mL巯基乙醇酸(CH2SHCOOH)，70mL乙酸酐[（CH3CO）2O]，32mL乙酸[φ(CH3COOH)＝36%]，0.3mL硫酸(ρ20＝1.84g/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。

17.1.4.3 仪器和设备

本方法所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+4)浸泡12h，并用纯水洗净。

17.1.4.3.1 原子吸收光谱仪：配有铜、镉、铅空心阴极灯。

17.1.4.3.2 巯基棉富集装置：用500mL分液漏斗制成。

17.1.4.3.3 具塞刻度试管：10mL。

17.1.4.4 分析步骤

17.1.4.4.1 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。

17.1.4.4.2 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℃热盐酸溶液分两次通过巯基棉洗脱待测组分，收集洗脱液于10mL刻度试管内(每次吹尽巯基棉中的残留液)，加纯水定容至5mL。

17.1.4.4.3 吸取铅、镉、铜混合标准溶液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。

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

17.1.4.5 分析结果的表述

水样中铜（或镉、铅）的质量浓度按式（22）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(B)＝ | m | …………………………（22） |
| V |

式中：

ρ(B)——水样中铜(或镉、铅)质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线查得样品中的金属质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

17.1.4.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

17.1.4.7 其他

本法最低检测质量浓度(mg/L)：铅，0.004；镉，0.0004；铜，0.004。

17.2 石墨炉原子吸收光谱法

17.2.1 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，其吸收强度在一定其他内与金属浓度成正比。

17.2.2　试剂和材料

17.2.2.1 铜标准储备溶液[ρ(Cu)=1mg/mL]：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。

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

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

17.2.3 仪器和设备

17.2.3.1　石墨炉原子吸收光谱仪：配有铜元素空心阴极灯。

17.2.3.2　氩气钢瓶。

17.2.3.3 微量加液器：20μL。

17.2.3.4 容量瓶：100mL。

17.2.4 仪器工作条件

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

表8石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 清除 |
| 温度/℃ | 120 | 900 | 2300 | 2500 |
| 斜率/s | 20 | 10 | - | - |
| 保持/s | 10 | 20 | 5 | 3 |
| 氩气流量/（mL/min） | - | 300 | 0 | 300 |

17.2.5 分析步骤

17.2.5.1 吸取铜标准使用溶液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ρ(Cu)=0，10.0，20.0，30.0和40.0ng/mL的标准系列。

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

17.2.6　分析结果的表述

若样品经处理或稀释，从校准曲线查出铜质量浓度后，按式（23）计算：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Cu)= | ρ1×V1 | ……………………（23） |
| V |

式中：

ρ(Cu)——水样中铜的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　　　ρ1——从校准曲线上查得试样中铜的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

V1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）。

17.2.7精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

17.2.8其他

　　本法最低检测质量浓度为1.7μg/L。

17.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

17.3.1 原理

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

17.3.2 试剂

以下所有试剂均需用不含铜的纯水配制。

17.3.2.1 氨水(1+1)。

17.3.2.2 四氯化碳或三氯甲烷。

17.3.2.3 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 [(C2H5)2NCS2Na]，溶于纯水中并稀释至100mL。储存于棕色瓶内，在冰箱内保存。

17.3.2.4 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(C10H14N2O8Na2·2H2O)和20g柠檬酸三铵[(NH4)3C6H5O7]，溶于纯水中，并稀释成100mL。

17.3.2.5 铜标准使用溶液[ρ(Cu)=10μg/mL]：吸取10.00mL铜标准储备溶液，用纯水定容至1000mL。

17.3.2.6 甲酚红溶液(1.0g/L)：称取0.1g甲酚红(C21H18O5S)，溶于乙醇[φ(C2H5OH)＝95%]并稀释至100mL。

17.3.3 仪器和设备

17.3.3.1 分液漏斗：250mL。

17.3.3.2 具色比色管：10mL。

17.3.3.3 分光光度计。

17.3.4 分析步骤

17.3.4.1 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)。

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

17.3.4.3 向样品及标准系列溶液中各加5mL 乙二胺四乙酸二钠—柠檬酸三铵溶液及3滴甲酚红溶液，滴加氨水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，混匀，放置5min。

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

17.3.4.6 于波长436nm处，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。绘制校准曲线，并从曲线上查出样品管中铜的质量。

17.3.5 分析结果的表述

水样中铜的质量浓度按式（24）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Cu)＝ | m | …………………………（24） |
| V |

式中：

ρ(Cu)——水样中铜的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样品管中铜的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

17.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

17.3.7其他

本法最低检测质量浓度为0.02mg/L。

1. 锌

18.1 火焰原子吸收光谱法

18.1.1 直接法

同17.1.1。

18.1.2 萃取法

同4.17.1.2。

18.1.3 共沉淀法

同4.17.1.3。

18.2 锌试剂—环已酮分光光度法

18.2.1 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，但加入环已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。

18.2.2 试剂和材料

18.2.2.1 环已酮。

18.2.2.2 抗坏血酸钠或抗坏血酸(C6H8O6)。

18.2.2.3 氰化钾溶液(10g/L)：称取1.0g氰化钾(KCN)溶于100mL纯水中。**警告—此液剧毒!**

18.2.2.4 缓冲溶液(pH=9)：称取8.4g氢氧化钠(NaOH)，溶于500mL纯水中，加入31g硼酸（H3BO3），溶解后再加纯水至1000mL。

18.2.2.5 锌试剂溶液：称取100mg锌试剂[HOC6H3(SO3H)N:NC(C6H5):NNC6H4COOH]，溶于100mL甲醇中。

18.2.2.6 锌标准储备溶液[ρ(Zn)=1mg/mL]：同17.1.1.2.3。

18.2.2.7 锌标准使用溶液[ρ(Zn)=10μg/mL]：临用前吸取10.0mL锌标准储备溶液定容至1000mL 。

18.2.3 仪器和设备

18.2.3.1 比色管：50mL。

18.2.3.2 分光光度计。

18.2.4 分析步骤

18.2.4.1 吸取澄清水样(如浑浊可用0.45μm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。

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

18.2.4.3 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。

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

18.2.4.5 各加1.5mL环已酮，充分混合至溶液透明。

18.2.4.6 在波长620nm处，用1cm比色皿，以试剂空白为参比，测量吸光度。

18.2.4.7 绘制校准曲线并查出水样管中锌的质量。

18.2.5 分析结果的表述

水样中锌的质量浓度按式（25）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Zn) ＝ | m | ……………………（25） |
| V |

式中：

ρ(Zn)——水样中锌的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线查得的水样管中锌的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

18.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

18.2.7其他

本法最低检测质量浓度为0.25mg/L。

18.3 催化示波极谱法

18.3.1　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。

18.3.2　试剂和材料

18.3.2.1　酒石酸钾钠溶液(40g/L)：称取4g酒石酸钾钠(KNaC4H4O6·4H2O)，用纯水溶解并稀释至100mL。

18.3.2.2　乙二胺溶液(1+1.5)：取40mL乙二胺(H2NCH2CH2NH2)，加60mL纯水，混匀。

18.3.2.3　无水亚硫酸钠溶液(10g/L)：称取1g无水亚硫酸钠(Na2SO3)，用纯水溶解并稀释至100mL。

18.3.2.4　硝酸-高氯酸(1+1)：取硝酸(ρ20=1.42g/mL)与高氯酸(ρ20＝1.67g/mL)等体积混合。

18.3.2.5　锌标准储备溶液[ρ(Zn)=1mg/mL]：同17.1.1.3.4。

18.3.2.6　锌标准使用液[ρ(Zn)=1μg/mL]：将锌标准储备溶液用纯水逐级稀释。

18.3.3　仪器和设备

18.3.3.1　瓷坩埚：30mL。

18.3.3.2　电热板。

18.3.3.3　示波极谱仪。

18.3.4　分析步骤

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

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

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

18.3.4.4　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。以锌质量为横座标，峰高为纵座标，绘制校准曲线，从曲线上查出水样中锌的质量。

18.3.5　分析结果的表述

水样中锌的质量浓度按式（26）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Zn)＝ | m | …………………………（26） |
| V |

式中：

ρ(Zn)──水样中锌质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　　　 m──从校准曲线中查出水样中锌质量，单位为微克（μg）；

V──水样体积，单位为毫升（mL）。

18.3.6　精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

18.3.7　其他

本法最低检测质量浓度为10μg/L。

1. 总铬—石墨炉原子吸收光谱法

19.1 原理

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

19.2 试剂和材料

以下所用纯水均为去离子蒸馏水。

19.2.1 硝酸(ρ20=1.42g/mL)：优级纯。

19.2.2 硝酸溶液（1+99）。

19.2.3 铬标准储备液[ρ(Cr)=1.0mg/mL]：称取1.4135g经110℃烘2h的重铬酸钾(K2CrO4，优级纯)溶于水中，定容至500mL。

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

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

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

19.3 仪器和设备

19.3.1 石墨炉原子吸收光谱仪：配有铬空心阴极灯。

19.3.2 氩气钢瓶气。

19.3.3 微量加液器：20μL。

19.4　分析步骤

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

19.4.2 仪器工作条件

参照仪器说明书将仪器工作条件调整至测总铬的最佳状态，波长357.9nm，石墨炉工作程序见表6。

表6　石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | | | 灰化 | 原子化 | 清除 |
| 1 | 2 | 3 |
| 温度/℃ | 85 | 95 | 120 | 1000 | 2600 | 2700 |
| 斜坡/s | 5 | 30 | 20 | 10 | 0.8 | 2 |
| 保持/s | － | － | － | 7 | 2 | － |
| 氩气流量/（mL/min） | 3000 | | | 3000，最后2s停气 | 0 | 3000 |

19.4.3仪器参数设定后依次吸取20 μL试剂空白、标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序和记录仪，记录吸收峰高或峰面积。绘制校准曲线，并从曲线上查出样品中总铬的质量浓度。

19.5　分析结果的表述

　若水样经浓缩或稀释，从校准曲线上查出总铬的质量浓度后按式（27）计算

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Cr)＝ | ρ1×V1 | …………………………（27） |
| V |

式中：

ρ(Cr)——水样中总铬的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ1——从校准曲线上查得的试样中总铬的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　 V——水样体积，单位为毫升（mL）；

　 V1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）。

19.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

19.7 其他

本法的最低检测质量浓度为0.47μg/L。

1. 铅

20.1 火焰原子吸收光谱法

20.1.1 直接法

同17.1.1。

20.1.2 萃取法

同17.1.2。

20.1.3共沉淀法

同17.1.3。

20.1.4巯基棉富集法

同17.1.4。

20.2 石墨炉原子吸收光谱法

20.2.1 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，其吸收强度在一定其他内与金属浓度成正比。

20.2.2　试剂和材料

20.2.2.1 铅标准储备溶液[ρ（Pb）=1mg/mL]:称取0.7990g硝酸铅[Pb(NO3)2]，溶于约100mL纯水中，加入1mL硝酸(ρ20=1.42g/mL)，并用纯水定容至500mL。

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

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

20.2.2.4 磷酸二氢铵溶液（120g/L）：称取12g磷酸二氢铵（NH4H2PO4，优级纯），加水溶解并定容至100mL。

20.2.2.5 硝酸镁溶液(50g/L)：称取5g硝酸镁[Mg（NO3）2，优级纯]，加水溶解并定容至100mL。

**20.2.3 仪器和设备**

20.2.3.1　石墨炉原子吸收光谱仪：配有铅元素空心阴极灯。

20.2.3.2　氩气钢瓶。

20.2.3.3 微量加样器：20μL。

20.2.3.4 容量瓶：100mL。

**20.2.4分析步骤**

20.2.4.1 吸取铅标准使用溶液（20.2.3.3）0，1.00，2.00，3.00和4.00于5个100mL容量瓶内，分别加入10mL磷酸二氢铵溶液，1mL硝酸镁溶液，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀，分别配制成ρ(Pb)=0，10.0，20.0，30.0和40.0ng/mL的标准系列。

20.2.4.2　吸取10mL水样，加入1.0mL磷酸二氢铵溶液(20.2.3.4)， 0.1mL硝酸镁溶液，同时取10mL硝酸溶液（1+99），加入等量磷酸二氢铵溶液和硝酸镁溶液作为空白。

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

20.2.4.4 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测铅最佳状态，波长283.3nm，石墨炉工作程序见表7。

表7石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 清除 |
| 温度/℃ | 120 | 600 | 2100 | 2300 |
| 斜率/s | 20 | 10 | - | - |
| 保持/s | 10 | 20 | 5 | 3 |
| 氩气流量/（mL/min） | - | 300 | 0 | 300 |

20.2.5　分析结果的表述

若水样经浓缩或稀释，从校准曲线查出铅浓度后，按式（28）计算

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Pb)＝ | ρ1×V1 | …………………………（28） |
| V |

式中：

ρ(Pb)——水样中铅的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　　　ρ1——从校准曲线上查得试样中铅的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　　　V——水样体积，单位为毫升（mL）；

　　　V1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）。

20.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

20.2.7 其他

最低检测质量浓度为0.13μg/L。

20.3 催化示波极谱法

20.3.1　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。在一定其他内，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。

20.3.2　试剂和材料

20.3.2.1　盐酸(ρ20=1.19g/mL)。

20.3.2.2　硝酸(ρ20=1.42g/mL)。

20.3.2.3　磷酸(ρ20=1.71g/mL)。

20.3.2.4　铅镉混合底液：称取5g酒石酸(H2C4H4O6)、5g碘化钾 ( KI)及0.6g抗坏血酸(C6H8O6)于200mL烧杯中，加10mL盐酸、5mL磷酸，加纯水溶解，移入1000mL容量瓶内，用纯水稀释为1000mL。

20.3.2.5　铅标准储备溶液[ρ(Pb)=100μg/mL]：称取0.1598g经105℃烘烤过的硝酸铅[Pb(NO3)2]，溶于含有1mL硝酸(ρ20＝1.42g/mL)的纯水中，并用纯水定容至1000mL。

20.3.2.6　镉标准储备溶液[ρ(Cd)=100μg/mL]：称取0.1000g镉[ω（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。

20.3.2.7　铅镉混合标准使用溶液[ρ(Pb)=1μg/mL，ρ(Cd)=1μg/mL]:吸取1.00mL铅标准储备溶液及1.00mL镉标准储备溶液于100mL容量瓶内，用铅镉混合底液定容。

20.3.3　仪器和设备

20.3.3.1　锥形瓶：100mL。

20.3.3.2　电热板。

20.3.3.3　示波极谱仪。

20.3.4　分析步骤

20.3.4.1　吸取20.0mL水样于100mL锥形瓶内，加1.0mL硝酸，2.0mL盐酸，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。

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

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

20.3.4.4　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处读取水样及标准系列铅、镉的峰高。以铅和镉质量为横座标，峰高为纵座标，绘制校准曲线，从曲线上查出水样中铅和镉的质量。

20.3.5　分析结果的表述

水样中铅和镉的质量浓度按式（29）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Pb，Cd)＝ | m | …………………………（29） |
| V |

式中：

ρ(Pb，Cd)——水中铅和镉质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　　　　m——从校准曲线上查得的铅和镉质量，单位为微克（μg）；

　　　　V——水样体积，单位为毫升（mL）。

20.3.6　精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

20.3.7　其他

　　铅和镉的最低检测质量浓度为0.01mg/L。

1. 镉——石墨炉原子吸收光谱法

21.1 火焰原子吸收光谱法

21.1.1 直接法

同17.1.1。

21.1.2 萃取法

同17.1.2。

21.1.3共沉淀法

同17.1.3。

21.1.4巯基棉富集法

同17.1.4。

21.2 石墨炉原子吸收光谱法

21.2.1 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，其吸收强度在一定其他内与金属浓度成正比。

21.2.2 试剂和材料

21.2.2.1 镉标准储备溶液[ρ(Cd)＝1mg/mL]：称取0.5000g镉，溶于5mL硝酸溶液(1+1)中，并用纯水定容至500mL。

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

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

21.2.2.4 磷酸二氢铵溶液(120g/L)：称取12g磷酸二氢铵（NH4H2PO4，优级纯），加水溶解并定容至100mL。

21.2.2.5 硝酸镁溶液(50g/L)：称取5g优级纯硝酸镁[Mg(NO3)2，优级纯]，加水溶解并定容至100mL。

21.2.3 仪器和设备

21.2.3.1　石墨炉原子吸收光谱仪：配有镉元素空心阴极灯。

21.2.3.2　氩气钢瓶。

21.2.3.3 微量加样器：20μL。

21.2.3.4 容量瓶：100mL。

21.2.4分析步骤

21.2.4.1 分别吸取镉标准使用溶液0，1.00，3.00，5.00和7.00mL于5个100mL容量瓶内，分别加入10mL磷酸二氢铵溶液，1mL硝酸镁溶液，用硝酸溶液(1+99)定容至刻度，摇匀，配制成ρ(Cd)＝0，1，3，5和7ng/mL的标准系列。

21.2.4.2吸取10.0mL水样，加入1.0mL磷酸二氢铵溶液，0.1mL硝酸镁溶液，同时取10mL硝酸溶液(1+99)，加入等体积磷酸二氢铵溶液和硝酸镁溶液作为空白。

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

21.2.4.4 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测镉最佳状态，波长228.8nm，石墨炉工作程序见表8。

表8石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 清除 |
| 温度/℃ | 120 | 900 | 1800 | 2100 |
| 斜率/s | 20 | 10 | - | - |
| 保持/s | 10 | 20 | 5 | 3 |
| 氩气流量/（mL/min） | - | 300 | 0 | 300 |

21.2.5　分析结果的表述

若水样经浓缩或稀释，从校准曲线查出镉浓度后，按式（30）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Cd)＝ | ρ1×V1 | …………………………（30） |
| V |

式中：

ρ(Cd)——水样中镉的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　　　ρ1——从校准曲线上查得水样中镉的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　　　V1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

21.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

21.2.7 其他

最低检测质量浓度为0.13μg/L。

21.3 催化示波极谱法

同20.3。

1. 总汞

22.1 冷原子吸收法

22.1.1 原理

汞蒸气对波长253.7nm的紫外光具有最大吸收，在一定的汞浓度其他内，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的汞转为元素态汞，用载气带入原子吸收仪的光路中，测定其吸光度。

22.1.2 试剂和材料

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。

22.1.2.1 硝酸溶液(1+19)：取50mL硝酸(ρ20=1.42g/mL)，加至950mL纯水中，混匀。

22.1.2.2 重铬酸钾硝酸溶液(0.5g/L)：称取0.5g重铬酸钾(K2Cr2O7)，用硝酸溶液溶解，并稀释为1000mL。

22.1.2.3 硫酸(ρ20=1.84g/mL)。

22.1.2.4 高锰酸钾溶液(50g/L)：称取5g高锰酸钾(KMnO4)，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。

22.1.2.5 盐酸羟胺溶液(100g/L)：称取10g盐酸羟胺(NH2OH·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。

22.1.2.6 氯化亚锡溶液(100g/L)：称取10g氯化亚锡(SnCl2·2H2O)，先溶于10mL盐酸(ρ20=1.19g/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。

22.1.2.7 溴酸钾-溴化钾溶液：称取2.784g溴酸钾(KBrO3)和10g溴化钾(KBr)，溶于纯水中并稀释至1000mL。

22.1.2.8 汞标准储备溶液[ρ(Hg)=100μg/mL]：称取0.1353g经硅胶干燥器放置 24h 的氯化汞(HgCl2)，溶于重铬酸钾硝酸溶液，并用此溶液定容至1000mL。

22.1.2.9 汞标准使用溶液[ρ(Hg)=0.05μg/mL]：临用前吸取10.00mL汞标准储备溶液于100mL容量瓶中，用重铬酸钾硝酸溶液定容至100mL。再吸取5.00mL此溶液，用重铬酸钾硝酸溶液定容至1000mL。

22.1.3 仪器和设备

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

22.1.3.1 锥形瓶：100mL。

22.1.3.2 容量瓶：50mL。

22.1.3.3 汞蒸气发生管。

22.1.3.4 冷原子吸收测汞仪。

22.1.4 分析步骤

22.1.4.1 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。

22.1.4.1.1 硫酸-高锰酸钾消化法。

a) 于100mL锥形瓶中，加入2mL高锰酸钾溶液及40.0mL水样。

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

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

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

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

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

22.1.4.1.2 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溶液0，0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00和5.00mL，加纯水至50mL。

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

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

4.22.1.5.2 测定：按照仪器说明书调整好测汞仪。从样品及标准系列中逐个吸取25.0mL溶液于汞蒸气发生管中，加入2mL氯化亚锡溶液，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。

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

22.1.5 分析结果的表述

水样中汞的质量浓度按式（31）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Hg)＝ | m×1000 | …………………………（31） |
| V |

式中：

ρ(Hg)——水样中汞的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　 m——从校准曲线上查得的水样中汞的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

22.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

22.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.2μg/L。

22.2 氢化物发生原子荧光光谱法

22.2.1 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。在低浓度其他内，荧光强度与汞的含量成正比。

22.2.2 试剂和材料

22.2.2.1 硫酸(ρ20=1.84g/mL)

22.2.2.2 溴酸钾[c(1/6KBrO3)＝0.100moL/L]—溴化钾(10g/L)溶液：称取2.784g溴酸钾（KBrO3）和10g溴化钾(KBr)，溶于纯水中并定容至1000mL。

22.2.2.3 盐酸羟胺(120g/L)-氯化钠(120g/L)溶液：称取12g盐酸羟胺（NH2OH·HCl）和12g氯化钠(NaCl)，溶于纯水稀释为100mL。如试剂空白值过高，以每2.5L/min的流量通入氮气或净化的空气30min。

22.2.2.4 氯化亚锡溶液（100g/L)：同22.1.2.6。

22.2.2.5 汞标准储备溶液[ρ(Hg )=100μg/mL]：同22.1.2.8。

22.2.2.6 汞标准使用溶液[ρ(Hg)=0.05μg/mL]：同22.1.2.9。

22.2.3 仪器和设备

原子荧光光谱仪：配有汞特种空心阴极灯。

22.2.4分析步骤

22.2.4.1 样品测定

吸取50.0mL水样于100mL容量瓶中，加2.0mL硫酸，摇匀。加4.0mL溴酸钾-溴化钾溶液，摇匀后室温(若室温低于20℃可用水浴加热)下放置10min，加盐酸羟胺-氯化钠溶液至黄色褪尽，最后加纯水至100mL。

于汞蒸气发生器中加入2.0mL氯化亚锡溶液，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。

22.2.4.2 校准曲线的绘制

吸取汞标准使用溶液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。

以汞的质量(μg)为横座标，荧光强度(峰高)为纵座标，绘制校准曲线。

22.2.4.3仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测汞最佳状态，原子荧光工作条件见表10。

表10原子荧光工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 条件 |
| 汞特种阴极灯电流/mA | 40 |
| 光电倍增管负高压/V | 250～260 |
| 原子化温度 | 室温 |
| 氩气压力/Mpa | 0.015～0.02 |
| 氩气流量/（mL/min） | 800 |

22.2.5 分析结果的表述

水样中汞的质量浓度按式（32）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Hg)＝ | m | …………………………（32） |
| V |

式中：

ρ(Hg)——水样中汞的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的汞质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

22.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

22.2.7 其他

最低检测质量浓度为0.4μg/L。

1. 银——石墨炉原子吸收光谱法

23.1.1 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，其吸收强度在一定其他内与金属浓度成正比。

23.1.2　试剂和材料

23.1.2.1 银标准储备溶液[ρ（Ag）=1mg/mL]：称取0.7875g硝酸银(AgNO3)，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。

23.1.2.2 银标准中间溶液[ρ(Ag)=50μg/mL]：取5.00mL银标准储备溶液于100mL容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度。

23.1.2.3 银标准使用溶液[ρ(Ag)=1μg/mL]：取2.00mL银标准中间溶液于100mL容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度。

23.1.2.4 磷酸二氢铵溶液（120g/L）：称取12g磷酸二氢铵（NH4H2PO4，优级纯）加水溶解并定容至100mL。

23.1.3 仪器和设备

23.1.3.1　石墨炉原子吸收光谱仪：配有银元素空心阴极灯。

23.1.3.2 氩气钢瓶。

23.1.3.3 微量加样器：20μL。

23.1.3.4 容量瓶：100mL。

23.1.4分析步骤

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

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

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

23.1.4.4仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测银最佳状态，波长324.7nm，石墨炉工作程序见表10。

表10石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 清除 |
| 温度/℃ | 120 | 600 | 1700 | 2000 |
| 斜率/s | 20 | 10 | - | - |
| 保持/s | 10 | 20 | 5 | 3 |
| 氩气流量/（mL/min） | - | - | 50 | - |

23.1.5　分析结果的表述

若样品经处理或稀释，从校准曲线查出银质量浓度后，按式（33）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Ag)＝ | ρ1×V1 | …………………………（33） |
| V |

式中：

ρ(Ag)——水样中银的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ1——从校准曲线上查得试样中银的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

23.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

23.1.7 其他

　　最低检测质量浓度为0.14μg/L。

23.2 巯基棉富集—高碘酸钾分光光度法

23.2.1 原理

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

23.2.2 试剂和材料

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

23.2.2.2 高碘酸钾溶液(23g/L)：称取11.5g高碘酸钾(KIO4)，溶于500mL氢氧化钾溶液中。

23.2.2.3 过硫酸钾溶液(20g/L)：称取2g过硫酸钾（K2S2O8），溶于100mL纯水中。

23.2.2.4 盐酸溶液[c(HCl)=2mol/L]：吸取16.7mL盐酸(ρ20=1.19g/mL)，用纯水稀释至100mL。

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

23.2.2.6 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(Na3C6H5O7·2H2O)溶液(50g/L)。临用时等体积混合。

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

23.2.2.8 硝酸溶液(1+9)。

23.2.2.9 铬酸钾溶液（50g/L）：称取5g铬酸钾(K2CrO4)，溶于少量纯水中，加入硝酸银溶液至红色不褪，混匀，放置过夜，用纯水稀释至100mL。

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

23.2.3.11 氯化钠标准使用溶液(以Cl- 计，0.500mg/mL)：将氯化钠(NaCl)置于坩埚内，于700℃灼烧1h，冷却后称取8.242g，溶于纯水中并定容至1000mL。再吸取10.0mL溶液，用纯水定容至100mL，此溶液1.00mL含0.500mg氯化物。

23.2.2.12 硝酸银标准储备溶液

配制：称取2.4g硝酸银，溶于纯水并定容至1000mL，用氯化钠标准溶液标定其准确浓度。

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

每毫升硝酸银储备溶液相当于银(Ag+)的毫克数，可用式（34）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ（Ag）＝ | 25×1.52 | …………………………（34） |
| V2－V1 |

式中：

ρ（Ag）——每毫升硝酸银相当于银的质量，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

　　　V2——空白消耗硝酸银标准储备溶液体积，单位为毫升（mL）；

V1——氯化钠标准溶液消耗硝酸银储备溶液体积，单位为毫升（mL）。

23.2.2.13 硝酸银标准使用液[ρ(Ag)=5.0μg/mL]：校正硝酸银标准储备溶液(23.2.3.12)浓度，使1.00mL含5.0μg银。

23.2.3 仪器和设备

23.2.3.1 比色管：25mL。

23.2.3.2 分液漏斗：250mL。

23.2.3.3 水浴锅。

23.2.3.4 分光光度计。

23.2.4 分析步骤

23.2.4.1 水样预处理

银的富集：取200mL水样[每100mL水样含1mL硝酸(ρ20＝1.42g/mL)]，加入20mL缓冲液和20mL除干扰溶液，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硝酸通过巯基棉，并用纯水冲洗至中性。

银的洗脱：向分液漏斗中加入5mL盐酸溶液，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。

23.2.4.2 测定

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

向样品及标准管中分别加入2.5mL氢氧化钠溶液，1.0mL高碘酸钾溶液，0.5mL过硫酸钾溶液(23.2.3.3)，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。

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

23.2.5 分析结果的表述

水样中银的质量浓度按式（35）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Ag)＝ | m | …………………………（35） |
| V |

式中：

ρ(Ag)——水样中银的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线查得水样中银的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

23.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

23.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.005mg/L。

1. 锶

24.1 EDTA一火焰原子吸收光谱法

24.1.1 原理

水样中的锶离子在富燃空气一乙炔火焰中被原子化后，其基态原子吸收来自锶空心阴极灯的共振线(460.7 nm)，其吸收强度与锶含量成正比。

24.1.2 试剂和材料

以下配制试剂所用水为重蒸馏水。

24.1.2.1 硝酸溶液[ψ（HNO3）=0.15%]：吸取1.5mL硝酸（ρ20=1.42g/mL），用纯水稀释至1000mL。

24.1.2.2 乙二胺四乙酸二钠溶液(74.4g/L)：称取37.2g乙二胺四乙酸二钠[(NaOOCCH2)2NCH2CH2N(CH2COOH)2·2H20]和4.O g氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水，稀释至500 mL。

24.1.2.3 锶标准储备液[ρ(Sr)=1.00mg/mL]：称取1.208g硝酸锶[Sr(NO3)2]，溶于硝酸溶液中，并用硝酸溶液定容至500 mL，混匀。

24.1.2.4 锶标准使用液[ρ(Sr)=10.0μg/mL]：吸取1.00 mL锶标准储备液，用硝酸溶液定容至100 mL，混匀。

24.1.3 仪器和设备

24.1.3.1 原子吸收光谱仪：配有锶空心阴极灯。

24.1.3.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

24.1.3.3 乙炔钢瓶气。**警告——乙炔易燃。**

24.1.3.4 具塞比色管：10 mL。

24.1.4 分析步骤

24.1.4.1 按仪器说明书，将原子吸收光谱仪调至测锶最佳工作状态。

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

24.1.4.3 依次将标准系列液及样液喷入原子吸收光谱仪火焰中，测定其吸光度。以质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

24.1.5 分析结果的表述

水样中锶的质量浓度按式（36）计算。

ρ(Sr)= ……………………………（36）

式中：

ρ(Sr)——水样中锶的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线中查得的样液中锶的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

24.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

24.1.7 其他

本法测锶的最低检测质量浓度为0.1 mg/L。

24.2 高浓度镧一火焰原子吸收光谱法

24.2.1 原理

水样中的锶离子在富燃空气一乙炔火焰中被原子化后，其基态原子吸收锶空心阴极灯发出的共振线(460.7 nm)，其吸收强度与锶含量成正比。

24.2.2 试剂和材料

24.2.2.1 盐酸(ρ20=1.19 g/mL)。

24.2.2.2 硝酸(ρ20=1.42 g/mL)。

24.2.2.3 氯化钾溶液(38 g/L)。

24.2.2.4 氯化钠溶液(50 g/L)。

24.2.2.5 氧化镧溶液：称取29 g氧化镧(La2O3)于500 mL烧杯中，加少量纯水湿润，在不断搅拌下缓缓加入250 mL盐酸，溶解后用纯水稀释至500 mL。此液1.00 mL含50 mg镧。

24.2.2.6 锶标准储备液[ρ(Sr) =1.00 mg/mL]：称取2.415 g经105℃干燥的硝酸锶[Sr(NO3)2]，溶于200 mL纯水中，加2 mL硝酸，用纯水定容为1000 mL。

24.2.2.7 锶标准使用液[ρ(Sr) =10.0μg/mL]：吸取1.00 mL锶标准储备液，用水定容至100 mL。

24.2.3 仪器和设备

同24.1.3。

24.2.4 分析步骤

24.2.4.1 按仪器说明书，将原子吸收光谱仪调至测锶最佳工作状态。

24.2.4.2 吸取加硝酸保存的水样10.O mL，于具塞比色管中。另吸取锶标准使用液0，0.10，0.20，0.50，1.00，2.00和5.00 mL于7支比色管中，加纯水至10 mL。此标准系列分别含锶0，1.0，2.0，5.0，10.0，20.0，50.0 μg。向水样及标准系列管中各加O.4 mL氯化钾溶液、0.4 mL氯化钠溶液和0.5 mL氯化镧溶液，混匀。

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

24.2.5 分析结果的表述

同24.1.5。

24.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

24.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.01 mg/L。

24.3 火焰原子发射光谱法

24.3.1 原理

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

24.3.2 试剂和材料

24.3.2.1 锶标准储备溶液[ρ(Sr) =1.0mg/mL]：称取0.4831g硝酸锶[Sr(NO3)2，光谱纯]，溶于少量硝酸溶液[c(HNO3)=0.2mol/L]中，在200mL容量瓶中用蒸馏水定容。

24.3.2.2 锶标准使用溶液[ρ(Sr) =5.0μg/mL]：吸取锶标准储备溶液用蒸馏水逐级稀释为lmL含5.0 μg锶。

24.3.2.3 氯化钾溶液：称取47.67 g氯化钾(KCl，优级纯)，用纯水定容并稀释至l000 mL。此液每毫升含25 mg钾。

24.3.2.4 氯化钠溶液：称取63.55 g氯化钠(NaCl，优级纯)，用纯水溶解并稀释至1000 mL，此液每毫升含25 mg钠。

24.3.2.5 镧盐溶液：称取2.98g高纯氧化镧(La203)，用硝酸溶液(1+1)溶解后，用蒸馏水稀释至100mL，此溶液lmL含25mg镧。

24.3.3 仪器和设备

24.3.3.1 火焰原子吸收光谱仪或具发射方式的原子吸收光谱仪。

24.3.3.2 测量条件

a) 波长：460.7nm。

b) 狭缝：0.2nm。

c) 燃烧器高度：7.5mm。

d) 火焰性质：中性火焰。

24.3.4 分析步骤

24.3.4.1 按仪器说明书，将火焰原子吸收光谱仪或原子吸收光谱仪调至测锶最佳工作状态。

24.3.4.2 吸取20.0mL水样于25mL容量瓶中，根据样品中钾、钠含量，补加氯化钾溶液和氯化钠溶液，使试样中分别含有钾300mg/L和钠1000mg/L。加入lmL镧盐溶液，用蒸馏水稀释至刻度，充分摇匀。在波长460.7nm处测量发射强度。

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

24.3.5 分析结果的表述

水样中锶的质量浓度按式（37）计算。

ρ(Sr )= ρ1×D 　 …………………………(37)

式中：

ρ(Sr )——水样中锶的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——从校准曲线上查得的样品中锶的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

D——水样稀释倍数。

24.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

24.3.7 其他

本法最低检测质量浓度为5μg/L。

1. 锂

25.1 火焰原子发射光谱法

25.1.1 原理

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

25.1.2 试剂和材料

25.1.2.1 硫酸盐-碳酸铵溶液：溶解5 g硫酸钠(Na2SO4)，13 g硫酸钾(K2SO4)和12 g碳酸铵[(NH4)2C03]于100 mL纯水中。

25.1.2.2 锂标准储备溶液[ρ(Li+)=1.00 mg/mL]：称取1.2516 g已在105℃烘干的无水氯化锂，溶于纯水中，并用纯水定容至200 mL，摇匀。

25.1.2.3 锂标准中间液[ρ(Li+)= 0.05 mg/mL]：吸取10.00 mL锂标准储备液，用纯水定容至200 mL，摇匀。

25.1.23.4 锂标准使用液[ρ(Li+)= 0.005 mg/mL]：吸取10.00 mL锂标准中间液，用纯水定容至100 mL，摇匀。

25.1.3 仪器和设备

25.1.3.1 火焰光度计或具备发射测定方式的原子吸收光谱仪。

25.1.3.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

25.1.3.3 乙炔钢瓶气。**警告——乙炔易燃。**

25.1.3.4 比色管：50 mL。

25.1.4 分析步骤

25.1.4.1 样品分析

按仪器说明书，将仪器调整至测锂最佳工作状态。

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

25.1.4.2 校准曲线的绘制

取一系列50 mL比色管，加锂标准使用液0，0.1，……10.0 mL，用纯水稀释至50 mL，配成含锂0，0.01，…，1.00 mg/L的标准系列。同25.1.4.1步骤操作，测量标准系列的发射强度。以质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标绘制校准曲线。

25.1.5 分析结果的表述

水样中锂的质量浓度按式（38）计算。

ρ(Li)=ρ1×D …………………………（38）

式中：

ρ(Li)——水样中锂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——从校准曲线上查得的样品中锂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　　D——水样稀释倍数。

25.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

25.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.01 mg/L。

25.2 火焰原子吸收光谱法

25.2.1 原理

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

25.2.2 试剂和材料

25.2.2.1 氯化钾溶液：称取47.67 g氯化钾(KCl，优级纯)，用纯水溶解并稀释至l000 mL。此液每毫升含25 mg钾。

25.2.2.2 氯化钠溶液：称取63.55 g氯化钠(NaCl，优级纯)，用纯水溶解并稀释至1000 mL，此液每毫升含25 mg钠。

25.2.2.3 锂标准储备液：同25.1.2.2。

25.2.2.4 锂标准中间液：同25.1.2.3。

25.2.2.5 锂标准使用液：同25.1.2.4。

25.2.3 仪器和设备

25.2.3.1 原子吸收光谱仪：配有锂空心阴极灯。

25.2.3.2 空气压缩机或空气钢瓶气。

25.2.3.3 乙炔钢瓶气。警告——乙炔易燃。

25.2.4 分析步骤

25.2.4.1 水样测定

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

取水样5.00 mL于10mL容量瓶中，补加氯化钾溶液和氯化钠溶液使样液中钾、钠含量均达到2500 mg/L，再用纯水定容至刻度，摇匀。按常规操作步骤测定锂的吸光度。

25.2.4.2 校准曲线的绘制

吸取锂标准使用液0，0.5，……5.0mL，添加氯化钾(25.2.3.1)和氯化钠各5mL，用纯水定容至50mL，配制成每升含锂0，0.05……5.0 mg且含钾、钠各2500 mg的标准系列。同25.2.4.1步骤操作，测定标准系列的吸光度。以质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

25.2.5 分析结果表述

同25.1.5。

25.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

25.2.7 其他

本法最低检出质量浓度为0.05 mg/L。

25.3离子色谱法

同12.3。

1. 钡

26.1原理

采用石墨炉原子吸收光谱法。样品经适当处理后，注人石墨炉原子化器，所含钡离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气，待测钡元素的基态原子吸收来自钡元素空心阴极灯发出的共振线，其吸收强度在一定其他内与钡浓度成正比。

26.2 试剂和材料

26.2.1 钡标准储备溶液[ρ(Ba)=1mg/mL]：称取1.7788g氯化钡（BaCl2·2H2O，含量99.99％）于250mL烧杯中，加水溶解，加入10mL硝酸(ρ20=1.42g/mL)，转移至1000m L容量瓶中，并加水定容。

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

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

26.3 仪器和设备

26.3.1 石墨炉原子吸收光谱仪。

26.3.2 钡元素空心阴极灯。

26.3.3 氩气钢瓶。

26.3.4 微量加样器：20μL。

26.3.5 聚乙烯瓶：100 mL。

26.4分析步骤

26.4.1吸取钡标准使用溶液0，2.00，4.00，6.00和8.00 mL于5个100 mL容量瓶内，用硝酸溶液（1＋99）稀释至刻度，摇匀，分别配制成ρ(Ba)=0，20，40，60和80μg/L的标准系列。

26.4.2仪器工作条件设定后依次吸取20μL试剂空白[用（1十99）硝酸溶液作为试剂空白]、标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序和记录仪，记录吸收峰高或峰面积，以浓度为横座标。峰高或峰面积为纵座标绘制校准曲线，并从曲线上查出样品中钡的质量浓度。

26.4.3 仪器工作条件

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测钡最佳状态，波长553.6nm，石墨炉工作程序见表11。

表11石墨炉工作程序

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 程序 | 全热解石墨管 | 热解涂层石墨管 |
| 干燥（1） | 90℃，20s | 90℃，20s |
| 干燥（2） | 120℃，10s | 120℃，10s |
| 灰化 | 700℃，20s | 700℃，20s |
| 原子化 | 2600℃，4s | 2100℃，40s |
| 净化 | 2700℃，3s | 2500℃，3s |
| 氩气流量 | 50mL/min | 50mL/min |
| 进样量 | 20μL | 20μL |

26.5分析结果的表述

26.5.1直接进样品水样，可从吸光度－浓度（μg/L）校准曲线直接查得水样中钡的质量浓度（μg/L）。

26.5.2 若样品经处理或稀释，则从吸光度－浓度校准曲线查出钡的质量浓度后，按式（39）计算

…………………………（39）

式中：

*ρ*(Ba)——水样中钡的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

*ρ*1——从校准曲线上查得试样中钡的质量浓度，单位为微克每升（μg／L）；

V1——水样稀释后的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

26.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

26.7 其他

本法最低检测浓度为6.18μg/L。

1. 钒

27.1 石墨炉原子吸收光谱法

27.1.1 原理

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

27.1.2 试剂和材料

27.1.2.1 钒标准储备溶液[*ρ*(V)＝lmg／mL]：称取2.2966g偏钒酸铵（NH4VO3，优级纯），溶于水中，加入20mL硝酸溶液(1＋1)，再用水定容至1000mL。

27.1.2.2 钒标准中间溶液[*ρ*(V)＝50μg／mL]：吸取5.00mL钒标准储备溶液于l00mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

27.1.2.3 钒标准使用溶液[*ρ*(V)＝1μg／mL]：吸取2.00mL钒标准中间溶液于l00mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

27.1.3 仪器和设备

27.1.3.1 石墨炉原子吸收光谱仪。

27.1.34.2 钒元素空心阴极灯。

27.1.34.3 氩气钢瓶。

27.1.34.4 微量加样器：20μL。

27.1.3.5 聚乙烯瓶：l00mL。

27.1.4分析步骤

27.1.4.1吸取钒标准使用溶液0，1.00，2.00，3.00和4.00mL于5个lOOmL容量瓶内，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀，分别配制成*ρ*(V)=0，10，20，30和40μg／L的标准系列。

27.1.4.2仪器参数设定后依次吸取20μL试剂空白[硝酸溶液(1＋99)作为试剂空白]、标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序和记录仪，记录吸收峰值或峰面积。以浓度为横座标，峰高或峰面积为纵坐标绘制校准曲线，并从曲线上查出样品中钒的质量浓度。

27.1.4.3 仪器工作条件：

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测钒最佳状态，波长318.3nm，石墨炉工作程序见表12。

表12石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 净化 |
| 温度/℃ | 100 | 1100 | 2650 | 2700 |
| 斜率/s | 2 | 2 | 0 | 1 |
| 保持/s | 30 | 20 | 6 | 4 |
| 氩气流量/（mL/min） | － | 300 | 0 | 300 |

27.1.5分析结果的表述

从吸光度-浓度校准曲线查出钒的质量浓度后，按公式（40）计算

…………………………（40）

式中：

*ρ*(V)——水样中钒的质量浓度，单位为微克每升（μg／L）；

*ρ*1——从校准曲线上查得试样中钒的质量浓度，单位为微克每升（μg／L）；

V1——测定样品稀释后的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

27.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

27.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为6.98μg／L。

27.2 催化极谱法

27.2.1原理

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

27.2.2 试剂

27.2.2.1硫酸钠溶液[c（1／2Na2SO4）=1.5mol/L]：称取322g硫酸钠（Na2SO4·10H2O），加纯水溶解后，稀释至1000mL。

27.2.2.2 缓冲溶液：称取175 g六次甲基四胺[（CH2）6N4]，加纯水溶解后，加入63 mL盐酸（ρ20=1.19g／mL），用纯水稀释至 1000 mL。

27.2.2.3 铜铁试剂溶液（3 g／L）：称取3g铜铁试剂（亚硝基苯胲胺铵盐，C6H9O2N3），加纯水溶解后，稀释至 1000 mL。

27.2.2.4 干扰抑制剂：称取5g酒石酸钾钠（KNaC4H4O6）和2g氟化钠（NaF），加纯水溶解后，稀释至 100 mL。

27.2.2.5钒标准储备溶液[*ρ*(V)＝lmg／mL]：精确称取0.8926g在105℃干燥 2 h的五氧化二钒（V2O5），加5mL氢氧化钠溶液（100g/L）溶解后，转入500mL容量瓶中，用纯水稀释至刻度。

27.2.2.6 钒标准使用液[*ρ*(V)＝0.0lμg／mL]：吸取1.00mL钒标准储备溶液于100mL容量瓶中，加纯水约 80mL，加5mL硫磷混酸，用水稀释至刻度，摇匀。吸取此液10.0mL，再用纯水稀释至100mL，此溶液每毫升含钒1μg（可3d配制一次）。临用前吸取此液1mL，再稀释至100mL。

27.2.2.7硫磷混酸（1＋1）：称取2.5g过硫酸铵[（NH4）2S2O8]，加纯水溶解后，加热至刚沸，冷却后，加25 mL磷酸（ρ20=1.70g／mL）。此溶液应现用现配，超过48h则不能使用。

27.2.3 仪器和设备

27.2.3.1示波极谱仪。

27.2.3.2具塞比色管：25 mL。

27.2.4 分析步骤

27.2.4.1吸取10.0mL水样，置于25mL具塞比色管中（样品管）。另取7支25mL具塞比色管（标准管），分别加入钒标准使用液0，0.20，0.50，1.00，1.50，2.00和3.00mL，加纯水至10mL。

27.2.4.2向样品管和标准管各加入1.0mL干扰抑制剂、2.0mL硫酸钠溶液、2.0mL缓冲溶液和2.0mL铜铁试剂溶液，加纯水稀释至25mL，混匀，放置30min后测定。

27.2.4.3在预先调整好的示波极谱仪上，用三电极阴极化二阶导数系统于电流倍率0.025开始测定标准系列和样品管中钒催化波的峰高（同时记录电流倍率）。以峰高为纵坐标，钒的质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。

27.2.5 分析结果的表述

从校准曲线上求得钒的质量浓度后，按公式（41）计算

 …………………………（41）

式中：

*ρ*(V)——水样中钒的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样液中钒的质量浓度，单位为微克每毫升（μg／mL）；

V2——水样稀释后的体积，单位为毫升（mL）；

V1——水样体积，单位为毫升（mL）。

27.2.6 精确度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

27.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.2μg/L。

27.3 没食子酸催化分光光度法

27.3.1原理

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

27.3.2 试剂和材料

27.3.2.1 硝酸汞溶液（3.5g/L）：称取0.35g硝酸汞[Hg(NO3)2]，加少量纯水溶解后，加3滴硝酸（ρ20=1.42 g／mL），用纯水稀释至 100 mL。

27.3.23.2 过硫酸铵磷酸溶液：称取2.5g过硫酸铵[(NH4)2S2O8]， 加纯水溶解后，加热至刚沸，冷却后，加25 mL磷酸（ρ20=1.70g／mL）。此溶液须现用现配，超过48h则不能使用。

27.3.2.3 没食子酸溶液（10g/L）：称取1g没食子酸（C7H6O5），加纯水溶解后，加热至近沸，稀释至100mL，趁热过滤，临用前现配。

27.3.2.4钒标准储备溶液[ρ(V)＝0.1mg／mL]：称取0.2296g偏钒酸铵（NH4VO3），加500mL纯水溶解后，加15mL硝酸溶液（1＋1），用纯水稀释至1000mL。

27.3.23.5 钒标准使用液[ρ(V)＝0.0lμg／mL]：吸取10.0mL钒标准储备溶液用纯水稀释至1000mL。再吸取此液10.0mL，用纯水定容至1000mL，临用前现配。

27.3.3 仪器和设备

27.3.3.1分光光度计；

27.3.3.2 恒温水浴：控温精度±0.1℃。

27.3.3.3具塞比色管：25 mL。

27.3.4 分析步骤

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

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

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

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

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

27.3.5 分析结果的表述

水样中钒的质量浓度按式（42）计算。

 …………………………（42）

式中：

ρ(V)——水样中钒的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的样液钒质量，单位为微毫（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

27.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

27.3.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.001mg/L。

1. 锑

28.1氢化物发生原子荧光光谱法

28.1.1 原理

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

28.1.2 试剂和材料

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

28.1.2.2 硼氢化钠溶液（20g/L）：称取10.0g硼氢化钠（NaBH4），溶于500mL氢氧化钠溶液中，混匀。

28.1.2.3 盐酸（ρ20=1.19g/mL），优级纯。

28.1.2.4 载流[盐酸溶液（φ=5%)]：取28 mL浓盐酸， 用纯水稀释至500 mL。

28.1.2.5 硫脲-抗坏血酸溶液：称取12.5g硫脲[（NH2）2CS]加约80mL纯水，加热溶解，冷却后加入12.5g抗坏血酸（C6H8O6），稀释至100mL。

28.1.2.6 锑标准储备液[ρ(Sb)=1.0mg/mL]：称取0.5000g锑（光谱纯）于100mL烧杯中，加10mL盐酸和5g酒石酸（C4H6O6），在水浴中温热使锑完全溶解，放冷后，转入500 mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀备用。

28.1.2.7 锑标准中间溶液[ρ(Sb)=10.0μg/mL]：吸取10.0mL锑标准储备液于1000mL容量瓶中，加3mL盐酸(28.1.3.3)，用纯水定容。

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

28.1.3 仪器和设备

28.1.3.1 原子荧光光谱仪。

28.1.3.2 锑特种空心阴极灯。

28.1.4 分析步骤

28.1.4.1仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测锑最佳状态，原子荧光工作条件见表13。

表13原子荧光工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 条件 |
| 灯电流/mA | 75 |
| 光电倍增管负高压/V | 310 |
| 原子化器高度/mm | 8.5 |
| 载气流量/mL/min | 500 |
| 屏蔽气流量/mL/min | 1000 |

28.1.4.2 样品测定

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

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

28.1.5 分析结果的表述

水样中锑的质量浓度按式（43）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Sb)＝ | m×1000 | …………………………（43） |
| V |

式中：

ρ(Sb)——水样中锑的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　　　m——从校准曲线上查得样品中锑的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

28.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

28.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.078μg/L。

28.2　氢化物发生原子吸收光谱法

28.2.1　原理

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

28.2.2　试剂和材料

28.2.2.1 还原溶液：称取10g优级纯碘化钾(KI)和2g分析纯硫脲(N2H4CS)，溶于纯水中，并稀释至100mL，储于棕色瓶中。

28.2.2.2 盐酸(ρ20＝1.19g/mL)，优级纯。

28.2.2.3　硼氢化钠溶液(20g/L)：称取2g硼氢化钠(NaBH4)，加0.2g氢氧化钠(NaOH，优级纯)，用纯水溶解后，稀释至100mL，必要时过滤，临用时配制。

28.2.2.4 锑标准储备溶液[ρ（Sb）=1mg/mL]：称取0.5000g锑（光谱纯）于100mL烧杯中，加 10mL盐酸(ρ20＝1.19g/mL)和5g酒石酸（C4H6O6），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，摇匀。

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

28.2.3　仪器和设备

原子吸收光谱仪：附氢化物发生器。

28.2.4　分析步骤

28.2.4.1 根据仪器说明书，将主机测定条件(灯电流、波长等)调至最佳状态，然后将氢化物发生器安装好，调节燃烧器至石英炉处于最佳位置固定，将原子化温度调至930℃，氮气流量调至1000mL/min，用纯水清洗反应瓶，关闭反应器上的活塞1和2(见图1)即可进行样品测定。

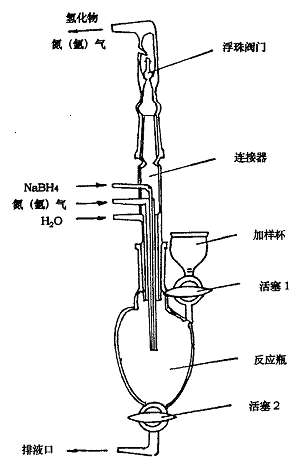


图1反应器示意图

28.2.4.2　水样测定

28.2.4.2.1 取28.0mL水样[如水样含锑量低于0.28μg/L时，可取适量水样加1mL盐酸溶液(1+1)浓缩2倍～5倍]，置于28mL比色管中，加入1.0mL还原溶液，0.5mL盐酸，摇匀，放置30min。

28.2.4.2.2 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。

28.2.4.2.3 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。

28.2.4.2.4 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。

28.2.4.3 校准曲线的制备

取6个28mL比色管，分别加入锑标准使用溶液0，0.28，0.50，1.00，1.50和2.50mL，加入纯水至28.0mL，摇匀。按28.2.4.2测定锑的吸光度。绘制校准曲线，由校准曲线上查出水样中锑的质量。

28.2.5　分析结果的表述

水样中的锑的质量浓度按式（44）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Sb)＝ | m×1000 | …………………………（44） |
| V |

式中：

ρ(Sb)——水样中锑的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

　　　m——从校准曲线上查得样品中锑的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

28.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

28.2.7　其他

　　本法最低检测质量浓度为0.28μg/L。

1. 钴

29.1 亚硝基-R分光光度法

29.1.1 原理

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

29.1.2 试剂和材料

29.1.2.1 硝酸（ρ20=1.42g/mL）：（1＋1）

29.1.2.2 柠檬酸溶液[c(C6H8O7)=0.2mol/L]：称取4.2g柠檬酸（C6H8O7·H2O），加纯水溶解后，稀释至100mL。

29.1.2.3 缓冲溶液：称取35.6g磷酸氢二钠(Na2HPO4)和6.2g硼酸(H3BO3)，用500mL氢氧化钠溶液[c(NaOH)=1mol/L]溶解后，用纯水稀释至1000mL。

29.1.2.4 亚硝基-R盐溶液（2g/L）：称取0.20g亚硝基-R盐{1-亚硝基-2-萘酚-3，6-二磺酸二钠，[NOC10H4OH(SO3Na)2]}，加纯水溶解后，稀释至100mL，贮于棕色瓶中。

29.1.2.5钴的标准储备溶液[ρ(Co)=1000μg /mL]：称取1.0000g金属钴（ω＞99.9%），置于250mL烧杯中，加30mL硝酸溶液，盖上表面皿，加热溶解。冷却到室温后，移入1000mL容量瓶中，用纯水定容。

29.1.23.6钴标准使用溶液[ρ(Co)=1.0μg/mL]：吸取10.00mL钴标准储备溶液于100mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀。再用吸取此溶液10.00mL于1000mL容量瓶中，用纯水定容，摇匀。

29.1.3 仪器和设备

29.1.3.1 分光光度计。

29.1.3.2 容量瓶：50mL。

29.1.4 分析步骤

29.1.4.1吸取适量水样（含钴量小于20μg）于50mL烧杯中，加2mL柠檬酸溶液，2.4mL缓冲溶液，补加纯水至20mL，摇匀。另吸取钴标准使用溶液0，0.50，1.00，2.00，5.00，8.00，12.0，16.0，20.0mL于一系列50mL烧杯中，补加纯水至20mL，摇匀。

29.1.4.2向烧杯中各加0.50mL亚硝基-R盐溶液，摇匀，加热至沸，1min后加2.0mL硝酸，再加热沸腾1min，冷却至室温，将溶液分别移入50mL容量瓶中，用纯水定容。

29.1.4.3用试剂空白做参比，于波长425nm处测定吸光度。以标液中的钴质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。从校准曲线上查出样品溶液中钴的质量。

29.1.5 计算

水样中钴的质量浓度按式（45）计算。

 …………………………（457）

式中：

ρ（Co）——水样中钴的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的样液钴质量，单位为微克（μg）；

V——水样的体积，单位为毫升（mL）。

29.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

29.1.7其他

本法最低检测质量浓度为0.025mg/L。

29.2火焰原子吸收光谱法

29.2.1原理

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

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

29.2.2 试剂和材料

本方法配制试剂、稀释样液等所用纯水均为去离子水。

29.2.2.1 氨水[c(NH3·H2O)=1mol/L]：吸取35mL氨水（NH3·H2O），用纯水稀释至1000mL。

29.2.2.2 缓冲溶液（pH=6.0）：称取60.05g乙酸(CH3COOH)和77.08g乙酸铵(CH3COONH4)，用纯水溶解，并稀释到1000mL，再用氨水调节为pH=6.0。

29.2.2.3硝酸（1＋1）。

29.2.2.4硝酸溶液[c(HNO3)=2mol/L]：吸取25mL浓硝酸(ρ20=1.42mg/L)，用纯水稀释至200mL。

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

29.2.2.6 钴标准储备液[ρ(Co)=1mg/mL]：称取1.0000g金属钴，加入10mL硝酸溶液溶解后，加热赶除二氧化碳，用纯水定容至1000mL，摇匀，备用。

29.2.3仪器和设备

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

29.2.3.2 原子吸收光谱仪：配有钴空心阴极灯；

29.2.3.3空气压缩机或空气钢瓶；

29.2.3.4乙炔钢瓶。

29.2.4分析步骤

29.2.4.1 高含量水样分析

按照仪器说明书将仪器工作条件调整至测定钴的最佳状态，波长240.7nm。

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

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

29.2.5.2 低含量水样分析

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

测定步骤同29.2.4.1。

29.2.4.3树脂的再生

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

29.2.5 分析结果的表述

29.2.5.1 高含量水样

从校准曲线中直接查出水样中钴的质量浓度*ρ*（Co），mg/L。

29.2.5.2 低含量水样

从校准曲线中查出水样中钴的质量浓度，mg/L，按公式（46）计算。

…………………………（46）

式中：

*ρ*（Co）——水样中钴的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*ρ*1——从校准曲线查得的钴的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

25——富集后的水样体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

29.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

29.2.7其他

本法的最低检测质量浓度为0.50mg/L和0.05mg/L。

29.3石墨炉原子吸收光谱法

29.3.1 原理

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

29.3.2 试剂和材料

29.3.2.1 钴标准储备溶液[ρ(Co)＝lmg／mL]：称取1.0000g金属钴(高纯或光谱纯)，溶于l0mL硝酸溶液(1＋1)中，加热驱除二氧化碳，用水定容至1000mL。

29.3.2.2 钴标准中间溶液[ρ(Co)＝50μg／mL]：吸取5.00mL钴标准储备溶液于l00mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

29.3.2.3 钴标准使用溶液[ρ(Co)＝1μg／mL]：吸取2.00mL钴标准中间溶液于l00mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

29.3.2.4 硝酸镁溶液(50g/L)：称取5g硝酸镁[Mg(NO3)2，优级纯]，加水溶解并定容至l00mL。

29.3.3 仪器和设备

29.3.3.1 石墨炉原子吸收光谱仪。

29.3.3.2 钴元素空心阴极灯。

29.3.3.3 氩气钢瓶。

29.3.3.4 微量加样器：20μL。

29.3.3.5 聚乙烯瓶：l00mL。

29.3.4分析步骤

29.3.4.1吸取钴标准使用溶液0，1.00，2.00，3.00和4.00mL于5个l00mL容量瓶内，分别加入1.0mL硝酸镁溶液，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀，分别配制成*ρ*(Co)= 0，10，20，30和40μg／L的标准系列。

29.3.4.2吸取l0.0mL水样，加入0.1mL硝酸镁溶液，同时取l0mL硝酸溶液(1＋99)，加入0.1mL硝酸镁溶液，作为试剂空白。

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

每测定10个样品之间，加测一个内控样品或相当于校准曲线中等浓度的标准溶液。

29.3.4.4仪器工作条件

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测钴最佳状态，波长240.7nm，石墨炉工作程序见表14。

表14石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 净化 |
| 温度/℃ | 120 | 1400 | 2400 | 2700 |
| 斜率/s | 2 | 2 | 0 | 1 |
| 保持/s | 30 | 30 | 5 | 4 |
| 氩气流量/（mL/min） | － | 300 | 0 | 300 |

29.3.5　分析结果的表述

从吸光度-浓度校准曲线查出钴的质量浓度后，按公式（47）计算.

…………………………（47）

式中：

*ρ*(Co)——水样中钴的质量浓度，单位为微克每升（μg／L）；

*ρ*1——从校准曲线上查得试样中钴的质量浓度，单位为微克每升（μg／L）；

V1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

29.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

29.3.7 其他

本法最低检测质量浓度为1.91μg／L。

1. 镍

**30.1 火焰原子吸收光谱法**

30.1.1 原理

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

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

30.1.2 试剂和材料

本方法配制试剂、稀释样液所用的纯水均为去离子水。

30.1.2.1 氨水[c(NH3·H2O)=1mol/L]：吸取35mL氨水（ρ20=0.88g/mL），用纯水稀释至1000mL。

30.1.2.2缓冲溶液（pH=6.0）：称取60.05g乙酸(CH3COOH)和77.08g乙酸铵(CH3COONH4)，用纯水溶解，并稀释到1000mL，再用氨水，调节为pH=6.0。

30.1.2.3硝酸溶液（1＋1）。

30.1.2.4硝酸溶液[c(HNO3)=2mol/L]：吸取25mL浓硝酸（ρ20=1.42g/mL），用纯水稀释至200mL。

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

30.1.2.6 镍标准储备溶液[ρ（Ni）=1mg/mL]：称取1.0000g金属镍，加入10mL硝酸溶解后，加热赶除二氧化碳，用纯水定容至1000mL，摇匀，备用。

30.1.3仪器和设备

30.1.3.1 离子交换柱：用纯水将已处理好的树脂(30.1.3.5)倾装入内径2cm，高10cm的玻璃交换柱中，树脂高度为4cm，树脂层的下部和上部均填有玻璃棉，以防树脂漏掉和被冲动，树脂床中不可存有气泡。

30.1.3.2 原子吸收光谱仪：配有镍空心阴极灯。

30.1.34.3 空气压缩机或空气钢瓶。

30.1.3.4 乙炔钢瓶。

30.1.4分析步骤

30.1.4.1 高含量水样分析

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

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

30.1.4.2 低含量水样分析

取水样于250mL于500mL烧杯中，用氨水调节pH=6.0，加25mL缓冲溶液(30.1.3.2)，混匀。将样液分次倒入离子交换柱内，以3 mL/min的流速进行离子交换。样液流完后，用30mL缓冲液以同样流速进行淋洗。用约27mL硝酸溶液以同样流速进行洗脱，弃去最初的约3mL，用25mL容量瓶收集洗脱液至刻度，摇匀。

测定步骤同30.1.4.1进行。

30.1.4.3树脂的再生

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

30.1.5 分析结果的表述

30.1.5.1 高含量水样

从校准曲线中直接查出水样中镍的质量浓度ρ（Ni），mg/L。

30.1.5.2 低含量水样

从校准曲线中直接查出水样中镍的质量浓度（mg/L），按公式（48）计算。

 ……………………（48）

式中：

ρ（Ni）——水样中镍的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——从校准曲线查得的镍的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

25——富集后的水样体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

30.1.6　精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

30.1.7其他

本法的最低检测质量浓度为0.30mg/L或0.03mg/L。

30.2 石墨炉原子吸收光谱法

30.2.1 原理

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

30.2.2 试剂和材料

30.2.2.1 镍标准储备溶液[ρ(Ni)＝lmg／mL]：称取1.0000g金属镍(高纯或光谱纯)，溶于l0mL硝酸溶液(1＋1)中，加热驱除二氧化碳，用水定容至1000mL。

30.2.2.2 镍标准中间溶液[ρ(Ni)＝50μg／mL]：吸取5.00mL镍标准储备溶液于l00mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

30.2.2.3 镍标准使用溶液[ρ(Ni)＝1μg／mL]：吸取2.00mL镍标准中间溶液于l00mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀。

30.2.2.4 硝酸镁溶液(50g/L)：称取5g硝酸镁[Mg(NO3)2，优级纯]，加水溶解并定容至l00mL。

30.2.3 仪器和设备

30.2.3.1 石墨炉原子吸收光谱仪。

30.2.3.2 镍元素空心阴极灯。

30.2.3.3 氩气钢瓶。

30.2.3.4 微量加样器：20μL。，

30.2.3.5 聚乙烯瓶：l00mL。

30.2.4分析步骤

吸取镍标准使用溶液0，0.50，1.00，2.00和3.00mL于5个l00mL容量瓶内，分别加入1.OmL硝酸镁溶液，用硝酸溶液(1＋99)稀释至刻度，摇匀，分别配制成ρ(Ni)= 0，5，10，20和30μg／L的标准系列。

另吸取l0.0mL水样，加入0.1mL硝酸镁溶液，同时取l0mL硝酸溶液(1＋99)，加入0.1mL硝酸镁溶液，作为试剂空白。

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

　　仪器工作条件：

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测镍最佳状态，波长232.0nm，石墨炉工作程序见表15。

表15石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 净化 |
| 温度/℃ | 120 | 1400 | 2400 | 30.200 |
| 斜率/s | 2 | 2 | 0 | 1 |
| 保持/s | 30 | 30 | 5 | 4 |
| 氩气流量/（mL/min） | － | 300 | 0 | 300 |

30.2.5 分析结果的表述

从吸光度-浓度校准曲线查出镍的质量浓度后，按公式（49）计算。

…………………………（49）

式中：

ρ(Ni)——水样中镍的质量浓度，单位为微克每升（μg／L）；

ρ1——从校准曲线上查得的试样中镍的质量浓度，单位为微克每升（μg／L）；

V1——测定样品的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

30.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

30.2.7 其他

最低检测质量浓度为2.48μg／L。

1. 铝

31.1铬天青S分光光度法

31.1.1原理

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

31.1.2试剂和材料

31.1.2.1铬天青S溶液(1g/L)：称取0.1g铬天青S(C23H13Cl2Na3O9S)溶于100mL乙醇溶液(1＋1)中，混匀。

31.1.2.2乳化剂OP溶液(3＋100)：吸取3.0mL乳化剂OP(聚乙二醇辛基苯基醚，C34H62O11)溶于100mL纯水中。

31.1.2.3溴代十六烷基吡啶［简称CPB，3g／L］：称取0.6gCPB(C21H36BrN)溶于30mL乙醇[(C2H5OH)=95%]中，加水稀释至200mL。

31.1.2.4乙二胺-盐酸缓冲液(pH=6.7～7.0)：量取100mL无水乙二胺(C2H8N2)，加200mL纯水，冷却后缓缓加入190mL盐酸(ρ20=1.19g/mL)，搅匀，用酸度计调节pH为6.7～7.0，若pH＞7，则慢慢滴加盐酸；若PH＜6.7，可补加乙二胺溶液(1＋2)。

31.1.2.5氨水(1＋6)。

31.1.2.6硝酸溶液[c(HNO3)=0.5mol/L]。

31.1.2.7铝标准储备溶液[ρ(Al)=lmg/mL]：称取8.792g硫酸铝钾[KAl(S04)2·12H20]，溶于纯水中，定容至500mL。

31.1.2.8铝标准使用溶液[ρ(Al)=1μg/mL]：临用时将标准储备液逐级稀释而成。

31.1.2.9对硝基酚乙醇溶液(1.0g／L)：称取0.1g对硝基酚（NO2C6H4OH），溶于l00ml乙醇[(C2H5OH)=95%]中。

31.1.3仪器和设备

31.1.3.1具塞比色管：50mL。；

31.1.3.2酸度计。

31.1.3.3分光光度计。

31.1.4分析步骤

吸取水样25.0mL于50mL具塞比色管中。另取50mL比色管8支，分别加入铝标准使用溶液0，0.20，0.50，l.00，2.00，3.00，4.00和5.00mL，加纯水至25mL。向各管滴加l滴对硝基酚乙醇溶液，混匀，滴加氨水至浅黄色，加硝酸溶液至黄色消失，再多加2滴。

各加入3.0mL铬天青S溶液，混匀后依次加入1.0mL乳化剂OP溶液， 2.0mL CPB溶液，3.0mL缓冲液，加纯水稀释至50mL，混匀，放置30min。

于波长620mn处，用2cm比色皿，以试剂空白为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中铝的质量。

注：水中含有铜或锰时，可加抗坏血酸以消除其干扰。水中含铁时，可加巯基乙醇酸来消除其干扰。

31.1.5分析结果的表述

水样中铝的质量浓度按式（50）计算。

 …………………………（50）

式中：

*ρ*(A1)——水样中铝的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线查得水样管中铝的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

31.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

31.1.7其他

本法最低检测质量浓度为0.008mg/L。

31.2铝试剂分光光度法

31.2.1原理

在中性或酸性介质中，铝试剂与铝反应生成红色络合物，其吸光度与铝的含量在一定浓度其他内成正比。pH=4时，显色络合物最稳定，加入胶体物质亦可延长颜色稳定时间。

31.2.2 试剂

31.2.2.1 氨水溶液[c(NH3·H2O)=0.1mol/L]：吸取1mL氨水（ρ20=0.90g/mL），用纯水稀释至150mL。

31.2.2.2 盐酸溶液[c（HCl）=0.lmol／L]：吸取lmL盐酸（ρ20=1.19g/mL ），用纯水稀释至120 mL。

31.2.2.3 抗坏血酸溶液（50g／L）：称取5.0g抗坏血酸（C6H8O6），溶于纯水中（不可加热），稀释至100 mL。用时现配。

31.2.2.4 铝试剂溶液（0.5g／L）：称取0.25g铝试剂金精羧酸铵（C22H23N3O9）和5.0g阿拉伯胶，加250mL纯水，温热至溶解，加入66.7g乙酸铵（CH3·COONH4），溶解后，加63.0 mL盐酸（ρ20=1.19g/mL），稀释至500mL。必要时过滤。贮于棕色瓶中，暗处保存，可稳定6个月。

31.2.2.5 铝标准储备溶液[ρ(Al)=0.lmg/mL]：称取1.759g硫酸铝钾[优级纯，KAl(S04)2·12H20]，溶于纯水中，加10 mL硫酸溶液（1＋3），移入1000mL容量瓶中，用纯水定容。

31.2.2.6 铝标准使用溶液（[ρ(Al)＝1μg/mL]：吸取10.00mL铝标准储备溶液于1000mL容量瓶中，用纯水定容。

31.2.2.7 对硝基酚指示剂（1g／L）：称取0.10g对硝基酚（NO2C6H4OH），溶于纯水中，稀释至100mL。

31.2.3 仪器和设备

31.2.3.1 分光光度计。

31.2.3.2 具塞比色管：50 mL。

31.2.4 分析步骤

吸取铝标准使用溶液（31.2.3.6）0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00，15.00，20.00，25.00mL于一系列50mL具塞比色管中，补加纯水至 25 mL。另吸取25.0mL水样于50mL具塞比色管中，向各标准管和水样管中，各加3滴对硝基酚指示剂，若水样为中性，则显黄色，可滴加盐酸溶液恰至无色；若水样为酸性，则不显色，可先滴加氨水溶液至显黄色，再滴加盐酸溶液至黄色恰好消失。

加1.0mL抗坏血酸溶液，摇匀，加4.0mL铝试剂溶液，用纯水稀释至50mL，摇匀，放置15min。于波长520nm处，用1cm比色皿，以试剂空白作参比测量吸光度。以标准系列比色管中铝的质量（μg）为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

31.2.56 分析结果的表述

以样液的吸光度从校准曲线中查得的铝质量（μg），按公式（51）计算。

 …………………………（51）

式中：

*ρ*(A1)——水样中铝的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　 m——从校准曲线上查得试样管中铝的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

31.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

31.2.7其他

本法最低检测质量浓度为0.02mg/L。

31.3石墨炉原子吸收光谱法

31.3.1原理

样品经适当处理后，注入石墨炉原子化器，所含铝离子在石墨管内以原子化高温蒸发解离为原子蒸气。待测铝元素的基态原子吸收来自铝元素空心阴极灯发射的共振线，其吸收强度在一定其他内与铝浓度成正比。

31.3.2试剂和材料

31.3.2.1铝标准储备溶液[*ρ*(Al)＝1mg/mL]：称取1.759g硫酸铝钾[KAl(S04)2·12H20]溶于水，定容至100mL，在聚四氟乙烯或聚丙烯或聚乙烯瓶中储存。

31.3.2.2铝标准中间溶液[*ρ*(Al)＝50µg /mL]：吸取5.00mL铝标准储备溶液于100mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)定容至刻度，摇匀。

31.3.2.3铝标准使用溶液[*ρ*(Al)＝1µg /mL]：吸取2.00mL铝标准中间溶液于100mL容量瓶中，用硝酸溶液(1＋99)定容至刻度，摇匀。

31.3.2.4硝酸镁溶液(50g／L)：称取5g硝酸镁[Mg(N03)2，优级纯]，加水溶解并稀释至100mL。

31.3.2.5过氧化氢溶液[(H2O2)＝30％]：优级纯。

31.3.2.6氢氟酸(*ρ20*＝1.19g/mL)。

31.3.2.7氢氟酸溶液(1＋1)。

31.3.2.8草酸(H2C204·H20)，固体。

31.3.2.9钽溶液(60g/L)：称取3g金属钽(99.99％)，放入聚四氟乙烯塑料杯中，加入10mL氢氟酸溶液，3g草酸和0.75mL过氧化氢溶液，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，待溶解后加入4g草酸和大约30mL水，并稀释到50mL。保存于塑料瓶中。

31.3.3仪器和设备

31.3.3.1石墨炉原子吸收光谱仪。

31.3.3.2铝元素空心阴极灯。

31.3.3.3氩气钢瓶。

31.3.3.4微量加样器：20μL。

31.3.3.5聚乙烯瓶：100mL。

31.3.4分析步骤

吸取铝标准使用溶液0，2.00，3.00，4.00.和5.00mL于5个100mL容量瓶内，分别加入1.0mL硝酸镁溶液，用硝酸溶液(1＋99)定容至刻度，摇匀，分别配制成*P*(A1)=0，20，30，40和50µg/L的标准系列。另吸取10.0mL水样，加入0.1mL硝酸镁溶液。同时吸取10.0mL硝酸溶液(1＋99)，加入0.1mL硝酸镁溶液，作为空白。

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

仪器工作条件

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测铝最佳状态，波长309.3nm，石墨炉工作程序见表16。

表16石墨炉工作程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 程序 | 干燥 | 灰化 | 原子化 | 净化 |
| 温度/℃ | 120 | 1400 | 2400 | 2700 |
| 斜率/s | 2 | 2 | 0 | 1 |
| 保持/s | 30 | 30 | 5 | 4 |
| 氩气流量/（mL/min） | － | 300 | 0 | 300 |

31.3.5　分析结果的表述

从吸光度-浓度校准曲线查出铝的质量浓度后，按公式（52）计算。

……………………（52）

式中：

*ρ*(A1)——水样中铝的质量浓度，单位为微克每升（µg/L）；

*ρ*1——从校准曲线上查得试样中铝的质量浓度，单位为微克每升（µg/L）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

V1——水样稀释后的体积，单位为毫升（mL）。

31.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

31.3.7其他

本法最低检测质量浓度为2.9µg/L。

1. 硒

32.1二氨基萘荧光法

32.1.1原理

2，3-二氨基萘在pH=l.5～2.0溶液中，选择性地与四价硒离子反应生成苯并[c]硒二唑化合物绿色荧光物质，被环己烷萃取，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六价硒，再经盐酸消化将六价硒还原为四价硒，然后测定总硒含量。

32.1.2试剂和材料

32.1.2.1 高氯酸(ρ20=1.67g/mL)。

32.1.2.2 盐酸(ρ20=1.19g/mL)。

32.1.2.3 盐酸溶液[c(HCl)=0.1mol/L]：吸取8.4mL盐酸，用纯水稀释为1000mL。

32.1.2.4 硝酸(ρ20=1.42g/mL)：优级纯。

32.1.2.5 硝酸-高氯酸(1＋1)：量取100mL硝酸，加入100mL高氯酸，混匀。

32.1.2.6 盐酸溶液(1＋4)：量取50mL盐酸，加入200mL纯水中，混匀。

32.1.2.7 氨水(1＋1)：吸取氨水(ρ20=0.88g/mL)与等体积纯水混匀。

32.1.2.8 乙二胺四乙酸二钠溶液(50g／L)：称取5g乙二胺四乙酸二钠(C10H14N2O8Na2·2H2O)，加入少量纯水中，加热溶解，放冷后稀释至100mL。

32.1.2.9 盐酸羟胺溶液(100g/L)：称取10g盐酸羟胺(NH2OH·HCl)，溶于纯水中，并稀释至l00mL。

32.1.2.10 精密pH试纸：pH=0.5～5.0。

32.1.2.11 甲酚红溶液(0.2g/L)：称取20mg甲酚红(C12H18O5S)，溶于少量纯水中，加1滴氨水使其完全溶解，加纯水稀释至100mL。

32.1.2.12混合试剂：吸取50mL乙二胺四乙酸二钠溶液、50mL盐酸羟胺溶液和2.5mL甲酚红溶液，加纯水稀释至500mL，混匀。临用前配制。

32.1.2.13 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。

32.1.2.14 2，3-二氨基萘溶液(1g/L)：称取100mg 2，3-二氨基萘[简称DAN，C10H6(NH2) 2]于250mL磨口锥形瓶中，加入100mL盐酸溶液，振摇至全部溶解(约15min)后，加入20mL环已烷，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(萃取次数视DAN试剂中荧光杂质多少而定，一般需5次～6次)，直到环己烷相荧光最低为止。将此纯化的水溶液储于棕色瓶中，加一层约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。此溶液需在暗室中配制。

32.1.2.15 硒标准储备溶液[ρ(Se)=100μg/mL]：称取0.1000g硒，溶于少量硝酸中，加入2mL高氯酸。在沸水浴上加热蒸去硝酸(约3h～4h)，稍冷后加入8.4mL盐酸，继续加热2min，然后移入1000mL容量瓶内，用纯水定容。

32.1.2.16 硒标准使用液[ρ(Se)=0.05μg/mL]：吸取硒标准储备溶液，用盐酸溶液逐级进行稀释，储于冰箱内备用。

32.1.3仪器和设备

本方法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；本法用过的玻璃器皿，以自来水淋洗后，在洗涤剂溶液(5g/L)中浸泡2h以上，并用自来水、纯水洗净。

32.1.3.1荧光分光光度计或荧光光度计。

32.1.3.2分液漏斗：25mL、250mL。

32.1.3.3具塞比色管：5mL。

32.1.3.4电热板。

32.1.3.5水浴锅。

32.1.3.6磨口锥形瓶：100mL。

32.1.4分析步骤

32.1.4.1消化

吸取5.00mL～20.00mL水样及硒标准使用溶液0，0.10，0.30，0.50，0.70，1.00，1.50和2.00mL分别于100mL磨口锥形瓶中，各加纯水至与水样相同体积。沿瓶壁加入2.5mL硝酸-高氯酸，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（消化未到终点过早取下，会因所含荧光杂质未被分解完全而产生干扰，使测定结果偏高；到达终点还继续加热将会造成硒的损失），稍冷后加入2.5mL盐酸溶液，继续加热至呈浅黄色，立即取下。

消化完毕的溶液放冷后，各瓶均加入10mL混合试剂，摇匀，溶液应呈桃红色，用氨水调节至浅橙色，若氨水加过量，溶液呈黄色或桃红(微带蓝)色，需用盐酸溶液再调回至浅橙色，此时溶液pH值为1.5～2.0。必要时需用pH=0.5～5.0精密试纸)检验，然后冷却。

向上述消化完毕的各瓶内加入2mL 2，3-氨基荼溶液（本步骤需在暗室内黄色灯下操作）。摇匀，置沸水浴中加热5min(自放入沸水浴中算起)，取出，冷却。向各瓶加入4.0mL环己烷，加盖密塞，振摇2min。将全部溶液移入分液漏斗(活塞勿涂油)中，待分层后，弃去水相，将环己烷相由分液漏斗上口(先用滤纸擦干净)倾入具塞试管内，密塞待测。

注：四价硒与2，3-二氨基荼必须在酸性溶液中反应，pH以1.5～2.0为最佳，过低时溶液易乳化，太高时测定结果偏高。甲酚红指示剂有pH=2～3及7.2～8.8两个变色其他，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。本方法是采用前一个变色其他，将溶液调节至浅橙色pH为1.5～2.0最适宜。

32.1.4.2测定

可选用下列仪器之一测定荧光强度。

荧光分光光度计：激发光波长376nm，发射光波长为520nm。

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。

绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中硒的质量。

32.1.5分析结果的表述

水样中硒的质量浓度按式（53）计算。

…………………………（53）

式中：

*ρ*(Se)——水样中硒的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m* ——从校准曲线上查得试样中硒的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

32.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

32.1.7其他

本法最低检测质量浓度为0.25µg/L。

32.2氢化物发生原子吸收光谱法

32.2.1原理

取适量水样加硝酸-高氯酸消化至冒高氯酸白烟，将水中低价硒氧化为六价硒。在盐酸介质中加热煮沸水样残渣，将六价硒还原为四价硒。然后将样品调至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，由校准曲线求水中硒含量。

如果只测四价和六价硒，水样可不经消化处理。如只测四价硒，水样既不消化也不用还原步骤。只要将水样调到测定其他内就可测定。

32.2.2 试剂和材料

32.2.2.1 硝酸(ρ20=1.42g/mL)。

32.2.2.2 盐酸(ρ20=1.19g/mL)。

32.2.2.3 盐酸溶液(1＋2)。

32.2.2.4 盐酸溶液(1＋1)。

32.2.2.5 氢氧化钠溶液(10g/L)：称取1g氢氧化钠（NaOH），用纯水溶解，并稀释为100mL。

32.2.2.6 硼氢化钾溶液(10g/L)：称取1g硼氢化钾(KBH4)，用氢氧化钠溶液溶解，并稀释至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。

32.2.2.7 铁氰化钾溶液(100g／L)：称取10g铁氰化钾[K3Fe(CN)6]，用纯水溶解，并稀释至100mL。

32.2.2.8 硝酸-高氯酸(1＋1)：同32.1.2.5。

32.2.2.9 硒标准储备溶液[ρ(Se)=100μg／mL]：同32.1.2.15。

32.2.2.10 硒标准中间溶液[ρ(Se)=10μg 18／mL]：吸取硒标准储备溶液10.00mL于容量瓶内，用盐酸溶液(32.2.3.3)定容至100mL。

32.2.2.11 硒标准使用溶液[ρ(Se)=0.1μg／mL]：吸取适量硒标准中间溶液，用纯水稀释。临用前配制。

32.2.2.12 高纯氮。

32.2.3 仪器和设备

32.2.3.1 原子吸收光谱仪。

32.2.3.2 硒空心阴极灯。

32.2.3.3 氢化物发生器和电热石英管或火焰石英管原子化器。

32.2.3.4 具塞比色管：10mL。

32.2.4 分析步骤

32.2.4.1样品预处理

吸取50mL水样于100mL锥形瓶中，加2.0mL硝酸-高氯酸，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，在沸水浴中加热10min，取出放冷。转移至预先加有1.0mL铁氰化钾溶液的10mL具塞比色管中，加纯水至10mL，混匀后测总硒。

吸取50.0mL水样于100mL锥形瓶中，加2.0mL盐酸，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铁氰化钾溶液的10mL具塞比色管中，加纯水至10mL，混匀后测四价和六价硒。

32.2.4.2 制备标准系列

分别吸取硒标准使用溶液0，0.10，0.20，0.40，0.80，1.00，1.20和1.50mL置于10mL具塞比色管中，加4.0mL盐酸溶液及1.0mL铁氰化钾溶液，加纯水至10mL。混匀后供测定。

32.2.4.3仪器工作条件

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至最佳状态，仪器工作条件见表17。

表17仪器工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| 波长/nm | 196 |
| 灯电流/mA | 8 |
| 氮气流量/L/min | 1.2 |
| 原子化温度/℃ | 800 |

分别吸取5.0mL样品溶液和标准系列于氢化物发生器中，加3.0mL硼氢化钾溶液，测量吸光度。以吸光度对硒浓度作图，绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中硒的质量。

32.2.5 分析结果的表述

水样中硒的质量浓度按式（54）计算。

…………………………（54）

式中：

*ρ*(Se)——水样中硒的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m* ——从校准曲线上查得试样中硒的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

32.2.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

32.2.7其他

本法最低检测质量浓度为0.2µg/L。

32.3 氢化物发生原子荧光光谱法

32.3.1 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，在一定浓度其他内，荧光强度与硒的含量成正比。

水样经硝酸-高氯酸混酸消化，将四价以下的无机和有机硒氧化成六价硒；经盐酸消化将六价硒还原为四价硒，由此测定总硒浓度。

32.3.2 试剂和材料

32.3.2.1 盐酸(ρ20=1.19g／mL)：优级纯。

32.3.2.2 盐酸溶液[c(HCl)=0.1mol／L]：吸取8.4mL浓盐酸(ρ20=1.19g/mL)，用纯水稀释为1000mL。

32.3.2.3 硝酸-高氯酸(1＋1)：分别量取等体积的硝酸(ρ20=1.42g/mL，优级纯)和高氯酸(ρ20=1.68g／mL，优级纯)混合。

32.3.2.4 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（KBH4，）并使之溶解，用纯水稀释至1000mL。现用现配。

32.3.2.5 硒标准储备溶液[ρ(Se)=100μg／mL]：同32.2.2.9。

32.3.2.6 硒标准使用溶液[ρ(Se)=0.05μg／mL]：将硒标准储备溶液用盐酸溶液逐级稀释，储存于冰箱中。

32.3.3 仪器和设备

32.3.3.1原子荧光光谱仪；

32.3.3.2硒特种空心阴极灯。

32.3.4 分析步骤

32.3.4.1 消化

吸取5mL～20mL水样及硒标准使用溶液0，0.10，0.50，1.00，3.00，5.0mL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，缓缓加热浓缩至出现浓白烟，稍冷后加5mL纯水，加5mL盐酸，加热微沸保持3 min～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。

32.3.4.2 测定

参考仪器说明书，将仪器工作条件调整至测硒最佳状态，原子荧光工作条件见表18。

表18硒的原子荧光工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 条件 |
| 硒特种空心阴极灯电流/mA | 60～80 |
| 日盲光电倍增管负高压/V | 280～300 |
| 原子化器温度/℃ | 室温 |
| 氩气压力/mPa | 0.02 |
| 氩气流量/mL/min | 1000 |
| 硼氢化钾流量/mL/s | 0.6～0.7 |
| 加液时间/s | 8 |

吸取5.0mL样液，注入氢化物发生器中，加硼氢化钾溶液，并记录荧光强度值，绘制校准曲线。

以比色管中硒质量(μg)为横坐标，荧光强度值为纵坐标绘制校准曲线，从曲线上查出水样中硒的质量。

32.3.5 分析结果的表述

水样中硒的质量浓度按式（55）计算。

…………………………（55）

式中：

*ρ*(Se)——水样中硒的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m*——从校准曲线上查得试样中硒的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

32.3.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

32.3.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.25µg/L。

1. 砷

33.1 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法

33.1.1 原理

锌与酸作用产生新生态氢。在碘化钾和氯化亚锡存在下，使五价砷还原为三价砷。三价砷与新生态氢生成砷化氢气体。通过用乙酸铅棉花去除硫化氢的干扰，然后与溶于三乙醇胺-三氯甲烷中的二乙氨基二硫代甲酸银作用，生成棕红色的胶态银，比色定量。

33.1.2 试剂和材料

33.1.2.1 三氯甲烷。

33.1.2.2 无砷锌粒。

33.1.2.3 硫酸溶液(1+1)。

33.1.2.4 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。

33.1.2.5 氯化亚锡溶液(400g/L)：称取40g氯化亚锡(SnCl2·2H2O)，溶于40mL盐酸(ρ20＝1.19g/L)中，并加纯水稀释至100mL，投入数粒金属锡粒。

33.1.2.6 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。

33.1.2.7 吸收溶液：称取0.25g二乙氨基二硫代甲酸银(C5H10NS2·Ag)，研碎后用少量三氯甲烷溶解，加入 1.0mL三乙醇胺[N(CH2CH2OH)3]，再用三氯甲烷稀释到 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2.0g/L～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（C5H10NS2Na）于 100mL纯水中，冷却到20 ℃以下，缓缓搅拌混合。过滤生成的柠檬黄色银盐沉淀，用冷的纯水洗涤沉淀数次，置于干燥器中，避光保存。

33.1.2.8 砷标准储备溶液[ρ(As)=1mg/mL]：称取0.6600g经105℃干燥2h的三氧化二砷(As2O3)，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。

33.1.2.9 砷标准使用溶液[ρ(As)=1μg/mL]：吸取10.00mL砷标准储备液， 置于100mL容量瓶中，加纯水至刻度， 混匀。临用时，吸取10.00mL此溶液，置于 1000mL容量瓶中，加纯水至刻度，混匀。

33.1.3仪器和设备

33.1.3.1 砷化氢发生器，见图2。

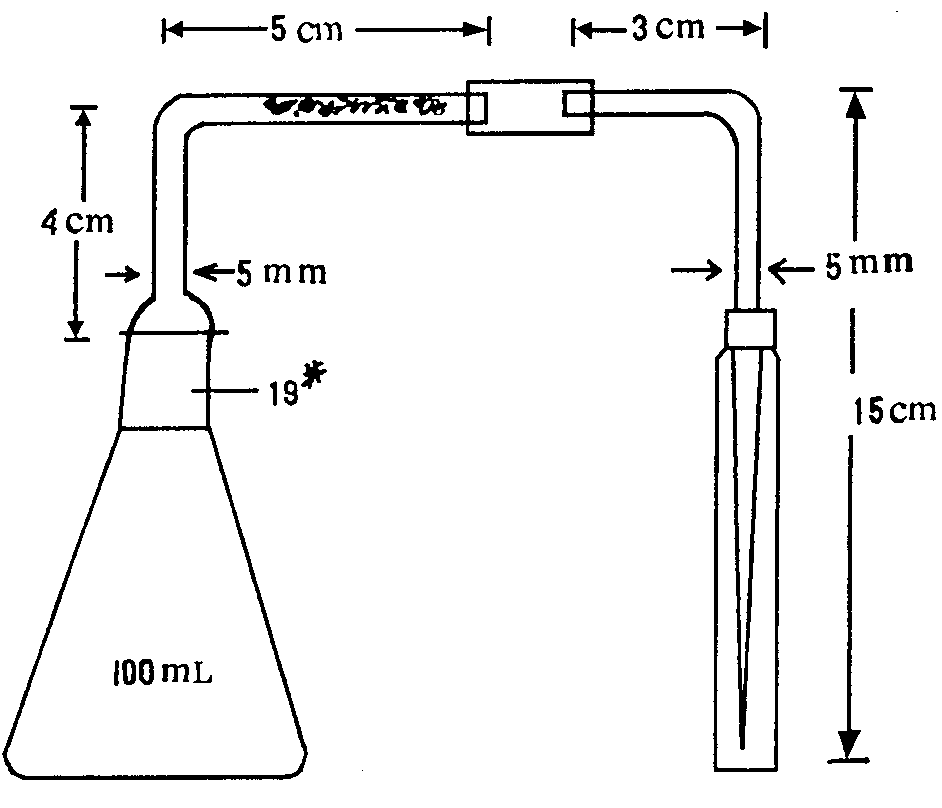


图2 砷化氢发生瓶及吸收管

33.1.3.2 分光光度计。

33.1.4 分析步骤

吸取50.0mL水样，置于砷化氢发生瓶中。另取砷化氢发生瓶 8个，分别加入砷标准使用溶液0，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00，7.00及10.00mL，各加纯水至50mL。

向水样和标准系列中各加 4mL硫酸溶液，2.5mL 碘化钾溶液(33.1.3.4)及 2mL氯化亚锡溶液，混匀，放置15min。

于各吸收管中分别加入 5.0mL吸收溶液，插入塞有乙酸铅棉花的导气管。迅速向各发生瓶中倾入预先称好的5g无砷锌粒，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 1h，最后用三氯甲烷将吸收液体积补足到5.0mL，在 1 h内于波长515nm处，用1cm比色皿，以三氯甲烷为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中砷的质量

注：颗粒大小不同的锌粒在反应中所需酸量不同，一般为 4 mL～10mL，需在使用前用标准溶液进行预试验，以选择适宜的酸量。

33.1.5 分析结果的表述

水样中砷（以As计）的质量浓度按式（56）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(As)＝ | m | …………………………（56） |
| V |

式中：

ρ(As)——水样中砷(以As计)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的水样管中砷(以As计)的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

33.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

33.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.01mg/L。

33.2 锌-硫酸系统新银盐光谱法

33.2.1 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。

33.2.2 试剂和材料

除下列试剂外，其它试剂同33.1.4。

33.2.2.1 乙醇[φ(C2H5OH)＝95％]。

33.2.2.2 硝酸-硝酸银溶液：称取2.50g硝酸银（AgNO3）于250mL棕色容量瓶中，用少量纯水溶解后，加5mL硝酸(ρ20＝1.42g/mL)，用纯水定容。临用时配制。

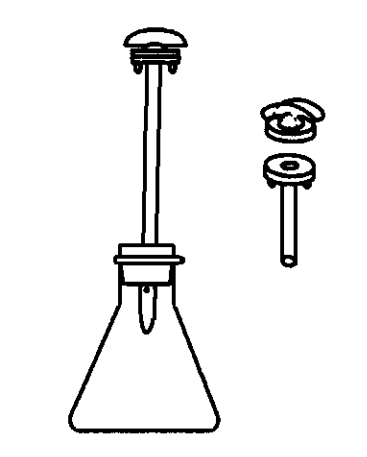
33.2.2.3 聚乙烯醇溶液(4g/L)：称取0.80g聚乙烯醇(聚合度为1750±50)于烧杯中，加200mL纯水加热并不断搅拌至完全溶解后，盖上表面皿，微热煮沸10min，冷却后使用。当天配制。

33.2.2.4 砷化氢吸收液：按1+1+2体积比将硝酸-硝酸银溶液、聚乙烯醇溶液及乙醇混合，充分摇匀后使用，临用前配制。

33.2.2.5 砷标准使用溶液[ρ(As)=0.5μg/mL]：取砷标准储备溶液用纯水逐级稀释为ρ（As)=0.5μg/mL的标准使用溶液。

33.2.3 仪器和设备

33.2.3.1 砷化氢发生器。见图3。



注：插入吸收液中的导气弯管内毛细管内径为0.3 mm～0.4mm。

图3 砷化氢发生吸收装置图

33.2.3.2 分光光度计

33.2.4 分析步骤

吸取50.0mL水样于砷化氢发生瓶中。另取8个砷化氢反应瓶，分别加入砷标准使用溶液0，0.40，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00及6.00mL，并加纯水至50mL。

向水样及标准系列管中加 4mL～10mL硫酸溶液，2.5mL碘化钾溶液及2mL氯化亚锡溶液，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。

于吸收管中分别加入 4mL 砷化氢吸收液。连接好吸收装置后，迅速向各反应瓶投入预先称好的5g锌粒并立即塞紧瓶塞，在室温下反应1h。

于波长400nm处，用1cm比色皿，以吸收液为参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样管中砷的质量。

33.2.5 分析结果的表述

水样中砷（以As计）的质量浓度按式（57）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(As)＝ | m | …………………………（57） |
| V |

式中：

ρ(As)——水样中砷(以As计)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的水样管中砷(以As计)的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

33.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

33.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.004mg/L。

33.3　催化示波极谱法

33.3.1　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。

33.3.2　试剂和材料

33.3.2.1　硝酸(ρ20=1.42g/mL)。

33.3.2.2　硫酸(ρ20=1.84g/mL)。

33.3.2.3　硫酸溶液(1+17)：取10mL硫酸在玻棒搅拌下慢慢加到170mL纯水中。

33.3.2.4　高锰酸钾溶液(15.8g/L)；称取1.58g高锰酸钾(KMnO4)，溶于纯水中并稀释至100mL。

33.3.2.5　盐酸羟胺溶液(100g/L)：称取10g盐酸羟胺(NH2OH·HCl)，溶于纯水中并稀释至100mL。

33.3.2.6　碘化钾—抗坏血酸溶液：称取33.2g碘化钾(KI)及0.1g抗坏血酸(C6H8O6)，用纯水溶解并稀释至100mL。

33.3.2.7　亚碲酸钾溶液(0.2g/L)：称取0.1g亚碲酸钾(K2TeO3)，溶于纯水并稀释至500mL。

33.3.2.8　消化液:将高锰酸钾溶液与硫酸溶液等体积混合。

33.3.2.9　氢氧化钠溶液(200g/L)：称取20g氢氧化钠(NaOH)，用新煮沸放冷的纯水溶解，并稀释为100mL。

33.3.2.10　砷标准储备溶液：同33.1.2.8。

33.3.2.11　砷标准使用溶液：同33.1.2.9。

33.3.2.12　酚酞指示剂(5g/L)：称取0.5g酚酞，溶于50mL乙醇[φ(C2H5OH)＝95％]中，再加纯水至100mL。

33.3.3　仪器和设备

33.3.3.1　瓷坩埚：30mL。

33.3.3.2　水浴锅。

33.3.3.3　示波极谱仪。

33.3.4　分析步骤

33.3.4.1　样品处理

吸取10.0mL水样于30mL瓷坩埚中，加2mL消化液，置沸水浴上蒸至近干（只剩下少许硫酸）。

33.3.4.2　标准系列

吸取砷标准使用溶液0，0.10，0.30，0.50，0.70，1.00及3.00mL，分别置于30mL瓷坩埚中，补加纯水至10mL，各加2mL消化液，以下同样品处理。

33.3.4.3　向样品和标准中各加入7.75mL硫酸溶液，再加入0.25mL盐酸羟胺溶液，使高锰酸钾颜色褪尽。再依次加1.5mL碘化钾—抗坏血酸溶液、0.5mL亚碲酸钾溶液，混匀。

33.3.4.4　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。以砷质量为横坐标，峰高为纵坐标，绘制校准曲线，从曲线上查出水样中砷的质量。

33.3.5　分析结果的表述

水样中砷（以As计）的质量浓度按式（58）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(As)＝ | m | …………………………（58） |
| V |

式中：

ρ(As)——水样中砷的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　　　　m——从校准曲线上查得砷的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

33.3.6　精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

33.3.7　其他

本法最低检测质量浓度为10μg/L。

33.4 氢化物发生原子荧光光谱法

33.4.1 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，荧光强度在一定其他内与砷的含量成正比。

33.4.2 试剂和材料

33.4.2.1 盐酸(ρ20=1.19g/mL)，优级纯。

33.4.2.2 氢氧化钾（K0H），优级纯。

33.4.2.3 硫脲溶液(150g/L)：称取15g硫脲[(NH2)2CS]溶于100mL纯水中，用时现配。

33.4.2.4 硼氢化钾溶液(7g/L)：称取2g氢氧化钾溶于200mL纯水中，加入7g硼氢化钾（KBH4）并使之溶解。用纯水稀释至1000mL，用时现配。

33.4.2.5 砷标准储备溶液[ρ(As)=100μg/mL]：称取0.1320g经105℃干燥2h的三氧化二砷(As2O3)于50mL烧杯中，加10mL氢氧化钠溶液(40g/L)使之溶解，加5mL盐酸，转入1000mL容量瓶中定容，混匀。

33.4.2.6 砷标准使用溶液[ρ(As)=0.1μg/mL]：吸取5.00mL砷标准储备溶液于500mL容量瓶中，以纯水定容，混匀。此溶液为[ρ(As)=1μg/mL]。再吸取10.00mL此溶液于100mL容量瓶中，以纯水定容。

33.4.3 仪器和设备

33.4.3.1 原子荧光光谱仪

33.4.3.2 砷特种空心阴极灯。

33.4.4 分析步骤

33.4.4.1 仪器工作条件

参考仪器说明书将仪器工作条件调整至测砷最佳状态，原子荧光工作条件见表19。

表19原子荧光工作条件

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | 条件 |
| 灯电流/ mA | 40～50 |
| 光电倍增管负高压/ V | 250～300 |
| 原子化温度/℃ | 室温或200 |
| 氩气压力/ Mpa | 0.02 |
| 氩气流量/ （mL/min） | 800 |

33.4.4.2 样品测定

吸取20mL水样于25mL比色管中，加入3mL盐酸，2mL硫脲溶液，摇匀，放置10min。吸取5mL该试液，注入仪器氢化物发生器中，记录荧光强度值。

33.4.4.2校准曲线的绘制

分别吸取砷标准使用溶液0，0.10，0.20，0.50，1.00，2.50和5.00mL于一系列25mL比色管中，加入3mL盐酸，2mL硫脲溶液，加纯水至25mL，摇匀，放置10min后，按33.4.5.2步骤操作。以比色管中砷质量(μg)为横坐标，荧光信号值为纵坐标，绘制校准曲线。

33.4.5 分析结果的表述

水样中砷的质量浓度按式（59）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(As)＝ | m | …………………………（59） |
| V |

式中:

ρ(As)——水样中砷的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　 m——从校准曲线上查得的样品管中砷的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

33.4.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

33.4.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.4μg/L。

1. 硼酸盐

34.1 甲亚胺-H光谱法

34.1.1 原理

在酸性条件下，甲亚胺-H与硼形成黄色配合物，显色与硼的浓度成正比。

34.1.2 试剂和材料

34.1.2.1 乙酸铵缓冲溶液(pH5.6)：称取75g乙酸铵(CH3COONH4)，5.Og乙二胺四乙酸二钠(C10H14N208Na2·2H20)，溶于110 mL纯水中，加入37.5 mL冰乙酸[ω(CH3COOH)=36%]。

34.1.2.2 甲亚胺-H溶液：称取O.5g甲亚胺-H(C17H13NO8S)、2.0g抗坏血酸(C6H806)，加入100 mL纯水，微热(温度不得超过50℃)使其完全溶解，此溶液临用时现配。

34.1.2.3 硼标准储备溶液[ρ(B)=0.1mg/mL]：称取0.2859g干燥硼酸(H3BO3)，溶于纯水中，定容至500mL，贮存于聚乙烯瓶中。

34.1.2.4 硼标准使用液[ρ(B)=10.0μg/mL]：吸取10.0mL硼标准储备溶液于100 mL容量瓶中，用纯水定容至刻度，贮存于聚乙烯瓶中。

34.1.3 仪器和设备

34.1.3.1 分光光度计。

34.1.3.2 全塑自动加液器。

34.1.3.3 无硼比色管：10 mL。

34.1.4 分析步骤

吸取5.00mL水样于10mL无硼比色管中。另取硼标准使用液0，0.10，0.30，0.50，0.70和1.00mL于无硼比色管中，用纯水稀释至10mL。向水样及标准系列管中加入2.0mL乙酸铵缓冲溶液，混匀，准确加入2.0 mL甲亚胺-H溶液，混匀，静置90 min。

于波长420nm处，用1cm比色皿，以试剂空白为参比，测定吸光度。

注：甲亚胺－H的合成——将18g H酸溶于1 L水中，稍加热使之溶解完全。用10%氢氧化钠中和至中性，滴加浓盐酸并不停搅拌，使pH=1.5，加20 mL水杨醛。40℃加热1 h、静置16 h、离心分离已合成的甲亚胺-H，用无水乙醇洗涤5次。静置24 h，待乙醇完全挥发后，于80℃烘箱中干燥3 h。存放于干燥器中。

34.1.5 分析结果的表述

水样中硼的质量浓度按式（60）计算。

ρ(B)= …………………………（602）

式中：

ρ(B)——水样中硼的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的硼的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

34.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

34.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.20 mg/L。

34.2 萃取一姜黄素光谱法

34.2.1 原理

用2-甲基-2，4-二戊醇-甲基异丁基甲酮萃取液将水样中硼萃取到有机相，在酸性溶液中硼与姜黄素生成红色化合物，进行比色定量。

34.2.2 试剂和材料

34.2.2.1 盐酸溶液(1+1)。

34.2.2.2 萃取液(20%)：吸取100mL 2-甲基-2，4-二戊醇(C6H14O2)溶于400 mL甲基异丁基甲酮中，混匀。储存于聚乙烯瓶中。

34.2.2.3 无水硫酸钠。

34.2.2.4 姜黄素乙酸溶液(1 g/L)：称取100 mg姜黄素(C21H20O6)溶于乙酸中，并用乙酸稀释至100 mL。临用前现配制。

34.2.2.5 磷酸(ρ20=1.69 g/mL)。

34.2.2.6 硼标准储备溶液[ρ(B)=0.1mg/mL]：称取0.2859g干燥硼酸(H3BO3)用纯水溶解，并定容至500mL，贮存于聚乙烯瓶中。

34.2.2.7 硼标准使用溶液[ρ(B)=10.0μg/mL]：吸取10.0 mL硼标准储备溶液到100 mL容量瓶中，用纯水定容至刻度，混匀。储存于聚乙烯瓶中。

34.2.3 仪器和设备

本方法尽量避免用玻璃器皿，防止玻璃中硼的污染，可采用聚四氟乙烯、聚乙烯、铂金材料。

34.2.3.1 分液漏斗：100 mL。

34.2.3.2 具塞聚乙烯试管：15 mL。

34.2.3.3 恒温水浴。

34.2.3.4 振荡器。

34.2.4 分析步骤

吸取25.0mL水样置于100 mL分液漏斗中。另取6个100 mL分液漏斗，分别加入硼标准使用溶液0，1.00，2.00，3.00，4.00，5.00 mL，用水稀释至25 mL。向盛有水样和标准溶液的分液漏斗中各加入25 mL盐酸溶液，混匀。然后加入10 mL萃取液，在振荡器上振摇5 min，静置15 min，弃去水相。向各有机相中加1 g无水硫酸钠，脱水15 min。

吸取3.0 mL有机相放于聚乙烯试管中，加入2.0 mL姜黄素乙酸溶液，再加入2 mL磷酸，振摇2 min。然后把聚乙烯管置于（70±3）℃恒温水浴上加热1 h。取出，冷却至室温。

于波长510 nm处，用0.5 cm比色皿，以空白溶液作为参比，在45 min内测定吸光度。绘制校准曲线，在曲线上查出样品中硼的质量。

34.2.5 分析结果的表述

水样中硼的质量浓度按式（61）计算。

ρ(B) = …………………………（61）

式中：

ρ(B)——水样中硼的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得硼的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

34.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

34.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.4 mg/L。

34.3 姜黄素光谱法

34.3.1 原理

在酸性溶液中硼与姜黄素生成红色化合物(称为玫红花青)，进行比色定量。

34.3.2 试剂和材料

34.3.2.1 姜黄素－草酸溶液：称取0.04 g姜黄素(C12H2006)和5.0 g草酸[H2C2O4·2H20]，溶于80 mL乙醇[φ(C2H5OH)=95%]，加入4.2 mL浓盐酸(ρ20=1.19 g/mL)，用乙醇[ψ(C2H5OH)=95%]稀释至100 mL。如果试剂浑浊，应过滤后贮存于聚乙烯瓶里，保存于冰箱中。

34.3.2.2 乙醇[φ(C2H5OH)=95%]。

34.3.2.3 硼标准储备溶液[ρ(B)=0.1 mg/mL]：同34.2.2.6。

34.3.2.4 硼标准使用溶液[ρ(B)= 1.0μg/mL]：吸取10.00 mL硼标准储备溶液，用纯水定容至1000 mL。储于聚乙烯瓶中。

34.3.3 仪器和设备

34.3.3.1 瓷蒸发皿：100mL～150 mL容量。标准系列和水样所用蒸发皿，其大小、形状均应相同。

34.3.3.2 恒温水浴：控温精度±2℃。

34.3.3.3 具塞的容量瓶：25 mL。

34.3.3.4 分光光度计。

34.3.4 分析步骤

吸取1.00 mL水样或稀释水样(若水样中硼酸的含量大于5.00 mg/L，用纯水适当稀释)，放于瓷蒸发皿上。另取同一类型、同一形状和同一大小蒸发皿5个分别加入硼标准使用溶液0，0.25，0.50，0.75和1.00 mL。补加纯水至1.00 mL。向盛有水样和标准溶液的蒸发皿中，各加入4.00 mL姜黄素一草酸溶液，轻轻地旋动蒸发皿使之混合均匀。置蒸发皿于（55±2）℃恒温水浴上，蒸干后继续维持15min，取出冷却。

用乙醇溶解蒸发皿内固体物，用塑料棒擦洗蒸发皿，并冲洗入25 mL容量瓶内(若溶液浑浊，可过滤)。将全部有色物定量移入容量瓶，用95%乙醇溶液定容至25 mL。

于波长540 nm处，用1 cm比色皿，以空白为参比，测定样品和标准系列溶液的吸光度。

34.3.5 分析结果的表述

水样中硼的质量浓度按式（62）计算。

ρ(B)= …………………………（62）

式中：

ρ(B)——水样中硼的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样品中硼的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

34.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

34.3.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.1 mg/L。

1. 偏硅酸

35.1硅钼黄光谱法

35.1.1 原理

在酸性溶液中，可溶性硅酸与钼酸铵反应，生成可溶性的黄色硅钼杂多酸[H4Si(Mo3010)4]，在一定浓度其他内，其吸光度与可溶性硅酸含量成正比。

35.1.2试剂和材料

以下配制试剂(及分析步骤)中所用纯水均为蒸馏水，所配试剂须贮存于聚乙烯瓶中。

35.1.2.1 盐酸溶液(1+1)。

35.1.2.2 氢氧化钠溶液(8 g/L)：称取0.8 g氢氧化钠溶于纯水中，稀释至100 mL。

35.1.2.3 钼酸铵溶液(100 g/L)：称取10 g钼酸铵[(NH4)6Mo7024·4H20]溶于纯水中，稀释至100 mL。必要时可过滤。

35.1.2.4 草酸溶液(70 g/L)：称取7 g草酸(H2C204·2H20)溶于纯水中，稀释至100 mL。

35.1.2.5 偏硅酸标准储备溶液[ρ(H2SiO3)=1.00 mg/mL]：称取0.1539 g已在200℃干燥至恒重的高纯二氧化硅(Si02)于铂坩埚中，加0.6 g碳酸钠(Na2CO3)与之混匀，在上面再覆盖一层碳酸钠(1 g～2 g)，在960℃熔融30 min，冷却后用纯水溶解。将溶液转入200 mL容量瓶中，用纯水定容。

35.1.2.6 偏硅酸标准使用溶液[ρ(H2SiO3)= 100μg/mL]：吸取50.0mL偏硅酸标准储备溶液于500 mL容量瓶中，用纯水定容。

35.1.2.7 对硝基酚指示剂(1 g/L)：称取0.10 g对硝基酚(N02C6H4OH)溶于纯水中，稀释至100 mL。

35.1.3 仪器和设备

35.1.3.1 分光光度计。

35.1.3.2 比色管。

35.1.4 分析步骤

35.1.4.1 样品测定

取50.0 mL水样于50 mL比色管中[若水样为酸性，可少取水样，加3滴对硝基酚指示剂，滴加氢氧化钠溶液至恰显黄色，用纯水稀释至50 mL]，加1.0 mL盐酸溶液，2.0 mL钼酸铵溶液，充分摇匀，放置15 min（放置时间与温度有关，温度低于20℃时放置30 min，温度在30℃～35℃时放置10 min，温度高于35℃时放置5 min）。

加入2.0 mL草酸溶液，充分摇匀。放置2 min后，在波长420nm～430 nm处，用2 cm比色皿，试剂空白作参比，测量吸光度(15 min内完成)。

注：若无磷酸盐干扰，在此步骤中也可不加草酸溶液，直接测量吸光度。

35.1.4.2 校准曲线的绘制

吸取偏硅酸标准使用溶液0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00和10.00 mL于一系列50 mL比色管中，用纯水稀释至50 mL。以下操作同35.1.5.1。以比色管中偏硅酸质量(μg)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

35.1.5 分析结果的表述

水样中偏硅酸的质量浓度按式（63）计算。

ρ(H2SiO3)= …………………………（63）

式中:

ρ(H2SiO3)——水样中偏硅酸的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的比色管中偏硅酸的质量，单位为微克（μg）；

　　　V——水样体积，单位为毫升（mL）。

35.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

35.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为1 mg/L。

35.2 硅钼蓝光谱法

35.2.1 原理

在酸性溶液中，可溶性硅酸与钼酸铵反应，生成硅钼杂多酸。用1，2，4-氨基萘酚磺酸将硅钼杂多酸还原为硅钼蓝，其吸光度在一定浓度其他内与可溶性硅酸含量成正比。

35.2.2 试剂和材料

以下配制试剂(及分析步骤) 中所用纯水均为蒸馏水，所配试剂须贮存于聚乙烯瓶中。

35.2.2.1 盐酸溶液(1+1)。

35.2.2.2 氢氧化钠溶液(8 g/L)：同35.1.2.2。

35.2.2.3 钼酸铵溶液(100 g/L)：同35.1.2.3。

35.2.2.4 草酸溶液(70 g/L)：同35.1.2.4。

35.2.2.5 1，2，4-氨基萘酚磺酸溶液(2.5 g/L)：将30.O g亚硫酸氢钠(NaHSO3)溶于100 mL纯水中，加入1.0 g亚硫酸钠(Na2SO3)和0.50g 1，2，4-氨基萘酚磺酸[1-氨基-2-萘酚-4-磺酸(C10H904NS)]，溶解后稀释至200 mL。

35.2.2.6 偏硅酸标准储备溶液[ρ(H2SiO3)=1.00 mg/mL]：同35.1.2.5。

35.2.2.7 偏硅酸标准使用溶液[ρ(H2SiO3) =10.0 μg/mL]：吸取10.0mL偏硅酸标准储备溶液于1000 mL容量瓶中，用纯水定容。

35.2.2.8 对硝基酚指示剂(1 g/L)：同35.1.2.7。

35.2.3 仪器和设备

35.2.3.1 分光光度计。

35.2.3.2 比色管。

35.2.4 分析步骤

35.2.4.1 样品测定

吸取适量水样(视偏硅酸含量而定)于50 mL比色管中，用纯水稀释至50 mL[若水样为酸性，先加3滴对硝基酚指示剂，滴加氢氧化钠溶液至恰显黄色，再用纯水稀释至50 mL]，加1.0 mL盐酸溶液，2.0 mL钼酸铵溶液，充分摇匀。放置15 min(放置时间与温度有关，温度低于20℃时放置30 min，温度在30℃～35℃时放置10 min，温度高于35℃时放置5 min）。

加入2.0 mL草酸溶液，充分摇匀，放置2 min～15 min，加入2.0 mL l，2，4-氨基萘酚磺酸溶液，充分摇匀。5 min后，于波长680 nm处，用1 cm比色皿，以试剂空白作参比测量吸光度。

35.2.4.2 校准曲线的绘制

吸取偏硅酸标准使用溶液0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00和10.00 mL于一系列50 mL比色管中，用纯水稀释至50 mL。以下操作同35.2.4.1。以偏硅酸质量( μg)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

35.2.5 分析结果的表述

水样中偏硅酸的质量浓度按式（64）计算。

ρ(H2SiO3)== …………………………（64）

式中：

ρ(H2SiO3)——水样中偏硅酸的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的比色管中偏硅酸的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

35.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

35.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.1 mg/L。

1. 氟化物

36.1 离子选择电极法

36.1.1 原理

氟化镧单晶对氟化物离子有选择性，在氟化镧电极膜两侧的不同浓度氟溶液之间存在电位差，这种电位差通常称为膜电位。膜电位的大小与氟化物溶液的离子活度有关。氟电极与饱和甘汞电极组成一对原电池。利用电动势与离子活度负对数值的线性关系直接求出水样中氟离子浓度。

36.1.2 试剂和材料

36.1.2.1 冰乙酸(ρ20＝1.06g/mL)。

36.1.2.2 氢氧化钠溶液(400g/L)：称取40g氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水中并稀释至100mL。

36.1.2.3 盐酸溶液(1＋1)：将盐酸(ρ20＝1.19g/mL)与纯水等体积混合。

36.1.2.4 离子强度缓冲液Ⅰ：称取348.2g柠檬酸三钠(Na3C6H5O7·5H2O)，溶于纯水中。用盐酸溶液调节pH为6后，用纯水稀释至1000mL。

36.1.2.5 离子强度缓冲液Ⅱ：称取59g氯化钠(NaCl)，3.48g柠檬酸三钠(Na3C6H5O7·5H2O)和57mL冰乙酸(36.1.3.1)，溶于纯水中，用氢氧化钠溶液调节pH为5.0～5.5后，用纯水稀释至1000mL。

36.1.2.6 氟化物标准储备溶液[ρ(F-)=1mg/mL]：称取0.2210g经105℃干燥2h 的氟化钠(NaF)，溶解于纯水中，并定容至100mL。储存于聚乙烯瓶中。

36.1.2.7 氟化物标准使用溶液[ρ(F-)=10μg/mL]: 吸取5.00mL氟化物标准储备溶液于500mL容量瓶中，用纯水稀释到刻度。

36.1.3 仪器和设备

36.1.3.1 氟离子选择电极和饱和甘汞电极。

36.1.3.2 离子活度计或精密酸度计。

36.1.3.3 电磁搅拌器。

36.1.4 分析步骤

36.1.4.1 校准曲线法

36.1.4.1.1吸取10.0mL水样于50mL烧杯中。若水样总离子强度过高，应取适量水样稀释到10mL。

36.1.4.1.2分别吸取氟化物标准使用溶液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或离子强度缓冲液Ⅱ。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）。

36.1.4.1.3加10mL离子强度缓冲液[若水样中干扰物质较多时用离子强度缓冲液Ⅰ，较清洁水样用离子强度缓冲液Ⅱ。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)。

36.1.4.1.4 以电位值(mV)为纵坐标，氟化物活度(ρ(F-)＝-lgF-)为横坐标，在半对数纸上绘制标准曲线。在标准曲线上查得水样中氟化物的质量浓度。

注：标准溶液系列与水样的测定应保持温度一致。

36.1.4.2 标准加入法

吸取50.0mL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，干扰物质较多的水样加离子强度缓冲液Ⅰ。以下步骤同36.1.4.1.3操作，读取平衡电位值(E1，mV)。

于水样中加入一小体积(小于0.5mL)的氟化物标准储备液，在搅拌下读取平衡电位值(E2，mV)。

注：E1与E2应相差30 mV～40mV。

36.1.5 分析结果的表述

36.1.5.1 校准曲线法

氟化物质量浓度(F-，mg/L) 可直接在校准曲线上查得。

36.1.5.2 标准加入法

水样中氟化物（F-）的质量浓度按式（65）计算。

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ρ(F-)＝ |  | ρ1×V1 | | |  | …………………………（65） |
|  | V2 | | |  |
| lg-1 | | E2－E1 | －1 | |
| K |

式中：

ρ(F-)——水样中氟化物(F-)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——加入标准储备溶液的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V1——加入标准储备溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V2——水样体积，单位为毫升（mL）；

K——测定水样的温度t℃时的斜率，其值为0.1985(273＋t)。

36.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

36.1.7 其他

本法最最低检测质量浓度为0.2mg/L。

36.2氟试剂双波长光谱法

36.2.1 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其他内成线性关系。当pH为4.5时，生成的颜色可稳定24h。本法采用双波长分光光度测定，可以消除试剂背景影响，提高灵敏度，节约80%的化学试剂用量，减少对环境的污染。

36.2.2 试剂和材料

36.2.2.1 硫酸(ρ20=1.84g/mL)。

36.2.2.2 硫酸银(Ag2SO4)。

36.2.2.3 丙酮。

36.2.2.4 氢氧化钠溶液(40g/L)。

36.2.2.5 盐酸溶液(1+11)。

36.2.2.6 缓冲溶液:称取85g乙酸钠(NaC2H3O2.·3H2O)，溶于800 mL纯水中。加入60 mL冰乙酸（ρ20=1.06g/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。

36.2.2.7 硝酸镧溶液：称取0.433g硝酸镧[La(NO3)3·6H2O]，加数滴盐酸溶液溶解。加纯水至500 mL。

36.2.2.8 氟试剂溶液：称取0.385g氟试剂(C19H15NO8，又名茜素氨羧络合剂或1，2-羰基蒽醌-3-甲基N，N-二乙酸)，放于少量纯水中，加数滴氢氧化钠溶液使之溶解。然后加入0.125g乙酸钠(NaC2H3O2·3H2O)，并加纯水至500mL。储存于棕色瓶内，保存在冷暗处。

36.2.2.9 氟化物标准储备溶液[ρ（F-）=1mg/mL]：称取0.2210g经105℃干燥2h的氟化钠（NaF），溶于纯水中，并定容至100 mL。储存于聚乙烯瓶中。

36.2.2.10 氟化物标准使用溶液[ρ（F-）=1μg/mL]：吸取5.00 mL氟化物标准储备溶液，于500 mL容量瓶中用纯水稀释至刻度，摇匀。再吸取该溶液10.00 mL于100mL容量瓶中，用纯水定容至刻度，摇匀。

36.2.2.11 酚酞溶液（1g/L）：称取0.1g酚酞(C20H14O4)溶于100 mL乙醇[ф(C2H5OH)=95%]中。

36.2.3 仪器和设备

36.2.3.1 全玻璃蒸馏器：1000mL 。

36.2.3.2 具塞比色管：10mL。

36.2.3.3 分光光度计。

36.2.4 分析步骤

36.2.4.1 水样预处理。

水样中有干扰物质时，需将水样在全玻璃蒸馏器(图4)中蒸馏。将400mL纯水置于1000mL蒸馏瓶中，缓缓加入200mL硫酸，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250 mL水样。若水样中含有氯化物，蒸馏前可按每毫克氯离子加入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。

注1：蒸馏水样时，勿使温度超过180℃，以防硫酸过多地蒸出。

注2：连续蒸馏几个水样时，可待瓶内硫酸溶液温度降低至120℃以下，再加入另一个水样。蒸馏过一个含氟高的水样后，必需在蒸馏另一个水样前加入250mL纯水。用同法蒸馏，以清除可能存留在蒸馏器中的氟化物。

注3：蒸馏瓶中的硫酸可以多次使用，直至变黑为止。

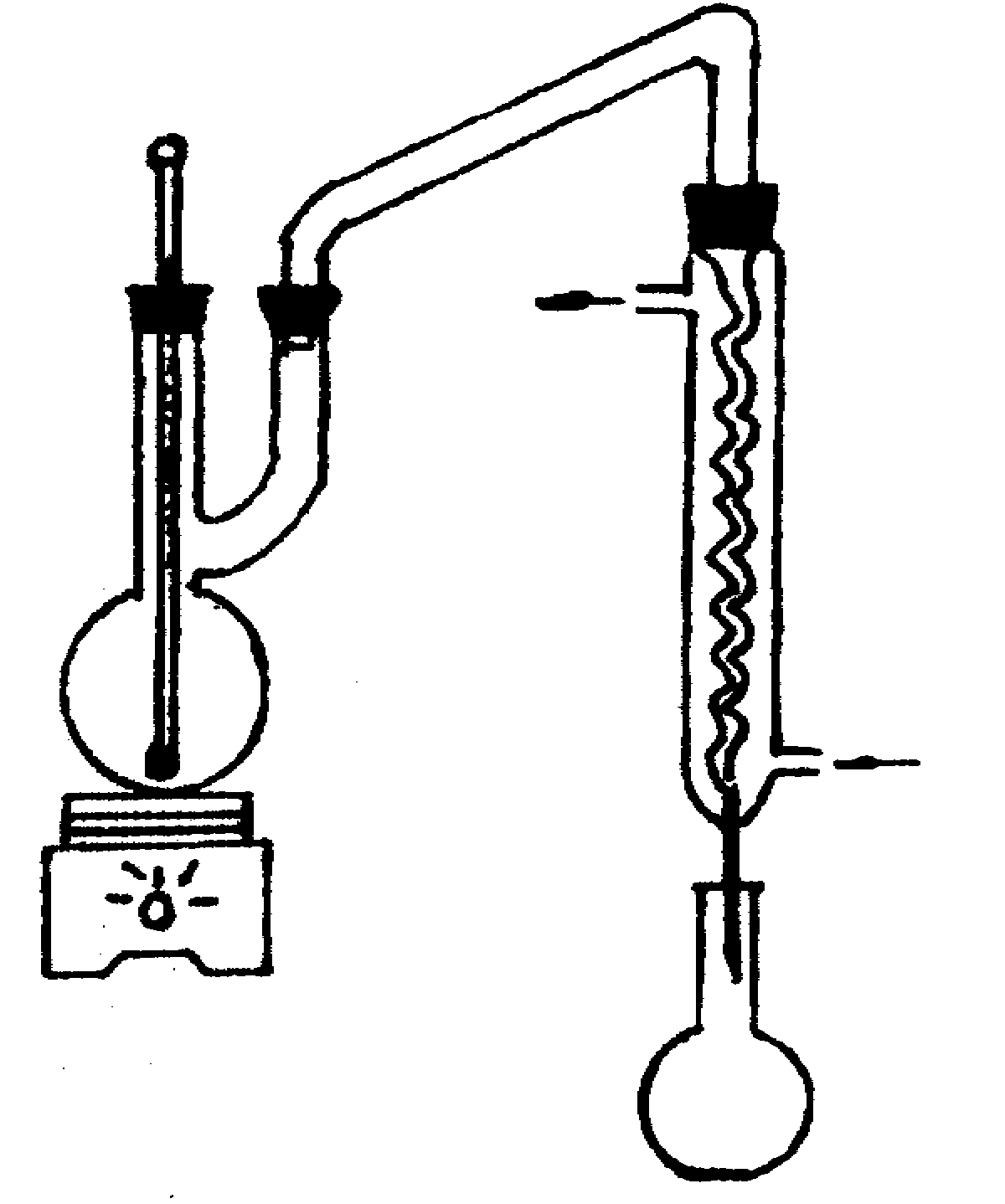


图4氟化物蒸馏装置

36.2.4.2 测定

吸取5.0mL澄清水样或经蒸馏法预处理的水样，置于10 mL比色管中。如水中氯化物大于50μg，可取适量，用纯水稀释至5.0 mL。

另吸取氟化物标准使用溶液0，0.25，0.50，1.00，3.00及5.00 mL，分别置于10 mL比色管中，各加纯水至5.00 mL。

向样品管和标准系列管各加入1 mL氟试剂溶液，及1mL缓冲液，混匀［由于反应生成的蓝色三元络合物随pH增高而变深，为使标准与试样的pH值一致，必要时可用酚酞指示剂调节pH到中性后再加入缓冲液，使各管的pH均在4.1～4.6之间］。缓缓加入1 mL硝酸镧溶液，摇匀。加入2mL丙酮，加纯水至10 mL刻度，摇匀。在室温放置60min。用1cm比色皿，以空气为参比，分别在波长450nm处和波长630nm处测定试剂空白管、标准管和样品管的吸光度。

36.2.5.2 K值的确定

令λ1=450nm和λ2=630nm，根据试剂空白在两波长下的吸光度（A），按公式（66）求K值。

Aλ1

Aλ2

K= 　　　　　 …………………………（66）

按式（67）求出ΔA：

ΔA=KAλ2－Aλ1=KA630－A450……………………………（67）

根据F-质量和ΔA绘制校准曲线，从曲线上查出氟化物质量。

36.2.5 分析结果的表述

水样中氟化物的质量浓度按式（68）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ（F-）= | m | …………………………（68） |
| V |

式中：

ρ（F-）——水样中氟化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——在校准曲线上查得氟化物的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

36.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

36.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.05mg/L。

36.3氟试剂光谱法

36.3.1 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其他内成线性关系。当pH为4.5时，生成的颜色可稳定24h。

36.3.2 试剂和材料

氟化物标准使用溶液[ρ（F-）=10μg/mL]：吸取5.00 mL氟化物标准储备溶液，于500 mL容量瓶中用纯水稀释至刻度。

除氟化物标准使用溶液外，其余试剂同36.2.2。

36.3.3 仪器和设备

同36.2.3。

36.3.4水样预处理：同36.2.4.1。

36.3.5 测定

吸取25.0mL澄清水样或经蒸馏法预处理的水样，置于50 mL比色管中。如水中氯化物大于50μg，可取适量，用纯水稀释至25 mL。

另吸取氟化物标准使用溶液0，0.25，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00及5.00 mL，分别置于50 mL比色管中，各加纯水至25 mL。

向样品管和标准系列管各加入5 mL氟试剂溶液及2mL缓冲液，混匀[由于反应生成的蓝色三元络合物随pH增高而变深，为使标准与试样的pH值一致，必要时可用酚酞指示剂调节pH到中性后再加入缓冲液，使各管的pH均在4.1～4.6之间。]。

缓缓加入5 mL硝酸镧溶液，摇匀。加入10 mL丙酮，加纯水至50 mL刻度，摇匀。在室温放置60min。于波长620nm处，用1cm比色皿，以纯水参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出氟化物质量。

36.3.6 分析结果的表述

水样中氟化物的质量浓度按式（69）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ（F-）= | m | …………………………（69） |
| V |

式中：

ρ（F-）——水样中氟化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——在校准曲线上查得氟化物的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

36.3.7 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

36.3.8 其他

本法最低检测质量浓度为0.1mg/L。

36.4离子色谱法

36.4.1 原理

水样注入仪器后，在淋洗液(碳酸盐-碳酸氢盐水溶液)的携带下流经阴离子分离柱。由于水样中各种阴离子对分离柱中阴离子交换树脂的亲和力不同，移动速度亦不同，从而使彼此得以分离。随后流经阴离子抑制柱，碳酸盐、碳酸氢盐被转变成碳酸，使背景电导降低。最后通过电导检测器，依次输出F-、Cl-、NO3-、Br-和SO42-的电导信号值(峰高或峰面积)。通过与标准比较，可做定性和定量分析。

36.4.2 试剂和材料

以下配制试剂所用纯水均为电导小于1μS/cm的去离子水，所用试剂均为优级纯。

36.4.2.1 淋洗储备液：称取2.52g碳酸氢钠(NaHCO3)和2.65g无水碳酸钠(Na2CO3)，共溶于少量水中，在1000mL容量瓶中定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

36.4.2.2 淋洗使用液：量取200mL淋洗储备液用水稀释至2000mL 。

36.4.2.3 再生液[c(H2SO4)=0.0125mol/L]：吸取6.9mL浓硫酸(ρ20=1.84g/mL)，在不断搅拌下缓慢加入100mL水中，稀释至10L。贮于聚乙烯瓶中。

36.4.2.4 氟化物标准储备溶液[ρ（F-）=1.000mg/mL]：称取2.210g在干燥器中干燥过的氟化钠(NaF)，溶于少量淋洗使用液中，移入1000mL容量瓶，用淋洗使用液定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

36.4.2.5 氯化物标准储备溶液[ρ（Cl-）=1.000mg/mL]：称取1.648g于500℃～600℃灼烧至恒重的氯化钠(NaCl)，溶于少量淋洗使用液中，移入1000mL容量瓶，用淋洗使用液定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

36.4.2.6 溴化物标准储备溶液[ρ（Br-）=1.000mg/mL]：称取1.489g在干燥器中干燥过的溴化钾(KBr)，溶于少量淋洗使用液中，移入1000mL容量瓶，用淋洗使用液定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

36.4.2.7 硝酸盐标准储备溶液[ρ（NO3-）=1.000mg/mL]：称取1.631g于120℃～130℃干燥至恒重的硝酸钾(KNO3)，溶于少量淋洗使用液中，移入1000mL容量瓶，用淋洗使用液定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

36.4.2.8 硫酸盐标准储备溶液[ρ（SO42-）=1.000mg/mL]：称取1.814g于105℃干燥过2h的硫酸钾(K2SO4)，溶于少量淋洗使用液中，移入1000mL容量瓶，用淋洗使用液定容。贮于聚乙烯瓶中，冰箱内保存。

36.4.2.9 混合标准使用溶液：分别吸取已放置至室温的氟化物、氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐标准储备溶液2.00mL，24.0mL，3.20mL，20.0mL和24.0mL于1000mL容量瓶中，用淋洗使用液定容。此溶液氟化物、氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐的质量浓度分别为2.00，24.0，3.20，20.0和24.0 mL/L。

36.4.3 仪器和设备

36.4.3.1 离子色谱仪。

36.4.3.1.1阴离子分离柱。

36.4.3.1.2阴离子保护柱。

36.4.3.1.3阴离子抑制柱。

36.4.3.1.4电导检测器。

36.4.3.2 双笔记录仪(或积分仪)。

36.4.3.3 进样器：5mL或10mL。

36.4.4 分析步骤

36.4.4.1 水样预处理

吸取9.00mL水样于10mL具塞比色管中，加1.00mL淋洗储备液，摇匀，待测。

36.4.4.2 样品测定

36.4.4.2.1色谱条件

柱温：室温。

淋洗液流量：2.0mL/min。

进样量：100μL。

电导检测器灵敏度：根据待测离子含量设定。

36.4.4.2.2定性分析：用注射器注入1mL～2mL待测试样，记录色谱图。根据保留时间确定离子种类，出峰顺序为F-、Cl-、NO3-、Br-和SO42-。

36.4.4.2.3定量分析：测量各离子对应的峰高(或峰面积)，用外标法定量。

36.4.4.3 校准曲线的绘制

分别吸取混合标准使用溶液0，2.50，5.00，10.0，25.0，50.0mL于6 个100mL容量瓶中，用淋洗使用液定容，摇匀。所配制标准系列各离子质量浓度见表20。以下操作步骤同36.4.4.2。

表20标准系列各离子质量浓度

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 离子Xz- | ρ(Xz-)/（mg/L） | | | | | |
| F- | 0.00 | 0.050 | 0.100 | 0.200 | 0.500 | 1.00 |
| Cl- | 0.00 | 0.60 | 1.20 | 2.40 | 6.00 | 12.0 |
| NO3- | 0.00 | 0.080 | 0.160 | 0.320 | 0.800 | 1.60 |
| Br- | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 10.0 |
| SO42- | 0.00 | 0.60 | 1.20 | 2.40 | 6.00 | 12.0 |

以质量浓度为横坐标，峰高(或峰面积)为纵坐标，分别绘制F-、Cl-、NO3-、Br-和SO42-的校准曲线。

36.4.5 分析结果的表述

水样中F-、Cl-、NO3-、Br-和SO42-的质量浓度按式（72）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Xz-)= | ρ1 | …………………………（72） |
| 0.9 |

式中：

ρ(Xz-)——水样中F-、Cl-、NO3-、Br-和SO42-的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——从校准曲线上查得试样中F-、Cl-、NO3-、Br-和SO42-的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

0.9——稀释水的校正系数。

36.4.6　精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

36.4.7 其他

若进样100μL测定，则最低检测质量浓度为F-，0.01mg/L；Cl- ，0.1mg/L；Br-，0.05mg/L；NO3- ，0.05 mg/L；SO42-，0.2ng/L。

1. 氯化物

37.1 硝酸银容量法

37.1.1 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。

37.1.2 试剂和材料

37.1.2.1 高锰酸钾。

37.1.2.2 乙醇[φ3.2H5OH)=95％]。

37.1.2.3 过氧化氢[ω3.2O2)=30％]。

37.1.2.4 氢氧化钠溶液(2g/L)：称取0.2g氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水并稀释至100mL。

37.1.2.5 硫酸溶液[c(1／2H2SO4)＝0.05mol/L]：吸取2.8mL硫酸（ρ20=1.84g/mL）缓缓加入纯水中并稀释至1000mL。

37.1.2.6 氢氧化铝悬浮液：称取125g硫酸铝钾[KAl(SO4) 2·12H2O]或硫酸铝铵[NH4Al(SO4) 2·12H2O]，溶于1000mL纯水中。加热至60℃，缓缓加入55mL氨水(ρ20＝0.88g/mL)，使氢氧化铝沉淀完全。充分搅拌后静置，弃去上清液，用纯水反复洗涤沉淀，至倾出上清液中不含氯离子(用硝酸银溶液试验)为止。然后加入300mL纯水成悬浮液，使用前振摇均匀。

37.1.2.7 铬酸钾溶液(50g/L)：称取5g铬酸钾(K2CrO4)，溶于少量纯水中，滴加硝酸银标准溶液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。

37.1.2.8 氯化钠标准溶液[ρ(Cl-)=0.5mg/mL]：称取8.2420g经700℃烧灼1h的氯化钠(NaCl)，溶于纯水中并定容至1000mL。再从此溶液中吸取10.00mL，用纯水定容至100mL。

37.1.2.9 硝酸银标准溶液[c(AgNO3)＝0.014mol/L]：称取2.4g硝酸银(AgNO3)，溶于纯水，并定容至1000mL。储存于棕色试剂瓶内。用氯化钠标准溶液标定。

标定：吸取25.00mL氯化钠标准溶液，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，用硝酸银标准溶液滴定，直至产生淡橘黄色为止。按式(71)计算硝酸银的浓度。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| m＝ | 25×0.50 | ……………………（71） |
| V1－V0 |

式中：

m ——1.00mL硝酸银标准溶液相当于氯化物(Cl-)的质量，单位为毫克（mg）；

V0——滴定空白的硝酸银标准溶液用量，单位为毫升（mL）；

V1——滴定氯化钠标准溶液的硝酸银标准溶液用量，单位为毫升（mL）。

根据标定的浓度，校正硝酸银标准溶液的浓度，使1.00mL相当于氯化物0.50mg（以Cl-计)。

37.1.2.10 酚酞指示剂(5g/L)：称取0.5g酚酞(C20H14O4)，溶于100mL乙醇[ *φ醇*(C2H5OH)=95％]中。

37.1.3 仪器和设备

37.1.3.1 锥形瓶：250mL。

37.1.3.2 滴定管：25mL（棕色）。

37.1.3.3 无分度吸管：50 mL和25mL。

37.1.4 分析步骤

37.1.4.1 水样预处理

37.1.4.1.1对有色的水样：取150mL，置于250mL锥形瓶中。加2mL氢氧化铝悬浮液，振荡均匀，过滤，弃去初滤液20mL。

37.1.4.1.2对含有亚硫酸盐和硫化物的水样：将水样用氢氧化钠溶液调节至中性或弱碱性，加入1mL过氧化氢，搅拌均匀。

37.1.4.1.3对耗氧量大于15mg/L的水样：加入少许高锰酸钾晶体，煮沸，然后加入数滴乙醇还原过多的高锰酸钾，过滤。

37.1.4.2 测定

37.1.4.2.1吸取50.0mL水样或经过预处理的水样 (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。

37.1.4.2.2分别加入2滴酚酞指示剂，用硫酸溶液或氢氧化钠溶液调节至溶液红色恰好褪去。各加1mL铬酸钾溶液，用硝酸银标准溶液滴定，同时用玻璃棒不停搅拌，直至溶液生成橘黄色为止。

注１：本法只能在中性溶液中进行滴定，因为在酸性溶液中铬酸银溶解度增高，滴定终点时，不能形成铬酸银沉淀。在碱性溶液中将形成氧化银沉淀。

注２：铬酸钾指示终点的最佳浓度为1.3×10-2mol/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5.1×10-3mol/L。同时用空白滴定值予以校正。

37.1.5 分析结果的表述

水样中氯化物的质量浓度按式（72）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(Cl-)＝ | (V1－V0)×0.50×1000 | …………………………（72） |
| V |

式中：

ρ(Cl-)——水样中氯化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V0——空白试验消耗硝酸银标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

V1——水样消耗硝酸银标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

37.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

37.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为1.0mg/L。

37.2 离子色谱法

同36.3。

1. 碘化物

38.1 催化还原光谱法

38.1.1 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。

38.1.2试剂和材料

本方法配制试剂所用的纯水均指按38.1.2.1处理后的水。

38.1.2.1 纯水(无碘化物)：将蒸馏水按每升加2g氢氧化钠后重蒸馏。

38.1.2.2 氯化钠溶液(260g／L)：称取26g经700℃灼烧2h的优级纯氯化钠(NaCl)，溶于纯水并稀释至100mL。

38.1.2.3 亚砷酸溶液（4.946g／L）：称取4.946g三氧化二砷[(As2O3) ，必要时三氧化二砷可按下法精制——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℃烘干，备用]，加500mL纯水，10滴硫酸（ρ20=1.84g／mL），加热使全部溶解。用纯水稀释至1000mL。**警告--此溶液剧毒!**

38.1.2.4 硫酸溶液(1＋3)。

38.1.2.5 硫酸铈溶液{c[Ce(SO4)2]=0.02mol／L}：称取8.086g硫酸铈[Ce(SO4)2·4H20]或12.65g硫酸铈铵[Ce((SO4)2·2(NH4)2SO4·4H20)溶于500mL纯水中，加44mL硫酸(ρ20=1.84g／mL)，用纯水稀释至1000mL。

38.1.2.6 硫酸亚铁铵溶液(15g／L)：称取1.5g硫酸亚铁铵[Fe(NH4)2（SO4）2·6H2O]，溶于纯水中，加入2.5mL硫酸溶液(38.1.3.4)，并用纯水稀释至100mL。临用前配制。

38.1.2.7 硫氰酸钾溶液(40g／L)：称取4.0g硫氰酸钾(KSCN)溶于纯水中，并稀释至100mL。

38.1.2.8 碘化物标准储备溶液[ρ(I-)=100μg／mL]：称取0.1308g经硅胶干燥器干燥24h的碘化钾(KI)，溶于纯水中，并定容至1000mL。

38.1.2.9 碘化物标准使用溶液Ⅰ[ρ(I-)=1μg／mL]：临用时，吸取5.00mL碘化物标准储备溶液于500mL容量瓶中，用纯水稀释到刻度。

38.1.2.10 碘化物标准使用溶液Ⅱ[ρ(I-)=0.01μg／mL]：临用时，吸取5.00mL碘化物标准使用溶液Ⅰ于500mL容量瓶中，用纯水定容到刻度。

38.1.3 仪器和设备

38.1.3.1 分光光度计。

38.1.3.2 恒温水浴：控温精度±0.5℃。

38.1.3.3 秒表。

38.1.3.4 具塞比色管：25mL。临用前清洗，并注意防止铁的污染。

38.1.4 分析步骤

38.1.4.1 低浓度其他(1.0μg／L～10μg／L)的测定

按表21配制标准系列、水样及A、B管，并向各管加入试剂。摇匀后，置于（30±0.5）℃恒温水浴中20min，使温度达到平衡。

表21碘化物测定各管试剂加入量（单位为毫升）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 管号 | 碘化物标准  使用溶液Ⅱ  （38.1.3.10） | 水样 | 纯水  （38.1.3.1） | 氯化钠溶液  （38.1.3.2） | 亚砷酸溶液  （38.1.3.3） | 硫酸溶液  （38.1.3.4） |
| 标准1 | 1.00 | 0 | 9.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| 标准2 | 3.00 | 0 | 7.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| 标准3 | 5.00 | 0 | 5.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| 标准4 | 7.00 | 0 | 3.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| 标准5 | 10.00 | 0 | 0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| 标准6 | 0 | 0 | 10.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| 样品 | 0 | 10.0 | 0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| B管 | 0 | 10.0 | 0.5 | 1.0 | 0 | 1.0 |
| A管 | 0 | 0 | 10.5 | 1.0 | 0 | 1.0 |

按下秒表计时，每隔30s，依次向各管加0.50mL硫酸铈溶液，密塞迅速摇匀，放回水浴中保温。于水浴中放置（20±0.1）min后，每隔30s，依次向各管加1.00mL硫酸亚铁铵溶液，密塞迅速摇匀，放回水浴中。随后，每隔30s，依次向各管加1.00mL硫氰酸钾溶液，在室温放置45min，于波长510nm处，用1cm比色皿，以纯水作参比，测量吸光度。绘制校准曲线。

注１：　每管加硫酸铈溶液到加硫酸亚铁铵溶液的间隔均为（20±0.1）min。

注２：　校准曲线呈向下弯曲，并不呈良好线性。因此校准曲线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。以吸光度对数值作图，可得直线关系的校准曲线。

注３：　在测定低浓度碘化物水样时应经过A，B管的校正，以消除由于水样中氧化还原物质对测定的干扰。当A管吸光度大于B管时，说明水样中有还原性物质还原部分高铈离子。或所生成的高铁离子，使比色液变浅，应将水样测得的吸光度加上(A-B)。以校正由还原性物质造成的误差。当B管吸光度大于A时，水样中可能存在氧化性物质的干扰，因此将水样的吸光度减去(B-A)。

38.1.4.2 高浓度其他(10μg／L～100μg／L)的测定

校准曲线绘制：吸取碘化物标准使用溶液I0，1.00，3.00，5.00，7.00，10.00mL分别于25mL具塞比色管中，加纯水至10.0mL，以下操作同38.1.4.1。

取水样10.0mL，以下操作同38.1.4.1。

注：高浓度其他的分析，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。

38.1.5 分析结果的表述

水样中碘化物（I-）的质量浓度按式（73）计算。

……………………（73）

式中：

*ρ*(I-)——水样中碘化物(I-)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m* ——从校准曲线上查得试样中碘化物的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

37.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

37.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为1μg/L(I-)。

38.2 气相色谱法

38.2.1 原理

在酸性条件下，水样中的碘化物与重铬酸钾发生氧化还原反应析出碘，它与丁酮生成3-碘-2-丁酮，用气相色谱法电子捕获检测器进行定量测定。

38.2.2 试剂和材料

38.2.2.1 纯水(无碘化物)：将蒸馏水按每升加2g氢氧化钠后重蒸馏。

38.2.2.2硫酸溶液[c(H2SO4)=2.5mol／L]：量取139mL硫酸(ρ20=1.84g／mL，优级纯)，缓慢地加到500mL纯水中，并稀释至1000mL。

38.2.2.3 重铬酸钾溶液(0.5g/L)。

38.2.2.4 丁酮：重蒸馏，收集79℃～80℃馏份。

38.2.2.5 环已烷：重蒸馏，收集80℃～81℃馏份。

38.2.2.6 硫代硫酸钠溶液(0.5g／L)。

38.2.2.7 无水硫酸钠：600℃烘烤4h，冷却后密封保存。

38.2.2.8 碘化钾（优级纯）。

38.2.2.9 碘化物标准储备溶液[ρ(I-)=100μg／mL]：称取0.1308g预先在110℃烘干至恒量的碘化钾，加纯水溶解，并定容至1000mL。

38.2.2.10 碘化物标准使用溶液[ρ(I-)=0.1μg／mL，ρ(I-)=0.01μg／mL]：临用时将碘化物标准储备溶液用纯水稀释而成

38.2.3仪器和设备

38.2.3.1气相色谱仪。

38.2.3.2 电子捕获检测器。

38.2.3.3 记录仪：满量程1mV。

38.2.3.4 微量注射器：10μL。

38.2.3.5 分液漏斗：60mL。

38.2.3.6 氮气钢瓶：高纯氮（99.999％）。

38.2.3.7色谱条件

　a) 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱，长2m，内径3mm。

b)填充物

载体：Chromosorb W A W DMCS 80目～100目。固定液及含量：OV-17(0.5％)＋OV-210(3.0％)。

c)涂渍固定液的方法：根据载体的重量称取一定量的OV—17和OV—210溶解于丙酮中并加入载体。在红外灯下挥去溶剂，按普通方法装柱。

d)色谱柱老化：将填充好的色谱柱装机(不接检测器)，通氮气于220℃连续老化48h。

38.2.4 分析步骤

38.2.4.1样品处理

水样采集及储存方法：用玻璃瓶采集水样，尽快测定。

水样预处理：取10mL水样于60mL分液漏斗中，加0.2mL硫代硫酸钠溶液，混匀，加0.1mL硫酸溶液，加入0.5mL丁酮，混匀。加入lmL重铬酸钾，振荡lmin，放置l0min，加入10.0mL环已烷，振荡萃取2min，弃去水相，用纯水洗涤环已烷萃取液2次，每次5mL，弃去水相，环已烷萃取液经无水硫酸钠脱水干燥后收集于l0mL具塞比色管中供色谱测定。

38.2.4.2仪器工作条件

a)气化室温度：230℃。

b) 柱温：100℃。

c)检测器温度：230℃。

d)载气流速(N2)：35mL／min

e)衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

38.2.4.3 校准

38.2.4.3.1定量分析中的校准方法：外标法。

38.2.4.3.2 标准样品

a)使用次数：每次分析样品时用新标准使用液绘制校准曲线；

b)标准样品制备；

c) 碘化物标准储备溶液[ρ(I-)=100μg／mL]：称取0.1308g预先在110℃烘干至恒量的碘化钾，加纯水溶解，并定容至1000mL；

d) 碘化物标准使用溶液[ρ(I-)=0.1μg／mL，ρ(I-)=0.01μg／mL]：临用时将碘化物标准储备溶液[c）]用纯水稀释而成。

38.2.4.3.3 校准曲线的绘制

取6个60mL分液漏斗，分别加入碘化物标准使用溶液(水样中碘化物的含量l μg／L～10μg／L时，使用0.01μg／mL的碘化物标准使用溶液；水样中碘化物含量在10～100μg/L时，使用0.1μg／mL的碘化物标准使用溶液)0，1.0，3.0，5.0，7.0，10.0mL。补加纯水至10mL，分别向各分液漏斗中加0.2mL硫代硫酸钠溶液，以下操作同38.2.5.1。

分别取5μL环已烷萃取液进行色谱分析，测定碘丁酮色谱峰高，以峰高为纵坐标，碘化物质量为横坐标，绘制校准曲线。

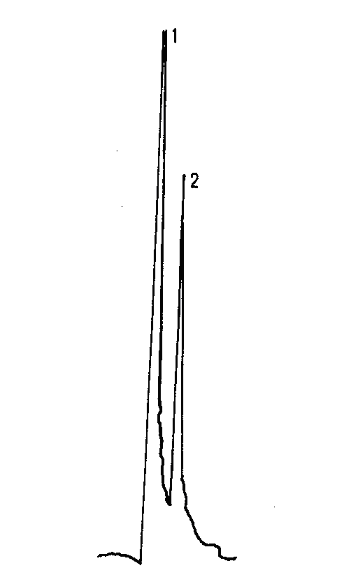
38.2.4.4 测定

38.2.4.4.1进样：以注射器人工进样，取5μL待测样品注入色谱仪。

38.2.4.4.2记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应化合物。

38.2.4.4.3色谱图的考察

a) 标准色谱图：见图5



1 溶剂；

2 碘丁酮。

图5 碘丁酮标准色谱图

b) 定性分析

1) 组分出峰顺序：溶剂峰；碘丁酮峰；

2) 保留时间：碘丁酮，1.35min。

c) 定量分析

色谱峰高的测定：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高的最大值对基线作垂线为峰高。单位为mm。

38.2.5分析结果的表述

水样中碘化物(I-)的质量浓度按式（74）计算。

…………………………（74）

式中：

*ρ*(I-)——水样中碘化物(I-)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）

*m* ——用样品峰高在校准曲线上查得碘化物的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

38.2.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

38.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为1μg/L。

38.3 离子色谱法

38.3.1 原理

水样注入仪器后，在淋洗液的携带下流经阴离子分离柱，由于水样中各种阴离子对分离柱中阴离子交换树脂的亲和力不同，移动速度亦不同，从而使碘化物与其他离子得以分离。分离出来的碘离子流经安培检测器，在一定的电极电位下，发生电极反应，所产生的电流强度在一定浓度其他内与碘离子含量成正比。

38.3.2 试剂和材料

38.3.2.1 氢氧化钠溶液（4g/L）：称取2 g氢氧化钠，加纯水溶解后，稀释至500mL。

38.3.2.2 淋洗液[c(Na2CO3)=0.015mol/L]：称取1.60 g碳酸钠(Na2CO3)，加纯水溶解后，稀释至1000 mL。

38.3.2.3碘化物标准储备溶液[ρ(I-)=100μg／mL]：同38.1.2.8。

38.3.2.4碘化物标准使用溶液Ⅰ[ρ(I-)=1μg／mL]：同38.1.2.9。

38.3.2.5碘化物标准使用溶液Ⅱ[ρ(I-)=0.01μg／mL]：同38.1.2.10。

38.3.3 仪器和设备

38.3.3.1 离子色谱仪

a)　阴离子保护柱。

b)　阴离子分离柱。

c)　安培检测器：配有银电极。

38.3.3.2 记录仪

38.3.4 分析步骤

38.3.4.1 色谱条件

a)　柱温：室温（18～25）℃。

b)　淋洗液流量：2.0mL/min。

c)　进样量：100μL。

d)　安培检测器施加电位：＋0.26V。

38.3.4.2 样品测定

用注射器注入1mL～2mL水样，记录色谱图。根据保留时间定性，测量峰高用外标法定量。

38.3.4.3 校准曲线的绘制

吸取碘化物标准使用溶液Ⅱ0，2.50，5.00，10.00，25.00，50.00或碘化物标准使用溶液Ⅰ1.00，5.00，10.00mL于一系列100mL容量瓶中，用纯水稀释至接近刻度，滴加氢氧化钠溶液至pH≈7，用纯水定容至刻度。此标准系列碘含量分别为0.00，0.25，0.50，1.00，2.50，5.00，10.00，50.00，100.0μg/L。以下操作同38.3.4.2。

以碘化物质量浓度（μg/L）为横坐标，峰高为纵坐标，绘制校准曲线。

38.3.5 分析结果的表述

水样中碘化物（I-）的质量浓度按式（75）计算。

…………………………（75）

式中：

*ρ*(I-)——水样中碘化物(I-)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*ρ1*(I-)——从校准曲线上查得水样中碘化物(I-)的质量浓度，单位为微克（µg/L）。

38.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

38.3.7其他

本法最低检测质量浓度为10.25μg/L。

38.4高浓度碘化物比色法

38.4.1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。

38.4.2 试剂和材料

38.4.2.1 磷酸(ρ20=1.69g／mL)。

38.4.2.2 饱和溴水：吸取约2mL溴，加入纯水100mL，摇匀，保存于冰箱中。

38.4.2.3 碘化钾溶液(10g／L)：临用时配制。

38.4.2.4 甲酸钠溶液(200g／L)。

38.4.2.5 碘化物标准储备溶液[ρ(I-)=100μg／mL]：称取0.1308g于硅胶干燥器中放置24h的碘化钾(KI， 优级纯)，溶于纯水中，并定容至1000mL。

38.4.2.6 碘化物标准使用溶液[ρ(I-)=1μg／mL]：临用前将碘化物标准储备溶液用纯水稀释而成。

38.4.2.7 淀粉溶液(0.5g／L)：称取0.05g可溶性淀粉，加入少量纯水润湿。倒入煮沸的纯水中，并稀释至100mL。冷却备用。临用时配制。

38.4.3仪器和设备

38.4.3.1 分光光度计。

38.4.3.2 具塞比色管：25mL。

38.4.4 分析步骤

吸取10.0mL水样于25mL具塞比色管中。另取25mL具塞比色管8支，分别加入碘化物标准使用溶液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。

于各管中分别加入3滴磷酸，再滴加饱和溴水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滴～3滴，放入原沸水浴中2min，取出冷却。

向各管加1.0mL碘化钾溶液，混匀，于暗处放置15min后，各加10mL淀粉溶液。15min后加纯水至25mL刻度，混匀，于波长570nm处，用2cm比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从校准曲线上查出碘化物的质量。

38.4.5分析结果的表述

水样中碘化物（I-）的质量浓度按式（76）计算。

 …………………………（76）

式中：

*ρ*(I-)——水样中碘化物(I-)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m* ——从校准曲线上查得碘化物的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

38.4.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

38.4.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.05mg／L(以I-计)。

1. 二氧化碳

39.1 原理

游离二氧化碳能定量地与氢氧化钠反应生成碳酸氢盐，等当点pH为8.3，以酚酞作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定水样，由氢氧化钠标准溶液的消耗量即可计算出水样中游离二氧化碳的含量。

39.2 试剂和材料

以下配制试剂(及操作步骤)中所用纯水均为无二氧化碳水。

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

39.2.2 酒石酸钾钠溶液(500 g/L)：称取50 g酒石酸钾钠(KNaC4H406)溶于纯水中，稀释至100 mL，加4滴酚酞指示剂，用盐酸溶液滴定至红色刚好消失。

39.2.3 氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=0.05 mol/L]

配制：称取20 g氢氧化钠，溶于100 mL纯水中，摇匀，移入聚乙烯瓶中，密闭放置至溶液清亮。吸取上层清液10 mL，注入装有1000 mL纯水的聚乙烯瓶中，密闭保存。

标定：称取0.2 g～0.3 g(精确到0.0001 g)于105℃～110℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾(HOOCC6H4COOK，基准试剂)于250 mL锥形瓶中，加50 mL纯水溶解，加4滴酚酞指示剂，用配制的氢氧化钠溶液滴定至粉红色。同时做空白试验。

计算：按式（77）计算氢氧化钠标准溶液浓度。

c(NaOH)= …………………………（77）

式中：

c(NaOH)——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克（g）；

V——滴定邻苯二甲酸氢钾所消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

204.2——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

39.2.4 酚酞指示剂(5 g/L)：称取0.25 g酚酞(C20H1404)，用乙醇 [(C2H5OH)=95%]溶解并稀释至50 mL。

39.2.５盐酸溶液[c(HCl)=0.1 mol/L]。

39.3 仪器和设备

39.3.1 滴定管：25 mL。

39.3.2 移液管：50 mL。

39.3.3 锥形瓶：250 mL。

39.4 分析步骤

39.4.1 用移液管以虹吸法吸取50.00 mL水样，将移液管插入到250 mL锥形瓶的底部，缓缓放出水样。加4滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色不褪[若在滴定中发现水样浑浊，可另取水样于滴定前加入1 mL酒石酸钾钠溶液以消除干扰]。

39.4.2 对于游离二氧化碳含量较高的碳酸泉水，在按39.5.1步骤测定的基础上，应按下述方法重测。

准确吸取比39.4.1步骤中消耗量略少的氢氧化钠标准溶液于250 mL锥形瓶中，然后用移液管以虹吸法取50.00 mL水样，沿内壁缓缓放入锥形瓶内，加4滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色不褪。滴定消耗氢氧化钠标准溶液的量应包括滴定前的加入量。

39.5 分析结果的表述

水样中游离二氧化碳的质量浓度按式（78）计算。

ρ(CO2)= …………………………（78）

式中：

ρ(CO2)——水样中游离二氧化碳的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c(NaOH)——氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V1——滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

44——二氧化碳(CO2)的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

39.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

1. 硝酸盐

40.1 麝香草酚光谱法

40.1.1 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。

40.1.2 试剂和材料

40.1.2.1 氨水(ρ20＝0.88g/mL)。

40.1.2.2 乙酸溶液(1＋4)。

40.1.2.3 氨基磺酸铵溶液(20g/L)：称取2.0g氨基磺酸铵 (NH4SO3NH2)，用乙酸溶液溶解，并稀释为100mL。

40.1.2.4 麝香草酚乙醇溶液(5g/L)：称取0.5g麝香草酚[(CH3)(C3H7)C6H3OH，Thymol，又名百里酚]，溶于无水乙醇中，并稀释至100mL。

40.1.2.5 硫酸银硫酸溶液(10g/L)：称取1.0g硫酸银(Ag2SO4)，溶于100mL 硫酸(ρ20＝1.84g/mL)中。

40.1.2.6 硝酸盐标准储备溶液[ρ（NO3-）=5mg/mL]:称取8.153g经105℃～110℃干燥1h 的硝酸钾(KNO3)，溶于纯水中，并定容至1000mL。

40.1.2.7 硝酸盐标准使用溶液[ρ（NO3-）=50μg/mL]：吸取10.00mL硝酸盐标准储备溶液(40.1.3.6)定容至1000mL容量瓶中。

40.1.3 仪器和设备

40.1.3.1 具塞比色管：50mL。

40.1.3.2 分光光度计。

40.1.4 分析步骤

吸取1.00mL水样于干燥的50mL比色管中。另取50mL比色管7支，分别加入硝酸盐标准使用溶液0，，0.05，0.10，0.30，0.50，0.70和1.00mL，用纯水稀释至1.00mL。

向各管加入0.1mL氨基磺酸铵溶液，摇匀后放置5min。各加0.2mL麝香草酚乙醇溶液。由比色管中央直接滴加到溶液中，勿沿管壁流下。摇匀后加2mL硫酸银硫酸溶液，混匀后放置5 min。加8mL纯水，混匀后滴加氨水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。

于波长415nm处，用2cm比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品中硝酸盐的质量。

40.1.5 分析结果的表述

水样中硝酸盐的质量浓度按式（79）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(NO3-)＝ | m | …………………………（79） |
| V |

式中：

ρ(NO3-)——水样中硝酸盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线查得硝酸盐的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

40.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

40.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为2.5mg/L。

40.2 离子色谱法

同36.4。

40.3 紫外光谱法

40.3.1 原理

在波长220nm处，硝酸盐对紫外光有强烈的吸收，在一定浓度其他内吸光度与硝酸盐的含量成正比。

溶解的有机物在波长220nm和275nm处均有吸收，而硝酸盐在波长275nm处没有吸收，从而可通过测定波长275nm处的吸光度对硝酸盐的吸光度进行校正。

40.3.2 试剂和材料

40.3.2.1 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。

40.3.2.2 盐酸溶液(1＋11)。

40.3.2.3 硝酸盐标准储备溶液[ρ(NO3-)=100μg/mL]：称取0.1631g经105℃干燥2h的硝酸钾(KNO3)溶于纯水中并定容至1000mL，每升中加入2mL三氯甲烷，至少可稳定6个月。

40.3.2.4 硝酸盐标准使用溶液[ρ(NO3-)=10μg/mL]：吸取50.0mL硝酸盐标准储备溶液于500 mL容量瓶中，用纯水定容。

40.3.3 仪器和设备

40.3.3.1 紫外分光光度计及石英比色皿。

40.3.3.2 具塞比色管：50mL。

40.3.4 分析步骤

40.3.4.1 水样预处理：吸取50.0mL水样于50mL比色管中(必要时应用滤膜除去浑浊物质)，加1mL盐酸溶液酸化。

40.3.4.2 标准系列制备：分别吸取硝酸盐标准使用溶液0，1.00，5.00，10.0，20.0，30.0，35.0mL于50mL比色管中，配成0mg/L～7mg/L硝酸盐标准系列，用纯水稀释至50mL，各加1mL盐酸溶液。

40.3.4.3 用纯水调节仪器吸光度为0，分别在220nm和275nm波长测定吸光度。

40.3.5 分析结果的表述

用波长220nm处标准及样品的吸光度值减去2倍的波长275nm处的相应吸光度值，绘制校准曲线，在曲线上直接读出样品中硝酸盐的质量浓度(NO3-，mg/L)。

注：若波长275nm吸光度的2倍大于波长220nm吸光度的10%时，不适用本法。

40.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

40.3.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.2mg/L。

1. 亚硝酸盐

41.1原理

采用重氮偶合光谱法。在pH=l.7以下，水中亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺重氮化，再与盐酸N-(1-萘)-乙烯二胺产生偶合反应，生成紫红色的偶氮染料，比色定量。

41.2 试剂和材料

41.2.1 氢氧化铝悬浮液：称取125g硫酸铝钾[KAl(SO4)2·12H2O]或硫酸铝铵[NH4Al(SO4)2·12H2O]，溶于1000mL纯水中，加热至60℃，缓缓加入55mL氨水（ρ20=0.88g/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，至倾出上清夜中不含氯离子（用硝酸银溶液试验）为止。然后加入300mL纯水成悬浮液，使用前振摇均匀。

41.2.2 对氨基苯磺酰胺溶液(10g／L)：称取5g对氨基苯磺酰胺(NH2C6H4SO2NH2)，溶于350mL盐酸溶液（1＋6）中，用纯水稀释至500mL。此溶液可稳定数月。

41.2.3 盐酸N-(1-萘)-乙烯二胺溶液(1.0g／L)：称取0.5g盐酸N-(1-萘)-乙烯二胺(C10H7NHCH2CH2NH2·2HCl) 溶于500mL纯水中，贮存于棕色瓶中，在冰箱内保存可稳定数周。如变成深棕色则应重配。

41.2.4 亚硝酸盐标准储备液[ρ(NO2-)=165μg／mL]：称取0.2475g在玻璃干燥器内放置24h的亚硝酸钠(NaNO2)，溶于纯水中，并定容至1000mL。每升中加2mL三氯甲烷保存。

41.2.5 亚硝酸盐标准使用溶液[ρ(NO2-)=0.33μg／mL]：吸取10.00mL亚硝酸盐标准储备液于容量瓶中，用纯水定容至500mL，再从中吸取10.00mL，用纯水定容至100mL。

41.3仪器和设备

41.3.1 分光光度计。

41.3.2 具塞比色管：50mL。

41.4 分析步骤

41.4.1 若水样浑浊或色度较深，可先取100mL，加入2mL氢氧化铝悬浮液，搅拌后静置数分钟，过滤。

41.4.2先将水样或处理后的水样用酸或碱调至近中性。吸取50.0mL置于比色管中。另取50mL比色管8支，分别加入亚硝酸盐标准使用液0，0.50，1.00，2.50，5.00，7.50，10.00和12.50mL，用纯水稀释至50mL。

41.4.3向水样及标准系列管中分别加入lmL对氨基苯磺酰胺溶液，摇匀后放置2 min～8min。加入1.0mL盐酸N-(1-萘)-乙烯二胺溶液，立即混匀。

41.4.4 于波长540nm处，用1cm比色皿，以纯水作参比，在10min至2h内，测定吸光度。如亚硝酸盐浓度低于13μg／L时，改用3cm比色皿。绘制校准曲线，从曲线上查出水样中亚硝酸盐的含量。

41.5 分析结果的表述

水样中亚硝酸盐（NO2-）的质量浓度按式（80）计算。

…………………………（80）

式中：

*ρ*(NO2-)——水样中亚硝酸盐(NO2-)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*m* ——从校准曲线上查得的样品管中亚硝酸盐的质量，单位为微克（µg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

41.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

41.7 其他

本法最低检测质量浓度为3.3µg／L。

1. 碳酸盐和碳酸氢盐

42.1 原理

用标准盐酸溶液滴定水样时，若以酚酞作指示剂，滴定到等当点，pH为8.4，消耗的酸量仅相当于碳酸盐含量的一半，当再向溶液中加入甲基橙指示剂，继续滴定到等当点时，溶液的pH为4.4，这时所滴定的是由碳酸盐所转变的碳酸氢盐和水样中原有的碳酸氢盐的总和，根据酚酞和甲基橙指示的两次终点时所消耗的盐酸标准溶液的体积，即可分别计算碳酸盐和碳酸氢盐的质量浓度。

42.2 试剂和材料

42.2.1 盐酸标准溶液[c(HCl)=0.05 mol/L]

配制：吸取4.2 mL浓盐酸(ρ20=1.19 g/mL)与蒸馏水混合并稀释到1000 mL，其准确浓度用无水碳酸钠标定。

标定：称0.1 g～0.2 g(精确至O.0001 g)于180℃干燥恒重的无水碳酸钠(Na2C03)，放入150mL锥形瓶中，加50mL蒸馏水溶解，加4滴甲基橙指示剂，用上述盐酸溶液滴定到溶液由黄色突变为橙红色，即达终点，记录消耗盐酸溶液的毫升数(V)。

计算：按式(81)计算盐酸溶液的浓度。

c(HCl)= …………………………（81）

式中：

c(HCl)——盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

　m——碳酸钠的质量，单位为克（g）；

　V——盐酸标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

0.05299——与1.00 mL盐酸标准溶液[c(HCl)=1.000 mol/L]相当的以克表示的Na2CO3的质量。

42.2.2 酚酞指示剂(5 g/L)：称取0.5 g酚酞，溶于100mL乙醇((C2H5OH)=95%)中。

42.2.3 甲基橙溶液(0.5 g/L)：称取0.05 g甲基橙，溶于100mL纯水中。

42.3 仪器和设备

42.3.1 滴定管：25 mL。

42.3.2 移液管：50 mL，25 mL和5 mL。

42.3.3 锥形瓶：150 mL。

42.4 分析步骤

取50 mL水样于150 mL锥形瓶中，加入4滴酚酞指示剂，如出现红色，则用盐酸溶液滴定到溶液红色刚刚消失，记录消耗盐酸标准溶液的毫升数（V1）。

在此无色溶液中，再加入4滴甲基橙指示剂，继以盐酸标准溶液滴定到溶液由黄色突变为橙红色，记录此时盐酸标准溶液的消耗毫升数（V2）。

42.5 分析结果的表述

水样中碳酸盐的质量浓度按式（82）计算，碳酸氢盐的质量浓度按式（83）计算。

ρ1(CO32-)=…………………………(82)

ρ2(HCO3-)=…………………………(83)

式中：

ρ1(CO32-)——水样中碳酸盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ2(HCO3-)——水样中碳酸氢盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c(HCl)——盐酸标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V——水样体积，单位为毫升（mL），

30.005——与1.00mL盐酸标准溶液[c(HCl)=1.000 mol/L]相当的以克表示的CO32-的质量；

61.017——与1.00mL盐酸标准溶液[c(HCl)=1.000 mol/L]相当的以克表示的HCO3-的质量。

在计算中有下述三种情况：

若V1= V2，无HCO3-，仅有CO32-；

V1< V2，HCO3-、CO32-共存；

V1=0，无CO32-；仅有HCO3-。

42.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

1. 硫酸盐

43.1乙二胺四乙酸二钠滴定法

43.1.1 原理

在微酸性条件下，加入过量的氯化钡，使水样中的硫酸盐离子定量地生成硫酸钡沉淀，剩余的钡在pH=10的介质中，以铬黑T作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定。水样中原有的钙、镁也将一同被滴定，其所消耗的滴定剂可通过在相同条件下滴定另一份未加入沉淀剂的同体积水样而扣除。为使滴定终点清晰，应保证试液中含有一定量的镁，为此可用钡、镁混合溶液作沉淀剂。由通过空白试验而确定的加入的钡、镁所消耗滴定剂体积，减去沉淀硫酸盐后剩余的钡、镁所消耗滴定剂体积，即可计算出消耗于沉淀硫酸盐的钡量，进而求出硫酸盐含量。

43.1.2 试剂和材料

43.1.2.1 盐酸溶液（l＋l）。

43.1.2.2 钡［c（Ba2＋）=0.01 mol/L］和镁[c（Mg2＋）=0.005 mol／L]混合溶液：称取2.44g氯化钡（BaCl2·2H2O）和1.02g氯化镁（MgCl2·6H2O），混合后并溶于适量纯水中，稀释至1000 mL。

43.1.2.3 氨-氯化铝缓冲溶液（pH=10）：称取67.5g氯化铵(NH4Cl)溶于约 300 mL纯水中，加入570mL氨水（ρ20=0.90 g／mL），用纯水稀释至 1000mL。

43.1.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准溶液（EDTA-2Na溶液）

配制：称取3.72gEDTA-2Na（C10H14N2O8Na2·2H2O）溶解于 1000 mL纯水中，摇匀。称取0.4000g于800℃灼烧至恒重的基准氧化锌，用少量纯水润湿，加盐酸溶液(1+4)至其溶解，移入250mL容量瓶内定容，摇匀。

标定：取上述锌基准溶液20.00mL于250mL锥形瓶中，加纯水80mL，放入一小块刚果红试纸，滴加氨水溶液(1+9)至刚果红试纸由蓝紫色变为红色，加10mL氨-氯化铵缓冲溶液及5滴铬黑T指示剂，用刚配好的EDTA-2Na溶液滴定至不变的纯蓝色。同时做空白试验。

计算：按式（84）计算。

　………………………（84）

式中：

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

m——氧化锌的质量，单位为克（g）；

V——EDTA-2Na标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

V0——空白试验EDTA-2Na标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

250——锌基准溶液的总体积，单位为毫升（mL）；

20——分取锌基准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

81.38——与1.00mLEDTA-2Na标准溶液[c(EDTA-2Na)=1.0000mol/L]相当的以克为单位的氧化锌的质量。

43.1.2.5 铬黑 T指示剂（5g／L）：称取0.50g铬黑 T（C20H12O7N3SNa）和2.0g盐酸羟胺（NH2OH·HCl），用乙醇[φ(C2H5OH)=95％]溶解，并稀释至100 mL。贮存在棕色瓶中。

43.1.2.6 刚果红试纸。

43.1.2.7 盐酸溶液（1＋1）：盐酸（ρ20= 1.19 g／mL）与纯水等体积混合。

43.1.2.8 氯化钡溶液（100g／L）：称取109g氯化钡（BaCl2·2H2O）溶于纯水中，稀释至100mL。

43.1.3 仪器和设备

43.1.3.1 滴定管：25 mL。

43.1.3.2 移液管：50 mL，25 mL和 10 mL。

43.1.3.3 刻度吸管：10 mL。

43.1.3.4 锥形瓶：150 mL。

43.1.3.5 电热板：可调温。

43.1.4 分析步骤

43.1.4.1吸取5.0 mL水样于10mL比色管中，加2滴盐酸溶液，5滴氯化钡溶液，摇匀，观察沉淀生成情况，按表22确定取样体积及钡、镁混合溶液用量。

表22取样体积及钡、镁混合溶液用量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 浑浊情况 | 硫酸盐含量/  （mg／L） | 取样体积/  （mL） | 钡、镁混合溶液用量/  mL |
| 微浑浊 | ＜25 | 100 | 5 |
| 浑浊 | 25～50 | 50 | 10 |
| 很浑浊 | 50～100 | 25 | 10 |
| 沉淀 | 100～200 | 10 | 10 |
| 大量沉淀 | ＞200 | ＜10 | 15 |

43.1.4.2根据水样中硫酸盐含量（表25）吸取适量水样于150mL锥形瓶中，补加纯水至50mL；若取样量大于50mL，则加热浓缩至50mL。放入一小块刚果红试纸，滴加盐酸溶液至试纸变成蓝紫色，在电热板上加热沸腾2 min～3 min。

43.1.4.3趁热准确加入一定量（表25）的钡、镁混合溶液，边加边摇动，并再次将试液加热至沸。取下锥形瓶，在室温下静置6h。

43.1.4.4加入5mL氨-氯化铰缓冲溶液，5滴铬黑T指示剂，摇匀后，用EDTA-2Na标准溶液滴定至纯蓝色即为终点。记录消耗EDTA-2Na标准溶液的体积（V1）。

43.1.4.5吸取相同体积的水样于150mL锥形瓶中，补加纯水至50mL。以下按上述操作，滴定水样中的钙、镁离子。记录所消耗EDTA-2Na标准溶液的体积（V2）。

43.1.4.6空白试验：吸取50mL纯水于150mL锥形瓶中，以下按上述操作。滴定消耗EDTA-2Na标准溶液的体积为V0。

43.1.5 分析结果的表述

水样中硫酸盐离子的质量浓度按式（85）计算。

……………………（85）

式中：

ρ(SO42-)——水样中硫酸盐离子的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

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

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

96.06——与 1.00 mL EDTA-2Na标准溶液［c（EDTA-2Na）=l.000 mol／L］相当的以克表示的SO42-的质量。

43.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

43.2铬酸钡比色法

43.2.1原理

在酸性溶液中，铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀和铬酸根离子。将溶液中和至偏碱性后，多余的铬酸钡及生成的硫酸钡沉淀可过滤除去。滤液中则含有被硫酸盐所取代的铬酸盐离子，呈现黄色，比色定量。

加入钙氨试剂，除使溶液呈碱性外，还可除去碳酸盐及碳酸氢盐的干扰。加入乙醇可降低铬酸钡在水溶液中的溶解度。

43.2.2试剂和材料

43.2.2.1乙醇[φ3.2H5OH)=95%]。

43.2.2.2乙酸-盐酸混合液[c(CH3COOH)=1mol/L]和[c(HCl)=0.02mol/L]：等体积混合。

43.2.2.3铬酸钡悬浊液：称取2.5g铬酸钡(BaCrO4)，加入200mL乙酸-盐酸混合液，充分振摇均匀，制成悬浊液。保存于聚乙烯瓶中，使用前摇匀。

43.2.2.4钙-氨溶液：称取1.9g氯化钙(CaCl2·2H2O)溶于500mL氨水[c(NH3·H2O)=6mol/L]中，密闭保存。

43.2.2.5硫酸盐标准储备溶液[ρ（SO42-）=1mg/mL]：称取1.4786g无水硫酸钠(Na2SO4) 或1.8141g无水硫酸钾(K2SO4)溶于纯水中，并定容至1000mL。

43.2.2.6硫酸盐标准使用溶液[ρ(SO42-)=0.05mg/mL]：吸取25.00mL硫酸盐标准储备溶液，用纯水定容至500mL。

43.2.3仪器和设备

43.2.3.1分光光度计。

43.2.3.2比色管：25mL。

43.2.3.3玻璃漏斗。

43.2.4分析步骤

吸取10.0mL水样于25mL比色管中。另取25mL比色管7支，分别加入硫酸盐标准使用溶液0，0.10，0.20，0.40，0.60，0.80和1.00mL，加纯水至10mL。将铬酸钡悬浊液充分摇匀，迅速而准确地向水样及标准系列管中各加5.0mL充分混合，静置3 min。各加1.0mL钙-氨溶液，混匀。再各加10mL乙醇，盖塞，猛烈振摇1 min。用慢速定量滤纸过滤，弃去最初的10mL滤液，收集以后的滤液于10mL比色管中。于波长420nm处，用3cm比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样中硫酸盐质量。

43.2.5分析结果的表述

水样中硫酸盐（SO42-）的质量浓度按式（86）计算。

…………………………（86）

式中：

ρ(SO42-)——水样中硫酸盐（SO42-）质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得水样中硫酸盐的质量，单位为毫克（mg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

43.2.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

43.2.7其他

本法最低检测质量浓度为5.0mg/L。

43.3硫酸钡比浊法

43.3.1　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。

43.3.2　试剂和材料

43.3.2.1　硫酸盐标准溶液[ρ（SO42-）=1mg/mL]：同43.2.3.5。

43.3.2.2　稳定剂溶液：称取75g氯化钠(NaCl)，溶于300mL纯水中，加入30mL盐酸(ρ20=1.19g/mL)、50mL甘油(丙三醇)和100mL乙醇[（C2H5OH）=95％]，混合均匀。

43.3.2.3　氯化钡晶体(BaCl2·2H2O)，20目～30目。

43.3.3　仪器和设备

43.3.3.1　浊度仪或分光光度计。

43.3.3.2　电磁搅拌器。

43.3.4分析步骤

吸取50.0mL水样于l00mL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）。加入2.5mL稳定剂溶液，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(43.4.3.3)在10s～30s之间溶解。固定此条件（在同批测定中不应改变）。

取同型号100mL烧杯6个，分别加入硫酸盐标准溶液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SO42-计)。

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。待搅拌速度稳定后加入0.2g氯化钡晶体，并立即计时，搅拌（60±5）s。各烧杯均从加入氯化钡晶体起计时，到准确10min时，于波长420nm处，用3cm比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。或用浊度仪测定浑浊度。绘制校准曲线，从曲线上查得样液中硫酸盐质量。

43.3.5分析结果的表述

水样中硫酸盐（SO42-）的质量浓度按式（87）计算。

…………………………（87）

式中：

ρ(SO42-)——水样中硫酸盐(SO42-)质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的硫酸盐质量，单位为毫克（mg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

43.3.6　精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

43.3.7其他

本法最低检测质量浓度为5.0mg/L。

43.4离子色谱法

同36.4。

1. 耗氧量

44.1 酸性高锰酸钾滴定法

44.1.1 原理

高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质氧化，过量的高锰酸钾用草酸还原。将高锰酸钾消耗量以氧（O2）表示。

44.1.2 试剂和材料

44.1.2.1 硫酸溶液(1+3)：将1体积硫酸(ρ20＝1.84g/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。

44.1.2.2 草酸钠标准储备溶液[c(1/2Na2C2O4)＝0.1mol/L]：称取 6. 701g草酸钠(Na2C2O4)，溶于少量纯水中，并于1000mL容量瓶中用纯水定容。置暗处保存。

44.1.2.3 高锰酸钾溶液[c(1/5KMnO4)＝0.1mol/L]

配制：称取3.3g高锰酸钾(KMnO4)，溶于少量纯水中，并定容至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。

标定：吸取25.00mL草酸钠溶液于 250mL锥形瓶中，加入 75mL新煮沸放冷的纯水及 2.5mL硫酸(ρ20＝1.84g/mL)。迅速自滴定管中加入约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。

计算：按式（88）计算高锰酸钾溶液浓度。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| c(1/5KMnO4)＝ | 0.1000×25.00 | …………………………（88） |
| V |

式中：

c(1/5KMnO4)——高锰酸钾溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V——高锰酸钾溶液的用量，单位为毫升（mL）。

44.1.2.4 高锰酸钾标准溶液[c(1/5KMnO4)＝0.01mol/L]：将高锰酸钾溶液准确稀释10倍。

44.1.2.5 草酸钠标准使用溶液[c(1/2Na2C2O4)＝0.01mol/L]：将草酸钠标准储备溶液准确稀释10倍。

44.1.3 仪器和设备

44.1.3.1 恒温水浴锅。

44.1.3.2 锥形瓶：100mL。

44.1.3.3 滴定管。

44.1.5 分析步骤

44.1.5.1 锥形瓶的预处理：向250mL锥形瓶内加入1mL硫酸溶液及少量高锰酸钾标准溶液。煮沸数分钟，取下锥形瓶用草酸钠标准使用溶液滴定至微红色，将溶液弃去。

44.1.5.2 吸取100.0mL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。加入10.00mL高锰酸钾标准溶液。

44.1.5.3 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褪，应将水样稀释重做。

44.1.5.4 取下锥形瓶，趁热加入 10.00mL草酸钠标准使用溶液，充分振摇，使红色褪尽。

44.1.5.5 于白色背景上，自滴定管滴入高锰酸钾标准溶液， 至溶液呈微红色即为终点。记录用量 V1(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。

44.1.5.6 向滴定至终点的水样中，趁热(70～80)℃加入 10.00mL 草酸钠标准使用溶液。立即用高锰酸钾标准溶液滴定至微红色，记录用量V2(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，否则可按式（89）求一校正系数(K)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| K＝ | 10 | …………………………（89） |
| V2 |

44.1.5.7 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 V0(mL)。

44.1.6 分析结果的表述

水样的耗氧量按式（90）计算。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(O2)＝ | [(10+V1)×K－10]×c×8×1000 | ＝[(10+V1)×K－10]×0.8 ……（90） |
| 100 |

如水样用纯水稀释，则采用式（91）计算水样的耗氧量。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ρ(O2)＝ | {[(10+V1) ×K－10]－[(10+V0) ×K－10]R}×c×8×1000 | ………（91） |
| V3 |

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＝ | 100－25 | ＝0.75 |
| 100 |

V1，K，V0——同步骤44.1.5.5、44.1.5.6和44.1.5.7；

ρ——耗氧量的质量浓度（以O2计），单位为毫克每升（mg/L）；

c——高锰酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

8——与1.00mL高锰酸钾标准溶液[c(1/5KMnO4)＝1.000mol/L]相当的以毫克表示的氧质量；

V3——水样体积，单位为毫升（mL）。

44.1.7 其他

当采用 100mL水样时，本法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O2计)。

44.2 碱性高锰酸钾滴定法

44.2.1 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。

44.2.2 试剂和材料

44.2.2.1 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。

44.2.2.2 其他试剂同44.1.2.1，44.1.2.4和44.1.2.5。

44.2.3 仪器和设备

同44.1.3。

44.2.4 分析步骤

吸取100.0mL水样于250mL处理过的锥形瓶内(处理方法见44.1.5.1)，加入0.5mL氢氧化钠溶液(44.2.4.1)及10.00mL高锰酸钾标准溶液。于沸水浴中准确加热30min。取下锥形瓶，趁热加入 5mL硫酸溶液及10.00mL草酸钠标准使用溶液，振摇均匀至红色褪尽。由滴定管滴加高锰酸钾标准溶液( 44.1.4.4)，至淡红色，即为终点。记录用量 V1(mL)。

按44.1.5.6计算高锰酸钾标准溶液的校正系数。

如水样需纯水稀释后测定，按44.1.5.7计算100mL纯水的耗氧量，记录高锰酸钾标准溶液消耗量V0(mL)。

44.2.5 分析结果的表述

同44.1.5 。

44.2.6 其他

当采用100mL水样时，本法最高可测定耗氧量为5.0mg/L(以O2计)。

1. 氰化物

45.1异烟酸-吡唑啉酮光谱法

45.1.1原理

在pH=7.0的溶液中，用氯胺T将氰化物转变为氯化氰，再与异烟酸-吡唑啉酮作用，生成蓝色染料，比色定量。

45.1.2试剂和材料

45.1.2.1酒石酸(C4H6O6)：固体。

45.1.2.2乙酸锌溶液(100g/L)：称取50g乙酸锌[Zn(CH3COO)2·2H2O]，溶于纯水中，并稀释至500mL。

45.1.2.3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。

45.1.2.4氢氧化钠溶液(1g/L)：将氢氧化钠溶液用纯水稀释20倍。

45.1.2.5磷酸盐缓冲溶液(pH=7.0)：称取34.0g磷酸二氢钾(KH2PO4)和35.5g磷酸氢二钠(Na2HPO4)溶于纯水中，并稀降至1000mL。

45.1.2.6异烟酸-吡唑啉酮溶液：称取1.5g异烟酸(C6H5O2N)，溶于24mL氢氧化钠溶液中，用纯水稀释至100mL；另称取0.25g吡唑啉酮(C10H10N2O)，溶于20mLN-二甲基甲酰胺{[HCON(CH3)2]}中。合并两种溶液，混匀。

45.1.2.7氯胺T溶液(10g/L)：称取1g氯胺T(C7H7SO2NCINa·3H2O)，溶于纯水中，并稀释至100mL。临用时配制。

注：氯胺T的有效氯含量对本方法影响很大。氯胺T有效氯含量为22％以上。必要时需用碘量法测定有效氯含量后再用。

45.1.2.8硝酸银标准溶液(c(AgNO3)=0.0192mol/L)：称取3.2617g硝酸银(AgNO3)，溶于纯水中，并定容至1000mL。参照37.1.3.9步骤对其进行标定。1.00 mL相当于1.00mg氰化物(以 CN—计)。

45.1.2.9氰化钾标准溶液[ρ(CN—)=100μg/mL]

配制：称取0.25g氰化钾(KCN)，溶于纯水中，并定容至1000mL。此溶液每毫升约含0.1mg氰化物。其准确浓度可在使用前用硝酸银溶液标定，计算溶液中氰化物的含量。再用氢氧化钠溶液稀释成ρ(CN—)=1.00μg/mL的标准使用溶液。

标定：吸取10.00mL氰化钾溶液于100mL锥形瓶中，加人1mL氢氧化钠溶液使pH在11以上，加入0.1mL试银灵指示剂，用硝酸银标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色。消耗硝酸银溶液的毫升数即为该10.00mL氰化钾标准溶液中氰化物(以CN—计)的毫克数。

**警告--此溶液剧毒!**

45.1.2.10试银灵指示剂(0.2g/L)：称取0.02g试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹明，C12H12NO2S2)溶于100mL丙酮中。

45.1.2.11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。

45.1.3仪器和设备

45.1.3.1分光光度计。

45.1.3.2具塞比色管：25mL、50mL。

45.1.3.3恒温水浴锅。

45.1.3.4全玻璃蒸馏器：500mL。

45.1.4分析步骤

量取250mL水样(氰化物含量超过20μg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，再加5mL乙酸锌溶液，加入lg～2g固体酒石酸。此时溶液颜色由橙黄变成橙红，迅速进行蒸馏。蒸馏速度控制在每分钟2 mL～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。

吸取10.0mL馏出液，置于25mL具塞比色管中。另取25mL具塞比色管9支，分别加入氰化钾标准使用溶液0，0.10，0.20， 0.4O，0.60，0.80，1.00，1.50和2.00mL，加氢氧化钠溶液至10.OmL。

向水样管和标准管中各加5.0mL磷酸盐缓冲溶液。置于37℃左右恒温水浴中，加入0.25mL氯胺T溶液，加塞混合，放置5min，然后加入5.OmL异烟酸-吡唑啉酮溶液，加纯水至25mL，混匀。于25℃～40℃放置40min。

于波长638nm处，用3cm比色皿，以纯水作参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中氰化物质量。

45.1.5分析结果的表述

水样中氰化物的质量浓度按式（92）计算。

…………………………（92）

式中：

ρ(CN—)——水样中氰化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

m——从校准曲线上查得样品管中氰化物的质量，单位为微克（μg）；

V1——馏出液总体积，单位为毫升（mL）；

V2——比色所用馏出液体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

45.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

45.1.7其他

本法最低检测质量浓度为0.002mg/L。

45.2异烟酸-巴比妥酸光谱法

45.2.1 原理

水样中的氰化物经蒸馏后被碱性溶液吸收，与氯胺T的活性氯作用生成氯化氰，再与异烟酸-巴比妥酸试剂反应生成紫蓝色化合物，于波长600nm处比色定量。

45.2.2 试剂和材料

45.2.2.1 酒石酸(C4H6O6)：固体。

45.2.2.2 乙酸锌溶液(100g／L)：同45.1.2.2。

45.2.2.3 氢氧化钠溶液(20g／L)：同45.1.2.3。

45.2.2.4 乙酸溶液(3＋97)。

45.2.2.5 磷酸二氢钾溶液(136g／L)：称取13.6g磷酸二氢钾(KH2PO4)，溶于纯水中，并稀释至100mL。

45.2.2.6 氯胺T溶液(10g／L)(临用时配制)：同45.1.2.7。

45.2.2.7 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。

45.2.2.8 异烟酸-巴比妥酸试剂：称取2.0g异烟酸(C5H5O2N)和1.0g巴比妥酸(C4H4N2O3)，加到100mL(60～70)℃的氢氧化钠溶液中，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。

45.2.2.9 甲基橙溶液(0.5g／L)：同45.1.2.11。

45.2.2.10 氰化钾标准使用溶液：同45.1.2.9。

45.2.2.11 酚酞溶液(1g／L)：称取1g酚酞，溶于100mL乙醇[(C2H5OH)=95%]中。

45.2.3仪器和设备

45.2.3.1分光光度计。

45.2.3.2全玻璃蒸馏器：500mL。

45.2.3.3具塞比色管：25和50mL。

45.2.4 分析步骤

45.2.4.1 水样预处理：同45.1.4。

45.2.4.2 吸取10.0mL馏出液，置于25mL具塞比色管中。另取25mL具塞比色管9支，分别加入氰化钾标准使用溶液0，0.10，0.20，0.40，0.60，0.80，1.00，1.50，2.00mL，加氢氧化钠溶液至10.0mL。

45.2.4.3 向水样及标准系列管各加1滴酚酞溶液，用乙酸溶液调至红色刚好消失。

注：试验表明溶液pH在5～8其他内，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。

45.2.4.4 向各管加入3.0mL磷酸二氢钾溶液和0.25mL氯胺T溶液，混匀。放置lmin～2min后，向各管加入5.0mL异烟酸-巴比妥酸试剂，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。

45.2.4.5 于波长600nm处，用3cm比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。绘制校准曲线，在曲线上查出样品管中氰化物的质量。

45.2.5分析结果的表述

水样中氰化物的质量浓度按式（93）计算。

…………………………（93）

式中：

ρ(CN—)——水样中氰化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样品管中氰化物的质量，单位为微克（μg）；

V1——馏出液总体积，单位为毫升（mL）；

V2——比色所用馏出液体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

45.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

45.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.002mg／L。

45.3 流动注射在线蒸馏法

45.3.1 原理

在pH约4的弱酸条件下，水中氰化物经流动注射仪进行在线蒸馏，通过膜分离器分离，然后用连续流动的氢氧化钠溶液吸收；含有乙酸锌的酒石酸作为蒸馏试剂，使氰化铁沉淀，去除铁氰化物或亚铁氰化物的干扰，非化合态的氰在pH<8的条件下与氯胺T反应，转化成氯化氰（CNCl）；氯化氰与异烟酸-巴比妥酸试剂反应，形成紫蓝色化合物，于波长600nm处进行比色测定。

45.3.2 试剂和材料

45.3.2.1 载液（标准稀释液）（1g/L）：称取1.0g氢氧化钠（NaOH），溶于800ml纯水，搅拌并稀释至1000mL，密闭保存在塑料容器中。临用时配制。

45.3.2.2 磷酸二氢钾溶液(97g/L)：称取97g无水的磷酸二氢钾（KH2PO4），溶于800ml纯水中并稀释至1000ml，需要磁力搅拌至完全溶解。可保持一月内稳定。

45.3.2.3 氯胺T溶液（2g/L）：称取1.0g氯胺T（C7H7SO2NClNa•3H2O)溶于500mL纯水中，临用时配制。

45.3.2.4 异烟酸-巴比妥酸试剂(13.6g/L)：称取12.0g氢氧化钠（NaOH），溶于800ml纯水，搅拌至溶解。称取13.6g巴比妥酸（C4H4N2O3）和13.6g异烟酸（C6H5O2N），加到氢氧化钠溶液中，在60℃～70℃搅拌直到完全溶解，用纯水稀释至1000ml。可保持一周内稳定。

45.3.2.5 乙酸锌溶液(3.3g/L)：称取3.3g乙酸锌[Zn(CH3COO)2•2H2O]，溶于800ml纯水，当乙酸锌完全溶解后，加入13.21g酒石酸(C4H6O6)，搅拌至完全溶解，用纯水稀释至1000mL，可保持一周内稳定。

45.3.2.6 氰化物标准使用溶液[ρ（CN¯）=0.50μg/mL]：称取0.25g氰化钾(KCN)，溶于纯水中，并定容至1000mL。此溶液每毫升约含0.1mg氰化物。其准确浓度在使用前按照45.1.3.9进行标定，计算溶液中氰化物的含量。再用氢氧化钠溶液稀释成ρ(CN-)=0.50μg/mL的标准使用溶液。

45.3.3 仪器和设备

45.3.3.1流动注射分析仪：氰化物反应单元及在线加热膜分离器、600nm比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统。

45.3.3.2玻璃器皿：容量瓶、移液管。

45.3.4 分析步骤

45.3.4.1 标准系列的制备：取7个100mL容量瓶，再分别加入氰化物标准使用溶液0、0.4、1.0、、2.0、4.0、6.0及10.0mL，用载液定容至刻度，其质量浓度分别为0、2.0、5.0、10、20、30及50μg/L，以载液做空白。

45.3.4.2 仪器操作

参考仪器说明书，开机、调整流路系统，输入系统参数，确定分析条件，并将工作条件调整至测氰化物的最佳测定状态。仪器参考条件见表23。

表23 流动注射分析仪的参考测试参数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 自动进样器 | 蠕动泵 | 加热蒸溜装置 | 流路系统 | 数据处理系统 |
| 初始化  正常 | 转速设为35级，  转动平稳 | 蒸溜部分：稳定于145±1℃；  显色部分：稳定于60 ±1℃ | 无泄漏，  试剂流动平稳 | 基线平直 |

45.3.4.3 测定：流路系统稳定后，依次测定标准系列及样品。

注：所列测量其他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其他。

45.3.5 分析结果的表述

以所测样品的吸光度，从校准曲线或回归方程中查得样品溶液中氰的质量浓度（mg/L）。

45.3.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

45.3.7 其他

本法最低检测质量浓度为2.0μg/L（以CN-计）。

1. 挥发性酚类化合物

46.1 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取光谱法

46.1.1原理

在pH=l0.0±0.2和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中，酚与4-氨基安替比林形成黄色的安替比林染料，用三氯甲烷萃取后比色定量。酚的对位取代基可阻止酚与安替比林的反应，但羟基(-OH)、卤素、磺酰基(-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。

46.1.2试剂和材料

46.1.2.1无酚纯水：于水中加入氢氧化钠至pH为12以上，进行蒸馏。在碱性溶液中，酚形成酚钠不被蒸出（本法所用的纯水不得含酚及游离余氯）。

46.1.2.2 三氯甲烷。

46.1.2.3 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。

46.1.2.4 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=9.8)：称取20g氯化铵(NH4Cl)，溶于100mL氨水(ρ20=0.88g／mL)中。

46.1.2.5 4-氨基安替比林溶液(20g/L)：称取2.0g 4-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。

46.1.2.6 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。

46.1.2.7 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。

46.1.2.8 淀粉溶液(5g/L)：称取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lOOmL。冷却后加入0.1g水杨酸或0.4g氯化锌，保存备用。

46.1.2.9 硫酸溶液(1＋9)。

46.1.2.10 酚标准溶液

46.1.2.10.1苯酚的精制：吸取苯酚于具空气冷凝管的蒸馏瓶中，加热蒸馏，收集182℃～184℃的馏出部分。精制酚冷却后应为白色，盖严储于冷暗处。

46.1.2.10.2酚标准储备溶液

配制：称取1g白色精制苯酚(C6H5OH)，溶解于1000mL纯水中，标定后保存于冰箱中。

标定：吸取25.00mL待标定的酚标准储备溶液，置于250mL碘量瓶中。加人100mL纯水，然后准确加入25.00mL溴酸钾-溴化钾溶液。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滴定，至呈浅黄色时，加入1mL淀粉溶液(46.1.3.8)，继续滴定至蓝色消失为止。同时用纯水作试剂空白滴定。

计算：按式（94）计算。

…………………………（94）

＝(V0—V1)×78.4

式中：

ρ(C6H5OH)——酚标准溶液(以苯酚计)的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

V0——试剂空白消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V1——酚标准储备液消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升（mL）；

15.68——与1.00mL硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=l.000mol/L]相当的以克表示的苯酚的质量。

46.1.2.10.3 酚标准使用溶液[ρ(C6H5OH)=1μg/mL]：临用时将酚标准储备液用纯水先稀释成[ρ(C6H5OH)=10μg/mL]，再用此液稀释成[ρ(C6H5OH)=1μg/mL]。

46.1.3.11硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=0.0500mol/L]，将经过标定的硫代硫酸钠溶液用适量的纯水稀释至0.0500mol/L。

配制：称取25g硫代硫酸钠(Na2S203·5H2O)溶于1000mL 煮沸放冷的纯水中，此溶液的浓度为0.1 mol/L。加入0.4g氢氧化钠或0.2g无水碳酸钠，贮存于棕色瓶内，7d～10d后进行标定。

标定：称取碘酸钾（KIO3）在105℃下烘烤1h。置于硅胶干燥器中冷却30min。准确称取2份，各约0.15g，分别放入250mL碘量瓶中，每瓶中各加入100mL纯水使碘酸钾溶解，再各加3g碘酸钾及10mL冰乙酸，在暗处静置5min，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定，直至溶液呈淡黄色，加入1mL淀粉溶液，继续滴定至恰使蓝色褪去为止，记录用量。

计算：按式（95）计算硫代硫酸钠溶液的浓度（以两次平均值表示结果）。

 …………………………（95）

式中：

c(Na2S203)——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

0.03567——与1.00mL硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=1.000mol/L]相当的以克表示的KIO3质量；

m——碘酸钾的质量，单位为克（g）；

V——硫代硫酸钠标准溶液的消耗量，单位为毫升（mL）。

46.1.3仪器和设备

46.1.3.1分光光度计。

46.1.3.2全玻璃蒸馏器：500mL。

46.1.3.3具塞比色管：10mL。

46.1.3.4容量瓶：250mL。

46.1.3.5分液漏斗：500mL。

46.1.4分析步骤

46.1.4.1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1：由于酚随水蒸气挥发，速度缓慢，收集馏出液的体积应与原水样体积相等。试验证明接收的馏出液体积若不与原水样相等，将影响回收率。

注2：不得用橡胶塞、橡胶管连接蒸馏瓶及冷凝器，否则可能出现阳性干扰。

46.1.4.2测定

将水样馏出液全部转入500mL分液漏斗中，另取酚标准使用液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。

向各分液漏斗内加入2mL氨水-氯化铵缓冲液，混匀。再各加1.5mL 4-氨基安替比林溶液，混匀，最后加入1.5mL铁氰化钾溶液，充分混匀，准确静置10min。加入10.0mL三氯甲烷，振摇2min，静置分层。在分液漏斗颈部塞入滤纸卷将三氯甲烷萃取溶液缓缓放入干燥比色管中。

于波长460nm处，用2cm比色皿，以三氯甲烷为参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从校准曲线上查出酚的质量。

注1：各种试剂加入的顺序不能随意更改。4-AAP的加入量必须准确，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。

注2：4-AAP与酚在水溶液中生成的红色染料萃取至三氯甲烷中可稳定4h。时间过长颜色由红变黄。

46.1.5分析结果的表述

水样中挥发性酚的质量浓度按式（96）计算。

…………………………（96）

式中：

ρ(C6H5OH)——水样中挥发性酚的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得的样品管中挥发性酚的质量(以苯酚计)，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

46.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

46.1.7其他

本法最低检测质量浓度为0.002mg/L酚。

46.2 流动注射在线蒸馏法

46.2.1. 原理

样品通过流动注射仪被带入连续流动的载液流中，与磷酸混合后进行在线蒸馏；含有挥发酚物质的蒸馏液与连续流动的4-氨基安替比林及铁氰化钾混和，挥发酚被铁氰化物氧化生成醌物质，再与4-氨基安替比林反应形成黄色物质，于波长500nm处进行比色测定。

46.2.2 试剂和材料

本方法中所用的纯水均为无酚纯水。

46.2.2.1 硫酸亚铁铵溶液（1.1g/L）：称取0.55g硫酸亚铁铵[Fe(NH4)2(SO4)2•6H2O]于含有0.5mL浓硫酸（ρ20=1.84g/mL）的250mL纯水中，冷却后用纯水稀释至500mL，混匀。密闭保存。

46.2.2.2 氢氧化钠溶液（40g/L）：称取20g氢氧化钠（NaOH）于250ml纯水中，冷却后稀释至500mL。密闭保存。

46.2.2.3 磷酸溶液（2.92mol/L）：吸取300mL纯水，然后加入100mL磷酸（ρ20=1.69g/mL），冷却后稀释至500mL。临用时配制。

46.2.2.4 4-氨基安替比林显色剂(1.0g/L)：称取0.5g 4-氨基安替比林（4-AAP，C11H13ON3）溶于纯水中并稀释至500ml，保存在玻璃容器中，临用时配制。

46.2.2.5 铁氰化钾缓冲液(2.0g/L)：称取2.0g铁氰化钾[K3Fe(CN)6]，3.1g硼酸(H3BO3)和3.75g氯化钾（KCl）于800ml纯水中，再加入氢氧化钠溶液直到溶液的PH值达到10.3，稀释至1000mL，混匀。保存在玻璃容器中，可保持一周内稳定。

46.2.2.6 挥发酚标准使用液[ρ（C6H5OH）=1.0mg /L]：同46.1.2.10。

注：可以根据不同仪器或型号的要求调整各种试剂的配制浓度。

46.2.3 仪器和设备

46.2.3.1 流动注射分析仪：挥发酚反应单元和模块、500nm比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统。

46.2.3.2 玻璃器皿：容量瓶、移液管均为A级。

46.2.4 分析步骤

46.2.4.1 标准系列的制备：吸取挥发酚标准使用液0，0.20，0.50，1.00，2.00，3.00及5.00mL置于7个100mL容量瓶中， 用纯水定容至刻度。其质量浓度分别为0，2.0，5.0，10.0，20.0，30.0及50.0μg/L。

46.2.4.2 仪器操作

参考仪器说明书，输入系统参数，确定分析条件，并将工作条件调整至测挥发酚最佳状态。仪器参考条件见表24.

表24 仪器参考条件

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 自动进样器 | 蠕动泵 | 加热蒸溜装置 | 流路系统 | 数据处理系统 |
| 初始化正常 | 转速设为35级，转动平稳 | 加热温度稳定于145℃±1℃ | 无泄漏，试剂流动平稳 | 基线平直 |

46.2.4.3测定：流路系统稳定后，依次测定标准系列及样品。

**注：所列测量其他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其他。**

46.2.5 分析结果的表述

以所测样品的吸光度，从校准曲线或回归方程中查得样品溶液中挥发酚的质量浓度（mg/L）。

46.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

46.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为 2.0μg/L。

1. 阴离子合成洗涤剂

47.1亚甲蓝光谱法

47.1.1原理

亚甲蓝染料在水溶液中与阴离子合成洗涤剂形成易被有机溶剂萃取的蓝色化合物。未反应的亚甲蓝则仍留在水溶液中。根据有机相蓝色的强度，测定阴离于合成洗涤剂的含量。

47.1.2试剂和材料

47.1.2.1三氯甲烷。

47.1.2.2亚甲蓝溶液：称取30mg亚甲蓝(C16H18ClN3·3H2O)，溶于500mL纯水中，加入6.8mL硫酸(ρ20=1.84g/mL)及50g磷酸二氢钠(NaH2PO4·H2O)，用纯水溶解后，稀释至1000mL。

47.1.2.3洗涤液：称取50g磷酸二氢钠，加6.8mL硫酸(ρ20=1.84g/mL)，用纯水溶解后，稀释至1000mL。

47.1.2.4氢氧化钠溶液(40g/L)：称取4g氢氧化钠，用纯水溶解后，稀释至100mL。

47.1.2.5硫酸溶液[c(1/2 H2SO4)=0.5mol/L]：吸取2.8mL硫酸(ρ20=1.84g/mL)加入纯水中，并稀释至100mL。

47.1.2.6十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液[ρ(DBS)=1mg/mL]：称取0.5000g十二烷基苯磺酸钠(简称DBS， C12H25-C6H4SO3Na)，溶于纯水中，定容至500mL。

47.1.2.7十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液[ρ(DBS)=10μg/mL]：吸取10.00mL十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液(47.1.3.6)于1000mL容量瓶，用纯水定容。

注：十二烷基苯磷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[（C2H5OH）=95％]处理，滤去不溶物。再将滤液加热挥发去除部分乙醇，过滤，弃去滤液。将滤渣再溶于少量热的乙醇中，过滤，如此重复三次。然后于十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液中加等体积的纯水，用相当于溶液三分之一体积的石油醚(沸程30℃～60℃)萃洗，分离出石油醚相，按同样步骤连续用石油醚洗涤5次，弃去石油醚。最后将十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液蒸发至干，在105℃烘烤，得到白色或淡黄色固体，即为纯品。

47.1.2.8酚酞溶液(1g/L)：称取0.1g酚酞(C20H14O4)，溶于乙醇[ψ(C2H5OH)=95%]中并稀释至100mL。

47.1.3仪器和设备

47.1.3.1分光光度计。

47.1.3.2比色管：25mL。

47.1.3.3分液漏斗：125mL。

47.1.4分析步骤

47.1.4.1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5μg，应增加水样体积。此时标准系列的体积也应一致；若多于100μg时，应减少水样体积，并稀释至50mL)。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0，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00和5.00mL，用纯水稀释至50mL。

47.1.4.2向水样和标准系列中各加3滴酚酞溶液，逐滴加入氢氧化钠溶液，使水样呈碱性。然后再逐滴加入硫酸溶液，使红色刚褪去。加入5mL三氯甲烷及10mL亚甲蓝溶液，猛烈振摇半分钟，放置分层。若水相中蓝色耗尽，则应另取少量水样重新测定。将三氯甲烷相放入第二套分液漏斗中。

47.1.4.3向第二套分液漏斗中加入25mL洗涤液，猛烈振摇半分钟，静置分层。在分液漏斗颈管内，塞入少许洁净的玻璃棉(用以滤除水珠)，将三氯甲烷缓缓放入25mL比色管中。各加5mL三氯甲烷于分液漏斗中，振荡并放置分层后，合并三氯甲烷相于25mL比色管中，同样再操作一次。最后用三氯甲烷稀释到刻度。

47.1.4.4于波长650nm处，用3cm比色皿，以三氯甲烷作参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中十二烷基苯磺酸钠的质量。

47.1.5分析结果的表述

水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度按式（97）计算。

…………………………（97）

式中：

ρ(DBS)——水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得阴离子合成洗涤剂的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

47.1.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

47.1.7其他

本法最低检测质量浓度为0.050mg/L。

47.2二氮杂菲萃取光谱法

47.2.1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)形成橙红色离子缔合物，可被三氯甲烷萃取，其颜色深浅与阴离子合成洗涤剂含量成线性关系，于510nm波长下测定吸光度。

47.2.2试剂和材料

47.2.2.1三氯甲烷。

47.2.2.2二氮杂菲溶液(2g／L)：称取0.2g二氮杂菲(又名邻菲罗啉，C12H8N2·H2O)，溶于纯水中，加2滴盐酸(ρ20=1.18g／mL)，并用纯水稀释至100mL。

47.2.2.3乙酸铵缓冲溶液：称取250g乙酸铵(NH4C2H3O2)，溶于150mL纯水中，加入700mL冰乙酸酸，混匀。

47.2.2.4盐酸羟胺-亚铁溶液：称取10g盐酸羧胺（NH2OH·HCl）和0.211g硫酸亚铁铵[Fe(NH4)2(SO4)2·6H2O]溶于纯水中，并稀释至100mL。

47.2.2.5十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准使用溶液[ρ(DBS)=10μg/mL]：同47.1.2.7。

47.2.3仪器和设备

47.2.3.1分光光度计；

47.2.3.2分液漏斗：250mL。

47.2.4分析步骤

47.2.4.1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0，0.25，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00及5.00mL，加纯水至100mL。

47.2.4.2于水样及标准系列中各加2mL二氮杂菲溶液、10mL缓冲液、1.0mL盐酸羟胺-亚铁溶液及10mL三氯甲烷。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。

47.2.4.3于波长510nm处，用3cm比色皿，以三氯甲烷为参比，测量吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出样品管中阴离子合成洗涤剂的质量。

47.2.5分析结果的表述

水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度按式（98）计算。

…………………………（98）

式中：

ρ(DBS)——水样中阴离子合成洗涤剂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得阴离子合成洗涤剂的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

47.2.6精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

47.2.7其他

本法最低检测质量浓度为0.025mg/L。

1. 矿物油

48.1 红外光谱法

48.1.1 原理

用四氯化碳萃取水中的油类物质，然后将萃取液用硅酸镁吸附，经脱除动植物油等极性物质后，测定矿物油类。

矿物油类的含量由波数分别为2930cm-1(CH2基团中C—H键的伸缩振动)、2960cm-1(CH3基团中C—H键的伸缩振动)和3030cm-1(芳香环中C—H键的伸缩振动)谱带处的吸光度A2930、A2960和A3030进行计算。

48.1.2 试剂和材料

48.1.2.1 四氯化碳(CCl4)：在2600cm-1～3300cm-1之间扫描，其吸光度应不超过0.03(1cm比色皿、空气池作参比)。

**警告——四氯化碳有毒，操作时要谨慎小心，并在通风橱内进行。**

48.1.2.2 硅酸镁：60目～100目。取硅酸镁于瓷蒸发皿中，置高温炉内500℃加热2h，在炉内冷至约200℃后，移入干燥器中冷至室温，于磨口玻璃瓶内保存。使用时，称取适量的干燥硅酸镁于磨口玻璃瓶中，根据干燥硅酸镁的重量，按6%(m/m)的比例加适量的蒸馏水，密塞并充分振荡数分钟，放置约12h后使用。

48.1.2.3 吸附柱：内径10mm、长约200mm的玻璃层析柱。出口处填塞少量用萃取溶剂浸泡并凉干后的玻璃棉，将已处理好的硅酸镁缓缓倒入玻璃层析柱中，边倒边轻轻敲打，填充高度为80mm。

48.1.2.4无水硫酸钠(Na2SO4)：在高温炉内300℃加热2h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，干燥器内保存。

48.1.2.5 氯化钠(NaCl)。

48.1.2.6 浓盐酸：[ρ20=1.19g/mL]。

48.1.2.7 盐酸溶液：(1+5)。

48.1.2.8 氢氧化钠(NaOH)溶液：(50g/L)。

48.1.2.9 硫酸铝[(A12(SO4)3·18H20)溶液：(130g/L)。

48.1.2.10 正十六烷[CH3(CH2)14CH3]。

48.1.2.11 姥鲛烷(2，6，10，14一四甲基十五烷)。

48.1.2.12 甲苯(C6H5CH3)。

48.1.3 仪器和设备

48.1.3.1 红外分光光度计：能在3400cm-1至2400cm-1之间进行扫描操作，并配1cm和4cm带盖石英比色皿。

48.1.3.2 分液漏斗：1000mL，活塞上不得使用油性润滑剂。

48.1.3.3 容量瓶：50mL、100mL和1000mL。

48.1.3.4 玻璃砂芯漏斗：G-1型40mL。

48.1.3.5 采样瓶：玻璃瓶。

48.1.4 分析步骤

48.1.4.1 采样

油类物质要单独采样，不允许在实验室内再分样。采样时，应连同表层水一并采集，并在样品瓶上作一标记，用以确定样品体积。当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时，应避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下20cm～50cm处取样。当需要报告一段时间内油类物质的平均浓度时，应在规定的时间间隔分别采样而后分别测定。

48.1.4.2样品保存

样品如不能在24h内测定，采样后应加盐酸酸化至pH≤2，并于（2～5）℃下冷藏保存。

48.1.4.3萃取

48.1.4.3.1 直接萃取

将一定体积的水样全部倾人分液漏斗中，加盐酸酸化至pH≤2，用20ml四氯化碳洗涤采样瓶后移入分液漏斗中，加约20g氯化钠，充分振荡2min，并经常开启活塞排气。静置分层后，将萃取液经已放置约10mm厚度无水硫酸钠的玻璃砂芯漏斗流入容量瓶内。用20ml四氯化碳重复萃取一次。取适量的四氯化碳洗涤玻璃砂芯漏斗，洗涤液一并流入容量瓶，加四氯化碳稀释至标线定容，并摇匀。

48.1.4.3.2絮凝富集萃取

水样中矿物油类含量较低时，采用絮凝富集萃取法。

往一定体积的水样中加25ml硫酸铝溶液并搅匀，然后边搅拌边逐滴加入25ml氢氧化钠溶液，待形成絮状沉淀后沉降30min，虹吸法弃去上层清液，加适量的盐酸溶液溶解沉淀，以下步骤按48.1.5.3.1进行。

48.1.4.4吸附

48.1.4.4.1 硅酸镁吸附柱吸附法

取适量的萃取液通过硅酸镁吸附柱，弃去前约5ml的滤出液，余下部分接入玻璃瓶用于测定矿物油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。

48.1.4.3.2 振荡吸附法

称取3g硅酸镁吸附剂，倒入50mL磨口锥形瓶。加约30mL萃取液，密塞。将锥形瓶置于康氏振荡器上，以不小于200次/min的速度连续振荡20min。将振荡吸附后的萃取液经玻璃砂芯漏斗过滤，滤出液接入玻璃瓶用于测量矿物油类。如萃取液需要稀释，应在吸附前进行。

注：经硅酸镁吸附剂处理后，由极性分子构成的动、植物油被吸附，而非极性的矿物油类不被吸附。某些非动、植物油的极性物质(如含有—C=O、—OH基团的极性化学品等)同时也被吸附，当水样中明显含有此类物质时.可在测试报告中加以说明。

48.1.4.5测定

48.1.4.5.1 样品测定

以四氯化碳作参比溶液，使用适当光程的比色皿，在3400cm-1至2400cm-1之间对硅酸镁吸附后滤出液(48.1.5.4)进行扫描，于3300cm-1至2600cm-1之间划一直线作基线，在2930cm-1、2960cm-1和3030cm-1处测量硅酸镁吸附后滤出液(48.1.4.4)的吸光度 A2930、A2960和A3030，并计算矿物油类的含量。

48.1.4.5.2 校正系数测定

以四氯化碳为溶剂，分别配制100mg/L正十六烷、100mg/L姥鲛烷和400mg/L甲苯溶液。用四氯化碳作参比溶液，使用lcm比色皿，分别测量正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在2930cm-1、2960cm-1、3030cm-1处的吸光度A2930、A2960和A3030。

正十六烷、姥鲛烷和甲苯三种溶液在上述波数处的吸光度均服从于式(99)，由此得出的联立方程式经求解后，可分别得到相应的校正系数X、Y、Z和F。

…………………………（99）

式中：

ρ——萃取溶剂中化合物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

A2930、A2960和A3030——各对应波数下测得的吸光度；

　　 X、Y、Z——与各种C－H键吸光度相对应的系数；

　　F——脂肪烃对芳香烃影响的校正因子，即正十六烷在2930cm-1和3030cm-1处的吸光度之比。

对于正十六烷(H)和姥鲛烷(P)，由于其芳香烃含量为零，

即，则有式（100）、式（101）、式（102）：

F=A2930(H)／A3030(H) ………………………………（100）

ρ(H)=X×A2930(H)+Y×A2960(H) ………………………………（101）

ρ(P)=X×A2930(P)+Y×A2960(P) ………………………………（102）

由式(100)可得F值，由式(103)和(104)可得X和Y值，其中ρ(H)和 ρ(P)分别为测定条件下正十六烷和姥鲛烷的浓度(mg/L)。

对于甲苯(T)，其质量浓度按式（103）计算。

……………………（103）

由式（105）可得Z值，其中 ρ(T)为测定条件下甲苯的浓度(mg/L)。

可采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯，以相同方法测定校正系数。两系列物质，在同一仪器相同波数下的吸光度不一定完全一致，但测得的校正系数变化不大。

48.1.4.5.3 校正系数检验

分别准确量取纯正十六烷、姥鲛烷和甲苯，按5:3:1(体积比)的比例配成混合烃。

使用时根据所需浓度，准确称取适量的混合烃，以四氯化碳为溶剂配成适当浓度其他(如5mg/L、40mg/L、80mg/L等)的混合烃系列溶液。

按48.1.4.5.1在2930cm-1、2960cm-1和3030cm-1处分别测量混合烃系列溶液的吸光度A2930、A2960和A3030，按式(101)计算混合烃系列溶液的浓度，并与配制值进行比较，如混合烃系列溶液浓度测定值的回收率在90%～110%其他内，则校正系数可采用，否则应重新测定校正系数并检验，直至符合要求为止。

采用异辛烷代替姥鲛烷、苯代替甲苯测定校正系数时，用正十六烷、异辛烷和苯按65:25:10(体积比)的比例配制混合烃，然后按相同方法检验校正系数。

48.1.4.6空白试验

以水代替样品，加入与测定时相同体积的试剂，并使用相同光程的比色皿，按48.1.4.5.1中有关步骤进行空白试验。

48.1.5 分析结果的表述

……………………（104）

式中：

ρ——矿物油类的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

X、Y、Z、F——校正系数；

A2930、A2960和A3030——各对应波数下测得硅酸镁吸附后滤出液的吸光度；

V0——萃取溶剂定容体积，单位为毫升（mL）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）；

D——萃取液稀释倍数；

l——测定校正系数时所用比色皿的光程，单位为厘米（cm）；

L——测定水样时所用比色皿的光程，单位为厘米（cm）；

48.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

48.1.7 其他

取样体积为500mL，使用4cm的比色皿时，方法的最低检测质量为0.1mg/L；取样体积为5L，通过富集后其最低检测质量浓度为0.0lmg/L。

48.2 非分散红外光度法

48.2.1 原理

本方法利用油类物质的甲基(-CH3)和亚甲基(-CH2)在近红外区(2930cm-1或3.4 μm)的特征吸收进行测定。

48.2.2 试剂和材料

48.2.2.1 标准油：污染源油(受污染地点水样的溶剂萃取物)；或将正十六烷、异辛烷和苯按65:25:10(体积比)的比例配制。

48.2.2.2 标准油储备液（1000m/L）：准确称取0.1000g标准油(48.2.3.1)，溶于适量的四氯化碳中，移入100ml容量瓶，用四氯化碳稀释至刻度。

48.2.2.3 标准油使用液：根据测定其他的要求，取适量的标准油储备液(48.2.3.2)，用四氯化碳稀释成所需浓度。

48.2.2.4 其它试剂同48.1.2.1～48.1.2.9。

48.2.3 仪器和设备

红外分光光度计：能在3200cm-1至2700cm-1之间进行扫描操作，并配适当光程的带盖石英比色皿。

非分散红外测油仪：能在3.4 μm的近红外区进行操作、测定。

其它仪器同48.1.4.2～48.1.4.5。

48.2.4 分析步骤

48.2.4.1采样和样品保存

同48.1.5.1和48.1.5.2

48.2.4.2 萃取

同48.1.5.3。

48.2.4.3 吸附

同48.1.5.4。

48.2.4.4 测定

48.2.4.4.1红外分光光度计

以四氯化碳作参比溶液，使用适当光程的比色皿，从3200cm-1至2700cm-1分别对标准油使用液、硅酸镁吸附后滤出液(48.2.5.3)进行扫描，在扫描区域内划一直线作基线，测量在2930cm-1处的最大吸收峰值，并用此吸光度减去该点基线的吸光度。以标准油使用液的吸光度为纵坐标、浓度为横坐标，绘制校准曲线。从校准曲线上查得硅酸镁吸附后滤出液(48.2.5.3)中矿物油类的含量。

48.2.4.4.2 非分散红外测油仪

按仪器规定调整和校正仪器，根据仪器的测量步骤，测定硅酸镁吸附后的滤出液(48.2.5.3)中矿物油类的质量。

48.2.5 分析结果的表述

水样中矿物油类的质量浓度按式（105）计算。

…………………………（105）

式中：

ρ——水样中矿物油类的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ1——仪器测得硅酸镁吸附后滤出液中矿物油类的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V０——萃取溶剂定容体积，单位为毫升（mL）；

　V——水样体积，单位为毫升（mL）；

　D——萃取液稀释倍数。

48.2.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

48.2.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.05mg/L。

48.3 称量法

48.3.1 原理

水样经硫酸酸化后用石油醚萃取，然后蒸发去除石油醚，称量。计算水中矿物油的含量，此法测定的是酸化样品中可被石油醚萃取的、且在试验过程中不挥发的物质的总量。溶剂去除时，使得轻质油有明显损失。由于石油醚对油有选择地溶解。因此，石油的较重成份中可能含有不为溶剂萃取的物质。

48.3.2 试剂和材料

48.3.2.1 硫酸(ρ20=1.84g/mL)。

48.3.2.2 石油醚(沸程30℃～60℃)：经70℃水浴重蒸馏。

48.3.2.3 无水硫酸钠：于250℃干燥1h～2h。

48.3.2.4 氯化钠饱和溶液。

48.3.3 仪器和设备

48.3.3.1 分液漏斗：1000mL。

48.3.3.2 恒温箱。

48.3.3.3 水浴锅。

48.3.4 分析步骤

48.3.4.1 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。加人5mL硫酸，摇匀，放置15min。如采样瓶壁上有沾着的矿物油，应先用石油醚洗涤水样瓶，将石油醚并入分液漏斗中。

48.3.4.2 每次用20 mL石油醚，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氯化钠饱和溶液洗涤石油醚萃取液2～3次。

48.3.4.3 将石油醚萃取液移入150mL锥形瓶中，加入5g～lOg无水硫酸钠脱水，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，用少量石油醚依次洗涤锥形瓶、无水硫酸钠和滤纸，合并洗液于滤液中。

48.3.4.4 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（只需一次称量，不必称至恒重）。

48.3.5 分析结果的表述

水样中矿物质油的质量浓度按式（106）计算。

ρ(B)=…………………………（106）

式中：

ρ(B)——水中矿物油的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　m0——烧杯质量，单位为克（g）；

　m1——烧杯和萃取物质量，单位为克（g）；

　V——水样体积，单位为毫升（mL）。

48.4 紫外光谱法

48.4.1 原理

矿物油组成中所含的具有共轭体系的物质在紫外区有特征吸收。具苯环的芳烃化合物主要吸收波长位于250 nm～260nm：具共轭双健的化合物主要吸收波长位于215 nm～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。因此在测定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。

48.4.2 试剂和材料

48.4.2.1 无水硫酸钠：经400℃干燥1h，冷却后储存于密塞的试剂瓶中。

48.4.2.2 石油醚(沸程60℃～90℃或30℃～60℃)：石油醚应不含芳烃类杂质。以纯水为参比在波长256nm的透光率应大于85%，否则应纯化。

注：石油醚脱芳烃方法——将60目～100目的粗孔微球硅胶和70目～120目中性层析用氧化铝于150℃～160℃加热活化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。

48.4.2.3 氯化钠。

48.4.2.4 硫酸溶液(1+1)。

48.4.2.5 矿物油标准储备溶液[ρ(矿物油)=1mg/mL]：称取100.0mg标准矿物油，置于l00mL容量瓶中，加石油醚溶解，并稀释至刻度。

48.4.2.6 矿物油标准使用溶液[ρ(矿物油)=l0μg/mL]：将矿物油标准储备溶液用石油醚稀释而成。

48.4.3 仪器和设备

48.4.3.1 紫外分光光度计：lcm石英比色皿。

48.4.3.2 分液漏斗：1000mL。

48.4.3.3 具塞比色管：10mL。

48.4.4 分析步骤

将水样(500 mL～1000mL)全部倾入1000mL分液漏斗中，于每升水样中加入5mL硫酸溶液，20g氯化钠，摇动使溶解。用15mL石油醚洗涤采样瓶，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，加石油醚至刻度，摇匀。用无水硫酸钠脱水。

于8支10mL具塞比色管中，分别加入矿物油标准使用溶液0.20，0.50，1.00，2.00.3.00，5.00，7.00，10.0mL，用石油醚稀释至刻度，配成含矿物油为0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，5.00，7.00，10.0 mg/L的标准系列。

于波长256nm处，用lcm石英比色皿，以石油醚为参比，测量样品和标准系列的吸光度。绘制校准曲线，从曲线上查出水样中的矿物油质量浓度。

注：每次测量，包括标准液配制，萃取样品和参比溶剂均应使用同批石油醚。

48.4.5 分析结果的表述

水样中矿物质油的质量浓度按式（107）计算。

ρ(B)=…………………………（107）

式中：

ρ(B)——水中矿物油的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρl——相当于标准的矿物油的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

　V1——萃取液定容体积，单位为毫升（mL）；

　V——水样体积，单位为毫升（mL）。

48.4.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

48.4.7 其他

本法最低检测质量浓度为0.005mg/L。

1. 溴酸盐

49.1离子色谱法（氢氧根系统淋洗液）

49.1.1 原理

水样中的溴酸盐和其它阴离子随氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成)，根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

49.1.2 试剂和材料

49.1.2.1 纯水：重蒸水或去离子水，电阻率>18.0 MΩ·cm。

49.1.2.2 乙二胺（EDA）。

49.1.2.3 溴酸钠：基准纯或优级纯。

49.1.2.4 溴酸盐标准储备溶液[ρ（BrO3－）=1.0mg/mL]：准确称取0.1180g溴酸钠（基准纯或优级纯），用纯水（49.1.3.1）溶解，并定容到100mL容量瓶中。置4℃冰箱备用，可使用6个月。

49.1.2.5 溴酸盐标准中间溶液[ρ（BrO3－）=10.0 mg/L]：吸取5.00mL溴酸盐标准储备溶液，置于500mL容量瓶中，用纯水稀释至刻度。置于4℃冰箱下避光密封保存，可保存2周。

49.1.2.6 溴酸盐标准使用溶液[ρ（BrO3－）=1.00 mg/L]：吸取10.0mL溴酸盐标准中间溶液，置于100mL容量瓶中，用纯水稀释至刻度，此标准使用溶液需当天新配。

49.1.2.7 乙二胺储备溶液[ρ（EDA）=100mg/mL]：吸取2.8mL乙二胺，用纯水稀释至25mL，可保存一个月。

49.1.2.8 氢氧化钾淋洗液：由EG40淋洗液自动电解发生器（或其它能自动产生淋洗液的设备）在线产生或手工配制氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液。

49.1.3 仪器和设备

49.1.3.1 离子色谱仪。

49.1.3.2 电导检测器。

49.1.3.3 色谱工作站。

49.1.3.4 辅助气体：高纯氮气，纯度 99.99%。

49.1.3.5 进样器：2.5mL～10mL注射器。

49.1.3.6 0.45μm微孔滤膜过滤器

49.1.3.7 离子色谱仪器参数

阴离子保护柱：IonPac AG19(50mm×4mm) 或相当的保护柱；阴离子分析柱：IonPac AS19(250mm×4mm) 或相当的分析柱；阴离子抑制器：ASRS-ULTRAⅡ型抑制器或相当的抑制器；抑制器电流：75mA；淋洗液流速：1.0mL/min。

淋洗液梯度淋洗参考程序见表25。

表25淋洗液梯度淋洗参考程序

|  |  |
| --- | --- |
| 时间(min) | 氢氧化钾浓度(mmol/L) |
| 0.0 | 10.0 |
| 10.0 | 10.0 |
| 10.1 | 35.0 |
| 18.0 | 35.0 |
| 18.1 | 10.0 |
| 23.0 | 10.0 |

49.1.4 分析步骤

49.1.4.1 水样采集与预处理：用玻璃或塑料采样瓶采集水样，对于用二氧化氯和臭氧消毒的水样需通入惰性气体（如高纯氮气）5min（1.0L/min）以除去二氧化氯和臭氧等活性气体；加氯消毒的水样则可省略此步骤。

49.1.4.2 样品保存：水样采集后密封，置4℃冰箱保存，需在一周内完成分析。采集水样后加入乙二胺储备溶液至水样中浓度为50mg/L（相当于1L水样加0.5mL乙二胺储备溶液），密封，摇匀，置4℃冰箱可保存28天。

49.1.4.3 校准曲线的绘制：取6个100mL容量瓶，分别加入溴酸盐标准使用溶液0.50、1.00、2.50、5.00、7.50、10.00mL，用纯水稀释到刻度。此系列标准溶液浓度为5.00、10.0、25.0、50.0、75.0、100μg/L，当天新配。将标准系列溶液分别进样，以峰高或峰面积（Y）对溶液的浓度（X）绘制校准曲线，或计算回归方程。

49.1.4.4 将水样经0.45μm微孔滤膜过滤器过滤，对含有机物的水先经过C18柱过滤。

49.1.4.5 将预处理后的水样直接进样，进样体积500μL，记录保留时间、峰高或峰面积。

49.1.4.6 离子色谱图、出峰顺序与保留时间（见图6）



图6 用IonPac AS19分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

出峰顺序：1-氟化物，2-溴酸盐，3-氯化物，4-溴化物，5-硝酸盐， 6-硫酸盐。

保留时间：氟化物5.87min，溴酸盐8.76 min，氯化物10.25 min，溴化物13.91 min，硝酸盐14.60 min，硫酸盐15.63 min。

49.1.5 分析结果的表述

溴酸盐的质量浓度（μg/L），可以直接在校准曲线上查得。

49.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

49.1.7 其他

本法最低检测质量浓度为5μg/L。

49.2 离子色谱法（碳酸盐系统淋洗液）

49.2.1 原理

水样中的溴酸盐和其他阴离子随碳酸盐系统淋洗液进入阴离子交换分离系统 (由保护柱和分析柱组成)，根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水，由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或蜂高定量。

49.2.2 试剂和材料

49.2.2.1 纯水：同49.1.2.1。

49.2.2.2 乙二胺（EDA）：同49.1.2.2。

49.2.2.3 溴酸钠：同49.1.2.3。

49.2.2.4 溴酸盐标准储备溶液[ρ（BrO3－）=1.0mg/mL]：同49.1.2.4。

49.2.2.5 溴酸盐标准中间溶液[ρ（BrO3－）=10.0mg/L]：同49.1.2.5。

49.2.2.6 溴酸盐标准使用溶液[ρ（BrO3－）=1.00mg/L]：同49.1.2.6。

49.2.2.7 乙二胺储备溶液[ρ（EDA）=100mg/mL]：同49.1.2.7。

49.2.2.8 碳酸钠储备液[ρ（CO32-）=1.0mol/L]：准确称取10.60g无水碳酸钠（优级纯），用纯水溶解，于100mL容量瓶中定容。置4℃冰箱备用，可使用6个月。

49.2.2.9 氢氧化钠储备液[ρ（NaOH）=1.0mol/L]：准确称取4.00g氢氧化钠（优级纯），用纯水溶解，于100mL容量瓶中定容。置4℃冰箱备用，可使用6个月。

49.2.2.10 碳酸氢钠储备液[ρ（HCO3－）=1.0mol/L]：准确称取8.40g碳酸氢钠（优级纯），用纯水溶解，于100mL容量瓶中定容。置4℃冰箱备用，可使用6个月。

49.2.2.11 淋洗液使用液：吸取适量的碳酸钠储备液和氢氧化钠储备液，或碳酸氢钠储备液（49.2.3.10），用纯水稀释，每日新配。

49.2.2.12 再生液[ρ（H2SO4）=50mmol/L]：吸取6.80mL 浓H2SO4，移入装有800mL纯水的1000mL容量瓶中，定容至刻度。（适用于化学抑制器）

49.2.4 仪器和设备

49.2.4.1 离子色谱仪。

49.2.4.2 电导检测器。

49.2.4.3 色谱工作站

49.2.4.4 辅助气体：高纯氮气，纯度 99.99%。

49.2.4.5 进样器：2.5mL～10mL注射器。

49.2.4.6 微孔滤膜过滤器：0.45μm

49.2.4.7离子色谱仪器参数（示例）

分析系统1：阴离子保护柱：IonPac AG9-HC或相当的保护柱；阴离子分析柱：IonPac AS9-HC或相当的分析柱；阴离子抑制器：AAES抑制器或相当的抑制器；抑制器电流：53mA；淋洗液：7.2mmol/L Na2CO3+2.0mmol/L NaOH；淋洗液流速：1.00mL/min。

分析系统2：阴离子保护柱：Metrosep A Supp4/5 Guard或相当的保护柱；阴离子分析柱：Metrosep A Supp 5-250或相当的分析柱；阴离子抑制器：MSMⅡ+MCS双抑制系统或相当的抑制器；淋洗液：3.2mmol/L Na2CO3+1.0mmol/L NaHCO3；淋洗液流速：0.65mL/min。

49.2.5 分析步骤

49.2.5.1 水样采集与预处理：同49.1.5.1。

49.2.5.2 样品保存：同49.1.5.2。

49.2.5.3 校准曲线的绘制：同49.1.5.3。

49.2.5.4 水样过滤：同49.1.5.4。

49.2.5.5将预处理后的水样直接进样，进样体积40～100μL，记录保留时间、峰高或峰面积。

49.2.5.6 离子色谱图、出峰顺序与保留时间（见图7、图8和表26、表27）

图7用IonPac AS9-HC分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

（7.2mmol/LNa2CO3+2.0 mmol/L NaOH淋洗液，进样体积100µL）

表26 IonPac AS9-HC分析柱出峰顺序与保留时间

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 出峰顺序 | 名称 | 保留时间/min | 浓度/mg/L |
| 1 | 氟化物 | 3.817 | 1.00 |
| 2 | 溴酸盐 | 5.403 | 1.00 |
| 3 | 氯化物 | 6.053 | 1.00 |
| 4 | 亚硝酸盐 | 7.147 | 1.00 |
| 5 | 溴化物 | 9.083 | 1.00 |
| 6 | 硝酸盐 | 10.290 | 1.00 |
| 7 | 硫酸盐 | 18.233 | 1.00 |



图8用Metrosep A Supp 5-250分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

（3.2mmol/L Na2CO3＋1.0mmol/L NaHCO3淋洗液，进样体积40µL）

表27 Metrosep A Supp 5-250分析柱出峰顺序与保留时间

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 出峰顺序 | 名称 | 保留时间/min | 浓度/mg/L |
| 1 | 氟化物 | 6.96 | 1.00 |
| 2 | 溴酸盐 | 9.98 | 1.00 |
| 3 | 氯化物 | 11.18 | 1.00 |
| 4 | 亚硝酸盐 | 13.79 | 1.00 |
| 5 | 溴化物 | 17.50 | 1.00 |
| 6 | 硝酸盐 | 20.29 | 1.00 |
| 7 | 磷酸盐 | 26.35 | 1.00 |
| 8 | 硫酸盐 | 31.65 | 1.00 |

49.2.6 计算

溴酸盐的质量浓度（μg/L），可以直接在校准曲线上查得。

49.2.7 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

49.2.1 其他

本法采用IonPac AS9-HC分析柱，溴酸盐最低检测质量为0.5ng，若采用直接进样，进样体积为100μL，则最低检测质量浓度5.0μg/L；采用Metrosep A Supp 5-250分析柱，溴酸盐最低检测质量为0.2ng，若采用直接进样，进样体积为40μL，则最低检测质量浓度5.0μg/L。

1. 硫化物

50.1 对二乙氨基苯胺光谱法

50.1.1 原理

硫化物与对二乙氨基苯胺及三氯化铁作用，生成稳定的可溶性亚甲蓝染料。颜色的深浅与硫化物含量成正比。

50.1.2 试剂和材料

50.1.2.1 乙酸锌溶液(220 g/L)：称取22 g乙酸锌[Zn(CH3COO)2·2H2O]溶于纯水，并稀释至100 mL。

50.1.2.2 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=1 mol/L]：称取40 g氢氧化钠溶于纯水中，并稀释至1000 mL。

50.1.2.3 对二乙氨基苯胺溶液(7.5 g/L)：称取0.75g对二乙氨基苯胺硫酸盐[(2H5)2 NC6H4NH2· H2SO4]溶于50mL纯水中，加硫酸溶液(1+1)至100 mL，混匀，保存于棕色瓶中。

50.1.2.4 氯化铁溶液(1000 g/L)：称取100 g氯化铁(FeCl3·6H20)溶于纯水中，并稀释至100 mL。

50.1.2.5 抗坏血酸溶液(100 g/L)；称取1.0 g抗坏血酸溶于纯水中，并稀释至10 mL。此溶液现用现配。

50.1.2.6 碘溶液[c(1/2I2)=0.1 mol／L]：称取40 g碘化钾(KI)，加纯水25 mL溶解，再加13 g碘，搅拌使完全溶解，用纯水稀释至1000 mL，滴加3滴浓盐酸，盛于棕色瓶中，保存在暗处。

50.1.2.7 碘溶液[c(1/2I2)=O.01 mol/L]：由O.1 mol/L碘溶液(50.1.3.6)稀释10倍而得。

50.1.2.8 乙二胺四乙酸二钠溶液[c(EDTA-2Na)=0.01 mol/L]：称取3.7g　EDTA-2Na(C10H14 N208Na2·2H20)和4.0 g氢氧化钠溶液溶于纯水，并稀释至1000 mL。

50.1.2.9 淀粉溶液(5 g/L)：称取0.5 g可溶性淀粉，用少量纯水调成糊状，用刚煮沸的纯水稀释至100 mL，冷却后加0.1 g水杨酸或0.4 g氯化锌。

50.1.2.10 混合试剂：取对二乙氨基苯胺溶液和氯化铁溶液按10:0.5混匀，现用现配。

50.1.2.11 硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=0.1000 mol/L]：称取25 g硫代硫酸钠(Na2S203 ·5H20)溶于煮沸放冷的纯水中，并加水稀释至1000 mL。加0.4 g氢氧化钠或0.2 g无水碳酸钠，贮存在棕色瓶内，可保存数月。按下述方法标定浓度：

取碘酸钾(KIO3)在105℃烘烤1 h，置于硅胶干燥器内冷却30 min，准确称取两份各约0.15 g，精确到0.0001 g，分别放入250 mL碘量瓶中。各加100 mL纯水，待碘酸钾溶解后，各加3 g碘化钾，10 mL冰乙酸，在暗处静置10 min，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定，至溶液呈淡黄色时，加入1 mL淀粉溶液，继续滴定至蓝色褪去为止。记录硫代硫酸钠溶液的用量，并按下式计算出硫代硫酸钠溶液的浓度。

（108）

式中：

c(Na2S203)——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol／L）；

　　　 m——碘酸钾的质量，单位为克（g）；

　 0.035 67——与1.00 mL硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=1.000 mol/L]相当的以克表示的碘酸钾的质量；

　　　　V——硫代硫酸钠标准溶液的用量，单位为毫升（mL）。

两次标定结果之间相差不得大于0.2％。

50.1.2.12 硫代硫酸钠溶液[c(Na2S203 )=0.0l0mol/L]：取经过标定的硫代硫酸钠溶液，用煮沸冷却的纯水稀释成0.010mol/L的标准溶液。

50.1.2.13 硫化物标准储备液(0.1 mg/mL)：取硫化钠晶体(Na2S·9H20)，用少量纯水清洗表面，并用滤纸吸干。称取0.2 g～0.3 g，用煮沸放冷的纯水溶解并定容至250 mL(临用前制备并标定)。此溶液1 mL约含0.1 mg硫化物(S2-)。标定方法如下：

取5 mL乙酸锌溶液于250 mL碘量瓶中，准确加入10.00 mL硫化钠溶液及20.00 mL碘溶液，同时用纯水代替硫化钠溶液作空白试验。各加5 mL(1+9)盐酸溶液，摇匀，于暗处放置15 min。加30 mL纯水，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，至溶液呈淡黄色时，加l mL淀粉溶液，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S2-的毫克数。

 ………………………………（109）

式中：

ρ（S2-）——硫化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V1——空白所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

　 V2——硫化钠溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL），

　c——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

16——与1.00 mL硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=1.000 mol/L]相当的以毫克表示的S2-质量。

50.1.2.14 硫化物标准使用溶液(10.0μg/mL)：取一定体积的硫化钠标准储备溶液，加乙酸锌溶液(50.1.3.1)1 mL，用煮沸放冷的纯水定容至50 mL，此溶液保存于冰箱中，可使用数日，每次使用前充分混匀。

50.1.3 仪器和设备

50.1.3.1 碘量瓶：250 mL。

50.1.3.2 具塞比色管：50 mL。

50.1.3.3 磨口洗气瓶：125 mL。

50.1.3.4 高纯氮气钢瓶。

50.1.3.5 分光光度计。

50.1.4　采样

在500 mL干净的硬质玻璃瓶中，加入1 mL乙酸锌溶液和1 mL氢氧化钠溶液，然后注入水样(近满，留少许空隙)，盖好瓶塞，反复摇动混匀，密封，带回实验室测定。

50.1.5　分析步骤（适用于清洁水样）

50.1.5.1 取均匀水样(50.1.5)适量(含S2-小于10μg)，用纯水稀释至50 mL。

50.1.5.2 取50 mL比色管7支，各加纯水约40 mL，再加硫化物标准使用液0，0.1，0.2， 0.4，0.6，0.8和1.0 mL，加纯水至刻度，混匀。

50.1.5.3 向水样管和标准管各加1.0 mL显色剂(50.1.2.10)，立即摇匀，放置20 min。

50.1.5.4 以纯水作参比，用3cm比色皿于665 nm处测定样品和标准系列溶液的吸光度。

50.1.5.5 绘制校准曲线，从曲线上查出样品中硫化物含量。

50.1.6 分析结果的表述

水样中硫化物（S2-）的质量浓度按式（110）计算。

 …………………………（110）

式中：

ρ(S2-)——水样中硫化物(S2-)的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得样品中硫化物(S2-)的含量，单位为微克（μg）；

V—一水样体积，单位为毫升（mL）。

50.1.7 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

50.1.8 其他

本法最低检测质量浓度为0.01 mg/L。

50.2 碘量法

50.2.1 原理

水中硫化物与乙酸锌作用，生成碘化锌沉淀，将此沉淀溶解于酸中，在酸性溶液中，硫离子与标准碘液反应，然后用硫代硫酸钠滴定过量的碘。

50.2.2 试剂和材料

50.2.2.1 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=1 mol/L]：称取40g氢氧化钠(NaOH)溶于纯水中，并稀释至1000 mL。

50.2.2.2 碘溶液[c(1/2I2)=O.025 mol/L]：由50.1.3.6碘溶液稀释。

50.2.2.3 盐酸(ρ20=1.10 g/mL)。

50.2.2.4 硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=0.025 mol/L]：由50.1.3.11储备溶液稀释。

50.2.2.5 淀粉溶液(5 g/L)：同50.1.3.9。

50.2.3 仪器和设备

50.2.3.1 碘量瓶：250 mL。

50.2.3.2 滴定管：25 mL。

50.2.4　采样

　　同50.1.4。

50.2.5 分析步骤

50.2.5.1 定量取混匀的水样，用滤纸过滤，以纯水洗涤滤纸和沉淀物。

50.2.5.2 将沉淀物连同滤纸置于250 mL碘量瓶中，用玻璃棒将滤纸捣碎，加50 mL纯水及10.00 mL碘溶液 (应保持有碘的颜色，如碘溶液褪色应定量补加)。另取50 mL纯水和滤纸作空白试验。

50.2.5.3 分别加入5 mL浓盐酸，暗处放置10 min，用硫代硫酸钠标准溶液(50.2.3.4)滴定过量的碘，至溶液呈淡黄色时，加入1 mL淀粉溶液(50.2.3.5)，继续滴定至蓝色刚消失为止，记录硫代硫酸钠标准溶液的用量。

50.2.6 分析结果的表述

水样中硫化物（S2-）的质量浓度按式（111）计算。

 …………………………（111）

式中：

ρ（S2-）——水样中硫化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V1——空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

　 V2——水样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

　 V——水样体积，单位为毫升（mL）；

c——硫代硫酸钠标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

16——与1.00 mL硫代硫酸钠标准溶液[c(Na2S203)=1.000 mol/L]相当的以毫克为单位的S2-的质量。

50.2.7 其他

本法适用于含量大于1 mg/L的饮用天然矿泉水及其水源水中硫化物的测定。

1. 磷酸盐

51.1 原理

在强酸性溶液中，磷酸盐与钼酸铵作用生成磷钼杂交酸，能被还原剂(氯化亚锡等)还原，生成蓝色的络合物，当磷酸盐的含量较低时，其颜色强度与磷酸盐的含量成正比。

51.2 试剂和材料

51.2.1 钼酸铵一硫酸溶液：向约70 mL纯水中缓缓加入28 mL浓硫酸，稍冷，加入2.5 g钼酸铵。待固体完全溶解后，用纯水稀释至100 mL。

51.2.2 氯化亚锡溶液(50 g/L)：加热溶解5 g氯化亚锡(SnCl2·2H20)于5 mL浓盐酸中，用纯水稀至100 mL(此试剂不稳定，现用现配)。

51.2.3 活性炭：不含磷酸盐。

51.2.4 磷酸盐标准溶液[ ρ(HPO42-)=0.01 mg/mL]：称取0.7165 g在105℃干燥的磷酸二氢钾(KH2PO4)，溶于纯水中，并定容至1000 mL，吸取10.O mL，用纯水准确定容至500 mL。

51.3 仪器和设备

51.3.1 具塞比色管：50 mL。

51.3.2 分光光度计。

51.4 分析步骤

51.4.1 如果水样混浊或带色时，可事先在100 mL水样中加入少量活性炭，充分振摇1 min，用中等密度干滤纸过滤后，再行测定。

51.4.2 取50.0 mL水样置于50 mL比色管中，加入4 mL钼酸铵一硫酸溶液，摇匀。加入1滴氯化亚锡溶液，再摇匀，10 min后目视比色或于650 nm波长处测其吸光度。

51.4.3 分别吸取磷酸盐的标准溶液0，0.50，1.00，2.00，4.00，6.00，8.00，10.00 mL，置于50 mL比色管中，加纯水至50 mL，然后按水样测定步骤进行，目视比色或绘制校准曲线。

51.5 分析结果的表述

水样中磷酸盐的质量浓度按式（112）计算。

 …………………………（112）

式中：

ρ(HPO42-)——水样中磷酸盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/mL）；

m——从校准曲线上查出的水样中磷酸盐的含量，单位为毫克（mg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

51.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

51.7 其他

本法测定10 mg/L以下的磷酸盐(HPO42-)。

1. 总β放射性

52.1 薄样法

52.1.1 原理

矿泉水中总β放射性浓度一般较低，可用蒸发方式使水中放射性核素浓集到少量固体残渣上，再把固体残渣制成薄源测量总β放射性。

在固体介质中，β射线有较强的自吸收作用，把测量源制成自吸收作用可以忽略的薄源，其对应的重量叫最大取样量。

若已知氯化钾标准源重量，浓缩后的水样残渣重量，水样体积，直接测量标准物和样品物的薄源的β放射性，便可计算出水中总β放射性浓度。

52.1.2 试剂和材料

52.1.2.1 盐酸溶液(1+6)。

52.1.2.2 氯化钾（优级纯）。

52.1.3 仪器和设备

52.1.3.1 电热恒温干燥箱。

52.1.3.2 天平：感量0.1 mg。

52.1.3.3 干燥器。

52.1.3.4 烧杯：2000 mL。

52.1.3.5 瓷坩锅：52 mL。

52.1.3.6 马福炉。

52.1.3.7 玛瑙研钵。

52.1.3.8 瓷蒸发皿：52 mL。

52.1.3.9 低本底β测量仪。

52.1.4 分析步骤

52.1.4.1 样品处理

52.1.4.1.1取1 L水样倒入2000 mL烧杯中，缓慢加热至沸，蒸发浓缩。若水样残渣不够制源时，可以添加水样，但要控制每次加入水样后体积不要超过烧杯容积的一半。

52.1.4.1.2 将烧杯中少量浓缩液连同沉淀一并转入已灼烧称量的瓷坩锅中，用少量盐酸溶液洗涤烧杯2～3次，洗涤液转入坩锅中，在红外灯下蒸干。

52.1.4.1.3 将坩锅置于马福炉中，在（452～520）℃下灼烧半小时，放入干燥器中冷却至室温，称重，求出残渣总重量。研细残渣，混匀。

52.1.4.2 测量

52.1.45.2.1 标准源和样品源的最大取样量测定

a）取一定量氯化钾，放入玛瑙研钵中研细，转入瓷蒸发皿，放入电热恒温干燥箱，在120℃下烘30 min，在干燥器中冷却至室温。

b) 用氯化钾粉末制成一系列厚度不等的测量源，分别在低本底β测量仪上测量β计数，算出不同厚度测量源的β计数率。

c）以不同厚度的氯化钾测量源β净计数率对取样量(mg)作图，曲线开始弯曲处对应的取样量即为氯化钾标准源的最大取样量。

d)制备样品源的最大取样量可以参考[(52.1.4.2.1. c)]所述方法实际测定，也可以直接引用氯化钾标准源的最大取样量。

52.1.4.2.2 标准源制备

准确称取小于最大取样量的氯化钾，均匀铺在测量样品盘内，氯化钾的比活度为1.47×10-2Bq/mg。

52.1.4.2.3样品源的制备

准确称取小于最大取样量的水样浓缩残渣固体粉末(52.1.4.2.1. d)。

52.1.4.2.4 放射性测量

在低本底β测量仪上，按相同的几何条件，分别测量氯化钾标准源和样品源的β放射性，同时测量仪器的本底计数。

52.1.5 分析结果的表述

水样的总β放射性按式（113）计算。

Cβ=…………………………（113)

式中：

Cβ——水的总β放射性，单位为贝克每升(Bq/L)；

Wk——制备标准源的氯化钾重量，单位为毫克（mg）；

Wt——水样蒸发浓缩制得的固体残渣总重，单位为毫克（mg）；

Wx——制备标准源的固体残渣重量，单位为毫克（mg）；

Y——化学回收率，可取作100%；

V——蒸发浓缩水样的体积，单位为升（L）；

nk——氯化钾标准液β计数率，单位为以每分钟计数（Cpm）；

nx——样品源β计数率，单位为以每分钟计数（Cpm）；

n0——测量装置本底计数率，单位为以每分钟计数（Cpm）。

当矿泉水中的总β放射性>1.O Bq/L时，应减去40钾的β放射性，按式（114）计算。

A=Cβ—ρk×2.64×10-2…………………………（114）

式中：

A——水样减去40钾总β放射性，单位为贝克每升(Bq/L)；

Cβ——水样总β放射性，单位为贝克每升(Bq/L)，

ρk——水样钾的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

2.64×10-2——1 mg天然钾的放射性，单位为贝克每毫克(Bq/mg)。

52.1.6 其他

本法最低检测浓度为0.01 Bq/L。

52.2 活性炭吸附法

52.2.1 原理

在pH为4的条件下，利用活性炭和硫酸钡将水中放射性物质沉淀和吸附下来，使水中的放射性物质浓集于活性炭和硫酸钡中，将沉淀灼烧，制成样品薄源后测定总β放射性。

52.2.2 试剂和材料

52.2.2.1 硫酸溶液(1+1)。

52.2.2.2 氯化钡溶液（0.4%）。

52.2.2.3 氨水(1+1)。

52.2.2.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液（1%）。

52.2.2.5 无灰滤纸。

52.2.2.6 活性炭

将20 g活性炭浸泡于200 mL EDTA溶液中，或200mL1%的盐酸溶液中，搅拌后放置过夜。倾去上清液，然后抽滤，用蒸馏水洗活性炭至中性，转入电热恒温干燥箱中，在105℃下烘干。

52.2.3 仪器和设备

52.2.3.1 电热恒温干燥箱。

52.2.3.2 马福炉。

52.2.3.3 干燥器。

52.2.3.4 烧杯：1000 mL。

52.2.3.5 瓷坩锅：30 mL。

52.2.3.6 不锈钢样品测量盘：直径20 mm。

52.2.3.7  90Sr-90Y标准源：直径20mm。

52.2.4 分析步骤

52.2.4.1 样品处理

52.2.4.1.1 取水样1 L于1000 mL烧杯中，加入4 mL氯化钡溶液，在搅拌下慢慢滴加硫酸溶液，充分搅拌使沉淀完全。

52.2.4.1.2 用氨水溶液调节pH为4，加入0.5 g活性炭，搅拌3 min～5 min，静置15 min左右，待其澄清。

52.2.4.1.3 用无灰滤纸过滤，用pH=4～5的纯水洗滤渣3次～4次。

52.2.4.1.4 将滤纸和滤渣一起转入瓷坩锅内，在电炉上炭化后，再在马福炉内600℃灰化完全，取出瓷坩锅在干燥器内冷却至室温。

52.2.4.2 测量

52.2.4.2.1 样品源的制备和放射性测量

将坩锅内样品灰研细，把全部样品灰(约20 mg左右)均匀铺于直径为20 mm的测量盘内，制成样品源，在低本底β测量仪上测量样品源的β放射性。

52.2.4.2.2 测量仪器计数效率的测量

按照测量样品源的几何条件，在低本底β测量仪上测量 90Sr-90Y标准源的β计数，同时测量仪器的本底计数。计算该仪器计数效率。

52.2.5 分析结果的表述

水样的总β放射性按式（115）计算。

Cβ=………………………………(115)

式中：

Cβ——水样的总β放射性，单位为贝克每升(Bq/L)；

n1——样品源计数率，单位为以每分钟计数（Cpm）；

n。——测量仪器本底计数率，单位为以每分钟计数（Cpm）；

η——测量仪器计数效率，%；

V——水样体积，单位为升（L）；

K——回收率，可取80%；

f自——自吸收校正系数，取O.94；

f立——立体角修正系数，当标准放射源与样品的面积和几何位置不同时，需要作此修正。当矿泉水中总β放射性大于1.0 Bq/L时，应减去40钾的β放射性，计算方法同52.1.6。

52.2.6 其他

本法适用于测定总β放射性大于0.1 Bq/L的饮用天然矿泉水及其水源水。

1. 氚

53.1 原理

氚是一种放射性同位素，半衰期为12.43年，氚发射β射线。其能量为18.6 keV，可用液体闪烁计数法测定其放射强度。氚的浓度用氚单位(TU)表示。

 …………………………（116）

水样经过常压蒸馏、电解富集，加入闪烁液混合均匀，在液体闪烁计数器内记数测量。

53.2 试剂和材料

53.2.1 纯铜屑(Cu)。

53.2.2 高锰酸钾(KMnO4)固体。

53.2.3 过氧化钠(Na202)固体。

53.2.4 液氮(N2)。

53.2.5 石油醚。

53.2.6 本底水(TU<0.2)。

53.2.7 闪烁溶液(非离子表面活性剂型)。

53.2.8 氚标准溶液(100 dpm/g；dpm/g为每克每分钟衰变数)：称取一定量标准氚水，用无氚水稀释至100 dpm/g。配制标准溶液的计算公式为（117）。

 …………………………（117）

式中：

C——待配标准氚水的活度，单位为每克每分钟衰变数（dpm／g）；

C0——标准氚水出厂时标定活度，单位为每克每分钟衰变数（dpm／g）；

λ——ln2/12.43；

△t——配制标准溶液的时间与出厂标定时间的时间差，单位为年。

53.3 仪器和设备

53.3.1 液体闪烁计数器。

53.3.2 玻璃电解槽。

53.3.3 镍电极和铁电极。

53.3.4 真空红外线蒸馏炉。

53.3.5 卧式冰柜内装三分之二体积防冻液。

53.3.6 真空泵。

53.3.7 直流电流(100 V/10 A)。

53.3.8 液氮容器。

53.4 分析步骤

53.4.1 水样处理

53.4.1.1 将本底水(无氚水)及水样分别倒入蒸馏瓶内，加入约1 g铜屑，少许高锰酸钾，使水呈粉红色，常压下蒸馏。

53.4.1.2 把蒸出的蒸馏水注入已盛有2 g过氧化钠的烧杯中，待过氧化钠溶解后移至200 mL容量瓶中，用蒸馏后的水样稀释至刻度，摇匀。

53.4.1.3 把溶液移至玻璃电解槽内，放入电极，将电解槽移入冰柜内，当防冻液温度保持在1℃～2℃时，接通直流电源进行电解浓缩，电解电流不超过3A，电解至最终体积约10 mL时，停止电解，将电极取出。

53.4.1.4 将电解槽放入真空红外线蒸馏炉内，接好玻璃接收瓶，瓶外套以注入液氮的保温杯，开真空泵和炉电源，炉温控制在80℃进行真空蒸馏，直至将槽内溶液全部蒸出，并收集到接收瓶中。

53.4.1.5 蒸出液移至已称重的计数瓶内，重新称重。计算浓缩后水的净重。并将这一批水样的重量调整至重量不得超过平均重量的0.3 g，调整方法是多的移出，少的加入无氚水。

53.4.1.6 加入闪烁液10 mL，摇匀，放入仪器进样室，平衡12 h后开始测量。

53.4.2 氚标准溶液

53.4.2.1 准确称约20 g氚标准溶液两份，移至200 mL容量瓶内，加入2 g过氧化钠，用无氚水稀至刻度，摇匀，移入电解槽内进行电解，操作方法同53.5.1 。

53.4.2.2 经过电解富集的标准溶液和本底水用来计算水样的电解效率。

53.45.2.3 取氚标准溶液和本底水各两份，其重量与电解后经真空蒸馏所获得的水样重量基本相同，加入闪烁液摇匀。同浓缩后的样品一同放入仪器测量，未经电解的标准氚溶液和本底水用于计算仪器的计数效率。

53.4.3 测量

仪器应在样品测量前4 h开机，预热，恒温，选择所需的测量参数。当样品在仪器进样室避光，静置12 h后，可将样品按顺序送入仪器内进行自动测量。每个水样的测量时间应大于500 min。

53.5 分析结果的表述

53.5.1 本底值

本底值按式（118）计算。

 …………………………（118）

式中：

B——本底计数率，单位为以每分钟计数（Cpm）；

C——本底总计数；

t——本底测量总时间，单位为分钟（min）。

53.5.2 标准溶液计数率

标准氚溶液计数率按式（119）计算。

 …………………………（119）

式中：

Sss——标准氚溶液计数率单位为以每分钟计数（Cpm）；

Cs——标准总计数；

ts——标准测量总时间，单位为分钟（min）。

53.5.3计数效率

仪器计数效率按式（120）计算。

 …………………………（120）

式中：CE——仪器计数效率；

M——标准重量，单位为克（g）；

S——标样氚水活度，单位为每克每分钟衰变数（dpm／g）；

D——从标定日期至计数日期的衰变系数(查氚衰变表)。

53.5.4 电解效率

标样电解效率按式（121）计算。

 …………………………（121）

式中：

EEes——标样电解效率；

Ces——电解标准总计数；

tes——电解标准测量总时间，单位为分钟（min）；

Be——电解本底计数率单位为以每分钟计数（Cpm）；

M——标准重量，单位为克（g）；

V0——最初电解体积，单位为毫升（mL）；

Vf——最终电解体积，单位为毫升（mL）。

（——电解的标样浓缩体积系数；

Ses——电解的标样溶液活度，单位为每克每分钟衰变数（dpm／g）。

53.5.5电解分馏系数

电解分馏系数按式（122）计算。

 …………………………（122）

式中：

β——电解分馏系数。

53.5.6样品电解效率

样品电解效率按式（123）计算。

 …………………………（123）

式中：

EEs——样品电解效率；

——样品浓缩体积系数。

53.5.7分析结果的表述

样品的总计数按式（124）计算。

 …………………………（124）

式中：

Csa——样品的总计数；

tsa——样品计数的总时间，单位为分钟（ min）；

D1——从采样时间到分析时间的时间内氚衰变系数(查氚衰变表)；

K——7.13×10-3 dpm/g·TU。

53.5.8 标准偏差

标准偏差按式（125）计算。

 …………………………（125）

式中：

S标——标准偏差；

Xi——样品计数；

——样品n次测定的平均计数；

n——测量次数。

53.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

53.7 其他

本法最低检出量为1 TU。

1. 226镭放射性

54.1 原理

当226Ra与其子体核素222Rn达到平衡时，两者放射性活度相等。222Rn的放射性活度可用射气闪烁法测定，从而间接测定226Ra。

利用镭与钡能形成硫酸钡镭同晶共沉淀的性质，以硫酸钡作载体，共沉淀水样中的镭，使其得以富集。以碱性EDTA溶解沉淀，封闭于扩散器中积累222Rn。

达平衡后，将222Rn转入闪烁室。闪烁室内壁涂有硫化锌荧光体，其原子受222Rn及其子体核素产生的入射线激发产生闪烁荧光，经光电倍增管转换，形成电脉冲输出。单位时间内产生的脉冲数与222Rn的放射性活度成正比。

54.2 试剂和材料

54.2.1 氯化钡溶液(100 g/L)：称取50 g氯化钡(BaCl2)，用纯水溶解后稀释至500 mL。

54.2.2 硫酸溶液(1+1)：将250 mL硫酸(ρ20=1.84 g/mL)在不断搅拌下缓慢倒入250 mL纯水中，冷却。

54.2.3 碱性EDTA溶液：称取150 g乙二胺四乙酸二钠[(CH2COO)2NCH2CH2N(CH2COO)2H2Na2·2H20]和45 g氢氧化钠，溶于纯水中，稀释至1000 mL。

54.2.4 液体镭标准源：0.5 Bq～52.00 Bq。

54.3 仪器和设备

54.3.1 室内氡钍分析仪：配500 mL闪烁室。

54.3.2 定标器。

54.3.3 真空泵。

54.3.4 扩散器：100 mL。

54.3.5 干燥管：30 mL～40 mL，内装氯化钙。

54.4 分析步骤

54.4.1 检查仪器

检查定标器是否满足仪器说明书中给出的技术指标要求；检查探头与闪烁室联接部位有无漏光；检查闪烁室及其进气系统有无漏气。闪烁室慢性漏气检查方法：

将被检闪烁室送入氡气(操作方法见54.4.7)，分别在放置1 h和放置3 h后测量计数率(方法见54.4.8)，后者应高于前者约10%，如相对差值很小，或为负值，则可判定被检闪烁室漏气。

54.4.2 选择探测器阈电压和工作电压

54.4.2.1 将扩散器中液体镭标准源(54.3.4)所积累的氡气送入闪烁室(操作方法见54.4.7)，放置3 h后，在各个甄别阈值点，测量不同工作电压下的计数率(方法见54.4.8)，绘制出各甄别阈值点的高压一计数率关系曲线，从中选择“坪”长大于60 V，“坪”斜小于lO%的曲线所对应的甄别阈值作为探测器的阈电压。

54.4.2.2 在选定的阈电压下，测量不同工作电压下的本底计数率(方法见54.4.8)，绘制高压一本底计数率关系曲线，选择较低本底计数率(<0.05计数·s-1)对应的高压为探测器的工作电压。

54.45.2.3 在选定的工作电压下，连续进行15次测量(方法见54.4.8)，计算平均计数率N和标准偏差S，如果S<1.5N，则稳定性合格，所选工作条件有效。否则需重新选择工作点。

54.4.3 测定闪烁室本底值

在选定的工作条件下，分别测量各待用的闪烁室的本底计数率(方法见54.4.8)，取多次测量的平均值。

54.4.4 测定闪烁室校正因子

54.4.4.1 将装有液体镭标准源的扩散器，用真空泵驱尽其内部的氡气，旋紧其两口的螺旋夹，积累氡。记录镭源放射性活度和封闭时间。积累时间依226Ra放射性活度而定，大于20 Bq，积累1d～2d；1 Bq～20 Bq，积累3d～8 d；小于1 Bq，积累10d～15 d。

54.4.4.2 将积累的氡气送入已知本底的闪烁室内(操作方法见54.4.7)，测量计数率(方法见54.4.8)。

54.4.4.3 分析结果的表述

闪烁室的矫正因子按式（126）计算。

K= …………………………（126）

式中：

K——闪烁室的校正因子，Bq/(计数·s-1)

A——液体镭标准源的放射性活度，单位为贝克（Bq）；

——测得的液体镭标准源的平均计数率，计数·s-1；

——闪烁室本底平均计数率，计数·s-1；

1-e-λt——氡的积累函数;

λ——氡的衰变常量，0.00754 h-1；

t——氡的积累时间，h；

e——自然对数的底。

54.4.5 样品预处理

54.4.5.1 量取1L～5 L酸化水样于烧杯中，加热至沸。加入1.0mL～1.5 mL氯化钡溶液，在不断搅拌下，滴加5 mL硫酸溶液。保温4 h或放置过夜。

54.4.5.2 用虹吸法吸去上层清液，沿杯壁加入30 mL碱性EDTA溶液，加热溶解沉淀，使溶液清澈透明，蒸发浓缩至约30 mL，冷却至室温。

54.4.6 封样

54.4.6.1 将浓缩液通过小漏斗转入扩散器中，用少量纯水洗涤烧杯壁和小漏斗三次，洗涤液并入同一扩散器中。注意控制溶液体积为扩散器体积的三分之一左右。

54.4.6.2 将扩散器的一端与真空泵相接，另一端与大气相通，抽真空(注意控制速度，不可使溶液溢出)15 min～25 min，用空气洗带法清除积累的氡气。之后，将扩散器两端封闭。记录封闭时间和扩散器编号。积累氡20 d～30 d。

54.4.7 送气

54.4.7.1 将闪烁室一端口与干燥管的一端用胶皮管连接，将干燥管的另一端通过胶皮管与扩散器的一端连接，如图9所示。

54.4.7.2 用真空泵将闪烁室和干燥管抽成真空(<1 kPa)，旋紧螺旋夹1、2(螺旋夹3、4在封样时已被旋紧)，依次打开螺旋夹3和1，使扩散器中的氡气及其子体进入闪烁室，此时扩散室内有气泡通过溶液。气泡消失后，缓缓旋开螺旋夹4，控制进气速度使每分钟产生100个～120个气泡。10 min后调节螺旋夹4，使鼓泡速度加快，并控制在15 min内送气完毕。

54.4.7.3 送气完毕后，立即旋紧螺旋夹1，3，4。记录送气结束时间和闪烁室编号。从扩散器封闭到送气结束的时间间隔即为氡的积累时间。

54.4.8 测量

送气结束后，放置54 min，然后开始计数，应连续计数5次，根据226Ra的放射性活度确定每次计数的持续时间，单次测量值(计数率)Ni应符合 Ni≤±2/，否则将其视为离群值舍去。将舍去离群值后的各值取平均值。

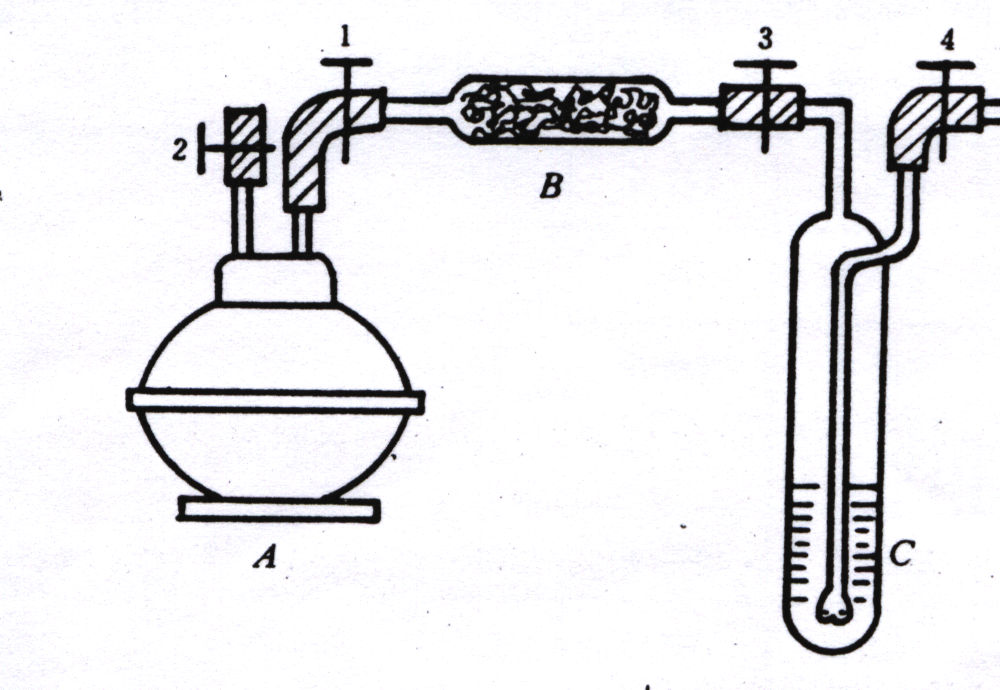


图9 进气系统连接图

A一闪烁室；

B一氯化钙干燥管；

C一装有样品的扩散器；

1，2，3，4一螺旋夹。

54.5 分析结果的表述

水样中226Ra的放射性活度浓度按式（127）计算。

CA=[]/V …………………………(127)

式中：

CA——水样中226Ra的放射性活度浓度，单位为贝克每升(Bq/L)；

K——闪烁室的校正因子，Bq/(计数·s-1)；

——样品的平均计数率，计数·s-1；

——闪烁室平均本底计数率，计数·s-1；

R——226Ra的回收率；

Ab——试剂空白的放射性活度，单位为贝克（Bq）；

V——水样的体积，L；

1-e-λt——氡的积累函数;

λ——氡的衰变常量，0.00755 h-1；

t——氡的积累时间，单位为小时（h）；

e——自然对数的底。

54.6 精密度

在重复性条件下，获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10 %。

54.7 其他

本法最低检测浓度为3×10-3Bq/L。

1. 菌落总数

55.1 原理

细菌菌落总数是指水样在一定条件下培养后(培养基成分，培养温度和时间、pH、需氧性质等)所得1mL水样所含菌落的总数。按本标准规定所得结果只包括一群能在营养琼脂上发育的嗜中温的需氧的细菌菌落总数。

55.2 营养琼脂

55.2.1 成分

蛋白胨10.0g

牛肉膏3.0g

氯化钠5.0g

琼脂15g～20g

蒸馏水 1000mL

55.2.2 制法

将上述成分混合后，加热溶解，调整pH 为7.4～7.6，分装于玻璃容器中，经121℃灭菌20min，储存于冷暗处备用。

55.3 仪器和设备

55.3.1 高压蒸汽灭菌器。

55.3.2 干热灭菌箱。

55.3.3 培养箱：36℃±1℃。

55.3.4 电炉。

55.3.5 天平：感量0.1g。

55.3.6 冰箱。

55.3.7 放大镜或菌落计数器。

55.3.8 pH 计或精密pH 试纸。

55.3.9 灭菌试管、平皿(直径9cm)、刻度吸管、采样瓶等。

55.4 分析步骤

55.4.1 矿泉水成品水

55.4.1.1 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。

55.4.1.2 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48h，进行菌落计数，即为水样1mL中的细菌总数。

55.4.2 矿泉水水源水

55.4.2.1 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。

55.4.2.2 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。

55.4.2.3 用灭菌吸管取2个～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。

55.5 菌落计数及报告方法

做平皿菌落计数时，可用眼睛直接观察，必要时用放大镜检查，以防遗漏。在记下各平皿的菌落数后，应求出同稀释度的平均菌落数，供下一步计算时应用。在求同稀释度的平均数时，若其中一个平皿有较大片状菌落生长时，则不宜采用，而应以无片状菌落生长的平皿作为该稀释度的平均菌落数。若片状菌落不到平皿的一半，而其余一半中菌落数分布又很均匀，则可将此半皿计数后乘2以代表全皿菌落数。然后再求该稀释度的平均菌落数。

55.6 不同稀释度的选择及报告方法

55.6.1 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其他时，则将该菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例1)。

55.6.2 若有两个稀释度，其生长的菌落数均在30～300之间，则视二者之比值来决定，若其比值小于2应报告两者的平均数(见表B.1实例2)。若大于2则报告其中稀释度较小的菌落总数(见表B.1实例3)。若等于2亦报告其中稀释度较小的菌落数(见表B.1实例4)。

55.6.3 若所有稀释度的平均菌落数均大于300，则应按稀释度最高的平均菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例5)。

55.6.4 若所有稀释度的平均菌落数均小于30，则应以按稀释度最低的平均菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例6)。

55.6.5 若所有稀释度的平均菌落数均不在30～300之间，则应以最接近30或300的平均菌落数乘以稀释倍数报告之(见表B.1实例7)。

55.6.6 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。

55.6.7 菌落计数的报告：菌落数在100以内时按实有数报告，大于100时，采用两位有效数字，在两位有效数字后面的数值，以四舍五入方法计算，为了缩短数字后面的零数也可用10的指数来表示(见表28“报告方式”栏)。

表28 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1.6×104 |
| 2 | 2760 | 295 | 46 | 1.6 | 37750 | 38000 或3.8×104 |
| 3 | 2890 | 271 | 60 | 2.2 | 27100 | 27000 或2.7×104 |
| 4 | 150 | 30 | 8 | 2 | 1500 | 1500 或1.5×103 |
| 5 | 多不可计 | 1650 | 513 | — | 513000 | 510000 或5.1×105 |
| 6 | 27 | 11 | 5 | — | 270 | 270 或2.7×102 |
| 7 | 多不可计 | 305 | 12 | — | 30500 | 31000 或3.1×104 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | — | <1×10 | <1×10 |

1. 大肠菌群

56.1多管发酵法

56.1.1原理

根据大肠菌群细菌具有的生物特性，如革兰氏阴性无芽孢杆菌，在37℃培养24h能发酵乳糖并产气的特点，将不同量的水样接种到含乳糖的培养基中，经培养后根据阳性反应结果可测出原水样中大肠菌群的MPN值。

56.1.2培养基和试剂

56.1.2.1 乳糖胆盐发酵培养液

56.1.2.1.1 成分

单料双料

蛋白胨20.0g40.0g

猪胆盐(或牛、羊胆盐) 5.0g10.0g

乳糖10.0g20.0g

溴甲酚紫溶液（4g/L） 2.5mL 5.0mL

蒸馏水 1000mL 1000mL

56.1.2.1.2 制法：将蛋白胨、胆盐及乳糖溶于蒸馏水中，调pH到7.4，加入溴甲酚紫溶液，混匀，分装试管(每支试管中倒置一只小倒管)，每管10mL。以115℃灭菌20min。

56.1.2.2 亮绿乳糖胆盐培养液(BGB)

56.1.2.2.1成分

蛋白胨10.0g

乳糖10.0g

牛胆盐2.0g

亮绿0.0113g

蒸馏水 1000mL

56.1.2.2.2 制法：除亮绿外，将其他成分溶于蒸馏水中，调pH到7.2，加入亮绿，混匀，分装到装有小倒管的试管中，每管10mL，115℃灭菌20min。

56.1.3 仪器和设备

56.1.3.1 试管：150mm×20mm，140mm×15mm。

56.1.3.2 小倒管。

56.1.3.3 定量分装器。

56.1.3.4 高压蒸汽灭菌器。

56.1.3.5 培养箱：36℃±1℃

56.1.3.6 冰箱：0℃～8℃。

56.1.3.7 天平：感量0.0001g。

56.1.3.8 显微镜。

56.1.3.9 电炉。

56.1.4 分析步骤

56.1.4.1检验程序见图10。

水样

不产气

大肠菌群阴性（－）

产气

大肠菌群推测性检验阳性（＋）

推测性检验

亮绿乳糖胆盐培养液36℃±1℃ 48h

不产气

大肠菌群阴性（－）

产气

大肠菌群阳性（＋）

36℃±1℃24h

乳糖胆盐发酵培养液

图10多管发酵法检验程序

56.1.4.2矿泉水水源水检测

56.1.4.2.1推测性检验

吸取10mL水样接种到盛有10mL双料乳糖胆盐发酵培养液中，共接种5份。

吸取1mL水样接种到盛有10mL单料乳糖胆盐发酵培养液中，共接种5份。

另吸取1mL水样接种到9mL灭菌生理盐水中，混匀，用5mL灭菌吸管吸取5mL稀释液，分别加到5支盛有10mL单料乳糖胆盐发酵培养液中，每管1mL（即0.1mL水样)。

轻摇试管，使液体充分混合，置36℃±1℃培养箱内培养24h。观察每管是否产气，若有气体产生该管则为推测性检验阳性。如不产气则为大肠菌群阴性。

56.1.4.2.2确证性试验

自推测性检验阳性管中取一接种环培养液，接种到亮绿乳糖胆盐培养液(BGB )管中，置36℃±1℃培养箱中培养48h。

观察BGB管中的产气情况，如有气体产生，就可确定为“大肠菌群阳性”；如无气体产生则为“大肠菌群阴性”。记下BGB管里产气的阳性试管数，查表32可得出水样中大肠菌群的MPN值。

56.1.4.2.3 MPN值的计算

如水样含菌量少，也可按100mL，10 mL，1mL接种，那么其实际MPN值应为表中的MPN值除以10；反之如含菌量较多，也可接种1mL，0.1 mL，0.01mL，其实际MPN值应为表中的MPN值乘以10，余此类推。

56.1.4.2.4 列举说明。

假设推测性检验15支试管中的阳性管数如下：

在接种量为10mL的管中有5支管阳性；

在接种量为1mL的管中有4支管阳性；

在接种量为0.1mL的管中有2支管阳性；

作为推测性检验结果为5-4-2。当把以上阳性管转种到BGB管里，经培养后，作为证实性检验所给的结果如为5-3-1，那么查表29，就可知大肠菌群的MPN值为每100mL水样中110。接种量为100mL，10mL，1mL时，MPN值为11。如接种量为1mL，0.1mL，0.01mL时，MPN值即为1100。

表29大肠菌群(MPN)检索表

(总接种量55.5mL，其中5份10mL水样，5份1mL水样，5份0.1mL水样)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 接种量/mL | | | MPN/100mL | 接种量/mL | | | MPN/100mL |
| 10 | 1 | 0.1 | 10 | 1 | 0.1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 4 |
| 0 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 2 | 6 |
| 0 | 0 | 2 | 4 | 1 | 0 | 3 | 8 |
| 0 | 0 | 3 | 5 | 1 | 0 | 4 | 10 |
| 0 | 0 | 4 | 7 | 1 | 0 | 5 | 12 |
| 0 | 0 | 5 | 9 | 1 | 1 | 0 | 4 |
| 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 | 1 | 6 |
| 0 | 1 | 1 | 4 | 1 | 1 | 2 | 8 |
| 0 | 1 | 2 | 6 | 1 | 1 | 3 | 10 |
| 0 | 1 | 3 | 7 | 1 | 1 | 4 | 12 |
| 0 | 1 | 4 | 9 | 1 | 1 | 5 | 14 |
| 0 | 1 | 5 | 11 | 1 | 2 | 0 | 6 |
| 0 | 2 | 0 | 4 | 1 | 2 | 1 | 8 |
| 0 | 2 | 1 | 6 | 1 | 2 | 2 | 10 |
| 0 | 2 | 2 | 7 | 1 | 2 | 3 | 12 |
| 0 | 2 | 3 | 9 | 1 | 2 | 4 | 15 |
| 0 | 2 | 4 | 11 | 1 | 2 | 5 | 17 |
| 0 | 2 | 5 | 13 | 1 | 3 | 0 | 8 |
| 0 | 3 | 0 | 6 | 1 | 3 | 1 | 10 |
| 0 | 3 | 1 | 7 | 1 | 3 | 2 | 12 |
| 0 | 3 | 2 | 9 | 1 | 3 | 3 | 15 |
| 0 | 3 | 3 | 11 | 1 | 3 | 4 | 17 |
| 0 | 3 | 4 | 13 | 1 | 3 | 5 | 19 |
| 0 | 3 | 5 | 15 | 1 | 4 | 0 | 11 |
| 0 | 4 | 0 | 8 | 1 | 4 | 1 | 13 |
| 0 | 4 | 1 | 9 | 1 | 4 | 2 | 15 |
| 0 | 4 | 2 | 11 | 1 | 4 | 3 | 17 |
| 0 | 4 | 3 | 13 | 1 | 4 | 4 | 19 |
| 0 | 4 | 4 | 15 | 1 | 4 | 5 | 22 |
| 0 | 4 | 5 | 17 | 1 | 5 | 0 | 13 |
| 0 | 5 | 0 | 9 | 1 | 5 | 1 | 15 |
| 0 | 5 | 1 | 11 | 1 | 5 | 2 | 17 |
| 0 | 5 | 2 | 13 | 1 | 5 | 3 | 19 |
| 0 | 5 | 3 | 15 | 1 | 5 | 4 | 22 |
| 0 | 5 | 4 | 17 | 1 | 5 | 5 | 24 |
| 0 | 5 | 5 | 19 | 2 | 0 | 0 | 5 |
| 1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 1 | 7 |

**表29 (续)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 接种量/mL | | | MPN/100mL | 接种量/mL | | | MPN/100mL |
| 10 | 1 | 0.1 | 10 | 1 | 0.1 |
| 2 | 0 | 2 | 9 | 3 | 1 | 5 | 27 |
| 2 | 0 | 3 | 12 | 3 | 2 | 0 | 14 |
| 2 | 0 | 4 | 14 | 3 | 2 | 1 | 17 |
| 2 | 0 | 5 | 16 | 3 | 2 | 2 | 20 |
| 2 | 1 | 0 | 7 | 3 | 2 | 3 | 24 |
| 2 | 1 | 1 | 9 | 3 | 2 | 4 | 27 |
| 2 | 1 | 2 | 12 | 3 | 2 | 5 | 31 |
| 2 | 1 | 3 | 14 | 3 | 3 | 0 | 17 |
| 2 | 1 | 4 | 17 | 3 | 3 | 1 | 21 |
| 2 | 1 | 5 | 19 | 3 | 3 | 2 | 24 |
| 2 | 2 | 0 | 9 | 3 | 3 | 3 | 28 |
| 2 | 2 | 1 | 12 | 3 | 3 | 4 | 32 |
| 2 | 2 | 2 | 14 | 3 | 3 | 5 | 36 |
| 2 | 2 | 3 | 17 | 3 | 4 | 0 | 21 |
| 2 | 2 | 4 | 19 | 3 | 4 | 1 | 24 |
| 2 | 2 | 5 | 22 | 3 | 4 | 2 | 28 |
| 2 | 3 | 0 | 12 | 3 | 4 | 3 | 32 |
| 2 | 3 | 1 | 14 | 3 | 4 | 4 | 36 |
| 2 | 3 | 2 | 17 | 3 | 4 | 5 | 40 |
| 2 | 3 | 3 | 20 | 3 | 5 | 0 | 25 |
| 2 | 3 | 4 | 22 | 3 | 5 | 1 | 29 |
| 2 | 3 | 5 | 25 | 3 | 5 | 2 | 32 |
| 2 | 4 | 0 | 15 | 3 | 5 | 3 | 37 |
| 2 | 4 | 1 | 17 | 3 | 5 | 4 | 41 |
| 2 | 4 | 2 | 20 | 3 | 5 | 5 | 45 |
| 2 | 4 | 3 | 23 | 4 | 0 | 0 | 13 |
| 2 | 4 | 4 | 25 | 4 | 0 | 1 | 17 |
| 2 | 4 | 5 | 28 | 4 | 0 | 2 | 21 |
| 2 | 5 | 0 | 17 | 4 | 0 | 3 | 25 |
| 2 | 5 | 1 | 20 | 4 | 0 | 4 | 30 |
| 2 | 5 | 2 | 23 | 4 | 0 | 5 | 36 |
| 2 | 5 | 3 | 26 | 4 | 1 | 0 | 17 |
| 2 | 5 | 4 | 29 | 4 | 1 | 1 | 21 |
| 2 | 5 | 5 | 32 | 4 | 1 | 2 | 26 |
| 3 | 0 | 0 | 8 | 4 | 1 | 3 | 31 |
| 3 | 0 | 1 | 11 | 4 | 1 | 4 | 36 |
| 3 | 0 | 2 | 13 | 4 | 1 | 5 | 42 |
| 3 | 0 | 3 | 16 | 4 | 2 | 0 | 22 |
| 3 | 0 | 4 | 20 | 4 | 2 | 1 | 26 |
| 3 | 0 | 5 | 23 | 4 | 2 | 2 | 32 |
| 3 | 1 | 0 | 11 | 4 | 2 | 3 | 38 |
| 3 | 1 | 1 | 14 | 4 | 2 | 4 | 44 |
| 3 | 1 | 2 | 17 | 4 | 2 | 5 | 50 |
| 3 | 1 | 3 | 20 | 4 | 3 | 0 | 27 |
| 3 | 1 | 4 | 23 | 4 | 3 | 1 | 33 |

**表29 (续)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 接种量/mL | | | MPN/100mL | 接种量/mL | | | MPN/100mL |
| 10 | 1 | 0.1 | 10 | 1 | 0.1 |
| 4 | 3 | 2 | 39 | 5 | 1 | 4 | 110 |
| 4 | 3 | 3 | 45 | 5 | 1 | 5 | 130 |
| 4 | 3 | 4 | 56 | 5 | 2 | 0 | 49 |
| 4 | 3 | 5 | 59 | 5 | 2 | 1 | 70 |
| 4 | 4 | 0 | 34 | 5 | 2 | 2 | 94 |
| 4 | 4 | 1 | 40 | 5 | 2 | 3 | 120 |
| 4 | 4 | 2 | 47 | 5 | 2 | 4 | 150 |
| 4 | 4 | 3 | 54 | 5 | 2 | 5 | 180 |
| 4 | 4 | 4 | 62 | 5 | 3 | 0 | 79 |
| 4 | 4 | 5 | 69 | 5 | 3 | 1 | 110 |
| 4 | 5 | 0 | 41 | 5 | 3 | 2 | 140 |
| 4 | 5 | 1 | 48 | 5 | 3 | 3 | 180 |
| 4 | 5 | 2 | 56 | 5 | 3 | 4 | 210 |
| 4 | 5 | 3 | 64 | 5 | 3 | 5 | 250 |
| 4 | 5 | 4 | 72 | 5 | 4 | 0 | 130 |
| 4 | 5 | 5 | 81 | 5 | 4 | 1 | 170 |
| 5 | 0 | 0 | 23 | 5 | 4 | 2 | 220 |
| 5 | 0 | 1 | 31 | 5 | 4 | 3 | 280 |
| 5 | 0 | 2 | 43 | 5 | 4 | 4 | 350 |
| 5 | 0 | 3 | 58 | 5 | 4 | 5 | 430 |
| 5 | 0 | 4 | 76 | 5 | 5 | 0 | 240 |
| 5 | 0 | 5 | 95 | 5 | 5 | 1 | 350 |
| 5 | 1 | 0 | 33 | 5 | 5 | 2 | 540 |
| 5 | 1 | 1 | 46 | 5 | 5 | 3 | 920 |
| 5 | 1 | 2 | 63 | 5 | 5 | 4 | 1600 |
| 5 | 1 | 3 | 84 | 5 | 5 | 5 | ＞1600 |

56.1.4.3直接饮用的矿泉水

矿泉水出厂成品水或准备直接饮用的矿泉水，一般不应有污染，需要经常检验可按下法进行接种。

56.1.4.3.1推测性检验

用10mL的灭菌吸管向5支盛有10mL双料乳糖胆盐发酵培养液的试管中，每管接种10mL水样。

置36℃±1℃培养箱中培养24h，观察每支管的产气情况，如有气体产生，则认为推测性检验阳性。

56.1.4.3.2确证性试验

操作步骤同矿泉水水源水检验。

56.1.4.3.3 MPN值的计算

例如经过证实性检验后，大肠菌群有3管阳性，从表31查得MPN为9.2/100mL。

表30用5管10mL水样时各种阳性和阴性结果

组合的MPN值及其95%的可信限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 阳性反应管数 | MPN/100mL | 95%可信限 | |
| 下限 | 上限 |
| 0 | 0 | 0 | 6.0 |
| 1 | 2.2 | 0.1 | 12.6 |
| 2 | 5.1 | 0.5 | 19.2 |
| 3 | 9.2 | 1.6 | 29.4 |
| 4 | 16 | 3.3 | 56.9 |
| 5 | ＞16 | 8.0 | 无限 |

56.2 滤膜法

56.2.1 原理

滤膜是一种微孔薄膜，孔径为0.45μm，能滤过大量水样，并将水中所含的细菌截留在滤膜上，然后将滤膜贴在选择性鉴别培养基上，经37℃培养24h后，大肠菌群细菌在滤膜上长出具有特征性的菌落，直接计数典型菌落数，计算出每100mL水样中所含的大肠菌群数。

56.2.2 培养基和试剂

56.2.2.1 远藤琼脂(品红亚硫酸钠)培养基

56.2.2.1.1成分

蛋白胨10.0g

酵母浸膏5.0g

牛肉膏5.0g

乳糖10.0g

琼脂15g～20g

磷酸氢二钾3.5g

无水亚硫酸钠5.0g

碱性品红乙醇溶液（50g/L） 20mL

蒸馏水 1000mL

56.2.2.1.2制法

储备培养基的制备：先将琼脂加到500mL蒸馏水中，煮沸溶解，于另一份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±0.2，再加入乳糖，分装，115℃灭菌20min，储存于冷暗处备用。

平皿培养基的配制：将上法配制的储备培养基加热融化，用灭菌吸管按比例吸取一定量的50g/L碱性品红酒精溶液置于灭菌空试管中，再按比例称取所需的无水亚硫酸钠置于另一个灭菌试管中，加灭菌水少许，使其溶解后，置沸水浴中煮沸10min以灭菌。

用灭菌吸管吸取已灭菌的亚硫酸钠溶液，滴加于碱性品红酒精溶液内至深红色褪成粉色为止。将此亚硫酸钠与碱性品红的混合液全部加到已融化的储备培养基内，并充分混匀(防止产生气泡)，立即将此种培养基15mL倒入已灭菌的空平皿内。待冷却凝固后置冰箱内备用。此种已制成的培养基于冰箱内保存不宜超过两周。如培养基已由淡粉色变成深红色，则不能再用。

56.2.2.2 乳糖蛋白胨培养液

56.2.2.2.1成分

蛋白胨　　10.0g

牛肉膏　　3.0g

乳糖　　5.0g

氯化钠　　5.0g

溴甲酚紫乙醇溶液（16g/L）　　 1.0mL

蒸馏水　　 1000mL

56.2.2.2.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠置于蒸馏水中加热溶解，调pH为7.2～7.4，再加入1mL16g/L溴甲酚紫乙醇溶液，充分混匀，分装于装有倒管的试管中，以115℃、20min高压灭菌，储备冷暗处备用。

56.2.2.3 革兰氏染色液

56.2.2.3.1 结晶紫染色液

a) 成分

结晶紫　1.0g

乙醇〔(C2H5OH)=95％〕　20mL

草酸铵水溶液(10g/L) 　 80mL

b) 制法：

将结晶紫溶于乙醇[ρ(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。**

56.2.2.3.2 革兰氏碘液

a)成分

碘片1.0g

碘化钾2.0g

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，再加入其余的蒸馏水。

56.2.2.3.3 脱色剂：乙醇[φ(C2H5OH)=95％]。

56.2.2.3.4 沙黄复染液

a)成分

沙黄0.25g

乙醇〔φ(C2H5OH)=95％〕 10mL

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：如无沙黄，可用苯酚复红染色液（1+10）替代，做为复染液，复染时间为10s。**

56.2.2.3.5 染色法

a) 将培养18h～24h 的培养物涂片。

b)将涂片在火焰上固定，滴加结晶紫染色液，染1min，水洗。

c)滴加革兰氏碘液，作用1min，水洗。

d)滴加脱色剂，摇动玻片，直至无紫色脱落为止，约30s，水洗。

e)滴加复染剂，复染1min，水洗，待干，镜检。

呈紫色者为革兰氏阳性菌；呈红色者为革兰氏阴性菌。

56.2.3仪器和设备

56.2.3.1 滤器。

56.2.3.2 滤膜：直径47mm，微孔径为0.45μｍ。处理方法同56.2.4.1。

56.2.3.3 抽滤设备。

56.2.3.4 无齿镊子。

56.2.3.5 其他仪器同56.1.4。

56.2.4 分析步骤

56.2.4.1 如滤膜未经灭菌，则使用前需先将滤膜放入烧杯中，加入蒸馏水，置于沸水浴中煮沸灭菌3次，每次15min。前两次煮沸后需更换水，用蒸馏水洗涤(2～3)次，以除去残留溶剂。建议使用一次性无菌滤膜。

56.2.4.2 用灭菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，将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－5.07×104Pa（负0.5大气压）下抽滤。

56.2.4.3 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上，滤膜截留细菌面向上，滤膜应与培养基完全贴紧，两者间不得留有气泡，然后将平皿倒置，放入36℃士1℃恒温箱内培养24h±2h。

56.2.4.4 大肠菌群在远藤培养基上具有以下特征：

紫红色，具有金属光泽的菌落。

深红色，不带或略带金属光泽的菌落。

淡红色，中心色较深的菌落。

56.2.4.5 凡系革兰氏阴性无芽孢杆菌，再接种乳糖蛋白胨培养液，经36℃士1℃培养24h±2h后，如产酸产气则判定为大肠菌群阳性。

56.2.4.6 分析结果的表述

按公式（128）计算滤膜上的大肠菌群菌落数，以每100mL水样中的大肠菌群数报告结果

数出的大肠菌群菌落数（CFU）×100

每100mL水中大肠菌群菌落数(CFU/100mL)＝—————————————（128）

过滤的样品量(mL)

1. 粪链球菌

57.1原理

采用滤膜法。将250mL水样用孔径为0.45μm的滤膜过滤，并将滤膜移至KF链球菌琼脂培养基上，于36℃士1℃恒温箱中培养48h，如果有红色或粉红色菌落生长，需将菌落接种于脑－心浸萃琼脂培养基上做进一步的确证试验，如过氧化氢酶反应为阴性，并能在脑一心浸萃琼脂培养基上于45℃培养后生成菌落，则证实粪链球菌的存在，其检测结果为阳性。

57.2培养基和试剂

57.2.1 KF链球菌琼脂培养基

57.2.1.1成分

3号月示胨或聚胨　　　10.0g

麦芽糖　　　20.0g

乳糖　　　1.0g

醉母浸膏　　　10.0g

氯化钠　　　5.0g

叠氮化钠　　　0.4g

甘油磷酸钠　　　10.0g

琼脂　　　20.0g

蒸馏水　　　 1000mL

57.2.1.2制法

将上述成分溶解于蒸馏水中，置于沸水浴内加热，以溶解其中的琼脂，待完全溶解后再加热5min，然后冷却，温度降到50℃～60℃时，于100mL培养基内再加1mL的10g/L的氯化三苯基四氮唑（TTC）的无菌水溶液(用0.22μm滤膜过滤除菌，用100g/L的Na2CO3溶液将pH调到7.2)。培养基于45℃～50℃存放，到灌入平皿之前不可超过4h，有培养基的平皿应在2℃～8℃保存。超过30天不用，弃去。

57.2.2 脑-心浸萃液态培养基

57.2.2.1成分

幼牛脑的浸萃200g

葡萄糖20g

牛心的浸萃250g

NaCl 5.0g

月示胨10.0g

Na2HP042.5g

蒸馏水 1000mL

57.2.2.2 制法

将上述各成分于蒸馏水中加热溶解，调节pH使其灭菌后为7.4。

57.2.3 脑一心浸萃琼脂培养基

脑一心浸萃琼脂培养基除了含有与上述脑一心浸萃液态培养基相同的成分外，再加入15.0g的琼脂，灭菌后的pH值应为7.4。分装到试管中做成斜面培养基。

57.3仪器和设备

57.3.1 滤器。

57.3.2 滤膜：直径47mm，微孔径为0.45μｍ。处理方法同52.2.5.1。

57.3.3 抽滤设备。

57.3.4 无齿镊子。

57.3.5 显微镜（10×～100×）。

57.3.6 量筒。

57.3.7 培养皿。

57.3.8试管：18mm×180mm。

57.3.9 刻度吸管：1mL、10mL。

57.3.10恒温培养箱：36℃士1℃、45℃士1℃。

57.3.11高压蒸汽灭菌器。

57.3.12酒精灯。

57.3.13 冰箱：0℃～8℃。

57.4 分析步骤

57.4.1检验程序见图11

菌数计算，报告结果

镜检形态

过氧化氢酶试验

45℃生长试验

胆汁肉汤试验

水样

取250mL水样过滤

36℃±1℃、48h，红色或粉红色菌落计数

挑取典型菌落3～5个，分别接种脑－心浸萃琼脂培养基

将滤膜移放在KF琼脂培养基上

图11 粪链球菌检验程序序

45 ℃ 48 h 36℃±1℃ 3 d

57.4.2推测性检验

57.4.2.1 水样过滤

应根据水质污染情况确定水样的稀释倍数，以滤过一张无菌滤膜后能产生20个～100个菌落为宜，每张滤膜过滤250mL水样或稀释液。

在100级的洁净工作台进行过滤操作。首先用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，滤膜经过滤后应直接转移到KF链球菌琼脂培养基上，同时避免在滤膜和培养基之间夹留着气泡。

57.4.2.2培养：将培养皿倒置，在36℃士1℃培养48h。

57.4.2.3 计数：粪链球菌菌落在滤膜上呈现大小不等的红色或粉红色菌落，将可疑菌落进行革兰氏染色、显微镜检查，粪链球菌应为革兰氏阳性球菌，计数每250 mL水样中的粪链球菌落数。

57.4.3确证性试验

57.4.3.1从滤膜上挑取典型的菌落，接种到脑－心浸萃琼脂培养基斜面上，在36℃士1℃培养24h～48h。如果有菌落生长，则继续按以下57.4.3.2和57.4.3.3的步骤进行。

57.4.3.2 用接种环从脑一心浸萃琼脂培养基斜面上挑取典型培养物到一片清洁的载玻片上，加几滴新鲜配制的3％过氧化氢到载玻片的涂抹菌液上，如果没有气泡发生，则显示过氧化氢酶反应为阴性，则菌落可视为粪链球菌，需继续如下的确信过程。如果有气泡发生，则过氧化氢酶反应为阳性，因此菌落不属于粪链球菌，确信试验到此即可停止。

57.4.3.3 用接种环从脑－心浸萃琼脂培养基上转移一环培养物到脑－心浸萃液态培养基内，在45℃培养48h。此外，也同时转移一环培养物到胆汁液态培养基中，在36℃士1℃培养3天。胆汁液态培养基由40mL无菌的100g/L牛胆液加入60mL无菌的脑－心浸萃液态培养基中配制而成。

57.4.3.4 转移到上述培养基后，若菌落能够生长繁殖，则结果表示为阳性。证实确实存在粪链球菌。

57.5 分析结果的表述

根据上述典型菌落的计数(57.4.2.3)和确证性试验为阳性的结果(57.4.3)，计算每250mL水样中的粪链球菌数量，结果以CFU/250mL计。

57.6其他

检验及计数过程中应以粪链球菌（***Fecal streptococcus***）ATCC29212作为阳性对照菌株，以大肠埃希氏菌（***Escherichia coli***）ATCC25922作为阴性对照菌株。

1. 铜绿假单胞菌

58.1原理

采用滤膜法。将250mL水样用孔径为0.45μm的滤膜过滤，并将滤膜移至CN琼脂培养基上，于36℃士1℃恒温箱中培养48h，典型菌落能够在CN琼脂选择性培养基上生长并产生绿脓菌素，或者能够在溴化十六烷基三甲铵选择性培养基上生长并且氧化酶呈阳性、紫外光（360±20）nm照射下能发荧光、能够利用乙酰胺产氨的革兰氏阴性无芽孢杆菌，经证实为铜绿假单胞菌，则其检测结果为阳性。

58.2培养基和试剂

除非特别说明，培养基和稀释剂预处理过程均使用分析纯试剂。按以下说明准备培养基和添加给定浓度的选择性底物作为补充，或者使用商业化的培养基。使用不含抑制性底物的蒸馏水。

58.2.1假单胞菌琼脂基础培养基/CN琼脂

58.2.1.1成分

明胶胨16.0g

胰蛋白胨10.0g

K2SO4 10.0g

MgCl2 1.4g

甘油 10mL

琼脂15g～20g

蒸馏水 1000mL

CN补充成份

溴化十六烷基三甲铵(cetrimide) 0.2g

萘啶酮酸0.015g

58.2.1.2 制法

将明胶胨、胰蛋白胨、K2SO4 、MgCl2、琼脂溶解于1000mL蒸馏水中。然后加入10mL甘油，加热煮溶并高压蒸汽灭菌（121℃，15min）。灭菌后，待培养基冷却至45℃～50℃时，加入溶于2mL灭菌蒸馏水的CN补充成份，与尚处于融溶状态的基础培养基混合，倾注到灭菌平板上，培养基厚度至少高5mm，培养基的最终pH应在7.1±0.2其他内（温度为25℃时）。将制备好的平板置于黑暗处，于2℃～8℃保存，同时防止干燥，在一月内使用。不要使培养基保持融溶状态超过4小时。不得再次煮融培养基。

58.2.2 金氏B（King’s B）培养基

58.2.2.1成分

蛋白胨20.0g

甘油 10mL

K2HPO4 1.5g

MgSO4.7H2O 1.5g

琼脂15.0g

蒸馏水 1000mL

58.2.2.2 制法

加热溶解以上各组分，然后冷却至45℃～50℃，用HCl或NaOH调节pH到7.2±0.2其他内（温度为25℃时）。最后将培养基分装到试管中，每管5mL，盖好试管帽后，高压蒸汽灭菌（121℃，15min）。灭菌后，取出，冷却培养基，制成斜面。于低温2℃～8℃黑暗条件下保存，三个月内使用。

58.2.3 乙酰胺肉汤

58.2.3.1 成分

a) 溶液A

KH2PO4 1.0g

MgSO40.2g

乙酰胺2.0g

NaCl 0.2g

蒸馏水 900mL

b) 溶液B

Na2MoO4·2H2O 0.5g

FeSO4·7H2O 0.05g

水 100mL

58.2.3.2 制法

加热溶解A组分，用HCl或NaOH调pH到7.0±0.5其他内（当温度为25℃时）。然后将1mL溶液B加入到900mL新鲜制备的溶液A中，用水定容到1000mL。分装到试管中，每管5mL，盖好试管帽后，高压蒸汽灭菌（121℃，15min）。灭菌后，取出，于低温2℃～8℃黑暗条件下保存，三个月内使用。

注：乙酰胺具有刺激性且能够致癌，在称量、使用和丢弃培养基时应适当注意。

58.2.4 营养琼脂

58.2.4.1 成分

蛋白胨10.0g

牛肉膏3.0g

氯化钠5.0g

琼脂15g～20g

蒸馏水 1000mL

58.2.4.2 制法

加热溶解以上各成分，高压蒸汽灭菌（121℃，15min）。制备好的培养基pH在7.4±0.2其他内（温度在25℃时）。使用前可干燥，去除培养基表面多余的水分。灭菌后可放置于低温2℃～8℃黑暗条件下保存，防止干燥，一个月内使用。

58.2.5 氧化酶试剂

58.2.5.1 1％盐酸二甲基对苯二胺溶液：少量新鲜配制，于冰箱内避光保存。

58.2.5.2 1％α-萘酚-乙醇溶液。

58.2.6 钠氏试剂

58.2.6.1 成分

氯化汞（HgCl2）10.0g

碘化钾（KI）7.0g

氢氧化钠（NaOH）16.0g

58.2.6.2 制法

称取16g的NaOH溶于50mL无氨水中，冷却。称取10g HgCl2和7g的KI溶于少量的无氨水中，然后将此溶液在搅拌下，缓慢加入氢氧化钠溶液中，用无氨水定容至100mL。盛在棕色试剂瓶内，存于黑暗处。有效期达一年。

**警告——HgCl2有毒，请避免摄入。**

58.3仪器和设备

58.3.1玻璃器具：所有玻璃器皿使用前需121℃高压蒸汽灭菌15min。

58.3.2恒温培养箱：36℃±1℃。

58.3.3紫外灯：波长应为(360±20)nm。

58.3.4滤膜：直径47mm，微孔径为0.45μｍ。处理方法同52.2.5.1。

58.3.5显微镜：10×～100×。

58.3.6冰箱：0℃～8℃。

58.4 分析步骤

58.4.1检验程序见图12

水样

取250mL水样过滤

可疑菌落分别计数

36℃±1℃

将滤膜移放在CN琼脂培养基上

24h～48h

蓝/绿色菌落

菌数计算，报告结果

铜绿假单胞菌阳性

产氨试验（＋）

产氨试验（＋）、氧化酶（＋）、荧光试验（＋）

产荧光（非蓝/绿色）菌落

红褐色菌落

其他形态菌落或非如左述各种反应结果

非铜绿假单胞菌

铜绿假单胞菌阳性

铜绿假单胞菌阳性

图12 铜绿假单胞菌检验程序

58.4.2水样过滤

在100级的洁净工作台进行过滤操作。首先用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，将250mL水样或稀释液通过孔径0.45μm的滤膜过滤，然后将过滤后的滤膜贴在已制备好的CN琼脂平板上，平铺并避免在滤膜和培养基之间夹留着气泡。

58.4.3培养

将平板置于36℃±1℃培养40h～48h，并防止干燥。

58.4.4结果观察

在培养20h～24h和40h～48h后观察滤膜上菌落的生长情况并计数。

计数所有显蓝色或绿色（绿脓色素）的菌落，初步判定为铜绿假单胞菌。

在紫外线下检查滤膜时，应避免长时间在紫外光下照射，否则可能会将平板上的菌落杀灭，而导致无法在证实培养基上生长。计数滤膜上所有发荧光不产绿脓色素疑似铜绿假单胞菌菌落，并进行乙酰胺肉汤确证性试验。

将其它所有红褐色不发荧光的菌落进行氧化酶测试、乙酰胺肉汤、金氏B培养基确证性试验，培养20h～24h观察结果，防止因为培养40h～48h导致菌落过分生长而出现菌落融合。

最终的铜绿假单胞菌菌落计数应按58.6中式（116）进行计算。

在CN琼脂上生长的菌落选择和验证步骤见表34

表31在CN琼脂上生长的菌落选择和验证步骤

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| CN琼脂上生长的菌落形态 | 乙酰胺  肉汤 | 氧化酶  试验 | 在金氏B培养基上产生荧光 | 判定为铜绿假单胞菌 |
| 蓝色/绿色 | NTa | NT | NT | 是 |
| 产荧光（非蓝/绿） | ＋ | NT | NT | 是 |
| 红褐色 | ＋ | ＋ | ＋ | 是 |
| 其它形态 | NT | NT | NT | 否 |
| a备注：NT表示不用测试。 | | | | |

58.4.5确证性试验

58.4.5.1营养琼脂

尽可能将所有经滤膜过滤后，在36℃±1℃培养了20h～24h，将需验证的可疑菌落划线接种营养琼脂培养基，于36℃±1℃培养20h～24h。检查再次纯化的菌落，并将最初显红褐色的菌落进行氧化酶试验。

58.4.5.2氧化酶试验

取2滴～3滴新鲜配制的氧化酶试剂滴到放于平皿里的洁净滤纸上。用铂金丝接种环或玻璃棒，将适量的纯种培养物涂布在预备好的滤纸上。在10s内显深蓝紫色的视为阳性反应。也可以按照商品化氧化酶测试产品的说明书进行该项测试。

58.4.5.3金氏B（King’s B）培养基

将上述呈红褐色的且氧化酶反应呈阳性的培养物接种于金氏B培养基上，于36℃±1℃恒温箱培养24h～5d。每天需取出在紫外灯下检查其是否产生荧光性，将5d内产生荧光的菌落记录为阳性。

58.4.5.4乙酰胺肉汤

将58.5.5.1中的纯培养物接种到装有乙酰胺肉汤的试管中，在36℃±1℃下培养20h～24h。然后向每支试管培养物加入1滴～2滴钠氏试剂，检查各试管的产氨情况，如表现出从深黄色到砖红色的颜色变化，则为阳性结果，否则为阴性。

58.4.6计数

将产生绿脓色（蓝色/绿色）或氧化酶反应呈阳性、在紫外灯下产生荧光（58.4.4或58.4.5.3），且在乙酰胺肉汤中产氨的所有菌落证实为铜绿假单胞菌，并进行计数。通过计数培养后的滤膜上的菌落以获得铜绿假单胞菌的数量。其他产生荧光或者呈红棕色的菌落需要进一步验证。

**注：最初滤膜上显荧光的菌落经氧化酶反应均呈阳性，因此不需在这个测试中计数。（见表 35）**

58.5分析结果的表述

滤膜上的特征菌落可证实为铜绿假单胞菌的菌落。计算菌落数时应考虑到验证试验的比例及特定的水量，如矿泉水、泉水和其它瓶装水，水样的体积应为250mL。

菌落计数按式（129）计算。

N＝P＋F(cF/nF)＋R(cR/nR) …………………………（129）

式中：

－P是呈蓝/绿色的菌落数（所有证实为铜绿假单胞菌的菌落）；

－F是显荧光的菌落数；

－R是呈红褐色的菌落数；

－nF是进行产氨测试的显荧光菌落数；

**－**cF是产氨阳性的显荧光菌落数；

－nR是进行产氨、氧化酶、金氏B培养基上显荧光测试的红褐色菌落数；

－cR是产氨、氧化酶、金氏B培养基上显荧光测试均呈阳性的红褐色菌落数。

根据蓝色或绿色菌落的计数(58.4.4)和确证性试验的结果(58.4.5)，计算每250mL水样中的铜绿假单胞菌数量，结果以CFU/250mL计。

58.6其他

当铜绿假单胞菌受到严重污染或培养时间过长时，菌落会产生融合而可能影响计数的精确度。

检验及计数过程中应以铜绿假单胞菌（***Pseudomonas aeruginosa***）ATCC15842作为阳性对照菌株，以大肠埃希氏菌（***Escherichia coli***）ATCC25922作为阴性对照菌株。

1. 产气荚膜梭菌

59.1 原理

采用滤膜法。取50mL的水样用孔径为0.22μm的滤膜过滤，然后将滤膜移至SPS琼脂培养基上，倒置于36℃士1℃厌氧培养24h，计数黑色菌落，任意挑取3个～5个在滤膜上生长的黑色菌落，分别接种FT培养基，于36℃士1℃厌氧培养18h～24h后，将培养物做确证试验，根据试验结果确证产气荚膜梭菌的存在。

59.2 培养基和试剂

59.2.1庖肉培养基

59.2.1.1 成分

牛肉浸液　　　　　　　1000mL

蛋白胨　　　　　　　30.0g

酵母膏　　　　　　　5.0g

磷酸二氢钠　　　　　5.0g

葡萄糖　　　　　　　3.0g

可溶性淀粉　　　　　　2.0g

碎肉渣适量

59.2.1.2 制法

59.2.1.2.1 称取新鲜除脂肪和筋膜的碎牛肉500g，加蒸馏水1000mL和1mol/L氢氧化钠溶液25mL，搅拌煮沸15min，充分冷却，除去表层脂肪，澄清，过滤，加水补足至1000mL。加入除碎肉渣外的各种成分，校正pH=7.8。

59.2.1.2.2碎肉渣经水洗后晾至半干，分装15mm×150mm试管约2cm～3cm高，每管加入还原铁粉0.1g～0.2g或铁屑少许。将上述液体培养基分装至每管内超过肉渣表面约1cm。上面覆盖溶化的凡士林或液体石蜡0.3cm～0.4cm。121℃高压灭菌15min。

59.2.2亚硫酸盐-多粘菌素-磺胺嘧啶琼脂(SPS)

59.2.2.1 成分

胰酶消化酪蛋白胨　　　15.0g

酵母膏　　　　　　　　10.0g

柠檬酸铁铵　　　　　　　　　　0.5g

琼脂　　　　　　　　　　　　　15.0g

蒸馏水　　　　　　　　　　1000mL

100g/L亚硫酸钠水溶液 (新配)　　 5mL

1.2g/L多粘菌素B硫酸盐水溶液　 10mL

12g/L磺胺嘧啶钠水溶液　　　　10mL

59.2.2.2 制法

将前面五种成分配合后加热溶解，校正pH=7.0。分装每瓶100mL，121℃高压灭菌15min。临用时加热融化琼脂，冷至50℃。按比例加入后3种溶液，摇匀，倾注平板。

59.2.3液体硫乙醇酸盐培养基(FT)

59.2.3.1 成分

胰酶消化酪蛋白胨　　　　　　　15.0g

L－胱氨酸　　　　　　　　　　0.5g

葡萄糖　　　　　　　　　　　　5.0g

酵母膏　　　　　　　　　　　5.0g

氯化钠　　　　　　　　　　　　2.5g

硫乙醇酸钠　　　　　　　　　　0.5g

刃天青(Resazurin)　　　　　　0.001g

琼脂　　　　　　　　　　　　　0.75g

蒸馏水　　　　　　　　　　　　1000mL

59.2.3.2 制法

煮沸溶解，冷却后校正pH=7.1，分装试管，每管10mL，121℃高压灭菌15min。临用前隔水煮沸10min，以驱除培养基中溶解的氧气，迅速冷却。

59.2.4 动力-硝酸盐培养基(A法)

59.2.4.1 成分

蛋白胨　　　　　　　　　　　　5.0g

牛肉膏　　　　　　　　　　　　3.0g

硝酸钾　　　　　　　　　　　　1.0g

琼脂　　　　　　　　　　　　　3.0g

蒸馏水　　　　　　　　　　1000mL

59.2.4.2 制法

加热溶解，校正pH=7.0。分装试管，每管10mL，121℃高压灭菌15min。

59.2.5 动力-硝酸盐培养基(B法)

59.23.5.1 成分

蛋白胨　　　　　　　　　　　　5.0g

牛肉膏　　　　　　　　　　　　3.0g

硝酸钾　　　　　　　　　　　　5.0g

磷酸氢二钠　　　　　　　　　2.5g

半乳糖　　　　　　　　　　　　5.0g

甘油　　　　　　　　　　　　　5.0g

琼脂　　　　　　　　　　　　　3.0g

蒸馏水　　　　　　　　　　1000mL

59.2.5.2 制法

将以上各成分混合，加热溶解，校正pH=7.4。分装试管，121℃高压灭菌15min。

59.2.6含铁牛奶培养基

59.2.6.1 成分

新鲜全脂牛奶　　　　　　　1000mL

硫酸亚铁　　　　　　　　　　1.0g

蒸馏水　　　　　　　　　　　50mL

59.2.6.2 制法

将硫酸亚铁溶解于蒸馏水中，不断搅拌，缓慢地加入于1000mL牛奶中，混匀。分装试管，每管10mL，115℃高压灭菌10min，灭菌后迅速取出并尽快冷却。本培养基必须新鲜设备。

59.2.7卵黄琼脂培养基

59.2.7.1 成分（基础培养基）

肉浸液　　　　　　　　1000mL

蛋白胨　　　　　　　　15.0g

氯化钠　　　　　　　　5.0g

琼脂　　　　　　　　　15～20g

59.2.7.2 500g/L葡萄糖水溶液

59.2.7.3 500g/L卵黄盐水悬液

59.2.7.4 制法

制备基础培养基，校正pH=7.5，分装每瓶100mL。121℃高压灭菌15min。临用时加热融化琼脂，冷至50℃，每瓶内加入500g/L葡萄糖水溶液2mL和500g/L卵黄盐水悬液10 mL～15mL，摇匀，倾注平板。

59.2.8 1g/L蛋白胨水

59.2.8.1 成分

蛋白胨　　　　　　　　　　　1.0g

蒸馏水　　　　　　　　　　1000mL

59.2.8.2 制法

溶解蛋白胨于蒸馏水中，校正pH至7.0，121℃灭菌15min。

59.2.9硝酸盐还原试剂

59.2.9.1 甲液：将对氨基酸苯磺酸0.8g溶解于2.5mol/L乙酸溶液100mL中。

59.2.9.2 乙液：将甲萘胺0.5g溶解于2.5mol/L乙酸溶液100mL中。

59.2.9.3 试验方法

将纯种培养物接种于硝酸盐还原培养基中，在36℃±1℃培养1d～4d后，加入甲液和乙液各一滴，观察结果。硝酸盐还原为亚硝酸盐时会立刻或数分钟内显红色。

注：本试验阴性的原因有三：细菌不能还原硝酸盐；亚硝酸盐继续分解，生成氨和氮；培养基不适用于细菌的生长。如欲检查培养基中硝酸盐是否未被分解，可再加入锌粉少许，可使硝酸盐还原为亚硝酸盐而呈现红色。

59.2.10革兰氏染色液：同52.2.3.3

59.3 仪器和设备

59.3.1冰箱：0℃～8℃。

59.3.2恒温培养箱：36℃±1℃。

59.3.3恒温水浴锅：46℃±1℃。

59.3.4显微镜：10×～100×。

59.3.5漩涡振荡器。

59.3.6厌氧培养装置：常温催化除氧式或碱性焦性没石子酸除氧式。

59.3.7灭菌吸管：1mL、10mL。

59.3.8灭菌试管：16 mm×160mm。

59.3.9灭菌平皿：直径90mm。

59.3.10灭菌锥形瓶: 500mL。

59.3.11滤器。

59.3.12滤膜:直径47mm，微孔径为0.22μｍ。处理方法同52.2.5.1。

59.3.13抽滤设备。

59.3.14无菌镊子。

59.4分析步骤

59.4.1检验程序见图13。

菌数计算，报告结果

镜检形态

硝酸盐还原

牛奶发酵

卵磷脂分解

动力

水样

取50mL水样过滤

厌氧培养，36℃±1℃、24h，黑色菌落计数

任挑黑色菌落3～5个，分别接种FT培养基

将滤膜移放在SPS琼脂培养基上

图13 产气荚膜梭菌检验程序

59.4.2过滤水样

在100级的洁净工作台进行过滤操作。首先用无菌镊子夹取灭菌滤膜边缘部分，将粗糙面向上，贴放在已灭菌的滤床上，固定好滤器，将50ml水样（如水样含菌数较多，可用0.1％蛋白胨水将水样按比例稀释后进行检测）注入滤器中，打开滤器阀门进行抽滤。

59.4.3培养

水样滤完后，关上滤器阀门，取下滤器，用灭菌镊子夹取滤膜边缘部分，移放在SPS琼脂培养基上，滤膜截留细菌面向上，滤膜应与培养基完全贴紧，两者间不得留有气泡，然后倒置于厌氧培养装置内，于36℃±1℃厌氧培养24h。计数平板上的黑色菌落数。

59.4.4确证性试验

59.4.4.1挑取上述平板生长的可疑黑色菌落3个～5个，分别按种FT培养基，于36℃±1℃培养18h～24h。

59.4.4.2用上述培养液涂片，革兰氏染色镜检。产气荚膜梭菌为革兰氏阳性粗大杆菌，其耐热菌株可能形成卵形芽孢，位于菌体中央或近端，其宽度一般不大于菌体。

59.4.4.3用接种针穿刺接种动力-硝酸盐培养基，于36℃±1℃厌氧培养24h，观察接种线的生长情况，判断有无动力。然后，滴加甲萘胺液和对氨基苯磺酸液各0.5mL，观察硝酸盐是否被还原。产气荚膜梭菌无动力，能将硝酸盐还原为亚硝酸盐。

59.4.4.4取生长旺盛的FT培养液1mL接种于含铁牛乳培养基，在46℃水浴中培养2h后观察有无“暴烈发酵”现象发生，在5h内不发酵者为阴性。产气荚膜梭菌能发酵乳糖，凝固酪蛋白并大量产气，呈“暴烈发酵”现象，但培养基不变黑。

59.4.4.5用接种环取FT培养液点种于卵黄琼脂平板(每张平板至少可接种10点)，于36℃±1℃厌氧培养24h，观察接种点的变化。产气荚膜梭菌会产生卵磷脂酶，分解卵黄中的卵磷脂，接种点的底部及周围形成乳白色的混浊带。

59.4.5菌数计算

根据黑色菌落的计数(59.5.3)和确证性试验的结果(59.5.4)，计算每50mL水样中的产气荚膜梭菌数量，结果以CFU/50mL计。

59.5其他

试验过程中可以用产气荚膜梭菌（***Clostridium perfringens***）ATCC13124作为阳性对照，用大肠埃希氏菌（***Escherichia coli***）ATCC25922作为阴性对照。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_