

团 体 标 准

T/JSWA XXXXX—2023

次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐含量的测定
离子色谱法

Sodium hypochlorite—Determination of bromate and
chlorate—Ion chromatography

(征求意见稿)

2023 - ×× - ××发布

2023 - ×× - ××实施

江苏省城镇供水排水协会

发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液	2
4.1 原理和特点	2
4.2 方法检出限和测定下限	2
4.3 试剂和材料	2
4.4 仪器和设备	3
4.5 样品	3
4.6 分析步骤	3
4.7 结果计算与表示	5
4.8 偏差验证数据	6
5 离子色谱法—碳酸根系统淋洗液	6
5.1 原理和特点	6
5.2 方法检出限和测定下限	6
5.3 试剂和材料	6
5.4 仪器和设备	7
5.5 样品	7
5.6 分析步骤	7
5.7 结果计算与表示	9
5.8 偏差验证数据	9
6 质量保证和质量控制	9
6.1 空白试验	9
6.2 校准	9
6.3 允许差	9
6.4 基体加标	9
7 废物处理	9
附录 A (资料性附录) 方法准确度验证数据	10
参考文献	12

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。

本文件由江苏省城镇供水排水协会提出并归口。

本文件起草单位：昆山市自来水集团有限公司、昆山市疾病预防控制中心、江苏中法水务股份有限公司、江苏长江水务股份有限公司、泰州市水务有限公司、常州通用自来水有限公司。

本文件主要起草人：戴鸣、张国荣、张淼、王媛、梁晓军、施学峰、陈卉琳、管丽凤、陆晶莹、李铮、徐惠娟、姜仁鸿、叶慎忠。

本文件验证单位：昆山市供排水水质检测中心有限公司、昆山市疾病预防控制中心、江苏中法水务股份有限公司、江苏长江水务股份有限公司、泰州市水务有限公司、常州通用自来水有限公司、太仓市碧源检测技术有限公司、苏州衍达检测有限公司、连云港市水质检测中心有限责任公司、宿迁市民信水质检测有限公司。

本文件为首次发布。

次氯酸钠 溴酸盐、氯酸盐含量的测定

离子色谱法

1 范围

本文件规定了离子色谱法测定次氯酸钠中溴酸盐、氯酸盐含量方法的检测限、样品提取、分析步骤、结果计算、质量保证和质量控制、废物处理。

本文件提供了离子色谱法测定次氯酸钠中溴酸盐、氯酸盐含量的准确度验证数据。

本文件适用于次氯酸钠中溴酸盐、氯酸盐含量的测定。

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。

GB/T 19106—2013 次氯酸钠

GB/T 34672 化学试剂 离子色谱法测定通则

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 术语和定义

GB/T 34672和HJ 168界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

离子色谱法 ion chromatography

通过离子交换分离离子组分，然后用适当的检测器检测，是高效液相色谱法的一个分支。

3.2

保护柱 guard column

置于分析柱之前，用于保护分离柱免受颗粒物或不可逆保留物等杂质的污染。

3.3

分离柱 separator column

根据待测离子保留特性，在检测前将被检测离子分离的交换柱

3.4

分析柱 analytical column

在保护柱后连接一支或多支分离柱组成一系列用以分离待测离子的分析系统。系统中所有柱子对分析柱的总柱容量均有贡献。

3.5

抑制器 suppressor device

安装在分析柱和检测器之间，用来降低淋洗液中离子组分的检测响应，增加被测离子的检测响应，进而提高信噪比的一种专用装置。

3.6

储备液 stock solution

已知浓度且能适合较长时间（大于或等于1个月）贮存和取用的溶液。

3.7

淋洗液 eluant solution

离子流动相，样品通过分析柱的载体。

4 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液

4.1 原理和特点

4.1.1 原理

被测溶液中的溴酸盐、氯酸盐和其他阴离子随氢氧根淋洗液进入阴离子交换分析柱（由保护柱和分析柱组成），根据分析柱对各物质的亲和力不同进行分离，已分离的物质流经阴离子抑制器转化成具有高电导率的强酸，而氢氧根淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测量各种物质组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

4.1.2 特点

在选定的分析条件下，本法对溴酸盐和氯酸盐的分离效果好，干扰小。

4.2 方法检出限和测定下限

本方法最低检测质量为溴酸盐1 ng、氯酸盐1 ng，当进样量为500 μL 时，本方法溴酸盐检出限为0.3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ ；氯酸盐检出限为0.4 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为2 $\mu\text{g/L}$ 。

4.3 试剂和材料

4.3.1 试剂

除非另有说明，实验时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

4.3.1.1 色谱标准物：溴酸盐标准溶液（ $\rho=100 \mu\text{g/mL}$ ），氯酸盐标准溶液（ $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$ ）直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温，并摇匀。

4.3.1.2 溴酸盐和氯酸盐标准使用液[$\rho(\text{BrO}_3^-)=1.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(\text{ClO}_3^-)=10.0 \mu\text{g/mL}$]：分别准确吸取溴酸盐标准溶液（4.3.1.1）1.0 mL和氯酸盐标准溶液（4.3.1.1）1.0 mL于100 mL容量瓶中，用纯水（4.3.1.3）定容、混匀，4 $^\circ\text{C}$ 密封、避光保存。

4.3.1.3 纯水：重蒸水或去离子水，电阻率 $\geq 18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

4.3.1.4 氢氧根淋洗液：由淋洗液自动电解发生器（或其它能自动产生淋洗液的设备）在线产生或手工配制氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液。

4.4 仪器和设备

- 4.4.1 离子色谱仪：配电导检测器。
- 4.4.2 载气：高纯氮气（ $\rho(N_2) \geq 99.999\%$ ）。
- 4.4.3 色谱柱：阴离子保护柱 IonPac AG19(50 mm×4 mm)或相当的保护柱；阴离子分析柱 IonPac AS19(250 mm×4 mm)或相当的分析柱。
- 4.4.4 注射器：2.5 mL~10 mL。
- 4.4.5 样品管：5 mL。
- 4.4.6 过滤器：0.2 μm 微孔滤膜。
- 4.4.7 Ag/H 预处理柱：OnGuard II Ag/H 或者相当的预处理柱。
- 4.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

4.5 样品

4.5.1 样品采集和保存

按GB/T 19106—2013第4章的规定进行采集和保存样品，装于清洁、干燥的带磨口塞的棕色玻璃瓶中，密封，立即带回实验室。

用移液管准确移取20 mL样品，置于内装约20 mL纯水(4.3.1.3)并已称量(精确到0.01 g)的100 mL烧杯中，称量(精确到0.01 g)，然后全部转移入500 mL棕色容量瓶中，用纯水(4.3.1.3)稀释至刻度，摇匀。该溶液为试样溶液A，在避光常温下保存，应在10天内完成测定。

4.5.2 样品预处理

准确移取1.0 mL试样溶液A定容至500 mL容量瓶，用注射器(4.4.4)吸取上述样品依次经过Ag柱和H柱(4.4.7)，然后再经过过滤器(4.4.6)过滤，收集滤液于样品管(4.4.5)中待测(根据样品浓度不同可调整稀释倍数*f*)。

4.5.3 空白试样的制备

用纯水(4.3.1.3)代替样品，按照与试样制备(4.5.2)的相同步骤进行实验室空白试样的制备。

4.6 分析步骤

4.6.1 仪器参考条件

4.6.1.1 离子色谱参考条件

离子色谱仪器参数：阴离子保护柱 IonPac AG19(50 mm×4 mm)或相当的保护柱；阴离子分析柱 IonPac AS19(250 mm×4 mm)或相当的分析柱；阴离子抑制器为ADRS-600型抑制器或相当的抑制器；抑制器电流75 mA；定量环500 μL ；淋洗液流速1.0 mL/min。淋洗液梯度淋洗参考程序见表 1。

注：实验室也可根据各自仪器对上述参数适当调整，以保证目标物质的分离效果。

表1 淋洗液梯度淋洗参考程序

时间 (min)	氢氧化钾淋洗液浓度 (mmol/L)
0.0	8.0
19.0	8.0
19.1	40.0
25.0	40.0
25.1	8.0
30.0	8.0

4.6.1.2 仪器校正

4.6.1.2.1 按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对离子色谱仪进行基线监测，以确保仪器处于最佳测试状态。

4.6.1.2.2 在仪器使用过程中，如发现仪器基线过高、检测基线不稳，应立即对仪器重新进行基线监测维稳。

4.6.2 校准

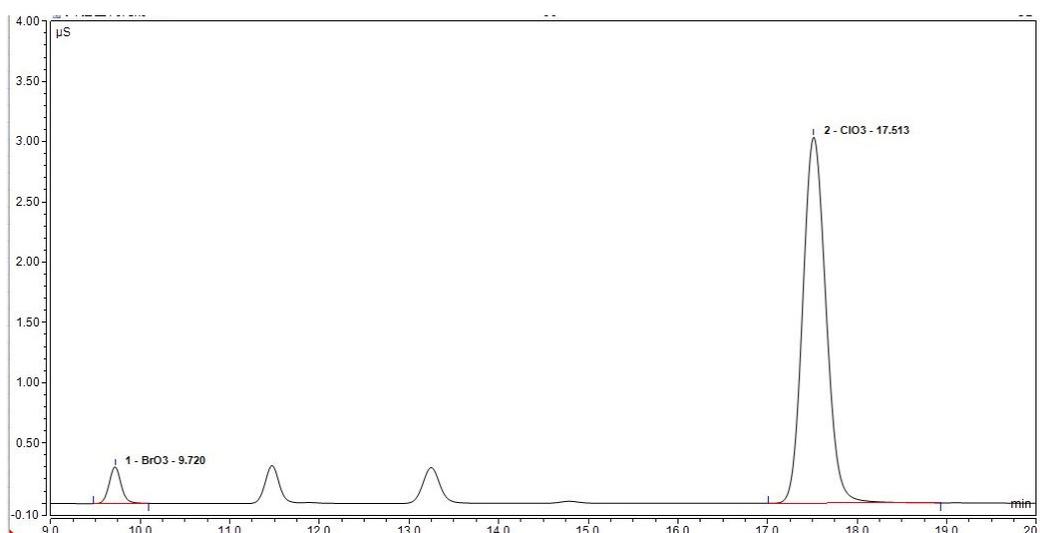
4.6.2.1 定量分析中校准方法（外标法）

4.6.2.1.1 工作曲线的建立

分别准确移取0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL溴酸盐和氯酸盐标准使用液（4.3.1.2）于7个100 mL容量瓶中，用纯水（4.3.1.3）定容至刻度，配制至少6个浓度点（不含空白）的系列标准溶液。此系列标准溶液现用现配，其中溴酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L，氯酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、300.0 μg/L、400.0 μg/L，分别吸取相应体积的系列标准溶液注入离子色谱仪测定，记录溴酸盐、氯酸盐的峰面积值或峰高值。以峰面积值或峰高值绘制标准曲线，计算回归方程。校准曲线的相关系数应不小于0.999，否则需重新绘制校准曲线。

4.6.2.1.2 标准参考谱图

在本文件推荐的测量条件下，20 μg/L溴酸盐和200 μg/L氯酸盐的标准色谱图见图1。



说明:

1——溴酸盐 (BrO_3^-) 9.720 min;

2——氯酸盐 (ClO_3^-) 17.513 min。

图1 用 IonPac AS19-4 μm 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

4.6.3 试样测定

待仪器基线平稳后,取相应体积的处理后样品滤液进行色谱分析,记录溴酸盐、氯酸盐的峰面积值或峰高值。

4.6.4 空白试验

按照与试样测定(4.6.3)相同的仪器条件,进行空白试样(4.5.3)的测定。

4.6.5 定性分析

在相同实验条件下,试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%,并对其进行确证。如经确证分析被测组分色谱峰保留时间与标准物质相一致,则可判定样品中存在对应的目标化合物。

4.6.6 定量分析

用标准曲线回归方程进行定量计算。由色谱工作站计算出标准曲线回归方程。以标准系列质量浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标(X),被测物质峰面积值($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)或峰高值(μS)为纵坐标(Y),绘制溴酸盐、氯酸盐的标准曲线,并计算回归方程。

4.7 结果计算与表示

4.7.1 结果计算

次氯酸钠中溴酸盐、氯酸盐含量的质量分数 w ,按照公式(1)进行计算:

$$w = \frac{\rho V f \times 10^{-9}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w ——样品中目标物的质量浓度,单位为:%;

- ρ ——由校准曲线查得或回归方程计算出的溴酸盐、氯酸盐质量浓度的数值，单位为： $\mu\text{g/L}$ ；
 V ——试样溶液A的体积，单位为： mL ；
 f ——试样溶液A稀释倍数；
 m ——次氯酸钠质量，单位为： g 。

4.7.2 结果表示

数据保留两位有效数字，单位为： $\%$ 。

4.8 偏差验证数据

实验偏差验证数据见附录A（资料性）中A.1。

5 离子色谱法—碳酸根系统淋洗液

5.1 原理和特点

5.1.1 原理

被测溶液中的溴酸盐、氯酸盐和其他阴离子随碳酸根淋洗液进入阴离子交换分离柱（由保护柱和分析柱组成），根据分析柱对各物质的亲和力不同进行分离，已分离的物质流经阴离子抑制器转化成具有高电导率的强酸，而碳酸根淋洗液则转化成低电导率的弱酸或水，由电导检测器测量各种物质组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

5.1.2 特点

在选定的分析条件下，本法对溴酸盐和氯酸盐的分离效果好，干扰小。

5.2 方法检出限和测定下限

本方法最低检测质量为溴酸盐 2 ng 、氯酸盐 4 ng ，当进样量为 $500\ \mu\text{L}$ 时，溴酸盐检出限为 $1\ \mu\text{g/L}$ ，检测下限为 $4\ \mu\text{g/L}$ ；氯酸盐检出限为 $2\ \mu\text{g/L}$ ，检测下限为 $8\ \mu\text{g/L}$ 。

5.3 试剂和材料

5.3.1 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

5.3.1.1 色谱标准物：溴酸盐标准溶液（ $\rho=100\ \mu\text{g/mL}$ ），氯酸盐标准溶液（ $\rho=1000\ \mu\text{g/mL}$ ）直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.3.1.2 溴酸盐和氯酸盐标准使用液[$\rho(\text{BrO}_3^-)=1.0\ \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(\text{ClO}_3^-)=5.0\ \mu\text{g/mL}$]：分别准确吸取溴酸盐标准溶液（5.3.1.1） $1.0\ \text{mL}$ 和氯酸盐标准溶液（5.3.1.1） $0.5\ \text{mL}$ 于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中，用纯水（5.3.1.3）定容、混匀， $4\ ^\circ\text{C}$ 密封、避光保存。

5.3.1.3 纯水：重蒸水或去离子水，电阻率 $\geq 18.0\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

5.3.1.4 碳酸钠储备液[$\rho(\text{CO}_3^{2-})=1.0\ \text{mol/L}$]：准确称取 $10.60\ \text{g}$ 无水碳酸钠（优级纯），用纯水溶解，于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中定容。 $0\ ^\circ\text{C}\sim 4\ ^\circ\text{C}$ 冷藏保存备用，可使用6个月。

5.3.1.5 氢氧化钠储备液[$\rho(\text{NaOH})=1.0\ \text{mol/L}$]：准确称取 $4.00\ \text{g}$ 氢氧化钠（优级纯），用纯水溶解，于 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中定容。 $0\ ^\circ\text{C}\sim 4\ ^\circ\text{C}$ 冷藏保存备用，可使用6个月。

5.3.1.6 碳酸氢钠储备液 [$\rho(\text{CO}_3^{2-})=1.0\text{ mol/L}$]: 准确称取 8.40 g 碳酸氢钠(优级纯), 用纯水溶解, 于 100 mL 容量瓶中定容。0 °C~4 °C 冷藏保存备用, 可使用 6 个月。

5.3.1.7 碳酸根淋洗液: 吸取适量的碳酸钠储备液(5.3.1.4)和氢氧化钠储备液(5.3.1.5), 或碳酸氢钠储备液(5.3.1.6), 用纯水(5.3.1.3)稀释, 现用现配。

5.4 仪器和设备

5.4.1 离子色谱仪: 配电导检测器。

5.4.2 载气: 高纯氮气 ($\rho(\text{N}_2) \geq 99.999\%$)。

5.4.3 色谱柱: IonPac AG23 阴离子保护柱或相当的保护柱, IonPac AS23 阴离子分析柱或相当的分析柱; Metrosep A Supp 4/5 Guard 阴离子保护柱或相当的保护柱, Metrosep A Supp 7-250 阴离子分析柱或相当的分析柱。

5.4.4 注射器: 2.5 mL~10 mL。

5.4.5 过滤器: 0.2 μm 微孔滤膜。

5.4.6 Ag/H 预处理柱: OnGuard II Ag/H 或者相当的预处理柱。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

同4.5.1。

5.5.2 样品预处理

同4.5.2。

5.5.3 空白试样的制备

同4.5.3。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器参考条件

5.6.1.1 离子色谱参考条件

分析系统1: IonPac AG23阴离子保护柱或相当的保护柱, IonPac AS23阴离子分析柱或相当的分析柱; 柱温为: 30 °C; 电导检测器温度: 35 °C; ADRS-600阴离子抑制器或相当的抑制器, 抑制器电流25 mA, 淋洗液4.5 mmol/L Na_2CO_3 + 0.8 mmol/L NaHCO_3 ; 淋洗液流速1.00 mL/min。

分析系统2: Metrosep A Supp4/5 Guard 阴离子保护柱或相当的保护柱, Metrosep A Supp 7-250 阴离子分析柱或相当的分析柱, 阴离子抑制器为MSM II + MCS双抑制系统或相当的抑制器, 淋洗使用液3.6 mmol/L Na_2CO_3 , 淋洗使用液流速0.7 mL/min。

注: 实验室也可根据各自仪器对上述参数适当调整, 以保证目标物质的分离效果。

5.6.1.2 仪器校正

同4.6.1.2。

5.6.2 校准

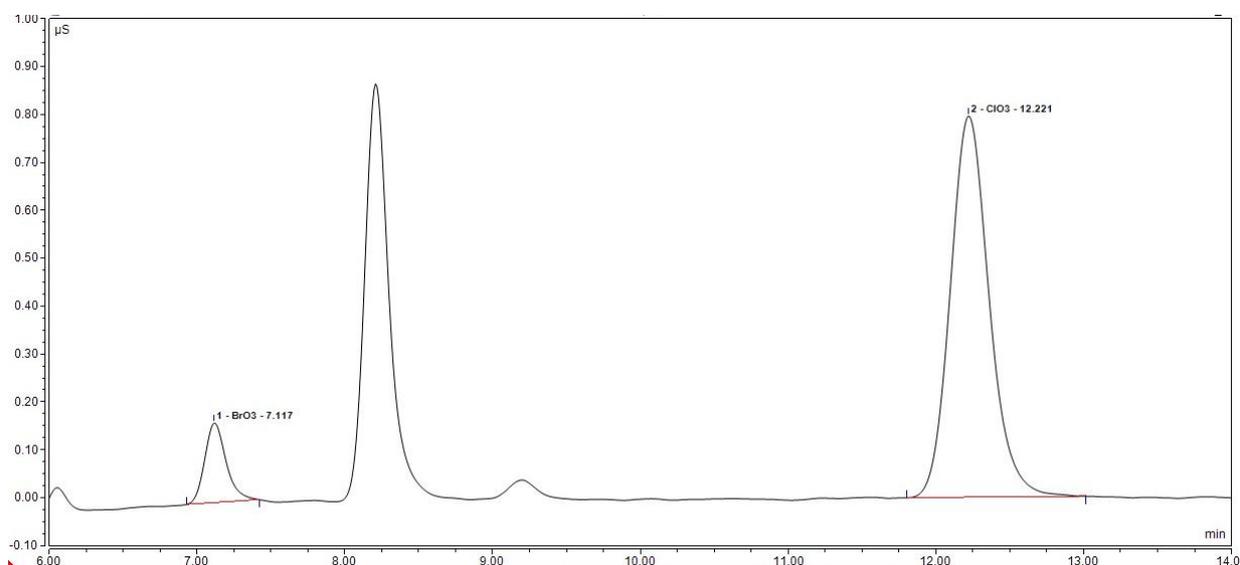
5.6.2.1 定量分析中校准方法（外标法）

5.6.2.1.1 工作曲线的建立

分别准确移取0 mL、0.4 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL溴酸盐和氯酸盐标准使用液（5.3.1.2）于7个100 mL容量瓶中，用纯水（5.3.1.3）定容至刻度，配制至少6个浓度点（不含空白）的系列标准溶液。此系列标准溶液现用现配，其中溴酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、4.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80.0 μg/L，氯酸盐的质量浓度分别为0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、300.0 μg/L、400.0 μg/L，分别吸取相应体积的系列标准溶液注入离子色谱仪测定，记录溴酸盐、氯酸盐的峰面积值或峰高值。以峰面积值或峰高值绘制标准曲线，计算回归方程。校准曲线的相关系数应不小于0.999，否则需重新绘制校准曲线。

5.6.2.1.2 标准参考谱图

在本文件推荐的测量条件下，20 μg/L溴酸盐和200 μg/L氯酸盐的标准色谱图见图2。



说明：

1——溴酸盐 (BrO_3^-) 7.117 min;

2——氯酸盐 (ClO_3^-) 12.221 min。

图2 用 IonPac AS23 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

5.6.3 试样测定

同4.6.3。

5.6.4 空白试验

同4.6.4。

5.6.5 定性分析

同4.6.5。

5.6.6 定量分析

同4.6.6。

5.7 结果计算与表示

同4.7。

5.8 偏差验证数据

实验偏差验证数据见附录A（资料性）中A.2。

6 质量保证和质量控制

6.1 空白试验

每20个样品或每批次（不超过20个样品/批）至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

6.2 校准

6.2.1 每批样品应建立工作曲线，相关系数应不小于0.999。

6.2.2 每20个样品或每批次（不超过10个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±10%之内。

6.3 允许差

每10个样品或每批次（不超过10个样品/批）至少测定一个平行样，其中溴酸盐平行测定结果的绝对差值应不大于0.001%，氯酸盐平行测定结果的绝对差值应不大于0.01%。

6.4 基体加标

每10个样品或每批次（不超过10个样品/批）至少测定一个基体加标样，基体加标回收率应在80%~120%之间。

7 废物处理

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

附 录 A
(资料性附录)
方法准确度验证数据

A.1 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液

A.1.1 精密度

6家实验室独立对6组不同浓度的标准物质进行测定，精密度偏差见表A.1。

表A.1 精密度验证数据

目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/L)	实验室内标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)
溴酸盐	空白	4	0.0~3.6	3.3~5.9
		20	0.53~4.8	
		36	0.33~3.7	
氯酸盐	空白	40	0.41~3.0	1.7~5.4
		200	0.18~1.9	
		360	0.062~8.2	

A.1.2 正确度

A.1.2.1 6家实验室独立对纯水样品、次氯酸钠样品开展样品加标测定，加标回收率见表A.2。

表A.2 正确度验证数据

目标化合物	样品类型	加标浓度 (μg/L)	加标回收率范围 (%)
溴酸盐	空白	4	92.5~110
		20	93.5~107
		36	96.9~105
	实际样品 (次氯酸钠)	8	92.5~115
		15	98.7~110
		20	86.5~113
氯酸盐	空白	40	94.5~102
		200	98.2~103
		360	100~114
	实际样品 (次氯酸钠)	80	95.8~102
		150	96.4~103
		200	96.7~102

A.2 离子色谱法—碳酸根系统淋洗液

A.2.1 精密度

6家实验室独立对6组不同浓度的标准物质进行测定，精密度偏差见表A.3。

表A.3 精密度验证数据

目标化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	实验室内标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)
溴酸盐	空白	8	0.52~4.3	2.1~4.2
		40	0.31~2.1	
		72	0.40~0.85	
氯酸盐	空白	40	0.40~3.9	2.8~4.3
		200	0.15~1.1	
		360	0.16~0.93	

A.2.2 正确度

6家实验室独立对纯水样品、次氯酸钠样品开展样品加标测定，加标回收率见表A.2。

表A.4 正确度验证数据

目标化合物	样品类型	加标浓度 (µg/L)	加标回收率范围 (%)
溴酸盐	空白	8	93.8~104
		40	94.0~102
		72	96.5~102
	实际样品 (次氯酸钠)	8	88.8~109
		25	91.6~106
		50	96.6~108
氯酸盐	空白	40	94.8~104
		200	92.2~104
		360	95.6~104
	实际样品 (次氯酸钠)	40	89.8~104
		125	95.2~102
		250	94.1~106

参 考 文 献

- [1] GB/T 5750.10 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标
 - [2] HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
-