

HZ-HJ-SZ-0093

水质—可吸附有机卤素(AOX)的测定—微库仑法

本方法等效采用国际标准 ISO 9562—1989 《水质—可吸附有机卤素(AOX)的测定》。

1 范围

本方法规定测定水中可吸附在活性炭上的有机卤化物(AOX)的微库仑法,在吸附前必要时先经过吹脱,挥发性的有机卤化物可以直接测定。

本方法适用测定饮用水、地下水、地面水、污水中有机卤化物(AOX),其测定范围为 10~400 μg/L,如超过上限,可减少取样量。

如水样中溶解的有机碳 >10mg/L,无机氯化物含量>1g/L 时,分析前必须稀释。

当水样中存在悬浮物时,其所含有的有机卤素化合物也包括在测定值中。

为避免从水相中分离活性炭时可能形成的胶体干扰,需加入助滤剂如硅藻土,使炭絮凝克服过滤的困难。

当水样中含有活性氯时, AOX 的值会偏高;故采样后需立即加入亚硫酸钠。当水样中存在难溶解的无机氯化物,生物细胞(如微生物、藻类)等,样品需要先酸化,放置 8h 后再分析。

无机碘化物可以干扰吸附和检测,有机碘化物会导致非重现性的高结果,高浓度的无机溴化物也有干扰。

2 定义

下述定义适用于标准:

2.1 可吸附有机卤素(AOX):指按本方法测定与有机化合物结合的卤素中氯,溴的总量,以氯计。

2.2 溶解性有机碳(DOC):是通过 0.45 μm 膜过滤后,水样中有机碳的含量。

3 原理

水样经硝酸酸化(必要时需对水样进行吹脱,挥发性有机卤化物经燃烧热解直接测定)。用活性炭吸附水样中有机化合物,再用硝酸钠溶液洗涤分离无机卤化物,将吸附有机物的炭在氧气流中燃烧热解,最后用微库仑法测定卤化氢的质量浓度。

4 试剂

除非另有说明,分析时均合作符合国家标准的分析纯试剂。所用的水、化学药品和气体中 AOX 含量,需经过检测,所得的 AOX 值不影响对样品的测定下限。合格的水应贮存在带磨口的玻璃瓶中。

4.1 活性炭:

碘值: ≥1050;

氯化物: <0.0015%;

颗粒度: 约 50 μm, 作为振荡吸附用;

颗粒度: 约 100 μm, 作为柱吸附用。

4.2 硝酸 (HNO₃): ρ=1.42g/mL。

4.3 盐酸: c (HCl) =0.100mol/L。

4.4 硫酸 (H₂SO₄): ρ=1.84g/mL。

4.5 冰乙酸(CH₃COOH): 优级纯。

4.6 氯化钠 (NaCl): 基准试剂。

4.7 氧气(O₂)。

4.8 氮气 (N₂)。

4.9 硝酸钠贮备溶液: 17g/L。

称取 17g 的硝酸钠 (NaNO₃) 溶于水中,加入 1.4mL 硝酸,移入 1000mL 容量瓶中,

用水稀释至刻度。

4.10 硝酸钠洗涤液：0.85g/L。

取 50mL 硝酸钠贮备液(4.9)，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.11 亚硫酸钠溶液： $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.2\text{mol/L}$ 。

4.12 氯化物标准贮备液：100 $\mu\text{g Cl/mL}$ 。

称取 0.1648g 已在 140℃ 烘至恒重的氯化钠(4.6)溶于水，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.13 氯化物标准使用液：

吸取氯化物标准贮备液(4.12)10.0mL 于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.14 乙酸电解液：(7+3)。量取 70mL 冰乙酸(4.5)加入 30mL 水，混匀。

4.15 对氯苯酚贮备溶液：200 $\mu\text{g Cl/mL}$ 。

称取 72.5mg 对氯苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$)溶于水，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

5 仪器

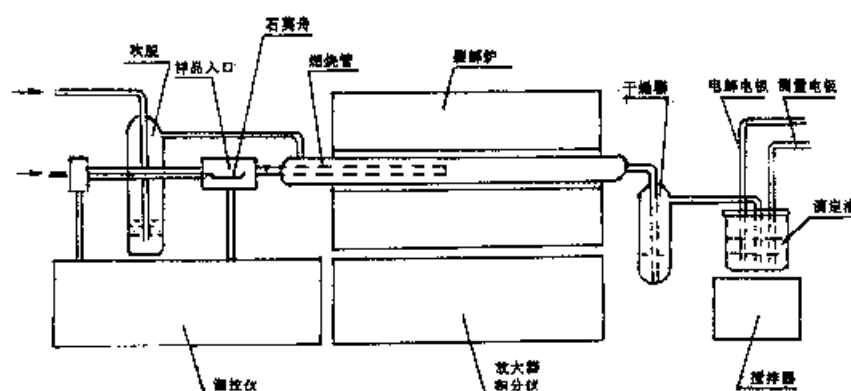
常用实验室仪器和：

5.1 可吸附有机卤素测定仪和吹脱器

5.1.1 燃烧热解炉

由长度 30cm，直径 2~3cm 石英管和管式炉组成的热解炉，加热温度可调，至少可达 950℃，见下图。

5.1.2 石英舟



石英舟尺寸与(5.1.1)石英管的内径相匹配。

5.1.3 微库仑计

能够测定 $1\mu\text{g Cl}$ ，相对标准偏差<10%的微库仑计。

5.1.4 干燥器

器内注入适量硫酸(4.4)，用于干燥热解反应气体，并保证干燥器内硫酸不能发生逆流。

5.1.5 气体入口

吹脱时进气口用硅橡胶管与气体洗涤瓶入口连接。

5.2 柱吸附装置

5.2.1 吸附装置

吸附柱长 40~50mm，内径 2~3mm，内装 40~50mg 活性炭(4.1)，柱的二端塞入少许玻璃棉。采用二只相同规格的吸附柱串联，再与 110mL 体积的样品管连接，用氮气的压力来调节过滤的流速。

5.3 振荡吸附装置

5.3.1 过滤器

一个过滤漏斗，容量 0.15L，过滤板直径 25mm。

5.3.2 电动振荡器

载板上附固定锥形瓶夹，振荡箱往返 150~250 次/min，振幅 6~10cm。

6 试样制备

采样，运输和贮存时使用玻璃器皿。

6.1 如样品中含有氧化剂(1.6)，采样后立即在每 100mL 水样中加入 5mL 亚硫酸钠(4.11)。

6.2 用硝酸(4.2)调节水样的 pH 值在 1.5~2.0 之间，必要时放置 8h，见 1.6。

6.3 玻璃瓶内灌满水样，不留气泡。

6.4 采样后，尽快地进行分析，如果需要贮存时，酸化水样，在 4℃ 下保存，但不能超过 3 日。

6.5 分析时水样要放置室温。

7 操作步骤

7.1 分离步骤

7.1.1 挥发性卤化物的吹脱和测定

如果水样中含有挥发性卤化物少于 50%，吹脱步骤可以省略。

取 100mL 水样，倒入气体洗涤瓶里，洗涤瓶的进气一端用硅橡胶管与供氧气管连接，另一端出口接到燃烧石英管入口，氧气入口端尽可能深地插入水样的底部。

调节氧气流速 150mL/min，确保气泡均匀分布。当热解炉温度达到 950℃ 时，将混合气体送入燃烧石英管。

至少吹脱 10min，直到微伏信号显示值不再增加时，反应结束。

按微库仑法测定可吹脱有机卤素的含量。

7.1.2 吸附步骤

吸附方式可以选用柱附或振荡吸附。

7.1.2.1 柱吸附

取 100mL 经过预处理的水样(6)，加入 5mL 硝酸钠贮备液(4.9)，校核 pH 值 <2，然后将水样倒入样品管(5.2.1)中，盖好盖，调节氮气压力，使流速在 3mL/min 情况下过滤完水样。

再用 10~20mL 硝酸钠洗涤液(4.10)，以 3 mL/min 流速洗涤。将柱内湿活性炭分别移置于石英舟内，按(7.2)叙述步骤进行测定。

注：第二个吸附柱获得的 AOX 值应该不超过第一个吸附柱 AOX 值的 10%，否则将水样稀释。

7.1.2.2 振荡吸附

取经过预处理的 100mL 水样，倒入 250mL 锥形瓶中，加入 5mL 硝酸钠贮备液，校准 pH 值 <2，再加入 40~50 mg 活性炭(4.1)，将锥形瓶置于振荡器载板上(5.3.3)，振荡悬浮液 1h 以上，通过滤膜抽滤(5.3.2)，用约 25mL 硝酸钠洗涤液分数次洗涤滤饼，将湿的滤饼和滤膜一起移置于石英舟内，按(7.2)途述步骤进行测定。

注：①一个恒定的 DOC 值将表明吸附已完全，因此通过 DOC 的测量来检验水样中活性炭，吸附完全程度。

②取不同体积的水样(例如 50mL 和 100mL)可以检验吸附的完全性。当测得的 AOX 值之差 <10% 时，则吸附完全。对于含高分子成分的废水(例如纸浆废水)吸附时间需要超过 1h，因而振荡时间也要延长，甚至过夜。

③如果过滤有困难，悬浮物可以絮凝。在搅拌活性炭悬浮液情况下，加入 0.5mL 硫酸铝 (6.3g/L) 溶液。再用固体碳酸钠调节悬浮液的 pH 值在 6.8~7.2 之间，边搅拌边加入 0.2~0.4mL 部分水解的聚丙烯酰胺水溶液(0.2g/L)，继续短时间搅拌，使其絮状物沉降，倾析上清液，絮凝物按(7.1.2.2)叙述步骤进行处理。

7.2 燃烧

燃烧热解炉的温度至少达到 950℃，其他操作方法详见仪器生产厂提供的使用说明书。

7.2.1 将供氧气管与燃烧石英管以及硫酸干燥器和滴定池按照规定的次序连接起来，并核查各个接口要防止漏气，见图。

注：必须避免当温度和压力降低时，可能引起的硫酸虹吸倒流进入燃烧管。

7.2.2 调节氧气流速 150mL/min。

7.2.3 慢慢地将石英舟推入燃烧石英管内预热段，确保活性炭水分逐渐散发出去。

注：炉子的容积、停留时间、温度和气体流速都可能影响测定结果。

7.3 校准和验证

微库仑应该每天经常校准。

7.3.1 微库仑计的校准

必须更换滴定池内的电解液(4.14)约 70mL，待搅拌稳定后，用 10.0mL 氯化物标准使用液(4.13)来校准。然后依次向滴定池内注入 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10mL 的盐酸溶液(4.3)，测定每一种情况下电荷的迁移量。

按公式(1)将一系列的测量值用线性回归方法作一条回归曲线

$$Q = a \times Q_t + b \quad (1)$$

式中：Q—实测电荷迁移量，C；

Q_t —已知电荷迁移量，C；

a—回归曲线的斜率(电解电流效率)；

b—回归曲线在纵坐标上的截距，C。

已知电荷量可从公式(2)求得。

$$Q_1 = V \times c_{Cl} \times F \quad (2)$$

式中：V—盐酸溶液的体积，L；

c_{Cl} —盐酸溶液实际的浓度，mol/L；

F—法拉第常数。F=96487C/mol。

7.3.2 全步骤的验证

测定五个标准溶液(4.13) 10、20、40、60、80mL 和一个空白的 AOX 值，按(5.2)或(5.3)叙述步骤操作。将测定的结果进行回归分析，其相关系数 >0.999。

为了核查整个步骤，每天要分析一个在工作范围内中等浓度的标准溶液，其实测值和已知值之差不应超过 10%。

7.4 空白测定

7.4.1 全程序空白

全程序空白值应不超过 30mg Cl/L，否则应分别对吸附步骤、燃烧步骤和微库仑的测定进行核查。

化学药品或其他因素可以导致实验室空气有机卤素化合物的污染。假如实验室空气严重污染时，连吹脱装置的死体积都能引起结果偏高。为了防止测定结果的偏高，活性炭滤饼在任何情况下，都不要吸干。

假如加入絮凝助剂和过滤助剂，将要测定这些材料的空白。

7.4.2 按(7.1.2.1)测定空白

用 100mL 实验用水代替水样，按(7.1.2.1)叙述步骤操作。

7.4.3 按(7.1.2.2)测定空白

取 50mL 硝酸钠洗涤液，加入 40~50mg 活性炭(4.1)，振荡 1h。

按(7.1.2.2)叙述步骤过滤和洗涤活性炭，并测定有机氯素的含量。

8 结果计算

计算方法：

由公式(3)计算可吸附有机卤素的质量浓度(AOX)。

$$c_{Cl} = \left(\frac{N_1}{V_1} + \frac{N_2 - N_0}{V_2} \right) \times \frac{M \times a}{F} \quad (3)$$

式中： c_{Cl} —AOX 的质量浓度 (mg Cl/mL)；

N_0 —空白值(按 7.4.2)，C；

N_1 —可吹脱有机卤素测定值, C;
 N_2 —不可吹脱有机卤素测定值, C;
 M —氯化物摩尔质量, $M=35.45 \times 10^6 \text{ g/mol}$;
 V_1 —可吹脱样品的体积, L;
 V_2 —用于不可吹脱样品的体积, L

a 和 F 与公式(1)和(2)中具有相同含义。

如果样品没有吹脱, N_1 / V_1 可省略。

注：第二个吸附柱测得值，用来检验吸附完全的程度，不计算在结果中。

9 精密度和准确度

精密度和准确度见下表。

实验室 数目	水样 类型	测定值 数目	水样 浓度 mg/L	重复性		再现性		加标 回收率 %	注
				标准偏差 µg/L	相对标准 偏差, %	标准偏差 µg/L	相对标准 偏差, %		
24	饮用水	96	19.0	2.22	11.7	3.86	20.3		1
26	地面水	103	69.0	3.02	5.7	8.82	12.8		1
26	污水	104	777.0	23.97	3.1	103.46	13.3		1
5	饮用水	60	80.5	1.7	2.1	17.4	21.6	96.8	2
5	污水*	60	1198	28	2.3	239.6	20.0	98.7	2

注：1、引用 ISO1985 年实验结果。

2、方法验证结果。

* 有机氯化物污水，如果污水中含有较多的悬浮物，严重混浊时，则需高速离心分离，取上清液稀释后测定。

10 参考文献

GB/T 15959-1995。

附录 A
 活性炭的性能及用法
 (补充件)

A1 活性炭的吸附性能

购买的活性炭具有适当的吸附能力和低的无机氯化物含量，或色谱纯的活性炭可以作为测定 AOX 用。

A2 活性炭的用法

活性炭容易吸附化合物(包括空气中其他有机卤素化合物)，它暴露于空气中 5 天后就失去活性。为了减少炭的空白值，取 1.5~2.0g 合格的活性炭置于封闭的玻璃瓶中备用(当天用量)。密封瓶中的活性炭，一经打开，必须当天使用，剩余不能再用。