

ICS

DB31

上海市地方标准

DB 31/199—2009

代替 DB 31/199—1997

污水综合排放标准

Integrated wastewater discharge standard

(发布稿)

2009—05—26 发布

2009—10—01 实施

**上海市环境保护局
上海市质量技术监督局**

发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语与定义.....	3
4 污水排放控制要求.....	4
5 污染物监测要求.....	9
6 实施要求.....	12
附 录 A (规范性附录) 水质 钴的测定 无火焰原子吸收分光光度法	14
附 录 B (规范性附录) 水质 总锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法.....	16
附 录 C (规范性附录) 水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法.....	19
附 录 D (规范性附录) 水质 溶解性总固体的测定 称量法	23
附 录 E (规范性附录) 水质 化学需氧量的测定 分光光度法.....	25
附 录 F (规范性附录) 水质 化学需氧量的在线测定 重铬酸钾-分光光度法	27
附 录 G (规范性附录) 水质 甲醇的测定 气相色谱法	30
附 录 H (规范性附录) 水质 酚类化合物的测定 高效液相色谱法	33
附 录 I (规范性附录) 水质 1, 2-二氯乙烷的测定 气相色谱法.....	36
附 录 J (规范性附录) 水质 乙腈的测定 气相色谱法	39
附 录 K (规范性附录) 水质 丙烯醛的测定 气相色谱法	42
附 录 L (规范性附录) 水质 丁基黄原酸的测定 铜试剂亚铜分光光度法.....	45
附 录 M (规范性附录) 水质 总大肠菌群的测定 多管发酵法	47

前 言

为了防治水污染,保护和改善环境,保障人体健康,促进环境、经济与社会的可持续发展,依据《中华人民共和国环境保护法》第十条和第十六条、《中华人民共和国水污染防治法》第十三条、第十四条的规定,对 DB 31/199—1997 进行修订。

本标准全文强制。

本标准规定了 94 个污染物项目的排放限值,其中第一类污染物 17 项,第二类污染物 77 项。本标准对适用范围、污染物排放控制要求与污染物的监测及标准的监督实施作了明确规定。

本标准对 DB 31/199—1997 的主要修订之处如下:

- 调整了标准适用范围;
- 调整了标准分级,删去了第二类污染物的第三级排放标准;
- 取消了污染源时间段分级标准,本标准适用范围内所有排污单位和建设项目执行同一标准;
- 取消了 2 个污染物项目,合并了 3 个污染物项目为 1 个项目,增设了 18 个污染物项目;
- 调整了部分污染物项目的排放限值;
- 更新了部分污染物项目的分析方法。

按照有关法律的规定,本标准具有强制执行的效力。

DB 31/199 标准于 1997 年 11 月首次发布,本次修订为第一次修订。

本标准附录 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M 为规范性附录。

本标准自实施之日起,代替 DB 31/199—1997。

本标准由上海市环境保护局提出并归口。

本标准主要起草单位:上海市环境监测中心、上海市环境科学研究院。

本标准由上海市人民政府 2009 年 4 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 10 月 1 日起实施。

本标准由上海市环境保护局负责解释。

污水综合排放标准

1 适用范围

1.1 本标准适用于上海市行政区域内除 1.2、1.3、1.4 规定范围以外的现有排污单位的水污染防治和管理，以及建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收和建成投产后的水污染防治和管理。

1.2 城镇污水处理厂、居民小区和工业企业内独立的生活污水处理设施执行 GB 18918《城镇污水处理厂污染物排放标准》；医疗机构执行 GB 18466《医疗机构水污染物排放标准》。

1.3 国家水污染物排放标准特别排放限值实施范围内的排污单位，执行国家和本市有关规定。

1.4 除 1.2、1.3 规定范围以外的排污单位向本标准规定的特殊保护水域以外区域或向设置污水处理厂的城镇排水系统排放水污染物，生活垃圾填埋场执行 GB 16889《生活垃圾填埋场污染控制标准》，畜禽养殖业执行 GB 18596《畜禽养殖业污染物排放标准》，制浆造纸工业执行 GB 3544《制浆造纸工业水污染物排放标准》，电镀企业和电镀设施执行 GB 21900《电镀污染物排放标准》，羽绒工业执行 GB 21901《羽绒工业水污染物排放标准》，合成革与人造革工业执行 GB 21902《合成革与人造革工业污染物排放标准》，化学合成类制药工业执行 GB 21904《化学合成类制药工业水污染物排放标准》，中药类制药工业执行 GB 21906《中药类制药工业水污染物排放标准》，混装制剂类制药工业执行 GB 21908《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》，制糖工业执行 GB 21909《制糖工业水污染物排放标准》，杂环类农药工业执行 GB 21523《杂环类农药工业水污染物排放标准》，火炸药工业执行 GB 14470.1《兵器工业水污染物排放标准 火炸药》，火工药剂工业执行 GB 14470.2《兵器工业水污染物排放标准 火工药剂》，兵器工业弹药装药执行 GB 14470.3《兵器工业水污染物排放标准 弹药装药》，生物制药行业执行 DB 31/373《生物制药行业污染物排放标准》，半导体行业执行 DB 31/374《半导体行业污染物排放标准》。本标准发布后，新发布国家或本市地方行业水污染物排放标准的行业，向特殊保护水域以外区域排放水污染物，按其适用范围执行相应的国家或本市地方行业水污染物排放标准。

1.5 除 1.2、1.3、1.4 规定范围以外的排污单位，执行本标准。

1.6 除 1.2、1.3、1.4 规定范围以外的排污单位向设置污水处理厂的城镇排水系统排放污水时，第一类污染物和列入《剧毒化学品目录》(2002 年版)的有毒污染物排放执行本标准，其他污染物排放执行 DB31/445《污水排入城镇下水道水质标准》和相关排放标准的规定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 3097-1997	海水水质标准
GB 3838-2002	地表水环境质量标准
GB 4287-1992	纺织染整工业水污染物排放标准
GB 8978-1996	污水综合排放标准
GB 15581-1995	烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准
GB 12997	水质 采样方案设计技术规定
GB 12998	水质 采样技术指导
GB 12999	水质采样 样品的保存和管理技术规定
GB/T 6920	水质 pH 值的测定 玻璃电极法

GB/T 7466	水质	总铬的测定	高锰酸钾氧化 二苯碳酰二肼分光光度法
GB/T 7467	水质	六价铬的测定	二苯碳酰二肼分光光度法
GB/T 7468	水质	总汞的测定	冷原子吸收分光光度法
GB/T 7475	水质	铜、铅、锌、镉的测定	原子吸收分光光度法
GB/T 7478	水质	铵的测定	蒸馏和滴定法
GB/T 7479	水质	铵的测定	纳氏试剂分光光度法
GB/T 7484	水质	氟化物的测定	离子选择电极法
GB/T 7485	水质	总砷的测定	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
GB/T 7486	水质	氰化物的测定	第一部分 总氰化物的测定
GB/T 7488	水质	五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定	稀释与接种法
GB/T 7490	水质	挥发酚的测定	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法
GB/T 7494	水质	阴离子表面活性剂的测定	亚甲蓝分光光度法
GB/T 8170	数值修约规则与极限数值的表示和判定		
GB/T 8972	水质	五氯酚的测定	气相色谱法
GB/T 11889	水质	苯胺类化合物的测定	N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法
GB/T 11890	水质	苯系物的测定	气相色谱法
GB/T 11893	水质	总磷的测定	钼酸铵分光光度法
GB/T 11894	水质	总氮的测定	碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法
GB/T 11896	水质	氯化物的测定	硝酸银滴定法
GB/T 11897	水质	游离氯和总氯的测定	N, N-二乙基-1, 4-苯二胺滴定法
GB/T 11898	水质	游离氯和总氯的测定	N, N-二乙基-1, 4-苯二胺分光光度法
GB/T 11901	水质	悬浮物的测定	重量法
GB/T 11903	水质	色度的测定	稀释倍数法
GB/T 11907	水质	银的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 11911	水质	铁、锰的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 11912	水质	镍的测定	火焰原子吸收分光光度法
GB/T 11914	水质	化学需氧量的测定	重铬酸盐法
GB/T 13192	水质	有机磷农药的测定	气相色谱法
GB/T 13193	水质	总有机碳 (TOC) 的测定	非色散红外线吸收法
GB/T 13194	水质	硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定	气相色谱法
GB/T 13197	水质	甲醛的测定	乙酰丙酮分光光度法
GB/T 13198	水质	六种特定多环芳烃的测定	高效液相色谱法
GB/T 13267	水质	物质对淡水鱼 (斑马鱼) 急性毒性测定方法	
GB/T 14204	水质	烷基汞的测定	气相色谱法
GB/T 14375	水质	甲基肼的测定	对二甲氨基苯甲醛分光光度法
GB/T 14376	水质	偏二甲基肼的测定	氨基亚铁氰化钠分光光度法
GB/T 14377	水质	三乙胺的测定	溴酚蓝分光光度法
GB/T 14378	水质	二乙稀三胺的测定	水杨醛分光光度法
GB/T 14552	水和土壤质量	有机磷农药的测定	气相色谱法
GB/T 14672	水质	吡啶的测定	气相色谱法
GB/T 14673	水质	钒的测定	石墨炉原子吸收分光光度法
GB/T 15504	水质	二硫化碳的测定	二乙胺乙酸铜分光光度法
GB/T 15505	水质	硒的测定	石墨炉原子吸收分光光度法
GB/T 15506	水质	钡的测定	石墨炉原子吸收分光光度法

GB/T 15507	水质	肼的测定	对二甲氨基苯甲醛分光光度法
GB/T 15959	水质	可吸附有机卤素(AOX)的测定	微库仑法
GB/T 16488	水质	石油类和动植物的测定	红外分光光度法
GB/T 16489	水质	硫化物的测定	亚甲基蓝分光光度法
GB/T 17130	水质	挥发性卤代烃的测定	顶空气相色谱法
GB/T 17131	水质	1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2, 4-三氯苯的测定	气相色谱法
HJ/T 49	水质	硼的测定	姜黄素分光光度法
HJ/T 59	水质	铍的测定	石墨炉原子吸收分光光度法
HJ/T 70	高氯废水	化学需氧量的测定	氯气校正法
HJ/T 71	水质	总有机碳的测定	燃烧氧化-非分散红外吸收法
HJ/T 72	水质	邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定	液相色谱法
HJ/T 73	水质	丙烯腈的测定	气相色谱法
HJ/T 74	水质	氯苯的测定	气相色谱法
HJ/T 84	水质	无机阴离子的测定	离子色谱法
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范		
HJ/T 92	水污染物总量监测技术规范		
HJ/T 195	水质	氨氮的测定	气相分子吸收光谱法
HJ/T 199	水质	总氮的测定	气相分子吸收光谱法
HJ/T 200	水质	硫化物的测定	气相分子吸收光谱法
HJ/T 341	水质	汞的测定	冷原子荧光法(试行)
HJ/T 399	水质	化学需氧量的测定	快速消解分光光度法
CJ/T 51	城市污水水质检验方法标准		
EJ/T 1075	水中总 α	放射性浓度的测定	厚源法
EJ/T 900	水中总 β	放射性测定	蒸发法
DB 31/T232	污水中硼的测定	胭脂红酸分光光度法	
DB 31/T233	污水中丙烯醛的测定	气相色谱法	

3 术语与定义

3.1

特殊保护水域

指经国家或市人民政府批准的自然保护区范围内水域、集中式生活饮用水水源保护区和准水源保护区。法律、法规禁止排放的水域除外。

3.2

终端污水处理设施

指城镇污水处理厂与工业区污水处理厂。

3.3

排污单位

指具有污水排放行为的单位和个体经营者。

3.4

所有排污单位

指本标准适用范围内一切排污单位。

3.5

其他排污单位

指某一特定污染物项目最高排放限值适用范围中，除所列行业外的一切排污单位。

4 污水排放控制要求

4.1 污染物分类

4.1.1 本标准将污染物按其性质及控制方式分为两类，第一类 17 项，第二类 77 项。

4.1.2 第一类污染物在车间（或车间处理设施）排放口和排污单位总排口同时采样，达到本标准要求。

4.1.3 第二类污染物在排污单位总排口采样，达到本标准要求。

4.2 标准分级

4.2.1 第一类污染物排放标准分级

4.2.1.1 第一类污染物的排放标准分为 A 级标准、B 级标准（见表 1）。

4.2.1.2 排入特殊保护水域、GB 3838 中 III 类环境功能水域与第二类环境功能海域的污水，执行 A 级标准。

4.2.1.3 排入 GB 3838 中 IV、V 类环境功能水域和 GB 3097 中第三、第四类环境功能海域的污水，执行 B 级标准。

4.2.1.4 排入设置终端污水处理设施的城镇或工业区排水系统的污水，执行 B 级标准。

4.2.1.5 排入未设终端污水处理设施的城镇或工业区排水系统的污水，根据该排水系统出水接纳水域的环境功能区划类别，分别执行 4.2.1.2 和 4.2.1.3 的规定。

表1 第一类污染物排放限值

单位：mg/L (除特殊注明外)

序号	污染物项目	适用范围	排放限值		污染物排放监控位置
			A 级标准	B 级标准	
1	总汞 (以 Hg 计)	所有排污单位	0.005	0.02	车间(或车间处理设施)排口和总排口
2	烷基汞 (以 Hg 计)	所有排污单位	不得检出	不得检出	车间(或车间处理设施)排口和总排口
3	总镉 (以 Cd 计)	所有排污单位	0.01	0.1	车间(或车间处理设施)排口和总排口
4	总铬 (以 Cr 计)	所有排污单位	0.15	1.5	车间(或车间处理设施)排口和总排口
5	六价铬 (以 Cr ⁶⁺ 计)	所有排污单位	0.05	0.5	车间(或车间处理设施)排口和总排口
6	总砷 (以 As 计)	所有排污单位	0.05	0.5	车间(或车间处理设施)排口和总排口
7	总铅 (以 Pb 计)	所有排污单位	0.1	1.0	车间(或车间处理设施)排口和总排口
8	总镍 (以 Ni 计)	所有排污单位	0.1	1.0	车间(或车间处理设施)排口和总排口
9	总铍 (以 Be 计)	所有排污单位	0.005	0.005	车间或车间处理设施排口和总排口
10	总银 (以 Ag 计)	所有排污单位	0.5	0.5	车间或车间处理设施排口和总排口
11	总钒 (以 Va 计)	所有排污单位	2.0	2.0	车间或车间处理设施排口和总排口

序号	污染物项目	适用范围	排放限值		污染物排放监控位置
			A 级标准	B 级标准	
12	总硒 (以 Se 计)	所有排污单位	0.1	0.1	车间(或车间处理设施)排口和总排口
13	总钴 (以 Co 计)	所有排污单位	1.0	1.0	车间(或车间处理设施)排口和总排口
14	总锡 (以 Sn 计)	所有排污单位	5.0	5.0	车间(或车间处理设施)排口和总排口
15	总 α 放射性 (Bq/L)	所有排污单位	1	1	车间(或车间处理设施)排口和总排口
16	总 β 放射性 (Bq/L)	所有排污单位	10	10	车间(或车间处理设施)排口和总排口
17	苯并(a)芘	所有排污单位	0.00003	0.00003	车间(或车间处理设施)排口和总排口

4.2.2 第二类污染物排放标准分级

4.2.2.1 根据受纳水域的环境功能，第二类污染物的排放标准分为特殊保护水域标准、一级标准和二级标准（见表 2）。

4.2.2.2 排入特殊保护水域的污水执行特殊保护水域标准。

4.2.2.3 排入 GB 3838 中的 III 类环境功能水域（特殊保护水域除外）和 GB 3097 中第二类环境功能海域的污水，执行一级标准。

4.2.2.4 排入 GB 3838 中 IV、V 类环境功能水域和 GB 3097 中第三、第四类环境功能海域的污水，执行二级标准。

4.2.2.5 排入设置终端污水处理设施的城镇或工业区排水系统的污水，表 3 所列有毒污染物项目执行二级标准。

4.2.2.6 排入未设终端污水处理设施的城镇或工业区排水系统的污水，其排放标准按该排水系统出水受纳水域的环境功能区划类别，依据 4.2.2.2、4.2.2.3 和 4.2.2.4 确定。

表2 第二类污染物排放限值

单位：mg/L（除特殊注明外）

序号	污染物项目	适用范围	排放限值			污染物排放监控位置
			特殊保护水域标准	一级标准	二级标准	
1	pH 值 (无量纲)	肉类加工工业	6~8.5	6~8.5	6~8.5	总排口
		其他排污单位	6~9	6~9	6~9	总排口
2	色度 (稀释倍数)	所有排污单位	40	50	50	总排口
3	悬浮物 (SS)	合成氨工业 大型尿素硝氨	30	50	60	总排口
		磷肥工业 (磷铵、重过磷酸钙和硝酸磷肥)	30	40	50	
		肉类加工工业	40	50	60	
		其他排污单位	50	60	70	

表 2 (续)

序号	污染物项目	适用范围	排放限值			污染物排放监 控位置
			特殊保护 水域标准	一级标准	二级标准	
4	溶解性固体总量(TDS)	所有排污单位	2000	—	—	总排口
5	五日生化需氧量 (BOD ₅)	啤酒工业	15	18	20	总排口
		其他排污单位	15	20	30	
6	化学需氧量(COD _{Cr})	啤酒工业	60	70	80	总排口
		石油化工工业(包括石油炼制)	60	60	100	
		其他排污单位	60	80	100	
7	总有机碳 (TOC)	所有排污单位	18	20	30	总排口
8	氨氮 (NH ₃ -N)	所有排污单位	8	10	15	总排口
9	总氮 (TN, 以 N 计)	所有排污单位	20	25	35	总排口
10	总磷 (TP, 以 P 计)	所有排污单位	0.5	0.5	1.0	总排口
11	石油类	合成氨工业 大型尿素硝氨	2	3	5	总排口
		其他排污单位	3	5	10	
12	动植物油	所有排污单位	5	10	15	总排口
13	挥发酚	合成氨工业 大型尿素硝氨	0.05	0.08	0.1	总排口
		其他排污单位	0.2	0.3	0.5	
14	硫化物 (以 S 计)	合成氨工业 大型尿素硝氨	0.2	0.3	0.5	总排口
		其他排污单位	0.5	0.8	1.0	
15	氟化物 (以 F ⁻ 计)	所有排污单位	8	10	10	总排口
16	总铜 (以 Cu 计)	所有排污单位	0.2	0.5	1.0	总排口
17	总锌 (以 Zn 计)	所有排污单位	1.0	2.0	4.0	总排口
18	总锰 (以 Mn 计)	所有排污单位	1.0	2.0	2.0	总排口
19	可溶性钡 (以 Ba 计)	所有排污单位	15	15	20	总排口
20	甲醛	所有排污单位	0.5	1.0	2.0	总排口
21	甲醇	所有排污单位	3.0	5.0	8.0	总排口
22	阴离子表面活性剂 (LAS)	所有排污单位	3.0	5.0	10.0	总排口
23	彩色显影剂	所有排污单位	1.0	1.0	2.0	总排口
24	显影剂及氧化物总量	所有排污单位	3.0	3.0	3.0	总排口
25	可吸附有机卤化物 (AOX) (以 Cl 计)	所有排污单位	1.0	1.0	5.0	总排口
26	三氯甲烷	所有排污单位	0.3	0.3	0.6	总排口
27	四氯化碳	所有排污单位	0.03	0.03	0.06	总排口
28	三氯乙烯	所有排污单位	0.3	0.3	0.6	总排口
29	四氯乙烯	所有排污单位	0.1	0.1	0.2	总排口
30	1, 2-二氯乙烷	所有排污单位	不得检出	0.02	0.05	总排口
31	苯	所有排污单位	0.1	0.1	0.2	总排口
32	甲苯	所有排污单位	0.1	0.1	0.2	总排口
33	乙苯	所有排污单位	0.4	0.4	0.6	总排口
34	二甲苯总量 ^a	所有排污单位	0.6	0.6	0.8	总排口

表 2 (续)

序号	污染物项目	适用范围	排放限值			污染物排放 监控位置
			特殊保护 水域标准	一级标准	二级标准	
35	异丙苯	所有排污单位	0.4	0.4	0.6	总排口
36	苯乙烯	所有排污单位	0.1	0.1	0.2	总排口
37	邻一二氯苯	所有排污单位	0.4	0.4	0.6	总排口
38	对一二氯苯	所有排污单位	0.4	0.4	0.6	总排口
39	三氯苯	所有排污单位	0.2	0.2	0.4	总排口
40	苯胺类	所有排污单位	0.5	1.0	2.0	总排口
41	苯酚	所有排污单位	0.3	0.3	0.4	总排口
42	间一甲酚	所有排污单位	0.1	0.1	0.2	总排口
43	2, 4-二氯酚	所有排污单位	0.3	0.5	0.5	总排口
44	2, 4, 6-三氯酚	所有排污单位	0.6	0.6	0.8	总排口
45	邻苯二甲酸二丁酯	所有排污单位	0.2	0.2	0.4	总排口
46	邻苯二甲酸二辛酯	所有排污单位	0.3	0.3	0.6	总排口
47	乙腈	所有排污单位	2.0	3.0	3.0	总排口
48	水合肼	所有排污单位	0.1	0.2	0.2	总排口
49	吡啶	所有排污单位	0.5	1.0	2.0	总排口
50	二硫化碳	所有排污单位	1.0	4.0	8.0	总排口
51	丁基黄原酸	所有排污单位	不得检出	0.02	0.05	总排口
52	硼	所有排污单位	5.0	5.0	5.0	总排口
53	总氰化物 (以 CN ⁻ 计)	所有排污单位	0.1	0.1	0.3	总排口
54	乐果	所有排污单位	不得检出	不得检出	0.5	总排口
55	对硫磷	所有排污单位	不得检出	不得检出	0.05	总排口
56	甲基对硫磷	所有排污单位	不得检出	不得检出	0.2	总排口
57	马拉硫磷	所有排污单位	不得检出	不得检出	1.0	总排口
58	11 种有机磷农药总量 ^b	所有排污单位	不得检出	不得检出	3.5	总排口
59	五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计)	所有排污单位	0.05	0.05	0.08	总排口
60	氯苯	所有排污单位	0.2	0.2	0.4	总排口
61	对一硝基氯苯	所有排污单位	0.5	0.5	1.0	总排口
62	2, 4-二硝基氯苯	所有排污单位	0.5	0.5	1.0	总排口
63	丙烯腈	所有排污单位	2.0	2.0	5.0	总排口
64	丙烯醛	所有排污单位	0.5	0.5	1.0	总排口
65	元素磷 (黄磷工业, 以 P ₄ 计)	所有排污单位	0.1	0.1	0.1	总排口
66	硝基苯类 (以硝基苯 计)	所有排污单位	1.0	2.0	3.0	总排口
67	总余氯 (活性氯)	所有排污单位	0.5	0.5	0.5	总排口
68	总大肠菌群 (MPN/L) (仅针对涉及生物安全 性的废水)	所有排污单位	500	1000	1000	总排口

表 2 (续)

序号	污染物项目	适用范围	排放限值			污染物排放 监控位置
			特殊保护 水域标准	一级标准	二级标准	
69	鱼类急性毒性 (96hLC ₅₀)	所有排污单位	96 小时 100%废水 (原液)未 达半数致 死效应	—	—	总排口
70	氯化物	皂素工业	200	250	300	总排口
71	肼	航天推进剂	0.05	0.08	0.10	总排口
72	二氧化氯	纺织染整工业	0.3	0.4	0.5	总排口
73	氯乙烯	聚氯乙烯工业	0.5	1.0	2.0	总排口
74	一甲基肼	航天推进剂	0.10	0.15	0.20	总排口
75	偏二甲基肼	航天推进剂	0.3	0.4	0.5	总排口
76	三乙胺	航天推进剂	5.0	8.0	10.0	总排口
77	二乙烯三胺	航天推进剂	5.0	8.0	10.0	总排口

a 二甲苯总量是指间二甲苯、邻二甲苯和对二甲苯三种物质测定结果的总和。

b 11 种有机磷农药指：敌敌畏、二嗪磷（二嗪农）、异稻瘟净、杀螟松（杀螟硫磷）、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷、乙硫磷、速灭磷、甲拌磷和溴硫磷。

表 3 有毒污染物目录

序号	有毒污染物项目	序号	有毒污染物项目
1	总氰化物 (以 CN ⁻ 计)	8	氯苯
2	乐果	9	对一硝基氯苯
3	对硫磷	10	2, 4-二硝基氯苯
4	甲基对硫磷	11	丙烯腈
5	马拉硫磷	12	丙烯醛
6	11 种有机磷农药总量	13	元素磷
7	五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计)	14	硝基苯类

注：表中所列有毒污染物为国家安全生产监督管理局、公安部、国家环境保护总局、卫生部、国家质量监督检验检疫总局、铁道部、交通部和中国民用航空总局制定的《剧毒化学品目录》(2002 年版)中所列的物质。

4.3 标准限值

4.3.1 污染物测定值或其计算值与表 1 和表 2 中的标准限值作比较时，采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法。

4.3.2 除 pH 值、鱼类急性毒性以外的所有污染物项目标准限值均为最高允许排放限值。

4.3.3 pH 值的标准限值为一个允许范围，无日均值，任意一次 pH 值超出该允许范围即为超标。

4.3.4 鱼类急性毒性无日均值，任意一次检出毒性即为超标。

4.3.5 污染物项目的标准限值为不得检出时，该标准限值为小于该项目规定的测定方法的检出限。

4.4 总量控制要求

4.4.1 排入地表水域的污水除实行本标准所规定的标准限值外，还应达到环境保护部门核准或规定的有关污染物排放总量控制限值。

4.4.2 郊区和郊县执行本标准时，若某些污染物控制项目不能满足本地区饮用水源水质要求时，区、县环境保护主管部门可根据该受纳水域的水质状况，削减污染物的排放总量控制指标，报上海市环境保护局批准后实施。

5 污染物监测要求

5.1 排污口设置

5.1.1 排污单位应设置独立的排污口，不得与其他排污单位共用排污口。

5.1.2 排污口的布设应符合 HJ/T 91、HJ/T 92 和市环境保护行政主管部门的有关规定。

5.1.3 工业企业已达到排放标准的间接冷却水应单独设排污口，不得与工艺生产污水混合后处理，不得在排污口上游和排污口内进行稀释排放。

5.1.4 若一个排污单位的排污口排放两种或两种以上的混合污水（间接冷却水除外），且各种污水若单独排放时执行不同的排放标准，则该排污口排放的混合污水按其中最严格的排放标准执行。

5.2 其他规定

5.2.1 禁止将污水排入地下。

5.2.2 禁止将未达标污水稀释排放。

5.3 监测

5.3.1 污染源监督性监测和建设项目污水处理设施竣工环境保护监测的采样方案设计与监测项目选择应符合国家和市环境保护行政主管部门的有关规定。

5.3.2 污染源监督性监测、抽查性监测、企业自我监测、流域监测和建设项目污水处理设施竣工环境保护监测的采样频率应符合国家和市环境保护行政主管部门的有关规定。

5.3.3 污染源在线监测应符合国家和市环境保护行政主管部门的有关规定。

5.3.4 污水样品的采集方法应符合 GB 12998、HJ/T 91 及相关分析方法标准的有关规定。

5.3.5 污水样品的保存方法应符合 GB 12999、HJ/T 91 及相关分析方法标准的有关规定。

5.3.6 污水流量的测量应符合 HJ/T 91 和 HJ/T 92 的有关规定。

5.3.7 总大肠菌群应与总余氯同时采样监测，达到本标准要求。

5.3.8 苯酚、间-甲酚、2, 4-二氯酚、2, 4, 6-三氯酚应与挥发酚同时采样监测，达到本标准要求。

5.3.9 本标准中各污染物项目的测定采用表 4 所列的方法标准。

5.3.10 若污染物项目有两个或两个以上的测定方法，则表 4 中第一个测定方法为该污染物项目的仲裁测定方法。

表4 测定方法

序号	污染物项目	测定方法	方法来源
1	总汞	冷原子吸收分光光度法	GB/T 7468
		冷原子荧光法	HJ/T 341
		原子荧光光度法	CJ/T51
2	烷基汞	气相色谱法	GB/T 14204
3	总镉	原子吸收分光光度法	GB/T 7475
4	总铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7466
		火焰原子吸收分光光度法	CJ/T 51
5	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7467
6	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB/T 7485
		原子荧光光度法	CJ/T 51
7	总铅	原子吸收分光光度法	GB/T 7475
8	总镍	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11912

表 4 (续)

序号	污染物项目	测定方法	方法来源
9	总铍	石墨炉原子吸收分光光度法	HJ/T 59
10	总银	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11907
11	总钒	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 14673
12	总硒	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 15505
		原子荧光光度法	CJ/T 51
13	总钴	无火焰原子吸收分光光度法	附录 A ¹⁾
14	总锡	石墨炉原子吸收分光光度法	附录 B ¹⁾
15	苯并(a)芘	高效液相色谱法	GB/T 13198
		气相色谱-质谱法	附录 C ¹⁾
16	总 α 放射性	厚源法	EJ/T 1075
17	总 β 放射性	蒸发法	EJ/T 900
18	pH 值	玻璃电极法	GB/T 6920
19	色度	稀释倍数法	GB/T 11903
20	悬浮物(SS)	重量法	GB/T 11901
21	溶解性固体总量 (TDS)	称量法	附录 D ¹⁾
22	五日生化需量(BOD ₅)	稀释与接种法	GB/T 7488
23	化学需氧量(COD _{Cr})	重铬酸盐法	GB/T 11914
		分光光度法	附录 E ¹⁾
		化学需氧量的在线测定 重铬酸钾-分光光度法	附录 F ^{1) 2)}
		氯气校正法 (适用于 Cl ⁻ 浓度小于 20000mg/L 的高氯废水)	HJ/T 70
		快速消解分光光度法	HJ/T 399
24	总有机碳 (TOC)	非色散红外线吸收法	GB/T 13193
		燃烧氧化-非分散红外吸收法	HJ/T 71
25	氨氮(NH ₃ -N)	纳氏试剂分光光度法	GB/T 7479
		蒸馏和滴定法	GB/T 7478
		气相分子吸收光谱法	HJ/T195
26	总氮(TN)	碱性过硫酸钾消解 紫外分光光度法	GB/T 11894
		气相分子吸收光谱法	HJ/T199
27	总磷(TP)	钼酸铵分光光度法	GB/T 11893
28	石油类	红外分光光度法	GB/T 16488
29	动植物油	红外分光光度法	GB/T 16488
30	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	GB/T 7490
31	总氰化物(以 CN ⁻ 计)	异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	GB/T 7486
32	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489
		气相分子吸收光谱法	HJ/T200
33	氟化物	离子选择电极法	GB/T 7484
		离子色谱法	HJ/T 84
34	总铜	原子吸收分光光度法	GB/T 7475
35	总锌	原子吸收分光光度法	GB/T 7475

表 4 (续)

序号	污染物项目	测定方法	方法来源
36	总锰	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11911
37	可溶性钡	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 15506
38	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	GB/T 13197
39	甲醇	气相色谱法	附录 G 1)
40	阴离子表面活性剂 (LAS)	亚甲蓝分光光度法	GB/T 7494
41	彩色显影剂	169 呈色剂法	GB8978—1996 附录 D
42	显影剂及氧化物总量	碘—淀粉比色法	GB 8978—1996 附录 D
43	元素磷	磷钼蓝比色法	GB 8978—1996 附录 D
44	乐果	气相色谱法	GB/T 13192
45	对硫磷	气相色谱法	GB/T 13192
46	甲基对硫磷	气相色谱法	GB/T 13192
47	马拉硫磷	气相色谱法	GB/T 13192
48	其它 11 种有机磷农药 总量	气相色谱法	GB/T 14552
49	五氯酚及五氯酚钠	气相色谱法	GB/T 8972
		气相色谱-质谱法	附录 C 1)
		高效液相色谱法	附录 H 1)
50	可吸附有机卤化物 (AOX)	微库仑法	GB/T 15959
51	三氯甲烷	顶空气相色谱法	GB/T 17130
52	四氯化碳	顶空气相色谱法	GB/T 17130
53	三氯乙烯	顶空气相色谱法	GB/T 17130
54	四氯乙烯	顶空气相色谱法	GB/T 17130
55	1, 2-二氯乙烷	气相色谱法	附录 I 1)
56	苯	气相色谱法	GB/T 11890
57	甲苯	气相色谱法	GB/T 11890
58	乙苯	气相色谱法	GB/T 11890
59	二甲苯总量	气相色谱法	GB/T 11890
60	异丙苯	气相色谱法	GB/T 11890
61	苯乙烯	气相色谱法	GB/T 11890
62	氯苯	气相色谱法	HJ/T 74
63	邻-二氯苯	气相色谱法	GB/T 17131
64	对-二氯苯	气相色谱法 (GC-ECD)	GB/T 17131
65	1, 2, 4-三氯苯	气相色谱法 (GC-ECD)	GB/T 17131
66	对-硝基氯苯	气相色谱法	GB/T 13194
67	2, 4-二硝基氯苯	气相色谱法	GB/T 13194
68	苯胺类	N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	GB/T 11889
69	硝基苯类	还原-偶氮分光光度法	CJ/T 51

表 4 (续)

序号	污染物项目	测定方法	方法来源
70	苯酚	高效液相色谱法	附录 H ¹⁾
		气相色谱-质谱法	附录 C ¹⁾
71	3-甲酚	气相色谱-质谱法	附录 C ¹⁾
72	2, 4-二氯酚	高效液相色谱法	附录 H ¹⁾
		气相色谱-质谱法	附录 C ¹⁾
73	2, 4, 6-三氯酚	高效液相色谱法	附录 H ¹⁾
		气相色谱-质谱法	附录 C ¹⁾
74	邻苯二甲酸二丁酯	液相色谱法	HJ/T 72
		气相色谱-质谱法	附录 C ¹⁾
75	邻苯二甲酸二辛酯	液相色谱法	HJ/T 72
		气相色谱-质谱法	附录 C ¹⁾
76	丙烯腈	气相色谱法	HJ/T 73
77	水合肼	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	GB/T 15507
78	吡啶	气相色谱法	GB/T 14672
79	二硫化碳	二乙胺乙酸铜分光光度法	GB/T 15504
80	乙腈	气相色谱法	附录 J ¹⁾
81	丙烯醛	气相色谱法	附录 K ¹⁾
82	丁基黄原酸	铜试剂亚铜分光光度法	附录 L ¹⁾
83	硼	姜黄素分光光度法	HJ/T 49
84	总大肠菌群	多管发酵法	附录 M ¹⁾
85	总余氯	N, N-二乙基-1, 4-苯二胺分光光度法	GB/T 11898
		N, N-二乙基-1, 4-苯二胺滴定法	GB/T 11897
86	鱼类急性毒性	急性毒性测定方法	GB/T 13267
		鱼类急性毒性试验	GB/T 21814
87	氯化物	硝酸银滴定法	GB/T 11896
88	肼	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	GB/T 15507
89	二氧化氯	连续滴定碘量法	GB 4287-92 附录 A
90	氯乙烯	顶空气相色谱法	GB 15581-95 附录 B
91	一甲基肼	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	GB/T 14375
92	偏二甲基肼	氨基亚铁氰化钠分光光度法	GB/T 14376
93	三乙胺	溴酚蓝分光光度法	GB/T 14377
94	二乙烯三胺	水杨醛分光光度法	GB/T 14378
注：1) 暂采用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，执行国家标准。			
2) 本标准 1.2、1.3、1.4 规定范围内排污单位的化学需氧量在线测定，可暂时参照附录 F 的规定执行，待国家发布相应的方法标准并实施后，执行国家标准。			

6 实施要求

6.1 本标准由上海市和各区、县人民政府环境保护主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，排污单位应遵守本标准规定的水污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治设施正常运行。各级环保部门在对排污单位进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。

附录 A (规范性附录)

水质 钴的测定 无火焰原子吸收分光光度法

A.1 方法原理

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。

A.2 适用范围

本标准规定了无火焰原子吸收分光光度法测定生活饮用水及其水源水、废水中的钴。

本方法适用于生活饮用水及其水源水、工业废水中钴的测定。

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

水中共存离子一般不产生干扰。

A.3 仪器

A.3.1 石墨炉原子吸收分光光度计。

A.3.2 钴元素空心阴极灯。

A.3.3 氩气钢瓶。

A.3.4 微量加样器：20 μ L。

A.3.5 聚乙烯瓶：100 mL。

A.4 仪器参数

测定钴的仪器参数见表 A.1。

表 A.1 测定钴的仪器参数

元素	波长/nm	干燥温度 /°C	干燥时间 /s	灰化温 度/°C	灰化时间 /s	原子化温 度/°C	原子化时 间/s
Co	240.7	120	30	1400	30	2400	5

A.5 试剂

A.5.1 钴标准储备溶液[$\rho(\text{Co})=1.00 \text{ mg / mL}$]：称取1.0000 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1000 mL。

A.5.2 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(A.5.1)5.00mL于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀。

A.5.3 钴标准使用溶液[$\rho(\text{Co})=1.00\mu\text{g / mL}$]：取钴标准中间溶液(A.5.2)2.00 mL于100 mL容量瓶中，用硝酸溶液(1+99)稀释至刻度，摇匀。

A.5.4 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。

A.6 分析步骤

A.6.1 吸取钴标准使用溶液(A.5.3)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(A.5.4)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。

A. 6. 2 吸取10 mL水样，加入硝酸镁溶液(A.5.4)0.1 mL，同时取10 mL硝酸溶液(1+99)，加入硝酸镁溶液(A.5.4)0.1 mL，作为试剂空白。

A. 6. 3 仪器参数设定后依次吸取20 μ 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，记录吸收峰值或峰面积。

A. 7 计算

从标准曲线查出钴浓度后，按下式计算：

$$\rho(C_0) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V}$$

式中：

$\rho(C_0)$ —水样中钴的质量浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g} / \text{L}$)；

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 ($\mu\text{g} / \text{L}$)；

V_1 —测定样品的体积，单位为毫升 (mL)；

V —原水样体积，单位为毫升 (mL)。

附录 B
(规范性附录)

水质 总锡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

B.1 方法原理

将试样或消解处理过的试样直接加入石墨炉，在石墨炉中形成的基态原子对特征电磁辐射时产生吸收，将测定的试样吸光度和按准溶液的吸光度进行比较，确定试样中被测元素的浓度。

B.2 适用范围

B.2.1 本操作规程适用于废水中锡的测定。

测量范围与能用仪器的特性有关。通常情况下方法最低检出限为 0.013mg/L，仪器的测量范围为 0.013~0.300mg/L。

B.2.2 干扰

废中的共存离子和化合物在常见浓度下不干扰测定，但与锡的浓度为 0.05mg/L，而砷、钙、镍和磷酸根的浓度超过 800mg/L，锌的浓度超过 700mg/L，铵的浓度超过 520mg/L，钼和碳酸根的浓度超过 250mg/L，氟离子浓度超过 200mg/L，镉和锰的浓度超过 150mg/L，铅的浓度超过 125mg/L，铜和锑的浓度超过 100mg/L，镁的浓度超过 50mg/L，铝的浓度超过 25mg/L，硫酸根的浓度超过 2mg/L，硒的浓度超过 1mg/L。以及硝酸根浓度超过 3%(v/v)时，将会明显干扰锡的测定。

B.3 仪器

原子吸收分光光度计及相应的辅助设备，配有石墨炉和背景校正器，光源选用空心阴极灯或无极放电灯。仪器操作参数参照厂家的说明进行选择。

B.4 试剂

B.4.1 锡标准贮备液：1.000mg/mL。

称取 1.000g 光谱纯锡粒 (99.999%)，(称量前用稀硫酸洗去表面氧化物，再用去离子水去酸，烘干，冷却后称量)用 10 mL 盐酸加热溶解，用 10%盐酸稀释至 1000mL。

B.4.2 锡标准使用液：0.600mg/L。

用 10%盐酸稀释锡标准贮备液配制。

B.4.3 硝酸 (HNO₃): ρ=1.42g/mL, 优级纯。

B.4.4 盐酸 (HCl): ρ=1.19g/mL, 优级纯。

B.4.5 高氯酸 (HClO₃): ρ=1.67g/mL, 优级纯。

B.4.6 硝酸钯溶液：称取硝酸钯0.108 g溶于10mL(1+1)硝酸，用水定容至500mL，每mL含Pd 10ug。

B.4.7 重铬酸钾溶液：15mg/mL。

称取 15.000g 重铬酸钾 (G.R 级)，溶于适量去离子水中，用水稀释至 1000mL。

B.5 采样和样品制备

B.5.1 定义

B.5.1.1 溶解的金属：未酸化的样品中能通过0.45μm滤膜的金属。

B.5.1.2 金属总量：未经滤膜的样品消解后测得的金属，或样品中溶解和悬浮的两部分金属的含量。

B.5.2 采样

用聚乙烯塑料瓶或玻璃瓶采集样品。分析金属总量的样品，采集后立即加硝酸 (B.4.3)酸化至 pH

1~2, 正常情况下, 每升样品中加入 2mL 硝酸 (B.4.3)。

B.5.3 试样的制备

分析溶解的金属时, 样品采集后立即用 0.45 μ m 滤膜过滤, 滤液按 (B.5.2)中的要求酸化后储存与聚乙烯塑料瓶或玻璃瓶中。

B.5.4 试样的保存

经酸化的试样, 常温下可保存一个月。

B.6 分析步骤

B.6.1 试样的制备

B.6.1.1 测定溶解金属时, 用 (B.5.3)制备的试样, 按 (B.7.1.2)步骤测定。

B.6.1.2 测定金属总量时, 若样品不需要消解, 取适量试样 (<30 μ g锡), 按 (B.7.1.2)步骤测定。若样品需消解, 移取50.0mL试样置于100mL烧杯中, 按 (B.6.1.3)步骤消解, (B.7.1.2)步骤测定。

B.6.1.3 取50.0mL混合均匀试样, 加入5mL硝酸 (B.4.3), 在电热板上加热至近干, 再加入1~2mL高氯酸 (B.4.5), 加热冒烟至近干。若试样仍混浊不清, 颜色较深, 再补加1mL高氯酸 (B.4.5)继续消解至试液清澈透明, 呈浅色或无色, 并蒸至近干。取下稍冷, 加10mL硝酸溶液 (B.4.3)溶解可溶性盐类。若出现沉淀, 用中速滤纸滤入50mL容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度。

B.6.2 空白试验溶液的制备

在测定试样的同时, 用去离子水代替试样, 配制全程序空白溶液, 按 (B.7.1.2)步骤测定。

B.6.3 校准溶液系列的制备

参照表 B.1, 在 10mL 具塞比色管中, 加入锡标准使用液 (B.4.1)和 1mL 重铬酸钾溶液 (B.4.7), 配制至少 5 个工作标准溶液, 用去离子水定容至 10mL, 具浓度范围应包括试样被测元素的浓度。

表 B.1 校准曲线的绘制

锡标准使用液(B.4.2)加入体积 (mL)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
工作标准溶液浓度 (mg/L)	0.000	0.060	0.120	0.180	0.240	0.300

B.7 校准和测定

B.7.1 光谱测量

B.7.1.1 表B.2和表B.3是仪器测试的各项参数。

表 B.2 仪器工作参数

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通常 (nm)	载气
锡	286.3	10	0.4	氩气

表 B.3 仪器分析的各项参数

阶段	温度 (°C)	时间 (s)
干燥	80~120	20
灰化	400~400	10
原子化	2700~2700	5
清洗	2800~2800	3

B.7.1.2 根据表B.2和表B.3选择仪器各参数, 设置石墨炉升温程序, 空烧至石墨炉稳定。向石墨管内加入空白液, 工作标准液和试样, 记录吸光度。

B.7.1.3 根据扣除空白液吸光度后的样品吸光度, 从校准曲线 (B.7.2.2)上查出样品中的锡浓度。

B.7.2 绘制校准曲线

B. 7. 2. 1 将 (B.6.3)所制备的标准系列, 按 (B.7.1.2)步骤测定。

B. 7. 2. 2 用测得的吸光度与相对应的浓度绘制校准曲线。

B. 8 结果表示

锡的浓度按下式计算:

$$C = \frac{W}{V}$$

式中:

C——试样中锡的浓度, mg/L;

W——试样中锡的含量, mg;

V——试样的体积, mL。

报告结果时要注明测定的是溶解的金属还是金属总量。

B. 9 精密度和准确度

见表B.4。

表 B.4 仪器分析的各项参数

测量数	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
6	0.180	0.011	6.13	92.4

B. 10 注意事项

B. 10. 1 实验用的玻璃或塑料器皿用洗涤剂洗净后, 在硝酸溶液 (B.4.3)中浸泡, 使用前用水洗净。

B. 10. 2 在配制标准溶液时, 使用的稀释液应为10%HCl, 以避免水解。

B. 10. 3 由于仪器的不同, 本方法的仪器分析参数可根据各仪器的情况进行调整。

附 录 C
(规范性附录)

水质 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法

C.1 方法原理

分别在碱性和酸性条件下，以二氯甲烷萃取水和废水中的半挥发性有机化合物，被浓缩后的有机溶液可直接进行 GC-MS 分析，或者经过进一步净化，再以 GC-MS 检测。

C.2 适用范围

本方法的检出限见表 C.1 和表 C.2，但它随仪器和操作条件而变，适用于饮用水、地表水、地下水、海水和工业废水等的监测。

表 C.1 碱-中性可萃取有机物

化合物	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)	检出限 (μg/L)
苯并[a]芘	252	253、125	2.5
邻苯二甲酸二丁酯	149	150、104	2.5
邻苯二甲酸二正辛酯	149	167、43	2.5

表 C.2 酸性可萃取有机物

化合物	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)	检出限 (μg/L)
苯酚	94	66、65	1.5
2, 4-二氯苯酚	162	164、98	2.7
2, 4, 6-三氯苯酚	196	198、200	2.7
3-甲酚	107	108、77	2.0
五氯酚	266	264、2368	3.6

C.3 仪器

- C.3.1 气相色谱法-质谱仪，EI源，带分流/不分流进样口。
- C.3.2 自动进样器，样品瓶1.5mL。
- C.3.3 旋转蒸发器或K-D浓缩器。
- C.3.4 10μl微量注射器。
- C.3.5 2L分液漏斗。
- C.3.6 300mL具塞三角烧瓶。
- C.3.7 300mL具塞茄型烧瓶（旋转蒸发器用）。
- C.3.8 10mL具塞试管。
- C.3.9 10mL容量瓶。

C.4 试剂

- C.4.1 二氯甲烷，残留农药分析纯。
- C.4.2 正己烷，残留农药分析纯。
- C.4.3 丙酮，残留农药分析纯。
- C.4.4 氯化钠，优级纯，在350℃下加热6h，除去表面吸附的有机化合物，冷却后保存于干净的试剂瓶中。

C. 4. 5 无水硫酸钠，优级纯，在400℃下加热6h，除去表面吸附的有机化合物，冷却后保存于干净的试剂瓶中。

C. 4. 6 氢氧化钠，优级纯，配制成10mol/L水溶液。

C. 4. 7 浓硫酸，优级纯，配制成1: 1的水溶液。

C. 4. 8 净化水，用正己烷洗涤过的蒸馏水或纯净水。

C. 5 标准溶液

C. 5. 1 准确称取0. 0100g的标准纯品（纯度在96%以上），溶解在丙酮或者其他合适的有机溶剂中，之后定容至10mL容量瓶中，作为标准贮备溶液（浓度为1000mg/L）。或者购置商品标准贮备溶液。

C. 5. 2 将标准贮备溶液转移至带聚四氟乙烯密封垫的螺旋盖样品瓶中，在-10℃以下的温度下避光保存。

C. 5. 3 推荐的内标和回收率指示物见表C.3，准确称取化合物0. 100g，溶于少量的二硫化碳中，转移至10mL容量瓶中并用丙酮稀释至刻度，最终溶液中二硫化碳浓度约为20%。除萘-d₁₂外，大多数化合物可溶解于少量的甲醇、丙酮或甲苯中。该溶液中各化合物浓度分别为1000μg/mL，-10℃以下避光保存。使用时将该溶液用丙酮稀释至100μg/mL，每1000mL水样中加入1mL此溶液，样品中每种回收率指示化合物的浓度为100μg/L。

C. 5. 4 GC-MS校准溶液为50μg/mL十氟三苯基膦（DFTPP）的二氯甲烷溶液。

表 C.3 推荐的内标和回收率指示物

碱-中性提取组分		酸性提取组分	
化合物	定量离子	化合物	定量离子
1, 4-二氯苯-d ₄	152、150	苯酚-d ₆	99、42、71
萘-d ₈	136	2-氟苯酚	112、64
二氢茈-d ₁₀	164、162	2, 4, 6-三溴苯酚	330、332
菲-d ₁₀	188	萘-d ₈	136
屈 d ₁₂	240、120、236	1, 4-二氯苯-d ₄	152、150
茈-d ₁₂	264、260、265	二氢茈-d ₁₀	164、162
硝基苯-d ₅	82、128	菲-d ₁₀	188
二氟联苯	172、171		
对三联苯-d ₁₄	244		

C. 6 采样和样品制备

C. 6. 1 采样

C. 6. 1. 1 样品必须采集在玻璃瓶中，在采样之前用样品反复冲洗采样瓶。自采样后到萃取时，所有样品必须在4℃冷藏，水样充满样品瓶，如果有余氯存在，每1000mL样品中需要加入80mg硫代硫酸钠。所有样品必须在7d之内完成萃取，萃取液在40d之内完成分析。

C. 7 分析步骤

C. 7. 1 萃取

C. 7. 1. 1 将1L水样加入到2L分液漏斗中，加入1.00mL回收率指示化合物标准溶液，混合均匀。用广泛pH试纸检查样品pH值，加入氢氧化钠溶液调节pH值大于11。样品瓶中加入60mL二氯甲烷，振摇30s冲洗瓶壁，之后转移至分漏斗中。振动分液漏斗5min并周期性放气释放压力，静置10min，使有机相分层。如果乳化现象严重，需要采用机械手段完成两相分离，包括搅动、离心、用玻璃棉过滤等

方法破乳（也可采用冷冻的方法破乳）。将二氯甲烷相收集在300mL三角烧瓶中，水相中再加入60mL二氯甲烷，重复上述液液萃取过程，将二氯甲烷相结合并到300mL三角烧瓶中。以同样的方法重复第三次萃取，将合并的萃取物标明为碱-中性组分。

C. 7. 1. 2 用硫酸溶液将水相pH值调至小于2，分别用60mL二氯甲烷萃取酸化的水相三次，合并二氯甲烷相，萃取物标明为酸性组分。

C. 7. 1. 3 全部二氯甲烷相中加入少量无水硫酸钠，放置25min 干燥，将二氯甲烷过滤至300mL茄形瓶中，用旋转蒸发器浓缩至2mL（也可用K-D浓缩器完成浓缩过程），转移至10mL试管中，用N₂吹脱至约1mL或更少，样品分析前加入适当的内标溶液，使其最终浓度为1μg/mL，用二氯甲烷定容至1mL，进行GC-MS分析。

C. 7. 1. 4 在实际样品分析过程中，根据测定目标物不同，有时需要对上述萃取溶液进行净化处理（如表C.4所示）之后，再进行GC-MS分析。

表 C.4 目标分析物及净化方法

目标化合物	净化方法			
	氧化铝	佛罗里硅土	硅胶	凝胶渗透
苯胺和苯胺衍生物		√		
苯酚类			√	√
邻苯二甲酸酯类	√	√		√
亚硝基胺类	√	√		√
有机氯农药和 PCBs	√	√	√	
硝基芳烃和环酮类		√		√
多环芳烃	√		√	√
卤代醚		√		√
氯代烃类化合物		√		√
有机磷农药		√		

C. 7. 2 标准曲线

C. 7. 2. 1 用标准贮备液配制至少五个不同浓度的校准曲线用标准溶液，每一浓度的标准溶液中加入已知量的一种或多种内标（表C.3），其中有一个标准溶液浓度接近但高于方法检出限（MDL），其余浓度应当对应实际样品中目标物的浓度。

C. 7. 3 分析条件

C. 7. 3. 1 色谱柱：DB-5或同等石英毛细管色谱柱，柱长30m，柱内径0.25mm或0.32mm，液膜厚度1μm。

C. 7. 3. 2 色谱分离条件：柱温40℃（4min）→10℃/min→270℃，保持直至苯并[ghi]芘流出。

C. 7. 3. 3 进样口温度：250~300℃；接口温度：250~300℃。

C. 7. 3. 4 载气（氦气）流速为30cm/s，无分流进样，进样时间2min，进样量1~2μl。

C. 7. 3. 5 定性分析为全扫描方式，质量范围为35~500amu，扫描时间1s/scan。

C. 7. 3. 6 定量分析为选择离子检测（SIM），各化合物选择离子质量数（包括定量离子和参考离子）如表C.1和表C.2所示，内标和回收率指示物的选择离子质量数如表C.3所示。

C. 7. 4 GC-MS系统性能测试

C. 7. 4. 1 每天分析运行开始时，都必须以DFTPP检查GC-MS系统是否到达性能指标要求。性能测试要求仪器参数为：电子能量70eV，质量范围35~450amu，扫描时间为每个峰至少有5次扫描，但每次扫描不超过1s。得到背景校正的DFTPP质谱后，确认所有关键质量数是否都达到表C.5的要求。

C. 7. 5 定性分析

C.7.5.1 本方法中测定的各化合物的定性鉴定是根据保留时间和扣除背景后的样品质谱图与参考质谱图中的特征离子比较完成的。参考质谱图中的特征离子被定义为最大相对强度的三个离子，或者任何相对强度超过30%的离子。

表 C.5 DFTPP 关键离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标	质量数	离子丰度指标
51	198 质量数的 30%~60%	199	198 质量数的 5%~9%
68	小于 69 质量数的 2%	275	198 质量数的 10%~30%
70	小于 69 质量数的 2%	365	大于 198 质量数的 1%
127	198 质量数的 40%~60%	441	出现，但小于 443 质量数的丰度
197	小于 198 质量数的 1%	442	大于 198 质量数的 40%
198	基峰，相对丰度为 100%	443	442 质量数的 17%~23%

C.8 结果表示

C.8.1 定量方法为内标法，标准曲线为至少五点校正，内标浓度为1μg/mL。在SIM检测方式下，以标准溶液中目标化合物的峰面积与内标的峰面积比为目标化合物的浓度作图，得到该目标化合物的定量校准曲线。校准曲线的线性回归系数至少为0.9990。样品溶液在与标准溶液相同的分析条件下测定，根据样品溶液中目标物与内标物的峰面积比，由定量校准曲线得到该化合物的浓度。水样中该化合物的浓度计算公式如下：

$$C_1 = \frac{C_0 \times V_0}{V_1}$$

式中：

C_1 ——水样中目标化合物浓度，μg/L；

C_0 ——测定浓度，μg/L；

V_1 ——水样体积，L；

V_0 ——萃取液体积，mL。

C.9 精密度和准确度

C.9.1 将标准样品加入到1L纯水中，使得每种目标物的浓度为100μg/L。与样品分析步骤相同，在样品预处理之后进行GC-MS测定。计算四次结果的平均回收（单位μg/L）和回收结果的标准偏差（s，单位为μg/L），表C.6为方法的精密度和准确度，可作为实验室质量控制的指标，用来判断实际样品分析的可靠性。

表 C.6 方法的精密度和准确度

目标化合物	测试浓度 (μg/L)	标准偏差限值 (μg/L)	平均回收范围 (μg/L)	回收率 (%)
苯并[a]芘	100	39.0	31.7~148.0	17~163
邻苯二甲酸二正丁酯	100	16.7	8.4~111.0	1~118
邻苯二甲酸二正辛酯	100	31.4	18.6~131.8	4~146
2, 4-二氯苯酚	100	26.4	52.5~121.7	39~135
五氯酚	100	48.9	38.1~151.8	14~176
苯酚	100	22.6	16.6-100.0	5~112
2, 4, 6-三氯酚	100	31.7	52.4~129.2	37~144

附 录 D
(规范性附录)

水质 溶解性总固体的测定 称量法

D.1 方法原理

D.1.1 水样经过滤后,在一定温度下烘干,所得的固体残渣称为溶解性总固体,包括不易挥发的可溶性盐类、有机物及能通过滤器的不溶性微粒等。

D.1.2 烘干温度一般采用 $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。但 105°C 的烘干温度不能彻底除去高矿化水样中盐类所含的结晶水。采用 $180^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的烘干温度,可得到较为准确的结果。

D.1.3 当水样的溶解性总固体中含有多量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时,由于这些化合物具有强烈的吸湿性使称量不能恒定质量。此时可在水样中加入适量碳酸钠溶液而得到改进。

D.2 适用范围

本标准规定了用称量法测定生活饮用水及其水源水、废水的溶解性总固体。

本方法用于生活饮用水及其水源水、废水中溶解性总固体的测定。

D.3 仪器

D.3.1 分析天平,感量0.1 mg。

D.3.2 水浴锅。

D.3.3 电恒温干燥箱。

D.3.4 瓷蒸发皿,100 mL。

D.3.5 干燥器:用硅胶作干燥剂。

D.3.6 中速定量滤纸或滤膜(孔径 $0.45\mu\text{m}$)及相应滤器。

D.4 试剂

碳酸钠溶液(10 g / L):称取 10 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3),溶于纯水中,稀释至 1000 mL,。

D.5 分析步骤

D.5.1 溶解性总固体(在 $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘干)

D.5.1.1 将蒸发皿洗净,放在 $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘箱内30min。取出,于干燥器内冷却30 min。

D.5.1.2 在分析天平上称量,再次烘烤、称量,直至恒定质量(两次称量相差不超过0.0004 g)。

D.5.1.3 将水样上清液用滤器过滤。用无分度吸管吸取过滤水样100 mL于蒸发皿中,如水样的溶解性总固体过少时可增加水样体积。

D.5.1.4 将蒸发皿置于水浴上蒸干(水浴液面不要接触皿底)。将蒸发皿移入 $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘箱内,1 h后取出。干燥器内冷却30 min,称量。

D.5.1.5 将称过质量的蒸发皿再放入 $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘箱内30 min,干燥器内冷却30 min,称量,直至恒定质量。

D.5.2 溶解性总固体(在 $180^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘干)

D.5.2.1 按(D.5.1)步骤将蒸发皿在 $180^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘干并称量至恒定质量。

D.5.2.2 吸取100 mL水样于蒸发皿中,精确加入25.0 mL碳酸钠溶液(D.4)于蒸发皿内,混匀。同时做一个只加25.0 mL,碳酸钠溶液(D.4)的空白。计算水样结果时应减去碳酸钠空白的质量。

D.6 计算

溶解性总固体的浓度按下式计算:

$$\rho(\text{TDS}) = \frac{(m_1 - m_0) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中:

$\rho(\text{TDS})$ ——水样中溶解性总固体的质量浓度, 单位为毫克每升(mg / L);

m_0 ——蒸发皿的质量, 单位为克(g);

m_1 ——蒸发皿和溶解性总固体的质量, 单位为克(g);

V ——水样体积, 单位为毫升(mL)。

D.7 精密度和准确度

279 个实验室测定溶解性总固体为 170.5 mg / L 的合成水样, 105℃烘干, 测定的相对标准偏差为 4.9%。相对误差为 2.0%; 204 个实验室测定同一合成水样, 180℃烘干测定的相对标准差为 5.4%, 相对误差为 0.4%。

附录 E

(规范性附录)

水质 化学需氧量的测定 分光光度法

E.1 方法原理

水样在强酸性介质中，被重铬酸钾于 150℃ 密闭回流进行氧化处理后，橙色的六价铬被还原成绿色的三价铬；当 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 150\text{mg/L}$ ，在 420nm 处用分光光度法测定剩余六价铬的含量；当 $\text{COD}_{\text{Cr}} > 150\text{mg/L}$ 时，在 620nm 处测定反应生成的三价铬含量；根据仪器内置工作曲线，直接读得 COD_{Cr} 浓度值。

E.2 适用范围

本方法可以测定地表水、生活污水、工业废水（包括高盐废水）的化学需氧量。水样因其化学需氧量值有高有低，因此在消解时应选择不同浓度的重铬酸钾消解液进行消解。

E.3 仪器

- E.3.1 多功能分光光度计，或具有同等效果的其它分光光度计。
- E.3.2 恒温加热装置：COD 反应器或具有同等效果的其他反应器，温控 150℃。
- E.3.3 专用反应管：Φ16mm，具旋盖硬质玻璃管。

E.4 试剂

除非另有说明，分析中均使用符合国家标准的分析纯度剂和蒸馏水。

- E.4.1 专用重铬酸钾 0—150mg/L 低量程消解液，适用于 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 150\text{mg/L}$ 的水样。
 - E.4.2 专用重铬酸钾 0—1500mg/L 高量程消解液，适用于 $\text{COD}_{\text{Cr}} > 150\text{mg/L}$ 的水样。
- * 可根据实际需要自配消解液，此时应使用自配消解液重新制作外置标准曲线。

E.5 采样与保存

- E.5.1 采样与贮存样品均使用玻璃瓶。
- E.5.2 水样采集后，加入浓 H_2SO_4 调节水样使 $\text{pH} < 2$ 。样品应尽快分析，必要时应在 4℃ 冷藏保存，并在 48 小时内测定。

E.6 分析步骤

E.6.1 取样

当预计水样 $\text{COD}_{\text{Cr}} < 150\text{mg/L}$ 时，选用含消解液 (E.1.3.1) 的反应管，加入均匀性处理后的水样 2mL，（若水样混浊，有固体颗粒，要先将水样置于粉碎机中进行水样均匀性处理，再取样），旋紧管盖，摇匀。当预计水样 $\text{COD}_{\text{Cr}} > 150\text{mg/L}$ 时，则选用含消解液 (E.1.3.2) 的反应管进行取样。

E.6.2 加热回流

打开恒温加热装置开关，预热至 150℃，放入反应管恒温回流 2 小时，消解结束后，冷却至室温。

E.6.3 测定

打开分光光度计开关，待仪器自检结束后，进入 COD_{Cr} 的测定程序，选择适合的代码，用经过消解的蒸馏水空白进行校零后，将样品管插入分光光度计内，即可以直接读取样品浓度值。

E.6.4 水样的预处理

当水样中氯离子含量在 2000mg/L 以上时，需稀释测定。

E.7 结果表示

试样中 COD_{Cr} 含量 (mg/L)由仪器直接读出。

E.8 精密度和准确度

见表 E.1 和表 E.2。

E.1 方法的精密度

样品名称	测定值(mg/L)						平均值 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
标样	72	76	73	71	77	71	73	3.5
地面水	13	15	16	12	17	15	15	12.4
石化废水	172	180	182	190	193	197	186	5.0
染化废水	910	878	882	861	843	806	863	4.2

E.2 方法的准确度

标样编号	保证值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
1	82.4±4.48	84	1.9
2	138.5±4.7	137	1.1
3	166.3±6.7	167	0.4
4	102±4	104	2.2

E.9 注意事项

E.9.1 由于此法中COD_{Cr}反应管即作为比色皿用，所以在反应管洗涤时不宜采用试管刷，这样容易使管壁粗糙，影响比色，建议采用超声波清洗技术处理。

E.9.2 反应管长期反复使用会使管壁粗糙，从而影响比色测定，这时应在实验前先用新的反应管作吸光度比较，在新、旧两管中分别加入5mL蒸馏水，测定相应波长下的吸光度，以新管为标准，若旧管吸光度值超出0.003A，此反应管应停止使用。

E.9.3 反应管在比色测定时是有方向的，应该按照每台仪器要求的方向放入，不要放错。

E.9.4 若水样加热后仍显混浊，应在离心机上进行离心，使颗粒物沉降后再测定；也可以将反应管充分摇匀后置，待其中颗粒物自然沉降后再进行测定。

附录 F (规范性附录)

水质 化学需氧量的在线测定 重铬酸钾-分光光度法

F.1 方法原理

在强酸性溶液中，一定量的重铬酸钾在加热条件下，氧化水样中的还原性物质，通过检测氧化后试样的吸光度，从仪器自设的校准曲线上查得或由校准曲线回归方程计算得化学需氧量值。

F.2 适用范围

F.2.1 本标准适用于水样中化学需氧量（ COD_{Cr} ）在线监测仪的自动分析。

F.2.2 本标准适用于各种类型的含化学需氧量（ COD_{Cr} ）值大于24mg/L的水样，对未经稀释的水样的测定上限为2000mg/L。

F.2.3 本标准适用于含氯离子浓度不大于1000mg/L的水样。

F.3 试剂

F.3.1 硫酸银(Ag_2SO_4)，化学纯。

F.3.2 硫酸汞(HgSO_4)，化学纯。

F.3.3 硫酸(H_2SO_4)， $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

F.3.4 硫酸银-硫酸溶液，根据仪器说明书要求配置。

F.3.5 重铬酸钾标准原液：将可量值溯源的邻苯二甲酸氢钾标准溶液配制成化学需氧量（ COD_{Cr} ）值为2000mg/L的重铬酸钾标准原液。

F.3.6 零点校正液：蒸馏水或同等纯度的水。

F.3.7 量程校正液：根据被测水样中化学需氧量的含量，确定合适的测量量程，用重铬酸钾标准原液加蒸馏水稀释配置量程校正液，量程校正液浓度的化学需氧量（ COD_{Cr} ）值为所用量程的80%。

F.3.8 量程中间校正液：用重铬酸钾标准原液加蒸馏水稀释配制量程中间校正液，量程中间校正液浓度的化学需氧量（ COD_{Cr} ）值为所用量程的50%。

F.4 仪器

F.4.1 环境温度：根据仪器说明书要求配置。

F.4.2 工作电压：仪器额定电压，交流电。

F.4.3 消解池温度选定：按仪器规定。

F.4.4 仪器预热时间：按仪器说明书规定的时间。

F.5 干扰的去除

水样中的主要干扰物质为氯化物，可加入硫酸汞，形成络合物去除。

F.6 采样及样品

水样经采样泵采集后，通过导管送入分析单元。按仪器规定的步骤进行操作。

F.7 分析步骤

F.7.1 测试前仪器自动抽取新鲜的样品清洗进样管道、分析单元，确保样品具有代表性。

F.7.2 仪器使用泵进样，泵不与样品、试剂直接接触，进样的体积由一可视测量系统控制。

F.7.3 试剂通过泵吸入，由仪器控制系统控制吸入的体积。

F.7.4 通过鼓泡的方式混合样品和试剂。

F. 7.5 仪器关闭消解试管的两端阀门后，由加热电阻丝将样品和试剂的混合液迅速加热至仪器规定温度。

F. 7.6 测量系统按照仪器参数的设定值自动控制消解时间。

F. 7.7 溶液冷却后，由泵排出溶液；排出溶液通过光度计测定消解后的吸光度。

F. 7.8 仪器按设置的校准时间和清洗时间自动对仪器进行校准和清洗。

F. 7.9 数据处理系统的微处理器根据消解后的剩余物质计算出化学需氧量值。

F. 8 结果表示

根据所测试样吸光度，从仪器自设的校准曲线上查得或由校准曲线回归方程计算得化学需氧量（ COD_{Cr} ）的值(mg/L)，测定结果一般保留三位有效数字。

F. 9 精密度和准确度

F. 9.1 精密度

5家实验室用邻苯二钾酸氢钾按标准方法配制 200 mg/L、1000 mg/L、1800 mg/L 的标准溶液，用 COD_{Cr} 在线监测仪按方法操作步骤测定 6 次所得精密度结果如表 F.1。

表 F.1 测定精密度

水平范围 (mg/L)	重复性 r	再现性 R
37.8~2018	$r=4.59+0.02m$	$R=7.00+0.13m$

F. 9.2 准确度

4个试验室对 $202\pm 8\text{mg/L}$ 的国家标准物质化学需氧量标准溶液的统一样品进行测定，测定平均值为 200.6mg/L ，实验室内相对标准偏差为 1.2%，实验室间相对标准偏差为 5.9%。

F. 10 质量保证与质量控制

F. 10.1 仪器的调试

按仪器说明书调试化学需氧量在线监测仪。

F. 10.2 校准

根据仪器推荐的校准时间校准仪器，首先用零点校正液进行零点校准，用校准溶液代替样品进行校准。

F. 10.3 重现性

按仪器的操作步骤，测量程校正液 6 次，各次仪器指示值的平均值作为量程平均值，求出 6 次量程测定值的标准偏差。测定结果应满足仪器说明书对重现性的要求。

F. 10.4 零点漂移、量程漂移

人工或自动校准仪器零点和量程值，记录最初的模拟零点和量程读数。每隔 24h 测定（人工或自动）记录一次零点、量程值读数；随后校准仪器零点和量程值，记录零点和量程值读数；连续 72h (3 天)。按下式计算零点漂移最大变化幅度相对于量程值的百分率和量程漂移相对于量程值的百分率。

测定结果应满足仪器说明书对零点漂移和量程漂移的要求。

F. 10.5 线性试验

零点和量程校正后，导入量程中间校正液，在指示值稳定后，读取量程中间值，测定 7 次，计算平均值求出该量程中间值对应的化学需氧量（ COD_{Cr} ）浓度与量程中间校正液化学需氧量（ COD_{Cr} ）浓度之差相对于量程值的百分率。测定结果应满足仪器说明书对线性试验的要求。

F. 10.6 平均无故障运行时间

采用实际水样。连续运行 2 个月，记录总运行时间(h)和故障次数 (次)，计算平均无故障连续运行时间(MTBF)，平均无故障连续运行时间(MTBF)≥720h/次。

F. 10.7 实际水样比对实验

将实际水样在线仪器测定值与实验室内标准方法分析值进行比对，比对实验过程中应保证在线仪器监测值与国标法测量结果组成一个数据对，至少获得 6 个测定数据对，计算实际水样比对实验相对误差。80%相对误差值应达到表 F.2 的要求。

表 F.2 实际水样比对相对误差

COD _{Cr} 测定值	实际水样比对相对误差
COD _{Cr} < 30mg/L	±10% (以接近实际水样浓度的低浓度质控样代替)
30mg/L ≤ COD _{Cr} < 60mg/L	±30%
60mg/L ≤ COD _{Cr} < 100mg/L	±20%
COD _{Cr} ≥ 100mg/L	±15%

F. 11 注意事项

F. 11.1 定期更换仪器的试剂和样品剂量器耗损部件，保证加入量的准确。定期检查仪器运行情况，必要时对仪器进行清洗。

F. 11.2 仪器消解时间可根据水样进行调整，最少不低于15分钟。

F. 11.3 采用其他测定原理的仪器，注意事项应按照仪器说明书执行。

F. 11.4 分析测量后的废液和试剂必须回收处理，不得外排。

附 录 G
(规范性附录)
水质 甲醇的测定 气相色谱法

G.1 方法原理

本方法采用直接进水样方法，用氢火焰离子化检测器(FID)气相色谱法测定水和废水中的甲醇含量。以保留时间定性，峰高或峰面积外标法定量。

G.2 适用范围

本方法适用于测定水和废水中的甲醇含量。

G.3 仪器

G.3.1 气相色谱仪，配火焰离子化检测器和数据处理系统，手动或自动进样。

G.3.2 DB-WAX 30m×0.53mm×1.0μm 毛细管柱。

G.3.3 40mL采样瓶。

G.3.4 2mL进样小瓶。

G.3.5 10μL微量注射器。

G.3.6 100μL定量注射器。

G.3.7 500μL定量注射器。

G.4 试剂

G.4.1 蒸馏水：蒸馏水的定义为在欲分析物质的方法检出限 (MDL)观察不到干扰物的水。

G.4.2 甲醇：分析纯。

G.4.3 标准贮备溶液：在一干净的2mL进样小瓶中，先加入1mL的蒸馏水，再加入1μL的甲醇分析纯，配成浓度为790mg/L的标准贮备溶液。此贮备液在4℃，可保存六个月。

G.4.4 贮备液在六个月后更换，如果和校核标准比较，表明有问题时则须立即更换。

G.5 分析步骤

G.5.1 标准曲线的制作

用蒸馏水稀释配制标准，单位(mg/L)。

G.5.1.1 取8个1mL容量小瓶，先分别加入蒸馏水少许 再依次加入标准贮备液 1.0L、 2.0L、 5.0L、 10.0L、20.0L、50.0L、100L、200L，再稀释至刻度，配成一系列标准溶液。

G.5.1.2 从低至高依次进样1.0μL分析，以甲醇的峰高或峰面积积分，绘制校准曲线。

$$Y = aX + b$$

G.5.2 气相色谱条件

进样口温度：200℃；检测器温度：200℃；柱温：60℃；流速：8mL/min。点燃氢焰。等仪器稳定，基线走平后，进行分析。

G.5.3 水样的测定

取水样适量 (1~1.5mL)于 2mL 进样小瓶中，抽取 1μL 直接注入色谱仪进行分析。如果超过标准曲线，则稀释进样。一般按以下分析顺序进行分析：①初始校准曲线或线性校正点；②方法空白；③实验室空白加标；④样品分析；⑤样品平行；⑥样品分析；⑦样品平行；⑧样品加标；⑨样品加标平行；⑩线性校正点。

G.5.4 质量控制

G. 5. 4. 1 在处理任一样品前，分析人员应通过以蒸馏水为试剂空白的分析，证明来自分析系统、玻璃器皿及试剂的干扰是在控制中的。每次提取一组样品或更换试剂，应分析试剂水空白作为经常的实验室沾污的安全防备。空白样品应经过样品制备和测量步骤的所有阶段。

G. 5. 4. 2 对每批分析的样品 (多至20个样品)必须分析试剂空白、空白加标、样品加标和样品加标平行双样或平行双样。空白和加标样品必须经过样品制备和测量步骤的所有阶段。每12个小时，在进行样品分析前进行一次校准标样的分析以验证校准曲线和保留时间。

G. 5. 4. 3 每一批样品必须有一个空白加标样品，空白加标回收率必须在80%~120%。

$$\text{回收率} = 100\% \times (SSR - SR) / SA$$

式中：

SSR——加标样品测定浓度；

SR——样品测定浓度；

SA——加标量。

G. 5. 4. 4 每一批样品必须有一个加标样品，加标回收率必须在70%—130%。

G. 5. 4. 5 每一批样品必须分析一个平行样，平行样相对百分误差控制在20%以内；

$$\text{相对百分误差}(RPD) = \frac{2 \times (D1 - D2)}{D1 + D2} \times 100\%$$

式中：

RPD——相对百分误差；

D1——第一次样品测定值；

D2——第二次样品测定值。

G. 6 结果表示

直接进样的计算：

$$C = [(a \times A + b)] \times D$$

式中：

C——样品浓度(mg/L)；

A——校正曲线斜率；

H——样品峰面积；

b——校正曲线截距；

D——稀释倍数。

G. 7 精密度和准确度

以浓度为 15.8mg/L 的标准溶液进行甲醇水样方法精密度的测定和以加标浓度为 15.8mg/L 的实际样品进行甲醇水样方法准确度的测定，见表 G.1。

表 G.1 甲醇水样方法精密度和准确度的测定

精密度		准确度		
样品	测定值(mg/L)	样品	测定值(mg/L)	加标回收率(%)
第 1 次进样	14.9066	第 1 次进样	13.8508	87.66%
第 2 次进样	15.1144	第 2 次进样	14.0096	88.67%
第 3 次进样	15.1435	第 3 次进样	14.3552	90.86%
第 4 次进样	14.9319	第 4 次进样	13.9648	88.38%
第 5 次进样	14.8674	第 5 次进样	14.7372	93.27%
第 6 次进样	14.9279	第 6 次进样	14.9373	94.54%
第 7 次进样	15.3769	第 7 次进样	15.0378	95.18%
第 8 次进样	14.6769	第 8 次进样	15.1007	95.57%
平均值 (mg/L)	14.9932	标准值	15.8000	
标准偏差(SD)	0.2124	回收率均值		91.77%
变异系数(CV)	1.42%			

G.8 注意事项

G.8.1 在运输及贮存期间，挥发性有机物（特别是氯氟烃类和二氯甲烷）通过样品容器衬垫的扩散可以使样品受到污染。用试剂水制备现场样品空白，经过采样及以后的贮存和处理步骤，可用以检查这种污染。

G.8.2 剩余的污染可能发生在异常浓度样品的分析中。为了减少潜在的剩余物，样品的注射针必须在每个样品之间用合适的溶剂冲洗。无论何时遇到异常浓度样品，都应随之用溶剂空白来检查是否有交叉污染。

G.8.3 火焰离子化检测器 (FID) 是非选择性检测器。样品中许多非目标化合物的存在对分析是一种潜在的干扰。水峰、丙酮、异丙醇、乙醇、乙腈、丙烯腈、丙烯醛等对实验没有干扰。

G.8.4 实验结束后需烘烤色谱柱1小时，以防色谱柱的污染。也可用极性或非极性的溶剂进行淋洗，如甲醇、丙酮或二氯甲烷，推荐使用二氯甲烷。

G.8.5 水样的保存方法

甲醇是挥发性有机物，用标准40mL玻璃螺旋盖VOA小瓶，具聚四氟乙烯表面涂有硅酮的垫片。采集样品时须将液体和固体慢慢地导入到小瓶中，这样可减少由于搅拌而引起挥发性化合物的逸出，装样时不留气泡。如果需要长时间保存，可调节pH为4~5，冷却至4℃，可保存14天。

附录 H (规范性附录)

水质 酚类化合物的测定 高效液相色谱法

H.1 方法原理

在酸性 (pH=2) 条件下, 用 GDX-502 树脂吸附水中的酚类化合物, 用碳酸氢钠水溶液淋洗树脂, 去除有机酸, 然后用乙腈洗脱、定容, 液相色谱法分离测定。

H.2 适用范围

本方法适用于水和废水中酚类化合物的测定。各组分的最低检测量为 1~4ng。当富集水样的体积为 1L、进样体积为 10 μ l 时, 最低检测浓度为 0.6~0.5 μ g/L, 见表 H.1。

表 H.1 方法检出限

序号	组分名称	最小检测量** (ng)	最低检测浓度* (μ g/L)
1	苯酚	2.6	1.0
2	2, 4-二氯酚	2.8	1.1
3	2, 4, 6-三氯酚	2.1	0.8
4	五氯酚	5.9	2.4

*最低检测浓度: 富集水样体积为 1L、进样体积为 10 μ l 时的值。

**最小检测量: 进样体积为 10 μ l 时的值。

H.3 干扰及消除

对于含油量较高的工业废水, 可预先用正己烷萃取除去干扰。

H.4 仪器

H.4.1 液相色谱: 具紫外检测器。

H.4.2 层析柱: 90mm \times 6.0mm。

H.5 试剂

H.5.1 GDX-502树脂。

H.5.2 乙腈: 色谱纯。

H.5.3 甲醇: 色谱纯。

H.5.4 乙酸: 分析纯。

H.5.5 丙酮: 分析纯。

H.5.6 盐酸溶液: C (HCL) =6mol/L。

H.5.7 碳酸氢钠溶液: C (Na₂CO₃) =0.05mol/L。

H.5.8 苯酚、邻氯酚、对硝基酚、2, 4-二硝基酚、邻硝基酚、2, 4-二甲酚、4-氯间甲酚、2, 4-二氯酚、4, 6-二硝基邻甲酚、2, 4, 6-三氯酚和五氯酚标准溶液: 先用甲醇为溶剂配制浓度为 500~1000mg/L 的标准贮备溶液, 然后再用乙腈将其稀释至 1~10mg/L。

H.6 采样和样品制备

H.6.1 水样的采集与保存

将水样采集于棕色具塞硬质玻璃瓶中, 装满, 瓶中不能留有顶上空间和气泡。于冷暗处 (4 $^{\circ}$ C) 保存。样品必须在 7d 内用树脂吸附, 40d 内进行分析。

若水中有残留氯存在, 每升水中加入 80mg 硫代硫酸钠, 摇匀。

H.7 分析步骤

H.7.1 色谱条件

色谱柱: Supelco silTMLC-18, 25cm×4.6mm, 5μm。

流动相: A: 乙腈 (含 1%乙酸), B: 水 (含 1%乙酸)。

梯度淋洗: 流动相 B70% $\xrightarrow{25\text{min}}$ 流动相 B 20%, 流速: 1.00mL/min。

检测器: UV-280nm、290nm。

进样量: 10μl。

H.7.2 标准曲线的绘制

用高效液相色谱测量不同浓度各种酚标准溶液的峰高或峰面积, 以各种酚的含量 (mg/L) 对应其峰高或峰面积绘制标准曲线。

H.7.3 样品测定

H.7.3.1 树脂的纯化: 树脂使用前应用精制的丙酮浸泡数日, 数次更换新溶剂到丙酮无色。再用乙腈回流提取6h以上。纯化后的树脂密封保存在甲醇中备用。

H.7.3.2 层析柱的准备: 首先在层析柱的活塞上部管内放少许干净的玻璃棉, 然后湿法加入净化的树脂, 直至树脂床高约80mm。最后, 在其上放一层玻璃棉 (晃动以赶出柱中的气泡)。打开活塞放出甲醇, 直到液面刚好达到树脂床顶部。用10mL乙腈分二次淋洗树脂, 再用10mL水淋洗树脂, 每次淋洗时都不要使液面低于树脂床。

H.7.3.3 样品富集: 根据水中酚类化合物的含量, 取水样50~1000mL (浓度高的水样, 如车间废水, 应适当稀释), 用6mol/L盐酸调至pH=2。使水样以大约4mL/min的流速流经层析柱。当大量水样均流过柱子后, 保持液面在树脂高度, 用10mL碳酸氢钠溶液, 分两次淋洗层析柱。将水全部放出, 并用吸耳球轻轻加压将柱中水尽量排净。

H.7.3.4 样品洗脱: 用2.0mL乙腈淋洗层析柱, 用细不锈钢丝活动树脂, 以赶出柱中的气泡, 平衡10min。打开柱活塞, 待乙腈自然流动停止再加入3.0mL, 将乙腈全部放出, 并定容至5.0mL。

H.7.3.5 样品分析: 用液相色谱法分离测定样品溶液中的各种酚。

定性分析: 根据各组分的相对保留时间、不同波长下的吸收比及紫外光谱确定酚的种类。

定量分析: 根据样品溶液中各组分的峰高或峰面积, 由标准曲线得出酚的含量并计算水样中酚的浓度。

H.8 结果表示

$$\text{水样中目标化合物浓度 } (\mu\text{g/L}) = \frac{C_i \cdot V_2}{V_1}$$

式中: C_i ----由标准曲线上查得的样品溶液中目标化合物浓度 (mg/L);

V_2 ----洗脱液体积 (mL);

V_1 ----水样的体积 (L)。

H.9 精密度和准确度

见表 H.2 和表 H.3。

表 H.2 测定标准物质的精密度和准确度

组分名称	水样浓度 ($\mu\text{g/L}$)			水样体积 (mL)			标准值 (μg)	回收值 (μg)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
苯酚	112.8	225.6	451.7	400	200	100	45.1	41.9	92.9	11.3
2, 4-二氯酚	36.5	74.0	145.9	400	200	100	14.6	12.5	85.6	3.9
2, 4, 6-三氯酚	26.0	52.5	104.0	400	200	100	10.4	9.3	89.4	1.2
五氯酚	36.0	72.0	144.0	400	200	100	14.4	15.5	104.2	7.3

表 H.3 实际样品的加标回收率

组分名称	分样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	本底值 (μg)	标准值 (μg)	回收值 (μg)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
苯酚	1289.3	64.5	225.6	210.0	93.1	0.7
2, 4-二氯酚	—	—	13.7	13.4	97.8	5.8
2, 4, 6-三氯酚	—	—	8.8	8.8	100.0	5.6
五氯酚	—	—	11.6	11.6	86.7	6.0

H.10 注意事项

H.10.1 树脂的选择

据有关资料介绍,在中性介质中, XAD-2、XAD-4、GDX-101、GDX-301、GDX-402 和 GDX-502 吸附树脂,对酚类化合物均有较强的富集效果。我们选择了 GDX101、GDX301 和 GDX-502 三种树脂作比较,实验结果表明,在酸性介质中, GDX-101 对酚类的吸附效率较差, GDX-502 和 GDX-301 较好。在本方法规定的实验条件下, GDX-502 的吸附洗脱效果优于 GDX-301。

H.10.2 洗脱剂的选择

乙醚、二氯甲烷、二硫化碳、丙酮等都是使用较普遍的洗脱剂,但使用上述溶剂洗脱时,必须先浓缩蒸干,再用甲醇或乙腈定容后才能测定。由于酚易挥发,在浓缩蒸干过程中损失较大。选用乙腈为洗脱剂,洗脱定容后直接测定,干扰少,回收率较高。

H.10.3 流动相的选择

可能由于甲醇易与酚类化合物形成氢键的缘故,用甲醇作流动相分离效果不好。

附录 I
(规范性附录)

水质 1, 2-二氯乙烷的测定 气相色谱法

1.1 方法原理

在密闭的顶空瓶中，易挥发的卤代烃分子从液相逸入液面上部空间的气体中，在一定的温度下，卤代烃的分子在气液两相之间达到动态平衡，此时卤代烃在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比，通过对气相中卤代烃浓度的测定，即可计算出水样中卤代烃的质量浓度。

1.2 适用范围

本标准规定了用顶空气相色谱法测定生活饮用水及其水源水、废水中二氯甲烷、1, 1-二氯乙烷和 1, 2-二氯乙烷。

本法适用于生活饮用水及其水源水、废水中的二氯乙烷、1, 1-二氯乙烷和 1, 2-二氯乙烷的测定。

本法最低检测质量浓度：二氯甲烷 9 $\mu\text{g/L}$ ，1, 1-二氯乙烷 8 $\mu\text{g/L}$ 和 1, 2-二氯乙烷 13 $\mu\text{g/L}$ 。
在本法操作条件下，其他卤代烃不干扰。

1.3 试剂和材料

1.3.1 载气和辅助气体

1.3.1.1 载气：高纯氮（99.999%）。

1.3.1.2 燃气：纯氢（>99.6%）。

1.3.1.3 助燃气：无油压缩空气，经装0.5 μm 分子筛的净化管净化。

1.3.2 配制标准样品和试剂时使用的试剂

1.3.2.1 纯水（新鲜去离子水）。

1.3.2.2 色谱标准物（色谱纯）：二氯甲烷、1, 1-二氯乙烷和1, 2-二氯乙烷。

1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

1.3.3.1 色谱柱和填充物见I.4.1.3有关内容。

1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：三氯甲烷+丁醇（1+1）。

1.4 仪器

1.4.1 气相色谱仪

1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

1.4.1.2 记录仪或工作站。

1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱。柱长 2m，内径 3mm。

B 填充物：

a 载体：Chromosorb W AW DMCS 60 目~80 目。

b 固定液及含量：SE-30（10%）。

C 涂渍固定液及老化的方法：称取 1.0g SE-30 固定液，用三氯甲烷+丁醇（1+1）（I.3.3.2）溶解，待完全溶解后，加入 10g 载体混匀，置于通风橱内于室温下自然挥发。采用普通柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机、将色谱柱与检测器断开，通氮气，流量 5mL/min~10mL/min，柱温 250 $^{\circ}\text{C}$ 老化 24h 以上。然后将色谱柱与检测器相联，继续老化至工作范围内基线相对偏差小于 10% 为止。

- 1.4.2 进样器：注射器，1.00mL。
- 1.4.3 恒温水浴：控制温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- 1.4.4 顶空瓶：细口瓶，250mL。使用前在 120°C 烘烤2h。
- 1.4.5 翻口胶塞：首次使用时，于盐酸溶液（1+9）中煮沸，再于纯水中煮沸处理，以后使用时，只用纯水煮沸20min，晾干备用。
- 1.4.6 聚四氟乙烯薄膜或铝箔。

1.5 样品

- 1.5.1 样品的稳定性：易挥发，需低温保存，尽快分析。
- 1.5.2 水样的采集及保存方法：用250mL顶空瓶采集水样至满瓶（不应有气泡），立即用垫有聚四氟乙烯薄膜的翻口胶塞盖好，带回实验室，如不能立即测定，需于冰箱内保存，但不得超过4h。
- 1.5.3 样品的预处理：水样送至实验室后，在无卤代烃的环境中倒出部分水样，使瓶内留有250mL水样，迅速盖好，然后于 40°C 恒温水浴中保持40min，汽液平衡后可供分析。

1.6 分析步骤

1.6.1 仪器的调整

- 1.6.1.1 气化室温度： 200°C 。
- 1.6.1.2 柱温： 85°C 。
- 1.6.1.3 检测器温度： 200°C 。
- 1.6.1.4 气体流量：载气50mL/min；氢气53 mL/min；空气700 mL/min。
- 1.6.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

1.6.2 校准

- 1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

1.6.2.2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线或用响应因子进行计算。

B 标准样品的制备：取10mL容量瓶三个，加数毫升蒸馏水，准确称量，分别滴加二氯甲烷，1, 1-二氯乙烷和1, 2-二氯乙烷各一滴再准确称量，增加的质量即为二氯甲烷，1, 1-二氯乙烷和1, 2-二氯乙烷的质量，用纯水定容至刻度。计算含量后，分别取适量此液稀释成 $\rho(\text{二氯甲烷})=5\mu\text{g/mL}$ ， $\rho(1, 1\text{-二氯乙烷})=7.5\mu\text{g/mL}$ ， $\rho(1, 2\text{-二氯乙烷})=7.5\mu\text{g/mL}$ ，临用时现配。

C 气相色谱法中使用标准溶液的条件：

- a 标准溶液进样体积与试剂进样体积相同，当用单标法测定时标准溶液的响应值应接近试样的响应值。
- b 在工作范围内相对偏差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。
- c 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

1.6.2.3 标准曲线的绘制：取7个250mL容量瓶，分别加入0, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00 mL卤代烃标准溶液（1.6.2.2.B）用纯水定容至刻度，混匀，此液二氯甲烷浓度为0, 10, 20, 60, 100, 140, 200 $\mu\text{g/L}$ ，1, 1-二氯乙烷和1, 2-二氯乙烷浓度为0, 15, 30, 90, 150, 210, 300 $\mu\text{g/L}$ 。按1.6.1的条件测定，以峰高或峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

1.6.3 试验

1.6.3.1 进样

- A 进样方式：直接进样。
- B 进样量：1.00mL。
- C 操作：用洁净注射器（1.4.2）抽取所需体积注入色谱仪中，并立即拔出注射器。

1.6.3.2 记录

以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

1.6.3.3 色谱图的考察

A 定性分析

a 各组分出峰顺序：二氯甲烷，1，1-二氯乙烷，1，2-二氯乙烷。

b 保留时间：二氯甲烷 45s，1，1-二氯乙烷 55s，1，2-二氯乙烷：1min 10s。

B 定量分析

a 色谱峰的测量：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰的最高点对基线做垂线，此线与峰底相交，某交点与峰顶点连线距离即为峰高。

b 计算：通过色谱峰高或峰面积，在标准曲线上查出各化合物的浓度。

1.7 结果的表示

1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样的数目和名称。

1.7.2 定量结果

1.7.2.1 含量的表示方法：在标准曲线上查出水样中二氯甲烷、1，1-二氯乙烷和1，2-二氯乙烷的浓度，以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示。

1.7.2.2 精密度和准确度：同一实验室对不同浓度的加标水样重复测定，二氯甲烷的浓度为 $20\mu\text{g/L}$ ， $100\mu\text{g/L}$ 和 $200\mu\text{g/L}$ 时，相对标准偏差为4.2%、2.6%和1.9%，平均回收率为99.8%

附 录 J
(规范性附录)
水质 乙腈的测定 气相色谱法

J.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水、废水中乙腈和丙烯腈。

本法适用于生活饮用水及其水源水、废水中乙腈和丙烯腈的测定。

本法最低检测质量为：乙腈 0.05ng，丙烯腈 0.05ng，若进样 2 μ L，则最低检测质量浓度：乙腈为 0.025mg/L，丙烯腈为 0.025mg/L。

在选定的色谱条件下，其他有机物不干扰。

J.2 原理

水中乙腈和丙烯腈可以直接用装有聚乙二醇-20M 和双甘油的色谱柱分离，用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定，出峰顺序为丙烯腈、乙腈。

J.3 试剂和材料

J.3.1 载气和辅助气体

J.3.1.1 载气：高纯氮（99.999%）。

J.3.1.2 燃气：纯氢（>99.6%）。

J.3.1.3 助燃气：无油压缩空气，经装有0.5nm分子筛的净化管净化。

J.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

J.3.2.1 去离子水。

J.3.2.2 乙腈（CH₃CN），有毒危险品，使用时应采取呼吸道和皮肤的防护措施，用后洗手。

J.3.2.3 丙烯腈（CH₂=CHCN），有毒危险品，使用时应采取呼吸道和皮肤的防护措施，用后洗手。

J.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

J.3.3.1 色谱柱和填充物见J.4.1.3有关内容。

J.3.3.2 涂渍固定液所用的试剂：三氯甲烷。

J.4 仪器

J.4.1 气相色谱仪

J.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

J.4.1.2 记录仪或工作站。

J.4.1.3 色谱柱：

A 色谱柱类型：不锈钢填充柱，柱长 2m，内径 3mm。

B 填充物：

a 载体：上试 102 白色硅藻土（60 目~80 目），经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量：10%聚乙二醇-20M 和 3%双甘油。

c 涂渍固定液及老化的方法：称取 1.0g 聚乙二醇-20M 和 0.3g 双甘油（J.4.1.3.B.b）溶于三氯乙烷（J.3.3.2）溶剂中，待完全溶解后加入 10g 载体（J.4.1.3.B.a），摇匀，置于通风橱内，于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机，将色谱柱另一端与检测器断开，通氮气（流量 5mL/min~10mL/min），于柱温 140℃老化 10 h 后，将色谱柱与检测器相连，继续老化直到在工作范围内基线相对偏差小于 10%为止。

J.4.2 微量注射器：10 μ L

J.5 样品

J.5.1 水样的采集及保存方法：水样采集在磨口塞玻璃中。尽快分析，如不能立刻测定需置于4℃冰箱中保存。

J.5.2 样品的预处理：洁净的水样直接进行色谱测定，浑浊的水样需过滤后测定。

J.6 分析步骤

J.6.1 仪器的调整

J.6.1.1 气化室温度：180℃。

J.6.1.2 柱箱温度：100℃。

J.6.1.3 检测器温度：180℃。

J.6.1.4 气体流量：氮气32 mL/min，氢气45 mL/min和空气450 mL/min。

J.6.1.5 衰减：根据样品中待测组分含量调节记录器衰减。

J.6.2 校准

J.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

J.6.2.2 标准样品：

A 使用次数：每次分析样品时，用新配置的标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备：

a 乙腈标准储备溶液的制备：取 25mL 容量瓶一个，加蒸馏水数毫升，准确称量，滴加 2 滴~3 滴乙腈，再称量。增加的质量即为乙腈的质量，加蒸馏水至刻度，计算每毫升溶液中乙腈的含量，丙烯腈标准储备溶液的制备法同乙腈。

b 混合标准使用溶液的制备：分别取乙腈标准储备溶液 (J.6.2.2.B.a)，用纯水稀释成为 $\rho(\text{乙腈}) = 100\mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{丙烯腈}) = 100\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件：

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

C 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

J.6.2.3 标准曲线的绘制：取6个10 mL容量瓶，将乙腈和丙烯腈的标准溶液稀释，配制成乙腈。丙烯腈的质量浓度为：0, 0.025, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60 mg/L。各取2 μL 注入色谱仪，以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

J.6.3 试验

J.6.3.1 进样

A 进样方式：直接进样。

B 进样量：2 μL 。

C 操作：用洁净微量注射器 (J.4.2) 于待测样品中抽吸几次，排出气泡，取所需体积迅速注射至色谱仪中，并立即拔出注射器。

J.6.3.2 记录

以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

J.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图：见图 J.1。

B 定性分析：

a 各组分出峰顺序：丙烯腈、乙腈和水。

b 各组分保留时间：丙烯腈 2.367min，乙腈 2.633min 和水 3.533min。

C 定量分析：

a 色谱峰的测定：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高的最大值对基线做垂线与峰底相交，

其交点与峰顶点的距离为峰高。

- b 计算：通过色谱峰高，直接在标准曲线上查出乙腈、丙烯腈的浓度即为水样中乙腈、丙烯腈的浓度。

1— 丙烯腈；
2— 乙腈；
3— 水。

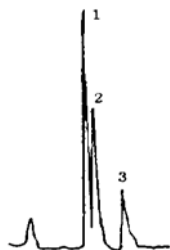


图 J.1 丙烯腈、乙腈的标准色谱图

J. 7 结果的表示

J. 7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

J. 7.2 定量结果

J. 7.2.1 含量的表示方法：在标准曲线上查出水样中乙腈、丙烯腈的含量，以毫克每升（mg/L）表示。

J. 7.2.2 精密度和准确度：5个实验对乙腈浓度为4.7mg/L~80 mg/L的人工合成水样进行测定，相对标准偏差为0.8%~8.6%，5个实验室作回收实验，浓度为4.7mg/L~180.0 mg/L，回收率为89.0%~119%。

附录 K

(规范性附录)

水质 丙烯醛的测定 气相色谱法

K.1 方法原理

水中乙醛、丙烯醛可以直接用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分离测定，出峰顺序为丙烯醛和乙醛。

K.2 适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水、废水中的乙醛和丙烯醛。

本法适用于生活饮用水及其水源水、废水中乙醛和丙烯醛的测定。

本法最低检测质量为乙醛 12ng 和丙烯醛 0.95ng。若取 50 μ L 水样直接进样，则最低检测质量浓度为：乙醛 0.3mg/L 和丙烯醛 0.02mg/L。

在选定的色谱条件下，甲醛、丙醛、丙酮和丁醛等均不干扰测定。

K.3 试剂和材料

K.3.1 载气和辅助气体

K.3.1.1 载气：高纯氮（99.999%）。

K.3.1.2 燃气：纯氢（>99.6%）。

K.3.1.3 助燃气：无油压缩空气，经装有0.5nm分子筛的净化管净化。

K.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂。

K.3.2.1 亚硫酸氢钠溶液

K.3.2.2 碘标准溶液，待标定。

K.3.2.3 硫代硫酸钠标准溶液，待标定。

K.3.2.4 淀粉溶液（5g/L）。

K.3.2.5 硫酸溶液（1+1）。

K.3.2.6 标准物：丙烯醛和乙醛溶液

K.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

K.3.3.1 色谱柱和填充物见K.4.1.3有关内容。

K.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：二氯甲烷。

K.4 仪器

K.4.1 气相色谱仪

K.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

K.4.1.2 记录仪或工作站。

K.4.1.3 色谱柱。

A 色谱柱类型：不锈钢填充柱，柱长 2m，内径 4mm。

B 填充物

a 载体：6201 釉化担体 60 目~80 目，经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量：20%聚乙二醇—20M。

K.4.1.4 涂渍固定液及老化的方法：称取2g聚乙二醇—20M〔K.4.1.3 B b〕溶于二氯甲烷（K.3.3.2）溶剂中，待完全溶解后加入10g载气〔K.4.1.3 B a〕，摇匀，置于通风橱内于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。将填充好的色谱柱装机。将色谱柱于检测器断开，通氮气，流速5mL/min—10mL/min，柱温150℃老化8h后色谱柱与检测器相联，继续老化至工作范围内基线相对偏差小于10%为止。

K. 4. 2 进样器：微量注射器，50 μ L。

K. 4. 3 全玻璃蒸馏器。

K. 5 样品

水样的采集及保存方法：水样采集在磨口塞玻璃瓶中，尽快分析。

K. 6 分析步骤

K. 6. 1 仪器的调整

K. 6. 1. 1 气化室温度：130 $^{\circ}$ C。

K. 6. 1. 2 柱箱温度：76 $^{\circ}$ C。

K. 6. 1. 3 检测器温度：150 $^{\circ}$ C。

K. 6. 1. 4 气体流量：氮气40 mL/min；氢气52 mL/min；空气700 mL/min。

K. 6. 1. 5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

K. 6. 2 校准

K. 6. 2. 1 定量分析中的校准方法：外标法。

K. 6. 2. 2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 乙醛标准溶液的制备：取 2mL 乙醛溶液〔 $\omega(\text{CH}_3\text{CHO})=40\%$ 〕置于 250mL 全玻璃蒸馏器中，加蒸馏水至 100mL，加硫酸溶液(K.3.2.5)酸化，投入数粒玻璃珠，加热蒸馏。收集馏出液于盛有少量蒸馏水的 250mL 容量瓶中，尾接管要插入容量瓶内水面下，容量瓶放在冰水浴中，收集馏出液约 50mL，加蒸馏水至刻度。取 10.00mL 上述蒸馏水溶液，置于 250mL 碘量瓶中，加 25.0mL 亚硫酸氢钠溶液(K.3.2.1)，混匀，在暗处放置 30min，加入 50mL 碘标准溶液(K.3.2.2)，再在暗处放置 5min，然后用硫代硫酸钠溶液(K.3.2.3)滴定，当滴定至浅黄色刚褪时，加 1mL 淀粉溶液(K.3.2.4)继续滴定至蓝色刚褪去为止。按同样的条件滴定空白，根据硫代硫酸钠溶液的用量按下式计算每毫升溶液中的乙醛浓度。

$$\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 22}{10}$$

式中：

$\rho(\text{CH}_3\text{CHO})$ ——乙醛的质量浓度，单位是毫克每毫升(mg/mL)；

V_0 ——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_1 ——滴定乙醛所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，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)；

22——与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{mol/L}$]相当的以毫克表示的乙醛的质量。

根据乙醛溶液的浓度稀释为 $\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = 1\text{mg/mL}$ 。

b 丙烯醛标准溶液的制备：取 10mL 容量瓶，加蒸馏水数毫升，准确称量，滴加 2 滴~3 滴新蒸馏的丙烯醛，再称量。增加的质量即为丙烯醛质量，加蒸馏水至刻度，计算含量后，取适量此液用蒸馏水稀释为 $\rho(\text{丙烯醛}) = 10\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

K. 6. 2. 3 标准曲线的绘制：取 6 各 10mL 容量瓶，将乙醛和丙烯醛的标准溶液稀释配制成乙醛浓度为 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0mg/L；丙烯醛浓度为 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0mg/L 的标准系列。

各取50 μ L注入色谱仪，以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

K.6.3 实验

K.6.3.1 进样

A 进样方式：直接进样。

B 进样量：50 μ L。

C 操作：用洁净注射器（K.4.2）于待测样品中抽吸几次，排出气泡，取所需体积迅速射至色谱仪中，并立即拔出注射器。

K.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

K.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图见图 K.1:

a—丙烯醛；

b—乙醛。

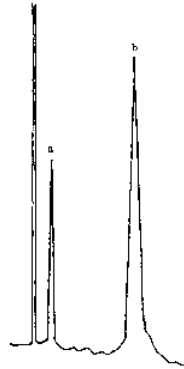


图 K.1 丙烯醛、乙醛标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序：丙烯醛，乙醛。

b 各组分保留时间：丙烯醛 1min 48s，乙醛 7min 12s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高的最大值对基线做垂线，此线与峰底相交，其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 计算：通过色谱峰高，直接在标准曲线上查出乙醛、丙烯醛的质量浓度即为水样中乙醛、丙烯醛的质量浓度。

K.7 结果表示

K.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

K.7.2 定量结果

K.7.2.1 含量的表示方法：在标准曲线上查出水样中乙醛、丙烯醛的浓度，以毫克每升（mg/L）表示。

K.7.2.2 精密度和准确度：分别取质量浓度为1mg/L和9mg/L的乙醛溶液各测定6次，其相对标准偏差分别为8.1%，1.7%。用各种水样做回收实验，回收率为87.4%~101%。

附录 L (规范性附录)

水质 丁基黄原酸的测定 铜试剂亚铜分光光度法

L.1 方法原理

在 pH5.2 的盐酸羟胺还原体系中，将铜离子还原成亚铜离子。水样中的丁基黄原酸与亚铜离子生成黄原酸亚铜后，被环己烷萃取。黄原酸亚铜再与铜试剂作用，生成橙黄色的铜试剂亚铜，比色定量。

L.2 适用范围

本标准规定了用铜试剂亚铜分光光度法测定生活饮用水及其水源水、废水中的丁基黄原酸。

本法适用于生活饮用水及其水源水、废水中的丁基黄原酸的测定。

本法最低检测质量为 1 μ g。若取 500mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 2 μ g/L。

硫(S²⁻)的质量浓度低于 0.1 μ g/L 时不产生干扰，但等于或大于 0.1 μ g/L 时产生负干扰，需加游离氯除去。

L.3 试剂

L.3.1 环己烷

L.3.2 铜试剂：二乙基二硫代氨基甲酸钠，简称DDTC[(C₂H₅)₂NCS₂Na]。

L.3.3 盐酸羟胺[NH₂OH·HCL]。

L.3.4 乙酸—乙酸钠缓冲溶液(pH5.2)：称取12.0克冰乙酸和77.6克乙酸钠(CH₃COONa·3H₂O)，用纯水溶解，并定容至1000mL。

L.3.5 硫酸铜溶液：称取0.3497克硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)，用纯水溶解，并定容至1000mL。

L.3.6 氢氧化钠溶液(400g/L)：称取40g氢氧化钠，用纯水溶解，并稀释为100mL。

L.3.7 氢氧化钠溶液(4g/L)：取氢氧化钠溶液(L.3.6)用纯水稀释100倍。

L.3.8 盐酸溶液：取0.8mL盐酸(ρ_{20} =1.19g/mL)，用纯水稀释为100mL。

L.3.9 丁基黄原酸标准储备溶液[ρ (C₄H₉OCSSH)=100 μ g/mL]：称取0.0278g丁基黄原酸钾[C₄H₉OCS SH，含量为90%]，置于250mL容量瓶内，加三滴氢氧化钠溶液(L.3.6)，用纯水溶解，定容。在4℃冰箱内可保存1W。

L.3.10 丁基黄原酸标准使用溶液[ρ (C₄H₉OCSSH)=10.00 μ g/mL]：吸取10.00mL丁基黄原酸标准储备溶液(L.3.9)置于100mL容量瓶内，用纯水定容。临时配制。

L.4 仪器

L.4.1 分液漏斗：1000mL。

L.4.2 具塞比色管：10mL。

L.4.3 分光光度计。

L.5 分析步骤

L.5.1 样品处理：采样后用氢氧化钠溶液(L.3.7)或盐酸溶液(L.3.8)调pH至5~6。若水样S²⁻浓度小于0.1 μ g/L，可直接取水样测定。若S²⁻大于等于0.1 μ g/L则需进行氯化处理，使游离氯为0.5mg/L，即可消除S²⁻的干扰。经氯化处理的样品，应同时做试剂空白。

L.5.2 水样测定

L.5.2.1 量取500mL水样于预先盛有1.25g盐酸羟胺(L.3.3)的1000mL分液漏斗中，另取8个1000mL分液漏斗，分别加入1.25g盐酸羟胺(L.3.3)及300mL纯水，再加入丁基黄原酸标准使用溶液(L.3.10)

0, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00和4.00mL, 再加入纯水至500mL。振荡使盐酸羟胺溶解, 放置30min。

L. 5. 2. 2 向分液漏斗中加5.0mL缓冲液 (L.3.4), 混匀。加5.0mL硫酸铜溶液 (L.3.5) 及10mL环己烷 (L.3.1), 立即振摇4min, 放置使分层。

L. 5. 2. 3 分去水层, 加10mLpH5.2的纯水洗涤分液漏斗, 振摇30s, 静置分层。弃去水层, 再同样操作两次。

L. 5. 2. 4 在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉, 将环己烷放入10mL具塞比色管中, 管内预先加入少量DTC (L.3.2) 和1滴纯水, 充分振荡比色管 (此时应剩余少量DDTC未溶解)。

L. 5. 2. 5 于436nm波长, 用3cm比色皿, 以环己烷为参比, 测定水样和标准管的吸光度。

L. 5. 2. 6 绘制工作曲线, 从曲线上查出样品管中丁基黄原酸的质量。

L. 6 计算

水样中丁基黄原酸的质量浓度计算公式如下:

$$\rho (\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH}) = m/v$$

式中:

$\rho (\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})$ ——水样中丁基黄原酸的质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

m ——从工作曲线上查得样品管中丁基黄原酸的质量, 单位为微克 (μg);

V ——水样体积, 单位为毫升 (mL)。

L. 7 精密度和准确度

6个实验室用本标准测定丁基黄原酸 3 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样, 相对标准偏差分别为 1.5%~5.2%、1.2%~4.8%、0.4%~4.6%。

向天然水样中加入标准 3.0、10.0、20.0、60.0 和 80.0 $\mu\text{g/L}$, 平均回收率为 96%—104%。

附录 M

(规范性附录)

水质 总大肠菌群的测定 多管发酵法

M.1 适用范围

本标准规定了用多管发酵法测定生活饮用水及其水源、废水中的总大肠菌群。

本法适用于生活饮用水及其水源水、废水中总大肠菌群的测定。

M.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

M.2.1 总大肠菌群

总大肠菌群指一群在 37℃ 培养 24h 能发酵乳糖、产酸产气、需氧和兼性厌氧的革兰氏阴性无芽孢杆菌。

M.3 培养基与试剂

M.3.1 乳糖蛋白胨培养液

M.3.1.1 成分

A	蛋白胨	10g	
B	牛肉膏	3g	
C	乳糖	5g	
D	氯化钠	5g	
E	溴甲酚紫乙醇溶液 (16g/L)		1mL
F	蒸馏水	1000mL	

M.3.1.2 制法

将蛋白胨、牛肉膏、乳糖及氯化钠溶于蒸馏水中，调整 pH7.2—7.4，再加入 1mL16g/L 的溴甲酚紫乙醇溶液，充分混匀，分装于装有倒管的试管中，68.95kPa(115℃，101b)高压灭菌 20min，储存于冷暗处备用。

M.3.2 二倍浓缩乳糖蛋白胨培养液

按上述乳糖蛋白胨培养液 (M.3.1)，除蒸馏水外，其他成分加倍。

M.3.3 伊红美蓝培养基

M.3.3.1 成分

A	蛋白胨	10g
B	乳糖	10g
C	磷酸氢二钾	2g
D	琼脂	20g~30g
E	蒸馏水	1000mL
F	伊红水溶液 (20g/L)	20mL
G	美蓝水溶液 (5g/L)	13mL

M.3.3.2 制法

将蛋白胨、磷酸盐和琼脂溶解于蒸馏水中，校正 pH 为 7.2，加入乳糖，混匀后分装，以 68.95kPa(115℃，101b)高压灭菌 20 min。临用时加热融化琼脂，冷至 50℃~55℃，加入伊红和美蓝溶液，混匀，倾注平皿。

M.3.4 革兰氏染色液

M.3.4.1 结晶紫染色液

A 成分:

- | | |
|-----------------|------|
| a 结晶紫 | 1g |
| b 乙醇(95%, 体积分数) | 20mL |
| c 草酸胺水溶液(10g/L) | 80mL |

B 制法: 将结晶紫溶于乙醇中, 然后与草酸胺溶液混合。

M. 3. 4. 2 革兰氏碘液

A 成分:

- | | |
|-------|-------|
| a 碘 | 1g |
| b 碘化钾 | 2g |
| c 蒸馏水 | 300mL |

B 制法: 将碘和碘化钾先进行混合, 加入蒸馏水少许, 充分振摇, 待完全溶解后, 再加蒸馏水。

M. 3. 4. 3 脱色剂

乙醇(95%, 体积分数)。

M. 3. 4. 4 沙黄复染液

A 成分:

- | | |
|-----------------|-------|
| a 沙黄 | 0.25g |
| b 乙醇(95%, 体积分数) | 10mL |
| c 蒸馏水 | 90mL |

B 制法: 将沙黄溶解于乙醇中, 待完全溶解后加入蒸馏水。

M. 3. 4. 5 染色法

A 将培养 18h~24h 的培养物涂片。

B 将涂片在火焰上固定, 滴加结晶紫染色液, 染 1min, 水洗。

C 滴加革兰氏碘液, 作用 1min, 水洗。

D 滴加脱色剂, 摇动玻片, 直至无紫色脱落为止, 约 30s, 水洗。

E 滴加复染剂, 复染 1min, 水洗, 待干, 镜检。

M. 4 仪器

M. 4. 1 培养箱: 36℃±1℃。

M. 4. 2 冰箱: 0℃~4℃。

M. 4. 3 天平。

M. 4. 4 显微镜。

M. 4. 5 平皿: 直径为9cm。

M. 4. 6 试管。

M. 4. 7 分度吸管: 1mL, 10mL。

M. 4. 8 锥形瓶。

M. 4. 9 小倒管。

M. 4. 10 载玻片。

M. 5 检测步骤

M. 5. 1 乳糖发酵试验

M. 5. 1. 1 取10mL水样接种到10mL双料乳糖蛋白胨培养液中, 取1mL水样接种到10mL单斜乳糖蛋白胨培养液中, 另取1mL水样注入到9mL灭菌生理盐水中, 混匀后吸取1mL(即0.1mL水样)注入到10mL单斜乳糖蛋白胨培养液中, 每一稀释度接种5管。

对已处理过的出厂自来水，需经常检验或每天检查一次的，可直接接种5份10mL水样双料培养基，每份接种10mL水样。

M. 5. 1. 2 检测水源水时，如污染较严重，应加大稀释度，可接种1，0.1，0.01mL甚至0.1，0.01，0.001mL，每个稀释度接种5管，每个水样共接种15管。接种1mL以下水样时，必须作10倍递增稀释后，取1mL接种，每递增稀释一次，换用1支1mL灭菌刻度吸管。

M. 5. 1. 3 将接种管置 $36^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 培养箱内，培养 $24\text{h}\pm 2\text{h}$ ，如所有乳糖蛋白胨培养管都不产气产酸，则可报告为总大肠杆菌群阴性，如有产气产酸者，则按下列步骤进行。

M. 5. 2 分离培养

将产气产酸的发酵管分别转种在伊红美蓝琼脂平板上，于 $36^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 培养箱内培养18h~24h，观察菌落形态，挑取符合下列特征的菌落作革兰氏染色、镜检和证实试验。

深紫黑色、具有金属光泽的菌落；

紫黑色、不带或略带金属光泽的菌落；

淡紫黑色、中心较深的菌落。

M. 5. 3 证实试验

经上述染色镜检为革兰氏阴性无芽孢杆菌，同时接种乳糖蛋白胨培养液，置 $36^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 培养箱中培养 $24\text{h}\pm 2\text{h}$ ，有产酸产气者，即证实有总大肠杆菌存在。

M. 6 结果报告

根据证实为总大肠杆菌群阳性的管数，查MPN（most probable number，最可能数）检索表，报告每100mL水样中的总大肠杆菌最可能数（MPN）值。稀释样品查表后所得结果应乘稀释倍数。如所有乳糖发酵管均阴性时，可报告总大肠杆菌未检出。