



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.6—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法 金属指标

Standard examination methods for drinking water—
Metal parameters

2006-12-29 发布

2007-07-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 铝	1
2 铁	12
3 锰	14
4 铜	17
5 锌	26
6 砷	30
7 硒	36
8 汞	43
9 镉	48
10 铬(六价)	53
11 铅	54
12 银	60
13 钼	62
14 钴	63
15 镍	65
16 钡	66
17 钛	67
18 钒	70
19 铋	71
20 铍	74
21 铊	77
22 钠	79
23 锡	82
24 四乙基铅	86

前 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》分为以下部分：

- 总则；
- 水样的采集和保存；
- 水质分析质量控制；
- 感官性状和物理指标；
- 无机非金属指标；
- 金属指标；
- 有机物综合指标；
- 有机物指标；
- 农药指标；
- 消毒副产物指标；
- 消毒剂指标；
- 微生物指标；
- 放射性指标。

本标准代替 GB/T 5750—1985 第二篇中的铁、锰、铜、锌、砷、镉、铬(六价)、铅、银。

本标准与 GB/T 5750—1985 相比主要变化如下：

- 依据 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》与 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》调整了结构；
- 依据国家标准的要求修改了量和计量单位；
- 当量浓度改成摩尔浓度(氧化还原部分仍保留当量浓度)；
- 质量浓度表示符号由 C 改成 ρ ，含量表示符号由 M 改成 m ；
- 增加了铝、硒、汞、钼、钴、镍、钡、钛、钒、锑、铍、铊、钠、锡、四乙基铅 15 项指标的 43 个检验方法；
- 修订了砷的检验方法。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本标准参加起草单位：江苏省疾病预防控制中心、唐山市疾病预防控制中心、重庆市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、辽宁省疾病预防控制中心、广州市疾病预防控制中心、武汉市疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、山东省疾病预防控制中心、哈尔滨市疾病预防控制中心、湖南省疾病预防控制中心、四川省疾病预防控制中心、成都市疾病预防控制中心、北京市自来水公司、湖北省疾病预防控制中心、鞍山市疾病预防控制中心、福建省疾病预防控制中心、沈阳市疾病预防控制中心、陕西省疾病预防控制中心、郑州市疾病预防控制中心、泰州市疾病预防控制中心、扬州市疾病预防控制中心、黑龙江省疾病预防控制中心、河北省疾病预防控制中心、甘肃省疾病预防控制中心、四川大学华西公共卫生学院、哈尔滨医科大学公共卫生学院。

本标准主要起草人：金银龙、鄂学礼、陈亚妍、张岚、陈昌杰、陈守建、邢大荣、王正虹、魏建荣、杨业、张宏陶、艾有年、庄丽、姜树秋、卢玉棋、周明乐。

本标准参加起草人：刘丽萍、林少彬、赵月朝、王红伟、李崇福、周雅茹、郭瑞娣、张霞、陈斌生、冯家力、王金星、黄淑英、朱民、陆幽芳、江夕夫、吴玉珍、莫定琪、徐素梅、邓明智、刘瑞华、徐天源、

GB/T 5750.6—2006

王冀春、吴长瑛、吴晓芳、郑俊荣、冯赛、姜颖虹、徐兰、李文贵、王秀凡、丁亮、曾素芳、夏芳、刘桂枝、张妮娜、张勐、梁旭霞、余波、刁春霞、姜友富、张剑峰、华正罡、杨瑞春、谈桂权、刘毅刚、田佩瑶、聂莉、王坚民、杨阳、潘振球、李国华。

本标准于 1985 年 8 月首次发布,本次为第一次修订。

生活饮用水标准检验方法

金属指标

1 铝

1.1 铬天青 S 分光光度法

1.1.1 范围

本标准规定了用铬天青 S 分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铝。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铝的测定。

本法的最低检测质量为 0.20 μg ，若取 25 mL 水样，则最低检测质量浓度为 0.008 mg/L。

水中铜、锰及铁干扰测定。1 mL 抗坏血酸(100 g/L)可消除 25 μg 铜、30 μg 锰的干扰。2 mL 巯基乙醇酸(10 g/L)可消除 25 μg 铁的干扰。

1.1.2 原理

在 pH6.7~7.0 范围内，铝在聚乙二醇辛基苯醚(OP)和溴代十六烷基吡啶(CPB)的存在下与铬天青 S 反应生成蓝绿色的四元胶束，比色定量。

1.1.3 试剂

1.1.3.1 铬天青 S 溶液(1 g/L)：称取 0.1 g 铬天青 S($\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_9\text{SCl}_2\text{Na}_3$)溶于 100 mL 乙醇溶液(1+1)中，混匀。

1.1.3.2 乳化剂 OP 溶液(3+100)：吸取 3.0 mL 乳化剂 OP 溶于 100 mL 纯水中。

1.1.3.3 溴代十六烷基吡啶(简称 CPB)溶液(3 g/L)：称取 0.6 g CPB($\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{BrN}$)溶于 30 mL 乙醇 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]中，加水稀释至 200 mL。

1.1.3.4 乙二胺-盐酸缓冲液(pH6.7~7.0)：取无水乙二胺($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)100 mL，加纯水 200 mL，冷却后缓缓加入 190 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)，混匀，若 pH 大于 7 或 pH 小于 6 时可分别添加盐酸或乙二胺溶液(1+2)用酸度计进行调节。

1.1.3.5 氨水(1+6)。

1.1.3.6 硝酸溶液 [$c(\text{HNO}_3)=0.5\text{ mol/L}$]。

1.1.3.7 铝标准储备溶液 [$\rho(\text{Al})=1\text{ mg/mL}$]：称取 8.792 g 硫酸铝钾 [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$]溶于纯水中，定容至 500 mL，或称取 0.500 g 纯金属铝片，溶于 10 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)中，于 500 mL 容量瓶中加入纯水定容。贮存于聚四氟乙烯或聚乙烯瓶中。

1.1.3.8 铝标准使用溶液 [$\rho(\text{Al})=1\text{ }\mu\text{g/mL}$]：临用时用铝标准储备溶液(1.1.3.7)稀释而成。

1.1.3.9 对硝基酚乙醇溶液(1.0 g/L)：称取 0.1 g 对硝基酚，溶于 100 mL 乙醇 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]中。

1.1.4 仪器

1.1.4.1 具塞比色管：50 mL，使用前需经硝酸(1+9)浸泡除铝。

1.1.4.2 酸度计。

1.1.4.3 分光光度计。

1.1.5 分析步骤

1.1.5.1 取水样 25.0 mL 于 50 mL 具塞比色管中。

1.1.5.2 另取 50 mL 比色管 8 支，分别加入铝标准使用溶液(1.1.3.8)0 mL, 0.20 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL 和 5.00 mL，加纯水至 25 mL。

1.1.5.3 向各管滴加 1 滴对硝基酚溶液(1.1.3.9),混匀,滴加氨水(1.1.3.5)至浅黄色,加硝酸溶液(1.1.3.6)至黄色消失,再多加 2 滴。

1.1.5.4 加 3.0 mL 铬天青 S 溶液(1.1.3.1),混匀后加 1.0 mL 乳化剂 OP 溶液(1.1.3.2),2.0 mL CPB 溶液(1.1.3.3),3.0 mL 缓冲液(1.1.3.4),加纯水稀释至 50 mL,混匀,放置 30 min。

1.1.5.5 于 620 nm 波长处,用 2 cm 比色皿以试剂空白为参比,测量吸光度。

1.1.5.6 绘制标准曲线,从曲线上查出水样管中铝的质量。

注:水中含有铜或锰时,加 1 mL 抗坏血酸溶液(100 g/L),可消除 25 μg 铜、30 μg 锰的干扰。水中含铁时,加 2 mL 巯基乙醇酸溶液(10 g/L),可消除 25 μg Fe 的干扰。

1.1.6 计算

水样中铝的质量浓度计算见式(1):

$$\rho(\text{Al}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$\rho(\text{Al})$ ——水样中铝的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线查得水样管中铝的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

1.1.7 精密度和准确度

5 个实验室对浓度为 20 μg/L 和 160 μg/L 的水样进行测定,相对标准偏差均小于 5%,回收率为 94%~106%。

1.2 水杨基荧光酮-氟代十六烷基吡啶分光光度法

1.2.1 范围

本标准规定了用分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铝。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铝的测定。

本法最低检测质量为 0.2 μg,若取 10 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

生活饮用水中常见的离子在以下浓度(mg/L)不干扰测定:K⁺,20;Na⁺,500;Pb²⁺,1;Zn²⁺,1;Cd²⁺,0.5;Cu²⁺,1;Mn²⁺,1;Li⁺,2;Sr²⁺,5;Cr⁶⁺,0.04;SO₄²⁻,250;Cl⁻,300;NO₃⁻-N,50;NO₂⁻-N,1;在乙二醇双(氨乙基醚)四乙酸(EGTA)存在下 Ca²⁺,200 mg/L;Mg²⁺,100 mg/L 不干扰测定;在二氮杂菲存在下 Fe²⁺,0.3 mg/L 不干扰测定;磷酸氢二钾可隐蔽 0.4 mg/L Ti⁴⁺ 的干扰;Mo⁶⁺ 0.1 mg/L 以上严重干扰。除余氯的 Na₂S₂O₃ (7 mg/L~21 mg/L),二氮杂菲(0.1 g/L~0.4 g/L),EGTA(0.2 g/L)不干扰测定。

1.2.2 原理

水中铝离子与水杨基荧光酮及阳离子表面活性剂氟代十六烷基吡啶在 pH 5.2~6.8 范围内形成玫瑰红色三元络合物,可比色定量。

1.2.3 试剂

1.2.3.1 水杨基荧光酮溶液(0.2 g/L):称取水杨基荧光酮(2,3,7-三羟基-9-水杨基荧光酮-6, C₁₉H₁₂O₆)0.020 g,加入 25 mL 乙醇[φ(C₂H₅OH)=95%]及 1.6 mL 盐酸(ρ₂₀=1.19 g/mL),搅拌至溶解后加纯水至 100 mL。

1.2.3.2 氟化钠溶液(0.22 g/L):此液 1.00 mL 含 0.10 mgF⁻。

1.2.3.3 乙二醇双(氨乙基醚)四乙酸(C₁₄H₂₄N₂O₁₀,简称 EGTA)溶液(1 g/L):称取 0.1 g EGTA,加纯水约 80 mL,加热并不断搅拌至溶解,冷却后加纯水至 100 mL。

1.2.3.4 二氮杂菲溶液(2.5 g/L):称取 0.25 g 二氮杂菲加纯水 90 mL,加热并不断搅拌至溶解,冷却后加纯水至 100 mL。

1.2.3.5 除干扰混合液:临用前将 EGTA 溶液(1.2.3.3),二氮杂菲溶液(1.2.3.4)及氟化钠溶液

(1.2.3.2)以4+2+1体积比配制混合液。

1.2.3.6 缓冲液:称取六亚甲基四胺 16.4 g,用纯水溶解后加入 20 mL 三乙醇胺,80 mL 盐酸溶液(2 mol/L),加纯水至 500 mL。此液用酸度计测定并用盐酸溶液(2 mol/L)及六亚甲基四胺调 pH 至 6.2~6.3。

1.2.3.7 氯代十六烷基吡啶(简称 CPC)溶液(10 g/L):称取 1.0 g 氯代十六烷基吡啶,加入少量纯水搅拌成糊状,加纯水至 100 mL,轻轻搅拌并放置至全部溶解。此液在室温低于 20℃时可析出固形物。浸于热水中即可溶解,仍可继续使用。

1.2.3.8 铝标准使用溶液[$\rho(\text{Al})=1 \mu\text{g}/\text{mL}$]:见 1.1.3.8。

1.2.4 仪器

1.2.4.1 分光光度计。

1.2.4.2 具塞比色管:25 mL,使用前需经硝酸(1+9)浸泡除铝。

1.2.5 分析步骤

1.2.5.1 取 10.0 mL 水样于 25 mL 比色管中。

1.2.5.2 另取 0 mL,0.20 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL 和 3.00 mL 铝标准使用液(1.2.3.8)于 25 mL 比色管中并用纯水加至 10.0 mL。

1.2.5.3 于水样及标准系列中加入 3.5 mL 除干扰混合液(1.2.3.5)摇匀。加缓冲液(1.2.3.6) 5.0 mL,CPC 溶液(1.2.3.7) 1.0 mL,盖上比色管塞,上下轻轻颠倒数次(尽可能少产生泡沫以免影响定容),再加水杨基荧光酮溶液(1.2.3.1)1.0 mL,加纯水至 25 mL,摇匀。

1.2.5.4 20 min 后,于 560 nm 处,用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,测量吸光度。

1.2.5.5 绘制标准曲线并从曲线上查出水样中铝的质量。

1.2.6 计算

水样中铝的质量浓度计算见式(2):

$$\rho(\text{Al}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$\rho(\text{Al})$ ——水样中铝的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——由标准曲线查得铝的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

1.2.7 精密度和准确度

5 个试验室分别测定 0.02 mg/L 及 0.30 mg/L 铝各 7 次,相对标准偏差分别为 3.4%~13% 及 1.5%~5.2%。采用地下水及地面水进行加标回收试验,铝浓度为 0.02 mg/L 时($n=37$),回收率范围为 88%~120%,平均回收率分别为 94% 和 102%;当铝浓度为 0.2 mg/L 时($n=37$),回收率范围为 87%~107%,平均回收率为 94%~101%。

1.3 无火焰原子吸收分光光度法

1.3.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铝。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铝的测定。

本法最低检测质量为 0.2 ng,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

1.3.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,铝离子在石墨管内高温原子化。铝的基态原子吸收来自铝空心阴极灯发射的共振线,其吸收强度在一定范围内与铝浓度成正比。

1.3.3 试剂

1.3.3.1 铝标准储备溶液[$\rho(\text{Al})=1 \text{mg}/\text{mL}$]:见 1.1.3.7。

- 1.3.3.2 铝标准使用溶液[$\rho(\text{Al})=1 \mu\text{g}/\text{mL}$]:见 1.1.3.8。
- 1.3.3.3 硝酸镁溶液(50 g/L):称取 5 g 硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$](优级纯),加水溶解并定容至 100 mL。
- 1.3.3.4 过氧化氢溶液[$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$],优级纯。
- 1.3.3.5 氢氟酸($\rho_{20}=1.188 \text{ g}/\text{mL}$)。
- 1.3.3.6 氢氟酸溶液(1+1)。
- 1.3.3.7 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 1.3.3.8 钼溶液(60 g/L):称取 3 g 金属钼(99.99%)放入聚四氟乙烯塑料杯中,加入 10 mL 氢氟酸溶液(1.3.3.5),3 g 草酸(1.3.3.7)和 0.75 mL 过氧化氢溶液(1.3.3.4),在沙浴上小心加热至金属溶解,若反应太慢,可适量加入过氧化氢溶液(1.3.3.4),待溶解后加入 4 g 草酸(1.3.3.7)和约 30 mL 水,并稀释到 50 mL。保存于塑料瓶中。

1.3.4 仪器

- 1.3.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。
- 1.3.4.2 铝元素空心阴极灯。
- 1.3.4.3 氩气钢瓶。
- 1.3.4.4 微量加样器:20 μL 。
- 1.3.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。
- 1.3.4.6 涂钼石墨管的制备:将普通石墨管先用无水乙醇漂洗管的内、外面,取出在室温干燥后,将石墨管垂直浸入装有钼溶液(1.3.3.8)的聚四氟乙烯杯中,然后将杯移入电热真空减压干燥箱中,50 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$,减压 53 328.3 Pa~79 993.2 Pa 90 min,取出石墨管常温风干,放入 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 1 h。在通氩气 300 mL/min 保护下按下述温度程序处理:干燥 80 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 30 s,100 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 30 s,灰化 900 $^{\circ}\text{C}$ 60 s,原子化 2 700 $^{\circ}\text{C}$ 10 s。重复上述温度程序两次,即可得涂钼石墨管,在干燥器内保存。

1.3.5 仪器参数

仪器参数见表 1。

表 1 测定铝的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 / $^{\circ}\text{C}$	干燥时间 /s	灰化温度 / $^{\circ}\text{C}$	灰化时间 /s	原子化温度 / $^{\circ}\text{C}$	原子化时间 /s
Al	309.3	120	30	1 400	30	2 400	5

1.3.6 分析步骤

- 1.3.6.1 吸取铝标准使用溶液(1.3.3.2)0 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL 和 5.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内,分别加入硝酸镁溶液(1.3.3.3)1.0 mL,用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,分别配制成含 Al 0 ng/mL,10 ng/mL,20 ng/mL,30 ng/mL,40 ng/mL 和 50 ng/mL 的标准系列。
- 1.3.6.2 吸取 10.0 mL 水样,加入硝酸镁溶液(1.3.3.3)0.1 mL,同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入硝酸镁溶液(1.3.3.3)0.1 mL,作为空白。
- 1.3.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,记录吸收峰值或峰面积。

1.3.7 计算

水样中铝的质量浓度计算见式(3)。

$$\rho(\text{Al}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- $\rho(\text{Al})$ ——水样中铝的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
- ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中铝的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
- V ——测定样品体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL)。

1.4 电感耦合等离子体发射光谱法

1.4.1 范围

本标准规定了用电感耦合等离子体发射光谱(ICP/AES)法测定生活饮用水及其水源水中铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、铈、铊、钒和锌。

本法适用于生活饮用水及其水源水中的铝、锑、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、铈、铊、钒和锌含量的测定。

本法对各种元素的最低检测质量浓度、所用测量波长列于表2中。

表2 推荐的波长、最低检测质量浓度

元素	波长/nm	最低检测质量浓度/($\mu\text{g/L}$)	元素	波长/nm	最低检测质量浓度/($\mu\text{g/L}$)
铝	308.22	40	镁	279.08	13
锑	206.83	30	锰	257.61	0.5
砷	193.70	35	钼	202.03	8
钡	455.40	1	镍	231.60	6
铍	313.04	0.2	钾	766.49	20
硼	249.77	11	硒	196.03	50
镉	226.50	4	硅(SiO_2)	212.41	20
钙	317.93	11	银	328.07	13
铬	267.72	19	钠	589.00	5
钴	228.62	2.5	铈	407.77	0.5
铜	324.75	9	铊	190.86	40
铁	259.94	4.5	钒	292.40	5
铅	220.35	20	锌	213.86	1
锂	670.78	1			

1.4.2 原理

ICP源是由离子化的氩气流组成,氩气经电磁波为27.1 MHz射频磁场离子化。磁场通过一个绕在石英炬管上的水冷却线圈得以维持,离子化的气体被定义为等离子体。样品气溶胶是由一个合适的雾化器和雾室产生并通过安装在炬管上的进样管引入等离子体。样品气溶胶直接进入ICP源,温度大约为6 000 K~80 000 K。由于温度很高,样品分子几乎完全解离,从而大大降低了化学干扰。此外,等离子体的高温使原子发射更为有效,原子的高电离度减少了离子发射谱线。可以说ICP提供了一个典型的“细”光源,它没有自吸现象,除非样品浓度很高。许多元素的动态线性范围达4个~6个数量级。

ICP的高激活效率使许多元素有较低的最低检测质量浓度。这一特点与较宽的动态线性范围使金属多元素测定成为可能。ICP发出的光可聚集在单色器和复色器的入口狭缝,散射。用光电倍增管测定光谱强度时,精确调节出口狭缝可用于分离发射光谱部分。单色器一般用一个出口狭缝或光电倍增管,还可以使用计算机控制的示值读数系统同时监测所有检测的波长。这一方法提供了更大的波长范围,同时此方法也增大了样品量。

1.4.3 试剂

1.4.3.1 纯水:均为去离子蒸馏水。

1.4.3.2 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)。

1.4.3.3 硝酸溶液(2+98)。

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

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

1.4.3.6 氩气:高纯氩气。

1.4.4 仪器设备

1.4.4.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

1.4.4.2 超纯水制备仪。

1.4.5 分析步骤

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

1.4.5.2 标准系列的制备:吸取标准使用液,用硝酸(1.4.3.3)溶液配制铝、铈、砷、钡、铍、硼、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、锂、镁、锰、钼、镍、钾、硒、硅、银、钠、锶、铊、钒和锌混合标准0 mg/L,0.1 mg/L,0.5 mg/L,1.0 mg/L,1.5 mg/L,2.0 mg/L,5.0 mg/L。

1.4.5.3 标准系列的测定:开机,仪器达到最佳状态后。编制测定方法,测定标准系列,绘制标准曲线,计算回归方程。

1.4.5.4 样品的测定:取适量样品进行酸化(1.4.3.3),然后直接进样。

1.4.6 计算

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

1.4.7 干扰

1.4.7.1 光谱干扰

来自谱源的光发射产生的干扰要比关注的元素对净信号强度的贡献大。光谱干扰包括谱线直接重叠,强谱线的拓宽,复合原子-离子的连续发射,分子带发射,高浓度时元素发射产生的光散射。要避免谱线重叠可以选择适宜的分析波长。避免或减少其他光谱干扰,可用正确的背景校正。元素线区域波长扫描对于可能存在的光谱干扰和背景校正位置的选择都是有用的。要校正残存的光谱干扰可用经验决定校正系数和光谱制造厂家提供的计算机软件共同作用或用下面详述的方法。如果分析线不能准确分开,则经验校正方法不能用于扫描光谱仪系统。此外,如果使用复色器,因为检测器中没有通道设置,所以可以证明样品中某一元素光谱干扰的存在。要做到这一点,可分析浓度为100 mg/L的单一元素溶液,注意每个元素通道,干扰物质的浓度是否明显大于元素的仪器最低检测质量浓度。

1.4.7.2 非光谱干扰

1.4.7.2.1 物理干扰是指与样品雾化和迁移有关的影响。样品物理性质方面的变化,如粘度、表面张力,可引起较大的误差,这种情况一般发生在样品中酸含量为10%(体积)或所用的标准校准溶液酸含量小于等于5%,或溶解性固体大于1500 mg/L。无论何时遇到一个新的或不常见的样品基体,要用1.4.5步骤检测。物理干扰的存在一般通过稀释样品,使用基体匹配的标准校准溶液或标准加入法进行补偿。

溶解性固体含量高,则盐在雾化器气孔尖端上沉积,导致仪器基线漂移。可用潮湿的氩气使样品雾化,减少这一问题。使用质量流速控制器可以更好地控制氩气到雾化器的流速,提高仪器性能。

1.4.7.2.2 化学干扰是由分子化合物的形成,离子化效应和热化学效应引起的,它们与样品在等离子体中蒸发、原子化等有关。一般而言,这些影响是不显著的,可通过认真选择操作条件(入射功率、等离子体观察位置)来减小影响。化学干扰很大程度上依赖于样品基体和关注的元素,与物理干扰相似,可用基体匹配的标准或标准加入法予以补偿。

1.4.7.3 校正

1.4.7.3.1 空白校正:从每个样品值中减去与之有关部门的校准空白值,以校正基线漂移(所指的浓度值应包括正值和负值,以补偿正面和负面的基线漂移,确定用于空白校准的校正空白液未被记忆效应污染)。用方法空白分析的结果校正试剂污染,向适当的样品中分散方法空白,一次性减去试剂空白和基线漂移校正值。

1.4.7.3.2 稀释校正:如果样品在制备过程中倍稀释或浓缩,按式(4)把结果乘以稀释系数(DF):

$$DF = \frac{\text{最后的质量或体积}}{\text{开始的质量或体积}} \dots\dots\dots(4)$$

1.4.7.3.3 光谱干扰校正:用厂家提供的计算机软件校正光谱干扰或者用一种基于校正干扰系数的方法来校正光谱干扰。在同样品相近的条件下对浓度适当的单一元素储备液进行分析来测定干扰校正系数。除非每天的分析条件都相同或长期一致。每次测定样品时,其结果产生影响的干扰校正系数也要进行测定。从高纯的储备溶液计算干扰校正系数(K_{ij})见式(5)。

$$K_{ij} = \frac{\text{元素 } i \text{ 的表观浓度}}{\text{干扰元素 } j \text{ 的实际浓度}} \dots\dots\dots(5)$$

元素 i 的浓度在储备液中和在空白中不同。对元素 i 和元素 j, k 的光谱干扰校正样品的浓度(已经对基线漂移进行校正)。

例如:元素 i 光谱干扰校正浓度 = i 浓度 - (K_{ij})(干扰元素 j 浓度) - (K_{ik})(干扰元素 k 浓度) - (K_{il})(干扰元素 l 浓度)。

如果背景校正用于元素 i 则干扰校正系数可能为负值。干扰线在波长背景中要比在波长峰顶上 K_{ij} 为负的几率大。在元素 j, k, l 的线性范围内测定其浓度值。对于计算相互干扰(i 干扰 j 和 j 干扰 i) 需要迭代法或矩阵法。

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

1.5 电感耦合等离子体质谱法

1.5.1 范围

本标准规定了用电感耦合等离子体质谱法(ICP/MS)测定生活饮用水及其水源水中的银、铝、砷、硼、钡、铍、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钼、钠、镍、铅、铋、硒、锶、锡、钽、铊、钛、铀、钒、锌、汞。

本法适用于生活饮用水及其水源水中银、铝、砷、硼、钡、铍、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钼、钠、镍、铅、铋、硒、锶、锡、钽、铊、钛、铀、钒、锌、汞的测定。

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

1.5.2 原理

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

质谱的积分面积成正比,通过测量质谱的峰面积来测定样品中元素的浓度。

1.5.3 干扰

1.5.3.1 同量异位素干扰:相邻元素间的异位素有相同的质荷比,不能被四极质谱分辨,可能引起异位素严重干扰。一般的仪器会自动校正。

1.5.3.2 丰度较大的同位素对相邻元素的干扰:丰度较大的同位素会产生拖尾峰,影响相邻质量峰的测定。可调整质谱仪的分辨率以减少这种干扰。

1.5.3.3 多原子(分子)离子干扰:由两个或三个原子组成的多原子离子,并且具有和某待测元素相同的质荷比所引起的干扰,见表3。由于氯化物离子对检测干扰严重,所以不要用盐酸制备样品。多原子(分子)离子干扰很大程度上受仪器操作条件的影响,通过调整可以减少这种干扰。

表3 常见的分子离子干扰

	分子离子	质 量	受干扰元素
本底分子离子	NH ⁺	15	—
	OH ⁺	17	—
	OH ₂ ⁺	18	—
	C ₂ ⁺	24	Mg
	CN ⁺	26	Mg
	CO ⁺	28	Si
	N ₂ ⁺	28	Si
	N ₂ H ⁺	29	Si
	NO ⁺	30	—
	NOH ⁺	31	P
	O ₂ ⁺	32	S
	O ₂ H ⁺	33	—
	³⁶ ArH ⁺	37	Cl
	³⁸ ArH ⁺	39	K
	⁴⁰ ArH ⁺	41	—
	CO ₂ ⁺	44	Ca
	CO ₂ ⁺ H	45	Sc
	ArC ⁺ , ArO ⁺	52	Cr
	ArN ⁺	54	Cr
	ArNH ⁺	55	Mn
	ArO ⁺	56	Fe
ArH ⁺	57	Fe	
⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺	76	Se	
⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺	78	Se	
⁴⁰ Ar ₂ ⁺	80	Se	

表 3 (续)

分子离子		质 量	受干扰元素	
基体分子离子	溴化物	$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se
		$^{79}\text{BrO}^+$	95	Mo
		$^{81}\text{BrO}^+$	97	Mo
		$^{81}\text{BrOH}^+$	98	Mo
		$\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb
	氯化物	$^{35}\text{Cl}^+$	51	V
		$^{35}\text{ClOH}^+$	52	Cr
		$^{27}\text{ClO}^+$	53	Cr
		$^{37}\text{ClOH}^+$	54	Cr
		$\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
		$\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
	硫酸盐	$^{32}\text{SO}^+$	48	Ti
		$^{32}\text{SOH}^+$	49	—
		$^{34}\text{SO}^+$	50	V, Cr
		$^{34}\text{SOH}^+$	51	V
		$\text{SO}_2^+, \text{S}_2^+$	64	Zn
		Ar^{32}S^+	72	Ge
		Ar^{34}S^+	74	Ge
	磷酸盐	PO^+	47	Ti
		POH^+	49	Ti
PO_2^+		63	Cu	
ArP^+		71	Ga	
主族 I 和 II 金属	ArNa^+	63	Cu	
	ArK^+	79	Br	
	ArCa^+	80	Se	
基体氧化物	TiO	62~66	Ni, Cu, Zn	
	ZrO	106~112	Ag, Cd	
	MoO	108~116	Cd	
	NbO	109	Ag	

1.5.3.4 物理干扰:包括检测样品与标准溶液的粘度、表面张力和溶解性总固体的差异所引起的干扰。用内标物可校正物理干扰。

1.5.3.5 基体抑制(电离干扰):易电离的元素增加将大大增加电子数量而引起等离子体平衡转变,通常会减少分析信号,称基体抑制。用内标法可以校正基体干扰。

1.5.3.6 记忆干扰:经常清洗样品导入系统以减少记忆干扰。

1.5.4 试剂

1.5.4.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$):优级纯。

1.5.4.2 硝酸(1+99)溶液。

1.5.4.3 纯水:电阻率大于 18.0 MΩ·cm。

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

1.5.4.5 混合标准使用溶液:取适量的混合标准储备溶液或各单标标准储备溶液(1.5.4.4),用硝酸溶液(1.5.4.2)逐级稀释至相应的浓度,配制成下列浓度的混合标准使用溶液:钾、钠、钙、镁($\rho=100.0 \mu\text{g/mL}$);锂、铯($\rho=10.0 \mu\text{g/mL}$);银、铝、砷、硼、钡、铍、镉、钴、铬、铜、铁、锰、钼、镍、铅、铈、硒、锡、钍、铀、钒、锌($\rho=1.0 \mu\text{g/mL}$);汞($\rho=0.10 \mu\text{g/mL}$)。

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

1.5.4.7 内标溶液

1.5.4.7.1 在分析溶液形式的样品时,可直接向样品中加入内标元素,但由于样品中天然存在某些元素而使内标元素的选择受到限制,这些天然存在于样品中的元素将不能作为内标。内标元素不应受同量异位素重叠或多原子离子干扰或对被测元素的同位素产生干扰。

1.5.4.7.2 推荐选用锂、钪、锆、铈、铟、铋为内标溶液,混合溶液⁶Li、Sc、Ge、Y、In、Bi 的浓度为 10 μg/mL,使用前用硝酸溶液(1.5.4.2)稀释至 1 μg/mL。可选择全部或部分元素作为内标溶液(见表 4)。

表 4 推荐的分析物质量、内标物

元 素	分析物质量	内标物
银	107	In
银	109	In
铝	27	Sc
砷	75	Ge
硼	11	Sc
钡	135	In
铍	9	⁶ Li
钙	40	Sc
镉	111	In
镉	114	In
钴	59	Sc
铬	52	Sc
铬	53	Sc
铜	63	Sc
铜	65	Sc
铁	56	Sc
铁	57	Sc
钾	39	Sc
锂	7	Sc
镁	24	Sc
锰	55	Sc

表 4 (续)

元 素	分析物质量	内标物
钼	98	In
钠	23	Sc
镍	60	Sc
镍	62	Sc
铅	208	Bi
铈	121	In
铈	123	In
硒	77	Ge
铈	88	Y
锡	118	In
锡	120	In
钍	232	Bi
铊	203	Bi
铊	205	Bi
钛	48	Sc
铀	235	Bi
铀	238	Bi
钒	51	Sc
锌	66	Ge
锌	68	Ge
汞	202	Bi

1.5.5 仪器

1.5.5.1 电感耦合等离子体质谱仪。

1.5.5.2 超纯水制备仪。

1.5.6 分析步骤

1.5.6.1 仪器操作

使用调谐液调整仪器各项指标,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷分辨率等各项指标达到测定要求,仪器参考条件如下:RF 功率为 1 280 W、载气流量为 1.14 L/min、采样深度为 7 mm、雾化器为 Barbinton 型、采样锥类型为镍锥。

1.5.6.2 标准系列的制备:吸取混合标准使用溶液(1.5.4.5),用硝酸溶液(1.5.4.2)配制成铝、锰、铜、锌、钡、钴、硼、铁、钛浓度为 0 ng/mL, 5.0 ng/mL, 10.0 ng/mL, 50.0 ng/mL, 100.0 ng/mL, 500.0 ng/mL;银、砷、铍、铬、镉、钨、镍、铅、硒、铈、锡、铊、铀、钍、钒浓度为 0 ng/mL, 0.5 ng/mL, 1.0 ng/mL, 10.0 ng/mL, 50.0 ng/mL, 100.0 ng/mL;钾、钠、钙、镁浓度为 0 μg/mL, 0.5 μg/mL, 5.0 μg/mL, 10.0 μg/mL, 50.0 μg/mL, 100.0 μg/mL;锂、铯浓度为 0 μg/mL, 0.05 μg/mL, 0.10 μg/mL,

0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 汞浓度为 0 ng/mL , 0.10 ng/mL , 0.50 ng/mL , 1.0 ng/mL , 1.5 ng/mL , 2.0 ng/mL 的标准系列。

1.5.6.3 测定: 开机, 当仪器真空度达到要求时, 用调谐液(1.5.4.6)调整仪器各项指标, 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、干扰方程及选择各测定元素, 引入在线内标溶液(1.5.4.7), 观测内标灵敏度、调 P/A 指标, 符合要求后, 将试剂空白、标准系列、样品溶液分别测定。选择各元素内标, 选择各标准, 输入各参数, 绘制标准曲线、计算回归方程。

1.5.6.4 计算

以样品管中各元素的信号强度 CPS, 从标准曲线或回归方程中查得样品管中各元素的质量浓度(mg/L 或 $\mu\text{g}/\text{L}$)。

1.5.7 精密度和准确度

4 个实验室分别测定含 31 种元素的三个浓度的模拟水样 8 次, 31 种元素的相对标准偏差均小于 5.0%。在饮用水中加入三个浓度的标准溶液, 各元素加标回收率在 80.0%~120%。测定含铜、铅、锌、镉、镍、铬的标准参考物(GSBZ 5009—1988)、含钙的标准参考物[GSBZ 50020—1993(3)], 含铝的标准参考物(GSB 07-1375—2001), 含铁、锰的标准参考物(GSBZ 50019—1990), 含镁、钙的标准参考物(GSBZ 50020—1990)及美国的标准参考物(CRM-I sdA)等, 测定值均在标准值范围内。

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

2 铁

2.1 原子吸收分光光度法

2.1.1 直接法见 4.2.1。

2.1.2 精密度和准确度: 有 8 个实验室用萃取法测定含铁 78 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的合成水样, 其他金属的浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)为: 镉, 27; 铬, 65; 铜, 37; 汞, 4; 镍, 96; 铅, 113; 锌, 26, 锰, 47。相对标准偏差为 12%, 相对误差为 13%。

共沉淀法的精密度和准确度见 4.2.3.7。

2.2 二氮杂菲分光光度法

2.2.1 范围

本标准规定了用二氮杂菲分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铁。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铁的测定。

本法最低检测质量为 2.5 μg (以 Fe 计), 若取 50 mL 水样, 则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L 。

钴、铜超过 5 mg/L , 镍超过 2 mg/L , 锌超过铁的 10 倍时有干扰。铋、镉、汞、钨和银可与二氮杂菲试剂产生浑浊。

2.2.2 原理

在 pH3~9 条件下, 低价铁离子与二氮杂菲生成稳定的橙色络合物, 在波长 510 nm 处有最大吸收。二氮杂菲过量时, 控制溶液 pH 为 2.9~3.5, 可使显色加快。

水样先经加酸煮沸溶解难溶的铁化合物, 同时消除氰化物、亚硝酸盐、多磷酸盐的干扰。加入盐酸羟胺将高价铁还原为低价铁, 消除氧化剂的干扰。水样过滤后, 不加盐酸羟胺, 可测定溶解性低价铁含量。水样过滤后, 加盐酸溶液和盐酸羟胺, 测定结果为溶解性总铁含量。水样先经加酸煮沸, 使难溶性铁的化合物溶解, 经盐酸羟胺处理后, 测定结果为总铁含量。

2.2.3 试剂

2.2.3.1 盐酸溶液(1+1)。

2.2.3.2 乙酸铵缓冲溶液(pH4.2): 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, 再加入

700 mL 冰乙酸,混匀备用。

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

2.2.3.4 二氮杂菲溶液(1.0 g/L):称取 0.1 g 二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,又名 1,10-二氮杂菲,邻二氮菲或邻菲绕啉,有水合物及盐酸盐两种,均可用),溶解于加有 2 滴盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$)的纯水中,并稀释至 100 mL。此溶液 1 mL 可测定 100 μg 以下的低铁。

2.2.3.5 铁标准储备溶液[$\rho(\text{Fe}) = 100 \mu\text{g/mL}$]:称取 0.702 2 g 硫酸亚铁铵[$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],溶于少量纯水,加 3 mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$),于容量瓶中,用纯水定容成 1 000 mL。

2.2.3.6 铁标准使用溶液 [$\rho(\text{Fe}) = 10.0 \mu\text{g/mL}$]:吸取 10.00 mL 铁标准储备液(2.2.3.5),移入容量瓶中,用纯水定容至 100 mL,使用时现配。

2.2.4 仪器

2.2.4.1 锥形瓶:150 mL。

2.2.4.2 具塞比色管:50 mL。

2.2.4.3 分光光度计。

注:所有玻璃器皿每次使用前均需用稀硝酸浸泡除铁。

2.2.5 分析步骤

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

注:总铁包括水体中悬浮性铁和微生物体中的铁,取样时应剧烈振摇均匀,并立即吸取,以防止重复测定结果之间出现很大的差别。

2.2.5.2 另取 150 mL 锥形瓶 8 个,分别加入铁标准使用溶液(2.2.3.6)0 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL 和 5.00 mL,各加纯水至 50 mL。

2.2.5.3 向水样及标准系列锥形瓶中各加 4 mL 盐酸溶液(2.2.3.1)和 1 mL 盐酸羟胺溶液(2.2.3.3),小火煮沸浓缩至约 30 mL,冷却至室温后移入 50 mL 比色管中。

2.2.5.4 向水样及标准系列比色管中各加 2 mL 二氮杂菲溶液(2.2.3.4),混匀后再加 10.0 mL 乙酸铵缓冲溶液(2.2.3.2),各加纯水至 50 mL,混匀,放置 10 min~15 min。

注 1:乙酸铵试剂可能含有微量铁,故缓冲溶液的加入量要准确一致。

注 2:若水样较清洁,含难溶亚铁盐少时,可将所加各种试剂量减半。但标准系列与样品应一致。

2.2.5.5 于 510 nm 波长,用 2 cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

2.2.5.6 绘制标准曲线,从曲线上查出样品管中铁的质量。

2.2.6 计算

水样中总铁(Fe)的质量浓度计算见式(6):

$$\rho(\text{Fe}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$\rho(\text{Fe})$ ——水样中总铁(Fe)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铁的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

2.2.7 精密度和准确度

有 39 个实验室用本法测定含铁 150 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他金属离子浓度($\mu\text{g/L}$)为:汞,5.1;锌,39;镉,29;锰,130。相对标准偏差为 18%,相对误差为 13%。

2.3 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

2.4 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

3 锰

3.1 原子吸收分光光度法

3.1.1 直接法见 4.2.1。

3.1.2 精密度和准确度:有 22 个实验室用直接法或萃取法测定含锰 130 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他金属浓度($\mu\text{g/L}$)为:汞,5.1;锌,39;铜,26.5;镉,29;铁,150;铬,46;铅,54。相对标准偏差为 7.9%,相对误差为 7.7%。

共沉法的精密度和准确度见 4.2.3.7。

3.2 过硫酸铵分光光度法

3.2.1 范围

本标准规定了用过硫酸铵分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锰。

本法适用于生活饮用水及其水源水中总锰的测定。

本法最低检测质量为 2.5 μg 锰(以 Mn 计),若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

小于 100 mg 的氯离子不干扰测定。

3.2.2 原理

在硝酸银存在下,锰被过硫酸铵氧化成紫红色的高锰酸盐,其颜色的深度与锰的含量成正比。如果溶液中有过量的过硫酸铵时,生成的紫红色至少能稳定 24 h。

氯离子因能沉淀银离子而抑制催化作用,可由试剂中所含的汞离子予以消除。加入磷酸可络合铁等干扰元素。如水样中有机物较多,可多加过硫酸铵,并延长加热时间。

3.2.3 试剂

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

3.2.3.1 过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$:干燥固体。

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

3.2.3.2 硝酸银-硫酸汞溶液:称取 75 g 硫酸汞(HgSO_4)溶于 600 mL 硝酸溶液(2+1)中,再加 200 mL 磷酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)及 35 mg 硝酸银,放冷后加纯水至 1 000 mL,储于棕色瓶中。

3.2.3.3 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$),溶于纯水并稀释至 100 mL。

3.2.3.4 锰标准储备溶液:见 4.2.1.3.1.C。

3.2.3.5 锰标准使用溶液 $[\rho(\text{Mn})=10\ \mu\text{g/mL}]$:吸取 5.00 mL 锰标准储备溶液(3.2.3.4),用纯水定容至 500 mL。

3.2.4 仪器

3.2.4.1 锥形瓶:150 mL。

3.2.4.2 具塞比色管:50 mL。

3.2.4.3 分光光度计。

3.2.5 分析步骤

3.2.5.1 吸取 50.0 mL 水样于 150 mL 锥形瓶中。

3.2.5.2 另取 9 个 150 mL 锥形瓶,分别加入锰标准使用溶液(3.2.3.5)0 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,3.00 mL,5.00 mL,10.0 mL,15.0 mL 和 20.0 mL,加纯水至 50 mL。

3.2.5.3 向水样及标准系列瓶中各加 2.5 mL 硝酸银-硫酸汞溶液(3.2.3.2),煮沸至剩约 45 mL 时,

取下稍冷。如有浑浊,可用滤纸过滤。

3.2.5.4 将1 g 过硫酸铵(3.2.3.1)分次加入锥形瓶中,缓缓加热至沸。若水中有机物较多,取下稍冷后再分次加入1 g 过硫酸铵(3.2.3.1),再加热至沸,使显色后的溶液中保持有剩余的过硫酸铵。取下,放置1 min后,用水冷却。

3.2.5.5 将水样及标准系列瓶中的溶液分别移入50 mL比色管中,加纯水至刻度,混匀。

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

3.2.5.7 如原水样有颜色时,可向有色的样品溶液中滴加盐酸羟胺溶液(3.2.3.3),至生成的高锰酸盐完全褪色为止。再次测量此水样的吸光度。

3.2.5.8 绘制工作曲线,从曲线查出样品管中的锰质量。

3.2.5.9 有颜色的水样,应由3.2.5.6测得的样品溶液的吸光度减去3.2.5.7测得的样品空白吸光度,再从工作曲线查出锰的质量。

3.2.6 计算

水样中锰(以Mn计)的质量浓度计算见式(7):

$$\rho(\text{Mn}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$\rho(\text{Mn})$ ——水样中锰(以Mn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管中锰的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

3.2.7 精密度和准确度

有22个实验室用本法测定含锰130 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他金属浓度($\mu\text{g/L}$)为:汞,5.1;锌,39;铜,26.5;镉,29;铁,150;铬,46;铅,54。相对标准偏差为7.9%,相对误差为7.7%。

3.3 甲醛脲分光光度法

3.3.1 范围

本标准规定了用甲醛脲分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锰。

本法适用于生活饮用水及其水源水中总锰的测定。

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

钴大于1.5 mg/L时,出现正干扰。

3.3.2 原理

在碱性溶液中,甲醛脲与锰形成棕红色的化合物,在波长450 nm处测量吸光度。

3.3.3 试剂

3.3.3.1 硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$)。

3.3.3.2 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。

3.3.3.3 亚硫酸钠(Na_2SO_3)。

3.3.3.4 硫酸亚铁铵溶液:称取700 mg 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,加入硫酸溶液(1+9)10 mL,用纯水稀释至1 000 mL。

3.3.3.5 氢氧化钠溶液(160 g/L):称取160 g 氢氧化钠,溶于纯水,并稀释至1 000 mL。

3.3.3.6 乙二胺四乙酸二钠溶液(372 g/L):称取37.2 g 乙二胺四乙酸二钠,加入氢氧化钠溶液(3.3.3.5)约50 mL,搅拌至完全溶解,用纯水稀释至100 mL。

3.3.3.7 甲醛脲溶液:称取10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)溶于约50 mL纯水中,加5 mL 甲醛溶液($\rho_{20} = 1.08 \text{ g/mL}$),用纯水稀释至100 mL。将试剂存放在阴凉处,至少可保存1个月。

3.3.3.8 氨水溶液:量取70 mL 氨水($\rho_{20} = 0.88 \text{ g/mL}$),用纯水稀释至200 mL。

3.3.3.9 盐酸羟胺溶液(417 g/L):称取41.7 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$),溶于纯水并稀释至

100 mL。

3.3.3.10 氨性盐酸羟胺溶液:将上述氨水溶液(3.3.3.8)和盐酸羟胺溶液(3.3.3.9)等体积混合。

3.3.3.11 锰标准使用溶液:见 3.2.3.5。

3.3.4 仪器

3.3.4.1 锥形瓶:100 mL。

3.3.4.2 具塞比色管:50 mL。

3.3.4.3 分光光度计。

3.3.5 分析步骤

3.3.5.1 水样的预处理

对含有悬浮锰及有机锰的水样,需进行预处理。处理步骤为:取一定量的水样于锥形瓶中,按每 50 mL水样加硝酸(3.3.3.1)0.5 mL,过硫酸钾(3.3.3.2)0.25 g,放入数粒玻璃珠,在电炉上煮沸 30 min,取下稍冷,用快速定性滤纸过滤,用稀硝酸溶液[$c(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]洗涤滤纸数次。滤液中加入约 0.5 g 亚硫酸钠(3.3.3.3),用纯水定容至一定体积,作为测试溶液。

清洁水样,可直接测定。

3.3.5.2 取 50 mL 清洁水样或测试溶液于 50 mL 比色管中。

3.3.5.3 另取 50 mL 比色管 8 支,分别加入 0 mL,0.10 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL 和 4.00 mL 锰标准使用溶液(3.3.3.11),加纯水至刻度。

3.3.5.4 向水样及标准系列管中各加 1.0 mL 硫酸亚铁铵溶液(3.3.3.4);0.5 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(3.3.3.6)混匀后,加入 0.5 mL 甲醛肟溶液(3.3.3.7),并立即加 1.5 mL 氢氧化钠溶液(3.3.3.5),混匀后打开管塞静置 10 min。

3.3.5.5 加入 3 mL 氨性盐酸羟胺溶液(3.3.3.10),至少放置 1 h(室温低于 15℃时,放入温水浴中),在波长 450 nm 处,用 5 cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

3.3.5.6 绘制标准曲线,并查出水样管中锰的质量。

3.3.6 计算

水样中锰(以 Mn 计)的质量浓度计算见式(8):

$$\rho(\text{Mn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- $\rho(\text{Mn})$ ——水样中锰(以 Mn 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锰的质量,单位为微克(μg);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

3.3.7 精密度和准确度

3 个实验室测定了锰质量浓度为 0.02 mg/L,0.10 mg/L 和 0.40 mg/L 的人工合成水样,相对标准偏差分别为 10%~17%,4.6%~5.0%和 1.4%~3.0%;单个实验室测定浓度为 0.8 mg/L 的人工合成水样,相对标准偏差为 1%。

7 个实验室采用自来水、井水、河水、矿泉水和人工合成水样做加标回收试验,回收率为 94%~109%。

3.4 高碘酸银(Ⅲ)钾分光光度法

3.4.1 范围

本标准规定了用高碘酸银(Ⅲ)钾分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锰。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锰的测定。

本法最低检测质量为 2.5 μg ,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

Cl^- 在不加热消解时对实验有干扰。本法在酸性条件下加热煮沸消解,可消除 Cl^- 的干扰。水中金

属离子及无机离子在较大范围内对本实验不产生干扰。

3.4.2 原理

在硫酸酸性条件下,高碘酸银(Ⅲ)钾氧化水中锰,生成紫红色 MnO_4^- ,于 545 nm 比色定量。

3.4.3 试剂

3.4.3.1 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL),优级纯。

3.4.3.2 高碘酸银(Ⅲ)钾溶液:取 350 mL 纯水,加入 20 g 氢氧化钾,溶解后加入 22 g 高碘酸钾(KIO_4),溶解后逐滴加入 50 mL 的硝酸银溶液(16 g/L),在电热板上加热至沸,在 2h 内边搅拌边加完 6 g 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。在反应完全后加水至 500 mL。此溶液应为棕红色澄清液,于 4℃ 冰箱中保存。

3.4.3.3 锰(Ⅱ)标准溶液: $\rho(\text{Mn})=5$ mg/L。

3.4.4 仪器

3.4.4.1 分光光度计。

3.4.4.2 具塞刻度试管:25 mL。

3.4.4.3 电热板。

3.4.4.4 锥形瓶:100 mL。

3.4.5 分析步骤

3.4.5.1 水样的预处理:取 50 mL 水样于锥形瓶中,加 2 mL 硫酸(3.4.3.1),于电热板上加热至刚冒白烟,取下冷至室温,加纯水 10 mL,作为测试溶液。

3.4.5.2 另取 7 个锥形瓶,分别加入锰(Ⅱ)标准溶液(3.4.3.3)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL 和 5.00 mL,加纯水至 10 mL,加 2 mL 浓硫酸(3.4.3.1)。于样品及标准系列中分别加入 3.0 mL 高碘酸银(Ⅲ)钾溶液(3.4.3.2),于电热板上加热煮沸 2 min,取下冷至室温,转移至 25 mL 刻度试管中,加水至刻度。

3.4.5.3 于 545 nm 波长,5 cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定样品及标准系列的吸光度。

3.4.5.4 绘制标准曲线,并从曲线上查出样品中锰的质量。

3.4.6 计算

水样中锰的质量浓度计算见式(9):

$$\rho(\text{Mn}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

$\rho(\text{Mn})$ ——水样中锰的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线上查得样品中锰的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

3.4.7 精密度和准确度

单个实验室用自来水、深井水、井水、矿泉水分别配制成含锰为 0.08 mg/L,0.15 mg/L,0.30 mg/L,0.50 mg/L 水样,分别测定 8 次,平均相对标准偏差为 2.0%~4.6%,平均回收率为 100%~108%。

3.5 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

3.6 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

4 铜

4.1 无火焰原子吸收分光光度法

4.1.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铜的测定。

本法最低检测质量为 0.1 ng,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 5 μg/L。

4.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内以原子化高温蒸发解离为原子蒸气。待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发射的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

4.1.3 试剂

4.1.3.1 铜标准储备溶液[ρ(Cu)=1 mg/mL]:称取 0.500 0 g 纯铜粉溶于 10 mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 500 mL。

4.1.3.2 铜标准中间溶液[ρ(Cu)=50 μg/mL]:取铜标准储备溶液(4.1.3.1)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀。

4.1.3.3 铜标准使用溶液[ρ(Cu)=1 μg/mL]:取铜标准中间溶液(4.1.3.2)2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀。

4.1.4 仪器

4.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

4.1.4.2 铜元素空心阴极灯。

4.1.4.3 氩气钢瓶。

4.1.4.4 微量加液器:20 μL。

4.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

4.1.5 仪器参数

测定铜的仪器参数见表 5。

表 5 测定铜的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s
Cu	324.7	120	30	900	30	2 300	5

4.1.6 分析步骤

4.1.6.1 吸取铜标准使用溶液(4.1.3.3)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL 和 4.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,配制成 0 ng/mL,5.0 ng/mL,10 ng/mL,20 ng/mL,30 ng/mL 和 40ng/mL 的标准系列。

4.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,记录吸收峰高或峰面积。

4.1.7 计算

若样品经处理或稀释,从标准曲线查出铜浓度后,按式(10)计算:

$$\rho(\text{Cu}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

ρ(Cu)——水样中铜的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ₁——从标准曲线上查得试样中铜的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V——原水样体积,单位为毫升(mL);

V₁——测定样品的体积,单位为毫升(mL)。

4.2 火焰原子吸收分光光度法

4.2.1 直接法

4.2.1.1 范围

本标准规定了用直接火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜、铁、锰、锌、镉和铅。

本法适用于生活饮用水及水源水中较高浓度的铜、铁、锰、锌、镉和铅的测定。

本法适宜的测定范围:铜 0.2 mg/L~5 mg/L,铁 0.3 mg/L~5 mg/L,锰 0.1 mg/L~3 mg/L,锌 0.05 mg/mL~1 mg/L,镉 0.05 mg/L~2 mg/L,铅 1.0 mg/L~20 mg/L。

4.2.1.2 原理

水样中金属离子被原子化后,吸收来自同种金属元素空心阴极灯发出的共振线(铜,324.7 nm;铅,283.3 nm;铁,248.3 nm;锰,279.5 nm;锌,213.9 nm;镉,228.8 nm等),吸收共振线的量与样品中该元素的含量成正比。在其他条件不变的情况下,根据测量被吸收后的谱线强度,与标准系列比较定量。

4.2.1.3 试剂

所用纯水均为去离子蒸馏水。

4.2.1.3.1 各种金属离子标准储备溶液:

A 铁标准储备溶液[$\rho(\text{Fe})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 1.000 g 纯铁粉[$\omega(\text{Fe})\geq 99.9\%$]或 1.430 0 g 氧化铁(Fe_2O_3 ,优级纯),加入 10 mL 硝酸溶液(1+1),慢慢加热并滴加盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$)助溶,至完全溶解后加纯水定容至 1 000 mL。

B 铜标准储备溶液[$\rho(\text{Cu})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 1.000 g 纯铜粉[$\omega(\text{Cu})\geq 99.9\%$],溶于 15 mL 硝酸溶液(1+1)中,用纯水定容至 1 000 mL。

C 锰标准储备溶液[$\rho(\text{Mn})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 1.291 2 g 氧化锰(MnO ,优级纯)或称取 1.000 g 金属锰[$\omega(\text{Mn})\geq 99.8\%$],加硝酸溶液(1+1)溶解后,用纯水定容至 1 000 mL。

D 锌标准储备溶液[$\rho(\text{Zn})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 1.000 g 纯锌[$\omega(\text{Zn})\geq 99.9\%$],溶于 20 mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 1 000 mL。

E 镉标准储备溶液[$\rho(\text{Cd})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 1.000 g 纯镉粉,溶于 5 mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 1 000 mL。

F 铅标准储备溶液[$\rho(\text{Pb})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 1.598 5 g 经干燥的硝酸铅 [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$],溶于约 200 mL 纯水中,加入 1.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$),用纯水定容至 1 000 mL。

4.2.1.3.2 硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$),优级纯。

4.2.1.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),优级纯。

4.2.1.4 仪器

所有玻璃器皿,使用前均须先用硝酸溶液(1+9)浸泡,并直接用纯水清洗。特别是测定锌所用的器皿,更应严格防止与含锌的水(自来水)接触。

4.2.1.4.1 原子吸收分光光度计及铜、铁、锰、锌、镉、铅空心阴极灯。

4.2.4.1.2 电热板。

4.2.4.1.3 抽气瓶和玻璃砂芯滤器。

4.2.1.5 分析步骤

4.2.1.5.1 水样的预处理:澄清的水样可直接进行测定;悬浮物较多的水样,分析前需酸化并消化有机物。若需测定溶解的金属,则应在采样时将水样通过 0.45 μm 滤膜过滤,然后按每升水样加 1.5 mL 硝酸(4.2.1.3.2)酸化使 pH 小于 2。

水样中的有机物一般不干扰测定,为使金属离子能全部进入水溶液和促使颗粒物质溶解以有利于萃取和原子化,可采用盐酸-硝酸消化法。于每升酸化水样中加入 5 mL 硝酸(4.2.1.3.2)。混匀后取定量水样,按每 100 mL 水样加入 5 mL 盐酸(4.2.1.3.3)的比例加入盐酸。在电热板上加热 15 min。冷

至室温后,用玻璃砂芯漏斗过滤,最后用纯水稀释至一定体积。

4.2.1.5.2 水样测定

A 将各种金属标准储备溶液用每升含 1.5 mL 硝酸(4.2.1.3.2)的纯水稀释,并配制成下列浓度(mg/L)的标准系列:铜,0.20~5.0;铁,0.30~5.0;锰,0.10~3.0;锌,0.050~1.0;镉,0.050~2.0;铅,1.0~20。

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。

B 将标准、空白溶液和样品溶液依次喷入火焰,测量吸光度。

C 绘制标准曲线并查出各待测金属元素的质量浓度。

4.2.1.6 计算

可从标准曲线直接查出水样中待测金属的质量浓度(mg/L)。

4.2.2 萃取法

4.2.2.1 范围

本标准规定了用萃取-火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜、铁、锰、锌、镉和铅。

本法适用于生活饮用水及其水源水中较低浓度的铜、铁、锰、锌、镉和铅的测定。

本法最低检测质量铁、锰、铅,2.5 μg;铜,0.75 μg;锌、镉,0.25 μg。若取 100 mL 水样萃取,则最低检测质量浓度分别为 25 μg/L、7.5 μg/L 和 2.5 μg/L。

本法适宜的测定范围:铁、锰、铅,25 μg/L~300 μg/L;铜,7.5 μg/L~90 μg/L;锌、镉,2.5 μg/L~30 μg/L。

4.2.2.2 原理

于微酸性水样中加入吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)和金属离子形成络合物,用甲基异丁基甲酮(MIBK)萃取,萃取液喷雾进入原子化器,测定各自波长下的吸光度,求出待测金属离子的浓度。

4.2.2.3 试剂

4.2.2.3.1 各种金属离子的标准储备溶液:同 4.2.1.3.1。

4.2.2.3.2 各种金属离子的标准使用溶液:用每升含 1.5 mL 硝酸(4.2.1.3.2)的纯水将各种金属离子储备溶液(4.2.2.3.1)稀释成 1.00 mL 含 10 μg 铁、锰和铅,1.00 mL 含 3.0 μg 铜及 1.00 mL 含 1.0 μg 锌、镉的标准使用液。

4.2.2.3.3 甲基异丁基甲酮[(CH₃)₂CHCH₂COCH₃]:对品级低的需用 5 倍体积的盐酸溶液(1+99)振摇,洗除所含杂质,弃去盐酸相,再用纯水洗去过量的酸。

4.2.2.3.4 酒石酸溶液(150 g/L):称取 150 g 酒石酸(C₄H₆O₆)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。酒石酸中如含有金属杂质时,在溶液中加入 10 mL APDC 溶液(4.2.2.3.8),用 MIBK(4.2.2.3.3)萃取提纯。

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

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

4.2.2.3.7 溴酚蓝指示剂(0.5 g/L):称取 0.05 g 溴酚蓝(C₁₉H₁₀Br₄O₅S),溶于乙醇溶液[φ(C₂H₅OH)=20%]中,并稀释成 100 mL。

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

4.2.2.4 仪器

4.2.2.4.1 原子吸收分光光度计及铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

4.2.2.4.2 分液漏斗:125 mL。

4.2.2.4.3 具塞试管:10 mL。

4.2.2.5 分析步骤

4.2.2.5.1 吸取 100 mL 水样于 125 mL 分液漏斗中。

4.2.2.5.2 分别向 6 个 125 mL 分液漏斗中加入 0 mL, 0.25 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL 和 3.00 mL 各金属标准溶液(4.2.2.3.2), 加含硝酸的纯水[每升含 1.5 mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$)]至 100 mL, 成为含有 0 $\mu\text{g/L}$, 25 $\mu\text{g/L}$, 50 $\mu\text{g/L}$, 100 $\mu\text{g/L}$, 200 $\mu\text{g/L}$ 和 300 $\mu\text{g/L}$ 铁、锰、铅和 0 $\mu\text{g/L}$, 7.5 $\mu\text{g/L}$, 15.0 $\mu\text{g/L}$, 30.0 $\mu\text{g/L}$, 60.0 $\mu\text{g/L}$ 和 90 $\mu\text{g/L}$ 铜以及 0 $\mu\text{g/L}$, 2.50 $\mu\text{g/L}$, 5.00 $\mu\text{g/L}$, 10.0 $\mu\text{g/L}$, 20.0 $\mu\text{g/L}$ 和 30.0 $\mu\text{g/L}$ 锌、镉的标准系列。

4.2.2.5.3 向盛有水样及金属标准溶液的分液漏斗中各加酒石酸溶液(4.2.2.3.4) 5 mL, 混匀。以溴酚蓝为指示剂(4.2.2.3.7), 用硝酸溶液(4.2.2.3.5)或氢氧化钠溶液(4.2.2.3.6)调节水样及标准溶液的 pH 值至 2.2~2.8, 此时溶液由蓝色变为黄色。

4.2.2.5.4 向各分液漏斗加入 2.5 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵溶液(4.2.2.3.8), 混匀。再各加入 10 mL 甲基异丁基甲酮(4.2.2.3.3), 振摇 2 min。静置分层, 弃去水相。用滤纸或脱脂棉擦去分液漏斗颈内壁的水膜。另取干燥脱脂棉少许塞于分液漏斗颈末端, 将萃取液通过脱脂棉滤入干燥的具塞试管中。

4.2.2.5.5 将甲基异丁基甲酮萃取液喷入火焰, 并调节进样量为每分 0.8 mL~1.5 mL。减少乙炔流量, 调节火焰至正常高度。

4.2.2.5.6 将标准系列和样品萃取液及甲基异丁基甲酮(4.2.2.3.3) 间隔喷入火焰, 测量吸光度。

4.2.2.5.7 绘制工作曲线并查出水样中待测金属的质量($\mu\text{g/L}$)。应在萃取后 5 h 内完成测定。

4.2.2.6 计算

水样中待测金属的质量浓度计算见式(11):

$$\rho(\text{B}) = \frac{\rho_1}{V} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

$\rho(\text{B})$ ——水样中待测金属的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——从工作曲线上查得待测金属质量, 单位为微克(μg);

V ——原水样体积, 单位为毫升(mL)。

4.2.2.7 精密度和准确度

5 个实验室测定合成水样, 其中各金属浓度($\mu\text{g/L}$)分别为: 铜, 26.5; 汞, 5.1; 锌, 39; 镉, 29; 铁, 150; 锰, 130。相对标准偏差为 9.3%, 相对误差为 6.8%。

4.2.3 共沉淀法

4.2.3.1 范围

本标准规定了用共沉淀-火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜、铁、锰、锌、镉和铅。

本法适用于生活饮用水及其水源水中较低浓度的铜、铁、锰、锌、镉和铅的测定。

本法最低检测质量: 铜、锰, 2 μg ; 锌、铁, 2.5 μg ; 镉, 1 μg ; 铅, 5 μg 。若取 250 mL 水样共沉淀, 则最低检测质量浓度分别为铜、锰, 0.008 mg/L, 锌、铁, 0.01 mg/L, 镉, 0.004 mg/L 和铅, 0.02 mg/L。

本法适宜的测定范围为: 铜、锰, 0.008 mg/L~0.04 mg/L; 锌、铁, 0.01 mg/L~0.05 mg/L; 镉, 0.004 mg/L~0.02 mg/L; 铅, 0.02 mg/L~0.1 mg/L。

4.2.3.2 原理

水样中的铜、铁、锌、锰、镉、铅等金属离子经氢氧化镁共沉淀捕集后, 加硝酸溶解沉淀, 酸液喷雾进入原子化器, 测定各自波长下的吸光度, 求出待测金属离子的浓度。

4.2.3.3 试剂

4.2.3.3.1 各种金属离子的标准储备溶液: 见 4.2.1.3.1。

4.2.3.3.2 各种金属离子的混合标准溶液:分别吸取一定量的各种金属离子标准储备溶液(4.2.3.3.1)置于同一容量瓶中,并用每升含 1.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL)的纯水稀释,配成下列浓度($\mu\text{g/mL}$):镉,1;铜、锰,2;铁、锌,2.5;铅,5。

4.2.3.3.3 氯化镁溶液(100 g/L):称取 10 g 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)用纯水溶解,并稀释为 100 mL。

4.2.3.3.4 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

4.2.3.3.5 硝酸溶液(1+1)。

4.2.3.4 仪器

4.2.3.4.1 原子吸收分光光度计及铁、锰、铜、锌、镉、铅空心阴极灯。

4.2.3.4.2 量杯:250 mL。

4.2.3.4.3 容量瓶:25 mL。

4.2.3.5 分析步骤

4.2.3.5.1 量取 250 mL 水样于量杯中,加入 2 mL 氯化镁溶液(4.2.3.3.3),边搅拌边滴加氢氧化钠溶液(4.2.3.3.4)2 mL(如系加酸保存水样,则先用氨水中和至中性),然后继续搅拌 1 min。

4.2.3.5.2 静置使沉淀下降到 25 mL 以下(约需 2h),用虹吸法吸去上清液至剩余体积为 20 mL 左右,加 1 mL 硝酸溶液(4.2.3.3.5)溶解沉淀,转入 25 mL 容量瓶中,加纯水至刻度,摇匀。

4.2.3.5.3 另取 6 个量杯,分别加入混合标准溶液(4.2.3.3.2)0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL,加纯水至 250 mL,以下操作按 4.2.3.5.1~4.2.3.5.2 进行。

4.2.3.5.4 将水样及标准系列溶液分别喷雾,测量各自波长下的吸光度。

4.2.3.5.5 绘制工作曲线并查出水样中各金属离子的质量浓度。

4.2.3.6 计算

从工作曲线上直接查出各金属离子的质量浓度。

4.2.3.7 精密度和准确度

10 个实验室测定了含有低、中、高浓度铜的加标水样,相对标准偏差分别为:低浓度(0.008 mg/L~0.012 mg/L) 6.6%~14%;中浓度(0.024 mg/L~0.025 mg/L)4.8%~6.1%;高浓度(0.04 mg/L 以上)0.50%~6.9%。

10 个实验室测定了铅的精密度,相对标准偏差分别为:低浓度(0.02 mg/L~0.025 mg/L)4.4%~14%;中浓度(0.04 mg/L~0.06 mg/L)3%~13%;高浓度(0.08 mg/L 以上)3.8%~16%。

10 个实验室测定了镉的精密度,相对标准偏差分别为:低浓度(0.004 mg/L~0.01 mg/L)3.8%~11%;中浓度(0.04 mg/L~0.06 mg/L)2.9%~13%;高浓度(0.06 mg/L 以上)1.2%~12%。

8 个实验室测定了锌的精密度,相对标准偏差分别为:低浓度(0.005 mg/L~0.01 mg/L)4.4%~14%;中浓度(0.02 mg/L~0.04 mg/L)2.9%~11%;高浓度(0.05 mg/L 以上)1.4%~11%。

6 个实验室测定了铁和锰的精密度:铁的相对标准偏差分别为:低浓度(0.01 mg/L~0.015 mg/L)6.7%~18%;中浓度(0.04 mg/L)3.9%~16%;高浓度(0.05 mg/L 以上)0.9%~15%。

锰的相对标准偏差分别为:低浓度(0.008 mg/L~0.01 mg/L)4.4%~14%;中浓度(0.02 mg/L~0.04 mg/L)2.5%~9.4%;高浓度(0.05 mg/L 以上)0.8%~11%。

10 个实验室作了铜、铅的回收率试验。铜的回收率为:加标浓度 0.008 mg/L~0.016 mg/L 时,92%~109%;加标浓度 0.028 mg/L~0.05 mg/L 时,92%~108%;加标浓度 0.4 mg/L~2.0 mg/L 时,93%~105%。

铅的回收率为:加标浓度 0.02 mg/L 时,87%~107%;加标浓度 0.04 mg/L~0.07 mg/L 时,91%~108%;加标浓度 0.16 mg/L~0.8 mg/L 时,82%~137%。

8 个实验室作了锌的回收率试验。回收率范围分别为:加标浓度 0.01 mg/L 时,92%~107%;加标浓度 0.04 mg/L~0.08 mg/L 时,98%~110%;加标浓度 0.24 mg/L~2.0 mg/L 时,95%~117%。

6 个实验室作了镉、铁、锰的回收率试验。

镉的回收率为:加标浓度 0.004 mg/L~0.016 mg/L 时,92%~106%;加标浓度 0.04 mg/L~0.08 mg/L 时,95%~106%;加标浓度 0.2 mg/L~0.24 mg/L 时,95%~102%。

铁的回收率为:加标浓度 0.04 mg/L 时,95%~113%;加标浓度 0.4 mg/L 时,98%~102%;加标浓度 1.2 mg/L~2.0 mg/L 时,94%~101%。

锰的回收率为:加标浓度 0.04 mg/L 时,90%~100%;加标浓度 0.4 mg/L 时,98%~105%;加标浓度 1.2 mg/L~2.0 mg/L 时,92%~103%。

4.2.4 巯基棉富集法

4.2.4.1 范围

本标准规定了用巯基棉富集-火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铅、镉和铜。

本法适用于生活饮用水及其水源水中低浓度的铅、镉和铜的测定。

本法最低检测质量:铅,1 μg;镉,0.1 μg;铜,1 μg。若取 500 mL 水样富集,则最低检测质量浓度(mg/L)为:铅,0.004;镉,0.000 4 和铜,0.004。

大多数阳离子不干扰测定。

4.2.4.2 原理

水中痕量的铅、镉、铜经巯基棉富集分离后,在盐酸介质中用火焰原子吸收分光光度法测定,以吸光度或峰高定量。

4.2.4.3 试剂

配制试剂所用纯水均为去离子蒸馏水,所用试剂均为优级纯。

4.2.4.3.1 铅、镉、铜标准储备溶液:见 4.2.1.3.1.F,4.2.1.3.1.E,4.2.1.3.1.B。

4.2.4.3.2 铅、镉、铜混合标准溶液:用铅、镉、铜标准储备溶液稀释成下列浓度的混合标准溶液: $\rho(\text{Pb})=10 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Cd})=1.0 \mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{Cu})=10 \mu\text{g/mL}$ 。

4.2.4.3.3 巯基棉:取 100 mL 巯基乙醇酸,70 mL 乙酸酐,32 mL 乙酸 [$\varphi(\text{CH}_3\text{COOH})=36\%$], 0.3 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)及 10 mL 去离子水,依次加到 250 mL 广口瓶中,充分摇匀,冷却至室温。另取 30 g 脱脂棉放入广口瓶中,让棉花完全浸湿,待反应热散去后(必要时可用冷水冷却),加盖,在 35℃ 烘箱中放置 2 d~4 d 后取出,经漏斗或滤器抽滤至干。用纯水充分洗去未反应的物质,再加入盐酸溶液(1 mol/L)淋洗,最后用纯水淋洗至中性。抽干后摊开,在 30℃ 烘箱中烘干,于棕色瓶中密闭冷暗处保存,有效期至少可达 1 年。

4.2.4.4 仪器

所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+4)浸泡 12 h,并用纯水洗净。

4.2.4.4.1 原子吸收分光光度计及铜、镉、铅空心阴极灯。

4.2.4.4.2 巯基棉富集装置:用 500 mL 分液漏斗制成。

4.2.4.4.3 具塞刻度试管:10 mL。

4.2.4.5 分析步骤

4.2.4.5.1 称取 0.1 g 巯基棉均匀地装入分液漏斗的颈管中,加入少量纯水使巯基棉湿润。加入 5 mL 盐酸溶液(1+98)通过巯基棉,再用纯水淋洗至中性。

4.2.4.5.2 取 500 mL 加硝酸保存的水样,用氨水(1+9)调节 pH 为 6.0~7.5,移入 500 mL 分液漏斗中,以 5 mL/min 的流速使水样通过巯基棉,水样流完后用洗耳球吹尽颈管中残留水样。用 4.5 mL 80℃ 热盐酸溶液分二次通过巯基棉洗脱待测组分,收集洗脱液于 10 mL 刻度试管内(每次吹尽巯基棉中的残留液),加纯水定容至 5 mL。

4.2.4.5.3 标准曲线的绘制:吸取铅、镉、铜混合标准溶液(4.2.4.3.2)0 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 和 7.50 mL 分别置于 5 支 25 mL 比色管中,用盐酸溶液(1+49)稀释至刻度,与样品同时用火焰原子吸收法定量。

火焰原子吸收法测定条件见表 6。

表 6 火焰原子吸收法测定仪器参数

元素	波长/nm	狭缝/mm	灯电流/mA	燃烧器高度/mm	空气流量/ (L/min)	乙炔流量/ (L/min)
Cd	228.8	1.3	7.5	7.5	9.4	2.3
Cu	324.7	1.3	7.5	7.5	9.4	2.3
Pb	283.3	1.3	7.5	7.5	9.4	2.3

4.2.4.6 计算

水样铅(或镉、铜)的质量浓度计算见式(12):

$$\rho(\text{B}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

$\rho(\text{B})$ ——水样中铅(或镉、铜)质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线查得样品中的金属质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.2.4.7 精密度和准确度

7个实验室重复测定加标水样,其铅浓度为 $2.0 \mu\text{g/L} \sim 22 \mu\text{g/L}$,铜浓度为 $1.5 \mu\text{g/L} \sim 22 \mu\text{g/L}$,镉浓度为 $0.25 \mu\text{g/L} \sim 3.0 \mu\text{g/L}$ 。相对标准偏差铅为 $2.0\% \sim 10\%$;铜为 $4.0\% \sim 6.0\%$;镉为 $0.8\% \sim 10\%$ 。测定含铅 $5 \mu\text{g/L} \sim 22 \mu\text{g/L}$,铜 $3 \mu\text{g/L} \sim 22 \mu\text{g/L}$,镉 $0.5 \mu\text{g/L} \sim 3 \mu\text{g/L}$ 的加标水样,回收率分别为铅 $90\% \sim 105\%$,铜 $96\% \sim 104\%$ 和镉 $94\% \sim 105\%$ 。

4.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法

4.3.1 范围

本标准规定了用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铜的测定。

本法最低检测质量为 $2 \mu\text{g}$,若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.02 mg/L 。

铁与显色剂形成棕色化合物对本标准有干扰,可用柠檬酸掩蔽。镍、钴与试剂呈绿黄色以至暗绿色,可用EDTA掩蔽。铋与试剂呈黄色,但在 440 nm 波长吸收极小,存在量为铜的二倍时,其干扰可以忽略。锰呈微红色,但颜色很不稳定,微量时显色后放置一段时间,颜色即可褪去。锰含量高时,加入盐酸羟胺,即可消除干扰。

4.3.2 原理

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

4.3.3 试剂

所有试剂均需用不含铜的纯水制备。

4.3.3.1 氨水(1+1)。

4.3.3.2 四氯化碳或三氯甲烷。

4.3.3.3 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(1 g/L):称取 0.1 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}]$,溶于纯水中并稀释至 100 mL 。储存于棕色瓶内,在冰箱内保存。

4.3.3.4 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液:称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠 $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 和 20 g 柠檬酸三铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$,溶于纯水中,并稀释成 100 mL 。

4.3.3.5 铜标准使用溶液 $[\rho(\text{Cu})=10 \mu\text{g/mL}]$:吸取铜标准储备溶液(4.2.1.3.1.B) 10.00 mL ,用纯水定容至 1000 mL 。

4.3.3.6 甲酚红溶液(1.0 g/L):称取 0.1 g 甲酚红($C_{21}H_{18}O_5S$),溶于乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]并稀释至 100 mL。

4.3.4 仪器

4.3.4.1 分液漏斗:250 mL。

4.3.4.2 具塞比色管:10 mL。

4.3.4.3 分光光度计。

4.3.5 分析步骤

4.3.5.1 吸取 100 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中(若水样色度过高时,可置于烧杯中,加入少量过硫酸铵,煮沸,浓缩至约 70 mL,冷却后加水稀释至 100 mL)。

4.3.5.2 另取 6 个 250 mL 分液漏斗,各加 100 mL 纯水,然后分别加入 0 mL,0.20 mL,0.40 mL,0.60 mL,0.80 mL 和 1.00 mL 铜标准使用溶液(4.3.3.5),混匀。

4.3.5.3 向样品及标准系列溶液中各加 5 mL 乙二胺四乙酸二钠-柠檬酸三铵溶液(4.3.3.4)及三滴甲酚红溶液(4.3.3.6),滴加氨水(4.3.3.1)至溶液由黄色变为浅红色,再各加 5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液(4.3.3.3),混匀,放置 5 min。

4.3.5.4 各加 10.0 mL 四氯化碳或三氯甲烷(4.3.3.2),振摇 2 min,静置分层。

4.3.5.5 用脱脂棉擦去分液漏斗颈内水膜,将四氯化碳层放入干燥的 10 mL 具塞比色管中。

4.3.5.6 于 436 nm 波长,用 2 cm 比色皿,以四氯化碳为参比,测量样品及标准系列溶液的吸光度。

4.3.5.7 绘制标准曲线,并从曲线上查出样品管中铜的质量。

4.3.6 计算

水样中铜的质量浓度计算见式(13):

$$\rho(\text{Cu}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

$\rho(\text{Cu})$ ——水样中铜的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线上查得样品管中铜的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

4.3.7 精密度和准确度

20 个实验室测定含铜 26.5 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,各金属浓度($\mu\text{g/L}$)分别为:汞,5.1;锌,39;镉,29;铁,150;锰,130。相对标准偏差 26%,相对误差 17%。

4.4 双乙醛草酰二脲分光光度法

4.4.1 范围

本标准规定了用双乙醛草酰二脲分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铜。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铜的测定。

本法最低检测质量为 1.0 μg ,若取 25 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.04 mg/L。

水中含 20 mg Na^+ ,10 mg Ca^{2+} ,5 mg K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 对测定无明显影响,50 mg Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} ,1 mg Fe^{2+} ,0.5 mg Mn^{2+} ,0.1 mg As^{3+} 、 Cr^{6+} 共存时,误差不大于 10%。

4.4.2 原理

在 pH 9 的条件下,铜离子(Cu^{2+})与双环己酮草酰二脲及乙醛反应,生成双乙醛草酰二脲螯合物,比色定量。

4.4.3 试剂

4.4.3.1 氨水(1+1)。

4.4.3.2 乙醛[$\omega(\text{CH}_3\text{CHO})=40\%$]。

注：乙醛易聚合为聚乙醛，如发现乙醛聚合分层，则取乙醛 100 mL，加硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)5 mL，加热蒸馏，用 40 mL 纯水吸收，收集馏液 100 mL。

4.4.3.3 柠檬酸三铵溶液(400 g/L)：称取 40 g 柠檬酸三铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ ，溶于纯水，稀释至 100 mL。

4.4.3.4 双环己酮草酰二脲(简称 BCO)溶液(2 g/L)：称取 1.0 g 双环己酮草酰二脲($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$)，置于烧杯中，加入 500 mL 乙醇溶液(1+1)，加热至 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ ，搅拌溶解。

4.4.3.5 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH9.0)：称取 27.0 g 氯化铵(NH_4Cl)，溶于 500 mL 纯水中，滴加氨水($\rho_{20}=0.88\text{ g/mL}$)调节 pH 至 9.0。

4.4.3.6 铜标准使用溶液：见 4.3.3.5。

4.4.4 仪器

4.4.4.1 分光光度计。

4.4.4.2 比色管：50 mL。

4.4.4.3 电热恒温水浴。

4.4.5 分析步骤

4.4.5.1 吸取 25.0 mL 水样于 50 mL 比色管中。

4.4.5.2 另取 50 mL 比色管 7 支，分别加入铜标准使用溶液(4.4.3.6) 0 mL, 0.10 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 4.00 mL 和 6.00 mL，用纯水稀释至 25 mL。

4.4.5.3 向各比色管加 2.0 mL 柠檬酸三铵溶液(4.4.3.3)，混合后用氨水(4.4.3.1)调 pH 至 9.0 左右。加 5.0 mL 缓冲液(4.4.3.5)，混匀，再加 5.0 mL BCO 溶液(4.4.3.4)，1.0 mL 乙醛(4.4.3.2)，加纯水至刻度，摇匀。在 50°C 水浴中加热 10 min，取出冷至室温。

4.4.5.4 于 546 nm 波长，用 3 cm 比色皿，以纯水为参比，测量样品及标准系列的吸光度。

4.4.5.5 绘制标准曲线，并从曲线上查出样品管中铜的质量。

4.4.6 计算

水样中铜(Cu)的质量浓度计算见式(14)：

$$\rho(\text{Cu}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(14)$$

式中：

$\rho(\text{Cu})$ ——水样中铜(Cu)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铜的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

4.4.7 精密度和准确度

单个实验室测定合成水样 6 次，其中各种金属浓度($\mu\text{g/L}$)分别为：Cu, 100；Mn, 120；Zn, 50；Fe, 200。相对标准偏差为 4.1%，相对误差为 5.0%。

4.5 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

4.6 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

5 锌

5.1 原子吸收分光光度法

5.1.1 见 4.2.1。

5.1.2 精密度和准确度：11 个实验室用直接法或萃取法测定含锌 $478\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $26\text{ }\mu\text{g/L}$ 的合成水样，其他成分的浓度($\mu\text{g/L}$)为：铝, 852 和 435；砷, 182 和 61；铍, 261 和 183；镉, 59 和 27；钴, 348 和 96；

铬,304和65;铜,374和37;铁,796和78;汞,7.6和4.4;锰,478和47;镍,165和96;铅,383和113;硒,48和16;钒,848和470。相对标准偏差分别为9.2%和7.6%,相对误差分别为4.0%和0%。

共沉淀法的精密度和准确度见4.2.3.7。

5.2 锌试剂-环己酮分光光度法

5.2.1 范围

本标准规定了用锌试剂-环己酮分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锌。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锌的测定。

本法最低检测质量为5 μg,若取25 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.20 mg/L。

加入抗坏血酸钠可降低锰的干扰。Cu²⁺、Pb²⁺、Fe³⁺和Mn²⁺质量浓度分别不超过30 mg/L、50 mg/L、7 mg/L和5 mg/L时,对测定无干扰。

5.2.2 原理

锌与锌试剂在pH9.0条件下生成蓝色络合物。其他重金属也能与锌试剂生成有色络合物,加入氰化物可络合锌及其他重金属,但加入环己酮能使锌有选择性地从氰络合物中游离出来,并与锌试剂发生显色反应。

5.2.3 试剂

5.2.3.1 环己酮。

5.2.3.2 抗坏血酸钠或抗坏血酸(C₆H₈O₆)。

5.2.3.3 氰化钾溶液(10 g/L):称取1.0 g氰化钾(KCN)溶于100 mL纯水中。

注:此溶液剧毒!

5.2.3.4 缓冲溶液(pH 9):称取8.4 g氢氧化钠,溶于500 mL纯水中,加入31 g硼酸,溶解后再加纯水至1 000 mL。

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

5.2.3.6 锌标准储备溶液:同4.2.1.3.1.D。

5.2.3.7 锌标准使用溶液[ρ(Zn)=10 μg/mL]:临用前取10.0 mL锌标准储备溶液(5.2.3.6)稀释至1 000 mL。

5.2.4 仪器

5.2.4.1 比色管:50 mL。

5.2.4.2 分光光度计。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 取澄清水样(如浑浊可用0.45 μm滤膜过滤)用盐酸溶液(1+5)或氢氧化钠溶液(80 g/L)调节pH至7,然后吸取25 mL于50 mL比色管中。

5.2.5.2 吸取0 mL,0.50 mL,1.00 mL,3.00 mL,5.00 mL和10.0 mL锌标准使用溶液(5.2.3.7)置于50 mL比色管中,分别加水稀释至25 mL。

5.2.5.3 加入0.5 g抗坏血酸钠,混匀。如用抗坏血酸,则需加约0.6 mL氢氧化钠溶液(200 g/L),调至中性。

注:锰在0.1 mg/L以下时,可不加抗坏血酸钠。

5.2.5.4 向标准及水样管中各加5.0 mL缓冲液(5.2.3.4),2.0 mL氰化钾溶液(5.2.3.3),3.0 mL锌试剂溶液(5.2.3.5)。每加一种试剂均需充分混匀。

5.2.5.5 各加环己酮(5.2.3.1)1.5 mL,充分混合至溶液透明。

5.2.5.6 在620 nm波长下,用1 cm比色皿,以试剂空白为参比,测量吸光度。

5.2.5.7 绘制工作曲线并查出水样管中锌的质量。

5.2.6 计算

水样中锌(Zn)的质量浓度计算见式(15):

$$\rho(\text{Zn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(15)$$

式中:

$\rho(\text{Zn})$ ——水样中锌(Zn)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线查得的水样管中锌的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

5.2.7 精密度和准确度

单个实验室测定高、中、低三种浓度的加标水样,相对标准偏差为2.3%~4.6%。取两种地面水和一种自来水作回收试验,回收率93%~108%。另两个实验室测定结果的相对标准偏差分别为0.7%~4.2%和2.3%~6.8%;回收率分别为97%~100%和96%~107%。

5.3 双硫腙分光光度法

5.3.1 范围

本标准规定了用双硫腙分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锌。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锌的测定。

本法最低检测质量为0.5 μg ,若取10 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.05 mg/L。

在选定的pH条件下,用足量硫代硫酸钠可掩蔽水中少量铅、铜、汞、镉、钴、铋、镍、金、钡、银、亚锡等金属干扰离子。

5.3.2 原理

在pH4.0~5.5的水溶液中,锌离子与双硫腙生成红色螯合物,用四氯化碳萃取后比色定量。

5.3.3 试剂

配制试剂和稀释用纯水均为去离子蒸馏水。

5.3.3.1 双硫腙四氯化碳储备溶液(1 g/L):称取0.1 g双硫腙($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$),在干燥的烧杯中用四氯化碳溶解后稀释至100 mL,倒入棕色瓶中。此溶液置冰箱内保存可稳定数周。

如双硫腙不纯,可用下述方法纯化:称取0.20 g双硫腙,溶于100 mL三氯甲烷,经脱脂棉过滤于250 mL分液漏斗中,每次用20 mL氨水(3+97)连续反萃取数次,直至三氯甲烷相几乎无绿色为止。合并水相至另一分液漏斗,每次用10 mL四氯化碳振荡洗涤水相两次,弃去四氯化碳相。水相用硫酸溶液(1+9)酸化至有双硫腙析出,再每次用100 mL四氯化碳萃取两次,合并四氯化碳相,倒入棕色瓶中,置冰箱内保存。

5.3.3.2 双硫腙四氯化碳溶液:临用前,吸取适量双硫腙四氯化碳储备溶液(5.3.3.1),用四氯化碳稀释约30倍,至吸光度为0.4(波长535 nm,1 cm比色皿)。

5.3.3.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH4.7):称取68 g乙酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解后稀释至250 mL。另取冰乙酸31 mL,用纯水稀释至250 mL,将上述两种溶液等体积混合。

如试剂不纯,将上述混合液置于分液漏斗中,每次用10 mL双硫腙四氯化碳溶液(5.3.3.2)萃取,直至四氯化碳相呈绿色为止。弃去四氯化碳相,向水相加入10 mL四氯化碳,振荡洗涤水相,弃去四氯化碳相,如此反复数次,直至四氯化碳相不显绿色为止。用滤纸过滤水相于试剂瓶中。

5.3.3.4 硫代硫酸钠溶液(250 g/L):称取25 g硫代硫酸钠,溶于100 mL纯水中。如试剂不纯,按5.3.3.3纯化。

5.3.3.5 锌标准储备溶液:见4.2.1.3.1.D。

5.3.3.6 锌标准使用溶液[$\rho(\text{Zn})=1 \mu\text{g}/\text{mL}$]:用锌标准储备溶液(5.3.3.5)稀释。

5.3.4 仪器

所用玻璃仪器均须用硝酸溶液(1+1)浸泡,然后再用不含锌的纯水冲洗干净。

5.3.4.1 分液漏斗:60 mL。

5.3.4.2 比色管:10 mL。

5.3.4.3 分光光度计。

5.3.5 分析步骤

本标准测锌要特别注意防止外界污染,同时还要避免在直射阳光下操作。

5.3.5.1 吸取水样 10.0 mL 于 60 mL 分液漏斗中,如水样锌含量超过 5 μg ,可取适量水样,用纯水稀释至 10.0 mL。

5.3.5.2 另取分液漏斗 7 个,依次加入锌标准使用溶液(5.3.3.6)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL 和 5.00 mL,各加纯水至 10 mL。

5.3.5.3 向各分液漏斗中各加 5.0 mL 缓冲溶液(5.3.3.3),混匀,再各加 1.0 mL 硫代硫酸钠溶液(5.3.3.4),混匀,再加入 10.0 mL 双硫脲四氯化碳溶液(5.3.3.2),强烈振荡 4 min,静置分层。

注 1:加入硫代硫酸钠除有掩蔽干扰金属离子的作用外,同时也兼有还原剂的作用,保护双硫脲不被氧化。由于硫代硫酸钠也能与锌离子络合,因此标准系列中硫代硫酸钠溶液的用量应与水样管一致。

注 2:振荡时间应充分,因硫代硫酸钠是较强的络合剂,只有使锌从络合物 $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 中释放出来,才能被双硫脲四氯化碳溶液萃取。锌的释放比较缓慢,故振荡时间要保证 4 min,否则萃取不完全。为了使样品和标准的萃取率一致,应尽量使振荡强度和次数一致。

5.3.5.4 用脱脂棉或卷细的滤纸擦去分液漏斗颈内的水,弃去最初放出的 2 mL~3 mL 有机相,收集随后流出的有机相于干燥的 10 mL 比色管内。

5.3.5.5 于 535 nm 波长,用 1 cm 比色皿,以四氯化碳为参比,测量样品和标准系列萃取液的吸光度。

5.3.5.6 绘制工作曲线,并查出样品管中锌的质量。

5.3.6 计算

水样中锌的质量浓度计算见式(16):

$$\rho(\text{Zn}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

$\rho(\text{Zn})$ ——水样中锌的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线查得的样品管中锌的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

5.3.7 精密度和准确度

16 个实验室测定含锌 39 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的合成水样,其他各金属离子浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)为:汞,5.1;铜,26.5;铁,150;锰,130;铅,5.4。相对标准偏差为 14%,相对误差为 26%。

5.4 催化示波极谱法

5.4.1 范围

本标准规定了用催化示波极谱法测定生活饮用水及其水源水中的锌。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锌的测定。

本法最低检测质量为 0.1 μg ,若取 10 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

下述共存物质(mg/L)对本标准无干扰:Ca²⁺,200;Mg²⁺,40;Fe²⁺,Mn²⁺,1.0;Cu²⁺,Cd²⁺,Pb²⁺,As³⁺,20。大量的 K⁺、Na⁺、NO₂⁻、SO₄²⁻、F⁻ 存在时不干扰测定。

5.4.2 原理

在酒石酸钾钠-乙二胺体系中,锌与乙二胺形成络合物,吸附于滴汞电极上,在 -1.45 V 形成灵敏的络合物吸附催化波,其峰高与锌含量成正比。

5.4.3 试剂

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

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

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

100 mL。

5.4.3.4 硝酸-高氯酸(1+1):取硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)与高氯酸($\rho_{20}=1.67\text{ g/mL}$)等体积混合。

5.4.3.5 锌标准储备溶液:见 4.2.1.3.1.D。

5.4.3.6 锌标准使用液[$\rho(\text{Zn})=1\text{ }\mu\text{g/mL}$]:将锌标准储备溶液(5.4.3.5)用纯水稀释。

5.4.4 仪器

5.4.4.1 瓷坩埚:30 mL。

5.4.4.2 电热板。

5.4.4.3 示波极谱仪。

5.4.5 分析步骤

5.4.5.1 吸取 10.0 mL 水样于 30 mL 瓷坩埚中,加入 0.5 mL 硝酸-高氯酸(5.4.3.4),在电热板上缓缓消化,直至得到白色残渣。同时作试剂空白。

5.4.5.2 取 8 个 30 mL 瓷坩埚,分别加入 0 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.80 mL,1.00 mL,1.20 mL 和 1.50 mL 锌标准使用溶液(5.4.3.6)。

5.4.5.3 向样品及标准中各加入 2.0 mL 酒石酸钾钠溶液(5.4.3.1),0.5 mL 无水亚硫酸钠溶液(5.4.3.3),1.0 mL 乙二胺溶液(5.4.3.2),加纯水至 10.0 mL。

5.4.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位为 -1.30 V ,导数扫描。在 -1.45 V 处读取水样及标准系列的峰高。

5.4.5.5 以锌质量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制标准曲线,从曲线上查出水样中锌的质量。

5.4.6 计算

水样中锌质量浓度计算见式(17):

$$\rho(\text{Zn}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(17)$$

式中:

$\rho(\text{Zn})$ ——水样中锌质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——水样中锌质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

5.4.7 精密度和准确度

4 个实验室对含锌 $0.1\text{ }\mu\text{g}\sim 5.0\text{ }\mu\text{g}$ 的水样,重复测定 66 次,相对标准偏差为 $4.5\%\sim 12\%$ 。4 个实验室对加标 $0.1\text{ }\mu\text{g}\sim 0.5\text{ }\mu\text{g}$ 锌的 34 份水样进行回收试验,回收率为 $86\%\sim 120\%$,平均回收率为 101% 。

5.5 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

5.6 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

6 砷

6.1 氢化物原子荧光法

6.1.1 范围

本标准规定了用氢化物原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中的砷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中砷的测定。

本法最低检测质量为 0.5 ng ,若取 0.5 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

6.1.2 原理

在酸性条件下,三价砷与硼氢化钠反应生成砷化氢,由载气(氩气)带入石英原子化器,受热分解

为原子态砷。在特制砷空心阴极灯的照射下,基态砷原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,在一定的浓度范围内,其荧光强度与砷含量成正比,与标准系列比较定量。

6.1.3 试剂

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

6.1.3.2 硼氢化钠溶液(20 g/L):称取硼氢化钠(NaBH_4)10.0 g溶于500 mL氢氧化钠溶液(6.1.3.1)中,混匀。

6.1.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),优级纯。

6.1.3.4 盐酸溶液(5+95)。

6.1.3.5 硫脲-抗坏血酸溶液:称取10.0 g硫脲加约80 mL纯水,加热溶解,冷却后加入10.0 g抗坏血酸,稀释至100 mL。

6.1.3.6 砷标准储备液[$\rho(\text{As})=0.1$ mg/mL]:称取0.132 0 g经105℃干燥2 h的三氧化二砷(As_2O_3)置于50 mL烧杯中,加入10 mL氢氧化钠(40 g/L)使之溶解,加5 mL盐酸(6.1.3.3),转入1 000 mL容量瓶中用纯水定容至刻度,混匀。

6.1.3.7 砷标准中间溶液[$\rho(\text{As})=1.0$ μg/mL]:吸取5.00 mL砷标准储备液(6.1.3.6)于500 mL容量瓶中,用纯水定容至刻度。

6.1.3.8 砷标准使用溶液[$\rho(\text{As})=0.10$ μg/mL]:吸取10.00 mL砷标准中间溶液(6.1.3.7)于100 mL容量瓶中,用纯水定容至刻度。

6.1.4 仪器

6.1.4.1 原子荧光光度计。

6.1.4.2 砷空心阴极灯。

6.1.5 分析步骤

6.1.5.1 取10 mL水样于比色管中。

6.1.5.2 标准系列的配制:分别吸取砷标准使用溶液(6.1.3.8)0 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.70 mL,1.00 mL,2.00 mL于比色管中,用纯水定容至10 mL,使砷的浓度分别为0 μg/L,1.0 μg/L,3.0 μg/L,5.0 μg/L,7.0 μg/L,10.0 μg/L,20.0 μg/L。

6.1.5.3 分别向水样、空白及标准溶液管中加入1 mL盐酸(6.1.3.3)、1.0 mL硫脲+抗坏血酸溶液(6.1.3.5),混匀。

6.1.5.4 仪器条件(参考)

砷灯电流:45 mA;负高压:305 V;原子化器高度:8.5 mm;载气流量:500 mL/min;屏蔽气流量:1 000 mL/min;进样体积:0.5 mL;载流:盐酸溶液(6.1.3.4)。

6.1.5.5 测定:开机,设定仪器最佳条件,点燃原子化器炉丝,稳定30 min后开始测定,绘制标准曲线、计算回归方程($Y=aX+b$)。

6.1.5.6 计算

以所测样品的荧光强度,从标准曲线或回归方程中查得样品溶液中砷浓度(μg/L)。

6.1.6 精密度和准确度

4个实验室测定含一定浓度砷的水样,测定8次,其相对标准偏差均小于4.9%,在水样中加入5.0 μg/L~70.0 μg/L的砷标准溶液,其回收率为85.7%~113%。

6.2 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法

6.2.1 范围

本标准规定了用二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的砷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中砷的测定。

本法最低检测质量为0.5 μg。若取50 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.01 mg/L。

钴、镍、汞、银、铂、铬和钼可干扰砷化氢的发生,但饮用水中这些离子通常存在的量不产生干扰。

水中锑的含量超过 0.1 mg/L 时对测定有干扰。用本标准测定砷的水样不宜用硝酸保存。

6.2.2 原理

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

6.2.3 仪器

6.2.3.1 砷化氢发生器,见图 1。

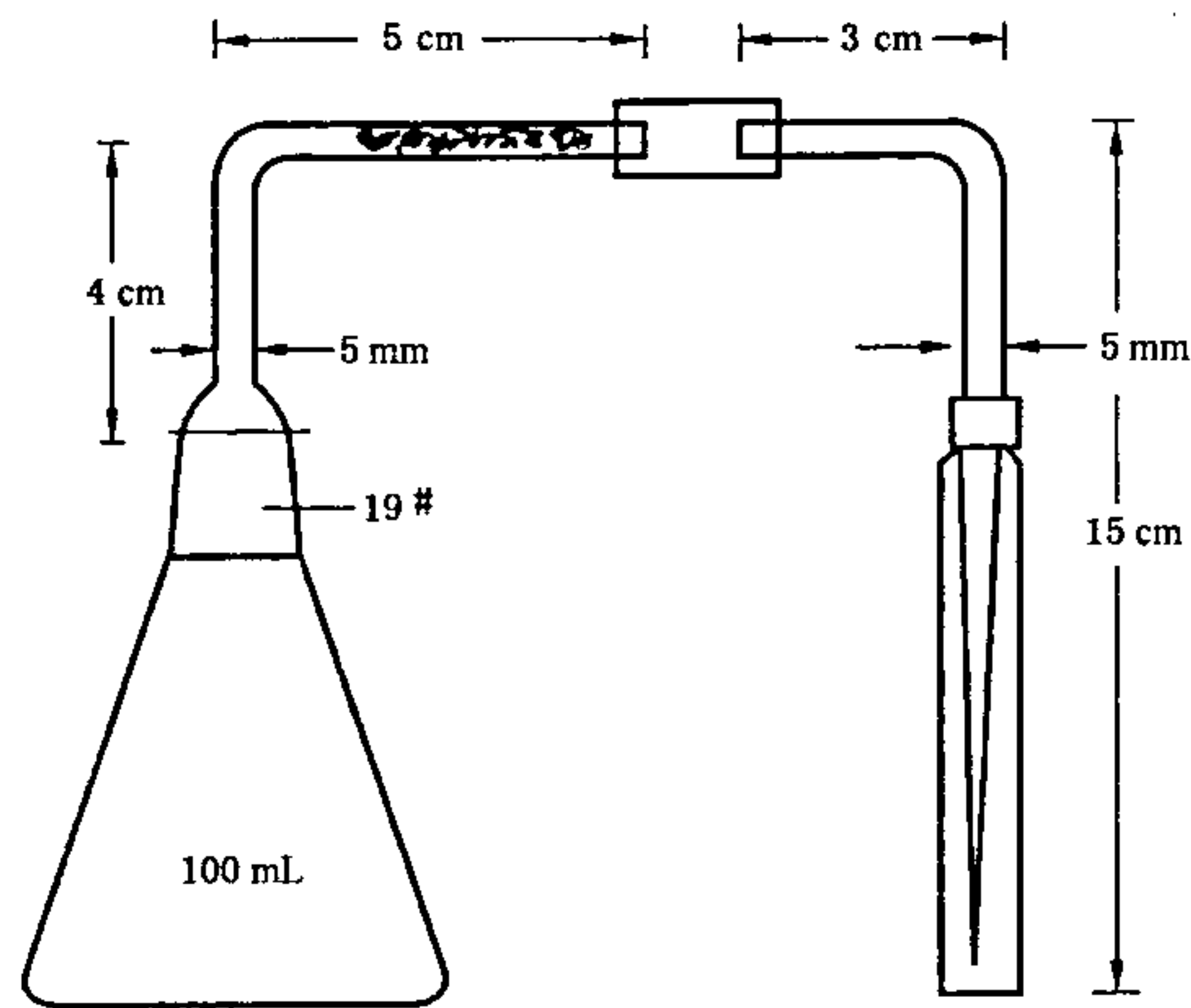


图 1 砷化氢发生瓶及吸收管

6.2.3.2 分光光度计。

6.2.4 试剂

6.2.4.1 三氯甲烷。

6.2.4.2 无砷锌粒。

6.2.4.3 硫酸溶液(1+1)。

6.2.4.4 碘化钾溶液(150 g/L):称取 15 g 碘化钾(KI),溶于纯水中并稀释至 100 mL,储于棕色瓶内。

6.2.4.5 氯化亚锡(400 g/L):称取 40 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 40 mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/L}$)中,并加纯水稀释至 100 mL,投入数粒金属锡粒。

6.2.4.6 乙酸铅棉花:将脱脂棉浸入乙酸铅溶液(100 g/L)中,2 h 后取出,让其自然干燥。

6.2.4.7 吸收溶液:称取 0.25 g 二乙氨基二硫代甲酸银($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 \cdot \text{Ag}$),研碎后用少量三氯甲烷溶解,加入 1.0 mL 三乙醇胺 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$,再用三氯甲烷稀释到 100 mL。必要时,静置,过滤至棕色瓶内,储存于冰箱中。本试剂溶液中二乙氨基二硫代甲酸银浓度以 2.0 g/L~2.5 g/L 为宜,浓度过低将影响测定的灵敏度及重现性。溶解性不好的试剂应更换。实验室制备的试剂具有很好的溶解度。制备方法:是分别溶解 1.7 g 硝酸银、2.3 g 二乙氨基二硫代甲酸钠于 100 mL 纯水中,冷却到 20℃ 以下,缓缓搅拌混合。过滤生成的柠檬黄色银盐沉淀,用冷的纯水洗涤沉淀数次,置于干燥器中,避光保存。

6.2.4.8 砷标准储备溶液 $[\rho(\text{As}) = 1 \text{ mg/mL}]$:称取 0.660 0 g 经 105℃ 干燥 2 h 的三氧化二砷(As_2O_3),溶于 5 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L)中。用酚酞作指示剂,以硫酸溶液(1+17)中和到中性后,再加入 15 mL 硫酸溶液(1+17),转入 500 mL 容量瓶,加纯水至刻度。

6.2.4.9 砷标准使用溶液 $[\rho(\text{As}) = 1 \mu\text{g/mL}]$:吸取砷标准储备液(6.2.4.8)10.00 mL,置于 100 mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。临用时,吸取此溶液 10.00 mL,置于 1 000 mL 容量瓶中,加纯水至刻度,混匀。

6.2.5 分析步骤

6.2.5.1 吸取 50.0 mL 水样,置于砷化氢发生瓶中。

6.2.5.2 另取砷化氢发生瓶 8 个,分别加入砷标准使用溶液(6.2.4.9) 0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,5.00 mL,7.00 mL 和 10.00 mL,各加纯水至 50 mL。

6.2.5.3 向水样和标准系列中各加 4 mL 硫酸溶液(6.2.4.3),2.5 mL 碘化钾溶液(6.2.4.4)及 2 mL 氯化亚锡溶液(6.2.4.5),混匀,放置 15 min。

6.2.5.4 于各吸收管中分别加入 5.0 mL 吸收溶液(6.2.4.7),插入塞有乙酸铅棉花(6.2.4.6)的导气管。迅速向各发生瓶中倾入预先称好的 5 g 无砷锌粒(6.2.4.2),立即塞紧瓶塞,勿使漏气。在室温(低于 15℃时可置于 25℃温水浴中)反应 1 h,最后用三氯甲烷将吸收液体积补足到 5.0 mL。在 1 h 内于 515 nm 波长,用 1 cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测定吸光度。

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

6.2.5.5 绘制工作曲线,从曲线上查出水样管中砷的质量。

6.2.6 计算

水样中砷(以 As 计)的质量浓度计算见式(18):

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

式中:

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

m ——从工作曲线上查得的水样管中砷(以 As 计)的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

6.2.7 精密度和准确度

有 54 个实验室用本标准测定含砷 61 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样。其他成分的浓度($\mu\text{g/L}$)分别为:铝,435;铍,183;镉,27;铬,65;钴,96;铜,37;铁,78;铅,113;锰,47;汞,414;镍,96;硒,16;钒,470;锌,26。测定砷的相对标准偏差为 20%,相对误差为 13%。

6.3 锌-硫酸系统新银盐分光光度法

6.3.1 范围

本标准规定了用锌-硫酸系统新银盐分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的砷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中砷的测定。

本法最低检测质量为 0.2 μg 砷,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.004 mg/L。

汞、银、铬、钴等离子可抑制砷化氢的生成,产生负干扰,铈含量高于 0.1 mg/L 可产生正干扰。但饮用水及其水源水中这些离子的含量极微或不存在,不会产生干扰。硫化物的干扰可用乙酸铅棉花除去。

6.3.2 原理

水中砷在碘化钾、氯化亚锡、硫酸和锌作用下还原为砷化氢气体,并与吸收液中银离子反应,在聚乙烯醇的保护下形成单质胶态银,呈黄色溶液,可比色定量。

6.3.3 仪器

6.3.3.1 砷化氢发生器。见图 1。

6.3.3.2 分光光度计。

6.3.4 试剂

除下列试剂外,其他见 6.2.4。

6.3.4.1 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]。

6.3.4.2 硝酸-硝酸银溶液:称取 2.50 g 硝酸银于 250 mL 棕色容量瓶中,用少量纯水溶解后,加 5 mL

硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$),用纯水定容。临用时配制。

6.3.4.3 聚乙烯醇溶液(4 g/L):称取 0.80 g 聚乙烯醇(聚合度为 $1\,750\pm 50$)于烧杯中,加 200 mL 纯水加热并不断搅拌至完全溶解后,盖上表面皿,微热煮沸 10 min,冷却后使用。当天配制。

6.3.4.4 砷化氢吸收液:将硝酸-硝酸银溶液(6.2.4.2)、聚乙烯醇溶液(6.2.4.3)及乙醇(6.3.4.1)按 1+1+2 体积比混合,充分摇匀后使用,临用前配制。

6.3.4.5 砷标准使用溶液:取砷标准储备溶液(6.2.4.8)用纯水适当稀释为 $\rho(\text{As})=0.5\ \mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。

6.3.5 分析步骤

6.3.5.1 吸取 50 mL 水样于砷化氢发生瓶中。

6.3.5.2 另取 8 个砷化氢反应瓶,分别加入砷标准使用溶液(6.3.4.5)0 mL,0.40 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 和 6.00 mL,并加纯水至 50 mL。

6.3.5.3 向水样及标准系列各管中加 4 mL~10 mL 硫酸溶液(6.2.4.3),2.5 mL 碘化钾溶液(6.2.4.4)及 2 mL 氯化亚锡溶液(6.2.4.5),混匀,放置 15 min。

注:硫酸用量因锌粒大小而异,可在使用前通过预试验确定。

6.3.5.4 于吸收管中分别加入 4 mL 砷化氢吸收液(6.3.4.4)。连接好吸收装置后,迅速向各反应瓶投入预先称好的 5 g 锌粒立即塞紧瓶塞,在室温下反应 1 h。

6.3.5.5 于 400 nm 波长,用 1 cm 比色皿,以吸收液为参比,测量吸光度。

6.3.5.6 绘制工作曲线,从曲线上查出水样管中砷的质量。

6.3.6 计算

水样中砷(以 As 计)的质量浓度计算见式(19):

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

式中:

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

m ——从工作曲线上查得的水样管中砷(以 As 计)的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

6.3.7 精密度和准确度

6 个实验室测定 0.5 μg 及 2.5 μg 砷,批内相对标准偏差分别为 3.2%~7.2%及 2.7%~4.9%,批间相对标准偏差分别为 8.5%~14%及 4.3%~8.1%。6 个实验室向 50 mL 水样中加入 1 μg 及 3 μg 的砷标准,平均回收率为 92%~100%。

6.4 砷斑法

6.4.1 范围

本标准规定了用砷斑目视比色法测定生活饮用水及其水源水中的砷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中砷的测定。

本法最低检测质量为 0.5 μg 砷,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

本法的干扰情况见 6.2.1。

6.4.2 原理

锌与酸作用产生新生态氢,在碘化钾和氯化亚锡存在下,使五价砷还原为三价砷,三价砷与新生态氢生成砷化氢气体,通过用乙酸铅棉花去除硫化氢的干扰,于溴化汞试纸上生成黄棕色斑点,比较砷斑颜色的深浅定量。

6.4.3 仪器

砷化氢发生瓶和测砷管见图 2。

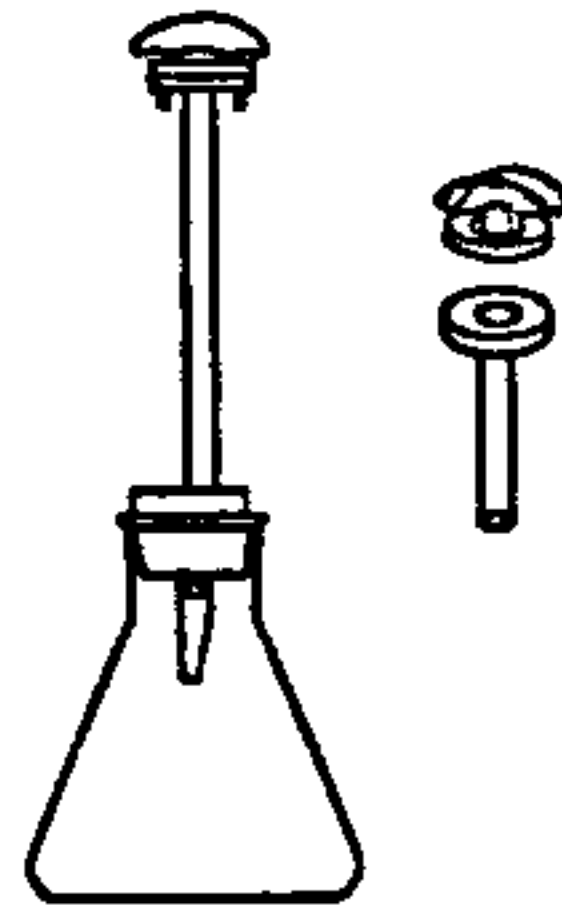


图2 砷化氢发生瓶和测砷管

6.4.4 试剂

6.4.4.1 无砷锌粒。

6.4.4.2 硫酸溶液(1+1)。

6.4.4.3 碘化钾溶液(150 g/L):同 6.2.4.4。

6.4.4.4 氯化亚锡(400 g/L):同 6.2.4.5。

6.4.4.5 乙酸铅棉花:同 6.2.4.6。

6.4.4.6 溴化汞溶液(50 g/L):称取 5 g 溴化汞(HgBr_2),溶于乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]中,并稀释至 100 mL,储存于棕色瓶中。

6.4.4.7 溴化汞试纸:将致密定性滤纸剪成直径 1.8 cm~2.0 cm 的圆片,浸入溴化汞溶液(6.4.4.6)中 1 h~2 h。取出后在空气中凉干,保存于棕色瓶中。

6.4.4.8 砷标准使用溶液[$\rho(\text{As})=1 \mu\text{g}/\text{mL}$]:配制方法同 6.2.4.9。

6.4.5 分析步骤

6.4.5.1 吸取 50 mL 水样,置于砷化氢发生瓶内。

6.4.5.2 另取砷化氢发生瓶 7 个,分别加入砷标准使用溶液(6.4.4.8) 0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL 和 5.00 mL,各加纯水至 50 mL。

6.4.5.3 向水样和标准系列瓶中各加 4 mL 硫酸溶液(6.4.4.2)、5 mL 碘化钾溶液(6.4.4.3)及 1 mL 氯化亚锡溶液(6.4.4.4),混匀,放置 15 min。

6.4.5.4 将乙酸铅棉花装入测砷管中,并将溴化汞试纸夹紧于测砷管上部磨口之间。注意试纸应夹紧,并对准孔径位置。

6.4.5.5 向砷化氢发生瓶中加入 5 g 无砷锌粒(6.4.4.1),迅速装上测砷管并塞紧。

6.4.5.6 在室温放置 1 h,取出溴化汞试纸,将水样的试纸斑点颜色与标准色斑比较。

6.4.6 计算

水样中砷(以 As 计)的质量浓度计算见式(20):

$$\rho(\text{As}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(20)$$

式中:

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

m ——相当于标准色斑砷(以 As 计)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

有 17 个实验室用本法测定含砷为 61 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的合成水样,其他成分的浓度见 6.2.7,测定结果的相对标准偏差为 34%,相对误差为 28%。

6.5 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

6.6 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

7 硒

7.1 氢化物原子荧光法

7.1.1 范围

本标准规定了用氢化物原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中的硒。

本法适用于生活饮用水及其水源水中硒的测定。

本法最低检测质量为 0.5 ng,若取 0.5 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.4 μg/L。

7.1.2 原理

在盐酸介质中以硼氢化钠(NaBH_4)或硼氢化钾(KBH_4)作还原剂,将硒还原成硒化氢(SeH_4),由载气(氩气)带入原子化器中进行原子化,在硒特制空心阴极灯照射下,基态硒原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,在一定浓度范围内其荧光强度与硒含量成正比。与标准系列比较定量。

7.1.3 试剂

7.1.3.1 硝酸+高氯酸混合酸(1+1):将硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$,优级纯)与高氯酸($\rho_{20}=1.68\text{ g/mL}$,优级纯)等体积混合。

7.1.3.2 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$),优级纯。

7.1.3.3 盐酸溶液(5+95):取 25 mL 盐酸(7.1.3.2),用纯水稀释至 500 mL。

7.1.3.4 盐酸溶液(1+1)。

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

7.1.3.6 硼氢化钠溶液(NaBH_4)溶液(20 g/L):称取硼氢化钠 10.0 g 溶于氢氧化钠溶液(7.1.3.5) 500 mL,混匀。

7.1.3.7 铁氰化钾(100 g/L):称取 10.0 g 铁氰化钾,溶于 100 mL 蒸馏水中,混匀。

7.1.3.8 硒标准储备溶液 $[\rho(\text{Se})=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:精确称取 100.0 mg 硒(光谱纯),溶于少量硝酸中,加 2 mL 高氯酸($\rho_{20}=1.68\text{ g/mL}$,优级纯),置沸水浴中加热 3 h~4 h 冷却后再加 8.4 mL 盐酸,再置沸水浴中煮 2 min,用纯水定容至 1 000 mL。

7.1.3.9 硒标准中间溶液 $[\rho(\text{Se})=1.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:取 5.0 mL 硒标准储备溶液(7.1.3.8)于 500 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。

7.1.3.10 硒标准使用液 $[\rho(\text{Se})=0.10\text{ }\mu\text{g/mL}]$:取 10.0 mL 硒标准中间溶液(7.1.3.9)于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。

7.1.4 仪器

7.1.4.1 原子荧光光度计。

7.1.4.2 硒空心阴极灯。

7.1.5 分析步骤

7.1.5.1 样品预处理

取 25 mL 水样加入 2.5 mL 硝酸-高氯酸混合酸(7.1.3.1),在电热板上加热消解。当溶液冒有白烟时,取下冷却,再加入 2.5 mL 盐酸溶液(7.1.3.4),继续加热至溶液冒有白烟时,以完全将六价硒还原成四价硒。取下冷却,用纯水转移至比色管中,用纯水定容至 10 mL。同时做空白试验。

7.1.5.2 标准曲线的配制

分别吸取硒标准使用液(7.1.3.10)0 mL,0.10 mL,0.50 mL,1.00 mL,3.00 mL,5.00 mL 于比色管中,用纯水定容至 10 mL,使硒的浓度分别为 0.0 μg/L,1.0 μg/L,5.0 μg/L,10.0 μg/L,30.0 μg/L,50.0 μg/L。

7.1.5.3 在样品溶液和标准曲线溶液中分别加入 1 mL 盐酸(7.1.3.2), 1 mL 铁氰化钾(7.1.3.7), 混匀。

7.1.5.4 测定条件

负高压:340 V;灯电流:70 mA;炉高:8 mm;载气流量:500 mL/min;屏蔽气流量:1 000 mL/min;测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积;延迟时间:1 s;读数时间:12 s;进样体积:0.5 mL;载流:盐酸溶液(7.1.3.4)。

7.1.5.5 测定

开机,设定仪器最佳条件,点燃原子化器炉丝,稳定 30 min 后开始测定,绘制标准曲线、计算回归方程($Y=aX+b$)。

以所测样品的荧光强度,从标准曲线或回归方程中查得样品消化溶液中硒元素的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

7.1.6 计算

样品中硒的质量浓度计算见式(21):

$$\rho(\text{Se}) = \frac{\rho \times 10}{25 \times 1\,000} \dots\dots\dots(21)$$

式中:

$\rho(\text{Se})$ ——样品中硒的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ ——样品消化液测定浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

7.1.7 精密度和准确度

3个实验室测定含硒 $5.0 \mu\text{g/L} \sim 80.0 \mu\text{g/L}$ 的水样,测定 8 次,其相对标准偏差 RSD 均小于 5.0%,在水样中加入 $10.0 \mu\text{g/L} \sim 80.0 \mu\text{g/L}$ 的硒标准溶液,回收率为 85.0%~116%。

7.2 二氨基萘荧光法

7.2.1 范围

本标准规定了用二氨基萘荧光法测定生活饮用水及其水源水中的总硒。

本法适用于生活饮用水及其水源水中的总硒测定。

本法最低检测质量为 $0.005 \mu\text{g}$,若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $0.25 \mu\text{g/L}$ 。

20 mL 水样中分别存在下列含量的元素不干扰测定:砷, $30 \mu\text{g}$;铍, $27 \mu\text{g}$;镉, $5 \mu\text{g}$;钴, $30 \mu\text{g}$;铬, $30 \mu\text{g}$;铜, $35 \mu\text{g}$;汞, $1.0 \mu\text{g}$;铁, $100 \mu\text{g}$;铅, $50 \mu\text{g}$;锰, $40 \mu\text{g}$;镍, $20 \mu\text{g}$;钒, $100 \mu\text{g}$ 和锌, $50 \mu\text{g}$ 。

7.2.2 原理

2,3-二氨基萘在 pH1.5~2.0 溶液中,选择性地与四价硒离子反应生成苯并(a)硒二唑化合物绿色荧光物质,由环己烷萃取,产生的荧光强度与四价硒含量成正比。水样需先经硝酸-高氯酸混合酸消化将四价以下的无机和有机硒氧化为四价硒,再经盐酸消化将六价硒还原为四价硒,然后测定总硒含量。

7.2.3 试剂

7.2.3.1 高氯酸($\rho_{20}=1.67 \text{ g/mL}$)。

7.2.3.2 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$)。

7.2.3.3 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$]:取 8.4 mL 盐酸(7.2.3.2),用纯水稀释为 1 000 mL。

7.2.3.4 硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$):优级纯。

7.2.3.5 硝酸+高氯酸(1+1)。

7.2.3.6 盐酸溶液(1+4)。

7.2.3.7 氨水(1+1)。

7.2.3.8 乙二胺四乙酸二钠溶液(50 g/L):称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于少量纯水中,加热溶解,放冷后稀释至 100 mL。

7.2.3.9 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。

7.2.3.10 精密 pH 试纸:pH0.5~5.0。

7.2.3.11 甲酚红溶液(0.2 g/L):称取 20 mg 甲酚红($C_{21}H_{18}O_5S$),溶于少量纯水中,加 1 滴氨水(7.2.3.7)使完全溶解,加纯水稀释至 100 mL。

7.2.3.12 混合试剂:取 50 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(7.2.3.8),50 mL 盐酸羟胺溶液(7.2.3.9)及 2.5 mL 甲酚红溶液(7.2.3.11),加纯水稀释至 500 mL,混匀,临用前配制。

7.2.3.13 环己烷:不得含有荧光杂质,必要时需重蒸。用过的环己烷重蒸后可再用。

7.2.3.14 2,3-二氨基萘溶液(1 g/L,此溶液需在暗室中配制):称取 100 mg 2,3-二氨基萘[$C_{10}H_6(NH_2)_2$,简称 DAN]于 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 100 mL 盐酸溶液(7.2.3.3),振摇至全部溶解(约 15 min)后,加入 20 mL 环己烷继续振摇 5 min,移入底部塞有玻璃棉(或脱脂棉)的分液漏斗中,静置分层后将水相放回原锥形瓶内,再用环己烷萃取多次(次数视 DAN 试剂中荧光杂质多少而定,一般需 5 次~6 次),直到环己烷相荧光最低为止。将此纯化的水溶液储于棕色瓶中,加一层约 1 cm 厚的环己烷以隔绝空气,置冰箱内保存。用前再用环己烷萃取一次。经常使用以每月配制一次为宜,不经常使用可保存 1 年。

7.2.3.15 硒标准储备溶液[$\rho(Se)=100 \mu g/mL$]:见 7.1.3.8。

7.2.3.16 硒标准使用液[$\rho(Se)=0.05 \mu g/mL$]:将硒标准储备溶液(7.2.3.15)用盐酸溶液(7.2.3.3)稀释,储于冰箱内备用。

7.2.4 仪器

本标准首次使用的玻璃器皿,均须以硝酸(1+1)浸泡 4h 以上,并用自来水,纯水淋洗洁净;本标准用过的玻璃器皿,以自来水淋洗后,于洗涤剂溶液(5 g/L)中浸泡 2 h 以上,并用自来水、纯水洗净。

7.2.4.1 磨口锥形瓶:100 mL。

7.2.4.2 分液漏斗(活塞勿涂油):25 mL 及 250 mL。

7.2.4.3 具塞比色管:5 mL。

7.2.4.4 电热板。

7.2.4.5 水浴锅。

7.2.4.6 荧光分光光度计或荧光光度计。

7.2.5 分析步骤

7.2.5.1 消化

7.2.5.1.1 吸取 5.00 mL~20.00 mL 水样及硒标准使用溶液(7.2.3.16)0 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.70 mL,1.00 mL,1.50 mL 和 2.00 mL 分别于 100 mL 磨口锥形瓶中,各加纯水至与水样相同体积。

7.2.5.1.2 沿瓶壁加入 2.5 mL 硝酸+高氯酸(7.2.3.5),将瓶(勿盖塞)置于电热板上加热至瓶内产生浓白烟,溶液由无色变成浅黄色(瓶内溶液太少时,颜色变化不明显,以观察浓白烟为准)为止,立即取下。

注:由于消化不完全,具荧光杂质未被完全分解而产生干扰,使测定结果偏高。消化完全后还继续加热将会造成硒的损失。

7.2.5.1.3 稍冷后加入 2.5 mL 盐酸溶液(7.2.3.6),继续加热至呈浅黄色,立即取下。

7.2.5.2 消化完毕的溶液放冷后,各瓶均加入 10 mL 混合试剂(7.2.3.12),摇匀,溶液应呈桃红色,用氨水(7.2.3.7)调节至浅橙色,若氨水加过量,溶液呈黄色或桃红(微带蓝)色,需用盐酸溶液(7.2.3.6)再调回至浅橙色,此时溶液 pH 值为 1.5~2.0。必要时需用 pH0.5~5.0 精密试纸(7.2.3.10)检验,然后冷却。

注:四价硒与 2,3-二氨基萘必须在酸性溶液中反应,pH 值以 1.5~2.0 为最佳,过低时溶液易乳化,太高时测定结果偏高。甲酚红指示剂有 pH2~3 及 7.2~8.8 两个变色范围,前者是由桃红色变为黄色,后者是由黄色变成桃红(微带蓝)色。本标准是采用前一个变色范围,将溶液调节至浅橙色 pH 值为 1.5~2.0 最适宜。

7.2.5.3 本步骤需在暗室内黄色灯下操作。向上述各瓶内加入 2 mL 2,3-二氨基萘溶液(7.2.3.14),

摇匀,置沸水浴中加热 5 min(自放入沸水浴中算起),取出,冷却。

7.2.5.4 向各瓶加入 4.0 mL 环己烷(7.2.3.13),加盖密塞,振摇 2 min。全部溶液移入分液漏斗(勿涂油)中,待分层后,弃去水相,将环己烷相由分液漏斗上口(先用滤纸擦干净)倾入具塞试管内,密塞待测。

7.2.5.5 荧光测定:可选用下列仪器之一测定荧光强度。

7.2.5.5.1 荧光分光光度计:激发光波长 376 nm,发射光波长为 520 nm。

7.2.5.5.2 荧光光度计:不同型号的仪器具备的滤光片不同,应选择适当滤光片。可用激发光滤片为 330 nm,荧光滤片为 510 nm(截止型)和 530 nm(带通型)组合滤片。

7.2.5.6 绘制工作曲线,从曲线上查出水样管中硒的质量。

7.2.6 计算

水样中硒的质量浓度计算见式(22):

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(22)$$

式中:

$\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的水样管中硒质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

7.2.7 精密度和准确度

单个实验室测定含 0.25 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$ 硒标准溶液,重复 6 次以上,相对标准偏差为 2.1%~24%。测定 19 个不同硒浓度及类型的水样,每个样品重复 7 次以上,硒含量低于 0.3 $\mu\text{g/L}$ 时相对标准偏差大于 20%;硒含量大于 1 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差均小于 10%。测定 36 个不同类型的水样,硒浓度为小于 0.25 $\mu\text{g/L}$ ~42 $\mu\text{g/L}$,加入标准 0.25 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$,硒的平均回收率为 91%~105%。

7.3 氢化原子吸收分光光度法

7.3.1 范围

本标准规定了用氢化原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的总硒。

本法适用于生活饮用水及其水源水中总硒的测定。

本法最低检测质量为 0.01 μg ,若取 50 mL 水样处理后测定,则最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

水中常见金属及非金属离子均不干扰测定。

7.3.2 原理

水样中二价硒和六价硒分别氧化和还原成四价硒,经硼氢化钾硒化氢,用氢化原子吸收分光光度法测定。

如果只需测四价和六价硒,水样可不经消化处理;又如只需测四价硒,水样可不经消化和还原步骤。只需将水样调节到测定范围内直接测定。

7.3.3 试剂

7.3.3.1 硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$)。

7.3.3.2 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$)。

7.3.3.3 盐酸溶液(1+2)。

7.3.3.4 盐酸溶液(1+1)。

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

7.3.3.6 硼氢化钾溶液(10 g/L):称取 1 g 硼氢化钾(KBH_4)用氢氧化钠溶液(7.3.3.5)溶解并稀释为 100 mL。如溶液不透明,需过滤。冰箱内保存,可稳定 1 W,否则应临用时配制。

7.3.3.7 铁氰化钾溶液(100 g/L):称取 10 g 铁氰化钾[$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$],用纯水溶解,并稀释为 100 mL。

7.3.3.8 硝酸+高氯酸(1+1):见 7.2.3.5。

7.3.3.9 硒标准储备溶液[$\rho(\text{Se})=100 \mu\text{g/mL}$]:见 7.1.3.8。

7.3.3.10 硒标准中间溶液[$\rho(\text{Se})=10 \mu\text{g/mL}$]:吸取 10.00 mL 硒标准储备溶液(7.3.3.9),在容量瓶内,用盐酸溶液(7.3.3.3)稀释为 100 mL。

7.3.3.11 硒标准使用溶液[$\rho(\text{Se})=0.1 \mu\text{g/mL}$]:取适量硒标准中间溶液(7.3.3.10),用纯水稀释成 $\rho(\text{Se})=0.1 \mu\text{g/mL}$ 。临用前配制。

7.3.3.12 高纯氮。

7.3.4 仪器

7.3.4.1 原子吸收分光光度计。

7.3.4.2 硒空心阴极灯。

7.3.4.3 氢化物发生器和电热石英管或火焰石英管原子化器。

7.3.4.4 具塞比色管:10 mL。

7.3.5 分析步骤

7.3.5.1 样品预处理

7.3.5.1.1 吸取 50 mL 水样于 100 mL 锥形瓶中,加 2.0 mL 硝酸+高氯酸(7.3.3.8),在电热板上蒸发至冒高氯酸白烟,取下放冷。加 4.0 mL 盐酸溶液(7.3.3.4),在沸水浴中加热 10 min,取出放冷。转移至预先加有 1.0 mL 铁氰化钾溶液(7.3.3.7)的 10 mL 具塞比色管中,加纯水至 10 mL,混匀后测总硒。

7.3.5.1.2 吸取 50.0 mL 水样于 100 mL 锥形瓶中,加 2.0 mL 盐酸(7.3.3.2),于电热板上蒸发至溶液体积小于 5 mL,取下放冷。转移至预先加有 1.0 mL 铁氰化钾溶液(7.3.3.7)的 10 mL 具塞比色管中,加纯水至 10 mL,混匀后测四价和六价硒。

7.3.5.2 制备标准系列:分别将 0 mL,0.10 mL,0.20 mL,0.40 mL,0.80 mL,1.00 mL,1.20 mL 和 1.50 mL 硒标准使用溶液(7.3.3.11)置于 10 mL 具塞比色管中,加 4.0 mL 盐酸溶液(7.3.3.4)及 1.0 mL 铁氰化钾溶液(7.3.3.7),加纯水至 10 mL。混匀后供测定。

7.3.5.3 测定

7.3.5.3.1 仪器参数见表 7。

表 7 测定硒的仪器参数

元素	波长/nm	灯电流/mA	氮气流量/(L/min)	原子化温度/°C
Se	196	8	1.2	800

7.3.5.3.2 分别取 5.0 mL 标准系列和样品溶液(7.3.5.1~7.3.5.2)于氢化物发生器中,加 3.0 mL 硼氢化钾溶液(7.3.3.6),测量吸光度。

7.3.5.4 绘制标准曲线,从曲线上查出样品管中硒的质量。

7.3.6 计算

水样中硒的质量浓度计算见式(23):

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(23)$$

式中:

- $\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m ——从标准曲线上查得硒的质量,单位为微克(μg);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

7.3.7 精密度和准确度

4 个实验室测定含硒 0.51 $\mu\text{g/L}$ ~6.15 $\mu\text{g/L}$ 的水样,其相对标准偏差为 2.4%~4.7%;加标回收试验,在 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$ 范围,回收率大于 90.0%。

7.4 催化示波极谱法

7.4.1 范围

本标准规定了用催化示波极谱法测定饮用水及其水源水中的总硒。

本法适用于饮用水及其水源水中总硒的测定。

本法最低检测质量为 $0.004\ \mu\text{g}$ ，若取 $10\ \text{mL}$ 水样测定，则最低检测质量浓度为 $0.4\ \mu\text{g/L}$ 。

水中常见离子及 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 钙， $10\ \text{mg/L}$ 铁、锰和锌， $1\ \text{mg/L}$ 砷不干扰测定； $5\ \text{mg/L}$ 银、 $3\ \text{mg/L}$ 铜、 $0.1\ \text{mg/L}$ 碲出现负干扰，但饮用水及其水源水中银、铜、碲含量甚微，可以不考虑。

7.4.2 原理

在高氯酸介质中，四价硒与亚硫酸钠形成硒的络盐，用 EDTA 作掩蔽剂，在氨-氯化铵-碘酸钾催化体系中，在峰电位为 $-0.85\ \text{V}$ （对饱和甘汞电极）产生灵敏的催化波，根据峰高计算出硒含量。

水样以高氯酸消化，可将四价以下的无机和有机硒氧化成 Se^{4+} ，用盐酸将 Se^{6+} 还原成 Se^{4+} ，测出结果为总硒含量。

7.4.3 试剂

配制试剂或稀释溶液等所用的纯水均为去离子蒸馏水，试剂均为优级纯。

7.4.3.1 盐酸($\rho_{20}=1.19\ \text{g/mL}$)。

7.4.3.2 高氯酸($\rho_{20}=1.68\ \text{g/mL}$)。

7.4.3.3 硝酸($\rho_{20}=1.42\ \text{g/mL}$)。

7.4.3.4 氨水($\rho_{20}=0.88\ \text{g/mL}$)。

7.4.3.5 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.1\ \text{mol/L}$]：取 $8.3\ \text{mL}$ 盐酸(7.4.3.1)，加纯水稀释至 $1\ 000\ \text{mL}$ 。

7.4.3.6 高氯酸溶液(1+1)：取 $50\ \text{mL}$ 高氯酸(7.4.3.2)，加入 $50\ \text{mL}$ 纯水中，混匀。

7.4.3.7 亚硫酸钠溶液($100\ \text{g/L}$)：称取 $10\ \text{g}$ 亚硫酸钠(Na_2SO_3)，用纯水溶解后稀释至 $100\ \text{mL}$ 。

7.4.3.8 碘酸钾溶液($30\ \text{g/L}$)：称取 $3\ \text{g}$ 碘酸钾(KIO_3)，加入 $50\ \text{mL}$ 纯水及 $20\ \text{mL}$ 氨水(7.4.3.4)，溶解后用纯水稀释至 $100\ \text{mL}$ 。

7.4.3.9 混合试剂：取 $30\ \text{mL}$ 氨水(7.4.3.4)加入 $100\ \text{mL}$ 纯水中，再加入 $12.5\ \text{g}$ 氯化铵及 $1.0\ \text{g}$ Na_2EDTA ，溶解后用纯水稀释至 $250\ \text{mL}$ 。

7.4.3.10 硒标准储备溶液：见 7.1.3.8。

7.4.3.11 硒标准使用溶液：临用时将硒标准储备溶液(7.4.3.10)用盐酸溶液(7.4.3.5)稀释成 $\rho(\text{Se})=0.04\ \mu\text{g/mL}$ 。

7.4.4 仪器

7.4.4.1 示波极谱仪。

7.4.4.2 电热板：可控制温度在 $300\ ^\circ\text{C}$ 以下。

7.4.4.3 具塞比色管： $25\ \text{mL}$ 。

7.4.5 分析步骤

7.4.5.1 吸取 $10.0\ \text{mL}$ 水样于 $50\ \text{mL}$ 锥形瓶中，加 $0.50\ \text{mL}$ 高氯酸溶液(7.4.3.6)，于电热板上加热至近干(约剩余 $0.5\ \text{mL}$)时取下，趁热加 2 滴盐酸(7.4.3.1)，混匀。冷至室温后转入 $25\ \text{mL}$ 具塞比色管中，补加纯水至 $10\ \text{mL}$ 。

7.4.5.2 取 8 支 $25\ \text{mL}$ 比色管，分别加入硒标准使用溶液(7.4.3.11) $0\ \text{mL}$ ， $0.10\ \text{mL}$ ， $0.50\ \text{mL}$ ， $1.00\ \text{mL}$ ， $1.50\ \text{mL}$ ， $2.00\ \text{mL}$ ， $3.00\ \text{mL}$ 和 $4.00\ \text{mL}$ ，补加纯水至 $10\ \text{mL}$ 。

7.4.5.3 向样品及标准管中各加 $2.0\ \text{mL}$ 亚硫酸钠溶液(7.4.3.7)，混匀，放置 $20\ \text{min}$ ；各加 $1.0\ \text{mL}$ 混合试剂(7.4.3.9)， $3.0\ \text{mL}$ 碘酸钾溶液(7.4.3.8)，补加纯水至 $25\ \text{mL}$ 刻度，混匀。放置 $30\ \text{min}$ 后至 $10\ \text{h}$ 内进行测定。

7.4.5.4 于示波极谱仪上，用三电极系统，阴极化，原点电位为 $-0.60\ \text{V}$ ，导数扫描，在 $-0.85\ \text{V}$ 处读取水样及标准系列的峰高。

7.4.5.5 以硒含量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制标准曲线,从曲线上查出水样中硒的质量。

7.4.6 计算

水样中硒的质量浓度计算见式(24):

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(24)$$

式中:

$\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——扣除试验空白后在标准曲线上查得硒的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

7.4.7 精密度和准确度

4个实验室对含硒 $2\mu\text{g/L}$ 及 $8\mu\text{g/L}$ 的水样,测定的相对标准偏差为 $8.7\%\sim 2.1\%$,加入硒标准为 $0.8\mu\text{g/L}$ 及 $6\mu\text{g/L}$,回收率分别为 $85\%\sim 115\%$ 及 $95\%\sim 110\%$ 。

7.5 二氨基联苯胺分光光度法

7.5.1 范围

本标准规定了用二氨基联苯胺分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的总硒。

本法适用于饮用水及其水源水中总硒的测定。

本法最低检测质量为 $1\mu\text{g}$ 硒,若取 200mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $5\mu\text{g/L}$ 。

7.5.2 原理

在酸性条件下,3,3'-二氨基联苯胺与硒作用生成黄色化合物,pH在7左右时能被甲苯萃取,比色定量。水样需经混合酸液消化后,将四价以下的无机和有机硒氧化至四价硒,再经盐酸消化将六价硒还原至四价硒,然后测定总硒含量。

7.5.3 试剂

7.5.3.1 精密pH试纸:pH0.5~5.0及pH5.4~7.0。

7.5.3.2 硝酸+高氯酸(1+1):见7.1.3.1。

7.5.3.3 盐酸溶液(1+4)。

7.5.3.4 乙二胺四乙酸二钠溶液(50 g/L):见7.2.3.8。

7.5.3.5 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。

7.5.3.6 甲酚红溶液(0.2 g/L):见7.2.3.11。

7.5.3.7 混合试剂:见7.2.3.12。

7.5.3.8 氢氧化钠溶液(100 g/L)。

7.5.3.9 3,3'-二氨基联苯胺盐酸溶液(5 g/L):称取0.5 g 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐 $[(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,溶于纯水中,并稀释至100 mL。临用前配制。

7.5.3.10 甲苯。

7.5.3.11 硒标准储备溶液:见7.1.3.8。

7.5.3.12 硒标准使用溶液:将硒标准储备溶液(7.5.3.11)用盐酸溶液(7.2.3.3)稀释成 $\rho(\text{Se}) = 1\mu\text{g/mL}$ 。储于冰箱内备用。

7.5.4 仪器

7.5.4.1 具塞锥形瓶:250 mL。

7.5.4.2 分液漏斗:50 mL。

7.5.4.3 具塞比色管:10 mL。

7.5.4.4 电热板。

7.5.4.5 振荡器。

7.5.4.6 分光光度计。

7.5.5 分析步骤

7.5.5.1 量取 200 mL 水样与 0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 6.00 mL, 8.00 mL 和 10.00 mL 硒标准使用溶液(7.5.3.12)分别于 250 mL 具塞锥形瓶中,各加纯水至 200 mL,加数滴氢氧化钠溶液(7.5.3.8)至 pH7,加热浓缩至约 10 mL(注意:不可蒸干!以防止硒损失),取下放冷。

7.5.5.2 消化:沿瓶壁加入 5 mL 硝酸-高氯酸(7.5.3.2),将瓶(勿盖塞)于电热板上加热,以下按 7.2.5.1.2 及 7.2.5.1.3 步骤操作至消化终点,立即取下。

7.5.5.3 放冷后沿瓶壁加入 20 mL 混合试剂(7.5.3.7)溶液应呈桃红色。用氢氧化钠(7.5.3.8)调 pH 至 2~3,溶液呈淡橙色,必要时需用 pH 0.5~5.0 精密试纸(7.5.3.1)检验,加入 3.5 mL 3,3'-二氨基联苯胺溶液(7.5.3.9),摇匀,在暗处放置 30 min。

7.5.5.4 用氢氧化钠溶液(7.5.3.8)调节 pH 至 6.5~7(溶液颜色由黄刚变成淡黄橙色)。必要时需用 pH 5.4~7.0 的精密 pH 试纸(7.5.3.1)检查。

7.5.5.5 加入 10.0 mL 甲苯(7.5.3.10),振摇 2 min,静置 5 min。待溶液分层,将甲苯相放入 10 mL 比色管中,于 430 nm 波长,3 cm 比色皿,以甲苯作参比。测定吸光度。

注:用甲苯萃取时,溶液的 pH 值应控制在 6.5~7,pH 大于 7 会使测定结果偏高。萃取时若产生乳化现象,放出水相后加入少许无水硫酸钠于分液漏斗中,振摇后静置,从分液漏斗上口倾出甲苯相。

7.5.5.6 以吸光度为纵坐标,硒含量为横坐标,绘制工作曲线,从曲线上查出样品中硒的质量。

7.5.6 计算

水样中硒的质量浓度计算见式(25):

$$\rho(\text{Se}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(25)$$

式中:

$\rho(\text{Se})$ ——水样中硒的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的硒质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

7.5.7 精密度和准确度

测定含 5 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、45 $\mu\text{g/L}$ 硒的标准溶液,重复测定 6 次,相对标准偏差分别为 31%、16%、5.5%;测定自来水、井水、矿泉水、污水及某些工业废水等水样,每个水样重复测定 3 次~6 次,含硒量为未检出至 21 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差(随含量增加而减小)为 14%~44%。各种水样本底硒含量为未检出至 0.70 μg 硒,加入 2 μg ~5 μg 硒,回收率为 100%~108%。

7.6 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

7.7 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

8 汞

8.1 原子荧光法

8.1.1 范围

本标准规定了用原子荧光法测定生活饮用水及清洁水源水中的汞。

本法适用于生活饮用水及清洁水源水中汞的测定。

本法最低检测质量为 0.05 ng,若取 0.50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

8.1.2 原理

在一定酸度下,溴酸钾与溴化钾反应生成溴,可将试样消解使所含汞全部转化为二价无机汞,用盐酸羟胺还原过剩的氧化剂,用硼氢化钠将二价汞还原成原子态汞,由载气(氩气)将其带入原子化

器,在特制汞空心阴极灯的照射下,基态汞原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光。在一定的浓度范围内,荧光强度与汞的含量成正比,与标准系列比较定量。

8.1.3 试剂

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

8.1.3.2 硼氢化钠溶液(20 g/L):称取10.0 g硼氢化钠(NaBH_4)溶于500 mL氢氧化钠溶液(8.1.3.1)中,混匀。

8.1.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),优级纯。

8.1.3.4 盐酸溶液(5+95):取25 mL盐酸(8.1.3.3),用纯水稀释至500 mL。

8.1.3.5 溴酸钾-溴化钾溶液:称取2.784 g无水溴酸钾(KBrO_3)及10 g溴化钾(KBr),用纯水溶解稀释至1 000 mL。

8.1.3.6 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取10 g盐酸羟胺,用纯水溶解并稀释至100 mL。

8.1.3.7 硝酸溶液(1+19):取50 mL硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL),用纯水稀释至1 000 mL,混匀。

8.1.3.8 重铬酸钾硝酸溶液(0.5 g/L):称取0.5 g重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),用硝酸溶液(8.1.3.7)溶解,并稀释为1 000 mL。

8.1.3.9 汞标准储备溶液[$\rho(\text{Hg})=100.0$ $\mu\text{g/mL}$]:称取0.135 4 g经硅胶干燥器放置24 h的氯化汞(HgCl_2),溶于重铬酸钾硝酸溶液(8.1.3.8),并将此溶液定容至1 000 mL。

8.1.3.10 汞标准中间溶液[$\rho(\text{Hg})=0.10$ $\mu\text{g/mL}$]:吸取汞标准储备溶液(8.1.3.9)10.00 mL于1 000 mL容量瓶中,用重铬酸钾硝酸溶液(8.1.3.8)稀释定容至1 000 mL。再吸取此溶液10.00 mL于100 mL容量瓶中,用重铬酸钾硝酸溶液(8.1.3.8)定容至100 mL。

8.1.3.11 汞标准使用溶液[$\rho(\text{Hg})=0.010$ $\mu\text{g/mL}$]:临用前,吸取汞标准中间溶液(8.1.3.10)10.00 mL于100 mL容量瓶中,用重铬酸钾硝酸溶液(8.1.3.8)定容至100 mL。

8.1.4 仪器

8.1.4.1 原子荧光光度计。

8.1.4.2 汞特种空心阴极灯。

8.1.5 分析步骤

8.1.5.1 取10 mL水样于比色管中。

8.1.5.2 标准系列的配制:分别吸取汞标准使用溶液(8.1.3.11)0 mL,0.10 mL,0.20 mL,0.40 mL,0.60 mL,0.80 mL,1.00 mL于比色管中,用纯水定容至10 mL,使汞的浓度分别为0 $\mu\text{g/L}$,0.10 $\mu\text{g/L}$,0.20 $\mu\text{g/L}$,0.40 $\mu\text{g/L}$,0.60 $\mu\text{g/L}$,0.80 $\mu\text{g/L}$,1.00 $\mu\text{g/L}$ 。

8.1.5.3 分别向水样、空白及标准溶液管中加入1 mL盐酸(8.1.3.3),加入0.5 mL溴酸钾-溴化钾溶液(8.1.3.5),摇匀放置20 min后,加入1滴~2滴盐酸羟胺溶液(8.1.3.6)使黄色褪尽,混匀。

8.1.5.4 仪器条件(参考)

汞灯电流:30 mA;负高压:260 V;原子化器高度:8.5 mm;载气流量:500 mL/min;

屏蔽气流量:1 000 mL/min;进样体积:0.5 mL;载流:盐酸溶液(8.1.3.4)。

8.1.5.5 测定

开机,设定仪器最佳条件,稳定30 min后开始测定,连续使用标准系列空白进样,待读数稳定后,转入标准系列测定,绘制标准曲线。随后依次测定未知样品溶液。绘制标准曲线、计算回归方程($Y=aX+b$)。

8.1.5.6 计算

以所测样品的荧光强度,从标准曲线或回归方程中查得样品溶液中汞浓度($\mu\text{g/L}$)。

8.1.6 精密度和准确度

4个实验室测定含一定浓度汞的水样,测定8次,其相对标准偏差均小于6.8%,在水样中加入0.1 $\mu\text{g/L}$ ~1.0 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准溶液,其回收率为86.7%~120%之间。

8.2 冷原子吸收法

8.2.1 范围

本标准规定了用冷原子吸收法测定生活饮用水及其水源水中的总汞。

本法适用于生活饮用水及其水源水中的总汞的测定。

本法最低检测质量为 0.01 μg ，若取 50 mL 水样处理后测定，则最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

8.2.2 原理

汞蒸气对波长 253.7 nm 的紫外光具有最大吸收，在一定的汞浓度范围内，吸收值与汞蒸气的浓度成正比。水样经消解后加入氯化亚锡将化合态的汞转为元素态汞，用载气带入原子吸收仪的光路中，测定吸光度。

8.2.3 试剂

所有试剂均要求无汞。配制试剂和稀释样品用的纯水为去离子蒸馏水。

8.2.3.1 硝酸溶液(1+19)：取 50 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)，加至 950 mL 纯水中，混匀。

8.2.3.2 重铬酸钾硝酸溶液(0.5 g/L)：称取 0.5 g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)，用硝酸溶液(8.2.3.1)溶解，并稀释为 1 000 mL。

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

8.2.3.4 高锰酸钾溶液(50 g/L)：称取 5 g 高锰酸钾(KMnO_4)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。放置过夜，取上清液使用。

注：高锰酸钾中含有微量汞时很难除去，选用时要注意。

8.2.3.5 盐酸羟胺溶液(100 g/L)：称取 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)，溶于纯水中并稀释至 100 mL。如果试剂空白高，以 2.5 L/min 的流量通入氮气或净化过的空气 30 min。

8.2.3.6 氯化亚锡溶液(100 g/L)：称取 10 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，先溶于 10 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)中，必要时可稍加热，然后用纯水稀释至 100 mL。如果试剂空白值高，以 2.5 L/min 的流量通入氮气或净化过的空气 30 min。

8.2.3.7 溴酸钾-溴化钾溶液：称取 2.784 g 溴酸钾(KBrO_3)和 10 g 溴化钾(KBr)，溶于纯水中并稀释至 1 000 mL。

8.2.3.8 汞标准储备溶液[$\rho(\text{Hg})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$]：见 8.1.3.9。

8.2.3.9 汞标准使用溶液[$\rho(\text{Hg})=0.05\text{ }\mu\text{g/mL}$]：临用前吸取汞标准储备溶液(8.2.3.8)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用重铬酸钾硝酸溶液(8.2.3.2)定容至 100 mL。再吸取此溶液 5.00 mL，用重铬酸钾硝酸溶液(8.2.3.2)定容至 1 000 mL。

8.2.4 仪器

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

8.2.4.1 锥形瓶：100 mL。

8.2.4.2 容量瓶：50 mL。

8.2.4.3 汞蒸气发生管。

8.2.4.4 冷原子吸收测汞仪。

8.2.5 分析步骤

8.2.5.1 预处理：受到污染的水样采用硫酸-高锰酸钾消化法，清洁水样可采用溴酸钾-溴化钾消化法。

8.2.5.1.1 硫酸-高锰酸钾消化法：

A 于 100 mL 锥形瓶中，加入 2 mL 高锰酸钾溶液(8.2.3.4)及 50.0 mL 水样。

B 另取 100 mL 锥形瓶 8 个，各加入 2 mL 高锰酸钾溶液(8.2.3.4)，然后分别加入汞标准使用溶液(8.2.3.9)0 mL, 0.20 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL 和 5.00 mL，各加入纯水至约 50 mL。

C 向水样瓶及标准系列瓶中各滴加 2 mL 硫酸(8.2.3.3),混匀,置电炉上加热煮沸 5 min,取下放冷。

注:试验证明,水源水用硫酸和高锰酸钾作氧化剂,直接加热分解,有机汞(包括氯化甲基汞)和无机汞均有良好的回收。高锰酸钾用量应根据水样中还原性物质的含量多少而增减。当水源水的耗氧量(酸性高锰酸钾法测定结果)在 20 mg/L 以下时,每 50 mL 水样中加入 2 mL 高锰酸钾溶液(8.2.3.4)已足够。加热分解时须加入数粒玻璃珠,并在近沸时不时摇动锥形瓶,以防止受热不均匀而引起暴沸。

D 逐滴加入盐酸羟胺溶液(8.2.3.5)至高锰酸钾紫红色褪尽,放置 30 min。分别移入 100 mL 容量瓶中,加纯水至刻度。

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

8.2.5.1.2 溴酸钾-溴化钾消化法:

A 吸取 50.0 mL 水样于 100 mL 容量瓶中。

B 另取 100 mL 容量瓶 8 个,分别加入汞标准使用液(8.2.3.9)0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 和 5.00 mL,各加纯水至约 50 mL。

C 向水样及标准系列溶液中各加 2 mL 硫酸(8.2.3.3),摇匀,加入 4 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(8.2.3.7),摇匀后放置 10 min。

D 滴加几滴盐酸羟胺溶液(8.2.3.5),至黄色褪尽为止(中止溴化作用)最后加纯水至 100 mL。

8.2.5.2 测定:按照仪器说明书调整好测汞仪。从样品及标准系列中逐个吸取 25.0 mL 溶液于汞蒸气发生管中,加入 2 mL 氯化亚锡溶液(8.2.3.6),迅速塞紧瓶塞,轻轻振摇数次,放置 30 s。用载气将汞蒸气导入吸收池,记录吸收值。

注:影响汞蒸气发生的因素较多,如载气流量、温度、酸度、反应容器、气液体积比等。因此每次均应同时测定标准系列。

8.2.5.3 用峰高对浓度作图,绘制工作曲线,从曲线上查出所测水样中汞的质量。

8.2.6 计算

水样中汞的质量浓度计算见式(26):

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(26)$$

式中:

$\rho(\text{Hg})$ ——水样中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的水样中汞的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

8.2.7 精密度和准确度

有 26 个实验室用本标准测定含汞 5.1 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样。其他各金属浓度($\mu\text{g/L}$)分别为:铜,26.5;镉,29;铁,150;锰,130;锌,39。测定汞的相对标准偏差为 5.8%,相对误差为 2.0%。

8.3 双硫腙分光光度法

8.3.1 范围

本标准规定了用双硫腙分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的总汞。

本法适用于生活饮用水及其水源水中的总汞测定。

本法最低检测质量为 0.25 μg ,若取 250 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 。

1 000 μg 铜、20 μg 银、10 μg 金、5 μg 铂对测定均无干扰。钡干扰测定,但它一般在水样中很少存在。

8.3.2 原理

汞离子与双硫腙在 0.5 mol/L 硫酸的酸性条件下能迅速定量螯合,生成能溶于三氯甲烷、四氯化碳等有机溶剂的橙色螯合物,于 485 nm 波长下比色定量。

于水样中加入高锰酸钾和硫酸并加热,可将水中有机汞和低价汞氧化成高价汞,且能消除有机物的干扰。

铜、银、金、铂、钯等金属离子在酸性溶液中同样可被双硫脲溶液萃取,但提高溶液酸度和碱性洗液浓度,并在碱性洗液中加入乙二胺四乙酸二钠,可消除一定量前四种金属离子的干扰,但不能消除钯的干扰。

8.3.3 试剂

本标准所用试剂均为无汞,配制试剂及稀释样品的纯水应用去离子蒸馏水或重蒸馏水。

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

8.3.3.2 双硫脲三氯甲烷储备溶液(1 g/L):称取 0.10 g 双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$,又名二苯基硫代卡巴脲),溶于三氯甲烷中,并稀释至 100 mL,储于棕色瓶中,置冰箱内保存。

如双硫脲不纯按 5.3.3.3 方法纯化。

8.3.3.3 双硫脲三氯甲烷溶液:临用前将双硫脲三氯甲烷储备溶液(8.3.3.2)用三氯甲烷稀释(约 50 倍)成吸光度为 0.40(波长 500 nm,1 cm 比色皿)。

8.3.3.4 盐酸羟胺溶液(100 g/L):同 8.2.3.5。

8.3.3.5 高锰酸钾溶液(50 g/L):同 8.2.3.4。

8.3.3.6 亚硫酸钠溶液(200 g/L):称取 20 g 亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

8.3.3.7 碱性洗液:取 10 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 500 mL 纯水中,加入 10 g 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),再加氨水($\rho_{20}=0.88\text{ g/mL}$)至 1 000 mL。

8.3.3.8 汞标准储备溶液:见 8.1.3.9。

8.3.3.9 汞标准使用溶液 $[\rho(\text{Hg})=1\text{ }\mu\text{g/mL}]$:将汞标准储备溶液(8.3.3.8)加硝酸(8.2.3.1)稀释。

8.3.4 仪器

本标准所用玻璃仪器,包括试剂瓶和采样瓶,均须用硝酸溶液(1+1)浸泡过夜,再用纯水冲洗洁净。

8.3.4.1 具塞锥形瓶:500 mL。

8.3.4.2 分液漏斗:500 mL。

8.3.4.3 分液漏斗:125 mL。

8.3.4.4 分光光度计。

8.3.5 分析步骤

8.3.5.1 水样预处理

8.3.5.1.1 于 500 mL 具塞锥形瓶中放入 10 mL 高锰酸钾溶液(8.3.3.5),如水样中有机物过多,可增加 5 mL~10 mL,然后再加入 250 mL 水样。

8.3.5.1.2 另取同样锥形瓶 8 个,各先加入 10 mL 高锰酸钾溶液(8.3.3.5),然后分别加入汞标准使用溶液(8.3.3.9)0 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL 和 8.00 mL,各加纯水至 250 mL。

8.3.5.1.3 向水样及标准瓶中各加 20 mL 硫酸(8.3.3.1),置电炉上加热煮沸 5 min。

8.3.5.1.4 将溶液冷却至室温,滴加盐酸羟胺溶液(8.3.3.4)至高锰酸钾褪色,剧烈振荡,开塞放置 30 min。

注:盐酸羟胺还原高锰酸钾过程中产生大量氯气与氮氧化物,为防止萃取过程中氧化双硫脲,应开塞静置 30 min,使其逸散。

8.3.5.2 测定

8.3.5.2.1 将溶液倾入 500 mL 分液漏斗中,各加 1 mL 亚硫酸钠溶液(8.3.3.6)及 10.0 mL 双硫脲三氯甲烷溶液(8.3.3.3),剧烈振摇 1 min,静置分层。

8.3.5.2.2 将双硫脲三氯甲烷溶液放入另一套已盛有 20 mL 碱性洗液(8.3.3.7)的 125 mL 分液漏斗

中,剧烈振摇 30 s,静置分层。用少量脱脂棉塞入分液漏斗颈内,将三氯甲烷相放入干燥的 10 mL 比色管中。

8.3.5.2.3 于 485 nm 波长下,用 2 cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测量样品和标准系列溶液的吸光度。

8.3.5.2.4 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中汞的质量。

8.3.6 计算

水样中汞的质量浓度计算见式(27):

$$\rho(\text{Hg}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(27)$$

式中:

$\rho(\text{Hg})$ ——水样中汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的水样中汞的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

8.3.7 精密度和准确度

有 12 个实验室用本标准测定含汞 5.1 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他各金属浓度同 8.2.7。测定汞的相对标准偏差为 40%,相对误差为 14%。

8.4 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

9 镉

9.1 无火焰原子吸收分光光度法

9.1.1 范围

本标准规定了无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的镉。

本法适用于生活饮用水及其水源水中镉的测定。

本法最低检测质量为 0.01 ng,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

9.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

9.1.3 试剂

9.1.3.1 镉标准储备溶液[$\rho(\text{Cd})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 0.500 0 g 镉(99.9%以上),溶于 5 mL 硝酸溶液(1+1)中,并用纯水定容至 500 mL。

9.1.3.2 镉标准中间溶液[$\rho(\text{Cd})=1 \mu\text{g/mL}$]:取镉标准储备溶液(9.1.3.1)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Cd})=50 \mu\text{g/mL}$ 。再取此溶液 2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)定容。

9.1.3.3 镉标准使用溶液[$\rho(\text{Cd})=100 \text{ ng/mL}$]:取镉标准中间溶液(9.1.3.2)10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

9.1.3.4 磷酸二氢铵溶液(120 g/L):称取 12 g 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,优级纯),加水溶解并定容至 100 mL。

9.1.3.5 硝酸镁溶液(50 g/L):称取 5 g 硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,优级纯],加水溶解并定容至 100 mL。

9.1.4 仪器

9.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

9.1.4.2 镉元素空心阴极灯。

9.1.4.3 氩气钢瓶。

9.1.4.4 微量加样器:20 μ L。

9.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

9.1.5 仪器参数

测定镉的仪器参数见表 8。

表 8 测定镉的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
Cd	228.8	120	30	900	30	1 800	5

9.1.6 分析步骤

9.1.6.1 吸取镉标准使用溶液(9.1.3.3)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,3.00 mL,5.00 mL 和 7.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内,分别加入 10 mL 磷酸二氢铵溶液(9.1.3.4),1 mL 硝酸镁(9.1.3.5)用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,分别配制成 0 ng/mL,0.5 ng/mL,1 ng/mL,3 ng/mL,5 ng/mL 和 7 ng/mL 的标准系列。

9.1.6.2 吸取 10 mL 水样,加入 1.0 mL 磷酸二氢铵溶液(9.1.3.4),0.1 mL 硝酸镁溶液(9.1.3.5),同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入等体积磷酸二氢铵溶液(9.1.3.4)和硝酸镁溶液(9.1.3.5)作为空白。

9.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积。

9.1.7 计算

从标准曲线查出镉浓度后,按式(28)计算:

$$\rho(\text{Cd}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(28)$$

式中:

$\rho(\text{Cd})$ ——水样中镉的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得水样中镉的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——测定样品的体积,单位为毫升(mL);

V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

9.2 火焰原子吸收分光光度法

9.2.1 直接法见 4.2.1。

9.2.2 精密度和准确度

18 个实验室用本标准测定含镉 27 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他离子浓度($\mu\text{g/L}$)为:汞,4.4;锌,26;铜,37;铁,7.8;锰,47。镉的相对标准偏差为 4.6%,相对误差为 3.7%。

共沉法及巯基棉富集法的精密度和准确度见 4.2.3.7 和 4.2.4.7。

9.3 双硫腙分光光度法

9.3.1 范围

本标准规定了用双硫腙分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的镉。

本法适用于生活饮用水及其水源水中镉的测定。

本法最低检测质量为 0.25 μg 镉,若取 25 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

水中多种金属离子的干扰可用控制 pH 和加入酒石酸钾钠、氰化钾等络合剂掩蔽。在本标准测定条件下,水中存在下列金属离子不干扰测定:铅,240 mg/L;锌,120 mg/L;铜,40 mg/L;铁,4 mg/L;锰,4 mg/L。镁达 40 mg/L 时需增加酒石酸钾钠。

水样被大量有机物污染时将影响比色测定,需预先消化。

9.3.2 原理

在强碱性溶液中,镉离子与双硫脲生成红色螯合物,用三氯甲烷萃取后比色定量。

9.3.3 试剂

配制试剂和稀释水样时,所用纯水均应无镉。

9.3.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$),优级纯。

9.3.3.2 高氯酸($\rho_{20}=1.138\text{ g/mL}$),优级纯。

9.3.3.3 三氯甲烷:三氯甲烷应纯净。三氯甲烷中有氧化物存在时可用亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液(200 g/L)萃洗2次,重蒸馏后方可使用。或将含有氧化物的三氯甲烷加入适量盐酸羟胺溶液(9.3.3.10)萃取一次后,再用纯水洗去残留的盐酸羟胺。

9.3.3.4 氢氧化钠溶液(240 g/L)。

9.3.3.5 双硫脲三氯甲烷储备溶液(1.0 g/L):称取 0.1 g 双硫脲($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$),溶于三氯甲烷中,并稀释至 100 mL ,储存于棕色瓶中,置冰箱内保存。

如双硫脲不纯,按5.3.3.3纯化。

9.3.3.6 双硫脲三氯甲烷溶液:临用前将双硫脲三氯甲烷储备溶液(9.3.3.5)用三氯甲烷稀释(约10倍)成吸光度为 0.82 (波长 500 nm , 1 cm 比色皿)。

9.3.3.7 吸光度 0.40 的双硫脲三氯甲烷溶液:临用前将双硫脲储备溶液(9.3.3.5)用三氯甲烷稀释(约50倍)成吸光度为 0.40 (波长 500 nm , 1 cm 比色皿)。

9.3.3.8 氰化钾(10 g/L)-氢氧化钠(400 g/L)溶液:称取 400 g 氢氧化钠(NaOH)和 10 g 氰化钾(KCN),溶于纯水中,并稀释至 $1\,000\text{ mL}$ 。储存于聚乙烯瓶中,可稳定1个~2个月。

注:此溶液剧毒!

9.3.3.9 氰化钾(0.5 g/L)-氢氧化钠溶液(400 g/L):称取 400 g 氢氧化钠和 0.5 g 氰化钾,溶于纯水中,并稀释至 $1\,000\text{ mL}$ 。储存于聚乙烯瓶中,可稳定1个~2个月。

注:此溶液剧毒!

9.3.3.10 盐酸羟胺溶液(200 g/L)。

9.3.3.11 酒石酸钾钠溶液(250 g/L)。

9.3.3.12 酒石酸溶液(20 g/L):称取 20 g 酒石酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$),溶于纯水中并稀释至 $1\,000\text{ mL}$ 。储存于冰箱中。使用时必须保持冰冷。

9.3.3.13 镉标准储备溶液[$\rho(\text{Cd})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$]:称取 $0.100\,0\text{ g}$ 镉(99.9%以上),加入 30 mL 硝酸溶液(1+9),使溶解,然后加热煮沸,最后用纯水定容至 $1\,000\text{ mL}$ 。

9.3.3.14 镉标准使用溶液[$\rho(\text{Cd})=1\text{ }\mu\text{g/mL}$]:取镉标准储备溶液(9.3.3.13) 10.00 mL 于 $1\,000\text{ mL}$ 容量瓶中,加入 10 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$),用纯水稀释至刻度。

9.3.4 仪器

所用玻璃仪器均须用硝酸溶液(1+9)浸泡过夜,然后用自来水、纯水淋洗干净。

9.3.4.1 分液漏斗: 125 mL 。

9.3.4.2 具塞比色管: 10 mL 。

9.3.4.3 分光光度计。

9.3.5 分析步骤

9.3.5.1 水样预处理

9.3.5.1.1 如水样污染严重,则准确取适量水样置于 250 mL 高型烧杯中。如采集水样时已在每 $1\,000\text{ mL}$ 水样中加有 5 mL 硝酸(9.3.3.1),则不另加硝酸。将水样在电热板上加热蒸发,至剩余约 10 mL ,放冷。

9.3.5.1.2 加入 10 mL 硝酸(9.3.3.1)及 5 mL 高氯酸(9.3.3.2),继续加热消解直至产生浓烈白烟。

如果样品仍不清澈,则再加 10 mL 硝酸(9.3.3.1),继续加热消解,直到溶液透明无色或略呈浅黄色为止。在消解过程中切勿蒸干。

9.3.5.1.3 冷却后加 20 mL 纯水,继续煮沸约 5 min,取下烧杯,放冷,用纯水稀释定容至 50 mL 或 100 mL。

9.3.5.2 测定

9.3.5.2.1 吸取水样或消解溶液 25.0 mL,置于分液漏斗中,用氢氧化钠溶液(9.3.3.4)调节 pH 至中性。

9.3.5.2.2 另取分液漏斗 8 个,分别加入镉标准使用溶液(9.3.3.14) 0 mL,0.25 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL 和 10.00 mL,各加纯水至 25 mL。滴加氢氧化钠溶液(9.3.3.4)调至中性。

9.3.5.2.3 各加 1 mL 酒石酸钾钠溶液(9.3.3.11),5 mL 氰化钾-氢氧化钠溶液(9.3.3.8)及 1 mL 盐酸羟胺溶液(9.3.3.10)。每加入一种试剂后均须摇匀。

注 1: 酒石酸钾钠是含有两个羟基的二元羧酸盐,在强碱介质中,能更有效地络合钙、镁、铁、铝等金属离子,严防产生沉淀而造成镉的损失。

注 2: 强碱介质是萃取镉的适宜条件,而铅、锌、锡等两性元素则生成相应的含氧酸阴离子,不能被双硫脲萃取。

注 3: 盐酸羟胺作为还原剂,可消除三价铁和其他高价金属的氧化能力,以保护双硫脲不被氧化。

9.3.5.2.4 再各加 15 mL 双硫脲三氯甲烷溶液(9.3.3.6),振摇 1 min,迅速将三氯甲烷相转入已盛有 25 mL 冷酒石酸溶液(9.3.3.12)的第二套分液漏斗中。再用 10 mL 三氯甲烷洗涤第一套分液漏斗,合并三氯甲烷于第二套分液漏斗中。

注意: 切勿使水相进入第二套分液漏斗中,严防产生剧毒的氰化氢气体!

注: 形成的双硫脲镉在被三氯甲烷饱和的强碱性溶液中容易分解,要迅速将三氯甲烷放入事先已准备好的第二套分液漏斗中。

9.3.5.2.5 将第二套分液漏斗振摇 2 min,此时镉已被萃取至酒石酸中。弃去双硫脲三氯甲烷溶液,再各加 5 mL 三氯甲烷,振摇 30s。静置分层,弃去三氯甲烷相。

9.3.5.2.6 再各加 0.25 mL 盐酸羟胺溶液(9.3.3.10),15 mL 吸光度为 0.40 的双硫脲三氯甲烷溶液(9.3.3.7)及 5 mL 氰化钾-氢氧化钠溶液(9.3.3.9),立即振摇 1 min。

9.3.5.2.7 擦干分液漏斗颈管内壁,塞入少许脱脂棉,将三氯甲烷相放入干燥的 10 mL 比色管中。

9.3.5.2.8 于 518 nm 波长,用 3 cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测定样品和标准系列溶液的吸光度。

9.3.5.2.9 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中镉的质量。

9.3.6 计算

水样中镉的质量浓度计算见式(29):

$$\rho(\text{Cd}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(29)$$

式中:

$\rho(\text{Cd})$ ——水样中镉的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线查得的水样中镉的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

9.3.7 精密度和准确度

有 16 个实验室用本标准测定含镉 27 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他离子浓度($\mu\text{g/L}$)为:汞,4.4;锌,26;铜,37;铁,78;锰,47。测得镉的相对标准偏差为 10%,相对误差为 3.7%。

9.4 催化示波极谱法

见 11.4。

9.5 原子荧光法

9.5.1 范围

本标准规定了用原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中的镉。

本法适用于生活饮用水及其水源水中镉的测定。

本法最低检测质量为 0.25 ng。若取 0.5 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.5 μg/L。

9.5.2 原理

在酸性条件下,水样中的镉与硼氢化钾反应生成镉的挥发性物质,由载气带入石英原子化器,在特制镉空心阴极灯的激发下产生原子荧光,其荧光强度在一定范围内与被测定溶液中镉的浓度成正比,与标准系列比较定量。

9.5.3 试剂

9.5.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL),优级纯。

9.5.3.2 硝酸溶液(1+99)。

9.5.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),优级纯。

9.5.3.4 硼氢化钾溶液(50 g/L):称取 0.5 g 氢氧化钠溶于少量纯水中,加入硼氢化钾(KBH_4) 25.0 g,用纯水定容至 500 mL,混匀。

9.5.3.5 钴溶液(1.0 mg/mL):称取 0.403 8 g 六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,优级纯),用纯水溶解定容至 100 mL。临用时稀释成 100 μg/mL。

9.5.3.6 硫脲(10 g/L):称取 1.0 g 硫脲溶解于 100 mL 纯水中。

9.5.3.7 焦磷酸钠(20 g/L):称取 2.0 g 焦磷酸钠溶解于 100 mL 纯水中。

9.5.3.8 镉标准储备溶液[$\rho(\text{Cd})=1.00$ mg/mL]:称取 1.000 0 g 金属镉(光谱纯),溶于 20 mL 硝酸(9.5.3.1)中,用纯水定容至 1 000 mL,摇匀。

9.5.3.9 镉标准中间溶液[$\rho(\text{Cd})=1.0$ μg/mL]:吸取 5.0 mL 镉标准储备溶液(9.5.3.8)于 500 mL 容量瓶中,用硝酸(9.5.3.2)稀释定容至刻度。再取此溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(9.5.3.2)稀释定容至刻度。

9.5.3.10 镉标准使用溶液[$\rho(\text{Cd})=0.01$ μg/mL]:吸取 5.0 mL 镉标准中间溶液(9.5.3.9)于 500 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。

9.5.4 仪器

9.5.4.1 原子荧光光度计。

9.5.4.2 镉空心阴极灯。

9.5.5 分析步骤

9.5.5.1 取 10 mL 水样于比色管中。

9.5.5.2 标准系列的配制 分别吸取镉标准使用溶液(9.5.3.10)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,3.00 mL,5.00 mL,7.00 mL,10.00 mL 于比色管中,用纯水定容至 10 mL,使镉的浓度分别为 0 μg/L,0.5 μg/L,1.0 μg/L,3.0 μg/L,5.0 μg/L,7.0 μg/L,10.0 μg/L。

9.5.5.3 分别向水样、空白及标准溶液管中加入 0.2 mL 盐酸(9.5.3.3)、0.2 mL 钴溶液(100 μg/mL)、1.0 mL 硫脲溶液(9.5.3.6),0.4 mL 焦磷酸钠(9.5.3.7)溶液,混匀。

9.5.5.4 测定

9.5.5.4.1 仪器参考条件

灯电流:50 mA;负高压:260 V;原子化器高度:10 mm;载气流量:800 mL/min;屏蔽气流量:1 100 mL/min;进样体积:0.5 mL。

9.5.5.4.2 载流:取 10 mL 盐酸(9.5.3.3)加入少量纯水,加入 10 mL 100 μg/mL 的钴溶液,用纯水定容至 500 mL,混匀。

9.5.5.4.3 开机,设定仪器最佳条件,点燃原子化器炉丝,稳定 30 min 后开始测定,绘制标准曲线,计

算回归方程。

9.5.5.5 计算

以所测样品的荧光强度,从标准曲线或回归方程中查得样品溶液中镉元素的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

9.5.6 精密度和准确度

6个实验室测定含镉 $1.0\ \mu\text{g/L}\sim 10.0\ \mu\text{g/L}$ 的水样,测定8次,其相对标准偏差均小于5%,在水样中加入 $1.0\ \mu\text{g/L}\sim 10.0\ \mu\text{g/L}$ 的镉标准溶液,加标回收率为84.7%~117%。

9.6 电感耦合等离子体发射光谱法

见1.4。

9.7 电感耦合等离子体质谱法

见1.5。

10 铬(六价)

10.1 二苯碳酰二肼分光光度法

10.1.1 范围

本标准规定了用二苯碳酰二肼分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的六价铬。

本法适用于生活饮用水及其水源水中六价铬的测定。

本法最低检测质量为 $0.2\ \mu\text{g}$ (以 Cr^{6+} 计)。若取 $50\ \text{mL}$ 水样测定,则最低检测质量浓度为 $0.004\ \text{mg/L}$ 。

铁约50倍于六价铬时产生黄色,干扰测定;10倍于铬的钒可产生干扰,但显色10 min后钒与试剂所显色全部消失;200 mg/L以上的钼与汞有干扰。

10.1.2 原理

在酸性溶液中,六价铬可与二苯碳酰二肼作用,生成紫红色络合物,比色定量。

10.1.3 试剂

10.1.3.1 二苯碳酰二肼丙酮溶液($2.5\ \text{g/L}$):称取 $0.25\ \text{g}$ 二苯碳酰二肼 $[\text{OC}(\text{HNNHC}_6\text{H}_5)_2]$,又名二苯氨基脲],溶于 $100\ \text{mL}$ 丙酮中。盛于棕色瓶中置冰箱内可保存半月,颜色变深时不能再用。

10.1.3.2 硫酸溶液(1+7):将 $10\ \text{mL}$ 硫酸($\rho_{20}=1.84\ \text{g/mL}$)缓慢加入 $70\ \text{mL}$ 纯水中。

10.1.3.3 六价铬标准溶液 $[\rho(\text{Cr})=1\ \mu\text{g/mL}]$:称取 $0.1414\ \text{g}$ 经 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 烘至恒量的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),溶于纯水中,并于容量瓶中用纯水定容至 $500\ \text{mL}$,此浓溶液 $1.00\ \text{mL}$ 含 $100\ \mu\text{g}$ 六价铬。吸取此浓溶液 $10.0\ \text{mL}$ 于容量瓶中,用纯水定容至 $1000\ \text{mL}$ 。

10.1.4 仪器

所有玻璃仪器(包括采样瓶)要求内壁光滑,不能用铬酸洗涤液浸泡。可用合成洗涤剂洗涤后再用浓硝酸洗涤,然后用自来水、纯水淋洗干净。

10.1.4.1 具塞比色管, $50\ \text{mL}$ 。

10.1.4.2 分光光度计。

10.1.5 分析步骤

10.1.5.1 吸取 $50\ \text{mL}$ 水样(含六价铬超过 $10\ \mu\text{g}$ 时,可吸取适量水样稀释至 $50\ \text{mL}$),置于 $50\ \text{mL}$ 比色管中。

10.1.5.2 另取 $50\ \text{mL}$ 比色管9支,分别加入六价铬标准溶液(10.1.3.3)0 mL,0.20 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL和10.00 mL,加纯水至刻度。

10.1.5.3 向水样及标准管中各加 $2.5\ \text{mL}$ 硫酸溶液(10.1.3.2)及 $2.5\ \text{mL}$ 二苯碳酰二肼溶液(10.1.3.1),立即混匀,放置10 min。

注:铬与二苯碳酰二肼反应时,酸度对显色反应有影响,溶液的氢离子浓度应控制在 $0.05\ \text{mol/L}\sim 0.3\ \text{mol/L}$,且以 $0.2\ \text{mol/L}$ 时显色最稳定。温度和放置时间对显色都有影响, 15°C 时颜色最稳定,显色后2 min~3 min,颜色可

达最深,且于 5 min~15 min 保持稳定。

10.1.5.4 于 540 nm 波长,用 3 cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

10.1.5.5 如水样有颜色时,另取与 10.1.5.1 相同量的水样于 100 mL 烧杯中,加入 2.5 mL 硫酸溶液(10.1.3.2),于电炉上煮沸 2 min,使水样中的六价铬还原为三价。溶液冷却后转入 50 mL 比色管中,加纯水至刻度后再多加 2.5 mL,摇匀后加入 2.5 mL 二苯碳酰二肼溶液(10.1.3.1),摇匀,放置 10 min。按 10.1.5.4 步骤测量水样空白吸光度。

10.1.5.6 绘制标准曲线,在曲线上查出样品管中六价铬的质量。

10.1.5.7 有颜色的水样应在 10.1.5.4 测得样品溶液的吸光度中减去水样空白吸光度后,再在标准曲线上查出样品管中六价铬的质量。

10.1.6 计算

水样中六价铬的质量浓度计算见式(30):

$$\rho(\text{Cr}^{6+}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(30)$$

式中:

$\rho(\text{Cr}^{6+})$ ——水样中六价铬的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线上查得的样品管中六价铬的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

10.1.7 精密度和准确度

有 70 个实验室测定含六价铬 304 $\mu\text{g/L}$ 和 65 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,相对标准偏差为 6.7%及 9.2%;相对误差为 5.3%和 3.1%。

11 铅

11.1 无火焰原子吸收分光光度法

11.1.1 范围

本标准规定了无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铅。

本法适用于生活饮用水及水源水中铅的测定。

本法最低检测质量为 0.05 ng 铅,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

11.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

11.1.3 试剂

11.1.3.1 铅标准储备溶液[$\rho(\text{Pb})=1 \text{ mg/mL}$]:称取 0.799 0 g 硝酸铅[$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$],溶于约 100 mL 纯水中,加入硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$)1 mL,并用纯水定容至 500 mL。

11.1.3.2 铅标准中间溶液[$\rho(\text{Pb})=50 \mu\text{g/mL}$]:取铅标准储备溶液(11.1.3.1)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

11.1.3.3 铅标准使用溶液[$\rho(\text{Pb})=1 \mu\text{g/mL}$]:取铅标准中间溶液(11.1.3.2)2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

11.1.3.4 磷酸二氢铵溶液(120 g/L):称取 12 g 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,优级纯),加水溶解并定容至 100 mL。

11.1.3.5 硝酸镁溶液(50 g/L):称取 5 g 硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,优级纯],加水溶解并定容至 100 mL。

11.1.4 仪器

11.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

11.1.4.2 铅元素空心阴极灯。

11.1.4.3 氩气钢瓶。

11.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

11.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

11.1.5 仪器参数

测定铅的仪器参数见表9。

表9 测定铅的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/ $^{\circ}\text{C}$	干燥时间/s	灰化温度/ $^{\circ}\text{C}$	灰化时间/s	原子化温度/ $^{\circ}\text{C}$	原子化时间/s
Pb	283.3	120	30	600	30	2 100	5

11.1.6 分析步骤

11.1.6.1 吸取铅标准使用溶液(11.1.3.3)0 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL和4.00 mL于7个100 mL容量瓶内,分别加入10 mL磷酸二氢铵溶液(11.1.3.4),1 mL硝酸镁溶液(11.1.3.5),用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成0 ng/mL,2.5 ng/mL,5.0 ng/mL,10 ng/mL,20 ng/mL,30 ng/mL和40 ng/mL的标准系列。

11.1.6.2 吸取10 mL水样,加入1.0 mL磷酸二氢铵溶液(11.1.3.4),0.1 mL硝酸镁溶液(11.1.3.5),同时取10 mL硝酸溶液(1+99),加入等量磷酸二氢铵溶液(11.1.3.4)和硝酸镁溶液(11.1.3.5)作为空白。

11.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积。

11.1.7 计算

从标准曲线查出铅浓度后,按式(31)计算:

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(31)$$

式中:

$\rho(\text{Pb})$ ——水样中铅的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中铅的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——原水样体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——测定样品的体积,单位为毫升(mL)。

11.2 火焰原子吸收分光光度法

11.2.1 见4.2.1。

11.2.2 精密度和准确度

17个实验室用直接或萃取法测定含铅383 $\mu\text{g/L}$ 和13 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,其他成分的浓度($\mu\text{g/L}$)为:铝,852和435;砷,182和61;铍,261和183;镉,59和11;镍,165和96;钴,348和96;铬,304和65;铜,374和37;铁,796和78;硒,48和16;汞,7.6和4.4;锰,478和47;钒,848和470;锌,478和26,测定铅的相对标准偏差分别为5.5%和5.2%,相对误差分别为0.5%和1.8%。

共沉法和巯基棉富集法的精密度和准确度,见4.2.3.7和4.2.4.7。

11.3 双硫腙分光光度法

11.3.1 范围

本标准规定了用双硫腙分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铅。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铅的测定。

本法最低检测质量为0.5 μg 铅,若取50 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.01 mg/L。

在本法测定条件下,水中大多数金属离子的干扰可以消除,只有大量锡存在时干扰测定。

11.3.2 原理

在弱碱性溶液中(pH8~9),铅与双硫脲生成红色螯合物,可被四氯化碳、三氯甲烷等有机溶剂萃取。严格控制溶液的pH,加入掩蔽剂和还原剂,采用反萃取步骤,可使铅与其他干扰金属离子分离后比色定量。

11.3.3 试剂

11.3.3.1 氨水($\rho_{20}=0.88\text{ g/mL}$):如试剂空白值高,可用扩散吸收法精制。其法为将500 mL氨水(11.3.3.1)倾入空干燥器中,将盛有500 mL纯水的大的蒸发皿置于干燥器的瓷板上,盖严。在室温下放置48 h,将大的蒸发皿中的氨水储于试剂瓶中备用。

11.3.3.2 三氯甲烷。

11.3.3.3 双硫脲三氯甲烷储备液:见9.3.3.5。

11.3.3.4 双硫脲三氯甲烷溶液:临用前取适量双硫脲三氯甲烷储备溶液(11.3.3.3)用三氯甲烷稀释至吸光度为0.15(波长500 nm,1 cm比色皿)。

11.3.3.5 柠檬酸铵溶液(500 g/L):称取50 g柠檬酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$,加纯水溶解,并稀释至100 mL。加入5滴百里酚蓝指示剂(11.3.3.12),摇匀,滴加氨水(11.3.3.1)至溶液呈绿色。移入分液漏斗中,每次用5 mL双硫脲三氯甲烷溶液(11.3.3.3)反复萃取,至有机相呈绿色为止,弃去有机相。再每次用10 mL三氯甲烷,萃取除去水相中残留的双硫脲,至三氯甲烷相无色为止。弃去有机相,将水相经脱脂棉滤入试剂瓶中。

11.3.3.6 氰化钾溶液(100 g/L):称取10 g氰化钾(KCN),溶于纯水中并稀释至100 mL。

注意:此溶液剧毒!如试剂需纯化时,应先将10 g氰化钾溶于20 mL纯水中,按11.3.3.5纯化后,再稀释至100 mL。经纯化处理过的氰化钾溶液容易变为黄褐色,最好临用前进行纯化处理。

11.3.3.7 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取10 g盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$),溶于纯水中并稀释至100 mL。必要时,按11.3.3.5纯化。

11.3.3.8 过氧化氢溶液 $[\varphi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%]$ 。

11.3.3.9 硝酸溶液(3+97)。

11.3.3.10 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb})=100\text{ }\mu\text{g/mL}]$:称取0.1598 g经105℃烘烤过的硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,溶于含有1 mL硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)的纯水中,并用纯水定容成1 000 mL。

11.3.3.11 铅标准使用溶液 $[\rho(\text{Pb})=1\text{ }\mu\text{g/mL}]$:临用前吸取10.0 mL铅标准储备溶液(11.3.3.10)于1 000 mL容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

11.3.3.12 百里酚蓝指示剂(1.0 g/L):称取0.1 g百里酚蓝($\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$),溶于20 mL乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 中,再加纯水至100 mL。

11.3.4 仪器

所用玻璃仪器均需以硝酸(1+9)浸泡过夜,再依次用自来水、纯水淋洗干净。

11.3.4.1 分液漏斗:125 mL。

11.3.4.2 具塞比色管:10 mL。

11.3.4.3 分光光度计。

11.3.5 分析步骤

11.3.5.1 消化

澄清,无色,不含有机物、硫化物等干扰物质的水样,可直接吸取50.0 mL于125 mL分液漏斗中,按11.3.5.2步骤操作。污染严重的水样需进行消化,并同时作试剂空白。

11.3.5.1.1 取适量水样(含铅0.5 μg ~10 μg)于蒸发皿中,加入3 mL硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)及1 mL过氧化氢溶液(11.3.3.8),置电热板上蒸发至干。所剩残渣应为白色或浅黄色。若残渣呈棕黑色,需按上法反复处理,至呈白色或浅黄色。若反复处理后仍呈棕黑色,可将蒸干后的残渣放入450℃高温炉灰化。

11.3.5.1.2 取出蒸发皿,放冷,加入 5 mL 硝酸溶液(11.3.3.9),微热使残渣溶解。加 20 mL 纯水,使溶液与全部蒸发皿内壁接触,然后移入 125 mL 分液漏斗中,再用 25 mL 纯水分三次洗涤蒸发皿,洗液并入分液漏斗中。

11.3.5.2 测定

11.3.5.2.1 另取分液漏斗 8 个,分别加入铅标准使用溶液(11.3.3.11)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL 和 10.0 mL,各加纯水至 50 mL。

11.3.5.2.2 向水样及标准系列的各分液漏斗中加入 5 mL 柠檬酸铵溶液(11.3.3.5),1 mL 盐酸羟胺溶液(11.3.3.7)及 3 滴百里酚蓝指示剂(11.3.3.12),摇匀,用氨水(11.3.3.1)调至溶液呈绿色(注意:样品及标准液的色调应一致,否则将影响测定结果),再各加 2.0 mL 氰化钾溶液(11.3.3.6),摇匀。

11.3.5.2.3 各加 10.0 mL 双硫脲三氯甲烷溶液(11.3.3.4),振摇 1 min,静置分层。

11.3.5.2.4 将三氯甲烷放入第二个分液漏斗中,加入 10 mL 硝酸溶液(11.3.3.9),振摇 1 min,静置分层后弃去三氯甲烷相。将分液漏斗中的水溶液,按照 11.3.5.2.2 和 11.3.5.2.3 步骤操作,如水样中无大量锡、铋等离子,可省略本操作。

11.3.5.2.5 在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉,将三氯甲烷相放入干燥的 10 mL 比色管中。

11.3.5.2.6 于 510 nm 波长,用 1 cm 比色皿,以三氯甲烷为参比,测量水样和标准系列溶液的吸光度。

11.3.5.2.7 绘制标准曲线并从曲线上查出样品管中铅的质量。

11.3.6 计算

水样中铅(Pb)的质量浓度计算见式(32):

$$\rho(\text{Pb}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(32)$$

式中:

$\rho(\text{Pb})$ ——水样中铅(Pb)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铅的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

11.3.7 精密度和准确度

29 个实验室用本标准测定含铅 54 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,相对标准偏差为 10%,相对误差为 19%。

11.4 催化示波极谱法

11.4.1 范围

本标准规定了用催化示波极谱法测定生活饮用水及其水源中的铅和镉。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铅和镉的测定。

铅和镉的最低检测质量为 0.2 μg ,若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

水中常见共存离子,虽较大浓度也不干扰铅、镉的测定,但 Sn^{2+} 与 As^{3+} 分别对铅、镉测定有干扰,底液中加入磷酸可分开 Sn^{2+} 峰;消化时加入盐酸,可使砷挥发出去,从而减少砷的干扰。

11.4.2 原理

在盐酸-碘化钾-酒石酸底液中,铅在 -0.49 V,镉在 -0.60 V 产生灵敏的吸附催化波。在一定范围内,铅和镉浓度分别与其峰电流呈线性关系,可分别测定水中铅和镉含量。

11.4.3 试剂

11.4.3.1 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$)。

11.4.3.2 硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$)。

11.4.3.3 磷酸($\rho_{20} = 1.71 \text{ g/mL}$)。

11.4.3.4 铅镉混合底液:称取 5 g 酒石酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)、5 g 碘化钾(KI)及 0.6 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)于 200 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(11.4.3.1)、5 mL 磷酸(11.4.3.3),加纯水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶内,用纯水稀释为 1 000 mL。

11.4.3.5 铅标准储备溶液:见 11.3.3.10。

11.4.3.6 镉标准储备溶液 $[\rho(\text{Cd})=100 \mu\text{g}/\text{mL}]$:称取 0.100 0 g 镉(99.9%以上),加入 30 mL 硝酸溶液(1+9),使溶解,然后加热煮沸,最后用纯水定容至 1 000 mL。

11.4.3.7 铅镉混合标准使用溶液 $[\rho(\text{Pb})=1 \mu\text{g}/\text{mL}, \rho(\text{Cd})=1 \mu\text{g}/\text{mL}]$:吸取 1.00 mL 铅标准储备溶液(11.4.3.5)及 1.00 mL 镉标准储备溶液(11.4.3.6)于 100 mL 容量瓶内,用铅镉混合底液(11.4.3.4)定容。

11.4.4 仪器

11.4.4.1 锥形瓶:100 mL。

11.4.4.2 电热板。

11.4.4.3 示波极谱仪。

11.4.5 分析步骤

11.4.5.1 吸取 20.0 mL 水样于 100 mL 锥形瓶内,加 1.0 mL 硝酸(11.4.3.2),2.0 mL 盐酸(11.4.3.1),于电热板上缓缓加热蒸干并消化成白色残渣。加 5 mL 纯水,继续加热蒸干,同时作试剂空白。

11.4.5.2 向锥形瓶内加入 10.0 mL 铅、镉混合底液(11.4.3.4),振摇使残渣溶解,移入 30 mL 瓷坩埚中。

11.4.5.3 分别吸取 0 mL,0.20 mL,0.30 mL,0.40 mL,0.50 mL,0.60 mL,0.80 mL 和 1.00 mL 铅镉混合标准使用溶液(11.4.3.7)于 30 mL 瓷坩埚中,加混合底液(11.4.3.4)至 10.0 mL,混匀。

11.4.5.4 于示波极谱仪上,用三电极系统,阴极化,原点电位 -0.3 V ,导数扫描。在 -0.49 V 与 -0.60 V 处读取水样(11.4.5.2)及标准系列(11.4.5.3)铅、镉的峰高。

11.4.5.5 以铅和镉含量为横坐标,峰高为纵坐标,绘制标准曲线,从曲线上查出水样中铅和镉的质量。

11.4.6 计算

水样中铅和镉质量浓度计算见式(33):

$$\rho(\text{Pb,Cd}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(33)$$

式中:

$\rho(\text{Pb,Cd})$ ——水中铅和镉质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线上查得的铅和镉质量,单位为毫克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

11.4.7 精密度和准确度

5 个实验室对各种类型水样,铅含量为 0.015 mg/L~0.30 mg/L,共测定 370 次,相对标准偏差为 3.0%~8.5%;对镉含量为 0.014 mg/L~0.70 mg/L,测定 370 次,相对标准偏差为 1.6%~4.9%;当加入铅标准 0.025 mg/L~0.9 mg/L,50 次测定,回收率为 92%~112%;加入镉标准 0.009 mg/L~1.5 mg/L;50 次测定,回收率为 91%~107%。

11.5 氢化物原子荧光法

11.5.1 范围

本标准规定了用氢化物原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中的铅。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铅的测定。

本法最低检测质量为 0.5 ng。若取 0.5 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

11.5.2 原理

在酸性介质中,水样中的铅与以硼氢化钠或硼氢化钾反应生成铅的挥发性氢化物(PbH_4),由载气带入石英原子化器,在特制铅空心阴极灯的激发下产生原子荧光,其荧光强度在一定范围内与被测定溶液中铅的浓度成正比,与标准系列比较定量。

11.5.3 试剂

11.5.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$), 优级纯。

11.5.3.2 硝酸溶液(1+99)。

11.5.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$), 优级纯。

11.5.3.4 盐酸溶液(2+98)。

11.5.3.5 铁氰化钾(200 g/L): 称取 20.0 g 铁氰化钾, 溶于 100 mL 蒸馏水中, 混匀。

11.5.3.6 硼氢化钠-铁氰化钾溶液称取 0.5 g 氢氧化钠溶于少量纯水中, 加入 10.0 g 硼氢化钠(NaBH_4), 混匀。加入 20 mL 铁氰化钾(11.5.3.5), 用纯水定容至 500 mL。此溶液现用现配。

11.5.3.7 草酸(20 g/L): 称取 2.0 g 草酸, 溶于 100 mL 纯水中, 混匀。

11.5.3.8 硫氰酸钠(20 g/L): 称取 2.0 g 硫氰酸钠, 溶于 100 mL 纯水中, 混匀。

11.5.3.9 铅标准储备溶液[$\rho(\text{Pb})=1.00\text{ mg/mL}$]: 称取 1.598 5 g 硝酸铅[$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 优级纯], 溶于 100 mL 纯水中, 加 1.0 mL 硝酸(11.5.3.1), 用纯水定容至 1 000 mL。

11.5.3.10 铅标准中间溶液[$\rho(\text{Pb})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]: 取 5.00 mL 铅标准储备溶液(11.5.3.9)于 500 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(11.5.3.2)稀释定容至刻度。再取此溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(11.5.3.2)稀释定容至刻度。

11.5.3.11 铅标准使用溶液[$\rho(\text{Pb})=0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$]: 取 10.0 mL 铅标准中间溶液(11.5.3.10)于 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。

11.5.4 仪器

11.5.4.1 原子荧光光度计。

11.5.4.2 铅空心阴极灯。

11.5.5 分析步骤

11.5.5.1 取 10 mL 水样于比色管中。

11.5.5.2 标准曲线的配制: 分别吸取铅标准使用溶液(11.5.3.11) 0 mL, 0.10 mL, 0.30 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 3.00 mL, 5.00 mL 于比色管中, 用纯水定容至 10 mL, 使铅的浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$, 1.0 $\mu\text{g/L}$, 3.0 $\mu\text{g/L}$, 5.0 $\mu\text{g/L}$, 10.0 $\mu\text{g/L}$, 30.0 $\mu\text{g/L}$, 50.0 $\mu\text{g/L}$ 。

11.5.5.3 在样品溶液和标准曲线溶液中分别加入 0.2 mL 盐酸(11.5.3.3), 0.2 mL 草酸(11.5.3.7), 0.4 mL 硫氰酸钠(11.5.3.8)混匀, 上机测定。

11.5.5.4 测定

11.5.5.4.1 仪器参考条件

负高压: 260 V; 灯电流: 60 mA; 炉高: 10 mm; 载气流量: 400 mL/min; 屏蔽气流量: 900 mL/min; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积; 延迟时间: 1 s; 读数时间: 12 s; 进样体积: 0.5 mL。

11.5.5.4.2 载流: 盐酸(11.5.3.4)溶液。

11.5.5.4.3 开机, 设定仪器最佳条件, 点燃原子化器炉丝, 稳定 30 min 后开始测定, 绘制标准曲线、计算回归方程。

11.5.5.5 计算

以所测样品的荧光强度, 从标准曲线或回归方程中查得样品溶液中铅元素的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

11.5.6 精密度和准确度

6 个实验室测定含铅 5.0 $\mu\text{g/L}$ ~50.0 $\mu\text{g/L}$ 的水样, 测定 8 次, 其相对标准偏差均小于 5%, 在水样中加入 5.0 $\mu\text{g/L}$ ~50.0 $\mu\text{g/L}$ 的铅标准溶液, 回收率为 85.0%~117%。

11.6 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

11.7 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

12 银

12.1 无火焰原子吸收分光光度法

12.1.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的银。

本法适用于生活饮用水及其水源水中银的测定。

本法最低检测质量为 0.05 ng 银,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

12.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发射的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

12.1.3 试剂

12.1.3.1 银标准储备溶液 $[\rho(\text{Ag})=1 \text{ mg/mL}]$:称取 0.787 5 g 硝酸银(AgNO_3),溶于硝酸(1+99)中,并用硝酸(1+99)稀释至 500 mL,储存于棕色玻璃瓶中。

12.1.3.2 银标准中间溶液 $[\rho(\text{Ag})=50 \mu\text{g/mL}]$:取银标准储备溶液(12.1.3.1)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度。

12.1.3.3 银标准使用溶液 $[\rho(\text{Ag})=1 \mu\text{g/mL}]$:取银标准中间溶液(12.1.3.2)2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度。

12.1.3.4 磷酸二氢铵溶液(120 g/L):称取 12 g 磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,优级纯),加水溶解并定容至 100 mL。

12.1.4 仪器

12.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

12.1.4.2 银元素空心阴极灯。

12.1.4.3 氩气钢瓶。

12.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

12.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

12.1.5 仪器参数

测定银的仪器参数见表 10。

表 10 测定银的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/ $^{\circ}\text{C}$	干燥时间/s	灰化温度/ $^{\circ}\text{C}$	灰化时间/s	原子化温度/ $^{\circ}\text{C}$	原子化时间/s
Ag	328.1	120	30	600	30	1 700	5

12.1.6 分析步骤

12.1.6.1 吸取银标准使用溶液(12.1.3.3)0 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL 和 3.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,各加入磷酸二氢铵溶液(12.1.3.4)10 mL,用硝酸溶液(1+99)定容至刻度,摇匀,分别配成 0 ng/mL,2.5 ng/mL,5 ng/mL,10 ng/mL,20 ng/mL 和 30 ng/mL 的标准系列。

12.1.6.2 吸取 10 mL 水样,加入 1.0 mL 磷酸二氢铵溶液(12.1.3.4),同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入 1.0 mL 磷酸二氢铵溶液(12.1.3.4),作为空白。

12.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰高或峰面积。

12.1.7 计算

若样品经处理或稀释,从标准曲线查出银浓度后,按式(34)计算:

$$\rho(\text{Ag}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(34)$$

式中:

- $\rho(\text{Ag})$ ——水样中银的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中银的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_1 ——测定样品的体积,单位为毫升(mL);
- V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

12.2 巯基棉富集-高碘酸钾分光光度法

12.2.1 范围

本标准规定了用巯基棉富集-高碘酸钾分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的银。

本法适用于生活饮用水及其水源水中银的测定。

本法最低检测质量为 $1 \mu\text{g}$,若取 200 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.005 mg/L 。

12.2.2 原理

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

12.2.3 试剂

12.2.3.1 氢氧化钾溶液(140 g/L)。

12.2.3.2 高碘酸钾溶液(23 g/L):称取 11.5 g 高碘酸钾(KIO_4)溶于 500 mL 氢氧化钾溶液(12.2.3.1)中。

12.2.3.3 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)溶液(20 g/L)。

12.2.3.4 盐酸溶液(1+5)。

12.2.3.5 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

12.2.3.6 除干扰溶液:将乙二胺四乙酸二钠溶液(50 g/L)、氟化铵溶液(30 g/L)、柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液(50 g/L)等体积混合。

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

12.2.3.8 硝酸溶液(1+9)。

12.2.3.9 巯基棉:见 4.2.4.3.3。

12.2.3.10 银标准储备溶液:称取 2.4 g 硝酸银(AgNO_3)溶于纯水中并定容至 1000 mL 。用氯化钠标准溶液(见 GB/T 5750.5—2006 2.1.3.8)标定其准确浓度。

12.2.3.11 银标准使用溶液[$\rho(\text{Ag}) = 5.00 \mu\text{g/mL}$]:使用时将银标准储备溶液(12.2.3.10)稀释而成。

12.2.4 仪器

12.2.4.1 比色管: 25 mL 。

12.2.4.2 分液漏斗: 250 mL 。

12.2.4.3 水浴锅。

12.2.4.4 分光光度计。

12.2.5 分析步骤

12.2.5.1 水样预处理

12.2.5.1.1 银的富集:取 200 mL 水样[每 100 mL 水样含 1 mL 硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$)],加缓冲液(12.2.3.7)和除干扰溶液(12.2.3.6)各 20 mL ,混匀。移入颈部装有 0.1 g 巯基棉的分液漏斗中,控制流速约为 3 mL/min ,待水样流完后用 5 mL 缓冲液淋洗漏斗,再用 10 mL 纯水淋洗二次。加 10 mL 硝酸(12.2.3.8)通过巯基棉,并用纯水冲洗至中性。

12.2.5.1.2 银的洗脱:向分液漏斗中加入 5 mL 盐酸溶液(12.2.3.4),浸泡 2 min 后,使其缓缓流过巯基棉,再用 10 mL 纯水淋洗,将盐酸和水溶液一并收集于 25 mL 比色管中,待测。

12.2.5.2 测定

12.2.5.2.1 取 25 mL 比色管 7 支,分别加入银标准使用溶液 (12.2.3.11)0 mL,0.20 mL,0.40 mL,0.60 mL,0.80 mL,1.00 mL 和 2.00 mL。各加盐酸溶液(12.2.3.4)5 mL。

12.2.5.2.2 向样品及标准管中分别加入 2.5 mL 氢氧化钠溶液(12.2.3.5),1.0 mL 高碘酸钾溶液(12.2.3.2),0.5 mL 过硫酸钾溶液(12.2.3.3),用纯水稀释至 25 mL。摇匀,立即放入沸水浴中,加热 20 min,取出冷却至室温。

12.2.5.2.3 于 355 nm 波长,用 3 cm 比色皿,以纯水为参比测量吸光度。

12.2.5.2.4 绘制标准曲线,从曲线上查出样品管中银的质量。

12.2.6 计算

水样中银的质量浓度计算见式(35):

$$\rho(\text{Ag}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(35)$$

式中:

- $\rho(\text{Ag})$ ——水样中银的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m ——从标准曲线查得水样中银的质量,单位为微克(μg);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

12.2.7 精密度和准确度

向水源水中加入银标准溶液,平均回收率 94.0%,相对标准偏差 5%。

12.3 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

12.4 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

13 钼

13.1 无火焰原子吸收分光光度法

13.1.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的钼。

本法适用于生活饮用水及其水源水中钼的测定。

本法最低检测质量为 0.1 ng,若取 20 μL 水样测定,则最低检测浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

13.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

13.1.3 试剂

13.1.3.1 钼标准储备溶液 [$\rho(\text{Mo}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]:称取 1.839 8 g 钼酸铵 $\{(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 用氨水(1+99)溶解,并定容至 1 000 mL。

13.1.3.2 钼标准中间溶液 [$\rho(\text{Mo}) = 50.00 \mu\text{g/mL}$]:取钼标准储备溶液(13.1.3.1)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

13.1.3.3 钼标准使用溶液 [$\rho(\text{Mo}) = 1.00 \mu\text{g/mL}$]:取钼标准中间溶液(13.1.3.2)2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

13.1.4 仪器

13.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

13.1.4.2 钼元素空心阴极灯。

13.1.4.3 氩气钢瓶。

13.1.4.4 微量加样器:20 μL。

13.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

13.1.5 仪器参数

测定钼的仪器参数见表 11。

表 11 测定钼的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间//s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
Mo	313.3	120	30	1 800	30	2 600	5

13.1.6 分析步骤

13.1.6.1 吸取钼标准使用溶液(13.1.3.3)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL 和 4.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 0 ng/mL,5 ng/mL,10 ng/mL,20 ng/mL,30 ng/mL 和 40 ng/mL 的钼标准系列。

13.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 硝酸溶液(1+99)作为试剂空白。标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值或峰面积,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于标准曲线中等浓度的标准溶液。

13.1.7 计算

13.1.7.1 直接进样品水样,从标准曲线直接查得水样中待测金属的质量浓度(μg/L)。

13.1.7.2 若样品经处理或稀释,从标准曲线查出钼的浓度后,按式(36)计算:

$$\rho(\text{Mo}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(36)$$

式中:

$\rho(\text{Mo})$ ——水样中钼的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中钼的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

13.2 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

13.3 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

14 钴

14.1 无火焰原子吸收分光光度法

14.1.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的钴。

本法适用于生活饮用水其水源水中钴的测定。

本法最低检测质量为 0.1 ng,若取 20 μL 水样测定,则最低检测浓度为 5 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

14.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

14.1.3 试剂

14.1.3.1 钴标准储备溶液 [$\rho(\text{Co}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]: 称取 1.000 0 g 金属钴(高纯或光谱纯), 溶于 10 mL 硝酸溶液(1+1)中, 加热驱除氮氧化物, 用水定容至 1 000 mL。

14.1.3.2 钴标准中间溶液 [$\rho(\text{Co}) = 50.00 \text{ }\mu\text{g/mL}$]: 取钴标准储备溶液(14.1.3.1)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度, 摇匀。

14.1.3.3 钴标准使用溶液 [$\rho(\text{Co}) = 1.00 \text{ }\mu\text{g/mL}$]: 取钴标准中间溶液(14.1.3.2)2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度, 摇匀。

14.1.3.4 硝酸镁(50 g/L): 称取 5 g 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 优级纯], 加水溶解并定容至 100 mL。

14.1.4 仪器

14.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

14.1.4.2 钴元素空心阴极灯。

14.1.4.3 氩气钢瓶。

14.1.4.4 微量加样器: 20 μL 。

14.1.4.5 聚乙烯瓶: 100 mL。

14.1.5 仪器参数

测定钴的仪器参数见表 12。

表 12 测定钴的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/°C	干燥时间/s	灰化温度/°C	灰化时间/s	原子化温度/°C	原子化时间/s
Co	240.7	120	30	1 400	30	2 400	5

14.1.6 分析步骤

14.1.6.1 吸取钴标准使用溶液(14.1.3.3)0 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL 和 4.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内, 分别加入硝酸镁溶液(14.1.3.4)1.0 mL, 用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度, 摇匀, 分别配制成 0 ng/mL, 5 ng/mL, 10 ng/mL, 20 ng/mL, 30 ng/mL 和 40 ng/mL 的钴标准系列。

14.1.6.2 吸取 10 mL 水样, 加入硝酸镁溶液(14.1.3.4)0.1 mL, 同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99), 加入硝酸镁溶液(14.1.3.4)0.1 mL, 作为试剂空白。

14.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白, 标准系列和样品, 注入石墨管, 启动石墨炉控制程序和记录仪, 记录吸收峰值或峰面积。

14.1.7 计算

从标准曲线查出钴浓度后, 按式(37)计算:

$$\rho(\text{Co}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(37)$$

式中:

$\rho(\text{Co})$ ——水样中钴的质量浓度, 单位为毫克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中钴的质量浓度, 单位为毫克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——测定样品的体积, 单位为毫升(mL);

V ——原水样体积, 单位为毫升(mL)。

14.2 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

14.3 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

15 镍

15.1 无火焰原子吸收分光光度法

15.1.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的镍。

本法适用于生活饮用水其水源水中镍的测定。

本法最低检测质量为 0.1 ng,若取 20 μL 水样测定,则最低检测浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

15.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

15.1.3 试剂

15.1.3.1 镍标准储备溶液 [$\rho(\text{Ni})=1.00 \text{ mg/mL}$]:称取 1.000 0 g 金属镍(高纯或光谱纯),溶于 10 mL 硝酸溶液(1+1)中,加热驱除氮氧化物,用水定容至 1 000 mL。

15.1.3.2 镍标准中间溶液 [$\rho(\text{Ni})=50.00 \mu\text{g/mL}$]:取镍标准储备溶液(15.1.3.1)5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

15.1.3.3 镍标准使用溶液 [$\rho(\text{Ni})=1.00 \mu\text{g/mL}$]:取镍标准中间溶液(15.1.3.2)2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

15.1.3.4 硝酸镁(50 g/L):称取 5 g 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,优级纯],加水溶解并定容至 100 mL。

15.1.4 仪器

15.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

15.1.4.2 镍元素空心阴极灯。

15.1.4.3 氩气钢瓶。

15.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

15.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

15.1.5 仪器参数

测定镍的仪器参数见表 13。

表 13 测定镍的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/°C	干燥时间/s	灰化温度/°C	灰化时间/s	原子化温度/°C	原子化时间/s
Ni	232.0	120	30	1 400	30	2 400	5

15.1.6 分析步骤

15.1.6.1 吸取镍标准使用溶液(15.1.3.3)0 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL 和 3.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,分别加入硝酸镁溶液(15.1.3.4)1.0 mL,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 0 ng/mL,5 ng/mL,10 ng/mL,20 ng/mL 和 30 ng/mL 的镍标准系列。

15.1.6.2 吸取 10 mL 水样,加入硝酸镁溶液(15.1.3.4)0.1 mL,同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入硝酸镁溶液(15.1.3.4)0.1 mL,作为试剂空白。

15.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值或峰面积。

15.1.7 计算

从标准曲线查出镍浓度后,按式(38)计算:

$$\rho(\text{Ni}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(38)$$

式中:

- $\rho(\text{Ni})$ ——水样中镍的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中镍的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_1 ——测定样品的体积,单位为毫升(mL);
- V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

15.2 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

15.3 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

16 钡

16.1 无火焰原子吸收分光光度法

16.1.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的钡。

本法适用于生活饮用水及其水源水中钡的测定。

本法最低检测质量为 0.2 ng,若取 20 μL 水样测定,最低检测浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不产生干扰。

16.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

16.1.3 试剂

16.1.3.1 钡标准储备溶液 [$\rho(\text{Ba}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]:称取 1.778 8 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 含量 99.99%)于 250 mL 烧杯中,加水溶解,加入 10 mL 硝酸 ($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$),转移至 1 000 mL 容量瓶中,并加水定容。

16.1.3.2 钡标准中间溶液 [$\rho(\text{Ba}) = 50.00 \mu\text{g/mL}$]:取 5.00 mL 钡标准储备溶液(16.1.3.1)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

16.1.3.3 钡标准使用溶液 [$\rho(\text{Ba}) = 1.00 \mu\text{g/mL}$]:取 2.00 mL 钡标准中间溶液(16.1.3.2)于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

16.1.4 仪器

16.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

16.1.4.2 钡元素空心阴极灯。

16.1.4.3 氩气钢瓶。

16.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

16.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

16.1.5 仪器参数

测定钡的仪器参数见表 14。

表 14 测定钡的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
Ba	553.6	120	30	1 100	30	2 600	5

16.1.6 分析步骤

16.1.6.1 吸取钡标准使用溶液(16.1.3.3)0 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 4.00 mL, 6.00 mL 和 8.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内, 用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度, 摇匀, 分别配制成 0 ng/mL, 10 ng/mL, 20 ng/mL, 40 ng/mL, 60 ng/mL 和 80 ng/mL 的钡标准系列。

16.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 试剂空白[用(1+99)硝酸溶液作为试剂空白]。标准系列和样品, 注入石墨管, 启动石墨炉控制程序和记录仪, 记录吸收峰值或峰面积。

16.1.7 计算

16.1.7.1 直接进样品水样, 从标准曲线直接查得水样中待测金属的质量浓度(μ g/L)。

16.1.7.2 若样品经处理或稀释, 从标准曲线查出钡的浓度后, 按式(39)计算:

$$\rho(\text{Ba}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(39)$$

式中:

$\rho(\text{Ba})$ ——水样中钡的质量浓度, 单位为微克每升(μ g/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中钡的质量浓度, 单位为微克每升(μ g/L);

V_1 ——水样稀释后的体积, 单位为毫升(mL);

V ——原水样体积, 单位为毫升(mL)。

16.2 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

16.3 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

17 钛

17.1 催化示波极谱法

17.1.1 范围

本标准规定了用催化示波极谱法测定生活饮用水及其水源水中的钛。

本法适用于生活饮用水及其水源水中钛的测定。

本法最低检测质量为 0.002 μ g, 若取 5.00 mL 水样测定, 则最检测质量浓度为 0.4 μ g/L。

水中大量的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 不干扰测定(钛含量的 106 倍); 1 000 倍的 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ag^+ ; 500 倍的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} ; 300 倍的 Bi^{3+} ; 200 倍的 Co^{2+} ; 100 倍的 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} ; 50 倍的 Mo^{6+} ; 8 倍的 Cr^{3+} 、 V^{5+} 均不干扰测定。

17.1.2 原理

水中活性钛与铜铁试剂作用形成配位化合物, 在六亚甲基四胺-硫酸钠-酒石酸钾钠(pH 6~6.4)体系中, 生成电活性配位化合物, 于峰电位-0.92 V 处产生一个灵敏的配合吸附催化极谱峰。其峰高与钛浓度呈线性关系, 可测定水中钛含量。

17.1.3 试剂

所用水均为去离子蒸馏水(蒸馏时加少许高锰酸钾和硫酸)。

17.1.3.1 铜铁试剂溶液(10 g/L): 称取 1.0 g 铜铁试剂($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, N-亚硝基苯胍铵, 又名铜铁灵), 溶于少量纯水中并稀释成 100 mL。冰箱内保存可用 1 W。

17.1.3.2 氨水(5+95): 量取氨水($\rho_{20} = 0.88$ g/mL)5.0 mL, 加纯水 95 mL, 混匀。

17.1.3.3 硫酸钠溶液(100 g/L)。

17.1.3.4 六亚甲基四胺-酒石酸钾钠溶液:称取 20 g 六亚甲基四胺(C₆H₁₂N₄,又名乌洛托品)和 5 g 酒石酸钾钠(KNaC₄H₄O₆·4H₂O),溶于 230 mL 纯水中,加 3 mL 盐酸(ρ₂₀=1.19 g/mL),放置过夜,调 pH 至 6.3,用纯水定容至 250 mL。

17.1.3.5 六亚甲基四胺-硫酸钠混合溶液:将 100 mL 六亚甲基四胺-酒石酸钾钠溶液(17.1.3.4)和 100 mL 硫酸钠溶液(17.1.3.3)倾入 250 mL 分液漏斗中,加 8 mL 铜铁试剂(17.1.3.1),混匀。室温下放置 30 min,加三氯甲烷 10 mL,猛烈振摇 200 次,静置分层,弃去有机相,水相备用。必要时再萃取净化一次。

17.1.3.6 钛标准储备溶液[ρ(Ti)=200 μg/mL]:称取 0.167 0 g 二氧化钛(TiO₂,优级纯)置于含有 4 g 硫酸铵的 70 mL 硫酸(ρ₂₀=1.84 g/mL)中,加热溶解,直至溶液变成清液,取下放冷,移入盛有 100 mL 纯水的 500 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀。

17.1.3.7 钛标准中间溶液[ρ(Ti)=1.00 μg/mL]:取标准储备溶液(17.1.3.6)0.50 mL 于 100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(1+1)稀释至刻度,混匀。可用 1 W。

17.1.3.8 钛标准使用溶液[ρ(Ti)=0.01 μg/mL]:临用前,用盐酸溶液(1+1)将钛标准中间溶液(17.1.3.7)稀释。

17.1.3.9 甲基红溶液(10 g/L):称取 1.0 g 甲基红,溶于少量乙醇[φ(C₂H₅OH)=95%],并用乙醇稀释至 100 mL。

17.1.4 仪器

17.1.4.1 酸度计。

17.1.4.2 示波极谱仪。

17.1.5 分析步骤

17.1.5.1 吸取经盐酸酸化的水样[采集水样时每 100 mL 水样加 0.5 mL 盐酸(ρ₂₀=1.19 g/mL),如水样浑浊,则过滤后再加盐酸] 5.0 mL 于 10 mL 比色管中,在沸水浴上加热 30 min,取下放冷,加 1 滴甲基红(17.1.3.9),滴加氨水(17.1.3.2)至溶液刚变黄色为止。

17.1.5.2 另取 8 支 10 mL 比色管,分别加钛标准使用溶液(17.1.3.8) 0 mL,0.20 mL,0.30 mL,0.40 mL,0.60 mL,0.80 mL 和 1.00 mL。

17.1.5.3 向水样及标准管中各加 2.0 mL 六亚甲基四胺-硫酸钠混合液(17.1.3.5)和 0.4 mL 铜铁试剂溶液(17.1.3.1),加纯水至 10 mL,混匀。

17.1.5.4 于 30℃ 水浴中放置 30 min,取出冷至室温后,倒入电解池中,插入三电极,于起始电位 -0.70 V,峰电位为 -0.92 V,电流倍率为 0.015,测量导数峰高。

17.1.5.5 绘制标准曲线,并从曲线查出水样中钛的质量。

17.1.6 计算

水样中钛(Ti)的质量浓度计算见式(40):

$$\rho(\text{Ti}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(40)$$

式中:

ρ(Ti)——水样中钛(Ti)的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

m——从标准曲线查得水样中钛的质量,单位为纳克(ng);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

17.1.7 精密度和准确度

3 个实验室在不同的天数测定质量浓度为 0.2 μg/L~10 μg/L 的钛合成水样 14 次,相对标准偏差均小于 10%;同一份水样(0.62 μg/L)测定 6 次,其相对标准偏差为 8.0%。水样回收率:河水为 87.0%~100%,深井水 89.0%~102%,自来水 97.0%~106%,矿泉水 91.0%。

17.2 水杨基荧光酮分光光度法

17.2.1 范围

本标准规定了用水杨基荧光酮分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的钛。

本法适用于生活饮用水及其水源水中钛的测定。

本法最低检测质量为 0.2 μg (以 Ti 计), 若取 10 mL 水样测定, 则最低检测质量浓度为 0.020 mg/L。

水中可能含的一些离子: 钙、镁、铁、锰、铅、铜、铬、钠等在一般含量范围内对方法无干扰。

17.2.2 原理

钛离子在硫酸介质中, 与水杨基荧光酮及溴代十六烷基三甲胺生成棕黄色三元络合物, 在波长 540 nm 处测定其吸光度。

17.2.3 试剂

17.2.3.1 抗坏血酸溶液(20 g/L): 当日配制。

17.2.3.2 硫酸溶液(5+95)。

17.2.3.3 水杨基荧光酮溶液(0.001 mol/L): 称取 0.033 6 g 水杨基荧光酮(SAF, C₁₉H₁₂O₆)于小烧杯中, 加 5 mL 盐酸溶液(5+7)及 50 mL 乙醇[φ(C₂H₅OH)=95%]溶解, 并用乙醇稀释至 100 mL (避光保存)。

17.2.3.4 溴代十六烷基三甲胺溶液: 称取 1.822 g 溴代十六烷基三甲胺(CTMAB, C₁₉H₄₂NBr)溶于纯水中并稀释至 500 mL (用时如出现晶粒, 可用温水加温溶解)。

17.2.3.5 钛标准储备溶液[ρ(Ti)=100 μg/mL]: 称取 0.370 0 g 草酸钛钾[TiO(C₂O₄K₂)·2H₂O], 用硫酸溶液(5+95)溶解, 并定容至 500 mL。

17.2.3.6 钛标准使用溶液[ρ(Ti)=2.00 μg/mL]: 吸取 2.00 mL 钛标准储备溶液(17.2.3.5)于 100 mL 容量瓶中, 用硫酸溶液(5+95)稀释至刻度。

17.2.4 仪器

17.2.4.1 容量瓶: 25 mL。

17.2.4.2 分光光度计。

17.2.5 分析步骤

17.2.5.1 吸取水样 10.0 mL (含钛低于 4 μg) 置于 25 mL 容量瓶中。

17.2.5.2 另取 9 个 25 mL 容量瓶加入钛标准使用溶液(17.2.3.6) 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, 加水至 10 mL。

17.2.5.3 在水样及标准系列中各加入 4 mL 硫酸溶液(17.2.3.2)及 1 mL 抗坏血酸溶液(17.2.3.1), 混匀。加入 2 mL 水杨基荧光酮溶液(17.2.3.3)及 4 mL CTMAB 溶液(17.2.3.4), 用纯水稀释至刻度, 摇匀, 放置 5 min。

17.2.5.4 于波长 540 nm 处, 用 1 cm 比色皿, 以空白液为参比, 测定吸光度。

17.2.5.5 绘制标准曲线, 查出样品管中钛的质量。

17.2.6 计算

水样中钛(以 Ti 计)的质量浓度计算见式(41):

$$\rho(\text{Ti}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(41)$$

式中:

ρ(Ti)——水样中钛(以 Ti 计)的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

m——从标准曲线查得水样中钛的质量, 单位为微克(μg);

V——水样体积, 单位为毫升(mL)。

17.2.7 精密度和准确度

4个实验室用本标准各做了10次不同加标量的实验,相对标准偏差为1.2%~3.6%。4个实验室分别用自来水、深井水、纯水、矿泉水、温泉水、江水、湖水等作了回收试验,加标量0.2 μg~4.0 μg,回收率106%~117%。

17.3 电感耦合等离子体质谱法

见1.5。

18 钒

18.1 无火焰原子吸收分光光度法

18.1.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的钒。

本法适用于生活饮用水其水源水中钒的测定。

本法最低检测质量为0.2 ng,若取20 μL水样测定,则最低检测质量浓度为10 μg/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

18.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

18.1.3 试剂

18.1.3.1 钒标准储备溶液[$\rho(V)=1.00\text{ mg/mL}$]:称取2.2966 g优级纯偏钒酸铵(NH_4VO_3),溶解于水中,加入20 mL硝酸溶液(1+1),再用水定容至1000 mL。

18.1.3.2 钒标准中间溶液[$\rho(V)=50.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:吸取5.00 mL钒标准储备溶液(18.1.3.1)于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+18)稀释至刻度,摇匀。

18.1.3.3 钒标准使用溶液[$\rho(V)=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:吸取2.00 mL钒标准中间溶液(18.1.3.2)于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1+18)稀释至刻度,摇匀。

18.1.4 仪器

18.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

18.1.4.2 钒元素空心阴极灯。

18.1.4.3 氩气钢瓶。

18.1.4.4 微量加样器:20 μL。

18.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

18.1.5 仪器参数

测定钒的仪器参数见表15。

表15 测定钒的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
V	318.3	120	30	1000	30	2600	5

18.1.6 分析步骤

18.1.6.1 吸取钒标准使用溶液(18.1.3.3)0 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL和4.00 mL于5个100 mL容量瓶内,用硝酸溶液(1+18)稀释至刻度,摇匀,分别配制成0 ng/mL,10 ng/mL,20 ng/mL,30 ng/mL和40 ng/mL的钒标准系列。

18.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取20 μL试剂空白[硝酸溶液(1+18)作为试剂空白]。标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值或峰面积。

18.1.7 计算

从标准曲线查出钒浓度后,按式(42)计算:

$$\rho(V) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(42)$$

式中:

$\rho(V)$ ——水样中钒的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中钒的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

18.2 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

18.3 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

19 锑

19.1 氢化物原子荧光法

19.1.1 范围

本标准规定了用氢化物原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中的锑。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锑的测定。

本法最低检测质量为 0.005 μg ,若取 10 mL 水样测定,最低检测质量浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

19.1.2 原理

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

19.1.3 试剂

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

19.1.3.2 硼氢化钠溶液(20 g/L):称取 10.0 g 硼氢化钠(NaBH_4),溶于 500 mL 氢氧化钠溶液(19.1.3.1)中,混匀。

19.1.3.3 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$),优级纯。

19.1.3.4 盐酸溶液(5+95):取 25 mL 盐酸(19.1.3.3),用纯水稀释至 500 mL。

19.1.3.5 硫脲-抗坏血酸溶液:称取 10.0 g 硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$,加约 80 mL 纯水,加热溶解,冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),稀释至 100 mL。

19.1.3.6 锑标准储备液 $[\rho(\text{Sb}) = 1.00 \text{ mg/mL}]$:称取 0.500 0 g 锑(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(19.1.3.3)和 5 g 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$),在水浴中温热使锑完全溶解,放冷后,转入 500 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,摇匀。

19.1.3.7 锑标准中间溶液 $[\rho(\text{Sb}) = 10.00 \mu\text{g/mL}]$:吸取 10.00 mL 锑标准储备液(19.1.3.6)于 1 000 mL 容量瓶中,加 3 mL 盐酸(19.1.3.3),用纯水定容至刻度,摇匀。

19.1.3.8 锑标准使用溶液 $[\rho(\text{Sb}) = 0.10 \mu\text{g/mL}]$:吸取 5.00 mL 锑标准中间溶液(19.1.3.7)于 500 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。

19.1.4 仪器

19.1.4.1 原子荧光光度计。

19.1.4.2 锑空心阴极灯。

19.1.5 分析步骤

19.1.5.1 仪器参数

灯电流:75 mA;负高压:310 V;原子化器高度:8.5 mm;载气流量:500 mL/min;屏蔽气流量:1 000 mL/min;进样体积:0.5 mL;载流:盐酸溶液(19.1.3.4)。

19.1.5.2 样品测定

A 取 10 mL 水样于比色管中。

B 标准系列的配制 分别吸取锑标准使用溶液(19.1.3.8)0 mL,0.05 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.70 mL,1.00 mL 于比色管中,用纯水定容至 10 mL,使锑的浓度分别为 0 ng/mL,0.50 ng/mL,1.00 ng/mL,3.00 ng/mL,5.00 ng/mL,7.00 ng/mL,10.00 ng/mL。

C 分别向水样和标准系列管中加入 1.0 mL 硫脲-抗坏血酸溶液(19.1.3.5),加入 1.0 mL 盐酸(19.1.3.3),混匀,以硼氢化钠溶液(19.1.3.2)为还原剂,上机测定,记录荧光强度值,绘制标准曲线。

19.1.6 计算

由样品的荧光强度可直接从标准曲线上查出锑的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

19.1.7 精密度和准确度

4 个实验室测定含锑 $0.97 \mu\text{g/L} \sim 8.07 \mu\text{g/L}$ 的水样,测定 8 次,其相对标准偏差为 1.2%~6.5%,在 $1 \mu\text{g/L} \sim 8 \mu\text{g/L}$ 范围内,回收率为 85.7%~113%。

19.2 氢化物原子吸收分光光度法

19.2.1 范围

本标准规定了用氢化物原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的总锑。

本法适用于生活饮用水及其水源水中总锑的测定。

本法最低检测质量为 $0.025 \mu\text{g}$ 。若取 25.0 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 。

19.2.2 原理

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

19.2.3 试剂

19.2.3.1 还原溶液:称取 10 g 优级纯碘化钾(KI)和 2 g 分析纯硫脲($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$),溶于纯水中,并稀释至 100 mL,储于棕色瓶中。

19.2.3.2 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$),优级纯。

19.2.3.3 硼氢化钠溶液(20 g/L):称取 2 g 硼氢化钠(NaBH_4),加入 0.2 g 氢氧化钠(NaOH,优级纯),用纯水溶解后,稀释至 100 mL,必要时过滤,临用时配制。

19.2.3.4 锑标准储备溶液[$\rho(\text{Sb}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]:称取 0.500 0 g 锑(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(19.2.3.2)和 5 g 酒石酸,在水浴中温热使锑完全溶解,放冷后,转入 500 mL 容量瓶中用纯水定容至 500 mL,摇匀。

19.2.3.5 锑标准使用溶液[$\rho(\text{Sb}) = 0.10 \mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00 mL 锑标准储备溶液(19.2.3.4)于 500 mL 容量瓶中,加纯水稀释至 500 mL。按上法将所配成的标准溶液再稀释 100 倍。

19.2.4 仪器

原子吸收分光光度计,附氢化物发生器。

19.2.5 分析步骤

19.2.5.1 仪器操作:鉴于各种不同型号的仪器操作方法不相同,可根据仪器说明书,将主机测定条件(灯电流、波长等)调至最佳状态,然后将氢化物发生器安装好,调节燃烧器至石英炉处于最佳位置固定,将原子化温度调至 $930 \text{ }^\circ\text{C}$,氮气流量调至 1 000 mL/min,用纯水清洗反应瓶,关闭反应器上的活塞 1 和活塞 2(见图 3)即可进行样品测定。

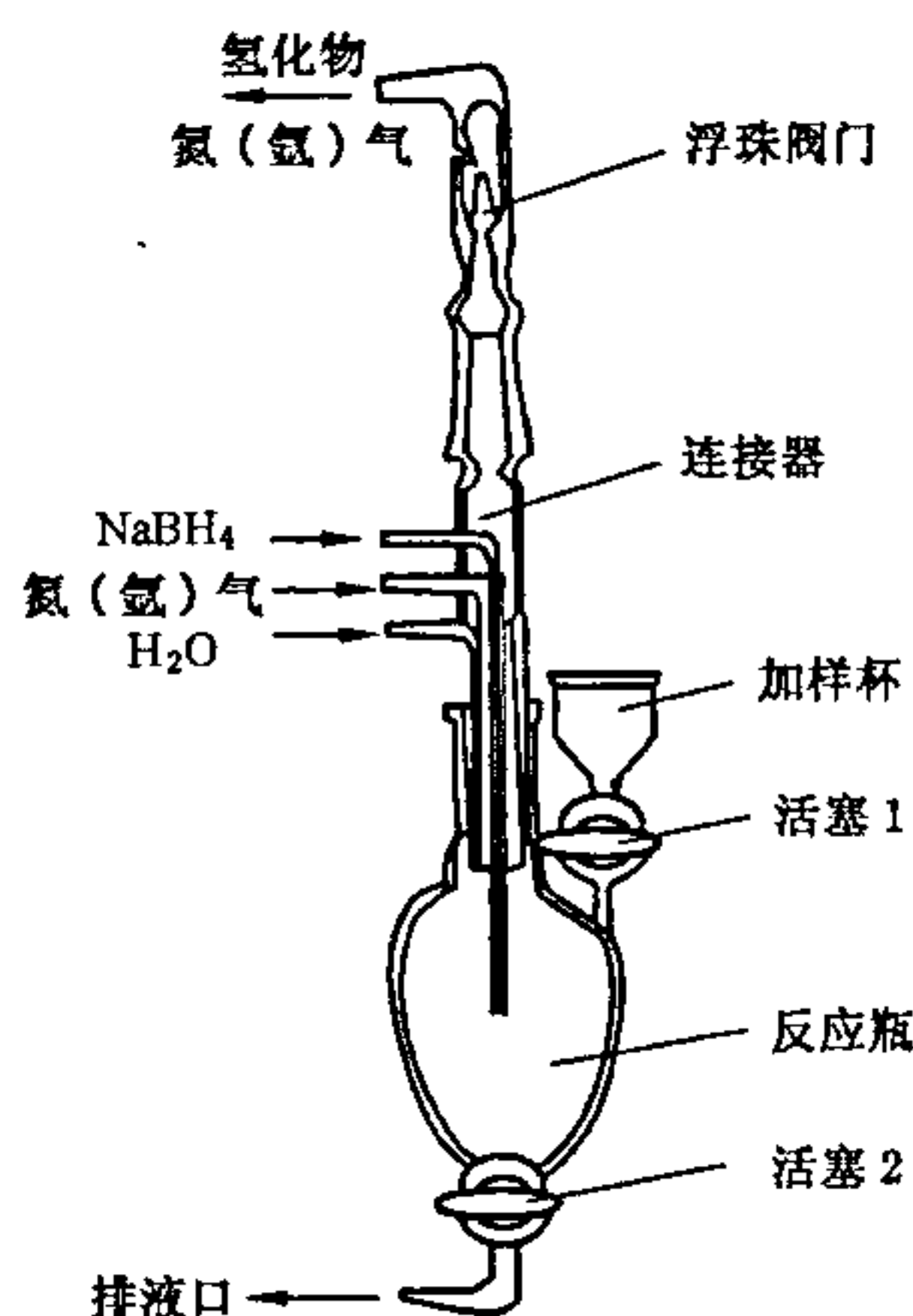


图3 反应器示意图

19.2.5.2 水样测定

19.2.5.2.1 取 25.0 mL 水样[如水样含锑量低于 0.25 $\mu\text{g/L}$ 时,可取适量水样加 1 mL 盐酸溶液(1+1)浓缩 2 倍~5 倍],置于 25 mL 比色管中,加入 1.0 mL 还原溶液(19.2.3.1),0.5 mL 盐酸(19.2.3.2),摇匀,放置 30 min。

19.2.5.2.2 打开反应器活塞 1,将样品转移到反应瓶中,关闭活塞 1,用自动加液器加入 3 mL 硼氢化钠溶液(19.2.3.3)。

19.2.5.2.3 以氮气流量 1 000 mL/min,原子化温度为 930 $^{\circ}\text{C}$,光谱通带为 0.4 nm,波长 217.6 nm,测定锑的吸光度或用记录仪记录峰值。

19.2.5.2.4 打开反应器上活塞 1 和活塞 2 把废液排除,用纯水清洗反应瓶,并关闭活塞 1 和活塞 2。

19.2.5.3 标准曲线的制备:取 6 个 25 mL 比色管,分别加入锑标准使用溶液(19.2.3.5) 0 mL, 0.25 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 1.50 mL 和 2.50 mL,加入纯水至 25.0 mL,摇匀。按 19.2.5.2 测定锑的吸光度,绘制标准曲线,由标准曲线上查出水样中锑的含量。

19.2.6 计算

水样中锑的质量浓度计算见式(43):

$$\rho(\text{Sb}) = \frac{m \times 1\,000}{V} \quad \dots\dots\dots(43)$$

式中:

$\rho(\text{Sb})$ ——水样中锑的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

m ——从标准曲线上查得样品中锑的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

19.2.7 精密度和准确度

4 个实验室测定锑的含量范围为 0.21 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$ 的水样,相对标准偏差为 1.9%~12%,回收率为 91.0%~115%,平均回收率为 101%。两个实验室测定 1.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ 的浓缩水样,其相对标准偏差为 2.9%~13%,回收率为 92.0%~116%。

19.3 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

19.4 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

20 铍

20.1 桑色素荧光分光光度法

20.1.1 范围

本标准规定了用桑色素荧光分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铍。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铍的测定。

本法最低检测质量为 0.1 μg ,若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$;若取 500 mL 水样富集后测定,最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

20.1.2 原理

铍在碱性溶液中与桑色素反应生成黄绿色荧光化合物,测定荧光强度定量。低含量的铍在 pH5~8 与乙酰丙酮形成的络合物可被四氯化碳萃取,予以富集。

20.1.3 试剂

20.1.3.1 无荧光纯水:去离子水或蒸馏法制得的纯水加硫酸酸化后,投入一粒高锰酸钾晶体,重蒸馏。使用前检查应无荧光。

20.1.3.2 四氯化碳(重蒸馏)。

20.1.3.3 乙酰丙酮-丙酮混合液(15+85)。

20.1.3.4 盐酸溶液(1+19)。

20.1.3.5 氢氧化钠溶液(40 g/L)。

20.1.3.6 桑色素溶液(0.5 g/L):称取 50 mg 桑色素[3,5,7,2',4'-五羟基黄酮($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$)],于 100 mL 无水乙醇或丙酮中,储存在棕色试剂瓶中,在冰箱中保存。

20.1.3.7 盐酸溶液(1+11)。

20.1.3.8 盐酸溶液(1+1)。

20.1.3.9 乙二胺四乙酸二钠溶液(100 g/L)。

20.1.3.10 硼酸缓冲溶液:称取 8.0 g 氢氧化钠和 7.78 g 硼酸,加纯水溶解后,稀释至 200 mL。

20.1.3.11 铍标准储备溶液[$\rho(\text{Be})=100 \mu\text{g/mL}$]:称取 0.196 8 g 硫酸铍($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸溶液(1+19)溶解后,加纯水至刻度。储存于玻璃瓶中。在冰箱中保存。

20.1.3.12 铍标准使用溶液[$\rho(\text{Be})=1.00 \mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00 mL 铍标准储备溶液(20.1.3.11)于 500 mL 容量瓶中,加水至刻度。临用时配制。

20.1.3.13 刚果红试纸。

20.1.3.14 溴甲酚绿指示剂溶液(1 g/L):用乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]配制。

20.1.4 仪器

20.1.4.1 荧光分光光度计。

20.1.4.2 分液漏斗:1 000 mL。

20.1.4.3 蒸发皿:50 mL。

20.1.4.4 具塞比色管:25 mL。

20.1.5 分析步骤

20.1.5.1 吸取 20 mL 水样于 25 mL 具塞比色管中。

20.1.5.2 于 6 支 25 mL 具塞比色管中分别加入铍标准使用溶液(20.1.3.12)0 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.70 mL 和 1.00 mL,各加纯水至 20 mL。

20.1.5.3 以刚果红试纸(20.1.3.13)为指示,用盐酸溶液(20.1.3.4)和氢氧化钠溶液(20.1.3.5)调节 pH 值至使刚果红试纸呈红紫色,加乙二胺四乙酸二钠溶液(20.1.3.9)1.0 mL,混匀,加硼酸缓冲溶液(20.1.3.10)2.5 mL,混匀,加入 0.12 mL 桑色素溶液(20.1.3.6),用纯水稀释至刻度,混匀,40 min 后在 430 nm 激发波长,狭缝 5 nm,发射波长 530 nm,狭缝 10 nm,测量荧光强度。

20.1.5.4 低含量铍的富集方法:取水样 500 mL 于 1 000 mL 分液漏斗中。另取 6 个 1 000 mL 分液漏斗,各加纯水(20.1.3.1)500 mL,分别加入 0 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.70 mL 和 1.0 mL 铍标准使用溶液(20.1.3.12),混匀,于水样及标准中各加乙二胺四乙酸二钠溶液(20.1.3.9)10 mL。5 滴溴甲酚绿指示剂溶液(20.1.3.14),用盐酸溶液(20.1.3.4)和氢氧化钠溶液(20.1.3.5)调节 pH 值使溶液呈蓝色为止。加乙酰丙酮-丙酮混合液(20.1.3.3)10 mL,混匀,放置 5 min,加入 10 mL 四氯化碳(20.1.3.2)振荡萃取 2 min,静置分层,收集四氯化碳于蒸发皿中。再用 10 mL 四氯化碳萃取一次,合并四氯化碳于蒸发皿中。加 2 mL 盐酸溶液(20.1.3.8),在水浴上蒸干。取下蒸发皿加盐酸溶液(20.1.3.7)2 mL,溶解残渣并用热纯水转移至 25 mL 具塞比色管中,用热纯水洗蒸发皿数次,合并洗液于比色管中,加纯水至 20 mL,按 20.1.5.3 步骤操作。

20.1.5.5 绘制标准曲线,从曲线上查出水样管中铍的质量。

20.1.6 计算

水样中铍的质量浓度计算见式(44):

$$\rho(\text{Be}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(44)$$

式中:

$\rho(\text{Be})$ ——水样中铍的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于铍标准的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

20.2 无火焰原子吸收分光光度法

20.2.1 范围

本标准规定了用无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中铍的含量。

本法适用于生活饮用水及水源水中铍的测定。

本法最低检测质量为 0.004 ng 铍,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

水中共存离子一般不干扰测定。

20.2.2 原理

样品经加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 为基体改进剂,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经高温原子化,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

20.2.3 试剂

20.2.3.1 铍标准储备液 [$\rho(\text{Be})=100 \mu\text{g/mL}$]:称取 2.076 g 硝酸铍($\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶解在约 200 mL 水中,加入 10 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$),并用纯水定容至 1 000 mL。

注:硝酸铍极毒,操作时要防止吸入和接触皮肤。储存于聚乙烯瓶中,在冰箱中保存。

20.2.3.2 铍标准中间溶液 [$\rho(\text{Be})=1.00 \mu\text{g/mL}$]:取铍标准储备溶液(20.2.3.1)10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Be})=10 \mu\text{g/mL}$ 。再取 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

20.2.3.3 铍标准使用液 [$\rho(\text{Be})=0.10 \mu\text{g/mL}$]:取铍标准中间溶液(20.2.3.2)10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度。

20.2.3.4 镁溶液(50 g/L):称取 30.52 g 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,优级纯],加水溶解并定容至 100 mL。

20.2.3.5 硝酸,优级纯。

20.2.4 仪器

20.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

20.2.4.2 铍元素空心阴极灯。

20.2.4.3 氩气钢瓶。

20.2.4.4 微量加样器:10 μL~20 μL,或自动微量加样器。

20.2.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

20.2.4.6 热解涂层石墨管。

20.2.5 仪器参考参数

测定铍的仪器参数见表 16。

表 16 测定铍的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
Be	234.9	120	30	1 200~1 600	30	2 300~2 600	7

20.2.6 分析步骤

20.2.6.1 样品采集与处理,水样采集于干净的聚乙烯瓶中,加入 1%的硝酸保存,备用。

20.2.6.2 吸取铍的标准使用液(20.2.3.3)0 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.70 mL,1.0 mL,于 6 个 50 mL 具塞比色管中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,加入 1.0 mL 硝酸镁溶液(20.2.3.4),摇匀,分别配置成 ρ(Be)=0 μg/L,0.2 μg/L,0.6 μg/L,1.0 μg/L,1.4 μg/L,2.0 μg/L 的标准系列(1.0 mL 硝酸镁溶液不计算在内)。

20.2.6.3 吸取 50.0 mL(已加硝酸保存)水样,加入 1.0 mL 硝酸镁溶液(20.2.3.4),摇匀。

20.2.6.4 仪器参数设定后依次吸取 10 μL~20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值高或峰面积。

20.2.7 计算

若样品经处理或稀释,从标准曲线查出铍浓度后,按式(45)计算:

$$\rho(\text{Be}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(45)$$

式中:

ρ(Be)——水样中铍的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

ρ₁——从标准曲线上查得试样中铍的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);

V——原水样体积,单位为毫升(mL);

V₁——测定样品的体积,单位为毫升(mL)。

20.2.8 精密度和准确度

5 个实验室重复测定加标水样,其铍含量为 0.1 μg/L~2.0 μg/L。相对标准偏差为 2.6%~9.5%。5 个实验室测定加入铍为 0.1 μg/L~2.0 μg/L 的水样,回收率分别为 90.0%~107%。

20.3 铝试剂(金精三羧酸铵)分光光度法

20.3.1 范围

本标准规定了用铝试剂(金精三羧酸铵)分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铍。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铍的测定。

本法最低检测质量为 0.5 μg,若取 50 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 10 μg/L。

水中较低含量铝,钴,铜,铁,锰,镍,钛,锌及锆的干扰,可用乙二胺四乙酸(EDTA)隐蔽。铜含量大于 10 mg/L 时必需增加 EDTA 的用量,铜与铝试剂在 515 nm 有吸收,必要时可于标准系列中加入同样质量的铜予以校正。含有机铍的样品可分解后进行测定。

20.3.2 原理

在乙酸缓冲溶液中,铍与铝试剂生成红色染料,在 515 nm 波长测量吸光度定量。

20.3.3 试剂

20.3.3.1 氨水(ρ₂₀=0.88 g/mL)。

20.3.3.2 乙二胺四乙酸溶液(25 g/L):称取 2.5 g 乙二胺四乙酸,置于 250 mL 烧杯中,加 30 mL 纯

水溶解后,加 1 滴甲基红指示剂溶液(20.3.3.6),用氨水(20.3.3.1)中和至中性,用纯水稀释至 100 mL。

20.3.3.3 铝试剂缓冲溶液:称取 250 g 乙酸铵,于 1 000 mL 烧杯中,加 500 mL 纯水,40 mL 冰乙酸,搅拌使完全溶解,必要时可过滤。称取 0.5 g 铝试剂(金精三羧酸铵)于 25 mL 纯水中,并加入上述缓冲液中。另称取 1.5 g 苯甲酸,溶于 10 mL 甲酸中,边搅拌边加入上述缓冲液中。再称取 5 g 明胶,于 250 mL 烧杯中加 125 mL 纯水,于沸水浴内加热溶化,倾入含有 250 mL 纯水的 500 mL 容量瓶中,冷却后加纯水至刻度,混匀,最后将铝试剂缓冲液和明胶溶液合并,混匀,储存于棕色试剂瓶中,保存于冷暗处。

20.3.3.4 铍标准储备溶液 $[\rho(\text{Be})=1.00 \text{ mg/mL}]$:称取 9.84 g 硫酸铍($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)于 100 mL 纯水中,移入 500 mL 容量瓶中,加纯水稀释至刻度。于玻璃瓶中保存。

20.3.3.5 铍标准使用溶液 $[\rho(\text{Be})=5.00 \mu\text{g/mL}]$:吸取 5.00 mL 铍标准储备溶液(20.3.3.4),于 1 000 mL 容量瓶中,加纯水稀释至刻度。

20.3.3.6 甲基红指示剂溶液(0.5 g/L):称取 50 mg 甲基红指示剂,溶于少量乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 中,并用乙醇稀释至 100 mL。

20.3.4 仪器

20.3.4.1 分光光度计:515 nm,5 cm 比色皿。

20.3.5 分析步骤

20.3.5.1 样品保存:为防止铍在容器壁吸附,于每升样品中加 1.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$)。若仅需分析水溶性铍时,先将水样经 0.45 μm 滤膜过滤,再加入硝酸酸化。

20.3.5.2 吸取 50 mL 水样(或适量水样加纯水稀释至 50 mL)于 100 mL 容量瓶中。

20.3.5.3 吸取 0 mL,0.10 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL 和 4.00 mL 铍标准使用溶液(20.3.3.5)分别加入 7 个 100 mL 容量瓶中,加 2.0 mL 乙二胺四乙酸溶液(20.3.3.2),加纯水稀释至 75 mL,加 15 mL 铝试剂缓冲液(20.3.3.3)用纯水稀释至 100 mL,充分混匀后于暗处放置 20 min,必要时可过滤,于 515 nm 波长,5 cm 比色皿,测量吸光度。

20.3.5.4 绘制标准曲线,从标准曲线上查出铍的质量。

20.3.6 计算

水样中铍(Be)的质量浓度的计算见式(46):

$$\rho(\text{Be}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(46)$$

式中:

$\rho(\text{Be})$ ——水样中铍(Be)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于铍标准的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

20.4 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

20.5 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

21 铊

21.1 无火焰原子吸收分光光度法

21.1.1 范围

本标准规定了用石墨炉原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的铊。

本法适用于生活饮用水及其水源水中铊的测定。

本法最低检测质量为 0.01 ng,若取 500 mL 水样富集 50 倍后,进样 20 μ L,则最低检测质量浓度为 0.01 μ g/L。

水样中含 2.0 mg/L Pb、Cd、Al;4.0 mg/L Cu,Zn;5.0 mg/L PO_4^{3-} ;8.0 mg/L SiO_3^{2-} ;60 mg/L Mg;400 mg/L Ca;500 mg/L Cl^- 时,对测定无明显干扰。

21.1.2 原理

水中铊元素经前处理后原子吸收法测定,在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,铊原子吸收来自铊元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与铊浓度成正比。

21.1.3 试剂

本法配制试剂,稀释等用的纯水均为去离子水。

21.1.3.1 硝酸溶液(1+1)。

21.1.3.2 氨水(1+9)。

21.1.3.3 溴水,分析纯。

21.1.3.4 铁溶液[$\rho(\text{Fe})=4 \text{ mg/mL}$]:称取 14.28 g 硫酸铁[$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]用去离子水稀释至 1 000 mL。

21.1.3.5 铊标准储备溶液[$\rho(\text{Tl})=500 \mu\text{g/mL}$]:称取 0.027 9 g 三氧化二铊(Tl_2O_3)溶于 2 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$)中,用去离子水定容至 50 mL。

21.1.3.6 铊标准使用溶液[$\rho(\text{Tl})=1.00 \mu\text{g/mL}$]:取铊标准储备溶液(21.1.3.5),用去离子水逐级稀释,配成标准使用溶液。

21.1.4 仪器

21.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

21.1.4.2 空心阴极灯。

21.1.4.3 微量取样器:20 μ L。

21.1.4.4 离心机。

21.1.4.5 磁力搅拌器。

21.1.5 分析步骤

21.1.5.1 水样预处理:澄清的水样可直接进行共沉淀,若水样中含有悬浮物,应以 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,若不能立即分析时,应每升水样加 1.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$)酸化,使 pH 低于 2,以保存样品。

取 500 mL 水样于 1 000 mL 烧杯中,用硝酸溶液(21.1.3.1)酸化使 pH=2,加溴水 0.5 mL~2 mL 使水样呈黄色 1 min 不褪色为准,加入 10 mL 铁溶液(21.1.4.4),在磁力搅拌下,滴加氨水(21.1.3.2)使 pH 大于 7,产生沉淀后放置过夜。次日,倾去上清液,沉淀分数次移入 10 mL 离心管,离心 15 min,取出离心管,用吸管吸去上清液。用 1 mL 硝酸溶液(21.1.3.1)溶解沉淀,并用去离子水洗涤烧杯,最后稀释至 10 mL,混匀。吸取 20 μ L 进行原子吸收测定。

21.1.5.2 仪器操作

鉴于各种不同型号的仪器操作方法各不相同,详细的操作细节参阅各自的仪器说明书,简要的步骤如下:

21.1.5.2.1 安装铊空心阴极灯,对准灯的位置,固定测定波长及狭缝。

21.1.5.2.2 开启仪器电源及固定空心阴极灯电流,预热仪器,使光源稳定。

21.1.5.2.3 调节石墨炉位置,使其处于光路中并获得最佳状态,安装好石墨管(带有平台)。

21.1.5.2.4 开启冷却水和氩气气源阀,调节指定的流量。

21.1.5.2.5 仪器参数(见表 17),光谱通带为 0.7 nm,灯电流为 12 mA,氩气流量为 50 mL/min,进样量为 20 μ L。

表 17 测定铊的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度/℃	干燥时间/s	灰化温度/℃	灰化时间/s	原子化温度/℃	原子化时间/s
Tl	276.7	110	20	500	30	2 300	3

21.1.5.3 标准系列配制:用硝酸溶液(1+99)将铊标准使用溶液(21.1.3.6)稀释为 0 μg/L,0.5 μg/L,1.0 μg/L,2.0 μg/L,5.0 μg/L,10.0 μg/L,20.0 μg/L,40.0 μg/L 和 50.0 μg/L 的铊标准溶液。以下按 21.1.5.2 步骤直接进行原子吸收测定。

21.1.5.4 绘制标准曲线:从标准曲线上查得水样富集后铊的质量浓度。

21.1.6 计算

水样中铊的质量浓度计算见式(47):

$$\rho(\text{Tl}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(47)$$

式中:

$\rho(\text{Tl})$ ——水样中铊的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——标准曲线上查得铊的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——水样富集后体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

21.1.7 精密度和准确度

3个实验室测定铊含量为 0.8 μg/L 合成水样,回收率为 95.0%~104%;相对标准偏差为 2.77%~4.6%。

21.2 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

21.3 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

22 钠

22.1 火焰原子吸收分光光度法

22.1.1 范围

本标准规定了用火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的钠和钾。

本法适用于生活饮用水及其水源水中钠和钾的测定。

本法测钠和钾的最低检测质量浓度分别为 0.01 mg/L 和 0.05 mg/L。

在大量钠存在时,钾的电离受到抑制,从而使钾的吸收强度增大。测定钾时可在标准溶液中添加相应的钠离子,予以校正。铁稍有干扰,磷酸盐产生较大的负干扰,添加一定量钼盐后可以消除。在测定钠时,盐酸和氯离子可使钠的吸收强度降低,可在标准溶液中添加相应量盐酸加以校正。

22.1.2 原理

利用钠、钾基态原子能吸收来自同种金属元素空心阴极灯发射的共振线,且其吸收强度与钠、钾原子的浓度成正比。

22.1.3 试剂

22.1.3.1 钠标准储备溶液[$\rho(\text{Na})=10.00 \text{ mg/mL}$]:称取在 140℃ 烘至恒重的氯化钠(基准试剂) 25.421 g,溶于少量纯水中,加入硝酸溶液(22.1.3.4)10 mL,再用纯水稀释至 1 000 mL。

22.1.3.2 钾标准储备溶液[$\rho(\text{K})=1.00 \text{ mg/mL}$]:称取在 110℃ 烘至恒重的氯化钾(优级纯) 1.906 7 g,溶于少量纯水中,加入硝酸溶液(22.1.3.4)10 mL,再用纯水稀释至 1 000 mL。

22.1.3.3 钠、钾混合标准溶液:取 5.00 mL 钠储备溶液(22.1.3.1)和 50.0 mL 钾储备溶液(22.1.3.2)置于 1 000 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含 0.050 mg 钠和 0.050 mg 钾。

22.1.3.4 硝酸溶液(1+1)。

22.1.4 仪器

22.1.4.1 原子吸收分光光度计。

22.1.4.2 钠、钾空心阴极灯。

22.1.4.3 乙炔。

22.1.5 分析步骤

22.1.5.1 样品测定：

22.1.5.1.1 按仪器说明书，将仪器调至钠、钾测试最佳状态。

22.1.5.1.2 将水样直接喷入火焰，测定吸光度。

22.1.5.1.3 样品中钠、钾含量稍高时，可转动燃烧器角度，或用次灵敏共振线测定吸光度。

22.1.5.2 校准曲线的绘制。

22.1.5.3 准确吸取钠、钾混合标准溶液(22.1.3.3)或标准储备溶液(22.1.3.1, 22.1.3.2)，用纯水配制标准系列，低浓度时用灵敏共振线，钠在 0.01 mg/L~0.5 mg/L 时用 589.0 nm，钾在 0.05 mg/L~3 mg/L 时用 766.5 nm，高浓度时用次灵敏共振线，钠在 0.1 mg/L~60 mg/L 时，用 330.2 nm，钾在 1 mg/L~15 mg/L 时用 404.5 nm 测定吸光度。

22.1.6 计算

水样中钠或钾的质量浓度计算见式(48)：

$$\rho(\text{Na 或 K}) = \rho_1 \times D \quad \dots\dots\dots(48)$$

式中：

 $\rho(\text{Na 或 K})$ ——水样中钠或钾的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)； ρ_1 ——从标准曲线上查得的水样中钠或钾的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)； D ——水样稀释倍数。

22.1.7 精密度和准确度

同一实验室对含钠 30 mg/L，钾 3 mg/L，其中包含钙 60 mg/L、镁 18 mg/L 和氯化物 214 mg/L 的人工合成水样，24 次测定的相对标准偏差为 1.5%，相对误差分别为 0.6% 和 0.3%。

22.2 离子色谱法

22.2.1 范围

本标准规定了用离子色谱法测定生活饮用水及其水源水中的钠和钾、锂、钙和镁。

本法适用于生活饮用水及其水源水中钠和钾、锂、钙和镁的测定。

本法用电导检测器在 3 μS ~300 μS 测量量程，可达到线性范围分别为： Li^+ 0.02 mg/L~27 mg/L； Na^+ 0.06 mg/L~90 mg/L； K^+ 0.16 mg/L~225 mg/L。10 μS ~300 μS 量程为： Mg^{2+} 1.2 mg/L~35 mg/L； Ca^{2+} 1.7 mg/L~360 mg/L。

22.2.2 原理

水样中阳离子 Li^+ ， Na^+ ， NH_4^+ ， K^+ ， Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，随盐酸淋洗液进入阳离子分离柱，根据离子交换树脂对各阳离子的不同亲和程度进行分离。经分离后的各组分流经抑制系统，将强电解质的淋洗液转换为弱电解溶液，降低了背景电导。流经电导检测器系统，测量各离子组分的电导率。以相对保留时间和色谱峰(面积)定性和定量。

22.2.3 试剂

本法需用电导小于 1 μS 的纯水配制标准溶液和淋洗液。22.2.3.1 淋洗液，盐酸 [$c(\text{HCl}) = 20 \text{ m mol/L}$]。22.2.3.2 再生液，四甲基氢氧化铵 { $c[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}] = 100 \text{ m mol/L}$ }：称取 36.5 g 四甲基氢氧化铵水溶液 { $\varphi[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}] = 25\%$ }，置于 100 mL 容量瓶中，加水至刻度。22.2.3.3 钠(Na^+)标准储备溶液 [$\rho(\text{Na}^+) = 1 \text{ mg/mL}$]：称取 0.508 4 g 经 500℃ 灼烧 1 h，并在干燥器中冷却 0.5 h 的氯化钠，置于 200 mL 容量瓶中，加入纯水溶解后稀释至刻度。22.2.3.4 钾(K^+)标准储备溶液 [$\rho(\text{K}^+) = 1 \text{ mg/mL}$]：称取 0.445 7 g 经 500℃ 灼烧 1 h，并在干燥器

中冷却 0.5 h 的硫酸钾,置于 200 mL 容量瓶中,加入纯水溶解后稀释至刻度。

22.2.3.5 锂(Li^+)标准储备溶液 $[\rho(\text{Li}^+)=1 \text{ mg/mL}]$:称取 1.064 8 g 碳酸锂(Li_2CO_3),置于 200 mL 容量瓶中,加入少量纯水湿润,逐滴加入盐酸溶液(1+1),使碳酸锂完全溶解,再加入过量 2 滴。加入纯水至刻度,摇匀。

22.2.3.6 钙(Ca^{2+})标准储备溶液 $[\rho(\text{Ca}^{2+})=1 \text{ mg/mL}]$:称取 0.499 4 g 经 105℃干燥的碳酸钙,置于 200 mL 烧杯中,加入少量纯水,逐渐加入盐酸溶液(1+1),待完全溶解后,再加入过量 1 mL 盐酸溶液(1+1)。煮沸驱除二氧化碳,定量地转移至 200 mL 容量瓶中,加入纯水溶解后稀释至刻度。

22.2.3.7 镁(Mg^{2+})标准储备溶液 $[\rho(\text{Mg}^{2+})=1 \text{ mg/mL}]$:称取 0.783 6 g 氯化镁(MgCl_2),置于 200 mL 容量瓶中,加入纯水溶解后稀释至刻度。

22.2.3.8 阳离子混合标准溶液:根据选定的测量范围,分别吸取适量各组分的标准储备溶液,定容至一定体积,以毫克每升(mg/L)表示各组分浓度。

22.2.4 仪器

22.2.4.1 离子色谱仪(电导检测器)。

22.2.4.2 记录仪或工作站。

22.2.4.3 阳离子分离柱/保护柱(Iopac CS 12,CS 14 或同类产品)。

22.2.4.4 抑制器系统(抑制柱、膜抑制器或自动再生电解抑制器)。

22.2.4.5 滤膜(0.2 μm)和滤器。

22.2.5 分析步骤

22.2.5.1 按照仪器说明书,开启离子色谱仪,调节淋洗液和再生液流速,使仪器达到平衡,并指示稳定的基线。

22.2.5.2 标准:根据所选择的量程,将阳离子混合标准溶液(22.2.3.8)和两次等比稀释的三种不同浓度的阳离子混合标准溶液(22.2.3.8)依次进样。记录峰高或峰面积,绘制标准曲线。

22.2.5.3 样品分析:将水样经 0.2 μm 滤膜过滤注入进样系统,记录色谱峰高或峰面积。

22.2.6 计算

各种阳离子的质量浓度(mg/L)或在标准曲线上直接查得。

各种阳离子的测定范围(mg/L)见表 18 及色谱图(图 4)。

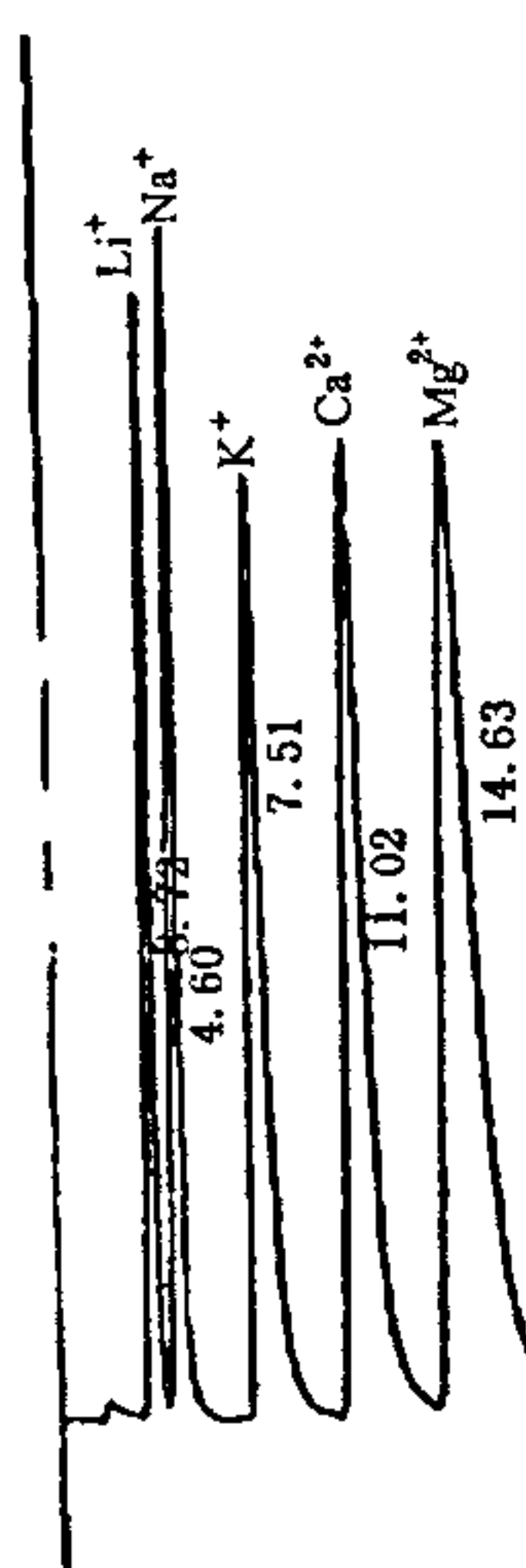


图 4 5 种阳离子的色谱图

表 18 各种阳离子在不同量程的参考测定浓度

离子组分/(mg/L)	量程/ μS				
	300	100	30	10	3
Li^+	3.4~27	0.56~9.0	0.19~3.0	0.06~1.0	0.02~0.3
Na^+	11~90	1.9~3.0	0.62~10.0	0.4~3.3	0.06~1.0
K^+	28~225	4.7~75	1.6~12.5	1.0~8.3	0.16~2.5
Mg^{2+}	17~135	5.6~45	1.2~5.0	0.9~1.5	—
Ca^{2+}	4.5~360	7.5~120	2.5~40	1.7~13.3	—

22.3 电感耦合等离子体发射光谱法

见 1.4。

22.4 电感耦合等离子体质谱法

见 1.5。

23 锡

23.1 氢化物原子荧光法

23.1.1 范围

本标准规定了用氢化物原子荧光法测定生活饮用水及其水源水中的锡。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锡的测定。

本法最低检测质量为 0.5 ng,若取 0.5 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。

23.1.2 原理

在酸性条件下,以硼氢化钠为还原剂使锡生成锡化氢,由载气带入原子化器原子化,受热分解为原子态锡,基态锡原子在特制锡空心阴极灯的激发下产生原子荧光,其荧光强度与锡含量成正比,与标准系列比较定量。

23.1.3 试剂

23.1.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$),优级纯。

23.1.3.2 硝酸溶液(5+95):取 25 mL 硝酸(23.1.3.1),用纯水稀释至 500 mL。

23.1.3.3 硝酸溶液(1+99)。

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

23.1.3.5 硼氢化钠溶液(NaBH_4)20 g/L:称取硼氢化钠 10.0 g 溶于氢氧化钠溶液(23.1.3.4) 500 mL,混匀。

23.1.3.6 硫脲+抗坏血酸溶液:称取 10.0 g 硫脲加约 80 mL 纯水,加热溶解,待冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸,稀释至 100 mL。

23.1.3.7 锡的标准储备溶液[$\rho(\text{Sn})=1.00\text{ mg/mL}$]:准确称取 0.100 0 g 锡粒(99.99%)于 100 mL 烧杯内,加入 10 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$),盖上表面皿,加热至锡全部溶解,移去表面皿,继续加热至冒浓的白烟,冷却,慢慢加入 50 mL 纯水,移入 100 mL 容量瓶中,用硫酸溶液(1+9)多次洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,并稀释至刻度。

23.1.3.8 锡标准溶液[$\rho(\text{Sn})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00 mL 锡标准储备液(23.1.3.7)于 500 mL 容量瓶中,用硝酸(23.1.3.3)稀释定容至刻度。再取此溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(23.1.3.3)稀释定容至刻度。

23.1.3.9 锡的标准使用溶液[$\rho(\text{Sn})=0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$]:吸取 10.00 mL 锡标准溶液(23.1.3.8)于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度。

23.1.4 仪器

23.1.4.1 原子荧光光度计。

23.1.4.2 锡空心阴极灯。

23.1.5 分析步骤

23.1.5.1 标准系列的配制:分别吸取锡标准使用溶液(23.1.3.9)0 mL,0.10 mL,0.30 mL,0.50 mL,0.70 mL,1.00 mL于比色管中,用纯水定容至10 mL,使锡的浓度分别为0 $\mu\text{g/L}$,1.0 $\mu\text{g/L}$,3.0 $\mu\text{g/L}$,5.0 $\mu\text{g/L}$,7.0 $\mu\text{g/L}$,10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

23.1.5.2 取水样10 mL于比色管中,分别向样品、空白及标准溶液管中加入1.0 mL硫脲+抗坏血酸溶液(23.1.3.6),加入0.5 mL硝酸(23.1.3.1),混匀。

23.1.5.3 测定条件

灯电流:80 mA;负高压:350 V;原子化器高度:8.5 mm;载气流量:500 mL/min。

屏蔽气流量:1 000 mL/min;进样体积:0.5 mL;测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积;载流:硝酸溶液(23.1.3.2)。

23.1.5.4 测定:开机,设定仪器最佳条件,点燃原子化器炉丝,稳定30 min后开始测定。绘制标准曲线、计算回归方程。

23.1.5.5 计算

以所测样品的荧光强度,从标准曲线或回归方程中查得样品溶液中锡元素的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

23.1.6 精密度和准确度

3个实验室测定含锡1.5 $\mu\text{g/L}$ ~15.7 $\mu\text{g/L}$ 的水样,测定8次,其相对标准偏差均小于5.8%,在水样中加入1.0 $\mu\text{g/L}$ ~15.0 $\mu\text{g/L}$ 锡标准溶液,回收率为89.0%~108%。

23.2 分光光度法

23.2.1 范围

本标准规定了用分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的锡。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锡含量的测定。

本法最低检测质量为0.5 μg ,若取50 mL水样测定,最低检测质量浓度为0.01 mg/L。

23.2.2 原理

在弱酸性溶液中,四价锡与苯芴酮形成微溶性橙红色络合物,在保护性胶体存在下比色。

23.2.3 试剂

23.2.3.1 氨水(1+1)。

23.2.3.2 硫酸溶液(1+9)。

23.2.3.3 明胶溶液(5 g/L)。

23.2.3.4 抗坏血酸溶液(10 g/L)。

23.2.3.5 酒石酸溶液(100 g/L)。

23.2.3.6 苯芴酮溶液(0.3 g/L):称取0.030 g苯芴酮(1,3,7-三羟基-9-苯基蒽醌)溶于20 mL乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$],加入0.5 mL硫酸溶液(1+2),再用乙醇稀释至100 mL。

23.2.3.7 锡标准储备溶液[$\rho(\text{Sn}^{4+})=1 \text{ mg/mL}$]:准确称取0.100 0 g锡粒(99.99%)于100 mL烧杯内,加入10 mL硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$),盖上表面皿,加热至锡全部溶解,移去表面皿,继续加热至冒浓的白烟。冷却,慢慢加入50 mL纯水,移入100 mL容量瓶中,用硫酸溶液(23.2.3.2)多次洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,并稀释至刻度。

23.2.3.8 锡标准使用溶液[$\rho(\text{Sn}^{4+})=10 \mu\text{g/mL}$]:吸取10.00 mL锡标准储备溶液(23.2.3.7)于100 mL容量瓶内,加硫酸溶液(23.2.3.2)定容,混匀。再吸取此溶液[$\rho(\text{Sn}^{4+})=100 \mu\text{g/mL}$]10.00 mL于100 mL容量瓶内,用硫酸溶液(23.2.3.2)定容,配成[$\rho(\text{Sn}^{4+})=10 \mu\text{g/mL}$]的标准使用溶液。

23.2.3.9 酚酞指示剂溶液(1 g/L):称取0.10 g酚酞溶于少量乙醇溶液[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=50\%$],并用

它稀释至 100 mL。

23.2.4 仪器

23.2.4.1 分光光度计。

23.2.4.2 具塞比色管:50 mL。

23.2.5 分析步骤

23.2.5.1 分别吸取 0 mL, 0.05 mL, 0.15 mL, 0.30 mL, 0.50 mL, 0.70 mL, 1.00 mL, 1.50 mL 和 2.00 mL 锡标准使用溶液(23.2.3.8)于 50 mL 比色管中。

23.2.5.2 吸取 50.0 mL 水样于 100 mL 高型烧杯中,加入 1 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL),在电热板上蒸发、消化至冒白烟近于干涸为止。冷却后,用少量纯水洗入 50 mL 比色管中。

23.2.5.3 向水样及标准管中,各加入 0.5 mL 酒石酸溶液(23.2.3.5),3 滴酚酞溶液(23.2.3.9),用氨水(23.2.3.1)调至淡品红色。加入 3.0 mL 硫酸溶液(23.2.3.2),1.0 mL 明胶溶液(23.2.3.3)和 2.5 mL 抗坏血酸溶液(23.2.3.4),加纯水至 50 mL,混匀。各加入 2.0 mL 苯芴酮溶液(23.2.3.6),混匀。

23.2.5.4 放置 30 min 后,于波长 510 nm 处,以 0 管调零,用 2 cm 比色皿测定吸光度。

23.2.6 计算

水样中锡的质量浓度计算见式(49):

$$\rho(\text{Sn}^{4+}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(49)$$

式中:

$\rho(\text{Sn}^{4+})$ ——水样中锡的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于标准的质量,单位为毫克(mg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

23.2.7 精密度和准确度

6 个实验室分别测定合成水样,锡含量在 0.04 mg/L~0.40 mg/L 时,相对标准偏差为 0.4%~7%;以井水、湖水、自来水、矿泉水和合成水样做加标回收试验,锡含量在 0.04 mg/L~0.40 mg/L 时回收率为 95%~108%。

23.3 微分电位溶出法

23.3.1 范围

本标准规定了用微分电位溶出法测定生活饮用水及其水源水中的锡。

本法适用于生活饮用水及其水源水中锡含量的测定。

本法最低检测质量为 0.05 μg ,若取 25 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

如水样中存在 Cd^{2+} ,可产生正干扰。

23.3.2 原理

在草酸介质中,以表面活性剂增敏,锡在汞膜电极上于 -0.6 V 左右呈现一灵敏的溶出峰,该峰高与锡含量成正比。在其他条件不变的情况下测量溶出峰,与标准系列比较,进行定量。

23.3.3 试剂

23.3.3.1 草酸溶液[$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0.5$ mol/L]:称取 12.6 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水,并定容至 200 mL。

23.3.3.2 溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)[$c(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})=0.002$ mol/L]:称取 0.073 0 g 溴化十六烷基三甲铵溶于 100 mL 纯水中,必要时加热。

23.3.3.3 电极镀汞溶液:称取 0.034 2 g 硝酸汞[$\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]和 12.5 g 硝酸钾溶于适量纯水,加 0.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL),再加纯水定容至 1 000 mL。

23.3.3.4 锡标准储备溶液($\rho(\text{Sn}^{4+})=100$ $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取 0.100 0 g 锡标(99.99%)于 100 mL 烧

杯中,加入 10 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。盖上表面皿,加热至锡全部溶解,除去表面皿,继续加热至冒浓白烟。冷却,慢慢加入 50 mL 纯水。移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)溶液洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,用纯水定容。

23.3.3.5 锡标准溶液[$\rho(\text{Sn}^{4+})=20$ $\mu\text{g}/\text{mL}$]:吸取锡标准储备溶液[$\rho(\text{Sn}^{4+})=100$ $\mu\text{g}/\text{mL}$]20.00 mL 于 100 mL 容量瓶内,加盐酸溶液(1+99)稀释至刻度。

23.3.4 仪器

23.3.4.1 烧杯:50 mL。

23.3.4.2 微量注射器:50 μL 和 100 μL 。

23.3.4.3 溶出分析仪及其三电极系统。

所有的玻璃仪器必须在使用前用盐酸溶液(1+10)浸泡,再用纯水淋洗干净。

23.3.5 分析步骤

23.3.5.1 工作电极预镀汞

把洁净的玻璃碳电极、参比电极和辅助电极放入电极镀汞溶液(23.3.3.3)中,于-1.0 V 富集 60 s,记录溶出曲线,再重复富集和溶出步骤三次,用纯水把三电极淋洗干净。镀汞后的电极表面应均匀,无破损。

23.3.5.2 仪器条件的选择

A 下限电压:-0.2 V;

B 上限电压:-1.1 V;

C 预电解电压:-1.2 V。

D 实验参数:

a 低浓度范围:A(静态溶出)——0,B(洗电极时间)——20 s,C(富集时间)——60 s, D(灵敏度)——20,静止时间为 30 s。

b 高浓度范围:A(静态溶出)——0,B(洗电极时间)——20 s,C(富集时间)——10 s, D(灵敏度)——150,静止时间为 30 s。

23.3.5.3 标准曲线法

A 低浓度范围:取烧杯(23.3.4.1)7个,各加纯水 25 mL。用微量注射器分别加入 0 μL , 2.00 μL , 5.00 μL , 25.0 μL , 50.0 μL , 75.0 μL 和 100.0 μL 锡标准溶液(23.3.3.4)。

B 高浓度范围:取烧杯(23.3.4.1)7个,分别各加 0 mL, 0.10 mL, 0.20 mL, 0.40 mL, 0.60 mL, 0.80 mL 和 1.00 mL 锡标准溶液(23.3.3.4),加纯水至 25 mL。

23.3.5.4 吸取 25.00 mL 水样于烧杯内(23.3.4.1),作为电解池。向水样及各个标准溶液的烧杯内,各加 1.5 mL 草酸溶液(23.3.3.1),0.3 mL CTMAB 溶液(23.3.3.2)。混匀后,于-1.2 V 富集,记录 E-dt/dE 溶出曲线。 Sn^{4+} 的溶出峰电位在-0.6 V 左右。也可改用下述标准加入法定量。

23.3.5.5 标准加入法

在完成 23.3.5.4 步骤后,用微量注射器向水样烧杯(电解池)内,加入适量的已知浓度的锡标准溶液(23.3.3.4),再记录加标后的溶出曲线。

23.3.6 计算

23.3.6.1 标准曲线法

水样中锡的质量浓度计算见式(50):

$$\rho(\text{Sn}^{4+}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(50)$$

式中:

$\rho(\text{Sn}^{4+})$ ——水样中锡的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于标准的质量,单位为微克(μg);

V——水样体积,单位为毫升(mL)。

23.3.6.2 标准加入法

水样中锡的质量浓度计算见式(51)、式(52):

$$\rho(\text{Sn}^{4+}) = \frac{m_1}{V} \dots\dots\dots(51)$$

$$m_1 = \frac{h_1 \times m}{h_2 - h_1} \dots\dots\dots(52)$$

式中:

$\rho(\text{Sn}^{4+})$ ——水样中锡的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_1 ——由标准加入后,得到水样中锡的质量,单位为微克(μg);

h_1 ——水样的峰高,单位为毫米(mm);

h_2 ——标准加入后的峰高,单位为毫米(mm);

m ——加入标准中锡的质量,单位为微克(μg);

V——水样的体积,单位为毫升(mL)。

23.3.7 精密度和准确度

5个实验室测定高、中、低三种浓度锡的相对标准偏差分别为5.0%~5.8%,0.87%~6.3%和2.0%~4.0%。5个实验室用自来水、蒸馏水、矿泉水、深井水的锡的加标回收率在90%~103%。

23.4 电感耦合等离子体质谱法

见1.5。

24 四乙基铅

24.1 双硫腙比色法

24.1.1 范围

本标准规定了用双硫腙比色法测定生活饮用水及其水源水中的四乙基铅。

本法适用于生活饮用水及其水源水中四乙基铅的测定。

本法最低检测质量为0.08 μg 四乙基铅,若取800 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

水样中含有无机铅、锌、镉50倍~100倍于四乙基铅时,对结果无影响。

24.1.2 原理

在氯化钠存在下,四乙基铅可由三氯甲烷萃取,再与溴反应,生成 PbBr_2 ,加入硝酸生成易溶于水的硝酸铅,铅离子与双硫腙螯合显色,比色定量铅,再换算成四乙基铅含量。

24.1.3 试剂

24.1.3.1 氯化钠。

24.1.3.2 过氧化氢溶液[$\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$]。

24.1.3.3 硝酸溶液(5+995)。

24.1.3.4 氯化钠溶液(70 g/L)。

24.1.3.5 溴-硝酸溶液:将3 mL纯溴加到100 mL硝酸($\rho_{20}=1.42 \text{ g}/\text{mL}$)中,摇匀,储存于冷暗处。

24.1.3.6 硝酸溶液(3+97)。

24.1.3.7 双硫腙四氯化碳储备溶液:称取50 mg双硫腙,溶于50 mL三氯甲烷中,滤入分液漏斗内。每次用20 mL氨水溶液(1+100)萃取双硫腙数次,合并氨水相于另一个分液漏斗中。再每次用10 mL四氯化碳洗涤氨水溶液二次。最后向氨水溶液中加入100 mL四氯化碳,再用硫酸溶液(1+10)中和至酸性,振摇。此时双硫腙已转至四氯化碳中,静置分层。将四氯化碳相放入棕色试剂瓶中,保存于冰箱内。

24.1.3.8 双硫脲四氯化碳使用溶液:取上述双硫脲四氯化碳储备液(24.1.3.7),用四氯化碳稀释至透光率为70%(500 nm 波长,1 cm 比色皿),其浓度约为0.001%。

24.1.3.9 柠檬酸铵溶液(500 g/L):称取50 g 柠檬酸三铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$,置于烧杯中,加100 mL 纯水使之溶解。加入5滴百里酚蓝指示剂,滴加氨水($\rho_{20}=0.88\text{ g/mL}$)至蓝色。移入分液漏斗中,用5 mL 双硫脲四氯化碳溶液(24.1.3.7)萃取,如果四氯化碳相呈红色,则需反复萃取,直至四氯化碳相呈灰绿色为止。弃去四氯化碳相,滴加盐酸溶液(1+1)至水溶液呈黄绿色(pH6~7),再加入10 mL 四氯化碳洗除残留的双硫脲,储存备用。

24.1.3.10 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取10 g 盐酸羟胺,溶于纯水中,并稀释成100 mL。如试剂不纯,需按24.1.3.9所述方法除铅。

24.1.3.11 氰化钾溶液(100 g/L):称取10 g 氰化钾,溶于20 mL 纯水中。移入125 mL 分液漏斗中。每次用2 mL~5 mL 双硫脲使用液(24.1.3.8)萃取,然后再以四氯化碳洗除残留的双硫脲,最后加纯水稀释至100 mL。注意:试剂剧毒!

24.1.3.12 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb})=1.00\text{ mg/mL}]$:称取硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,优级纯]1.599 0 g 于250 mL 烧杯中,加50 mL 水,10 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$,优级纯),溶解后转移至1 000 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

24.1.3.13 铅标准使用溶液 $[\rho(\text{Pb})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}]$:取铅标准储备溶液5.00 mL 于100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(24.1.3.3)至刻度。此溶液 $\rho(\text{Pb})=50\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。再取此溶液2.00 mL 于100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(24.1.3.3)至刻度,此溶液 $\rho(\text{Pb})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

24.1.3.14 百里酚蓝指示剂(1 g/L):称取0.10 g 百里酚蓝,溶于100 mL 乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 中。

24.1.4 分析步骤

24.1.4.1 量取800 mL 水样(同时加高锰酸钾及硫酸后重蒸馏的蒸馏水作空白试验)置于1 000 mL 分液漏斗中,加入50 g 氯化钠(24.1.3.1),振摇使之溶解后,再用30 mL,20 mL 和20 mL 三氯甲烷连续萃取三次,每次强烈振摇2 min。

24.1.4.2 合并三氯甲烷萃取液于125 mL 分液漏斗中,加入20 mL 氯化钠溶液(24.1.3.4),振摇2 min,静置分层。

24.1.4.3 将三氯甲烷相放入100 mL 烧杯中,加入3 mL 溴-硝酸溶液(24.1.3.5),混匀。

24.1.4.4 置于电热板上蒸去三氯甲烷,并继续加热至近干时,滴加纯水数滴,再继续加热使纯水至近干,取下烧杯。

24.1.4.5 沿烧杯壁自上而下地加入5 mL 硝酸溶液(24.1.3.6),加热溶解烧杯中残留物,移入25 mL 具塞比色管中,再用总体积为10 mL 的纯水,分三次洗涤烧杯,洗液合并于比色管中。

24.1.4.6 另取25 mL 比色管8支,分别加入铅标准使用溶液(24.1.3.13)0 mL,0.05 mL,0.10 mL,0.20 mL,0.40 mL,0.60 mL,0.80 mL 及1.00 mL,各加5 mL 硝酸溶液(24.1.3.6),补加纯水到15 mL。

24.1.4.7 向样品管及标准系列管中各加0.5 mL 柠檬酸铵溶液(24.1.3.9),0.5 mL 盐酸羟胺溶液(24.1.3.10)及二滴百里酚蓝指示剂(24.1.3.14),混匀。滴加氨水使溶液由绿变蓝,在各加0.5 mL 氰化钾溶液(24.1.3.11)及2.0 mL 双硫脲四氯化碳使用溶液(24.1.3.8)。强烈振摇30 s 静置分层,在白色背景下通过水平光线,目视比色定量。

24.1.4.8 从水样管减去试剂空白计算四乙基铅含量。

24.1.5 计算

水样中四乙基铅的质量浓度计算见式(53):

$$\rho[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] = \frac{m \times 1.56}{V} \dots\dots\dots(53)$$

式中：

$\rho[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ——水样中四乙基铅的质量浓度[以 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 计]，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——相当于标准管中铅的质量，单位为微克(μg)；

1.56——1 mol 铅相当于 1 mol 四乙基铅的质量换算系数；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

24.1.6 准确度

本标准测定四乙基铅在 $0.1 \mu\text{g} \sim 1.0 \mu\text{g}$ 之间的回收率为 90.0%~110%。
