

HJ

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 9562:1989-09-01 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。

中华人民共和国环境保护行业标准

水质 可吸附有机卤素(氯、氟、溴)的测定

离子色谱法

>?@A BCO DEEF

8' 0* +, ' -(/ 0 1) 0* 2.3 (.43 45' 674* 8 8) 4* 9 3: ; ' -49) 30
 <43: ; *42' (49* = / 2) (; 46

F 主题内容与适用范围

FJF 主题内容

本标准规定了测定水中可吸附有机卤素(氯、氟、溴)的离子色谱法。

FJD 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(氯、氟、溴)包括可吸附有机氯(氯)、可吸附有机氟(氟)和可吸附有机溴(溴)。

当取样体积为 V_1 mL 时,可测定水中可吸附有机氯(氯)的浓度范围为 $[V_1 \times 10^{-6}]$ mg/L 可吸附有机氟(氟)的浓度范围为 $[V_1 \times 10^{-6}]$ mg/L 可吸附有机溴(溴)的浓度范围为 $[V_1 \times 10^{-6}]$ mg/L。

FJC 干扰及排除

FJCF 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 10% 酸性硝酸钠洗涤液淋洗活性炭吸附柱,可完全去除其干扰。

FJCD 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。用硝酸调节水样的 pH 值在 2~4 之间,放置 1 小时后分析。

FJCC 当水样中存在活性氯时,测定结果偏高。采样后立即在 100 mL 水样中加入 1 mL 亚硫酸钠溶液。

D 定义

DJF 可吸附有机卤素(氯、氟、溴)

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 $\mu\text{g/L}$ 计。

DJD 可吸附有机氯(氯)

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。

DJC 可吸附有机氟(氟)

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。

DJI 可吸附有机溴(溴)

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。

C 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。

I 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和分析纯试剂。

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

IJD 活性炭 分析纯, $100 \times 100 \mu\text{m}$ 。

IJC 吸附用纯化活性炭,附录 K。

- !"! 氧气#4%&((("() #* +* &
!"- .) 高锰酸钾溶液#/ +* &
!"O 12 氢氧化钠溶液#/ +* &
!"3 高纯氮#4%&((("() #* +* &
!"5 亚硫酸钠溶液 67#489\$ & 2%<=>?,
!"@ 硝酸#A4\$ &
!"BC 硝酸溶液 67#A4\$ & 1<=>?,
!"BB 硝酸钠 #484\$ & 储备液 61DE#484\$ &?' 称 1DE 硝酸钠溶于水中 6 加入 % <> 硝酸溶液 #F' 128 移入 1 22<> 容量瓶中用水稀释至标线,
!"BG 硝酸钠洗涤液: 将硝酸钠储备液 #F' 118 用水稀释 %2 倍,
!"BH 离子色谱淋洗储备液 67#48I \$ & 2 1J <=>?K#48AI \$ & 2 1D <=>?,
!"B 离子色谱淋洗使用液 67#48I \$ & 2 22I J <=>?K#48AI \$ & 2 22I D <=>?,
!"B 氟离子标准储备液 61 22<E#L &?' 称取 %a 22E 氟化钠 #12 M 烘 %N 溶于水 6 移入 1 22<> 容量瓶中 6 加入 12 2<> 淋洗储备液 #F' 1: 8 用水稀释至标线, 贮于聚乙烯瓶中 6 在冰箱中冷藏,
!"B 氯离子标准储备液 61 22<E#L &?' 称取 1" 6J FE 氯化钠 #12 M 烘 %N 溶于水 6 移入 1 22<> 容量瓶中 6 加入 12 2<> 离子色谱淋洗储备液 #F' 1: 8 用水稀释至标线, 贮于聚乙烯瓶中 6 在冰箱中冷藏,
!"B3 溴离子标准储备液 61 22<E#L &?' 称取 1" %D (E 溴化钠 #12 M 烘 %N 溶于水 6 移入 1 22<> 容量瓶中 6 加入 12 2<> 离子色谱淋洗储备液 #F' 1: 8 用水稀释至标线, 贮于聚乙烯瓶中 6 在冰箱中冷藏,
!"B5 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 #F' 10&" 22<E#L &?' 称取 1" 8% . 2<> 和溴离子标准储备液 #F' 1D&12 2<> 于 . 22<> 容量瓶中 6 加入 . " 22<> 离子色谱淋洗储备液 #F' 1: 8 用水稀释至标线, 此溶液中氯、氟和溴离子的浓度分别为 12 2R " 2 和 %2 2<E?,
!"B@ 硼砂吸收液 67#48P\$D& 2 22% . <=>?,
!"C 对氯苯酚校准溶液
!"CB 对氯苯酚校准储备液 62 2<E#L &?' 用水溶解 D% . <E 对氯苯酚于 1 22<> 容量瓶中 6 混匀,
!"CG 对氯苯酚校准使用液 62 . <E#L &?' 临用时将对氯苯酚校准储备液 #F' %2 18 用水稀释 F2 倍,

- 仪器和设备

- "B 离子色谱仪
-"G 燃烧装置 #附录 S&
-"GB 管式炉: 可加热至 1 22M 6 在 . 22 1 22M 范围内任意调节 6 温控误差小于满量程的 % ,
-"GG 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,
-"H 氧化净化装置: 一个内装 . 2<>%W) 高锰酸钾溶液与两个内装 . 2<>12 氢氧化钠溶液的气泡式洗气瓶 #图 : 依次串联,
-"I 吸附装置
-"I" B 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 F2I . 2<<R 内径 %2I : " 2<< 的玻璃管, 出口端内径稍细 #2 (T 1" 2<< & 内装 F2I . 2<E 活性炭 #F' : 8& 两端塞少许石英棉, 样品管为体积 112I 1%2< 的玻璃管, 吸附柱入口端与样品管的出口端连接 6 样品管进气口与氮气瓶 #F' D& 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 。

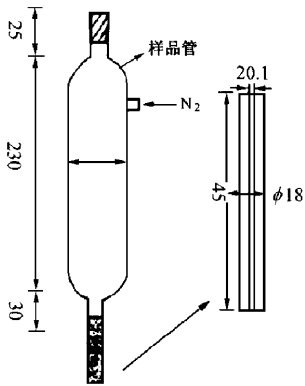
5.5.3 水抽泵或真空泵

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。



活性炭吸附柱

图1 N₂ 加压吸附装置

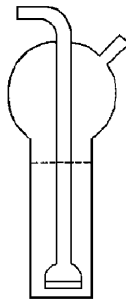


图2 多孔玻板吸
收瓶(50 ml)

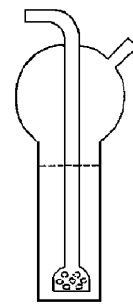


图3 气泡式洗
气瓶(50 ml)

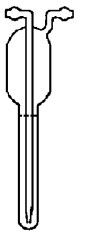


图4 气泡式吸
收管(5 ml)

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之间,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:

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

- 式中: $c_{(AOF)}$ ——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_{0F} ——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:

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

- 式中: $c_{(AOBr)}$ ——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_{0Br} ——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:

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

- 式中: $c_{(AOX)}$ ——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:

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

- 式中: $c_{(VOX)}$ ——水中挥发性有机卤素的浓度(以氯计), $\mu\text{g/L}$;
 $c_{(VOCl)}$ ——水中挥发性有机氯的浓度, $\mu\text{g/L}$;
 $c_{(VOF)}$ ——水中挥发性有机氟的浓度, $\mu\text{g/L}$;
 $c_{(VOBr)}$ ——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 (%)
			Sr	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

续表

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 (%)
			Sr	r	S _R	R	
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%之间,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%之间,相对标准偏差小于14%。AOBr的平均加标回收率在84%~101%之间,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(AOCl)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。

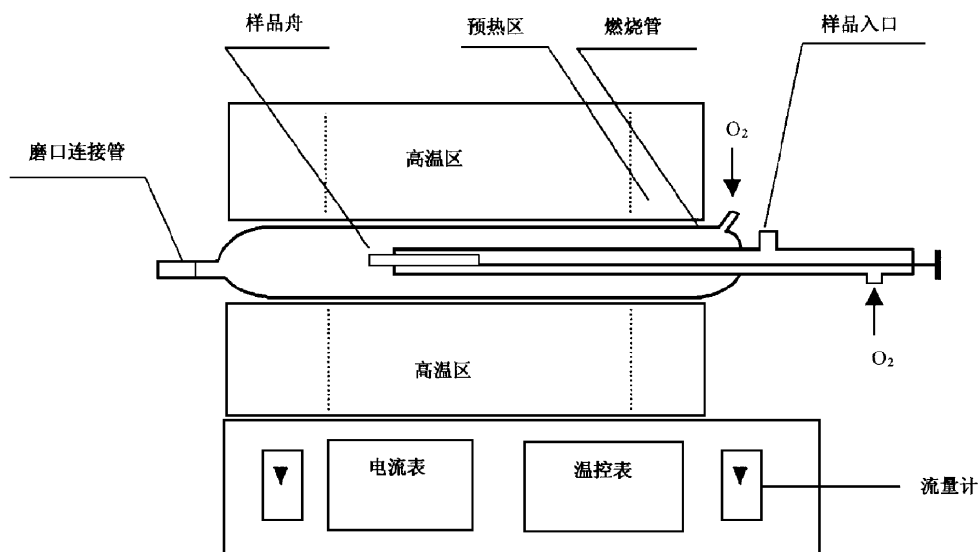
10.4 用氮气加压吸附装置吸附水样时,应先打开排气阀调节氮气流量为0.1~0.2 ml/min,待气流平稳后再关闭排气阀给水样加压。避免压力过高,吸附管脱落。

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。

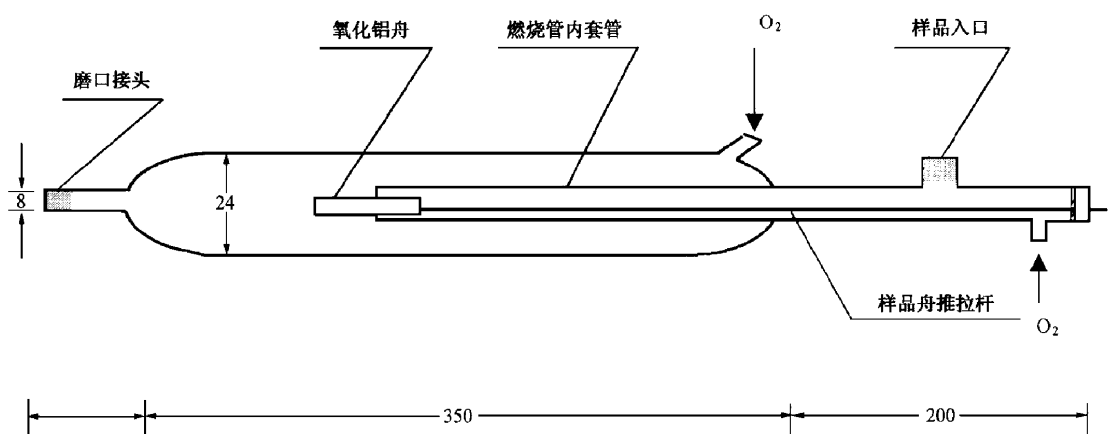
10.6 使用过的气泡式吸收管,须用(1+2)硝酸浸泡过夜,用水冲洗,再用去离子水清洗干净后方可使用。

附录 A
(标准的附录)
燃烧装置

A1 燃烧装置示意图



A2 燃烧管示意图



附 录 B
(标准的附录)
纯化活性炭的制备

B1 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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

B2 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 $\mu\text{g}/\text{L}$,四个实验室重复测定($m=4$ $n=4$)的批内标准偏差小于 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。AOF 的全程序空白值小于 11 $\mu\text{g}/\text{L}$,六个实验室重复测定($m=4$ $n=4$)的批内标准偏差小于 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。AOBr 的全程序空白测定值为零。