

# 中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 51—2004  
代替 CJ/T 51~79—1999

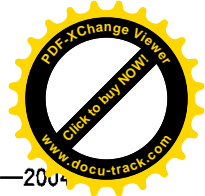
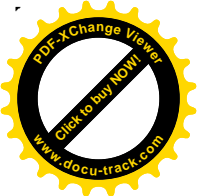
## 城市污水水质检验方法标准

Methods for the examination of municipal sewage

2004-12-02 发布

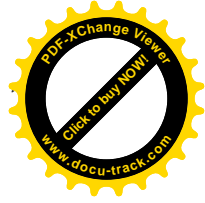
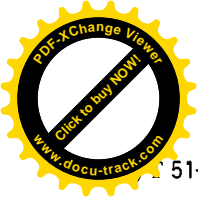
2005-06-01 实施

中华人民共和国建设部 发布

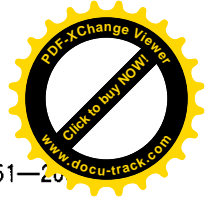
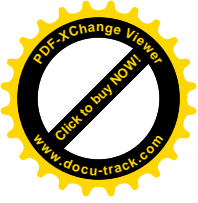


# 目 次

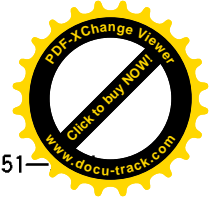
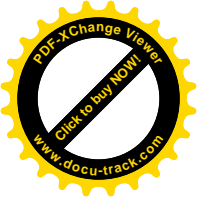
前言 .....	V
1 城市污水 pH 值的测定 电位计法 .....	1
2 城市污水 悬浮固体的测定 重量法 .....	2
3 城市污水 易沉固体的测定 体积法 .....	4
4 城市污水 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法 .....	5
5 城市污水 总固体的测定 重量法 .....	10
6 城市污水 化学需氧量的测定 重铬酸钾法 .....	11
7 城市污水 油的测定 重量法 .....	13
8 城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法 .....	15
8.1 三氯甲烷萃取法 .....	15
8.2 直接分光光度法 .....	18
9 城市污水 氰化物的测定 .....	19
9.1 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法 .....	19
9.2 银量法 .....	22
10 城市污水 总氰化物的测定 吡啶-巴比妥酸分光光度法 .....	23
11 城市污水 硫化物的测定 .....	27
11.1 对氨基 N,N 二甲基苯胺分光光度法 .....	27
11.2 容量法——碘量法 .....	30
12 城市污水 硫酸盐的测定 .....	31
12.1 重量法 .....	31
12.2 铬酸钡容量法 .....	32
12.3 离子色谱法 .....	34
13 城市污水 氟化物的测定 .....	37
13.1 离子选择电极法(标准添加法) .....	37
13.2 离子选择电极法(标准系列法) .....	38
13.3 离子色谱法 .....	39
14 城市污水 苯胺类的测定 偶氮分光光度法 .....	42
15 城市污水 苯系物(C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> )的测定 气相色谱法 .....	44
16 城市污水 总铜的测定 .....	46
16.1 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 .....	46
16.2 直接火焰原子吸收光谱法 .....	48
16.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法 .....	50
16.4 电感耦合等离子体发射光谱法 .....	51
17 城市污水 总锌的测定 .....	52
17.1 双硫脲分光光度法 .....	52
17.2 直接火焰原子吸收光谱法 .....	55
17.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法 .....	56
17.4 电感耦合等离子体发射光谱法 .....	57



18 城市污水 总汞的测定 .....	59
18.1 冷原子吸收光度法 .....	59
18.2 原子荧光光度法 .....	60
19 城市污水 总铅的测定 .....	62
19.1 双硫脲分光光度法 .....	62
19.2 直接火焰原子吸收光谱法 .....	64
19.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法 .....	66
19.4 原子荧光光谱法 .....	67
19.5 石墨炉原子吸收分光光度法 .....	68
19.6 电感耦合等离子体发射光谱法 .....	70
20 城市污水 总铬的测定 .....	72
20.1 二苯碳酰二肼分光光度法 .....	72
20.2 火焰原子吸收分光光度法 .....	73
20.3 电感耦合等离子体发射光谱法 .....	75
21 城市污水 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 .....	77
22 城市污水 总镉的测定 .....	78
22.1 双硫脲分光光度法 .....	78
22.2 直接火焰原子吸收光谱法 .....	81
22.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法 .....	83
22.4 石墨炉原子吸收分光光度法 .....	84
22.5 电感耦合等离子体发射光谱法 .....	85
23 城市污水 总砷的测定 .....	87
23.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 .....	87
23.2 原子荧光光度法 .....	89
23.3 电感耦合等离子体发射光谱法 .....	91
24 城市污水 氯化物的测定 .....	92
24.1 银量法 .....	92
24.2 离子色谱法 .....	94
25 城市污水 氨氮的测定 .....	97
25.1 纳氏试剂分光光度法 .....	97
25.2 容量法 .....	98
26 城市污水 亚硝酸盐氮的测定 .....	100
26.1 分光光度法 .....	100
26.2 离子色谱法 .....	102
27 城市污水 硝酸盐氮的测定 .....	105
27.1 紫外分光光度法 .....	105
27.2 电极法 .....	106
27.3 离子色谱法 .....	108
28 城市污水 总氮的测定 .....	111
28.1 蒸馏后滴定法 .....	111
28.2 蒸馏后分光光度法 .....	113
28.3 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 .....	114
29 城市污水 总磷的测定 .....	116



29.1	抗坏血酸还原钼蓝分光光度法	116
29.2	氯化亚锡还原分光光度法	117
29.3	过硫酸钾高压消解——氯化亚锡分光光度法	118
30	城市污水 总有机碳的测定 非色散红外法	120
31	城市污水 溶解性固体的测定 重量法	122
32	城市污水 色度的测定 稀释倍数法	123
33	城市污水 水温的测定 温度计法	123
34	城市污水 可溶性磷酸盐的测定	124
34.1	氯化亚锡分光光度法	124
34.2	离子色谱法	125
35	城市污水 硝基苯类的测定 还原-偶氮分光光度法	128
36	城市污水 阴离子表面活性剂的测定	130
36.1	高效液相色谱分析法	130
36.2	亚甲基蓝分光光度法	131
37	城市污水 总硒的测定	134
37.1	原子荧光光度法	134
37.2	电感耦合等离子体发射光谱法	135
38	城市污水 总锑的测定	137
38.1	原子荧光光度法	137
38.2	电感耦合等离子体发射光谱法	138
39	城市污水 总镍的测定	140
39.1	直接火焰原子吸收光谱法	140
39.2	电感耦合等离子体发射光谱法	141
40	城市污水 总锰的测定	143
40.1	直接火焰原子吸收光谱法	143
40.2	电感耦合等离子体发射光谱法	144
41	城市污水 总铁的测定	146
41.1	直接火焰原子吸收光谱法	146
41.2	电感耦合等离子体发射光谱法	147
42	城市污水 总钾的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	149
43	城市污水 总钠的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	150
44	城市污水 总钙的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	152
45	城市污水 总镁的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	153
46	城市污水 总铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	154
47	城市污水 有机磷的测定 气相色谱法	156



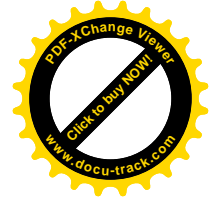
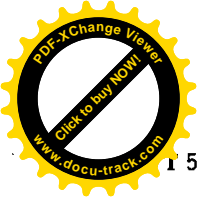
## 前 言

本标准于1991年第一次制定,标准编号和名称为:

CJ 26.1—1991《城市污水 pH值的测定 电位计法》;CJ 26.2—1991《城市污水 悬浮固体的测定 重量法》;CJ 26.3—1991《城市污水 易沉的测定 体积法》;CJ 26.4—1991《城市污水 总固体的测定 重量法》;CJ 26.5—1991《城市污水 五日生化需氧量的测定 稀释和接种法》;CJ 26.6—1991《城市污水 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》;CJ 26.7—1991《城市污水 油的测定 重量法》;CJ 26.8—1991《城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》;CJ 26.9—1991《城市污水 氯化物的测定》;CJ 26.10—1991《城市污水 硫化物的测定》;CJ 26.11—1991《城市污水 硫酸盐的测定 重量法》;CJ 26.12—1991《城市污水 氟化物的测定 离子选择电极法》;CJ 26.13—1991《城市污水 苯胺的测定 偶氮分光光度法》;CJ 26.14—1991《城市污水 苯系物(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)的测定 气相色谱法》;CJ 26.15—1991《城市污水 铜、锌、铅、镉、锰、镍、铁的测定 原子吸收光谱法》;CJ 26.16—1991《城市污水 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》;CJ 26.17—1991《城市污水 锌的测定 双硫脲分光光度法》;CJ 26.18—1991《城市污水 汞的测定 冷原子吸收光度法》;CJ 26.19—1991《城市污水 铅的测定 双硫脲分光光度法》;CJ 26.20—1991《城市污水 总铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》;CJ 26.21—1991《城市污水 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》;CJ 26.22—1991《城市污水 镉的测定 双硫脲分光光度法》;CJ 26.23—1991《城市污水 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》;CJ 26.24—1991《城市污水 氯化物的测定 银量法》;CJ 26.25—1991《城市污水 氨氮的测定》;CJ 26.26—1991《城市污水 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》;CJ 26.27—1991《城市污水 总氮的测定 蒸馏后滴定法》;CJ 26.28—1991《城市污水 总磷的测定 分光光度法》;CJ 26.29—1991《城市污水 总有机碳的测定 非色散红外法》。

上述标准于1999年经建设部确认为中华人民共和国城镇建设行业标准,标准编号和名称为:

CJ/T 51—1999《城市污水 pH值的测定 电位计法》;CJ/T 52—1999《城市污水 悬浮固体的测定 重量法》;CJ/T 53—1999《城市污水 易沉的测定 体积法》;CJ/T 54—1999《城市污水 五日生化需氧量的测定 稀释和接种法》;CJ/T 55—1999《城市污水 总固体的测定 重量法》;CJ/T 56—1999《城市污水 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》;CJ/T 57—1999《城市污水 油的测定 重量法》;CJ/T 58—1999《城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法》;CJ/T 59—1999《城市污水 氯化物的测定》;CJ/T 60—1999《城市污水 硫化物的测定》;CJ/T 61—1999《城市污水 硫酸盐的测定 重量法》;CJ/T 62—1999《城市污水 氟化物的测定 离子选择电极法》;CJ/T 63—1999《城市污水 苯胺的测定 偶氮分光光度法》;CJ/T 64—1999《城市污水 苯系物(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)的测定 气相色谱法》;CJ/T 65—1999《城市污水 铜、锌、铅、镉、锰、镍、铁的测定 原子吸收光谱法》;CJ/T 66—1999《城市污水 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》;CJ/T 67—1999《城市污水 锌的测定 双硫脲分光光度法》;CJ/T 68—1999《城市污水 汞的测定 冷原子吸收光度法》;CJ/T 69—1999《城市污水 铅的测定 双硫脲分光光度法》;CJ/T 70—1999《城市污水 总铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》;CJ/T 71—1999《城市污水 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》;CJ/T 72—1999《城市污水 镉的测定 双硫脲分光光度法》;CJ/T 73—1999《城市污水 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法》;CJ/T 74—1999《城市污水 氯化物的测定 银量法》;CJ/T 75—1999《城市污水 氨氮的测定》;CJ/T 76—1999《城市污水 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》;CJ/T 77—1999《城市污水 总氮的测定 蒸馏后滴定法》;CJ/T 78—1999《城市污水 总磷的测定 分光光度法》;CJ/T 79—1999《城市污水 总有机碳的测定 非色散红外法》。



本标准是对上述标准的第一次修订。本标准在上述标准的基础上增加了下述测定方法：

1. 城市污水 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法 4.10 电极法测定溶解氧
2. 城市污水 总氰化物的测定 吡啶-巴比妥酸分光光度法
3. 城市污水 硫酸盐的测定 12.2 铬酸钡容量法 12.3 离子色谱法
4. 城市污水 氟化物的测定 13.2 离子选择性电极法(标准系列法) 13.3 离子色谱法
5. 城市污水 总铜的测定 16.4 电感耦合等离子体发射光谱法
6. 城市污水 总锌的测定 17.4 电感耦合等离子体发射光谱法
7. 城市污水 总汞的测定 18.2 原子荧光光度法
8. 城市污水 总铅的测定 19.4 原子荧光吸收光谱法 19.5 电感耦合等离子体发射光谱法
- 19.6 石墨炉原子吸收分光光度法
9. 城市污水 总铬的测定 20.2 火焰原子吸收分光光度法 20.3 电感耦合等离子体发射光谱法
10. 城市污水 总镉的测定 22.4 石墨炉原子吸收分光光度法 22.5 电感耦合等离子体发射光谱法
11. 城市污水 总砷的测定 23.2 氢化物发生——原子荧光光度法 23.3 电感耦合等离子体发射光谱法
12. 城市污水 氯化物的测定 24.2 离子色谱法
13. 城市污水 亚硝酸盐氮的测定 26.2 离子色谱法
14. 城市污水 硝酸盐氮的测定 27.1 紫外分光光度法 27.2 电极法 27.3 离子色谱法
15. 城市污水 总氮的测定 28.2 蒸馏后分光光度法 28.3 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
16. 城市污水 总磷的测定 29.3 过硫酸钾高压消解-氯化亚锡分光光度法
17. 城市污水 溶解性固体的测定 重量法
18. 城市污水 色度的测定 稀释倍数法
19. 城市污水 温度的测定 水温度计法
20. 城市污水 可溶性磷酸盐的测定 34.1 氯化亚锡分光光度法 34.2 离子色谱法
21. 城市污水 硝基苯的测定 还原-偶氮分光光度法
22. 城市污水 阴离子表面活性剂的测定 36.1 高效液相色谱分析 36.2 亚甲蓝分光光度法
23. 城市污水 总硒的测定 37.1 原子荧光光度法 37.2 电感耦合等离子体发射光谱法
24. 城市污水 总锑的测定 38.1 原子荧光光度法 38.2 电感耦合等离子体发射光谱法
25. 城市污水 总镍的测定 39.2 电感耦合等离子体发射光谱法
26. 城市污水 总锰的测定 40.2 电感耦合等离子体发射光谱法
27. 城市污水 总铁的测定 41.2 电感耦合等离子体发射光谱法
28. 城市污水 钾的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
29. 城市污水 钠的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
30. 城市污水 钙的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
31. 城市污水 镁的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
32. 城市污水 铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
33. 城市污水 有机磷的测定 气相色谱法

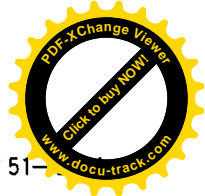
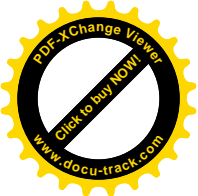
本标准适用于城市污水中 47 个检测参数(详见目次)的测定。

本标准必须使用经计量鉴定合格的仪器和玻璃器皿。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

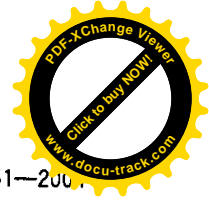
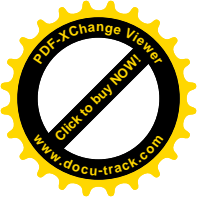
本标准由建设部给排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由上海市城市排水监测站、北京市城市排水监测站、哈尔滨市城市排水监测站、青岛市城市排水监测站、天津市城市排水监测站、石家庄市城市排水监测站、南京市城市排水监测站负责起草。另



外参编单位还有：广州市城市排水监测站、武汉市城市排水监测站、深圳市城市排水监测站、成都市城市排水监测站、厦门市城市排水监测站、海口市城市排水监测站、杭州市城市排水监测站、珠海市城市排水监测站、太原市城市排水监测站、合肥市城市排水监测站。

本标准主要起草人：毛惟德、孙明耀、季斌、程溶、王春顺、王志刚、高焱、金晓秋、封勇、唐玉娣、叶承明。



# 城市污水水质检验方法标准

## 1 城市污水 pH 值的测定 电位计法

### 1.1 范围

本章规定了用电位计法测定城市污水的 pH 值。

测定范围:1.0~13.0。

### 1.2 方法原理

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

### 1.3 试剂和材料

用分析纯试剂和去离子水。

1.3.1 标准溶液 A:称取经 105℃干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾( $10.12 \pm 0.01$ ) g 溶于水中,并稀释至 1 000 mL,此溶液的 pH 值在 20℃为 4.00。

1.3.2 标准溶液 B:称取经 105℃干燥 2 h 的磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )( $3.390 \pm 0.003$ ) g 和磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )( $3.530 \pm 0.003$ ) g 溶于水中,并稀释至 1 000 mL,此溶液的 pH 值在 20℃为 6.88。

1.3.3 标准溶液 C:称取硼酸钠( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )( $3.800 \pm 0.004$ ) g 溶于水中,并稀释至 1 000 mL,此溶液的 pH 值在 20℃为 9.23。

### 1.4 仪器

1.4.1 pH 计:精度为 0.1pH 单位,并具有温度补偿装置。

1.4.2 pH 复合电极。

### 1.5 样品

样品采集后在 4℃条件下,最多保存 6 h。亦可在采样现场测定 pH。

### 1.6 分析步骤

1.6.1 pH 计及电极的使用按说明书进行。

1.6.2 pH 计校正

1.6.2.1 电极的玻璃球在水中浸泡 8 h 后,用滤纸揩干。

1.6.2.2 用标准溶液 A(1.3.1)冲洗电极 3 次后,将电极浸入标准溶液 A(1.3.1)中,摇动溶液,待读数稳定 1 min 后,调整 pH 计的指针,使其位于该标准溶液在测量温度的 pH 值处(见 1.8)。

注:每次测量应使用被测溶液的温度和室温相同。

1.6.2.3 分别用标准溶液 B(1.3.2)和标准溶液 C(1.3.3)按 1.6.2.2 校正 pH 计。

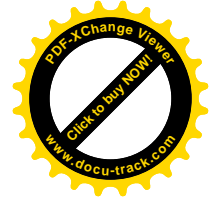
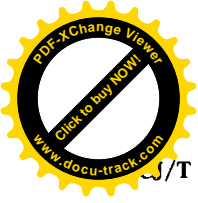
1.6.3 量取足量实验室样品,作为试料盛入烧杯。

1.6.4 用水和试料先后冲洗电极,然后将电极浸入试料中,摇动溶液,待读数稳定 1 min 后,读出 pH 值。

### 1.7 分析结果的表述

以测定温度下的 pH 值表示,精确至 1 位小数。





1.8 温度对标准溶液 pH 值的影响(见表 1)

表 1 温度对标准溶液 pH 值的影响

温度/℃	溶液 pH 值		
	标准溶液 A	标准溶液 B	标准溶液 C
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07

2 城市污水 悬浮固体的测定 重量法

2.1 范围

本章规定了用重量法测定城市污水中的悬浮固体。

当试料体积为 100 mL 时,本方法的最低检出浓度为 5 mg/L。

2.2 方法原理

悬浮在样品中的非溶解性固体能被酸洗石棉层截留,从而以重量法测得。

2.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和蒸馏水。

2.3.1 盐酸:ρ=1.19 g/mL。

2.3.2 酸洗石棉。

2.3.3 石棉浮液的制备:取 15 g 酸洗石棉(2.3.2),放入烧杯,加 300 mL 水搅和,待较粗的石棉纤维沉下后,倒出上层浮液至玻璃瓶中,反复进行 3 次,所得石棉浮液贮存于瓶中备用。余下较粗的石棉液贮存于另一玻璃瓶中。

若无酸洗石棉,可取未处理石棉 15 g 用水湿润后,加入 20 mL 盐酸(2.3.1),在沸水中加热 12 h,抽滤,并用热水洗涤后备用。

2.4 仪器

2.4.1 30 mL 细孔瓷坩埚。

2.4.2 真空泵。

2.4.3 吸滤瓶。

2.4.4 干燥箱。

2.4.5 分析天平:感量 0.1 mg。

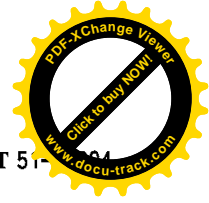
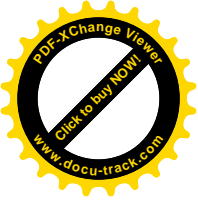
2.5 样品

测定悬浮固体的样品采集要特别注意样品的代表性。

2.6 分析步骤

2.6.1 石棉层的铺垫

取 30 mL 细孔瓷坩埚置于吸滤瓶上,倾入较粗的石棉浮液,慢慢抽滤成 1 mm~2 mm 厚的石棉层,然后侵入细石棉浮液,用水洗涤,直至洗出液中不含有石棉纤维为止。正确铺好的石棉层,使滤下的水



流不成一连续直线,而是形成间断而密集的水滴。

### 2.6.2 坩埚的称量

将铺好石棉层的坩埚,在 105℃干燥 1 h 后,于干燥器内冷却 30 min 以上,取出后立即称量。再次烘干,冷却,称量直至达到恒重(即两次称量相差不超过 0.5 mg)。

### 2.6.3 试料

量取 100 mL 实验室样品作为试料。估计悬浮固体大致含量,可适当增加或减少试料体积。

### 2.6.4 过滤

将称量过的坩埚置于吸滤瓶上,用水稍加润湿。将试料的上层清液先行过滤,然后将下层浑浊液侵入坩埚过滤,并用少量水洗涤容器数次,一并过滤。

### 2.6.5 坩埚和悬浮固体重量的称重

操作同 2.6.2。

## 2.7 分析结果的表述

悬浮固体的浓度按下式计算:

$$c = \frac{(m_2 - m_1) \times 1\,000 \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——悬浮固体的浓度,mg/L;

$m_1$ ——坩埚的质量,g;

$m_2$ ——坩埚与总固体的质量,g;

$V$ ——试料体积,mL。

所得结果表示至整数。

## 2.8 砂芯坩埚的使用及洗涤方法

对于悬浮固体较少的水可使用 G3 玻璃砂芯坩埚作为滤器。

### 2.8.1 分析步骤

2.8.1.1 洗净的玻璃砂芯坩埚在 105℃干燥 1 h 后,于干燥器内冷却 30 min 以上,取出后立即称量。再次烘干,冷却,称量、直至达到恒重(即两次称量相差不超过 0.5 mg)。

2.8.1.2 将称量过的坩埚置于吸滤瓶上,用水稍加润湿。将试料的上层清液先行过滤,然后将下层浑浊液侵入坩埚过滤,并用少量水洗涤容器数次,一并过滤。

2.8.1.3 砂芯坩埚和悬浮固体总量的称量方法同 2.8.1.1。

### 2.8.2 玻璃砂芯坩埚的洗涤

2.8.2.1 第一次使用前先用酸溶液浸泡数小时,再用水洗净,除去水滴,120℃干燥 2 h。

2.8.2.2 玻璃砂芯坩埚使用后,滤板上常附着沉积物,可先用水冲洗。如果沉积物是油脂类物质或其他有机物质,可先用四氯化碳或其他有机溶剂洗涤,然后用热的铬酸洗液浸泡过夜,最后用水冲洗洁净。

## 2.9 悬浮固体的离心分离法

悬浮固体含量在 200 mg/L 以上的城市污水可用本方法。

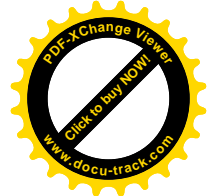
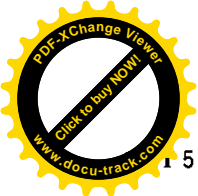
### 2.9.1 操作步骤

#### 2.9.1.1 离心沉淀

取摇匀的实验室样品 100 mL 移入离心管,以 2 000 r/min 的速度离心 5 min,静止片刻,用虹吸法移去上层清液,用 100 mL 水洗涤,以同样速度离心 5 min,静止后虹吸,再洗涤,离心,虹吸一次。

#### 2.9.1.2 沉淀物的干燥和称量

将离心管中的沉淀物全部移入恒重的蒸发皿中,在红外线快速干燥箱内烘干,再放入 105℃的烘箱内干燥 1 h,放在干燥器内冷却 30 min 以上,立即称重,并再次干燥、冷却、称重,直至达到恒重(即两次称量相差不超过 0.5 mg)。



### 2.9.2 精密度和准确度

4 个实验室用离心法,得下列结果(见表 2)。

表 2 精密度和准确度

样品含量/(mg/L)	40	200	400
平均回收率/%	88.9	91.2	92.6
室内标准偏差/%	5.20	4.98	3.89
室间标准偏差/%	5.39	6.13	5.60

## 3 城市污水 易沉固体的测定 体积法

### 3.1 范围

本章规定了用体积法测定城市污水中的易沉固体。

### 3.2 方法原理

将样品在英霍夫锥形管(Imhoff Cone)中放置 15 min 后直接读出易沉固体的体积。

### 3.3 仪器

英霍夫锥形管,如图 1 所示。

高度和直径单位 mm

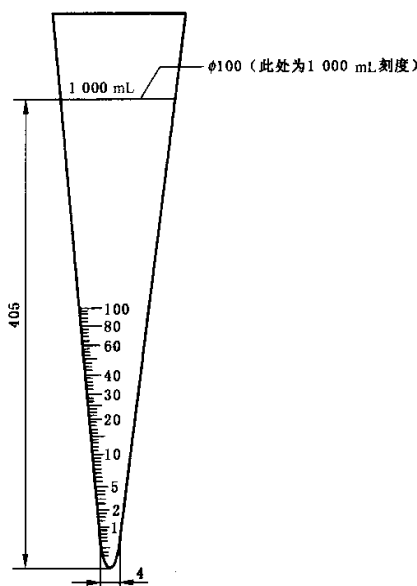


图 1 英霍夫锥形管

### 3.4 样品

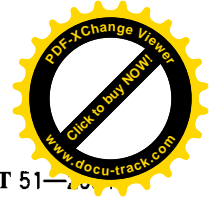
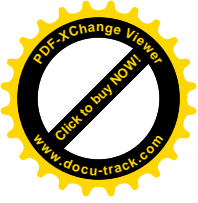
测定易沉固体的样品要特别注意代表性。

### 3.5 分析步骤

将充分摇匀的样品倾入英霍夫锥形管至 1 000 mL 标线,待沉降 10 min 后用玻璃棒触及管壁,使停留在管壁上的沉降物下沉,待继续静置沉降 5 min 后,记录易沉固体所占的体积。当易沉固体与上浮物分离时,不要把上浮物作为易沉固体。

### 3.6 分析结果的表述

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



## 4 城市污水 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法

### 4.1 范围

本章规定了用稀释与接种法测定城市污水中五日生化需氧量的方法。

#### 4.1.1 测定范围

本方法适用于测定  $BOD_5$  大于或等于 2 mg/L 的样品,大于 6 000 mg/L 会造成较大误差,有必要对测定结果加以说明。

#### 4.1.2 干扰

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

### 4.2 方法原理

五日生化需氧量的测定采用稀释法,即取原样品或经适当稀释的样品进行测定,选择适当的倍数稀释,使培养瓶中有足够的溶解氧以满足五日生化的需氧要求。将上述样品分成两份,一份测定当天的溶解氧含量,将另一份放入 20℃ 培养箱内,培养五天以后再测其溶解氧含量,两者之差即为五日生化需氧量。如经稀释培养则应乘以稀释倍数。

### 4.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水,水中含铜量不应高于 0.01 mg/L。

#### 4.3.1 接种水

如样品本身不含有足够的合适的微生物,应采用下述方法之一,以获得种子。

4.3.1.1 将生活污水保持 20℃ 放置 24 h~36 h,取用上层清液。

4.3.1.2 污水生化处理后未经消毒的出水。

4.3.1.3 当分析样品为工业废水时,应取排放口下游的水作种液或经实验室培养驯化后的种液,其驯化方法是采用适量的生活污水,开始加入少量的待测废水,连续曝气培养逐渐增加待测废水投加量,直至驯化液中含有可分解废水中有机物的微生物种群为止。驯化周期一般为 10 d 左右。

#### 4.3.2 盐溶液

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

##### 4.3.2.1 磷酸盐缓冲溶液:pH=7.2

将 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( $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ )和 1.7 g 氯化铵( $NH_4Cl$ )溶于 500 mL 水中,稀释至 1 000 mL,混匀。此缓冲溶液的 pH 值为 7.2。

##### 4.3.2.2 硫酸镁溶液:22.5 g/L

将 22.5 g 硫酸镁( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )溶于水中,稀释到 1 000 mL 并混匀。

##### 4.3.2.3 氯化钙溶液:27.5 g/L

将 27.5 g 氯化钙( $CaCl_2$ )溶于水中,稀释到 1 000 mL 并混匀。

##### 4.3.2.4 三氯化铁溶液:0.25 g/L

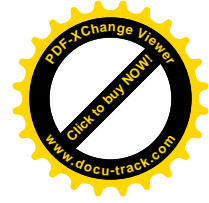
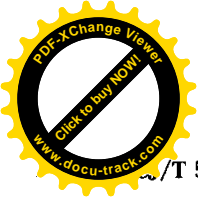
将 0.25 g 三氯化铁( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )溶于水中,稀释到 1 000 mL 并混匀。

#### 4.3.3 稀释水

将水于 20℃ 恒温下,曝气 1 h 以上,静置 24 h 或自然充氧 3 d~4 d,确保溶解氧浓度不低于 8 mg/L。每 1 000 mL 水中加入盐溶液(4.3.2.1、4.3.2.2、4.3.2.3、4.3.2.4)各 1 mL,作为微生物的营养剂,此溶液即为稀释水。它的五日生化需氧量不得超过 0.2 mg/L,每次使用前需新鲜配制。

#### 4.3.4 接种的稀释水

每升稀释水(4.3.3)中加 2.0 mL~5.0 mL 接种水(4.3.1),接种水应在使用时加入稀释水中,用现配。接种得稀释水五日生化需氧量一般控制在 0.6 mg/L~1.0 mg/L 之间。



#### 4.3.5 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$

取 42 mL 盐酸(HCl)用水稀释成 1 000 mL。

#### 4.3.6 氢氧化钠溶液: 20 g/L

称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 1 000 mL 水中。

#### 4.3.7 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01250 \text{ mol/L}$

配制及标定方法参照 4.9.3.5。

#### 4.3.8 葡萄糖-谷氨酸标准溶液

将无水葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )和谷氨酸( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ )在  $104^\circ\text{C}$  干燥 1 h, 分别称取( $150 \pm 1$ ) mg, 溶于水中, 稀释至 1 000 mL, 混匀。此溶液于用前配制。

#### 4.4 仪器

使用的玻璃器皿要干净, 并防止沾污。

##### 4.4.1 生化需氧量瓶或 250 mL 具塞细口瓶。

##### 4.4.2 ( $20 \pm 1$ ) $^\circ\text{C}$ 恒温培养箱。

#### 4.5 样品

样品需装满并密封于瓶中, 放在  $2^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$  下保存, 一般采样后 6 h 之内应进行测定, 贮存时间不得超过 24 h。

#### 4.6 分析步骤

##### 4.6.1 样品预处理

###### 4.6.1.1 pH 值的控制

如样品中含有游离酸或碱, 将会影响微生物活动, 应用盐酸溶液(4.3.5)或氢氧化钠溶液(4.3.6)调节到 pH 值 7.0~8.0 之间。样品最适宜的 pH 培养条件为 7.2。

###### 4.6.1.2 去除游离氯或其他氧化剂

加入硫代硫酸钠溶液(4.3.7)使样品中的游离氯或其他氧化剂失效。具体方法是: 取 100 mL 实验室样品于碘量瓶中, 加入 5 mL 浓度  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol/L}$  的硫酸, 再加入 1 g 碘化钾, 摇匀, 放暗处静置 5 min, 此时碘被游离, 以淀粉作指示剂, 用标准硫代硫酸钠溶液滴定, 计算所需硫代硫酸钠溶液的量, 根据稀释培养用的实际试料量, 计算并加入硫代硫酸钠溶液的量。

###### 4.6.1.3 抑制硝化作用

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

##### 4.6.2 选择稀释倍数

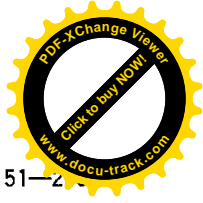
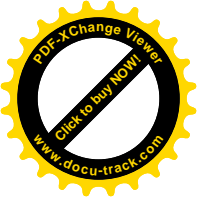
若实验样品有机污染较轻且含溶解氧在 6 mg/L 以上, 则无需稀释, 可直接测定五天前后的溶解氧。而受污染的地面水、污水或工业废水则应根据其污染程度进行不同倍数的稀释, 一般应使经过稀释的样品保持在  $20^\circ\text{C}$ , 培养五天后, 剩余溶解氧至少 1 mg/L, 消耗的溶解氧至少 2 mg/L。

稀释倍数可参照化学需氧量( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )来折算, 一般将实验样品的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值除以 5~15, 作 2~3 个稀释倍数。

当难以确定适当的稀释比时, 可先测定水样的高锰酸盐指数( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ )、总有机碳(TOC)或化学需氧量( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ), 然后根据  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、TOC 或  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  估计  $\text{BOD}_5$  可能值, 再围绕预期的  $\text{BOD}_5$  值, 作几种不同的稀释比, 最后从所得结果中选取合乎要求者。

##### 4.6.3 稀释样品

生活污水可用稀释水稀释, 工业废水则需用接种的稀释水来稀释。根据已决定的稀释倍数, 正确计算并量取所需的样品量和稀释水量(或接种的稀释水量)进行稀释。把经过稀释的样品作为试料沿瓶壁缓缓倾入两个编过号的生化需氧量瓶内, 直至满溢为止。轻轻敲击瓶颈使气泡完全逸出, 盖紧瓶塞。再用稀释水灌满瓶口凹处, 达到水封。若稀释倍数大于 50, 先用蒸馏水将原水样稀释 10、100 或 1000 倍,



再按上述步骤操作。若无生化需氧量瓶,也可用 250 mL 细口瓶代替,在培养五天的过程中,应将盛有样品的瓶倒置于水中,水应保持淹没瓶口,保证水封的可靠性,按照同法,可分别做 2~3 个不同的稀释倍数。

#### 4.6.4 空白试验

另取两个编过号的生化需氧量瓶,倒入稀释水(或稀释的接种水)盖紧瓶塞后,一瓶水封,一瓶用于测定当天溶解氧。

#### 4.6.5 测定

将上述 n 个稀释样品(包括空白)一份测定当天溶解氧值,另一份放在(20±1)℃培养箱内,培养五天后测定其相应的溶解氧值。

测定溶解氧的方法可用碘量法(4.9)或用电极法(4.10)。

4.6.6 为了保证检测正确性,需进行验证试验,将 20.00 mL 葡萄糖-谷氨酸标准溶液(4.3.8)用接种稀释水(4.3.4)稀释至 1 000 mL,并按照(4.6.5)步骤进行测定,所得 BOD<sub>5</sub> 值应为(200±37)mg/L。本试验与测试样品同时进行。

### 4.7 分析结果的表述

4.7.1 被测定溶液若满足以下条件,则能获得可靠的结果。

培养五天后,剩余 DO≥1 mg/L

消耗 DO≥2 mg/L

若不能满足以上条件,一般应舍去该结果。

4.7.2 五日生化需氧量 BOD<sub>5</sub>(mg/L)按下式计算:

$$BOD_5 = \frac{(c_1 - c_2) - f_1(c_3 - c_4)}{f_2}$$

式中:

$c_1$ ——稀释后的样品在培养前的溶解氧,mg/L;

$c_2$ ——稀释后的样品在培养 5 天后的溶解氧,mg/L;

$c_3$ ——稀释水(或接种稀释水)在培养前的溶解氧,mg/L;

$c_4$ ——稀释水(或接种稀释水)在培养 5 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;

$f_2$ ——样品在培养液中所占比例。

若样品有几种稀释比结果都符合(4.7.1)所要求的条件,则这些结果皆有效,以平均值表示测定结果。

### 4.8 精密度

测定 300 mg/L 葡萄糖-谷氨酸(BOD<sub>5</sub> 为 199.4 mg/L)混合标准溶液 32 次,实验室内相对误差 3%,相对标准偏差为 1.8%。

### 4.9 碘量法测定溶解氧

#### 4.9.1 方法原理

样品在碱性条件下,加入硫酸锰,产生的氢氧化锰被样品中的溶解氧氧化,产生锰酸锰。在酸性条件下,锰酸锰氧化碘化钾析出碘,析出碘的量相当于样品中溶解氧的量,最后用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

#### 4.9.2 仪器

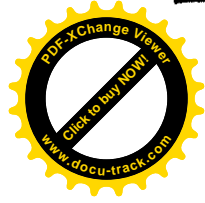
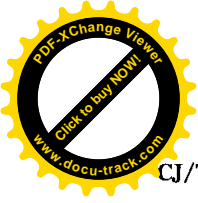
4.9.2.1 溶解氧瓶(同生化需氧量瓶)。

4.9.2.2 250 mL 三角烧瓶。

4.9.2.3 50 mL 滴定管。

#### 4.9.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。



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

4.9.3.2 硫酸锰溶液

称取 360 g 硫酸锰溶液( $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )溶于水,稀释到 1 000 mL,过滤备用。

4.9.3.3 碱性碘化钾溶液

称取 500 g 氢氧化钠及 150 g 碘化钾溶于水,稀释到 1 000 mL,静置 24 h 使所含杂质下沉,过滤备用。

4.9.3.4 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0125\text{ mol/L}$

将分析纯重铬酸钾放在 180℃ 烘箱内,干燥 2 h,取出,置于干燥器内冷却。称取  $(0.6129 \pm 0.0006)$  g 重铬酸钾溶于水,倾入 1 000 mL 容量瓶,稀释到标线。

4.9.3.5 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0125\text{ mol/L}$

配制:称取分析纯硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )约 32 g 溶于煮沸并冷却的水中,稀释到 1 000 mL,然后按下法标定。

标定:在具塞的碘量瓶中加入 1 g 碘化钾及 50 mL 水,用移液管加入 20.00 mL 重铬酸钾标准溶液(4.9.3.4)及 5 mL 浓度  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6\text{ mol/L}$  的硫酸,静置 5 min 后,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚好褪去为止,记录用量,根据公式  $c_1V_1=c_2V_2$  计算硫代硫酸钠的浓度,并校正至 0.0125 0 mol/L。

4.9.3.6 淀粉溶液

称取 1 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,再用刚煮沸的水稀释成 100 mL,冷却后加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。

4.9.4 分析步骤

4.9.4.1 在已知体积的溶解氧瓶中装满实验样品(或经稀释的样品)作为试料,轻轻敲击瓶颈使气泡完全逸出,使瓶塞下不留气泡。

4.9.4.2 加入 1 mL 硫酸锰溶液(4.9.3.2),1 mL 碱性碘化钾溶液(4.9.3.3),加试剂时必须将移液管管口浸入试料下,盖紧瓶塞,把样品充分摇匀,静置数分钟使沉淀下降。

4.9.4.3 加 1 mL 浓硫酸,盖紧瓶塞,摇动瓶子使沉淀全部溶解。

4.9.4.4 静置 5 min 后,量取 100 mL,沿壁倒入三角烧瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液(4.9.3.5)滴定至淡黄色,再加入 1 mL 淀粉溶液(4.9.3.6),继续滴定至蓝色刚好褪去为止,记下用量。

4.9.5 分析结果的表述

溶解氧用下式计算:

$$c = \frac{V_1 \times 0.01250 \times 8 \times 1000}{100}$$

式中:

$c$ ——溶解氧,mg/L;

$V_1$ ——试料耗用硫代硫酸钠标准溶液(4.9.3.5)的体积,mL;

100——测定时试料取用的体积,mL。

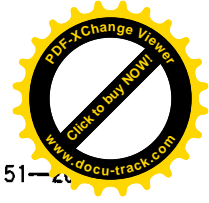
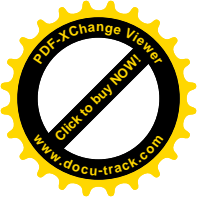
4.9.6 其他

4.9.6.1 如样品中含有亚硝酸盐时,可选用叠氮化钠修正法,操作步骤不变(同上所述),仅在步骤(4.9.4.2)中以叠氮化钠碱性碘化钾溶液(叠氮化钠的浓度为 10 g/L)代替碱性碘化钾溶液。

4.9.6.2 如样品中含有还原性物质时,可选用高锰酸钾修正法,样品装满溶解氧瓶后,先往瓶中加 0.5 mL 浓硫酸和 0.5 mL 0.4% 高锰酸钾溶液,盖紧瓶塞,摇匀,放置 15min,在此时间内如粉红色褪去应随时补加高锰酸钾溶液,直至粉红色保持不褪,然后加 1 mL 1% 草酸钠溶液去除多余的高锰酸钾,再加入 3 mL 碱性碘化钾,其他试剂及操作步骤同碘量法。

4.9.6.3 含有较多铁盐的样品,在测溶解氧前,应先加 40% 氟化钾溶液 1 mL,使氟化钾与铁生成络合





物,以消除铁的影响。

#### 4.10 电极法测定溶解氧

##### 4.10.1 方法原理

本方法所用的氧敏感膜电极,它是由两个与支持电解质相接触的固体金属电极组成,另由一种选择性薄膜将支持电解质与试液分开,氧分子可渗透过薄膜。

电极反应为:阴极  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

阳极  $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$

阴极与阳极之间的扩散电流和氧分子浓度相一致,电极直接与溶解氧测定仪相连,电极信号可通过溶解氧测定仪内部的计算机直接转换成以 mg/L 计的溶解氧浓度。

##### 4.10.2 仪器

###### 4.10.2.1 溶解氧测定仪。

###### 4.10.2.2 溶解氧电极(带有逸水漏斗)。

###### 4.10.2.3 磁性搅拌器。

###### 4.10.2.4 大气压力计。

###### 4.10.2.5 溶解氧瓶(300 mL 具塞细口瓶)。

##### 4.10.3 试剂和材料

未注明均采用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

亚硫酸钠( $Na_2SO_3$ )溶液:称取 15.0 g 亚硫酸钠溶于 250 mL 水中,用时现配。

##### 4.10.4 分析步骤

###### 4.10.4.1 溶解氧测定仪和溶解氧膜电极的使用均按说明书进行。

###### 4.10.4.2 零点校正

将溶解氧膜电极的探头浸入 4.10.3 的亚硫酸钠溶液中进行校零。

###### 4.10.4.3 校准

按说明书的校准方法进行校准。此处氧电极采用空气校准法。

###### 4.10.4.3.1 在已知体积的溶解氧瓶内装满样品(或经稀释的样品),轻轻敲击瓶颈使气泡完全溢出。

4.10.4.3.2 先将漏斗插入溶解氧瓶内,然后再插入电极(4.10.2.2),放在磁性搅拌器上,打开搅拌器,开始测定。当溶解氧测定仪读数稳定后记下读数,此时即得该样品的溶解氧浓度(以 mg/L 计)。

注:在每一次测定之前,都要用水充分冲洗漏斗及电极,并用滤纸吸干,以避免相互污染。

##### 4.10.5 分析结果的表示

溶解氧用下式表示:

$$DO = c$$

式中:

DO——溶解氧,mg/L;

c——溶解氧测定仪上直接测得溶解氧的浓度(mg/L)。

##### 4.10.6 其他

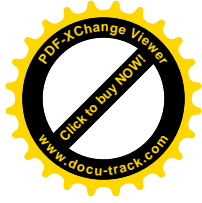
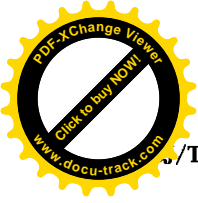
4.10.6.1 在用该法进行五日生化需氧量测定时,为避免样品溢出,应先放入漏斗再插入电极,取出时则按相反程序进行,这样一瓶稀释样品可同时用于测定当天和五天的溶解氧。

4.10.6.2 薄膜电极的膜可使氧气以外的多种气体渗透,在含有  $H_2S$  之类气体的水中长期使用,会降低电极灵敏度,需经常更换和校准薄膜电极,以避免干扰。

###### 4.10.6.3 校准电极

将准备好的亚硫酸钠溶液(4.10.3.1)倒入溶解氧瓶内,插入干净的漏斗及电极开始测定,至





2.5 min 后, 读数应小于 0.3 mg/L, 这说明电极灵敏度良好。

4.10.6.4 极谱式电极探头不使用时, 应放在潮湿环境中, 以防电解质溶液蒸发损失。

4.10.6.5 浊度、色度及可与碘反应的物质对此方法无干扰影响。

#### 4.10.7 精密度和准确度

4 个实验室分别对 50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 三种不同浓度的五日生化需氧量标准样品进行了 24 次测定, 方法相对误差置信范围为  $(-1.54 \pm 8.35)\%$ 。

4 个实验室以废污水为本底进行了加标测定, 回收率置信范围为  $(106.0 \pm 12.2)\%$ 。

## 5 城市污水 总固体的测定 重量法

### 5.1 范围

本章规定了用重量法测定城市污水中总固体的方法。

### 5.2 方法提要

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

### 5.3 仪器

5.3.1 瓷蒸发皿: 直径 90 mm, 容量 100 mL。

5.3.2 电热恒温水浴锅或红外线干燥箱。

5.3.3 干燥箱。

5.3.4 分析天平, 感量 0.1 mg。

### 5.4 样品

测定总固体的样品要特别注意样品的代表性。

### 5.5 分析步骤

5.5.1 将瓷蒸发皿在  $103^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$  烘 1 h 后, 于干燥器内冷却至室温, 称量。再次烘 30 min, 冷却, 称量至恒重(两次称量相差不超过 0.5 mg)。

5.5.2 将实验样品充分摇匀, 立即取出  $(50 \pm 0.5)$  mL 作试料, 全部移入已恒重的瓷蒸发皿中(若总固体量小于 2.5 mg, 可取  $(100 \pm 0.5)$  mL 试料), 置水浴上蒸干(水浴面不可接触皿底), 或用红外线干燥箱使水分蒸发(红外灯泡不能离皿太近, 以免皿内物质灼焦)进行干燥后, 按 5.5.1 烘干、冷却和称量, 直至恒重。

### 5.6 分析结果的表述

总固体的浓度用下式计算:

$$c = \frac{(m_2 - m_1) \times 1\,000 \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——总固体的浓度, mg/L;

$m_1$ ——蒸发皿的质量, g;

$m_2$ ——蒸发皿与总固体的质量, g;

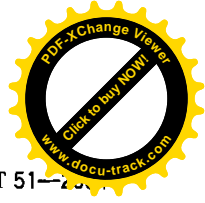
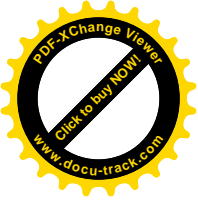
$V$ ——试料体积, mL。

所得结果表示至整数。

### 5.7 精密度和准确度

3 个实验室分别对 100 mg/L、500 mg/L、1 000 mg/L 三种不同浓度的总固体标准样品(用溶解性固体标准样品替代)进行了 18 次测定, 方法相对误差置信范围为  $(1.77 \pm 4.60)\%$ 。

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



## 6 城市污水 化学需氧量的测定 重铬酸钾法

### 6.1 范围

本章规定了用重铬酸钾法测定城市污水中化学需氧量。

#### 6.1.1 测定范围

本方法测定化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)的范围为 50 mg/L~400 mg/L。

#### 6.1.2 干扰

氯离子对本方法有干扰,若氯离子浓度小于 1 000 mg/L 时,可加硫酸汞消除。亚硝酸盐也有干扰,可加氨基磺酸消除。

### 6.2 方法原理

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

### 6.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 6.3.1 硫酸汞

#### 6.3.2 硫酸银-硫酸溶液

于 500 mL 浓硫酸中加入 6.7 g 硫酸银,溶解后使用(每 75 mL 硫酸中含 1 g 硫酸银)。

#### 6.3.3 重铬酸钾标准溶液: $c_1(1/6K_2Cr_2O_7)=0.2500\text{ mol/L}$

称取预先在 180℃ 干燥过的重铬酸钾(12.258±0.005) g 溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。

#### 6.3.4 硫酸亚铁铵标准溶液

称取 49 g 硫酸亚铁铵[FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O]溶于水中,加入 20 mL 浓硫酸,冷却后稀释至 1 000 mL,摇匀。临用前用重铬酸钾标准溶液(6.3.3)标定。

##### 6.3.4.1 标定方法

吸取 25.0 mL 重铬酸钾标准溶液(6.3.3)于 500 mL 锥形瓶中,用水稀释至 250 mL,加 20 mL 浓硫酸,冷却后加 2~3 滴试亚铁灵指示剂(6.3.5),用硫酸亚铁铵溶液(6.3.4)滴定到溶液由黄色经蓝绿色刚变为红褐色为止。

##### 6.3.4.2 硫酸亚铁铵标准溶液浓度的计算:

$$c = \frac{c_1 \times V_1}{V}$$

式中:

$c$ ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度, mol/L;

$c_1$ ——重铬酸钾标准溶液(6.3.3)的浓度, mol/L;

$V_1$ ——吸取重铬酸钾标准溶液(6.3.3)的体积, mL;

$V$ ——消耗硫酸亚铁铵标准溶液(6.3.4)的体积, mL。

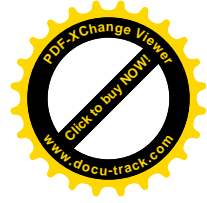
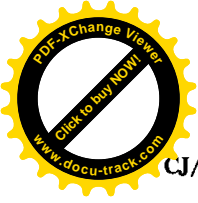
#### 6.3.5 试亚铁灵指示剂

称取 1.49 g 邻菲罗啉(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)、0.695 g 硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)溶于水中,稀释至 100 mL,贮于棕色试剂瓶中。

### 6.4 仪器

6.4.1 COD 消解装置:250 mL 磨口锥形瓶连接球形冷凝管。

6.4.2 加热装置



功率约  $1.4 \text{ W/cm}^2$  的电热板或电炉,以保证回流液充分沸腾。

### 6.5 样品

若取样后推迟分析则用浓硫酸酸化至 pH 小于 2 保存。

### 6.6 分析步骤

#### 6.6.1 空白试验

取 50 mL 水按 6.6.2 进行操作。

#### 6.6.2 测定

6.6.2.1 量取适量实验室样品作为试料(不足 20 mL 时,用水补足)于 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 10 mL 重铬酸钾标准溶液(6.3.3),缓缓加入 30 mL 硫酸银-硫酸溶液(6.3.2)和数粒玻璃珠,轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀,加热回流 2 h。

6.6.2.2 若样品氯离子大于 300 mg/L,取 20 mL 样品,加 0.2 硫酸汞(6.3.1)和 5 mL 浓硫酸,摇匀,待硫酸汞溶解后,再按 6.2.1 操作,其中硫酸银-硫酸溶液(6.3.2)加 25 mL。

6.6.2.3 冷却后,先用水冲洗冷凝器壁,然后取下锥形瓶,再用水稀释至 140 mL,此酸度时,滴定终点较为明显。

6.6.2.4 冷却后,加 2~3 滴试亚铁灵指示剂(6.3.5)用硫酸亚铁铵标准溶液(6.3.4)滴定到溶液由黄色至蓝绿色刚变为红褐色为止,记录消耗的硫酸亚铁铵标准溶液(6.3.4)的体积。

### 6.7 分析结果的表述

化学需氧量由下式计算:

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

式中:

$\text{COD}_{\text{Cr}}$ ——化学需氧量,  $\text{O}_2$ , mg/L;

$c$ ——硫酸亚铁铵标准溶液(6.3.4)的浓度, mol/L;

$V_1$ ——滴定试料消耗硫酸亚铁铵标准溶液(6.3.4)的体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白消耗硫酸亚铁铵标准溶液(6.3.4)的体积, mL;

8——氧( $1/4\text{O}_2$ )的摩尔质量, g/mol;

$V_2$ ——试料体积, mL。

### 6.8 精密度

生活污水中加标 425.1 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾(相当于  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  500 mg/L),测定 23 次,平均回收率为 98%,相对标准偏差 2.16%。

### 6.9 其他

6.9.1 本方法测定时,0.1 g 硫酸汞(6.3.1)可与 10 mg 氯离子结合,如果氯离子浓度高,应补加硫酸汞(6.3.1)使它与氯离子重量比为 10:1,如有少量沉淀不影响测定。

6.9.2 试料加热回流后,溶液中重铬酸钾剩余量为原加入量的  $1/5 \sim 4/5$  为宜。

6.9.3 若试料中含易挥发有机物,在加硫酸银-硫酸溶液时,应在冰浴或水浴中进行,或从冷凝器顶端慢慢加入,以防易挥发性物质损失,使结果偏低。

6.9.4 样品中的亚硝酸盐对测定有干扰,可按 1 mg 亚硝酸盐氮加入 10 mg 氨基磺酸来消除,空白中也应加入等量的氨基磺酸。

6.9.5 用邻苯二甲酸氢钾作标准检验,邻苯二甲酸氢钾浓度为 425 mg/L,相当于 COD 值 500 mg/L。

6.9.6 如采用各种不同类型的 COD 消解装置,试料体积在 10 mL~50 mL 时,所加试剂的体积及浓度应按表 3 进行相应的调整。

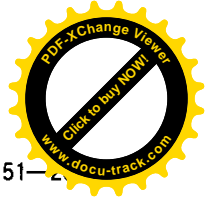
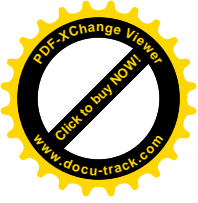


表 3 用重铬酸钾法测定 COD 的条件

试剂体积/mL	$c_1$ (1/6K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) =0.250 0 mol/L 溶液的体积/mL	硫酸银-硫酸 溶液的体积/ mL	硫酸汞(g)可消 除 1 000 mg/L 氯离子干扰	硫酸亚铁铵标准 溶液的浓度/ (mol/L)	滴定前的 体积/ mL
10.00	5.00	15	0.1	0.050 0	70
20.00	10.00	30	0.2	0.100 0	140
30.00	15.00	45	0.3	0.150 0	210
40.00	20.00	60	0.4	0.200 0	280
50.00	25.00	75	0.5	0.250 0	350

## 7 城市污水 油的测定 重量法

### 7.1 范围

本章规定了用重量法测定城市污水中的油。

本方法适用于测定含油在 5 mg/L 以上的样品,不受油的品种限制,所测定的油不能区分矿物油、动、植物油。

### 7.2 方法提要

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

### 7.3 试剂和材料

均用分析纯试剂。

#### 7.3.1 石油醚,沸程 30℃~60℃。

#### 7.3.2 无水乙醇。

#### 7.3.3 无水硫酸钠。

#### 7.3.4 50%(V+V)硫酸溶液

将硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, $\rho=1.84$  g/mL),缓慢倒入等体积水中。

### 7.4 仪器

#### 7.4.1 分析天平。

#### 7.4.2 干燥箱。

#### 7.4.3 电热恒温水浴锅。

### 7.5 样品

定量采集 100 mL~500 mL 样品于清洁干燥的玻璃瓶内,此瓶用洗涤剂清洗,勿用肥皂水洗,为了保存样品,采样前,可向瓶里加入硫酸(每 1 000 mL 样品加 2.5 mL 硫酸)使 pH 小于 2,低于 4℃ 保存,常温下,样品可保存 24 h。

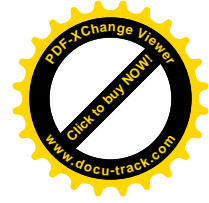
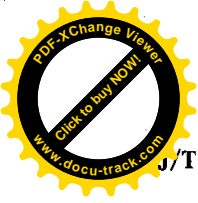
### 7.6 分析步骤

7.6.1 将采集的样品全部作为试料倒入 500 mL 或 1 000 mL 分液漏斗中,加硫酸溶液(7.3.4)5 mL,用 25 mL 石油醚洗采样瓶后,倾入分液漏斗中,充分振摇 2 min,并注意打开活塞放气,静置分层。水相用石油醚重复提取 2 次,每次用量 25 mL,合并 3 次石油醚(有机相)提取液于锥形瓶中。

7.6.2 向石油醚提取液中,加入无水硫酸钠(7.3.3)脱水,轻轻摇动,至不结块为止。加盖,放置 0.5 h~2 h。

7.6.3 用预先以石油醚洗涤过的滤纸过滤,收集滤液于经烘干恒重的 100 mL 蒸发皿中。

7.6.4 将蒸发皿置于(65±1)℃ 水浴上蒸发至近干。将蒸发皿外壁水珠擦干,置于烘箱中,在 65℃ 烘 1 h,放干燥器内冷却 30 min,称量,直至恒重。



## 7.7 分析结果的表述

油的含量按下式计算：

$$c = \frac{(m_2 - m_1) \times 1\,000 \times 1\,000}{V}$$

式中：

$c$ ——油的含量,mg/L;

$m_1$ ——蒸发皿和油的总质量,g;

$m_2$ ——蒸发皿的质量,g;

$V$ ——试料体积,mL。

## 7.8 注意事项

7.8.1 石油醚必须纯净,取 100 mL 蒸干,残渣不得大于 0.2 g,否则需要重蒸馏。

7.8.2 分液漏斗活塞切勿涂任何油脂。

7.8.3 发现分层不好,可加少量无水乙醇。

7.8.4 确定矿物油可用紫外分光法。

## 7.9 紫外分光光度法测定油

本方法适用于测定含矿物油 0.05 mg/L~50 mg/L 的样品。

### 7.9.1 方法原理

石油及其产品在紫外光区有特征吸收,带有苯环的芳香族化合物,主要吸收波长为 250 nm~260 nm;带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215 nm~230 nm。一般原油的两个吸收波长为 225 nm 及 254 nm。石油产品中,如燃料油、润滑油等的吸收峰与原油相近。因此,波长的选择应视实际情况而定,原油和重质油可选 254 nm,而轻质油及炼油厂的油品可选 225 nm。

标准油采用受污染地点水样中的石油醚萃取物。

### 7.9.2 仪器

7.9.2.1 分光光度计(具有 215 nm~256 nm 波长),10 mm 石英比色皿。

7.9.2.2 1 000 mL 分液漏斗。

7.9.2.3 50 mL 容量瓶。

7.9.2.4 G3 型 25 mL 玻璃砂芯漏斗。

### 7.9.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

7.9.3.1 氯化钠。

7.9.3.2 无水硫酸钠:在 300℃ 下烘 1 h,冷却后装瓶备用。

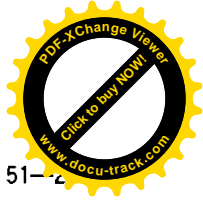
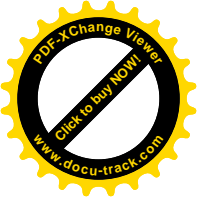
7.9.3.3 50%(V+V)的硫酸溶液:把硫酸缓缓倒入等体积的水中。

7.9.3.4 石油醚(60℃~90℃ 馏份):石油醚必须脱芳烃,方法是将 60~100 目粗孔微球硅胶和 70~120 目中性层析氧化铝(在 150℃~160℃ 活化 4 h),在未完全冷却前装入内径 25 mm 高 750 mm 的玻璃柱中。下层硅胶高 600 mm 上面覆盖 50 mm 厚的氧化铝,将 60℃~90℃ 石油醚通过此柱以脱除芳烃。收集石油醚于细口瓶中,以水为参比,在 225 nm 处测定透光率,不应小于 80%。

7.9.3.5 标准油:用经脱芳烃并重蒸馏过的 30℃~60℃ 石油醚,从待测样品中萃取油,经无水硫酸钠脱水后过滤。将滤液置于(65±5)℃ 水浴上蒸出石油醚,然后于(65±5)℃ 恒温箱内赶尽残留的石油醚,即得标准油品。

7.9.3.6 标准油贮备溶液:称取标准油(0.100±0.001) g 溶于石油醚(7.9.3.4)中,移入 100 mL 容量瓶内,稀释至标线,贮于冰箱中。此溶液 1 mL 含 1.00 mg 油。

7.9.3.7 标准油溶液:临用前把标准油贮备溶液(7.9.3.6)用石油醚(7.9.3.4)稀释 10 倍,此液 1 mL 含 0.10 mg 油。



#### 7.9.4 分析步骤

##### 7.9.4.1 空白试验

取与试料相同体积的水,按 7.9.4.2 步骤操作。

##### 7.9.4.2 测定

7.9.4.2.1 将已测量体积的样品作为试料,全部倒入 1 000 mL 分液漏斗,加入 50% 的硫酸 5 mL(若采样时已酸化,则不需加酸)。加入氯化钠,约为样品量的 2%(m+V)。用 20 mL 石油醚(7.9.3.4)清洗采样瓶后,移入分液漏斗中,充分振摇 3 min 静置使之分层,将水相移入采样瓶内。

7.9.4.2.2 将石油醚萃取液通过内铺约 5 mm 厚度无水硫酸钠的砂芯漏斗,滤入 50 mL 容量瓶。

7.9.4.2.3 将水相移入分液漏斗,用 20 mL 石油醚(7.9.3.4)重复萃取一次,然后用 10 mL 石油醚(7.9.3.4)洗涤分液漏斗,收集于同一容量瓶内,并用石油醚(7.9.3.4)稀释至标线。

7.9.4.2.4 在选定的波长处,用 10 mm 比色皿,以石油醚(7.9.3.4)为参比,测定吸光度。减去空白试验的吸光度,得到校正吸光度。

##### 7.9.5 工作曲线的绘制

取 7 只 50 mL 容量瓶,分别加入 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、20.00 mL、25.00 mL 标准油溶液(7.9.3.7),用石油醚(7.9.3.4)稀释至标线。按 7.9.4.2.4 操作,并绘制工作曲线。

##### 7.9.6 分析结果的表述

油的含量由下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——油的含量,mg/L;

$m$ ——用校正吸光度在工作曲线上查出油的量,mg;

$V$ ——试料体积,mL。

##### 7.9.7 精密度

3 个实验室分析含 10.0 mg/L 油的统一发放标准溶液,室内相对偏差为 1.7%,室间相对标准偏差为 3.0%,相对误差为 -0.6%。

## 8 城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法

### 8.1 三氯甲烷萃取法

#### 8.1.1 范围

本章规定了用蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法测定城市污水中的挥发酚类化合物的方法。

##### 8.1.1.1 测定范围

本方法测定挥发酚的浓度范围为 0.003 mg/L~0.2 mg/L。

##### 8.1.1.2 干扰

氧化剂、硫化物干扰酚的测定。

##### 8.1.2 方法原理

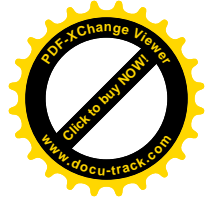
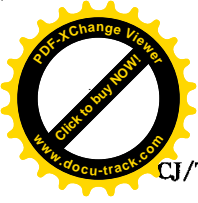
通过蒸馏,分离出挥发性酚类化合物,在 pH 为 10.0±0.2 及铁氰化钾存在的条件下,与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料,用三氯甲烷萃取出安替比林染料进行分光光度测定。

##### 8.1.3 试剂和材料

均用分析纯试剂及无酚蒸馏水。

##### 8.1.3.1 无酚水的制备

将蒸馏水加氢氧化钠(8.1.3.3)使呈强碱性,加高锰酸钾(8.1.3.2)使呈紫红色,移入全玻璃蒸馏器



中加热蒸馏,馏出液收集于玻璃试剂瓶中备用。

- 8.1.3.2 高锰酸钾。
- 8.1.3.3 氢氧化钠。
- 8.1.3.4 硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )。
- 8.1.3.5 盐酸: $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。
- 8.1.3.6 磷酸: $\rho=1.69 \text{ g/mL}$ 。
- 8.1.3.7 碘化钾。
- 8.1.3.8 无水硫酸钠使用前需经  $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  干燥 2 h。
- 8.1.3.9 三氯甲烷。
- 8.1.3.10 10%(V+V)磷酸溶液:量取 10.0 mL 磷酸(8.1.3.6)用于稀释至 100 mL。
- 8.1.3.11 10%(m+V)氢氧化钠溶液:称取 10.0 g 氢氧化钠(8.1.3.3)溶于 100 mL 水中。
- 8.1.3.12 10%(m+V)硫酸铜溶液:称取 100.0 g 水合硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶于水,稀释至 1 000 mL。
- 8.1.3.13 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6 \text{ mol/L}$ 。取 100 mL 硫酸( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ )小心加到 500 mL 水中。
- 8.1.3.14 缓冲溶液: $\text{pH} \approx 10$ 。称取 20.0 g 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )溶于 100 mL 氨水中,密闭,于冰箱中保存。
- 8.1.3.15 4-氨基安替比林溶液:称取 2.0 g 4-氨基安替比林,溶于水中,稀释至 100 mL,于冰箱中保存,可使用一星期。
- 8.1.3.16 8%(m+V)铁氰化钾溶液:称取 8.0 g 铁氰化钾( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )溶于水中,稀释至 100 mL,于冰箱中保存,可使用一星期。
- 8.1.3.17 溴酸钾-溴化钾溶液:称取( $2.784 \pm 0.003$ ) g 无水溴酸钾溶于水中,加入 10.0 g 溴化钾,溶解后移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线。
- 8.1.3.18 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0125 \text{ mol/L}$ 。称取 24.8 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 新煮沸并放冷的水中,加 0.4 g 氢氧化钠(8.1.3.3),使用前按 8.2.9 标定,标定后稀释成 0.0125 mol/L 的溶液。
- 8.1.3.19 重铬酸钾基准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000 \text{ mol/L}$ 。准确称取经干燥 2h 并冷却至室温的重铬酸钾( $4.9032 \pm 0.0005$ ) g,用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶并稀释至标线。
- 8.1.3.20 酚贮备溶液:称取精制苯酚( $1.00 \pm 0.01$ ) g 溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线。每次使用前按 8.2.8 进行标定,于冰箱中保存。

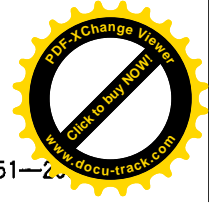
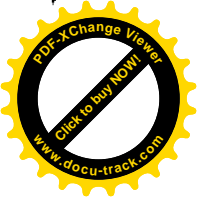
注:当苯酚呈红色时,需要精制。精制方法为:取适量在水浴上融化的苯酚置于蒸馏瓶中,加热蒸馏,以空气冷凝,收集  $182^\circ\text{C} \sim 184^\circ\text{C}$  馏分,精制的苯酚应无色。低温时析出晶体,暗处保存。

- 8.1.3.21 酚标准溶液:10.0 mg/L。取适量酚贮备液(8.1.3.20)用水稀释而成,使用时当天配制。
- 8.1.3.22 酚标准溶液:1.00 mg/L。取适量酚贮备液(8.1.3.21)用水稀释而成,配制后 2 h 内使用。
- 8.1.3.23 1%(m+V)淀粉溶液:1.0 g 可溶性淀粉,置于 200 mL 烧杯中,用少量水调成糊状,加入 100 mL 沸水,搅拌混匀,冷却后,加入 0.4 g 氯化锌。
- 8.1.3.24 碘化钾-淀粉试纸:称取 1.5 g 可溶性淀粉置于烧杯中,用少量水调成糊状,加入 200 mL 沸水,搅拌混匀,冷却后,加 0.5 g 碘化钾(8.1.3.7)和 0.5 g 碳酸钠,用水稀释成 250 mL,将纸条浸渍后,取出晾干,装棕色瓶备用。
- 8.1.3.25 指示剂:称取 0.5 g 甲基橙溶于 1 000 mL 水中。

#### 8.1.4 仪器

- 8.1.4.1 分光光度计。
- 8.1.4.2 500 mL 全玻璃蒸馏器。





8.1.4.3 125 mL 锥形分液漏斗。

#### 8.1.5 样品

采样后应及时加磷酸(8.1.3.6)酸化至 pH 约 4.0,并加适量硫酸铜(1 g/L),于 4℃ 保存,期限为 24 h。

#### 8.1.6 分析步骤

##### 8.1.6.1 干扰的排除

###### 8.1.6.1.1 氧化剂

在采样现场,就应用碘化钾-淀粉试纸(8.1.3.24)检查有无游离氯等氧化剂存在,如有发现,应及时加入过量硫酸亚铁。

###### 8.1.6.1.2 硫化物

用磷酸酸化后,加入适量硫酸铜(8.1.3.12)可去除少量的硫化物。当硫化物含量较高时,则应在样品酸化后,在通风柜内搅拌曝气,使其生成硫化物逸出。

##### 8.1.6.2 试料

量取 100 mL 实验室样品作为试料。如样品含酚量较高,可减小试料体积,以水补足至 100 mL,在计算结果时应乘以稀释倍数。

##### 8.1.6.3 空白试验

取 100 mL 水(8.1.3.1)按 8.1.6.4 条进行平行操作。从工作曲线上查得空白值,若超出置信区间应检查原因。

##### 8.1.6.4 测定

###### 8.1.6.4.1 预蒸馏

将试料移入蒸馏瓶(8.1.4.2)中,加玻璃珠数粒,加甲基橙指示剂(8.1.3.25)数滴,滴加磷酸溶液(8.1.3.10)至溶液呈红色,使 pH 为 4,最后加 1 mL 硫酸铜溶液(8.1.3.12)。加热蒸馏,收集馏出液至 100 mL,停止加热。收集管内应预先加入 1 mL 氢氧化钠溶液(8.1.3.11)。

###### 8.1.6.4.2 显色

将馏出液移入分液漏斗(8.1.4.3)中,加 1.0 mL 缓冲溶液(8.1.3.14),摇匀。此时 pH 为  $10.0 \pm 0.2$ 。加 1.0 mL 4-氨基安替比林溶液(8.1.3.15),摇匀,再加 1.0 mL 铁氰化钾溶液(8.1.3.16),充分摇匀,放置 10 min。

###### 8.1.6.4.3 萃取

在显色的溶液内准确加入 10.0 mL 三氯甲烷(8.1.3.9)加盖,剧烈振摇 2 min,静置分层。取 10 mL 试管一支,放上垫有直径为 70 mm 滤纸的小漏斗,加入无水硫酸钠(8.1.3.8)约 1 g。使三氯甲烷层经无水硫酸钠脱水后,放入试管。

###### 8.1.6.4.4 分光光度测定

将三氯甲烷萃取液移入 20 mm 比色皿,在 460 nm 波长下,以三氯甲烷为参比,测定三氯甲烷萃取液的吸光度。

##### 8.1.6.5 工作曲线的绘制

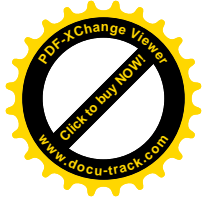
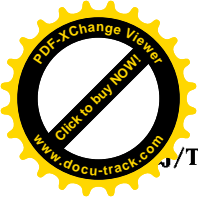
于一组 250 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、50.00 mL 酚标准溶液(8.1.3.22),加水(8.1.3.1)稀释至标线。此标准系列的浓度分别为 0 mg/L、0.004 mg/L、0.008 mg/L、0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.08 mg/L、0.20 mg/L。按 8.1.6.4 操作。

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

#### 8.1.7 分析结果的表述

挥发酚的浓度由下面公式计算得到:





$$\bar{c} = c' \times \frac{1\,000}{V_x}$$

式中：

$c$ ——挥发酚的浓度，mg/L；

$c'$ ——从工作曲线上得到的挥发酚浓度，mg/L；

$V_x$ ——测定时所取试料体积，mL。

### 8.1.8 精密度和准确度

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

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

## 8.2 直接分光光度法

### 8.2.1 范围

本章规定了用蒸馏后4-氨基安替比林分光光度法测定城市污水中的挥发酚类化合物。

#### 8.2.1.1 测定范围

本方法测定挥发酚的浓度范围为0.2 mg/L~2.0 mg/L。

#### 8.2.2 方法原理

同8.1.2，但生成的安替比林染料，不经三氯甲烷提取，直接进行分光光度测定。

#### 8.2.3 试剂和材料

同8.1.3。

#### 8.2.4 仪器

同8.1.4。

#### 8.2.5 样品

同8.1.5。

#### 8.2.6 分析步骤

##### 8.2.6.1 干扰的排除

同8.1.6.1。

##### 8.2.6.2 试料

同8.1.6.2。

##### 8.2.6.3 空白试验

取100 mL水(8.1.3.1)按8.2.6.4进行平行操作。

##### 8.2.6.4 测定

8.2.6.4.1 预蒸馏：同8.1.6.4.1。

8.2.6.4.2 显色：同8.1.6.4.2。

8.2.6.4.3 分光光度测定：将显色溶液(8.1.6.4.2中得到的)移入20 mm比色皿，以水(8.1.3.1)为参比，测定其在510 nm波长下的吸光度。

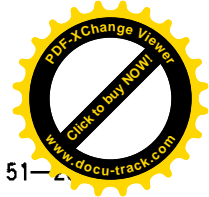
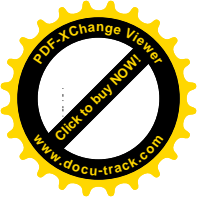
##### 8.2.6.5 工作曲线的绘制

于一组250 mL容量瓶中，分别加入0 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、50.00 mL酚标准溶液(8.1.3.21)，加水(8.1.3.1)稀释至标线。此标准系列的浓度分别为0 mg/L、0.08 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.8 mg/L、2.0 mg/L，按8.1.6.4.1、8.1.6.4.2和8.2.6.4操作。

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

### 8.2.7 分析结果的表述

挥发酚的浓度由下式计算得到：



$$c = c' \times \frac{1\ 000}{V_x}$$

式中:

$c$ ——挥发酚的浓度,mg/L;

$c'$ ——从工作曲线上得到的挥发酚浓度,mg/L;

$V_x$ ——测定时所取试料体积,mL。

### 8.2.8 酚贮备液(8.1.3.20)的浓度标定

吸取 10.00 mL 酚贮备溶液(8.1.3.20)于 250 mL 碘量瓶中,加水(8.1.3.1)稀释至 100 mL,加 10.00 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(8.1.3.17),立即加入 5 mL 盐酸(8.1.3.5),盖紧瓶盖,摇匀,于暗处放置 10 min。加入 1 g 碘化钾(8.1.3.7),摇匀,于暗处放置 5 min。用 0.012 50 mol/L 硫代硫酸钠(8.1.3.18)滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(8.1.3.23),继续滴定至蓝色刚好消失,记录用量。同时用水(8.1.3.1)代替酚贮备液做空白试验,记录硫代硫酸钠的用量。

酚贮备溶液浓度由下式计算:

$$c = \frac{(V_2 - V_1) \times 0.012\ 50 \times 15.68}{V}$$

式中:

$c$ ——酚贮备溶液浓度,g/L;

$V_1$ ——滴定酚贮备液时硫代硫酸钠的用量,mL;

$V_2$ ——空白试验中硫代硫酸钠溶液的用量,mL;

$V$ ——所取酚贮备液的体积,mL;

0.012 50——标准硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度,mol/L;

15.68——苯酚( $1/6C_6H_5OH$ )的摩尔质量,g/mol。

### 8.2.9 硫代硫酸钠浓度的标定

于 250 mL 碘量瓶中,加入约 1 g 碘化钾(8.1.3.7),50 mL 水(8.1.3.1),加入 20.00 mL 重铬酸钾基准溶液(8.1.3.19)、5 mL 硫酸(8.1.3.13),盖好瓶盖,摇匀,于暗处静置 5 min,用硫代硫酸钠定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(8.1.3.23),继续滴定至蓝色刚好消失,记录用量。

硫代硫酸钠溶液浓度由下式计算:

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c_1$ ——硫代硫酸钠溶液浓度,mol/L;

$c_2$ ——重铬酸钾基准溶液的浓度,mol/L;

$V_2$ ——重铬酸钾基准溶液的取用体积,mL;

$V_1$ ——硫代硫酸钠溶液的耗用量,mL。

## 9 城市污水 氰化物的测定

### 9.1 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

#### 9.1.1 范围

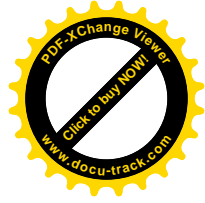
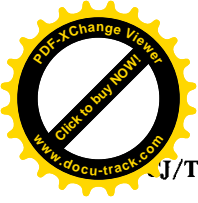
本章规定了用异烟酸-吡啶啉酮分光光度法测定城市污水中的氰化物。

##### 9.1.1.1 测定范围

本方法测定氰化物的浓度范围以氰离子( $CN^-$ )计为 0.008 mg/L~0.30 mg/L。

##### 9.1.1.2 干扰

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



9.1.2 方法原理

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

9.1.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

9.1.3.1 1.5%(m+V)硝酸银溶液

称取 1.5 g 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)溶于 100 mL 水中,贮存于棕色瓶中。

9.1.3.2 20%(m+V)酒石酸溶液

称取 200 g 酒石酸(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)溶于 1 000 mL 水中。

9.1.3.3 2.5%(m+V)氢氧化钠溶液

称取 25 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 1 000 mL 水中。

9.1.3.4 1%氯胺 T 溶液

称取 0.5 g 氯胺 T(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClNNaO<sub>2</sub>S·3H<sub>2</sub>O, chloramine-T)溶于 50 mL 水中。用时现配。

9.1.3.5 磷酸盐缓冲溶液(pH=6.8)

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)和 35.5 g 无水磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>),溶于 1 000 mL 水中。

9.1.3.6 异烟酸-吡唑啉酮溶液

9.1.3.6.1 异烟酸溶液:称取 1.5 g 异烟酸溶于 100 mL 0.5%(m/V)氢氧化钠溶液,加热溶解。

9.1.3.6.2 吡唑啉酮溶液:称取 0.25 g 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮,C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>)溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺[HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]中。

吡唑啉酮溶液(9.1.3.6.2)和异烟酸溶液(9.1.3.6.1)按体积比 1:5 混合。用时现配。

9.1.3.7 0.1%(m+V)氢氧化钠溶液

称取 1 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 1 000 mL 水中。

9.1.3.8 氯化钠基准溶液:c(NaCl)=0.02 mol/L

称取经 140℃干燥的氯化钠(NaCl)(0.292 2±0.000 3) g 于烧杯内,用水溶解,移入 250 mL 容量瓶,稀释至标线,混匀。

9.1.3.9 硝酸银标准滴定溶液:c<sub>1</sub>(AgNO<sub>3</sub>)=0.020 mol/L

9.1.3.9.1 称取 0.85 g 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)溶于水,稀释至 250 mL,贮于棕色瓶中,摇匀,持标定后使用。

9.1.3.9.2 标定方法

吸取(20±0.05) mL 氯化钠基准溶液(9.1.3.8)于 150 mL 锥形瓶中,加 30 mL 水,1 mL 铬酸钾指示剂(9.1.3.14),用待标定的硝酸银溶液(9.1.3.9)滴定至微桔红色,同时用 50 mL 水做空白。

硝酸银标准滴定溶液浓度用下式计算:

$$c = \frac{20.00 \times c_1}{V - V_0}$$

式中:

c——酸银标准滴定溶液浓度, mol/L;

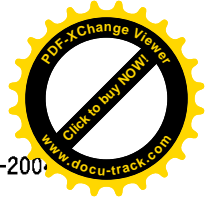
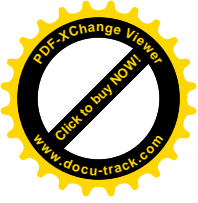
c<sub>1</sub>——氯化钠基准溶液浓度, mol/L;

V——滴定氯化钠基准溶液时硝酸银溶液用量, mL;

V<sub>0</sub>——滴定空白时硝酸银溶液用量, mL。

9.1.3.10 氰化钾贮备溶液

9.1.3.10.1 称取 0.25 g 氰化钾(KCN),溶于氢氧化钠溶液(9.1.3.7)中,移入 250 mL 容量瓶,用氢



氧化钠溶液(9.1.3.7)稀释至刻度,摇匀,于棕色瓶中避光贮存。

氰化物是剧毒物品,操作时要特别小心,避免直接接触和入口,实验要在通风橱内或通风良好的地方进行。

9.1.3.10.2 标定方法:吸取(20±0.05) mL 氰化钾溶液于150 mL 锥形瓶,加30 mL 水和1 mL 氢氧化钠溶液(9.1.3.3),再加4滴试银灵指示剂(9.1.3.15),用硝酸银标准滴定溶液(9.1.3.9)滴定,滴到溶液由黄色刚变为红色为止。用50 mL 水按同样方法做空白试验。

氰化物的含量用下式计算:

$$c_{\text{CN}^-} = \frac{c_1 \times (V_1 - V_2) \times 52.04 \times 1\,000}{20.00}$$

式中:

$c_{\text{CN}^-}$ ——氰化物的含量,mg/L;

$c_1$ ——硝酸银标准滴定溶液的浓度,mol/L;

$V_1$ ——滴定氰化钾贮备液时硝酸银标准滴定溶液的用量,mL;

$V_2$ ——空白试验时硝酸银标准溶液的用量,mL;

52.04——与1 mol 硝酸银相当的氰离子(2 CN<sup>-</sup>)的质量,g;

20.00——氰化钾贮备溶液的体积,mL。

9.1.3.11 氰化钾标准溶液: $c_{\text{CN}^-} = 2.00 \text{ mg/L}$

将贮备溶液用氢氧化钠溶液(9.1.3.7)逐级稀释成标准溶液,第一次约稀释10倍,第二次稀释20倍。用时现配。

9.1.3.12 酚酞指示剂

称取0.5 g 酚酞,溶于100 mL 酒精中。

9.1.3.13 甲基橙指示剂

称取0.1 g 甲基橙,溶于100 mL 水中。

9.1.3.14 铬酸钾指示剂

称取10 g 铬酸钾(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)溶于少量水中,滴加硝酸银溶液(9.1.3.9)至产生橙红色沉淀为止,放置过夜后,过滤,用水稀释至100 mL。

9.1.3.15 试银灵指示剂

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

9.1.4 仪器

9.1.4.1 500 mL 全玻璃蒸馏装置及300 W 电炉(见图2)。

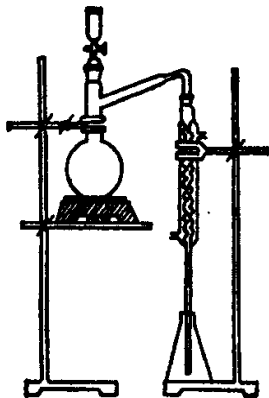
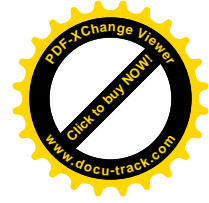
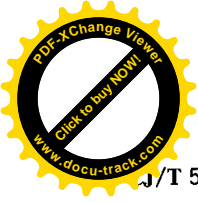


图2 蒸馏装置



9.1.4.2 分光光度计。

9.1.4.3 电热恒温水浴锅。

9.1.5 样品

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

9.1.6 分析步骤

9.1.6.1 空白试验

用 100 mL 水按 9.1.6.2~9.1.6.3 进行。用所得吸光度在工作曲线上查得空白的值。

若空白值超出置信区间时应检查原因。空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

9.1.6.2 蒸馏

将实验室样品 100 mL 作为试料放入 500 mL 蒸馏瓶,加 1 mL 硝酸银溶液(9.1.3.1)和 2~3 颗玻璃珠,再加 3~4 滴甲基橙指示剂(9.1.3.13),将蒸馏瓶置于电炉上,接好冷凝管。50 mL 比色管中加入 5 mL 氢氧化钠溶液(9.1.3.3)用来吸收馏出液,导液管插到比色管内的液面下。装上分液漏斗,在不漏气的情况下通过分液漏斗加入 5 mL 酒石酸溶液(9.1.3.2),关闭漏斗活塞。若试料碱度大,增加酒石酸使甲基橙呈桔红色,加热蒸馏,待馏出液约 40 mL,停止蒸馏,用洗瓶吹洗冷凝管及导液管,最后定容至 50 mL,摇匀。

9.1.6.3 显色测定

取 10 mL 馏出液到 25 mL 比色管中,加 2 滴酚酞指示剂(9.1.3.12),加 4 滴氯胺 T(9.1.3.4)溶液,盖上盖子,摇匀,放置 3 min~5 min,加 5 mL 磷酸盐缓冲溶液(9.1.3.5),摇匀,再加 5 mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液(9.1.3.6),用水稀释至标线,摇匀,在 30℃~35℃ 水浴中放置 40 min,然后用 10 mm 比色皿,以水为参比在 638 nm 处测定吸光度。

9.1.6.4 确定氰化物含量

用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,从工作曲线查出氰化物的含量。

9.1.6.5 工作曲线的绘制

分别取氰化钾标准溶液(9.1.3.11)0 mL、0.50 mL、1.50 mL、2.50 mL、7.50 mL、10.00 mL、15.00 mL,稀释至 100 mL。按 9.1.6.2~9.1.6.3 步骤进行操作,测定各标准的吸光度,减去零标准吸光度绘制吸光度对氰化物含量(10 mL 馏出液中)的工作曲线。

9.1.7 分析结果的表述

氰化物的浓度用下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2 \times 1\,000}{V_1 \times V_3}$$

式中:

$c$ ——氰化物的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的氰化物含量,mg;

$V_1$ ——试料的体积,mL;

$V_2$ ——馏出液的体积,mL;

$V_3$ ——显色时所取馏出液的体积,mL。

9.1.8 精密度

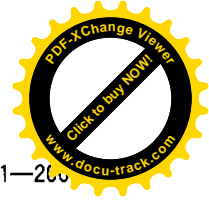
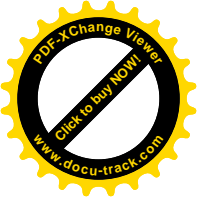
5 个实验室分析含  $\text{CN}^-$  0.20 mg/L 的标准溶液,实验室内相对标准偏差 2.59%,实验室间相对标准偏差为 3.34%。

9.2 银量法

9.2.1 范围

本章规定了用银量法测定城市污水中的氰化物。

测定浓度范围为 0.5 mg/L~200 mg/L。



### 9.2.2 方法原理

在碱性条件下,以试银灵作指示剂,用硝酸银滴定,形成可溶性银氰络合物 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,到达终点时,刚过量的银离子与指示剂作用,生成橙红色。

### 9.2.3 试剂和材料

同 9.1.3.1、9.1.3.2、9.1.3.3、9.1.3.9、9.1.3.13、9.1.3.15。

### 9.2.4 仪器

同 9.1.4.1。

### 9.2.5 分析步骤

9.2.5.1 空白试验:用 100 mL 水,按 9.2.5.2~9.2.5.3 进行操作。

9.2.5.2 蒸馏:同(9.1.6.2)。

9.2.5.3 滴定:将馏出液转移到 150 mL 锥形瓶中,加 4 滴试银灵指示剂(9.1.3.15),用硝酸银标准滴定溶液(9.1.3.9)滴定,滴定到溶液由黄色刚转至橙红色为止。

### 9.2.6 分析结果的表述

氰化物的浓度用下式计算:

$$c_{\text{CN}^-} = \frac{c_1 \times (V_1 - V_0) \times 52.04 \times 1\,000}{100}$$

式中:

$c_{\text{CN}^-}$ ——氰化物的浓度,mg/L;

$c_1$ ——硝酸银标准滴定溶液的浓度,mol/L;

$V_1$ ——滴定试料时硝酸银标准滴定溶液的用量,mL;

$V_0$ ——滴定空白时硝酸银标准滴定溶液的用量,mL;

52.04——与 1 mol 硝酸银相当的氰离子质量,g。

## 10 城市污水 总氰化物的测定 吡啶-巴比妥酸分光光度法

### 10.1 范围

本章规定了用吡啶-巴比妥酸分光光度法测定城市污水中总氰化物的方法。

#### 10.1.1 测定范围

取试料 200 mL 试份体积为 10 mL 时,用吡啶-巴比妥酸法测定总氰化物的最低检测限为 0.008 mg/L,检测上限为 0.450 mg/L(10 mm 比色皿)。

#### 10.1.2 干扰

用吡啶-巴比妥酸法测定城市污水中的总氰化物时主要干扰物质有油类、次氯酸盐类、硫化物、硫代硫酸盐、醛类、亚硝酸盐和碳酸盐。

### 10.2 方法原理

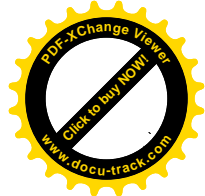
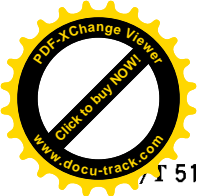
向水样中加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠盐( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ )在  $\text{pH} < 2$  条件下,加热蒸馏,使全部碱金属氰化物和大部分络合氰化物以氰化氢形式被蒸馏出来,并用氢氧化钠溶液吸收。取部分吸收液调节 pH 至中性,加入氯胺 T 使与氰离子反应生成氯化氰,氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛,戊烯二醛与巴比妥酸分子缩合生成紫红色染料,进行光度测定。

### 10.3 试剂

除另有说明外,均使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 10.3.1 淀粉-碘化钾试纸

称取 1.5 g 可溶性淀粉,用少量水搅成糊状,加入 200 mL 沸水,混匀。放冷,加 0.5 g 碘化钾(KI)和 0.5 g 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )用水稀释至 250 mL,将滤纸条浸渍后,取出晾干,盛于棕色瓶中密塞保存。



### 10.3.2 乙酸铅试纸

称取 5 g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中,稀释至 100 mL,将滤纸条浸入上述溶液中,1 h 后,取出晾干,盛于广口瓶中,密塞保存。

### 10.3.3 (1+5)硫酸溶液

将 1 份硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4, \rho=1.84 \text{ g/mL}$ )边搅拌边慢慢加入到 5 份水中,冷却即可。

### 10.3.4 1.26%(m+V)亚硫酸钠溶液

称取 1.26 g 亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )溶于 100 mL 水中。

### 10.3.5 氨基磺酸( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ )

称取 10 g 氨基磺酸( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ )溶于 100 mL 水中。

### 10.3.6 磷酸( $\rho=1.698 \text{ g/mL}$ )。

### 10.3.7 10%(m+V)乙二胺四乙酸二钠盐溶液

称取 10 g 乙二胺四乙酸二钠盐( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ )溶于 100 mL 水中。

### 10.3.8 0.1%(m+V)氢氧化钠溶液

称取 1 g 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )溶于 1 000 mL 水中。

### 10.3.9 1%(m+V)氢氧化钠溶液

称取 10 g 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )溶于 1 000 mL 水中。

### 10.3.10 2%(m+V)氢氧化钠溶液

称取 20 g 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )溶于 1 000 mL 水中。

### 10.3.11 氯化钠基准溶液 $c(\text{NaCl})=0.0200 \text{ mol/L}$

称取氯化钠(经  $600^\circ\text{C}$  干燥 1 h,在干燥器内冷却)1.1689 g 置于烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶,并稀释至标线,混合摇匀。

### 10.3.12 硝酸银标准溶液 $c_1(\text{AgNO}_3)=0.0200 \text{ mol/L}$

配制:称取 3.3975 g 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )溶于水中,稀释至 1 000 mL,混匀。贮于棕色瓶中,待标定后使用。

标定:准确吸取 10.00 mL 氯化钠基准溶液(10.3.11)于 150 mL 锥形瓶中,加 40 mL 水,1 mL 铬酸钾(10.3.15)指示剂,用待标定的硝酸银溶液(10.3.12)滴定至呈微桔红色,同时用 50 mL 水做空白试验。

硝酸银标准溶液浓度用下式计算:

$$c = \frac{10.00 \times c_1}{V - V_0}$$

式中:

$c$ ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

$c_1$ ——氯化钠基准溶液浓度, mol/L;

$V$ ——滴定氯化钠基准溶液时硝酸银溶液用量, mL;

$V_0$ ——滴定空白时硝酸银溶液用量, mL。

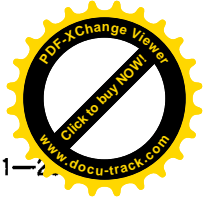
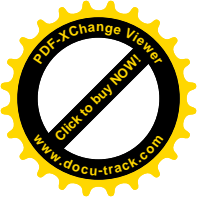
### 10.3.13 氰化钾(KCN)标准贮备溶液

配制:称取 0.6250 g 氰化钾(KCN)溶于氢氧化钠溶液(10.3.8)中,移入 500 mL 容量瓶,用氢氧化钠溶液(10.3.8)稀释至刻度,摇匀。于棕色瓶中避光贮存,待标定后使用。

氰化钾为剧毒品,操作时要特别小心。

标定:准确吸取 20.00 mL 氰化钾标准贮备溶液(10.3.13)于 150 mL 锥形瓶中,加 30 mL 水和 1 mL 氢氧化钠溶液(10.3.10),再加 4 滴试银灵指示剂(10.3.16),用硝酸银标准溶液(10.3.12)滴定,滴到溶液由黄色刚变为红色为止。用 50 mL 水按同样方法做空白试验。

氰化物标准贮备溶液的浓度用下式计算:



$$c = \frac{c_1 \times (V_1 - V_2) \times 52.04 \times 1\,000}{20.00}$$

式中：

$c$ ——氰化物标准贮备溶液的浓度，mg/L；

$c_1$ ——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

$V_1$ ——滴定氰化钾标准贮备溶液时硝酸银标准溶液的用量，mL；

$V_2$ ——空白试验时硝酸银标准溶液的用量，mL；

52.04——与 1 mol 硝酸银相当的氰离子的质量，g；

20.00——氰化钾标准贮备溶液的体积，mL。

#### 10.3.14 氰化钾标准溶液 ( $c_{CN^-} = 1.00 \text{ mg/L}$ )

将氰化钾标准贮备溶液用氢氧化钠溶液(10.3.8)逐级稀释成标准溶液，第一次约稀释 50 倍，第二次稀释 10 倍，用时现配。

#### 10.3.15 铬酸钾指示剂

称取 10 克铬酸钾( $K_2CrO_4$ )溶于少量水中，滴加硝酸银溶液(10.3.12)至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100 mL。

#### 10.3.16 试银灵指示剂

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

#### 10.3.17 酚酞指示剂

称取 0.5 g 酚酞，溶于 100 mL 无水乙醇中。

#### 10.3.18 0.5 mol/L 乙酸溶液

吸取 3 mL 冰醋酸( $CH_3COOH$ )，用水稀释至 100 mL。

#### 10.3.19 磷酸盐缓冲溶液 pH=6.8

称取 34.0 克无水磷酸二氢钾( $KH_2PO_4$ )和 35.5 克无水磷酸氢二钠( $Na_2HPO_4$ )于烧杯内，加水溶解后，稀释至 1 000 mL，摇匀。于冰箱中保存。

#### 10.3.20 1%(m+V)氯胺 T 溶液

称取 0.5 g 氯胺 T( $C_7H_7ClNNaO_2 \cdot 3H_2O$ )，溶于水中，并稀释至 50 mL，摇匀，现配现用。

#### 10.3.21 (1+3)盐酸溶液

将 1 份盐酸( $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ )和 3 份水相混。

#### 10.3.22 吡啶-巴比妥酸溶液

称取 0.18 g 巴比妥酸( $C_4H_4N_2O_2$ )，加入 3 mL 吡啶  $C_5H_5N$  及 10 mL(1+3)盐酸溶液(10.3.21)，待溶解后，加水至 100 mL，摇匀。贮存在棕色瓶中，于冰箱中可稳定一周。

### 10.4 仪器

10.4.1 500 mL 全玻璃蒸馏装置及 300 W 电炉。

10.4.2 可见分光光度计。

10.4.3 电热恒温水浴锅。

### 10.5 样品

采集水样后，必须立即加氢氧化钠固定，一般每升水样加入 0.5 g 固体氢氧化钠。若水样酸性强可适量多加，使水样的  $pH > 12$ ，并将样品贮于聚乙烯瓶中。采来的样品应即时进行测定。否则，必须将样品存放在冷暗处，并在采样后 24 小时内进行测定。

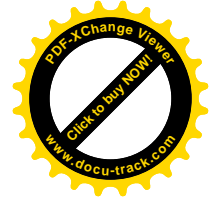
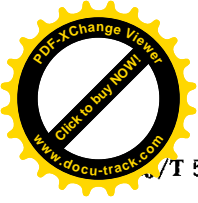
### 10.6 分析步骤

#### 10.6.1 干扰排除

10.6.1.1 预蒸馏：在干扰物质的浓度不是很大时，通过预蒸馏即可消除干扰。

10.6.1.2 油类：油类的存在可使蒸馏液呈乳状而影响正常比色，可加入水样体积的 20% 正己烷或氯





仿,在中性条件下短时间萃取,除去油类后进行蒸馏。

10.6.1.3 次氯酸盐类:若样品中存在次氯酸盐等氧化剂时,在蒸馏过程中,氰化物会被分解,使结果偏低,可量取两份体积相同的样品,向其中一份样品投入淀粉-碘化钾试纸(10.3.1)1~3片,加硫酸(10.3.3)酸化,用亚硫酸钠溶液(10.3.4)滴定至淀粉-碘化钾试纸由蓝色变至无色为止,记下用量。另一份样品直接加入与上述同量的亚硫酸钠溶液,消除干扰后再行蒸馏。

10.6.1.4 硫化物:硫化物在酸性蒸馏时,可以硫化氢形式被蒸出并被碱液所吸收。若样品含有少量硫化物( $c_{S^{2-}} < 1 \text{ mg/L}$ ),可在蒸馏前加入 2 mL 硝酸银(10.3.12)溶液。当大量硫化物存在时,需调节水样  $\text{pH} > 11$ ,加入碳酸镉粉末,与硫离子生成黄色硫化镉沉淀。反复操作,直至硫离子除尽(取一滴处理后溶液,放在乙酸铅试纸(10.3.2)上,不再变色)。将此溶液过滤,沉淀物用氢氧化钠溶液(10.3.8)洗涤。然后供蒸馏用。要防止碳酸镉用量过多,沉淀处理时间不超过 1 h,以免沉淀物吸附氰化物。

10.6.1.5 硫代硫酸盐:硫代硫酸盐由于在酸性蒸馏过程中,可生成亚硫酸盐和元素硫而干扰测定。可将水样在  $\text{pH} < 2$  的酸性条件下加入过量重铬酸钾进行蒸馏,则  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  等干扰可以被消除。

10.6.1.6 醛类:醛类在氰化物的蒸馏过程中,可使  $\text{CN}^-$  转变为氰醇类,当甲醛浓度超过 0.5 mg/L 时,干扰显著。当在 1.0 mg/L 的  $\text{CN}^-$  溶液中,甲醛量为 10.0 mg/L 时,加 0.1 g 硝酸银及 0.4 g 的  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  可基本消除干扰。

10.6.1.7 亚硝酸盐:当样品中含有大量亚硝酸离子时将干扰测定。可加入适量的氨基磺酸(10.3.5), (每 1 mg 亚硝酸根离子需 2.5 mg 氨基磺酸)放置 10 min 后再进行蒸馏。

10.6.1.8 碳酸盐:高浓度的碳酸盐可由于加酸蒸馏时产生大量气体而受影响,释放出  $\text{CO}_2$  使吸收液中氢氧化钠浓度显著降低。当遇到高含量碳酸盐的废水时,可加氢氧化钙固定样品,在搅拌下徐徐加入,使  $\text{pH}$  升至 12~12.5,沉淀后,倾出上层水样于样品瓶中。

## 10.6.2 总氰化氢释放和吸收

10.6.2.1 量取 200 mL 实验样品作试料,移入 500 mL 蒸馏瓶中,(若氰化物含量较高,可酌量少取,加水稀释至 200 mL),加数粒玻璃珠。

10.6.2.2 在用于接收的 100 mL 容量瓶中加入 20 mL 氢氧化钠溶液(10.3.9)作为吸收液。

10.6.2.3 馏出液导管上端连接冷凝管的出口,下端插入接收瓶的吸收液中,检查连接部位,使其严密。

10.6.2.4 将 10 mL 的  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (10.3.7)加入蒸馏瓶内,迅速加入 10 mL 磷酸(10.3.6),立即盖好瓶塞,摇匀。打开冷凝水,接上电炉,以 2 mL/min~4 mL/min 馏出液速度进行加热蒸馏。

10.6.2.5 接收瓶内溶液近 100 mL 时停止蒸馏,用少量水洗馏出液导管,取下接收瓶,用水稀释至标线。此碱性馏出液(A)供测定总氰化物用。

## 10.6.3 空白试验

用实验用水代替试料,按步骤(10.6.2.1)至(10.6.2.5)操作,进行空白试验,得到空白试验馏出液(B)供测定总氰化物时用。

## 10.6.4 校准曲线的绘制

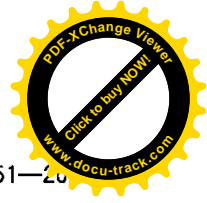
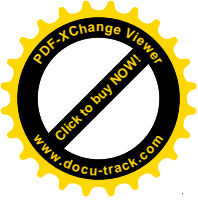
10.6.4.1 取 8 支 25 mL 具塞比色管,分别加入氰化钾标准溶液(10.3.14)0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL,各加氢氧化钠溶液(10.3.8)至 10 mL。

10.6.4.2 向标准管中分别加入 1 滴酚酞指示剂(10.3.17),用乙酸溶液(10.3.18)调至红色刚好消失。

10.6.4.3 向标准管中分别加入 5.0 mL 缓冲溶液(10.3.19),摇匀。迅速加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液(10.3.20)立即盖塞摇匀。放置 3 min~5 min。

10.6.4.4 再向各标准管中加入 5.0 mL 吡啶-巴比妥酸(10.3.22)试剂,加水至 25 mL 刻度,充分混匀。

10.6.4.5 将上述比色管置于 40℃ 水浴锅中加热 30 min,取出冷却至室温。于 585 nm 波长处,用 10 mm 比色皿以试验用水作参比,测量吸光度。并绘制校准曲线。



### 10.6.5 样品测定

10.6.5.1 分别准确量取 10 mL 馏出液(A)若氰化物含量高时可适量少取,用氢氧化钠溶液(10.3.8)稀释至 10 mL 和 10 mL 空白试验馏出液(B)于 25 mL 具塞比色管中,按校准曲线的绘制步骤 10.6.4.2~10.6.4.5 步骤测定吸光度。

10.6.5.2 从校准曲线上查出相应的总氰化物含量。

### 10.7 分析结果的表述

总氰化物的浓度按下式计算:

$$c = \frac{(m_a - m_b) \times V_1}{V \times V_2}$$

式中:

$c$ ——总氰化物的浓度,mg/L;

$m_a$ ——从校准曲线上查出试料馏出液(A)的总氰化物含量, $\mu\text{g}$ ;

$m_b$ ——从校准曲线上查出空白试验馏出液(B)的总氰化物含量, $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——蒸馏时所取试料的体积,mL;

$V_1$ ——试料馏出液(A)的定容体积,mL;

$V_2$ ——显色时所取馏出液(A)的体积,mL。

### 10.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对 0.440 mg/L、2.20 mg/L、4.40 mg/L 三种不同浓度的总氰化物标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(1.04±3.71)%。

4 个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.3±8.7)%。

## 11 城市污水 硫化物的测定

### 11.1 对氨基 N,N 二甲基苯胺分光光度法

#### 11.1.1 范围

本章规定了用分光光度法测定城市污水中的硫化物。

##### 11.1.1.1 测定范围

测定硫化物浓度范围以硫离子( $\text{S}^{2-}$ )计为 0.05 mg/L~0.8 mg/L。

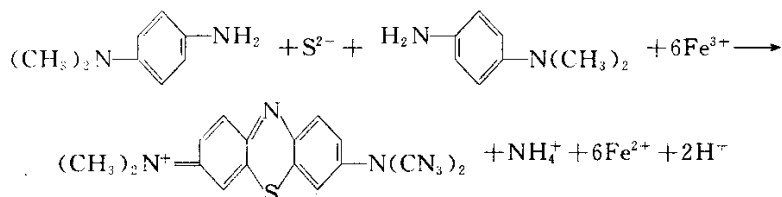
危及城建工人生命的城市下水道内  $\text{H}_2\text{S}$  的来源除了某些工厂直接排放的  $\text{S}^{2-}$  以外,很大部分来自于无机及有机含硫的化合物在下水道内缺氧的条件下,由微生物分解脱硫而成,本方法针对这一点,改变了传统的分离方法,即将样品在盐酸溶液中加入锌粒蒸馏,测定此类总硫化物。

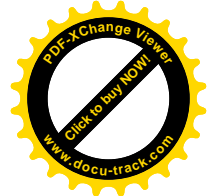
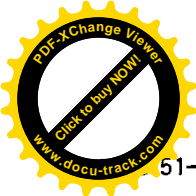
##### 11.1.1.2 干扰

还原性物质及色度浊度等均干扰测定,大部分样品,通过在酸性条件下蒸馏分离出  $\text{H}_2\text{S}$ ,即能消除干扰。有些干扰物的沸点低,可随蒸馏进入吸收液,干扰显色,需重新取样,加入 1 mL 醋酸锌溶液(11.1.3.2),摇匀,过滤,热水洗涤,以净化  $\text{ZnS}$ ,然后将滤纸与沉淀一并放入蒸馏瓶,加 50 mL 蒸馏底液(11.1.6.3.1)(也可以用放置过夜的 3% 水合肼溶液代替)蒸馏。

##### 11.1.2 方法原理

在  $\text{Fe}^{3+}$  存在下,对氨基 N,N 二甲基苯胺与  $\text{S}^{2-}$  反应生成亚甲基蓝,反应式如下:





### 11.1.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 11.1.3.1 锌粒

#### 11.1.3.2 醋酸锌溶液

称取 30 g 醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水。

#### 11.1.3.3 50%(V+V)氨水溶液

将氨水 $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \rho=0.90 \text{ g/mL})$ 与水等体积混合。

#### 11.1.3.4 50%(V+V)盐酸溶液

将盐酸 $(\text{HCl}, \rho=1.19 \text{ g/mL})$ 与水等体积混合。

#### 11.1.3.5 50%(V+V)硫酸溶液

将硫酸 $(\rho=1.84 \text{ g/mL})$ 缓缓加入等体积的水中。

#### 11.1.3.6 对氨基 N,N 二甲基苯胺硫酸盐溶液

称取 2 g 对氨基 N,N 二甲基苯胺硫酸盐 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 溶于 100 mL 硫酸溶液(11.1.3.5)。

#### 11.1.3.7 硫酸高铁胺溶液

称取 9 g 硫酸高铁胺 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水。

#### 11.1.3.8 碘酸钾标准溶液 $(c(1/6\text{KIO}_3)=0.0150 \text{ mol/L})$

称取经 180℃干燥的碘酸钾 $(\text{KIO}_3)(0.5351 \pm 0.0005) \text{ g}$ 溶于水,加 6 g 碘化钾(KI)及 0.5 g 氢氧化钠(NaOH),溶解后移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。

#### 11.1.3.9 硫代硫酸钠标准溶液 $(c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.015 \text{ mol/L})$

##### 11.1.3.9.1 配制

将 3.7 g 硫代硫酸钠 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 溶解于新煮沸并冷却的水,加 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)并稀释至 1 000 mL,摇匀,贮于棕色玻璃瓶中,放置一星期后标定。

##### 11.1.3.9.2 标定

吸取 20.00 mL 碘酸钾标准溶液(11.1.3.8)于 150 mL 锥形瓶,加水约 80 mL,加 0.5 mL 硫酸溶液(11.1.3.5),放暗处 5 min,用硫代硫酸溶液(11.1.3.9)滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉指示剂(11.1.3.12)继续滴至蓝色刚好消失。

硫代硫酸钠溶液浓度由下式求出:

$$c = \frac{20.00 \times 0.0150}{V}$$

式中:

$c$ ——硫代硫酸钠溶液浓度, mol/L;

20.00——碘酸钾标准溶液体积, mL;

0.0150——碘酸钾标准溶液浓度, mol/L;

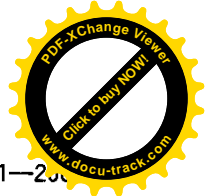
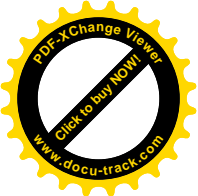
$V$ ——滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积, mL。

#### 11.1.3.10 碘溶液 $(c(1/2\text{I}_2)=0.02 \text{ mol/L})$

#### 11.1.3.11 硫贮备溶液

11.1.3.11.1 配制:取一小块硫化钠 $(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 用滤纸吸干、压碎,称取 0.22 g~0.28 g 溶于水,稀释至 1 000 mL,加 2 mL 醋酸锌溶液(11.1.3.2),充分摇匀,贮于棕色瓶。

11.1.3.11.2 标定:将待标定的硫溶液(11.1.3.11)充分摇匀后立即用 50 mL 比色管取出 50.0 mL,加 10.0 mL 碘溶液(11.1.3.10),0.5 mL 硫酸溶液(11.1.3.5),摇匀,全部移至 150 mL 锥形瓶,用硫代硫酸钠标准溶液(11.1.3.9)按(11.1.3.9.2)方法滴定。另外,取 10.00 mL 碘溶液(11.1.3.10)用同一方法做空白。三份平行最大与最小不得超过 0.1 mL,取平均值。



硫溶液浓度由下式求出：

$$c = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times 16.03}{50.0}$$

式中：

$c$ ——硫溶液浓度,mg/mL;

$c_1$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度,mol/L;

$V_1$ ——滴定硫溶液的硫代硫酸钠标准溶液体积,mL;

$V_0$ ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液体积,mL;

16.03——硫原子的摩尔质量,g/mol。

11.1.3.11.3 硫标准溶液：将已标定的硫贮备溶液(11.1.3.11)按其浓度用水准确调整为0.020 mg/mL  $S^{2-}$ 。

#### 11.1.3.12 淀粉指示剂

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

#### 11.1.3.13 酚酞指示剂

0.5 g 酚酞溶于100 mL 乙醇中。

#### 11.1.3.14 甲基橙指示剂

0.1 g 甲基橙溶于100 mL 水中。

#### 11.1.4 仪器

11.1.4.1 300 W 电炉。

11.1.4.2 250 mL 全玻璃蒸馏器,10 mL~15 mL 分液漏斗。

蒸馏装置如图3。

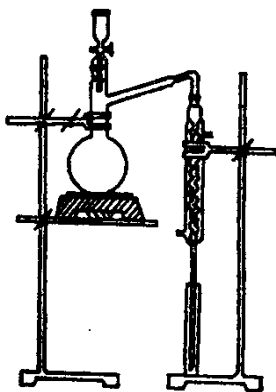


图3 蒸馏装置图

11.1.4.3 分光光度计。

#### 11.1.5 样品

采样：采样时将pH小于8的样品用氢氧化钠调至pH大小8。

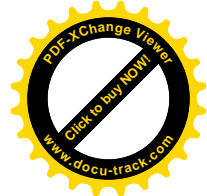
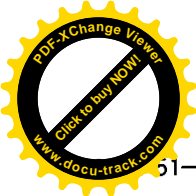
#### 11.1.6 分析步骤

##### 11.1.6.1 空白试验

用50.0 mL 水按(11.1.6.2)操作,从工作曲线上查出相当的 $S^{2-}$ 的浓度。若超出置信区间时应检查原因,空白值置信区间可按25.2.7确定。

##### 11.1.6.2 测定

11.1.6.2.1 取50.0 mL 实验室样品作为试料放入250 mL 蒸馏瓶,加2~3 颗锌粒(11.1.3.1)及2 滴甲基橙指示剂(11.1.3.14)。如果不能及时蒸馏,加1 mL 醋酸锌溶液(11.1.3.2)。



11.1.6.2.2 于 50 mL 比色管中加醋酸锌溶液(11.1.3.2)及氨水溶液(11.1.3.3)各 0.5 mL,2 滴酚酞指示剂(11.1.3.13)及约 10 mL 水,供吸收馏出液用。

11.1.6.2.3 将蒸馏瓶置于电炉(11.1.4.1)上,接好冷凝管及分液漏斗,将冷凝管上的导液管插入吸收液中。

11.1.6.2.4 检查各接口,在严密不漏气的情况下,通过分液漏斗加入盐酸溶液(11.1.3.4)至甲基橙呈桔红色后过量 10 mL,加热蒸馏,待收集馏出液约 40 mL 时,停止蒸馏。

11.1.6.2.5 在馏出液(11.1.6.2.4)中加入 1 mL 对氨基 N,N 二甲基苯胺溶液(11.1.3.6)后立即加入 1 mL 硫酸高铁铵溶液(11.1.3.7)(注意:加试剂的程序不能颠倒),用水稀释至 50 mL,摇匀,放置 15 min,以水为参比在 670 nm 处,用 10 mm 比色皿测定吸光度。

### 11.1.6.3 校准

由于  $S^{2-}$  极易氧化,本方法用除去  $S^{2-}$  的生活污水代替蒸馏水做蒸馏底液制作工作曲线。

11.1.6.3.1 蒸馏底液的制备:取不含溶解氧的生活污水(因为工业废水可能含 Hg、Cu 等重金属离子),每升加 1 g 醋酸锌  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  溶解后,放置过夜,取上清液过滤。

11.1.6.3.2 工作曲线的制作:取 7 只 250 mL 蒸馏瓶,分别加入硫标准溶液(11.1.3.11.3)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、3.00 mL、5.00 mL、8.00 mL,加入 50 mL 蒸馏底液(11.1.6.3.1),按 11.1.6.2.1~11.1.6.2.4 操作,但要用 100 mL 比色管做为馏出液吸收管,最后将馏出液定容至 100 mL,充分摇匀。用 50 mL 比色管立即取出 25.0 mL,用水稀释至约 45 mL,按 11.1.6.2.5 操作,以测得各点的吸光度值减去零浓度吸光度值为纵坐标,对应的浓度 0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、0.80 mg/L、 $S^{2-}$  为横坐标绘制工作曲线。

### 11.1.7 分析结果的表述

11.1.7.1 试料的吸光度用下式计算:

$$A_t = A_s - A_b$$

式中:

$A_s$ ——试料(11.1.6.2.5)吸光度;

$A_b$ ——空白试验(11.1.6.1)的吸光度。

11.1.7.2  $S^{2-}$  的浓度  $c$ (mg/L)由  $A_t$  值从工作曲线上确定。

### 11.1.8 精密度和准确度

5 个实验室测定 0.3 mg/L 的  $S^{2-}$  标准溶液,测定 60 次,实验室内相对标准偏差为 10.71%,实验室间总相对标准偏差为 10.72%,平均回收率为 93.4%。

5 个实验室以生活污水加标 0.5 mg/L 的  $S^{2-}$  测定为 60 次,实验室内相对标准偏差为 8.50%,实验室间相对标准偏差为 14.40%,平均回收率为 88.8%。

## 11.2 容量法——碘量法

### 11.2.1 范围

本章规定了用容量法测定城市污水中的硫化物。

#### 11.2.1.1 测定范围

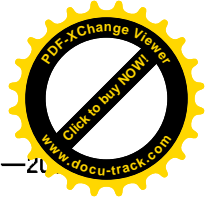
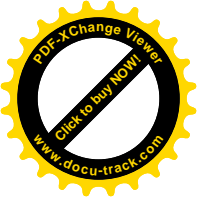
本方法测定范围为硫离子( $S^{2-}$ )计为 1 mg/L~200 mg/L。

#### 11.2.1.2 干扰

凡是能被  $I_2$  氧化的还原性物质及有色物质均干扰测定。污水(尤其是工业废水)中低沸点的还原性物质能随蒸馏进入吸收液,必须将馏出液过滤,用热水洗涤,以得到纯净的 ZnS 沉淀。

#### 11.2.2 方法原理

$S^{2-}$  与碘( $I_2$ )在酸性溶液中发生氧化还原反应而被氧化成单质硫。过量的碘用硫代硫酸钠标准溶液回滴,滴定空白与滴定样品的硫代硫酸钠标准溶液之差即为  $S^{2-}$  的含量。



### 11.2.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 11.2.3.1 碘酸钾标准溶液( $c_1 = (1/6\text{KIO}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$ )

称取(1.783 5±0.000 5) g 经 180℃ 干燥的碘酸钾( $\text{KIO}_3$ )溶于水加 25 g 碘化钾(KI)及 0.5 g 氢氧化钠(NaOH),溶解后移至 500 mL 容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。

#### 11.2.3.2 碘溶液( $c_2(1/2\text{I}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$ )

称取 40 g 碘化钾(KI)溶于 200 mL 水,加 12.7 g 碘( $\text{I}_2$ ),溶解后用水稀释至 1 000 mL。

#### 11.2.3.3 硫代硫酸钠标准溶液( $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol/L}$ )

称取 25 g 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )按 11.1.3.9.1、11.1.3.9.2 方法配制和标定。

### 11.2.4 样品

采样时将 pH 小于 8 的样品用氢氧化钠调至 pH 大于 8。

### 11.2.5 分析步骤

#### 11.2.5.1 空白试验

用 100 mL 水按 11.2.5.2 操作。

#### 11.2.5.2 测定

11.2.5.2.1 取 100 mL 实验室样品作为试料,按 11.1.6.2.1~11.1.6.2.4 方法操作,但蒸馏时用 100 mL 比色管中加醋酸锌溶液(11.1.3.2)及氨水溶液(11.1.3.3)各 1 mL,加水约 20 mL,供吸收馏出液用。

11.2.5.2.2 将馏出液过滤,弃去滤液,沉淀用热水洗涤数次,将滤纸连同沉淀放回原 100 mL 比色管。

11.2.5.2.3 加 50.0 mL 水,10.0 mL 碘溶液(11.2.3.2)及 0.5 mL 硫酸溶液(11.1.3.5)于 100 mL 比色管中,用玻璃棒搅动滤纸,使反应完全。

11.2.5.2.4 将溶液连同滤纸全部移入 150 mL 锥形瓶,用硫代硫酸钠标准溶液(11.2.3.3)滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉指示剂(11.1.3.12),继续滴定至蓝色刚好消失。

#### 11.2.6 分析结果的表述

硫的浓度由下式计算:

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

式中:

$c$ ——硫的浓度,mg/L;

$V_0$ ——滴定空白的硫代硫酸钠标准溶液体积,mL;

$V_1$ ——滴定水样的硫代硫酸钠标准溶液体积,mL;

$c_1$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度,mol/L;

$V$ ——试料体积,mL;

16.03——硫原子的摩尔质量,g/mol。

## 12 城市污水 硫酸盐的测定

### 12.1 重量法

#### 12.1.1 范围

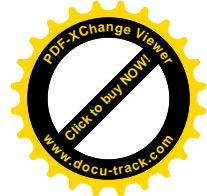
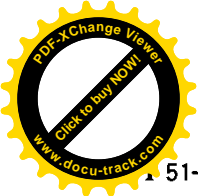
本章规定了用重量法测定城市污水中硫酸盐的方法。

##### 12.1.1.1 测定范围

本方法测定硫酸盐(以  $\text{SO}_4^{2-}$  计)的浓度范围为 5 mg/L~1 000 mg/L。

##### 12.1.1.2 干扰

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



## 12.1.2 方法原理

样品中硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ 计)与钡离子( $\text{Ba}^{2+}$ )反应生成硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )沉淀,以硫酸钡的重量计算出硫酸根的重量。

## 12.1.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水

12.1.3.1 50%(V+V)盐酸溶液:浓盐酸与水等体积混合。

12.1.3.2 1%(V+V)盐酸溶液:取1 mL 盐酸( $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ )于100 mL水中。

12.1.3.3 5%(m+V)氯化钡溶液。

12.1.3.4 1%(m+V)硝酸盐溶液:称取1 g 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )溶于100 mL水。

## 12.1.4 仪器

12.1.4.1 箱式电阻炉。

12.1.4.2 电热板。

12.1.4.3 分析天平。

## 12.1.5 样品

为防止样品中微生物分解  $\text{SO}_4^{2-}$ ,采样后两天内进行分析。

## 12.1.6 分析步骤

12.1.6.1 取200 mL 实验室样品作为试料(若  $\text{SO}_4^{2-}$  超过1 000 mg/L 时相应减少取样量)放入400 mL 烧杯中,加10 mL 盐酸溶液(12.1.3.1),盖上表面皿,置电热板加热至沸腾,稍冷,用定性滤纸过滤,用热水洗涤烧杯及滤纸4~5次,弃去沉淀,滤液待测定。

12.1.6.2 将滤液置电热板加热至  $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ,趁热用玻璃棒边搅动边滴加10 mL 氯化钡溶液(12.1.3.3),然后使溶液控制在  $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  保温2 h左右,冷却后用慢速定量滤纸过滤;或陈化过夜后用慢速定量滤纸过滤。用盐酸溶液(12.1.3.2)洗涤烧杯及滤纸2~3次,用热水将沉淀全部洗入漏斗,继续用热水洗涤至无氯离子为止(用1%硝酸银溶液(12.1.3.4)检验)。

12.1.6.3 将滤纸包裹好沉淀,放入经  $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$  灼烧并已恒重的瓷坩埚中,低温烘干后在电炉上灰化,然后放入箱式电阻炉内,坩埚盖与坩埚口留有缝隙,于  $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$  灼烧30 min,取出,稍冷后,盖好盖子,放入干燥器中冷却至室温(约30 min),称至恒重。

## 12.1.7 分析结果的表示

硫酸盐含量用下式计算:

$$c = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.4116 \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中:

$c$ ——硫酸盐含量,mg/L;

$m_2$ ——坩埚加硫酸钡质量,g;

$m_1$ ——坩埚质量,g;

0.4116—— $\text{MSO}_4^{2-}/\text{MBaSO}_4$

$V$ ——试料体积;mL。

## 12.1.8 精密度和准确度

3个实验室分别对50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 三种不同浓度的硫酸盐标准样品进行了18次测定,方法相对误差置信范围为 $(-2.59 \pm 8.26)\%$ 。

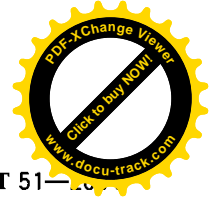
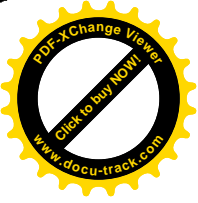
3个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(96.7 \pm 1.3)\%$ 。

## 12.2 铬酸钡容量法

### 12.2.1 范围

本章规定了用铬酸钡容量法测定城市污水中硫酸盐的方法。





### 12.2.1.1 测定范围

本方法的最低检出浓度为 20 mg/L。

硫酸盐浓度较低时,可适当增加取样量(200 mL)或取滤液用铬酸钡光度法进行测定。

### 12.2.1.2 干扰

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

### 12.2.2 方法原理

在酸性溶液中,铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀,并释放出铬酸根离子。溶液中和后多余的铬酸钡及生成的硫酸钡仍是沉淀状态,过滤以除去沉淀。滤液中加入碘化钾与盐酸,通过氧化还原反应后释放出等量的碘,然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定,计算出硫酸盐的量。

### 12.2.3 试剂与材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 12.2.3.1 铬酸钡悬浮液

称取 19.44 g 铬酸钾与 24.44 g 氯化钡,分别溶于 1 L 蒸馏水中,加热至沸腾。将两溶液一同倾入 3 L 烧杯内,此时生成黄色铬酸钡沉淀,沉淀下降后,倾出上层清液,然后每次用约 1 L 蒸馏水洗沉淀,共需洗涤 5 次左右,最后加蒸馏水至 1 L,使成悬浮液。每次使用前混匀,每 5 mL 铬酸钡悬浮液约可沉淀 48 g 硫酸根离子。

#### 12.2.3.2 1%(m+V)淀粉溶液

#### 12.2.3.3 1+1 氨水

量取 50 mL 浓氨水,加蒸馏水稀释至 100 mL。

#### 12.2.3.4 2.5 mol/L 盐酸溶液

量取 208 mL 浓盐酸,加蒸馏水稀释至 1 L。

#### 12.2.3.5 10%(m+V)碘化钾溶液

称取 10.0 g 碘化钾溶于 100 mL 水中,保存在棕色瓶中,现配现用。

#### 12.2.3.6 1+5 硫酸

量取 20.0 mL 浓盐酸,加蒸馏水稀释至 120 mL。

#### 12.2.3.7 0.050 0 mol/L(1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)重铬酸钾标准溶液

称取预先在 180℃ 干燥过的重铬酸钾 2.452 g,溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线,摇匀。

#### 12.2.3.8 0.050 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液

配置:称取硫代硫酸钠(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)约 12.8 g 溶于 1 000 mL 新煮沸并冷却的水中,使用前按下法标定。

标定:在具塞的碘量瓶中加入 1 g 碘化钾及 50 mL 水中,用移液管加入 20.00 mL 重铬酸钾标准溶液(12.2.3.7)及 5 mL(1+5)硫酸溶液(12.2.3.6)静置 5 min 后,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚褪去为止,记录用量。根据公式( $c_1V_1=c_2V_2$ )计算出硫代硫酸钠的浓度。

### 12.2.4 仪器

12.2.4.1 250 mL 锥形瓶。

12.2.4.2 加热及过滤装置。

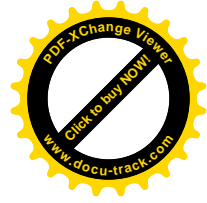
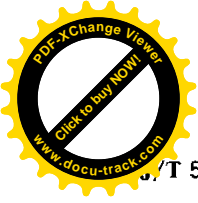
12.2.4.3 25 mL 酸式滴定管。

12.2.4.4 250 mL 碘量瓶。

### 12.2.5 样品

为防止样品中微生物分解硫酸根,采样后两天内进行分析。





## 12.2.6 分析步骤

12.2.6.1 取 100 mL 蒸馏水作空白测定,按 12.2.6.2~12.2.6.7 条操作。

12.2.6.2 量取适量实验室样品作为试料(不足 100 mL 时,用水补足)置于 250 毫升锥形瓶中,试料中加入 5.00 mL 重铬酸钾标准溶液(12.2.3.7)和 1 mL 盐酸溶液(12.2.3.4),加热煮沸 5 min 左右。

12.2.6.3 取下后加入 5 mL 铬酸钡悬浮液(12.2.3.1),再煮沸 5 min 左右,取下锥形瓶。

12.2.6.4 稍冷后,逐滴加入氨水(12.2.3.3)至呈柠檬黄色,再多加 2 滴。

12.2.6.5 待溶液冷却后,将瓶中液体倾入 250 mL 容量瓶,用蒸馏水稀释至标线,用定性滤纸过滤,注意滤液应透明。

12.2.6.6 吸取 100 mL 滤液于 250 mL 具玻璃塞的锥形瓶内,加入 10 mL 碘化钾溶液(12.2.3.5)及 5 mL 盐酸溶液(12.2.3.4),加盖并振荡之。

12.2.6.7 将瓶放在暗处,静置 20 min,然后取出碘量瓶,用硫代硫酸钠标准溶液(12.2.3.8)滴定至淡黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(12.2.3.2),继续滴定至蓝色刚好褪去为止,记录用量。

## 12.2.7 分析结果的表述

硫酸盐的含量按下式计算:

$$c = \frac{(V_2 - V_1) \times 0.0500 \times 96 \times 250 \times 1000 \times 1000}{3000 \times 100 \times V_3}$$
$$= 400.25(V_2 - V_1)/V_3$$

式中:

$c$ ——硫酸盐的含量,mg/L;

$V_1$ ——滴定空白样品所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——滴定试料所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_3$ ——试料体积, mL。

## 12.2.8 准确度与精密度

3 个实验室分别对 50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 三种不同浓度的硫酸盐标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.47 \pm 6.38)\%$ 。

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

## 12.3 离子色谱法

### 12.3.1 范围

本章规定了用离子色谱法测定城市污水中硫酸盐的方法。

#### 12.3.1.1 保留时间

不同的分离柱和不同的淋洗液强度、浓度、流速等都会影响硫酸盐的保留时间。以碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液为例,其大致保留时间为 18.26 min。

#### 12.3.1.2 测定范围

硫酸盐的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

#### 12.3.1.3 干扰

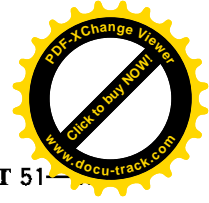
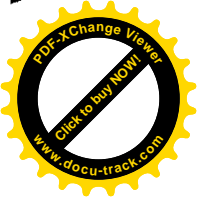
任何与待测离子的保留时间相同的物质均干扰测定,可通过选择适当的分离柱和淋洗液来避免干扰。

保留时间相近的离子浓度相差太大时会产生干扰而不能定量,可通过适当的稀释或加入标准的方法来避免干扰。

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

### 12.3.2 方法原理

当淋洗液携带样品进入分离柱后,样品离子便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换



位置。经过多次竞争达到交换平衡。由于不同离子对树脂固定相的亲合力不同,通过淋洗液的不间断淋洗,各种离子便先后从色谱柱上被洗脱下来,实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值,即可经检测器检测各种离子,得到一个个色谱峰,与标准进行比较,根据保留时间定性,根据峰面积或峰高定量。

### 12.3.3 试剂与材料

实验用水均须二次蒸馏后再经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于  $15\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  的超纯水。所用试剂均为优级纯或色谱纯。

#### 12.3.3.1 淋洗储备液: $0.18\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3 - 0.17\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

分别称取  $19.1\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$  和  $14.3\ \text{g NaHCO}_3$  (均需在  $105^\circ\text{C}$  烘 2 小时,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用去离子水溶解后转移至  $1\ 000\ \text{mL}$  容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6 个月有效。

#### 12.3.3.2 淋洗使用液: $0.001\ 8\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3 - 0.001\ 7\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

取  $10.00\ \text{mL}$  淋洗储备液(12.3.3.1)置于  $1\ 000\ \text{mL}$  容量瓶中,加去离子水定容后摇匀。

#### 12.3.3.3 再生液: $0.012\ 5\ \text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液

用移液管吸取  $0.7\ \text{mL}$  浓硫酸( $\rho = 1.84\ \text{g/L}$ )于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至  $1\ 000\ \text{mL}$  的容量瓶中定容。

#### 12.3.3.4 邻苯二甲酸氢钾淋洗液( $\text{pH} = 6.5$ )

称取  $0.166\ 1\ \text{g}$  邻苯二甲酸氢钾(于  $105^\circ\text{C}$  烘 2 h)溶于超纯水,定容至  $1\ 000\ \text{mL}$ ,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节  $\text{pH}$  至  $6.5$ ,然后用  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

#### 12.3.3.5 硫酸盐标准贮备液: $1\ 000\ \text{mg/L}$

称取  $0.147\ 9\ \text{g}$  硫酸钠(于  $105^\circ\text{C}$  烘 2 h)溶于水,用超纯水定容至  $100\ \text{mL}$ ,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6 个月有效。

### 12.3.4 仪器

12.3.4.1 离子色谱仪:具有分离柱和抑制柱。

12.3.4.2 电化学检测器。

12.3.4.3 进样器。

12.3.4.4 化学工作站和打印机或积分仪。

12.3.4.5 淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)。

12.3.4.6 超声波振荡器和真空抽滤器。

### 12.3.5 样品

#### 12.3.5.1 采样

样品经过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后,再经 SEP 小柱处理,收集于清洁的玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶中。

#### 12.3.5.2 保存

样品采集后一般不加保护剂,于  $4^\circ\text{C}$  存放。样品稳定 28 天。

### 12.3.6 分析步骤

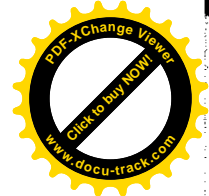
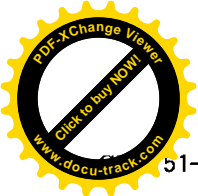
#### 12.3.6.1 前处理

经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤、再经 SEP 小柱处理后的样品作为试料,如需测定保留时间较小的离子则要在试料中加入淋洗液。

#### 12.3.6.2 校准曲线

##### 12.3.6.2.1 标准使用液的配制

根据被测试料大致的浓度范围,使用硫酸盐标准贮备液(12.3.3.5)配制 4 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。



### 12.3.6.2.2 校准曲线的绘制

在给定的色谱条件下,对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

### 12.3.6.3 测定

#### 12.3.6.3.1 色谱条件:

以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液

淋洗液流速:1.8 mL/min

再生液流速:5 mL/min

试料进样量:25  $\mu$ L(通过定量管进样)

以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液

淋洗液流速:1.2 mL/min

试料进样量:100  $\mu$ L(通过定量管进样)

12.3.6.3.2 仪器操作应严格按照制造商提供的操作手册进行。

12.3.6.3.3 将试料经适当稀释(或浓缩)后,用与校准曲线绘制相同的条件进行分析测定。

12.3.6.3.4 定性分析:根据离子的出峰保留时间确定离子种类。

12.3.6.3.5 定量分析:根据未知样品中阴离子的峰面积或峰高,从校准曲线上查得的浓度进行定量。

### 12.3.7 分析结果的表述

根据离子的出峰保留时间定性。

根据阴离子的峰面积或峰高从校准曲线上查得的浓度进行定量,单位 mg/L。

### 12.3.8 注意事项

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

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

YXA05 型吸附树脂(40~100 目):可用来去除样品中的溶解性有机物的干扰。使用前须将它用无水乙醇浸泡 48 h,以纯水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,滤净水备用。

YZX8 型交换树脂(100~150 目):可用于去除样品中的重金属等阳离子的干扰。使用前的处理方法同 YXA05 型树脂。如样品中重金属离子含量较低,可采用 1 g 树脂/柱。

YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂:可用于测定低含量的氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐时氯化物干扰的排除。使用前须用 1 000 mL 0.1% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液缓慢淋洗 70 g YZX8 型树脂,然后以纯水洗至无  $\text{NO}_3^-$  后,滤净水备用。

#### 12.3.8.3 前处理柱:

12.3.8.3.1 I 型柱:用于测定阴离子的前处理:2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

12.3.8.3.2 II 型柱:用于测定高  $\text{Cl}^-$  含量样品中低含量阴离子的前处理:5 g YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂+2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

#### 12.3.8.4 各种样品的前处理方法

##### 12.3.8.4.1 一般处理

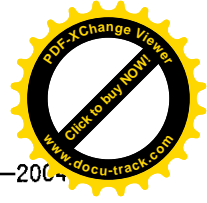
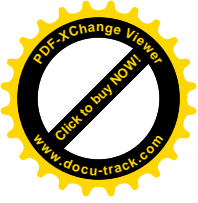
试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

##### 12.3.8.4.2 对氯化物含量高的样品的前处理

试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、II 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

### 12.3.9 精密度和准确度

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



18次测定,方法相对误差置信范围为(2.50±7.82)%。

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

### 13 城市污水 氟化物的测定

#### 13.1 离子选择电极法(标准添加法)

##### 13.1.1 范围

本章规定了用离子选择电极法测定城市污水中氟化物。

本方法的最低检测限(以 $F^-$ 计)为0.05 mg/L。

##### 13.1.2 方法原理

以氟化镧电极为指示电极,饱和甘汞电极(或氯化银电极)为参比电极,当样品中总离子强度为定值时,电池的电动势 $E$ 随被测样品中氟离子浓度变化而改变:

$$E = E_0 - \frac{2.303 RT \times \lg C_{F^-}}{F}$$

式中:

$\frac{2.303 RT \times \lg C_{F^-}}{F}$ ——为该直线的斜率,亦为电极的斜率。

注:待测氟离子浓度在 $10^{-3}$  mol/L以下时,活度系数为1,所以用 $C_{F^-}$ 代替活度。

##### 13.1.3 试剂和材料

均用分析纯试剂及去离子水或无氟蒸馏水。

###### 13.1.3.1 15%(V+V)盐酸

15 mL 盐酸( $\rho=1.19$  g/mL)用水稀释至100 mL。

###### 13.1.3.2 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB):0.2 mol/L 柠檬酸钠-1 mol/L 硝酸钠

称取58.8 g 二水柠檬酸钠和85.0 g 硝酸钠,加水溶解,用盐酸(13.1.3.1)调节pH至5~6转入1 000 mL容量瓶,用水稀释标线。

###### 13.1.3.3 100 mg/L 氟化物标准溶液

称取105℃~110℃干燥2 h 氟化钠(NaF)(0.221 0±0.000 2) g,用水溶解,移入1 000 mL容量瓶,稀释至标线,摇匀,贮于聚乙烯瓶中。

###### 13.1.3.4 10 mg/L 氟化物标准溶液

用移液管吸取氟化物标准溶液(13.1.3.3)10.0 mL,注入100 mL容量瓶,用水稀释至标线,摇匀,贮于聚乙烯瓶中。

###### 13.1.3.5 15%(m+V)乙酸钠溶液

称取15 g 乙酸钠溶于水,并稀释至100 mL。

#### 13.1.4 仪器

##### 13.1.4.1 氟离子选择电极。

##### 13.1.4.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

##### 13.1.4.3 离子活度计或mV计:精确到0.1 mV。

##### 13.1.4.4 聚乙烯杯:100 mL、150 mL。

##### 13.1.4.5 磁力搅拌器。

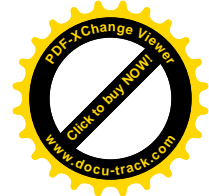
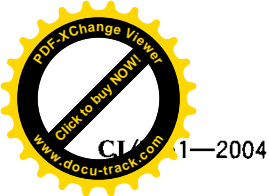
#### 13.1.5 样品

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

#### 13.1.6 分析步骤

##### 13.1.6.1 仪器及电极的使用按说明书进行。

##### 13.1.6.2 在测定前应使样品及标准溶液均达到室温(温差不超过±1℃)。



### 13.1.6.3 测定

吸取适量实验室样品作为试料,移入 50 mL 容量瓶中,用盐酸(13.1.3.1)或乙酸钠(13.1.3.5)调节至近中性(用 pH 试纸),加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液(13.1.3.2),用水稀释至标线,摇匀后倒入聚乙烯杯中,放入搅拌棒,插入电极,在搅拌的情况下,待电位稳定后,读取电位值  $E_1$ 。

### 13.1.6.4 标准添加

在按 13.1.6.3 测定了电位值  $E_1$  的溶液中,添加一定量的氟化物标准溶液(13.1.3.3)或(13.1.3.4),在不断搅拌下读取平衡电位值  $E_2$ 。 $E_2$  和  $E_1$  差值以 30 mV~40 mV 为宜。

注:在每一次测量之前,都要用水充分冲洗电极,并用滤纸吸干。

### 13.1.7 分析结果的表述

氟化物的浓度(以  $F^-$  计)下式计算:

$$c_x = \frac{c_s \left( \frac{V_s}{V_x + V_s} \right)}{10^{(E_2 - E_1)/S} - \left( \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)}$$

式中:

$c_x$ ——待测样品的浓度,mg/L;

$c_s$ ——加入标准溶液的浓度,mg/L;

$V_s$ ——加入标准溶液的体积,mL;

$V_x$ ——试料体积,mL;

$E_1$ ——测得试料的电位值,mV;

$E_2$ ——试料加入标准溶液后测得的电位值,mV;

$S$ ——测定温度下的电极斜率。

## 13.2 离子选择电极法(标准系列法)

### 13.2.1 范围

同 13.1.1。

### 13.2.2 方法原理

同 13.1.2。

### 13.2.3 试剂和材料

同 13.1.3.1,13.1.3.2,13.1.3.3,13.1.3.4,13.1.3.5。

### 13.2.4 仪器

在测定前应使样品及标准溶液均达到室温(温差不超过 1℃),余同 13.1.4。

### 13.2.5 样品

同 13.1.5。

### 13.2.6 分析步骤

#### 13.2.6.1 空白试验

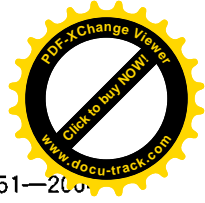
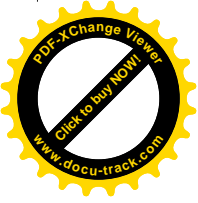
取适量水,按 13.2.6.3 步骤进行操作。

#### 13.2.6.2 测量

同 13.2.6.3。

#### 13.2.6.3 校准曲线的绘制

分别吸取 1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL、10 mg/L 的氟化物标准溶液(13.1.3.4)放入 50 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 总离子强度调节缓冲溶液(13.1.3.2),用水稀释至刻度并摇匀,各点对应的浓度分别为 0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L。以浓度由低到高的顺序,分别取适量标准溶液移入聚乙烯杯(13.1.4.4)中,放入搅拌子,将电极插入溶液,在



搅拌情况下,待电位计稳定后,读取电位值  $E(\text{mV})$ 。绘制  $E(\text{mV})$  对  $\lg c_{\text{F}^-}$  ( $\text{mg/L}$ ) 的校准曲线。

### 13.2.7 分析结果的表述

氟化物的浓度  $c$  ( $\text{mg/L}$ , 以  $\text{F}^-$  计)按下式计算:

$$c = 10^Q$$

式中:

$Q$ —校准曲线上查得  $\lg c_{\text{F}^-}$  的值。

### 13.2.8 注意事项

13.2.8.1 电极用后应用蒸馏水充分冲洗干净,并用滤纸吸去水分,放在空气中,或者放在稀的氟化物标准溶液中。如果短期时间不再使用,应洗净,吸去水分,套上保护电极敏感部位的保护帽。电极使用前仍应洗净,并吸去水分。

13.2.8.2 不得用手指触摸电极的膜表面。如果电极的膜表面被有机物等沾污,必须先清洗干净后才能使用。

13.2.8.3 如果试液中氟化物含量低,则应从测定值中扣除空白试验值。

13.2.8.4 当水样成分复杂,偏酸性( $\text{pH}$  值在 2 左右)或者偏碱性( $\text{pH}$  值在 11 左右),用总离子强度调节缓冲溶液 TISAB(13.1.3.2),可不调节试液的  $\text{pH}$  值。

### 13.2.9 精密度和准确度

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

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

## 13.3 离子色谱法

### 13.3.1 范围

本章规定了用离子色谱法测定城市污水中氟化物的方法。

#### 13.3.1.1 保留时间

不同的分离柱和不同的淋洗液强度、浓度、流速等都会影响氟化物保留时间。以碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液为例,其大致保留时间为 1.85 min。

#### 13.3.1.2 测定范围

氟化物的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

#### 13.3.1.3 干扰

水峰会干扰保留时间较短的氟化物的测定。采用淋洗液配制标准溶液和在样品中加入浓淋洗液,使其浓度与系统流经的淋洗液浓度一致即能消除该项干扰。

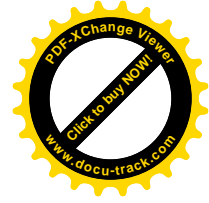
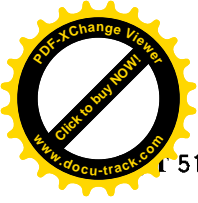
任何与待测离子的保留时间相同的物质均干扰测定。这可通过选择适当的分离柱和淋洗液来避免干扰。

保留时间相近的离子浓度相差太大时会产生干扰而不能定量。这可通过适当的稀释或加入标准的方法来避免干扰。

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

### 13.3.2 方法原理

当淋洗液携带样品进入分离柱后,样品离子便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换位置。经过多次竞争达到交换平衡。由于不同离子对树脂固定相的亲合力不同,通过淋洗液的不间断淋洗,各种离子便先后从色谱柱上被洗脱下来,实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值,即可经检测器检测各种离子,得到一个个色谱峰,与标准进行比较,根据保留时间定性,根据峰面积或峰高定量。



### 13.3.3 试剂与材料

实验用水均须二次蒸馏后再经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于  $15\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水。所用试剂均为优级纯或色谱纯。

#### 13.3.3.1 淋洗储备液: $0.18\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ - $0.17\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

分别称取  $19.1\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$  和  $14.3\ \text{g NaHCO}_3$ (均需在  $105^\circ\text{C}$  烘  $2\ \text{h}$ ,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用去离子水溶解后转移至  $1\ 000\ \text{mL}$  容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6个月有效。

#### 13.3.3.2 淋洗使用液: $0.0018\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ - $0.0017\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

取  $10.00\ \text{mL}$  淋洗储备液(13.3.3.1)置于  $1\ 000\ \text{mL}$  容量瓶中,加去离子水定容后摇匀。

#### 13.3.3.3 再生液: $0.0125\ \text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液

用移液管吸取  $0.7\ \text{mL}$  浓硫酸( $\rho=1.84\ \text{g/L}$ )于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至  $1\ 000\ \text{mL}$  的容量瓶中定容。

#### 13.3.3.4 邻苯二甲酸氢钾淋洗液( $\text{pH}=6.5$ )

称取  $0.1661\ \text{g}$  邻苯二甲酸氢钾(于  $105^\circ\text{C}$  烘  $2\ \text{h}$ )溶于超纯水,定容至  $1\ 000\ \text{mL}$ ,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节  $\text{pH}$  至  $6.5$ ,然后用  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

#### 13.3.3.5 氟离子标准贮备液: $1\ 000\ \text{mg/L}$

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

### 13.3.4 仪器

13.3.4.1 离子色谱仪:具有分离柱和抑制柱。

13.3.4.2 电化学检测器。

13.3.4.3 进样器。

13.3.4.4 化学工作站和打印机或积分仪。

13.3.4.5 淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)。

13.3.4.6 超声波振荡器和真空抽滤器。

### 13.3.5 样品

#### 13.3.5.1 采样

样品经过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后,再经 SEP 小柱处理,收集于清洁的玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶中。

#### 13.3.5.2 保存

样品采集后一般不加保护剂,于  $4^\circ\text{C}$  存放。样品稳定 28 天。

### 13.3.6 分析步骤

#### 13.3.6.1 前处理

经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤、再经 SEP 小柱处理后的样品作为试料,如需测定保留时间较小的离子则要在试料中加入淋洗液。

#### 13.3.6.2 校准曲线

##### 13.3.6.2.1 标准使用液的配制

根据被测试料大致的浓度范围,使用氟离子标准贮备液(13.3.3.5)配制 4 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。

##### 13.3.6.2.2 校准曲线的绘制

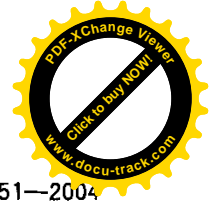
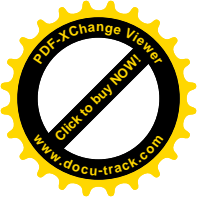
在给定的色谱条件下,对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

#### 13.3.6.3 测定

##### 13.3.6.3.1 色谱条件:

以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液





淋洗液流速:1.8 mL/min

再生液流速:5 mL/min

试料进样量:25  $\mu$ L(通过定量管进样)

以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液

淋洗液流速:1.2 mL/min

试料进样量:100  $\mu$ L(通过定量管进样)

13.3.6.3.2 仪器操作应严格按照制造商提供的操作手册进行。

13.3.6.3.3 将试料经适当稀释(或浓缩)后,用与校准曲线绘制相同的条件进行分析测定。

13.3.6.3.4 定性分析:根据离子的出峰保留时间确定离子种类。

13.3.6.3.5 定量分析:根据未知样品中阴离子的峰面积或峰高,从校准曲线上查得的浓度进行定量。

### 13.3.7 分析结果的表述

根据离子的出峰保留时间定性。

根据阴离子的峰面积或峰高从校准曲线上查得的浓度进行定量,单位 mg/L。

### 13.3.8 注意事项

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

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

YXA05 型吸附树脂(40~100 目):可用来去除样品中的溶解性有机物的干扰。使用前须将它用无水乙醇浸泡 48 h,以纯水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,滤净水备用。

YZX8 型交换树脂(100~150 目):可用于去除样品中的重金属等阳离子的干扰。使用前的处理方法同 YXA05 型树脂。如样品中重金属离子含量较低,可采用 1g 树脂/柱。

YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂:可用于测定低含量的氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐时氯化物干扰的排除。使用前须用 1 000 mL 0.1% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液缓慢淋洗 70 g YZX8 型树脂,然后以纯水洗至无  $\text{NO}_3^-$  后,滤净水备用。

#### 13.3.8.3 前处理柱:

13.3.8.3.1 I 型柱:用于测定阴离子的前处理:2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

13.3.8.3.2 II 型柱:用于测定高  $\text{Cl}^-$  含量样品中低含量阴离子的前处理:5 g YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂+2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

#### 13.3.8.4 各种样品的前处理方法

##### 13.3.8.4.1 一般处理

试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

##### 13.3.8.4.2 对硫酸盐含量高的样品的前处理

向试料中滴加氯化钡饱和溶液,充分振摇,使大部分硫酸根离子生成硫酸钡而沉淀下来,以后同 13.3.8.4.1 操作。

##### 13.3.8.4.3 对氯化物含量高的样品的前处理

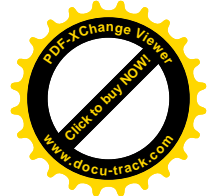
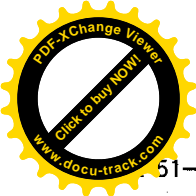
试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、II 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

### 13.3.9 精密度和准确度

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

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





## 14 城市污水 苯胺类的测定 偶氮分光光度法

### 14.1 范围

本章规定了用偶氮分光光度法测定城市污水中的苯胺类化合物。

#### 14.1.1 测定范围

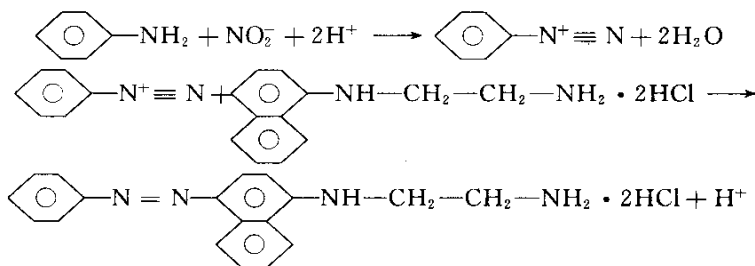
本方法测定苯胺的浓度范围为 0.08 mg/L~2.0 mg/L。

#### 14.1.2 干扰

$V^{5+}$ 、 $W^{6+}$ 、 $M_6^{6+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $S^{2-}$ 、酚等均影响测定,这些干扰可通过在碱性条件下蒸馏消除。

### 14.2 方法原理

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



### 14.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 14.3.1 锌粒

#### 14.3.2 氢氧化钠溶液( $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ )

称取 4 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。

#### 14.3.3 5%(m+V)亚硝酸钠溶液

称取 0.5 g 亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )溶于 10 mL 水中,用时现配。

#### 14.3.4 20%(m+V)盐酸羟胺溶液

称取 10 g 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )溶于 50 mL 水,置于冰箱中,一星期内有效。

#### 14.3.5 N-(1-萘基)乙二胺溶液

称取 0.5 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ )溶于 100 mL 水,置于冰箱中,两个月内有效。

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

取 28 mL 硫酸( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ )缓慢加至 1 000 mL 水中,混匀,用碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )标定,然后调整到 1 mol/L。

#### 14.3.7 苯胺贮备溶液

于 100 mL 容量瓶中加入 5 mL 浓度为 0.1 mol/L 盐酸溶液,盖紧瓶塞,准确称量,然后加入 1~2 滴新蒸馏的苯胺( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ),盖紧瓶塞,再次称量。两次之差即为苯胺的重量,用 0.1 mol/L 盐酸溶液稀释至标线,摇匀,计算该溶液每毫升中含苯胺的量。

#### 14.3.8 苯胺标准溶液

按贮备液(14.3.7)的浓度,取出部分溶液,用 0.1 mol/L 盐酸溶液准确稀释成 10.0 mg/L 苯胺的标准溶液。

#### 14.3.9 酚酞指示剂

称取 0.5 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇中。

### 14.4 仪器

#### 14.4.1 300 W 电炉。

#### 14.4.2 250 mL 全玻璃蒸馏器。蒸馏装置如图 4。

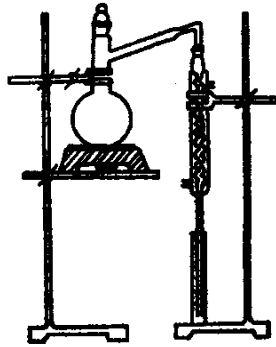
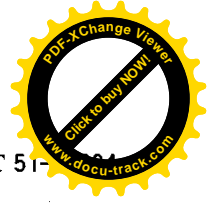
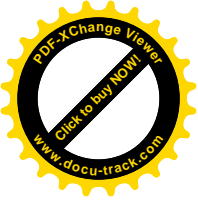


图 4 蒸馏装置图

#### 14.5 样品

苯胺易氧化,样品于 5℃~10℃保存,24 h 内进行分析。

#### 14.6 分析步骤

##### 14.6.1 空白试验

用 50 mL 水代替试料按 14.6.2 操作,从工作曲线上查出相当的苯胺的浓度,若超出置信区时应检查原因。空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

##### 14.6.2 测定

14.6.2.1 取 50.0 mL 实验样品作为试料,置于 250 mL 蒸馏瓶中,加 2~3 滴酚酞指示剂(14.3.9),用 1 mol/L 氢氧化钠溶液(14.3.2)调至红色后再加 1 mL,加 1~2 颗锌粒(14.3.1),塞好蒸馏瓶塞子。

14.6.2.2 于 50 mL 比色管中放入 2.5 mL 1 mol/L 硫酸溶液(14.3.6)供吸收馏出液用。

14.6.2.3 将蒸馏瓶置于电炉(14.4.1)上,接好冷凝管加热蒸馏,待馏出液约近 50 mL 时,停止加热。

14.6.2.4 将馏出液用水定容至 50 mL,摇匀,用 50 mL 比色管取出 25 mL,加 1 滴亚硝酸钠溶液(14.3.3),摇匀,放置 15 min,加 0.5 mL 盐酸羟胺溶液(14.3.4),充分振荡,轻轻敲比色管底部,待溶液中气泡完全逸出,再加 1 mL N-(1-萘基)乙二胺溶液(14.3.5),摇匀,放置 60 min,以水为参比,于 550 nm 处,用 10 mm 比色皿测量吸光度。

##### 14.6.3 工作曲线的制作

取 8 只 250 mL 蒸馏瓶,分别吸取苯胺标准溶液(14.3.8) 0 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.60 mL、2.40 mL、3.20 mL、4.80 mL、8.00 mL,用水补足到 50 mL,按(14.6.2)操作,以测得各点的吸光度减去零浓度吸光度为纵坐标,对应的浓度 0 mg/L、0.08 mg/L、0.16 mg/L、0.32 mg/L、0.48 mg/L、0.64 mg/L、0.96 mg/L、1.60 mg/L 为横坐标,绘制工作曲线。亦可按线性回归方程的方法,计算工作曲线方程。

#### 14.7 分析结果的表述

14.7.1 试料中苯胺的吸光度用下式计算:

$$A_r = A_s - A_b$$

式中:

$A_r$ ——试料中苯胺的吸光度;

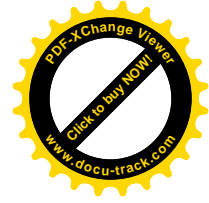
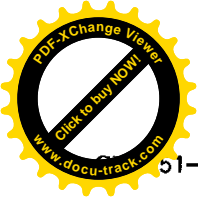
$A_s$ ——试料的吸光度;

$A_b$ ——空白试验的吸光度。

14.7.2 苯胺的浓度: $c$ (mg/L)由  $A_r$  值从工作曲线上确定。

#### 14.8 精密度

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



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

## 15 城市污水 苯系物(C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)的测定 气相色谱法

### 15.1 范围

本章规定了用气相色谱法测定城市污水中的苯系物。

本方法最低检测浓度为苯 0.006 mg/L。

### 15.2 方法提要

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

### 15.3 试剂和材料

15.3.1 重蒸馏水:普通蒸馏水加高锰酸钾呈紫色,在全玻璃蒸馏器中重蒸,贮于硬质玻璃容器中备用。

15.3.2 苯,分析纯。

15.3.3 无水硫酸钠,分析纯:在 300℃ 干燥箱中干燥 4 h,放入干燥器内冷却至室温,装入玻璃瓶备用。

15.3.4 二硫化碳,分析纯:色谱测定应无干扰峰,如有干扰峰参考 15.9 进行处理。

15.3.5 色谱标准物:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、色谱标准级试剂。

15.3.6 色谱标准物:苯乙烯,纯度 > 99%。

15.3.7 色谱柱管:长度 3 m,内径 2 mm~4 mm 的不锈钢管。

15.3.8 滤纸:直径 70 mm,用丙酮浸泡过夜晾干备用。

15.3.9 硅烷化玻璃棉。

15.3.10 气体。

15.3.10.1 氮气:纯度 99.999%,用 5A 分子筛净化。

15.3.10.2 氢气:纯度 > 99.9%,用 5A 分子筛净化;

氢气是可燃性气体,与空气混和有爆炸危险,务必遵守有关的安全管理规定。

15.3.10.3 空气:用 5A 分子筛净化。

15.3.11 单组分标准溶液

分别称取各种色谱标准物(15.3.5)和(15.3.6)(20.0±0.1) mg,用水(15.3.1)在 100 mL 容量瓶中配成各种单组分标准溶液。在 4℃ 至多保存 5 天。

15.3.12 混合标准溶液

用无分度吸管吸取 7 种标准溶液(15.3.11),在 100 mL 容量瓶中,用水(15.3.1)稀释,配制成苯、甲苯浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、10.0 mg/L;乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯浓度为 2.0 mg/L、4.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的混合标准溶液 4 个,该标准溶液用时现配。

### 15.4 仪器

15.4.1 气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器。

15.4.2 积分记录仪。

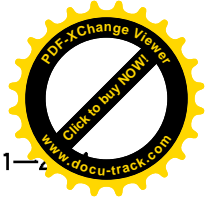
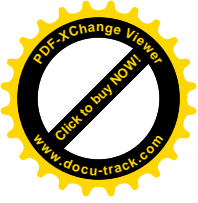
15.4.3 微量进样器:10 μL。

15.4.4 填充色谱柱。

15.4.4.1 载体:101 白色载体,80~100 目。

15.4.4.2 固定液:邻苯二甲酸二壬酯、有机皂土-34。

15.4.4.3 固定液的涂渍:称取过筛的载体(15.4.4.1)10.0 g,在红外线快速干燥器内干燥 2 h,称取 0.50 g 有机皂土-34,置于烧杯中,加入少量苯(15.3.2),使之溶解。加入 0.50 g 邻苯二甲酸二壬酯,全部溶解后,溶液呈黄色半透明混浊状,加入适量苯(15.3.2),摇匀后,倒入冷却了的载体,使载体刚好浸没在溶液中,轻轻摇动容器,让溶剂挥发,即涂渍完毕。最后在红外线快速干燥器内干燥 2 h,使载体呈疏松颗粒状。



15.4.4.4 填充方法:将清洗的色谱柱管(15.3.7)一端用硅烷化玻璃棉(15.3.9)塞住,接真空泵,柱管的另一端接一漏斗,开启真空泵,将涂渍好固定液的载体慢慢倒入漏斗,同时轻轻敲击柱管,使固定相在柱内填充紧密,填充完毕后用硅烷化玻璃棉(15.3.9)塞住色谱柱的另一端。在色谱柱和真空泵之间应连接缓冲瓶。

15.4.4.5 色谱柱的老化:将填充完毕的色谱柱接入气相色谱仪,在 $100^{\circ}\text{C}$ 和低流速氮气下老化48 h以上。

15.4.4.6 色谱柱的分离度:在色谱工作条件下分离度应大于1.0。

15.4.5 仪器工作条件

15.4.5.1 载气流量:30 mL/min。

15.4.5.2 氢气流量:30 mL/min。

15.4.5.3 空气流量:450 mL/min。

15.4.5.4 气化室温度: $150^{\circ}\text{C}$ 。

15.4.5.5 柱室温度: $80^{\circ}\text{C}$ 。

15.4.5.6 检测器温度: $150^{\circ}\text{C}$ 。

注:分析者可以根据不同型号的色谱仪,修改15.4.5.1~15.4.5.6。

15.4.5.7 积分记录仪

15.4.5.7.1 衰减:根据样品中被测组分的含量调节。

15.4.5.7.2 纸速:5 mm/min 或 10 mm/min。

15.5 样品

15.5.1 采样

采样时将样品装满玻璃试剂瓶,立即盖紧瓶塞,样品内不应留有气泡。

15.5.2 样品保存

如不立即分析,允许在 $4^{\circ}\text{C}$ 保存24 h。

15.6 分析步骤

15.6.1 测定

15.6.1.1 苯系物的萃取

取实验室样品100 mL作为试料,置于125 mL锥形分液漏斗中,加入5.0 mL二硫化碳(15.3.4),振摇2 min。静置分层后放出二硫化碳层,通过装有滤纸(15.3.8)和无水硫酸钠(15.3.3)的小漏斗,二硫化碳提取液收集于具塞试管,供色谱分析。

15.6.1.2 色谱分析的进样操作

用二硫化碳(15.3.4)清洗进样器数次,待干后,再用待分析的二硫化碳提取液清洗进样器数次,然后准确抽取 $5.0\ \mu\text{L}$ ,迅速注入色谱仪的进样口,并立即将进样器拔出。抽取样品时注意排出所有的气泡。

15.6.1.3 定性分析

15.6.1.3.1 标准物的色谱图见图5。

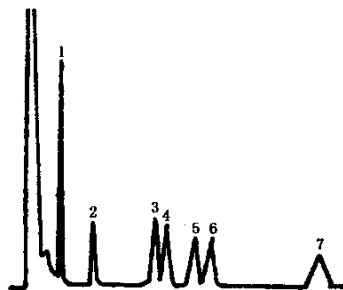


图5 标准物的色谱

15.6.1.3.2 组分出峰次序:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯。

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

15.6.1.4 定量分析

根据定性的结果,由峰高值在相应组分的工作曲线上查出该组分的浓度(mg/L)。

15.6.2 工作曲线

15.6.2.1 混合标准溶液中苯系物的萃取

按 15.6.1.1 进行操作,得到 4 个不同浓度的苯系物的二硫化碳提取液,成为一个色谱校准系列。

15.6.2.2 工作曲线的绘制

在给定的色谱条件下,对校准系列的各个溶液按浓度由低到高的次序进行色谱分析。对各个组分,分别以浓度为横坐标,峰高为纵坐标作图,得到各个组分的工作曲线。

15.7 分析结果的表述

15.7.1 定性结果

根据标准物的保留时间确定被测样品中存在的苯系物组分名称。

15.7.2 定量结果

在工作曲线上查出各组分的浓度(mg/L),结果精确至 0.1 mg/L。

15.8 精密度

3 个实验室用本方法测定结果的总相对标准偏差见表 4。

表 4 精密度

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

15.9 二硫化碳的提取

在 500 mL 分液漏斗中加入 200 mL 二硫化碳和 50 mL 浓硫酸,然后用分液漏斗将 50 mL 浓硝酸分三次逐滴加入。每次滴加后摇动 500 mL 分液漏斗 5 min(注意放气),静置 5 min,如此交替进行,直至硝酸加完。待静置分层后弃去酸层。用 10% 碱液中和残留在有机相中的酸,水洗至中性,弃去水相,有机相在水浴中重蒸,收集 46℃~47℃ 馏分,经色谱检验在苯系物出峰处无杂峰,才能使用。

16 城市污水 总铜的测定

16.1 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

16.1.1 范围

本章规定了用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测定城市污水中的总铜。

16.1.1.1 测定范围

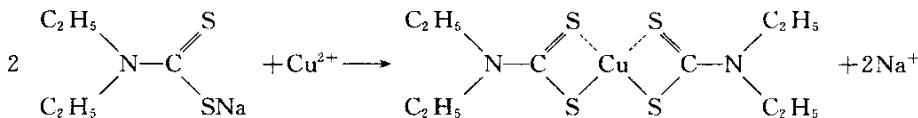
本方法测定铜的浓度范围为 0.02 mg/L~0.60 mg/L。

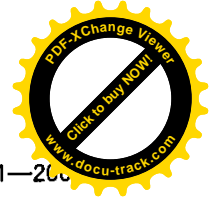
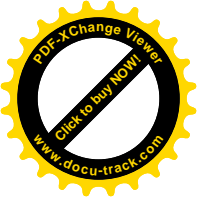
16.1.1.2 干扰

测铜时,溶液中的铁、锰、镍、铬、钴等金属,它们能与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成有色络合物,干扰铜的测定,使用 EDTA 和柠檬酸铵可掩蔽消除。

16.1.2 方法原理

氨性溶液中(pH 值为 8~10),二价铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠生成黄色络合物:





此络合物可用四氯化碳定量萃取,在 440 nm 波长处进行测定,颜色可稳定 1 h。

### 16.1.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

16.1.3.1 盐酸( $\text{HCl}$ , $\rho=1.19\text{ g/mL}$ ),优级纯。

16.1.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40\text{ g/mL}$ ),优级纯。

16.1.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67\text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆炸物,务必遵守爆炸物品的有关安全规定。

16.1.3.4 氨水( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , $\rho=0.90\text{ g/mL}$ ),优级纯。

16.1.3.5 四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )。

16.1.3.6 95%(V+V)乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )。

16.1.3.7 50%(V+V)氨水:将氨水(16.1.3.4)与水等体积混合。

16.1.3.8 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液:2 g/L

0.2 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠用水溶液,稀释至 100 mL,过滤后贮于棕色玻璃瓶中,放暗处保存,可使用两周。

16.1.3.9 EDTA-柠檬酸铵溶液

5 g EDTA( $\text{Na}_2^- \text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和 20 g 柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ 溶于水中,并稀释至 100 mL,加入 4 滴甲酚红指示剂(16.1.3.12),用氨水(16.1.3.7)调 pH 至 8~8.5(由黄色变为浅紫色),加入 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(16.1.3.8)摇匀,加入 10 mL 四氯化碳(16.1.3.5)振荡 2 min,静止分层,收集水相待用。

16.1.3.10 铜贮备溶液:1 000 mg/L

称取 $(1.000\pm 0.001)\text{ g}$ 金属铜(纯度 99.9%)或称取 $(1.252\pm 0.001)\text{ g}$ 氧化铜(纯度 99%)置于 100 mL 烧杯中加入 50%(V+V)硝酸 20 mL,加热溶解,再加 10 mL 50%(V+V)硫酸,继续加热至冒白烟,冷却后,转入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线。

16.1.3.11 铜标准溶液:5.0 mg/L

准确吸取铜贮备溶液(16.1.3.10)5.0 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

16.1.3.12 甲酚红指示剂:0.4 g/L

0.02 g 甲酚红( $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ )溶于 50 mL 乙醇(16.1.3.6)中。

### 16.1.4 仪器

分光光度计。

### 16.1.5 样品

采样需用聚乙烯瓶,采样瓶用洗涤剂洗涤后经 50%(V+V)硝酸浸泡,用去离子水洗涤。样品采集后立即用硝酸调节 pH 小于 2。

### 16.1.6 分析步骤

#### 16.1.6.1 空白试验

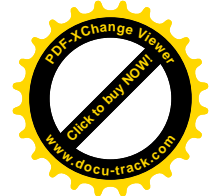
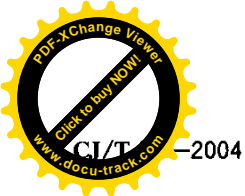
取与试料等量的去离子水,按 16.1.6.2.1~16.1.6.2.3 步骤随同样品操作。用所得吸光度从工作曲线上得空白值。

若空白值超过置信区间时应检查原因,空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

#### 16.1.6.2 测定

##### 16.1.6.2.1 消解

取适量实验室样品作为试料,移入 150 mL 烧杯中,加 5 mL 硝酸(16.1.3.2),在电热板上加热蒸发到 10 mL,取下冷却,加 4 mL 高氯酸(16.1.3.3)和 5 mL 硝酸(16.1.3.2),继续加热至冒白烟,冷却,用水淋洗杯壁,再加热,驱尽多余的氯气及氮氧化物,冷却后将溶液过滤至 50 mL 容量瓶中,定容后,移入 125 mL 分液漏斗。



#### 16.1.6.2.2 萃取显色

在 125 mL 分液漏斗中,加入 10 mL EDTA-柠檬酸铵溶液(16.1.3.9),摇匀,加入两滴甲酚红指示剂(16.1.3.12),摇匀,用氨水(16.1.3.7)调至 pH 值为 8~8.5,加 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(16.1.3.8)摇匀,静止 5 min,准确加入四氯化碳(16.1.3.5)10.0 mL,剧烈振摇 2 min,静止分层,待测。

#### 16.1.6.2.3 吸光度测量

收集有机相于 10 mm 比色皿中,在 440 nm 波长下以四氯化碳作参比,测定吸光度。

#### 16.1.6.2.4 确定铜含量

将试料的吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作线上查得铜含量。

#### 16.1.6.3 工作曲线绘制

分别取铜标准溶液(16.1.3.11)0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,稀释至标线,按 16.1.6.2.1~16.1.6.2.3 操作测定各标准的吸光度,减去零标准吸光度,绘制吸光度对铜含量的工作曲线。

#### 16.1.7 分析结果的表述

铜的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——铜的浓度, mg/L;

$m$ ——从工作曲线上查得铜的含量, mg;

$V$ ——试料体积, mL。

#### 16.1.8 精密度

5 个实验室测定含铜 0.075 mg/L 的统一分发标准溶液,相对标准偏差为 7.1%,相对误差为 -4.0%。

### 16.2 直接火焰原子吸收光谱法

#### 16.2.1 范围

本章规定了用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城市污水中的总铜。

##### 16.2.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为 324.7 nm,浓度范围为 0.05 mg/L~5.0 mg/L。

##### 16.2.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中铜时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应注意基体干扰并进行背景校正。

#### 16.2.2 方法原理

样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

#### 16.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

##### 16.2.3.1 硝酸(HNO<sub>3</sub>, ρ=1.40 g/mL),优级纯。

##### 16.2.3.2 硝酸(HNO<sub>3</sub>, ρ=1.40 g/mL)。

##### 16.2.3.3 高氯酸(HClO<sub>4</sub>, ρ=1.67 g/mL),优级纯。

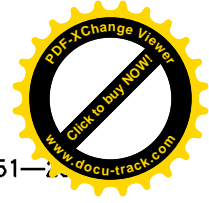
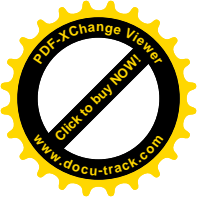
高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品的有关安全规定。

##### 16.2.3.4 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(16.2.3.1)与等体积水混合。

##### 16.2.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2 mL 硝酸(16.2.3.1)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

##### 16.2.3.6 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(16.2.3.2)与等体积水混合。





16.2.3.7 铜贮备液:1 000 mg/L 分别称取(1.000±0.001) g 光谱纯金属铜或称取相当量的铜氧化物(光谱纯),各用硝酸(16.2.3.4)溶解完全后,并分别转入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

16.2.3.8 铜标准溶液:用硝酸溶液(16.2.3.5),稀释铜贮备溶液(16.2.3.7)配制,铜溶液的浓度为50.00 mg/L。

16.2.3.9 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格。

16.2.3.10 空气由空气压缩机供给。使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

#### 16.2.4 仪器

原子吸收分光光度计,测定铜的铜空心阴极灯。

所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(16.2.3.6)浸泡后,用水洗净。

#### 16.2.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品,采样瓶使用前应经洗涤剂洗涤,用硝酸溶液(16.2.3.6)浸泡,再用水洗清,采样后立即用硝酸(16.2.3.1)酸化至pH 小于2。

#### 16.2.6 分析步骤

##### 16.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(16.2.3.5),按16.2.6.2操作。

##### 16.2.6.2 测定

###### 16.2.6.2.1 消解

取摇匀实验室样品100 mL 作为试料,移入250 mL 高型烧杯中,加入5.0 mL 硝酸(16.2.3.1),在电热板上缓慢加热,浓缩至10 mL 左右取下,沿杯壁加入10 mL 硝酸(16.2.3.1)和4 mL 高氯酸(16.2.3.3),如样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入100 mL 容量瓶中,定容待测。

###### 16.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行,选择测定条件:波长为324.7nm;灯电流为6 mA;火焰类型为贫燃。

###### 16.2.6.2.3 吸光度测量

仪器用硝酸溶液(16.2.3.5)调零,待仪器的零点稳定后,依次将工作溶液(16.2.6.3),空白试验(16.2.6.1)和已消解溶液(16.2.6.2.1)喷入火焰,记录吸光度,将试料的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上(16.2.6.3)查出铜的含量。

###### 16.2.6.3 工作曲线绘制

于一组100 mL 容量瓶中,分别加入0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铜标准溶液(16.2.3.8),加硝酸溶液(16.2.3.5)稀释至标线。此铜标准系列的浓度分别为0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。仪器用硝酸溶液(16.2.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对铜含量的工作曲线(与16.2.6.2.3同时进行)。

#### 16.2.7 分析结果的表述

铜浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V}$$

式中:

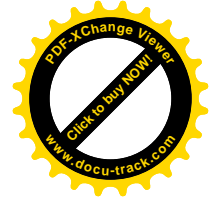
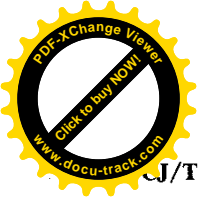
$c$ ——铜浓度,mg/L;

$m$ ——从工作曲线上查得铜的含量,mg;

$V$ ——试料体积,mL。

#### 16.2.8 精密度

对16个实验室统一分发25.0 mg/L 铜的质量控制样品,其标准偏差为2.28 mg/L,相对标准偏差



为 9.12%。

### 16.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

#### 16.3.1 范围

本章规定了用原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城市污水中的总铜。

浓度测定范围与仪器的特征有关,定量范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L。

#### 16.3.2 方法原理

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 为 3.0 时,与被测铜离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中,然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

#### 16.3.3 试剂

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

##### 16.3.3.1 甲基异丁基甲酮( $C_6H_{12}O$ )。

16.3.3.2 2%(m+V)吡咯烷二硫代氨基甲酸铵( $C_5H_{12}N_2S_2$ )溶液:称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,于 100 mL 水中溶解,过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮,在分液漏斗中振摇 30 s,分层后放出水相备用,弃去有机相。

16.3.3.3 水饱和甲基异丁基甲酮:在分液漏斗中,将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和,振摇 30 s 弃去水相、有机相备用。

16.3.3.4 10%(m+V)氢氧化钠溶液:称取 10 g 氢氧化钠(NaOH,优级纯),溶解于 100 mL 水中。

16.3.3.5 2%(V+V)盐酸溶液:量取 2 mL 盐酸(优级纯),溶解于 100 mL 水中。

16.3.3.6 铜标准溶液:用硝酸溶液(16.2.3.5)稀释铜贮备溶液(16.2.3.7)配制。铜溶液的浓度为 0.500 mg/L。

#### 16.3.4 仪器

同 16.2.4。

#### 16.3.5 样品

同 16.2.5。

#### 16.3.6 分析步骤

##### 16.3.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(16.2.3.5),按 16.3.6.2 操作。

##### 16.3.6.2 测定

###### 16.3.6.2.1 消解

同 16.2.6.2.1。

###### 16.3.6.2.2 螯合萃取

试料消解后用氢氧化钠(16.3.3.4)和盐酸溶液(16.3.3.5)调节 pH 至 3.0,加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(16.3.3.2),摇匀,加入 10 mL 甲基异丁基甲酮(16.3.3.1),剧烈振摇 30 s,静止分层,收集有机相。

###### 16.3.6.2.3 仪器调节

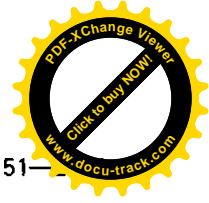
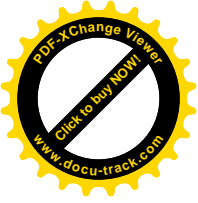
仪器严格按照制造厂提供的手册操作,选择测定条件:波长为 324.7 nm;灯电流为 6 mA;火焰类型为贫燃,将水饱和甲基异丁基甲酮(16.3.3.3),吸入火焰。调节仪器零点,并调节火焰状态为浅蓝色。

###### 16.3.6.2.4 吸光度测量

在仪器零点稳定的情况下,依次将空白试验(16.3.6.1),在工作曲线系列(16.3.6.3)和试料(16.3.6.2.2)喷入火焰,记录各自的吸光度。将试料吸光度扣除空白试验吸光度后,在工作曲线上查出铜的含量。

###### 16.3.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铜标准溶液



(16.2.3.8),加硝酸溶液(16.2.3.5)稀释至标线。此铜标准系列的浓度分别为0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。按16.3.6.2.2、16.3.6.2.3、16.3.6.2.4步骤操作,测得吸光度,绘制吸光度对铜含量的工作曲线。

### 16.3.7 分析结果的表述

同16.2.7。

## 16.4 电感耦合等离子体发射光谱法

### 16.4.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测城市污水中总铜的方法。

#### 16.4.1.1 测定范围

本方法测定总铜的浓度范围为0.010 mg/L~400 mg/L。

#### 16.4.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

### 16.4.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子体炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

### 16.4.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

16.4.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL),优级纯。

16.4.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL)。

16.4.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67$  g/mL),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

16.4.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ , $\rho=1.18$  g/mL)。

16.4.3.5 50%(V+V)硝酸溶液

将硝酸(16.4.3.1)与等体积的水混合。

16.4.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液

将2.0 mL硝酸(16.4.3.1)慢慢加入1 000 mL水中。

16.4.3.7 50%(V+V)的硝酸

硝酸(16.4.3.2)与等体积的水混合。

16.4.3.8 铜标准贮备液(1 000 mg/L)

称取(1.000±0.001) g光谱纯铜或称取相当的铜氧化物(光谱纯),用硝酸(16.4.3.1)溶解完全后,加入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

16.4.3.9 铜标准使用液:用硝酸溶液(16.4.3.6)逐级稀释铜标准贮备液(16.4.3.8)成2.00 mg/L。

16.4.3.10 氩气

由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

### 16.4.4 仪器

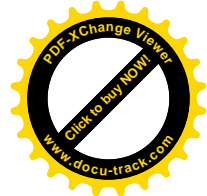
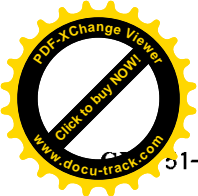
16.4.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

16.4.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(16.4.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

### 16.4.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(16.4.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(16.4.3.1)酸化至pH小于2。



## 16.4.6 分析步骤

### 16.4.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(16.4.3.6)按16.4.6.2操作。

### 16.4.6.2 测定

#### 16.4.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL高型烧杯中,加入5.0 mL的硝酸(16.4.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL硝酸(16.4.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL高氯酸(16.4.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL容量瓶中待测。

#### 16.4.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

#### 16.4.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(16.4.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的铜标准使用液(16.4.3.9)建立元素文件参数,用空白和铜标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(16.4.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

## 16.4.7 分析结果的表述

铜浓度按下式计算:

$$c = \frac{M \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铜浓度, mg/L;

$M$ ——工作曲线上查得的铜元素的浓度, mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积, mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积, mL。

## 16.4.8 精密度和准确度

4个实验室分别对5.71 mg/L、0.571 mg/L、0.286 mg/L三种不同浓度的铜标准样品分别进行了24次测定,方法相对误差置信范围为(0.96±4.69)%。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.1±8.5)%。

## 17 城市污水 总锌的测定

### 17.1 双硫腙分光光度法

#### 17.1.1 范围

本章规定了用双硫腙分光光度法测定城市污水中的总锌。

##### 17.1.1.1 测定范围

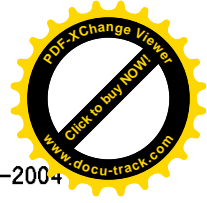
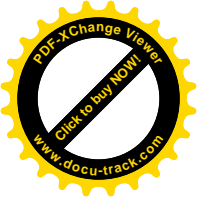
本法测定锌的浓度范围为0.005 mg/L~0.05 mg/L。如锌的含量不在测定范围内可对样品进行适当的稀释或浓缩。

##### 17.1.1.2 干扰

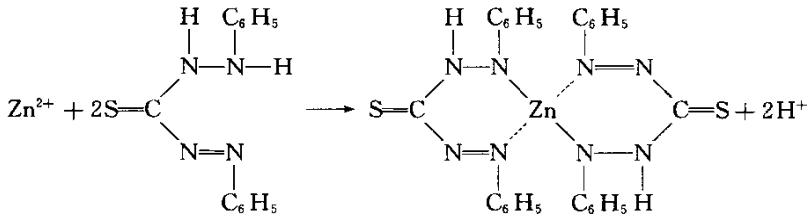
很多金属能与双硫腙显色反应,如铋、镉、铅、汞、铜、钴、银等金属离子存在,对本法有干扰,在pH值为4.0~5.5时,硫代硫酸盐能抑制上述金属离子的干扰。由于锌的环境本底值较高,应特别注意在测定时的沾污。

##### 17.1.2 方法原理

在pH值为4.0~5.5的乙酸盐缓冲介质中,锌离子与双硫腙形成红色螯合物,用四氯化碳萃取后,



在波长 535 nm 处进行比色测定。其反应式如下：



### 17.1.3 试剂和材料

除另有说明外,均用分析纯试剂及去离子水。

17.1.3.1 盐酸(HCl,  $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ )。

17.1.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ), 优级纯。

17.1.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ), 优级纯。

高氯酸系易爆物, 务必遵守爆炸物品的有关安全规定。

17.1.3.4 冰醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )。

17.1.3.5 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\rho=0.90 \text{ g/mL}$ ), 优级纯。

17.1.3.6 四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )。

17.1.3.7 盐酸:  $c(\text{HCl})=2 \text{ mol/L}$ , 取 100 mL 盐酸(17.1.3.1)用水稀释到 600 mL。

17.1.3.8 10%(V+V)硝酸溶液: 将 100 mL 硝酸(17.1.3.2)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

17.1.3.9 0.2%(V+V)硝酸溶液: 将 2 mL 硝酸(17.1.3.2)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

17.1.3.10 乙酸钠缓冲溶液: 将 68 g 三水乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )溶于水, 并稀释至 250 mL, 另配制 250 mL 12.5%(V/V)醋酸溶液, 将上述两种溶液等体积混合后置于分液漏斗中, 用双硫脲四氯化碳溶液(17.1.3.12)萃取数次, 直至萃取液呈绿色, 然后用四氯化碳(17.1.3.6)萃取以除去过量的双硫脲。

17.1.3.11 硫代硫酸钠溶液: 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 100 mL 水中, 每次用 10 mL 双硫脲四氯化碳溶液(17.1.3.12)萃取, 直至双硫脲溶液呈绿色为止, 最后用四氯化碳(17.1.3.6)萃取以除去多余的双硫脲。

17.1.3.12 双硫脲贮备溶液: 取精制双硫脲 125 mg 溶于 500 mL 四氯化碳(17.1.3.6)。置于棕色试剂瓶中, 保存于冰箱中(双硫脲精制方法见 17.1.8)。

17.1.3.13 0.01% 双硫脲溶液: 吸取 40 mL 双硫脲贮备液(17.1.3.12), 用四氯化碳稀释到 100 mL, 用时现配。

17.1.3.14 0.001% 双硫脲溶液: 10 mL 双硫脲溶液(17.1.3.13), 用四氯化碳(17.1.3.6)稀释到 100 mL, 用时现配。

17.1.3.15 柠檬酸钠溶液: 将 10 克二水柠檬酸钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶解在 90 mL 水中, 用双硫脲四氯化碳溶液(17.1.3.12)萃取数次, 直至萃取液呈绿色, 最后用四氯化碳(17.1.3.6)萃取, 以除去过量的双硫脲。此试剂用于玻璃器皿的最后洗涤。

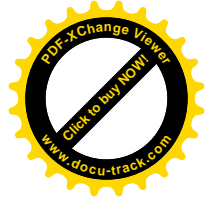
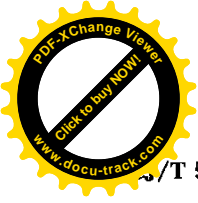
17.1.3.16 锌贮备溶液(100 mg/L): 准确称取(0.100 0 ± 0.000 1) g 锌粒(纯度 99.9%), 或称取(0.124 5 ± 0.000 1) g 氧化锌(光谱纯)溶于 5 mL 盐酸(17.1.3.1)中, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

17.1.3.17 锌标准溶液: 1.0 mg/L 取锌贮备溶液(17.1.3.16)10.00 mL 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用稀释至标线。

### 17.1.4 仪器

17.1.4.1 分光光度计。

17.1.4.2 125 mL 分液漏斗: 为防止锌的沾污, 使用前先依次用 50%(V+V)硝酸、去离子水洗涤, 最



后用柠檬酸钠溶液(17.1.3.15)、双硫脲溶液(17.1.3.12)各 5 mL 的混合液,摇 1 min 后,弃去。其他玻璃器皿经 50%(V+V)硝酸浸泡后,用水洗净。

### 17.1.5 样品

用聚乙烯瓶采样,使用前用硝酸溶液(17.1.3.8)浸泡 24 h,然后用水冲洗洁净。采样后立即用硝酸(17.1.3.2)酸化至 pH 小于 2。

### 17.1.6 分析步骤

#### 17.1.6.1 空白试验

取与试料等量的去离子水,按 17.1.6.2.1~17.1.6.2.3 步骤,随同试料做平行操作。用所得吸光度查得空白值。

若空白值超出置信区间时,应检查原因,空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

#### 17.1.6.2 测定

##### 17.1.6.2.1 消解

取适量实验室样品作为试料,加入 5 mL 硝酸(17.1.3.2),在电热板上加热,蒸发到 10 mL 左右,冷却,加入 5 mL 硝酸(17.1.3.2),4 mL 高氯酸(17.1.3.3),如样品污染不严重可用少量过氧化氢代替高氯酸继续加热消解,蒸发至近干,用热硝酸溶液(17.1.3.9)溶解,过滤于 100 mL 容量瓶中,并用热水洗涤,冷却后,用盐酸(17.1.3.7)或氨水(17.1.3.5)调节 pH 至 2~3 之间,最后用水稀释至标线。

##### 17.1.6.2.2 萃取显色

取 10.0 mL 消解液(17.1.6.2.1)置于 125 mL 分液漏斗中,加入 5 mL 乙酸钠缓冲溶液(17.1.3.10),1 mL 硫代硫酸钠溶液(17.1.3.11),摇匀,再加入 10 mL 双硫脲四氯化碳溶液(17.1.3.14),摇 4 min,待分层后,在分液漏斗管颈内塞入一小团脱脂棉花,将双硫脲四氯化碳层放入 20 mm 比色皿中。

##### 17.1.6.2.3 吸光度测量

将萃取液(17.1.6.2.2)在波长 535 nm 处测量吸光度,用四氯化碳(17.1.3.6)作参比。

##### 17.1.6.2.4 确定锌含量

将测得吸光度扣除空白试验(17.1.6.1)吸光度,从工作曲线上查得锌含量。

#### 17.1.6.3 工作曲线绘制

在 125 mL 分液漏斗中分别加入锌标准溶液(17.1.3.16)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL,用水补充到 10 mL,按 17.1.6.2.2~17.1.6.2.3 操作,从测得的吸光度,扣除零标准吸光度后,绘制吸光度对锌量的曲线。每分析一批样品需要重新绘制工作曲线。

### 17.1.7 分析结果的表述

锌的浓度由下式计算:

$$c = \frac{m \times 100 \times 1\,000}{V \times 10}$$

式中:

$c$ ——锌的浓度, mg/L;

$m$ ——从工作曲线上求得锌的量, mg;

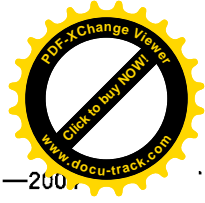
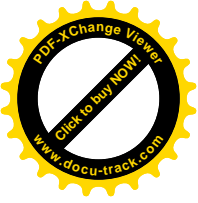
$V$ ——试料体积, mL;

100——消解液定容体积, mL;

10——萃取显色用的消解液体积, mL。

### 17.1.8 双硫脲提纯

称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中,将所得溶液在分液漏斗中加入 50 mL 1%(V/V)氨水振摇,放入水相,重复四次,将所得水相合并,用管颈内塞入一小团脱脂棉花的漏斗过滤,以除去残余三氯甲烷,然后用盐酸或  $SO_2$  酸化(用  $SO_2$  酸化为宜,  $SO_2$  具有还原作用,且不会使溶液引入痕量的金



属)。沉淀后的双硫踪,用三氯甲烷萃取几次(每次用 15 mL~20 mL),合并萃取液,用水洗涤几次,于 50℃水浴上蒸去三氯甲烷,在干燥器中干燥,保存阴暗处备用。

## 17.2 直接火焰原子吸收光谱法

### 17.2.1 范围

本章规定了用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城市污水中的总锌。

#### 17.2.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为 213.9 nm,浓度范围为 0.05 mg/L~1.0 mg/L。

#### 17.2.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中锌时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应注意基体干扰并进行背景校正。

#### 17.2.2 方法原理

样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收。在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

#### 17.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

17.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL),优级纯。

17.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL)。

17.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67$  g/mL),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品的有关安全规定。

17.2.3.4 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(17.2.3.1)与等体积水混合。

17.2.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2 mL 硝酸(17.2.3.1)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

17.2.3.6 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(17.2.3.2)与等体积水混合。

17.2.3.7 锌贮备液(1 000 mg/L):分别称取(1.000±0.001) g 光谱纯金属锌或称取相当量的锌氧化物(光谱纯),各用硝酸(17.2.3.4)溶解完全后,并分别转入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

17.2.3.8 锌标准溶液:用硝酸溶液(17.2.3.5),稀释锌贮备溶液(17.2.3.7)配制,锌溶液的浓度为 10.00 mg/L。

17.2.3.9 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格。

17.2.3.10 空气由空气压缩机供给。使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

#### 17.2.4 仪器

原子吸收分光光度计,测定锌的锌空心阴极灯。

所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(17.2.3.6)浸泡后,用水洗净。

#### 17.2.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品,采样瓶使用前应经洗涤剂洗涤,用硝酸溶液(17.2.3.6)浸泡,再用水洗清,采样后立即用硝酸(17.2.3.1)酸化至 pH 小于 2。

#### 17.2.6 分析步骤

##### 17.2.6.1 空白试验

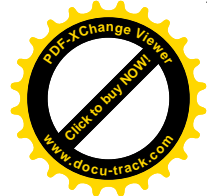
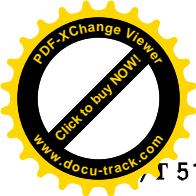
取与试料等量的硝酸溶液(17.2.3.5),按 17.2.6.2 操作。

##### 17.2.6.2 测定

###### 17.2.6.2.1 消解

取摇匀实验室样品 100 mL 作为试料,移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸(17.2.3.1),在电板上缓慢加热,浓缩至 10 mL 左右取下,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(17.2.3.1)和 4 mL 高氯酸(17.2.3.3),如样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测。





#### 17.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按照制造厂提供的操作手册进行,选择测定条件:波长为 213.9 nm;灯电流为 8 mA;火焰类型为贫燃。

#### 17.2.6.2.3 吸光度测量

仪器用硝酸溶液(17.2.3.5)调零,待仪器的零点稳定后,依次将工作溶液(17.2.6.3),空白试验(17.2.6.1)和已消解溶液(17.2.6.2.1)喷入火焰,记录吸光度,将试料的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上(17.2.6.3)查出锌的含量。

#### 17.2.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 锌标准溶液(17.2.3.8),加硝酸溶液(17.2.3.5)稀释至标线。此标准系列的浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。仪器用硝酸溶液(17.2.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对锌含量的工作曲线(与 17.2.6.2.3 同时进行)。

#### 17.2.7 分析结果的表述

锌的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——锌的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得锌的含量,mg;

$V$ ——试料体积,mL。

#### 17.2.8 精密度

对 16 个实验室统一分发 100.00 mg/L 锌的质量控制样品,其标准偏差为 3.47 mg/L,相对标准偏差为 3.51%。

### 17.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

#### 17.3.1 范围

本章规定了用原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城市污水中的总锌。

浓度测定范围与仪器的特征有关,定量范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L。

#### 17.3.2 方法原理

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 为 3.0 时,与锌金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中,然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

#### 17.3.3 试剂

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

##### 17.3.3.1 甲基异丁基甲酮( $C_6H_{12}O$ )。

17.3.3.2 2%(m+V)吡咯烷二硫代氨基甲酸铵( $C_5H_{12}N_2S_2$ )溶液:称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,于 100 mL 水中溶解,过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮,在分液漏斗中振摇 30 s,分层后放出水相备用,弃去有机相。

17.3.3.3 水饱和甲基异丁基甲酮:在分液漏斗中,将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和,振摇 30 s 弃去水相,有机相备用。

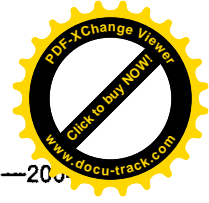
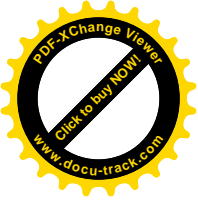
17.3.3.4 10%(m+V)氢氧化钠溶液:称取 10 g 氢氧化钠(NaOH,优级纯),溶解于 100 mL 水中。

17.3.3.5 2%(V+V)盐酸溶液:量取 2 mL 盐酸(优级纯),溶解于 100 mL 水中。

17.3.3.6 锌标准溶液:用硝酸溶液(17.2.3.5)稀释锌贮备溶液(17.2.3.7)配制。锌溶液的浓度为 0.500 mg/L。

#### 17.3.4 仪器

同 17.2.4。



### 17.3.5 样品

同 17.2.5。

### 17.3.6 分析步骤

#### 17.3.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(17.2.3.5),按 17.3.6.2 操作。

#### 17.3.6.2 测定

##### 17.3.6.2.1 消解

同 17.2.6.2.1。

##### 17.3.6.2.2 螯合萃取

试料消解后用氢氧化钠(17.3.3.4)和盐酸溶液(17.3.3.5)调节 pH 至 3.0,加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(17.3.3.2),摇匀,加入 10 mL 甲基异丁基甲酮(17.3.3.1),剧烈振摇 30 s,静止分层,收集有机相。

##### 17.3.6.2.3 仪器调节

仪器严格按照制造厂提供的手册操作,选择测定条件:波长为 213.9 nm;灯电流为 8 mA;火焰类型为贫燃,将水饱和甲基异丁基甲酮(17.3.3.3),吸入火焰。调节仪器零点,并调节火焰状态为浅蓝色。

##### 17.3.6.2.4 吸光度测量

在仪器零点稳定的情况下,依次将空白试验(17.3.6.1),在工作曲线系列(17.3.6.3)和试料(17.3.6.2.2)喷入火焰,记录各自的吸光度。将试料吸光度扣除空白试验吸光度后,在工作曲线上查出锌的含量。

#### 17.3.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 锌标准溶液(17.2.3.8),加硝酸溶液(17.2.3.5)稀释至标线。此锌标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。按 17.3.6.2.2、17.3.6.2.3、17.3.6.2.4 步骤操作,测得吸光度,绘制吸光度对锌含量的工作曲线。

### 17.3.7 分析结果的表述

同 17.2.7。

## 17.4 电感耦合等离子体发射光谱法

### 17.4.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总锌的方法。

#### 17.4.1.1 测定范围

本方法测定总锌的浓度范围为  $0.020 \times 10^3$  mg/L ~  $2.00 \times 10^3$  mg/L。

#### 17.4.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

### 17.4.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子体炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

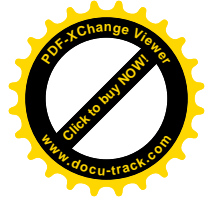
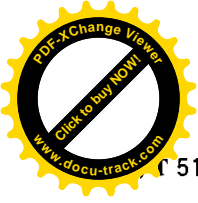
### 17.4.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水

#### 17.4.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$ g/mL),优级纯。

#### 17.4.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$ g/mL)。

#### 17.4.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67$ g/mL),优级纯。



高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

17.4.3.4 盐酸(HCl, $\rho=1.18\text{ g/mL}$ )。

17.4.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(17.4.3.1)与等体积的水混合。

17.4.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL 硝酸(17.4.3.1)慢慢加入1 000 mL 水中。

17.4.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(17.4.3.2)与等体积的水混合

17.4.3.8 锌标准贮备液(1 000 mg/L):称取 $1.000\pm 0.001\text{ g}$ 光谱纯锌或称取相当的锌氧化物(光谱纯),用硝酸(17.4.3.1)溶解完全后,加入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

17.4.3.9 锌标准使用液:用硝酸溶液(17.4.3.6)逐级稀释锌标准贮备液(17.4.3.8)成2.00 mg/L。

17.4.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 17.4.4 仪器

17.4.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

17.4.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(17.4.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 17.4.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(17.4.3.7)浸泡,再用水冲净。样品采得后立即加硝酸(17.4.3.1)酸化至pH小于2。

#### 17.4.6 分析步骤

##### 17.4.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(17.4.3.6)按17.4.6.2操作。

##### 17.4.6.2 测定

###### 17.4.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL 高型烧杯中,加入5.0 mL 的硝酸(17.4.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL 硝酸(17.4.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL 高氯酸(17.4.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL 容量瓶中待测。

###### 17.4.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

###### 17.4.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(17.4.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的锌标准使用液(17.4.3.9)建立元素文件参数,用空白和锌标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(17.4.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 17.4.7 分析结果的表述

锌的浓度按下式计算:

$$c = \frac{M \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——锌的浓度,mg/L;

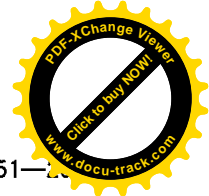
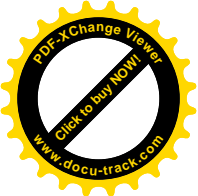
$M$ ——工作曲线上查得的锌元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

#### 17.4.8 精密度和准确度

5个实验室分别对5.01 mg/L、0.501 mg/L、0.250 mg/L三种不同浓度的锌标准样品分别进行了



30次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.16 \pm 2.01)\%$ 。

5个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(94.1 \pm 15.3)\%$ 。

## 18 城市污水 总汞的测定

### 18.1 冷原子吸收光度法

#### 18.1.1 范围

本章规定了用冷原子吸收光度法测定城市污水中的总汞。

测定范围:本方法测定汞的浓度范围为 $0.0001 \text{ mg/L} \sim 0.010 \text{ mg/L}$ ,低于 $0.0001 \text{ mg/L}$ 时要进行富集后测定。

#### 18.1.2 方法原理

用硝酸、硫酸和过量的高锰酸钾将样品消解,使汞全部转化为二价汞,多余的高锰酸钾用盐酸羟胺还原,然后用氯化亚锡将二价汞还原成原子汞,在 $253.7 \text{ nm}$ 波长处进行测定。

#### 18.1.3 试剂和材料

除另有规定外,均使用分析纯试剂和去离子水。

18.1.3.1 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

18.1.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

18.1.3.3 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

18.1.3.4 5%(m+V)高锰酸钾溶液:取 $50 \text{ g}$ 经重结晶处理后的高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ),用水溶解后稀释至 $1000 \text{ mL}$ 。

18.1.3.5 10%(m+V)盐酸羟胺溶液:称取 $10 \text{ g}$ 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ),用水溶液,稀释至 $100 \text{ mL}$ ,通入纯氮气以驱除微量汞。

18.1.3.6 20%(m+V)氯化亚锡溶液:取 $20 \text{ g}$ 氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )于烧杯中,加入 $20 \text{ mL}$ 盐酸(3.3),加热至完全溶解,用水稀释至 $100 \text{ mL}$ ,通入纯氮气,驱除微量汞。

18.1.3.7 0.05%(m+V)重铬酸钾溶液:称取 $0.5 \text{ g}$ 重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,优级纯),溶于 $1000 \text{ mL}$  5%(V/V)硝酸溶液中。

18.1.3.8 汞贮备溶液( $100 \text{ mg/L}$ ):称取经充分干燥过的氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )( $0.1354 \pm 0.0002$ )  $\text{g}$ ,用重铬酸钾溶液(18.1.3.7)溶解后,移入 $1000 \text{ mL}$ 容量瓶中,再用此溶液稀释至标线。

18.1.3.9 汞标准溶液( $0.1 \text{ mg/L}$ ):准确吸取一定量的汞贮备溶液(18.1.3.8)用重铬酸钾溶液(18.1.3.7)逐级将此溶液稀释而成。用时现配。

#### 18.1.4 仪器

测汞仪。

所用的玻璃器皿均需用50%(V+V)硝酸浸泡,用水洗净。

#### 18.1.5 样品

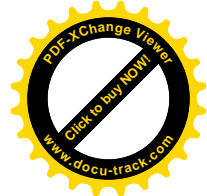
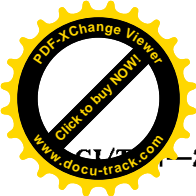
18.1.5.1 用内壁光滑的聚苯乙烯瓶采样,采样瓶经洗涤剂洗净后,用50%(V+V)硝酸浸泡,再用水洗净。

18.1.5.2 样品采集应充满容器,立即在每升样品中加入 $10 \text{ mL}$ 浓硫酸(18.1.3.1),然后加入 $0.5 \text{ g}$ 重铬酸钾,使样品保持淡橙色,如橙色消失应添加,密闭后存放阴凉处,可保存一个月。

#### 18.1.6 分析步骤

##### 18.1.6.1 空白试验

取与试料等量的去离子水,按18.1.6.2.1、18.1.6.2.2步骤随同试料做空白试验。用所得吸光度查得空白值。



若空白值超出置信区间时应检查原因,空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

### 18.1.6.2 测定

#### 18.1.6.2.1 消解

量取实验室样品 10 mL~50 mL 作为试料,移入 50 mL 或 100 mL 比色管中,依次加入 1 mL 硝酸(18.1.3.2),2.5 mL~5.0 mL 硫酸(18.1.3.1),摇匀,加 5 mL 高锰酸钾溶液(18.1.3.4),摇匀,置于 80℃ 左右水浴中,每隔 10 min 振摇一次,如发现高锰酸钾褪色,需继续添加,始终保持消解液呈紫红色。消解 1 h 后取下冷却,临近测定时,边摇边滴加盐酸羟胺溶液(18.1.3.6)使消解液褪色,用水定容至 50 mL 或 100 mL,取 10 mL 移入测汞仪的汞蒸气发生瓶。

#### 18.1.6.2.2 吸光度测量

向汞蒸气发生瓶中,加 1 mL 氯化亚锡溶液(18.1.3.6),测定吸光度。

#### 18.1.6.2.3 确定汞含量

从测得的吸光度扣除空白吸光度后,在工作曲线上查出样品的含量。

### 18.1.6.3 工作曲线的绘制

分别取汞标准溶液(18.1.3.9)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入约 50 mL 水,加 1 mL 硝酸(18.1.3.2),5 mL 硫酸(18.1.3.1),摇匀,再加 5 mL 高锰酸钾溶液(18.1.3.4)摇匀,放置数分钟,滴加盐酸羟胺使溶液的紫红色褪去,定容至 100 mL。取 10 mL 注入汞蒸气发生瓶中,加 1 mL 氯化亚锡溶液(18.1.3.6),逐个测量吸光度,分别扣除零标准的吸光度,绘制吸光度对汞含量(mg/L)的工作曲线。

### 18.1.7 分析结果的表述

汞的浓度按下式计算:

$$c = \frac{c_1 \times V_0}{V}$$

式中:

$c$ ——汞的浓度, mg/L;

$c_1$ ——工作曲线上查得汞的浓度, mg/L;

$V$ ——试料体积, mL;

$V_0$ ——消解后定容体积, mL。

### 18.1.8 精密度

污水样品中加 0.005 mg/L 的汞标准溶液,6 次测定的回收率为 96.3%~100.3%,相对标准偏差为 5.2%。

## 18.2 原子荧光光度法

### 18.2.1 范围

本章规定了原子荧光光度法测定城市污水中汞的方法。

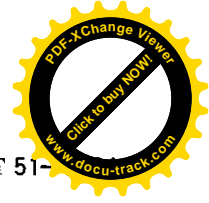
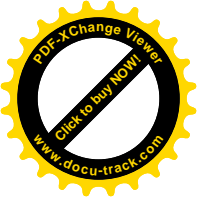
#### 18.2.1.1 测定范围

本方法测汞的范围为 0.1  $\mu\text{g/L}$ ~30  $\mu\text{g/L}$ ,低于 0.1  $\mu\text{g/L}$  时,要进行富集后测定。

#### 18.2.2 方法原理

原子荧光光谱法首先利用硼氢化钾与盐酸反应产生新生态的氢,使样品中的汞被还原成汞蒸气,然后借助载气流将其导入石英炉中,在相应元素的高强度空心阴极灯照射下,原子蒸气吸收特定频率的波长而被激发成高能态,受激原子以光辐射形式发出特定波长的荧光,通过测定荧光强度而建立起的定量分析方法。

本方法用硝酸、硫酸和过量的高锰酸钾将样品消解,使汞全部转化为二价汞,多余的高锰酸钾用盐酸羟胺还原,然后用原子荧光光度计进行测定。



### 18.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均使用分析纯试剂和去离子水。

#### 18.2.3.1 1.0%(m+V)硼氢化钾滤液

称取 1.00 g KOH 溶于 200 mL 水中,溶解后,加入 2.0 g 硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )继续溶解,使用前用脱脂棉过滤。

#### 18.2.3.2 氩气,纯度>99.99%。

#### 18.2.3.3 定性滤纸。

其余同(18.1.3.1)、(18.1.3.2)、(18.1.3.3)、(18.1.3.4)、(18.1.3.5)、(18.1.3.7)、(18.1.3.8)、(18.1.3.9)。

### 18.2.4 仪器

#### 18.2.4.1 原子荧光光度计,具汞特种空心阴极灯和断续流动进样装置。

#### 18.2.4.2 仪器工作条件(推荐值)

灯电流:15 mA

负高压:320 V

原子化器温度:800℃

原子化器炉高:8 mm

载气(Ar)流量:400 mL/min

屏蔽气(Ar):1000 mL/min

读数时间:10.0 s

延迟时间:0.0 s

测量方法:校准曲线法

备注:分析者可根据不同型号的仪器修改(18.2.4.2)。

#### 18.2.4.3 数据处理器。

#### 18.2.4.4 所用的玻璃器皿均需用 50%(V+V)硝酸浸泡,用水洗净。

### 18.2.5 样品

(同 18.1.5)。

### 18.2.6 分析步骤

#### 18.2.6.1 空白试验

取与试料等量的水,按(18.2.6.2)操作。

#### 18.2.6.2 测定

##### 18.2.6.2.1 样品预处理

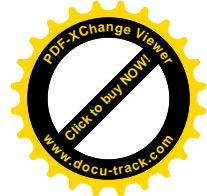
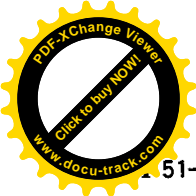
量取 100 mL 实验室样品作为试料,置于 500 mL 烧杯中加 1 mL 浓硝酸(18.1.3.2),5 mL 高锰酸钾溶液(18.1.3.4),如发现高锰酸钾褪色,需继续添加,始终保持消解液呈紫红色。盖上表面皿,放置于电热板上消解(注意:千万不可烧干),待液体体积近 20 mL 时,取下冷却,用少量水冲洗表面皿,滴加 10% 盐酸羟胺溶液(18.1.3.5)还原高锰酸钾使消解液褪色。将消解液过滤并转入 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 浓盐酸(18.1.3.3),用水稀至刻度,摇匀备用。

##### 18.2.6.2.2 测量

设定好仪器工作条件(18.2.4.2),按仪器规定的程序进行测量,记录荧光信号值。

##### 18.2.6.3 校准曲线的绘制

分别吸取汞标准溶液(18.1.3.9)0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL、30.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入约 50 mL 水,加 1 mL 硝酸(18.1.3.2),10 mL 盐酸(18.1.3.1),摇匀,再加 5 mL 高锰酸钾溶液(18.1.3.4)摇匀,放置数分钟,滴加盐酸羟胺溶液(18.1.3.5)使溶液的紫红色退去,定容后按(18.2.6.2.2)的步骤测量。绘制峰面积对汞含量( $\mu\text{g/L}$ )的



校准曲线。

### 18.2.7 分析结果的表述

汞的浓度按下式计算：

$$c = \frac{c_1 \times V_0}{V}$$

式中：

$c$ ——汞的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$c_1$ ——校准曲线上查得的汞的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V$ ——试料体积， $\text{mL}$ ；

$V_0$ ——消解后定容体积， $\text{mL}$ 。

### 18.2.8 精密度和准确度

3个实验室分别对  $2.00 \mu\text{g/L}$ 、 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$  三种不同浓度的汞标准样品进行了 18 次测定，方法相对误差置信范围为  $(4.32 \pm 11.57)\%$ 。

3个实验室以废污水为本底进行了加标测定，回收率置信范围为  $(95.4 \pm 6.6)\%$ 。

## 19 城市污水 总铅的测定

### 19.1 双硫脲分光光度法

#### 19.1.1 范围

本章规定了用双硫脲分光光度法测定城市污水中的总铅。

##### 19.1.1.1 测定范围

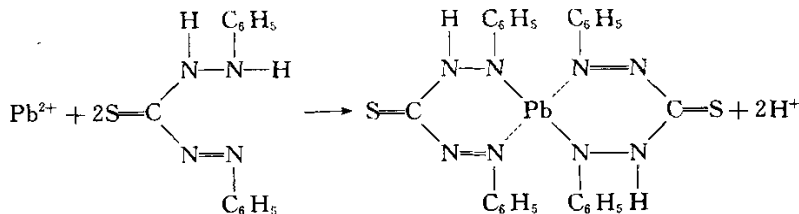
本法测定铅的浓度范围为  $0.01\text{mg/L} \sim 0.30 \text{mg/L}$ ，铅浓度高于  $0.30 \text{mg/L}$ ，可将样品适当稀释。

##### 19.1.1.2 干扰

当样品中存在大量的二价锡和一价铈对本法有干扰。可调节 pH 至 2.5，用双硫脲预先萃取去除干扰。

##### 19.1.2 方法原理

在 pH 为 8.5~9.5 的氨性柠檬酸盐-氰化物的还原性介质中，铅与双硫脲形成可被萃取的淡红色的双硫脲铅螯合物，于 510 nm 波长下测量，其反应式为：



#### 19.1.3 试剂和材料

除另有说明外，均使用分析纯试剂和去离子水。

##### 19.1.3.1 三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )。

##### 19.1.3.2 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67 \text{g/mL}$ )，优级纯。

高氯酸是易爆物，务必遵守爆炸物品的有关安全规定。

##### 19.1.3.3 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40 \text{g/mL}$ )，优级纯。

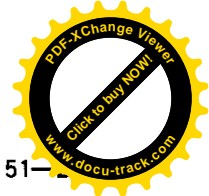
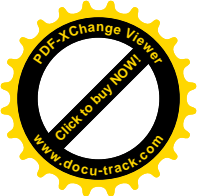
##### 19.1.3.4 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\rho=0.90 \text{g/mL}$ )。

##### 19.1.3.5 20%(V+V)硝酸溶液：将 200 mL 硝酸(19.1.3.3)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

##### 19.1.3.6 10%(V+V)氨水溶液：将 10 mL 氨水(19.1.3.4)加入 100 mL 水中。

##### 19.1.3.7 1%(V+V)氨水溶液：将 10 mL 氨水(19.1.3.4)加入 1 000 mL 水中。





19.1.3.8 柠檬酸盐和氰化钾还原性溶液:将 400 g 柠檬酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ , 20 g 无水亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、10 g 盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )和 40 g 氰化钾(KCN), 溶解于水中, 并稀释至 1 000 mL, 将此溶液和 2 000 mL 氨水(19.1.3.4)混合。此液剧毒! 不可用嘴吸, 不可沾污。再用双硫脲溶液(19.1.3.10)萃取至有机相呈绿色, 最后用三氯甲烷(19.1.3.1)萃取 4~5 次以除去残留的双硫脲。

19.1.3.9 双硫脲贮备溶液:取 100 mg 经提纯双硫脲( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNCSNHNHC}_6\text{H}_5$ )溶于 1 000 mL 三氯甲烷(19.1.3.1)中, 贮于棕色瓶中, 低温避光保存, 此溶液 1 mL 含 0.1 mg 双硫脲(双硫脲提纯主法见 19.1.9)。

19.1.3.10 双硫脲溶液:将 250 mg 双硫脲溶解于 250 mL 三氯甲烷中, 此溶液不需纯化。

19.1.3.11 0.004%双硫脲溶液:取 100 mL 双硫脲贮备溶液(19.1.3.9)于 250 mL 容量瓶中, 用三氯甲烷稀释至标线, 此溶液 1 mL 含 40  $\mu\text{g}$  双硫脲。

19.1.3.12 碘溶液: $c(\text{I}_2)=0.05 \text{ mol/L}$ , 将 40 g 碘化钾(KI)溶于 25 mL 水中, 加入 12.7 g 升华碘, 用水稀释到 1 000 mL。

19.1.3.13 铅贮备溶液(100 mg/L):将 0.159 9 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (纯度 $\geq 99.5\%$ ), 溶于约 200 mL 水中, 加入 10 mL 硝酸(19.1.3.3), 用水稀释至 1 000 mL。或将 0.100 0 g 金属铅(纯度 $\geq 99.9\%$ ), 溶于 20 mL 50%(V+V)硝酸中, 用水定容至 1 000 mL。

19.1.3.14 铅标准溶液(2.0 mg/L):取 20 mL 铅贮备溶液(19.1.3.13)于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

#### 19.1.4 仪器

19.1.4.1 分光光度计。

19.1.4.2 250 mL 分液漏斗。

所用玻璃器皿, 包括采样容器, 使用前, 均用 50%(V+V)硝酸浸泡后, 用水洗净。

#### 19.1.5 样品

采集后的样品立即加硝酸(19.1.3.2)酸化 pH 小于 2 后, 再加入 5 mL 碘溶液(19.1.3.12)以避免挥发性有机铅化合物在消解过程中损失。

#### 19.1.6 分析步骤

##### 19.1.6.1 空白试验

取 100 mL 去离子水, 按 19.1.6.2.1~19.1.6.2.3 随同样品平行操作。用所得吸光度查得空白值。

若空白值超出置信区间应检查原因, 空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

##### 19.1.6.2 测定

###### 19.1.6.2.1 消解

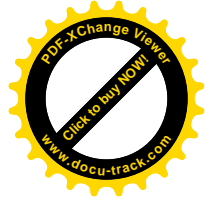
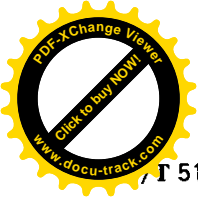
量取 100 mL 实验室样品作为试料, 加 5 mL 硝酸(19.1.3.3), 在电热板上加热蒸发至 10 mL 左右。取下冷却, 加入 5 mL 硝酸(19.1.3.3), 4 mL 高氯酸(19.1.3.2), 如样品污染不严重, 可用少量过氧化氢代替高氯酸继续加热消解, 蒸发至近干, 用热水溶解, 过滤至 100 mL 容量瓶中, 并用热水洗涤, 定容至标线, 待测。

###### 19.1.6.2.2 萃取显色

将 100 mL 经消解试料(19.1.6.2.1), 移到分液漏斗中, 加入 20 mL 硝酸溶液(19.1.3.5), 50 mL 柠檬酸盐和氰化钾还原性溶液(19.1.3.8), 摇匀, 冷却至室温, 加 10 mL 双硫脲溶液(19.1.3.11), 盖上塞子剧烈振摇 30 s, 静置分层后, 在分液漏斗颈管内塞入一小团无铅脱脂棉花, 移出有机相, 先弃去 2 mL 后, 再注入 10 mm 比色皿中。

###### 19.1.6.2.3 吸光度测定

将萃取液(19.1.6.2.2)在 510 nm 波长处用双硫脲溶液(19.1.3.11)作参比, 测量吸光度。



#### 19.1.6.2.4 确定铅含量

测得的吸光度扣除空白试验(19.1.6.1)吸光度后,在工作曲线上查出样品的含铅量。

#### 19.1.6.3 工作曲线的绘制

在 100 mL 容量瓶中,分别加入铅标准(19.1.3.14)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL、12.50 mL、15.00 mL,用水定容至 100 mL,然后按 19.1.6.2.1~19.1.6.2.3 操作。将测得的吸光度,扣除零标准的吸光度后,绘制吸光度对含铅量的工作曲线。

#### 19.1.7 分析结果的表述

铅的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——铅的浓度, mg/L;

$m$ ——从工作曲线求得铅的量, mg;

$V$ ——试料体积, mL。

#### 19.1.8 过量干扰物的消除

本法测定中,过量的铋、锡和铊有干扰,这些干扰物质的双硫脲盐与双硫脲铅的最大吸收波长不同,检查干扰是否存在的方法如下:在 510 nm 和 465 nm 处可分别测量其吸光度,从每个波长位置的试料吸光度中扣除同一波长位置空白试验的吸光度,计算出试料吸光度的校正值。求得 510 nm 处吸光度校正值与 465 nm 处吸光度校正值的比值。双硫脲铅为 2.08,双硫脲铋为 1.07。如果分析试料时求得的比值明显小于 2.08,即表明存在干扰。消除方法:取适量已消解的试料于烧瓶中,在 pH 计上用硝酸溶液(19.1.3.5)或氨水溶液(19.1.3.6)调节 pH 至 2.5,移入 250 mL 分液漏斗中,用双硫脲溶液(19.1.3.10)至少萃取 3 次,每次 10 mL,直至三氯甲烷层呈明显绿色。然后用三氯甲烷(19.1.3.1) 20 mL 洗涤,以除去双硫脲(绿色消失),水相待测。

#### 19.1.9 双硫脲提纯

称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中,将所得溶液在分液漏斗中加入 50 mL 氨水(19.1.3.7)振摇,放入水相,重复四次,将所得水相合并,用管颈内塞入一小团脱脂棉花的漏斗过滤,以除去残余三氯甲烷,然后用盐酸或  $\text{SO}_2$  酸化(用  $\text{SO}_2$  酸化为宜。 $\text{SO}_2$  具有还原作用,且不会使溶液引入痕量的金属)。沉淀后的双硫脲,用三氯甲烷萃取几次(每次用 15 mL~20 mL),合并萃取液,用水洗涤几次,于 50°C 水浴上蒸去三氯甲烷,在于燥器中干燥,保存阴暗处备用。

### 19.2 直接火焰原子吸收光谱法

#### 19.2.1 范围

本章规定了用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城市污水中的总铅。

##### 19.2.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为 283.3 nm,浓度范围为 0.2 mg/L~10.0 mg/L。

##### 19.2.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中铅时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应注意基体干扰并进行背景校正。

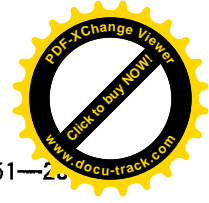
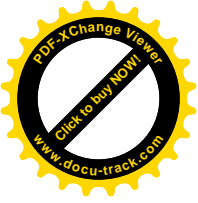
#### 19.2.2 方法原理

样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

#### 19.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

##### 19.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$ g/mL),优级纯。



19.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

19.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ), 优级纯。

高氯酸系易爆物品, 应严格遵守爆炸物品的有关安全规定。

19.2.3.4 50%(V+V)硝酸溶液 将硝酸(19.2.3.1)与等体积水混合。

19.2.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液 将2 mL硝酸(19.2.3.1)缓慢加入到1 000 mL水中。

19.2.3.6 50%(V+V)硝酸溶液 将硝酸(19.2.3.2)与等体积水混合。

19.2.3.7 铅贮备液(1 000 mg/L): 分别称取(1.000±0.001) g 光谱纯金属铅或称取相当量的铅氧化物(光谱纯), 各用硝酸(19.2.3.4)溶解完全后, 并分别转入1 000 mL容量瓶中, 用水稀释至标线。

19.2.3.8 铅标准溶液: 用硝酸溶液(19.2.3.5), 稀释铅贮备溶液(19.2.3.7)配制, 铅溶液的浓度分别为100.00 mg/L。

19.2.3.9 乙炔: 由乙炔钢瓶供给, 纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格。

19.2.3.10 空气由空气压缩机供给。使用时应过滤, 以除去水、油、灰尘等杂质。

#### 19.2.4 仪器

原子吸收分光光度计, 测定铅的铅空心阴极灯。

所用玻璃器皿, 均用硝酸溶液(19.2.3.6)浸泡后, 用水洗净。

#### 19.2.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品, 采样瓶使用前应经洗涤剂洗涤, 用硝酸溶液(19.2.3.6)浸泡, 再用水洗清, 采样后立即用硝酸(19.2.3.1)酸化至pH小于2。

#### 19.2.6 分析步骤

##### 19.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(19.2.3.5), 按19.2.6.2操作。

##### 19.2.6.2 测定

###### 19.2.6.2.1 消解

取摇匀实验室样品100 mL作为试料, 移入250 mL高型烧杯中, 加入5.0 mL硝酸(19.2.3.1), 在电热板上缓慢加热, 浓缩至10 mL左右取下, 沿杯壁加入10 mL硝酸(19.2.3.1)和4 mL高氯酸(19.2.3.3), 如样品污染不严重时, 可用少量过氧化氢代替高氯酸, 继续加热消解至溶液清澈后, 用少量水淋洗杯壁, 加热煮沸, 驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解, 滤入100 mL容量瓶中, 定容待测。

###### 19.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行, 选择测定条件: 波长为283.3 nm; 灯电流为8 mA; 火焰类型为贫燃。

###### 19.2.6.2.3 吸光度测量

仪器用硝酸溶液(19.2.3.5)调零, 待仪器的零点稳定后, 依次将工作溶液(19.2.6.3), 空白试验(19.2.6.1)和已消解溶液(19.2.6.2.1)喷入火焰, 记录吸光度, 将试料的吸光度扣除空白试验吸光度, 在工作曲线上(19.2.6.3)查出铅的含量。

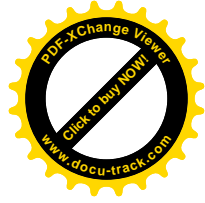
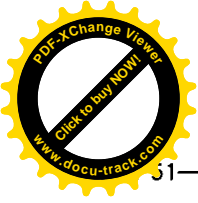
###### 19.2.6.3 工作曲线绘制

于一组100 mL容量瓶中, 分别加入0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL铅标准溶液(19.2.3.8), 加硝酸溶液(19.2.3.5)稀释至标线。此标准系列的浓度分别为0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L。仪器用硝酸溶液(19.2.3.5)调零, 吸入工作溶液测得吸光度, 绘制吸光度对铅含量的工作曲线(与19.2.6.2.3同时进行)。

#### 19.2.7 分析结果的表述

铅的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1\,000}{V}$$



式中：

$c$ ——铅的浓度，mg/L；

$m$ ——工作曲线上查得铅的含量，mg；

$V$ ——试料体积，mL。

### 19.2.8 精密度

对 16 个实验室统一分发 30.00 mg/L 铅的质量控制样品，其标准偏差为 2.54 mg/L，相对标准偏差为 8.61%。

## 19.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

### 19.3.1 范围

本章规定了用原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城市污水中的总铅。

浓度测定范围与仪器的特征有关，定量范围为 0.01 mg/L~0.2 mg/L。

### 19.3.2 方法原理

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 为 3.0 时，与被测金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中，然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

### 19.3.3 试剂

除另有规定外，均用分析纯试剂及去离子水。

#### 19.3.3.1 甲基异丁基甲酮( $C_5H_{12}O$ )。

19.3.3.2 2%(m+V)吡咯烷二硫代氨基甲酸铵( $C_5H_{12}N_2S_2$ )溶液：称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵，于 100 mL 水中溶解，过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮，在分液漏斗中振摇 30 s，分层后放出水相备用，弃去有机相。

19.3.3.3 水饱和甲基异丁基甲酮：在分液漏斗中，将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和，振摇 30 s 弃去水相、有机相备用。

19.3.3.4 10%(m+V)氢氧化钠溶液：称取 10 g 氢氧化钠(NaOH, 优级纯)，溶解于 100 mL 水中。

19.3.3.5 2%(V+V)盐酸溶液：量取 2 mL 盐酸(优级纯)，溶解于 100 mL 水中。

19.3.3.6 铅标准溶液：用硝酸溶液(19.2.3.5)稀释铅贮备溶液(19.2.3.7)配制。铅溶液的浓度分别为 2.00 mg/L。

### 19.3.4 仪器

同 19.2.4。

### 19.3.5 样品

同 19.2.5。

### 19.3.6 分析步骤

#### 19.3.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(19.2.3.5)，按 19.3.6.2 操作。

#### 19.3.6.2 测定

##### 19.3.6.2.1 消解

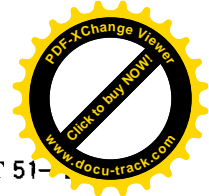
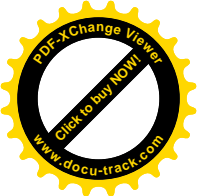
同 19.2.6.2.1。

##### 19.3.6.2.2 螯合萃取

试料消解后用氢氧化钠(19.3.3.4)和盐酸溶液(19.3.3.5)调节 pH 至 3.0，加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(19.3.3.2)，摇匀，加入 10 mL 甲基异丁基甲酮(19.3.3.1)，剧烈振摇 30 s，静置分层，收集有机相。

##### 19.3.6.2.3 仪器调节

仪器严格按照制造厂提供的手册操作，波长为 283.3 nm；灯电流为 8 mA；火焰类型为贫燃，将水饱和甲基异丁基甲酮(19.3.3.3)，吸入火焰。调节仪器零点，并调节火焰状态为浅蓝色。



#### 19.3.6.2.4 吸光度测量

在仪器零点稳定的情况下,依次将空白试验(19.3.6.1),在工作曲线系列(19.3.6.3)和试料(19.3.6.2.2)喷入火焰,记录各自的吸光度。将试料吸光度扣除空白试验吸光度后,在工作曲线上查出铅的含量。

#### 19.3.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 铅标准溶液(19.2.3.8),加硝酸溶液(19.2.3.5)稀释至标线。此铅标准系列的浓度分别为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.00 mg/L、20.00 mg/L。按 19.3.6.2.2、19.3.6.2.3、19.3.6.2.4 步骤操作,测得吸光度,绘制吸光度对铅含量的工作曲线。

#### 19.3.7 分析结果的表述

同 19.2.7。

### 19.4 原子荧光光谱法

#### 19.4.1 范围

本章规定了用原子荧光光谱法测定城市污水中铅的方法。

##### 19.4.1.1 测定范围

本方法测定铅的浓度测定下限 1.93  $\mu\text{g/L}$ 。

##### 19.4.1.2 干扰

在测定条件下,镉、铜、钼对铅的测定有干扰。草酸、硫酸能抑制镉的干扰,铁氰化钾既可作为铅的氧化剂又可抑制铜的干扰,故采用草酸-铁氰化钾作为干扰抑制剂,能有效消除铜、镉及其他元素的干扰。

#### 19.4.2 方法原理

在盐酸、草酸、铁氰化钾溶液中,以硼氢化钾作还原剂使铅生成铅化氢( $\text{PbH}_4$ ),以氩气作为载气,将生成的铅化氢导入电加热石英管炉中进行原子化。铅原子受光辐射后被激发产生电子跃迁,当激发态电子返回基态时发出荧光,此时产生的荧光谱线与铅空心阴极灯发射谱线产生共振。在特定波长下测定所产生的荧光强度,其荧光强度与试样中铅含量成正比。

#### 19.4.3 试剂和材料

除另有说明外均使用分析纯试剂和去离子水(电阻率 $>3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )。

19.4.3.1 硝酸( $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ,优级纯)。

19.4.3.2 硫酸( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ ,优级纯)。

19.4.3.3 高氯酸( $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ,优级纯)。

高氯酸系易爆品,应严格遵守爆炸物品的有关规定操作。

19.4.3.4 (4+1)硝酸+高氯酸消解液:取 1 体积高氯酸(19.4.3.3)与 4 体积硝酸(19.4.3.1)相混合。

19.4.3.5 (1+1)硝酸溶液:取 1 体积硝酸(19.4.3.1)与 1 体积水相混合。

19.4.3.6 草酸:优级纯。

19.4.3.7 1.5%(m+V)硼氢化钾碱溶液:称取硼氢化钾 15.0 g 溶于预先加有 2.0 g 氢氧化钾的水溶液中,用水稀释至 1 000 mL,现用现配。

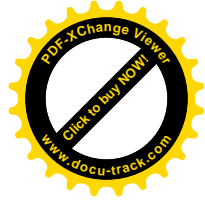
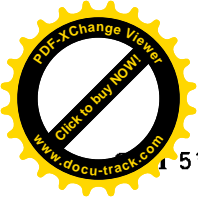
19.4.3.8 4%(m+V)草酸溶液:称取 4.0 g 草酸(优级纯)溶于 100 mL 水中。

19.4.3.9 15%(m+V)铁氰化钾溶液:称取 15 g 铁氰化钾溶于 100 mL 水中。

19.4.3.10 铅储备液:1 000 mg/L(市售的标准物质或用下面的方法自行配制):称取(1.000 $\pm$ 0.001) g 光谱纯金属铅或称取相当的铅氧化物(光谱纯),用硝酸(19.4.3.1)溶解完全后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

19.4.3.11 铅标准溶液(10.0 mg/L):取适量铅储备液(19.4.3.9)用水稀释 100 倍制成。

19.4.3.12 铅标准溶液(0.5 mg/L):取适量铅标准溶液(19.4.3.10)用水稀释 20 倍制成。



19.4.3.13 氩气:纯度>99.99%。

#### 19.4.4 仪器

19.4.4.1 多功能原子荧光分析仪。

19.4.4.2 铅特种空心阴极灯。

19.4.4.3 2.0 mL注射器。

#### 19.4.5 样品

用(1+1)硝酸(19.4.3.5)浸泡洗净的聚乙烯瓶采集样品,样品采集后立即用硝酸(19.4.3.5)酸化至pH<2。

#### 19.4.6 分析步骤

##### 19.4.6.1 空白检验

取50.0 mL水,按19.4.6.3操作。

##### 19.4.6.2 测定

###### 19.4.6.2.1 样品预处理

取50.0 mL实验样品作试料置于锥形瓶中,在电炉上加热浓缩至1 mL左右,取下冷却后加入5.0 mL硝酸-高氯酸消解液(19.4.3.8),加热至冒白烟;然后加入5 mL 50%硝酸(19.4.3.9),再加热至冒白烟;加入适量蒸馏水,再加入3 mL 50%硝酸(19.4.3.9),煮沸几分钟,取下冷却。转移到50 mL容量瓶中并用蒸馏水定容标线。取该溶液25.00 mL至另一50 mL容量瓶中,加入5 mL 4%草酸溶液(19.4.3.11)、5 mL 15%铁氰化钾溶液(19.4.3.12),最后用蒸馏水定容至标线,放置2 h待测。

###### 19.4.6.2.2 测定

用注射器(19.4.4.3)吸取上述备测样品2.0 mL置于氢化物发生器中,盖上磨口塞,按动加液开关,加入硼氢化钾碱溶液(19.4.3.6),按仪器规定的程序测定荧光强度。

##### 19.4.6.3 工作曲线的绘制

分别吸取0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 0.5 mg/L铅标准溶液(19.4.3.11)于一组50 mL容量瓶中,分别加入1.5 mL(1+1)硝酸(19.4.3.5)、5 mL 4%草酸溶液(19.4.3.7)和5 mL 15%铁氰化钾溶液(19.4.3.8),用蒸馏水稀释至刻度,此铅标准系列的浓度分别为0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L、50.0 μg/L,按19.4.6.2.2操作,绘制荧光强度对铅浓度的工作曲线。

#### 19.4.7 分析结果的表述

铅的浓度按下式计算:

$$c = \frac{c_0 \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铅的浓度,μg/L;

$c_0$ ——由工作曲线查得铅的量,μg/L;

$V_1$ ——消解时所取试料体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料定容体积,mL。

#### 19.4.8 精密度和准确度

3个实验室分别对5.00 μg/L、25.0 μg/L两种不同浓度的铅标准样品进行了18次测定,方法相对误差置信范围为(-3.65±2.64)%。

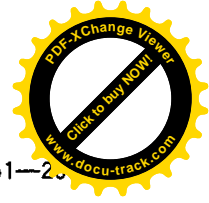
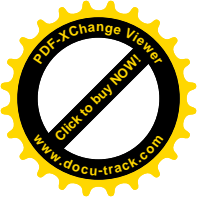
4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(100.2±2.3)%。

### 19.5 石墨炉原子吸收分光光度法

#### 19.5.1 范围

本章规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定城市污水中的铅的方法。





本方法测定铅的浓度测定下限 10.6  $\mu\text{g/L}$ 。

### 19.5.2 方法原理

本方法基于样品经基体改进后,所含铅离子在石墨管内,生成难挥发的化合物,高温蒸发离解为原子蒸气,并吸收铅空心阴极灯发射的共振线,其吸收强度在一定范围内与铅浓度成正比,根据测得的吸收值与标准系列比较进行定量。

### 19.5.3 试剂和材料

分析均用优级纯或分析纯试剂和去离子水(电阻率 $>3\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , $25^\circ\text{C}$ )。

19.5.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ),优级纯。

19.5.3.2 硝酸溶液,50%(V+V):将硝酸(19.5.3.1)与等体积水混合。

19.5.3.3 硝酸溶液,5%(V+V):将 5 mL 硝酸(19.5.3.1)缓慢加入到 95 mL 水中。

19.5.3.4 磷酸二氢铵(120g/L):称取优级纯磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )12 g,加水溶解,并稀释至 100 mL。

19.5.3.5 硝酸镁(50 g/L):称取优级纯硝酸镁( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )5 g,加入溶解并稀释至 100 mL。

19.5.3.6 铅标准贮备液(1.00 g/mL):称取优级纯硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 1.599 g 于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,硝酸(19.5.3.1)10 mL,溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,此液 1.00 mL 含 1.000 mg 铅。

19.5.3.7 铅标准溶液(50.0  $\mu\text{g/mL}$ ):取铅标准储备液(19.5.3.6)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(19.5.3.3)定容,摇匀。此液每毫升含 50.0  $\mu\text{g}$  铅。

19.5.3.8 铅标准使用液(1.00  $\mu\text{g/mL}$ ):取铅标准溶液(19.5.3.7)2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(19.5.3.3)定容,摇匀。此液 1.00 mL 含 1.00  $\mu\text{g}$  铅。

19.5.3.9 高纯氩气。

### 19.5.4 仪器及设备

19.5.4.1 原子吸收分光光度计及其配件:带有氘灯或塞曼背景扣除装置的石墨炉控制装置。

19.5.4.2 铅空心阴极灯。

19.5.4.3 微量自动进样装置或微量定量取样器。

19.5.4.4 所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(19.5.3.3)浸泡后,用水洗净。

### 19.5.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品。采样瓶使用前须经洗涤剂洗涤,用硝酸溶液(19.5.3.3)浸泡,再用水洗清。采样后立即用硝酸溶液(19.5.3.1)酸化至 pH 小于 2。

### 19.5.6 分析步骤

#### 19.5.6.1 空白试验

用超纯水代替试验样品加入与试料等量的硝酸溶液(19.5.3.3),按 19.5.6.2 操作。

#### 19.5.6.2 测定

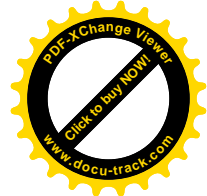
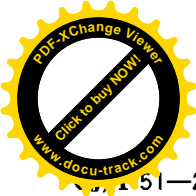
##### 19.5.6.2.1 消解

均匀的实验样品酸化处理后作试料测定铅的总量。

取适量摇匀实验室样品( $V_1$ )(50.0 mL~250 mL)作为试料,移入 250 mL 高型烧杯中,加 5 mL 硝酸溶液(19.5.3.1)。在电热板上缓慢加热保持微沸状态,蒸发到尽可能小的体积(大约 10 mL,但不得出现沉淀和析出盐分)。加入 5 mL 硝酸溶液(19.5.3.1),盖上玻璃表面皿,加热样品使之发生缓慢回流。继续加热,必要时再加入浓硝酸直至消化完全,此时溶液呈清澈浅色。

加入 1 mL~2 mL 硝酸溶液(19.5.3.1),微微加热以后溶解剩余的残渣。用热水冲洗烧杯内壁和玻璃表面皿,过滤。在滤液中加磷酸二氢铵(19.5.3.4)1 mL、硝酸镁溶液(19.5.3.5)0.1 mL,用水定容到 100 mL 容量瓶( $V_2$ )中作试份。





19.5.6.2.2 仪器操作

参照仪器说明书安装石墨炉,并将仪器工作条件和石墨炉原子化参数调整至最佳状态。参考参数(见表5)。

表5 仪器操作参考参数

波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
283.3	120	30	550	20	2 300	6

19.5.6.2.3 工作曲线的绘制

吸取铅标准使用液(19.5.3.8)0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL于5只100 mL容量瓶内,各加磷酸二氢铵溶液(19.5.3.4)10 mL,硝酸镁溶液(19.5.3.5)1 mL,用硝酸溶液(19.5.3.3)定容,摇匀,分别配制成0.0 μg/L、10.0 μg/L、30.0 μg/L、50.0 μg/L、70.0 μg/L铅的标准系列。

19.5.6.2.4 吸光度测定

19.5.6.2.4.1 仪器调零后依次吸取等量(10 μL或20 μL)试剂空白、标准系列和试份注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰或峰面积。

19.5.6.2.4.2 以标准液浓度对应吸收峰或峰面积绘制标准曲线,以试份吸光度在标准曲线上查得试份中铅的浓度(μg/L)。

19.5.7 分析结果的表述

铅的浓度按下式计算:

$$c = \frac{c_0 \times V_2}{V_1}$$

式中:

c——铅的浓度,μg/L;

c<sub>0</sub>——标准曲线上查得的试份中铅的质量浓度,μg/L;

V<sub>1</sub>——消解时试料的取样体积,mL;

V<sub>2</sub>——消解过滤后试料的定容体积,mL。

19.5.8 精密度和准确度

3个实验室分别对5.00 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L三种不同浓度的铅标准样品进行了18次测定,方法相对误差置信范围为(-0.69±3.23)%。

3个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(102.3±2.9)%。

19.6 电感耦合等离子体发射光谱法

19.6.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子发射光谱法测定城市污水中总铅的方法。

19.6.1.1 测定范围

本方法测定总铅的浓度范围为0.030×10<sup>3</sup> mg/L~2.60×10<sup>3</sup> mg/L。

19.6.1.2 干扰

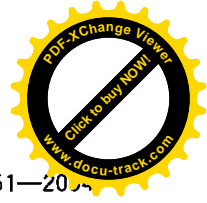
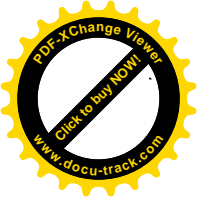
电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

19.6.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

19.6.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。



19.6.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )优级纯。

19.6.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

19.6.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ )优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

19.6.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ )。

19.6.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(19.6.3.1)与等体积的水混合。

19.6.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2.0 mL 硝酸(19.6.3.1)慢慢加入 1 000 mL 水中。

19.6.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(19.6.3.2)与等体积的水混合

19.6.3.8 铅标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001) g 光谱纯铅或称取相当的铅氧化物(光谱纯),用硝酸(19.6.3.1)溶解完全后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

19.6.3.9 铅标准使用液:用硝酸溶液(19.6.3.6)逐级稀释铅标准贮备液(19.6.3.8)成 2.00 mg/L。

19.6.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 19.6.4 仪器

19.6.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

19.6.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(19.6.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 19.6.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(19.6.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(19.6.3.1)酸化至 pH 小于 2。

#### 19.6.6 分析步骤

##### 19.6.6.1 空白试验

用超纯水代替试验样品加入与试料等量的硝酸溶液(19.6.3.1)按 19.6.6.2 操作。

##### 19.6.6.2 测定

###### 19.6.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 的硝酸(19.6.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸(19.6.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入 4.0 mL 高氯酸(19.6.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

###### 19.6.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

###### 19.6.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(19.6.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的铅标准使用液(19.6.3.9)建立元素文件参数,用空白和铅标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(19.6.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 19.6.7 分析结果的表述

铅的浓度按下式计算:

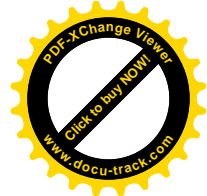
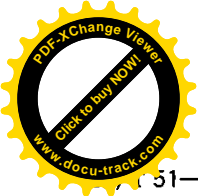
$$c = \frac{M \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铅的浓度, mg/L;

$M$ ——工作曲线上查得的铅元素的浓度, mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积, mL;



$V_2$ ——消解后试料的定容体积, mL。

### 19.6.8 精密度和准确度

5个实验室分别对三种不同浓度的铅标准样品分别进行了30次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.09 \pm 6.38)\%$ 。

5个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(95.1 \pm 9.7)\%$ 。

## 20 城市污水 总铬的测定

### 20.1 二苯碳酰二肼分光光度法

#### 20.1.1 范围

本章规定了用二苯碳酰二肼分光光度法测定城市污水中总铬。

##### 20.1.1.1 测定范围

本方法测定铬的浓度范围为 $0.012 \text{ mg/L} \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 。

##### 20.1.1.2 干扰

本法测定时,三价铁含量大于 $1 \text{ mg/L}$ ,钒含量大于铬含量10倍时,会产生干扰,当干扰严重时,可用铜铁试剂将其络合,用三氯甲烷萃取后,再行测定。

#### 20.1.2 方法原理

在酸性溶液中,三价铬被高锰酸钾氧化成六价铬,六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物,用分光光度法测定。

#### 20.1.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

##### 20.1.3.1 无水乙醇。

20.1.3.2 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

20.1.3.3 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\rho=1.69 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

20.1.3.4 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

20.1.3.5 5%(m+V)高锰酸钾溶液:将50g高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ,优级纯),用水溶解,稀释至1000 mL。

20.1.3.6 20%(m+V)尿素溶液:称取尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 20g用水溶解,稀释至100 mL。

20.1.3.7 50%(V+V)氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):将氨水与等体积水混合。

20.1.3.8 2%(m+V)亚硝酸钠溶液:称取亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )2g,溶于水后,稀释至100 mL。

20.1.3.9 50%(V+V)磷酸:将磷酸与等体积水混合。

20.1.3.10 显色剂:取二苯碳酰二肼( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ )0.2g,溶于100 mL无水乙醇中(20.1.3.1),于棕色瓶中,置冰箱中保存。

20.1.3.11 铬贮备溶液:称取经 $110^\circ\text{C}$ 干燥2h的重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,优级纯)0.2829g $\pm$ 0.0003g,用水溶解后,移入1000 mL容量瓶中,稀释至标线,此溶液1 mL含0.10 mg铬。

20.1.3.12 铬标准溶液:吸取5.00 mL铬贮备溶液(20.1.3.11)于500 mL容量瓶中,用水稀释至标线,标准溶液1 mL含1.00  $\mu\text{g}$ 铬,用时现配。

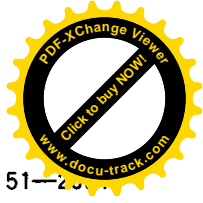
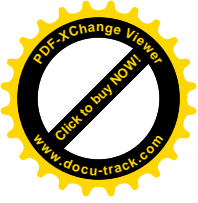
#### 20.1.4 仪器

分光光度计。

使用的玻璃器皿,均用50%(V+V)硝酸浸泡后,用水洗净。

#### 20.1.5 样品

样品用玻璃瓶采集,此瓶预先经洗涤剂洗涤,50%(V+V)硝酸溶液浸泡,再用水洗净。采样后立



即用硝酸调节 pH 小于 2, 24 h 内测定。

## 20.1.6 分析步骤

### 20.1.6.1 空白试验

取 50.0 mL 水, 按 20.1.6.2.1~20.1.6.2.3 操作, 用所得吸光度从工作曲线上查得空白值。

若空白值超出置信区间时应检查原因, 空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

### 20.1.6.2 测定

#### 20.1.6.2.1 消解

取 50.0 mL 实验室样品作为试料放入高型烧杯中, 加入 5 mL 硝酸(20.1.3.4), 在电热板上加热, 蒸发至 10 mL 左右, 取下冷却, 加入 5 mL 硝酸(20.1.3.4), 5 mL 硫酸(20.1.3.2), 继续加热至大量白烟出现, 如消解溶液不清澈。再添加硝酸(20.1.3.4)消解, 直至溶液清澈为止, 然后用热水洗涤过滤, 定容至 50 mL, 待用。

#### 20.1.6.2.2 高锰酸钾氧化三价铬

取适量消解液(20.1.6.2.1)置于 100 mL 烧杯中, 用氨水(20.1.3.7)调节溶液至中性, 加入 0.5 mL 磷酸(20.1.3.9), 加水至 50 mL 左右, 滴加高锰酸钾溶液(20.1.3.5)使溶液呈紫红色, 在电热板上煮沸至 20 mL 左右, 如紫红色褪去, 需要添加高锰酸钾溶液, 保持紫红色不褪, 取下冷却后, 加 1 mL 尿素溶液(20.1.3.6), 摇匀, 再逐滴加入亚硝酸钠溶液(20.1.3.8), 每加一滴充分摇匀, 至紫红色刚消失为止, 待溶液不再有气泡, 移至 50 mL 比色管中, 用水稀释至标线。

#### 20.1.6.2.3 吸光度测量

向比色管中加入 2 mL 显色剂(20.1.3.10), 摇匀, 放置 10 min, 用 10 mm 比色皿, 在 540 nm 波长下, 以水作参比, 测量吸光度。

#### 20.1.6.2.4 确定铬的含量

将试料的吸光度扣除空白试验的吸光度从校准曲线上查得总铬含量。

### 20.1.6.3 工作曲线绘制

在 9 只 100 mL 烧杯中, 分别加入 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铬标准溶液(20.1.3.12), 按 20.1.6.2.1~20.1.6.2.3 操作, 从测得的吸光度, 扣除零标准吸光度后绘制吸光度对总铬含量的工作曲线。

## 20.1.7 分析结果的表述

总铬的浓度按下式计算:

$$c = \frac{M \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——总铬的浓度, mg/L;

$M$ ——从工作曲线上查得的总铬含量, mg;

$V$ ——用于显色的消解液体积, mL。

## 20.1.8 精密度

7 个实验室测定含铬 0.080 mg/L 的统一标准溶液, 相对标准偏差为 1.4%, 相对误差为 -0.75%。

## 20.2 火焰原子吸收分光光度法

### 20.2.1 范围

本章规定了用原子吸收光谱法中直接法测定城市污水中总铬的方法。

#### 20.2.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关, 表中列出的是 PE5100 原子吸收分光光度仪的测定范围(见表 6)。

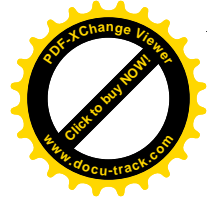
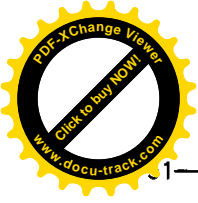


表 6 原子吸收分光光度仪的测定范围

波长/nm	浓度范围/(mg/L)
357.9	0.10~5.0

## 20.2.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中总铬时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应注意基体干扰并进行背景校正。

## 20.2.2 方法原理

样品吸入火焰后,被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较,即可算出其浓度。

## 20.2.3 试剂与材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

20.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ mg/L}$ ),优级纯。

20.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ mg/L}$ )。

20.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ mg/L}$ ),优级纯。

20.2.3.4 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(20.2.3.1)与等体积的水混合。

20.2.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2 mL 硝酸(20.2.3.1)慢慢地加入 1 000 mL 水中。

20.2.3.6 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(20.2.3.2)与等体积的水混合。

20.2.3.7 铬贮备液(1 000 mg/L):准确称取 0.373 g 于 105℃ 干燥至恒重的重铬酸钾( $\text{K}_2\text{CrO}_7$ , 基准试剂),溶于含有氢氧化钠溶液的少量水中,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,转入聚四氟乙烯瓶中贮存,铬的浓度为 1 000 mg/L。

20.2.3.8 铬标准溶液(50 mg/L):用硝酸(20.2.3.5)稀释铬贮备溶液(20.2.3.7)配制,此溶液中铬的浓度为 50 mg/L。

20.2.3.9 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得亮黄色富燃火焰为合格。

20.2.3.10 空气:由空气压缩机供给使用时应过滤,以去除水、油、灰尘等杂物。

20.2.3.11 氩气:高纯。

## 20.2.4 仪器

20.2.4.1 原子吸收分光光度计及其配件:带有氘灯或塞曼背景扣除装置的石墨炉控制装置、铬空心阴极灯。

20.2.4.2 微量自动进样装置或微量定量取样器。

20.2.4.3 所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(20.2.3.3)浸泡后,用水洗净。

## 20.2.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品,采得后立即加硝酸(20.2.3.1)酸化至 pH 小于 2。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤,硝酸溶液(20.2.3.6)浸泡,再用水冲净。

## 20.2.6 分析步骤

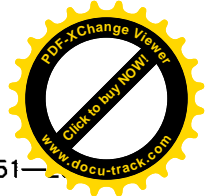
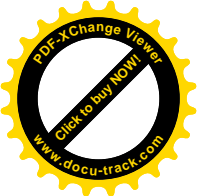
## 20.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(20.2.3.5)按 20.2.6.2 操作。

## 20.2.6.2 测定

## 20.2.6.2.1 消解

取摇匀的实验室样品 100 mL 作为试料( $V_1$ ),移入 250 mL 的高型烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸(20.2.3.1),在电热板上缓慢加热至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(20.2.3.1)和 4 mL 高氯酸(20.2.3.3)。如果样品污染不严重,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液



清激,用少量水淋洗杯壁加热煮沸,驱赶氯气和氮氧化物,加热溶解,滤入 100 mL 容量瓶中( $V_2$ )定容待测。

#### 20.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按照制造厂提供的操作手册进行(见表 7)。

表 7 仪器操作条件

波长/nm	灯电流/mA	火焰类型
357.9	8	富燃

#### 20.2.6.2.3 吸光度的测量

仪器用硝酸溶液(20.2.3.5)调零,待仪器的零点稳定后,依次将工作溶液(20.2.6.3),空白溶液(20.2.6.1)和已消解溶液(20.2.6.2.1)喷入火焰,记录吸光度,将试料的吸光度扣除空白试验的吸光度,在工作曲线(20.2.6.3)上查出被测元素的含量。

#### 20.2.6.3 工作曲线的绘制

在 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(20.2.3.5)稀释铬标准溶液(20.2.3.8),配制 5 种浓度(也可以根据检测需要相应增加)的工作溶液,使其浓度范围包括试料中被测铬的浓度:0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L。绘制吸光度对浓度的工作曲线(与 20.2.6.2.3 同时进行)。

#### 20.2.7 分析结果的表述

铬的浓度按下式计算:

$$c = \frac{M \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铬的浓度, mg/L;

$M$ ——工作曲线上查得的铬浓度, mg/L;

$V_1$ ——消解时所取试料体积, mL;

$V_2$ ——试料消解后定容体积, mL。

#### 20.2.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对 0.400 mg/L、2.00 mg/L、3.60 mg/L 三种不同浓度的总铬标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(0.22±3.28)%。

3 个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(98.7±7.7)%。

### 20.3 电感耦合等离子体发射光谱法

#### 20.3.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总铬的方法。

##### 20.3.1.1 测定范围

本方法测定总铬的浓度范围为 0.008 mg/L~800 mg/L。

##### 20.3.1.2 干扰

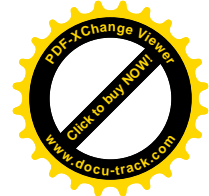
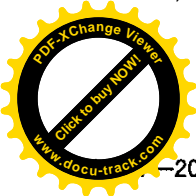
电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

#### 20.3.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子体炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

#### 20.3.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。



20.3.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL)优级纯。

20.3.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL)。

20.3.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67$  g/mL)优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

20.3.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18$  g/mL)。

20.3.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(20.3.3.1)与等体积的水混合。

20.3.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL 硝酸(20.3.3.1)慢慢加入1 000 mL 水中。

20.3.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(20.3.3.2)与等体积的水混合。

20.3.3.8 铬标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001) g 光谱纯铬或称取相当的铬氧化物(光谱纯),用硝酸(20.3.3.1)溶解完全后,移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

20.3.3.9 铬标准使用液:用硝酸溶液(20.3.3.6)逐级稀释铬标准贮备液(20.3.3.8)成2.00 mg/L。

20.3.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 20.3.4 仪器

20.3.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

20.3.4.2 所有玻璃器皿均需硝酸(20.3.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 20.3.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(20.3.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(20.3.3.1)酸化至pH 小于2。

#### 20.3.6 分析步骤

##### 20.3.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(20.3.3.6)按20.3.6.2 操作。

##### 20.3.6.2 测定

###### 20.3.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL 高型烧杯中,加入5.0 mL 的硝酸(20.3.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL 硝酸(20.3.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL 高氯酸(20.3.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL 容量瓶中待测。

###### 20.3.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

###### 20.3.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(20.3.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的铬标准使用液(20.3.3.9)建立元素文件参数,用空白和铬标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(20.3.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 20.3.7 分析结果的表述

铬的浓度按下式计算:

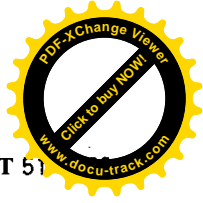
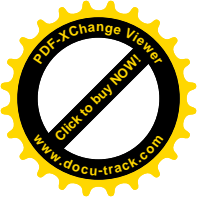
$$c = \frac{M \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铬的浓度, mg/L;

$M$ ——工作曲线上查得的铬元素的浓度, mg/L;





$V_1$ ——消解时试料的取用体积, mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积, mL。

### 20.3.8 精密度和准确度

4个实验室分别对 5.65 mg/L、0.565 mg/L、0.301 mg/L 三种不同浓度的铬标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.49 \pm 5.06)\%$ 。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.3 \pm 6.5)\%$ 。

## 21 城市污水 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

### 21.1 范围

本章规定了用二苯碳酰二肼分光光度法测定城市污水中的六价铬。

#### 21.1.1 测定范围

本方法测定六价铬的浓度范围为 0.012 mg/L~1.0 mg/L。

#### 21.1.2 干扰

本法测定中,三价铁含量大于 1 mg/L 或钒含量大于铬含量 10 倍时,干扰测定。

### 21.2 方法原理

在酸性溶液中六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,用分光光度法测定。

### 21.3 试剂和材料

除另有说明外,均用分析纯试剂及去离子水。

#### 21.3.1 无水乙醇( $C_2H_5OH$ )。

21.3.2 50%(V+V)硫酸溶液:将硫酸( $H_2SO_4$ ,  $\rho=1.84$  g/mL,优级纯)缓慢地加入到同体积水中,混匀。

21.3.3 50%(V+V)磷酸:将磷酸( $H_3PO_4$ ,  $\rho=1.69$  g/mL,优级纯)与等体积水混合。

21.3.4 50%(V+V)氨水溶液:将氨水( $NH_3 \cdot H_2O$ ,  $\rho=0.90$  g/mL)与等体积水混合。

21.3.5 20%(m+V)硫酸铵溶液:取 20 g 硫酸铵 $[(NH_4)_2SO_4]$ ,溶于水中。稀释至 100 mL。

21.3.6 9%(m+V)硫酸铝钾溶液:将 45 g 硫酸铝钾溶于水中,稀释至 500 mL。

21.3.7 显色剂:将 0.2 g 二苯碳酰二肼( $C_{13}H_{24}N_4O$ ),溶于 100 mL 无水乙醇中(3.1),摇匀,于棕色瓶中,置冰箱中保存。

21.3.8 铬贮备溶液:称取经 110℃干燥 2 h 的重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ , 优级纯)( $0.2829 \pm 0.0003$ ) g,用水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,摇匀,此溶液 1 mL 含 100.00  $\mu$ g 六价铬。

21.3.9 铬标准溶液:吸取 5.00 mL 铬贮备溶液(21.3.8),放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,此溶液为 1 mL 含 5.00  $\mu$ g 六价铬,用时现配。

### 21.4 仪器

分光光度计。

所有玻璃器皿,经洗涤洗净,用 50%(V+V)硝酸浸泡,再用水清洗。

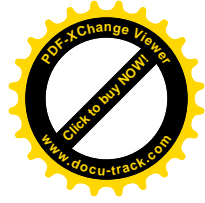
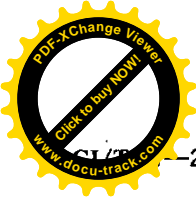
### 21.5 样品

样品采集于玻璃瓶中,用氨水调节 pH 值为 8,24 h 内进行测定。

### 21.6 分析步骤

#### 21.6.1 空白试验

取与试料等量的去离子水,按 21.6.2.1、21.6.2.2 操作。用所得吸光度从工作曲线上查得空白值。若空白值超出置信区间时应检查原因,空白置信区间可按 25.2.7 确定。



## 21.6.2 测定

### 21.6.2.1 样品处理

取适量实验室样品作为试料,放入 100 mL 烧杯中,加数滴硫酸(21.3.2)酸化,再加 5 mL 硫酸铵溶液(21.3.5)及 2 mL 硫酸铝钾溶液(21.3.6),用水稀释至 50 mL 左右,滴加氨水(21.3.4)调节溶液 pH 约 7.5,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释到标线,摇匀,用慢速滤纸过滤,弃去最初滤液 10 mL~20 mL,取 50 mL 滤液于 50 mL 比色管中,待用。

### 21.6.2.2 显色和测光度测量

在比色管中加入 0.5 mL 硫酸溶液(21.3.2),0.5 mL 磷酸溶液(21.3.3),摇匀,再加 2 mL 显色剂(21.3.7)摇匀,10 min 后,在 540nm 波长处,用 10 mL 比色皿,以水作参比,测定吸光度。

### 21.6.2.3 确定铬的含量

将试料的吸光度扣除空白试验吸光度,从工作曲线上查得六价铬含量。

## 21.6.3 工作曲线绘制

在 8 只 100 mL 烧杯中,分别加入铬标准溶液(21.3.9)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL,用水稀释至 10 mL 左右,然后按 21.6.2.1、21.6.2.2 操作,从测得的吸光度扣除零标准吸光度后绘制吸光度对六价铬含量的工作曲线。

## 21.7 分析结果的表述

六价铬的浓度按下式计算:

$$c = \frac{M \times 1000}{V}$$

式中:

$c$ ——六价铬的浓度, mg/L;

$M$ ——工作曲线上查得的六价铬含量, mg;

$V$ ——试料体积, mL。

## 21.8 精密度

实验室内对不同污水样品中加标 0.200 mg/L 的六价铬,进行 17 次测定,平均回收率为 97.5%,相对标准偏差 14.1%。

## 22 城市污水 总镉的测定

### 22.1 双硫脲分光光度法

#### 22.1.1 范围

本章规定了双硫脲分光光度法测定城市污水中的总镉。

##### 22.1.1.1 测定范围

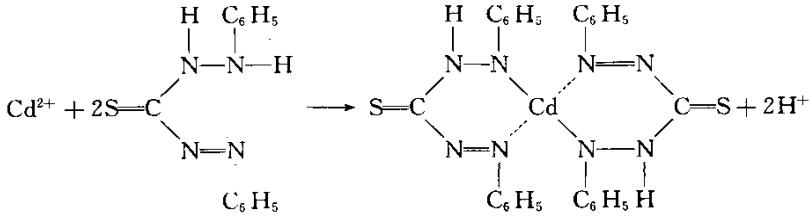
本法测定镉的浓度范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L,当浓度高于 0.05 mg/L 时,可适当稀释后再行测定。

##### 22.1.1.2 干扰

在强碱性介质中,有酒石酸盐存在时,20 mg/L 铅、30 mg/L 锌、4 mg/L 锰、4 mg/L 铁、20 mg/L 镁,对镉的测定无干扰。

##### 22.1.2 方法原理

在强碱性溶液中,镉离子与双硫脲生成红色络合物,在波长 518 nm 处比色测定,其反应如下:



### 22.1.3 试剂和材料

除另有说明外,均用分析纯试剂及去离子水。

22.1.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

22.1.3.2 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ )。

22.1.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ )。

高氯酸是易爆物,使用时务必遵守爆炸物品的有关安全规定。

22.1.3.4 三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )。

22.1.3.5 2%(V+V)硝酸溶液:将 20 mL 硝酸(22.1.3.1)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

22.1.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2 mL 硝酸(22.1.3.1)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

22.1.3.7 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=6 \text{ mol/L}$ ,500 mL 盐酸(22.1.3.4)用水稀释至 1 000 mL。

22.1.3.8 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=6 \text{ mol/L}$ ,溶解 240 g 氢氧化钠于煮沸放冷的水中,稀释至 1 000 mL。

22.1.3.9 20%(m+V)盐酸羟胺溶液:称取 20 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中。

22.1.3.10 40%氢氧化钠和 1%氰化钾的混合溶液:取 400 g 氢氧化钠和 10 g 氰化钾溶于水并稀释至 1 000 mL,贮存于聚乙烯瓶中。

氰化钾剧毒,配制时应特别小心,避免沾污皮肤,禁止用嘴来吸移液管。

22.1.3.11 40%氢氧化钠和 0.05%氰化钾的混合溶液 取 400 g 氢氧化钠和 0.5 g 氰化钾溶于水并稀释到 1 000 mL,贮存于聚乙烯瓶中。

22.1.3.12 50%(m+V)酒石酸钾钠溶液:100 g 四水酒石酸钾钠( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶于水并稀释至 200 mL。

22.1.3.13 2%(m+V)酒石酸溶液:20 g 酒石酸( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )溶于水,稀释至 1 000 mL 置于冰箱中保存。

22.1.3.14 0.2%(m+V)双硫脲贮备液:取 0.5 g 纯净双硫脲( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ )溶于 250 mL 三氯甲烷中,于冰箱中避光保存。(双硫脲提纯方法见 22.1.9)。

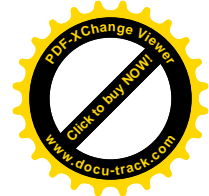
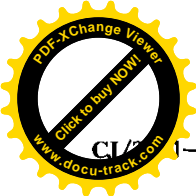
22.1.3.15 0.01%(m+V)双硫脲溶液:将双硫脲溶液(22.1.3.14)用三氯甲烷(22.1.3.4)稀释 20 倍。用时现配。

22.1.3.16 0.002%(m+V)双硫脲溶液:将双硫脲溶液(22.1.3.15)用三氯甲烷(22.1.3.4)稀释 5 倍左右,在 510 nm 波长处,用三氯甲烷作参比,以 10 mm 比色皿测定其透光率,使其透光率在(40±1)%。用时现配。

22.1.3.17 镉贮备溶液(100 mg/L):准确称取含量为 99.9%的金属镉(0.100 0±0.000 1) g 或称取(0.114 2±0.000 1) g 氧化镉(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(22.1.3.7)及 0.5 mL 硝酸(22.1.3.1),温热至完全溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,贮于聚乙烯瓶中。

22.1.3.18 镉标准溶液(1.00 mg/L):吸取 5.00 mL 镉贮备液(22.1.3.17)放入 500 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(22.1.3.2),再用水稀释至标线,摇匀后贮于聚乙烯瓶中。

22.1.3.19 0.1%(m+V)百里酚蓝溶液:溶解 0.1 g 百里酚蓝于 100 mL 乙醇中。



#### 22.1.4 仪器

##### 22.1.4.1 分光光度计。

22.1.4.2 125 mL 及 250 mL 分液漏斗。所用玻璃器皿,使用前应预先用盐酸溶液(22.1.3.7)浸泡,然后用自来水,和去离子水冲洗洗净。

#### 22.1.5 样品

样品须用聚乙烯瓶采集,盛器应预先在硝酸溶液(22.1.3.5)中浸泡 24 h。用水洗洁后使用。样品采集后应立即用硝酸(22.1.3.1)调节至 pH 小于 2。

#### 22.1.6 分析步骤

##### 22.1.6.1 空白试验

取 100 mL 去离子水,按 22.1.6.2.1~22.1.6.2.4 操作。用所得吸光度查得空白值。

若空白值超出置信区间时,应检查原因,空白值的置信区间可按 25.2.7 确定。

##### 22.1.6.2 测定

###### 22.1.6.2.1 消解

取 100 mL 实验室样品作为试料,加 5 mL 硝酸(22.1.3.1),于电热板上加热消解到 10 mL 左右,取下冷却,再加入 5 mL 硝酸(22.1.3.1),4 mL 高氯酸(22.1.3.3)(如样品污染不严重,可用少量过氧化氢代替高氯酸),继续加热至溶液清澈,如溶液不清澈,可再加硝酸 5 mL 和高氯酸 2 mL 直至消解溶液清澈为止。最后热水溶解,过滤用硝酸溶液(22.1.3.6)洗涤,定容至 100 mL,移入 250 mL 分液漏斗。

###### 22.1.6.2.2 pH 调节

向 250 mL 分液漏斗加入 3 滴百里酚蓝乙醇溶液(22.1.3.19),用氢氧化钠溶液(22.1.3.8)或盐酸溶液(22.1.3.7),调节溶液刚至稳定的黄色,此时 pH 值为 2.8。

###### 22.1.6.2.3 萃取显色

22.1.6.2.3.1 依次加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液(22.1.3.12),5 mL 氢氧化钠和氰化钾的混和溶液(22.1.3.10),1 mL 盐酸羟胺溶液(22.1.3.9),每加入一种试剂后均需充分摇匀。最后加 15 mL 双硫脲三氯甲烷溶液(22.1.3.15),振摇 1 min,此步骤应迅速进行。

22.1.6.2.3.2 另取 125 mL 分液漏斗,加入 25 mL 冷却的酒石酸(22.1.3.13)溶液,然后放入双硫脲三氯甲烷萃取液(22.1.6.2.3.1),用 10 mL 三氯甲烷(22.1.3.4)洗涤 250 mL 分液漏斗,并入 125 mL 分液漏斗。(注意:切勿将水放入 125 mL 分液漏斗中)。

22.1.6.2.3.3 将 125 mL 分液漏斗振摇 2 min 后,弃去三氯甲烷层,再加入三氯甲烷(22.1.3.4) 5 mL,振 1 min,弃去三氯甲烷层。

22.1.6.2.3.4 依次向 125 mL 分液漏斗中加入 0.25 mL 盐酸羟胺(22.1.3.9)、15 mL 双硫脲溶液(22.1.3.16)、5 mL 氢氧化钠和氰化钾的混和溶液(22.1.3.11),立即振摇 2 min,静止分层,在分液漏斗管颈中塞入一小团无镉脱脂棉花,将双硫脲三氯甲烷溶液滤入 30 mm 比色皿中,待测定。

###### 22.1.6.2.4 吸光度测量

在波长 518 nm 处,以三氯甲烷为参比,测量吸光度。

###### 22.1.6.2.5 确定镉含量

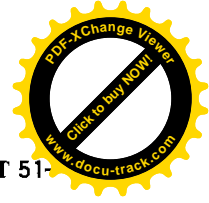
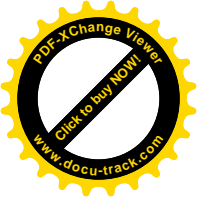
将测得的吸光度扣除空白吸光度后从工作曲线上查得镉含量。

##### 22.1.6.3 工作曲线绘制

分别取镉标准溶液(22.1.3.18)0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL,用水补足到 100 mL,然后按 22.1.6.2.1~22.1.6.2.4 操作,测得的各标准吸光度扣除零标准吸光度后,绘制吸光度对镉量的曲线。

#### 22.1.7 分析结果的表述

镉的浓度由下式计算:



$$c = \frac{M \times 1\,000}{V}$$

式中:

$c$ ——镉的浓度, mg/L;

$M$ ——从工作曲线上求镉得量, mg;

$V$ ——试料体积, mL。

结果以二位有效数字表示。

### 22.1.8 精密度

测定含镉量为 0.020 mg/L 标准样品, 实验室内相对标准偏差为 1.6%。

### 22.1.9 双硫脲提纯

称取 0.5 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中, 将所得溶液在分液漏斗中加入 50 mL 1%(V/V) 氨水振摇, 放入水相, 重复四次, 将所得水相合并, 用管颈内塞入一小团脱脂棉花的漏斗过滤, 以除去残余三氯甲烷, 然后用盐酸或  $\text{SO}_2$  酸化(用  $\text{SO}_2$  酸化为宜。  $\text{SO}_2$  具有还原作用, 且不会使溶液引入痕量的金属)。沉淀后的双硫脲, 用三氯甲烷萃取几次(每次用 15 mL~20 mL), 合并萃取液, 用水洗涤几次, 于 50℃ 水浴上蒸去三氯甲烷, 在干燥器中干燥, 保存阴暗处备用。

## 22.2 直接火焰原子吸收光谱法

### 22.2.1 范围

本章规定了用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城市污水中的总镉。

#### 22.2.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关, 波长为 228.8 nm, 浓度范围为 0.05 mg/L~1.0 mg/L。

#### 22.2.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中镉时, 通常干扰不太严重, 但当碱金属、碱土金属的盐类太高时, 会影响测定的准确度, 应注意基体干扰并进行背景校正。

#### 22.2.2 方法原理

样品吸入火焰后被测元素成基态原子, 对特征谱线产生吸收, 在一定条件下, 特征谱线的强度变化, 与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

#### 22.2.3 试剂和材料

除另有规定外, 均用分析纯试剂及去离子水。

22.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL), 优级纯。

22.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL)。

22.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67$  g/mL), 优级纯。

高氯酸系易爆物品, 应严格遵守爆炸物品的有关安全规定。

22.2.3.4 50%(V+V)硝酸溶液: 将硝酸(22.2.3.1)与等体积水混合。

22.2.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液: 将 2 mL 硝酸(22.2.3.1)缓慢加入到 1 000 mL 水中。

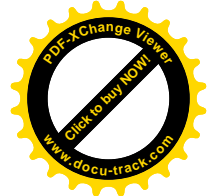
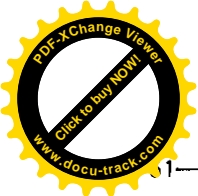
22.2.3.6 50%(V+V)硝酸溶液: 将硝酸(22.2.3.2)与等体积水混合。

22.2.3.7 镉贮备液(1 000 mg/L): 分别称取(1.000±0.001) g 光谱纯金属镉或称取相当量的镉氧化物(光谱纯), 各用硝酸(22.2.3.4)溶解完全后, 并分别转入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

22.2.3.8 镉标准溶液: 用硝酸溶液(22.2.3.5), 稀释镉贮备溶液(22.2.3.7)配制, 镉溶液的浓度分别为 10.00 mg/L。

22.2.3.9 乙炔: 由乙炔钢瓶供给, 纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格。

22.2.3.10 空气由空气压缩机供给。使用时应过滤, 以除去水、油、灰尘等杂质。



## 22.2.4 仪器

原子吸收分光光度计,测定镉的镉空心阴极灯。

所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(22.2.3.6)浸泡后,用水洗净。

## 22.2.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品,采样瓶使用前应经洗涤剂洗涤,用硝酸溶液(22.2.3.6)浸泡,再用水洗清,采样后立即用硝酸(22.2.3.1)酸化至 pH 小于 2。

## 22.2.6 分析步骤

### 22.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(22.2.3.5),按 22.2.6.2 操作。

### 22.2.6.2 测定

#### 22.2.6.2.1 消解

取摇匀实验室样品 100 mL 作为试料,移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸(22.2.3.1),在电热板上缓慢加热,浓缩至 10 mL 左右取下,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(22.2.3.1)和 4 mL 高氯酸(22.2.3.3),如样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测。

#### 22.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按照制造厂提供的操作手册进行,选择测定条件:波长为 228.8 nm;灯电流为 8 mA;火焰类型为贫燃。

#### 22.2.6.2.3 吸光度测量

仪器用硝酸溶液(22.2.3.5)调零,待仪器的零点稳定后,依次将工作溶液(22.2.6.3),空白试验(22.2.6.1)和已消解溶液(22.2.6.2.1)喷入火焰,记录吸光度,将试料的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上(22.2.6.3)查出被测元素的含量。

### 22.2.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 镉标准溶液(22.2.3.8),加硝酸溶液(22.2.3.5)稀释至标线。此镉标准系列的浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。仪器用硝酸溶液(22.2.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对镉含量的工作曲线(与 22.2.6.2.3 同时进行)。

仪器用硝酸溶液(22.2.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对镉含量的工作曲线(与 22.2.6.2.3 同时进行)。

## 22.2.7 分析结果的表述

镉的浓度按下式计算:

$$c = \frac{M \times 1\,000}{V}$$

式中:

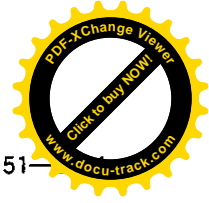
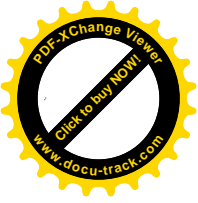
$c$ ——镉的浓度, mg/L;

$M$ ——工作曲线上查得镉的含量, mg;

$V$ ——试料体积, mL。

## 22.2.8 精密度

对 16 个实验室统一分发 0.400 mg/L 镉的质量控制样品,其标准偏差为 0.039 mg/L,相对标准偏差为 9.38%。



## 22.3 螯合萃取火焰原子吸收光谱法

### 22.3.1 范围

本章规定了用原子吸收光谱法中的螯合萃取法测定城市污水中的总镉。

浓度测定范围与仪器的特征有关,定量范围为 0.001 mg/L~0.05 mg/L。

### 22.3.2 方法原理

吡咯烷二硫代氨基甲酸铵在 pH 为 3.0 时,与被测金属离子螯合后萃入甲基异丁基甲酮中,然后将有机相吸入火焰进行原子吸收光谱测定。

### 22.3.3 试剂

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

#### 22.3.3.1 甲基异丁基甲酮(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O)。

22.3.3.2 2%(m+V)吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)溶液:称取 2.0 g 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵,于 100 mL 水中溶解,过滤后加入等体积的甲基异丁基甲酮,在分液漏斗中振摇 30 s,分层后放出水相备用,弃去有机相。

22.3.3.3 水饱和甲基异丁基甲酮:在分液漏斗中,将一份甲基异丁基甲酮和一份水混和,振摇 30 s 弃去水相、有机相备用。

22.3.3.4 10%(m+V)氢氧化钠溶液:称取 10 g 氢氧化钠(NaOH,优级纯),溶解于 100 mL 水中。

22.3.3.5 2%(V+V)盐酸溶液:量取 2 mL 盐酸(优级纯),溶解于 100 mL 水中。

22.3.3.6 镉标准溶液:镉用硝酸溶液(22.2.3.5)稀释镉贮备溶液(22.2.3.7)配制。镉溶液的浓度为 0.500 mg/L。

### 22.3.4 仪器

同 22.2.4。

### 22.3.5 样品

同 22.2.5。

### 22.3.6 分析步骤

#### 22.3.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(22.2.3.5),按 22.3.6.2 操作。

#### 22.3.6.2 测定

##### 22.3.6.2.1 消解

同 22.2.6.2.1。

##### 22.3.6.2.2 螯合萃取

试料消解后用氢氧化钠(22.3.3.4)和盐酸溶液(22.3.3.5)调节 pH 至 3.0,加 5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(22.3.3.2),摇匀,加入 10 mL 甲基异丁基甲酮(22.3.3.1),剧烈振摇 30 s,静止分层,收集有机相。

##### 22.3.6.2.3 仪器调节

仪器严格按照制造厂提供的手册操作,选择测定条件:波长为 228.8 nm;灯电流为 8 mA;火焰类型为贫燃,将水饱和甲基异丁基甲酮(22.3.3.3),吸入火焰。调节仪器零点,并调节火焰状态为浅蓝色。

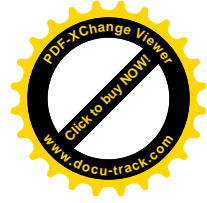
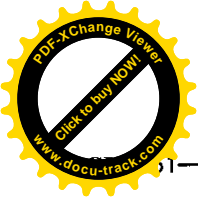
##### 22.3.6.2.4 吸光度测量

在仪器零点稳定的情况下,依次将空白试验(22.3.6.1),在工作曲线系列(22.3.6.3)和试料(22.3.6.2.2)喷入火焰,记录各自的吸光度。将试料吸光度扣除空白试验吸光度后,在工作曲线上查出测定元素镉的含量。

##### 22.3.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 镉标准溶液(22.2.3.8),加硝酸溶液(22.2.3.5)稀释至标线。此镉标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、





0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。按 22.3.6.2.2、22.3.6.2.3、22.3.6.2.4 步骤操作，测得吸光度，绘制吸光度对镉含量的工作曲线。

### 22.3.7 分析结果的表述

同 22.2.7。

## 22.4 石墨炉原子吸收分光光度法

### 22.4.1 范围

本章规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定城市污水中镉的方法。

### 22.4.2 方法原理

本方法基于样品经基体改进后，所含镉离子在石墨管内，生成难挥发的化合物，高温蒸发分解为原子蒸气，并吸收镉空心阴极灯发射的共振线，其吸收强度在一定范围内与镉浓度成正比。因此，在其他条件不变的情况下，根据测得的吸收值与标准系列比较定量。

### 22.4.3 试剂和材料

所用水均为去离子水

22.4.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ )，优级纯。

22.4.3.2 50% (V+V) 硝酸溶液：将硝酸(22.4.3.1)与等体积水混合。

22.4.3.3 5% (V+V) 硝酸溶液：将 5 mL 硝酸(22.4.3.1)缓慢加入到 95 mL 水中。

22.4.3.4 磷酸二氢铵 (120 g/L)：称取优级纯磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )12 g，加水溶解，并稀释至 100 mL。

22.4.3.5 硝酸镁(50 g/L)：称取优级纯硝酸镁[ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ]5 g，加入溶解并稀释至 100 mL。

22.4.3.6 镉标准储备液(1.00 mg/mL)：称取 1.000 0 g 金属镉(光谱纯)或相应量的氧化镉(光谱纯)，加入 5 mL 硝酸溶液(22.4.3.2)溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。此液 1.00 mL 含 1.000 mg 镉。

22.4.3.7 镉标准溶液(10  $\mu\text{g/mL}$ )：取镉标准储备液(22.4.3.6)5.00 mL 于 500 mL 容量瓶中，加硝酸溶液(22.4.3.3)定容，摇匀。此液每毫升含 10.0  $\mu\text{g}$  镉。

22.4.3.8 镉标准使用液(100 ng/mL)：取镉标准溶液(22.4.3.7)5.00 mL 于 500 mL 容量瓶中，加硝酸溶液(22.4.3.3)定容，摇匀。此液 1.00 mL 含 100 ng 镉。

22.4.3.9 氩气：高纯。

### 22.4.4 仪器及设备

22.4.4.1 原子吸收分光光度计及其配件：带有氙灯或塞曼背景扣除装置的石墨炉控制装置、镉空心阴极灯。

22.4.4.2 微量自动进样装置或微量定量取样器。

22.4.4.3 所用玻璃器皿，均用硝酸溶液(22.4.3.3)浸泡后，用水洗净。

### 22.4.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品，采样瓶使用前经洗涤剂洗涤，用硝酸溶液(22.4.3.3)浸泡，再用水洗清。采样后立即用硝酸溶液(22.4.3.1)酸化至 pH 小于 2。

### 22.4.6 分析步骤

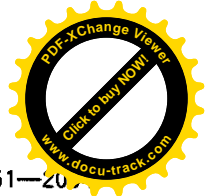
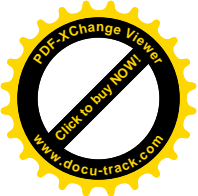
#### 22.4.6.1 空白试验

用与试料等量的硝酸溶液(22.4.3.3)，按 22.4.6.2 操作。

#### 22.4.6.2 测定

##### 22.4.6.2.1 消解

取摇匀实验室样品(50 mL~100 mL)作为试料( $V_1$ )，移入 250 mL 高型烧杯中，加 5 mL 硝酸溶液(22.4.3.1)。在电热板上缓慢加热保持微沸状态，蒸发到尽可能小的体积(大约 10 mL)，但不得出现沉淀和析出盐分。加入 5 mL 硝酸溶液(22.4.3.1)，盖上玻璃表面皿，加热样品使之发生缓慢回流。继续



加热,必要时加入浓硝酸直至消化完全,此时溶液清澈而呈浅色。

加入 1 mL~2 mL 硝酸溶液(22.4.3.1),微微加热以后溶解剩余的残渣。用热水冲烧杯壁和玻璃表面皿,然后过滤,将滤液定容到 100 mL 容量瓶中,定容待测。

#### 22.4.6.2.2 仪器操作

参照仪器说明书安装石墨炉并将仪器工作和石墨炉原子化参数调整至最佳状态。参考参数见表 8。

表 8 仪器操作条件

波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
228.8	120	30	350	20	2 000	6

#### 22.4.6.2.3 工作曲线的绘制

吸取镉标准使用液(22.4.3.8)0.00 mL、0.50 mL、1.50 mL、2.50 mL、3.50 mL 于 5 只 100 mL 容量瓶内,各加磷酸二氢铵溶液(22.4.3.4)10 mL,硝酸镁溶液(22.4.3.5)1 mL,用硝酸溶液(22.4.3.3)定容,摇匀,分别配制成 1.00 mL 含 0.00 μg/L、0.50 μg/L、1.50 μg/L、2.50 μg/L、3.50 μg/L 镉的标准系列。

#### 22.4.6.2.4 试份的准备

吸取 10.00 mL 消解后溶液(22.4.6.2.1),加磷酸二氢铵(22.4.3.4)1 mL,硝酸镁溶液(22.4.3.5)0.1 mL,定容于 100 mL 容量瓶中,同时取 10.00 mL 消解后的空白溶液(22.4.6.1),加入等量磷酸二氢铵溶液(22.4.3.4)和硝酸镁(22.4.3.5)作为试剂空白。

#### 22.4.6.2.5 吸光度测定

22.4.6.2.5.1 仪器调零后依次吸取等量(10 μL 或 20 μL)试剂空白、标准系列和样液注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰或峰面积。

22.4.6.2.5.2 以标准液浓度对应吸收峰或峰面积绘制标准曲线,以样液吸光度在标准曲线上查得样液中镉的质量浓度(μg/L)。

#### 22.4.7 分析结果的表述

镉的浓度按下式计算

$$c = \frac{c_0 \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——镉的浓度,μg/L;

$c_0$ ——标准曲线上查得的镉的质量浓度,μg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

#### 22.4.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对 1.00 μg/L、2.00 μg/L、4.00 μg/L 三种不同浓度的总镉标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(1.23±5.09)%。

5 个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(97.9±7.9)%。

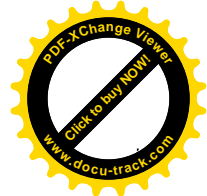
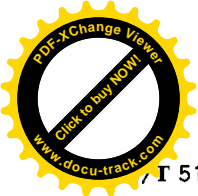
#### 22.5 电感耦合等离子体发射光谱法

##### 22.5.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总镉的方法。

##### 22.5.1.1 测定范围

本方法测定总镉的浓度范围为 0.007×10<sup>3</sup> mg/L~1.40×10<sup>3</sup> mg/L。



### 22.5.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

### 22.5.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

### 22.5.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

22.5.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

22.5.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

22.5.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

22.5.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ )。

22.5.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(22.5.3.1)与等体积的水混合。

22.5.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2.0 mL 硝酸(22.5.3.1)慢慢加入 1 000 mL 水中。

22.5.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(22.5.3.2)与等体积的水混合。

22.5.3.8 镉标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯镉或称取相当的镉氧化物(光谱纯),用硝酸(22.5.3.1)溶解完全后,加入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

22.5.3.9 镉标准使用液:用硝酸溶液(22.5.3.6)逐级稀释镉标准贮备液(22.5.3.8)成 2.00 mg/L。

22.5.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

### 22.5.4 仪器

22.5.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

22.5.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(22.5.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

### 22.5.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(22.5.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(22.5.3.1)酸化至 pH 小于 2。

### 22.5.6 分析步骤

#### 22.5.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(22.5.3.6)按 22.5.6.2 操作。

#### 22.5.6.2 测定

##### 22.5.6.2.1 消解

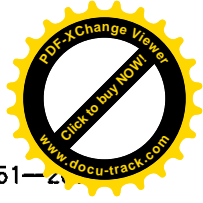
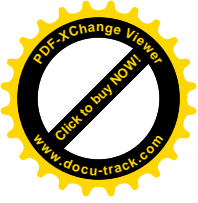
取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 的硝酸(22.5.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸(22.5.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入 4.0 mL 高氯酸(22.5.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

##### 22.5.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

##### 22.5.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(22.5.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的镉标准使用液(22.5.3.9)建立元素文件参数,用空白和镉标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测



定试样(22.5.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

### 22.5.7 分析结果的表述

镉的浓度按下式计算:

$$c = \frac{M \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——镉的浓度,mg/L;

$M$ ——工作曲线上查得的镉元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

### 22.5.8 精密度和准确度

5个实验室分别对3.28 mg/L、0.328 mg/L、0.164 mg/L三种不同浓度的镉标准样品分别进行了30次测定,方法相对误差置信范围为(0.23±3.35)%。

5个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(95.1±8.6)%。

## 23 城市污水 总砷的测定

### 23.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

#### 23.1.1 范围

本章规定了用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定城市污水中的总砷。

##### 23.1.1.1 测定范围

本方法测定砷的浓度范围为0.035 mg/L~0.85 mg/L。

##### 23.1.1.2 干扰

硫化物有干扰,测定前可用醋酸铅吸收去除,铋、铊影响测定,加入碘化钾和氯化亚锡可以消除微量铋的干扰。尽管铬、锰、铜、汞、钨、铂和银会干扰砷化氢的发生,但这些金属在水中的正常浓度不会造成明显干扰。

##### 23.1.2 方法原理

样品经硝酸、硫酸消解后,消解液中的五价砷在碘化钾和氯化亚锡作用下还原成三价砷。三价砷被锌和酸作用生成的新生态氢进一步反应生成砷化氢。砷化氢和银盐反应生成一种可在530 nm处进行分光光度法测定的红色胶体银。

##### 23.1.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和蒸馏水。

23.1.3.1 50%(V+V)硫酸溶液:将硫酸( $H_2SO_4$ , $\rho=1.84$  g/mL)缓缓加入同体积水中,混匀。

23.1.3.2 硝酸( $HNO_3$ , $\rho=1.40$  g/mL)。

23.1.3.3 醋酸铅棉花:称取10 g醋酸铅 $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$ 溶于100 mL水中,浸入10 g脱脂棉花,半小时后取出,自然晾干。

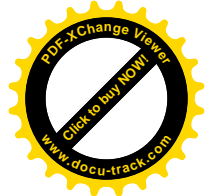
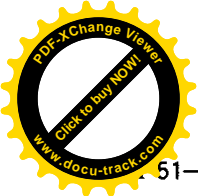
23.1.3.4 碘化钾溶液:称取15 g碘化钾,溶于100 mL水中,贮于棕色瓶内。

23.1.3.5 氯化亚锡溶液:称取8 g无砷氯化亚锡( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ )溶于20 mL浓盐酸( $HCl$ , $\rho=1.19$  g/mL),于通风橱内加热溶解。用时现配。

23.1.3.6 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液:称取1.25 g二乙基二硫代氨基甲酸银( $C_5H_{10}NS_2Ag$ ),溶于100 mL三氯甲烷( $CHCl_3$ ),再加10 mL三乙醇胺 $[(HOCH_2CH_2)_3N]$ ,最后再用三氯甲烷稀释至500 mL,使其尽量溶解,静置24 h,过滤到棕色瓶内,贮于冰箱中。

23.1.3.7 无砷锌粒,20目左右。

23.1.3.8 砷标准溶液:称取110℃烘干的三氧化二砷( $As_2O_3$ )(0.660 0±0.000 7)g溶于10 mL 20%



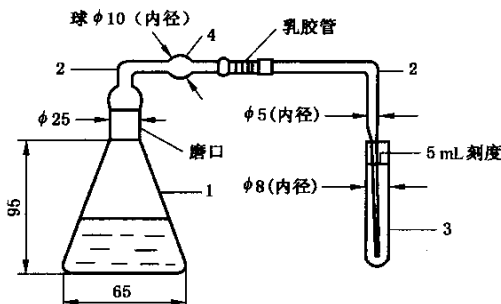
( $m+V$ )氢氧化钠溶液,转移到 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液 1 mL 含 1.00 mg 砷。使用时将 1 000 mg/L 溶液逐级稀释成 1 mg/L 的砷标准溶液。

砷及其化合物剧毒,操作中应特别小心,实验要在通风橱或通风良好地方进行,要避免吸入、入口和接触皮肤。

### 23.1.4 仪器

#### 23.1.4.1 砷化氢发生装置(详见图 6)。

单位:mm



- 1——用 150 mL 磨口锥形瓶作砷化氢发生瓶;  
 2——连接导管分成二段,中间用乳胶管连接,左边有一磨口接口与砷化氢发生瓶连接;  
 3——吸收管;  
 4——醋酸铅棉花装填处。

图 6 砷化氢发生装置

#### 23.1.4.2 分光光度计。

### 23.1.5 样品

采样时用盐酸作保护剂,一般每升样品中加 5 mL 浓盐酸进行保存。

### 23.1.6 分析步骤

#### 23.1.6.1 空白试验

用 30 mL 水代替试料,按 23.1.6.2~23.1.6.4 操作。用所得吸光度在工作曲线上查得空白值。

若空白值超置信区间时应检查原因,空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

#### 23.1.6.2 样品的消解和预处理

将含砷  $2\ \mu\text{g}\sim 25\ \mu\text{g}$  的适量实验室样品作为试料放入砷化氢发生瓶中,加入 2 mL 硫酸(23.1.3.1)和 5 mL 浓硝酸(23.1.3.2),在通风橱内消解至白色烟雾出现,如溶液仍不清澈可再加 5 mL 浓硝酸(23.1.3.2)继续加热消解至白色烟雾出现,冷却后加入 5 mL 水再蒸发到白色烟雾出现,赶尽氮氧化物,待冷却后,加入 30 mL 水,再加入 5 mL 硫酸(23.1.3.1),2 mL 碘化钾溶液(23.1.3.4)和 8 滴(0.4 mL)氯化亚锡溶液(23.1.3.5),每加入一种试剂后将溶液摇匀,试剂全加完后放置 15 min。

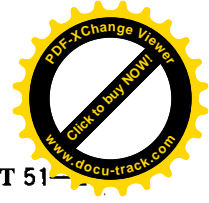
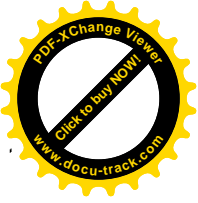
洁净的样品可以不消解,如果试料不是取 30 mL 左右,可通过蒸发和稀释将体积调节到 30 mL 左右,加入 7 mL 硫酸(23.1.3.1),然后加入碘化钾(23.1.3.4)和氯化亚锡(23.1.3.5)溶液放置 15 min。

#### 23.1.6.3 连接导管和吸收管的准备

在连接导管的球体部位装填醋酸铅棉花(23.1.3.3)。吸收管中加入 5 mL 吸收液(23.1.3.6),详见图 6。

#### 23.1.6.4 砷化氢的发生和测量

将 4 g 锌(23.1.3.7)投入发生瓶内后,立即连接好连接导管,保证全部接口严密不漏气。在室温下反应 1 h。反应结束后用三氯甲烷将吸收液体补足到 5 mL,转入 10 mm 比色皿中,以三氯甲烷为参比在 530 nm 波长下测吸光度。



### 23.1.6.5 确定砷含量

用测得的吸光度扣除空白试验吸光度从工作曲线上查得砷的含量。

### 23.1.6.6 工作曲线的绘制

在8个砷化氢发生瓶中,分别加入0 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL砷标准溶液(23.1.3.8),稀释到60 mL左右。以下按23.1.6.2~23.1.6.4步骤操作,从测得的吸光度扣除零标准吸光度后绘制吸光度对砷含量的工作曲线。

### 23.1.7 分析结果的表述

砷的浓度由下式计算:

$$c = \frac{M \times 1000}{V}$$

式中:

$c$ ——砷的浓度,mg/L;

$M$ ——从工作曲线上查得砷的含量,mg;

$V$ ——试料体积,mL。

### 23.1.8 精密度

对含砷0.015 mg样品进行平行测定,不消解直接测定12次,回收率为95.5%~102.7%,相对标准偏差为2.6%。通过消解后进行平行测定,测定12次,回收率为84.7%~100%,相对标准偏差为5.6%。

## 23.2 原子荧光光度法

### 23.2.1 范围

本章规定了用氢化物发生-原子荧光光度法测定城市污水中总砷的方法。

#### 23.2.1.1 测定范围

本方法测定浓度范围与仪器的特性有关。

#### 23.2.1.2 干扰及消除

6倍铋、20倍铅、30倍锡、200倍铜和200倍锌对砷测定无干扰。加入硫脲-抗坏血酸可消除砷、铋之间以及大多数共存元素的干扰,镉盐的存在可减少铜的干扰。

#### 23.2.2 方法原理

在盐酸介质中,以硼氢化钾作还原剂,使砷生成砷化氢,以氩气作载气将砷化氢导入石英炉原子化器进行原子化,以砷特种空心阴极灯做激发光源,砷原子受光辐射激发产生电子跃迁,当激发态的电子返回基态时即发出荧光,荧光强度在一定的浓度范围内与砷含量成正比。

#### 23.2.3 试剂

除另有说明外均用分析纯试剂和去离子水(电阻率 $>3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , $250^\circ\text{C}$ )

23.2.3.1 硝酸( $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ,优级纯)。

23.2.3.2 硫酸( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ ,优级纯)。

23.2.3.3 盐酸( $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ ,优级纯)。

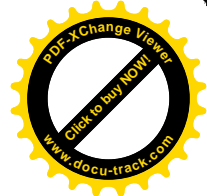
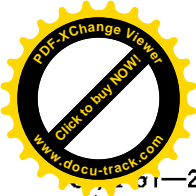
23.2.3.4 盐酸(1+1):将1体积的盐酸(23.2.3.3)加入同体积的水中,摇匀。

23.2.3.5 硫脲-抗坏血酸混合液:称取5.0 g硫脲和5.0 g抗坏血酸溶于100 mL水中,摇匀。

23.2.3.6 2%(m+V)硼氢化钾溶液:称取2.0 g硼氢化钾溶于100 mL 0.5%(m+V)氢氧化钾溶液中,过滤后待用,现配现用。

23.2.3.7 砷标准贮备液( $c_{\text{As}}=1 \text{ mg/mL}$ ):称取0.660 0 g三氧化二砷( $110^\circ\text{C}$ 烘2 h)溶于5 mL 20%(m+V)氢氧化钠溶液中,用酚酞作指示剂,以1 mol/L硫酸溶液中和至中性后,再加入15 mL 1 mol/L硫酸溶液,最后用水稀释至500 mL。

23.2.3.8 砷标准工作溶液( $c_{\text{As}}=1 \text{ }\mu\text{g/mL}$ ):用23.2.3.6砷标准储备液逐级稀释至 $c_{\text{As}}=1 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。



## 23.2.4 仪器

23.2.4.1 原子荧光光度计。

23.2.4.2 铊空心阴极灯。

23.2.4.3 仪器条件(推荐值):

灯电流:30 mA~80 mA;

负高压:250 V~350 V;

原子化器炉高:6 mm~8 mm;

载气(Ar)流量:300 mL/min;

屏蔽气(Ar):800 mL/min;

读数时间:10 s;

延迟时间:0 s;

测量方法:标准曲线法。

## 23.2.5 分析步骤

### 23.2.5.1 样品预处理

取适量实验室样品作试料(使砷含量 $<5.0 \mu\text{g}$ ),置于高型烧杯中,加入 3 mL 浓硫酸及 5 mL 浓硝酸,煮沸消解至冒出白色烟雾。如溶液尚不清澈透明,可再加入 5 mL 浓硝酸,继续加热消解至冒出白色烟雾,冷却。小心加入 25 mL 水,再煮沸至冒出白色烟雾为止,冷却后,加少量水稀释,并将烧杯内溶液转移过滤至 100 mL 容量瓶中,用水洗涤烧杯,合并洗液于容量瓶中,加入 20 mL(1+1)盐酸后,加 20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,最后加水至刻度,摇匀并放置 15 min 后,供测定时用。

洁净的水样可不消解,直接加入 20 mL(1+1)盐酸和 20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,加水至 100 mL 刻度,摇匀放置 15 min 后,供测定时用。

### 23.2.5.2 样品测定

23.2.5.2.1 开启仪器,并预热 20 min 以上。

23.2.5.2.2 设定仪器条件(见推荐值)。

23.2.5.2.3 测量:将进样管插入待测样品中,还原剂管插入硼氢化钾溶液中,夹好蠕动泵压块,测量待测样品的荧光强度(取二次测量值的平均值),并作空白校正。从校正曲线上查得砷的含量。

### 23.2.5.3 工作曲线的绘制

另取 7 个 100 mL 容量瓶,分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 砷标准使用溶液于其中,加 20 mL(1+1)盐酸和 20 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液,用蒸馏水稀释至 100 mL,再按 23.2.5.1、23.2.5.2 方法操作,分别测得荧光强度。然后以各点的荧光强度为纵座标,以其对应的浓度为横座标绘制工作曲线。

## 23.2.6 分析结果的表述

砷的浓度按下式计算:

$$c = \frac{c_1 \times V_0}{V}$$

式中:

$c$ ——砷的浓度, $\mu\text{g/L}$ ;

$c_1$ ——由工作曲线上查得的砷浓度, $\mu\text{g/L}$ ;

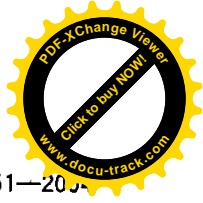
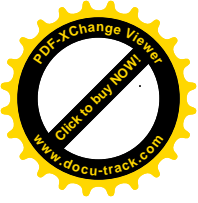
$V_0$ ——试料消解后的定容体积,mL;

$V$ ——试料体积,mL。

## 23.2.7 精密度和准确度

3 个实验室分别对 5.00  $\mu\text{g/L}$ 、25.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$  三种不同浓度的砷标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.47 \pm 1.05)\%$ 。





3个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(98.7±6.8)%。

### 23.3 电感耦合等离子体发射光谱法

#### 23.3.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子发射光谱法测定城市污水中总砷的方法。

##### 23.3.1.1 测定范围

本方法测定总砷的浓度范围为  $0.18 \times 10^3 \text{ mg/L} \sim 1.10 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 。

##### 23.3.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

#### 23.3.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

#### 23.3.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

23.3.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

23.3.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

23.3.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

23.3.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ )。

23.3.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(23.3.3.1)与等体积的水混合。

23.3.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2.0 mL 硝酸(23.3.3.1)慢慢加入 1 000 mL 水中。

23.3.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(23.3.3.2)与等体积的水混合

23.3.3.8 砷标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯砷或称取相当的砷氧化物(光谱纯),用硝酸(23.3.3.1)溶解完全后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

23.3.3.9 砷标准使用液:用硝酸溶液(23.3.3.6)逐级稀释砷标准贮备液(23.3.3.8)成 2.00 mg/L。

23.3.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 23.3.4 仪器

23.3.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

23.3.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(23.3.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 23.3.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(23.3.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(23.3.3.1)酸化至 pH 小于 2。

#### 23.3.6 分析步骤

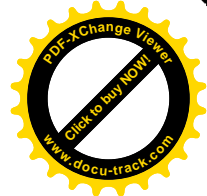
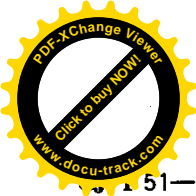
##### 23.3.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(23.3.3.6)按 23.3.6.2 操作。

##### 23.3.6.2 测定

###### 23.3.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 的硝酸(23.3.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸(23.3.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入 4.0 mL 高氯酸(23.3.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中



待测。

### 23.3.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按照制造厂提供的操作手册进行。

### 23.3.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(23.3.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的砷标准使用液(23.3.3.9)建立元素文件参数,用空白和砷标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(23.3.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

### 23.3.7 分析结果的表述

砷的浓度按下式计算:

$$c = \frac{c_1 \times V_0}{V}$$

式中:

$c$ ——砷的浓度,mg/L;

$c_1$ ——工作曲线上查得的砷元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

### 23.3.8 精密度和准确度

4个实验室分别对4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L三种不同浓度的砷标准样品分别进行了24次测定,方法相对误差置信范围为(0.41±0.84)%。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.0±7.3)%。

## 24 城市污水 氯化物的测定

### 24.1 银量法

#### 24.1.1 范围

本章规定了用银量法测定城市污水中的氯化物。

##### 24.1.1.1 测定范围

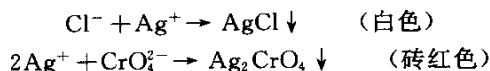
本方法测定氯离子的浓度范围10 mg/L~500 mg/L。

##### 24.1.1.2 干扰

本方法受 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等离子的干扰,应预先除去。

##### 24.1.2 方法原理

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



##### 24.1.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

###### 24.1.3.1 15%(m+V)硫酸铝溶液

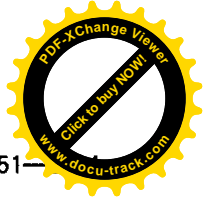
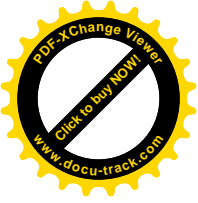
称取15 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 溶于100 mL水中。

###### 24.1.3.2 50%(m+V)氢氧化钠溶液

称取50 g 氢氧化钠(NaOH)溶于100 mL水中。

###### 24.1.3.3 硫酸溶液; $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}$

取4 mL 硫酸小心倒入140 mL水中。



#### 24.1.3.4 氢氧化钠溶液： $c_1(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$

称取 4 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。

#### 24.1.3.5 氯化钠标准溶液： $c_2(\text{NaCl})=0.0282 \text{ mol/L}$

称取  $(8.242+0.008) \text{ g NaCl}$  (经  $140^\circ\text{C}$  干燥) 溶于水, 移入 500 mL 容量瓶稀释至标线, 摇匀, 此溶液 1.00 mL 含 10.0 mg 氯离子。临用时, 取上述溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀, 此溶液 1.00 mL 含 1.00 mg 氯离子。

#### 24.1.3.6 硝酸银标准溶液

24.1.3.6.1 配制: 称取经  $110^\circ\text{C}$  干燥 1 h~2 h 的硝酸银 4.79 g 溶于水, 移入 1 000 mL 容量瓶, 稀释至标线, 摇匀, 在棕色试剂瓶中保存。

24.1.3.6.2 标定: 吸取氯化钠标准溶液(24.1.3.5) 10.00 mL 于 150 mL 锥形瓶内, 加入 20 mL 水, 同时取 30 mL 水于另一 150 mL 锥形瓶作空白, 各瓶分别加入 1 mL 铬酸钾溶液(24.1.3.7), 分别以硝酸银标准溶液滴定至终点(砖红色)。

硝酸银标准溶液浓度由下式计算:

$$c_3 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 - V_0}$$

式中:

$c_3$ ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

$V_0$ ——滴定空白时硝酸银标准溶液用量, mL;

$V_1$ ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银标准溶液的用量, mL;

$V_2$ ——标定时所取氯化钠标准溶液的体积, mL;

$c_2$ ——氯化钠标准溶液的浓度, mol/L。

#### 24.1.3.7 铬酸钾溶液

称取 5 g 铬酸钾, 溶于少量水, 滴加硝酸银标准溶液(24.1.3.6)至红色不褪, 搅拌均匀后放置过夜。然后用滤纸过滤, 将滤液用水稀释至 100 mL。

### 24.1.4 仪器

分析天平。

### 24.1.5 分析步骤

#### 24.1.5.1 空白试验

取 50 mL 水, 按 24.1.5.2.2 操作。

#### 24.1.5.2 测定

24.1.5.2.1 预处理: 量取 100 mL 实验室样品作为试料用硫酸溶液(24.1.3.3)或氢氧化钠溶液调节(24.1.3.4) pH 接近 7。加 2~3 滴硫酸铝溶液(24.1.3.1), 加 1~2 滴氢氧化钠溶液(24.1.3.2), 摇匀, 使悬浮颗粒沉淀, 上清液供氯离子测定。

24.1.5.2.2 滴定: 取 50 mL 上清液(若氯离子含量较高, 可取适量上清液用水稀释至 50 mL), 于 150 mL 锥形瓶中, 加 1 mL 铬酸钾溶液(24.1.3.7), 以硝酸银溶液(24.1.3.6)滴定到刚出现砖红色沉淀时即为终点。

#### 24.1.6 分析结果的表述

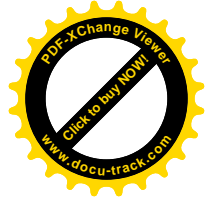
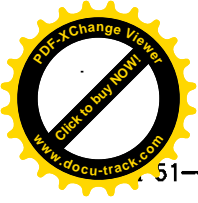
氯化物的浓度以氯离子计由下式计算:

$$c_4 = \frac{c_3 \times (V_3 - V_0) \times 35.45 \times 1000}{V}$$

式中:

$c_4$ ——氯化物的浓度, mg/L;

$V_3$ ——滴定试料时硝酸银标准溶液的用量, mL;



$V_0$ ——滴定空白时硝酸银标准溶液的用量, mL;

$V$ ——试料体积, mL;

$c_3$ ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

35.45——氯离子的摩尔质量, g/mol。

#### 24.1.7 注意事项

##### 24.1.7.1 滴定试料时要求 pH 值在 6.5~10.5。

酸度大, 铬酸钾溶解度增加, 影响滴定结果, 可用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液 (24.1.3.4) 调节; 如碱性太强, 银离子与氢氧根生成沉淀, 也影响测定结果, 此时, 可以用 1 mol/L 的硫酸溶液 (24.1.3.3) 来调节。

24.1.7.2 样品较透明, 悬浮颗粒少, 可省去沉淀操作。

24.1.7.3 样品中如含有硫化物, 亚硫酸盐时, 会干扰测定。

取适量样品, 用硫酸溶液 (24.1.3.3) 酸化, 稀释至 50 mL, 加入过氧化氢 ( $H_2O_2$ ), 并加热数分钟, 除去硫化物及亚硫酸盐, 冷却后用氢氧化钠溶液 (24.1.3.4) 中和, 再行测定。

##### 24.1.7.4 采用灰化法预处理样品

如果样品有机物含量高或色度大, 难以辨别终点时, 可取适量实验室样品作为试料置于坩埚内, 调节 pH 值至 8~9, 在水浴上蒸干, 置箱式电炉中 600℃ 灼烧 1 h, 冷却后, 将 10 mL 水分几次加入试料溶解残物, 全部移入 250 mL 锥形瓶, 调 pH 至 7 左右, 按 24.5.2.2 步骤测定。经灰化处理的样品, 滴定终点变色敏锐, 但操作烦琐, 费时较长, 一般应尽量采用沉淀法, 以求快速简便。

### 24.2 离子色谱法

#### 24.2.1 范围

本章规定了用离子色谱法测定城市污水中氯化物的方法。

##### 24.2.1.1 保留时间

不同的分离柱和不同的淋洗液强度、浓度、流速等都会影响氯化物的保留时间。以碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液为例, 其大致保留时间为 3.60 min。

##### 24.2.1.2 测定范围

氯化物的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

##### 24.2.1.3 干扰

水峰会干扰保留时间较小的氯化物的测定。采用淋洗液配制标准溶液和在样品中加入浓淋洗液, 使其浓度与系统流经的淋洗液浓度一致即能消除该项干扰。

任何与待测离子的保留时间相同的物质均干扰测定。这可通过选择适当的分离柱和淋洗液来避免干扰。

保留时间相近的离子浓度相差太大时会产生干扰而不能定量。这可通过适当的稀释或加入标准的方法来避免干扰。

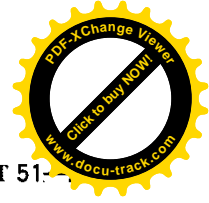
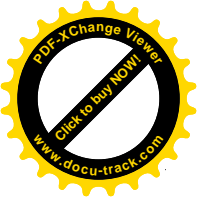
样品中的悬浮固体和有机物等均会影响仪器的正常运行, 所以要对每个样品和试剂分别用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤; 样品还需再经 SEP 小柱, 去除其中的悬浮固体和大部分有机物后再进行测定。

#### 24.2.2 方法原理

当淋洗液携带样品进入分离柱后, 样品离子便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换位置。经过多次竞争达到交换平衡。由于不同离子对树脂固定相的亲合力不同, 通过淋洗液的不间断淋洗, 各种离子便先后从色谱柱上被洗脱下来, 实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值, 即可经检测器检测各种离子, 得到一个个体谱峰, 与标准进行比较, 根据保留时间定性, 根据峰面积或峰高定量。

#### 24.2.3 试剂与材料

实验用水均须二次蒸馏后再经 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 或采用电阻率不小于 15  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯



水。所用试剂均为优级纯或色谱纯。

#### 24.2.3.1 淋洗储备液:0.18 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.17 mol/L $\text{NaHCO}_3$ 溶液

分别称取 19.1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 14.3 g  $\text{NaHCO}_3$  (均需在  $105^\circ\text{C}$  烘 2 h, 干燥器中冷却至室温) 置于烧杯内, 用去离子水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中定容, 储存于聚乙烯瓶中, 于冰箱内保存, 6 个月有效。

#### 24.2.3.2 淋洗使用液:0.001 8 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.001 7 mol/L $\text{NaHCO}_3$ 溶液

取 10.00 mL 淋洗储备液(24.1.3.1)置于 1 000 mL 容量瓶中, 加去离子水定容后摇匀。

#### 24.2.3.3 再生液:0.012 5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液

用移液管吸取 0.7 mL 浓硫酸( $\rho=1.84$  g/L)于盛有水的烧杯中, 边加边搅拌, 冷却后移至 1 000 mL 的容量瓶中定容。

#### 24.2.3.4 邻苯二甲酸氢钾淋洗液:pH=6.5

称取 0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于  $105^\circ\text{C}$  烘 2 h)溶于超纯水, 定容至 1 000 mL, 用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 pH 至 6.5, 然后用  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 并脱气, 溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

#### 24.2.3.5 氯离子标准贮备液:1 000 mg/L

称取 0.164 8 g 氯化钠(于  $105^\circ\text{C}$  烘 2 h)溶于水, 用超纯水定容至 100 mL, 贮于聚四氟乙烯瓶中, 冰箱内保存, 6 个月有效。

### 24.2.4 仪器

24.2.4.1 离子色谱仪:具有分离柱和抑制柱。

24.2.4.2 电化学检测器。

24.2.4.3 进样器。

24.2.4.4 化学工作站和打印机或积分仪。

24.2.4.5 淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)。

24.2.4.6 超声波振荡器和真空抽滤器。

### 24.2.5 样品

#### 24.2.5.1 采样

样品经过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后, 再经 SEP 小柱处理, 收集于清洁的玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶中。

#### 24.2.5.2 保存

样品采集后一般不加保护剂, 于  $4^\circ\text{C}$  存放。样品稳定 28 天。

### 24.2.6 分析步骤

#### 24.2.6.1 前处理

经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤、再经 SEP 小柱处理后的样品作为试料, 如需测定保留时间较小的离子则要在试料中加入淋洗液。

#### 24.2.6.2 校准曲线

##### 24.2.6.2.1 标准使用液的配制

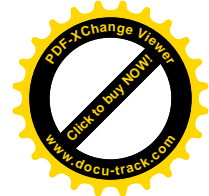
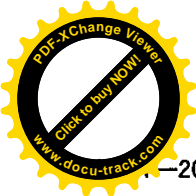
根据被测试料大致的浓度范围, 使用氯离子标准贮备液(24.2.3.5)配制 4 个不同浓度的标准溶液, 成为一个色谱校准系列。

##### 24.2.6.2.2 校准曲线的绘制

在给定的色谱条件下, 对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析, 以浓度为横坐标, 峰面积或峰高为纵坐标作图, 得到校准曲线。

#### 24.2.6.3 测定

##### 24.2.6.3.1 色谱条件:



以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液

淋洗液流速： 1.8 mL/min

再生液流速： 5 mL/min

试料进样量： 25  $\mu$ L(通过定量管进样)

以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液

淋洗液流速： 1.2 mL/min

试料进样量： 100  $\mu$ L(通过定量管进样)

24.2.6.3.2 仪器操作应严格按照制造商提供的操作手册进行。

24.2.6.3.3 将试料经适当稀释(或浓缩)后,用与校准曲线绘制相同的条件进行分析测定。

24.2.6.3.4 定性分析:根据离子的出峰保留时间确定离子种类。

24.2.6.3.5 定量分析:根据未知样品中阴离子的峰面积或峰高,从校准曲线上查得的浓度进行定量。

#### 24.2.7 分析结果的表述

根据各离子的出峰保留时间定性。

根据各阴离子的峰面积或峰高从校准曲线上查得的浓度进行定量,单位 mg/L。

#### 24.2.8 注意事项

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

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

YXA05 型吸附树脂(40~100 目):可用来去除样品中的溶解性有机物的干扰。使用前须将它用无水乙醇浸泡 48 h,以纯水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,滤净水备用。

YZX8 型交换树脂(100~150 目):可用于去除样品中的重金属等阳离子的干扰。使用前的处理方法同 YXA05 型树脂。如样品中重金属离子含量较低,可采用 1 g 树脂/柱。

YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂:可用于测定低含量的氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐时氯化物干扰的排除。使用前须用 1 000 mL 0.1% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液缓慢淋洗 70 g YZX8 型树脂,然后以纯水洗至无  $\text{NO}_3^-$  后,滤净水备用。

#### 24.2.8.3 前处理柱

24.2.8.3.1 I 型柱:用于测定阴离子的前处理:2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

24.2.8.3.2 II 型柱:用于测定高  $\text{Cl}^-$  含量样品中低含量阴离子的前处理:5 g YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂+2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

#### 24.2.8.4 各种样品的前处理方法

##### 24.2.8.4.1 一般处理

试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

##### 24.2.8.4.2 对硫酸盐含量高的样品的前处理

向试料中滴加氯化钡饱和溶液,充分振摇,使大部分硫酸根离子生成硫酸钡而沉淀下来,以后同

##### 24.2.8.4.1 操作。

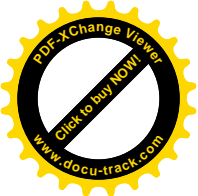
##### 24.2.8.4.3 对氯化物含量高的样品的前处理

试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、II 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

#### 24.2.9 精密度和准确度

3 个实验室分别对 2.00 mg/L、10.00 mg/L、20.0 mg/L 三种不同浓度的氯化物标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(0.81 $\pm$ 5.96)%。

3 个实验室以污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(105.0 $\pm$ 9.0)%。



## 25 城市污水 氨氮的测定

### 25.1 纳氏试剂分光光度法

#### 25.1.1 范围

本章规定了用纳氏试剂分光光度法测定城市污水中的氨氮。

##### 25.1.1.1 测定范围

本方法测定氨氮浓度范围以氮计为 0.050 mg/L~0.30 mg/L。

##### 25.1.1.2 干扰

酮、醛、醇、胺等有机物可产生浊度或颜色,使结果偏高。

##### 25.1.2 方法原理

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

##### 25.1.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂及无氨蒸馏水。

25.1.3.1 无氨蒸馏水:在每升蒸馏水中加 0.1 mL 浓硫酸进行重蒸馏。或用离子交换法,蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱来制取。无氨水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内,每升中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂(氢型),以利保存。

25.1.3.2 硫酸铝溶液:称取 18 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 100 mL 水。

25.1.3.3 50%(m+V)氢氧化钠溶液:称取 25 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 50 mL 水中。

25.1.3.4 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 100 mL 水中,加热煮沸驱氨,待冷却后用水稀释至 100 mL。

25.1.3.5 纳氏试剂:称取 80 g 氢氧化钾(KOH),溶于 60 mL 水中。称取 20 g 碘化钾(KI)溶于 60 mL 水中。称取 8.7 g 氯化汞( $\text{HgCl}_2$ ),加热溶于 125 mL 水中,然后趁热将该溶液缓慢地加到碘化钾溶液中,边加边搅拌,直到红色沉淀不再溶解为止。

在搅拌下,将冷却的氢氧化钾溶液缓慢地加到上述混合液中,并稀释至 400 mL,于暗处静置 24 h,倾出上清液,贮于棕色瓶内,用橡皮塞塞紧,存放在暗处,此试剂至少稳定一个月。

25.1.3.6 磷酸盐缓冲溶液:称取 7.15 g 无水磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )及 45.08 g 磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )溶于 500 mL 水中。

25.1.3.7 2%(m+V)硼酸溶液:称取 20 g 硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),溶于 1 000 mL 水中。

25.1.3.8 氨氮贮备溶液(1 000 mg/L):称取 $(3.819 \pm 0.004)$ g 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),在 100℃~105℃干燥 2 h,溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线。此溶液可稳定一个月以上。

25.1.3.9 氨氮标准溶液(10 mg/L):吸取 10.00 mL 氨氮贮备溶液(25.1.3.8)于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,用时现配。

#### 25.1.4 仪器

25.1.4.1 500 mL 全玻璃蒸馏器。

25.1.4.2 分光光度计。

#### 25.1.5 样品

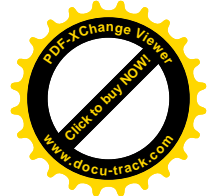
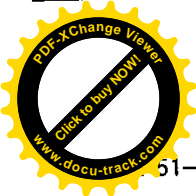
样品采集后应尽快分析,如不能及时分析,每升样品中应加 1 mL 浓硫酸,并在 4℃下贮存,用酸保存的样品,测定时用氢氧化钠将 pH 值调至 7 左右。

#### 25.1.6 分析步骤

##### 25.1.6.1 空白试验

用 50 mL 无氨蒸馏水,按 25.1.6.2 和 25.1.6.3.1 进行操作。用所得吸光度查得空白值,若空白值超出置信区间时应检查原因。空白值置信区间的确定见 25.2.7。





### 25.1.6.2 预处理

25.1.6.2.1 取 100 mL 样品,加入 1 mL 硫酸铝溶液(25.1.3.2)及 2~3 滴氢氧化钠溶液(25.1.3.3)调节 pH 约为 10.5,经混匀沉淀后,上清液用于测定。

25.1.6.2.2 若采用上述方法(25.1.6.2.1)后,样品仍浑浊或有色,影响直接比色测定,应采用蒸馏法预处理,取 50 mL 样品用氢氧化钠(1 mol/L)或硫酸(1 mol/L)调至中性,然后加放 10 mL 磷酸盐缓冲溶液(25.1.3.6)进行蒸馏。用 5 mL 硼酸溶液(25.1.3.7)吸收,收集 50 mL 馏出液进行测定。

### 25.1.6.3 测定

25.1.6.3.1 取适量经 25.1.6.2 处理后的样品作为试料,转入 50 mL 比色管,不到 50 mL 定容到 50 mL,浓度稍大时可进行稀释,使氨氮含量控制在测定的线性范围内,加入 0.5 mL 酒石酸钾钠溶液(25.1.3.4)摇匀,再加 1 mL 纳氏试剂(25.1.3.5),摇匀,放置 10 mm 后,在 420 nm 波长处,用 20 mm 比色皿,以水作参比,测定吸光度。

#### 25.1.6.3.2 确定氨氮含量

将试料吸光度扣除空白试验的吸光度,从工作曲线上查得氨氮含量。

### 25.1.6.4 工作曲线的绘制

在 8 个 50 mL 的比色管中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL 氨氮的标准溶液(25.1.3.9),再稀释至标线,以下按 25.1.6.2.1 或 25.1.6.2.2 和 25.1.6.3.1 操作。

从测得的吸光度减去零标准的吸光度,然后绘制吸光度对氨氮含量的工作曲线。

### 25.1.7 分析结果的表述

氨氮的浓度用下式计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{V}$$

式中:

$c$ ——氨氮的浓度, mg/L;

$m$ ——从工作曲线上查得的氨氮含量, mg;

$V$ ——测定时试料的体积, mL。

### 25.1.8 精密度

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

## 25.2 容量法

### 25.2.1 范围

本章规定了用容量法测定城市污水中的氨氮。

本方法测定氨氮的检测限为 0.2 mg/L。

### 25.2.2 方法原理

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

### 25.2.3 试剂

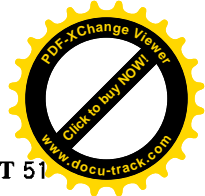
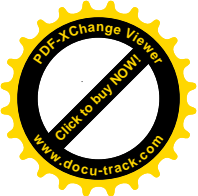
均用分析纯试剂和无氨蒸馏水。

25.2.3.1 硫酸标准滴定液:  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ , 稀释浓硫酸用碳酸钠进行标定(见 25.2.6)。

25.2.3.2 硫酸标准滴定液:  $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.2 \text{ mol/L}$ , 稀释硫酸标准滴定液(25.2.3.1)使用。

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

25.2.3.4 碳酸钠。



## 25.2.4 分析步骤

25.2.4.1 空白试验:用 250 mL 水代替样品,按 25.2.4.3~25.2.4.4 操作。

25.2.4.2 试料:如果已知样品中氨氮的大致含量,可按下表选择试料体积(见表 9)。

表 9 试料体积的选择

氨氮浓度/(mg/L)	试料体积/mL	氨氮浓度/(mg/L)	试料体积/mL
<10	250	20~50	50
10~20	100	50~100	25

25.2.4.3 蒸馏:量取试料于 500 mL 蒸馏瓶中,如果溶液非中性,可用氢氧化钠(1 mol/L)和硫酸(1 mol/L)调节至中性,然后加水至 300 mL,放入玻璃珠数粒,加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液(25.1.3.6)。吸收瓶内加入 50 mL 硼酸溶液(25.1.3.7)并滴加 2 滴混合指示剂(25.2.3.3)。导液管插到吸收液液面下。加热蒸馏,馏出液约 200 mL 时停止蒸馏。

25.2.4.4 滴定:用硫酸标准滴定液(25.2.3.2)或(25.2.3.1)滴定吸收液,滴到溶液由绿色刚转至紫色为止。紫色的深浅与滴定空白作对照。

## 25.2.5 分析结果的表述

氨氮的含量用下式计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2) \times c_0 \times 14.01 \times 1000}{V_0}$$

式中:

$c$ ——氨氮的含量, mg/L;

$V_0$ ——试料的体积, mL;

$V_1$ ——滴定试料时所消耗的硫酸标准滴定的体积, mL;

$V_2$ ——空白滴定时所消耗的硫酸标准滴定的体积, mL;

$c_0$ ——硫酸的标准浓度, mol/L;

14.01——氮原子的摩尔质量, g/mol。

## 25.2.6 硫酸标准滴定液的配制和标定

浓度:  $c(1/2H_2SO_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

配制:每升水中加入 2.8 mL 浓硫酸。

标定:在锥形瓶中用 50 mL 水溶解约 0.1 g 精确至 0.002 g 经 180°C 烘干 1 h 的无水碳酸钠( $Na_2CO_3$ )(25.2.3.4),摇匀,加入 3~4 滴甲基橙指示剂。在 25 mL 滴定管中加入待标定的硫酸溶液,用该溶液滴定锥形瓶中的碳酸钠溶液,直至溶液由黄色转至橙红色为止,记下读数。同时用 50 mL 水做空白。

被标定的硫酸浓度按下式计算:

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

式中:

$c$ ——被标定的硫酸浓度, mol/L;

$m$ ——无水碳酸钠的质量, g;

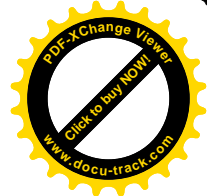
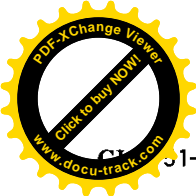
$V_1$ ——滴定无水碳酸钠溶液时所消耗硫酸的体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白时所消耗硫酸的体积, mL;

53——1 mol 无水碳酸钠( $1/2Na_2CO_3$ )的质量, g/mol。

## 25.2.7 纳氏分光光度法空白值的估算和控制

为了保证测定浓度接近检出限时的结果,必须控制空白值。按照分析步骤 25.1.6 要求,每天测定两个空白试验平行样,共测五天。用测得的 10 个空白试验值,计算出标准偏差,然后用下列公式计算出



置信区间( $c_1$ ):

$$c_1 = x \pm S \cdot t/n^{1/2}$$

式中:

$x$ ——空白值的平均值;

$s$ ——标准偏差;

$n$ ——测定次数;

$t$ ——根据置信水平与自由度  $f$  由  $t$  分布的双侧分位数  $t_a$  表, 可查化学工业出版社出版的《环境水质监测质量保证手册》(一般置信水平取 95% 即  $a$  取 0.05,  $f=n-1$ )。

在测定样品时, 同时做空白试验, 其结果应在置信区间  $c_1$  以内, 如果结果明显大于  $(x+S \cdot t/n^{1/2})$ , 则应检查所用试剂, 试验用水、器量及容器的沾污情况, 淘汰含氮量太高的试剂, 如果空白值超出上限 (或显著低于  $x-S \cdot t/n^{1/2}$ ) 则应重新确定置信区间并推算出检出限。

## 26 城市污水 亚硝酸盐氮的测定

### 26.1 分光光度法

#### 26.1.1 范围

本章规定了用分光光度法测定城市污水中的亚硝酸盐氮。

##### 26.1.1.1 测定范围

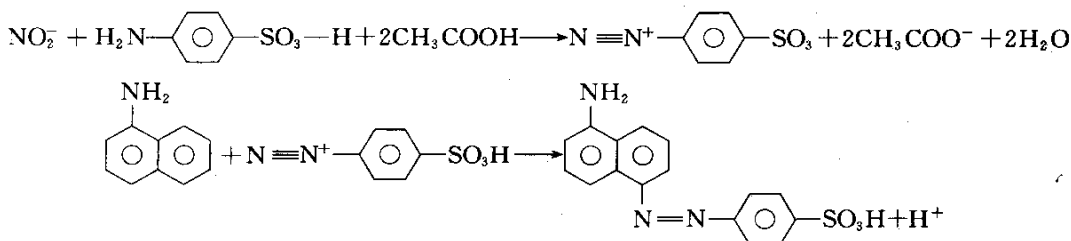
本方法测定亚硝酸盐氮的浓度范围为 0.005 mg/L~0.30 mg/L。

##### 26.1.1.2 干扰

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

##### 26.1.2 方法原理

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



##### 26.1.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

##### 26.1.3.1 无亚硝酸盐蒸馏水

若普通蒸馏水中含亚硝酸盐, 可加少许氢氧化钠, 进行重蒸馏。

##### 26.1.3.2 硫酸铝溶液

称取 18 g 硫酸铝  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$  溶于 100 mL 水。

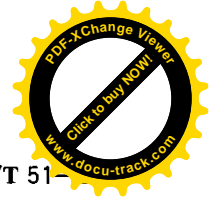
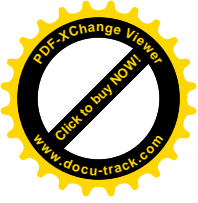
##### 26.1.3.3 氢氧化钠溶液

称取 50 g 氢氧化钠 (NaOH) 溶于 100 mL 水。

##### 26.1.3.4 对氨基苯磺酸溶液

称取 0.5 g 对氨基苯磺酸  $[C_6H_4(NH_2)(SO_3H)]$  溶于 100 mL 12% (V+V) 冰醋酸溶液。

##### 26.1.3.5 $\alpha$ -萘胺溶液 (剧毒, 切勿入口或与外伤口接触)



称取 0.2 g  $\alpha$ -萘胺( $C_{10}H_7NH_2$ )溶解于数滴冰醋酸后加入 150 mL 12%(V+V)冰醋酸溶液。

### 26.1.3.6 亚硝酸钠储备液

26.1.3.6.1 配制:称取 0.616 g 亚硝酸钠( $NaNO_2$ ),用水溶解后,定量转至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。储存于棕色瓶中,加入 1 mL 三氯甲烷,保存在  $2^{\circ}C \sim 5^{\circ}C$ ,至少稳定一个月。理论值浓度为 0.25 mg/mL N。

26.1.3.6.2 标定:吸取 50.00 mL 高锰酸钾标准溶液(26.1.9)于 250 mL 锥形瓶中,加 5 mL 浓硫酸,再吸取 50.00 mL 亚硝酸钠储备液于其中,轻轻摇匀,放在电饭板上加热至  $70^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ ,按每次加入 10.00 mL 草酸钠标准溶液 [ $c(1/2Na_2C_2O_4)=0.050 \text{ mol/L}$ ](26.1.9),直至高锰酸钾褪色,再用高锰酸钾标准溶液滴定过量的草酸钠至溶液呈微红色。记录高锰酸钾标准溶液总用量  $V_1$ 。

亚硝酸钠储备溶液浓度由下式计算:

$$c = \frac{(V_1c_1 - V_2 \times 0.050) \times 7.00 \times 1000}{50.00}$$

式中:

$c$ ——亚硝酸钠储备溶液浓度,mg/L;

$V_1$ ——高锰酸钾溶液耗用总量,mL;

$V_2$ ——加入草酸钠标准溶液总量,mL;

$c_1$ ——高锰酸钾标准溶液浓度,mol/L(26.1.9);

7.00——亚硝酸盐氮的摩尔质量;

50.00——亚硝酸盐氮储备液吸取量,mL;

0.050——草酸钠标准溶液浓度, $c(1/2Na_2C_2O_4)$ mol/L。

### 26.1.3.6.3 亚硝酸钠标准溶液

将亚硝酸钠储备液按标定的浓度逐级稀释,使溶液浓度为 1 mg/L。用时现配。

### 26.1.4 仪器

分光光度计。

### 26.1.5 样品

样品采集后 24 h 内分析,若需要短期保存 1 d~2d,应在每升中加入 40 mg 氯化汞,于  $4^{\circ}C$  保存。

### 26.1.6 分析步骤

#### 26.1.6.1 空白实验

用 50 mL 水按 26.1.6.3.2 操作。

#### 26.1.6.2 比对实验

有些样品色度干扰不能用硫酸铝去除,需取 50 mL 上清液(26.1.6.3.1),仅仅不加对氨基苯磺酸溶液,其余操作与 26.1.6.3.2 全同,以此作为该样品比色时的参比。

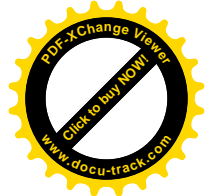
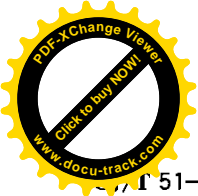
#### 26.1.6.3 测定

26.1.6.3.1 用 100 mL 比色管(或量筒)取 100 mL 样品,加 2~3 滴硫酸铝溶液(26.1.3.2),加 1~2 滴氢氧化钠溶液(26.1.3.3)(控制 pH 值 9~11),摇匀,静止 30 min 后,取上清液测定。

26.1.6.3.2 用 50 mL 比色管取适量上清液(26.1.6.3.1)作为试料(若小于 50 mL,用水稀释至 50 mL),加 1 mL 对氨基苯磺酸溶液(26.1.3.4),摇匀,放置 3 min~5 min,加 1 mL  $\alpha$ -萘胺(26.1.3.5),摇匀,放置 30 min,以 26.1.6.1 或者 26.1.6.2 为参比,于 520 nm 处,用 10 mm 比色皿比色。

#### 26.1.6.4 工作曲线的绘制

取 7 支 50 mL 比色管,分别吸取亚硝酸钠标准溶液(26.1.3.6.3)0.25 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 于其中,用水稀释至 50 mL,按 26.1.6.3.2 方法操作。以各点的吸光度为纵坐标,以其对应浓度 0.005 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.16 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。



### 26.1.7 分析结果的表述

亚硝酸盐氮的浓度由下式计算：

$$c = \frac{c' \times 50}{V_x}$$

式中：

$c$ ——亚硝酸盐氮的浓度，mg/L；

$c'$ ——从工作曲线上查得亚硝酸盐氮浓度，mg/L；

$V_x$ ——试料体积，mL。

### 26.1.8 精密度

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

### 26.1.9 高锰酸钾标准溶液： $c(1/5KMnO_4)=0.050$ mol/L 的标定

溶解 1.6 g 高锰酸钾  $KMnO_4$  于 1.2 L 蒸馏水中，煮沸 0.5 h~1 h。放置过夜，过滤后，将滤液贮存于棕色试剂瓶中避光保存。

配制草酸钠标准溶液： $c(1/2Na_2C_2O_4)=0.0500$  mol/L。

溶解经 105℃ 烘干 2 h 的优级纯无水草酸钠  $Na_2C_2O_4(3.350 \pm 0.003)$  g 于蒸馏水中，移入 1 000 mL 容量瓶稀释至标线，摇匀。

标定：在 250 mL 具塞锥形瓶中，移入待标定的高锰酸钾标准溶液 50 mL，加入浓硫酸 5 mL，在加入过量的草酸钠标准溶液，然后用待标定的高锰酸钾标准溶液滴定过量的草酸钠直至淡粉红色终点，记录高锰酸钾标准溶液用量。

高锰酸钾标准溶液浓度由下式计算：

$$c_1 = \frac{0.0500 \times V_4}{V_3}$$

式中：

$c_1$ ——高锰酸钾标准溶液浓度，mol/L；

$V_3$ ——高锰酸钾标准溶液总耗用量，mL；

$V_4$ ——加入草酸钠标准溶液，mL；

0.0500——草酸钠标准溶液浓度  $c(1/2Na_2C_2O_4)$ ，mol/L。

## 26.2 离子色谱法

### 26.2.1 范围

本章规定了用离子色谱法测定城市污水中亚硝酸盐的方法。

#### 26.2.1.1 保留时间

不同的分离柱和不同的淋洗液强度、浓度、流速等都会影响亚硝酸盐的保留时间。以碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液为例，其大致保留时间为 4.11 min。

#### 26.2.1.2 测定范围

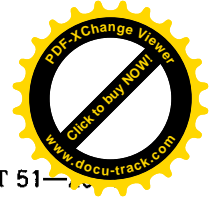
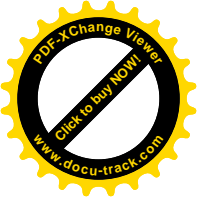
亚硝酸盐的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

#### 26.2.1.3 干扰

任何与待测离子的保留时间相同的物质均干扰测定。这可通过选择适当的分离柱和淋洗液来避免干扰。

保留时间相近的离子浓度相差太大时会产生干扰而不能定量。这可通过适当的稀释或加入标准的方法来避免干扰。

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



## 26.2.2 方法原理

当淋洗液携带样品进入分离柱后,样品离子便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换位置。经过多次竞争达到交换平衡。由于不同离子对树脂固定相的亲合力不同,通过淋洗液的不间断淋洗,各种离子便先后从色谱柱上被洗脱下来,实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值,即可经检测器检测各种离子,得到一个色谱峰,与标准进行比较,根据保留时间定性,根据峰面积或峰高定量。

## 26.2.3 试剂与材料

实验用水均须二次蒸馏后再经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于 $15\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水。所用试剂均为优级纯或色谱纯。

### 26.2.3.1 淋洗储备液: $0.18\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3-0.17\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

分别称取 $19.1\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$ 和 $14.3\ \text{g NaHCO}_3$ (均需在 $105^\circ\text{C}$ 烘 $2\ \text{h}$ ,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用去离子水溶解后转移至 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6个月有效。

### 26.2.3.2 淋洗使用液: $0.0018\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3-0.0017\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

取 $10.00\ \text{mL}$ 淋洗储备液(26.1.3.1)置于 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,加去离子水定容后摇匀。

### 26.2.3.3 再生液: $0.0125\ \text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液

用移液管吸取 $0.7\ \text{mL}$ 浓硫酸( $\rho=1.84\ \text{g/L}$ )于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至 $1\ 000\ \text{mL}$ 的容量瓶中定容。

### 26.2.3.4 邻苯二甲酸氢钾淋洗液: $\text{pH}=6.5$

称取 $0.1661\ \text{g}$ 邻苯二甲酸氢钾(于 $105^\circ\text{C}$ 烘 $2\ \text{h}$ )溶于超纯水,定容至 $1\ 000\ \text{mL}$ ,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 $\text{pH}$ 至 $6.5$ ,然后用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

### 26.2.3.5 亚硝酸盐标准溶液: $1\ 000\ \text{mg/L}$

称取 $0.1500\ \text{g}$ 亚硝酸钠(于干燥器中放置 $24\ \text{h}$ )溶于水,用超纯水定容至 $100\ \text{mL}$ ,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6个月有效。

## 26.2.4 仪器

26.2.4.1 离子色谱仪:具有分离柱和抑制柱。

26.2.4.2 电化学检测器。

26.2.4.3 进样器。

26.2.4.4 化学工作站和打印机或积分仪。

26.2.4.5 淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)。

26.2.4.6 超声波振荡器和真空抽滤器。

## 26.2.5 样品

### 26.2.5.1 采样

样品经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,再经 SEP 小柱处理,收集于清洁的玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶中。

### 26.2.5.2 保存

样品采集后立即测定。

## 26.2.6 分析步骤

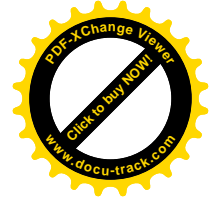
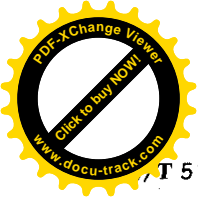
### 26.2.6.1 前处理

经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤、再经 SEP 小柱处理后的样品作为试料,如需测定保留时间较小的离子则要在试料中加入淋洗液。

### 26.2.6.2 校准曲线

#### 26.2.6.2.1 标准使用液的配制

根据被测试料大致的浓度范围,使用亚硝酸盐标准贮备液(26.2.3.5)配制4个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。



#### 26.2.6.2.2 校准曲线的绘制

在给定的色谱条件下,对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

#### 26.2.6.3 测定

##### 26.2.6.3.1 色谱条件:

以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液

淋洗液流速: 1.8 mL/min

再生液流速: 5 mL/min

试料进样量: 25  $\mu$ L(通过定量管进样)

以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液

淋洗液流速: 1.2 mL/min

试料进样量: 100  $\mu$ L(通过定量管进样)

26.2.6.3.2 仪器操作应严格按照制造商提供的操作手册进行。

26.2.6.3.3 将试料经适当稀释(或浓缩)后,用与校准曲线绘制相同的条件进行分析测定。

26.2.6.3.4 定性分析:根据离子的出峰保留时间确定离子种类。

26.2.6.3.5 定量分析:根据未知样品中阴离子的峰面积或峰高,从校准曲线上查得的浓度进行定量。

#### 26.2.7 分析结果的表述

根据离子的出峰保留时间定性。

根据阴离子的峰面积或峰高从校准曲线上查得的浓度进行定量,单位 mg/L。

#### 26.2.8 注意事项

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

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

YXA05 型吸附树脂(40~100 目):可用来去除样品中的溶解性有机物的干扰。使用前须将它用无水乙醇浸泡 48 h,以纯水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,滤净水备用。

YZX8 型交换树脂(100~150 目):可用于去除样品中的重金属等阳离子的干扰。使用前的处理方法同 YXA05 型树脂。如样品中重金属离子含量较低,可采用 1 g 树脂/柱。

YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂:可用于测定低含量的氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐时氯化物干扰的排除。使用前须用 1 000 mL 0.1% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液缓慢淋洗 70 g YZX8 型树脂,然后以纯水洗至无  $\text{NO}_3^-$  后,滤净水备用。

##### 26.2.8.3 前处理柱:

26.2.8.3.1 I 型柱:用于测定阴离子的前处理:2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

26.2.8.3.2 II 型柱:用于测定高  $\text{Cl}^-$  含量样品中低含量阴离子的前处理:5 g YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂+2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

##### 26.2.8.4 各种样品的前处理方法

###### 26.2.8.4.1 一般处理

试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

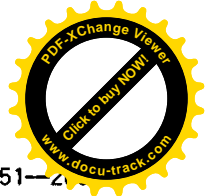
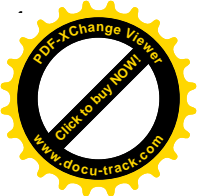
###### 26.2.8.4.2 对硫酸盐含量高的样品的前处理

向试料中滴加氯化钡饱和溶液,充分振摇,使大部分硫酸根离子生成硫酸钡而沉淀下来,以后同

###### 26.2.8.4.1 操作。

###### 26.2.8.4.3 对氯化物含量高的样品的前处理





试料经过滤纸过滤、I型柱吸附、II型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

### 26.2.9 精密度和准确度

3个实验室分别对5.00 mg/L、10.00 mg/L、20.0 mg/L三种不同浓度的亚硝酸盐标准样品进行了18次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.99 \pm 1.51)\%$ 。

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

## 27 城市污水 硝酸盐氮的测定

### 27.1 紫外分光光度法

#### 27.1.1 范围

本章规定了用紫外分光光度法测定城市污水中硝酸盐氮的方法。

##### 27.1.1.1 测定范围

本方法测定硝酸盐氮的线性浓度范围以氮(N)计为0.085 mg/L~2.00 mg/L。

##### 27.1.1.2 干扰及消除

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

#### 27.1.2 方法原理

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

#### 27.1.3 试剂和材料

未经注明均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

##### 27.1.3.1 硫酸铝溶液(约18% m+V)

称取18 g硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ 溶于100 mL水中。

##### 27.1.3.2 氢氧化钠溶液(50% m+V)

称取50 g氢氧化钠(NaOH)溶于100 mL水中。

##### 27.1.3.3 盐酸溶液: $c(HCl)=1$ mol/L

称取12.5 mL盐酸(优级纯)至150 mL容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。

##### 27.1.3.4 氨基磺酸溶液(0.8% m+V)

称取0.8 g氨基磺酸溶于100 mL水中,避光并保存于冰箱中,可使用一周。

##### 27.1.3.5 氢氧化钠溶液: $c(NaOH)=0.1$ mol/L

称取0.4 g氢氧化钠(NaOH)溶于100 mL水中。

##### 27.1.3.6 硝酸盐氮标准贮备液:100.0 mg/L

称取0.7218 g经 $105^\circ C \sim 110^\circ C$ 干燥2 h的硝酸钾( $KNO_3$ )溶于水,移入1000 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,加2 mL三氯甲烷作保存剂,至少可稳定6个月。

##### 27.1.3.7 硝酸盐氮标准使用液:10.00 mg/L

移取100.0 mg/L硝酸盐氮标准贮备液10.00 mL至100 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,得10.00 mg/L硝酸盐氮标准使用液。

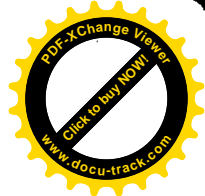
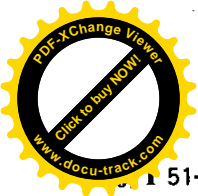
##### 27.1.3.8 大孔径中性树脂:CDA-40型或XAD-2型

新树脂先用200 mL蒸水分两次洗涤,用甲醇浸泡过夜,弃去甲醇,再用40 mL甲醇分两次洗涤。将树脂装入柱中(其中不能有气泡),再用新鲜蒸馏水洗至流出液中无乳白色为止。

#### 27.1.4 仪器

##### 27.1.4.1 紫外/可见分光光度计(配有光程为10 mm的石英比色皿)。

##### 27.1.4.2 50 mL具塞比色管。



### 27.1.5 样品

样品采集后应在 24 h 内分析,若需要短时间保存 1 d~2 d,应在每升样品中加入 40 mg 氯化汞并于 4℃ 保存。

### 27.1.6 分析步骤

#### 27.1.6.1 空白试验

取 50 mL 蒸馏水按 27.1.6.2.2 操作。用所得吸光度查得空白值,若空白值超出置信区间应检查原因。

#### 27.1.6.2 预处理

27.1.6.2.1 取 100 mL 实验样品,加 2~3 滴硫酸铝溶液(27.1.3.1),加 1~2 滴氢氧化钠溶液(27.1.3.2),控制 pH 值 9~11,摇匀,静置 30 min,取上清液备用。

27.1.6.2.2 若实验样品中有机污染较重( $\frac{A_{275}}{A_{220}} \times 100\% > 20\%$ )则可经过 27.1.6.2.1 处理后的样品上清液以(1~2)滴/秒的流速通过大孔径中性树脂(27.1.3.8),弃去前面 50 mL 滤出液,收集适量滤出液于 50 mL 比色管中备用。

#### 27.1.6.3 测定

取适量上清液(27.1.6.2.1)或滤出液(27.1.6.2.2)于 50 mL 比色管作试料(若小于 50 mL,用蒸馏水稀释至 50 mL),加 1.0 mL 盐酸溶液(27.1.3.3)和 0.1 mL 氨基磺酸溶液(27.1.3.4)(若亚硝酸盐氮低于 0.1 mg/L 时,可不加氨基磺酸溶液),摇匀,以 27.1.6.1 为参比,用 10 mm 的石英比色皿,在 220 nm 和 275 nm 波长处分别测定其吸光度。

#### 27.1.6.4 工作曲线的绘制

取 9 支 50 mL 比色管,分别吸取硝酸盐氮标准使用液(27.1.3.7)0.00 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL 于其中,用蒸馏水稀释至 50 mL 刻度,其浓度分别为 0.00 mg/L,0.050 mg/L,0.10 mg/L,0.200 mg/L,0.400 mg/L,0.800 mg/L,1.20 mg/L,1.60 mg/L,2.00 mg/L。按 27.1.6.2.2 方法操作,分别得到 220 nm 和 275 nm 波长处的吸光度。

$$A = A_{220} - 2A_{275}$$

式中:

$A_{220}$ ——220 nm 波长处测得的吸光度。

$A_{275}$ ——275 nm 波长处测得的吸光度。

然后以各点的吸光度  $A$  为纵坐标,以其对应的浓度为横坐标,绘制工作曲线。

### 27.1.7 分析结果的表述

硝酸盐氮的浓度由下式计算:

$$c = \frac{c' \times 50}{V_x}$$

式中:

$c$ ——硝酸盐氮的浓度,mg/L;

$c'$ ——从工作曲线上得到的硝酸盐氮浓度,mg/L;

$V_x$ ——测定时所取试料体积,mL。

### 27.1.8 精密度和准确度

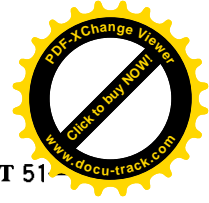
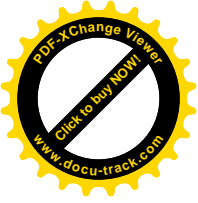
5 个实验室分别对 0.200 mg/L、1.00 mg/L、1.80 mg/L 三种不同浓度的硝酸盐氮标准样品进行了 30 次测定,方法相对误差置信范围为(0.04±1.93)%。

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

## 27.2 电极法

### 27.2.1 范围

本章规定了用硝酸盐电极法测定城市污水中硝酸盐氮的方法。



### 27.2.1.1 测定范围

测定硝酸盐浓度范围(以  $\text{NO}_3^-$ )计 0.16 mg/L~1 000 mg/L。

### 27.2.1.2 干扰及消除

重碳酸根离子干扰硝酸盐的测定,可加入 pH=3 的缓冲溶液来消除。

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

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

### 27.2.2 方法原理

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

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \lg a$$

### 27.2.3 试剂和材料

未注明的均为分析纯试剂及蒸馏水或去离子水。

#### 27.2.3.1 氢氧化钠溶液(20% m+V)

称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 100 mL 水中。

#### 27.2.3.2 缓冲溶液:pH $\approx$ 3

称取 6.66 g 硫酸铝( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),3.12 g 硫酸银( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ),1.24 g 硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )和 1.94 g 氨基磺酸于 600 mL 水中,用 27.2.3.1 的氢氧化钠溶液调节 pH 至 3,稀释至 1 000 mL。

#### 27.2.3.3 硝酸盐氮标准贮备液:100.0 mg/L

同 27.1.3.6。

#### 27.2.3.4 硝酸盐氮标准使用液 1:50.00 mg/L

移取 100.0 mg/L 硝酸盐氮标准储备液(27.2.3.3)50.00 mL 至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,得 50.00 mg/L 硝酸盐氮标准使用液 1。

#### 27.2.3.5 硝酸盐氮标准使用液 2:10.00 mg/L

移取 100.0 mg/L 硝酸盐氮标准储备液(27.2.3.3)10.00 mL 至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,得 10.00 mg/L 硝酸盐氮标准使用液 2。

#### 27.2.3.6 硝酸盐氮标准使用液 3:1.00 mg/L

移取 100.0 mg/L 硝酸盐氮标准储备液(27.2.3.3)1.00 mL 至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,得 1.00 mg/L 硝酸盐氮标准使用液 3。

### 27.2.4 仪器

#### 27.2.4.1 离子活度计。

#### 27.2.4.2 硝酸盐电极(电极在每次使用前,应按说明书要求进行安装、预处理和保养)。

#### 27.2.4.3 参比电极。

#### 27.2.4.4 磁力搅拌器和搅拌珠。

### 27.2.5 样品

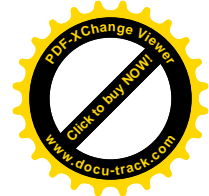
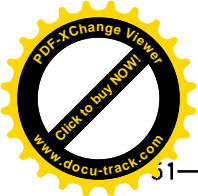
样品采集后 24 h 内分析,若需要短时间保存 1 d~2 d,应在每升样品中加入 40 mg 氯化汞于 4℃ 保存。

### 27.2.6 分析步骤

#### 27.2.6.1 仪器及电极的使用按说明书进行。

#### 27.2.6.2 在测定前应使样品及标准溶液达到室温(温度差不超过 $\pm 1^\circ\text{C}$ ,室温控制在 $0^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 内)。

#### 27.2.6.3 测定



### 27.2.6.3.1 校准曲线的绘制

分别量取 50.0 mL 标准使用液(27.2.3.4、27.2.3.5、27.2.3.6)到 100 mL 干烧杯中,加入 2 mL 缓冲溶液(27.2.3.2),放入搅拌珠,插入硝酸盐电极(27.2.4.2)和参比电极(27.2.4.3),于搅拌器上搅拌至仪器读数稳定,记下电位值  $E$ ,在半对数坐标纸上绘制  $E \sim \lg c$  校准曲线。

### 27.2.6.3.2 样品测定

准确量取适量实验样品上清液作为试料(若样品不足 50.0 mL 用蒸馏水补加到 50.0 mL),以后同 27.2.6.3.1。

## 27.2.7 分析结果的表述

硝酸盐氮的浓度由下式计算:

$$c = \frac{c' \times 50}{V_x}$$

式中:

$c$ ——硝酸盐氮的浓度,mg/L;

$c'$ ——从校准曲线上得到的硝酸盐氮浓度,mg/L;

$V_x$ ——测定时所取试料体积,mL。

## 27.2.8 精密度和准确度

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

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

## 27.3 离子色谱法

### 27.3.1 范围

本章规定了用离子色谱法测定城市污水中硝酸盐的方法。

#### 27.3.1.1 保留时间

不同的分离柱和不同的淋洗液强度、浓度、流速等都会影响硝酸盐的保留时间。以碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液为例,其大致保留时间为 12.78 min。

#### 27.3.1.2 测定范围

硝酸盐的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。

#### 27.3.1.3 干扰

任何与待测离子的保留时间相同的物质均干扰测定。这可通过选择适当的分离柱和淋洗液来避免干扰。

保留时间相近的离子浓度相差太大时会产生干扰而不能定量。这可通过适当的稀释或加入标准的方法来避免干扰。

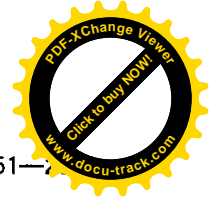
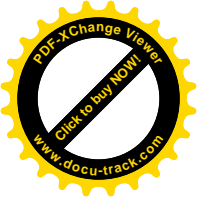
样品中的悬浮固体和有机物等均会影响仪器的正常运行,所以要对每个样品和试剂分别用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,样品还需再经 SEP 小柱,去除其中的悬浮固体和大部分有机物后再进行测定。

### 27.3.2 方法原理

当淋洗液携带样品进入分离柱后,样品离子便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换位置。经过多次竞争达到交换平衡。由于不同离子对树脂固定相的亲合力不同,通过淋洗液的不间断淋洗,各种离子便先后从色谱柱上被洗脱下来,实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值,即可经检测器检测各种离子,得到一个色谱峰,与标准进行比较,根据保留时间定性,根据峰面积或峰高定量。

### 27.3.3 试剂与材料

实验用水均须二次蒸馏后再经 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于 15  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水。所用试剂均为优级纯或色谱纯。



### 27.3.3.1 淋洗贮备液:0.18 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.17 mol/L $\text{NaHCO}_3$ 溶液

分别称取 19.1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 14.3 g  $\text{NaHCO}_3$  (均需在  $105^\circ\text{C}$  烘 2 h, 干燥器中冷却至室温) 置于烧杯内, 用去离子水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中定容, 贮存于聚乙烯瓶中, 于冰箱内保存, 6 个月有效。

### 27.3.3.2 淋洗使用液:0.001 8 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.001 7 mol/L $\text{NaHCO}_3$ 溶液

取 10.00 mL 淋洗贮备液(27.3.3.1)置于 1 000 mL 容量瓶中, 加去离子水定容后摇匀。

### 27.3.3.3 再生液:0.012 5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液

用移液管吸取 0.7 mL 浓硫酸( $\rho=1.84$  g/L)于盛有水的烧杯中, 边加边搅拌, 冷却后移至 1 000 mL 的容量瓶中定容。

### 27.3.3.4 邻苯二甲酸氢钾淋洗液:pH=6.5

称取 0.1661 g 邻苯二甲酸氢钾(于  $105^\circ\text{C}$  烘 2 h)溶于超纯水, 定容至 1 000 mL, 用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节 pH 至 6.5, 然后用  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤, 并脱气, 溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

### 27.3.3.5 硝酸盐标准贮备液:1 000 mg/L

称取 0.137 2 g 硝酸钠(于干燥器中放置 24 h)溶于水, 用超纯水定容至 100 mL, 贮于聚四氟乙烯瓶中, 冰箱内保存, 6 个月有效。

## 27.3.4 仪器

27.3.4.1 离子色谱仪:具有分离柱和抑制柱。

27.3.4.2 电化学检测器。

27.3.4.3 进样器。

27.3.4.4 化学工作站和打印机或积分仪。

27.3.4.5 淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)。

27.3.4.6 超声波振荡器和真空抽滤器。

## 27.3.5 样品

### 27.3.5.1 采样

样品经过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后, 再经 SEP 小柱处理, 收集于清洁的玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶中。

### 27.3.5.2 保存

样品采集后立即测定。

## 27.3.6 分析步骤

### 27.3.6.1 前处理

经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤、再经 SEP 小柱处理后的样品作为试料, 如需测定保留时间较小的离子则要在试料中加入淋洗液。

### 27.3.6.2 校准曲线

#### 27.3.6.2.1 标准使用液的配制

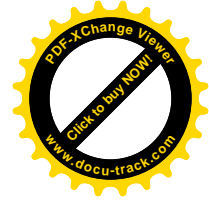
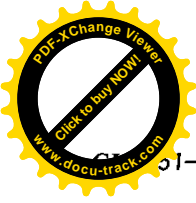
根据被测试料大致的浓度范围, 使用硝酸盐标准贮备液(27.3.3.5)配制 4 个不同浓度的标准溶液, 成为一个色谱校准系列。

#### 27.3.6.2.2 校准曲线的绘制

在给定的色谱条件下, 对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析, 以浓度为横坐标, 峰面积或峰高为纵坐标作图, 得到校准曲线。

### 27.3.6.3 测定

#### 27.3.6.3.1 色谱条件:



以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液

淋洗液流速： 1.8 mL/min

再生液流速： 5 mL/min

试料进样量： 25  $\mu$ L(通过定量管进样)

以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液

淋洗液流速： 1.2 mL/min

试料进样量： 100  $\mu$ L(通过定量管进样)

27.3.6.3.2 仪器操作应严格按照制造商提供的操作手册进行。

27.3.6.3.3 将试料经适当稀释(或浓缩)后,用与校准曲线绘制相同的条件进行分析测定。

27.3.6.3.4 定性分析:根据离子的出峰保留时间确定离子种类。

27.3.6.3.5 定量分析:根据未知样品中阴离子的峰面积或峰高,从校准曲线上查得的浓度进行定量。

### 27.3.7 分析结果的表述

根据离子的出峰保留时间定性。

根据阴离子的峰面积或峰高从校准曲线上查得的浓度进行定量,单位 mg/L。

### 27.3.8 注意事项

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

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

YXA05 型吸附树脂(40~100 目):可用来去除样品中的溶解性有机物的干扰。使用前须将它用无水乙醇浸泡 48 h,以纯水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,滤净水备用。

YZX8 型交换树脂(100~150 目):可用于去除样品中的重金属等阳离子的干扰。使用前的处理方法同 YXA05 型树脂。如样品中重金属离子含量较低,可采用 1 g 树脂/柱。

YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂:可用于测定低含量的氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐时氯化物干扰的排除。使用前须用 1 000 mL 0.1% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液缓慢淋洗 70 g YZX8 型树脂,然后以纯水洗至无  $\text{NO}_3^-$  后,滤净水备用。

#### 27.3.8.3 前处理柱

27.3.8.3.1 I 型柱:用于测定阴离子的前处理:2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

27.3.8.3.2 II 型柱:用于测定高  $\text{Cl}^-$  含量样品中低含量阴离子的前处理:5g YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂+2 g YXA05 型吸附树脂+1 g YZX8 型阳离子交换树脂。

#### 27.3.8.4 各种样品的前处理方法

##### 27.3.8.4.1 一般处理

试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

##### 27.3.8.4.2 对硫酸盐含量高的样品的前处理

向试料中滴加氯化钡饱和溶液,充分振摇,使大部分硫酸根离子生成硫酸钡而沉淀下来,以后同

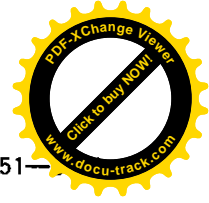
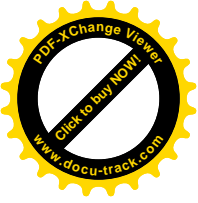
##### 27.3.8.4.3 对氯化物含量高的样品的前处理

试料经过滤纸过滤、I 型柱吸附、II 型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

### 27.3.9 精密度和准确度

3 个实验室分别对 2.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 三种不同浓度的硝酸盐标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为  $(1.99 \pm 7.15)\%$ 。

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



## 28 城市污水 总氮的测定

### 28.1 蒸馏后滴定法

#### 28.1.1 范围

本章规定了用蒸馏后滴定法测定城市污水中总氮的方法。

本方法的最低检出浓度为总氮 0.2 mg/L。

当硝酸盐氮含量为 10 mg/L 时回收率为 63.8%，大于 10 mg/L 时，本方法误差较大，可改为分别测定凯氏氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮来计算总氮。

总氮浓度较低时，可取蒸馏液作纳氏比色法测定。

#### 28.1.2 方法原理

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

对排入水质净化厂的废污水需进行总氮处理效率评价时，建议将实验样品中的生物固体过滤后再测定总氮，否则生物固体细胞中的氮会使结果偏高。

#### 28.1.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和无氨蒸馏水。

28.1.3.1 无氨蒸馏水：每升蒸馏中加 0.1 mL 浓硫酸进行重蒸馏。或用离子交换法，蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂(氢型)柱来制取。无氨蒸馏水贮存在带有磨口玻璃塞的玻璃瓶内，每升中加 10 g 强酸性阳离子交换树脂(氢型)以利保存。

28.1.3.2 锌粉。

28.1.3.3 锌粒。

28.1.3.4 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho=1.84$  mg/L)。

28.1.3.5 无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

28.1.3.6 10%(m+V)硫酸铜溶液：称取 10 g 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，溶于 100 mL 水中。

28.1.3.7 2%(m+V)硼酸溶液：称取 20 g 硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )，溶于 1 000 mL 水中。

28.1.3.8 50%(m+V)氢氧化钠溶液：称取 500 g 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )溶于 1 000 mL 水中。

28.1.3.9 硫酸标准滴定液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1$  mol/L，稀释硫酸(28.13.4)，用碳酸钠进行标定(见 28.1.9)。

28.1.3.10 硫酸标准滴定液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.02$  mol/L，将硫酸标准滴定液(28.1.3.9)稀释使用。

28.1.3.11 混合指示剂

称取 0.1 g 甲基红及 0.05 g 亚甲蓝，溶于 100 mL 酒精中。

#### 28.1.4 仪器

28.1.4.1 500 mL 或 100 mL 凯氏烧瓶和 500 W 电炉。

28.1.4.2 1 000 mL 全玻蒸馏器和 300 W 电炉。

#### 28.1.5 样品

样品在采集后应及时测定。如不能立即测定，应于每升样品中加入 1 mL 硫酸(28.1.3.4)，于 4℃ 下贮存。

#### 28.1.6 分析步骤

##### 28.1.6.1 空白试验

用 100 mL 水，按 28.1.6.3~28.1.6.4 操作。

##### 28.1.6.2 试料体积的选择

如已知样品中氮的大致含量，可按表 10 选择试料体积。



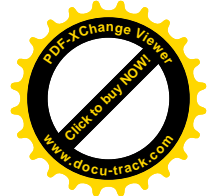
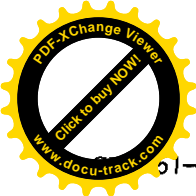


表 10 试料体积的选择

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

28.1.6.3 量取适量实验样品作试料于凯氏烧瓶中,加 1 g 锌粉(28.1.3.2),10 mL10%硫酸铜溶液(28.1.3.6)及 0.4 g 无水硫酸钠(28.1.3.5),待锌粉反应完全后(约 10 min),加热消解至消解液呈透明蓝绿色,继续消解 20 min~30 min。待消解液冷却后,将其转移至蒸馏烧瓶中,加水使体积为 200 mL 左右,另在 150 mL 锥形瓶中加入 50 mL 硼酸溶液(28.1.3.6),并滴加 2 滴混合指示剂(28.1.3.10),用来吸收馏出液,导液管插至吸收液面下。再往蒸馏瓶中投入 2 粒锌粒(28.1.3.3)立即通过分液漏斗加入 40 mL 氢氧化钠溶液(28.1.3.7)并用洗瓶吹洗分液漏斗,关闭活塞加热蒸馏。待吸收液变色后继续蒸馏 20 min~30 min。

28.1.6.4 用硫酸标准滴定液(28.1.3.9 或 28.1.3.8)滴定吸收液,滴到溶液由绿色转至紫色为止,紫色的深浅与滴定的空白作对照。

#### 28.1.7 分析结果的表述

总氮的含量按下式计算:

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

式中:

$c$ ——总氮的含量, mg/L;

$V_0$ ——试料的体积;

$V_1$ ——滴定试料时所消耗的硫酸标准滴定液的体积, mL;

$V_2$ ——滴定空白时所消耗的硫酸标准滴定液的体积, mL;

$c_1$ ——滴定用的硫酸标准滴定液的精确浓度, mol/L;

14.01——氮原子的摩尔质量, mol/L。

#### 28.1.8 精密度和准确度

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

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

#### 28.1.9 硫酸标准滴定液的配制和标定

浓度: $c(1/2H_2SO_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

配制:每升水中加入 2.8 mL 浓硫酸。

标定:在锥形瓶中加入 50 mL 水溶解约 0.1 g(精确到 0.002 g)经 180℃ 烘干的无水碳酸钠( $Na_2CO_3$ ),摇匀,加入 3~4 滴甲基橙指示剂。在 25 mL 滴定管中加入待标定的硫酸溶液,用该溶液滴定锥形瓶中的硫酸钠溶液,直到溶液由黄色刚转至橙红色为止,记下读数。同时用 50 mL 水做空白滴定。

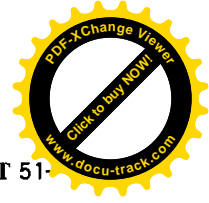
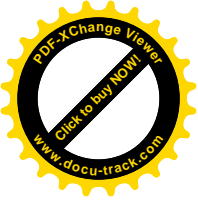
被标定的硫酸浓度按下式计算:

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

式中:

$c$ ——被标定的硫酸浓度, mol/L;

$m$ ——无水碳酸钠的质量, g;



$V_1$ ——滴定无水碳酸钠的溶液时所消耗硫酸的体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白时所消耗硫酸溶液的体积, mL;

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

## 28.2 蒸馏后分光光度法

### 28.2.1 范围

本章规定了用蒸馏后分光光度法测定城市污水中总氮的方法。

#### 28.2.1.1 测定范围

当试料体积为 100 mL 时,本方法的最低检出浓度为总氮 0.05 mg/L。

### 28.2.2 原理

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

对排入水质净化厂的废污水需进行总氮处理效率评价时,建议将实验样品中的生物固体过滤后再测定总氮,否则生物固体细胞中的氮会使结果偏高。

### 28.2.3 试剂

均使用分析纯试剂和无氨蒸馏水。

#### 28.2.3.1 纳氏试剂( $\text{HgI}_2\text{-KI-NaOH}$ )

称取 16 g 氢氧化钠,溶于 50 mL 水中,冷至室温,称取 7 g 碘化钾和 10 g 碘化汞,溶于水中,然后将此溶液在搅拌下,缓慢地加入到氢氧化钠溶液中,并稀释至 100 mL,贮于棕色瓶中,用橡皮塞塞紧,于暗处存放,有效期可达一年。

#### 28.2.3.2 酒石酸钾钠溶液

称取 50 g 酒石酸钾钠( $\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),溶于 100 mL 水中,加热煮沸以驱除氨,充分冷却后,稀释至 100 mL。

#### 28.2.3.3 总氮标准溶液

用市售的总氮标准溶液经过适当的稀释,配制成 20.0 mg/L(以 N 计)。

其余同 28.1.3.1~28.1.3.8。

### 28.2.4 仪器

28.2.4.1 50 mL 比色管。

28.2.4.2 200 mL 容量瓶。

28.2.4.3 分光光度计。

其余同 28.1.4.1、28.1.4.2。

### 28.2.5 样品

同 28.1.5。

### 28.2.6 测定

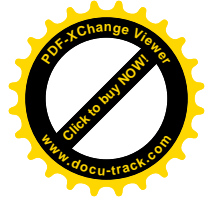
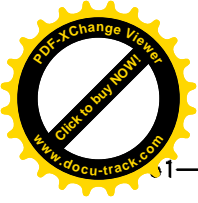
#### 28.2.6.1 空白试验

用 100 mL 水代替试料,按 28.2.6.2 进行处理。

#### 28.2.6.2 测定

28.2.6.2.1 量取适量实验样品( $V_1$ )作试料于凯氏烧瓶中,加 1 g 锌粉(28.1.3.2),10 mL 10% 硫酸铜溶液(28.1.3.6)及 0.4 g 无水硫酸钠(28.1.3.5),待锌粉反应完全后(约 10 min),加热消解至消解液呈透明蓝绿色,继续消解 20 min~30 min。

28.2.6.2.2 待消解液冷却后,将其转移至蒸馏烧瓶中,加水使体积为 200 mL 左右,另在 200 mL 容量瓶中加入 50 mL 硼酸溶液(28.1.3.6)用来吸收馏出液,导液管插至吸收液面下。再往蒸馏瓶中投入 2 粒锌粒(28.1.3.3),立即通过分液漏斗加入 40 mL 氢氧化钠溶液(28.1.3.7),并用洗瓶吹洗分液漏



斗,关闭活塞加热蒸馏。待馏出液约为 200 mL 时,停止蒸馏,并将馏出液定容至刻度。

28.2.6.2.3 取适量馏出液( $V_2$ )于 50 mL 比色管中作为试份,(试份的取用量根据总氮的浓度而定),加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液(28.2.3.2),摇匀。再加入 1.0 mL 纳氏试剂(28.2.3.1),摇匀,放置 10 min 后,在 420 nm 波长下,用 10 mm 比色皿,以水作参比,测定吸光度。

### 28.2.6.3 工作曲线的绘制

28.2.6.3.1 在 8 个凯氏烧瓶中,分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 总氮溶液(28.2.3.3),按 28.2.6.2.1 和 28.2.6.2.2 步骤操作。

28.2.6.3.2 将 28.2.6.3.1 得到的蒸馏馏出液转移到 8 支干燥的 50 mL 比色管中至刻度,按 28.2.6.2.3 步骤操作。

28.2.6.3.3 将上面系列标准溶液测得吸光度扣除空白试验的吸光度,便得到校正吸光度,以校正吸光度为纵坐标,总氮浓度为横坐标,绘制曲线。

### 28.2.7 分析结果的表述

总氮的浓度由下计算:

$$c = \frac{c_1 \times 200 \times 50}{V_1 \times V_0}$$

式中:

$c$ ——总氮的浓度,mg/L;

$c_1$ ——根据试份的吸光度从工作曲线上查得的总氮浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时所取试料体积,mL;

$V_2$ ——比色时所取试份体积,mL。

### 28.2.8 精密度和准确度

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

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

## 28.3 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法

### 28.3.1 范围

本章规定了碱性过硫酸钾在 120℃~124℃ 消解后,用紫外分光光度法测定城市污水中总氮的方法。

#### 28.3.1.1 适用范围

总氮的最低检出浓度为 0.050 mg/L,测定上限为 8 mg/L。

#### 28.3.1.2 干扰

样品中含有六价铬离子及三价铬离子时,可加入 5% 盐酸羟胺溶液 1 mL~2 mL 消除其干扰;含有碳酸盐及碳酸氢盐时,可加入一定量的盐酸消除对测定的影响。碘离子和溴离子对测定有干扰。

#### 28.3.2 方法原理

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

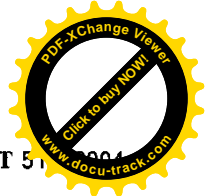
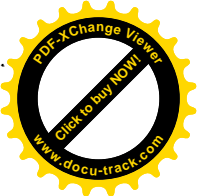
对排入水质净化厂的废污水需进行总氮处理效率评价时,建议将实验样品中的生物固体过滤后再测定总氮,否则生物固体细胞中的氮会使结果偏高。

#### 28.3.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和无氨蒸馏水。

##### 28.3.3.1 碱性过硫酸钾溶液

称取 40 g 过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ ),15 g 氢氧化钠(NaOH)于无氨水中,不溶时可加热溶解,稀释至



1 000 mL,将此溶液放在聚乙烯瓶中,可储存一周。

### 28.3.3.2 10%(V+V)盐酸

将 10 mL 盐酸(HCl)加入 100 mL 无氨水中。

### 28.3.3.3 硝酸钾标准贮备液 $c_N=100$ mg/L

称取  $0.7218\text{ g} \pm 0.0007\text{ g}$  经  $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  烘干的硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )溶于无氨水中,定量转移至 1 000 mL 容量瓶,加入 2 mL 三氯甲烷,稀释至标线,可稳定六个月以上。

### 28.3.3.4 硝酸钾标准使用溶液 $c_N=10$ mg/L

吸取 10.00 mL 硝酸钾储备液(28.3.3.3)于 100 mL 容量瓶中,用无氨水稀释至刻度。

其余同 28.1.3.1。

## 28.3.4 仪器

28.3.4.1 紫外分光光度计及 10 mm 石英比色皿。

28.3.4.2 压力蒸气消毒器(压力为  $0.10\text{ MPa} \sim 0.13\text{ MPa}$ ,相对温度为  $120^\circ\text{C} \sim 124^\circ\text{C}$ )。

28.3.4.3 具塞玻璃磨口 25 mL 的比色管。

## 28.3.5 样品

同 28.1.5。

## 28.3.6 分析步骤

### 28.3.6.1 测定

28.3.6.1.1 取 10.0 mL 实验室样品作为试料(或取适量试料使氮含量为  $20\ \mu\text{g} \sim 80\ \mu\text{g}$ )于 25 mL 比色管中,加入 5.00 mL 碱性过硫酸钾(28.3.3.1),塞紧磨口塞,用纱布裹紧比色管塞后应系牢。将比色管放入压力锅(28.3.4.2)内,加热到  $120^\circ\text{C} \sim 124^\circ\text{C}$  开始计时,使比色管在过热水蒸气中加热 0.5 h 后,自然冷却,移去外盖,取出比色管并冷却至室温。

28.3.6.1.2 加入 10% 盐酸(28.3.3.2)1.00 mL,用无氨水(28.1.3.1)稀释至 25 mL 标线,摇匀。

28.3.6.1.3 以无氨水作参比,用 10 mm 石英比色皿分别在 220 nm 及 275 nm 波长处测定吸光度,计算  $A = A_{220} - 2A_{275}$ ,在工作曲线上查出氮的含量。

### 28.3.6.2 空白试验

用 10.00 mL 无氨水(28.1.3.1)代替试料完全按照 28.3.6.1 进行操作。

### 28.3.6.3 工作曲线的绘制

分别吸取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 硝酸钾标准溶液(28.3.3.4)于 25 mL 比色管中,用无氨水稀释至 10 mL 标线,分别得到 0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L、8.00 mg/L。以后按 28.3.6.1 进行,用校正吸光度绘制工作曲线。

## 28.3.7 分析结果的表述

总氮的浓度由下式计算:

$$c = \frac{m \times 10.0}{V}$$

式中:

$c$ ——总氮的浓度,mg/L;

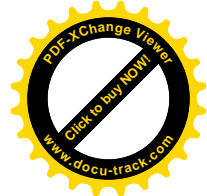
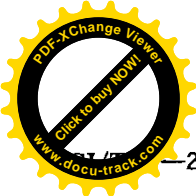
$m$ ——扣除空白后的校正吸光度从工作曲线上查出的氮的含量,mg/L;

$V$ ——消解时所取试料的体积,mL。

## 28.3.8 精密度和准确度

6 个实验室分别对 0.500 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L 三种不同浓度的总氮标准样品进行了 36 次测定,方法相对误差置信范围为  $(-0.72 \pm 3.04)\%$ 。

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



## 29 城市污水 总磷的测定

### 29.1 抗坏血酸还原钼蓝分光光度法

#### 29.1.1 范围

本章规定了用抗坏血酸还原钼蓝分光光度法测定城市污水中总磷的方法。

##### 29.1.1.1 测定范围

本方法测定磷(P)的浓度范围为 0.03 mg/L~2 mg/L。

##### 29.1.1.2 干扰

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

#### 29.1.2 方法原理

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

对排入水质净化厂的废污水需进行总磷处理效率评价时,建议将实验样品中的生物固体过滤后再测定总磷,否则生物固体细胞中的磷会使结果偏高。

#### 29.1.3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

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

##### 29.1.3.2 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67$ g/mL)。

**高氯酸是易爆物,务必遵守爆炸物的有关安全管理规定。**

##### 29.1.3.3 抗坏血酸。

##### 29.1.3.4 50%(V+V)氨水溶液:取 50 mL 浓氨水用水稀释到 100 mL。

##### 29.1.3.5 20%(V+V)硫酸溶液:取 20 mL 浓硫酸加入水中稀释到 100 mL。

##### 29.1.3.6 2.5%(m+V)钼酸铵酸性溶液:将 2.5 g 钼酸铵溶解在 100 mL $\text{C}(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.10$ mol/L 的硫酸溶液中。用时现配。

##### 29.1.3.7 硫酸溶液: $\text{C}(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=20$ mol/L,取 55.6 mL 浓硫酸缓缓加入水中稀释到 100 mL。

##### 29.1.3.8 总磷标准贮备溶液:将磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )于 105℃ 干燥,然后在干燥器内冷却后,称取 $(0.2195 \pm 0.0002)$ g 溶于水并稀释至 100 mL,此贮备液 1 mL 含 0.5mg 总磷。

##### 29.1.3.9 总磷标准使用溶液:移取磷贮备溶液(29.1.3.8)10.0 mL,用水稀释至 500 mL,此溶液 1 mL 含 0.010 mg 总磷。

##### 29.1.3.10 0.5%(m+V)酚酞-乙醇溶液:称取 0.5 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇中。

#### 29.1.4 仪器

##### 29.1.4.1 100 mL 开氏烧瓶。

##### 29.1.4.2 分光光度计

注:所有玻璃容器都要先用热的稀盐酸浸泡,再用水冲洗数次,绝不能用含磷的洗涤剂清洗。

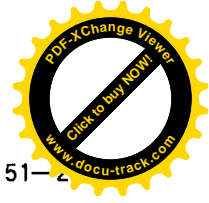
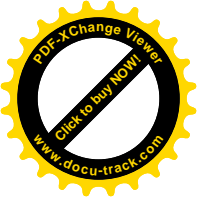
#### 29.1.5 样品

样品采集后,需低温保存或加 1 mL 硫酸(29.1.3.1)保存,含磷量较少的样品,除非处于冷冻状态,否则不要用塑料瓶贮存,以防磷酸盐吸附在瓶壁上。

#### 29.1.6 分析步骤

##### 29.1.6.1 空白试验

取 20.0 mL 水按(29.1.6.2.1~29.1.6.2.4)进行操作。用所得吸光度从工作曲线上查得空白值,若空白值超出置信区间时应检查原因。



### 29.1.6.2 测定

29.1.6.2.1 取 20.0 mL 实验室样品作为试料,移入 100 mL 开氏烧瓶中,如试料不到 20 mL 用水补足,加入硫酸(29.1.3.1)及高氯酸(29.1.3.2)各 1 mL,开氏烧瓶口盖上小漏斗,放在通风橱内的电炉上,加热 30 min 至 1 h,直到冒白烟后再继续 10 min,溶液呈无色透明为止,冷却后定容至 50 mL。

29.1.6.2.2 取出 25 mL(或适量)消解液于 50 mL 比色管中,加 1 滴酚酞指示剂(29.1.3.10),用氨水(29.1.3.4)调节到微红,用水稀释至 45 mL 左右。

29.1.6.2.3 加入 1 mL 硫酸溶液(29.1.3.7),再加 2 mL 钼酸铵酸性溶液(29.1.3.6),摇匀后加约 0.1 g 抗坏血酸,摇动使之溶解,定容到 50 mL。

29.1.6.2.4 把比色管放入沸水中,加热 5 min,冷却至室温。在 670 nm 波长下,用 10 mm 比色皿,用水作参比,测定吸光度。

29.1.6.2.5 用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,得到校正吸光度。

### 29.1.6.3 工作曲线的绘制

取 7 只 100 mL 开氏烧瓶,分别加入磷标准溶液(29.1.3.9)0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL、20.00 mL 按 29.1.6.2 操作,其中消解液取 25 mL,以校正吸光度为纵坐标,各点对应浓度 0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.20 mg/L、1.60 mg/L、2.00 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。

### 29.1.7 分析结果的表述

总磷的含量用下式计算:

$$c = \frac{c_1 \times 50 \times 50''}{V_1 \times V_2}$$

式中:

$c$ ——总磷的含量,mg/L;

$c_1$ ——用校正吸光度从工作曲线上查得的总磷(P)浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时所取试料体积,mL;

$V_2$ ——显色时所取消解液的体积,mL;

50——显色溶液定容体积,mL;

50''——消解液定容体积,mL。

### 29.1.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对 0.260 mg/L、0.130 mg/L、2.35 mg/L 三种不同浓度的总磷标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.21 \pm 4.14)\%$ 。

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

## 29.2 氯化亚锡还原分光光度法

### 29.2.1 范围

本章规定了用氯化亚锡还原分光光度法测定城市污水中的总磷。

#### 29.2.1.1 测定范围

本方法测定磷(P)的浓度范围为 0.02 mg/L~1 mg/L。

#### 29.2.1.2 干扰

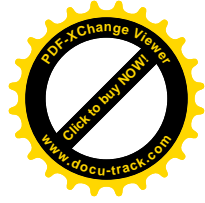
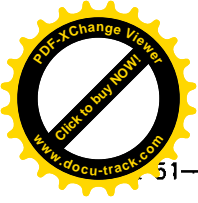
高铁( $\text{Fe}^{3+}$ )40 mg/L 时影响显色。如铜( $\text{Cu}^{2+}$ )离子含量大于 1 mg/L 时,可出现负偏差。

#### 29.2.2 方法原理

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

#### 29.2.3 试剂和材料

2.5%(m+V)氯化亚锡甘油溶液:将 2.5 g 氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ )溶于 100 mL 甘油中,置热水浴中溶



解,摇匀后贮于棕色瓶内,可长期保存和使用。

其他试剂与抗坏血酸法相同。

#### 29.2.4 仪器

同 29.1.4。

#### 29.2.5 样品

同 29.1.5。

#### 29.2.6 分析步骤

##### 29.2.6.1 空白试验

取 20 mL 水按 29.2.6.2.1~29.2.6.2.3 进行操作,用所得吸光度在工作曲线上查得空白值,若空白值超出置信区时应检查原因。空白值置信区间可按 25.2.7 确定。

##### 29.2.6.2 测定

29.2.6.2.1 试料消解与溶液 pH 调节同 29.1.6.2.1、29.1.6.2.2。

29.2.6.2.2 在调好 pH 值溶液中,加入 1 mL 硫酸溶液(29.1.3.7),再加入 2 mL 钼酸溶液(29.1.3.6),摇匀后加 4 滴氯化亚锡甘油溶液(29.2.3),用水稀释至 50 mL,摇匀。显色速度和颜色深度都与温度有关,温度每深 1°C 使颜色加深 1%,因此必须严格控制温度。试料、标准溶液和试剂的温度彼此相差不大于 2°C,且要保持在 20°C~30°C 之间。

29.2.6.2.3 显色 10 min 后进行比色测定。但必须在 20 min 内完成。因为颜色将随时间延长而变深。用 10 mm 比色皿,在 690 nm 波长处,用水做参比,测定吸光度。

29.2.6.2.4 用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,得到校正吸光度。

##### 29.2.6.3 工作曲线的绘制

取 6 只 100 mL 开烧瓶,分别加入磷标准溶液(29.1.3.9)0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 按 29.2.6.2 操作,其中消解溶液取 25 mL,以校正吸光度为纵坐标,各点对应浓度 0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。

#### 29.2.7 分析结果的表述

同 29.1.7。

#### 29.2.8 精密度

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

#### 29.2.9 常压下的过硫酸钾消解法

##### 29.2.9.1 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

29.2.9.1.1 30%(V+V)的硫酸溶液:将 30 mL 浓硫酸缓缓倒入 70 mL 水中。

29.2.9.1.2 5%(m+V)过硫酸钾溶液:溶解 5 g 过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )于水中,并稀释至 100 mL。

29.2.9.1.3 硫酸: $c(H_2SO_4)=1$  mol/L。

29.2.9.1.4 氢氧化钠溶液: $c(NaOH)=1$  mol/L。

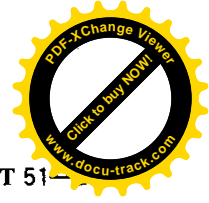
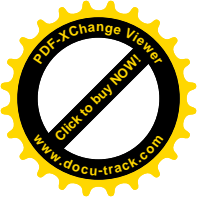
29.2.9.1.5 1%(m+V)酚酞指示剂:将 0.5 g 酚酞溶于 95%乙醇并稀释至 50 mL。

##### 29.2.9.2 操作步骤

取适量混匀样品(含磷不超过 30  $\mu$ g)于 150 mL 锥形瓶中,加水至 50 mL,加数粒玻璃珠,加 1 mL 硫酸溶液(29.2.9.1.1),5 mL 过硫酸钾溶液(29.2.9.1.2),在电炉上加热煮沸,调节温度保持微沸(30 min~40 min),至体积 10 mL 为止。放冷,加 1 滴酚酞指示剂(29.2.9.1.5),滴加氢氧化钠溶液(29.2.9.1.4)至刚呈微红色,再滴加硫酸溶液(29.2.9.1.3)使红色褪去,充分摇匀。如溶液不澄清,可用滤纸过滤于 50 mL 比色管中,用水洗锥形瓶及滤纸,一并移入比色管中,加水至标线,供分析用。

#### 29.3 过硫酸钾高压消解——氯化亚锡分光光度法





### 29.3.1 范围

本章规定了用过硫酸钾为氧化剂,把实验样品经高压消解后,用氯化亚锡分光光度法测定城市污水中总磷的方法。

未经处理的工业废水,含有大量铁、铝、钙等金属盐和有机物的废水以及严重污染的贫氧水不适合本方法测定。

#### 29.3.1.1 测定范围

当试料体积为 25 mL 时最低检出浓度为 0.04 mg/L。

#### 29.3.1.2 干扰

多量的氯化钠及有机物对过硫酸钾消解有影响。水样含磷高时可稀释后进行消解。

卤素离子、硫酸根离子、高铁离子、铜离子等均会对显色产生影响,锰酸盐、六价铬等离子含量高时影响显色。

### 29.3.2 方法原理

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

对排入水质净化厂的废污水需进行总磷处理效率评价时,建议将实验样品中的生物固体过滤后再测定总磷,否则生物固体细胞中的磷会使结果偏高。

### 29.3.3 试剂

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

#### 29.3.3.1 5%(m+V)过硫酸钾溶液

溶解 5 g 过硫酸钾于水中,并稀释至 100 mL。

#### 29.3.3.2 钼酸铵溶液

称取 8.25 g 钼酸铵溶于约 75 mL 水中,另取 100 mL 浓硫酸徐徐注入 300 mL 水中。冷却后将钼酸铵在搅拌下注入硫酸溶液中,加水至 500 mL,贮于聚乙烯瓶中,如浑浊或变色则应重配。

#### 29.3.3.3 2.5%(m+V)氯化亚锡甘油溶液

称取 2.5 g 氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ ),溶于 100 mL 甘油中,置热水浴中溶解,摇匀后贮存于棕色瓶内,可长期保存和使用。

#### 29.3.3.4 总磷标准贮备溶液

将磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )于 110℃ 干燥 2 h,在干燥器中放冷。称取  $(0.219\ 5 \pm 0.000\ 2)\text{g}$  溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中。加(1+1)硫酸 5 mL,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 50.0  $\mu\text{g}$  磷(以 P 计)。

#### 29.3.3.5 总磷标准使用溶液

吸取 10.00 mL 磷酸盐贮备(29.3.3.4)溶液于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 2.0  $\mu\text{g}$  磷。用时现配。

### 29.3.4 仪器

#### 29.3.4.1 高压蒸汽消毒器(压力为 0.10 MPa~0.13 MPa)。

#### 29.3.4.2 水浴锅。

#### 29.3.4.3 分光光度计。

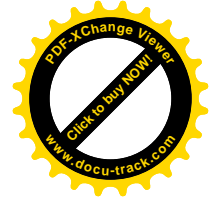
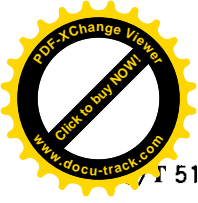
#### 29.3.4.4 50 mL(磨口)具塞比色管。

注:所有玻璃容器都要先用热的稀盐酸浸泡,再用水冲洗数次,绝不能用含磷的洗涤剂清洗。

### 29.3.5 样品制备

样品采集后,立即测定,否则需加硫酸调节至  $\text{pH} \leq 1$  或低温保存。

### 29.3.6 分析步骤



### 29.3.6.1 空白试验

取 25.0 mL 水按(29.3.6.2.1~29.3.6.2.4)进行操作。用所得吸光度从工作曲线上查得空白值。

### 29.3.6.2 测定

29.3.6.2.1 吸取 25.0 mL 实验室样品(必要时可酌情少取水样,并加水至 25.0 mL,使含磷量不超过 30.0  $\mu\text{g}$ )作为试料于 50 mL 具塞比色管中,加过硫酸钾溶液(29.3.3.1)4 mL,加塞后管口包一小块纱布,必须将细绳扎紧。将包扎后的具塞管放在一铁丝篓内,置于高压蒸汽消毒器内加热,待锅内压力达压力为 0.10 MPa 以上,调节温度在 120 $^{\circ}\text{C}$ ~124 $^{\circ}\text{C}$ 之间,保持此压力 30 min 后,停止加热,待压力表回到零,自然冷却,开阀放气,移去外盖,取出比色管并冷至室温。如用硫酸保存的样品,需先将试样调至中性。

29.3.6.2.2 显色:向比色管内加水至标线。向比色管内加 5 mL 钼酸铵溶液(29.3.3.2),混匀,加入 0.25 mL 氯化亚锡甘油溶液(29.3.3.3)充分混匀。

29.3.6.2.3 测量:室温(20 $^{\circ}\text{C}$ )放置 15 min 后,在 30 min 以内用 10 mm 比色皿于 700 nm 波长处,以水为参比,测量其吸光度。

29.3.6.2.4 用测得的吸光度减去空白试验的吸光度。

### 29.3.6.3 工作曲线的绘制

取数支 50 mL 具塞比色管,分别加入总磷标准使用液(29.3.3.5)0.0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL,加水至 25 mL,按 29.3.6.2.1~29.3.6.2.4 操作。

将上面系列标准溶液扣除空白后得到的校正吸光度为纵坐标,总磷(以磷计)的质量( $m_{\text{P}}$ )为横坐标,绘制校准曲线或计算回归方程。

### 29.3.7 分析结果的表述

总磷的含量按下式计算

$$c = \frac{m}{V}$$

式中:

$c$ ——总磷的含量,mg/L,以 P 计;

$m$ ——由工作曲线上查得的磷的质量, $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——所取试料的体积 mL。

### 29.3.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对 0.060 mg/L、0.300 mg/L、0.540 mg/L 三种不同浓度的总磷标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(0.75 $\pm$ 2.98)%。

5 个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.3 $\pm$ 4.1)%。

## 30 城市污水 总有机碳的测定 非色散红外法

### 30.1 范围

本章规定了用非色散红外法测定城市污水中的总有机碳。

#### 30.1.1 测定范围

本方法测定总有机碳的浓度范围为 1 mg/L~1 000 mg/L。

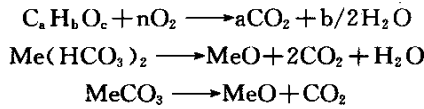
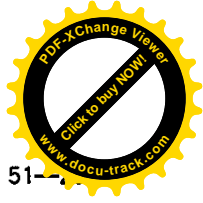
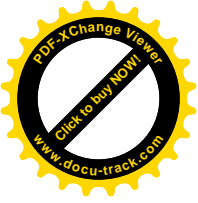
#### 30.1.2 干扰

如样品悬浮颗粒太多,盐的含量过高,会有干扰。

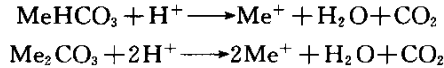
### 30.2 方法原理

利用燃烧氧化法,将样品分别注入高温燃烧管及低温燃烧管,在催化剂存在情况下,水中含碳物质,包括有机物、碳酸盐和碳酸氢盐,反应生成二氧化碳,经红外气体分析器,测得总碳含量及无机碳含量。

高温燃烧反应式如下:



低温燃烧反应式如下:



### 30.3 试剂和材料

均用分析纯试剂及用无二氧化碳蒸馏水制备。

30.3.1 总碳标准溶液:称取预先在 105℃ 干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾(KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(2.215±0.002)g,溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线,此溶液 1 mL 含 1 mg 总碳。

30.3.2 无机碳标准溶液:称取无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)(4.412±0.004)g 和无水碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)(3.497±0.003)g(二种试剂都需干燥)溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线。此溶液 1 mL 含 1 mg 无机碳。已制备好的标准溶液放入冰箱保存。

### 30.4 仪器

30.4.1 总有机碳分析仪。

30.4.2 微量注射器 0 μL~50 μL,0 μL~100 μL。

30.4.3 压缩空气钢瓶。

### 30.5 样品

样品中有机化合物在放置过程中易受氧化或被微生物分解,因此样品采集后及时分析,如不能及时分析,应低温保存,但不能超过 7 d。

### 30.6 分析步骤

仪器操作应遵照仪器的使用说明书进行。

30.6.1 样品的预处理:如样品浓度大于工作曲线测定范围,应用无 CO<sub>2</sub> 蒸馏水将样品稀释再行测定。如果样品中有机碳浓度很低而无机碳浓度很高,或是总碳浓度小于 10 mg/L,此时应将样品酸化,即取 20 mL 样品,加入 50%(V+V)的盐酸数滴,使 pH 为 2 左右。通入净化空气 2 min~5 min,将无机碳吹掉,可直接测得总有机碳的含量。

30.6.2 测定:测定前要估计样品中总碳的大致含量,以选择适宜的进样量,在同一样品中,用微量注射器(30.4.2)取一份样品注入 TC 进样口,再取一份样品注入 IC 进样口。

30.6.3 总碳工作曲线的绘制:用标准液(30.3.1)稀释配制标准系列,为了提高测定的准确度,可选择几档不同的浓度范围。例如 1 mg/L~50 mg/L,20 mg/L~100 mg/L,40 mg/L~200 mg/L 等等,每一组标准至少要选五个不同浓度的标准,每一浓度至少进样三次,取其平均值,后以浓度为横坐标,测得相应的 mV 数为纵坐标,绘制出不同浓度范围的总碳工作曲线。

30.6.4 无机碳工作曲线的绘制:将仪器上切换阀的位置转向无机碳,用标准溶液(30.3.2)稀释配制标准系列,按 30.6.3 步骤操作绘制出不同浓度范围的无机碳工作曲线,30 mg/L 以下的无机碳标准溶液,在空气中易发生变化,应临用前配制。

### 30.7 分析结果的表述

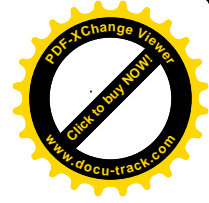
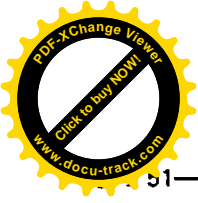
根据样品测得的总碳和无机碳 mV 数,分别在它们的标准曲线上查出相应的浓度(mg/L),二者之差即为总有机碳浓度(mg/L)。

$$\text{总有机碳(TOC)} = \text{总碳(TC)} - \text{无机碳(IC)}$$

### 30.8 精密度

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

### 30.9 注意事项



### 30.9.1 除去水分

样品燃烧后有水蒸气产生,水蒸气的红外吸收频带较宽且与二氧化碳有重叠现象,所以在红外检测器前都有除水装置,一般用无水氯化钙除去水分,因此要经常注意除水装置,吸湿后,应立即调换。

30.9.2 在注入样品或标准时发现平行测定不佳,如果仪器其他部分都正常,可能是催化剂失效,应按说明书更换催化剂。

## 31 城市污水 溶解性固体的测定 重量法

### 31.1 范围

本章规定了用重量法测定城市污水中溶解性固体的方法。

#### 31.1.1 测定范围

溶解性固体也称总可滤残渣,即通过滤器的全部残渣。滤器的孔径、烘干的温度和时间对结果有重要影响,这是由于有机物挥发、吸着水、结晶水的变化和气体逸失等造成减重,也由于某些物质氧化而增重。通常有两种烘干温度供选择:(103~105)°C和(180±2)°C,在报告中需注明烘干温度。

本方法适用于测定城市污水和地面水中 20 000 mg/L 以下的溶解性固体。

### 31.2 方法原理

将过滤后的实验样品放在称至恒重的蒸发皿内蒸干,然后在 103°C~105°C(或 180°C±2°C)中烘至恒重,增加的重量为溶解性固体。

### 31.3 仪器与材料

#### 31.3.1 分析天平。

#### 31.3.2 滤膜(孔径 0.45 μm)及配套滤器,或中速定量滤纸。

#### 31.3.3 烘箱。

#### 31.3.4 水浴锅(或红外线干燥箱)。

### 31.4 分析步骤

31.4.1 将蒸发皿每次在 103°C~105°C 烘箱中烘 30 min,冷却称重,直至恒重(两次称重相差不超过 0.000 5 g)。

31.4.2 用经过孔径 0.45 μm 滤膜或中速定量滤纸过滤的实验样品作试料。

31.4.3 取适量实验样品作试料,在水浴上或红外线干燥箱内蒸干。移入烘箱内,在 103°C~105°C 中烘 1 h,冷却后称重,直至恒重(两次称重差不超过 0.000 5 g)。

### 31.5 分析结果的表述

溶解性固体的浓度按下式计算:

$$c = \frac{(A - B) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中:

$c$ ——溶解性固体的浓度,mg/L;

$A$ ——总可滤残渣和蒸发皿重,g;

$B$ ——蒸发皿重,g;

$V$ ——试料体积,mL。

注:报告中需标明烘干温度。

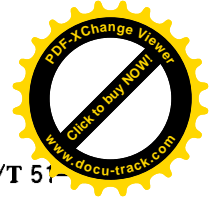
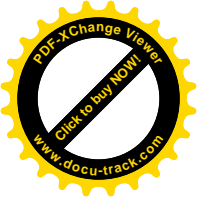
### 31.6 注意事项

31.6.1 用水浴蒸干时皿底不可接触水浴面,用红外线干燥箱蒸干时红外线灯泡不能离皿太近,以免皿内物质灼焦。

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

### 31.7 精密度和准确度

3 个实验室用(103~105)°C 烘干方法对 200 mg/L、1 000 mg/L、2 000 mg/L 三种不同浓度的溶解



性固体标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围分别为 $(1.63 \pm 6.23)\%$ 。

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

## 32 城市污水 色度的测定 稀释倍数法

### 32.1 范围

本章规定了用稀释倍数法测定城市污水色度的方法。

### 32.2 方法原理

将城市污水用光学纯水稀释至用目视比较与光学纯水相比刚好看不见颜色为止,此时稀释的倍数即为该样品的色度,单位:倍。

同时目视观察样品,用文字描述颜色性质:颜色的深浅(无色、浅色或深色),色调(红、橙、黄、绿、蓝和紫等),透明度(透明、浑浊或不透明)。以稀释倍数和文字描述相结合来表示色度。

### 32.3 干扰及消除

如测定水样的真色,应放置澄清取上清液,或用离心法去除悬浮物后测定;如测定水样的表色,待水样中的大颗粒悬浮物沉降后,取上清液测定。

### 32.4 试剂

光学纯水:将  $0.2 \mu\text{m}$  滤膜在 100 mL 蒸馏水或去离子水浸泡 1 h 后,用它过滤蒸馏水或去离子水,弃去最初的 250 mL,这以后的过滤出水用作为稀释水。

### 32.5 仪器

50 mL 具塞比色管,规格一致,光学透明,玻璃底部无阴影。

### 32.6 样品

将样品倒入 250 mL(或更大)量筒中,静置 15 min,倾取上层液体作为试料。

### 32.7 分析步骤

32.7.1 将试料(32.6)置于 50 mL 具塞比色管中,至 50 mL 刻度线,以白色瓷板为背景,观测并描述其颜色种类。

32.7.2 另取光学纯水(32.4)于具塞比色管中,并至 50 mL 刻度线,在比色管底部衬一白色瓷砖,垂直向下观察液柱,比较样品和光学纯水,描述样品呈现的色调和透明度。

32.7.3 将试料用光学纯水以 2 的倍数逐级稀释成不同倍数,摇匀,将具塞比色管放在白色瓷砖上,用与 32.7.2 相同的方法与光学纯水进行比较,将试料稀释至刚好与光学纯水无法区别为止,记下此时的稀释次数。

### 32.8 分析结果的表示

色度(倍)用下式计算得到:

$$\text{色度} = 2^n$$

式中:

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

注:另外还需用文字来描述样品的颜色深浅、色调、透明度和 pH 值。

### 32.9 精密度

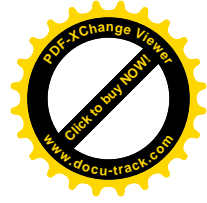
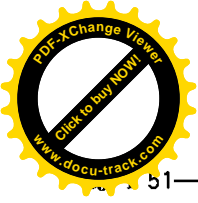
3 个实验室进行了 72 次实际样品测定,室内标准偏差为 2.01,重复性为 5.62。

## 33 城市污水 水温的测定 温度计法

### 33.1 范围

本章规定了用水温度计测定城市污水水温的方法。

本章仅适用于测量浅层水的温度和水的表面温度。



### 33.2 原理

在采集样品的现场,用水银温度计直接测量读取水温。

### 33.3 仪器

水银温度计( $-6^{\circ}\text{C}\sim+40^{\circ}\text{C}$ ,分度值为 $0.1^{\circ}\text{C}$ )。安装在特制金属套管内,套管开有可供温度计读数的窗孔,套管上端有一提环,以供系绳索,套管下端旋紧着一只孔的盛水金属圆筒,水温计的球部应位于金属圆筒的中央。

### 33.4 分析步骤

将水温计投入一定深度的水中,感温5 min后,迅速上提,并立即读数,从水温计离开水面至读数完毕,应不超过20 s。读数完毕后将筒内水倒净。

### 33.5 注意事项

33.5.1 读数要迅速、快捷、准确,以避免气温的影响。

33.5.2 必要时重复插入水中,重复读数,取多次测定的平均值。

### 33.6 精密度和准确度

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

## 34 城市污水 可溶性磷酸盐的测定

### 34.1 氯化亚锡分光光度法

#### 34.1.1 范围

本章规定了用氯化亚锡分光光度法测定城市污水中可溶性磷酸盐的方法。

##### 34.1.1.1 测定范围

当试料体积为50 mL时最低检测出浓度为0.025 mg/L。

##### 34.1.1.2 干扰

氟离子含量达0.15%以上时使显色减弱(其他卤素离子亦同);硫酸根离子在1%以上时则使色度增加;高铁离子( $\text{Fe}^{3+}$ )具有氧化作用,含量达40 mg/L时影响显色;铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )含量大于1 mg/L时出现负偏差;锰酸盐、六价铬离子含量较高时影响磷钼蓝显色,遇此情况,可加适量亚硫酸钠溶液还原并再经煮沸以除去剩余的亚硫酸根离子。

##### 34.1.2 方法原理

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

##### 34.1.3 试剂

除另有说明外,均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

###### 34.1.3.1 钼酸铵溶液

称取8.25 g钼酸铵溶于约75 mL水中,另取100 mL浓硫酸徐徐注入300 mL水中。冷却后,将钼酸铵溶液在搅拌下注入硫酸溶液中加水至500 mL,贮于聚乙烯瓶中,如浑浊或变色则应重配。

###### 34.1.3.2 2.5%(m+V)氯化亚锡甘油溶液

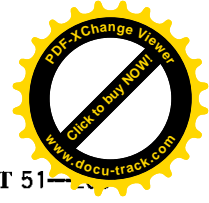
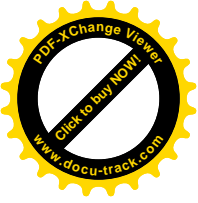
称取2.5 g氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ ),溶于100 mL甘油中,置热水浴中溶解,摇匀后贮存于棕色瓶内,可长期保存和使用。

###### 34.1.3.3 磷酸盐贮备溶液

将磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )于 $110^{\circ}\text{C}$ 干燥2 h,在干燥器中放冷。称取( $0.2195\pm 0.0002$ )g溶于水,移入1000 mL容量瓶中。加(1+1)硫酸5 mL。用水稀释至标线。此溶液每毫升含50.0  $\mu\text{g}$ 磷(以P计)。

###### 34.1.3.4 磷酸盐标准溶液

吸取10.00 mL磷酸盐贮备液250 mL容量瓶中,用水稀释至标线,以溶液每毫升含2.0  $\mu\text{g}$ 磷。



临用时现配。

#### 34.1.4 仪器

34.1.4.1 分光光度计。

34.1.4.2 50 mL(磨口)具塞比色管。

注:所用玻璃器皿均用稀盐酸或稀硝酸浸泡,不得用含磷洗涤剂清洗。

#### 34.1.5 样品

样品采集后立即用定量滤纸或 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,以所得滤液为试料。否则需在 2 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$  低温保存,24 h 内进行分析。

#### 34.1.6 分析步骤

##### 34.1.6.1 空白试验

取 50.0 mL 水按(34.1.6.2.1~34.1.6.2.4)进行操作。用所得吸光度从工作曲线上查得空白值。

##### 34.1.6.2 样品测定

34.1.6.2.1 取适量经过滤后的实验样品作试料(使含磷量不超过 30  $\mu\text{g}$ )于比色管中,用水稀释至标线。

34.1.6.2.2 显色:向比色管内加 5 mL 钼酸铵溶液(34.1.3.2),混匀。加入 0.25 mL 氯化亚锡溶液(34.1.3.3),充分混匀。

34.1.6.2.3 测量:室温(20 $^{\circ}\text{C}$ )放置 15 min 后,用 20 mm 比色皿于 700 nm 波长处,以去离子水为参比,测量其吸光度。

34.1.6.2.4 用测得的吸光度减去空白试验的吸光度。

##### 34.1.6.3 工作曲线的绘制

取数支 50 mL 具塞比色管,分别加入磷酸盐标准使用液(34.1.3.5)0.0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL,加水至 50 mL 标线,按(34.1.6.2)操作。

将上面系列标准溶液扣除空白后得到的吸光度为纵坐标,磷酸盐的质量( $m$ )为横坐标绘制校准曲线或通过计算得到回归方程。

#### 34.1.7 分析结果的表述

可溶性正磷酸盐的含量用下式计算:

$$c = \frac{m}{V}$$

式中:

$c$ ——可溶性正磷酸盐的含量,mg/L,以 P 计;

$m$ ——从工作曲线上查得的磷的质量, $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——试料取用体积,mL。

#### 34.1.8 精密度和准确度

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

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

#### 34.2 离子色谱法

##### 34.2.1 范围

本章规定了用离子色谱法测定城市污水中磷酸盐的方法。

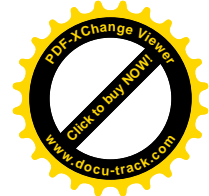
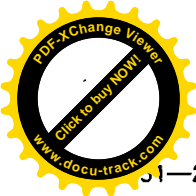
##### 34.2.1.1 保留时间

不同的分离柱和不同的淋洗液强度、浓度、流速等都会影响磷酸盐的保留时间。以碳酸钠-碳酸氢钠淋洗液为例,其大致保留时间为 6.58 min。

##### 34.2.1.2 测定范围

磷酸盐的最低检出限和线性上限与所用仪器性能、淋洗液的强弱浓度等因素有关。





### 34.2.1.3 干扰

任何与待测离子的保留时间相同的物质均干扰测定。这可通过选择适当的分离柱和淋洗液来避免干扰。

保留时间相近的离子浓度相差太大时会产生干扰而不能定量。这可通过适当的稀释或加入标准的方法来避免干扰。

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

### 34.2.2 方法原理

当淋洗液携带样品进入分离柱后,样品离子便与离子交换功能基的平衡离子争夺树脂的离子交换位置。经过多次竞争达到交换平衡。由于不同离子对树脂固定相的亲合力不同,通过淋洗液的不间断淋洗,各种离子便先后从色谱柱上被洗脱下来,实现了分离。通过抑制器大幅度降低淋洗液的电导值,即可经检测器检测各种离子,得到一个个色谱峰,与标准进行比较,根据保留时间定性,根据峰面积或峰高定量。

### 34.2.3 试剂与材料

实验用水均须二次蒸馏后再经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,或采用电阻率不小于  $15\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水。所用试剂均为优级纯或色谱纯。

#### 34.2.3.1 淋洗储备液: $0.18\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ - $0.17\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

分别称取  $19.1\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$  和  $14.3\ \text{g NaHCO}_3$  (均需在  $105^\circ\text{C}$  烘  $2\ \text{h}$ ,干燥器中冷却至室温)置于烧杯内,用去离子水溶解后转移至  $1\ 000\ \text{mL}$  容量瓶中定容,储存于聚乙烯瓶中,于冰箱内保存,6个月有效。

#### 34.2.3.2 淋洗使用液: $0.0018\ \text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ - $0.0017\ \text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液

取  $10.00\ \text{mL}$  淋洗储备液(34.2.3.1)置于  $1\ 000\ \text{mL}$  容量瓶中,加去离子水定容后摇匀。

#### 34.2.3.3 再生液: $0.0125\ \text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液

用移液管吸取  $0.7\ \text{mL}$  浓硫酸( $\rho=1.84\ \text{g/L}$ )于盛有水的烧杯中,边加边搅拌,冷却后移至  $1\ 000\ \text{mL}$  的容量瓶中定容。

#### 34.2.3.4 邻苯二甲酸氢钾淋洗液: $\text{pH}=6.5$

称取  $0.1661\ \text{g}$  邻苯二甲酸氢钾(于  $105^\circ\text{C}$  烘  $2\ \text{h}$ )溶于超纯水,定容至  $1\ 000\ \text{mL}$ ,用固体氢氧化锂(或氢氧化钾)调节  $\text{pH}$  至  $6.5$ ,然后用  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,并脱气,溶液贮于聚四氟乙烯瓶中。

#### 34.2.3.5 磷酸根离子标准贮备液: $1\ 000\ \text{mg/L}$

称取  $0.1443\ \text{g}$  磷酸二氢钾(于干燥器中干燥  $24\ \text{h}$ )溶于水,用超纯水定容至  $100\ \text{mL}$ ,贮于聚四氟乙烯瓶中,冰箱内保存,6个月有效。

### 34.2.4 仪器

34.2.4.1 离子色谱仪:具有分离柱和抑制柱。

34.2.4.2 电化学检测器。

34.2.4.3 进样器。

34.2.4.4 化学工作站和打印机或积分仪。

34.2.4.5 淋洗液和再生液贮罐(聚四氟乙烯瓶)。

34.2.4.6 超声波振荡器和真空抽滤器。

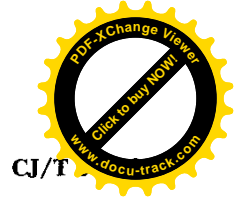
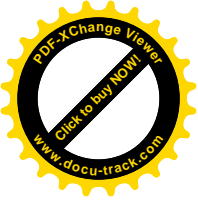
### 34.2.5 样品

#### 34.2.5.1 采样

样品经过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后,再经 SEP 小柱处理,收集于清洁的玻璃瓶或聚四氟乙烯瓶中。

#### 34.2.5.2 保存

样品采集后一般不加保护剂,于  $4^\circ\text{C}$  存放,样品稳定  $28\ \text{天}$ 。磷酸盐含量较低的样品不需冷藏,也不要聚四氟乙烯瓶,以防瓶壁吸附。



### 34.2.6 分析步骤

#### 34.2.6.1 前处理

经  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤、再经 SEP 小柱处理后的样品作为试料,如需测定保留时间较小的离子则要在试料中加入淋洗液。

#### 34.2.6.2 校准曲线

##### 34.2.6.2.1 标准使用液的配制

根据被测试料大致的浓度范围,使用磷酸根离子标准贮备液(34.2.3.5)配制 4 个不同浓度的标准溶液,成为一个色谱校准系列。

##### 34.2.6.2.2 校准曲线的绘制

在给定的色谱条件下,对校准系列按浓度由低到高的次序进行色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标作图,得到校准曲线。

#### 34.2.6.3 测定

##### 34.2.6.3.1 色谱条件:

以碳酸钠-碳酸氢钠为淋洗液

淋洗液流速:  $1.8\ \text{mL}/\text{min}$ 。

再生液流速:  $5\ \text{mL}/\text{min}$

试料进样量:  $25\ \mu\text{L}$ (通过定量管进样)

以邻苯二甲酸氢钾为淋洗液

淋洗液流速:  $1.2\ \text{mL}/\text{min}$

试料进样量:  $100\ \mu\text{L}$ (通过定量管进样)

34.2.6.3.2 仪器操作应严格按照制造商提供的操作手册进行。

34.2.6.3.3 将试料经适当稀释(或浓缩后),用与校准系列相同的条件进行分析测定。

34.2.6.3.4 定性分析:根据离子的出峰保留时间确定离子种类。

34.2.6.3.5 定量分析:根据未知样品中阴离子的峰面积或峰高,从校准曲线上查得的浓度进行定量。

#### 34.2.7 分析结果的表述

根据离子的出峰保留时间定性。

根据阴离子的峰面积或峰高从校准曲线上查得的浓度进行定量,单位  $\text{mg}/\text{L}$ 。

#### 34.2.8 注意事项

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

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

YXA05 型吸附树脂(40~100 目):可用去除样品中的溶解性有机物的干扰。使用前须将它用无水乙醇浸泡 48 h,以纯水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,滤净水备用。

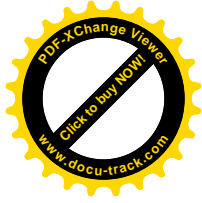
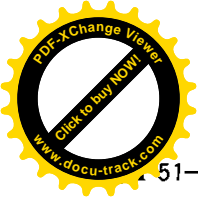
YZX8 型交换树脂(100~150 目):可用于去除样品中的重金属等阳离子的干扰。使用前的处理方法同 YXA05 型树脂。如样品中重金属离子含量较低,可采用  $1\ \text{g}$  树脂/柱。

YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂:可用于测定低含量的氟化物、亚硝酸盐、磷酸盐时氯化物干扰的排除。使用前须用  $1\ 000\ \text{mL}\ 0.1\%$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液缓慢淋洗  $70\ \text{g}$  YZX8 型树脂,然后以纯水洗至无  $\text{NO}_3^-$  后,滤净水备用。

##### 34.2.8.3 前处理柱

34.2.8.3.1 I 型柱:用于测定阴离子的前处理: $2\ \text{g}$  YXA05 型吸附树脂 +  $1\ \text{g}$  YZX8 型阳离子交换树脂。

34.2.8.3.2 II 型柱:用于测定高  $\text{Cl}^-$  含量样品中低含量阴离子的前处理: $5\ \text{g}$  YZX8- $\text{Ag}^+$  树脂



+2 g YXA05型吸附树脂+1 g YZX8型阳离子交换树脂。

#### 34.2.8.4 各种样品的前处理方法

##### 34.2.8.4.1 一般处理

试料经过滤纸过滤、I型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

##### 34.2.8.4.2 对硫酸盐含量高的样品的前处理

向试料中滴加氯化钡饱和溶液,充分振摇,使大部分硫酸根离子生成硫酸钡而沉淀下来,以后同

##### 34.2.8.4.1 操作。

##### 34.2.8.4.3 对氯化物含量高的样品的前处理

试料经过滤纸过滤、I型柱吸附、II型柱吸附、微孔滤膜过滤和适当稀释后进样分析。

#### 34.2.9 精密度和准确度

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

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

### 35 城市污水 硝基苯类的测定 还原-偶氮分光光度法

#### 35.1 范围

本章规定了用还原-偶氮分光光度法测定城市污水中硝基苯类化合物的方法。

##### 35.1.1 测定范围

本方法测定硝基苯类化合物的最低检出浓度为0.05 mg/L。

##### 35.1.2 干扰

酚200 mg/L以下、乙醇5%以下、甲醇2.5%以下、丙酮10%以下无干扰。

#### 35.2 方法原理

在含硫酸铜的酸性溶液中,由锌粉反应产生的初生态氢,将硝基苯还原成苯胺,经重氮偶合反应生成紫红色染料,进行比色测定。

当测定含有苯胺化合物的废水时,需测定二份样品,一份不经还原测苯胺类含量,另一份按本方法将硝基苯还原成苯胺类后测定其总吸光度,在减去苯胺类的吸光度后,计算出硝基苯类化合物的含量。

本法测得结果为一硝基和二硝基类化合物的总量,测定结果均以硝基苯表示。

#### 35.3 试剂和材料

所用水均为去离子水,所用试剂除特殊说明外均为分析纯。

##### 35.3.1 盐酸(HCl, $\rho=1.18$ g/mL)。

##### 35.3.2 锌粉。

##### 35.3.3 硫酸氢钾,研成粉末。

##### 35.3.4 10%(m+V)硫酸铜溶液:称取10 g硫酸铜溶解至100 mL水中。

##### 35.3.5 10%(m+V)氢氧化钠溶液:称取10 g氢氧化钠溶解至100 mL水中。

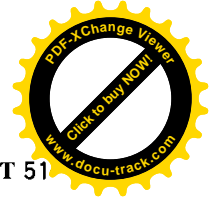
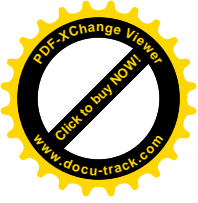
##### 35.3.6 5%(m+V)亚硝酸钠溶液:称取1.0 g亚硝酸钠溶解至20 mL水中,贮存于棕色瓶中。

##### 35.3.7 2.5%(m+V)氨基磺酸铵溶液:称取2.5 g氨基磺酸铵溶解至100 mL水,贮存于棕色瓶中。置冰箱保存,放置时间不要超过三周。

##### 35.3.8 2%(m+V)N-(1-萘基)乙二胺溶液:称取1.0 g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐溶解于水中,在沸水浴上加热使成澄清液,加水至50 mL,贮存于棕色瓶中,置冰箱保存。当颜色变深或出现沉淀时,需重新配制。

##### 35.3.9 精密pH试纸:0.5~5.0。

##### 35.3.10 硝基苯标准溶液:取10 mL乙醇于25 mL容量瓶中,盖紧瓶塞,精确称重。加入2~3滴硝基苯,盖紧瓶塞再称重。用0.1 mol/L硫酸溶液稀释到标线,摇匀。使用时,再用0.1 mol/L硫酸溶液稀



释,使配制成每毫升含 0.100 mg 硝基苯的使用液。

#### 35.4 仪器

##### 35.4.1 分光光度计。

##### 35.4.2 25 mL 具塞比色管。

#### 35.5 样品

实验样品以玻璃瓶采集,用硫酸调节 pH 至 1~2,并在 4℃ 下保存,尽快进行测定。

#### 35.6 分析步骤

##### 35.6.1 空白试验

用 20 mL 蒸馏水代替实验样品按(35.6.2)操作,从工作曲线上查出相应的硝基苯类的浓度,若超出置信区间应检查原因。

##### 35.6.2 测定

35.6.2.1 取适量实验样品作试样(使硝基苯加苯胺的总吸光度不超过 0.5)于锥形瓶中,加水至 20 mL,加入浓盐酸(35.3.1)2.0 mL,锌粉(35.3.2)0.5 g,硫酸铜溶液(35.3.4)2 滴,摇匀。放置 15 min,过滤并转移至 50 mL 容量瓶中,用水洗涤锥形瓶及滤纸 3 次,稀释至标线,摇匀。

35.6.2.2 取与(35.6.2.1)同样量试样于 50 mL 容量瓶中,加浓盐酸(35.3.1)2.0 mL,硫酸铜溶液(35.3.4)2 滴,加水至标线,混匀。

35.6.2.3 分别取上述(35.6.2.1)、(35.6.2.2)溶液各 10.0 mL,分别置于 25 mL 比色管中,与(35.6.3)绘制工作曲线中比色相同的步骤,以水为参比,测量其吸光度。分别得到硝基苯类的吸光度和苯胺类的吸光度。

##### 35.6.3 工作曲线的绘制

吸取 1.00 mL 硝基苯使用溶液(35.3.10)于 50 mL 锥形瓶中,加水至 20 mL,加入浓盐酸(35.3.1)2.0 mL,锌粉(35.3.2)0.5 g,硫酸铜溶液(35.3.4)2 滴,摇匀。放置 15 min,过滤,滤液收集于 50 mL 容量瓶中,用水洗涤滤纸 3 次,稀释到标线,混匀。吸取 0 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL,10.0 mL 分别置于 25 mL 比色管中,加水至 10 mL。加氢氧化钠溶液(35.3.5),调节 pH 至 4~5,加水至标线,摇匀。加硫酸氢钾(35.3.3)调节 pH 至 1.5~2.0(用精密 pH 试纸测试),加亚硝酸钠溶液(35.3.6)1 滴,摇匀。放置 3 min,加氨基磺酸铵溶液(35.3.7)0.5 mL,充分摇匀,放置 3 min,待气泡除尽后,加入 N-(1-萘基)乙二胺溶液(35.3.8)1.0 mL,摇匀。放置 30 min,用 10 mm 比色皿,于 545 nm 波长处,以水为参比,测量吸光度。减去零浓度的空白吸光度后,绘制工作曲线。

#### 35.7 分析结果的表述

硝基苯类的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m}{V}$$

式中:

$c$ ——硝基苯类的浓度,mg/L;

$m$ ——由硝基苯类的吸光度减去苯胺类吸光度后在工作曲线上查得的硝基苯量, $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——所取试料体积;mL。

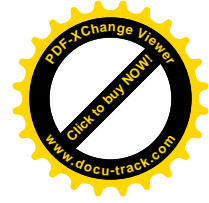
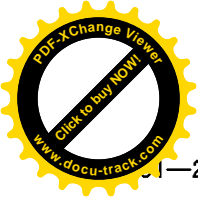
#### 35.8 注意事项

35.8.1 当试料中苯胺类化合物含量(酸化后测得的苯胺含量)是硝基苯类化合物含量 7 倍时,本方法仍适用。苯胺比例增大,则误差增大。

35.8.2 由于试料酸化与否对苯胺类测得值有影响,因此测定时一定要同时取样,同时加入盐酸及硫酸铜,待试料还原后,同时进行比色。

35.8.3 试料经还原操作后过滤时应使用慢速滤纸。

35.8.4 加氢氧化钠溶液(35.3.5)于经还原操作的试料,当 pH 调至 4~5 时,溶液可能出现絮状沉淀,



而不经还原操作的试料则无絮状沉淀。因此,氢氧化钠溶液(35.3.5)用量会略多于不经还原操作的试料。

35.8.5 本方法最适宜的显色温度在 $22^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,当低于此温度时,尤其应注意工作曲线与试料同时进行操作。

35.8.6 当试料色泽较深时,将同时影响硝基苯类和苯胺类吸光度的测量。必要时,应在减去试料空白吸光度后,再查得两者的含量。

### 35.9 精密度和准确度

4个实验室分别对 $5.00\text{ mg/L}$ 、 $10.0\text{ mg/L}$ 、 $20.0\text{ mg/L}$ 三种不同浓度的硝基苯标准样品进行了24次测定,方法相对误差置信范围为 $(1.16\pm 3.70)\%$ 。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.9\pm 2.6)\%$ 。

## 36 城市污水 阴离子表面活性剂的测定

### 36.1 高效液相色谱分析法

#### 36.1.1 范围

本章规定了用高效液相色谱法(以下简称 HPLC)测定城市污水中阴离子表面活性剂(以下简称 LAS)含量的方法。

本方法测定 LAS 的最小绝对量为 $2\text{ ng}$ ,浓度范围为 $1\text{ mg/L}\sim 100\text{ mg/L}$ 。LAS 小于 $1\text{ mg/L}$ 时,可在 NaCl 存在下用甲基异丁基酮(MIBK)萃取后测定。

#### 36.1.2 方法原理

LAS 含有一个芳香环,具有共轭双键,当吸收紫外光后,非定域 $\pi$ 电子受到激发,由基态跃迁到第一电子激发态,当受激发电子很快返回基态时发出荧光,故可采用高灵敏度、高选择性的荧光检测器测定,通过自动扫描找出最佳激发波长为 $232\text{ nm}$ ,发射波长为 $290\text{ nm}$ 。同时,由于 HPLC 选用具有高效分离能力的色谱柱,使方法的选择性更好。根据保留时间定性,根据峰面积定量。

#### 36.1.3 试剂和材料

36.1.3.1 甲醇:光谱纯。

36.1.3.2 甲基异丁基酮(MIBK):分析纯。

36.1.3.3 十二烷基苯磺酸钠标样: $1.000\text{ mg/mL}$ (BW3160),在 $4^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

36.1.3.4 氯化钠: $1\text{ mol/L}$ ,称取 $58.8\text{ g}$ 克氯化钠溶解于 $1000\text{ mL}$ 水中。

36.1.3.5  $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水相微孔滤膜。

36.1.3.6 高纯氮气。

36.1.3.7 高纯氦气。

36.1.3.8 超纯水:达到 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$

#### 36.1.4 仪器

36.1.4.1 高效液相色谱仪:配置二元以上溶剂输送系统,流速范围 $0.000\text{ mL/min}\sim 5.000\text{ mL/min}$ ,压力范围 $0\sim 400\text{ bar}$ 。

36.1.4.2 荧光检测器:激发波长范围 $190\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ ,发射波长范围 $190\text{ nm}\sim 900\text{ nm}$ 。

36.1.4.3 数据处理系统:与高效液相色谱仪相配套。

36.1.4.4 微径液相色谱柱:ODS 柱 $\phi 2.1\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ , $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

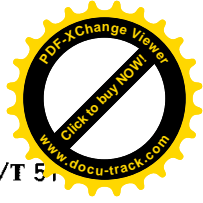
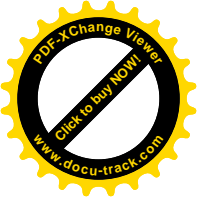
36.1.4.5 微孔过滤器。

36.1.4.6 微量注射器, $1000\text{ }\mu\text{L}$ 。

#### 36.1.5 样品

##### 36.1.5.1 采样

采样瓶必须经洗液、酸浸泡后再用蒸馏水冲洗干净,不得用洗涤剂清洗。



### 36.1.5.2 样品保存

如不立即分析,允许在 4℃ 保存。

### 36.1.6 分析步骤

#### 36.1.6.1 测定

##### 36.1.6.1.1 HPLC 分析条件(该条件可根据实际分析情况进行调整)

流动相组成 甲醇:水=98:2

流速:0.4 mL/min

柱温:40.0℃±0.1℃

进样体积:0.4 μL~5 μL

激发波长  $E_x=232$  nm

发射波长  $E_m=290$  nm

#### 36.1.6.2.1 样品预处理

36.1.6.2.1.1 对于 LAS 浓度大于 1 mg/L 的实验样品,经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后作为试料,取少量滤液,直接进行 HPLC 分析。

36.1.6.2.1.2 LAS 浓度小于 1 mg/L 的实验样品,经静置自然沉降后,取上清液 20 mL 作为试料,于比色管中,加 2 mL 1 mol/L 的氯化钠溶液(36.1.3.4)摇匀后加 2 mL MIBK(36.1.3.2)振摇 2 min,注意放气,静置片刻待分层,取少量有机相,进行 HPLC 分析。

#### 36.1.6.2.2 样品进样分析

将预处理后的样品用微量注射器注入进样器样品瓶中,待仪器运行稳定后,进样分析。注意,分析过程中必须经常清洗进样器。

#### 36.1.6.2.3 定性分析

当未知物峰的保留时间与标准峰的保留时间相差在 3%~5% 的范围内,即认为该未知物和相应的标准物是同一物质。

#### 36.1.6.2.4 定量分析

根据定性结果与峰面积值,利用校准曲线,通过数据处理系统计算出样品中 LAS 的浓度(mg/L)。

### 36.1.6.3 校准曲线的绘制

#### 36.1.6.3.1 LAS 含量在 1 mg/L~100 mg/L 时的校准曲线

在给定的分析条件下,将 LAS 标准溶液按浓度由低到高的次序(2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L、10.0 mg/L 和 10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L、60.0 mg/L、80.0 mg/L、100 mg/L 二组)直接进行 HPLC 仪分析,分别以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,通过数据处理系统,得到校准曲线。

#### 36.1.6.3.2 LAS 含量小于 1 mg/L 时的校准曲线

在 25 mL 具塞比色管中配制 20.0 mL LAS 浓度为 0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L 的标准系列,然后按照 36.1.6.2.1.2 步骤进行 HPLC 仪分析,得相应峰,通过数据处理系统得到校准曲线。

### 36.1.7 分析结果的表述

根据保留时间确定样品中是否存在 LAS。如果存在,通过数据处理系统求出 LAS 浓度(mg/L),结果精确至 0.01 mg/L。

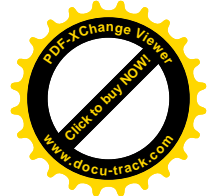
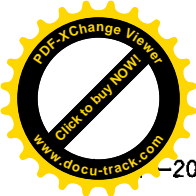
### 36.1.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对 0.100 mg/L、0.500 mg/L、0.900 mg/L 和 10.0 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 六种不同浓度的 LAS 标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(-1.56±2.39)%。

3 个实验室以废污水为本底用进行了加标测定,回收率置信范围为(101.0±5.6)%。

## 36.2 亚甲蓝分光光度法





### 36.2.1 范围

本章规定了用亚甲蓝分光光度法测定城市污水中阴离子表面活性剂的方法。

#### 36.2.1.1 测定范围

当采用 10 mm 比色皿, 试料体积为 100 mL 时, 本方法最低检测浓度为 0.05 mg/L。

#### 36.2.1.2 干扰

有机硫酸盐、磺酸盐、羧酸盐、酚类、硝酸盐和氯化物等均会引起正干扰, 通过水溶液反洗可部分去除。

#### 36.2.2 方法原理

阳离子染料亚甲蓝与阴离子表面活性剂作用, 生成蓝色的离子对化合物, 该生成物可被三氯甲烷萃取, 用分光光度计在波长 652 nm 处测量三氯甲烷层的吸光度, 所测得的吸光度与浓度成正比。

本方法测定的是样品中溶解态的阴离子表面活性剂。在测定前, 应将水样预先经中速定性滤纸过滤以去除悬浮物。吸附在悬浮物上的表面活性剂不计在内。

#### 36.2.3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和蒸馏水, 或具有同等纯度的水。

36.2.3.1 氢氧化钠: 1 mol/L, 4 g 氢氧化钠溶解于 1 000 mL 蒸馏水中。

36.2.3.2 硫酸: 0.5 mol/L, 2.78 mL 硫酸溶解于 100 mL 蒸馏水中。

36.2.3.3 三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )。

36.2.3.4 十二烷基苯磺酸钠(DBS)贮备溶液: 称取 0.100 g 标准物 DBS(平均分子量 344.4), 准确至 0.001 g, 溶于 50 mL 水中, 转移到 100 mL 容量瓶中, 稀释至标线并混匀。每毫升含 1.00 mg DBS。保存于 4℃ 冰箱中, 有效期为一星期。

36.2.3.5 十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准溶液: 准确吸取 10.00 mL 十二烷基苯磺酸钠贮备溶液(36.2.3.4), 用水稀释至 1 000 mL, 每毫升含 10.0  $\mu\text{g}$  DBS。当天配制。

36.2.3.6 亚甲蓝溶液: 称取 30 mg 亚甲蓝(指示剂级), 用 50 mL 水溶解后也移入容量瓶, 用水稀释至标准线, 摇匀。此溶液贮存于棕色试剂瓶中。

36.2.3.7 洗涤剂: 称取 50 g 一水磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 溶于 300 mL 水中, 转移到 1 000 mL 容量瓶内, 缓慢加入 6.8 mL 浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ ), 用水稀释至标线, 摇匀。

36.2.3.8 酚酞指示剂: 将 1.0 g 酚酞溶于 50 mL 乙醇 [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 95%(V+V)], 然后边搅拌边加入 50 mL 水, 滤去沉淀物。

36.2.3.9 玻璃棉或脱脂棉: 将玻璃棉或脱脂棉放在索氏脂肪抽出器(36.2.4.3)中用三氯甲烷提取 4 h 后, 取出干燥, 保存在清洁的玻璃瓶中待用。

#### 36.2.4 仪器

36.2.4.1 分光光度计。

36.2.4.2 250 mL 分液漏斗, 最好用聚四氟乙烯(PTFE)活塞。

36.2.4.3 索氏脂肪抽出器: 150 mL 平底烧瓶,  $\phi 35 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$  抽出筒, 蛇型冷凝管。

36.2.4.4 其他一般实验室仪器。

注: 玻璃器皿在使用前先用水彻底清洗, 然后用 10%(m+m) 的乙醇盐酸溶液清洗, 最后用蒸馏水冲洗干净。

#### 36.2.5 样品

##### 36.2.5.1 采集

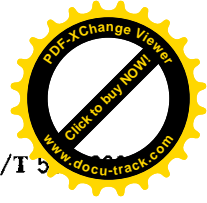
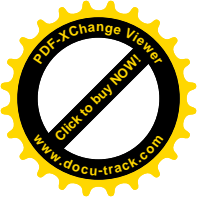
实验样品应用事先经甲醇清洗过的清洁的玻璃瓶盛放。

##### 36.2.5.2 保存

短期保存建议冷藏在 4℃ 冰箱中, 如果样品保存需超过 24 h, 则应采取保护措施: 保存期为 4 天, 每 1 000 mL 样品中加入 10 mL 40%(V+V) 甲醛溶液即可; 保存期长达 8 天, 则需用三氯甲烷饱和水样。

#### 36.2.6 步骤





### 36.2.6.1 校准曲线

取一组分液漏斗(36.2.4.2)10个,分别加入100 mL、99 mL、97 mL、95 mL、93 mL、91 mL、89 mL、87 mL、85 mL和80 mL水,然后分别移入0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL、11.0 mL、13.0 mL、15.0 mL和20.0 mL十二烷基苯磺酸钠标准溶液(36.2.3.5),摇匀。按36.2.6.3处理每一标准,以测得的吸光度扣除试剂空白值(零标准溶液的吸光度)后与相应的DBS量( $\mu\text{g}$ )绘制校准曲线。

### 36.2.6.2 试份体积

为了直接分析水和废水样,应根据预计的阴离子表面活性物质的浓度选用试份体积,见表11。

表 11 试份体积的选择

预计的 MBAS 浓度/ (mg/L)	试份量 /mL	预计的 MBAS 浓度/ (mg/L)	试份量 /mL
0.05~2.0	100	10~20	10
2.0~10	20	20~40	5

### 36.2.6.3 测定

36.2.6.3.1 将所取试份移至分液漏斗中,以酚酞(36.2.3.8)为指示剂,逐滴加入1 mol/L氢氧化钠溶液(36.2.3.1)至水溶液呈桃红色,再滴加0.5 mol/L硫酸(36.2.3.2)到桃红色刚好消失。

36.2.6.3.2 加入25 mL亚甲基蓝溶液(36.2.3.6),摇匀后再移入10 mL三氯甲烷(36.2.3.3),激烈振荡30 s,注意放气。过分的摇匀会发生乳化,加入少量异丙醇(小于10 mL)可消除乳化现象。加相同体积的异丙醇至所有标准中,再慢慢旋转分液漏斗,使滞留在内壁上的三氯甲烷液珠降落。静置分层。

36.2.6.3.3 将三氯甲烷层放入预先盛有50 mL洗涤液(36.2.3.7)的第二个分液漏斗,用数滴三氯甲烷(36.2.3.3)淋洗第一个分液漏斗的放液管。重复萃取三次,每次用10 mL三氯甲烷(36.2.3.3)。合并所有三氯甲烷至第二个分液漏斗中,激烈摇匀30 s,静置分层。将三氯甲烷层通过玻璃棉或脱脂棉(36.2.3.9),放入50 mL容量瓶中。再用三氯甲烷(36.2.3.3)萃取洗涤液两次(每次用量5 mL),此三氯甲烷层也放入容量瓶中,加三氯甲烷(36.2.3.3)到标线。

注:如水相中蓝色变淡或消失,说明水样中亚甲基蓝表面活性物质(MBAS)浓度超过了预计量,以致加入的亚甲基蓝全部被反应掉。应弃去试样,另取一份较少量的试份重新分析。

36.2.6.3.4 每一批样品测定时都要做一次空白试验(36.2.6.4)校准曲线(36.2.6.1)。

36.2.6.3.5 在652 nm处,以三氯甲烷(36.2.3.3)为参比液,测定样品、校准溶液和空白试验的吸光度。以试份的吸光度减去空白试验(36.2.6.4)的吸光度后,从校准曲线(36.2.6.1)上查得DBS的质量。

### 36.2.6.4 空白试验

用100 mL水代替试样按36.2.6.3的规定进行空白试验。在试验条件下每10 mm光程长空白试验的吸光度不应超过0.02,否则应仔细检查设备和试剂是否有污染。

### 36.2.7 分析结果的表述

用亚甲基蓝活性物质(MBAS)报告结果,以DBS计,分子量为344.4。

$$c = \frac{m}{V}$$

式中:

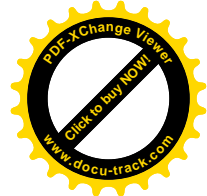
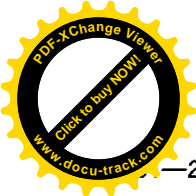
$c$ ——亚甲基蓝活性物质的量,mg/L,以DBS计;

$m$ ——从校准曲线上读取的DBS质量, $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——试份的体积,mL。

### 36.2.8 精密度和准确度

3个实验室分别对0.100 mg/L、0.500 mg/L、0.900 mg/L三种不同浓度的阴离子表面活性剂标准



样品进行了18次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.46 \pm 2.76)\%$ 。

3个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(95.6 \pm 5.5)\%$ 。

## 37 城市污水 总硒的测定

### 37.1 原子荧光光度法

#### 37.1.1 范围

本章规定了用原子荧光光度法测定城市污水中硒的方法。

##### 37.1.1.1 测定范围:0.000 5 mg/L~0.1 mg/L

##### 37.1.1.2 干扰

氢化物原子荧光法硒的测定,主要的干扰来自那些在酸性介质中亦能与硼氢化钾反应生成氢化物的元素,以及能与硼氢化钾进行还原反应的金属元素,如铜、砷和铋等。由于水中铜、银、金、铋等离子含量甚微,一般这些干扰离子都在允许量以下,故不影响硒的测定。若水样中铜、铋离子含量较高时,则可加入二价镉消除干扰。

#### 37.1.2 方法原理

在盐酸介质中,以硼氢化钾作还原剂,使硒生成硒化氢,以氩气作载气将硒化氢导入石英炉原子化器进行原子化,以硒特种空心阴极灯作激发光源,硒原子受光辐射激发产生电子跃迁,当激发态的电子返回基态时即发出荧光,荧光强度在一定浓度范围内与硒的含量成正比。

#### 37.1.3 试剂和材料

除另有规定外,均使用分析纯试剂和去离子水。

##### 37.1.3.1 盐酸(HCl, $\rho=1.19$ g/mL),优级纯。

##### 37.1.3.2 硝酸(HNO<sub>3</sub>, $\rho=1.40$ g/mL),优级纯。

##### 37.1.3.3 高氯酸(HClO<sub>4</sub>, $\rho=1.67$ g/mL),优级纯。

高氯酸系易爆品,应严格遵守爆炸物品的有关规定。

##### 37.1.3.4 20 g/L 硼氢化钾碱性溶液:称取2 g 氢氧化钾溶于200 mL水中,加入20 g 硼氢化钾并使之溶解,用水稀释至1 000 mL。

##### 37.1.3.5 氩气:纯度>99.99%。

##### 37.1.3.6 硒标准储备液:100 mg/L,称取金属硒(光谱纯或优级纯)0.100 0 g于一小烧杯中,加2 mL (1+1)硝酸溶液加热溶解,再加入2 mL 高氯酸(37.1.3.3)在水浴上加热至冒白烟以除去硝酸,稍冷后,加入8.4 mL 盐酸(37.1.3.1)继续加热2 min,冷至室温,移入1 000 mL 容量瓶中定容,于冰箱内保存,此溶液1 mL 含100 $\mu$ g 硒。

##### 37.1.3.7 硒标准溶液:0.1 mg/L,将硒标准储备液(37.1.3.6)逐级稀释至1 L 含0.1 mg 硒。

#### 37.1.4 仪器

##### 37.1.4.1 原子荧光光度计,具硒特种空心阴极灯和断续流动进样装置。

##### 37.1.4.2 仪器工作条件(推荐值):

灯电流:60 mA~80 mA

负高压:280 V~320 V

氩气压力:0.02 MPa

载气流量:800 mL/min

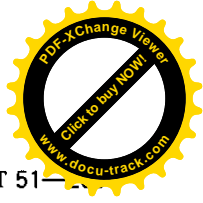
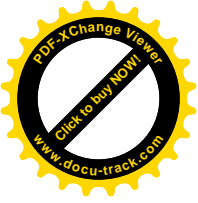
屏蔽气流量:1 000 mL/min

炉温:800℃~1 000℃

原子化器高度:8 mm

读数时间:10 s

延迟时间:2 s



再生液流速:5 mL/min

注射器:25  $\mu$ L(通过定量管进样)

注:分析者可根据不同型号的仪器,修改仪器工作条件。

### 37.1.5 样品

必须用经(1+1)的盐酸或硝酸浸泡4 h以上,并用水冲洗干净的玻璃瓶或塑料瓶采集样品。样品采集后应尽快分析。工业废水应于冰箱内保存,切不可加酸!

### 37.1.6 分析步骤

#### 37.1.6.1 空白试验

取与试料等量的水,按(37.1.6.2)步骤操作。

#### 37.1.6.2 测定

##### 37.1.6.2.1 样品预处理

量取20.0 mL实验室样品作为试料,置于100 mL烧杯中,加入5 mL硝酸(37.1.3.2)及5 mL高氯酸(37.1.3.3)在电热板上加热至冒白烟,取下烧杯,加入少量水移入100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(37.1.3.1),加水定容(如含有干扰元素,应加入适量的掩蔽剂),摇匀后放置待测。

##### 37.1.6.2.2 测量

设定好仪器工作条件(37.1.4.1),按仪器规定的程序进行样品测量,记录荧光信号值。

##### 37.1.6.3 校正曲线的绘制

分别吸取0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 0.1 mg/L的硒标准溶液(37.1.3.7)于100 mL容量瓶中,加入20 mL盐酸(37.1.3.1)用水稀释至刻度并摇匀,各点对应的浓度分别为0.50  $\mu$ g/L、1.00  $\mu$ g/L、2.50  $\mu$ g/L、5.00  $\mu$ g/L、10.00  $\mu$ g/L、15.00  $\mu$ g/L,按(37.1.6.2.2)步骤操作。绘制荧光强度对硒浓度的校正曲线。

### 37.1.7 分析结果的表述

硒的浓度按下式计算:

$$c = \frac{c_1 \times 100}{V}$$

式中:

$c$ ——硒的浓度, $\mu$ g/L;

$c_1$ ——从校正曲线上查得的硒的含量, $\mu$ g/L;

$V$ ——预处理时所取试料体积,mL。

### 37.1.8 精密度和准确度

7个实验室分别对1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L三种不同浓度的总硒标准样品进行了42次测定,方法相对误差置信范围为(2.61 $\pm$ 3.50)%。

7个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(96.0 $\pm$ 12.5)%。

## 37.2 电感耦合等离子体发射光谱法

### 37.2.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子发射光谱法测定城市污水中总硒的方法。

#### 37.2.1.1 测定范围

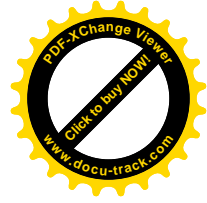
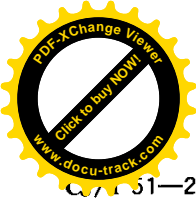
本方法测定总硒的浓度范围为0.052 6 $\times$ 10<sup>3</sup> mg/L $\sim$ 1.00 $\times$ 10<sup>3</sup> mg/L。

#### 37.2.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

#### 37.2.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种



元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

### 37.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

37.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40\text{ g/mL}$ ),优级纯。

37.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40\text{ g/mL}$ )。

37.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67\text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

37.2.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18\text{ g/mL}$ )。

37.2.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(37.2.3.1)与等体积的水混合。

37.2.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL 硝酸(37.2.3.1)慢慢加入1 000 mL 水中。

37.2.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(37.2.3.2)与等体积的水混合。

37.2.3.8 硒标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯硒或称取相当的硒氧化物(光谱纯),用硝酸(37.2.3.1)溶解完全后,加入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

37.2.3.9 硒标准使用液:用硝酸溶液(37.2.3.6)逐级稀释硒标准贮备液(37.2.3.8)成2.00 mg/L。

37.2.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

### 37.2.4 仪器

37.2.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

37.2.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(37.2.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

### 37.2.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(37.2.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(37.2.3.1)酸化至pH 小于2。

### 37.2.6 分析步骤

#### 37.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(37.2.3.6)按37.2.6.2操作。

#### 37.2.6.2 测定

##### 37.2.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL 高型烧杯中,加入5.0 mL 的硝酸(37.2.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL 硝酸(37.2.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL 高氯酸(37.2.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL 容量瓶中待测。

##### 37.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

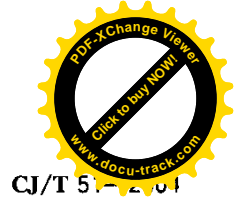
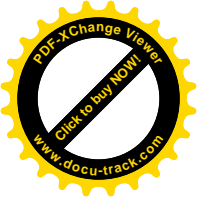
##### 37.2.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(37.2.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的硒标准使用液(37.2.3.9)建立元素文件参数,用空白和硒标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(37.2.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

### 37.2.7 分析结果的表述

硒的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_0}{V}$$



式中:

$c$ ——硒的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的硒元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

### 37.2.8 精密度和准确度

4个实验室分别对4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L三种不同浓度的硒标准样品分别进行了26次测定,方法相对误差置信范围为 $(0.55 \pm 3.05)\%$ 。

3个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(98.2 \pm 16.7)\%$

## 38 城市污水 总锑的测定

### 38.1 原子荧光光度法

#### 38.1.1 范围

本章规定了用氢化物发生-原子荧光光度法测定城市污水中总锑的方法。

##### 38.1.1.1 测定范围

方法的最低检测浓度 $1.0 \mu\text{g/L}$ 。

##### 38.1.1.2 干扰

本方法中不加任何消除干扰的试剂,可直接测城市污水、地面水及相关水体中的总锑。

#### 38.1.2 方法原理

在盐酸溶液中,以硼氢化钾作还原剂,使锑生成其氢化物,以氩气作为载气,将生成的锑的氢化物导入电加热石英管炉中进行原子化。锑原子受光辐射后被激发产生电子跃迁,当激发态电子返回基态发出荧光,此时产生荧光光谱线与锑空心阴极灯发射的谱线产生共振,在给定波长处测定所产生的荧光强度,其荧光强度与试样中锑含量成正比。

#### 38.1.3 试剂

除另有说明外均使用分析纯试剂和去离子水(电阻率 $>3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , $25^\circ\text{C}$ )

38.1.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

38.1.3.2 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

38.1.3.3 盐酸( $\text{HCl}$ , $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

38.1.3.4 (1+2)盐酸溶液:1份盐酸(38.1.3.3)与2份水相混。

38.1.3.5 (1+4)盐酸:1份盐酸(38.1.3.3)与4份水相混。

38.1.3.6 4 mol/L 盐酸:取100 mL 盐酸(38.1.3.3)与水稀释到300 mL。

38.1.3.7 5%(m+V)硫脲-抗坏血酸混合溶液:称取50 g 硫脲和50 g 抗坏血酸溶解于1 000 mL 水中,混匀。用时现配。

38.1.3.8 锑标准贮备液:1 000 mg/L,准确称取2.743 0 g 酒石酸锑钾( $\text{KSb}_4\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )溶于(1+2)盐酸溶液(38.1.3.4)中,移入1 000 mL 容量瓶中,用(1+4)盐酸溶液(38.1.3.5)稀释至刻度,混匀备用。

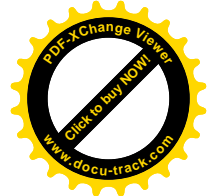
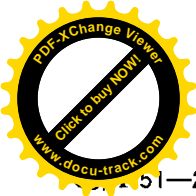
38.1.3.9 锑标准使用液:1.00 mg/L,吸取1.00 mL 锑的标准贮备液(38.1.3.8),移入1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(38.1.3.6)稀释至刻度。

38.1.3.10 0.5%(m+V)硼氢化钾碱性溶液:称取1.0 g 氢氧化钾溶于200 mL 水中,溶解后加入1.0 g 硼氢化钾继续溶解,过滤后使用。

38.1.3.11 氩气:纯度99.99%。

#### 38.1.4 仪器

38.1.4.1 原子荧光光度计,具锑特种空心阴极灯。



#### 38.1.4.2 仪器工作条件(推荐值):

灯电流:60 mA

负高压:360 V~380 V

炉温:800℃

载气(Ar)流量:600 mL/min

屏蔽气(Ar):1 000 mL/min

试剂消耗量:间断法 2 mL

备注:分析者可根据不同型号的仪器修改(38.1.4.2)。

#### 38.1.5 样品

铈盐易水解析出,采集后应加盐酸酸化,保存于聚乙烯塑料瓶中。

#### 38.1.6 分析步骤

##### 38.1.6.1 空白试验

取与试料等量的水,按(38.1.6.2)步骤操作。

##### 38.1.6.2 测定

###### 38.1.6.2.1 样品预处理

取 18 mL 实验样品作试料,置于的 25 mL 比色管中,加浓 2 mL 浓盐酸(38.1.3.3),约 0.25 g 固体硫脲,摇匀。在室温经 1 h 左右时间完全溶解后,定容待测定。

###### 38.1.6.2.2 测量

设定好仪器的工作条件(38.1.4.2),按仪器规定的操作程序测定经处理后的试料,测得荧光强度值。

###### 38.1.6.3 校准曲线的绘制

分别吸取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 1 mg/L 的铈标准使用液(38.1.3.9)于一组 50 mL 容量瓶中,加入 35.0 mL、34.5 mL、34.0 mL、33.0 mL、31.0 mL 盐酸溶液(38.1.3.6)及各 10.0 mL 5% 硫脲-抗坏血酸混合溶液(38.1.3.7),用水稀释至刻度,各对应点的浓度分别为 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L。

上述标准系列按(38.1.6.2.2)步骤操作,绘制荧光强度对铈浓度的校准曲线。

#### 38.1.7 分析结果的表示

总铈的浓度由下式计算:

$$c = \frac{m \times V_0}{V}$$

式中:

$c$ ——总铈的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$m$ ——由校准曲线查得总铈的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$V$ ——试料取用体积, mL;

$V_0$ ——试料定容体积, mL。

#### 38.1.8 精密度和准确度

3 个实验室分别对 10.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、90.0  $\mu\text{g/L}$  三种不同浓度的总铈标准样品进行了 18 次测定,方法相对误差置信范围为(1.51±1.94)%。

3 个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(98.8±8.5)%。

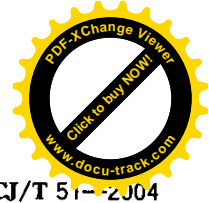
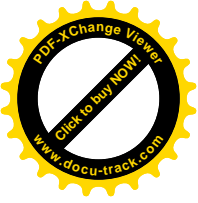
## 38.2 电感耦合等离子体发射光谱法

### 38.2.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总铈的方法。

#### 38.2.1.1 测定范围

本方法测定总铈的浓度范围为 0.06 mg/L~900 mg/L。



### 38.2.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

### 38.2.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

### 38.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

38.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40\text{ g/mL}$ ),优级纯。

38.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40\text{ g/mL}$ )。

38.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67\text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

38.2.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18\text{ g/mL}$ )。

38.2.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(38.2.3.1)与等体积的水混合。

38.2.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2.0 mL 硝酸(38.2.3.1)慢慢加入 1 000 mL 水中。

38.2.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(38.2.3.2)与等体积的水混合。

38.2.3.8 铈标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯铈或称取相当的铈氧化物(光谱纯),用硝酸(38.2.3.1)溶解完全后,加入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

38.2.3.9 铈标准使用液:用硝酸溶液(38.2.3.6)逐级稀释铈标准贮备液(38.2.3.8)成 2.00 mg/L。

38.2.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

### 38.2.4 仪器

38.2.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

38.2.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(38.2.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

### 38.2.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(38.2.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(38.2.3.1)酸化至 pH 小于 2。

### 38.2.6 分析步骤

#### 38.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(38.2.3.6)按 38.2.6.2 操作。

#### 38.2.6.2 测定

##### 38.2.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 的硝酸(38.2.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸(38.2.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入 4.0 mL 高氯酸(38.2.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

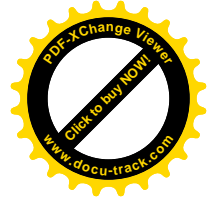
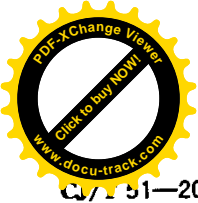
##### 38.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

##### 38.2.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(38.2.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的铈标准使用液(38.2.3.9)建立元素文件参数,用空白和铈标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测





定试样(38.2.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

### 38.2.7 分析结果的表述

铈的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铈的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的铈元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

### 38.2.8 精密度和准确度

4个实验室分别对4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L三种不同浓度的铈标准样品分别进行了24次测定,方法相对误差置信范围为(0.04±1.93)%。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(95.9±13.0)%。

## 39 城市污水 总镍的测定

### 39.1 直接火焰原子吸收光谱法

#### 39.1.1 范围

本章规定了用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城市污水中的总镍。

##### 39.1.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为232.0 nm,浓度范围为0.1 mg/L~1.0 mg/L。

##### 39.1.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中镍时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应注意基体干扰并进行背景校正。

##### 39.1.2 方法原理

样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

##### 39.1.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

39.1.3.1 硝酸(HNO<sub>3</sub>, ρ=1.40 g/mL),优级纯。

39.1.3.2 硝酸(HNO<sub>3</sub>, ρ=1.40 g/mL)。

39.1.3.3 高氯酸(HClO<sub>4</sub>, ρ=1.67 g/mL),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品的有关安全规定。

39.1.3.4 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(39.1.3.1)与等体积水混合。

39.1.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2 mL硝酸(39.1.3.1)缓慢加入到1 000 mL水中。

39.1.3.6 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(39.1.3.2)与等体积水混合。

39.1.3.7 镍贮备液:1 000 mg/L,分别称取(1.000±0.001)g光谱纯镍或称取相当量的镍氧化物(光谱纯),各用硝酸(39.1.3.4)溶解完全后,并分别转入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线。

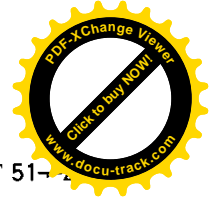
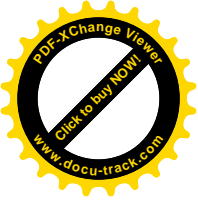
39.1.3.8 镍标准溶液:用硝酸溶液(39.1.3.5),稀释镍贮备溶液(39.1.3.7)配制,镍溶液的浓度为50.00 mg/L。

39.1.3.9 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格。

39.1.3.10 空气:由空气压缩机供给。使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

##### 39.1.4 仪器

原子吸收分光光度计,测定镍元素的相应镍空心阴极灯。



所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(39.1.3.6)浸泡后,用水洗净。

### 39.1.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品,采样瓶使用前应经洗涤剂洗涤,用硝酸溶液(39.1.3.6)浸泡,再用水洗清,采样后立即用硝酸(39.1.3.1)酸化至 pH 小于 2。

### 39.1.6 分析步骤

#### 39.1.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(39.1.3.5),按 39.1.6.2 操作。

#### 39.1.6.2 测定

39.1.6.2.1 消解:取摇匀实验室样品 100 mL 作为试料,移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸(39.1.3.1),在电热板上缓慢加热,浓缩至 10 mL 左右取下,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(39.1.3.1)和 4 mL 高氯酸(39.1.3.3),如样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测。

39.1.6.2.2 仪器操作:仪器操作严格按照制造厂提供的操作手册进行,选择测定条件:波长为 232.0 nm;灯电流为 7 mA;火焰类型为贫燃。

39.1.6.2.3 吸光度测量:仪器用硝酸溶液(39.1.3.5)调零,待仪器的零点稳定后,依次将工作溶液(39.1.6.3),空白试验(39.1.6.1)和已消解溶液(39.1.6.2.1)喷入火焰,记录吸光度,将试料的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上(39.1.6.3)查出被测镍元素的含量。

#### 39.1.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 镍标准溶液(39.1.3.8),加硝酸溶液(39.1.3.5)稀释至标线。此镍标准系列的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。仪器用硝酸溶液(39.1.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对镍含量的工作曲线(与 39.1.6.2.3 同时进行)。

仪器用硝酸溶液(39.1.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对镍含量的工作曲线(与 39.1.6.2.3 同时进行)。

### 39.1.7 分析结果的表述

镍的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——镍的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的金属含量,mg;

$V$ ——试料体积,mL。

### 39.1.8 精密度

对 16 个实验室统一分发 50.0 mg/L 镍的质量控制样品,其标准偏差为 2.80 mg/L,相对标准偏差为 1.98%。

## 39.2 电感耦合等离子体发射光谱法

### 39.2.1 范围

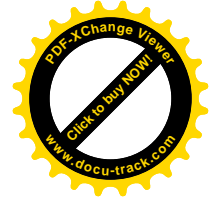
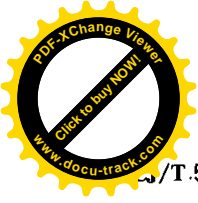
本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总镍的方法。

#### 39.2.1.1 测定范围

本方法测定总镍的浓度范围为  $0.010 \times 10^3$  mg/L ~  $4.00 \times 10^3$  mg/L。

#### 39.2.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时



才会影响火焰的稳定性。

### 39.2.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

### 39.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

39.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40\text{ g/mL}$ ),优级纯。

39.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40\text{ g/mL}$ )。

39.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67\text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

39.2.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18\text{ g/mL}$ )。

39.2.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(39.2.3.1)与等体积的水混合。

39.2.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL 硝酸(39.2.3.1)慢慢加入1 000 mL 水中。

39.2.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(39.2.3.2)与等体积的水混合。

39.2.3.8 镍标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯镍或称取相当的镍氧化物(光谱纯),用硝酸(39.2.3.1)溶解完全后,加入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

39.2.3.9 镍标准使用液:用硝酸溶液(39.2.3.6)逐级稀释镍标准贮备液(39.2.3.8)成2.00 mg/L。

39.2.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

### 39.2.4 仪器

39.2.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

39.2.4.2 所有玻璃器皿均需硝酸(39.2.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

### 39.2.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(39.2.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(39.2.3.1)酸化至pH 小于2。

### 39.2.6 分析步骤

#### 39.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(39.2.3.6)按39.2.6.2操作。

#### 39.2.6.2 测定

##### 39.2.6.2.1 消解

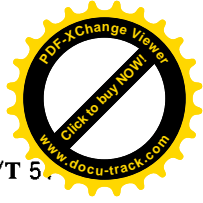
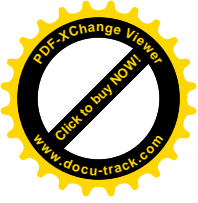
取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL 高型烧杯中,加入5.0 mL 的硝酸(39.2.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL 硝酸(39.2.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL 高氯酸(39.2.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL 容量瓶中待测。

##### 39.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

##### 39.2.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(39.2.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的镍标准使用液(39.2.3.9)建立元素文件参数,用空白和镍标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(39.2.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。



### 39.2.7 分析结果的表述

镍的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——镍的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的镍元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

### 39.2.8 精密度和准确度

4个实验室分别对4.11 mg/L、0.411 mg/L、0.206 mg/L三种不同浓度的镍标准样品分别进行了24次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.48 \pm 4.69)\%$ 。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(96.4 \pm 10.4)\%$ 。

## 40 城市污水 总锰的测定

### 40.1 直接火焰原子吸收光谱法

#### 40.1.1 范围

本章规定了用火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城市污水中的总锰。

##### 40.1.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为279.5 nm,浓度范围为0.03 mg/L~3.0 mg/L。

##### 40.1.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中锰时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应注意基体干扰并进行背景校正。

#### 40.1.2 方法原理

样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

#### 40.1.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

40.1.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL),优级纯。

40.1.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL)。

40.1.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67$  g/mL),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品的有关安全规定。

40.1.3.4 50%(V+V)硝酸溶液:将酸(40.1.3.1)与等体积水混合。

40.1.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2 mL硝酸(40.1.3.1)缓慢加入到1 000 mL水中。

40.1.3.6 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(40.1.3.2)与等体积水混合。

40.1.3.7 锰贮备液:1 000 mg/L,分别称取 $(1.000 \pm 0.001)$ g光谱纯金属锰或称取相当量的锰氧化物(光谱纯),各用硝酸(40.1.3.4)溶解完全后,并分别转入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线。

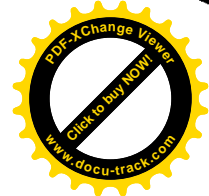
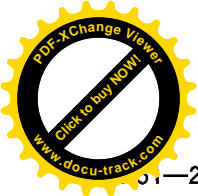
40.1.3.8 锰标准溶液:用硝酸溶液(40.1.3.5),稀释锰贮备溶液(40.1.3.7)配制,锰溶液的浓度为30.00 mg/L。

40.1.3.9 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格。

40.1.3.10 空气:由空气压缩机供给。使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

#### 40.1.4 仪器

原子吸收分光光度计,测定锰元素的相应锰空心阴极灯。



所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(40.1.3.6)浸泡后,用水洗净。

#### 40.1.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品,采样瓶使用前应经洗涤剂洗涤,用硝酸溶液(40.1.3.6)浸泡,再用水洗清,采样后立即用硝酸(40.1.3.1)酸化至 pH 小于 2。

#### 40.1.6 分析步骤

##### 40.1.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(40.1.3.5),按 40.1.6.2 操作。

##### 40.1.6.2 测定

40.1.6.2.1 消解:取摇匀实验室样品 100 mL 作为试料,移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸(40.1.3.1),在电热板上缓慢加热,浓缩至 10 mL 左右取下,沿杯壁加入 10 mL 硝酸(40.1.3.1)和 4 mL 高氯酸(40.1.3.3),如样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中,定容待测。

40.1.6.2.2 仪器操作:仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行,选择测定条件:波长为 279.5 nm;灯电流为 8 mA;火焰类型为贫燃。

40.1.6.2.3 吸光度测量:仪器用硝酸溶液(40.1.3.5)调零,待仪器的零点稳定后,依次将工作溶液(40.1.6.3),空白试验(40.1.6.1)和已消解溶液(40.1.6.2.1)喷入火焰,记录吸光度,将试料的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上(40.1.6.3)查出被测元素的含量。

##### 40.1.6.3 工作曲线绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 锰标准溶液(40.1.3.8),加硝酸溶液(40.1.3.5)稀释至标线。此锰标准系列的浓度分别为 0.15 mg/L、0.30 mg/L、0.90 mg/L、1.50 mg/L、3.00 mg/L。仪器用硝酸溶液(40.1.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对锰含量的工作曲线(与 40.1.6.2.3 同时进行)。

仪器用硝酸溶液(40.1.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对锰含量的工作曲线(与 40.1.6.2.3 同时进行)。

#### 40.1.7 分析结果的表述

锰的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{V}$$

式中:

$c$ ——锰的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的金属含量,mg;

$V$ ——试料体积,mL。

### 40.2 电感耦合等离子体发射光谱法

#### 40.2.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总锰的方法。

##### 40.2.1.1 测定范围

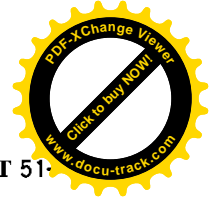
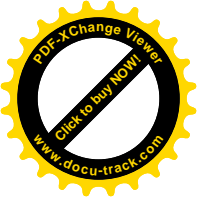
本方法测定总锰的浓度范围为 0.001 mg/L~200 mg/L。

##### 40.2.2.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

##### 40.2.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种



元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

#### 40.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

40.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40\text{ g/mL}$ ),优级纯。

40.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40\text{ g/mL}$ )。

40.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67\text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

40.2.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ , $\rho=1.18\text{ g/mL}$ )。

40.2.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(40.2.3.1)与等体积的水混合。

40.2.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL 硝酸(40.2.3.1)慢慢加入1 000 mL 水中。

40.2.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(40.2.3.2)与等体积的水混合。

40.2.3.8 锰标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯锰或称取相当的锰氧化物(光谱纯),用硝酸(40.2.3.1)溶解完全后,加入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

40.2.3.9 锰标准使用液:用硝酸溶液(40.2.3.6)逐级稀释锰标准贮备液(40.2.3.8)成2.00 mg/L。

40.2.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 40.2.4 仪器

40.2.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

40.2.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(40.2.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 40.2.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(40.2.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(40.2.3.1)酸化至pH 小于2。

#### 40.2.6 分析步骤

##### 40.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(40.2.3.6)按40.2.6.2操作。

##### 40.2.6.2 测定

###### 40.2.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL 高型烧杯中,加入5.0 mL 的硝酸(40.2.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL 硝酸(40.2.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL 高氯酸(40.2.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL 容量瓶中待测。

###### 40.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

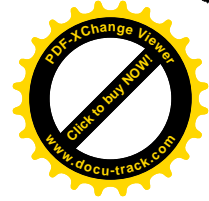
###### 40.2.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(40.2.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的锰标准使用液(40.2.3.9)建立元素文件参数,用空白和锰标准使用液喷入等离子炬焰,建立方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(40.2.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 40.2.7 分析结果的表述

锰的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$



式中:

$c$ ——锰的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的锰元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

#### 40.2.8 精密度和准确度

5个实验室分别对6.02 mg/L、0.602 mg/L、0.301 mg/L三种不同浓度的锰标准样品分别进行了30次测定,方法相对误差置信范围为 $(1.69 \pm 5.26)\%$ 。

5个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.2 \pm 6.5)\%$ 。

### 41 城市污水 总铁的测定

#### 41.1 直接火焰原子吸收光谱法

##### 41.1.1 范围

本章规定了用直接火焰原子吸收光谱法中的直接法测定城市污水中的总铁。

##### 41.1.1.1 测定范围

测定的浓度范围与仪器的特性有关,波长为248.3 nm,浓度范围为0.3 mg/L~10 mg/L。

##### 41.1.1.2 干扰

火焰原子吸收法直接测定样品中铜、锌、铅、镉、锰、镍、铁时,通常干扰不太严重,但当碱金属、碱土金属的盐类太高时,会影响测定的准确度,应注意基体干扰并进行背景校正。

##### 41.1.2 方法原理

样品吸入火焰后被测元素成基态原子,对特征谱线产生吸收,在一定条件下,特征谱线的强度变化,与被测元素的浓度成正比。将被测样品吸光度与标准溶液吸光度相比较即可计算出其浓度。

##### 41.1.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

41.1.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL),优级纯。

41.1.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL)。

41.1.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67$  g/mL),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品的有关安全规定。

41.1.3.4 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(41.1.3.1)与等体积水混合。

41.1.3.5 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2 mL硝酸(41.1.3.1)缓慢加入到1 000 mL水中。

41.1.3.6 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(41.1.3.2)与等体积水混合。

41.1.3.7 铁贮备液:1 000 mg/L,分别称取 $(1.000 \pm 0.001)$ g光谱纯金属铁或称取相当量的铁氧化物(光谱纯),各用硝酸(41.1.3.4)溶解完全后,并分别转入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至标线。

41.1.3.8 铁标准溶液:用硝酸溶液(41.1.3.5),稀释铁贮备溶液(41.1.3.7)配制,铁溶液的浓度为50.00 mg/L。

41.1.3.9 乙炔:由乙炔钢瓶供给,纯度以能获得浅蓝色的贫燃火焰为合格。

41.1.3.10 空气:由空气压缩机供给。使用时应过滤,以除去水、油、灰尘等杂质。

##### 41.1.4 仪器

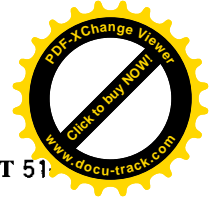
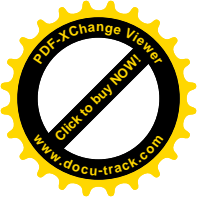
原子吸收分光光度计,测定铁元素的相应铁空心阴极灯。

所用玻璃器皿,均用硝酸溶液(41.1.3.6)浸泡后,用水洗净。

##### 41.1.5 样品

用聚乙烯瓶采集样品,采样瓶使用前应经洗涤剂洗涤,用硝酸溶液(41.1.3.6)浸泡,再用水洗清,采样后立即用硝酸(41.1.3.1)酸化至pH小于2。





### 41.1.6 分析步骤

#### 41.1.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(41.1.3.5),按41.1.6.2操作。

#### 41.1.6.2 测定

41.1.6.2.1 消解:取摇匀实验室样品100 mL作为试料,移入250 mL高型烧杯中,加入5.0 mL硝酸(41.1.3.1),在电热板上缓慢加热,浓缩至10 mL左右取下,沿杯壁加入10 mL硝酸(41.1.3.1)和4 mL高氯酸(41.1.3.3),如样品污染不严重时,可用少量过氧化氢代替高氯酸,继续加热消解至溶液清澈后,用少量水淋洗杯壁,加热煮沸,驱尽氯气及氮氧化物。然后用热水溶解,滤入100 mL容量瓶中,定容待测。

41.1.6.2.2 仪器操作:仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行,选择测定条件:波长为248.3 nm;灯电流为8 mA;火焰类型为贫燃。

41.1.6.2.3 吸光度测量:仪器用硝酸溶液(41.1.3.5)调零,待仪器的零点稳定后,依次将工作溶液(41.1.6.3),空白试验(41.1.6.1)和已消解溶液(41.1.6.2.1)喷入火焰,记录吸光度,将试料的吸光度扣除空白试验吸光度,在工作曲线上(41.1.6.3)查出被测铁元素的含量。

#### 41.1.6.3 工作曲线绘制

于一组100 mL容量瓶中,分别加入0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL铁标准溶液(41.1.3.8),加硝酸溶液(41.1.3.5)稀释至标线。此铁标准系列的浓度分别为0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L。仪器用硝酸溶液(41.1.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对铁含量的工作曲线(与41.1.6.2.3同时进行)。

仪器用硝酸溶液(41.1.3.5)调零,吸入工作溶液测得吸光度,绘制吸光度对铁含量的工作曲线(与41.1.6.2.3同时进行)。

### 41.1.7 分析结果的表述

铁的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{V}$$

式中:

$c$ ——铁的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的金属含量,mg;

$V$ ——试料体积,mL。

## 41.2 电感耦合等离子体发射光谱法

### 41.2.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总铁的方法。

#### 41.2.1.1 测定范围

本方法测定总铁的浓度范围为0.070 mg/L~650 mg/L。

#### 41.2.1.2 干扰

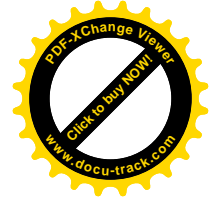
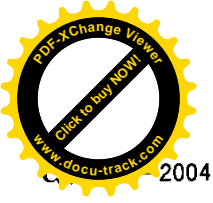
电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

### 41.2.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子体炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

### 41.2.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。



2004

41.2.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ), 优级纯。

41.2.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

41.2.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ), 优级纯。

高氯酸系易爆物品, 应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

41.2.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ )。

41.2.3.5 50%(V+V)硝酸溶液: 将硝酸(41.2.3.1)与等体积的水混合。

41.2.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液: 将 2.0 mL 硝酸(41.2.3.1)慢慢加入 1 000 mL 水中。

41.2.3.7 50%(V+V)的硝酸: 硝酸(41.2.3.2)与等体积的水混合。

41.2.3.8 铁标准贮备液(1 000 mg/L): 称取(1.000±0.001)g 光谱纯铁或称取相当的铁氧化物(光谱纯), 用硝酸(41.2.3.1)溶解完全后, 加入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

41.2.3.9 铁标准使用液: 用硝酸溶液(41.2.3.6)逐级稀释铁标准贮备液(41.2.3.8)成 2.00 mg/L。

41.2.3.10 氩气: 由氩气钢瓶供给, 其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 41.2.4 仪器

41.2.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

41.2.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(41.2.3.7)浸泡, 用去离子水冲洗。

#### 41.2.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后, 硝酸溶液(41.2.3.7)浸泡, 再用水冲净。采得后立即加硝酸(41.2.3.1)酸化至 pH 小于 2。

#### 41.2.6 分析步骤

##### 41.2.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(41.2.3.6)按 41.2.6.2 操作。

##### 41.2.6.2 测定

###### 41.2.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL, 根据样品情况而定), 移入 250 mL 高型烧杯中, 加入 5.0 mL 的硝酸(41.2.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右, 取下冷却, 沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸(41.2.3.1), 如果样品污染不严重, 可加入少量的过氧化氢; 如果样品污染严重, 再加入 4.0 mL 高氯酸(41.2.3.3), 继续加热消解至溶液清澈, 用少量去离子水溶解, 滤入 100 mL 容量瓶中待测。

###### 41.2.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

###### 41.2.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(41.2.3.6)调零, 待仪器稳定后, 用喷入等离子炬焰的铁标准使用液(41.2.3.9)建立元素文件参数, 用空白和铁标准使用液喷入等离子炬焰, 建立方法文件, 记录发光强度, 以其作标准测定试样(41.2.6.2.1)中的该元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 41.2.7 分析结果的表述

铁的浓度按下式计算:

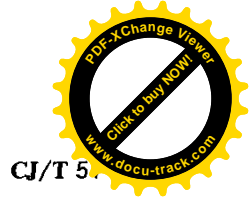
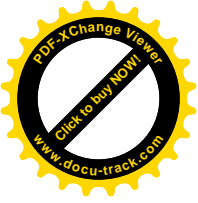
$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铁的浓度, mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的铁元素的浓度, mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积, mL;



$V_2$ ——消解后试料的定容体积, mL。

#### 41.2.8 精密度和准确度

4个实验室分别对 15.4 mg/L、1.54 mg/L、0.770 mg/L 三种不同浓度的铁标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-2.75 \pm 10.67)\%$ 。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(97.3 \pm 8.9)\%$ 。

### 42 城市污水 总钾的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

#### 42.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子发射光谱法测定城市污水中总钾的方法。

##### 42.1.1 测定范围

本方法测定总钾的浓度范围为 0.5 mg/L~100 mg/L。

##### 42.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

#### 42.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

#### 42.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

42.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL),优级纯。

42.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40$  g/mL)。

42.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67$  g/mL),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

42.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18$  g/mL)。

42.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(42.3.1)与等体积的水混合。

42.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2.0 mL 硝酸(42.3.1)慢慢加入 1 000 mL 水中。

42.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(42.3.2)与等体积的水混合。

42.3.8 钾标准储备液(1 000 mg/L):称取在 150℃烘干 2 h 的基准氯化钾(优级纯)0.953 4 g,以去离子水或重蒸馏水溶解,加入(1+1)硝酸 2 mL,用去离子水或重蒸馏水于容量瓶中稀释至 500 mL,摇匀。其浓度为每毫升含 1.000 mg 钾。

42.3.9 钾标准使用液:用硝酸溶液(42.3.6)逐级稀释钾标准储备液(42.3.8)成 2.00 mg/L。

42.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 42.4 仪器

42.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

42.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(42.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 42.5 样品

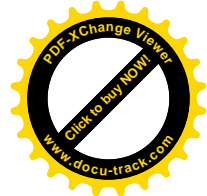
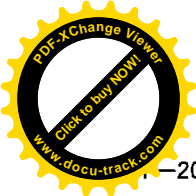
样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(42.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(42.3.1)酸化至 pH 小于 2。

#### 42.6 分析步骤

##### 42.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(42.3.6)按 42.6.2 操作。



## 42.6.2 测定

### 42.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 的硝酸(42.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸(42.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入 4.0 mL 高氯酸(42.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

### 42.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

### 42.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(42.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的混标(42.3.9)建立元素文件参数,用空白和混标喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(42.6.2.1)中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

## 42.7 分析结果的表述

钾的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——钾的浓度,mg/L

$m$ ——工作曲线上查得的钾测定元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

## 42.8 精密度和准确度

4 个实验室分别对 4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的铬标准样品分别进行了 24 次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.56 \pm 4.84)\%$ 。

4 个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(101.9 \pm 4.6)\%$ 。

## 43 城市污水 总钠的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

### 43.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总钠的方法。

#### 43.1.1 测定范围

本方法测定总钠的浓度范围为 0.2 mg/L~25 mg/L。

#### 43.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

### 43.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子体炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

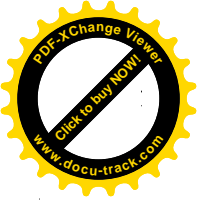
### 43.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

43.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL),优级纯。

43.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL)。

43.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67$  g/mL),优级纯。



高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

43.3.4 盐酸(HCl, $\rho=1.18\text{ g/mL}$ )。

43.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(43.3.1)与等体积的水混合。

43.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL硝酸(43.3.1)慢慢加入1 000 mL水中。

43.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(43.3.2)与等体积的水混合。

43.3.8 钠标准贮备液(1 000 mg/L):称取在150℃烘干2 h的基准氯化钠(优级纯)1.2711 g,以去离子水或重蒸馏水溶解,加入(1+1)硝酸2 mL,用去离子水或重蒸馏水于容量瓶中稀释至500 mL,摇匀。其浓度为每毫升含1.000 mg钠。

43.3.9 钠标准使用液:用硝酸溶液(43.3.6)逐级稀释钠标准贮备液(43.3.8)成2.00 mg/L。

43.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 43.4 仪器

43.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

43.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(43.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 43.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(43.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(43.3.1)酸化至pH小于2。

#### 43.6 分析步骤

##### 43.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(43.3.6)按43.6.2操作。

##### 43.6.2 测定

###### 43.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL高型烧杯中,加入5.0 mL的硝酸(43.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL硝酸(43.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL高氯酸(43.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL容量瓶中待测。

###### 43.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

###### 43.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(43.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的混标(43.3.9)建立元素文件参数,用空白和混标喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(43.6.2.1)中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 43.7 分析结果的表述

钠的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——钠的浓度,mg/L;

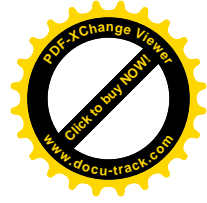
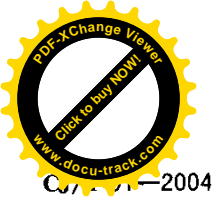
$m$ ——工作曲线上查得的钠测定元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

#### 43.8 精密度和准确度

5个实验室分别对4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L三种不同浓度的钠标准样品分别进行了



30次测定,方法相对误差置信范围为 $(-0.28 \pm 5.11)\%$ 。

5个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(100.4 \pm 3.4)\%$ 。

#### 44 城市污水 总钙的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

##### 44.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总钙的方法。

##### 44.1.1 测定范围

本方法测定总钙的浓度范围为 $0.01 \text{ mg/L} \sim 500 \text{ mg/L}$ 。

##### 44.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

##### 44.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

##### 44.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

44.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

44.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

44.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

44.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ )。

44.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(44.3.1)与等体积的水混合。

44.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL硝酸(44.3.1)慢慢加入1 000 mL水中。

44.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(44.3.2)与等体积的水混合。

44.3.8 钙标准贮备液( $1\,000 \text{ mg/L}$ ):称取 $(1.000 \pm 0.001) \text{ g}$ 光谱纯钙或称取相当的氯化钙(光谱纯),用硝酸(44.3.1)溶解完全后,加入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

44.3.9 钙标准使用液:用硝酸溶液(44.3.6)逐级稀释钙标准贮备液(44.3.8)成 $2.00 \text{ mg/L}$ 。

44.3.10 氙气:由氙气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

##### 44.4 仪器

44.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

44.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(44.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

##### 44.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(44.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(44.3.1)酸化至pH小于2。

##### 44.6 分析步骤

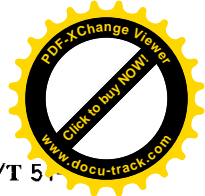
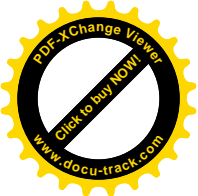
##### 44.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(44.3.6)按44.6.2操作。

##### 44.6.2 测定

##### 44.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料( $10.0 \text{ mL} \sim 250 \text{ mL}$ ,根据样品情况而定),移入250 mL高型烧杯中,加入5.0 mL的硝酸(44.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL左右,取下冷却,沿杯壁加入



10.0 mL硝酸(44.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL高氯酸(44.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL容量瓶中待测。

#### 44.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

#### 44.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(44.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的混标(44.3.9)建立元素文件参数,用空白和混标喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(44.6.2.1)中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 44.7 分析结果的表述

钙的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——钙的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的钙测定元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

#### 44.8 精密度和准确度

5个实验室分别对4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L三种不同浓度的钙标准样品分别进行了30次测定,方法相对误差置信范围为 $(-1.73 \pm 2.64)\%$ 。

5个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为 $(98.8 \pm 5.1)\%$ 。

### 45 城市污水 总镁的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

#### 45.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定城市污水中总镁的方法。

##### 45.1.1 测定范围

本方法测定总镁的浓度范围为0.02 mg/L~200 mg/L。

##### 45.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

#### 45.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子体炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

#### 45.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

45.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL),优级纯。

45.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ , $\rho=1.40$  g/mL)。

45.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ , $\rho=1.67$  g/mL),优级纯。

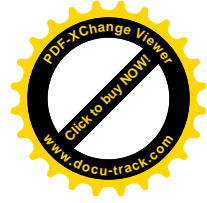
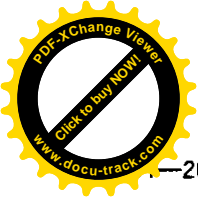
高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

45.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ , $\rho=1.18$  g/mL)。

45.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(45.3.1)与等体积的水混合。

45.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将2.0 mL硝酸(45.3.1)慢慢加入1 000 mL水中。





45.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(45.3.2)与等体积的水混合。

45.3.8 镁标准贮备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯镁或称取相当的氯化镁(光谱纯),用硝酸(45.3.1)溶解完全后,加入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

45.3.9 镁标准使用液:用硝酸溶液(45.3.6)逐级稀释镁标准贮备液(45.3.8)成2.00 mg/L。

45.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

#### 45.4 仪器

45.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

45.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(45.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

#### 45.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(45.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(45.3.1)酸化至pH 小于2。

#### 45.6 分析步骤

##### 45.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(45.3.6)按45.6.2操作。

##### 45.6.2 测定

###### 45.6.2.1 消解

取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入250 mL 高型烧杯中,加入5.0 mL 的硝酸(45.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入10.0 mL 硝酸(45.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入4.0 mL 高氯酸(45.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入100 mL 容量瓶中待测。

###### 45.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

###### 45.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(45.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的混标(45.3.9)建立元素文件参数,用空白和混标喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试料(45.6.2.1)中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 45.7 分析结果的表述

镁的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——镁的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的镁测定元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

#### 45.8 精密度和准确度

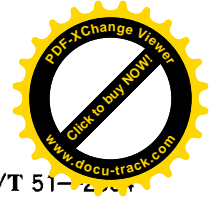
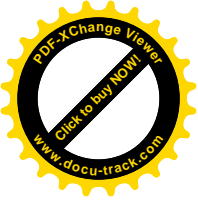
4个实验室分别对4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L 三种不同浓度的镁标准样品分别进行了24次测定,方法相对误差置信范围为(-0.59±3.45)%。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(97.2±4.2)%。

### 46 城市污水 总铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

#### 46.1 范围

本章规定了用电感耦合等离子发射光谱法测定城市污水中总铝的方法。



### 46.1.1 测定范围

本方法测定总铝的浓度范围为  $0.30 \times 10^3 \text{ mg/L} \sim 1.10 \times 10^3 \text{ mg/L}$ 。

### 46.1.2 干扰

电感耦合等离子体发射光谱法直接测定样品时,通常干扰不太严重,只有当碱土金属的盐类太高时才会影响火焰的稳定性。

### 46.2 方法原理

样品被吸入电感耦合等离子炬后,被测物在高温气氛下通过挥发、原子化、激发、碰撞,发射出各种元素的特征谱线,谱线的强度与基态原子的密度成正比,被测样品发光强度与标准溶液发光强度相比较,即可计算出其浓度。

### 46.3 试剂和材料

除另有规定外,均用分析纯试剂及去离子水。

46.3.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

46.3.2 硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ )。

46.3.3 高氯酸( $\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.67 \text{ g/mL}$ ),优级纯。

高氯酸系易爆物品,应严格遵守爆炸物品有关安全规定。

46.3.4 盐酸( $\text{HCl}$ ,  $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ )。

46.3.5 50%(V+V)硝酸溶液:将硝酸(46.3.1)与等体积的水混合。

46.3.6 0.2%(V+V)硝酸溶液:将 2.0 mL 硝酸(46.3.1)慢慢加入 1 000 mL 水中。

46.3.7 50%(V+V)的硝酸:硝酸(46.3.2)与等体积的水混合。

46.3.8 铝标准储备液(1 000 mg/L):称取(1.000±0.001)g 光谱纯铝或称取相当的铝氧化物(光谱纯),用硝酸(46.3.1)溶解完全后,加入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

46.3.9 铝标准使用液:用硝酸溶液(46.3.6)逐级稀释铝标准储备液(46.3.8)成 2.00 mg/L。

46.3.10 氩气:由氩气钢瓶供给,其纯度以获得稳定的等离子体火焰为合格。

### 46.4 仪器

46.4.1 电感耦合等离子体为光源的发射光谱仪。

46.4.2 所有玻璃器皿均需用硝酸(46.3.7)浸泡,用去离子水冲洗。

### 46.5 样品

样品需用聚乙烯瓶采集和贮存。

样品瓶在使用前必须用洗涤剂洗涤后,硝酸溶液(46.3.7)浸泡,再用水冲净。采得后立即加硝酸(46.3.1)酸化至 pH 小于 2。

### 46.6 分析步骤

#### 46.6.1 空白试验

取与试料等量的硝酸溶液(46.3.6)按 46.6.2 操作。

#### 46.6.2 测定

##### 46.6.2.1 消解

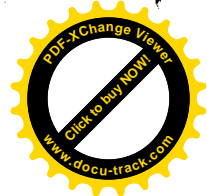
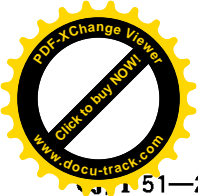
取摇匀的适量实验室样品作试料(10.0 mL~250 mL,根据样品情况而定),移入 250 mL 高型烧杯中,加入 5.0 mL 的硝酸(46.3.1)在电热板上缓慢加热浓缩至 10 mL 左右,取下冷却,沿杯壁加入 10.0 mL 硝酸(46.3.1),如果样品污染不严重,可加入少量的过氧化氢;如果样品污染严重,再加入 4.0 mL 高氯酸(46.3.3),继续加热消解至溶液清澈,用少量去离子水溶解,滤入 100 mL 容量瓶中待测。

##### 46.6.2.2 仪器操作

仪器操作严格按制造厂提供的操作手册进行。

##### 46.6.2.3 发光强度测量

仪器用硝酸溶液(46.3.6)调零,待仪器稳定后,用喷入等离子炬焰的混标(46.3.9)建立元素文件参



数,用空白和混标喷入等离子炬焰,建立各元素组成的方法文件,记录发光强度,以其作标准测定试样(46.6.2.1)中的各元素含量或按仪器操作手册进行。

#### 46.7 分析结果的表述

铝的浓度按下式计算:

$$c = \frac{m \times V_2}{V_1}$$

式中:

$c$ ——铝的浓度,mg/L;

$m$ ——工作曲线上查得的铝测定元素的浓度,mg/L;

$V_1$ ——消解时试料的取用体积,mL;

$V_2$ ——消解后试料的定容体积,mL。

#### 46.8 精密度和准确度

4个实验室分别对4.00 mg/L、0.400 mg/L、0.200 mg/L三种不同浓度的铝标准样品分别进行了24次测定,方法相对误差置信范围为(0.77±4.04)%。

4个实验室以废污水为本底进行了加标测定,回收率置信范围为(97.5±3.9)%。

### 47 城市污水 有机磷的测定 气相色谱法

#### 47.1 范围

本章规定了采用FPD火焰光度法的气相色谱法测定城市污水中有机磷化合物的方法。

##### 47.1.1 测定范围

本方法测定下限为0.3 mg/L。

##### 47.1.2 干扰

本方法是利用GC-FPD测定有机磷转化物 $\text{PH}_3$ 的高灵敏、高选择性的一种方法。由于FPD检测器是经过磷型滤光片选择后通过磷化物再由FPD测定,碳氢化合物无响应。因此,有机化合物无干扰测定。

#### 47.2 方法原理

污水中的有机磷化合物用苯萃取后,注入高温的石英还原管,在氢气的流动下被还原成磷化氢( $\text{PH}_3$ )再经色谱柱分离后用FPD(磷滤光片)检测。不同浓度的有机磷混合物,相对于三苯基磷的转化率(按磷计算)基本一致,为85.2%。因此,用三苯基磷作外标可进行有机磷的定量分析。

#### 47.3 试剂和材料

均用分析纯试剂及无酚蒸馏水。

47.3.1 GDX-401 高分子多孔小球:60~80目。

47.3.2 三氧化二铝 60~80目:活化干燥备用。

47.3.3 石英棉。

47.3.4 无水硫酸钠。

47.3.5 三苯基磷的贮备液精制与配制:将分析纯的三苯基磷用甲醇浸泡重结晶,然后用氮气干燥,避光保存,纯度达99%以上。称取0.042 g(准确到0.001 g)于50 mL的容量瓶中,用苯稀释至约100 mg/L,作贮备液,密封避光保存。(详见附录A)。

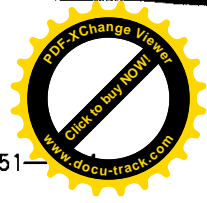
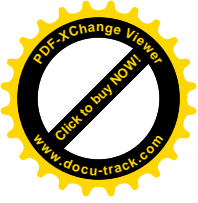
#### 47.4 仪器

47.4.1 带火焰光度检测器的气相色谱仪。

47.4.2 色谱柱:3 m×4 mm(60~80目 GDX-401)玻璃柱。

47.4.3 自动温控装置:DWT-702,EU-2 0 mV~60 mV、无冷却端补偿。

47.4.4 转化炉:功率500 W、炉内径15 mm±2 mm。



- 47.4.5 石英还原管。  
 47.4.6 各种密封接头(不锈钢或铜制)。  
 47.4.7 K-D 浓缩器。  
 47.4.8 250 mL 分液漏斗;150 mL 具塞锥形瓶。  
 47.4.9 恒温水浴锅。  
 47.5 工作条件(仅供参考)

表 12 气相色谱法测定有机磷的工作条件

工作参数	测定范围
柱温/°C	60±2
检测温度/°C	180~190
氢气流速/(mL/min)	120
空气流速/(mL/min)	180
氮气流速/(mL/min)	10
进样量/μL	1

注:1. 色谱条件可按仪器类型,选择最佳条件。

2. 采用三苯基膦作外标,分别对萃取和转化两步骤引入校正系数(按实测计算确定)。

## 47.6 分析步骤

### 47.6.1 样品的前处理

#### 47.6.1.1 不含乐果的敌百虫的废水

取样后立即加 1+1 盐酸调 pH 至 5~6,将沉淀过滤,用量筒取 100 mL 水样注入至已加入氯化钠约 15 g 的 250 mL 分液漏斗,再注入 10 mL 苯,振荡,静置分离。将萃取液放入已加入 3 g 无水硫酸钠的具塞试管中,用少量苯洗涤分液漏斗,合并洗涤液于试管中,然后将萃取液转移至 KD 浓缩器的底瓶中,用微沸的水浴减压浓缩至萃取液表观体积小于 1 mL(切记不能蒸干),用苯定容 1 mL,加盖冷却至室温,进行色谱测定。

#### 47.6.1.2 含乐果的敌百虫的废水

按步骤(47.6.1.1)萃取分离的水相加 1+1 盐酸调 pH 至 3~4 或分离的水相加入 5%~10% (m/V)的氢氧化钠调 pH 至 10±0.2 于 150 mL 的具塞试管中,轻轻盖上塞子,在 50°C 水浴中放置 15 min,取出立即冷却,并迅速用 1+1 盐酸调 pH 至 3~4,然后移到分液漏斗中,分别用 10 mL 苯萃取两次。合并后的萃取液,经 K-D 浓缩器,定容备用。

47.6.1.3 当污水中的有机磷含量较高时,可不用 K-D 浓缩器定容备用。

### 47.6.2 测定

47.6.2.1 在测定过程中,多次进入 100 mg/L 的三苯基膦溶液,使其迅速达到吸附饱和活性点,随后正式进入样品分析。

47.6.2.2 在进样分析中,外标峰高应尽量与未知样的峰高接近,最好在两个平行样之间进行。

## 47.7 注意事项

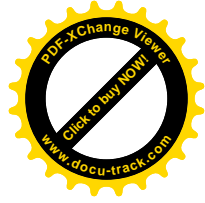
47.7.1 石英管壁积碳定期除碳。卸开连接软管,引入空气用<180 mL/min 吹通。

47.7.2 严重积碳发黑时卸下,在炉温约达 900°C 移动烧尽。

## 47.8 分析结果的表述

有机磷的浓度  $c$  (mg/L)由下面公式计算得到:

$$c = h \times \frac{c_1}{h_1} \times k_1 k_2 R$$



式中：

$h$ ——样品峰高,mm；

$c_1$ ——标样三苯基磷浓度；

$h_1$ ——标样三苯基磷峰高；

$k_1$ ——有机磷相对三苯基磷的转化校正系数(约 0.852)；

$k_2$ ——萃取校正系数(约 0.860)；

$R$ ——样品浓缩倍数。

#### 47.9 精密度和准确度

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

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

#### 47.10 三苯基磷的提纯

##### 47.10.1 提纯

将 2 g 分析纯的三苯基磷溶于 5 mL 的甲醇,在 75℃左右剧烈搅拌,使其形成饱和溶液。将其过滤除去不溶的颗粒,为防止过滤时结晶,可用带有加热夹套的过滤漏斗。放置冷却,使三苯基磷析出结晶,用离心法使结晶与母液分离,此过程重复 3~4 次。而后在 65℃,在氮气流保护下用五氧化二磷真空干燥。密封避光保存,此法可将三苯基磷纯度提高到 99.9%以上。

##### 47.10.2 贮备液配制

称取三苯基磷约 0.042 0 g(准确至 0.000 1 g)于 50 mL 的容量瓶中,用苯稀释至刻度,配成浓度约为 100 mg/L 的贮备液。密封置冰箱中,可保存半年。

---