



# 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(AOX)的测定  
离子色谱法

HJ/T 83—2001

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

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( $O_2$ ):99.9%(V/V)。
- 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( $N_2$ ):99.99%(V/V)。
- 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 氧化净化装置: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。

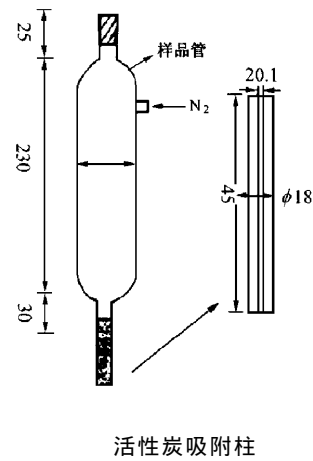


图 1 N<sub>2</sub> 加压吸附装置

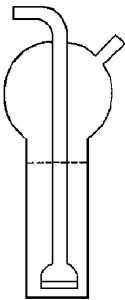


图 2 多孔玻板吸  
收瓶(50 ml)

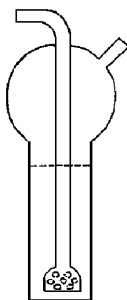


图 3 气泡式洗  
气瓶(50 ml)

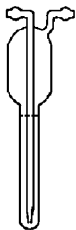


图 4 气泡式吸  
收管(5 ml)

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<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 和 Br<sup>-</sup> 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 <sup>-</sup> 浓度,mg/L | 0    | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 5.00 | 7.00 | 10.0  |
| F <sup>-</sup> 浓度,mg/L  | 0    | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.50 | 3.50 | 5.00  |
| Br <sup>-</sup> 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<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 和 Br<sup>-</sup> 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  $40 \sim 60 \text{ ml/min}$ ，向外管吹氧的速度为  $150 \text{ ml/min}$ 。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  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{Br}^-$  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  $25 \sim 200 \text{ ml}$  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  $2 \sim 3 \text{ ml/min}$  的速度流过吸附柱。然后加 20 ml 硝酸钠洗涤液(4.12)以  $2 \sim 3 \text{ ml/min}$  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  $120 \sim 150 \text{ ml/min}$ 。向外管吹氧的速度为  $40 \sim 60 \text{ ml/min}$ 。

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  $4 \sim 5 \text{ min}$ 。

### 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  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{Br}^-$  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， $\mu\text{g/L}$ ；

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

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

$V_1$ —— 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,  $\text{mg/L}$ ;  
 $c_{0F}$ —— 由标准曲线上查得的空白样品(7.3)中  $F^-$  的浓度,  $\text{mg/L}$ ;

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

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<br>(%) |
|------|---------------------------|---------------------------|-------|----|----------------|----|-------------|
|      |                           |                           | Sr    | r  | S <sub>R</sub> | 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<br>(%) |
|------|--------------------------|--------------------------|------|----|----------------|----|-------------|
|      |                          |                          | Sr   | r  | S <sub>R</sub> | 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。

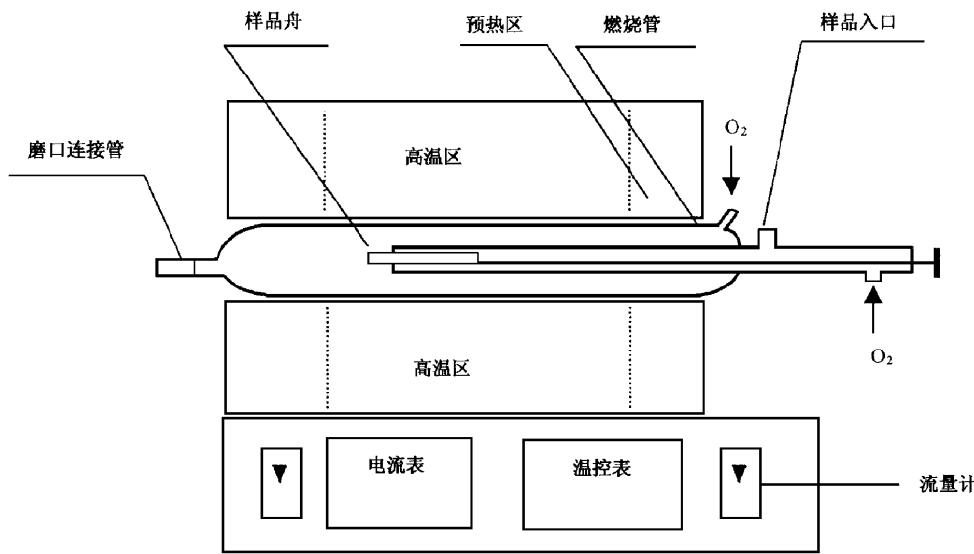
10.4 用氮气加压吸附装置吸附水样时,应先打开排气阀调节氮气流量为 0.1~0.2 ml/min,待气流平稳后再关闭排气阀给水样加压。避免压力过高,吸附管脱落。

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。

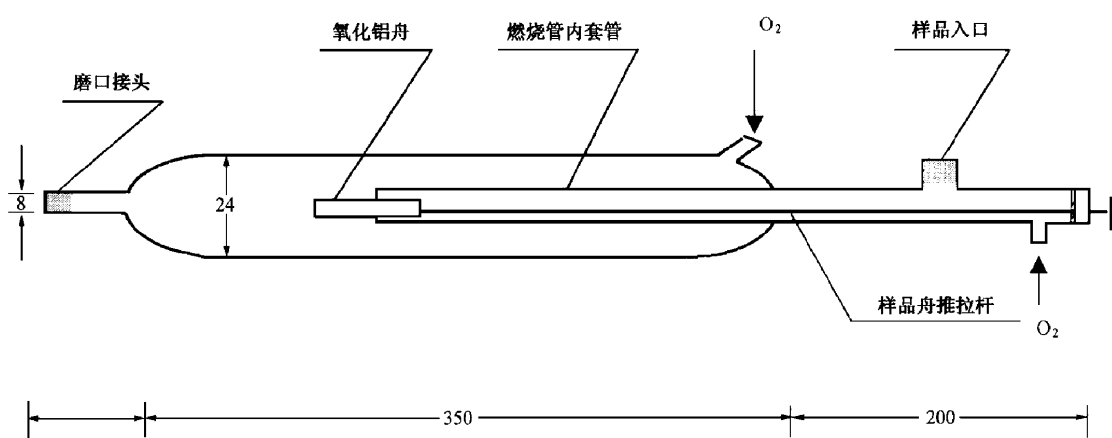
10.6 使用过的气泡式吸收管,须用(1+2)硝酸浸泡过夜,用水冲洗,再用去离子水清洗干净后方可使用。

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  $125\sim 177\ \mu\text{m}$  (80~120 目) 分析纯活性炭, 用  $1\ \text{mol/L}$  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  $450\sim 500\ ^\circ\text{C}$  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  $105\sim 149\ \mu\text{m}$  (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  $35\ \mu\text{g/L}$ , 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。