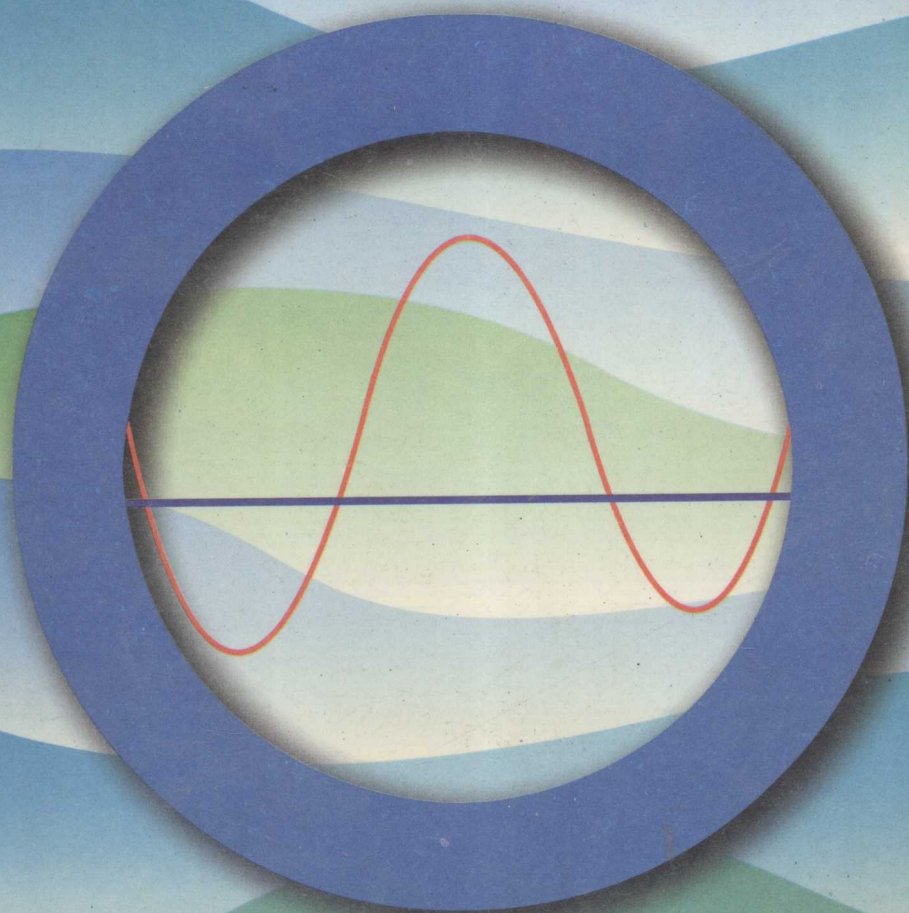


水质分析方法 国家标准汇编

1996



中国标准出版社

水质分析方法国家标准汇编

1996

中国标准出版社第二编辑室 编

中国标准出版社

图书在版编目(CIP)数据

水质分析方法国家标准汇编:1996/中国标准出版社二
编室编.-北京:中国标准出版社,1996
ISBN 7-5066-1280-1

I. 水… II. 中… III. 水质分析-国家标准-中国-汇编
-1996 IV. X832-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 10238 号

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 41 字数 1 327 千字
1996 年 12 月第一版 1996 年 12 月第一次印刷
印数 1—3 000 定价 86.00 元

*

标 目 293—04

出版说明

随着工业、农业和城市的迅速发展,大量污水废物排入水域,水体受到污染,水质严重变坏,影响到人类的生产和生活,水质问题越来越引起人们的普遍关注。为了掌握水质状况,进行水质评价,防治水体污染,需要对水质进行分析。水质分析是取得水质污染各种数据的主要手段。为了满足广大环境保护工作者及有关人员对水质分析方法标准的需求,我们将1995年12月底以前由国家技术监督局、国家环境保护局批准发布的全部现行水质分析国家标准100项汇集成册。汇编时对原标准中的某些明显不妥之处做了更正。

本汇编目录中,凡注有标记(*)的标准,均表示该标准已改为推荐性标准。

由于编者的时间和水平有限,书中不当之处,请读者批评指正。

编者

1996年5月

目 录

GB 6920—86*	水质	pH 值的测定 玻璃电极法	(1)
GB 7466—87*	水质	总铬的测定	(6)
GB 7467—87*	水质	六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	(11)
GB 7468—87*	水质	总汞的测定 冷原子吸收分光光度法	(15)
GB 7469—87*	水质	总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫脲分光光度法	(22)
GB 7470—87*	水质	铅的测定 双硫脲分光光度法	(27)
GB 7471—87*	水质	镉的测定 双硫脲分光光度法	(31)
GB 7472—87*	水质	锌的测定 双硫脲分光光度法	(37)
GB 7473—87*	水质	铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法	(42)
GB 7474—87*	水质	铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	(46)
GB 7475—87*	水质	铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	(49)
GB 7476—87*	水质	钙的测定 EDTA 滴定法	(56)
GB 7477—87*	水质	钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法	(60)
GB 7478—87*	水质	铵的测定 蒸馏和滴定法	(64)
GB 7479—87*	水质	铵的测定 纳氏试剂比色法	(68)
GB 7480—87*	水质	硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法	(73)
GB 7481—87*	水质	铵的测定 水杨酸分光光度法	(78)
GB 7482—87*	水质	氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法	(84)
GB 7483—87*	水质	氟化物的测定 氟试剂分光光度法	(88)
GB 7484—87*	水质	氟化物的测定 离子选择电极法	(91)
GB 7485—87*	水质	总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	(96)
GB 7486—87*	水质	氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定	(101)
GB 7487—87*	水质	氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定	(110)
GB 7488—87*	水质	五日生化需氧量(BOD ₅)的测定 稀释与接种法	(119)
GB 7489—87*	水质	溶解氧的测定 碘量法	(124)
GB 7490—87*	水质	挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	(130)
GB 7491—87*	水质	挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法	(138)
GB 7492—87*	水质	六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法	(141)
GB 7493—87*	水质	亚硝酸盐氮的测定 分光光度法	(149)
GB 7494—87*	水质	阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法	(154)
GB 8972—88*	水质	五氯酚的测定 气相色谱法	(161)
GB 9803—88*	水质	五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法	(165)
GB 11889—89*	水质	苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	(169)
GB 11890—89*	水质	苯系物的测定 气相色谱法	(173)
GB 11891—89*	水质	凯氏氮的测定	(180)
GB 11892—89*	水质	高锰酸盐指数的测定	(184)
GB 11893—89*	水质	总磷的测定 钼酸铵分光光度法	(188)
GB 11894—89*	水质	总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	(192)

注：凡注有标记(*)的标准,已改为推荐性标准。

GB 11895—89*	水质	苯并(a)芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法	(196)
GB 11896—89*	水质	氯化物的测定 硝酸银滴定法	(201)
GB 11897—89*	水质	游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法	(205)
GB 11898—89*	水质	游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法	(211)
GB 11899—89*	水质	硫酸盐的测定 重量法	(217)
GB 11900—89*	水质	痕量砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法	(221)
GB 11901—89*	水质	悬浮物的测定 重量法	(227)
GB 11902—89*	水质	硒的测定 2,3-二氨基萘荧光法	(229)
✓ GB 11903—89*	水质	色度的测定	(234)
GB 11904—89*	水质	钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法	(237)
GB 11905—89*	水质	钙和镁的测定 原子吸收分光光度法	(240)
GB 11906—89*	水质	锰的测定 高碘酸钾分光光度法	(244)
GB 11907—89*	水质	银的测定 火焰原子吸收分光光度法	(247)
GB 11908—89*	水质	银的测定 镉试剂 2B 分光光度法	(250)
GB 11909—89*	水质	银的测定 3,5-Br ₂ -PADAP 分光光度法	(253)
GB 11910—89*	水质	镍的测定 丁二酮肟分光光度法	(256)
GB 11911—89*	水质	铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	(260)
GB 11912—89*	水质	镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	(263)
GB 11913—89*	水质	溶解氧的测定 电化学探头法	(266)
GB 11914—89*	水质	化学需氧量的测定 重铬酸盐法	(280)
✓ GB/T 12990—91	水质	微型生物群落监测 PFU 法	(284)
✓ GB 12997—91*	水质	采样方案设计技术规定	(437)
✓ GB 12998—91*	水质	采样技术指导	(449)
GB 12999—91*	水质	采样 样品的保存和管理技术规定	(459)
GB 13192—91*	水质	有机磷农药的测定 气相色谱法	(470)
GB 13193—91*	水质	总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法	(477)
GB 13194—91*	水质	硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 气相色谱法	(481)
● GB 13195—91*	水质	水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法	(489)
GB 13196—91*	水质	硫酸盐的测定 火焰原子吸收分光光度法	(492)
GB 13197—91*	水质	甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	(495)
GB 13198—91*	水质	六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法	(498)
GB 13199—91*	水质	阴离子洗涤剂的测定 电位滴定法	(506)
GB 13200—91*	水质	浊度的测定	(510)
GB/T 13266—91	水质	物质对蚤类(大型蚤)急性毒性测定方法	(513)
GB/T 13267—91	水质	物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法	(521)
GB/T 13896—92	水质	铅的测定 示波极谱法	(533)
GB/T 13897—92	水质	硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	(536)
GB/T 13898—92	水质	铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定 原子吸收分光光度法	(540)
GB/T 13899—92	水质	铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定 三氯化铁分光光度法	(543)
GB/T 13900—92	水质	黑素今的测定 分光光度法	(546)
GB/T 13901—92	水质	二硝基甲苯的测定 示波极谱法	(550)
GB/T 13902—92	水质	硝化甘油的测定 示波极谱法	(552)
GB/T 13903—92	水质	梯恩梯的测定 分光光度法	(555)
GB/T 13904—92	水质	梯恩梯、黑素今、地恩梯的测定 气相色谱法	(558)
GB/T 13905—92	水质	梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法	(562)

GB/T 14204—93	水质	烷基汞的测定	气相色谱法	(564)
GB/T 14375—93	水质	一甲基肼的测定	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	(573)
GB/T 14376—93	水质	偏二甲基肼的测定	氨基亚铁氰化钠分光光度法	(576)
GB/T 14377—93	水质	三乙胺的测定	溴酚蓝分光光度法	(581)
GB/T 14378—93	水质	二乙烯三胺的测定	水杨醛分光光度法	(584)
GB/T 14552—93	水和土壤质量	有机磷农药的测定	气相色谱法	(590)
GB/T 14581—93	水质	湖泊和水库采样技术指导		(601)
GB/T 14671—93	水质	钡的测定	电位滴定法	(608)
GB/T 14672—93	水质	吡啶的测定	气相色谱法	(611)
GB/T 14673—93	水质	钒的测定	石墨炉原子吸收分光光度法	(615)
GB/T 15441—1995	水质	急性毒性的测定	发光细菌法	(618)
GB/T 15503—1995	水质	钒的测定	钼试剂(BPHA)萃取分光光度法	(625)
GB/T 15504—1995	水质	二硫化碳的测定	二乙胺乙酸铜分光光度法	(628)
GB/T 15505—1995	水质	硒的测定	石墨炉原子吸收分光光度法	(631)
GB/T 15506—1995	水质	钡的测定	原子吸收分光光度法	(634)
GB/T 15507—1995	水质	肼的测定	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	(637)
GB/T 15959—1995	水质	可吸附有机卤素(AOX)的测定	微库仑法	(640)

水质 pH值的测定 玻璃电极法

GB 6920—86

Water quality—Determination of
pH value—Glass electrode method

1 适用范围

1.1 本方法适用于饮用水、地面水及工业废水pH值的测定。

1.2 水的颜色、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及较高含盐量均不干扰测定；但在pH小于1的强酸性溶液中，会有所谓酸误差，可按酸度测定；在pH大于10的碱性溶液中，因有大量钠离子存在，产生误差，使读数偏低，通常称为钠差。消除钠差的方法，除了使用特制的低钠差电极外，还可以选用与被测溶液的pH值相近似的标准缓冲溶液对仪器进行校正。

温度影响电极的电位和水的电离平衡。须注意调节仪器的补偿装置与溶液的温度一致，并使被测样品与校正仪器用的标准缓冲溶液温度误差在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之内。

2 定义*

pH是从操作上定义的。对于溶液X，测出伽伐尼电池

参比电极 | KCl浓溶液 || 溶液X | H_2 | Pt

的电动势 E_x 。将未知pH(X)的溶液X换成标准pH溶液S，同样测出电池的电动势 E_s ，则

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_s - E_x) F / (RT \ln 10)$$

因此，所定义的pH是无量纲的量。

pH没有理论上的意义，其定义为一种实用定义。但是在物质的量浓度小于 0.1 mol dm^{-3} 的稀薄水溶液有限范围，既非强酸性又非强碱性（ $2 < \text{pH} < 12$ ）时，则根据定义，有：

$$\text{pH} = -\log_{10} [c(\text{H}^+) y / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})] \pm 0.02$$

式中 $c(\text{H}^+)$ 代表氢离子 H^+ 的物质的量浓度， y 代表溶液中典型1—1价电解质的活度系数。

3 原理

pH值由测量电池的电动势而得。该电池通常由饱和甘汞电极为参比电极，玻璃电极为指示电极所组成。在 25°C ，溶液中每变化1个pH单位，电位差改变为 59.16 mV ，据此在仪器上直接以pH的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

4 试剂

4.1 标准缓冲溶液（简称标准溶液）的配制方法

4.1.1 试剂和蒸馏水的质量

4.1.1.1 在分析中，除非另作说明，均要求使用分析纯或优级纯试剂。购买经中国计量科学研究院检定合格的袋装pH标准物质时，可参照说明书使用。

4.1.1.2 配制标准溶液所用的蒸馏水应符合下列要求：煮沸并冷却、电导率小于 $2 \times 10^{-6} \text{ S}^{**} \text{ cm}$

* 此定义引自GB 3100—3102—82《量和单位》第151页。

** 电导的单位是西（门子）（Siemens），用符号“S”表示， $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ 。

的蒸馏水，其pH以6.7~7.3之间为宜。

4.1.2 测量pH时，按水样呈酸性、中性和碱性三种可能，常配制以下三种标准溶液：

4.1.2.1 pH标准溶液甲（pH4.008，25℃）

称取先在110~130℃干燥2~3h的邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）10.12g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.2 pH标准溶液乙（pH6.865，25℃）

分别称取先在110~130℃干燥2~3h的磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）3.388g和磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ）3.533g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.1.2.3 pH标准溶液丙（pH9.180，25℃）

为了使晶体具有一定的组成，应称取与饱和溴化钠（或氯化钠加蔗糖）溶液（室温）共同放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）3.80g，溶于水并在容量瓶中稀释至1L。

4.2 当被测样品pH值过高或过低时，应参考表1配制与其pH值相近似的标准溶液校正仪器。

表1 pH标准溶液的制备*

标准溶液中溶质的质量摩尔浓度，mol/kg	25℃的pH	每1000ml 25℃水溶液所需药品重量
基本标准 酒石酸氢钾（25℃饱和）	3.557	6.4g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ①
0.05m 柠檬酸二氢钾	3.776	11.4g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
0.05m 邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
0.025m 磷酸二氢钾 + 0.025m 磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH_2PO_4 + 3.533g Na_2HPO_4 ②③
0.008695m 磷酸二氢钾 + 0.03043m 磷酸氢二钠	7.413	1.179g KH_2PO_4 4.302g Na_2HPO_4 ②③
0.01m 硼砂	9.180	3.80g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ③
0.025m 碳酸氢钠 + 0.025m 碳酸钠	10.012	2.092g NaHCO_3 + 2.640g Na_2CO_3
辅助标准 0.05m 四草酸钾	1.679	12.61g $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ④
氢氧化钙（25℃饱和）	12.454	1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ①

注：① 大约溶解度。

② 在110~130℃烘2~3h。

③ 必须用新煮沸并冷却的蒸馏水（不含 CO_2 ）配制。

④ 别名草酸三氢钾，使用前在 $54 \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥4~5h。

* 此表引自美国《水和废水标准检验法》15版（中文译本）第374页，（1985）建筑工业出版社。

4.3 标准溶液的保存

4.3.1 标准溶液要在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中密闭保存。

4.3.2 在室温条件下标准溶液一般以保存 1 ~ 2 个月为宜, 当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时, 不能继续使用。

4.3.3 在 4℃ 冰箱内存放, 且用过的标准溶液不允许再倒回去, 这样可延长使用期限。

4.4 标准溶液的 pH 值随温度变化而稍有差异。一些常用标准溶液的 pH (S) 值见表 2。

表 2 五种标准溶液的 pH (S) 值*

t, °C	A	B	C	D	E
0		4.003	6.984	7.534	9.464
5		3.999	6.951	7.500	9.395
10		3.998	6.923	7.472	9.332
15		3.999	6.900	7.448	9.276
20		4.002	6.881	7.429	9.225
25	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180
30	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139
35	3.549	4.024	6.844	7.389	9.102
38	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081
40	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068
45	3.547	4.047	6.834	7.373	9.038
50	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011
55	3.554	4.075	6.834		8.985
60	3.560	4.091	6.836		8.962
70	3.580	4.126	6.845		8.921
80	3.609	4.164	6.859		8.885
90	3.650	4.205	6.877		8.850
95	3.674	4.227	6.886		8.833

这些标准溶液的组成是:

A: 酒石酸氢钾 (25℃ 饱和);

B: 邻苯二甲酸氢钾, 0.05mol/kg;

C: 磷酸二氢钾, 0.025mol/kg;

磷酸氢二钠, 0.025mol/kg;

D: 磷酸二氢钾, 0.008695mol/kg;

磷酸氢二钠, 0.03043mol/kg;

E: 硼砂, 0.01mol/kg。

这里溶剂是水。

5 仪器

5.1 酸度计或离子浓度计。常规检验使用的仪器, 至少应当精确到 0.1pH 单位, pH 范围从 0 至 14。

* 此表引自《IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units》(1979) 第 31 页。

如有特殊需要, 应使用精度更高的仪器。

5.2 玻璃电极与甘汞电极。

6 样品保存

最好现场测定。否则, 应在采样后把样品保持在 $0 \sim 4^{\circ}\text{C}$, 并在采样后 6 h 之内进行测定。

7 步骤

7.1 仪器校准: 操作程序按仪器使用说明书进行。先将水样与标准溶液调到同一温度, 记录测定温度, 并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上。

用标准溶液校正仪器, 该标准溶液与水样 pH 相差不超过 2 个 pH 单位。从标准溶液中取出电极, 彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准溶液中, 其 pH 大约与第一个标准溶液相差 3 个 pH 单位, 如果仪器响应的示值与第二个标准溶液的 pH (S) 值之差大于 0.1 pH 单位, 就要检查仪器、电极或标准溶液是否存在问题。当三者均正常时, 方可用于测定样品。

7.2 样品测定

测定样品时, 先用蒸馏水认真冲洗电极, 再用水样冲洗, 然后将电极浸入样品中, 小心摇动或进行搅拌使其均匀, 静置, 待读数稳定时记下 pH 值。

8 精密度(见表 3)

表 3

pH 范围	允许差, pH 单位	
	重复性*	再现性**
6	± 0.1	± 0.3
6 ~ 9	± 0.1	± 0.2
9	± 0.2	± 0.5

9 注释

9.1 玻璃电极在使用前先放入蒸馏水中浸泡 24h 以上。

9.2 测定 pH 时, 玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中, 并使其稍高于甘汞电极的陶瓷芯端, 以免搅拌时碰坏。

9.3 必须注意玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极的内电极和陶瓷芯之间不得有气泡, 以防断路。

9.4 甘汞电极中的饱和氯化钾溶液的液面必须高出汞体, 在室温下应有少许氯化钾晶体存在, 以保证氯化钾溶液的饱和, 但须注意氯化钾晶体不可过多, 以防止堵塞与被测溶液的通路。

* 根据一个试验室中对 pH 值在 2.21 ~ 13.23 范围内的生活饮用水, 轻度、中度、重度污染的地面水及部分类型工业废水样品进行重复测定的结果而定。

** 根据北京地区 19 个试验室共使用 10 种不同型号的酸度计, 4 种不同型号的电极用本法对 pH 值在 1.41 ~ 11.66 范围内的 7 个人工合成水样及 1 个地面水样的测定结果而定。

9.5 测定pH时，为减少空气和水样中二氧化碳的溶入或挥发，在测水样之前，不应提前打开水样瓶。

9.6 玻璃电极表面受到污染时，需进行处理。如果系附着无机盐结垢，可用温稀盐酸溶解；对钙镁等难溶性结垢，可用EDTA二钠溶液溶解；沾有油污时，可由丙酮清洗。电极按上述方法处理后，应在蒸馏水中浸泡一昼夜再使用。注意忌用无水乙醇、脱水性洗涤剂处理电极。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a. 取样日期、时间和地点；
- b. 样品的保存方法；
- c. 测定样品的日期和时间；
- d. 测定时样品的温度；
- e. 测定的结果（pH值应取最接近于0.1pH单位，如有特殊要求时，可根据需要及仪器的精确度确定结果的有效数字位数）；
- f. 其他需说明的情况。

附加说明：

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人董淑英。

本标准由国家环境保护局负责解释。

水质 总铬的测定

Water quality—Determination of total chromium

1 定义

总铬的测定是将三价铬氧化成六价铬后，用二苯碳酰二肼分光光度法测定。当铬含量高时（大于1 mg/L），也可采用硫酸亚铁铵滴定法。

第一篇 高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法

2 适用范围

2.1 本标准适用于地面水和工业废水中总铬的测定。

2.2 测定范围

试份体积为50ml，使用光程长为30mm的比色皿，本方法的最小检出量为0.2μg铬，最低检出浓度为0.004mg/L，使用光程为10mm的比色皿，测定上限浓度为1.0mg/L。

2.3 干扰

铁含量大于1mg/L显黄色，六价钼和汞也和显色剂反应，生成有色化合物，但在本方法的显色酸度下，反应不灵敏，钼和汞的浓度达200mg/L不干扰测定。钒有干扰，其含量高于4mg/L时即干扰显色。但钒与显色剂反应后10min，可自行褪色。

3 原理

在酸性溶液中，试样的三价铬被高锰酸钾氧化成六价铬。六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长540nm处进行分光光度测定。

过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解，而过量的亚硝酸钠又被尿素分解。

4 试剂

测定过程中，除非另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水，所有试剂应不含铬。

4.1 丙酮（C₃H₈O）。

4.2 硫酸

4.2.1 1+1硫酸溶液。

将硫酸（H₂SO₄，ρ=1.84g/ml，优级纯）缓缓加入到同体积的水中，混匀。

4.3 磷酸：1+1溶液。

将磷酸（H₃PO₄，ρ=1.69g/ml）与水等体积混合。

4.4 硝酸（HNO₃，ρ=1.42g/ml）。

4.5 氯仿（CHCl₃）。

4.6 高锰酸钾：40g/L溶液。

称取高锰酸钾（KMnO₄）4g，在加热和搅拌下溶于水，最后稀释至100ml。

4.7 尿素：200g/L溶液。

称取尿素〔 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 〕20g, 溶于水并稀释至100ml。

4.8 亚硝酸钠: 20g/L 溶液。

称取亚硝酸钠(NaNO_2) 2g, 溶于水并稀释至100ml。

4.9 氢氧化铵: 1 + 1 溶液。

氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho = 0.90\text{g/ml}$) 与等体积水混合。

4.10 铜铁试剂: 50g/L 溶液。

称取铜铁试剂〔 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$ 〕5g, 溶于冰水中并稀释至100ml, 临用时新配。

4.11 铬标准贮备溶液: 0.1000g/L。

称取于110℃干燥2h的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 优级纯) $0.2829 \pm 0.0001\text{g}$, 用水溶解后, 移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液1ml含0.10mg铬。

4.12 铬标准溶液: 1mg/L。

吸取5.00ml 铬标准贮备液(4.11) 置于500ml容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液1ml含1.00μg铬。使用当天配制。

4.13 铬标准溶液: 5.00mg/L。

吸取25.00ml 铬标准贮备液(4.11), 置于500ml容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液1ml含5.00μg铬。使用当天配制。

4.14 显色剂: 二苯碳酰二肼, 2g/L 丙酮溶液。

称取二苯碳酰二肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) 0.2g, 溶于50ml丙酮(4.1)中, 加水稀释至100ml, 摇匀。贮于棕色瓶, 置冰箱中。色变深后, 不能使用。

5 仪器

一般实验室仪器和:

5.1 分光光度计。

注: 所有玻璃器皿内壁须光洁, 以免吸附铬离子。不得用重铬酸钾洗液洗涤, 可用硝酸、硫酸混合液或合成洗涤剂洗涤, 洗涤后要冲洗干净。

6 采样与样品

实验室样品应该用玻璃瓶采集。采集时, 加入硝酸调节样品pH值小于2。在采集后尽快测定, 如放置, 不得超过24h。

7 步骤

7.1 样品的预处理

7.1.1 一般清洁地面水可直接用高锰酸钾氧化后测定。

7.1.2 硝酸-硫酸消解: 样品中含有大量的有机物需进行消解处理。

取50.0ml或适量样品(含铬少于50μg), 置100ml烧杯中, 加入5ml硝酸(4.4)和3ml硫酸(4.2), 蒸发至冒白烟, 如溶液仍有色, 再加入5ml硝酸(4.4), 重复上述操作, 至溶液清澈, 冷却。

用水稀释至10ml, 用氢氧化铵溶液(4.9)中和至pH为1~2, 移入50ml容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 供测定。

7.1.3 铜铁试剂-氯仿萃取除去钼、钒、铁、铜。

取50.0ml或适量样品(铬含量少于50μg), 置100ml分液漏斗中, 用氢氧化铵溶液(4.9)调至中性(加水至50ml)。加入3ml硫酸溶液(4.2.1)。

用冰水冷却后, 加入5ml铜铁试剂(4.10)后振摇1min, 置冰水中冷却2min。每次用5ml氯仿(4.5)共萃取三次, 弃去氯仿层。

将水层移入锥形瓶中，用少量水洗涤分液漏斗，洗涤水亦并入锥形瓶中。加热煮沸，使水层中氯仿挥发后，按7.1.2和7.2处理。

7.2 高锰酸钾氧化三价铬

7.2.1 取50.0ml或适量（铬含量少于50μg）样品或经7.1.2、7.1.3处理的试样，置于150ml锥形瓶中，用氢氧化铵溶液（4.9）或硫酸溶液（4.2.1）调至中性，加入几粒玻璃珠，加入0.5ml硫酸溶液（4.2.1）、0.5ml磷酸溶液（4.3）（加水至50ml），摇匀，加2滴高锰酸钾溶液（4.6），如紫红色消退，则应添加高锰酸钾溶液保持紫红色。加热煮沸至溶液体积约剩20ml。

取下冷却，加入1ml尿素溶液（4.7），摇匀。用滴管滴加亚硝酸钠溶液（4.8），每加一滴充分摇匀，至高锰酸钾的紫红色刚好退去。稍停片刻，待溶液内气泡逸出，转移至50ml比色管中。

注：① 也可用叠氮化钠还原过量的高锰酸钾。即在氧化步骤完成后取下，趁热逐滴加入浓度为2g/L的叠氮化钠溶液，每加一滴立即摇匀，煮沸，重复数次，至紫红色完全退去，继续煮沸1min。

警告：叠氮化钠是易爆危险品。

② 如样品中含有少量铁（Fe³⁺）干扰测定，可将7.2.1中加入0.5ml硫酸（4.2.1）、0.5ml磷酸溶液（4.3）改为加入1.5ml磷酸溶液（4.3）。

7.3 测定

取50ml或适量（含铬量少于50μg）经7.2步骤处理的试份置50ml比色管中，用水稀释至刻线，加入2ml显色剂（4.14），摇匀。10min后，在540nm波长下，用10或30mm光程的比色皿，以水做参比，测定吸光度。减去空白试验吸光度，从校准曲线（7.5）上查得铬的含量。

7.4 空白试验

按与试样完全相同的处理步骤进行空白试验，仅用50ml水代替试样。

7.5 校准

向一系列150ml锥形瓶中分别加入0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00和10.00ml铬标准溶液（4.12或4.13），用水稀释至50ml。然后按照测定试样的步骤（7.1、7.2、7.3）进行处理。

从测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，绘制以含铬量对吸光度的曲线。

8 结果的表示

8.1 计算方法

总铬含量 c_1 （mg/L）按式（1）计算：

$$c_1 = \frac{m}{V} \dots \dots \dots (1)$$

式中： m ——从校准曲线上查得的试份中含铬量，μg；

V ——试份的体积，ml。

铬含量低于0.1mg/L，结果以三位小数表示。六价铬含量高于0.1mg/L，结果以三位有效数字表示。

8.2 精密度和准确度

七个实验室测定含铬0.080mg/L的统一分发标准溶液，按7.2步骤测定结果如下：

8.2.1 重复性

实验室内相对标准偏差为1.1%。

8.2.2 再现性

实验室间总相对标准偏差为1.4%。

8.2.3 准确度

相对误差为-0.75%。

第二篇 硫酸亚铁铵滴定法

9 适用范围

本标准适用于水和废水中高浓度（大于 1 mg/L）总铬的测定。

10 原理

在酸性溶液中，以银盐作催化剂，用过硫酸铵将三价铬氧化成六价铬。加入少量氯化钠并煮沸，除去过量的过硫酸铵及反应中产生的氯气。以苯基代邻氨基苯甲酸做指示剂，用硫酸亚铁铵溶液滴定，使六价铬还原为三价铬，溶液呈绿色为终点。根据硫酸亚铁铵溶液的用量，计算出样品中总铬的含量。

钒对测定有干扰，但在一般含铬废水中钒的含量在允许限以下。

11 试剂

在测定过程中，除非另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

11.1 5% (V/V) 硫酸溶液。

取硫酸（4.2）100ml缓慢加入到 2 L 水中，混匀。

11.2 磷酸（ H_3PO_4 ， $\rho = 1.69\text{g/ml}$ ）。

11.3 硫酸-磷酸混合液：取 150ml 硫酸（4.2）缓慢加入到 700ml 水中，冷却后，加入 150ml 磷酸（11.2）混匀。

11.4 过硫酸铵〔 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 〕：250g/L 溶液。

11.5 铬标准溶液：称取于 110℃ 干燥 2 h 的重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，优级纯） $0.5658 \pm 0.0001\text{g}$ ，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，加入稀释至标线，摇匀。此溶液 1 ml 含 0.2 mg 铬。

11.6 硫酸亚铁铵溶液。

称取硫酸亚铁铵〔 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕 $3.95 \pm 0.01\text{g}$ ，用 500ml 硫酸溶液（11.1）溶解，过滤至 2000ml 容量瓶中，用硫酸溶液（11.1）稀释至标线。临用时，用铬标准溶液（11.5）标定。

标定：吸取三份各 25.0ml 铬标准溶液（11.5）置 500ml 锥形瓶中，用水稀释至 200ml 左右。加入 20ml 硫酸-磷酸混合液（11.3），用硫酸亚铁铵溶液（11.6）滴定至淡黄色。加入 3 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂（11.12），继续滴定至溶液由红色突变为亮绿色为终点，记录用量 V 。

三份铬标准溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液的毫升数的极差值不应超过 0.05 ml，取其平均值。

按式（2）计算：

$$T = \frac{0.20 \times 25.0}{V} = \frac{5.0}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：T——硫酸亚铁铵溶液对铬的滴定度，mg/ml。

11.7 硫酸锰：10g/L 溶液。

将硫酸锰（ $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）1 g 溶于水稀释至 100ml。

11.8 硝酸银：5g/L 溶液。

将硝酸银（ AgNO_3 ）0.5g 溶于水并稀释至 100ml。

11.9 无水碳酸钠：50g/L 溶液。

将无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）5 g 溶于水并稀释至 100ml。

11.10 氢氧化铵：1 + 1 溶液。

取氨水（ $\rho = 0.90\text{g/ml}$ ）加入等体积水中，混匀。

11.11 氯化钠：10g/L 溶液。

将氯化钠（ NaCl ）1 g 溶于水并稀释至 100ml。

11.12 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂。

称取苯基代邻氨基苯甲酸 (phenylan thranilic acid) 0.27g 溶于 5 ml 碳酸钠溶液 (11.9) 中, 用水稀释至 250 ml。

12 步骤

12.1 测定

吸取适量样品于 150 ml 烧杯中, 按 7.1.2 步骤消解后转移至 500 ml 锥形瓶中 (如果样品清澈、无色, 可直接取适量样品于 500 ml 锥形瓶中)。用氢氧化铵溶液 (11.10) 中和至溶液 pH 为 1 ~ 2。加入 20 ml 硫酸-磷酸混合液 (11.3)、1 ~ 3 滴硝酸银溶液 (11.8)、0.5 ml 硫酸锰溶液 (11.7)、25 ml 过硫酸铵溶液 (11.4), 摇匀, 加入几粒玻璃珠。加热至出现高锰酸盐的紫红色, 煮沸 10 min。

取下稍冷, 加入 5 ml 氯化钠溶液 (11.11), 加热微沸 10 ~ 15 min, 除尽氯气。取下迅速冷却, 用水洗涤瓶壁并稀释至 220 ml 左右。加入 3 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂 (11.12), 用硫酸亚铁铵溶液 (11.6) 滴定至溶液由红色突变为绿色即为终点, 记下用量 V_1 。

注: ① 应注意掌握加热煮沸时间, 若加热煮沸时间不够, 过量的过硫酸铵及氯气未除尽, 会使结果偏高; 若煮沸时间太长, 溶液体积小, 酸度高, 可能使六价铬还原为三价铬, 使结果偏低。

② 苯基代邻氨基苯甲酸指示剂, 在测定样品和空白试验时加入量要保持一致。

12.2 空白试验

按 12.1 步骤进行空白试验, 仅用和样品体积相同的水代替样品。

13 结果表示

13.1 计算方法

总铬含量 c_2 (mg/L) 按式 (3) 计算:

$$c_2 = \frac{(V_1 - V_0)T \times 1000}{V} \dots\dots\dots (3)$$

式中: V_1 —— 滴定样品时, 硫酸亚铁铵溶液 (11.6) 用量, ml;

V_0 —— 空白试验时, 硫酸亚铁铵溶液 (11.6) 用量, ml;

T —— 硫酸亚铁铵溶液 (11.6) 对铬的滴定度, mg/ml;

V —— 样品的体积, ml。

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环保监测中心负责起草。

本标准主要起草人尚邦懿。

本标准由中国环境监测总站负责解释。