

附件 5

《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法 （征求意见稿）》编制说明

《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》

标准编制组

二〇一九年十二月

项目名称：水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法（修订GB/T 15959-1995）

项目统一编号：2011-18

项目承担单位：中日友好环境保护中心（国家环境分析测试中心）

编制组主要成员：刘岩、闫岩、王婧瑞、狄一安

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：孙娟

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	可吸附有机卤素的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	7
3	国内外相关分析方法研究.....	8
3.1	国外相关分析方法研究.....	9
3.2	国内相关分析方法研究.....	10
3.3	与本方法标准的关系.....	11
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	12
4.1	标准制修订的基本原则.....	12
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	13
4.3	标准制修订的技术路线.....	13
5	方法研究报告.....	16
5.1	方法研究目标.....	16
5.2	方法原理.....	17
5.3	试剂和材料.....	18
5.4	仪器和设备.....	21
5.5	样品.....	22
5.6	分析步骤.....	24
5.7	样品的测定.....	31
5.8	结果计算.....	32
5.9	实验室内方法性能指标的测定.....	32
5.10	质量保证和质量控制.....	39
6	方法验证.....	40
6.1	方法验证方案.....	40
6.2	方法验证过程.....	42
7	标准技术内容修订解释及开题报告的差异说明.....	42
7.1	主要修订内容说明及修订依据.....	42
7.2	与开题报告的差异说明.....	47
8	标准实施建议.....	48
9	标准征求意见情况.....	48
10	标准技术审查情况.....	48
11	参考文献.....	48
附	方法验证报告.....	49

《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据十一五标准制修订计划，国家环境保护部科技标准司 2011 年 3 月向中日友好环境保护中心下达了修订环境保护标准《水质 吸附性有机卤素的测定 微库仑法》任务书，项目统一编号为 2011-18。中日友好环境保护中心所属国家环境分析测试中心承担了此项任务。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

国家环境分析测试中心 2011 年 4 月成立了标准编制组，专门承担此项标准的修订工作。

1.2.2 文献调研及开题报告、标准草案编写

标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定收集、阅读了国内外相关标准、文献等资料，了解国内外相关分析方法的研究进展及相关质量标准及排放标准。在整理借鉴的基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容。2011 年 12 月完成国内外相关标准及规范的查询、技术路线的探寻及确定、开题论证报告和标准草案的编写工作。

1.2.3 开题论证、确定标准修订的技术路线

2012 年 5 月 29 日由环境保护部科技标准司在北京组织召开本标准的开题论证会，征求专家意见。论证委员会听取了标准主编单位关于标准的开题论证报告和标准初稿的内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：（一）标准主编单位提供的材料齐全，内容较为详实完整，格式较规范；（二）标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；（三）本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行。论证委员会通过该标准的开题论证，提出了以下具体修改意见和建议：1、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函【2009】10 号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；2、鉴于现有的废水排放标准和监测方法标准均称为可吸附有机卤素(AOX)，建议将标准名称改为《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》；3、在实验室进行充分的条件实验后，确定前处理方法；4、进一步完善质量保证和质量控制内容，确定标准制订的技术路线。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证

编制组研究制订了标准方法的验证方案，随后课题组内进行方法验证，形成标准草案，开展协作实验室间方法验证。2013 年 11 月完成标准草案并组织 6 家有资质的实验室进行了

方法验证工作，于 2014 年 7 月收回了全部方法验证数据和报告。在此基础上，2014 年 11 月进行了方法验证数据的汇总和分析整理工作。于 2015 年 1 月编制完成了《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》(征求意见稿)、编制说明及方法验证报告。

1.2.5 编制征求意见稿及其编制说明

2017 年 10 月，根据国家环境保护部颁发的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)，《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技【2017】1 号)，《国家环境污染物监测方法制修订工作暂行要求》(环科函【2009】10 号)的相关要求编写《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》标准文本(征求意见稿)、编制说明及方法验证报告。

1.2.6 征求意见稿技术审查情况

2017 年 7 月 14 日，生态环境部生态环境监测司在北京主持召开《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》征求意见稿技术审查会，标准编制组向专家委员会介绍了标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程，经质询、讨论，形成如下专家意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整、格式规范；
- 二、制定的标准具有科学性、通用性和可操作性，能满足测定需求。

专家组通过对该标准征求意见稿的技术审查，建议按以下意见修改完成后，公开征求意见。

- 1、编制说明中进一步规范实验数据的结果表述，规范有效数字的保留；
- 2、标准文本中规范适用范围、干扰和消除内容的表述，将“注意事项”中内容调整调到有关章节中，在“仪器设备”中补充仪器使用参考条件；
- 3、进一步按照 HJ 168、HJ 565 的要求对标准文本和编制说明征求意见稿进行规范性编辑。

按照审查委员会审查意见，标准编制组进行了进一步的修改完善，正式提交《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》征求意见稿及其编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 可吸附有机卤素的环境危害

2.1.1 可吸附有机卤素(亦称吸附性有机卤化物, AOX)的基本理化性质

可吸附有机卤化物(以下简称 AOX)于 1976 年被首次提出，用来表述溶解在水中且能被活性炭吸附的一类有机卤化物，包括氯、溴、碘的有机化合物，但不包括有机氟化物。按照其分子质量的大小，AOX 可分为高分子质量(HMW)和低分子质量(LMW)两类。其

中低分子质量类物质具有一定的生物活性，对生物体有毒害作用。大部分 AOX 类物质属于低分子质量类物质。

作为 AOX 类物质的必须要具备两个条件：一是水溶性，AOX 类物质是指能够溶解在水中的有机卤化物，但它们实际的水溶性都很差，通常不超过 100 mg/L，而从溶解度概念出发，低于 100 mg/L 的物质都属于难溶物质和不溶物质；另一个条件是能够被活性炭吸附，即通过适当的方法能够被吸附在活性炭上。

2.1.2 可吸附有机卤素 (AOX) 的来源

按照来源分类，AOX 可以分为天然 AOX 和人工合成 AOX。自然界中有超过 3600 种有机卤化物，其中部分天然有机卤化物属于 AOX 类物质。人工合成的 AOX 类物质尤其是有机氯化物已经有大约 200 年的历史。工业生产的有机卤化物被用作农药、消毒剂、阻燃剂、杀虫剂、防毒剂、干洗剂、漂白剂、羊毛脱脂剂、有机溶剂等^[1]。人工合成的 AOX 还包括部分含卤素物质在生产或使用过程中产生的含卤素有机副产物，这种情况在某些加工制造业，如：造纸、石油精炼、化工、皮革、纺织及塑料加工业等显得特别突出^[2]。

2.1.3 可吸附有机卤素 (AOX) 的环境危害

水中的可吸附有机卤素 (AOX) 具有致癌、致畸和致突变性，一般不存在于天然水体，是人为污染的标志。由于自然界生物体内缺少分解这类人造化合物的酶，所以在自然生态系统中，他们不能参与动物体内的代谢，不能由微生物分解成无机物及纳入自然生态物质循环和能量流动体系，也不能为植物所利用，因此成为对生物体有毒，对生态环境有害的污染物。其不断的在生态系统中迁移、转化、积累和富集，严重地危害到人类的健康，已引起了科学家的高度警惕。

水中可吸附有机卤素 (AOX) 大多数来自纺织业、造纸业、化工和医疗废水，大多具有亲脂性、难降解、环境持久性和化学性质稳定等特点，且机体难以通过代谢过程将其有效排出体外，因此易沿着食物链在生物体内富集，产生毒性。有机卤素可通过肠胃道、皮肤吸收等途径进入生物体内，其在体内的分布和富集常与器官组织中的脂肪含量成正比^[3-6]。

有机卤化物毒性分为急性中毒、慢性中毒和迁移性中毒。就其毒害器官来说，有生殖器官、免疫系统和神经系统。Cynthia 曾报道过有机卤化物的生物体 S 试验，给小白鼠喂食多种有机卤化物，几乎所有有机卤化物广泛分布身体各个器官，90 天后发现体内仍有残余，部分有机卤化物键合肝、肾和肺等器官。部分 AOX 类物质已经被证实具有潜在的致癌和致突变性^[7]。

有机卤化物的污染问题正在受到越来越多的关注，1977 年美国环保局 (USEPA) 发布的《饮水规程和健康建议》中提出的 129 种优先污染物中，可吸附有机卤化物约占 60%。以 AOX 表征的有机卤化物已经成为一项国际性水质指标^[8]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在国外，可吸附有机卤素 (AOX) 值已经成为衡量废水标准的一个重要指标，相关的水环境质量标准已经完善和详细。1987 年德国联邦废水法规定可吸附有机卤素 (AOX) 直

接排放标准为 100 µg/L，间接排放标准为 0.5 mg/L。1992 年英国废水管理系统规定禁止排放含有 AOX 的物质^[9]。欧盟在 2002 年 5 月 15 日发布的 2002/371/EC 关于纺织品使用的生态标签 (Eco-Label) 的决定中早已提出纺织品废水中可吸附有机卤素 (AOX) 的排放标准：

(1) 人造纤维 (包括粘胶、二醋酸酯、三醋酸酯、铜氨纤维和 lyocell 纤维等) 生产中，AOX 排放水平不得超过 250 mg/kg；(2) 棉和亚麻等氯漂的最终漂白产品聚合度在 1800 以下时，AOX 的排放应低于 1000 mg/kg，其他纺织品应低于 400 mg/kg^[10]。2013 年 4 月 1 日，欧盟委员会颁布了更严格的污水排放限值新规。其中，可吸附有机卤素(AOX)排放限值由 0.2 kg/t 下调至 0.17 kg/t。污水排放企业需达到这一新规要求才可被授予生态标志。目前德国的水污染排放标准以及油墨工业也规定了水质中可吸附有机卤素的排放限值。详见表 1。

表 1 国外相关标准中可吸附有机卤素的标准限值

序号	国际及国际组织	标准名称	水体类型及适用范围	标准限值
1	美国 EPA	纸浆厂污染源实施标准	漂白硫酸盐法和烧碱法造纸废水	日最高值 0.476 (kg/t) 月均值 0.272 (kg/t)
2	欧盟	纸浆造纸业环境保护导则 (IPPC)	漂白硫酸盐木浆	<0.25 (kg/t)
			用磨木浆的新闻纸、印刷纸、书写纸 (综合厂)	<0.01 (kg/t)
			用废纸的新闻纸、印刷纸、书写纸 (综合厂)	<0.5 (kg/t)
			用废纸的生活用纸	<0.5 (kg/t)
			用木浆的生活用纸 (非综合厂)	<0.01 (kg/t)
			不涂布的高级纸 (非综合厂)	<0.005 (kg/t)
			涂布高级纸 (非综合厂)	<0.005 (kg/t)
			用废纸的瓦楞原纸、挂面纸板、涂布白板纸 (综合厂)	<0.05 (kg/t)
3	德国	化工污染生产水污染排放标准	氯醇、环氧丙烷、环氧丁烷生产废水	3 mg/L
			两步法生产乙醛废水	80 g/t
			一步法生产乙醛废水	30 g/t
			AOX 相关有机着色剂和芳香族中间产品(主要用于有机着色剂生产)的生产废水	8 mg/L
			AOX 相关活性制药配料生产废水	8 mg/L
			氯代烃类生产废水,采用氯化甲烷和酯化甲醇法的生产废水,和采用全氯化方法生产四氯化碳和六氯乙烷的生产废水。	10 g/t

续表

序号	国际及国际组织	标准名称	水体类型及适用范围	标准限值
3	德国	化工污染生产水污染排放标准	1,2-二氯乙烷(EDC), 包括深加工成氯乙烯(VC)的生产废水负荷水平系指纯 EDC 的生产能力, 在充分考虑到 EDC 部分(在 VC 单元与 EDC 生产单元的联系环节中, 该部分没有发生裂解, 且在 EDC 纯化过程中, 返回到生产周期)的基础上, 应当对生产能力加以详细的说明。	2 g/t
			聚氯乙烯(PVC)生产废水	5 g/t
			在无特定措施的情况下, 废水中 AOX 浓度大于 0.1mg/L, 但小于 1mg/L。	0.3 mg/L
			在其它情况下不单独控制的物质, 其生产深加工和使用产生的废水, 浓度大于 1mg/L 或通过特定措施使得浓度小于 1mg/L 的废水。	1 mg/L 或 20 g/t
4	德国	油墨和清漆树脂生产废水排放标准	油墨生产企业	1.0 mg/L
5	德国	水污染排放标准	纺织制造和织物整理	0.5 mg/L

在我国的现行的水环境质量标准中,《地下水质量标准》(GB/T14848-1993)、《海水水质标准》(GB3097-1997)、《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)、《农田灌溉水质标准》(GB5084-1992)、《渔业水质标准》(GB11607-1989)中均未把可吸附有机卤素(AOX)列为评价项目。

在我国现行的排放标准中,其中有六个标准提出了可吸附有机卤素(AOX)的标准限值,即《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008)、《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287-2012)、《麻纺工业水污染排放标准》(GB28938-2012)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015)、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB31572-2015)。

目前我国纺织业和造纸业大量使用漂白剂、羊毛脱脂剂等有机氯化物,造成自然水体污染严重。我国在造纸工业污染物排放标准中《制浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008),AOX 已经是考核指标之一,标准中规定了自 2009 年 5 月 1 日起至 2011 年 6 月 30 日现有制浆造纸企业车间或生产设施废水排放口 AOX 排放限值为 15 mg/L;自 2011 年 7 月 1 日起,现有制浆造纸企业车间或生产设施废水排放口 AOX 排放限值为 12 mg/L;自 2008 年 8 月 1 日起,新建制浆造纸企业车间或生产设施废水排放口 AOX 排放限值为 12 mg/L^[11]。

同时,根据环境保护工作要求,在国土开发密度较高、环境承载力开始减弱,或水环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,应严格控制企业的污染物排放行为,在上述地区(地域范围、时间由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定)的制浆造纸企业车间或生产设施废水排放口 AOX 排放限值为 8 mg/L。

纺织染整加工中的前处理、印花、染色和后整理 4 个工序都存在着不同的 AOX 源，如羊毛的氯化离缩整理、采用次氯酸钠或严氯酸钠对纤维素纤维漂白，或用亚溴酸钠氧化退浆时生成的有机氯化物或溴化物以及含卤抗菌剂、防蛀剂、杀螨剂、防腐剂 and 除草剂等，都是产生 AOX 的来源，它们对人类的健康和生存环境有着深远的危害和影响。但在 1992 年颁布的《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB4287-92）中仅将生物需氧量（BOD₅）、化学需氧量（COD_{Cr}）、色度、pH 值等 11 项列为考核指标，AOX 指标未被列入其中^[12]。但在欧洲，AOX 早已成为了衡量纺织染整加工废水排放的一个重要指标。随着我国环境保护进程的快速发展，越来越多的污染物受到重视。2013 年 1 月 1 日实施的《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB4287-2012）已经将可吸附有机卤素（AOX）列为考核指标。

1996 年发布的《污水综合排放标准》中，对 AOX 的排放限值有着较行业排放标准更加严格的限值，自 1998 年 1 月 1 日后建设的一切排污单位均对可吸附有机卤素的含量做出明确规定。

麻纺工业作为整个纺织工业产业链中比重较低的一个纺织产业，在近年新颁布的《麻纺工业水污染物排放标准》（GB28938-2012）中，也将可吸附有机卤素作为重要的考核指标，并且较《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB4287-2012）中所规定的标准限值更为严格。

油墨工业水污染中也大量存在 AOX，国外相关标准已经将 AOX 列为考核指标。国内《油墨工业水污染物排放标准》（GB25463-2010）中还没有进一步做出规定。

表 2 国内相关标准中可吸附有机卤素的标准限值

序号	标准名称	适用范围	标准限值/mg · L ⁻¹		
			一级	二级	三级
1	《污水综合排放标准》 GB8978-1996	1998 年 1 月 1 日后建设 的一切排污单位	1.0	5.0	8.0
2	《制浆造纸工业水污染物排放标准》 GB3544-2008	现有企业	15		
3	《制浆造纸工业水污染物排放标准》 GB3544-2008	新建企业	12		
4	《制浆造纸工业水污染物排放标准》 GB3544-2008	水污染特别排放	8		
5	《纺织染整工业水污染物排放标准》 GB4287-2012	现有企业	15		
6	《纺织染整工业水污染物排放标准》 GB4287-2012	新建企业	12		
7	《纺织染整工业水污染物排放标准》 GB4287-2012	水污染特别排放	8		
8	《麻纺工业水污染排放标准》 GB28938-2012	现有企业	12		
9	《麻纺工业水污染排放标准》 GB28938-2012	新建企业	10		

续表

序号	标准名称	适用范围	标准限值/mg·L ⁻¹		
			一级	二级	三级
10	《麻纺工业水污染排放标准》 GB28938-2012	水污染特别排放	8		
11	《石油化学工业污染物排放标准》 GB31571-2015	直接排放	1.0		
12	《石油化学工业污染物排放标准》 GB31571-2015	间接排放	5.0		
13	《合成树脂工业污染排放标准》 GB31572-2015	直接排放	1.0		
14	《合成树脂工业污染排放标准》GB31572-2015	间接排放	5.0		

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

我国目前测试 AOX 的标准方法是《水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法》(GB/T15959-1995)以及《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法》(HJ/T83-2001)。

其中 GB/T15959-1995 是等效采用 1989 年颁布的《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》(ISO9562:1989)。目前该 ISO 标准于 2004 年已经更新为《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》(ISO 9562-2004)。ISO 新旧标准在使用范围、干扰与消除、试剂和材料、仪器、样品采集等几个方面都做出了更改, 主要内容的不同点如表 3:

表 3 新旧 ISO 标准差别表

序号	项目分类	主要内容和不同点		修改的内容
		1989 年 ISO 标准	2004 年 ISO 标准	
1	适用范围	在吸附前必要时需吹脱, 适用于饮用水、地下水、地表水和污水。	去除吹脱步骤; 含有悬浮物水样的测定方法; 提出含有高浓度无机氯水样的改进方法。	扩大标准的使用范围, 减少了前处理步骤, 简化操作。
2	干扰与消除	DOC 和无机氯对测定影响; 水样中含有活性氯需加入亚硫酸钠并放置 8 小时; 无机碘、无机溴的干扰说明。	补充了若干干扰因素和消除办法: 有机溴和碘化物导致结果偏低; 高无机氯样品不宜采用振荡法; 醇类、芳香化合物或羟酸会导致负偏差; 含有悬浮物的水样应弃用搅拌法; 亲水化合物的不被完全吸附等。	补充增加了水样测定的干扰项目和去除方法, 以及含有不同干扰物质水样不同的前处理方法。

续表

序号	项目分类	主要内容和不同点		修改的内容
		1989 年 ISO 标准	2004 年 ISO 标准	
3	试剂和材料	活性炭选择的颗粒度：震荡吸附约 50 μm ，柱吸附约 100 μm 。	活性炭的颗粒度选择改为震荡吸附约 10-50 μm ，柱吸附约 50-100 μm ；增加了硝酸钠储备液、使用液、亚硫酸钠溶液、对氯苯酚溶液的保存条件和保存期限；增加 2-氯苯甲酸试剂。	详细描述了活性炭所选择的颗粒度；增加了活性炭毡的选择；增加相关试剂的保存条件和期限，以保证试验用试剂有效；增加了 2-氯苯甲酸溶液作为标准溶液，扩大了选择性。
4	仪器	仪器的组装与调试。	商业化仪器的选择；描述了活性炭毡的技术参数；更改了仪器结构图。	仪器和试剂的商业化选择；取消原有结构图中的吹脱装置。
5	样品的采集	样品含有氧化剂需加入亚硫酸铵；调节 pH；灌满水不留气泡，酸化过水样可在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存 3 日。	采样容器的选择：低浓度建议使用玻璃瓶；采样后加入固定剂；测试水样中是否含有游离氯并给出解决方案。	规定了采样容器的选择和使用；增加了水中游离氯的确定和去除干扰办法；给出了水样的保存时间。
6	吸附方法	采用振荡吸附和柱吸附方法。	振荡法、搅拌法和柱吸附法。	增加了搅拌法的吸附方法，采用活性炭毡吸附。
7	质量保证与质量控制	库仑计校准、全步骤验证、全程序空白测定。	库仑计校准、全步骤验证、全程序空白测定、标准溶液测定（偏差 $\pm 10\%$ 内合格）、检查吸附效率和完整性（改变样品体积或稀释倍数，结果偏差小于 10%）。	增加质量保证和质量控制条款，细化质量控制措施。

3 国内外相关分析方法研究

AOX 类物质有多种测试方法，除活性炭吸附—微库仑滴定法、离子色谱法、气相色谱质谱法外，也有通过将有机卤化物中的卤素转化成卤素离子，然后采用离子选择电极法、电位滴定法、中子活化法等技术手段测定样品中 AOX 的含量。

1985 年，AOX 检测方法首次出现在德国实现标准化（DIN38409-14：1985《对水、废水和淤泥的统一检验法 总的作用参数和物质参数（H 组）可吸附的有机卤素（AOX）的测定（H14）》），该标准即为人们熟知的活性炭吸附-微库仑滴定法。因其操作简便、重现性好，先后被各国采纳。1989 年的 ISO 标准《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定》、1996 年的欧盟标准 EN 1485：1996《水质 可吸附有机卤化物的测定》、ISO 11480：1997《纸浆、纸和纸板 总氯及有机氯的测定》及此次修订的我国国家标准《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》都采样了这种测试方法。微库仑法从技术到设备经 30 多年的演变已经非

常成熟，被广泛应用在纺织废水、造纸废水、生活污水、江河水及土壤沉积物中 AOX 含量的测定^[13]。

2001 年由国家环境保护总局科技标准司发布了 HJ/T83-2001《水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 离子色谱法》。国外目前没有使用离子色谱法测定可吸附有机卤素的标准，但是离子色谱法测定水质中的氯离子、氟离子、溴离子已经非常成熟。

GC-MS 检测在国内多用于纺织品中的 AOX 类物质，如五氯苯酚、氯化苯、氯化甲苯、多氯联苯以及有机氯农药、四氯乙烯干洗剂、含卤阻燃剂等，但由于 AOX 是一类种类繁多、结构复杂的有机化合物统称，大部分 AOX 的化学式还未确定。采用 GC-MS 技术只能对部分结构相似的 AOX 类物质进行测试，不能测定其总量。

将有机卤化物中的卤素转化成卤素离子，然后采用离子选择电极法、电位滴定法、中子活化法等技术手段测定样品中 AOX 的含量方法，都不是常规分析方法。其中离子选择电极法及电位滴定法易受到其它离子的干扰，当检测溶液的溶质成分复杂时会影响其检测精度。中子活化法可以一次性分离检测可吸附有机氯化物、可吸附有机溴化物和可吸附有机碘化物，但其检测成本很高。

3.1 国外相关分析方法研究

目前国外均采用活性炭吸附-微库仑法测定可吸附有机卤素的含量。

ISO 9562-2004 《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》采用活性炭柱吸附法、振荡吸附法及搅拌吸附法，吸附水中的有机卤素，利用燃烧器将活性炭燃烧，并将有机卤素化合物分解为卤化氢，导入库仑池进行电位滴定计数^[14]。

该标准方法成熟，仪器操作简单，检出限低，重复性良好，可快速准确的检测水中的可吸附有机含量。

表 4 国外相关分析方法

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介	检出限
1	ISO 9562-2004	水质 可吸附有机卤素的测定 微库仑法	水和废水	可吸附的有机氯化物、有机溴化物、有机碘化物总量，结果以氯计	适用于水和废水的检测。水样经硝酸酸化。通过振荡、搅拌或柱吸附的方法，用活性炭吸附经过酸化水样中的有机化合物，用 NaNO ₃ -HNO ₃ 混合液洗脱吸附在活性炭上的无机卤化物。将活性炭在氧气流中热解燃烧，用吸收液吸收卤化氢，并用微库仑法测定卤素离子的量。	方法检出限： 10 g/L； 测定下限： 30 g/L。

续表

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介	检出限
2	EPA 1650-1997	可吸附有机卤素的测定 吸附和库伦滴定法	水和废水	水中的有机氯化物、有机溴化物、有机碘化物总量, 结果以氯计	采用批次吸附或柱吸附的方式, 用活性炭吸附水中的有机卤素, 经硝酸洗涤液洗涤去除无机卤化物, 活性炭经燃烧产生卤化氢, 采用微库仑计测定。	方法检出限: 6.6 g/L; 测定下限: 20 g/L。
3	EPA 9020B	总有机氯的测定 (TOX)	饮用水和地表水	饮用水和地表水中的有机氯、有机溴、有机碘总量	采用活性炭柱吸附水中的有机卤素, 用亚硫酸钠洗液洗脱无机卤化物, 将活性炭柱推入热解炉, 使用库伦滴定池测定。	方法检出限: 6.6 g/L; 测定下限: 20 g/L。
4	DIN 38409-14	对水、废水和淤泥的统一检验法 总的作用参数和物质参数(H组) 可吸附的有机卤素(AOX)的测定 (H14)	水、废水、淤泥	可吸附的有机氯化物、溴化物、碘化物以及 DOC 中的溶解性有机碳	将酸化过的水样采用振荡吸附的方法和柱吸附的方法吸附水中的可吸附有机卤素, 经 950℃ 燃烧, 采用库仑法进行滴定测试。	方法检出限: 10 g/L。

由上表可以看出, ISO 相对于 EPA 方法采用了多种活性炭吸附方法, 从而标准的适用范围更大。ISO 标准罗列不同水样中含有对测定产生干扰的物质, 并给出了相应的解决方案。

3.2 国内相关分析方法研究

我国自 1995 年出台了国家标准《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》(GB/T 15959-1995), 2001 年由国家环境保护总局科技标准司发布了《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法》(HJ/T 83-2001)。

目前国内测定可吸附有机卤素(AOX)的方法主要有微库仑法^[15]及离子色谱法^[16]。课题组对现行的这两种方法进行了一些比较:

对于水中吸附性有机卤素的测定, 上海市供水调度监测中心的实验员做了大量对比实验验证得出采用活性炭吸附-燃烧-库仑滴定的方法测定水中吸附性有机卤素, 准确度高, 其加标回收结果显示: 纯水中加标 20 $\mu\text{g/L}$, 其回收率 99.5%; 纯水中加标 100 $\mu\text{g/L}$, 其回收率 97.6%; 对于饮用水中加标量 50 $\mu\text{g/L}$, 其回收率为 97.2%^[17]。

离子色谱法采用活性炭吸附后, 经燃烧, 将燃烧出的气体用吸收液吸收后, 用离子色谱测定水中的氯离子、溴离子和氟离子。相比较微库仑法, 此方法试验设备多, 试剂多, 操作步骤复杂, 试验难度较大, 容易产生误差, 结果的计算相对繁琐。

标准编制组归纳了国内可吸附有机卤素的相关分析方法，如表 5 所示：

表 5 国内相关分析方法

序号	标准号	标准名称	适用范围	测定项目	方法简介	检出限
1	GB/T 15959-1995	水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法	饮用水、地下水、地面水、污水	与有机化合物结合的卤素中氯、溴的总量，以氯计。	水样经酸化（必要时吹脱测定），用活性炭吸附水样中有机化合物，再用硝酸钠溶液洗脱无机卤化物，将吸附有机物的炭在氧气流中燃烧热解，用微库仑法测定卤化氢的质量浓度。	测定范围： 10~400 μg/L。
2	HJ/T 83-2001	水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 离子色谱法	水和污水	可吸附有机氯、可吸附有机氟、可吸附有机溴	用活性炭吸附水中的有机卤素化合物，然后将活性炭放入高温炉中燃烧、分别转化为卤化氢（氟、氯和溴的氢化物），经碱性水溶液吸收，用离子色谱法分离测定。	可吸附有机氯 浓度范围： 15~600 μg/L； 可吸附有机氟 浓度范围： 5~300 μg/L； 可吸附有机溴 浓度范围： 9~1200 μg/L。

同时，国内采用气相色谱-质谱联用（GC-MS）测定纺织品中已确定目标因子的 AOX 类物质。气相色谱-质谱联用（GC-MS）技术起步于 20 世纪 50 年代，但是直到 20 世纪 80 年代随着毛细管色谱柱的出现和真空泵性能的提高，该技术才得到了广泛应用。GC-MS 主要由气相色谱和质谱检测器两部分组成，由于其分离效果好、需样量少、灵敏度高等特点，被大量应用在有机物的分离及定性、定量分析中，现有的一些纺织品中 AOX 类物质的检测也采用了这种技术。采用吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定了纺织品中 3 种氯代苯的含量，稳定性好、灵敏度高，加标回收率为 90%-97%。Weiya Zhang 等利用聚乙二醇改性单壁碳纳米管固相微萃取 GC-MS 法测定了纺织品中的有机氯载体，浓度在 0.001 μg/L ~50 μg/L 范围内有良好的线性，检测限为 0.025 ng/L ~7.5 ng/L。纺织品中农药残留量、含卤阻燃剂、四氯乙烯干洗剂等有机卤化物的检测也经常采用 GC-MS 法。早在 2001 年我国就出台了纺织品上五氯苯酚含量测定的国家标准，随后在 2006 年又相继出台了有关纺织品中氯化苯、氯化甲苯、多氯联苯、含氯苯酚、有机氯农药等一系列相关国家标准。这些标准均采用气相色谱或气相色谱-质谱联用技术作为检测手段^[18]。但是气相色谱-质谱联用（GC-MS）测定可吸附有机卤素的总量不可能实现。

3.3 与本方法标准的关系

活性炭吸附—微库仑法自 1985 年在德国首次实现标准化以来，因其操作简便、重现性好，先后被各国采纳。1989 年的 ISO 标准《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定》、1996 年的欧盟标准 EN 1485: 1996《水质 可吸附有机卤化物的测定》、ISO 11480: 1997《纸浆、纸和纸板 总氯及有机氯的测定》及此次修订的我国 HJ 标准《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》都采样了这种测试方法。微库仑法从技术到设备经 30 多年的演变已经非常成熟，被广泛应用在纺织废水、造纸废水、生活污水、江河水及土壤沉积物中 AOX 含量的测定。

根据我国环境监测站技术装备水平和 AOX 在地下水、地表水及工业污水中的含量，通过对国内外标准方法和文献方法的分析，本标准方法拟采用活性炭吸附-燃烧-库仑滴定的方法测定水中可吸附有机卤素的含量，制定出符合我国环境保护工作要求的标准分析方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2010）^[9]的要求，本着有的放矢，内容准确，数据真实，方案可操作性强的原则修订本标准，并遵循以下基本原则：

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

目前国家环境质量标准中涉及水质 AOX 的有《污水综合排放标准》（GB8978-1996）、《制浆造纸工业水污染物排放标准》（GB3544-2008）、《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB4287-2012）、《麻纺工业水污染排放标准》（GB28938-2012）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB31571-2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB31572-2015）。其中排水综合排放标准一级标准为 1 mg/L，现有工业企业的排放标准为 15 mg/L，当取样量为 100 ml 时，本标准方法的检出限和测定范围为 7 μg/L、定量限为 28 μg/L，测定上限为 300 μg/L，并规定如果超过上限，可减少取样量，完全可以确保本标准方法能满足国内相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.2 本标准要与其它环境保护标准相衔接；

《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）中“7 常用样品保存技术”——表 1“物质、化学及生化分析指标的保存技术”——91 条中规定的可吸附有机卤化物的采样容器为聚乙烯瓶（桶）或硬质玻璃瓶，保存条件为水样充满容器，用 HNO₃ 酸化，使 pH 在 1~2；1℃~5℃避光保存，可保存 5 天。也可在 -20℃ 冷冻保存，保存时间为一个月。最少采样量为 1000 ml^[20]。

标准规定运输和贮存时使用玻璃器皿，如样品中含有氧化物，采样后立即在每 100 ml 水样中加入 5 ml 亚硫酸钠；用硝酸调节水样的 pH 值在 1.5~2.0 之间，必要时放置 8 小时；玻璃瓶内灌满水样，不留气泡；采样后，尽快进行分析，如果需要贮存时，酸化水样，在 4℃ 下保存，但不能超过 3 天等要求，规定与《水质 样品的保存和管理技术规定》（HJ 493-2009）

中采样容器及保存方法不完全相同，但全部包含其中，并相对更加严格。

4.1.3 标准方法稳定可靠，具有科学性、合理性和适用性；易于理解，便于实施。

本标准拟采用国内使用较多的振荡吸附和柱吸附方法对样品进行前处理，拟采用不同类型的水体进行前处理方法的选择实验，采用操作简便、重现性好的微库仑方法进行检测。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中有机卤化物的测定，测定范围为 10 $\mu\text{g/L}$ ~300 $\mu\text{g/L}$ 。可直接测定大于 10 $\mu\text{g/L}$ 的可被活性炭吸附的氯、溴、碘有机化合物（不含有机氟化物）。此方法可用于测试含无机氯化物小于 1 g/L 的样品，高于此值则需稀释。

本项目研究任务是修订《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》GB/T 15959-1995。其方法原理为：采用活性炭吸附水中的可吸附性有机卤素，用硝酸钠溶液洗脱无机氯化物等杂质，将吸附了有机卤素的活性炭放入燃烧器燃烧，将有机卤素化合物转化为卤化氢，通入库仑计进行电位滴定，至滴定终点记录有机卤素的含量。

4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 标准制订工作程序

本标准的修订是在查阅国内外文献资料的基础上，通过实验，进一步优化样品采集、保存和分析条件，确定精密度、准确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。标准制修订工作程序见图 1，技术路线见图 2。本标准方法的主要技术内容参考 ISO 9562-2004 《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》中的技术内容。

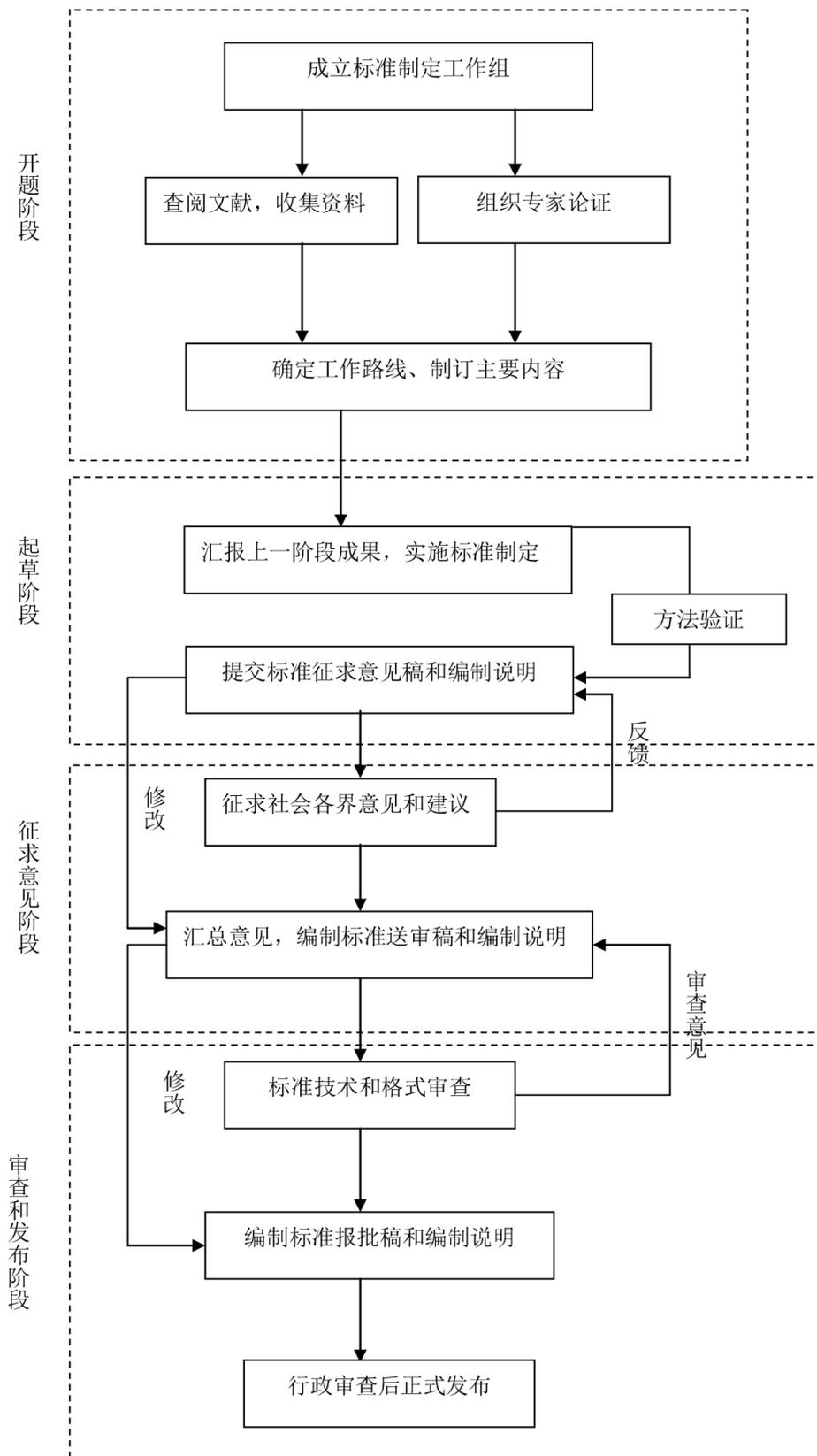


图 1 工作程序图

4.3.2 标准制订技术路线

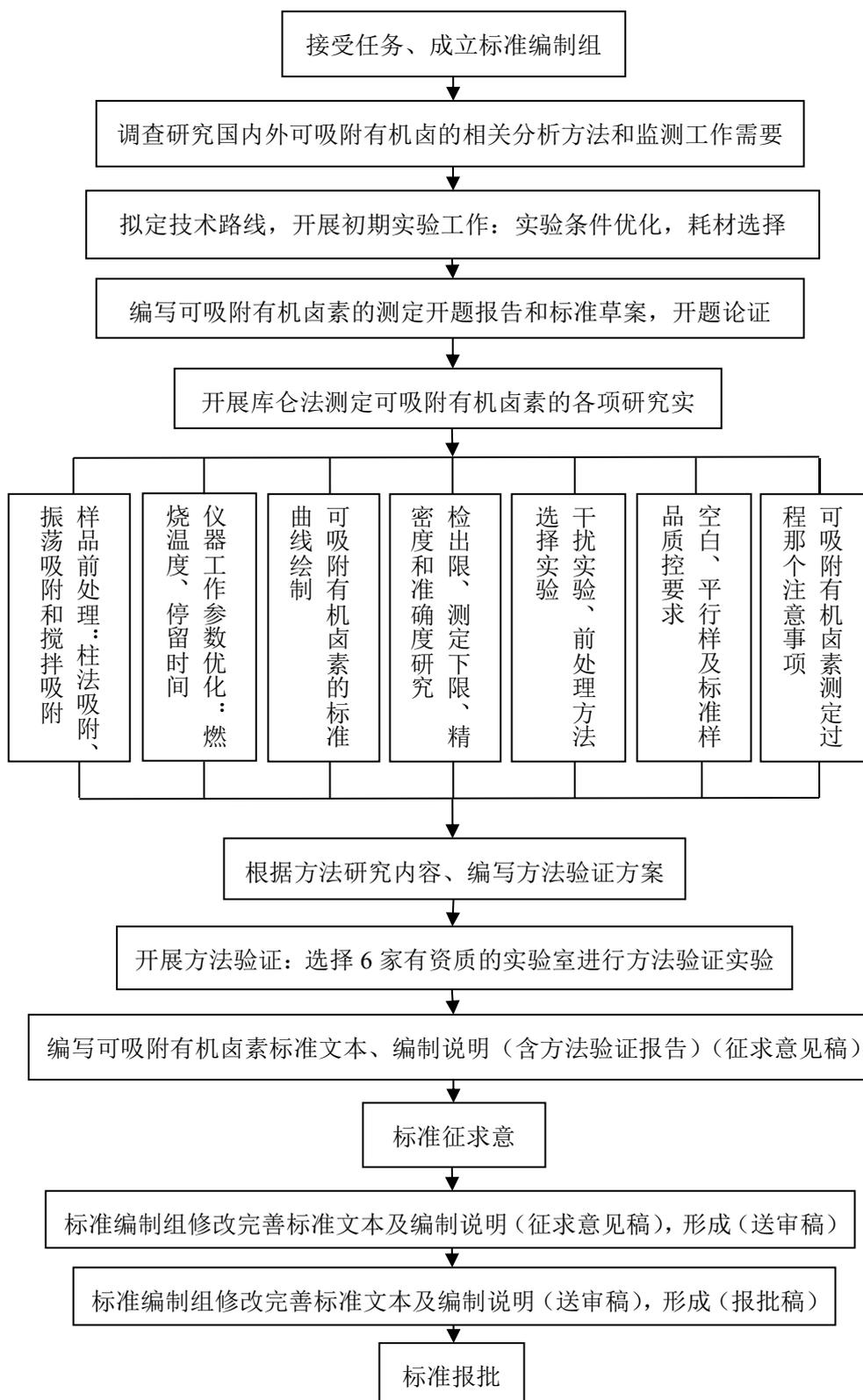


图 2 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准于 1995 年制定，已应用近二十年。本次标准修订根据现行的排放标准和实际监测需求，补充完善和优化了关键技术参数。在修订稿基础上组织了课题组内和协作实验室间方法验证。在此基础上改写了原标准方法检出限，测定下限，增加了精密度、准确度等数据，增加了标准的质量保证和质量控制内容。修订稿中可吸附有机卤素的测定方法、干扰与消除、样品预处理及实验条件主要参照 ISO 9562-2004 《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》中相关条款，在此基础上进行了实验室内的验证。

5.1.1 方法适用范围

本标准适用范围根据我国现行质量标准、监测需求及《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》（ISO 9562-2004）中相关技术内容确定。

本标准适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中可吸附有机卤素的测定，本方法可直接测定在水中可吸附在活性炭上含氯、溴、碘的有机化合物（不包含有机氟化物）。

表 6 国内排放标准中可吸附有机卤素的测定方法

序号	标准名称	适用方法	主要污染物
1	《污水综合排放标准》 GB 8978-1996	微库仑法	含氯的消毒剂
2	《制浆造纸工业水污染物排放标准》 GB3544-2008	微库仑法 离子色谱法	含氯漂白剂
3	《纺织染整工业水污染物排放标准》 GB4287-2012	离子色谱法	含氯漂白剂；含氯、溴抗菌剂
4	《麻纺工业水污染排放标准》 GB28938-2012	微库仑法	含氯漂白剂
5	《石油化学工业污染物排放标准》 GB31571-2015	微库仑法 离子色谱法	化工有机产品（如氯仿、四氯化碳等）
6	《合成树脂工业污染排放标准》 GB31572-2015	微库仑法 离子色谱法	合成聚氯乙烯树脂等

由上表可以看出，国内相关排放标准中可吸附有机卤素的测定方法以微库仑法为主，其中《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB 4287-2012）未将微库仑法列入标准方法，但是根据相关文献指出纺织染整工业中有机卤化物的来源主要是纺织染整加工中的前处理、印花、染色和后整理 4 个工序，如羊毛的氯化离缩整理、采用次氯酸钠或严氯酸钠对纤维素纤维漂白，或用亚溴酸钠氧化退浆时生成的有机氯化物或溴化物以及含卤抗菌剂、防蛀剂、杀螨剂和防腐剂等^[12]，其主要成分是含有氯、溴的有机化合物，微库仑法完全可以到达相关测试要求。

可吸附有机卤素未列入《海水水质标准》(GB 3097-1997)中,没有相关标准限值要求。根据《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》(GB 15959-1995)和《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》(ISO 9562-2004)中相关技术要求,以及实验室内验证实验结果显示:当无机氯离子浓度大于 1g/L 时,水样需要经过稀释后测定。海水样品在测定时至少需要稀释 20 倍以上(海水中氯离子含量大于 19 g/L),天然水体含有可吸附有机卤素的浓度通常在 100 μg/L 以下,海水经过过高的稀释倍数稀释后难以检出。因此,本标准的适用范围不包含海水。

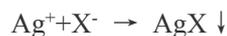
5.1.2 方法标准拟达到的特性指标

- (1) 本标准方法拟达到方法检出限小于 10 μg/L,测定下限低于 30 μg/L,测定范围在 10~300 μg/L;
- (2) 精密度测试相对标准偏差小于 10%;
- (3) 准确度加标回收率范围 80%~120%之间。

5.2 方法原理

通过柱吸附或振荡吸附的方法,用活性炭吸附经过硝酸酸化的水样中的有机卤素化合物,用 NaNO₃-HNO₃ 混合液洗脱吸附在活性炭上的无机卤化物。将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,结果用氯的质量浓度表示。

微库仑法滴定工作原理:当微库仑滴定系统处于平衡状态时,滴定池中保持恒定银离子浓度。样品中的有机卤素化合物经裂解后,有机卤素化合物转化为卤素离子,再由载气带入滴定池同银离子反应:



此时滴定池中银离子浓度降低,指示电极指示出这一信号的变化,并将这一变化的信号输入库仑放大器,然后由库仑放大器输出一相应的电流加到电解电极对上。电解阳极电生出被卤素离子所消耗的银离子,直至恢复原来的银离子浓度,测出电解银离子时所消耗的电量,据法拉第电解定律就可求得样品中卤素离子的量。

根据方法原理,由于氟离子与银离子反应后不能生成沉淀造成银离子浓度的降低,所以该方法不能测定水中的有机氟化物。

本实验分别使用对氯苯酚配制 0.400 mg/L 的氯标准溶液,使用溴化钠配制 0.400 mg/L 的溴标准溶液,使用碘化钠配制 0.400 mg/L 的碘标准溶液,分别测定三次,结果以氯计,则溴的浓度以氯计约 0.178 mg/L,碘的浓度以氯计约 0.112 mg/L,实际测定结果如下表:

表 7 溴和碘的标准溶液测定结果

测试序号	测定值 (mg/L)		
	氯离子	溴离子浓度以氯计	碘离子浓度以氯计
1	0.411	0.181	0.120
2	0.414	0.179	0.122
3	0.423	0.186	0.116
4	0.419	0.172	0.099
5	0.405	0.177	0.127
6	0.410	0.185	0.114
平均值	0.421	0.180	0.116
配制值	0.400	0.178	0.112
标准偏差	0.015	0.005	0.010
相对标准偏差 (%)	3.55	2.90	8.29

由上表可以看出，活性炭吸附—微库仑法对水中的可吸附有机氯、有机溴、有机碘化合物均有良好的测量准确度。

5.3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。所用的水、化学试剂和气体中的 AOX 含量，需经过检测证实，其总空白中的 AOX 值与测定下限相比，应忽略不计。

5.3.1 实验用水

经空白检测合格的水，存放于磨口玻璃瓶中。如需要可制备重蒸馏水：在一定量蒸馏水中加入高锰酸钾的同时加入少量的硫酸氢钾，以氧化分解水中的有机物，并将挥发性物质转变为难挥发物等。弃去初始馏分（初始蒸馏水的 10%），制备好的重蒸馏水，密闭保存至磨口玻璃瓶中。

5.3.2 实验用活性炭

活性炭的碘值决定活性炭的吸附能力，氯化物的含量决定空白值的高低，根据美国水工程协会标准中对吸附用活性炭性能指标的规定，活性炭选择碘值大于等于 1050，氯化物含量小于 0.0015%，以保证适当的吸附能力和无机氯的含量；柱吸附法选用颗粒度 50 μm ~100 μm 的活性炭，振荡吸附选用颗粒度 10 μm ~50 μm 的活性炭吸附^[21]。

推荐购买市售相关技术指标符合本标准要求、经检验合格的专用于测定可吸附有机卤素的活性炭颗粒。活性炭颗粒经空白试验，可吸附有机卤素浓度需低于 30 $\mu\text{g/L}$ 。

本实验室采用耶拿公司专用活性炭颗粒，其相关技术指标：氯化物含量小于 0.0015%，碘值大于 1050，颗粒度 10 μm ~50 μm 。同时使用国药集团生产的分析纯活性炭粉，氯化物含量小于 0.025%，颗粒度为 30 目（约 50 μm ）。直接燃烧活性炭颗粒测定活性炭颗粒的氯含量，同时使用 100 ml 硝酸溶液经柱吸附后测定试剂空白值，每个样品的活性炭用量均为 50 mg，测试结果如下表：

表 8 活性炭的氯含量及对试剂空白的影响

测试序号	测定值			
	专用活性炭(μgCl^-)	分析纯活性炭 (μgCl^-)	专用活性炭空白 ($\mu\text{g/L}$)	分析纯活性炭空白 ($\mu\text{g/L}$)
1	0.72	11.5	12.6	138
2	0.68	10.9	11.4	126
3	0.73	11.6	12.3	129
4	0.70	11.9	11.9	135
5	0.65	10.8	11.2	128
6	0.73	11.6	12.6	138
平均值	0.70	11.4	12.0	132
标准偏差	0.03	0.44	0.60	5.3

由上表可以看出，活性炭的氯含量对空白的影响很大，为了保证低的空白值，购买市售活性炭时需选用氯化物含量低的活性炭。

活性炭容易吸附空气中的化合物，造成空白值高，测定结果不稳定等影响，应尽量避免活性炭在空气中长时间暴露，暴露将失去活性。对于开封后的活性炭是否妥善保存对后续试验的空白值有重大影响，由于实验用活性炭价格偏高，专用活性炭主要靠进口，价格普遍在 300 元/克左右，活性炭失活或者空白值高造成实验成本加大，所以开封后未使用的活性炭的妥善保存非常重要。表 9 给出新开封和采用不同保存方法保存后，使用活性炭吸附 100 ml 稀硝酸的空白值。

表 9 活性炭保存与空白值

测试序号	空白值 (μg/L)			
	新开封	保存方法 1	保存方法 2	保存方法 3
1	13.6	212	30.3	14.0
2	12.7	120	41.2	12.5
3	13.0	246	42.6	12.9
4	12.5	83.6	29.8	12.8
5	12.9	40.4	32.5	13.5
6	12.0	121	33.7	13.8
7	13.8	97.1	28.0	13.4
平均值	12.9	131	34.0	13.3
标准偏差	0.62	73	5.7	0.55

注：保存方法 1：裸露空气保存 3 天；保存方法 2：棕色旋口玻璃瓶保存 1 个月；保存方法 3：棕色旋口玻璃瓶密闭保存至装有非实验用活性炭颗粒的干燥器中保存 1 个月。

实验室温度约 20℃，湿度约 30%。由表 9 得出，活性炭暴露在空气中，将使空白值增高，并且重复性差；保存至棕色旋口玻璃瓶中可短期放置，长期放置和反复开启瓶盖会使活性炭吸附空气中的组分；将活性炭保存至棕色旋口玻璃瓶，并将棕色旋口玻璃瓶放置于底部装有非实验用活性炭的干燥器中，可以有效隔绝实验室内空气，同时保证干燥器内少量气体被非实验用活性炭吸附，对实验用活性炭不产生影响。为了节约成本，干燥器内放置一般净化空气用的活性炭包。同时，由活性炭本身的性质决定，保存环境湿度对活性炭吸附能力影响很大，建议保存在干燥环境中。

同时，活性炭的颗粒度对实验也产生影响，柱吸附过程需选用颗粒度 50 μm~100 μm 的活性炭，本实验室选用颗粒度 10 μm~50 μm 的活性炭填充石英柱，并进行柱吸附前处理，由于活性炭颗粒细，柱子填充过于紧密，无法保证水样以 3 ml/min 的速度通过吸附柱，造成吸附柱内压力过大，产生将填充的活性炭压出的情况。振荡吸附选用颗粒度 10 μm~50 μm 的活性炭，有更大的比表面积，增加与水样的接触面积，获得更好的吸附能力。配制 200 μg/L 的对氯苯酚标准溶液，分别选取颗粒度 10 μm~50 μm 和 50 μm~100 μm 的活性炭颗粒，进行振荡吸附，测定值如下：

表 10 活性炭颗粒度对振荡吸附的影响

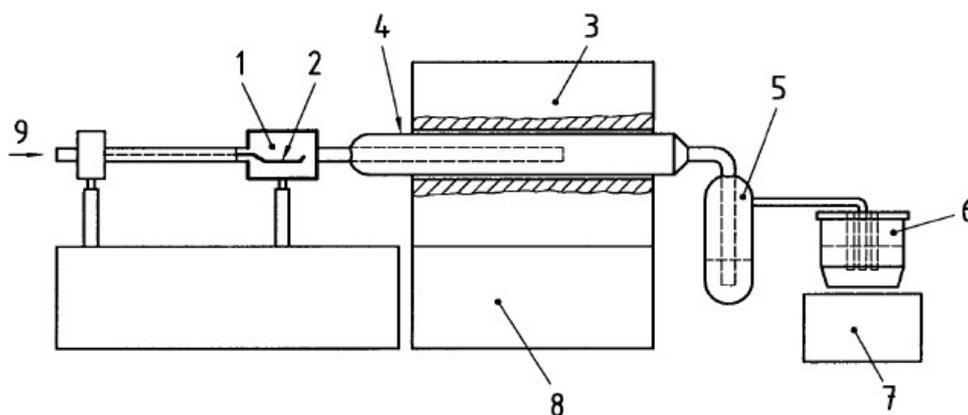
测试序号	测定值 (μg/L)			
	振荡 0.5 小时		振荡 1 小时	
	10 μm~50 μm	50 μm~100 μm	10 μm~50 μm	50 μm~100 μm
1	211	188	198	210
2	208	175	216	207
3	196	181	203	193
平均值	205	181	206	193
配制值	200	200	200	200
相对误差(%)	2.5%	9.5%	3.0%	3.5%

由上表可以看出，颗粒度大的活性炭在短时间内振荡吸附不能保证完全吸附，故振荡吸附选用颗粒度 10 μm~50 μm 的活性炭，振荡时间为 1 小时，保证样品中的可吸附有机卤素被吸附完全。

5.4 仪器和设备

5.4.1 可吸附有机卤素测定装置主要部件：

包括进样口、燃烧炉、燃烧管、干燥管、滴定池、搅拌器等。



1—进样口；2—样品；3—燃烧炉；4—燃烧管；5—干燥管（注入浓硫酸）；6—滴定池；7—搅拌器；
8—气流、温度控制单元；9—助燃气进口。

图 3 AOX 测定装置原理图

燃烧炉加热温度可调，至少达到 950℃。由直径 2 cm~4 cm，长度约 30 cm 的石英管和管式炉组成。目前实验室内均采用市售成套可吸附有机卤素测定仪进行测试，大体分为水平炉和垂直炉，原理相同。对于测试水中可吸附有机卤素，两种炉型没有太大区别，均可以使用。

干燥管内注入硫酸，吸收活性炭燃烧后气体中的水分。

滴定池为微库伦滴定池，含有银电极。

目前市场上可吸附有机卤素分析仪生产厂家主要有德国耶拿、荷兰 TE 及德国 brhr。课题组实验室使用的仪器为德国耶拿公司的 multi X2500 型有机卤素分析仪。

5.4.2 活性炭吸附装置

活性炭吸附装置主要按照前处理方式分为柱吸附系统和振荡吸附系统。各仪器生产厂家均有配套的柱吸附前处理装置和振荡吸附前处理装置。

(1) 柱吸附系统：采用合适的泵，例如活塞泵，用聚四氟乙烯管连接活性炭吸附管。活性炭柱吸附系统内径 2 mm~3 mm，柱长 40 mm~50 mm。每个活性炭吸附柱内装有 50 mg 活性炭，两端用陶瓷棉或类似材料将活性炭颗粒固定在石英管中。采用两只活性炭吸附柱垂直串联。课题组实验室及 6 家验证实验室均采用市售成套柱吸附处理系统和预装活性炭填充柱。课题组实验室成套柱吸附系统采用德国耶拿公司的柱吸附套件，型号 APU2；预装活性炭填充柱规格为 18 mm×6mm。

(2) 振荡吸附系统：将适量水样及 50 mg 活性炭颗粒置于锥形瓶中，采用振荡器振荡锥形瓶，振荡频率以锥形瓶内水样轻微晃动为准。使用抽滤系统，使活性炭颗粒附着在直径 25mm，孔径为 0.45 μm 的聚碳酸酯滤膜上，滤膜及活性炭一并转移至石英管中，待测。也可以使用市售成套振荡吸附过滤系统，直接将振荡吸附后的活性炭过滤至带有砂滤芯的石英管中测定，使用此方法可以有效减小活性炭在转移过程中脱落及吸附空气中杂质对测试结果带来的影响。

5.5 样品

样品的采集、运输及保存主要参考 ISO 9562-2004 《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》中样品条款，以及 HJ/T 91、HJ 91.1、HJ/T 164 及 HJ/T 493 的相关规定进行水样的采集和保存。样品采集体积不得少于 1000 ml。

采样、运输和贮存时可使用玻璃、塑料或聚四氟乙烯器皿，如果预计可吸附有机卤素的浓度小于 50 μg/L 应使用玻璃器皿，采样后应尽快分析；为避免样品中含有氧化剂，采样后应立即在每升水样中加入 10 ml 亚硫酸钠溶液；如果水样中存在游离氯，在每升水中加入 2 ml 的硝酸，使 pH<2，如达不到，可适量多加。玻璃瓶中应装满水样，不留气泡。

采样后应尽快分析；如果需要贮藏，应用硝酸酸化水样使 pH<2，样品可在 4℃ 以下保存 3 天。如存在微生物，应用硝酸酸化水样使 pH<2，放置 8 小时后测定。

5.5.1 采样容器的选择

采样、运输和贮存时可使用玻璃、塑料或聚四氟乙烯器皿，使用前需经过验证器皿不会对有机卤化物产生吸附和影响。本实验室配制对氯苯酚标准溶液 40.0 μg/L 和 0.200 mg/L，分别保存至玻璃、塑料和聚四氟乙烯器皿中，在 4℃ 下保存 2 天后测定，实验结果如下：

表 11 样品采集器皿的选择

测试 序号	玻璃瓶		塑料瓶		聚四氟乙烯瓶	
	40.0 μg/L	200 μg/L	40.0 μg/L	200 μg/L	40.0 μg/L	200 μg/L
1	42.0	215	36.8	202	41.5	203
2	42.6	206	37.5	198	43.1	194
3	39.8	202	38.2	212	40.5	215
4	42.5	210	37.2	207	41.3	214
5	40.6	220	38.0	192	39.5	208
6	38.7	208	36.3	197	40.7	203
平均值	41.0	210	37.3	197	41.1	203
标准偏差	1.6	6.6	0.72	7.2	1.2	7.9
相对误差 (%)	2.5	5.0	-6.8	-1.5	2.8	1.5

由上表可以看出，本实验室三种材质器皿均不会对可吸附有机卤素的测定产生影响，为了避免塑料器皿会对有机卤素化合物产生吸附，建议预计可吸附有机卤素测定值低于 50 μg/L 的水样采用玻璃瓶保存。

5.5.2 含有绿藻和微生物样品的干扰和消除

水样中的绿藻和微生物中含有大量无机氯元素，直接测定会造成测定结果偏高。用硝酸酸化水样并放置 8 小时后，可以将藻类和微生物细胞破坏，使其含有的无机氯化物溶解到水样中，经洗脱步骤洗脱掉无机氯化物，消除干扰。

本课题组采集了居民区景观水，一份直接测定，另一份加入硝酸溶液酸化放置 8 小时后测定，结果如下：

表 12 含有绿藻及微生物水样条件实验

平行样品编号		直接测定	酸化 8 小时后	备注
测试 结果 (μg/L)	1	75.7	53.6	
	2	62.2	48.8	
	3	128	49.2	
	4	80.6	50.7	
	5	74.3	45.9	
	6	90.1	46.5	
平均值 (μg/L)		85.2	49.1	
标准偏差		23	2.8	

由上表可以看出，经酸化放置后的样品，可吸附有机卤素的值低于直接测定样品，未经过酸化样品中的绿藻和微生物带来正偏差，而且很难保证样品测定结果的准确度和精密度。

5.5.3 含有氧化剂样品的干扰与消除

为避免样品中含有氧化剂，采样后应立即在每升水样中加入 1 mol/L 的亚硫酸钠溶液 10 ml。

测试水样中是否含游离氯的测定方法：

取少量水样至于干净试管中，加入些许碘化钾至试管中，滴加 3~4 滴的 1% 的淀粉溶液，如果显示蓝色，证明水中有游离氯存在；如果水样中存在游离氯，每升水中加入 2 ml 的浓硝酸，使 pH<2，如达不到，可适量多加，玻璃瓶中灌满水样，不留气泡；

5.5.4 样品保存时间的确定

本实验室采集某厂区污水，分别当天测定；用稀硝酸酸化水样使 pH<2，在 4℃ 下可保存 3 天后测定；用稀硝酸酸化水样使 pH<2，在 4℃ 下可保存 5 天后测定，测试结果如下：

表 13 样品保存时间实验

平行样品编号		当天测定	保存 3 天	保存 5 天
测试结果 (mg/L)	1	0.288	0.267	0.231
	2	0.274	0.278	0.249
	3	0.281	0.286	0.242
	4	0.265	0.275	0.239
	5	0.273	0.269	0.241
	6	0.279	0.281	0.236
平均值 (mg/L)		0.277	0.276	0.240
偏差		—	-3.6%	-13.4%

由上表可以看出，样品保存 5 天后，测试结果与当天测定比较可吸附有机卤素的浓度有所下降，偏差较大，所以水样保存不应超过 3 天。

5.6 分析步骤

5.6.1 实验条件

前期对实验条件进行摸索和优化，主要实验内容见表 14：

表 14 条件实验项目内容表

实验项目	实验内容	实验目的
1、吸附用活性炭的选取	本实验确定吸附材料活性炭的粒径、杂质量等相关参数。	选取多种活性炭，找到适合的粒径和杂质量，降低空白浓度，降低对实验结果的影响。
2、样品前处理实验	柱吸附法	通过对比，对于不同的水样采用不同的前处理方法，以达到最优的实验效果。
	振荡吸附法	
	搅拌吸附法	
3、干扰及消除实验	消除悬浮物、生物藻类等干扰。	查阅文献与实验相结合优化实验条件消除干扰。
4、仪器性能指标实验	仪器参数的优化。	确定仪器参数、优化实验条件。
5、方法特性指标实验	样品测试及加标回收率测试。	通过实验确定方法的精密度，准确度，检出限及测定范围。

5.6.2 仪器测定上限

对氯苯酚标准溶液由实验室自行配制，课题组实验室采用天津市光复精细化工有限公司生产的优级纯对氯苯酚（100 克装）。经过对多个浓度的对氯苯酚标准溶液的测定及标准曲线的测定，测定值在 400 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$ 之间出现拐点，配制对氯苯酚标准溶液 400 $\mu\text{g/L}$ 和 500 $\mu\text{g/L}$ ，平行测定 6 次，结果如下表：

表 15 仪器测定上限测试

测试序号	测定值	
	400 ($\mu\text{g/L}$)	500 ($\mu\text{g/L}$)
1	411	459
2	414	363
3	423	370
4	395	373
5	442	384
6	398	408
平均值	414	392
相对误差 (%)	3.5	-21.6
标准偏差	17	36

由上表可以看出，本课题组实验室有机卤素分析仪可准确测定浓度为 400 $\mu\text{g/L}$ 以下水样，可吸附有机卤素浓度超过 400 $\mu\text{g/L}$ 水样测试需稀释后测定。

5.6.3 推荐测定范围的确定

配制对氯苯酚标准溶液系列，测定对氯苯酚标准溶液系列 6 次，计算结果的平均值和相对标准变差，测试结果如下：

表 16 方法推荐测定范围测试

测试编号	测定值 (µg/L)					
	10	50	100	200	300	400
1	8.8	50.7	102	194	294	413
2	12.3	52.2	107	203	292	392
3	9.9	48.5	104.3	211.3	291.6	402.5
4	9.1	45.6	92.5	-	300.5	401.5
5	9.98	49.2	101	201	305	409
6	12.1	53.2	100	205	314	403
平均值	10.4	49.9	101	203	300	403.5
相对偏差 (%)	4.0	0.2	1.0	1.5	0	0.9

由上表可以看出，微库仑法可以准确测定 10 µg/L~400 µg/L 的对氯苯酚标准溶液，本实验室内测定的仪器测定上限为 400 µg/L，考虑仪器性能的不同以及对库伦池和电极的保护，推荐检测浓度范围为 10 µg/L~300 µg/L，高浓度水样可稀释后测定。

5.6.4 不同的前处理吸附方法选择

本标准方法正文中使用两种前处理吸附方法：柱吸附法和振荡吸附法。对于不同类型水样推荐使用不同的前处理吸附方法，以达到更好的吸附效果和实验结果。

可吸附有机卤素含量较低的水样，如地下水和清洁的地表水，推荐使用柱吸附法。相对于振荡吸附法，柱吸附法中活性炭更少的接触空气，不需要转移活性炭，使用填充好的活性炭柱，可以进一步降低空白值，有更加良好的重复性和稳定性。7 个地下水和地表水样品测试数据，见表 17：

表 17 地下水及地表水测定结果

平行号	测定结果 (µg/L)						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
1	22.1	16.7	38.0	27.3	22.1	14	23.2
2	20.0	17.3	32.9	23.2	21.8	14	23.0
3	18.3	17.4	42.4	22.9	23.0	17	24.1
4	20.2	16.3	40.4	24.6	23.1	16	23.7
5	18.9	16.8	37.5	25.3	24.1	17	23.6
6	19.8	18.4	34.6	24.8	23.0	17	24.2
平均值	19.9	17.1	37.6	24.7	22.8	16	23.6

由此可见，地下水中的可吸附有机卤素含量很低，均可以选择柱吸附法。

本实验室分别使用柱吸附法和振荡吸附法对样品空白值进行 7 次平行测定，同时对浓度为 50.0 µg/L 对氯苯酚标准溶液进行 6 次平行测定，样品体积均为 100 ml，每个样品使用活性炭量为 50mg，振荡时间为 1 小时。

表 18 前处理吸附方法的空白值及测定值

测试序号	柱吸附法		振荡吸附法	
	空白值 (µg/L)	50.0 µg/L	空白值 (µg/L)	50.0 µg/L
1	13.6	46.3	22.3	56.0
2	12.7	47.9	22.0	48.2
3	13.0	50.9	21.1	52.1
4	12.5	49.4	20.1	54.5
5	12.9	51.2	21.4	53.7
6	12.9	50.7	22.1	48.9
7	13.8	-	20.9	-
平均值	12.9	49.4	21.4	52.2
标准偏差	0.62	2.0	0.78	3.1
相对误差 (%)	-	-1.2	-	4.5

振荡法在转移活性炭至石英管的过程中，会更多的接触空气，在低浓度样品的测试过程中，更易被环境空气所污染，在协作实验室的测定过程中，对于可吸附有机卤素含量 100 µg/L

以下的标准溶液测试，振荡吸附法相对误差均大于柱吸附法。所以对于低浓度样品推荐使用柱吸附法进行测试。

目前采用柱吸附法处理水样，大部分使用市售前处理设备和预填充活性炭柱，采用活塞泵、连接管连接活性炭填充柱，对水样进行吸附，一般设备可同时处理 2-4 个样品。市售前处理设备以 3 ml/min 的流速处理 100 ml 样品并洗脱，时间大约在 45 分钟左右。振荡法吸附处理水样，根据水平振荡器的规格，可同时固定十几个或更多锥形瓶，可同时处理更多水样。因此大批量水样建议使用振荡法，提高测试效率，保证样品在保存期内测试完毕。由于振荡法操作过程中会更多的接触实验室内空气，可能会造成空白值过高，因此在振荡法操作过程中应远离有机分析实验室以及使用含有卤素试剂的实验室。

5.6.5 悬浮物对测定的影响

预处理含有大量悬浮物和杂质的水样，使用柱吸附法容易堵塞连接管，不能确保颗粒物被留在填充柱顶端，造成水样无法通过吸附柱进行吸附；当水样含有可能吸附有机卤素的悬浮物和颗粒物时，推荐采用振荡吸附法。

取含有悬浮物约 50 mg/L 的水样，原水样可吸附有机卤素含量可以忽略不计。对该水样加标 100 µg/L，分别采用过滤后柱吸附法和不过滤直接振荡吸附法进行测试。

表 19 悬浮物对测定值的影响

测试 序号	水样过滤后柱吸附法 (µg/L)	振荡吸附法 (µg/L)
1	80.5	124
2	81.4	116
3	78.3	118
4	82.6	125
5	76.5	110
6	82.4	112
平均值	80.3	118
标准偏差	2.4	6.1

由上表可以看出，悬浮物可吸附部分有机卤素，过滤后的水样中不包含悬浮物所吸附的有机卤素值，所以最终的测定结果偏低。如果只需要测定水中溶解的可吸附有机卤素含量可将水样过滤后测定，但是测试结果需在报告中注明。

5.6.6 无机氯化物对样品测试的影响

配制浓度为 200 µg/L 的对氯苯酚标准溶液，并添加氯化钠，得到含有无机氯化物浓度分别为 0.5 g/L 和 1.0 g/L 的对氯苯酚标准溶液，分别用柱吸附法和振荡法进行测试。

表 20 氯化物对测定值的影响

测试 序号	柱吸附法 200 µg/L		振荡吸附法 200 µg/L	
	0.5 g/L 氯化物	1.0 g/L 氯化物	0.5 g/L 氯化物	1.0 g/L 氯化物
1	215	221	225	415
2	206	214	218	328
3	202	210	224	406
4	210	208	220	388
5	220	205	210	369
6	208	206	225	422
平均值	210	211	220	388
标准偏差	6.5	6.0	10	35

由上表可以看出对于无机氯含量高（约 1 g/L）的水样，采用振荡吸附后，用硝酸钠洗脱液洗涤数次，由于洗涤过程是抽滤或者压滤进行，硝酸钠溶液通过活性炭的速度较快，不能完全有效的洗脱无机氯，而采用柱法吸附，使用 25 ml 硝酸钠洗脱液以 3 ml/min 的速度洗涤，可有效的洗脱无机氯，保证测定结果。

5.6.7 挥发性有机卤素化合物的影响

本次修订取消了水样的吹脱步骤，在《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》（GB/T 15959-1995）中规定了：如果水样中含有挥发性卤化物大于等于 50%，在活性炭吸附前进行吹脱步骤，取 100 ml 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 150 ml/min，确保气泡均匀。在 ISO 9562-2004 《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》标准中取消吹脱步骤，对于含有挥发性有机卤化物的水样采取加酸、采样瓶灌满不留气泡，以及在 24 小时内分析测定来保证挥发性有机卤化物不丢失。

在 EPA 的标准方法及美国《水和废水标准监测方法》（20 版）中规定，AOX 指可吸附有机卤素，AOX 中包含 POX（可吹脱有机卤素）和 NPOX（不可吹脱有机卤素），可单独采用吹脱-微库仑法或者 GC-MS 方法测定 POX，而在 AOX 的测定中，均不涉及吹脱步骤。在样品的采集、运输、储存、样品前处理、样品制备和样品吸附过程中，有可能会有高挥发性成分丢失，在采样过程中采样瓶灌满不留气泡，在 24 小时分析，选用柱吸附的方法可以避免损失。

本实验室吸取 760 µL 的优级纯三氯甲烷至装有约 90 mL 甲醇的 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至标线，此标准储备液含有 10000 mg/L 的氯离子；吸取 1.00 mL 的三氯甲烷储备液至 100 mL 容量瓶中，该标准使用液含有 100 mg/L 的氯离子。使用三氯甲烷标准使用液配制 100 µg/L 的标准溶液，分别使用柱吸附法和振荡吸附法测定 6 次，结果如下：

表 21 三氯甲烷标准溶液测定值

测试序号	测定值 (μg/L)	
	柱吸附法	振荡吸附法
1	97.6	87.6
2	96.2	88.4
3	112.4	83.3
4	104.2	85.9
5	99.0	82.9
6	101.1	83.1
平均值	101.8	85.2
配制值	100	100
相对误差(%)	1.8	15

由上表可以看出，对于含有挥发性有机卤素的水样，注意保存时灌满不留气泡，24 小时内测定，选用柱吸附法有良好的准确度和重复性。

5.6.8 振荡吸附法中滤膜的选择

振荡吸附法中，使用滤膜过滤经振荡后含有活性炭颗粒的水样，要求滤膜中氯的含量低。课题组选用石英膜、聚碳酸酯膜以及带有石英玻板的石英柱进行测试。配制 100 μg/L 的对氯苯酚标准溶液经振荡吸附，分别过滤，将滤膜小心折叠放入石英管中，燃烧测试，结果如下：

表 22 滤膜的选择

测试序号	石英滤膜 (μg/L)	聚碳酸酯滤膜 (μg/L)	玻板石英柱 (μg/L)
1	82.5	103	102
2	64.3	101	109
3	76.2	111	98.4
4	52.8	105	105
5	81.5	102	112
6	66.7	105	104
平均值	70.7	104	105
相对误差 (%)	-29.3	4.00	5.00

经测试，石英滤膜在石英炉中不可燃烧，滤膜中活性炭不能充分燃烧，造成测试结果偏差较大，并且石英滤膜过滤困难；聚碳酸酯滤膜有很好的稳定性，测试结果满足要求，缺点

是价格较贵，折叠转移到石英管中时需小心处理，避免活性炭滤饼脱落；带有石英玻板的石英柱，测试结果稳定，满足标准要求，可以反复使用，缺点是将水样过滤到石英柱中，需要购买成套市售前处理设备或自制过滤或压滤设备。市场在售仪器厂家均有配套振荡吸附过滤设备，操作简便，大大缩短空气与活性炭滤饼接触时间，批量操作节省时间。

从操作简便角度考虑，有条件可以采用市售振荡吸附法前处理设备，从可操作性和耗材易购角度考虑，标准推荐使用聚碳酸酯滤膜。

5.7 样品的测定

在活性炭吸附之前，取 100 ml 混合均匀的水样或经稀释后的水样，加入 5 ml 硝酸钠储备液 ($c=0.2 \text{ mol/L}$)。

5.7.1 活性炭吸附步骤

振荡吸附法：

取适量水样至 250 ml 锥形瓶中，加入 50 mg 活性炭，将锥形瓶放置在水平振荡器上振荡 1 小时，通过聚碳酸酯滤膜抽滤，用约 25 ml 硝酸钠洗脱液 ($c=0.01 \text{ mol/L}$) 分数次洗涤滤饼，使滤饼保持湿润，避免空气污染导致结果偏高。将振荡吸附后的聚碳酸酯滤膜和活性炭颗粒一并转移至石英器皿中，用陶瓷棉固定。

柱吸附法：

取适量水样，连接两个吸附柱，以 3 ml/min 的速度过滤完水样；再以 25 ml 硝酸钠洗脱液 ($c=0.01 \text{ mol/L}$) 以 3 ml/min 的速度洗涤。如果水中含有颗粒物，确保颗粒物被留在吸附柱的顶端。

5.7.2 测试

调节燃烧器温度至少在 950℃，其他参数参考仪器厂商提供的相关资料。

连接燃烧管和干燥管，在干燥管中注入浓硫酸。注意，避免吸收管连接错误导致浓硫酸倒吸。调节氧气流量约 150 ml/min。将制备好的样品保持湿润，推入到燃烧石英管内加热区，经库仑池滴定计数。

5.7.3 校准

校准滴定装置：

微库仑法测定中，日常检查仪器是否在工作范围内，至少使用下列一种方法：

- (1) 用移液器直接注入 50 μl ~100 μl 已知浓度的盐酸溶液至库仑池中，测量其浓度；
- (2) 使用盐酸溶液 (5.5) 进行测定，获得盐酸样品的电荷量测量值 (Q)：

用公式 (1) 获得理论电荷量：

$$Q_t = V \times c_{\text{Cl}} \times F \quad (1)$$

式中： V ——盐酸溶液的体积，L；

c_{Cl} ——盐酸溶液氯的质量浓度，mol/L；

F ——法拉第常数 ($F=96484.56 \text{ C/mol}$)。

用公式（2）计算得到试验因子：

$$a = \frac{Q}{Q_t} \quad (2)$$

式中： Q ——盐酸样品电荷量测量值，C；

Q_t ——盐酸样品电荷量理论值，C；

a ——试验因子。

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。

5.7.4 空白试验

以 100 ml 稀硝酸（ $c=0.02$ mol/L）代替样品，用测量样品相同的步骤操作测定空白值。

如果在样品中含有较低的 AOX 值或者含有 1 g/L 以上的氯离子，可能产生显著的正偏差。在这种情况下，建议添加相同浓度的氯离子到空白样品中进行测试，可以有效的补偿无机氯引起的偏差。

5.8 结果计算

计算方法：

$$\rho_{Cl} = \frac{(Q_s - Q_0) \times M \times 1000}{V \times F} = \rho_{\text{样品}} - \rho_{\text{空白}} \quad (3)$$

式中： ρ_{Cl} ——实际样品 AOX 浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

Q_s ——样品有机卤素测定值，C；

Q_0 ——空白有机卤素测定值，C；

M ——氯化物摩尔质量，35.45；

V ——样品体积，L；

$\rho_{\text{样品}}$ ——样品的 AOX 测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_{\text{空白}}$ ——试剂空白的 AOX 浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

F ——法拉第常数（ $F=96484.56$ C/mol）。

5.9 实验室内方法性能指标的测定

本实验室按照修订后的标准方法操作步骤，对水中可吸附有机卤素的测定方法进行了本实验室内指标的测定。课题组按照 HJ 168-2004《环境监测分析方法标准制修订技术导则》附录 A 中相关规定，进行水质中可吸附有机卤素的方法检出限、测定下限、精密度、准确度和五类水样的加标回收率的测定。

5.9.1 标准序列的测试

自行配制对氯苯酚标准溶液，对氯苯酚采用天津市光复精细化工有限公司生产的优级纯对氯苯酚（100 克装），配制序列浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 、200.0 $\mu\text{g/L}$ 、300.0 $\mu\text{g/L}$ 、400.0 $\mu\text{g/L}$ 。分别使用柱吸附法和振荡吸附法测试。

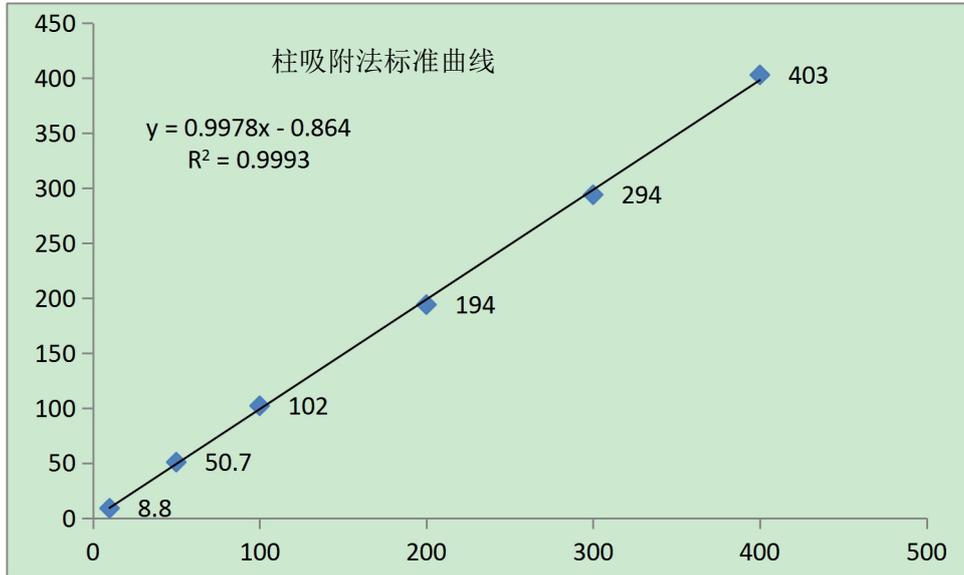
表 23 水质可吸附有机卤素两种吸附方法曲线

对氯苯酚加入量 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	
	柱吸附法	振荡法吸附法
10	8.8	9.2
50	50.7	52.5
100	102	104
200	194	202
300	294	305
400	403	410
标准曲线参数	$y = 0.9978x - 0.864$	$y = 1.0209x + 0.0968$
	$R^2 = 0.9993/R=0.9996$	$R^2 = 0.9999/R=0.9999$

柱吸附法标准曲线:

图 4 柱吸附法标准曲线测试数据

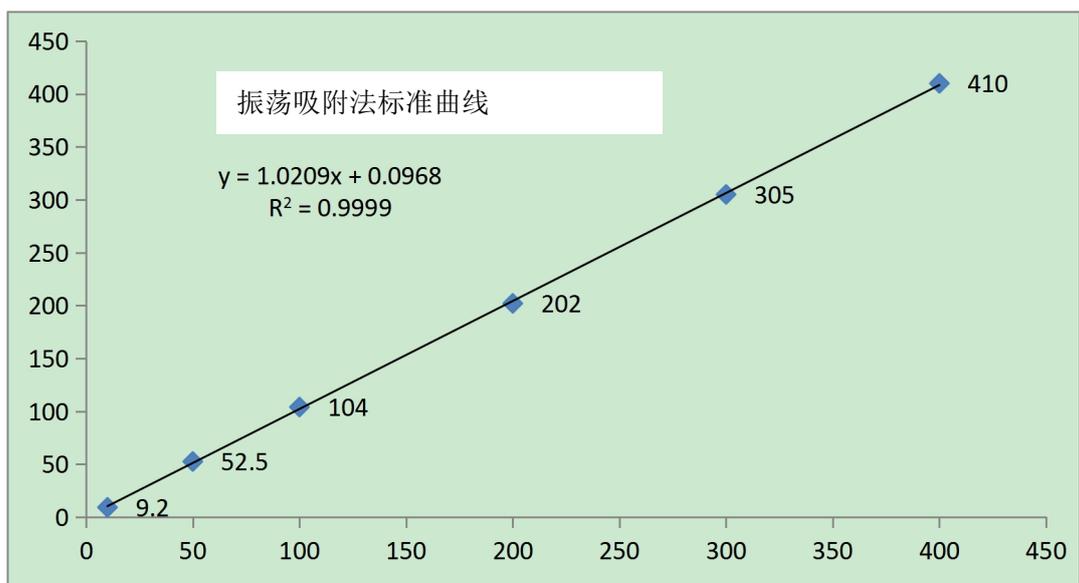
配制值 ($\mu\text{g/L}$)	10	50	100	200	300	400
测定值 ($\mu\text{g/L}$)	8.8	50.7	102	194	294	403



振荡吸附法标准曲线:

图 5 振荡吸附法标准曲线测试数据

配制值 ($\mu\text{g/L}$)	10	50	100	200	300	400
测定值 ($\mu\text{g/L}$)	9.2	52.5	104	202	305	410



对测定结果进行回归分析，绘制标准曲线，其相关系数 >0.999 ，斜率范围在 0.95-1.05 之间，测定可吸附有机卤素的两种吸附前处理方法均有良好线性关系。

5.9.2 检出限及测定下限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》附录 A 中的规定，对空白试验中目标物质进行测试，统计分析方法的检出限及测试下限。

表 24 水质可吸附有机卤素方法检出限及测定下限

平行样品编号		柱法试样	振荡法试样
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	13.6	22.3
	2	12.7	22.0
	3	13.0	21.1
	4	12.5	20.1
	5	12.9	21.4
	6	12.0	22.1
	7	13.8	20.9
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		12.9	21.4
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.621	0.784
t 值		3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		2.0	2.5
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		8.0	10.0

方法检出限及测定下限的测试，使用 50 mg 活性炭进行吸附，样品体积为 100 ml。经测试，本实验室的可吸附有机卤素的检出限为 2.5 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。柱吸附法较振荡法检出限、测定下限低。柱吸附法适合测定浓度较低的、悬浮物及其他杂质少的水样，如地下水和清洁地表水的检测。

5.9.3 方法精密度

表 25 列出的是可吸附有机卤素的测定方法精密度，分别重复 6 次测试地下水、地表水污水处理厂出水、制浆造纸废水、纺织染整废水四类水样，试样体积为 100 ml。

本实验室地下水采集自北京市昌平区，地表水采集自公园景观水，污水处理厂出水采集自北小河污水处理厂，纸浆造纸废水和纺织染整废水采集自北京顺义区工厂。

地下水、地表水前处理采用柱吸附法，使用德国耶拿公司的 APU2 前处理装置及预填装活性炭管（规格 18 mm \times 6 mm）。污水处理厂出水、制浆造纸废水及纺织染整废水前处理采用振荡吸附法，活性炭颗粒选用德国耶拿公司市售活性炭颗粒。每个样品活性炭使用量均为 50 mg。

表 25 可吸附有机卤素的方法精密度

平行号		试样				
		地下水	地表水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	22.1	16.2	52.5	776	763
	2	20.0	16.4	50.5	765	755
	3	18.3	15.8	52.8	761	795
	4	20.2	16.6	53.3	746	775
	5	18.9	16.2	49.8	746	751
	6	19.8	14.9	52.6	761	767
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		19.9	16.0	51.9	759	768
标准偏差 S_i		1.3	0.6	1.4	12	16
相对标准偏差 RSD_i		6.6	3.8	2.7	1.5	2.1

经测试，微库仑法可吸附有机卤素的相对标准偏差在 1.5%~6.6%。本方法的准确度可以满足方法特性指标要求。

5.9.4 方法准确度

自行配制 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 mg/L、15.0 mg/L 的对氯苯酚标准溶液，分别采用柱吸附法和振荡吸附法进行方法准确度的测试，使用 50 mg 活性炭进行吸附，样品体积为 100 ml。本

实验室仪器测定上限为 400 $\mu\text{g/L}$ ，测试 5.00 mg/L、15.0 mg/L 的对氯苯酚溶液需经稀释后测定。

表 26 柱吸附法方法准确度测试数据

平行号		柱吸附法试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测试 结果 (mg/L)	1	0.0463	5.05	14.8
	2	0.0479	5.02	15.1
	3	0.0509	4.75	15.9
	4	0.0494	5.18	14.2
	5	0.0512	4.9	14.5
	6	0.0507	4.92	13.9
平均值 (mg/L)		0.0494	4.97	14.7
配制值 (mg/L)		0.050	5.0	15.0
相对误差 (%)		-1.2%	-0.60%	-1.8%

表 27 振荡吸附法方法准确度测试数据

平行号		振荡吸附法试样		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测试 结果 (mg/L)	1	0.0560	4.64	14.6
	2	0.0482	4.79	16.0
	3	0.0521	4.96	15.3
	4	0.0545	4.82	15.9
	5	0.0537	5.09	13.8
	6	0.0489	5.29	14.4
平均值 (mg/L)		0.0522	4.93	15.0
配制值 (mg/L)		0.050	5.0	15.0
相对误差 (%)		4.5%	-1.4%	0.0%

本方法的准确度可以满足方法特性指标要求。

5.9.5 加标回收率

对地下水、地表水、污水处理厂出水、制浆造纸工业废水、纺织染整工业废水 5 个样品进行实际样品加标实验，每个样品平行测定 6 次。

地下水、地表水加标量分别为 50.0 µg/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，制浆造纸工业废水加标量为 5.00 mg/L 和 10.0 mg/L，纺织染整工业废水加标量为 5.00 mg/L 和 10.0 mg/L。测试结果如下：

表 28 地下水加标回收率测试数据

平行号	地下水样品 AOX 测定结果 (mg/L)		
	原水样	加标水样 1	加标水样 2
1	0.0156	0.0652	0.110
2	0.0135	0.0648	0.111
3	0.0118	0.0667	0.104
4	0.0137	0.0625	0.114
5	0.0124	0.0638	0.108
6	0.0133	0.0512	0.103
平均值	0.0134	0.0624	0.108
加标值	-	0.050	0.100
回收率 (%)	-	98.0	94.9

表 29 地表水加标回收率测试数据

平行号	地表水样品 AOX 测定结果 (mg/L)		
	原水样	加标水样 1	加标水样 2
1	0.0162	0.0682	0.112
2	0.0164	0.0694	0.121
3	0.0158	0.0674	0.118
4	0.0166	0.0660	0.125
5	0.0162	0.0681	0.118
6	0.0149	0.0672	0.116
平均值	0.0160	0.0677	0.118
加标值	-	0.050	0.100

平行号	地表水样品 AOX 测定结果 (mg/L)		
	原水样	加标水样 1	加标水样 2
回收率 (%)	-	103	102

表 30 污水厂处理出水加标回收率测试数据

平行号	污水厂处理出水样品 AOX 测定结果 (mg/L)		
	原水样	加标水样 1	加标水样 2
1	0.0467	1.14	2.97
2	0.0447	1.10	3.00
3	0.047	1.13	3.00
4	0.0475	1.11	2.92
5	0.0440	1.06	2.94
6	0.0468	1.11	3.04
平均值	0.0461	1.10	2.98
加标值	-	1.00	3.00
回收率 (%)	-	106	97.6

表 31 制浆造纸工业废水加标回收率测试数据

平行号	制浆造纸工业废水样品 AOX 测定结果 (mg/L)		
	原水样	加标水样 1	加标水样 2
1	0.776	5.82	11.2
2	0.766	5.82	11.0
3	0.761	5.92	11.2
4	0.746	5.78	11.2
5	0.781	5.78	11.5
6	0.761	6.06	11.5
平均值	0.765	5.86	11.29
加标值	-	5.00	10.00
回收率 (%)	-	102	105

表 32 纺织染整工业废水加标回收率测试数据

平行号	纺织染整工业废水样品 AOX 测定结果 (mg/L)		
	原水样	加标水样 1	加标水样 2
1	0.763	5.74	10.6
2	0.755	5.70	11.0
3	0.795	5.88	10.7
4	0.775	5.88	10.8
5	0.751	5.96	11.1
6	0.767	6.02	11.1
平均值	0.767	5.86	10.86
加标值	-	5.00	10.00
回收率 (%)	-	102	101

5.10 质量保证和质量控制

根据 6 家实验测定结果的统计, 确定样品取 100 ml 时, 可吸附有机卤素的检出限为 7 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 28 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对含可吸附有机卤素为 50.0 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.00 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样品进行了测定和统计:

实验室内相对标准偏差分别为: 1.9%~9.0%、1.5%~5.9%、1.0%~5.9%、0.3%~3.5%、0.9%~3.8%、0.6%~5.4%;

实验室间相对标准偏差分别为: 5.49%、7.73%、9.13%、7.68%、7.93%、9.86%;

重复性限分别为: 0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.25 mg/L、0.36 mg/L、0.39 mg/L、1.18 mg/L;

再现性限分别为: 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.34 mg/L、0.67 mg/L、1.11 mg/L、2.67 mg/L。

6 家实验室对地表水(加标量为 50.0 mg/L 和 0.100 mg/L)、地下水(加标量为 50.0 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)实际样品进行了加标分析测定:

加标回收率分别为: 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%。

加标回收率最终值分别为: 95.1% \pm 8.4%、96.1% \pm 10.4%、95.2% \pm 19.8%、92.5% \pm 28.2%、95.4% \pm 16.6%、92.9% \pm 14.4%、96.2% \pm 15.2%、95.2% \pm 14.4%、94.7% \pm 14.8%、95.2% \pm 18.6%。

根据以上相关数据, 确定质量保证和质量控制措施:

1、实验所用的水、化学试剂和气体中的 AOX 含量，需经过检测证实，其总空白中的 AOX 值应低于测定下限。

2、标准曲线：仪器连续开机时，每月进行一次标准序列的全过程测定，将测定结果进行回归分析，其相关系数 >0.999 ，斜率范围应在 0.95~1.05 之间。

3、空白：每批样品至少测定一个全程序空白，空白值应低于测定下限。

4、实验室质量控制样品：每批样品中，应采用与样品 AOX 浓度相近的标准溶液检验测试体系工作状态：按照实验步骤进行标准溶液的测定，测定结果相对误差应小于 $\pm 10\%$ 。

5、平行样：每批样品测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，测定一个平行双样：如果样品测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，平行样品测定结果的相对偏差应小于 10%；如果样品测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，其平行样测定结果绝对差应小于 $10 \mu\text{g/L}$ 。

6、吸附完全验证：每批样品选取一个最高浓度样品进行吸附完全验证；振荡吸附：取不同体积的水样（例如 50 ml 和 100 ml）分别测试，当测得的 AOX 值之差小于 10%则吸附完全，否则应延长振荡时间，甚至过夜；柱吸附：分别测定两个吸附柱的 AOX 值，第二个吸附柱的 AOX 值应小于等于第一个吸附柱 AOX 值的 10%，否则将水样稀释后重新测定。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

方法验证内容包括方法检出限、测定下限、吸附方法、干扰及其消除效果、方法精密度、准确度及加标回收率的测定。通过合作实验室间方法验证提供了方法检出限、定量下限、精密度（重复性标准偏差，再现性标准偏差）、准确度（平均相对误差，平均回收率等）等方法性能指标数据。

6.1.1 参与方法验证的实验室、实验人员基本情况

通过筛选，分别选择在国内6家使用库仑法测定水中可吸附有机卤素开展时间长，有丰富实践经验的单位进行验证工作。参加验证的实验室及编号见下表。

表 33 方法验证参加单位

实验室编号	验证单位名称
1	江苏省环境监测中心
2	湖南省生态环境监测中心
3	河北省石家庄生态环境监测中心
4	江苏省苏州环境监测中心
5	江苏省扬州环境监测中心
6	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

参加验证人员情况见表34：

表 34 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
江苏省环境监测中心	严龔	女	31	工程师	环境工程	9 年
	李媛	女	32	工程师	生物工程	11 年
湖南省生态环境监测中心	郭倩	女	28	助理工程师	分析化学	3 年
	高茜瑶	女	25	助理工程师	分析化学	3 年
河北省石家庄生态环境监测中心	李晓丽	女	31	工程师	电子科学与技术	6 年
	赵伟	女	37	工程师	生物工程	14 年
	王博	女	28	助理工程师	环境工程	4 年
	杨丽杰	女	39	高级工程师	环境监测	17 年
	吴维亚	女	40	-	经济管理	1 年
江苏省苏州环境监测中心	顾海东	男	40	高级工程师	环境化学	18 年
	朱月芳	女	39	工程师	精细化工	18 年
	尹燕敏	女	32	工程师	分析化学	7 年
	沈莹	女	28	工程师	环境工程	5 年
江苏省扬州环境监测中心	姜燕	女	30	工程师	化学	3 年
广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	黄可尊	男	29	助理工程师	环境科学	6 年
	黎凤霞	女	26	助理工程师	环境工程	3 年

6.1.2 方法验证方案

《水质 可吸附有机卤素的测定 微库仑法》的方法验证方案依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)开展,验证样品包括:地下水、地表水、污水处理厂出水、制浆造纸工业废水、纺织染整工业废水。由于可吸附有机卤素的样品保存时间为 3 天,不满足 7 家实验室同时测定一样品的条件,实际样品由各个验证实验室自行采集后测试。

其中方法检出限、测定下限依据实验室实际实验情况按照 HJ 168-2010 附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法-空白试验中检测出目标物质的相关的计算公式得出方法检出限、测定下限。分别计算柱吸附法和振荡吸附法的方法检出限及测定下限。

方法精密度的测试,分别对地下水、地表水、污水处理厂出水、制浆造纸工业废水、纺织染整工业废水样品平行测定 6 次,并依据实验室实际实验情况按照 HJ 168-2010 附录 A.3.1 中计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

方法准确度包括相对误差和加标回收率的测试。其中准确度测试分别用柱吸法和振荡吸附法对 3 个浓度的标准样品平行测定 6 次,并依据实验室实际实验情况按照 HJ 168-2010 附录 A.4.1 中计算相对误差。3 个标准样品浓度分别为: 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 mg/L 、15.0 mg/L 。加

标回收率测试，采取对地下水、地表水、污水处理厂出水、制浆造纸工业废水、纺织染整工业废水 5 个样品进行实际样品加标实验，每个样品平行测定 6 次，并依据实验室实际实验情况按照 HJ 168-2010 附录 A.4.2 中的计算公式得出加标回收率。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证主要过程

整个过程依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 中的规定，对可吸附有机卤素的测定方法进行验证，本实验室及 6 家验证实验室对方法的检出限、测定下限、准确度、精密度及加标回收率进行了实验分析。

6.2.2 分析及评估结论

经方法验证得出可吸附有机卤素的检出限为 7.0 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 28.0 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对含可吸附有机卤素为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.00 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样品进行了测定和统计：

实验室内相对标准偏差分别为：1.9%~9.0%、1.5%~5.9%、1.0%~5.9%、0.3%~3.5%、0.9%~3.8%、0.6%~5.4%；

实验室间相对标准偏差分别为：5.49%、7.73%、9.13%、7.68%、7.93%、9.86%；

重复性限分别为：0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.25 mg/L、0.36 mg/L、0.39 mg/L、1.18 mg/L；

再现性限分别为：0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.34 mg/L、0.67 mg/L、1.11 mg/L、2.67 mg/L。

6 家实验室对地表水（加标量为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.100 mg/L）、地下水（加标量为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 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）实际样品进行了加标分析测定：

加标回收率分别为：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%。

加标回收率最终值分别为：95.1% \pm 8.4%、96.1% \pm 10.4%、95.2% \pm 19.8%、92.5% \pm 28.2%、95.4% \pm 16.6%、92.9% \pm 14.4%、96.2% \pm 15.2%、95.2% \pm 14.4%、94.7% \pm 14.8%、95.2% \pm 18.6%。

7 标准技术内容修订解释及开题报告的差异说明

7.1 主要修订内容说明及修订依据

本标准以 ISO 9562-2004 《Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)》为基础，修订 GB/T 15959-1995《水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法》，对原标准的术语定义、干扰与消除以及前处理方法等进一步验证修改，增加质量保证和质量控制内容，具体修改条款如下表。

表 35 标准修订前后比较及说明

序号	分类	修订前原文	修订稿	说明及修订依据
1	适用范围	本标准使用测定饮用水、地下水、地面水、污水中的有机卤化物(AOX),其测定范围为10~400 mg/L,如超过上限,可减少取样量。	本标准适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中可吸附有机卤素(AOX)的测定;当取样量为100 ml时,本方法的检出限为7.0 µg/L,测定下限为28.0 µg/L,推荐检测浓度范围为10.0 µg/L~0.300 mg/L,高浓度水样可稀释后测定。	根据 HJ 168 中相关规定修改文字表达使其更加准确;根据验证实验室的方法验证数据给出方法检出限、测定下线及推荐测定浓度范围
2	方法和原理	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),……最后用微库仑法测定卤化氢的质量浓度。	水样经硝酸酸化,用活性炭吸附经过酸化水样中的有机化合物,用 NaNO ₃ -HNO ₃ 混合液洗脱吸附在活性炭上的无机卤化物。将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,结果用氯的质量浓度表示。	根据文献及实验室内实验数据去除吹脱步骤,根据 HJ 168 中相关规定修改文字表达使其更加准确;结果的表示明确为以氯的质量浓度表示
3	干扰和消除	无此条款,仅在主题内容和适用范围介绍相关干扰和消除。	单独列出条款,并在原有标准基础上补充了相关干扰及消除办法:当样品中无机氯化物浓度大于1 g/L,或者溶解性有机碳(DOC)超过10 mg/L时,必须稀释后测定。醇类、芳香化合物以及羧酸会导致测定结果偏低;对于含有高氯化物(浓度约1 g/L)的样品中,采用振荡吸附过程比采用柱吸附过程会导致更高的干扰;水样中如含有活性氯或无机溴化物、碘化物,其对活性碳的吸附是不可逆的,可导致 AOX 测定结果偏高,采样后需立即加入亚硫酸钠以消除其干扰;有机溴化物和有机碘化物在燃烧过程中有可能分别分解成元素溴或元素碘,生成溴和碘的高价态的氧化物,这部分 AOX 没有被测定,这会导致测定结果偏低;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。在这种情况下,样品至少需要酸化8小时后,再进行测定;含有悬浮物的样品,其悬浮颗粒中可能含有对 AOX 有贡献的物质,采用柱吸附的前处理方式有可能造成管路堵塞,建议使用振荡法进行活性炭吸附。	根据 HJ 168 中相关规定增加了干扰和消除条款,增加了干扰测定的因素及消除办法;介绍相关水样推荐的前处理方法。更加清晰准确的表明方法的干扰及消除。

续表

序号	分类	修订前原文	修订稿	说明及修订依据
4	材料和试剂	<p>4.9 硝酸钠储备液：17 g/L。 称取硝酸钠溶于水，加入 1.4 ml 硝酸，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。</p> <p>4.10 硝酸钠洗涤液：0.85 g/L。 取 50 ml 硝酸钠储备液，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。</p> <p>4.11 亚硫酸钠溶液：0.2 mol/L。</p>	<p>6.8 硝酸钠贮备液：$c(\text{NaNO}_3)=0.2 \text{ mol/L}$。 称取硝酸钠 ($\text{NaNO}_3$) 17.00 g 溶于水中，加入 25ml 硝酸 (6.3)，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。硝酸钠贮备液可以在棕色玻璃瓶中保存三个月。</p> <p>6.9 硝酸钠洗脱液：$c(\text{NaNO}_3)=0.01 \text{ mol/L}$，$\text{pH}\approx 1.7$。 取 50 ml 硝酸钠贮备液 (6.8)，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。硝酸钠洗脱液可在棕色玻璃瓶中保存一个月。</p> <p>6.10 亚硫酸钠溶液：$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1 \text{ mol/L}$。 称取 126 g 亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{SO}_3$) 溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液置于 4℃ 下冷藏，可保存一个月。</p>	修订稿根据 HJ 168 中相关规定给出了相关溶液的具体配制方法，以及该溶液的保存条件和保存期限。规范溶液配制过程及保存，修改文字表述。
4	材料和试剂	无此条款。	<p>6.13 2-氯苯甲酸贮备液：$\rho(\text{Cl}^-)=250 \mu\text{g/ml}$。 准确称取 110.4 mg 2-氯苯甲酸 ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) 溶于水中，移至 100 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。2-氯苯甲酸贮备液保存在玻璃瓶中，置于 4℃ 下冷藏，可保存一个月。</p> <p>6.14 2-氯苯甲酸使用液：$\rho(\text{Cl}^-)=1.00 \mu\text{g/ml}$。 取 4.00 ml 2-氯苯甲酸贮备液 (6.13)，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，现用现配。</p>	根据 ISO 9562-2004 标准中的试剂条款，增加一种标准溶液试剂，给出了校准标准溶液配制方法。扩大了标准试剂的选择性，规范校准标准溶液配制方法，明确标准系列使用期限。
5	样品	采样，运输和贮存时采用玻璃器皿。	采样，运输和贮存时使用玻璃器皿、塑料、聚四氟乙烯器皿，验证容器不会对可吸附有机卤素造成影响和损失。低浓度的可吸附有机卤素 ($\text{AOX}<50 \mu\text{g/L}$) 建议使用玻璃容器。	根据本实验内的条件实验及 ISO 9562-2004 标准中相关条款，对采样，运输和贮存时使用的器皿进行修改，扩大适用性。

续表

序号	分类	修订前原文	修订稿	说明及修订依据
6	分析步骤	<p>7.1 分离步骤</p> <p>7.1.1 挥发性卤化物的吹脱和测定</p> <p>如果水样中含有挥发性卤化物少于 50%，吹脱步骤可以省略。</p> <p>7.4 空白测定</p> <p>全程序空白值不应超过 30 μg/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。</p> <p>7.4.2 按 (7.1.2.1) 测定空白：用 100 ml 实验用水代替水样，按 (7.1.2.1) 叙述步骤操作。</p>	<p>取消吹脱步骤。</p> <p>9.3.2 空白试验</p> <p>用测量样品相同的步骤操作，测定试剂空白值。</p> <p>如果在较低的 AOX 值样品中含 1 g/L 以上的氯离子，可能产生显著的正偏差。在这种情况下，可添加相同浓度的氯离子到空白样品中进行测试，可以有效补偿无机氯化物引起的偏差。</p>	<p>根据本实验室内相关实验取消吹脱步骤，简化测定操作，完善水样采集以保证挥发性卤化物被活性炭吸附。</p> <p>明确空白实验中以稀硝酸代替样品，以达到全程序空白贴近实验中用水的成分；增加样品中含有较低的 AOX 值或者含有 1 g/L 以上的氯离子的水样，所使用空白值的操作方法，进行补偿，使实验结果更准确。</p>
7	精密度和准确度	<p>饮用水回收率 96.8%</p> <p>污水回收率 98.7%</p>	<p>11.1 精密度</p> <p>6 家实验室分别对含 AOX 为 50.0 μg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.0 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样品进行了测定和统计：</p> <p>实验室内相对标准偏差分别为：</p> <p>1.9%~9.0%、1.5%~5.9%、1.0%~5.9%、0.3%~3.5%、0.9%~3.8%、0.6%~5.4%；</p> <p>实验室间相对标准偏差分别为：5.49%、7.73%、9.13%、7.68%、7.93%、9.86%；</p> <p>重复性限分别为：0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.25 mg/L、0.36 mg/L、0.39 mg/L、1.18 mg/L；</p> <p>再现性限分别为：0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.34 mg/L、0.67 mg/L、1.11 mg/L、2.67 mg/L。</p>	<p>根据验证实验室相关数据改写精密度和准确度。</p>

续表

序号	分类	修订前原文	修订稿	说明及修订依据
7	精密度和准确度	饮用水回收率 96.8% 污水回收率 98.7%	<p>11.2 准确度</p> <p>6 家实验室对地表水（加标量为 50.0 μg/L 和 0.100 mg/L）、地下水（加标量为 50.0 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）实际样品进行了加标分析测定：加标回收率分别为：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%。</p> <p>加标回收率最终值分别为：95.1%±8.4%、96.1%±10.4%、95.2%±19.8%、92.5%±28.2%、95.4%±16.6%、92.9%±14.4%、96.2%±15.2%、95.2%±14.4%、94.7%±14.8%、95.2%±18.6%。</p>	根据验证实验室相关数据改写精密度和准确度。
8	质量保证和质量控制	无此条款。	<p>12.1 空白试验</p> <p>12.1.1 试剂空白</p> <p>实验所用的水、化学试剂和气体中的 AOX 含量,需经过检测证实,其总空白中的 AOX 值应低于测定下限。</p> <p>12.1.2 实验室空白</p> <p>每批样品至少测定一个全程序空白,空白值应低于测定下限。</p> <p>12.2 校准</p> <p>12.2.1 仪器连续开机时,每月进行一次标准系列的全过程测定,将测定结果进行回归分析,其相关系数≥ 0.999,斜率范围应在 0.95~1.05 之间。</p> <p>12.2.2 每批样品应进行一个标准溶液中间点校核,或配置一个与待测样品 AOX 浓度相近的标准溶液点进行校核,测定结果与标准溶液浓度相对偏差应不超过$\pm 10\%$。</p>	根据 HJ 168 中相关规定增加质量保证和质量控制条款,条款内容根据实验室内先关测试数据及验证实验室相关数据得出。保证方法测定结果真实可靠。

续表

序号	分类	修订前原文	修订稿	说明及修订依据
8	质量保证和质量控制	无此条款。	<p>12.3 平行样</p> <p>每批样品测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，测定一个平行双样。如果样品测定结果大于等于 100 μg/L 时，平行样测定结果的相对偏差应小于 10%；如果样品测定结果小于 100 μg/L 时，平行样测定结果绝对差应小于 10 μg/L。</p> <p>12.4 吸附性能验证</p> <p>每批样品选取一个最高浓度样品进行吸附性能验证。</p> <p>振荡吸附法：取不同体积的原水样（例如 50 ml 和 100 ml）分别测试，当测得的两个 AOX 值之差小于等于 10%则吸附完全，否则应延长振荡时间，甚至过夜；</p> <p>柱吸附法：分别测定两个吸附柱的 AOX 值，第二个吸附柱的 AOX 值应小于等于第一个吸附柱 AOX 值的 10%，否则将水样稀释后重新测定。</p>	根据 HJ 168 中相关规定增加质量保证和质量控制条款，条款内容根据实验室内先关测试数据及验证实验室相关数据得出。保证方法测定结果真实可靠。
9	废物处理	无此条款。	<p>实验中产生的废弃标准溶液、危险样品、废酸等废料应当回收，置于密闭容器中保存，委托有资质的单位进行处理。</p>	根据 HJ 168 中相关规定增加废物处理条款。
10	注意事项	无此条款。	<p>14 注意事项</p> <p>14.1 确保水样混合均匀。如果水样不能完全混合均匀，可以在预处理前将水样过滤。如果水样已经过滤，经过滤后水样的测试结果只表示滤液中的 AOX 的浓度，需清晰的反映在检测报告中。</p> <p>14.2 当测定标准曲线发现仪器检测浓度范围缩小，应及时检查更换电极。</p> <p>14.3 当干燥管中液面明显上升，应更换干燥管中硫酸（6.7）。</p> <p>14.4 测量结束关机后，用实验用水（6.1）清洗库仑池和电极，并保存至干燥处。</p>	根据 HJ 168 中相关规定增加废物处理条款，补充说明实验中相关需要注意的事项。

7.2 与开题报告的差异说明

经环境保护部科技标准司组织专家进行了开题论证，根据专家建议和意见，将原标准名称《水质 吸附性有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》改为《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》；将标准草案中“搅拌吸附法”进行验证，搅拌吸附法不满足现行排放标准测定需要，根据专家建议去除搅拌吸附的前处理方法。其他与开题报告无差异。

8 标准实施建议

9 标准征求意见情况

10 标准技术审查情况

11 参考文献

- [1] 王鹏飞. AOX 的问题与解答 Questions and Answers on AOX[J]. 上海染料, 029(002):33-38.
- [2] 王王建平, 陈荣圻. REACH 法规与生态纺织品[M]. 中国纺织出版社, 2009.
- [3] 黄小娟, 沈洛夫, 姜建国等. 卤代物对盐藻生长抑制实验的联合效应的观察[J]. 癌变. 畸变. 突变, 2005(1):27-29.
- [4] 郭仁义, Manor O, Georlette P. 溴系阻燃剂与环境[J]. 塑料助剂, 2006(02):15-20.
- [5] 孙迎雪, 张凤, 王科理等. 医院污水处理中可吸附有机卤化物(AOX)及其毒性研究[J]. 环境科学, 2007(10):69-72.
- [6] 覃操, 徐斌, 夏圣骥等. 饮用水中碘类消毒副产物特性与控制研究进展[J]. 给水排水, 036(9):115-120.
- [7] Cynthia A de Wit. An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment[J]. Chemosphere, 2002, 46(5):583-624.
- [8] 刘晓剑, 常丽春, 林秀军等. 纺织染整行业中 AOX 污染现状及来源分析[J]. 纺织导报, 2012(6):127-129.
- [9] 王建平, 李云兰. 2003 版 Oeko-Tex 和 2002 版 Eco-Label 标签标准[J]. 印染, 2003(8).
- [10] B.M. Muller. Adsorbable organic halogens in textile effluents[J]. Coloration Technology, 1992, 22(22):14-21.
- [11] GB 3544-2008 制浆造纸工业水污染物排放标准.
- [12] 邢雷, 王柏华, 张辉. AOX——一类应引起重视的纺织化学污染源[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报(01):85-88.
- [13] 邢耀宇, 王建平, 吕铁梅等. 纺织品中的可吸附有机卤化物及其监测方法的研究进展.[J]. 纺织导报.2014(3):87-90.
- [14] ISO 9562-2004 Water quality-Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX).
- [15] GB/T 15959-1995 水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法.
- [16] HJ/T 83-2001 水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 离子色谱法.
- [17] 曹霞霓, 张立尖, 张青. 微库仑法测定水中可吸附有机卤素的改进[J]. 中国给水排水, 023(4):79-82.
- [18] 任敏. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定纺织品中挥发性氯代苯[J]. 现代科学仪器, 000(4):103-105.
- [19] HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制订技术导则.
- [20] HJ 493-2009 水质 样品的保存和管理技术规定.
- [21] AWWA B 604/74, Standard of the American Water Works Association.

附

方法验证报告

方法名称：水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定微库仑法

项目承担单位：国家环境分析测试中心

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、广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

项目负责人及职称：刘岩（工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区育慧南路1号 电话：010-84665757

报告编写人及职称：刘岩（工程师）

报告日期：2014 年 8 月 15 日

目 录

1	原始测试数据.....	51
1.1	实验室基本情况.....	51
1.2	方法检出限、测定下限测试数据.....	54
1.3	方法精密度测试数据.....	58
1.4	方法准确度测试数据.....	61
2	方法验证数据汇总.....	70
2.1	方法检出限、测定下限汇总.....	70
2.2	方法精密度数据汇总.....	70
2.3	方法准确度数据汇总.....	74
3	方法验证结论.....	77

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。其中，实验室编号 1 为江苏省环境监测中心，实验室编号 2 为湖南省生态环境监测中心，实验室编号 3 为河北省石家庄生态环境监测中心，实验室编号 4 为江苏省苏州环境监测中心，实验室编号 5 为江苏省扬州环境监测中心，实验室编号 6 为广西壮族自治区南宁生态环境监测中心。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
江苏省环境监测中心	严龔	女	31	工程师	环境工程	9 年
	李媛	女	32	工程师	生物工程	11 年
湖南省生态环境监测中心	郭倩	女	28	助理工程师	分析化学	3 年
	高茜瑶	女	25	助理工程师	分析化学	3 年
河北省石家庄生态环境监测中心	李晓丽	女	31	工程师	电子科学与技术	6 年
	赵伟	女	37	工程师	生物工程	14 年
	王博	女	28	助理工程师	环境工程	4 年
	杨丽杰	女	39	高级工程师	环境监测	17 年
	吴维亚	女	40	-	经济管理	1 年
江苏省苏州环境监测中心	顾海东	男	40	高级工程师	环境化学	18 年
	朱月芳	女	39	工程师	精细化工	18 年
	尹燕敏	女	32	工程师	分析化学	7 年
	沈莹	女	28	工程师	环境工程	5 年
江苏省扬州环境监测中心	姜燕	女	30	工程师	化学	3 年
广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	黄可尊	男	29	助理工程师	环境科学	6 年
	黎凤霞	女	26	助理工程师	环境工程	3 年

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	备注
江苏省环境监测中心	可吸附有机卤素分析仪	MultiX2000	04433	良好	
湖南省生态环境监测中心	可吸附有机卤素分析仪	MultiX2500	N1-111/N	良好	
河北省石家庄生态环境监测中心	可吸附有机卤素分析仪	MultiX2000	-	良好	
江苏省苏州环境监测中心	可吸附有机卤素分析仪	MultiX2500	N1-100/L	良好	
江苏省扬州环境监测中心	可吸附有机卤素分析仪	MultiX2500	N1-101/L	良好	
广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	可吸附有机卤素分析仪	MultiX2500	N1-134/M	良好	

附表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	试剂(溶剂)名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	备注
江苏省环境监测中心	硫酸	南京化学试剂有限公司	500ml	优级纯	无	
	乙酸	南京化学试剂有限公司	500ml	优级纯	无	
	盐酸	苏州晶锐化学有限公司	4L	UP 级	无	
	硝酸	苏州晶锐化学有限公司	4L	UP 级	无	
	硝酸钠	南京化学试剂有限公司	500ml	分析纯	无	
	对氯苯酚	东京仁成工业株式会社	500g	化学纯	无	
	百里香酚蓝	上海试剂三厂	25g	分析纯	无	
	百里芬	上海试剂三厂	25g	分析出	无	
	明胶	国药集团化学试剂有限公司	100g	化学纯	无	
	甲醇	德国默克	2.5L	色谱纯	无	
	碳酸钠	南京化学试剂有限公司	500g	分析纯	无	
	甲基橙	上海试剂三厂	25g	分析纯	无	

续表

验证单位	试剂(溶剂)名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	备注
湖南省生态环境监测中心	冰醋酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	分析纯	无	
	硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	优级纯	无	
	明胶	国药集团化学试剂有限公司	100g	化学纯	无	
	麝香草酚	湖南中湘化学试剂开发中心	25g	分析纯	无	
	百里芬蓝	国药集团化学试剂有限公司	25g	分析纯	无	
	4-氯苯酚	国药集团化学试剂有限公司	100g	分析纯	无	
河北省石家庄生态环境监测中心	活性炭	德国耶拿分析仪器股份有限公司	10g	-	无	
	明胶	进口	100g		无	
	甲醇	德国默克	2.5L	色谱纯	无	
	对氯苯酚	国药集团化学试剂有限公司	25g	分析纯	无	
江苏省苏州环境监测中心	对氯苯酚	国药集团化学试剂有限公司	100g	分析纯	无	
	浓硝酸	苏州晶锐化学有限公司	2.5L	UP级	无	
	浓盐酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	分析纯	无	
	浓硫酸	南京化学试剂有限公司	500ml	优级纯	无	
	硝酸钠	无锡晶科化工	500g	分析纯	无	
	乙酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	优级纯	无	
	明胶	天津永大化学试剂	100g	优级纯	无	
	百里酚	国药集团化学试剂有限公司	25g	分析纯	无	
	百里香酚蓝	科密欧	25g	指示剂	无	
	甲醇	上海化学试剂有限公司	5L	色谱纯	无	
	无水亚硫酸钠	科密欧	500g	分析纯	无	

续表

验证单位	试剂(溶剂)名称	生产厂家	规格	纯度	纯化处理方法	备注
江苏省扬州环境监测中心	浓硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	分析纯	无	
	浓硫酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	分析纯	无	
	对氯苯酚	国药集团化学试剂有限公司	25g	分析纯	无	
	硝酸钠	国药集团化学试剂有限公司	500g	分析纯	无	
	乙酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	分析纯	无	
	甲醇	国药集团化学试剂有限公司	500ml	分析纯	无	
	明胶	国药集团化学试剂有限公司	100g	化学纯	无	
广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	浓硝酸	国药集团化学试剂有限公司	500ml	优级纯	无	
	亚硫酸钠	上海硫酸厂	500g	分析纯	无	
	盐酸	西陇化工股份有限公司	500ml	优级纯	无	
	对氯苯酚	国药集团化学试剂有限公司	100g	优级纯	无	
	硝酸钠	西陇化工股份有限公司	500g	分析纯	无	
	硫酸	廉江市爱廉化工试剂有限公司	500ml	分析纯	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家实验室采用柱吸附法和振荡吸附法对样品空白按照《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,计算n=7次平行测定的标准偏差,按HJ 168-2010中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限,测试数据见附表1-2-1至附表1-2-6。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2013.11.29

平行样品编号	柱法试样	振荡法试样	备注
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	12.4	22.5
	2	13.7	23.4
	3	12.5	22.3
	4	13.4	22.7
	5	13.3	23.1
	6	12.2	23.0
	7	12.3	21.8
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	12.8	11.7	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.615	0.540	
t 值	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1.93	1.70	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	7.73	6.79	

附表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 湖南省生态环境监测中心

测试日期: 2013.12.27

平行样品编号	柱法试样	振荡法试样	备注
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	14.3	21.2
	2	15.7	24.3
	3	16.7	25.4
	4	16.4	24.4
	5	16.4	22.6
	6	18.8	25.3
	7	16.2	28.2
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	16.36	24.49	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	1.34	2.22	
t 值	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	4.21	6.98	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	16.84	27.92	

附表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河北省石家庄生态环境监测中心

测试日期：2013.12.12

平行样品编号		柱法试样	振荡法试样	备注
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	5.66	8.51	
	2	5.51	8.92	
	3	5.88	8.66	
	4	5.82	8.74	
	5	5.74	8.59	
	6	5.61	8.63	
	7	5.77	8.71	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		5.71	8.68	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.1278	0.1304	
t 值		3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		0.402	0.410	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		1.61	1.64	

附表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2013.10.12

平行样品编号		柱法试样	振荡法试样	备注
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	12.6	10.8	
	2	12.9	11.0	
	3	12.6	10.2	
	4	13.4	10.7	
	5	13.6	11.4	
	6	13.8	10.8	
	7	13.6	10.6	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		13.2	10.8	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)		0.505	0.367	
t 值		3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)		1.59	1.15	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)		6.35	4.62	

附表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省扬州环境监测中心

测试日期：2013.10.22

平行样品编号	柱法试样	振荡法试样	备注
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6	7
	2	9	5
	3	7	5
	4	6	4
	5	8	7
	6	5	5
	7	4	5
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	6	5	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	1.72	1.13	
t 值	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	5.4	3.56	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	22	14.2	

附表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

测试日期：2014.6.25

平行样品编号	柱法试样	振荡法试样	备注
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	6	10.9
	2	5.7	9.8
	3	5.8	10.3
	4	6.1	10.5
	5	6	10.3
	6	5.8	11.6
	7	6.8	11.4
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	6.0	10.7	
标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.368	0.65	
t 值	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	1.16	2.03	
测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	4.63	8.13	

1.3 方法精密度测试数据

附表 1-3-1 实际样品方法精密度测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2013.11.29

平行样品编号		试样				备注
		地表水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水	
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	16.7	34.1	43.4	20.4	
	2	17.3	29.7	44.3	21.3	
	3	17.4	36.3	41.3	18.4	
	4	16.3	31.4	39.7	20.7	
	5	16.8	33.5	45.4	21.1	
	6	18.4	34.6	42.6	19.4	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		17.15	33.3	42.8	20.2	
标准偏差 R_i ($\mu\text{g/L}$)		0.734	2.36	2.06	1.11	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.28	7.11	4.82	5.50	

附表 1-3-2 实际样品方法精密度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2013.12.27

平行样品编号		试样				备注
		地下水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水	
测试 结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	38	41.9	103.8	251.6	
	2	32.9	43.2	117	222.6	
	3	42.4	42.6	117	238.1	
	4	40.4	52	112	234.9	
	5	37.5	49.8	98.4	251.6	
	6	34.6	44.4	100.1	272.3	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		37.6	45.7	108	245.2	
标准偏差 R_i ($\mu\text{g/L}$)		3.53	4.21	8.37	17.23	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.37	9.21	7.75	7.03	

附表 1-3-3 实际样品方法精密度测试数据表

验证单位：河北省石家庄生态环境监测中心

测试日期：2013.12.12

平行样品编号		试样				备注
		地下水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水	
测试结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	27.3	1379.1	440.8	313.6	
	2	23.2	1602.4	415.7	394.8	
	3	22.9	1512.9	463.4	387.6	
	4	24.6	1577.8	422.5	349.7	
	5	25.3	1554.7	433.5	366.8	
	6	24.8	1499.8	429.8	377.4	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		24.7	1521.1	434.3	365.0	
标准偏差 R_i ($\mu\text{g/L}$)		1.59	79.55	16.70	29.77	
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.44	5.23	3.85	8.16	

附表 1-3-4 实际样品方法精密度测试数据表

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2013.10.12

平行样品编号		试样				备注
		地下水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水	
测试结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	22.1	181	58.7	142	
	2	21.8	180	59.2	138	
	3	23.0	187	58.5	139	
	4	23.1	175	61.2	138	
	5	24.1	179	58.2	140	
	6	23.0	169	57.3	141	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		22.9	178.5	58.9	140.0	
标准偏差 R_i ($\mu\text{g/L}$)		0.82	6.06	1.31	1.63	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.57	3.39	2.23	1.17	

附表 1-3-5 实际样品方法精密度测试数据表

验证单位：江苏省扬州环境监测中心

测试日期：2013.10.22

平行样品编号		试样				备注
		地下水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水	
测试结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	14	44	40	17	
	2	14	43	43	18	
	3	17	45	40	15	
	4	16	40	47	15	
	5	17	40	45	14	
	6	17	39	40	16	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		15.8	41.8	42.5	15.8	
标准偏差 R_i ($\mu\text{g/L}$)		1.47	2.48	3.02	1.47	
相对标准偏差 RSD_i (%)		9.30	5.94	7.10	9.30	

表 1-3-6 实际样品方法精密度测试数据表

验证单位：广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

测试日期：2014.6.25

平行样品编号		试样				备注
		地表水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水	
测试结果 ($\mu\text{g/L}$)	1	23.2	5860	8810	902	
	2	23	5470	8530	925	
	3	24.1	5740	8330	835	
	4	23.7	5580	8820	856	
	5	23.6	5660	8770	864	
	6	24.2	5470	8510	892	
平均值 ($\mu\text{g/L}$)		23.6	5630.0	8628.3	879.0	
标准偏差 R_i ($\mu\text{g/L}$)		0.476	154.7	201.2	33.2	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.01	2.75	2.33	3.77	

1.4 方法准确度测试数据

1.4.1 标准物质测试数据

附表 1-4-1-1 标准物质测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2013.11.29

平行样品 编号		柱吸附法			振荡吸附法		
		0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L	0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L
测试 结果 mg/L	1	0.043	4.67	13.3	0.053	4.53	13.2
	2	0.049	4.42	13.5	0.05	4.67	13.3
	3	0.048	4.53	13.1	0.059	4.68	13.1
	4	0.047	4.86	12.9	0.052	4.57	13.2
	5	0.044	4.69	13.8	0.051	4.59	13.1
	6	0.047	4.32	13.5	0.049	4.66	13.3
平均值 (mg/L)		0.0484	0.046	4.58	13.4	0.052	4.62
相对误差 (%)		-8.00	-8.40	-10.70	4.67	-7.67	-12.00

附表 1-4-1-2 标准物质测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2013.12.27

平行样品 编号		柱吸附法			振荡吸附法		
		0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L	0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L
测试 结果 mg/L	1	0.0408	4.98	14.8	0.0519	4.82	14.8
	2	0.0444	4.96	14.9	0.0555	4.93	15
	3	0.0469	4.92	14.9	0.0607	4.78	15.3
	4	0.0496	4.97	14.9	0.0597	4.96	15.0
	5	0.0486	4.96	14.8	0.0585	5.01	14.8
	6	0.0476	4.95	14.7	0.0580	4.86	14.9
平均值 (mg/L)		0.0463	4.96	14.8	0.0574	4.89	15.0
相对误差 (%)		-7.40	-0.80	-1.33	14.8	-2.20	-0.27

附表 1-4-1-3 标准物质测试数据表

验证单位：河北省石家庄生态环境监测中心

测试日期：2013.12.12

平行样品 编号		柱吸附法			振荡吸附法		
		0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L	0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L
测试 结果 mg/L	1	0.0496	5.1323	14.8	0.0445	4.8257	14.8
	2	0.0447	5.0794	13.2	0.0463	4.6274	13.9
	3	0.0513	4.8799	16.7	0.0454	4.7285	14.4
	4	0.0467	4.9326	15.8	0.0466	4.7766	13.5
	5	0.0504	4.7854	13.9	0.0471	4.9103	13.4
	6	0.0479	5.2233	14.1	0.0478	4.8114	14.3
平均值 (mg/L)		0.0484	5.0055	14.75	0.0463	4.7800	14.05
相对误差 (%)		-3.13	0.11	-1.67	-7.43	-4.40	-6.33

附表 1-4-1-4 标准物质测试数据表

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2013.10.12

平行样品 编号		柱吸附法			振荡吸附法		
		0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L	0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L
测试 结果 mg/L	1	0.0474	4.63	14.4	0.0472	4.67	14.2
	2	0.0481	4.63	14.3	0.0472	4.64	14
	3	0.0488	4.63	14.1	0.0475	4.69	14
	4	0.0505	4.58	14.4	0.0466	4.67	14.1
	5	0.0516	4.78	14.9	0.0469	4.72	14.1
	6	0.0511	4.83	15.1	0.0472	4.77	14.1
平均值 (mg/L)		0.0496	4.68	14.5	0.0471	4.69	14.1
相对误差 (%)		-0.83	-6.40	-3.11	-5.80	-6.13	-6.11

附表 1-4-1-5 标准物质测试数据表

验证单位：江苏省扬州环境监测中心

测试日期：2013.10.22

平行样品 编号		柱吸附法			振荡吸附法		
		0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L	0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L
测试 结果 mg/L	1	0.057	5.085	14.95	0.028	5.03	14.62
	2	0.053	5.018	14.94	0.062	5.06	15.26
	3	0.049	5.099	14.82	0.057	5.08	15.03
	4	0.049	5.066	15.17	0.06	5.047	15.18
	5	0.048	4.963	15.21	0.062	4.927	15.11
	6	0.049	5.114	14.88	0.059	5.062	14.8
平均值 (mg/L)		0.051	5.0575	15.0	0.0547	5.034	15.0
相对误差 (%)		1.67	1.15	-0.03	9.33	0.69	0.00

附表 1-4-1-6 标准物质测试数据表

验证单位：广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

测试日期：2014.6.25

平行样品 编号		柱吸附法			振荡吸附法		
		0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L	0.050 mg/L	5.00 mg/L	15.0 mg/L
测试 结果 mg/L	1	0.0493	4.88	13.9	0.0558	4.39	14.4
	2	0.0519	4.82	13.6	0.0540	4.44	14.4
	3	0.0538	4.71	14.3	0.0489	4.44	15.0
	4	0.0495	4.86	14.6	0.0506	5.31	13.6
	5	0.0514	4.61	14.0	0.0515	4.92	13.4
	6	0.0510	4.60	14.4	0.0486	5.17	14.5
平均值 (mg/L)		0.500	4.75	14.1	0.0516	4.78	14.2
相对误差 (%)		0.00	-5.07	-5.78	3.13	-4.43	-5.22

1.4.2 实际样品加标测试数据

附表 1-4-2-1 实际样品加标测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2013.11.29

平行样品 编号		地表水			污水处理厂出水			制浆造纸废水			纺织染整废水		
		测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2
测试 结果 mg/L	1	0.018	0.064	0.104	0.034	0.84	2.46	0.043	4.14	8.1	0.015	4.12	8.45
	2	0.011	0.056	0.093	0.029	0.83	2.51	0.044	4.08	8.14	0.014	4.22	8.00
	3	0.009	0.053	0.091	0.036	0.88	2.48	0.036	4.16	8.21	0.008	4.01	8.14
	4	0.01	0.054	0.090	0.031	0.86	2.53	0.039	4.19	8.13	0.012	4.16	8.23
	5	0.007	0.049	0.089	0.033	0.84	2.41	0.045	4.13	8.06	0.014	4.07	8.16
	6	0.011	0.055	0.096	0.034	0.84	2.44	0.042	4.11	8.09	0.009	4.14	8.08
平均值 (mg/L)		0.011	0.055	0.094	0.033	0.85	2.47	0.042	4.14	8.12	0.012	4.12	8.18
加标量 (mg/L)		-	0.050	0.100	-	1.00	3.00	-	5.00	10.00	-	5.00	10.00
加标回收率 (%)		-	88.0	83.0	-	82.0	81.2	-	82.0	80.8	-	102	101

附表 1-4-2-2 实际样品加标测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2013.12.27

平行样品 编号		地下水			污水处理厂出水			制浆造纸废水			纺织染整废水		
		测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2
测试 结果 mg/L	1	0.0380	0.0883	0.131	0.0419	1.00	3.02	0.104	5.00	9.86	0.252	4.83	11.3
	2	0.0329	0.0926	0.127	0.0432	0.998	3.00	0.117	4.99	9.68	0.223	4.77	11.1
	3	0.0424	0.0894	0.126	0.0426	0.997	2.99	0.117	5.01	9.57	0.238	4.82	11.1
	4	0.0404	0.0931	0.125	0.0520	0.993	3.00	0.112	4.87	9.93	0.235	4.56	11.3
	5	0.0375	0.0854	0.135	0.0498	1.01	3.01	0.984	5.00	9.47	0.252	4.83	11.1
	6	0.0346	0.0536	0.131	0.0444	1.02	3.00	0.100	5.01	9.69	0.272	4.94	11.0
平均值 (mg/L)		0.0376	0.0837	0.129	0.0456	1.00	3.00	0.108	4.98	9.70	0.245	4.79	11.2
加标量 (mg/L)		-	0.050	0.100	-	1.00	3.00	-	5.00	10.0	-	5.00	10.0
加标回收率 (%)		-	92.2	91.6	-	95.6	98.5	-	97.4	95.9	-	90.9	109

附表 1-4-2-3 实际样品加标测试数据表

验证单位：河北省石家庄生态环境监测中心

测试日期：2013.12.12

平行样品 编号		地下水			污水处理厂出水			制浆造纸废水			纺织染整废水		
		测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2
测试 结果 mg/L	1	0.0273	0.0736	0.1223	1.3791	2.5438	4.3165	0.4408	5.2779	10.2304	0.3136	5.1338	10.1037
	2	0.0232	0.0748	0.1249	1.6024	2.4976	4.3333	0.4157	5.3227	9.9876	0.3948	5.2946	9.3226
	3	0.0229	0.0773	0.1283	1.5129	2.5893	4.3916	0.4634	5.4463	10.4102	0.3876	5.1037	9.9098
	4	0.0246	0.0729	0.1194	1.5778	2.6112	4.5035	0.4225	5.2128	10.1874	0.3497	5.0661	10.3475
	5	0.0253	0.0718	0.1256	1.5547	2.5614	4.4683	0.4335	5.2276	10.2135	0.3668	5.0785	10.2328
	6	0.0248	0.0764	0.1176	1.4998	2.5412	4.4322	0.4298	5.4189	10.1123	0.3774	5.3502	10.1682
平均值 (mg/L)		0.0247	0.0745	0.1230	1.5211	2.5574	4.4076	0.4343	5.3177	10.1902	0.3650	5.1712	10.0140
加标量 (mg/L)		-	0.050	0.100	-	1.00	3.00	-	5.00	10.0	-	5.00	10.0
加标回收率 (%)		-	99.0	101	-	104	96.2	-	97.7	97.6	-	96.1	96.5

附表 1-4-2-4 实际样品加标测试数据表

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2013.10.12

平行样品 编号		地下水			污水处理厂出水			制浆造纸废水			纺织染整废水		
		测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2
测试 结果 mg/L	1	0.0221	0.0680	0.124	0.181	1.13	2.92	0.059	4.88	9.96	0.142	4.72	9.3
	2	0.0218	0.0711	0.124	0.180	1.08	2.78	0.059	4.81	9.76	0.138	4.92	9.3
	3	0.0230	0.0716	0.126	0.187	1.1	2.86	0.059	4.81	9.86	0.139	4.93	9.3
	4	0.0231	0.0690	0.122	0.175	1.12	2.92	0.061	4.94	9.86	0.138	4.85	9.2
	5	0.0241	0.0695	0.127	0.179	1.06	2.82	0.058	4.81	9.96	0.14	4.98	9.3
	6	0.0230	0.0696	0.126	0.169	1.09	2.88	0.057	4.83	9.96	0.141	4.96	9.4
平均值 (mg/L)		0.0229	0.0698	0.125	0.178	1.10	2.86	0.059	4.85	9.89	0.140	4.89	9.30
加标量 (mg/L)		-	0.050	0.100	-	1.00	3.00	-	5.00	10.00	-	5.00	10.00
加标回收率 (%)		-	94.0	102	-	91.9	89.5	-	95.8	98.3	-	95.0	91.7

附表 1-4-2-5 际样品加标测试数据表

验证单位：江苏省扬州环境监测中心

测试日期：2013.10.22

平行样品 编号		地下水			污水处理厂出水			制浆造纸废水			纺织染整废水		
		测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2
测试 结果 mg/L	1	0.014	0.072	0.123	0.044	1.031	3.096	0.040	5.080	9.891	0.017	5.084	10.19
	2	0.014	0.064	0.113	0.043	1.127	3.150	0.043	5.363	10.37	0.018	5.457	10.15
	3	0.017	0.066	0.12	0.045	1.136	3.145	0.040	5.413	9.926	0.015	5.133	10.23
	4	0.016	0.063	0.115	0.040	1.086	3.065	0.047	5.110	10.05	0.015	5.078	10.00
	5	0.017	0.062	0.111	0.040	1.118	2.974	0.045	5.400	10.28	0.014	5.235	9.888
	6	0.017	0.061	0.111	0.039	1.02	2.966	0.040	5.300	10.37	0.016	5.057	9.943
平均值 (mg/L)		0.016	0.065	0.115	0.042	1.086	3.066	0.043	5.278	10.15	0.016	5.174	10.07
加标量 (mg/L)		-	0.050	0.100	-	1.00	3.00	-	5.00	10.00	-	5.00	10.00
加标回收率 (%)		-	98.0	99.0	-	104	101	-	105	101	-	103	101

附表 1-4-2-6 际样品加标测试数据表

验证单位：广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

测试日期：2014.6.25

平行样品 编号		地下水			污水处理厂出水			制浆造纸废水			纺织染整废水		
		测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2	测定值	加标值 1	加标值 2
测试 结果 mg/L	1	0.0051	0.0050	0.0919	5.86	6.61	8.22	8.81	13.8	17.1	0.902	6.12	10.1
	2	0.0024	0.0521	0.0906	5.47	6.50	8.24	8.53	13.7	17.1	0.925	5.94	10.2
	3	0.0048	0.0461	0.0958	5.74	6.89	8.95	8.33	13.5	19.2	0.935	5.50	9.93
	4	0.0024	0.0451	0.0998	5.58	6.67	8.22	8.82	13.7	18.7	0.956	6.03	9.94
	5	0.0036	0.0514	0.0924	5.66	6.53	8.28	8.77	13.1	19.0	0.964	6.04	10.0
	6	0.0061	0.0454	0.0917	5.47	6.26	8.23	8.51	13.6	19.0	0.892	6.03	9.81
平均值 (mg/L)		0.0041	0.0484	0.0937	5.63	6.58	8.36	8.63	13.6	18.4	0.879	5.94	9.997
加标量 (mg/L)		-	0.050	0.100	-	1.00	3.00	-	5.00	10.00	-	5.00	10.00
加标回收率 (%)		-	88.6	89.6	-	95.0	91.0	-	99.4	97.7	-	101	99.9

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

6家验证实验室样品空白按照《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n=7$ 次平行测定标准偏差，当自由度为 6，置信度为 99%时， t 值为 3.143。按照 HJ 168-2001 中检出限的要求，6家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，汇总情况见表 2-1。实验室编号 1 为江苏省环境监测中心，实验室编号 2 为湖南省生态环境监测中心，实验室编号 3 为河北省石家庄生态环境监测中心，实验室编号 4 为江苏省苏州环境监测中心，实验室编号 5 为江苏省扬州环境监测中心，实验室编号 6 为广西壮族自治区南宁生态环境监测中心。

附表 2-1 方法检出限、测定下限结果汇总（ $\mu\text{g/L}$ ）

实验室		可吸附有机卤素			
		柱吸附法		振荡吸附法	
编号	名称	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1#	江苏省环境监测中心	1.93	7.73	1.70	6.79
2#	湖南省生态环境监测中心	4.21	16.8	6.98	27.9
3#	河北省石家庄生态环境监测中心	0.402	1.61	0.410	1.64
4#	江苏省苏州环境监测中心	1.59	6.35	1.15	4.62
5#	江苏省扬州环境监测中心	5.4	22	3.56	14.2
6#	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	1.16	4.63	2.03	8.13
平均值		6	24	7	28

根据 HJ/T 168-2010 规定的原则，检出限根据公式： $\text{MDL}=t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算。

结论：样品取 100 ml 时，可吸附有机卤素的检出限为 $7.0 \mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $28.0 \mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

6家验证实验室按照《水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 微库仑法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，进行方法精密度的验证工作，可吸附有机卤素 $50.0 \mu\text{g/L}$ 、 0.100 mg/L 、 1.00 mg/L 、 3.00 mg/L 、 5.00 mg/L 和 10.00 mg/L 六个不同浓度和介质（地表水、地下水、污水处理厂排水、制浆造纸废水和纺织染整废水）下的相对标准偏差、重复性限（ r ）和再现性限（ R ）的汇总情况见附表 2-2-1 至附表 2-2-3。其中，实验室编号 1 为江苏省环境监测中心，实验室编号 2 为湖南省生态环境监测中心，实验室编号 3 为河北省石家庄生态环境监测中心，实验室编号 4 为江苏省苏州环境监测中心，实验室编号 5 为江苏省扬州环境监测中心，实验室编号 6 为广西壮族自治区南宁生态环境监测中心。

附表 2-2-1 实际水样测试结果汇总（单位：mg/L）

实验室	地下水	地表水	污水处理厂出水	制浆造纸废水	纺织染整废水
1#	0.0199	0.0160	0.0519	0.759	0.768
2#	-	0.0171	0.0333	0.0428	0.0202
3#	0.0376	-	0.0457	0.108	0.245
4#	0.0247	-	1.52	0.434	0.377
5#	0.0229	-	0.178	0.0588	0.140
6#	0.0160	-	0.0420	0.0430	0.0160
7#	0.0236	-	5.63	8.63	0.879

由于水样保质期短，无法保证 7 间实验室在水样保质期内同时测试同浓度水平样品，故采用各个实验室分别采集水样进行测试，统一加标浓度：地下水、地表水加标 50.0 mg/L 和 0.100 mg/L，污水处理厂排水加标 1.00 mg/L 和 3.00 mg/L，制浆造纸工业废水 5.00 mg/L 和 10.00 mg/L 及纺织染整工业废水 5.00 mg/L 和 10.00 mg/L。

表 2-2-2 低浓度和中浓度重复性及再现性汇总 (单位: mg/L)

实验室 编号	低浓度 1 (0.05)			低浓度 2 (0.1)			中浓度 3 (1.0)			中浓度 4 (3.0)		
	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>Rsd</i> (%)	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>rsd</i> (%)	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>rsd</i> (%)	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>rsd</i> (%)
1#	0.0442	0.004956	8.98	0.0828	0.005565	5.93	0.807	0.0183	2.16	2.439	0.0445	1.80
2#	0.0461	0.004573	8.74	0.0915	0.003817	2.95	0.957	0.0101	1.00	2.954	0.0103	0.344
3#	0.0498	0.002107	1.92	0.0983	0.004027	3.27	1.036	0.0399	1.56	2.886	0.0742	1.68
4#	0.0465	0.001337	1.92	0.1019	0.001835	1.47	0.918	0.0258	2.35	2.685	0.0557	1.95
5#	0.0488	0.003983	6.16	0.09967	0.00497	4.30	1.044	0.0502	4.62	3.024	0.0808	2.64
6#	0.0432	0.003175	6.57	0.0896	0.003469	3.70	0.9467	0.208	3.16	2.727	0.292	3.49
总平均值	0.0464			0.0940			0.9515			2.7858		
<i>sd</i>	0.00255			0.00727			0.08689			0.2140		
<i>RSD</i> (%)	5.49			7.73			9.13			7.68		
<i>s_r</i>	0.00360			0.00412			0.08989			0.1307		
<i>s_L</i>	0.002084			0.00707			0.078764			0.2072		
<i>s_R</i>	0.0042			0.0082			0.1195			0.245		
重复性限 <i>r</i>	0.010			0.011			0.25			0.36		
再现限 <i>R</i>	0.012			0.023			0.34			0.67		

表 2-2-3 低浓度和中浓度重复性及再现性汇总 (单位: mg/L)

实验室 编号	高浓度 5 (5)			高浓度 6 (5)			高浓度 7 (10)			高浓度 8 (10)		
	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>Rsd</i> (%)	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>rsd</i> (%)	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>rsd</i> (%)	\bar{x}	<i>sd</i>	<i>rsd</i> (%)
1#	4.0935	0.0383	0.927	4.108	0.073	1.77	8.080	0.0519	0.639	8.165	0.155	1.89
2#	4.724	0.0544	1.092	4.546	0.126	2.638	9.444	0.172	1.778	10.905	0.122	1.098
3#	4.883	0.0975	1.833	4.806	0.121	2.334	9.756	0.140	1.372	9.649	0.369	3.68
4#	4.788	0.0532	1.097	4.754	0.096	1.959	9.834	0.082	0.825	9.160	0.063	0.680
5#	5.235	0.147	2.788	5.158	0.153	2.950	10.105	0.219	2.163	10.051	0.142	1.408
6#	4.938	0.250	1.845	5.014	0.224	3.778	9.722	0.981	5.348	9.068	0.138	1.375
总平均值	4.7769			4.7310			9.4902			9.4997		
<i>sd</i>	0.37869			0.37173			0.72268			0.93641		
<i>RSD</i> (%)	7.93			7.86			7.62			9.86		
<i>s_r</i>	0.12966			0.14062			0.42208			0.19072		
<i>s_L</i>	0.37497			0.367273			0.7018398			0.933163		
<i>s_R</i>	0.3968			0.3933			0.8190			0.9525		
重复性限 <i>r</i>	0.36			0.39			1.18			0.53		
再现限 <i>R</i>	1.11			1.10			2.29			2.67		

结论：6家实验室分别对含可吸附有机卤素为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.00 mg/L 的样品进行了测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 1.92%~8.98%、1.47%~5.93%、1.00%~5.93%、0.34%~3.49%、0.93%~3.78%、0.64%~5.35%；实验室间相对标准偏差分别为 5.49%、7.73%、9.13%、7.68%、7.93%、9.86%；重复性限 (r) 分别为 0.010 mg/L、0.011 mg/L、0.25 mg/L、0.36 mg/L、0.39 mg/L、1.18 mg/L；再现性限 (R) 分别为 0.012 mg/L、0.023 mg/L、0.34 mg/L、0.67 mg/L、1.11 mg/L、2.67 mg/L。

2.3 方法准确度数据汇总

6家验证实验室按照《水质 可吸附有机卤素 (AOX) 的测定 微库仑法》(标准草案) 中样品分析的全部步骤进行处理和测定, 进行方法准确度的验证工作, 可吸附有机卤素在 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 mg/L 和 15.0 mg/L 三个不同浓度和地表水、地下水、污水处理厂出水、制浆造纸废水和纺织染整废水试剂样品加标回收试验下的加标回收率和标准偏差的汇总见附表 2-3-1 至附表 2-3-7。其中, 实验室编号 1 为江苏省环境监测中心, 实验室编号 2 为湖南省生态环境监测中心, 实验室编号 3 为河北省石家庄生态环境监测中心, 实验室编号 4 为江苏省苏州环境监测中心, 实验室编号 5 为江苏省扬州环境监测中心, 实验室编号 6 为广西壮族自治区南宁生态环境监测中心。

2.3.1 标准物质的测定

从商业途径无法找到有证标准样品, 因此准确度验证实验采用验证实验室自配标准溶液, 统一使用浓度为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 mg/L 和 15.0 mg/L 的标准样品。

表 2-3-1 柱吸附法准确度测试数据汇总

实验室		浓度 1 (0.05 mg/L)		浓度 2 (5.00 mg/L)		浓度 3 (15.0 mg/L)	
编号	名称	平均值 (mg/L)	相对误差 RE_i	平均值 (mg/L)	相对误差 RE_i	平均值 (mg/L)	相对误差 RE_i
1#	江苏省环境监测中心	0.0460	-8.0	4.58	-8.4	13.4	-10.7
2#	湖南省生态环境监测中心	0.0463	-7.40	4.96	-0.80	14.8	-1.33
3#	河北省石家庄生态环境监测中心	0.0484	-3.20	5.005	0.11	14.75	-1.67
4#	江苏省苏州环境监测中心	0.0510	1.80	5.058	1.20	14.99	0
5#	江苏省扬州环境监测中心	0.0496	-0.83	4.68	-6.40	14.5	-3.11
6#	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	0.0512	2.30	4.75	-5.07	14.1	-5.78
\overline{RE}		-2.56		-3.23		-3.77	
$S_{\overline{RE}}$		4.06		3.58		3.58	
相对误差最终值		-2.56 \pm 8.12		-3.23 \pm 7.16		-3.77 \pm 7.16	

表 2-3-2 振荡吸附法准确度测试数据汇总

实验室		浓度 1(0.050 mg/L)		浓度 2 (5.00 mg/L)		浓度 3 (15.0 mg/L)	
编号	名称	平均值 (mg/L)	相对 误差 RE_i	平均值 (mg/L)	相对 误差 RE_i	平均值 (mg/L)	相对 误差 RE_i
1#	江苏省环境监测中心	0.0520	4.0	4.62	-7.6	13.2	12.0
2#	湖南省生态环境监测中心	0.0574	-14.8	4.89	-2.2	15.0	0
3#	河北省石家庄生态环境监测中心	0.0463	-7.4	4.78	-4.4	14.0	-6.7
4#	江苏省苏州环境监测中心	0.0471	-5.8	4.69	-6.1	14.1	-6.1
5#	江苏省扬州环境监测中心	0.0550	9.6	5.03	0.7	15	0
6#	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	0.0516	3.1	4.78	-4.4	14.2	-5.2
\overline{RE}		-1.88		-4.00		-1.00	
$S_{\overline{RE}}$		8.20		2.68		6.42	
相对误差最终值		-1.88±16.4		-4.00±5.36		-1.00±12.8	

2.3.2 加标回收率的测定

分别对地下水、污水处理厂出水、制浆造纸废水、纺织染整废水四类水样进行加标回收率的测试，每类水样加标 2 个浓度，加标量及测试结果如下：

表 2-3-3 地下水加标回收测试数据汇总

实验室		地下水加标回收率 (%)	
编号	名称	50.0 μg/L	100.0 μg/L
1#	江苏省环境监测中心	-	-
2#	湖南省生态环境监测中心	92.2	91.6
3#	河北省石家庄生态环境监测中心	99.6	98.3
4#	江苏省苏州环境监测中心	94.0	102
5#	江苏省扬州环境监测中心	98.0	99.0
6#	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	88.6	89.6
平均值 (%)		94.5	96.1
标准偏差 (%)		4.4	5.2
加标回收率最终值		95.1±8.4	96.1±10.4

表 2-3-4 地表水加标回收测试数据汇总

实验室		地表水加标回收率 (%)	
编号	名称	50.0 µg/L	100 µg/L
-	国家环境分析测试中心	103	102
1#	江苏省环境监测中心	88.0	83.0
平均值 (%)		95.2	92.5
标准偏差 (%)		9.9	14.1
加标回收率最终值		95.2±19.8	92.5±28.2

表 2-3-5 污水处理厂出水加标回收测试数据汇总

实验室		污水处理厂出水加标回收率 (%)	
编号	名称	1.00 mg/L	3.00 mg/L
1#	江苏省环境监测中心	81.7	81.2
2#	湖南省生态环境监测中心	95.6	98.5
3#	河北省石家庄生态环境监测中心	104	96.2
4#	江苏省苏州环境监测中心	91.9	89.5
5#	江苏省扬州环境监测中心	104	101
6#	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	95.0	91.0
平均值 (%)		95.4	92.9
标准偏差 (%)		8.3	7.2
加标回收率最终值		95.4±16.6	92.9±14.4

表 2-3-6 制浆造纸工业废水加标回收测试数据汇总

实验室		制浆造纸工业废水加标回收率 (%)	
编号	名称	5.00 mg/L	10.0 mg/L
1#	江苏省环境监测中心	82.0	80.8
2#	湖南省生态环境监测中心	97.4	95.9
3#	河北省石家庄生态环境监测中心	97.7	97.6
4#	江苏省苏州环境监测中心	95.8	98.3
5#	江苏省扬州环境监测中心	105	101
6#	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	99.4	97.7
平均值 (%)		96.2	95.2
标准偏差 (%)		7.6	7.2
加标回收率最终值		96.2±15.2	95.2±14.4

表 2-3-7 纺织染整工业废水加标回收测试数据汇总

实验室		纺织染整工业废水加标回收率 (%)	
编号	名称	5.00 mg/L	10.0 mg/L
1#	江苏省环境监测中心	82.4	81.8
2#	湖南省生态环境监测中心	90.9	109
3#	河北省石家庄生态环境监测中心	96.1	96.5
4#	江苏省苏州环境监测中心	95.0	91.7
5#	江苏省扬州环境监测中心	103	101
6#	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	101	91.2
平均值 (%)		94.7	95.2
标准偏差 (%)		7.4	9.3
加标回收率最终值		94.7±14.8	95.2±18.6

结论：6 家实验室对地下水、地表水加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.100 mg/L，污水处理厂排水加标 1.00 mg/L 和 3.00 mg/L，制浆造纸工业废水 5.00 mg/L 和 10.0 mg/L 及纺织染整工业废水 5.00 mg/L 和 10.0 mg/L 共计 10 个样品进行测定，加标回收率结果范围分别为：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%。加标回收率最终值平均值 ± 2 倍标准偏差分别为 (95.1 ± 8.4)%、(96.1 ± 10.4)%、(95.2 ± 19.8)%、(92.5 ± 28.2)%、(95.4 ± 16.6)%、(92.9 ± 14.4)%、(96.2 ± 15.2)%、(95.2 ± 14.4)%、(94.7 ± 14.8)%、(95.2 ± 18.6)%。

3 方法验证结论

可附有机卤素微库仑法在方法检出限和测定下限方面：当取样量为 100 ml 时，可吸附有机卤素的检出限为 7.0 $\mu\text{g/L}$ ，可吸附有机卤素的测定下限为 28.0 $\mu\text{g/L}$ 。

在方法精密度方面 6 家实验室分别对含可吸附有机卤素为 50.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L 和 10.00 mg/L 的样品进行了测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为：1.92%~8.98%、1.47%~5.93%、1.00%~5.93%、0.34%~3.49%、0.93%~3.78%、0.64%~5.35%；实验室间相对标准偏差分别为 5.49%、7.73%、9.13%、7.68%、7.93%、9.86%；重复性限 (r) 分别为 0.01 mg/L、0.01 mg/L、0.25 mg/L、0.36 mg/L、0.39 mg/L、1.18 mg/L；再现性限 (R) 分别为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.34 mg/L、0.67 mg/L、1.11 mg/L、2.67 mg/L。

在方法准确度方面 6 家实验室对地下水、地表水加标 50.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.100 mg/L，污水处理厂排水加标 1.00 mg/L 和 3.00 mg/L，制浆造纸工业废水 5.00 mg/L 和 10.00 mg/L 及纺织染整工业废水 5.00 mg/L 和 10.0 mg/L 共计 10 个样品进行测定，加标回收率结果范围分别为：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%。加标回收率最终值平均值 ± 2 倍标准偏差分别为 95.1% ± 8.4 %、96.1% ± 10.4 %、95.2% ± 19.8 %、92.5% ± 28.2 %、95.4% ± 16.6 %、92.9% ± 14.4 %、96.2% ± 15.2 %、95.2% ± 14.4 %、94.7% ± 14.8 %、95.2% ± 18.6 %。

方法各项性能指标均达到预期要求。