ICS 13.060
CCS C 51

中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.5—2023
代替 GB/T 5750.5—2006

生活饮用水标准检验方法
第 5 部分:无机非金属指标

Standard examination methods for drinking water—
Part 5:Inorganic nonmetallic indices

2023-03-17 发布　　2023-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

目　　次

前　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第 1 部分:标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件为 GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的第 5 部分。GB/T 5750 已经发布了以下部分:

——第 1 部分:总则;
——第 2 部分:水样的采集与保存;
——第 3 部分:水质分析质量控制;
——第 4 部分:感官性状和物理指标;
——第 5 部分:无机非金属指标;
——第 6 部分:金属和类金属指标;
——第 7 部分:有机物综合指标;
——第 8 部分:有机物指标;
——第 9 部分:农药指标;
——第 10 部分:消毒副产物指标;
——第 11 部分:消毒剂指标;
——第 12 部分:微生物指标;
——第 13 部分:放射性指标。

本文件代替 GB/T 5750.5—2006《生活饮用水标准检验方法　无机非金属指标》,与 GB/T 5750.5—2006 相比,除结构调整和编辑性改动外,主要技术变化如下:

a) 增加了“术语和定义”(见第 3 章);
b) 增加了 8 个检验方法(见 7.3、7.4、11.4、11.5、13.4、14.1、14.2、14.3);
c) 更改了 2 个检验方法(见 9.1、13.1,2006 年版的 6.1,11.1);
d) 更改了 3 项指标的名称,包括“硝酸盐氮”更改为“硝酸盐(以 N 计)”,“氨氮”更改为“氨(以 N 计)”,“亚硝酸盐氮”更改为“亚硝酸盐(以 N 计)”(见第 8 章、第 11 章、第 12 章,2006 年版的第 5 章、第 9 章、第 10 章);
e) 删除了 5 个检验方法(见 2006 年版的 3.5、5.4、6.2、8.1、11.4)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国国家卫生健康委员会提出并归口。

本文件起草单位:中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、北京市疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、中国疾病预防控制中心营养与健康所、四川省疾病预防控制中心。

本文件主要起草人:施小明、姚孝元、张岚、陈永艳、吕佳、岳银玲、陈斌生、王谢、王心宇、王海燕、刘丽萍、雍莉、李勇、夏芳、田佩瑶、李秀维、王小艳、闫旭、王瑜、薛莹。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况:

——1985 年首次发布为 GB/T 5750—1985,2006 年第一次修订为 GB/T 5750.5—2006;
——本次为第二次修订。

引　言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是 GB 5749 的重要技术支撑，为贯彻实施 GB 5749、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法。

GB/T 5750 由 13 个部分构成。

——第 1 部分：总则。目的在于提供水质检验的基本原则和要求。

——第 2 部分：水样的采集与保存。目的在于提供水样采集、保存、管理、运输和采样质量控制的基本原则、措施和要求。

——第 3 部分：水质分析质量控制。目的在于提供水质检验检测实验室质量控制要求与方法。

——第 4 部分：感官性状和物理指标。目的在于提供感官性状和物理指标的相应检验方法。

——第 5 部分：无机非金属指标。目的在于提供无机非金属指标的相应检验方法。

——第 6 部分：金属和类金属指标。目的在于提供金属和类金属指标的相应检验方法。

——第 7 部分：有机物综合指标。目的在于提供有机物综合指标的相应检验方法。

——第 8 部分：有机物指标。目的在于提供有机物指标的相应检验方法。

——第 9 部分：农药指标。目的在于提供农药指标的相应检验方法。

——第 10 部分：消毒副产物指标。目的在于提供消毒副产物指标的相应检验方法。

——第 11 部分：消毒剂指标。目的在于提供消毒剂指标的相应检验方法。

——第 12 部分：微生物指标。目的在于提供微生物指标的相应检验方法。

——第 13 部分：放射性指标。目的在于提供放射性指标的相应检验方法。

生活饮用水标准检验方法
第5部分:无机非金属指标

1 范围

本文件描述了生活饮用水中硫酸盐、氯化物、氟化物、氰化物、硝酸盐(以N计)、硫化物、磷酸盐、氨(以N计)、亚硝酸盐(以N计)、碘化物、高氯酸盐的测定方法和水源水中硫酸盐、氯化物、氟化物、氰化物(异烟酸-吡唑啉酮分光光度法、异烟酸-巴比妥酸分光光度法)、硝酸盐(以N计)、硫化物、磷酸盐、氨(以N计)、亚硝酸盐(以N计)、碘化物的测定方法。

本文件适用于生活饮用水和(或)水源水中无机非金属指标的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5750.1 生活饮用水标准检验方法 第1部分:总则

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 第3部分:水质分析质量控制

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

GB/T 5750.1和GB/T 5750.3界定的术语和定义适用于本文件。

4 硫酸盐

4.1 硫酸钡比浊法

4.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为0.25 mg,若取50 mL水样测定,则最低检测质量浓度为5 mg/L。

本方法适用于测定硫酸盐质量浓度低于40 mg/L的水样。搅拌速度、时间、温度及试剂加入方式均能影响硫酸钡比浊法的测定结果,因此要求严格控制操作条件的一致。

4.1.2 原理

水中硫酸盐和钡离子生成硫酸钡沉淀,形成浑浊,其浑浊程度和水样中硫酸盐含量成正比。

4.1.3 试剂

4.1.3.1 硫酸盐标准溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1$ mg/mL]:称取1.478 6 g无水硫酸钠(Na_2SO_4)或1.814 1 g无水硫酸钾(K_2SO_4),溶于纯水中,并定容至1 000 mL,或使用有证标准物质。

4.1.3.2 稳定剂溶液：称取 75 g 氯化钠（NaCl），溶于 300 mL 纯水中，加入 30 mL 盐酸（ρ_{20} = 1.19 g/mL）、50 mL 甘油（$C_3H_8O_3$）和 100 mL 乙醇［$\varphi(C_2H_5OH)$=95%］，混合均匀。

4.1.3.3 二水合氯化钡晶体（$BaCl_2 \cdot 2H_2O$），粒度为：840 μm～590 μm（20 目～30 目）。

4.1.4 仪器设备

4.1.4.1 电磁搅拌器。

4.1.4.2 浊度仪或分光光度计。

4.1.5 试验步骤

4.1.5.1 吸取 50 mL 水样于 100 mL 烧杯中，若水样中硫酸盐质量浓度超过 40 mg/L，取适量水样并稀释至 50 mL。

4.1.5.2 加入 2.5 mL 稳定剂溶液，调节电磁搅拌器速度，使溶液在搅拌时不溅出，并能使 0.2 g 二水合氯化钡晶体（$BaCl_2 \cdot 2H_2O$）在 10 s～30 s 溶解。固定此条件，在同批测定中不应改变。

4.1.5.3 取同型 100 mL 烧杯 6 个，分别加入硫酸盐标准溶液［$\rho(SO_4^{2-})$=1 mg/mL］0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 和 2.00 mL。各加纯水至 50 mL。使质量浓度分别为 0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L 和 40.0 mg/L（以 SO_4^{2-} 计）。

4.1.5.4 另取 50 mL 水样，与标准系列在同一条件下，在水样与标准系列中各加入 2.5 mL 稳定剂溶液，待搅拌速度稳定后加入 0.2 g 二水合氯化钡晶体（$BaCl_2 \cdot 2H_2O$）并立即计时，搅拌 60 s±5 s。各烧杯均从加入氯化钡晶体起计时，到准确 10 min 时于 420 nm 波长，3 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。或用浊度仪测定浑浊度。

4.1.5.5 绘制工作曲线，从曲线上查得样品中硫酸盐质量。

4.1.6 试验数据处理

按式（1）计算水样中硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计）的质量浓度：

$$\rho(SO_4^{2-}) = \frac{m}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

$\rho(SO_4^{2-})$ ——水样中硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——从工作曲线上查得样品中硫酸盐质量，单位为毫克（mg）；

V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

4.2 离子色谱法

按 6.2 描述的方法进行。

4.3 铬酸钡分光光度法（热法）

4.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.25 mg，若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 5 mg/L。

本方法适用于测定硫酸盐质量浓度低于 200 mg/L 的水样。水样中碳酸盐可与钡离子形成沉淀干扰测定，但经加酸煮沸后可消除其干扰。

4.3.2 原理

在酸性溶液中，铬酸钡与硫酸盐生成硫酸钡沉淀和铬酸离子。将溶液中和后，过滤除去多余的铬酸

钡和生成的硫酸钡，滤液中即为硫酸盐所取代出的铬酸离子，呈现黄色，比色定量。

4.3.3 试剂

4.3.3.1 硫酸盐标准溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1$ mg/mL]：见 4.1.3.1。

4.3.3.2 铬酸钡悬浊液：称取 19.44 g 铬酸钾(K_2CrO_4)和 24.44 g 二水合氯化钡($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)，分别溶于 1 000 mL 纯水中，加热至沸。将两种溶液于 3 000 mL 烧杯中混合，使生成黄色铬酸钡沉淀。待沉淀下降后，倾出上层清液。每次用 1 000 mL 纯水以倾泻法洗涤沉淀 5 次。加纯水至 1 000 mL 配成悬浊液。每次使用前混匀。

注：每 5 mL 悬浊液约可沉淀 48 mg 硫酸盐。

4.3.3.3 氨水(1+1)：取氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)与纯水等体积混合。

4.3.3.4 盐酸溶液[$c(HCl)=2.5$ mol/L]：取 208 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)，加纯水稀释至 1 000 mL。

4.3.4 仪器设备

4.3.4.1 分光光度计。

4.3.4.2 具塞比色管：50 mL 和 25 mL。

4.3.5 试验步骤

4.3.5.1 吸取 50.0 mL 水样，置于 150 mL 锥形瓶中。

注：本方法所用玻璃仪器不用重铬酸钾-硫酸洗液处理。为防止试验中污染的影响，锥形瓶临用前用盐酸溶液(1+1)处理后并用自来水及纯水淋洗干净。

4.3.5.2 另取 150 mL 锥形瓶 8 个，分别加入 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL 和 10.00 mL 硫酸盐标准溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1$ mg/mL]，各加纯水至 50.0 mL。使硫酸盐质量浓度分别为 0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、60 mg/L、100 mg/L、140 mg/L 和 200 mg/L(以 SO_4^{2-} 计)。

4.3.5.3 向水样及标准系列溶液中各加 1 mL 盐酸溶液[$c(HCl)=2.5$ mol/L]，加热煮沸 5 min 左右，以分解除去碳酸盐的干扰。各加入 2.5 mL 铬酸钡悬浊液，再煮沸 5 min 左右(此时溶液体积约为 25 mL)。

4.3.5.4 取下锥形瓶，各瓶逐滴加入氨水(1+1)至液体呈柠檬黄色，再多加 2 滴。

4.3.5.5 冷却后，移入 50 mL 具塞比色管，加纯水至刻度，摇匀。

4.3.5.6 将上述溶液通过干的慢速定量滤纸过滤。弃去最初的 5 mL 滤液。收集滤液于干燥的 25 mL 比色管中。于 420 nm 波长，用 0.5 cm 比色皿，以纯水作参比，测量吸光度。

注：若采用 440 nm 波长，使用 1 cm 比色皿，低于 4 mg 的硫酸盐系列采用 3 cm 比色皿。

4.3.5.7 绘制工作曲线，从曲线上查出样品管中硫酸盐质量。

4.3.6 试验数据处理

按式(2)计算水样中硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的质量浓度：

$$\rho(SO_4^{2-})=\frac{m}{V}\times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

$\rho(SO_4^{2-})$ ——水样中硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从工作曲线上查得样品中硫酸盐质量，单位为毫克(mg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.3.7 精密度和准确度

20 个实验室测定硫酸盐质量浓度为 20.0 mg/L 的合成水样，含其他离子质量浓度为：硝酸盐 25.0 mg/L、氯化物 1.25 mg/L，其相对标准偏差为 3.0%。

4.4 铬酸钡分光光度法（冷法）

4.4.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.05 mg，若取 10 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 5 mg/L。

本方法适用于测定硫酸盐质量浓度低于 100 mg/L 的水样。水样中碳酸盐可与钡离子生成沉淀，加入氯化钙-氨水溶液消除碳酸盐的干扰。

4.4.2 原理

在酸性溶液中，硫酸盐与铬酸钡生成硫酸钡沉淀和铬酸离子，加入乙醇降低铬酸钡在水溶液中的溶解度。过滤除去硫酸钡及过量的铬酸钡沉淀，滤液中为硫酸盐所取代的铬酸离子，呈现黄色，比色定量。

4.4.3 试剂

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为蒸馏水或去离子水。

4.4.3.1 硫酸盐标准溶液[$\rho(SO_4^{2-})=0.5$ mg/mL]：准确称取 0.907 1 g 经 105 ℃干燥的硫酸钾(K_2SO_4)。用纯水溶解，并稀释定容至 1 000 mL，或使用有证标准物质。

4.4.3.2 铬酸钡悬浊液：称取 2.5 g 铬酸钡($BaCrO_4$)，加入 200 mL 乙酸-盐酸混合液{[$c(CH_3COOH)=1$ mol/L]和[$c(HCl)=0.02$ mol/L]等体积混合}中，充分振摇混合，制成悬浊液，储存于聚乙烯瓶中，使用前摇匀。

4.4.3.3 氯化钙-氨水溶液：称取 1.9 g 二水合氯化钙($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)，溶于 500 mL 氨水[$c(NH_3 \cdot H_2O)=6$ mol/L]中，密塞保存。

4.4.3.4 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]。

4.4.4 仪器设备

4.4.4.1 分光光度计。

4.4.4.2 具塞比色管：25 mL 和 10 mL。

4.4.5 试验步骤

4.4.5.1 吸取 10.0 mL 水样，置于 25 mL 比色管中。

4.4.5.2 取 8 支 25 mL 具塞比色管，分别加入 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL 和 2.00 mL 硫酸盐标准溶液[$\rho(SO_4^{2-})=0.5$ mg/mL]，加纯水至 10.0 mL 刻度。使硫酸盐质量浓度分别为 0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L(以 SO_4^{2-} 计)。

4.4.5.3 于水样和标准管中各加入 5.0 mL 经充分摇匀的铬酸钡悬浊液，充分混匀，静置 3 min。

4.4.5.4 加入 1.0 mL 氯化钙-氨水溶液，混匀，加入 10 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]，密塞，猛烈振摇 1 min。

4.4.5.5 用慢速定量滤纸过滤，弃去 10 mL 初滤液，收集滤液于 10 mL 具塞比色管中，于 420 nm 波长，3 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。

4.4.5.6 以减去空白后的吸光度对应硫酸盐质量，绘制工作曲线，从曲线上查出样品管中硫酸盐质量。

4.4.6 试验数据处理

按式(3)计算水样中硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的质量浓度：

$$\rho(SO_4^{2-})=\frac{m}{V}\times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：

$\rho(SO_4^{2-})$——水样中硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从工作曲线上查得样品中硫酸盐质量，单位为毫克(mg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.4.7 精密度和准确度

硫酸盐质量浓度为 10 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 测定的相对标准偏差分别为 6.8%、2.1%和 1.8%，平均回收率为 94%～101%。

4.5 硫酸钡烧灼称量法

4.5.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 5 mg，若取 500 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 10 mg/L。

水中悬浮物、二氧化硅、水样处理过程中形成的不溶性硅酸盐及由亚硫酸盐氧化形成的硫酸盐，因操作不当包埋在硫酸钡沉淀中的氯化钡、硝酸钡等可造成测定结果的偏高。铁和铬影响硫酸钡的完全沉淀使结果偏低。

4.5.2 原理

硫酸盐和氯化钡在强酸性的盐酸溶液中生成白色硫酸钡沉淀，经陈化后过滤，洗涤沉淀至滤液不含氯离子，灼烧至恒量，根据硫酸钡质量计算硫酸盐的质量浓度。

4.5.3 试剂

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，所用纯水为蒸馏水或去离子水。

4.5.3.1 氯化钡溶液(50 g/L)：称取 5 g 二水合氯化钡($BaCl_2\cdot 2H_2O$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。此溶液稳定，可长期保存。

4.5.3.2 盐酸溶液(1+1)。

4.5.3.3 硝酸银溶液(17.0 g/L)：称取 4.25 g 硝酸银($AgNO_3$)，溶于含 0.25 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)的纯水中，并稀释至 250 mL。

4.5.3.4 甲基红指示剂溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 甲基红($C_{15}H_{15}N_3O_2$)，溶于 74 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.5 mol/L]中，用纯水稀释至 100 mL。

4.5.4 仪器设备

4.5.4.1 高温炉。

4.5.4.2 瓷坩埚：25 mL。

4.5.4.3 天平：分辨力不低于 0.000 1 g。

4.5.5 试验步骤

4.5.5.1 水样中阳离子总量大于 250 mg/L,或重金属离子质量浓度大于 10 mg/L 时,应将水样通过阳离子交换树脂柱除去水中阳离子。

4.5.5.2 取 200 mL～500 mL 水样(含硫酸盐 5 mg～50 mg,勿超过 100 mg),置于烧杯中。加入数滴甲基红指示剂溶液(1 g/L),加盐酸溶液(1+1)使水样呈酸性,加热浓缩至 50 mL 左右。

注:水样在浓缩前酸化,可防止碳酸钡和磷酸钡沉淀。碳酸盐在酸化加热时分解为二氧化碳;磷酸钡在酸性溶液溶解。

4.5.5.3 将水样过滤,除去悬浮物及二氧化硅。用盐酸溶液(1+1)酸化过的纯水冲洗滤纸及沉淀,收集过滤的水样于烧杯中。

注:当水样中只有少量不溶性二氧化硅时,可以过滤除去。当二氧化硅质量浓度超过 25 mg/L 时将干扰测定。硅酸盐可与钡离子生成硅酸钡($BaSiO_3$)白色沉淀,在酸性时形成 H_2SiO_3 胶状沉淀。这类水样在铂皿中蒸干,并加 1 mL 盐酸(ρ_{20} = 1.19 g/mL),使充分接触后继续蒸干,于 180 ℃烘箱中烘干,加入 2 mL 盐酸(ρ_{20} = 1.19 g/mL)及热水,过滤,用少量纯水反复洗涤滤渣。合并洗液于滤液中供测定硫酸盐。

4.5.5.4 于试样中缓缓加入热氯化钡溶液(50 g/L),搅拌,直到硫酸钡沉淀完全为止,并多加 2 mL。

注:在浓缩水样中,缓缓加入氯化钡溶液并不断搅拌,以防止局部浓度过高,沉淀过快,包埋其他杂质引起误差。

4.5.5.5 将烧杯置于 80 ℃～90 ℃水浴中,盖以表面皿,加热 2 h 以陈化沉淀。

注:陈化过程中可使晶体变大以利过滤;可减少吸附作用使沉淀更纯净。

4.5.5.6 取下烧杯,在沉淀中加入少量无灰滤纸浆,用慢速定量滤纸过滤。用 50 ℃纯水冲洗沉淀和滤纸,直至向滤液中滴加硝酸银溶液(17.0 g/L)不发生浑浊时为止。

4.5.5.7 将洗净并干燥的坩埚在高温炉内 800 ℃灼烧 30 min。冷后称量,重复灼烧至恒量。

4.5.5.8 将包好沉淀的滤纸放至坩埚中在 110 ℃烘箱中烘干。在电炉上缓缓加热炭化。

4.5.5.9 将坩埚移入高温炉内,于 800 ℃灼烧 30 min。在干燥器中冷却,称量,重复操作直至恒量。

4.5.6 试验数据处理

按式(4)计算水样中硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的质量浓度:

$$\rho(SO_4^{2-}) = \frac{m \times 0.411\ 6}{V} \times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中:

$\rho(SO_4^{2-})$——水样中硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——硫酸钡质量,单位为毫克(mg);

0.411 6 ——1 mol 硫酸钡($BaSO_4$)的质量相当于 1 mol SO_4^{2-} 的质量换算系数;

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

5 氯化物

5.1 硝酸银容量法

5.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.05 mg,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.0 mg/L。

溴化物及碘化物均能引起相同反应,并以相当于氯化物的质量计入结果。硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐及超过 15 mg/L 的耗氧量可干扰本方法测定。亚硫酸盐等干扰可用过氧化氢处理除去。耗氧量较高的水样可用高锰酸钾处理或蒸干后灰化处理。

5.1.2 原理

硝酸银与氯化物生成氯化银沉淀，过量的硝酸银与铬酸钾指示剂反应生成红色铬酸银沉淀，指示反应到达终点。

5.1.3 试剂

5.1.3.1 高锰酸钾。

5.1.3.2 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]。

5.1.3.3 过氧化氢[$w(H_2O_2)=30\%$]。

5.1.3.4 氢氧化钠溶液(2 g/L)。

5.1.3.5 硫酸溶液[$c(1/2H_2SO_4)=0.05$ mol/L]。

5.1.3.6 氢氧化铝悬浮液：称取 125 g 十二水合硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]或十二水合硫酸铝铵[$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]，溶于 1 000 mL 纯水中。加热至 60 ℃，缓缓加入 55 mL 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)，使氢氧化铝沉淀完全。充分搅拌后静置，弃去上清液，用纯水反复洗涤沉淀，至倾出上清液中不含氯离子(用硝酸银硝酸溶液试验)为止。然后加入 300 mL 纯水成悬浮液，使用前振摇均匀。

5.1.3.7 铬酸钾溶液(50 g/L)：称取 5 g 铬酸钾(K_2CrO_4)，溶于少量纯水中，滴加硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)=0.014\ 00$ mol/L]至生成红色不褪为止，混匀，静置 24 h 后过滤，滤液用纯水稀释至 100 mL。

5.1.3.8 氯化钠标准溶液[$\rho(Cl^-)=0.5$ mg/mL]：见 5.3.3.8。

5.1.3.9 硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)=0.014\ 00$ mol/L]：称取 2.4 g 硝酸银($AgNO_3$)，溶于纯水，并定容至 1 000 mL。储存于棕色试剂瓶内。用氯化钠标准溶液[$\rho(Cl^-)=0.5$ mg/mL]标定。

吸取 25.00 mL 氯化钠标准溶液[$\rho(Cl^-)=0.5$ mg/mL]，置于瓷蒸发皿内，加纯水 25 mL。另取一瓷蒸发皿，加 50 mL 纯水作为空白，各加 1 mL 铬酸钾溶液(50 g/L)，用硝酸银标准溶液滴定，直至产生淡橘黄色为止。按式(5)计算硝酸银的浓度：

$$m=\frac{25\times 0.50}{V_1-V_0} \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中：

m ——1.00 mL 硝酸银标准溶液相当于氯化物的质量，单位为毫克(mg)；

V_1 ——滴定氯化钠标准溶液的硝酸银标准溶液用量，单位为毫升(mL)；

V_0 ——滴定空白的硝酸银标准溶液用量，单位为毫升(mL)。

根据标定的浓度，校正硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)=0.014\ 00$ mol/L]的浓度，使 1.00 mL 相当于氯化物 0.50 mg。

5.1.3.10 酚酞指示剂(5 g/L)：称取 0.5 g 酚酞($C_{20}H_{14}O_4$)，溶于 50 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中，加入 50 mL 纯水，并滴加氢氧化钠溶液(2 g/L)使溶液呈微红色。

5.1.4 仪器设备

5.1.4.1 锥形瓶：250 mL。

5.1.4.2 滴定管：25 mL，棕色。

5.1.4.3 无分度吸管：50 mL 和 25 mL。

5.1.5 试验步骤

5.1.5.1 水样的预处理

5.1.5.1.1 对有色的水样：取 150 mL，置于 250 mL 锥形瓶中。加 2 mL 氢氧化铝悬浮液，振荡均匀，过滤，弃去初滤液 20 mL。

5.1.5.1.2 对含有亚硫酸盐和硫化物的水样：将水样用氢氧化钠溶液(2 g/L)调节至中性或弱碱性，加入 1 mL 过氧化氢[$w(H_2O_2)=30\%$]，搅拌均匀。

5.1.5.1.3 对耗氧量大于 15 mg/L 的水样：加入少许高锰酸钾晶体，煮沸，然后加入数滴乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]还原过多的高锰酸钾，过滤。

5.1.5.2 测定

5.1.5.2.1 吸取水样或经过预处理的水样 50.0 mL(或适量水样加纯水稀释至 50 mL)，置于瓷蒸发皿内。另取一瓷蒸发皿，加入 50 mL 纯水，作为空白。

5.1.5.2.2 分别加入 2 滴酚酞指示剂(5 g/L)，用硫酸溶液[$c(1/2H_2SO_4)=0.05$ mol/L]或氢氧化钠溶液(2 g/L)调节至溶液红色恰好褪去。各加 1 mL 铬酸钾溶液(50 g/L)，用硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)=0.014\ 00$ mol/L]滴定，同时用玻璃棒不停搅拌，直至溶液生成橘黄色为止。

注 1：本方法只在中性溶液中进行滴定，因为在酸性溶液中铬酸银溶解度增高，滴定终点时，不能形成铬酸银沉淀。在碱性溶液中将形成氧化银沉淀。

注 2：铬酸钾指示终点的最佳浓度为 1.3×10^{-2} mol/L。但由于铬酸钾的颜色影响终点的观察，实际使用的浓度为 5.1×10^{-3} mol/L，即 50 mL 样品中加入 1 mL 铬酸钾溶液(50 g/L)。同时用空白滴定值予以校正。

5.1.6 试验数据处理

按式(6)计算水样中氯化物(以 Cl^- 计)的质量浓度：

$$\rho(Cl^-)=\frac{(V_1-V_0)\times0.50}{V}\times1\ 000 \qquad \cdots\cdots(6)$$

式中：

$\rho(Cl^-)$——水样中氯化物(以 Cl^- 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——水样消耗硝酸银标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0——空白试验消耗硝酸银标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

0.50——与 1.00 mL 硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)=0.014\ 00$ mol/L]相当的以毫克(mg)表示的氯化物质量(以 Cl^- 计)，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

5.1.7 精密度和准确度

75 个实验室用本方法测定含氯化物 87.9 mg/L 和 18.4 mg/L 的合成水样(含其他离子质量浓度：氟化物，1.30 mg/L 和 0.43 mg/L；硫酸盐，93.6 mg/L 和 7.2 mg/L；可溶性固体，338 mg/L 和 54 mg/L；总硬度，136 mg/L 和 20.7 mg/L)，其相对标准偏差分别为 2.1%和 3.9%，相对误差分别为 3.0%和 2.2%。

5.2 离子色谱法

按 6.2 描述的方法进行。

5.3 硝酸汞容量法

5.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.05 mg，若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 1.0 mg/L。

水样中的溴化物及碘化物均能起相同反应，在计算时均以氯化物计入结果。硫化物和大于 10 mg/L的亚硫酸盐、铬酸盐、高铁离子等能干扰测定。硫化物和亚硫酸盐的干扰可用过氧化氢氧化消除。

5.3.2 原理

氯化物与硝酸汞生成离解度极小的氯化汞，滴定到达终点时，过量的硝酸汞与二苯卡巴腙生成紫色络合物。

5.3.3 试剂

5.3.3.1 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]。

5.3.3.2 高锰酸钾。

5.3.3.3 过氧化氢[$w(H_2O_2)=30\%$]。

5.3.3.4 氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=1.0$ mol/L]。

5.3.3.5 硝酸[$c(HNO_3)=1.0$ mol/L]。

5.3.3.6 硝酸[$c(HNO_3)=0.1$ mol/L]。

5.3.3.7 氢氧化铝悬浮液：见 5.1.3.6。

5.3.3.8 氯化钠标准溶液[$c(NaCl)=0.014\ 00$ mol/L 或 $\rho(Cl^-)=0.5$ mg/mL]：称取经 700 ℃烧灼 1 h 的氯化钠(NaCl)8.242 0 g，溶于纯水中并稀释至 1 000 mL，吸取 10.0 mL，用纯水稀释至 100.0 mL，或使用有证标准物质。

5.3.3.9 硝酸汞标准溶液{$c[1/2Hg(NO_3)_2]=0.014\ 00$ mol/L}：称取 2.5 g 一水合硝酸汞[$Hg(NO_3)_2\cdot H_2O$]，溶于含 0.25 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)的 100 mL 纯水中，用纯水稀释至 1 000 mL。按以下方法标定。

吸取 25.00 mL 氯化钠标准溶液，加纯水至 50 mL，以下按 5.3.5.2 和 5.3.5.3 步骤操作。计算硝酸汞标准溶液的浓度见式(7)：

$$m=\frac{25\times 0.50}{V_1-V_0} \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：

m ——1.00 mL 硝酸汞标准溶液{$c[1/2Hg(NO_3)_2]=0.014\ 00$ mol/L}相当的氯化物(Cl^-)质量，单位为毫克(mg)；

V_1 ——滴定氯化物标准溶液消耗的硝酸汞标准溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——滴定空白消耗的硝酸汞标准溶液体积，单位为毫升(mL)。

校正硝酸汞标准溶液浓度，使 1.00 mL 相当于氯化物(以 Cl^- 计)0.50 mg。

5.3.3.10 二苯卡巴腙-溴酚蓝混合指示剂：称取 0.5 g 二苯卡巴腙($C_{13}H_{12}N_4O$，又名二苯偶氮碳酰肼)和 0.05 g 溴酚蓝($C_{19}H_{10}Br_4O_5S$)，溶于 100 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]。保存于冷暗处。

5.3.4 仪器设备

5.3.4.1 锥形瓶：250 mL。

5.3.4.2 滴定管:25 mL。

5.3.4.3 无分度吸管:50 mL。

5.3.5 试验步骤

5.3.5.1 水样的预处理,见 5.1.5.1。

5.3.5.2 取水样及纯水各 50 mL,分别置于 250 mL 锥形烧瓶中,加 0.2 mL 二苯卡巴腙-溴酚蓝混合指示剂,用硝酸[$c(HNO_3)=1.0$ mol/L]调节水样 pH。使溶液由蓝变成纯黄色{如水样为酸性,先用氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=1.0$ mol/L]调节至呈蓝色},再加硝酸[$c(HNO_3)=0.1$ mol/L]0.6 mL,此时溶液 pH 值为 3.0±0.2。

注:严格控制 pH 值,酸度过大,汞离子与指示剂结合的能力减弱,使结果偏高,反之,终点将提前使结果偏低。

5.3.5.3 用硝酸汞标准溶液{$c[1/2Hg(NO_3)_2]=0.014\ 00$ mol/L}滴定,当临近终点时,溶液呈现暗黄色。此时应缓慢滴定,并逐滴充分振摇,当溶液呈淡橙红色,泡沫呈紫色时即为终点。

注:如果水样消耗硝酸汞标准液大于 10 mL,则取少量水样稀释后再测定。

5.3.6 试验数据处理

按式(8)计算水样中氯化物(以 Cl^- 计)的质量浓度:

$$\rho(Cl^-)=\frac{(V_1-V_0)\times 0.50}{V}\times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(8)$$

式中:

$\rho(Cl^-)$——水样中氯化物(以 Cl^- 计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1——水样消耗硝酸汞标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0——空白消耗硝酸汞标准溶液体积,单位为毫升(mL);

0.50——与 1.00 mL 硝酸汞标准溶液{$c[1/2Hg(NO_3)_2]=0.014\ 00$ mol/L}相当的以毫克(mg)表示的氯化物质量(以 Cl^- 计),单位为毫克每毫升(mg/mL);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

5.3.7 精密度和准确度

11 个实验室测定含氯化物 87.9 mg/L 和 18.4 mg/L 的合成水样,含其他离子质量浓度:氟化物,1.30 mg/L和 0.43 mg/L;硫酸盐,93.6 mg/L 和 7.2 mg/L;可溶性固体,338 mg/L 和 54 mg/L;总硬度 136 mg/L 和 20.7 mg/L。其相对标准偏差分别为 2.3%和 4.8%,相对误差分别为 1.9%和 3.3%。

6 氟化物

6.1 离子选择电极法

6.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 2 μg,若取 10 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 mg/L。

色度、浑浊度较高及干扰物质较多的水样可用本方法直接测定。为消除 OH^- 对测定的干扰,将测定的水样 pH 值控制在 5.5~6.5。

6.1.2 原理

氟化镧单晶对氟化物离子有选择性,在氟化镧电极膜两侧的不同浓度氟溶液之间存在电位差,这种

电位差通常称为膜电位。膜电位的大小与氟化物溶液的离子活度有关。氟电极与饱和甘汞电极组成一对原电池。利用电动势与离子活度负对数值的线性关系直接求出水样中氟离子浓度。

6.1.3 试剂

6.1.3.1 冰乙酸(ρ_{20}=1.06 g/mL)。

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

6.1.3.3 盐酸溶液(1+1):将盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)与纯水等体积混合。

6.1.3.4 离子强度缓冲液Ⅰ:称取 348.2 g 五水合柠檬酸三钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$),溶于纯水中。用盐酸溶液(1+1)调节 pH 为 6 后,用纯水稀释至 1 000 mL。

6.1.3.5 离子强度缓冲液Ⅱ:称取 59 g 氯化钠(NaCl)、3.48 g 五水合柠檬酸三钠($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 5H_2O$),和57 mL冰乙酸($\rho_{20}$=1.06 g/mL),溶于纯水中,用氢氧化钠溶液(400 g/L)调节 pH 为 5.0~5.5 后,用纯水稀释至 1 000 mL。

6.1.3.6 氟化物标准储备溶液[$\rho(F^-)$=1 mg/mL]:称取经 105 ℃干燥 2 h 的氟化钠(NaF)0.221 0 g,溶解于纯水中,并稀释定容至 100 mL,储存于聚乙烯瓶中。或使用有证标准物质溶液。

6.1.3.7 氟化物标准使用溶液[$\rho(F^-)$=10 μg/mL]:吸取氟化物标准储备溶液 5.00 mL。于 500 mL 容量瓶中用纯水稀释到刻度。

6.1.4 仪器设备

6.1.4.1 氟离子选择电极和饱和甘汞电极。

6.1.4.2 离子活度计或精密酸度计。

6.1.4.3 电磁搅拌器。

6.1.5 试验步骤

6.1.5.1 标准曲线法

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

6.1.5.1.2 分别吸取氟化物标准使用溶液 0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 3.00 mL于 50 mL 烧杯中,各加纯水至 10 mL。加入与水样相同的离子强度缓冲液Ⅰ或Ⅱ。此标准系列质量浓度分别为 0 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 3.00 mg/L(以 F^- 计)。

6.1.5.1.3 加 10 mL 离子强度缓冲液(水样中干扰物质较多时用离子强度缓冲液Ⅰ,较清洁水样用离子强度缓冲液Ⅱ)。放入搅拌子于电磁搅拌器上搅拌水样溶液,插入氟离子电极和甘汞电极,在搅拌下读取平衡电位值(指每分钟电位值改变小于 0.5 mV,当氟化物浓度甚低时,约需 5 min 以上)。

6.1.5.1.4 以电位值(mV)为纵坐标,氟化物活度[$\rho(F^-)=-\lg aF^-$]为横坐标,在半对数纸上绘制标准曲线。在标准曲线上查得水样中氟化物的质量浓度。

注:标准溶液系列与水样的测定温度一致。

6.1.5.2 标准加入法

6.1.5.2.1 吸取 50 mL 水样于 200 mL 烧杯中,加 50 mL 离子强度缓冲液(水样中干扰物质较多时用离子强度缓冲液Ⅰ,较清洁水样用离子强度缓冲液Ⅱ)。同步骤 6.1.5.1.3 操作,读取平衡电位值(E_1,mV)。

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

(E_2,mV)。

注：E_1 与 E_2 相差 30 mV～40 mV，$\Delta E = E_2 - E_1$。

6.1.6 试验数据处理

6.1.6.1 标准曲线法

氟化物质量浓度(以 F^- 计，mg/L)可直接在标准曲线上查得。

6.1.6.2 标准加入法

按式(9)计算水样中氟化物(以 F^- 计)的质量浓度：

$$\rho(F^-) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2}(10^{\Delta E/K} - 1)^{-1} \quad \cdots\cdots(9)$$

式中：

$\rho(F^-)$——水样中氟化物的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——加入标准储备溶液的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——加入标准储备溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——水样体积，单位为毫升(mL)；

K——测定水样的温度 t(℃)时的斜率，其值为 $0.198\,5 \times (273 + t)$。

6.1.7 精密度和准确度

26 个实验室用本方法测定含氟化物 1.25 mg/L、硝酸盐 25 mg/L、硫酸盐 20 mg/L、氯化物 55 mg/L的合成水样，氟化物的相对标准偏差为 1.9%，相对误差为 0.8%。

6.2 离子色谱法

6.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度决定于不同进样量和检测器灵敏度，一般情况下，进样 50 μL，电导检测器量程为 10 μS时，适宜的检测范围为：氟化物，0.1 mg/L～1.5 mg/L；氯化物和硝酸盐(以 N 计)，0.15 mg/L～2.5 mg/L；硫酸盐，0.75 mg/L～12 mg/L。

水样中存在较高浓度的低分子量有机酸时，由于其保留时间与被测组分相似而干扰测定，加标后测量可以帮助鉴别此类干扰，水样中某一阴离子含量过高时，将影响其他被测离子的分析，将样品稀释可以改善此类干扰。

由于进样量很小，操作中应严格防止纯水、器皿以及水样预处理过程中的污染，以确保分析的准确性。

为了防止保护柱和分离柱系统堵塞，样品应经过 0.22 μm 滤膜过滤。为了防止高浓度钙、镁离子在碳酸盐淋洗液中沉淀，可将水样先经过强酸性阳离子交换树脂柱。

不同浓度离子同时分析时的相互干扰，或存在其他组分干扰时可采取水样预浓缩、梯度淋洗或将流出液分部收集后再进样的方法消除干扰，但应对所采取的方法的精密度及偏性进行确认。

6.2.2 原理

水样中待测阴离子随碳酸盐-重碳酸盐淋洗液进入离子交换柱系统(由保护柱和分离柱组成)，根据分离柱对各阴离子的不同的亲和度进行分离，已分离的阴离子流经阳离子交换柱或抑制器系统转换成具高电导度的强酸，淋洗液则转变为弱电导度的碳酸。由电导检测器测量各阴离子组分的电导率，以相对保留时间和峰高或面积定性和定量。

6.2.3 试剂

6.2.3.1 纯水(去离子或蒸馏水):含各种待测阴离子应低于仪器的最低检测限,并经过 0.22 μm 滤膜过滤。

6.2.3.2 淋洗液,碳酸氢钠[$c(NaHCO_3)=1.7$ mmol/L]—碳酸钠[$c(Na_2CO_3)=1.8$ mmol/L]溶液:称取 0.571 2 g 碳酸氢钠($NaHCO_3$)和 0.763 2 g 碳酸钠(Na_2CO_3),溶于纯水中,并稀释到 4 000 mL。

6.2.3.3 再生液Ⅰ(适用于非连续式再生的抑制器):硫酸[$c(H_2SO_4)=0.5$ mol/L]。

6.2.3.4 再生液Ⅱ(适用于连续式再生的抑制器):硫酸[$c(H_2SO_4)=25$ mmol/L]。

6.2.3.5 氟化物标准储备溶液[$\rho(F^-)=1$ mg/mL]:见 6.1.3.6。

6.2.3.6 氯化物标准储备溶液[$\rho(Cl^-)=1$ mg/mL]:称取 1.648 5 g 经 105 ℃干燥至恒量的氯化钠(NaCl),溶解于纯水中并稀释至 1 000 mL,或使用有证标准物质溶液。

6.2.3.7 硝酸盐(以 N 计)标准储备溶液[$\rho(NO_3^-\text{-}N)=1$ mg/mL]:称取 7.218 0 g 经 105 ℃干燥至恒量的硝酸钾(KNO_3),溶解于纯水中并稀释至 1 000 mL,或使用有证标准物质溶液。

6.2.3.8 硫酸盐标准储备溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1$ mg/mL]:称取 1.814 1 g 经 105 ℃干燥至恒量的硫酸钾(K_2SO_4),溶解于纯水中并稀释至 1 000 mL,或使用有证标准物质溶液。

6.2.3.9 混合阴离子标准溶液,含 F^- 5 mg/L,Cl^- 8 mg/L,NO_3^--N 8 mg/L,SO_4^{2-} 40 mg/L:分别吸取上述氟化物标准储备溶液[$\rho(F^-)=1$ mg/mL]5.00 mL、氯化物标准储备溶液[$\rho(Cl^-)=1$ mg/mL]8.00 mL、硝酸盐(以 N 计)标准储备溶液[$\rho(NO_3^-\text{-}N)=1$ mg/mL]8.00 mL 和硫酸盐标准储备溶液[$\rho(SO_4^{2-})=1$ mg/mL]40.0 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。此溶液适合进样50 μL,检测器为 30 μS 量程(见图 1)。

注 1:根据不同仪器的分离柱和检测器灵敏度,自行调整混合阴离子标准溶液的质量浓度。

注 2:测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响,根据仪器的量程可配制不同质量浓度的混合标准液,或在临用时稀释成适合各种量程的标准溶液。

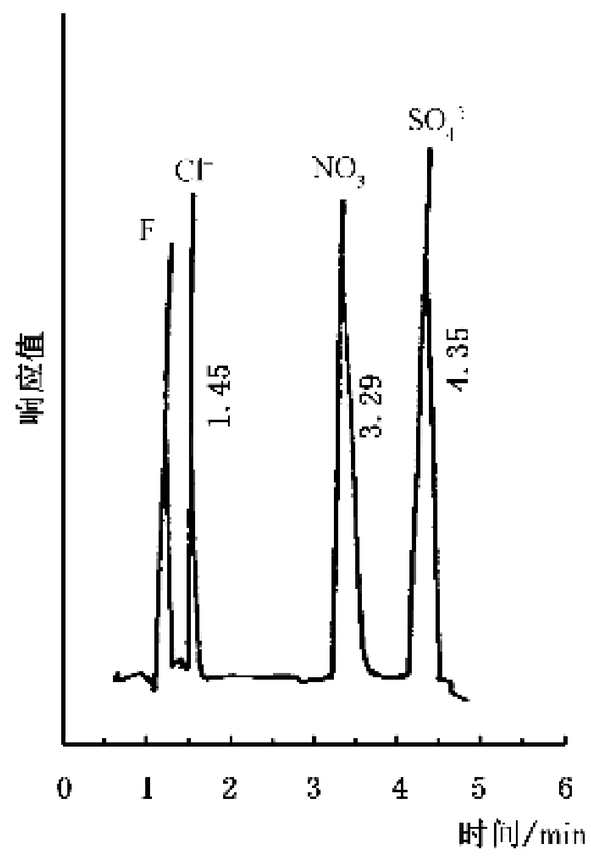


图 1 离子色谱图

6.2.4 仪器设备

6.2.4.1 离子色谱仪:包括进样系统、分离柱及保护柱、抑制器、检测器。

6.2.4.2 滤器及滤膜:滤膜孔径 0.22 μm。

6.2.4.3 阳离子交换柱(图 2):磺化聚苯乙烯强酸性阳离子交换树脂。

单位为毫米

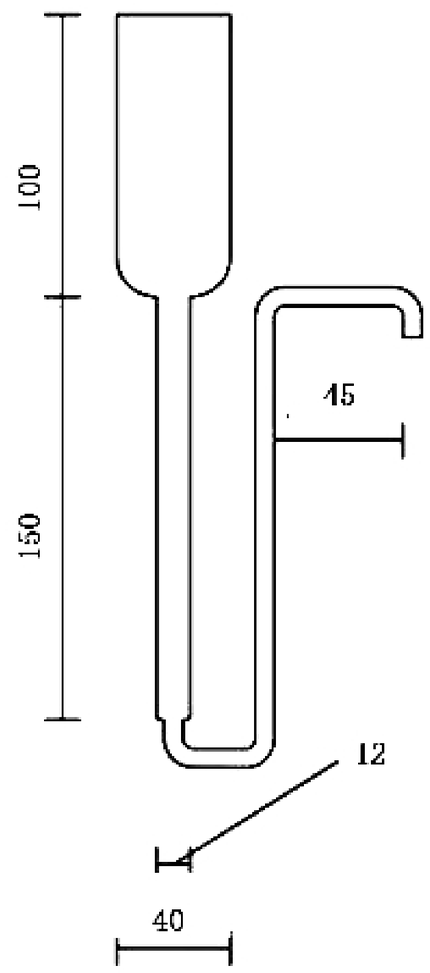


图 2　离子交换柱

6.2.5　试验步骤

6.2.5.1　开启离子色谱仪

参照仪器说明调节淋洗液及再生液流速，使仪器达到平衡，并指示稳定的基线。

6.2.5.2　校准

根据所用的量程，用混合阴离子标准溶液配制 5 种不同质量浓度标准溶液，依次注入进样系统。将峰值或者峰面积绘制工作曲线。

6.2.5.3　样品的分析

6.2.5.3.1　预处理：将水样经 0.22 μm 滤膜过滤除去浑浊物质。对硬度高的水样，必要时，可先经过阳离子交换树脂柱，然后再经 0.22 μm 滤膜过滤。对含有机物水样可先经过 C_{18} 柱过滤除去。

6.2.5.3.2　将预处理后的水样注入色谱仪进样系统，记录峰高或峰面积。

6.2.6　试验数据处理

各种阴离子的质量浓度(mg/L)，可以直接在标准曲线上查得。

6.3　氟试剂分光光度法

6.3.1　最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 2.5 μg，若取 25 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.1 mg/L。

水样中存在 Al^{3+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等金属离子，均能干扰测定。Al^{3+} 能生成稳定的 AlF_6^{3-}，微克水平的 Al^{3+} 含量即可干扰测定。草酸、酒石酸、柠檬酸盐也干扰测定。大量的氯化物、硫酸盐、过氯酸盐也能引起干扰，因此当水样含干扰物质多时应经蒸馏法预处理。

6.3.2 原理

氟化物与氟试剂和硝酸镧反应，生成蓝色络合物，颜色深度与氟离子浓度在一定范围内呈线性关系。当 pH 为 4.5 时，生成的颜色可稳定 24 h。

6.3.3 试剂

6.3.3.1 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)。

6.3.3.2 硫酸银(Ag_2SO_4)。

6.3.3.3 丙酮。

6.3.3.4 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

6.3.3.5 盐酸溶液(1+11)。

6.3.3.6 缓冲溶液：称取 85 g 三水合乙酸钠($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$)，溶于 800 mL 纯水中。加入 60 mL 冰乙酸(ρ_{20}=1.06 g/mL)，用纯水稀释至 1 000 mL。此溶液的 pH 值应为 4.5，否则用乙酸或乙酸钠调节 pH 至 4.5。

6.3.3.7 硝酸镧溶液：称取 0.433 g 六水合硝酸镧[$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]，滴加盐酸溶液(1+11)溶解。加纯水至 500 mL。

6.3.3.8 氟试剂溶液：称取 0.385 g 氟试剂($C_{19}H_{15}NO_8$，又名茜素络合酮或 1,2-羟基蒽醌-3-甲胺-*N*,*N*-二乙酸)，于少量纯水中，滴加氢氧化钠溶液(40 g/L)使之溶解。然后加入 0.125 g 三水合乙酸钠($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$)，加纯水至 500 mL。储存于棕色瓶内，保存在冷暗处。

6.3.3.9 氟化物标准储备溶液[$\rho(F^-)$=1 mg/mL]：见 6.1.3.6。

6.3.3.10 氟化物标准使用溶液[$\rho(F^-)$=10 μg/mL]：见 6.1.3.7。

6.3.4 仪器设备

6.3.4.1 全玻璃蒸馏器：1 000 mL。

6.3.4.2 具塞比色管：50 mL。

6.3.4.3 分光光度计。

6.3.5 试验步骤

6.3.5.1 水样的预处理

水样中有干扰物质时，需将水样在全玻璃蒸馏器(图 3)中蒸馏。将 400 mL 纯水置于 1 000 mL 蒸馏瓶中，缓缓加入 200 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)，混匀，放入 20 粒～30 粒玻璃珠，加热蒸馏至液体温度升高到 180 ℃时为止。弃去馏出液，待瓶内液体温度冷却至 120 ℃以下，加入 250 mL 水样。若水样中含有氯化物，蒸馏前可按每毫克氯离子加入 5 mg 硫酸银的比例，加入固体硫酸银。加热蒸馏至瓶内温度接近至 180 ℃时为止。收集馏液于 250 mL 容量瓶中，加纯水至刻度。

注 1：蒸馏水样时，避免温度超过 180 ℃，以防硫酸过多地蒸出。

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

注 3：蒸馏瓶中的硫酸可以多次使用，直至变黑为止。

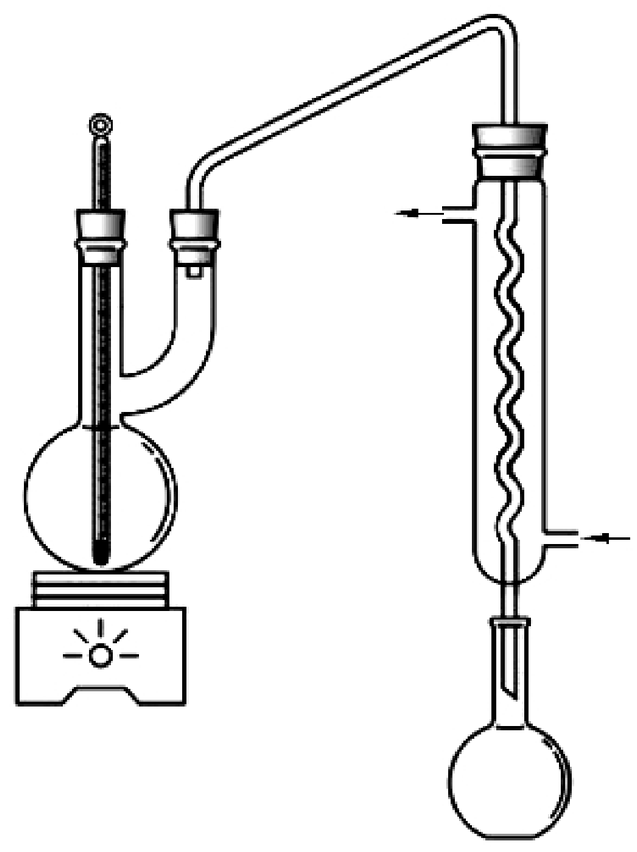


图 3　氟化物蒸馏装置

6.3.5.2　测定

6.3.5.2.1　吸取 25.0 mL 澄清水样或经蒸馏法预处理的试样液，置于 50 mL 比色管中。如氟化物大于 50 μg，可取适量水样，用纯水稀释至 25.0 mL。

6.3.5.2.2　吸取氟化物标准使用溶液 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL，分别置于 50 mL 具塞比色管中，各加纯水至 25 mL。使氟化物质量浓度分别为 0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.8 mg/L、1.2 mg/L、1.6 mg/L 和 2.0 mg/L（以 F^- 计）。

6.3.5.2.3　加入 5 mL 氟试剂溶液及 2 mL 缓冲溶液，混匀。

注：由于反应生成的蓝色三元络合物随 pH 增高而变深，为使标准与试样的 pH 一致，调节 pH 至 6～7 后，再依次加入氟试剂溶液及缓冲溶液，使各管的 pH 均在 4.1～4.6。

6.3.5.2.4　缓缓加入硝酸镧溶液 5 mL，摇匀。加入 10 mL 丙酮。加纯水至 50 mL 刻度，摇匀。在室温放置 60 min。于 620 nm 波长，1 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。

6.3.5.2.5　绘制标准曲线，从曲线上查出氟化物质量。

6.3.6　试验数据处理

按式(10)计算水样中氟化物（以 F^- 计）的质量浓度：

$$\rho(F^-)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(10)$$

式中：

$\rho(F^-)$——水样中氟化物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m　——在标准曲线上查得氟化物的质量，单位为微克（μg）；

V　——水样体积，单位为毫升（mL）。

6.3.7　精密度和准确度

13 个实验室用本方法测定含氟化物 1.25 mg/L 的合成水样，相对标准偏差为 3.2%，相对误差为 2.4%。合成水样其他组分含量为：硝酸盐 25 mg/L；氯化物 55 mg/L。

6.4 双波长系数倍率氟试剂分光光度法

6.4.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.25 μg，若取 5 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

水样中存在 Al^{3+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等金属离子均能干扰测定。Al^{3+} 能生成稳定的 AlF_6^{3-}，微克水平的 Al^{3+} 含量即可干扰测定。草酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐也干扰测定。大量的氯化物、硫酸盐、过氯酸盐也能引起干扰，因此当水样含干扰物多时应经蒸馏法预处理。

6.4.2 原理

氟化物与氟试剂和硝酸镧反应，生成蓝色络合物，颜色深度与氟离子浓度在一定范围内呈线性关系。当 pH 为 4.5 时，生成的颜色可稳定 24 h。本方法采用双波长分光光度测定，可以消除试剂背景影响，提高灵敏度，节约 80%的化学试剂用量，减少对环境的污染。

6.4.3 试剂

6.4.3.1 硫酸(ρ_{20}=1.84 g)。

6.4.3.2 硫酸银(Ag_2SO_4)。

6.4.3.3 丙酮。

6.4.3.4 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

6.4.3.5 盐酸溶液(1+11)。

6.4.3.6 缓冲溶液：见 6.3.3.6。

6.4.3.7 硝酸镧溶液：见 6.3.3.7。

6.4.3.8 氟试剂溶液：见 6.3.3.8。

6.4.3.9 氟化物标准储备溶液[$\rho(F^-)$=1 mg/mL]：见 6.1.3.6。

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

6.4.4 仪器设备

6.4.4.1 全玻璃蒸馏器：1 000 mL。

6.4.4.2 具塞比色管：10 mL。

6.4.4.3 分光光度计。

6.4.5 试验步骤

6.4.5.1 水样的预处理

按 6.3.5.1 描述的方法进行。

6.4.5.2 测定

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

6.4.5.2.2 吸取氟化物标准使用溶液 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL 和 5.00 mL，分别置于 10 mL 比色管中，各加纯水至 5.00 mL。使氟化物质量浓度分别为 0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、

0.20 mg/L、0.60 mg/L 和 1.00 mg/L(以 F^- 计)。

6.4.5.2.3 向样品管和标准系列管各加入 1 mL 氟试剂溶液及 1 mL 缓冲溶液,混匀。

注:由于反应生成的蓝色三元络合物随 pH 增高而变深,为使标准与试样的 pH 一致,调节 pH 至 6~7 后,再依次加入氟试剂溶液及缓冲溶液,使各管的 pH 均在 4.1~4.6。

6.4.5.2.4 缓缓加入硝酸镧溶液 1 mL,摇匀。加入 2 mL 丙酮。加纯水至 10 mL 刻度,摇匀。在室温放置 60 min。用 1 cm 比色皿,以空气为参比,分别在 450 nm 和 630 nm 处测定试剂空白管、标准管和样品管的吸光度。

6.4.5.2.5 K 值的确定:令 $\lambda_1=450$ nm 和 $\lambda_2=630$ nm,根据试剂空白在两波长下的吸光度(A),按式(11)求 K 值。

$$K=\frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}} \qquad \cdots\cdots(11)$$

6.4.5.2.6 按式(12)求出 ΔA:

$$\Delta A=K\,A_{\lambda_2}-A_{\lambda_1}=KA_{630}-A_{450} \qquad \cdots\cdots(12)$$

根据 F^- 含量和 ΔA 绘制标准曲线,从曲线上查出氟化物质量。

6.4.6 试验数据处理

按式(13)计算水样中氟化物(以 F^- 计)的质量浓度:

$$\rho(F^-)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(13)$$

式中:

$\rho(F^-)$——水样中氟化物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——在标准曲线上查得氟化物的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

6.4.7 精密度和准确度

3 个实验室分别对不同浓度的标准水样做了精密度试验,相对标准偏差在 2%~13%。3 个实验室用本方法分别测定了自来水、井水、矿泉水及地表水的加标回收试验,回收率为 92%~105%。

7 氰化物

7.1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

7.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.1 μg,若取 250 mL 水样蒸馏测定,则最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

氧化剂如余氯等可破坏氰化物,可在水样中加 0.1 g/L 亚砷酸钠或少于 0.1 g/L 的硫代硫酸钠除去干扰。

7.1.2 原理

在 pH=7.0 的溶液中,用氯胺 T 将氰化物转变为氯化氰,再与异烟酸-吡唑啉酮(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)作用,生成蓝色染料,比色定量。

7.1.3 试剂

警示:氰化钾属剧毒化学品!

7.1.3.1 酒石酸($C_4H_6O_6$)：分析纯。

7.1.3.2 乙酸锌溶液(100 g/L)：称取 50 g 二水合乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]，溶于纯水中，并稀释至 500 mL。

7.1.3.3 氢氧化钠溶液(20 g/L)：称取 2.0 g 氢氧化钠溶液(NaOH)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

7.1.3.4 氢氧化钠溶液(1 g/L)：将氢氧化钠溶液(20 g/L)用纯水稀释 20 倍。

7.1.3.5 磷酸盐缓冲溶液(pH＝7.0)：称取 34.0 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 35.5 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)溶于纯水中，并稀释至 1 000 mL。

7.1.3.6 异烟酸-吡唑啉酮(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)溶液：称取 1.5 g 异烟酸($C_6H_5O_2N$)，溶于 24 mL氢氧化钠溶液(20 g/L)中，用纯水稀释至 100 mL；另取 0.25 g 吡唑啉酮(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)($C_{10}H_{10}N_2O$)，溶于 20 mL *N*-二甲基甲酰胺(C_3H_7NO)中。合并两种溶液，混匀。

7.1.3.7 氯胺 T 溶液(10 g/L)：称取 1 g 三水合氯胺 T($C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$)，溶于纯水中，并稀释至100 mL，现用现配。

注：氯胺 T 的有效氯含量对本方法影响很大。氯胺 T 易分解失效，必要时用碘量法测定有效氯含量后再用。

7.1.3.8 硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)$＝0.019 20 mol/L]：称取 3.261 7 g 硝酸银($AgNO_3$)，溶于纯水，并定容在 1 000 mL 容量瓶中，按照氰化物测定方法 5.1.3.9 标定。此溶液 1.00 mL 相当于 1.00 mg 氰化物。

7.1.3.9 氰化钾标准溶液[$\rho(CN^-)$＝100 μg/mL]：称取 0.25 g 氰化钾(KCN)，溶于纯水中，并定容至 1 000 mL。此溶液 1 mL 约含 0.1 mg(CN^-)。其准确浓度可在使用前用硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)$＝0.019 20 mol/L]标定，计算溶液中氰化物的含量，再用氢氧化钠溶液(1 g/L)稀释成 $\rho(CN^-)$＝1.00 μg/mL 的标准使用溶液。或使用有证标准物质。

氰化钾标准溶液标定方法：吸取 10.00 mL 氰化钾溶液于 100 mL 锥形瓶中，加入 1 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L)，使 pH 在 11 以上，加入 0.1 mL 试银灵指示剂(0.2 g/L)，用硝酸银标准溶液[$c(AgNO_3)$＝0.019 2 mol/L]滴定至溶液由黄色变为橙色。消耗硝酸银溶液的毫升数即为该 10.00 mL 氰化钾标准溶液中氰化物(以 CN^- 计)的质量数(单位为 mg)。

7.1.3.10 试银灵指示剂(0.2 g/L)：称取 0.02 g 试银灵(对二甲氨基亚苄罗丹宁，$C_{12}H_{12}N_2OS_2$)溶于 100 mL 丙酮中。

7.1.3.11 甲基橙指示剂(0.5 g/L)：称取 50 mg 甲基橙，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

7.1.4 仪器设备

7.1.4.1 全玻璃蒸馏器：500 mL。

7.1.4.2 具塞比色管：25 mL 和 50 mL。

7.1.4.3 恒温水浴锅。

7.1.4.4 分光光度计。

7.1.5 试验步骤

7.1.5.1 量取 250 mL 水样(氰化物含量超过 20 μg 时，可取适量水样，加纯水稀释至 250 mL)，置于 500 mL 全玻璃蒸馏器内，加入数滴甲基橙指示剂(0.5 g/L)，再加 5 mL 乙酸锌溶液(100 g/L)，加入 1 g～2 g 固体酒石酸。此时溶液颜色由橙黄变成橙红，迅速进行蒸馏。蒸馏速度控制在每分钟 2 mL～3 mL。收集馏出液于 50 mL 具塞比色管中[管内预先放置 5 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L)为吸收液]，冷凝管下端应插入吸收液中。收集馏出液至 50 mL，混合均匀。取 10.0 mL 馏出液，置 25 mL 具塞比色管中。

7.1.5.2 另取 25 mL 具塞比色管 9 支，分别加入氰化钾标准使用溶液[$\rho(CN^-)=1.00\ \mu g/mL$]0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.50 mL 和 2.00 mL，加氢氧化钠溶液(1 g/L)至 10.0 mL。使氰化物质量分别为 0 μg、0.1 μg、0.2 μg、0.4 μg、0.6 μg、0.8 μg、1.0 μg、1.5 μg 和 2.0 μg(以 CN^- 计算)。

7.1.5.3 向水样管和标准管中各加 5.0 mL 磷酸盐缓冲溶液(pH＝7.0)。置于 37 ℃左右恒温水浴中，加入 0.25 mL 氯胺 T 溶液(10 g/L)，加塞混合，放置 5 min，然后加入 5.0 mL 异烟酸-吡唑啉酮(1-甲基-3 甲基 5-吡唑啉酮)溶液，加纯水至 25 mL，混匀。于 25 ℃～40 ℃放置 40 min。于 638 nm 波长，用 3 cm 比色皿，以纯水作参比，测量吸光度。

7.1.5.4 绘制标准曲线，从曲线上查出样品管中氰化物质量。

7.1.6 试验数据处理

按式(14)计算水样中氰化物(以 CN^- 计)的质量浓度：

$$\rho(CN^-)=\frac{m\times V_1}{V\times V_2} \qquad \cdots\cdots(14)$$

式中：

$\rho(CN^-)$——水样中氰化物(以 CN^- 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线上查得样品管中氰化物(以 CN^- 计)的质量，单位为微克(μg)；

V_1 ——馏出液总体积，单位为毫升(mL)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——比色所用馏出液体积，单位为毫升(mL)。

7.1.7 精密度和准确度

单个实验室测定 6 个不同地方的矿泉水，平均回收率为 86%，回收率范围为 80%～92%。

7.2 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

7.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.1 μg，若取 250 mL 水样蒸馏测定，则最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

7.2.2 原理

水样中的氰化物经蒸馏后被碱性溶液吸收，与氯胺 T 的活性氯作用生成氯化氰，再与异烟酸-巴比妥酸试剂反应生成紫蓝色化合物，于 600 nm 波长比色定量。

7.2.3 试剂

7.2.3.1 酒石酸($H_2C_4H_4O_6$)：分析纯。

7.2.3.2 乙酸锌溶液(100 g/L)：见 7.1.3.2。

7.2.3.3 氢氧化钠溶液(20 g/L)：见 7.1.3.3。

7.2.3.4 乙酸溶液(3＋97)。

7.2.3.5 磷酸二氢钾溶液(136 g/L)：称取 13.6 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

7.2.3.6 氯胺 T 溶液(10 g/L)：见 7.1.3.7。

7.2.3.7 氢氧化钠溶液(12 g/L)：称取 1.2 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

7.2.3.8 异烟酸-巴比妥酸试剂：称取 2.0 g 异烟酸($C_6H_5O_2N$)和 1.0 g 巴比妥酸($C_4H_4N_2O_3$)，加到 100 mL 60 ℃～70 ℃的氢氧化钠溶液(12 g/L)中，搅拌至溶解，冷却后加纯水至 100 mL。此试剂 pH 约为 12，呈无色或极浅黄色，于冰箱中可保存 30 d。

7.2.3.9 甲基橙溶液(0.5 g/L)：见 7.1.3.11。

7.2.3.10 氰化钾标准使用溶液：见 7.1.3.9。

7.2.3.11 酚酞溶液(1 g/L)。

7.2.4 仪器设备

7.2.4.1 分光光度计。

7.2.4.2 全玻璃蒸馏器：500 mL。

7.2.4.3 具塞比色管：25 mL 和 50 mL。

7.2.5 试验步骤

7.2.5.1 水样的预处理

按照 7.1.5.1 描述的方法进行。

7.2.5.2 测定

7.2.5.2.1 吸取 10.0 mL 馏出吸收溶液，置于 25 mL 具塞比色管中。

7.2.5.2.2 另取 25 mL 具塞比色管 9 支，分别加入氰化钾标准使用溶液[$\rho(CN^-)=1.00$ (g/mL]0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.50 mL 和 2.00 mL，加氢氧化钠溶液(12 g/L)至 10.0 mL。使氰化物质量分别为 0 μg、0.1 μg、0.2 μg、0.4 μg、0.6 μg、0.8 μg、1.0 μg、1.5 μg 和 2.0 μg(以 CN^- 计)。

7.2.5.2.3 向水样及标准系列管各加 1 滴酚酞溶液(1 g/L)，用乙酸溶液(3+97)调至红色刚好消失。

注：试验表明，溶液 pH 值在 5～8 范围内，加入缓冲液后可使显色液 pH 值在 5.6～6.0。在此条件下吸光度最大且稳定。

7.2.5.2.4 向各管加入 3.0 mL 磷酸二氢钾溶液(136 g/L)和 0.25 mL 氯胺 T 溶液(10 g/L)，混匀。

7.2.5.2.5 放置 1 min～2 min 后，向各管加入 5.0 mL 异烟酸-巴比妥酸试剂，在 25 ℃下使溶液显色 15 min。

注：溶液在 25 ℃显色 15 min 可获最大吸光度并能稳定 30 min。

7.2.5.2.6 于 600 nm 波长，用 3 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。

7.2.5.2.7 绘制标准曲线，在曲线上查出样品管中氰化物的质量。

7.2.6 试验数据处理

按式(15)计算水样中氰化物(以 CN^- 计)的质量浓度：

$$\rho(CN^-)=\frac{m\times V_1}{V\times V_2} \qquad \cdots\cdots(15)$$

式中：

$\rho(CN^-)$——水样中氰化物(以 CN^- 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线上查得样品管中氰化物(以 CN^- 计)的质量，单位为微克(μg)；

V_1 ——馏出液总体积，单位为毫升(mL)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——显色所用馏出液体积，单位为毫升(mL)。

7.2.7 精密度和准确度

单个实验室测定 7.96 μg/L 氰化物(以 CN^- 计)合成水样 15 次，相对标准偏差为 2.0%；向 250 mL 地面水、塘水等加入 0.5 μg～2.0 μg 氰化物(以 CN^- 计)，测定 15 次，平均回收率为 99%～100%。

7.3 流动注射法

7.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.002 mg/L(以 CN^- 计)。

本方法仅用于生活饮用水中氰化物的测定。

对于低浓度样品，铁氰化物或亚铁氰化物会干扰样品测定，可通过加大乙酸锌的浓度去除；对于氧化物的干扰(如余氯)，可用适量无水亚硫酸钠去除。

7.3.2 原理

在 pH 为 4 左右的弱酸条件下，水中氰化物经流动注射分析仪进行在线蒸馏，通过膜分离器分离，然后用连续流动的氢氧化钠溶液吸收；含有乙酸锌的酒石酸作为蒸馏试剂，使氰化铁沉淀，去除铁氰化物或亚铁氰化物的干扰，非化合态的氰在 pH<8 的条件下与氯胺 T 反应，转化成氯化氰(CNCl)；氯化氰与异烟酸-巴比妥酸试剂反应，形成紫蓝色化合物，于波长 600 nm 处进行比色测定。

7.3.3 试剂

警示：氰化钾属剧毒化学品！

7.3.3.1 氢氧化钠溶液(1 g/L)：称取 1.0 g 氢氧化钠(NaOH)溶于纯水，并稀释至 1 000 mL，密闭保存在塑料容器中。此溶液为标准稀释液，现用现配。

7.3.3.2 磷酸二氢钾溶液(97 g/L)：称取 97 g 无水的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，溶于纯水中并稀释至 1 000 mL。可保持 1 月内稳定。

7.3.3.3 氯胺 T 溶液(2 g/L)：称取 1.0 g 三水合氯胺 T($C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$)溶于 500 mL 纯水中，现用现配。

7.3.3.4 异烟酸-巴比妥酸试剂(13.6 g/L)：称取 12.0 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于 800 mL 纯水，搅拌至溶解；然后加入 13.6 g 巴比妥酸($C_4H_4N_2O_3$)和 13.6 g 异烟酸($C_6H_5NO_2$)，在 60 ℃～70 ℃条件下搅拌至巴比妥酸和异烟酸完全溶解；用纯水稀释至 1 000 mL。可保持 1 周内稳定。

7.3.3.5 乙酸锌溶液(3.3 g/L)：称取 3.3 g 二水合乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]，溶于 800 mL 纯水，当乙酸锌完全溶解后，加入 13.21 g 酒石酸($H_2C_4H_4O_6$)，搅拌至完全溶解，用纯水稀释至 1 000 mL，可保持 1 周内稳定。

7.3.3.6 氰化物(以 CN^- 计)标准使用溶液[$\rho(CN^-)=0.50$ μg/mL]：称取 0.25 g 氰化钾(KCN)，溶于纯水中，并定容至 1 000 mL，此溶液每毫升约含 0.1 mg 氰化物，其准确浓度在使用前按照 7.1.3.9 进行标定，计算溶液中氰化物的含量，再用氢氧化钠溶液(1 g/L)稀释成 $\rho(CN^-)=0.50$ μg/mL 的标准使用溶液。或使用有证标准物质。

注：不同品牌或型号仪器的试剂配制有所不同，可根据实际情况进行调整，经方法验证后使用。

7.3.4 仪器设备

7.3.4.1 流动注射分析仪：氰化物反应单元及在线加热膜分离器、600 nm 比色检测器、自动进样器、多

通道蠕动泵、数据处理系统。

7.3.4.2 容量瓶:100 mL。

7.3.5 试验步骤

7.3.5.1 标准系列的制备

取7个100 mL容量瓶,分别加入氰化物标准使用溶液0 mL、0.40 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL和10.00 mL,用氢氧化钠溶液(1 g/L)定容至刻度。标准系列中氰化物的质量浓度分别为0 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L和0.050 mg/L(以CN^-计)。

7.3.5.2 仪器操作

参考仪器说明,开机、调整流路系统,输入系统参数,确定分析条件,并将工作条件调整至测氰化物的最佳测定状态。仪器参考条件见表1。

表1 流动注射分析仪的参考测试参数

自动进样器	蠕动泵	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
初始化正常	转速设为35 r/min,转动平稳	蒸馏部分:稳定于125 ℃±1 ℃ 显色部分:稳定于60 ℃±1 ℃	无泄漏,试剂流动平稳	基线平直

7.3.5.3 测定

流路系统稳定后,依次测定标准系列及样品。

注:所列测量范围受不同仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时,根据实际情况选取测量范围。

7.3.6 试验数据处理

以所测样品的吸光度,从校准曲线或回归方程中查得样品溶液中氰化物的质量浓度(mg/L,以CN^-计)。

7.3.7 精密度与准确度

4个实验室分别测定质量浓度为0.005 mg/L和0.030 mg/L的人工合成水样,其相对标准偏差为0.79%~3.8%,回收率为96.9%~101%。

7.4 连续流动法

7.4.1 最低检测质量浓度

在应用10 mm比色池时,本方法最低检测质量浓度为0.001 6 mg/L(以CN^-计)。

本方法仅用于生活饮用水中氰化物的测定。

该方法主要干扰来自余氯、氧化剂,采样时可加入少量硫代硫酸钠或抗坏血酸。

7.4.2 原理

连续流动分析仪是利用连续流,通过蠕动泵将样品和试剂泵入分析模块中混合、反应,并泵入气泡

将流体分割成片段，使反应达到完全的稳态，然后进入流通检测池进行分析测定。

在酸性条件下，样品通过在线蒸馏，释放出的氰化氢被碱性缓冲液吸收变成氰离子，然后与氯胺-T 反应转化成氯化氰，再与异烟酸-吡唑啉酮反应生成蓝色络合物，最后进入比色池于 630 nm 波长下比色测定。

7.4.3 试剂

警示：氰化钾属剧毒化学品！

7.4.3.1 盐酸溶液[c(HCl)＝1.0 mol/L]：取 83 mL 盐酸(ρ_{20}＝1.19 g/mL)溶于纯水中并稀释到1 000 mL。

7.4.3.2 蒸馏试剂：分别称取 30 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、60 g 柠檬酸($C_6H_8O_7$)、10 g 氯化钾(KCl)溶于 500 mL 纯水中，加入 500 mL 甘油($C_3H_8O_3$)，混匀。此溶液在 2 ℃～5 ℃条件下可稳定 3 个月。

7.4.3.3 储备缓冲液：分别称取 9 g 硼酸(H_3BO_3)、5 g 氢氧化钠(NaOH)、10 g 氯化钾(KCl)溶于纯水并稀释至 1 000 mL。

7.4.3.4 曲拉通 X-100 溶液(1＋1)：分别吸取 50 mL 曲拉通 X-100($C_{34}H_{62}O_{11}$)和 50 mL 无水乙醇，混匀备用。

7.4.3.5 吸收试剂：吸取 1 mL 曲拉通 X-100 溶液(1＋1)到 100 mL 储备缓冲液中，混匀。

7.4.3.6 工作缓冲液：分别称取 3 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、15 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、3 g 柠檬酸三钠 ($Na_3C_6H_5O_7$)，溶于纯水并稀释至 1 000 mL。加入 2 mL 曲拉通 X-100 溶液(1＋1)，混匀。此溶液在 2 ℃～5 ℃条件下可稳定 1 个月。

7.4.3.7 氯胺 T 溶液(1g/L)：称取 0.2 g 三水合氯胺 T($C_7H_7SO_2NClNa \cdot 3H_2O$)溶于 200 mL 纯水中，混匀。0 ℃～4 ℃冷藏避光保存，保存时间为 2 周。

7.4.3.8 显色剂：

溶液 A：称取 1.5 g 吡唑啉酮($C_{10}H_{10}N_2O$)溶于 20 mL N，N-二甲基甲酰胺[$HCON(CH_3)_2$]中。

溶液 B：称取 1.2 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 50 mL 纯水中，加入 3.5 g 异烟酸($C_6H_5O_2N$)，用纯水稀释至 100 mL。

将溶液 A 和溶液 B 混合，调节 pH＝7.0(用 1.0 mol/L NaOH 或 1.0 mol/L HCl 溶液)，然后用纯水稀释至 200 mL。0 ℃～4 ℃冷藏避光保存，保存时间为 2 周。

7.4.3.9 氢氧化钠溶液[c(NaOH)＝0.01 mol/L]：称取 0.4 g 氢氧化钠(NaOH)于 800 mL 纯水中，冷却后稀释至 1 000 mL，保存于密封的容器中。

7.4.3.10 氰化物标准储备溶液[$\rho(CN^-)$＝100 μg/mL]：称取 4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于约 800 mL 纯水中，加入 0.25 g 氰化钾(KCN)，混匀，纯水定容至 1 000 mL，混匀，或使用有证标准物质溶液。

7.4.3.11 氰化物标准中间储备溶液[$\rho(CN^-)$＝1.0 μg/mL]：吸取 1.00 mL 氰化物标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液[c(NaOH)＝0.01 mol/L]定容至 100 mL。

7.4.3.12 氰化物标准使用溶液[$\rho(CN^-)$＝0.2 μg/mL]：吸取 40.0 mL 氰化物标准中间储备溶液于 200 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液[c(NaOH)＝0.01 mol/L]定容至 200 mL。

注：不同品牌或型号仪器的试剂配制有所不同，可根据实际情况进行调整，经方法验证后使用。

7.4.4 仪器设备

7.4.4.1 连续流动分析仪：自动进样器、多通道蠕动泵、氰化物反应单元和蒸馏模块、比色检测器、数据处理系统。

7.4.4.2 天平：分辨力不低于 0.000 1 g。

7.4.4.3 容量瓶：100 mL、200 mL。

7.4.5 试验步骤

7.4.5.1 标准系列的制备

分别吸取氰化物标准使用液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、25.00 mL、50.00 mL 和 75.00 mL 于 9 个 100 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.01 mol/L]定容至刻度。标准系列溶液中氰化物的质量浓度分别为：0 mg/L、0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L 和 0.150 mg/L(以 CN^- 计)。

7.4.5.2 仪器操作

按照仪器说明流程图安装氰化物模块，依次将指定内径的管路放入对应的试剂瓶中，并按照最佳工作参数进行仪器调试，使仪器基线、峰高等各项指标达到测定要求，待基线平稳之后，自动进样。仪器参考条件见表 2。

表 2 仪器参考条件

进样速率	进样：清洗比	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
30 个样品/h	2：1	温度稳定于 125 ℃±2 ℃	无泄漏，气泡规则，试剂流动平稳	基线平直

7.4.5.3 测定

流路系统稳定大约 5 min 后，进行标准曲线系列的测定。建立校准曲线之后，进行样品及质控样品等的测定。

注：所列测量范围受不同仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时，根据实际情况选取测量范围。

7.4.6 试验数据处理

数据处理系统会将标准溶液的质量浓度与其仪器响应信号值逐一对照，自动绘制校准曲线，用线性回归方程来计算样品中氰化物的质量浓度(mg/L，以 CN^- 计)。

7.4.7 精密度和准确度

4 个实验室测定含氰化物(以 CN^- 计)0.010 mg/L～0.150 mg/L 的水样，重复测定 6 次，相对标准偏差为 0.4%～2.0%。测定含氰化物(以 CN^- 计)0.002 mg/L～0.014 mg/L 的水样，测得回收率为 92.3%～103%。

8 硝酸盐(以 N 计)

8.1 麝香草酚分光光度法

8.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.5 μg 硝酸盐(以 N 计)，若取 1.00 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.5 mg/L。

亚硝酸盐对本方法呈正干扰，可用氨基磺酸铵除去；氯化物对本方法呈负干扰，可用硫酸银消除。

8.1.2 原理

硝酸盐和麝香草酚(百里酚)在浓硫酸溶液中形成硝基酚化合物,在碱性溶液中发生分子重排,生成黄色化合物,比色测定。

8.1.3 试剂

8.1.3.1 氨水(ρ_{20}=0.88 g/mL)。

8.1.3.2 乙酸溶液(1+4)。

8.1.3.3 氨基磺酸铵溶液(20 g/L):称取 2.0 g 氨基磺酸铵($NH_4SO_3NH_2$),用乙酸溶液(1+4)溶解,并稀释至 100 mL。

8.1.3.4 麝香草酚乙醇溶液(5 g/L):称取 0.5 g 麝香草酚[$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3OH$,又名百里酚],溶于无水乙醇中,并稀释至 100 mL。

8.1.3.5 硫酸银硫酸溶液(10 g/L):称取 1.0 g 硫酸银(Ag_2SO_4),溶于 100 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)中。

8.1.3.6 硝酸盐(以 N 计)标准储备溶液[$\rho(NO_3^-\text{-}N)$=1 mg/mL]:称取 7.218 0 g 经 105 ℃~110 ℃干燥 1 h 的硝酸钾(KNO_3),溶于纯水中,并定容至 1 000 mL,加 2 mL 氯仿为保存剂。或使用有证标准物质溶液。

8.1.3.7 硝酸盐(以 N 计)标准使用溶液[$\rho(NO_3^-\text{-}N)$=10 μg/mL]:吸取 5.00 mL 硝酸盐(以 N 计)标准储备溶液定容至 500 mL。

8.1.4 仪器设备

8.1.4.1 具塞比色管:50 mL。

8.1.4.2 分光光度计。

8.1.5 试验步骤

8.1.5.1 取 1.00 mL 水样于干燥的 50 mL 比色管中。

8.1.5.2 另取 50 mL 比色管 7 支,分别加入硝酸盐(以 N 计)标准使用溶液 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL 和 1.00 mL,用纯水稀释至 1.00 mL。标准系列中硝酸盐(以 N 计)的质量分别为 0 μg、0.5 μg、1.0 μg、3.0 μg、5.0 μg、7.0 μg 和 10.0 μg。

8.1.5.3 向各管加入 0.1 mL 氨基磺酸铵溶液,摇匀后放置 5 min。

8.1.5.4 各加 0.2 mL 麝香草酚乙醇溶液(5 g/L)。

注:由比色管中央直接滴加到溶液中,避免沿管壁流下。

8.1.5.5 摇匀后加 2 mL 硫酸银硫酸溶液(10 g/L),混匀后放置 5 min。

8.1.5.6 加 8 mL 纯水,混匀后滴加氨水(ρ_{20}=0.88 g/mL)至溶液黄色到达最深,并使氯化银沉淀溶解为止(约加 9 mL)。加纯水至 25 mL 刻度,混匀。

注:滴加氨水时缓慢滴加,管口向外,防止过快喷射灼烧皮肤。

8.1.5.7 于 415 nm 波长,2 cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

8.1.5.8 绘制标准曲线,从曲线上查出样品中硝酸盐(以 N 计)的质量。

8.1.6 试验数据处理

按式(16)计算水样中硝酸盐(以 N 计)的质量浓度:

$$\rho(NO_3^-\text{-}N)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(16)$$

式中：

$\rho(NO_3^-\text{-}N)$——水样中硝酸盐(以 N 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线查得硝酸盐(以 N 计)的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

8.1.7 精密度和准确度

4 个实验室用本方法测定含 5.6 mg/L 硝酸盐(以 N 计)的合成水样，相对标准偏差为 3.8%，相对误差为 1.4%。

8.2 紫外分光光度法

8.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 10 μg 硝酸盐(以 N 计)，若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.2 mg/L。

本方法适用于测定硝酸盐(以 N 计)质量浓度低于 11 mg/L 的水样。

可溶性有机物、表面活性剂、亚硝酸盐和六价铬对本方法有干扰，次氯酸盐和氯酸盐也能干扰测定。低浓度的有机物可以测定不同波长的吸收值予以校正。浊度的干扰可以经 0.45 μm 膜过滤除去。氯化物不干扰测定，氢氧化物和碳酸盐(质量浓度可达 1 000 mg/L，以 $CaCO_3$ 计)的干扰，可用盐酸[c(HCl)=1 mol/L]酸化予以消除。

8.2.2 原理

利用硝酸盐在 220 nm 波长具有紫外吸收和在 275 nm 波长不具吸收的性质进行测定，于 275 nm 波长测出有机物的吸收值在测定结果中校正。

8.2.3 试剂

8.2.3.1 无硝酸盐纯水：采用重蒸馏或蒸馏-去离子法制备，用于配制试剂及稀释样品。

8.2.3.2 盐酸溶液(1+11)。

8.2.3.3 硝酸盐(以 N 计)标准储备溶液[$\rho(NO_3^-\text{-}N)$=100 μg/mL]：称取经 105 ℃烤箱干燥 2 h 的硝酸钾(KNO_3)0.721 8 g，溶于纯水中并定容至 1 000 mL，每升中加入 2 mL 氯仿，至少可稳定 6 个月。或使用有证标准物质溶液。

8.2.3.4 硝酸盐(以 N 计)标准使用溶液[$\rho(NO_3^-\text{-}N)$=10 μg/mL]。

8.2.4 仪器设备

8.2.4.1 紫外分光光度计及石英比色皿。

8.2.4.2 具塞比色管：50 mL。

8.2.5 试验步骤

8.2.5.1 水样的预处理：吸取 50 mL 水样于 50 mL 比色管中(必要时应用滤膜除去浑浊物质)加 1 mL 盐酸溶液(1+11)酸化。

8.2.5.2 标准系列制备：分别吸取硝酸盐(以 N 计)标准使用溶液 0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、

20.0 mL、30.0 mL 和 35.0 mL 于 50 mL 比色管中，配成 0 mg/L～7 mg/L 硝酸盐（以 N 计）标准系列，用纯水稀释至 50 mL，各加 1 mL 盐酸溶液（1＋11）。

8.2.5.3 用纯水调节仪器吸光度为 0，分别在 220 nm 和 275 nm 波长测量吸光度。

8.2.6 试验数据处理

在标准及样品的 220 nm 波长吸光度中减去 2 倍于 275 nm 波长的吸光度，绘制标准曲线，在曲线上查出样品中的硝酸盐（以 N 计）的质量浓度（NO_3^--N，mg/L）。

注：若 275 nm 波长吸光度的 2 倍大于 220 nm 波长吸光度的 10%时，本方法将不能适用。

8.3 离子色谱法

按 6.2 描述的方法进行。

9 硫化物

9.1 *N*，*N*-二乙基对苯二胺分光光度法

9.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 1.0 μg，若取 50 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

9.1.2 原理

硫化物与 *N*，*N*-二乙基对苯二胺及氯化铁作用，生成稳定的蓝色，于 665 nm 波长比色定量。

9.1.3 试剂

9.1.3.1 盐酸（ρ_{20}＝1.19 g/mL）。

9.1.3.2 盐酸溶液（1＋1）。

9.1.3.3 乙酸（ρ_{20}＝1.06 g/mL）。

9.1.3.4 乙酸锌溶液（220 g/L）：称取 22 g 二水合乙酸锌[$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]，溶于纯水并稀释至 100 mL。

9.1.3.5 乙酸镉溶液（200 g/L）：称取 20 g 二水合乙酸镉[$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]，溶于纯水并稀释至 100 mL。

9.1.3.6 氢氧化钠溶液（40 g/L）：称取 4 g 氢氧化钠，溶于纯水中，并稀释定容至 100 mL。

9.1.3.7 硫酸溶液（1＋1）。

9.1.3.8 *N*，*N*-二乙基对苯二胺溶液：称取 0.75 g *N*，*N*-二乙基对苯二胺硫酸盐[$(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2 \cdot H_2SO_4$，简称 DPD，也可用盐酸盐或草酸盐]，溶于 50 mL 纯水中，加硫酸溶液（1＋1）至 100 mL 混匀，保存于棕色瓶中。如发现颜色变红，应予重配。

9.1.3.9 氯化铁溶液（1 000 g/L）：称取 100 g 六水合氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$），溶于纯水，并稀释至 100 mL。

9.1.3.10 盐酸羟胺溶液（10 g/L）：称取 1 g 盐酸羟胺（$NH_2OH \cdot HCl$），溶于纯水，并稀释至 100 mL。

9.1.3.11 抗坏血酸（$C_6H_8O_6$）溶液（10 g/L）：现用现配。

9.1.3.12 Na_2EDTA 溶液：称取 3.7 g 二水合乙二胺四乙酸二钠（$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$）和 4.0 g 氢氧化钠，溶于纯水，并稀释至 1 000 mL。

9.1.3.13 碘标准溶液[$c(1/2I_2)$＝0.012 50 mol/L]：称取 40 g 碘化钾，置于玻璃研钵内，加少许纯水溶

解。加入 13 g 碘片，研磨使碘完全溶解，移入棕色瓶内，用纯水稀释至 1 000 mL，用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.1$ mol/L]标定后保存在暗处，临用时将此碘液稀释为 $c(1/2\ I_2)=0.012\ 50$ mol/L 碘标准溶液。

9.1.3.14 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.1$ mol/L]：称取 26 g 五水合硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)，溶于新煮沸放冷的纯水中，并稀释至 1 000 mL，加入 0.4 g 氢氧化钠或 0.2 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3)，储于棕色瓶内，摇匀，放置 1 个月，过滤。按下述方法标定其准确浓度。

准确称取 3 份各 0.11 g～0.13 g 在 105 ℃干燥至恒量的碘酸钾，分别放入 250 mL 碘量瓶中，各加 100 mL 纯水，待碘酸钾溶解后，各加 3 g 碘化钾及 10 mL 乙酸($\rho_{20}=1.06$ g/mL)，在暗处静置 10 min，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定，至溶液呈淡黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液(5 g/L)，继续滴定至蓝色褪去为止。记录硫代硫酸钠溶液的用量，同时做空白试验，并按式(17)计算硫代硫酸钠溶液的浓度：

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{m}{(V_1-V_0)\times 0.035\ 67} \qquad \cdots\cdots(17)$$

式中：

$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——碘酸钾的质量，单位为克(g)；

V_1——硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

0.035 67——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克(g)表示的碘酸钾质量，单位为克每毫摩尔(g/mmol)。

9.1.3.15 淀粉溶液(5 g/L)：称取 0.5 g 可溶性淀粉，用少量纯水调成糊状，用刚煮沸的纯水稀释至 100 mL，冷却后加 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌。

9.1.3.16 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.012\ 50$ mol/L]：准确吸取经过标定的硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.1$ mol/L]，在容量瓶内，用新煮沸放冷的纯水稀释为 0.012 50 mol/L。

9.1.3.17 硫化物标准储备溶液：取九水合硫化钠晶体($Na_2S\cdot 9H_2O$)，用少量纯水清洗表面，并用滤纸吸干，称取 0.2 g～0.3 g，用煮沸放冷的纯水溶解并定容到 250 mL(临用前制备并标定)，此溶液 1 mL 约含 0.1 mg 硫化物(以 S^{2-} 计)，标定方法如下。或使用有证标准物质溶液。

取 5 mL 乙酸锌溶液(220 g/L)置于 250 mL 碘量瓶中，加入 10.00 mL 硫化物标准储备溶液及 25.00 mL 碘标准溶液，同时用纯水做空白试验。各加 5 mL 盐酸溶液(1＋9)，摇匀，于暗处放置 15 min，加 50 mL 纯水，用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.012\ 50$ mol/L]滴定，至溶液呈淡黄色时，加 1 mL 淀粉溶液(5 g/L)，继续滴定至蓝色消失为止。按式(18)计算每升硫化物溶液含 S^{2-} 的毫克数：

$$\rho(S^{2-})=\frac{(V_0-V_1)\times c\times 16}{10}\times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(18)$$

式中：

$\rho(S^{2-})$——硫化物(以 S^{2-} 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_0——空白所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1——硫化钠溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

16——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以毫克(mg)表示的硫化物质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

9.1.3.18 硫化物标准使用溶液[$\rho(S^{2-})=10.0\ \mu g/mL$]：取一定体积新标定的硫化钠标准储备溶液，加

入 1 mL 乙酸锌溶液，用新制备的超纯水（电阻率≥18.2 MΩ·cm）定容至 50 mL，配成 $\rho(S^{2-})=10.00\ \mu g/mL$。也可使用有证硫化物标准物质溶液，无需加入乙酸锌，直接用新制备的超纯水进行标准使用液的配制。硫化物标准使用液宜现用现配。

9.1.4 仪器设备

9.1.4.1 碘量瓶：250 mL。

9.1.4.2 具塞比色管：50 mL。

9.1.4.3 磨口洗气瓶：125 mL。

9.1.4.4 高纯氮气钢瓶。

9.1.4.5 分光光度计。

9.1.5 样品

水样的采集和保存：由于硫化物（S^{2-}）在水中不稳定，易分解，采样时尽量避免曝气。在 500 mL 硬质玻璃瓶中，先加入 1 mL 乙酸锌溶液（220 g/L），再注入水样（近满，留少许空隙），盖好瓶塞，反复上下颠倒混匀，最后加入 1 mL 氢氧化钠溶液（40 g/L），再次反复混匀，密塞、避光，送回实验室测定。

9.1.6 试验步骤

9.1.6.1 直接比色法（适用于清洁水样）

9.1.6.1.1 取均匀水样 50 mL，含 $S^{2-}<10\ \mu g$，或取适量用纯水稀释至 50 mL。

9.1.6.1.2 取 50 mL 比色管 8 支，各加纯水约 40 mL，再加硫化物标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL 及 1.00 mL，加纯水至刻度，混匀。

9.1.6.1.3 显色液：临用时取氯化铁溶液（1 000 g/L）和 N，N-二乙基对苯二胺溶液按 1+20 混匀，作显色液。

9.1.6.1.4 亚硫酸盐超过 40 mg/L，硫代硫酸盐超过 20 mg/L，对本方法有干扰；水样有颜色或者浑浊时亦有干扰，应分别采用沉淀分离或曝气分离法消除干扰。水中余氯（≥0.03 mg/L）会对硫化物检测产生负干扰，每 50 mL 水样加入 1.0 mL 的盐酸羟胺溶液（10 g/L），混匀后放置 2 min～5 min 可去除干扰。

9.1.6.1.5 向水样管和标准管各加 1.0 mL 显色液，立即摇匀，放置 20 min。

9.1.6.1.6 于 665 nm 波长，用 3 cm 比色皿，以纯水作参比，测量样品和标准系列溶液的吸光度。

9.1.6.1.7 绘制标准曲线，从曲线上查出样品中硫化物的质量。

9.1.6.1.8 按式（19）计算水样中硫化物（以 S^{2-} 计）的质量浓度：

$$\rho(S^{2-})=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(19)$$

式中：

$\rho(S^{2-})$——水样中硫化物（以 S^{2-} 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——从标准曲线上查得样品中硫化物（以 S^{2-} 计）的质量，单位为微克（μg）；

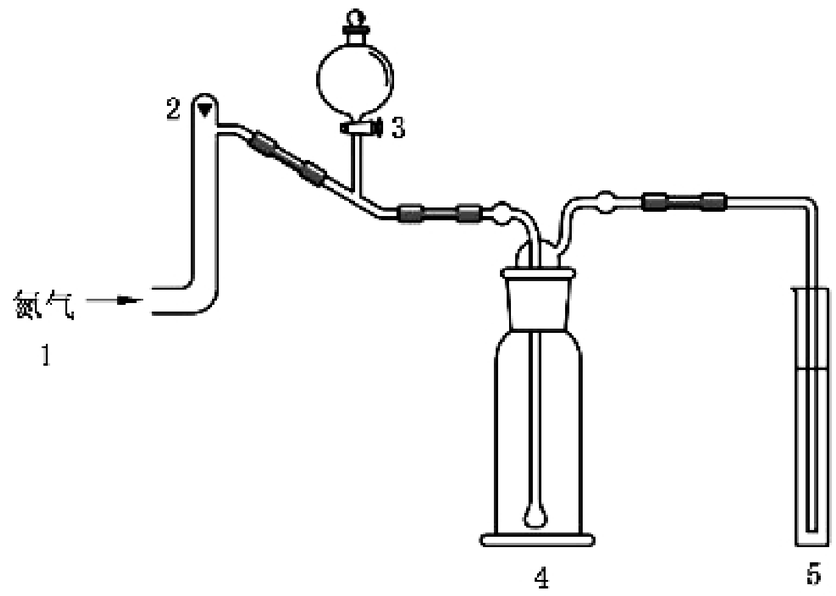
V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

9.1.6.2 沉淀分离法（适用于含 SO_3^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 或其他干扰物质的水样）

将采集的水样摇匀，吸取适量于 50 mL 比色管中，在不损失沉淀的情况下，缓缓吸出尽可能多的上层清液，加纯水至比色管刻度。按照 9.1.6.1 步骤进行测定。

9.1.6.3 曝气分离法(适用于浑浊、有色或有其他干扰物质的水样)

9.1.6.3.1 用硅橡胶管(或用内涂有一薄层磷酸的橡胶管,照图4将各瓶连接成一个分离系统。



标引序号说明:

1——高纯氮气;

2——流量计;

3——分液漏斗;

4——125 mL 洗气瓶;

5——吸收管(50 mL 比色管)。

图 4 硫化物分离装置

9.1.6.3.2 取 50 mL 均匀水样,移入洗气瓶中,加 2 mL 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)溶液、2 mL 抗坏血酸溶液。

9.1.6.3.3 经分液漏斗向样品中加 5 mL 盐酸溶液(1+1),以 0.25 L/min~0.3 L/min 的流速通氮气 30 min,导管出口端带多孔玻砂滤板。吸收液为约 40 mL 煮沸放冷的纯水,内加 1 mL 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)溶液。

9.1.6.3.4 取出并洗净导管,用纯水稀释至刻度,混匀。按照 9.1.6.1 测定。

9.1.7 精密度和准确度

3 个实验室用直接比色法测定加标水样,平均相对标准偏差为 5.6%,回收率为 95.0%~103%。同一实验室测定水源水,硫化物含量为 0.08 mg/L~0.20 mg/L,用沉淀分离法,相对标准偏差为 6.2%,平均回收率为 98.0%。5 个实验室用曝气分离法,测定水源水中硫化物含量在 0.08 mg/L~0.20 mg/L 时,相对标准偏差为 7.0%,回收率为 86.0%~93.0%。

注: 测定硫化物用硫代乙酰胺配制标准溶液。硫代乙酰胺于碱性溶液中,在乙酸镉存在下发生水解反应,75.13 μg 硫代乙酰胺相当于 32.06 μg 硫化物(以 S^{2-} 计)。

试剂如下。

a) 硫代乙酰胺(C_2H_5NS)精制:在 30 mL 的 90 ℃热水中溶解 5 g~7 g 硫代乙酰胺,趁热过滤于烧杯中,冰水冷却、结晶、过滤。晶体在 60 ℃~80 ℃干燥 2 h,保存在密封容器中。

b) 硫化物标准储备溶液[$\rho(S^{2-})=100$ μg/mL]:溶解 0.234 4 g 经精制的硫代乙酰胺于 1 000 mL 纯水中,此标准溶液在室温稳定 7 d,冷藏不超过 120 d。

c) 硫化物标准溶液[$\rho(S^{2-})=2$ μg/mL]:可稳定 2 d。

d) 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

e) 乙酸镉溶液(200 g/L)。

10 磷酸盐

10.1 磷钼蓝分光光度法

10.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 5 μg，若取 50 mL 水样测定，则其最低检测质量浓度为 0.1 mg/L。本方法适用于测定磷酸盐（HPO_4^{2-}）质量浓度低于 10 mg/L 的水样。

10.1.2 原理

在强酸性溶液中，磷酸盐与钼酸铵作用生成磷钼杂多酸，能被还原剂（氯化亚锡等）还原，生成蓝色的络合物，当磷酸盐含量较低时，其颜色强度与磷酸盐的含量成正比。

10.1.3 试剂

10.1.3.1 磷酸盐标准溶液[$\rho(HPO_4^{2-})=0.01$ mg/mL]：称取 0.716 5 g 在 105 ℃干燥的磷酸二氢钾（KH_2PO_4），溶于纯水中，并定容至 1 000 mL，吸取 10.0 mL，用纯水准确定容至 500 mL，或使用有证标准物质。

10.1.3.2 钼酸铵-硫酸溶液：向约 70 mL 纯水中缓缓加入 28 mL 浓硫酸（$\rho_{20}=1.84$ g/mL），稍冷，加入 2.5 g 钼酸铵。待固体完全溶解后，用纯水稀释至 100 mL。

10.1.3.3 氯化亚锡溶液（50 g/mL）：加热溶解 5 g 二水合氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）于 5 mL 浓盐酸中，用纯水稀至 100 mL。此试剂不稳定，现用现配。

10.1.3.4 活性炭：不含磷酸盐。

10.1.4 试验步骤

10.1.4.1 取 50 mL 水样，置于 50 mL 比色管中，加入 4 mL 钼酸铵-硫酸溶液，摇匀。加入 1 滴氯化亚锡溶液（50 g/mL），再摇匀，10 min 后比色或于 650 nm 波长处测其吸光度。

10.1.4.2 如果水样浑浊或带色时，可事先在 100 mL 水样中加入少量活性炭，充分振摇 1 min，用中等密度干滤纸过滤后，再行测定。

10.1.4.3 分别吸取磷酸盐标准溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL，置于 50 mL 比色管中，加纯水至 50 mL，然后按水样测定步骤进行，绘制标准曲线。

10.1.5 试验数据处理

按式(20)计算水样中磷酸盐的质量浓度：

$$\rho(HPO_4^{2-})=\frac{m}{V}\times 1\ 000 \qquad \cdots\cdots(20)$$

式中：

$\rho(HPO_4^{2-})$——水样中磷酸盐的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从标准曲线上查得的样品中磷酸盐的含量，单位为毫克（mg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

10.1.6 精密度和准确度

同一实验室对含 1.2 mg/L HPO_4^{2-} 的加标水样经 7 次测定，其相对标准偏差为 8.3%，相对误差为

6.6%。

11 氨(以 N 计)

11.1 纳氏试剂分光光度法

11.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 1.0 μg 氨(以 N 计),若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

水中常见的钙、镁、铁等离子能在测定过程中生成沉淀,可加入酒石酸钾钠掩蔽。水样中余氯与氨结合成氯胺,可用硫代硫酸钠脱氯。水中悬浮物可用硫酸锌和氢氧化钠混凝沉淀除去。

硫化物、铜、醛等亦可引起溶液浑浊。脂肪胺、芳香胺、亚铁等可与碘化汞钾产生颜色。水中带有颜色的物质,亦能发生干扰。遇此情况,可用蒸馏法除去。

11.1.2 原理

水中氨与纳氏试剂(K_2HgI_4)在碱性条件下生成黄至棕色的化合物(NH_2Hg_2OI),其色度与氨含量成正比。

11.1.3 试剂

警示:碘化汞剧毒!

本方法所有试剂均需用不含氨的纯水配制。无氨水可用一般纯水通过强酸型阳离子交换树脂或者加硫酸和高锰酸钾后重蒸馏制得。

11.1.3.1 硫代硫酸钠溶液(3.5 g/L):称取 0.35 g 五水合硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。此溶液 0.4 mL 能除去 200 mL 水样中含 1 mg/L 的余氯。使用时可按水样中余氯的质量浓度计算加入量。

11.1.3.2 四硼酸钠溶液(9.5 g/L):称取 9.5 g 十水合四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)用纯水溶解,并稀释为1 000 mL。

11.1.3.3 氢氧化钠溶液(4 g/L)。

11.1.3.4 硼酸盐缓冲溶液:量取 88 mL 氢氧化钠溶液(4 g/L),用四硼酸钠溶液(9.5 g/L)稀释为 1 000 mL。

11.1.3.5 硼酸溶液(20 g/L)。

11.1.3.6 硫酸锌溶液(100 g/L):称取 10 g 七水合硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$),溶于少量纯水中,并稀释至 100 mL。

11.1.3.7 氢氧化钠溶液(240 g/L)。

11.1.3.8 酒石酸钾钠溶液(500 g/L):称取 50 g 四水合酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$),溶于 100 mL 纯水中,加热煮沸至不含氨为止,冷却后再用纯水补充至 100 mL。

11.1.3.9 氢氧化钠溶液(320 g/L)。

11.1.3.10 纳氏试剂:称取 100 g 碘化汞(HgI_2)及 70 g 碘化钾(KI),溶于少量纯水中,将此溶液缓缓倾入已冷却的 500 mL 氢氧化钠溶液(320 g/L)中,并不停搅拌,然后再以纯水稀释至 1 000 mL。储于棕色瓶中,用橡胶塞塞紧,避光保存。

注: 纳氏试剂同奈斯勒试剂。配制试剂时注意勿使碘化钾过剩。过量的碘离子将影响有色络合物的生成,使结果偏低。储存已久的纳氏试剂,使用前先用已知量的氨(以 N 计)标准溶液显色,并核对吸光度;加入试剂后 2 h

内不出现浑浊，否则重新配制。

11.1.3.11 氨(以 N 计)标准储备溶液[$\rho(NH_3\text{-}N)=1.00$ mg/mL]：将氯化铵(NH_4Cl)置于烘箱内，在105 ℃烘烤 1 h，冷却后称取 3.819 0 g，溶于纯水中于容量瓶内定容至 1 000 mL，或使用有证标准物质溶液。

11.1.3.12 氨(以 N 计)标准使用溶液[$\rho(NH_3\text{-}N)=10.00$ μg/mL]：吸取 10.00 mL 氨(以 N 计)标准储备溶液，用纯水定容到 1 000 mL，现用现配。

11.1.4 仪器设备

11.1.4.1 分光光度计。

11.1.4.2 全玻璃蒸馏器：500 mL。

11.1.4.3 具塞比色管：50 mL。

11.1.5 样品

11.1.5.1 水样的保存

水样中氨不稳定，采样时每升水样加 0.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ mg/L)，0 ℃～4 ℃冷藏保存，尽快分析。

11.1.5.2 水样的预处理

11.1.5.2.1 无色澄清的水样可直接测定。色度、浑浊度较高和干扰物质较多的水样，需经过蒸馏或混凝沉淀等预处理步骤。

11.1.5.2.2 蒸馏：取 200 mL 纯水于全玻璃蒸馏器中，加入 5 mL 硼酸盐缓冲液及数粒玻璃珠，加热蒸馏，直至馏出液用纳氏试剂检不出氨为止。稍冷后倾出并弃去蒸馏瓶中残液，量取 200 mL 水样(或取适量，加纯水稀释至 200 mL)于蒸馏瓶中，根据水中余氯含量，计算并加入适量硫代硫酸钠溶液(3.5 g/L)脱氯。用氢氧化钠溶液(4 g/L)调节水样至呈中性。

加入 5 mL 硼酸盐缓冲液，加热蒸馏。用 200 mL 容量瓶为接收瓶，内装 20 mL 硼酸溶液(20 g/L)作为吸收液。蒸馏器的冷凝管末端要插入吸收液中。待蒸出 150 mL 左右，使冷凝管末端离开液面，继续蒸馏以清洗冷凝管。最后用纯水稀释至刻度，摇匀，供比色用。

11.1.5.2.3 混凝沉淀：取 200 mL 水样，加入 2 mL 硫酸锌溶液(100 g/L)，混匀。加入 0.8 mL～1 mL 氢氧化钠溶液(240 g/L)，使 pH 值为 10.5，静置数分钟，倾出上清液供比色用。经硫酸锌和氢氧化钠沉淀的水样，静置后一般均能澄清，必要时可离心。如必需过滤时，应注意滤纸中的铵盐对水样的污染，预先将滤纸用无氨纯水反复淋洗，至用纳氏试剂检查不出氨后再使用。

11.1.6 试验步骤

11.1.6.1 取 50.0 mL 澄清水样或经预处理的水样[如氨(以 N 计)含量大于 0.1 mg，则取适量水样加纯水至 50 mL]于 50 mL 比色管中。

11.1.6.2 另取 50 mL 比色管 8 支，分别加入氨(以 N 计)标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、0.90 mL 及 1.20 mL，对高质量浓度氨(以 N 计)的标准系列，则分别加入氨(以 N 计)标准使用溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 及 10.00 mL，用纯水稀释至 50 mL。

11.1.6.3 向水样及标准溶液管内分别加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液(240 g/L)(经蒸馏预处理过的水样，水样及标准管中均不加此试剂)，混匀，加 1.0 mL 纳氏试剂混匀后放置 10 min，于 420 nm 波长

下，用 1 cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度；如氨（以 N 计）含量低于 30 μg，改用 3 cm 比色皿，低于 10 μg 可用目视比色。

注：经蒸馏处理的水样，只向各标准管中各加 5 mL 硼酸溶液（20 g/L），然后向水样及标准管各加 2 mL 纳氏试剂。

11.1.6.4 绘制标准曲线，从曲线上查出样品管中氨（以 N 计）含量，或目视比色记录水样中相当于氨（以 N 计）标准的质量。

11.1.7 试验数据处理

按式(21)计算水样中氨（以 N 计）的质量浓度：

$$\rho(NH_3\text{-}N)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(21)$$

式中：

$\rho(NH_3\text{-}N)$——水样中氨（以 N 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从标准曲线上查得的样品管中氨（以 N 计）的质量，单位为微克（μg）；

V——水样体积，单位为毫升（mL）。

11.1.8 精密度与准确度

在 65 个实验室用本方法测定含氨（以 N 计）1.3 mg/L 的合成水样，其他离子质量浓度分别为：硝酸盐（以 N 计）1.59 mg/L；正磷酸盐 0.154 mg/L，测定氨（以 N 计）的相对标准偏差为 6%，相对误差为 0%。

11.2 酚盐分光光度法

11.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.25 μg 氨（以 N 计），若取 10 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为0.025 mg/L。

单纯的悬浮物可通过 0.45 μm 滤膜过滤，干扰物较多的水样需经蒸馏后再进行测定。

11.2.2 原理

氨在碱性溶液中与次氯酸盐生成一氯胺，在亚硝基铁氰化钠催化下与酚生成吲哚酚蓝染料，比色定量。一氯胺和吲哚酚蓝的形成均与溶液 pH 值有关。次氯酸与氨在 pH 7.5 以上主要生成二氯胺，当 pH 降低到 5～7 和 4.5 以下，则分别生成二氯胺和三氯胺，在 pH 10.5～pH 11.5 之间，生成的一氯胺和吲哚酚蓝都较为稳定，且呈色最深。用直接法比色测定时，需加入柠檬酸防止水中钙、镁离子生成沉淀。

11.2.3 试剂

本方法所用试剂均需用不含氨的纯水配制。无氨水的制备方法见 11.1.3。

11.2.3.1 酚-乙醇溶液：称取 62.5 g 精制过的苯酚（无色），溶于 45 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]中，保存于冰箱中，如发现空白值增高，应重配。

11.2.3.2 亚硝基铁氰化钠溶液（10 g/L）：称取 1 g 二水合亚硝基铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO\cdot 2H_2O$，又名硝普钠]，溶于少量纯水中，稀释至 100 mL，储于冰箱中。如发现空白值增高，应重配。

11.2.3.3 氢氧化钠溶液（240 g/L）：称取 120 g 氢氧化钠，溶于 550 mL 纯水中，煮沸并蒸发至 450 mL，冷却后加纯水稀释到 500 mL。

11.2.3.4 柠檬酸钠溶液（400 g/L）：称取 200 g 二水合柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7\cdot 2H_2O$）溶于 600 mL 纯

水中，煮沸蒸发至 450 mL，冷却后加纯水稀释至 500 mL。

11.2.3.5 酚盐-柠檬酸盐溶液：将 3.0 mL 亚硝基铁氰化钠溶液(10 g/L)、5.0 mL 酚-乙醇溶液、6.5 mL 氢氧化钠溶液(240 g/L)及 50 mL 柠檬酸钠溶液(400 g/L)混合均匀。在冰箱中保存，可使用 2 d～3 d。

11.2.3.6 含氯缓冲溶液：称取 12 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3)及 0.8 g 碳酸氢钠($NaHCO_3$)，溶于 100 mL 纯水中。加入 34 mL 次氯酸钠溶液(30 g/L)(又称为安替福明)，并加纯水至 200 mL，放置 1 h 后即可使用。该试剂 1 mL 用纯水稀释到 50 mL，加入 1 g 碘化钾及 3 滴硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)，以淀粉溶液作指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)$=0.025 00 mol/L]滴定生成的碘，应消耗 5.6 mL 左右。如低于 4.5 mL 应补加次氯酸钠溶液。

11.2.3.5 和 11.2.3.6 两种试剂混合后 pH 值的校正：加 1.0 mL 酚盐-柠檬酸盐溶液和 0.4 mL 含氯缓冲溶液于 10 mL 纯水中，其 pH 应在 11.4～11.8，否则应在酚盐-柠檬酸盐溶液中再加入适量氢氧化钠溶液(240 g/L)。

11.2.3.7 氨(以 N 计)标准储备溶液：见 11.1.3.11。

11.2.3.8 氨(以 N 计)标准使用溶液[$\rho(NH_3\text{-}N)$=5 μg/mL]：吸取 5.00 mL 氨(以 N 计)标准储备溶液于 1 000 mL 容量瓶中，加纯水稀释至刻度。现用现配。

11.2.4 仪器设备

11.2.4.1 分光光度计。

11.2.4.2 具塞比色管：10 mL。

11.2.5 样品

水样的采集和保存：于每升水样中加入 0.8 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)，并于 0 ℃～4 ℃冷藏保存。如有可能，最好在采样时立即过滤，并加入试剂显色，使测定结果更为准确。

注：对于直接测定的水样，加硫酸固定时注意酸的用量。一般水样，每升加 0.8 mL 硫酸已足够，碱度大的水样可适当增加。注意勿使过量，以免使加显色剂后 pH 不能控制在 10.5～11.5。

11.2.6 试验步骤

11.2.6.1 试剂空白值：取 10 mL 纯水，置于 10 mL 具塞比色管中，加入 0.4 mL 含氯缓冲溶液，混匀，静置半小时，将存在于水中的微量氨氧化分解，然后加入 1.0 mL 酚盐-柠檬酸盐溶液，静置 90 min，测定吸光度，即为不包括稀释水在内的试剂空白值。

11.2.6.2 取 10.0 mL 澄清水样或水样蒸馏液，于 10 mL 具塞比色管中。

11.2.6.3 用蒸馏法预处理水样时可按 11.1.5.2.2 操作，改用 50 mL 硫酸[$c(H_2SO_4)$=0.02 mol/L]为吸收液。

11.2.6.4 标准系列的制备：分别吸取氨(以 N 计)标准使用液 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 和 4.00 mL 于 8 支 10 mL 具塞比色管中，加纯水至 10 mL 刻度。

11.2.6.5 向水样及标准管中各加入 1.0 mL 酚盐-柠檬酸盐溶液，立即加入 0.4 mL 含氯缓冲溶液，充分混匀，静置 90 min 后，于 630 nm 波长下，用 1 cm 比色皿，以纯水作参比，测定吸光度。

11.2.6.6 绘制标准曲线，从标准曲线上查出样品管中氨(以 N 计)的质量。

11.2.7 试验数据处理

按式(22)计算水样中氨(以 N 计)的质量浓度：

$$\rho(NH_3\text{-}N)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(22)$$

式中：

$\rho(NH_3\text{-}N)$——水样中氨(以 N 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线上查得的样品管中氨(以 N 计)的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

11.3 水杨酸盐分光光度法

11.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.25 μg 氨(以 N 计)，若取 10 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.025 mg/L。

11.3.2 原理

在亚硝基铁氰化钠存在下，氨在碱性溶液中与水杨酸盐-次氯酸盐生成蓝色化合物，其色度与氨含量成正比。

11.3.3 试剂

11.3.3.1 亚硝基铁氰化钠溶液(10 g/L)：见 11.2.3.2。

11.3.3.2 氢氧化钠溶液(280 g/L)：称取 140 g 氢氧化钠溶于 550 mL 纯水中，煮沸并蒸发至约为 450 mL，冷却后用纯水稀释至 500 mL。

11.3.3.3 柠檬酸钠溶液：见 11.2.3.4。

11.3.3.4 含氯缓冲溶液：见 11.2.3.6。

11.3.3.5 水杨酸-柠檬酸盐溶液(显色剂)：称取 3.5 g 水杨酸($C_6H_4OHCOOH$)，加入 5.0 mL 氢氧化钠溶液(280 g/L)，水杨酸溶解后，加 1.5 mL 亚硝基铁氰化钠溶液(10 g/L)和 25 mL 柠檬酸钠溶液(400 g/L)，摇匀。现用现配。

11.3.3.6 氨(以 N 计)标准使用液：见 11.2.3.8。

11.3.4 仪器设备

11.3.4.1 具塞比色管：10 mL。

11.3.4.2 分光光度计。

11.3.5 样品

如样品需经过蒸馏处理时，可按 11.1.5.2.2 操作，用 50 mL 硫酸[$c(H_2SO_4)=0.02$ mol/L]作为吸收液。

11.3.6 试验步骤

11.3.6.1 试剂空白的制备：吸取 0.4 mL 含氯缓冲溶液加到 10 mL 纯水中，混匀，静置 0.5 h 后加 1.0 mL水杨酸-柠檬酸盐溶液。

11.3.6.2 吸取 10.0 mL 澄清水样或水样蒸馏液于 10 mL 具塞比色管中。

11.3.6.3 标准系列的制备：分别吸取氨(以 N 计)标准使用溶液 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL 和 4.00 mL 于 8 支 10 mL 具塞比色管中。加纯水至 10 mL 刻度。

11.3.6.4 向水样管及标准管中各加 1.0 mL 水杨酸-柠檬酸盐溶液，立即加入 0.4 mL 含氯缓冲溶液，充分混匀，静置 90 min 后测定，颜色可稳定 24 h。

11.3.6.5 于 655 nm 波长下，用 1 cm 比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。

11.3.6.6 绘制标准曲线，从曲线上查出水样中氨(以 N 计)质量。

11.3.7 试验数据处理

按式(23)计算水样中氨(以 N 计)的质量浓度：

$$\rho(NH_3\text{-}N)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(23)$$

式中：

$\rho(NH_3\text{-}N)$——水中氨(以 N 计)质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线上查得样品管中氨(以 N 计)质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

11.3.8 精密度和准确度

测定氨(以 N 计)为 0.025 mg/L～0.75 mg/L 水样时，相对标准偏差为 1.4%～0.6%；对不同类型水样，加入氨(以 N 计)2.5 μg/L～250 μg/L 时，回收率为 98.0%～100%。

11.4 流动注射法

11.4.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.02 mg/L 氨(以 N 计)。

11.4.2 原理

11.4.2.1 流动注射仪工作原理

在蠕动泵的推动下，样品和试剂在密封的管路中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应条件下，进入流动检测池进行检测。

11.4.2.2 化学反应原理

在碱性介质中，水样中的氨、铵离子与二氯异氰尿酸钠溶液释放出的次氯酸根反应，生成氯胺。在 50 ℃～60 ℃的条件下，以亚硝基铁氰化钠作为催化剂，氯胺与水杨酸钠反应形成蓝绿色络合物，在 660 nm波长下比色测定。

11.4.3 试剂

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水均为无氨纯水，现用现备，符合 GB/T 6682 一级水要求。除氨(以 N 计)标准溶液外，其他溶液临用前均用超声波清洗仪脱气 30 min。

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

11.4.3.2 硫酸(H_2SO_4，ρ_{20}=1.84 g/mL)：优级纯。

11.4.3.3 氯化铵(NH_4Cl)：优级纯。

11.4.3.4 氢氧化钠(NaOH)：优级纯。

11.4.3.5 四水合酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)。

11.4.3.6 二水合柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)。

11.4.3.7 水杨酸钠($NaC_7H_5O_3$)。

11.4.3.8 二水合亚硝基铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$]，又名硝普钠。

11.4.3.9 二水合二氯异氰尿酸钠($NaC_3Cl_2N_3O_3 \cdot 2H_2O$)。

11.4.3.10 硫代硫酸钠溶液(3.5 g/L):见 11.1.3.1。

11.4.3.11 缓冲溶液:分别称取 33 g 四水合酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)和 24 g 二水合柠檬酸钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)溶于 800 mL 水中,用纯水稀释至 1 000 mL,混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存,可稳定 1 周(使用前,用 1 mol/L 盐酸调节溶液 pH 至 5.2±0.1)。

11.4.3.12 水杨酸钠溶液:称取 25 g 氢氧化钠(NaOH)溶于 800 mL 水中,加入 80 g 水杨酸钠($NaC_7H_5O_3$),用纯水稀释至 1 000 mL,混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存,可稳定 1 周。

11.4.3.13 亚硝基铁氰化钠溶液:称取 5 g 二水合亚硝基铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$],溶于 800 mL 水中,用纯水稀释至 1 000 mL,混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存,可稳定 1 周。

11.4.3.14 二氯异氰尿酸钠溶液:称取 4 g 二水合二氯异氰尿酸钠($NaC_3Cl_2N_3O_3 \cdot 2H_2O$)溶于 800 mL 水中,用纯水稀释至 1 000 mL,混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存,可稳定 1 周。

11.4.3.15 载流:纯水,使用前超声波清洗仪脱气 30 min。

11.4.3.16 氨(以 N 计)标准储备溶液[$\rho(NH_3\text{-}N)=1.00$ mg/mL]:见 11.1.3.11。

11.4.3.17 氨(以 N 计)标准使用溶液[$\rho(NH_3\text{-}N)=10.00$ μg/mL]:见 11.1.3.12。

注:不同品牌或型号仪器的试剂配制有所不同,可根据实际情况进行调整,经方法验证后使用。

11.4.4 仪器设备

11.4.4.1 流动注射分析仪:氨反应单元和模块、660 nm 比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统、在线蒸馏模块(选配)。

11.4.4.2 pH 计:精度≤0.1。

11.4.4.3 超声波清洗仪:频率 20 kHz～60 kHz。

11.4.5 样品

11.4.5.1 水样的保存

水样中氨不稳定,采样时每升水样加 0.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL),0 ℃～4 ℃冷藏保存,尽快分析。

11.4.5.2 水样的预处理

无色澄清、无干扰影响的水样可直接测定。加酸保存的样品,测试前将水样调至中性;水样中如含有余氯会形成氯胺干扰测定,可加入适量的硫代硫酸钠溶液(3.5 g/L)去除;单纯的悬浮物可通过离心或采用 0.45 μm 水性滤膜过滤等方式进行处理;当水样浑浊、带有颜色或含有铁、锰金属离子干扰物质较多时,可通过预蒸馏或在线蒸馏等方式进行处理,预蒸馏操作可参见 11.1.5.2.2,采用 50 mL 硫酸[$c(H_2SO_4)=0.02$ mol/L]作为吸收液。

11.4.6 试验步骤

11.4.6.1 标准系列配制

取 9 个 100 mL 容量瓶,分别加入氨(以 N 计)标准使用溶液 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL 和 20.0 mL,用纯水稀释至 100 mL。标准系列中氨(以 N 计)的质

量浓度分别为：0 mg/L、0.02 mg/L，0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L和 2.00 mg/L。

11.4.6.2 仪器操作

11.4.6.2.1 参考仪器说明，开机、输入系统参数，确定分析条件。

11.4.6.2.2 调整流路系统，载流、缓冲溶液、水杨酸钠溶液、亚硝基铁氰化钠溶液及二氯异氰尿酸钠溶液分别在蠕动泵的推动下进入仪器，流路系统中的试剂流动平稳，无泄漏现象。

11.4.6.2.3 仪器使用前后按照仪器说明对管路进行必要的清洗。

11.4.6.3 测定

11.4.6.3.1 待基线稳定后，将标准系列倒入样品杯，以氨（以 N 计）标准系列质量浓度为横坐标，响应信号值为纵坐标绘制标准曲线。

11.4.6.3.2 将待测水样倒入样品杯，依次进行测定，并适当设置曲线重校点和清洗点，一般每 10 个样品重校一次。

11.4.6.3.3 当水样中的氨（以 N 计）含量超出标准曲线检测范围，可取适量水样稀释后上机测定。

11.4.7 试验数据处理

按式(24)计算水中氨（以 N 计）的质量浓度：

$$\rho(NH_3\text{-}N)=\rho_1(NH_3\text{-}N)\times f \qquad \cdots\cdots(24)$$

式中：

$\rho(NH_3\text{-}N)$ ——水中氨（以 N 计）质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_1(NH_3\text{-}N)$ ——由标准曲线得到的氨（以 N 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

f ——稀释倍数。

11.4.8 精密度与准确度

7 个实验室在 0.020 mg/L～2.00 mg/L 浓度范围分别选择低、中、高浓度对水源水和生活饮用水进行加标回收试验，每个浓度平行进行 6 次，水源水测定的相对标准偏差为 0.04%～2.2%，加标回收率分别为 86.0%～114%。生活饮用水测定的相对标准偏差为 0.07%～1.7%，加标回收率为 86.0%～108%。

11.5 连续流动法

11.5.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.02 mg/L 氨（以 N 计）。

11.5.2 原理

11.5.2.1 连续流动仪工作原理

在蠕动泵的推动下，样品和试剂按特定的顺序和比例进入化学反应模块，并被气泡按一定间隔规律地隔开，在密封的管路中连续流动、混合、反应，显色完全后进入流动检测池进行检测。

11.5.2.2 化学反应原理

在碱性介质中，水样中的氨、铵离子与二氯异氰尿酸钠溶液释放出的次氯酸根反应，生成氯胺。在

37 ℃～40 ℃的条件下，以亚硝基铁氰化钠作为催化剂，氯胺与水杨酸钠反应形成蓝绿色络合物，在660 nm波长下比色测定。

11.5.3 试剂

除非另有说明，本方法所使用试剂均为分析纯，实验用水均为无氨纯水，现用现备，符合GB/T 6682一级水要求。

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

11.5.3.2 硫酸（H_2SO_4，ρ_{20}＝1.84 g/mL）：优级纯。

11.5.3.3 氯化铵（NH_4Cl）：优级纯。

11.5.3.4 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

11.5.3.5 二水合柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）。

11.5.3.6 水杨酸钠（$NaC_7H_5O_3$）。

11.5.3.7 二水合亚硝基铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$]。

11.5.3.8 二水合二氯异氰尿酸钠（$NaC_3Cl_2N_3O_3 \cdot 2H_2O$）。

11.5.3.9 聚氧乙烯月桂醚[Brij－35，$(C_2H_4O)nC_{12}H_{26}O$]溶液（w＝30%）：称取 30 g 聚氧乙烯月桂醚溶于 100 mL 纯水中。

11.5.3.10 硫代硫酸钠溶液（3.5 g/L）：见 11.1.3.1。

11.5.3.11 缓冲溶液：称取 40 g 二水合柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）溶于 800 mL 水中，用纯水稀释至1 000 mL，加入 1 mL 聚氧乙烯月桂醚溶液（Brij-35，30%），混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存，可稳定 1 周（使用前，用 1 mol/L 盐酸调节溶液 pH 至 5.2±0.1）。

11.5.3.12 水杨酸钠溶液：称取 20 g 氢氧化钠（NaOH）溶于 800 mL 水中，加入 40 g 水杨酸钠（$NaC_7H_5O_3$），用纯水稀释至 1 000 mL，混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存，可稳定 1 周。

11.5.3.13 亚硝基铁氰化钠溶液：称取 1 g 二水合亚硝基铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$]，溶于 800 mL 水中，用纯水稀释至 1 000 mL，混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存，可稳定 1 周。

11.5.3.14 二氯异氰尿酸钠溶液：称取 3 g 二水合二氯异氰尿酸钠（$NaC_3Cl_2N_3O_3 \cdot 2H_2O$）溶于 800 mL 水中，用纯水稀释至 1 000 mL，混匀。此溶液于棕色玻璃瓶中 0 ℃～4 ℃冷藏保存，可稳定 1 周。

11.5.3.15 氨（以 N 计）标准储备溶液[$\rho(NH_3\text{-}N)$＝1.00 mg/mL]：见 11.1.3.11。

11.5.3.16 氨（以 N 计）标准使用溶液[$\rho(NH_3\text{-}N)$＝10.00 μg/mL]：见 11.1.3.12。

注：不同品牌或型号仪器的试剂配制有所不同，可根据实际情况进行调整，经方法验证后使用。

11.5.4 仪器设备

11.5.4.1 连续流动分析仪：氨反应单元和模块、660 nm 比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统、在线蒸馏模块（选配）。

11.5.4.2 pH 计：精度≤0.1。

11.5.5 样品

11.5.5.1 水样的保存

水样中氨不稳定，采样时每升水样加 0.8 mL 硫酸（ρ_{20}＝1.84 g/mL），0 ℃～4 ℃冷藏保存，尽快

分析。

11.5.5.2 水样的预处理

无色澄清、无干扰影响的水样可直接测定。加酸保存的样品，测试前将水样调至中性；水样中如含有余氯会形成氯胺干扰测定，可加入适量的硫代硫酸钠溶液（3.5 g/L）去除；单纯的悬浮物可通过离心或采用 0.45 μm 水性滤膜过滤等方式进行处理；当水样浑浊、带有颜色或含有铁、锰金属离子干扰物质较多时，可通过预蒸馏或在线蒸馏等方式进行处理，预蒸馏操作可参见 11.1.5.2.2，采用 50 mL 硫酸[$c(H_2SO_4)=0.02$ mol/L]作为吸收液。

11.5.6 试验步骤

11.5.6.1 标准系列制备

取 9 个 100 mL 容量瓶，分别加入氨（以 N 计）标准使用溶液 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL 和 20.0 mL，用纯水稀释至 100 mL。标准系列中氨（以 N 计）的质量浓度分别为：0 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L和 2.00 mg/L。

11.5.6.2 仪器操作

11.5.6.2.1 参考仪器说明，开机、输入系统参数，确定分析条件。

11.5.6.2.2 调整流路系统，载流、缓冲溶液、水杨酸钠溶液、亚硝基铁氰化钠溶液及二氯异氰尿酸钠溶液分别在蠕动泵的推动下进入仪器，流路系统中的试剂流动平稳，无泄漏现象。

11.5.6.2.3 仪器使用前后按照仪器说明对管路进行必要的清洗。

11.5.6.3 测定

11.5.6.3.1 待基线稳定后，将标准系列倒入样品杯，以氨（以 N 计）标准系列质量浓度为横坐标，响应信号值为纵坐标绘制标准曲线。

11.5.6.3.2 将待测水样倒入样品杯，依次进行测定，并适当设置曲线重校点和清洗点，一般每 10 个样品重校一次。

11.5.6.3.3 当水样中的氨（以 N 计）含量超出标准曲线检测范围，可取适量水样稀释后上机测定。

11.5.7 试验数据处理

按式(25)计算水中氨（以 N 计）的质量浓度：

$$\rho(NH_3\text{-}N)=\rho_1(NH_3\text{-}N)\times f \qquad \cdots\cdots(25)$$

式中：

$\rho(NH_3\text{-}N)$ ——水中氨（以 N 计）质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_1(NH_3\text{-}N)$ ——由标准曲线得到的氨（以 N 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

f ——稀释倍数。

11.5.8 精密度与准确度

7 个实验室在 0.020 mg/L～2.00 mg/L 浓度范围分别选择低、中、高浓度对水源水和生活饮用水进行加标回收试验，每个浓度平行进行 6 次，水源水测定的相对标准偏差为 0.12%～3.9%，加标回收率为 80.0%～111%。生活饮用水测定的相对标准偏差为 0.12%～3.6%，加标回收率为 84.0%～106%。

12 亚硝酸盐(以 N 计)

12.1 重氮偶合分光光度法

12.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.05 μg 亚硝酸盐(以 N 计),若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.001 mg/L。

水中三氯胺产生红色干扰。铁、铅等离子可产生沉淀引起干扰。铜离子起催化作用,可分解重氮盐使结果偏低。有色离子有干扰。

12.1.2 原理

在 pH 1.7 以下,水中亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺重氮化,再与盐酸 *N*-(1-萘基)-乙二胺产生偶合反应,生成紫红色的偶氮染料,比色定量。

12.1.3 试剂

12.1.3.1 氢氧化铝悬浮液:见 5.1.3.6。

12.1.3.2 对氨基苯磺酰胺溶液(10 g/L):称取 5 g 对氨基苯磺酰胺($C_6H_8N_2O_2S$),溶于 350 mL 盐酸溶液(1+6)中。用纯水稀释至 500 mL。

12.1.3.3 盐酸 *N*-(1-萘基)-乙二胺溶液(1.0 g/L):称取 0.2 g 盐酸 *N*-(1-萘基)-乙二胺($C_{12}H_{16}N_2Cl_2$),溶于 200 mL 纯水中。储存于冰箱内。可稳定数周,如试剂颜色变深,弃去重配。

12.1.3.4 亚硝酸盐(以 N 计)标准储备溶液[$\rho(NO_2^-\text{-}N)=50\ \mu g/mL$]:称取 0.246 3 g 在玻璃干燥器内放置 24 h 的亚硝酸钠($NaNO_2$),溶于纯水中,并定容至 1 000 mL,每升中加 2 mL 氯仿保存。或使用有证标准物质。

12.1.3.5 亚硝酸盐(以 N 计)标准使用溶液[$\rho(NO_2^-\text{-}N)=0.10\ \mu g/mL$]:取 10.00 mL 亚硝酸盐(以 N 计)标准储备溶液于容量瓶中,用纯水定容至 500 mL,再从中吸取 10.00 mL,用纯水于容量瓶中定容至 100 mL。

12.1.4 仪器设备

12.1.4.1 分光光度计。

12.1.4.2 具塞比色管:50 mL。

12.1.5 试验步骤

12.1.5.1 若水样浑浊或色度较深,可先取 100 mL,加入 2 mL 氢氧化铝悬浮液,搅拌后静置数分钟,过滤。

12.1.5.2 先将水样或处理后的水样用酸或碱调近中性。取 50.0 mL 置于比色管中。

12.1.5.3 另取 50 mL 比色管 8 支,分别加入亚硝酸盐(以 N 计)标准液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL 和 12.50 mL,用纯水稀释至 50 mL。

12.1.5.4 向水样及标准色列管中分别加入 1 mL 对氨基苯磺酰胺溶液(10 g/L),摇匀后放置 2 min~8 min。加入 1.0 mL 盐酸 *N*-(1-萘基)-乙二胺溶液(1.0 g/L),立即混匀。

12.1.5.5 于 540 nm 波长,用 1 cm 比色皿,以纯水作参比,在 10 min~2 h 内,测定吸光度。如亚硝酸盐(以 N 计)质量浓度低于 4 μg/L 时,改用 3 cm 比色皿。

12.1.5.6 绘制标准曲线，从曲线上查出水样中亚硝酸盐(以 N 计)的含量。

12.1.6 试验数据处理

按式(26)计算水样中亚硝酸盐(以 N 计)的质量浓度：

$$\rho(NO_2^-\text{-}N)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(26)$$

式中：

$\rho(NO_2^-\text{-}N)$——水样中亚硝酸盐(以 N 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从标准曲线上查得样品管中亚硝酸盐(以 N 计)的质量，单位为微克(μg)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

12.1.7 精密度和准确度

3 个实验室测定了含亚硝酸盐(以 N 计) 0.026 mg/L～0.082 mg/L 的加标水样，单个实验室的相对标准偏差小于 9.3%，回收率范围为 90.0%～114%。5 个实验室测定了含亚硝酸盐(以 N 计) 0.083 mg/L～0.18 mg/L 的加标水样，单个实验室的相对标准偏差小于 2.8%，回收率范围为 96.0%～102%。

13 碘化物

13.1 硫酸铈催化分光光度法

13.1.1 最低检测质量浓度

碘化物含量在 0 μg/L～20 μg/L 范围内，本方法最低检测质量为 2.4 ng(以 I^- 计)，若取 2.0 mL 水样测定，最低检测质量浓度为 1.2 μg/L；0 μg/L～200 μg/L 范围检测方法最低检测质量为 1.6 ng(以 I^- 计)，若取 0.3 mL 水样测定，最低检测质量浓度为 5.3 μg/L。

本方法适宜测定 0 μg/L～20 μg/L 低浓度范围和 0 μg/L～200 μg/L 高浓度范围的碘化物。

13.1.2 原理

加入二氯异氰尿酸钠去除水样中的还原性干扰物质，利用碘离子对砷铈氧化还原反应的催化作用间接测定碘含量。酸性条件下，亚砷酸与硫酸铈铵发生缓慢的氧化还原反应，黄色的 Ce^{4+} 被还原成无色的 Ce^{3+}。碘离子作为催化剂使反应加速，碘含量越高，反应速度越快，剩余的 Ce^{4+} 则越少。控制反应温度和时间，比色测定体系中剩余 Ce^{4+} 的吸光度值，利用碘化物的质量浓度与测定的吸光度值对数值的线性关系计算碘化物含量。

13.1.3 试剂

警示：三氧化二砷为剧毒化学品！

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水。

13.1.3.1 浓硫酸：$\rho(H_2SO_4)=1.84$ g/mL，优级纯。

13.1.3.2 二氯异氰尿酸钠($C_3Cl_2N_3NaO_3$)或二水合二氯异氰尿酸钠($C_3Cl_2N_3NaO_3\cdot 2H_2O$)。

13.1.3.3 三氧化二砷(As_2O_3)。

13.1.3.4 氯化钠(NaCl)：优级纯。

13.1.3.5 氢氧化钠(NaOH)。

13.1.3.6 二水合硫酸铈铵[$Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$]或四水合硫酸铈铵[$Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$]。

13.1.3.7 碘酸钾(KIO_3):基准试剂或标准物质,纯度≥99.96%。

13.1.3.8 硫酸溶液[$c(H_2SO_4)=2.5$ mol/L]:量取 140 mL 浓硫酸(H_2SO_4,优级纯,$\rho_{20}=1.84$ g/mL)缓慢加入到 700 mL 水中,边加边搅拌,冷却后用水稀释至 1 000 mL。

13.1.3.9 二氯异氰尿酸钠溶液[$\rho(C_3Cl_2N_3NaO_3)=500$ mg/L]:临用时称取 0.500 g 二氯异氰尿酸钠($C_3Cl_2N_3NaO_3$)或 0.582 g 二水合二氯异氰尿酸钠($C_3Cl_2N_3NaO_3 \cdot 2H_2O$),加水溶解并稀释至1 000 mL。

13.1.3.10 亚砷酸溶液[$c(H_3AsO_3)=0.025$ mol/L]:称取 2.5 g 三氧化二砷(As_2O_3)、40 g 氯化钠(NaCl,优级纯,)和 1.0 g 氢氧化钠(NaOH)置于 1 L 烧杯中,加水约 500 mL,加热至完全溶解,冷至室温。缓慢加入 200 mL 硫酸溶液,冷至室温,用水稀释至 1 000 mL,储存于棕色瓶,室温放置可保存 6 个月。

13.1.3.11 硫酸铈铵溶液[$c(Ce^{4+})=0.025$ mol/L]:称取 15.8 g 二水合硫酸铈铵[$Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$]或 16.7 g 四水合硫酸铈铵[$Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$],溶于 700 mL 硫酸溶液,用水稀释至1 000 mL,储存于棕色瓶,室温放置可保存 6 个月。

13.1.3.12 碘化物标准储备溶液[$\rho(I^-)=100$ μg/mL]:准确称取 0.168 6 g 经 105 ℃～110 ℃烘干至恒量的碘酸钾(KIO_3,基准试剂或标准物质),加水溶解置于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,或使用有证标准物质溶液。储存于具塞严密的棕色瓶中,0 ℃～4 ℃冷藏保存,保存时间为 6 个月。

13.1.3.13 碘化物标准中间溶液Ⅰ[$\rho(I^-)=2$ μg/mL]:吸取 10.00 mL 碘化物标准储备溶液置于 500 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。储存于具塞严密的棕色瓶中,0 ℃～4 ℃冷藏保存,保存时间为 1 个月。

13.1.3.14 碘化物标准中间溶液Ⅱ[$\rho(I^-)=200$ μg/L]:临用时吸取 10.00 mL 碘化物标准中间溶液Ⅰ置于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。

13.1.3.15 碘化物标准使用系列溶液Ⅰ[$\rho(I^-)=0$ μg/L～200 μg/L]:临用时吸取碘化物标准中间溶液Ⅰ0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。此标准系列溶液的碘化物质量浓度分别为 0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L、120 μg/L、160 μg/L、200 μg/L。

13.1.3.16 碘化物标准使用系列溶液Ⅱ[$\rho(I^-)=0$ μg/L～20 μg/L]:临用时吸取碘化物标准中间溶液Ⅱ0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。此标准系列溶液的碘化物质量浓度分别为 0 μg/L、4 μg/L、8 μg/L、12 μg/L、16 μg/L、20 μg/L。

13.1.4 仪器设备

13.1.4.1 恒温水浴箱:控温精度±0.2 ℃。

13.1.4.2 分光光度计,1 cm 比色皿。

13.1.4.3 玻璃试管:15 mm×120 mm 或 15 mm×150 mm。

13.1.4.4 秒表。

13.1.5 样品

13.1.5.1 水样的采集和保存

采用聚乙烯或玻璃采样容器采集水样,使水样在瓶中溢流不留气泡。采样体积不小于 50 mL,0 ℃～4 ℃冷藏避光保存,保存时间为 1 个月。

13.1.5.2 水样的处理

浑浊的水样，经滤纸过滤除去其中的悬浮物和沉淀等杂质后检测。

13.1.6 试验步骤

13.1.6.1 低浓度范围(0 μg/L～20 μg/L)的测定

13.1.6.1.1 分别取 2.0 mL 碘化物标准使用系列溶液Ⅱ及水样各置于玻璃试管中，将碘化物标准使用系列管按照碘化物质量浓度由高到低的顺序排列。各管加入 0.5 mL 二氯异氰尿酸钠溶液，混匀，放置 10 min。

13.1.6.1.2 各管加入 2.0 mL 亚砷酸溶液，充分混匀后置于 30 ℃±0.2 ℃恒温水浴中 15 min。

13.1.6.1.3 秒表计时，依顺序每管间隔相同时间(20 s 或 30 s)向各管准确加入 0.20 mL 硫酸铈铵溶液，混匀后立即放回水浴中。

13.1.6.1.4 待第一管(即碘化物标准使用系列溶液Ⅱ中 20 μg/L 管)加入硫酸铈铵溶液后 36 min 时，依顺序每管间隔相同时间(与 13.1.6.1.3 中间隔时间一致)于 380 nm 波长，用 1 cm 比色皿，以纯水为参比，测定各管的吸光度值。样品皿与参比皿盛纯水在测定波长下的吸光度值差不应超过 0.002。

13.1.6.2 高浓度范围(0 μg/L～200 μg/L)的测定

13.1.6.2.1 分别取 0.30 mL 碘化物标准使用系列溶液Ⅰ及水样各置于玻璃试管中，将碘化物标准使用系列管按照碘化物质量浓度由高到低的顺序排列。各管加入 0.2 mL 二氯异氰尿酸钠溶液，混匀，放置 10 min。

13.1.6.2.2 各管加入 3.0 mL 亚砷酸溶液，充分混匀后置于 30 ℃±0.2 ℃恒温水浴中 15 min。

13.1.6.2.3 秒表计时，依顺序每管间隔相同时间(20 s 或 30 s)向各管准确加入 0.40 mL 硫酸铈铵溶液，混匀后立即放回水浴中。

13.1.6.2.4 待第一管(即碘化物标准使用系列溶液Ⅰ中 200 μg/L 管)加入硫酸铈铵溶液 24 min 时，依顺序每管间隔相同时间(与 13.1.6.2.3 中间隔时间一致)于 400 nm 波长，用 1 cm 比色皿，以纯水为参比，测定各管的吸光度值。样品皿与参比皿盛纯水在测定波长下的吸光度值差不应超过 0.002。

13.1.7 试验数据处理

碘化物质量浓度 ρ(μg/L)与吸光度值 A 的对数呈线性关系，见式(27)和式(28)。求出标准曲线的回归方程，将样品管的吸光度值代入式(27)或式(28)，求出所测样品的碘化物(以 I^- 计)质量浓度。标准曲线的相关系数绝对值应≥0.999。

$$\rho = a + b \times \lg A \qquad \cdots\cdots(27)$$

$$\rho = a + b \times \ln A \qquad \cdots\cdots(28)$$

式中：

ρ ——碘化物标准使用系列溶液(或样品)的碘化物(以 I^- 计)质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

a ——标准曲线回归方程的截距；

b ——标准曲线回归方程的斜率；

A——碘化物标准使用系列溶液(或样品)的吸光度值。

13.1.8 精密度和准确度

6 个实验室用 0 μg/L～20 μg/L 范围方法测定碘化物质量浓度为 0.4 μg/L～19.6 μg/L 的水样，相

对标准偏差为0.4%～9.7%；6个实验室用0 μg/L～20 μg/L范围方法对水源水和生活饮用水作加标回收试验，加标回收率范围为94.0%～102%。

6个实验室用0 μg/L～200 μg/L范围方法测定碘化物质量浓度为2.2 μg/L～185 μg/L的水样，相对标准偏差为0.5%～5.3%；6个实验室用0 μg/L～200 μg/L范围方法对水源水和生活饮用水做加标回收试验，加标回收率范围为93.9%～101%。

13.2 高浓度碘化物比色法

13.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量0.5 μg(以I^-计)，若取10 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.05 mg/L。

大量的氯化物、氟化物、溴化物和硫酸盐不干扰测定。铁离子的干扰可加入磷酸予以消除。

13.2.2 原理

在酸化的水样中加入过量溴水，碘化物被氧化为碘酸盐。用甲酸钠除去过量的溴，剩余的甲酸钠在酸性溶液中加热成为甲酸挥发逸失，冷却后加入碘化钾析出碘。加入淀粉生成蓝紫色复合物，比色定量。

13.2.3 试剂

13.2.3.1 纯水(无碘化物)：将蒸馏水按每升加2 g氢氧化钠后重蒸馏。

13.2.3.2 磷酸(ρ_{20}=1.69 g/mL)。

13.2.3.3 饱和溴水：取约2 mL溴，加入纯水100 mL，摇匀，保存于冰箱中。

13.2.3.4 碘化钾溶液(10 g/L)：现用现配。

13.2.3.5 甲酸钠溶液(200 g/L)。

13.2.3.6 碘化物标准储备溶液[$\rho(I^-)$=100 μg/mL]：称取0.130 8 g经硅胶干燥器干燥24 h的碘化钾(KI)，溶于纯水并定容至1 000 mL，或使用有证标准物质。

13.2.3.7 碘化物标准使用溶液[$\rho(I^-)$=1 μg/mL]：临用时吸取碘化物标准储备溶液[$\rho(I^-)$=100 μg/mL] 5.00 mL，于500 mL容量瓶中用纯水稀释到刻度。

13.2.3.8 淀粉溶液(0.5 g/L)：称取可溶性淀粉0.05 g，加入少量纯水润湿。倒入煮沸的纯水中，并稀释至100 mL。冷却备用。现用现配。

13.2.4 仪器设备

13.2.4.1 分光光度计。

13.2.4.2 具塞比色管：25 mL。

13.2.5 试验步骤

13.2.5.1 吸取10.0 mL水样于25 mL具塞比色管中。

13.2.5.2 取25 mL具塞比色管8支，分别加入碘化物标准使用溶液0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL和10.0 mL，并用纯水稀释至10 mL刻度。

13.2.5.3 于各管中分别加入磷酸(ρ_{20}=1.69 g/mL)3滴，再滴加饱和溴水至呈淡黄色稳定不变，置于沸水浴中加热2 min至不褪色为止。向各管滴加甲酸钠溶液2滴～3滴，放入原沸水浴中2 min，取出冷却。

13.2.5.4 向各管加碘化钾溶液(10 g/L)1.0 mL，混匀，于暗处放置15 min后，各加淀粉溶液(0.5 g/L)

10 mL。15 min 后加纯水至 25 mL 刻度，混匀，于 570 nm 波长，用 2 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。

13.2.5.5 绘制标准曲线，从曲线上查出碘化物的质量。

13.2.6 试验数据处理

按式(29)计算水样中碘化物(以 I^- 计)的质量浓度：

$$\rho(I^-)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(29)$$

式中：

$\rho(I^-)$——水样中碘化物(以 I-计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线上查得样品中碘化物的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

13.2.7 精密度和准确度

7 个实验室以洁净天然水加标[碘化物(以 I^- 计)质量浓度 0.05 mg/L～1.00 mg/L]后测定，相对标准偏差为 0.4%～6.7%。7 个实验室用自来水、深井水、矿泉水、河水、油田地下水等做加标回收试验，50 多个水样的回收率范围在 95.0%～103%，2 个为 90.0%。2 个实验室用本方法与硫酸铈铵催化分光光度法比对，相对误差为 0.07%～4.2%。

13.3 高浓度碘化物容量法

13.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 2.5 μg(以 I^- 计)，若取 100 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为0.025 mg/L。

水样中若存在 Cr^{6+}，将干扰测定。

13.3.2 原理

在碱性条件下，高锰酸钾将碘化物氧化成碘酸盐，1 mol IO_3^- 在酸性条件下与加入的过量碘化钾作用，生成 3 molI_2。以 N-氯代十六烷基吡啶为指示剂，用硫代硫酸钠溶液滴定。并计算水中碘化物(以 I^- 计)的浓度。

13.3.3 试剂

13.3.3.1 磷酸(ρ_{20}=1.69 g/mL)。

13.3.3.2 氢氧化钠-溴化钾溶液：称取 1 g 氢氧化钠和 1.5 g 溴化钾，溶于纯水中并稀释至 100 mL。

13.3.3.3 高锰酸钾溶液(3 g/L)。

13.3.3.4 亚硝酸钠溶液(15 g/L)。

13.3.3.5 氨基磺酸铵($NH_4SO_3NH_2$)溶液(25 g/L)。

13.3.3.6 碘化钾-碳酸钠溶液：称取 15 g 碘化钾和 0.1 g 无水碳酸钠，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

13.3.3.7 硫酸亚铁铵溶液(35 g/L)：称取 35 g 六水合硫酸亚铁铵[$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$]溶于硫酸溶液(1+32)中，并稀释至 1 000 mL。

13.3.3.8 氯化镁溶液(100 g/L)。

13.3.3.9 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

13.3.3.10 碘化物标准储备溶液[$\rho(I^-)=100\ \mu g/mL$]：见 13.2.3.6。

13.3.3.11 碘化物标准使用溶液[$\rho(I^-)=20\ \mu g/mL$]：临用前将碘化物标准储备溶液稀释而成。

13.3.3.12 硫代硫酸钠标准储备溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.1\ mol/L$]：称取 26 g 五水合硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)，溶于 1 000 mL 纯水中。缓缓煮沸 10 min，冷却，放置 2 周后过滤备用。

13.3.3.13 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.001\ mol/L$]：临用时将硫代硫酸钠标准储备溶液稀释配制，并用下述方法标定。

吸取 2.00 mL 碘化钾标准使用溶液于 250 mL 碘量瓶中，加纯水 100 mL，以下操步骤按 13.3.5 操作，计算 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液相当于碘化物(I^-)的质量(以 μg 计)。

13.3.3.14 *N*-氯代十六烷基吡啶(CPC，$C_{21}H_{38}ClN \cdot H_2O$)溶液(3.6 g/L)：称取 0.36 g CPC 溶于 100 mL 纯水中。

13.3.4 仪器设备

13.3.4.1 微量滴定管：5 mL。

13.3.4.2 锥形瓶：250 mL。

13.3.5 试验步骤

13.3.5.1 吸取 100 mL 水样置于 250 mL 锥形瓶中。加 5 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)，2 mL 高锰酸钾溶液(3 g/L)，放置 10 min 后加 2 mL 亚硝酸钠溶液(15 g/L)、3 mL 磷酸($\rho_{20}=1.69\ g/mL$)，摇匀，待红色消失后，再静置 3 min。

13.3.5.2 加入 5 mL 氨基磺酸铵溶液(25 g/L)，充分摇匀，静置 5 min。将试样温度降至 17 ℃，加 2.0 mL 碘化钾-碳酸钠溶液，混匀，加 1 mL *N*-氯代十六烷基吡啶(CPC，$C_{21}H_{38}NCl \cdot H_2O$)溶液(3.6 g/L)，用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.001\ mol/L$]滴定至红色消失为止。根据所消耗硫代硫酸钠标准溶液用量，计算碘化物(I^-)的质量浓度。

注 1：溶液温度高于 20 ℃，CPC 与碘化物显色速度减慢，高于 24 ℃呈黄色。

注 2：滴定速度避免太快，临近终点时的滴定速度以半分钟滴一滴为宜。

注 3：样品中若存在 Cr^{6+} 时，量取水样 250 mL 加 1 mL 硫酸亚铁铵溶液(35 g/L)，静置 5 min，加 1 mL 氯化镁溶液(100 g/L)，边搅拌边滴加氢氧化钠溶液(200 g/L)1 mL，继续搅拌 1 min，待沉淀迅速下降，取上清液用滤纸过滤。取滤液 100 mL，加 2 mL 高锰酸钾溶液(3 g/L)，按 13.3.5 步骤操作。

13.3.6 试验数据处理

按式(30)计算水样中碘化物(以 I^- 计)的质量浓度：

$$\rho(I^-)=\frac{V_1 \times 126.9}{V} \qquad \cdots\cdots(30)$$

式中：

$\rho(I^-)$——水样中碘化物(以 I^- 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

126.9 ——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000\ mol/L$]相当的以微克(μg)表示的碘化物的质量，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

13.3.7 精密度和准确度

8 个实验室对碘化物(以 I^- 计)质量浓度为 2.5 μg/L～50 μg/L 的加标水样和水样测定，相对标准

偏差为0.6%～13%，平均为3.7%；9个实验室对自来水、泉水、河水、江水、海水和矿泉水做质量浓度为2.5 μg/L～50 μg/L碘化物（以I^-计）的加标回收试验，回收率为86%～110%，平均98.7%；与砷-铈接触法比较，相对误差为1.5%～7.0%。

13.4 电感耦合等离子体质谱法

13.4.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为0.6 μg/L。

本方法采用优化仪器最佳条件、内标校正等方法校正可能存在的干扰。

13.4.2 原理

样品溶液经过雾化由载气（氩气）送入电感耦合等离子体（ICP）炬焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带正电荷的正离子，经离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据其质荷比进行分离后由检测器进行检测，离子计数率与样品中碘化物含量（以I^-计）成正比，实现样品中碘化物浓度的定量分析。

13.4.3 试剂

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，实验用水为GB/T 6682规定的一级水。

13.4.3.1 四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=25\%$}。

13.4.3.2 四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=0.25\%$}：取1 mL四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=25\%$}，用纯水定容至100 mL。

13.4.3.3 碘酸钾（KIO_3）：基准试剂或标准物质，纯度≥99.96%。

13.4.3.4 碘化物标准储备溶液[$\rho(I^-)=1\ 000$ mg/L]：将碘酸钾标准物质在105 ℃下干燥2 h，冷却后准确称取0.168 6 g于100 mL容量瓶中，用纯水溶解并定容至100 mL，或使用有证标准物质溶液。

13.4.3.5 碘化物标准中间溶液[$\rho(I^-)=10.0$ mg/L]：准确移取1.00 mL碘化物标准储备溶液于100 mL容量瓶中，用四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=0.25\%$}定容至刻度。

13.4.3.6 碘化物标准使用溶液A[$\rho(I^-)=1.0$ mg/L]：准确移取10.0 mL碘化物标准中间溶液于100 mL容量瓶中，用四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=0.25\%$}定容至刻度。

13.4.3.7 碘化物标准使用溶液B[$\rho(I^-)=0.1$ mg/L]：准确移取10.0 mL碘化物标准使用溶液A于100 mL容量瓶中，用四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=0.25\%$}定容至刻度。

13.4.3.8 质谱调谐液：依据仪器操作说明要求，取适量仪器调谐液稀释为相应质量浓度。推荐使用质量浓度均为1.0 μg/L的混合调谐溶液锂（Li）、钇（Y）、铈（Ce）、铊（Tl）、钴（Co）。

13.4.3.9 内标溶液：宜使用铑、碲、铼等相关元素为内标。若采用碲元素为内标，使用前用四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=0.25\%$}稀释为3.0 mg/L；若采用铑、铼元素为内标，使用前用纯水稀释为1.0 mg/L。根据不同型号仪器设备，采用适宜的内标浓度。

13.4.4 仪器设备

13.4.4.1 电感耦合等离子体质谱仪。

13.4.4.2 天平：分辨力不低于0.000 01 g。

13.4.4.3 超纯水制备仪。

13.4.5 试验步骤

13.4.5.1 水样取10 mL直接测定。

13.4.5.2 标准系列的配制：准确移取 0.00 mL、0.60 mL、1.00 mL、5.00 mL 和 10.0 mL 碘化物标准使用溶液 B[$\rho(I^-)=0.1$ mg/L]和 5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL、30.0 mL 碘化物标准使用溶液 A[$\rho(I^-)=1.0$ mg/L]分别置于 9 个 100 mL 容量瓶中，用四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=0.25\%$}定容至刻度，此标准系列溶液中碘化物的质量浓度为 0.0 μg/L、0.6 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、300.0 μg/L。

13.4.5.3 仪器主要参考条件：射频(RF)功率 1 220 W～1 550 W，载气流速 1.10 L/min，采样深度 7 mm，雾化室温度 2 ℃，采样锥、截取锥类型为镍锥，雾化器为耐高盐或同心雾化器。碘为^{127}I，内标为碲(^{128}Te)、铼(^{185}Re)或铑(^{103}Rh)。

13.4.5.4 测定：开机，当仪器真空度达到要求时，用质谱调谐液调整仪器各项指标使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求后，编辑测定方法及选择测定元素，引入在线内标溶液，内标灵敏度等各项指标符合要求后，将试剂空白、标准系列、样品溶液分别引入仪器测定。

注：水样采集后需尽快测定。同时，碘化物标准溶液可采用纯水配制，并选择铑或铼元素为内标，但测定时需要依次采用四甲基氢氧化铵溶液{$w[(CH_3)_4NOH]=1.5\%$}或氨水溶液[$\varphi(NH_3\cdot H_2O)=5\%$]及纯水清洗电感耦合等离子体质谱仪进样系统，以消除测定系统碘的记忆效应。

13.4.6 试验数据处理

根据测定结果，绘制标准曲线，计算回归方程 $Y=bX+a$。根据回归方程计算出样品中碘化物的质量浓度(μg/L)。

13.4.7 精密度和准确度

6 个实验室分别测定不同地区自来水、水源水中的碘化物含量，其相对标准偏差均小于 5.0%；不同地区自来水、水源水中不同浓度碘化物的加标回收率均在 85%～117%，测定国家碘缺乏病参照实验室研制的水中碘成分分析标准物质，测定值均在标准值范围之内。

14 高氯酸盐

14.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液

14.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 2.5 ng，进样量为 500 μL 时，最低检测质量浓度为 5 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水中高氯酸盐的测定。

14.1.2 原理

水样中的 ClO_4^- 和其他阴离子随氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成)，以分析柱对各离子的不同亲和力进行分离，已分离的阴离子经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

14.1.3 试剂

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

14.1.3.1 一水合高氯酸钠($NaClO_4\cdot H_2O$)：纯度>98%；相对分子质量：140.46。

14.1.3.2 高氯酸盐标准储备溶液[$\rho(ClO_4^-)=1.0$ mg/mL]：称取 0.141 2 g 高氯酸钠水合物于 100 mL

容量瓶中，用纯水定容至刻度，摇匀，或使用有证标准物质溶液。

14.1.3.3 高氯酸盐标准使用溶液[$\rho(ClO_4^-)=10.0$ mg/L]：吸取高氯酸盐标准储备溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，摇匀。0 ℃～4 ℃冷藏保存，可保存 30 d。

14.1.3.4 氢氧化钾淋洗液：由淋洗液自动电解发生器在线产生或手工配制氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液。

14.1.4 仪器设备

14.1.4.1 离子色谱仪：配有电导检测器。

14.1.4.2 阴离子抑制器。

14.1.4.3 离子色谱工作站。

14.1.4.4 进样器：自动进样器，或使用注射器手动进样。

14.1.4.5 微孔过滤膜：水系 0.22 μm 聚醚砜或混合纤维素微孔滤膜过滤器。

14.1.4.6 天平：分辨力不低于 0.000 01 g。

14.1.4.7 超声波清洗仪。

14.1.4.8 移液器：量程为 20 μL～200 μL 和 100 μL～1 000 μL。

14.1.5 样品

14.1.5.1 水样的采集

采样容器可以是螺口高密度聚乙烯瓶或聚丙烯瓶。采样时，为减少储存过程中产生厌氧条件的可能性，不要满瓶采样，容器顶部至少留出三分之一空隙。

14.1.5.2 水样的保存

水样采集后 0 ℃～4 ℃冷藏密封保存，保存时间为 28 d。

14.1.5.3 水样的预处理

将水样经 0.22 μm 针式微孔滤膜过滤。

14.1.6 试验步骤

14.1.6.1 离子色谱仪参考条件

阴离子分析柱：具有烷醇季铵官能团的强亲水性分析柱或相当的分析柱（250 mm×4 mm），填充材料为大孔苯乙烯/二乙烯基苯高聚合物；阴离子保护柱：具有烷醇季铵官能团的强亲水性保护柱或相当的保护柱（50 mm×4 mm），填充材料为大孔苯乙烯/二乙烯基苯高聚合物；阴离子抑制器电流：112 mA；淋洗液：45 mmol/L KOH 溶液；柱温：30 ℃；池温：35 ℃；流速：1.0 mL/min；进样量：500 μL。

14.1.6.2 标准曲线的绘制

分别吸取 10.0 mg/L 高氯酸盐标准使用溶液，用纯水配制成 0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L、0.050 mg/L、0.070 mg/L、0.090 mg/L、0.110 mg/L、0.140 mg/L（以 ClO_4^- 计）的标准系列，质量浓度由低到高进样检测，以峰面积-浓度作图，得到标准曲线回归方程。

14.1.6.3 空白样品测定

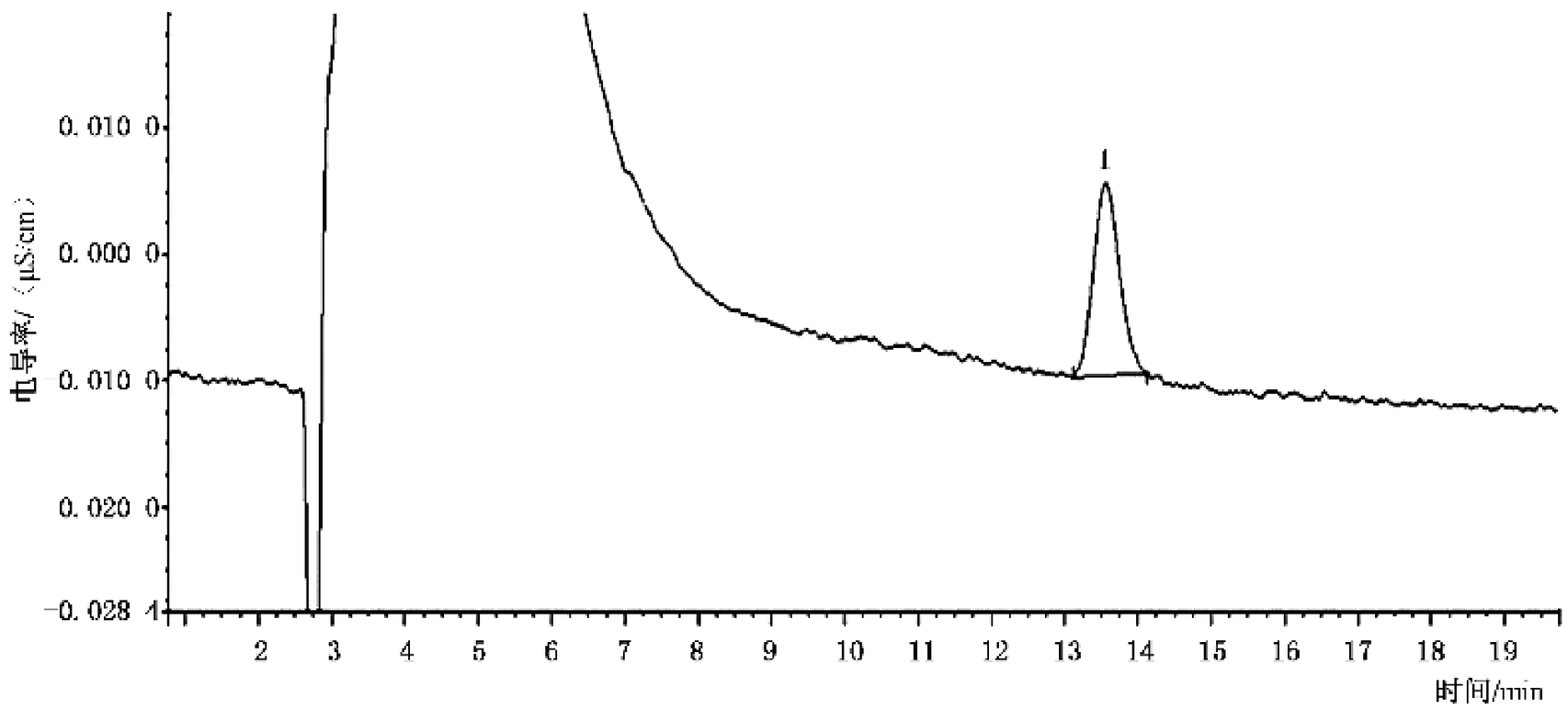
以实验用水代替样品每批做平行双样测定，其他分析步骤与样品测定完全相同。

14.1.6.4 样品测定

将预处理后的水样直接进样，进样体积为 500 μL，分析时间一般为 20 min，若样品基质复杂，含有强保留物质，可适当延长分析时间。记录保留时间、峰高或峰面积。

14.1.6.5 离子色谱图

高氯酸盐离子色谱图如图 5 所示。



标引序号说明：

1——高氯酸盐，13.6 min。

图 5 高氯酸盐离子色谱图（质量浓度 0.005 mg/L）

14.1.7 试验数据处理

14.1.7.1 定性分析

以高氯酸盐的保留时间定性，且样品保留时间与标准溶液保留时间的偏差在±5%范围内。

14.1.7.2 定量分析

以高氯酸盐的峰高或峰面积定量。高氯酸盐的质量浓度（mg/L）可以直接在标准曲线上查得。若测得的高氯酸盐质量浓度大于方法线性范围上限（0.140 mg/L），需将水样中高氯酸盐质量浓度稀释至线性范围内，重新测定。结果保留三位有效数字。

14.1.8 精密度和准确度

6 个实验室在 0.005 mg/L～0.13 mg/L 浓度范围分别选择低、中、高浓度对生活饮用水进行加标回收试验，每个浓度平行进行 6 次，生活饮用水测定的相对标准偏差为 0.19%～9.3%，加标回收率为 84.0%～118%。

14.2 离子色谱法-碳酸盐系统淋洗液

14.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 1.75 ng，若取 250 μL 水样测定，则最低检测质量浓度为 7 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水中高氯酸盐的测定。

14.2.2 原理

水样中的高氯酸盐和其他阴离子随碳酸盐系统淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成),根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸,而淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水,由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率,以保留时间定性,峰面积或峰高定量。

14.2.3 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

14.2.3.1 无水碳酸钠(Na_2CO_3):优级纯。

14.2.3.2 碳酸氢钠($NaHCO_3$):优级纯。

14.2.3.3 一水合高氯酸钠($NaClO_4 \cdot H_2O$):见 14.1.3.1。

14.2.3.4 浓硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。

14.2.3.5 高氯酸盐标准储备溶液[$\rho(ClO_4^-)=1.0$ mg/mL]:见 14.1.3.2。

14.2.3.6 高氯酸盐标准使用溶液[$\rho(ClO_4^-)=10.0$ mg/L]:见 14.1.3.3。

14.2.3.7 淋洗液:碳酸钠[$c(Na_2CO_3)=4.0$ mmol/L]+碳酸氢钠[$c(NaHCO_3)=1.7$ mmol/L]:称取 0.424 0 g 碳酸钠和 0.142 8 g 碳酸氢钠,于同一容量瓶内,用纯水溶解,定容至 1 000 mL。

14.2.3.8 再生液[$c(H_2SO_4)=100.0$ mmol/L]:吸取 5.4 mL 浓硫酸,移入装有 800 mL 纯水的 1 000 mL容量瓶中,用纯水定容至刻度(适用于化学抑制器)。

14.2.4 仪器设备

14.2.4.1 离子色谱仪:配有电导检测器。

14.2.4.2 色谱工作站。

14.2.4.3 进样器:自动进样器,或使用注射器手动进样。

14.2.4.4 微孔滤膜:孔径 0.22 μm,聚醚砜或混合纤维素材质。

14.2.4.5 超声波清洗器。

14.2.4.6 天平:分辨力不低于 0.000 01 g。

14.2.4.7 容量瓶:50 mL、100 mL、1 000 mL。

14.2.4.8 一次性注射器:10 mL 或 20 mL。

14.2.4.9 样品预处理柱:IC-Ba 柱。

14.2.5 样品

14.2.5.1 水样的采集:见 14.1.5.1。

14.2.5.2 水样的保存:见 14.1.5.2。

14.2.5.3 水样的预处理:将水样经 0.22 μm 针式微孔滤膜过滤,若水样中硫酸盐的质量浓度大于 300 mg/L,可先经 IC-Ba 柱过滤,降低水样中硫酸盐的浓度,消除基质干扰后测定。

注:使用新一批次的 IC-Ba 柱前,需对其做溶出和吸附试验,以确保 IC-Ba 柱不会影响高氯酸盐的测定。

14.2.6 试验步骤

14.2.6.1 离子色谱仪参考条件

阴离子保护柱:具有季铵官能团的保护柱或相当的保护柱,填充材料为聚乙烯醇高聚合物;阴离子

分析柱：具有季铵官能团的分析柱或相当的分析柱（250 mm×4 mm），填充材料为聚乙烯醇高聚合物；阴离子抑制器：双抑制系统或相当的抑制器；淋洗液：4.0 mmol/L Na_2CO_3 + 1.7 mmol/L $NaHCO_3$ 等度淋洗（淋洗液需用超声清洗器脱气后使用）；淋洗液流速 1.0 mL/min；柱温：50 ℃；进样体积：250 μL。

14.2.6.2 标准曲线的绘制

分别吸取 10.0 mg/L 高氯酸盐标准使用溶液，用纯水配制成 0.007 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L、0.050 mg/L、0.070 mg/L、0.090 mg/L、0.110 mg/L、0.140 mg/L（以 ClO_4^- 计）的标准系列，质量浓度由低到高进样检测，以峰面积-浓度作图，得到标准曲线回归方程。

14.2.6.3 空白样品测定

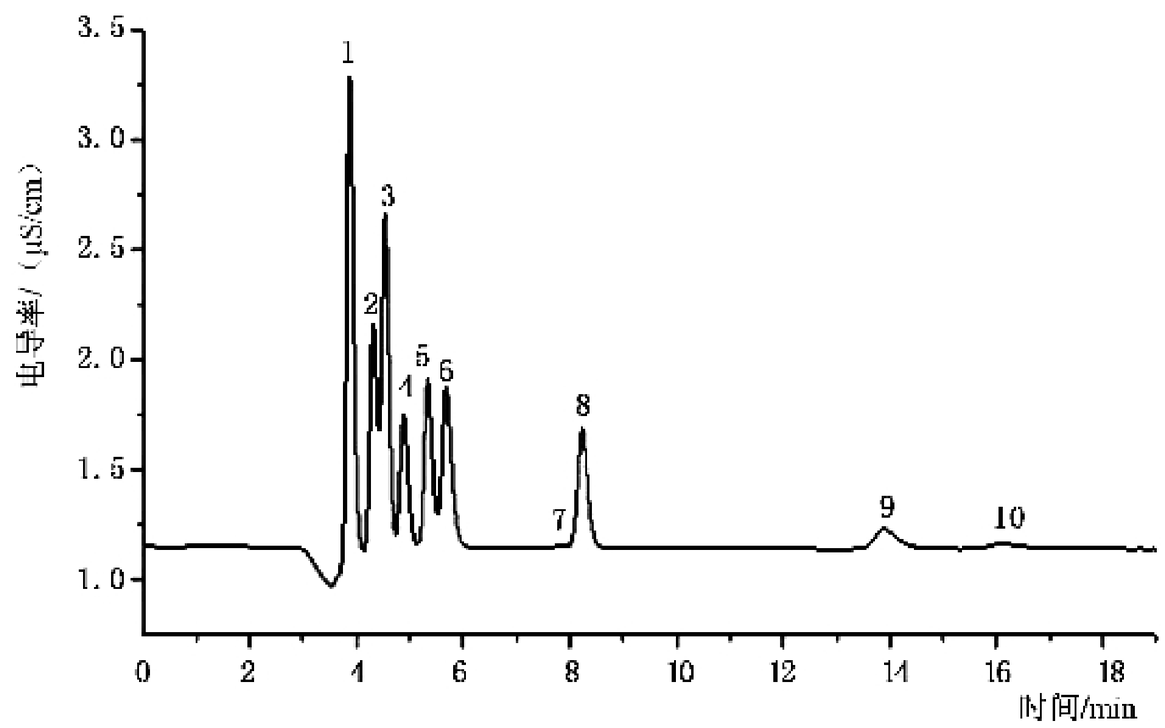
以实验用水代替样品每批做平行双样测定，其他分析步骤与样品测定完全相同。

14.2.6.4 样品测定

将预处理后的水样直接进样，进样体积为 250 μL，分析时间一般为 25 min，若样品基质复杂，含有强保留物质，可适当延长分析时间。记录保留时间、峰高或峰面积。

14.2.6.5 离子色谱图

高氯酸盐离子色谱图如图 6 所示。



标引序号说明：

1 ——氟化物，3.87 min；

2 ——亚氯酸盐，4.32 min；

3 ——氯化物，4.53 min；

4 ——亚硝酸盐，4.89 min；

5 ——溴化物、氯酸盐，5.34 min；

6 ——硝酸盐，5.86 min；

7 ——磷酸盐，7.79 min；

8 ——硫酸盐，8.23 min；

9 ——高氯酸盐，13.89 min；

10——4-氯苯磺酸，16.12 min。

图 6 高氯酸盐离子色谱图

14.2.7 试验数据处理

按 14.1.7 描述的方法进行。

14.2.8 精密度和准确度

6 个实验室在 0.005 mg/L～0.13 mg/L 浓度范围，选择低、中、高浓度对生活饮用水进行加标回收试验，每个浓度平行进行 6 次，生活饮用水测定的相对标准偏差为 0%～12%，加标回收率为 84.6%～120%。

14.3 超高效液相色谱串联质谱法

14.3.1 最低检测质量浓度

本方法仅用于生活饮用水中高氯酸盐的测定，进样量为 10 μL 时，高氯酸盐（以 ClO_4^- 计）的最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

14.3.2 原理

水样经水相微孔滤膜过滤，直接进样，以超高效液相色谱串联质谱的多反应监测（MRM）模式检测，根据保留时间和特征离子峰定性，采用同位素内标法定量分析。

14.3.3 试剂或材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为色谱纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

14.3.3.1 甲醇。

14.3.3.2 甲酸。

14.3.3.3 高氯酸钠（$NaClO_4$）：纯度＞98%。

14.3.3.4 高氯酸钠内标（$NaCl^{18}O_4$）：纯度＞98%。

14.3.3.5 高氯酸盐标准储备溶液（100 mg/L，以 ClO_4^- 计）：称取高氯酸钠 0.123 1 g（精确至 0.000 1 g）置于 1 000 mL 容量瓶中，用水溶解后定容至刻度，摇匀，0 ℃～4 ℃冷藏避光保存，保存时间为 6 个月。或使用有证标准物质溶液。

14.3.3.6 高氯酸盐（以 ClO_4^- 计）标准使用溶液Ⅰ（1.00 mg/L）：吸取高氯酸盐标准储备溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，0 ℃～4 ℃冷藏避光保存，保存时间为 1 个月。

14.3.3.7 高氯酸盐（以 ClO_4^- 计）标准使用溶液Ⅱ（0.200 mg/L）：吸取高氯酸盐标准使用溶液Ⅰ 2.00 mL于 10 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，现用现配。

14.3.3.8 高氯酸盐内标储备溶液（100 mg/L，以 $Cl^{18}O_4^-$ 计）：称取高氯酸钠内标 12.1 mg（精确至 0.1 mg）置于 100 mL 容量瓶中，用水溶解后定容至刻度，摇匀，0 ℃～4 ℃冷藏避光保存，保存时间为 6 个月。或使用有证标准物质溶液。

14.3.3.9 高氯酸盐内标使用溶液（10.0 mg/L）：吸取高氯酸盐内标储备溶液 1.00 mL，置于 10 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，密封，0 ℃～4 ℃冷藏避光保存，保存时间为 1 个月。

14.3.3.10 0.1%甲酸水溶液：吸取 1.00 mL 甲酸于 1 000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，供超高效液相色谱串联质谱检测时使用，现用现配。

14.3.3.11 水相微孔滤膜：孔径 0.22 μm，直径 13 mm。

14.3.3.12 容量瓶：10 mL、100 mL。

14.3.4 仪器设备

14.3.4.1 天平：分辨力不低于 0.000 01 g。

14.3.4.2 超高效液相色谱串联质谱仪：配有电喷雾离子源(ESI)。

14.3.4.3 移液器：10 μL、200 μL、1 mL。

14.3.5 样品

14.3.5.1 水样的采集

按 14.1.5.1 描述的方法进行。

14.3.5.2 水样的保存

按 14.1.5.2 描述的方法进行。

14.3.5.3 水样的处理

水样经 0.22 μm 水相微孔滤膜过滤后，取 1.00 mL 滤液于进样瓶中，加入 5.0 μL 高氯酸盐内标使用溶液，混匀，供超高液相色谱串联质谱仪进样测定。

14.3.6 试验步骤

14.3.6.1 超高效液相色谱串联质谱仪参考条件

14.3.6.1.1 ESI 离子源模式：负离子模式。

14.3.6.1.2 毛细管电压：−4 500 V；脱溶剂温度：550 ℃；雾化气 1：0.345 MPa(50 psi)；雾化气 2：0.345 MPa(50 psi)；气帘气：0.138 MPa(20 psi)。

14.3.6.1.3 高氯酸盐质谱参考参数见表 3。

表 3 高氯酸盐质谱参考参数

组分	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞电压/eV
高氯酸盐(ClO_4^-)	98.9[a]	82.9[a]	−52	−31
	100.9	84.9	−48	−34
高氯酸盐内标($Cl^{18}O_4^-$)	106.8[a]	88.9[a]	−48	−34
	108.8	90.9	−45	−37

[a] 定量离子对。

14.3.6.1.4 色谱柱：C_{12} 色谱柱(100 mm×2.0 mm，2.5 μm)，或相当性能等效柱。

14.3.6.1.5 流动相：甲醇＋0.1%甲酸水溶液＝5＋95，等度洗脱。

14.3.6.1.6 流速：0.2 mL/min。

14.3.6.1.7 色谱柱温：40 ℃。

14.3.6.1.8 进样体积：10 μL。

14.3.6.1.9 样品室温度：15 ℃。

14.3.6.2 标准系列配制

分别吸取高氯酸盐标准使用液Ⅱ0 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL，高氯酸盐标准使用

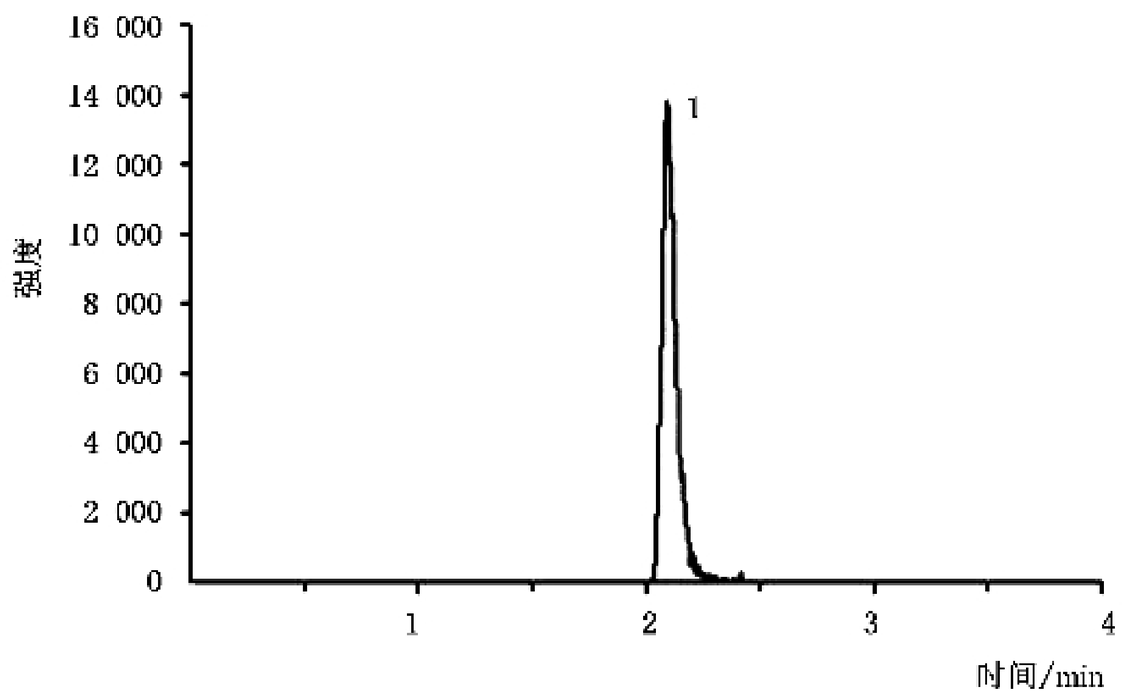
液Ⅰ0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 于 10 mL 容量瓶中，用水稀释并定容至刻度，配制成质量浓度为 0 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 的高氯酸盐（以 ClO_4^- 计）标准工作溶液。各取 1.00 mL 上述标准工作液于进样瓶中，分别加入 5.0 μL 高氯酸盐内标使用液待测。

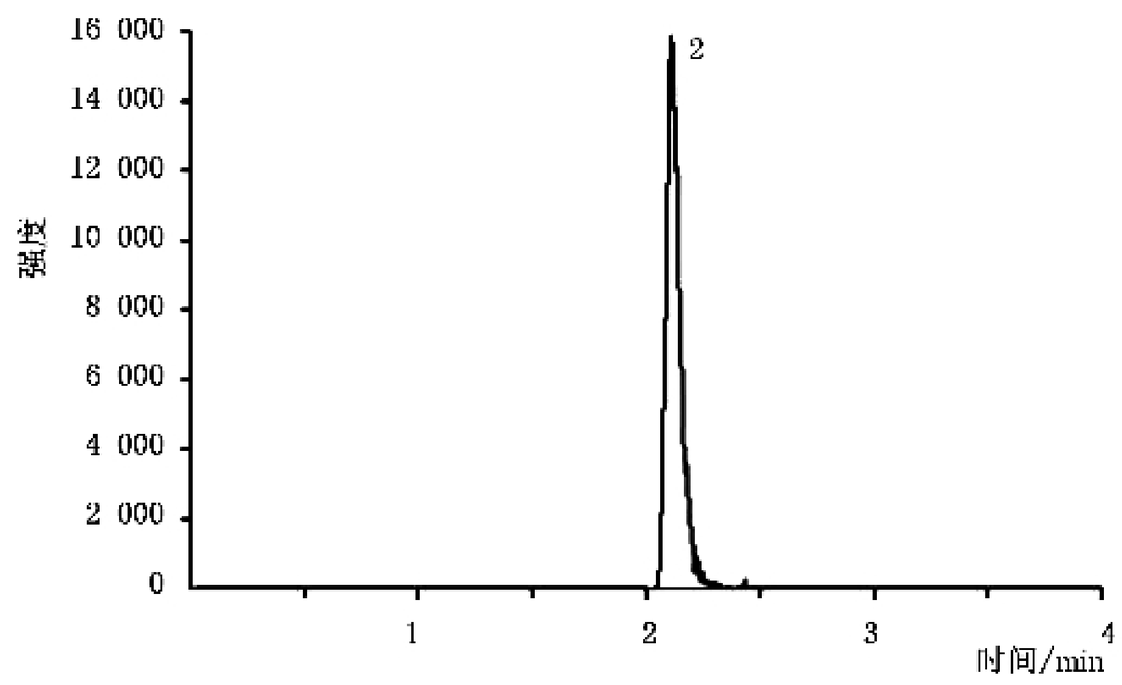
14.3.6.3 测定

14.3.6.3.1 将标准工作溶液由低浓度至高浓度依次进样检测，高氯酸盐质量浓度（以 ClO_4^- 计，mg/L）为横坐标，以高氯酸盐峰面积与其内标峰面积比值为纵坐标绘制标准曲线，标准曲线回归方程线性相关系数不应小于 0.99。

14.3.6.3.2 样品测定：将样品待测液依次进样检测，记录色谱图，根据标准曲线回归方程计算样品溶液中高氯酸盐（以 ClO_4^- 计）的质量浓度。若水样中高氯酸盐（以 ClO_4^- 计）质量浓度大于标准曲线线性范围上限（0.200 mg/L），取适量水样稀释后，按 14.3.5.3 进行处理，重新测定。

14.3.6.3.3 色谱图：高氯酸盐标准溶液及内标溶液色谱图如图 7 所示。





标引序号说明：

1——高氯酸盐（ClO_4^-），2.11 min；

2——高氯酸盐内标（$Cl^{18}O_4^-$），2.11 min。

图 7 高氯酸盐标准溶液及内标溶液色谱图

14.3.7 试验数据处理

14.3.7.1 定性分析

按本方法对样品进行分析，待测物的保留时间与标准溶液的保留时间在±5%范围内；待测物的定性离子对丰度/定量离子对丰度的比值与标准溶液中定性离子对丰度/定量离子对丰度的比值的偏差不大于25%。

14.3.7.2 定量分析

结果按式(31)计算：

$$\rho = c \times f \qquad \cdots\cdots(31)$$

式中：

ρ——水中高氯酸盐(以 ClO_4^- 计)的质量浓度，单位毫克每升(mg/L)；

c——由标准曲线求得试样中高氯酸盐(以 ClO_4^- 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

f——稀释倍数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留三位有效数字。

14.3.7.3 质量保证和控制

14.3.7.3.1 出厂水和末梢水中的余氯对待测物无干扰。

14.3.7.3.2 每个样品批次均需要分析方法空白，以确保样品处理过程中不受干扰。

14.3.8 精密度和准确度

5个实验室在0.002 mg/L～0.200 mg/L浓度范围内，选择低、中、高浓度对末梢水进行加标回收试验，每个浓度平行进行6次，相对标准偏差范围为0.98%～6.6%，加标回收率范围为88.0%～108%。

3个实验室在0.002 mg/L～0.200 mg/L浓度范围内，选择低、中、高浓度对纯水进行加标回收试验，每个浓度平行进行6次，相对标准偏差为1.2%～8.8%，加标回收率范围为74.0%～114%。