ICS 13.060
CCS C 51

中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.7—2023
代替 GB/T 5750.7—2006

生活饮用水标准检验方法
第 7 部分:有机物综合指标

Standard examination methods for drinking water—
Part 7:Aggregate organic indices

2023-03-17 发布　　2023-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

目　　次

前言 …… Ⅲ
引言 …… Ⅳ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　高锰酸盐指数(以 O_2 计) …… 1
5　生化需氧量(BOD_5) …… 9
6　石油 …… 12
7　总有机碳 …… 18

前　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的第7部分。GB/T 5750已经发布了以下部分：

——第1部分：总则；
——第2部分：水样的采集与保存；
——第3部分：水质分析质量控制；
——第4部分：感官性状和物理指标；
——第5部分：无机非金属指标；
——第6部分：金属和类金属指标；
——第7部分：有机物综合指标；
——第8部分：有机物指标；
——第9部分：农药指标；
——第10部分：消毒副产物指标；
——第11部分：消毒剂指标；
——第12部分：微生物指标；
——第13部分：放射性指标。

本文件代替GB/T 5750.7—2006《生活饮用水标准检验方法　有机物综合指标》，与GB/T 5750.7—2006相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）　增加了“术语和定义”（见第3章）；

b）　增加了3个检验方法（见4.3、4.4、7.2）；

c）　将指标“耗氧量”更改为“高锰酸盐指数（以O_2计）”（见第4章，2006年版的第1章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国国家卫生健康委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、湖北省疾病预防控制中心、无锡市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、赵灿、韩嘉艺、岳银玲、唐琳、朱英、刘文卫、孔芳、罗嵩、周小新。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布为GB/T 5750—1985，2006年第一次修订为GB/T 5750.7—2006；
——本次为第二次修订。

引　言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是 GB 5749 的重要技术支撑，为贯彻实施 GB 5749、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法。

GB/T 5750 由 13 个部分构成。

——第 1 部分：总则。目的在于提供水质检验的基本原则和要求。

——第 2 部分：水样的采集与保存。目的在于提供水样采集、保存、管理、运输和采样质量控制的基本原则、措施和要求。

——第 3 部分：水质分析质量控制。目的在于提供水质检验检测实验室质量控制要求与方法。

——第 4 部分：感官性状和物理指标。目的在于提供感官性状和物理指标的相应检验方法。

——第 5 部分：无机非金属指标。目的在于提供无机非金属指标的相应检验方法。

——第 6 部分：金属和类金属指标。目的在于提供金属和类金属指标的相应检验方法。

——第 7 部分：有机物综合指标。目的在于提供有机物综合指标的相应检验方法。

——第 8 部分：有机物指标。目的在于提供有机物指标的相应检验方法。

——第 9 部分：农药指标。目的在于提供农药指标的相应检验方法。

——第 10 部分：消毒副产物指标。目的在于提供消毒副产物指标的相应检验方法。

——第 11 部分：消毒剂指标。目的在于提供消毒剂指标的相应检验方法。

——第 12 部分：微生物指标。目的在于提供微生物指标的相应检验方法。

——第 13 部分：放射性指标。目的在于提供放射性指标的相应检验方法。

生活饮用水标准检验方法
第7部分:有机物综合指标

1 范围

本文件描述了生活饮用水中高锰酸盐指数(以 O_2 计)、石油、总有机碳的测定方法和水源水中高锰酸盐指数(以 O_2 计)、生化需氧量(BOD_5)、石油、总有机碳的测定方法。

本文件适用于生活饮用水和(或)水源水中有机物综合指标的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5750.1 生活饮用水标准检验方法 第1部分:总则

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 第3部分:水质分析质量控制

GB/T 5750.4—2023 生活饮用水标准检验方法 第4部分:感官性状和物理指标

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

GB/T 5750.1、GB/T 5750.3 界定的术语和定义适用于本文件。

4 高锰酸盐指数(以 O_2 计)

4.1 酸性高锰酸钾滴定法

4.1.1 最低检测质量浓度

本方法适用于氯化物质量浓度低于 300 mg/L(以 Cl^- 计)的生活饮用水及其水源水中高锰酸盐指数(以 O_2 计)的测定。本方法最低检测质量浓度(取 100 mL 水样时)为 0.05 mg/L(以 O_2 计),最高可测定高锰酸盐指数(以 O_2 计)质量浓度为 5.0 mg/L。

4.1.2 原理

高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质氧化,过量的高锰酸钾用草酸还原。根据高锰酸钾消耗量表示高锰酸盐指数(以 O_2 计)。

4.1.3 试剂

4.1.3.1 硫酸溶液(1+3):将 1 体积硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)在水浴冷却下缓缓加到 3 体积纯水中,煮

沸，滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

4.1.3.2　草酸钠标准储备溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)=0.100\ 0\ mol/L\right]$：称取 6.701 g 草酸钠，溶于少量纯水中，并于 1 000 mL 容量瓶中用纯水定容，置暗处保存。或使用有证标准物质。

4.1.3.3　高锰酸钾标准储备溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.100\ 0\ mol/L\right]$：称取 3.3 g 高锰酸钾，溶于少量纯水中，并稀释至 1 000 mL。煮沸 15 min，静置 2 周。然后用玻璃砂芯漏斗过滤至棕色瓶中，置暗处保存并按下述方法标定浓度。

a）　吸取 25.00 mL 草酸钠标准储备溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 75 mL 新煮沸放冷的纯水及 2.5 mL 硫酸（$\rho_{20}=1.84\ g/mL$）。

b）　迅速自滴定管中加入约 24 mL 高锰酸钾标准储备溶液，待褪色后加热至 65 ℃，再继续滴定呈微红色并保持 30 s 不褪。当滴定终了时，溶液温度不低于 55 ℃。记录高锰酸钾标准储备溶液用量。

高锰酸钾标准储备溶液的浓度计算见式(1)：

$$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=\frac{0.100\ 0\times 25.00}{V} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$——高锰酸钾标准储备溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——高锰酸钾标准储备溶液的用量，单位为毫升(mL)。

c）　校正高锰酸钾标准储备溶液的浓度$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)\right]$为 0.100 0 mol/L。

4.1.3.4　高锰酸钾标准使用溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.010\ 00\ mol/L\right]$：将高锰酸钾标准储备溶液准确稀释 10 倍。

4.1.3.5　草酸钠标准使用溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)=0.010\ 00\ mol/L\right]$：将草酸钠标准储备溶液准确稀释 10 倍。

4.1.4　仪器设备

4.1.4.1　电热恒温水浴锅：可调至 100 ℃。

4.1.4.2　锥形瓶：250 mL。

4.1.4.3　滴定管。

4.1.5　试验步骤

4.1.5.1　锥形瓶的预处理：向 250 mL 锥形瓶内加入 1 mL 硫酸溶液(1＋3)及少量高锰酸钾标准使用溶液。煮沸数分钟，取下锥形瓶用草酸钠标准使用溶液滴定至微红色，将溶液弃去。

4.1.5.2　吸取 100 mL 充分混匀的水样（若水样中有机物含量较高，可取适量水样以纯水稀释至 100 mL），置于上述处理过的锥形瓶中。加入 5 mL 硫酸溶液(1＋3)。用滴定管加入 10.00 mL 高锰酸钾标准使用溶液。

4.1.5.3　将锥形瓶放入沸腾的水浴中，放置 30 min。如加热过程中红色明显减退，将水样稀释重做。

4.1.5.4　取下锥形瓶，趁热加入 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液，充分振摇，使红色褪尽。

4.1.5.5　于白色背景上，自滴定管滴入高锰酸钾标准使用溶液，至溶液呈微红色即为终点。记录用量 V_1(mL)。

注：测定时如水样消耗的高锰酸钾标准使用溶液超过了加入量的一半，由于高锰酸钾标准使用溶液的浓度过低，影响了氧化能力，使测定结果偏低。遇此情况，取少量样品稀释后重做。

4.1.5.6 向滴定至终点的水样中，趁热(70 ℃～80 ℃)加入 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液。立即用高锰酸钾标准使用溶液滴定至微红色，记录用量 V_2(mL)。如高锰酸钾标准使用溶液浓度为准确的 0.010 00 mol/L，滴定时用量应为 10.00 mL，否则可求一校正系数(K)，计算见式(2)：

$$K=\frac{10}{V_2} \qquad \cdots\cdots(2)$$

4.1.5.7 如水样用纯水稀释，则另取 100 mL 纯水，同上述步骤滴定，记录高锰酸钾标准使用溶液消耗量 V_0(mL)。

4.1.6 试验数据处理

高锰酸盐指数(以 O_2 计)质量浓度的计算见式(3)：

$$\rho=\frac{[(10+V_1)\times K-10]\times c\times 8\times 1\,000}{100}=[(10+V_1)\times K-10]\times 0.8 \qquad \cdots\cdots(3)$$

如水样用纯水稀释，则采用式(4)计算水样的高锰酸盐指数(以 O_2 计)：

$$\rho=\frac{\{[(10+V_1)\times K-10]-[(10+V_0)\times K-10]R\}\times c\times 8\times 1\,000}{V_3} \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：

ρ ——高锰酸盐指数(以 O_2 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

R ——稀释水样时，纯水在 100 mL 体积内所占的比例值[例如：25 mL 水样用纯水稀释至 100 mL，则 $R=\frac{100-25}{100}=0.75$]；

c ——草酸钠标准使用溶液的浓度$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)=0.010\ 00\ mol/L\right]$；

8 ——与 1.00 mL 高锰酸钾标准使用溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=1.000\ mol/L\right]$相当的以毫克(mg)表示氧的质量；

V_3——水样体积，单位为毫升(mL)；

V_1，K，V_0 分别按步骤 4.1.5.5、4.1.5.6 和 4.1.5.7 的要求。

4.2 碱性高锰酸钾滴定法

4.2.1 最低检测质量浓度

本方法适用于氯化物质量浓度高于 300 mg/L(以 Cl^- 计)的生活饮用水及其水源水中高锰酸盐指数(以 O_2 计)的测定。本方法的最低检测质量浓度(取 100 mL 水样时)为 0.05 mg/L(以 O_2 计)，最高可测定高锰酸盐指数(以 O_2 计)质量浓度为 5.0 mg/L。

4.2.2 原理

高锰酸钾在碱性溶液中将还原性物质氧化，酸化后过量高锰酸钾用草酸钠溶液滴定。

4.2.3 试剂

4.2.3.1 氢氧化钠溶液(500 g/L)：称取 50 g 氢氧化钠(NaOH)，溶于纯水中，稀释至 100 mL。

4.2.3.2 其他试剂按 4.1.3.1、4.1.3.4 和 4.1.3.5 的要求。

4.2.4 仪器设备

按 4.1.4 的要求。

4.2.5 试验步骤

4.2.5.1 吸取 100 mL 水样于 250 mL 处理过的锥形瓶内(处理方法按 4.1.5.1 的要求),加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液(500 g/L)及 10.00 mL 高锰酸钾标准使用溶液。

4.2.5.2 于沸水浴中准确加热 30 min。

4.2.5.3 取下锥形瓶,趁热加入 5 mL 硫酸溶液(1+3)及 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液,振摇均匀至红色褪尽。

4.2.5.4 自滴定管滴加高锰酸钾标准使用溶液。至淡红色,即为终点。记录用量 V_1(mL)。

4.2.5.5 按 4.1.5.6 计算高锰酸钾标准使用溶液的校正系数。

4.2.5.6 如水样需纯水稀释后测定,按 4.1.5.7 计算 100 mL 纯水的高锰酸盐指数(以 O_2 计),记录高锰酸钾标准使用溶液消耗量 V_0(mL)。

4.2.6 试验数据处理

按 4.1.6 处理。

4.3 分光光度法

4.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.50 mg/L(以 O_2 计),最高可测定高锰酸盐指数(以 O_2 计)质量浓度为 5.0 mg/L。

水样中余氯达到 3.5 mg/L 时,本方法不适用。

4.3.2 原理

高锰酸钾在酸性环境中将水样中的还原性物质氧化,剩余的高锰酸钾则被硫酸亚铁铵还原,而过量的硫酸亚铁铵与指示剂邻菲罗啉生成稳定的橙色络合物,颜色的深浅程度与硫酸亚铁铵的剩余量成正比关系,测试波长为 510 nm,高锰酸盐指数(以 O_2 计)的质量浓度与吸光度成正比。

4.3.3 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.3.3.1 高锰酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.010\ 00\ mol/L\right]$:配制、标定、稀释方法按酸性高锰酸钾滴定法的要求。或使用有证标准物质。

4.3.3.2 硫酸亚铁铵标准溶液$\{c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=0.010\ 00\ mol/L\}$:在 900 mL 纯水中,缓慢加入 5.6 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL),搅拌均匀,冷却至室温。称取 3.921 g 硫酸亚铁铵六水合物,倒入冷却的硫酸溶液中,充分摇匀并使之溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中用纯水定容。用重铬酸钾标准溶液按下述方法标定浓度,此溶液可使用 1 个月。或使用有证标准物质。

吸取 100 mL 硫酸亚铁铵标准溶液,加入 10 mL 硫酸溶液(1+5)、5 mL 磷酸($\rho_{20}=1.69$ g/mL)和 2 mL 二苯胺磺酸钡溶液(1 g/L),用重铬酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.100\ 0\ mol/L\right]$滴定至紫色持续 30 s 不褪。硫酸亚铁铵标准溶液的浓度计算见式(5):

$$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]=\frac{c_1\times V_1}{V_2} \quad \cdots\cdots(5)$$

式中：

$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

c_1——重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——滴定硫酸亚铁铵标准溶液消耗的重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2——硫酸亚铁铵标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

4.3.3.3 邻菲罗啉溶液(1.374 g/L)：称取 1.374 g 一水合邻菲罗啉，加入 5 mL 95%乙醇，搅拌使之溶解，转移至 1 000 mL 容量瓶中用纯水定容。或购买商品化预制试剂。

4.3.3.4 硫酸溶液(1+3)：配制方法按 4.1.3.1 的要求。

4.3.3.5 高锰酸盐指数标准储备溶液：使用有证标准溶液，$\rho(COD_{Mn})=1\ 000$ mg/L。

4.3.3.6 高锰酸盐指数标准使用溶液：按说明稀释到 $\rho(COD_{Mn})=100$ mg/L。

4.3.4 仪器设备

4.3.4.1 高锰酸盐指数测定仪：

a) 恒温消解器：具备自动恒温加热、可设置消解温度和消解时间的功能；

b) 消解管：耐酸玻璃制成，耐高压(在 165 ℃下能承受 600 kPa 的压力)；

c) 分光光度计。

4.3.4.2 容量瓶：100 mL、1 000 mL。

4.3.5 试验步骤

4.3.5.1 水样的采集与保存

水样用洁净的玻璃瓶采集，尽快检测水样。若不能及时检测，可在每升水样中加 0.8 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)，0 ℃～4 ℃冷藏避光保存，24 h 内测定。

4.3.5.2 分析步骤

4.3.5.2.1 分别准确移取 0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 和 5.0 mL 高锰酸盐指数标准使用溶液($\rho=100$ mg/L)，加入到相应的 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度线，混匀。配制成 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L 的标准系列使用液。

4.3.5.2.2 取 2 mL 水样于消解管中，加入 0.1 mL 硫酸溶液(1+3)。

4.3.5.2.3 另取 7 支消解管，分别加入 0.1 mL 硫酸溶液(1+3)，再分别加入 2 mL 纯水和 2 mL 高锰酸盐指数标准系列使用液。

4.3.5.2.4 向水样消解管和另外 7 个消解管中分别加入 0.2 mL 高锰酸钾标准溶液，混合均匀。

4.3.5.2.5 将以上消解管置于已预热至 100 ℃的恒温消解器内开始自动加热，100 ℃加热消解 30 min。加热结束后，立即取出消解管，上下颠倒几次，放置在试管架上并迅速用流动的自来水降至室温，向以上消解管中加入 0.2 mL 硫酸亚铁铵标准溶液，混匀，再加入 5.0 mL 邻菲罗啉溶液，再混匀，等待反应 3 min。

4.3.5.2.6 在分光光度计中选择测量程序，设定波长为 510 nm，以纯水的消解管为参比，测量标准系列使用液消解管的吸光度值。

4.3.5.2.7 如水样用纯水稀释，以纯水的消解管为参比，读取吸光度值；若水样未经过稀释，直接用纯水作为参比，读取吸光度值。

4.3.5.2.8　以吸光度为纵坐标，高锰酸盐指数（以 O_2 计）质量浓度为横坐标，绘制标准曲线，从曲线上查出样品中高锰酸盐指数（以 O_2 计）的质量浓度。

4.3.5.2.9　样品质量浓度大于 5.0 mg/L 时需用纯水稀释，如水样用纯水稀释，则另取 2.0 mL 纯水作为空白样，同上述样品的消解、测定步骤一致。

4.3.6　试验数据处理

稀释水样的结果按式（6）计算：

$$\rho = \rho_1 \times f \qquad \cdots\cdots(6)$$

式中：

ρ ——水中高锰酸盐指数（以 O_2 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 ——由标准曲线得到的高锰酸盐指数（以 O_2 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

f ——稀释倍数。

4.3.7　精密度和准确度

6 家实验室分别对水源水和生活饮用水进行低、中、高三个浓度的 6 次加标回收试验，计算不同浓度水样中高锰酸盐指数（以 O_2 计）的相对标准偏差和加标回收率。其中，水源水相对标准偏差为 0.17%～2.9%，加标回收率为 90.5%～110%；生活饮用水相对标准偏差为 0.42%～2.7%，加标回收率为 92.0%～110%。对水质高锰酸盐指数标准物质（标准值分别为 2.13 mg/L、2.79 mg/L 和 2.98 mg/L）进行测定，6 家实验室测定值均在标称值范围内，与标准值的相对误差均小于 5%。

4.4　电位滴定法

4.4.1　最低检测质量浓度

本方法适用于氯化物质量浓度低于 300 mg/L（以 Cl^- 计）的生活饮用水及其水源水中高锰酸盐指数（以 O_2 计）的测定。本方法的最低检测质量浓度（取 100 mL 水样时）为 0.09 mg/L（以 O_2 计），最高可测定高锰酸盐指数（以 O_2 计）质量浓度为 5.0 mg/L。

4.4.2　原理

高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质氧化，过量的高锰酸钾用草酸钠还原。根据高锰酸钾消耗量表示高锰酸盐指数（以 O_2 计），通过滴定过程中电位滴定仪自动记录高锰酸钾体积变化曲线和一阶微分曲线，测量氧化还原反应所引起的电位突变确定滴定终点。

4.4.3　试剂

4.4.3.1　实验用水，符合 GB/T 6682 规定的一级水的要求。

4.4.3.2　硫酸（H_2SO_4，ρ_{20} = 1.84 g/mL）。

4.4.3.3　草酸钠（$Na_2C_2O_4$）：基准试剂。

4.4.3.4　高锰酸钾（$KMnO_4$）：优级纯。

4.4.3.5　硫酸溶液（1＋3）：将 1 体积硫酸在冰水浴冷却下缓缓加到 3 体积纯水中，轻轻搅拌后煮沸，滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

4.4.3.6　草酸钠标准储备溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right) = 0.100\ 0\ mol/L\right]$：称取 6.7 g（精确至 0.001 g）草酸钠，溶于少量纯水中，并于 1 000 mL 容量瓶中用纯水定容，置暗处保存。如称取 6.701 g 草酸钠，定容至 1 000 mL 容量瓶中，此时草酸钠标准储备溶液为 0.100 0 mol/L。或使用有证标准物质。

4.4.3.7　高锰酸钾标准储备溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.100\ 0\ mol/L\right]$：称取 3.3 g 高锰酸钾，溶于少量纯水中，并用纯水稀释至 1 000 mL。煮沸 15 min，静置 2 周。然后用玻璃砂芯漏斗过滤至棕色瓶中，置暗处保存并按下述方法标定浓度。或使用有证标准物质。

吸取 25.00 mL 草酸钠标准储备溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 75 mL 新煮沸放冷的纯水及 2.5 mL硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。迅速自滴定管中加入约 24 mL 高锰酸钾标准储备溶液，待褪色后加热至 65 ℃，再继续滴定呈微红色并保持 30 s 不褪。当滴定结束时，溶液温度不低于 55 ℃。记录高锰酸钾标准储备溶液用量。高锰酸钾标准储备溶液的浓度计算见式(7)：

$$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=\frac{c'\times 25}{V'} \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：

$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$——高锰酸钾标准储备溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

c'——草酸钠标准储备溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V'——高锰酸钾标准储备溶液的用量，单位为毫升(mL)。

4.4.3.8　高锰酸钾标准使用溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.010\ 0\ mol/L\right]$：准确吸取 10.00 mL 高锰酸钾标准储备溶液，用纯水定容至 100 mL 容量瓶。

4.4.3.9　草酸钠标准使用溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)=0.010\ 0\ mol/L\right]$：准确吸取 10.00 mL 草酸钠标准储备溶液，用纯水定容至 100 mL 容量瓶。

4.4.4　仪器设备

4.4.4.1　电热恒温水浴锅：可调至 100 ℃。

4.4.4.2　自动电位滴定仪：配氧化还原电极。

4.4.4.3　天平：分辨力不低于 0.000 1 g。

4.4.4.4　滴定杯：250 mL。

4.4.5　试验步骤

4.4.5.1　滴定杯的预处理

向 250 mL 滴定杯内加入 1 mL 硫酸溶液及少量高锰酸钾标准使用溶液。煮沸数分钟，取下滴定杯，用草酸钠标准使用溶液滴定至微红色，将溶液弃去。

4.4.5.2　样品分析

4.4.5.2.1　用单标移液管准确吸取 100.0 mL 样品(若水样中有机物含量较高，可取适量水样以纯水稀释至 100 mL)，置于处理过的滴定杯中，加入 5 mL 硫酸溶液，准确加入 10.00 mL 高锰酸钾标准使用溶液，置于沸水浴中 30 min，取下滴定杯，放于进样器上，迅速加入 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液，充分搅拌，用高锰酸钾标准使用溶液滴定至终点(电位突变)，记录体积 V_1(mL)。如水样用纯水稀释，则另用单标移液管吸取 100.0 mL 纯水，同上述步骤滴定，记录高锰酸钾标准使用溶液消耗量 V_0(mL)。

4.4.5.2.2　样品测定前，需先对高锰酸钾标准使用溶液进行校正，计算校正系数 K 值。向滴定至终点的水样中，迅速加入 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液。立即用高锰酸钾标准使用溶液滴定至微红色，记录用量 V_2(mL)。当高锰酸钾标准使用溶液浓度为准确的 0.010 0 mol/L 时，滴定时用量应为 10.00 mL，否则可求校正系数(K)。

4.4.6 试验数据处理

高锰酸盐指数(以 O_2 计)的质量浓度计算见式(8)：

$$\rho=\frac{[(10+V_1)\times K-10]\times c\times 8\times 1\,000}{V} \quad \cdots\cdots(8)$$

式(8)中 K 值的计算可用式(9)：

$$K=\frac{10}{V_2} \quad \cdots\cdots(9)$$

如水样用纯水稀释，则采用式(10)计算水样中高锰酸盐指数(以 O_2 计)的质量浓度：

$$\rho=\frac{\{[(10+V_1)\times K-10]-[(10+V_0)\times K-10]R\}\times c\times 8\times 1\,000}{V} \quad \cdots\cdots(10)$$

式中：

ρ ——高锰酸盐指数(以 O_2 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1 ——滴定样品消耗的高锰酸钾标准使用溶液的体积，单位为毫升(mL)；

K ——高锰酸钾标准使用溶液的校正系数；

c ——草酸钠标准使用溶液的浓度$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)\right]$，单位为摩尔每升(mol/L)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)；

V_2 ——校正系数为 K 时，所消耗的高锰酸钾标准使用溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——空白试验消耗的高锰酸钾标准使用溶液的体积，单位为毫升(mL)；

R ——稀释水样时，纯水在 100 mL 体积内所占的比例值[例如：25 mL 水样用纯水稀释至 100 mL，则：$R=\frac{100-25}{100}=0.75$]；

8 ——与 1.00 mL 高锰酸钾标准使用溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=1.000\ mol/L\right]$相当的以毫克(mg)表示氧的质量；

1 000 ——氧分子摩尔质量克(g)转换为毫克(mg)的变换系数。

如因使用全自动滴定仪，自动取样量最大为 50 mL 时，所需标准与试剂(硫酸、高锰酸钾、草酸钠)也应作减半处理，则采用式(11)计算水样中高锰酸盐指数(以 O_2 计)的质量浓度：

$$\rho=\frac{[(5+V_1)\times K-5]\times c\times 8\times 1\,000}{V} \quad \cdots\cdots(11)$$

式中：

ρ ——高锰酸盐指数(以 O_2 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1 ——滴定样品消耗的高锰酸钾标准使用溶液的体积，单位为毫升(mL)；

K ——高锰酸钾标准使用溶液的校正系数；

c ——草酸钠标准使用溶液的浓度$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)\right]$，单位为摩尔每升(mol/L)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)；

8 ——与 1.00 mL 高锰酸钾标准使用溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=1.000\ mol/L\right]$相当的以毫克(mg)表示氧的质量；

1 000 ——氧分子摩尔质量克(g)转换为毫克(mg)的变换系数。

4.4.7 精密度和准确度

6 家实验室分别对水源水和生活饮用水进行低、中、高三个浓度的 6 次加标回收试验，计算不同浓

度水样中高锰酸盐指数(以 O_2 计)的相对标准偏差和加标回收率。水源水相对标准偏差为 0.37%～3.6%,加标回收率为 90.2%～117%;生活饮用水相对标准偏差为 0.27%～4.8%,加标回收率为 89.9%～113%。

5 生化需氧量(BOD_5)

5.1 容量法

5.1.1 原理

生化需氧量是指在有氧条件下,微生物分解水中有机物的生物化学过程所需溶解氧的量。

取原水或经过稀释的水样,使其中含足够的溶解氧,将该样品同时分为两份,一份测定当日溶解氧的质量浓度,另一份放入 20 ℃培养箱内培养 5 d 后再测其溶解氧的质量浓度,两者之差即为五日生化需氧量(BOD_5)。

5.1.2 试剂

5.1.2.1 氯化钙溶液(27.5 g/L):称取 27.5 g 无水氯化钙($CaCl_2$)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

5.1.2.2 氯化铁溶液(0.25 g/L):称取 0.25 g 六水合氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

5.1.2.3 硫酸镁溶液(22.5 g/L):称取 22.5 g 七水合硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

5.1.2.4 磷酸盐缓冲溶液(pH 7.2):称取 8.5 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4),21.75 g 磷酸氢二钾(K_2HPO_4),33.4 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)和 1.7 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

5.1.2.5 稀释水:在 20 L 玻璃瓶内装入一定量的蒸馏水(含铜量小于 0.01 mg/L)在 20 ℃条件下用水泵或无油空气压缩机连续通入经活性炭过滤的空气 8 h,予以曝气,静置 5 d～7 d,使溶解氧稳定,其溶解氧质量浓度应为 8 mg/L～9 mg/L。临用时,每升水中加入无机盐溶液(氯化钙溶液、氯化铁溶液、硫酸镁溶液和磷酸盐缓冲溶液)各 1.0 mL,混匀。稀释水的 20 ℃五日生化需氧量应在 0.2 mg/L 以下。

5.1.2.6 接种液:将生活污水在 20 ℃条件下放置 24 h～36 h 取上清液,备用。

5.1.2.7 接种稀释水:于每升稀释水中加入接种液 10 mL～100 mL。

5.1.2.8 葡萄糖-谷氨酸溶液:称取于 103 ℃烘烤 1 h 的葡萄糖和谷氨酸各 150 mg 于纯水中,稀释至 1 000 mL,现用现配。

5.1.2.9 硫酸溶液[$c(H_2SO_4)=0.5$ mol/L]。

5.1.2.10 氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=1$ mol/L]。

5.1.2.11 氟化钾溶液(40 g/L)。

5.1.2.12 叠氮化钠溶液(2 g/L)。

5.1.2.13 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。

5.1.2.14 硫酸锰溶液(480 g/L):称取 480 g 四水合硫酸锰($MnSO_4 \cdot 4H_2O$)或 400 g 二水合硫酸锰($MnSO_4 \cdot 2H_2O$)或 380 g 二水合氯化锰($MnCl_2 \cdot 2H_2O$)溶于纯水中,过滤后,稀释至 1 000 mL。

5.1.2.15 碱性碘化钾溶液:称取 500 g 氢氧化钠,溶于 300 mL～400 mL 纯水中,称取 150 g 碘化钾(或碘化钠)溶于 250 mL 纯水中。将两液合并,加纯水至 1 000 mL,静置 24 h 使碳酸钠沉出,倾出上清液备用。

5.1.2.16 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.025\ 00$ mol/L]:吸取 0.050 00 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液(按 GB/T 5750.4—2023 中 12.1.3.12)标定其准确浓度,用新煮沸放冷的纯水准确稀释为 0.025 00 mol/L。

5.1.2.17 淀粉溶液(5 g/L)。

5.1.3 仪器设备

5.1.3.1 恒温培养箱：20 ℃±1 ℃。

5.1.3.2 细口玻璃瓶：2 000 mL。

5.1.3.3 量筒：1 000 mL。

5.1.3.4 玻璃搅拌棒：玻璃棒底端套上一块直径比量筒口径约小 1 mm 的硬橡胶圆块，棒的长度以可伸至量筒底部为宜。

5.1.3.5 溶解氧专用培养瓶：250 mL。

5.1.4 试验步骤

5.1.4.1 水样的采集与保存

水样采集后应尽快分析，采样后 2 h 内开始分析则不需冷藏，如不能及时分析，采样后即 0 ℃～4 ℃冷藏保存，且在采样后 6 h 内进行分析。

5.1.4.2 样品预处理

5.1.4.2.1 水样 pH 应为 6.5～7.5 之间，水样呈酸性或含苛性碱，余氯、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物及某些有毒物质对测定有干扰，应分别处理后测定。饮用水源水受到废水污染时，可用硫酸溶液或氢氧化钠溶液予以调整。

5.1.4.2.2 含有少量余氯水样，放置 1 h～2 h 后即可消失。余氯大于 0.1 mg/L，可加入硫代硫酸钠除去，其加入量可用碘量法测定。

5.1.4.2.3 受工业废水污染的水样，由于其中可能含有其他有害物质，如金属离子等，应根据具体情况予以处理。

5.1.4.2.4 当水样中含有 0.1 mg/L 以上的亚硝酸盐时，可于每升稀释水中加入 2 mg 亚甲蓝或 3 mL 叠氮化钠溶液处理。

5.1.4.2.5 当水样中含 1 mg/L 以下的亚铁盐时，可于每升水中加入 2 mL 氟化钾溶液。

5.1.4.3 直接培养法

适用于较清洁的水样。用虹吸法吸出两份水样于溶解氧瓶中，一瓶立即测定溶解氧，另一瓶立即放入 20 ℃±1 ℃的恒温培养箱中，培养 5 d 后取出，再测定溶解氧。两者之差即为水样的生化需氧量。

溶解氧的测定按 5.1.4.4 的要求。

5.1.4.4 溶解氧测定方法

5.1.4.4.1 溶解氧固定

立即将分度吸管插入溶解氧瓶液面以下，加 1 mL 硫酸锰溶液(480 g/L)，再按同方法加入 1 mL 碱性碘化钾溶液。盖紧瓶塞(瓶内勿留气泡)，将水样颠倒混匀一次，静置数分钟，使沉淀重新下降至瓶中部。

5.1.4.4.2 释出碘

用分度吸管沿瓶口加入 1 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)盖紧瓶塞，颠倒混匀，静置 5 min。

5.1.4.4.3 滴定

将上述溶液倒入 250 mL 碘量瓶中，用纯水洗涤溶解氧瓶 2 次～3 次，并将洗液全部倾入碘量瓶

中，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液，继续至蓝色刚好褪去为止。记录用量(V_1)。

5.1.4.4.4 计算

水中溶解氧的质量浓度(以 O_2 计)计算见式(12)：

$$\rho(O_2)=\frac{V_1\times c\times 8\times 1\,000}{V-3} \qquad \cdots\cdots(12)$$

式中：

$\rho(O_2)$——水中溶解氧的质量浓度(以 O_2 计)，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——硫代硫酸钠标准溶液用量，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

8——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当以毫克(mg)表示的溶解氧的质量；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

5.1.4.5 稀释培养法

5.1.4.5.1 确定水样稀释倍数：根据酸性高锰酸钾法测得高锰酸盐指数(以 O_2 计)(mg/L)，以 1～3 除之，商即为水样的需稀释的倍数。

5.1.4.5.2 稀释方法如下。

a) 连续稀释法，先从稀释倍数小的配起，继用第一个稀释倍数的剩余水，再注入适量稀释用水配成第二个稀释倍数，以此类推。

b) 稀释操作方法如下。

1) 将水样小心混匀(注意勿产生气泡)，根据 5.1.4.5.1 确定的稀释比例，取出所需体积的水样，沿筒壁移入 1 000 mL 量筒中，然后用虹吸管将配好的稀释水或接种稀释水加至刻度，用玻璃搅拌棒在水面以下缓缓上下搅动 4 次～5 次，立即将筒中稀释水样用虹吸法注入两个预先编号的培养瓶，注入时使水沿瓶口缓缓流下，以防产生气泡。水样满后，塞紧瓶塞，并于瓶口凹处注满稀释水，此为第一稀释度。

2) 在 5.1.4.5.2.a)分析步骤中，量筒内尚剩有水样，根据第二个稀释度需要再用虹吸法向筒中注入稀释水或接种稀释水。以下分析步骤重复 5.1.4.5.2.a)操作，即为第二稀释度，按同法可做第三个稀释度。

3) 另取两个编号的溶解氧瓶，用虹吸法注入稀释水或接种稀释水，塞紧后用稀释水封口作为空白。

4) 检查各瓶编号，从空白及每一个稀释度水样瓶中各取 1 瓶放入 20 ℃±1 ℃的培养箱中培养 5 d，剩余各一瓶测定培养前溶解氧。溶解氧的测定按 5.1.4.4 的要求。

5) 每天检查瓶口是否保持水封，经常添加封口水及控制培养箱温度。

6) 培养 5 d 后取出培养瓶，倒尽封口水，立即测定培养后的溶解氧。溶解氧的测定按 5.1.4.4 的要求。

5.1.4.6 标准溶液校核

将葡萄糖-谷氨酸溶液，以 2%稀释比测其五日生化需氧量(BOD_5)，其结果应为 200 mg/L±37 mg/L。如不在此范围内，说明试验有误，应找其原因。

5.1.5 试验数据处理

5.1.5.1 直接培养法

五日生化需氧量(BOD_5)的质量浓度计算见式(13)：

$$\rho(BOD_5)=\rho_1-\rho_2 \qquad \cdots\cdots(13)$$

5.1.5.2 稀释培养法

五日生化需氧量(BOD_5)的质量浓度计算见式(14)：

$$\rho(BOD_5)=\frac{(\rho_1-\rho_2)-(\rho_3-\rho_4)f_1}{f_2} \qquad \cdots\cdots(14)$$

式中：

$\rho(BOD_5)$——水样的五日生化需氧量(BOD_5)的质量浓度(以 O_2 计)，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——水样培养液在培养前的溶解氧的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_2——水样培养在培养五日后的溶液氧的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_3——稀释水(或接种稀释水)在培养前的溶解氧的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_4——稀释水(或接种稀释水)在培养五日后溶解氧的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

f_1——稀释水(或接种水)在培养液中所占比例；

f_2——水样在稀释培养液中所占的比例。

f_1、f_2 的计算见式(15)和式(16)：

$$f_1=\frac{\text{稀释水(mL)}}{\text{水样(mL)}+\text{稀释水(mL)}} \qquad \cdots\cdots(15)$$

$$f_2=\frac{\text{水样(mL)}}{\text{水样(mL)}+\text{稀释水(mL)}} \qquad \cdots\cdots(16)$$

5.1.5.3 结果确定

测定 2 个或 2 个以上稀释度的溶解氧降低量应为 40%～70%之间，即可取平均值计算。

水样稀释后溶液氧降低率计算见式(17)：

$$\rho_5=\frac{(\rho_1-\rho_2)\times 100}{\rho_2} \qquad \cdots\cdots(17)$$

式中：

ρ_5——水样稀释后溶液氧降低率，%；

ρ_1，ρ_2——同 5.1.5.2。

5.1.6 精密度

在一项系列实验室的考察中，每系列包括 86 个～106 个实验室(接种同样多的河水和废水)，对 300 mg/L 的混合原始标准，五日生化需氧量(BOD_5)平均值为 199.4 mg/L，标准偏差为 37.0 mg/L。

6 石油

6.1 称量法

6.1.1 原理

水样经石油醚萃取后，蒸发去除石油醚，称量，计算水中石油的含量。用本方法测定的结果是水中可被石油醚萃取物质的总量。

6.1.2 试剂

6.1.2.1 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。

6.1.2.2 石油醚(沸程 30 ℃～60 ℃)：经 70 ℃水浴重蒸馏。

6.1.2.3　无水硫酸钠：于 250 ℃干燥 1 h～2 h。

6.1.2.4　氯化钠饱和溶液。

6.1.3　仪器设备

6.1.3.1　分液漏斗：1 000 mL。

6.1.3.2　恒温箱。

6.1.3.3　水浴锅。

6.1.4　试验步骤

6.1.4.1　水中含有环烷酸及磺化环烷酸盐类将干扰测定，可用硫酸酸化水样消除干扰。

6.1.4.2　将样品瓶中的水样全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中，记录瓶上标示的水样体积。加入 5 mL 硫酸，摇匀，放置 15 min。如采样瓶壁上有沾着的石油，应先用石油醚洗涤水样瓶，将石油醚并入分液漏斗中。

6.1.4.3　每次用 20 mL 石油醚，充分振摇萃取 5 min，连续萃取 2 次～3 次，弃去水样，合并石油醚萃取液于原分液漏斗中。每次用 20 mL 氯化钠饱和溶液洗涤石油醚萃取液 2 次～3 次。

6.1.4.4　将石油醚萃取液移入 150 mL 锥形瓶中，加入 5 g～10 g 无水硫酸钠脱水，放置过夜。用预先经石油醚洗涤的滤纸过滤，收集滤液于经 70 ℃干燥至恒量的烧杯中，用少量石油醚依次洗涤锥形瓶、无水硫酸钠和滤纸，合并洗液于滤液中。

6.1.4.5　将烧杯于 70 ℃水浴上蒸去石油醚。于 70 ℃恒温箱中干燥 1 h，取出烧杯于干燥器内，冷却 30 min 后称量。

注：只需一次称量，不必称至恒量。

6.1.5　试验数据处理

水样中石油的质量浓度计算见式(18)：

$$\rho=\frac{(m_1-m_0)\times 1\,000}{V}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(18)$$

式中：

ρ ——水中石油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m_1——烧杯和萃取物质量，单位为克(g)；

m_0——烧杯质量，单位为克(g)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

6.2　紫外分光光度法

6.2.1　最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 5 μg，若取 1 000 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.005 mg/L。

6.2.2　原理

石油组成中所含的具有共轭体系的物质在紫外区有特征吸收。具苯环的芳烃化合物主要吸收波长位于 250 nm～260 nm；具共轭双键的化合物主要吸收波长位于 215 nm～230 nm；一般原油的两个吸收峰位于 225 nm 和 256 nm；其他油品如燃料油润滑油的吸收峰与原油相近，部分油品仅一个吸收峰。经精炼的一些油品如汽油则无吸收。因此在测量中应注意选择合适的标准，原油和重质油可选 256 nm；轻质油可选 225 nm，有条件时可从污染的水体中萃取或从污染源中取得测定的标准物。

6.2.3　试剂

6.2.3.1　无水硫酸钠：经 400 ℃干燥 1 h，冷却后储存于密塞的试剂瓶中。

6.2.3.2　石油醚(沸程 60 ℃～90 ℃或 30 ℃～60 ℃):石油醚应不含芳烃类杂质。以纯水为参比在 256 nm 的透光率应大于 85%,否则应纯化。

石油醚脱芳烃方法:将 60 目～100 目的粗孔微球硅胶和 70 目～120 目中性层析用氧化铝于 150 ℃～160 ℃加热活化 4 h,趁热装入直径 2.5 cm,长 75 cm 的玻璃柱中,硅胶层高 60 cm,覆盖 5 cm 氧化铝层。将石油醚通过该柱,收集流出液于洁净的试剂瓶中。

6.2.3.3　氯化钠。

6.2.3.4　硫酸溶液(1+1)。

6.2.3.5　石油标准储备溶液[ρ(石油)=1.00 mg/mL]:称取石油标准 0.100 0 g,置于 100 mL 容量瓶中,加石油醚溶解,并稀释至刻度。或使用有证标准物质。

6.2.3.6　石油标准使用溶液[ρ(石油)=10.00 μg/mL]:将石油标准储备溶液用石油醚稀释而成。

6.2.4　仪器设备

6.2.4.1　紫外分光光度计:1 cm 石英比色皿。

6.2.4.2　分液漏斗:1 000 mL。

6.2.4.3　具塞比色管:10 mL。

6.2.5　试验步骤

6.2.5.1　将水样(500 mL～1 000 mL)全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中,于每升水样加入 5 mL 硫酸溶液(1+1),20 g 氯化钠,摇匀使溶解。用 15 mL 石油醚洗涤采样瓶,将洗涤液倒入分液漏斗中,充分振摇 3 min(注意放气),静置分层,将水样放入原采样瓶中,收集石油醚萃取液于 25 mL 容量瓶中。另取 10 mL 石油醚按上述步骤再萃取一次,合并萃取液于 25 mL 容量瓶中,加石油醚至刻度,摇匀。用无水硫酸钠脱水。

6.2.5.2　于 8 支 10 mL 具塞比色管中,分别加入石油标准使用溶液 0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.0 mL,用石油醚稀释至刻度,配成含石油为 0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L、10.0 mg/L 的标准系列。于 256 nm 波长,1 cm 石英比色皿,以石油醚为参比,测量样品管和标准系列的吸光度。

注:每次测量,包括标准液配制、萃取样品和参比溶剂均使用同批石油醚。

6.2.5.3　绘制标准曲线,从曲线上查出水样的石油质量浓度。

6.2.6　试验数据处理

水样中石油的质量浓度计算见式(19):

$$\rho=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(19)$$

式中:

ρ ——水中石油的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查得的石油的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——萃取液定容体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

6.2.7　精密度和准确度

3 个实验室对 10.0 mg/L 标准样分析,实验室内相对标准偏差为 1.7%,实验室间相对标准偏差为 3.0%,相对误差为 0.6%。

6.3 荧光光度法

6.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 5 μg，若取 200 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.025 mg/L。

6.3.2 原理

水中微量石油经二氯甲烷萃取后，在紫外线激发下可产生荧光。荧光强度与石油含量呈线性关系，可用荧光光度计或在紫外线灯下目视比较定量。萃取物组成中所含具有共轭体系的物质在紫外区有特征吸收。

6.3.3 试剂

6.3.3.1 二氯甲烷：如含荧光物质，应于每 500 mL 溶液中加入数克活性炭，混匀，在水浴上重蒸馏精制，收集 39 ℃～41 ℃沸程的馏出液。

6.3.3.2 磷酸盐缓冲溶液(pH 7.4)：称取 7.15 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)及 45.08 g 三水合磷酸氢二钾($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$)溶于纯水中并稀释至 500 mL。

6.3.3.3 硫酸溶液[$c(H_2SO_4)=0.5$ mol/L]。

6.3.3.4 硫酸奎宁标准储备溶液(100 mg/L)：称取 50.0 mg 二水合硫酸奎宁[$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$]溶于硫酸溶液中，并稀释至 500 mL。或使用有证标准物质。

6.3.3.5 硫酸奎宁标准使用溶液(0.40 mg/L)：取 0.20 mL 硫酸奎宁标准储备溶液于 50 mL 容量瓶内，加硫酸溶液至刻度。

6.3.3.6 石油标准溶液[ρ(石油)=10.00 μg/mL]：称取石油标准 0.010 0 g，置于 100 mL 容量瓶中用二氯甲烷溶解，并稀释到刻度。吸取 10.0 mL 于另一个 100 mL 容量瓶中，加二氯甲烷稀释至刻度。或使用有证标准物质。

注：由于不同石油品的荧光强度不一，本方法所用石油标准取污染水体的石油品种为标准，或者取污染源水 2 000 mL调节 pH 为 6～7 后，用二氯甲烷萃取，萃取液于 50 ℃水浴上蒸去溶剂，称取萃取物配制。

6.3.4 仪器设备

6.3.4.1 荧光光度计：365 nm 滤色片及绿色滤色片。

6.3.4.2 石英比色管：10 mL。

6.3.4.3 分液漏斗：250 mL。

6.3.4.4 具塞比色管：25 mL。

6.3.5 试验步骤

6.3.5.1 取 200 mL 水样(若石油含量大于 0.1 mg 时，可取适量水样，加纯水稀释至 200 mL)置于 250 mL 分液漏斗中。对非中性水样可用稀磷酸或氢氧化钠调节水样 pH 为中性。加 4 mL 磷酸盐缓冲溶液，15 mL 二氯甲烷，猛烈振摇 2 min，静置分层，用脱脂棉拭去漏斗颈内积水，收集二氯甲烷萃取液于石英比色管中。

6.3.5.2 取石油标准溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 及 10.0 mL 于 25 mL 比色管中，加二氯甲烷至 15.0 mL。

6.3.5.3 荧光光度计的校正：取硫酸奎宁标准使用溶液调节仪器荧光强度为 95%。

注：若不具荧光光度计，也可在紫外线灯下目视比较荧光强度。

6.3.5.4 将样品及标准系列于荧光光度计 365 nm 波长测量荧光强度。

6.3.5.5 绘制标准曲线，从曲线上查出石油的质量。

注：计算结果减去二氯甲烷空白的荧光强度值。

6.3.6 试验数据处理

水样中石油的质量浓度计算见式(20)：

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(20)$$

式中：

ρ ——水样中石油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线查得石油的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

6.4 荧光分光光度法

6.4.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.002 5 mg。若取 250 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。

6.4.2 原理

水样中石油经石油醚或环己烷萃取，于选定的激发光照射下，测定发射荧光的强度定量。

6.4.3 试剂

6.4.3.1 石油醚(沸程 30 ℃～60 ℃)：经 1 m 长的中性氧化铝柱(层析用氧化铝于 400 ℃干燥 2 h)脱荧光物质，溶剂荧光强度应低于 5%。

6.4.3.2 氯化钠。

6.4.3.3 硫酸溶液(1＋3)。

6.4.3.4 石油标准溶液(10 mg/L)：称取标准石油 10.0 mg 置于 100 mL 容量瓶中，用石油醚溶解，并稀释至刻度，吸取此溶液 10.0 mL 于另一个 100 mL 容量瓶中，加石油醚至刻度。或使用有证标准物质。

注：由于不同石油的激发波长以及荧光强度均有差异，因此配制石油标准溶液与水样中含的石油一致，可从污染源中萃取蒸干后，称量配制。

6.4.4 仪器设备

6.4.4.1 荧光分光光度计。

6.4.4.2 分液漏斗：1 000 mL。

6.4.4.3 具塞比色管：10 mL。

6.4.5 试验步骤

6.4.5.1 选择激发波长和发射波长：按照所用仪器说明书以每 100 mL 含石油 0.01 mg～0.05 mg 的石油标准溶液，于 300 nm～400 nm 间分别扫描，选择最大峰值的激发和发射波长进行测定。

6.4.5.2 于三支 10 mL 具塞比色管中分别加入石油标准溶液 1.00 mL、5.00 mL 和 10.00 mL，并用石油醚稀释至 10.00 mL，配成含石油为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L 的标准系列。

6.4.5.3 在选定的激发和发射波长，将标准系列最高浓度管的荧光强度调节为 95%左右，依次测量各标准管和样品管的荧光强度。

6.4.5.4 将水样(500 mL～1 000 mL)全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中，加入硫酸溶液(1＋3)酸化水样，加入 5 g 氯化钠，以每次 5 mL 石油醚萃取 3 次，每次振摇 2 min，合并萃取液于 100 mL 具塞比色管中，用石油醚稀释至刻度。

6.4.5.5　绘制标准曲线，从曲线上查出石油的质量。

6.4.6　试验数据处理

水样中石油的质量浓度计算见式(21)：

$$\rho=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(21)$$

式中：

ρ ——水样中石油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线查得石油的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

6.5　非分散红外光度法

6.5.1　最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.05 mg，若取 1 000 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

6.5.2　原理

水样中石油经四氯化碳萃取后，在 3 500 nm 波长下测量吸收值定量。

6.5.3　试剂

6.5.3.1　四氯化碳，于红外测油仪上测定，在 3 500 nm 处不应有吸收，否则应重蒸馏精制。

6.5.3.2　盐酸溶液(1＋3)。

6.5.3.3　氯化钠。

6.5.3.4　无水硫酸钠。

6.5.3.5　石油标准储备溶液[ρ(石油)＝1.00 mg/mL]：称取 0.100 g 机油(50 号)置于 100 mL 容量瓶中，用四氯化碳溶解，并加四氯化碳至刻度。或使用有证标准物质。

6.5.3.6　石油标准使用溶液[ρ(石油)＝100 μg/mL]：吸取 10.0 mL 石油标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中，加四氯化碳至刻度。

6.5.4　仪器设备

6.5.4.1　非分散红外测油仪。

6.5.4.2　分液漏斗：500 mL、1 000 mL。

6.5.4.3　具塞比色管：25 mL。

6.5.5　试验步骤

6.5.5.1　将水样瓶(500 mL～1 000 mL)中水样全部倒入 1 000 mL 分液漏斗中，加入盐酸溶液(1＋3)酸化，加 10 g 氯化钠，摇匀使溶解。用 25 mL 四氯化碳分次洗涤采样瓶后倒入分液漏斗中，振摇 5 min，静置分层。收集萃取液于 25 mL 具塞比色管中，用四氯化碳稀释至刻度。用无水硫酸钠脱水后，注入测油仪测量吸收值。

6.5.5.2　取一组 25 mL 具塞比色管，分别加入 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 和 2.5 mL 石油标准使用溶液加四氯化碳到刻度，使每 25 mL 中含石油 0 μg、50 μg、100 μg、150 μg、200 μg 和 250 μg。注入测油仪测量吸收值。

6.5.5.3　绘制标准曲线，从曲线上查出水样中石油的质量。

6.5.6 试验数据处理

水样中石油的质量浓度计算见式(22)：

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(22)$$

式中：

ρ ——水样中石油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线查得石油的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

7 总有机碳

7.1 直接测定法

7.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.5 mg/L。

7.1.2 原理

向水样中加入适当的氧化剂，或紫外催化(TiO_2)等方法，使水中有机碳转为二氧化碳(CO_2)。无机碳经酸化和吹脱被除去，或单独测定。生成的 CO_2 可直接测定，或还原为 CH_4 后再测定。CO_2 的测定方法包括：非色散红外光谱法、滴定法(最好在非水溶液中)、热导池检测器(TCD)、电导滴定法、电量滴定法、CO_2 敏感电极法和把 CO_2 还原为 CH_4 后氢火焰离子化检测器(FID)。

7.1.3 试剂或材料

7.1.3.1 载气：氮气或氧气($\varphi \geqslant 99.99\%$)。

7.1.3.2 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液[ρ(有机碳，C)＝1 000 mg/L]：称取在不超过 120 ℃干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 2.125 4 g 溶于适量纯水，移入 1 000 mL 容量瓶，稀释至刻度，摇匀。此溶液在冰箱内存放可稳定 2 个月。或使用有证标准物质。

7.1.3.3 邻苯二甲酸氢钾标准使用溶液[ρ(有机碳，C)＝100 mg/L]：吸取 100 mL 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液[ρ(有机碳，C)＝1 000 mg/L]于 1 000 mL 容量瓶内，加纯水至刻度，摇匀，此溶液在冰箱内存放，可稳定约 1 周。

7.1.3.4 碳酸钠、碳酸氢钠标准溶液[ρ(无机碳，C)＝1 000 mg/L]：称取 285 ℃干燥 1 h 的碳酸钠 4.412 2 g溶于少量纯水，倒入 1 000 mL 容量瓶中，加纯水至 500 mL 左右，加入经硅胶干燥的碳酸氢钠 3.497 0 g，振荡溶解后，加纯水至刻度，摇匀。此溶液在室温下稳定。

7.1.3.5 磷酸[$c(H_3PO_4)$＝0.5 mol/L]。

7.1.3.6 纯水：实验用水的要求应符合表 1。

表 1 总有机碳测定稀释水的要求

测定样的总有机碳含量/(mg/L)	稀释水中总有机碳 最高容许含量/(mg/L)	稀释水的处理方法
＜10	0.1	紫外催化、蒸汽法冷凝
10～100	0.5	加高锰酸钾、重铬酸钾重蒸
＞100	1	蒸馏水

7.1.4 仪器设备

有机碳测定仪。

7.1.5 样品

7.1.5.1 样品的处理：水样经振荡均匀后再进行测定，如水样振荡后仍不能得到均匀的样品，应使之均化。如测定 DOC，可用热的纯水淋洗 0.45 μm 尼龙滤膜至不再出现有机物，再通过滤膜。

7.1.5.2 样品的测定：根据仪器制造厂家的说明书，把测定样的总有机碳含量调节到仪器的工作范围内，进行样品测定。分析前应去除水样中存在的 CO_2，水样中易挥发性有机物的逸失应降至最低程度，应经常控制系统的泄漏。

7.1.6 试验步骤

7.1.6.1 仪器的调整：按照说明书将仪器调试至工作状态。

7.1.6.2 标准曲线绘制：吸取 1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 和 25.00 mL 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液[ρ(有机碳，C)=1 000 mg/L]分别移入 100 mL 容量瓶内，加纯水至刻度，摇匀。按仪器制造厂家说明书测定各标准溶液和空白样。以总有机碳的质量浓度(mg/L)对仪器的响应值绘制校准曲线。得到的斜率为校准系数 f(mg/L)。

7.1.6.3 对照试验：用标准溶液对照测定样进行检验，提供校正值。容许与真值的偏差为：1 mg/L～10 mg/L 有机碳，±10%；>100 mg/L 有机碳，±5%。

如果出现更大的偏差，应检查其来源：

a) 仪器装置中的故障(例如氧化系统或检测系统发生故障、泄漏差)；

b) 试剂浓度改变；

c) 系统被污染、温度和气体调节方面的错误。

为了证实测定系统的氧化效率，宜采用氧化性能与测定样类似能代替邻苯二甲酸氢钾的试剂。整个测量系统应每周校核一次。

7.1.7 试验数据处理

水样中总有机碳的质量浓度计算见式(23)：

$$\rho(\mathrm{TOC})=\frac{I\times f\times V}{V_0} \qquad \cdots\cdots(23)$$

式中：

ρ(TOC)——水样总有机碳的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

I ——仪器的响应值；

f ——校准系数，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——测定样(稀释后)的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——原水样(稀释前)的体积，单位为毫升(mL)。

7.1.8 精密度和准确度

5 个实验室重复测定低浓度 TOC(0.5 mg/L～2.0 mg/L)，相对标准偏差为 0.80%～5.5%，重复测定中浓度 TOC(5 mg/L～10 mg/L)，相对标准偏差为 0.60%～1.9%，重复测定高浓度 TOC(20 mg/L)，相对标准偏差为 0.80%～5.5%。用自来水做加标回收试验，浓度为0.5 mg/L～10.0 mg/L 时，回收率为 92.0%～108%。

7.2 膜电导率测定法

7.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 0.20 mg/L。

7.2.2 原理

向水样中加入适当的氧化剂，或使用紫外催化等方法，使水中有机碳转化为 CO_2。无机碳经酸化和脱气被除去，或单独测定。生成的 CO_2 使用选择性薄膜电导检测技术进行测定。

7.2.3 试剂

7.2.3.1 邻苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$，纯度≥99.5%)。

7.2.3.2 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液[ρ(有机碳，C)=1 000 mg/L]：称取在 105 ℃～110 ℃干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 2.125 4 g 溶于适量纯水中，移入 1 000 mL 容量瓶，稀释至刻度，摇匀。此溶液在 0 ℃～4 ℃冰箱存放可稳定 2 个月。或使用有证标准物质。

7.2.3.3 邻苯二甲酸氢钾标准使用溶液[ρ(有机碳，C)=100 mg/L]：吸取 100 mL 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液于 1 000 mL 容量瓶内，加纯水至刻度，混匀，此溶液在 0 ℃～4 ℃冰箱存放，可稳定约 1 周。

7.2.3.4 碳酸钠(Na_2CO_3，纯度≥99.5%)。

7.2.3.5 碳酸氢钠($NaHCO_3$，纯度≥99.5%)。

7.2.3.6 碳酸钠、碳酸氢钠标准溶液[ρ(无机碳，C)=1 000 mg/L]：称取 285 ℃干燥 1 h 的碳酸钠 4.412 2 g 溶于少量纯水中，移入 1 000 mL 容量瓶中，加纯水至 500 mL 左右，加入经硅胶干燥的碳酸氢钠 3.497 0 g，振荡溶解后，加纯水至刻度，摇匀，此溶液在室温下稳定。或使用有证标准物质。

7.2.3.7 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)。

7.2.3.8 磷酸[$c(H_3PO_4)$=6 mol/L]。

7.2.3.9 15%过硫酸铵溶液：称取 15 g 过硫酸铵，溶于纯水中，并用纯水稀释至 100 mL。

7.2.3.10 纯水：实验用水的要求应符合表 1。

7.2.4 仪器

有机碳测定仪(具备膜电导测定模块)。

7.2.5 样品

7.2.5.1 水样的采集与保存：用具塞硬质玻璃瓶采集水样，取水至满瓶，密封。水样采集后应尽快分析，如不能及时分析，加硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)，调节至样品 pH≤2，可保存 7 d。

7.2.5.2 样品的处理：水样经振荡均匀后再进行测定，如水样振荡后仍不能得到均匀的样品，应使之超声均化。如测定 DOC，可用热的纯水淋洗 0.45 μm 滤膜至不再出现有机物，水样再通过滤膜。

7.2.6 试验步骤

7.2.6.1 仪器的调整：按照说明书将仪器调试至工作状态。

7.2.6.2 标准曲线的配制：吸取 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL邻苯二甲酸氢钾标准使用溶液分别移入 100 mL 容量瓶内，加纯水至刻度，混匀，分别配制成 0 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L、10.00 mg/L 的标准系列。

7.2.6.3 测定：分别取 30 mL 标准系列溶液及水样至样品管中，加 6 mol/L 磷酸调节 pH 至 2.0 以

下，加入 1.00 mL15%过硫酸铵溶液，混匀后直接上机测定。以总有机碳的质量浓度 ρ(mg/L)对仪器的响应值 I 绘制标准曲线，得到的斜率为校准系数 f(mg/L)。以所测样品的响应值，从标准曲线中查得样品溶液中总有机碳的质量浓度。

7.2.7 试验数据处理

水样中总有机碳的质量浓度计算见式(24)：

$$\rho(\mathrm{TOC})=\frac{I\times f\times V}{V_0} \qquad \cdots\cdots(24)$$

式中：

ρ(TOC)——水样总有机碳的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

I ——仪器的响应值；

f ——校准系数，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——测定样(稀释后)的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——原水样(稀释前)的体积，单位为毫升(mL)。

7.2.8 精密度和准确度

8 个实验室重复测定低浓度 TOC(0.1 mg/L～0.5 mg/L)，相对标准偏差为 0.80%～5.8%，重复测定中浓度 TOC(2.0 mg/L～5.0 mg/L)，相对标准偏差为 0.10%～2.7%，重复测定高浓度 TOC(7.0 mg/L～12 mg/L)，相对标准偏差为 0～1.6%。用纯水做加标回收试验，加标浓度为 0.10 mg/L～0.35 mg/L 时，回收率为 90.0%～122%，用生活饮用水做加标回收试验，加标浓度为 1.0 mg/L～5.0 mg/L 时，回收率为 92.2%～110%，用水源水做加标回收试验，加标浓度为 2.5 mg/L～7.5 mg/L 时，回收率为 91.2%～107%。