

附件 3

《水质 二氧化氯的测定 碘量法》
(征求意见稿)
编制说明

《水质 二氧化氯的测定 碘量法》编制组

二〇一四年十月

项 目 名 称：水质 二氧化氯的测定 碘量法

项目统一编号：1207.41

承 担 单 位：北京市环境保护监测中心

北京市石景山区环境保护监测站

编制组主要成员：华蕾、刘卫红、魏铮、李昂、郭钦民、张涛、穆志

斌

标准所技术管理负责人：戴天有、王海燕

标准处项目负责人：张利飞、雷晶、吴文晖

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 二氧化氯的环境危害..... | 2 |
| 2.2 相关环保标准和环保工作的需要..... | 4 |
| 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题..... | 4 |
| 3 国内外相关分析方法研究..... | 5 |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 5 |
| 3.2 国内相关分析方法研究..... | 5 |
| 4 标准制修订的基本原则和技术路线..... | 7 |
| 4.1 标准制修订的基本原则..... | 7 |
| 4.2 标准的适用范围和主要技术内容..... | 7 |
| 4.3 标准制修订的技术路线..... | 8 |
| 5 方法研究报告..... | 11 |
| 5.1 适用范围..... | 11 |
| 5.2 方法原理..... | 12 |
| 5.3 干扰..... | 12 |
| 5.4 试剂和材料..... | 13 |
| 5.5 仪器和设备..... | 16 |
| 5.6 样品..... | 16 |
| 5.7 分析步骤..... | 17 |
| 5.8 结果计算与表示..... | 19 |
| 5.9 精密度..... | 20 |
| 5.10 质量保证和质量控制..... | 20 |
| 5.11 注意事项..... | 20 |
| 6 方法验证..... | 21 |
| 6.1 方法验证方案..... | 21 |
| 6.2 方法验证过程..... | 22 |
| 7 与开题报告的差异说明..... | 23 |
| 8 参考文献..... | 23 |
| 附 1 方法验证报告..... | 25 |
| 附 2 国家环境保护标准专家函审及研讨会征求意见情况汇总处理表..... | 35 |

《水质 二氧化氯的测定 碘量法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010年5月，环境保护部发布了《关于开展2010年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2010]486号），下达了《水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）》（HJ 551-2009）的修订项目计划，项目统一编号为1207.41，北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

2009年11月北京市环境保护监测中心承担了《水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）》标准编制工作，该暂行标准已于2009年12月30日发布实施。在暂行标准编制过程中对该方法进行了文献调研。接到《水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）》（HJ551-2009）标准方法制修订的任务后，马上成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。标准编制组查阅了国内外相关标准及文献资料，结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线，编制了《水质 二氧化氯的测定 碘量法》的开题论证报告。

2010年10月，标准编制组召开了开题报告论证会议，专家组通过了开题论证报告，提出的具体修改意见和建议为：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；补充干扰及消除内容，完善质量保证和质量控制措施。

2010年11月—2011年8月，根据标准制修订技术路线，标准编制组对《水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）》开展研究工作，包括实验的准备、方法条件实验（试剂的配制和保存、样品的采集和保存、样品的分析过程、干扰、质量保证和质量控制）、方法技术特性指标实验（方法的检出限、测定下限、精密度等）。并完成《水质 二氧化氯的测定 碘量法》的标准文本初稿。

2011年9月—2012年2月，组织6家实验室进行方法验证，完成了验证报告的编制。

2012年2月—2012年4月，标准编制组根据方法验证结果编制完成了《水质 二氧化氯的测定 碘量法》（征求意见稿）的标准文本和编制说明。

2013年1月—2013年10月，通过函审和召开专家论证会征求专家意见，并根据专家意见进行反复修改。

2014年1月—2014年3月，组织6家实验室重新进行方法验证，完成了验证报告的编制。

2014年4月—2014年6月，根据方法验证结果，完成了对征求意见稿标准文本和编制说明的修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 二氧化氯的环境危害

2.1.1 二氧化氯的基本理化性质

二氧化氯（ClO₂，英文名称为 chlorine dioxide），又名亚氯酸酐或氯酸酐，是一种红黄色有强烈刺激性臭味气体。11℃时凝聚成红棕色液体，-59℃时凝结成橙红色晶体^[1]。ClO₂极不稳定，易挥发，易分解。二氧化氯的相对分子量为 67.45，密度为 3.09（11℃），熔点-59℃，沸点 11℃。二氧化氯易溶于水，溶解度是氯的 5-8 倍，20℃时溶解度为 0.8g/100ml，同时分解，很难与水发生化学反应（水溶液中的亚氯酸和氯酸只占溶质的 2%）；溶于碱溶液而生成亚氯酸盐和氯酸盐。

2.1.2 二氧化氯的主要来源

二氧化氯主要用作氧化剂、脱臭剂、漂白剂等。在环境中二氧化氯主要来源于医疗、消毒、印染、造纸等行业排放的废水中。

二氧化氯主要有三种制备方法^[2]：

一是氯酸钠与浓盐酸反应法（Kestiog 法）。目前，欧洲一些国家主要采用氯酸钠（NaClO₃）氧化浓盐酸的制备方法，化学反应方程式为： $2\text{NaClO}_3 + 4\text{HCl}(\text{浓}) = 2\text{NaCl} + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{ClO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

二是亚氯酸钠与盐酸反应法。它是目前常用的制备高纯二氧化氯的方法，化学反应方程式为： $5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} = 4\text{ClO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，此工艺产物中纯度一般高达 95%以上，需要现场制备现场使用。

三是草酸还原法。在酸性溶液中用草酸（H₂C₂O₄）还原氯酸钠，化学反应方程式为： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{ClO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{ClO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 此法的最大特点是由于反应过程中生成的二氧化碳的稀释作用，大大提高了生产及储存、运输的安全性。

2.1.3 纺织染整工业亚漂工艺介绍^[3]

纺织染整工业亚漂工艺流程为：浸轧漂液—汽蒸—水洗—脱氯—水洗。使用的化工原料主要是亚氯酸钠，亚氯酸钠是一种较温和的氧化剂，可用于棉、合纤及其混纺织物的漂白，

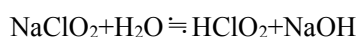
但不适用于蛋白质纤维的漂白。在亚氯酸钠漂白过程中，会逸出带刺激性的、有毒的黄绿色二氧化氯气体。

一般认为亚氯酸钠存在是漂白的必要条件，而 ClO_2 是与漂白有关的有效成分。因此，亚漂速率随 $\text{pH} 3.5 \sim 4.5 (4.6 \sim 5.5)$ 降低而加快。而 ClO_2 含量随 pH 下降而升高。亚氯酸钠在碱性前提下较为稳定（一般 $\text{pH} \approx 10$ 左右可长期存贮不分解）。在酸性前提下易分解，其分解反应速率随 pH 值降低及温度升高而加速。

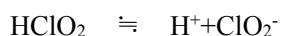
NaClO_2 溶液在酸性条件下进行漂白。因此在亚漂液中加入一定量的活化剂，在开始浸轧漂液时近中性。在随后汽蒸时，活化剂释放出 H^+ ，使漂白时 pH 下降， NaClO_2 分解成 ClO_2 速率加快，而 ClO_2 是漂白主要成分，从而达到漂白目的。

亚氯酸钠溶液的主要化学性质为：

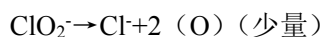
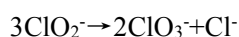
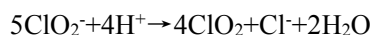
(1) 水解



(2) 电离



(3) ClO_2^- 分解



亚氯酸钠溶液主要组成有 ClO_2^- 、 HClO_2 、 ClO_2 、 Cl^- 、 ClO_3^- 、 (O) ，并随 pH 值变化而改变其组成。

亚漂工艺产生的废水污染物主要为 ClO_2^- 、 ClO_2 、 Cl^- 等。

2.1.4 二氧化氯的环境危害

二氧化氯具有强氧化性，空气中的体积浓度超过 10% 便有爆炸性。它能与许多化学物质发生爆炸性反应，对热、震动、撞击、摩擦相当敏感，极易分解发生爆炸。二氧化氯有与氯气相似的刺激性气味，具有强烈刺激性，接触后主要引起眼和呼吸道刺激，吸入高浓度可发生肺水肿，能致死，对呼吸道产生严重损伤，高浓度的二氧化氯气体，可能对皮肤有刺激性。皮肤接触或摄入二氧化氯的高浓度溶液，可能引起强烈刺激和腐蚀。

在水中，二氧化氯虽然不会产生卤代致癌物，但作为一种含氯的强氧化剂参与氧化反应会产生副产物。它的副产物包括两部分：一部分是被其氧化而生成的有机副产物；另一部分

是本身被还原而生成的无机副产物。有机副产物主要有带有羟基、醛基、酚基等含氧官能团的有机物被氧化变成含酮、醛或羧基类的物质。近来发现，在二氧化氯消毒后的水体中曾检出乙醛、乙二醛。这两种物质已被联合国卫生组织认定为可疑致癌物。到目前为止，大部分的有机副产物的毒理学意义尚未弄清。无机副产物是由于自身被还原而产生的，二氧化氯消毒的无机副产物基本上是亚氯酸根，在水处理中几乎有 70%左右的二氧化氯立即被还原成亚氯酸根，其余的以氯离子形式存在^[4]。

动物实验表明只有接触高浓度的 ClO_2 和 ClO_2^- 时，才会对动物肌体产生不利影响，低剂量接触一般不会影响其健康^[5]。在对家鼠胃中灌入亚氯酸盐（亚氯酸钠）的实验中发现对肝功能和免疫反应功能有影响，导致含硫基团受到抑制，肝出现坏死病变，肾和心肌营养不良。亚氯酸盐对于哺乳期的幼鼠尤其不利。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国 2012 年 10 月颁布的《纺织染整工业水污染排放标准》（GB4287-2012）规定了纺织染整工业废水中二氧化氯的排放限值为：0.5mg/L。纺织行业是我国排放工业废水量较大的行业之一，每年排放废水 9 亿多吨，位居工业废水“排行榜”第六位，其中印染废水排放量又占纺织工业废水排放量的 80%，印染行业用亚漂工艺进行漂白，使用的二氧化氯是强氧化剂，腐蚀性大且有毒，故应对其在废水中的含量进行限制。为规范水质二氧化氯的测定方法，满足相关环保标准和环保执法工作的需要，制订相应的二氧化氯监测方法标准。但在研究过程中，通过调研，这几年印染行业的亚漂工艺已很少使用。由于二氧化氯亚漂工艺脱色效果不好，成本高，很多企业已经转换其它工艺，目前氧漂工艺已逐步取代氯漂工艺。

《污水综合排放标准》（GB8978-1996）和《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）都没有二氧化氯指标，只有总余氯指标。

2006 年颁布的《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中规定使用二氧化氯消毒剂时，出厂水中二氧化氯限值为 0.8 mg/L，出厂水中二氧化氯余量 ≥ 0.1 mg/L，管网末梢水中余量 ≥ 0.02 mg/L。生活饮用水的二氧化氯检测方法已有国家标准，本监测方法不针对饮用水。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题

我国现有的二氧化氯测定方法主要是卫生部于 2006 年发布的中华人民共和国国家标准《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》（GB/T5750.11-2006）二氧化氯含量测定的 3 种方法^[6]，分别是 N,N-二乙基对苯二胺（DPD）-硫酸亚铁铵滴定法、碘量法、甲酚红分光光度法，主要用于生活饮用水中消毒剂二氧化氯的测定。

长期以来，纺织染整工业废水中二氧化氯的测定使用《纺织染整工业水污染排放标准》（GB 4287-92）中附录 A《废水中二氧化氯监测分析方法 连续滴定碘量法》，为规范废水二氧化氯检测方法，环境保护部于 2009 年 12 月发布了《水质 二氧化氯测定 碘量法（暂行）》（HJ551-2009）方法，但上述方法检出限等技术性能指标、质量保证和质量控制等还需通过实验进一步完善。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

经查阅，国际标准化组织 ISO、日本 JIS 均无相应二氧化氯测定方法标准。仅美国有二氧化氯测定方法，且与国内方法基本一致。美国二氧化氯检测方法主要有 4 种^[7-8]：

（1）美国材料与试验协会《水和废水分析标准方法》21 版 4500-ClO₂ 碘量法，当取用 500 ml 水样进行滴定时，一滴（0.05 ml）0.01 mol/L Na₂S₂O₃ 相当于 20μgClO₂/L（或 40μg/L 有效氯）。该方法主要用作校验 ClO₂ 标准溶液，只适用于含二氧化氯单一组分的样品测定。

（2）美国材料与试验协会《水和废水分析标准方法》21 版 4500- ClO₂ 电流滴定法：氧化苯胂作为滴定液，选择不同滴定剂浓度及水样体积，可适用于测定高浓度（10~100 mg/L）或低浓度（0.1~10 mg/L）的二氧化氯。该方法可通过调节 pH 值，加入碘化钾反应试剂，分多步滴定，分别测定水样中自由氯（包括次氯酸根和次氯酸）、氯胺、亚氯酸根和二氧化氯各种含氯成分，但反应原理较复杂，准确性难于验证，方法需要有专用设备和较强的分析技能。

（3）美国材料与试验协会《水和废水分析标准方法》21 版 4500- ClO₂ N,N-二乙基对苯二胺（DPD）滴定法：水中二氧化氯与 DPD 反应呈红色，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至红色消失。1ml 硫酸亚铁铵标准滴定溶液相当于 1mg/l 有效氯。方法通过控制反应溶液酸度和加入碘化钾量，分别测定二氧化氯、游离氯、氯胺和总有效氯。DPD 草酸盐有毒性。

（4）EPA method 327.0-rev.01 饮用水中二氧化氯和亚氯酸盐测量可见分光光度法，又称：丽丝胺绿 B（LGB）及山葵过氧化物酶（HRP）可见分光光度法。检测范围：0.2-2.2mg/L，显色波长：633nm。分光光度法不适用于有色的印染废水。

3.2 国内相关分析方法研究

我国现有的二氧化氯测定方法主要是卫生部于 2006 年发布的中华人民共和国国家标准《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》（GB/T5750.11-2006）二氧化氯含量测定的 3 种方法，分别是 N,N-二乙基对苯二胺（DPD）-硫酸亚铁铵滴定法、碘量法、甲酚红分光光度法。

另外，国内文献报道了一些二氧化氯监测分析方法研究，如流动注射分析 FIA 及其联用技术、紫外分光光度法、荧光光度法、膜分离光度法、电化学法、离子色谱法、荧光猝灭法和五步碘量法等^[9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]。但这些分析方法中的大型仪器价格昂贵，维护费用高，对操作人员的技术水平要求也较高；有的方法操作步骤繁琐，故在我国没有得到实际运用。

(1) N,N-二乙基对苯二胺 (DPD)-硫酸亚铁铵滴定法 (GB/T5750.11-2006): 方法原理是在 pH 中性条件下，水中二氧化氯与 DPD 反应呈红色，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至红色消失，此时二氧化氯被还原为亚氯酸根。方法测定范围为 0.025-9.5 mg/L。该方法的缺点是滴定液进入的铁离子可活化亚氯酸盐而干扰滴定终点，所用试剂 DPD 草酸盐有毒^[6]。

(2) 甲酚红分光光度法 (GB/T5750.11-2006): 方法的原理是在酸性条件下，二氧化氯与甲酚红发生氧化还原反应，剩余的甲酚红在碱性条件下显紫红色，于 537nm 波长下比色定量。方法测定范围为 0.02-0.25 mg/L，检测范围浓度低，不适用于高浓度的工业废水和有色废水。方法测定过程需用二氧化氯标准溶液绘制标准曲线，二氧化氯标准溶液制备困难，较难获得^[6]。

(3) 碘量法 (GB/T5750.11-2006): 在 pH3-4 条件下，二氧化氯与碘化钾反应析出碘，用硫代硫酸钠滴定析出的碘。其最低检测质量为 10 μ g，本方法为经典方法，准确度高，作为二氧化氯标准溶液的标定方法，适用于测定纯二氧化氯水溶液中的二氧化氯。通过《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》(GB/T5750.10-2006) 中亚氯酸盐测定方法可知，亚氯酸盐在 pH=2，其他不挥发余氯在 pH=7 时也与碘化钾发生相同反应。《水和废水监测分析方法 (第四版)》中碘量法在 pH3.5-4.2 时测定总氯 (包括次氯酸根和氯胺)。由此可见，碘量法对各类含氯消毒剂并不具有很好的选择性，可通过控制 pH，确定主要测定对象^[6]。

(4) 《水质 二氧化氯测定 碘量法 (暂行)》(HJ551-2009): 方法来源于《纺织染整工业水污染排放标准》(GB 4287-92) 中附录 A《废水中二氧化氯监测分析方法 连续滴定碘量法》，其原理是：二氧化氯和亚氯酸根均是氧化剂，都能氧化碘离子而析出碘，用硫代硫酸钠滴定析出的碘。由于在不同的 pH 值条件下，氧化数变化不同，因此，可用一个样品，通过控制不同 pH 值，连续滴定来测定废水中二氧化氯和亚氯酸根含量。由于采用亚氯酸生成二氧化氯漂白，废水中主要含二氧化氯和亚氯酸盐，未考虑其它含氯化合物干扰。

(5) 五步碘量法：方赤光等研究了可分别测定含氯消毒水中 ClO₂、ClO₂⁻、Cl₂、ClO₃⁻ 的五步碘量法^[4]，第 1 步取第一份样品 pH=7 时，测定样品中游离 Cl₂ 和 1/5 的 ClO₂；第 2 步 pH \leq 2 时，测定 4/5 的 ClO₂ 和所有的 ClO₂⁻；第 3 步取第二份样品用氮气将全部 ClO₂ 和 Cl₂ 吹出 (约 40 分钟)，然后调 pH=7，测定样品中未被吹出的 Cl₂；第 4 步调 pH \leq 2 时，

测定样品中所有的 ClO_2^- ；第 5 步取第三份样品，调节 $\text{pH}<0.1$ ，测定所有组分的总量。但实验步骤很繁琐，测定花费时间长。由于缺少各种含氯化合物的标准物质，检测过程的准确性难于验证^[16]。如此复杂的检测方法不适合工艺过程产污控制。

(6) 紫外分光光度法：可用于消毒剂等二氧化氯含量的测定。利用二氧化氯在波长 360nm 处有特征吸收峰的特性，对二氧化氯进行测定。在一定浓度范围内于波长 430nm 处测定二氧化氯的含量，可消除氯酸根、亚氯酸根、次氯酸根的干扰。该方法对二氧化氯的检测范围为 10.0-250mg/L^[12]。

(7) 荧光光度法：是在激发光谱和荧光光谱共同作用下，根据产生的荧光强度来测定二氧化氯的浓度。蒋治利等报道了在 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ 缓冲溶液下建立的一种简单、灵敏的荧光素分光光度法测定痕量二氧化氯，在 490 nm 处得到二氧化氯的线性范围为 0.10-4.0 mg/L，检出限为 0.04 mg/L^[13]。

(8) 目前国内已有学者提出用膜分离紫外法测定水中二氧化氯。其原理是微孔性聚四氟乙烯膜具有选择性，分子态物质由于分子扩散能通过此膜，离子态物质由于膜的疏水性不能通过。从而使二氧化氯分子从溶液中分离出来，以消除其它离子的干扰。再利用二氧化氯在 360nm 处有一最大吸收峰的特点，从而用分光光度法进行测定^[14]。

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 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010) 的要求，遵循以下基本原则：

- (1) 本标准能满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012) 排放限值要求；
- (2) 本标准要与其它环境保护标准相衔接；
- (3) 标准方法稳定可靠，具有科学性、合理性和适用性；
- (4) 标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

制订的本标准方法适用于纺织染整工业亚漂工艺及含有大量亚氯酸盐废水中二氧化氯和亚氯酸盐的测定，检出限和测定范围应满足《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012) 中 0.5mg/L 排放限值要求。《水质 二氧化氯的测定 碘量法(暂行)》(HJ551-2009)

当取样量为 100ml 时，检出限为 0.27mg/L，需进一步通过实验研究降低检出限，使测定下限小于 0.5mg/L。

4.2.2 主要技术内容

本标准方法主要依据《水质 二氧化氯的测定 碘量法（暂行）》（HJ551-2009），方法来源于《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB 4287-92）附录中的《废水中二氧化氯监测分析方法 连续滴定碘量法》。其原理是：二氧化氯和亚氯酸根均是氧化剂，都能氧化碘离子而析出碘，用硫代硫酸钠滴定析出的碘。由于在不同的 pH 值条件下，氧化数变化不同，因此，可用一个样品，通过控制不同 pH 值，连续滴定来测定废水中二氧化氯和亚氯酸根含量。

4.3 标准制修订的技术路线

本次将在国内外文献调研基础上，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、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容，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。

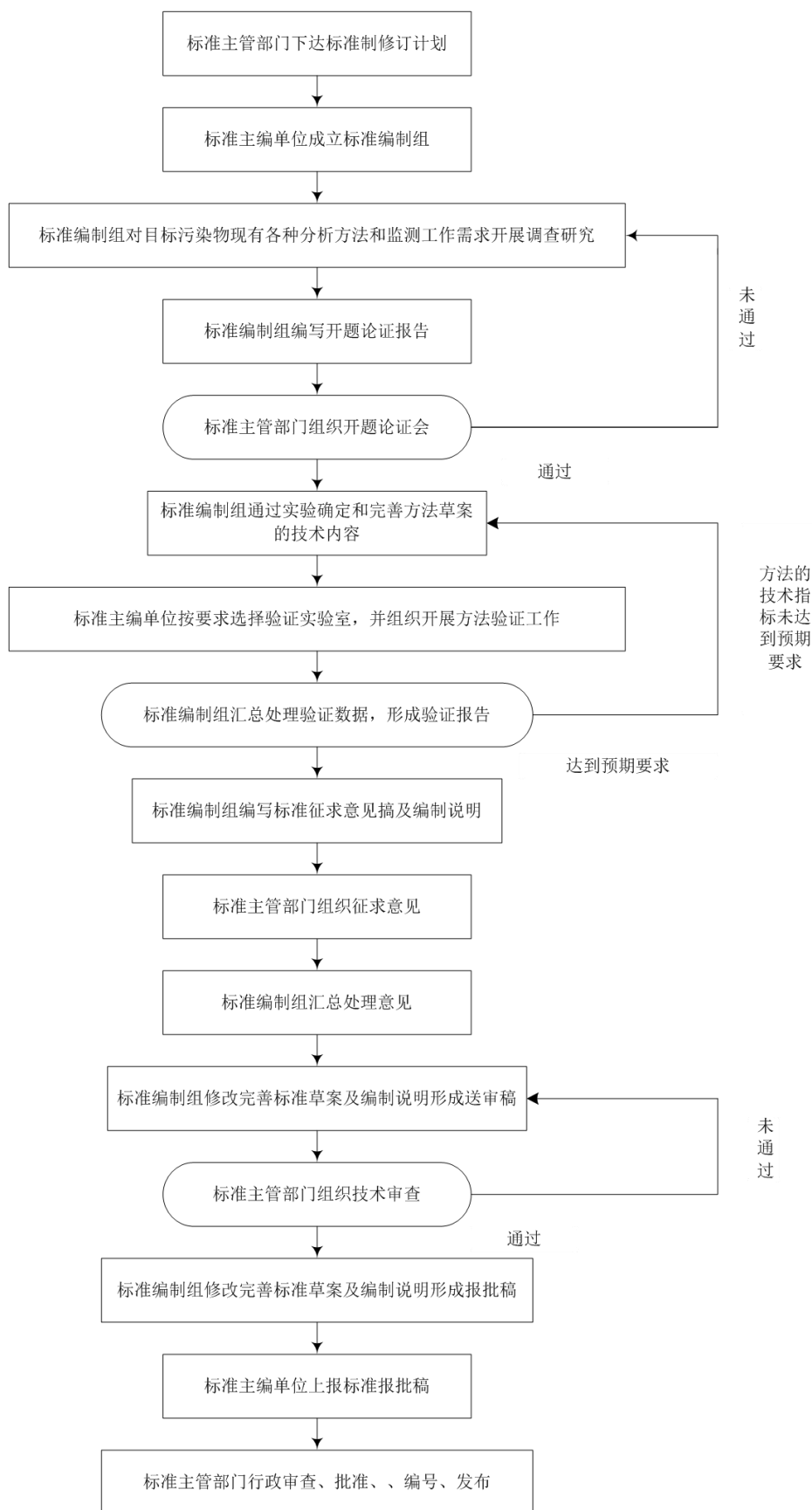


图 1 工作程序图

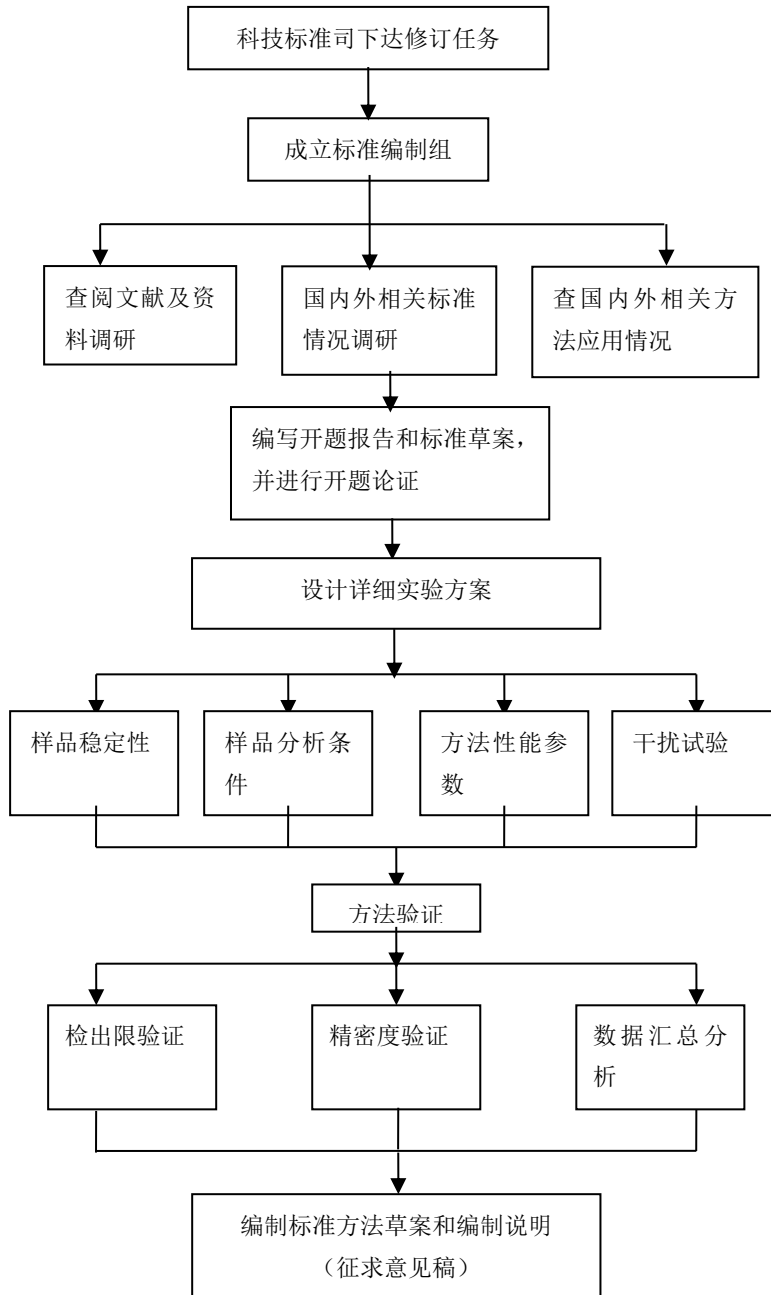


图2 标准制订的技术路线图

标准制修订实验方案如下：

- 降低方法检出限

首先是确定降低方法检出限的方法条件，使检出限小于纺织染整工业水污染排放标准 0.5mg/L。根据 HJ168-2010 附录 A 滴定法检出限计算公式，将滴定液的摩尔浓度减半，样品取样体积提高为原来的 1.5 倍，可达到降低检出限的要求，因此预测实验用滴定液硫代硫酸钠的浓度为 0.005mol/L，样品取样体积为 150ml，进行相应的验证实验，同时确定实验的

试剂配制方法及相应的仪器和设备。

- 确定方法性能参数

由于二氧化氯没有标准样品，根据文献^[7]，用亚氯酸钠及盐酸反应制备二氧化氯溶液，但制备出的二氧化氯溶液中的二氧化氯极不稳定。在国际标准和我国的国家标准中，碘量法作为标准溶液的标定方法，本方法也是碘量法，因此无法对准确度进行评价，可以认为该方法准确度符合要求，因此只进行方法的精密度测定。

- 样品稳定性

样品在不同保存时间下进行测定。测定方法为采样后立即测定、采样后 30min、1h、4h、24h、48h 分别测定二氧化氯及亚氯酸根含量。

- 方法验证

根据实验结论确定最终的标准文本，并按照修改的标准文本组织 6 家实验室进行标准方法的精密度验证工作。

5 方法研究报告

5.1 适用范围

5.1.1 修订后的适用范围

本标准规定了测定纺织染整工业废水中二氧化氯和亚氯酸盐的连续滴定碘量法。

本法适用于纺织染整工业亚漂工艺及含有大量亚氯酸盐废水中二氧化氯和亚氯酸盐的测定。

当取样量为 150 ml，二氧化氯检出限为 0.09mg/L，测定下限为 0.36 mg/L。

5.1.2 修订内容说明

修订了二氧化氯的检出限，增加了二氧化氯的测定下限，提高了取样体积。由于《纺织染整工业水污染排放标准》（GB4287-2012）规定了纺织染整工业废水中二氧化氯的排放限值为 0.5mg/L，因此暂行标准中规定的二氧化氯检出限 0.27mg/L 偏高。实验将取样量由 100ml 提高到 150ml，硫代硫酸钠标准溶液浓度由 0.1mol/L 降低到 0.05mol/L，从而使二氧化氯的检出限由 0.27mg/L 下降到 0.09mg/L，同时增加二氧化氯的测定下限为 0.36mg/L。

5.1.2.1 检出限

本方法检出限依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）附录 A 方法特性指标确定方法中 A.1.3 滴定法，由滴定管产生的最小液滴 0.04ml 计算获得二氧化氯

检出限为 0.09mg/L，计算公式如下：。

$$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}$$

式中：λ—被测组分与滴定液的摩尔比；

ρ—滴定液的质量浓度，g/ml；

V₀—滴定管所产生的最小液滴体积，ml；

M₀—滴定液的摩尔质量，g/mol；

V₁—被测组分的取样体积，ml；

M₁—被测项目的摩尔质量，g/mol；

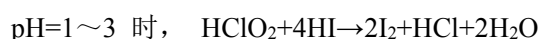
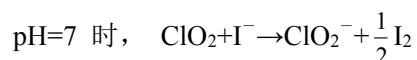
k—当为一次滴定时，k=1；当为反滴定或间接滴定时，k=2。

5.1.2.2 测定下限

以 4 倍检出限作为测定下限，即为 0.36 mg/L。

5.2 方法原理

二氧化氯和亚氯酸根在不同 pH 值条件下，能氧化碘离子而析出碘，用一个样品，控制样品 pH=7，用硫代硫酸钠溶液滴定二氧化氯与碘离子反应转化为亚氯酸盐时析出的碘，再调节样品 pH=3，用硫代硫酸钠溶液滴定亚氯酸盐与碘离子反应时析出的碘，通过连续滴定来测定二氧化氯和亚氯酸根含量。反应式如下：



5.3 干扰

5.3.1 修订后的干扰

水样中如存在游离氯，会产生正干扰。

5.3.2 修订内容说明

根据亚漂工艺原理，主要污染物为 ClO₂⁻、ClO₂。经调研，二氧化氯的某些发生工艺可能会同时产生少量其他的含氯化合物，如游离氯等，因此新增干扰部分，将暂行标准注意事项中的 8.1 移到此处。

文献介绍的多步滴定分别测定多种含氯化合物的方法主要适用于含多种含氯化合物的消毒水质的测定，常用于多种含氯化合物有效氯的测定或评价含氯化合物的发生效率。多步滴定方法操作繁琐，由于无标准物质，准确性难于验证。美国材料与试验协会《水和废水分

析标准方法》测定多种含氯化合物的类似方法也未对准确度进行说明，只说明电位滴定法比化学滴定法要准确。本次修订方法主要用于印染工艺排水控制，该类废水主要含二氧化氯和亚氯酸盐。各种含氯化合物对环境造成的影响是相同的，要达到环境保护目的，应测定含氯化合物总量更合适，考虑到方法实用性，多步滴定法未用于本方法。

5.4 试剂和材料

5.4.1 修订后的试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水为蒸馏水或相同纯度的水。

5.4.2 碘化钾 (KI)：晶体。

5.4.3 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{mol/L}$ 。

取 4g 氢氧化钠，溶于少量水中，稀释至 1000ml。

5.4.4 硫酸溶液：1+1。

5.4.5 缓冲溶液：pH=7。

称取 34.0g 磷酸二氢钾和 35.5g 磷酸氢二钠于烧杯中，加水溶解后，稀释至 1000ml。

5.4.6 碘酸钾标准溶液： $c(1/6\text{KIO}_3) = 0.05000\text{mol/L}$ 。

称取在 105-110℃ 烘干 2h 并冷却的优级纯碘酸钾 1.7835g，溶于水，转入 1000ml 容量瓶，稀释至标线，贮存于棕色玻璃具塞瓶内。

5.4.7 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0.05\text{mol/L}$

5.4.7.1 配制

称取 12.5g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和 0.1g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)，溶于新煮沸放冷的水中，稀释至 1000ml，贮于棕色瓶中，用碘酸钾标定。

5.4.7.2 标定

于 250ml 碘量瓶中，加入 80ml 水和 1g 碘化钾 (4.1)，10.00ml 碘酸钾标准溶液 (4.5)，摇匀，再加入 2ml 硫酸溶液 (4.3)，立即加塞密闭摇匀，在暗处放置 6min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色，加入 1ml 淀粉指示剂 (4.8)，继续滴到蓝色消失为止。

硫代硫酸钠标准溶液浓度由公式 (1) 计算：

$$c = \frac{10.00 \times 0.05000}{V} \quad (1)$$

式中：c—硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V—滴定碘酸钾消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

5.4.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液

移取 10.00ml 刚标定过的硫代硫酸钠标准溶液（4.6），于 100ml 棕色容量瓶中，用新煮沸放冷的水稀释至标线，使用前配制。

5.4.9 淀粉指示剂： $\rho=0.5\text{g}/100\text{ml}$ 。

于 0.5g 淀粉中，加入少许冷水调成糊状，倾入 100ml 沸腾的水中搅拌，然后沉淀过夜。移出上层清液，加入 0.125g 水杨酸，0.4g 氯化锌防腐。

5.4.10 修订内容说明

5.4.10.1 对滴定液硫代硫酸钠溶液的浓度、配制方法、标定过程进行了修改及验证。

（1）硫代硫酸钠标准溶液的浓度：由于降低检出限的要求，硫代硫酸钠标准溶液的浓度由 $\approx 0.1\text{mol/L}$ 降低到 $\approx 0.05\text{mol/L}$ 。

（2）暂行标准中硫代硫酸钠的配制过程中加入无水碳酸钠进行防腐。

（3）删除暂行标准中硫代硫酸钠标准溶液的标定时间（配制两周后标定）。

根据上述三点变化，设计了如下的验证实验：分三次（配制后立即、配制一周后、配制二周后）对硫代硫酸钠标准溶液进行标定验证实验。每次标定 2 种硫代硫酸钠标准溶液，分别是不加入无水碳酸钠的 0.05mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液及加入 0.1g 无水碳酸钠的 0.05mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液。每次分别用 0.1000mol/L 的碘酸钾标准溶液及 0.1000mol/L 的重铬酸钾标准溶液进行标定，结果见表 1-表 3。

表 1 配制后立即标定

| 碘酸钾标定 | | | | | | 重铬酸钾标定 | | | | | |
|--|-------------|--------------|---|-------------|--------------|--|-------------|--------------|---|-------------|--------------|
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0.05\text{mol/L}$ | | | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0.05\text{mol/L}$ 加入 Na_2CO_3 | | | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0.05\text{mol/L}$ | | | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \approx 0.05\text{mol/L}$ 加入 Na_2CO_3 | | |
| 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) |
| 1 | 19.96 | 0.05010 | 1 | 19.93 | 0.05018 | 1 | 19.71 | 0.05074 | 1 | 19.85 | 0.05038 |
| 2 | 19.94 | 0.05015 | 2 | 19.96 | 0.05010 | 2 | 19.78 | 0.05056 | 2 | 19.72 | 0.05071 |
| 3 | 19.95 | 0.05013 | 3 | 19.94 | 0.05015 | 3 | 19.76 | 0.05061 | 3 | 19.78 | 0.05056 |
| 4 | 19.90 | 0.05025 | 4 | 19.95 | 0.05013 | 4 | 19.80 | 0.05051 | 4 | 19.79 | 0.05053 |
| 5 | 19.92 | 0.05020 | 5 | 19.92 | 0.05020 | 5 | 19.80 | 0.05051 | 5 | 19.80 | 0.05051 |
| 6 | 19.85 | 0.05038 | 6 | 19.93 | 0.05018 | 6 | 19.80 | 0.05051 | 6 | 19.81 | 0.05048 |
| 平均值 | | 0.05020 | | | 0.05016 | | | 0.05057 | | | 0.05053 |

表 2 配制一周后标定

| 碘酸钾标定 | | | | | | 重铬酸钾标定 | | | | | |
|--|-------------|--------------|--|-------------|--------------|--|-------------|--------------|--|-------------|--------------|
| Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L | | | Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L 加入 Na ₂ CO ₃ | | | Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L | | | Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L 加入 Na ₂ CO ₃ | | |
| 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) |
| 1 | 19.90 | 0.05025 | 1 | 19.85 | 0.05038 | 1 | 19.81 | 0.05048 | 1 | 19.81 | 0.05048 |
| 2 | 19.75 | 0.05063 | 2 | 19.89 | 0.05028 | 2 | 19.80 | 0.05051 | 2 | 19.79 | 0.05053 |
| 3 | 19.90 | 0.05025 | 3 | 19.86 | 0.05035 | 3 | 19.79 | 0.05053 | 3 | 19.78 | 0.05056 |
| 4 | 19.85 | 0.05038 | 4 | 19.90 | 0.05025 | 4 | 19.80 | 0.05051 | 4 | 19.78 | 0.05056 |
| 5 | 19.82 | 0.05045 | 5 | 19.85 | 0.05038 | 5 | 19.72 | 0.05071 | 5 | 19.80 | 0.05051 |
| 6 | 19.90 | 0.05025 | 6 | 19.92 | 0.05020 | 6 | 19.78 | 0.05056 | 6 | 19.83 | 0.05043 |
| 平均值 | | 0.05037 | | | 0.05031 | | | 0.05055 | | | 0.05051 |

表 3 配制二周后标定

| 碘酸钾标定 | | | | | | 重铬酸钾标定 | | | | | |
|--|-------------|--------------|--|-------------|--------------|--|-------------|--------------|--|-------------|--------------|
| Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L | | | Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L 加入 Na ₂ CO ₃ | | | Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L | | | Na ₂ S ₂ O ₃ ≈0.05mol/L 加入 Na ₂ CO ₃ | | |
| 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) | 序号 | 标定液消耗量 (ml) | 标定结果 (mol/L) |
| 1 | 19.83 | 0.05043 | 1 | 19.86 | 0.05035 | 1 | 19.82 | 0.05045 | 1 | 19.81 | 0.05048 |
| 2 | 19.95 | 0.05013 | 2 | 19.85 | 0.05038 | 2 | 19.75 | 0.05063 | 2 | 19.78 | 0.05056 |
| 3 | 19.90 | 0.05025 | 3 | 19.84 | 0.05040 | 3 | 19.80 | 0.05051 | 3 | 19.80 | 0.05051 |
| 4 | 19.85 | 0.05038 | 4 | 19.86 | 0.05035 | 4 | 19.79 | 0.05053 | 4 | 19.82 | 0.05045 |
| 5 | 19.87 | 0.05033 | 5 | 19.87 | 0.05033 | 5 | 19.80 | 0.05051 | 5 | 19.80 | 0.05051 |
| 6 | 19.83 | 0.05043 | 6 | 19.89 | 0.05028 | 6 | 19.82 | 0.05045 | 6 | 19.81 | 0.05048 |
| 平均值 | | 0.05032 | | | 0.05035 | | | 0.05051 | | | 0.05050 |

硫代硫酸钠中加入与不加入无水碳酸钠的六组对比数据的相对偏差为分别为±0.04%、±0.04%、±0.1%、±0.04%、±0.03%、±0.01%，可判断加入无水碳酸钠对标定结果无直接影响，因此保留在硫代硫酸钠的配制过程中加入无水碳酸钠，使硫代硫酸钠标准溶液可以保留更长的时间。

用碘酸钾标定时，配制一周后标定、配制两周后标定与配制后立即标定结果的相对偏差分别为±0.02%、±0.03%，对标定结果无直接影响，因此删除放置一周后标定。

5.4.10.2 保留暂行标准 3.5 碘酸钾标准溶液的配制及 3.7 (a) 的碘酸钾标定方法，删除暂行

标准 3.6 重铬酸钾标准溶液的配制及 3.7 (b) 重铬酸钾标定方法。

通过表 1-表 3 的实验数据可知三个时间段硫代硫酸钠加入无水碳酸钠的两种试剂标定方法的相对偏差较小，分别为 $\pm 0.4\%$ 、 $\pm 0.2\%$ 、 $\pm 0.1\%$ 。此外重铬酸钾本身带有颜色，溶液标定时滴定终点不易确定，易造成标定数据不准确，因此只保留碘酸钾标定。

5.4.10.3 将碘酸钾标准溶液的浓度由 0.1000 mol/L 调整为 0.05000 mol/L，与硫代硫酸钠标准溶液浓度保持一致。配制过程修改为称取在 105-110℃ 烘干 2h 并冷却的优级纯碘酸钾 1.7835g，溶于水，转入 1000ml 容量瓶，稀释至标线，贮存于棕色玻璃具塞瓶内。

5.5 仪器和设备

5.5.1 修订后的仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

5.5.1.1 250ml 碘量瓶。

5.5.1.2 50.00ml 棕色酸式滴定管。

5.5.2 修订内容说明

由于降低滴定液的摩尔浓度以提高检出限，滴定液使用量增加，因此改用 50.00ml 棕色酸式滴定管替代 25.00ml 棕色酸式滴定管。

5.6 样品

5.6.1 修订后的样品

二氧化氯和亚氯酸根在水中不稳定，易挥发和被还原性物质分解。用棕色瓶采集样品，水样充满采样瓶，勿留空间，避免热、光照和剧烈震动。样品不易运输保存，采样后应立即进行分析，如无条件，应在采样后 30min 内进行分析。

5.6.2 修订内容说明

通过查阅国内外现有方法，二氧化氯和亚氯酸盐不稳定，在碱性条件下二氧化氯会转化为亚氯酸，在酸性条件下，亚氯酸会转化为二氧化氯^[6]。因此对水样无法进行酸碱保存。

通过实验，增加了采样后 30min 内进行分析。暂行标准规定采集的样品应采样后立即分析，但当条件所限，在采样现场分析不可行时，需要将样品带回实验室进行分析，因此设计了如下实验，验证水样的保存时间。

5.6.2.1 对同一样品分别进行采样后立即、采样后 30min，采样后 60min 测定，测定结果见

表 4。

表 4 采样后不同时间二氧化氯及亚氯酸根测定结果

| | ClO ₂ (mg/L) | ClO ₂ ⁻ (mg/L) |
|--------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 采样后立即测定 | 4.50 | 8.11 |
| 采样后 30min 测定 | 4.52 | 8.17 |
| 采样后 60min 测定 | 3.97 | 8.52 |

5.6.2.2 对同一样品分别进行了采样后立即、采样后 4h，采样后 24h，采样后 48h 测定，测定结果见表 5。

表 5 采样后不同时间二氧化氯及亚氯酸根测定结果

| | ClO ₂ (mg/L) | ClO ₂ ⁻ (mg/L) |
|------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 采样后立即测定 | 9.31 | 9.02 |
| 采样后 4h 测定 | 5.90 | 9.42 |
| 采样后 24h 测定 | 4.62 | 12.4 |
| 采样后 48h 测定 | 2.62 | 11.8 |

注：所有测定结果皆为六组平行样品的平均值。

样品在采样后 30min 测定的结果显示，与采样后立即测定相比，二氧化氯与亚氯酸根的相对误差分别为 0.4% 及 0.7%，而采样后 60min 测定的结果的相对误差为 -12% 及 5.1%；采样后 4h、24h、48h 的测定结果比采样后立即测定的结果的相对误差更大。因此采样后 30min 内对样品进行测定的结果是可信的。

5.7 分析步骤

5.7.1 修订后的分析步骤

量取 150ml 水样，或取适量水样加水稀释至 150ml，用氢氧化钠溶液（4.2）调至近中性，加 5ml 缓冲液（4.4）和 1g 碘化钾（4.1），密闭摇匀，用硫代硫酸钠标准滴定液（4.7）滴至淡黄色，加入 1ml 淀粉指示剂（4.8），继续滴至蓝色消失，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V_1 。加 3ml 硫酸溶液（4.3）调节 pH 至 1~3，溶液又呈蓝色或深褐色，继续滴定至无色，记录消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V_2 。

5.7.2 修订内容说明

5.7.2.1 修改取样量为 150ml。

5.7.2.2 缓冲液的加入量由 10ml 修改为 5ml。同等条件下，分别向同一水样中加入 10ml 及 5ml 缓冲液，放置 30min 后用 pH 试纸测试样品 pH，并测定水样中二氧化氯及亚氯酸根浓度，观察变化情况，结果见表 6。

表 6 缓冲液加入量测试实验

| | 加入缓冲液后 pH 测定值 | 加入缓冲液 30min 后 pH 测定值 | 二氧化氯 (mg/L) | 亚氯酸根 (mg/L) |
|-------------|---------------|----------------------|-------------|-------------|
| 加入 5ml 缓冲液 | 7 | 7 | 5.70 | 8.53 |
| 加入 10ml 缓冲液 | 7 | 7 | 5.77 | 8.50 |

样品加入缓冲液 30min 后 pH 没有变化，二氧化氯及亚氯酸根测定结果的相对偏差在 1%以内，说明加入 5ml 缓冲液与加入 10ml 缓冲液对实验结果的影响不大，因此将缓冲液的加入量由 10ml 降低到 5ml。

5.7.2.3 加 3ml 硫酸溶液 (4.3) 调节 pH 至 1~3，溶液又呈蓝色或深褐色。此处暂行标准中无深褐色三个字，标准文本中加上。当亚氯酸根浓度较高时溶液会呈现深褐色。

5.7.3 精密度测定

二氧化氯无标准样品，因此自己配制样品只进行样品精密度的测定。选取高、中、低三个不同浓度水样分别进行二氧化氯及亚氯酸根含量的测定，每个浓度水样做六个平行测定。样品精密度测定结果见表 7~表 9。

表 7 实验精密度验证结果 (高浓度)

| 样品编号 | V ₁ (ml) | ClO ₂ (mg/L) | V ₂ (ml) | ClO ₂ ⁻ (mg/L) |
|-------------|---------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 1 | 3.57 | 8.10 | 26.80 | 7.10 |
| 2 | 3.53 | 8.01 | 26.99 | 7.30 |
| 3 | 3.43 | 7.78 | 26.85 | 7.45 |
| 4 | 3.43 | 7.78 | 26.75 | 7.39 |
| 5 | 3.39 | 7.69 | 26.82 | 7.52 |
| 6 | 3.35 | 7.60 | 26.83 | 7.62 |
| 标准偏差 (mg/L) | | 0.19 | | 0.18 |
| 相对标准偏差 (%) | | 2.4 | | 2.4 |

表 8 实验精密度验证结果 (中间浓度)

| 样品编号 | V ₁ (ml) | ClO ₂ (mg/L) | V ₂ (ml) | ClO ₂ ⁻ (mg/L) |
|-------------|---------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2.28 | 5.17 | 18.33 | 5.22 |
| 2 | 2.22 | 5.04 | 18.22 | 5.30 |
| 3 | 2.20 | 4.99 | 18.22 | 5.34 |
| 4 | 2.14 | 4.86 | 18.26 | 5.50 |
| 5 | 2.19 | 4.97 | 18.16 | 5.33 |
| 6 | 2.13 | 4.83 | 18.15 | 5.46 |
| 标准偏差 (mg/L) | | 0.12 | | 0.10 |
| 相对标准偏差 (%) | | 2.5 | | 1.9 |

表 9 实验精密度验证结果（低浓度）

| 样品编号 | V ₁ (ml) | ClO ₂ (mg/L) | V ₂ (ml) | ClO ₂ ⁻ (mg/L) |
|----------------|---------------------|-------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 1 | 0.41 | 0.93 | 4.61 | 1.68 |
| 2 | 0.42 | 0.95 | 4.62 | 1.67 |
| 3 | 0.41 | 0.93 | 4.60 | 1.68 |
| 4 | 0.40 | 0.91 | 4.60 | 1.70 |
| 5 | 0.42 | 0.95 | 4.61 | 1.66 |
| 6 | 0.41 | 0.93 | 4.60 | 1.68 |
| 标准偏差 (mg/L) | | 0.02 | | 0.01 |
| 相对标准偏差 (%) | | 1.6 | | 0.8 |

5.8 结果计算与表示

5.8.1 修订后的结果与表示

5.8.1.1 结果计算

水样中二氧化氯和亚氯酸根含量 ρ 分别按公式（2）、（3）计算：

$$\rho(\text{ClO}_2) = \frac{V_1 \cdot c}{V} \times 67.45 \times 1000 \quad (2)$$

$$\rho(\text{ClO}_2^-) = \frac{(V_2 - 4V_1) \cdot c}{V} \times \frac{1}{4} \times 67.45 \times 1000 \quad (3)$$

式中： $\rho(\text{ClO}_2)$ —水样中二氧化氯的质量浓度，mg/L；

$\rho(\text{ClO}_2^-)$ —水样中亚氯酸根的质量浓度，mg/L；

V—取样体积，ml；

C—硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度，mol/L；

V₁—第一次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，ml；

V₂—第二次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，ml；

67.45—二氧化氯的摩尔质量，g/mol。

5.8.1.2 结果表示

结果保留三位有效数字，当测定结果小于 1mg/L 时，保留小数点后两位。

5.8.2 修订内容说明

增加结果表示部分，说明测定结果的有效数字。

5.9 精密度

此部分为新增内容，暂行标准中无此部分。详见方法验证部分。

5.9.1 二氧化氯

6家实验室对含二氧化氯浓度分别为1.55mg/L、2.52mg/L、5.43mg/L的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：7.3%~15.5%、2.3%~11.5%、1.1%~5.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.2%、7.0%、5.9%；

重复性限分别为：0.50 mg/L、0.58 mg/L、0.51 mg/L；

再现性限分别为：0.70 mg/L、0.73 mg/L、1.01 mg/L。

5.9.2 亚氯酸根

6家实验室对含亚氯酸根浓度分别为14.4mg/L、12.7mg/L、17.1mg/L的统一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.6%~3.7%、0.9%~2.7%、0.3%~1.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.1%、2.1%、1.8%；

重复性限分别为：0.79 mg/L、0.56 mg/L、0.57 mg/L；

再现性限分别为：0.85 mg/L、0.90 mg/L、1.02 mg/L。

5.10 质量保证和质量控制

此部分为新增部分，暂行标准中无此部分。

5.10.1 实验过程中，应保持样品密闭，将样品取出后应立即测定，以免二氧化氯从样品中释放损失。

5.10.2 实验室应对10%的样品采取平行样测定的质量控制措施，相对标准偏差应小于15%。

5.10.3 水样存在色度对实验结果会产生影响。如果水样有色度或呈现浑浊状态时，应取相同水样做为滴定终点判断的参比样品。

5.11 注意事项

5.11.1 修订后的注意事项

二氧化氯有腐蚀性，采集高浓度废水时，要注意防护，避免废水与皮肤接触，并站在上风向采样。

5.11.2 修订内容说明

删除暂行标准中“8.1 本标准测定结果也包含废水中与二氧化氯同时存在的游离氯”，移到“干扰”项中。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

共 6 家实验室参与方法验证工作，分别为北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站、北京市西城区环境保护监测站、北京市康居环境检测站、青岛市环境监测中心站、青岛市环保局崂山分局监测站。各实验室具体验证人员基本情况见附件。

6.1.2 方法验证方案

由于没有二氧化氯和亚氯酸盐的标准物质，因此不能进行标准样品测定的精密度和准确度验证。

经对全国主要纺织印染行业所在地：山东省、江苏省、浙江省、福建省、广东省等调查，原有的亚漂工艺都已不生产，未找到二氧化氯漂白工艺；经与中国印染行业协会联系，张镁、黄中权两位专家介绍，目前纺织染整漂白工艺以氧漂为主，氯漂工艺已逐渐淘汰。

因未找到二氧化氯漂白工艺，2011 年 10 月，采用了经二氧化氯消毒的医疗废水（含有二氧化氯和亚氯酸盐）进行了第一次方法验证。参加验证的 6 家实验室分别为：北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站、北京市朝阳区环境保护监测站、北京市西城区环境保护监测站、延庆县环境保护监测站、北京市康居环境检测站。采用低、中、高 3 种浓度的含有二氧化氯及亚氯酸根的废水进行方法验证。每个实验室对各浓度废水分别做 6 个平行样品，测定其二氧化氯及亚氯酸根浓度。验证过程只进行样品精密度的测定。测定完成后，各实验室对数据进行汇总并编写方法验证报告。标准编制组对各实验室出具的方法验证报告进行收集、整理并编写方法验证报告汇总信息。

2013 年 10 月，课题组召开了专家讨论会，广泛征求了专家意见，因第一次方法验证采用的废水代表性不强，2014 年 1 月，在青岛市进行了第二次补充方法验证，参加验证的 6 家实验室分别为北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站、北京市西城区环境保护监测站、北京市康居环境检测站、青岛市环境监测中心站、青岛市环保局崂山分局监测站。由于在青岛也未找到二氧化氯漂白工艺，采用未处理的印染废水，加入二氧化氯发生器中产生的二氧化氯和亚氯酸盐溶液，模拟含二氧化氯的纺织染整工业废水进行方法验证。采用低、中、高 3 种浓度的含有二氧化氯及亚氯酸根的废水进行方法验证。每个实验室同时对各浓度废水分别做 6 个平行样品，测定其二氧化氯及亚氯酸根浓度。验证过程只进行

样品精密度的测定。测定完成后，各实验室对数据进行汇总并编写方法验证报告。标准编制组对各实验室出具的方法验证报告进行收集、整理并编写方法验证报告汇总信息。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证主要过程及发现的问题、解决方案

2011年10月25日，标准编制组组织6家实验室进行了第一次方法验证工作，因第一次验证采用含二氧化氯的医疗废水进行验证，样品代表性不强，于2014年1月15日在青岛进行了第二次补充方法验证，采集的印染废水加入不同比例的二氧化氯溶液，配制成高、中、低三种浓度的模拟纺织染整工业废水。由于二氧化氯不稳定，6个实验室集中在同一地点，对每一水样的测定确保同时开始。每个浓度废水利用虹吸原理同时分装成6份分发给6家实验室。6家实验室分别对三个浓度样品的二氧化氯及亚氯酸根浓度进行同时测定并记录数据。

6.2.2 方法精密度统计分析结论

选取低、中、高3种浓度的含有二氧化氯及亚氯酸根的模拟纺织染整工业废水进行方法验证。每个实验室对各浓度废水分别做6个平行样品，测定其二氧化氯及亚氯酸根浓度。

实验室内相对标准偏差：对某一水平浓度的样品在第*i*个实验室内进行*n*次平行测定，实验室内各参数指标按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$
$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$
$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中： x_k ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品进行的第*k*次测试结果；

\bar{x}_i ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

实验室间相对标准偏差：对某一浓度水平的样品在*l*个实验室内进行测定，实验室间各

参数指标按如下公式进行计算：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l}$$
$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{l-1}}$$
$$RSD' = \frac{S'}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品测试的平均值；

\bar{x} ——*l*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S'——实验室间标准偏差；

RSD'——实验室间相对标准偏差。

精密度数据见 5.9，精密度满足方法特性指标要求。

6.2.3 方法验证报告

方法验证报告见附件一。

7 与开题报告的差异说明

(1) 由于纺织染整工业二氧化氯漂白废水找不到，因此只采用了印染废水加入二氧化氯溶液模拟纺织染整废水（含二氧化氯和亚氯酸盐）一个来源的样品进行了验证工作，与开题报告中 2~3 个不同来源的样品有所差异。

(2) 因无二氧化氯标准样品，故只进行了实际样品方法精密度验证，没有进行方法准确度验证。

8 参考文献

- [1] 安家驹 实用精细化工辞典[M] 中国轻工业出版社 2000.09: 566-567.
- [2] 高亲 二氧化氯的制备及其稳定性的研究[D] 南京理工大学硕士学位论文 2006.5: 10-12.
- [3] <http://www.e-dyer.com/tech/6149.html>
- [4] 肖光参 二氧化氯的消毒副产物及其对策 上海二氧化氯和水处理技术国际研讨会论文集 2001.
- [5] 黄君礼 李海波 李绍锋 崔崇威 王丽 ClO₂的研究与进展上海二氧化氯和水处理技术

国际研讨会论文集 2003.

- [6] 《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》(GB/T5750.11-2006) 2006: 411-413.
- [7] 美国材料与试验协会《水和废水分析标准方法》20版、21版 4500-ClO₂.
- [8] EPA method 327.0-rev.01.
- [9] 黄君礼 新型水处理剂-二氧化氯技术及其应用[M]:北京:化学工业出版社, 2002: 25-41.
- [10] Kang CY, Chen YY, Jiang ZL, et al. A new fluorescence quenching method for the determination of trace ClO₂ in water using silver nanoparticles[J]. Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xue, 2006, 26 (6) : 1096-1103.
- [11] 沈丽娜 朱明新 赵贤广 徐炎华 二氧化氯检测分析方法的进展[J] 工业水处理 Vol.30 No.1 2010.1: 4-7.
- [12] 方赤光 王岙 董青 方亚敏 徐燕 紫外分光光度法测定消毒剂二氧化氯的含量 [J] 中国消毒学杂志 2003, 20 (2): 88-91.
- [13] 蒋治利 康彩艳 蒋治良 荧光素分光光度法测定水中痕量二氧化氯 [J] 中国环境监测 2006 22 (1): 26-28.
- [14] 吕兴 膜分离光度法测定水中二氧化氯的研究[D] 苏州科技大学硕士学位论文 2008: 4-5.
- [15] 王岙 方赤光 董青 方亚敏 徐燕 五步碘量法测定二氧化氯的含量[J] 中国公共卫生 Vol.19 No.1 2003.1: 113-114.
- [16] 方赤光 王岙 黄新宇等 五步碘量法测定消毒剂中二氧化氯的方法改进 [J] 中国消毒学杂志 2007, 24 (6): 507-509.
- [17] 万金泉 Kathleen M. Weishar 实验室制备二氧化氯的新方法 [J] 纸和造纸 2000.1

附 1

方法验证报告

方法名称： 水质 二氧化氯的测定 碘量法

项目主编单位： 北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站

验证单位： 北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站、北京市西城区环境保护监测站、北京市康居环境检测站、青岛市环境监测中心站、青岛市环保局崂山分局监测站

项目负责人及职称： 华蕾 研究员

通讯地址： 北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话： 010-68717232

报告编写人及职称： 刘卫红 高级工程师

报告日期： 2014 年 3 月 25 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的规定,组织6家以上有资质的实验室进行验证。标准编制组根据二氧化氯特性及影响方法精密度的主要因素和数理统计学的要求,编制了方法验证报告。本方法检出限依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)附录A方法特性指标确定方法中A.1.3滴定法,由滴定管产生的最小液滴0.04ml计算获得,因此未对方法检出限进行验证。由于没有二氧化氯和亚氯酸盐的标准物质,因此未进行标准样品测定的精密度和准确度验证。

6家实验室参与了方法验证工作,分别为北京市环境保护监测中心、北京市石景山区环境保护监测站、北京市西城区环境保护监测站、北京市康居环境检测站、青岛市环境监测中心站、青岛市环保局崂山分局监测站。各实验室参加方法验证人员基本情况见表1-1。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

| 验证实验室名称 | 实验室号 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|----------------|------|-----|----|----|-------|-----------|------------|
| 北京市环境保护监测中心 | 1 | 刘卫红 | 女 | 41 | 高级工程师 | 环境学 | 18 |
| | | 王小菊 | 女 | 31 | 工程师 | 分析化学 | 8 |
| 北京市石景山区环境保护监测站 | 2 | 魏铮 | 男 | 32 | 工程师 | 植物学 | 6 |
| | | 李昂 | 男 | 30 | 工程师 | 环境工程 | 8 |
| 北京市西城区环境保护监测站 | 3 | 陈秋爽 | 女 | 26 | 助理工程师 | 环境工程 | 5 |
| | | 王伊 | 女 | 27 | 助理工程师 | 环境工程 | 5 |
| 北京市康居环境检测站 | 4 | 苏荣梅 | 女 | 32 | 工程师 | 环境科学 | 7 |
| | | 高山 | 女 | 23 | 检测员 | 环境检测与治理技术 | 3 |
| | | 赵俊 | 女 | 50 | 高级工程师 | 高分子材料 | 28 |
| 青岛市环境监测中心站 | 5 | 王帅 | 男 | 28 | 助理工程师 | 环境工程 | 6 |
| 青岛市环保局崂山分局监测站 | 6 | 范明晶 | 女 | 35 | 工程师 | 应用化学 | 12 |

表 1-2 使用试剂及溶剂登记表

| 验证实验室名称 | 名称 | 生产厂家及规格 | 纯化处理方法 | 备注 |
|-------------|-------|-----------------------------|-------------------|----|
| 北京市环境保护监测中心 | 碘酸钾 | 上海化学试剂总厂所属上海试剂二厂 500g (分析纯) | 105-110℃烘干 2h 并冷却 | |
| | 硫代硫酸钠 | 无锡市民丰试剂厂 500g (分析纯) | —— | |
| | 氢氧化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | —— | |
| | 硫酸 | 烟台三和化学试剂有限公司 500ml | —— | |

| 验证实验室名称 | 名称 | 生产厂家及规格 | 纯化处理方法 | 备注 |
|--------------------|---------------|---------------------------------|----------------------|----|
| | | (分析纯) | | |
| | 碘化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 十二水合磷酸 氢二钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 磷酸二氢钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 可溶性淀粉 | 北京红星化工厂 (三级) 500g | --- | |
| | 无水碳酸钠 | 上海虹光化学厂有限公司 500g(分 析纯) | --- | |
| 北京市石景山区环 境保护监测站 | 碘酸钾 | 上海化学试剂总厂所属上海试剂 二厂 500g (分析纯) | 105-110℃烘干 2h 并冷却 | |
| | 硫代硫酸钠 | 无锡市民丰试剂厂 500g (分析纯) | --- | |
| | 氢氧化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 硫酸 | 烟台三和化学试剂有限公司 500ml (分析纯) | --- | |
| | 碘化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 十二水合磷酸 氢二钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 磷酸二氢钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 可溶性淀粉 | 北京红星化工厂 (三级) 500g | --- | |
| | 无水碳酸钠 | 上海虹光化学厂有限公司 500g(分 析纯) | --- | |
| 北京市西城区环境 保护监测站 | 碘酸钾 | 上海化学试剂总厂所属上海试剂 二厂 500g (分析纯) | 105-110℃烘干 2h 并冷却 | |
| | 硫代硫酸钠 | 无锡市民丰试剂厂 500g (分析纯) | --- | |
| | 氢氧化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 硫酸 | 烟台三和化学试剂有限公司 500ml (分析纯) | --- | |
| | 碘化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 十二水合磷酸 氢二钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 磷酸二氢钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 可溶性淀粉 | 北京红星化工厂 (三级) 500g | --- | |
| | 无水碳酸钠 | 上海虹光化学厂有限公司 500g(分 析纯) | --- | |

| 验证实验室名称 | 名称 | 生产厂家及规格 | 纯化处理方法 | 备注 |
|---------------|-----------|-----------------------------|-------------------|----|
| | | 析纯) | | |
| 北京市康居环境检测站 | 碘酸钾 | 上海化学试剂总厂所属上海试剂二厂 500g (分析纯) | 105-110℃烘干 2h 并冷却 | |
| | 硫代硫酸钠 | 无锡市民丰试剂厂 500g (分析纯) | --- | |
| | 氢氧化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 硫酸 | 烟台三和化学试剂有限公司 500ml (分析纯) | --- | |
| | 碘化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 十二水合磷酸氢二钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 磷酸二氢钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 可溶性淀粉 | 北京红星化工厂 (三级) 500g | --- | |
| | 无水碳酸钠 | 上海虹光化学厂有限公司 500g(分析纯) | --- | |
| 青岛市环境监测中心站 | 碘酸钾 | 上海化学试剂总厂所属上海试剂二厂 500g (分析纯) | 105-110℃烘干 2h 并冷却 | |
| | 硫代硫酸钠 | 无锡市民丰试剂厂 500g (分析纯) | --- | |
| | 氢氧化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 硫酸 | 烟台三和化学试剂有限公司 500ml (分析纯) | --- | |
| | 碘化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 十二水合磷酸氢二钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 磷酸二氢钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 可溶性淀粉 | 北京红星化工厂 (三级) 500g | --- | |
| | 无水碳酸钠 | 上海虹光化学厂有限公司 500g(分析纯) | --- | |
| 青岛市环保局崂山分局监测站 | 碘酸钾 | 上海化学试剂总厂所属上海试剂二厂 500g (分析纯) | 105-110℃烘干 2h 并冷却 | |
| | 硫代硫酸钠 | 无锡市民丰试剂厂 500g (分析纯) | --- | |
| | 氢氧化钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 硫酸 | 烟台三和化学试剂有限公司 500ml (分析纯) | --- | |
| | 碘化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g | --- | |

| 验证实验室名称 | 名称 | 生产厂家及规格 | 纯化处理方法 | 备注 |
|---------|-----------|----------------------------|--------|----|
| | | (分析纯) | | |
| | 十二水合磷酸氢二钠 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 磷酸二氢钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g (分析纯) | --- | |
| | 可溶性淀粉 | 北京红星化工厂 (三级) 500g | --- | |
| | 无水碳酸钠 | 上海虹光化学厂有限公司 500g(分析纯) | --- | |

1.2 方法精密度测试数据

经对全国主要纺织印染行业所在地：山东省、江苏省、浙江省、福建省、广东省等调查，原有的亚漂工艺都已不生产，未找到二氧化氯漂白工艺，无法采集到含二氧化氯的染整废水，故采用未处理的印染废水，加入二氧化氯发生器中产生的二氧化氯溶液，模拟含二氧化氯的纺织染整工业废水进行方法验证。采用低、中、高 3 种浓度的含有二氧化氯及亚氯酸根的废水进行验证，6 家实验室在同一时间对每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品二氧化氯和亚氯酸根的平均值、标准偏差、相对标准偏差。6 家实验室验证数据见表 1-3~表 1-8。

表 1-3 实际样品精密度测试数据表

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2014 年 1 月 15 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|--|---|-----------|------|-----------|------|-----------|------|----|
| | | 浓度 (含量) 1 | | 浓度 (含量) 2 | | 浓度 (含量) 3 | | |
| | | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | |
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 1.78 | 14.6 | 3.01 | 13.1 | 4.91 | 17.0 | |
| | 2 | 1.78 | 14.6 | 2.68 | 13.0 | 4.91 | 17.0 | |
| | 3 | 1.45 | 14.9 | 2.90 | 12.8 | 4.91 | 17.0 | |
| | 4 | 1.72 | 14.4 | 2.56 | 13.1 | 5.02 | 16.9 | |
| | 5 | 1.45 | 14.7 | 2.56 | 12.9 | 4.91 | 17.0 | |
| | 6 | 1.67 | 14.4 | 2.34 | 13.2 | 5.02 | 16.9 | |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/L) | | 1.64 | 14.6 | 2.68 | 13.0 | 4.95 | 17.0 | |
| 标准偏差 S_i (mg/L) | | 0.15 | 0.19 | 0.25 | 0.15 | 0.06 | 0.05 | |
| 相对标准偏差 RSD_i (%) | | 9.4 | 1.3 | 9.2 | 1.1 | 1.1 | 0.3 | |
| 注 1：试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值，浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。 | | | | | | | | |
| 注 2：i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 1-4 实际样品精密度测试数据表

验证单位：北京市石景山区环境保护监测站

测试日期：2014 年 1 月 15 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|--|---|---------|------|---------|------|---------|------|----|
| | | 浓度（含量）1 | | 浓度（含量）2 | | 浓度（含量）3 | | |
| | | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | |
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 1.63 | 14.1 | 2.68 | 12.7 | 5.64 | 17.4 | |
| | 2 | 1.52 | 14.3 | 2.60 | 12.6 | 5.35 | 17.6 | |
| | 3 | 1.45 | 14.2 | 2.46 | 12.5 | 5.17 | 17.2 | |
| | 4 | 1.32 | 14.3 | 2.51 | 12.4 | 5.06 | 17.3 | |
| | 5 | 1.39 | 14.3 | 2.42 | 12.4 | 5.15 | 16.8 | |
| | 6 | 1.43 | 14.2 | 2.35 | 12.5 | 5.01 | 17.2 | |
| 平均值 \bar{x}_2 (mg/L) | | 1.46 | 14.2 | 2.50 | 12.5 | 5.23 | 17.2 | |
| 标准偏差 S_2 (mg/L) | | 0.11 | 0.08 | 0.12 | 0.12 | 0.23 | 0.27 | |
| 相对标准偏差 RSD_2 (%) | | 7.4 | 0.6 | 4.8 | 0.9 | 4.4 | 1.5 | |
| 注 1： 试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量） 1<浓度（含量） 2<浓度（含量） 3。 注 2： i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 1-5 实际样品精密度测试数据表

验证单位：北京市西城区环境保护监测站

测试日期：2014 年 1 月 15 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|------------------------|---|---------|------|---------|------|---------|------|----|
| | | 浓度（含量）1 | | 浓度（含量）2 | | 浓度（含量）3 | | |
| | | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | |
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 1.84 | 15.0 | 3.19 | 12.4 | 6.51 | 16.7 | |
| | 2 | 1.80 | 13.4 | 3.14 | 12.5 | 5.88 | 16.8 | |
| | 3 | 1.66 | 14.3 | 2.69 | 12.7 | 5.83 | 17.0 | |
| | 4 | 1.71 | 14.2 | 2.60 | 12.1 | 5.83 | 17.0 | |
| | 5 | 1.57 | 14.6 | 2.51 | 12.2 | 5.61 | 17.2 | |
| | 6 | 1.53 | 14.5 | 2.47 | 12.1 | 5.61 | 17.0 | |
| 平均值 \bar{x}_3 (mg/L) | | 1.68 | 14.3 | 2.77 | 12.3 | 5.88 | 17.0 | |

| | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|--|
| 标准偏差 S_3 (mg/L) | 0.12 | 0.54 | 0.32 | 0.24 | 0.33 | 0.18 | |
| 相对标准偏差 RSD_3 (%) | 7.3 | 3.7 | 11.5 | 2.0 | 5.6 | 1.0 | |
| 注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。 | | | | | | | |

表 1-6 实际样品精密度测试数据表

验证单位: 北京市康居环境检测站

测试日期: 2014 年 1 月 15 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|--|---|-----------|------|-----------|------|-----------|------|----|
| | | 浓度 (含量) 1 | | 浓度 (含量) 2 | | 浓度 (含量) 3 | | |
| | | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | |
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 1.77 | 14.3 | 2.70 | 13.0 | 5.81 | 17.2 | |
| | 2 | 1.23 | 14.8 | 2.46 | 13.0 | 5.59 | 17.2 | |
| | 3 | 1.39 | 14.5 | 2.26 | 12.9 | 5.70 | 17.1 | |
| | 4 | 1.23 | 14.7 | 2.23 | 12.9 | 5.63 | 17.0 | |
| | 5 | 1.21 | 14.7 | 2.08 | 12.9 | 5.48 | 16.7 | |
| | 6 | 1.36 | 14.5 | 2.01 | 12.8 | 5.56 | 16.6 | |
| 平均值 \bar{x}_4 (mg/L) | | 1.36 | 14.6 | 2.29 | 12.9 | 5.63 | 17.0 | |
| 标准偏差 S_4 (mg/L) | | 0.21 | 0.18 | 0.25 | 0.08 | 0.12 | 0.26 | |
| 相对标准偏差 RSD_4 (%) | | 15.5 | 1.3 | 11.1 | 0.6 | 2.0 | 1.5 | |
| 注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 1-7 实际样品精密度测试数据表

验证单位: 青岛市环境监测中心站

测试日期: 2014 年 1 月 15 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|----------------|---|-----------|------|-----------|------|-----------|------|----|
| | | 浓度 (含量) 1 | | 浓度 (含量) 2 | | 浓度 (含量) 3 | | |
| | | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | |
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 1.62 | 14.4 | 2.59 | 13.1 | 5.44 | 17.8 | |
| | 2 | 1.39 | 14.5 | 2.43 | 12.9 | 5.35 | 18.0 | |

| | | | | | | | | |
|--|---|------|------|------|------|------|------|--|
| | 3 | 1.46 | 14.4 | 2.43 | 12.5 | 5.44 | 17.5 | |
| | 4 | 1.17 | 14.3 | 2.36 | 12.7 | 5.53 | 17.6 | |
| | 5 | 1.35 | 14.4 | 2.29 | 13.2 | 5.62 | 17.7 | |
| | 6 | 1.17 | 14.2 | 2.29 | 12.3 | 5.58 | 17.6 | |
| 平均值 \bar{x}_5 (mg/L) | | 1.36 | 14.4 | 2.40 | 12.8 | 5.49 | 17.7 | |
| 标准偏差 S_5 (mg/L) | | 0.17 | 0.10 | 0.11 | 0.35 | 0.10 | 0.18 | |
| 相对标准偏差 RSD_5 (%) | | 12.8 | 0.7 | 4.7 | 2.7 | 1.8 | 1.0 | |
| 注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 | | | | | | | | |
| 注 2: i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

表 1-8 实际样品精密度测试数据表

验证单位: 青岛市环保局崂山分局监测站

测试日期: 2014 年 1 月 15 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|--|---|-----------|------|-----------|------|-----------|------|----|
| | | 浓度 (含量) 1 | | 浓度 (含量) 2 | | 浓度 (含量) 3 | | |
| | | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | 二氧化氯 | 亚氯酸根 | |
| 测定结果 (mg/L) | 1 | 1.56 | 15.0 | 2.56 | 12.5 | 5.56 | 16.8 | |
| | 2 | 1.78 | 14.6 | 2.45 | 12.7 | 5.34 | 16.4 | |
| | 3 | 2.23 | 14.3 | 2.45 | 12.6 | 5.34 | 16.9 | |
| | 4 | 2.00 | 14.2 | 2.56 | 12.4 | 5.34 | 17.0 | |
| | 5 | 1.56 | 14.7 | 2.45 | 12.7 | 5.34 | 16.9 | |
| | 6 | 1.78 | 14.3 | 2.45 | 12.5 | 5.34 | 16.9 | |
| 平均值 \bar{x}_6 (mg/L) | | 1.82 | 14.5 | 2.49 | 12.6 | 5.38 | 16.8 | |
| 标准偏差 S_6 (mg/L) | | 0.26 | 0.31 | 0.06 | 0.12 | 0.09 | 0.21 | |
| 相对标准偏差 RSD_6 (%) | | 14.3 | 2.1 | 2.3 | 1.0 | 1.7 | 1.3 | |
| 注 1: 试样浓度 (含量) 在测定下限附近取值, 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 | | | | | | | | |
| 注 2: i 为实验室编号。 | | | | | | | | |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度数据汇总

6 家验证单位同时对低、中、高 3 种浓度的含有二氧化氯及亚氯酸根的废水进行了方法精密度的验证工作, 对每个样品平行测定 6 次, 二氧化氯、亚氯酸根精密度测试数据汇总表

分别见表 2-1、表 2-2。

表 2-1 实际样品二氧化氯精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 浓度 (含量) 1 | | | 浓度 (含量) 2 | | | 浓度 (含量) 3 | | |
|------------------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 1.64 | 0.15 | 9.4 | 2.68 | 0.25 | 9.2 | 4.95 | 0.06 | 1.1 |
| 2 | 1.46 | 0.11 | 7.4 | 2.50 | 0.12 | 4.8 | 5.23 | 0.23 | 4.4 |
| 3 | 1.68 | 0.12 | 7.3 | 2.77 | 0.32 | 11.5 | 5.88 | 0.33 | 5.6 |
| 4 | 1.36 | 0.21 | 15.5 | 2.29 | 0.25 | 11.1 | 5.63 | 0.12 | 2.0 |
| 5 | 1.36 | 0.17 | 12.8 | 2.40 | 0.11 | 4.7 | 5.49 | 0.10 | 1.8 |
| 6 | 1.82 | 0.26 | 14.3 | 2.49 | 0.06 | 2.3 | 5.38 | 0.09 | 1.7 |
| \bar{x} (mg/L) | 1.55 | | | 2.52 | | | 5.43 | | |
| S' (mg/L) | 0.19 | | | 0.18 | | | 0.32 | | |
| RSD' (%) | 12.2 | | | 7.0 | | | 5.9 | | |
| 重复性限 r | 0.50 | | | 0.58 | | | 0.51 | | |
| 再现性限 R | 0.70 | | | 0.73 | | | 1.01 | | |

表 2-2 实际样品亚氯酸根精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 浓度 (含量) 1 | | | 浓度 (含量) 2 | | | 浓度 (含量) 3 | | |
|------------------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|-------------|-------|---------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 14.6 | 0.19 | 1.3 | 13.0 | 0.15 | 1.1 | 17.0 | 0.05 | 0.3 |
| 2 | 14.2 | 0.08 | 0.6 | 12.5 | 0.12 | 0.9 | 17.2 | 0.27 | 1.5 |
| 3 | 14.3 | 0.54 | 3.7 | 12.3 | 0.24 | 2.0 | 17.0 | 0.18 | 1.0 |
| 4 | 14.6 | 0.18 | 1.3 | 12.9 | 0.08 | 0.6 | 17.0 | 0.26 | 1.5 |
| 5 | 14.4 | 0.10 | 0.7 | 12.8 | 0.35 | 2.7 | 17.7 | 0.18 | 1.0 |
| 6 | 14.5 | 0.31 | 2.1 | 12.6 | 0.12 | 1.0 | 16.8 | 0.21 | 1.3 |
| \bar{x} (mg/L) | 14.4 | | | 12.7 | | | 17.1 | | |
| S' (mg/L) | 0.16 | | | 0.26 | | | 0.31 | | |
| RSD' (%) | 1.1 | | | 2.1 | | | 1.8 | | |
| 重复性限 r | 0.79 | | | 0.56 | | | 0.57 | | |
| 再现性限 R | 0.85 | | | 0.90 | | | 1.02 | | |

3 方法验证结论

6 家实验室用含二氧化氯浓度分别为 1.55mg/L、2.52mg/L、5.43mg/L 的实际样品进行

精密度测定：

实验室内相对标准偏差分别为：7.3%~15.5%、2.3%~11.5%、1.1%~5.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.2%、7.0%、5.9%；

重复性限分别为：0.50 mg/L、0.58 mg/L、0.51 mg/L；

再现性限分别为：0.70 mg/L、0.73 mg/L、1.01 mg/L。

6家实验室用含亚氯酸根浓度分别为14.4mg/L、12.7mg/L、17.1mg/L的实际样品进行精密度测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.6%~3.7%、0.9%~2.7%、0.3%~1.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.1%、2.1%、1.8%；

重复性限分别为：0.79 mg/L、0.56 mg/L、0.57 mg/L；

再现性限分别为：0.85 mg/L、0.90 mg/L、1.02 mg/L。

6家实验室验证结果表明，本方法的重复性限和再现性限能够满足方法特性指标要求。

附 2

国家环境保护标准专家函审及研讨会征求意见情况汇总处理表

| 标准名称 | | 水质 二氧化氯的测定 碘量法 | | | |
|--------|--------|--|------|---------|------------------|
| 标准主编单位 | | 北京市环境保护监测中心 | | | |
| 序号 | 标准条款编号 | 意见内容 | 提出专家 | 处理意见及理由 | 备注 |
| 1 | 编制说明 | 全文更新已作废标准的全部内容 3.2 国内相关分析方法研究。替换已作废标准的要求。 | 黄业茹 | 采纳 | 2013.3.18 专家函审意见 |
| | 编制说明 | 相关环保标准和环保工作的需要。补充 2012 年发布的系列纺织工业排放标准的相关控制要求。 5.1 适用范围。适用范围应当满足现行纺织行业排放标准的要求，请根据 2012 年颁布标准做相关调整。 | | 采纳 | |
| | 编制说明 | 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究。详细描述国外各方法参数和主要技术内容。 | | 采纳 | |
| | 编制说明 | 7 与开题报告的差异说明。未开展多种来源废水的验证工作理由不充分。代表性样品应符合国家行业特点。“外国防止染整企业主要分布在浙江、江苏、山东、广东和福建 5 省，其中，浙江以涤纶染整为主，江苏以棉印染为主，山东以棉印染和针织为主，广东以服装后整理和牛仔染色水洗为主。”（源自《纺织染整工业水污染物排放标准编制说明》（征求意见稿））。除非有证据说明所选择样品能够代表上述地区的排放废水监测需求。 | | 采纳 | |
| | 编制说明 | 方法验证报告各章节补充详细试验文字说明和试验结果说明。 | | 采纳 | |
| 1 | 6 | 样品。缺少对样品采集过程的要求和说明（如执行的标准规范等）。 | 黄业茹 | 采纳 | 2013.3.18 专家函审意见 |

| 标准名称 | | 水质 二氧化氯的测定 碘量法 | | | |
|--------|--------|--|-------------------------|---|--------------------|
| 标准主编单位 | | 北京市环境保护监测中心 | | | |
| 序号 | 标准条款编号 | 意见内容 | 提出专家 | 处理意见及理由 | 备注 |
| | 10 | 10 质量保证和质量控制。需要重新编，目前提出的三点要求过于含糊，不具体。相关参数应当包括空白、平行等。 | | 采纳 | |
| 2 | 6 | 能否根据 HJ585 和 HJ586，在样品中加入氢氧化钠，以延长样品保持时间？ | 刘景泰 | 采纳。对此问题进行了深入研究，根据亚漂工艺原理，主要污染物为 ClO ₂ ⁻ 、ClO ₂ 。经调研，二氧化氯的某些发生工艺可能会同时产生少量其他的含氯化合物，如游离氯等，不同 pH 值条件下，产生的化合物不同，在碱性条件下二氧化氯会转化为亚氯酸，在酸性条件下，亚氯酸会转化为二氧化氯。如加氢氧化钠保存后，会影响待测组份的浓度，因此对水样无法进行酸碱保存。 | 2013.3.22 专家函审意见 |
| 3 | 方法验证 | 补充纺织染整废水的验证 | 谭培功、吕怡兵、刘景泰、韩熔红、武雪芳、戴天有 | 采纳。2014 年 1 月，在青岛市进行了第二次补充方法验证，因目前未找到亚漂工艺含二氧化氯的染整废水，故采用未处理的印染废水，加入二氧化氯发生器中产生的二氧化氯溶液，模拟含二氧化氯的纺织染整工业废水进行方法验证。 | 2013.10.25 专家研讨会意见 |
| | 编制说明 | 完善编制说明，与技术路线中的实验内容相匹配 | | 采纳 | |
| | 正文 | 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 对标准文本进行编辑性修改。 | | 采纳 | |