

中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.4—2023

代替 GB/T 5750.4—2006

生活饮用水标准检验方法 第4部分：感官性状和物理指标

Standard examination methods for drinking water—
Part 4: Organoleptic and physical indices

2023-03-17 发布

2023-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 色度	1
5 浑浊度	2
6 臭和味	4
7 肉眼可见物	10
8 pH 值	10
9 电导率	15
10 总硬度	16
11 溶解性总固体	19
12 挥发酚类	20
13 阴离子合成洗涤剂	26

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。

本文件是 GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的第 4 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 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》，与 GB/T 5750.4—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 6 个检验方法(见 6.2、6.3、12.2、12.3、13.3、13.4)；
- c) 删除了 1 个检验方法(见 2006 年版的 9.2)。

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、中国科学院生态环境研究中心、北京市疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、广东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、王君、于建伟、李勇、张榕杰、李敏、陈曦、张森、杨敏、陈斌生、夏芳、连晓文、谢琳娜。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1985 年首次发布为 GB/T 5750—1985，2006 年第一次修订为 GB/T 5750.4—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4部分：感官性状和物理指标

1 范围

本文件描述了生活饮用水中色度、浑浊度、臭和味、肉眼可见物、pH、电导率、总硬度、溶解性总固体、挥发酚类、阴离子合成洗涤剂的测定方法和水源水中色度、浑浊度、臭和味、肉眼可见物、pH、电导率、总硬度、溶解性总固体、挥发酚类(4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法)、阴离子合成洗涤剂的测定方法。

本文件适用于生活饮用水和(或)水源水中感官性状和物理指标的测定。

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 色度

4.1 铂-钴标准比色法

4.1.1 最低检测值

水样不经稀释,本方法最低检测色度为5度,测定范围为5度~50度。

4.1.2 原理

用氯铂酸钾和氯化钴配制成与天然水黄色色调相似的标准色列,用于水样目视比色测定。规定1 mg/L 铂[以 $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ 形式存在]所具有的颜色作为1个色度单位,称为1度。即使轻微的浑浊度也干扰测定,浑浊水样测定时需先离心,使之清澈。

4.1.3 试剂

4.1.3.1 纯水:取蒸馏水经0.22 μm 滤膜过滤后使用。

4.1.3.2 铂-钴标准溶液:称取1.246 g 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)和1.000 g 干燥的六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶于100 mL 纯水中,加入100 mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$),用纯水定容至1 000 mL。此标准溶

液的色度为 500 度。

4.1.4 仪器设备

4.1.4.1 成套高型无色具塞比色管:50 mL。

4.1.4.2 离心机。

4.1.5 试验步骤

4.1.5.1 测定前除去水样中的悬浮物,取 50 mL 透明的水样于比色管中。如水样色度过高,可取少量水样,加纯水稀释后比色,将结果乘以稀释倍数。

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

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

4.1.6 试验数据处理

按式(1)计算色度:

$$D = \frac{V_1 \times 500}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

D ——水样中的色度,单位为度;

V_1 ——相当于铂-钴标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

5 浑浊度

5.1 散射法-福尔马肼标准

5.1.1 最低检测值

本方法浑浊度最低检测值为 0.5 散射浊度单位(NTU)。

浑浊度是反映水源水及生活饮用水物理性状的一项指标,用以表示水的浑浊程度。水的浑浊度是由于水中存在悬浮物或胶态物,或两者造成的光学散射或吸收行为引起的。

5.1.2 原理

在相同条件下用福尔马肼标准混悬液散射光的强度和水样散射光的强度进行比较。散射光的强度越大,表示浑浊度越高。

5.1.3 试剂

警示:硫酸肼具致癌毒性,避免吸入、摄入和与皮肤接触!

5.1.3.1 纯水:取蒸馏水经 0.22 μm 滤膜过滤后使用。

5.1.3.2 硫酸肼溶液(10 g/L):称取硫酸肼 $[(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$,又名硫酸联胺]1.000 g 溶于纯水并于 100 mL 容量瓶中定容。

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

5.1.3.4 福尔马胂标准混悬液：分别吸取硫酸胂溶液 5.00 mL、六亚甲基四胺溶液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶内，混匀，在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 放置 24 h 后，加入纯水至刻度，混匀。此标准混悬液浑浊度为 400 NTU，可使用约一个月，或使用有证标准溶液。

5.1.3.5 福尔马胂标准使用溶液：将福尔马胂标准混悬液用纯水稀释 10 倍。此混悬液浑浊度为 40 NTU，使用时再根据需要适当稀释。

5.1.4 仪器设备

散射式浑浊度仪。

5.1.5 试验步骤

按操作手册进行操作，浑浊度超过 40 NTU 时，可用纯水稀释后测定。

5.1.6 试验数据处理

根据仪器测定时所显示的浑浊度读数乘以稀释倍数计算结果。

5.2 目视比浊法-福尔马胂标准

5.2.1 最低检测值

本方法浑浊度最低检测值为 1 散射浊度单位(NTU)。

5.2.2 原理

在适当温度下，硫酸胂与六亚甲基四胺聚合，形成白色高分子聚合物，以此作为浑浊度标准液，在一定条件下与水样浑浊度相比较。

5.2.3 试剂

5.2.3.1 纯水：见 5.1.3.1。

5.2.3.2 硫酸胂溶液(10 g/L)：见 5.1.3.2。

5.2.3.3 六亚甲基四胺溶液(100 g/L)：见 5.1.3.3。

5.2.3.4 福尔马胂标准混悬液：见 5.1.3.4。

5.2.4 仪器设备

成套高型无色具塞比色管：50 mL，玻璃质量及直径均一致。

5.2.5 试验步骤

5.2.5.1 摇匀后吸取浑浊度为 400 NTU 的福尔马胂标准混悬液 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、0.75 mL、1.00 mL、1.25 mL、2.50 mL、3.75 mL 和 5.00 mL 分别置于成套的 50 mL 比色管内，加纯水至刻度，摇匀后即得浑浊度为 0 NTU、2 NTU、4 NTU、6 NTU、8 NTU、10 NTU、20 NTU、30 NTU 和 40 NTU 的标准混悬液。

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

5.2.6 试验数据处理

浑浊度结果可于测定时直接比较读取，乘以稀释倍数。不同浑浊度范围的读数精度要求见表 1。

表 1 不同浑浊度范围的读数精度要求

浑浊度范围/NTU	读数精度/NTU
1~10(不含)	1
10~100(不含)	5
100~400(不含)	10
400~700(不含)	50
700 及以上	100

6 臭和味

6.1 嗅气和尝味法

6.1.1 仪器设备

锥形瓶:250 mL。

6.1.2 试验步骤

6.1.2.1 原水样的臭和味

取 100 mL 水样,置于 250 mL 锥形瓶中,振摇后从瓶口嗅水的气味,用适当文字描述,并按六级记录其强度,见表 2。

注:分析在通风良好、无异味的环境中进行,分析人员测试前 30 min 避免进食、喝饮料或吸烟,患感冒、过敏症者或有其他相关问题时不参加闻测。分析人员身体无异味,避免使用香皂、香水、修脸剂等,避免外来气味对试验的干扰。闻测高异臭强度样品后休息 15 min 以上继续进行分析,当分析人员出现嗅觉疲劳时停止试验,在无气味的房间进行休息。

与此同时,取少量水样放入口中,不要咽下,品尝水的味道,予以描述,并按六级记录强度,见表 2。

6.1.2.2 原水煮沸后的臭和味

将上述锥形瓶内水样加热至开始沸腾,立即取下锥形瓶,稍冷后按上法嗅气和尝味,用适当的文字加以描述,并按六级记录其强度,见表 2。

表 2 臭和味的强度等级

等级	强度	说明
0	无	无任何臭和味
1	微弱	一般饮用者甚难察觉,但臭、味敏感者可以发觉
2	弱	一般饮用者刚能察觉
3	明显	已能明显察觉
4	强	已有很显著的臭味
5	很强	有强烈的恶臭或异味

注:必要时用活性炭处理过的纯水作为无臭对照水。

6.2 嗅阈值法

6.2.1 原理

用无臭水稀释水样,直至闻出最低可辨别臭气的浓度(称嗅阈浓度),用其表示嗅的阈限。水样稀释到刚好闻出臭味时的稀释倍数称为嗅阈值(TON)。由于分析人员的嗅觉敏感度有差别,对于同一水样无绝对的嗅阈值。分析人员在过度工作中敏感性会减弱,甚至每天或一天之内也不一样,臭味特征及产臭物浓度的反应也因人而异。一般情况下,分析人员人数为3人~5人,人数越多越有可能获得准确一致的试验结果。

6.2.2 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规定的二级水,现用现备。

6.2.2.1 无臭水:用活性炭处理过的无异臭异味的纯水。

6.2.2.2 2-甲基异茨醇($C_{11}H_{20}O$)标准品:纯度 $\geq 95\%$ 。

6.2.2.3 土臭素($C_{12}H_{22}O$)标准品:纯度 $\geq 95\%$ 。

6.2.2.4 硫代硫酸钠溶液 $[\rho(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 70 \text{ g/L}]$:称取7.0 g五水合硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶于100 mL无臭水中。

6.2.2.5 2-甲基异茨醇标准储备溶液 $[\rho(2\text{-MIB}) = 100 \text{ mg/L}]$:称取2-甲基异茨醇标准品10 mg,置于100 mL容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,此溶液 $\rho(2\text{-MIB}) = 100 \text{ mg/L}$ 。或使用有证标准溶液。

6.2.2.6 2-甲基异茨醇标准使用溶液 $[\rho(2\text{-MIB}) = 25.0 \text{ ng/L}]$:取1.00 mL 2-甲基异茨醇标准储备溶液于容量瓶中,用无臭水定容至100 mL,从中吸取1.00 mL,用无臭水定容至200 mL,再从中吸取1.00 mL,用无臭水定容至200 mL。此标准使用溶液现用现配。

6.2.2.7 土臭素标准储备溶液 $[\rho(\text{GSM}) = 100 \text{ mg/L}]$:称取土臭素标准品10 mg,置于100 mL容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,此溶液 $\rho(\text{GSM}) = 100 \text{ mg/L}$ 。或使用有证标准溶液。

6.2.2.8 土臭素标准使用溶液 $[\rho(\text{GSM}) = 25.0 \text{ ng/L}]$:取1.00 mL土臭素标准储备溶液于容量瓶中,用无臭水定容至100 mL,从中吸取1.00 mL,用无臭水定容至200 mL,再从中吸取1.00 mL,用无臭水定容至200 mL。此标准使用溶液现用现配。

6.2.3 仪器设备

6.2.3.1 电热恒温水浴锅:可调至100℃,控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

6.2.3.2 具塞锥形瓶:250 mL。

6.2.3.3 温度计:0℃~100℃。

6.2.4 样品

6.2.4.1 样品采集

500 mL棕色玻璃瓶采样。样品采集时,使水样在取样瓶完全充满且没有气泡,再盖上瓶塞。若样品中含有余氯,应在取样瓶中加入硫代硫酸钠溶液 $[\rho(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 70 \text{ g/L}]$,参考投入量为0.2 mL/500 mL水样。

6.2.4.2 样品保存

样品采集后于0℃~4℃冷藏保存,保存时间为24 h。

6.2.5 试验步骤

6.2.5.1 选定分析人员:取2-甲基异茨醇标准使用溶液或土臭素标准使用溶液150 mL于250 mL具塞

锥形瓶中,让拟选定的分析人员闻其气味。

注 1: 未闻出气味的分析人员不被选定检测;拟选定的分析人员避免制备试样或知道试样的稀释浓度,且样瓶编暗码。

注 2: 分析在通风良好、无异味的环境中进行,分析人员测试前 30 min 避免进食、喝饮料或吸烟,患感冒、过敏症者或有其他相关问题时不参加闻测。分析人员身体无异味,避免使用香皂、香水、修脸剂等,避免外来气味对试验的干扰。闻测高异臭强度样品后休息 15 min 以上继续进行分析,当分析人员出现嗅觉疲劳时停止试验,在无气味的房间进行休息。

6.2.5.2 取 150 mL 水样置于 250 mL 具塞锥形瓶中,将具塞锥形瓶放入电热恒温水浴锅内水浴加热至 60 ℃,恒温 5 min 后取出锥形瓶,轻轻振荡 2 s~3 s,去塞闻其气味。同时做一无臭水空白试验。与无臭水对比,如水样未闻出气味,记录水样嗅阈值为 1。

6.2.5.3 如水样闻出气味,则另取适量水样,加入无臭水,使水样总体积为 150 mL,同上述步骤,记录确定闻出最低臭味时水样的稀释倍数,确定水样的嗅阈值(TON)。不同取样体积水样的嗅阈值见表 3。

注: 试验在无气味的房间进行。

表 3 不同取样体积水样的嗅阈值

水样体积/mL	加入无臭水体积/mL	嗅阈值
150	0	1.0
75.0	75.0	2.0
50.0	100	3.0
37.5	112.5	4.0
30.0	120	5.0

6.2.6 试验数据处理

按式(2)计算水样的嗅阈值(TON):

$$TON = \frac{A + B}{A} \dots\dots\dots(2)$$

采用测定结果的几何均数按式(3)计算多人参加试验测定水样的嗅阈值(TON):

$$TON = \sqrt[n]{TON_1 \times TON_2 \times \dots \times TON_n} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- TON ——水样的嗅阈值;
- A ——水样的体积,单位为毫升(mL);
- B ——无臭水的体积,单位为毫升(mL);
- n ——分析人员个数($n \geq 3$);
- TON_n ——第 n 个分析人员测定的嗅阈值。

6.2.7 精密度

6 个实验室分别分析并测定了生活饮用水及其水源水,生活饮用水嗅阈值相对标准偏差为 0%~3.6%,水源水嗅阈值相对标准偏差为 0%~6.7%。

6.3 嗅觉层次分析法

6.3.1 原理

选定分析人员 3 人~5 人组成嗅觉评价小组,将水样加热到 45 ℃,使臭溢出,分析人员闻其臭气。

各分析人员先单独评价测试水样的异臭类型和异臭强度等级,再共同讨论确定水样的异臭类型,其中异臭强度等级取平均值。

6.3.2 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 规定的二级水,现用现备。

6.3.2.1 无臭水:用活性炭处理过的无异臭异味的纯水。

6.3.2.2 己醛($C_6H_{12}O$)标准品:纯度 $\geq 95\%$ 。

6.3.2.3 2,6-壬二烯醛($C_9H_{14}O$)标准品:纯度 $\geq 95\%$ 。

6.3.2.4 土臭素($C_{12}H_{22}O$)标准品:纯度 $\geq 95\%$ 。

6.3.2.5 2-甲基异茨醇($C_{11}H_{20}O$)标准品:纯度 $\geq 95\%$ 。

6.3.2.6 2-甲基异茨醇($C_{11}H_{20}O$)标准储备溶液 $[\rho(2\text{-MIB}) = 100 \text{ mg/L}]$:称取 2-甲基异茨醇标准品 10 mg,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,此溶液 $\rho(2\text{-MIB}) = 100 \text{ mg/L}$ 。或使用有证标准溶液。

6.3.2.7 2-甲基异茨醇标准使用溶液 $[\rho(2\text{-MIB}) = 0.04 \mu\text{g/L}]$:取 100 μL 2-甲基异茨醇标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用无臭水定容至刻度 100 mL,此溶液可于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存 1 个月。使用时再从中吸取 100 μL ,用无臭水定容至 250 mL。

6.3.2.8 土臭素($C_{12}H_{22}O$)标准储备溶液 $[\rho(\text{GSM}) = 100 \text{ mg/L}]$:称取土臭素标准品 10 mg,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,此溶液 $\rho(\text{GSM}) = 100 \text{ mg/L}$ 。或使用有证标准溶液。

6.3.2.9 抗坏血酸溶液 $[\rho(C_6H_8O_6) = 100 \text{ g/L}]$:称取 10 g 抗坏血酸溶于无臭水中,稀释至 100 mL, $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏贮存备用,每周配制。

6.3.3 仪器设备

6.3.3.1 恒温水浴锅:控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.3.3.2 移液器:20 μL 和 100 μL 。

6.3.3.3 温度计: $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.3.3.4 量筒:200 mL。

6.3.3.5 容量瓶:100 mL 和 250 mL。

6.3.3.6 取样瓶:具塞玻璃瓶,不小于 500 mL。

6.3.3.7 样品瓶:具塞磨口锥形瓶,500 mL。

6.3.4 样品

6.3.4.1 样品采集

500 mL 棕色玻璃瓶采样,样品采集时,使水样在取样瓶完全充满且没有气泡,再盖上瓶塞。样品中含有余氯,应在取样瓶中加入抗坏血酸溶液 $[\rho(C_6H_8O_6) = 100 \text{ g/L}]$,参考投入量为 0.1 mL/500 mL 水样。

6.3.4.2 样品保存

样品采集后于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存,保存时间为 24 h。

6.3.5 试验步骤

6.3.5.1 嗅觉评测

以 2-甲基异茨醇标准使用溶液 $[\rho(2\text{-MIB}) = 0.04 \mu\text{g/L}]$ 对分析人员进行嗅觉灵敏度测试,按照

6.3.5.2 和 6.3.5.3 进行样品准备及分析,测试结果为土霉味异臭强度等级为 4~6 时方可进行样品分析。

6.3.5.2 样品准备

量取 200 mL 水样至样品瓶中,置于 45 ℃ 水浴中加热 10 min~15 min。

6.3.5.3 样品分析

分析人员分别对水样进行闻测。闻测时,一只手托住瓶底,另一只手压紧瓶盖,以画圆圈的形式轻轻摇动样品瓶 2 s~3 s;再将样品瓶靠近鼻孔 3 cm~5 cm,移除瓶盖,进行闻测。分析下一个水样时,分析人员先闻无臭水,休息 2 min 以上,方可再进行水样分析。

注 1: 分析在通风良好、无异味的环境中进行,分析人员测试前 30 min 避免进食、喝饮料或吸烟,患感冒、过敏症者或有其他相关问题时不参加闻测。分析人员身体无异味,避免使用香皂、香水、修脸剂等,避免外来气味对试验的干扰。闻测高异臭强度样品后休息 15 min 以上继续进行分析,当分析人员出现嗅觉疲劳时停止试验,在无气味的房间进行休息。

注 2: 样品瓶加热升温时可能会有器皿塞蹦出现象,注意观察,防止伤人。

注 3: 分析人员对样品进行闻测时,不接触瓶颈部位。

注 4: 清洗盛装含有异臭的水样或者长时间空置的样品瓶时,用无臭的洗涤剂进行清洗,然后用自来水反复冲洗 3 次,最后用无臭水洗涤 3 次,晾干或者低温烘干备用。

6.3.5.4 结果记录

6.3.5.4.1 异臭强度分为 7 个等级,按表 4 记录闻测得到的异臭类型和异臭强度等级。

表 4 异臭强度等级表

序号	异臭强度等级	异臭强度描述	说明
1	0	无	无任何异臭
2	2	微弱	一般饮用者甚难察觉,但嗅觉敏感者可以察觉
3	4	弱	一般饮用者刚能察觉,易分辨出不同的异臭种类
4	6	中等强度	已能明显察觉异臭
5	8	较强	有较强的异臭,闻测时有刺激性感觉
6	10	强	有很显著的异臭,长时间闻测难以忍受
7	12	很强	有强烈的恶臭或异味,强度让人无法忍受

6.3.5.4.2 进行水样分析时,记录第一感觉的测定结果;当水样中的异臭难以描述时,分析人员应重新对其进行分析。

6.3.5.5 质量控制

6.3.5.5.1 对照试验:取 200 mL 无臭水,和水样同时进行分析,检测结果不能有任何异臭的检出。样品分析时,对照试验每批进行一次。

6.3.5.5.2 加标试验:选择 1 种~2 种常见的参考致臭物质,用无臭水配制成一定浓度的标准溶液和标准系列。参考致臭物质的异臭类型及标准溶液浓度见表 5,标准系列的配制浓度及对应的异臭强度等级见表 6。按照样品分析步骤对其进行测定,记录水样的异臭类型及异臭强度等级,水样异臭强度等级测定值与理论计算值不应超过 2 个异臭强度等级单位。同时以参考致臭物质标准系列浓度的对数值为横坐标,异臭强度等级为纵坐标绘制浓度-响应曲线,两者之间应呈线性关系,相关系数应大于 0.80。样

品分析时,每个月在水样检测前应进行一次加标试验。

表 5 参考致臭物质异臭类型及标准溶液浓度

组分名称	异臭类型	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)
2-甲基异莰醇	土霉味	0,200
土臭素	土霉味	0,200
2,6-壬二烯醛	黄瓜味	10,0
己醛	腐败胡桃油味	200

表 6 参考致臭物质标准溶液的配制浓度及异臭强度等级

异臭强度等级	参考致臭物质标准溶液配制质量浓度/($\mu\text{g/L}$)			
	2-甲基异莰醇	土臭素	2,6-壬二烯醛	己醛
0	0	0	0	0
2	0,015	0,01	0,05	0,35
4	0,04	0,02	0,10	0,60
6	0,06	0,04	0,20	1,20
8	0,20	0,08	0,40	2,50
10	0,30	0,12	0,80	5,00
12	0,40	0,30	1,60	10,00

6.3.6 试验数据处理

6.3.6.1 水样分析结束后,异臭类型需由分析人员根据各自的测评结果通过共同讨论确定,对单一异臭类型水样,经共同讨论并达成一致确定异臭类型,异臭强度等级取各分析人员测定结果的算术平均值;对混合异臭类型水样,分析人员共同讨论确定存在的异臭类型,对应每种异臭类型的强度等级取各分析人员对每种异臭测定结果的算术平均值。将测定结果记录在表 7 中。

表 7 水样中异臭测定结果记录表

样品描述	测定结果		
采样时间			
分析人员编号	异臭类型 1	异臭类型 2	异臭类型 3
	1		
2			
3			
4			
分析结果			

6.3.6.2 本方法中异臭强度等级与 6.1 中的臭和味强度等级对应关系,见表 8。

表 8 异臭强度等级对照表

异臭强度描述	说明	异臭强度等级	
		嗅气和尝味法	嗅觉层次分析法
无	无任何异臭	0	0
微弱	一般饮用者甚难察觉,但臭味敏感者可以察觉	1	1(不含)~3
弱	一般饮用者刚能察觉	2	3(不含)~5
明显	已能明显察觉	3	5(不含)~7
强	已有很显著的臭味	4	7(不含)~10
很强	有强烈的恶臭或异臭	5	10(不含)~12

7 肉眼可见物

7.1 直接观察法

将水样摇匀,倒入洁净透明的锥形瓶中在光线明亮处迎光直接观察,记录所观察到的肉眼可见物。

8 pH 值

8.1 玻璃电极法

8.1.1 原理

用本方法测定 pH 值可准确到 0.01。

pH 值是水中氢离子活度倒数的对数值。水的色度、浑浊度、余氯、氧化剂、还原剂、较高含盐量均不干扰测定,但在较强的碱性溶液中,当有大量钠离子存在时会产生误差,使读数偏低。

以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,插入溶液中组成原电池。当氢离子浓度发生变化时,玻璃电极和甘汞电极之间的电动势也随之变化,在 25℃ 时,每单位 pH 标度相当于 59.1 mV 电动势变化值,在仪器上直接以 pH 的读数表示。仪器配有温度差异补偿装置。

8.1.2 试剂

除非另有说明,实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水,现用现备。

8.1.2.1 邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液:称取 10.21 g 在 105℃ 烘干 2 h 的邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$),溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL,此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 4.00,或使用有证标准物质。

8.1.2.2 混合磷酸盐标准缓冲溶液:称取 3.40 g 在 105℃ 烘干 2 h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 3.55 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL。此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 6.88,或使用有证标准物质。

8.1.2.3 四硼酸钠标准缓冲溶液:称取 3.81 g 十水合四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL,此溶液的 pH 值在 20℃ 时为 9.22,或使用有证标准物质。

8.1.2.4 配制上述缓冲溶液所用纯水均为新煮沸并放冷的蒸馏水。配成的溶液应储存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液可以稳定 1 个月~2 个月。以上三种缓冲溶液的 pH 值随温度变化而稍有差异,见表 9。

表 9 pH 标准缓冲溶液在不同温度时的 pH 值

温度/℃	标准缓冲溶液的 pH 值		
	邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液	混合磷酸盐标准缓冲溶液	四硼酸钠标准缓冲溶液
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07

8.1.3 仪器设备

8.1.3.1 精密酸度计：测量范围 0~14。精度小于或等于 0.02。

8.1.3.2 pH 玻璃电极。

8.1.3.3 饱和甘汞电极。

8.1.3.4 温度计：0℃~50℃。

8.1.3.5 塑料烧杯：50 mL。

8.1.4 试验步骤

8.1.4.1 玻璃电极在使用前应放入纯水中浸泡 24 h 以上。

8.1.4.2 仪器校正：仪器开启 30 min 后，按仪器使用说明书操作。

8.1.4.3 pH 定位：选用一种与被测水样 pH 接近的标准缓冲溶液，重复定位 1 次~2 次，当水样 pH < 7.0 时，使用邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液定位，以四硼酸钠或混合磷酸盐缓冲溶液复定位；如果水样 pH > 7.0 时，则用四硼酸钠缓冲溶液定位，以邻苯二甲酸氢钾或混合磷酸盐缓冲溶液复定位。

注：如发现三种缓冲液的定位值不成线性，检查玻璃电极的质量。

8.1.4.4 用洗瓶以纯水缓缓淋洗 2 个电极数次，再以水样淋洗 6 次~8 次，然后插入水样中，1 min 后直接从仪器上读出 pH 值。

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

注 2：对于 pH 值大于 9 的溶液，测定 pH 值的电极应为高碱玻璃电极。

8.2 标准缓冲溶液比色法

8.2.1 原理

用本方法测定 pH 值可准确到 0.1。

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

水样带有颜色、浑浊或含有较多的游离余氯、氧化剂、还原剂时均有干扰。

8.2.2 试剂

除非另有说明,实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水,现用现备。

8.2.2.1 邻苯二甲酸氢钾溶液 [$c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=0.10\text{ mol/L}$]:将邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)置于 105 ℃ 烘箱内干燥 2 h,放在硅胶干燥器内冷却 30 min,称取 20.422 g 溶于纯水中,并定容至 1 000 mL,或使用有证标准物质。

8.2.2.2 磷酸二氢钾溶液 [$c(\text{KH}_2\text{PO}_4)=0.10\text{ mol/L}$]:将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)置于 105 ℃ 烘箱内干燥 2 h,于硅胶干燥器内冷却 30 min,称取 13.609 g 溶于纯水中,并定容至 1 000 mL,静置 4 d 后,倾出上层澄清液,贮存于清洁瓶中。所配成的溶液应对甲基红指示剂呈显著红色,对溴酚蓝指示剂呈显著紫蓝色。或使用有证标准物质。

8.2.2.3 硼酸-氯化钾混合溶液 [$c(\text{H}_3\text{BO}_3)=0.10\text{ mol/L}$, $c(\text{KCl})=0.10\text{ mol/L}$]:将硼酸(H_3BO_3)用研钵研碎,放入硅胶干燥器中,24 h 后取出,称取 6.20 g;另称取 7.456 g 干燥的氯化钾(KCl),一并溶解于纯水中,并定容至 1 000 mL,或使用有证标准物质。

注:配制上述缓冲溶液所需的纯水均为新煮沸冷却的蒸馏水。

8.2.2.4 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=0.100\ 0\text{ mol/L}$]:称取 30 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 50 mL 纯水中,倾入 150 mL 锥形瓶内,冷却后用橡皮塞塞紧,静置 4 d 以上,使碳酸钠沉淀。小心吸取上清液约 10 mL,用纯水定容至 1 000 mL。此溶液浓度约为 $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$,其准确浓度用邻苯二甲酸氢钾标定,方法如下。

将邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)置于 105 ℃ 烘箱内烘至恒量,称取 0.5 g,精确到 0.1 mg,共称 3 份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 纯水,使邻苯二甲酸氢钾完全溶解,然后加入 4 滴酚酞指示剂,用氢氧化钠溶液滴定至淡红色 30 s 内不褪为止。滴定时应不断振摇,但滴定时间不宜太久,以免空气中二氧化碳进入溶液而引起误差。需同时滴定一份空白溶液,并从滴定邻苯二甲酸氢钾所用的氢氧化钠溶液毫升数中减去此数值,按式(4)计算出氢氧化钠原液的准确浓度:

$$c_1(\text{NaOH}) = \frac{m}{(V - V_0) \times 0.204\ 2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- $c_1(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);
- V ——滴定邻苯二甲酸氢钾所用氢氧化钠溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白溶液所用氢氧化钠溶液体积,单位为毫升(mL);
- 0.204 2——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000\text{ mol/L}$] 所相当的邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为微克每摩尔($\mu\text{g/mol}$)。

根据氢氧化钠原液的浓度,按照式(5)计算配制 0.100 0 mol/L 的氢氧化钠溶液所需原液体积,并用纯水定容至所需体积。

$$V_1 = \frac{V_2 \times 0.100\ 0}{c_1(\text{NaOH})} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- V_1 ——原液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——稀释后体积,单位为毫升(mL);
- $c_1(\text{NaOH})$ ——原液浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

8.2.2.5 氯酚红指示剂 [$\rho(\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{S})=0.4\text{ g/L}$]:称取 100 mg 氯酚红($\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{S}$),置于玛瑙研钵中,加入 23.6 mL 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液,研磨至完全溶解后,用纯水定容至 250 mL。此指示剂适用的 pH 值范围为 4.8~6.4。

8.2.2.6 溴百里酚蓝指示剂 $[\rho(\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S})=0.4\text{ g/L}]$:称取 100 mg 溴百里酚蓝($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$, 又称麝香草酚蓝),置于玛瑙研钵中,加入 16.0 mL 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液,研磨至完全溶解后,用纯水定容至 250 mL。此指示剂适用的 pH 范围为 6.2~7.6。

8.2.2.7 酚红指示剂 $[\rho(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S})=0.4\text{ g/L}]$:称取 100 mg 酚红($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$),置于玛瑙研钵中,加入 28.2 mL 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液,研磨至完全溶解后,用纯水定容至 250 mL。此指示剂适用的 pH 范围为 6.8~8.4。

8.2.2.8 百里酚蓝指示剂 $[\rho(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S})=0.4\text{ g/L}]$:称取 100 mg 百里酚蓝($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$, 又称麝香草酚蓝),置于玛瑙研钵中,加入 21.5 mL 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液,研磨至完全溶解后,用纯水定容至 250 mL。此指示剂适用的 pH 范围为 8.0~9.6。

8.2.2.9 酚酞指示剂 $[\rho(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4)=0.5\text{ g/L}]$:称取 50 mg 酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$),溶于 50 mL 乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 中,再加入 50 mL 纯水,滴加 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液至溶液刚呈现微红色。

8.2.3 仪器设备

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

8.2.3.2 pH 比色架,如图 1 所示。

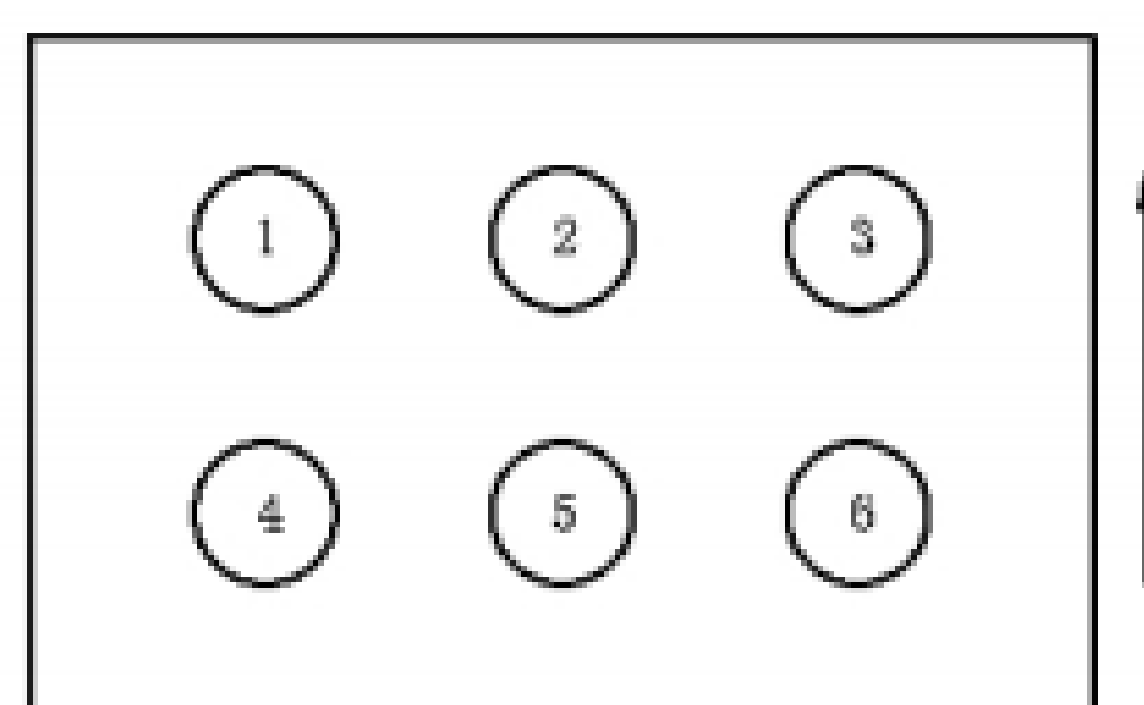


图 1 pH 比色架

8.2.3.3 玛瑙研钵或瓷研钵。

8.2.3.4 比色管:内径 15 mm,高约 60 mm 的无色中性硬质玻璃管,玻璃质量及壁厚均与安瓿成一致。

8.2.4 试验步骤

8.2.4.1 标准色列的制备

8.2.4.1.1 按照表 10、表 11、表 12 所列用量,将邻苯二甲酸氢钾标准溶液或磷酸二氢钾溶液或硼酸-氯化钾混合溶液,与氢氧化钠溶液混合,配成各种 pH 的标准缓冲溶液。

8.2.4.1.2 取 10.0 mL 配成的各种标准缓冲溶液,分别置于内径一致的安瓿中,向 pH 4.8~pH 6.4 的标准缓冲溶液中各加 0.5 mL 氯酚红指示剂;向 pH 6.0~pH 7.6 标准缓冲液中各加 0.5 mL 溴百里酚蓝指示剂;向 pH 7.0~pH 8.4 标准缓冲液中各加 0.5 mL 酚红指示剂;向 pH 8.0~pH 9.6 标准缓冲液中各加 0.5 mL 百里酚蓝指示剂。用喷灯迅速封口,然后放入铁丝筐中,将铁丝筐放在沸水浴内消毒 30 min,每隔 24 h 消毒一次,共 3 次,置于暗处保存。

表 10 pH 4.8~pH 5.8 标准缓冲溶液的配制

pH 值	邻苯二甲酸氢钾标准溶液体积/mL	氢氧化钠溶液体积/mL	用纯水定容至总体积/mL
4.8	50	16.5	100
5.0	50	22.6	100

表 10 pH 4.8~pH 5.8 标准缓冲溶液的配制 (续)

pH 值	邻苯二甲酸氢钾标准溶液体积/mL	氢氧化钠溶液体积/mL	用纯水定容至总体积/mL
5.2	50	28.8	100
5.4	50	34.1	100
5.6	50	38.8	100
5.8	50	42.3	100

表 11 pH 6.0~pH 8.0 标准缓冲溶液的配制

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

表 12 pH 8.0~pH 9.6 标准缓冲溶液的配制

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

8.2.4.2 水样测定

吸取 10.0 mL 澄清水样,置于与标准系列同型的试管中,加入 0.5 mL 指示剂(指示剂种类与标准

色列相同),混匀后放入比色架(图 1)中的 5 号孔内。另取 2 支试管,各加入 10 mL 水样,插入 1 号与 3 号孔内。再取标准管 2 支,插入 4 号及 6 号孔内。在 2 号孔内放入 1 支纯水管。从比色架前面迎光观察,记录与水样相近似的标准管的 pH 值。

9 电导率

9.1 电极法

9.1.1 原理

电导率是用数字来表示水溶液传导电流的能力。它与水中矿物质有密切的关系,可用于检测生活饮用水及其水源水中溶解性矿物质浓度的变化和估计水中离子化合物的数量。

水的电导率与电解质浓度成正比,具有线性关系。水中多数无机盐以离子状态存在,是电的良好导体,但是有机物不分解或分解极微弱,导电也很微弱的,因此用电导率不能反映这类污染因素。

一般天然水的电导率在 $50 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 1\,500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,含无机盐高的水可达 $10\,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上。

水中溶解的电解质特性、浓度和水温与电导率的测定有密切关系。因此,试验条件和电导仪电极的选择及安装可影响测量电导率的精密度和准确度。

在电解质的溶液里,离子在电场的作用下,由于离子的移动具有导电作用。在相同温度下测定水样的电导 G ,它与水样的电阻 R 呈倒数关系,按式(6)计算:

$$G = \frac{1}{R} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

G ——水样的电导,单位为西门子(S);

R ——水样的电阻,单位为欧姆(Ω)。

在一定条件下,水样的电导随着离子含量的增加而升高,电阻则降低。因此,电导率 γ 是电流通过单位面积为 1 cm^2 ,距离为 1 cm 的两铂黑电极的电导能力,按式(7)计算:

$$\gamma = G \times \frac{L}{A} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

γ ——水样的电导率,单位为微西门子每厘米($\mu\text{S}/\text{cm}$);

G ——水样的电导,单位为微西门子(μS);

L ——两铂黑电极间的距离,单位为厘米(cm);

A ——面积(测量电极的有效极板面积),单位为平方厘米(cm^2)。

注: $1 \mu\text{S} = 10^{-6} \text{ S}$; $1 \mu\text{S}/\text{cm} = 10^{-1} \text{ mS}/\text{m} = 10^{-4} \text{ S}/\text{m}$ 。

电导率 γ 为给定的电导池常数 C 与水样电阻 R_s 的比值,按式(8)计算,只要测定出水样的 R_s 或水样的 G_s , γ 即可得出。

$$\gamma = C \times G_s = \frac{C}{R_s} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

γ ——电导率,单位为微西门子每厘米($\mu\text{S}/\text{cm}$);

C ——电导池常数,单位为每厘米(/cm);

G_s ——水样的电导,单位为微西门子(μS);

R_s ——水样的电阻,单位为欧姆(Ω)。

9.1.2 试剂

除非另有说明,实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水,现用现备。

氯化钾标准溶液 [$c(\text{KCl})=0.010\ 00\ \text{mol/L}$]：称取 0.745 6 g 在 110 °C 烘干后的优级纯氯化钾，溶于新煮沸冷却的蒸馏水中（电导率小于 $1\ \mu\text{S/cm}$ ），于 25 °C 时在容量瓶中稀释至 1 000 mL。此溶液 25 °C 时的电导率为 $1\ 413\ \mu\text{S/cm}$ ，溶液应储存在塑料瓶中，或使用有证标准物质。

9.1.3 仪器设备

9.1.3.1 电导仪。

9.1.3.2 恒温水浴：温度控制为 $\pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ 。

9.1.4 试验步骤

9.1.4.1 将氯化钾标准溶液 [$c(\text{KCl})=0.010\ 00\ \text{mol/L}$] 注入 4 支试管。再把水样注入 2 支试管中。把 6 支试管同时放入 $25\ ^\circ\text{C} \pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ 恒温水浴中，加热 30 min，使管内溶液温度达到 25 °C。

9.1.4.2 用其中 3 管氯化钾溶液依次冲洗电导电极和电导池。然后将第 4 管氯化钾溶液倒入电导池中，插入电导电极测量氯化钾的电导 G_{KCl} 或电阻 R_{KCl} 。

9.1.4.3 用 1 管水样充分冲洗电极，测量另一管水样的电导 G_s 或电阻 R_s 。

依次测量其他水样。如测定过程中，温度变化小于 $0.2\ ^\circ\text{C}$ ，氯化钾标准溶液电导或电阻不必再次测定。但不同批（日）测量时，应重新测量氯化钾标准溶液电导或电阻。

9.1.5 试验数据处理

9.1.5.1 电导池常数 C ：等于氯化钾标准溶液的电导率 ($1\ 413\ \mu\text{S/cm}$) 除以测得的氯化钾标准溶液的电导。测定温度为 $25\ ^\circ\text{C} \pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ ，按式(9)计算：

$$C = 1\ 413 / G_{\text{KCl}} \dots\dots\dots (9)$$

式中：

C ——电导池常数，单位为每厘米 (/cm)；

1 413 ——25 °C 时 0.010 00 mol/L 氯化钾标准溶液的电导率，单位为微西门子每厘米 ($\mu\text{S/cm}$)；

G_{KCl} ——25 °C 时 0.010 00 mol/L 氯化钾标准溶液的电导，单位为微西门子 (μS)。

9.1.5.2 水样在 $25\ ^\circ\text{C} \pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ 时，电导率等于电导池常数乘以测得水样的电导，或除以在 $25\ ^\circ\text{C} \pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ 时测得水样的电阻，按式(10)计算：

$$\gamma = C \times G_s = \frac{C}{R_s} \times 10^6 \dots\dots\dots (10)$$

式中：

γ ——25 °C 时水样的电导率，单位为微西门子每厘米 ($\mu\text{S/cm}$)；

C ——电导池常数，单位为每厘米 (/cm)；

G_s ——25 °C 时水样的电导，单位为微西门子 (μS)；

R_s ——25 °C 时水样的电阻，单位为欧姆 (Ω)。

9.1.6 精密度和准确度

21 个天然水样测定结果与理论值比较，平均相对误差为 4.2%~9.9%，相对标准偏差为 3.7%~8.1%。

10 总硬度

10.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

10.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量 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。

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

10.1.2 原理

水样中的钙、镁离子与铬黑 T 指示剂形成紫红色螯合物,这些螯合物的不稳定常数大于乙二胺四乙酸钙和镁螯合物的不稳定常数。当 pH=10 时,乙二胺四乙酸二钠先与钙离子,再与镁离子形成螯合物,滴定至终点时,溶液呈现出铬黑 T 指示剂的纯蓝色。

10.1.3 试剂

警示:氰化钾溶液剧毒!

除非另有说明,实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水。

10.1.3.1 缓冲溶液(pH=10)如下。

- a) 氯化铵-氢氧化铵溶液:称取 16.9 g 氯化铵,溶于 143 mL 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)中。
- b) 称取 0.780 g 七水合硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)及 1.178 g 二水合乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 50 mL 纯水中,加入 2 mL 氯化铵-氢氧化铵溶液和 5 滴铬黑 T 指示剂(此时溶液应呈紫红色。若为纯蓝色,应再加极少量硫酸镁使呈紫红色),用 Na_2EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色。合并 10.1.3.1a) 及 10.1.3.1b) 溶液,并用纯水稀释至 250 mL。合并后如溶液又变为紫红色,在计算结果时应扣除试剂空白。

注 1: 此缓冲溶液储存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中。使用中反复开盖使氨逸失可能影响 pH 值。缓冲溶液放置时间较长,氨水浓度降低时,重新配制。

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

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

注 4: 由于钙离子与铬黑 T 指示剂在滴定到达终点时的反应不能呈现出明显的颜色转变,所以当水样中镁含量很少时,需要加入已知量的镁盐,使滴定终点颜色转变清晰,在计算结果时,再减去加入的镁盐量,或者在缓冲溶液中加入少量乙二胺四乙酸镁(MgEDTA),以保证明显的终点。

注 5: 在一般情况下,钙、镁离子以外的其他金属离子的浓度都很低,所以多采用乙二胺四乙酸二钠滴定法测定钙、镁离子的总量,并经过换算,以每升水中碳酸钙的质量表示。

10.1.3.2 硫化钠溶液[$\rho(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})=50$ g/L]:称取 5.0 g 九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

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

10.1.3.4 氰化钾溶液[$\rho(\text{KCN})=100$ g/L]:称取 10.0 g 氰化钾(KCN)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

10.1.3.5 乙二胺四乙酸二钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.01$ mol/L]:称取 3.72 g 二水合乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于 1 000 mL 纯水中,按如下方法标定其准确浓度,或使用有证标准物质。

- a) 锌标准溶液:称取 0.6 g~0.7 g 纯锌粒,溶于少量盐酸溶液(1+1)中,置于水浴上温热至完全溶解,转移至容量瓶中,纯水定容至 1 000 mL,并按式(11)计算锌标准溶液的浓度:

$$c(\text{Zn}) = \frac{m}{65.39 \times V} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

$c(\text{Zn})$ ——锌标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——锌的质量,单位为克(g);

V ——定容体积,单位为升(L);

65.39 ——锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

- b) 吸取 25.00 mL 锌标准溶液于 150 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 纯水,加入几滴氨水调节溶液至近中性,再加 5 mL 缓冲溶液和 5 滴铬黑 T 指示剂,在不断振荡下,用 Na_2EDTA 溶液滴定至不变的纯蓝色,按式(12)计算 Na_2EDTA 标准溶液的浓度。

$$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = \frac{c(\text{Zn}) \times V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

$c(\text{Na}_2\text{EDTA})$ —— Na_2EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$c(\text{Zn})$ ——锌标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——所取锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——消耗 Na_2EDTA 溶液的体积,单位为毫升(mL)。

10.1.3.6 铬黑 T 指示剂 [$\rho(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}) = 5 \text{ g/L}$]:称取 0.5 g 铬黑 T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$)用乙醇 [$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$]溶解,并稀释至 100 mL。放置于冰箱中保存,可稳定一个月。

10.1.4 仪器设备

10.1.4.1 锥形瓶:150 mL。

10.1.4.2 滴定管:10 mL 或 25 mL。

10.1.5 试验步骤

10.1.5.1 吸取 50.0 mL 水样(硬度过高的水样,可取适量水样,用纯水稀释至 50 mL,硬度过低的水样,可取 100 mL),置于 150 mL 锥形瓶中。

10.1.5.2 加入 1 mL~2 mL 缓冲溶液,5 滴铬黑 T 指示剂,立即用 Na_2EDTA 标准溶液滴定至溶液从紫红色转变成纯蓝色,同时做空白试验,记下用量。

10.1.5.3 若水样中含有金属干扰离子,使滴定终点延迟或颜色变暗,可另取水样,加入 0.5 mL 盐酸羟胺溶液(10 g/L)及 1 mL 硫化钠溶液或 0.5 mL 氰化钾溶液再行滴定。

10.1.5.4 水样中钙、镁的重碳酸盐含量较大时,要预先酸化水样,并加热除去二氧化碳,以防碱化后生成碳酸盐沉淀,影响滴定时反应的进行。

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

10.1.6 试验数据处理

总硬度用式(13)计算:

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 100.09}{V} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

$\rho(\text{CaCO}_3)$ ——总硬度(以 CaCO_3 计),单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——滴定中消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白滴定所消耗 Na_2EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

100.09 ——与 1.00 mL 乙二胺四乙酸二钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的以毫克表示的总硬度(以 CaCO_3 计),单位为克每摩尔(g/mol);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

11 溶解性总固体

11.1 称量法

11.1.1 原理

11.1.1.1 水样经过滤后,在一定温度下烘干,所得的固体残渣称为溶解性总固体,包括不易挥发的可溶性盐类、有机物及能通过滤器的不溶性微粒等。

11.1.1.2 烘干温度一般采用 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘干温度不能彻底除去高矿化水样中盐类所含的结晶水。采用 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘干温度,可得到较为准确的结果。

11.1.1.3 当水样的溶解性总固体中含有多量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时,由于这些化合物具有强烈的吸湿性使称量不能恒定质量,此时可在水样中加入适量碳酸钠溶液而得到改进。

11.1.2 试剂

碳酸钠溶液 [$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10\text{ g/L}$]:称取 10 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于纯水中,稀释至 $1\ 000\text{ mL}$ 。

11.1.3 仪器设备

11.1.3.1 天平:分辨力不低于 $0.000\ 1\text{ g}$ 。

11.1.3.2 水浴锅。

11.1.3.3 电恒温干燥箱。

11.1.3.4 瓷蒸发皿: 100 mL 。

11.1.3.5 干燥器:用硅胶作干燥剂。

11.1.3.6 中速定量滤纸或滤膜(孔径 $0.45\ \mu\text{m}$)及相应滤器。

11.1.4 试验步骤

11.1.4.1 溶解性总固体(在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干)

11.1.4.1.1 将蒸发皿洗净,放在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内 30 min 。取出,于干燥器内冷却 30 min 。

11.1.4.1.2 在天平上称量,再次烘烤、称量,直至恒定质量(两次称量相差不超过 $0.000\ 4\text{ g}$)。

11.1.4.1.3 将水样上清液用滤器过滤。用无分度吸管吸取过滤水样 100 mL 于蒸发皿中,如水样的溶解性总固体过少时可增加水样体积。

11.1.4.1.4 将蒸发皿置于水浴上蒸干(水浴液面不要接触皿底)。将蒸发皿移入 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内, 1 h 后取出。干燥器内冷却 30 min ,称量。

11.1.4.1.5 将称过质量的蒸发皿再放入 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内 30 min ,干燥器内冷却 30 min ,称量,直至恒定质量。

11.1.4.2 溶解性总固体(在 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干)

11.1.4.2.1 按溶解性总固体(在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干)步骤将蒸发皿在 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干并称量至恒定质量。

11.1.4.2.2 吸取 100 mL 水样于蒸发皿中,精确加入 25.0 mL 碳酸钠溶液于蒸发皿内,混匀。同时做一个只加 25.0 mL 碳酸钠溶液的空白。计算水样结果时应减去碳酸钠空白的质量。

11.1.5 试验数据处理

按式(14)计算水样中溶解性总固体的质量浓度:

$$\rho(\text{TDS}) = \frac{m_1 - m_0}{V} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中：

$\rho(\text{TDS})$ ——水样中溶解性总固体的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m_1 ——蒸发皿和溶解性总固体的质量，单位为毫克(mg)；

m_0 ——蒸发皿的质量，单位为毫克(mg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

11.1.6 精密度和准确度

279 个实验室测定溶解性总固体为 170.5 mg/L 的合成水样，105 ℃ 烘干，测定的相对标准偏差为 4.9%，相对误差为 2.0%；204 个实验室测定同一合成水样，180 ℃ 烘干测定的相对标准偏差为 5.4%，相对误差为 0.4%。

12 挥发酚类

12.1 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法

12.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.5 μg 挥发酚类(以苯酚计)。若取 250 mL 水样，则其最低检测质量浓度为 0.002 mg/L 挥发酚类(以苯酚计)。

干扰物及其消除方法：水中还原性硫化物、氧化剂、苯胺类化合物及石油等干扰酚的测定。硫化物经酸化及加入硫酸铜在蒸馏时与挥发酚分离；余氯等氧化剂可在采样时加入硫酸亚铁或亚砷酸钠还原。苯胺类在酸性溶液中形成盐类不被蒸出。石油可在碱性条件下用有机溶剂萃取后除去。

12.1.2 原理

在 pH10.0 \pm 0.2 和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中，酚与 4-氨基安替比林形成红色的安替比林染料，用三氯甲烷萃取后比色定量。

酚的对位取代基可阻止酚与安替比林的反应，但羟基(—OH)、卤素、磺酰基(—SO₂H)、羧基(—COOH)、甲氧基(—OCH₃)除外。此外，邻位硝基也阻止反应，间位硝基部分地阻止反应。

12.1.3 试剂

12.1.3.1 本方法所用纯水不得含酚及游离余氯。无酚纯水的制备方法如下：于水中加入氢氧化钠至 pH 为 12 以上，进行蒸馏。在碱性溶液中，酚形成酚钠不被蒸出。

12.1.3.2 三氯甲烷。

12.1.3.3 硫酸铜溶液 [$\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ g/L}$]：称取 10 g 五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

12.1.3.4 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH 9.8)：称取 20 g 氯化铵(NH_4Cl)，溶于 100 mL 氨水($\rho_{20} = 0.88 \text{ g/mL}$)中。

12.1.3.5 4-氨基安替比林溶液 [$\rho(4\text{-AAP}, \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}) = 20 \text{ g/L}$]：称取 2.0 g 4-氨基安替比林(4-AAP, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中，现用现配。

12.1.3.6 铁氰化钾溶液 [$\rho[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 80 \text{ g/L}$]：称取 8.0 g 铁氰化钾 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$]，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中，现用现配。

12.1.3.7 溴酸钾-溴化钾溶液 [$c(1/6\text{KBrO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]：称取 2.78 g 干燥的溴酸钾(KBrO_3)，溶于

纯水中,加入 10 g 溴化钾(KBr),并稀释至 1 000 mL。

12.1.3.8 淀粉溶液(5 g/L):将 0.5 g 可溶性淀粉用少量纯水调成糊状,再加刚煮沸的纯水至 100 mL。冷却后加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。

12.1.3.9 硫酸溶液(1+9)。

12.1.3.10 酚标准储备溶液:取苯酚于具空气冷凝管的蒸馏瓶中,加热蒸馏,收集 182 ℃~184 ℃的馏出部分,冷却后为白色精制苯酚,密塞储于冷暗处。溶解 1 g 白色精制苯酚于 1 000 mL 纯水中,标定后保存于冰箱中,或使用有证标准物质。

酚标准储备溶液的标定:吸取 25.00 mL 待标定的酚标准储备溶液,置于 250 mL 碘量瓶中。加入 100 mL 纯水,然后准确加入 25.00 mL 溴酸钾-溴化钾溶液。立即加入 5 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),盖严瓶塞,缓缓旋摇。静置 10 min。加入 1 g 碘化钾,盖严瓶塞,摇匀,于暗处放置 5 min 后,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,至呈浅黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(5 g/L),继续滴定至蓝色消失为止。同时用纯水作试剂空白滴定。按式(15)计算酚标准溶液的质量浓度:

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{(V_0 - V_1) \times 0.050\ 00 \times 15.68}{25} \times 1\ 000 = (V_0 - V_1) \times 31.36 \dots\dots\dots (15)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——酚标准溶液(以苯酚计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_0 ——试剂空白消耗硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——酚标准储备溶液消耗硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

15.68——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000$ mol/L] 相当的以毫克表示的苯酚的质量,单位克每摩尔(g/mol)。

12.1.3.11 酚标准使用溶液 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1.00$ $\mu\text{g}/\text{mL}$]:临用时将酚标准储备溶液用纯水稀释成 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10.00$ $\mu\text{g}/\text{mL}$]。再将此溶液进一步稀释成 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1.00$ $\mu\text{g}/\text{mL}$] 酚标准使用溶液。

12.1.3.12 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.050\ 00$ mol/L]:称取 25 g 五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1 000 mL 新煮沸冷却的纯水中,加入 0.4 g 氢氧化钠或 0.2 g 无水碳酸钠,储存于棕色瓶内,7 d~10 d 后进行标定。将经过标定的硫代硫酸钠溶液定量稀释至 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.050\ 00$ mol/L]。

硫代硫酸钠标定方法如下:准确吸取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.100\ 0$ mol/L] 于 500 mL 碘量瓶中,加 2.0 g 碘化钾和 20 mL 硫酸溶液,密塞,摇匀,于暗处放置 10 min。加入 150 mL 纯水,用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定,直到溶液呈浅黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色变为亮绿色。同时做空白试验。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积相差不得大于 0.2%。按式(16)计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c' \times 25.00}{(V_1 - V_0)} \dots\dots\dots (16)$$

式中:

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c' ——重铬酸钾标准溶液的浓度 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$],单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL)。

12.1.4 仪器设备

12.1.4.1 全玻璃蒸馏器:500 mL。

12.1.4.2 分液漏斗:500 mL。

12.1.4.3 具塞比色管:10 mL。

12.1.4.4 容量瓶:250 mL。

12.1.4.5 分光光度计。

注:避免用橡胶塞、橡胶管连接蒸馏瓶及冷凝器,以防止对测定的干扰。

12.1.5 试验步骤

12.1.5.1 水样处理

操作步骤:量取 250 mL 水样,置于 500 mL 全玻璃蒸馏瓶中。以甲基橙为指示剂用硫酸溶液调 pH 至 4.0 以下,使水样由橘黄色变为橙色,加入 5 mL 硫酸铜溶液及数粒玻璃珠,加热蒸馏。待蒸馏出总体积的 90%左右,停止蒸馏。稍冷,向蒸馏瓶内加入 25 mL 纯水,继续蒸馏,直到收集 250 mL 馏出液为止。

注:由于酚随水蒸气挥发,速度缓慢,收集馏出液的体积与原水样体积相等。试验证明接收的馏出液体积若不与原水样相等,将影响回收率。

12.1.5.2 比色测定

12.1.5.2.1 将水样馏出液全部转入 500 mL 分液漏斗中,另取酚标准使用溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 和 10.00 mL,分别置于预先盛有 100 mL 纯水的 500 mL 分液漏斗内,最后补加纯水至 250 mL。

12.1.5.2.2 向各分液漏斗内加入 2 mL 氨水-氯化铵缓冲液,混匀。再各加 1.50 mL 4-氨基安替比林溶液,混匀,最后加入 1.50 mL 铁氰化钾溶液,充分混匀,准确静置 10 min。加入 10.0 mL 三氯甲烷,振摇 2 min,静置分层。在分液漏斗颈部塞入滤纸卷将三氯甲烷萃取溶液缓缓放入干燥比色管中,用分光光度计,于 460 nm 波长,用 2 cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测量吸光度。

注 1:严格按照试验步骤中各种试剂加入的顺序操作。4-AAP 的加入量要准确,以消除 4-AAP 可能分解生成的安替比林红,使空白值增高所造成的误差。

注 2:4-AAP 与酚在水溶液中生成的红色染料萃取至三氯甲烷中可稳定 4 h。时间过长颜色由红变黄。

12.1.5.2.3 绘制标准曲线,从标准曲线上查出挥发酚类的质量。

12.1.6 试验数据处理

按式(17)计算水样中挥发酚类(以苯酚计)的质量浓度:

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(17)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——水样中挥发酚类(以苯酚计)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挥发酚类的质量(以苯酚计),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

单个实验室取 0.5 μg 、5.0 μg 和 7.0 μg 酚(以苯酚计)重复测定 6 次,其相对标准偏差分别为 21%、1.9%和 2.6%;对 12 个不同来源水样加入酚标准为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 酚(以苯酚计),测得回收率为 85%~109%,平均回收率为 96%。

12.2 流动注射法

12.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 挥发酚类(以苯酚计)。

本方法仅用于生活饮用水中挥发酚类的测定。

12.2.2 原理

样品通过流动注射分析仪被带入连续流动的载液流中,与磷酸混合后进行在线蒸馏;含有挥发酚类的蒸馏液与连续流动的 4-氨基安替比林及铁氰化钾混合,挥发酚类被铁氰化物氧化生成醌物质,再与 4-氨基安替比林反应形成红色物质,于波长 500 nm 处进行比色测定。

12.2.3 试剂

12.2.3.1 硫酸亚铁铵溶液 $\{\rho[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.1 \text{ g/L}\}$:称取 0.55 g 六水合硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 于含有 0.5 mL 浓硫酸($\rho_{20} = 1.84 \text{ g/mL}$)的 250 mL 纯水中,冷却后用纯水稀释至 500 mL,混匀。密闭保存。

12.2.3.2 氢氧化钠溶液 $[\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/L}]$:称取 20 g 氢氧化钠(NaOH)于纯水中并稀释至 500 mL。密闭保存。

12.2.3.3 磷酸溶液 $[c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.92 \text{ mol/L}]$:取 100 mL 磷酸($\rho_{20} = 1.69 \text{ g/mL}$)加入纯水中,并稀释至 500 mL。临用时配制。

12.2.3.4 4-氨基安替比林溶液 $[\rho(4\text{-AAP}, \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}) = 1.0 \text{ g/L}]$:称取 0.5 g 4-氨基安替比林(4-AAP, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)溶于纯水中并稀释至 500 mL,保存在玻璃容器中,临用时配制。

12.2.3.5 铁氰化钾缓冲液 $\{\rho[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2.0 \text{ g/L}\}$:称取 2.0 g 铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、3.1 g 硼酸(H_3BO_3)和 3.75 g 氯化钾(KCl)于 800 mL 纯水中,再加入氢氧化钠溶液(40 g/L)直到溶液的 pH 值达到 10.3 后定容至 1 000 mL,混匀。保存在玻璃容器中,可保持一周内稳定。

12.2.3.6 酚标准储备溶液:见 12.1.3.10 酚标准储备溶液。

12.2.3.7 酚标准使用溶液 $[\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1.00 \text{ } \mu\text{g/mL}]$:临用前将酚标准储备溶液用纯水稀释成 $[\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10.00 \text{ } \mu\text{g/mL}]$ 。再用此液稀释成 $[\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1.00 \text{ } \mu\text{g/mL}]$ 酚标准使用溶液。

12.2.3.8 纯水:本方法中所用的纯水均为无酚纯水。无酚水的制备方法如下:于纯水中加入氢氧化钠至 pH 为 12 以上,进行蒸馏制备。

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。

12.2.4 仪器设备

12.2.4.1 流动注射分析仪:挥发酚反应单元和模块、500 nm 比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统。

12.2.4.2 容量瓶:100 mL。

12.2.5 试验步骤

12.2.5.1 标准系列的配制

分别吸取酚标准使用溶液 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 和 5.00 mL 置于 7 个预先盛有少量纯水的 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。标准系列溶液中挥发酚类的质量浓度(以苯酚计)分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、30.0 $\mu\text{g/L}$ 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 。

12.2.5.2 仪器操作

参考仪器说明书,输入系统参数,确定分析条件,并将工作条件调整至测挥发酚类最佳状态。仪器参考条件见表 13。

表 13 仪器参考条件

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	加热温度稳定于 150 ℃±1 ℃	无泄漏,试剂流动平稳	基线平直

12.2.5.3 测定

流路系统稳定后,依次测定标准系列及样品。测定样品时,如已知有余氯存在,需除去余氯的干扰。取 50 mL 待测水样,加入 0.5 mL 硫酸亚铁铵溶液($\rho[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1.1 \text{ g/L}$)混匀后测定。

注:所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时,可酌情改变上述测量范围。

12.2.5.4 干扰与排除

芳香胺、硫化物、氧化性物质、油和焦油等均干扰酚的测定。芳香胺在 pH 为 1.4 时可去除;硫化物在 pH 低于 2 时可通过酸化水样且搅拌、曝气去除;氯等氧化性物质可加入过量的硫酸亚铁铵去除;油和焦油可在分析之前通过三氯甲烷(CHCl_3)萃取去除。

12.2.6 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挥发酚类的质量浓度(mg/L,以苯酚计)。

12.2.7 精密度与准确度

4 个实验室测定两种质量浓度的人工合成水样,其相对标准偏差为 2.3%~6.3%,回收率为 89.0%~104%。

12.3 连续流动法

12.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 1.8 $\mu\text{g/L}$ 挥发酚类(以苯酚计)。

本方法仅用于生活饮用水中挥发酚类的测定。

12.3.2 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。在酸化条件下,样品通过在线蒸馏,释放出的酚在有碱性铁氰化钾氧化剂存在的溶液中,与 4-氨基安替比林反应,生成红色的络合物,然后进入 50 mm 流通池中在 505 nm 处进行比色测定。

12.3.3 试剂

12.3.3.1 曲拉通 X-100(Triton X-100,辛基苯基聚氧乙烯醚)溶液(1+1):分别取 50 mL 曲拉通 X-100($\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$)和 50 mL 无水乙醇,混匀备用。

12.3.3.2 盐酸溶液[$c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$]:吸取 8.3 mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$)溶于纯水中并稀释至 100 mL。

12.3.3.3 蒸馏试剂:吸取 160 mL 磷酸($\rho_{20} = 1.71 \text{ g/mL}$)溶于纯水中并稀释至 1 000 mL。

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

12.3.3.5 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。过滤后使用。

12.3.3.6 铁氰化钾溶液($\rho[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]=1.5 \text{ g/L}$):称取 0.3 g 铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶于 200 mL 储备缓冲液中,加入 2 mL 曲拉通 X-100 溶液(1+1),混匀。经 0.45 μm 滤膜过滤后使用。

注:使用铁氰化钾的优级纯试剂,有利于基线稳定及降低噪声。

12.3.3.7 4-氨基安替比林溶液($\rho(4\text{-AAP}, \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O})=1.0 \text{ g/L}$):称取 0.2 g 4-氨基安替比林($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)溶于 200 mL 储备缓冲液,加入 2 mL 曲拉通 X-100 溶液(1+1),混匀。经 0.45 μm 滤膜过滤后使用。

注:使用 4-氨基安替比林的优级纯或纯度更高的试剂,有利于基线稳定及降低噪声。

12.3.3.8 氢氧化钠溶液($c(\text{NaOH})=0.01 \text{ mol/L}$):称取 0.4 g 氢氧化钠,溶于 800 mL 纯水中,冷却后稀释至 1 000 mL,保存于密封的容器中。

12.3.3.9 挥发酚标准储备溶液($\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=500 \text{ mg/L}$):称取 0.500 g 苯酚于 500 mL 纯水中,完全溶解后,加入 5 mL 浓盐酸作保护,定容至 1 000 mL。

12.3.3.10 挥发酚标准中间储备溶液($\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=5 \text{ mg/L}$):吸取 1.0 mL 挥发酚标准储备溶液($\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=500 \text{ mg/L}$)于 100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液($c(\text{NaOH})=0.01 \text{ mol/L}$)定容至 100 mL。

12.3.3.11 挥发酚标准使用溶液($\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=0.2 \text{ mg/L}$):吸取 10 mL 挥发酚标准中间储备溶液($\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=5 \text{ mg/L}$)于 250 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液($c(\text{NaOH})=0.01 \text{ mol/L}$)定容至 250 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。

12.3.4 仪器设备

12.3.4.1 连续流动分析仪:自动进样器、多通道蠕动泵、挥发酚类反应单元和蒸馏模块、比色检测器、数据处理系统。

12.3.4.2 天平:分辨力不低于 0.000 1 g。

12.3.4.3 容量瓶:100 mL。

12.3.4.4 滤膜:0.45 μm 。

12.3.5 试验步骤

12.3.5.1 标准系列的制备

分别吸取挥发酚标准使用溶液($\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=0.2 \text{ mg/L}$)0 mL、0.9 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、25.0 mL、50 mL 和 100 mL 置于 8 个 100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液($c(\text{NaOH})=0.01 \text{ mol/L}$)稀释至刻度。其质量浓度分别为:0 $\mu\text{g/L}$ 、1.8 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 。

12.3.5.2 仪器操作

按照仪器说明书流程图安装挥发酚模块,依次将管路放入对应的试剂瓶中,并按照给出的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 14。

表 14 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 145 ℃±2 ℃	无泄漏,气泡规则,试剂流动平稳	基线平直

12.3.5.3 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,本方法使用 50 mm 比色池,进行样品及质控样品等的测定。

注:所列参考条件受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时,可酌情改变上述测量条件。

12.3.5.4 干扰与排除

12.3.5.4.1 干扰主要来自余氯,去除余氯可以加少量抗坏血酸。

12.3.5.4.2 试剂干扰主要是铁氰化钾和 4-氨基安替比林,纯度和颜色干扰,尽量采用级别高的试剂。每天过滤铁氰化钾,不可多加,棕色瓶存放。

12.3.5.4.3 配制试剂和清洗的水需要使用无酚水,用玻璃瓶装。

12.3.6 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一一对照,自动绘制校准曲线,用线性回归方程来计算样品中挥发酚类的质量浓度($\mu\text{g/L}$,以苯酚计)。

12.3.7 精密度和准确度

4 个实验室测定含挥发酚类 10.0 $\mu\text{g/L}$ ~180.0 $\mu\text{g/L}$ (以苯酚计)的水样,重复测定 6 次,其相对标准偏差为 0.1%~1.9%。测定含挥发酚类 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~12.0 $\mu\text{g/L}$ (以苯酚计)的水样,测得回收率为 95.1%~101%。

13 阴离子合成洗涤剂

13.1 亚甲基蓝分光光度法

13.1.1 最低检测质量浓度

本方法用十二烷基苯磺酸钠作为标准,水样中阴离子合成洗涤剂最低检测质量为 5 μg 。若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.050 mg/L。

能与亚甲基蓝反应的物质对本方法均有干扰。酚、有机硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐以及大量氯化物(2 000 mg)、硝酸盐(5 000 mg)、硫氰酸盐等均可使结果偏高。

13.1.2 原理

亚甲基蓝染料在水溶液中与阴离子合成洗涤剂形成易被有机溶剂萃取的蓝色化合物。未反应的亚甲基蓝则仍留在水溶液中。根据有机相蓝色的强度,测定阴离子合成洗涤剂的含量。

13.1.3 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 规定的二级水。

13.1.3.1 三氯甲烷。

13.1.3.2 亚甲基蓝溶液 $[\rho(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=0.03 \text{ g/L}]$:称取 30 mg 三水合亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于 500 mL 纯水中,加入 6.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)及 50 g 一水合磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),溶解后用纯水稀释至 1 000 mL。

13.1.3.3 洗涤液:取 6.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)及 50 g 磷酸二氢钠,溶于纯水中,并稀释至 1 000 mL。

13.1.3.4 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

13.1.3.5 硫酸溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}]$:取 1.4 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)加入纯水中,并稀释至 100 mL。

13.1.3.6 十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液 $[\rho(\text{DBS})=1 \text{ mg/mL}]$:称取 0.500 g 十二烷基苯磺酸钠($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_2\text{S}$,简称 DBS),溶于纯水中,定容至 500 mL,或使用有证标准物质。

十二烷基苯磺酸钠标准溶液需用纯品配制。如无纯品,可用市售阴离子型洗衣粉提纯。方法如下:

将洗衣粉用热的乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 处理,滤去不溶物。再将滤液加热挥发去除部分乙醇,过滤,弃去滤液。将滤渣再溶于少量热的乙醇中,过滤,如此重复 3 次。然后于十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液中加入等体积的纯水,用相当于溶液三分之一体积的石油醚(沸程 30 ℃~60 ℃)萃取,分离出石油醚相,按同样步骤连续用石油醚洗涤 5 次,弃去石油醚。最后将十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液蒸发至干,在 105 ℃烘烤,得到白色或淡黄色固体,即为纯品。

13.1.3.7 十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液 $[\rho(\text{DBS})=10 \mu\text{g/mL}]$:取十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液 $[\rho(\text{DBS})=1 \text{ mg/mL}]$ 10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用纯水定容。

13.1.3.8 酚酞溶液 $[\rho(\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4)=1 \text{ g/L}]$:称取 0.1 g 酚酞($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$),溶于乙醇溶液(1+1)中,并稀释至 100 mL。

13.1.4 仪器设备

13.1.4.1 分光光度计。

13.1.4.2 比色管:25 mL。

13.1.4.3 分液漏斗:125 mL。

13.1.5 试验步骤

13.1.5.1 吸取 50.0 mL 水样,置于 125 mL 分液漏斗中(若水样中阴离子合成洗涤剂小于 5 μg ,应增加水样体积。此时标准系列的体积也应一致;若大于 100 μg 时,取适量水样,稀释至 50 mL)。

13.1.5.2 另取 125 mL 分液漏斗 7 个,分别加入十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液 $[\rho(\text{DBS})=10 \mu\text{g/mL}]$ 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL,用纯水稀释至 50 mL。

13.1.5.3 向水样和标准系列中各加 3 滴酚酞溶液,逐滴加入氢氧化钠溶液(40 g/L),使水样呈碱性。然后再逐滴加入硫酸溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}]$,使红色刚褪去。加入 5 mL 三氯甲烷及 10 mL 亚甲基蓝溶液,猛烈振摇半分钟,放置分层。若水相中蓝色耗尽,则应另取少量水样重新测定。

13.1.5.4 将三氯甲烷相放入第二套分液漏斗中。

13.1.5.5 向第二套分液漏斗中加入 25 mL 洗涤液,猛烈振摇半分钟,静置分层。

13.1.5.6 在分液漏斗颈管内,塞入少许洁净的玻璃棉滤除水珠,将三氯甲烷缓缓放入 25 mL 比色管中。

13.1.5.7 各加 5 mL 三氯甲烷于分液漏斗中,振荡并放置分层后,合并三氯甲烷相于 25 mL 比色管中,同样再操作一次。最后用三氯甲烷稀释到刻度。

13.1.5.8 于 650 nm 波长,用 3 cm 比色皿,以三氯甲烷作参比,测量吸光度。

13.1.5.9 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中十二烷基苯磺酸钠的质量。

13.1.6 试验数据处理

按式(18)计算水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度:

$$\rho(\text{DBS}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中：

$\rho(\text{DBS})$ ——水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从工作曲线上查得十二烷基苯磺酸钠的质量,单位为微克(μg)；

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

13.1.7 精密度和准确度

用纯水配制不同质量浓度的十二烷基苯磺酸钠溶液(0.1 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.9 mg/L),各测6次,相对标准偏差分别为1.6%、0.6%、0.8%、0.7%。分别用河水、井水、自来水作回收试验,回收率范围为100%~105%,平均回收率为103%。

13.2 二氮杂菲萃取分光光度法

13.2.1 最低检测质量浓度

本方法用十二烷基苯磺酸钠作为标准,水样中阴离子合成洗涤剂最低检测质量为2.5 μg 。若取100 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.025 mg/L。

生活饮用水及其水源水中常见的共存物质对本方法无干扰： Ca^{2+} 、 NO_3^- (400 mg/L)、 SO_4^{2-} (100 mg/L)、 Mg^{2+} (70 mg/L)、 NO_2^- (17 mg/L)、 PO_4^{3-} (10 mg/L)、 F^- (7 mg/L)、 SCN^- (5 mg/L)、 Mn^{2+} 、 Cl_2 (1 mg/L)、 Cu^{2+} (0.1 mg/L)。阳离子表面活性剂质量浓度为0.1 mg/L时,会产生误差为-28.4%的严重干扰。

13.2.2 原理

水中阴离子合成洗涤剂与Ferroin(Fe^{2+} 与二氮杂菲形成的配合物)形成离子缔合物,可被三氯甲烷萃取,于510 nm波长下测定吸光度。

13.2.3 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规定的二级水。

13.2.3.1 三氯甲烷。

13.2.3.2 二氮杂菲溶液(2 g/L):称取0.2 g一水合二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,又名邻菲罗啉),溶于纯水中,加2滴盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$),并用纯水稀释至100 mL。

13.2.3.3 乙酸铵缓冲溶液:称取250 g乙酸铵($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$),溶于150 mL纯水中,加入700 mL冰乙酸($\rho_{20} = 1.06 \text{ g/mL}$),混匀。

13.2.3.4 盐酸羟胺-亚铁溶液:称取10 g盐酸羟胺,加0.211 g六水合硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于纯水中,并稀释至100 mL。

13.2.3.5 十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准使用溶液 $[\rho(\text{DBS}) = 10 \mu\text{g/mL}]$ 。

13.2.4 仪器设备

13.2.4.1 分液漏斗:250 mL。

13.2.4.2 分光光度计。

13.2.5 试验步骤

13.2.5.1 吸取100 mL水样于250 mL分液漏斗中。另取250 mL分液漏斗8只,各加入50 mL纯

水,再分别加入十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准使用溶液 $[\rho(\text{DBS})=10\ \mu\text{g}/\text{mL}]$ 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL和5.00 mL,加纯水至100 mL,质量浓度分别为:0 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L、0.400 mg/L、0.500 mg/L。

13.2.5.2 于水样及标准系列中各加2 mL二氮杂菲溶液(2 g/L)、10 mL乙酸铵缓冲溶液、1.0 mL盐酸羟胺-亚铁溶液和10 mL三氯甲烷(每加入一种试剂均需摇匀),萃取振摇2 min,静置分层,于分液漏斗颈部塞入一小团脱脂棉,分出三氯甲烷相于干燥的10 mL比色管中,供测定。

13.2.5.3 于510 nm波长,用3 cm比色皿,以三氯甲烷为参比,测量吸光度。

13.2.5.4 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中阴离子合成洗涤剂的质量。

13.2.6 试验数据处理

按式(19)计算水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度:

$$\rho(\text{DBS}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

$\rho(\text{DBS})$ ——水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量,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

8个实验室重复测定阴离子合成洗涤剂质量浓度为0.050 mg/L~0.400 mg/L,相对标准偏差为0.4%~13%。8个实验室分别用地表水、地下水、生活饮用水做回收试验,加入标准0.05 mg/L~0.50 mg/L,回收率范围为92%~110%,平均回收率为99.7%。

13.3 流动注射法

13.3.1 最低检测质量浓度

本方法用十二烷基苯磺酸钠作为标准,当检测光程为10 mm时,水样中阴离子合成洗涤剂最低检测质量浓度为0.050 mg/L。

13.3.2 原理

通过注入阀将样品注入到一个连续流动载流、无空气间隔的封闭反应模块中,载流携带样品中的阴离子合成洗涤剂与碱性亚甲基蓝溶液混合反应成离子络合物,该离子络合物可被三氯甲烷萃取,通过萃取模块分离有机相和水相。包含离子络合物的三氯甲烷再与酸性亚甲基蓝溶液混合,反萃取洗涤三氯甲烷,再次通过萃取模块分离有机相和水相。于波长650 nm处,对包含离子络合物的三氯甲烷进行比色分析,有机相的蓝色强度与阴离子合成洗涤剂的质量浓度成正比。

13.3.3 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,现用现备。除标准溶液外,其他溶液均用超声脱气。

13.3.3.1 氢氧化钠(NaOH)。

13.3.3.2 十水合四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

- 13.3.3.3 三水合亚甲基蓝($C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$),纯度 $\geq 98.5\%$ 。
- 13.3.3.4 二水合磷酸二氢钠($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$)。
- 13.3.3.5 硫酸(H_2SO_4 , $\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$),优级纯。
- 13.3.3.6 三氯甲烷($CHCl_3$);临用前超声脱气 10 min。
- 13.3.3.7 无水乙醇(C_2H_5OH)。
- 13.3.3.8 异丙醇(C_3H_8O)。
- 13.3.3.9 甲醛水溶液;质量分数为 35%~40%。
- 13.3.3.10 亚甲基蓝储备溶液(2 g/L):称取 0.2 g 三水合亚甲基蓝($C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$),溶于 50 mL 无水乙醇(C_2H_5OH),充分溶解后用纯水稀释至 100 mL。超声 10 min 确保充分溶解后,过 0.22 μm 微孔滤膜,储存于棕色试剂瓶中,于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏可保存 30 d。
- 13.3.3.11 酸性亚甲基蓝溶液:称取 56 g 二水合磷酸二氢钠($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$),溶于 600 mL 纯水中。充分溶解后加入 50 mL 无水乙醇(C_2H_5OH),加入 6.8 mL 硫酸(H_2SO_4 , $\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$),混匀后再加入 7.6 mL 亚甲基蓝储备溶液(2 g/L),用纯水稀释至 1 000 mL。储存于棕色试剂瓶中,于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏可保存 14 d。临用前过 0.22 μm 微孔滤膜,超声脱气 10 min。
- 13.3.3.12 碱性亚甲基蓝溶液:称取 0.34 g 氢氧化钠($NaOH$)和 1.6 g 十水合四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$),溶于 600 mL 纯水中。充分溶解后加入 36 mL 亚甲基蓝储备溶液(2 g/L)和 100 mL 无水乙醇(C_2H_5OH),用纯水稀释至 1 000 mL。储存于棕色试剂瓶中,于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏可保存 14 d。临用前过 0.22 μm 微孔滤膜,超声脱气 10 min。
- 13.3.3.13 载流:纯水,临用前超声脱气 10 min。
- 13.3.3.14 管路清洗液:取 20 mL 异丙醇(C_3H_8O)加入到纯水中,并稀释至 100 mL。
- 13.3.3.15 流通池清洗液:无水乙醇(C_2H_5OH)。
- 13.3.3.16 十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液[$\rho(\text{DBS})=1.00\text{ mg/mL}$];参见 13.1.3.6,或使用有证标准物质。
- 13.3.3.17 十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液[$\rho(\text{DBS})=10.0\text{ mg/L}$];准确吸取 1.00 mL 十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液[$\rho(\text{DBS})=1.00\text{ mg/mL}$]于容量瓶中,用纯水定容至 100 mL。于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏可保存 14 d。

注 1: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。

注 2:测试过程中使用的三氯甲烷、亚甲基蓝具有一定毒性,试验过程中做好安全防护工作。操作时按规定佩戴防护器具并在通风橱内进行,避免接触皮肤。检测后的残渣废液按规定安全处理。

注 3:所有试验玻璃器皿保证洁净,不使用合成洗涤剂清洗。临用前用硫酸溶液(1+9)浸泡,再用纯水清洗干净。

13.3.4 仪器设备

13.3.4.1 流动注射分析仪:阴离子合成洗涤剂分析模块、10 mm 比色池、650 nm 滤光片、自动进样器、多通道蠕动泵、工作站和数据处理系统。

13.3.4.2 天平:分辨力不低于 0.000 1 g。

13.3.4.3 超声波清洗器。

13.3.5 样品

13.3.5.1 样品采集。样品采集所用玻璃器皿不宜用合成洗涤剂清洗。

13.3.5.2 样品保存。样品采集后宜在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,保存时间为 24 h。当保存时间超过 24 h 时,将甲醛水溶液(质量分数为 35%~40%)作为保存剂,加入量为水样体积的 1%,保存时间为 7 d。

13.3.5.3 样品处理。可用滤纸过滤或离心处理浑浊水样。

13.3.6 试验步骤

13.3.6.1 标准系列的制备

准确吸取十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液 [$\rho(\text{DBS}) = 10.0 \text{ mg/L}$] 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL, 依次加入到 6 个 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。标准系列中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度分别为 0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。每批样品分析均绘制标准曲线。

13.3.6.2 仪器操作

13.3.6.2.1 参考仪器说明书, 安装阴离子合成洗涤剂分析模块, 设定仪器参数, 将工作条件调整至最佳状态。仪器参考测试参数见表 15。

13.3.6.2.2 三氯甲烷泵管注入三氯甲烷, 其他泵管注入纯水, 检查整个流路系统的密封性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后, 所有泵管注入对应试剂, 并确认进入检测器为三氯甲烷有机相, 水相不能进入检测器。待基线再次稳定后可自动进样进行测定。

13.3.6.2.3 仪器使用前后按照说明书对管路进行必要的清洗。

表 15 仪器参考测试参数

周期时间/s	洗针时间/s	注射时间/s	进样时间/s	出峰时间/s	进载时间/s	到阀时间/s	峰宽/s
200	50	50	80	100	80	80	180

注: 不同品牌或型号仪器的测试参数有所不同, 可根据实际情况进行调整。

13.3.6.3 测定

13.3.6.3.1 分别往样品杯中加入标准系列溶液和待测样品, 依次测定。以峰面积信号值为纵坐标, 对应的阴离子合成洗涤剂质量浓度为横坐标, 仪器自动绘制标准曲线并计算样品含量。

13.3.6.3.2 若样品含量超出标准曲线线性范围, 则样品稀释后进样。

13.3.6.4 干扰及控制

水中阴离子合成洗涤剂测试的基质干扰物质主要有以下几种: 钙离子、酚盐、阳离子及硝酸盐等。当试样溶液中含有大量钙离子、酚盐及硝酸盐等时, 多种离子的干扰会比较严重, 须进行干扰消除。钙镁离子浓度较高的水样, 可预先用离子交换树脂处理, 并向样品中加入过量的焦磷酸钠(3 mmol/L), 焦磷酸钠可与钙离子络合, 从而消除钙离子的干扰。在实际样品测定中, 该干扰消除法可消除大部分样品中金属离子的干扰, 使得检测结果更接近真实值。试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物会干扰目标化合物的测定, 采用全程序空白及实验室试剂空白控制试验过程中的污染。

13.3.7 试验数据处理

按式(20)计算水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度:

$$\rho(\text{DBS}) = \rho_1(\text{DBS}) \times f \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

$\rho(\text{DBS})$ ——水样中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

$\rho_1(\text{DBS})$ ——由标准曲线得到的阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度, 单位为

毫克每升(mg/L);
 f ——稀释倍数。

13.3.8 精密度和准确度

6个实验室分别用水源水、生活饮用水进行低、中、高加标试验,重复测定6次。水源水中阴离子合成洗涤剂测定结果相对标准偏差为0.33%~3.1%,回收率为87.8%~106%;生活饮用水相对标准偏差为0.32%~2.9%,回收率为82.0%~107%。

13.4 连续流动法

13.4.1 最低检测质量浓度

本方法用十二烷基苯磺酸钠作为标准,当检测光程为10 mm时,水样中阴离子合成洗涤剂最低检测质量浓度为0.050 mg/L。

13.4.2 原理

连续流动分析方法是利用连续流动分析仪,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。

在水溶液中,阴离子合成洗涤剂和亚甲基蓝反应生成蓝色络合物,统称为亚甲基蓝活性物质(Methylene Blue Active Substance, MBAS),该化合物被萃取到三氯甲烷中并由相分离器分离,三氯甲烷相被酸性亚甲基蓝洗涤以除去干扰物质并在第二个相分离器中被再次分离。其色度与浓度成正比,在650/660 nm处用10 mm比色池测量其信号值。

13.4.3 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GB/T 6682规定的一级水,现用现备。除标准溶液外,其他溶液均用超声脱气。

13.4.3.1 氢氧化钠(NaOH)。

13.4.3.2 十水合四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

13.4.3.3 三水合亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),纯度 $\geq 98.5\%$ 。

13.4.3.4 十水合焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),纯度 $\geq 99\%$ 。

13.4.3.5 三氯甲烷(CHCl_3),临用前超声脱气10 min。

13.4.3.6 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

13.4.3.7 硫酸(H_2SO_4), $\rho_{20} = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

13.4.3.8 甲醛水溶液;质量分数为35%~40%。

13.4.3.9 硼酸盐溶液:称取10 g四硼酸钠和2 g氢氧化钠溶于800 mL纯水中,定容至1 000 mL,溶液稳定使用7 d。

13.4.3.10 硫酸溶液(1+99):缓慢将5 mL浓硫酸加入到400 mL纯水中,冷却至室温后用纯水定容到500 mL。

13.4.3.11 亚甲基蓝储备溶液(0.25 g/L):称取0.05 g亚甲基蓝溶解于200 mL纯水中,超声10 min确保充分溶解后,0.22 μm 微孔滤膜过滤,滤液储存于棕色试剂瓶中,于0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏可保存30 d。

13.4.3.12 亚甲基蓝缓冲溶液:移取20 mL亚甲基蓝溶液和100 mL硼酸盐溶液混匀后用三氯甲烷进行洗涤,弃去三氯甲烷并用新的三氯甲烷反复洗涤,直至三氯甲烷层中没有蓝色或红色为止(通常需要2次~3次)。储存于棕色试剂瓶中,于0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏可保存30 d。临用前过0.22 μm 微孔滤膜,超声脱气10 min。

13.4.3.13 碱性亚甲基蓝溶液：移取 60 mL 亚甲基蓝缓冲溶液于容量瓶中，用硼酸盐溶液定容至 200 mL，加入 20 mL 乙醇，混匀。0℃~4℃ 冷藏保存，溶液可稳定使用 7 d。临用前过 0.22 μm 微孔滤膜，超声脱气 10 min。

13.4.3.14 酸性亚甲基蓝溶液：移取 2 mL 亚甲基蓝溶液于容量瓶中，加入到 150 mL 纯水中，缓慢加入 1 mL 硫酸溶液(1+99)，定容至 200 mL 后加入 80 mL 乙醇后混匀。0℃~4℃ 冷藏保存，溶液可稳定使用 7 d。临用前过 0.22 μm 微孔滤膜，超声脱气 10 min。

13.4.3.15 十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准储备溶液[$\rho(\text{DBS}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]：参见 13.1.3.6，或使用有证标准物质。

13.4.3.16 十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液[$\rho(\text{DBS}) = 10.0 \text{ mg/L}$]：准确吸取 1.00 mL 十二烷基苯磺酸钠(DBS)标准储备溶液[$\rho(\text{DBS}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]，用纯水定容至 100 mL，混匀，此溶液中 DBS 质量浓度为 10.0 mg/L。于 0℃~4℃ 冷藏可保存 14 d。

注 1：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。

注 2：测试过程中使用的三氯甲烷、亚甲基蓝具有一定毒性，试验过程中做好安全防护工作。操作时按规定佩戴防护器具并在通风橱内进行，避免接触皮肤。检测后的残渣废液按规定安全处理。

注 3：所有的试验玻璃器皿保证洁净，不使用合成洗涤剂清洗。临用前可用硫酸溶液(1+9)浸泡，再用纯水清洗干净。

13.4.4 仪器设备

13.4.4.1 连续流动分析仪：自动进样器，阴离子合成洗涤剂分析单元(即化学反应模块，由相分离器、多道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈等组成)，检测单元(检测单元可配备 10 mm 比色池，阴离子合成洗涤剂检测配备 650/660 nm 滤光片)，数据处理单元及相应附件。

13.4.4.2 天平：分辨力不低于 0.000 1 g。

13.4.4.3 pH 计。

13.4.4.4 超声波清洗器。

13.4.5 样品

13.4.5.1 样品采集。采样前用纯水清洗所有接触样品的器皿。玻璃器皿不宜用合成洗涤剂清洗。

13.4.5.2 样品保存。样品采集后宜在 0℃~4℃ 冷藏保存，保存时间为 24 h。当保存时间超过 24 h 时，将甲醛水溶液(质量分数为 35%~40%)作为保存剂，加入量为水样体积的 1%，保存时间为 7 d。

13.4.6 试验步骤

13.4.6.1 仪器调试

连接仪器管路后，启动仪器和进样器，运行软件，设定工作参数，检查分析流路的密闭性和液体流动的顺畅性，在分析前对仪器进行调谐和基线校准，以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。

13.4.6.2 标准曲线的绘制

分别准确吸取十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液[$\rho(\text{DBS}) = 10.0 \text{ mg/L}$]0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 和 10.0 mL，加入 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度线。此标准系列的质量浓度分别为 0 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.600 mg/L、0.800 mg/L 和 1.000 mg/L，现用现配。

标准溶液配制和样品前处理时应使用分析纯或以上等级试剂。每批样品分析均应绘制标准曲线。

13.4.6.3 样品分析

调整仪器使其进入可测试状态，将样品编号或名称输入样品列表，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)。然后将无色澄清无干扰的样品或经消除干扰后的样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上,按照与绘制校准曲线相同的条件,进行样品的测定。

按编排好的程序开始运行,包括标准曲线、基线校正、带过校正、漂移校正、样品测定等,软件按峰高和质量浓度值自动绘制标准曲线并计算样品含量。

若样品含量超出标准曲线线性范围,可稀释后进样。

13.4.6.4 干扰及控制

生活饮用水中阴离子合成洗涤剂测试的基质干扰物质主要有以下几种:钙离子、酚盐、阳离子及硝酸盐等。当试样溶液中含有钙离子、酚盐及硝酸盐等时,多种离子的干扰会比较严重,应进行干扰消除。钙镁离子浓度较高的水样,可预先用离子交换树脂处理,并向样品中加入过量的焦磷酸钠(3 mmol/L),焦磷酸钠可与钙离子络合,从而消除钙离子的干扰。在实际样品测定中,该干扰消除法可消除大部分样品中金属离子的干扰,使得检测结果更接近真实值。试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物会干扰目标化合物的测定,采用全程序空白及实验室试剂空白控制试验过程中的污染。

13.4.7 试验数据处理

样品中阴离子合成洗涤剂的含量(mg/L)按照式(21)进行计算:

$$\rho(\text{DBS}) = \rho_1(\text{DBS}) \times f \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

$\rho(\text{DBS})$ ——样品中阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$\rho_1(\text{DBS})$ ——由标准曲线得到的阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

f ——稀释倍数。

13.4.8 精密度和准确度

本方法测定末梢水中阴离子合成洗涤剂,6 个实验室测试方法精密度为 0.6%~6.5%,6 个实验室通过加标回收试验测试方法准确度为 82.3%~107%。本方法测定地表水(水源水)中阴离子合成洗涤剂,6 个实验室测试方法精密度为 2.2%~8.7%,6 个实验室通过加标回收试验测试方法准确度为 81.6%~112%。