

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1050-2019

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 and trichloroacetic acid—Ion chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 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.....	4
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.....	8
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） 目标化合物参考色谱图.....	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。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、内蒙古自治区环境监测中心站、山西省太原生态环境监测中心、江苏省扬州环境监测中心、湛江市环境保护监测站、山东省青岛生态环境监测中心和邯郸市环境监控中心。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24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、乙酸和甲酸具有挥发性，硫酸和氢氧化钠具有强烈腐蚀性，试剂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。

当进样体积为 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，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

4 干扰和消除

4.1 氯离子可能干扰溴酸盐或二氯乙酸的测定。若发生色谱峰重叠，样品前处理时可用 Ag/Na 柱去除干扰。

4.2 硫酸根离子可能干扰三氯乙酸测定。若发生色谱峰重叠，样品前处理时可用 Ba 柱去除干扰，或通过降低淋洗液浓度实现有效分离。

4.3 亚硝酸盐可能干扰二氯乙酸测定。若发生色谱峰重叠，可通过降低淋洗液浓度、调整柱温或乙腈加入量实现有效分离。

- 4.4 样品中的还原性离子会使亚氯酸盐测定结果偏低，可通过添加硫脲掩蔽。
- 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。
- 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: $\rho(\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2) = 1.56 \text{ g/ml}$ 。
- 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: $\rho(\text{NaOH}) = 1.53 \text{ g/ml}$ 。

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，密封保存 3 个月。亦可购买市售溶液。

- 5.12 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 4 \text{ g/L}$ 。

称取 1 g 氢氧化钠 (5.2)，用 250 ml 水溶解。

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

量取 1.0 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，用水稀释定容至标线，混匀，转移至试剂瓶中，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。

- 5.15 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，用氢氧化钠溶液 (5.13) 稀释定容至标线，混匀，转移至试剂瓶中，4℃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，用水稀释定容至标线，混匀，转移至试剂瓶，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。

5.17 二氯乙酸标准贮备液： ρ (DCAA) =1000 mg/L。

准确量取 0.641 ml 二氯乙酸 (5.9)，用少量水稀释后移入 1000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀，转移至试剂瓶中，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，用水稀释定容至标线，混匀，转移至试剂瓶中，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 (约 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，用氢氧化钠溶液 (5.13) 定容至标线，混匀，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，转移至试剂瓶，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，用氢氧化钠溶液 (5.13) 稀释定容至标线，混匀，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，转移至试剂瓶，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 (Na_2CO_3) =0.6 mmol/L， c (NaHCO_3) =0.6 mmol/L。

准确称取 0.127 g 碳酸钠 (5.4) 和 0.101 g 碳酸氢钠 (5.5)，溶于适量水后转移至 2000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。

注：也可根据色谱柱柱效或说明书上的使用条件调整淋洗液浓度。

5.21.2 碳酸盐淋洗液 II： c (Na_2CO_3) =4.0 mmol/L， c (NaHCO_3) =0.6 mmol/L，9% 乙腈。

准确称取 0.848 g 碳酸钠 (5.4) 和 0.336 g 碳酸氢钠 (5.5)，溶于适量水后转移至 2000 ml 容量瓶，再添加 180 ml 乙腈 (5.1)，用水稀释定容至标线，混匀。

注：也可根据色谱柱柱效或说明书上的使用条件调整淋洗液浓度。

5.21.3 氢氧根淋洗液。

5.21.3.1 氢氧根淋洗液 I：由淋洗液在线发生装置自动生成所需浓度。

5.21.3.2 氢氧根淋洗液 II： c (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，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。由梯度泵自动稀释至所需浓度。

5.22 氮气：纯度 \geq 99.999%。

5.23 微孔滤膜：孔径 \leq 0.45 μm ，醋酸纤维或聚乙烯材质。

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，适用于碳酸盐淋洗液。或其他等效阴离子色谱柱。

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，适用于氢氧根淋洗液。或其他等效阴离子色谱柱。

6.3 抽滤装置：配备微孔滤膜（5.23）使用。

6.4 样品瓶：聚乙烯等塑料材质。测定亚氯酸盐时，应用锡纸包裹等方式避光使用。

6.5 针式微孔滤膜过滤器：孔径 0.22 μm ，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，规格 1 g。

6.8 有机物净化柱：C₁₈ 或同类净化柱，规格 1 g 或 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 ⁻	酸性样品需调节 pH 至 7 左右，4℃ 以下冷藏密封保存。	/	7 d
ClO ₂ ⁻		每 250 ml 样品中加入 0.5 g 硫脲（5.3），避光保存。	24 h，生活污水和工业废水需 6 h 内尽快测定。
BrO ₃ ⁻		/	7 d
DCAA		/	2 d
TCAA		/	2 d

7.2 试样的制备

样品可经针式微孔滤膜过滤器（6.5）过滤后直接测定。

若存在氯离子和硫酸根离子干扰目标物测定，可用阴离子净化柱（6.7）去除。用注射

器（6.6）抽取 10 ml 实验用水，以 2 ml/min~4 ml/min 慢速过柱，静置平放 30 min 后使用。取适量样品，以同样的速度过柱，弃去 3 倍柱体积的初滤液后直接测定。

疏水性有机物会影响离子色谱分离柱使用寿命。若样品中疏水性有机物含量较高，可用有机物净化柱（6.8）过滤处理后直接测定。有机物净化柱使用前需按照说明书依次用色谱纯甲醇和实验用水活化。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样制备（7.2）的相同步骤进行实验室空白试样的制备。

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：25 $^{\circ}$ C；

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。

氢氧根淋洗体系梯度淋洗条件：0 min~18 min 时 $c(\text{OH}^-)$ 为 5 mmol/L，18 min~30 min 时 $c(\text{OH}^-)$ 由 5 mmol/L 升至 45 mmol/L，30.1 min~35 min 时 $c(\text{OH}^-)$ 为 5 mmol/L。

若有淋洗液在线发生装置可自动生成氢氧根淋洗液 I（5.21.3.1）；若通过梯度泵自动稀释，流动相 A 为实验用水，流动相 B 为氢氧根淋洗液 II（5.21.3.2），分析条件具体见表 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	B
0	90%	10%
18	90%	10%
30	10%	90%
30.1	90%	10%
40	90%	10%

注：使用梯度泵时，为保证相邻样品间基线稳定，故在 35min 后延长分析时间至 40 min。

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：可根据被测样品中目标离子的浓度水平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	0.025	0.050	0.100	0.250	1.00
ClO ₂ ⁻	0	0.010	0.020	0.040	0.100	0.400
BrO ₃ ⁻	0	0.010	0.020	0.040	0.100	0.400
DCAA	0	0.025	0.050	0.100	0.250	1.00
TCAA	0	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浓度，也可用氢氧化钠溶液（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、生活污水和工业废水进行 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 个实验室对含氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸浓度为 ND~0.104 mg/L 的地表水、地下水、生活污水和工业废水进行了 6 次重复加标测定，5 种目标物的加标浓度为 0.020 mg/L~0.25 mg/L；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 个或每批次（ ≤ 10 个/批）样品应至少做 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。

11.2 采用至少 6 个浓度（含零浓度点）建立标准曲线，相关系数应 ≥ 0.999 。每 20 个或每批次（ ≤ 20 个/批）样品应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 $\pm 15\%$ 之内。

11.3 每 20 个或每批次（ ≤ 20 个/批）样品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 $\leq 35\%$ 。

11.4 每 20 个或每批次（ ≤ 20 个/批）样品应至少做 1 个加标回收测定或有证标准物质测

定。其中，加标回收率应控制在 65%~130%之间，标准物质测定值应在其给出的不确定范围内。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，分类保管，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 淋洗液中添加乙腈后易产生气泡，需使用抽滤装置（6.3）去除。

13.2 使用前处理净化柱（6.7 和 6.8）过滤时可选用 1 ml~2 ml 的小体积注射器，以减小阻力，控制过滤流速。

13.3 若使用电化学连续再生抑制器，淋洗液中添加有机溶剂后可能会影响基线稳定性，故此时抑制器再生液最好用去离子水。

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 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25°C)。

A.2.1 盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/ml}$ 。

A.2.2 碘化钾 (KI)。

A.2.3 碘酸钾 (KClO_3): 优级纯。

110 $^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 后使用。

A.2.4 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

A.2.5 碳酸钠 (Na_2CO_3)。

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 1.5 g 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, 转移至试剂瓶中, 4 $^\circ\text{C}$ 以下冷藏, 可保存半年。

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 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 $^\circ\text{C}$ 以下冷藏, 可保存半年, 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 ——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（1/6KIO₃）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 5.15。

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 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消耗体积 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；

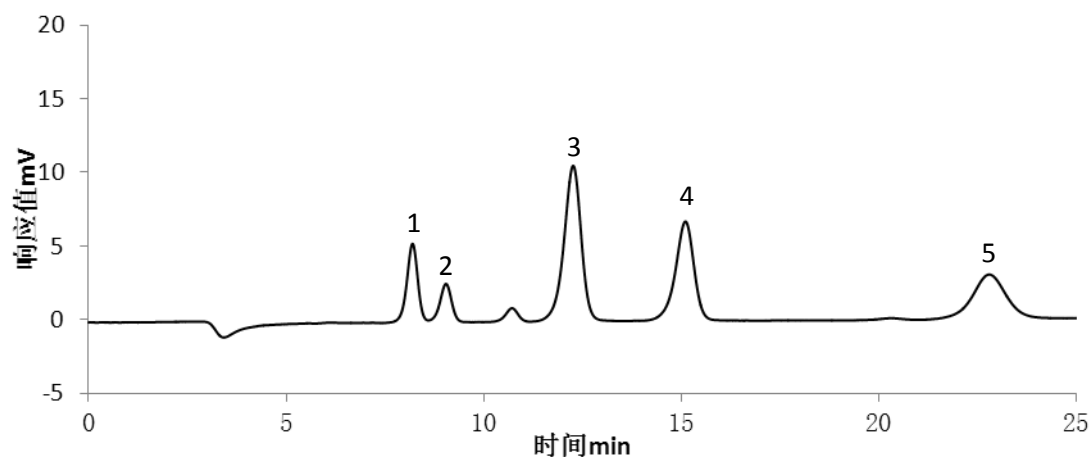
c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

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（ClO₂⁻）的质量，mg。

附录 B
(资料性附录)
目标化合物参考色谱图

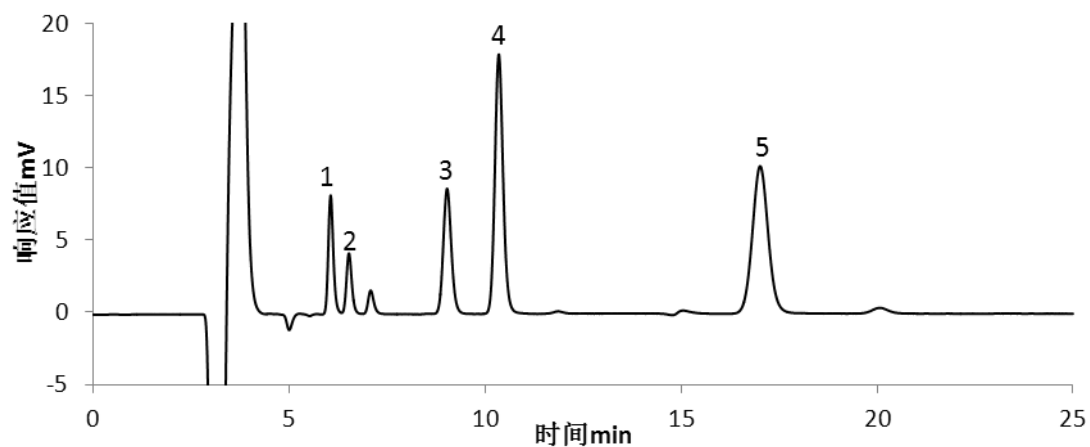
图 B.1~图 B.3 给出了 3 种参考条件下测定目标化合物标准溶液得到的离子色谱图。



1— ClO_2^- ; 2— BrO_3^- ; 3—DCAA; 4— ClO_3^- ; 5—TCAA。

注: $\rho(\text{ClO}_3^-) = 1.00 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{ClO}_2^-) = 0.400 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.400 \text{ mg/L}$; $\rho(\text{DCAA}) = 1.00 \text{ mg/L}$;
 $\rho(\text{TCAA}) = 2.00 \text{ mg/L}$ 。

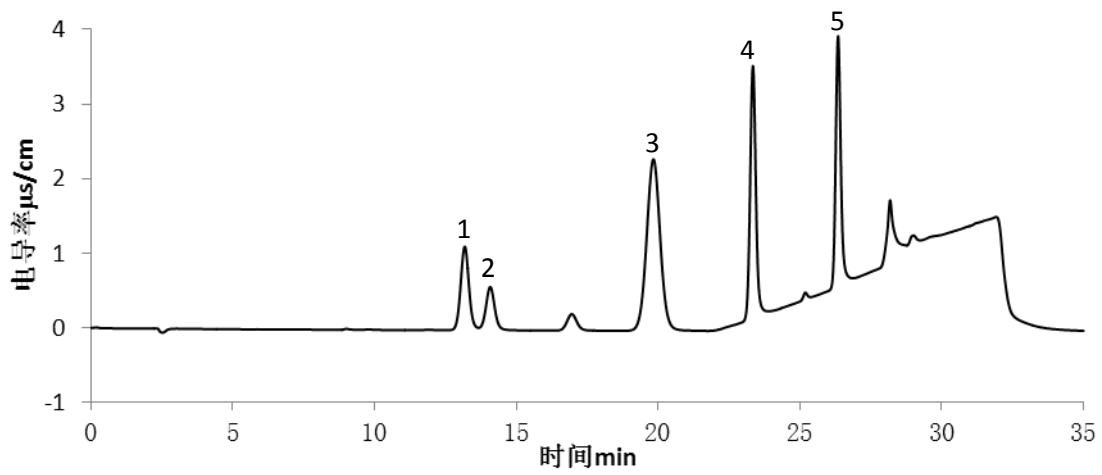
图 B. 1 目标化合物标准溶液的离子色谱图 (碳酸盐体系 I)



1— ClO_2^- ; 2— BrO_3^- ; 3—DCAA; 4— ClO_3^- ; 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. 2 目标化合物标准溶液的离子色谱图 (碳酸盐体系 II)



1— ClO_2^- ; 2— BrO_3^- ; 3—DCAA; 4— ClO_3^- ; 5—TCAA。

注： $\rho(\text{ClO}_3^-) = 1.00 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{ClO}_2^-) = 0.400 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{BrO}_3^-) = 0.400 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{DCAA}) = 1.00 \text{ mg/L}$ ； $\rho(\text{TCAA}) = 2.00 \text{ mg/L}$ 。

图 B. 3 目标化合物标准溶液的离子色谱图（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 方法的精密度 (空白样品加标)

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 方法的精密度（实际样品加标）

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
	生活污水	ND~0.104	0.080	0.081	1.1~7.3	7.9	0.009	0.019
	工业废水	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
	生活污水	ND~0.011	0.020	0.018	2.5~24	9.3	0.006	0.007
	工业废水	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
	生活污水	ND	0.020	0.019	0.0~4.9	9.8	0.004	0.006
	工业废水	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
	生活污水	ND	0.040	0.042	1.2~15	12	0.006	0.015
	工业废水	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
	生活污水	ND	0.20	0.21	0.9~5.0	6.9	0.014	0.042
	工业废水	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 1：“ND”代表样品中目标化合物测定值低于方法检出限。
注 2：生活污水为污水处理厂出口水，工业废水为医疗废水。

表 C.3 方法的准确度（实际样品加标）

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
	生活污水	ND~0.104	0.080	92.5~109	101±15.0
	工业废水	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
	生活污水	ND~0.011	0.020	85.0~110	92.1±18.6
	工业废水	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
	生活污水	ND	0.020	80.0~107	97.5±20.0
	工业废水	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
	生活污水	ND	0.040	87.5~128	106±23.8
	工业废水	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
	生活污水	ND	0.20	92.2~113	102±13.6
	工业废水	ND	0.10	87.2~115	98.9±22.6
			0.25	90.3~109	96.6±17.8

注 1：“ND”代表样品中目标化合物测定值低于方法检出限。
注 2：生活污水为污水处理厂出口水，工业废水为医疗废水。