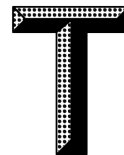


ICS 13.040.50  
CCS T 00/09



团 体 标 准

T/CSES 180—2024

水质 可提取有机氟的测定  
燃烧离子色谱法

Water quality—Determination of extractable organic fluorine—  
Combustion ion chromatography

2024-12-25 发布

2024-12-25 实施

中国环境科学学会 发布  
中国标准出版社 出版

## 目 次

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 前言 .....               | III |
| 1 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 .....             | 3   |
| 9 分析步骤 .....           | 4   |
| 10 结果计算与表示 .....       | 5   |
| 11 准确度 .....           | 6   |
| 12 质量保证和质量控制 .....     | 6   |
| 13 废物处置 .....          | 6   |
| 14 注意事项 .....          | 6   |
| 附录 A (资料性) 方法准确度 ..... | 7   |

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家环境分析测试中心提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：国家环境分析测试中心、生态环境部对外合作与交流中心、中国科学院生态环境研究中心、青岛盛瀚色谱技术有限公司、瑞士万通中国有限公司、上海市检测中心、湖南三德盈泰环保科技有限公司、广州谱临晟科技有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

本文件主要起草人：刘金林、唐晗昱、陈文静、高丽荣、张利飞、田海峰、李佳佳、刘斌华、吴英良、沈璐、刘敏、胡亚军、裴龙、钟新林、陈京成、郑洪国。

# 水质 可提取有机氟的测定

## 燃烧离子色谱法

警告：试验中使用的试剂和标准溶液为有毒有害物质，标准溶液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 范围

本文件规定了测定水中可提取有机氟的燃烧离子色谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水中可提取有机氟的测定。

取样量为 0.5 L，定容体积为 0.2 mL，进样量为 0.2 mL 时，可提取有机氟的方法检出限为 0.5  $\mu\text{g/L}$ （以氟计），测定下限为 2.0  $\mu\text{g/L}$ （以氟计）。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**可提取有机氟** extractable organic fluorine; EOF

水样中可经弱阴离子交换固相萃取富集的有机氟，包括全氟和多氟烷基化合物以及其他有机氟化合物。

#### 3.2

**燃烧离子色谱** combustion ion chromatography; CIC

由燃烧炉、离子色谱、气体吸收单元等构成的仪器。

### 4 方法原理

样品中的可提取有机氟经弱阴离子交换固相萃取柱富集，使用氨水溶液去除柱中氟离子干扰，固相萃取洗脱液中可提取有机氟在  $\geq 1\ 000\ ^\circ\text{C}$  燃烧转化为氟化氢，用水吸收后使用离子色谱测定氟离子，根据保留时间定性，外标法定量。

## 5 干扰和消除

5.1 含氟聚合物(如聚四氟乙烯)的使用可能对测定产生干扰,样品采集和前处理过程中避免使用含氟聚合物材质的器皿;燃烧炉和离子色谱管路或配件中也可能含有目标物,应在测定结果中扣除仪器空白值,详见 12.1。

5.2 高浓度样品测定后可能引起残留,应在高浓度样品测定后运行仪器空白样品以消除干扰。

5.3 水样中 $>1.5$  mg 氟离子、 $>75$  mg 氯离子、 $>9$  mg 可溶性有机物[使用弱阴离子交换固相萃取柱 I (6.16)时]和 $>5$  mg 氟离子、 $>250$  mg 氯离子、 $>30$  mg 可溶性有机物[使用弱阴离子交换固相萃取柱 II (6.17)时]可能造成填料穿透,应将样品稀释后测定,也可通过分析基质加标样品确认填料是否穿透。

## 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,试验用水为不含目标化合物的纯水。

6.1 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):色谱纯。

6.2 乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ):色谱纯。

6.3 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): $w \in [25\%, 28\%]$ 。

6.4 乙酸铵( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ):优级纯。

6.5 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):优级纯。

6.6 碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ):优级纯。

6.7 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ):优级纯。

6.8 氨水-甲醇混合溶液:用氨水(6.3)和甲醇(6.1)按 0.4 : 99.6 的体积比混合,临用现配。

6.9 氨水溶液: $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0.01\%$ 。取 0.4 mL 氨水(6.3)置于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,混匀,临用现配。

6.10 乙酸铵缓冲液: $\text{pH} \approx 4$ 。在 1 000 mL 水中加入 0.39 g 乙酸铵(6.4)和 1.14 mL 乙酸(6.2),混匀。

6.11 离子色谱淋洗液:根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

a) 碳酸盐淋洗液 I: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6.0$  mmol/L, $c(\text{NaHCO}_3) = 5.0$  mmol/L。准确称取 1.272 0 g 碳酸钠(6.5)和 0.840 0 g 碳酸氢钠(6.6),分别溶于适量水中,全量转入 2 000 mL 容量瓶,用水稀释定容至标线,混匀。

b) 碳酸盐淋洗液 II: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2$  mmol/L, $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0$  mmol/L。准确称取 0.678 4 g 碳酸钠(6.5)和 0.168 0 g 碳酸氢钠(6.6),分别溶于适量水中,全量转入 2 000 mL 容量瓶,用水稀释定容至标线,混匀。

c) 氢氧根淋洗液(由仪器自动在线生成或手工配制)。

1) 氢氧化钾淋洗液:由淋洗液自动电解发生器在线生成。

2) 氢氧化钠淋洗液: $c(\text{NaOH}) = 100$  mmol/L。称取 100.0 g 氢氧化钠(6.7),加入 100 mL 水,搅拌至完全溶解,于烧杯(7.8)中静置 24 h,制得氢氧化钠贮备液,于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。移取 5.20 mL 上述氢氧化钠贮备液于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释定容至标线,混匀后立即转移至淋洗液瓶中。可加氮气保护,以减缓碱性淋洗液吸收空气中的  $\text{CO}_2$  而失效。

6.12 全氟己基磺酸(perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)标准贮备液: $\rho = 50.0$   $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。市售有证标准溶液,按照标准溶液证书要求保存,使用前应恢复至室温并摇匀。

- 6.13 PFH<sub>x</sub>S 标准使用液： $\rho = 10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。移取适量 PFH<sub>x</sub>S 标准贮备液(6.12)，用甲醇(6.1)稀释，密封、避光、4℃以下冷藏，可保存 60 d。
- 6.14 氟化钠标准贮备液： $\rho = 1\ 000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。
- 6.15 氟化钠标准使用液： $\rho = 1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。移取 100  $\mu\text{L}$  氟化钠标准贮备液(6.14)至 100 mL 容量瓶(7.10)中，用水定容后混匀。
- 6.16 弱阴离子交换固相萃取柱 I：填料为键合哌嗪的 *N*-乙基吡咯烷酮-二乙基苯共聚物，150 mg/6 mL，或其他等效固相萃取柱。
- 6.17 弱阴离子交换固相萃取柱 II：填料为键合哌嗪的 *N*-乙基吡咯烷酮-二乙基苯共聚物，500 mg/6 mL，或其他等效固相萃取柱。
- 6.18 滤膜：玻璃纤维或石英材质，0.45  $\mu\text{m}$ 。
- 6.19 针头式过滤器：聚丙烯或尼龙材质，0.45  $\mu\text{m}$ 。
- 6.20 燃烧舟：石英或陶瓷材质，可容纳至少 200  $\mu\text{L}$  样品。新燃烧舟使用前应使用甲醇浸泡 1 h 后用棉棒擦拭，再用纯水冲洗后 450℃下灼烧 1 h，储存于洁净干燥器中备用。
- 6.21 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 6.22 氧气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 6.23 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 7 仪器和设备

- 7.1 采样瓶：聚丙烯或高密度聚乙烯材质，0.5 L。
- 7.2 燃烧离子色谱仪：燃烧管材质为石英或石英混合陶瓷，可加热至 1 000℃，具备通入水分功能和精确测定吸收液体积功能；离子色谱配有电导率检测器。
- 7.3 阴离子色谱柱：阴离子分离柱(聚二乙基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱)和阴离子保护柱。
- 7.4 固相萃取装置：富集管路和固相萃取柱适配器均为聚丙烯材质。
- 7.5 水样抽滤装置：聚砜树脂等材质，避免使用玻璃材质。
- 7.6 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 7.7 超声波清洗器：功率为 10 W/L~25 W/L。
- 7.8 烧杯：聚丙烯材质。
- 7.9 离心管：聚丙烯材质，15 mL、50 mL。
- 7.10 容量瓶：聚丙烯材质。

## 8 样品

### 8.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集样品。采样前后分别称量样品瓶重量，通过采样前后样品瓶重量差计算样品体积。将样品置于采样瓶(7.1)中，密封、避光，4℃以下冷藏保存，14 d 内完成试样的制备。

采集样品时应同时采集全程序空白样品。用采样瓶(7.1)装满水带至采样现场，采样时将水转移至另一个采样瓶(7.1)中，作为全程序空白样品，随实际样品一起保存并运输至实验室。

### 8.2 试样的制备

#### 8.2.1 过滤

使用水样抽滤装置(7.5)和滤膜(6.18)过滤全部水样，不可分取样品。经过滤水样置于原样品瓶

中。使用 10 mL 甲醇(6.1)清洗过滤装置。将过滤后滤膜(6.18)置于 50 mL 离心管(7.9)中,加入清洗过滤装置的甲醇溶液,使用超声波清洗器(7.7)提取 10 min 后,使用针头式过滤器(6.19)过滤提取液。将提取液与经过滤水样合并,用乙酸(6.2)或氨水(6.3)调节 pH 值至 6~7。

### 8.2.2 固相萃取

依次用 6 mL 氨水-甲醇混合溶液(6.8)、6 mL 甲醇(6.1)和 6 mL 水活化弱阴离子交换固相萃取柱 I(6.16),在活化过程中应确保固相萃取柱填料不暴露于空气中。将样品(8.2.1)以 3 mL/min~5 mL/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后,将 30 mL 氨水溶液(6.9)以 3 mL/min~5 mL/min 的流速通过固相萃取柱。依次用 4 mL 水和 4 mL 乙酸铵缓冲液(6.10)[对于弱阴离子交换固相萃取柱 II(6.17),水和乙酸铵缓冲液体积分别为 50 mL 和 10 mL]淋洗固相萃取柱,弃去淋洗液。用氮气(6.21)吹扫或固相萃取装置(7.4)的真空泵抽气干燥固相萃取柱 10 min,去除柱中残留水分。将样品瓶中残余水样倒净,用 6 mL 甲醇(6.1)清洗样品瓶后将甲醇以 1 mL/min~3 mL/min 的流速洗脱固相萃取柱,收集洗脱液;再用 6 mL 氨水-甲醇混合溶液(6.8)以 1 mL/min~3 mL/min 的流速洗脱固相萃取柱,两次洗脱液合并于 15 mL 离心管(7.9)中。

注:当样品基质较复杂时,可使用弱阴离子交换固相萃取柱 II(6.17)或减少取样量以防止填料穿透。

### 8.2.3 浓缩

用浓缩装置(7.6)将洗脱液(8.2.2)浓缩至少于 0.2 mL(或其他体积),用甲醇(6.1)定容至 0.2 mL(或其他体积),密封、避光,4 °C 以下冷藏保存,14 d 内完成分析。

## 8.3 空白试样的制备

用水代替样品,按照与试样的制备(8.2)相同的步骤制备实验室空白试样。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考条件

#### 9.1.1 燃烧炉

参考条件 1:燃烧管材质:石英;燃烧管温度:1 000 °C;氧气(6.22)流速:450 mL/min;氩气(6.23)流速:200 mL/min;裂解水流速:2.5  $\mu$ L/s;吸收液:水;吸收液体积:约 10 mL。

参考条件 2:燃烧管材质:石英;燃烧炉入口温度:1 050 °C;燃烧炉出口温度:1 050 °C;氧气(6.22)流速:300 mL/min;氩气(6.23)流速:100 mL/min;水分载气流速:0.3 mL/min;吸收液:水;吸收液体积:6 mL~8 mL。

#### 9.1.2 离子色谱

参考条件 1:淋洗液:15 mmol/L KOH[6.11c)的 1)];淋洗液流速:0.7 mL/min;等度洗脱;进样体积:50  $\mu$ L;柱温:35 °C;检测器池温度:35 °C。

参考条件 2:淋洗液:碳酸盐淋洗液 II[6.11b)];淋洗液流速:0.7 mL/min;等度洗脱;进样体积:200  $\mu$ L;柱温:35 °C;检测器池温度:40 °C。

### 9.2 校准

#### 9.2.1 标准系列的配制与测定

移取适量氟化钠标准使用液(6.15)于 5 mL 容量瓶(7.10)中,用水定容,配制成浓度分别为

1.00 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL、1 000 ng/mL 的标准系列(此为参考浓度)。按照仪器参考条件(9.1),由低浓度到高浓度依次使用离子色谱测定。记录氟离子的保留时间和峰面积。氟离子色谱图见图 1。

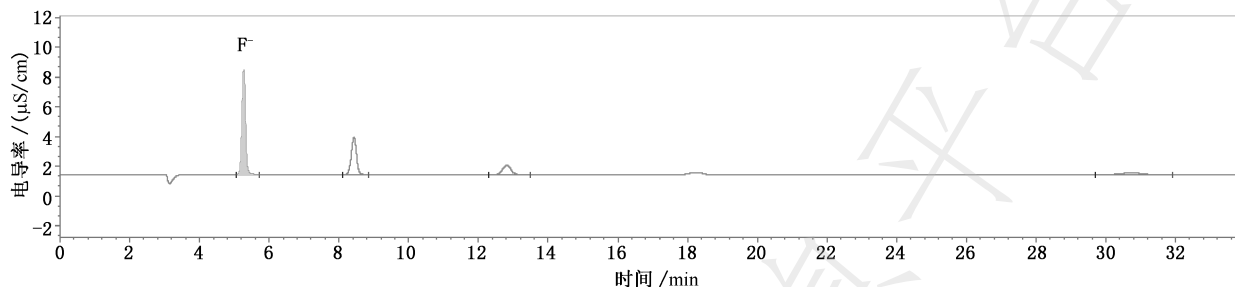


图 1 氟离子色谱图

### 9.2.2 校准曲线的建立

以标准系列浓度为横坐标,以氟离子峰面积为纵坐标,建立校准曲线的线性回归方程。

### 9.3 试样测定

按照与标准系列的配制与测定(9.2.1)相同的仪器条件测定试样(8.2)。

### 9.4 空白试验

按照与试样测定(9.3)相同的仪器条件测定实验室空白试样(8.3)。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 氟离子定性

根据氟离子保留时间定性,样品与标准溶液中氟离子保留时间相对偏差不超过±1.5%。

### 10.2 结果计算

样品中可提取有机氟的质量浓度(以氟计)按照公式(1)计算。

$$\rho = \frac{(\rho_a - \rho_b) \times V_a}{V_s \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $\rho$  —— 样品中可提取有机氟的质量浓度(以氟计), $\mu\text{g/L}$ ;
- $\rho_a$  —— 由校准曲线查得的样品吸收液中氟离子的质量浓度, $\text{ng/mL}$ ;
- $\rho_b$  —— 仪器空白中氟离子的质量浓度, $\text{ng/mL}$ ;
- $V_a$  —— 样品吸收液的体积, $\text{mL}$ ;
- $V_s$  —— 样品的体积, $\text{L}$ 。

### 10.3 结果计算与表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致,最多保留 3 位有效数字。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

6家实验室对可提取有机氟加标浓度分别为0.6 μg/L、4.0 μg/L、10.0 μg/L、10.0 μg/L的统一实际样品进行了6次平行测定和统计,实验室内相对标准偏差分别为4.2%~19.5%、1.7%~11.1%、1.8%~5.0%、1.8%~8.5%;实验室间相对标准偏差分别为9.4%、6.0%、9.1%、9.7%;重复性限分别为0.2 μg/L、0.6 μg/L、0.9 μg/L、1.5 μg/L;再现性限分别为0.2 μg/L、0.8 μg/L、2.4 μg/L、3.4 μg/L。

### 11.2 正确度

6家实验室对可提取有机氟加标浓度分别为0.6 μg/L、4.0 μg/L、10.0 μg/L、10.0 μg/L的统一实际样品进行了6次平行测定和统计,加标回收率范围分别为68.4%~131.8%、71.2%~101.6%、69.1%~96.9%、63.8%~96.8%;加标回收率最终值分别为86.7%±15.0%、87.3%±11.4%、85.7%±16.4%、84.7%±18.8%。

方法准确度结果参见附录A。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 空白试验

每20个或每批次样品(少于20个)至少分析1个全程序空白和1个实验室空白。空白测试结果应低于方法检出限。燃烧炉升温后应连续运行仪器空白,直至连续3个仪器空白测定值相对标准偏差≤10%后再测定样品,取上述3个仪器空白测定值均值作为仪器空白值,样品测定值应扣除仪器空白值。

### 12.2 校准

校准曲线回归系数应 $\geq 0.995$ ,否则应查找原因,重新测定标准系列。选择标准系列中间点的标准溶液连续校准,每分析20个或每批次样品(少于20个)连续校准1次,测定结果相对误差应在±10%以内。

### 12.3 平行样

每20个或每批次样品(少于20个)至少分析1个平行样,平行样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

### 12.4 基体加标

每20个或每批次样品(少于20个)至少分析1个基体加标样品,使用PFHxS标准使用液(6.13)加标,加标回收率应在60%~140%之间。

## 13 废物处置

试验中产生的废物应集中收集,分类保存,并做好相应的标识,依法处置。

## 14 注意事项

玻璃容器可能吸附目标化合物,采样和分析过程中避免使用玻璃材质器皿。

附 录 A  
(资料性)  
方法准确度

方法精密度结果汇总见表 A.1,方法正确度结果汇总见表 A.2。

表 A.1 方法精密度结果汇总

| 化合物             | 样品类型 | 加标浓度/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 实验室内相对<br>标准偏差/% | 实验室间相对<br>标准偏差/% | 重复性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 再现性限/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|-----------------|------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| 可提取有机氟<br>(以氟计) | 地下水  | 0.6                          | 4.2~19.5         | 9.4              | 0.2                          | 0.2                          |
|                 | 地表水  | 4.0                          | 1.7~11.1         | 6.0              | 0.6                          | 0.8                          |
|                 | 生活污水 | 10.0                         | 1.8~5.0          | 9.1              | 0.9                          | 2.4                          |
|                 | 工业废水 | 10.0                         | 1.8~8.5          | 9.7              | 1.5                          | 3.4                          |

表 A.2 方法正确度结果汇总

| 化合物             | 样品类型 | 加标浓度/<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 加标回收率范围/<br>% | 加标回收率最终值/<br>%  |
|-----------------|------|------------------------------|---------------|-----------------|
| 可提取有机氟<br>(以氟计) | 地下水  | 0.6                          | 68.4~132      | 86.7 $\pm$ 15.0 |
|                 | 地表水  | 4.0                          | 71.2~102      | 87.3 $\pm$ 11.4 |
|                 | 生活污水 | 10.0                         | 69.1~96.9     | 85.7 $\pm$ 16.4 |
|                 | 工业废水 | 10.0                         | 63.8~96.8     | 84.7 $\pm$ 18.8 |