

《水质 色度的测定 稀释倍数法
(征求意见稿)》编制说明

《水质 色度的测定 稀释倍数法》

标准编制组

二〇一九年十月

项目名称：水质 色度的测定 稀释倍数法

项目统一编号：2014-45

项目承担单位：山东省青岛生态环境监测中心

编制组主要成员：宣肇菲 谭丕功 楚翠娟 林晓红 王昱瓊

房贤文 张婷婷 王晓彤 王帅

标准所技术管理负责人：雷晶

监测司项目负责人：李江

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 色度的定义及环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制修订的基本原则.....	7
4.2 标准的适用范围及主要技术内容.....	8
4.3 标准制定的技术路线.....	8
5 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂.....	9
5.4 仪器和设备.....	9
5.5 样品.....	9
5.6 分析步骤.....	13
5.7 结果计算.....	22
5.8 与《水质 色度的测定》（GB 11903-89）中“稀释倍数法”的差异说明.....	22
6 方法验证.....	23
7 与开题报告的差异说明.....	24
8 标准实施建议.....	24
9 参考文献.....	24

《水质 色度的测定 稀释倍数法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年4月国家环保部办公厅下达了《关于开展2014年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2014〕411号），《水质 色度的测定 稀释倍数法》（修订GB 11903-89）被列为2014年度国家环境保护标准制修订项目之一，项目统一编号2014-45，标准修订项目由原青岛市环境监测中心站（现更名为山东省青岛生态环境监测中心）承担完成。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查询国内外资料

接到任务后，青岛市环境监测中心站立即成立标准编制组，标准编制组查阅大量国内外相关文献，根据资料确定了初步工作方案，在相关试验和资料的基础上，编写了开题论证报告和标准草案。

1.2.2 标准开题论证会

2014年10月11日，由环保部科技标准司在北京组织召开了《水质 色度的测定 稀释倍数法》的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议是完善方法技术路线。

编制组根据专家的意见和建议，重新查阅了国内外发布的有关感官分析的相关标准和论文，对水质色度的分析方法进行进一步的实验研究。根据实验结果不断调整稀释方法和观测方法。

1.2.3 第一次标准研讨会

2016年6月16日，在北京召开了《水质 色度的测定 稀释倍数法》标准研讨会，专家组听取了标准主编单位关于标准开题报告的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，提出的修改意见和建议如下：

- ① 稀释方法确定采用自然倍数N稀释法；
- ② 选用至少六名人员对不同颜色、不同浓度的实际样品（颜料、屠宰、染料）进行方法精密度验证；
- ③ 在标准文本中给出对人员的要求，规定方法检出限。

根据专家意见，本标准选取9名经过培训的视力正常的人员，使用自然倍数N稀释法，对屠宰、染料、颜料、污水处理厂污水共四种类型的实际样品进行方法的精密度验证。

1.2.4 第二次标准研讨会

2018年1月25日，在北京召开了《水质 色度的测定 稀释倍数法》第二次标准研讨会，专家组听取了标准主编单位关于标准研讨稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，提出的修改意见和建议如下：

- ① 进一步确认方法的最小稀释倍数；
- ② 进一步确认人造光源与自然光源的测定结果差异；
- ③ 根据实验数据和国内外资料调研情况，确认样品保存时间；
- ④ 统计的平均值用中位数表示；

⑤ 建议确认“精密度和准确度”的表述方法。

根据专家意见，本标准选择红色和绿色染料，分别按照最小倍数为 0.5 倍进行稀释，根据实验结果确定最小稀释倍数为自然倍数；为了研究不同光源对测定结果的影响，分别在阴天、D 65 光源（北向阴暗房间开启模拟日光的 D 65 光源—荧光灯）、普通日光灯和自然光条件下，对红色和绿色染料进行测试，结果表明自然光和 D 65 光源测定结果一致，更有利于比色；根据国内外资料和四种类型实际样品在冷藏和常温保存两种条件下的实验数据，确认样品的保存条件为样品在 4℃ 冷藏、避光可保存 24 h，对于可生化性差的染料和颜料废水，样品保存 15 d；在样品测定结果的准确度和精密度表述中，使用中位值代替均值，精密度仍旧使用相对标准偏差表示。

1.2.5 编写征求意见稿和编制说明

2018 年 2 月~2018 年 8 月，标准编制组根据实验研究结果、实验室间方法验证结果，完成了《水质 色度的测定 稀释倍数法》的征求意见稿及编制说明的编写。

1.2.6 标准征求意见稿技术审查会

2018 年 9 月 19 日，在北京召开了《水质 色度的测定 稀释倍数法》标准征求意见稿技术审查会，审查委员会听取了标准主编单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- ① 标准文本中，删减和修改术语和定义；删去“光学纯水”；“颜色”均改为“色度”；
- ② 明确比色管内径一致和底部的平整均匀；明确光源使用荧光灯并规定瓦数；
- ③ 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 色度的定义及环境危害

在《水质 色度的测定》（GB 11903-89）中水的颜色定义为“改变透射可见光光谱组成的光学性质”，可区分为“表观颜色”和“真实颜色”。“表观颜色”是由溶解物质和不溶解性悬浮物产生的颜色，用未经过滤或离心分离的原始样品测定。“真实颜色”是指仅由溶解物质产生的颜色，用经 0.45 μm 滤膜过滤器过滤的样品测定。本标准为与《水质 色度的测定》（GB 11903-89）保持一致性，仍采用《水质 色度的测定》（GB 11903-89）中有关颜色的定义。

水质色度的定义与分析方法密切相关，《水质 色度的测定》（GB 11903-89）中色度的定义有两种，第一种是使用铂钴比色法，色度的标准单位为“度”，即在每升溶液中含有 2 mg 六水合氯化钴（II）和 1 mg 铂[以六氯铂酸的形式]时产生的颜色为 1 度；第二种是稀释倍数法，将样品用光学纯水稀释至用目视比较与光学纯水相比刚好看不见颜色时的稀释倍数作为表达颜色的强度，单位为倍。

色度是表征水质污染的一项重要指标。纯水为无色透明。清洁水在水浅层应为无色，深层为浅蓝绿色。天然水中由于存在泥土、浮游生物、铁、锰等，可使水体着色。印染、造纸、纺织、制药、食品等工业废水中常含有大量染料、生物色素等，是导致环境水体着色的主要来源。有色废水常给人以不愉快感，排入环境后又使天然水着色，影响水生生物的生长。因此，准确的进行色度表征，通过控制色度达到有效控制废水污染具有重要作用。

目前测定水的颜色主要有两种方法，即铂钴比色法和稀释倍数法。铂钴比色法一般用于地下

水和生活饮用水中色度的监测。稀释倍数法主要用于生活污水和工业废水的监测。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国目前除《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)和《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)规定使用铂钴比色法测定水的色度外,还有 22 个水污染物排放标准制定了色度的排放标准,这些水污染物排放标准中使用的测定方法均为稀释倍数法。各排放标准及其标准值见表 1。

表1 含有色度排放标准的国家环境保护标准一览表

单位: 倍

序号	标准名称	标准号	标准值		
			一级标准	二级标准	三级标准
1	生活饮用水卫生标准	GB 5749-2006	15 度		
2	地下水质量标准	GB/T 14848-2017	≤5 度 (I类、II类)、≤15 度 (III类)、≤25 度 (IV类)、>25 度 (V类)		
3	城镇污水处理厂污染物排放标准	GB 18918-2002	30	40	50
4	污水综合排放标准	GB 8978-1996	50	80, 180(染料行业)	
5	污水排入城镇下水道水质标准	GB/T 31962-2015	64	64	64
6	纺织染整工业水污染物排放标准	GB 4287-2012	30 (特别排放限值)、50 (新建直接排放)、70(直接排放), 80(间接排放)		
7	弹药装药水污染物排放标准	GB 14470.3-2011	30 (特别排放限值)、40 (新建直排)、50 (现有直接排放), 100(间接排放)		
8	兵器工业水污染物排放标准 火工药剂	GB 14470.2-2002	80、100、120、150、180		
9	兵器工业水污染物排放标准 火药炸药	GB 14470.1-2002	50、80、200		
10	发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准	GB 27631-2011	20 (特别排放限值)、40 (新建直排)、60 (现有直接排放), 80(现有间接排放)		
11	发酵类制药工业水污染物排放标准	GB 21903-2008	80 (现有排放限值)、60 (新建排放限值)、30 (特别排放限值)		
12	合成革和人造革工业水污染物排放标准	GB 21902-2008	50(排放限值)、30 (特别排放限值)		
13	化学合成类制药工业水污染物排放标准	GB 21904-2008	50(排放限值)、30 (特别排放限值)		
14	油墨工业水污染物排放标准	GB 25463-2010	80、50 (新建直排)、70 (新建直排)、80 (新建间排)、30 (特别排放限值)		
15	麻纺工业水污染物排放标准	GB 28938-2012	60 (直接排放), 50 (新建企业直接排放)、80(间接排放), 30 (特别排放限值)		
16	生物工程类制药工业水污染物排放标准	GB 21907-2008	50 (新建限值业直接排放)、80(现有排放限值)、30 (特别排放限值)		
17	提取类制药工业水污染物排放标准	GB 21905-2008	50 (新建企业直接排放)、80(间接排放), 30 (特别排放限值)		
18	医疗机构水污染物	GB 18466-2005	30		

序号	标准名称	标准号	标准值		
			一级标准	二级标准	三级标准
	排放标准				
19	杂环类农药工业水污染物排放标准	GB 21523-2008	30(新建企业排放限值)、50(现有排放限值), 20(特别排放限值)		
20	制浆造纸工业水污染物排放标准	GB 3544-2008	50(新建企业排放限值)、80(现有排放限值)		
21	制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	GB 30486-2013	20(特别排放直接排放限值)、30(特别排放间接排放限值)、50(新建企业直接排放)、100(间接排放)		
22	柠檬酸工业水污染物排放标准	GB 19430-2013	30(特别限值)、40(新建企业直接排放)、50(企业直接排放)、100(间接排放)		
23	酵母工业水污染物排放标准	GB 25462-2010	50(现有直排)、80(现有间排)、30(新建直排)、20(特别排放限值)		
24	皂素工业水污染物排放标准	GB 20425-2006	100(现有排放限值)、80(新建排放限值)		

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在的问题

我国现行的色度测定方法为《水质 色度的测定》(GB 11903-89), 该标准由于方法简单, 在我国环境监测部门和社会化监测机构中广泛使用, 在表 1 所列的 22 个国家标准中, 均将该标准列为唯一的色度监测方法。但在方法的实施过程中发现该标准主要存在以下四个方面的问题:

第一、标准中的稀释方法满足不了排放标准的要求。该标准要求试料的色度在 50 倍以上时, 应一次稀释到 50 倍以内, 试料的色度在 50 倍以下时, 按 2^n 稀释倍数进行稀释, 即在 50 倍之内只能出现 2、4、8、16、32 和 64 倍。但目前许多排放标准并不是以 2^n 的倍数划分排放标准, 比如《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 对于一级标准、二级标准和三级标准色度分别为 30、40、50, 《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904-2008) 对于色度的排放限值要求为 30(特别排放限值)、50(排放限值), 如果使用现行《水质 色度的测定》(GB 11903-89) 标准, 按 2^n 稀释倍数进行操作不可能有 30、40、50 倍之分。《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》(GB 27631-2011) 对于色度的特别排放限值为 20, 对于新建企业直接排放标准为 40, 现有企业直接排放标准为 60, 这些限值按照现有的稀释倍数法是无法测定的。

第二, 方法的可操作性差。方法要求对于色度超过 50 倍的废水, 一次性稀释到 50 倍之内, 如印染废水, 开始时如何确定一次能稀释到 50 倍之内是需要监测人员通过多次试验, 并且可能出现多种稀释的倍数。例如: 对于一种颜色较深的水样, 一次稀释到 40 倍, 然后按照 2、4、8、16 稀释了 4 次, 稀释倍数为 640 倍。对于一次稀释到 30 倍, 也稀释 4 次, 则最终倍数为 480 倍或 960 倍, 这两个数据是完全不同的, 但都遵循一次稀释到 50 倍之内, 在按 2^n 的倍数稀释的原则。

第三, 方法对样品的保存时间没有具体要求。现有标准要求采样量至少 1L, 采样后尽早测定。尽早是个模糊的定性概念, 没有具体的时间要求。

第四, 方法对监测人员和监测环境没有具体的要求。现行方法中要求人眼对稀释后样品与纯水进行比较判断, 该方法的优点是可以直观地表达人对水样颜色的感觉, 但颜色辨别属于感官分析的方法, 依赖于个人的视觉官能, 由于水样色调差异大, 不同颜色的色调对视神经刺激反应不同, 且每个人的色觉不同, 当判别终点颜色从有到无的过程中, 每个人对于同一样品的感官分析

结果可能会有所差异，而这种差异是否存在，以及感官差异会对测定结果造成什么样的影响，现行的方法并没有提及。另外，监测环境中的光线强度对感官分析结果有很大的影响，但标准中没有具体的要求。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，国外测定色度的标准方法主要有直接观察法和分光光度法。各标准方法的具体测定方法和测定原理见表 2。欧盟颁布的有关颜色测定的感官方法和应用范围见表 3。除此之外，苏联、英国、德国、印度和挪威也都颁布了色度测定的国家标准方法，主要使用的也是直接观察法和分光光度法，但所采用的波长不尽一致。目前国外尚未颁布有关稀释倍数法测定色度的标准方法。

表2 国外已颁布的有关色度测定的标准方法

国家	方法名称	测定方法	测定原理	适用范围
美国	色度的测定 ADMI 法 (EPA 110.1)	分光光度法	水样利用分光光度计在 590 nm、540 nm、438 nm 三个波长测定吸光值，利用标准溶液测定值绘图，并计算出样品的色度值，即 ADMI 值。	适用于有色水和废水中色度的测定，与铂钴比色法测定的略带黄色调的水有明显不同。
日本	水中真色色度检测方法—ADMI 法 (JIS 28722: 2000)	分光光度法	水样利用分光光度计在 590 nm、540 nm、438 nm 三个波长测定吸光值，利用标准溶液测定值绘图，并计算出样品的色度值，即 ADMI 值。	适用于有色水和废水中色度的测定，与铂钴比色法测定的略带黄色调的水有明显不同。
欧盟	水质 颜色的检验与测定 (ENISO 7887:2011)	直接观察法	对样品表征进行描述	
		分光光度法	水样利用分光光度计在 620 nm、525 nm、436 nm 三个波长测定吸光值，利用标准溶液测定值绘图，并计算出样品的色度值。	适用于饮用水和低色度的工业废水。
		分光光度法	在 410 nm 处测定标准及样品的吸光度，计算出样品的色度值。	适用于污染较轻的略带黄色调的水。
		铂钴比色法	配制颜色标准溶液，与被测样品进行目视比较，以测定样品颜色强度。	适用于污染较轻的略带黄色调的水。

表3 欧盟颁布的有关感官分析方法标准

国家	方法名称	应用范围
欧盟	感官分析方法 成对比较检验 (ENISO 5495: 2005)	提供成对样品进行比较并按照给定标准确定差异的一种差别检验。确定在某一指定特性中（如甜味）是否存在可感知的差异，或者不可感知的差异。
	感官分析方法 三点检验 (ENISO 4120: 2004)	同时提供三个已编码的样品，其中两个是相同的，要求评价员挑出不同的单个样品的一种差别检验。可用于差异性未知时。
	感官分析方法 二-三点检验 (ENISO 10399: 2004)	首先提供参比样，接着提供两个样品，其中一个与参比样相同，要求评价员识别出此样品的一种差别检验。用于确定一个给定样品与参比样之间是否存在感官差异或相似性。
	感官分析方法 排序法	将系列样品按某一制订特性强度或程度次序进行排列的一种分类

国家	方法名称	应用范围
	(ENISO 8587: 2006)	方法。该方法不评价样品间差异的大小。排序可用于快速表征具有复杂特性的(如:特性和风味)少量样品或仅用外观特性评价的大量样品。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前测定色度的方法分为分光光度和目视比色两类,其中分光光度法具有精确、重现性好的特点。分光光度法通过实验得到的结果是以主波长、色调、透明度、纯度表示,无法满足我国现有排放标准的要求;目视比色法分为两类,一是铂钴比色法,适用于较清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水的测定,我国目前制订的环境质量标准中对于色度的限值要求,使用的方法是铂钴比色法;第二种为稀释倍数法,适用于工业废水和生活污水的测定,我国目前的水污染物排放标准规定使用的色度测定方法全部为稀释倍数法。

我国学者在色度的测定方面做了大量的工作,并借鉴了很多国外的综述性文章和论述,国内主要研究方法及内容见表4。

表4 国内主要研究方法及内容

序号/[参考文献编号]	名称	主要研究内容
1/[13]	工业废水色度测定方法初探	对稀释倍数法进行了比较试验,并对稀释方法进行了修正,文章认为使用加有尽量少量待测水样的蒸馏水作为比色标准和稀释水,可以消除原有各种方法存在的水样和作为比色标准的蒸馏水不同“本底”带来的测定误差
2/[14]	工业废水色度的测定方法研究	笔者引入 ADMI 波长法,分析了稀释倍数法与 ADMI 波长法的相关性,研究表明,稀释倍数法与 ADMI 波长法的相关性不受颜色变化的影响,但其换算关系与颜色种类有关,这主要是人眼对不同颜色的敏感度差异造成的。
3/[15]	基于光谱及色差计算测定水质的色度	采用光谱学与色度学计算方法,研究色差与稀释倍数法的相关性,建立了相关性方程。通过采集水样可见区吸收光谱数据,经色差计算即可获得水样倍数。
4/[16]	稀释倍数法的误差分析和色度检测仪的开发	结合分光光度法,将吸光值 A_0 在 0.005-0.008 之间时所对应的稀释倍数做为稀释终点。
5/[17]	分光光度法测定染色废水的色度	对分光光度法测定染色废水进行了研究,研究了不同 pH 对色度测定的影响,最后确定在 pH = 7.6 时,测定色度具有可比性。
6/[18]	水中色度测定的研究	针对目视比色法的不足之处,利用分光光度法进行了改进,提出先用分光光度计扫描水样的最大吸收波长,在 λ_{max} 最大处,以吸光值 A 与稀释倍数的倒数 $1/n$ 做回归曲线,当吸光度 $A = 0.010$ 时,由回归曲线得出稀释倍数。
7/[19]	污水色度的测定	以 380 nm 作为测定波长,利用分光光度法代替目视比色法对色度进行了测定,并对试液的温度、浊度及酸度的影响作了试验。该方法主要用于色度较低的样品的测定,对于色度较高的水样,无法测定。
8/[20]	基于光纤传感器的水质色度自动检测方法研究	采用分光光度法,将色调按主波长分为 6 个色调区间,并分别建立不同色调与稀释倍数的数值关系。通过测量水样可见范围

序号/[参考文献编号]	名称	主要研究内容
		内的吸光度, 计算其主波长以确定色调, 再计算色差值, 根据相应色调的拟合关系来确定被测水样的稀释倍数。
9/[21]	印染废水回用色度测定方法探讨	认为水的色度指的是真色, 即去除悬浮物质后的颜色。介绍了色度测定的三种方法, 并结合实际对稀释倍数法的测定过程进行了探讨。
10/[22]	污水色度稀释倍数测定法的改进	提出稀释倍数法测定色度存在的不合理因素, 并建议报结果时增加对颜色的描述。认为目视比色法在操作中比稀释倍数法更简便直观。
11/[23]	分光光度法测定水体色度的新方法	将水样与铬钴标准溶液配制的标准色列进行比色, 在 350 - 600 nm 波长范围内以吸收光谱的峰面积定量测定水体色度。该方法适用于较清洁的, 略带黄色色调的天然水、饮用水及部分废水的测定, 该方法对于颜色较深的工业废水无法测定。
12/[24]	分光光度法测定制药废水色度	通过波谱扫描, 确定工作波长为 254 nm, 制作色度与吸光度工作曲线, 并进行了准确度验证。
13/[25]	纸浆造纸工业废水色度的检测方法及其应用研究	认为稀释倍数法结合分光光度法确定稀释终点, 效果会更好。
14/[26]	背景及色彩培训对比色效果的影响	认为比色前应做好相应的培训和色彩感知训练, 尽可能用自然光源以减少误差。并建议在比色前凝视蓝色背景, 以消除视觉疲劳从而提高比色正确率。
15/[27]	颜色视觉辨别特性及色差评价研究	利用心理物理学视觉实验方法, 分析人眼的颜色视觉辨别特性, 并对色差公式的明度彩度和色调权重函数分别进行优化以改善其色差预测性能
16/[28]	不同颜色背景下人眼视觉辨色特性的研究	利用心理物理学方法, 分析了不同颜色背景对人眼视觉辨色特性的影响。

上述研究中, 《工业废水色度测定方法初探》在实验基础上, 提出稀释倍数法的修正方案, 稀释水的配制虽操作简便, 但并不容易掌握。其余研究, 主要集中在为减少不同人员对色度的判断误差。使用分光光度法代替目视比色法虽能较小误差, 但是由于不同颜色的样品, 其工作波长、工作曲线不可能完全一样, 因此需要对不同颜色的水样分别进行稀释倍数与吸光值的工作曲线, 增加了其操作的复杂性。

在感官分析方面, 我国学者也做了大量的研究, 但主要应用于味觉、嗅觉以及视觉辨别方面的研究, 目前尚未有关于色度测定的感官分析研究。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 方法测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

由于现有的测定方法满足不了现有排放标准的要求, 因此, 修订后的稀释倍数法应满足现有排放标准的要求。

(2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。

由于原方法对影响色度测定的人员和测定环境没有具体的要求, 而这些要求均严重影响测定

的结果，因此，标准修订后应细化人员和环境的要求，提高方法的准确性。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

稀释倍数法测定色度是一个简单直观的测定方法，因此，标准修订后，在确保方法的科学性和适用性外，还应保持原方法简单实用的特点。

4.2 标准的适用范围及主要技术内容

根据目前污染物排放标准的要求以及本标准的特点，本标准主要适用于生活污水和工业废水中色度的测定。本标准主要的技术内容有：确定稀释的方法，明确对监测人员的要求、水样保存时间的要求、测定时环境条件的要求以及质量控制的相关要求。

4.3 标准制定的技术路线

水质色度的测定属于感官分析，尽管感官分析结果受不同人员感官能力的差异影响较大，分析结果的精密度和准确度达不到化学分析和仪器分析的程度，但是由于水质色度千变万化，稀释倍数法的测定结果最简单、也最直观，是任何仪器和化学方法替代不了的方法，同时，稀释倍数法的测定结果也与现有 22 个含有色度指标排放标准的表达相一致。

《水质 色度的测定 稀释倍数法》标准制订的技术路线图，见图 1。

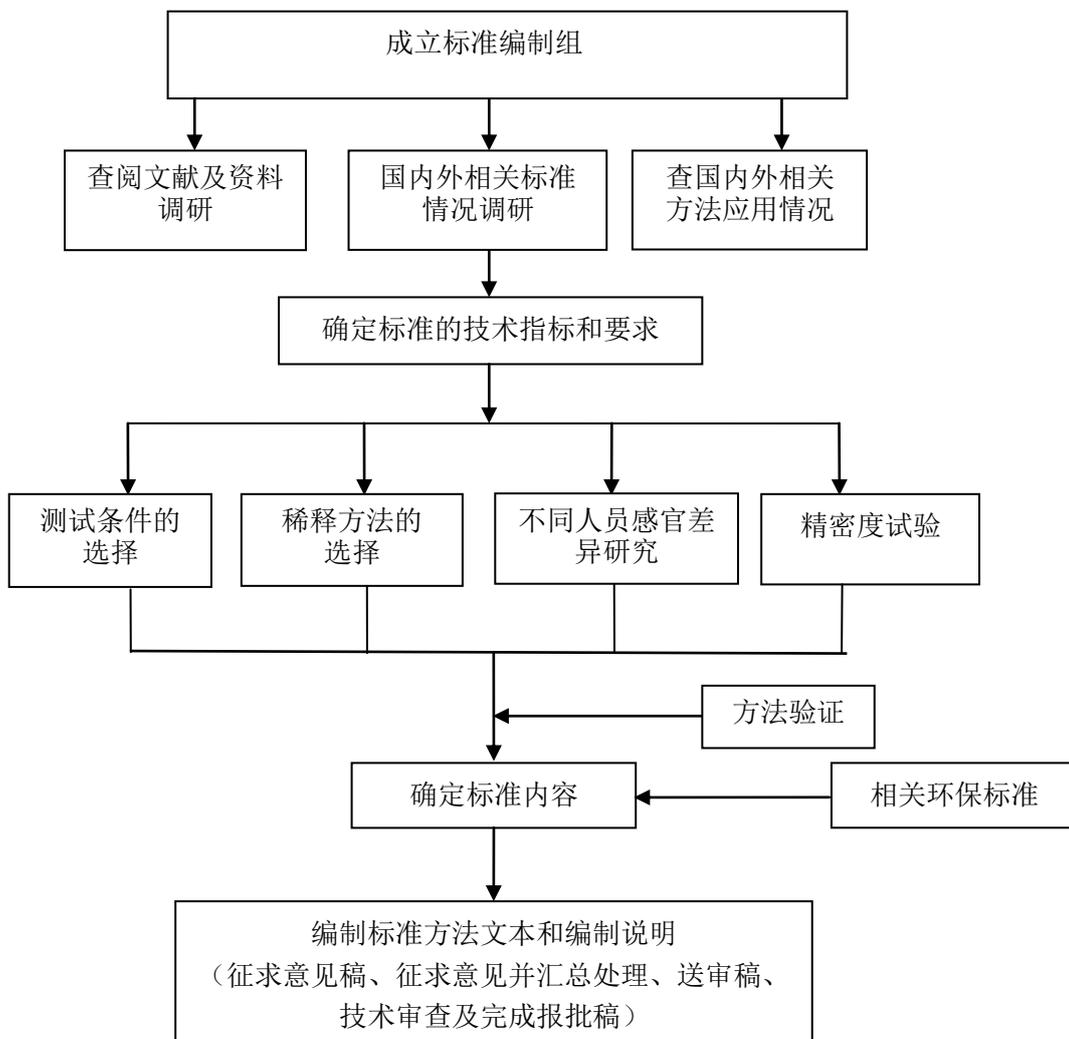


图 1 制定水质色度监测方法的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准制订后，达到稀释的方法满足现有排放标准的要求，明确质量保证和质量控制方法，确定样品保存条件，使方法简单、明了，具有可操作性。

5.2 方法原理

将样品用水稀释至与水相比无法区别时的稀释倍数作为表达颜色的强度，单位为倍。

5.3 试剂

水：蒸馏水或去离子水。

《水质 色度的测定》（GB 11903-89）使用光学纯水：将 0.22 μm 滤膜在 100 ml 蒸馏水或去离子水中浸泡 1 h，用它过滤蒸馏水或去离子水，弃去最初过滤的 250 ml，其余过滤后的水称为光学纯水，作为色度测定的稀释水。

ENISO 7887: 2011 (E) 使用光学纯水：将 0.2 μm 滤膜在蒸馏水或去离子水中浸泡 1 h，用它过滤 1 L I 级水（25 $^{\circ}\text{C}$ 时电导率不大于 0.01 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ；254 nm 处，使用 1 cm 比色皿时的最大吸光度小于 0.001；可溶性硅含量不大于 0.01 mg/L），弃去最初的 50 ml，其余过滤后的水称为光学纯水。

由于目前实验室常用的实验用水均为蒸馏水和去离子水，因此本标准删去“光学纯水”，分析时使用蒸馏水或去离子水作为实验用水。

5.4 仪器和设备

5.4.1 具塞比色管：50 ml，内径一致，无色透明、底部均匀无阴影。

5.4.2 光源：荧光灯。两排冷白色（CW）荧光灯，灯管下无任何遮挡，每排长度至少 2 米，并排放置。荧光悬挂于实验台面上方 1.5 米处。

5.4.3 容量瓶：100 ml。

5.4.4 量筒：250 ml。

5.4.5 pH 计：精度 ± 0.1 pH 单位或更高精度。

5.4.6 采样瓶：250 ml 棕色玻璃瓶。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品制备方法

水的颜色分为水的“表观颜色”和水的“真实颜色”。水的“表观颜色”是指由溶解物质和不溶解悬浮物产生的颜色，用未经过滤或离心分离的原始样品测定的颜色；水的“真实颜色”是指去除浊度后水的颜色，它仅由溶解性物质产生的颜色，用经 0.45 μm 滤膜过滤后测定的水的颜色。《水质 色度的测定》（GB 11903-89），该方法规定色度的测定使用的是经 15 min 澄清后样品。也就是稀释倍数法测定的色度属于表观颜色。因此本标准仍采用经 15 min 澄清后样品作为测试的样品。

pH 值对颜色有较大影响，在测定时应同时测定 pH 值。这样通过溶液的 pH 值的定量描述和颜色的定性描述，可以便于溯源测定过程。

5.5.2 样品保存方法

在进行色度测定时，国外的标准对样品的保存时间有不同的要求。美国 EPA 110.1 要求采样后尽快分析，若不能立即分析则需要 4 °C 以下保存。ENISO 7887: 2011 方法要求采样后尽快分析，若不能立即分析，可于 4 °C ±2 °C 暗处保存 5 天。JIS 28722:2000 方法要求采集 100 ml 的水样，采样后尽早测定，若无法即时分析，水样应于 4 °C 暗处保存，保存期 48 h。

国内有关色度样品保存方面的要求也不尽相同。《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）要求如不能现场测定，保存期为 12 h。《生活饮用水卫生检验方法》（GB/T 5750.2-2006）要求冷藏，保存 12 h。《水和废水监测分析方法》（第四版）要求采样量 250 ml，保存期 12 h。《水质 色度的测定》（GB 11903-89）要求采样量至少 1 L，采样后尽早测定，没有具体的保存时间。

为研究不同样品保存方法对色度的影响，编制组使用四种类型的实际样品（1#青岛某生鸡屠宰车间排放废水、2#青岛某印染企业污水处理设施入口、3#青岛某油墨制造企业污水处理设施入口、4#青岛李村河污水处理厂入口）在常温保存和冷藏保存两种方式下，对样品进行保存条件的试验。

尽管水的颜色种类多种多样，但对特定的有色水样，一般在可见光范围内只对应一个最大吸收波长 λ_{\max} 。因此，本标准为避免人眼的视觉误差，使用分光光度法通过测定 λ_{\max} 处的吸光值变化来判定样品颜色的变化。实验过程中先对经 0.45 μm 滤膜过滤后的水质样品进行可见光谱扫描，确定最大吸收波长 λ_{\max} 和所对应的最大吸光值 A_{\max} 。在不同的保存时间内对样品进行测试，当最大吸收波长 λ_{\max} 和最大吸光值 A_{\max} 发生明显的变化时，可认定为样品的颜色发生变化，即超过了样品保存期限。样品在不同保存条件和不同保存时间的测试结果见表 5~表 8。

表5 保存条件试验——1#样品（青岛某生鸡屠宰车间排放废水）

保存时间	常温保存		冷藏保存	
	λ_{\max}	A_{\max}	λ_{\max}	A_{\max}
0 h	417.3	0.194	417.3	0.194
1 h	416.7	0.185	417.3	0.196
2 h	414.3	0.181	417.3	0.195
3 h	412.1	0.188	416.7	0.196
4 h	411.6	0.190	416.6	0.199
5 h	412.2	0.191	416.7	0.196
6 h	410.2	0.197	416.7	0.196
7 h	409.0	0.208	416.3	0.198
8 h	407.8	0.223	416.4	0.197
12 h	409.1	0.256	414.9	0.195
18 h	414.9	0.395	413.6	0.196
24 h	415.4	0.493	411.6	0.194
26 h	416.3	0.603	411.7	0.204
42 h	413.5	0.715	409.7	0.200
48 h	416.1	0.953	410.3	0.205
72 h	样品变质，无法比色		412.2	0.324

由表 5 可知，对于屠宰类废水，水中含有大量动物的血浆。样品在常温保存 1 h 以后，吸收波长就开始发生明显的变化，最大波长下的吸光值在 0~6 h 内变化不明显，但在 7 h 以后，最大吸光值随着保存时间的延长在不断增大。样品在保存 48 h 后，样品明显变质。对于冷藏保存的样品，在保存 8 h 以内，样品的最大吸收波长变化不大，由 417 nm 变化为 416 nm；最大吸光值变化不明显，保存 24 h 内最大吸光值没有变化，从 26 h 到 48 h，吸光值由 0.204 变到 0.205，变化幅度很少，但超过 48 h，吸光值明显的不断增大。

表6 保存条件试验——2#样品（青岛某印染企业污水处理设施入口）

保存时间	常温保存		冷藏保存	
	λ_{\max}	Amax	λ_{\max}	Amax
0 h	553.6	0.141	553.6	0.141
1 h	553.2	0.142	553.6	0.143
2 h	553.6	0.146	553.6	0.146
3 h	553.6	0.149	553.7	0.147
4 h	553.2	0.149	553.4	0.146
5 h	553.2	0.151	553.7	0.144
6 h	553.4	0.156	553.4	0.146
7 h	553.6	0.157	553.5	0.146
8 h	553.3	0.158	553.8	0.148
12 h	553.6	0.154	553.4	0.148
18 h	553.8	0.152	553.9	0.146
24 h	553.7	0.140	553.4	0.143
26 h	553.6	0.146	553.5	0.143
42 h	553.8	0.139	553.8	0.145
48 h	553.7	0.141	553.7	0.143
72 h	553.5	0.147	553.6	0.150
4 天	553.7	0.150	553.1	0.149
5 天	553.4	0.139	553.4	0.143
7 天	553.3	0.151	553.6	0.144
10 天	554.1	0.147	553.6	0.148
15 天	553.8	0.138	554.2	0.144
20 天	554.0	0.151	553.1	0.151
30 天	553.6	0.146	554.5	0.139

由表 6 可知，对于印染类废水，常温样品保存 30 天，其最大吸收波长和吸光度没有明显的变化。相比常温条件下保存，冷藏保存的最大吸收波长和最大吸光值更稳定。

表7 保存条件试验——3#样品（青岛某油墨制造企业污水处理设施入口）

保存时间	常温保存		冷藏保存	
	λ_{\max}	Amax	λ_{\max}	Amax
0 h	593.4	0.231	593.4	0.231
1 h	592.6	0.235	593.9	0.248
2 h	594.2	0.239	593.6	0.248

保存时间	常温保存		冷藏保存	
	λ_{\max}	A _{max}	λ_{\max}	A _{max}
3 h	593.1	0.232	592.2	0.244
4 h	595.0	0.231	593.2	0.247
5 h	592.4	0.234	593.1	0.248
6 h	593.7	0.236	592.8	0.251
7 h	593.9	0.238	593.5	0.252
8 h	593.2	0.228	592.6	0.246
12 h	593.5	0.224	592.3	0.251
18 h	593.6	0.230	593.4	0.246
24 h	594.8	0.214	593.1	0.248
26 h	593.3	0.227	592.3	0.242
42 h	592.9	0.226	592.9	0.243
48 h	592.7	0.224	592.7	0.242
72 h	594.2	0.219	593.2	0.251
4 天	593.5	0.220	593.7	0.246
5 天	593.4	0.231	592.5	0.238
7 天	592.8	0.218	592.7	0.244
10 天	593.5	0.222	593.2	0.235
15 天	582.1	0.257	593.5	0.239
20 天	593.3	0.236	592.8	0.248
30 天	592.7	0.218	592.6	0.241

由表 7 可知，对于油墨类废水，样品在常温和冷藏条件下保存，其的最大吸收波长和最大吸光值的变化情况几乎与印染废水相同。

表8 保存条件试验——4#样品（青岛李村河污水处理厂入口）

保存时间	常温保存		冷藏保存	
	λ_{\max}	A _{max}	λ_{\max}	A _{max}
0 h	377.0	0.262	377.0	0.262
1 h	376.6	0.271	377.1	0.264
2 h	377.5	0.269	376.9	0.266
3 h	377.1	0.264	375.8	0.262
4 h	375.3	0.278	376.6	0.263
5 h	375.8	0.287	378.1	0.267
6 h	376.6	0.299	377.2	0.266
7 h	375.1	0.319	376.8	0.267
8 h	373.8	0.338	377.9	0.262
12 h	372.6	0.366	376.5	0.268
18 h	371.5	0.395	374.6	0.279
24 h	371.2	0.407	373.6	0.287
26 h	370.4	0.411	371.9	0.295
42 h	368.7	0.425	372.8	0.311

保存时间	常温保存		冷藏保存	
	λ_{\max}	A _{max}	λ_{\max}	A _{max}
48 h	367.6	0.477	369.4	0.319
72 h	361.2	0.471	369.8	0.327

青岛李村河污水处理厂入口主要处理的水质是来自于青岛市的生活污水和周边的企业废水（主要是印染、棉纺及化工）。由表 8 可知，常温样品在保存 7 h 以内，最大吸收波长由 377 nm 变到 375 nm，吸光值由 0.262 变到 0.319。8 h 以后，波长和吸光值的变化速度明显加大。样品在冷藏保存 12 h，样品的最大吸收波长由 377 nm 变化为 376.5 nm，吸收值从 0.262 变到 0.268，即保存 12 h 之内是非常稳定的。冷藏保存 24 h 以后，波长变化 3.4 nm、吸光值增加 10%，总体来讲处于可接受的范围。

由表 5~表 8 的测定结果可知，对于屠宰类废水，由于含有血液、油脂等有机物，属于高浓度易降解的有机废水，随着保存时间的延长，极易发生变质，导致颜色的变化较大；对于印染和油墨类废水，由于其可生化性较低，颜色比较稳定，随着保存时间的延长，颜色没有明显的变化；对于污水处理厂样品，由于既有生活污水又有工业废水，水样的可生化性较强，随着保存时间的延长，样品颜色会有变化。

由于目前尚无屠宰废水的排放标准，肉类加工行业的排放标准也没有色度的指标要求，表 1 列出的 22 个污水排放标准均是污水处理后有颜色的指标要求，这些企业废水处理后有颜色的物质均属于可生化性低的物质。因此，综合国内外关于色度保存时间的研究结果和表 5~表 8 的测定结果，确定色度的保存方法为将样品采集在 250 ml 的玻璃瓶内，样品在 4 °C 下冷藏、避光可保存 24 h。对于可生化性差的染料和颜料废水，样品保存 15 d。

5.6 分析步骤

5.6.1 样品色调的选择

色调有无穷多种，但人眼对色调的辨别能力有限，很多相近的色调人眼分辨不出来。余潘和黄杰等人将被测水样的色调按主波长大致分为六种，红（630-780 nm）、橙（590-630 nm）、黄（560-590 nm）、绿（490-560 nm）、蓝（450-490 nm）、紫（380-450 nm）。我国的国标方法《水质 色度的测定 稀释倍数法》（GB 11903-89）也将这六种颜色作为色调描述的颜色。

由于红、橙、黄、绿、蓝、紫这六种色调不包含常见的黑色、灰色等颜色，我国目前一些黑臭水体外观也有发黑或发白等颜色，因此，根据专家的意见，本标准使用十二色别作为色调描述的颜色，即红、橙、黄、绿、青、蓝、紫、灰、粉、黑、白、棕。

5.6.2 测试条件的选择

5.6.2.1 人员

由于色度分析属于用感觉器官检验产品性能的科学，在检验过程中需要对两个或两个以上样品进行区分，检验差异是否存在，因此需要对感官评价人员进行选择和培训。在选择评价人员时，需要选择色彩分辨正常的人员，不能有色觉障碍和色盲，色彩分辨能力的评定可通过《色觉检查图》确定。人员培训是指向实验人员讲解色度测定基本知识，提高实验人员觉察、识别感官刺激的能力，使实验人员能够正确地识别和描述样品，可使用色盲价差图对实验人员的颜色辨别能力进行检验。

本标准选用不同人员使用统一的偶数倍 2 N 稀释法对同一红色样品进行测定，当未规范实验

人员着装、观测方式，且人员未经过培训时，人员间精密度为 37 %；当对实验人员进行比色指导，且实验人员全部着白服，在同一地点，10:00 AM~12:00 AM 之间，将比色管放在白色表面上，垂直向下观察液柱，比较样品和光学纯水，此时人员间精密度为 17 %。这表明，色度测定的精密度是可以在规范实验条件以及适当的对人员训练和指导下得以提高的。

5.6.2.2 光源

物体颜色除了与物体本身的光谱特性和观察者有关，还与光源的光谱功率分布有关。同一个颜色的物体在不同的照明条件下，在人脑中会呈现出不同的颜色。光源分为自然光及人工光源，由于人眼长期适应日光照明，因此，在这类光源照明下，观察到的物体颜色是恒定的，对物体颜色的辨别能力也是准确的，有研究表明，在天气晴至少云时，10:00 AM~2:00 PM 之间的太阳光，光谱最均匀，最有利于比色。

若受天气影响，太阳光不能很好应用于比色时，应使用照明光源。照明光源对物体的颜色影响很大，不同的光源，有着各自的光谱能量分布及颜色，在它们的照射下物体表面呈现的颜色也随之变化。为了统一对颜色的认识，首先必须要规定标准的照明光源。因为光源的颜色与光源的色温密切相关，所以国际照明委员会（CIE）规定了四种标准照明体的色温标准：标准照明体 A：代表完全辐射体在 2856 K 发出的光（ $X_0=109.87$, $Y_0=100.00$, $Z_0=35.59$ ）；标准照明体 B：代表相关色温约为 4874 K 的直射阳光（ $X_0=99.09$, $Y_0=100.00$, $Z_0=85.32$ ）；标准照明体 C：代表相关色温大约为 6774K 的平均日光，光色近似阴天天空的日光（ $X_0=98.07$, $Y_0=100.00$, $Z_0=118.18$ ）；标准照明体 D 65：代表相关色温大约为 6504 K 的日光（ $X_0=95.05$, $Y_0=100.00$, $Z_0=108.91$ ）；标准照明体 D：代表标准照明体 D 65 以外的其它日光。CIE 规定的标准照明体是指特定的光谱能量分布，是规定的光源颜色标准，它并不是必须由一个光源直接提供，也并不一定用某一光源来实现。为了实现 CIE 规定的标准照明体的要求，还必须规定标准光源，以具体实现标准照明体所要求的光谱能量分布。CIE 推荐下列人造光源来实现标准照明体的规定：标准光源 A：色温为 2856 K 的充气螺旋钨丝灯，其光色偏黄。标准光源 B：色温为 4874 K，由 A 光源加罩 B 型 D-G 液体滤光器组成。光色相当于中午日光。标准光源 C：色温为 6774 K，由 A 光源加罩 C 型 D-G 液体滤光器组成，光色相当于有云的天空光。CIE 标准照明体 A、B、C 由标准光源 A、B、C 实现，但对于模拟典型日光的的标准照明体 D 65，目前 CIE 还没有推荐相应的标准光源，因为它的光谱能量分布在目前还不能由真实的光源准确地实现。当前国际上正在进行着与标准照明体 D 65 相对应的标准光源的研制工作，研制的三种模拟 D 65 人造光源分别为：带滤光器的高压氙弧灯、带滤光器的白炽灯和荧光灯。它们的相对光谱能量分布比较符合 D 65，带滤光器的高压氙弧灯模拟效果最好，带滤光器的白炽灯在紫外区的模拟尚不太理想，荧光灯的模拟效果较差。为了满足精细辨色生产活动的需要，还有采用荧光灯和带滤器的白炽灯组成的混光光源，称为 D 75 光源，其色温可达 7500 K，主要运用在原棉评级等精细辨色工作中。目前被广泛应用在纺织品、印染、印刷、塑胶、颜料、油漆、油墨、摄影等颜色领域的标准光源对色灯箱，就是一个提供“标准光源”（D 65, CWF, A, TL 84, U 30 等）的箱子，箱子内壁必须是中等灰色。除此之外，《纺织品 评定织物经洗涤后外观平整度的试验方法》（GB/T 13769-2009）也对评级区域的照明设备做了要求，该方法要求使用两排 CW（冷白色）荧光灯，无挡板或玻璃，每排灯管长度至少 2 米，并排放置。悬挂式荧光灯应为观测板上的唯一光源，应关闭室内其它所有的灯。一般认为，观测者在视平线上下 1.5 米内观察，对评级结果无显著影响。

为了研究不同光源对测试结果的影响，本标准选择红色和绿色染料废水为研究对象，分别将水样稀释 6 倍、6.5 倍、7 倍、7.5 倍和 8 倍，然后将样品打乱顺序，选择 14 名色彩辨别能力正常且经过培训的人员，在阴天（北向阴暗房间）、自然光（南向有阳光的房间）、普通日光灯（北向阴暗房间开启普通日光灯）和标准 D 65 光源（北向阴暗房间开启模拟日光的 D 65 光源—荧光灯）四种条件下，分别将样品按照颜色由浅到深的顺序进行排列，并使用全部可分辨（6 倍、6.5 倍、7 倍、7.5 倍和 8 倍均可分辨）、自然倍数下可分辨（6 倍、7 倍和 8 倍可分辨）和无法分辨这三种表述方法，对样品进行描述，测定结果见表 9 和表 10。在表 9 和表 10 的基础上，统计出在不同光源条件下，可以对样品进行分辨的人数占总人数的百分比，结果见表 11。

表 9 红色染料在不同光源下测定结果

人员	光源			
	阴天	D 65 光源	普通日光灯	自然光
1 号	全部可分辨	全部可分辨	自然倍数下可分辨	全部可分辨
2 号	全部可分辨	全部可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
3 号	全部可分辨	全部可分辨	全部可分辨	自然倍数下可分辨
4 号	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
5 号	无法分辨	全部可分辨	全部可分辨	自然倍数下可分辨
6 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
7 号	无法分辨	全部可分辨	自然倍数下可分辨	全部可分辨
8 号	无法分辨	无法分辨	无法分辨	无法分辨
9 号	无法分辨	无法分辨	无法分辨	无法分辨
10 号	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
11 号	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
12 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	全部可分辨	全部可分辨
13 号	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
14 号	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨

表 10 绿色染料在不同光源下测定结果

人员	光源			
	阴天	D 65 光源	普通日光灯	自然光
1 号	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
2 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
3 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	全部可分辨
4 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	全部可分辨
5 号	无法分辨	无法分辨	无法分辨	自然倍数下可分辨
6 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	无法分辨	无法分辨
7 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	无法分辨	自然倍数下可分辨
8 号	无法分辨	无法分辨	无法分辨	无法分辨
9 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
10 号	无法分辨	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨
11 号	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	无法分辨	无法分辨
12 号	无法分辨	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨

人员	光源			
	阴天	D 65 光源	普通日光灯	自然光
13 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	无法分辨	无法分辨
14 号	无法分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨	自然倍数下可分辨

表 11 不同光源条件下可以对样品进行分辨的人数占总人数的百分比 单位：%

样品	光源			
	阴天	D 65 光源	普通日光灯	自然光
红色样品	50	86	86	86
绿色样品	14	71	52	71

由表 11 可知，对于红色样品，除了在阴天条件下不利于比色以外，在其他光源下，均能够很好的进行比色。对于绿色样品，只有在 D 65 光源（北向阴暗房间开启模拟日光的 D 65 光源—荧光灯）和自然光条件下测定结果一致。对于日光灯，有两个人的结果与自然光有差异，总的来讲与上述两种光源的测定结果略有差异。但日光灯与 D 65 光源相比，日常应用更普遍。

根据以上研究结果，并参考《纺织品 评定织物经洗涤后外观平整度的试验方法》（GB/T 13769-2009）标准，本方法要求进行色度测定时，应在天气晴至少云时的太阳光或荧光灯下进行样品的测定，以消除天气因素的影响。荧光灯使用两排冷白色（CW）荧光灯，灯管下无任何遮挡，每排长度至少 2 米，并排放置。荧光悬挂于实验台面上方 1.5 米处。

5.6.2.3 背景

背景和光线是作为一个整体呈现的，背景条件的变化也影响着被试者的反应。背景包括比色表面，以及实验人员着装。按照《感官 分析方法学 总论》（GB/T 10220-2012）的要求，感官实验室的建立应严格按照《感官分析 建立感官分析实验室的一般导则》（GB/T 13868-2009）的要求，设置于通风良好、无气味、无噪音区域中，给品评员提供一个安静、舒适的环境。感官实验室通常分为三部分：样品准备室、品评室和讨论室。品评室要与准备区相隔离，并保持清洁，采用中性或不会引起注意力转移的色彩，例如白色。室内装饰应简单，且色彩不会影响评鉴员的注意力。进行外观评价时，应指定光线条件。本方法使用的比色表面为白色，实验人员着白服，观察室采用中性或不会引起注意力转移的色彩，例如白色。

5.6.3 稀释方法的选择

本标准综合分析了稀释倍数和排放标准的关系，设计了三种不同的稀释方法，即自然倍数稀释法、偶数倍稀释法和 2^n 稀释法。三种稀释方法的前提是先将样品稀释 10 倍，如果还有颜色，则继续稀释 10 倍，依次类推，直到没有颜色为止，然后取稀释前一级的样品进行倍数法稀释。自然倍数稀释法是将水样按照 2、3、4、5...9 倍的方法进行稀释。偶数倍稀释法是将水样按照 2、4、6、8 倍的方法进行稀释。 2^n 稀释法是按照 2、4、8 倍的方法进行稀释。三种释方法及结果表示见表 12。

表12 三种稀释倍数法的稀释方法及结果表示

稀释方法	主要内容	结果表示
自然倍数 N 稀释法	首先按 10 倍进行稀释，直至与光学纯水比较无	$2 \times 10^{n-1}$ 、 $3 \times 10^{n-1}$ 、 $4 \times 10^{n-1}$... $9 \times 10^{n-1}$ 倍

稀释方法	主要内容	结果表示
	色为止, 然后取上一级稀释后的样品, 每次按自然数进行稀释	(n=1、2...)
偶数倍 2N 稀释法	首先按 10 倍进行稀释, 直至与光学纯水比较无色为止, 然后取上一级稀释后的样品, 每次按偶数倍进行稀释	$2 \times 10^{n-1}$ 、 $4 \times 10^{n-1}$ 、 $6 \times 10^{n-1}$ 、 $8 \times 10^{n-1}$ 倍 (n=1、2...)
2 倍 2 ⁿ 稀释法	首先按 10 倍进行稀释, 直至与光学纯水比较无色为止, 然后取上一级稀释后的样品, 每次按 2 倍的方法进行稀释	$2 \times 10^{n-1}$ 、 $4 \times 10^{n-1}$ 、 $8 \times 10^{n-1}$ 倍 (n=1、2...)

5.6.4 色度测定时不同色调的感官差异

由于色度的测定属于感官分析, 为评价实验人员对不同色调样品区别能力的一致程度, 本文选择多人分别对六种色调样品进行测试。在人员数量选择方面, 《背景及色彩培训对比色效果的影响》在研究背景及色彩培训对比色效果的影响时, 选择 50 名人员作为受试者参与比色观察; 《感官分析方法 三点检验》(GB/T 12311-2012) 要求当检验差别时, 要求评价员数量为 24~30 人。本实验选择了 50 多名人员组成测试组, 人员均色觉正常, 年龄在 23~54 之间, 未规定着装和观测方法, 且其中有 60% 人员没有实验室工作经验。实验人员按照三种稀释方法, 分别对红、橙、黄、绿、蓝、紫六种色调的印染废水进行测试。不同色调样品的测试结果见表 13~表 18。

表13 红色样品测定结果

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
自然倍数 N 稀释法	30	1	2	60—80 倍, 占 72 %	60	23
	40	8	15			
	50	6	11			
	60	14	26			
	70	12	22			
	80	13	24			
偶数倍 2N 稀释法	20	9	18	40—60 倍, 占 68 %	60	37
	40	11	22			
	60	23	46			
	80	7	14			
2 倍 2 ⁿ 稀释法	20	2	3	80—100 倍, 占 79 %	80	30
	40	11	18			
	80	24	38			
	100	26	41			

表 14 橙色样品测定结果

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
自然倍数 N 稀释法	10	6	11	20—40 倍, 占 87 %	30	36
	20	15	27			
	30	16	29			

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
	40	17	31			
	50	1	2			
偶数倍 2N 稀释法	10	3	6	60—80 倍, 占 60 %	80	42
	20	5	10			
	40	6	12			
	60	7	14			
	80	23	46			
	100	6	12			
2 倍 2 ⁿ 稀释法	20	7	11	80—100 倍, 占 74 %	80	37
	40	10	15			
	80	28	44			
	100	19	30			

表15 黄色样品测定结果

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
自然倍数 N 稀释法	20	7	13	结果较分散	40	33
	30	8	15			
	40	15	27			
	50	12	22			
	60	5	9			
	70	8	14			
偶数倍 2N 稀释法	40	4	8	80—100 倍, 占 68 %	80	24
	60	12	24			
	80	18	36			
	100	16	32			
2 倍 2 ⁿ 稀释法	20	2	3	80—100 倍, 占 85 %	80	27
	40	8	12			
	80	30	47			
	100	24	38			

表16 绿色样品测定结果

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
自然倍数 N 稀释法	10	6	11	20—30 倍, 占 84 %	20	29
	20	24	43			
	30	23	41			
	40	3	5			
偶数倍 2N 稀释法	60	1	2	100—200 倍, 占 86 %	100	38
	80	4	8			
	100	23	46			

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
	200	20	40			
	400	2	4			
2 倍 2 ⁿ 稀释法	10	11	17	结果较分散	40	64
	20	8	13			
	40	13	21			
	80	14	22			
	100	14	22			
	200	3	5			

表17 蓝色样品测定结果

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
自然倍数 N 稀释法	10	10	18	30—40 倍, 占 69 %	30	37
	20	7	13			
	30	26	46			
	40	13	23			
偶数倍 2N 稀释法	40	1	2	80—100 倍, 占 82 %	90	17
	60	4	8			
	80	20	40			
	100	21	42			
	200	4	8			
2 倍 2 ⁿ 稀释法	40	7	11	80—100 倍, 占 71 %	100	41
	80	16	26			
	100	28	45			
	200	11	18			

表18 紫色样品测定结果

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
自然倍数 N 稀释法	10	1	2	20—40 倍, 占 96 %	30	29
	20	19	35			
	30	20	36			
	40	14	25			
	50	1	2			
偶数倍 2N 稀释法	8	3	6	20—40 倍, 占 74 %	37	56
	10	5	10			
	20	26	52			
	40	11	22			
	60	5	10			
2 倍 2 ⁿ 稀释法	8	2	3	20—40 倍, 占 73 %	20	69
	10	8	13			

稀释方法	测定结果 (倍)	人数	人数所占百分比 (%)	测定结果 较集中区域	中位值	RSD %
	20	27	43			
	40	19	30			
	80	7	11			

注：由于以上试验是按照不同稀释方法分别进行的，尽管所用样品是相同的，但是由于测定时间和测试环境等原因，导致相同样品的不同稀释方法之间的测试结果没有可比性。

由表 13~表 18 可知，对于不同颜色的样品，当使用三种不同的稀释方法进行测定时，虽然测定结果有所差别，但有 60%~96% 的实验人员所得的测试结果都集中在相对比较集中的区域，即对于不同色调的同一样品，虽然每个人的视觉感官有所不同，但有 60% 以上的人测定的结果集中在一个区域内。

5.6.5 观察者精度试验

在心理物理实验中，为了评价实验数据的有效性和可靠性，首先需要分析观察者的测试重复性和准确度。观察者的测试重复性，也称为人员内精密度，是指同一观察者对样品进行多次观察的测试结果数据之间的一致性。观察者的测试准确度即人员间精密度，是指不同观察者对同样样品进行观察的测试结果数据之间的一致性。

由表 13~表 18 可知，当人员未按规定着装和观测方法，且未经培训的情况下，6 种不同色调样品，测定结果的相对标准偏差在 17%~69% 之间，造成偏差较大的原因与测定条件不统一有关。因此，为评价实验数据的有效性和可靠性，挑选出 17 名有分析工作经验且经过相关培训的试验人员，使用偶数倍 2N 稀释方法，在相同的测试条件下，按照实验方法对同一红色样品进行测试，得出人员间精密度和人员内精密度。结果见表 19。

表19 不同人员感官差异测定结果

单位：倍

人员	测定次数						人员内精密度 RSD %
	1	2	3	4	5	6	
1 号	80	60	80	60	80	60	16
2 号	80	80	80	80	80	100	11
3 号	80	80	100	60	80	80	16
4 号	80	80	60	80	80	60	14
5 号	80	100	100	120	100	100	13
6 号	80	80	100	80	100	100	12
7 号	100	100	80	120	100	80	16
8 号	100	100	80	80	80	100	12
9 号	100	100	80	80	100	100	11
10 号	120	100	80	100	120	100	15
11 号	120	120	100	120	120	100	9.1
12 号	100	100	120	120	120	100	10
13 号	120	100	80	100	120	100	15
14 号	100	120	120	120	100	120	9.1
15 号	100	100	80	100	80	80	12
16 号	120	100	120	100	120	120	9.1

人员	测定次数						人员内精密度 RSD %
	1	2	3	4	5	6	
17号	120	120	100	100	100	100	9.7
人员间精密度 RSD %	17	17	19	22	17	18	—

由表 19 可知，同一实验人员对同一样品连续测定 6 次，人员内精密度在 9.1 %~16 % 之间。不同实验人员对同一样品进行测定，人员间精密度在 17 %~22 % 之间。说明样品测定结果的差异主要来自于个人感官的差异，但差异并不明显。

5.6.6 不同稀释方法之间比较

为了研究不同稀释方法之间的差异，本标准选择 18 名色觉正常，年龄在 23~34 之间的人员，分别采用表 12 所列的三种稀释方法，在统一的测定条件下，同时对红色印染废水进行测试，测定结果见图 2。

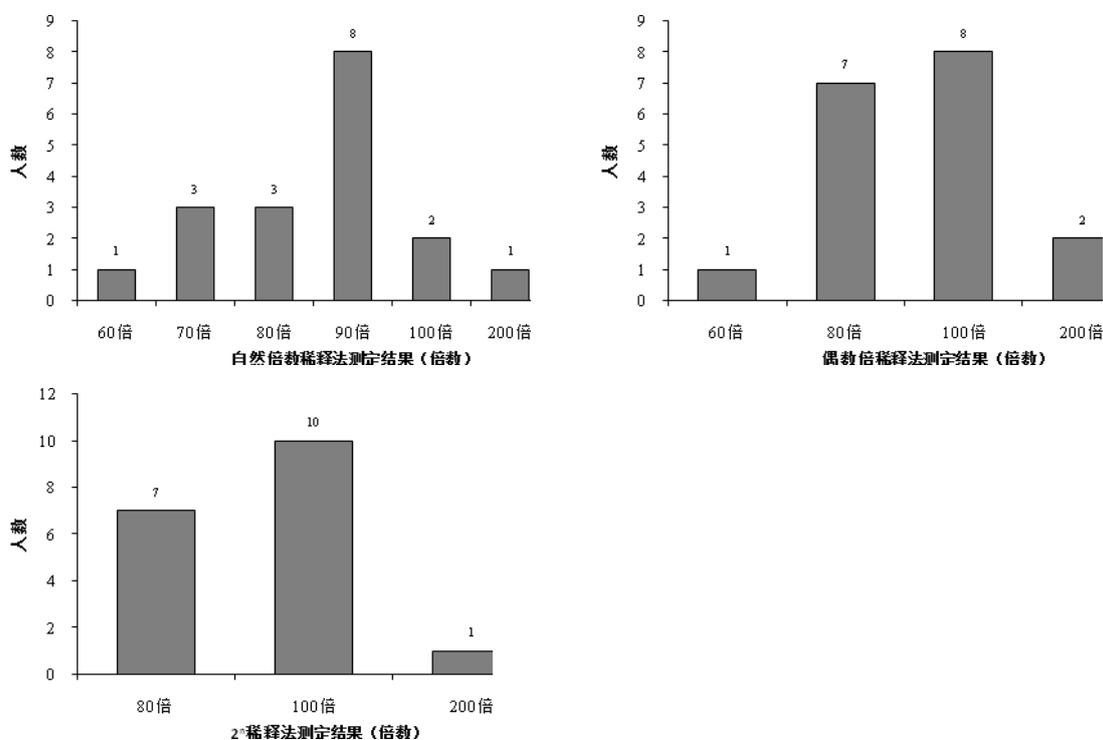


图 2 三种稀释方法测定结果

由上图可知，三种稀释方法对同一样品的测定，测定结果均比较集中。自然倍数稀释法测定结果集中在 70 倍~100 倍之间，数据集中区间内实验人员共 16 人，占总人数的 89 %；偶数倍数稀释法和 2ⁿ 稀释法测定结果集中在 80 倍~100 倍之间，数据集中区间内实验人员所占百分比分别为 83 % 和 94 %。

综上所述，用稀释倍数法测定水质色度，虽然属于感官分析方法，但是在规范实验条件和对人员进行训练指导后，测定结果均在相对比较集中的区间。但是三种不同的稀释方法中，只有自然倍数稀释法可以涵盖所有的排放标准的排放限值。

为了进一步确认方法的最小稀释倍数，本标准选择红色和绿色染料，分别稀释 6、6.5、7、7.5、8 倍。按照全部可分辨（6、6.5、7、7.5、8 倍均可分辨）、自然倍数下可分辨（6、7、8 倍可分

辨)和无法分辨三种情况,三种情况下的人员占全部人员的百分比见表 20。

表20 分辨能力汇总表

样品	自然光			D65 光源 (北向阴暗房间开启模拟日光的 D65 光源—荧光灯)		
	全部可分辨	自然倍数下可分辨	无法分辨	全部可分辨	自然倍数下可分辨	无法分辨
红色样品	22 %	64 %	14 %	36 %	50 %	14 %
绿色样品	14 %	57 %	29 %	0	71 %	29 %

由表 20 可知,对于不同色调的样品,在不同的光源条件下,可以对 0.5 倍的样品进行分辨的人数仅占总人数的 22 %和 14 %,在自然倍数下可分辨的人数占 64 %和 57 %,即我们无法对稀释 0.5 倍的样品进行准确判断。

综合以上测定结果,用一名实验人员使用自然倍数稀释法对样品进行单次分析作为色度测定的方法是有效的,能满足现有国家污水排放标准的要求。

5.7 结果计算

将逐级稀释的各次倍数相乘,所得之积,以此表达样品的色度。同时用文字描述样品颜色的深浅、色调(红、橙、黄、绿、青、蓝、紫、灰、粉、黑、白、棕)和透明度(透明、浑浊或不透明)。在报告样品色度的同时,报告 pH 值。

5.8 与《水质 色度的测定》(GB 11903-89)中“稀释倍数法”的差异说明

(1) 方法的适用范围

《水质 色度的测定》(GB 11903-89)中“稀释倍数法”的适用范围为:污染较严重的地面水和工业废水。

本标准的适用范围为:生活污水和工业废水中色度的测定。

(2) 稀释方法

《水质 色度的测定》(GB 11903-89)中“稀释倍数法”的稀释方法为:试料色度在 50 倍以上时,用移液管计量吸取试料于容量瓶中,用光学纯水稀至标线,每次取大的稀释比,使稀释后色度在 50 倍之内。试料的色度在 50 倍以下时,每次稀释倍数为 2。试料色度很低时,每次稀释倍数小于 2。

本标准的稀释方法为:先将样品稀释 10 倍,如果还有颜色,则继续稀释 10 倍,依次类推,直到没有颜色为止,然后取稀释前一级的样品进行自然倍数法稀释。该方法进一步明确了操作规程,可以满足现有污水排放标准的要求。

(3) “质量保证和质量控制”章节。

《水质 色度的测定》(GB 11903-89)中“稀释倍数法”无“质量保证和质量控制”章节。

本标准增加了“质量保证和质量控制”章节。并对人员、光线和背景进行了明确的规定。

人员:检测人员必须具备准确分辨色彩的能力,不能有色觉障碍和色盲。用《色觉检查图》进行色觉检查时,检测人员回答问题的正确率应达到 100 %。实验人员应了解色度测定基本知识,能够正确地识别和描述样品。

光线:样品应在天气晴至少云光线充足的条件下进行测定,否则应在光源下进行测定。

背景:样品测定过程中实验人员应穿白色实验服,观察室墙体的颜色应为白色。

(4) 样品的采集和保存

《水质 色度的测定》(GB 11903-89)中“稀释倍数法”要求：样品采集在容积至少为 1 L 的玻璃瓶内，在采样后要尽早测定。如果必须要贮存，则将样品贮存于暗处。同时要避免样品与空气接触。同时要避免温度的变化。

本标准通过试验，确定样品的保存方法为：样品在 4 °C 下冷藏、避光保存 24 h。对于可生化性差的染料和颜料废水，样品保存 15 d。

(5) 试剂

《水质 色度的测定》(GB 11903-89)中“稀释倍数法”使用光学纯水：将 0.2 μm 滤膜在 100 ml 蒸馏水或去离子水中浸泡 1 h，用它过滤蒸馏水或去离子水，弃去最初过滤的 250 ml，其余过滤后的水称为光学纯水，作为色度测定的稀释水。

本标准使用蒸馏水或去离子水作为色度测定的稀释水。

6 方法验证

按照 2016 年 6 月 16 日，标准论证会上专家组的建议，本标准选取 9 名经培训后的人员，在相同的光线、背景条件下，按照自然倍数稀释法，对屠宰、染料、颜料、污水厂污水共四种类型的实际样品（青岛某生鸡屠宰车间 1#红色）、青岛某印染企业污水处理设施入口 2#绿色、青岛某油墨制造企业污水处理设施入口 3#蓝色、青岛海泊河污水处理厂入口 4#黄色）进行单次测试，测定结果见表 21。测试人员的基本情况见表 22。由表 21 可知，人员间的相对标准偏差在 12 %~22 % 之间。由表 22 可知，人员年龄、性别、是否佩戴眼镜以及学历，对样品的测定结果没有明显差异。

表 21 精密度测定 单位：倍

人员编号	1#样品	2# 样品	3# 样品	4#样品
1 号	70	40	30	70
2 号	50	50	30	90
3 号	50	30	30	70
4 号	60	40	30	90
5 号	70	30	30	80
6 号	60	30	30	70
7 号	50	40	30	90
8 号	50	50	20	60
9 号	60	30	30	70
中位值	60	40	30	70
RSD %	14	22	12	15

表 22 人员基本情况

人员编号	年龄	性别	是否佩戴眼镜	学历
1 号	28	女	否	硕士
2 号	35	女	否	硕士
3 号	25	男	否	本科
4 号	35	女	是	硕士
5 号	35	女	否	本科

人员编号	年龄	性别	是否佩戴眼镜	学历
6号	27	男	是	本科
7号	32	女	是	本科
8号	35	女	是	硕士
9号	31	女	是	硕士

7 与开题报告的差异说明

无

8 标准实施建议

无。

9 参考文献

- [1] CJ/T 3018.2-93.生活垃圾渗沥水 色度的测定 稀释倍数法[S].
- [2] GB 16291.1-2010.选拔培训和管理评价员一般导则 第2部分：优选评价员[S].
- [3] GB 16291.2-2010.选拔培训和管理评价员一般导则 第2部分：专家评价员[S].
- [4] GB 10220-2012.感观分析 方法学总论 [S].
- [5] GB 12310-2012.感观分析方法 成对比较检验[S].
- [6] GB 12311-2012.感官分析方法 三点检验[S].
- [7] GB 12315-2008.感官分析 方法学 排序法[S].
- [8] GB 17321-2012.感观分析 二三点检验[S].
- [9] GB 13868-2009.感观分析 建立感官分析实验室的一般导则[S].
- [10] EPA 110.1. Colorimetric,ADMI [S].
- [11] ENISO 7887:2011(E) —Water quality —Examination and determination of colour[S].
- [12] JIS 28722:2000.水中真色色度检测方法—ADMI法[S].
- [13]雷俊杰，工业废水色度测定方法初探[J]，中国环境监测，1999，9（4），29～30.
- [14]钱飞跃等，工业废水色度的测定方法研究[J]，工业水处理，2011，31（9），72～75.
- [15]黄杰等，基于光谱及色差计算测定水质的色度[J]，光谱实验室，2012，29（6），3399～3403.
- [16]李非里等，稀释倍数法的误差分析和色度检测仪的开发[J]，中国环境监测，2004，20（4），32～34.
- [17]张莘民等，分光光度法测定染色废水的色度[J]，环境监测管理与技术，1995，7（6），29～32.
- [18]王安，水中色度测定的研究[J]，中国环境监测，2000，16（2），37～40.
- [19]姚国，污水色度的测定[J]，理化检验～化学分册，2008，44，61～65.
- [20]余潘，基于光纤传感器的水质色度自动检测方法研究[D]，中国计量学院，2012，3～37.
- [21]陈奕芬，印染废水回用色度测定方法探讨[J]，广东化工，2014，41（11），2036～204.
- [22]茅海琼，污水色度稀释倍数测定法的改进[D]，中国环境科学学会学术年会论文集，2013，

1887~1890.

[23]陈强等, 分光光度法测定水体色度的一种新方法[J], 甘肃环境研究与监测, 2003, 16(4), 342~343.

[24]鲍锦磊, 分光光度法测定制药废水色度[J], 河南工程学院学报(自然科学版), 2011, 24(1), 36~38.

[25]李海明等, 制浆造纸工业废水色度的检测方法及其应用研究[J], 2006, (7), 23~27.

[26]陈英伟等, 背景及色彩培训对比色效果的影响[J], 临床口腔医学杂志, 2005, 21(5), 301~302.

[27]汪哲弘, 颜色视觉辨别特性及色差评价研究[D], 杭州: 浙江大学, 2009, 16~24.

[28]曾旺, 不同颜色背景下人眼视觉辨色特性的研究[D], 杭州: 浙江大学, 2011, 6~24.