

附件 10

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二 氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法

Water quality—Determination of chlorate, chlorite, bromate,
dichloroacetic acid, trichloroacetic acid—Ion chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	7
13 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录） 亚硝酸盐贮备液的标定方法.....	9
附录 B（资料性附录） 目标化合物标准色谱图.....	11
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的离子色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、内蒙古自治区环境监测中心站、太原市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、湛江市环境保护监测站、青岛市环境监测中心站和邯郸市环境监测中心站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的 测定 离子色谱法

警告：实验中使用的乙腈具有挥发性，硫酸和氢氧化钠具有强烈腐蚀性，标准物质具有强氧化性，试剂和淋洗液配制应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的离子色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定。

当进样量为 200 μl 时，氯酸盐（以 ClO_3^- 计）、亚氯酸盐（以 ClO_2^- 计）、溴酸盐（以 BrO_3^- 计）、二氯乙酸（DCAA）和三氯乙酸（TCAA）的方法检出限分别为 0.005 mg/L、0.002 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L 和 0.01 mg/L，测定下限分别为 0.020 mg/L、0.008 mg/L、0.008 mg/L、0.020 mg/L 和 0.04 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品中的目标化合物随淋洗液进入离子色谱分离柱分离，经电导检测器检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4 干扰和消除

4.1 氯离子色谱峰易与溴酸盐、二氯乙酸或氯酸盐色谱峰发生重叠，进样前可用 Ag/Na 柱去除。

4.2 硫酸根离子色谱峰易与三氯乙酸重叠，可适当降低淋洗液浓度，进样前用 Ba 柱降低 SO_4^{2-} 浓度。

4.3 亚硝酸盐色谱峰易与二氯乙酸重叠，碳酸盐淋洗液体系可通过调整淋洗液浓度、乙腈比例和柱温实现有效分离，氢氧根淋洗液体系可通过调整柱温或淋洗液浓度实现有效分离。

- 4.4 样品中存在还原性金属离子时会使亚氯酸盐测定结果偏低，可添加硫脲掩蔽。
- 4.5 样品中存在高浓度的二氧化氯对分析有影响，可通过吹入氮气和加入硫脲做保护剂消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物，且电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25℃)的去离子水。

- 5.1 乙腈 (CH_3CN): 色谱纯。
- 5.2 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯，颗粒状固体小球状。
- 5.3 硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)。
- 5.4 碳酸钠 (Na_2CO_3): 优级纯。

使用前于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 2 h，置于干燥器中保存。

- 5.5 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 优级纯。

使用前置于干燥器中平衡 24 h。

- 5.6 氯酸钠: $w(\text{NaClO}_3) \geq 99\%$ 。
- 5.7 亚氯酸钠: $w(\text{NaClO}_2) \geq 80\%$ 。
- 5.8 溴酸钠: $w(\text{NaBrO}_3) \geq 99\%$ 。
- 5.9 二氯乙酸: $w(\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2) \geq 99\%$ 。
- 5.10 三氯乙酸: $w(\text{Cl}_3\text{C}_2\text{HO}_2) \geq 99\%$ 。
- 5.11 氢氧化钠淋洗液贮备液: $w/w=50\%$ 。

准确称取 100.0 g 氢氧化钠 (5.2)，加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯瓶中静置 24 h， 4°C 以下冷藏、避光和密封，可保存 3 个月。亦可购买市售溶液。

- 5.12 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 氢氧化钠 (5.2)，用 25 ml 水溶解。

- 5.13 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=0.004 \text{ g/L}$ 。

量取 0.10 ml 氢氧化钠溶液 (5.12)，用水稀释至 1 L。

- 5.14 氯酸盐标准贮备液: $\rho(\text{ClO}_3^-)=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1290 g 氯酸钠 (5.6)，用少量水溶解后移入 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线， 4°C 以下冷藏保存，可保存 4 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

- 5.15 亚氯酸盐标准贮备液: $\rho(\text{ClO}_2^-) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1680 g 亚氯酸钠 (5.7)，用少量氢氧化钠溶液 (5.13) 溶解后移入 100 ml 容量瓶中，用氢氧化钠溶液 (5.13) 稀释定容至标线， 4°C 以下冷藏避光保存，可保存 4 个月，使用前需进行标定，具体步骤详见附录 A。亦可购买市售有证标准溶液。

- 5.16 溴酸盐标准贮备液: $\rho(\text{BrO}_3^-)=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1170 g 溴酸钠 (5.8)，用少量水溶解后移入 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线， 4°C 以下冷藏保存，可保存 4 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

- 5.17 二氯乙酸标准贮备液: $\rho(\text{DCAA})=1000 \text{ mg/L}$ 。

量取 0.400 ml 二氯乙酸 (5.9)，用少量水稀释后移入 250 ml 容量瓶中，用水稀释定容

至标线，4℃以下冷藏保存，可保存4个月。亦可购买市售有证标准溶液。

5.18 三氯乙酸标准贮备液： ρ (TCAA) =1000 mg/L。

准确称取0.1010 g三氯乙酸(5.10)，用少量水溶解后移入100 ml容量瓶中，用水稀释定容至标线，4℃以下冷藏保存，可保存4个月。亦可购买市售有证标准溶液。

5.19 混合标准中间液。

准确量取5.00 ml氯酸盐标准贮备液(5.14)，适量($v \approx 2.00$ ml)标定后的亚氯酸盐标准贮备液(5.15)，2.00 ml溴酸盐标准贮备液(5.16)、5.00 ml二氯乙酸标准贮备液(5.17)和10.0 ml三氯乙酸标准贮备液(5.18)于100 ml容量瓶中，用氢氧化钠溶液(5.14)稀释定容至标线，其中 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 BrO_3^- 、DCAA和TCAA浓度分别为50.0 mg/L、20.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L和100 mg/L，4℃以下冷藏避光保存，可保存14 d。

5.20 混合标准使用液。

准确量取10.0 ml标准物质混合中间液(5.19)于100 ml容量瓶中，用氢氧化钠溶液(5.14)稀释定容至标线，其中 ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 BrO_3^- 、DCAA和TCAA浓度分别为5.00 mg/L、2.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L和10.0 mg/L，4℃以下冷藏避光保存，可保存7 d。

5.21 淋洗液。

5.21.1 碳酸盐淋洗液 I： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.6$ mmol/L， $c(\text{NaHCO}_3) = 0.6$ mmol/L。

准确称取0.1272 g碳酸钠(5.4)和0.1008 g碳酸氢钠(5.5)，溶于适量水后全量转移至2000 ml容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。

5.21.2 碳酸盐淋洗液 II： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6.0$ mmol/L， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.8$ mmol/L，10%乙腈。

准确称取1.2720 g碳酸钠(5.4)和1.0080 g碳酸氢钠(5.5)，溶于适量水后全量转移至2000 ml容量瓶中，再添加200 ml乙腈(5.1)，用水稀释定容至标线，混匀。

5.21.3 氢氧根淋洗液。

5.21.3.1 由淋洗液在线发生装置自动配置所需浓度。

5.21.3.2 氢氧根淋洗液： $c(\text{OH}^-) = 50$ mmol/L。

准确量取5.20 ml氢氧化钠淋洗液贮备液(5.11)于2000 ml容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀后立即转移至淋洗液瓶中，可加氮气(5.22)保护，以缓解碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

注：也可根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行淋洗液配制。

5.22 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 离子色谱仪：具有电导检测器、抑制器。若使用氢氧根淋洗液，需配有淋洗液在线发生装置或二元及以上梯度泵。

6.2 色谱柱。

6.2.1 阴离子分离柱 I：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯、聚乙烯醇等高聚物基质，烷基季铵或烷醇季铵等官能团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于碳酸盐淋洗液。

- 6.2.2 阴离子分离柱 II：填料为聚苯乙烯/二乙烯基苯，烷醇基季铵等官能团，配相应阴离子保护柱，或其他等效阴离子色谱柱，适用于氢氧根淋洗液。
- 6.3 抽滤装置：配有孔径 $\leq 0.45\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维或聚乙烯滤膜。
- 6.4 样品瓶：聚乙烯等塑料材质。测定亚氯酸盐时，应选用棕色瓶或用锡纸包裹避光使用。
- 6.5 针式微孔滤膜过滤器：孔径 $0.22\ \mu\text{m}$ ，亲水材质。
- 6.6 注射器：1 ml~10 ml。
- 6.7 阴离子净化柱：Na 型、Ag 型和 Ba 型，1~2.5 g。
- 6.8 有机物净化柱： C_{18} 或同类净化柱，1~2.5 g。
- 6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。至少采集 250 ml 样品，采集后，具体的保存条件和时间见表 1。

表 1 样品保存条件及时间

离子名称	保存条件	保存特殊要求	保存时间
ClO_3^-	调节样品 pH ≈ 7 ， 4℃ 以下冷藏保存。	/	7 d
ClO_2^-		每 250 ml 样品中加入 0.5 g 硫脲 (5.5)，避光保存。	24 h，生活污水和工业废水需尽快测定。
BrO_3^-		/	7 d
DCAA		/	2 d
TCAA		/	2d

7.2 试样的制备

将样品经针式微孔滤膜过滤器（6.5）和阴离子净化柱（6.7）过滤后，待测。阴离子净化柱使用前需用约 10 ml 实验用水洗涤，保持柱内填料表面浸润，再过滤样品，弃去前 2 ml 滤液。

注：若样品中有机物含量较高，为延长离子色谱分离柱使用寿命，可用有机物净化柱（6.8）过滤处理，有机物净化柱使用前需按照说明书依次用甲醇和纯水活化。

7.3 空白试样的制备

以氢氧化钠溶液（5.13）代替样品，按照与试样制备（7.2）的相同步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 参考条件 1

阴离子分离柱 I (6.2.1), 抑制器, 电导检测器, 进样体积: 200 μ l。

碳酸盐淋洗液 I (5.21.1), 流速: 1.3 ml/min, 柱温: 室温;

或碳酸盐淋洗液 II (5.21.2), 流速: 1.0 ml/min, 柱温: 45 $^{\circ}$ C。

此参考条件下的阴离子标准溶液色谱图参见附录 B 中的图 B.1 和图 B.2。

8.1.2 参考条件 2

阴离子分离柱 II (6.2.2), 流速: 1.0 ml/min, 电导池温度 30 $^{\circ}$ C, 柱温 25 $^{\circ}$ C, 进样体积: 200 μ l。

氢氧根淋洗液 (5.21.3) 梯度淋洗条件: 0 min~20 min 时氢氧根浓度为 5 mmol/L, 20 min~30 min 时氢氧根浓度由 5 mmol/L 升至 45 mmol/L, 30.1 min~35 min 时氢氧根浓度为 5 mmol/L。有淋洗液在线发生装置可在线得到所需浓度, 若通过梯度泵实现, 梯度分析条件参见表 2。

此参考条件下的阴离子标准溶液色谱图参见附录 B 中的图 B.3。

表 2 氢氧根淋洗液梯度程序分析条件

时间/min	A (实验用水)	B (50 mmol/L 氢氧根淋洗液 (5.21.3.2))
0	90%	10%
20	90%	10%
30	10%	90%
30.1	90%	10%
35	90%	10%

8.2 标准曲线的建立

分别准确移取 0 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、20.00 ml 混合标准使用液 (5.20) 于一组 100 ml 容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (5.13) 稀释定容至标线, 混匀。标准系列参考浓度见表 3。按照仪器参考条件 (8.1), 按照浓度由低到高的顺序依次测定。以各离子的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 峰高或峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。

注: 可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。

表 3 标准系列参考质量浓度

单位: mg/L

目标化合物名称	1	2	3	4	5	6
ClO ₃ ⁻	0.000	0.025	0.050	0.100	0.250	1.00
BrO ₃ ⁻	0.000	0.010	0.020	0.040	0.100	0.400
ClO ₂ ⁻	0.000	0.010	0.020	0.040	0.100	0.400
DCAA	0.000	0.025	0.050	0.100	0.250	1.00
TCAA	0.00	0.05	0.10	0.20	0.50	2.00

8.3 试样测定

按照与建立标准曲线（8.2）相同的条件和步骤进行试样（7.2）的测定。如果试样浓度高于标准曲线最高点，可用氢氧化钠溶液（5.13）将试样稀释后测定，记录稀释倍数 D 。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的色谱条件和步骤进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间定性。

9.2 结果计算

样品中五种目标化合物（氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸）的质量浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho_i = \rho_{is} \times D \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中第 i 种目标化合物的质量浓度，mg/L；

ρ_{is} ——由标准曲线得到的第 i 种目标化合物的质量浓度，mg/L；

D ——稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

7 个实验室对氯酸盐和二氯乙酸浓度分别为 0.025 mg/L、0.100 mg/L 和 1.00 mg/L，亚氯酸盐和溴酸盐浓度分别为 0.010 mg/L、0.040 mg/L 和 0.400 mg/L，三氯乙酸浓度分别为 0.05 mg/L、0.20 mg/L 和 2.00 mg/L 的三种浓度混合标准溶液进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 0.1%~16%，实验室间相对标准偏差为 0.0%~8.2%，重复性限为 0.002 mg/L~0.027 mg/L，再现性限为 0.003 mg/L~0.12 mg/L。

7 个实验室对不同加标浓度的地表水、地下水、污水厂出口水和医疗废水进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 0.0%~24%，实验室间相对标准偏差为 4.4%~16%，重复性限为 0.003 mg/L~0.019 mg/L，再现性限为 0.005 mg/L~0.064 mg/L。

方法精密度测试结果参见附录 C 中的表 C.1 和表 C.2。

10.2 准确度

7 个实验室对氯酸盐浓度为 ND~0.104 mg/L、亚氯酸盐浓度为 ND~0.011 mg/L、溴酸盐和三氯乙酸浓度为 ND、二氯乙酸浓度为 ND~0.035 mg/L 的地表水、地下水、生活污水和工业废水进行了加标测定，加标回收率为 66.8%~128%。

方法准确度测试结果参见附录 C 中的表 C.3。

11 质量保证和质量控制

11.1 分析样品前应先进行空白试验。每 10 个样品或每批次（≤10 个/批）应至少做 1 个空白试样分析。空白试样中的目标化合物含量应低于相应的方法检出限，否则应查明原因，重新分析直至满足要求后再测定样品。

11.2 采用至少 6 个浓度系列（含零浓度点）建立标准曲线，曲线的相关系数应≥0.999。每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应校核一次标准曲线，即分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应在±10%以内，否则应重新建立标准曲线。

11.3 每 10 个样品或每批次（≤10 个/批）应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应≤35%。

11.4 每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应至少做 1 个加标回收测定。其中，加标回收率应控制在 65%~130%之间。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，做好标识，分类管理和处置。

13 注意事项

- 13.1 淋洗液中添加乙腈后易产生气泡，需通过抽滤去除。
- 13.2 使用前处理净化柱过滤时选用 1~2 ml 的小体积注射器，以减小阻力，控制过滤流速。
- 13.3 淋洗液中添加有机溶剂后，电化学抑制器部分最好外接水作再生液，以免影响基线稳定性。

附录 A
(规范性附录)
亚氯酸盐贮备液的标定方法

A.1 原理

在酸性条件下,亚氯酸盐可将碘离子氧化成碘单质,应用碘量法滴定碘离子间接得到亚氯酸盐贮备液的浓度。

A.2 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水,电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

A.2.1 盐酸: $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ 。

A.2.2 碘化钾。

A.2.3 碘酸钾: 优级纯。

110℃烘干 2 h 后使用。

A.2.4 硫代硫酸钠。

A.2.5 碳酸钠。

A.2.6 可溶性淀粉。

A.2.7 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=2.5 \text{ mol/L}$ 。

取 20 ml 盐酸 (A.2.1) 用纯水稀释至 100 ml。

A.2.8 碘酸钾标准溶液: $\rho(1/6\text{KIO}_3)=3.0 \text{ mg/L}$

称取 1.5g 碘酸钾 (A.2.3), 准确到 0.0001 g, 溶于水后准确稀释定容至 500 ml。4℃ 下冷藏保存半年。

A.2.9 淀粉溶液: $\rho=5.0 \text{ g/L}$

称取 0.50 g 可溶性淀粉 (A.2.6), 加少许水调成糊状, 慢慢倒入 100 ml 沸水中, 继续煮沸至溶液澄清, 冷却后贮于细口瓶中, 临用现配。

A.2.10 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$

称取 25 g 硫代硫酸钠 (A.2.4) 溶于 1000 ml 新煮沸并已冷却的水中, 加 0.20 g 无水碳酸钠 (A.2.5), 贮于棕色细口瓶中, 放置一周后标定其浓度。若溶液呈现浑浊时, 应加以过滤。4℃ 以下冷藏保存半年, 临用前标定。

标定方法: 吸取 25.00 ml 碘酸钾标准溶液 (A.2.8), 置于 250 ml 碘量瓶中, 加 70 ml 新煮沸并已冷却的水, 加 1.0 g 碘化钾 (A.2.2), 震荡至完全溶解后, 再加入 2.00 ml 盐酸溶液 (A.2.7), 立即盖好瓶塞, 混匀。在暗处放置 5 min 后, 用硫代硫酸钠溶液 (A.2.10) 滴定至淡黄色, 加 2 ml 淀粉指示剂 (A.2.9), 继续滴定至蓝色刚好褪去。按公式 (A.1) 计算硫代硫酸钠溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{W \times 1000}{35.67 \times V} \times \frac{25.00}{500.0} = \frac{50 \times W}{35.67 \times V} \quad (\text{A.1})$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

W ——称取的碘酸钾重量，g；

V ——滴定所消耗硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

35.67——相当于 1 L 的 1 mol/L 硫代硫酸钠的碘酸钾 ($1/6\text{KIO}_3$) 的质量，g。

A. 2. 11 亚氯酸盐标准贮备液： $\rho(\text{ClO}_2^-) \approx 1000 \text{ mg/L}$ ，配制步骤见文本 5.17。

A. 3 仪器

A. 3. 1 碘量瓶：250 ml

A. 3. 2 滴定管：50 ml

A. 3. 3 一般实验室常用仪器和设备。

A. 4 滴定步骤

量取 20 ml 亚氯酸盐标准贮备液 (A.2.11) 于装有 80 ml 纯水的碘量瓶 (A.3.1) 中，加入 1 g 碘化钾 (A.2.2)，震荡至完全溶解后，再加入 2.00 ml 盐酸溶液 (A.2.7)，立即盖好瓶塞，混匀。在暗处放置 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液 (A.2.10) 滴定至淡黄色，加入 2 ml 淀粉指示剂 (A.2.9)，继续滴定至蓝色刚好褪去。记录硫代硫酸钠溶液的用量 V 。

A. 5 结果计算

亚氯酸盐标准贮备液的质量浓度 (mg/L)，按照公式 (A.2) 进行计算：

$$\rho(\text{ClO}_2^-) = \frac{V}{20} \times c \times 16.863 \times 1000 \quad (\text{A.2})$$

式中： $\rho(\text{ClO}_2^-)$ ——亚氯酸盐标准贮备液的质量浓度，mg/L；

V ——滴定亚氯酸盐时硫代硫酸钠的用量；

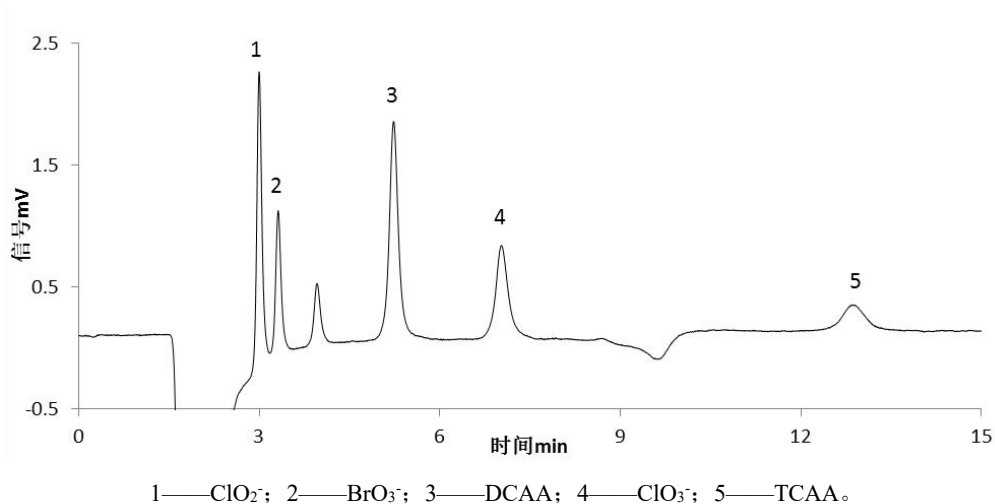
c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

20——亚氯酸盐标准贮备液的量取体积，ml；

16.863——在 pH 为 2 时，相当于 1.00 ml 的 1 mol/L 硫代硫酸钠的亚氯酸盐 (ClO_2^-) 的质量，mg。

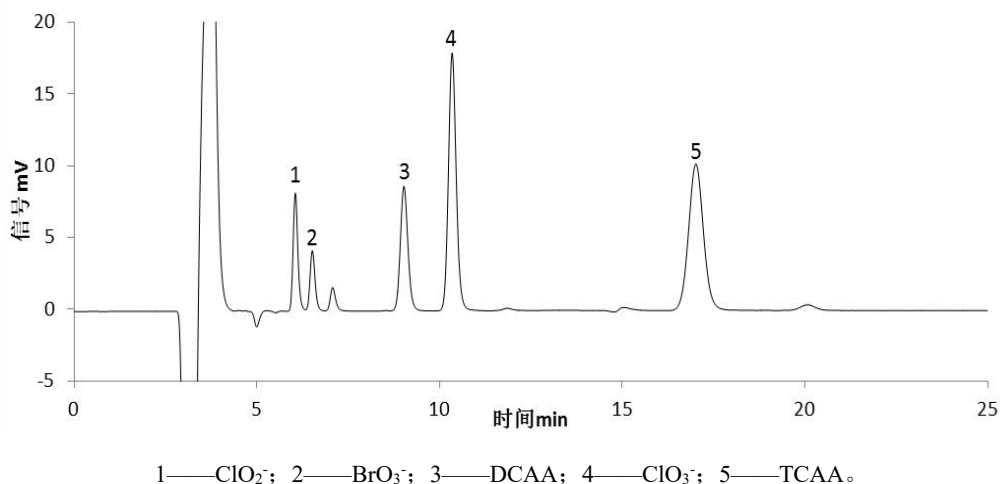
附录 B
(资料性附录)
目标化合物标准色谱图

图 B.1~图 B.3 给出了 3 种参考条件下得到的目标化合物标准色谱图。



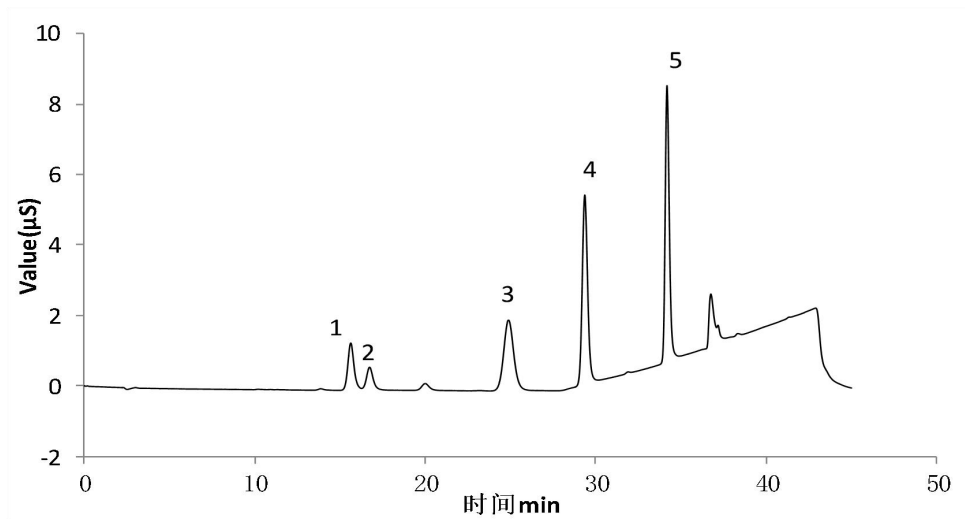
注： $\rho(\text{ClO}_3^-) = 0.050 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{ClO}_2^-) = 0.050 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.050 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{DCAA}) = 0.050 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{TCAA}) = 0.050 \text{ mg/L}$ 。

图 B. 1 目标化合物标准色谱图（碳酸盐体系 I）



注： $\rho(\text{ClO}_3^-) = 0.800 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{ClO}_2^-) = 0.200 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.200 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{DCAA}) = 0.400 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{TCAA}) = 2.00 \text{ mg/L}$ 。

图 B. 2 目标化合物标准色谱图（碳酸盐体系 II）



1—ClO₂; 2—BrO₃⁻; 3—DCAA; 4—ClO₃⁻; 5—TCAA。

注: $\rho(\text{ClO}_3^-) = 0.800 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{ClO}_2) = 0.200 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.200 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{DCAA}) = 0.400 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{TCAA}) = 2.00 \text{ mg/L}$ 。

图 B.3 目标化合物标准色谱图（氢氧根体系）

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

7 家实验室测定的精密度和准确度数据汇总见表 C.1、C.2 和 C.3

表 C.1 空白加标样品测定结果的精密度

目标化合物名称	加标浓度 (mg/L)	平均值 (mg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
ClO ₃ ⁻	0.025	0.026	1.5~9.0	3.8	0.003	0.004
	0.100	0.100	0.5~8.8	5.1	0.010	0.017
	1.00	1.02	0.2~1.2	1.6	0.020	0.050
ClO ₂ ⁻	0.010	0.010	1.9~16	8.2	0.002	0.003
	0.040	0.039	0.6~4.9	4.2	0.003	0.005
	0.400	0.406	0.3~1.7	2.3	0.009	0.027
BrO ₃ ⁻	0.010	0.010	1.9~16	7.8	0.002	0.003
	0.040	0.040	0.7~5.1	4.7	0.004	0.006
	0.400	0.409	0.3~1.0	2.6	0.007	0.031
DCAA	0.025	0.026	1.5~11	6.7	0.004	0.006
	0.100	0.110	0.8~7.9	3.8	0.013	0.016
	1.00	1.06	0.0~2.6	3.1	0.032	0.094
TCAA	0.05	0.05	0.7~3.3	0.0	0.003	0.007
	0.20	0.20	0.3~1.1	5.8	0.005	0.033
	2.00	2.04	0.1~0.8	2.1	0.027	0.12

表 C.2 加标实际样品测定结果的精密度

目标化合物名称	样品类型	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测定均值 (mg/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
ClO ₃ ⁻	地表水	ND	0.080	0.082	0.0~5.6	7.5	0.007	0.018
	地下水	ND	0.080	0.083	0.5~2.7	8.3	0.004	0.020
	污水处理厂出口水	ND~0.104	0.080	0.081	1.1~7.3	7.9	0.009	0.019
	医疗废水	ND	0.040	0.041	1.9~16	11	0.009	0.016
			0.100	0.102	1.3~7.7	10	0.006	0.030
ClO ₂ ⁻	地表水	ND	0.020	0.019	0.9~11	7.4	0.005	0.005
	地下水	ND	0.020	0.020	1.3~14	11	0.003	0.007
	污水处理厂出口水	ND~0.011	0.020	0.018	2.5~24	9.3	0.006	0.007
	医疗废水	ND	0.020	0.018	2.5~8.9	15	0.003	0.008
			0.050	0.045	2.2~14	12	0.007	0.016
BrO ₃ ⁻	地表水	ND	0.020	0.019	1.8~13	12	0.003	0.007
	地下水	ND	0.020	0.019	2.1~15	10	0.003	0.006
	污水处理厂出口水	ND	0.020	0.019	0.0~4.9	9.8	0.004	0.006
	医疗废水	ND	0.020	0.019	3.9~14	10	0.004	0.007
			0.050	0.050	1.7~11	16	0.007	0.023
DCAA	地表水	ND~0.035	0.040	0.042	2.2~23	6.8	0.011	0.013
	地下水	ND~0.027	0.040	0.040	1.0~12	5.5	0.006	0.008
	污水处理厂出口水	ND	0.040	0.042	1.2~15	12	0.006	0.015
	医疗废水	ND	0.080	0.081	0.6~15	15	0.018	0.037
			0.200	0.194	0.3~4.9	6.4	0.016	0.038
TCAA	地表水	ND	0.20	0.20	0.7~2.7	8.3	0.019	0.049
	地下水	ND	0.20	0.20	0.9~3.3	4.4	0.013	0.028
	污水处理厂出口水	ND	0.20	0.21	0.9~5.0	6.9	0.014	0.042
	医疗废水	ND	0.10	0.10	0.0~13	11	0.014	0.034
			0.25	0.24	0.6~3.2	9.2	0.014	0.064

注：“ND”代表样品中目标化合物测定值低于方法检出限。

表 C.3 方法的准确度

目标化合物名称	样品类型	原始浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
ClO ₃ ⁻	地表水	ND	0.080	92.5~109	103±15.0
	地下水	ND	0.080	95.0~108	104±16.8
	污水处理厂出口水	ND~0.104	0.080	92.5~109	101±15.0
	医疗废水	ND	0.040	80.0~120	98.2±24.8
			0.100	86.2~116	99.6±19.4
ClO ₂ ⁻	地表水	ND	0.020	85.0~105	93.7±14.6
	地下水	ND	0.020	85.0~120	100±22.2
	污水处理厂出口水	ND~0.011	0.020	85.0~110	92.1±18.6
	医疗废水	ND	0.020	66.8~105	89.6±26.6
			0.050	75.0~104	89.5±20.4
BrO ₃ ⁻	地表水	ND	0.020	75.0~110	96.3±25.8
	地下水	ND	0.020	80.0~105	95.3±20.8
	污水处理厂出口水	ND	0.020	80.0~107	97.5±20.0
	医疗废水	ND	0.020	80.0~108	96.6±19.4
			0.050	80.0~124	99.4±31.4
DCAA	地表水	ND~0.035	0.040	92.0~110	102±15.2
	地下水	ND~0.027	0.040	90.0~105	100±11.0
	污水处理厂出口水	ND	0.040	87.5~128	106±23.8
	医疗废水	ND	0.080	88.0~119	106±25.6
			0.200	90.0~112	99.2±16.4
TCAA	地表水	ND	0.20	91.1~116	99.4±16.6
	地下水	ND	0.20	93.5~106	99.4±8.4
	污水处理厂出口水	ND	0.20	92.2~113	102±13.6
	医疗废水	ND	0.10	87.2~115	98.9±22.6
			0.25	90.3~109	96.6±17.8