

环境监测方法 标准汇编

水 环 境

《环境监测方法标准汇编 水环境》编写组 编
中国标准出版社 第二编辑室



 中国标准出版社

环境监测方法标准汇编

水环境



《环境监测方法标准汇编 水环境》编写组
中国标准出版社第二编辑室

编

中国标准出版社

北京

图书在版编目 (CIP) 数据

环境监测方法标准汇编. 水环境/《环境监测方法标准汇编. 水环境》编写组, 中国标准出版社第二编辑室编. —北京: 中国标准出版社, 2007

ISBN 978-7-5066-4675-8

I. 环… II. ①环…②中… III. ①环境监测-标准-汇编-中国②水环境-环境监测-标准-汇编-中国
IV. X83-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 153845 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

网址: www.spc.net.cn

电话: 68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 69.75 插页 1 字数 2 148 千字

2007 年 11 月第一版 2007 年 11 月第一次印刷

*

定价 320.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 68533533

编委会名单

主 编 尹 航

编写人员 (按姓氏笔画为序)

林义华 李 凌 郑 兵 郑 红

徐文松 金传良 侯 凡 南学文

胡家文 贺庆国 赵玉华 赵 芳

出版说明

随着我国各种基础建设的不断发展,国民经济迅速发展,但伴随而来的环境污染问题日趋严重,它严重威胁着人们的健康和生存,并已引起社会各界的普遍关注。为满足广大环境保护工作者及有关人员对环境保护标准的需求,我们编辑了《环境监测方法标准汇编》系列。该系列汇编共5册,包括:《环境监测方法标准汇编 土壤环境与固体废物》、《环境监测方法标准汇编 水环境》、《环境监测方法标准汇编 空气环境》、《环境监测方法标准汇编 噪声与振动》、《环境监测方法标准汇编 放射性与电磁辐射》。

本册《环境监测方法标准汇编 水环境》汇集了截至2007年8月底前批准发布的有关水环境方面的国家标准185项和行业标准81项。内容涉及工业废水、地表水、地下水、城市污水、农田灌溉用水等水环境的监测。

本汇编收集的国家标准的属性已在目录上标明(GB或GB/T),年代号用四位数字表示。鉴于部分国家标准是在国家清理整顿前出版的,故正文部分仍保留原样;读者在使用这些国家标准时,其属性以目录上标明的为准(标准正文“引用标准”中标准的属性请读者注意核实)。

本汇编包括的标准由于出版年代不同,其格式、符号代号、计量单位乃至名词术语不尽相同。这次汇编时,只对原标准中技术内容上的错误以及其他明显不妥之处做了更正。

编 者

2007年8月

目 录

GB/T 6920—1986	水质	pH 值的测定 玻璃电极法	1
GB/T 7466—1987	水质	总铬的测定	6
GB/T 7467—1987	水质	六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	11
GB/T 7468—1987	水质	总汞的测定 冷原子吸收分光光度法	15
GB/T 7469—1987	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/T 7470—1987	水质	铅的测定 双硫脲分光光度法	27
GB/T 7471—1987	水质	镉的测定 双硫脲分光光度法	31
GB/T 7472—1987	水质	锌的测定 双硫脲分光光度法	37
GB/T 7473—1987	水质	铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法	42
GB/T 7474—1987	水质	铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	46
GB/T 7475—1987	水质	铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	49
GB/T 7476—1987	水质	钙的测定 EDTA 滴定法	56
GB/T 7477—1987	水质	钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法	60
GB/T 7478—1987	水质	铵的测定 蒸馏和滴定法	64
GB/T 7479—1987	水质	铵的测定 纳氏试剂比色法	68
GB/T 7480—1987	水质	硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法	73
GB/T 7481—1987	水质	铵的测定 水杨酸分光光度法	78
GB/T 7482—1987	水质	氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法	84
GB/T 7483—1987	水质	氟化物的测定 氟试剂分光光度法	88
GB/T 7484—1987	水质	氟化物的测定 离子选择电极法	91
GB/T 7485—1987	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/T 7486—1987	水质	氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定	101
GB/T 7487—1987	水质	氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定	110
GB/T 7488—1987	水质	五日生化需氧量(BOD ₅)的测定 稀释与接种法	119
GB/T 7489—1987	水质	溶解氧的测定 碘量法	124
GB/T 7490—1987	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/T 7491—1987	水质	挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法	138
GB/T 7492—1987	水质	六六六、滴滴涕的测定 气相色谱法	141
GB/T 7493—1987	水质	亚硝酸盐氮的测定 分光光度法	149
GB/T 7494—1987	水质	阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法	154
GB/T 8972—1988	水质	五氯酚的测定 气相色谱法	161
GB/T 9803—1988	水质	五氯酚的测定 藏红 T 分光光度法	165
GB/T 11889—1989	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/T 11890—1989	水质	苯系物的测定 气相色谱法	173
GB/T 11891—1989	水质	凯氏氮的测定	180
GB/T 11892—1989	水质	高锰酸盐指数的测定	184
GB/T 11893—1989	水质	总磷的测定 钼酸铵分光光度法	188
GB/T 11894—1989	水质	总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	192

GB/T 11895—1989	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/T 11896—1989	水质	氯化物的测定 硝酸银滴定法	201
GB/T 11897—1989	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/T 11898—1989	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/T 11899—1989	水质	硫酸盐的测定 重量法	217
GB/T 11900—1989	水质	痕量砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法	221
GB/T 11901—1989	水质	悬浮物的测定 重量法	227
GB/T 11902—1989	水质	硒的测定 2,3-二氨基萘荧光法	229
GB/T 11903—1989	水质	色度的测定	234
GB/T 11904—1989	水质	钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法	237
GB/T 11905—1989	水质	钙和镁的测定 原子吸收分光光度法	240
GB/T 11906—1989	水质	锰的测定 高碘酸钾分光光度法	244
GB/T 11907—1989	水质	银的测定 火焰原子吸收分光光度法	247
GB/T 11908—1989	水质	银的测定 镉试剂 2B 分光光度法	250
GB/T 11909—1989	水质	银的测定 3,5-Br ₂ -PADAP 分光光度法	253
GB/T 11910—1989	水质	镍的测定 丁二酮肟分光光度法	256
GB/T 11911—1989	水质	铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	260
GB/T 11912—1989	水质	镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	263
GB/T 11913—1989	水质	溶解氧的测定 电化学探头法	266
GB/T 11914—1989	水质	化学需氧量的测定 重铬酸盐法	280
GB/T 12990—1991	水质	微型生物群落监测 PFU 法	284
GB/T 12997—1991	水质	采样方案设计技术规定	437
GB/T 12998—1991	水质	采样技术指导	449
GB/T 12999—1991	水质采样	样品的保存和管理技术规定	459
GB/T 13192—1991	水质	有机磷农药的测定 气相色谱法	470
GB/T 13193—1991	水质	总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法	477
GB/T 13194—1991	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/T 13195—1991	水质	水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法	489
GB/T 13197—1991	水质	甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	492
GB/T 13198—1991	水质	六种特定多环芳烃的测定 高效液相色谱法	495
GB/T 13199—1991	水质	阴离子洗涤剂的测定 电位滴定法	503
GB/T 13200—1991	水质	浊度的测定	507
GB/T 13266—1991	水质	物质对蚤类(大型蚤)急性毒性测定方法	510
GB/T 13267—1991	水质	物质对淡水鱼(斑马鱼)急性毒性测定方法	518
GB/T 13896—1992	水质	铅的测定 示波极谱法	530
GB/T 13897—1992	水质	硫氰酸盐的测定 异烟酸-砷唑啉酮分光光度法	533
GB/T 13898—1992	水质	铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定 原子吸收分光光度法	537
GB/T 13899—1992	水质	铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定 三氯化铁分光光度法	540
GB/T 13900—1992	水质	黑素今的测定 分光光度法	543
GB/T 13901—1992	水质	二硝基甲苯的测定 示波极谱法	547
GB/T 13902—1992	水质	硝化甘油的测定 示波极谱法	549
GB/T 13903—1992	水质	梯恩梯的测定 分光光度法	552
GB/T 13904—1992	水质	梯恩梯、黑素今、地恩梯的测定 气相色谱法	555
GB/T 13905—1992	水质	梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法	559

GB/T 14204—1993	水质	烷基汞的测定	气相色谱法	561
GB/T 14375—1993	水质	一甲基肼的测定	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	570
GB/T 14376—1993	水质	偏二甲基肼的测定	氨基亚铁氰化钠分光光度法	573
GB/T 14377—1993	水质	三乙胺的测定	溴酚蓝分光光度法	578
GB/T 14378—1993	水质	二乙烯三胺的测定	水杨醛分光光度法	581
GB/T 14552—2003	水、土	中有机磷农药测定的	气相色谱法	587
GB/T 14581—1993	水质	湖泊和水库采样技术	指导	599
GB/T 14671—1993	水质	钡的测定	电位滴定法	606
GB/T 14672—1993	水质	吡啶的测定	气相色谱法	609
GB/T 14673—1993	水质	钒的测定	石墨炉原子吸收分光光度法	613
GB/T 15441—1995	水质	急性毒性的测定	发光细菌法	616
GB/T 15503—1995	水质	钒的测定	钼试剂(BPHA)萃取分光光度法	623
GB/T 15504—1995	水质	二硫化碳的测定	二乙胺乙酸铜分光光度法	626
GB/T 15505—1995	水质	硒的测定	石墨炉原子吸收分光光度法	629
GB/T 15506—1995	水质	钡的测定	原子吸收分光光度法	632
GB/T 15507—1995	水质	肼的测定	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	635
GB/T 15959—1995	水质	可吸附有机卤素(AOX)的测定	微库仑法	638
GB/T 16488—1996	水质	石油类和动植物油的测定	红外光度法	645
GB/T 16489—1996	水质	硫化物的测定	亚甲基蓝分光光度法	653
GB/T 17130—1997	水质	挥发性卤代烃的测定	顶空气相色谱法	658
GB/T 17131—1997	水质	1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯的测定	气相色谱法	663
GB/T 17378.4—1998	海洋监测规范	第4部分:海水分析		667
DZ/T 0064.1—1993	地下水水质检验方法	总则		850
DZ/T 0064.2—1993	地下水水质检验方法	水样的采集和保存		852
DZ/T 0064.3—1993	地下水水质检验方法	温度的测定		860
DZ/T 0064.4—1993	地下水水质检验方法	色度的测定		861
DZ/T 0064.5—1993	地下水水质检验方法	玻璃电极法测定 pH 值		863
DZ/T 0064.6—1993	地下水水质检验方法	电导率的测定		866
DZ/T 0064.7—1993	地下水水质检验方法	Eh 值的测定		869
DZ/T 0064.8—1993	地下水水质检验方法	悬浮物的测定		873
DZ/T 0064.9—1993	地下水水质检验方法	溶解性固体总量的测定		874
DZ/T 0064.10—1993	地下水水质检验方法	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷		876
DZ/T 0064.11—1993	地下水水质检验方法	气液分离氢化物原子荧光法测定砷		879
DZ/T 0064.12—1993	地下水水质检验方法	火焰原子吸收光谱法测定钙、镁		882
DZ/T 0064.13—1993	地下水水质检验方法	乙二胺四乙酸二钠滴定法测定钙		885
DZ/T 0064.14—1993	地下水水质检验方法	乙二胺四乙酸二钠滴定法测定镁		888
DZ/T 0064.15—1993	地下水水质检验方法	乙二胺四乙酸二钠滴定法测定硬度		890
DZ/T 0064.16—1993	地下水水质检验方法	催化极谱法测定镉		894
DZ/T 0064.17—1993	地下水水质检验方法	二苯碳酰二肼分光光度法测定铬		897
DZ/T 0064.18—1993	地下水水质检验方法	催化极谱法测定总铬和六价铬		899
DZ/T 0064.19—1993	地下水水质检验方法	催化极谱法测定铜		902
DZ/T 0064.20—1993	地下水水质检验方法	螯合树脂交换富集火焰原子吸收光谱法测定铜、铅、锌、镉、镍和钴		905
DZ/T 0064.21—1993	地下水水质检验方法	电热原子化原子吸收光谱法测定铜、铅、锌、镉、镍		

	和铬	909
DZ/T 0064.22—1993	地下水水质检验方法 感耦等离子体原子发射光谱法测定铜、铅、锌、镉、 锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍及钛	912
DZ/T 0064.23—1993	地下水水质检验方法 二氮杂菲分光光度法测定铁	917
DZ/T 0064.24—1993	地下水水质检验方法 硫氰酸盐分光光度法测定铁	919
DZ/T 0064.25—1993	地下水水质检验方法 火焰原子吸收光谱法测定铁	922
DZ/T 0064.26—1993	地下水水质检验方法 冷原子吸收分光光度法测定汞	925
DZ/T 0064.27—1993	地下水水质检验方法 火焰发射光谱法测定钾和钠	928
DZ/T 0064.28—1993	地下水水质检验方法 离子色谱法测定钾、钠、锂和铷	931
DZ/T 0064.29—1993	地下水水质检验方法 火焰发射光谱法测定锂	934
DZ/T 0064.30—1993	地下水水质检验方法 火焰原子吸收光谱法测定锂	936
DZ/T 0064.31—1993	地下水水质检验方法 过硫酸铵分光光度法测定锰	938
DZ/T 0064.32—1993	地下水水质检验方法 火焰原子吸收光谱法测定锰	941
DZ/T 0064.33—1993	地下水水质检验方法 催化极谱法测定钼	944
DZ/T 0064.34—1993	地下水水质检验方法 催化极谱法测定镍和钴	946
DZ/T 0064.35—1993	地下水水质检验方法 催化极谱法测定铅	949
DZ/T 0064.36—1993	地下水水质检验方法 火焰发射光谱法测定铷和铯	952
DZ/T 0064.37—1993	地下水水质检验方法 催化极谱法测定硒	954
DZ/T 0064.38—1993	地下水水质检验方法 原子荧光法测定硒	958
DZ/T 0064.39—1993	地下水水质检验方法 火焰发射光谱法测定铈	961
DZ/T 0064.40—1993	地下水水质检验方法 催化极谱法测定钒	963
DZ/T 0064.41—1993	地下水水质检验方法 催化极谱法测定锌	966
DZ/T 0064.42—1993	地下水水质检验方法 感耦等离子体原子发射光谱法测定铈、钡	969
DZ/T 0064.43—1993	地下水水质检验方法 滴定法测定酸度	972
DZ/T 0064.44—1993	地下水水质检验方法 H 酸-甲亚胺分光光度法测定硼	974
DZ/T 0064.45—1993	地下水水质检验方法 甘露醇-碱滴定法测定硼	977
DZ/T 0064.46—1993	地下水水质检验方法 溴酚红比色法测定溴化物	979
DZ/T 0064.47—1993	地下水水质检验方法 滴定法测定游离二氧化碳	982
DZ/T 0064.48—1993	地下水水质检验方法 滴定法测定侵蚀性二氧化碳	985
DZ/T 0064.49—1993	地下水水质检验方法 滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根	988
DZ/T 0064.50—1993	地下水水质检验方法 银量滴定法测定氯化物	990
DZ/T 0064.51—1993	地下水水质检验方法 离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫 酸根	992
DZ/T 0064.52—1993	地下水水质检验方法 吡啶-吡啶喹啉酮比色法测定氰化物	996
DZ/T 0064.53—1993	地下水水质检验方法 茜素络合剂比色法测定氟化物	999
DZ/T 0064.54—1993	地下水水质检验方法 离子选择电极法测定氟化物	1002
DZ/T 0064.55—1993	地下水水质检验方法 催化还原法测定碘化物	1006
DZ/T 0064.56—1993	地下水水质检验方法 淀粉比色法测定碘化物	1009
DZ/T 0064.57—1993	地下水水质检验方法 纳氏试剂比色法测定铵离子	1011
DZ/T 0064.58—1993	地下水水质检验方法 二磺酸酚分光光度法测定硝酸根	1014
DZ/T 0064.59—1993	地下水水质检验方法 紫外分光光度法测定硝酸根	1018
DZ/T 0064.60—1993	地下水水质检验方法 分光光度法测定亚硝酸根	1020
DZ/T 0064.61—1993	地下水水质检验方法 磷钼钼蓝比色法测定磷酸根	1022
DZ/T 0064.62—1993	地下水水质检验方法 硅钼黄比色法测定硅酸	1025

DZ/T 0064.63—1993	地下水质检验方法	硅钼蓝比色法测定硅酸	1027
DZ/T 0064.64—1993	地下水质检验方法	乙二醇四乙酸二钠-钡滴定法测定硫酸根	1030
DZ/T 0064.65—1993	地下水质检验方法	比浊法测定硫酸根	1032
DZ/T 0064.66—1993	地下水质检验方法	碘量法测定硫化物	1034
DZ/T 0064.67—1993	地下水质检验方法	对氨基二甲基苯胺比色法测定硫化物	1036
DZ/T 0064.68—1993	地下水质检验方法	酸性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量	1039
DZ/T 0064.69—1993	地下水质检验方法	碱性高锰酸盐氧化法测定化学需氧量	1041
DZ/T 0064.70—1993	地下水质检验方法	重铬酸盐氧化法测定化学需氧量	1042
DZ/T 0064.71—1993	地下水质检验方法	气相色谱法测定有机氯残留量	1044
DZ/T 0064.72—1993	地下水质检验方法	气相色谱法测定有机磷残留量	1047
DZ/T 0064.73—1993	地下水质检验方法	4-氨基安替吡啉分光光度法测定酚	1050
DZ/T 0064.74—1993	地下水质检验方法	气相色谱法测定气体	1054
DZ/T 0064.75—1993	地下水质检验方法	射气法测定镭和氡	1061
DZ/T 0064.76—1993	地下水质检验方法	放射化学法测定总 α 和总 β	1068
DZ/T 0064.77—1993	地下水质检验方法	CO ₂ -H ₂ O 平衡法测定氧同位素	1071
DZ/T 0064.78—1993	地下水质检验方法	金属锌还原法测定氡	1075
DZ/T 0064.79—1993	地下水质检验方法	放射化学法测定氡	1078
DZ/T 0064.80—1993	地下水质检验方法	等离子体质谱法测定锂等 39 个元素	1082
DZ/T 0133—1994	地下水动态监测规程		1084

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59.16mV，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 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ①
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 °C 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	3.677	4.227	6.886		8.833

这些标准溶液的组成是:

A: 酒石酸氢钾 (25 °C 饱和);

B: 邻苯二甲酸氢钾, 0.05 mol/kg;

C: 磷酸二氢钾, 0.025 mol/kg;

磷酸氢二钠, 0.025 mol/kg;

D: 磷酸二氢钾, 0.008695 mol/kg;

磷酸氢二钠, 0.03043 mol/kg;

E: 硼砂, 0.01 mol/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 0.1 pH 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 24 h 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 100 ml。

4.8 亚硝酸钠: 20g/L 溶液。

称取亚硝酸钠 (NaNO_2) 2 g, 溶于水并稀释至 100 ml。

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 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4]$ 5 g, 溶于冰水中并稀释至 100 ml, 临用时新配。

4.11 铬标准贮备溶液: 0.1000g/L。

称取于 110 °C 干燥 2 h 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 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液 1 ml 含 0.10mg 铬。

4.12 铬标准溶液: 1 mg/L。

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

4.13 铬标准溶液: 5.00mg/L。

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

4.14 显色剂: 二苯碳酰二肼, 2 g/L 丙酮溶液。

称取二苯碳酰二肼 ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) 0.2 g, 溶于 50 ml 丙酮 (4.1) 中, 加水稀释至 100 ml, 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 24 h。

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

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

7.1.3 铜铁试剂-氯仿萃取除去铝、钒、铁、铜。

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

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