

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1214—2021

水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法

Water quality—Determination of adsorbable organically bound halogens
(AOX)—Microcoulometric method

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2021-11-29 发布

2022-06-01 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 术语和定义 | 1 |
| 4 方法原理 | 1 |
| 5 干扰和消除 | 2 |
| 6 试剂和材料 | 2 |
| 7 仪器和设备 | 3 |
| 8 样品 | 5 |
| 9 分析步骤 | 6 |
| 10 结果计算与表示..... | 7 |
| 11 准确度..... | 7 |
| 12 质量保证和质量控制..... | 8 |
| 13 废物处置 | 8 |



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中可吸附有机卤素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、生活污水和工业废水中可吸附有机卤素的微库仑测定方法。

本标准与《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》（GB/T 15959—1995）相比，主要差异如下：

- 修改了方法适用范围、方法原理以及样品的采集和保存条件；
- 删除了样品吹脱步骤；
- 完善了标准核查溶液和试样制备的要求；
- 细化了校准、样品测定和结果表示等内容；
- 增加了干扰和消除、质量保证与质量控制等条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1995 年 12 月 21 日批准发布的《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》（GB/T 15959—1995）在相应的国家污染物排放标准实施中停止执行。

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。

本标准主要起草单位：中日友好环境保护中心（国家环境分析测试中心）。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、河北省石家庄生态环境监测中心、江苏省苏州环境监测中心、江苏省扬州环境监测中心和广西壮族自治区南宁生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2021 年 11 月 29 日批准。

本标准自 2022 年 6 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法

警告：实验中使用的对氯苯酚、2-氯苯甲酸属于有毒化学品；硝酸、硫酸和盐酸等具有强烈的腐蚀性和刺激性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；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可吸附在活性炭上的有机卤化物（不包含有机氟化物）的微库仑法。本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中可吸附有机卤素的测定。本标准的测定结果包含水样中悬浮物的可吸附有机卤素。当取样量为 100 ml 时，本方法的检出限为 0.007 mg/L，测定下限为 0.028 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。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

| | |
|---------|-----------------|
| HJ/T 91 | 地表水和污水监测技术规范 |
| HJ 91.1 | 污水监测技术规范 |
| HJ 164 | 地下水环境监测技术规范 |
| HJ 493 | 水质 样品的保存和管理技术规定 |

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

可吸附有机卤素 adsorbable organically bound halogens (AOX)

在本标准规定的测试条件下，可吸附在活性炭上能被微库仑法测定的有机化合物中的氯、溴、碘（不包含有机氟化物）的等效总量，结果以氯计。

3.2

溶解性有机碳 dissolved organic carbon (DOC)

通过 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，水样中总有机碳的含量。

4 方法原理

水样经硝酸酸化，用活性炭吸附后，再用硝酸钠-硝酸溶液淋洗去掉吸附在活性炭上的无机卤化物，吸附后的活性炭在氧气流中热解燃烧生成卤化氢气体，将卤化氢气体通入到微库仑池中，并用微库仑法测定卤素离子的量，结果以氯的质量浓度表示。

5 干扰和消除

- 5.1 水样中的游离氯可导致 AOX 的测定结果偏高，采样后应立即加入亚硫酸钠溶液（6.14）以消除干扰。
- 5.2 样品中无机氯化物浓度大于 1 g/L 时，应稀释后测定；样品 AOX 值较低的样品中含有 1 g/L 以上的氯离子，可能导致测定结果偏高，在实验室空白样品中添加相同浓度的氯离子（如 NaCl），可消除干扰。
- 5.3 水样中的无机溴化物、碘化物，会导致测定结果偏高。
- 5.4 样品中 DOC 超过 10 mg/L 时，应稀释后测定。
- 5.5 样品中的有机溴化物和有机碘化物在燃烧过程中生成溴和碘的高价态氧化物，这部分 AOX 不能被测定，会导致测定结果偏低。
- 5.6 醇类、芳香化合物以及羟酸会导致测定结果偏低。
- 5.7 含有活细胞（如微生物、藻类等）的样品，由于其自身含有氯化物从而导致测定结果偏高，可加入硝酸酸化水样，破坏藻类和微生物细胞，使其含有的氯化物溶于水样后经洗脱步骤消除干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为不含 AOX 的蒸馏水或纯水。

- 6.1 硝酸： $\rho=1.42$ g/ml。
- 6.2 盐酸： $\rho=1.19$ g/ml。
- 6.3 硫酸： $\rho=1.84$ g/ml。
- 6.4 硝酸钠（NaNO₃）。
- 6.5 亚硫酸钠（Na₂SO₃）。
- 6.6 对氯苯酚（C₆H₅ClO）。
- 6.7 2-氯苯甲酸（C₇H₅ClO₂）。
- 6.8 碘化钾（KI）。
- 6.9 可溶性淀粉。
- 6.10 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3)=0.02$ mol/L。
量取 1.36 ml 硝酸（6.1），用水稀释至 1000 ml。
- 6.11 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=0.010$ mol/L。
量取 0.83 ml 盐酸（6.2），用水稀释至 1000 ml。
- 6.12 硝酸钠-硝酸溶液： $c=0.2$ mol/L。
称取硝酸钠（6.4）17.00 g 溶于水中，加入 25 ml 硝酸（6.1），用水稀释至 1000 ml。硝酸钠-硝酸溶液在棕色玻璃瓶中可保存 3 个月。
- 6.13 硝酸钠-硝酸洗脱液： $c=0.01$ mol/L，pH \approx 1.7。
取 50 ml 硝酸钠-硝酸溶液（6.12），用水稀释至 1000 ml。硝酸钠-硝酸洗脱液在棕色玻璃瓶中可保存 1 个月。
- 6.14 亚硫酸钠溶液： $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1$ mol/L。
称取 126 g 亚硫酸钠（6.5）溶于水中，用水稀释至 1000 ml。此溶液置于 4 ℃ 下冷藏，可保存 1 个月。
- 6.15 对氯苯酚贮备液： $\rho(\text{Cl})=200$ μg/ml。
准确称取 0.0725 g 对氯苯酚（6.6）溶于水，移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。对氯苯酚贮

备液保存在玻璃瓶中，置于 4℃ 下冷藏，可保存 1 个月。也可使用市售有证标准溶液，参照标准溶液证书进行保存。

6.16 对氯苯酚中间液： $\rho(\text{Cl})=10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

取 5.00 ml 对氯苯酚贮备液（6.15），移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，临用现配。

6.17 对氯苯酚使用液： $\rho(\text{Cl})=1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

取 10.00 ml 对氯苯酚中间液（6.16），移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，临用现配。

6.18 2-氯苯甲酸贮备液： $\rho(\text{Cl})=250 \mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 0.1104 g 的 2-氯苯甲酸（6.7）溶于水中，移至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。2-氯苯甲酸贮备液保存在玻璃瓶中，置于 4℃ 下冷藏，可保存 1 个月。

6.19 2-氯苯甲酸中间液： $\rho(\text{Cl})=10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

取 4.00 ml 2-氯苯甲酸贮备液（6.18），移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，临用现配。

6.20 2-氯苯甲酸使用液： $\rho(\text{Cl})=1.00 \mu\text{g/ml}$ 。

取 10.00 ml 2-氯苯甲酸中间液（6.19），移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，临用现配。

注：2-氯苯甲酸很难溶于水，可提前 1 天配制。

6.21 核查溶液。

分别准确吸取 1.00 ml、5.00 ml、10.0 ml、20.0 ml 和 30.0 ml 对氯苯酚使用液（6.17）或 2-氯苯甲酸使用液（6.20）至 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线。此核查溶液含 AOX 浓度分别为：0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L 和 0.300 mg/L，临用现配。

6.22 淀粉指示剂： $\rho=10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉（6.9），用少量水调成糊状，缓慢加入 100 ml 温水，继续煮至溶液澄清，冷却后使用，临用现配。

6.23 活性炭：碘值 ≥ 1050 ，氯化物含量 $< 0.0015\%$ ，振荡吸附用活性炭的颗粒度约 $10 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ，柱吸附用活性炭的颗粒度约 $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 。

注：活性炭容易吸附空气中的化合物，活性炭暴露在空气中 5 d 将失去活性。为减小活性炭的空白值，取 1.5 g~2.0 g（当天用量）合格的活性炭保存于密闭的玻璃瓶中备用。密闭瓶中的活性炭一经打开，必须当天使用完毕，剩余的不能再用。

6.24 滤膜：直径 $\leq 25 \text{ mm}$ ，孔径 $0.45 \mu\text{m}$ ，聚碳酸酯材质。

6.25 陶瓷棉。

6.26 石英棉。

6.27 氧气：纯度 $\geq 99.9\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 采样容器

硬质玻璃瓶，500 ml。

7.2 可吸附有机卤素分析仪

7.2.1 仪器组成

仪器的主要部件应包括燃烧器、检测器和干燥管，也可使用成套商品化可吸附有机卤素分析仪。

7.2.2 燃烧器

7.2.2.1 燃烧炉：加热温度可调，最高温度不低于 950 ℃，水平式炉和垂直式炉均可使用。

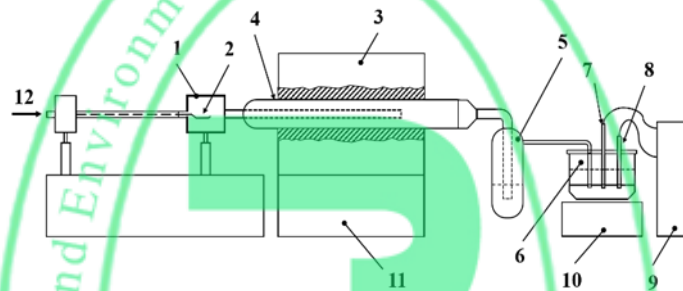
7.2.2.2 燃烧管：直径 2 cm~4 cm，长度约 30 cm 的石英管。

7.2.3 检测器

微库仑计，能够检测 1 μg Cl⁻，相对标准偏差 < 10%。

7.2.4 干燥管

用于干燥气体，吸收管中装有硫酸（6.3），体积约占管体积的 20%。当干燥管中液面明显上升，应更换干燥管中硫酸（6.3）。



1——进样口；2——样品；3——燃烧炉；4——燃烧管；5——干燥管（注入硫酸）；6——滴定池；7——电解电极；8——测量电极；9——微库仑计；10——搅拌器；11——气流-温度控制单元；12——助燃气进口。

图 1 AOX 测定装置示意图

7.3 活性炭吸附装置

7.3.1 振荡吸附装置

7.3.1.1 水平振荡器：附有固定锥形瓶夹的水平振荡器，振荡频率 150 次/min~250 次/min，振幅 4 cm~10 cm。

7.3.1.2 抽滤设备：可装直径 25 mm 滤膜，容积 150 ml 的过滤漏斗。也可采用成套商品化前处理设备。

7.3.1.3 锥形瓶：250 ml 玻璃锥形瓶。

7.3.2 柱吸附装置

每个活性炭吸附柱内装有 50 mg 活性炭（6.23），两端用陶瓷棉（6.25）或石英棉（6.26）将活性炭颗粒固定在石英柱中。采用活性炭吸附柱和检验柱垂直串联，用聚四氟乙烯管将活塞泵与活性炭吸附管连接，活性炭柱吸附装置内径约 2 mm~3 mm，柱长约 40 mm~50 mm。

可采用成套商品化柱吸附系统和活性炭吸附柱，活性炭柱及吸附系统规格参数参考厂商提供的相关资料。

7.4 实验室常用仪器和设备

符合国家标准的 A 级玻璃量器及一般玻璃器皿。

8 样品

8.1 样品的采集和保存

按 HJ/T 91、HJ 91.1、HJ 164 及 HJ 493 的相关规定进行水样的采集和保存。水样的采样、运输和贮存均应使用玻璃器皿，采样体积应 ≥ 500 ml。

为避免样品中含有游离氯等氧化剂，采样后应立即在每升水样中加入 10 ml 亚硫酸钠溶液（6.14）。

注：测试水样中是否含有游离氯：取少量水样至干净试管中，加入少量碘化钾（6.8），然后加入 3~5 滴淀粉指示剂（6.22），如果显示蓝色，证明水中有游离氯存在，也可选用淀粉-碘化钾试纸测试。

采样后在每升水中加入 2 ml 硝酸（6.1），使 $\text{pH} < 2$ ，如达不到，可适量多加。玻璃瓶中应装满水样，不留气泡。如存在微生物，应放置 8 h 后再进行测定。

如采样后不能尽快分析，应用硝酸（6.1）酸化水样使 $\text{pH} < 2$ ，在 4 °C 以下冷藏可保存 3 d。

8.2 试样的制备

8.2.1 试样的预处理

按照仪器说明书的最佳测定范围测定样品，高浓度样品可稀释后测定。对于氯离子浓度超过 1 g/L 的水样，用硝酸溶液（6.10）稀释后测定。

样品放置至室温后，取 100 ml 混合均匀的水样或经稀释后的水样，加入 5 ml 硝酸钠-硝酸溶液（6.12），吸附方式可选用振荡吸附（8.2.2）或柱吸附（8.2.3）。

8.2.2 振荡吸附与净化

将水样（8.2.1）置于 250 ml 锥形瓶（7.3.1.3）中，加入 50 mg 活性炭（6.23），将锥形瓶放置在水平振荡器（7.3.1.1）上，振荡频率以锥形瓶中水样轻微晃动为准，振荡 1 h，通过滤膜（6.24）抽滤，用约 25 ml 硝酸钠-硝酸洗脱液（6.13）分数次洗涤滤膜上的活性炭，使活性炭保持湿润，避免活性炭滤饼与空气长时间接触导致结果偏高。将振荡吸附后的滤膜和活性炭颗粒一并转移至石英器皿中，用陶瓷棉（6.25）或石英棉（6.26）固定。也可使用成套商品化振荡吸附前处理装置完成振荡吸附步骤。

注：样品含有悬浮物时，宜采用振荡法进行活性炭吸附，可有效避免柱吸附前处理方式管路堵塞的情况。

8.2.3 柱吸附与净化

串联吸附柱和检验柱，每个吸附柱填充 50 mg 活性炭（6.23），以 3 ml/min 的速度过滤完水样（8.2.1），再用 25 ml 硝酸钠-硝酸洗脱液（6.13）以 3 ml/min 的速度洗脱，并保持活性炭柱湿润。如果水中含有颗粒物，确保颗粒物被留在吸附柱的顶端。也可使用成套商品化柱吸附前处理装置完成柱吸附步骤。

注：对于氯化物浓度接近 1 g/L 的样品，宜采用柱吸附的前处理方式；对于可能含有挥发性有机卤化物的样品，宜采用柱吸附的前处理方法，以避免振荡吸附引起的 AOX 损失。

8.3 空白试样的制备

用 100 ml 硝酸溶液（6.10）代替样品，按照与试样的制备（8.2）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 调节燃烧炉（7.2.2.1）温度不低于 950 ℃。

9.1.2 调节氧气（6.27）流量约 150 ml/min。如使用成套商品化仪器，相关参数参考仪器厂商提供的资料。

9.2 微库仑计的校准

测定前检查仪器是否处于正常工作状态，至少使用下列一种方法进行检查：

a) 直接注入 50 μl~100 μl 盐酸溶液（6.11）或仪器厂商指定的校准样品至库仑池中，测量其浓度（ ρ ）；

按照公式（1）计算试验因子：

$$a_1 = \frac{\rho}{\rho_t} \quad (1)$$

式中： a_1 ——试验因子；

ρ ——盐酸或其他校准样品的浓度测量值，mg/L；

ρ_t ——盐酸或其他校准样品的浓度理论值，mg/L。

b) 使用盐酸溶液（6.11）或仪器厂商指定的校准试剂进行测定，获得盐酸样品的电荷量测量值（ Q ）；

按照公式（2）计算电荷量理论值：

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

式中： Q_t ——盐酸或其他校准样品电荷量理论值，C；

V ——盐酸或其他校准样品溶液的体积，L；

c_{Cl} ——盐酸或其他校准样品溶液氯的浓度，mol/L；

F ——法拉第常数，96484.56 C/mol。

按照公式（3）计算试验因子：

$$a_2 = \frac{Q}{Q_t} \quad (3)$$

式中： a_2 ——试验因子；

Q ——盐酸或其他校准样品电荷量测量值，C；

Q_t ——盐酸或其他校准样品电荷量理论值，C。

仪器设备处于正常工作状态时，试验因子应在 0.97~1.03 之间。

9.3 测定

9.3.1 试样测定

连接燃烧管（7.2.2.2）和干燥管（7.2.4），在干燥管中注入硫酸（6.3）。将制备好的试样（8.2.2 或 8.2.3）推入到燃烧管内的加热区，经库仑池滴定计数。

注：实验中的相关因素可能影响测定结果，如：活性炭的用量、样品体积、燃烧炉体积、停留时间、燃烧温度和气体流量等，如改变相关参数，应按照 12.2.1 对仪器的性能和状态进行检查。

9.3.2 空白试验

按照与试样测定（9.3.1）相同的步骤进行空白试样（8.3）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中 AOX 的质量浓度（mg/L）以氯的质量浓度表示，按照公式（4）计算：

$$\rho_{\text{Cl}} = (\rho_1 - \rho_0) \times D = \frac{(Q_1 - Q_0) \times M \times D \times 1000}{V \times F} \quad (4)$$

式中： ρ_{Cl} ——样品中 AOX 质量浓度（以 Cl 计），mg/L；

ρ_1 ——试样中 AOX 测定的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白试样中 AOX 的质量浓度，mg/L；

D ——样品稀释倍数；

Q_1 ——试样有机卤素电荷量测定值，C；

Q_0 ——空白试样有机卤素电荷量测定值，C；

M ——氯的摩尔质量，35.45 g/mol；

V ——样品体积，L；

F ——法拉第常数，96484.56 C/mol。

10.2 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

注：如果水样经过过滤，测试结果只表示过滤后水中的 AOX 浓度，应在检测报告中加以说明。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对含 AOX 测定浓度范围为 0.016 mg/L~0.017 mg/L、0.016 mg/L~0.038 mg/L、0.033 mg/L~5.63 mg/L、0.043 mg/L~8.63 mg/L 和 0.016 mg/L~0.879 mg/L 的地表水、地下水、污水处理厂出水、制浆造纸废水和纺织染整废水实际样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差范围分别为：2.0%~4.3%、3.6%~9.4%、2.8%~9.2%、2.3%~7.8%、1.2%~9.3%。

11.2 正确度

6 家实验室分别对含 AOX 浓度为 0.050 mg/L、5.00 mg/L、15.0 mg/L 的标准样品进行了 6 次重复测定：

振荡吸附法相对误差分别为：-14.8%~9.6%，-7.6%~0.7%，-6.7%~12.0%；

振荡吸附法相对误差最终值分别为：-1.9%±16.4%，-4.0%±5.4%，-1.0%±12.8%；

柱吸附法相对误差分别为：-8.0%~1.8%，-8.4%~1.2%，-10.7%~0；

柱吸附法相对误差最终值分别为：-2.6%±8.1%，-3.2%±7.2%，-3.8%±7.2%。

6 家实验室分别对含 AOX 测定浓度范围为 0.016 mg/L~0.017 mg/L、0.016 mg/L~0.038 mg/L、

HJ 1214—2021

0.033 mg/L~5.63 mg/L、0.043 mg/L~8.63 mg/L 和 0.016 mg/L~0.879 mg/L 的地表水（加标量为 0.050 mg/L 和 0.100 mg/L）、地下水（加标量为 0.050 mg/L 和 0.100 mg/L）、污水处理厂出水（加标量为 1.00 mg/L 和 3.00 mg/L）、制浆造纸废水（加标量为 5.00 mg/L 和 10.0 mg/L）、纺织染整废水（加标量为 5.00 mg/L 和 10.0 mg/L）实际样品进行了 6 次重复测定：

加标回收率范围分别为：88.6%~99.6%，89.6%~102%，88.0%~103%，83.0%~102%，81.7%~104%，81.2%~101%，82.0%~105%，80.8%~101%，82.4%~103%，81.8%~109%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每连续测定 10 个样品或每批次（≤10 个样品/批）进行 1 个实验室空白试验，空白值应低于测定下限，否则应分别对吸附步骤、燃烧步骤和微库仑的测定进行检查。

12.2 校准

12.2.1 仪器连续开机时，每月进行 1 次核查溶液（6.21）的全过程测定，将测定结果进行回归分析，其相关系数应≥0.999，斜率范围应在 0.95~1.05 之间。核查溶液的全过程测定仅用于仪器性能和状态的检查。

12.2.2 每批样品应进行 1 个标准溶液中间点校核，或配制 1 个与待测样品 AOX 浓度相近的标准溶液点进行全过程测定，测定结果与标准溶液浓度相对误差应在±10%以内。

12.3 平行样

每批样品测定 10%的平行样，样品数量少于 10 个时，至少测定 1 个平行样。样品测定结果≥0.100 mg/L 时，平行样测定结果的相对偏差应在±10%以内；样品测定结果<0.100 mg/L 时，平行样测定结果绝对差应<0.010 mg/L。

12.4 基体加标

每 10 个样品或每批次（≤10 个样品/批）应做 1 个基体加标样，基体加标回收率应在 80%~120% 之间。

12.5 吸附性能验证

每批样品选取 1 个最高浓度样品进行吸附性能验证。

振荡吸附法：取不同体积的样品（例如 50 ml 和 100 ml）分别测试，样品测定结果≥0.100 mg/L 时，两个样品 AOX 值的相对偏差在±10%以内，则表示吸附完全；样品测定结果<0.100 mg/L 时，两个测定结果绝对差<0.010 mg/L，则表示吸附完全；吸附不完全样品应延长振荡时间，甚至过夜，如仍不能满足要求，应将水样稀释后重新测定。

柱吸附法：分别测定吸附柱和检验柱的 AOX 值，检验柱的 AOX 值应不大于吸附柱 AOX 值的 10%；样品测定结果<0.100 mg/L 时，两个测定结果绝对差应<0.010 mg/L，否则将水样稀释后重新测定。

13 废物处置

实验中产生的废液应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。