

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 83—2001

水质 可吸附有机卤素(AOX) 的测定 离子色谱法

Water quality—Determination of adsorbable organic halogen—
Ion chromatography method

2001-12-19 发布

2002-04-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

本标准规定的水样的预处理方法(将吸附上有机物的活性炭放入高温炉中燃烧、分解 转化为无机卤化物)和 ISO 9562:1989 及 GB/T 15959—1995《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》基本相同,但检测方法不同。本标准规定用离子色谱法检测有机卤素转化生成的无机卤素离子,不但可以测定水中可吸附有机卤素(AOX)的总量(以氯计),也可以同时测定水中的可吸附有机氯(AOCl)、有机氟(AOF)和有机溴(AOBr)。

本标准附录 A、附录 B 都是标准的附录。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由沈阳市环境监测中心站负责起草。

本标准此次为首次发布,自 2002 年 4 月 1 日起开始实施。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中可吸附有机卤素(AOX)的离子色谱法。

1.2 适用范围

本标准适用于测定水和污水中的可吸附有机卤素(AOX),包括可吸附有机氯(AOCl)、有机氟(AOF)和有机溴(AOBr)。

当取样体积为 50~200 mL 时,可测定水中可吸附有机氯(AOCl)的浓度范围为 15~600 $\mu\text{g/L}$,可吸附有机氟(AOF)的浓度范围为 5~300 $\mu\text{g/L}$,可吸附有机溴(AOBr)的浓度范围为 9~1 200 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3 干扰及排除

1.3.1 水中的无机卤素离子,在样品富集过程中,也能部分残留在活性炭上,干扰测定。用 20 mL 酸性硝酸钠洗涤液(4.12)淋洗活性炭吸附柱,可完全去除其干扰。

1.3.2 当水样中存在难溶的氯化物、生物细胞(如微生物、藻类)等时,使测定结果偏高,用硝酸(4.9)调节水样的 pH 值在 1.5~2.0 之间,放置 8 h 后分析。

1.3.3 当水样中存在活性氯时,AOCl 的测定结果偏高。采样后立即在 100 mL 水样中加入 5 mL 亚硫酸钠溶液(4.8)。

2 定义

2.1 可吸附有机卤素(AOX)

指在本标准规定的条件下,可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的卤族元素(包括氟、氯和溴)的总量(以 Cl 计)。

2.2 可吸附有机氯(AOCl)

指在本标准规定的条件下,可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的氯元素的总量。

2.3 可吸附有机氟(AOF)

指在本标准规定的条件下,可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的氟元素的总量。

2.4 可吸附有机溴(AOBr)

指在本标准规定的条件下,可被活性炭吸附的结合在有机化合物上的溴元素的总量。

3 方法原理

用活性炭吸附水中的有机卤素化合物,然后将吸附上有机物的活性炭放入高温炉中燃烧、分解、转化为卤化氢(氟、氯和溴的氢化物),经碱性水溶液吸收,用离子色谱法分离测定。

4 试剂和材料

除另有说明,分析时均使用不含有机物的蒸馏水和符合国家标准的分析纯试剂。

4.1 不含有机物的蒸馏水 去离子水过活性炭(4.2)柱后用全玻璃蒸馏器蒸馏,临用前现蒸馏。

- 4.2 活性炭:分析纯,20~60目。
- 4.3 吸附用纯化活性炭(附录A)。
- 4.4 氧气(O_2)(V/V):99.9%。
- 4.5 5%高锰酸钾溶液(m/V)。
- 4.6 10%氢氧化钠溶液(m/V)。
- 4.7 高纯氮(N_2)(V/V):99.99%。
- 4.8 亚硫酸钠溶液, $c(Na_2SO_3)=0.2\text{ mol/L}$ 。
- 4.9 硝酸(HNO_3)。
- 4.10 硝酸溶液, $c(HNO_3)=1\text{ mol/L}$ 。
- 4.11 硝酸钠($NaNO_3$)储备液,17 g($NaNO_3$)/L:称17 g硝酸钠溶于水中,加入25 mL硝酸溶液(4.10),移入1 000 mL容量瓶中用水稀释至标线。
- 4.12 硝酸钠洗涤液:将硝酸钠储备液(4.11)用水稀释20倍。
- 4.13 离子色谱淋洗储备液, $c(Na_2CO_3)=0.18\text{ mol/L}$; $c(NaHCO_3)=0.17\text{ mol/L}$ 。
- 4.14 离子色谱淋洗使用液, $c(Na_2CO_3)=0.0018\text{ mol/L}$; $c(NaHCO_3)=0.0017\text{ mol/L}$ 。
- 4.15 氟离子标准储备液,1 000 mg(F)/L:称取2.210 0 g氟化钠(105℃烘2 h)溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,加入10.0 mL淋洗储备液(4.13)用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中,在冰箱中冷藏。
- 4.16 氯离子标准储备液,1 000 mg(Cl)/L:称取1.648 4 g氯化钠(105℃烘2 h)溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,加入10.0 mL离子色谱淋洗储备液(4.13)用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中,在冰箱中冷藏。
- 4.17 溴离子标准储备液,1 000 mg(Br)/L:称取1.287 9 g溴化钠(105℃烘2 h)溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,加入10.0 mL离子色谱淋洗储备液(4.13)用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中,在冰箱中冷藏。
- 4.18 混合标准使用液:根据被测离子的浓度范围配制混合标准使用液。如分别取氯离子标准储备液(4.16)5.00 mL、氟离子标准储备液(4.15)2.50 mL和溴离子标准储备液(4.17)10.0 mL于500 mL容量瓶中,加入5.00 mL离子色谱淋洗储备液(4.13),用水稀释至标线。此溶液中氯、氟和溴离子的浓度分别为10.0、5.0和20.0 mg/L。
- 4.19 硼砂吸收液, $c(Na_2B_4O_7)=0.0025\text{ mol/L}$ 。
- 4.20 对氯苯酚校准溶液
- 4.20.1 对氯苯酚校准储备液,20.0 mg(Cl)/L:用水溶解72.5 mg对氯苯酚于1 000 mL容量瓶中,混匀。
- 4.20.2 对氯苯酚校准使用液,0.5 mg(Cl)/L:临用时将对氯苯酚校准储备液(4.20.1)用水稀释40倍。

5 仪器和设备

5.1 离子色谱仪

5.2 燃烧装置(附录A)

5.2.1 管式炉:可加热至1 000℃,在500~1 000℃范围内任意调节,温控误差小于满量程的2%。

5.2.2 燃烧管:由石英套管、高纯氧化铝舟和样品输入装置三部分组成。

5.3 氧气净化装置:一个内装50 mL 2.5%高锰酸钾溶液与两个内装50 mL 10%氢氧化钠溶液的气泡式洗气瓶(图3)依次串联。

5.4 吸附装置

5.4.1 氮气加压吸附装置(图1)

吸附装置由活性炭吸附柱和样品管两部分组成。活性炭吸附柱为长40~50 mm、内径2.0~3.0 mm的玻璃管。出口端内径稍细(0.9~1.0 mm),内装40~50 mg活性炭(4.3),两端塞少许石英棉。

样品管为体积 110~120 mL 的玻璃管。吸附柱入口端与样品管的出口端连接,样品管进气口与氮气瓶(4.7)相连。靠调节氮气压力控制水流速度。

5.4.2 简易吸附装置

由活性炭吸附柱、用一段硅胶管套在吸附柱上的硅胶塞和带 9 号针头的 25 mL 或 50 mL 玻璃注射器组成。

5.5 过滤装置

5.5.1 微孔滤膜过滤器。

5.5.2 微孔滤膜,孔径:0.45 μm 。

5.5.3 水抽泵或真空泵。

5.6 气泡式吸收管(图 4),5 mL。

5.7 多孔玻板吸收瓶(图 2),50 mL。

5.8 气泡式洗气瓶(图 3)。

5.9 平顶针头,外径 0.9 mm,长 7~8 cm。

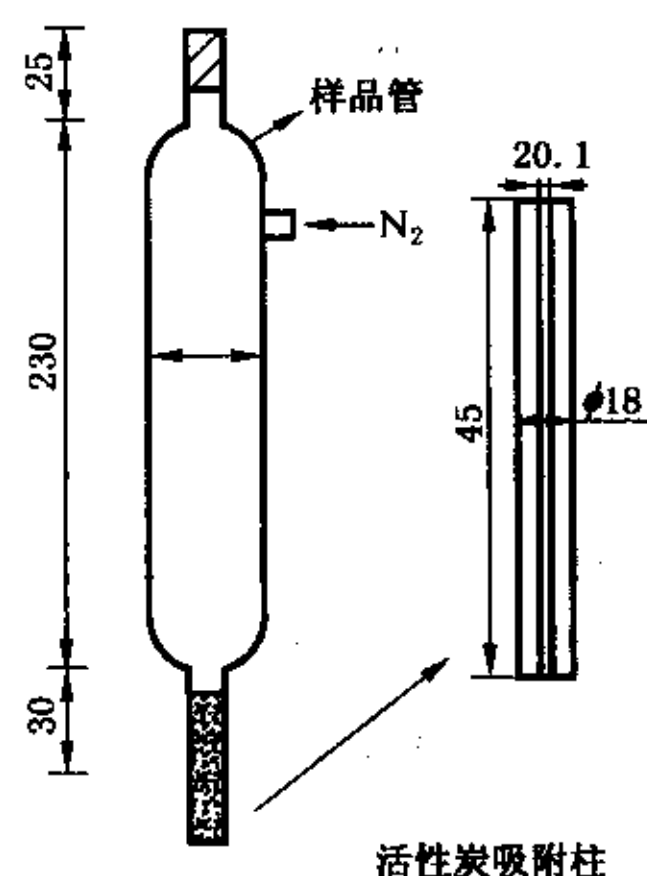


图 1 N_2 加压吸附装置

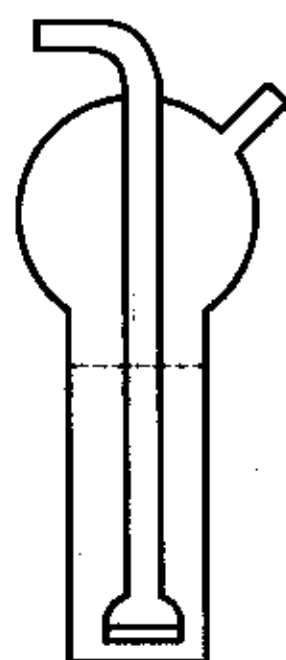


图 2 多孔玻板吸
收瓶(50 mL)

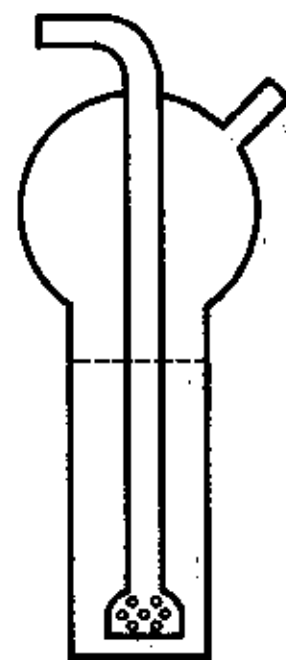


图 3 气泡式洗
气瓶(50 mL)

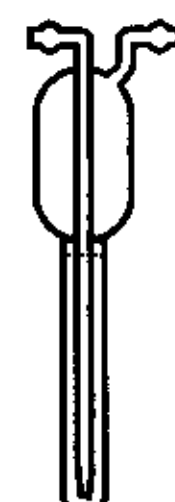


图 4 气泡式吸
收管(5 mL)

6 样品采集与保存

6.1 采样、运输和储存样品时均使用玻璃器皿。样品瓶内应装满水样不得留有气泡。

6.2 采样后应尽快分析。如必须贮存,用硝酸(4.9)调节水样的 pH 值在 1.5~2.0,于冰箱中冷藏。不得超过 7 d。

7 分析步骤

7.1 标准曲线的绘制

表 1 Cl^- 、F 和 Br^- 标准系列

管 号	1	2	3	4	5	6	7
混合标准使用液/mL(4.18)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	7.00	10.00
离子色谱淋洗使用液/mL(4.14)	10.0	9.50	9.00	8.00	5.00	3.00	0
Cl^- 浓度/(mg/L)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	7.00	10.0
F^- 浓度/(mg/L)	0	0.25	0.50	1.00	2.50	3.50	5.00
Br^- 浓度/(mg/L)	0	1.00	2.00	4.00	10.0	14.0	20.0

各管混匀,用离子色谱仪分离各组分,测量不同浓度标准溶液的峰高,以峰高对应浓度(mg/L),分别绘制 Cl^- 、 F^- 和 Br^- 的标准曲线。

7.2 样品的测定

7.2.1 挥发性有机卤素的测定

若样品中挥发性有机卤素化合物的含量少于有机卤素化合物总量的 50%,该步骤可以忽略。

预先给燃烧炉升温,并保持在 $(950 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

连接内装 3.00 mL 硼砂吸收液(4.19)的气泡式吸收管(5.6)于燃烧管出口端,用石棉布包裹连接处,防止结露。

取水样 50 mL 于多孔玻板吸收瓶(5.7)中,连接氧气(4.4)到该吸收瓶的进气口端,连接该吸收瓶的出气口端到燃烧管外套管的氧气入口端,调节氧气压力和流量计,使向燃烧管内套管吹氧的速度为 40~60 mL/min,向外管吹氧的速度为 150 mL/min。从洗气瓶进气口端通氧气进入已预热至 $(950 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的燃烧室中,至少吹气 10 min。

从燃烧系统上一并取下吸收管和连接管,用吸耳球从吸收管出口端轻轻吹气(注意勿将吸收液从瓶中吹出)反复冲洗,使吸收管入口端和连接管中的雾滴进入吸收管中。

用离子色谱测量吸收瓶中的 Cl^- 、 F^- 和 Br^- 的含量。

7.2.2 可吸附有机卤素的测定

7.2.2.1 吸附

按 5.4.1 条,填装活性炭吸附柱,连接吸附装置,根据样品中有机物的含量取 25~200 mL 经过预处理的水样(6),每 100 mL 水样中加入 5 mL 硝酸钠贮备液(4.11)。此时水样的 pH 值应小于 2。否则加硝酸(4.9)调节。然后将水样移入吸附装置的样品管中,加盖密封,调节氮气压力,使水样以 2~3 mL/min 的速度流过吸附柱。然后加 20 mL 硝酸钠洗涤液(4.12)以 2~3 mL/min 的流速洗涤吸附柱。也可用简易吸附装置(5.4.2)替代上述操作。

7.2.2.2 燃烧

预先给燃烧炉升温,并保持在 $(950 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。

调节氧气压力和流量计,使向燃烧管内套管吹氧的速度为 120~150 mL/min。向外管吹氧的速度为 40~60 mL/min。

连接内装 3.00 mL 硼砂吸收液(4.19)的气泡式吸收管(5.6)于燃烧管出口端,用石棉布包裹连接处,防止结露。

打开燃烧管样品入口的硅胶塞,用平顶针头(5.9)将活性炭吸附柱内吸附了样品的湿活性炭全部移入氧化铝舟中,加塞。

将氧化铝舟推入燃烧管预热区(炉口处),停留 2 min,然后慢慢将氧化铝舟推入高温区,3 min 后将其拉出到样品入口。继续吹氧 4~5 min。

7.2.2.3 测量

从燃烧系统上一并取下吸收管和连接管,用吸耳球从吸收管出口端轻轻吹气(注意勿将吸收液从管中吹出)反复冲洗,使吸收管入口端和连接管中的雾滴进入吸收管中。

用离子色谱测量吸收管中的 Cl^- 、 F^- 和 Br^- 的含量。

7.3 全程序空白样品的测定

用蒸馏水代替样品,按与样品测定相同步骤做全程序空白试验。

7.4 全分析步骤的验证

分别取 50 mL 对氯苯酚校准工作液(4.20.2),按与测定样品相同步骤(7.2)测定校准样品的浓度。

8 计算和结果表示

8.1 水中可吸附有机氯(AOCl)浓度计算:

$$c_{(\text{AOCl})} = \frac{(c_{\text{Cl}} - c_{0\text{Cl}})V_2D}{V_1}$$

式中:

$c_{(\text{AOCl})}$ ——水样中可吸附有机氯(AOCl)的浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_{Cl} ——由标准曲线(7.1)上查得的样品中 Cl^- 的浓度, mg/L ;

$c_{0\text{Cl}}$ ——由标准曲线上查得的空白样品(7.3)中 Cl^- 的浓度, mg/L ;

V_1 ——吸附水样的体积, L ;

V_2 ——吸收管中吸收液的总体积, mL ;

D ——吸附前水样的稀释倍数。

8.2 水中可吸附有机氟(AOF)浓度的计算:

$$c_{(\text{AOF})} = \frac{(c_{\text{F}} - c_{0\text{F}})V_2D}{V_1}$$

式中:

$c_{(\text{AOF})}$ ——水样中可吸附有机氟(AOF)的浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_{F} ——由标准曲线上查得的样品中 F^- 的浓度, mg/L ;

$c_{0\text{F}}$ ——由标准曲线上查得的空白样品(7.3)中 F^- 的浓度, mg/L ;

8.3 水中可吸附有机溴(AOBr)浓度计算:

$$c_{(\text{AOBr})} = \frac{(c_{\text{Br}} - c_{0\text{Br}})V_2D}{V_1}$$

式中:

$c_{(\text{AOBr})}$ ——水样中可吸附有机溴(AOBr)的浓度, $\mu\text{g/L}$;

c_{Br} ——由标准曲线上查得的样品中 Br^- 的浓度, mg/L ;

$c_{0\text{Br}}$ ——由标准曲线上查得的空白样品(7.3)中 Br^- 的浓度, mg/L ;

8.4 水中可吸附有机卤素(AOX)浓度计算:

$$c_{(\text{AOX})} = c_{(\text{AOCl})} + 1.866c_{(\text{AOF})} + 0.444c_{(\text{AOBr})}$$

式中:

$c_{(\text{AOX})}$ ——水中可吸附有机卤素的浓度(以氯计), $\mu\text{g/L}$;

1.866——从氟元素换算为氯元素的系数;

0.444——从溴元素换算为氯元素的系数。

8.5 水中挥发性有机卤素浓度计算:

$$\begin{aligned} c_{(\text{VOX})} &= c_{(\text{VOCl})} + 1.866c_{(\text{VOF})} + 0.444c_{(\text{VOBr})} \\ &= [(c_{\text{Cl}} - c_{0\text{Cl}}) + 1.866(c_{\text{F}} - c_{0\text{F}}) + 0.444(c_{\text{Br}} - c_{0\text{Br}})]DV_2/V_3 \end{aligned}$$

式中:

$c_{(\text{VOX})}$ ——水中挥发性有机卤素的浓度(以氯计), $\mu\text{g/L}$;

$c_{(\text{VOCl})}$ ——水中挥发性有机氯的浓度, $\mu\text{g/L}$;

$c_{(\text{VOF})}$ ——水中挥发性有机氟的浓度, $\mu\text{g/L}$;

$c_{(\text{VOBr})}$ ——水中挥发性有机溴的浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_3 ——吹扫水样的体积, L 。

9 方法的精密度和准确度

9.1 统一样品的测定

六个实验室分别测定四个浓度水平的统一样品(重复测定次数 $n=4$),得到方法的精密度和准确度数据列于表 2。

表 2 方法的精密度和准确度

测定项目	水平范围/ ($\mu\text{g/L}$)	测定结果/ ($\mu\text{g/L}$)	重 现 性		再 现 性		相对误差/%
			S_r	r	S_R	R	
AOCl	49	44	2.8	8	3.2	9	-10.2
	81	75	4.1	11	4.0	11	-7.4
	163	147	8.9	25	10.1	28	-9.8
	342	316	14.9	42	19.0	53	-7.6
AOF	50	35	3.0	8	3.3	9	-30.0
	84	60	4.4	12	6.0	17	-29.6
	167	123	11.4	32	13.7	38	-26.8
	251	189	8.2	23	16.2	45	-24.7
AOBr	97	91	5.9	16	7.1	20	-6.2
	160	144	8.7	24	11.4	32	-10.0
	323	292	14.2	40	23.6	66	-9.6
	485	451	15.7	44	29.9	78	-7.0

9.2 实际样品的测定

6 个实验室分别测定了饮用水、地表水或废水两种不同浓度范围的实际水样和加标回收率。AOCl 的平均回收率在 79%~102%,相对标准偏差小于 15.2%。AOF 实际样品的平均加标回收率在 62%~79%,相对标准偏差小于 14%。AOBr 的平均加标回收率在 84%~101%,相对标准偏差小于 12%。

10 说明

10.1 纯化后的活性炭开封后,仅限当日使用。当日剩余的活性炭,应按 4.3 条,在氮气流保护下活化后密封保存。

10.2 普通氧和医用氧气中含有微量杂质,干扰测定,使全程序空白值偏高且不稳定。必须通过净化装置(5.3)净化后方可使用。

10.3 每批样品至少做两个全程序空白实验(7.3)和全分析步骤的验证实验(7.4)。可吸附有机氯(AO-Cl)的回收值与期望值之差的绝对值不应超过期望值的 15%。否则检查水、试剂、燃烧系统及整个分析步骤。

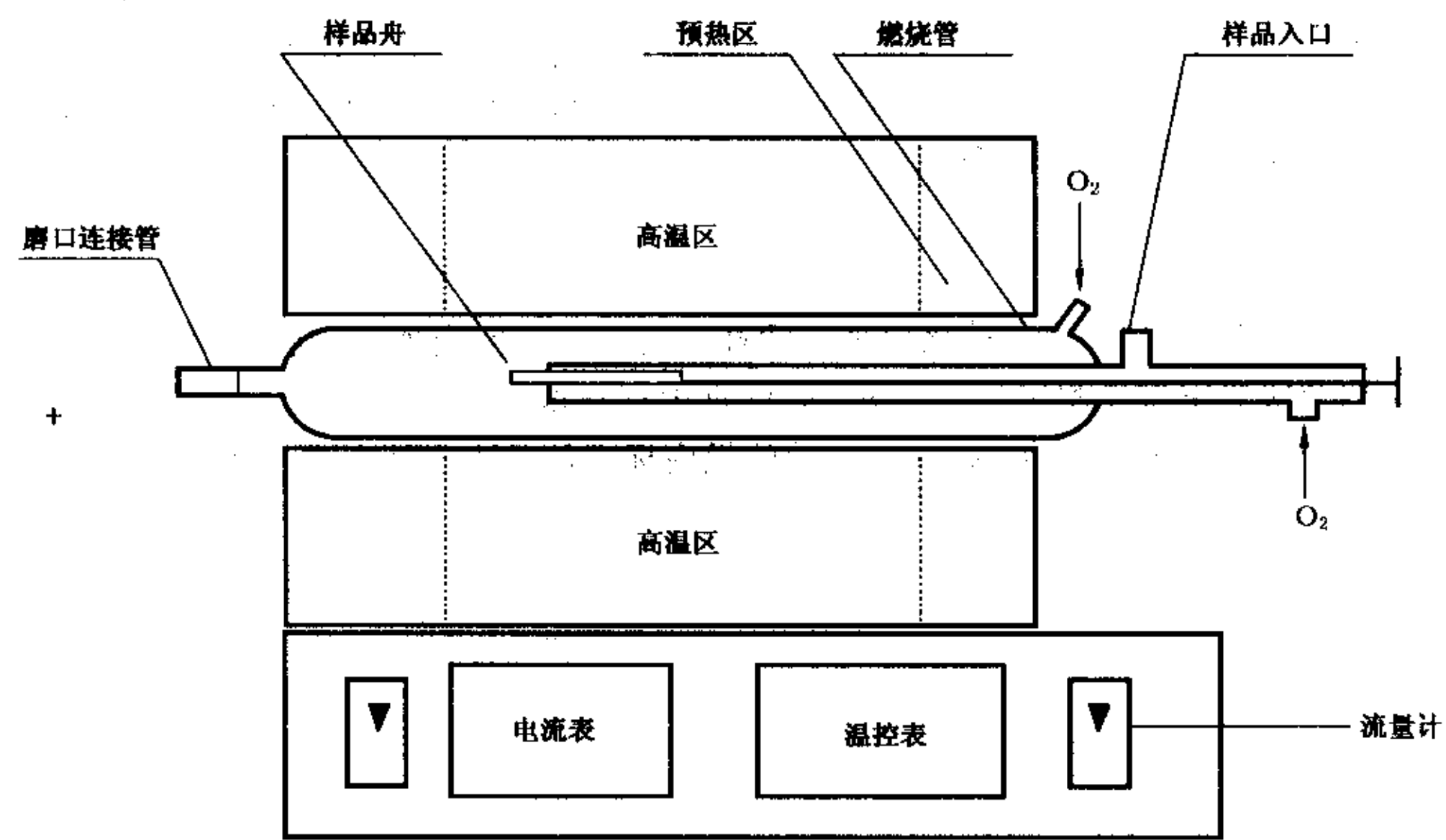
10.4 用氮气加压吸附装置吸附水样时,应先打开排气阀调节氮气流速为 0.1~0.2 mL/min,待气流平稳后再关闭排气阀给水样加压。避免压力过高,吸附管脱落。

10.5 用活性炭吸附未知浓度的水样时,可取不同体积的水样(例如:50 mL 和 100 mL)分别吸附,检查吸附是否完全。若体积较小的样品的实测浓度值比体积较大的样品高 15%以上,应将水样适当稀释后,重新吸附。

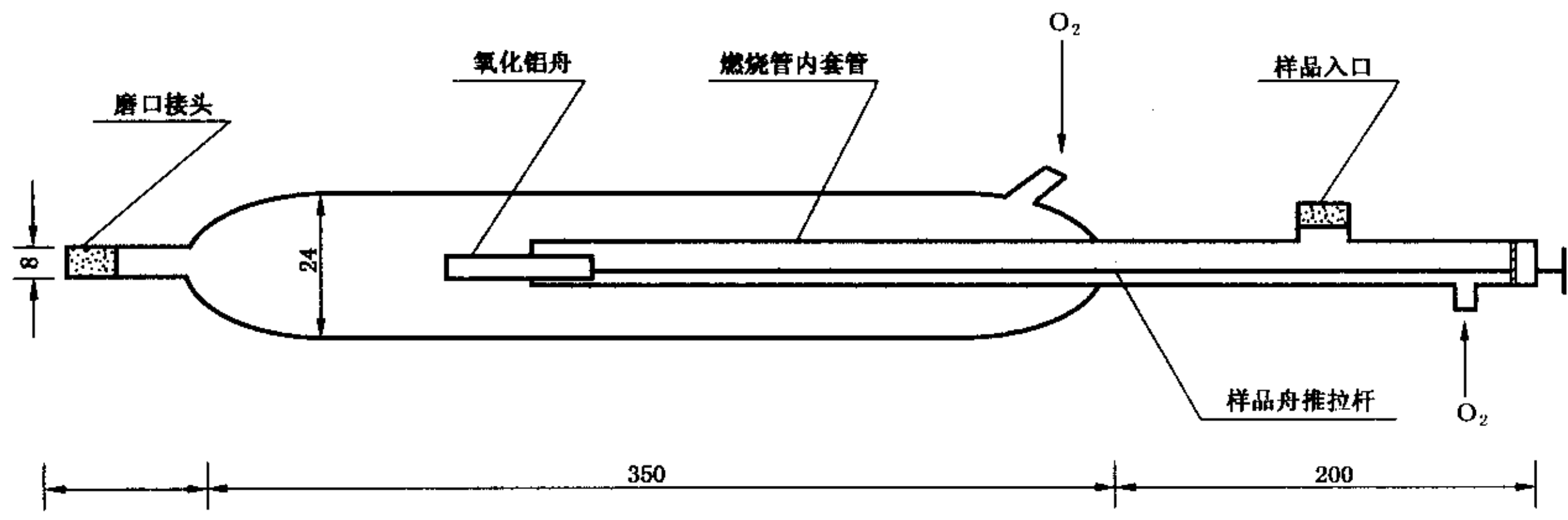
10.6 使用过的气泡式吸收管,须用(1+2)硝酸浸泡过夜,用水冲洗,再用去离子水清洗干净后方可使用。

附录 A
(标准的附录)
燃烧装置

A.1 燃烧装置示意图



A.2 燃烧管示意图



附 录 B
(标准的附录)
纯化活性炭的制备

B.1 制备方法

研磨筛取孔网直径为 125~177 μm (80~120 目) 分析纯活性炭, 用 1 mol/L 硝酸溶液 (5.10) 浸泡 12 h 以上, 移入微孔滤膜过滤器 (5.5) 中, 用水洗涤至无硝酸根离子 (用二苯胺的硫酸溶液检查至无深蓝色物质生成), 烘干, 在氮气流保护下, 于 450~500℃ 加热 3 h 以上, 冷却至室温。在清洁且无有机卤素化合物污染的室内筛取孔网直径为 105~149 μm (100~140 目) 纯化活性炭, 分别取当天用量装至小玻璃瓶 (2~5 mL) 中, 密封包存。临用前拆封。

B.2 纯度检验

按本标准规定的步骤 (7.3) 测定纯化处理后活性炭的全程序空白值, 可吸附有机氯 (AOCl) 测定值小于 35 $\mu\text{g/L}$, 四个实验室重复测定 ($m=4, n=4$) 的批内标准偏差小于 5 $\mu\text{g/L}$ 。AOF 的全程序空白值小于 11 $\mu\text{g/L}$, 六个实验室重复测定 ($m=4, n=4$) 的批内标准偏差小于 2 $\mu\text{g/L}$ 。AOBr 的全程序空白测定值为零。
