

中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.4—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标

Standard examination methods for drinking water—
Organoleptic and physical 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	I
1 色度	1
2 浑浊度	1
3 臭和味	3
4 肉眼可见物	4
5 pH 值	4
6 电导率	8
7 总硬度	9
8 溶解性总固体	11
9 挥发酚类	12
10 阴离子合成洗涤剂	16

前 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》分为以下几部分：

- 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 第二篇中的色度、浑浊度、臭和味、肉眼可见物、pH 值、总硬度、溶解性总固体、挥发酚类、阴离子合成洗涤剂。

本标准与 GB 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 ；
- 增加了水电导率检验方法；
- 修订了浑浊度的检验方法。

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、湖北省疾病预防控制中心、天津市疾病预防控制中心、山东省疾病预防控制中心。

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、黄承武、夏芳、丁鄞、赵亢、马蔚、张霞。

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

感官性状和物理指标

1 色度

1.1 铂-钴标准比色法

1.1.1 范围

本标准规定了用铂-钴标准比色法测定生活饮用水及其水源水的色度。

本法适用于生活饮用水及其水源水中色度的测定。

水样不经稀释,本法最低检测色度为5度,测定范围为5度~50度。

测定前应除去水样中的悬浮物。

1.1.2 原理

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

1.1.3 试剂

铂-钴标准溶液:称取1.246 g 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)和1.000 g 干燥的氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶于100 mL 纯水中,加入100 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),用纯水定容至1 000 mL。此标准溶液的色度为500度。

1.1.4 仪器

1.1.4.1 成套高型无色具塞比色管,50 mL。

1.1.4.2 离心机。

1.1.5 分析步骤

1.1.5.1 取50 mL 透明的水样于比色管中。如水样色度过高,可取少量水样,加纯水稀释后比色,将结果乘以稀释倍数。

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

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

1.1.6 计算

按式(1)计算色度:

$$\text{色度(度)} = \frac{V_1 \times 500}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——相当于铂-钴标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

2 浑浊度

2.1 散射法——福尔马肼标准

2.1.1 范围

本标准规定了以福尔马肼(Formazine)为标准用散射法测定生活饮用水及其水源水的浑浊度。

本法适用于生活饮用水及其水源水中浑浊度的测定。

本法最低检测浑浊度为 0.5 散射浊度单位(NTU)。

浑浊度是反映水源水及饮用水的物理性状的一项指标。水源水的浑浊度是由于悬浮物或胶态物，或两者造成在光学方面的散射或吸收行为。

2.1.2 原理

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

2.1.3 试剂

2.1.3.1 纯水：取蒸馏水经 0.2 μm 膜滤器过滤。

2.1.3.2 硫酸肼溶液(10 g/L)：称取硫酸肼[(NH₂)₂·H₂SO₄，又名硫酸联胺] 1.000 g 溶于纯水并于 100 mL 容量瓶中定容。

注意：硫酸肼具致癌毒性，避免吸入、摄入和与皮肤接触！

2.1.3.3 环六亚甲基四胺溶液(100 g/L)：称取环六亚甲基四胺[(CH₂)₆N₄] 10.00 g 溶于纯水，于 100 mL 容量瓶中定容。

2.1.3.4 福尔马肼标准混悬液：分别吸取硫酸肼溶液 5.00 mL、环六亚甲基四胺溶液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶内，混匀，在 25℃ ± 3℃ 放置 24 h 后，加入纯水至刻度，混匀。此标准混悬液浑浊度为 400 NTU，可使用约一个月。

2.1.3.5 福尔马肼浑浊度标准使用液：将福尔马肼浑浊度标准混悬液(2.1.3.4)用纯水稀释 10 倍。此混悬液浑浊度为 40 NTU，使用时再根据需要适当稀释。

2.1.4 仪器

散射式浑浊度仪。

2.1.5 分析步骤

按仪器使用说明书进行操作，浑浊度超过 40 NTU 时，可用纯水稀释后测定。

2.1.6 计算

根据仪器测定时所显示的浑浊度读数乘以稀释倍数计算结果。

2.2 目视比浊法——福尔马肼标准

2.2.1 范围

本标准规定了以福尔马肼(Formazine)为标准，用目视比浊法测定生活饮用水及其水源水的浑浊度。

本法适用于生活饮用水及其水源水中浑浊度的测定。

本法最低检测浑浊度为 1 散射浑浊度单位(NTU)。

2.2.2 原理

硫酸肼与环六亚甲基四胺在一定温度下可聚合生成一种白色的高分子化合物，可用作浑浊度标准，用目视比浊法测定水样的浑浊度。

2.2.3 试剂

2.2.3.1 纯水：同 2.1.3.1。

2.2.3.2 硫酸肼溶液(10 g/L)：同 2.1.3.2。

2.2.3.3 环六亚甲基四胺溶液(100 g/L)：同 2.1.3.3。

2.2.3.4 福尔马肼标准混悬液：同 2.1.3.4。

2.2.4 仪器

成套高型无色具塞比色管，50 mL，玻璃质量及直径均须一致。

2.2.5 分析步骤

2.2.5.1 摇匀后吸取浑浊度为 400 NTU 的标准混悬液(2.2.3.4) 0 mL, 0.25 mL, 0.50 mL, 0.75 mL, 1.00 mL, 1.25 mL, 2.50 mL, 3.75 mL 和 5.00 mL 分别置于成套的 50 mL 比色管内，加纯水至刻度，摇

匀后即得浑浊度为 0NTU, 2NTU, 4NTU, 6NTU, 8NTU, 10NTU, 20NTU, 30NTU 及 40 NTU 的标准混悬液。

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

2.2.6 计算

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

表 1 不同浑浊度范围的读数精度要求

浑浊度范围/NTU	读数精度/NTU
2~10	1
10~100	5
100~400	10
400~700	50
700 以上	100

3 臭和味

3.1 嗅气和尝味法

3.1.1 范围

本标准规定了用嗅气味和尝味法测定生活饮用水及其水源水的臭和味。

本法适用于生活饮用水及其水源水中臭和味的测定。

3.1.2 仪器

锥形瓶, 250 mL。

3.1.3 分析步骤

3.1.3.1 原水样的臭和味

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

与此同时, 取少量水样放入口中(此水样应对人体无害), 不要咽下, 品尝水的味道, 予以描述, 并按六级记录强度, 见表 2。

3.1.3.2 原水煮沸后的臭和味

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

表 2 臭和味的强度等级

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

注: 必要时可用活性炭处理过的纯水作为无臭对照水。

4 肉眼可见物

4.1 直接观察法

4.1.1 范围

本标准规定了用直接观察法测定生活饮用水及其水源水的肉眼可见物。

本法适用于生活饮用水及其水源水中肉眼可见物的测定。

4.1.2 分析步骤

将水样摇匀,在光线明亮处迎光直接观察,记录所观察到的肉眼可见物。

5 pH值

5.1 玻璃电极法

5.1.1 范围

本标准规定了用玻璃电极法测定生活饮用水及其水源水的pH值。

本法适用于生活饮用水及其水源水中pH值的测定。

用本法测定pH值可准确到0.01。

pH值是水中氢离子活度倒数的对数值。

水的色度、浑浊度、游离氯、氧化剂、还原剂、较高含盐量均不干扰测定,但在较强的碱性溶液中,当有大量钠离子存在时会产生误差,使读数偏低。

5.1.2 原理

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

5.1.3 试剂

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

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

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

表3 pH标准缓冲溶液在不同温度时的pH值

温度/℃	标准缓冲溶液,pH		
	苯二甲酸氢钾缓冲溶液 (5.1.3.1)	混合磷酸盐缓冲溶液 (5.1.3.2)	四硼酸钠缓冲溶液 (5.1.3.3)
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.18
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07

注:配制下列缓冲溶液所用纯水均为新煮沸并放冷的蒸馏水。配成的溶液应储存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液可以稳定1~2个月。

以上三种缓冲溶液的 pH 值随温度而稍有变化差异,见表 3。

5.1.4 仪器

5.1.4.1 精密酸度计:测量范围 0~14pH 单位;读数精度为小于等于 0.02pH 单位。

5.1.4.2 pH 玻璃电极。

5.1.4.3 饱和甘汞电极。

5.1.4.4 温度计,0℃~50℃。

5.1.4.5 塑料烧杯,50 mL。

5.1.5 分析步骤

5.1.5.1 玻璃电极在使用前应放入纯水中浸泡 24 h 以上。

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

5.1.5.3 pH 定位:选用一种与被测水样 pH 接近的标准缓冲溶液,重复定位 1~2 次,当水样 pH<7.0 时,使用苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液(5.1.3.1)定位,以四硼酸钠或混合磷酸盐标准缓冲溶液复定位;如果水样 pH>7.0 时,则用四硼酸钠标准缓冲溶液定位,以苯二甲酸氢钾或混合磷酸盐标准缓冲溶液复定位。

注:如发现三种缓冲液的定位值不成线性,应检查玻璃电极的质量。

5.1.5.4 用洗瓶以纯水缓缓淋洗两个电极数次,再以水样淋洗 6~8 次,然后插入水样中,1 min 后直接从仪器上读出 pH 值。

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

注 2:pH 值大于 9 的溶液,应使用高碱玻璃电极测定 pH 值。

5.2 标准缓冲溶液比色法

5.2.1 范围

本标准规定了用标准缓冲溶液比色法测定生活饮用水及其水源水的 pH 值。

本法适用于色度和浑浊度甚低的生活饮用水及其水源水 pH 值的测定。

用本法测定 pH 可准确到 0.1。

水样带有颜色、浑浊或含有较多的游离余氯、氧化剂、还原剂时均有干扰。

5.2.2 原理

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

5.2.3 试剂

5.2.3.1 苯二甲酸氢钾溶液 [$c(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)=0.10\text{ mol/L}$]:将苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)置于 105℃烘箱内干燥 2 h,放在硅胶干燥器内冷却 30 min,称取 20.41 g 溶于纯水中,并定容至 1 000 mL。

5.2.3.2 磷酸二氢钾溶液 [$c(\text{KH}_2\text{PO}_4)=0.10\text{ mol/L}$]:将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)置于 105℃烘箱内干燥 2 h,于硅胶干燥器内冷却 30 min,称取 13.61 g 溶于纯水中,并定容至 1 000 mL,静置 4 d 后,倾出上层澄清液,贮存于清洁瓶中。所配成的溶液应对甲基红指示剂呈显著红色,对溴酚蓝指示剂呈显著紫蓝色。

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

注:配制上述缓冲溶液所需的纯水均为新煮沸放冷的蒸馏水。

5.2.3.4 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH})=0.1000\text{ mol/L}$]:称取 30 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 50 mL 纯水中,倾入 150 mL 锥形瓶内,冷却后用橡皮塞塞紧,静置 4 d 以上,使碳酸钠沉淀。小心吸取上清液约 10 mL,用纯水定容至 1 000 mL。此溶液浓度为 $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$,其准确浓度用苯二甲酸氢钾标定,方法如下:

将苯二甲酸氢钾(KHC₈H₄O₄)置于 105℃烘箱内烘至恒量,称取 0.5 g,精确到 0.1 mg,共称 3 份,分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 纯水,使苯二甲酸氢钾完全溶解,然后加入 4 滴酚酞指示剂(5.2.3.9),用氢氧化钠溶液(5.2.3.4)滴定至淡红色 30 s 内不褪为止。滴定时应不断振摇,但滴定时间不宜太久,以免空气中二氧化碳进入溶液而引起误差。标定时需同时滴定一份空白溶液,并从滴定苯二甲酸氢钾所用的氢氧化钠溶液毫升数中减去此数值,按式(2)计算出氢氧化钠原液的准确浓度。

$$c_1(\text{NaOH}) = \frac{m}{(V - V_0) \times 0.2042} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $c_1(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);
- V ——滴定苯二甲酸氢钾所用氢氧化钠溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白溶液所用氢氧化钠溶液体积,单位为毫升(mL);
- 0.2042——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液[$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 所相当的苯二甲酸氢钾的质量。

根据氢氧化钠原液的浓度,按式(3)计算配制 0.100 0 mol/L 的氢氧化钠溶液所需原液体积,并用纯水定容至所需体积。

$$V_1 = \frac{V_2 \times 0.1000}{c_1(\text{NaOH})} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- V_1 ——原液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——稀释后体积,单位为毫升(mL);

$c_1(\text{NaOH})$ ——原液浓度。

5.2.3.5 氯酚红指示剂:称取 100 mg 氯酚红(C₁₉H₁₂C₁₂O₅S),置于玛瑙乳钵中,加入 23.6 mL 氢氧化钠溶液(5.2.3.4),研磨至完全溶解后,用纯水定容至 250 mL。此指示剂适用的 pH 值范围为 4.8~6.4。

5.2.3.6 溴百里酚蓝指示剂:称取 100 mg 溴百里酚蓝(C₂₇H₂₈Br₂O₅S,又称麝香草酚蓝),置于玛瑙乳钵中,加入 16.0 mL 氢氧化钠溶液(5.2.3.4)。以下操作同(5.2.3.5)。此指示剂适用的 pH 范围为 6.2~7.6。

5.2.3.7 酚红指示剂:称取 100 mg 酚红(C₁₉H₁₄O₅S),置于玛瑙乳钵中,加入 28.2 mL 氢氧化钠溶液(5.2.3.4)。以下操作同(5.2.3.5)。此指示剂适用的 pH 范围为 6.8~8.4。

5.2.3.8 百里酚蓝指示剂:称取 100 mg 百里酚蓝(C₂₇H₃₀O₅S,又称麝香草酚蓝),置于玛瑙乳钵中,加入 21.5 mL 氢氧化钠溶液(5.2.3.4)。以下操作同(5.2.3.5)。此指示剂适用的 pH 范围为 8.0~9.6。

5.2.3.9 酚酞指示剂:称取 50 mg 酚酞(C₂₀H₁₄O₄),溶于 50 mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]中,再加入 50 mL 纯水,滴加氢氧化钠溶液(5.2.3.4)至溶液刚呈现微红色。

5.2.4 仪器

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

5.2.4.2 pH 比色架,如图 1 所示。

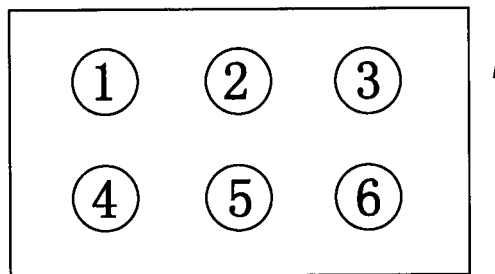


图 1 pH 比色架

5.2.4.3 玛瑙乳钵或瓷乳钵。

5.2.4.4 比色管:内径 15 mm, 高约 60 mm 的无色中性硬质玻璃管, 玻璃质量及壁厚均与安瓿(5.2.4.1)一致。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 标准色列的制备

5.2.5.1.1 按表 4, 表 5, 表 6 所列用量, 将苯二甲酸氢钾溶液(5.2.3.1) 或磷酸二氢钾溶液(5.2.3.2) 或硼酸-氯化钾混合溶液(5.2.3.3), 与氢氧化钠溶液(5.2.3.4)混合, 配成各种 pH 的标准缓冲溶液。

5.2.5.1.2 取 10.0 mL 配成的各种标准缓冲溶液, 分别置于内径一致的安瓿中, 向 pH4.8~6.4 的标准缓冲溶液中各加 0.5 mL 氯酚红指示剂(5.2.3.5); 向 pH6.0~7.6 标准缓冲液中各加 0.5 mL 溴百里酚蓝指示剂(5.2.3.6); 向 pH7.0~8.4 标准缓冲液中各加 0.5 mL 酚红指示剂(5.2.3.7); 向 pH8.0~9.6 标准缓冲液中各加 0.5 mL 百里酚蓝指示剂(5.2.3.8)。用喷灯迅速封口, 然后放入铁丝筐中, 将铁丝筐放在沸水浴内消毒 30 min, 每隔 24 h 一次, 共消毒三次, 置于暗处保存。

表 4 pH4.8~5.8 标准缓冲溶液的配制

pH 值	苯二甲酸氢钾溶液 (5.2.3.1)体积/mL	氢氧化钠溶液 (5.2.3.4)体积/mL	用纯水定容至总体积/mL
4.8	50	16.5	100
5.0	50	22.6	100
5.2	50	28.8	100
5.4	50	34.1	100
5.6	50	38.8	100
5.8	50	42.3	100

表 5 pH6.0~8.0 标准缓冲溶液的配制

pH 值	磷酸二氢钾溶液 (5.2.3.2)体积/mL	氢氧化钠溶液 (5.2.3.4)体积/mL	用纯水定容至总体积/mL
6.0	50	5.6	100
6.2	50	8.1	100
6.4	50	11.6	100
6.6	50	16.4	100
6.8	50	22.4	100
7.0	50	29.1	100
7.2	50	34.7	100
7.4	50	39.1	100
7.6	50	42.4	100
7.8	50	44.5	100
8.0	50	46.1	100

表 6 pH8.0~9.6 标准缓冲溶液的配制

pH 值	硼酸-氯化钾混合溶液 (5.2.3.3)体积/mL	氢氧化钠溶液 (5.2.3.4)体积/mL	用纯水定容至总体积/mL
8.0	50	3.9	100
8.2	50	6.0	100
8.4	50	8.6	100
8.6	50	11.8	100
8.8	50	15.8	100
9.0	50	20.8	100
9.2	50	26.4	100
9.4	50	32.1	100
9.6	50	36.9	100

5.2.5.2 水样测定

吸取 10.0 mL 澄清水样,置于与标准系列同型的试管中,加入 0.5 mL 指示剂(指示剂种类与标准色列相同),混匀后放入比色架(图 1)中的 5 号孔内。另取 2 支试管,各加入 10 mL 水样,插入 1 号与 3 号孔内。再取标准管 2 支,插入 4 号及 6 号孔内。在 2 号孔内放入 1 支纯水管。从比色架前面迎光观察,记录与水样相近似的标准管的 pH 值。

6 电导率

6.1 电极法

6.1.1 范围

本标准规定了用电极法测定生活饮用水及其水源水的电导率。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水的电导率。

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

水的电导率与电解质浓度呈正比,具有线性关系。水中多数无机盐是离子状态存在,是电的良好导体,但是有机物不离解或离解极微弱,导电也很微弱的,因此用电导率是不能反映这类污染因素的。

一般天然水的电导率在 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ~1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,含无机盐高的水可达 10 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上。

水中溶解的电解质特性、浓度和水温对电导率的测定有密切关系。因此,严格控制实验条件和电导仪电极的选择及安装可直接影响测量电导率的精密度和准确度。

6.1.2 原理

在电解质的溶液里,离子在电场的作用下,由于离子的移动具有导电作用。在相同温度下测定水样的电导 G ,它与水样的电阻 R 呈倒数关系,按式(4)计算:

$$G = \frac{1}{R} \quad \dots\dots\dots(4)$$

在一定条件下,水样的电导随着离子含量的增加而升高,而电阻则降低。因此,电导率 γ 就是电流通过单位面积 A 为 1 cm^2 ,距离 L 为 1 cm 的两铂黑电极的电导能力,按式(5)计算:

$$\gamma = G \times \frac{L}{A} \quad \dots\dots\dots(5)$$

即电导率 γ 为给定的电导池常数 C 与水样电阻 R_s 的比值,按式(6)计算:

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

只要测定出水样的 $R_s(\Omega)$ 或水样的 $G_s(\mu\text{S})$, γ 即可得出。

表示单位为 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

注: $1 \mu\text{S} = 10^{-6} \text{S}$

6.1.3 试剂

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

6.1.4 仪器

6.1.4.1 电导仪。

6.1.4.2 恒温水浴。

6.1.5 分析步骤

6.1.5.1 将氯化钾标准溶液 (6.1.3) 注入 4 支试管。再把水样注入 2 支试管中。把 6 支试管同时放入 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中, 加热 30 min , 使管内溶液温度达到 25°C 。

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

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

依次测量其他水样。如测定过程中, 温度变化 $< 0.2^\circ\text{C}$, 氯化钾标准溶液电导或电阻就不必再次测定。但在不同批 (日) 测量时, 应重做氯化钾溶液电导或电阻的测量。

6.1.6 计算

6.1.6.1 电导池常数 C : 等于氯化钾标准溶液的电导率 ($1\ 413 \mu\text{S}/\text{cm}$) 除以测得的氯化钾标准溶液的电导 G_{KCl} 。测定时温度应为 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, 则:

$$C = 1\ 413 / G_{\text{KCl}}$$

6.1.6.2 水样在 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时, 电导率 γ 等于电导池常数 C 乘以测得水样的电导 (μS), 或除以在 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时测得水样的电阻 (Ω)。

电导率 (γ), 以 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 表示:

$$\gamma = C \times G_s = \frac{C}{R_s} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (7)$$

6.1.7 精密度和准确度

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

7 总硬度

7.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法

7.1.1 范围

本标准规定了用乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA) 滴定法测定生活饮用水及其水源水的总硬度。

本法适用于生活饮用水及其水源水总硬度的测定。

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

水的硬度原系指沉淀肥皂的程度。使肥皂沉淀的原因主要是由于水中的钙、镁离子, 此外, 铁、铝、锰、镉及锌也有同样的作用。

总硬度可将上述各离子的浓度相加进行计算。此法准确, 但比较繁琐, 而且在一般情况下钙、镁离子以外的其他金属离子的浓度都很低, 所以多采用乙二胺四乙酸二钠滴定法测定钙、镁离子的总量, 并经过换算, 以每升水中碳酸钙的质量表示。

本法主要干扰元素铁、锰、铝、铜、镍、钴等金属离子能使指示剂褪色或终点不明显。硫化钠及氰化

钾可隐蔽重金属的干扰,盐酸羟胺可使高铁离子及高价锰离子还原为低价离子而消除其干扰。

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

7.1.2 原理

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

7.1.3 试剂

7.1.3.1 缓冲溶液(pH=10)。

7.1.3.1.1 称取 16.9 g 氯化铵,溶于 143 mL 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)中。

7.1.3.1.2 称取 0.780 g 硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)及 1.178 g 乙二胺四乙酸二钠($Na_2EDTA \cdot 2H_2O$),溶于 50 mL 纯水中,加入 2 mL 氯化铵-氢氧化铵溶液(7.1.3.1.1)和 5 滴铬黑 T 指示剂(此时溶液应呈紫红色。若为纯蓝色,应再加极少量硫酸镁使呈紫红色),用 Na_2EDTA 标准溶液(7.1.3.5)滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色。合并 7.1.3.1.1 及 7.1.3.1.2 溶液,并用纯水稀释至 250 mL。合并后如溶液又变为紫红色,在计算结果时应扣除试剂空白。

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

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

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

7.1.3.2 硫化钠溶液(50 g/L):称取 5.0 g 硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

7.1.3.3 盐酸羟胺溶液(10 g/L):称取 1.0 g 盐酸羟胺($NH_2OH \cdot HCl$),溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

7.1.3.4 氰化钾溶液(100 g/L):称取 10.0 g 氰化钾(KCN)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

注意:此溶液剧毒!

7.1.3.5 Na_2EDTA 标准溶液 [$c(Na_2EDTA) = 0.01$ mol/L]:称取 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠($Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$)溶解于 1 000 mL 纯水中,按 7.1.3.5.1~7.1.3.5.2 标定其准确浓度。

7.1.3.5.1 锌标准溶液:称取 0.6 g~0.7 g 纯锌粒,溶于盐酸溶液(1+1)中,置于水浴上温热至完全溶解,移入容量瓶中,定容至 1 000 mL,并按式(8)计算锌标准溶液的浓度:

$$c(Zn) = \frac{m}{65.39} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

$c(Zn)$ ——锌标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——锌的质量,单位为克(g);

65.39——1 mol 锌的质量,单位为克(g)。

7.1.3.5.2 吸取 25.00 mL 锌标准溶液(7.1.3.5.1)于 150 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 纯水,加入几滴氨水调节溶液至近中性,再加 5 mL 缓冲溶液和 5 滴铬黑 T 指示剂,在不断振荡下,用 Na_2EDTA 溶液滴定至不变的纯蓝色,按式(9)计算 Na_2EDTA 标准溶液的浓度:

$$c(Na_2EDTA) = \frac{c(Zn) \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

$c(Na_2EDTA)$ —— Na_2EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

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

V_1 ——消耗 Na_2EDTA 溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——所取锌标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

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

7.1.4 仪器

7.1.4.1 锥形瓶,150 mL。

7.1.4.2 滴定管,10 mL 或 25 mL。

7.1.5 分析步骤

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

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

7.1.5.3 若水样中含有金属干扰离子,使滴定终点延迟或颜色变暗,可另取水样,加入 0.5 mL 盐酸羟胺(7.1.3.3)及 1 mL 硫化钠溶液(7.1.3.2)或 0.5 mL 氰化钾溶液(7.1.3.4)再行滴定。

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

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

7.1.6 计算

7.1.6.1 总硬度用式(10)计算:

$$\rho(\text{CaCO}_3) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 100.09 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

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

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

V_1 ——滴定中消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——水样体积,单位为毫升(mL);

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

8 溶解性总固体

8.1 称量法

8.1.1 范围

本标准规定了用称量法测定生活饮用水及其水源水的溶解性总固体。

本法适用于生活饮用水及其水源水中溶解性总固体的测定。

8.1.2 原理

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

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

8.1.2.3 当水样的溶解性总固体中含有多量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时,由于这些化合物具有

强烈的吸湿性使称量不能恒定质量。此时可在水样中加入适量碳酸钠溶液而得到改进。

8.1.3 仪器

- 8.1.3.1 分析天平,感量 0.1 mg。
- 8.1.3.2 水浴锅。
- 8.1.3.3 电恒温干燥箱。
- 8.1.3.4 瓷蒸发皿,100 mL。
- 8.1.3.5 干燥器:用硅胶作干燥剂。
- 8.1.3.6 中速定量滤纸或滤膜(孔径 0.45 μm)及相应滤器。

8.1.4 试剂

碳酸钠溶液(10 g/L):称取 10 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

8.1.5 分析步骤

8.1.5.1 溶解性总固体(在 105℃±3℃烘干)

- 8.1.5.1.1 将蒸发皿洗净,放在 105℃±3℃烘箱内 30 min。取出,于干燥器内冷却 30 min。
- 8.1.5.1.2 在分析天平上称量,再次烘烤、称量,直至恒定质量(两次称量相差不超过 0.000 4 g)。
- 8.1.5.1.3 将水样上清液用滤器过滤。用无分度吸管吸取过滤水样 100 mL 于蒸发皿中,如水样的溶解性总固体过少时可增加水样体积。
- 8.1.5.1.4 将蒸发皿置于水浴上蒸干(水浴液面不要接触皿底)。将蒸发皿移入 105℃±3℃烘箱内,1 h 后取出。干燥器内冷却 30 min,称量。
- 8.1.5.1.5 将称过质量的蒸发皿再放入 105℃±3℃烘箱内 30 min,干燥器内冷却 30 min,称量,直至恒定质量。

8.1.5.2 溶解性总固体(在 180℃±3℃烘干)

- 8.1.5.2.1 按(8.1.5.1)步骤将蒸发皿在 180℃±3℃烘干并称量至恒定质量。
- 8.1.5.2.2 吸取 100 mL 水样于蒸发皿中,精确加入 25.0 mL 碳酸钠溶液(8.1.4)于蒸发皿内,混匀。同时做一个只加 25.0 mL 碳酸钠溶液(8.1.4)的空白。计算水样结果时应减去碳酸钠空白的质量。

8.1.6 计算

$$\rho(\text{TDS}) = \frac{(m_1 - m_0) \times 1\,000 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- $\rho(\text{TDS})$ ——水样中溶解性总固体的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- m_0 ——蒸发皿的质量,单位为克(g);
- m_1 ——蒸发皿和溶解性总固体的质量,单位为克(g);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

8.1.7 精密度和准确度

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

9 挥发酚类

9.1 4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法

9.1.1 范围

本标准规定了用 4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的挥发酚。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中的挥发酚。

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

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

9.1.2 原理

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

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

9.1.3 仪器

9.1.3.1 全玻璃蒸馏器,500 mL。

9.1.3.2 分液漏斗,500 mL。

9.1.3.3 具塞比色管,10 mL。

9.1.3.4 容量瓶,250 mL。

9.1.3.5 分光光度计。

注:不得用橡胶塞、橡胶管连接蒸馏瓶及冷凝器,以防止对测定的干扰。

9.1.4 试剂

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

9.1.4.2 三氯甲烷。

9.1.4.3 硫酸铜溶液(100 g/L):称取 10 g 硫酸铜(CuSO₄·5H₂O),溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

9.1.4.4 氨水-氯化铵缓冲溶液(pH9.8):称取 20 g 氯化铵(NH₄Cl),溶于 100 mL 氨水(ρ_{20} =0.88 g/mL)中。

9.1.4.5 4-氨基安替吡啉溶液(20 g/L):称取 2.0 g 4-氨基安替吡啉(4-AAP, C₁₁H₁₃ON₃)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中,临用时配制。

9.1.4.6 铁氰化钾溶液(80 g/L):称取 8.0 g 铁氰化钾[K₃Fe(CN)₆],溶于纯水中,并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中,临用时配制。

9.1.4.7 溴酸钾-溴化钾溶液[c(1/6 KBrO₃)=0.1 mol/L]:称取 2.78 g 干燥的溴酸钾(KBrO₃),溶于纯水中,加入 10 g 溴化钾(KBr),并稀释至 1 000 mL。

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

9.1.4.9 硫酸溶液(1+9)。

9.1.4.10 酚标准溶液

9.1.4.10.1 酚的精制:取苯酚于具空气冷凝管的蒸馏瓶中,加热蒸馏,收集 182℃~184℃ 的馏出部分。精制酚冷却后应为白色,密塞储于冷暗处。

9.1.4.10.2 酚标准储备溶液:溶解 1 g 白色精制苯酚于 1 000 mL 纯水中,标定后保存于冰箱中。

酚标准储备溶液的标定:吸取 25.00 mL 待标定的酚储备溶液,置于 250 mL 碘量瓶中。加入 100 mL 纯水,然后准确加入 25.00 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(9.1.4.7)。立即加入 5 mL 盐酸(ρ_{20} =1.19 g/mL),盖严瓶塞,缓缓旋摇。静置 10 min。加入 1 g 碘化钾,盖严瓶塞,摇匀,于暗处放置 5 min 后,用硫代硫酸钠标准溶液(9.1.4.11)滴定,至呈浅黄色时,加入 1 mL 淀粉溶液(9.1.4.8),继续滴定至蓝色消失为止。同时用纯水作试剂空白滴定。

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{(V_0 - V_1) \times 0.0500 \times 15.68 \times 1000}{25} = (V_0 - V_1) \times 31.36 \quad \dots\dots(12)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——酚标准溶液(以苯酚计)的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_0 ——试剂空白消耗硫代硫酸钠溶液(9.1.4.11)的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——酚标准储备液消耗硫代硫酸钠溶液(9.1.4.11)的体积,单位为毫升(mL);

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

9.1.4.10.3 酚标准使用溶液 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$]: 临用时将酚标准储备液(9.1.4.10.2)用纯水稀释成 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=10.00 \mu\text{g}/\text{mL}$]。再用此液稀释成 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$] 酚标准使用溶液。

9.1.4.11 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05000 \text{ mol/L}$]: 将经过标定的硫代硫酸钠溶液定量稀释为 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05000 \text{ mol/L}$]。

硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定方法如下: 称取 25 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1 000 mL 新煮沸放冷的纯水中, 加入 0.4 g 氢氧化钠或 0.2 g 无水碳酸钠, 储存于棕色瓶内, 7 d~10 d 后进行标定。

准确吸取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000 \text{ mol/L}$] 于 500 mL 碘量瓶中, 加 2.0 g 碘化钾和 20 mL 硫酸溶液(9.1.4.9), 密塞, 摇匀, 于暗处放置 10 min。加入 150 mL 纯水, 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定, 直到溶液呈浅黄色时, 加入 1 mL 淀粉溶液(9.1.4.8), 继续滴定至蓝色变为亮绿色。同时作空白试验。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积相差不得大于 0.2%。按式(13)计算硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{c' \times 25.00}{(V_1 - V_0)} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

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

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

V_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的用量, 单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量, 单位为毫升(mL)。

9.1.5 分析步骤

9.1.5.1 水样处理

量取 250 mL 水样, 置于 500 mL 全玻璃蒸馏瓶中。以甲基橙为指示剂用硫酸溶液(9.1.4.9)调 pH 至 4.0 以下, 使水样由桔黄色变为橙色, 加入 5 mL 硫酸铜溶液(9.1.4.3)及数粒玻璃珠, 加热蒸馏。待蒸馏出总体积的 90% 左右, 停止蒸馏。稍冷, 向蒸馏瓶内加入 25 mL 纯水, 继续蒸馏, 直到收集 250 mL 馏出液为止。

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

9.1.5.2 比色测定

9.1.5.2.1 将水样馏出液全部转入 500 mL 分液漏斗中, 另取酚标准使用溶液(9.1.4.10.3) 0 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 4.00 mL, 6.00 mL, 8.00 mL 和 10.00 mL, 分别置于预先盛有 100 mL 纯水的 500 mL 分液漏斗内, 最后补加纯水至 250 mL。

9.1.5.2.2 向各分液漏斗内加入 2 mL 氨水-氯化铵缓冲液(9.1.4.4), 混匀。再各加 1.50 mL 4-氨基安替吡啉溶液(9.1.4.5), 混匀, 最后加入 1.50 mL 铁氰化钾溶液(9.1.4.6), 充分混匀, 准确静置 10 min。加入 10.0 mL 三氯甲烷, 振摇 2 min, 静置分层。在分液漏斗颈部塞入滤纸卷将三氯甲烷萃取溶液缓缓放入干燥比色管中, 用分光光度计, 于 460 nm 波长, 用 2 cm 比色皿, 以三氯甲烷为参比, 测量吸光度。

注1:各种试剂加入的顺序不能随意更改。4-AAP的加入量必须准确,以消除4-AAP可能分解生成的安替吡啉红,使空白值增高所造成的误差。

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

9.1.5.2.3 绘制标准曲线,从标准曲线上查出挥发酚的质量。

9.1.6 计算

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——水样中挥发酚(以苯酚计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线上查得的样品管中挥发酚的质量(以苯酚计),单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

9.1.7 精密度和准确度

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

9.2 4-氨基安替吡啉直接分光光度法

9.2.1 范围

本标准规定了用4-氨基安替吡啉直接分光光度法测定受污染的生活饮用水及其水源水中的挥发酚。

本法适用于生活饮用水及其水源水中含量在0.1 mg/L~5.0 mg/L的挥发酚的测定。

本法的最低检测质量为5.0 μg 挥发酚(以苯酚计)。若取50 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.10 mg/L挥发酚(以苯酚计)。

本法的干扰物及其消除方法见9.1.1。

9.2.2 原理

在pH10.0 \pm 0.2和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中,酚与4-氨基安替吡啉生成红色的安替吡啉染料,直接比色定量。

酚的其他取代基对酚与4-氨基安替吡啉的反应情况见9.1.2。

9.2.3 仪器

除50 mL具塞比色管外其他仪器同9.1.3。

9.2.4 试剂

除不用三氯甲烷外,其他试剂同9.1.4;酚标准使用溶液浓度为: $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})=10 \mu\text{g/mL}$ 。

9.2.5 分析步骤

9.2.5.1 水样处理。同9.1.5.1。

9.2.5.1.1 吸取50 mL蒸馏液(或取适量用纯水稀释至50 mL)于50 mL具塞比色管中。

9.2.5.1.2 另取50 mL比色管7支,分别加入每毫升含10 μg 酚(以苯酚计)的标准使用液0 mL,0.50 mL,1.00 mL,3.00 mL,5.00 mL,7.00 mL和10.0 mL,用纯水稀释至50 mL。

9.2.5.1.3 向水样及标准中各加入0.5 mL缓冲液(9.1.4.4),摇匀。加1.0 mL 4-氨基安替吡啉溶液(9.1.4.5),混匀。最后加入1.0 mL铁氰化钾溶液(9.1.4.6),充分混匀,准确放置10 min。于510 nm波长,用2 cm比色皿,以空白管为参比,测量吸光度。

9.2.5.1.4 绘制标准曲线,从标准曲线上查出挥发酚的质量。

9.2.6 计算

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(15)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ ——水样中挥发酚(以苯酚计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线上查得的样品管中挥发酚的质量(以苯酚计),单位为微克(μg);
 V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

10 阴离子合成洗涤剂

10.1 亚甲蓝分光光度法

10.1.1 范围

本标准规定了用亚甲蓝分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的阴离子合成洗涤剂。

本法适用于生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂的测定。

本法用十二烷基苯磺酸钠作为标准,最低检测质量为 $5\ \mu\text{g}$ 。若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $0.050\ \text{mg/L}$ 。

能与亚甲蓝反应的物质对本标准均有干扰。酚、有机硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐以及大量氯化物($2\ 000\ \text{mg}$)、硝酸盐($5\ 000\ \text{mg}$)、硫氰酸盐等均可使结果偏高。

10.1.2 原理

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

10.1.3 仪器

10.1.3.1 分液漏斗,250 mL。

10.1.3.2 比色管,25 mL。

10.1.3.3 分光光度计。

10.1.4 试剂

10.1.4.1 三氯甲烷。

10.1.4.2 亚甲蓝溶液:称取 30 mg 亚甲蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于 500 mL 纯水中,加入 6.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\ \text{g/mL}$)及 50 g 磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$),溶解后用纯水稀释至 1 000 mL。

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

10.1.4.4 氢氧化钠溶液($40\ \text{g/L}$)。

10.1.4.5 硫酸溶液[$c(1/2\ \text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\ \text{mol/L}$]:取 2.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\ \text{g/mL}$)加入纯水中,并稀释至 100 mL。

10.1.4.6 十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液[$\rho(\text{DBS})=1\ \text{mg/mL}$]:称取 0.500 g 十二烷基苯磺酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$,简称 DBS),溶于纯水中,定容至 500 mL。

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

将洗衣粉用热的乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]处理,滤去不溶物。再将滤液加热挥发去除部分乙醇,过滤,弃去滤液。将滤渣再溶于少量热的乙醇中,过滤,如此重复三次。然后于十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液中加入等体积的纯水,用相当于溶液三分之一体积的石油醚(沸程 $30^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$)萃洗,分离出石油醚相,按同样步骤连续用石油醚洗涤 5 次,弃去石油醚。最后将十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液蒸发至干,在 105°C 烘烤,得到白色或淡黄色固体,即为纯品。

10.1.4.7 十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液[$\rho(\text{DBS})=10\ \mu\text{g/mL}$]:取十二烷基苯磺酸钠标准储备溶液(10.1.4.6) 10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用纯水定容。

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

10.1.5 分析步骤

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

10.1.5.2 另取 125 mL 分液漏斗 7 个,分别加入十二烷基苯磺酸钠标准使用溶液(10.1.4.7) 0 mL,

0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL 和 5.00 mL, 用纯水稀释至 50 mL。

10.1.5.3 向水样和标准系列中各加 3 滴酚酞溶液(10.1.4.8), 逐滴加入氢氧化钠溶液(10.1.4.4), 使水样呈碱性。然后再逐滴加入硫酸溶液(10.1.4.5), 使红色刚褪去。加入 5 mL 三氯甲烷(10.1.4.1)及 10 mL 亚甲蓝溶液(10.1.4.2), 猛烈振摇 0.5 min, 放置分层。若水相中蓝色耗尽, 则应另取少量水样重新测定。

10.1.5.4 将三氯甲烷相放入第二套分液漏斗中。

10.1.5.5 向第二套分液漏斗中加入 25 mL 洗涤液(10.1.4.3), 猛烈振摇 0.5 min, 静置分层。

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

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

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

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

10.1.6 计算

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

式中:

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

m ——从工作曲线上查得十二烷基苯磺酸钠的质量, 单位为微克(μg);

V ——水样体积, 单位为毫升(mL)。

10.1.7 精密度和准确度

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

10.2 二氮杂菲萃取分光光度法

10.2.1 范围

本标准规定了用二氮杂菲萃取分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的阴离子合成洗涤剂。

本法适用于生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂的测定。

本法最低检测质量为 2.5 μg 。若取 100 mL 水样测定, 则最低检测质量浓度为 0.025 mg/L(以十二烷基苯磺酸钠计)。

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

10.2.2 原理

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

10.2.3 仪器

10.2.3.1 分液漏斗, 250 mL。

10.2.3.2 分光光度计。

10.2.4 试剂

10.2.4.1 三氯甲烷。

10.2.4.2 二氮杂菲溶液(2 g/L): 称取 0.2 g 二氮杂菲($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 又名邻菲罗啉), 溶于纯水

中,加 2 滴盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),并用纯水稀释至 100 mL。

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

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

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

10.2.5 分析步骤

10.2.5.1 吸取 100 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中。另取 250 mL 分液漏斗 8 只,各加入 50 mL 纯水,再分别加入 DBS 标准使用溶液(10.2.4.5) 0 mL,0.25 mL,0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL 和 5.00 mL,加纯水至 100 mL。

10.2.5.2 于水样及标准系列中各加 2 mL 二氮杂菲溶液(10.2.4.2)、10 mL 缓冲液(10.2.4.3)、1.0 mL 盐酸羟胺-亚铁溶液(10.2.4.4)和 10 mL 三氯甲烷(10.2.4.1)(每加入一种试剂均需摇匀),萃取振摇 2 min,静置分层,于分液漏斗颈部塞入一小团脱脂棉,分出三氯甲烷相于干燥的 10 mL 比色管中,供测定。

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

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

10.2.6 计算

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

式中:

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

m ——从工作曲线上查得阴离子合成洗涤剂(以十二烷基苯磺酸钠计)的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

10.2.7 精密度和准确度

8 个实验室重复测定 DBS 质量浓度为 0.05 mg/L~0.40 mg/L 的水样,相对标准偏差为 0.4%~13%。8 个实验室分别用自来水、井水、江河水作回收试验,加入标准 0.05 mg/L~0.50 mg/L,回收率范围为 92%~110%,平均回收率为 99.7%。