

16.1.3 试剂

16.1.3.1 钼标准储备溶液[$\rho(\text{Mo}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]:称取 1.839 8 g 四水合钼酸铵 $\{(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 用氨水(1+99)溶解,并定容至 1 000 mL。或使用有证标准物质。

16.1.3.2 钼标准中间溶液[$\rho(\text{Mo}) = 50.00 \text{ }\mu\text{g/mL}$]:取钼标准储备溶液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

16.1.3.3 钼标准使用溶液[$\rho(\text{Mo}) = 1.00 \text{ }\mu\text{g/mL}$]:取钼标准中间溶液 2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

16.1.4 仪器设备

16.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

16.1.4.2 钼空心阴极灯。

16.1.4.3 氩气钢瓶。

16.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

16.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

16.1.5 仪器参数

测定钼的仪器参数见表 10。

表 10 测定钼的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s
Mo	313.3	120	30	1 800	30	2 600	5

16.1.6 试验步骤

16.1.6.1 吸取钼标准使用溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 和 4.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 0 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、30 ng/mL 和 40 ng/mL 的钼标准系列。

16.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 硝酸溶液(1+99)作为试剂空白。标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值或峰面积,每测定 10 个样品之间,加测一个内控样品或相当于标准曲线中等浓度的标准溶液。

16.1.6.3 直接进样品水样,从标准曲线直接查得水样中待测金属的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

16.1.7 试验数据处理

若样品经处理或稀释,从标准曲线查出钼的浓度后,按式(31)计算。

$$\rho(\text{Mo}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V}$$

.....(31)

式中:

$\rho(\text{Mo})$ ——水样中钼的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中钼的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

16.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

16.3 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

17 钴

17.1 无火焰原子吸收分光光度法

17.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.1 ng,若取 20 μ L 水样测定,则最低检测质量浓度为 5 μ g/L。

水中共存离子一般不产生干扰。

17.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

17.1.3 试剂

17.1.3.1 钴标准储备溶液[$\rho(\text{Co})=1.00\text{ mg/mL}$]:称取 1.000 0 g 金属钴(高纯或光谱纯),溶于 10 mL 硝酸溶液(1+1)中,加热驱除氮氧化物,用水定容至 1 000 mL。或使用有证标准物质。

17.1.3.2 钴标准中间溶液[$\rho(\text{Co})=50.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:取钴标准储备溶液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

17.1.3.3 钴标准使用溶液[$\rho(\text{Co})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:取钴标准中间溶液 2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

17.1.3.4 硝酸镁(50 g/L):称取 5 g 硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,优级纯],加水溶解并定容至 100 mL。

17.1.4 仪器设备

17.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

17.1.4.2 钴空心阴极灯。

17.1.4.3 氩气钢瓶。

17.1.4.4 微量加样器:20 μ L。

17.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

17.1.5 仪器参数

测定钴的仪器参数见表 11。

表 11 测定钴的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s
Co	240.7	120	30	1 400	30	2 400	5

17.1.6 试验步骤

17.1.6.1 吸取钴标准使用溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 和 4.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内,分别加入硝酸镁溶液 1.0 mL,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 0 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、30 ng/mL 和 40 ng/mL 的钴标准系列。

17.1.6.2 吸取 10 mL 水样,加入硝酸镁溶液 0.1 mL,同时取 10 mL 硝酸溶液(1+99),加入硝酸镁溶液 0.1 mL,作为试剂空白。

17.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值或峰面积。

17.1.7 试验数据处理

从标准曲线查出钴浓度后,按式(32)计算:

$$\rho(\text{Co}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (32)$$

- 式中:
- $\rho(\text{Co})$ ——水样中钴的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);
 - ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中钴的质量浓度,单位为微克每升(μg/L);
 - V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);
 - V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

17.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

17.3 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

18 镍

18.1 无火焰原子吸收分光光度法

18.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.1 ng,若取 20 μL 水样测定,则最低检测质量浓度为 5 μg/L。
水中共存离子一般不产生干扰。

18.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与

金属浓度成正比。

18.1.3 试剂

18.1.3.1 镍标准储备溶液[$\rho(\text{Ni})=1.00\text{ mg/mL}$]：称取 1.000 0 g 金属镍（高纯或光谱纯），溶于 10 mL 硝酸溶液（1+1）中，加热驱除氮氧化物，用水定容至 1 000 mL。或使用有证标准物质。

18.1.3.2 镍标准中间溶液[$\rho(\text{Ni})=50.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]：取镍标准储备溶液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。

18.1.3.3 镍标准使用溶液[$\rho(\text{Ni})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]：取镍标准中间溶液 2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀。

18.1.3.4 硝酸镁（50 g/L）：称取 5 g 硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，优级纯]，加水溶解并定容至 100 mL。

18.1.4 仪器设备

18.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

18.1.4.2 镍空心阴极灯。

18.1.4.3 氩气钢瓶。

18.1.4.4 微量加样器：20 μL 。

18.1.4.5 聚乙烯瓶：100 mL。

18.1.5 仪器参数

测定镍的仪器参数见表 12。

表 12 测定镍的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s
Ni	232.0	120	30	1 400	30	2 400	5

18.1.6 试验步骤

18.1.6.1 吸取镍标准使用溶液 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 3.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内，分别加入硝酸镁溶液 1.0 mL，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀，分别配制成 0 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL 和 30 ng/mL 的镍标准系列。

18.1.6.2 吸取 10 mL 水样，加入硝酸镁溶液 0.1 mL，同时取 10 mL 硝酸溶液（1+99），加入硝酸镁溶液 0.1 mL，作为试剂空白。

18.1.6.3 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白，标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序 and 记录仪，记录吸收峰值或峰面积。

18.1.7 试验数据处理

从标准曲线查出镍浓度后，按式（33）计算：

$$\rho(\text{Ni})=\frac{\rho_1\times V_1}{V}$$

.....（ 33 ）

式中：

$\rho(\text{Ni})$ ——水样中镍的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

- ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中镍的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);
- V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

18.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

18.3 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

19 钡

19.1 无火焰原子吸收分光光度法

19.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.2 ng,若取 20 μL 水样测定,最低检测质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 。
水中共存离子一般不产生干扰。

19.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

19.1.3 试剂

19.1.3.1 钡标准储备溶液 $[\rho(\text{Ba})=1.00\text{ mg/mL}]$:称取 1.778 8 g 二水合氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,含量 99.99%)于 250 mL 烧杯中,加水溶解,加入 10 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$),转移至 1 000 mL 容量瓶中,并加水定容。或使用有证标准物质。

19.1.3.2 钡标准中间溶液 $[\rho(\text{Ba})=50.00\text{ }\mu\text{g/mL}]$:取 5.00 mL 钡标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

19.1.3.3 钡标准使用溶液 $[\rho(\text{Ba})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}]$:取 2.00 mL 钡标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀。

19.1.4 仪器设备

19.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

19.1.4.2 钡空心阴极灯。

19.1.4.3 氩气钢瓶。

19.1.4.4 微量加样器:20 μL 。

19.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

19.1.5 仪器参数

测定钡的仪器参数见表 13。

表 13 测定钡的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s
Ba	553.6	120	30	1 100	30	2 600	5

19.1.6 试验步骤

19.1.6.1 吸取钡标准使用溶液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 和 8.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶内，用硝酸溶液（1+99）稀释至刻度，摇匀，分别配制成 0 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、40 ng/mL、60 ng/mL 和 80 ng/mL 的钡标准系列。

19.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μL 试剂空白〔用硝酸溶液（1+99）作为试剂空白〕。标准系列和样品，注入石墨管，启动石墨炉控制程序和记录仪，记录吸收峰值或峰面积。

19.1.6.3 直接进样品水样，从标准曲线直接查得水样中待测金属的质量浓度（μg/L）。

19.1.7 试验数据处理

若样品经处理或稀释，从标准曲线查出钡的浓度后，按式（34）计算：

$$\rho(\text{Ba}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (34)$$

式中：

- ρ(Ba)——水样中钡的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；
- ρ₁ ——从标准曲线上查得试样中钡的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；
- V₁ ——水样稀释后的体积，单位为毫升（mL）；
- V ——原水样体积，单位为毫升（mL）。

19.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

19.3 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

20 钛

20.1 水杨基荧光酮分光光度法

20.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.2 μg（以 Ti 计），若取 10 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.020 mg/L。

水中可能含的一些离子：钙、镁、铁、锰、铅、铜、铬、钠等在一般含量范围内对方法无干扰。

20.1.2 原理

钛离子在硫酸介质中，与水杨基荧光酮及溴代十六烷基三甲胺生成棕黄色三元配合物，在波长 540 nm 处测定其吸光度。

20.1.3 试剂

20.1.3.1 抗坏血酸溶液(20 g/L):现用现配。

20.1.3.2 硫酸溶液(5+95)。

20.1.3.3 水杨基荧光酮溶液(0.001 mol/L):称取 0.033 6 g 水杨基荧光酮(SAF, $C_{19}H_{12}O_6$)于小烧杯中,加 5 mL 盐酸溶液(5+7)及 50 mL 乙醇[$\varphi(C_2H_5OH)=95\%$]溶解,并用乙醇稀释至 100 mL(避光保存)。

20.1.3.4 溴代十六烷基三甲胺溶液:称取 1.822 g 溴代十六烷基三甲胺(CTMAB, $C_{19}H_{42}NBr$)溶于纯水中并稀释至 500 mL(用时如出现晶粒,可用温水加温溶解)。

20.1.3.5 钛标准储备溶液[$\rho(Ti)=100\ \mu g/mL$]:称取 0.370 0 g 二水合草酸钛钾[$TiO(C_2O_4K_2) \cdot 2H_2O$],用硫酸溶液(5+95)溶解,并定容至 500 mL。或使用有证标准物质。

20.1.3.6 钛标准使用溶液[$\rho(Ti)=2.00\ \mu g/mL$]:吸取 2.00 mL 钛标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用硫酸溶液(5+95)稀释至刻度。

20.1.4 仪器设备

20.1.4.1 容量瓶:25 mL。

20.1.4.2 分光光度计。

20.1.5 试验步骤

20.1.5.1 吸取水样 10.0 mL(含钛低于 4 μg)置于 25 mL 容量瓶中。

20.1.5.2 另取 9 个 25 mL 容量瓶加入钛标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.50 mL 和 2.00 mL,加水至 10 mL。

20.1.5.3 在水样及标准系列中各加入 4 mL 硫酸溶液及 1 mL 抗坏血酸溶液,混匀。加入 2 mL 水杨基荧光酮溶液及 4 mL 溴代十六烷基三甲胺溶液,用纯水稀释至刻度,摇匀,放置 5 min。

20.1.5.4 于波长 540 nm 处,用 1 cm 比色皿,以空白液为参比,测定吸光度。

20.1.5.5 绘制标准曲线,查出样品管中钛的质量。

20.1.6 试验数据处理

按式(35)计算水样中钛(Ti)的质量浓度:

$$\rho(Ti) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(35)$$

式中:

$\rho(Ti)$ ——样品中钛(以 Ti 计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线查得水样中钛的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

20.1.7 精密度和准确度

4 个实验室用本方法各做了 10 次不同加标量的试验,相对标准偏差为 1.2%~3.6%。4 个实验室分别用自来水、深井水、纯水、矿泉水、温泉水、江水、湖水等做了回收试验,加标量 0.2 μg ~4.0 μg ,回收率 106%~117%。

20.2 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

21 钒

21.1 无火焰原子吸收分光光度法

21.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.2 ng,若取 20 μ L 水样测定,则最低检测质量浓度为 10 μ g/L。
水中共存离子一般不产生干扰。

21.1.2 原理

样品经适当处理后,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

21.1.3 试剂

21.1.3.1 钒标准储备溶液 $[\rho(V)=1.00\text{ mg/mL}]$:称取 2.296 6 g 优级纯偏钒酸铵(NH_4VO_3),溶解于水中,加入 20 mL 硝酸溶液(1+1),再用水定容至 1 000 mL。或使用有证标准物质。

21.1.3.2 钒标准中间溶液 $[\rho(V)=50.00\text{ }\mu\text{g/mL}]$:吸取 5.00 mL 钒标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+18)稀释至刻度,摇匀。

21.1.3.3 钒标准使用溶液 $[\rho(V)=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}]$:吸取 2.00 mL 钒标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(1+18)稀释至刻度,摇匀。

21.1.4 仪器设备

21.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

21.1.4.2 钒空心阴极灯。

21.1.4.3 氩气钢瓶。

21.1.4.4 微量加样器:20 μ L。

21.1.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

21.1.5 仪器参数

测定钒的仪器参数见表 14。

表 14 测定钒的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s
V	318.3	120	30	1 000	30	2 600	5

21.1.6 试验步骤

21.1.6.1 吸取钒标准使用溶液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 和 4.00 mL 于 5 个 100 mL 容量瓶内,用硝酸溶液(1+18)稀释至刻度,摇匀,分别配制成 0 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、30 ng/mL 和 40 ng/mL 的钒标准系列。

21.1.6.2 仪器参数设定后依次吸取 20 μ L 试剂空白[硝酸溶液(1+18)作为试剂空白],标准系列和样

品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值或峰面积。

21.1.7 试验数据处理

从标准曲线查出钒浓度后,按式(36)计算:

$$\rho(\text{V}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (36)$$

式中:

$\rho(\text{V})$ ——水样中钒的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中钒的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

21.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

21.3 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

22 锑

22.1 氢化物原子荧光法

22.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $0.005 \mu\text{g}$,若取 10 mL 水样测定,最低检测质量浓度为 $0.5 \mu\text{g/L}$ 。

22.1.2 原理

在酸性条件下,以硼氢化钠为还原剂使锑生成锑化氢,由载气带入原子化器原子化,受热分解为原子态锑,基态锑原子在特制锑空心阴极灯的激发下产生原子荧光,其荧光强度与锑含量成正比。

22.1.3 试剂

22.1.3.1 氢氧化钠溶液(2 g/L):称取 1 g 氢氧化钠(NaOH)溶于纯水中,稀释至 500 mL 。

22.1.3.2 硼氢化钠溶液(20 g/L):称取 10.0 g 硼氢化钠(NaBH_4),溶于 500 mL 氢氧化钠溶液中,混匀。

22.1.3.3 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),优级纯。

22.1.3.4 盐酸溶液($5+95$):取 25 mL 盐酸,用纯水稀释至 500 mL 。

22.1.3.5 硫脲-抗坏血酸溶液:称取 10.0 g 硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$,加约 80 mL 纯水,加热溶解,冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),稀释至 100 mL 。

22.1.3.6 锑标准储备液 $[\rho(\text{Sb})=1.00 \text{ mg/mL}]$:称取 0.5000 g 锑(光谱纯)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$)和 5 g 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$),在水浴中温热使锑完全溶解,放冷后,转入 500 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,摇匀。或使用有证标准物质。

22.1.3.7 锑标准中间溶液 $[\rho(\text{Sb})=10.00 \mu\text{g/mL}]$:吸取 10.00 mL 锑标准储备液于 1000 mL 容量瓶中,加 3 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),用纯水定容至刻度,摇匀。

22.1.3.8 锑标准使用溶液 $[\rho(\text{Sb})=0.10 \mu\text{g/mL}]$:吸取 5.00 mL 锑标准中间溶液于 500 mL 容量瓶

中,用纯水定容至刻度。

22.1.4 仪器设备

22.1.4.1 原子荧光光度计。

22.1.4.2 锑空心阴极灯。

22.1.5 试验步骤

22.1.5.1 仪器参考条件

灯电流:75 mA;负高压:310 V;原子化器高度:8.5 mm;载气流量:500 mL/min;屏蔽气流量:1 000 mL/min;进样体积:0.5 mL;载流:盐酸溶液(5+95)。

22.1.5.2 样品测定

22.1.5.2.1 取 10 mL 水样于比色管中。

22.1.5.2.2 标准系列的配制:分别吸取锑标准使用溶液 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、1.00 mL 于比色管中,用纯水定容至 10 mL,使锑的质量浓度分别为 0 ng/mL、0.50 ng/mL、1.00 ng/mL、3.00 ng/mL、5.00 ng/mL、7.00 ng/mL、10.00 ng/mL。

22.1.5.2.3 分别向水样和标准系列管中加入 1.0 mL 硫脲-抗坏血酸溶液,加入 1.0 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL),混匀,以硼氢化钠溶液为还原剂,上机测定,记录荧光强度值,绘制标准曲线。

22.1.6 试验数据处理

由样品的荧光强度可直接从标准曲线上查出锑的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

22.1.7 精密度和准确度

4 个实验室测定含锑 $0.97\ \mu\text{g/L}\sim 8.07\ \mu\text{g/L}$ 的水样,测定 8 次,其相对标准偏差为 $1.2\%\sim 6.5\%$,在 $1\ \mu\text{g/L}\sim 8\ \mu\text{g/L}$ 范围内,回收率为 $85.7\%\sim 113\%$ 。

22.2 氢化物原子吸收分光光度法

22.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $0.025\ \mu\text{g}$ 。若取 25.0 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 。

22.2.2 原理

硼氢化钠与酸反应生成新生态氢,在碘化钾和硫脲存在下,五价锑还原为三价锑,三价锑与新生态氢生成锑化氢气体,以氮气为载气,在石英炉中 $930\ ^\circ\text{C}$ 原子化,217.6 nm 波长测锑的吸光度。

22.2.3 试剂

22.2.3.1 还原溶液:称取 10 g 优级纯碘化钾(KI)和 2 g 硫脲($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$),溶于纯水中,并稀释至 100 mL,储于棕色瓶中。

22.2.3.2 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL):优级纯。

22.2.3.3 硼氢化钠溶液(20 g/L):称取 2 g 硼氢化钠(NaBH_4),加入 0.2 g 氢氧化钠(NaOH ,优级纯),用纯水溶解后,稀释至 100 mL,必要时过滤,现用现配。

22.2.3.4 锑标准储备溶液[$\rho(\text{Sb})=1.00$ mg/mL]:见 22.1.3.6。

22.2.3.5 锑标准使用溶液[$\rho(\text{Sb})=0.10\ \mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00 mL 锑标准储备溶液于 500 mL 容量瓶,

中,加纯水稀释至 500 mL。按上法将所配成的标准溶液再稀释 100 倍。

22.2.4 仪器设备

原子吸收分光光度计,附氢化物发生器。

22.2.5 试验步骤

22.2.5.1 仪器操作

鉴于各种不同型号的仪器操作方法不相同,可根据仪器说明书,将主机测定条件(灯电流、波长等)调至最佳状态,然后将氢化物发生器安装好,调节燃烧器至石英炉处于最佳位置固定,将原子化温度调至 930 ℃,氮气流量调至 1 000 mL/min,用纯水清洗反应瓶,关闭反应器上的活塞 1 和 2(见图 6)即可进行样品测定。

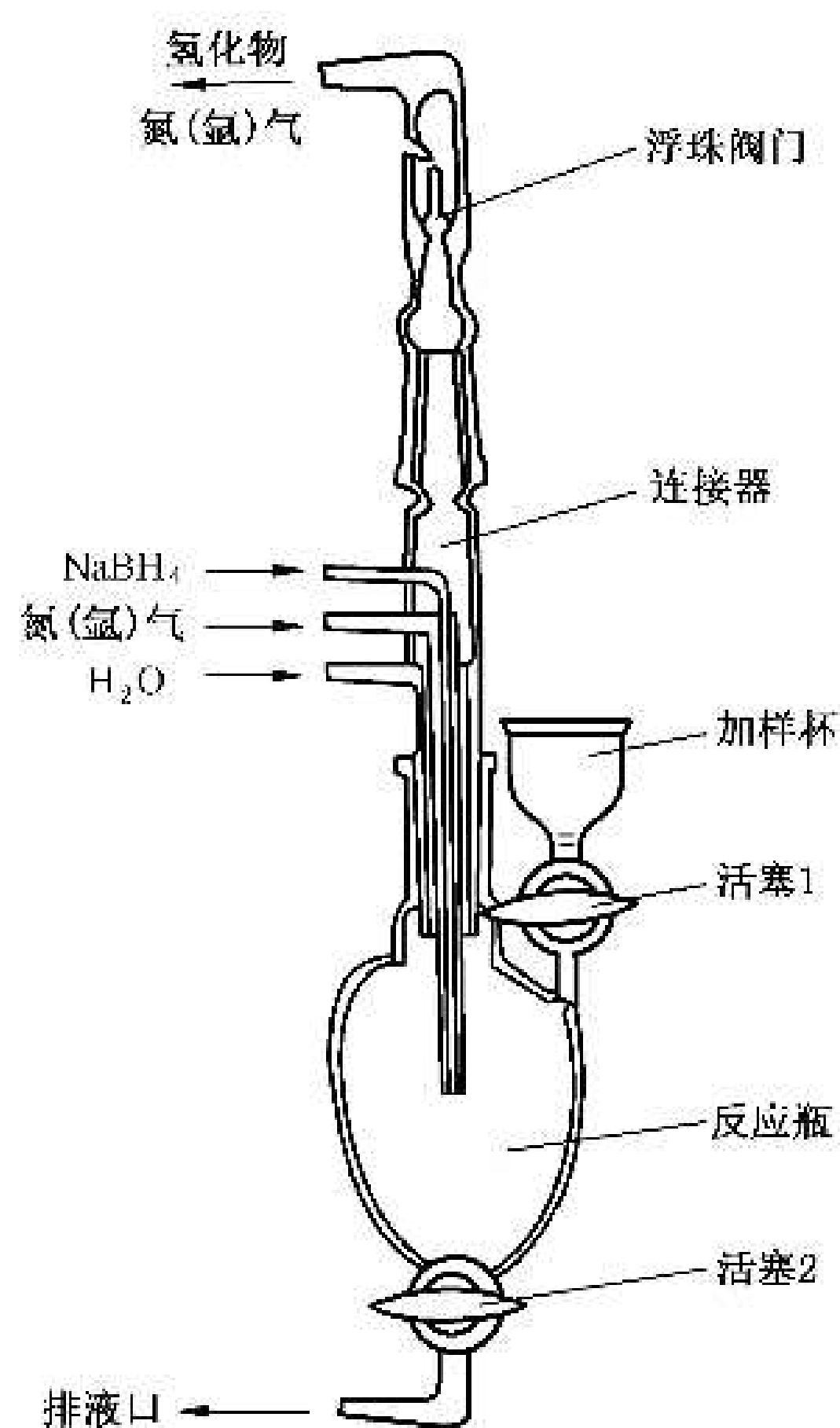


图 6 反应器示意图

22.2.5.2 水样测定

22.2.5.2.1 取 25.0 mL 水样[如水样含锑量低于 0.25 $\mu\text{g/L}$ 时,可取适量水样加 1 mL 盐酸溶液(1+1)浓缩 2 倍~5 倍],置于 25 mL 比色管中,加入 1.0 mL 还原溶液,0.5 mL 盐酸,摇匀,放置 30 min。

22.2.5.2.2 打开反应器活塞 1,将样品转移到反应瓶中,关闭活塞 1,用自动加液器加入 3 mL 硼氢化钠溶液。

22.2.5.2.3 以氮气流量 1 000 mL/min,原子化温度为 930 ℃,光谱通带为 0.4 nm,波长 217.6 nm,测定锑的吸光度或用记录仪记录峰值。

22.2.5.2.4 打开反应器上活塞 1 和 2,把废液排除,用纯水清洗反应瓶,并关闭活塞 1 和 2。

22.2.5.3 标准曲线的制备

取 6 个 25 mL 比色管,分别加入锑标准使用溶液 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 和

2.50 mL,加入纯水至 25.0 mL,摇匀。按 22.2.5.2 测定锑的吸光度,绘制标准曲线,由标准曲线上查出水样中锑的含量。

22.2.6 试验数据处理

按式(37)计算水样锑中的质量浓度:

$$\rho(\text{Sb}) = \frac{m \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots (37)$$

式中:

- $\rho(\text{Sb})$ ——水样中锑的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- m ——从标准曲线上查得样品中锑的质量,单位为微克(μg);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

22.2.7 精密度和准确度

4 个实验室测定锑的含量范围为 0.21 $\mu\text{g/L}$ ~10.0 $\mu\text{g/L}$ 的水样,相对标准偏差为 1.9%~12%,回收率为 91.0%~115%,平均回收率为 101%。两个实验室测定 1.5 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ 的浓缩水样,其相对标准偏差为 2.9%~13%,回收率为 92.0%~116%。

22.3 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

23 铍

23.1 桑色素荧光分光光度法

23.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.1 μg ,若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$;若取 500 mL 水样富集后测定,最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

23.1.2 原理

铍在碱性溶液中与桑色素反应生成黄绿色荧光化合物,测定荧光强度定量。低含量的铍在 pH 5~pH 8 与乙酰丙酮形成的配合物可被四氯化碳萃取,予以富集。

23.1.3 试剂

- 23.1.3.1 无荧光纯水:去离子水或蒸馏法制得的纯水加硫酸酸化后,投入一粒高锰酸钾晶体,重蒸馏。使用前检查应无荧光。
- 23.1.3.2 四氯化碳(重蒸馏)。
- 23.1.3.3 乙酰丙酮-丙酮混合液(15+85)。
- 23.1.3.4 盐酸溶液(1+19)。
- 23.1.3.5 氢氧化钠溶液(40 g/L)。
- 23.1.3.6 桑色素溶液(0.5 g/L):称取 50 mg 桑色素[3,5,7,2',4'-五羟基黄酮($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$)],于 100 mL 无水乙醇或丙酮中,储存在棕色试剂瓶中,0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。
- 23.1.3.7 盐酸溶液(1+11)。
- 23.1.3.8 盐酸溶液(1+1)。

23.1.3.9 乙二胺四乙酸二钠溶液(100 g/L)。

23.1.3.10 硼酸缓冲溶液:称取 8.0 g 氢氧化钠和 7.78 g 硼酸,加纯水溶解后,稀释至 200 mL。

23.1.3.11 铍标准储备溶液[$\rho(\text{Be})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$]:称取 0.196 8 g 四水合硫酸铍($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸溶液(1+19)溶解后,加纯水至刻度。储存于玻璃瓶中。0℃~4℃冷藏保存。或使用有证标准物质。

23.1.3.12 铍标准使用溶液[$\rho(\text{Be})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00 mL 铍标准储备溶液于 500 mL 容量瓶中,加水至刻度。现用现配。

23.1.3.13 刚果红试纸。

23.1.3.14 溴甲酚绿指示剂溶液(1 g/L):用乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]配制。

23.1.4 仪器设备

23.1.4.1 荧光分光光度计。

23.1.4.2 分液漏斗:1 000 mL。

23.1.4.3 蒸发皿:50 mL。

23.1.4.4 具塞比色管:25 mL。

23.1.5 试验步骤

23.1.5.1 吸取 20 mL 水样于 25 mL 具塞比色管中。

23.1.5.2 于 6 支 25 mL 具塞比色管中分别加入铍标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL 和 1.00 mL,各加纯水至 20 mL。

23.1.5.3 以刚果红试纸为指示,用盐酸溶液(1+19)和氢氧化钠溶液调节 pH 值至使刚果红试纸呈红紫色,加乙二胺四乙酸二钠溶液 1.0 mL,混匀,加硼酸缓冲溶液 2.5 mL,混匀,加入 0.12 mL 桑色素溶液,用纯水稀释至刻度,混匀,40 min 后在 430 nm 激发波长,狭缝 5 nm,发射波长 530 nm,狭缝 10 nm,测量荧光强度。

23.1.5.4 低含量铍的富集方法:取水样 500 mL 于 1 000 mL 分液漏斗中。另取 6 个 1 000 mL 分液漏斗,各加无荧光纯水 500 mL,分别加入 0 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL 和 1.0 mL 铍标准使用溶液,混匀,于水样及标准中各加乙二胺四乙酸二钠溶液 10 mL。5 滴溴甲酚绿指示剂溶液,用盐酸溶液(1+19)和氢氧化钠溶液调节 pH 值使溶液呈蓝色为止。加乙酰丙酮—丙酮混合液 10 mL,混匀,放置 5 min,加入 10 mL 四氯化碳,振摇萃取 2 min,静置分层,收集四氯化碳于蒸发皿中。再用 10 mL 四氯化碳萃取一次,合并四氯化碳于蒸发皿中。加 2 mL 盐酸溶液(1+1),在水浴上蒸干。取下蒸发皿加盐酸溶液(1+11)2 mL,溶解残渣并用热纯水转移至 25 mL 具塞比色管中,用热纯水洗蒸发皿数次,合并洗液于比色管中,加纯水至 20 mL,按 23.1.5.3 步骤操作。

23.1.5.5 绘制标准曲线,从曲线上查出水样管中铍的质量。

23.1.6 试验数据处理

按式(38)计算水样中铍的质量浓度:

$$\rho(\text{Be}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (38)$$

式中:

$\rho(\text{Be})$ ——水样中铍的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于铍标准的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

23.2 无火焰原子吸收分光光度法

23.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.004 ng 铍,若取 20 μ L 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 μ g/L。
水中共存离子一般不干扰测定。

23.2.2 原理

样品经加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 为基体改进剂,注入石墨炉原子化器,所含的金属离子在石墨管内经高温原子化,待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

23.2.3 试剂

警示:硝酸铍极毒,操作时应防止吸入和接触皮肤。储存于聚乙烯瓶中,0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

23.2.3.1 铍标准储备液 [$\rho(\text{Be})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$]:称取 2.076 g 三水合硝酸铍 [$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶解在约 200 mL 水中,加入 10 mL 硝酸 ($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$),并用纯水定容至 1 000 mL。或使用有证标准物质。

23.2.3.2 铍标准中间溶液 [$\rho(\text{Be})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:取铍标准储备溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度,摇匀,此溶液 $\rho(\text{Be})=10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。再取 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度,摇匀。

23.2.3.3 铍标准使用液 [$\rho(\text{Be})=0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$]:取铍标准中间溶液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液 (1+99) 稀释至刻度。

23.2.3.4 镁溶液 (50 g/L):称取 30.52 g 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 优级纯],加水溶解并定容至 100 mL。

23.2.3.5 硝酸,优级纯。

23.2.4 仪器设备

23.2.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

23.2.4.2 铍空心阴极灯。

23.2.4.3 氩气钢瓶。

23.2.4.4 微量加样器:10 μ L~20 μ L,或自动微量加样器。

23.2.4.5 聚乙烯瓶:100 mL。

23.2.4.6 热解涂层石墨管。

23.2.5 仪器参考参数

测定铍的仪器参数见表 15。

表 15 测定铍的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 / $^{\circ}\text{C}$	干燥时间 /s	灰化温度 / $^{\circ}\text{C}$	灰化时间 /s	原子化温度 / $^{\circ}\text{C}$	原子化时间 /s
Be	234.9	120	30	1 200~1 600	30	2 300~2 600	7

23.2.6 试验步骤

23.2.6.1 水样的采集和保存:用干净的聚乙烯塑料瓶采集水样,加入 1% 的硝酸保存,备用。

23.2.6.2 吸取铍的标准使用液 0 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、1.0 mL,于 6 个 50 mL 具塞比色管中,用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度,摇匀,加入 1.0 mL 硝酸镁溶液,摇匀,分别配置成 $\rho(\text{Be})=0\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.2\ \mu\text{g/L}$ 、 $0.6\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.4\ \mu\text{g/L}$ 、 $2.0\ \mu\text{g/L}$ 的标准系列(1.0 mL 硝酸镁溶液不计算在内)。

23.2.6.3 吸取 50.0 mL(已加硝酸保存)水样,加入 1.0 mL 硝酸镁溶液,摇匀。

23.2.6.4 仪器参数设定后依次吸取 $10\ \mu\text{L}$ ~ $20\ \mu\text{L}$ 试剂空白,标准系列和样品,注入石墨管,启动石墨炉控制程序和记录仪,记录吸收峰值高或峰面积。

23.2.7 试验数据处理

若样品经处理或稀释,从标准曲线查出铍浓度后,按式(39)计算:

$$\rho(\text{Be}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(39)$$

式中:

$\rho(\text{Be})$ ——水样中铍的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得试样中铍的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——水样稀释后的体积,单位为毫升(mL);

V ——原水样体积,单位为毫升(mL)。

23.2.8 精密度和准确度

5 个实验室重复测定加标水样,其铍含量为 $0.1\ \mu\text{g/L}$ ~ $2.0\ \mu\text{g/L}$ 。相对标准偏差为 2.6%~9.5%。
5 个实验室测定加入铍为 $0.1\ \mu\text{g/L}$ ~ $2.0\ \mu\text{g/L}$ 的水样,回收率分别为 90.0%~107%。

23.3 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

23.4 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

24 铊

24.1 无火焰原子吸收分光光度法

24.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.01 ng,若取 500 mL 水样富集 50 倍后,进样 $20\ \mu\text{L}$,则最低检测质量浓度为 $0.01\ \mu\text{g/L}$ 。

水样中含 $2.0\ \text{mg/L}$ Pb、Cd、Al; $4.0\ \text{mg/L}$ Cu、Zn; $5.0\ \text{mg/L}$ PO_4^{3-} ; $8.0\ \text{mg/L}$ SiO_3^{2-} ; $60\ \text{mg/L}$ Mg; $400\ \text{mg/L}$ Ca; $500\ \text{mg/L}$ Cl^- 时,对测定无明显干扰。

24.1.2 原理

水中铊元素经预处理后原子吸收法测定,在石墨管内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气,铊原子吸收来自铊元素空心阴极灯发出的共振线,其吸收强度在一定范围内与铊浓度成正比。

24.1.3 试剂

本方法配制试剂,稀释等用的纯水均为去离子水。

- 24.1.3.1 硝酸溶液(1+1)。
- 24.1.3.2 氨水(1+9)。
- 24.1.3.3 溴水。
- 24.1.3.4 铁溶液[$\rho(\text{Fe})=4\text{ mg/mL}$]：称取 14.28 g 硫酸铁[$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]用去离子水稀释至1 000 mL。
- 24.1.3.5 铊标准储备溶液[$\rho(\text{Tl})=500\text{ }\mu\text{g/mL}$]：称取 0.027 9 g 三氧化二铊(Tl_2O_3)溶于 2 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)中,用去离子水定容至 50 mL。或使用有证标准物质。
- 24.1.3.6 铊标准使用溶液[$\rho(\text{Tl})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]：取铊标准储备溶液,用去离子水逐级稀释,配成标准使用溶液。

24.1.4 仪器设备

- 24.1.4.1 石墨炉原子吸收分光光度计。
- 24.1.4.2 空心阴极灯。
- 24.1.4.3 微量取样器:20 μL 。
- 24.1.4.4 离心机。
- 24.1.4.5 磁力搅拌器。

24.1.5 试验步骤

24.1.5.1 水样预处理：澄清的水样可直接进行共沉淀,若水样中含有悬浮物,应以 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,若不能立即分析时,应每升水样加 1.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)酸化,使 pH 小于 2,以保存样品。

取 500 mL 水样于 1 000 mL 烧杯中,用硝酸溶液酸化使 $\text{pH}=2$,加溴水 0.5 mL~2 mL 使水样呈黄色 1 min 不褪色为准,加入 10 mL 铁溶液,在磁力搅拌下,滴加氨水使 pH 大于 7,产生沉淀后放置过夜。次日,倾去上清液,沉淀分数次移入 10 mL 离心管,离心 15 min,取出离心管,用吸管吸去上清液。用 1 mL 硝酸溶液溶解沉淀,并用去离子水洗涤烧杯,最后稀释至 10 mL,混匀。吸取 20 μL 进行原子吸收测定。

24.1.5.2 仪器操作：鉴于不同型号的仪器操作方法各不相同,详细的操作细节参阅各自的仪器说明书,简要的步骤如下。

- a) 安装铊空心阴极灯,对准灯的位置,固定测定波长及狭缝。
- b) 开启仪器电源及固定空心阴极灯电流,预热仪器,使光源稳定。
- c) 调节石墨炉位置,使其处于光路中并获得最佳状态,安装好石墨管(带有平台)。
- d) 开启冷却水和氩气气源阀,调节指定的流量。
- e) 仪器参数见表 16,光谱通带为 0.7 nm,灯电流为 12 mA,氩气流量为 50 mL/min,进样量为 20 μL 。

表 16 测定铊的仪器参数

元素	波长 /nm	干燥温度 /℃	干燥时间 /s	灰化温度 /℃	灰化时间 /s	原子化温度 /℃	原子化时间 /s
Tl	276.7	110	20	500	30	2 300	3

24.1.5.3 标准系列配制：用硝酸溶液(1+99)将铊标准使用溶液稀释为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 的铊标准溶液。以下按 24.1.5.2 步骤直接进行原子吸收测定。

24.1.5.4 绘制标准曲线：从标准曲线上查得水样富集后铊的质量浓度。

24.1.6 试验数据处理

按式(40)计算水样中铊的质量浓度:

$$\rho(\text{Tl}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \quad \dots\dots\dots (40)$$

式中:

$\rho(\text{Tl})$ ——水样中铊的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——标准曲线上查得铊的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——水样富集后体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

24.1.7 精密度和准确度

3个实验室测定铊含量为 $0.8 \mu\text{g/L}$ 合成水样,回收率为 $95.0\% \sim 104\%$;相对标准偏差为 $2.77\% \sim 4.6\%$ 。

24.2 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

25 钠

25.1 火焰原子吸收分光光度法

25.1.1 最低检测质量浓度

本方法测钠和钾的最低检测质量浓度分别为 0.01 mg/L 和 0.05 mg/L 。

在大量钠存在时,钾的电离受到抑制,从而使钾的吸收强度增大。测定钾时可在标准溶液中添加相应的钠离子,予以校正。铁稍有干扰,磷酸盐产生较大的负干扰,添加一定量镧盐后可以消除。在测定钠时,盐酸和氯离子可使钠的吸收强度降低,可在标准溶液中添加相应量盐酸加以校正。

25.1.2 原理

利用钠、钾基态原子能吸收来自同种金属元素空心阴极灯发射的共振线,且其吸收强度与钠、钾原子的浓度成正比。

25.1.3 试剂

25.1.3.1 钠标准储备溶液 [$\rho(\text{Na}) = 10.00 \text{ mg/mL}$]:称取在 140°C 烘至恒量的氯化钠(基准试剂) 25.421 g ,溶于少量纯水中,加入硝酸溶液 10 mL ,再用纯水稀释至 $1\,000 \text{ mL}$ 。或使用有证标准物质。

25.1.3.2 钾标准储备溶液 [$\rho(\text{K}) = 1.00 \text{ mg/mL}$]:称取在 110°C 烘至恒量的氯化钾(优级纯) 1.9067 g ,溶于少量纯水中,加入硝酸溶液 10 mL ,再用纯水稀释至 $1\,000 \text{ mL}$ 。或使用有证标准物质。

25.1.3.3 钠、钾混合标准溶液:取 5.00 mL 钠标准储备溶液和 50.0 mL 钾标准储备溶液置于 $1\,000 \text{ mL}$ 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。此溶液 1.00 mL 含 0.050 mg 钠和 0.050 mg 钾。

25.1.3.4 硝酸溶液(1+1)。

25.1.4 仪器设备

25.1.4.1 原子吸收分光光度计。

25.1.4.2 钠、钾空心阴极灯。

25.1.4.3 乙炔。

25.1.5 试验步骤

25.1.5.1 样品测定：简要步骤如下。

- a) 按仪器说明书，将仪器调至钠、钾测试最佳状态。
- b) 将水样直接喷入火焰，测定吸光度。
- c) 样品中钠、钾含量稍高时，可转动燃烧器角度，或用次灵敏共振线测定吸光度。

25.1.5.2 校准曲线的绘制：准确吸取钠、钾混合标准溶液或标准储备溶液，用纯水配制标准系列，低浓度时用灵敏共振线，钠在 0.01 mg/L~0.5 mg/L 时用 589.0 nm 灵敏共振线测定其吸光度，钾在 0.05 mg/L~3 mg/L 时用 766.5 nm 灵敏共振线测定其吸光度；高浓度时用次灵敏共振线，钠在 0.1 mg/L~60 mg/L 时用 330.2 nm 次灵敏共振线测定其吸光度，钾在 1 mg/L~15 mg/L 时用 404.5 nm 次灵敏共振线测定吸光度。

25.1.6 试验数据处理

按式(41)计算水样中钠或钾的质量浓度：

$$\rho(\text{Na 或 K}) = \rho_1 \times D \quad \dots\dots\dots(41)$$

式中：

- $\rho(\text{Na 或 K})$ ——水样中钠或钾的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
- ρ_1 ——从标准曲线上查得的水样中钠或钾的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
- D ——水样稀释倍数。

25.1.7 精密度和准确度

同一实验室对含钠 30 mg/L、钾 3 mg/L，其中包含钙 60 mg/L、镁 18 mg/L 和氯化物 214 mg/L 的人工合成水样，24 次测定的相对标准偏差为 1.5%，相对误差分别为 0.6%和 0.3%。

25.2 离子色谱法

25.2.1 最低检测质量浓度

本方法用电导检测器在 3 μS ~300 μS 测量量程，可达到线性范围分别为： Li^+ 0.02 mg/L~27 mg/L； Na^+ 0.06 mg/L~90 mg/L； K^+ 0.16 mg/L~225 mg/L。在 10 μS ~300 μS 测量量程，可达到线性范围分别为： Mg^{2+} 1.2 mg/L~35mg/L； Ca^{2+} 1.7 mg/L~360 mg/L。

25.2.2 原理

水样中阳离子 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，随盐酸淋洗液进入阳离子分离柱，根据离子交换树脂对各阳离子的不同亲合程度进行分离。经分离后的各组分流经抑制系统，将强电解质的淋洗液转换为弱电解溶液，降低了背景电导。流经电导检测器系统，测量各离子组分的电导率。以保留时间和色谱峰(面积)定性和定量。

25.2.3 试剂

本方法需用电导小于 1 μS 的纯水配制标准溶液和淋洗液。

25.2.3.1 淋洗液，盐酸[$c(\text{HCl})=20 \text{ mmol/L}$]。

25.2.3.2 再生液，四甲基氢氧化铵{ $c[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}]=100 \text{ mmol/L}$ }；称取 36.5 g 四甲基氢氧化铵水

溶液 $\{w[(\text{CH}_3)_4\text{NOH}]=25\%\}$, 置于 100 mL 容量瓶中, 加水至刻度。

25.2.3.3 钠(Na^+)标准储备溶液 $[\rho(\text{Na}^+)=1 \text{ mg/mL}]$: 称取 0.508 4 g 经 500 °C 灼烧 1 h, 并在干燥器中冷却 0.5 h 的氯化钠, 置于 200 mL 容量瓶中, 加入纯水溶解后稀释至刻度。或使用有证标准物质。

25.2.3.4 钾(K^+)标准储备溶液 $[\rho(\text{K}^+)=1 \text{ mg/mL}]$: 称取 0.445 7 g 经 500 °C 灼烧 1 h, 并在干燥器中冷却 0.5 h 的硫酸钾, 置于 200 mL 容量瓶中, 加入纯水溶解后稀释至刻度。或使用有证标准物质。

25.2.3.5 锂(Li^+)标准储备溶液 $[\rho(\text{Li}^+)=1 \text{ mg/mL}]$: 称取 1.064 8 g 碳酸锂(Li_2CO_3), 置于 200 mL 容量瓶中, 加入少量纯水湿润, 逐滴加入盐酸溶液(1+1), 使碳酸锂完全溶解, 再加入过量 2 滴。加入纯水至刻度, 摇匀。或使用有证标准物质。

25.2.3.6 钙(Ca^{2+})标准储备溶液 $[\rho(\text{Ca}^{2+})=1 \text{ mg/mL}]$: 称取 0.499 4 g 经 105 °C 干燥的碳酸钙, 置于 200 mL 烧杯中, 加入少量纯水, 逐渐加入盐酸溶液(1+1), 待完全溶解后, 再加入过量 1 mL 盐酸溶液(1+1)。煮沸驱除二氧化碳, 定量地转移至 200 mL 容量瓶中, 加入纯水溶解后稀释至刻度。或使用有证标准物质。

25.2.3.7 镁(Mg^{2+})标准储备溶液 $[\rho(\text{Mg}^{2+})=1 \text{ mg/mL}]$: 称取 0.783 6 g 氯化镁(MgCl_2), 置于 200 mL 容量瓶中, 加入纯水溶解后稀释至刻度。或使用有证标准物质。

25.2.3.8 阳离子混合标准溶液: 根据选定的测量范围, 分别吸取适量各组分的标准储备溶液, 纯水定容至一定体积, 以 mg/L 表示各组分质量浓度。

25.2.4 仪器设备

25.2.4.1 离子色谱仪(电导检测器)。

25.2.4.2 记录仪或工作站。

25.2.4.3 阳离子分离柱/保护柱(CS12、CS14 或其他等效柱)。

25.2.4.4 抑制器系统(抑制柱、膜抑制器或自动再生电解抑制器)。

25.2.4.5 水相滤膜(0.22 μm)和滤器。

25.2.5 试验步骤

25.2.5.1 按照仪器说明书, 开启离子色谱仪, 调节淋洗液和再生液流速, 使仪器达到平衡, 并指示稳定的基线。

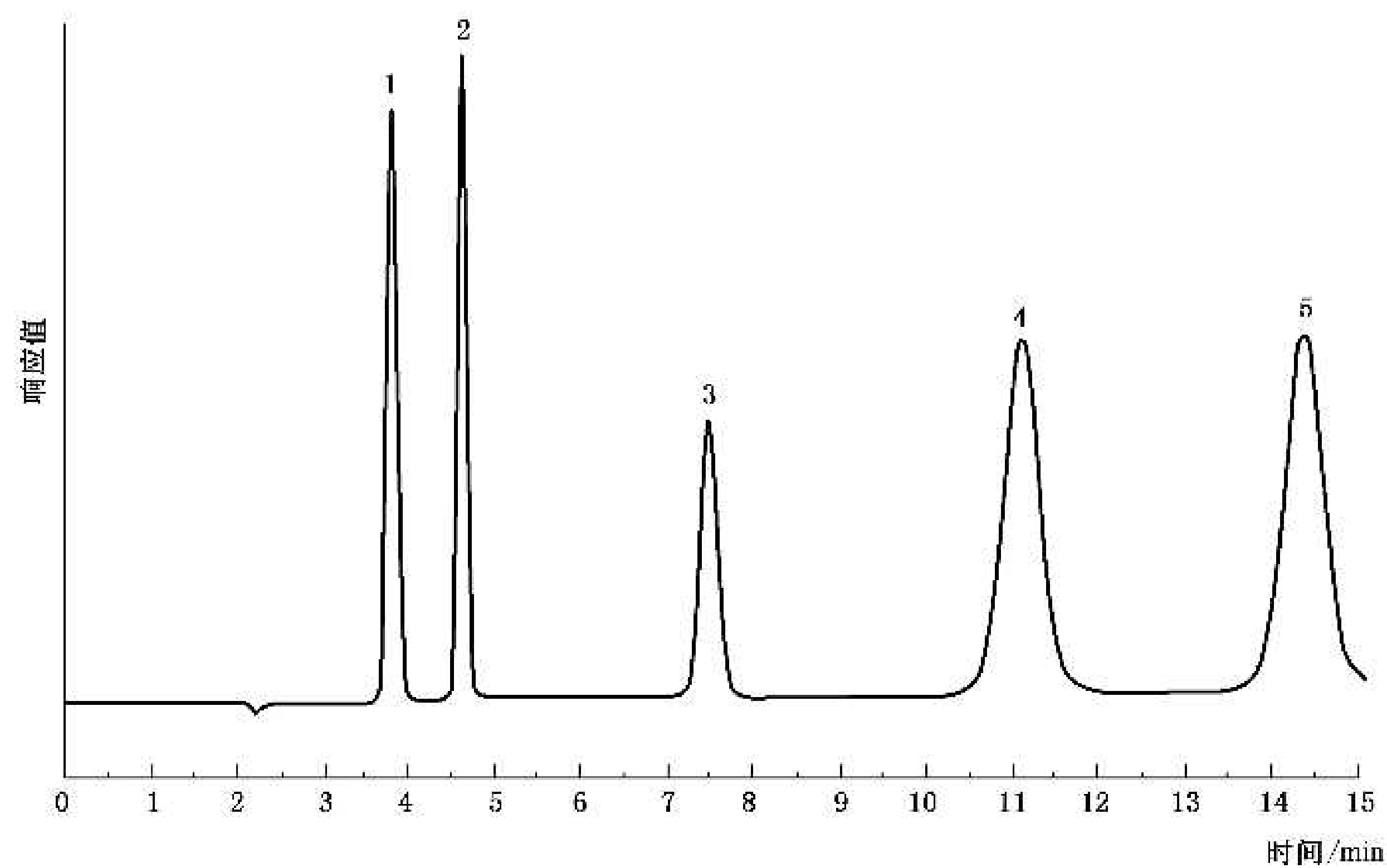
25.2.5.2 标准: 根据所选择的量程, 将阳离子混合标准溶液和两次等比稀释的三种不同浓度的阳离子混合标准溶液依次进样。记录峰高或峰面积。绘制标准曲线。

25.2.5.3 样品分析: 将水样经 0.2 μm 滤膜过滤注入进样系统, 记录色谱峰高或峰面积。

25.2.6 试验数据处理

各种阳离子的质量浓度(mg/L)可在标准曲线上直接查得。

各种阳离子的测定范围(mg/L)见表 17, 色谱图见图 7, 保留时间供参考。



标引序号说明：

- 1—— Li^+ ,3.72 min;
- 2—— Na^+ ,4.60 min;
- 3—— K^+ ,7.51 min;
- 4—— Ca^{2+} ,11.02 min;
- 5—— Mg^{2+} ,14.63 min。

图 7 5 种阳离子的色谱图

表 17 各种阳离子在不同量程的参考测定质量浓度(mg/L)

离子组分	量程/ μS				
	300	100	30	10	3
Li^+	3.4~27	0.56~9.0	0.19~3.0	0.06~1.0	0.02~0.3
Na^+	11~90	1.9~3.0	0.62~10.0	0.4~3.3	0.06~1.0
K^+	28~225	4.7~75	1.6~12.5	1.0~8.3	0.16~2.5
Mg^{2+}	17~135	5.6~45	1.2~5.0	0.9~1.5	—
Ca^{2+}	4.5~360	7.5~120	2.5~40	1.7~13.3	—

25.3 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

25.4 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

26 锡

26.1 氢化物原子荧光法

26.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.5 ng,若取 0.5 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。

26.1.2 原理

在酸性条件下,以硼氢化钠为还原剂使锡生成锡化氢,由载气带入原子化器原子化,受热分解为原子态锡,基态锡原子在特制锡空心阴极灯的激发下产生原子荧光,其荧光强度与锡含量成正比,与标准系列比较定量。

26.1.3 试剂

26.1.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$),优级纯。

26.1.3.2 硝酸溶液(5+95):取 25 mL 硝酸,用纯水稀释至 500 mL。

26.1.3.3 硝酸溶液(1+99)。

26.1.3.4 氢氧化钠溶液(2 g/L):称取 1 g 氢氧化钠溶于纯水中,稀释至 500 mL。

26.1.3.5 硼氢化钠溶液[$\rho(\text{NaBH}_4)=20\text{ g/L}$]:称取硼氢化钠 10.0 g 溶于氢氧化钠溶液 500 mL,混匀。

26.1.3.6 硫脲+抗坏血酸溶液:称取 10.0 g 硫脲加约 80 mL 纯水,加热溶解,待冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸,稀释至 100 mL。

26.1.3.7 锡标准储备溶液[$\rho(\text{Sn})=1.00\text{ mg/mL}$]:准确称取 0.100 0 g 锡粒(99.99%)于 100 mL 烧杯内,加入 10 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$),盖上表面皿,加热至锡全部溶解,移去表面皿,继续加热至冒浓的白烟,冷却,慢慢加入 50 mL 纯水,移入 100 mL 容量瓶中,用硫酸溶液(1+9)多次洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,并稀释定容至刻度。或使用有证标准物质。

26.1.3.8 锡标准中间溶液[$\rho(\text{Sn})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$]:吸取 5.00 mL 锡标准储备液于 500 mL 容量瓶中,用硝酸(1+99)稀释定容至刻度。再取此溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(1+99)稀释定容至刻度。

26.1.3.9 锡标准使用溶液[$\rho(\text{Sn})=0.10\text{ }\mu\text{g/mL}$]:吸取 10.00 mL 锡标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,现配现用。

26.1.4 仪器设备

26.1.4.1 原子荧光光度计。

26.1.4.2 锡空心阴极灯。

26.1.5 试验步骤

26.1.5.1 标准系列的配制:分别吸取锡标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、1.00 mL 于比色管中,用纯水定容至 10 mL,使锡的质量浓度分别为 0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、3.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、7.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

26.1.5.2 取水样 10 mL 于比色管中,分别向样品、空白及标准溶液管中加入 1.0 mL 硫脲+抗坏血酸溶液,加入 0.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$),混匀。

26.1.5.3 测定条件如下。

a) 灯电流:80 mA;负高压:350 V;原子化器高度:8.5 mm;载气流量:500 mL/min。

- b) 屏蔽气流量:1 000 mL/min;进样体积:0.5 mL;测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积;载流:硝酸溶液(5+95)。

26.1.5.4 测定:开机,设定仪器最佳条件,点燃原子化器炉丝,稳定 30 min 后开始测定。绘制标准曲线、计算回归方程。

26.1.6 试验数据处理

以所测样品的荧光强度,从标准曲线或回归方程中查得样品溶液中锡元素的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

26.1.7 精密度和准确度

3 个实验室测定含锡 $1.5\ \mu\text{g/L}\sim 15.7\ \mu\text{g/L}$ 的水样,测定 8 次,其相对标准偏差均小于 5.8%,在水样中加入 $1.0\ \mu\text{g/L}\sim 15.0\ \mu\text{g/L}$ 锡标准溶液,回收率为 89.0%~108%。

26.2 分光光度法

26.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $0.5\ \mu\text{g}$,若取 50 mL 水样测定,最低检测质量浓度为 $0.01\ \text{mg/L}$ 。

26.2.2 原理

在弱酸性溶液中,四价锡与苯茚酮形成微溶性橙红色配合物,在保护性胶体存在下比色。

26.2.3 试剂

26.2.3.1 氨水(1+1)。

26.2.3.2 硫酸溶液(1+9)。

26.2.3.3 明胶溶液(5 g/L)。

26.2.3.4 抗坏血酸溶液(10 g/L)。

26.2.3.5 酒石酸溶液(100 g/L)。

26.2.3.6 苯茚酮溶液(0.3 g/L):称取 0.030 g 苯茚酮(1,3,7-三羟基-9-苯基蒽醌)溶于 20 mL 乙醇 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$],加入 0.5 mL 硫酸溶液(1+2),再用乙醇稀释至 100 mL。

26.2.3.7 锡标准储备溶液 [$\rho(\text{Sn}^{4+})=1\ \text{mg/mL}$]:准确称取 0.100 0 g 锡粒(纯度大于 99.99%)于 100 mL 烧杯内,加入 10 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84\ \text{g/mL}$),盖上表面皿,加热至锡全部溶解,移去表面皿,继续加热至冒浓的白烟。冷却,慢慢加入 50 mL 纯水,移入 100 mL 容量瓶中,用硫酸溶液(1+9)多次洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,并稀释至刻度。或使用有证标准物质。

26.2.3.8 锡标准使用溶液 [$\rho(\text{Sn}^{4+})=10\ \mu\text{g/mL}$]:吸取 10.00 mL 锡标准储备溶液于 100 mL 容量瓶内,加硫酸溶液(1+9)定容,混匀。再吸取此溶液 [$\rho(\text{Sn}^{4+})=100\ \mu\text{g/mL}$] 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶内,用硫酸溶液(1+9)定容,配成 [$\rho(\text{Sn}^{4+})=10\ \mu\text{g/mL}$] 的标准使用溶液。

26.2.3.9 酚酞指示剂溶液(1 g/L):称取 0.10 g 酚酞溶于少量乙醇溶液 [$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=50\%$],并用它稀释至 100 mL。

26.2.4 仪器设备

26.2.4.1 分光光度计。

26.2.4.2 具塞比色管:50 mL。

26.2.5 试验步骤

26.2.5.1 分别吸取 0 mL、0.05 mL、0.15 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、1.00 mL、1.50 mL 和

2.00 mL 锡标准使用溶液于 50 mL 比色管中。

26.2.5.2 吸取 50.0 mL 水样于 100 mL 高型烧杯中,加入 1 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL),在电热板上蒸发、消化至冒白烟近于干涸为止。冷却后,用少量纯水洗入 50 mL 比色管中。

26.2.5.3 向水样及标准管中,各加入 0.5 mL 酒石酸溶液、3 滴酚酞溶液,用氨水调至淡品红色。加入 3.0 mL 硫酸溶液(1+9)、1.0 mL 明胶溶液和 2.5 mL 抗坏血酸溶液,加纯水至 50 mL,混匀。各加入 2.0 mL 苯芴酮溶液,混匀。

26.2.5.4 放置 30 min 后,于波长 510 nm 处,以 0 管调零,用 2 cm 比色皿测定吸光度。

26.2.6 试验数据处理

按式(42)计算水样中锡的质量浓度:

$$\rho(\text{Sn}^{4+}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(42)$$

式中:

$\rho(\text{Sn}^{4+})$ ——水样中锡的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于标准的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

26.2.7 精密度和准确度

6 个实验室分别测定合成水样,锡含量在 0.04 mg/L~0.40 mg/L 时,相对标准偏差为 0.4%~7%;以井水、湖水、自来水、矿泉水和合成水样做加标回收试验,锡含量在 0.04 mg/L~0.40 mg/L 时回收率为 95%~108%。

26.3 微分电位溶出法

26.3.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.05 μg ,若取 25 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

如水样中存在 Cd^{2+} ,可产生正干扰。

26.3.2 原理

在草酸介质中,以表面活性剂增敏,锡在汞膜电极上于-0.6 V 左右呈现一灵敏的溶出峰,该峰高与锡含量成正比。在其他条件不变的情况下测量溶出峰,与标准系列比较,进行定量。

26.3.3 试剂

26.3.3.1 草酸溶液 [$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.5$ mol/L]:称取 12.6 g 二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水,并定容至 200 mL。

26.3.3.2 溴化十六烷基三甲铵(CTMAB) [$c(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})=0.002$ mol/L]:称取 0.073 0 g 溴化十六烷基三甲铵溶于 100 mL 纯水中,必要时加热。

26.3.3.3 电极镀汞溶液:称取 0.034 2 g 一水合硝酸汞 [$\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]和 12.5 g 硝酸钾溶于适量纯水,加 0.5 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42$ g/mL),再加纯水定容至 1 000 mL。

26.3.3.4 锡标准储备溶液 [$\rho(\text{Sn}^{4+})=100$ $\mu\text{g/mL}$]:准确称取 0.100 0 g 锡粒(纯度大于 99.99%)于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。盖上表面皿,加热至锡全部溶解,除去表面皿,继续加热至冒浓白烟。冷却,慢慢加入 50 mL 纯水。移入 1 000 mL 容量瓶中,用硫酸(1+9)溶液洗涤烧杯,洗液并入容量瓶中,用纯水定容。或使用有证标准物质。

26.3.3.5 锡标准溶液 $[\rho(\text{Sn}^{4+})=20\text{ }\mu\text{g/mL}]$:吸取锡标准储备溶液 $[\rho(\text{Sn}^{4+})=100\text{ }\mu\text{g/mL}]$ 20.00 mL于100 mL容量瓶内,加盐酸溶液(1+99)稀释至刻度。

26.3.4 仪器设备

所有的玻璃仪器应在使用前用盐酸溶液(1+10)浸泡,再用纯水淋洗干净。

26.3.4.1 烧杯:50 mL。

26.3.4.2 微量注射器:50 μL 和 100 μL 。

26.3.4.3 溶出分析仪及其三电极系统。

26.3.5 试验步骤

26.3.5.1 工作电极预镀汞

把洁净的玻璃碳电极、参比电极和辅助电极放入电极镀汞溶液中,于-1.0 V富集60 s,记录溶出曲线,再重复富集和溶出步骤三次,用纯水把三电极淋洗干净。镀汞后的电极表面应均匀,无破损。

26.3.5.2 仪器条件的选择

26.3.5.2.1 下限电压:-0.2 V。

26.3.5.2.2 上限电压:-1.1 V。

26.3.5.2.3 预电解电压:-1.2 V。

26.3.5.2.4 试验参数如下。

- a) 低浓度范围:A(静态溶出)——0,B(洗电极时间)——20 s,C(富集时间)——60 s,D(灵敏度)——20,静止时间为30 s。
- b) 高浓度范围:A(静态溶出)——0,B(洗电极时间)——20 s,C(富集时间)——10 s,D(灵敏度)——150,静止时间为30 s。

26.3.5.3 标准曲线法

26.3.5.3.1 低浓度范围:取烧杯7个,各加纯水25 mL。用微量注射器分别加入0 μL 、2.00 μL 、5.00 μL 、25.0 μL 、50.0 μL 、75.0 μL 和100.0 μL 锡标准溶液。

26.3.5.3.2 高浓度范围:取烧杯7个,分别各加0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL和1.00 mL锡标准溶液,加纯水至25 mL。

26.3.5.3.3 吸取25.00 mL水样于烧杯内,作为电解池。向水样及各个标准溶液的烧杯内,各加1.5 mL草酸溶液、0.3 mL CTMAB溶液。混匀后,于-1.2 V富集,记录E-dt/dE溶出曲线。 Sn^{4+} 的溶出峰电位在-0.6 V左右。也可改用下述标准加入法定量。

26.3.5.4 标准加入法

在完成26.3.5.3.3步骤后,用微量注射器向水样烧杯(电解池)内,加入适量的已知浓度的锡标准溶液,再记录加标后的溶出曲线。

26.3.6 试验数据处理

26.3.6.1 标准曲线法

水样中锡的质量浓度计算见式(43):

$$\rho(\text{Sn}^{4+}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(43)$$

式中：
 $\rho(\text{Sn}^{4+})$ ——水样中锡的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 m ——相当于标准的质量，单位为微克(μg)；
 V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

26.3.6.2 标准加入法

水样中锡的质量浓度计算见式(44)、式(45)：

$$\rho(\text{Sn}^{4+}) = \frac{m_1}{V} \dots\dots\dots (44)$$

$$m_1 = \frac{h_1 \times m}{h_1 - h_2} \dots\dots\dots (45)$$

式中：
 $\rho(\text{Sn}^{4+})$ ——水样中锡的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 m_1 ——标准加入后水样中锡的质量，单位为微克(μg)；
 V ——水样的体积，单位为毫升(mL)；
 h_1 ——水样的峰高，单位为毫米(mm)；
 m ——加入标准中锡的质量，单位为微克(μg)；
 h_2 ——标准加入后的峰高，单位为毫米(mm)。

26.3.7 精密度和准确度

5个实验室测定高、中、低三种浓度锡的相对标准偏差分别为5.0%~5.8%、0.87%~6.3%和2.0%~4.0%。5个实验室用自来水、蒸馏水、矿泉水、深井水的锡的加标回收率在90%~103%。

26.4 电感耦合等离子体质谱法

按4.5描述的方法测定。

27 四乙基铅

27.1 双硫腙比色法

27.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为0.08 μg 四乙基铅，若取800 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

水样中含有无机铅、锌、镉50倍~100倍于四乙基铅时，对结果无影响。

27.1.2 原理

在氯化钠存在下，四乙基铅可由三氯甲烷萃取，再与溴反应，生成 PbBr_2 ，加入硝酸，生成易溶于水的硝酸铅，铅离子与双硫腙螯合显色，比色定量铅，再换算成四乙基铅含量。

27.1.3 试剂

警示：氰化钾为剧毒化学品。

- 27.1.3.1 氯化钠。
- 27.1.3.2 过氧化氢溶液[$w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$]。
- 27.1.3.3 硝酸溶液(5+95)。

27.1.3.4 氯化钠溶液(70 g/L)。

27.1.3.5 溴-硝酸溶液:将 3 mL 纯溴加到 100 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)中,摇匀,储存于冷暗处。

27.1.3.6 硝酸溶液(3+97)。

27.1.3.7 双硫脲三氯甲烷储备溶液:称取 50 mg 双硫脲,溶于 50 mL 三氯甲烷中,滤入分液漏斗内。每次用 20 mL 氨水溶液(1+100)萃取双硫脲数次,合并氨水相于另一个分液漏斗中。再每次用 10 mL 三氯甲烷洗涤氨水溶液二次。最后向氨水溶液中加入 100 mL 三氯甲烷,再用硫酸溶液(1+10)中和至酸性,振摇。此时双硫脲已转至三氯甲烷中,静置分层。将三氯甲烷相放入棕色试剂瓶中,0℃~4℃冷藏保存。

27.1.3.8 双硫脲三氯甲烷使用溶液:取上述双硫脲三氯甲烷储备液,用三氯甲烷稀释至透光率为 70% (500 nm 波长,1 cm 比色皿),其浓度约为 0.001%。

27.1.3.9 柠檬酸铵溶液(500 g/L):称取 50 g 柠檬酸三铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$,置于烧杯中,加 100 mL 纯水使之溶解。加入 5 滴百里酚蓝指示剂,滴加氨水($\rho_{20}=0.88\text{ g/mL}$)至蓝色。移入分液漏斗中,用 5 mL 双硫脲三氯甲烷储备溶液萃取,如果三氯甲烷相呈红色,则需反复萃取,直至三氯甲烷相呈灰绿色为止。弃去三氯甲烷相,滴加盐酸溶液(1+1)至水溶液呈黄绿色(pH 6~pH 7),再加入 10 mL 三氯甲烷洗除残留的双硫脲,储存备用。

27.1.3.10 盐酸羟胺溶液(100 g/L):称取 10 g 盐酸羟胺,溶于纯水中,并稀释成 100 mL。如试剂不纯,需按 27.1.3.9 所述方法除铅。

27.1.3.11 氰化钾溶液(100 g/L):称取 10 g 氰化钾,溶于 20 mL 纯水中。移入 125 mL 分液漏斗中。每次用 2 mL~5 mL 双硫脲使用液萃取,然后再以三氯甲烷洗除残留的双硫脲,最后加纯水稀释至 100 mL。

27.1.3.12 铅标准储备溶液 $[\rho(\text{Pb})=1.00\text{ mg/mL}]$:称取硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,优级纯]1.599 0 g 于 250 mL 烧杯中,加 50 mL 水、10 mL 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$,优级纯),溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。或使用有证标准物质。

27.1.3.13 铅标准使用溶液 $[\rho(\text{Pb})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}]$:取铅标准储备溶液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液至刻度,此溶液 $\rho(\text{Pb})=50\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。再取此溶液 2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸溶液(5+95)至刻度,此溶液 $\rho(\text{Pb})=1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

27.1.3.14 百里酚蓝指示剂(1 g/L):称取 0.10 g 百里酚蓝,溶于 100 mL 乙醇 $[\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%]$ 中。

27.1.4 试验步骤

27.1.4.1 量取 800 mL 水样(同时加高锰酸钾及硫酸后重蒸馏的蒸馏水作空白试验)置于 1 000 mL 分液漏斗中,加入 50 g 氯化钠,振摇使之溶解后,再用 30 mL、20 mL 和 20 mL 三氯甲烷连续萃取三次,每次强烈振摇 2 min。

27.1.4.2 合并三氯甲烷萃取液于 125 mL 分液漏斗中,加入 20 mL 氯化钠溶液,振摇 2 min,静置分层。

27.1.4.3 将三氯甲烷相放入 100 mL 烧杯中,加入 3 mL 溴-硝酸溶液,混匀。

27.1.4.4 置于电热板上蒸去三氯甲烷,并继续加热至近干时,滴加纯水数滴,再继续加热使纯水至近干,取下烧杯。

27.1.4.5 沿烧杯壁自上而下地加入 5 mL 硝酸溶液(3+97),加热溶解烧杯中残留物,移入 25 mL 具塞比色管中,再用总体积为 10 mL 的纯水,分三次洗涤烧杯,洗液合并于比色管中。

27.1.4.6 另取 25 mL 比色管 8 支,分别加入铅标准使用溶液 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL 及 1.00 mL,各加 5 mL 硝酸溶液(3+97),补加纯水到 15 mL。

27.1.4.7 向样品管及标准系列管中各加 0.5 mL 柠檬酸铵溶液、0.5 mL 盐酸羟胺溶液及二滴百里酚蓝指示剂,混匀。滴加氨水使溶液由绿变蓝,再各加 0.5 mL 氰化钾溶液及 2.0 mL 双硫脲三氯甲烷使用溶液。强烈振摇 30 s 静置分层,在白色背景下通过水平光线,目视比色定量。

27.1.4.8 从水样管减去试剂空白计算四乙基铅含量。

27.1.5 试验数据处理

按式(46)计算水样中四乙基铅的质量浓度:

$$\rho[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] = \frac{m \times 1.56}{V} \quad \dots\dots\dots (46)$$

式中:

$\rho[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ——水样中四乙基铅的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于标准管中铅的质量,单位为微克(μg);

1.56 ——1 mol 铅相当于 1 mol 四乙基铅的质量换算系数;

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

27.1.6 准确度

经实验室测定,四乙基铅在 0.1 μg ~1.0 μg 之间的回收率为 90.0%~110%。

28 氯化乙基汞

28.1 液相色谱-原子荧光法

28.1.1 最低检测质量浓度

本方法仅用于生活饮用水中氯化甲基汞和氯化乙基汞的测定。取 200 mL 水样,浓缩至 4 mL 测定,甲基汞和乙基汞最低检测质量浓度均为 0.009 $\mu\text{g/L}$ 。当以氯化乙基汞计时,最低检测质量浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 。

28.1.2 原理

样品通过水相滤膜过滤后,经固相萃取富集、净化,液相色谱-原子荧光光谱联用法测定,保留时间定性,外标法定量。

28.1.3 试剂或材料

警示:甲基汞和乙基汞为剧毒化学品。

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

28.1.3.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

28.1.3.2 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$):优级纯。

28.1.3.3 氢氧化钾(KOH)。

28.1.3.4 硼氢化钾(KBH_4):优级纯。

28.1.3.5 乙酸铵($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$)。

28.1.3.6 L -半胱氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$)。

28.1.3.7 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)。

28.1.3.8 氯化甲基汞标准物质(CH_3ClHg):纯度 $\geq 99\%$ 。

28.1.3.9 氯化乙基汞标准物质($\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg}$):纯度 $\geq 99\%$ 。

28.1.3.10 0.4%盐酸溶液:量取 4.0 mL 盐酸,溶于水并稀释至 1 000 mL。

28.1.3.11 7%盐酸溶液:量取 70 mL 盐酸,溶于水并稀释至 1 000 mL。

28.1.3.12 盐酸溶液(4.0 mol/L):量取 33.3 mL 盐酸,溶于水并稀释至 100 mL。

28.1.3.13 还原剂(5 g/L 硼氢化钾溶液+5 g/L 氢氧化钾溶液):称取 5.0 g 氢氧化钾溶解于适量水中,再称取 5.0 g 硼氢化钾溶解于上述的氢氧化钾溶液中,用水定容至 1 000 mL,摇匀备用。

28.1.3.14 洗脱液(含 0.25%硫脲的 4.0 mol/L 盐酸溶液):称取 0.25 g 硫脲,用 4.0 mol/L 盐酸溶液溶解,并定容至 100 mL。

28.1.3.15 流动相(5%甲醇水溶液+60 mmol/L 乙酸铵+10 mmol/L *L*-半胱氨酸):称取 4.62 g 乙酸铵,1.21 g *L*-半胱氨酸,用适量水溶解,加入 50 mL 甲醇,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。经 0.45 μm 有机相滤膜过滤后,超声水浴脱气 20 min。

28.1.3.16 甲基汞标准储备液(1.0 mg/mL,以 CH_3Hg 计):精密称取 0.011 65 g 氯化甲基汞标准物质(精确至 0.01 mg),用甲醇溶解,并稀释、定容至 10 mL。于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存,可保存 1 年。或使用有证标准物质。

28.1.3.17 乙基汞标准储备液(1.0 mg/mL,以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ 计):精密称取 0.011 55 g 氯化乙基汞标准物质(精确至 0.01 mg),用甲醇溶解,并稀释、定容至 10 mL。于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存,可保存 1 年。或使用有证标准物质。

28.1.3.18 甲基汞和乙基汞混合标准中间液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):分别吸取甲基汞和乙基汞标准储备液 100 μL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容。于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存,可保存 6 个月。

28.1.3.19 甲基汞和乙基汞混合标准使用液(100 $\mu\text{g}/\text{L}$):吸取甲基汞和乙基汞混合标准中间液 100 μL 于 10 mL 容量瓶中,用 0.4%盐酸溶液定容。现用现配。

28.1.3.20 固相萃取小柱:疏基柱,填充量为 50 mg,容量为 3 mL,或性能相当者。

28.1.3.21 微孔滤膜:0.45 μm 水相滤膜和 0.45 μm 有机相滤膜。

28.1.4 仪器设备

28.1.4.1 液相色谱-原子荧光联用仪。

28.1.4.2 固相萃取装置。

28.1.4.3 天平:分辨力不低于 0.01 mg。

28.1.5 样品

28.1.5.1 水样的采集与保存

用聚乙烯塑料瓶采集水样,采样前用待测水样将样品瓶清洗 2 次~3 次。1 L 水样加入 4 mL 盐酸,将水样充满样品瓶并加盖密封,0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光条件下可保存 7 d。

28.1.5.2 样品预处理

将水样过 0.45 μm 水相滤膜。

28.1.5.3 样品处理

固相萃取柱预先用 3 mL 甲醇和 3 mL 纯水活化。取过滤后的水样 200 mL,以约 5 mL/min 速度通过固相萃取柱,抽干固相萃取柱,用 4.0 mL 洗脱液洗脱,收集洗脱液,用洗脱液定容至 4.0 mL。

28.1.6 试验步骤

28.1.6.1 仪器参考条件

28.1.6.1.1 液相色谱参考条件

色谱柱： C_{18} 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μ m)或等效色谱柱；流动相：5%甲醇水溶液含 60 mmol/L 乙酸铵和 10 mmol/L L-半胱氨酸；流量：1.0 mL/min；进样体积：100 μ L；柱温：25 $^{\circ}$ C。

28.1.6.1.2 原子荧光参考条件

泵速：65 r/min；紫外灯：开；负高压：295 V；汞灯电流：50 mA；载气流速：400 mL/min；屏蔽气流速：500 mL/min；载液：7%盐酸溶液；还原剂：5 g/L 硼氢化钾溶液+5 g/L 氢氧化钾溶液。

28.1.6.2 测定

28.1.6.2.1 标准系列配制

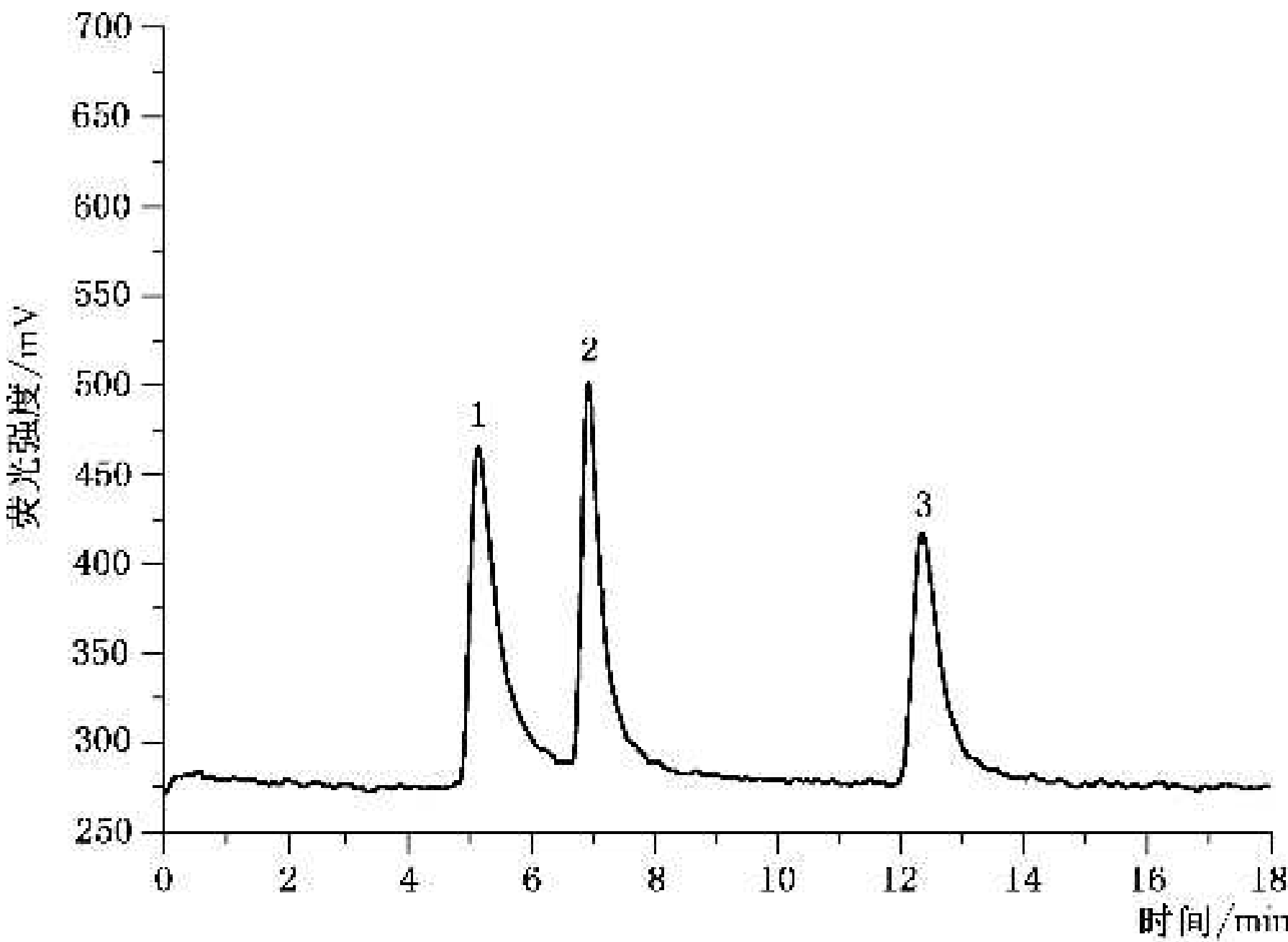
准确吸取甲基汞和乙基汞混合标准使用液 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL，以 0.4%盐酸溶液定容至 10.0 mL，混合标准系列质量浓度为 0 μ g/L、0.50 μ g/L、1.0 μ g/L、2.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10.0 μ g/L。

28.1.6.2.2 标准曲线绘制

准确吸取标准系列溶液注入液相色谱-原子荧光联用仪进行测定，记录色谱峰面积，以峰面积为纵坐标，甲基汞或乙基汞质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

28.1.6.2.3 色谱图

标准物质色谱图，见图 8。



标引序号说明：
1——无机汞；
2——甲基汞；
3——乙基汞。

图 8 甲基汞和乙基汞标准物质色谱图(2.0 μ g/L)

28.1.6.2.4 样品测定

准确吸取样品处理液注入液相色谱-原子荧光联用仪中,得到色谱图,以保留时间定性,外标法定量。

28.1.7 试验数据处理

按照式(47)计算水样中甲基汞或乙基汞的质量浓度:

$$\rho_i = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \times \frac{1}{1\,000} \dots\dots\dots (47)$$

式中:

- ρ_i ——水样中甲基汞或乙基汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_1 ——从标准曲线上得到的甲基汞或乙基汞质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_1 ——洗脱液定容体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——试样体积,单位为毫升(mL);
- 1 000——换算系数。

按式(48)计算水样中氯化乙基汞的质量浓度:

$$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg}) = \rho_i \times 1.154 \dots\dots\dots (48)$$

式中:

- $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg})$ ——水样中氯化乙基汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_i ——水样中乙基汞的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- 1.154 ——换算系数。

28.1.8 精密度和准确度

6个实验室测定添加甲基汞标准的水样(甲基汞质量浓度为 $0.020\ \mu\text{g/L} \sim 0.20\ \mu\text{g/L}$),其相对标准偏差为 $0.41\% \sim 5.1\%$,回收率为 $85.2\% \sim 109\%$ 。测定添加乙基汞标准的水样(乙基汞质量浓度为 $0.020\ \mu\text{g/L} \sim 0.20\ \mu\text{g/L}$),其相对标准偏差为 $0.96\% \sim 4.9\%$,回收率为 $81.7\% \sim 109\%$ 。

28.2 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

28.2.1 最低检测质量浓度

本方法仅用于生活饮用水中氯化甲基汞和氯化乙基汞的测定。取 500 mL 水样进行检测时,甲基汞和乙基汞的最低检测质量浓度为 $0.02\ \mu\text{g/L}$,当以氯化乙基汞计时,最低检测质量浓度为 $0.02\ \mu\text{g/L}$ 。

28.2.2 原理

水样中甲基汞和乙基汞经二氯甲烷萃取后使用半胱氨酸/乙酸铵溶液反萃取浓缩,再经 C_{18} 色谱柱分离,通过雾化由载气送入 ICP 炬焰中,经过蒸发、解离、原子化、电离等过程,转化为带正电荷的离子,经离子采集系统进入质谱仪,以色谱保留时间与汞的质荷比定性,外标法定量。

28.2.3 试剂

警示:氯化甲基汞和氯化乙基汞均为剧毒化学品。

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。

28.2.3.1 氯化钠(NaCl)。

28.2.3.2 无水硫酸钠(Na_2SO_4):于 $300\ ^\circ\text{C}$ 烘烤 4 h 以去除结晶水。

- 28.2.3.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。
- 28.2.3.4 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 28.2.3.5 *L*-半胱氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$)。
- 28.2.3.6 乙酸铵($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$)。
- 28.2.3.7 氯化甲基汞(CH_3ClHg):纯度 $\geq 99\%$ 。
- 28.2.3.8 氯化乙基汞($\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg}$):纯度 $\geq 99\%$ 。
- 28.2.3.9 流动相[甲醇溶液(3+97)+乙酸铵(60 mmol/L)+*L*-半胱氨酸溶液(1+999)]:称取 0.5 g *L*-半胱氨酸,2.31 g 乙酸铵,置于 500 mL 容量瓶中,用水溶解,再加入 15 mL 甲醇,用水定容至 500 mL。现用现配。
- 28.2.3.10 半胱氨酸/乙酸铵溶液[*L*-半胱氨酸(1+99)+乙酸铵(8+992)]:称取 1 g *L*-半胱氨酸,0.8 g 乙酸铵,用水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释定容至刻度。
- 28.2.3.11 甲基汞标准储备液(1.0 mg/mL,以 CH_3Hg 计):准确称取 0.011 65 g 氯化甲基汞,加入少量甲醇溶解,用甲醇溶液(1+1)稀释定容至 10 mL。于 0℃~4℃冷藏避光保存,可保存一年。或使用有证标准物质。
- 28.2.3.12 乙基汞标准储备液(1.0 mg/mL,以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$ 计):准确称取 0.011 55 g 氯化乙基汞,加入少量甲醇溶解,用甲醇溶液(1+1)稀释定容至 10 mL。于 0℃~4℃冷藏避光保存,可保存一年。或使用有证标准物质。
- 28.2.3.13 甲基汞和乙基汞混合标准中间溶液(10.0 mg/L):分别准确吸取 1.0 mL 的甲基汞标准储备液、乙基汞标准储备液于 100 mL 容量瓶中,以流动相稀释定容至刻度,摇匀。于 0℃~4℃冷藏避光保存,可保存 6 个月。
- 28.2.3.14 甲基汞和乙基汞混合标准使用液(1.0 mg/L):准确吸取 1.0 mL 甲基汞和乙基汞混合标准中间溶液(10.0 mg/L),置于 10 mL 容量瓶中,以流动相稀释定容至刻度,摇匀。现用现配。
- 28.2.3.15 甲基汞和乙基汞混合标准系列溶液:分别准确吸取甲基汞和乙基汞混合标准使用液 0.00 mL、0.01 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL 于 10 mL 容量瓶中,用流动相稀释定容至刻度。此混合标准系列溶液的质量浓度分别为 0.0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 。

注:可根据样品中甲基汞和乙基汞的浓度适当调整混合标准系列溶液中甲基汞和乙基汞的浓度。

28.2.4 仪器设备

- 28.2.4.1 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪。
- 28.2.4.2 分析天平:分辨力不低于 0.01 mg。
- 28.2.4.3 分液漏斗:1 000 mL 和 250 mL。
- 28.2.4.4 锥形瓶:250 mL。
- 28.2.4.5 容量瓶:10 mL、100 mL 和 500 mL。

28.2.5 样品

28.2.5.1 水样的采集与保存

用聚乙烯塑料瓶采集水样,采样前用待测水样将样品瓶清洗 2 次~3 次。1 L 水样加入 4 mL 盐酸,将水样充满样品瓶并加盖密封,0℃~4℃冷藏避光条件下可保存 7 d。

28.2.5.2 样品前处理

取均匀水样 500 mL,置于 1 L 分液漏斗中,加 5 g 氯化钠,分别依次使用 40 mL、30 mL、20 mL 二

氯甲烷萃取,每次振荡 5 min,静置分层 10 min,收集下层萃取液至 250 mL 锥形瓶中,向萃取液中加入无水硫酸钠至溶液澄清透明,将萃取液直接转移至 250 mL 分液漏斗中,用二氯甲烷洗涤锥形瓶两次,将洗涤液转移至分液漏斗中,准确加入 4 mL 半胱氨酸/乙酸铵溶液反萃取,振荡 5 min,静置分层 10 min,取上层反萃取溶液,待测。

28.2.6 试验步骤

28.2.6.1 仪器参考条件

28.2.6.1.1 液相色谱仪参考条件

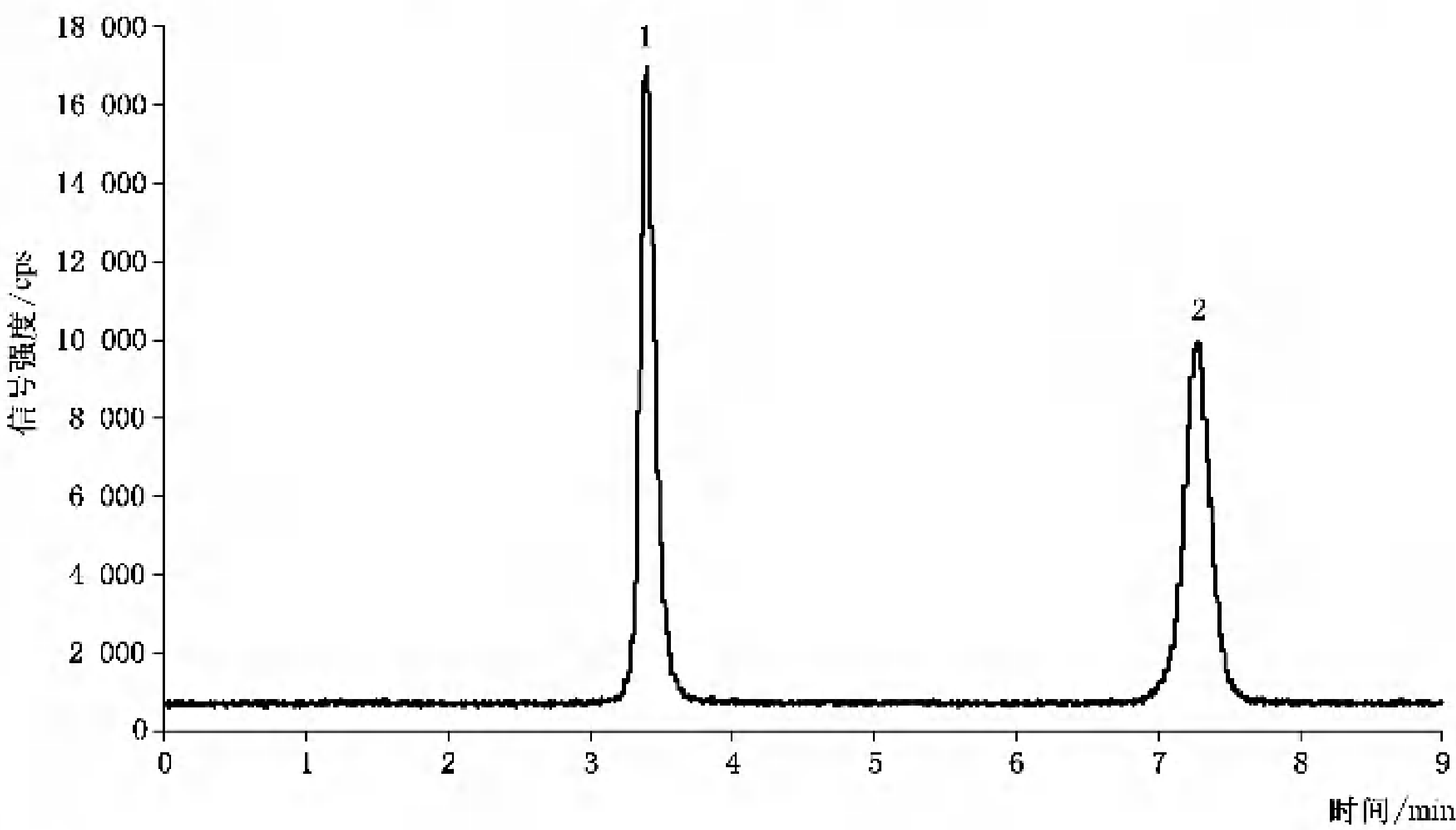
色谱柱: C_{18} 柱(4.6 mm×150 mm, 5 μ m)或等效色谱柱, C_{18} 预柱(4.6 mm×10 mm, 5 μ m)或等效色谱预柱;流动相: 甲醇溶液(3+97)+乙酸铵(60 mmol/L)+L-半胱氨酸溶液(1+999);流速: 1.0 mL/min;进样体积: 50 μ L。

28.2.6.1.2 电感耦合等离子体质谱仪参考条件

射频功率: 1 200 W~1 550 W;采样深度: 8 mm;雾化室温度: 2 $^{\circ}$ C;载气流量: 1.05 L/min;积分时间: 0.3 s;检测质量数(m/z): 202。

28.2.6.2 标准曲线绘制

设定仪器最佳条件,待基线稳定后,测定甲基汞和乙基汞混合标准溶液(10 μ g/L),确定甲基汞和乙基汞的分离度,待分离度达到要求后($R \geq 1.5$),将甲基汞和乙基汞混合标准系列溶液按质量浓度由低到高分别注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪中进行测定,以待测化合物的质量浓度为横坐标,以色谱峰面积为纵坐标,制作标准曲线。甲基汞和乙基汞混合标准溶液的色谱图,见图 9。



标引序号说明:
1——甲基汞;
2——乙基汞。

图 9 甲基汞和乙基汞标准溶液色谱图(10 μ g/L)

28.2.6.3 试样溶液的测定

准确吸取 50 μ L 反萃取溶液注入液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪中,得到色谱图,以保留

时间定性,峰面积定量。根据标准曲线计算得到待测溶液中甲基汞、乙基汞的质量浓度。

28.2.7 试验数据处理

按式(49)计算水样中甲基汞或乙基汞的质量浓度:

$$\rho_i = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots (49)$$

式中:

ρ_i ——水样中甲基汞或乙基汞的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——由标准曲线得到的甲基汞或乙基汞的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V_1 ——反萃取液的定容体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——水样体积,单位为毫升(mL)。

按式(50)计算水样中氯化乙基汞的质量浓度:

$$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg}) = \rho_i \times 1.154 \quad \dots\dots\dots (50)$$

式中:

$\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg})$ ——水样中氯化乙基汞的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_i ——水样中乙基汞的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

1.154——换算系数。

注:当样品中甲基汞或乙基汞质量浓度小于 $1 \mu\text{g/L}$ 时,结果保留到小数点后两位,当大于或等于 $1 \mu\text{g/L}$ 时,结果保留三位有效数字。

28.2.8 精密度和准确度

6个实验室对生活饮用水在 $0.05 \mu\text{g/L} \sim 0.20 \mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内进行低、中、高浓度加标回收及精密度试验,甲基汞的加标回收率范围为 $80.0\% \sim 110\%$,相对标准偏差小于 5.0% ;乙基汞的回收率范围为 $80.4\% \sim 111\%$,相对标准偏差小于 6.0% 。

28.3 吹扫捕集气相色谱-冷原子荧光法

28.3.1 最低检测质量浓度

本方法甲基汞和乙基汞的最低检测质量浓度为 0.1 ng/L ;当以氯化乙基汞计时,最低检测质量浓度为 0.1 ng/L 。

28.3.2 原理

样品中的甲基汞和乙基汞经四丙基硼化钠衍生,生成挥发性的甲基丙基汞和乙基丙基汞,经吹扫捕集、热脱附和气相色谱分离后,再高温裂解为汞蒸气,用冷原子荧光光谱法检测。以色谱保留时间定性,外标法定量。

28.3.3 试剂

警示:氯化甲基汞、氯化乙基汞和四丙基硼化钠均为剧毒化学品。

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。

28.3.3.1 盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$):优级纯。

28.3.3.2 硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$):优级纯。

28.3.3.3 氢氧化钾(KOH):优级纯。

28.3.3.4 乙酸(CH_3COOH):优级纯。

28.3.3.5 无水乙酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$)。

- 28.3.3.6 四丙基硼化钠($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BNa}$):纯度 $\geq 98\%$,常温密闭避光保存。
- 28.3.3.7 氯化甲基汞(CH_3ClHg),纯度 $\geq 99\%$ 。
- 28.3.3.8 氯化乙基汞($\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg}$),纯度 $\geq 99\%$ 。
- 28.3.3.9 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 28.3.3.10 盐酸溶液(1+1)。
- 28.3.3.11 硝酸溶液(1+9)。
- 28.3.3.12 甲醇溶液(1+1)。
- 28.3.3.13 氢氧化钾溶液 $[\rho(\text{KOH})=20\text{ g/L}]$:称取 2.0 g 氢氧化钾,溶于 100 mL 水中,混匀,储存于具螺口的塑料试剂瓶中。
- 28.3.3.14 四丙基硼化钠溶液 $[\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BNa})=10\text{ g/L}]$:称取 1.0 g 四丙基硼化钠,溶于 100 mL 预先冷却至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氢氧化钾溶液(20 g/L)中,摇匀,快速分装于多个 4 mL 带密封垫的螺口玻璃瓶中,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻,可保存 6 个月。临用时,取一小瓶试剂,待瓶内冰块融化约一半时使用。
- 28.3.3.15 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 32.8 g 无水乙酸钠,溶于 80 mL 水中,加入 2 mL 乙酸,用水定容到 100 mL。存放于塑料试剂瓶中,现用现配。
- 28.3.3.16 甲基汞标准储备液(1.0 mg/mL,以 CH_3Hg^+ 计):准确称取 0.011 65 g 氯化甲基汞,加入少量甲醇溶解,用甲醇溶液(1+1)稀释定容至 10 mL。于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存,可保存一年。或使用有证标准物质。
- 28.3.3.17 乙基汞标准储备液(1.0 mg/mL,以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ 计):准确称取 0.011 55 g 氯化乙基汞,加入少量甲醇溶解,用甲醇溶液(1+1)稀释定容至 10 mL。于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存,可保存一年。或使用有证标准物质。
- 28.3.3.18 甲基汞标准中间溶液 $[\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)=10.0\text{ mg/L}]$:准确吸取 1.0 mL 的甲基汞标准储备液(1.0 mg/mL)于 100 mL 容量瓶中,以水稀释定容至刻度,摇匀。
- 28.3.3.19 乙基汞标准中间溶液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+)=10.0\text{ mg/L}]$:准确吸取 1.0 mL 的乙基汞标准储备液(1.0 mg/mL)于 100 mL 容量瓶中,以水稀释定容至刻度,摇匀。
- 28.3.3.20 甲基汞标准使用液 $[\rho(\text{CH}_3\text{Hg}^+)=1.0\text{ mg/L}]$:准确吸取 5.0 mL 的甲基汞标准中间溶液(10.0 mg/L),加入 250 μL 乙酸和 100 μL 盐酸于 50 mL 容量瓶中,以水稀释定容至刻度。
- 28.3.3.21 乙基汞标准使用液 $[\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+)=1.0\text{ mg/L}]$:准确吸取 5.0 mL 的乙基汞标准中间溶液(10.0 mg/L),加入 250 μL 乙酸和 100 μL 盐酸于 50 mL 容量瓶中,以水稀释定容至刻度。
- 28.3.3.22 甲基汞和乙基汞混合标准溶液($\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$):分别准确吸取 0.5 mL 甲基汞标准使用液(1.0 mg/L)0.5 mL 和乙基汞标准使用液(1.0 mg/L)于 50 mL 容量瓶中,加入 250 μL 乙酸和 100 μL 盐酸,以水稀释定容至刻度。现用现配。
- 28.3.3.23 甲基汞和乙基汞混合标准使用液($\rho=1.0\text{ }\mu\text{g/L}$):准确吸取 5 mL 甲基汞和乙基汞混合标准溶液(10.0 $\mu\text{g/L}$)于 50 mL 容量瓶中,加入 250 μL 乙酸和 100 μL 盐酸,以水稀释定容至刻度。现用现配。

28.3.4 仪器设备

- 28.3.4.1 吹扫捕集气相色谱-冷原子荧光光谱仪。吹扫捕集可以使用原位或者异位吹扫捕集装置。捕集管填装为聚 2,6-二苯基-对苯醚(Tenax)吸附剂或其他等效吸附剂,且具备流量控制器。附裂解装置。
- 28.3.4.2 天平:分辨力不低于 0.01 mg。
- 28.3.4.3 棕色玻璃样品瓶:40 mL,带内衬聚四氟乙烯垫螺旋盖。
- 28.3.4.4 玻璃容量瓶:10 mL、50 mL、100 mL。
- 28.3.4.5 移液器:100 μL 、300 μL 、500 μL 。

28.3.4.6 单标线吸管:1 mL、5 mL。

28.3.5 样品

28.3.5.1 水样的采集与保存

用聚乙烯塑料瓶采集水样,采样前用待测水样将样品瓶清洗2次~3次。1 L水样加入4 mL盐酸,将水样充满样品瓶并加盖密封,0℃~4℃冷藏避光条件下可保存7 d。

28.3.5.2 样品前处理

在棕色玻璃样品瓶中加入25 mL或者40 mL(依据原位或异位进样方式而定)的水样,依次加入500 μ L乙酸-乙酸钠缓冲溶液和50 μ L四丙基硼化钠溶液(10 g/L),迅速盖紧盖子摇匀并静置30 min。

28.3.6 试验步骤

28.3.6.1 仪器参考条件

28.3.6.1.1 吹扫捕集热脱附参考条件

吹扫捕集:氮气或氩气;吹扫捕集时间:10 min(流速为150 mL/min);热脱附温度:130℃~200℃;热脱附时间:12 s(流速为30 mL/min~340 mL/min);捕集管干燥时间:2 min~5 min(流速为150 mL/min~270 mL/min)。

28.3.6.1.2 气相色谱参考条件

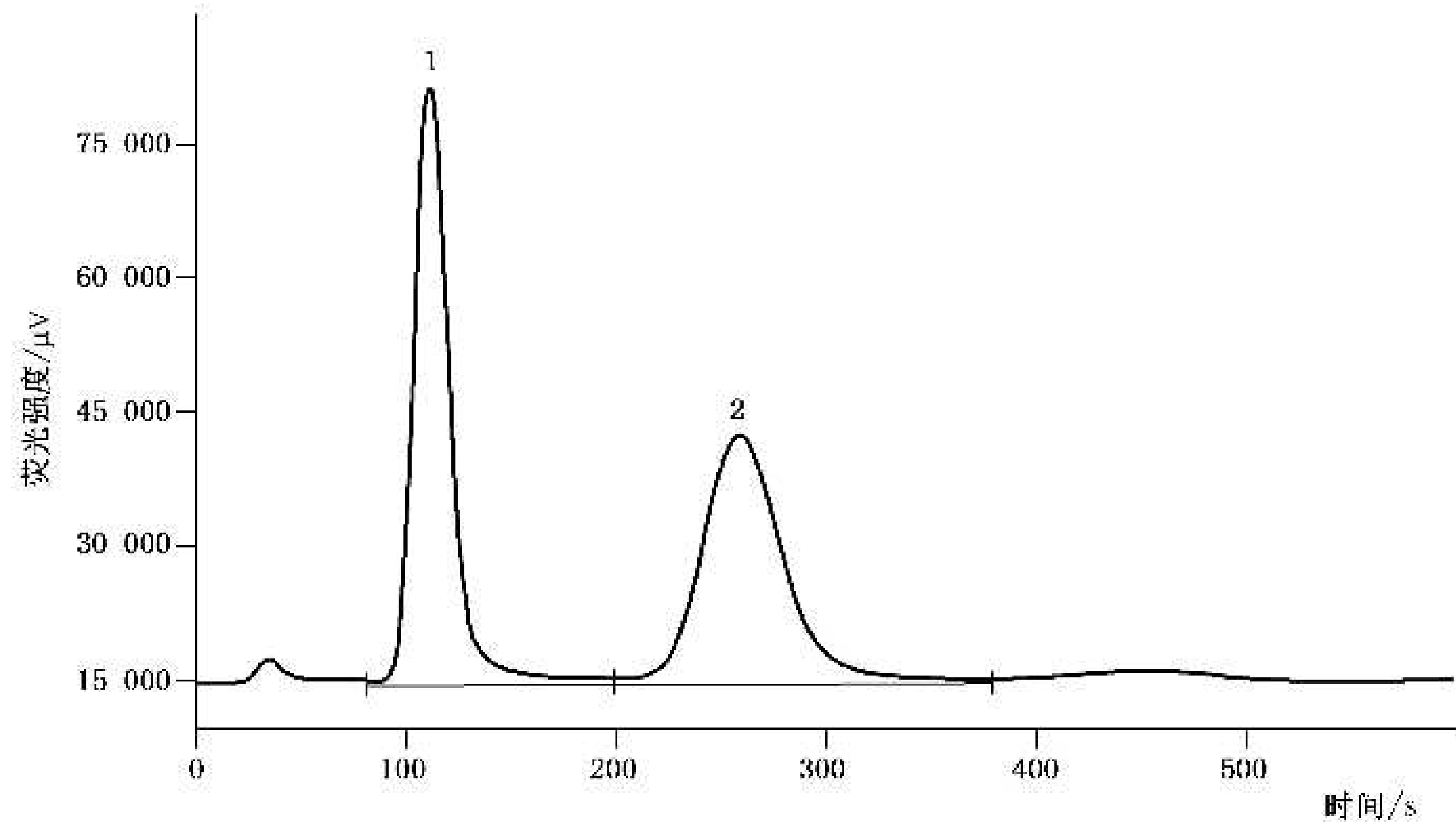
色谱柱为填充色谱柱,填料固定液为苯基(10%)甲基聚硅氧烷,柱长340 mm,内径1.59 mm,或其他等效色谱柱。气相色谱柱温度:40℃;载气:氩气,流速为30 mL/min~40 mL/min;裂解温度:700℃~800℃。

28.3.6.1.3 原子荧光参考条件

光电倍增管(PMT)负高压:650 V,载气流速:30 mL/min~60 mL/min,按不同型号仪器设定最佳仪器条件。

28.3.6.2 标准曲线绘制

设定仪器最佳条件,取25 mL(采用原位时)或者40 mL(采用异位时)的纯水于棕色样品瓶中,分别准确吸取一定量的甲基汞和乙基汞混合标准溶液(10.0 μ g/L),甲基汞和乙基汞混合标准使用液(1.0 μ g/L)于样品瓶中,稀释成质量浓度为0.0 ng/L、0.5 ng/L、1.0 ng/L、2.0 ng/L、5.0 ng/L、10.0 ng/L的甲基汞和乙基汞混合标准系列溶液,加500 μ L乙酸-乙酸钠缓冲溶液,在通风橱中加50 μ L四丙基硼化钠溶液(10 g/L),拧盖摇匀并静置30 min。由低含量到高含量依次对标准系列溶液进行测定。以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度(ng/L)为横坐标,以其对应的峰面积为纵坐标,绘制甲基汞和乙基汞的校准曲线。甲基汞和乙基汞标准衍生物的色谱图见图10。



标引序号说明：
1——甲基汞衍生物；
2——乙基汞衍生物。

图 10 甲基汞和乙基汞衍生物的气相色谱图(5 ng/L)

28.3.6.3 试样溶液的测定

在与校准曲线相同的条件下,测定衍生处理好的试样和空白样品中甲基汞和乙基汞的含量,以保留时间定性,由甲基汞和乙基汞的标准曲线计算出甲基汞和乙基汞的质量浓度(ng/L)。

28.3.7 试验数据处理

水样中甲基汞或乙基汞的含量按式(51)计算：

$$\rho_i = f \times \rho_1 \dots\dots\dots (51)$$

式中：

- ρ_i ——水样中甲基汞或乙基汞的质量浓度,单位为纳克每升(ng/L)；
- f ——稀释倍数；
- ρ_1 ——由校准曲线得到的甲基汞或乙基汞的质量浓度,单位为纳克每升(ng/L)。

水样中氯化乙基汞的含量按式(52)计算：

$$\rho(C_2H_5ClHg) = 1.154 \times \rho_i \dots\dots\dots (52)$$

式中：

- $\rho(C_2H_5ClHg)$ ——水样中氯化乙基汞的质量浓度,单位为纳克每升(ng/L)；
- ρ_i ——水样中乙基汞的质量浓度,单位为纳克每升(ng/L)；
- 1.154——换算系数。

注：当样品中甲基汞或乙基汞质量浓度小于 1 μg/L 时,结果保留到小数点后两位,当大于或等于 1 μg/L 时,结果保留三位有效数字。

28.3.8 精密度和准确度

6 个实验室对纯水、生活饮用水和水源水在 0.5 ng/L~10.0 ng/L 质量浓度范围内进行低、中、高浓度加标回收及精密度试验,甲基汞的加标回收率范围为 75.0%~124.0%,相对标准偏差小于 6.0%；乙基汞的加标回收率范围为 70.5%~111.3%,相对标准偏差小于 6.0%。

29 硼

29.1 甲亚胺-*H* 分光光度法

29.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $1.0\ \mu\text{g}$, 若取 $5.0\ \text{mL}$ 水样测定, 则最低检测质量浓度为 $0.20\ \text{mg/L}$ 。

29.1.2 原理

硼与甲亚胺-*H* 形成黄色配合物, 其颜色与硼的浓度在一定范围内呈线性关系。

29.1.3 试剂

29.1.3.1 甲亚胺-*H* 溶液 ($5\ \text{g/L}$): 称取 $0.5\ \text{g}$ 甲亚胺-*H* ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{S}_2\text{N}$)、 $2.0\ \text{g}$ 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 加 $100\ \text{mL}$ 纯水, 微热 ($<50\ ^\circ\text{C}$) 使完全溶解, 此溶液现用现配。

注: 甲亚胺-*H* 的合成。将 $18\ \text{g}$ *H* 酸 [$\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})\text{SO}_3\text{N} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$] 溶于 $1\ \text{L}$ 水中, 稍加热使之溶解完全。用氢氧化钾 ($100\ \text{g/L}$) 中和至中性, 缓缓加入盐酸 ($\rho_{20}=1.19\ \text{g/mL}$) $20\ \text{mL}$, 并不断搅拌, 加入 $20\ \text{mL}$ 水杨醛。 $40\ ^\circ\text{C}$ 加热 $1\ \text{h}$, 并不停搅拌。静置 $16\ \text{h}$ 。于布氏漏斗上抽滤。用少量无水乙醇洗涤 $4\ \text{次} \sim 5\ \text{次}$, 抽干。于 $40\ ^\circ\text{C}$ 烤箱中干燥 $2\ \text{h}$ (或自然干燥), 储存于干燥器中。

29.1.3.2 乙酸盐缓冲液 ($\text{pH}\ 5.6$): 称取 $75\ \text{g}$ 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 和 $5.0\ \text{g}$ 二水合乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 $110\ \text{mL}$ 纯水中; 加入 $37.5\ \text{mL}$ 冰乙酸 ($\rho_{20}=1.06\ \text{g/mL}$)。

29.1.3.3 硼标准储备溶液 [$\rho(\text{B})=100\ \mu\text{g/mL}$]: 称取 $0.286\ 0\ \text{g}$ 硼酸 (H_3BO_3), 加纯水溶解, 并定容至 $500\ \text{mL}$ 。储存于聚乙烯试剂瓶中。或使用有证标准物质。

29.1.3.4 硼标准使用溶液 [$\rho(\text{B})=10.00\ \mu\text{g/mL}$]: 吸取 $10.00\ \text{mL}$ 硼标准储备溶液于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中, 加纯水稀释至刻度。储存于聚乙烯瓶中。

29.1.4 仪器设备

29.1.4.1 分光光度计。

29.1.4.2 具塞比色管 (无硼): $10\ \text{mL}$ 。

29.1.5 试验步骤

29.1.5.1 吸取水样 $5.0\ \text{mL}$ 于 $10\ \text{mL}$ 比色管中。

29.1.5.2 吸取 $0\ \text{mL}$ 、 $0.10\ \text{mL}$ 、 $0.30\ \text{mL}$ 、 $0.50\ \text{mL}$ 、 $0.70\ \text{mL}$ 和 $1.00\ \text{mL}$ 硼标准使用溶液, 分别置于 $6\ \text{支}$ $10\ \text{mL}$ 比色管中, 用纯水稀释至 $5.0\ \text{mL}$ 。

29.1.5.3 加入 $2.0\ \text{mL}$ 乙酸盐缓冲溶液, 混匀。准确加入 $2.0\ \text{mL}$ 甲亚胺-*H* 溶液 ($5\ \text{g/L}$), 混匀后静置 $90\ \text{min}$ 。于 $420\ \text{nm}$ 波长, $1\ \text{cm}$ 比色皿, 以试剂空白为参比, 测量吸光度。

29.1.5.4 绘制标准曲线, 从曲线上查出水样中硼的质量。

29.1.6 试验数据处理

按式 (53) 计算水样中硼的质量浓度:

$$\rho(\text{B}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (53)$$

式中:

$\rho(\text{B})$ ——水样中硼的质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

m ——相当于硼标准的质量, 单位为微克 (μg);

V ——水样的体积,单位为毫升(mL)。

29.1.7 精密度和准确度

测定含硼 0.24 mg/L、0.46 mg/L、0.97 mg/L 的合成水样,相对标准偏差分别为 14%、3.9% 和 5.5%;对不同类型水样,加入硼 0.20 mg/L~1.0 mg/L,回收率为 88.0%~115%。

29.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按 4.4 描述的方法测定。

29.3 电感耦合等离子体质谱法

按 4.5 描述的方法测定。

30 石棉

30.1 扫描电镜-能谱法

30.1.1 最低检测计数浓度

本方法仅用于生活饮用水中石棉的测定。最低检测计数浓度与视场面积、视场数量、滤膜有效面积、水样过滤体积、稀释倍数相关。

30.1.2 原理

水样经滤膜过滤后,石棉纤维沉积于滤膜表面,将滤膜按区域剪裁、干燥,表面喷镀导电层后于扫描电镜下放大观察,对长度 $>10\ \mu\text{m}$ 且长宽比 ≥ 3 的纤维状颗粒物使用能谱仪分析其元素组成,与石棉参考物质的形貌及能谱图对比判断是否为石棉,若是石棉则计数。

30.1.3 试剂或材料

警示:石棉为致癌物,使用中应佩戴具有防护效果的口罩、护目镜等个人防护装备!

30.1.3.1 纯水:符合 GB/T 6682 的二级或更优纯水。

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

30.1.3.3 滤膜:混合纤维滤膜或核孔滤膜,孔径 $0.1\ \mu\text{m}$,直径 $\geq 47\ \text{mm}$ 。

30.1.3.4 石棉标准品,包括:温石棉 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 、青石棉 $[\text{Na}_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 、铁石棉 $[(\text{Fe},\text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 、直闪石石棉 $[(\text{Mg},\text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 、透闪石石棉 $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 、阳起石石棉 $[\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$,共 6 种。

30.1.3.5 石棉悬浊储备液 $[\rho(\text{石棉})=10\ \text{mg/L}]$:分别称取 6 种石棉 10 mg 于 1 L 纯水中,剧烈振摇后超声波分散 15 min,分别得到 6 种石棉的悬浊储备液。储备液制备后立即使用。

30.1.3.6 石棉悬浊使用液 $[\rho(\text{石棉})=0.1\ \text{mg/L}]$:配制前将储备液剧烈振摇后超声波分散 15 min,再次剧烈振摇混匀,立即吸取 1 mL 用纯水定容至 100 mL,分别得到 6 种石棉的悬浊使用液。使用液制备后立即使用。

注:配制得到的储备液和使用液中石棉计数浓度不是定值。储备液和使用液中石棉作为参考物质可获得 6 种石棉的形貌和标准能谱图,用于与待测样品中纤维状颗粒物对比定性。

30.1.4 仪器设备

30.1.4.1 扫描电镜:配有能谱仪。

- 30.1.4.2 镀膜仪。
- 30.1.4.3 防水紫外灯:波长 253 nm,功率 ≥ 10 W。
- 30.1.4.4 循环水真空泵,或其他等效真空泵。
- 30.1.4.5 天平:分辨力不低于 0.1 mg。
- 30.1.4.6 超声波清洗器。
- 30.1.4.7 扫描电镜栅格标准样板。
- 30.1.4.8 带盖培养皿。
- 30.1.4.9 配备砂芯漏斗的溶剂过滤器:体积 ≥ 500 mL。
- 30.1.4.10 剪刀或手术刀片。
- 30.1.4.11 镊子。
- 30.1.4.12 导电双面胶带。
- 30.1.4.13 烧杯:容积 ≥ 800 mL。
- 30.1.4.14 量筒:容积 ≥ 50 mL。
- 30.1.4.15 干燥器。
- 30.1.4.16 刻度吸管:1.00 mL。
- 30.1.4.17 带盖玻璃瓶或聚乙烯采样瓶。

30.1.5 样品

30.1.5.1 水样的采集和保存

- 30.1.5.1.1 水样采集:使用玻璃或聚乙烯采样瓶采集水样,采样瓶预先超声清洗 15 min,用纯水洗涤两次,采样体积 ≥ 100 mL,平行采集两份水样。
- 30.1.5.1.2 水样保存:水样采集后应立即密封,0℃~4℃冷藏保存,不得冷冻,尽量在 48 h 内测定,若保存时间超过 48 h,应对样品进行预处理。

30.1.5.2 样品预处理

30.1.5.2.1 紫外-过硫酸钾消解

警示:紫外线对人有害,操作者应注意个人防护!

当水样保存时间超过 48 h 或者水样中有机颗粒物含量高,则分析前可进行紫外-过硫酸钾消解。处理方法为:采集的水样转移至烧杯中,加入过硫酸钾固体混匀,使水样中过硫酸钾质量浓度为 1 g/L,插入防水紫外灯,将紫外灯管置于溶液中,尽量插到容器底部,打开紫外灯消解 3 h,消解时每隔 0.5 h 充分搅拌水样一次。

30.1.5.2.2 水样稀释

若水样中无机颗粒物包埋滤膜上石棉,在保证检出限的情况下可稀释水样,纤维状颗粒物浓度过高的水样也应稀释,稀释应保证 1 mL 水样取样量。取样前将水样剧烈振摇后超声波分散 15 min,再次剧烈振摇混匀后,立即在采集容器液面与底部的中间位置吸取一定体积的水样,用纯水稀释,定容体积 ≥ 50 mL。

30.1.6 试验步骤

30.1.6.1 水样过滤

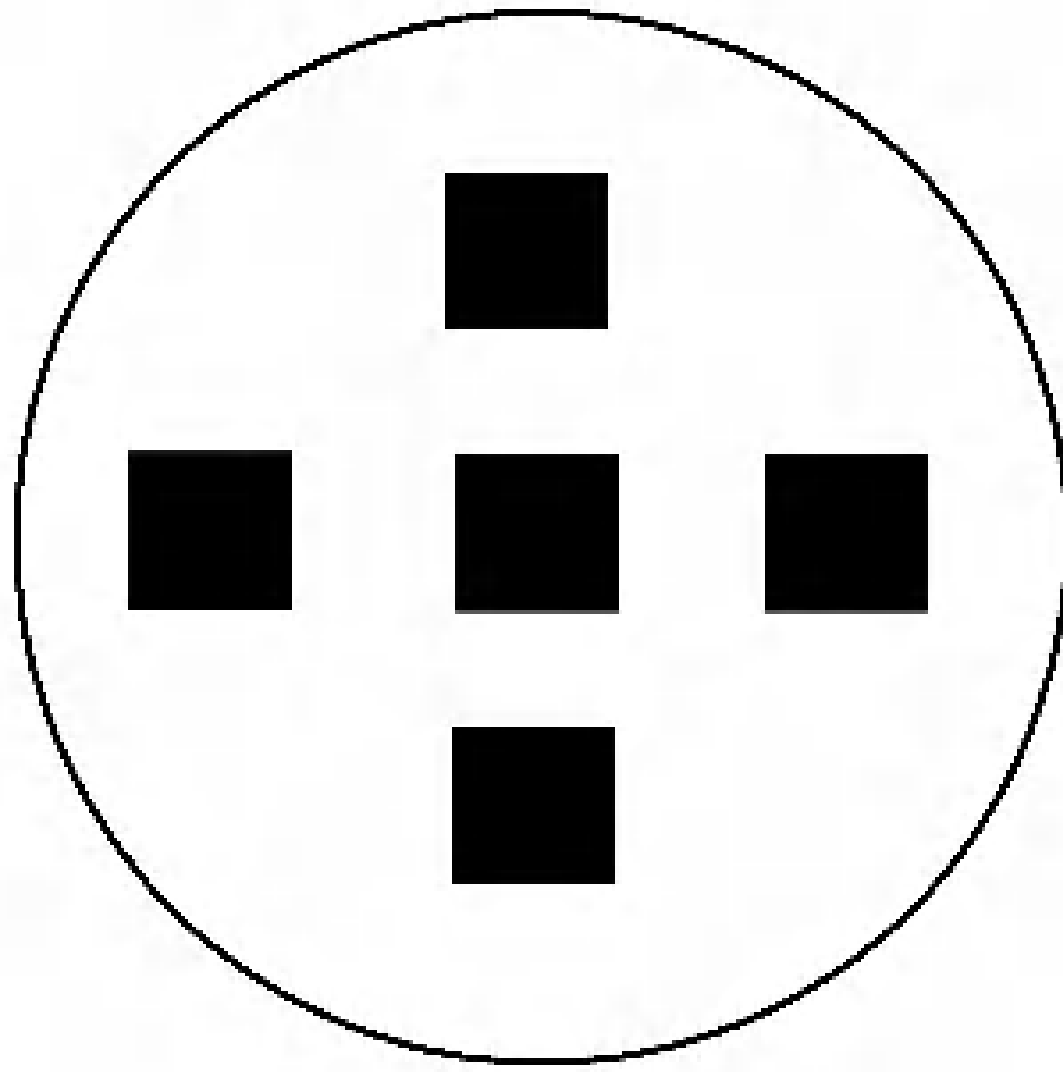
将滤膜贴合于溶剂过滤器的砂芯漏斗上,在循环水真空泵的负压下过滤 ≥ 50 mL 的待测水样或稀

释后水样。样品中石棉被滤膜截留。

注：过滤前滤膜置于砂芯漏斗上，用纯水浸润，保证贴合处无气泡。

30.1.6.2 滤膜的剪裁

将截留石棉的滤膜用剪刀或手术刀片在中心和四个象限非边缘处剪裁出 5 片，每片面积 $\geq 25\text{ mm}^2$ 的小片滤膜，推荐的剪裁区域见图 11。剪裁过程中滤膜正面朝上。剪裁后滤膜应进行固定，保存在带盖培养皿中。



注：黑色为剪裁区域。

图 11 推荐的剪裁区域示意图

30.1.6.3 小片滤膜的干燥

剪裁得到的小片滤膜转移至含有变色硅胶的干燥器中干燥 24 h，转移过程中滤膜正面向上。

30.1.6.4 滤膜喷镀导电层

将干燥后的小片滤膜用导电双面胶带固定于载样台上，放入镀膜仪中喷镀导电层。

30.1.6.5 制备石棉定性参考滤膜

分别取 6 种石棉悬浊使用液各 50 mL，按照上述步骤制得滤膜并分别剪裁、喷镀导电层，制备成定性参考滤膜。

30.1.6.6 定性和定量分析

30.1.6.6.1 扫描电镜的校准和分析：样品分析前扫描电镜用栅格标准样板进行标尺校准。分析时电镜的加速电压 $\geq 2\text{ kV}$ 。小片滤膜转移至扫描电镜中放大观察，推荐初始放大倍数为 2 000 倍。测量石棉宽度和能谱分析时，一般使用更高的放大倍数，宽度测量或能谱分析结束后恢复到初始放大倍数。样品中宽度 $< 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的纤维占主导地位使用场发射扫描电镜或透射电镜分析。

30.1.6.6.2 能谱仪的调节：调节能谱仪参数，使其能够在 100 s 内从 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 宽的湿石棉中得到具有统计学意义的能谱图。其中，镁峰和硅峰特征峰满足 $P > 3\sqrt{B}$ 且 $(P+B)/B > 2$ 。宽度 $< 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的湿石棉能谱信号可能较低。

注： P 为特征峰峰高， B 为背景值。

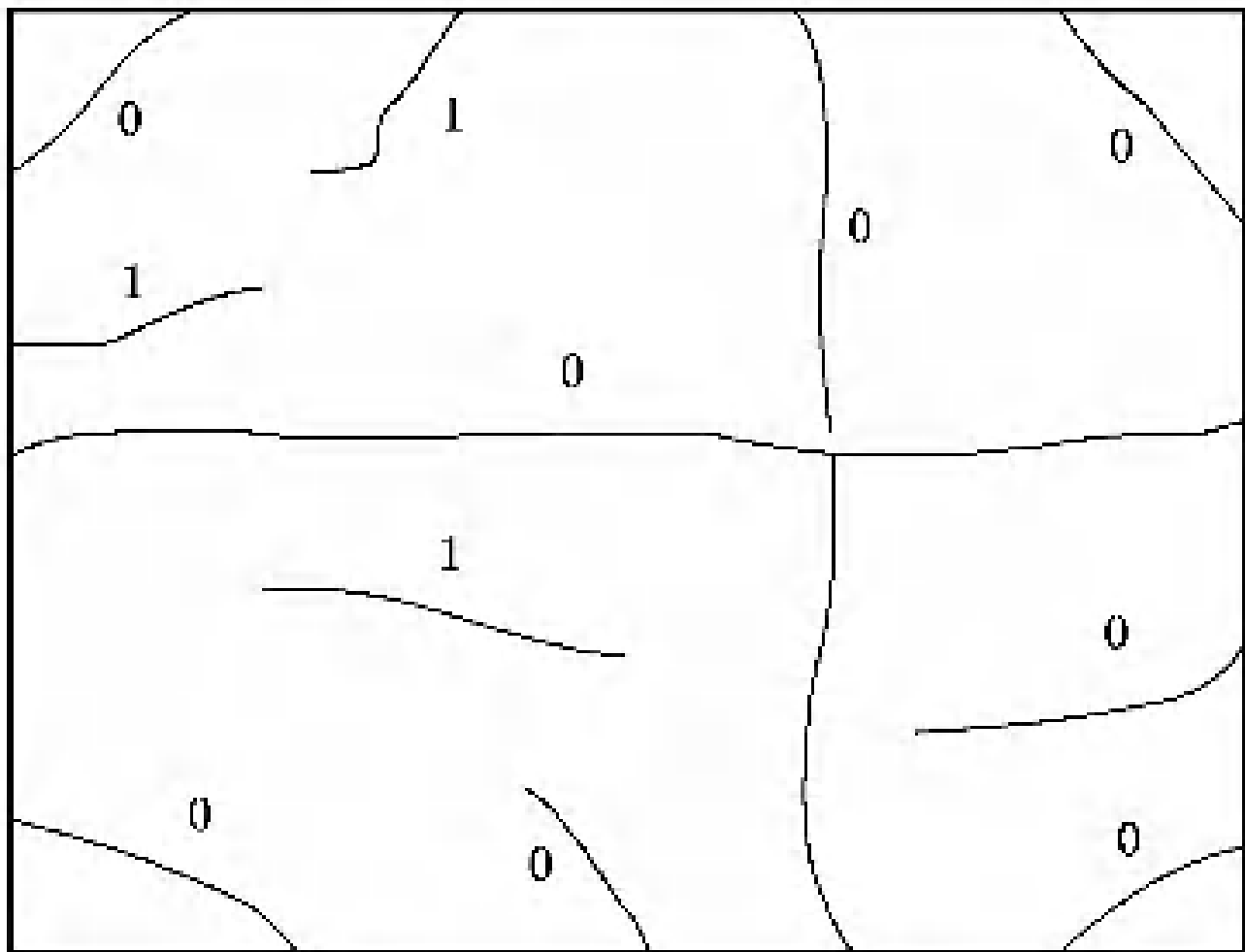
30.1.6.7 观测视场的选择

每小片滤膜至少观测 10 个随机视场，所选视场不重叠，总观测视场数量不少于 50 个。

30.1.6.8 纤维状颗粒物的标记和测量规则

30.1.6.8.1 标记和测量

电镜观察时选择符合形貌特征的纤维状颗粒物进行标记和测量。纤维状颗粒物包括纤维、纤维束、带基体纤维、纤维簇。图 12 和图 13 为标记规则示意图。



注：0 代表不标记，1 代表标记。

图 12 单个视场内纤维状颗粒物标记规则

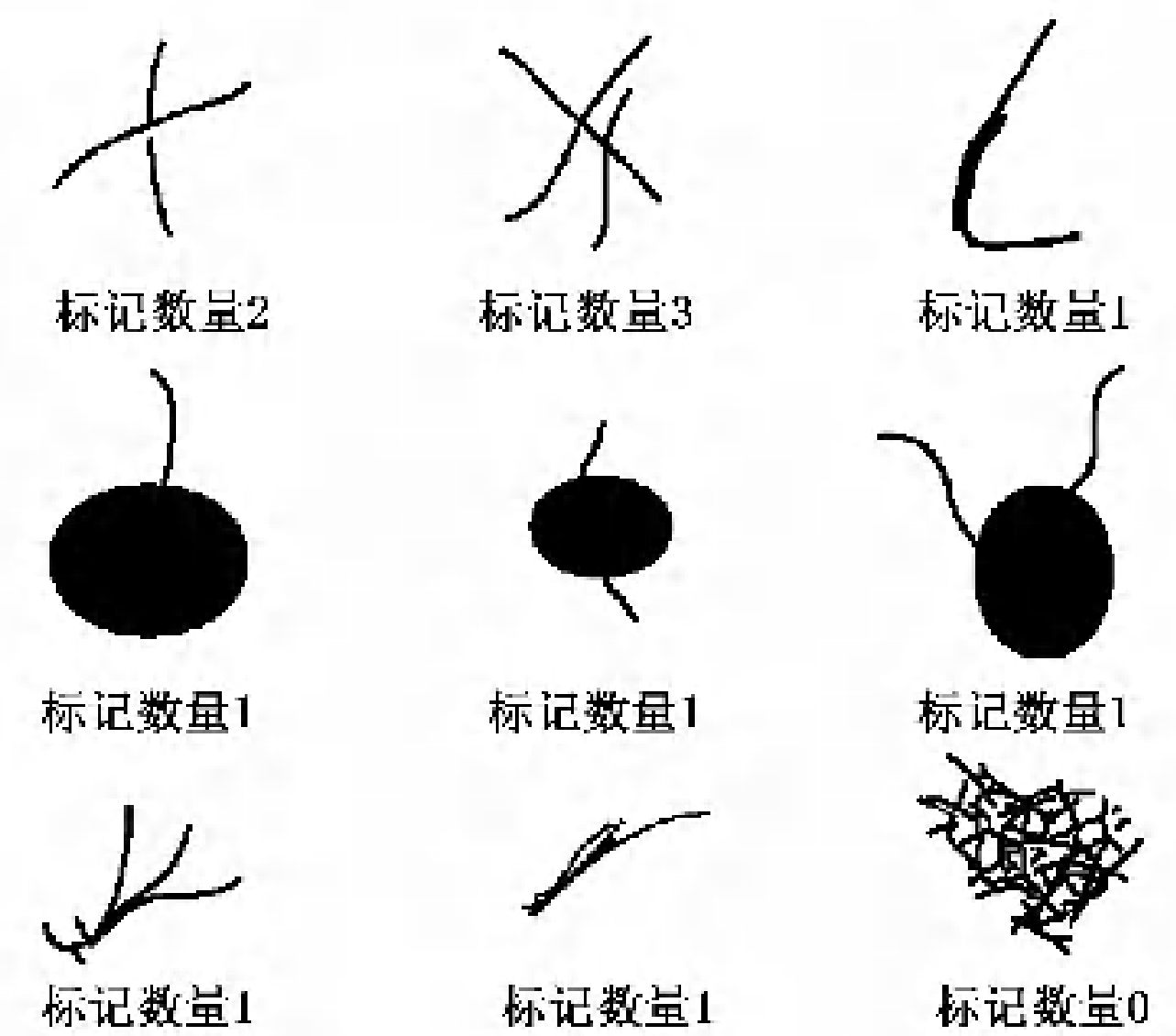


图 13 纤维、带基体纤维、纤维束、纤维簇的标记规则

30.1.6.8.2 分类

- 30.1.6.8.2.1 纤维：单纯的纤维状物质。如果纤维长度满足 $>10\ \mu\text{m}$ 且长宽比 ≥ 3 ，标记。
- 30.1.6.8.2.2 纤维束：近似平行且粘连的一股或多股纤维。沿着纤维方向，束中最长的一根纤维计为该纤维束的长，宽为纤维束本身的宽度，如果该纤维束在宽度方向呈现一定梯度或者不均匀，则估算出平均宽度。如果纤维束满足长度 $>10\ \mu\text{m}$ 且长宽比 ≥ 3 ，标记。
- 30.1.6.8.2.3 带基体纤维：纤维的尾部或中部被团块状基体包裹。如果纤维中部被团块状基体包裹，则长度计算方式为纤维两端包括中间基体部分的长度；如果纤维尾部被团块状基体包裹，且基体外的纤维长度小于纤维插入位置的基体本身的直径，则长度计算方式为基体外纤维的长度乘以 2；如果纤维尾部被团块状基体包裹，且基体外的纤维长度大于纤维插入位置的基体本身的直径，则长度计算方式为基体外纤维长度加上纤维插入位置的基体的直径。宽为纤维本身的宽度，与基体直径无关。按照以上计算方式，如果带基体纤维满足长度 $>10\ \mu\text{m}$ 且长宽比 ≥ 3 ，标记。
- 30.1.6.8.2.4 纤维簇：多股纤维不规则纠缠形成的纤维团，可有团块状基体包裹。如果纤维簇中可分离出单独可测量的纤维、纤维束、带基体纤维，满足长度 $>10\ \mu\text{m}$ 且长宽比 ≥ 3 ，标记。

30.1.6.8.2.5 跨视场纤维：纤维的一端或者两端不在视场内，但是纤维的另一端或者中间部分在视场内。测量位于视场上方和左侧的一端在视场内的跨视场纤维，长度计算方式为视场内纤维的长度部分乘以2，宽为视场内纤维的宽度。若纤维长度满足 $>10\ \mu\text{m}$ 且长宽比 ≥ 3 ，标记。位于下方和右侧的跨视场纤维不测量、不标记。跨视场纤维的标记和测量规则同样适用于跨视场纤维束、带基体纤维、纤维簇。

注：在测量长度接近 $10\ \mu\text{m}$ 的纤维状颗粒物长度时，根据纤维状颗粒物长度的走向分段测量，最后加和得到长度。

30.1.6.9 纤维状颗粒物定性分析

对符合石棉形貌的纤维状颗粒物使用能谱仪检测其元素组成，与石棉定性参考滤膜上石棉的元素组成对比，判断是否为石棉并确定石棉的种类。获取能谱图时尽量选取周围无干扰物质的纤维状颗粒物获取能谱图。石棉定性参考物质形貌及能谱图示例见图14～图25。因样品来源、样品制备方法及所使用仪器条件的不同，石棉的形貌及能谱图可能存在差异。

石棉能谱图满足条件为：

- 温石棉：硅峰、镁峰清晰，满足 $(P+B)/B>2$ 。铁峰、锰峰、铝峰很小， $P/B<1$ ；
- 青石棉：钠峰、硅峰、铁峰清晰，满足 $(P+B)/B>2$ 。镁峰很小， $P/B<1$ ；
- 铁石棉：硅峰、铁峰清晰，满足 $(P+B)/B>2$ 。钠峰、镁峰、锰峰很小， $P/B<1$ ；
- 直闪石石棉：镁峰、硅峰清晰，满足 $(P+B)/B>2$ 。钙峰、铁峰很小， $P/B<1$ ；
- 透闪石石棉：镁峰、硅峰、钙峰清晰，满足 $(P+B)/B>2$ ；
- 阳起石石棉：钙峰、硅峰、镁峰或铁峰清晰，满足 $(P+B)/B>2$ 。

注：根据附着微粒或临近微粒，可能看见钙峰或氯峰；直闪石石棉或云母产生的镁、硅元素能谱图有可能与温石棉类似，但是温石棉的镁/硅原子数量比较高，为 $1.3:1\sim 1.7:1$ ；判断疑似石棉的纤维状颗粒物根据样本来源分析，以降低结果的不确定性。

30.1.6.10 无效视场和无效滤膜

单个视场中石棉数量过高不利于观察，以不大于10个为佳，否则样品可能需稀释。单个视场中八分之一面积以上出现颗粒物聚集则该视场为无效视场，视场总数中10%以上为无效视场，则该滤膜为无效滤膜，水样重新制备滤膜。

30.1.6.11 计数终止规则

在规定的视场数量内累计计数到100个符合条件的石棉时停止计数。石棉计数未达到100个，数满规定数量的视场。至少数满4个视场，即使在之前的视场中已经计数了100个符合条件的石棉，这4个视场的位置近似均匀分布在滤膜上。

30.1.6.12 空白试验

每批样品按照如上步骤用纯水测定一个试验空白。

30.1.7 试验数据处理

30.1.7.1 石棉计数浓度的计算

石棉计数浓度的计算见式(54)：

$$c = \frac{n \times \pi \times d^2 \times k}{4 \times V \times N \times A} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (54)$$

式中：

- c —— 石棉计数浓度，单位为万个每升(万个/L)；
- n —— N 个有效视场石棉计数总数，单位为个；
- d —— 滤膜有效直径，单位为毫米(mm)；

- k ——水样稀释倍数；
- V ——过滤体积,单位为升(L)；
- N ——有效视场数量；
- A ——单个视场面积,单位为平方毫米(mm²)。

30.1.7.2 95%置信区间的计算

应根据泊松分布给出 95%置信区间,泊松分布公式见式(55):

$$P(X=n)=\frac{\lambda^n\times e^{-\lambda}}{n!}$$

.....(55)

- 式中:
- P ——概率；
 - X ——随机变量；
 - n —— N 个有效视场石棉计数总数；
 - λ —— N 个有效视场所检测到的石棉个数 n 的期望值；
 - e ——自然对数函数的底数。

根据式(55)给出 95%置信区间部分速算对照表,见表 18。

表 18 石棉计数泊松分布 95%置信区间

石棉计数	置信区间	石棉计数	置信区间	石棉计数	置信区间
0	0~3.689(2.99) ^a	19	11.440~29.671	38	26.890~52.158
1	0.025~5.572	20	12.217~30.889	39	27.732~53.315
2	0.242~7.225	21	13.000~32.101	40	28.575~54.469
3	0.619~8.767	22	13.788~33.309	41	29.421~55.622
4	1.090~10.242	23	14.581~34.512	42	30.269~56.772
5	1.624~11.669	24	15.378~35.711	43	31.119~57.921
6	2.202~13.060	25	16.178~36.905	44	31.970~59.068
7	2.814~14.423	26	16.983~38.097	45	32.823~60.214
8	3.454~15.764	27	17.793~39.284	46	33.678~61.358
9	4.115~17.085	28	18.606~40.468	47	34.534~62.501
10	4.795~18.391	29	19.422~41.649	48	35.392~63.642
11	5.491~19.683	30	20.241~42.827	49	36.251~64.781
12	6.201~20.962	31	21.063~44.002	50	37.112~65.919
13	6.922~22.231	32	21.888~45.175	51	37.973~67.056
14	7.654~23.490	33	22.715~46.345	52	38.837~68.192
15	8.396~24.741	34	23.545~47.512	53	39.701~69.326
16	9.146~25.983	35	24.378~48.677	54	40.567~70.459
17	9.904~27.219	36	25.213~49.840	55	41.433~71.591
18	10.668~28.448	37	26.050~51.000	56	42.301~72.721

表 18 石棉计数泊松分布 95%置信区间（续）

石棉计数	置信区间	石棉计数	置信区间	石棉计数	置信区间
57	43.171~73.851	76	59.880~95.126	95	76.858~116.14
58	44.041~74.979	77	60.768~96.237	96	77.757~117.24
59	44.912~76.106	78	61.657~97.348	97	78.657~118.34
60	45.785~77.232	79	62.547~98.458	98	79.557~119.44
61	46.658~78.357	80	63.437~99.567	99	80.458~120.53
62	47.533~79.482	81	64.328~100.68	100	81.360~121.66
63	48.409~80.605	82	65.219~101.79	110	90.400~132.61
64	49.286~81.727	83	66.111~102.90	120	99.490~143.52
65	50.164~82.848	84	67.003~104.00	130	108.61~154.39
66	51.042~83.969	85	67.897~105.11	140	117.77~165.23
67	51.922~85.088	86	68.790~106.21	150	126.96~176.04
68	52.803~86.207	87	69.684~107.32	160	136.17~186.83
69	53.685~87.324	88	70.579~108.42	170	145.41~197.59
70	54.567~88.441	89	71.474~109.53	180	154.66~208.33
71	55.451~89.557	90	72.370~110.63	190	163.94~219.06
72	56.335~90.673	91	73.267~111.73	200	173.24~229.75
73	57.220~91.787	92	74.164~112.83		
74	58.106~92.901	93	75.061~113.94		
75	58.993~94.014	94	75.959~115.04		
a 95%置信度条件下,计数为 0 时,单边置信区间上限是 2.99。					

30.1.7.3 最低检测计数浓度的计算

最低检测计数浓度的计算见式(56)：

$$LOD = \frac{2.99 \times \pi \times d^2 \times k}{4 \times V \times N' \times A} \times 10^{-4} \dots\dots\dots (56)$$

式中：

- LOD —— 最低检测计数浓度,单位为万个每升(万个/L)；
- 2.99 —— 泊松分布 95%置信度条件下,计数为 0 时,单边置信区间上限是 2.99；
- d —— 滤膜有效直径,单位为毫米(mm)；
- k —— 水样稀释倍数；
- V —— 过滤体积,单位为升(L)；
- N' —— 视场数量；
- A —— 单个视场面积,单位为平方毫米(mm²)。

30.1.7.4 结果报告

结果报告中记录：计数的石棉形貌和能谱信息；石棉计数总数及对应的泊松分布 95%置信区间；石

棉计数浓度;最低检测计数浓度等。结果报告中可包括温石棉和角闪石石棉计数值及对应的泊松分布95%置信区间,角闪石石棉计数为铁石棉、青石棉、直闪石石棉、透闪石石棉、阳起石石棉计数之和。结果报告表可参考表19。

表 19 扫描电镜-能谱法测石棉结果报告表

滤膜有效直径(mm):_____		单视场面积(mm ²):_____		水样体积(mL):_____		稀释倍数:_____	
总视场数:_____		有效视场数:_____		视场放大倍数:_____			
计数编号	视场编号	长/ μ m	宽/ μ m	照片编号	能谱图编号	石棉种类	
1							
2							
3							
4							
5							
...							
99							
100							
温石棉计数/个		95%置信 区间/个					
角闪石石棉计数/个							
石棉计数总数/个							
石棉浓度 /(万个/L)	平均值						
	95%置信区间						
最低检出计数 浓度/(万个/L)							

30.1.8 精密度

6个实验室测定含有0.0028 mg/L温石棉合成水样,计数浓度均值为11.02万个/L,实验室间相对标准偏差为39%;测定含有0.028 mg/L温石棉合成水样,计数浓度均值为111.03万个/L,实验室间相对标准偏差为19%;测定含有0.14 mg/L温石棉合成水样,计数浓度均值为611.54万个/L,实验室间相对标准偏差为10%。

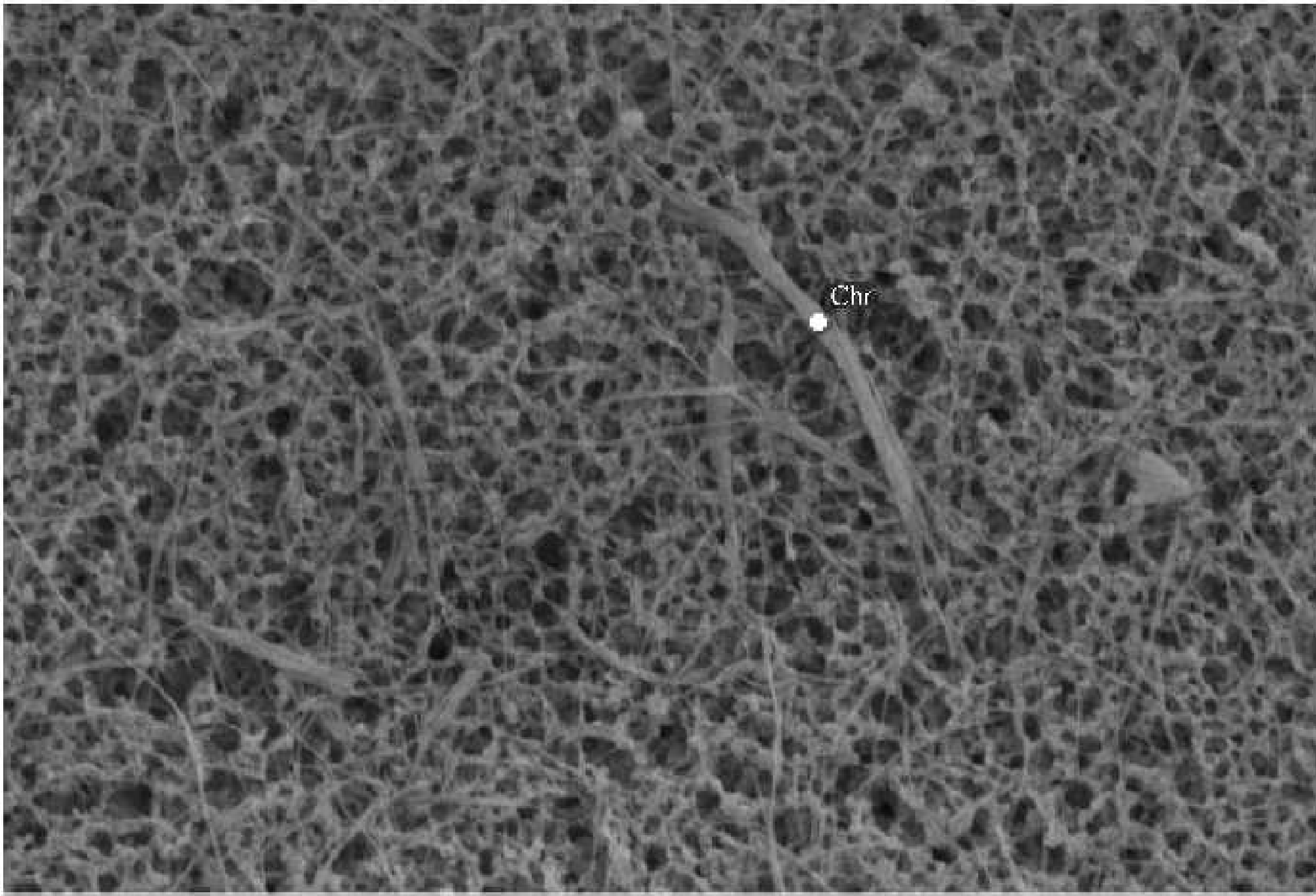


图 14 温石棉扫描电镜图

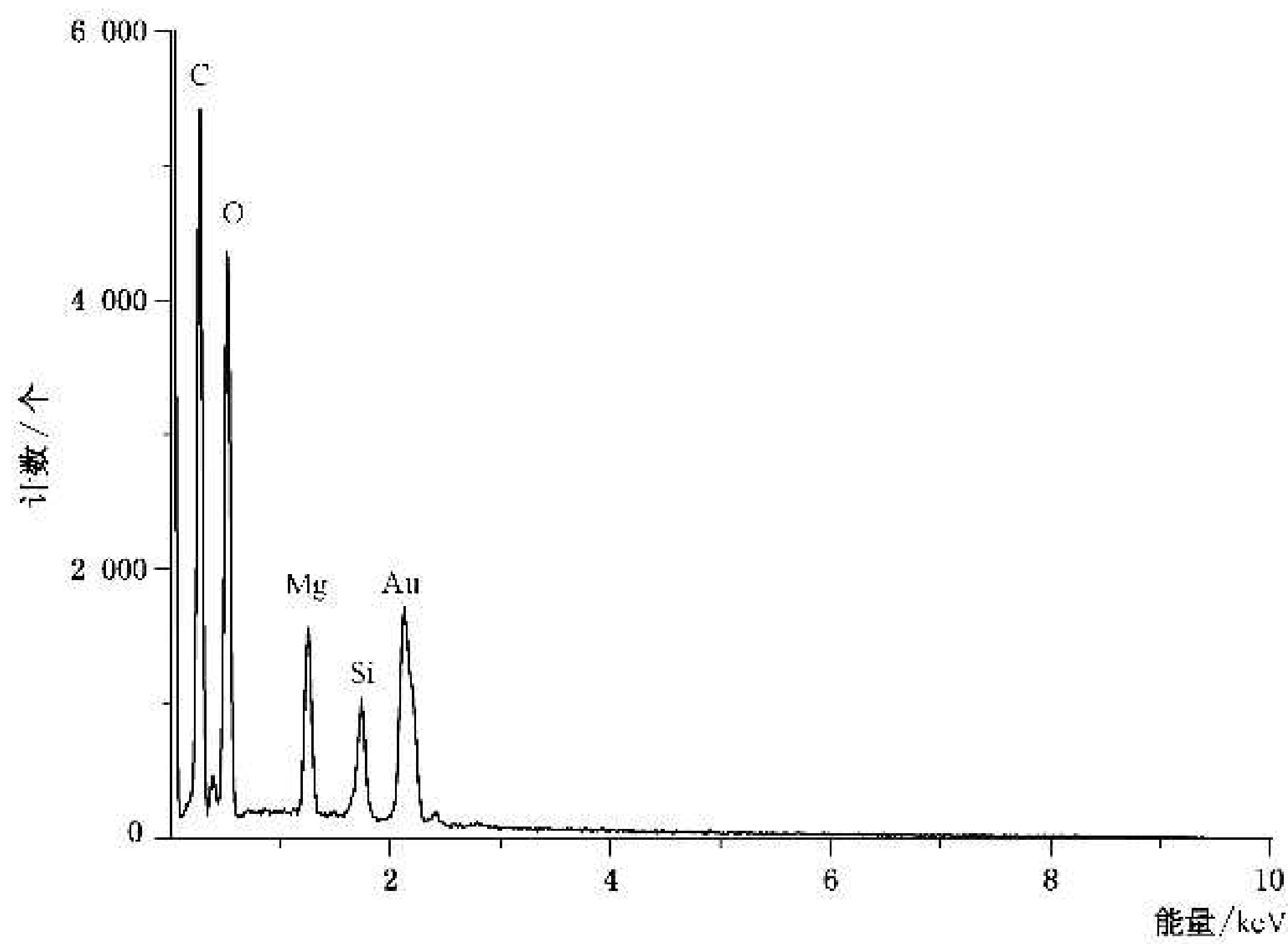


图 15 温石棉能谱图,镀膜的金属为金

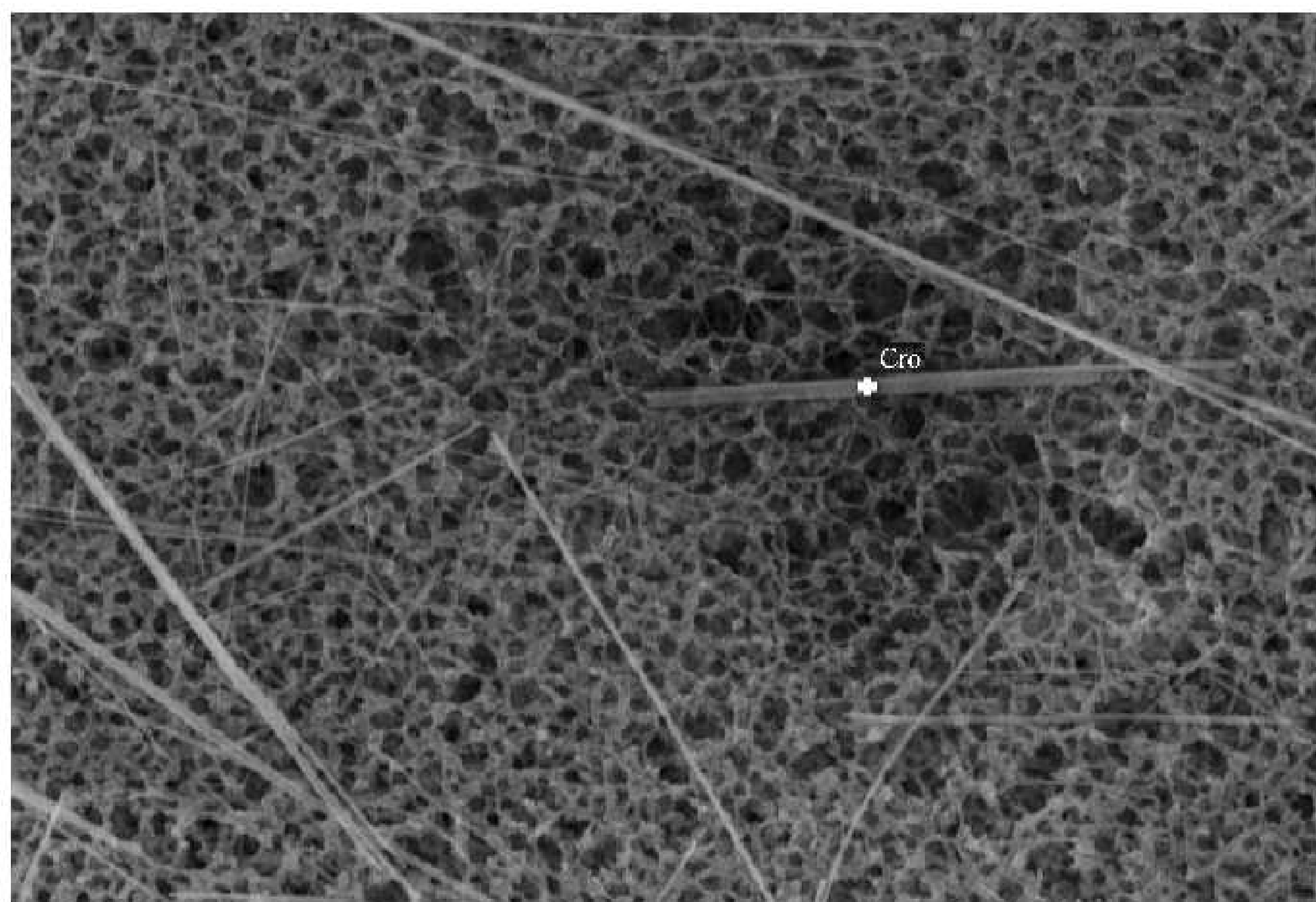


图 16 青石棉扫描电镜图

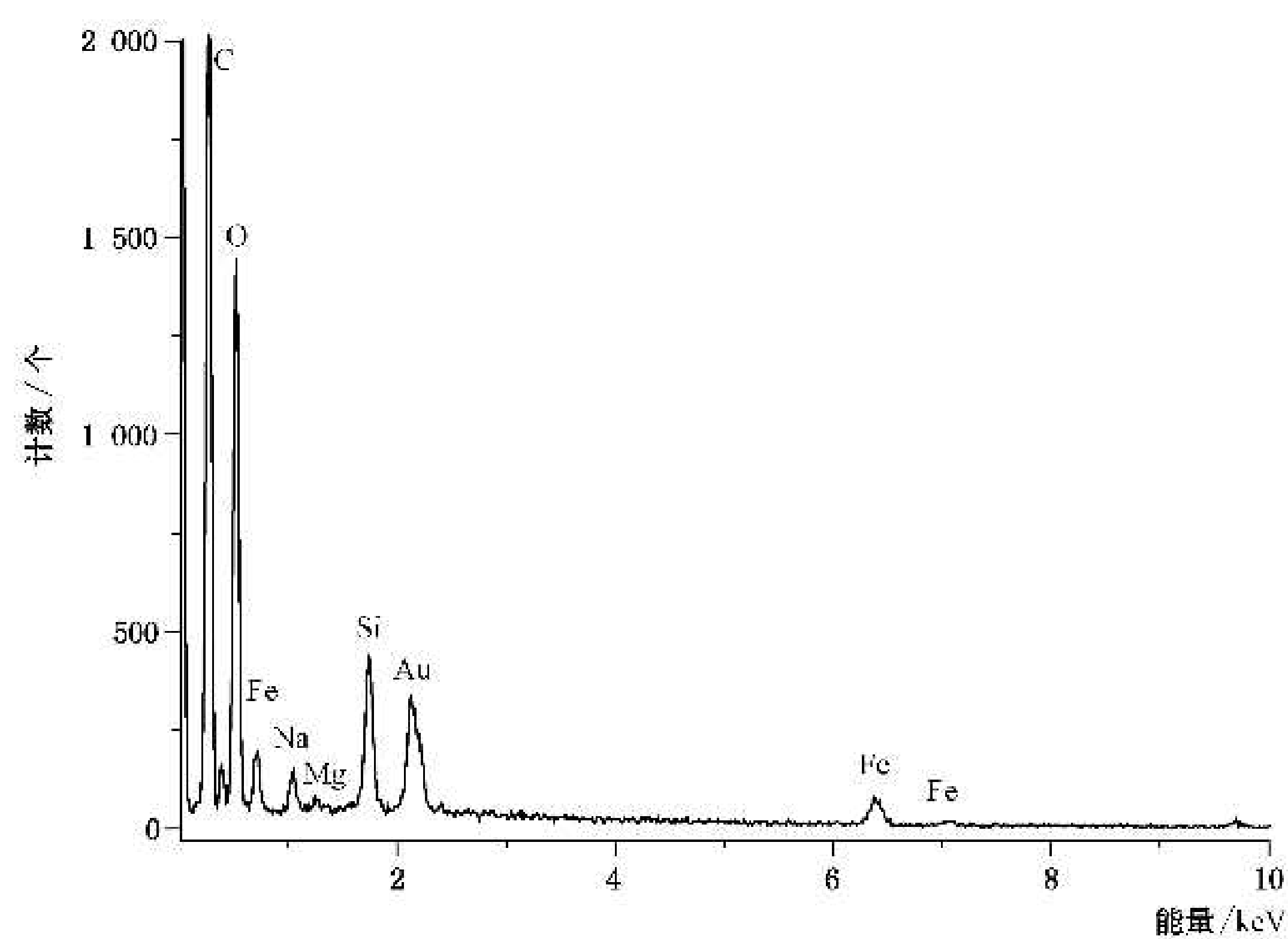


图 17 青石棉能谱图,镀膜的金属为金

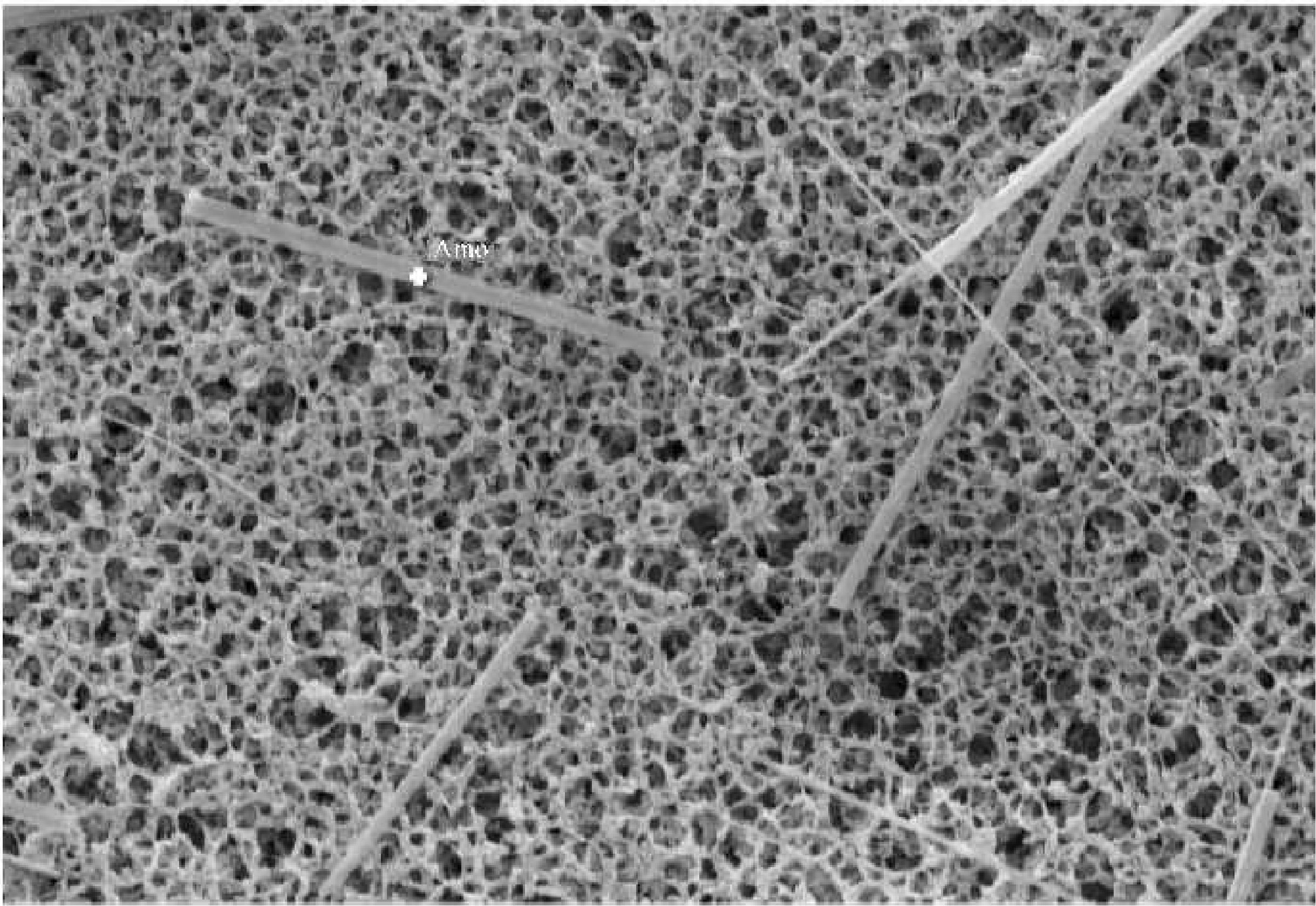


图 18 铁石棉扫描电镜图

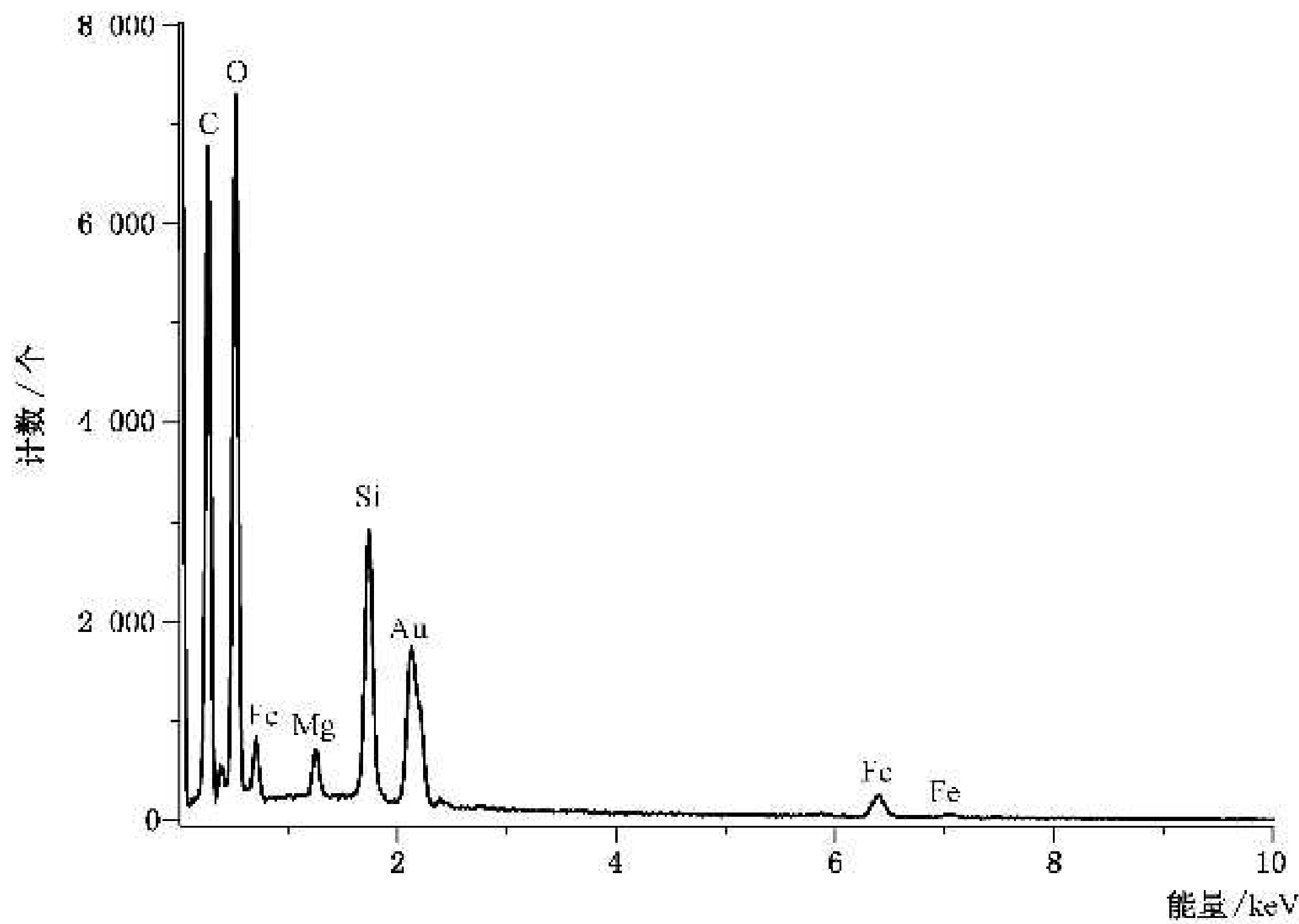


图 19 铁石棉能谱图,镀膜的金属为金

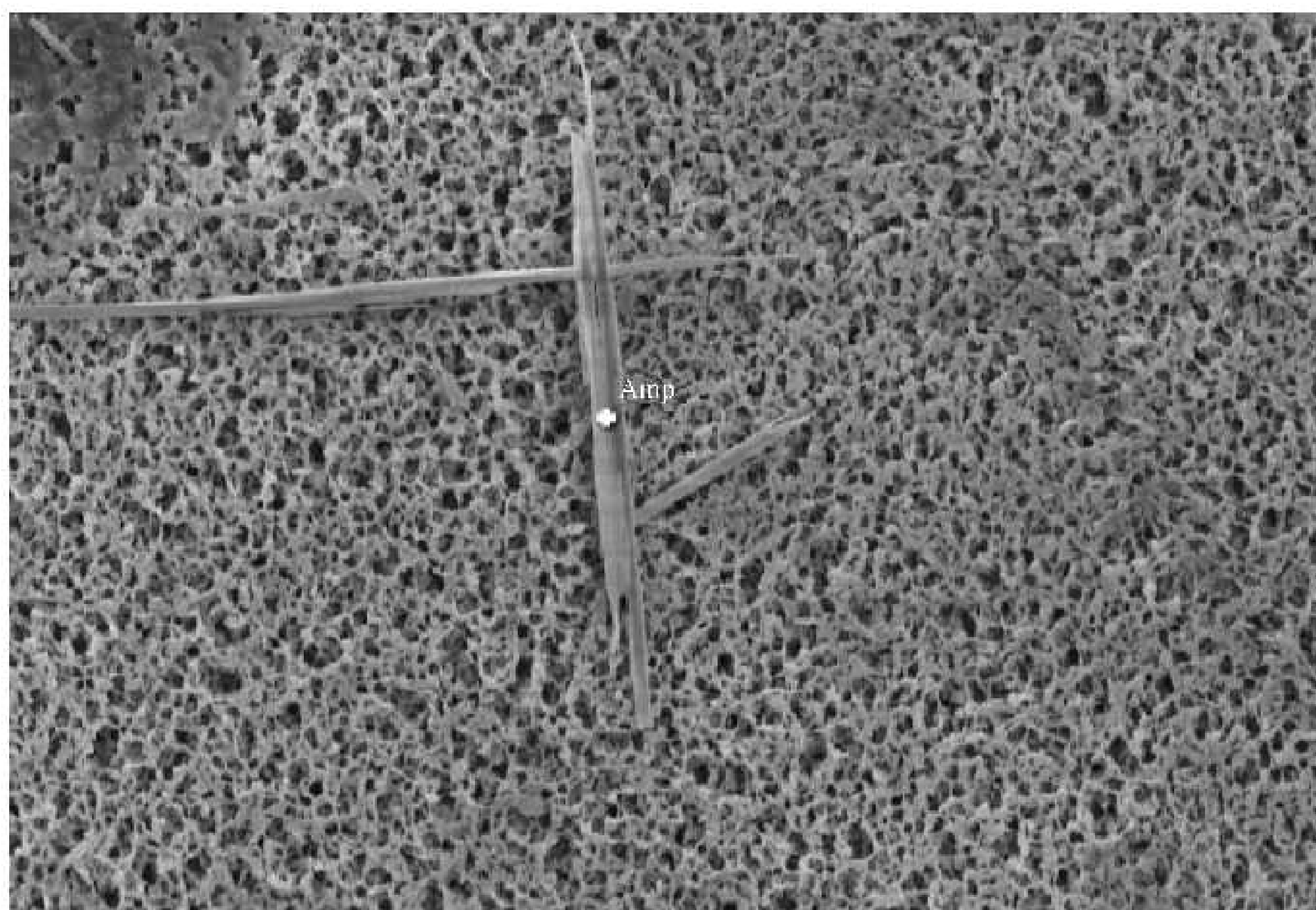


图 20 直闪石石棉扫描电镜图

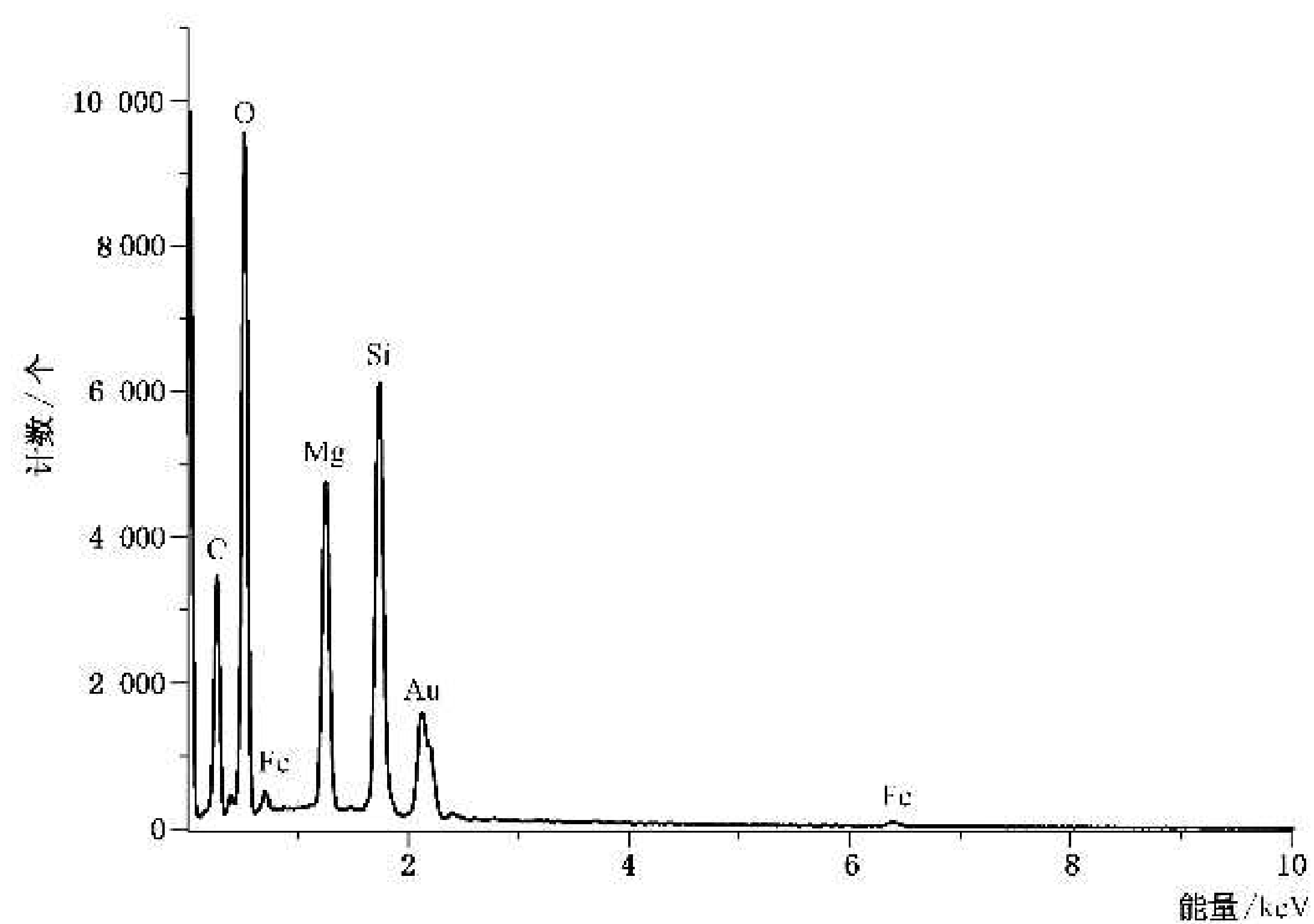


图 21 直闪石石棉能谱图,镀膜的金属为金

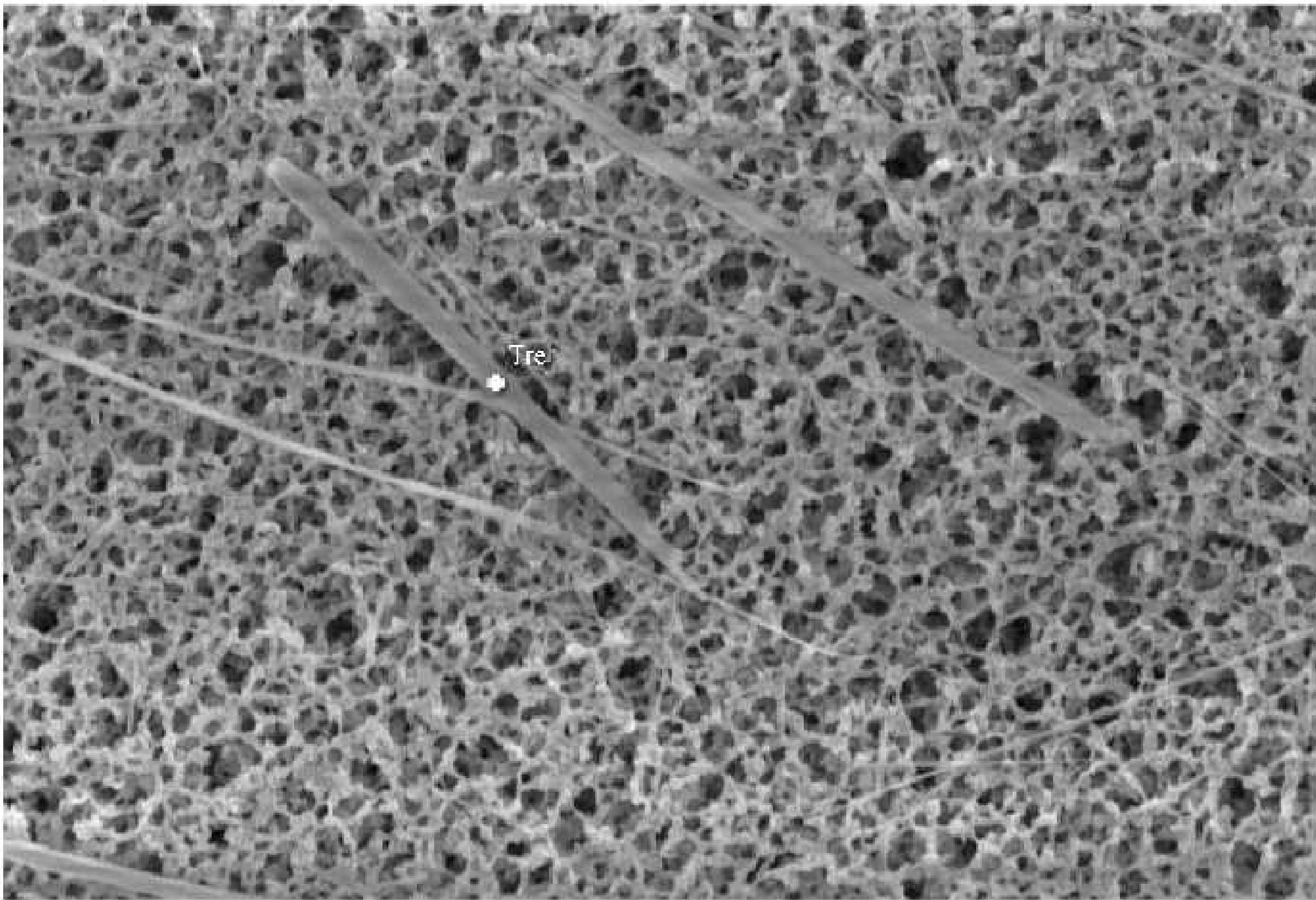


图 22 透闪石石棉能谱图,镀膜的金属为金

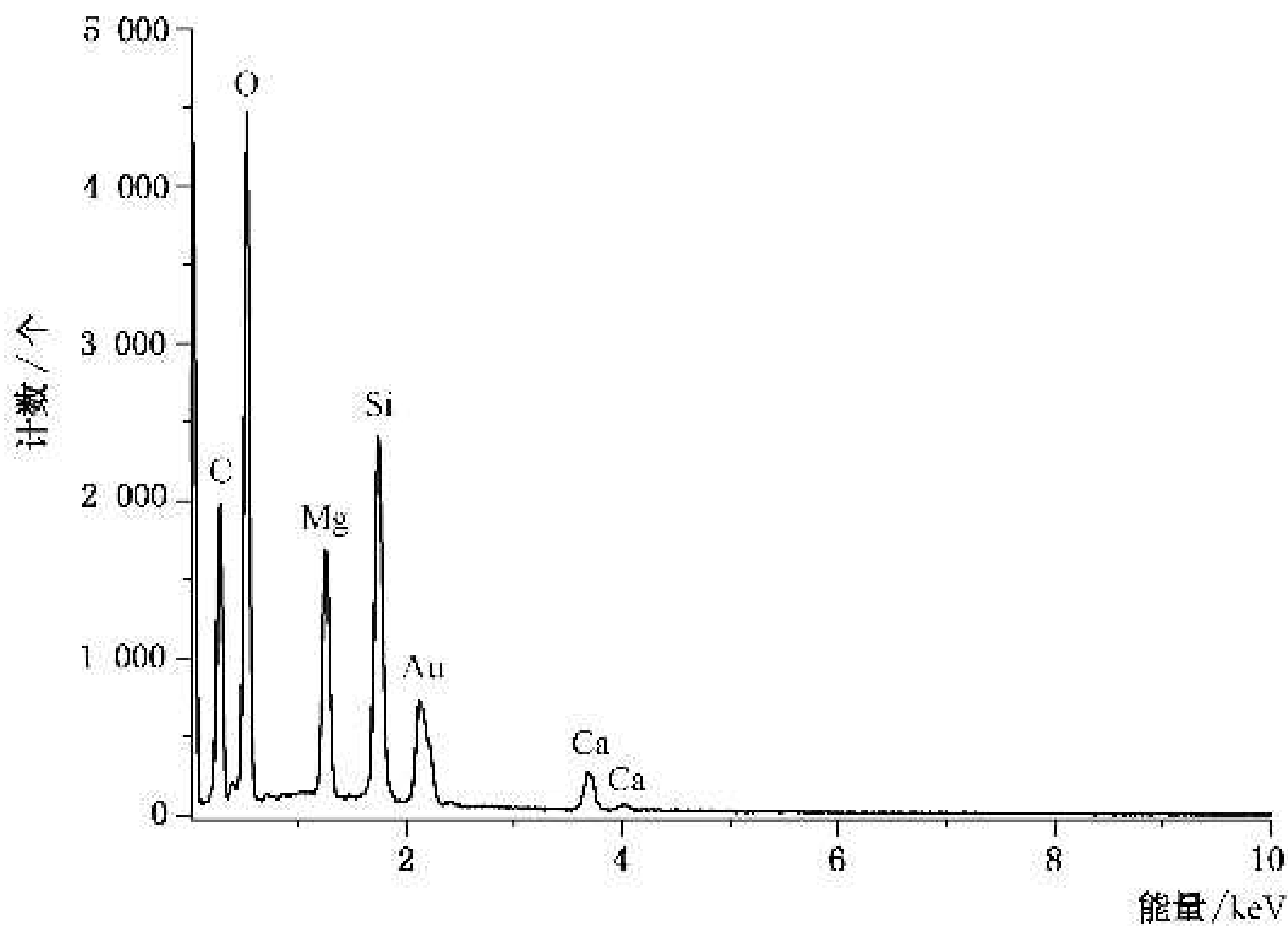


图 23 透闪石石棉能谱图,镀膜的金属为金

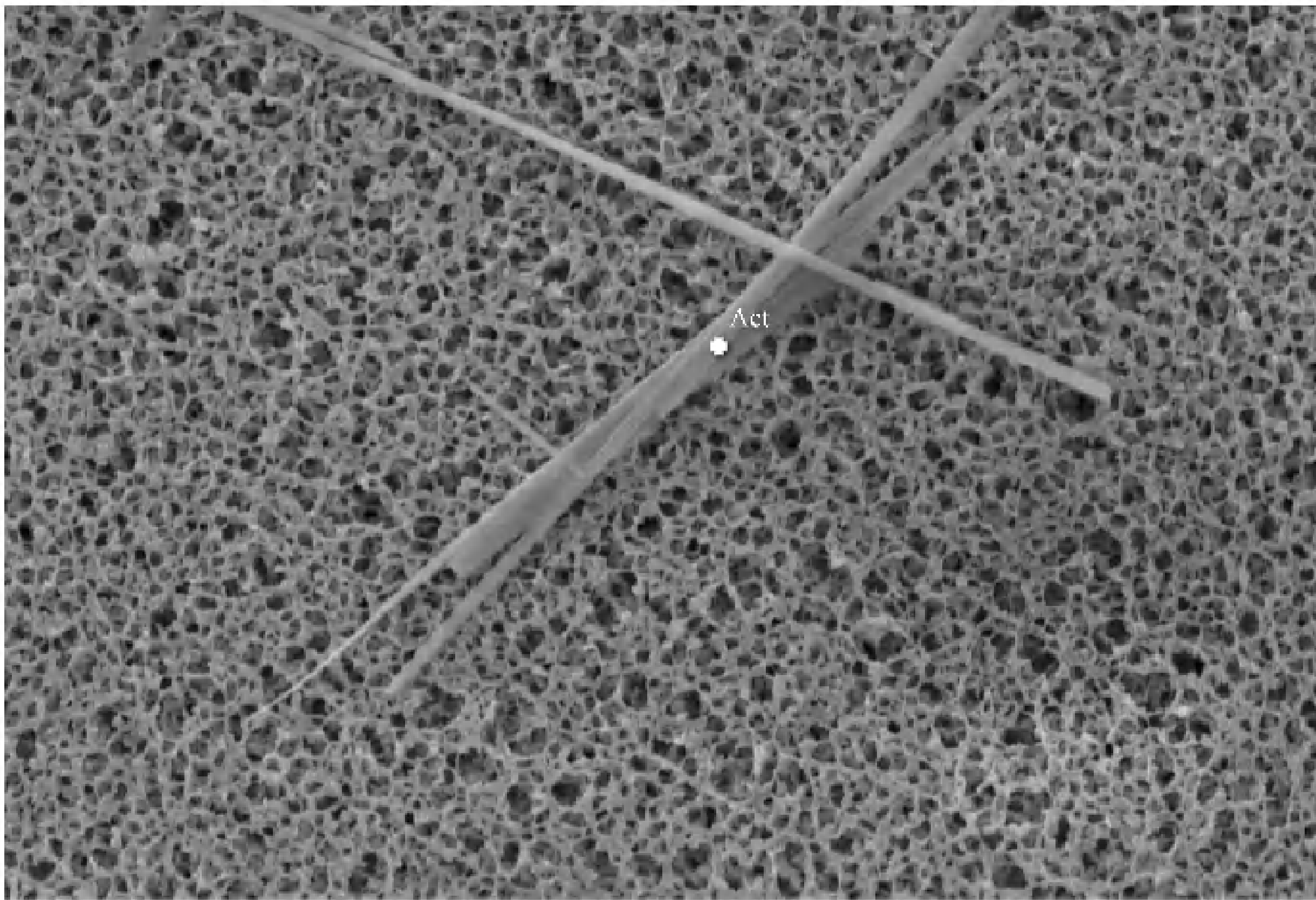


图 24 阳起石石棉扫描电镜图

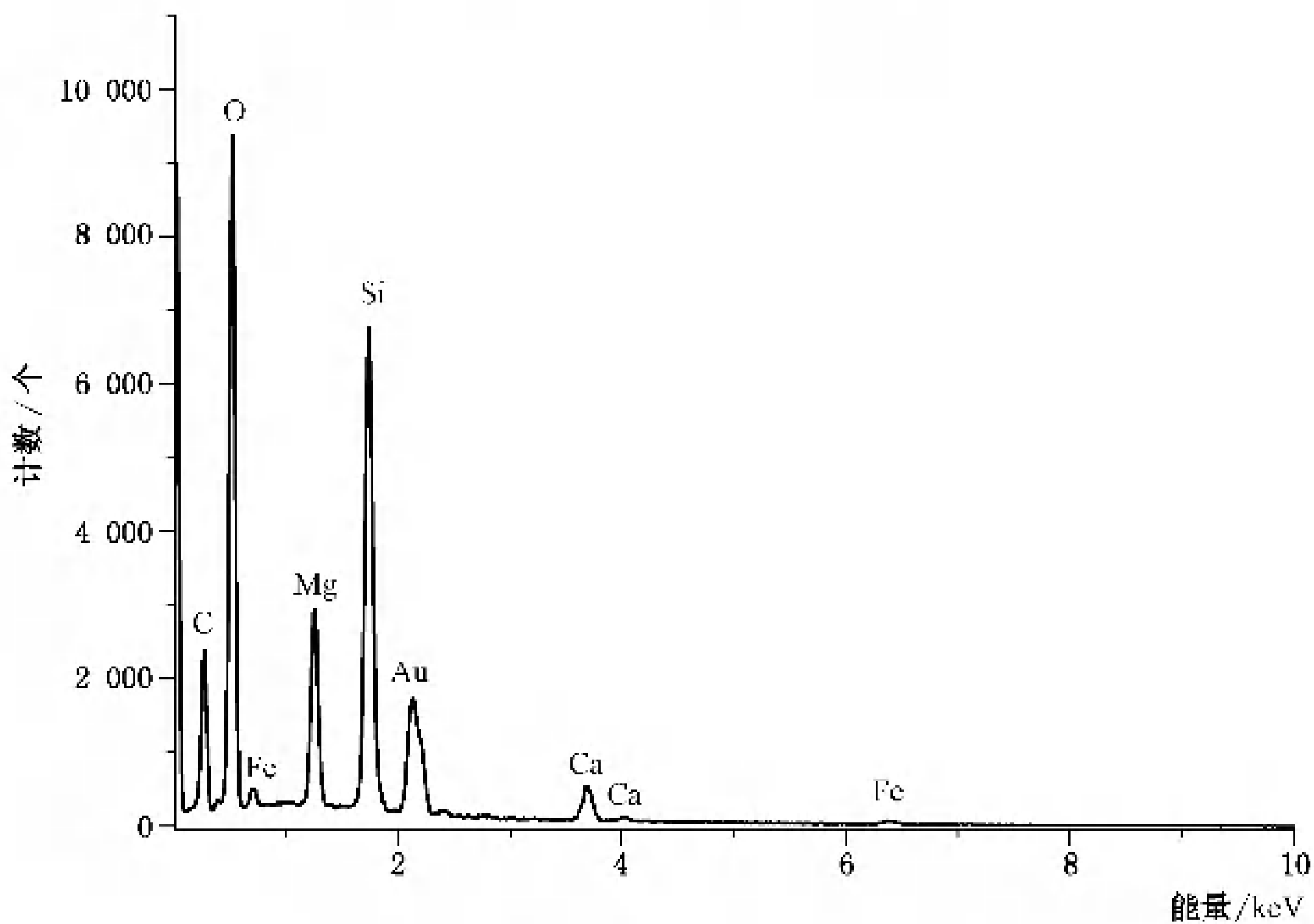


图 25 阳起石石棉能谱图，镀膜的金属为金

30.2 相差显微镜-红外光谱法

30.2.1 最低检测计数浓度

本方法仅用于生活饮用水中石棉的测定。

本方法可测定生活饮用水中石棉计数浓度，最低检测计数浓度与视场面积、视场数量、滤膜有效面积、水样过滤体积相关。例如，选取有效面积为 177 mm² 的滤膜，过滤 50 mL 水样，至少观察 20 个视场，单个视场面积为 0.008 mm²，采用泊松分布计算，该方法最低检测计数浓度为 6.62 万个/L。

注：采用泊松分布计算最低检测计数浓度的方法为，如果观察的所有视场中石棉的个数为 0，则此时所观察的所有视场 95% 置信区间的上限为 2.99 个。

30.2.2 原理

将水样分别经纯银滤膜和混合纤维素酯滤膜过滤,目标物截留于滤膜表面,将滤膜干燥、裁剪后,使用显微红外光谱仪对纯银滤膜进行检测,当红外光照射到石棉上时,每种石棉会有其特征吸收光谱,将目标物的红外光谱与标准谱图对比定性判断水样中是否含有石棉;如含有石棉,则将过滤该水样的混合纤维素酯滤膜透明化处理并固定后,于相差显微镜下观察并计数长度 $>10\ \mu\text{m}$ 且长宽比 ≥ 3 的石棉。

30.2.3 试剂或材料

警示:石棉为致癌物,使用中需要佩戴具有防护效果的口罩、护目镜等个人防护装备!

30.2.3.1 纯水:符合 GB/T 6682 的二级或更优纯水。

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

30.2.3.3 丙酮[(CH_3) $_2\text{CO}$]。

30.2.3.4 三乙酸甘油酯[$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CH}_3\text{COO})_3$]。

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

30.2.3.6 甲酸(HCOOH)。

30.2.3.7 混合纤维素酯滤膜:直径 25 mm,孔径 $0.8\ \mu\text{m}$;在每盒滤膜(50 张)中随机抽取 1 张按本方法进行计数测定,在 100 个视场中不超过 3 个纤维时,认为是清洁滤膜,则此盒滤膜可以使用。

30.2.3.8 纯银滤膜:直径 25 mm,孔径 $0.8\ \mu\text{m}$ 。

30.2.3.9 石棉标准品,包括:温石棉[$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]、青石棉[$\text{Na}_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$]、铁石棉[($\text{Fe},\text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$]、直闪石石棉[($\text{Mg},\text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$]、透闪石石棉[$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$]、阳起石石棉[$\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$],共 6 种。

30.2.3.10 标准储备液[$\rho(\text{石棉})=10\ \text{mg/L}$]:分别称取 6 种石棉标准品 10.0 mg,加入预先盛有 200 mL 纯水的 250 mL 锥形烧杯中,加入 20% 的甲酸 2 mL,用超声波清洗器分散 15 min,放入温度为 $30\ ^\circ\text{C}\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 的恒温槽内剧烈振摇,转移至 1 L 容量瓶中,纯水定容。储备液制备后立即使用。

30.2.3.11 标准使用液[$\rho(\text{石棉})=0.1\ \text{mg/L}$]:将标准储备液剧烈振摇后,用超声波清洗器分散 15 min,边搅拌边吸取 1 mL,加纯水定容至 100 mL,混匀。使用液制备后立即使用。

30.2.4 仪器设备

30.2.4.1 显微红外光谱仪,带衰减全反射(ATR)附件。

30.2.4.2 相差显微镜,带目镜测微尺,10 倍、40 倍相差物镜。

30.2.4.3 溶剂过滤器,具有 25 mm 玻璃支撑,带真空泵。

30.2.4.4 丙酮蒸汽发生装置,见图 26。

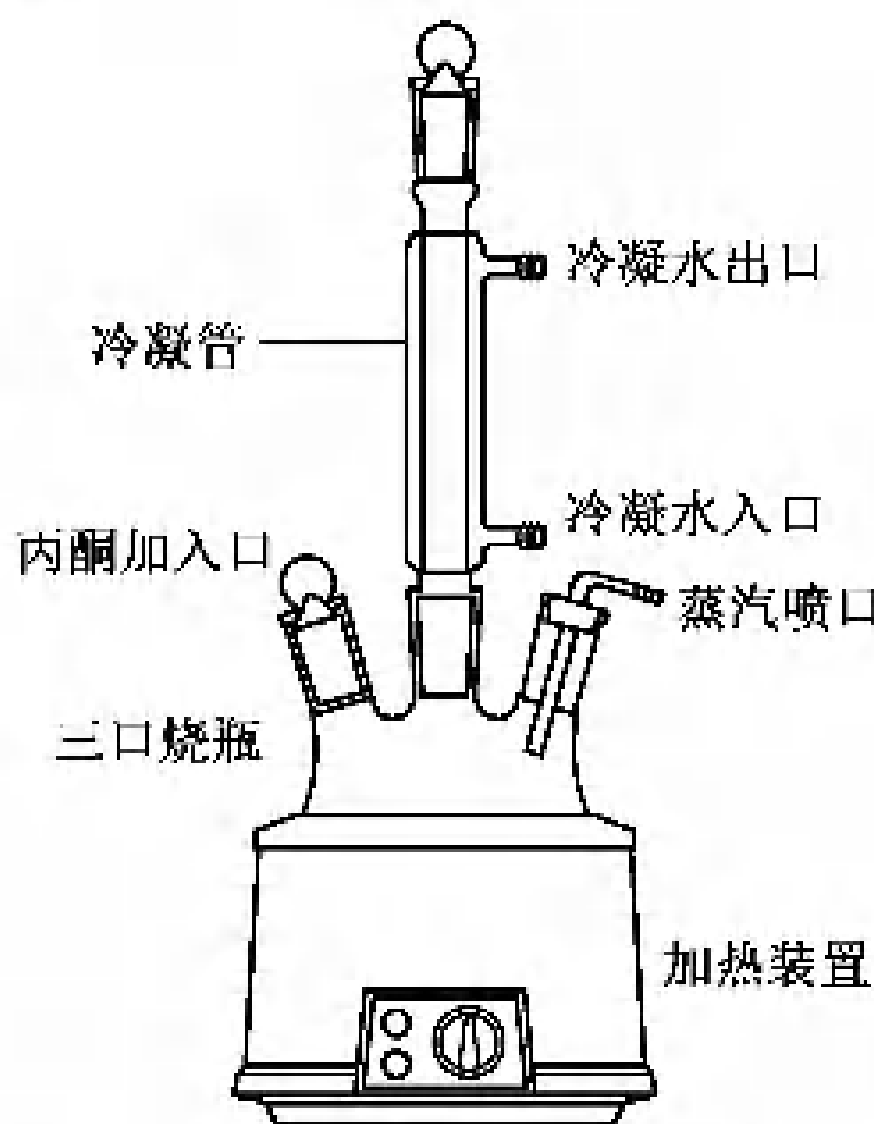


图 26 丙酮蒸汽发生装置

- 30.2.4.5 超声波清洗器。
- 30.2.4.6 恒温槽:精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 30.2.4.7 天平:分辨力不低于 0.1 mg 。
- 30.2.4.8 防水紫外灯:波长 253 nm ,功率 $\geq 10\text{ W}$ 。
- 30.2.4.9 干燥器。
- 30.2.4.10 采样瓶:250 mL 具盖玻璃瓶或聚乙烯瓶。
- 30.2.4.11 量筒:50 mL 或 100 mL。
- 30.2.4.12 锥形烧杯:250 mL。
- 30.2.4.13 容量瓶:1 L 和 100 mL。
- 30.2.4.14 带盖培养皿。
- 30.2.4.15 载玻片,盖玻片:使用前,放在无水乙醇中浸泡,蒸馏水冲洗后用洁净的擦镜纸擦拭干净。
- 30.2.4.16 镊子。
- 30.2.4.17 剪刀或手术刀片。
- 30.2.4.18 注射器:1 mL。

30.2.5 样品

30.2.5.1 水样的采集和保存

30.2.5.1.1 水样采集:采样瓶预先超声清洗 15 min,然后用纯水清洗干净。采样前润洗采样瓶,采样体积不小于 100 mL,每一采样点平行采集两份水样。

30.2.5.1.2 水样保存:水样采集后立即密封, $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,不得冷冻,尽量在 48 h 内完成测定。若保存时间超过 48 h,应对样品进行预处理。

30.2.5.2 样品预处理

30.2.5.2.1 紫外-过硫酸钾消解:当水样保存时间超过 48 h,分析前可进行紫外-过硫酸钾消解,处理方法为:采集的水样转移至烧杯或量筒中,加入过硫酸钾固体混匀,使过硫酸钾质量浓度为 1 g/L ,插入防水紫外灯置于溶液中间位置,尽量插到容器底部,打开紫外灯消解 3 h,消解时每隔 0.5 h 充分搅拌水样一次。

警示:紫外线对人有害,操作者须注意个人防护!

30.2.5.2.2 水样稀释:若原水样中无机颗粒物或纤维状颗粒物浓度过高,可进行稀释。原水样浑浊度大于 3 NTU 或总有机碳大于 10 mg/L ,也可进行稀释。稀释时原水样取样量不少于 1 mL,定容体积不小于 50 mL。取样前充分摇晃样品瓶,在超声波清洗器中超声 15 min,摇匀后立即在采集容器液面与底部的中间位置吸取一定体积的原水样,用纯水稀释。

30.2.6 试验步骤

30.2.6.1 水样过滤

30.2.6.1.1 将过滤器支撑面完全润湿,上面放 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的纯银滤膜,确保滤膜完全湿润、无气泡,固定密封过滤器。

30.2.6.1.2 充分摇晃样品瓶,在超声波清洗器中超声 15 min,摇匀。用量筒取 50 mL 待测水样或稀释后水样倒入过滤器漏斗进行过滤,再用纯水冲洗量筒和过滤器漏斗并过滤。

30.2.6.1.3 过滤完成后,用镊子小心取下滤膜,置于干净的培养皿中,轻盖培养皿盖,放入干燥器中干燥 24 h,整个过程始终保持截留面向上。

30.2.6.1.4 在过滤器支撑面上放 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的混合纤维素酯滤膜,重复 30.2.6.1.2 和 30.2.6.1.3 步骤。

30.2.6.2 滤膜剪裁

用手术刀片或剪刀将干燥的滤膜沿两条垂直的直径四等分,剪下其中 1/4 小块,置于带盖培养皿中备用,裁剪过程中始终保持滤膜截留面向上,裁剪示意图 27。

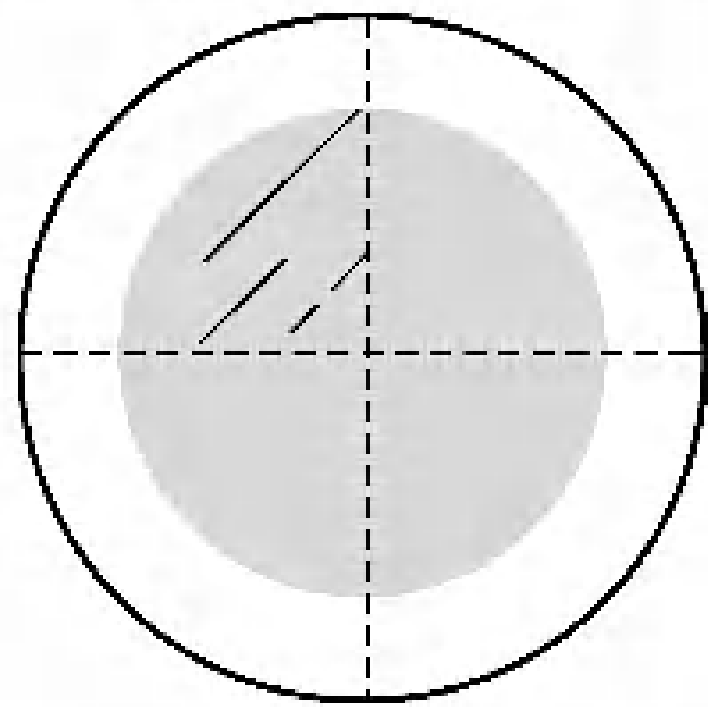


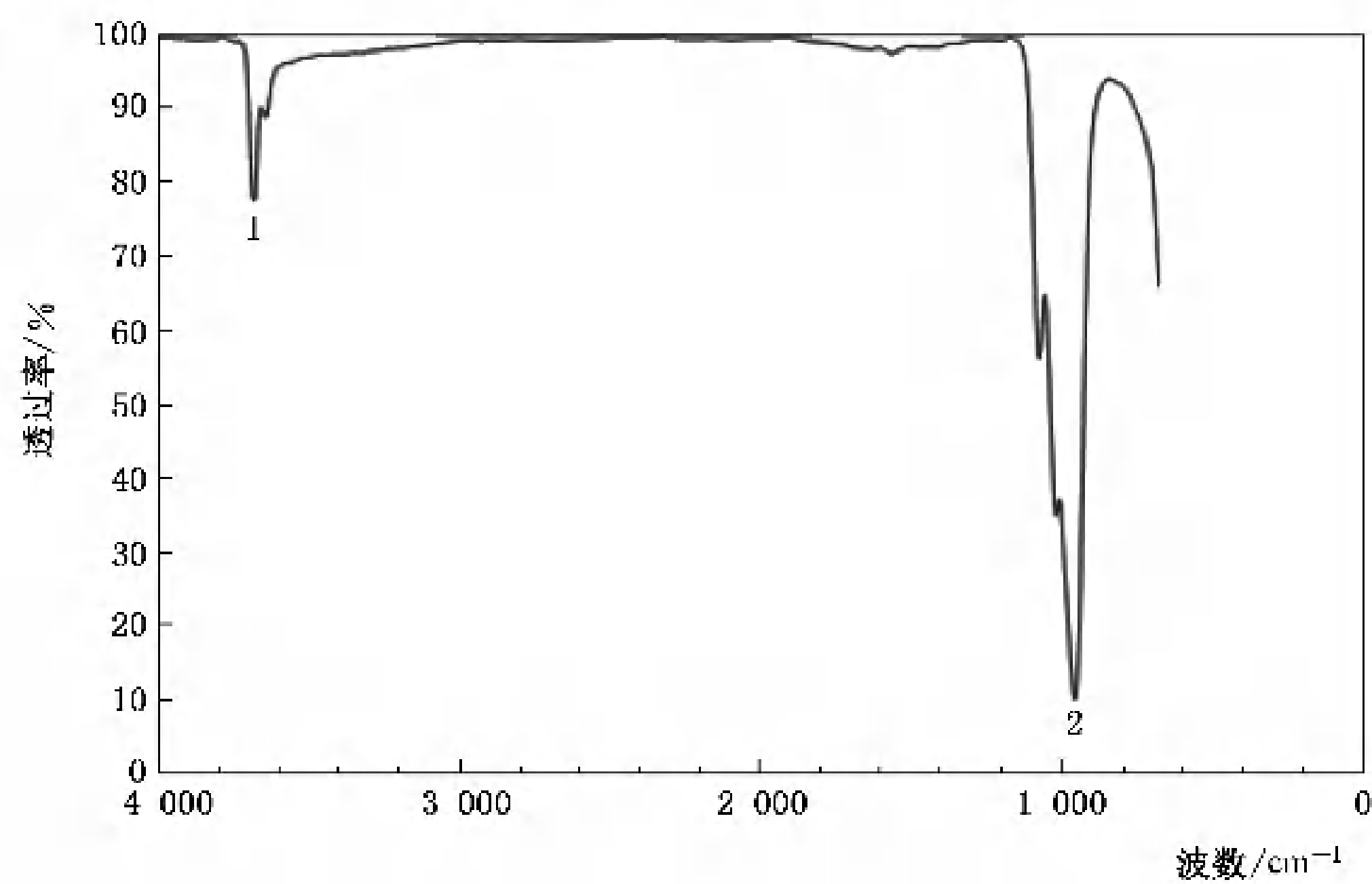
图 27 滤膜剪裁示意图

30.2.6.3 定性分析

30.2.6.3.1 显微红外光谱仪的调节:调节显微红外光谱仪,加入液氮使检测器冷却,稳定 15 min,将裁剪后的纯银滤膜固定在载物板上。采用 ATR 采集模式,碲镉汞(MCT/A)检测器,调节合适亮度,找到并聚焦样品至图像清晰,根据目标物大小调节光圈尺寸,将 ATR 物镜置于测试位,设置扫描次数 64、分辨率 8 cm^{-1} 、调节压力适中,采集红外光谱,光圈尺寸、扫描次数、分辨率、压力等参数可根据实际样品和光谱信号情况调整。

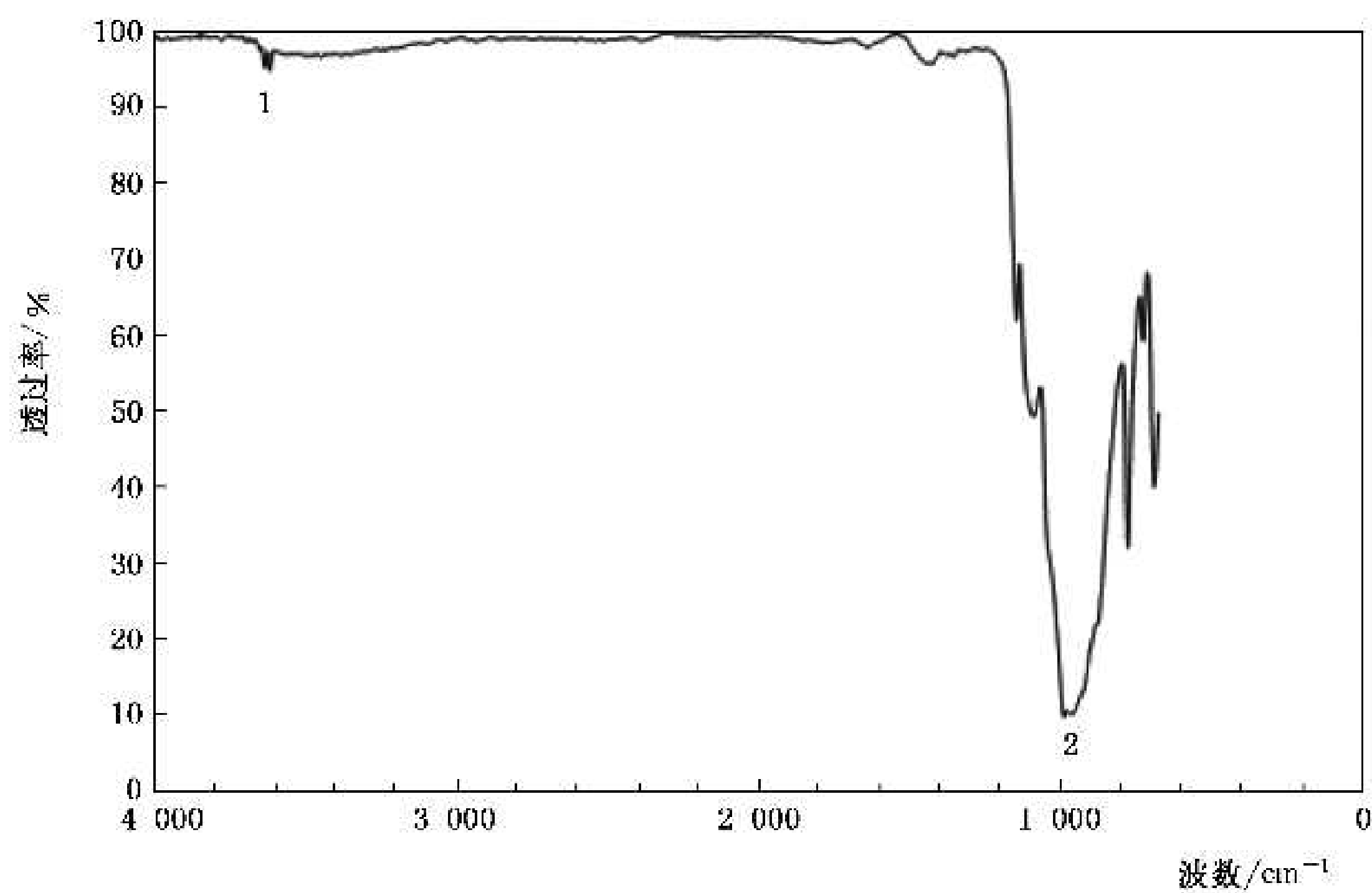
30.2.6.3.2 观测视场选择:视场的选择遵循随机原则,移动视场按行列顺序,随机停留,视场不能重叠,以避免重复。随机选取 20 个视场,如检测到石棉时即可停止;如未检测到石棉,则检测到 100 个视场为止。

30.2.6.3.3 石棉定性参考谱图:分别取石棉标准使用液各 50 mL,按照水样过滤方法获得定性参考滤膜。将滤膜置于显微红外光谱仪检测,分别获得温石棉、青石棉、铁石棉、直闪石石棉、阳起石石棉、透闪石石棉的红外谱图及主要的特征吸收频率,各谱图均在 $3\,300\text{ cm}^{-1}\sim 2\,700\text{ cm}^{-1}$ 无特征峰,在 $3\,600\text{ cm}^{-1}\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,100\text{ cm}^{-1}\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 出现特征峰。因样品来源、样品制备方法及所使用仪器条件的不同,红外光谱的峰形及出峰位置可能呈现微小的差异。6 种石棉的红外光谱图及主要的特征吸收频率参见图 28~图 33。



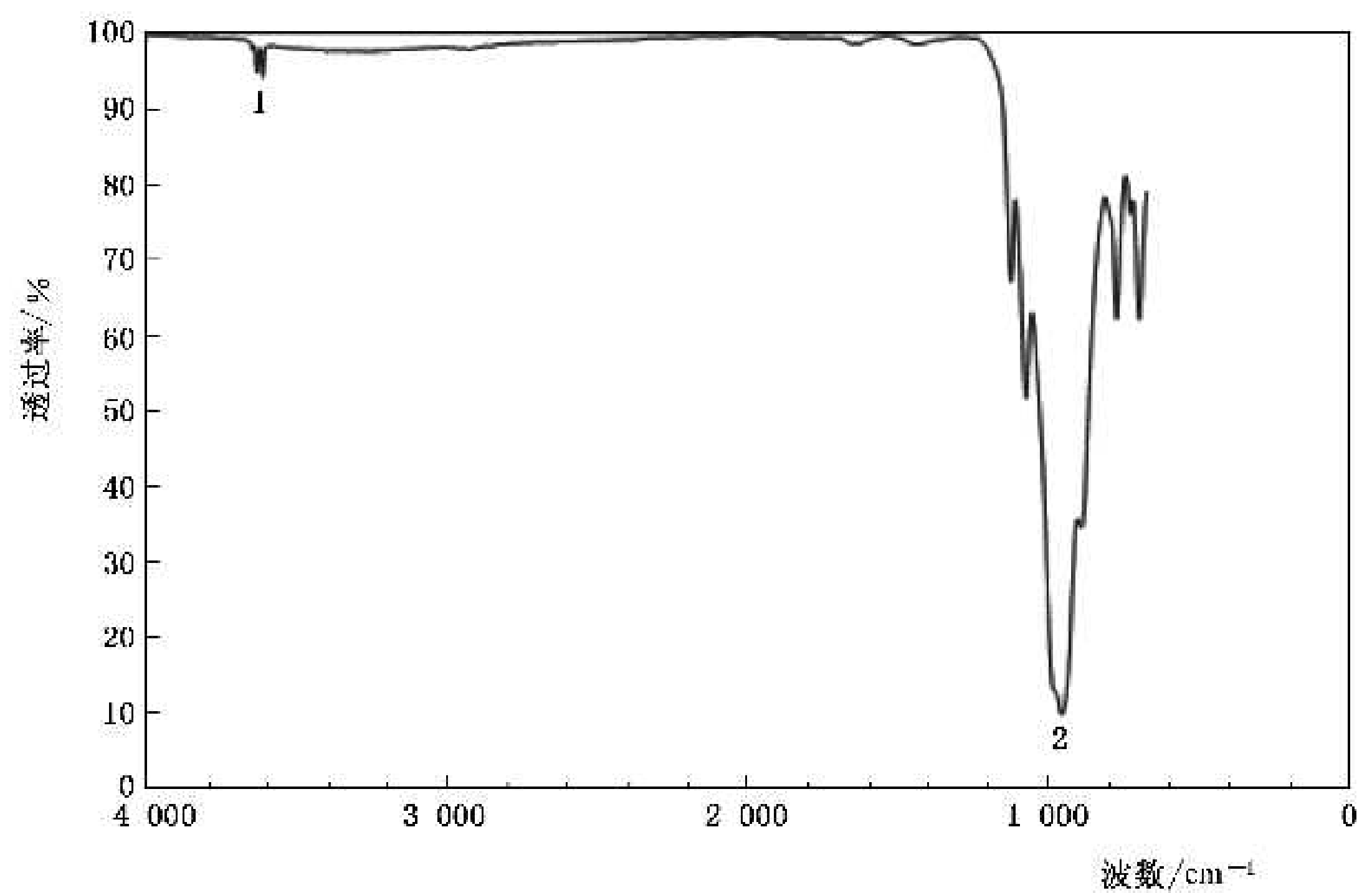
标引序号说明:
1——O-H 伸缩振动峰;
2——Si-O-Si 伸缩振动峰。

图 28 温石棉红外光谱图



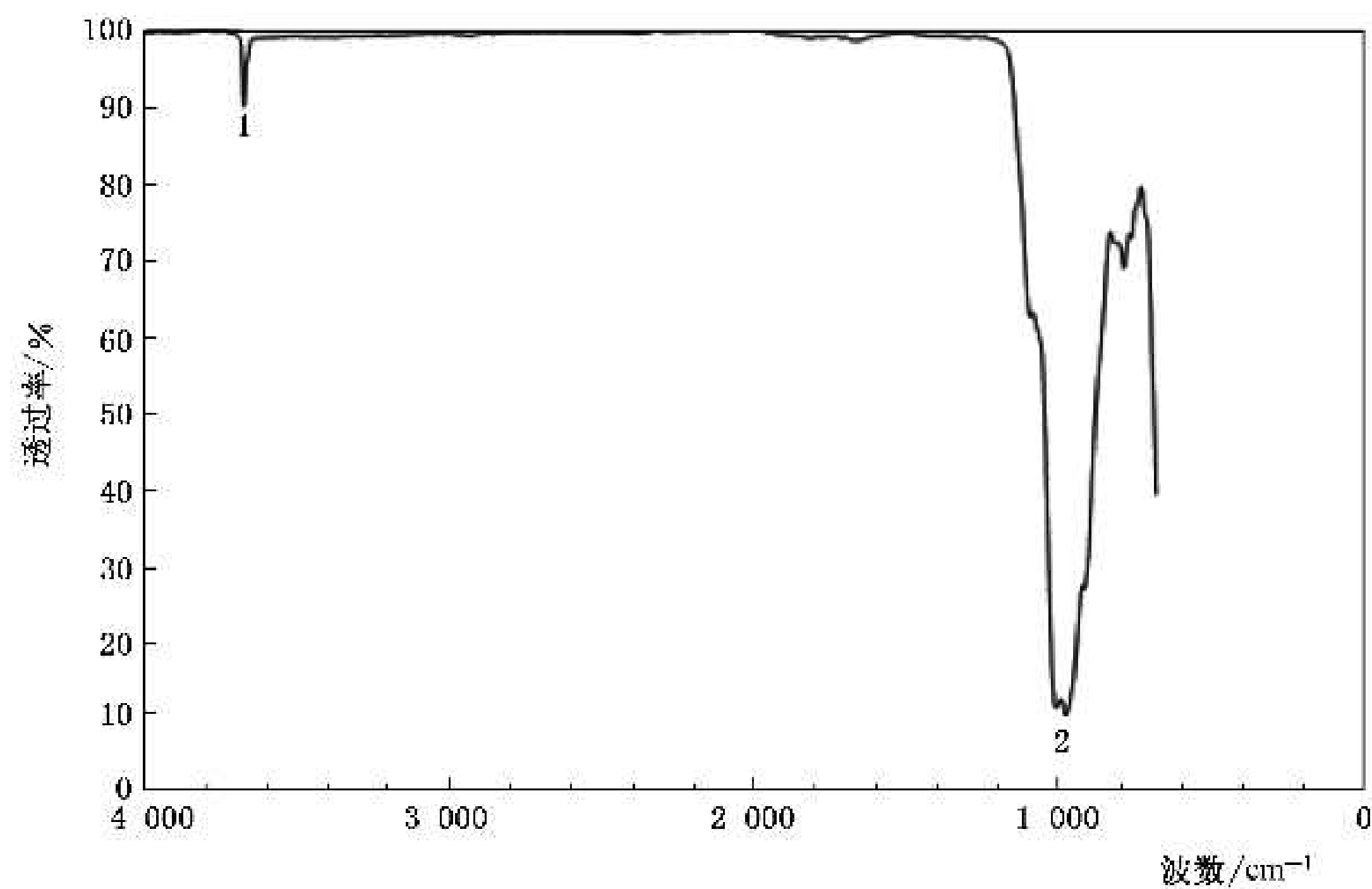
标引序号说明：
1——O-H 伸缩振动峰；
2——Si-O-Si 伸缩振动峰。

图 29 青石棉红外光谱图



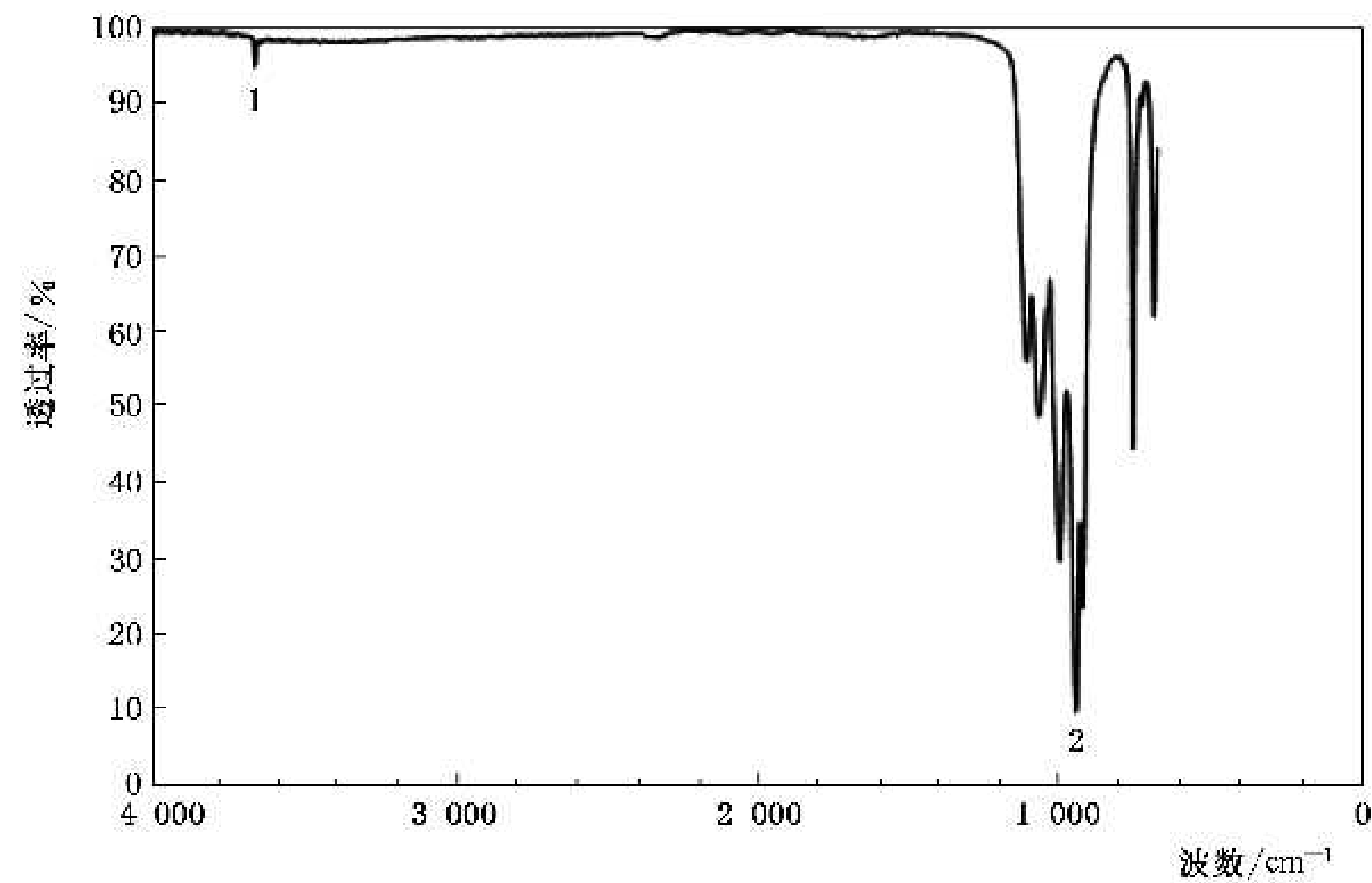
标引序号说明
1——O-H 伸缩振动峰；
2——Si-O-Si 伸缩振动峰。

图 30 铁石棉红外光谱图



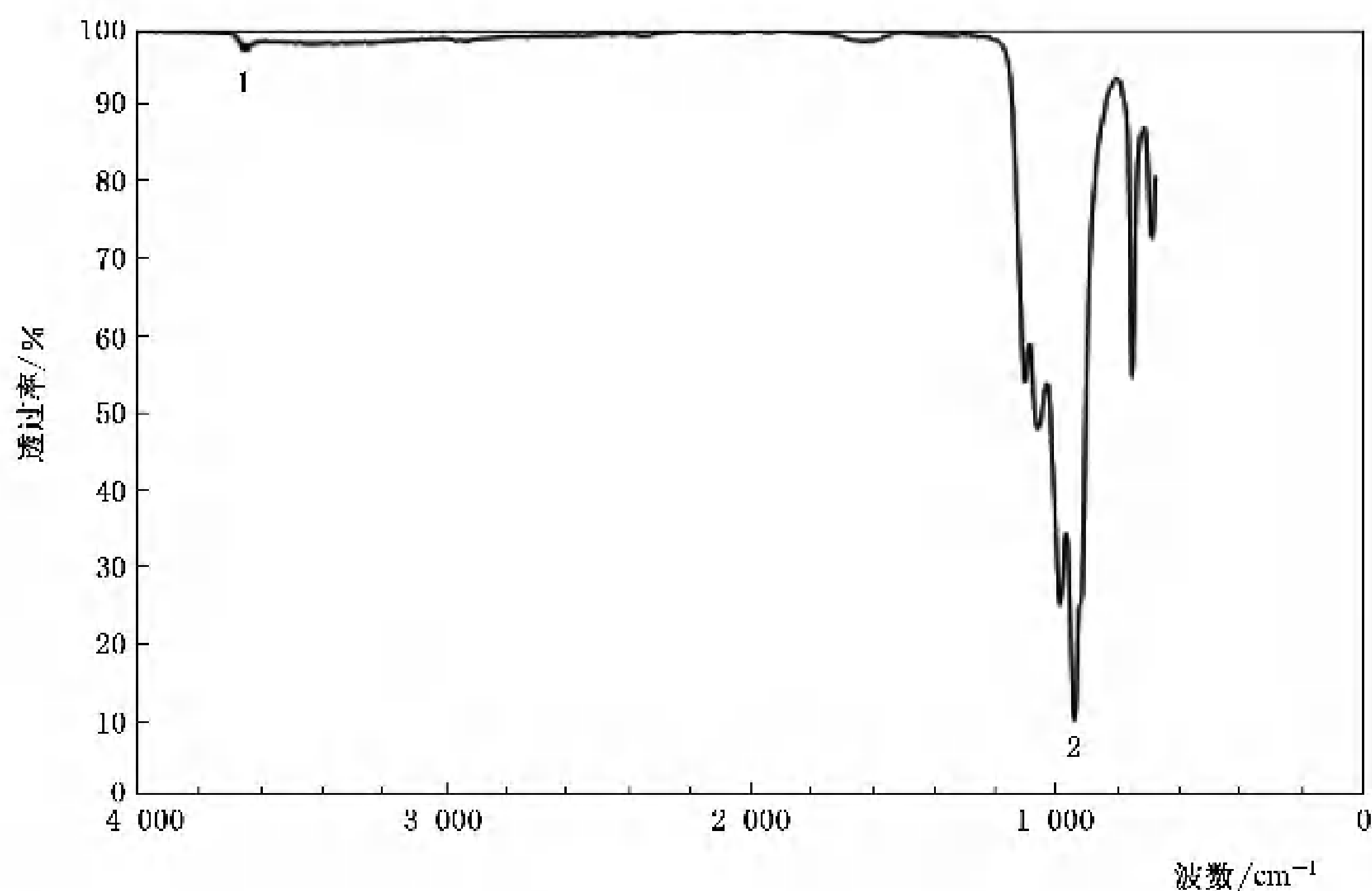
标引序号说明：
1——O-H 伸缩振动峰；
2——Si-O-Si 伸缩振动峰。

图 31 直闪石石棉红外光谱图



标引序号说明：
1——O-H 伸缩振动峰；
2——Si-O-Si 伸缩振动峰。

图 32 透闪石石棉红外光谱图



标引序号说明：
1——O-H 伸缩振动峰；
2——Si-O-Si 伸缩振动峰。

图 33 阳起石石棉红外光谱图

30.2.6.3.4 样品分析：将干净的纯银滤膜置于显微红外光谱仪采集滤膜背景。将干燥后的样品滤膜置于显微红外光谱仪，采集滤膜上目标物的红外谱图，将得到的红外谱图扣除滤膜背景，获得样品的红外谱图，与参考谱图比对，判断是否为石棉。

注：6 种石棉具有相似的红外特征光谱，分析时不鉴别石棉的种类。定性时尽量选取周围无干扰物质的纤维状颗粒物获取谱图，不限定纤维长度，如样品中有长度 $<10\ \mu\text{m}$ 的纤维判断为石棉，该样品也在显微镜下计数。判断疑似石棉的纤维状颗粒物可根据样本来源分析，以降低结果的不确定性。

30.2.6.4 定量分析

30.2.6.4.1 滤膜的处理：小心取出裁剪后的混合纤维素酯滤膜，截留面向上放在清洁的载玻片上。打开丙酮蒸汽发生装置的活塞，将载有滤膜的载玻片置于丙酮蒸汽之下，由远至近移动到丙酮蒸汽出口 15 mm~25 mm 处，熏制 3 s~5 s，慢慢移动载玻片，使滤膜全部透明为止。用注射器立即向透明后的滤膜滴 2 滴~3 滴三乙酸甘油酯，小心盖上盖玻片，避免产生气泡。如透明效果不理想，可将盖上盖玻片的滤膜放入 50℃左右的烘箱中加热 15 min，以加速滤膜的清洗过程。处理完毕后，先关闭丙酮蒸汽发生装置的电源，再关闭活塞，次序不可颠倒。

注：丙酮蒸汽过少无法使滤膜透明，过多可能破坏滤膜，注意不要将丙酮液滴到滤膜上，可不时地用吸水纸擦拭丙酮蒸汽出口加以防止。滤膜的处理在清洁的实验室中进行，在制备样品过程中避免纤维性粉尘的污染。

30.2.6.4.2 相差显微镜的调节：按照说明书将相差显微镜调节好，对目镜测微尺进行校准，算出计数视场的面积(mm^2)及各标志的实际尺寸(μm)。将样品固定在载物台上，先在低倍镜下，粗调焦找到滤膜边缘，对准焦点，然后切换高倍镜，细调焦直至物像清晰后观察形貌并计数，用目镜测微尺测量纤维长度。样品中宽度小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的石棉纤维占主导地位时使用电子显微镜分析。

30.2.6.4.3 计测视场的选择：视场的选择遵循随机原则，移动视场按行列顺序，随机停留，视场不能重叠，以避免重复计数测定。

30.2.6.4.4 无效视场和无效滤膜：单个视场中八分之一面积以上出现颗粒物聚集或气泡为无效视场；视场总数中 10% 以上为无效视场则该滤膜为无效滤膜，可重新制备；滤膜上纤维分布数量以每个视场

中不多于 10 个为合适，否则数量过高不利于观察，水样需进行稀释。

30.2.6.4.5 计数规则如下。

- a) 随机选取 20 个视场，当计数纤维数已达到 100 个时，即可停止计数，如此时计数纤维数未达到 100 个时，则计数到 100 个纤维为止，并记录相应视场数。如在 100 个视场内计数纤维数不足 100 个，则计数测定到 100 个视场为止。
- b) 一个纤维完全在计数视场内时计为 1 个；只有一端在计数视场内者计为 0.5 个；纤维在计数区内而两端均在计数区之外计为 0 个，但将计数视场数统计在内；弯曲纤维两端均在计数区而纤维中段在外者计为 1 个。交叉纤维或成组纤维，如能分辨出单个纤维者按单个计数原则计数；如不能分辨者则按一束计为 1 个。不同形状和类型纤维计数规则见图 34 及表 20。

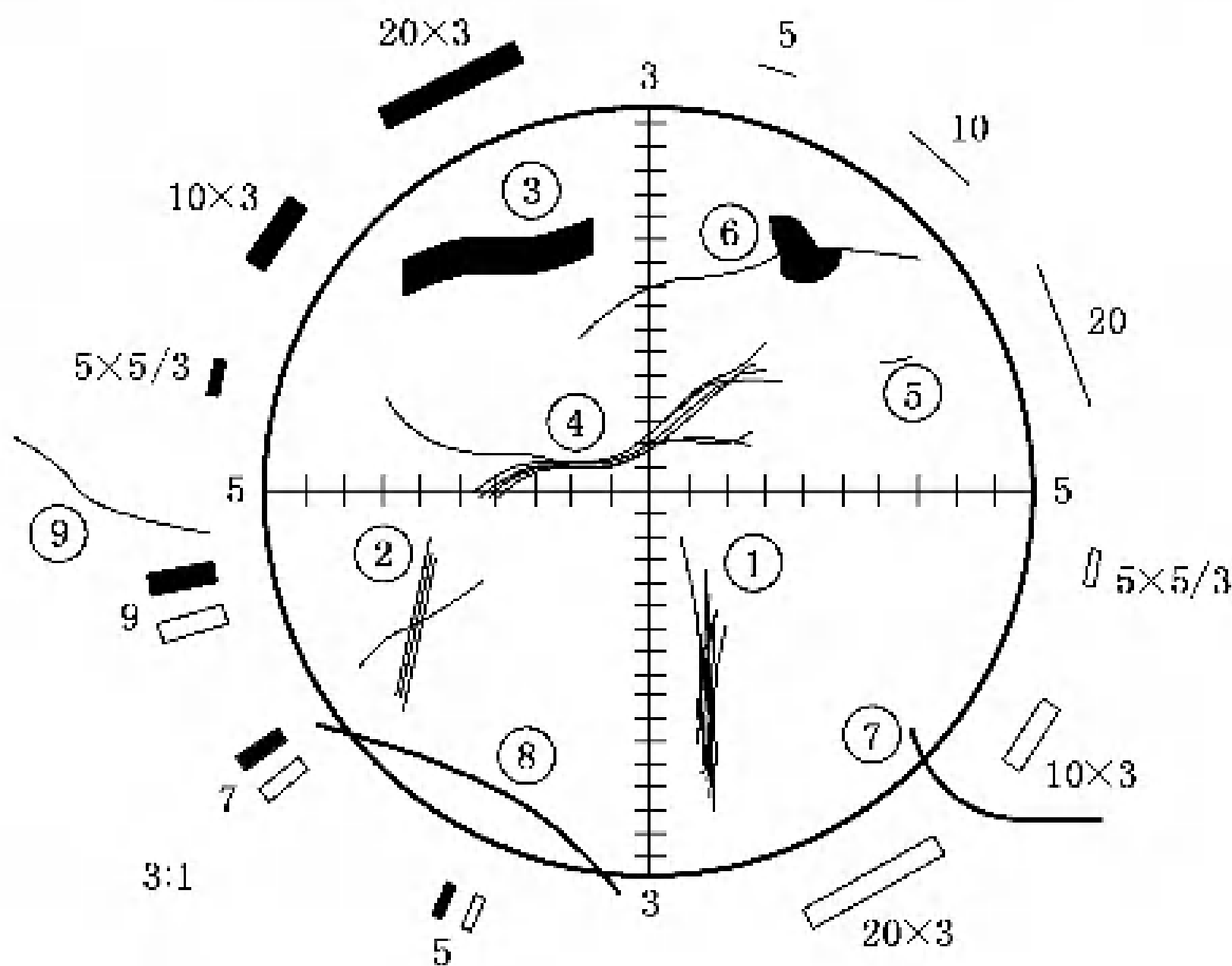


图 34 不同形状石棉计数规则

表 20 石棉计数规则的解释

编号	计数	描述
1	1	如果多个纤维属于同一束，则计为一个
2	2	如果纤维不属于同一束，则按纤维束分别计数
3	1	对纤维宽度没有上限要求（宽度按计数对象最宽的部分）
4	1	细长纤维伸出纤维束主体，但仍可认为是一束的，计为一个
5	0	纤维长度<10 μm，不计数
6	1	纤维被颗粒部分遮挡，计为一个；如果两段纤维看上去不属于同一个，则分别计数
7	0.5	纤维只有一端在计数视场内，计为 0.5 个
8	0	纤维两端超出视场边界，不计数
9	0	纤维在视场外，不计数

30.2.6.5 质量控制

30.2.6.5.1 每批样品测定一个实验室空白样品。

30.2.6.5.2 整个过程的质量控制每三个月做一次。其中显微镜计数阶段,要求对同一滤膜切片计数测定 10 次以上,计算各次计数的均值和标准偏差,计算相对标准偏差(RSD)。当石棉计数总数达 100 个时,RSD 在±20%之内,当石棉计数总数为 10 个时,RSD 在±40%之内。

30.2.7 试验数据处理

30.2.7.1 石棉计数浓度的计算

石棉计数浓度的计算参照式(54)。

30.2.7.2 95%置信区间的计算

式(54)中 n 需根据泊松分布给出 95%置信区间,泊松分布公式见式(55)。
根据式(58)给出 95%置信区间部分速算对照表,见表 18。

30.2.7.3 最低检测计数浓度的计算

石棉最低检测计数浓度的计算参照式(56)。

30.2.7.4 结果报告

结果报告中记录:计数的石棉尺寸信息;石棉计数总数及对应的泊松分布 95%置信区间;石棉计数浓度;最低检测计数浓度等。结果报告表可参考表 21。

表 21 相差显微镜-红外光谱法测石棉结果报告表

滤膜有效直径(mm):_____		水样体积(L):_____		稀释倍数:_____	
单个视场面积(mm ²):_____		视场总数:_____		有效视场数:_____	
计数编号	视场编号	长/ μm	宽/ μm	照片编号	
1					
2					
3					
4					
5					
...					
99					
100					
石棉计数/个				95% 置信区间/个	
石棉计数浓度 /(万个/L)	平均值				
	95% 置信区间				
最低检测计数浓度 (万个/L)					

30.2.8 精密度

6 个实验室分别用本方法测定含有 2 $\mu\text{g/L}$ 石棉溶液的实际水样,计数结果平均值为11.8 万个/L~

25.0 万个/L,实验室内相对标准偏差为 22%~30%,实验室间相对标准偏差为 24%;测定含有 10 $\mu\text{g/L}$ 石棉溶液的实际水样,计数结果平均值为 34.7 万个/L~54.8 万个/L,实验室内相对标准偏差为 9.0%~19%,实验室间相对标准偏差为 14%。6 个实验室分别用本方法测定含有 50 $\mu\text{g/L}$ 石棉溶液的实际水样,计数结果平均值为 200.1 万个/L~294.8 万个/L,实验室内相对标准偏差为 8.0%~17%,实验室间相对标准偏差为 14%。如石棉计数浓度大于 400 万个/L(单个视场中纤维分布数量不少于 10 个),水样需进行稀释后测定。
