



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.7—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标

Standard examination methods for drinking water—
Aggregate organic parameters

2006-12-29 发布

2007-07-01 实施



中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	I
1 耗氧量	1
2 生化需氧量	3
3 石油	7
4 总有机碳	12

前 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》分为以下部分：

- 总则；
- 水样的采集和保存；
- 水质分析质量控制；
- 感官性状和物理指标；
- 无机非金属指标；
- 金属指标；
- 有机物综合指标；
- 有机物指标；
- 农药指标；
- 消毒副产物指标；
- 消毒剂指标；
- 微生物指标；
- 放射性指标。

本标准代替 GB/T 5750—1985 附录 A 中的耗氧量。

本标准与 GB/T 5750—1985 相比主要变化如下：

- 依据 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》与 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》调整了结构；
- 依据国家标准的要求修改了量和计量单位；
- 当量浓度改成摩尔浓度(氧化还原部分仍保留当量浓度)；
- 质量浓度表示符号由 C 改成 ρ ，含量表示符号由 M 改成 m ；
- 增加了生活饮用水中生化需氧量(BOD_5)、石油、总有机碳 3 项指标的 7 个检验方法。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本标准参加起草单位：江苏省疾病预防控制中心、唐山市疾病预防控制中心、重庆市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、辽宁省疾病预防控制中心、广州市疾病预防控制中心、武汉市疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、苏州市疾病预防控制中心、南京市疾病预防控制中心、湖南省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：金银龙、鄂学礼、陈亚妍、张岚、陈昌杰、陈守建、邢大荣、王正虹、魏建荣、杨业、张宏陶、艾有年、庄丽、姜树秋、卢玉棋、周明乐、张昀、吴连茂、张秋萍、谷仕敏、冯家力、潘振球、张立辉。

本标准于 1985 年 8 月首次发布，本次为第一次修订。

生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标

1 耗氧量

1.1 酸性高锰酸钾滴定法

1.1.1 范围

本标准规定了用酸性高锰酸钾滴定法测定生活饮用水及其水源水中的耗氧量。

本法适用于氯化物质量浓度低于 300 mg/L(以 Cl^- 计)的生活饮用水及其水源水中耗氧量的测定。

本法最低检测质量浓度(取 100 mL 水样时)为 0.05 mg/L,最高可测定耗氧量为 5.0 mg/L(以 O_2 计)。

1.1.2 原理

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

1.1.3 仪器

1.1.3.1 电热恒温水浴锅(可调至 100℃)。

1.1.3.2 锥形瓶:100 mL。

1.1.3.3 滴定管。

1.1.4 试剂

1.1.4.1 硫酸溶液(1+3):将 1 体积硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)在水浴冷却下缓缓加到 3 体积纯水中,煮沸,滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

1.1.4.2 草酸钠标准储备溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)=0.1000 \text{ mol/L} \right]$:称取 6.701 g 草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$),溶于少量纯水中,并于 1 000 mL 容量瓶中用纯水定容。置暗处保存。

1.1.4.3 高锰酸钾溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.1000 \text{ mol/L} \right]$:称取 3.3 g 高锰酸钾(KMnO_4),溶于少量纯水中,并稀释至 1 000 mL。煮沸 15 min,静置 2 W。然后用玻璃砂芯漏斗过滤至棕色瓶中,置暗处保存并按下述方法标定浓度:

1.1.4.3.1 吸取 25.00 mL 草酸钠溶液(1.1.4.2)于 250 mL 锥形瓶中,加入 75 mL 新煮沸放冷的纯水及 2.5 mL 硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)。

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

高锰酸钾溶液的浓度计算见式(1):

$$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{0.1000 \times 25.00}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$ ——高锰酸钾溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V——高锰酸钾溶液的用量,单位为毫升(mL)。

1.1.4.3.3 校正高锰酸钾溶液的浓度 $\left[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \right]$ 为 0.1000 mol/L。

1.1.4.4 高锰酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0.010\ 00\ \text{mol/L} \right]$:将高锰酸钾溶液(1.1.4.3)准确稀释10倍。

1.1.4.5 草酸钠标准使用溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = 0.010\ 00\ \text{mol/L} \right]$:将草酸钠标准储备溶液(1.1.4.2)准确稀释10倍。

1.1.5 分析步骤

1.1.5.1 锥形瓶的预处理:向250 mL锥形瓶内加入1 mL硫酸溶液(1.1.4.1)及少量高锰酸钾标准溶液(1.1.4.4)。煮沸数分钟,取下锥形瓶用草酸钠标准使用溶液(1.1.4.5)滴定至微红色,将溶液弃去。

1.1.5.2 吸取100 mL充分混匀的水样(若水样中有机物含量较高,可取适量水样以纯水稀释至100 mL),置于上述处理过的锥形瓶中。加入5 mL硫酸溶液(1.1.4.1)。用滴定管加入10.00 mL高锰酸钾标准溶液(1.1.4.4)。

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

1.1.5.4 取下锥形瓶,趁热加入10.00 mL草酸钠标准使用溶液(1.1.4.5),充分振摇,使红色褪尽。

1.1.5.5 于白色背景上,自滴定管滴入高锰酸钾标准溶液(1.1.4.4),至溶液呈微红色即为终点,记录用量 V_1 (mL)。

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

1.1.5.6 向滴定至终点的水样中,趁热(70°C~80°C)加入10.00 mL草酸钠溶液(1.1.4.5)。立即用高锰酸钾标准溶液(1.1.4.4)滴定至微红色,记录用量 V_2 (mL)。如高锰酸钾标准溶液物质的量浓度为准确的0.010 00 mol/L,滴定时用量应为10.00 mL,否则可求一校正系数(K),计算见式(2):

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

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

1.1.6 计算

耗氧量浓度的计算见式(3):

$$\begin{aligned} \rho(\text{O}_2) &= \frac{[(10 + V_1) \times K - 10] \times c \times 8 \times 1\ 000}{100} \\ &= [(10 + V_1) \times K - 10] \times 0.8 \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

如水样用纯水稀释,则采用式(4)计算水样的耗氧量:

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{\{[(10 + V_1)K - 10] - [(10 + V_0)K - 10]R\} \times c \times 8 \times 1\ 000}{V_3} \dots\dots(4)$$

式中:

R——稀释水样时,纯水在100 mL体积内所占的比例值[例如:25 mL水样用纯水稀释至100 mL,

则 $R = \frac{100 - 25}{100} = 0.75$];

ρ ——耗氧量的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c ——高锰酸钾标准溶液的浓度 $\left[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 0.010\ 00\ \text{mol/L} \right]$;

8——与1.00 mL高锰酸钾标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = 1.000\ \text{mol/L} \right]$ 相当的以毫克(mg)表示氧的质量;

V_3 ——水样体积,单位为毫升(mL);

V_1, K, V_0 分别见步骤 1.1.5.5、1.1.5.6 和 1.1.5.7。

1.2 碱性高锰酸钾滴定法

1.2.1 范围

本标准规定了用碱性高锰酸钾滴定法测定生活饮用水及其水源水中的耗氧量。

本法适用于氯化物浓度高于 300 mg/L(以 Cl^- 计)的生活饮用水及其源水中耗氧量的测定。

本法最低检测质量浓度(取 100 mL 水样时)为 0.05 mg/L,最高可测定耗氧量为 5.0 mg/L(以 O_2 计)。

1.2.2 原理

高锰酸钾在碱性溶液中将还原性物质氧化,酸化后过量高锰酸钾用草酸钠溶液滴定。

1.2.3 仪器

见 1.1.3。

1.2.4 试剂

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

1.2.4.2 其他试剂见 1.1.4.1、1.1.4.4 和 1.1.4.5。

1.2.5 分析步骤

1.2.5.1 吸取 100 mL 水样于 250 mL 处理过的锥形瓶内(处理方法见 1.1.5.1),加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液(1.2.4.1)及 10.00 mL 高锰酸钾标准溶液(1.1.4.4)。

1.2.5.2 于沸水浴中准确加热 30 min。

1.2.5.3 取下锥形瓶,趁热加入 5 mL 硫酸溶液(1.1.4.1)及 10.00 mL 草酸钠标准使用溶液(1.1.4.5),振摇均匀至红色褪尽。

1.2.5.4 自滴定管滴加高锰酸钾标准溶液(1.1.4.4)。至淡红色,即为终点,记录用量 V_1 (mL)。

1.2.5.5 按 1.1.5.6 计算高锰酸钾标准溶液的校正系数。

1.2.5.6 如水样须纯水稀释后测定,按 1.1.5.7 计算 100 mL 纯水的耗氧量,记录高锰酸钾标准溶液消耗量 V_0 (mL)。

1.2.6 计算

见 1.1.6。

2 生化需氧量

2.1 容量法

2.1.1 范围

本标准规定了用碘量法测定饮用水源水中的生化需氧量。

本法适用于饮用水源水中生化需氧量的测定。

水样呈酸性或含苛性碱,余氯、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物及某些有毒物质对测定有干扰,应分别处理后测定。

2.1.2 原理

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

取原水或经过稀释的水样,使其中含足够的溶解氧,将该样品同时分为两份,一份测定当日溶解氧的质量浓度,另一份放入 20℃ 培养箱内培养五日后再次测其溶解氧的质量浓度,两者之差即为五日生化需氧量(BOD_5)。

2.1.3 试剂

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

2.1.3.2 氯化铁溶液(0.25 g/L):称取 0.25g 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

2.1.3.3 硫酸镁溶液(22.5 g/L):称取 22.5 g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

2.1.3.4 磷酸盐缓冲溶液(pH7.2):称取 8.5 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4), 21.75 g 磷酸氢二钾和(K_2HPO_4), 33.4 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)和 1.7 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

2.1.3.5 稀释水:在 20 L 玻璃瓶内装入一定量的蒸馏水(含铜量小于 0.01 mg/L)在 20℃条件下用水泵或无油空气压缩机连续通入经活性炭过滤的空气 8 h,予以曝气,静置 5 d~7 d,使溶解氧稳定,其溶解氧质量浓度应为 8 mg/L~9 mg/L。

临用时,每升水中加入无机盐溶液(2.1.3.1,2.1.3.2,2.1.3.3和2.1.3.4)各 1.0 mL,混匀。稀释水的 20℃五日生化需氧量应在 0.2 mg/L 以下。

2.1.3.6 接种稀释水

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

2.1.3.6.2 接种稀释水:于每升稀释水(2.1.3.5)中加入接种液(2.1.3.6.1)10 mL~100 mL。

2.1.3.7 葡萄糖-谷氨酸溶液:称取于 103℃烘烤 1 h 的葡萄糖和谷氨酸各 150 mg 于纯水中,稀释至 1 000 mL,临用时配制。

2.1.3.8 硫酸溶液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$]。

2.1.3.9 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$]。

2.1.3.10 氟化钾溶液(40 g/L)。

2.1.3.11 叠氮化钠溶液(2 g/L)。

2.1.3.12 硫酸($\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)。

2.1.3.13 硫酸锰溶液(480 g/L):称取 480 g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 400 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 380 g $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中,过滤后,稀释至 1 000 mL。

2.1.3.14 碱性碘化钾溶液:称取 500 g 氢氧化钠,溶于 300 mL~400 mL 纯水中,取称 150 g 碘化钾(或碘化钠)溶于 250 mL 纯水中。将以上两液合并,加纯水至 1 000 mL,静置 24 h 使碳酸钠沉出,倾出上清液备用。

2.1.3.15 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.025 00 \text{ mol/L}$]:吸取 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液,用新煮沸放冷的纯水准确稀释为 0.025 00 mol/L。

2.1.3.16 淀粉溶液(5 g/L)。

2.1.4 仪器

2.1.4.1 恒温培养箱:20℃±1℃。

2.1.4.2 细口玻璃瓶:2 000 mL。

2.1.4.3 量筒:1 000 mL。

2.1.4.4 玻璃搅拌棒:玻璃棒底端套上一块比量筒口径略小于 1 mm 厚的硬橡胶圆块,棒的长度以可伸至量筒底部为宜。

2.1.4.5 培养瓶:250 mL。

2.1.5 水样的采集和储存

水样采集后应尽快分析,采样后 2 h 以内开始分析则不需冷藏,如不能及时分析,采样后即保存在 4℃或低于 4℃的冷藏箱内,应在采样后 6 h 内进行分析。

2.1.6 分析步骤

2.1.6.1 样品预处理

2.1.6.1.1 水样 pH 应为 6.5~7.5 之间,饮用水源水受到废水污染时,可用硫酸溶液(2.1.3.8)或氢氧化钠溶液(2.1.3.9)予以调整。

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

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

2.1.6.1.4 当水样中含有 0.1 mg/L 以上的亚硝酸盐时,可于每升稀释水中加入 2 mg 亚甲蓝或 3 mL 叠氮化钠溶液(2.1.3.11)处理。

2.1.6.1.5 当水样中含 1 mg/L 以下的亚铁盐时,可于每升水中加入 2 mL 氟化钾(2.1.3.10)溶液。

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

2.1.6.3 稀释培养法

2.1.6.3.1 确定水样稀释倍数:根据酸性高锰酸钾法测得耗氧量(mg/L),以 1~3 除之,商即为水样的需稀释的倍数。

2.1.6.3.2 稀释方法

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

B 稀释操作方法

a 将水样小心混匀(注意勿产生气泡),根据 2.1.6.3.1 确定的稀释比例,取出所需体积的水样,沿筒壁移入量筒中(2.1.4.3),然后细心地用虹吸管将配好的稀释水(2.1.3.5)或接种稀释水(2.1.3.6)加至刻度,用特制的搅拌棒(2.1.4.4)在水面以下缓缓上下搅动 4 次~5 次,立即将筒中稀释水样用虹吸法注入两个预先编号的培养瓶(2.1.4.5),注入时使水沿瓶口缓缓流下,以防产生气泡。水样满后,塞紧瓶塞,并于瓶口凹处注满稀释水,此为第一稀释度。

b 在 2.1.6.3.2.B.a 分析步骤中,量筒内尚剩有水样,根据第二个稀释度需要再用虹吸法向筒中注入稀释水(2.1.3.5)或接种稀释水(2.1.3.6)以下分析步骤重复 2.1.6.3.2.B.a 操作,即为第二稀释度,按同法可做第三个稀释度。

c 另取两个编号的溶解氧瓶,用虹吸法注入稀释水(2.1.3.5)或接种稀释水(2.1.3.6),塞紧后用稀释水封口作为空白。

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

(a) 溶解氧固定

立即将分度吸管插入培养瓶液面以下,加 1 mL 硫酸锰溶液(2.1.3.13),再按同方法加入 1 mL 碱性碘化钾溶液(2.1.3.14)。盖紧瓶塞(瓶内勿留气泡),将水样颠倒混匀一次,静置数分钟,使沉淀重新下降至瓶中部。

(b) 释出碘

用分度吸管沿瓶口加入 1 mL 硫酸(2.1.3.12)盖紧瓶塞,颠倒混匀,静置 5 min。

(c) 滴定

将上述溶液倒入 250 mL 碘量瓶中,并用纯水洗涤溶解氧瓶 2 次~3 次,用硫代硫酸钠标准溶液(2.1.3.15)滴定至溶液呈淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(2.1.3.16),继续至蓝色刚好褪去为止,记录用量(V_1)。

(d) 计算

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{V_1 \times c \times 8 \times 1\,000}{V - 3} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$\rho(\text{O}_2)$ ——水中溶解氧的质量浓度(以 O_2 计),单位为毫克每升(mg/L);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——硫代硫酸钠标准溶液用量,单位为毫升(mL);

8——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当以毫克(mg)表示的溶解氧的质量;

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

(e) 每天检查瓶口是否保持水封,经常添加封口水及控制培养箱温度。

(f) 培养 5 d 后取出培养瓶,倒尽封口水,立即测定培养后的溶解氧。

(g) 溶解氧测定方法同上。

2.1.6.4 标准溶液校核

将葡萄糖-谷氨酸(2.1.3.7)标准溶液,以 2% 稀释比测其 BOD_5 ,其结果应为 $200 \text{ mg/L} \pm 37 \text{ mg/L}$ 。如不在此范围内,说明实验有误,应找其原因。

2.1.7 计算

2.1.7.1 直接培养法

五日生化需氧量(BOD_5)的质量浓度计算见式(6):

$$\rho(\text{BOD}_5) = \rho_1 - \rho_2 \quad \dots\dots\dots(6)$$

2.1.7.2 稀释培养法

五日生化需氧量(BOD_5)的质量浓度计算见式(7):

$$\rho(\text{BOD}_5) = (\rho_1 - \rho_2) - (\rho_3 - \rho_4)f_1/f_2 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$\rho(\text{BOD}_5)$ ——水样的五日生化需氧量的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

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

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

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

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

f_1 ——稀释水(或接种水)在培养液中所占比例;

f_2 ——水样在稀释培养液中所占比例。

f_1 、 f_2 的计算见下式:

$$f_1 = \frac{\text{稀释水(mL)}}{\text{水样(mL)} + \text{稀释水(mL)}} \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$f_2 = \frac{\text{水样(mL)}}{\text{水样(mL)} + \text{稀释水(mL)}} \quad \dots\dots\dots(9)$$

2.1.7.3 结果确定

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

水样稀释后溶解氧降低率计算见式(10):

$$\rho_5 = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \times 100}{\rho_1} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

ρ_5 ——水样稀释后溶解氧降低率,%;

ρ_1, ρ_2 ——同 2.1.7.2。

2.1.8 精密度

有资料说明,在一系列实验室内的考察中,每系列包括 86 个~106 个实验室(接种同样多的河水和废水),对 300 mg/L 的混合原始标准,5 d BOD_5 平均值为 199.4 mg/L,标准偏差为 37.0 mg/L。

在 58 个实验室里 86 位分析工作者分析了天然水样,其中准确加入可生物降解的有机化合物。 BOD_5 平均值为 2.1 mg/L~175 mg/L,标准偏差分别为 $\pm 0.7 \text{ mg/L}$ 和 $\pm 26 \text{ mg/L}$ 。

3 石油

3.1 称量法

3.1.1 范围

本标准规定了用称量法测定生活饮用水及其水源水中的石油。

本法适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

水中含有环烷酸及磺化环烷酸盐类将干扰测定,可用硫酸酸化水样消除干扰。

3.1.2 原理

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

3.1.3 试剂

3.1.3.1 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)。

3.1.3.2 石油醚(沸程 $30^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$):经 70°C 水浴重蒸馏。

3.1.3.3 无水硫酸钠:于 250°C 干燥 $1\text{ h}\sim 2\text{ h}$ 。

3.1.3.4 氯化钠饱和溶液。

3.1.4 仪器

3.1.4.1 分液漏斗:1 000 mL。

3.1.4.2 恒温箱。

3.1.4.3 水浴锅。

3.1.5 分析步骤

3.1.5.1 将样品瓶中的水样全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中,记录瓶上标示的水样体积。加入 5 mL 硫酸(3.1.3.1),摇匀,放置 15 min。如采样瓶壁上有沾着的石油,应先用石油醚洗涤水样瓶,将石油醚并入分液漏斗中。

3.1.5.2 每次用 20 mL 石油醚(3.1.3.2),充分振摇萃取 5 min,连续萃取 2 次~3 次,弃去水样,合并石油醚萃取液于原分液漏斗中。每次用 20 mL 氯化钠饱和溶液(3.1.3.4)洗涤石油醚萃取液 2 次~3 次。

3.1.5.3 将石油醚萃取液移入 150 mL 锥形瓶中,加入 5 g~10 g 无水硫酸钠(3.1.3.3)脱水,放置过夜。用预先经石油醚洗涤的滤纸过滤,收集滤液于经 70°C 干燥至恒量的烧杯中,用少量石油醚(3.1.3.2)依次洗涤锥形瓶、无水硫酸钠和滤纸,合并洗液于滤液中。

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

注:只需一次称量,不必称至恒重。

3.1.6 计算

水样中石油的质量浓度计算见式(11):

$$\rho(B) = \frac{(m_1 - m_0) \times 1\,000 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

$\rho(B)$ ——水样中石油的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_0 ——烧杯质量,单位为克(g);

m_1 ——烧杯和萃取物质量,单位为克(g);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

3.2 紫外分光光度法

3.2.1 范围

本标准规定了用紫外分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的石油。

本法适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

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

3.2.2 原理

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

3.2.3 试剂

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

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

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

3.2.3.3 氯化钠。

3.2.3.4 硫酸溶液(1+1)。

3.2.3.5 石油标准储备溶液[ρ(石油)=1.00 mg/mL]:称取石油标准 0.100 0 g,置于 100 mL 容量瓶中,加石油醚(3.2.3.2)溶解,并稀释至刻度。

3.2.3.6 石油标准使用溶液[ρ(石油)=10.00 μg/mL]:将石油标准储备溶液用石油醚(3.2.3.2)稀释而成。

3.2.4 仪器

3.2.4.1 紫外分光光度计,1 cm 石英比色皿。

3.2.4.2 分液漏斗:1 000 mL。

3.2.4.3 具塞比色管:10 mL。

3.2.5 分析步骤

3.2.5.1 将水样(500 mL~1 000 mL)全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中,于每升水样加入 5 mL 硫酸溶液(3.2.3.4),20 g 氯化钠(3.2.3.3),摇匀使溶解。用 15 mL 石油醚(3.2.3.2)洗涤采样瓶,将洗涤液倒入分液漏斗中,充分振摇 3min(注意放气),静置分层,将水样放入原采样瓶中,收集石油醚萃取液于 25 mL 容量瓶中。另取 10 mL 石油醚按上述步骤再萃取一次,合并萃取液于 25 mL 容量瓶中,加石油醚(3.2.3.2)至刻度,摇匀。用无水硫酸钠(3.2.3.1)脱水。

3.2.5.2 于 8 支 10 mL 具塞比色管中,分别加入石油标准溶液(3.2.3.6)0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.0 mL,用石油醚(3.2.3.2)稀释至刻度,配成含石油为 0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.0 mg/L 的标准系列。于 256 nm 波长,1 cm 石英比色皿,以石油醚(3.2.3.2)为参比,测量样品管和标准系列的吸光度。

注:每次测量,包括标准液配制,萃取样品和参比溶剂均应使用同批石油醚。

3.2.5.3 绘制标准曲线,从曲线上查出水样的石油质量浓度。

3.2.6 计算

水样中石油的质量浓度计算见式(12):

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(12')$$

式中:

ρ(B)——水样中石油的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查得的石油的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——萃取液定容体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

3.2.7 精密度和准确度

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

3.3 荧光光度法

3.3.1 范围

本标准规定了用荧光光度法测定生活饮用水及其水源水中的石油。

本法适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

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

3.3.2 原理

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

3.3.3 试剂

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

3.3.3.2 磷酸盐缓冲溶液(pH7.4):称取7.15 g无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)及45.08 g磷酸氢二钾($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于纯水中并稀释至500 mL。

3.3.3.3 硫酸溶液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$]。

3.3.3.4 硫酸喹啉标准储备溶液(100 mg/L):称取50.0 mg硫酸喹啉[$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$] $\cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]溶于硫酸溶液(3.3.3.3)中,并稀释至500 mL。

3.3.3.5 硫酸喹啉标准使用溶液(0.40 mg/L):取0.20 mL硫酸喹啉标准储备溶液(3.3.3.4)于50 mL容量瓶内,加硫酸溶液(3.3.3.3)至刻度。

3.3.3.6 石油标准溶液[$\rho(\text{石油})=10.00 \mu\text{g/mL}$]:称取石油标准0.010 0 g,置于100 mL容量瓶中用二氯甲烷(3.3.3.1)溶解,并稀释到刻度。吸取10.0 mL于另一个100 mL容量瓶中,加二氯甲烷稀释至刻度。

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

3.3.4 仪器

3.3.4.1 荧光光度计,365 nm滤色片及绿色滤色片。

3.3.4.2 石英比色管:10 mL。

3.3.4.3 分液漏斗:250 mL。

3.3.4.4 具塞比色管:25 mL。

3.3.5 分析步骤

3.3.5.1 取200 mL水样(若石油含量大于0.1 mg时,可取适量水样,加纯水稀释至200 mL)置于250 mL分液漏斗中。对非中性水样可用稀磷酸或氢氧化钠调节水样pH为中性。加4 mL磷酸盐缓冲溶液(3.3.3.2),15 mL二氯甲烷,猛烈振摇2 min,静置分层,用脱脂棉拭去漏斗颈内积水,收集二氯甲烷萃取液于石英比色管中。

3.3.5.2 取石油标准溶液(3.3.3.6)0、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00及10.0 mL于25 mL比色管中,加二氯甲烷至15.0 mL。

3.3.5.3 荧光光度计的校正:取硫酸喹啉标准使用溶液(3.3.3.5)调节仪器荧光强度为95%。

注：若不具荧光光度计，也可在紫外线灯下目视比较荧光强度。

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

3.3.5.5 绘制标准曲线，从曲线上查出石油的质量。

注：计算结果应减去二氯甲烷空白的荧光强度值。

3.3.6 计算

水样中石油的质量浓度计算见式(13)：

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(13)$$

式中：

$\rho(B)$ ——水样中石油的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——从标准曲线查得石油的质量，单位为微克(μg)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

3.4 荧光分光光度法

3.4.1 范围

本标准规定了用荧光分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的石油。

本法适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

本法最低检出质量为 0.002 5 mg。若取 250 mL 水样测定，则最低检测的质量浓度为 0.01 mg/L。

3.4.2 原理

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

3.4.3 试剂

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

3.4.3.2 氯化钠。

3.4.3.3 硫酸溶液(1+3)。

3.4.3.4 石油标准溶液[$\rho(\text{石油})=10 \mu\text{g/L}$]：称取石油标准 10.0 mg 置于 100 mL 容量瓶中，用石油醚(3.4.3.1)溶解，并稀释至刻度，吸取此溶液 10.0 mL 于另一个 100 mL 容量瓶中，加石油醚至刻度。

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

3.4.4 仪器

3.4.4.1 荧光分光光度计。

3.4.4.2 分液漏：1 000 mL。

3.4.4.3 具塞比色管：10 mL。

3.4.5 分析步骤

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

3.4.5.2 于三支 10 mL 具塞比色管中分别加入石油标准溶液(3.4.3.4)1.00、5.00 和 10.00 mL，并用石油醚稀释至 10.00 mL，配成含石油为 0.01、0.05、0.10 mg/10 mL 的标准系列。

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

3.4.5.4 将水样(500 mL~1 000 mL)全部倾入 1 000 mL 分液漏斗中，加入硫酸溶液(3.4.3.3)酸化水样，加入 5 g 氯化钠，以每次 5 mL 石油醚(3.4.3.1)萃取 3 次，每次振摇 2 min，合并萃取液于 100 mL 具塞比色管中，用石油醚稀释至刻度。

3.4.5.5 绘制标准曲线,从曲线上查出石油的质量。

3.4.6 计算

水样中石油的质量浓度计算见式(14):

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

$\rho(B)$ ——水样中石油的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线查得石油的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

3.5 非分散红外光度法

3.5.1 范围

本标准规定了用非分散红外光度法测定生活饮用水及其水源水中的石油。

本法适用于生活饮用水及其水源水中石油的测定。

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

3.5.2 原理

水样中石油经四氯化碳萃取后,在 3 500 nm 波长下测量吸收值定量。

3.5.3 试剂

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

3.5.3.2 盐酸溶液(1+3)。

3.5.3.3 氯化钠。

3.5.3.4 无水硫酸钠。

3.5.3.5 石油标准储备溶液[$\rho(\text{石油})=1.00 \text{ mg/mL}$]:称取 0.100 g 机油(50 号)置于 100 mL 容量瓶中,用四氯化碳溶解,并加四氯化碳至刻度。

3.5.3.6 石油标准使用溶液[$\rho(\text{石油})=100 \mu\text{g/mL}$]:吸取 10.0 mL 石油标准储备溶液(3.5.3.5)于 100 mL 容量瓶中,加四氯化碳(3.5.3.1)至刻度。

3.5.4 仪器

3.5.4.1 非分散红外测油仪。

3.5.4.2 分液漏斗:500 mL 和 1 000 mL。

3.5.4.3 具塞比色管:25 mL。

3.5.5 步骤

3.5.5.1 将水样瓶(500 mL~1 000 mL)中水样全部倒入 1 000 mL 分液漏斗中,加入盐酸溶液(3.5.3.2)酸化,加 10 g 氯化钠,摇匀使溶解。用 25 mL 四氯化碳(3.5.3.1)分次洗涤采样瓶后倒入分液漏斗中,振摇 5 min,静置分层。收集萃取液于 25 mL 具塞比色管中,用四氯化碳稀释至刻度。用无水硫酸钠脱水后,注入测油仪测量吸收值。

3.5.5.2 取一组 25 mL 具塞比色管,分别加入 0、0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 mL 石油标准使用溶液(3.5.3.6)加四氯化碳到刻度,使每 25 mL 中含石油 0、50、100、150、200 和 250 μg 。注入测油仪测量吸收值。

3.5.5.3 绘制标准曲线,从曲线上查出水样中石油的质量。

3.5.6 计算

水样中石油的质量浓度计算见式(15):

$$\rho(B) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(15)$$

式中:

$\rho(B)$ ——水样中石油的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线查得石油的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

4 总有机碳

4.1 仪器分析法

4.1.1 范围

本标准规定了用仪器分析法测定生活饮用水及其水源水中总有机碳。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中总有机碳。

本法最低检测质量浓度为 0.5 mg/L。

4.1.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

4.1.2.1

总碳 total carbon, TC

水中存在的有机碳、无机碳和元素碳的碳总含量。

4.1.2.2

总无机碳 total inorganic carbon, TIC

水中存在的元素碳、总二氧化碳、一氧化碳、碳化物、氰酸盐、氰化物和硫氰酸盐的碳含量。

4.1.2.3

总有机碳 total organic carbon, TOC

水中存在的溶解性和悬浮性有机碳的碳含量。

4.1.2.4

溶解性有机碳 dissoluble organic carbon, DOC

水中存在的可以通过 0.45 μm 孔径滤膜有机物的碳含量。

除了有机碳,水样可能含二氧化碳(CO_2)和 CO_3^{2-} 。测定前,用不含二氧化碳(CO_2)及有机物的气体吹脱酸化的水样,以去除无机碳。或者测定总碳(TC)和总二氧化碳(CO_2),再以总碳减去总二氧化碳(CO_2),算出有机碳含量。此法,最适合于总二氧化碳(CO_2)小于总有机碳的水样。

易挥发的有机物,如苯、甲苯、环己烷和三氯甲烷可能在吹脱二氧化碳(CO_2)过程中逸出。因此,应分别测定这些化合物的总有机碳,或采用差值法计算。

当元素碳微粒(煤烟)、碳化物、氰化物、氰酸盐和硫氰盐存在时,可与有机碳同时测出。

4.1.3 原理

向水样中加入适当的氧化剂,或紫外催化(TiO_2)等,使水中有机碳转为二氧化碳。无机碳经酸化和吹脱被除去,或单独测定。生成的二氧化碳(CO_2)可直接测定,或还原为 CH_4 后再测定。二氧化碳(CO_2)的测定方法包括:非色散红外光谱法、滴定法(最好在非水溶液中)、热导池检测器(TCD)、电导滴定法、电量滴定法、二氧化碳(CO_2)敏感电极法和把二氧化碳(CO_2)还原为 CH_4 后火焰离子化检测器(Fm)。

4.1.4 试剂和材料

4.1.4.1 载气:氮气或氧气(>99.99%)。

4.1.4.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

4.1.4.2.1 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液[$\rho(\text{有机碳}, \text{C})=1\ 000\ \text{mg/L}$]:称取在不超过 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 2.125 4 g 溶于适量纯水中,移入 1 000 mL 容量瓶,稀释至刻度,摇匀。此溶液在冰箱内存放可稳定 2 个月。

4.1.4.2.2 邻苯二甲酸氢钾标准使用溶液[$\rho(\text{有机碳}, C) = 100 \text{ mg/L}$]:吸取 100 mL 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液(4.1.4.2.1)于 1 000 mL 容量瓶内,加纯水至刻度,摇匀,此溶液在冰箱内存放,可稳定约 1 周。

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

4.1.4.2.4 磷酸[$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$]。

4.1.4.2.5 纯水:实验用水的要求应符合表 1。

表 1 总有机碳测定稀释水的要求

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

4.1.5 仪器

有机碳测定仪。

4.1.6 样品

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

4.1.6.2 样品的测定:根据仪器制造厂家的说明书,把测定样的总有机碳含量调节到仪器的工作范围内,直接进行样品测定。分析前应去除水样中存在的二氧化碳(CO_2)。水样中易挥发性有机物的逸失应降至最低程度,应经常控制系统的泄漏。

4.1.7 分析步骤

4.1.7.1 仪器的调整:按照说明书将仪器调试至工作状态。

4.1.7.2 标准曲线绘制:吸取 1.00、2.00、5.00、10.00 和 25.00 mL 邻苯二甲酸氢钾标准储备溶液(4.1.4.2.1)分别移入 100 mL 容量瓶内,加纯水至刻度,摇匀。按仪器制造厂家说明书测定各标准溶液和空白样。以总有机碳的质量浓度(mg/L)对仪器的响应值绘制校准曲线。得到的斜率为校准系数 $f(\text{mg/L})$ 。

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

倘使出现更大的偏差,应检查其来源:

A 仪器装置中的故障(例如氧化系统或检测系统发生故障、泄漏差);

B 试剂浓度改变;

C 系统被污染、温度和气体调节方面的错误。

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

4.1.7.4 计算

水样中总有机碳的质量浓度计算见式(16):

$$\rho(\text{TOC}) = \frac{I \times f \times V}{V_0} \dots\dots\dots(16)$$

式中:

$\rho(\text{TOC})$ ——水样总有机碳的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

I ——仪器的响应值;

f ——校准系数,单位为毫克每升(mg/L);

V ——(稀释后)测定样的体积(100 mL);

V_0 ——(稀释前)原水样的体积,单位为毫升(mL)。

4.1.8 结果的表示

4.1.8.1 含量的表示:以毫克每升(mg/L)表示。

4.1.8.2 精密度和准确度:5个实验室重复测定低浓度 TOC(0.5 mg/L~2.0 mg/L),相对标准偏差为 0.8%~5.5%,平均为 3.6%,重复测定中浓度 TOC(5 mg/L~10 mg/L),相对标准偏差为 0.6%~1.9%,平均为 1.1%,重复测定高浓度 TOC(20 mg/L),相对标准偏差为 0.8%~5.5%,平均为 0.8%。用自来水做加标回收试验,浓度为 0.5 mg/L~10.0 mg/L 时,回收率为 92.0%~108%,平均为 102%。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
生活饮用水标准检验方法
有机物综合指标
GB/T 5750.7-2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

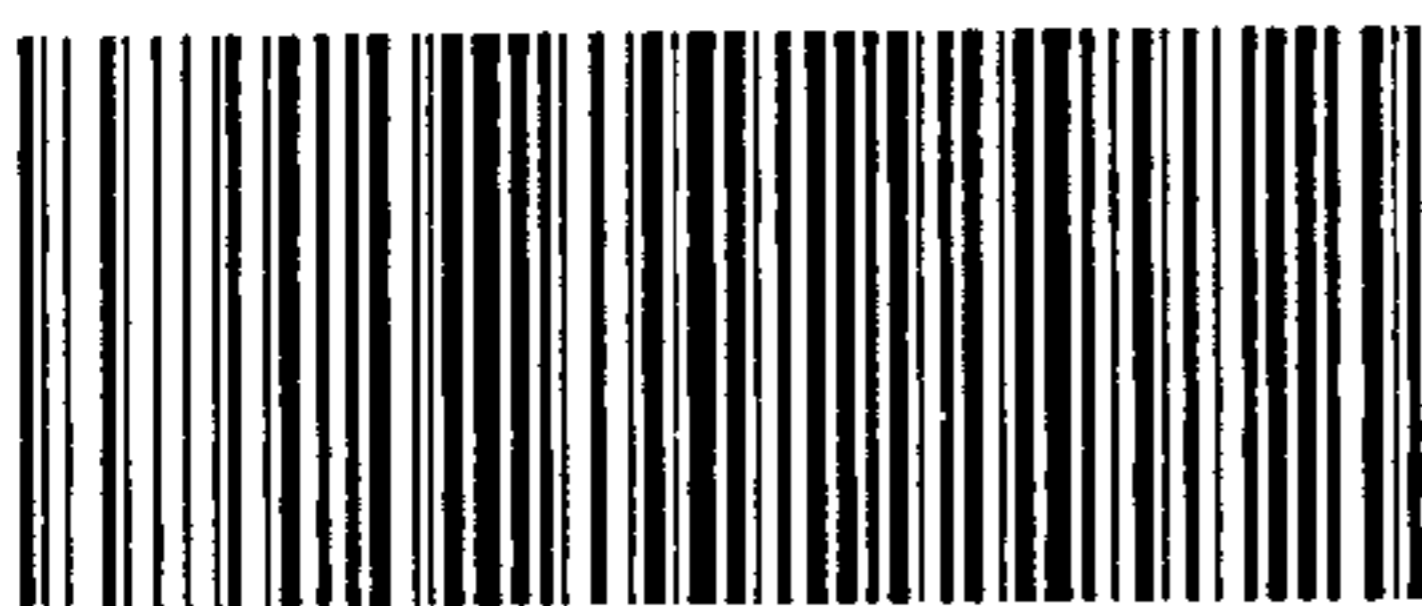
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 30 千字
2007年5月第一版 2007年5月第一次印刷

*

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 5750.7-2006