

中华人民共和国水利行业标准

SL/T 788—2019

水质 总氮、挥发酚、硫化物、 阴离子表面活性剂和六价铬的测定 连续流动分析——分光光度法

Water quality—Determination of total nitrogen, volatile phenolic
compounds, sulfide, anionic surfactants and chromium (VI)
by continuous flow analysis spectrophotometry

2019-11-06 发布

2020-02-06 实施



中华人民共和国水利部 发布

中华人民共和国水利部

关于批准发布《水利水电工程安全监测系统运行管理规范》等3项水利行业标准的公告

2019年第13号

中华人民共和国水利部批准《水利水电工程安全监测系统运行管理规范》(SL/T 782—2019)等3项为水利行业标准，现予以公布。

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	水利水电工程安全监测系统运行管理规范	SL/T 782—2019		2019.11.6	2020.2.6
2	水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和六价铬的测定 连续流动分析——分光光度法	SL/T 788—2019		2019.11.6	2020.2.6
3	滑坡涌浪模拟技术规程	SL/T 165—2019	SL 165—2010	2019.11.6	2020.2.6

水利部

2019年11月6日

目 次

前言	IV
第 1 部分 水质 总氮的测定	1
第 2 部分 水质 挥发酚的测定	11
第 3 部分 水质 硫化物的测定	23
第 4 部分 水质 阴离子表面活性剂的测定	33
第 5 部分 水质 六价铬的测定	43

前 言

根据水利技术标准制修订计划安排,按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》的要求,编制本标准。

本标准共分为5部分:

- 第1部分:水质 总氮的测定;
- 第2部分:水质 挥发酚的测定;
- 第3部分:水质 硫化物的测定;
- 第4部分:水质 阴离子表面活性剂的测定;
- 第5部分:水质 六价格的测定。

每部分为11章和1个附录,主要内容有范围、规范性引用文件、方法原理、试剂与材料、仪器设备、样品、分析步骤、实验数据处理、质量保证与控制、精密度和准确度、废液处理等。

本标准批准部门:中华人民共和国水利部

本标准主持机构:水利部水文司

本标准解释单位:水利部水文司

本标准主编单位:中国水利水电科学研究院

本标准出版、发行单位:中国水利水电出版社

本标准主要起草人:万晓红 程 溶 王启文 彭文启 张 蕾 杨 帆 王海兵 孙 健
霍炜洁

本标准审查会议技术负责人:李青山

本标准体例格式审查人:于爱华

本标准验证单位:黄河流域水环境监测中心、淮河流域水环境监测中心、松辽流域水环境监测中心、珠江流域水环境监测中心、太湖流域水环境监测中心、长江流域水环境监测中心、辽宁省沈阳水文局、安徽省水环境监测中心、河南省水环境监测中心。

本标准在执行过程中,请各单位注意总结经验,积累资料,随时将相关意见和建议反馈给水利部国际合作与科技司(通讯地址:北京市西城区白广路二条2号;邮政编码:100053;电话:010-63204533;电子邮箱:bzh@mwr.gov.cn),以供今后修订时参考。

ICS 13. 060

Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL/T 788. 1—2019

第 1 部分 水质 总氮的测定

Water quality—Determination of total nitrogen

2019-11-06 发布

2020-02-06 实施

中华人民共和国水利部 发布

目 次

1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 方法原理	3
4 试剂与材料	3
5 仪器设备	4
6 样品	4
6.1 样品采集	4
6.2 样品保存	5
7 分析步骤	5
7.1 样品干扰的消除	5
7.2 仪器条件	5
7.2.1 仪器调试	5
7.2.2 灵敏度和噪音检查	5
7.3 标准曲线绘制	5
7.4 样品分析	5
7.5 注意事项	6
8 实验数据处理	6
8.1 结果计算	6
8.2 结果表示	7
9 质量保证与控制	7
9.1 质量保证	7
9.2 质量控制	7
10 精密度和准确度	7
10.1 精密度	7
10.2 准确度	7
11 废液处理	8
附录 A 检出限、精密度和准确度数据表	9
参考文献	10

水质 总氮的测定

警告：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用防护设备，如通风厨、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本部分规定了采用连续流动分析仪测定水中总氮的方法。

本部分适用于地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水（污水）中总氮的测定。

当检测光程为 50mm 时，水中总氮的方法检出限为 0.016mg/L（以 N 计），测定范围为 0.065～5.00mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3 方法原理

在过量的过硫酸钾作用下，样品经消化单元完成消化过程，生成硝酸盐，硝酸盐经过镉还原装置被还原成亚硝酸盐，亚硝酸盐与二氨基苯磺酸结合成重氮化合物，重氮化合物与 α -萘基乙烯二胺形成一个高级偶氮基化合物，在 540/550nm 处测量信号值。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。

4.1 实验室用水为二级以上纯水，有另行规定的除外。

4.2 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

4.3 盐酸（ HCl ）： $\rho=1.18\text{g/mL}$ 。

4.4 氨水（ NH_4OH ）： $\rho=0.90\text{g/mL}$ 。

4.5 氢氧化钠（ NaOH ）。

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

4.7 硼酸（ H_3BO_3 ）。

4.8 氯化铵（ NH_4Cl ）。

4.9 十二烷基聚乙二醇醚（ $\text{C}_{58}\text{H}_{118}\text{O}_{24}$ ）。

4.10 磺胺（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ）。

4.11 α -萘基乙烯二胺（ $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ）。

4.12 硝酸钾（ KNO_3 ）：在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥恒重后，保存在干燥器中。

4.13 亚硝酸钾（ KNO_2 ）。

4.14 氨基乙酸（ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ）。

4.15 氧化试剂：称取 40g 过硫酸钾（4.6）和 12g 氢氧化钠（4.5），分别溶于 400mL 纯水（4.1）中，待两溶液温度降到室温后将其混合，并用纯水（4.1）定容至 1000mL。该溶液室温保存，可稳

定使用 3 天。

4.16 硼酸缓冲溶液：称取 24g 硼酸 (4.7)，溶于 1000mL 纯水 (4.1) 中。该溶液 4℃ 保存，可稳定使用 1 周。

4.17 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (30%)：称取 30g 十二烷基聚乙二醇醚 (4.9)，溶于 100mL 纯水 (4.1) 中。该溶液 4℃ 保存，可稳定使用 1 年。

4.18 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (0.03%)：移取 1.00mL 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (4.17) 于 1000mL 纯水 (4.1) 中。该溶液 4℃ 保存，可稳定使用 1 周。

4.19 氯化铵缓冲溶液：称取 50g 氯化铵 (4.8)，溶于 900mL 纯水 (4.1) 中，用 1.0mL 左右的氨水 (4.4) 调 pH 值到 8.2，再加入 1.0mL 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (4.17)，用纯水 (4.1) 定容至 1000mL。该溶液在 4℃ 保存，可稳定使用 1 周，使用前用中速滤纸过滤。

4.20 显色溶液：在 800mL 纯水 (4.1) 中缓慢加入 86mL 盐酸 (4.3)，等溶液温度降至室温，再加入 10g 磺胺 (4.10) 和 0.5g α -萘基乙烯二胺 (4.11)，充分溶解后，用纯水 (4.1) 定容至 1000mL。该溶液在 4℃ 避光保存，可稳定使用 2 周，使用前用中速滤纸过滤。使用时若发现溶液的颜色变成粉红色，应停止使用。

4.21 硝酸钾标准储备液 ($\rho_{\text{以NH}} = 1000\text{mg/L}$)：称取 7.218g 硝酸钾 (4.12)，溶于纯水 (4.1) 中，转移至 1000mL 容量瓶中定容并混匀，然后盛于试剂瓶中，4℃ 避光保存，可稳定使用 6 个月，或购买市售标准溶液。

4.22 硝酸钾标准使用液 ($\rho_{\text{以NH}} = 50.00\text{mg/L}$)：量取 5.00mL 硝酸钾标准储备液 (4.21) 至 100mL 容量瓶中，用纯水 (4.1) 定容并混匀。该溶液临用时现配。

4.23 亚硝酸钾标准储备液 ($\rho_{\text{以NH}} = 1000\text{mg/L}$)：称取 6.079g 亚硝酸钾 (4.13)，溶于纯水 (4.1) 中，转移至 1000mL 容量瓶中，定容并混匀，然后盛于棕色试剂瓶中，4℃ 避光保存，可稳定使用 1 个月，或购买市售标准溶液。

4.24 亚硝酸钾标准使用液 ($\rho_{\text{以NH}} = 10.00\text{mg/L}$)：量取 10.0mL 亚硝酸钾标准储备液 (4.23) 至 1000mL 容量瓶中，用纯水 (4.1) 定容并混匀。该溶液临用时现配。

4.25 氨基乙酸标准储备液 ($\rho_{\text{以NH}} = 1000\text{mg/L}$)：称取 5.360g 氨基乙酸 (4.14)，溶于纯水 (4.1) 中，转移至 1000mL 容量瓶中，定容并混匀，然后盛于棕色试剂瓶中，4℃ 避光保存，可稳定使用 3 个月。

4.26 氨基乙酸标准使用液 ($\rho_{\text{以NH}} = 10.00\text{mg/L}$)：量取 10.00mL 氨基乙酸标准储备液 (4.25) 至 1000mL 容量瓶中，用纯水 (4.1) 定容并混匀。该溶液临用时现配。

5 仪器设备

5.1 一般实验室常用仪器和设备，分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

5.2 连续流动分析仪：自动进样器，由多道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈、消解装置、透析器、镉还原装置、加热池等组成的化学分析单元（即化学反应模块），检测单元，数据处理单元。检测单元需配备 10~50mm 比色池，配备 540~550nm 滤光片。

5.3 pH 计：精度为 0.01。

5.4 天平：精度为 0.0001g。

5.5 超声波清洗仪：超声频率 40kHz，超声功率 500W。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 备用器皿：采样前，用纯水 (4.1) 清洗所有接触样品的器皿。

6.1.2 管道水采样：打开管道放水阀缓慢放水至水温及流速稳定，进行采样。

6.1.3 开放水体采样：用干净的采样器从有代表性的区域中采样，沿瓶壁小心地将样品转移到采样瓶中。

6.1.4 每批样品应有一个现场空白。

6.1.5 水样采集其他注意事项应符合 SL 219 的规定。

6.2 样品保存

6.2.1 样品采集后迅速放在 4℃ 左右低温保存。

6.2.2 样品保存于玻璃瓶中，加硫酸（4.2）酸化至 pH 值 ≤ 2 ，常温下可保存 7 天，或保存于聚乙烯瓶中，-20℃ 冷冻，可保存 1 个月。

7 分析步骤

7.1 样品干扰的消除

7.1.1 干扰可通过稀释样品来消除，应通过多个稀释比测定结果的一致性和加标回收来确认。

注：当样品中三价铁离子、六价铬离子和氯离子的浓度分别大于 180mg/L、50mg/L 和 5000mg/L 时，对总氮的测定产生负干扰；样品中高浓度的有机物会消耗过硫酸钾氧化剂，水样化学需氧量值大于 400mg/L 时，总氮的测定结果会偏低。

7.1.2 通过透析单元消除样品的浊度或色度对测定结果的干扰。

7.1.3 样品中含有较多的固体颗粒或悬浮物时，先摇匀后取样、稀释，再通过匀质化处理后进样。

7.2 仪器条件

7.2.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、调试仪器。开机后，先用纯水代替试剂，检查分析流路的密闭性和液体流动的顺畅性，如检查试剂吸取是否正常、气泡间隔是否均匀等。仪器运行正常后将泵管依次放入其相应试剂中，即氧化试剂（4.15）、硼酸缓冲溶液（4.16）、0.03% 十二烷基聚乙二醇醚溶液（4.18）、氯化铵缓冲溶液（4.19）、显色溶液（4.20），待基线稳定后即可进行测试。

7.2.2 灵敏度和噪音检查

与基线信号值相比，标准系列最低浓度点信号值（相对峰高）应不低于 3%，且信号值（相对峰高）与噪音（相对峰高）比值应不低于 10 : 1。

7.3 标准曲线绘制

吸取适量硝酸钾标准使用液（4.22），制备 10 个浓度点分别为 0.000mg/L、0.100mg/L、0.200mg/L、0.400mg/L、0.800mg/L、1.00mg/L、2.00mg/L、3.00mg/L、4.00mg/L 和 5.00mg/L 的标准曲线。

7.4 样品分析

调整仪器使其进入可测试状态，将样品编号或名称输入样品列表，并设置曲线重校点和清洗点，每 10 个样品应重校一次。然后将无色、澄清、无干扰的样品或经消除干扰后的待测样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上，按照与绘制标准曲线相同的条件，进行样品的测定。若样品含量超出标准曲线线性范围，则应稀释后进样。

7.5 注意事项

7.5.1 不同型号连续流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

7.5.2 样品测定结束后用纯水(4.1)冲洗所有管路30min以上。

7.5.3 每次分析前应检查蠕动泵管是否老化,如老化应更换新泵管。

7.5.4 当试剂基线较水基线高20%,标准曲线低浓度点(0.200mg/L)相对误差大于20%时,应对过硫酸钾进行提纯。整个提纯过程应避免环境的氨污染,滤纸或砂芯漏斗用前应用无氨水洗涤。提纯方法如下:

a) 称取100g过硫酸钾放入烧杯中,用500mL、70~80℃的无氨水溶解,溶液自然冷却至室温后,再置于冰水中45~60min。

b) 用滤纸或砂芯漏斗过滤,将已重结晶的过硫酸钾置于干燥器中干燥。

c) 必要时,重复上述操作。

注:过硫酸钾的含氮量会影响分析结果,故需进行提纯。

7.5.5 测定总氮时所使用的各种酸类及酸溶液应及时加盖,防止氨气进入。

7.5.6 试剂应保持澄清,减小基线噪音,必要时试剂应过滤。冰箱储存的试剂应放置到室温后再使用,避免试剂和环境温度影响分析结果。分析过程中室温波动不得超过±5℃。过硫酸钾消解溶液和硼酸缓冲溶液不得放入冰箱,防止其低温下结晶致使溶质析出堵塞管路。

7.5.7 在清洗分析管路系统时,每升清洗水中加1滴十二烷基聚乙二醇醚溶液(4.17),可保持透析膜湿润,防止透析膜破裂。

7.5.8 注意保护镉还原装置和滤光片。系统清洗完毕应及时切断镉还原装置,以免空气进入。分析完毕后,应及时将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中,防尘防湿。当发现镉还原装置颜色变银灰色或有白色沉淀物时,应进行镉还原装置还原能力检验,即测试中关闭紫外灯,并用纯水代替过硫酸钾溶液(4.15),按照与样品测定相同的步骤,分别测量氮含量相同的亚硝酸钾标准使用溶液(4.24)和硝酸钾标准使用溶液(4.22),如果后者测定结果比前者低10%以上,则应更换镉还原装置。

7.5.9 当有证标准物质的测定结果低于其不确定度范围下限时,应进行消解效率检验。应定期测量氨基乙酸标准使用溶液,以验证消解效率的衰减情况,方法如下:

先校准系统,然后平行测定氨基乙酸标准使用溶液(4.26)和硝酸钾标准使用溶液(4.22)。按公式(1)计算消解效率R。R应大于90%。

$$R = \frac{C_1}{C_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

R——消解效率,%;

C₁——氨基乙酸标准使用溶液(4.26)的测定结果,mg/L;

C₂——硝酸钾标准使用溶液(4.22)的测定结果,mg/L。

8 实验数据处理

8.1 结果计算

样品中总氮的浓度按照公式(2)进行计算:

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (2)$$

式中:

ρ——样品中总氮的浓度,mg/L;

- y ——测定信号值（峰高）；
 a ——标准曲线方程的截距；
 b ——标准曲线方程的斜率；
 f ——稀释倍数。

8.2 结果表示

当测定结果大于等于 1.00mg/L 时，结果保留 3 位有效数字；当测定结果小于 1.00mg/L 时，结果保留小数点后 3 位。

9 质量保证与控制

9.1 质量保证

采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

9.2 质量控制

9.2.1 实验室质量控制应在实验室例行检测中进行现场空白、实验室试剂空白分析，空白分析应采用平行双样测定。

9.2.2 空白检验要求如下：

- a) 现场空白：每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到污染。即按样品采集的步骤、采用相同的装置和试剂进行现场采集，随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与样品一致。现场空白分析值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新采样。
- b) 实验室试剂空白：在样品分析前，应进行空白试验，测定不少于两个实验室空白，用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在，空白试验测定值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新进行空白试验，直至合格之后才能测定样品。

9.2.3 标准曲线有效性检查要求如下：

- a) 每批样品分析均应绘制标准曲线，标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- b) 每隔 10 个样品应用标准曲线的中间浓度点溶液进行校准核查并重新校准，其信号值（相对峰高）与标准曲线中该浓度点的信号值（相对峰高）相比，相对偏差应 $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 6 家实验室对总氮质量浓度为 1.26mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.30%~1.93%；实验室间相对标准偏差为 2.04%；重复性限为 0.034mg/L；再现性限为 0.046mg/L。

10.1.2 6 家实验室对总氮质量浓度为 2.50mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.16%~1.21%；实验室间相对标准偏差为 1.11%；重复性限为 0.045mg/L；再现性限为 0.063mg/L。

10.2 准确度

10.2.1 6 家实验室对总氮质量浓度为 1.26mg/L 的有证标准样品进行测定，相对误差为 -3.17%~2.27%；相对误差最终值为 $(0.00 \pm 3.58)\%$ 。

10.2.2 6家实验室对总氮质量浓度为2.50mg/L的有证标准样品进行测定，相对误差为-0.23%~1.89%；相对误差最终值为 $(0.37 \pm 1.54)\%$ 。

10.2.3 6家实验室分别对地表水、地下水、饮用水和生活污水进行了加标回收率的测定。地表水样品加标回收率测试，加标回收率为97.8%~102%，加标回收率最终值为 $(100 \pm 3.1)\%$ ；地下水样品加标回收率测试，加标回收率为94.3%~101%，加标回收率最终值为 $(98.1 \pm 4.9)\%$ ；饮用水样品加标回收率测试，加标回收率为92.6%~104%，加标回收率最终值为 $(98.6 \pm 9.4)\%$ ；生活污水样品加标回收率测试，加标回收率为97.1%~104%，加标回收率最终值为 $(101 \pm 4.4)\%$ 。

11 废液处理

实验中产生的废液应集中收集、标识和保管，并委托有资质的单位处理。

附录 A
检出限、精密度和准确度数据表

表 A.1 方法检出限

实验室号	总氮/(mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.012	0.048
2	0.016	0.064
3	0.001	0.004
4	0.012	0.048
5	0.013	0.052
6	0.011	0.044

表 A.2 方法精密度

实验室号	浓度(含量) 1			浓度(含量) 2		
	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%
1	1.27	0.025	1.93	2.50	0.030	1.21
2	1.29	0.009	0.69	2.55	0.014	0.54
3	1.26	0.004	0.30	2.50	0.007	0.28
4	1.26	0.008	0.65	2.49	0.018	0.73
5	1.22	0.004	0.31	2.50	0.004	0.16
6	1.23	0.009	0.72	2.46	0.009	0.37
实验室间	1.25	0.026	2.04	2.50	0.028	1.11
重复性限 r /(mg/L)	0.034			0.045		
再现性限 R /(mg/L)	0.046			0.063		

表 A.3 方法准确度(有证标准物质)

实验室号	样品 1		样品 2	
	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%
1	1.27	0.88	2.50	0.17
2	1.29	2.27	2.55	1.89
3	1.26	0.00	2.50	0.00
4	1.26	0.00	2.49	-0.23
5	1.22	-3.17	2.50	0.00
6	1.26	0.00	2.51	0.40
$\overline{RE}/\%$	0.00		0.37	
$S_{\overline{RE}}/\%$	1.79		0.77	

表 A.4 方法准确度(加标回收测试)

实验室号	实际样品/%			
	地表水	地下水	饮用水	污水
1	101.93	100.33	101.27	103.67
2	101.67	94.33	92.00	101.67
3	102.00	101.33	99.33	100.00
4	99.29	99.48	101.79	97.13
5	99.89	96.80	104.43	102.79
6	97.82	96.41	92.62	102.59
$\bar{P}$	100.43	98.11	98.57	101.31
$S_{\bar{P}}$	1.56	2.45	4.68	2.19

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
- [2] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则
- [3] 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
- [4] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法（第四版）[M]. 北京：中国环境科学出版社，2002.



ICS 13. 060

Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL/T 788. 2—2019

第 2 部分

水质 挥发酚的测定

Water quality—Determination of volatile phenolic compounds

2019-11-06 发布

2020-02-06 实施

中华人民共和国水利部 发布

目 次

1 范围..... 13

2 规范性引用文件..... 13

3 方法原理..... 13

4 试剂与材料..... 13

5 仪器设备..... 15

6 样品..... 16

 6.1 样品采集..... 16

 6.2 样品保存..... 16

7 分析步骤..... 16

 7.1 样品干扰的消除..... 16

 7.2 仪器条件..... 16

 7.2.1 仪器调试..... 16

 7.2.2 灵敏度和噪音检查..... 17

 7.3 标准曲线绘制..... 17

 7.4 样品分析..... 17

 7.5 注意事项..... 17

8 实验数据处理..... 17

 8.1 结果计算..... 17

 8.2 结果表示..... 17

9 质量保证与控制..... 18

 9.1 质量保证..... 18

 9.2 质量控制..... 18

10 精密度和准确度..... 18

 10.1 精密度..... 18

 10.2 准确度..... 18

11 废液处理..... 19

附录 A 检出限、精密度和准确度数据表..... 20

参考文献..... 21

水质 挥发酚的测定

警告：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用防护设备，如通风橱、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本部分规定了采用连续流动分析仪测定水中挥发酚的方法。

本部分适用于地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水（污废水）中挥发酚的测定。

当检测光程为 50mm 时，水中挥发酚的方法检出限为 0.001mg/L，测定范围为 0.004 ~ 0.200mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3 方法原理

用蒸馏法使挥发性酚类化合物蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离。将被蒸馏出的挥发性酚类化合物溶于 pH 值 (10.0 ± 0.2) 介质中，在铁氰化钾作用下，与 4-氨基安替比林反应，生成橙红色的吡啶酚安替比林化合物，于波长 505nm 处测量其信号值。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。

4.1 实验室用水为二级以上纯水，有另行规定的除外。

4.2 苯酚 (C_6H_5OH)。

4.3 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho = 1.84g/mL$ 。

4.4 磷酸 (H_3PO_4)： $\rho = 1.69g/mL$ 。

4.5 硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)。

4.6 氯化锌 ($ZnCl_2$)。

4.7 4-氨基安替比林 ($C_{11}H_{13}N_3O$)：优级纯。

4.8 铁氰化钾 ($K_3Fe(CN)_6$)。

4.9 十二烷基聚乙二醇醚 ($C_{58}H_{118}O_{24}$)。

4.10 曲拉通 ($C_{34}H_{62}O_{11}$)。

4.11 硼酸 (H_3BO_3)。

4.12 氯化钾 (KCl)。

4.13 氢氧化钠 (NaOH)。

4.14 碘化钾 (KI)。

4.15 溴酸钾 ($KBrO_3$)。

4.16 溴化钾 (KBr)。

- 4.17 盐酸 (HCl): $\rho=1.18\text{g/mL}$ 。
- 4.18 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.19 碘酸钾 (KIO_3)。
- 4.20 碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 4.21 乙酸铅 [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]。
- 4.22 淀粉 [$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$]。
- 4.23 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.24 乙酸铅试纸: 称取乙酸铅 (4.21) 5.0g, 溶于纯水 (4.1), 并稀释至 100mL。将滤纸条浸入 1h 后取出晾干, 盛于广口瓶中, 密封保存。
- 4.25 乙醚 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)。
- 4.26 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)。
- 4.27 蒸馏试剂: 取 80mL 磷酸 (4.4) 溶于 100mL 纯水 (4.1) 中, 待溶液冷却后移入 500mL 容量瓶中, 用纯水 (4.1) 定容并混匀。
- 4.28 硫酸溶液: 在搅拌下, 将 100mL 硫酸 (4.3) 缓缓加入到 500mL 纯水 (4.1) 中。
- 4.29 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (30%): 称取 30g 十二烷基聚乙二醇醚 (4.9) 溶于 100mL 纯水 (4.1) 中, 可超声或稍加热溶解。
- 4.30 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)。
- 4.31 曲拉通溶液 (50%): 移取 50mL 曲拉通 (4.10) 到 100mL 容量瓶中, 然后用乙醇 (4.30) 定容并混匀。
- 4.32 氢氧化钠溶液 (1.0mol/L): 称取 40.0g 氢氧化钠 (4.13), 溶解于 500mL 纯水 (4.1) 中, 待溶液冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用纯水 (4.1) 定容并混匀。
- 4.33 吸收液: 称取 4.0g 氢氧化钠 (4.13), 溶解于纯水 (4.1), 加入 1.0mL 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (4.29) 或 50% 曲拉通溶液 (4.31), 移入 1000mL 容量瓶中, 定容并混匀。
- 4.34 铁氰化钾溶液 (0.2%): 称取 0.20g 铁氰化钾 (4.8)、0.30g 硼酸 (4.11)、0.50g 氯化钾 (4.12), 溶于 80mL 纯水 (4.1) 中, 用氢氧化钠溶液 (4.32) 调节 pH 值至 10.0, 用纯水 (4.1) 定容至 100mL, 充分混合后用深色瓶储存, 每天新制。
- 4.35 4-氨基安替比林溶液 (0.1%): 称取 0.10g 4-氨基安替比林 (4.7) 溶解于水中, 移入 100mL 容量瓶中, 加入 1.0mL 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (4.29) 或 50% 曲拉通溶液 (4.31), 用纯水 (4.1) 定容并混匀, 并于 4℃ 避光保存, 可稳定使用 1 周。
- 4.36 淀粉溶液: 称取 1.0g 可溶性淀粉 (4.22), 用少量水调成糊状, 加沸水至 100mL, 冷却后加入 0.40g 氯化锌 (4.6) 放置冰箱内保存。
- 4.37 溴酸钾-溴化钾标准参考溶液 [$\text{C}(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3)=0.1\text{mol/L}$]: 称取 2.784g 溴酸钾 (4.15) 溶于纯水 (4.1), 加入 10g 溴化钾 (4.16) 使之溶解, 移入 1000mL 容量瓶中, 用纯水 (4.1) 稀释定容并混匀。
- 4.38 碘酸钾标准溶液 [$\text{C}(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3)=0.0250\text{mol/L}$]: 称取 0.8917g 预先经 180℃ 烘干的碘酸钾 (4.19) 溶于纯水 (4.1), 移入 1000mL 容量瓶中, 定容并混匀。
- 4.39 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0.025\text{mol/L}$] 配制方法如下:
- 称取 6.2g 硫代硫酸钠 (4.18) 溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.20g 碳酸钠 (4.20), 稀释至 1000mL, 临用前, 用碘酸钾溶液标定。
 - 标定: 分取 20.00mL 碘酸钾标准溶液 (4.38) 置于 250mL 碘量瓶中, 加纯水 (4.1) 稀释至 100mL, 加 1.0g 碘化钾 (4.14), 再加 5.0mL 硫酸溶液 (4.28), 加塞, 轻轻摇匀。置暗处

放置 5min, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液 [4.39 的 a)] 滴定至淡黄色, 加 1.0mL 淀粉溶液 (4.36), 继续滴定至蓝色刚好褪去为止, 记录硫代硫酸钠溶液用量。

c) 硫代硫酸钠溶液浓度按公式 (1) 计算:

$$C = 0.0250 \times V_2 / V_1 \quad (1)$$

式中:

C ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定用量, mL;

V_2 ——移取碘酸钾标准溶液量, mL;

0.0250——碘酸钾标准溶液浓度, mol/L。

4.40 苯酚标准溶液相关规定如下:

a) 精制苯酚: 取苯酚 (4.2) 于具有空气冷凝管的蒸馏瓶中, 加热蒸馏, 收集 182~184℃ 的馏出部分。精制酚冷却后应无色, 密封储于冷暗处。

b) 苯酚标准贮备液 ($\rho \approx 1000\text{mg/L}$): 称取 1.000g 无色精制苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) [4.40 的 a)] 溶于纯水 (4.1) 中, 移入 1000mL 容量瓶定容并混匀, 并贮存于棕色试剂瓶中。苯酚标准贮备液在 4℃ 左右保存至少稳定 1 个月, 或购买市售标准溶液。

c) 苯酚储备液的标定方法如下:

1) 吸取 10.00mL 苯酚贮备液 [4.40 的 b)] 于 250mL 碘量瓶中, 加纯水 (4.1) 稀释至 100mL, 加 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液 (4.37) 10.0mL, 立即加入 5.0mL 盐酸 (4.17), 盖好瓶盖, 轻轻摇匀, 于暗处放置 10min。加入 1.0g 碘化钾 (4.14), 密塞, 再轻轻摇匀, 放置暗处 5min。用硫代硫酸钠标准溶液 [4.39 的 a)] 滴定至淡黄色, 加入 1.0mL 淀粉溶液 (4.36), 继续滴定至蓝色刚好褪去, 记录用量。

2) 同时以纯水 (4.1) 代替苯酚贮备液做空白实验, 记录硫代硫酸钠标准溶液用量。

3) 苯酚贮备液浓度按公式 (2) 计算:

$$\text{苯酚} = (V_3 - V_4) \times C \times 15.68 / V_5 \quad (2)$$

式中:

V_3 ——空白实验中消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL;

V_4 ——滴定苯酚贮备液时消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_5 ——苯酚贮备液体积, mL;

C ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

15.68—— $\frac{1}{6}$ [M (苯酚)] g/mol。

d) 苯酚标准使用液 ($\rho = 1.00\text{mg/L}$): 吸取适量苯酚贮备液 [4.40 的 b)], 用纯水 (4.1) 稀释至每毫升含 1.00 μg 苯酚。临用前配制。

4.41 淀粉-碘化钾试纸: 称取 1.5g 淀粉 (4.22), 用少量纯水 (4.1) 搅成糊状, 加入 200mL 沸水, 混匀, 放冷, 加 0.50g 碘化钾 (4.14) 和 0.50g 碳酸钠 (4.20), 用纯水 (4.1) 稀释至 250mL, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 盛于棕色瓶中, 密封保存。

5 仪器设备

5.1 一般实验室常用仪器和设备, 分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

5.2 连续流动分析仪: 自动进样器, 蒸馏单元, 由多道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈等组成的化学分析单元 (即化学反应模块), 检测单元, 数据处理单元。检测单元应配备 10~50mm 比色池, 配备 505nm 滤光片。

5.3 pH 计: 精度为 0.01。

5.4 天平：精度为 0.0001g。

5.5 超声波清洗仪：超声频率 40kHz，超声功率 500W。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 备用器皿：采样前，用纯水（4.1）清洗所有接触样品的器皿。

6.1.2 管道水采样：打开管道放水阀缓慢放水至水温及流速稳定，进行采样。

6.1.3 开放水体采样：用干净的采样器从有代表性的区域中采样，沿瓶壁小心地将样品转移到采样瓶中。

6.1.4 每批样品应有一个现场空白。

6.1.5 水样采集其他注意事项应符合 SL 219 的规定。

6.2 样品保存

6.2.1 样品采集后迅速放在 4℃ 低温保存。

6.2.2 测定挥发酚的样品，应在样品采集现场及时用淀粉-碘化钾试纸（4.41）检测样品中是否有游离氯等氧化剂存在。若试纸变蓝，应及时加入硫酸亚铁，直至试纸颜色不变蓝。采集后的样品应及时加磷酸（4.4）酸化至 pH 值约 4.0，并加入硫酸铜（4.5）使样品中硫酸铜质量浓度约为 1g/L，以抑制微生物对酚类的生物氧化作用。样品应在 24h 内进行测定。

7 分析步骤

7.1 样品干扰的消除

7.1.1 氧化剂（如余氯）的消除：样品滴于淀粉-碘化钾试纸（4.41）上呈现蓝色，说明存在氧化剂，可加入硫酸亚铁（4.23）或亚砷酸钠，直至还原。

7.1.2 硫化物的消除：样品含有少量硫化物时，在磷酸酸化后，加入适量硫酸铜（4.5）去除生成的硫化铜。如有黑色硫化铜沉淀时，可取一滴样品放在乙酸铅试纸（4.24）上，若试纸变黑，说明仍有硫化物存在，此时应继续加磷酸酸化。将磷酸酸化的样品置于通风橱内进行搅拌曝气，直至生成的硫化氢完全逸出。

7.1.3 苯胺类：芳香胺类亦可与 4-氨基安替比林产生显色反应，使结果偏高。苯胺类在酸性溶液中形成盐类不被蒸出，以减小其干扰。

7.1.4 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质：可分取适量水样于分液漏斗中，加硫酸溶液（4.28）使水样呈酸性，分次加入 50mL、30mL、30mL 乙醚（4.25）或二氯甲烷（4.26）萃取酚类，合并乙醚或二氯甲烷层于另一分液漏斗中，分次加入 4mL、3mL、3mL 氢氧化钠溶液（4.32）进行反萃取，使酚类转入氢氧化钠溶液中。合并碱液，移入烧杯中，置于水浴上加热，以除去残余的萃取溶剂，然后用水将碱萃取液稀释至原分取水样的体积。同时以水做空白实验。使用乙醚时，周围应无明火，并在通风橱内操作。室温较高时，水样和乙醚应先置于冰水浴中降温后，再进行萃取操作，每次萃取应尽快地完成。

注：乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂。

7.1.5 石油类：将水样移入分液漏斗中，静置分离出浮油后，参照 7.1.4 的方法去除干扰。

7.2 仪器条件

7.2.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、调试仪器。开机后，先用纯水代替试剂，检查分析

流路的密闭性和液体流动的顺畅性,如检查试剂吸取是否正常、气泡间隔是否均匀等。仪器运行正常后将泵管依次放入相应的试剂中,即蒸馏试剂(4.27)、吸收液(4.33)、铁氰化钾溶液(4.34)、4-氨基安替比林溶液(4.35),待基线稳定后即可进行测试。

7.2.2 灵敏度和噪音检查

与基线信号值相比,标准系列最低浓度点信号值(相对峰高)应不低于3%,且信号值(相对峰高)与噪音(相对峰高)比值应不低于10:1。

7.3 标准曲线绘制

吸取适量苯酚标准使用液[4.40的d)],制备10个浓度点分别为0.000mg/L、0.002mg/L、0.005mg/L、0.010mg/L、0.020mg/L、0.040mg/L、0.080mg/L、0.100mg/L、0.150mg/L和0.200mg/L的标准曲线。

7.4 样品分析

调整仪器使其进入可测试状态,将样品编号或名称输入样品列表,并设置曲线重校点和清洗点,每10个样品应重校一次。然后将无色、澄清、无干扰的样品或经消除干扰后的待测样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上,按照与绘制校准曲线相同的条件,进行样品的测定。若样品含量超出校准曲线线性范围,则应稀释后进样。

7.5 注意事项

- 7.5.1 不同型号连续流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。
- 7.5.2 注意管路清洁,每次分析完毕后所有流路需用纯水(4.1)清洗30min以上。
- 7.5.3 试剂瓶应用纯水充分洗涤,再加入新鲜试剂,以防微生物和其他干扰的产生。
- 7.5.4 定期检查蠕动泵管是否老化,如老化则更换新泵管。

8 实验数据处理

8.1 结果计算

样品中挥发酚的浓度按照公式(3)进行计算:

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (3)$$

式中:

- ρ ——样品中挥发酚的浓度,mg/L;
- y ——测定信号值(峰高);
- a ——标准曲线方程的截距;
- b ——标准曲线方程的斜率;
- f ——稀释倍数。

8.2 结果表示

当测定结果大于等于1.00mg/L时,结果保留3位有效数字;当测定结果小于1.00mg/L时,结果保留小数点后3位。

附录 A
检出限、精密度和准确度数据表

表 A.1 方法 检 出 限

实验室号	挥发酚/(mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.001	0.003
2	<0.001	0.002
3	<0.001	0.001
4	0.001	0.002
5	<0.001	0.001
6	0.001	0.003

表 A.2 方法 精 密 度

实验室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2		
	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%
1	0.083	0.001	1.18	0.159	0.001	0.45
2	0.086	0.000	0.52	0.162	0.001	0.85
3	0.084	0.001	0.86	0.158	0.001	0.37
4	0.084	0.002	2.32	0.158	0.003	1.95
5	0.083	0.001	1.15	0.149	0.001	0.63
6	0.085	0.005	5.60	0.154	0.005	3.50
实验室间	0.084	0.001	1.27	0.157	0.004	2.85
重复性限 r /(mg/L)	0.006			0.007		
再现性限 R /(mg/L)	0.008			0.010		

表 A.3 方法准确度（有证标准物质）

实验室号	样品 1		样品 2	
	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%
1	0.083	-0.24	0.159	0.00
2	0.086	3.03	0.162	2.26
3	0.084	0.00	0.158	-0.11
4	0.084	0.00	0.158	-0.41
5	0.083	-0.17	0.149	-5.84
6	0.085	1.68	0.154	-2.79
$\overline{RE}/\%$	0.72		-1.15	
$S_{RE}/\%$	1.34		2.80	

表 A.4 方法准确度（加标回收测试）

实验室号	实际样品/%			
	地表水	地下水	饮用水	污废水
1	92.33	94.67	94.67	106.00
2	96.33	98.50	96.53	101.17
3	100.34	101.87	99.47	98.38
4	98.98	94.73	96.02	104.33
5	104.00	104.51	91.14	94.40
6	94.80	92.20	96.70	105.07
$\bar{P}$	97.80	97.75	95.76	101.56
$S_{\bar{P}}$	3.82	4.33	2.51	4.11

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
- [2] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则
- [3] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法
- [4] HJ 503—2009 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法
- [5] HJ 502—2009 水质 挥发酚的测定 溴化物容量法
- [6] ISO 14402: 1999 Water quality-Determination of Phenol Index by Flow Analysis (FIA and CFA).

ICS 13. 060
Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL/T 788. 3—2019

第 3 部分
水质 硫化物的测定
Water quality—Determination of sulfide

2019-11-06 发布

2020-02-06 实施

中华人民共和国水利部 发布

目 次

1 范围..... 25

2 规范性引用文件..... 25

3 方法原理..... 25

4 试剂与材料..... 25

5 仪器设备..... 27

6 样品..... 27

 6.1 样品采集..... 27

 6.2 样品保存..... 27

7 分析步骤..... 27

 7.1 样品干扰的消除..... 27

 7.2 仪器条件..... 28

 7.2.1 仪器调试..... 28

 7.2.2 灵敏度和噪音检查..... 28

 7.3 标准曲线绘制..... 28

 7.4 样品分析..... 28

 7.5 注意事项..... 28

8 实验数据处理..... 28

 8.1 结果计算..... 28

 8.2 结果表示..... 29

9 质量保证与控制..... 29

 9.1 质量保证..... 29

 9.2 质量控制..... 29

10 精密度和准确度..... 29

 10.1 精密度..... 29

 10.2 准确度..... 29

11 废液处理..... 30

附录 A 检出限、精密度和准确度数据表..... 31

参考文献..... 32

水质 硫化物的测定

警告：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用防护设备，如通风厨、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本部分规定了采用连续流动分析仪测定水中硫化物的方法。

本部分适用于地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水中硫化物的测定。

当检测光程为 50mm 时，水中硫化物的方法检出限为 0.016mg/L，测定范围为 0.060 ~ 0.800mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3 方法原理

在氯化铁溶液中，硫化物与 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐反应生成亚甲基蓝，颜色深度与水中硫离子浓度成正比。本方法在波长 660nm 处测量其信号值。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。

- 4.1 实验室用水为二级以上纯水，有另行规定的除外。
- 4.2 盐酸 (HCl): $\rho=1.18\text{g/mL}$ 。
- 4.3 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。
- 4.4 氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.5 碘化钾 (KI)。
- 4.6 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 4.7 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。
- 4.8 氯化锌 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.9 乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]。
- 4.10 结晶硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.11 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 基准级或优级纯。
- 4.12 碘 (I_2)。
- 4.13 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 4.14 淀粉: 水溶性。
- 4.15 羧甲基纤维素钠 (CMC)。
- 4.16 十二烷基聚乙二醇醚 ($\text{C}_{58}\text{H}_{118}\text{Q}_{24}$)。
- 4.17 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐 ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$)。

- 4.18 硫酸溶液：在搅拌下，将 100mL 硫酸（4.3）缓缓加入到 500mL 纯水（4.1）中。
- 4.19 淀粉指示液（1%）：称取 1.0g 淀粉（4.14）用少量纯水（4.1）调成糊状，再用沸水稀释至 100mL。
- 4.20 碳酸钠溶液（1mol/L）：将 106g 无水碳酸钠（4.6）溶于 500mL 纯水（4.1）中，稀释至 1000mL。
- 4.21 氯化铁溶液：取 50mL 盐酸（4.2）于 800mL 纯水（4.1）中，加入 1.33g 氯化铁（4.4）并溶解，定容至 1000mL。4℃ 储存可稳定使用 1 周。
- 4.22 乙酸锌溶液（1mol/L）：称取 220g 乙酸锌（4.9）溶于纯水（4.1）并定容至 1000mL，若浑浊应过滤后使用。
- 4.23 稀释液：称取 1.0g 羧甲基纤维素钠（4.15），用 50mL 乙醇（4.7）溶解，再加入 800mL 纯水（4.1）和 0.20g 氯化锌（4.8）。将溶液加热至 60℃，直到羧甲基纤维素钠和氯化锌全部溶解，冷却至室温，用 1mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8.8，用纯水（4.1）定容至 1000mL 并混匀。该溶液可稳定使用 1 周。
- 4.24 30% 十二烷基聚乙二醇醚溶液：称取 30g 十二烷基聚乙二醇醚（ $C_{58}H_{118}O_{24}$ ）（4.16）溶于 100mL 纯水（4.1）中，可超声或稍加热溶解。
- 4.25 重铬酸钾标准溶液 $\left[C\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.1000\text{mol/L}\right]$ ：称取 4.9030g 经 105℃ 烘干 2h 的重铬酸钾（4.11）溶于纯水（4.1），定容至 1000mL。
- 4.26 碘标准溶液 $\left[C\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.100\text{mol/L}\right]$ ：准确称取 12.690g 碘（4.12）于 500mL 烧杯中，加入 40g 碘化钾（4.5），加纯水（4.1）溶解后转移至 1000mL 棕色容量瓶中，定容并混匀。
- 4.27 硫代硫酸钠标准溶液 $[C(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)=0.10\text{mol/L}]$ ：称取 24.8g 硫代硫酸钠（4.13）溶于煮沸放冷的纯水（4.1）中，加入 0.20g 无水碳酸钠（4.6），稀释至 1000mL，临用前，用碘酸钾溶液标定。标定方法如下：
- 于 250mL 碘量瓶内，加入 1.0g 碘化钾（4.5）及 50mL 纯水（4.1），加入 15.00mL 重铬酸钾标准溶液（4.25），加入 5mL 硫酸溶液（4.18），密塞混匀，置暗处静置 5min。
 - 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1mL 淀粉指示液（4.19），继续滴定至蓝色刚好消失，记录标准溶液用量，同时做空白滴定。
 - 按公式（1）计算硫代硫酸钠溶液浓度（mol/L）：
- $$C(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 15.00 \times 0.1000 / (V_1 - V_2) \quad (1)$$
- 式中：
- V_1 —— 滴定重铬酸钾标准溶液时硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液用量，mL；
- V_2 —— 滴定空白溶液时硫代硫酸钠标准溶液用量，mL；
- 15.00 —— 15.00mL 重铬酸钾标准溶液；
- 0.1000 —— 重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L。
- 4.28 硫代硫酸钠标准滴定液 $[C(Na_2S_2O_3)=0.010\text{mol/L}]$ ：移取 10.00mL 硫代硫酸钠标准溶液（4.27）于 100mL 棕色容量瓶中，用纯水（4.1）定容并混匀，使用时配制。
- 4.29 硫化钠标准储备液（也可采用市售的有证标准物质）：取一定量结晶硫化钠（4.10）置布氏漏斗中，用水淋洗除去表面杂质，用干滤纸吸去水分后，称取 7.50g 溶于少量纯水（4.1）中，转移至 1000mL 棕色容量瓶中，用稀释液（4.23）定容并混匀待标定。标定方法如下：
- 在 250mL 碘量瓶中，加入 1mol/L 乙酸锌溶液（4.22）10mL，待标定的硫化钠溶液 10.00mL 及 0.1mol/L 的碘标准溶液（4.26）20.00mL，用纯水（4.1）稀释至 60mL，加入 5mL 硫酸溶液（4.18），密塞混匀。

b) 在暗处放置 5min, 用 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 (4.28) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1mL 淀粉指示液 (4.19), 继续滴定至蓝色刚好褪去, 记录标准溶液用量。同时用 10mL 水代替硫化钠溶液, 做空白实验。

c) 按公式 (2) 计算 1mL 硫化钠标准贮备液的浓度:

$$\text{硫化物} = (V_3 - V_4) \times C \times 16.03/10.00 \quad (2)$$

式中:

V_3 —— 滴定硫化钠溶液时, 硫代硫酸钠标准溶液的用量, mL;

V_4 —— 空白滴定时, 硫代硫酸钠标准溶液用量, mL;

C —— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

16.03 —— $\frac{1}{2}S^{2-}$ 的摩尔质量, g/mol。

4.30 硫化钠标准使用液: 吸取一定量刚标定过的硫化钠标准储备液 (4.29), 移入 1000mL 棕色容量瓶中, 用稀释液 (4.23) 定容, 充分混匀, 使成均匀的含硫 (S^{2-}) 浓度为 10.0mg/L 的溶液。

4.31 显色剂: 量取 50mL 盐酸 (4.2) 于 800mL 纯水 (4.1) 中, 加入 0.50g N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐 (4.17), 溶解后定容至 1L, 加入 1mL 30% 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (4.24), 混匀, 每天新制。

5 仪器设备

5.1 一般实验室常用仪器和设备, 分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

5.2 连续流动分析仪: 自动进样器, 由多道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈等组成的化学分析单元 (即化学反应模块), 检测单元, 数据处理单元。检测单元应配备 10~50mm 比色池, 硫化物配备 660nm 滤光片。

5.3 pH 计: 精度为 0.01。

5.4 天平: 精度为 0.0001g。

5.5 超声波清洗仪: 超声频率 40kHz, 超声功率 500W。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 备用器皿: 采样前, 用纯水 (4.1) 清洗所有接触样品的器皿。

6.1.2 管道水采样: 打开管道放水阀缓慢放水至水温及流速稳定, 进行采样。

6.1.3 开放水体采样: 用干净的采样器从有代表性的区域中采样, 沿瓶壁小心地将样品转移到采样瓶中。

6.1.4 每批样品应有一个现场空白。

6.1.5 水样采集其他注意事项应符合 SL 219 的规定。

6.2 样品保存

6.2.1 样品采集后迅速放在 4℃ 低温保存。

6.2.2 测定硫化物的样品在采集时应防止曝气, 1L 水中宜加入 1mol/L 的乙酸锌溶液 (4.22) 2mL, 并滴加几滴 1mol/L 碳酸钠溶液 (4.20)。水样充满瓶后立即密塞保存, 在一周内完成分析测定。样品进样前, 将样品进行均质化处理, 以乳状液进入仪器进行检测。

7 分析步骤

7.1 样品干扰的消除

亚硫酸盐、硫代硫酸盐超过 10mg/L 时, 用氯化铁去除其影响。

在测试过程中加入了盐酸溶液，80℃加热处理，使水样中的硫化锌转变为硫化氢气体，利用氮气将硫化氢吹出，用氢氧化钠溶液吸收，再行测定，可消除色度与浊度的干扰。

7.2 仪器条件

7.2.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、调试仪器。开机后，先用纯水代替试剂，检查分析流路的密闭性和液体流动的顺畅性，如检查试剂吸取是否正常、气泡间隔是否均匀等。仪器运行正常后将泵管依次放入其相应试剂中，即氯化铁溶液（4.21）、显色剂（4.31），待基线稳定后即可进行测试。

7.2.2 灵敏度和噪音检查

与基线信号值相比，标准系列最低浓度点信号值（相对峰高）应不低于3%，且信号值（相对峰高）与噪音（相对峰高）比值应不低于10:1。

7.3 标准曲线绘制

吸取适量硫化钠标准使用液（4.30），制备10个浓度点分别为0.000mg/L、0.020mg/L、0.040mg/L、0.060mg/L、0.080mg/L、0.100mg/L、0.200mg/L、0.400mg/L、0.600mg/L和0.800mg/L的标准曲线。

7.4 样品分析

调整仪器使其进入可测试状态，将样品编号或名称输入样品列表，并设置曲线重校点和清洗点，每10个样品应重校一次。然后将无色、澄清、无干扰的样品或经消除干扰后的待测样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上，按照与绘制标准曲线相同的条件，进行样品的测定。若样品含量超出标准曲线线性范围，则应稀释后进样。

7.5 注意事项

7.5.1 不同型号的连续流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

7.5.2 每次实验后用纯水（4.1）冲洗管路30min。

7.5.3 每周用0.5mol/L的氢氧化钠溶液冲洗管路30min，然后用纯水（4.1）冲洗30min。

7.5.4 每周检查蠕动泵管是否老化，如老化则更换新泵管。

7.5.5 当取样量少于1.00mL/min时，应加一旁路蠕动管以加快进样管中样品更新速度，使进样管中样品流量达到1.00mL/min。

8 实验数据处理

8.1 结果计算

样品中硫化物的浓度按照公式（3）进行计算：

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (3)$$

式中：

ρ ——样品中硫化物的浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——标准曲线方程的截距；

b ——标准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

8.2 结果表示

当测定结果大于等于 1.00mg/L 时，结果保留 3 位有效数字；当测定结果小于 1.00mg/L 时，结果保留小数点后 3 位。

9 质量保证与控制

9.1 质量保证

采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

9.2 质量控制

9.2.1 实验室质量控制应在实验室例行检测中进行现场空白、实验室试剂空白分析，空白分析应采用平行双样测定。

9.2.2 空白检验要求如下：

- a) 现场空白：每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到污染。即按样品采集的步骤、采用相同的装置和试剂进行现场采集，随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与样品一致。现场空白分析值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新采样。
- b) 实验室试剂空白：在样品分析前，应进行空白试验，测定不少于两个实验室空白，用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在，空白试验测定值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新进行空白试验，直至合格之后方可测定样品。

9.2.3 标准曲线有效性检查要求如下：

- a) 每批样品分析均应绘制标准曲线，标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- b) 每隔 10 个样品需用标准曲线的中间浓度点溶液进行校准核查并重新校准，其信号值（相对峰高）与标准曲线中该浓度点的信号值（相对峰高）相比，相对偏差应小于等于 5%，否则应重新绘制标准曲线。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 6 家实验室对硫化物质量浓度为 0.200mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.28%~3.64%；实验室间相对标准偏差为 2.89%；重复性限为 0.010mg/L；再现性限为 0.014mg/L。

10.1.2 6 家实验室对硫化物质量浓度为 0.500mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.48%~1.43%；实验室间相对标准偏差为 2.28%；重复性限为 0.012mg/L；再现性限为 0.017mg/L。

10.2 准确度

10.2.1 6 家实验室对硫化物质量浓度为 0.200mg/L 的有证标准样品进行测定，相对误差为 -5.21%~2.00%；相对误差最终值为 $(-0.79 \pm 5.88)\%$ 。

10.2.2 6 家实验室对硫化物质量浓度为 0.500mg/L 的有证标准样品进行测定，相对误差为

—2.34%~4.02%；相对误差最终值为 $(0.62 \pm 4.57)\%$ 。

10.2.3 6家实验室分别对地表水、地下水、饮用水和生活污水进行了加标回收率的测定。地表水样品加标回收率测试，加标回收率为94.7%~107%，加标回收率最终值为 $(99.8 \pm 8.0)\%$ ；地下水样品加标回收率测试，加标回收率为91.7%~104%，加标回收率最终值为 $(97.9 \pm 9.4)\%$ ；饮用水样品加标回收率测试，加标回收率为93.9%~111%，加标回收率最终值为 $(103 \pm 12.6)\%$ ；生活污水样品加标回收率测试，加标回收率为90.1%~110%，加标回收率最终值为 $(102 \pm 15.2)\%$ 。

11 废液处理

实验中产生的废液应集中收集、标识和保管，并委托有资质的单位处理。



附录 A
检出限、精密度和准确度数据表

表 A.1 方法检出限

实验室号	硫化物/(mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.002	0.006
2	0.013	0.052
3	0.012	0.048
4	0.005	0.020
5	0.005	0.020
6	0.001	0.004

表 A.2 方法精密度

实验室号	浓度(含量) 1			浓度(含量) 2		
	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%
1	0.204	0.003	1.44	0.493	0.007	1.43
2	0.190	0.003	1.75	0.488	0.005	1.13
3	0.202	0.002	1.10	0.509	0.004	0.83
4	0.198	0.007	3.64	0.520	0.003	0.51
5	0.194	0.001	0.28	0.502	0.003	0.67
6	0.204	0.003	1.54	0.506	0.002	0.48
实验室间	0.199	0.006	2.89	0.503	0.011	2.28
重复性限 r /(mg/L)	0.010			0.012		
再现性限 R /(mg/L)	0.014			0.017		

表 A.3 方法准确度(有证标准物质)

实验室号	样品 1		样品 2	
	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%
1	0.204	2.00	0.493	-1.40
2	0.190	-5.21	0.488	-2.34
3	0.202	0.79	0.509	1.80
4	0.198	-1.05	0.520	4.02
5	0.194	-3.21	0.502	0.46
6	0.204	1.94	0.506	1.20
$\overline{RE}/\%$	-0.79		0.62	
$S_{RE}/\%$	2.94		2.29	

表 A.4 方法准确度(加标回收测试)

实验室号	实际样品/%			
	地表水	地下水	饮用水	污废水
1	94.67	94.78	93.89	90.11
2	98.50	102.54	101.33	102.54
3	99.91	97.46	99.70	96.37
4	100.72	96.68	101.92	108.72
5	106.67	91.67	111.11	103.22
6	98.00	104.17	109.00	110.33
$\bar{P}$	99.75	97.88	102.83	101.88
$S_{\bar{P}}$	3.98	4.71	6.32	7.61

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
- [2] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则
- [3] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法（第四版）[M]. 北京：中国环境科学出版社，2002.

中华人民共和国水利行业标准

SL/T 788. 4—2019

第 4 部分

水质 阴离子表面活性剂的测定

Water quality—Determination of anionic surfactants

2019-11-06 发布

2020-02-06 实施

中华人民共和国水利部 发布

目 次

1 范围..... 35

2 规范性引用文件..... 35

3 方法原理..... 35

4 试剂与材料..... 35

5 仪器设备..... 36

6 样品..... 36

 6.1 样品采集..... 36

 6.2 样品保存..... 36

7 分析步骤..... 36

 7.1 样品干扰的消除 36

 7.1.1 盐类的消除 36

 7.1.2 硫化物的消除 37

 7.1.3 钙镁的干扰 37

 7.2 仪器条件..... 37

 7.2.1 仪器调试 37

 7.2.2 灵敏度和噪音检查 37

 7.3 标准曲线绘制 37

 7.4 样品分析..... 37

 7.5 注意事项..... 37

8 实验数据处理..... 37

 8.1 结果计算..... 37

 8.2 结果表示..... 38

9 质量保证与控制..... 38

 9.1 质量保证..... 38

 9.2 质量控制..... 38

10 精密度和准确度 38

 10.1 精密度 38

 10.2 准确度 39

11 废液处理 39

附录 A 检出限、精密度和准确度数据表 40

参考文献 41

水质 阴离子表面活性剂的测定

警告：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用防护设备，如通风厨、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本部分规定了采用连续流动分析仪测定水中阴离子表面活性剂的方法。

本部分适用于地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水中阴离子表面活性剂的测定。

当检测光程为 50mm 时，水中阴离子表面活性剂的方法检出限为 0.010mg/L，测定范围为 0.040~1.00mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

注 1：阴离子表面活性剂别名阴离子洗涤剂、阴离子合成洗涤剂、专有组分表面活性剂、异辛基硫酸盐等，是一种混合物，主要成分是烷基苯磺酸钠，还有一些增净剂、漂白剂、荧光增白剂、抗腐蚀剂、泡沫调节剂、酶等辅助成分。烷基苯磺酸钠不是单一的化合物，可能包括具有不同链长和异构体的几种或全部有关的 26 种化合物。使用最广泛的阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸钠。

注 2：本方法采用十二烷基苯磺酸钠（LAS）作为标准物质。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3 方法原理

在水溶液中，阴离子表面活性剂和亚甲蓝反应生成蓝色的盐类，统称为亚甲蓝活性物质（MBAS），该化合物被萃取到氯仿中并由相分离器分离，之后氯仿相经过干扰物质去除后在第二个相分离器中被再次分离。其色度与浓度成正比，在 650/660nm 处测量其信号值。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。

4.1 实验室用水为二级以上纯水，有另行规定的除外。

4.2 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{g/mL}$ ，优级纯。

4.3 氯仿（ CHCl_3 ）：使用前用超声波除气 30min。

4.4 亚甲蓝（ $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.5 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。

4.6 四硼酸钠（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）：优级纯。

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

4.8 十二烷基苯磺酸钠（LAS）。

4.9 硼酸盐溶液：溶解 15.83g 四硼酸钠（4.6）和 3.3g 氢氧化钠（4.5）溶于 800mL 纯水（4.1）中，定容至 1000mL，溶液稳定使用 1 周。

4.10 亚甲蓝溶液（0.20%）：溶解 0.20g 亚甲蓝（4.4）在 100mL 纯水（4.1）中，定容并混匀。超

声溶解 10min, 放置 24h 后使用。必要时用氯仿 (4.3) 进行洗涤, 弃去用过的氯仿并用新的氯仿反复洗涤, 直至氯仿层中没有蓝色或红色为止, 然后用玻璃纤维滤纸 (0.45 μ m) 过滤洗涤过的试剂。

4.11 碱性亚甲蓝: 将 100mL 硼酸盐溶液 (4.9) 与 100mL 无水乙醇混匀, 再加入 35mL 亚甲蓝溶液 (4.10), 纯水 (4.1) 定容至 1000mL, 震荡 1h。溶液稳定使用 1 周。

4.12 酸性亚甲蓝: 将无水乙醇 (4.7) 100mL 溶于 800mL 纯水 (4.1), 缓慢加入浓硫酸 H_2SO_4 (4.2) 1mL 混匀, 再加入亚甲蓝溶液 (4.10) 12.5mL, 纯水 (4.1) 定容至 1000mL, 震荡 1h。溶液稳定使用 1 周。

4.13 十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准储备溶液: 称取 0.100g LAS (4.8) 溶于约 50mL 纯水 (4.1) 中, 转移至 100mL 容量瓶中, 纯水 (4.1) 定容并混匀。每毫升含 1.00mg LAS。保存于 4℃ 冰箱中, 每周新制或购买市售的有证标准物质。

4.14 十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准使用液: 准确吸取 10.00mL 十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 标准储备溶液 (4.13), 用纯水 (4.1) 定容至 1000mL, 此溶液浓度 10.0mg/L。每天新制。

4.15 甲醛 V/V (HCHO): 40%, 分析纯。

5 仪器设备

5.1 一般实验室常用仪器和设备, 分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

5.2 连续流动分析仪: 自动进样器, 由多道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈等组成的化学分析单元 (即化学反应模块), 检测单元, 数据处理单元。检测单元应配备 10~50mm 比色池, 阴离子表面活性剂配备 660nm 滤光片。

5.3 pH 计: 精度为 0.01。

5.4 天平: 精度为 0.0001g。

5.5 超声波清洗仪: 超声频率 40kHz, 超声功率 500W。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 备用器皿: 采样前, 用纯水 (4.1) 清洗所有接触样品的器皿。

6.1.2 管道水采样: 打开管道放水阀缓慢放水至水温及流速稳定, 进行采样。

6.1.3 开放水体采样: 用干净的采样器从有代表性的区域中采样, 沿瓶壁小心地将样品转移到采样瓶中。

6.1.4 每批样品应有一个现场空白。

6.1.5 水样采集其他注意事项应符合 SL 219 的规定。

6.2 样品保存

6.2.1 样品采集后迅速放在 4℃ 低温保存。

6.2.2 测定阴离子表面活性剂的样品采集后应在 24h 内进行测定。当保存时间超过 24h, 则应加入水样体积 1% 的 40% 甲醛溶液 (4.15), 此方法可保存 4~8 天。

7 分析步骤

7.1 样品干扰的消除

7.1.1 盐类的消除

有机硫酸盐、磺酸盐可采用气提萃取法去除干扰; 季铵盐类等阳离子化合物可采用阳离子交换树脂去除干扰。

注：有机硫酸盐、磺酸盐对本法产生正干扰；季铵盐类等阳离子化合物和蛋白质能与表面活性物质作用，生成稳定的络合物而不与亚甲蓝反应，造成负干扰。

7.1.2 硫化物的消除

将该样品调至碱性，滴加过氧化氢，去除干扰。

注：污水中的硫化物能与亚甲蓝反应，生成无色的还原物而消耗亚甲蓝试剂，造成正干扰。

7.1.3 钙镁的干扰

若钙镁离子浓度对检测有影响时，用焦磷酸钠掩蔽钙镁离子或用内标法进行测定。

注：钙镁离子对于本方法产生负干扰。

7.2 仪器条件

7.2.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、调试仪器。开机后，先用无水乙醇（4.7）或纯水（4.1）代替试剂，检查分析流路的密闭性和液体流动的顺畅性，如检查试剂吸取是否正常、气泡间隔是否均匀等。仪器运行正常后，先将泵管放入氯仿（4.3）中，带管路充满后，将泵管依次放入碱性亚甲蓝（4.11）、酸性亚甲蓝（4.12）中，待基线稳定后即可进行测试。

7.2.2 灵敏度和噪音检查

与基线信号值相比，标准系列最低浓度点信号值（相对峰高）应不低于3%，且信号值（相对峰高）与噪音（相对峰高）比值应不低于10:1。

7.3 标准曲线绘制

吸取适量十二烷基苯磺酸钠（LAS）标准使用液（4.14），制备10个浓度点分别为0.000mg/L、0.040mg/L、0.060mg/L、0.080mg/L、0.100mg/L、0.200mg/L、0.400mg/L、0.600mg/L、0.800mg/L和1.00mg/L的标准曲线。

7.4 样品分析

调整仪器使其进入可测试状态，将样品编号或名称输入样品列表，并设置曲线重校点和清洗点，每10个样品应重校一次。然后将无色、澄清、无干扰的样品或经消除干扰后的待测样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上，按照与绘制标准曲线相同的条件，进行样品的测定。若样品含量超出标准曲线线性范围，则应稀释后进样。

7.5 注意事项

7.5.1 不同型号连续流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

7.5.2 开机前检查泵管连接是否正确。

7.5.3 定期检查蠕动泵管是否老化，如老化应更换新泵管。

8 实验数据处理

8.1 结果计算

样品中阴离子表面活性剂的浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中：

- ρ ——样品中阴离子表面活性剂的浓度，mg/L；
- y ——测定信号值（峰高）；
- a ——标准曲线方程的截距；
- b ——标准曲线方程的斜率；
- f ——稀释倍数。

8.2 结果表示

当测定结果大于等于 1.00mg/L 时，结果保留 3 位有效数字；当测定结果小于 1.00mg/L 时，结果保留小数点后 3 位。

9 质量保证与控制

9.1 质量保证

采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染，消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

9.2 质量控制

9.2.1 实验室质量控制应在实验室例行检测中进行现场空白、实验室试剂空白分析，空白分析应采用平行双样测定。

9.2.2 空白检验要求如下：

- a) 现场空白：每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到污染。即按样品采集的步骤、采用相同的装置和试剂进行现场采集，随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与样品一致。现场空白分析值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新采样。
- b) 实验室试剂空白：在样品分析前，应进行空白试验，测定不少于两个实验室空白，用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在，空白试验测定值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新进行空白试验，直至合格之后才能测定样品。

9.2.3 标准曲线有效性检查要求如下：

- a) 每批样品分析均应绘制标准曲线，标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- b) 每隔 10 个样品应用标准曲线的中间浓度点溶液进行校准核查并重新校准，其信号值（相对峰高）与标准曲线中该浓度点的信号值（相对峰高）相比，相对偏差应 $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 6 家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为 0.100mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 1.61%~6.09%；实验室间相对标准偏差为 6.29%；重复性限为 0.011mg/L；再现性限为 0.015mg/L。

10.1.2 6 家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为 0.500mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.55%~2.43%；实验室间相对标准偏差为 1.10%；重复性限为 0.020mg/L；再现性限为 0.027mg/L。

10.2 准确度

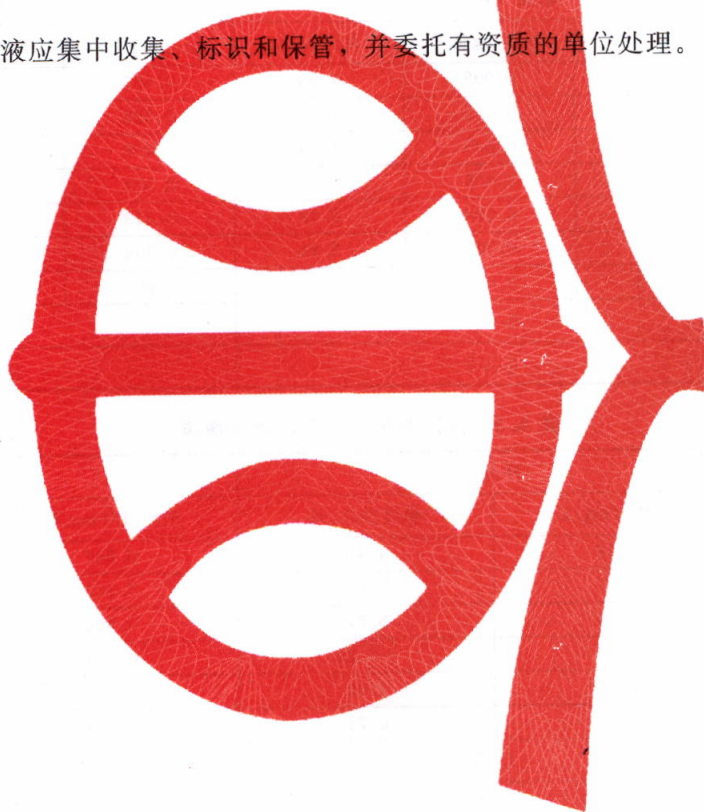
10.2.1 6家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为0.100mg/L的有证标准样品进行测定，相对误差为-7.29%~6.57%；相对误差最终值为 $(1.38 \pm 9.91)\%$ 。

10.2.2 6家实验室对阴离子表面活性剂质量浓度为0.500mg/L的有证标准样品进行测定，相对误差为-0.85%~2.51%；相对误差最终值为 $(0.88 \pm 2.19)\%$ 。

10.2.3 6家实验室分别对地表水、地下水、饮用水和生活污水进行了加标回收率的测定。地表水样品加标回收率测试，加标回收率为91.6%~98.2%，加标回收率最终值为 $(95.4 \pm 5.6)\%$ ；地下水样品加标回收率测试，加标回收率为90.4%~110%，加标回收率最终值为 $(98.4 \pm 15.1)\%$ ；饮用水样品加标回收率测试，加标回收率为95.7%~102%，加标回收率最终值为 $(98.8 \pm 4.4)\%$ ；生活污水样品加标回收率测试，加标回收率为88.2%~105%，加标回收率最终值为 $(96.6 \pm 14.6)\%$ 。

11 废液处理

实验中产生的废液应集中收集、标识和保管，并委托有资质的单位处理。



附录 A
检出限、精密度和准确度数据表

表 A.1 方法 检 出 限

实验室号	阴离子表面活性剂/(mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.002	0.008
2	0.007	0.028
3	0.006	0.023
4	0.008	0.032
5	0.002	0.008
6	0.007	0.028

表 A.2 方法 精 密 度

实验室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2		
	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%
1	0.112	0.002	1.93	0.507	0.004	0.76
2	0.107	0.002	1.61	0.503	0.003	0.55
3	0.106	0.005	4.85	0.496	0.012	2.43
4	0.093	0.006	6.09	0.504	0.006	1.10
5	0.101	0.002	1.98	0.513	0.004	0.77
6	0.101	0.003	2.84	0.504	0.006	1.22
实验室间	0.103	0.007	6.29	0.505	0.006	1.1
重复性限 r /(mg/L)	0.011			0.020		
再现性限 R /(mg/L)	0.015			0.027		

表 A.3 方法准确度（有证标准物质）

实验室号	样品 1		样品 2	
	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%
1	0.112	1.43	0.507	1.34
2	0.107	6.57	0.503	0.54
3	0.106	5.87	0.496	-0.85
4	0.093	-7.29	0.504	0.83
5	0.101	1.00	0.513	2.51
6	0.101	0.71	0.504	0.89
$\overline{RE}/\%$	1.38		0.88	
$S_{\overline{RE}}/\%$	4.96		1.09	

表 A.4 方法准确度（加标回收测试）

实验室号	实际样品/%			
	地表水	地下水	饮用水	污水废水
1	98.17	109.67	98.33	88.17
2	91.61	90.77	95.70	90.10
3	95.43	95.53	97.09	105.36
4	92.50	101.59	101.57	98.89
5	96.67	90.37	100.67	92.96
6	98.00	102.50	99.45	104.22
$\bar{P}$	95.40	98.41	98.80	96.62
$S_{\bar{P}}$	2.79	7.55	2.21	7.30

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
- [2] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则
- [3] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法
- [4] ISO 16265—2009 Water quality-Determination of the methylene blue active substances (MBAS) index-Method using continuous flow analysis (CFA).
- [5] GB 7494—1987 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

ICS 13. 060
Z 16

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL/T 788. 5—2019

第 5 部分

水质 六价铬的测定

Water quality—Determination of chromium (VI)

2019-11-06 发布

2020-02-06 实施

中华人民共和国水利部 发布

目 次

1 范围..... 45

2 规范性引用文件..... 45

3 方法原理..... 45

4 试剂与材料..... 45

5 仪器设备..... 46

6 样品..... 46

 6.1 样品采集..... 46

 6.2 样品保存..... 46

7 分析步骤..... 47

 7.1 样品干扰的消除..... 47

 7.1.1 氧化剂的消除..... 47

 7.1.2 浊度的消除..... 47

 7.1.3 色度的消除..... 47

 7.2 仪器条件..... 47

 7.2.1 仪器调试..... 47

 7.2.2 试剂空白检查..... 47

 7.2.3 灵敏度和噪音检查..... 47

 7.3 标准曲线绘制..... 48

 7.4 样品分析..... 48

 7.5 注意事项..... 48

8 实验数据处理..... 48

 8.1 结果计算..... 48

 8.2 结果表示..... 48

9 质量保证与控制..... 48

 9.1 质量保证..... 48

 9.2 质量控制..... 48

10 精密度和准确度..... 49

 10.1 精密度..... 49

 10.2 准确度..... 49

11 废液处理..... 49

附录 A 检出限、精密度和准确度数据表..... 50

参考文献..... 51

水质 六价铬的测定

警告：实验中所用部分试剂为有害物质，操作时应按规定使用防护设备，如通风厨、防护服、抗溶剂手套等，减少实验人员与这些化合物的接触。

1 范围

本部分规定了采用连续流动分析仪测定水中六价铬的方法。

本部分适用于地表水、地下水、饮用水、生活污水和工业废水中六价铬的测定。

当检测光程为 10mm 时，水中六价铬的检出限为 0.001mg/L（以 Cr 计），测定范围为 0.004～0.100mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SL 219 水环境监测规范

SL/Z 390 水环境监测实验室安全技术导则

3 方法原理

在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物，于波长 550nm 处测量其信号值。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。

4.1 实验室用水为二级以上纯水，有另行规定的除外。

4.2 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{g/mL}$ ，优级纯。

4.3 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.69\text{g/mL}$ ，优级纯。

4.4 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。

4.5 硫酸锌（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.6 异丙醇（ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ）。

4.7 二苯碳酰二肼（ $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ）。

4.8 十二烷基聚乙二醇醚（ $\text{C}_{58}\text{H}_{118}\text{O}_{24}$ ）。

4.9 重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）：优级纯。

4.10 高锰酸钾（ KMnO_4 ）：优级纯。

4.11 尿素〔 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 〕。

4.12 亚硝酸钠（ NaNO_2 ）。

4.13 氢氧化钠溶液（2%）：称取 20g 氢氧化钠（4.4）溶解于 1000mL 纯水（4.1）中。

4.14 硫酸溶液：小心地将 200mL 硫酸（4.2）缓慢加入到 200mL 纯水（4.1）中，混匀。

4.15 磷酸溶液：将 200mL 磷酸（4.3）加入到 200mL 纯水（4.1）中，混匀。

4.16 高锰酸钾溶液（40g/L）：称取 4.0g 高锰酸钾（4.10），在加热和搅拌下溶于纯水（4.1）并稀释至 100mL。

4.17 尿素溶液（200g/L）：称取 20g 尿素（4.11）溶于纯水（4.1）并稀释至 100mL。

4.18 亚硝酸钠溶液 (20g/L):称取 2.0g 亚硝酸钠 (4.12) 溶于纯水 (4.1) 并稀释至 100mL。

4.19 氢氧化锌共沉淀剂:称取 8.0g 硫酸锌 (4.5) 溶解于纯水 (4.1) 中并稀释至 100mL, 再称取 2.4g 氢氧化钠 (4.4) 溶解于 120mL 纯水 (4.1) 中, 将硫酸锌溶液和氢氧化钠溶液混合摇匀。该溶液使用前应摇匀。

4.20 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (30%):称取 30g 十二烷基聚乙二醇醚 (4.8) 溶于 100mL 纯水 (4.1) 中, 可超声或稍加热溶解。

4.21 显色剂:小心地将 80mL 浓硫酸 (4.2) 加入到 720mL 纯水 (4.1) 中并冷却至室温。称取 0.40g 二苯碳酰二肼 (4.7) 于 1000mL 容量瓶中, 加入 200mL 异丙醇 (4.6), 超声溶解, 再将冷却后的硫酸溶液倒入容量瓶中, 用纯水 (4.1) 定容。加入 0.5mL 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (4.20), 小心混匀。如溶液有浑浊或沉淀, 可在加入十二烷基聚乙二醇醚溶液之前用滤纸或滤膜过滤。该溶液在 4℃ 下可保存一个月。

4.22 背景扣除试剂:小心地将 80mL 浓硫酸 (4.2) 加入到 720mL 纯水 (4.1) 中并冷却至室温。量取 200mL 异丙醇 (4.6) 倒入 1000mL 容量瓶中, 再将冷却后的硫酸溶液倒入容量瓶中, 用纯水 (4.1) 定容。加入 0.5mL 十二烷基聚乙二醇醚溶液 (4.20), 小心混匀。

4.23 六价铬标准贮备液 (100mg/L):称取 0.2829g 经 110℃ 烘干 2h 的重铬酸钾 (4.9), 用纯水 (4.1) 溶解后转移入 1000mL 容量瓶中, 用纯水 (4.1) 定容并混匀。

4.24 六价铬标准使用液 (1.0mg/L):移取 10.00mL 六价铬标准贮备液 (4.23) 于 1000mL 容量瓶中, 用纯水 (4.1) 定容并混匀。

5 仪器设备

5.1 一般实验室常用仪器和设备,分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

5.2 连续流动分析仪:自动进样器, 由多道蠕动泵、歧管、泵管、混合反应圈等组成的化学分析单元 (即化学反应模块), 检测单元, 数据处理单元。检测单元应配备 10~50mm 比色池, 550nm 滤光片。

5.3 pH 计:精度为 0.01。

5.4 天平:精度为 0.0001g。

5.5 超声波清洗仪:超声频率 40kHz, 超声功率 500W。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 备用器皿:采样前, 用纯水 (4.1) 清洗所有接触样品的器皿。

6.1.2 管道水采样:打开管道放水阀缓慢放水至水温及流速稳定, 进行采样。

6.1.3 开放水体采样:用干净的采样器从有代表性的区域中采样, 沿瓶壁小心地将样品转移到采样瓶中。

6.1.4 每批样品应有一个现场空白。

6.1.5 水样采集其他注意事项应符合 SL 219 的规定。

6.2 样品保存

6.2.1 样品采集后应在 4℃ 左右低温保存。

6.2.2 测定六价铬的样品应用内壁光洁的棕色玻璃瓶保存, 并用氢氧化钠溶液 (4.13) 调节 pH 值至 8 左右。样品保存时间最长不超过 24h。

7 分析步骤

7.1 样品干扰的消除

7.1.1 氧化剂的消除

取适量样品（六价铬含量小于 $5\mu\text{g}$ ）于50mL比色管中，用纯水（4.1）稀释至40mL左右，加入0.5mL硫酸溶液（4.14）、0.5mL磷酸溶液（4.15）、1.0mL尿素溶液（4.17），摇匀，逐滴加入1mL亚硝酸亚溶液（4.18），边加边摇，以除去由过量的亚硝酸钠与尿素反应生成的气泡，带气泡除尽后，用纯水（4.1）定容至标线，混匀后测定。

7.1.2 浊度的消除

可用微膜过滤法、沉淀分离法消除浊度干扰，具体方法如下：

- a) 微膜过滤法：用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜将样品过滤后再测定。
- b) 沉淀分离法：取100mL样品于250mL锥形瓶中，滴加氢氧化钠溶液（4.13），调节pH值为7~8，边振摇锥形瓶边滴加氢氧化锌共沉淀剂（4.19）至溶液pH值为8~9，静置片刻，取上清液或过滤后测定。
- c) 酸性高锰酸钾氧化法：当样品经沉淀分离法处理后仍含有有机物干扰测定时，可用酸性高锰酸钾氧化法破坏有机物后再测定。取50.0mL经沉淀分离法处理后的滤液于150mL锥形瓶中，加入几粒玻璃珠，加入0.5mL硫酸溶液（4.14），0.5mL磷酸溶液（4.15），摇匀。加入2滴高锰酸钾溶液（4.16），若紫红色消退，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。取下稍冷，用定量中速滤纸过滤，用纯水（4.1）洗涤数次，合并滤液和洗涤液至50mL比色管中，加入1mL尿素溶液（4.17），摇匀，用滴管滴加亚硝酸钠溶液（4.18），每加一滴后应充分摇匀，至高锰酸钾的紫红色刚好褪去。稍停片刻，待溶液内气泡逸尽，用纯水（4.1）定容后测定。

7.1.3 色度的消除

可用本部分7.1.2的b)沉淀分离法消除色度的干扰。

7.2 仪器条件

7.2.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、调试仪器。开机后，先用纯水代替试剂，检查分析流路的密闭性和液体流动的顺畅性，如检查试剂吸取是否正常、气泡间隔是否均匀等。仪器运行正常后开始泵入显色剂（4.21），待基线稳定后即可进行测试。

7.2.2 试剂空白检查

按仪器调试7.2.1条的步骤将仪器调试至基线稳定，记录基线信号值。将显色剂管路泵入的显色剂改为背景扣除试剂（4.22），等待基线再次稳定，记录基线信号值。与之前的基线信号值相比，再次稳定的基线信号值下降若超过1%，则显色剂或纯水可能受污染。重新配制显色剂或更换纯水重复本检查，直至基线信号值下降至小于1%方可进行测定。

7.2.3 灵敏度和噪音检查

与基线信号值相比，标准系列最低浓度点信号值（相对峰高）应不低于3%，且信号值（相对峰

高)与噪音(相对峰高)比值应不低于 10:1。

7.3 标准曲线绘制

吸取适量六价铬标准使用液(4.24),制备 10 个浓度点分别为 0.000mg/L、0.004mg/L、0.006mg/L、0.008mg/L、0.010mg/L、0.020mg/L、0.040mg/L、0.060mg/L、0.080mg/L 和 0.100mg/L 的标准曲线。

7.4 样品分析

调整仪器使其进入可测试状态,将样品编号或名称输入样品列表,并设置曲线重校点和清洗点,每 10 个样品应重校一次。然后将无色澄清、无干扰的样品或经消除干扰后的待测样品放入样品列表中所对应的自动进样器位置上,按照与绘制标准曲线相同的条件,进行样品的测定。若样品含量超出标准曲线线性范围,则应稀释后进样。

7.5 注意事项

- 7.5.1 不同型号连续流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。
- 7.5.2 样品连接管路应用聚乙烯材质。
- 7.5.3 样品测定结束后应用纯水冲洗所有管路 30min 以上。
- 7.5.4 系统每周用 0.5mol/L 氢氧化钾溶液冲洗 30min,然后用纯水冲洗 30min。
- 7.5.5 每次分析前应检查蠕动泵管是否老化,如老化则更换新泵管。
- 7.5.6 样品如果有超过 0.1mm 粒径的固体颗粒,则应经微膜过滤后测定。

8 实验数据处理

8.1 结果计算

样品中六价铬的浓度按照公式(1)进行计算:

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中:

- ρ ——样品中六价铬的浓度,以 Cr 计,mg/L;
- y ——测定信号值(峰高);
- a ——标准曲线方程的截距;
- b ——标准曲线方程的斜率;
- f ——稀释倍数。

8.2 结果表示

当测定结果大于等于 1.00mg/L 时,结果保留 3 位有效数字;当测定结果小于 1.00mg/L 时,结果保留到小数点后 3 位。

9 质量保证与控制

9.1 质量保证

采用现场空白及实验室试剂空白控制实验过程中的污染,消除试剂、玻璃器皿和仪器中残留的污染物干扰待测物的测定。

9.2 质量控制

9.2.1 实验室质量控制应在实验室例行检测中进行现场空白、实验室试剂空白分析，空白分析应采用平行双样测定。

9.2.2 空白检验要求如下：

- a) 现场空白：每批样品应有一个现场空白，以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到污染。即按样品采集的步骤、采用相同的装置和试剂进行现场采集，随样品一起运回实验室，运送、保存及分析方法与样品一致。现场空白分析值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新采样。
- b) 实验室试剂空白：在样品分析前，应进行空白试验，测定不少于两个实验室空白，用于检查待测物或其他干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在，空白试验测定值应低于方法检出限。如果测定结果表明有不可忽略的污染，应查明污染源并进行消除，重新进行空白试验，直至合格之后才能测定样品。

9.2.3 标准曲线有效性检查要求如下：

- a) 每批样品分析均应绘制标准曲线，标准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。
- b) 每隔 10 个样品应用标准曲线的中间浓度点溶液进行校准核查并重新校准，其信号值（相对峰高）与标准曲线中该浓度点的信号值（相对峰高）相比，相对偏差应 $\leq 5\%$ ，否则应重新绘制标准曲线。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 6 家实验室对六价铬质量浓度为 0.010mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.24%~3.83%；实验室间相对标准偏差为 2.13%；重复性限为 0.0006mg/L；再现性限为 0.0008mg/L。

10.1.2 6 家实验室对六价铬质量浓度为 0.050mg/L 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差为 0.31%~1.38%；实验室间相对标准偏差为 1.20%；重复性限为 0.0013mg/L；再现性限为 0.0019mg/L。

10.2 准确度

10.2.1 6 家实验室对六价铬质量浓度为 0.010mg/L 的有证标准样品进行测定，相对误差为 -1.43%~4.57%；相对误差最终值为 $(1.14 \pm 4.41)\%$ 。

10.2.2 6 家实验室对六价铬质量浓度为 0.050mg/L 的有证标准物样品进行测定，相对误差为 -0.83%~2.83%；相对误差最终值为 $(0.70 \pm 2.39)\%$ 。

10.2.3 6 家实验室分别对地表水、地下水、饮用水和生活污水进行了加标回收率的测定。地表水样品加标回收率测试，加标回收率为 93.9%~100%，加标回收率最终值为 $(97.1 \pm 4.2)\%$ ；地下水样品加标回收率测试，加标回收率为 88.9%~102%，加标回收率最终值为 $(96.8 \pm 9.6)\%$ ；饮用水样品加标回收率测试，加标回收率为 96.3%~101%，加标回收率最终值为 $(98.9 \pm 3.3)\%$ ；生活污水样品加标回收率测试，加标回收率为 91.6%~104%，加标回收率最终值为 $(98.0 \pm 8.5)\%$ 。

11 废液处理

实验中产生的废液应集中收集、标识和保管，并委托有资质的单位处理。

附录 A
检出限、精密度和准确度数据表

表 A.1 方法 检 出 限

实验室号	六价铬/(mg/L)	
	检出限	测定下限
1	0.0004	0.0016
2	0.0004	0.0016
3	0.0005	0.0020
4	0.0010	0.0040
5	0.0010	0.0040
6	0.0009	0.0036

表 A.2 方法 精 密 度

实验室号	浓度（含量）1			浓度（含量）2		
	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%	$\bar{x}_i$ /(mg/L)	S_i /(mg/L)	RSD_i /%
1	0.0105	0.0001	1.34	0.0496	0.0006	1.15
2	0.0103	0.0002	1.59	0.0514	0.0002	0.38
3	0.0100	0.0001	1.07	0.050	0.0006	1.19
4	0.0100	0.0004	3.83	0.050	0.0007	1.38
5	0.0100	0.0002	2.22	0.050	0.0002	0.31
6	0.0100	0.0000	0.24	0.050	0.0002	0.35
实验室间	0.0101	0.0002	2.13	0.0503	0.0006	1.20
重复性限 r /(mg/L)	0.0006			0.0013		
再现性限 R /(mg/L)	0.0008			0.0019		

表 A.3 方法准确度（有证标准物质）

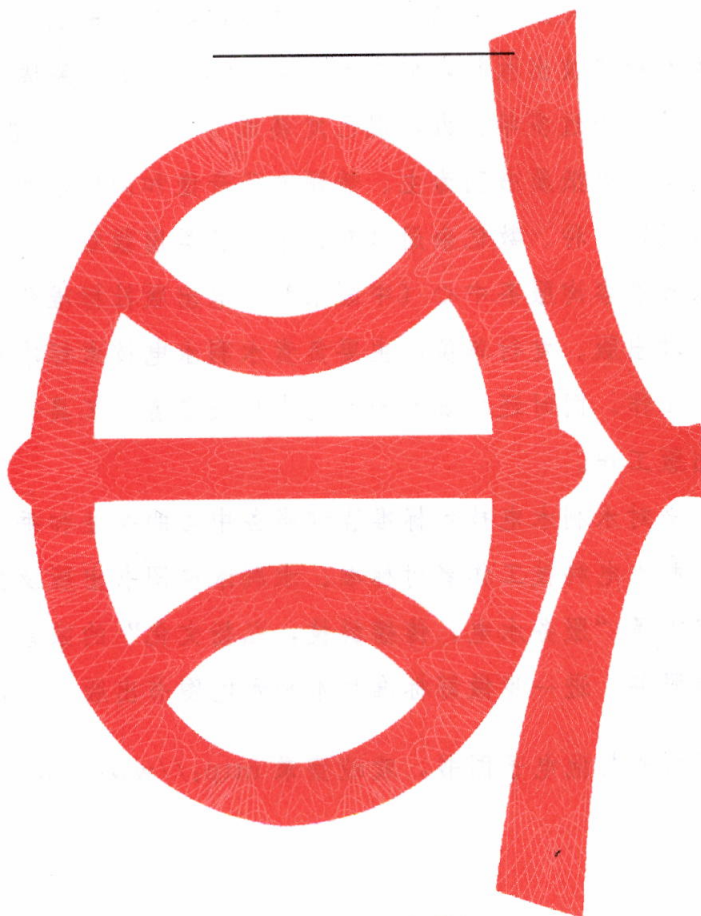
实验室号	样品 1		样品 2	
	平均值/(mg/L)	相对误差/%	平均值/(mg/L)	相对误差/%
1	0.0105	4.57	0.0496	-0.83
2	0.0103	3.00	0.0514	2.83
3	0.0103	0.14	0.0504	0.80
4	0.0100	-1.43	0.0500	0.29
5	0.0100	0.43	0.0503	0.69
6	0.0100	0.14	0.0500	0.41
$\overline{RE}/\%$	1.14		0.70	
$S_{\overline{RE}}/\%$	2.21		1.19	

表 A.4 方法准确度（加标回收测试）

实验室号	实际样品/%			
	地表水	地下水	饮用水	污废水
1	96.00	100.67	100.67	98.33
2	96.80	94.73	96.27	96.87
3	97.58	97.49	98.10	91.60
4	100.00	88.89	100.32	100.00
5	93.86	96.65	98.23	96.73
6	98.22	102.22	99.78	104.44
$\overline{P}$	97.08	96.78	98.90	98.00
$S_{\overline{P}}$	2.08	4.73	1.67	4.23

参 考 文 献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准
- [2] SL/Z 390—2007 水环境监测实验室安全技术导则
- [3] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法
- [4] ISO 23913: 2006 (E) 水质-铬(VI)的测定-流动分析(流动注射和连续流动)分光光度法
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.



水利水电技术标准咨询服务中心 简介

中国水利水电出版社标准化出版分社

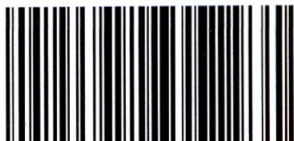
中国水利水电出版社，一个创新、进取、严谨、团结的文化团队，一家把握时代脉搏、紧跟科技步伐、关注社会热点、不断满足读者需求的出版机构。作为水利部直属的中央部委专业科技出版社，成立于1956年，1993年荣膺首批“全国优秀出版社”的光荣称号。经过多年努力，现已发展成为一家以水利电力专业为基础、兼顾其他学科和门类，以纸质书刊为主、兼顾电子音像和网络出版的综合性出版单位，迄今已经出版近四万种、数亿余册（套、盘）各类出版物。

水利水电技术标准咨询服务中心（中国水利水电出版社标准化出版分社）是水利部指定的行业标准出版、发行单位，主要负责水利水电技术标准及相关出版物的出版、宣贯、推广工作，同时还负责水利水电类科技专著、工具书、文集及相关职业培训教材编辑出版工作。

感谢读者多年来对水利水电技术标准咨询服务中心的关注和垂爱，中心全体人员真诚欢迎广大水利水电科技工作者对标准、水利水电图书出版及推广工作多提意见和建议，我们将秉承“服务水电，传播科技，弘扬文化”的宗旨，为您提供全方位的图书出版咨询服务，进一步做好标准和水利水电图书出版、发行及推广工作。

购买标准电子版或其他电子图书，欢迎登录 <http://www.shuizhishi.cn>，或扫描下方二维码。





155170.507

SL/T 788—2019

中华人民共和国水利行业标准
水质 总氮、挥发酚、硫化物、阴离子表面活性剂和
六价格的测定 连续流动分析——分光光度法
SL/T 788—2019

*

中国水利水电出版社出版发行
(北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038)
网址: www.waterpub.com.cn
E-mail: sales@waterpub.com.cn
电话: (010) 68367658 (营销中心)
北京科水图书销售中心 (零售)
电话: (010) 88383994、63202643、68545874
全国各地新华书店和相关出版物销售网点经售
清淤永业 (天津) 印刷有限公司印刷

*

210mm×297mm 16开本 3.5印张 108千字
2019年12月第1版 2019年12月第1次印刷

*

书号 155170·507

定价 46.00元

凡购买我社规程, 如有缺页、倒页、脱页的,
本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

水利水电技术标准
咨询服务中心



微信二维码, 扫一扫
信息更多、服务更快

销售分类: 水文/材料与试验