

UDC

中华人民共和国行业标准

TB

TB 10104—2003

J 263—2003

P

铁路工程水质分析规程

Code for water analysis of railway engineering

2003-03-28 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国铁道部 发布

中华人民共和国行业标准

铁路工程水质分析规程

Code for water analysis of railway engineering

TB 10104—2003

J 263—2003

主编单位：铁道第二勘察设计院

批准部门：中华人民共和国铁道部

施行日期：2003年6月1日

中 国 铁 道 出 版 社

2003年·北京

关于印发《铁路工程施工安全技术规程》 等 5 项铁路工程建设标准的通知

铁建设函〔2003〕99 号

《铁路工程施工安全技术规程(上册)》(TB 10401.1—2003)、《铁路工程施工安全技术规程(下册)》(TB 10401.2—2003)、《铁路工程地质原位测试规程》(TB 10018—2003)、《铁路工程地质遥感技术规程》(TB 10041—2003) 及《铁路工程水质分析规程》(TB 10104—2003) 经审查, 现予印发, 自 2003 年 6 月 1 日起实施。

规程中以黑体字标志的条文为强制性条文, 必须严格执行。

原《铁路轨道施工技术安全规则》(TBJ 401—87)、《铁路路基施工技术安全规则》(TBJ 402—87)、《铁路桥涵施工技术安全规则》(TBJ 403—87)、《铁路隧道施工技术安全规则》(TBJ 404—87)、《铁路通信施工技术安全规则》(TBJ 405—87)、《铁路信号施工技术安全规则》(TBJ 406—87)、《铁路电力施工技术安全规则》(TBJ 407—87)、《铁路电力牵引供电施工技术安全规则》(TBJ 408—87)、《铁路给水排水施工技术安全规则》(TBJ 409—87)、《铁路房屋建筑施工技术安全规则》(TBJ 410—87)、《铁路临时工程附属辅助生产工程施工技术安全规则》(TBJ 411—87)、《铁路行车线上施工技术安全规则》(TBJ 412—87)、《动力触探技术规程》(TBJ 18—87)、《静力触探技术规程》(TBJ 37—93)、《铁路工程地基土旁压试验规程》(TB 10046—96)、《铁路工程地基土十字板剪切试验规程》(TB 10051—97)、《铁路工程地质遥感技术规程》(TB 10041—95)、《铁路工程水质分析规程》(TBJ 104—87) 同时废止。

各单位在执行过程中, 应结合工程实践, 认真总结经验, 积

累资料。如发现需要修改和补充之处，请及时将意见和有关资料报建设管理司。

本标准由铁道部建设管理司负责解释，中国铁道出版社和铁路工程技术标准所组织出版发行。

中华人民共和国铁道部
二〇〇三年三月二十八日

前 言

本规程是根据铁道部《关于下达 2000 年铁路工程建设规范、定额编制计划的通知》(铁建设函〔2000〕36 号)的要求,在《铁路工程水质分析方法》(TBJ 104—87)基础上修订而成的。

本规程内容包括总则,术语和符号,水样的采集、保存和运输,物理性质的测定,pH 值的测定,游离二氧化碳的测定,侵蚀性二氧化碳的测定,酸度的测定,总碱度、重碳酸盐、碳酸盐、氢氧化物的测定,钙镁离子浓度及钙、镁的测定,硫酸盐的测定,氯化物的测定,钾、钠的测定,溶解氧的测定,二氧化硅的测定,氨氮的测定,亚硝酸盐氮的测定,硝酸盐氮的测定,磷酸盐的测定,硫化物的测定,氟化物的测定,氰化物的测定,碘化物的测定,化学需氧量的测定,五日生化需氧量的测定,酚的测定,阴离子洗涤剂测定,铁、锰的测定,铜、锌、铅、镉、铬的测定,砷、硒的测定,银的测定,汞的测定,铝的测定等 33 章,另有 2 个附录。

本规程修订的主要内容如下:

(1) 按国家标准《量和单位》(GB 3100~3102—93)及铁道行业标准《水质中常用量与单位的名称和符号》(TB/T 2418—93),对原规程中的计量单位进行了全面修订。

(2) 重点规定了水质简易分析和判定侵蚀性指标的测试方法。

(3) 新增了臭和味、五日生化需氧量及银的测定。

(4) 新增测定方法 8 种:测定总矿化度的质量法及计算法、测定硫酸盐的质量法、测定氨氮的盐酸容量法、测定硝酸盐氮的酚二磺酸分光光度法、测定铁的 EDTA 二钠容量法、测定阴离子洗涤剂的电位滴定法、测定氟化物的氟试剂分光光度法、测定

汞的冷原子吸收分光光度法。

(5) 将原子吸收分光光度法的有关内容安排在各有关章节中，不再单独成章。

(6) 删除测定方法 15 种：表色色度测定，总矿化度离子交换树脂法，硝酸盐锌还原法，氟化物茜素磺酸锆法，铜、铅、锌、镉、铬、砷、硒的化学分析方法等。

(7) 水质分析结果的审核和检查增列为附录。

本规程以黑体字标志的条文为强制性条文，必须严格执行。

在执行本规程过程中，希望各单位结合工程实践，认真总结经验，积累资料。如发现需要修改和补充之处，请及时将意见及有关资料寄交铁道第二勘察设计院（成都市通锦路 3 号，邮政编码：610031），并抄送铁路工程技术标准所（北京市海淀区羊坊店路甲 8 号，邮政编码：100038），供今后修订时参考。

本规程由铁道部建设管理司负责解释。

本规程主编单位：铁道第二勘察设计院。

本规程主要起草人：吴芳若、王子江、李蓉仑。

目 次

1	总 则	1
2	术语和符号	2
2.1	术 语	2
2.2	符 号	4
3	水样的采集、保存和运输	6
3.1	一般水样的采集	6
3.2	特殊水样的采集	7
3.3	水样的保存和运输	9
4	物理性质的测定.....	11
4.1	温度的测定.....	11
4.2	色度的测定.....	11
4.3	臭和味的测定.....	12
4.4	浊度的测定.....	14
4.5	电导率的测定.....	17
4.6	悬浮物的测定.....	19
4.7	溶解性固体（总矿化度）的测定.....	20
5	pH 值的测定	22
6	游离二氧化碳的测定.....	24
7	侵蚀性二氧化碳的测定.....	27
8	酸度的测定.....	29
9	总碱度、重碳酸盐、碳酸盐、氢氧化物的测定.....	31
10	钙镁离子浓度及钙、镁的测定	36
10.1	钙镁离子浓度的测定	36
10.2	各种钙镁离子浓度及钾钠碱度的计算	38
10.3	钙、镁的测定	39

11	硫酸盐的测定	45
11.1	EDTA 二钠容量法	45
11.2	比 浊 法	47
11.3	质 量 法	49
12	氯化物的测定	51
13	钾、钠的测定	54
13.1	原子吸收分光光度法	54
13.2	火焰光度法	56
13.3	差 减 法	58
14	溶解氧的测定	60
14.1	电化学探头法	60
14.2	碘 量 法	60
15	二氧化硅的测定	63
15.1	硅钼黄分光光度法	63
15.2	硅钼蓝分光光度法	64
16	氨氮的测定	67
16.1	纳氏试剂分光光度法	67
16.2	盐酸容量法	70
17	亚硝酸盐氮的测定	73
17.1	α -萘胺分光光度法	73
17.2	固体试剂法	74
18	硝酸盐氮的测定	76
18.1	酚二磺酸分光光度法	76
18.2	水杨酸分光光度法	79
19	磷酸盐的测定	81
19.1	钼蓝分光光度法	81
19.2	磷钼钒酸铵分光光度法	82
20	硫化物的测定	84
21	氟化物的测定	87
22	氰化物的测定	91

22.1	水样的预处理	91
22.2	异烟酸—吡唑啉酮分光光度法	92
22.3	硝酸银容量法	96
23	碘化物的测定	98
24	化学需氧量的测定	101
24.1	酸性高锰酸钾法（高锰酸盐指数）	101
24.2	碱性高锰酸钾法（高锰酸盐指数）	104
24.3	重铬酸钾法	104
25	五日生化需氧量的测定	108
26	酚的测定	111
27	阴离子洗涤剂的测定	115
27.1	亚甲基蓝分光光度法	115
27.2	电位滴定法	117
28	铁、锰的测定	121
28.1	火焰原子吸收分光光度法	121
28.2	EDTA 二钠容量法测定铁	123
28.3	邻菲罗啉分光光度法测定铁	125
28.4	过硫酸铵分光光度法测定锰	128
29	铜、锌、铅、镉、铬的测定	130
29.1	火焰原子吸收分光光度法	130
29.2	石墨炉原子吸收分光光度法	133
30	砷、硒的测定	135
30.1	石墨炉原子吸收分光光度法	135
30.2	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测砷	138
31	银的测定	141
32	汞的测定	143
33	铝的测定	147
33.1	铬天菁 R 分光光度法	147
33.2	氟铝酸钾容量法	149
附录 A	试验室分析用水级别及质量标准	151

附录 B 水质分析结果的审核和检查	152
本规程用词说明	156
《铁路工程水质分析规程》条文说明	157

1 总 则

1.0.1 为统一铁路工程水质分析方法和技术要求，提供准确可靠的技术参数，制定本规程。

1.0.2 本规程适用于铁路勘察、设计、施工、运营阶段的水质分析，不适用于生活饮用水的卫生指标和放射性指标的水质分析。

1.0.3 本规程用水，除特殊要求外必须采用纯水。试验室分析用水级别及质量标准应符合附录 A 的规定。

1.0.4 本规程所列测试项目，除另有规定外，均应以试剂空白作参比溶液。

1.0.5 配制基准溶液和原子吸收分光光度法所用试剂，必须采用 GR 保证试剂；配制标准溶液和一般溶液，必须采用 AR 分析试剂。溶液未注明溶剂时，均为水溶液。

1.0.6 溶液必须标明配制日期，并根据需要定期检查、标定。

1.0.7 配制、贮存试剂和溶液，除特殊要求外，应使用硬质玻璃容器。用于清洗器皿的洗涤液，不得对器皿和待测物产生污染；接触或使用浓酸、浓碱、有毒、有害的试剂，必须采取有效的防护措施。

1.0.8 水质分析结果应按附录 B 进行审核和检查。

1.0.9 所用分析仪器、设备必须定期按国家现行有关规定进行检定、校准。

1.0.10 铁路工程水质分析除应符合本规程外，尚应符合国家现行的有关强制性标准的规定。

2 术语和符号

2.1 术 语

2.1.1 准确称取 correct weigh

用万分之一分析天平准确称量至 0.1 mg。

2.1.2 恒量 constant

连续两次干燥后的质量差异在 0.2 mg 以下。

2.1.3 量取 measure

用量筒、量杯分取水样、试液或试剂。

2.1.4 吸取 correct measure

用刻度移液管分取水样、试液或试剂。

2.1.5 平行试验 repetitive test

用同一方法，取均匀的二个或二个以上试样，在相同条件下进行试验。

2.1.6 空白试验 blank test

用纯水代替试样，所加试剂、测定条件和操作步骤与试样测定完全相同的试验。空白试验应与试样测定同时进行。

2.1.7 纯水 aqua pure

蒸馏水或去离子水。

2.1.8 水样 water sample

按采样规定，用清洁的玻璃或塑料器皿盛装具有代表性、用于测定的水。

2.1.9 试样 test portion

按规定分取的用于测定的水样。

2.1.10 水质简分析 brief water analysis

对水样仅进行 pH 值、游离二氧化碳、侵蚀性二氧化碳、总

碱度、各种钙镁离子浓度、氯化物、硫酸盐、溶解性固体的测定。

2.1.11 一般水质分析 water analysis

对水样除进行水质简分析外，还应进行色度、臭、味、悬浮物、浊度、钙、镁、钾和钠的测定。

2.1.12 水质全分析 overall water analysis

对水样除进行一般水质分析外，还应符合现行国家标准《生活饮用水标准检验法》(GB 5750) 的规定，并测定硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮、耗氧量、二氧化硅、溶解氧、磷酸盐。

2.1.13 钙镁离子浓度 ionic concentration of calmagite and magnesium

水样中钙和镁离子的总含量。原称总硬度。

2.1.14 碳酸盐钙镁离子浓度 ionic concentration of carbomated calmagite and magnesium

水样中碳酸盐和重碳酸盐浓度的总和。原称暂时硬度。

2.1.15 非碳酸盐钙镁离子浓度 ionic concentration of noncarbomated calmagite and magnesium

水样中钙镁离子浓度与碳酸盐和重碳酸盐浓度总和之差。原称永久硬度。

2.1.16 碱度 alkalinity

水介质与氢离子 (H^+) 反应的定量能力。

2.1.17 总碱度 general alkalinity

水样中碳酸盐、重碳酸盐、氢氧化物及其他强碱弱酸盐浓度的总和。

2.1.18 钾钠碱度 potassium sodium alkalinity

水样中碳酸盐和重碳酸盐浓度之和与钙镁离子浓度之差。原称负硬度。

2.1.19 酸度 acidity

水介质与氢氧根离子 (OH^-) 反应的定量能力。

2.1.20 总酸度 general acidity

以酚酞为指示剂测定的酸度。

2.1.21 强酸酸度 very acid acidity

以甲基橙为指示剂测定的酸度。

2.2 符 号

2.2.1 物理性指标

C ——电导池常数

C_0 ——色度

DS ——溶解性固体

SS ——悬浮性固体

T ——温度

T_u ——浊度

σ ——电导率

2.2.2 化学性指标

$ACSA$ ——阴离子洗涤剂

BOD_5 ——五日生化需氧量

COD_{Mn} ——高锰酸盐指数

COD_{Cr} ——重铬酸钾法化学需氧量

C_B ——物质 B 的浓度

$c(A)_Q$ ——强酸酸度

$c(Na^+ + K^+)_n$ ——钾钠碱度

$c(A)$ 或 $c\left(\frac{1}{z}A^{z+}\right)$ ——总酸度

$c(B)$ 或 $c\left(\frac{1}{z}B^{z-}\right)$ ——总碱度

$c(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ ——钙镁离子浓度

$c(Ca^{2+} + Mg^{2+})_t$ ——碳酸盐钙镁离子浓度

$c(Ca^{2+} + Mg^{2+})_s$ ——非碳酸盐钙镁离子浓度

$\sum c\left(\frac{1}{z}P^{z+}\right)$ ——阳离子物质的量浓度总和

$\sum c\left(\frac{1}{z}N^{z-}\right)$ ——阴离子物质的量浓度总和

$\sum c\left(\frac{1}{z}P^{z+} + \frac{1}{z}N^{z-}\right)$ ——阴、阳离子物质的量浓度总和

游 CO_2 ——游离二氧化碳

侵 CO_2 ——侵蚀性二氧化碳

DO——溶解氧

M_B ——物质 B 的摩尔质量

pH——氢离子浓度的负对数

ρ_B ——物质 B 的质量浓度

$\rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ——以碳酸钙计的钙镁离子质量浓度

3 水样的采集、保存和运输

3.1 一般水样的采集

3.1.1 采集水样应准备下列用品：

- 1 采样容器：能密封的玻璃或聚乙烯容器。
- 2 吊桶、采集瓶。
- 3 棒状温度计、深水温度计。
- 4 样瓶封口材料。
- 5 水样瓶标签、水样委托书。

3.1.2 采样应符合下列规定：

1 采样前应用合成洗涤剂将采样容器洗涤干净。采样时必须用欲采集的水样冲洗采样容器 3~4 次，容器内应留有 15~20 mL 空间。采集后及时密封样瓶、贴好标签，同时记录气温、水温、采样深度、时间、地点和水源周围污染情况等。

2 不同水源的采集方法应符合下列要求：

- 1) 采集自来水或具有抽水机械设备的井水，应先放水数分钟，排出管中杂质，再正式采样。
- 2) 采集无抽水机械设备的井水，可用清洁吊桶或水样采集瓶采集。
- 3) 采集江、河、湖泊、水库等表层水样，应在中心部位或在水流汇集处采集，水面较宽时应在不同地点分别采集。
- 4) 采集江、河、湖泊、水库、池、塘等较深处水样，应用水样采集瓶采样。
- 5) 采集泉水水样，应在泉水流出处采样。采集试坑水样，应先清除坑中积水，再等流量稳定后采集。采集沼泽

水样，应在地下水流量大、贮量多、无人畜活动的隐蔽处采集，采集时应避免漂浮物和水下淤泥混入水样。

6) 采集钻孔水样，应先将管中积水抽出后采集。抽水试验的钻井，应在抽水试验最大水位降低时采集。采集自喷井水样，应尽量靠近喷出口采集。

7) 采集隧道、明洞、涵洞水样，应根据检测目的，详细记录采样具体位置和水源类别。

3.1.3 采集水样数量宜符合表 3.1.3 的规定。

表 3.1.3 采集水样数量

分 析 目 的	采样总数量(L)	备 注
混凝土拌合用水(工程用水)	2.0	其中包括采集测硫化物特殊水样 250 mL
水的腐蚀(侵蚀)性判定	2.0	其中包括采集测侵蚀性 CO_2 特殊水样 250 mL
各类机车用水	3.0	
生活用水	6.5	其中包括采集水质全分析各测试项目的水样,并按各测试项目加入规定量的各种固定剂

3.2 特殊水样的采集

3.2.1 采集特殊水样除应符合本规程第 3.1 节的规定外，还应准备下列试剂、设备：

1 试剂：碳酸钙 (CaCO_3)，氢氧化钠 (NaOH)，硝酸 (HNO_3)，硫酸 (H_2SO_4)，盐酸 (HCl)，醋酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，硫酸铜 (CuSO_4)，硫酸锰 (MnSO_4)，碘化钾 (KI)，重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)，磷酸 (H_3PO_4)，醋酸锌 (ZnC_2O_4)，醋酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，三氯甲烷 (CHCl_3)。

2 设备：广泛 pH 试纸、移液管、滴定管、乳胶管等。

3.2.2 特殊水样的现场固定应符合下列规定：

1 测侵蚀性 CO_2 水样：于 250 mL 样瓶中加 1~2 g 碳酸钙粉末，注入水样至瓶口，密封，反复倒转，使碳酸钙粉末混合均

匀。记录取样日期，每天倒转3次，每次3~5 min，放3天以后测定。同时另取约1000 mL水样，不加碳酸钙粉末。

2 测硫化物水样：于已标定体积的500 mL水样瓶中，加入20%乙酸锌溶液2 mL，注满水样，密封，倒转样瓶数次，使其混合均匀。

3 测溶解氧水样：用虹吸管直通瓶底注水样于250 mL溶解氧瓶中，水样从瓶口溢出片刻取出虹吸管，再用移液管直插瓶底依次加入硫酸锰溶液1 mL，碱性碘化钾溶液2 mL，密封，不应留有气泡，充分倒转样瓶约15次，使其完全混合均匀。

4 测化学需氧量水样：于250 mL水样中，加入(1+3)硫酸溶液1 mL，混匀。

5 测微量金属和砷、硒水样：于500 mL样瓶中注满水样，滴加浓硝酸，调节pH值小于2。

6 测氰化物水样：于500 mL样瓶中注满水样，加入约1 g氢氧化钠，混匀，调节pH值大于12。

7 测汞水样：于500 mL样瓶中注入水样，加入浓硫酸5 mL，重铬酸钾0.25 g，混匀，使样品保持淡橙色。

8 测亚铁水样：于250 mL水样中，加入5~8 mL pH值约4的乙酸—乙酸钠缓冲溶液。含大量亚铁离子的矾水及酸性水，于250 mL水样加入(1+3)盐酸溶液5 mL。

9 测悬浮物和溶解性固体水样：于500 mL水样加入1 mL三氯甲烷，混匀。

10 测氨氮、有机氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮水样：于1000 mL水样滴加浓硫酸，调节pH值小于2。

11 测六价铬水样：于250 mL水样加入2%氢氧化钠溶液，调节pH值至8~9。

12 测酚水样：于500 mL水样加0.5 g硫酸铜抑制生化作用，用磷酸调节pH值小于2。

13 测铝、硅水样：于500 mL水样加(1+1)盐酸溶液5 mL，调节pH值小于2。

3.3 水样的保存和运输

3.3.1 本规程测试项目，对存放水样的容器和存放时间的要求应符合表 3.3.1 的规定。

表 3.3.1 存放水样的容器和存放时间

测试项目	存放容器	存放时间
色、臭、味	玻璃瓶	宜现场测定。可 4℃ 保存，24 h 内测定
浑浊度	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜现场测定。可 4℃ 保存，7 h 内测定
pH 值	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜现场测定。可 4℃ 保存，6 h 内测定
钙镁离子浓度	聚乙烯瓶或玻璃瓶	宜 4℃ 保存，7 d 内测定
金属（铁、锰、铜、锌、镉、铅、铝）	聚乙烯瓶或玻璃瓶	可保存 6 月
酚 类	玻璃瓶	宜 4℃ 保存，24 h 内测定
阴离子洗涤剂	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜 4℃ 保存，24 h 内测定
氟化物	聚乙烯瓶	宜 4℃ 保存，28 d 内测定
氰化物	玻璃瓶或聚乙烯瓶	24 h 内测定
砷、硒	玻璃瓶或聚乙烯瓶	可保存 6 月
汞	聚乙烯瓶	可保存 6 月
铬（六价）	内壁无磨损的玻璃瓶	24 h 内测定
氨 氮	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜 4℃ 保存，24 h 内测定
亚硝酸盐氮	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜 4℃ 保存，24 h 内测定
硝酸盐氮	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜 4℃ 保存，24 h 内测定
需氧量	玻璃瓶	宜 4℃ 保存，3 d 内测定
氯化物	玻璃瓶或聚乙烯瓶	7 d 内测定
硫酸盐	玻璃瓶或聚乙烯瓶	7 d 内测定
游离二氧化碳	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜 6 h 内测定
侵蚀性二氧化碳	玻璃瓶或聚乙烯瓶	3 d 后测定
重碳酸盐	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜 6 h 内测定
碳酸盐	玻璃瓶或聚乙烯瓶	宜 24 h 内测定
硅	聚乙烯瓶	可保存 6 月

3.3.2 水样的运输应符合下列规定：

- 1 采集的水样应及时送往试验室分析；**
- 2 运输前应仔细检查水样瓶是否密封，运输中应采取防晒、防冻、防破损、防污染的措施。**

3.3.3 水样运抵试验室，应同时填交试验委托书，注明取样地址、工程名称、水源类别、取样深度、气温、水温、水源周围污染情况、有无臭味、水样数量、分析项目、取样者等。对特殊水样应注明样瓶体积、所加试剂名称和数量。

4 物理性质的测定

4.1 温度的测定

4.1.1 温度应在采集现场测定，同时分别记录气温和水温。

4.1.2 温度的测定应采用下列设备：

- 1 棒状温度计： $-30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ， $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ， $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ；
- 2 深水温度计： $-2^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.3 棒状温度计适宜测定地表水和浅层地下水温度，深水温度计适宜测定深层地下水温度。

4.1.4 温度的测定应按下列步骤进行：

在取样现场，将温度计置于空气中 3 min，读取气温，再将温度计插入水中一定深度，感温时间不得少于 3 min，然后迅速上提，立即读数，从温度计离开水面到读完数不得超过 10 s。记录结果，准确至 0.5°C 。当测定水中溶解氧时，应准确至 0.1°C 。

4.2 色度的测定

4.2.1 色度可采用铂钴比色法测定。它适宜测定具有黄色色调的天然环境水，其标准色列可长期使用。当水样颜色与标准色列不一致时，应作颜色定性描述。颜色的定性描述，可取同体积的纯水与水样在白色背景下比较，记述颜色种类及其深浅特征。

4.2.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 标准具塞比色管：50 mL；
- 2 刻度移液管：1、2、5、10 mL；
- 3 离心机：4000 转/min；
- 4 试验室常用仪器、设备。

4.2.3 铂—钴标准溶液的配制应符合下列规定：

准确称取 1.2456 g 氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 和 1.0000 g 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 置于 250 mL 烧杯中, 加 100 mL 水, 再缓缓加入 100 mL 浓盐酸, 溶解后移入 1000 mL 容量瓶, 用水稀释至标线。此标准溶液的色度为 500 度。置暗处密封保存。

4.2.4 本方法应按下列步骤进行:

1 标准色列的配制: 吸取铂钴标准溶液 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00、6.00、7.00 mL 分别置于 13 支 50 mL 标准具塞比色管中, 用水稀释至标线, 混匀, 得色度分别为: 0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70 度的标准色列。将管口密封, 存放暗处。

2 水样预处理: 浑浊水样需先进行离心处理, 再取上部清液测定。

3 试样的测定: 取洁净透明或经预处理后的水样 50 mL 置于标准具塞比色管, 与铂钴标准色列并列放在白纸或白瓷板上, 于自然光线下, 从管口向下垂直观察, 记录与水样色度相同的标准色列管的色度。水样色度超过 70 度, 可取少量水样用水稀释后测定。

4.2.5 水样的色度应按下式计算:

$$C_0 = \frac{A \cdot V_1}{V} \quad (4.2.5)$$

式中 C_0 ——水样的色度 (度);

A ——与水样颜色相当的铂钴标准色列的色度 (度);

V_1 ——稀释后试样体积 (mL);

V ——试样体积 (mL)。

4.3 臭和味的测定

4.3.1 感官法适宜测定天然环境水的臭和味, 此方法是凭感官对水样的气味和味道进行定性描述。

4.3.2 本方法应采用下列仪器、设备:

1 具塞三角瓶：250 mL；

2 温度计：0~100℃；

3 表面皿。

4.3.3 本方法采用的活性碳应为 12~40 目颗粒。

4.3.4 臭的测定应按下列步骤进行：

1 冷法（20℃）：

取两支 250 mL 三角瓶，其中一支加入用活性碳处理过的水 100 mL，另一支加入水样 100 mL，调节水温至 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，振荡瓶中水样，以活性碳处理过的水臭强度为零，闻水样的气味，用适当文字描述，按表 4.3.4 确定水样的臭强度。

2 热法（60℃）：

取两支 250 mL 具塞三角瓶，其中一支加入用活性碳处理过的水 100 mL，另一支加入水样 100 mL，在置有石棉网的电炉上加热，使水温升到 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，振荡瓶中水样，以活性碳处理过的水臭强度为零，闻水样的气味，按表 4.3.4 确定水样的臭强度。

表 4.3.4 臭强度等级

等 级	强 度	说 明
0	无	无任何气味
1	微 弱	一般人难查出臭，敏感者可觉出
2	弱	一般人刚能察觉
3	明 显	可明显察觉
4	强	有明显臭味
5	极 强	有强烈的恶臭

4.3.5 味的测定应按下列步骤进行：

首先必须确定水样没有被污染和肯定无毒，再取少量放入口中尝其味道，严禁咽下，按无味、甜、酸、苦、咸等及其他味道进行描述，其强度可分为无、极微、微、明显、强、极强。

4.4 浊度的测定

4.4.1 浊度应采用目视比浊法和分光光度法测定。

4.4.2 目视比浊法应符合下列规定：

1 目视比浊法适宜测定低浊度水样。最低检测浊度为 1 度。

2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1) 标准具塞比色管：100 mL；
- 2) 移液管：1、2、5、10、50 mL；
- 3) 试验室常用仪器、设备。

3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1) 浊度标准贮备溶液（1000 度）：

称取约 10 g 纯高岭土（硅藻土或漂白土）于研钵中，加少量水，研磨成糊状，移入 1000 mL 量筒，加水至标线，搅拌后静置 24 h，用虹吸法吸取约 500 mL 中间层悬浊液。吸取此悬浊液 50 mL 于已恒量的蒸发皿中，置水浴上蒸干，在 105℃～110℃烘干 2 h，冷却后准确称至恒量，确定每毫升悬浊液含高岭土的质量，吸取含 1.0000 g 高岭土的悬浊液移入 1000 mL 容量瓶，加入 1 g 氯化汞，稀释至标线，混匀。此溶液的浊度为 1000 度。

2) 浊度标准溶液：

吸取 100.00 mL 浊度标准贮备溶液置于 1000 mL 容量瓶，加入 1 g 氯化汞，用水稀释至标线，混匀。此溶液浊度为 100 度。

4 本方法应按下列步骤进行：

1) 浊度小于 10 度水样的测定：

吸取浊度为 100 度的浊度标准溶液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 mL 分别置于 11 支 100 mL 标准具塞比色管中，

加水稀释至标线，混匀，得浊度分别为：0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 度的浊度标准系列。

量取振荡均匀的水样 100 mL 置于标准具塞比色管中，将试样管和浊度标准系列管同时放在墨色底板上，从管口向下看，记录与试样产生相同视觉效果的浊度标准系列管的浊度。

2) 浊度大于 10 度水样的测定：

吸取浊度为 100 度的浊度标准溶液 0.00、10.00、20.00、30.00、40.00、50.00、60.00、70.00、80.00、90.00、100.00 mL 分别置于 11 支 100 mL 标准具塞比色管中，用水稀释至标线，混匀。得浊度分别为：0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 度的浊度标准系列。

量取振荡均匀水样 100 mL 置于标准具塞比色管中，于光线明亮处在试样管和浊度标准系列管后放一有黑线的白纸作为判别标志，从管前向后观察，根据目标清晰程度，记录与试样产生相同视觉效果的浊度标准系列管的浊度。

4.4.3 分光光度比浊法应符合下列规定：

1 分光光度比浊法适宜于测定高浊度水样。最低检测浊度为 3 度。

2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1) 分光光度计及其配套设备；
- 2) 标准具塞比色管：50 mL；
- 3) 试验室常用仪器、设备。

3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1) 10 mg/mL 硫酸肼溶液：

准确称取 1.0000 g 硫酸肼[(N₂H₄)H₂SO₄]溶于适量水中，稀释至 100 mL，混匀。

2) 100 mg/mL 六次甲基四胺溶液:

准确称取 10.0000 g 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 溶于适量水中, 稀释至 100 mL, 混匀。

3) 浊度标准贮备液:

吸取 10 mg/mL 硫酸肼溶液 5.00 mL 与 100 mg/mL 六次甲基四胺溶液 5.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中, 于 $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$ 下静置 24 h, 用水稀至标线, 混匀。此溶液浊度为 400 度, 可保存一个月。

4 本方法应按下列步骤进行:

1) 绘制标准曲线: 吸取浊度为 400 度的浊度标准贮备液 0.00、0.50、1.25、2.50、5.00、10.00、12.50 mL 分别置于 7 支 50 mL 标准具塞比色管中, 加水至标线, 混匀。得浊度分别为: 0、4、10、20、40、80、100 度的浊度标准系列。用 30 mm 比色皿, 于 680 nm 波长处, 以水作参比测定吸光度。以浊度作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2) 水样的测定: 将混匀水样置于 30 mm 比色皿中, 以水作参比, 按绘制标准曲线的步骤测定吸光度。如浊度超过 100 度, 可适当少取水样, 稀释后测定。

5 水样中浊度应按下列公式计算:

1) 未稀释水样由标准曲线上可直接查出水样浊度。

2) 稀释后水样的浊度应按下列公式计算:

$$T_u = \frac{A \cdot V_1}{V} \quad (4.4.3)$$

式中 T_u ——水样的浊度 (度);

A ——稀释后试样的浊度 (度);

V_1 ——稀释后试样体积 (mL);

V ——试样体积 (mL)。

6 不同浊度范围的读数允许误差, 应符合表 4.4.3 的规定。

表 4.4.3 水中浊度范围及允许误差

浊度范围 (度)	允许误差 (度)
1~10	1
11~100	5
101~400	10
401~700	50
>700	100

4.5 电导率的测定

4.5.1 电导率应采用电极法测定。

4.5.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 电导率仪：误差不超过 1%；
- 2 温度计：最小分度值 0.1℃；
- 3 容量瓶：1000 mL；
- 4 恒温水浴；
- 5 试验室常用仪器、设备。

4.5.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 纯水：蒸馏水通过离子交换柱，电导率应小于 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ ；
- 2 氯化钾基准溶液：

1) 氯化钾基准贮备溶液 $c(\text{KCl}) = 1.000\text{ mol/L}$ ：

准确称取经 105℃ ~ 110℃ 干燥 2 h 的氯化钾 74.5510 g，溶于适量煮沸冷却后的水中，移入 1000 mL 容量瓶，用煮沸冷却后的水稀释至标线，混匀。

2) 氯化钾基准溶液 $c(\text{KCl}) = 0.100\text{ mol/L}$ ：

吸取 1.000 mol/L 氯化钾基准贮备溶液 100.00 mL，移入 1000 mL 容量瓶，用煮沸冷却后的水稀释至标线，混匀。

3) 氯化钾基准溶液 $c(\text{KCl}) = 0.010\text{ mol/L}$ ：

吸取 0.100 mol/L 氯化钾基准溶液 100.00 mL，移

入 1000 mL 容量瓶，用煮沸冷却后的水稀释至标线，混匀。

4) 氯化钾基准溶液 $c(\text{KCl}) = 0.001 \text{ mol/L}$ ：

吸取 0.010 mol/L 氯化钾基准溶液 100.00 mL ，移入 1000 mL 容量瓶，用煮沸冷却后的水稀释至标线，混匀。

氯化钾基准溶液应放入聚乙烯塑料瓶中密封保存。它在不同温度下的电导率应按表 4.5.3 确定。

表 4.5.3 氯化钾基准溶液的电导率 ($\mu\text{S/cm}$)

浓度 (mol/L) \ 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1.000	0.100	0.010	0.001
0	65 176	7 138	773.6	
18	897 838	11 167	1 220.5	
25	111 342	12 856	1 408.8	146.93

4.5.4 本方法应按下列步骤进行：

1 电导率仪的操作应严格按仪器使用说明书进行。

2 未知电导池常数或需要校正电导池常数的电极，应进行电导池常数测定：

1) 用氯化钾基准溶液冲洗电导池三次。

2) 将氯化钾基准溶液放入 25°C 恒温水浴中 15 min。用未知电导池常数的电极测定氯化钾基准溶液的电导率，重复数次，测定值应稳定在 $\pm 2\%$ 范围内，取其平均值。

3) 电极的电导池常数应按下式计算：

$$C = \frac{\sigma}{\sigma_1} \quad (4.5.4)$$

式中 C ——电极的电导池常数；

σ ——氯化钾基准溶液的电导率 ($\mu\text{S/cm}$)；

σ_1 ——用未知电导池常数的电极，测得的相同浓度氯化钾

基准溶液的电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)。

3 不同电导率的水样,应按表 4.5.4 的规定选用不同电导池常数的电极。选好的电极用纯净水洗净,浸泡在纯水中备用。

表 4.5.4 不同电导池常数的电极

估算试样电导率范围 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	电 导 池 常 数
0.05~20	0.01
1~200	0.1
10~200	1
100~20 000	10
1 000~200 000	50

4 量取 50 mL 水样于塑料或硬质玻璃杯中,电极用水样冲洗 2~3 次后测试样的电导率,另取试样再测 2~3 次,测定值应稳定在 $\pm 2\%$ 范围内,取其平均值,同时记录试样温度。

4.5.5 25℃时水样的电导率应按下式计算:

$$\sigma_s = \frac{\sigma_t}{1 + \beta(t - 25)} \quad (4.5.5)$$

式中 σ_s ——25℃时水样的电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

σ_t ——水温为 t ℃时测得的电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

β ——温度校正系数 (通常情况下 β 近似值为 0.022);

t ——测定时试样温度 (℃)。

4.6 悬浮物的测定

4.6.1 悬浮物应采用质量法测定。

4.6.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 分析天平:感量 0.0001 g;
- 2 称量瓶、漏斗、容量瓶;
- 3 烘箱;
- 4 中速定量滤纸或孔径为 0.45 μm 的滤膜及相应滤器;

5 试验室常用仪器、设备。

4.6.3 本方法应按下列步骤进行：

1 滤纸或滤膜放在称量瓶中，置烘箱内在 105℃～110℃下反复烘干，直至恒量。

2 剧烈振荡水样，迅速吸取水样 100.00 mL，使其全部通过滤纸或滤膜。

3 滤纸或滤膜及残渣一并放入原称量瓶中，置于 105℃～110℃下反复烘干，直至恒量。

4.6.4 水样中悬浮物的质量浓度应按下列式计算：

$$\rho(\text{SS}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^6}{V} \quad (4.6.4)$$

式中 $\rho(\text{SS})$ ——水样中悬浮物的质量浓度 (mg/L)；

m_1 ——称量瓶、滤纸或滤膜和悬浮物的质量 (g)，准确至 1 mg；

m_2 ——称量瓶和滤纸或滤膜的质量 (g)，准确至 1 mg；

V ——试样体积 (mL)。

4.7 溶解性固体（总矿化度）的测定

4.7.1 溶解性固体应采用质量法测定。

4.7.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分析天平：感量 0.000 1 g；
- 2 容量瓶：100、200 mL；
- 3 蒸发皿：300 mL；
- 4 水浴锅；
- 5 中速定量滤纸或 G-3 号砂芯玻璃坩埚；
- 6 试验室常用仪器、设备。

4.7.3 本方法所用 1% 碳酸钠溶液的配制应符合下列规定：

称取 1 g 碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

4.7.4 本方法应按下列步骤进行：

1 测定以碳酸盐钙镁离子浓度为主的水样:

吸取适量用中速定量滤纸或砂芯玻璃坩埚抽滤后的滤液, 分次注入在 $105^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒量的蒸发皿中, 置于水浴锅蒸发至干。将蒸发皿放入烘箱内, 在 $105^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干 2h 后, 置于干燥器中冷却至室温称量, 反复烘干称至恒量。

水样中溶解性固体质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{DS}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^6}{V} \quad (4.7.4-1)$$

式中 $\rho(\text{DS})$ ——水样中溶解性固体的质量浓度 (mg/L);

m_1 ——残渣和蒸发皿的质量 (g), 准确至 1 mg;

m_2 ——蒸发皿的质量 (g), 准确至 1 mg;

V ——试样体积 (mL)。

2 测定以非碳酸盐钙镁离子浓度为主的水样:

吸取适量用中速定量滤纸或砂芯玻璃坩埚抽滤后的滤液, 分次注入在 180°C 烘干至恒量的蒸发皿中, 准确加入一定量 1% 碳酸钠溶液, 其中碳酸钠的质量应大于溶解性固体 1~2 倍。置于水浴锅蒸发至干, 移入烘箱内在 180°C 烘干 2h, 置于干燥器中冷却至室温称量, 反复烘干称至恒量。

另吸取相同数量的 1% 碳酸钠溶液, 注入在 180°C 烘干至恒量的蒸发皿中, 置于水浴锅蒸发至干, 移入烘箱内在 180°C 烘干 2h, 置干燥器中冷却至室温称量, 反复烘干称至恒量, 计算加入碳酸钠的质量。

水样中溶解性固体的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{DS}) = \frac{(m_1 - m_2 - m_3) \times 10^6}{V} \quad (4.7.4-2)$$

式中 $\rho(\text{DS})$ ——水样中溶解性固体的质量浓度 (mg/L);

m_1 ——残渣和蒸发皿的质量 (g), 准确至 1 mg;

m_2 ——蒸发皿的质量 (g), 准确至 1 mg;

m_3 ——加入碳酸钠的质量 (g), 准确至 1 mg;

V ——试样体积 (mL)。

5 pH 值的测定

5.0.1 pH 值应采用酸度计法并宜在现场测定。

5.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 酸度计及其配套的复合电极或玻璃电极、甘汞电极；
- 2 烧杯、容量瓶：50、1000 mL
- 3 试验室常用仪器、设备。

5.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 标准缓冲溶液 pH 值 = 4.008：

准确称取经 105℃ ~ 110℃ 烘干 2 h，在干燥器中冷却至室温的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.2111 g，溶于煮沸冷却后的水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

- 2 标准缓冲溶液 pH 值 = 6.865：

准确称取经 105℃ ~ 110℃ 烘干 2 h，在干燥器中冷却至室温的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 3.3886 g 和无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 3.5353 g，溶于煮沸冷却后的水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

- 3 标准缓冲溶液 pH 值 = 9.180：

准确称取与饱和溴化钠溶液在室温下共同放置在干燥器内平衡两昼夜的四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 3.8080 g，溶于煮沸冷却后的水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

- 4 饱和氯化钾溶液：

将氯化钾 (KCl) 溶于 100 mL 水中，混匀，直至溶液中出现氯化钾晶体为止。

5.0.4 本方法应按下列步骤进行：

- 1 仪器的校准：

按仪器使用说明书，将仪器通电预热 30 min，试样和标准缓

冲溶液调至同一温度，测定水温。仪器温度补偿旋钮置于水温处，调整零旋钮，表头指针置于零。

电极擦干浸入标准缓冲溶液中，按测定旋钮，调整定位旋钮，将仪器表头指针调至指示该标准缓冲溶液的 pH 值处。所选标准缓冲溶液的 pH 值应靠近待测水样的 pH 值。

2 水样测定：

用水冲洗电极，再用水样冲洗，最后将电极浸入试样中，小心摇动使其均匀，按下测定旋钮，待读数稳定后记录 pH 值。

6 游离二氧化碳的测定

6.0.1 游离二氧化碳应采用中和法测定。

6.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 具塞锥形瓶：250 mL；
- 2 碱式滴定管：10 mL；
- 3 移液管：25、50 mL；
- 4 乳胶管；
- 5 试验室常用仪器、设备。

6.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 1% 酚酞指示剂：

称取 1 g 酚酞 ($C_{20}H_{14}O_4$) 溶于 50% 乙醇溶液，并用 50% 乙醇溶液稀释至 100 mL，混匀。

- 2 20% 中性酒石酸钾钠溶液：

称取 20 g 酒石酸钾钠 ($KNaC_4H_4O_6$) 溶于适量水中，混匀，加入 3 滴 1% 酚酞指示剂，用稀酸滴至红色刚消失，用水稀释至 100 mL。

- 3 氢氧化钠标准溶液 $c(NaOH) = 0.020 \text{ mol/L}$ ：

- 1) 称取 1 g 氢氧化钠 ($NaOH$) 溶于适量水中，静置 12 h 以上，过滤后用煮沸冷却后的水稀释至 1 000 mL，用基准物邻苯二甲酸氢钾标定。

- 2) 标定：

准确称取经 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 的基准物邻苯二甲酸氢钾 ($KHC_8H_4O_4$) 0.0500 g 三份，分别置于具塞锥形瓶中，各加 50 mL 水加热至沸，冷却后加 3~5 滴 1% 酚酞指示剂，用 0.020 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈粉红色，20 s 不褪色为终点。

氢氧化钠标准溶液的浓度应按下式计算：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{V \cdot M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)} \quad (6.0.3)$$

式中 $c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度 (mol/L)；

m ——准确称取的邻苯二甲酸氢钾质量 (g)；

V ——滴定消耗的氢氧化钠标准溶液体积 (mL)；

$M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 204.20 \text{ g/mol}$ 。

3) 氢氧化钠标准溶液，应存放在隔绝二氧化碳滴定管装置中 (见图 6.0.3)。

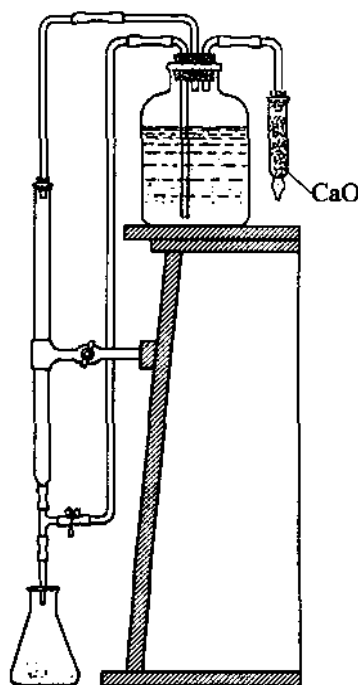


图 6.0.3 隔绝二氧化碳滴定管装置

6.0.4 本方法应按下列步骤进行：

1 用隔绝二氧化碳移液管装置 (图 6.0.4)，吸取 25.00～100.00 mL 水样置于 250 mL 具塞锥形瓶中。

2 在试样中加入 3～5 滴 1% 酚酞指示剂。

3 盖上瓶塞小心振荡试样，自上而下垂直观察，呈红色，水中无二氧化碳；当无色时，打开瓶塞迅速用氢氧化钠标准溶液

滴定至试样刚呈粉红色，盖好瓶塞振荡均匀，直至粉红色 20 s 内不褪色为终点，记录滴定消耗的氢氧化钠标准溶液体积。

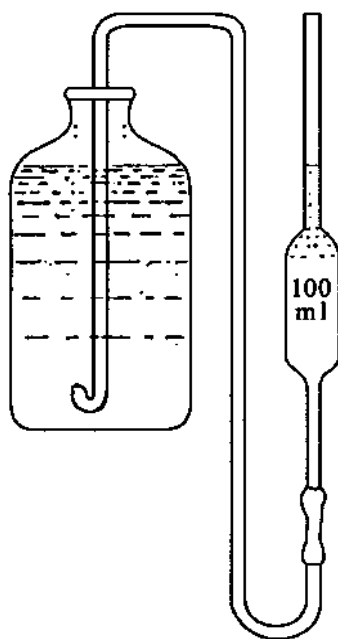


图 6.0.4 隔绝二氧化碳移液管装置

4 在滴定中试样出现浑浊，应另取水样加入 20 % 中性酒石酸钾钠溶液 5 mL，重新测定。

6.0.5 水样中游离二氧化碳的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{游 CO}_2) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_1 \cdot M(\text{CO}_2) \times 1000}{V} \quad (6.0.5)$$

式中 $\rho(\text{游 CO}_2)$ ——水样中游离二氧化碳的质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度 (mol/L)；

V_1 ——滴定消耗的氢氧化钠标准溶液体积 (mL)；

V ——试样体积 (mL)；

$M(\text{CO}_2) = 44.00 \text{ g/mol}$ 。

7 侵蚀性二氧化碳的测定

7.0.1 侵蚀性二氧化碳应采用中和法测定。

7.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 锥形瓶：250 mL；
- 2 移液管：25、50 mL；
- 3 滴定管：10、25 mL；
- 4 试验室常用仪器、设备。

7.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 碳酸钙（ CaCO_3 ）粉末。
- 2 0.1% 甲基橙指示剂：

称取 0.1 g 甲基橙溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

- 3 碳酸钠基准溶液 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.025 \text{ mol/L}$ ：

准确称取经 250 °C 烘干 1 h 的无水碳酸钠 2.649 7 g，溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

- 4 盐酸标准溶液 $c(\text{HCl}) = 0.050 \text{ mol/L}$ ：

1) 量取 4.20 mL 浓盐酸（HCl）缓缓倾入适量水中，用水稀释至 1000 mL，混匀，用碳酸钠基准溶液标定。

2) 标定：

吸取 0.025 mol/L 碳酸钠基准溶液 25.00 mL 置于锥形瓶中，加 3 滴甲基橙指示剂，用盐酸标准溶液滴定，至溶液由橙黄色突变为淡橙红色为终点，记录滴定消耗盐酸标准溶液体积。

盐酸标准溶液的浓度应按下式计算：

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_1 \times 2}{V_2} \quad (7.0.3)$$

式中 $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液的浓度（mol/L）；

$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ——碳酸钠基准溶液的浓度 (mol/L);

V_1 ——吸取碳酸钠基准溶液体积 (mL);

V_2 ——滴定消耗盐酸标准溶液体积 (mL)。

7.0.4 本方法应按下列步骤进行:

1 同时取同一水源水样二瓶, 其中一瓶 250 mL 水样加入碳酸钙粉末 1~2 g, 密封混匀, 放置阴凉处每天摇动数次, 3 d 后可用于测定。

2 另一瓶水样取样 6 h 内吸取 25.00~100.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 3 滴甲基橙指示剂, 用 0.050 mol/L 盐酸标准溶液滴定, 至溶液由橙黄色突变为淡橙红色为终点, 记录滴定消耗盐酸标准溶液体积。

3 3 d 后吸取同体积加有碳酸钙粉末水样上部清液置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 3 滴甲基橙指示剂, 用 0.050 mol/L 盐酸标准溶液滴定, 至溶液由橙黄色突变为淡橙红色为终点, 记录滴定消耗盐酸标准溶液体积。

7.0.5 水样中侵蚀性二氧化碳的质量浓度应按下列式计算:

$$\rho(\text{侵 CO}_2) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1) \cdot M(\text{CO}_2) \times 1000}{2V} \quad (7.0.5)$$

式中 $\rho(\text{侵 CO}_2)$ ——水样中侵蚀性二氧化碳质量浓度 (mg/L);

$c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定未加碳酸钙粉末的试样消耗盐酸标准溶液体积 (mL);

V_2 ——滴定加有碳酸钙粉末的试样消耗盐酸标准溶液的体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(\text{CO}_2) = 44.00 \text{ g/mol}$ 。

8 酸度的测定

8.0.1 酸度应采用中和法测定。

8.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 锥形瓶：250 mL；
- 2 碱式滴定管：10、25 mL；
- 3 试验室常用仪器、设备。

8.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 1%酚酞指示剂：

应符合本规程第6.0.3条的规定。

2 0.1%甲基橙指示剂：

应符合本规程第7.0.3条的规定。

3 2.5%氟化钾溶液：

称取2.5 g 氟化钾 ($\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，用水稀释至100 mL，混匀。

4 1.5%硫代硫酸钠溶液：

称取1.5 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，用水稀释至100 mL，混匀。

5 氢氧化钠标准溶液 $c(\text{NaOH}) = 0.020 \text{ mol/L}$ ：

应符合本规程第6.0.3条的规定。

8.0.4 本方法应按下列步骤进行：

1 总酸度：

- 1) 吸取25.00~100.00 mL水样置于锥形瓶中，加入2~3滴1%酚酞指示剂，试样无色时测总酸度。试样呈红色或粉红色测碱度。
- 2) 用0.020 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定，至试液呈微粉红色，且20 s内不褪色为终点，记录滴定消耗的氢

氧化钠标准溶液体积。

2 强酸酸度：

- 1) 吸取 25.00~100.00 mL 水样置于锥形瓶,加入 2~3 滴 0.1% 甲基橙指示剂。指示剂褪色可另取试样加数滴 1.5% 硫代硫酸钠溶液,除去水样中的余氯后再加甲基橙指示剂,试样呈橙红色测强酸酸度。
- 2) 用 0.020 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定,至溶液由橙红色突变为橙黄色为终点,记录滴定消耗氢氧化钠标准溶液体积。

8.0.5 水样中各种酸度应按下列公式计算：

1 水样中总酸度应按下式计算：

$$c(A) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_1}{V} \times 1000 \quad (8.0.5-1)$$

式中 $c(A)$ ——水样中总酸度 (mmol/L);

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——以酚酞作指示剂时,滴定消耗氢氧化钠标准溶液体积 (mL);

V ——试样体积 (mL)。

2 水样中强酸酸度应按下式计算：

$$c(A)_Q = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_2}{V} \times 1000 \quad (8.0.5-2)$$

式中 $c(A)_Q$ ——水样中强酸酸度 (mmol/L);

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液浓度 (mol/L);

V_2 ——以甲基橙作指示剂时,滴定消耗氢氧化钠标准溶液体积 (mL);

V ——试样体积 (mL)。

9 总碱度、重碳酸盐、碳酸盐、 氢氧化物的测定

9.0.1 各种碱度应采用中和法测定。

9.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 锥形瓶：250 mL；
- 2 容量瓶：50、100 mL；
- 3 移液管：10、25 mL；
- 4 滴定管：10、25 mL；

5 试验室常用仪器、设备。

9.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 1%酚酞指示剂：

应符合本规程第6.0.3条的规定。

2 0.1%甲基橙指示剂：

应符合本规程第7.0.3条的规定。

3 碳酸钠基准溶液 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.025 \text{ mol/L}$ ：

应符合本规程第7.0.3条的规定。

4 盐酸标准溶液 $c(\text{HCl}) = 0.050 \text{ mol/L}$ ：

应符合本规程第7.0.3条的规定。

9.0.4 本方法应按下列步骤进行：

1 酚酞碱度：

吸取 25.00 ~ 100.00 mL 水样置于锥形瓶中，加入 2 ~ 3 滴 1% 酚酞指示剂，如果呈红色，在不断振荡下用 0.050 mol/L 盐酸标准溶液滴定，至微红色消失为终点，记录滴定消耗盐酸标准溶液体积 $P(\text{mL})$ 。如果水样加酚酞指示剂呈无色，水中无酚酞碱度。

2 甲基橙碱度：

在测定完酚酞碱度的溶液中加 2 ~ 3 滴 0.1% 甲基橙指示剂，

继续用 0.050 mol/L 盐酸标准溶液滴定, 至水样颜色由橙黄色突变为淡橙红色为终点, 记录滴定消耗盐酸标准溶液体积 $M(\text{mL})$ 。

3 滴定各种碱度所消耗盐酸标准溶液体积 (图 9.0.4)。

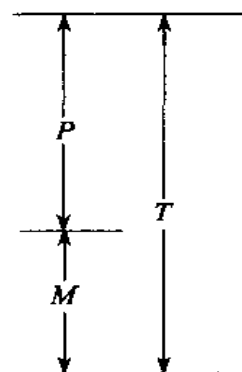


图 9.0.4 碱度组成示意

- 1) P : 以酚酞作指示剂时, 水样中全部氢氧化物与碳酸盐变为重碳酸盐所消耗的盐酸标准溶液体积 (mL)。
- 2) M : 再加入甲基橙作指示剂, 水样中原重碳酸盐和由碳酸盐变为重碳酸盐的全部重碳酸盐, 与盐酸作用所消耗的盐酸标准溶液体积 (mL)。
- 3) T : 测定各种碱度时, 所消耗的盐酸标准溶液总体积 (mL)。

9.0.5 碱度的计算:

- 1 滴定各种碱度消耗盐酸标准溶液体积可按表 9.0.5 确定。

表 9.0.5 滴定各种碱度消耗盐酸标准溶液的体积

滴定结果(mL)	滴定氢氧化物(OH^-) 消耗量(mL)	滴定碳酸盐(CO_3^{2-}) 消耗量(mL)	滴定重碳酸盐(HCO_3^-) 消耗量(mL)
$P = T$	P	0	0
$P > \frac{1}{2} T$	$2P - T$ 或 $(P - M)$	$2(T - P)$ 或 $(2M)$	0
$P = \frac{1}{2} T$	0	$2P$	0
$P < \frac{1}{2} T$	0	$2P$	$T - 2P$ 或 $(M - P)$
$P = 0$	0	0	T 或 M

2 水样中总碱度、重碳酸盐、碳酸盐、氢氧化物碱度应按下列公式计算：

1) 当 $P=0$ 时，只有重碳酸盐

$$c(\text{OH}^-) = 0, c(\text{CO}_3^{2-}) = 0$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-1)$$

$$\rho(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M \cdot M(\text{HCO}_3^-)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-2)$$

重碳酸盐碱度以碳酸钙质量表示的质量浓度：

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M \cdot M(\text{CaCO}_3)}{2V} \quad (9.0.5-3)$$

2) 当 $P=M$ 时，只有碳酸盐

$$c(\text{OH}^-) = 0, c(\text{HCO}_3^-) = 0$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot P}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-4)$$

$$\rho(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot P \cdot M(\text{CO}_3^{2-})}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-5)$$

碳酸盐碱度以碳酸钙质量表示的质量浓度：

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot P \cdot M(\text{CaCO}_3)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-6)$$

3) 当 $P < M$ 时，有碳酸盐和重碳酸盐

$$c(\text{OH}^-) = 0,$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot P}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-7)$$

$$\rho(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot P \cdot M(\text{CO}_3^{2-})}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-8)$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (M - P)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-9)$$

$$\rho(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (M - P) \cdot M(\text{HCO}_3^-)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-10)$$

4) 当 $P > M$ 时, 有氢氧化物和碳酸盐

$$c(\text{HCO}_3^-) = 0$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (P - M)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-11)$$

$$\rho(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (P - M) \cdot M(\text{OH}^-)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-12)$$

氢氧化物碱度以碳酸钙质量表示的质量浓度:

$$c(\text{CaCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (P - M) \cdot M(\text{CaCO}_3)}{2V} \times 1000 \quad (9.0.5-13)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-14)$$

$$\rho(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot M \cdot M(\text{CO}_3^{2-})}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-15)$$

5) 当 $M = 0$ 时, 只有氢氧化物

$$c(\text{HCO}_3^-) = 0, c(\text{CO}_3^{2-}) = 0$$

$$c(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot P}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-16)$$

$$\rho(\text{OH}^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot P \cdot M(\text{OH}^-)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-17)$$

6) 总碱度

$$c\left[\frac{1}{z}\text{B}^{z-}\right] = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (P + M)}{V} \times 1000 \quad (9.0.5-18)$$

总碱度以碳酸钙质量表示的质量浓度:

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (P + M) \cdot M(\text{CaCO}_3)}{2V} \times 1000 \quad (9.0.5-19)$$

以上各式中 $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液浓度 (mol/L);

P ——以酚酞为指示剂, 滴定消耗盐酸标准溶液体积 (mL);

M ——连续滴定，以甲基橙为指示剂，滴定消耗盐酸标准溶液体积 (mL)；

V ——试样的体积 (mL)；

$c(\text{HCO}_3^-)$ ——水样中重碳酸盐浓度 (mmol/L)；

$\rho(\text{HCO}_3^-)$ ——水样中重碳酸盐质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{CO}_3^{2-})$ ——水样中碳酸盐浓度 (mmol/L)；

$\rho(\text{CO}_3^{2-})$ ——水样中碳酸盐质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{OH}^-)$ ——水样中氢氧化物浓度 (mmol/L)；

$\rho(\text{OH}^-)$ ——水样中氢氧化物质量浓度 (mg/L)；

$\rho(\text{CaCO}_3)$ ——各种碱度以碳酸钙质量表示的质量浓度 (mg/L)；

$M(\text{HCO}_3^-) = 61.02 \text{ g/mol}$ ；

$M(\text{CO}_3^{2-}) = 60.02 \text{ g/mol}$ ；

$M(\text{OH}^-) = 17.01 \text{ g/mol}$ ；

$M(\text{CaCO}_3) = 100.08 \text{ g/mol}$ 。

10 钙镁离子浓度及钙、镁的测定

10.1 钙镁离子浓度的测定

10.1.1 钙镁离子浓度采用 EDTA 二钠（乙二胺四乙酸二钠）络合滴定法测定。它适宜测定钙镁离子浓度为 $0.05 \sim 5 \text{ mmol/L}$ 的水样。

10.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 容量瓶：500、1 000 mL；
- 2 锥形瓶：100、250 mL；
- 3 滴定管：10、25 mL；
- 4 移液管：25、50 mL；
- 5 试验室常用仪器、设备。

10.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 铵盐缓冲溶液 pH 值 $= 10 \pm 0.1$ ：

称取 67.5 g 氯化铵 (NH_4Cl)，溶于 200 mL 水，加入 570 mL 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，用水稀释至 1 000 mL，混匀。

- 2 1% 铬黑 T 固体指示剂：

称取 1 g 铬黑 T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) 与 100 g 干燥氯化钾 (KCl) 或 100 g 干燥氯化钠 (NaCl) 混合研细，贮于棕色瓶中。

- 3 5% 硫化钠溶液：

称取 5 g 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

- 4 三乙醇胺 [$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$]。

- 5 锌基准溶液 $c(\text{Zn}) = 0.025 \text{ mol/L}$ ：

准确称取纯度为 99.999%，在干燥器中保存 24 h 以上的锌 0.8172 g 于 100 mL 锥形瓶，加入 (1 + 1) 盐酸溶液 15 mL，在

水浴上加热使锌全部溶解，冷却后移入 500 mL 容量瓶，用水彻底冲洗锥形瓶数次，洗液合并在容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

6 EDTA 二钠标准溶液 $c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) = 0.025 \text{ mol/L}$:

1) 称取 9.4 g 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量热水中，冷却后用水稀释至 1000 mL，混匀。用锌基准溶液标定。

2) 标定:

吸取 25.00 mL 锌基准溶液置于 250 mL 锥形瓶中，加水 50 mL，加铵盐缓冲溶液 2~3 mL，混匀，加约 0.01 g 铬黑 T 固体指示剂，混匀。用 EDTA 二钠标准溶液在不断振荡下滴定，至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点，记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积。

3) EDTA 二钠标准溶液浓度应按下式计算:

$$c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) = \frac{c(\text{Zn}) \cdot V_1}{V_2} \quad (10.1.3)$$

式中 $c(\text{EDTA} - 2\text{Na})$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度 (mol/L);

$c(\text{Zn})$ ——锌基准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——吸取锌基准溶液体积 (mL);

V_2 ——滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)。

10.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 吸取 25.00~100.00 mL 水样置于 250 mL 锥形瓶，加入铵盐缓冲溶液 2~3 mL，混匀，调节试样 pH 值至 10 ± 0.1 。

2 加约 0.01 g 铬黑 T 固体指示剂，混匀，在不断振荡下逐滴加入 EDTA 二钠标准溶液，至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点。滴定过程先快后慢，宜在 5 min 内完成。记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积。

3 如果水样中含有较多铜、锌、铁、铅等金属离子，应在试样中先加入 5% 硫化钠溶液 1 mL，或加入 1~3 mL 三乙醇胺消

除干扰后再进行测定。

4 煤层、矿坑的酸性水或含盐地层水，应预先用氨水调节 pH 值至 7 左右，使重金属沉淀过滤后再进行测定。

5 如果水样中有大量二氧化碳，应在试样中加 (1+1) 盐酸溶液至刚果红试纸变蓝，煮沸除去二氧化碳后再进行测定。

6 如果水样中镁含量极低，可在试样中加入准确量的镁离子，然后从测定结果中减去加入镁离子的量。

10.1.5 水样中钙镁离子浓度应按下列公式计算：

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_1}{V} \times 1000 \quad (10.1.5-1)$$

$$\rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_1 \cdot M(\text{CaCO}_3)}{V} \times 1000 \quad (10.1.5-2)$$

式中 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ——水样中钙镁离子浓度 (mmol/L)；
 $\rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ——用碳酸钙质量表示的钙镁离子质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{EDTA} - 2\text{Na})$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度 (mol/L)；

V_1 ——滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)；

V ——试样体积 (mL)；

$M(\text{CaCO}_3) = 100.08 \text{ g/mol}$ 。

10.2 各种钙镁离子浓度及钾钠碱度的计算

10.2.1 各种钙镁离子浓度、钾钠碱度应采用本规程式(9.0.5—18)和式(10.1.5—1)的结果进行计算。

10.2.2 水样中各种钙镁离子浓度应按下列各式计算：

1 当 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) > \frac{1}{2} c\left(\frac{1}{z} \text{B}^{z-}\right)$ 时

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_t = \frac{1}{2} c\left(\frac{1}{z} \text{B}^{z-}\right) \quad (10.2.2-1)$$

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_s = c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_t \quad (10.2.2-2)$$

$$c(\text{Na}^+ + \text{K}^+)_n = 0 \quad (10.2.2-3)$$

2 当 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{1}{2} c\left(\frac{1}{z} \text{B}^{z-}\right)$ 时

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_t = c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \quad (10.2.2-4)$$

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_s = 0 \quad (10.2.2-5)$$

$$c(\text{Na}^+ + \text{K}^+)_n = 0 \quad (10.2.2-6)$$

3 当 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < \frac{1}{2} c\left(\frac{1}{z} \text{B}^{z-}\right)$ 时

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_t = c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \quad (10.2.2-7)$$

$$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_s = 0 \quad (10.2.2-8)$$

$$c(\text{Na}^+ + \text{K}^+)_n = c\left(\frac{1}{z} \text{B}^{z-}\right) - 2c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \quad (10.2.2-9)$$

式中 $c\left(\frac{1}{z} \text{B}^{z-}\right)$ ——水样中总碱度, mmol/L;

$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ——水样中钙镁离子浓度 (mmol/L);

$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_t$ ——水样中碳酸盐钙镁离子浓度 (mmol/L);

$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})_s$ ——水样中非碳酸盐钙镁离子浓度 (mmol/L);

$c(\text{Na}^+ + \text{K}^+)_n$ ——水样中钾钠碱度 (mmol/L)。

10.3 钙、镁的测定

10.3.1 EDTA 二钠络合滴定法

1 EDTA 二钠络合滴定法适宜测定钙浓度为 0.05 ~ 5 mmol/L, 镁浓度为 0.05 ~ 2.5 mmol/L 的水样。

2 本方法所用仪器、设备应符合本规程第 10.1.2 条的规定。

3 本方法所用试剂应符合下列规定:

1) 钙试剂:

称取 1.0 g 钙试剂 $[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})\text{OH}:\text{NC}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{COOH})]$ 加入 100 g 干燥氯化钾 (或氯化钠), 充分研磨成细粉, 贮于棕色瓶, 密封。

2) 8% 氢氧化钠溶液:

称取 40 g 氢氧化钠溶于适量水中, 用水稀释至 500 mL, 混匀, 贮于聚乙烯塑料瓶。

3) (1+1) 盐酸溶液:

量取 100 mL 浓盐酸在不断搅拌下, 缓缓倾入 100 mL 水中, 混匀。

4) 刚果红试纸。

5) 其他试剂应符合本规程第 10.1.3 条的规定。

4 本方法应按下列步骤进行:

1) 吸取 25.00~100.00 mL 水样置于 250 mL 锥形瓶, 加入 8% 氢氧化钠溶液 2 mL, 混匀, 控制试样 pH 值约 12。如有沉淀产生, 另取 50 mL 水样, 放入刚果红试纸一小块, 滴加 (1+1) 盐酸溶液, 至试纸变成蓝紫色, 再加热煮沸 2 min, 冷却后用 8% 氢氧化钠溶液, 调节试样 pH 值约 12。

2) 立即加入约 0.01 g 钙试剂, 混匀, 在不断振荡下逐滴加入 EDTA 二钠标准溶液, 至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点。滴定过程先快后慢, 宜在 5 min 内完成。记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 V_1 。

3) 在测定完钙离子后的水样中, 投入一小块刚果红试纸, 用 (1+1) 盐酸溶液中和至刚果红试纸由红变蓝, 放置 5 min 溶液应变为无色。颜色不褪可加热至 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 至溶液无色。滴加 (1+1) 氨水溶液, 使刚果红试纸呈红色, 再加入 3 mL 铵盐缓冲溶液, 调节 pH 值至 10 ± 0.1 。加入约 0.01 g 铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 二钠标准溶液滴定, 至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点, 记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 V_2 。

5 水样中钙、镁的浓度应按下列公式计算：

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_1}{V} \times 1000 \quad (10.3.1-1)$$

$$\rho(\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_1 \cdot M(\text{Ca}^{2+})}{V} \times 1000 \quad (10.3.1-2)$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_2}{V} \times 1000 \quad (10.3.1-3)$$

$$\rho(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_2 \cdot M(\text{Mg}^{2+})}{V} \times 1000 \quad (10.3.1-4)$$

式中 $c(\text{Ca}^{2+})$ ——水样中钙的浓度 (mmol/L)；

$c(\text{Mg}^{2+})$ ——水样中镁的浓度 (mmol/L)；

$\rho(\text{Ca}^{2+})$ ——水样中钙的质量浓度 (mg/L)；

$\rho(\text{Mg}^{2+})$ ——水样中镁的质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{EDTA} - 2\text{Na})$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度 (mol/L)；

V_1 ——滴定钙消耗的 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)；

V_2 ——滴定镁消耗的 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)；

V ——试样体积 (mL)；

$M(\text{Ca}^{2+}) = 40.08 \text{ g/mol}$ ；

$M(\text{Mg}^{2+}) = 24.32 \text{ g/mol}$ 。

6 镁的计算

1) 采用本规程式 (10.1.5—1) 和式 (10.3.1—1) 的结果，计算镁的浓度。

2) 水样中镁的浓度应按下列公式计算：

$$c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Ca}^{2+}) \quad (10.3.1-5)$$

$$\rho(\text{Mg}^{2+}) = [c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - c(\text{Ca}^{2+})] \cdot M(\text{Mg}^{2+}) \quad (10.3.1-6)$$

式中 $c(\text{Mg}^{2+})$ ——水样中镁的浓度 (mmol/L);
 $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ——水样中钙镁离子浓度 (mmol/L);
 $c(\text{Ca}^{2+})$ ——水样中钙的浓度 (mmol/L);
 $\rho(\text{Mg}^{2+})$ ——水样中镁的质量浓度 (mg/L);
 $M(\text{Mg}^{2+}) = 24.32 \text{ g/mol}$ 。

10.3.2 火焰原子吸收分光光度法

1 水样中钙、镁浓度采用火焰原子吸收分光光度法测定。它适宜测定水样中钙质量浓度为 $0.2 \sim 10 \text{ mg/L}$ 和镁质量浓度为 $0.2 \sim 5 \text{ mg/L}$ 的水样。样品经过浓缩和稀释, 可使实际测定水样浓度范围得到扩展。

2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1) 原子吸收分光光度计及相应辅助设备;
- 2) 钙、镁空心阴极灯;
- 3) 电热板: 温度可调;
- 4) 快速定性滤纸或 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜;
- 5) 容量瓶、烧杯、移液管、滴定管: 先用洗涤剂洗净, 再用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 24 h, 用水冲洗干净备用;
- 6) 试验室常用仪器、设备。

3 本方法所用试剂应符合下列规定:

- 1) 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。
- 2) (1+1)、(1+3) 硝酸溶液。
- 3) 10% 氯化锶 (SrCl_2) 溶液:

称取 16.8 g 氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中, 移入 100 mL 容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。

4) 钙标准溶液:

钙标准贮备溶液 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 1.000 \text{ mg/mL}$:

准确称取经过 $110^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 烘干, 并在干燥器中冷却至室温的基准物碳酸钙 (CaCO_3) 2.4973 g 于 250 mL 烧杯中, 随搅拌逐滴加入 (1+1) 硝酸溶液 20 mL , 溶解后加热煮沸除去二氧化碳, 冷却后移入 1000 mL 容

量瓶，用水稀释至标线，混匀。

钙标准溶液 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 0.100 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 50.00 mL 钙标准贮备溶液置于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

5) 镁标准溶液：

镁标准贮备溶液 $\rho(\text{Mg}^{2+}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ；

准确称取在 800 ℃ 灼烧 1 h，在干燥器中冷却至室温的基准物氧化镁 (MgO) 1.658 3 g 于 100 mL 烧杯中，随搅拌逐滴加入 (1 + 1) 硝酸溶液 20 mL，将溶液微热使氧化镁溶解，冷却后移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

镁标准溶液 $\rho(\text{Mg}^{2+}) = 0.050 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 50.00 mL 镁标准贮备溶液置于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

4 本方法应按下列步骤进行：

1) 绘制标准曲线：

配制混合标准系列溶液：

分别吸取 0.00、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 钙和镁的标准溶液置于 9 支 50 mL 容量瓶中，各加入 (1 + 3) 硝酸溶液 1 mL，10% 氯化锶溶液 3 mL，用水稀释至标线，混匀。混合标准系列溶液中钙的质量浓度分别为：0.00、0.40、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mg/L；镁的质量浓度分别为：0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、2.50、3.00、4.00、5.00 mg/L。

按仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态，以标准系列溶液的零浓度溶液调零点，按质量浓度从小到大的顺序，依次吸喷各标准系列溶液，测得相应的吸光度。

用混合标准系列溶液中钙或镁的质量浓度作横坐

标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2) 水样的测定：

吸取 5.00 ~ 25.00 mL 清洁或经过滤的水样置于 50 mL 容量瓶中，加入 (1+3) 硝酸溶液 1 mL 和 10% 氯化锶溶液 3 mL，用水稀释至标线，混匀。与标准系列溶液同时测定试样的吸光度。

5 水样中钙或镁的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{Ca 或 Mg}) = \rho'(\text{Ca 或 Mg}) \times \frac{V_1}{V} \quad (10.3.2)$$

式中 $\rho(\text{Ca 或 Mg})$ ——水样中钙或镁的质量浓度 (mg/L)；

$\rho'(\text{Ca 或 Mg})$ ——标准曲线上查得的，与试样吸光度相对应的混合标准系列溶液中钙或镁的质量浓度 (mg/L)；

V_1 ——稀释后的试样体积 (mL)；

V ——吸取试样体积 (mL)。

11 硫酸盐的测定

11.1 EDTA 二钠容量法

11.1.1 EDTA 二钠容量法适宜测定硫酸盐质量浓度为 10~200mg/L 的水样。

11.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 锥形瓶：250 mL；
- 2 移液管：25、50 mL
- 3 滴定管：10、25 mL
- 4 试验室常用仪器、设备。

11.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 (1+1) 盐酸溶液：

应符合本规程第 10.3.1 条的规定。

2 EDTA 二钠标准溶液 $c(\text{EDTA}-2\text{Na}) = 0.025 \text{ mol/L}$ ：

应符合本规程第 10.1.3 条的有关规定。

3 钡、镁混合标准溶液：

- 1) 称取 3.05 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 2.54 g 氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，用水稀释至 1000 mL，混匀。
- 2) 标定：吸取 10.00~20.00 mL 钡镁混合标准溶液，置于 250 mL 锥形瓶中，加水 50 mL、铵盐缓冲溶液 2~3 mL、调节 pH 值至 10 ± 0.1 。加约 0.01 g 铬黑 T 指示剂，用 0.025 mol/L EDTA 二钠标准溶液滴定，至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点，记录滴定消耗的 EDTA 二钠标准溶液体积。
- 3) 钡镁混合标准溶液的浓度应按下式计算：

$$c(\text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_1}{V} \quad (11.1.3)$$

式中 $c(\text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ——钡、镁混合标准溶液浓度 (mol/L);
 $c(\text{EDTA} - 2\text{Na})$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度 (mol/L);
 V_1 ——滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL);
 V ——吸取钡镁混合标准溶液体积 (mL)。

4 铵盐缓冲溶液 pH 值 = 10 ± 0.1 ;

应符合本规程第 10.1.3 条的规定。

5 1% 铬黑 T 指示剂:

应符合本规程第 10.1.3 条的规定。

6 刚果红试纸。

7 5% 氯化钡溶液:

称取 5.0 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

11.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 试管中注入水样 5 mL, 加入 (1+1) 盐酸溶液 1 滴, 5% 氯化钡 5 滴, 混匀。根据浑浊程度可按表 11.1.4 确定取样量。

表 11.1.4 浑浊程度与取样量

浑 浊 程 度	取 水 样 量 (mL)
立即产生大量沉淀	5~10
立 即 浑 浊	25~50
经数分钟后才出现浑浊	50~100

2 按表 11.1.4 中的数值, 吸取两份相同体积水样, 分别置于两支锥形瓶, 其中一份按本规程第 10.1.4 条的规定, 测定试样钙镁离子浓度。记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 V_1 。

另一份放 1 小块刚果红试纸, 加 1~2 滴 (1+1) 盐酸溶液, 至刚果红试纸变蓝, 加热煮沸 1~2 min 除去二氧化碳, 趁热在不断振荡下逐滴加入 $(2.0 \sim 2.5) V_1$ 的钡、镁混合标准溶液,

加入的钡、镁混合标准溶液体积记录为 V_2 。充分振荡，静置 30 min 以上，按本规程第 10.1.4 条的规定进行滴定，记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 V_3 。

11.1.5 水样中硫酸根的浓度应按下式计算：

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \left[\frac{c(\text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \cdot V_2 - c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot (V_3 - V_1)}{V} \right] \times 1000 \quad (11.1.5-1)$$

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) \quad (11.1.5-2)$$

式中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ ——水样中硫酸根浓度 (mmol/L)；

$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ——水样中硫酸根质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{Ba}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ——钡、镁混合标准溶液浓度 (mol/L)；

$c(\text{EDTA} - 2\text{Na})$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度 (mol/L)；

V_1 ——滴定钙镁离子浓度所消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)；

V_2 ——加入钡、镁混合标准溶液体积 (mL)；

V_3 ——加钡、镁混合标准溶液后，滴定时消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)；

V ——试样体积 (mL)；

$M(\text{SO}_4^{2-}) = 96.06 \text{ g/mol}$ 。

11.2 比 浊 法

11.2.1 比浊法适宜测定硫酸盐质量浓度为 5~40 mg/L 的水样。

11.2.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 纳氏比色管：50 mL；
- 2 滴定管：10、25 mL；
- 3 试验室常用仪器、设备。

11.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 硫酸钾标准溶液 $\rho'(\text{SO}_4^{2-}) = 0.500 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 0.907 0 g 硫酸钾 (K_2SO_4) 溶于适量水中，移入

1 000 mL容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

2 10%氯化钡溶液：

称取 10 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

3 稳定剂：

称取 75 g 氯化钠溶于 300 mL 水，加入 30 mL 浓盐酸、50 mL 丙三醇和 95% 乙醇 100 mL，用水稀释至 500 mL，混匀。

4 (1+1) 盐酸溶液：

应符合本规程第 10.3.1 条的规定。

5 0.1% 甲基橙指示剂：

应符合本规程第 7.0.3 条的规定。

11.2.4 本方法应按下列步骤进行：

1 取无色、同直径、同高度的 50 mL 纳氏比色管两支，吸取 25 mL 水样于第一支管中，吸取 25 mL 纯水于第二支管中，分别加入 2 滴 0.1% 甲基橙指示剂，滴加 (1+1) 盐酸溶液使试样呈深红色，再各加入 2.5 mL 稳定剂，混匀。在不断振荡下向各管滴加 10% 氯化钡溶液 2 mL，水样中如果有硫酸盐，将产生硫酸钡白色沉淀。

2 在不断振荡下向纯水管中逐滴加入硫酸钾标准溶液，用目视法观测，至纯水管浑浊度与试样管浑浊度相同时，停止滴加硫酸钾标准溶液，记录滴加的硫酸钾标准溶液体积。

11.2.5 水样中硫酸根浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{\rho'(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V_1}{V} \times 1000 \quad (11.2.5-1)$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{SO}_4^{2-})} \quad (11.2.5-2)$$

式中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ——水样中硫酸根质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{SO}_4^{2-})$ ——水样中硫酸根浓度 (mmol/L)；

$\rho'(\text{SO}_4^{2-})$ ——硫酸钾标准溶液中硫酸根质量浓度 (mg/mL)；

V_1 ——滴加的硫酸钾标准溶液体积 (mL)；

V ——试样体积 (mL);
 $M(\text{SO}_4^{2-})$ ——96.06 g/mol。

11.3 质 量 法

11.3.1 质量法适宜测定硫酸盐质量浓度为 10~5 000 mg/L 的水样。

11.3.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 瓷坩埚: 20、30 mL;
- 2 漏斗: 长颈;
- 3 慢速定量滤纸;
- 4 水浴锅;
- 5 烘箱: 带恒温控制器;
- 6 高温炉: 带高温控制器;
- 7 试验室常用仪器、设备。

11.3.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

- 1 (1+1)、(1+99) 盐酸溶液。
- 2 10% 氯化钡溶液:

应符合本规程第 11.2.3 条的规定。此溶液 1 mL 能沉淀 40 mg 硫酸根, 可长期保存。

- 3 0.1% 甲基红指示剂:

称取 0.1 g 甲基红溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

- 4 5% 硝酸银溶液:

称取 5.0 g 硝酸银溶于 80 mL 水, 加 0.1 mL 浓硝酸, 用水稀释至 100 mL, 贮存于棕色玻璃瓶, 避光可长期保存。

- 5 (1+1) 氨水:

量取 50 mL 浓氨水, 缓缓倾入适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

11.3.4 本方法应按下列步骤进行:

- 1 吸取适量水样于 500 mL 烧杯中, 加入 2~3 滴 0.1% 甲

基红指示剂，用（1+1）盐酸或氨水溶液调至试液呈橙黄色，再加 2 mL 盐酸，加热煮沸 5 min，在不断搅拌下逐滴加入热的 10% 氯化钡溶液 10~15 mL，直到不再出现沉淀，再过量 2 mL，继续煮沸 20 min，置水浴锅内 80℃~90℃ 下保持 2 h，或在室温下放置 12 h 以上。

2 用慢速定量滤纸过滤，先用（1+99）盐酸溶液洗涤沉淀，再用热水洗涤沉淀至用 5% 硝酸银溶液检验无氯根。

3 将沉淀和滤纸置于事先在 800℃ 灼烧至恒量的瓷坩埚内烘干，仔细灰化滤纸后移入高温炉，在 800℃ 灼烧 1 h 以上，稍冷后移入干燥器，冷却至室温称量，反复灼烧直至恒量。

4 灼烧后的沉淀应为白色，如呈绿色应加入（1+3）硫酸溶液徐徐加热，使过剩硫酸变成白烟逸尽，坩埚加盖置于高温炉中在 800℃ 灼烧 1 h，移入干燥器冷却至室温称量，反复灼烧直至恒量。

11.3.5 水样中硫酸根浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.4116}{V} \times 1000 \quad (11.3.5-1)$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{\rho(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{SO}_4^{2-})} \quad (11.3.5-2)$$

式中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ ——水样中硫酸根的质量浓度（mg/L）；

$c(\text{SO}_4^{2-})$ ——水样中硫酸根浓度（mmol/L）；

m_1 ——灼烧至恒量的沉淀与坩埚的质量（mg）；

m_2 ——灼烧至恒量的坩埚质量（mg）；

V ——试样体积（mL）；

0.4116——硫酸钡换算成硫酸根的因子；

$M(\text{SO}_4^{2-}) = 96.06 \text{ g/mol}$ 。

12 氯化物的测定

12.0.1 氯化物的浓度应采用硝酸银容量法测定。它适宜测定氯离子质量浓度为 $10 \sim 500 \text{ mg/L}$ 的水样。

12.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 瓷蒸发皿：250 mL；
- 2 移液管：25、50 mL；
- 3 容量瓶：100、500、1 000 mL；
- 4 棕色酸式滴定管：10、25 mL；
- 5 试验室常用仪器、设备。

12.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 5% 铬酸钾指示剂：

称取 5 g 铬酸钾 (K_2CrO_4) 溶于适量水中，以 0.050 mol/L 硝酸银溶液滴定，至出现微砖红色沉淀，静置 24 h 以上，过滤并稀释至 100 mL，混匀。

- 2 氯化钠基准溶液 $c(\text{NaCl}) = 0.050 \text{ mol/L}$ ：

将基准物氯化钠 (NaCl) 置于瓷蒸发皿内，在高温炉中 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 下灼烧 40 ~ 50 min，或在电炉上炒至无爆裂声，放入干燥器冷却至室温，再准确称取 2.922 1 g 溶于适量水中，仔细地全部移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

- 3 硝酸银标准溶液 $c(\text{AgNO}_3) = 0.050 \text{ mol/L}$ ：

- 1) 称取 8.5 g 硝酸银 (AgNO_3) 溶于适量水中，移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。贮于棕色瓶，用氯化钠基准溶液标定。

- 2) 标定：

吸取 0.050 mol/L 氯化钠基准溶液 25.00 mL，置于 150 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 水和 5% 铬酸钾指示

剂 0.5 mL, 在不断振荡下用硝酸银标准溶液滴定, 至溶液由黄色突变为微砖红色为终点, 记录滴定消耗的氯化钠基准溶液体积。

3) 硝酸银标准溶液浓度应按下式计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V_1}{V} \quad (12.0.3)$$

式中 $c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液浓度 (mol/L);

$c(\text{NaCl})$ ——氯化钠基准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定消耗氯化钠基准溶液体积 (mL);

V ——吸取硝酸银标准溶液体积 (mL)。

4 0.5% 碳酸钠溶液:

称取 0.5 g 碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

5 1% 醋酸溶液:

量取 1 mL 醋酸 ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 倾入适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

6 过氧化氢 (H_2O_2)。

12.0.4 本方法应按下列步骤进行:

1 吸取 25.00~100.00 mL 水样置于锥形瓶中。如果水样有颜色, 先加 1 mL 过氧化氢煮沸、过滤。颜色不褪可再加入 0.1 g 碳酸钠溶解后蒸发至干, 残渣用水溶解, 再进行下面步骤。

2 水样 pH 值大于 10.5 或小于 6.5, 用 1% 醋酸溶液或 0.5% 碳酸钠溶液调节 pH 值至 7.0 左右, 再加入 5% 铬酸钾指示剂 0.5~1.0 mL, 混匀。

3 用硝酸银标准溶液在不断振荡下滴定, 至溶液由黄色突变为微砖红色为终点, 记录滴定消耗硝酸银标准溶液体积。

12.0.5 水样中氯化物浓度应按下列公式计算:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V_1}{V} \times 1000 \quad (12.0.5-1)$$

$$\rho(\text{Cl}^-) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V_1 \cdot M(\text{Cl}^-)}{V} \times 1000 \quad (12.0.5-2)$$

式中 $c(\text{Cl}^-)$ ——水样中氯离子浓度 (mmol/L);

$\rho(\text{Cl}^-)$ ——水样中氯离子质量浓度 (mg/L);

$c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定消耗硝酸银标准溶液体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(\text{Cl}^-) = 35.45 \text{ g/mol}$ 。

13 钾、钠的测定

13.1 原子吸收分光光度法

13.1.1 原子吸收分光光度法适宜测定钾质量浓度为 0.05 ~ 300 mg/L、钠质量浓度为 0.05 ~ 200 mg/L 的水样。样品经过浓缩和稀释，可使实际测定水样浓度范围得到扩展。

13.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 原子吸收分光光度计及其辅助设备；
- 2 钾、钠空心阴极灯；
- 3 试验室常用仪器、设备。

所用玻璃器皿必须用 (1 + 1) 硝酸溶液浸泡 24 h，临用时用水清洗干净。

13.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 (1 + 1) 硝酸溶液：

量取 100 mL 浓硝酸缓缓倾入 100 mL 水中，混匀。

- 2 钾基准溶液：

- 1) 钾基准储备溶液 $\rho(K^+) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取在 150 ℃ 烘干 2 h，置于干燥器中冷却后的基准氯化钾(KCl) 1.9069 g 溶于少量水，加入 (1 + 1) 硝酸溶液 10 mL，用水稀释至 1 000 mL，混匀，贮存于聚乙烯瓶。

- 2) 钾基准溶液 $\rho(K^+) = 0.050 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 50.00 mL 钾基准储备溶液置于 1 000 mL 容量瓶，加 (1 + 1) 硝酸溶液 2 mL，用水稀释至标线，混匀，贮存于聚乙烯瓶。

- 3 钠基准溶液：

- 1) 钠基准贮备溶液 $\rho(\text{Na}^+) = 1.000 \text{ mg/mL}$:

准确称取在 150°C 烘干 2 h, 置干燥器中冷却后的基准氯化钠 (NaCl) 2.5421 g 溶于少量水, 加入 (1 + 1) 硝酸溶液 10 mL, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀, 贮存于聚乙烯瓶。

- 2) 钠基准溶液 $\rho(\text{Na}^+) = 0.050 \text{ mg/mL}$:

吸取 50.00 mL 钠基准贮备溶液置于 1 000 mL 容量瓶中, 加 (1 + 1) 硝酸溶液 2 mL, 用水稀释至标线, 混匀, 贮存于聚乙烯瓶。

4 1% 硝酸铯溶液:

称取 1 g 硝酸铯 (CsNO_3) 溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

13.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 配制混合标准系列溶液: 分别吸取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 mL 钾和钠基准溶液置于 11 支 50 mL 容量瓶中, 加 (1 + 1) 硝酸溶液 2 mL, 1% 硝酸铯溶液 3 mL, 用水稀释至标线, 混匀。钾和钠标准系列溶液中钾或钠的质量浓度分别为: 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 mg/L。
- 2) 按仪器使用说明书, 将仪器调节至最佳工作状态, 用标准溶液系列的零浓度溶液调节零点, 按浓度从小到大的顺序, 依次测定标准系列溶液吸光度。
- 3) 用标准系列溶液中钾或钠的质量浓度作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 水样预处理: 如果水样中有大量泥沙、悬浮物, 必须及时离心澄清, 再通过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。有机质污染严重的水样, 应用硝酸消解后测定。

- 2) 吸取水样 2.00~25.00 mL, 直接或有必要时经预处理后置于 50 mL 容量瓶中, 加 (1+1) 硝酸溶液 2 mL、1% 硝酸铯溶液 3 mL, 用水稀释至标线, 混匀。在测定标准系列溶液吸光度的同时测定试样吸光度。

13.1.5 水样中钾、钠的浓度按下列公式计算:

$$\rho(K^+) = \frac{\rho'(K^+) \cdot V_1}{V} \quad (13.1.5-1)$$

$$\rho(Na^+) = \frac{\rho'(Na^+) \cdot V_1}{V} \quad (13.1.5-2)$$

$$c(K^+) = \frac{\rho(K^+)}{M(K^+)} \quad (13.1.5-3)$$

$$c(Na^+) = \frac{\rho(Na^+)}{M(Na^+)} \quad (13.1.5-4)$$

式中 $\rho(K^+)$ ——水样中钾质量浓度 (mg/L);

$\rho(Na^+)$ ——水样中钠质量浓度 (mg/L);

$c(K^+)$ ——水样中钾浓度 (mmol/L);

$c(Na^+)$ ——水样中钠浓度 (mmol/L);

$\rho'(K^+)$ ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的钾质量浓度 (mg/L);

$\rho'(Na^+)$ ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的钠质量浓度 (mg/L);

V_1 ——稀释或浓缩后试样体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(K^+) = 39.01 \text{ g/mol}$;

$M(Na^+) = 22.99 \text{ g/mol}$ 。

13.2 火焰光度法

13.2.1 火焰光度法适宜测定钾质量浓度为 0.1~25 mg/L, 钠质量浓度为 0.1~8 mg/L 的水样。样品经过浓缩和稀释, 可使实际测定水样浓度范围得到扩展。

13.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 火焰光度计或具有发射工作方式的原子吸收分光光度计；
- 2 试验室常用仪器、设备。

13.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 钾基准贮备溶液 $\rho(K^+) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：
应符合本规程第 13.1.3 条的规定。
- 2 钠基准贮备溶液 $\rho(Na^+) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：
应符合本规程第 13.1.3 条的规定。
- 3 2% 氯化锂 ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶液：

称取 2 g 氯化锂溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

13.2.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

1) 配制混合标准溶液系列：

吸取钾基准贮备溶液 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00、12.50 mL 和钠基准贮备溶液 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00 mL 分别置于 9 支 1000 mL 容量瓶中，各加入 (1+1) 硝酸溶液 40 mL、2% 氯化锂溶液 80 mL，用水稀释至刻度，混匀。此标准系列溶液中钾质量浓度分别为：0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00、12.50 mg/L，钠质量浓度分别为：0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00 mg/L。

2) 在火焰光度计上，分别选用钾、钠滤光片，按仪器使用说明书，将仪器调节至最佳工作状态，用混合标准系列溶液中零浓度溶液调节零点，按质量浓度从小到大的顺序，依次在火焰中吸喷燃烧，记录稳定时的吸光度。

3) 以标准系列溶液中钾或钠的质量浓度作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

- 1) 吸取 50.00 mL 水样置于 100 mL 容量瓶中, 加 (1+1) 硝酸溶液 4 mL 和 2% 氯化锂溶液 8 mL, 用水稀释至 100 mL, 混匀。
- 2) 按绘制标准曲线相同条件, 将试样吸喷燃烧。测定稳定时的吸光度。

13.2.5 水样中钾离子、钠离子的浓度应按下列公式计算:

$$\rho(K^+) = \frac{\rho'(K^+) \cdot V_1}{V} \quad (13.2.5-1)$$

$$c(K^+) = \frac{\rho(K^+)}{M(K^+)} \quad (13.2.5-2)$$

$$\rho(Na^+) = \frac{\rho'(Na^+) \cdot V_1}{V} \quad (13.2.5-3)$$

$$c(Na^+) = \frac{\rho(Na^+)}{M(Na^+)} \quad (13.2.5-4)$$

式中 $\rho(K^+)$ ——水样中钾质量浓度 (mg/L);

$\rho(Na^+)$ ——水样中钠质量浓度 (mg/L);

$c(K^+)$ ——水样中钾浓度 (mmol/L);

$c(Na^+)$ ——水样中钠浓度 (mmol/L);

$\rho'(K^+)$ ——标准曲线上查得的, 与水样吸光度相对应的钾质量浓度 (mg/L);

$\rho'(Na^+)$ ——标准曲线上查得的, 与水样吸光度相对应的钠质量浓度 (mg/L);

V_1 ——稀释后试样体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(K^+) = 39.10 \text{ g/mol}$;

$M(Na^+) = 22.99 \text{ g/mol}$ 。

13.3 差 减 法

13.3.1 除钾、钠离子外, 水样中阳离子以钙、镁离子为主的水质简分析, 钾、钠离子浓度可采用差减法计算。

13.3.2 水样中钾、钠离子浓度应按下列公式计算:

$$c(K^+ + Na^+) = \sum c\left[\frac{1}{z}N^{z-}\right] - 2c(Ca^{2+} + Mg^{2+}) \quad (13.3.2-1)$$

$$\rho(K^+ + Na^+) = c(K^+ + Na^+) \cdot M(K^+ + Na^+) \quad (13.3.2-2)$$

式中 $c(K^+ + Na^+)$ ——水样中钾、钠离子浓度 (mmol/L);
 $\rho(K^+ + Na^+)$ ——水样中钾、钠离子质量浓度 (mg/L);
 $\sum c\left[\frac{1}{z}N^{z-}\right]$ ——水样阴离子物质的量浓度之和 (mmol/L);
 $c(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ ——水样钙镁离子浓度 (mmol/L);
 $M(K^+ + Na^+)$ ——溶解性固体小于 1 000 mg/L 的水样,
 $M(K^+ + Na^+) = 25.00 \text{ g/mol}$; 溶解性
 固体在 1 000 ~ 3 000 mg/L 的水样,
 $M(K^+ + Na^+) = 24.00 \text{ g/mol}$; 溶解性
 固体大于 3 000 mg/L 的水样, $M(K^+ + Na^+) = 23.00 \text{ g/mol}$ 。

14 溶解氧的测定

14.1 电化学探头法

14.1.1 电化学探头法适宜测定色度高和混浊的水样。现场直接测定时，水样不宜加固定剂。

14.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

1 溶解氧测定仪：

1) 测量探头：铅/银原电池型或银、金极谱型，探头上附有温度灵敏补偿装置。

2) 仪表：刻度直接显示溶解氧浓度，或氧饱和百分率。

2 温度计：分度值为 0.1°C 。

3 气压表：分度值为 10 Pa 。

14.1.3 本方法应按下列步骤进行：

1 按仪器使用说明书校准仪器。

2 按仪器使用说明书将探头浸入样品中，保持 15 min ，使探头与待测试样温度一致，稳定后记录溶解氧读数。

14.1.4 本方法的测定结果，应在仪表上直接读出水样溶解氧浓度值 $\rho(\text{O}_2)(\text{mg/L})$ ，取值到小数点后第一位。

14.2 碘量法

14.2.1 在无干扰的情况下，碘量法适宜测定溶解氧质量浓度为 $0.2\sim 15\text{ mg/L}$ 的水样。

14.2.2 本方法应采用下列仪器、设备：

1 溶解氧瓶： 250 mL 具塞磨口瓶；

2 酸式滴定管： 10 、 25 mL ；

3 移液管： 10 、 25 mL ；

4 试验室常用仪器、设备。

14.2.3 本方法所用试剂应符合下列要求：

1 硫酸锰溶液：

称取 480 g 四水硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 或 400 g 二水硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，过滤后用水稀释至 1 000 mL，混匀。此溶液加入酸性碘化钾溶液后，加入淀粉溶液不应产生蓝色。

2 碱性碘化钾溶液：

称取 500 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 400 mL 水，另称取 150 g 碘化钾 (KI) 溶于 200 mL 水，待氢氧化钠溶液冷却后将两种溶液合并，混匀，用水稀释至 1 000 mL，混匀。如有沉淀放置 12 h 以上，倒出上部清液贮于塑料瓶，避光保存。此溶液酸化后加入淀粉溶液不应产生蓝色。

3 (1+5) 硫酸溶液：

量取 10 mL 浓硫酸，缓缓倾入 50 mL 水中，混匀。

4 碘化钾 (KI)。

5 0.5% 淀粉溶液：

称取 0.5 g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，在不断搅拌下用新煮沸的水稀释到 100 mL，混匀。冷却后加入 0.1 g 水杨酸 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) 或 0.4 g 二氯化锌 (ZnCl_2) 防腐。

6 重铬酸钾基准溶液 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.005 \text{ mol/L}$ ：

准确称取在 105~110℃ 烘干 4 h 后，冷却至室温的基准物重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1.4711 g 溶于水，移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

7 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.100 \text{ mol/L}$

- 1) 称取 25 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1 000 mL 煮沸冷却后的水中，加入 0.5 g 氢氧化钠贮于棕色瓶。

此溶液临用前用煮沸冷却后的水稀释 10 倍，并用 0.005 mol/L 重铬酸钾基准溶液标定。

- 2) 标定：量取 50 mL 水于锥形瓶中，加入 1 g 碘化钾，准确加入 0.005 mol/L 重铬酸钾基准溶液 10.00 mL 和

(1+5)硫酸溶液 5 mL。静置 15 min, 用 0.010 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定, 至溶液变成淡黄色, 再加 0.5% 淀粉溶液 1 mL, 继续滴定至蓝色刚好褪去, 记录滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积。

3) 硫代硫酸钠标准溶液的浓度应按下式计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V_1 \times 6}{V_2} \quad (14.2.3)$$

式中 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L);

$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ——重铬酸钾基准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——加入的重铬酸钾基准溶液体积 (mL);

V_2 ——滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL)。

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

14.2.4 本方法应按下列步骤进行:

将按本规程第 3.2.2 条采集处理后的待测溶解氧水样轻轻打开瓶塞, 立即将吸有 1.5~2.5 mL 浓硫酸的移液管插入液面下加入浓硫酸, 盖好瓶塞, 颠倒混合至沉淀物完全溶解, 如果沉淀未完全溶解, 再逐滴加入浓硫酸使沉淀完全溶解 (但溶液不得溢出), 在暗处放置 5 min。从中吸取 50.00~100.00 mL 水样注入锥形瓶, 用 0.010 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色, 加入 0.5% 淀粉溶液 1 mL, 继续滴定至蓝色刚好褪去为终点, 记录滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积。

14.2.5 水样中溶解氧的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{DO}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_1 \cdot M(\text{O}_2)}{4V} \times 1000 \quad (14.2.5)$$

式中 $\rho(\text{DO})$ ——水样中溶解氧的质量浓度 (mg/L);

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(\text{O}_2) = 32.00 \text{ g/mol}$ 。

15 二氧化硅的测定

15.1 硅钼黄分光光度法

15.1.1 硅钼黄分光光度法适宜测定二氧化硅质量浓度为 1~40 mg/L 的水样。

15.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分光光度计；
- 2 标准具塞比色管：25、50 mL；
- 3 移液管：25、50 mL；
- 4 容量瓶：25、50 mL；
- 5 试验室常用仪器、设备。

15.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 5% 钼酸铵溶液：

称取 5 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，用氨水调节 pH 值至 7~8，混匀。如果浑浊应过滤后使用。

2 5% 草酸溶液：

称取 5 g 草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

3 (1+20) 硫酸溶液：

量取 10 mL 浓硫酸，在不断搅拌下缓缓倾入盛有 200 mL 水的烧杯中，混匀。

4 二氧化硅标准溶液 $\rho(\text{SiO}_2) = 0.100 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 0.100 0 g 优级纯二氧化硅 (SiO_2) 与 3 g 碳酸钠 (Na_2CO_3) 置于铂坩埚中，在 950 ℃ 下熔融 1 h，冷却后加水溶解，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。贮于塑料

瓶。

15.1.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取二氧化硅标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管。
- 2) 向各比色管中加入 5% 钼酸铵溶液 4 mL 和 (1 + 20) 硫酸溶液 4 mL，调节 pH 值至 1.2 左右，混匀，放置 10 min。再加入 5% 草酸溶液 3 mL，用水稀释至标线，混匀，配制成标准系列溶液。2~15 min 内用 30 mm 比色皿，于 440 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中二氧化硅的质量作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

- 1) 吸取 25.00 mL 清澈、透明水样于 50 mL 标准具塞比色管。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作，测定试样的吸光度。

15.1.5 水样中二氧化硅的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{SiO}_2) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (15.1.5)$$

式中 $\rho(\text{SiO}_2)$ ——水样中二氧化硅质量浓度 (mg/L)；

m ——标准曲线上查得的，与试样吸光度相对应的二氧化硅质量 (mg)；

V ——试样体积 (mL)。

15.2 硅钼蓝分光光度法

15.2.1 硅钼蓝分光光度法适宜测定二氧化硅质量浓度为 0.1~5 mg/L 的水样。

15.2.2 本方法所用仪器、设备，应符合本规程第 15.1.2 条的

规定。

15.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 5%硫酸溶液：

量取 5 mL 浓硫酸，在不断搅拌下缓缓倾入盛有 80 mL 水的烧杯中，用水稀释至 100 mL，混匀。

2 5%硫酸亚铁铵溶液：

称取 5 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，加入 5%硫酸溶液 20 mL，用水稀释至 100 mL，混匀。

3 5%钼酸铵溶液：

应符合本规程第 15.1.3 条的规定。

4 5%草酸溶液：

应符合本规程第 15.1.3 条的规定。

5 二氧化硅标准溶液 $\rho(\text{SiO}_2) = 0.100 \text{ mg/mL}$ ；

应符合本规程第 15.1.3 条的规定。

15.2.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取二氧化硅标准溶液 0.00、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管中。
- 2) 向各管中分别加入 5%硫酸溶液 2 mL、5%钼酸铵溶液 1 mL，混匀，放置 5 min，再加入 5%草酸溶液 2.5 mL，立即加入 5%硫酸亚铁铵溶液 1 mL，用水稀释至标线，混匀，配制成标准系列溶液。10 min 内用 30 mm 比色皿，于 680 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中二氧化硅的质量作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

- 1) 吸取 25.00 mL 清澈、透明的水样置于 50 mL 标准具塞比色管中。

2) 按绘制标准曲线的步骤操作, 测定试样的吸光度。

15.2.5 水样中二氧化硅的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{SiO}_2) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (15.2.5)$$

式中 $\rho(\text{SiO}_2)$ ——水样中二氧化硅的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的
二氧化硅质量 (mg);

V ——试样体积 (mL)。

16 氨氮的测定

16.1 纳氏试剂分光光度法

16.1.1 纳氏试剂分光光度法适宜测定氨的质量浓度为 $0.02 \sim 2 \text{ mg/L}$ 的水样。本方法用水必须是无氨水。

16.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

1 氨氮蒸馏装置，圆底烧瓶 $500 \sim 800 \text{ mL}$ ，冷凝管长 $30 \sim 50 \text{ cm}$ ；

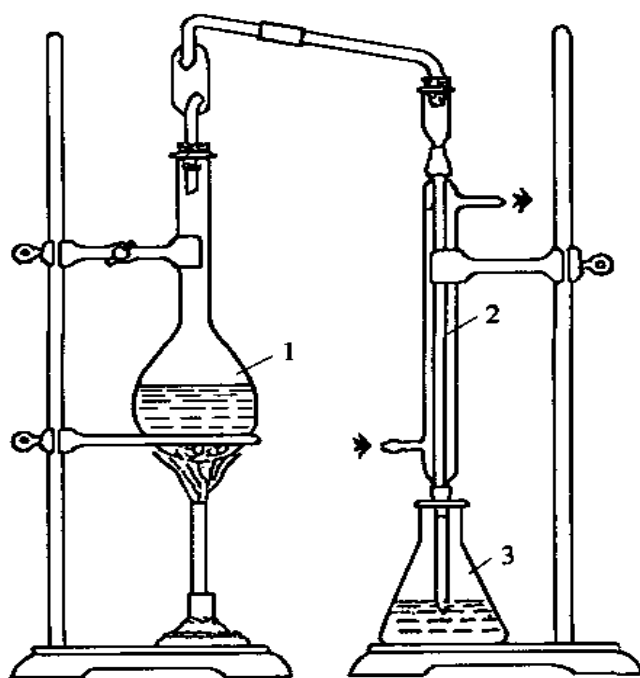


图 16.1.2 氨氮蒸馏装置

1—圆底烧瓶 2—冷凝管 3—三角烧杯

- 2 分光光度计；
- 3 标准具塞比色管： 50 mL ；
- 4 试验室常用仪器、设备。

16.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

1 无氨水:

1000 mL 纯水中加入 0.1 mL 浓硫酸和几粒高锰酸钾晶体, 进行重蒸馏, 收集馏出液为无氨水。

2 磷酸盐缓冲溶液 pH 值 = 7.4:

称取 14.39 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 68.80 g 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4) 溶于适量水中, 用水稀释至 1000 mL, 混匀。

3 2% 硼酸溶液:

称取 2 g 硼酸 (H_3BO_3) 溶于适量温水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

4 氧化镁 (MgO):

在 500 °C 左右灼烧氧化镁 1 h, 除去碳酸盐。

5 50% 酒石酸钾钠溶液:

称取 50 g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

6 碘化汞钾溶液 (纳氏试剂):

称取 50 g 碘化钾 (KI) 溶于 100 mL 水, 称取 20.4 g 氯化汞 (HgCl_2) 溶于 200 mL 煮沸的水中, 趁热在不断搅拌下将全部氯化汞溶液缓缓倾入碘化钾溶液中, 再加入 500 mL 30% 氢氧化钾溶液, 用水稀释至 1000 mL, 混匀。最后加入少许碘化汞 (HgI_2) 固体, 用具橡皮塞的棕色瓶避光贮存, 可保存一年。

7 氮标准溶液:

1) 氮标准贮备溶液 $\rho(\text{N}) = 0.500 \text{ mg/mL}$:

准确称取经 100 °C ~ 105 °C 烘干 2 h 的氯化铵 (NH_4Cl) 1.9095 g 溶于适量水中, 移入 1000 mL 容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。

2) 氮标准溶液 $\rho(\text{N}) = 0.010 \text{ mg/mL}$:

吸取 10.00 mL 氮标准贮备溶液置于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。

16.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取氮标准溶液 0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管中。
- 2) 向各管中分别加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液, 混匀, 加入 1.5 mL 碘化汞钾溶液, 混匀, 用水稀释至标线, 混匀, 配制成标准系列溶液。放置 10 min, 用 30 mm 比色皿, 于 450 nm 波长处, 以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中氮的质量作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的预处理:

当水样中含有钙、余氯等干扰物时, 应取 250 mL 水样置于本规程氨氮蒸馏装置(图 16.1.2)中, 加入 10 mL 磷酸盐缓冲溶液和 0.25 g 氧化镁加热蒸馏。量取 2% 硼酸溶液 50 mL 于 300 mL 锥形瓶中作吸收液, 蒸馏器导管末端应浸入吸收液液面下, 蒸馏至吸收液的体积约 220 mL, 把锥形瓶放低, 使吸收液面脱离冷凝管出口, 再继续蒸馏 1 min 洗净冷凝管和导管, 用水稀释至 250.00 mL。

3 水样的测定:

- 1) 吸取 25.00 mL 馏出液置于 50 mL 标准具塞比色管中。水样中无干扰物时, 可直接取样分析。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作, 测定试样的吸光度。

16.1.5 水样中氨氮质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{N}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (16.1.5-1)$$

$$\rho(\text{NH}_3) = \frac{m \times 1000}{V} \times 1.216 \quad (16.1.5-2)$$

$$\rho(\text{NH}_4^+) = \frac{m \times 1000}{V} \times 1.286 \quad (16.1.5-3)$$

式中 $\rho(\text{N})$ ——水样中以氮表示的氨氮质量浓度 (mg/L);

$\rho(\text{NH}_3)$ ——水样中以氨表示的氨氮质量浓度 (mg/L);

$\rho(\text{NH}_4^+)$ ——水样中以铵表示的氨氮质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的氮的质量 (mg);

V ——试样体积 (mL);

1.216——N 换算成 NH_3 的因子;

1.286——N 换算成 NH_4^+ 的因子。

16.2 盐酸容量法

16.2.1 盐酸容量法适宜测定氨质量浓度为 0.2~1 000 mg/L 的水样。本方法所用水必须是无氨水。

16.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

1 氨氮蒸馏装置:

应符合本规程第 16.1.2 条的规定;

2 锥形瓶: 300、500 mL;

3 滴定管: 10、25 mL;

4 试验室常用仪器、设备。

16.2.3 本方法所用试剂, 应符合下列规定:

1 无氨水:

应符合本规程第 16.1.3 条的规定。

2 1% 盐酸溶液:

量取 10 mL 浓盐酸, 在不断搅拌下缓缓倾入盛在 800 mL 水的烧杯中, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

3 1% 氢氧化钠溶液:

称取 1 g 氢氧化钠溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

4 混合指示剂:

称取 0.12 g 甲基红和 0.04 g 亚甲蓝溶于适量 95% 乙醇中, 用 95% 乙醇稀释至 100 mL, 混匀。

5 硼酸吸收液:

称取 20 g 硼酸 (H_3BO_3) 溶于适量温水中, 冷却至室温加入 5 mL 混合指示剂, 用水稀释至 1000 mL, 用 1% 氢氧化钠溶液或 1% 盐酸溶液调节 pH 值至 4.5, 混匀。

6 氧化镁:

应符合本规程第 16.1.3 条的规定。

7 液体石蜡。

8 盐酸标准溶液 $c(\text{HCl}) = 0.050 \text{ mol/L}$:

应符合本规程第 7.0.3 条的规定。

9 盐酸标准溶液 $c(\text{HCl}) = 0.020 \text{ mol/L}$:

吸取 0.050 mol/L 盐酸标准溶液 200.00 mL 置于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。

16.2.4 本方法应按下列步骤进行:

1 吸取 25.00~100.00 mL 水样置于氨氮蒸馏装置的圆底烧瓶中, 加水使试液总体积约 350 mL。

2 量取 2% 硼酸吸收液 50 mL 置于锥形瓶, 将氨氮蒸馏装置的冷凝管出口端置于硼酸吸收液液面下。

3 在圆底烧瓶中加入 1 g 氧化镁及 2 mL 液体石蜡, 立即把圆底烧瓶与冷凝管连接, 开启冷凝水加热蒸馏, 控制馏出液流速为 10 mL/min, 待馏出液体积约 200 mL 停止蒸馏。

4 在馏出液中加 3~5 滴混合指示剂, 根据水样中待测成分含量, 用 0.020 mol/L 或 0.050 mol/L 盐酸标准溶液滴定, 至溶液由蓝色突变为紫红色为终点。记录滴定消耗的盐酸标准溶液用量。

5 用 25.00~100.00 mL 水代替试样, 按测定试样的步骤进行空白试验。

16.2.5 水样中氨氮的浓度应按下列式计算:

$$c(\text{N}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_1 - V_0) \times 1000}{V} \quad (16.2.5-1)$$

$$\rho(\text{N}) = c(\text{N}) \cdot M(\text{N}) \quad (16.2.5-2)$$

$$\rho(\text{NH}_3) = c(\text{N}) \cdot M(\text{NH}_3) \quad (16.2.5-3)$$

$$\rho(\text{NH}_4^+) = c(\text{N}) \cdot M(\text{NH}_4^+) \quad (16.2.5-4)$$

式中 $c(\text{N})$ ——水样中以氮表示的氨氮的浓度 (mmol/L);

$\rho(\text{N})$ ——水样中以氮表示的氨氮质量浓度 (mg/L);

$\rho(\text{NH}_3)$ ——水样中以氨表示的氨氮质量浓度 (mg/L);

$\rho(\text{NH}_4^+)$ ——水样中以铵表示的氨氮质量浓度 (mg/L);

$c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定试样时消耗盐酸标准溶液体积 (mL);

V_0 ——滴定空白消耗盐酸标准溶液体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(\text{N}) = 14.00 \text{ g/mol}$;

$M(\text{NH}_3) = 17.00 \text{ g/mol}$;

$M(\text{NH}_4^+) = 18.00 \text{ g/mol}$ 。

17 亚硝酸盐氮的测定

17.1 α -萘胺分光光度法

17.1.1 α -萘胺分光光度法适宜测定亚硝酸盐氮质量浓度为 0.002~0.5 mg/L 的水样。

17.1.2 本方法应采用下列仪器、设备；

- 1 分光光度计；
- 2 标准具塞比色管：50 mL；
- 3 试验室常用仪器、设备。

17.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 对氨基苯磺酰胺溶液：

称取 5 g 对氨基苯磺酰胺 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$)，溶于 350 mL (1+6) 盐酸溶液中，用水稀释至 500 mL，移入棕色瓶，置暗处可稳定数月。

2 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸溶液：

称取 0.5 g N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸 ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$) 溶于 500 mL 水，移入棕色瓶置冰箱内保存，变成深棕色时严禁使用。

3 亚硝酸盐氮标准溶液：

1) 亚硝酸盐氮标准贮备溶液 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 0.200 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取在干燥器内放置 24 h 的亚硝酸钠 (NaNO_2) 1.0151 g 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

2) 亚硝酸盐氮标准溶液 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 0.002 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 10.00 mL 亚硝酸盐氮标准贮备溶液置于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

17.1.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取 0.002 mg/mL 亚硝酸盐氮标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管。
- 2) 向各比色管中加入 1 mL 对氨基苯磺酰胺溶液, 混匀, 放置 2~8 min, 再向各管加入 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸溶液 1 mL, 用水稀释至标线, 混匀, 配制成标准系列溶液。用 10 mm 比色皿, 于 540 nm 波长处, 以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中亚硝酸盐氮质量作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 吸取 25.00 mL 水样置于 50 mL 标准具塞比色管中。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作, 测定试样吸光度。

17.1.5 水样中亚硝酸盐氮的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (17.1.5)$$

式中 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ ——水样中亚硝酸盐氮的质量浓度 (mg/L);
 m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的亚硝酸盐氮的质量 (mg);
 V ——试样体积 (mL)。

17.2 固体试剂法

17.2.1 固体试剂法适宜测定亚硝酸盐氮质量浓度为 0.005 ~ 1 mg/L 的水样。

17.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 分光光度计;
- 2 标准具塞比色管: 25、50 mL;
- 3 试验室常用仪器、设备。

17.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

1 固体试剂:

称取 1.0 g 磺胺和 0.10 g N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸($C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$)与 25 g 酒石酸($C_4H_6O_6$)研磨成细粉,置于棕色瓶中,避光保存。

2 亚硝酸盐氮标准溶液:

应符合本规程第 17.1.3 条的规定。

17.2.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取亚硝酸盐氮标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、12.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管中。
- 2) 向各比色管中加入固体试剂 0.5 g,溶解后用水稀释至标线,配制成标准系列溶液。15 min 至 2 h 内,用 10 mm 比色皿,于 540 nm 波长处,以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中亚硝酸盐氮质量作横坐标,相对应的吸光度作纵坐标,绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 吸取澄清水样 25.00 mL 置于 50 mL 标准具塞比色管中;
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作,测定试样吸光度;
- 3) 现场测定可在试样中加入固体试剂,溶解混匀后与标准系列溶液在白色背景下进行目视比色。

17.2.5 水样中亚硝酸盐氮的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(NO_2^- - N) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (17.2.5)$$

式中 $\rho(NO_2^- - N)$ ——水样中亚硝酸盐氮质量浓度 (mg/L);
 m ——标准曲线上查得的,与试样吸光度相对应的,或与试样显色后相同颜色的标准系列溶液管中的亚硝酸盐氮质量 (mg);
 V ——试样体积 (mL)。

18 硝酸盐氮的测定

18.1 酚二磺酸分光光度法

18.1.1 酚二磺酸分光光度法适宜测定硝酸盐氮质量浓度为 0.01~2 mg/L 的水样。

18.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分光光度计；
- 2 标准具塞比色管：50 mL；
- 3 瓷蒸发皿：100 mL；
- 4 试验室常用仪器、设备。

18.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 2 氨水 $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.90 \text{ g/mL}$ 。
- 3 酚二磺酸 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}_2)]$ ：

称取 15 g 精制苯酚置于 250 mL 锥形瓶中，加浓硫酸 100 mL，锥形瓶口放一小漏斗，置沸水浴中加热 6 h，使溶液呈浅棕色稠液，贮于棕色瓶，密封。

4 硝酸盐氮标准溶液：

- 1) 硝酸盐氮标准贮备溶液 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 0.100 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取经 105℃~110℃干燥 4 h 的硝酸钾 (KNO_3) 0.7218 g 溶于适量水中，移至 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀，每升溶液中加入 2 mL 三氯甲烷作保存剂，可稳定六个月。

- 2) 硝酸盐氮标准溶液 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 0.010 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 50.00 mL 硝酸盐氮标准贮备液置于瓷蒸发皿中，在水浴上蒸干，然后加入 2 mL 酚二磺酸，用玻璃

棒研磨使残渣与试剂充分混匀，静置 10 min，加少量水移至 500 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀，贮于棕色瓶，可稳定六个月。

5 硫酸银溶液：

称取 4.4 g 硫酸银溶于适量水中，移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀，置于棕色瓶中，避光保存。

6 0.3% 高锰酸钾溶液：

称取 0.3 g 高锰酸钾溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

7 EDTA 二钠溶液：

称取 50 g 乙二胺四乙酸二钠溶于适量水中，调成糊状，加入 60 mL 浓氨水，充分混合使之溶解。

8 氢氧化铝悬浮液：

称取 125 g 硫酸铝钾 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 或硫酸铝铵 $[\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 1 000 mL 水，加热到 60 ℃，在不断搅拌下慢慢加入 55 mL 浓氨水，放置约 1 h，移入大瓶，用水反复洗涤沉淀，至洗液中不含氨、氯化物、硝酸盐和亚硝酸盐。澄清后将上层清液尽可能全部倾出，最后加 100 mL 水。临用前应振荡均匀。

9 0.5% 碳酸钠溶液：

称 0.5 g 无水碳酸钠溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

18.1.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取硝酸盐氮标准液 0.00、0.10、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管中。
- 2) 向各比色管中加入 3 mL 浓氨水，加水稀释至标线，混匀，配制成标准系列溶液。用 10 mm 比色皿，于 410 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。

- 3) 用标准系列溶液中硝酸盐氮的质量作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 脱色: 色度超过 10 度的受污染或颜色较深的水样, 于 100 mL 水样中加入 2 mL 氢氧化铝悬浮液, 混匀, 静置数分钟, 澄清后过滤, 弃去最初 5~10 mL 滤液。
- 2) 去除氯离子: 用硝酸银容量法测定水样氯化物浓度, 据此加入相当量的硫酸银。氯离子质量浓度小于 50 mg/L, 加入硫酸银溶液; 氯离子质量浓度大于 50 mg/L 时, 可加固体硫酸银, 4.4 mg 硫酸银可沉淀 1 mg 氯离子。加入硫酸银后静置暗处 12 h 以上, 再用离心或过滤法除去氯化银沉淀。
- 3) 亚硝酸盐的氧化: 亚硝酸盐质量浓度大于 1.0 mg/L 的水样, 需先将其氧化为硝酸盐。取 100 mL 水样加 (1+20) 硫酸溶液 0.5 mL, 混匀, 再滴加 0.3% 高锰酸钾溶液至淡红色保持 15 min 不褪, 使亚硝酸盐全部氧化为硝酸盐, 然后从测定结果中减去亚硝酸盐含量。
- 4) 测定: 吸取 50.00 mL 水样置于蒸发皿中, 用 0.5% 碳酸钠溶液调节 pH 值至 7~8, 置于水浴中蒸干。取下蒸发皿加入 1.0 mL 酚二磺酸, 用玻璃棒研磨使试剂与残渣充分接触溶解。静置 10 min, 再用水洗入 50 mL 标准具塞比色管中, 加 3 mL 浓氨水使溶液呈明显的碱性, 如有沉淀可滴加 EDTA 二钠溶液使试样变清, 用水稀释至标线, 混匀。用 10 mm 比色皿, 于 410 nm 波长处, 用试剂空白作参比测定吸光度。

18.1.5 水样中硝酸盐氮的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (18.1.5)$$

式中 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ ——水样中硝酸盐氮的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对

应的硝酸盐氮的质量 (mg);
V——试样体积 (mL)。

18.2 水杨酸分光光度法

18.2.1 水杨酸分光光度法适宜测定硝酸盐氮的质量浓度为 0.08~5 mg/L 的水样。

18.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 瓷蒸发皿: 150 mL;
- 2 标准具塞比色管: 50 mL;
- 3 分光光度计;
- 4 水浴锅;
- 5 试验室常用仪器、设备。

18.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

- 1 10% 水杨酸溶液:

称取 10 g 水杨酸 [C_6H_4COOH] 溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

- 2 30% 氢氧化钠溶液:

称取 30 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

- 3 浓硫酸 $\rho(H_2SO_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

- 4 硝酸盐氮标准溶液 $\rho(NO_3^- - N) = 0.010 \text{ mg/mL}$;

应符合本规程第 18.1.3 条的规定。

- 5 硫酸银溶液:

应符合本规程第 18.1.3 条的规定。

18.2.4 本方法应按下列步骤进行:

- 1 绘制标准曲线:

1) 吸取硝酸盐氮标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 分别置于 8 支蒸发皿中。

2) 在水浴上蒸干冷却后, 加入 10% 的水杨酸溶液 1 mL

润湿残渣，再蒸干，冷却后加入 5 mL 浓硫酸溶解全部残渣。5 min 后加入 5 mL 水及 30% 的氢氧化钠溶液 6 mL，移入 50 mL 标准具塞比色管中，用水稀释至标线，混匀，配制成标准系列溶液。静置 10 min，用 30 mm 比色皿，于 520 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。

- 3) 以标准系列溶液中硝酸盐氮的质量作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

1) 水样预处理：

当水样中氯离子质量浓度大于 200 mg/L 时，应加入硫酸银将氯离子沉淀，每 4.4 mg 硫酸银可沉淀 1 mg 氯离子，取滤去沉淀后的水样测定。

当水样中铁离子质量浓度大于 0.5 mg/L 时，蒸发前应加少量酒石酸钾钠消除干扰。

当水样中亚硝酸盐氮质量浓度大于 1 mg/L 时，应加入适量过氧化氢 (H_2O_2) 煮沸，氧化成硝酸盐氮，再从分析结果中减去亚硝酸盐氮质量浓度。

- 2) 吸取适量水样，调节 pH 值大于 7，按绘制标准曲线的步骤操作，测定试样吸光度。

18.2.5 水样中硝酸盐氮的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (18.2.5)$$

式中 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ ——水样中硝酸盐氮的质量浓度 (mg/L)；
 m ——标准曲线上查得的，与试样吸光度相对应的硝酸盐氮质量 (mg)；
 V ——试样体积 (mL)。

19 磷酸盐的测定

19.1 钼蓝分光光度法

19.1.1 钼蓝分光光度法适宜测定磷酸盐质量浓度为 0.025 ~ 0.6 mg/L 的水样。

19.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分光光度计；
- 2 标准具塞比色管：50 mL；
- 3 试验室常用仪器、设备。

19.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 2.5% 钼酸铵-硫酸溶液：

量取 150 mL 浓硫酸 (H_2SO_4) 缓缓倾入盛有 150 mL 水的烧杯中，冷却后加入 13 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ，完全溶解后用水稀释至 500 mL，混匀。

- 2 2% 氯化亚锡溶液：

称取 2 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100 mL 浓盐酸，混匀。加几粒金属锡，4℃ 以下置暗处可稳定一周。

- 3 磷酸盐标准溶液：

- 1) 磷酸盐标准贮备溶液 $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 0.500 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取经 105℃ ~ 110℃ 干燥 2 h 的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 0.7165 g 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

- 2) 磷酸盐标准溶液 $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 0.005 \text{ mg/mL}$ ：

吸取磷酸盐标准贮备溶液 10.00 mL，用水稀释至 1000 mL，混匀。

19.1.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取磷酸盐标准溶液 0.00、0.10、0.30、0.50、0.90、1.50、2.00、3.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管,加水至 25 mL。
- 2) 向各比色管中加入 4 mL 钼酸铵-硫酸溶液,混匀,加入 2 滴 2% 氯化亚锡溶液,用水稀释至标线,混匀,配制成标准系列溶液。放置 10 min,用 30 mm 比色皿,于 700 nm 波长处,以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中磷酸根的质量作横坐标,相对应的吸光度作纵坐标,绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 吸取水样 25.00 mL 置于 50 mL 标准具塞比色管中。当水样有颜色或浑浊时,可加入适量活性炭过滤后再取样测定。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作,测定试样吸光度。

19.1.5 水样中磷酸根质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (19.1.5)$$

式中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ ——水样中磷酸根的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的,与试样吸光度相对应的磷酸根质量 (mg);

V ——试样体积 (mL)。

19.2 磷钼钒酸铵分光光度法

19.2.1 磷钼钒酸铵分光光度法适宜测定磷酸盐质量浓度为 0.1~50 mg/L 的水样。

19.2.2 本方法所用仪器、设备应符合本规程第 19.1.2 条的规定。

19.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

1 钼酸钒溶液:

称取 0.5 g 钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶于 100 mL 温热水中, 冷却后在不断搅拌下滴入 125 mL 浓硝酸, 冷却后再加入 10 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

2 磷酸盐标准溶液 $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 0.100 \text{ mg/mL}$:

吸取 100.00 mL 符合本规程第 19.1.3 条规定的磷酸盐标准贮备液置于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。

19.2.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取磷酸盐标准溶液 0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、10.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管中, 加水至 25 mL。
- 2) 向各管中加入 1 mL 钼酸钒溶液, 用水稀释至标线, 混匀, 配制成标准系列溶液。放置 15 min, 用 30 mm 比色皿, 于 420 nm 波长处, 以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中磷酸根的质量作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 吸取 25.00 mL 水样置于 50 mL 标准具塞比色管中。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作, 测定试样吸光度。

19.2.5 水样中磷酸根质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (19.2.5)$$

式中 $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ ——水样中磷酸根质量浓度 (mg/mL);

m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的磷酸根质量 (mg);

V ——试样体积 (mL)。

20 硫化物的测定

20.0.1 硫化物质量浓度应采用碘量法测定。它适宜于测定硫化物质量浓度大于 1 mg/L 的水样。

20.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 碘量瓶：250 mL；
- 2 中速定量滤纸；
- 3 试验室常用仪器、设备。

20.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 20% 乙酸锌溶液：

称取 20.0 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。如果溶液产生浑浊应过滤。

2 (1+5) 硫酸溶液：

量取 100 mL 浓硫酸 (H_2SO_4)，在不断搅拌下缓缓倾入盛有 500 mL 水的烧杯中，混匀。

3 重铬酸钾基准溶液 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.005 \text{ mol/L}$ ：

准确称取在 105℃ ~ 110℃ 干燥 4 h 后，冷却至室温的基准物重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1.4711 g 溶于适量水中，移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

4 0.5% 淀粉溶液：

应符合本规程第 14.2.3 条的规定。

5 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.025 \text{ mol/L}$ ：

1) 称取 6.3 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于 1 000 mL 煮沸放冷的水中，加入 0.4 g 氢氧化钠，贮存在棕色瓶中。临用前用重铬酸钾基准溶液标定。

2) 标定：称取约 1 g 固体碘化钾置于 250 mL 碘量瓶，加水 50 mL，准确加入 0.005 mol/L 重铬酸钾基准溶液

10.00 mL和 (1+5) 硫酸溶液 5 mL, 加塞于暗处静置 5 min, 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定, 溶液变成淡黄色时, 加入 0.5% 淀粉溶液 1 mL, 继续滴定至蓝色刚消失, 记录滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积。

3) 硫代硫酸钠标准溶液的浓度应按下式计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_1 \times 6}{V_2} \quad (20.1.3)$$

式中 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫化硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L);

$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ——重铬酸钾基准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——吸取重铬酸钾基准溶液体积 (mL);

V_2 ——滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL)。

6 碘化钾溶液:

称取 10 g 碘化钾 (KI) 溶于适量水中, 加 3.2 g 碘 (I_2), 溶解后用水稀释至 1000 mL, 混匀。

20.0.4 本方法应按下列步骤进行:

1 现场取样后应立即固定, 方法是: 量取 2 mL 乙酸锌溶液置于已标定容积的 500 mL 细口瓶中, 再注满水样, 密封。

2 将已固定的水样用中速定量滤纸过滤, 并将底部硫化锌沉淀全部转移到滤纸上, 用水洗涤 3~4 次。

3 将沉淀连同滤纸全部移入 250 mL 碘量瓶中, 用玻璃棒捣碎滤纸, 加入 50 mL 水。

4 加入碘化钾溶液 10 mL、浓盐酸 5 mL, 加塞混匀, 于暗处静置 5 min, 用 0.025 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定, 溶液呈淡黄色时, 加入 0.5% 淀粉溶液 1 mL, 继续滴定至蓝色刚消失, 记录滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积。

5 另取中速定量滤纸一张置于 250 mL 碘量瓶中, 加水 50 mL, 用玻璃棒捣碎滤纸, 按步骤 4 进行空白试验。

20.0.5 水样中硫化物的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot (V_0 - V_1) \cdot M(\text{S}) \times 1000}{2V} \quad (20.0.5)$$

式中 $\rho(\text{S}^{2-})$ ——水样中硫化物的质量浓度 (mg/L);

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L);

V_0 ——空白试验滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL);

V_1 ——试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL);

V ——试样体积 (现场固定的采样体积) (mL);

$M(\text{S}) = 32.00 \text{ g/mol}$ 。

21 氟化物的测定

21.0.1 氟化物应采用氟试剂分光光度法测定，它适宜测定氟离子质量浓度为 $0.05 \sim 1.8 \text{ mg/L}$ 的水样。

21.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

1 氟化物蒸馏装置（图 21.0.2）；

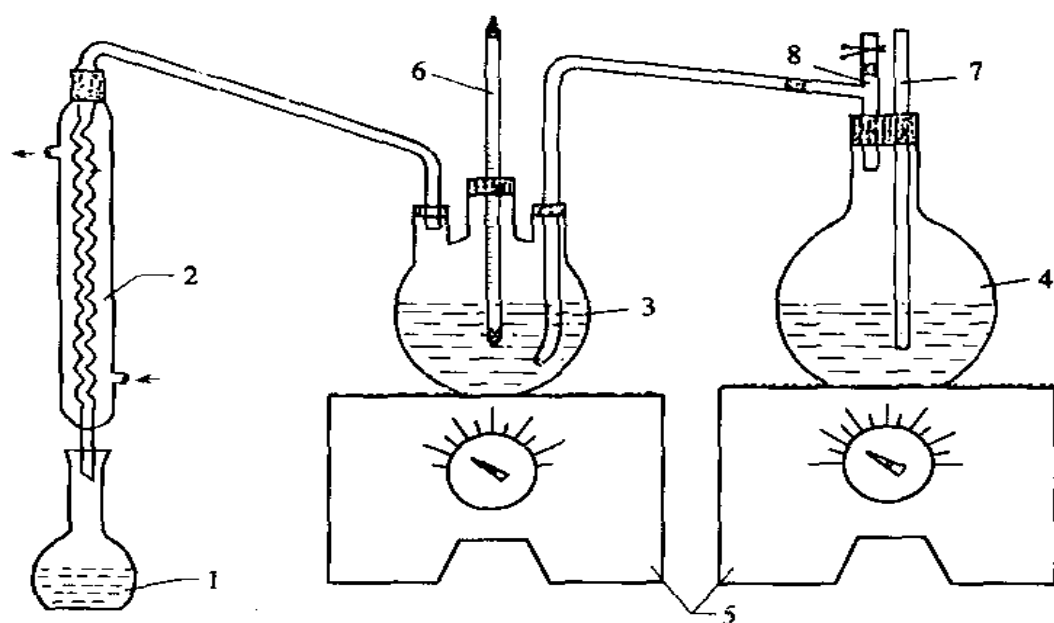


图 21.0.2 氟化物蒸馏装置

- 1—接收瓶（200 mL 容量瓶）；
- 2—冷凝管（蛇形或球形）；
- 3—蒸馏瓶（500 mL 三口烧瓶）；
- 4—2000 mL 平底烧瓶（制水蒸汽用）；
- 5—可调电炉；
- 6—温度计；
- 7—安全管；
- 8—三通管（排气用）

2 分光光度计；

3 酸度计；

4 标准具塞比色管：50 mL；

5 试验室常用仪器、设备。

21.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 精制浓硫酸：

量取 300 mL 浓硫酸置于 500 mL 烧杯，置电热板上加热至沸，保持微沸 1 h 以除去微量氟。

2 硫酸银 (Ag_2SO_4)。

3 丙酮 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{CO}$)。

4 0.001 mol/L 硝酸镧溶液：

称取 0.433 g 硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]，用少量 (1 + 10) 盐酸溶液溶解，用醋酸钠缓冲液调节 pH 值至 4.1 左右，加水稀释至 1000 mL，混匀。

5 醋酸钠缓冲液 pH 值 = 4.1：

称取 35 g 无水醋酸钠溶于 800 mL 水中，加 75 mL 醋酸，用水稀释至 1000 mL，混匀。用醋酸调节 pH 值至 4.1 左右。

6 4% 氢氧化钠溶液：

称取 4 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

7 0.001 mol/L 氟试剂溶液：

称取 0.193 g 氟试剂 [3-甲基胺-茜素-二乙酸] 加少量水润湿，滴加 4% 氢氧化钠溶液使其溶解，再加 0.125 g 醋酸钠 ($\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，用 (1 + 10) 盐酸溶液调节 pH 值至 5.0 左右，用水稀释至 500 mL，混匀。

8 混合显色剂：

临用时吸取 0.001 mol/L 氟试剂溶液 3 份，醋酸钠缓冲液 1 份，丙酮 3 份，0.001 mol/L 硝酸镧溶液 3 份，混匀。

9 氟标准溶液：

1) 氟标准储备溶液 $\rho(\text{F}^-) = 0.100 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h，在干燥器内冷却后的氟化钠 (NaF) 0.221 0 g 溶于适量水中，

移至 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀，贮于聚乙烯瓶。

2) 氟标准溶液 $\rho(\text{F}^-) = 0.002 \text{ mg/mL}$:

吸取 10.00 mL 氟标准贮备溶液置于 500 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀，贮于聚乙烯瓶。

21.0.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取氟标准溶液 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管，加水至 10 mL，再准确加入混合显色剂 10.00 mL，用水稀释至标线，混匀，配制成氟标准系列溶液。放置 30 min，用 30 mm 比色皿，于 620 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。
- 2) 以氟标准系列溶液中氟离子质量作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定:

水样没有受到任何污染时，可直接取样进行测定，否则应按下列方法进行预处理。

1) 水样的预处理:

吸取 200.00 mL 水样，置于氟化物蒸馏装置的蒸馏瓶中，在不断摇动下缓缓倾入 20 mL 经煮沸除去微氟的浓硫酸，混匀。紧密连接好蒸馏装置各接口，开始加热，当温度到达 145 ℃ 时导入蒸汽，以 6 ~ 7 mL/min 的馏出速度收集馏出液至 200 mL。

- 2) 吸取 1.00 ~ 10.00 mL 通过预处理的馏出液置于 50 mL 标准具塞比色管中，加水至 10 mL，再准确加入混合显色剂 10.00 mL，用水稀释至刻度，混匀。放置 30 min，用 30 mm 比色皿，于 620 nm 波长处，用试剂空白作参比测定吸光度。

21.0.5 水样中氟化物的质量浓度应按下列式计算:

$$\rho(\text{F}^-) = \frac{m \cdot V_1 \times 1000}{V \cdot V_2} \quad (21.0.5)$$

式中 $\rho(\text{F}^-)$ ——水样中氟化物的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的氟离子质量 (mg);

V_1 ——馏出液总体积 (mL);

V_2 ——吸取馏出液体积 (mL);

V ——预处理时吸取水样体积 (mL)。

22 氰化物的测定

22.1 水样的预处理

22.1.1 水样预处理采用蒸馏法进行。

22.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 500 mL 氰化物全玻璃蒸馏装置（见图 22.1.2）；

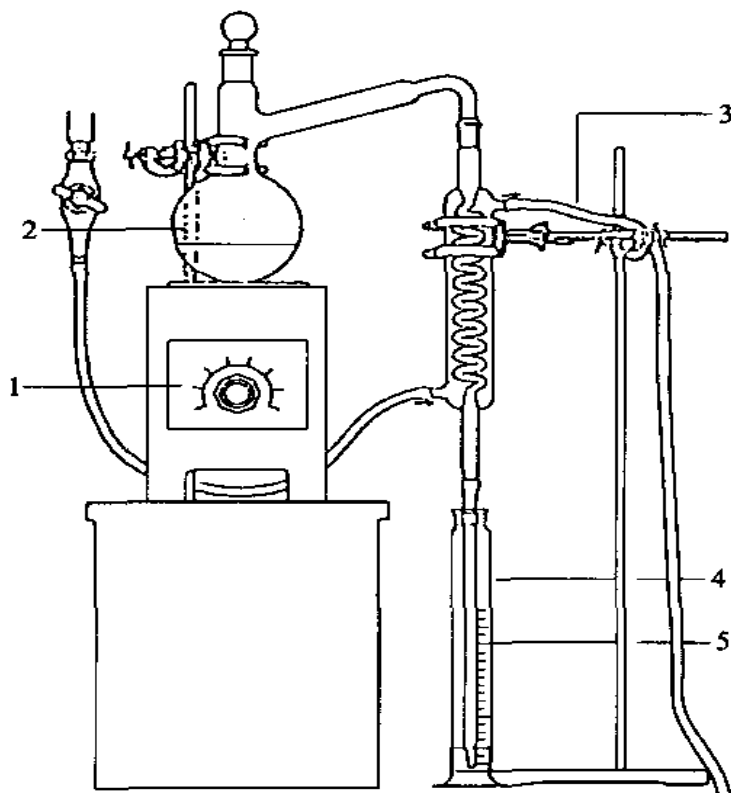


图 22.1.2 氰化物全玻璃蒸馏装置

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出口；
4—接收瓶；5—馏出液导管

- 2 比色管：100 mL；
- 3 玻璃珠： $\phi 2 \sim 3$ mm；

4 试验室常用仪器、设备。

22.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 10% EDTA 二钠溶液：

称取 10 g EDTA 二钠溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

2 磷酸 $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/mL}$ 。

3 1% 氢氧化钠溶液：

称取 1 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

22.1.4 本方法应按下列步骤进行：

1 吸取适量水样置于 500 mL 蒸馏瓶中，加入数粒玻璃珠。

2 量取 1% 氢氧化钠液 10 mL 于 100 mL 比色管中。

3 馏出液导管上端接冷凝管出口，下端插入 1% 氢氧化钠溶液液面下，检查各连结部分，必须密闭。

4 量取 10% EDTA 二钠溶液 10 mL，加入蒸馏瓶中。

5 向蒸馏瓶中迅速加入 10 mL 磷酸，立即盖好盖，开启冷却水，以 2~4 mL/min 的馏出速度加热蒸馏。

6 馏出液约 100 mL 时停止蒸馏，用水稀释至标线。

22.2 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法

22.2.1 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法适宜测定氰化物质量浓度为 0.004~0.25 mg/L 的水样。

22.2.2 本方法应采用下列仪器、设备：

1 分光光度计；

2 标准具塞比色管：25 mL；

3 锥形瓶：200 mL；

4 试验室常用仪器、设备。

22.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 5% 铬酸钾指示剂：

称取 5 g 铬酸钾 (K_2CrO_4) 溶于适量水中，滴加硝酸银溶液至产生微橙红色沉淀，静置 12 h 以上过滤，用水稀释至 100 mL，

混匀。

2 0.02% 试银灵指示剂:

称取 0.02 g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹林)溶于 100 mL 丙酮中, 贮于棕色瓶于暗处保存, 可稳定一个月。

3 氯化钠基准溶液 $c(\text{NaCl}) = 0.020 \text{ mol/L}$:

准确称取经 $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 灼烧的基准氯化钠 (NaCl) 1.1690 g 溶于适量水中, 移入 1 000 mL 容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。

4 硝酸银标准溶液 $c(\text{AgNO}_3) = 0.020 \text{ mol/L}$:

1) 称取 3.40 g 硝酸银 (AgNO_3) 溶于适量水中, 稀释至 1 000 mL, 混匀, 贮于棕色瓶, 用氯化钠基准溶液标定。

2) 标定: 吸取 0.020 mol/L 氯化钠基准溶液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶, 加 50 mL 水和 1 mL 铬酸钾指示剂, 用待标定的硝酸银溶液滴定, 至溶液由黄色突变为微砖红色为终点, 记录滴定消耗硝酸银标准溶液体积。同时做空白试验, 记录滴定空白消耗硝酸银标准溶液体积。

3) 硝酸银标准溶液浓度应按下式计算:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V_1}{V_2 - V_0} \quad (22.2.3-1)$$

式中 $c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液浓度 (mol/L);

$c(\text{NaCl})$ ——氯化钠基准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——吸取氯化钠基准溶液的体积 (mL);

V_2 ——滴定消耗硝酸银标准溶液的体积 (mL);

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积 (mL)。

5 磷酸盐缓冲溶液 pH 值 = 7:

称取 34 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 35.5 g 磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 溶于适量水中, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

6 1% 氯胺 T 溶液:

临用时称取 0.5 g 氯胺 T ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量

水中，贮于棕色瓶。

7 1% 氢氧化钠溶液：

称取 1 g 氢氧化钠溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

8 异烟酸—吡唑啉酮溶液：

1) 异烟酸溶液：

称取 1.5 g 异烟酸 ($C_6H_9NO_2$) 加入 1% 氢氧化钠溶液 48 mL，冷却后用水稀释至 100 mL，混匀。

2) 吡唑啉酮溶液：

称取 0.25 g 吡唑啉酮 ($C_{10}H_{10}N_2O$) 溶于 20 mL N—二甲基甲酰胺 (C_3H_7NO) 中。

临用时将 5 份异烟酸溶液和 1 份吡唑啉酮溶液混匀。

9 氰化钾标准贮备溶液：

1) 氰化钾标准贮备溶液 $\rho(CN^-) = 0.100 \text{ mg/mL}$

称取 0.25 g 氰化钾 (KCN) 溶于适量 1% 氢氧化钠溶液中，用 1% 氢氧化钠溶液稀释至 1 000 mL，混匀，贮于棕色瓶避光保存，用 0.020 mol/L 硝酸银标准溶液标定。

2) 标定：吸取 10.00 mL 氰化钾标准贮备溶液置于 150 mL 锥形瓶中，加 50 mL 水和 1% 氢氧化钠溶液 2 mL，加入 7~8 滴试银灵指示剂，用硝酸银标准溶液滴定，至溶液由黄色突变为微砖红色为终点，记录滴定消耗硝酸银标准溶液体积。

同时做空白试验，记录滴定空白消耗硝酸银标准溶液的体积。

3) 氰化钾标准贮备液的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(CN^-) = \frac{2 \times c(AgNO_3) \cdot (V_1 - V_0) \cdot M(CN^-)}{V}$$

(22.2.3—2)

式中 $\rho(\text{CN}^-)$ ——氰化物标准溶液质量浓度 (mg/mL);

$c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定消耗硝酸银标准溶液的体积 (mL);

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积(mL);

V ——吸取氰化钾标准溶液的体积 (mL)。

$M(\text{CN}^-) = 26.02 \text{ g/mol}$ 。

10 氰化钾标准溶液 $\rho(\text{CN}^-) = 0.001 \text{ mg/mL}$:

临用时吸取 10.00 mL 氰化钾标准贮备溶液, 用 0.1% 氢氧化钠溶液稀释至 1000 mL, 混匀。

22.2.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取氰化钾标准溶液 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 分别置于 8 支 25 mL 标准具塞比色管中, 各加入 1% 氢氧化钠溶液 1.0 mL, 混匀。
- 2) 向各比色管加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液, 混匀。迅速加入 1% 氯胺 T 溶液 0.2 mL, 立即盖紧塞子, 混匀, 放置 3~5 min。再向各比色管加入 5 mL 异烟酸—吡唑啉酮溶液, 混匀, 加水至标线, 在 25℃~30℃ 的水浴中放置 40 min, 配制成标准系列溶液。用 10 mm 比色皿, 于 638 nm 波长处, 以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中氰离子的质量作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 吸取 10.00 mL 按本规程第 22.1.4 条蒸馏出的馏出液置于 25 mL 比色管中。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作, 测定试样的吸光度。

22.2.5 水样中氰化物的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{CN}^-) = \frac{m \cdot V_1}{V \cdot V_2} \times 1000 \quad (22.2.5)$$

式中 $\rho(\text{CN}^-)$ ——水样中氰化物的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的,与试样吸光度相对应的
氰离子质量 (mg);

V_1 ——馏出液总体积 (mL);

V_2 ——吸取馏出液体积 (mL);

V ——蒸馏时吸取水样的体积 (mL)。

22.3 硝酸银容量法

22.3.1 硝酸银容量法适宜测定氰化物质量浓度大于1 mg/L的水样。

22.3.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 棕色滴定管: 10、25 mL;
- 2 锥形瓶: 250 mL;
- 3 试验室常用仪器、设备。

22.3.3 本方法所用下列试剂应符合本规程22.2.3条的规定:

- 1 0.02% 试银灵指示剂。
- 2 氯化钠基准溶液 $c(\text{NaCl}) = 0.020 \text{ mol/L}$ 。
- 3 硝酸银标准溶液 $c(\text{AgNO}_3) = 0.020 \text{ mol/L}$ 。
- 4 5% 铬酸钾指示剂。

22.3.4 本方法应按下列步骤进行:

1 吸取按本规程第 22.1.4 条蒸馏出的馏出液 50.00 mL 置于锥形瓶中,加入 0.5 mL 0.02% 试银灵指示剂,用硝酸银标准溶液滴定,至溶液由黄色突变为微砖红色为终点,记录滴定消耗硝酸银标准溶液体积。

2 同时用水作空白试验,记录滴定空白消耗硝酸银标准溶液体积。

22.3.5 水样中氰化物质量浓度应按下列式计算:

$$\rho(\text{CN}^-) = \frac{2 \times c(\text{AgNO}_3) \cdot (V_3 - V_0) \cdot M(\text{CN}^-) \cdot V_1 \times 1000}{V \cdot V_2} \quad (22.3.5)$$

式中 $\rho(\text{CN}^-)$ ——水样中氰离子质量浓度 (mg/L);

$c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——馏出液总体积 (mL);

V_3 ——滴定试样消耗硝酸银标准溶液的体积(mL);

V_0 ——滴定空白消耗硝酸银标准溶液的体积(mL);

V_2 ——吸取馏出液的体积 (mL);

V ——蒸馏时吸取水样的体积 (mL);

$M(\text{CN}^-) = 26.02 \text{ g/mol}$ 。

23 碘化物的测定

23.0.1 碘化物应采用碘量分光光度法测定。它适宜测定碘质量浓度为 $0.001 \sim 0.2 \text{ mg/L}$ 的水样。本方法用水必须是无碘水。

23.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分光光度计；
- 2 标准具塞比色管：25、50 mL；
- 3 试验室常用仪器、设备。

23.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 (1+2)磷酸溶液；

将 100 mL 浓磷酸，缓缓倾入 200 mL 水中，混匀。

- 2 1% 碘化钾溶液：

称取 1 g 碘化钾溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

- 3 20% 甲酸钠溶液：

称取 20 g 甲酸钠 (HCOONa) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

- 4 0.5% 淀粉溶液：

称取 0.5 g 淀粉溶于 100 mL 热水中，加 2 g 氢氧化钾，静置 2 h，加 1 mL 冰乙酸，混匀，用浓盐酸调节 pH 值至 4 左右，可保存一年。

- 5 碘化钾标准溶液：

- 1) 碘标准贮备溶液 $\rho(\text{I}^-) = 0.100 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 0.1308 g 碘化钾 (KI) 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

- 2) 碘标准溶液 $\rho(\text{I}^-) = 0.001 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 10.00 mL 碘标准贮备溶液，用水稀释至 1000 mL，混匀。

6 饱和溴水。

7 10%碳酸钠溶液：

称取 10 g 碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

8 无碘水：

取普通纯水 1 000 mL，加入 1 g 氢氧化钠重新蒸馏。

23.0.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取碘标准溶液 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、15.00 mL 分别置于 8 支烧杯中，各加水约 25 mL。
- 2) 向各烧杯中加入 (1+2) 磷酸溶液 0.3 mL 及饱和溴水 0.5 mL。至出现稳定的淡黄色。加热至出现第一个气泡，取下再加入 1~3 滴 20% 甲酸钠溶液，至残留溴的颜色完全褪去。再次加热除去过剩的甲酸钠，当出现第一个沸泡立刻取下冷却，将溶液移入 50 mL 标准具塞比色管中。
- 3) 向各管加入 1% 碘化钾溶液 1 mL、0.5% 淀粉溶液 1 mL，用水稀释至标线，混匀，配制成标准系列溶液。5 min 后用 30 mm 比色皿，于 570 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。
- 4) 以标准系列溶液中碘离子的质量作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

- 1) 吸取 100.00 mL 水样置于烧杯中，加入 10% 碳酸钠溶液调节试样 pH 值至 9 左右，加热浓缩至剩余 25 mL 左右。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作，用试剂空白作参比测定试样吸光度。

23.0.5 水样中碘化物的质量浓度应按下列式计算：

$$\rho(\text{I}^-) = \frac{m \times 100}{V} \quad (23.0.5)$$

式中 $\rho(\text{I}^-)$ ——水样中碘的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的碘离子质量 (mg);

V ——试样的体积 (mL)。

24 化学需氧量的测定

24.1 酸性高锰酸钾法（高锰酸盐指数）

24.1.1 酸性高锰酸钾法适宜测定化学需氧量质量浓度为 0.5~5 mg/L，氯离子浓度小于 300 mg/L 的水样。

24.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 锥形瓶：250 mL；
- 2 移液管：10、25、100 mL；
- 3 酸式滴定管：10、25 mL；
- 4 沸水浴装置；
- 5 定时钟；
- 6 试验室常用仪器、设备。

24.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 所用纯水须加高锰酸钾重蒸馏。
- 2 （1+3）硫酸溶液：

量取 100 mL 浓硫酸缓缓倾入盛有 300 mL 水的烧杯中，混匀，滴加 0.002 mol/L 高锰酸钾溶液直至呈浅红色不褪。

- 3 草酸钠基准溶液：

1) 草酸钠基准贮备溶液 $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.050 \text{ mol/L}$ ：

准确称取经 105℃~110℃干燥 2 h，在干燥器中冷却的基准物草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0.6699 g，溶于适量水和（1+3）硫酸溶液 25 mL 中，移入 100 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

2) 草酸钠基准溶液 $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.005 \text{ mol/L}$ ：

吸取 10.00 mL 草酸钠基准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

4 高锰酸钾标准溶液:

1) 高锰酸钾标准贮备溶液 $c(\text{KMnO}_4) = 0.020 \text{ mol/L}$:

称取 3.2 g 高锰酸钾 (KMnO_4) 溶于 1200 mL 水, 煮沸至剩余 1000 mL 左右, 放置 12 h 以上, 用 G-3 号玻璃砂芯漏斗过滤, 滤液贮于棕色瓶, 避光保存。

2) 高锰酸钾标准溶液 $c(\text{KMnO}_4) = 0.002 \text{ mol/L}$:

吸取 100.00 mL 高锰酸钾标准贮备溶液, 置于 1000 mL 容量瓶, 用水稀释至 1000 mL, 混匀, 贮于棕色瓶, 避光保存。

24.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 吸取 100.00 mL 充分混匀、COD 值小于 5.0 mg/L 的水样置于 250 mL 锥形瓶。

2 加入 (1+3) 硫酸溶液 5 mL 及 0.002 mol/L 高锰酸钾标准溶液 10.00 mL, 混匀, 立即放入沸水浴中煮沸 30 min, 沸水液面要高于锥形瓶内试液液面。加热过程中如果高锰酸钾的微红色消褪, 必须减少取样量重新操作。

3 取下锥形瓶趁热加入 0.005 mol/L 草酸钠基准溶液 10 mL, 混匀, 溶液温度应控制在 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$, 待高锰酸钾溶液的紫红色消失, 立即用高锰酸钾标准溶液滴定, 至溶液突变为微红色为终点, 记录滴定消耗的高锰酸钾标准溶液体积。

4 高锰酸钾标准溶液浓度校正系数的确定:

取滴定完的水样, 加热至 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$, 准确加入 0.005 mol/L 草酸钠基准溶液 10.00 mL, 用高锰酸钾标准溶液滴定, 至突变为微红色不褪为终点, 记录滴定消耗的高锰酸钾标准溶液用量。

高锰酸钾标准溶液浓度校正系数应按下式计算:

$$K = \frac{10.00}{V} \quad (24.1.4)$$

式中 K ——高锰酸钾标准溶液浓度校正系数;

10.00——吸取草酸钠基准溶液体积 (mL);

V ——滴定消耗高锰酸钾标准溶液体积 (mL)。

5 如果水样用纯水稀释,应另吸取 100.00 mL 纯水作空白试验,记录滴定消耗高锰酸钾标准溶液的体积。

24.1.5 水样中高锰酸钾化学需氧量应按下列公式计算:

1 未经稀释水样的高锰酸钾化学需氧量应按下式计算:

$$COD_{Mn} = \frac{c(Na_2C_2O_4) \cdot [(V_1 + V_2)K - 10.00] \cdot M(O_2) \times 1000}{2 \times V} \quad (24.1.5-1)$$

式中 COD_{Mn} ——水样中酸性高锰酸钾化学需氧量(高锰酸盐指数)(mg/L);

$c(Na_2C_2O_4)$ ——草酸钠基准溶液浓度(mol/L);

K ——高锰酸钾标准溶液浓度的校正系数;

V_1 ——煮沸前加入高锰酸钾标准溶液体积(mL);

V_2 ——煮沸后滴定消耗高锰酸钾标准溶液体积(mL);

V ——试样体积(mL);

10.00——加入草酸钠基准溶液体积(mL);

$M(O_2) = 32.00 \text{ g/mol}$ 。

2 经稀释水样的高锰酸钾化学需氧量应按下式计算:

$$COD_{Mn} = \frac{c(Na_2C_2O_4) \cdot [(V_1 + V_2)K - 10.00] \cdot M(O_2) \times 1000}{2 \times V} - \frac{c(Na_2C_2O_4) \cdot [(V_1 + V_0)K - 10.00] \cdot C \cdot M(O_2) \times 1000}{2 \times V} \quad (24.1.5-2)$$

式中 V_0 ——空白试验煮沸后滴定消耗高锰酸钾标准溶液体积(mL);

C ——稀释水样中含纯水的比例,例如 10.00 mL 水样用纯水稀释至 100 mL,则 $C = 0.90$ 。

24.2 碱性高锰酸钾法（高锰酸盐指数）

24.2.1 碱性高锰酸钾法适宜测定化学需氧量质量浓度为 $0.5 \sim 4.5 \text{ mg/L}$ 的水样。

24.2.2 本方法所用仪器、设备应符合本规程第 24.1.2 条规定。

24.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 50% 氢氧化钠溶液：

称取 50 g 氢氧化钠溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

2 其他试剂应符合本规程第 24.1.3 条的规定。

24.2.4 本方法应按下列步骤进行：

1 吸取 100.00 mL 充分混匀或经稀释的水样置于 250 mL 锥形瓶中，加 50% 氢氧化钠溶液 0.5 mL 和 0.002 mol/L 高锰酸钾标准溶液 10.00 mL。

2 将锥形瓶置于沸水浴中加热 30 min，沸水浴的液面要高于锥形瓶中试液液面。

3 锥形瓶冷却至 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ，加入 (1+3) 硫酸溶液 5 mL 和 0.005 mol/L 草酸钠基准溶液 10.00 mL。

4 用 0.002 mol/L 高锰酸钾标准溶液滴定，至溶液呈浅红色，记录滴定消耗高锰酸钾标准溶液体积。

5 高锰酸钾标准溶液浓度校正系数的确定，应符合本规程第 24.1.4 条的规定。

24.2.5 按本规程式 (24.1.5—1) 和式 (24.1.5—2) 计算未经稀释或经稀释水样的碱性高锰酸钾化学需氧量（高锰酸盐指数）。

24.3 重铬酸钾法

24.3.1 重铬酸钾法适宜测定化学需氧量质量浓度为 $5.0 \sim 400 \text{ mg/L}$ ，氯离子浓度小于 1000 mg/L 的水样。

24.3.2 本方法应采用下列仪器、设备：

1 回流装置（图 24.3.2）：带 500 mL 锥形瓶的全玻璃回流

装置，球形冷凝管长度为 300~500 mm。

- 2 容量瓶：50 mL。
- 3 锥形瓶：250、500 mL。
- 4 酸式滴定管：10、25 cm。
- 5 移液管：1、5、10 mL。
- 6 可调电炉：1000 W。
- 7 玻璃珠： $\phi 2\sim 3$ mm。
- 8 试验室常用仪器、设备。

24.3.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 邻菲罗啉指示剂：

称取 0.7 g 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，加入 1.5 g 邻菲罗啉，溶解后加水稀释至 100 mL，混匀。

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

3 重铬酸钾基准溶液 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.050 \text{ mol/L}$ ：

准确称取在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 4 h，冷却至室温的基准物重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 14.710 9 g 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

4 硫酸亚铁铵标准溶液 $c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4] = 0.250 \text{ mol/L}$ ：

- 1) 称取 98 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，缓缓倾入 20 mL 浓硫酸，冷却后用水稀释至 1000 mL。混匀，临用时用重铬酸钾基准溶液标定。
- 2) 标定：吸取 0.050 mol/L 重铬酸钾基准溶液 10.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中，用水稀释至 100 mL 左右，缓缓倾入 10 mL 浓硫酸，冷却后加 2~3 滴邻菲罗啉指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，至溶液由黄色经蓝绿色突变为红褐色为终点，记录滴定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积。

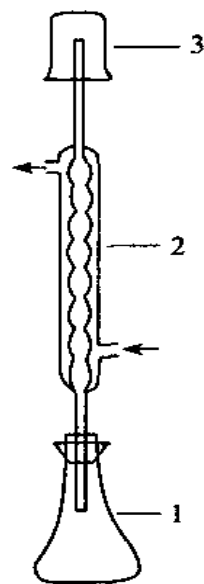


图 24.3.2 回流装置

1—500 mL 磨口锥形瓶；
2—球形冷凝管；
3—烧杯

3) 硫酸亚铁铵标准溶液浓度应按下式计算:

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4] = \frac{c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_1 \times 6}{V} \quad (24.3.3)$$

式中 $c[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4]$ ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度
(mol/L);

$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ ——重铬酸钾基准溶液浓度(mol/L);

V_1 ——吸取重铬酸钾基准溶液体积(mL);

V ——滴定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液
体积 (mL)。

5 硫酸银—硫酸溶液:

称取 5 g 硫酸银(Ag_2SO_4)溶于 500 mL 浓硫酸, 放置 1~2 d, 临用前仔细混匀。

6 硫酸汞 (HgSO_4)。

24.3.4 本方法应按下列步骤进行:

1 吸取 50.00 mL 水样置于 500 mL 磨口锥形瓶中, 加入 0.050 mol/L 重铬酸钾基准溶液 25 mL 和数粒玻璃珠, 将锥形瓶接到回流装置(图 24.3.2)冷凝管下端, 接通冷却水, 从冷凝管上端缓缓倒入 75 mL 硫酸银—硫酸溶液, 不断转动锥形瓶使之混匀, 从溶液开始沸腾起回流 2 h。

如果水中氯离子浓度大于 30 mg/L, 应取水样 50 mL 先加入 0.4 g 硫酸汞和 5 mL 浓硫酸, 混匀, 待硫酸汞溶解后, 再依次加入 0.050 mol/L 重铬酸钾基准溶液 25 mL 和数粒玻璃珠、75 mL 硫酸—硫酸银溶液, 加热回流 2 h。

在回流过程中, 如果溶液颜色变绿表示需氧量大, 应少取水样重新操作。

2 冷却后, 用 20~30 mL 水从冷凝管上端冲洗冷凝管内壁, 用水稀释至 350 mL 左右。

3 加入 2~3 滴邻菲罗啉指示剂, 用 0.250 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定, 至溶液由黄色经蓝绿色突变为红褐色为终点, 记录滴定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积。

4 同时吸取50.00 mL水作空白试验,记录滴定空白消耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积。

24.3.5 重铬酸钾法化学需氧量应按下式计算:

$$COD_{Cr} = \frac{c[(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4] \cdot (V_0 - V_1) \cdot M(O_2) \times 1000}{4V} \quad (24.3.5)$$

式中 COD_{Cr} ——水样中重铬酸钾法化学需氧量(mg/L);
 $c[(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4]$ ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度 (mol/L);
 V_1 ——滴定试样消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积 (mL);
 V_0 ——滴定空白消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积 (mL);
 V ——试样体积 (mL);
 $M(O_2) = 32.00 \text{ g/mol}$ 。

25 五日生化需氧量的测定

25.0.1 五日生化需氧量应采用稀释与接种法测定。它适宜测定五日生化需氧量质量浓度为 $2\sim 6\,000\text{ mg/L}$ 的水样。

25.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 生化培养箱：温度可控制在 $(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$ ；
- 2 细口玻璃瓶： $5\sim 20\text{ L}$ ；
- 3 量筒： $1\,000\text{ mL}$ ；
- 4 其他仪器、设备应符合本规程第 14.2.2 条的规定。

25.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 氯化钙溶液：

称取 27.5 g 无水氯化钙 (CaCl_2) 溶于适量水中，用水稀释至 $1\,000\text{ mL}$ ，混匀。

2 三氯化铁溶液：

称取 0.25 g 三氯化铁 ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，用水稀释至 $1\,000\text{ mL}$ ，混匀。

3 硫酸镁溶液：

称取 22.5 g 硫酸镁 ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，用水稀释至 $1\,000\text{ mL}$ ，混匀。

4 磷酸盐缓冲液 pH 值 = 7.2：

称取 8.5 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、 21.75 g 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)、 33.4 g 磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和 1.7 g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于适量水中，用水稀释至 $1\,000\text{ mL}$ ，混匀。

5 稀释水：

在 10 L 细口瓶中装入纯水，每升纯水加入上述四种试剂各 1 mL 。稀释水的溶解氧应大于 8 mg/L ，否则应将稀释水进行充氧，并密闭静置稳定 4 h 后使用。稀释水五日生化需氧量必须小

于 0.2 mg/L ，应放在 20°C 左右的生化培养箱内保存。

6 接种稀释水：

可利用生活污水于 20°C 放置 $24\sim 36\text{ h}$ 后的上部清液为接种液，每升稀释水加入 $1\sim 3\text{ mL}$ 接种液为接种稀释水，对某些特殊工程废水最好加入专门培养驯化过的菌种。

7 其他试剂应符合本规程第14.2.3条的规定。

25.0.4 本方法应按下列步骤进行：

1 水样的稀释：

- 1) 清洁天然水和地面水，无须稀释可直接进行培养测定。
- 2) pH 值小于 6 或大于 8 的水样，应预先中和后再进行稀释培养。
- 3) 水样中游离氯含量小于 0.1 mg/L 时，一般放置 $1\sim 2\text{ h}$ ，游离氯即可消失。当游离氯含量大于 0.1 mg/L 时，应加亚硫酸钠或硫代硫酸钠除去。其用量可先取 100 mL 污水置于碘量瓶中，加入 1% 硫酸溶液 1 mL ， 10% 碘化钾溶液 1 mL ，混匀，以 0.5% 淀粉溶液作指示剂，用标准硫代硫酸钠或亚硫酸钠溶液滴定。计算出应该加入的硫代硫酸钠或亚硫酸钠溶液体积。
- 4) 污染严重水样，可稀释 $100\sim 1000$ 倍，普通和沉淀过的污水可稀释 $20\sim 100$ 倍，受污染的河水可稀释 $1\sim 4$ 倍。
- 5) 按照选定的污水和稀释水或接种稀释水的比例，用虹吸法把一定量的污水沿量筒壁引入 1000 mL 量筒，再引入所需量的稀释水或接种稀释水，用一根底端套有比量筒口径略小、厚约 2 mm 、带孔橡皮圆片的特制粗玻璃搅棒，在水面下以不产生气泡地缓缓搅匀，调节试样 pH 值至 $6.5\sim 7.5$ 。再用虹吸法将此溶液分别引入两个预先编号的溶解氧瓶充满并溢出少许，盖严并水封。瓶内不应有气泡，如果有气泡必须轻轻敲击瓶体使气泡逸出。

用同样方法配制另两个稀释倍数的水样。

2 另取两个溶解氧瓶用虹吸法注入稀释水或接种稀释水作为空白试样。

3 各取一瓶每个稀释倍数的试样和空白试样测定当天的溶解氧，另一瓶放入培养箱内在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 培养，在培养过程中要保持封口水不干。

4 经过五昼夜培养，测定剩余的溶解氧。

25.0.5 水样中五日生化需氧量应按下列公式计算：

1 未经稀释直接培养水样的五日生化需氧量应按下式计算：

$$BOD_5 = D_1 - D_2 \quad (25.0.5-1)$$

式中 BOD_5 ——水样中五日生化需氧量 (mg/L)；

D_1 ——水样培养前的溶解氧 (mg/L)；

D_2 ——水样培养五天后的溶解氧 (mg/L)。

2 稀释后培养水样的五日生化需氧量应按下式计算：

$$BOD_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2} \quad (25.0.5-2)$$

式中 B_1 ——稀释水(或接种稀释水)培养前的溶解氧(mg/L)；

B_2 ——稀释水(或接种稀释水)培养五天后的溶解氧(mg/L)；

f_1 ——稀释水(或接种稀释水)在培养液中所占比例；

f_2 ——水样在培养液中所占比例。

试样的稀释比为 3%，即 3 份水样、97 份稀释水，则 $f_1 = 0.97$ ， $f_2 = 0.03$ 。

26 酚 的 测 定

26.0.1 4-氨基安替比林分光光度法适宜测定酚的质量浓度为 0.002~0.12 mg/L 的水样。本方法用水必须是无酚水。

26.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 全玻蒸馏器：250、500 mL；
- 2 分液漏斗：500 mL；
- 3 碘量瓶：250 mL；
- 4 分光光度计；
- 5 脱脂棉；
- 6 试验室常用仪器、设备。

26.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 无酚水：

每升纯水加 0.2 g 经 200℃ 活化 30 min 的活性碳粉末，充分振荡放置 12 h 以上，用双层中速滤纸过滤后，加氢氧化钠呈强碱性，再滴加高锰酸钾溶液呈紫红色，移入全玻蒸馏器加热蒸馏，收集馏出液贮于玻璃瓶，存放、取用时应避免与橡胶制品接触。

2 8% 铁氰化钾溶液：

称取 8 g 铁氰化钾 $K_3[Fe(CN_6)]$ 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀，置冰箱中保存可稳定一周。

3 10% 硫酸铜溶液：

称取 10 g 五水硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

4 (1+9) 磷酸溶液：

量取 10 mL 浓磷酸缓缓倾入盛有 90 mL 水的烧杯中，混匀。

5 三氯甲烷 ($CHCl_3$)。

6 2% 4—氨基安替比林溶液：

称取 2 g 4—氨基安替比林 ($C_{11}H_{13}N_3O$) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，置冰箱中保存可稳定一周。

7 溴酸钾—溴化钾溶液：

称取 2.8 g 溴酸钾 ($KBrO_3$) 和 10.0 g 溴化钾 (KBr) 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

8 0.5% 淀粉溶液：

应符合本规程第 14.2.3 条的规定。

9 硫代硫酸钠标准溶液 $c(Na_2S_2O_3) = 0.100 \text{ mol/L}$ ：

应符合本规程第 14.2.3 的规定。临用时，用煮沸冷却后的水稀释至 0.005 mol/L，并用重铬酸钾基准溶液标定。

10 铵盐缓冲溶液 pH 值 = 10 ± 0.1 ：

称取 67.5 g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于 200 mL 水，加入 570 mL 浓氨水，用水稀释至 1000 mL，混匀。

11 苯酚：

- 1) 苯酚的精制，将苯酚 (C_6H_5OH) 置于 $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 水浴中融化，移入 250 mL 全玻璃蒸馏器，用包有铝箔、中心插一支量程为 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 水银温度计的软木塞作瓶塞，蒸馏瓶的支管与冷凝管连接，用 250 mL 干燥的具塞锥形瓶作接受器，弃去最初的带色馏出液，收集 $182^\circ\text{C} \sim 184^\circ\text{C}$ 温度段的无色馏出液，密封于棕色瓶，暗处保存。

- 2) 酚标准贮备溶液 $\rho(C_6H_5OH) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

称取 0.50 g 精制后的苯酚 (C_6H_5OH) 于适量水中，移入 500 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀，置冰箱保存。临用前用硫代硫酸钠标准溶液标定。

标定：

吸取 10.00 mL 酚标准贮备溶液三份分别置于 250 mL 碘量瓶中，加适量水稀释，加入 10 mL 溴酸钾—溴化钾溶液，立即加入 5 mL 浓盐酸，塞紧瓶塞摇

动，在暗处放置 10 min，加入 1 g 碘化钾，放置 5 min，用 0.005 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定，至溶液呈浅黄色，加入 1 mL 新配的 0.5% 淀粉溶液，继续滴定至蓝色突然消失，记录滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积。同时吸取 10.00 mL 水做空白试验。

酚标准贮备溶液的质量浓度应按下列式计算：

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot (V_0 - V_1) \cdot M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})}{6V} \quad (26.0.3)$$

式中 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——酚标准贮备溶液的质量浓度 (mg/mL)；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L)；

V_0 ——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL)；

V_1 ——滴定酚标准贮备液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL)；

V ——吸取酚标准贮备溶液体积 (mL)；

$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94.14 \text{ g/mol}$ 。

3) 酚标准溶液 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0.010 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 10.00 mL 酚标准贮备溶液置于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

4) 酚标准工作溶液 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0.001 \text{ mg/mL}$ ：

临用时吸取 50.00 mL 酚标准溶液置于 500 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

26.0.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

1) 吸取 0.001 mg/mL 酚标准工作溶液 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00 mL 分别置于 8 支 500 mL 分液漏斗中，用水稀释至 250 mL。

2) 向各分液漏斗中加入 2 mL 铵盐缓冲溶液、4—氨基安替比林溶液 1.5 mL，混匀，再加 1.5 mL 铁氰化钾溶

液，混匀，静置 10 min，准确加入 10.00 mL 三氯甲烷，加塞剧烈振摇 2 min，静置分层。在分液漏斗颈管内塞 1 小团干脱脂棉，放出三氯甲烷层，弃去最初滤出的数滴三氯甲烷，直接放入 30 mm 比色皿，于 460 nm 波长处，以三氯甲烷作参比测定吸光度。以标准系列溶液中零浓度溶液测得的吸光度值为空白试验吸光度。

3) 以标准系列溶液中酚的质量作横坐标，相对应的吸光度减去空白试样的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

1) 吸取水样 250.00 mL 置于 500 mL 全玻蒸馏器内，加 2.5 mL 硫酸铜溶液，用 (1+9) 磷酸溶液调节 pH 值小于 4，加数粒玻璃珠蒸馏，至馏出液体积约 220 mL，冷却后向蒸馏器中加入 25 mL 无酚水，再继续蒸至馏出液总体积 250 mL，将馏出液移入 500 mL 分液漏斗。

2) 按绘制标准曲线的步骤操作，用三氯甲烷作参比测定试样的吸光度。同时测定空白试样的吸光度。

26.0.5 水样中酚的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (26.0.5)$$

式中 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——水样中酚的质量浓度 (mg/L)；

m ——标准曲线查得的，与试样吸光度减去空白试样吸光度后相对应的酚质量 (mg)；

V ——试样体积 (mL)。

27 阴离子洗涤剂测定

27.1 亚甲基蓝分光光度法

27.1.1 亚甲基蓝分光光度法适宜测定阴离子洗涤剂质量浓度为 0.05~2 mg/L 的水样。

27.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分光光度计；
- 2 分液漏斗：125、250 mL；
- 3 标准具塞比色管：50 mL；
- 4 脱脂棉；
- 5 试验室常用仪器、设备。

27.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 三氯甲烷 (CHCl_3)。
- 2 3% 硫酸溶液：

量取 3 mL 浓硫酸缓缓倾入盛有适量水的烧杯中，用水稀释至 100 mL，混匀。

- 3 洗涤液：

称取 50 g 磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于 300 mL 水，缓缓倾入 6.8 mL 浓硫酸，用水稀释至 1 000 mL，混匀。

- 4 亚甲基蓝溶液：

称取 0.15 g 亚甲基蓝溶于适量水中，用水稀释至 1 000 mL，混匀。

亚甲基蓝溶液应用三氯甲烷处理。处理方法是：量取 180 mL 亚甲基蓝溶液倒入 250 mL 分液漏斗，加入 20 mL 三氯甲烷振荡 2~3 min，分层后弃去下部呈深紫色的三氯甲烷层，重复两次，最后一次的三氯甲烷层应呈现很浅的紫色，所得亚甲基蓝

溶液贮存于棕色瓶，置暗处保存。

5 烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准溶液：

- 1) 烷基苯磺酸钠标准贮备溶液 $\rho(\text{LAS}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：
准确称取十二烷基苯磺酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4 \cdot \text{Na}$) 1.000 0 g 溶于适量水中，移入 1 000 mL 容量瓶，用水稀至标线，混匀。
- 2) 烷基苯磺酸钠标准溶液 $\rho(\text{LAS}) = 0.010 \text{ mg/mL}$ ：
临用时吸取 10.00 mL 烷基苯磺酸钠标准贮备溶液，用水稀释至 1 000 mL，混匀。

27.1.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准溶液 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 分别置于 8 支 250 mL 分液漏斗中，用水稀释至 100 mL 左右。
- 2) 向各分液漏斗中分别加入 5.00 mL 亚甲基蓝溶液，混匀，再加入 10 mL 三氯甲烷剧烈振荡 30 s，注意放气！若有乳化现象可加少量异丙醇消除，再慢慢旋转分液漏斗，使滞留在内壁上的三氯甲烷降落，静置分层。
- 3) 5 min 后将下部三氯甲烷层放入已加入 25 mL 洗涤液的另一 125 mL 分液漏斗中。
- 4) 向原 250 mL 分液漏斗中再加 10 mL 三氯甲烷，重复萃取三次，将三氯甲烷层合并于 125 mL 分液漏斗中。
- 5) 将 125 mL 分液漏斗剧烈振荡 30 s 静置分层，在分液漏斗颈管部塞入干脱脂棉，将下层三氯甲烷通过脱脂棉过滤，滤液收集在 50 mL 标准具塞比色管中，再每次用三氯甲烷 5 mL 萃取洗涤液二次，滤液一并收集在 50 mL 比色管中，用三氯甲烷稀释到标线，混匀，配制成标准系列溶液。
- 6) 5 min 后用 20 mm 比色皿，于 652 nm 波长处以三氯甲烷作参比测定吸光度。标准系列中零浓度管作为空白

试验。

- 7) 以标准系列溶液中烷基苯磺酸钠的质量作横坐标, 相对应的吸光度减去空白试样的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 按表 27.1.4 规定的体积吸取适量水样于 250 mL 分液漏斗中。

表 27.1.4 吸取水样体积

预计阴离子洗涤剂质量浓度 (mg/L)	取水样体积 (mL)
0.05~2.0	100
2.0~10	20
10~20	10
20~40	5

- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作, 测定试样和空白试样的吸光度。

27.1.5 水样中阴离子洗涤剂的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{ACSA}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (27.1.5)$$

式中 $\rho(\text{ACSA})$ ——水样中阴离子洗涤剂的质量浓度 (mg/L);
 m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度减去空白试样吸光度相对应的烷基苯磺酸钠质量 (mg);
 V ——试样体积 (mL)。

27.2 电位滴定法

27.2.1 电位滴定法适宜测定阴离子洗涤剂质量浓度为 5~24 mg/L 的水样。

27.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 酸度计: 精度为 $\pm 1 \text{ mV}$;

- 2 PVC-AD 电极：级差 50 mV 以上；
- 3 饱和甘汞电极；
- 4 微量滴定管：2 mL；
- 5 微孔可拆卸式过滤器：M50 型；
- 6 混合纤维滤膜：0.45 μm ；
- 7 精密 pH 试纸：pH 值 0.5~5.0；
- 8 试验室常用仪器、设备。

试验用玻璃器皿需用铬酸洗液浸泡，再用水冲洗干净备用。

27.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

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

2 (1+4)硫酸溶液：

量取 100 mL 硫酸缓缓倾入 400 mL 水中，混匀。

3 8% 氢氧化钠溶液：

称取 8 g 氢氧化钠(NaOH)溶于适量水中，用水稀至 100 mL，混匀。

4 次氯酸钠碱溶液（安替福民）：

有效氯含量大于 8.5%。

5 次氯酸钠溶液：

有效氯含量为 10 g/L。用稀释次氯酸钠碱溶液的方法制备。

4℃左右可保存半月。

6 烷基苯磺酸钠(LAS)标准贮备溶液 $\rho(\text{LAS}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

应符合本规程第 27.1.3 条的规定。

7 烷基苯磺酸钠(LAS)标准溶液 $\rho(\text{LAS}) = 0.010 \text{ mg/mL}$ ：

应符合本规程第 27.1.3 条的规定。

8 PVC-AD 电极活化液：

吸取 50.00 mL 烷基苯磺酸钠标准贮备液置于 100 mL 容量瓶中，用新煮沸放冷的水稀释至标线，混匀。4℃左右保存。

9 PVC-AD 电极内充液：

吸取 20.00 mL 烷基苯磺酸钠标准贮备液，加入 3 mg 氯化钠，溶解后转入 50 mL 容量瓶，用新煮沸放冷的水稀释至标线，

混匀。4℃左右保存。

10 CPB 标准溶液:

1) 称取 0.14 g 标准物十六烷基溴化吡啶, 溶于适量新煮沸冷却后的水中, 用新煮沸冷却后的水稀释至 1 000 mL 用烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准溶液进行标定。

2) 标定:

吸取烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准溶液 10.00 mL, 用新配制的 CPB 标准溶液进行电位滴定。

CPB 标准溶液的浓度应按下式计算:

$$c(\text{CPB}) = \frac{\rho(\text{LAS}) \times V_1}{V \times M(\text{LAS})} \quad (27.2.3)$$

式中 $c(\text{CPB})$ ——十六烷基溴化吡啶 CPB 标准溶液的浓度 (mol/L);

$\rho(\text{LAS})$ ——烷基苯磺酸钠标准溶液 (LAS) 的质量浓度 (mg/mL);

V_1 ——吸取烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准溶液体积 (mL);

V ——滴定消耗 (CPB) 标准溶液体积 (mL);

$M(\text{LAS}) = 344.40 \text{ g/mol}$ 。

27.2.4 本方法应按下列步骤进行:

1 水样中阴离子洗涤剂质量浓度大于 10 mg/L 时, 取试样 10.00 mL; 小于 10 mg/L 时, 取试样 20.00 mL, 置于 50 mL 烧杯中。

2 无色试样: 调节 pH 值至 4 左右待测。有色试样: 每 10 mL 加 1 滴次氯酸钠溶液, 用 (1+4) 硫酸溶液调节 pH 值至 2 左右, 混匀, 在电炉上加热至 70℃ 左右。冷却至室温, 用 8% 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 4 左右待测。

3 PVC-AD 电极在活化液中浸泡 30 min, 如长时间不用应浸泡 24 h。酸度计预热 30 min。将活化好的 PVC-AD 电极和甘汞电极插入放有搅拌子的水杯用水清洗, 边搅拌边记电势。直到两次清洗的电池电势相差 $\pm 1 \text{ mV}$, 此时的电池电势记为 $E_{\text{水}}$ 。

4 在试样杯内放入搅拌子, 将清洗完毕的 PVC-AD 电极和甘汞电极插入试样, 边搅拌边用 CPB 标准溶液滴定, 每加入一定量的 CPB 标准溶液记录相应的电池电势。滴定终点时电池的电势应与 $E_{\text{水}}$ 相近, 可用 $E_{\text{水}}$ 确定滴定终点。滴定开始时加入 CPB 标准溶液可稍快, 接近终点滴定应尽可能慢, 每次加 0.1 mL CPB 标准溶液。在电池电势变化小于或等于 1 mV/min 时, 读记滴定消耗 CPB 标准溶液体积。滴定完毕电极需用水多次清洗至电势稳定, 如果当天不再使用应戴好电极帽。

27.2.5 水样中阴离子洗涤剂的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{ACSA}) = \frac{V_1 \cdot c(\text{CPB}) \cdot M(\text{LAS}) \times 1000}{V} \quad (27.2.5)$$

式中 $\rho(\text{ACSA})$ ——水样中阴离子洗涤剂的质量浓度 (mg/L);

$c(\text{CPB})$ ——CPB 标准溶液的浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定时消耗 CPB 标准溶液的体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(\text{LAS}) = 344.40 \text{ g/mol}$ 。

28 铁、锰的测定

28.1 火焰原子吸收分光光度法

28.1.1 火焰原子吸收分光光度法适宜测定铁的质量浓度为 $0.03 \sim 5 \text{ mg/L}$ 、锰的质量浓度为 $0.01 \sim 3 \text{ mg/L}$ 的水样。

28.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 原子吸收分光光度计及相应附属设备。
- 2 铁、锰空心阴极灯。
- 3 试验室常用仪器、设备：

所用器皿必须用 $(1+1)$ 硝酸溶液浸泡 24 h 以上，用水清洗干净备用。

28.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。
- 2 $(1+1)$ 和 $(1+99)$ 硝酸溶液。
- 3 氯化钙溶液：

称取 2.8 g 无水氯化钙 (CaCl_2) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

- 4 铁标准贮备液 $\rho(\text{Fe}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取清除表面氧化层，在干燥器中放置 24 h 以上的光谱纯金属铁 1.000 0 g，用 $(1+1)$ 硝酸溶液溶解，用 $(1+99)$ 硝酸溶液稀释至 1000 mL，混匀。

- 5 锰标准贮备液 $\rho(\text{Mn}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取清除表面氧化层，在干燥器中放置 24 h 以上的光谱纯金属锰 1.000 0 g，用 $(1+1)$ 硝酸溶液溶解，用 $(1+99)$ 硝酸溶液稀释至 1000 mL，混匀。

- 6 铁、锰混合标准溶液 $\rho(\text{Fe}) = 0.050 \text{ mg/mL}$ 、 $\rho(\text{Mn}) =$

0.025 mg/mL:

分别吸取铁标准贮备液 50.00 mL、锰标准贮备液 25.00 mL 置于 1000 mL 容量瓶，用(1+99)硝酸溶液稀释至标线，混匀。

28.1.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取铁、锰混合标准溶液 0.00、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 分别置于 9 支 50 mL 容量瓶中，用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线，配制成铁、锰标准系列溶液。
- 2) 将仪器调节至最佳工作状态，用标准系列溶液中零浓度溶液调节零点，按质量浓度从小到大的顺序，依次测定标准系列溶液相应吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中铁或锰的质量浓度作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

1) 样品的预处理：

按本规程第 3.2.2 条采集的水样，如果清澈透明、无杂质、不堵塞仪器进样管，可直接进行测定。当铁、锰总量或有机质浓度较高时，必须进行消解处理。处理方法：吸取适量混匀水样置于烧杯中，每 100 mL 水样加 5 mL 浓硝酸，置电热板上在近沸状态下蒸至近干，冷却后重复上述操作一次，以 (1+1) 硝酸溶液 3 mL 溶解残渣，用 (1+99) 硝酸溶液淋洗烧杯内壁，如果有沉淀用定量滤纸过滤，滤液收集在 50 mL 容量瓶中，加氯化钙溶液 1 mL，用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线，混匀。

2) 试样的测定：

在测定铁、锰标准系列溶液吸光度的同时，测定试样及空白试样的吸光度。

28.1.5 水样中铁或锰的质量浓度应按下列公式计算：

$$\rho_B = \frac{\rho'_B \cdot V_1}{V} \quad (28.1.5)$$

式中 ρ_B ——水样中铁或锰的质量浓度 (mg/L);
 ρ'_B ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度减去空白试样吸光度后, 相对应的铁或锰的质量浓度 (mg/L);
 V_1 ——消解处理后定容体积 (mL);
 V ——消解处理时吸取水样体积 (mL)。

28.2 EDTA 二钠容量法测定铁

28.2.1 EDTA 二钠容量法适宜测定铁的质量浓度为 5~20 mg/L 的水样。

28.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 酸式滴定管: 10、25 mL;
- 2 试验室常用仪器、设备。

28.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

- 1 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。
- 2 硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 3 盐酸 $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 4 (1+1) 氨水:

量取 100 mL 浓氨水缓缓倾入盛有 100 mL 水的烧杯中, 混匀。

- 5 精密 pH 试纸。

- 6 30% 六次甲基四胺溶液:

称取 30 g 六次甲基四胺溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

- 7 5% 磺基水杨酸溶液:

称取 5 g 磺基水杨酸溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

- 8 铁标准溶液 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.010 \text{ mol/L}$:

准确称取 4.8220 g 硫酸高铁铵 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶

于 500 mL 水中，加 1.0 mL 浓硫酸，移入 1000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

9 EDTA 二钠标准溶液 $c(\text{EDTA}-2\text{Na})=0.010\text{ mol/L}$;

- 1) 称取 3.8 g 乙二胺四乙酸二钠 $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量热水中，冷却后用水稀释至 1000 mL，混匀，用铁标准溶液标定。
- 2) 标定：吸取 20.00 mL 铁标准溶液置于锥形瓶中，加水至 100 mL，滴加 (1+1) 氨水调节 pH 值至 2 左右，在电热板上加热试液至 60℃ 左右，再加入 5% 磺基水杨酸溶液 2 mL，用 EDTA 二钠标准溶液滴定，至深紫红色变浅，放慢滴定速度继续滴定，至突变为淡黄色为终点，记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积。

EDTA 二钠标准溶液的浓度应按下式计算：

$$c(\text{EDTA}-2\text{Na})=\frac{c(\text{Fe}^{3+})\times V_1}{V} \quad (28.2.3)$$

式中 $c(\text{EDTA}-2\text{Na})$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度 (mol/L);

$c(\text{Fe}^{3+})$ ——铁标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——吸取铁标准溶液体积 (mL);

V ——滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)。

28.2.4 本方法应按下列步骤进行：

1 水样预处理：

- 1) 水样清澈，不含有机物或络合剂时，吸取含铁约 5~20 mg 的水样置于锥形瓶中，加水至 100 mL 左右、加硝酸 5 mL，加热煮沸至试液剩余 70 mL 左右，冷却后加水至 100 mL，混匀。
- 2) 水样浑浊、有沉淀或含有机物时，应吸取适量混匀水样置于锥形瓶中，加硫酸 3 mL、硝酸 5 mL，加热至冒三氧化硫白烟。消解完全的试样应呈透明状，否则应再加适量硝酸继续加热，直至消解完全。冷却后加水

至 100 mL，混匀。

2 调节试样 pH 值：

在上述处理后的试样中滴加 (1 + 1) 氨水，调节 pH 值至 2 左右。

3 试样的测定：

将调节好 pH 值的试液加热至 60℃ 左右，加 5% 磺基水杨酸溶液 2 mL，混匀。用 EDTA 二钠标准溶液滴定，至深紫红色变浅，放慢滴定速度继续滴定，至突变为淡黄色为终点，记录滴定消耗 EDTA 二钠标准溶液体积。

28.2.5 水样中全铁的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{Fe}) = \frac{c(\text{EDTA} - 2\text{Na}) \cdot V_1 \cdot M(\text{Fe})}{V} \times 1000 \quad (28.2.5)$$

式中 $\rho(\text{Fe})$ ——水样中全铁的质量浓度 (mg/L)；

$c(\text{EDTA} - 2\text{Na})$ ——EDTA 二钠标准溶液浓度 (mol/L)；

V_1 ——滴定消耗的 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL)；

V ——试样体积 (mL)；

$M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g/mol}$ 。

28.3 邻菲罗啉分光光度法测定铁

28.3.1 邻菲罗啉分光光度法适宜测定铁的质量浓度为 0.03 ~ 5 mg/L 的水样。

28.3.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分光光度计；
- 2 标准具塞比色管：50 mL；
- 3 锥形瓶：150 mL；
- 4 刚果红试纸；
- 5 试验室常用仪器、设备。

28.3.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 (1 + 3) 盐酸溶液：

量取 100 mL 浓盐酸，在不断搅拌下缓缓倾入盛有 300 mL 水

的烧杯中，混匀。

2 (1+2) 氨水：

量取 100 mL 氨水，缓缓倾入盛有 200 mL 水的烧杯中，混匀。

3 10% 盐酸羟胺溶液：

临用时称取 10 g 盐酸羟胺溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

4 乙酸钠缓冲溶液 pH 值 = 4.8：

称取 40 g 乙酸钠 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 加入 50 mL 醋酸，用水稀释至 100 mL，混匀。

5 0.1% 邻菲罗啉溶液：

称取 0.1 g 邻菲罗啉 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，加数滴盐酸帮助溶解，用水稀释至 100 mL，混匀。

6 (1+1) 硫酸溶液：

量 100 mL 浓硫酸，不断搅拌下缓缓倾入盛有 100 mL 水的烧杯中，混匀。

7 亚铁标准溶液：

1) 亚铁标准贮备液 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 0.100 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 0.7020 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于 50 mL (1+1) 硫酸溶液中，移至 1 000 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

2) 亚铁标准溶液 $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 0.010 \text{ mg/mL}$ ：

吸取亚铁标准贮备液 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

28.3.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

1) 吸取亚铁标准溶液 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、15.00、25.00 mL 分别置于 9 支 150 mL 锥形瓶中。

2) 向各锥形瓶加水至 50 mL 左右，再加 (1+3) 盐酸溶

液 1 mL、10% 盐酸羟胺溶液 1 mL、玻璃珠 1~2 粒，煮沸至试液剩余 15 mL 左右，冷至室温移入 50 mL 标准具塞比色管中，加一小块刚果红试纸，滴加乙酸钠缓冲溶液至试纸变红再过量 5 mL，最后加入 0.1% 邻菲罗啉溶液 2 mL，加水至标线，混匀，配制成标准系列溶液。静置 15 min，用 10 mm 比色皿，于 510 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。

3) 以标准系列溶液中亚铁质量作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

1) 总铁的测定：

水样采集后，立即将样品用盐酸酸化至 pH 值 1 左右，测定时吸取 50.00 mL 混匀水样置于 150 mL 锥形瓶，加 (1+3) 盐酸溶液 1 mL、10% 盐酸羟胺溶液 1 mL，煮沸至试液剩余 15 mL 左右，按绘制标准曲线的步骤操作测定试样吸光度。

2) 可过滤铁的测定：

在采样现场，用 0.45 μm 滤膜过滤水样，并立即用盐酸酸化过滤后的水样至 pH 值 1 左右，吸取 50.00 mL 水样置于 150 mL 锥形瓶中，按绘制标准曲线的步骤操作，测定试样吸光度。

3) 亚铁的测定：

采样时在 250 mL 具塞水样瓶中加入浓盐酸 2 mL，注满水样后密闭。分析时取适量水样，置于 50 mL 标准具塞比色管中，直接加入 5 mL 乙酸钠缓冲溶液、0.1% 邻菲罗啉溶液 2 mL，加水至标线，混匀。静置 5~10 min，用 10 mm 比色皿，于 510 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。

28.3.5 水样中总铁、可滤性铁或亚铁的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{Fe}) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (28.3.5)$$

式中 $\rho(\text{Fe})$ ——水样中总铁、可滤性铁或亚铁的质量浓度(mg/L);
 m ——标准曲线上查得的,与试样吸光度相对应的铁或亚铁的质量(mg);
 V ——试样体积(mL)。

28.4 过硫酸铵分光光度法测定锰

28.4.1 过硫酸铵分光光度法适宜测定锰的质量浓度为 0.05~1 mg/L 的水样。

28.4.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 分光光度计;
- 2 标准具塞比色管: 50 mL;
- 3 锥形瓶: 150 mL;
- 4 试验室常用仪器、设备。

28.4.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

- 1 硫酸汞—磷酸混合液:

称取 7.5 g 硫酸汞溶于 (1+2) 硝酸溶液 600 mL 中,加入 20 mL 磷酸和 0.004 g 硝酸银,搅拌溶解冷却后用水稀释至 1000 mL,混匀。

- 2 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 。

- 3 锰标准溶液:

- 1) 锰标准贮备溶液 $\rho(\text{Mn}) = 0.100 \text{ mg/mL}$:

吸取符合本规程第 28.1.3 条规定的锰标准贮备液 100.00 mL 置于 1000 mL 容量瓶中,用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线,混匀。

- 2) 锰标准溶液 $\rho(\text{Mn}) = 0.010 \text{ mg/mL}$:

吸取锰标准贮备溶液 10.00 mL,用 (1+99) 硝酸溶液稀释至 100 mL,混匀。

28.4.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 吸取锰标准溶液0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL分别置于8支150 mL锥形瓶中。
- 2) 向各锥形瓶中加入2.5 mL 硫酸汞—磷酸混合溶液，加热至60℃~70℃，再加入0.5 g 过硫酸铵固体继续加热1 min，冷却后移入50 mL 标准具塞比色管中，用水稀释至标线，混匀，配制成标准系列溶液。用30 mm 比色皿，于525 nm 波长处，以试剂空白作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中锰的质量作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定:

- 1) 吸取50.00 mL 混匀水样置于150 mL 锥形瓶中，如果水样污染严重，应加5 mL 硝酸和2 mL 硫酸加热消解直至冒白烟，蒸至近干，冷却后再用(1+1) 硝酸溶液溶解残渣。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作，以试剂空白作参比测定试样的吸光度。

28.4.5 水样中锰的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{Mn}) = \frac{m \times 1000}{V} \quad (28.4.5)$$

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

m ——标准曲线上查得的，与试样吸光度相对应的锰的质量 (mg);

V ——试样体积 (mL)。

29 铜、锌、铅、镉、铬的测定

29.1 火焰原子吸收分光光度法

29.1.1 火焰原子吸收分光光度法适宜测定铜的质量浓度为 $0.05 \sim 5 \text{ mg/mL}$ ，铅的质量浓度为 $0.2 \sim 10 \text{ mg/mL}$ ，锌和镉的质量浓度为 $0.05 \sim 1 \text{ mg/mL}$ ，铬的质量浓度为 $0.05 \sim 2 \text{ mg/mL}$ 的水样。

29.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 原子吸收分光光度计及其配套设备；
- 2 铜、铅、锌、镉、铬空心阴极灯；
- 3 试验室常用仪器、设备：

所用器皿必须用 $(1+1)$ 硝酸溶液浸泡 24 h，再用水冲洗干净备用。

29.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。
- 2 盐酸 $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 3 高氯酸 $\rho(\text{HClO}_4) = 1.66 \text{ g/mL}$ 。
- 4 铜标准贮备溶液 $\rho(\text{Cu}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 1.0000 g 光谱纯金属铜置于 100 mL 烧杯中，加 $(1+1)$ 硝酸溶液 25 mL ，煮沸，冷却后移入 1000 mL 容量瓶，用 $(1+99)$ 硝酸溶液稀释至标线，混匀。

- 5 铅标准贮备溶液 $\rho(\text{Pb}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 1.0000 g 光谱纯金属铅置于 100 mL 烧杯中，加 $(1+1)$ 硝酸溶液 10 mL 溶解，移入 1000 mL 容量瓶，用 $(1+99)$ 硝酸溶液稀释至标线，混匀。

- 6 锌标准贮备溶液 $\rho(\text{Zn}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 1.0000 g 光谱纯金属锌置于 100 mL 烧杯中,加(1+1)硝酸溶液 10 mL 溶解,移入 1000 mL 容量瓶,用(1+99)硝酸溶液稀释至标线,混匀。

7 镉标准贮备溶液 $\rho(\text{Cd}) = 1.000 \text{ mg/mL}$:

准确称取 1.0000 g 光谱纯金属镉置于 100 mL 烧杯中,加(1+1)硝酸溶液 10 mL 溶解,移入 1000 mL 容量瓶,用(1+99)硝酸溶液稀释至标线,混匀。

8 铬标准贮备溶液 $\rho(\text{Cr}) = 1.000 \text{ mg/mL}$:

准确称取在 105℃~110℃ 烘干 3~4 h 的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 2.8289 g 置于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 水溶解,移入 1000 mL 容量瓶,用(1+99)硝酸溶液稀释至标线,混匀。

9 1%抗坏血酸溶液:

临用时称取 1 g 抗坏血酸溶于适量水中,用水稀释至 100 mL,混匀。

29.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

1) 配制混合标准溶液:

吸取铜标准贮备溶液 50.00 mL、铅标准贮备溶液 100.00 mL、镉标准贮备溶液 10.00 mL、锌标准贮备溶液 10.00 mL 和铬标准贮备溶液 20.00 mL 置于 1000 mL 容量瓶,用(1+99)硝酸溶液稀释至标线,混匀。

2) 配制标准系列溶液:

吸取混合标准溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.00 mL 分别置于 8 支 100 mL 容量瓶中,加入 3~5 滴 1% 抗坏血酸溶液,用(1+99)硝酸溶液稀释至标线,混匀。此标准系列溶液中,各金属的质量浓度应符合表 29.1.4 的规定。

3) 按仪器使用说明书,将仪器调至待测元素的最佳工作状态,用标准系列溶液中零浓度溶液调节零点,按质量浓度从小到大的顺序,依次分别测定各待测元素的

吸光度。

- 4) 用标准系列溶液中各被测元素的质量浓度作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，分别绘制各被测元素的标准曲线。

表 29.1.4 标准系列的配制及各金属的质量浓度

吸取混合标准溶液体积 (mL)		0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00	7.00	10.00
标准系列各金属的质量浓度 (mg/L)	Cu	0.00	0.25	0.50	1.00	1.50	2.50	3.50	5.00
	Pb	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00	7.00	10.00
	Cd	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	1.00
	Zn	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	1.00
	Cr	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	1.00	1.40	2.00

2 水样的测定：

1) 试样的制备：

取适量水样置于 250 mL 烧杯中，加入硝酸 5 mL 在电热板上加热消解（勿沸腾），蒸至剩余 10 mL 左右，再加入 5 mL 硝酸和 2 mL 高氯酸继续消解，蒸至剩余 1 mL 左右。如此反复直至消解完全，冷却后用 (1+1) 硝酸溶液溶解残渣，移入 100 mL 容量瓶，加入 3~5 滴 1% 抗坏血酸溶液，用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线，混匀。

用制备试样相同方法制备空白试样。

- 2) 在测定标准系列溶液各元素吸光度的同时，测定试样中各对应元素和空白试样的吸光度。

29.1.5 水样中各被测元素的质量浓度应按下式计算：

$$\rho_B = \frac{\rho_B' \cdot V_1}{V} \quad (29.1.5)$$

式中 ρ_B ——水样中被测元素的质量浓度 (mg/L)；

ρ_B' ——标准曲线上查得的，与试样吸光度减去空白试样吸光度相对应的被测元素的质量浓度 (mg/L)；

V_1 ——消解处理后定容体积 (mL);

V ——消解处理时吸取水样体积 (mL)。

29.2 石墨炉原子吸收分光光度法

29.2.1 石墨炉原子吸收分光光度法适宜测定含痕量铜、铅、锌、镉、铬的水样。

29.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 原子吸收分光光度计石墨炉部分及其配套设备;
- 2 铜、铅、锌、镉、铬空心阴极灯;
- 3 试验室常用仪器、设备。

所用器皿必须用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 24 h, 再用水清洗干净备用。

29.2.3 本方法所用试剂应符合本规程第 29.1.3 条的规定。

29.2.4 本方法应按下列步骤进行:

- 1 绘制标准曲线:

- 1) 配制标准系列溶液:

按表 29.2.4 吸取适量各金属元素标准溶液分别置于 100 mL 容量瓶, 用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线, 混匀。

表 29.2.4 标准曲线质量浓度范围 (ng/L)

编号 元素 B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cd	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
Cr	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00
Cu	0.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00
Pb	0.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00
Zn	0.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00

- 2) 将仪器调至最佳工作状态, 用标准系列溶液的零浓度溶液调零点, 按各待测元素质量浓度从小到大的顺序,

依次分别测定各待测元素的吸光度。

- 3) 以标准系列溶液中各被测元素质量浓度作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

1) 试样的制备:

吸取 250.00 mL 混匀水样置于 500 mL 烧杯中, 加 5 mL 浓硝酸置电热板上蒸发至近干, 蒸发过程中不应使水样沸腾, 冷却后加入 (1 + 1) 硝酸溶液 10 mL 溶解残渣, 移入 100 mL 容量瓶中, 用 (1 + 99) 硝酸溶液稀释至标线, 混匀。

用制备试样的相同方法制备空白试样。

- 2) 在测定标准系列溶液各元素吸光度的同时测定试样中各对应元素和空白试样的吸光度。

29.2.5 水样中各被测元素的质量浓度应按下式计算:

$$\rho_B = \frac{\rho_B' \cdot V_1}{V} \quad (29.2.5)$$

式中各符号意义同式 (29.1.5)。

30 砷、硒的测定

30.1 石墨炉原子吸收分光光度法

30.1.1 石墨炉原子吸收分光光度法适宜测定水样中痕量的砷和硒。

30.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 原子吸收分光光度计石墨炉部分及其配套设备；
- 2 砷、硒空心阴极灯；
- 3 试验室常用仪器、设备。

所用器皿必须用(1+1)硝酸溶液浸泡24 h，再用水冲洗干净备用。

30.1.3 本方法所用试剂，应符合下列规定：

- 1 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。
- 2 (1+1)、(1+99)硝酸溶液。
- 3 硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 4 (1+1)、(1+99)硫酸溶液。
- 5 20%氢氧化钾溶液：

称取20 g氢氧化钾(KOH)溶于适量水中，用水稀释至100 mL，混匀。

- 6 30%过氧化氢(H_2O_2)。

- 7 1%酚酞指示剂：

应符合本规程第6.0.3条的规定。

- 8 8%硝酸镍溶液：

称取8 g硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，用水稀释至100 mL，混匀。

- 9 砷标准溶液：

- 1) 砷标准贮备溶液 $\rho(\text{As}) = 1.000 \text{ mg/mL}$:

准确称取在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的三氧化二砷 (As_2O_3) 1.320 3 g (有剧毒!) 置于 100 mL 烧杯中, 加 20% 氢氧化钾溶液 20 mL, 混匀, 加 2 滴 1% 酚酞指示剂, 用 (1+1) 硫酸溶液中和至呈微酸性, 冷却后移入 1 000 mL 容量瓶, 用 (1+99) 硫酸溶液稀释至标线, 混匀。

- 2) 砷标准溶液 $\rho(\text{As}) = 0.001 \text{ mg/mL}$:

吸取 1.00 mL 砷标准贮备溶液置于 1 000 mL 容量瓶, 用 (1+99) 硫酸溶液稀释至标线, 混匀。

10 硒标准溶液:

- 1) 硒标准贮备溶液 $\rho(\text{Se}) = 1.000 \text{ mg/mL}$:

准确称取在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的氧化硒 (SeO_2) 1.405 6 g 置于 150 mL 烧杯中, 用 (1+1) 硝酸溶液 10 mL 溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶, 用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线, 混匀。

- 2) 硒标准溶液 $\rho(\text{Se}) = 0.001 \text{ mg/mL}$:

吸取 1.00 mL 硒标准贮备溶液置于 1 000 mL 容量瓶, 用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线, 混匀。

30.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 绘制标准曲线:

- 1) 配制标准溶液系列:

吸取砷或硒标准溶液 0.00、0.20、0.30、0.50、0.80、1.00、1.50、2.00 mL 分别置于 8 支 100 mL 容量瓶中, 各加入 8% 硝酸镍溶液 10 mL, 用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线, 混匀, 配制成标准系列溶液。

- 2) 按仪器使用说明书, 将仪器调至最佳工作状态, 以标准系列溶液的零浓度溶液调节零点, 按质量浓度从小到大的顺序, 依次测定标准系列溶液各元素相应吸光度。

3) 以标准系列溶液中砷或硒的质量浓度作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

2 水样的测定:

1) 砷的测定:

吸取 250.00 mL 混匀的水样置于 300 mL 烧杯中, 加 12.5 mL 浓硝酸后置于电热板上加热消解, 蒸发至剩余 1~2 mL, 可多次重复消解直至试样清澈、透明。消解完全的试样冷却后加入 (1+1) 硝酸溶液 5 mL, 移至 100 mL 容量瓶, 加入 8% 硝酸镍溶液 10 mL, 用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线, 混匀。用制备试样的步骤制备空白试样。

测定标准系列溶液吸光度的同时测定试样和空白试样的吸光度。

2) 硒的测定:

吸取 250.00 mL 混合均匀水样置于 300 mL 烧杯中, 加入 10 mL 浓硝酸和 30% 过氧化氢溶液 10 mL, 在电热板上浓缩至剩余 5 mL 左右, 冷却后移至 100 mL 容量瓶, 加入 8% 硝酸镍溶液 10 mL, 用 (1+99) 硝酸溶液稀释至标线, 混匀。用制备试样的步骤制备空白试样。

测定标准系列溶液吸光度的同时测定试样和空白试样的吸光度。

30.1.5 水样中砷或硒的质量浓度应按下式计算:

$$\rho_B = \frac{\rho'_B \times V_1}{V} \quad (30.1.5)$$

式中 ρ_B ——水样中砷或硒的质量浓度 (mg/L);

ρ'_B ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度减去空白试样吸光度相对应的砷或硒的质量浓度 (mg/L);

V_1 ——消解处理后定容体积 (mL);

V ——消解处理时吸取水样体积 (mL)。

30.2 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测砷

30.2.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法适宜测定砷质量浓度为 $0.035 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ 的水样。

30.2.2 本方法应采用下列仪器、设备：

1 测砷装置（见图 30.2.2）；

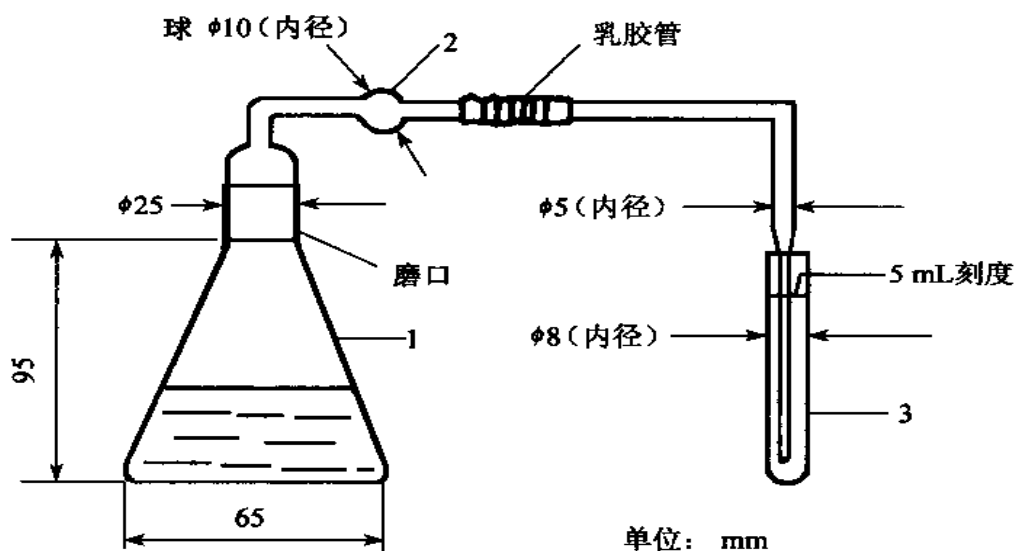


图 30.2.2 测砷装置

1—砷化氢发生器；2—醋酸铅脱脂棉；3—吸收管

2 分光光度计；

3 试验室常用仪器、设备。

30.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 15% 碘化钾溶液：

称取 15 g 碘化钾 (KI) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀，贮于棕色瓶。

2 40% 氯化亚锡溶液：

称取 40 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100 mL 浓盐酸中，加数粒金属锡保存。

3 三氯甲烷。

4 (1+1) 硫酸溶液。

5 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。

6 乙酸铅棉花：

称取 10 g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，将 10 g 脱脂棉浸泡在 10% 乙酸铅溶液中，浸透后取出风干。

7 二乙基二硫代氨基甲酸银—三乙醇胺—三氯甲烷溶液：

称取 0.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{NAg}$) 用少量三氯甲烷调成糊状，加入 2 mL 三乙醇胺，再用三氯甲烷稀释至 100 mL，贮于棕色瓶。

8 砷标准溶液 $\rho(\text{As}) = 0.001 \text{ mg/mL}$ 。

应符合本规程第 30.1.3 条的规定。

9 无砷锌粒：20 目颗粒。

30.2.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取砷标准溶液 0.00、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 mL 分别置于测砷装置的砷化氢发生器中，加水至 50 mL 左右。
- 2) 加入 (1+1) 硫酸溶液 8 mL、15% 碘化钾溶液 4 mL、40% 氯化亚锡溶液 2 mL，混匀，放置 15 min，加 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银—三乙醇胺—三氯甲烷溶液于吸收管，插入导气管，迅速向发生器中投入 4 g 无砷锌粒，密闭，置通风橱或通风良好的室内，在室温下反应 1 h 后，用三氯甲烷将吸收液补足 5 mL。用 10 mm 比色皿，于 530 nm 波长处，以三氯甲烷作参比测定吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中砷的质量作横坐标，相对应的吸光度减去空白试样吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

- 1) 无污染水样可直接吸取 50.00 mL，按绘制标准曲线的步骤，用三氯甲烷作参比溶液，测定试样和空白试样

吸光度。

- 2) 受污染的水样应进行预处理,其方法是:吸取50.00 mL水样置于锥形瓶中,加 2 mL 浓硫酸和 5 mL 浓硝酸,煮沸至产生白烟,如果试样仍未清澈,可再加 5 mL 浓硝酸,继续加热至产生白色烟雾,冷却后加入 25 mL 水,再加热至产生白烟,冷却后加水至 50 mL。用制备试样的步骤制备空白试样。按绘制标准曲线的步骤,用三氯甲烷作参比,测定试样和空白试样的吸光度。

30.2.5 水样中砷的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{As}) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (30.2.5)$$

式中 $\rho(\text{As})$ ——水样中砷的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的,与试样吸光度减去空白试样吸光度相对应的砷的质量 (mg);

V ——试样体积 (mL)。

31 银的测定

31.0.1 银的测定应采用火焰原子吸收分光光度法，它适宜测定银的质量浓度为 $0.03 \sim 5 \text{ mg/L}$ 的水样。

31.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 原子吸收分光光度计及配套设备；
- 2 银空心阴极灯；
- 3 试验室常用仪器、设备。

所用器皿必须用 $(1+1)$ 硝酸溶液浸泡 24 h，再用水冲洗干净备用。

31.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 硝酸 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ 。
- 2 高氯酸 $\rho(\text{HClO}_4) = 1.66 \text{ g/mL}$ 。
- 3 硫酸 $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 4 30% 过氧化氢 (H_2O_2)。
- 5 $(1+1)$ 硝酸溶液。
- 6 银标准贮备液 $\rho(\text{Ag}) = 1.000 \text{ mg/mL}$ ：

准确称取 0.1575 g 硝酸银 (AgNO_3) 溶于适量水中，加 $(1+1)$ 硝酸溶液 2 mL ，溶解后移入 100 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。贮于棕色细口瓶，在 4°C 下可保存半年。

- 7 银标准溶液 $\rho(\text{Ag}) = 0.050 \text{ mg/mL}$ ：

吸取 10.00 mL 银标准贮备溶液置于 200 mL 容量瓶，加入 $(1+1)$ 硝酸溶液 4 mL ，用水稀释至标线，贮于棕色瓶，在 4°C 下保存可稳定两周。

31.0.4 本方法应按下列步骤进行：

- 1 绘制标准曲线：

1) 吸取银标准溶液 0.00 、 0.10 、 0.20 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、

3.00、4.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 容量瓶，各加入 (1+1) 硝酸溶液 2 mL，加水至标线，混匀，配制成标准系列溶液。

- 2) 按仪器使用说明书，调节仪器至最佳工作状态，用标准溶液系列零浓度溶液调零点，按质量浓度从小到大的顺序，依次测定标准系列溶液的吸光度。
- 3) 以标准系列溶液中银的质量浓度作横坐标，相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

1) 试样的预处理：

吸取适量水样置于 150 mL 烧杯中，依次加入 10 mL 浓硝酸、1 mL 浓硫酸、30% 过氧化氢 1 mL，在电热板上蒸至冒白烟。冷却后加入 2 mL 高氯酸，加盖表面皿继续加热蒸至近干，冷却后加 (1+1) 硝酸溶液 2 mL 溶解残渣，移入 50 mL 容量瓶，用水稀释至标线，混匀。

用制备试样的步骤制备空白试样。

- 2) 测定标准系列溶液吸光度的同时，测定试样和空白试样的吸光度。

31.0.5 水样中银的质量浓度应按下式计算：

$$\rho(\text{Ag}) = \frac{\rho'(\text{Ag}) \cdot V_1}{V} \quad (31.0.5)$$

式中 $\rho(\text{Ag})$ ——水样中银的质量浓度 (mg/L)；

$\rho'(\text{Ag})$ ——标准曲线上查得的，与试样吸光度减去空白试样吸光度相对应的银的质量浓度 (mg/L)；

V_1 ——消解处理后定容体积 (mL)；

V ——消解处理时吸取水样体积 (mL)。

32 汞的测定

32.0.1 水样中总汞的质量浓度应采用冷原子吸收分光光度法测定。本方法所用水必须是无汞水。

32.0.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 测汞仪；
- 2 台式自动平衡记录仪：量程与测汞仪匹配；
- 3 汞还原器：容积分别为 50、75、100、250、500 mL 具磨口、带莲蓬形多孔吹气头的玻璃翻泡瓶；
- 4 汞吸收塔：250 mL 玻璃干燥塔，内填经碘化处理的柱状活性炭；
- 5 U 形管： $\phi 15 \times 110$ mm，内填变色硅胶，长 60~80 mm；
- 6 三通阀；
- 7 试验室常用仪器、设备。

所用器皿必须用 10 g 重铬酸钾溶于 9 L 水中加入 1 L 硝酸的洗液浸泡 24 h，用水冲洗干净备用。

32.0.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

1 巯基纤维棉：

于棕色磨口广口瓶中，依次加入硫代乙醇酸(CH_2SHCOOH) 100 mL、乙酸酐[(CH_3CO) $_2\text{O}$] 60 mL、36% 乙酸(CH_3COOH) 40 mL、浓硫酸 0.3 mL，混匀，冷却至室温，加入 30 g 长纤维脱脂棉浸泡完全，冷却后加盖放入 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中，2~4 d 后取出，用耐酸抽滤漏斗过滤，用无汞水充分洗涤至中性，于 $30^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 下烘干。成品放入棕色磨口广口瓶中， 4°C 下避光保存。

2 无汞水：

将纯水用优级纯浓盐酸酸化 pH 值至 3 左右，然后以 10 mL/min 速度，通过内径 6~8 mm、长 100 mm 左右、一端拉

细的玻璃管或 500 mL 分液漏斗颈管中填充有 0.1 ~ 0.2 g 巯基纤维棉的滤器 1~2 次。除去汞。

3 20% 氯化亚锡溶液:

称取 20 g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 置于烧杯中, 加入 20 mL 浓盐酸, 完全溶解后用水稀释至 100 mL, 混匀。

4 20% 盐酸羟胺溶液:

称取 20 g 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶于 100 mL 水。当汞含量低时, 用巯基纤维棉管除汞。汞含量高, 取 250 mL 盐酸羟胺溶液置于 500 mL 分液漏斗中, 每次加入含 0.1 g/L 双硫脲 ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) 的四氯化碳 (CCl_4) 溶液 15 mL, 反复萃取, 至含双硫脲的四氯化碳溶液保持绿色不变。然后用四氯化碳萃取, 以除去多余的双硫脲, 再用巯基纤维棉管除尽汞。

5 溴化剂:

称取 2.8 g 溴酸钾 (KBrO_3) 溶于适量水中, 加入 10 g 溴化钾 (KBr), 用水稀释至 1 000 mL, 置棕色瓶中保存, 应防止溴释出。

6 固定液:

称 0.5 g 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶于适量水, 加入 50 mL 硝酸 (HNO_3), 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

7 变色硅胶: $\phi 3 \sim 4 \text{ mm}$ 。

8 经碘化处理的活性碳:

称取 10 g 碘和 20 g 碘化钾, 量取 200 mL 水配制成溶液, 加入约 100 g 柱状活性碳, 用力搅拌至溶液脱色, 用玻璃纤维过滤, 在 100 °C 左右烘干 1~2 h。

9 稀释液:

称取 0.2 g 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶于适量水中, 加 27.8 mL 浓硫酸 (H_2SO_4), 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

10 汞标准贮备溶液 $\rho(\text{Hg}) = 0.1 \text{ mg/mL}$:

准确称取在硅胶干燥器中放置 24 h 以上的氯化汞 (HgCl_2) 0.1354 g, 用固定液溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶, 用固定液稀释

至标线，混匀。

11 汞标准溶液 $\rho(\text{Hg}) = 0.0001 \text{ mg/mL}$ ：

吸取汞标准贮备溶液 1.00 mL 置于 1 000 mL 容量瓶，用固定液稀释至标线，混匀。

32.0.4 本方法应按下列步骤进行：

1 绘制标准曲线：

- 1) 吸取汞标准溶液 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 分别置于 8 支 100 mL 容量瓶中，用稀释液稀释至标线，混匀，配制成标准系列溶液。
- 2) 按图 32.0.4 连接好测汞装置。

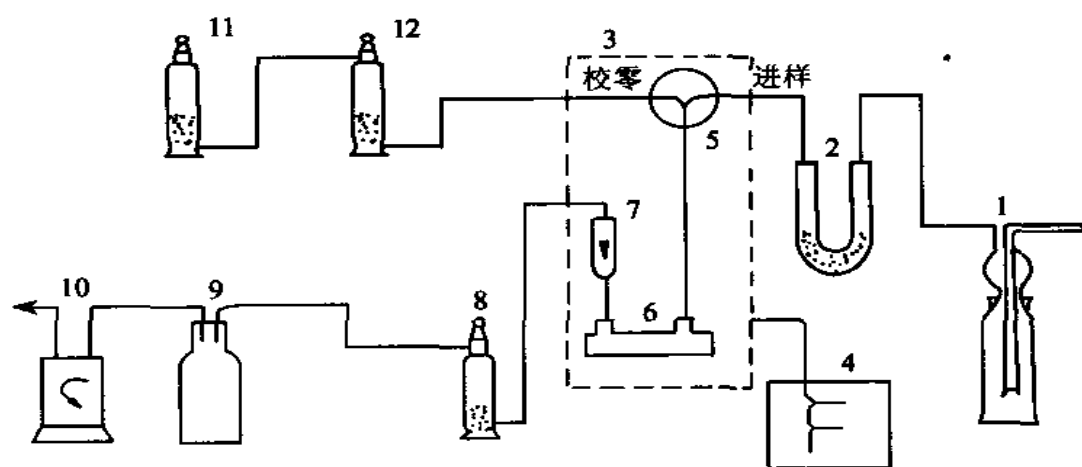


图 32.0.4 测汞装置气路连接示意图

- 1—汞还原器；2—U 形管；3—测汞仪；4—记录仪；5—三通阀；
6—吸收池；7—流量控制器；8、12—汞吸收塔；9—气体缓冲瓶；
10—机械真空泵；11—空气干燥塔

- 3) 吸取标准系列各溶液 10.00 mL，分别置于汞还原器中，加入 1 mL 氯化亚锡溶液，迅速插入吹气头，按仪器说明书操作，依次对标准系列溶液进行测定，表头指针最高读数为该溶液的吸光度。
- 4) 以标准系列溶液中汞的质量作横坐标，减去空白后相对应的吸光度作纵坐标，绘制标准曲线。

2 水样的测定：

1) 水样的预处理:

将按本规程第 3.2.2 条采集的测汞水样充分混匀,立即吸取 10.00~50.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中,取样少于 50 mL 时,应补加适量水至 50 mL。加入 2.5 mL 浓硫酸、2.5 mL 溴化剂加塞混匀。在室温 20℃ 左右放置 5 min 以上,样品应有橙黄色溴释出,否则应适当补加溴化剂。但每 50 mL 水样溴化剂最大用量不应大于 8 mL。

用制备试样的步骤制备空白试样。

2) 水样的测定:

临测定前,用 20% 的盐酸羟胺还原过剩的溴,立即用稀释液定容试样和空白试样,混匀。吸取 10.00 mL 定容后的试样和空白试样按绘制标准曲线的步骤测定试样和空白试样吸光度。

32.0.5 水样中汞的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (32.0.5)$$

式中 $\rho(\text{Hg})$ ——水样中汞的质量浓度 (mg/L);

m ——标准曲线上查得的,与试样吸光度减去空白试样吸光度相对应的汞的质量 (mg);

V ——试样体积 (mL)。

33 铝的测定

33.1 铬天菁 R 分光光度法

33.1.1 铬天菁 R 分光光度法适宜测定铝质量浓度为 0.005 ~ 0.8 mg/L 的水样。

33.1.2 本方法应采用下列仪器、设备：

- 1 分光光度计；
- 2 标准具塞比色管：50 mL；
- 3 0.45 μm 滤膜；
- 4 试验室常用仪器、设备。

33.1.3 本方法所用试剂应符合下列规定：

- 1 (1+9) 盐酸溶液：

量取 100 mL 浓盐酸缓缓倾入盛有 900 mL 水的烧杯中，混匀。

- 2 抗坏血酸。

- 3 0.05% 铬天菁 R 溶液：

称取 0.05 g 铬天菁 R ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SNa}_3$) 溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，用 (1+9) 盐酸溶液调节 pH 值至 2.9 左右，溶液出现浑浊时应过滤。

- 4 5% 溴化十六烷基三甲铵溶液：

称取 5 g 溴化十六烷基三甲铵溶于适量水中，用水稀释至 100 mL，混匀。

- 5 乙酸钠缓冲溶液 pH 值 = 6.6：

称取 68 g 乙酸钠 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶于适量水中，加入 (1+5) 乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 溶液 20 mL，用水稀释至 500 mL，混匀。

- 6 铝标准溶液：

- 1) 铝标准贮备溶液 $\rho(\text{Al}) = 0.100 \text{ mg/mL}$:

准确称取在硅胶干燥器中放置 24 h 以上的硫酸铝钾 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 1.7580 g, 溶于 (1 + 9) 盐酸溶液 100 mL 中, 移入 1 000 mL 容量瓶, 用水稀释至标线, 混匀。

- 2) 铝标准溶液 $\rho(\text{Al}) = 0.005 \text{ mg/mL}$:

临用时, 吸取 50.00 mL 铝标准贮备溶液置于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。

33.1.4 本方法应按下列步骤进行:

1 试样预处理:

- 1) 清澈、含少量有机物的水可不处理, 否则应进行消解处理。

- 2) 测溶解性铝的试样:

吸取 100.00 mL 水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 水样中如果含有机物和氟化物, 应进行消解处理。如果试样不能立即测定, 应用盐酸酸化 pH 值至 2 左右。

- 3) 测总铝的试样:

吸取 100.00 mL 水样加硝酸 5 mL, 在电热板上蒸发至近干, 冷却后加入 (1 + 9) 盐酸溶液 10 mL, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

2 绘制标准曲线:

- 1) 吸取铝标准溶液 0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00 mL 分别置于 8 支 50 mL 标准具塞比色管中。
- 2) 向各比色管加入 10 mg 抗坏血酸, 振荡溶解后准确加入 0.05% 铬天菁 R 溶液 5.00 mL、5% 溴化十六烷基三甲铵溶液 1.00 mL, 混匀, 再加入 5 mL 乙酸钠缓冲溶液, 用水稀释至标线, 混匀, 配制成标准系列溶液。静置 5 min, 用 30 mm 比色皿, 于 587 nm 波长处, 以试剂空白作参比测定吸光度。

3) 以标准系列溶液中铝的质量作横坐标, 相对应的吸光度作纵坐标, 绘制标准曲线。

3 试样的测定:

- 1) 吸取 25.00 mL 清洁(或经预处理后的)水样置于 50 mL 标准具塞比色管。
- 2) 按绘制标准曲线的步骤操作, 以试剂空白作参比测定试样的吸光度。

33.1.5 水样中总铝或溶解性铝的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{Al}) = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (33.1.5)$$

式中 $\rho(\text{Al})$ ——水样中总铝或溶解性铝的质量浓度 (mg/L);
 m ——标准曲线上查得的, 与试样吸光度相对应的铝的质量 (mg);
 V ——试样的体积 (mL)。

33.2 氟铝酸钾容量法

33.2.1 氟铝酸钾容量法适宜测定铝质量浓度大于 0.8 mg/L 的水样。

33.2.2 本方法应采用下列仪器、设备:

- 1 锥形瓶: 250 mL;
- 2 容量瓶: 250 mL;
- 3 滴定管: 10、25 mL;
- 4 试验室常用仪器、设备。

33.2.3 本方法所用试剂应符合下列规定:

1 25% 氟化钾溶液:

称取 25 g 氟化钾 (KF) 溶于适量水中, 用水稀释至 100 mL, 混匀。

2 20% 酒石酸钾钠溶液:

称取 20 g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100 mL 水, 煮沸至剩余 80 mL 左右, 冷却后用水稀释至 100 mL, 混匀。

3 20%氢氧化钠:

称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)溶于适量水中,用水稀释至 100 mL,混匀。

4 氢氧化钠标准溶液 $c(\text{NaOH}) = 0.020 \text{ mol/L}$:

应符合本规程第 6.0.3 条的规定。

5 盐酸标准溶液 $c(\text{HCl}) = 0.050 \text{ mol/L}$:

应符合本规程第 7.0.3 条的规定。

6 1%酚酞指示剂:

应符合本规程第 6.0.3 条的规定。

7 刚果红试纸。

33.2.4 本方法应按下列步骤进行:

1 吸取 25.00 mL 水样置于锥形瓶中,投入一小块刚果红试纸,用 20%氢氧化钠溶液滴定至刚果红试纸变红。

2 加入 20%酒石酸钾钠溶液 20~30 mL、1%酚酞指示剂 3~5 滴,用氢氧化钠溶液滴定至粉红色,再用盐酸溶液中和至无色,盐酸溶液用量不记。

3 加入 25%氟化钾溶液 5 mL,用盐酸标准溶液滴定至无色,记录滴定消耗盐酸标准溶液体积。

33.2.5 水样中铝的质量浓度应按下式计算:

$$\rho(\text{Al}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1 \cdot M(\text{Al})}{3 \times V} \times 1000 \quad (33.2.5)$$

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

$c(\text{HCl})$ ——盐酸标准溶液浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定消耗盐酸标准溶液体积 (mL);

V ——试样体积 (mL);

$M(\text{Al}) = 26.98 \text{ g/mol}$ 。

附录 A 试验室分析用水级别 及质量标准

A.0.1 一级水用于有严格要求的分析试验，如高压液相色谱分析用水。

A.0.2 二级水用于微量、痕量分析试验，如原子吸收分光光度分析。

A.0.3 三级水用于一般化学分析试验。

A.0.4 试验室分析用水质量，应符合表 A.0.4 的规定。

表 A.0.4 试验室分析用水质量标准

项 目	一 级	二 级	三 级
pH 值范围(25℃)	6.8~7.2	6.6~7.2	6.5~7.5
电导率(25℃)(mS/m)	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质[以(O)计](mg/L)		<0.08	<0.4
吸光度(254 nm, 10 mm 光程)	≤0.001	≤0.01	
蒸发残渣(105±2℃)(mg/L)		≤1.0	≤2.0
可溶性硅[以(SiO ₂)计](mg/L)	≤0.01	≤0.02	

附录 B 水质分析结果的 审核和检查

B.0.1 阴、阳离子总量之间的关系：

理论上水样中各阴离子物质的量浓度之和，应等于各阳离子物质的量浓度之和。

$$\sum c\left(\frac{1}{z}P^{z+}\right) = \sum c\left(\frac{1}{z}N^{z-}\right) \quad (\text{B.0.1—1})$$

阴、阳离子物质的量浓度总量之间的偏差应符合式 (B.0.1—2) 的规定。

$$\begin{aligned} \sum c\left(\frac{1}{z}N^{z-}\right) - \sum c\left(\frac{1}{z}P^{z+}\right) = \\ \pm \left[0.1065 + 0.0155 \sum c\left(\frac{1}{z}N^{z-}\right) \right] \quad (\text{B.0.1—2}) \end{aligned}$$

当钾和钠采用差减法计算时，产生的偏差存在钾和钠的浓度中，此时，阴离子物质的量浓度之和应大于或等于未包括钾和钠在内的阳离子物质的量浓度之和。

B.0.2 溶解性固体与阴、阳离子质量浓度总量之间的关系：

用质量法测得的溶解性固体质量浓度与阴、阳离子质量浓度总量（其中重碳酸根取质量浓度的二分之一）之间的相对误差应符合表 B.0.2 的规定。

表 B.0.2 溶解性固体与阴、阳离子质量浓度总量之间相对误差

溶解性固体质量浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
<100	10
100~500	7
500~1000	5
1000~5000	3

续表 B.0.2

溶解性固体质量浓度 (mg/L)	相对误差 (%)
5 000~10 000	2
>10 000	1

B.0.3 pH 值与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和游离 CO_2 之间的关系:

1 碳酸在标准状况下的电离常数为:

$$K_1 = 4.27 \times 10^{-7} \quad (\text{B.0.3—1})$$

$$K_2 = 5.59 \times 10^{-11} \quad (\text{B.0.3—2})$$

式中 K_1 ——碳酸在标准状态下的一级电离常数;

K_2 ——碳酸在标准状态下的二级电离常数。

2 pH 值 < 8.3、矿化度小于 2 g/L、只有游离二氧化碳和重碳酸根的水样:

$$\text{pH 值} = 6.37 + \lg[r_1 c(\text{HCO}_3^-)] - \lg c(\text{CO}_2) \quad (\text{B.0.3—3})$$

pH 值 ≥ 8.3 , 有碳酸根和重碳酸根的水样:

$$\text{pH 值} = 10.25 - \lg[r_1 c(\text{HCO}_3^-)] + \lg[r_2 c(\text{CO}_3^{2-})] \quad (\text{B.0.3—4})$$

式中 $c(\text{HCO}_3^-)$ ——水样中重碳酸根浓度 (mol/L);

$c(\text{CO}_3^{2-})$ ——水样中碳酸根浓度 (mol/L);

$c(\text{CO}_2)$ ——水样中游离二氧化碳浓度 (mol/L);

6.37——碳酸在标准状态下一级电离常数的负对数;

10.25——碳酸在标准状态下二级电离常数的负对数;

r_1, r_2 ——按表 B.0.3 取值。

表 B.0.3 由水的溶解性固体估计 r_1, r_2 的近似值

DS (mg/L)	r_1	r_2	DS (mg/L)	r_1	r_2	DS (mg/L)	r_1	r_2
100	0.944	0.772	800	0.861		1 500	0.828	
200	0.907		1 000	0.851	0.468	1 800	0.816	
500	0.884	0.586	1 300	0.836		2 000	0.809	0.384

续表 B.0.3

DS (mg/L)	r_1	r_2	DS (mg/L)	r_1	r_2	DS (mg/L)	r_1	r_2
2 300	0.790		3 500	0.768		5 500	0.731	
2 500	0.794		3 800	0.761		6 000	0.725	0.207
2 800	0.785		4 000	0.757	0.287	7 000	0.711	
3 000	0.780	0.327	4 400	0.750		8 000	0.699	
3 300	0.773		5 000	0.740	0.240	9 000	0.689	

当已知重碳酸根、游离二氧化碳、碳酸根浓度时,计算的 pH 值与实测 pH 值之间误差应小于 ± 0.2 pH 值单位。

B.0.4 一般情况下 pH 值与有关离子之间应符合下列规律:

- 1 pH 值 < 4.4 : 有强酸酸度;
- 2 pH 值 > 7.0 : 无大量重金属离子存在;
- 3 pH 值 < 8.3 : 无氢氧根和碳酸根;
- 4 pH 值 ≥ 8.3 : 无游离二氧化碳。

B.0.5 游离二氧化碳、侵蚀性二氧化碳和重碳酸根离子之间应符合以下规律:

- 1 游离二氧化碳应大于或等于侵蚀性二氧化碳。

2 根据实测重碳酸根浓度,可按表 B.0.5 查得相对应的游离二氧化碳理论值。理论值与实测值比较,当游离二氧化碳实测值大于游离二氧化碳理论值时,水样应具有侵蚀性二氧化碳。

表 B.0.5 水样中不同浓度重碳酸根、游离二氧化碳理论值

HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	0.5	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.09
游离 CO ₂ (mg/L)	0.13	0.33	0.60	0.88	1.24	1.65	2.27	2.52
HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	2.20	2.27	2.39	2.50	2.61	2.72	2.84	2.96
游离 CO ₂ (mg/L)	2.82	3.00	3.45	3.90	4.35	4.80	5.30	6.00
HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	3.07	3.18	3.30	3.42	3.52	3.64	3.75	3.87
游离 CO ₂ (mg/L)	6.75	7.50	8.38	9.25	10.38	11.50	12.80	14.10
HCO ₃ ⁻ (mmol/L)	3.98	4.10	4.20	4.32	4.43	4.55		
游离 CO ₂ (mg/L)	15.50	17.20	18.98	20.75	22.88	25.00		

B.0.6 水质分析项目的计算结果,应按有效数字的修约和运算

规则确定取值位数。

B.0.7 标准曲线的质量控制应符合下列规定：

1 配制标准溶液的试剂必须使用优级纯、分析纯或专用特殊试剂，量值传递必须准确。

2 配制标准溶液所用标准量器必须事先检定。

3 配制标准系列溶液，包括试剂空白，每次应不少于 6 个测点，重复次数以不少于 6 次为宜。

4 标准曲线应具有良好的线性，空白小、斜率大、减去空白后截距应趋近于零，相关系数 γ 宜处于 $0.999 < \gamma \leq 1$ 范围。

B.0.8 测定的误差应符合下列规定：

1 标定标准溶液：标定标准溶液滴定量不宜小于 10.00 mL，平行误差应小于 0.05 mL。

2 水质分析测定项目采用的分析方法、计量单位和不同浓度范围内允许的平行绝对误差，应符合表 B.0.8 的规定。

表 B.0.8 计算单位和允许误差

测 定 项 目	计量单位	测试方法	允 许 误 差	
			测定范围	允许平行绝对误差
悬浮物、蒸发残渣、溶解性固体	mg/L	质量法	≥100 mg/L <100 mg/L	≤0.005 g ≤0.002 g
色 度	度	比色法	≥50 度 <50 度	10 度 5 度
浑浊度			1~10 度 11~100 度 101~400 度 401~700 度 大于 700 度	1 度 5 度 10 度 50 度 100 度
pH 值	—		—	≤0.1
碱度、酸度、各种钙镁离子浓度	mmol/L	容量法	消耗标准溶液 体积≥10 mL	0.10 mL
			消耗标准溶液 体积<10 mL	0.05 mL
溶解氧、耗氧量、CO ₂ 、H ₂ S 和 常规阴、阳离子	mg/L	容量法	消耗标准溶液 体积≥10 mL	0.10 mL
			消耗标准溶液 体积<10 mL	0.05 mL

本规程用词说明

执行本规程条文时，对于要求严格程度的用词说明如下，以便在执行中区别对待。

(1) 表示很严格，非这样做不可的用词：

正面词采用“必须”；

反面词采用“严禁”。

(2) 表示严格，在正常情况下均应这样做的用词：

正面词采用“应”；

反面词采用“不应”或“不得”。

(3) 表示允许稍有选择，在条件许可时首先应这样做的用词：

正面词采用“宜”；

反面词采用“不宜”。

表示有选择，在一定条件下可以这样做的，采用“可”。

《铁路工程水质分析规程》

条文说明

本条文说明系对重点条文的编制依据、存在的问题以及在执行中应注意的事项等予以说明。为了减少篇幅，只列条文号，未抄录原条文。

1.0.2 铁路勘察、设计、施工、运营阶段的水质分析，指对天然环境水、铁路工程用水、铁路生活用水、铁路工程废水的水质分析。

1.0.7 洗涤玻璃器皿应防止新的污染，避免影响试样中待测组分。如：测铬所用器皿不得用重铬酸钾洗液洗涤，测阴离子洗涤剂所用器皿不得用洗衣粉和肥皂水洗涤等。

3.1.2 采集供原子吸收分光光度法分析的水样，应先将取样容器用(1+1)硝酸溶液浸泡24h，再用纯水冲洗干净，采集时用水样洗涤取样容器2~3次。采集后每1000 mL水样立即加入2 mL硝酸进行酸化。

4.1.1 温度与水的物理、化学性质密切相关。溶解氧、二氧化碳等的溶解度，微生物的活动，甚至含盐量和pH值等都直接受温度变化的影响，在采集水样的同时，应测量水温和气温。

4.2.1 用氯铂酸钾和氯化钴配成标准色列，与水样进行目视比色。国际规定1000 mL水中含有1 mg铂所呈现的颜色为1度，作为标准色度的单位。

水中的黏土、浮游生物、微生物等是形成颜色的原因，色度是了解水样受污染程度的指标。

4.2.5 测定水样色度不应用滤纸过滤，因滤纸能吸附部分颜色，使测定结果偏低。

4.3

清洁水不应有任何臭和味。被污染的水会产生不正常的气味，当水样有不正常气味时，严禁尝水样的味道，不得作口味的描述。

含有大量有机质的水样带甜或酸味，含氯化钠的水样带咸味，含硫酸镁、硫酸钠的水样带苦味，含铁盐的水样带涩味。

4.4.3 硫酸肼有毒、致癌，使用时小心！

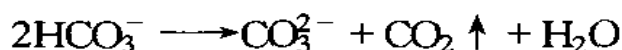
4.5.1 电导率是以数字表示溶液传导电流的能力。常用于间接推测水样中各离子的总浓度。实际使用单位是 mS/m 。

电导电极（通常为铂电极或铂黑电极）插入溶液中，可测出两电极间的电阻 R ，根据欧姆定律，温度、压力一定时，电阻与电极的间距 L 成正比，与电极横截面积 A 成反比。同一电极 L 和 A 是一常数，称电导池常数。当已知电导池常数，并测出样品的电阻值 R 后，即可算出样品的电导率。

4.6.3 水样中如有树枝、柴棒、粪块等物体应除去。取样量应根据悬浮物浓度大小决定。当水样富含胶体过滤困难时，可用抽滤漏斗过滤。

4.7.1 水样在规定条件下，透过过滤器的溶解性物质，经过蒸干并于 $105^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 或 180°C 烘干后的质量称为溶解性固体。它与过滤器的孔隙大小、蒸发温度、烘干时间有密切关系，必须严格按规定执行。水样中含有大量钙、镁的硫酸盐、氧化物所形成的结晶水化物，在 $105^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干不易除去结晶水，可使测定结果偏高。为减少误差，应在水样中加入适量碳酸钠，使钙、镁的非碳酸盐转变为碳酸盐，在 180°C 温度下干燥至恒量，而加入碳酸钠的量应从测定结果中减去。

水中全部阴、阳离子质量浓度之和，即为溶解性固体。质量法测得的溶解性固体，发生如下反应：



在现场进行环境水对混凝土侵蚀性判定，以及混凝土、砂浆拌

合、养护用水水质简分析时，当溶解性固体质量浓度小于2 g/L，水样中溶解性固体质量浓度可按下式计算：

$$\rho(\text{DS}) = \sum \rho\left(\frac{1}{z} \text{P}^{z+}\right) + \sum \rho\left(\frac{1}{z} \text{N}^{z-}\right) - \frac{1}{2} \rho(\text{HCO}_3^-)$$

式中 $\rho(\text{DS})$ ——水样溶解性固体质量浓度 (mg/L)；

$\sum \rho\left(\frac{1}{z} \text{P}^{z+}\right)$ ——水样阳离子质量浓度之和 (mg/L)；

$\sum \rho\left(\frac{1}{z} \text{N}^{z-}\right)$ ——水样阴离子质量浓度之和 (mg/L)；

$\rho(\text{HCO}_3^-)$ ——水样重碳酸根质量浓度 (mg/L)。

5.0.1 酸度计法是以饱和甘汞电极为参比电极、玻璃电极为指示电极组成电池，或采用复合电极来测量溶液的电位差。在25℃溶液中每变化一个pH值单位，电位差变化59.1 mV。将电压表的刻度换算成pH值刻度，便可直接读出溶液的pH值。温度差异可以通过仪器上的温度补偿装置进行校正。用酸度计测定pH值能获得相当准确的结果。水样pH值受酸、碱和盐类溶入等因素影响，是审核水质分析结果至关重要的数据，宜立即原地测试。

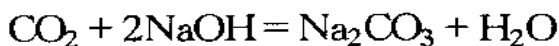
5.0.2 标准缓冲溶液的pH值随温度变化而稍有差异。玻璃电极、复合电极、甘汞电极不用时应将下端玻璃球体浸入纯水中，使用前用纯水冲洗干净。

电极中饱和氯化钾溶液应保持在三分之二处。

6.0.1 游离二氧化碳大部分呈气体状态溶解于水中，其溶解度大小随温度与压力而变化。游离二氧化碳溶于水呈酸性，其反应式如下：



水中的游离二氧化碳与氢氧化钠发生反应，其反应式如下：



被测水样应避免与空气接触，不宜过滤，宜在取样现场快速、准确测定。

7.0.1 水样中游离二氧化碳并不都具有溶解碳酸钙的能力，只

有当游离二氧化碳的浓度超出与重碳酸盐浓度保持平衡的量时，才可使溶解度很小的碳酸钙、碳酸镁变为重碳酸盐而溶解，从而对混凝土、地基、建筑物起到侵蚀作用。这一部分游离二氧化碳称为侵蚀性二氧化碳。水中侵蚀性二氧化碳，是游离二氧化碳的一部分，因此侵蚀性二氧化碳只能小于或等于游离二氧化碳。

水样中加入碳酸钙粉末（大理石粉）后，其中的侵蚀性二氧化碳与碳酸钙反应，生成与侵蚀性二氧化碳相当的重碳酸根离子，用盐酸标准溶液滴定，测定水样中全部重碳酸根离子浓度。通过测定同一水源同时取的另一未加碳酸钙水样的重碳酸根离子浓度，用差减法计算侵蚀性二氧化碳的含量。

侵蚀性二氧化碳与碳酸钙作用的反应式如下：



7.0.4 加有碳酸钙的水样如果有机质多、放置时间长，在溶解氧作用下，水中有机质通过微生物作用生成二氧化碳，亦可增加侵蚀性二氧化碳的浓度。因此，应采用降低温度或用振荡机振荡6h后测定来消除这种影响。

吸取加有碳酸钙的水样时，应注意观察水样是否澄清，不得有任何悬浮的碳酸钙微粒带人，否则将使测定结果偏高。可采用慢速定量滤纸过滤来消除这种影响。

7.0.5 式（7.0.5）中2是二氧化碳与盐酸物质的量之比。

8.0.1 水的酸度是指水与强碱定量作用至一定pH值的能力。主要由游离二氧化碳、有机酸、无机酸、强酸弱碱盐等组成。

8.0.4 酸度分为总酸度和强酸酸度。当水样的pH值小于4.4有强酸酸度，以甲基橙为指示剂测定的酸度称强酸酸度。以酚酞为指示剂测定的酸度称总酸度。对含大量铁、铝和重金属元素的水样，测定酸度时，可加入氟化钾消除金属元素的干扰。

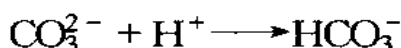
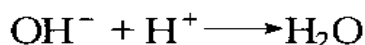
对酸度产生影响的溶解性气体（如 CO_2 、 H_2S 、 NH_3 ），在取样、保存、滴定时都可能增加或损失，采样后应避免振动，打开盛样容器后要迅速滴定到终点。

9.0.1 总碱度是指水中能与强酸定量作用的物质总量，主要由

重碳酸盐、碳酸盐、氢氧化物、弱酸强碱盐、有机碱组成。大多数天然水中，总碱度主要由碳酸盐、重碳酸盐等弱酸阴离子组成。

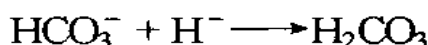
在试样中加入适当的指示剂，用标准酸溶液滴定，当滴定至某一 pH 值时，指示剂发生相应色变，这样就可分别测出水样中的各种碱度。

9.0.4 用酚酞作指示剂，试样中发生了如下反应：



pH 值小于 8.3，酚酞由红色变无色，指示试样中全部氢氧化物被中和，碳酸盐均转化为重碳酸盐。

用甲基橙作指示剂，试样中发生了如下反应：



pH 值小于 4.4，甲基橙由橙黄色变为橙红色，指示试样中全部重碳酸盐（包括原有的重碳酸盐和由碳酸盐转化而来的重碳酸盐）被中和。

根据同一试样中，用酚酞和甲基橙作指示剂，到达滴定终点时滴定所消耗的标准酸溶液体积，即可分别计算出各种碱度。

试样加入指示剂后如果褪色，说明试样中有大量余氯，可加入少量 2.5% 硫代硫酸钠使余氯还原。

水样混浊、有色时均干扰测定结果，此时可采用电位滴定法测定，其操作步骤参阅有关电位滴定仪使用说明书。

9.0.5 在同一水样中三种碱度（氢氧化物、碳酸盐、重碳酸盐碱度），可单独存在，也可相邻两者共存。如氢氧化物与碳酸盐可共存，碳酸盐与重碳酸盐可共存，决不可能相间两者共存，如氢氧化物与重碳酸盐不能共存，更不可能三者共存。

10.1.1 在 pH 为 10 ± 0.1 的试样中，指示剂铬黑 T 与试样中钙、镁离子生成可溶性酒红色络合物。而 EDTA 二钠亦能与试样中钙、镁离子生成稳定常数更大的无色、可溶性络合物。因此用 EDTA 二钠标准溶液滴定至终点时，EDTA 二钠从铬黑 T 与钙、镁离子形成的酒红色络合物中夺取全部钙、镁离子，形成无

色、可溶性络合物，游离出指示剂铬黑 T，使溶液由酒红色突变为纯蓝色。

10.1.3 铵盐缓冲液在使用过程中不宜反复开盖，以免氨水浓度降低，影响其 pH 值。

10.1.4 试样 pH 值大小对测定结果影响很大，pH 值增大滴定终点明显，但部分钙和镁会形成沉淀，使测定结果偏低，因此控制试样 pH 值至 10 ± 0.1 为宜。

10.3.1 在 pH 值为 12 的碱性溶液中，钙离子与钙试剂生成红色络合物，其稳定常数小于 EDTA 二钠与钙离子生成的无色络合物，因此用 EDTA 二钠标准溶液滴定，会将络合的钙试剂取代，滴定到终点呈现游离钙试剂的纯蓝色。

水样碱度大时，须加入盐酸煮沸后再进行测定，否则会因加入氢氧化钠溶液而生成碳酸钙沉淀使测定结果偏低。

指示剂加入的量将影响观察滴定终点，加入的指示剂应适量。

镁离子浓度较大，在加碱过程中易生成氢氧化镁沉淀而吸附钙离子，造成终点不易观察，应取少量水样稀释后再测定。

镁离子浓度太小，可加入准确量的镁离子以便于观察滴定终点，但要从计算结果中减去加入的镁离子量。

10.3.2 将试样吸喷入火焰中使钙、镁原子化，在火焰中形成的基态原子，将对特征谱线产生选择性吸收。由测得的试样吸光度和标准溶液吸光度进行比较，计算水样中被测元素的浓度。

钙和镁产生 1% 吸收值的特征浓度分别为 0.007 mg/L 及 0.004 mg/L 。

氯化锶试剂中常含有微量的钙，应将试剂提纯，提纯方法如下：称取 100 g 氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 置于 250 mL 烧杯中，加入 40 mL 水，加热到 70°C 左右使氯化锶溶解，当温度下降至 50°C 左右滤去不溶杂质，在滤液中加入 40 mL 无水乙醇，搅拌溶液，氯化锶晶体沉淀析出，溶液冷却后用砂芯漏斗过滤，并用 $(1+1)$ 乙醇溶液洗涤沉淀 $1\sim 2$ 次，将沉淀置于干燥器中备用。

水样经酸化后加入锶盐作为释放剂并消除共存元素的干扰。在含有 1% 氯化锶和小于 1% 盐酸或硝酸的介质中，钙与镁可在同一溶液中测定。过量的酸和锶盐都会影响钙的测定，应控制酸度和锶盐的加入量。试样的酸度和氯化锶的加入量应与标准系列溶液保持一致。

含有悬浮物或浑浊的水样，应用快速定量滤纸或 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。

含有机质的水样，应用硝酸消解处理。

空气流量固定后，乙炔流量的变化对钙、镁的吸收值影响较大，在测定过程中应控制乙炔流量不变。

乙炔气钢瓶压力小于 500 kPa 时，丙酮将逸入燃烧的火焰，使噪音增加，降低钙测定的灵敏度。

11.1.4 钡、镁混合溶液的加入量以超过硫酸根离子浓度的 80~100% 为宜，否则将引起较大误差。

加入钡镁混合液后要放置 30 min 以上，使沉淀完全，沉淀颗粒变大，以利滴定时观察终点。

11.1.5 在实际操作中可将 EDTA 二钠标准溶液的浓度，与钡、镁混合标准溶液的浓度配成一致，这给计算带来很大的方便。

11.2.1 在酸性介质中，硫酸根离子与钡离子能形成均匀细小的硫酸钡颗粒。有稳定溶液存在，可以阻止硫酸钡颗粒沉降而悬浮在溶液中，形成稳定的悬浊液，其浊度大小与硫酸根浓度成正比，据此进行硫酸盐浓度的测定。

目视比浊法方便，能满足一定的精度，但测试必须在光线充足的白色背景下进行。

11.2.4 高浊度水样应过滤后测定。含有大量有色物质的水样，应用活性炭处理。处理方法是：取 250 mL 水样加 1 g 活性炭，振动 5 min 后过滤。

11.3.1 质量法的原理是：在微酸性条件、接近沸腾的温度下，硫酸根与加入的氯化钡形成硫酸钡沉淀，陈化一段时间后过滤，将沉淀洗至无氯离子，再烘干或灼烧，最后称取硫酸钡的质量，

换算成硫酸根浓度。

11.3.4 在酸性条件下煮沸，可以将亚硫酸盐和硫化物分别以二氧化硫和硫化氢的形式除去。

水样中如果有悬浮物、二氧化硅、硝酸盐和亚硝酸盐，将使测定结果偏高，碱金属硫酸盐常使测定结果偏低，铁和铬等影响硫酸钡完全沉淀，也使测定结果偏低。因此可在测定前将水样通过专门的氢离子交换柱，弃去最初流出的 100 mL 水，消除干扰后再取样测定。

12.0.1 水中氯离子与硝酸银作用，生成溶解度很小的氯化银白色沉淀，过量的银离子与铬酸钾指示剂中的铬酸根结合，生成砖红色的铬酸银沉淀，指示出滴定终点。

12.0.3 硝酸银溶液的浓度易变化，必须贮存在棕色瓶中避光保存，并经常用氯化钠基准溶液标定。

12.0.4 在酸性条件下，铬酸根会与氢离子作用生成重铬酸根，使铬酸根浓度大大降低，在强碱条件下也会生成难溶的氢氧化银，进而分解成褐色氧化银，使滴定终点难以观察，试样 pH 值应控制在 6.5~10.5 之间。

13.1.2 钾、钠均为溶解度很大的常量元素，所用玻璃器皿必须认真清洗。在同一批测定中，必须使用同一规格试剂及纯水，应避免汗水、洗涤剂及尘埃带来的污染。

13.1.3、13.2.3 水样及标准溶液不能保存在硬质玻璃瓶中，因为硬质玻璃中的钾和钠容易被水样和溶剂溶出。

13.1.4 原子吸收分光光度法的基本原理是测定基态原子对共振辐射的吸收。在高温火焰中，钾、钠很易电离，这使得参与原子吸收的基态原子减少，特别在钾的浓度低时更明显，一般在水中钠比钾浓度高，这时大量钠对钾产生增感作用。为了克服这一现象，加入比钾、钠更易电离的铯作电离缓冲剂，以提供足够的电子，使电离平衡向生成基态原子的方向移动。

对于钾、钠浓度较大的水样，可选用次灵敏线进行测定，钾：404.4 nm、钠：330.2 nm。

13.3.1 水样中电解质物质正负电荷总和相等，因此水样中阴离子和阳离子的物质的量浓度总和相等。

在水质简分析中，可以忽略一些微量元素。除钾、钠离子外，阳离子以钙、镁离子为主的天然环境水，钾和钠的浓度可用差减法计算。

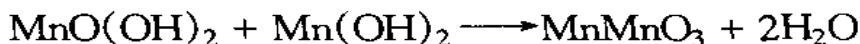
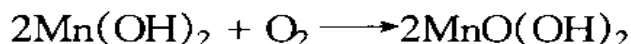
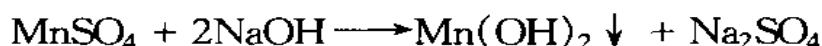
14.1.1 溶解氧测定仪是测定水中溶解氧浓度的电子化学仪器。通过复有薄膜的银/铅电极或极谱型电极，将溶解氧浓度信号转化为电信号，再经晶体管差分放大器放大，由仪表直接指示溶解氧浓度读数。因为复膜电极进行信号转换时与被测试样的温度有关，故仪器设有温度补偿调节装置。

14.2.1 当水样中亚硝酸盐氮浓度不超过 0.05 mg/L 时，可采用碘量法测定。如果水样中含有大量亚铁和其他还原性物质、有机物、藻类、悬浮物等会消耗碘而干扰测定，宜采用电化学探头法测定。

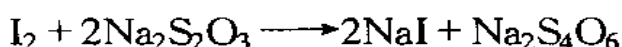
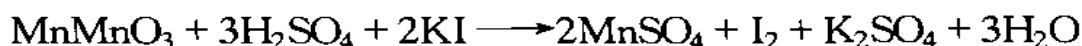
14.2.3 硫代硫酸钠不稳定，临用前必须用重铬酸钾基准溶液标定。

式(14.2.3)中,6 是硫代硫酸钠与重铬酸钾的物质的量之比。

14.2.4 水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液，将产生氢氧化锰棕色沉淀，当水中有溶解氧存在时，在碱性溶液中氢氧化锰与溶解氧结合为 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ，再与过量的氢氧化锰结合为 MnMnO_3 。其反应式如下：



将溶液酸化后，锰酸锰将碘化钾氧化，同时析出与试样中溶解氧相当量的碘，再用硫代硫酸钠标准溶液滴定，测定析出的碘的浓度，间接测定出溶解氧的浓度。其反应式如下：



式 (14.2.5) 中, 4 是溶解氧与硫代硫酸钠物质的量之比。

15.1.1 在 pH 值约为 1.2 的酸性溶液中, 水中的硅酸盐与钼酸铵反应, 生成柠檬黄色硅钼酸络合物, 其颜色的深浅与硅的浓度成正比, 通过测定其吸光度计算出硅的浓度。

水样中含磷酸盐、硫化物、亚铁, 将影响用硅钼黄法测定。应加入草酸、柠檬酸或酒石酸钾钠消除磷酸盐的干扰。在酸性溶液中, 用高锰酸钾氧化硫化物和亚铁, 消除硫化物和亚铁的干扰。

15.1.3、15.2.3 为避免玻璃器皿本身所含硅酸钠被溶蚀, 所用试剂要贮存于塑料瓶中。

15.2.1 在 pH 值为 2.4~2.7 的酸性溶液中, 硅酸盐与钼酸铵作用生成硅钼酸络合物, 用草酸消除磷酸盐干扰, 用硫酸亚铁铵将硅钼酸络合物还原成硅钼蓝, 测定其吸光度, 计算出硅的浓度。

酸度对硅钼酸络离子形成影响很大, 酸度过大硅钼酸络离子不能形成, 必须按规定剂量加入硫酸。

加入草酸能消除磷、砷的干扰, 但时间一长草酸也会破坏硅钼酸络离子。加入草酸后要立即加入硫酸亚铁铵, 一旦硅钼蓝形成就不再受草酸影响。

16.1.1 氨氮是指以游离态的氨 (NH_3) 或铵 (NH_4^+) 离子形式存在的氮。在碱性溶液中, 氨与碘化汞钾反应生成黄棕色络合物, 其颜色深浅与氨氮浓度成正比。

16.1.4 在 pH 值为 7.0 左右的试样中, 加入磷酸盐缓冲溶液, 使 pH 值保持在 7.4 左右, 氨呈气态蒸出, 用硼酸溶液吸收。蒸馏时如果 pH 值太高, 会使有些含氮的有机化合物转变为氨, pH 值太低氨的回收又不完全。

试样中如果含余氯, 应加入适量的 0.35% 硫代硫酸钠溶液消除干扰。试样钙含量大于 250 mg 时, 钙与磷酸盐生成磷酸钙沉淀, 释放出氢离子, 降低试液的 pH 值, 影响氨的回收, 应每 250 mg 钙多加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液。

16.2.1 加入氧化镁使试样呈微碱性，加热蒸馏使氨氮释放，用吸收瓶中的硼酸溶液吸收，用盐酸标准溶液滴定，混合指示剂指示滴定终点，来测定试样中的氨氮。同时用水作空白试验，从测定结果中减去空白试验值。

每次测试前须将蒸馏器空蒸 5~10 min，并加入液体石蜡防止试液暴沸。

17.1.1 当 pH 值为 1.7 以下时，亚硝酸根与对氨基苯磺酰胺酸生成重氮盐，再与 N-(萘基)-乙二胺偶联生成红色染料，其颜色深浅与亚硝酸盐氮浓度成正比。在 540 nm 波长处测定吸光度，根据吸光度与亚硝酸盐氮浓度成正比的关系，测定亚硝酸盐氮浓度。

17.2.4 现场测定，量取 10 mL 水样于试管中，加 0.1 g 固体试剂，加热至 70℃~80℃，10 min 后在白色背景下观察水样呈现的颜色，亚硝酸盐氮大致含量可参见说明表 17.2.4 的数值。

说明表 17.2.4 亚硝酸盐氮含量

白色背景下水样的颜色	亚硝酸盐氮含量 (mg/L)
无 色	<0.001
无色至非常微弱粉红色	0.001~0.005
非常微弱粉红色	0.005~0.01
微弱粉红色	0.01~0.05
浅粉红色	0.05~0.1
粉 红 色	0.1~0.2
深粉红色	0.2~0.5
红 色	0.5~1.0

试样体积发生变化时，固体试剂加入量亦要相应变动，以保证显色时需要的 pH 值为 2 左右。

18.1.3 苯酚与浓硫酸作用生成酚二磺酸。苯酚颜色变深时应进行蒸馏精制。

18.1.4 硝酸根与酚二磺酸作用生成酚二磺酸硝基，在碱性溶液

中呈黄色。

氯化物的存在使测定结果偏低，必须把氯离子的浓度降低到 10 mg/L 以下。为此可加硫酸银，形成氯化银沉淀后过滤除去，以消除氯离子干扰。

硝酸根浓度随放置时间而变化，应加入酸保存水样，在测定前需调节试样 pH 值为 7~8。

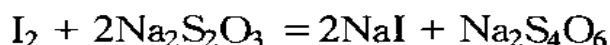
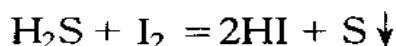
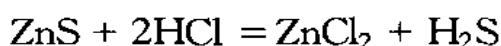
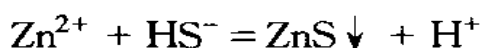
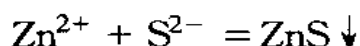
19.1.1 在酸性溶液中磷酸根与钼酸铵生成磷钼酸络合物，被氯化亚锡还原成蓝色络合物，溶液颜色深浅与磷酸盐浓度成正比。

19.1.2、19.2.2 测试所用玻璃器皿应用 (1+5) 盐酸溶液浸泡 2h，或用不含磷酸盐的洗涤剂洗涤。比色皿用后应用稀硝酸浸泡片刻，以除去吸附的磷钼蓝。

19.1.4 钼蓝显色与显色溶液酸度、钼酸铵浓度、还原剂种类、用量、温度和时间等条件有关。试样测定条件与绘制标准曲线的条件应完全一致。

19.2.1 在磷酸盐与钼酸铵混合的酸性溶液中，加入过量的钼酸铵，生成稳定的黄色磷钼钒酸，其颜色深浅与磷酸盐含量成正比。

20.0.1 硫化物与乙酸锌生成白色硫化锌沉淀，将其溶于酸，加入过量碘液，碘在酸性条件下和硫化物作用，用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘，间接计算出硫化物的浓度。其反应式如下：



21.0.1 用增色反应的氟试剂法测定氟，灵敏度比茜素磺酸锆褪色法高，色泽可稳定 24 h 左右。蓝色络合物的吸光度受显色剂的 pH 值、丙酮及缓冲液用量的影响较大。试样测定条件与绘制标准曲线的条件应完全一致。

21.0.4 蒸馏温度应严格控制在 $(145 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ，否则硫酸被蒸

出，影响测定结果。

氟离子在 pH 值为 4.1 左右的醋酸盐缓冲溶液中与氟试剂及硝酸镧反应生成蓝色三元络合物，颜色的深浅与氟离子的浓度成正比。

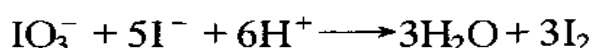
22.1.4 试样中加入磷酸和 EDTA 二钠，控制 pH 值小于 2，加热蒸馏，利用金属离子与 EDTA 二钠络合能力比与氰离子络合能力强，使络合氰化物离解出氰离子，以氢化氰形式蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。氰化物有剧毒！容易挥发，从酸化起每一步骤都要在密闭状态下迅速操作。

22.2.1 在中性条件下，样品中的氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰，再与异烟酸作用，水解后生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮缩合成蓝色染料，其颜色深浅与氰化物的浓度成正比。

22.3.1 经蒸馏得到的碱性馏出液，用硝酸银标准溶液滴定，氰离子与硝酸银作用生成可溶性的银氰络合离子，过量的银离子与试银灵指示剂反应，溶液由黄色变为橙红色。

23.0.1 酸性溶液中，溴将碘离子氧化成碘酸盐，过量的溴用甲酸钠除去，过量的甲酸钠加热除去，冷却后加入碘化钾释放出游离碘，用淀粉显色后测定吸光度。

化学反应式如下：

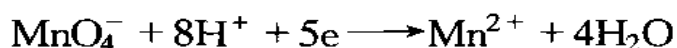


酸化试样以磷酸为宜，因为磷酸与 Fe^{3+} 生成无色络离子，可以避免水样中的 Fe^{3+} 与过剩的碘化钾作用，使颜色随时间推移而逐渐加深。用本方法测定水样中的碘未发现干扰现象。

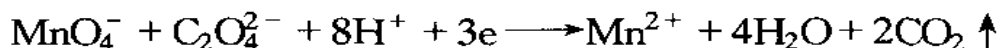
23.0.4 如果水样中碘的浓度大，可直接取 25 mL 水样进行测定。

24.1.1、24.2.1 水样中有机物可被强氧化剂高锰酸钾氧化。利用试样中有机物对高锰酸钾的消耗量，计算水样的耗氧量，亦称高锰酸盐指数。高锰酸钾法又分酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法。

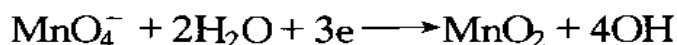
高锰酸钾在酸性溶液中的氧化作用，按下面反应式进行：



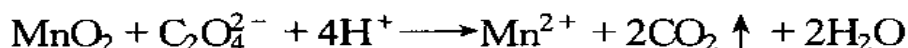
过量的高锰酸钾可用草酸还原：



高锰酸钾在碱性溶液中的氧化作用，按下面反应式进行：



然后再将溶液调至酸性，加入草酸钠，把二氧化锰和过量的高锰酸钾还原：



24.1.3、24.2.3 所用纯水的化学需氧量在酸性溶液中应小于 0.2 mg/L，在碱性溶液中应小于 0.3 mg/L。

24.1.4、24.2.4 所取试样体积应控制在回滴过量草酸钠时，所消耗的高锰酸钾标准溶液体积在 4~6 mL，否则要重新确定试样体积。

在酸性条件下，草酸钠与高锰酸钾的反应温度应保持在 60~80℃，应趁热进行滴定操作，溶液温度降低要适当加热。

本试验是条件试验，故加试剂的顺序和数量、反应时间、温度、溶液的酸度均应严格保持一致，才能得到可比较的结果。

当水样中含有大量还原性物质，如：亚铁质量浓度大于 0.2 mg/L、亚硝酸根质量浓度大于 0.1 mg/L、硫化氢质量浓度大于 0.2 mg/L 应另取水样用酸调至酸性，再用高锰酸钾标准溶液滴定，计算结果在最后分析结果中扣出。

24.1.5 式(24.1.5—1~2)中，2 是草酸钠与氧气物质的量之比。

24.3.1 在试样中加入一定量的重铬酸钾溶液，在强酸介质下用银盐作催化剂，经沸腾回流后，加入邻菲罗啉作指示剂，用硫酸亚铁铵滴定试样中未被还原的重铬酸钾，由滴定消耗硫酸亚铁铵的量，换算成化学需氧量。

24.3.5 式(24.3.5)中，4 是硫酸亚铁铵与氧气物质的量之比。

25.0.1 生化需氧量是指在溶解氧充足条件下，微生物分解有机物的生物化学过程中所需要的溶解氧量。微生物分解有机物是

一个缓慢的过程，要把可分解的有机物全部分解完，常需要 20 天以上，目前国内外普遍采用 20℃ 培养五天所需要的溶解氧作为指标，称为五日生化需氧量。

25.0.4 实际测定时，只有某些天然水溶解氧接近饱和，五日生化需氧量小于 4 mg/L，可以直接培养测定，对于大部分污水和严重污染的水要稀释后培养测定。稀释的目的是降低水样中有机物的浓度，使整个分解过程在有足够溶解氧的条件下进行，稀释程度一般以经过五天培养后，消耗的溶解氧至少为 2 mg/L，剩余的溶解氧至少 1 mg/L 为宜。

如果在水样性质不了解，可以用高锰酸盐指数除以 4，取一个大于此值的稀释倍数，用重铬酸钾法测得的化学需氧量除以 5，取一个小于此值的稀释倍数，再取一个两者中间的稀释倍数。计算三个稀释倍数所需水样体积。此法对大部分水样选择稀释倍数有较好的参考意义。

为了保证水样中有足够的溶解氧，稀释水要充氧至饱和或接近饱和。可将纯水放置较长时间或者用人工曝气和充氧的办法使溶解氧达到饱和。稀释水中应加一定量的无机营养物质（磷酸盐、钙、镁、铁盐等），以保证微生物生长的需要。

对于某些含有不易被一般微生物分解的有机物的工业废水，需要进行微生物的驯化。驯化的微生物种群，最好从该种废水的水体中取得。为此，可以在排水口以下 3~8 km 处取得水样，经培养接种到稀释水中，也可进行人工方法驯化，即采用一定量的生活污水，每天加入一定量的待测废水，连续曝气培养，直至培养到含有可分解废水中有机物的微生物种群为止。培养后的菌液用相同方法接种到稀释水中。

为了检查稀释用水、接种材料和分析者的技术，可配制含有分析纯葡萄糖和在 105℃ 烘干 1 h 的谷氨酸各 150 mg/L 的标准液作为控制样品。量取一定量标准液在 1 000 mL 量筒内，按标准溶液与稀释水或接种稀释水的比例，引入培养瓶，以稀释水或接种稀释水作空白对照，在 20℃ 培养 5 d。5 d 的生化需氧量大小取

决于接种液的种类，而精密度取决于接种液的质量。如果控制样品在 20℃ 培养 5 d，生化需氧量值超过 $(200 \pm 37) \text{ mg/L}$ ，应弃去此次所测五日生化需氧量并检查原因。

26.0.1 4—氨基安替比林和酚类化合物在 pH 值为 10 ± 0.2 的碱性溶液中与氧化剂铁氰化钾反应，生成红色安替比林染料，用三氯甲烷将此染料从水溶液中萃取出，在 460 nm 波长处测定其吸光度。

26.0.3 4—氨基安替比林的质量直接影响空白试验的吸光度值和测定结果的精密度，必要时可按下述方法提纯：

将 4—氨基安替比林置于干燥烧杯中，加约 10 倍量的苯，用玻璃棒充分搅拌使块状物粉碎，用干燥滤纸过滤，再用少量苯洗至滤液为淡黄色。将滤纸上的 4—氨基安替比林摊铺于表面皿上，利用通风橱通风（注意苯有毒！提纯操作一定在通风橱内进行！），在较短时间内使残留的苯挥发除去，置于干燥器内避光保存。

式 (26.0.3) 中，6 是酚与硫代硫酸钠物质的量之比。

26.0.4 用蒸馏法使试样中挥发酚类化合物蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离。由于酚类化合物的挥发速度是随馏出液体积而变化，因此馏出液体积必须与蒸馏时吸取的试样体积相等。水样污染严重者，在蒸馏前应用下列方法消除干扰：

(1) 除去氧化剂：可加入过量的硫酸亚铁或亚砷酸钠等。

(2) 除去硫化物：可用磷酸调节 pH 值至 4.0 左右，在每升水中加入 1 g 硫酸铜。

(3) 除去油类：用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 12 左右，再用四氯化碳从水样中提取油类，弃去四氯化碳层，加热蒸发除去液层中漂浮的四氯化碳，再用磷酸调节 pH 值至 4.0 左右，每升水样加入 1 g 硫酸铜。

(4) 除去芳香胺类：可在 pH 值小于 0.5 的介质中蒸馏。

27.1.1 阳离子亚甲基蓝染料与阴离子洗涤剂作用，生成蓝色的盐类统称为亚甲蓝活性物质 (MBAS)，它溶于有机溶剂，用三

氯甲烷萃取后，此蓝色的盐类进入三氯甲烷层，未作用的亚甲基蓝仍留水相中，三氯甲烷层蓝色的深浅与阴离子洗涤剂浓度成正比。用分光光度计在 652 nm 波长处测定三氯甲烷层吸光度，来测定水样中阴离子洗涤剂的浓度。

27.1.2 所有玻璃器皿应用 (1+3) 硝酸溶液浸泡后，再用水冲洗干净，进行萃取后的分液漏斗尤应注意洗净，否则会引起误差。

27.1.3 阴离子洗涤剂的种类很多，而采用最多的是比较容易分解的直链型烷基苯磺酸盐。

27.2.1 以 PVC-AD 电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，组成工作电池，以 CPB 为滴定剂对污染水体中阴离子洗涤剂进行电位滴定。在工作电极的能斯特响应区内，电池电势与阴离子洗涤剂浓度有如下关系：

$$E = E_0 - K \lg \alpha_{\text{阴}}$$

式中 E ——电池电势 (mV)；

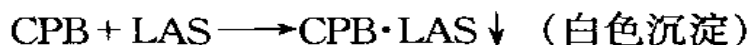
E_0 ——其值与所用参比电极，接界电位，膜的内表面膜电位等有关 (mV)；

K ——能斯特方程的斜率，即电极的级差；

$\alpha_{\text{阴}}$ ——阴离子洗涤剂的离子活度。

当温度一定时，电极的 E_0 和 K 是常数。

滴定反应如下：



随着 CPB 的滴入，试样中的 LAS 浓度不断下降，相应地电池电势也将随之升高。在等当点附近，溶液中 LAS 浓度将有一个突变，电池电势也将发生突变。由终点所对应的 CPB 消耗量求得样品中阴离子洗涤剂的浓度。

28.1.1 将试样或消解处理过的试样直接吸入火焰，让铁、锰进行原子化，分别于 248.3 nm 和 279.5 nm 波长处测定铁、锰基态原子对空心阴极灯特征辐射的吸收。根据在一定条件下，吸光度与待测试样中金属离子浓度成正比，测得水样中铁、锰的浓度。

28.1.3 为了减少称量误差和器皿吸附损耗引入的误差，贮备溶液的浓度应大于或等于 1.0 mg/mL ，并不应过长时间的贮存。

28.1.4 水样过滤后测得的铁、锰浓度为过滤性铁、锰浓度。采用消解处理后的试样测得的铁、锰浓度，是水样中总铁、总锰浓度。

试样中硝酸或盐酸的浓度在 $0.1\% \sim 10\%$ 间变化，不影响铁、锰的测定。

28.2.1 试样用硝酸分解，铁全部溶解，其中二价铁氧化成三价铁，用氨水调节 pH 值至 2 左右，以磺基水杨酸作指示剂，用 EDTA 二钠标准溶液滴定，测定水样中总铁。在测定条件下，铜、铝离子质量浓度大于 5 mg/L 产生正干扰，其他多数离子对本方法无干扰。

含悬浮颗粒物或有机物多的水样，进行消解时应适当增加酸用量。消解过程中要防止暴沸和蒸干，否则会使测定结果偏低。

水样中如果含铜、铝等干扰离子，应在预处理时滴加 $(1+1)$ 氨水溶液至刚产生浑浊，再滴加 $(1+1)$ 盐酸溶液至试液澄清，加 2 g 氯化铵，滴加 30% 六次甲基四胺溶液至出现浑浊，再过量 8 mL ，在水浴上加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 15 min ，使氢氧化铁呈絮状沉淀凝聚，冷却后用中速滤纸过滤，用 $(1+1)$ 盐酸溶液 10 mL 将滤纸上沉淀溶解返回烧杯中，用热水冲洗滤纸，洗液并入烧杯，必要时再用少量 $(1+1)$ 盐酸溶液洗涤滤纸，使铁完全溶解。冷却后定容至 250 mL ，分取适量试样调节 pH 值至 2 左右，再进行滴定。

用 EDTA 二钠标准溶液滴定铁离子的适宜 pH 值为 $1.5 \sim 2.0$ ，既可排除重金属离子的干扰，又适宜于磺基水杨酸指示终点。pH 值过低使滴定终点不敏锐，pH 值过高将产生氢氧化铁沉淀而影响滴定。

铁离子与 EDTA 二钠络合作用较慢，滴定时试液温度应保持在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。在接近终点时应缓慢滴定，并剧烈振动加速反应，否则将导致测定结果偏高。

28.3.1 亚铁在 pH 值为 3~9 的溶液中，与邻菲罗啉生成稳定的橙红色络合物 $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ ，此络合物在避光条件下可稳定半年。如用还原剂（如盐酸羟胺）将高铁离子还原，本法可测高铁离子及总铁含量。

强氧化剂、氰化物、亚硝酸盐、焦磷酸盐、偏聚磷酸盐及某些重金属离子会干扰测定。经过加酸煮沸可除去氰化物及亚硝酸盐，并使焦磷酸、偏聚磷酸盐转化为正磷酸盐以减轻干扰。加入盐酸羟胺则可消除强氧化剂的影响。

邻菲罗啉与某些金属离子形成有色络合物会干扰测定。在乙酸钠缓冲溶液中，小于铁浓度 10 倍的铜、锌、钴、铬及小于 2 mg/L 的镍不干扰测定，干扰物质浓度过大可加入过量显色剂予以消除。汞、镉、银等能与邻菲罗啉形成沉淀，浓度低可加过量邻菲罗啉消除，浓度高可将其沉淀后过滤除去。水样有底色可用不加邻菲罗啉的试液作参比，对水样的底色进行校正。

28.3.4 各批试剂的铁含量不相同，每新配一次溶液都需重新绘制标准曲线。含氰化物或硫化物的水样酸化时，会产生有毒气体，必须小心进行！水样含铁量较高可适当稀释，浓度低可换用 30 mm 或 50 mm 的比色皿进行比色。

28.4.1 酸性溶液中有银盐存在时，过硫酸铵将低价锰氧化成高锰酸盐，所生成的高锰酸盐颜色深浅与锰的含量成正比。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。

28.4.4 试样加热消解切不可蒸至干涸，否则锰氧化物析出后便难被稀酸溶解，会导致测定结果偏低。

29.1.1 水样经蒸发浓缩富集后，其中共存元素在硝酸介质中很少相互干扰。用预混合燃烧器，在空气—乙炔火焰中，于被测元素的特征分析线波长处测定吸光度。本方法可同时测定水样中微量钴、镍等元素。

29.1.3 配制标准溶液应选用相应的金属丝、棒、片溶于合适的溶剂中。避免使用海绵状和粉末状金属配制标准溶液。金属在溶

解之前一定要磨光和用酸清洗，以除去表面的氧化层。

29.1.4 水样中铜、铅、锌、镉、铬等元素的含量都很低，一般在 $1.0\mu\text{g/L}$ 以下，铬在 $0.05\mu\text{g/L}$ 以下，必须浓缩富集才能进行测定。对于水样中微量元素的测定，蒸发、浓缩富集简便易行，由于浓缩后基体的干扰增大，浓缩最大倍数以 10 倍为宜。

当试样经浓缩富集后仍达不到火焰原子吸收法的灵敏度时，应改用石墨炉法进行测定。

蒸发水样的工作间应保持清洁，避免水样受污染。

30.1.1 将试样或消解处理过的试样直接注入石墨炉，在石墨炉中形成的基态原子对特征电磁辐射产生吸收，将测定的试样吸光度与标准溶液的吸光度进行比较，测定试样中被测元素的浓度。

水样中共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定。

30.1.3 三氧化二砷是剧毒物品，配制砷标准溶液时，千万注意安全！

30.1.4 三价砷易挥发，应加入硝酸使三价砷氧化为五价砷。消解、蒸发、浓缩时，勿使水样蒸干，以免砷、硒挥发损失。

测定时，应确保空心阴极灯有 1 h 以上的预热时间。

每次测定前，须重复测定空白和标准溶液，及时校正仪器和石墨管灵敏度。

31.0.1 将消解处理后的试液吸入火焰，火焰类型为空气-乙炔氧化型（蓝色）。在火焰中银离子形成基态原子，对波长为 328.1 nm 的特征电磁辐射产生吸收。将测得试样的吸光度和标准溶液的吸光度相比较，测定试样中银的浓度。

大量氯化物、溴化物、碘化物、硫代硫酸盐对银的测定有干扰，用消解处理消除干扰。

31.0.4 试样在消解过程中不得蒸干，避免银的损失。

水样成分复杂，含有机质较多或有沉淀时，应用硝酸—高氯酸反复消解几次，直至试液清澈。

有沉淀或悬浮物的样品，如胶片洗印废水等，应尽量取均匀水样制备试样。

33.1.1 在一定酸度下铝与铬天菁 R 形成紫红色络合物，测定铝的浓度范围较铬天菁 S 法宽。

微酸性溶液中，铝与铬天菁 R 反应生成紫红色络合物，在有溴十六烷基三甲胺存在时，则转化成蓝色络合物，在 pH 值为 5.3~6.3 时颜色稳定，通过测定有色络合物的吸光度确定铝的浓度。

33.2.1 氢氧化钠和铝盐溶液在一定条件下生成氢氧化铝，生成的氢氧化铝与氟化钾作用，释放出定量的氢氧化钾。在酒石酸钾钠存在的条件下，用标准酸溶液滴定释放出的氢氧化钾，根据滴定消耗标准酸溶液的体积计算出铝的浓度。

33.2.5 式 (33.2.5) 中，3 是盐酸与铝物质的量之比。

B.0.1 无污染的天然环境水中各离子之间的关系通常应符合下列原则：

(1) 钙和镁离子浓度的关系：

一般钙离子浓度大于镁离子浓度，有时会大出几倍。如发现反常现象，应检查原因。

(2) 重碳酸盐浓度与离子浓度总量的关系：

离子浓度总量小，重碳酸盐浓度占离子浓度总量的百分比应较大；离子浓度总量大，重碳酸盐浓度占离子浓度总量百分比变小。

(3) 亚铁与三价铁之间的关系：

一般情况下三价铁的浓度大于二价铁的浓度。但地下水因水体处于负氧状态，水样取出后与空气接触，二价铁很快被氧化成三价铁，二价铁的浓度不易准确测定，要准确测定水样中二价铁的浓度，应取出水样立即酸化处理，然后再进行测定。

水流经的地域不同，受污染情况千差万别，水样的成分十分复杂，在审核分析数据时，对各种离子浓度和他们之间的关系，一定要结合水中物质的成因，作系统全面的分析，不能仅从一个方面来判断分析数据的可靠程度。