



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.10—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标

Standard examination methods for drinking water—
Disinfection by-products 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	Ⅲ
1 三氯甲烷	1
2 三溴甲烷	1
3 二氯一溴甲烷	1
4 一氯二溴甲烷	1
5 二氯甲烷	1
6 甲醛	4
7 乙醛	6
8 三氯乙醛	9
9 二氯乙酸	11
10 三氯乙酸	14
11 氯化氰	14
12 2,4,6 三氯酚	15
13 亚氯酸盐	21
14 溴酸盐	27
附录 A (规范性附录) 引用文件	32

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《生活饮用水标准检验法》第二篇中的三氯甲烷。

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三溴甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯甲烷、甲醛、乙醛、三氯乙醛、二氯乙酸、三氯乙酸、氯化氰、2,4,6-三氯酚、亚氯酸盐、溴酸盐 13 项指标的 18 个检验方法；
- 增加了生活饮用水中三氯甲烷的毛细管柱气相色谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录。

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、河北省疾病预防控制中心、深圳市宝安区疾病预防控制中心、中国科学院生态环境研究中心、北京市门头沟区疾病预防控制中心、上海市虹口区疾病预防控制中心、上海市浦东新区疾病预防控制中心、无锡市疾病预防控制中心、澳实分析测试有限公司。

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。

本标准参加起草人：应波、邵昌松、杨进、祝孝巽、姜丽娟、周世伟、刘祖强、马永建、陆幽芳、张立辉、万丽奎、张昀、常凤启、李淑敏、岳银铃、牟世芬、史亚利、李文杰、钟汉怀、王丹侠、詹铭、刘运明、张大为、张莉萍、秦振顺、吴英、陈静、唐宏兵、高建、伊萍、邱宏、鲁杰、吴飞、谢英、周虹。

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 消毒副产物指标

1 三氯甲烷

同 GB/T 5750.8—2006 中第 1 章四氯化碳的检验方法。

2 三溴甲烷

同 GB/T 5750.8—2006 中第 1 章四氯化碳的检验方法。

3 二氯一溴甲烷

同 GB/T 5750.8—2006 中第 1 章四氯化碳的检验方法。

4 一氯二溴甲烷

同 GB/T 5750.8—2006 中第 1 章四氯化碳的检验方法。

5 二氯甲烷

5.1 顶空气相色谱法

5.1.1 范围

本标准规定了用顶空气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中的二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷的测定。

本法最低检测质量浓度：二氯甲烷 $9\ \mu\text{g/L}$ 、1,1-二氯乙烷 $8\ \mu\text{g/L}$ 和 1,2-二氯乙烷 $13\ \mu\text{g/L}$ 。

在本法操作条件下，其他卤代烃不干扰。

5.1.2 原理

在密闭的顶空瓶中，易挥发的卤代烃分子从液相逸入液面上部空间的气体中，在一定的温度下，卤代烃的分子在气液两相之间达到动态平衡，此时卤代烃在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比，通过对气相中卤代烃浓度的测定，即可计算出水样中卤代烃的质量浓度。

5.1.3 试剂和材料

5.1.3.1 载气和辅助气体

5.1.3.1.1 载气：高纯氮(99.999%)。

5.1.3.1.2 燃气：纯氢(>99.6%)。

5.1.3.1.3 助燃气：无油压缩空气，经装 $0.5\ \text{nm}$ 分子筛的净化管净化。

5.1.3.2 配制标准样品和试剂时使用的试剂

5.1.3.2.1 纯水(新鲜去离子水)。

5.1.3.2.2 色谱标准物(色谱纯)：二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷。

5.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

5.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 5.1.4.1.3 有关内容。

5.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：三氯甲烷+丁醇(1+1)。

5.1.4 仪器

5.1.4.1 气相色谱仪

5.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

5.1.4.1.2 记录仪或工作站。

5.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱。柱长 2 m，内径 3 mm。

B 填充物：

a 载体：Chromosorb W AW DMCS 60 目~80 目。

b 固定液及含量：SE-30(10%)。

C 涂渍固定液及老化的方法：称取 1.0 g SE-30 固定液，用三氯甲烷+丁醇(1+1)(5.1.3.3.2)溶解，待完全溶解后，加入 10 g 载体混匀，置于通风橱内于室温下自然挥发。采用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机，将色谱柱与检测器断开，通氮气，流量 5 mL/min~10 mL/min，柱温 250℃老化 24 h 以上。然后将色谱柱与检测器相联，继续老化至在工作范围内基线相对偏差小于 10% 为止。

5.1.4.2 进样器：注射器，1.00 mL。

5.1.4.3 恒温水浴：控制温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.4.4 顶空瓶：细口瓶(或输液瓶)，250 mL。使用前在 120℃烘烤 2 h。

5.1.4.5 翻口胶塞：首次使用时，于盐酸溶液(1+9)中煮沸，再于纯水中煮沸处理，以后使用时，只用纯水煮沸 20 min，晾干备用。

5.1.4.6 聚四氟乙烯薄膜或铝箔。

5.1.5 样品

5.1.5.1 样品的稳定性：易挥发，需低温保存，尽快分析。

5.1.5.2 水样的采集及保存方法：用 250 mL 顶空瓶采集水样至满瓶(不应有气泡)，立即用垫有聚四氟乙烯薄膜(或铝箔)的翻口胶塞盖好，带回实验室，如不能立即测定，需于冰箱内保存，但不得超过 4h。

5.1.5.3 样品的预处理：水样送至实验室后，在无卤代烃的环境中倒出部分水样，使瓶内留有 250 mL 水样，迅速盖好，然后于 40℃恒温水浴中保持 40 min，气液平衡后可供分析。

5.1.6 分析步骤

5.1.6.1 仪器的调整

5.1.6.1.1 气化室温度：200℃。

5.1.6.1.2 柱温：85℃。

5.1.6.1.3 检测器温度：200℃。

5.1.6.1.4 气体流量：载气 50 mL/min；氢气 52 mL/min；空气 700 mL/min。

5.1.6.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

5.1.6.2 校准

5.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

5.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时新标准使用溶液绘制标准曲线或用响应因子进行计算。

B 标准样品的制备：取 10 mL 容量瓶三个，加数毫升蒸馏水，准确称量，分别滴加二氯甲烷，1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷各一滴再准确称量，增加的质量即为二氯甲烷，1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷的质量，用纯水定容至刻度。计算含量后，分别取适量此液稀释成 $\rho(\text{二氯甲烷})=5\text{ }\mu\text{g/mL}$ ， $\rho(1,1\text{-二氯乙烷})=7.5\text{ }\mu\text{g/mL}$ ， $\rho(1,2\text{-二氯乙烷})=7.5\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，临用时现配。

C 气相色谱法中使用标准溶液的条件：

a 标准溶液进样体积与试样进样体积相同，当用单标法测定时标准溶液的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

5.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 7 个 250 mL 容量瓶,分别加入 0,0.50,1.00,3.00,5.00,7.00,10.00 mL 卤代烃标准溶液(5.1.6.2.2.B)用纯水定容至刻度,混匀,此液二氯甲烷浓度为 0,10,20,60,100,140,200 $\mu\text{g/L}$,1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷浓度为 0,15,30,90,150,210,300 $\mu\text{g/L}$ 。按 5.1.6.1 的条件测定,以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

5.1.6.3 试验

5.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1.00 mL。

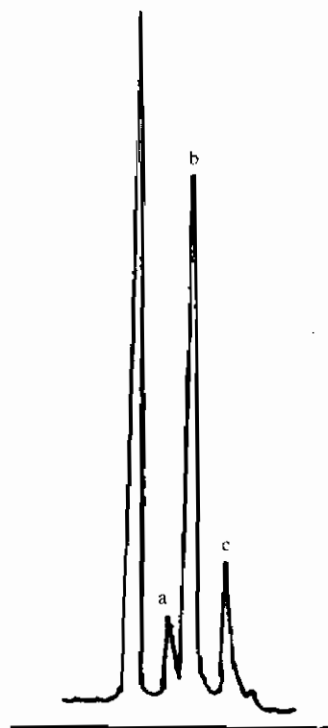
C 操作:用洁净注射器(5.1.4.2)抽取所需体积注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

5.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

5.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 1。



a 二氯甲烷;

b 1,1-二氯乙烷;

c 1,2-二氯乙烷。

图 1 二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和 1,2-二氯乙烷色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:二氯甲烷,1,1-二氯乙烷,1,2-二氯乙烷。

b 保留时间:二氯甲烷 45 s,1,1-二氯乙烷 55 s,1,2-二氯乙烷:1 min 10 s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰的最高点对基线做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点连线的距离即为峰高。

b 计算:通过色谱峰高或峰面积,在标准曲线上查出各化合物的浓度。

5.1.7 结果的表示

5.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

5.1.7.2 定量结果

5.1.7.2.1 含量的表示方法：在标准曲线上查出水样中二氯甲烷、1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷的浓度，以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

5.1.7.2.2 精密度和准确度：同一实验室对不同浓度的加标水样重复测定，二氯甲烷浓度为20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和200 $\mu\text{g/L}$ 时，相对标准偏差为4.2%、2.6%和1.9%，平均回收率为99.8%。

6 甲醛

6.1 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)分光光度法

6.1.1 范围

本标准规定了用AHMT分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的甲醛。

本法适用于生活饮用水及其水源水中甲醛的测定。

本法最低检测质量为0.25 μg ，若取5.0 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.05 mg/L 。

AHMT分光光度法选择性高，其他醛类如：乙醛、丙醛、正丁醛、丙烯醛及苯甲醛等对本法无干扰。

6.1.2 原理

水中甲醛与4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)在碱性条件下缩合后，经高碘酸钾氧化成6-巯基-S-三氮杂茂[4,3-b]-S-四氮杂苯紫红色化合物，其颜色深浅与甲醛含量成正比。

6.1.3 试剂

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

6.1.3.2 碘片。

6.1.3.3 碘化钾。

6.1.3.4 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液(100 g/L)：称取10.0 g乙二胺四乙酸二钠溶于氢氧化钾溶液[$c(\text{KOH})=5\text{ mol/L}$]中，并稀释至100 mL。

6.1.3.5 高碘酸钾溶液(15 g/L)：称取1.5 g高碘酸钾溶于氢氧化钾溶液[$c(\text{KOH})=0.2\text{ mol/L}$]中，于水浴上加热溶解，并稀释至100 mL。

6.1.3.6 氢氧化钠溶液(300 g/L)：称取30.0 g氢氧化钠，溶于纯水中，并稀释至100 mL。

6.1.3.7 硫酸溶液[$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$]：量取56 mL硫酸(6.1.3.1)缓缓加入900 mL纯水中，最后加纯水至1 000 mL。

6.1.3.8 AHMT溶液(5 g/L)：称取0.25 g AHMT，溶于盐酸[$c(\text{HCl})=0.5\text{ mol/L}$]中，并稀释至50 mL。此溶液置于棕色瓶中，可存放半年。

6.1.3.9 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1000\text{ mol/L}$]：其配制及标定见GB/T 5750.4—2006中9.1.4.11。

6.1.3.10 碘标准溶液[$c(1/2\text{I}_2)=0.05000\text{ mol/L}$]：称取6.5 g碘片及20 g碘化钾于烧杯中，加入少量纯水，不断搅拌至溶解，再加纯水至1 000 mL。用玻璃砂芯漏斗过滤，储于棕色瓶中，用下述方法进行标定：准确吸取25.00 mL待标定碘标准溶液于碘量瓶中，加150 mL纯水，用硫代硫酸钠标准溶液(6.1.3.9)滴定，近终点时加入3 mL淀粉指示剂(6.1.3.13)继续滴定至溶液蓝色消失。同时用150 mL纯水做空白试验。按式(1)计算碘标准溶液的浓度：

$$c(1/2\text{I}_2) = \frac{(V_1 - V_0) \times c_1}{25.00} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$c(1/2\text{I}_2)$ ——碘标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_0 ——空白滴定硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定碘标准溶液硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

6.1.3.11 甲醛标准储备溶液:取 7 mL 甲醛溶液[$\varphi(\text{HCHO})=36\%\sim 38\%$]于 250 mL 容量瓶中,加 0.5 mL 硫酸(6.1.3.1)并用纯水稀释至刻度,摇匀。用下述方法标定其浓度:取甲醛储备溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,混匀。取此稀释的溶液 10.00 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加入 90 mL 纯水,25.00 mL 碘标准溶液(6.1.3.10),立即逐滴加入氢氧化钠溶液(6.1.3.6)至颜色褪成淡黄色,放置 15 min 后,加 10 mL 硫酸溶液(6.1.3.7)于暗处放置 10 min,用硫代硫酸钠标准溶液(6.1.3.9)滴定至淡黄色,加入淀粉指示剂(6.1.3.13)继续滴定至蓝色消失为终点。同时用 100 mL 纯水做空白试验,用式(2)计算储备液中甲醛含量。

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 15}{10.00} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$\rho(\text{HCHO})$ ——甲醛标准储备溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_0 ——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定甲醛溶液所用硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

15——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当的以毫克表示的甲醛的质量。

6.1.3.12 甲醛标准使用溶液[$\rho(\text{HCHO})=1 \mu\text{g/mL}$]:取甲醛标准储备溶液(6.1.3.11)稀释成每毫升含有 1 μg 甲醛的标准溶液。

6.1.3.13 淀粉指示剂(5 g/L)。

6.1.4 仪器

6.1.4.1 分光光度计。

6.1.4.2 具塞比色管,10 mL。

6.1.5 分析步骤

6.1.5.1 吸取 5.00 mL 水样于 10 mL 比色管中。

6.1.5.2 另取 0, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL 甲醛标准使用溶液(6.1.3.12)于 10 mL 比色管并加纯水至 5.0 mL。

6.1.5.3 在水样及标准系列中加入 2.0 mL 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液(6.1.3.4)及 2.0 mL AHMT 溶液(6.1.3.8),混匀,于室温下放置 20 min。加入 0.5 mL 高碘酸钾溶液(6.1.3.5)振摇半分钟,放置 5 min。于 550 nm 波长,用 1 cm 比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

6.1.5.4 绘制标准曲线并查出甲醛的质量。

6.1.6 计算

水样中甲醛的质量浓度按式(3)计算。

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$\rho(\text{HCHO})$ ——水样中甲醛的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——由标准曲线查得甲醛的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

6.1.7 精密度和准确度

7 个实验室分别测定人工合成水样,甲醛浓度在 0.10 mg/L~0.60 mg/L 时,相对标准偏差为

0.9%~10%。采用地下水、地面水及人工合成水样做加标回收试验,甲醛浓度在 0.10 mg/L 时,回收率范围为 90.0%~117%,平均回收率为 101%;甲醛浓度在 0.20 mg/L 时,回收率范围为 93.1%~109.5%,平均回收率为 100%;甲醛浓度在 0.40 mg/L 时,回收率范围为 89.0%~108%,平均回收率为 98.5%。

7 乙醛

7.1 气相色谱法

7.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的乙醛和丙烯醛。

本法适用于生活饮用水及其水源水中乙醛和丙烯醛的测定。

本法最低检测质量为乙醛 12 ng 和丙烯醛 0.95 ng。若取 50 μ L 水样直接进样,则最低检测质量浓度为:乙醛 0.3 mg/L 和丙烯醛 0.02 mg/L。

在选定的色谱条件下,甲醛、丙醛、丙酮和丁醛等均不干扰测定。

7.1.2 原理

水中乙醛、丙烯醛可以直接用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分离测定,出峰顺序为丙烯醛和乙醛。

7.1.3 试剂和材料

7.1.3.1 载气和辅助气体

7.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

7.1.3.1.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

7.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装有 0.5 nm 分子筛的净化管净化。

7.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

7.1.3.2.1 亚硫酸氢钠溶液[$c(\text{NaHSO}_3)$]=0.05 mol/L]。

7.1.3.2.2 碘标准溶液[$c(1/2\text{I}_2)$ =0.10 mol/L],待标定。

7.1.3.2.3 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ =0.10 mol/L],待标定。

7.1.3.2.4 淀粉溶液(5 g/L)。

7.1.3.2.5 硫酸溶液(1+1)。

7.1.3.2.6 标准物:丙烯醛和乙醛溶液[$\omega(\text{CH}_3\text{CHO})$ =40%]。

7.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

7.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 7.1.4.1.3 有关内容。

7.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

7.1.4 仪器

7.1.4.1 气相色谱仪

7.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

7.1.4.1.2 记录仪或工作站。

7.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,柱长 2 m,内径 4 mm。

B 填充物

a 载体:6201 釉化担体 60 目~80 目,经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:20%聚乙二醇-20M。

7.1.4.1.4 涂渍固定液及老化的方法:称取 2 g 聚乙二醇-20M[7.1.4.1.3 B b]溶于二氯甲烷(7.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入 10 g 载体[7.1.4.1.3 B a],摇匀,置于通风橱内于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机。将色谱柱与检测器断开,通氮气,流速 5 mL/min~10 mL/min,柱温 150℃老化 8 h 后色谱柱与检测器相连,继续老化至工作范围内基线相对偏差小于 10% 为止。

7.1.4.2 进样器:微量注射器,50 μL。

7.1.4.3 全玻璃蒸馏器。

7.1.5 样品

水样的采集及保存方法:水样采集在磨口塞玻璃瓶中,尽快分析。

7.1.6 分析步骤

7.1.6.1 仪器的调整

7.1.6.1.1 气化室温度:130℃。

7.1.6.1.2 柱箱温度:76℃。

7.1.6.1.3 检测器温度:150℃。

7.1.6.1.4 气体流量:氮气 40 mL/min;氢气 52 mL/min;空气 700 mL/min。

7.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

7.1.6.2 校准

7.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

7.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 乙醛标准溶液的制备:取 2 mL 乙醛溶液[$\omega(\text{CH}_3\text{CHO})=40\%$]置于 250 mL 全玻璃蒸馏器中,加蒸馏水至 100 mL,加硫酸溶液(7.1.3.2.5)酸化,投入数粒玻璃珠,加热蒸馏。收集馏出液于盛有少量蒸馏水的 250 mL 容量瓶中,尾接管要插入容量瓶内水面下,容量瓶放在冰水浴中,收集馏出液约 50 mL,加蒸馏水至刻度。取 10.00 mL 上述蒸馏溶液,置于 250 mL 碘量瓶中,加 25.0 mL 亚硫酸氢钠溶液(7.1.3.2.1),混匀,在暗处放置 30 min,加入 50 mL 碘标准溶液(7.1.3.2.2),再在暗处放置 5 min,然后用硫代硫酸钠溶液(7.1.3.2.3)滴定,当滴定至浅黄色刚褪时,加 1 mL 淀粉溶液(7.1.3.2.4)继续滴定至蓝色刚褪去为止。按同样的条件滴定空白,根据硫代硫酸钠溶液的用量按式(4)计算每毫升溶液中的乙醛浓度。

$$\rho(\text{CH}_3\text{CHO}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 22}{10} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$\rho(\text{CH}_3\text{CHO})$ ——乙醛的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_0 ——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定乙醛所用硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

22——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当的以毫克表示的乙醛的质量。

根据乙醛溶液的浓度稀释为 $\rho(\text{CH}_3\text{CHO})=1 \text{ mg/mL}$ 。

b 丙烯醛标准溶液的制备:取 10 mL 容量瓶,加蒸馏水数毫升,准确称量,滴加 2 滴~3 滴新蒸馏的内烯醛,再称量。增加的质量即为丙烯醛质量,加蒸馏水至刻度,计算含量后,取适量此液用蒸馏水稀释为 $\rho(\text{丙烯醛})=10 \text{ μg/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

7.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 6 个 10 mL 容量瓶,将乙醛和丙烯醛的标准溶液稀释配制成乙醛浓度为 0,0.5,1.0,3.0,5.0,10.0 mg/L;丙烯醛浓度为 0,0.1,0.3,0.5,0.7,1.0 mg/L 的标准系列。

各取 50 μ L 注入色谱仪,以峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

7.1.6.3 试验

7.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

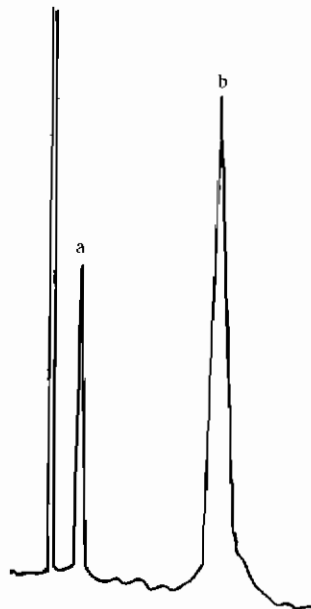
B 进样量:50 μ L。

C 操作:用洁净注射器(7.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

7.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

7.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 2。



a——丙烯醛;

b——乙醛。

图 2 丙烯醛、乙醛标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:丙烯醛,乙醛。

b 各组分保留时间:丙烯醛 1 min 48 s,乙醛 7 min 12 s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 计算:通过色谱峰高,直接在标准曲线上查出乙醛、丙烯醛的质量浓度即为水样中乙醛、丙烯醛的质量浓度。

7.1.7 结果的表示

7.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

7.1.7.2 定量结果

7.1.7.2.1 含量的表示方法:在标准曲线上查出水样中乙醛、丙烯醛的浓度,以毫克每升(mg/L)表示。

7.1.7.2.2 精密度和准确度:分别取质量浓度为1 mg/L和9 mg/L的乙醛溶液各测定6次,其相对标准偏差分别为8.1%,1.7%。用各种水样做回收试验,回收率为87.4%~101%。

8 三氯乙醛

8.1 气相色谱法

8.1.1 范围

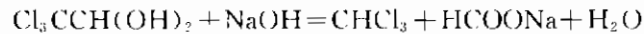
本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的三氯乙醛。

本法适用于生活饮用水及其水源水中三氯乙醛的测定。

本法最低检测质量浓度为1 μg/L。

8.1.2 原理

三氯乙醛溶于水以水合三氯乙醛形式存在,水合三氯乙醛与碱作用生成三氯甲烷。



此反应容易进行,因此用顶空分析法测定加碱后生成的三氯甲烷以及不加碱反应的水中原有的三氯甲烷,根据两者之差便可间接计算出三氯乙醛的含量。

8.1.3 试剂与材料

8.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

8.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

8.1.3.2.1 配制溶液及稀释用水均为无卤代烷烃的蒸馏水,可将蒸馏水通过120℃烘烤过的活性炭柱。

8.1.3.2.2 氢氧化钠溶液(100 g/L)。

8.1.3.3 色谱标准物:三氯乙醛或水合三氯乙醛,分析纯试剂。

8.1.3.4 制备色谱柱使用的试剂和材料:见8.1.4.1.3内容。

8.1.4 仪器

8.1.4.1 气相色谱仪

8.1.4.1.1 电子捕获检测器。

8.1.4.1.2 记录仪或工作站。

8.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:U型玻璃填充柱,长2 m,内径3 mm。

B 填充物:高分子多孔小球,60目~80目GDX-102。

C 填充方法:采取抽吸振动法:色谱柱一端塞入少许玻璃棉并连接上真空泵,另一端连接小漏斗,倒入固定相,启动真空泵(没有真空泵可用100 mL注射器人工抽气)轻轻振动色谱柱,使固定相均匀紧密填充。

D 色谱柱老化:将填充好的柱子装在色谱仪上(不接鉴定器)通氮气于200℃老化48 h以上。

8.1.4.2 微量注射器:50 μL。

8.1.4.3 带有50 mL刻度的顶空瓶:使用前在120℃烘烤2 h。

8.1.4.4 医用翻口胶塞:用前洗净,用水煮沸20 min晾干,备用。

8.1.4.5 聚四氟乙烯膜或铝箔。

8.1.4.6 恒温水浴:控制温度±1℃。

8.1.5 样品

8.1.5.1 采样方法及储存方法:取两个装有0.1 g 硫代硫酸钠的顶空瓶带到现场,充满水样并立即用

包有铝箔(或聚四氟乙烯膜)的翻口胶塞封好带回实验室,如不能立即测定,需在冰箱内保存。

8.1.5.2 水样预处理:水样送到实验室后在无三氯甲烷的环境中倒出部分水样使瓶中水样至 50 mL 刻度,立即盖好瓶塞。其中一瓶直接放入 40℃ 恒温水浴中为瓶 I,另一瓶通过注射针头注入 0.2 mL 氢氧化钠溶液(8.1.3.2.2),振荡混匀,放入 40℃ 恒温水浴中为瓶 II,均于 40℃ 水浴中平衡 2.5 h。

8.1.6 分析步骤

8.1.6.1 仪器调整

8.1.6.1.1 气化室温度:200℃。

8.1.6.1.2 柱箱温度:150℃。

8.1.6.1.3 检测器温度:250℃。

8.1.6.1.4 载气流量:80 mL/min。

8.1.6.2 校准

8.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

8.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时用新配制标准使用溶液。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液制备:称取 0.100 0 g 三氯乙醛(或水合三氯乙醛 0.112 0 g)于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容,此溶液 $\rho(\text{三氯乙醛})=1 \text{ mg/mL}$ (冰箱内可保存三周)。

b 标准使用溶液的制备:临用时用蒸馏水(8.1.3.2.1)稀释标准储备溶液配制成 0、10、20、30、40 和 50 $\mu\text{g/L}$ 的三氯乙醛标准系列。

c 使用标准样品的条件:标准样品与试样同时分析。

C 工作曲线的绘制:取标准系列溶液 50 mL 于 6 个装有 0.1 g 硫代硫酸钠的顶空瓶中,分别加入 0.2 mL 氢氧化钠溶液(8.1.3.2.2),用铝箔包好的翻口胶塞封好。振荡混匀,放入 40℃ 水浴中平衡 2.5 h 后,取 50 μL 顶空气体注入气相色谱仪。测定所生成三氯甲烷的峰高,每个浓度重复测三次,取平均值减去空白峰高的平均值为纵坐标,以浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标绘制工作曲线。

8.1.6.3 试验

8.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:50 μL 。

C 操作:用洁净的注射器(8.1.4.2)抽取瓶 I 及瓶 II 的上部气体 50 μL 注入气相色谱仪,每个水样重复测三次,量取峰高,计算瓶 I 及瓶 II 峰高的平均值 H_1 、 H_2 。

8.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰保留时间及对应的化合物。

8.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图:见图 3。

B 定性分析

a 出峰顺序:空气,未知峰,三氯甲烷(由三氯乙醛生成)。

b 保留时间:空气峰:47 s;未知峰:2 min 12 s;三氯甲烷:4 min 52 s。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:测量峰高(mm)。

b 计算:根据 H_2 、 H_1 峰高的差值从工作曲线上查出三氯乙醛的浓度。若水样经稀释后测定,应乘以稀释倍数。



- 1—空气；
2—未知物；
3—三氯甲烷(由三氯乙醛生成)。

图3 三氯乙醛标准色谱图

8.1.7 结果的表示

8.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间,确定被测水样中组分,根据加碱前后三氯甲烷值增高与否来确定是否含有三氯乙醛。

8.1.7.2 定量结果

8.1.7.2.1 含量的表示方法:在工作曲线上查出三氯乙醛的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

8.1.7.2.2 精密度和准确度:6个实验室重复测定,三氯乙醛的浓度范围为 $10\mu\text{g/L}\sim 90\mu\text{g/L}$,平均回收率为 $97.8\%\sim 101\%$,相对标准偏差为 $1.0\%\sim 3.2\%$ 。

9 二氯乙酸

9.1 液液萃取衍生气相色谱法

9.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)和三氯乙酸(TCAA)。

本法适用于生活饮用水及其水源水中一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸的测定。

本法最低检测质量:一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)分别为 0.062 ng 、 0.025 ng 、 0.012 ng 。若取水样 25 mL 水样测定,则最低检测质量浓度分别为: $5.0\mu\text{g/L}$ 、 $2.0\mu\text{g/L}$ 、 $1.0\mu\text{g/L}$ 。

9.1.2 原理

在酸性条件下($\text{pH}<0.5$),以含1,2-二溴丙烷(1,2-DBP)内标的甲基叔丁基醚萃取水样,萃取液用硫酸酸化的甲醇溶液衍生,使水中卤乙酸形成卤代乙酸甲酯,用毛细管柱分离,电子捕获检测器(ECD)

测定。以相对保留时间定性,内标法定量。

9.1.3 试剂和材料

9.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

9.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

9.1.3.2.1 氯化铵晶体。

9.1.3.2.2 无水硫酸铜。

9.1.3.2.3 硫酸钠晶体。

9.1.3.2.4 饱和碳酸氢钠溶液:取足量的碳酸氢钠用试剂级纯水溶解在 50 mL 试剂瓶中,保持在瓶底有碳酸氢钠粉末。

9.1.3.2.5 1,2-二溴丙烷(1,2-DBP)。

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

9.1.3.2.7 硫酸-甲醇溶液(5+45):移取 5 mL 硫酸(9.1.3.2.6)缓慢地滴入预先装有 45 mL 甲醇放在冰水浴中的 100 mL 容器中,待温度冷却至室温后使用,临用现配。

9.1.3.2.8 无水硫酸钠。

9.1.3.2.9 甲基叔丁基醚(MtBE),纯度>99%。

9.1.3.2.10 一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸标准品,纯度>99%。

9.1.4 仪器

9.1.4.1 气相色谱仪

9.1.4.1.1 电子捕获检测器。

9.1.4.1.2 记录仪或工作站。

9.1.4.1.3 色谱柱:HP-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),或者相同极性的其他毛细管柱。

9.1.4.2 具塞采样瓶,50 mL。

9.1.4.3 具塞萃取瓶,50 mL。

9.1.4.4 具塞衍生瓶,16 mL。

9.1.4.5 加热块:孔径适合相应的衍生瓶。

9.1.4.6 微量注射器:5,10,25,100,250,1 000 μL 。

9.1.4.7 漩涡振荡器。

9.1.5 样品

9.1.5.1 样品的稳定性:二氯乙酸在水中不稳定。

9.1.5.2 水样采集和保存方法:先将 5 mg 氯化铵晶体(9.1.3.2.1)于 50 mL 采样瓶(9.1.4.2)中(含量约为 100 mg/L,对于高氯化的水应该增加氯化铵的量),取满水样。自来水采集时,先打开水龙头,使水流中不含气泡,3 min~5 min 后开始采集(注意不要让水溢出),盖好塞子,上下翻转振摇使晶体溶解。于 24 h 内分析,4℃冰箱保存不超过 7 天;样品衍生液在-20℃冰箱保存不超过 7 天。

9.1.5.3 水样预处理

9.1.5.3.1 取 25 mL 水样倒入 50 mL 萃取瓶中(9.1.4.3)。

9.1.5.3.2 萃取衍生:向水样中加入 2 mL 浓硫酸,摇匀;迅速加入约 3 g 无水硫酸铜(9.1.3.2.2),摇匀;再加入约 10 g 无水硫酸钠(9.1.3.2.3),摇匀;然后加入 4.0 mL 含内标(1,2-DBP)300 $\mu\text{g/L}$ 的甲基叔丁基醚,振荡,静止 5 min。取上层清液 3.0 mL 至另一 16 mL 衍生瓶中(9.1.4.4),加入新鲜配置硫酸-甲醇溶液(9.1.3.2.7)1.0 mL,在 50℃ 加热块上衍生 120 min±10 min。取出衍生瓶,冷至室温后逐滴加入 4 mL 饱和碳酸氢钠溶液(9.1.3.2.4),盖上塞子,振荡并注意不断放气;最后,取上清液 1 mL~1.5 mL 至萃取瓶中,加入少量无水硫酸钠(9.1.3.2.8),取 2 μL 上清液进气相色谱分析。

9.1.6 分析步骤

9.1.6.1 仪器调整

9.1.6.1.1 进样口温度:200℃。

9.1.6.1.2 柱温:程序升温 35℃保持 7 min,5℃/min 至 70℃,30℃/min 至 250℃,保持 5 min。

9.1.6.1.3 检测器温度:250℃。

9.1.6.1.4 载气(N₂)流量:1 mL/min。

9.1.6.2 校准

9.1.6.2.1 定量分析中校准方法:内标法。

9.1.6.2.2 标准样品

A 每次分析样品时,标准使用液需临时配制。标准样品和试样尽可能同时分析。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液:单一标准储备液,取纯度不小于 99% 的单一标准物质一氯乙酸,二氯乙酸和三氯乙酸(9.1.3.2.10)6.4 μL,6.4 μL 和 6.2 μL 分别滴入预先盛有 5 mL 左右甲基叔丁基醚(9.1.3.2.9)的 10 mL 容量瓶中,振摇,定容,各溶液质量浓度均为 1 mg/mL。

b 标准使用溶液:分别取标准储备溶液(9.1.6.2.2 B a),1 000,500,250 μL 滴入预先盛有 5 mL 左右甲基叔丁基醚的 10 mL 容量瓶中,振摇,定容;混合后一氯乙酸,二氯乙酸和三氯乙酸的质量浓度依次为 100 mg/L,50 mg/L,25 mg/L。

c 内标萃取液:取内标物质 1,2-DBP (9.1.3.2.5)7.8 μL 滴入预先盛有约 20 mL 甲基叔丁基醚(9.1.3.2.9)的 50 mL 容量瓶中,振摇,定容,内标储备溶液质量浓度为 300 mg/L;再取 50 μL 此储备溶液,滴入预先盛有约 20 mL 甲基叔丁基醚的 50 mL 容量瓶中,振摇,定容,内标萃取液浓度为 300 μg/L。

9.1.6.2.3 工作曲线的制备

分别取标准使用溶液(9.1.6.2.2 B b)0,5,10,20,40 μL 至装有 25 mL 纯水的萃取瓶中,配制后工作曲线的质量浓度:MCAA 为 0,25,50,100,200 μg/L,DCAA 为 0,12.5,25,50,100 μg/L,TCAA 为 0,6.25,12.5,25,50 μg/L。按 9.1.5.3.2 方法进行萃取、衍生、分析。以标准物质峰面积与内标物质峰面积比值为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制工作曲线。

9.1.6.3 试验

9.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:2 μL。

9.1.6.3.2 记录:用标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

9.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图:见图 4。

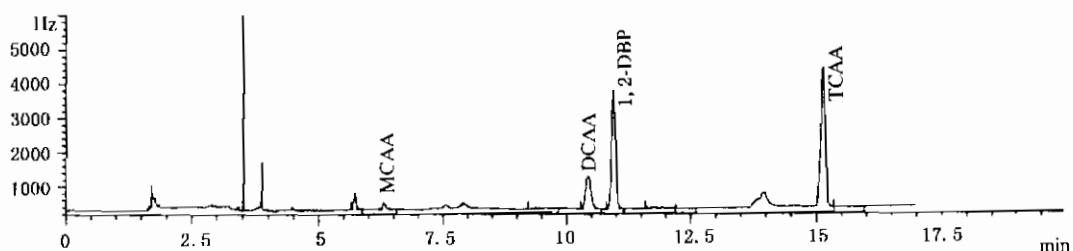


图 4 氯乙酸标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:MCAA,DCAA,1,2-DBP,TCAA。

b 保留时间:MCAA 6.2 min,DCAA 10.4 min,1,2-DBP 11.0 min,TCAA 15.2 min。

C 定量分析

按式(5)计算被分析物的质量浓度。

$$\rho = \frac{R - R_0}{K} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ρ ——被分析物的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

K ——工作曲线的斜率;

R ——被分析物质峰面积与内标峰面积比值;

R_0 ——工作曲线的截距。

9.1.7 结果表示

9.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间,确定水样中组分的名称和组分的数目。

9.1.7.2 定量结果

9.1.7.2.1 含量的表示:根据式(6)计算各组分的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)计。

9.1.7.2.2 精密度和准确度:5个实验室测定相对标准偏差 MCAA、DCAA、TCAA 分别为 4.6%, 5.4%, 3.8%。5个实验室对高中低三个浓度的加标回收率试验结果,二氯乙酸低浓度(4.0 $\mu\text{g/L}$ ~20 $\mu\text{g/L}$)时,平均回收率为 93.0%。中浓度(40 $\mu\text{g/L}$ ~90 $\mu\text{g/L}$)时,平均回收率为 96.0%。高浓度(100 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$)时,平均回收率为 92.0%。三氯乙酸低浓度(2.0 $\mu\text{g/L}$ ~10 $\mu\text{g/L}$)时,平均回收率为 98.0%。中浓度(10 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$)时,平均回收率为 91.0%。高浓度(40 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$)时,平均回收率为 98.0%。

10 三氯乙酸

见第9章二氯乙酸。

11 氯化氰

11.1 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

11.1.1 范围

本标准规定了用异烟酸-巴比妥酸分光光度法测定生活饮用水中氯化氰。

本法适用于测定生活饮用水(经氯化消毒处理)中氯化氰的测定。

本法最低检测质量为 0.10 μg 。若取 10.0 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L 。

11.1.2 原理

水中氯化氰与异烟酸-巴比妥酸试剂反应生成蓝紫色的化合物,于 600 nm 波长处比色定量。

11.1.3 仪器和试剂

11.1.3.1 仪器

11.1.3.1.1 分光光度计。

11.1.3.1.2 1 cm 比色皿。

11.1.3.1.3 25 mL 具塞比色管。

11.1.3.2 试剂

11.1.3.2.1 氰化物标准储备溶液[$\rho(\text{CN}^-) = 100.0 \mu\text{g/mL}$]:同 GB/T 5750.5—2006 中 4.1.4.9。

11.1.3.2.2 氰化物标准使用溶液[$\rho(\text{CN}^-) = 1.00 \mu\text{g/mL}$]:同 GB/T 5750.5—2006 中 4.1.4.10。

11.1.3.2.3 异烟酸-巴比妥酸:称取 1.0 g 异烟酸($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)和 1.0 g 巴比妥酸(又名丙二酰脲, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$)溶于 100 mL(40℃~50℃)12 g/L 氢氧化钠溶液中,搅拌至溶解,必要时过滤。此溶液应为无色或淡黄色。

11.1.3.2.4 磷酸盐缓冲液(pH 5.8):称取 68 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 7.6 g 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)置于 1 000 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

11.1.3.2.5 10 g/L 氯胺 T 溶液:临用现配。

11.1.3.2.6 0.025 mol/L 氢氧化钠溶液。

11.1.3.2.7 实验中所用的水均为纯水。

11.1.4 分析步骤

11.1.4.1 标准曲线的绘制:取 8 只 25 mL 具塞比色管,分别加入氰化物标准使用溶液 0,0.10,0.50,1.0,1.5,2.0,4.0,8.0 mL,加纯水至 10.0 mL,各管浓度为 0.00,0.01,0.05,0.10,0.15,0.20,0.40,0.80 mg/L。向各管加入 2.0 mL 磷酸盐缓冲液和 0.25 mL 氯胺 T 溶液,充分混匀,放置 2 min~5 min 后加入 4.0 mL 异烟酸-巴比妥酸溶液,加纯水至 25 mL 混匀,室温下放置 30 min。于 600 nm 波长,1 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。绘制标准曲线。

11.1.4.2 样品的测定:取 10.0 mL 水样,置于 25 mL 具塞比色管中,按标准曲线的操作步骤,测定样品的吸光度,从标准曲线上查出样品中氯化氰的质量。

11.1.5 结果表示

11.1.5.1 计算

水样中氯化氰的质量浓度按式(6)计算。

$$\rho(\text{CNCl}-\text{CN}^-) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$\rho(\text{CNCl}-\text{CN}^-)$ — 水样中氯化氰(以 CN^- 计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m — 从标准曲线上查得的样品中氯化氰(以 CN^- 计)的质量,单位为微克(μg);

V — 水样体积,单位为毫升(mL)。

11.1.5.2 精密度和准确度

2 个实验室重复测定氯化氰浓度为 0.01,0.2,0.8 mg/L 的人工合成水样,平均回收率分别为 80.0%~90.0%,83.0%~92.0%,94.0%~100%;相对标准差为 5.2%,3.1%,2.8%。

注:氯化氰(CNCl)是氰化物氯化过程中的初级产物,是一种微溶于水的挥发性气体,即使在低浓度下,仍具有较高的毒性。

12 2,4,6-三氯酚

12.1 衍生化气相色谱法

12.1.1 范围

本标准规定了用衍生化气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚。

本法适用于生活饮用水及其水源水中 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

本法对 2,4,6-三氯酚、2-氯酚、2,4-二氯酚和五氯酚的最低检测质量分别为 0.000 5 ng、0.04 ng、0.005 ng 和 0.000 3 ng。若取 50 mL 水样,则最低检测质量浓度分别为 0.04 $\mu\text{g/L}$ 、3.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.4 $\mu\text{g/L}$ 和 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。

12.1.2 原理

水样中氯酚类化合物用环己烷和乙酸乙酯混合溶剂萃取,用乙酸酐在碱性溶液中衍生化反应,然后用毛细管色谱分离,电子捕获检测器测定。

12.1.3 试剂和材料

12.1.3.1 载气和辅助气体

12.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

12.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

12.1.3.2 配制标准样和试样预处理使用的试剂

12.1.3.2.1 环乙烷:重蒸馏。

12.1.3.2.2 乙酸乙酯:重蒸馏。

12.1.3.2.3 丙酮:重蒸馏。

12.1.3.2.4 重蒸水:取市售蒸馏水,用氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}>12$ 后重蒸馏。

12.1.3.2.5 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=2.4\text{ mol/L}$]:取 20 mL 盐酸 ($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$) 用重蒸馏水稀释至 100 mL。

12.1.3.2.6 萃取剂:环己烷和乙酸乙酯(4+1)。

12.1.3.2.7 衍生化试剂:乙酸酐和吡啶(1+1)。

12.1.3.2.8 碳酸钾溶液 [$c(\text{K}_2\text{CO}_3)=0.2\text{ mol/L}$]:称取 27.6 g 碳酸钾溶于重蒸水,并稀释至 1 000 mL。

12.1.3.2.9 2,4-二溴酚(DBP)内标液:准确称取 0.100 0 g DBP,用丙酮溶解,并定容至 100 mL,此溶液的浓度为 $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。经逐级稀释至浓度为 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

12.1.3.2.10 色谱标准物:氯酚类化合物的纯度均为色谱纯。

12.1.4 仪器

12.1.4.1 气相色谱仪

12.1.4.1.1 电子捕获检测器: Ni-63 或氡源。

12.1.4.1.2 记录器:与仪器相匹配的记录仪。

12.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:石英毛细色谱柱,长 30 m,内径 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 。

B 色谱柱填充物: SE-30。

12.1.4.2 微量注射器: $10\text{ }\mu\text{L}$ 和 $50\text{ }\mu\text{L}$ 。

12.1.4.3 比色管: 10 mL 和 50 mL 。

12.1.4.4 容量瓶: 100 mL 。

12.1.5 样品

12.1.5.1 水样采集和保存:水样采集后应尽快分析,如不能立即分析,应于每升水样中加入 1 mL 硫酸 ($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$), 5 g 硫酸铜,置于冰箱中保存。

12.1.5.2 水样预处理:取 50 mL 水样置于 50 mL 比色管中,加入 $500\text{ }\mu\text{L}$ 2,4-二溴酚(DBP)内标液(12.1.3.2.9),用盐酸溶液(12.1.3.2.5)调 $\text{pH}<2$,加入 4 mL 萃取剂(12.1.3.2.6)。萃取 1 min ,静置分层后,取出 2.0 mL 有机相于 10 mL 比色管中,加入 $10\text{ }\mu\text{L}$ 衍生化试剂(12.1.3.2.7),于 60°C 水浴中放置 20 min ,冷却后,加入 2 mL 碳酸钾溶液(12.1.3.2.8)充分混匀后,静置 10 min ,弃去水相,再重复一次。取出有机相待测。

12.1.6 分析步骤

12.1.6.1 调整仪器

12.1.6.1.1 气化室温度: 180°C 。

12.1.6.1.2 柱温:起始温度 80°C ,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 260°C ,保持 1 min 。

12.1.6.1.3 检测器温度: 280°C 。

12.1.6.1.4 载气流量: $30\text{ L}/\text{min}$ 。

12.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

12.1.6.2 校准

12.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

12.1.6.2.2 标准样品

A 使用次数:每次分析样品时,混合标准使用液需临时配制。

B 标准样品的配制

a 标准储备溶液:分别准确称取 2-氯酚(MCP),2,4-二氯酚(DCP),2,4,6-三氯酚(TCP)和五氯酚(PCP)各 0.100 0 g,用丙酮溶解,定容至 100 mL,此溶液的浓度 $\rho(\text{氯酚类化合物})=1.0 \text{ mg/mL}$ 。每月配制一次。

b 标准中间溶液:分别吸取标准储备溶液(12.1.6.2.2 B a)1.00 mL 于 4 个 100 mL 容量瓶中,用重蒸水稀释至刻度。此溶液的浓度 $\rho(\text{氯酚类化合物})=10 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

c 混合标准使用溶液:取 25.00 mL MCP,5.00 mL DCP,2.00 mL TCP 和 1.00 mL PCP 标准中间溶液(12.1.6.2.2 B b)于 100 mL 容量瓶中,加重蒸水至刻度,摇匀。混合标准溶液 1.00 mL 含有 2.5 μg MCP,0.5 μg DCP,0.2 μg TCP,0.1 μg PCP。

C 根据仪器的灵敏度用重蒸水将上述混合标准使用溶液再稀释成标准系列按 12.1.5.2 进行预处理。取 1 μL 注入色谱,以所测得氯酚类化合物(CPs)的峰面积与 DBP 峰面积比为纵坐标,每一种氯酚类化合物(CPs)的浓度为横坐标,分别绘制标准曲线。

12.1.6.3 试验

12.1.6.3.1 进样

A 进样方法:用注射器人工进样。

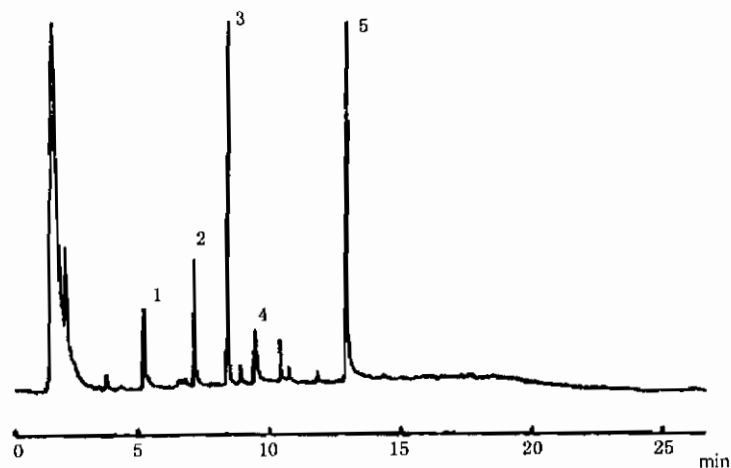
B 进样量:1 μL 。

C 操作:用洁净注射器(12.1.4.2)取待测 1 μL 样品迅速注入色谱仪。

12.1.6.3.2 记录:以标样核对记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

12.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 5。



- 1 — MCP;
- 2 — DCP;
- 3 — TCP;
- 4 — DBP;
- 5 — PCP。

图 5 标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰的次序:(1)MCP,(2)DCP,(3)TCP,(4)DBP,(5)PCP。

b 保留时间:MCP 5.18 min,DCP 7.09 min,TCP 8.36 min,DBP 9.41 min,PCP 12.89 min。

C 定量分析

水样中氯酚类化合物的质量浓度按式(7)计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1\,000}{V} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

ρ ——水样中氯酚类化合物的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——相当于标准曲线标准的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——萃取液的总体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

12.1.7 结果的表示

12.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样的组分数目及组分的名称。

12.1.7.2 定量结果

12.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(8)计算水样中各组分的含量,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

12.1.7.2.2 精密度和准确度:单个实验室进行回收率和相对标准偏差(RSD)测定的结果见表1。

表1 氯酚类化合物回收率和精密度

化合物	浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/ (%)	RSD/ (%)	化合物	浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/ (%)	RSD/ (%)
MCP	74.0	105	3.1	MCP	740	102	1.9
DCP	2.03	105	5.0	DCP	20.3	102	4.2
TCP	0.402	82.6	6.1	TCP	4.02	99.4	3.2
PCP	0.20	98.3	14.1	PCP	2.0	99.1	7.4

12.2 顶空固相微萃取气相色谱法

12.2.1 范围

本标准规定了用顶空固相微萃取气相色谱法测定生活饮用水及水源水中的2,4,6-三氯酚和五氯酚。

本法适用于生活饮用水及水源水中2,4,6-三氯酚和五氯酚的测定。

本法最低检测质量浓度:2,4,6-三氯酚为0.05 $\mu\text{g/L}$;五氯酚为0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

12.2.2 原理

被测水样置于密封的顶空瓶中,在60℃和pH2条件下经一定时间平衡,水中2,4,6-三氯酚和五氯酚逸至上部空间,并在气液两相中达到动态的平衡,此时,2,4,6-三氯酚和五氯酚在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。气相中2,4,6-三氯酚和五氯酚用固相聚丙烯酸酯微萃取头萃取一定时间,在气相色谱进样器中解吸进样,以电子捕获检测器测定。根据气相中2,4,6-三氯酚和五氯酚浓度可计算出水样中2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度。

12.2.3 试剂和材料

12.2.3.1 载气:高纯氮气(>99.999%)。

12.2.3.2 试剂

12.2.3.2.1 纯水:无2,4,6-三氯酚和五氯酚的纯水,将蒸馏水煮沸15 min~30 min或通高纯氮气20 min~25 min。应用前检查无色谱干扰峰。

12.2.3.2.2 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=1\text{ mol/L}$]:取83 mL盐酸($\rho_{20}=1.84\text{ mg/L}$)加纯水稀释至1 L。

12.2.3.2.3 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=1\text{ mmol/L}$]:称取0.04 g氢氧化钠溶解于1 L纯水中。

12.2.3.2.4 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$]:称取4 g氢氧化钠溶解于1 L纯水中。

12.2.3.2.5 2,4,6-三氯酚和五氯酚标准物质,色谱纯。

12.2.3.2.6 氯化钠。

12.2.4 仪器

12.2.4.1 气相色谱仪

12.2.4.1.1 电子捕获检测器, Ni-63。

12.2.4.1.2 记录仪或工作站。

12.2.4.2 色谱柱: HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm), SE-30 或同等极性色谱柱。

12.2.4.3 固相微萃取装置

12.2.4.3.1 取样台, 搅拌恒温加热, 控制温度 60℃±1℃。

12.2.4.3.2 萃取柄。

12.2.4.3.3 聚丙烯酸酯萃取头, 薄膜厚 85 μm。

12.2.4.3.4 顶空瓶, 15 mL, 带硅橡胶密封盖。初次使用时, 用盐酸溶液(12.2.3.2.2)煮沸 20 min, 纯水煮沸 20 min, 最后 120℃烤箱烘烤 30 min。以后使用时, 洗净后 120℃烘烤 30 min 即可。

12.2.4.4 100 mL 具塞试管(或比色管)。

12.2.5 样品

12.2.5.1 样品的稳定性: 样品中被测组分不稳定, 应尽快测定。

12.2.5.2 样品采集及储存方法: 在 100 mL 具塞试管中加入 1 mL 氢氧化钠溶液(12.2.3.2.4), 带至现场装 100 mL 水样, 密封。采集后 24 h 内完成测定。

12.2.6 分析步骤

12.2.6.1 仪器条件

12.2.6.1.1 气化室温度: 280℃。

12.2.6.1.2 柱温(程序升温): 40℃(保持 3 min), 以 10℃/min 升至 120℃, 以 15℃/min 升至 240℃(保持 2 min)。

12.2.6.1.3 检测器温度: 300℃。

12.2.6.1.4 载气流速: 2.0 mL/min。

12.2.6.2 校准

12.2.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

12.2.6.2.2 标准样品

A 使用次数: 每次分析样品时用新标准溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备:

a 标准储备液: 准确称取 0.100 0 g 2,4,6-三氯酚和 0.100 0 g 五氯酚标准物质(12.2.3.2.5), 分别用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液(12.2.3.2.4)溶解并定容至 100 mL。此溶液的浓度 ρ (氯酚类化合物) = 1.0 mg/mL。于 4℃可保存 1 个月。

b 混合标准使用液: 分别取 2,4,6-三氯酚和五氯酚标准储备液(12.2.6.2.2 B a) 5.00 mL, 1.00 mL 加入 100 mL 容量瓶中, 用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液(12.2.3.2.3)定容。再取此溶液 10.00 mL 用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液(12.2.3.2.3)定容至 100 mL。此混合标准溶液中 2,4,6-三氯酚和五氯酚的含量分别为 0.5 μg/mL 和 0.1 μg/mL。每次使用时配制。

12.2.6.2.3 标准系列的配制: 在空气中不含有 2,4,6-三氯酚和五氯酚或干扰物质的实验室, 取 6 个 100 mL 容量瓶, 分别加入混合标准溶液(12.2.6.2.2 B b) 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL, 用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液(12.2.3.2.3)定容, 配制成标准系列溶液。其中 2,4,6-三氯酚的浓度为 0.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 μg/L, 五氯酚的浓度为 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 μg/L。

12.2.6.2.4 标准曲线绘制: 吸取 10.00 mL 配制好的标准系列溶液(12.2.6.2.3)至预先加入 0.5 mL 盐酸溶液(12.2.3.2.2)和 3.6 g 氯化钠(12.2.3.2.6)的顶空瓶中, 立即封盖, 置于固相微萃取取样台上, 于 60℃±1℃平衡 40 min。将聚丙烯酸酯萃取头插入顶空瓶内液上空间吸附 12 min, 取出萃取头插

人气相色谱仪进样器 280℃解吸 2.5 min,不分流进样测定。以标准系列溶液的浓度对峰高值绘制标准曲线或计算回归方程($y=ax+b$)。

12.2.6.3 试验

12.2.6.3.1 样品处理和进样操作:取 10.00 mL 水样至预先加入 0.5 mL 盐酸溶液(12.2.3.2.2)和 3.6 g 氯化钠(12.2.3.2.6)的顶空瓶中,立即封盖。同时做平行样。以下操作同 12.2.6.2.4。

12.2.6.3.2 记录:以标样核对,用积分仪或工作站或记录仪记录色谱图及色谱峰的信息。

12.2.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 6。

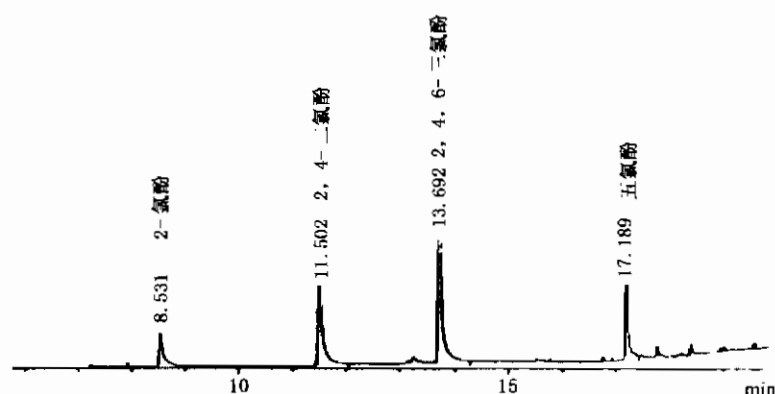


图 6 标准色谱图

B 定性分析

a 各组分出峰顺序:2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚。

b 各组分保留时间:2-氯酚 8.531 min、2,4-二氯酚 11.502 min、2,4,6-三氯酚 13.692 min、五氯酚 17.189 min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:测量峰高,可用积分仪或工作站自动测量。用记录仪时需手工积分,方法如下:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离为峰高。

b 计算:以峰高直接在标准曲线上查出 2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度即为水中 2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度($\mu\text{g/L}$)。或将峰高值代入回归方程中的 y 值,计算出的 x 值即为水中 2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度($\mu\text{g/L}$)。

12.2.7 结果的表示

12.2.7.1 定性结果

根据标准色谱图中组分的峰保留时间确定被测试样中组分性质。

12.2.7.2 定量结果

12.2.7.2.1 含量的表示方法:在标准曲线上查出 2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度或从回归方程计算出 2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

12.2.7.2.2 精密度和准确度:3 个实验室进行加标测定,2-氯酚加标量为 100 $\mu\text{g/L}$ ~2 500 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差范围为 1.0%~8.1%,平均回收率范围为 90.5%~107%;2,4-二氯酚加标量为 5 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差范围为 1.6%~9.8%,平均回收率范围为 86.0%~116%;2,4,6-三氯酚加标量为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差范围为 2.1%~8.9%,平均回收率范围为 90.3%~111%;五氯酚加标量为 1 $\mu\text{g/L}$ ~50 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差范围为 2.0%~8.5%,平均回收率范围为 87.7%~111%。

13 亚氯酸盐

13.1 碘量法

13.1.1 范围

本标准规定了用碘量法测定生活饮用水中的亚氯酸盐和氯酸盐。

本法适用于生活饮用水中亚氯酸盐和氯酸盐含量的测定。

本法最低检测质量:亚氯酸盐,0.004 mg;氯酸盐,0.004 mg。若取 100 mL 水样测定,则亚氯酸盐最低检测质量浓度为 0.04 mg/L;若取 15 mL 水样测定,则氯酸盐最低检测质量浓度为 0.23 mg/L。

13.1.2 原理

经二氧化氯消毒后的水样,用纯氮吹去二氧化氯后,先在 pH7 与碘反应测定不挥发余氯。再在 pH2 测定亚氯酸盐。经氮气吹后的水样,加溴化钾处理,避免碘化钾被溶解氧氧化产生的干扰,处理后测定氯酸盐。

13.1.3 试剂

本法配制试剂、稀释标准溶液及洗涤玻璃仪器所用纯水均为无需氯水。

无需氯水制备方法:每升纯水加入 5 mg 游离氯,避光放置两天,游离余氯至少应 >2 mg/L。将加氯放置后的纯水煮沸后在日光或紫外灯下照射,以分解余氯。检查无余氯后使用。

13.1.3.1 磷酸盐缓冲溶液(pH7):溶解 25.4 g 无水磷酸二氢钾和 33.1 g 无水磷酸氢二钠于 1 000 mL 的无需氯的纯水中,如有沉淀,应过滤后使用。

13.1.3.2 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)。

13.1.3.3 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=2.5$ mol/L]:小心将 200 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)用纯水稀释至 1 000 mL。

13.1.3.4 饱和磷酸氢二钠溶液:将十二水磷酸氢二钠用纯水配制成饱和溶液。

13.1.3.5 溴化钾溶液(50 g/L):称取 5 g 溴化钾,用纯水溶解,并稀释至 100 mL。储于棕色玻璃瓶中,每周新配。

13.1.3.6 碘化钾:小颗粒晶体。

13.1.3.7 硫代硫酸钠标准储备溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1000$ mol/L]。

13.1.3.8 硫代硫酸钠标准使用溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.005000$ mol/L]:取硫代硫酸钠标准储备溶液(13.1.3.7)用新煮沸放冷的纯水稀释配制。当 ClO_2^- 含量高时,配制成 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01000$ mol/L。

13.1.3.9 淀粉溶液(5 g/L)。

13.1.3.10 超纯氮:需通过碘化钾溶液(50 g/L)洗涤,当碘化钾溶液变色时应更换。

13.1.4 仪器

所有的玻璃仪器应专用。直接接触样品的玻璃器皿,在第一次使用前应在二氧化氯浓溶液(200 mg/L~500 mg/L)中浸泡 24 h,使二氧化氯与玻璃表面形成疏水层,洗净后备用。

13.1.4.1 碘量瓶:250 mL、500 mL。

13.1.4.2 洗气瓶:500 mL。

13.1.4.3 微量滴定管:5 mL。

13.1.4.4 比色管:25 mL。

13.1.5 分析步骤

13.1.5.1 采样: ClO_2 易从溶液中挥发,采集水样时应避免样品与空气接触,装满水样瓶,勿留空间,避光。取样时,吸管插入样品瓶底部,弃去最初吸出的数次溶液;放出样品时应将吸管尖放置试剂或稀释水的液面以下。

13.1.5.2 量取 200 mL 水样(如需要时可吸取适量水样用纯水稀释)于 500 mL 洗气瓶中,加 2 mL pH7 磷酸盐缓冲溶液(13.1.3.1),用 1.5 L/min 流量的超纯氮(13.1.3.10)吹气 10 min 以除去水样中全部

的 ClO_2 和 Cl_2 。

13.1.5.3 吸取 100 mL 吹气后的水样于 250 mL 碘量瓶中,加入 1 g 碘化钾(13.1.3.6),以淀粉溶液(13.1.3.9)作指示剂,用硫代硫酸钠标准使用溶液(13.1.3.8)滴定至终点,记录用量,计算不挥发性余氯的平均消耗量 A 。 $A = \text{硫代硫酸钠标准使用溶液用量}(\text{mL}) / \text{水样体积}(\text{mL})$ 。

13.1.5.4 在上述水样中加入 2.5 mol/L 盐酸溶液(13.1.3.3)2 mL,在暗处放置 5 min,继续用硫代硫酸钠标准使用溶液(13.1.3.8)滴定至终点,记录用量,计算亚氯酸盐(ClO_2^-)平均消耗量 B 。 $B = \text{硫代硫酸钠标准使用溶液用量}(\text{mL}) / \text{水样体积}(\text{mL})$ 。

13.1.5.5 不挥发性余氯、亚氯酸盐(ClO_2^-)及氯酸盐(ClO_3^-):加 1 mL 溴化钾溶液(13.1.3.5)及 10 mL 盐酸(13.1.3.2)于 25 mL 比色管中(13.1.4.4),小心加入 15 mL 吹气后的水样(13.1.5.2),尽量不接触空气,立即盖紧、混合,于暗处放置 20 min。加入 1 g 碘化钾(13.1.3.6)轻微摇动使碘化钾溶解,迅速倾入已加有 25 mL 饱和磷酸氢二钠溶液(13.1.3.4)的 500 mL 碘量瓶(13.1.4.1)中,以 25 mL 纯水洗涤比色管,洗涤液合并于碘量瓶中,再加 200 mL 纯水稀释,摇匀。用硫代硫酸钠标准使用液(13.1.3.8)滴定至终点,记录用量(mL)。同时用纯水代替水样,测定试剂空白,记录用量(mL)。计算不挥发性余氯、亚氯酸盐及氯酸盐的平均消耗量 C 。

$C = (\text{水样中硫代硫酸钠标准使用溶液用量} - \text{空白中硫代硫酸钠标准使用溶液用量}) \text{mL} / 15 \text{ mL}$

13.1.6 计算

亚氯酸盐的质量浓度按式(8)计算:

$$\rho(\text{ClO}_2^-) = B \times c \times 16.863 \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(8)$$

氯酸盐的质量浓度按式(9)计算:

$$\rho(\text{ClO}_3^-) = [C - (A - B)] \times c \times 13.908 \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

ρ ——亚氯酸盐和氯酸盐的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A ——滴定不挥发性余氯时,硫代硫酸钠标准使用溶液平均消耗量;

B ——滴定亚氯酸盐时,硫代硫酸钠标准使用溶液平均消耗量;

C ——滴定不挥发性余氯、亚氯酸盐及氯酸盐时,硫代硫酸钠标准使用溶液平均消耗量;

c ——硫代硫酸钠标准使用溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

16.863——在 pH2 时,与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准使用液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以毫克表示的 ClO_2^- 的质量;

13.908——在 pH0.1 时,与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准使用液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以毫克表示的 ClO_3^- 的质量。

13.1.7 精密度和准确度

4 个实验室在纯水中加入 0.12 mg/L、0.50 mg/L、0.80 mg/L、2.00 mg/L 亚氯酸盐,各测定 6 份,回收率为 96.3%~101%,平均为 99.5%,相对标准偏差为 0.7%~8.0%。4 个实验室在纯水中加入 0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L 氯酸盐,各测定 6 份,回收率为 91.6%~110%,平均为 99.5%,相对标准偏差为 0%~9.8%。

13.2 离子色谱法

13.2.1 范围

本标准规定了用离子色谱法测定生活饮用水及水源水中的亚氯酸盐、氯酸盐、溴离子。

本法适用于生活饮用水及水源水中亚氯酸盐、氯酸盐、溴离子的测定。

本法的最低检测质量浓度分别是: ClO_2^- 2.4 $\mu\text{g/L}$; ClO_3^- 5.0 $\mu\text{g/L}$; Br^- 4.4 $\mu\text{g/L}$ 。

水样中存在高浓度的 ClO_2 对分析有影响,可以通过吹入氮气和加入乙二胺作保护剂消除 ClO_2 对分析的影响。

水样中存在较高浓度的低分子量有机酸时,可能因保留时间相近造成干扰。用加标后测量以帮助

鉴别此类干扰。水中 NO_3^- 浓度太大,对 ClO_2^- 测定有严重干扰,可以通过稀释水样及改变淋洗条件来改善此类干扰。

由于进样量很小,操作中应严格防止纯水和器皿在水样预处理过程中的污染,以确保分析的准确性。

为了防止保护柱和分离柱系统堵塞,样品应先经过 $0.20\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤。为防高硬度水在碳酸盐淋洗液中沉淀,必要时要将水样先经过强酸性阳离子交换柱。

不同浓度离子同时分析时的相互干扰,或存在其他组分干扰时可采取水样预浓缩、梯度淋洗或将流出部分收集后再进样的方法消除干扰,但应对所采取的方法的精密度及偏性进行确认。

13.2.2 原理

水样中待测的阴离子随碳酸盐淋洗液进入离子交换系统中(由保护柱和分离柱组成),根据分离柱对不同离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经抑制器系统转化成具有高电导度的强酸,而淋洗液则转化成弱电导度的碳酸,由电导检测器测量各种离子组分的电导率,以相对保留时间定性,峰面积或峰高定量。

13.2.3 试剂和材料

13.2.3.1 试剂

13.2.3.1.1 亚氯酸盐标准贮备溶液 [$\rho(\text{ClO}_2^-)=1.0\ \text{mg/mL}$]:使用工业品试剂作标准品,含量约为82%,亚氯酸盐含量及杂质氯酸盐的含量的测定见13.2.8。置于干燥器中备用。经计算后,称取适量工业品亚氯酸钠,用纯水溶解,并定容到100 mL。置4℃冰箱备用,可保存一个月。

13.2.3.1.2 氯酸盐标准贮备溶液 [$\rho(\text{ClO}_3^-)=1.0\ \text{mg/mL}$]:使用基准纯试剂,置于干燥器中备用。称取适量氯酸钠,用纯水溶解,并定容到100 mL。置4℃冰箱备用,可保存一个月。

13.2.3.1.3 溴离子标准贮备溶液 [$\rho(\text{Br}^-)=1.0\ \text{mg/mL}$]:称取0.1288 g 溴化钠(基准纯),用纯水溶解,并定容到100 mL。置4℃冰箱备用,可保存一个月。

13.2.3.1.4 混合标准贮备溶液:分别吸取1.0 mL 亚氯酸盐标准贮备溶液(13.2.3.1.1)、氯酸盐标准贮备溶液(13.2.3.1.2)、溴离子标准贮备溶液(13.2.3.1.3),用纯水定容到100 mL。此混合标准贮备溶液分别含亚氯酸盐(ClO_2^-)、氯酸盐(ClO_3^-)、溴离子(Br^-)10.0 mg/L。当天新配。

13.2.3.1.5 无水碳酸钠:分析纯试剂。置于干燥器中备用。

13.2.3.1.6 样品保存液(乙二胺溶液):取2.8 mL 乙二胺稀释到25 mL,置4℃冰箱备用,可用一个月。

13.2.3.1.7 纯水:重蒸水或去离子水,电导率 $<1\ \mu\text{S/cm}$,不含目标离子,经 $0.2\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤。

13.2.3.1.8 辅助气体:压缩空气,高纯氮气(小瓶装方便携带)。

13.2.4 仪器

13.2.4.1 离子色谱仪

13.2.4.1.1 电导检测器。

13.2.4.1.2 工作站或记录仪。

13.2.4.1.3 色谱柱:AS9+AG9-HC(内径:4 mm)。

13.2.4.2 采样瓶:500 mL 棕色玻璃或塑料瓶,洗涤干净,并用纯水冲洗,晾干备用。

13.2.4.3 滤器及滤膜: $0.2\ \mu\text{m}$ 。

13.2.5 分析步骤

13.2.5.1 样品采集与储存方法

用采样瓶(13.2.4.2)采集水样,往水中通入高纯氮气(或其他惰性气体,如氩气)10 min($1.0\ \text{L/min}$),(对于用二氧化氯消毒的水样通氮气是必须的,对于加氯消毒的水样可省略此步骤),然后加入0.25 mL 乙二胺溶液(13.2.3.1.6),密封,摇匀,置4℃冰箱。采集后当天测定。

13.2.5.2 仪器条件的设定

13.2.5.2.1 电导检测池温度:25℃。

13.2.5.2.2 进样器加压:0.5 MPa。

13.2.5.2.3 流动相瓶加压:40 kPa。

13.2.5.2.4 流动相:8.0 mmol/L Na_2CO_3 溶液。

13.2.5.2.5 流动相流速:1.3 mL/min。

13.2.5.2.6 进样体积:200 μL 。

13.2.5.2.7 抑制器抑制模式:外接纯水模式(循环模式的基线噪声较大)。

13.2.5.2.8 抑制器电流:50 mA。

13.2.5.3 校准

取 100 mL 容量瓶 7 个,分别加入混合标准贮备溶液(13.2.3.1.4)0.00,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00 mL,用纯水定容到 100 mL。此系列标准溶液浓度为 0.0,50.0,100.0,200.0,300.0,400.0,500.0 $\mu\text{g/L}$ 。当天新配。将配好的系列标准溶液分别进样。以峰高或峰面积(Y)对溶液的浓度(X)绘制标准曲线,或计算回归曲线。

13.2.5.4 样品分析

13.2.5.4.1 样品预处理:将水样经 0.2 μm 滤膜过滤,对硬度高的水必要时先过阳离子交换树脂柱,然后经 0.2 μm 滤膜过滤。对含有机物的水先经过 C_{18} 柱过滤。

13.2.5.4.2 将预处理后的水样注入进样系统,记录峰高和峰面积。

13.2.5.4.3 离子色谱图出峰顺序和保留时间见图 7。

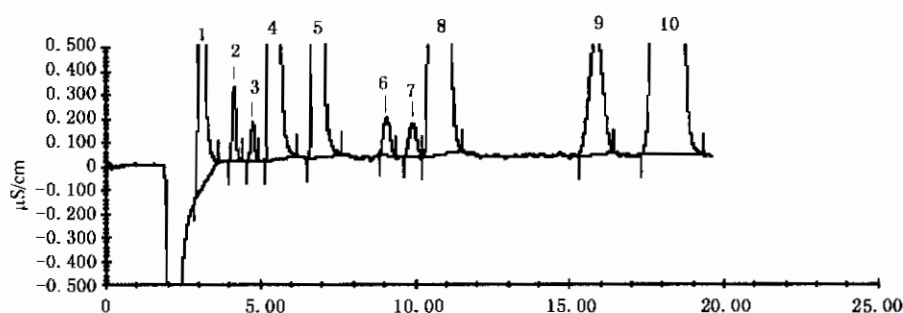


图 7 亚硝酸盐,硝酸盐,溴离子及常见阴离子标准色谱图

a 出峰顺序:1-氟离子,2-亚硝酸盐,3-溴酸盐,4-氯离子,5-亚硝酸盐,6-溴离子,7-氯酸盐,8-硝酸盐,9-磷酸盐,10-硫酸盐。

b 保留时间:氟离子 3.06 min,亚硝酸盐 4.14 min,溴酸盐 4.74 min,氯离子 5.43 min,亚硝酸盐 6.84 min,溴离子 9.07 min,氯酸盐 9.91 min,硝酸盐 10.69 min,磷酸盐 15.86 min,硫酸盐 18.17 min。

13.2.6 计算

各种分析离子的质量浓度($\mu\text{g/L}$),可以直接在标准曲线上查得。

13.2.7 精密度和准确度

亚硝酸盐(ClO_2^-):经 3 个实验室测定分别含 50,200,400 $\mu\text{g/L}$ 的亚氯酸根离子(ClO_2^-)标准溶液,其相对标准偏差(RSD, $n=6$)分别为:6.1%,3.2%,1.7%;6.2%,1.7%,1.1%;5.8%,6.9%,4.4%。对生活饮用水分别加标 50,200,400 $\mu\text{g/L}$,其回收率分别为:109%,94.6%,101%;95.5%,99.1%,102%;93.2%,107%,107%。

氯酸盐(ClO_3^-):经 3 个实验室测定分别含 50,200,400 $\mu\text{g/L}$ 的氯酸根离子(ClO_3^-)标准溶液,其相对标准偏差(RSD, $n=6$)分别为:5.1%,2.7%,1.2%;2.8%,3.3%,1.7%;5.8%,5.4%,3.9%。对生活饮用水分别加标 50,200,400 $\mu\text{g/L}$,其回收率分别为:83.9%,85.5%,92.1%;97.7%,95.6%,95.3%;109%,106%,106%。

溴离子(Br^-):经3个实验室测定分别含50,200,400 $\mu\text{g/L}$ 的溴离子(Br^-)标准溶液,其相对标准偏差(RSD, $n=6$)分别为:6.7%,2.1%,0.8%;5.6%,3.4%,0.9%;8.4%,6.6%,2.4%。对生活饮用水分别加标50,200,400 $\mu\text{g/L}$,其回收率分别为:105%,95.0%,98.5%;113%,102%,105%;101%,105%,106%。

注:高纯度的亚氯酸钠是极易爆炸的,只能用工业亚氯酸钠作为标准品。工业品中 NaClO_2 含量只有80%左右,而且总是含有少量 ClO_3^- (3%~4%)。因此亚氯酸钠要经过准确标定 NaClO_2 含量和杂质 NaClO_3 含量后才能使用。其中含有的 ClO_3^- 还将影响混合标准液中 ClO_3^- 的浓度。

13.2.8 亚氯酸钠含量和亚氯酸钠中氯酸钠含量的测定

13.2.8.1 亚氯酸钠含量的测定

13.2.8.1.1 试剂与溶液

- A 硫酸溶液(1+8):吸取20 mL硫酸,缓缓加入160 mL水中,不断搅拌。
- B 碘化钾溶液(100 g/L):称取20 g碘化钾,溶入200 mL水中,新配。
- C 淀粉指示液(5 g/L):称取淀粉0.5 g,溶入100 mL沸水中,新配。
- D 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1000 \text{ mol/L}$]:称取26 g硫代硫酸钠及0.2 g碳酸钠,加入适量的新煮沸的冷水使之溶解,并稀释到1 000 mL,混匀,转入棕色试剂瓶中,放置一个月后过滤,经准确标定后备用。

a 硫代硫酸钠标准溶液的标定 精密称取约0.15 g在120℃干燥至恒重的重铬酸钾(国家标准物质 GB W 06105c),置于500 mL碘量瓶中,加入50 mL水使之溶解。加入2 g碘化钾,轻轻振摇使之溶解,再加入20 mL硫酸溶液(13.2.8.1.1 A),密闭,摇匀。放于暗处10 min后用250 mL水稀释。用硫代硫酸钠标准滴定液滴到溶液呈淡黄色,再加入3 mL淀粉指示液(13.2.8.1.1 C),继续滴定到蓝色消失而显亮绿色。反应液及稀释用水的温度不应高于20℃。同时做试剂空白试验。

b 硫代硫酸钠标准溶液浓度按式(10)计算。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{(V - V_{\text{空白}}) \times 0.04903} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ — 硫代硫酸钠标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m — 重铬酸钾的质量,单位为克(g);

V — 硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

$V_{\text{空白}}$ — 试剂空白试验中硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

0.04903 — 与1.00 mL硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=1.000 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的重铬酸钾的质量。

13.2.8.1.2 测定步骤

称量约3 g亚氯酸钠,精确到0.0002 g,置于100 mL烧杯中,加水溶解后,全部移入500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

量取10 mL试液,置于预先加有20 mL碘化钾溶液(13.2.8.1.1 B)的250 mL碘量瓶中,加入20 mL硫酸溶液(13.2.8.1.1 A),摇匀。于暗处放置10 min。加100 mL水,用硫代硫酸钠标准溶液(13.2.8.2.1.1 D)滴定至溶液呈浅黄色时,加入约3 mL淀粉指示液(13.2.8.1.1 C),继续滴定至蓝色消失即为终点。同时做空白试验。

13.2.8.1.3 结果的表示和计算

以质量分数表示的亚氯酸钠(NaClO_2)含量(X_1)按式(11)计算:

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{(V_1 - V_{\text{空白}}) \times c_1 \times 0.02261}{m \times 10/500} \times 100 \\ &= \frac{113.05 \times (V_1 - V_{\text{空白}}) \times c_1}{m} \quad \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

式中:

X_1 —— NaClO_2 的质量分数, %;

V_1 ——测定试样时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{\text{空白}}$ ——空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

0.022 61——与 1.00 mL 硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的亚氯酸钠的质量;

m ——亚氯酸钠的质量, 单位为克(g)。

两次平行测定结果之差不大于 0.2%, 取其算术平均值为测定结果。

13.2.8.2 亚氯酸钠中氯酸钠含量的测定

13.2.8.2.1 原理

在酸性介质中, 在加热条件下, 硫酸亚铁铵被亚氯酸盐和氯酸盐氧化成硫酸铁铵, 过量的硫酸亚铁铵用重铬酸钾溶液反滴定, 以测定氯酸钠含量。

13.2.8.2.2 试剂和溶液

A 硫酸亚铁铵溶液 [$c(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 约 0.1 mol/L]: 称取 40 g 硫酸亚铁铵, 溶于 1 000 mL 水中, 摇匀备用。

B 重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.100 0 \text{ mol/L}$]: 精确称取 4.903 g 在 120℃ 干燥至恒重的重铬酸钾(国家标准物质 GBW 06105c), 置于小烧杯中, 用纯水溶解后转入 1 000 mL 容量瓶, 定容。

C 硫酸溶液(1+35)。

D 硫酸-磷酸混合酸: 150 mL 磷酸注入 100 mL 水中混合后, 再慢慢地注入 150 mL 浓硫酸。

E 二苯胺磺酸钠(5 g/L): 称取 0.5 g 二苯胺磺酸钠, 溶于 100 mL 水中。

13.2.8.2.3 测定步骤

量取 50 mL 硫酸亚铁铵标准溶液(13.2.8.2.2 A), 置于 500 mL 锥形瓶中。量取 10 mL 试液(13.2.8.1.2), 从液下加入锥形瓶中, 加入 10 mL 硫酸溶液(13.2.8.2.2 C), 置于电炉上加热至沸, 维持 1 min, 然后取下, 用水迅速冷却, 再加入 20 mL 硫酸-磷酸混合酸(13.2.8.2.2 D) 及 5 滴二苯胺磺酸钠指示液(13.2.8.2.2 E), 以重铬酸钾标准溶液(13.2.8.2.2 B) 滴定至紫蓝色即为终点。

空白试验 量取 50 mL 硫酸亚铁铵标准溶液(13.2.8.2.2 A) 置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 硫酸溶液(13.2.8.2.2 C), 置于电炉上加热至沸, 维持 1 min, 然后取下, 用水迅速冷却, 再加入 20 mL 硫酸-磷酸混合酸(13.2.8.2.2 D) 及 5 滴二苯胺磺酸钠指示液(13.2.8.2.2 E), 以重铬酸钾标准溶液(13.2.8.2.2 B) 滴定至紫蓝色即为终点。

13.2.8.2.4 结果的表示和计算

以质量分数表示的氯酸钠(NaClO_3) 含量(X_2) 按式(12) 计算:

$$X_2 = \frac{[(V_{\text{空白2}} - V_3) \times c_2 - (V_1 - V_{\text{空白1}}) \times c_1] \times 0.017 74}{m \times 10/500} \times 100$$

$$= \frac{88.7 \times [(V_{\text{空白2}} - V_3) \times c_2 - (V_1 - V_{\text{空白1}}) \times c_1]}{m} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

X_2 —— NaClO_3 的质量分数, %;

V_3 ——测定时所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{\text{空白2}}$ ——空白试验所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

c_2 ——重铬酸钾标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——先前测定亚氯酸钠含量时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

$V_{\text{空白1}}$ ——先前测定亚氯酸钠含量时所做空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, 单位为

毫升(mL);

c_1 ——先前测定试样中亚氯酸钠含量时所用的硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.017 74——与 1.00 mL 重铬酸钾溶液[$c(1/6K_2Cr_2O_7)=1.000\text{ mol/L}$]相当的以克表示的氯酸钠的质量;

m ——亚氯酸钠的质量,单位为克(g)。

两次平行测定结果之差不大于 0.1%,取其算术平均值为测定结果。

14 溴酸盐

14.1 离子色谱法-氢氧根系统淋洗液

14.1.1 范围

本标准规定了用离子色谱法测定生活饮用水及其水源水中的溴酸盐。

本法适用于生活饮用水及其水源水中溴酸盐的测定。

本法最低检测质量为 2.5 ng,若采用直接进样,进样体积为 500 μL ,则最低检测质量浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 。

14.1.2 原理

水样中的溴酸盐和其他阴离子随氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成),根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸,而淋洗液则转化成低电导率的水,由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率,以保留时间定性,峰面积或峰高定量。

14.1.3 试剂

14.1.3.1 纯水:重蒸水或去离子水,电阻率 $>18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

14.1.3.2 乙二胺(EDA)。

14.1.3.3 溴酸钠:基准纯或优级纯。

14.1.3.4 溴酸盐标准储备溶液[$\rho(\text{BrO}_3^-)=1.0\text{ mg/mL}$]:准确称取 0.118 0 g 溴酸钠(基准纯或优级纯),用纯水(14.1.3.1)溶解,并定容到 100 mL 容量瓶中。置 4℃ 冰箱备用,可保存 6 个月。

14.1.3.5 溴酸盐标准中间溶液[$\rho(\text{BrO}_3^-)=10.0\text{ mg/L}$]:吸取 5.00 mL 溴酸盐标准储备溶液(14.1.3.4),置于 500 mL 容量瓶中,用纯水(14.1.3.1)稀释至刻度。置于 4℃ 冰箱下避光密封保存,可保存 2 周。

14.1.3.6 溴酸盐标准使用溶液[$\rho(\text{BrO}_3^-)=1.00\text{ mg/L}$]:吸取 10.0 mL 溴酸盐标准中间溶液(14.1.3.5),置于 100 mL 容量瓶中,用纯水(14.1.3.1)稀释至刻度,此标准使用溶液需当天新配。

14.1.3.7 乙二胺储备溶液[$\rho(\text{EDA})=100\text{ mg/mL}$]:吸取 2.8 mL 乙二胺,用纯水(14.1.3.1)稀释至 25 mL,可保存一个月。

14.1.3.8 氢氧化钾淋洗液:由 EG40 淋洗液自动电解发生器(或其他能自动产生淋洗液的设备)在线产生或手工配制氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液。

14.1.4 仪器

14.1.4.1 离子色谱仪。

14.1.4.2 电导检测器。

14.1.4.3 色谱工作站。

14.1.4.4 辅助气体:高纯氮气,纯度 99.99%。

14.1.4.5 进样器:2.5 mL~10 mL 注射器。

14.1.4.6 0.45 μm 微孔滤膜过滤器。

14.1.4.7 离子色谱仪器参数

阴离子保护柱: IonPac AG19 (50 mm×4 mm)或相当的保护柱;阴离子分析柱: IonPac AS19 (250 mm×4 mm)或相当的分析柱;阴离子抑制器: ASRS-ULTRA II 型抑制器或相当的抑制器;抑制器电流: 75 mA;淋洗液流速: 1.0 mL/min。

淋洗液梯度淋洗参考程序见表 2。

表 2 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.0	10.0
10.0	10.0
10.1	35.0
18.0	35.0
18.1	10.0
23.0	10.0

14.1.5 分析步骤

14.1.5.1 水样采集与预处理:用玻璃或塑料采样瓶采集水样,对于用二氧化氯和臭氧消毒的水样需通入惰性气体(如高纯氮气)5 min(1.0 L/min)以除去二氧化氯和臭氧等活性气体;加氯消毒的水样则可省略此步骤。

14.1.5.2 样品保存:水样采集后密封,置 4℃冰箱保存,需在一周内完成分析。采集水样后加入乙二胺储备溶液(14.1.3.7)至水样中浓度为 50 mg/L(相当于 1 L 水样加 0.5 mL 乙二胺储备溶液),密封,摇匀,置 4℃冰箱可保存 28 天。

14.1.5.3 校准曲线的绘制:取 6 个 100 mL 容量瓶,分别加入溴酸盐标准使用溶液(14.1.3.6)0.50, 1.00, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00 mL,用纯水(14.1.3.1)稀释到刻度。此系列标准溶液浓度为 5.00, 10.0, 25.0, 50.0, 75.0, 100 μg/L,当天新配。将标准系列溶液分别进样,以峰高或峰面积(Y)对溶液的浓度(X)绘制校准曲线,或计算回归方程。

14.1.5.4 将水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤器过滤,对含有机物的水先经过 C₁₈柱过滤。

14.1.5.5 将预处理后的水样直接进样,进样体积 500 μL,记录保留时间、峰高或峰面积。

14.1.5.6 离子色谱图、出峰顺序与保留时间见图 8。

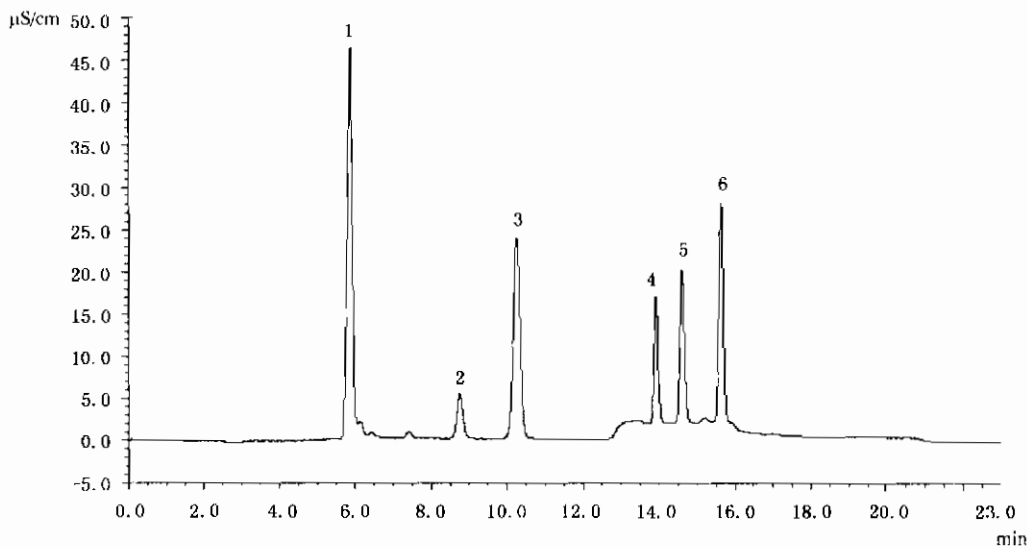


图 8 用 IonPac AS19 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

a 出峰顺序:(1)氟化物;(2)溴酸盐;(3)氯化物;(4)溴化物;(5)硝酸盐;(6)硫酸盐。

b 保留时间:氟化物 5.87 min,溴酸盐 8.76 min,氯化物 10.25 min,溴化物 13.91 min,硝酸盐 14.60 min,硫酸盐 15.63 min。

14.1.6 计算

溴酸盐的质量浓度($\mu\text{g/L}$)可以直接在校准曲线上查得。

14.1.7 精密度和准确度

两个实验室分别对含 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准溶液重复测定($n=6$),其相对标准偏差为:0.4%~2.2%。两个实验室对市政自来水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$,其平均回收率为:92.0%~105%。对纯净水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$,其平均回收率为:99%~108%。对矿泉水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$,其平均回收率为:90%~106%。

14.2 离子色谱法-碳酸盐系统淋洗液

14.2.1 范围

本标准规定了用离子色谱法测定生活饮用水及其水源水中的溴酸盐。

本法适用于生活饮用水及其水源水中溴酸盐的测定。

本法采用 IonPac AS9-HC 分析柱,溴酸盐最低检测质量为 0.5 ng,若采用直接进样,进样体积为 100 μL ,则最低检测质量浓度 5.0 $\mu\text{g/L}$;采用 Metrosep A Supp 5-250 分析柱,溴酸盐最低检测质量为 0.2 ng,若采用直接进样,进样体积为 40 μL ,则最低检测质量浓度 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。

14.2.2 原理

水样中的溴酸盐和其他阴离子随碳酸盐系统淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成),根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸,而淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水,由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率,以保留时间定性,峰面积或峰高定量。

14.2.3 试剂

14.2.3.1 纯水:见 14.1.3.1。

14.2.3.2 乙二胺(EDA):见 14.1.3.2。

14.2.3.3 溴酸钠:见 14.1.3.3。

14.2.3.4 溴酸盐标准储备溶液 $[\rho(\text{BrO}_3^-)=1.0 \text{ mg/mL}]$:见 14.1.3.4。

14.2.3.5 溴酸盐标准中间溶液 $[\rho(\text{BrO}_3^-)=10.0 \text{ mg/L}]$:见 14.1.3.5。

14.2.3.6 溴酸盐标准使用溶液 $[\rho(\text{BrO}_3^-)=1.00 \text{ mg/L}]$:见 14.1.3.6。

14.2.3.7 乙二胺储备溶液 $[\rho(\text{EDA})=100 \text{ mg/mL}]$:见 14.1.3.7。

14.2.3.8 碳酸钠储备液 $[c(\text{CO}_3^{2-})=1.0 \text{ mol/L}]$:准确称取 10.60 g 无水碳酸钠(优级纯),用纯水(14.2.3.1)溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。置 4℃ 冰箱备用,可保存 6 个月。

14.2.3.9 氢氧化钠储备液 $[c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}]$:准确称取 4.00 g 氢氧化钠(优级纯),用纯水(14.2.3.1)溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。置 4℃ 冰箱备用,可保存 6 个月。

14.2.3.10 碳酸氢钠储备液 $[c(\text{HCO}_3^-)=1.0 \text{ mol/L}]$:准确称取 8.40 g 碳酸氢钠(优级纯),用纯水(14.2.3.1)溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。置 4℃ 冰箱备用,可保存 6 个月。

14.2.3.11 淋洗液使用液:吸取适量的碳酸钠储备液(14.2.3.8)和氢氧化钠储备液(14.2.3.9),或碳酸氢钠储备液(14.2.3.10),用纯水(14.2.3.1)稀释,每日新配。

14.2.3.12 再生液 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4)=50 \text{ mmol/L}]$:吸取 6.80 mL 浓硫酸,移入装有 800 mL 纯水(14.2.3.1)的 1 000 mL 容量瓶中,定容至刻度。(适用于化学抑制器)

14.2.4 仪器

14.2.4.1 离子色谱仪。

14.2.4.2 电导检测器。

14.2.4.3 色谱工作站

14.2.4.4 辅助气体:高纯氮气,纯度 99.99%。

14.2.4.5 进样器:2.5 mL~10 mL 注射器。

14.2.4.6 0.45 μm 微孔滤膜过滤器。

14.2.4.7 离子色谱仪器参数(示例)

分析系统 1 阴离子保护柱:IonPac AG9-HC 或相当的保护柱;阴离子分析柱:IonPac AS9-HC 或相当的分析柱;阴离子抑制器:AAES 抑制器或相当的抑制器;抑制器电流:53 mA;淋洗液:7.2 mmol/L Na_2CO_3 + 2.0 mmol/L NaOH;淋洗液流速:1.00 mL/min。

分析系统 2 阴离子保护柱:Metrosep A Supp4/5 Guard 或相当的保护柱;阴离子分析柱:Metrosep A Supp 5-250 或相当的分析柱;阴离子抑制器:MSM II + MCS 双抑制系统或相当的抑制器;淋洗液:3.2 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L NaHCO_3 ;淋洗液流速:0.65 mL/min。

14.2.5 分析步骤

14.2.5.1 水样采集与预处理:见 14.1.5.1。

14.2.5.2 样品保存:见 14.1.5.2。

14.2.5.3 校准曲线的绘制:见 14.1.5.3。

14.2.5.4 水样过滤:见 14.1.5.4。

14.2.5.5 将预处理后的水样直接进样,进样体积 40 μL ~100 μL ,记录保留时间、峰高或峰面积。

14.2.5.6 离子色谱图、出峰顺序与保留时间见图 9、图 10 和表 3、表 4。

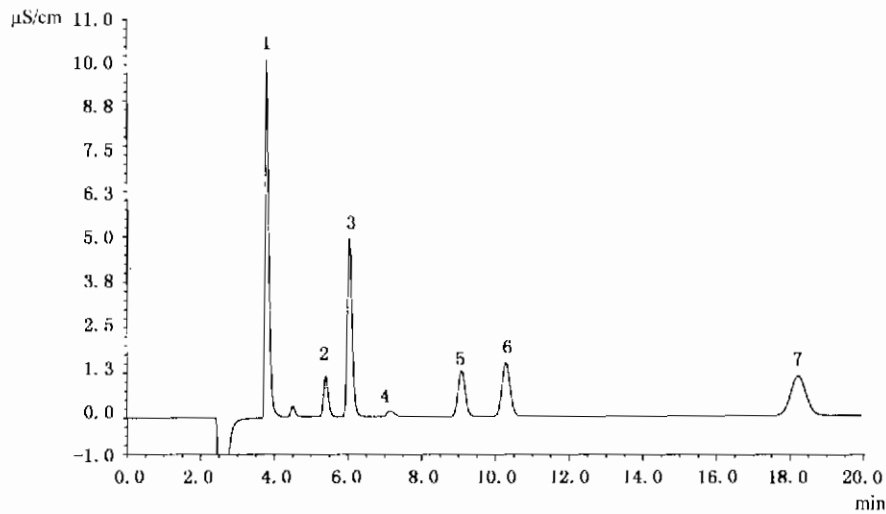


图 9 用 IonPac AS9-HC 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

(7.2 mmol/L Na_2CO_3 + 2.0 mmol/L NaOH 淋洗液,进样体积 100 μL)

表 3 IonPac AS9-HC 分析柱出峰顺序与保留时间

出峰顺序	名称	保留时间/min	浓度/(mg/L)
1	氟化物	3.817	1.00
2	溴酸盐	5.403	1.00
3	氯化物	6.053	1.00
4	亚硝酸盐	7.147	1.00
5	溴化物	9.083	1.00
6	硝酸盐	10.290	1.00
7	硫酸盐	18.233	1.00

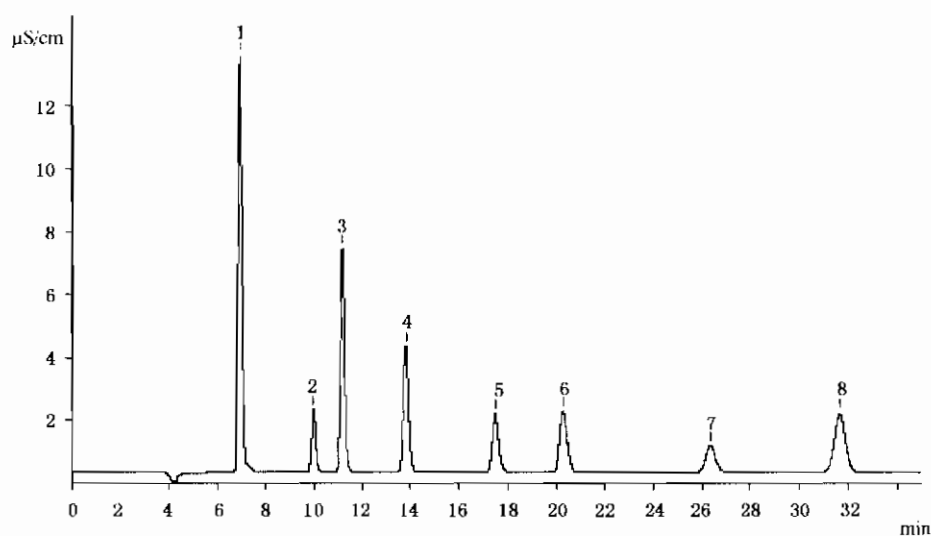


图 10 用 Metrosep A Supp 5-250 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图
(3.2 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 淋洗液, 进样体积 40 μL)

表 4 Metrosep A Supp 5-250 分析柱出峰顺序与保留时间

出峰顺序	名称	保留时间/min	浓度/(mg/L)
1	氟化物	6.96	1.00
2	溴酸盐	9.98	1.00
3	氯化物	11.18	1.00
4	亚硝酸盐	13.79	1.00
5	溴化物	17.50	1.00
6	硝酸盐	20.29	1.00
7	磷酸盐	26.35	1.00
8	硫酸盐	31.65	1.00

14.2.6 计算

溴酸盐的质量浓度($\mu\text{g/L}$)可以直接在校准曲线上查得。

14.2.7 精密度和准确度

14.2.7.1 IonPac AG9-HC 分析柱, 7.2 mmol/L Na_2CO_3 + 2.0 mmol/L NaOH 淋洗液: 单个实验室对含 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准溶液重复测定 ($n=6$), 其相对标准偏差为: 0.9%~2.0%。对自来水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$, 其平均回收率为 102%~105%。对纯净水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$, 其平均回收率为 97.0%~104%。对矿泉水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$, 其平均回收率为 97.0%~101%。

14.2.7.2 Metrosep A Supp 5-250 分析柱, 3.2 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L NaHCO_3 淋洗液: 单个实验室对含 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐标准溶液重复测定 ($n=6$), 其相对标准偏差为: 0.7%~3.2%。对自来水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$, 其平均回收率为 96.1%~104%。对纯净水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$, 其平均回收率为 98.0%~104%。对矿泉水分别加标 5.0, 40, 80 $\mu\text{g/L}$, 其平均回收率为 100%~105%。

附 录 A
(规范性附录)

引 用 文 件

GB/T 5750.4—2006	生活饮用水标准检验方法	感官性状和物理指标
GB/T 5750.5—2006	生活饮用水标准检验方法	无机非金属指标
GB/T 5750.8—2006	生活饮用水标准检验方法	有机物指标
