ICS 13.060
CCS C 51

中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.10—2023
代替 GB/T 5750.10—2006

生活饮用水标准检验方法
第 10 部分:消毒副产物指标

Standard examination methods for drinking water—
Part 10:Disinfection by-products indices

2023-03-17 发布　　2023-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

目　　次

前言 …… Ⅲ
引言 …… Ⅳ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　三氯甲烷 …… 1
5　三溴甲烷 …… 2
6　二氯一溴甲烷 …… 2
7　一氯二溴甲烷 …… 2
8　二溴甲烷 …… 2
9　氯溴甲烷 …… 2
10　氯化氰 …… 2
11　甲醛 …… 4
12　乙醛 …… 6
13　三氯乙醛 …… 9
14　一氯乙酸 …… 14
15　二氯乙酸 …… 20
16　三氯乙酸 …… 24
17　一溴乙酸 …… 24
18　二溴乙酸 …… 24
19　2,4,6-三氯酚 …… 25
20　亚氯酸盐 …… 30
21　氯酸盐 …… 37
22　溴酸盐 …… 38
23　亚硝基二甲胺 …… 42

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。

本文件是GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的第10部分。GB/T 5750已经发布了以下部分：

——第1部分：总则；
——第2部分：水样的采集与保存；
——第3部分：水质分析质量控制；
——第4部分：感官性状和物理指标；
——第5部分：无机非金属指标；
——第6部分：金属和类金属指标；
——第7部分：有机物综合指标；
——第8部分：有机物指标；
——第9部分：农药指标；
——第10部分：消毒副产物指标；
——第11部分：消毒剂指标；
——第12部分：微生物指标；
——第13部分：放射性指标。

本文件代替GB/T 5750.10—2006《生活饮用水标准检验方法　消毒副产物指标》，与GB/T 5750.10—2006相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）　增加了“术语和定义”（见第3章）；

b）　增加了6个检验方法（见13.2、14.2、15.3、23.1、23.2、23.3）；

c）　删除了二氯甲烷及检验方法（见2006年版的5.1）。

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。

本文件由中华人民共和国国家卫生健康委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、安徽省疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、南京大学、上海市疾病预防控制中心、南京市疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、陈永艳、吕佳、岳银玲、单晓梅、王心宇、霍宗利、沈朝烨、朱铭洪、刘祥萍、胡越、陈斌生、李文涛、张昀、顾显显、李登昆。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布为GB/T 5750—1985，2006年第一次修订为GB/T 5750.10—2006；
——本次为第二次修订。

引　言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是 GB 5749 的重要技术支撑，为贯彻实施 GB 5749、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法。

GB/T 5750 由 13 个部分构成。

——第 1 部分：总则。目的在于提供水质检验的基本原则和要求。

——第 2 部分：水样的采集与保存。目的在于提供水样采集、保存、管理、运输和采样质量控制的基本原则、措施和要求。

——第 3 部分：水质分析质量控制。目的在于提供水质检验检测实验室质量控制要求与方法。

——第 4 部分：感官性状和物理指标。目的在于提供感官性状和物理指标的相应检验方法。

——第 5 部分：无机非金属指标。目的在于提供无机非金属指标的相应检验方法。

——第 6 部分：金属和类金属指标。目的在于提供金属和类金属指标的相应检验方法。

——第 7 部分：有机物综合指标。目的在于提供有机物综合指标的相应检验方法。

——第 8 部分：有机物指标。目的在于提供有机物指标的相应检验方法。

——第 9 部分：农药指标。目的在于提供农药指标的相应检验方法。

——第 10 部分：消毒副产物指标。目的在于提供消毒副产物指标的相应检验方法。

——第 11 部分：消毒剂指标。目的在于提供消毒剂指标的相应检验方法。

——第 12 部分：微生物指标。目的在于提供微生物指标的相应检验方法。

——第 13 部分：放射性指标。目的在于提供放射性指标的相应检验方法。

生活饮用水标准检验方法
第10部分:消毒副产物指标

1 范围

本文件描述了生活饮用水中三氯甲烷、三溴甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、二溴甲烷、氯溴甲烷、氯化氰、甲醛、乙醛、三氯乙醛、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸、2,4,6-三氯酚、亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、亚硝基二甲胺和水源水中三氯甲烷(毛细管柱气相色谱法)、甲醛、乙醛、三氯乙醛(顶空气相色谱法)、一氯乙酸(液液萃取衍生气相色谱法)、二氯乙酸(液液萃取衍生气相色谱法)、三氯乙酸(液液萃取衍生气相色谱法)、2,4,6-三氯酚(衍生化气相色谱法)、亚氯酸盐(离子色谱法)、氯酸盐(离子色谱法)、溴酸盐(离子色谱法—氢氧根系统淋洗液、离子色谱法—碳酸盐系统淋洗液)、亚硝基二甲胺(固相萃取气相色谱质谱法)的测定方法。

本文件适用于生活饮用水和(或)水源水中消毒副产物指标的测定。

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 5750.1 生活饮用水标准检验方法 第1部分:总则

GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 第3部分:水质分析质量控制

GB/T 5750.4—2023 生活饮用水标准检验方法 第4部分:感官性状和物理指标

GB/T 5750.5—2023 生活饮用水标准检验方法 第5部分:无机非金属指标

GB/T 5750.8—2023 生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

GB/T 5750.1 和 GB/T 5750.3 界定的术语和定义适用于本文件。

4 三氯甲烷

4.1 毛细管柱气相色谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.1 描述的方法测定。

4.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.2 描述的方法测定。

4.3 顶空毛细管柱气相色谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.3 描述的方法测定。

5 三溴甲烷

5.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.2 描述的方法测定。

5.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.3 描述的方法测定。

6 二氯一溴甲烷

6.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.2 描述的方法测定。

6.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.3 描述的方法测定。

7 一氯二溴甲烷

7.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.2 描述的方法测定。

7.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 4.3 描述的方法测定。

8 二溴甲烷

吹扫捕集气相色谱质谱法:按 GB/T 5750.8—2023 中 4.2 描述的方法测定。

9 氯溴甲烷

吹扫捕集气相色谱质谱法:按 GB/T 5750.8—2023 中 4.2 描述的方法测定。

10 氯化氰

10.1 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

10.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.10 μg。若取 10.0 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。
本方法仅用于生活饮用水(经含氯消毒剂消毒处理)中氯化氰的测定。

10.1.2 原理

水中氯化氰与异烟酸-巴比妥酸试剂反应生成蓝紫色的化合物,于 600 nm 波长处比色定量。

10.1.3 试剂

警示：氯化氰(CNCl)是氰化物氯化过程中的初级产物，是一种微溶于水的挥发性气体，即使在低浓度下，仍具有较高的毒性。

10.1.3.1 氰化物标准储备溶液[$\rho(CN^-)=100\ \mu g/mL$]：符合 GB/T 5750.5—2023 中 7.1.3.9。

10.1.3.2 氰化物标准使用溶液[$\rho(CN^-)=1.00\ \mu g/mL$]：符合 GB/T 5750.5—2023 中 7.1.3.9。

10.1.3.3 异烟酸-巴比妥酸：称取 1.0 g 异烟酸($C_6H_5NO_2$)和 1.0 g 巴比妥酸(又名丙二酰脲，$C_4H_4N_2O_3$)溶于 100 mL(40 ℃～50 ℃)12 g/L NaOH 溶液中，搅拌至溶解，必要时过滤。此溶液应为无色或淡黄色。

10.1.3.4 磷酸盐缓冲溶液(pH 5.8)：称取 68 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 7.6 g 十二水合磷酸氢二钠($Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$)置于 1 000 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度。

10.1.3.5 氯胺 T($C_7H_7ClNNaO_2S\cdot 3H_2O$)溶液(10 g/L)：现用现配。

10.1.3.6 氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=0.025\ mol/L$]。

10.1.3.7 实验中所用的水均为纯水。

10.1.4 仪器设备

10.1.4.1 分光光度计。

10.1.4.2 比色皿：1 cm。

10.1.4.3 具塞比色管：25 mL。

10.1.5 试验步骤

10.1.5.1 工作曲线的绘制：取 8 支 25 mL 具塞比色管，分别加入氰化物标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、4.0 mL、8.0 mL，加纯水至 10.0 mL，各管质量浓度为0.00 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L。向各管加入 2.0 mL磷酸盐缓冲溶液和 0.25 mL 氯胺 T 溶液，充分混匀，放置 2 min～5 min 后加入 4.0 mL 异烟酸-巴比妥酸溶液，加纯水至 25 mL 混匀，室温下放置 30 min。于 600 nm 波长，1 cm 比色皿，以纯水为参比，测定吸光度。绘制标准曲线。

10.1.5.2 取 10.0 mL 水样，置于 25 mL 具塞比色管中，除不加氯胺 T，其余操作步骤同工作曲线，按标准曲线的操作步骤，测定样品的吸光度，从标准曲线上查出样品中氯化氰的质量。

10.1.6 试验数据处理

水中氯化氰的质量浓度按式(1)计算：

$$\rho(CNCl\text{-}CN^-)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

$\rho(CNCl\text{-}CN^-)$——水样中氯化氰(以 CN^- 计)的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——从标准曲线上查得的样品中氰化物(以 CN^- 计)的质量，单位为毫克(mg)；

V——水样体积，单位为升(L)。

10.1.7 精密度和准确度

2 个实验室重复测定氯化氰质量浓度为 0.01 mg/L、0.2 mg/L、0.8 mg/L 人工合成水样，平均回收率分别为 80.0%～90.0%、83.0%～92.0%、94.0%～100%，相对标准差为 5.2%、3.1%、2.8%。

11 甲醛

11.1 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)分光光度法

11.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 0.25 μg,若取 5.0 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

AHMT 分光光度法选择性高,其他醛类,如乙醛、丙醛、正丁醛、丙烯醛及苯甲醛等对本方法无干扰。

11.1.2 原理

水中甲醛与 AHMT($C_2H_6N_6S$)在碱性条件下缩合后,经高碘酸钾氧化成 6-巯基-S-三氮杂茂[4,3-b]-S-四氮杂苯紫红色化合物,其颜色深浅与甲醛含量成正比。

11.1.3 试剂

11.1.3.1 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)。

11.1.3.2 碘片。

11.1.3.3 碘化钾。

11.1.3.4 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液(100 g/L):称取 10.0 g 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)溶于氢氧化钾溶液[c(KOH)=5 mol/L]中,并稀释至 100 mL。

11.1.3.5 高碘酸钾(KIO_4)溶液(15 g/L):称取 1.5 g 高碘酸钾溶于氢氧化钾溶液[c(KOH)=0.2 mol/L]中,于水浴上加热溶解,并稀释至 100 mL。

11.1.3.6 氢氧化钠溶液(300 g/L):称取 30.0 g 氢氧化钠,溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

11.1.3.7 硫酸溶液[$c(1/2H_2SO_4)$=1 mol/L]:量取 56 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL),缓缓加入 900 mL 纯水中,最后加纯水至 1 000 mL。

11.1.3.8 AHMT 溶液(5 g/L):称取 0.25 g AHMT,溶于盐酸溶液[c(HCl)=0.5 mol/L]中,并稀释至 50 mL。此溶液置于棕色瓶中,可存放半年。

11.1.3.9 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)$=0.100 0 mol/L]:其配制及标定按 GB/T 5750.4—2023 中 12.1.3.12 描述的方法进行。

11.1.3.10 碘标准溶液[$c(1/2I_2)$=0.050 00 mol/L]:称取 6.5 g 碘片及 20 g 碘化钾于烧杯中,加入少量纯水,不断搅拌至溶解,再加纯水至 1 000 mL。用玻璃砂芯漏斗过滤,储于棕色瓶中。用下述方法进行标定:准确吸取 25.00 mL 待标定碘标准溶液于碘量瓶中,加 150 mL 纯水,用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)$=0.100 0 mol/L]滴定,近终点时加入 3 mL 淀粉指示剂(5 g/L),继续滴定至溶液蓝色消失,同时用 150 mL 纯水做空白试验。按式(2)计算碘标准溶液的浓度:

$$c(1/2I_2)=\frac{(V_1-V_0)\times c_1}{25.00} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中:

$c(1/2I_2)$——碘标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1——滴定碘标准溶液硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

V_0——空白滴定硫代硫酸钠标准溶液的用量,单位为毫升(mL);

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

11.1.3.11 甲醛标准储备溶液:取 7 mL 甲醛溶液(质量分数为 36%~38%)于 250 mL 容量瓶中,加 0.5 mL 硫酸(ρ_{20}=1.84 g/mL)并用纯水定容至刻度,摇匀。用下述方法标定其浓度,或使用有证标准

物质溶液。

取甲醛储备溶液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，混匀。取此稀释的溶液 10.00 mL于 250 mL 碘量瓶中，加入 90 mL 纯水，25.00 mL 碘标准溶液[$c(1/2I_2)=0.050\ 00$ mol/L]，立即逐滴加入氢氧化钠溶液(300 g/L)至颜色褪成淡黄色，放置 15 min 后，加 10 mL 硫酸溶液[$c(1/2H_2SO_4)=1$ mol/L]于暗处放置 10 min，用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\ 0$ mol/L]滴定至淡黄色，加入淀粉指示剂溶液(5 g/L)1 mL 继续滴定至蓝色消失为终点，同时用 100 mL 纯水做空白试验。用式(3)计算甲醛标准储备溶液的质量浓度：

$$\rho(HCHO)=\frac{(V_0-V_1)\times c\times 15}{10.00} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：

$\rho(HCHO)$——甲醛标准储备溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_0——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液体积，单位为毫升(mL)；

V_1——滴定甲醛溶液所用硫代硫酸钠标准溶液体积，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

15——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以毫克(mg)表示甲醛的质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

11.1.3.12 甲醛标准使用溶液[$\rho(HCHO)=1\ \mu g/mL$]：取甲醛标准储备溶液稀释成每 1 mL 含有 1 μg 甲醛的标准溶液。

11.1.3.13 淀粉指示剂溶液(5 g/L)。

11.1.4 仪器设备

11.1.4.1 分光光度计。

11.1.4.2 具塞比色管：10 mL。

11.1.5 试验步骤

11.1.5.1 吸取 5.00 mL 水样于 10 mL 比色管中。

11.1.5.2 另取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 及 5.00 mL 甲醛标准使用溶液[$\rho(HCHO)=1\ \mu g/mL$]于 10 mL 比色管并加纯水至 5.0 mL，质量浓度分别为：0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.60 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L。

11.1.5.3 在水样及标准系列中加入 2.0 mL 乙二胺四乙酸二钠-氢氧化钾溶液(100 g/L)及 2.0 mL AHMT 溶液(5 g/L)，混匀，于室温下放置 20 min。加入 0.5 mL 高碘酸钾溶液(15 g/L)振摇 30 s，放置 5 min。于 550 nm 波长，用 1 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。

11.1.5.4 绘制标准曲线并查出甲醛的质量。

11.1.6 试验数据处理

水样中甲醛的质量浓度按式(4)计算：

$$\rho(HCHO)=\frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：

$\rho(HCHO)$——水样中甲醛的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m——由标准曲线查得甲醛的质量，单位为毫克(mg)；

V——水样体积，单位为升(L)。

11.1.7 精密度和准确度

7个实验室分别测定人工合成水样，甲醛质量浓度在0.10 mg/L～0.60 mg/L时，相对标准偏差为0.9%～10%。采用地下水、地面水及人工合成水样做加标回收试验，甲醛质量浓度在0.10 mg/L时，回收率范围为90.0%～117%，平均回收率为101%；甲醛质量浓度在0.20 mg/L时，回收率范围为93.1%～109.5%，平均回收率为100%；甲醛质量浓度在0.40 mg/L时，回收率范围为89.0%～108%，平均回收率为98.5%。

12 乙醛

12.1 气相色谱法

12.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为乙醛12 ng和丙烯醛0.95 ng。若取50 μL水样直接进样，则最低检测质量浓度为：乙醛0.3 mg/L和丙烯醛0.02 mg/L。

在选定的色谱条件下，甲醛、丙醛、丙酮和丁醛等均不干扰测定。

12.1.2 原理

水中乙醛、丙烯醛可以直接用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪分离测定，出峰顺序为丙烯醛和乙醛。

12.1.3 试剂或材料

12.1.3.1 载气和辅助气体

12.1.3.1.1 载气：高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.999\%$]。

12.1.3.1.2 燃气：氢气[$\varphi(H_2)>99.6\%$]。

12.1.3.1.3 助燃气：无油压缩空气，经装有0.5 nm分子筛的净化管净化。

12.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

12.1.3.2.1 亚硫酸氢钠溶液[$c(NaHSO_3)=0.05$ mol/L]。

12.1.3.2.2 碘标准溶液[$c(1/2I_2)=0.10$ mol/L]，待标定。

12.1.3.2.3 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.10$ mol/L]，待标定。

12.1.3.2.4 淀粉指示剂溶液(5 g/L)。

12.1.3.2.5 硫酸溶液(1+1)。

12.1.3.2.6 标准物质：丙烯醛(C_2H_3CHO)和乙醛溶液[$\omega(CH_3CHO)=40\%$]，或使用有证标准物质溶液。

12.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

12.1.3.3.1 色谱柱和填充物见12.1.4.2有关内容。

12.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：二氯甲烷。

12.1.4 仪器设备

12.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

12.1.4.2　色谱柱：不锈钢填充柱，柱长 2 m，内径 4 mm。载体为 6201 釉化担体 60 目～80 目，经筛分干燥后备用；固定液为 20％聚乙二醇-20M。

涂渍固定液及老化的方法如下。

a）　称取 2 g 20％聚乙二醇-20M 溶于二氯甲烷溶剂中，待完全溶解后加入 10 g 载体，摇匀，置于通风橱内于室温下自然挥发，用普通装柱法装柱。

b）　将填充好的色谱柱装机。将色谱柱与检测器断开，通氮气，流速 5 mL/min～10 mL/min，柱温 150 ℃老化 8 h 后色谱柱与检测器相连，继续老化至工作范围内基线相对偏差小于 10％为止。

12.1.4.3　进样器：微量注射器，50 μL。

12.1.4.4　全玻璃蒸馏器。

12.1.5　样品

水样的采集和保存：水样采集在磨口塞玻璃瓶中，尽快分析。

12.1.6　试验步骤

12.1.6.1　仪器参考条件

12.1.6.1.1　气化室温度：130 ℃。

12.1.6.1.2　柱箱温度：76 ℃。

12.1.6.1.3　检测器温度：150 ℃。

12.1.6.1.4　气体流量：氮气 40 mL/min；氢气 52 mL/min；空气 700 mL/min。

12.1.6.1.5　衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

12.1.6.2　校准

12.1.6.2.1　定量分析中的校准方法：外标法。

12.1.6.2.2　标准样品使用次数：每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

12.1.6.2.3　标准样品的制备如下。

a）　乙醛标准溶液的制备：取 2 mL 乙醛溶液[$w(CH_3CHO)=40\%$]置于 250 mL 全玻璃蒸馏器中，加蒸馏水至 100 mL，加硫酸溶液(1＋1)酸化，投入数粒玻璃珠，加热蒸馏。收集馏出液于盛有少量蒸馏水的 250 mL 容量瓶中，尾接管要插入容量瓶内水面下，容量瓶放在冰水浴中，收集馏出液约 50 mL，加蒸馏水至刻度。取 10.00 mL 上述蒸馏溶液，置于 250 mL 碘量瓶中，加 25.0 mL 亚硫酸氢钠溶液[$c(NaHSO_3)=0.05$ mol/L]，混匀，在暗处放置 30 min，加入 50 mL 碘标准溶液[$c(1/2I_2)=0.10$ mol/L]，再在暗处放置 5 min，然后用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.10$ mol/L]滴定，当滴定至浅黄色刚褪时，加 1 mL 淀粉指示剂溶液(5 g/L)继续滴定至蓝色刚褪去为止。按同样的条件滴定空白，根据硫代硫酸钠溶液的用量按式(5)计算乙醛的质量浓度：

$$\rho(CH_3CHO)=\frac{(V_1-V_0)\times c\times 22}{10} \quad \cdots\cdots(5)$$

式中：

$\rho(CH_3CHO)$——乙醛的质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_1——滴定乙醛所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0——滴定空白所用硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

22——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以毫克(mg)表示乙醛的质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

根据标定的乙醛溶液的质量浓度，进行稀释，配制 $\rho(CH_3CHO)=1$ mg/mL 的乙醛标准溶液。

b） 丙烯醛标准溶液的制备：取 10 mL 容量瓶，加蒸馏水数毫升，准确称量，滴加 2 滴～3 滴新蒸馏的丙烯醛，再称量。增加的质量即为丙烯醛质量，加蒸馏水至刻度，混匀。计算含量后，取适量此液，用蒸馏水稀释为 $\rho(C_2H_3CHO)=10\ \mu g/mL$。

12.1.6.2.4 气相色谱法中使用标准品的条件如下。

a） 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b） 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c） 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

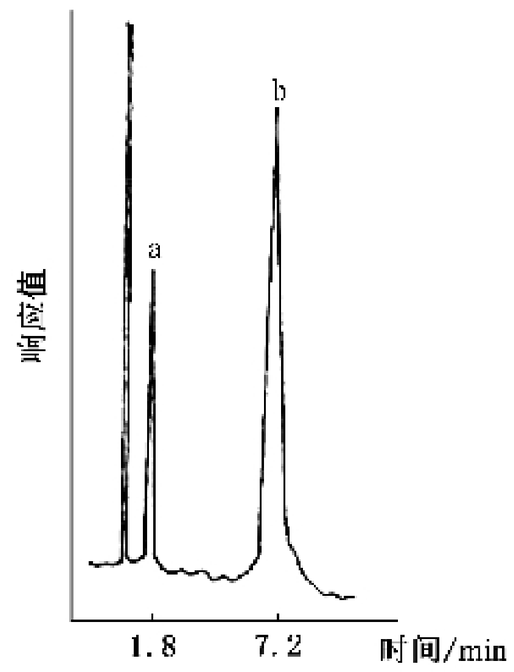
12.1.6.2.5 标准曲线的绘制：取 6 个 10 mL 容量瓶，将乙醛和丙烯醛的标准溶液稀释配制成乙醛质量浓度为 0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L 和 10.0 mg/L；丙烯醛质量浓度为 0 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L、0.5 mg/L、0.7 mg/L 和 1.0 mg/L 的标准系列。各取 50 μL 注入色谱仪，以峰高为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

12.1.6.3 样品测定

12.1.6.3.1 进样：直接进样，进样量为 50 μL。用洁净的 50 μL 微量注射器于待测样品中抽吸几次，排出气泡，取所需体积迅速注射至色谱仪中，并立即拔出注射器。

12.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

12.1.6.3.3 色谱图的考察：标准色谱图见图 1。



标引序号说明：

a ——丙烯醛；

b ——乙醛。

图 1 丙烯醛、乙醛标准色谱图

12.1.6.3.4 定性分析：各组分出峰顺序及保留时间为丙烯醛 1 min 48 s，乙醛 7 min 12 s。

12.1.6.3.5 定量分析：测量色谱峰，连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高的最大值对基线做垂线，此线与峰底相交，其交点与峰顶点的距离即为峰高。通过色谱峰高，直接在标准曲线上查出乙醛、丙烯醛的质量浓度即为水样中乙醛、丙烯醛的质量浓度。

12.1.7 试验数据处理

12.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

12.1.7.2 定量结果

在标准曲线上查出水样中乙醛、丙烯醛的质量浓度，以毫克每升(mg/L)表示。

12.1.8 精密度和准确度

分别取质量浓度为 1 mg/L 和 9 mg/L 的乙醛溶液各测定 6 次，其相对标准偏差分别为 8.1%和 1.7%。用水样做加标回收试验，回收率为 87.4%～101%。

2 个实验室对质量浓度为 0.1 mg/L～1.0 mg/L 丙烯醛进行重复测定，相对标准偏差为 5.3%～9.1%，用水样做加标回收试验，回收率为 82.0%～110%。

13 三氯乙醛

13.1 顶空气相色谱法

13.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为 1 μg/L。

13.1.2 原理

三氯乙醛溶于水，以水合三氯乙醛形式存在，水合三氯乙醛与碱作用生成三氯甲烷。

$$Cl_3CCH(OH)_2+NaOH=CHCl_3+HCOONa+H_2O$$

此反应容易进行，因此用顶空分析法测定加碱后生成的三氯甲烷以及不加碱反应的水中原有的三氯甲烷，两者之差便可间接计算出三氯乙醛的含量。

13.1.3 试剂或材料

13.1.3.1 载气：高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.999\%$]。

13.1.3.2 配制溶液及稀释用水均为无卤代烷烃的蒸馏水，可将蒸馏水通过 120 ℃烘烤过的活性炭柱。

13.1.3.3 氢氧化钠溶液(100 g/L)。

13.1.3.4 标准物质：三氯乙醛或水合三氯乙醛(纯度＞99.0 %)，或使用有证标准物质溶液。

13.1.3.5 制备色谱柱使用的试剂和材料：见 13.1.4.2。

13.1.4 仪器设备

13.1.4.1 气相色谱仪：电子捕获检测器。

13.1.4.2 色谱柱：U 型玻璃填充柱，长 2 m，内径 3 mm。填充物为高分子多孔小球，60 目～80 目 GDX-102。填充方法为采取抽吸振动法，色谱柱一端塞入少许玻璃棉并连接上真空泵，另一端连接小漏斗，倒入固定相，启动真空泵(没有真空泵可用 100 mL 注射器人工抽气)轻轻振动色谱柱，使固定相均匀紧密填充。将填充好的柱子装在色谱仪上(不接检测器)通氮气于 200 ℃老化 48 h 以上。

13.1.4.3 微量注射器：50 μL。

13.1.4.4 带有 50 mL 刻度的顶空瓶：使用前在 120 ℃烘烤 2 h。

13.1.4.5 医用翻口胶塞：用前洗净，用水煮沸 20 min 晾干，备用。

13.1.4.6 聚四氟乙烯膜或铝箔。

13.1.4.7 恒温水浴：控制温度±1 ℃。

13.1.5 样品

13.1.5.1 水样的采集和保存：取两个装有 0.1 g 硫代硫酸钠的顶空瓶带到现场，充满水样并立即用包有铝箔(或聚四氟乙烯膜)的翻口胶塞封好带回实验室，如不能立即测定，需冷藏保存。

13.1.5.2　水样的预处理：水样送到实验室后，在无三氯甲烷的环境中倒出部分水样，使瓶中水样至50 mL刻度，立即盖好瓶塞。其中一瓶直接放入40 ℃恒温水浴中为瓶Ⅰ，另一瓶通过注射针头注入0.2 mL氢氧化钠溶液(100 g/L)，振荡混匀，放入40 ℃恒温水浴中为瓶Ⅱ，均于40 ℃水浴中平衡2.5 h。

13.1.6　试验步骤

13.1.6.1　仪器参考条件

13.1.6.1.1　气化室温度：200 ℃。

13.1.6.1.2　柱箱温度：150 ℃。

13.1.6.1.3　检测器温度：250 ℃。

13.1.6.1.4　载气流量：80 mL/min。

13.1.6.2　校准

13.1.6.2.1　定量分析中的校准方法：外标法。

13.1.6.2.2　标准储备溶液配制：称取0.100 0 g三氯乙醛(或水合三氯乙醛0.112 0 g)于100 mL容量瓶中，用蒸馏水定容，此溶液ρ(三氯乙醛)=1 mg/mL(冰箱内可保存3周)。

13.1.6.2.3　标准使用溶液配制：所用蒸馏水均为无卤代烷烃的蒸馏水(蒸馏水通过120 ℃烘烤过的活性炭柱)，稀释标准储备溶液配制成0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、30 μg/L、40 μg/L和50 μg/L的三氯乙醛标准系列，现用现配。

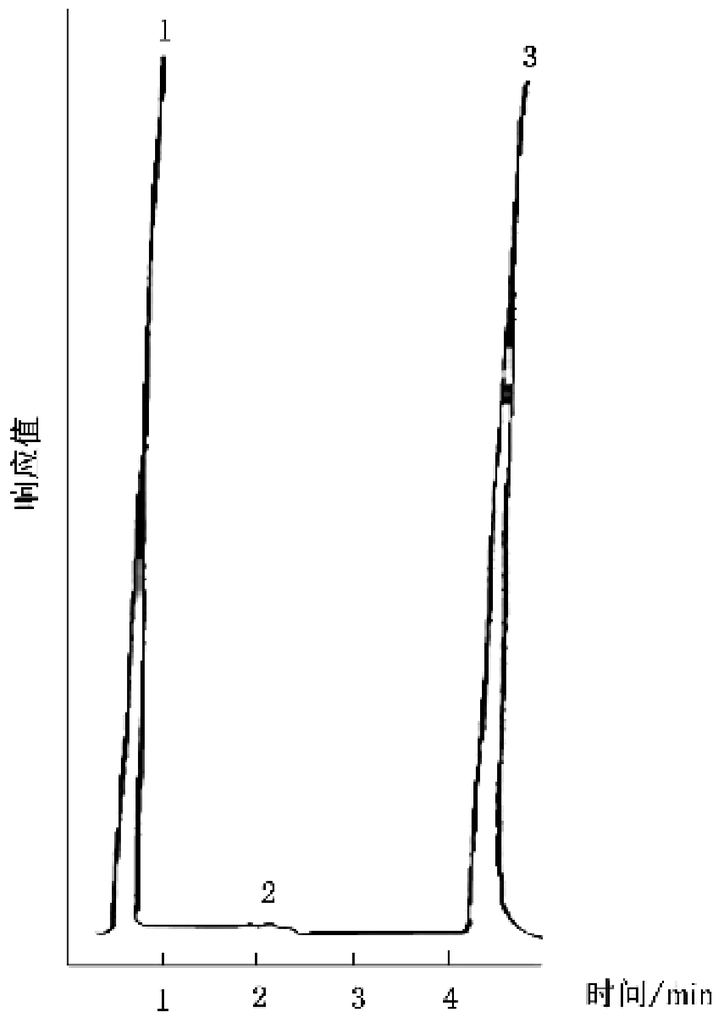
13.1.6.2.4　工作曲线的绘制：取标准系列溶液50 mL于6个装有0.1 g硫代硫酸钠的顶空瓶中，分别加入0.2 mL氢氧化钠溶液(100 g/L)，用铝箔包好的翻口胶塞封好。振荡混匀，放入40 ℃水浴中平衡2.5 h后，取50 μL顶空气体注入气相色谱仪。测定所生成三氯甲烷的峰高，每个质量浓度重复测3次，取平均值减去空白峰高的平均值为纵坐标，以质量浓度(μg/L)为横坐标绘制工作曲线。

13.1.6.3　样品测定

13.1.6.3.1　进样：直接进样，进样量为50 μL。用洁净的50 μL微量注射器抽取瓶Ⅰ及瓶Ⅱ的上部气体50 μL，注入气相色谱仪，每个水样重复测三次，量取峰高，计算瓶Ⅰ及瓶Ⅱ峰高的平均值H_1、H_2。

13.1.6.3.2　记录：以标样核对，记录色谱峰保留时间及对应的化合物。

13.1.6.3.3　色谱图考察：标准色谱图见图2。



标引序号说明：

1——空气；

2——未知物；

3——三氯甲烷(由三氯乙醛生成)。

图 2　三氯乙醛标准色谱图

13.1.6.3.4　定性分析：出峰顺序及保留时间分别为：空气峰，47 s；未知峰，2 min 12 s；三氯甲烷(包括由三氯乙醛生成)，4 min 52 s。

13.1.6.3.5　定量分析：测量峰高(mm)，根据 H_2 与 H_1 峰高的差值从工作曲线上查出三氯乙醛的质量浓度。若水样经稀释后测定，应乘以稀释倍数。

13.1.7　试验数据处理

13.1.7.1　定性结果：根据标准色谱图组分的保留时间，确定被测水样中组分，根据加碱前后三氯甲烷值增高与否来确定是否含有三氯乙醛。

13.1.7.2　定量结果：在工作曲线上查出三氯乙醛的质量浓度，以微克每升(μg/L)表示。

13.1.8　精密度和准确度

6 个实验室重复测定，三氯乙醛的质量浓度范围为 10 μg/L～90 μg/L，平均回收率为 97.8%～101%。相对标准偏差为 1.0%～3.2%。

13.2　液液萃取气相色谱法

13.2.1　最低检测质量浓度

取水样 10 mL，使用 5 mL 甲基叔丁基醚萃取，本方法最低检测质量浓度为 0.2 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水中三氯乙醛含量的测定。

13.2.2　原理

使用甲基叔丁基醚[$CH_3OC(CH_3)_3$]作为萃取溶剂，氯化钠(NaCl)为盐析剂萃取水中的三氯乙醛

(C_2HCl_3O)，利用气相色谱电子捕获检测器测定，保留时间定性，外标法定量。

13.2.3 试剂或材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

13.2.3.1 甲醇(CH_3OH)：色谱纯。

13.2.3.2 甲基叔丁基醚[MTBE，$CH_3OC(CH_3)_3$]：色谱纯。

13.2.3.3 氯化钠(NaCl)：使用前，在马弗炉中于 400 ℃灼烧 2 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

13.2.3.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4)：使用前，在马弗炉中于 400 ℃灼烧 2 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

13.2.3.5 硫酸(H_2SO_4，ρ_{20}=1.84 g/mL)：优级纯。

13.2.3.6 硫酸(2 mol/L)：量取 20 mL 硫酸，缓缓加入 160 mL 水中，不断搅拌。

13.2.3.7 三氯乙醛(C_2HCl_3O)标准物质：水合三氯乙醛[$CCl_3CH(OH)_2$](纯度>99.0 %)，或使用有证标准物质溶液。

13.2.3.8 三氯乙醛标准储备溶液(ρ=1 000 μg/mL)：准确称取 0.011 2 g(精确至 0.000 1 g)水合三氯乙醛，溶于适量的甲醇，全量转入 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，混匀，密封和避光冷冻，可保存 6 个月。

13.2.3.9 三氯乙醛标准中间溶液(ρ=10 μg/mL)：准确吸取三氯乙醛标准储备溶液(ρ=1 000 μg/mL) 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中，用 MTBE 稀释至刻度，混匀，密封、避光于 4 ℃以下冷藏或冷冻可保存 1 个月。

13.2.3.10 三氯乙醛标准使用溶液(ρ=1 μg/mL)：准确移取 1.0 mL 三氯乙醛标准中间溶液(10.0 μg/mL)，用 MTBE 定容至 10.0 mL，得到质量浓度为 1.0 μg/mL 的三氯乙醛标准使用溶液。现用现配。

13.2.3.11 载气：高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant$99.999%]。

13.2.4 仪器设备

13.2.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

13.2.4.2 色谱柱：100%聚二甲基硅氧烷非极性弹性石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm，1.0 μm)，或其他等效色谱柱。

13.2.4.3 天平：分辨力不低于 0.000 01 g。

13.2.4.4 分液漏斗或螺纹离心管：50 mL。

13.2.4.5 具塞磨口棕色玻璃瓶：500 mL。

13.2.5 样品

警示——MTBE 对眼睛、黏膜、上呼吸道和皮肤有刺激作用。要在通风橱内进行萃取操作，并穿戴个人防护装备。MTBE 易燃，要远离火源！

13.2.5.1 水样的采集和保存：用硬质磨口棕色玻璃瓶采集样品，样品收集后按照 200 mL 水样加入抗坏血酸(0.025 g～0.1 g)除余氯，然后用 2 mol/L 的硫酸调节使水样在 pH 范围 4.0～6.5。如不含余氯，可直接调 pH。样品应充满样品瓶并加盖密封，采样后样品需 0 ℃～4 ℃冷藏避光运输和保存。应在 7 d 内对样品进行萃取，分析测定。

13.2.5.2 水样的前处理：准确取 10 mL 样品于 50 mL 分液漏斗或 50 mL 离心管中，加入 5.0 g 氯化钠，溶液过饱和后，准确加入 5.0 mL MTBE 提取，振荡萃取 4 min(或涡旋振荡 1 min)，静置 3 min，水和 MTBE 层分层后，萃取液 MTBE 经无水硫酸钠脱水后，转移至进样小瓶待色谱分析。

13.2.6 试验步骤

13.2.6.1 参考色谱条件

13.2.6.1.1 进样口温度：200 ℃。

13.2.6.1.2 柱温：程序升温：初始 40 ℃，保持 5 min，以 10 ℃/min 升至 180 ℃。

13.2.6.1.3 检测器温度：300 ℃。

13.2.6.1.4 载气流速：氮气流速 1.0 mL/min，尾吹流量 60 mL/min。

13.2.6.1.5 进样方式：不分流进样，进样量 1 μL。

13.2.6.2 标准曲线的绘制

吸取标准使用溶液(1 μg/mL)，以 MTBE 稀释，配制成质量浓度为 1 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L 的标准系列溶液。取各标准系列 1 μL 进样，测得三氯乙醛的峰面积，以峰面积为纵坐标，质量浓度(μg/L)为横坐标，绘制标准曲线。标准曲线的系列浓度点也可根据实际样品中三氯乙醛的质量浓度来调整。

13.2.6.3 空白测定

本底污染可能来自溶剂、试剂和器皿等，应进行全程试验空白控制。空白试验除不加水样外，采用完全相同的操作步骤进行测定。控制空白响应小于仪器最低检出限的 1/2。

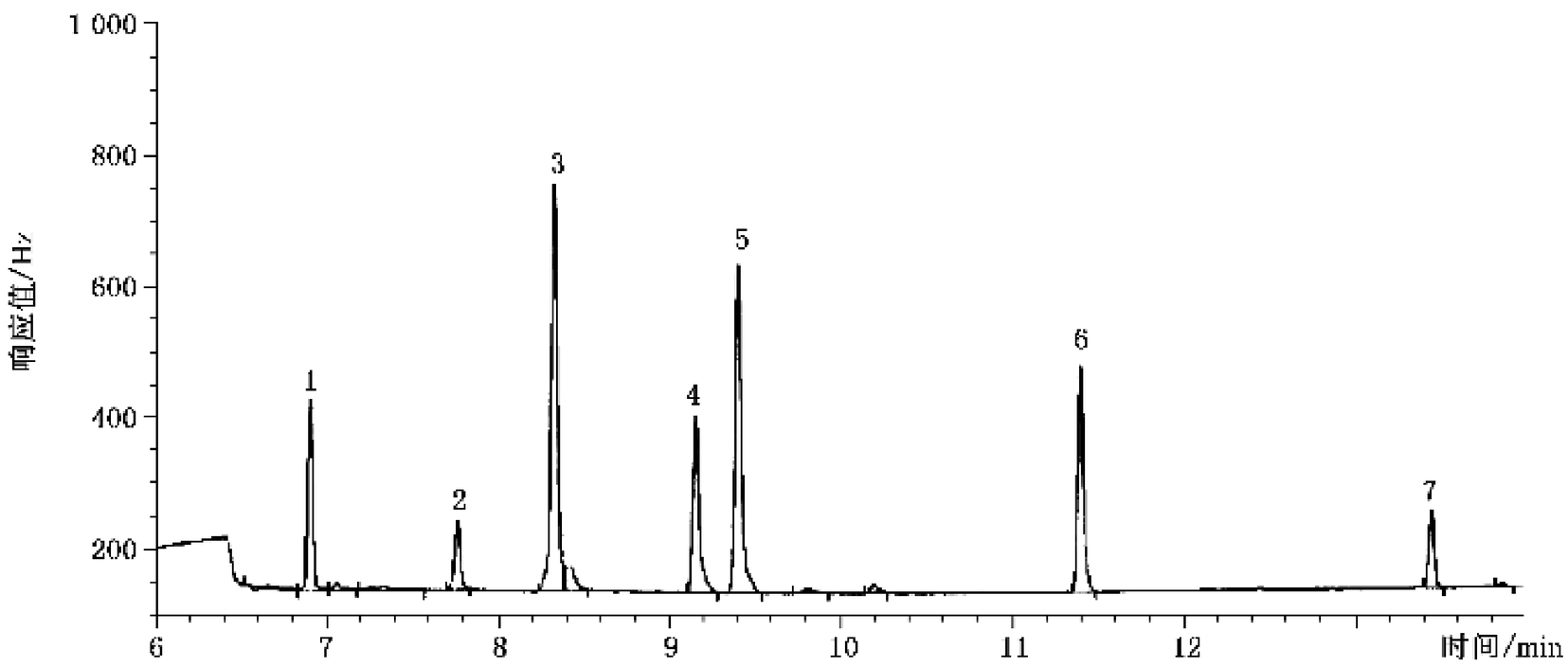
13.2.6.4 样品测试

样品萃取液测定条件同标准曲线，测得目标物峰面积，根据标准曲线查得萃取液中三氯乙醛含量。

13.2.7 试验数据处理

13.2.7.1 定性

根据保留时间定性，标准色谱图见图 3。



标引序号说明：

1——三氯甲烷；

2——1,1,1-三氯乙烷；

3——四氯化碳；

4——二氯一溴甲烷；

5——三氯乙醛；

6——一氯二溴甲烷；

7——三溴甲烷。

图 3 三氯乙醛及 6 种消毒副产物色谱图(质量浓度 10 μg/L)

13.2.7.2 定量

记录目标物峰面积，标准曲线外标法定量，按式(6)计算样品中三氯乙醛的质量浓度：

$$\rho(C_2HCl_3O)=\frac{\rho_1\times V_1}{V\times 1\ 000} \quad \cdots\cdots(6)$$

式中：

$\rho(C_2HCl_3O)$——水样中三氯乙醛的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——从标准曲线上查得的萃取液中三氯乙醛的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

V_1——萃取液体积，单位为毫升(mL)；

V——水样体积，单位为毫升(mL)。

13.2.8 精密度和准确度

5个实验室在1.0 μg/L～20 μg/L质量浓度范围，选择低、中、高浓度分别对生活饮用水进行6次加标回收试验，测定的相对标准偏差为0.6%～7.4%，加标回收率为84.0%～105%。

14 一氯乙酸

14.1 液液萃取衍生气相色谱法

14.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量：一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)分别为0.062 ng、0.025 ng、0.012 ng。若取水样25 mL水样测定，则最低检测质量浓度分别为：5.0 μg/L、2.0 μg/L、1.0 μg/L。

14.1.2 原理

在酸性条件下(pH＜0.5)，以含1,2-二溴丙烷(1,2-DBP)内标的甲基叔丁基醚萃取水样，萃取液用硫酸酸化的甲醇溶液衍生，使水中卤乙酸形成卤代乙酸甲酯，用毛细管柱分离，电子捕获检测器(ECD)测定。以相对保留时间定性，内标法定量。

14.1.3 试剂或材料

14.1.3.1 载气：高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.999\%$]。

14.1.3.2 氯化铵晶体。

14.1.3.3 无水硫酸铜。

14.1.3.4 硫酸钠晶体。

14.1.3.5 饱和碳酸氢钠溶液：取足量的碳酸氢钠用试剂级纯水溶解在50 mL试剂瓶中，保持在瓶底有碳酸氢钠粉末。

14.1.3.6 1,2-二溴丙烷($C_3H_6Br_2$)。

14.1.3.7 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。

14.1.3.8 硫酸-甲醇溶液(5+45)：移取5 mL硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)缓慢地滴入预先装有45 mL甲醇放在冰水浴中的100 mL容器中，待温度冷却至室温后使用，现用现配。

14.1.3.9 无水硫酸钠。

14.1.3.10 甲基叔丁基醚(MTBE，$C_5H_{12}O$)，纯度＞99%。

14.1.3.11 一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸标准品，纯度＞99%，或使用有证标准物质溶液。

14.1.4 仪器设备

14.1.4.1 气相色谱仪：电子捕获检测器，色谱柱为 HP-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm，0.25 μm)，或者相同极性的其他毛细管柱。

14.1.4.2 具塞采样瓶：50 mL。

14.1.4.3 具塞萃取瓶：50 mL。

14.1.4.4 具塞衍生瓶：16 mL。

14.1.4.5 加热块：孔径适合的衍生瓶。

14.1.4.6 微量注射器：5 μL、10 μL、25 μL、100 μL、250 μL 和 1 000 μL。

14.1.4.7 漩涡振荡器。

14.1.5 样品

14.1.5.1 水样的稳定性

二氯乙酸在水中不稳定。

14.1.5.2 水样的采集和保存

先将 5 mg 氯化铵晶体放于 50 mL 具塞采样瓶中(含量约为 100 mg/L，对于高氯化的水应增加氯化氨的量)，取满水样。自来水采集时，先打开水龙头，使水流中不含气泡，采集时注意不要让水溢出，盖好塞子，上下翻转振摇使晶体溶解。于 24 h 内分析，0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 7 d；样品衍生液在－20 ℃冰箱保存不超过 7 d。

14.1.5.3 水样的预处理

取 25 mL 水样，倒入 50 mL 具塞萃取瓶中。萃取衍生：向水样中加入 2 mL 浓硫酸，摇匀；迅速加入约 3 g 无水硫酸铜，摇匀；再加入约 10 g 无水硫酸钠，摇匀；然后加入 4.0 mL 含内标 1，2-二溴丙烷 300 μg/L 的甲基叔丁醚，振荡，静止 5 min。取上层清液 3.0 mL 至另一 16 mL 具塞衍生瓶中，加入现配制的硫酸甲醇溶液(5＋45)1.0 mL，在 50 ℃ 加热块上衍生 120 min±10 min。取出衍生瓶，冷却至室温后逐滴加入 4 mL 饱和碳酸氢钠溶液，盖上塞子，振荡并注意不断放气；最后，取上清液 1 mL～1.5 mL于萃取瓶中，加入少量无水硫酸钠，取 2 μL 上清液进气相色谱分析。

14.1.6 试验步骤

14.1.6.1 仪器参考条件

14.1.6.1.1 进样口温度：200 ℃。

14.1.6.1.2 柱温：程序升温 35 ℃保持 7 min，5 ℃/min 至 70 ℃，30 ℃/min 至 250 ℃，保持 5 min。

14.1.6.1.3 检测器温度：250 ℃。

14.1.6.1.4 载气(N_2)流量：1 mL/min。

14.1.6.2 校准

14.1.6.2.1 定量分析中校准方法采用内标法。

14.1.6.2.2 标准样品：每次分析样品时，标准使用溶液需现用现配。标准样品和试样尽可能同时分析。

14.1.6.2.3 标准样品的制备如下。

a) 标准储备溶液：单一标准储备溶液，取纯度≥99%的单一标准物质一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸 6.4 μL、6.4 μL 和 6.2 μL 分别滴入预先盛有 5 mL 左右甲基叔丁基醚(MTBE，纯度＞99%)的

10 mL 容量瓶中，振摇，定容，各溶液质量浓度均为 1 mg/mL。

b) 标准使用溶液：分别取一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸标准储备溶液，1 000 μL、500 μL、250 μL滴入预先盛有 5 mL 左右甲基叔丁基醚的 10 mL 容量瓶中，振摇，定容；混合后一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸的混合标准使用溶液质量浓度依次为 100 mg/L、50 mg/L、25 mg/L。

c) 内标萃取液：取内标物质 1,2-二溴丙烷(1,2-DBP)7.8 μL 滴入预先盛有约 20 mL 甲基叔丁基醚的 50 mL 容量瓶中，振摇，定容，内标储备溶液质量浓度为 300 mg/L；再取 50 μL 此储备溶液，滴入预先盛有约 20 mL 甲基叔丁基醚的 50 mL 容量瓶中，振摇，定容，内标萃取液质量浓度为 300 μg/L。

14.1.6.2.4 工作曲线的制备：分别取标准使用溶液 0 μL、5 μL、10 μL、20 μL、40 μL 至装有 25 mL 纯水的萃取瓶中，配制后工作曲线的质量浓度：MCAA 为 0 μg/L、20 μg/L、40 μg/L、80 μg/L、160 μg/L，DCAA 为 0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L、80 μg/L，TCAA 为 0 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L。按 14.1.5.3 萃取衍生的方法进行萃取、衍生、分析。以标准物质峰面积与内标物质峰面积比值为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制工作曲线。

14.1.6.3 试验

14.1.6.3.1 进样方式及进样量：直接进样，2 μL。

14.1.6.3.2 记录：用标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

14.1.6.3.3 色谱图考察：标准色谱图见图 4。

14.1.6.3.4 定性分析：各组分出峰顺序及保留时间：MCAA，6.2 min；DCAA，10.4 min；1，2-DBP，11.0 min；TCAA，15.2 min。

14.1.6.3.5 定量分析：按式(7)计算水样中被分析物的质量浓度。

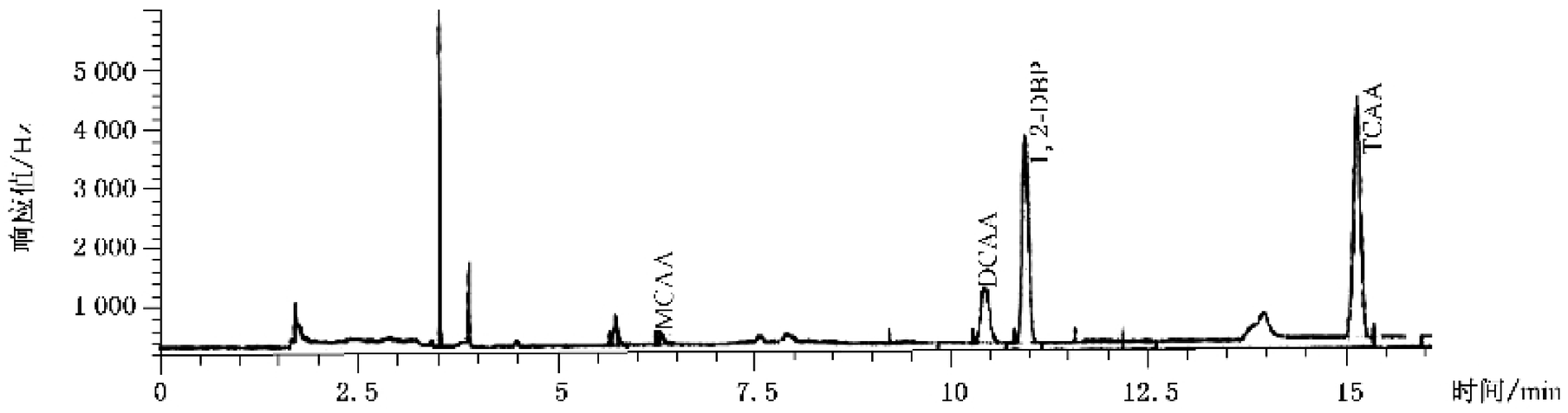


图 4 氯乙酸标准色谱图

$$\rho = \frac{R - R_0}{K} \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：

ρ ——被分析物的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

R ——被分析物峰面积与内标峰面积比值；

R_0——工作曲线的截距；

K ——工作曲线的斜率。

14.1.7 试验数据处理

14.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间，确定水样中组分的名称和组分的数目。

14.1.7.2 定量结果

含量的表示：根据式(7)计算各组分的质量浓度，以微克每升(μg/L)计。

14.1.8 精密度和准确度

5个实验室测定相对标准偏差MCAA、DCAA、TCAA分别为4.6%、5.4%、3.8%。5个实验室在对高、中、低3个浓度的加标回收率试验结果，二氯乙酸低浓度(4.0 μg/L～20 μg/L)时，平均回收率为93.0%。中浓度(40 μg/L～90 μg/L)时，平均回收率为96.0%。高浓度(100 μg/L～200 μg/L)时，平均回收率为92.0%。三氯乙酸低浓度(2.0 μg/L～10 μg/L)时，平均回收率为98.0%。中浓度(10 μg/L～40 μg/L)时，平均回收率为91.0%。高浓度(40 μg/L～100 μg/L)时，平均回收率为98.0%。

14.2 离子色谱-电导检测法

14.2.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量：一氯乙酸(MCAA)0.95 ng、二氯乙酸(DCAA)1.85 ng、三氯乙酸(TCAA)2.2 ng、一溴乙酸(MBAA)1.5 ng、二溴乙酸(DBAA)4.15 ng，进样体积500 μL；最低检测质量浓度分别为：一氯乙酸(MCAA)1.9 μg/L、二氯乙酸(DCAA)3.7 μg/L、三氯乙酸(TCAA)4.4 μg/L、一溴乙酸(MBAA)3.0 μg/L、二溴乙酸(DBAA)8.3 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水中一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸的测定。

14.2.2 原理

水中卤乙酸以及其他阴离子随氢氧化物体系(氢氧化钾或氢氧化钠)淋洗液进入阴离子交换分离系统(包括保护柱和分析柱)，根据离子交换分离机理，利用各离子在分析柱上的亲和力不同进行分离。再经过抑制器对本底的抑制作用，提高被测物质的检测灵敏度。由电导检测器测量各种阴离子组分的电导值，经色谱工作站进行数据采集和处理，以保留时间定性，以峰高或峰面积定量。

14.2.3 试剂或材料

14.2.3.1 卤乙酸标准品：一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸，纯度＞99%；一溴乙酸和二溴乙酸，纯度＞98%，或使用有证标准物质溶液。

14.2.3.2 5种卤乙酸单标储备溶液(ρ=1.0 mg/mL)：分别称取适量的5种卤乙酸标准品，用超纯水分别定容至100 mL，用封口胶带密封好，0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为1年。

14.2.3.3 5种卤乙酸混合标准中间溶液(ρ=10.0 mg/L)：分别吸取1.0 mL的5种卤乙酸单标储备溶液(ρ=1.0 mg/mL)，用超纯水定容至100 mL。此混合标准溶液中5种卤乙酸的质量浓度均为10.0 mg/L。用封口胶带密封好，0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为2个月。

14.2.3.4 5种卤乙酸混合标准使用溶液(ρ=1.0 mg/L)：吸取10.0 mL 5种卤乙酸标准混合中间溶液(ρ=10.0 mg/L)，用超纯水定容至100 mL。此混合标准溶液中5种卤乙酸的质量浓度均为1.0 mg/L。此溶液需当天配制。

14.2.3.5 辅助气体：高纯氮气[$\varphi(N_2)$≥99.999%]。

14.2.3.6 氢氧根淋洗液：手工配制氢氧化钠淋洗液，或由KOH在线淋洗液发生器(也可以是其他能自动产生淋洗液的设备)在线产生。

14.2.3.7 超纯水：电阻率≥18.2 MΩ·cm。

14.2.3.8 0.2 μm微孔滤膜过滤器。

14.2.3.9 Ba/Ag/H预处理柱：OnGuard Ⅱ Ba/Ag/H(容量2.5 mL)或者相当的预处理柱。

14.2.4 仪器设备

14.2.4.1 离子色谱仪：配有高压泵、自动进样器、电导检测器、色谱工作站。

14.2.4.2 阴离子保护柱：具有烷醇季铵官能团的保护柱，填充材料为大孔苯乙烯/二乙烯基苯高聚合物(50 mm×4 mm)，或相当的保护柱。

14.2.4.3 阴离子分析柱：具有烷醇季铵官能团的分析柱，填充材料为大孔苯乙烯/二乙烯基苯高聚合物(250 mm×4 mm)，或相当的分析柱。

14.2.4.4 阴离子抑制器。

14.2.4.5 二氧化碳去除装置：可去除样品中的二氧化碳对三氯乙酸的干扰。

14.2.5 样品

14.2.5.1 水样的采集和保存

采样容器为棕色螺口玻璃瓶，超纯水冲洗后晾干备用。水样采集后 0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 7 d。

14.2.5.2 水样的预处理

为去除水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 DCAA 等离子的干扰，可将水样依次通过 Ba/Ag/H 柱和 0.2 μm 微孔滤膜进行过滤。具体步骤为：先注入 15 mL 纯水活化 Ba/Ag/H 柱，放置 0.5 h 后使用。将水样以 2 mL/min 的速度依次通过 Ba/Ag/H 柱和 0.2 μm 微孔滤膜过滤器，前 6 mL 滤液弃掉后，取 2 mL～5 mL 的滤液进行色谱分析。此法可去除水中 90%以上的 Cl^- 和 80%以上的 SO_4^{2-}。

14.2.6 试验步骤

14.2.6.1 仪器参考条件

14.2.6.1.1 流速：1.0 mL/min。

14.2.6.1.2 进样量：500 μL。

14.2.6.1.3 柱温：25 ℃。

14.2.6.1.4 检测器温度：30 ℃。

14.2.6.1.5 抑制器电流：90 mA。

14.2.6.1.6 在线阴离子捕获器：可改善梯度淋洗基线的稳定性。

14.2.6.1.7 淋洗液梯度淋洗参考程序：见表 1。

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
15.0	8
30.0	40
30.1	8
35.0	8

14.2.6.2 校准

14.2.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

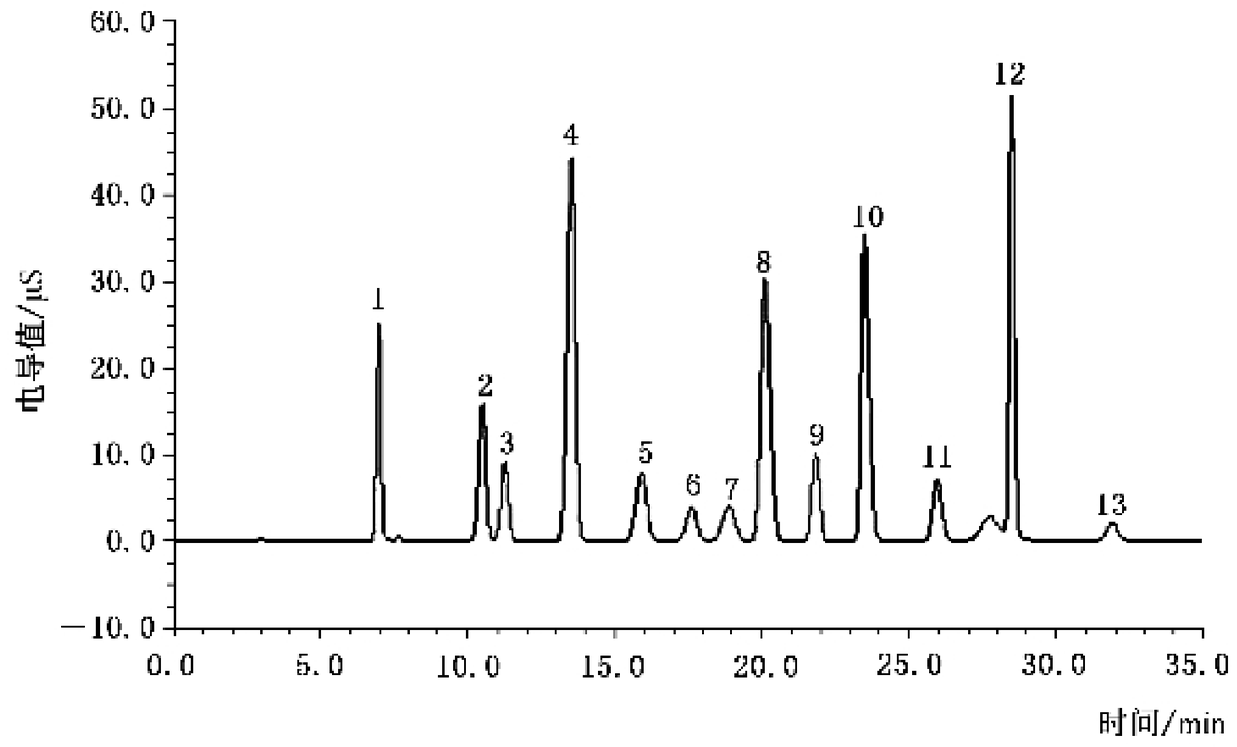
14.2.6.2.2　标准曲线的绘制：分别准确移取五种卤乙酸混合标准使用溶液[ρ=1.0 mg/L]0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL 和 2.00 mL 于 6 个 10.0 mL 容量瓶中，超纯水定容至刻度。此标准系列溶液中 5 种卤乙酸的质量浓度分别为 0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L 和 200.0 μg/L。标准系列溶液要求现用现配。分别吸取相应体积的标准系列溶液注入离子色谱仪测定，记录 5 种卤乙酸的峰面积或峰高。以卤乙酸的峰面积或峰高对卤乙酸的质量浓度绘制标准曲线，并计算回归方程。

14.2.6.3　样品分析

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 5 种卤乙酸的峰高或峰面积。

14.2.7　试验数据处理

14.2.7.1　标准色谱图，见图 5。



标引序号说明：

1 ——F^-（1 mg/L）；

2 ——MCAA（5 mg/L）；

3 ——MBAA（5 mg/L）；

4 ——Cl^-（5 mg/L）；

5 ——DCAA（5 mg/L）；

6 ——NO_2^-（0.5 mg/L）；

7 ——DBAA（5 mg/L）；

8 ——ClO_3^-（10 mg/L）；

9 ——Br^-（2.5 mg/L）；

10——NO_3^-（6.6 mg/L）；

11——TCAA（5 mg/L）；

12——SO_4^{2-}（5 mg/L）；

13——TBAA（5 mg/L）。

图 5　标准物质色谱图

14.2.7.2　定性分析

各组分的出峰顺序及保留时间为：F^-，6.98 min；MCAA，10.50 min；MBAA，11.26 min；Cl^-，13.53 min；DCAA，15.90 min；NO_2^-，17.59 min；DBAA，18.87 min；ClO_3^-，20.01 min；Br^-，21.81 min；

NO_3^-，23.46 min；TCAA，25.94 min；SO_4^{2-}，28.46min；TBAA，31.86 min。

14.2.7.3 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（μg/L）为横坐标（X），被测物质峰面积值（μS×min）或者峰高值（μS）为纵坐标（Y），绘制 5 种卤乙酸的标准曲线，并计算回归方程。

14.2.8 精密度和准确度

4 个实验室配制 5 种卤乙酸混合标准溶液，一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、二溴乙酸和三氯乙酸的质量浓度分别为 0.02 mg/L、0.02 mg/L、0.04 mg/L、0.04 mg/L 和 0.05 mg/L，重复 6 次分析，得到 5 种卤乙酸的相对标准偏差在 1.1%～6.9%。

4 个实验室选择自来水样和纯净水，进行低、中、高浓度的加标回收试验，5 种卤乙酸的加标质量浓度分别为 0.01 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L，得到 5 种卤乙酸的回收率为 77.0%～105%，其中二氯乙酸和三氯乙酸的回收率为 80.0%～102%。

15 二氯乙酸

15.1 液液萃取衍生气相色谱法

按 14.1 描述的方法测定。

15.2 离子色谱-电导检测法

按 14.2 描述的方法测定。

15.3 高效液相色谱串联质谱法

15.3.1 最低检测质量浓度

进样量为 25 μL 时，二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的最低检测质量浓度为 8.1 μg/L、10.0 μg/L、2.5 μg/L、20.0 μg/L 和 19.0 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的测定。

15.3.2 原理

水中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐经季胺型离子交换柱分离，质谱检测器检测，同位素内标法定量。

15.3.3 试剂或材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

15.3.3.1 甲胺（CH_3NH_2）。

15.3.3.2 乙腈（CH_3CN）：色谱纯。

15.3.3.3 氯化铵（NH_4Cl）。

15.3.3.4 乙二胺（$C_2H_8N_2$）。

15.3.3.5 乙二胺溶液（ρ=100 mg/mL）：取 2.8 mL 乙二胺，用水稀释至 25 mL，0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 1 个月。

15.3.3.6 同位素内标：二氯乙酸-^{13}C（$^{13}CCH_2Cl_2O_2$）、氯酸盐-$^{18}O_3$（$Cl^{18}O_3^-$）

15.3.3.7　高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant99.999\%$]。

15.3.3.8　氮气[$\varphi(N_2)\geqslant99.99\%$]。

15.3.3.9　标准物质：二氯乙酸($C_2H_2Cl_2O_2$，纯度＞99%)、三氯乙酸($C_2HCl_3O_2$，纯度＞99%)、溴酸钠($NaBrO_3$，纯度＞99%)、氯酸钠($NaClO_3$，纯度＞99%)、亚氯酸钠($NaClO_2$，纯度 80%左右)，或使用有证标准物质溶液。

15.3.3.10　二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准储备溶液($\rho=1\ 000$ mg/L)：本方法中使用工业品试剂亚氯酸钠作为标准品，因亚氯酸钠不稳定，使用前，要准确测定亚氯酸钠含量和亚氯酸钠中杂质氯酸钠的含量，测定方法见 20.2.9，其中含有的氯酸盐要计入溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准使用溶液[$\rho(ClO_3^-)=20$ mg/L、$\rho(ClO_2^-)=20$ mg/L、$\rho(BrO_3^-)=2.5$ mg/L]中。经计算，分别准确称取二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸钠、氯酸钠和亚氯酸钠 0.100 0 g、0.100 0 g、0.118 0 g、0.127 5 g、0.134 1 g，溶于适量水，转入 100 mL 容量瓶中，用水定容，各溶液的质量浓度均为 1 000 mg/L。0 ℃～4 ℃冷藏保存备用，溴酸盐标准溶液可以保存 6 个月，二氯乙酸、三氯乙酸、氯酸盐和亚氯酸盐标准溶液可以保存 1 个月。以上标准储备溶液亦可使用有证标准物质溶液。

15.3.3.11　二氯乙酸-^{13}C 和氯酸盐-$^{18}O_3$ 标准储备溶液($\rho=100$ mg/L)：分别准确称取 0.010 0 g 二氯乙酸-^{13}C 和氯酸盐-$^{18}O_3$，溶于适量水，转入 100 mL 容量瓶中，并用水定容至刻度，各溶液的质量浓度为 100 mg/L。或使用有证标准物质溶液。

15.3.3.12　二氯乙酸和三氯乙酸标准使用溶液($\rho=10$ mg/L)：分别准确移取二氯乙酸和三氯乙酸标准储备溶液($\rho=1\ 000$ mg/L)0.10 mL 于 10 mL 容量瓶中，并用水定容至刻度，现用现配。

15.3.3.13　溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准使用溶液[$\rho(ClO_3^-)=20$ mg/L、$\rho(ClO_2^-)=20$ mg/L、$\rho(BrO_3^-)=2.5$ mg/L]：分别准确吸取氯酸盐、亚氯酸盐标准储备溶液($\rho=1\ 000$ mg/L)0.20 mL 和溴酸盐标准储备溶液($\rho=1\ 000$ mg/L)0.025 mL 于 10 mL 容量瓶中，并用水定容至刻度，现用现配。

15.3.3.14　二氯乙酸和氯酸盐同位素标准使用溶液($\rho=5$ mg/L)的制备：分别移取二氯乙酸-^{13}C 和氯酸盐-$^{18}O_3$ 标准储备溶液($\rho=100$ mg/L)0.5 mL 于 10 mL 容量瓶中用水定容，现用现配。

15.3.4　仪器设备

15.3.4.1　高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪。

15.3.4.2　色谱柱：季胺型离子色谱柱(2 mm×250 mm，9 μm)，或其他等效色谱柱。

15.3.4.3　天平：分辨力不低于 0.000 01 g。

15.3.4.4　棕色玻璃瓶：500 mL，洗涤干净，并用纯水冲洗，晾干备用。

15.3.4.5　具塞玻璃瓶：50 mL。

15.3.4.6　混合纤维素滤膜：0.22 μm。

15.3.5　样品

15.3.5.1　水样的采集和保存

15.3.5.1.1　氯酸盐、亚氯酸盐和溴酸盐样品采集：用 500 mL 棕色玻璃瓶采集水样，水中通入氮气 10 min，流量为 1.0 L/min(对于用二氧化氯和臭氧消毒的水样需要通氮气，对于加氯消毒的水样可省略此步骤)，然后向水样中加入乙二胺溶液至其质量浓度为 50 mg/L，密封，摇匀，0 ℃～4 ℃冷藏保存。氯酸盐和亚氯酸盐采集后当天测定，溴酸盐可保存 28 d。

15.3.5.1.2　二氯乙酸和三氯乙酸样品采集：先将 5 mg 氯化铵置于 50 mL 具塞玻璃瓶中(含量约为 100 mg/L，对于高氯化的水需要增加氯化铵的量)，取满水样。自来水采集时，先打开水龙头，使水流中不含气泡，3 min～5 min 后开始采集(注意不要让水溢出)，盖好塞子，上下翻转振摇使氯化铵溶解。0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 7 d。

15.3.6 水样的处理

取 10 mL 水样，加入二氯乙酸和氯酸盐同位素标准使用溶液（ρ=5 mg/L）40 μL，混匀，经 0.22 μm 膜过滤后进行测定。

15.3.7 试验步骤

15.3.7.1 试验参考条件

流速：0.3 mL/min；进样量：25 μL；柱温：室温；流动相：乙腈：0.7 mol/L 甲胺溶液=70：30；离子源：电喷雾离子源（ESI）；监测模式：多反应监测模式（MRM）；扫描模式：负离子模式；喷雾电压（IS）：−4 500 V；离子源温度（TEM）：450 ℃；气帘气（CUR）：0.207 MPa（30 psi）；雾化气（GS1）：0.276 MPa（40 psi）；辅助气（GS2）：0.276 MPa（40 psi），待测物和同位素内标质谱参数见表 2 和表 3。

注：甲胺溶液的 pH 值为 12.0±0.2，使用前确认所用仪器设备可以耐受此 pH 值，试验结束后及时用纯水冲洗管路。

表 2 目标化合物的质谱参数

组分	一级质谱		二级质谱		碰撞能量/eV	去簇电压/V
	m/z	母离子	m/z	子离子		
二氯乙酸	126.8	$[M-H]^-$	82.9[a]	$[M-COOH]^-$	−13	−20
			34.8	$[^{35}Cl]^-$	−22	−20
三氯乙酸	117.0	$[M-COOH]^-$	34.8[a]	$[^{35}Cl]^-$	−19	−20
	161.0	$[M-H]^-$	117.0	$[M-COOH]^-$	−11	−20
溴酸盐	128.7	$[M-H]^-$	112.8[a]	$[M-^{16}O]^-$	−29	−60
	126.8	$[M-H]^-$	110.8	$[M-^{16}O]^-$	−29	−60
氯酸盐	82.6	$[M-H]^-$	66.7[a]	$[M-^{16}O]^-$	−31	−60
	84.6	$[M-H]^-$	68.7	$[M-^{16}O]^-$	−31	−60
亚氯酸盐	66.8	$[M-H]^-$	50.8[a]	$[M-^{16}O]^-$	−18	−83
			35.1	$[^{35}Cl]^-$	−25	−83
二氯乙酸-^{13}C	129.9	$[M-H]^-$	85.0	$[M-COOH]^-$	−13.9	−40
氯酸盐-$^{18}O_3$	88.9	$[M-H]^-$	70.9	$[M-^{18}O]^-$	−28.8	−93
[a] 定量离子。						

表 3 目标化合物的同位素内标

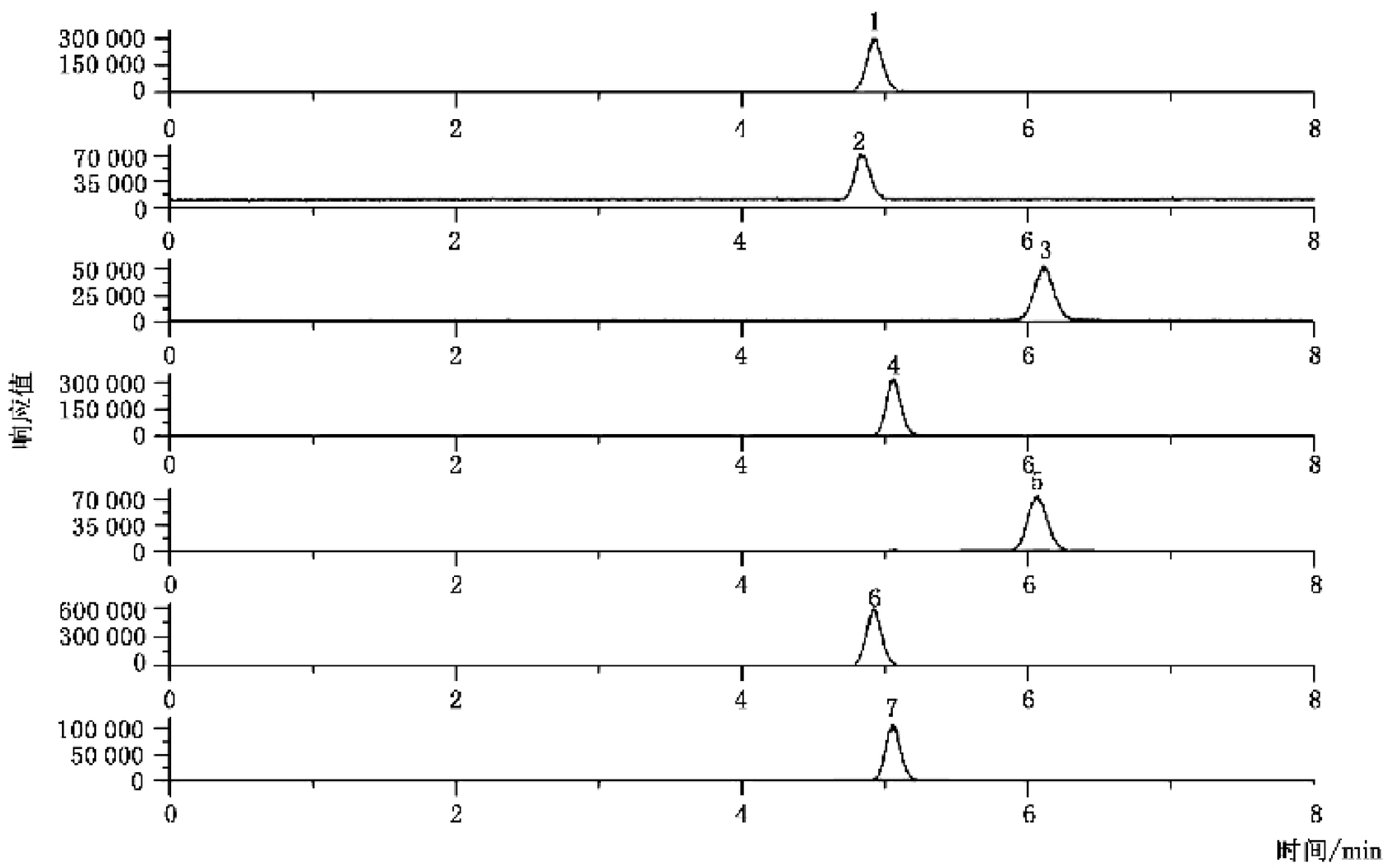
化合物中文名称	同位素内标
二氯乙酸	二氯乙酸-^{13}C
三氯乙酸	二氯乙酸-^{13}C
溴酸盐	氯酸盐-$^{18}O_3$
氯酸盐	氯酸盐-$^{18}O_3$
亚氯酸盐	氯酸盐-$^{18}O_3$

15.3.7.2 标准曲线绘制

分别准确移取二氯乙酸和三氯乙酸标准使用溶液(ρ=10 mg/L)、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准使用溶液[$\rho(ClO_3^-)$=20 mg/L、$\rho(ClO_2^-)$=20 mg/L、$\rho(BrO_3^-)$=2.5 mg/L]0 μL、10 μL、20 μL、40 μL、80 μL、120 μL 于 10 mL 容量瓶中,同时准确移取二氯乙酸和氯酸盐同位素标准使用溶液(ρ=5 mg/L)40 μL,加入水定容至刻度,得到标准系列溶液,其中二氯乙酸和三氯乙酸的质量浓度为 0 μg/L、10 μg/L、20μg/L、40 μg/L、80 μg/L、120 μg/L,氯酸盐(以 ClO_3^- 计)和亚氯酸盐(以 ClO_2^- 计)的质量浓度为 0 μg/L、20 μg/L、40 μg/L、80 μg/L、160 μg/L、240 μg/L,溴酸盐(以 BrO_3^- 计)的质量浓度为 0 μg/L、2.5 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、30 μg/L,各标准点内标的质量浓度均为 20 μg/L。以标准与内标的质谱定量离子峰面积的比值为纵坐标,对应标准的质量浓度(μg/L)为横坐标,绘制标准曲线。

15.3.7.3 色谱图

标准色谱图,见图 6。



标引序号说明:

1——二氯乙酸,4.86 min;

2——三氯乙酸,4.77 min;

3——溴酸盐,6.21 min;

4——氯酸盐,5.13 min;

5——亚氯酸盐,6.14 min;

6——二氯乙酸-^{13}C,4.84 min;

7——氯酸盐-$^{18}O_3$,5.11 min。

图 6 标准物质色谱图

15.3.7.4 干扰和消除

同一批样品至少测定一个空白样品,当高、低浓度的样品交替分析时,为避免污染,在测定高浓度样品时,应紧随着分析空白样品,以保证样品没有交叉污染。同一批样品至少测定一个质控样品,样品量大时,适当增加质控样品数量。

15.3.8 试验数据处理

15.3.8.1 定性分析

根据色谱图组分的保留时间和特征离子对的丰度比，确定被测组分的名称。

15.3.8.2 定量分析

直接从标准曲线上查出水样中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的质量浓度，以微克每升(μg/L)表示。

15.3.9 精密度和准确度

根据全国6个实验室对本方法的验证结果，二氯乙酸在生活饮用水中低、中、高浓度(20 μg/L、40 μg/L和80 μg/L)条件下，回收率范围为95.8%～115%、88.4%～116%和84.9%～102%，相对标准偏差为1.1%～5.4%、0.4%～4.2 %和0.6%～2.8%；三氯乙酸在生活饮用水中低、中、高浓度(20 μg/L、40 μg/L和80 μg/L)条件下，回收率范围为87.6%～113%、89.3%～118%和89.7%～113%，相对标准偏差为1.6%～9.3%、0.7%～3.7%和0.9%～3.9%；溴酸盐(以 BrO_3^- 计)在生活饮用水中低、中、高浓度(5 μg/L、10 μg/L和20 μg/L)条件下，回收率范围为84.7%～109%、83.5%～119%和84.4%～113%，相对标准偏差为0.9%～3.5%、0.8%～4.1%和1.0%～3.3%；氯酸盐(以 ClO_3^- 计)在生活饮用水中低、中、高浓度(40 μg/L、80 μg/L和160 μg/L)条件下，回收率范围为91.4%～111%、86.5%～102%和84.7%～109%，相对标准偏差为1.0%～4.0%、0.5%～7.2%和0.4%～7.8%；亚氯酸盐(以 ClO_2^- 计)在生活饮用水中低、中、高浓度(40 μg/L、80 μg/L和160 μg/L)条件下，回收率范围为82.4%～108 %、80.6%～110%和84.0%～109%，相对标准偏差为1.4%～4.1%、0.4%～5.7%和0.6%～5.1%。

16 三氯乙酸

16.1 液液萃取衍生气相色谱法

按14.1描述的方法测定。

16.2 离子色谱-电导检测法

按14.2描述的方法测定。

16.3 高效液相色谱串联质谱法

按15.3描述的方法测定。

17 一溴乙酸

离子色谱-电导检测法：按14.2描述的方法测定。

18 二溴乙酸

离子色谱-电导检测法：按14.2描述的方法测定。

19 2,4,6-三氯酚

19.1 衍生化气相色谱法

19.1.1 最低检测质量浓度

本方法对2,4,6-三氯酚、2-氯酚、2,4-二氯酚和五氯酚的最低检测质量分别为0.000 5 ng、0.04 ng、0.005 ng和0.000 3 ng。若取50 mL水样，则最低检测质量浓度分别为0.04 μg/L、3.2 μg/L、0.4 μg/L和0.024 μg/L。

19.1.2 原理

水样中氯酚类化合物用环己烷和乙酸乙酯混合溶剂萃取，用乙酸酐在碱性溶液中衍生化反应，然后用毛细管色谱柱分离，电子捕获检测器测定。

19.1.3 试剂或材料

19.1.3.1 载气：高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.999\%$]。

19.1.3.2 辅助气体：氢气、空气。

19.1.3.3 环己烷(C_6H_{12})：重蒸馏。

19.1.3.4 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)：重蒸馏。

19.1.3.5 丙酮[$(CH_3)_2CO$]：重蒸馏。

19.1.3.6 乙酸酐($C_4H_6O_3$)。

19.1.3.7 吡啶(C_5H_5N)。

19.1.3.8 重蒸水：取蒸馏水，用NaOH溶液调节pH>12后重蒸馏。

19.1.3.9 盐酸溶液[$c(HCl)=2.4$ mol/L]：取20 mL盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)用重蒸馏水稀释至100 mL。

19.1.3.10 萃取剂：环己烷和乙酸乙酯(4+1)。

19.1.3.11 衍生化试剂：乙酸酐和吡啶(1+1)。

19.1.3.12 碳酸钾溶液[$c(K_2CO_3)=0.2$ mol/L]：称取27.6 g碳酸钾溶于重蒸水，并稀释至1 000 mL。

19.1.3.13 2,4-二溴酚(DBP)内标液：准确称取0.100 0 g DBP，用丙酮溶解，并定容至100 mL，此溶液的质量浓度为1 000 μg/mL。经逐级稀释至质量浓度为1 μg/mL。

19.1.3.14 色谱标准物：氯酚类化合物的纯度均为色谱纯，或使用有证标准物质溶液。

19.1.4 仪器设备

19.1.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

19.1.4.2 色谱柱：石英毛细色谱柱，长30 m，内径0.25 μm。填充物为SE-30。

19.1.4.3 微量注射器：1 μL。

19.1.4.4 比色管：10 mL和50 mL。

19.1.4.5 容量瓶：100 mL。

19.1.5 样品

19.1.5.1 水样的采集和保存：水样采集后应尽快分析，如不能立即分析，应于每升水样中加入1 mL硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)，5 g硫酸铜，置于冰箱中保存。

19.1.5.2 水样的预处理：取50 mL水样置于50 mL比色管中，加入500 μL 2,4-二溴酚(DBP)内标

液，用盐酸溶液调 pH＜2，加入 4 mL 萃取剂。萃取 1 min，静置分层后，取出 2.0 mL 有机相于 10 mL 比色管中，加入 10 μL 衍生化试剂，于 60 ℃水浴中放置 20 min，冷却后，加入 2 mL 碳酸钾溶液充分混匀后，静置 10 min，弃去水相，再加碳酸钾溶液重复 1 次。取出有机相待测。

19.1.6 试验步骤

19.1.6.1 仪器参考条件

19.1.6.1.1 气化室温度：180 ℃。

19.1.6.1.2 柱温：起始温度 80 ℃，以 10 ℃/min 的速度升温至 260 ℃，保持 1 min。

19.1.6.1.3 检测器温度：280 ℃。

19.1.6.1.4 载气流量：30 mL/min。

19.1.6.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

19.1.6.2 校准

19.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：内标法。

19.1.6.2.2 标准样品使用次数：每次分析样品时，混合标准使用溶液需临时配制。

19.1.6.2.3 标准样品的配制如下。

a) 标准储备溶液：分别准确称取 2-氯酚(MCP)、2，4-二氯酚(DCP)、2，4，6-三氯酚(TCP)和五氯酚(PCP)各 0.100 0 g，用丙酮溶解，定容至 100 mL，此溶液的质量浓度 ρ(氯酚类化合物)＝1.0 mg/mL。每月配制 1 次。

b) 标准中间溶液：分别吸取标准储备溶液 1.00 mL 于 4 个 100 mL 容量瓶中，用重蒸水稀释至刻度。此溶液的质量浓度 ρ(氯酚类化合物)＝10 μg/mL。

c) 混合标准使用溶液：取 25.00 mL MCP、5.00 mL DCP、2.00 mL TCP 和 1.00 mL PCP 标准中间溶液于 100 mL 容量瓶中，加重蒸水至刻度，摇匀。混合标准溶液 1.00 mL 含有 2.5 μg MCP、0.5 μg DCP、0.2 μg TCP、0.1 μg PCP。

19.1.6.2.4 根据仪器的灵敏度用重蒸水将上述混合标准使用溶液再稀释成标准系列按 19.1.5.2 进行预处理。取 1 μL 注入色谱，以所测得氯酚类(CPs)的峰面积与 DBP 峰面积比为纵坐标，每一种氯酚类(CPs)的质量浓度为横坐标，分别绘制工作曲线。

19.1.6.3 试验

19.1.6.3.1 进样

19.1.6.3.1.1 进样量：1 μL。

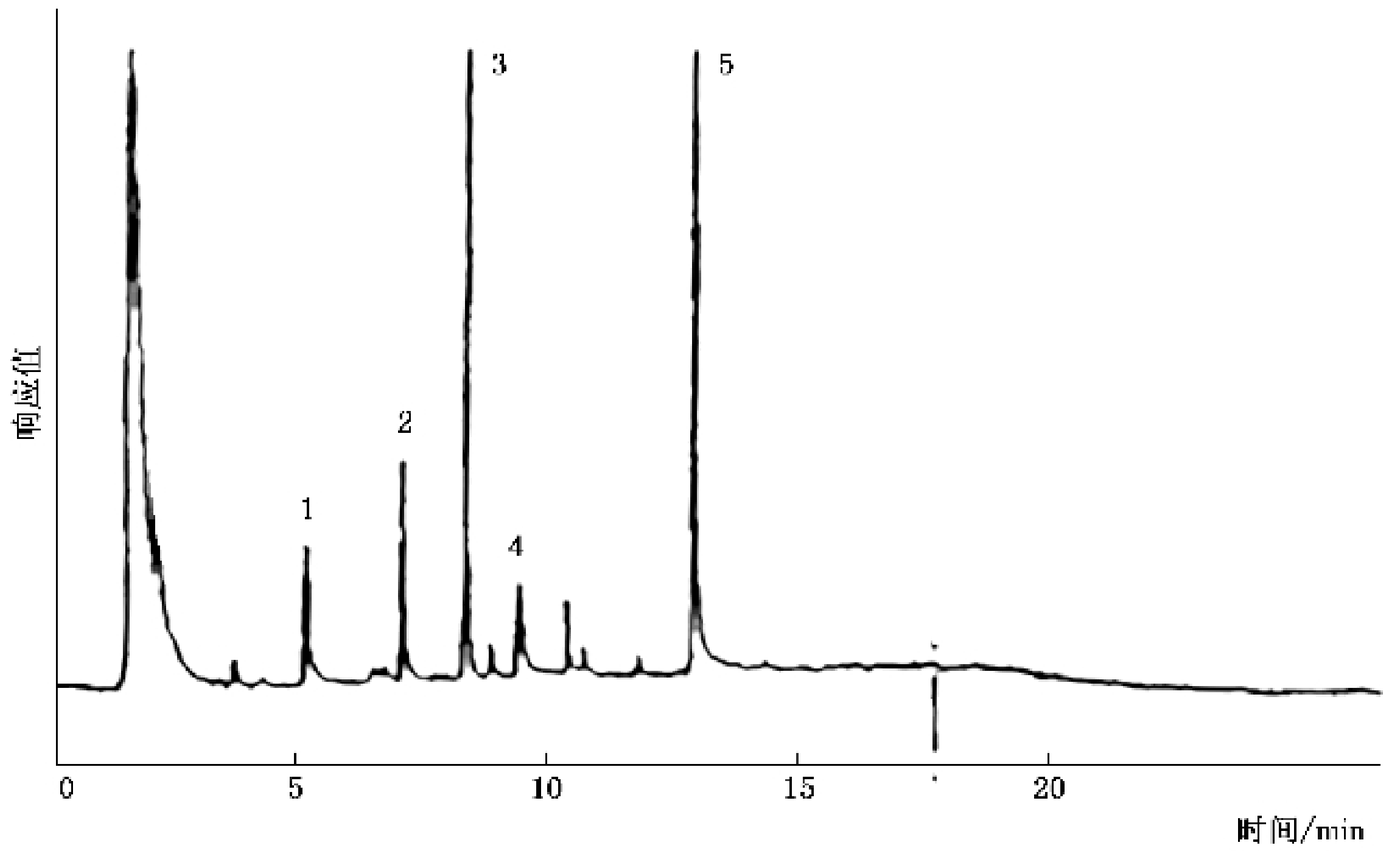
19.1.6.3.1.2 操作：用洁净微量注射器取待测 1 μL 样品迅速注入色谱仪。

19.1.6.3.2 记录

以标样核对记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

19.1.6.3.3 色谱图的考察

19.1.6.3.3.1 标准色谱图，见图 7。



标引序号说明：

1——MCP；

2——DCP；

3——TCP；

4——DBP；

5——PCP。

图 7　标准色谱图

19.1.6.3.3.2　定性分析：各组分出峰次序为 MCP，5.18 min；DCP，7.09 min；TCP，8.36 min；DBP，9.41 min；PCP，12.89 min。

19.1.6.3.3.3　定量分析：水样中氯酚类化合物的质量浓度按式(8)计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(8)$$

式中：

ρ ——水样中氯酚类的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

ρ_1 ——相当于标准曲线标准的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V_1——萃取液的总体积，单位为毫升(mL)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

19.1.7　试验数据处理

19.1.7.1　定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样的组分数目及组分的名称。

19.1.7.2　定量结果

含量的表示方法：按式(8)计算水样中各组分的含量，以微克每升(μg/L)表示。

19.1.8　精密度和准确度

单个实验室进行回收率和相对标准偏差(RSD)测定结果见表 4。

表 4　氯酚类回收率和精密度

组分	质量浓度/（μg/L）	回收率/%	RSD/%	质量浓度/（μg/L）	回收率/%	RSD/%
MCP	74.0	105	3.1	740	102	1.9
DCP	2.03	105	5.0	20.3	102	4.2
TCP	0.402	82.6	6.1	4.02	99.4	3.2
PCP	0.20	98.3	14.1	2.0	99.1	7.4

19.2　顶空固相微萃取气相色谱法

19.2.1　最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度 2,4,6-三氯酚为 0.05 μg/L;五氯酚为 0.2 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水中 2,4,6-三氯酚、五氯酚的测定。

19.2.2　原理

被测水样置于密封的顶空瓶中,在 60 ℃和 pH=2 条件下,经一定时间平衡,水中 2,4,6-三氯酚和五氯酚逸至上部空间,并在气液两相中达到动态的平衡,此时,2,4,6-三氯酚和五氯酚在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。气相中 2,4,6-三氯酚和五氯酚用固相聚丙烯酸酯微萃取头萃取一定时间,在气相色谱进样器中解吸进样,以电子捕获检测器测定。根据气相中 2,4,6-三氯酚和五氯酚浓度可计算出水样中 2,4,6-三氯酚和五氯酚的浓度。

19.2.3　试剂或材料

19.2.3.1　载气:高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.999\%$]。

19.2.3.2　纯水:无 2,4,6-三氯酚和五氯酚的纯水,将蒸馏水煮沸 15 min～30 min 或通高纯氮气 20 min～25 min。应用前检查无色谱干扰峰。

19.2.3.3　盐酸溶液[$c(HCl)=1$ mol/L]:取 83 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL)加纯水稀释至 1 L。

19.2.3.4　氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=1$ mmol/L]:称取 0.04 g 氢氧化钠溶解于 1 L 纯水中。

19.2.3.5　氢氧化钠溶液[$c(NaOH)=0.1$ mol/L]:称取 4 g 氢氧化钠溶解于 1 L 纯水中。

19.2.3.6　2,4,6-三氯酚和五氯酚标准物质:色谱纯,或使用有证标准物质。

19.2.3.7　氯化钠。

19.2.4　仪器设备

19.2.4.1　气相色谱仪:配有电子捕获检测器(镍-63)。

19.2.4.2　色谱柱:HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm),SE-30 或同等极性色谱柱。

19.2.4.3　固相微萃取装置:包括取样台(搅拌恒温加热,控制温度 60 ℃±1 ℃)、萃取柄、聚丙烯酸酯萃取头(薄膜厚 85 μm)。

19.2.4.4　顶空瓶:15 mL,带硅橡胶密封盖。初次使用时,用盐酸溶液煮沸 20 min,纯水煮沸 20 min,最后 120 ℃烤箱烘烤 30 min。以后使用时,洗净后 120 ℃烘烤 30 min 即可。

19.2.4.5　具塞试管(或比色管):100 mL。

19.2.5 样品

19.2.5.1 水样的稳定性：样品中被测组分不稳定，应尽快测定。

19.2.5.2 样品的采集和保存：在 100 mL 具塞试管中加入 1 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.1 mol/L]，带至现场装 100 mL 水样，密封。采集后 24 h 内完成测定。

19.2.6 试验步骤

19.2.6.1 仪器参考条件

19.2.6.1.1 汽化室温度：280 ℃

19.2.6.1.2 柱温(程序升温)：40 ℃(保持 3 min)，以 10 ℃/min 至 120 ℃，以 15 ℃/min 至 240 ℃(保持 2 min)。

19.2.6.1.3 检测器温度：300 ℃。

19.2.6.1.4 载气流速：2.0 mL/min。

19.2.6.2 校准

19.2.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

19.2.6.2.2 每次分析样品时用新配制的标准溶液绘制工作曲线。标准样品的制备如下。

a) 标准储备溶液：准确称取色谱纯 0.100 0 g 2,4,6-三氯酚和 0.100 0 g 五氯酚标准物质，分别用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液溶解并定容至 100 mL。此溶液的质量浓度 ρ(氯酚类化合物)=1.0 mg/mL。0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 1 个月。

b) 混合标准使用溶液：分别取 2,4,6-三氯酚和五氯酚标准储备溶液 5.00 mL，1.00 mL 加入 100 mL 容量瓶中，用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液定容。再取此溶液 1.00 mL 用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液定容至 100 mL。此混合标准溶液中 2,4,6-三氯酚和五氯酚的含量分别为 0.5 μg/mL和 0.1 μg/mL。现用现配。

19.2.6.2.3 标准系列的配制：在空气中不含有 2,4,6-三氯酚和五氯酚或干扰物质的实验室，取 6 个 100 mL 容量瓶，分别加入混合标准使用溶液 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL，用 1 mmol/L 氢氧化钠溶液定容，配制成标准系列溶液。其中 2,4,6-三氯酚的质量浓度为 0.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、40.0 μg/L、50.0 μg/L，五氯酚的质量浓度为 0.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、6.0 μg/L、8.0 μg/L、10.0 μg/L。

19.2.6.2.4 标准曲线绘制：吸取 10.00 mL 配制好的标准系列溶液至预先加入 0.5 mL 盐酸溶液和3.6 g NaCl 的顶空瓶中，立即封盖，置于固相微萃取取样台上，于 60 ℃±1 ℃平衡 40 min。将聚丙烯酸酯萃取头插入顶空瓶内液上空间吸附 12 min，取出萃取头插入气相色谱仪进样器 280 ℃解吸2.5 min，不分流进样测定。以标准系列溶液的质量浓度对峰高值绘制标准曲线或计算回归方程($y=a+bx$)。

19.2.6.3 试验

19.2.6.3.1 样品处理和进样操作：取 10.00 mL 水样至预先加入 0.5 mL 盐酸溶液和 3.6 g 氯化钠的顶空瓶中，立即封盖。同时做平行样。以下操作同 19.2.6.2.4。

19.2.6.3.2 记录：以标样核对，用积分仪或工作站或记录仪记录色谱图及色谱峰的信息。

19.2.6.3.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 8。

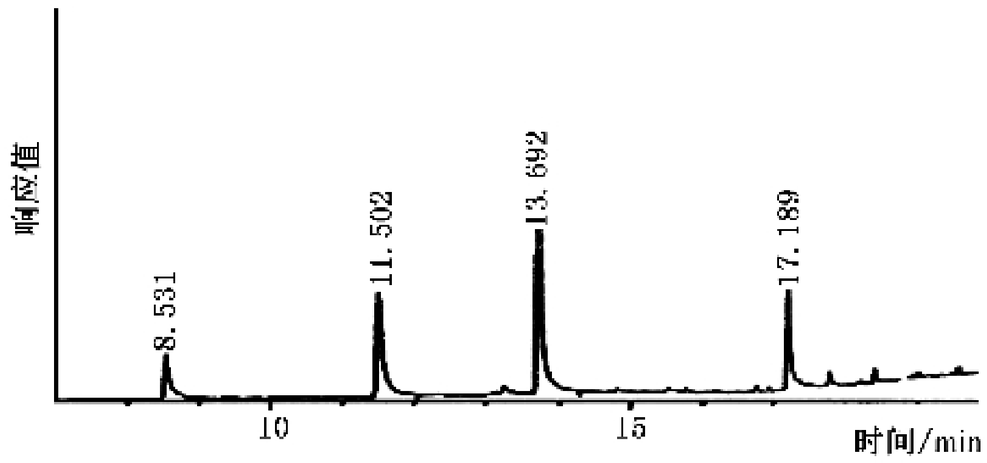


图 8　标准色谱图

19.2.6.3.4　定性分析：各组分出峰顺序为 2-氯酚，8.531 min；2，4-二氯酚，11.502 min；2，4，6-三氯酚，13.692 min；五氯酚，17.189 min。

19.2.6.3.5　定量分析如下。

a）　色谱峰的测量：测量峰高，可用积分仪或工作站自动测量。用记录仪时需手工积分，方法为连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高的最大值对基线做垂线与峰底相交，其交点与峰顶点的距离为峰高。

b）　计算：以峰高直接在标准曲线上查出 2，4，6-三氯酚和五氯酚的质量浓度即为水中 2，4，6-三氯酚和五氯酚的质量浓度（μg/L）。或将峰高值代入回归方程中的 Y 值，计算出的 X 值即为水中 2，4，6-三氯酚和五氯酚的质量浓度（μg/L）。

19.2.7　试验数据处理

19.2.7.1　定性结果

根据标准色谱图中组分的峰保留时间确定被测试样中组分性质。

19.2.7.2　定量结果

含量的表示方法：在标准曲线上查出 2，4，6-三氯酚和五氯酚的质量浓度或从回归方程计算出 2，4，6-三氯酚和五氯酚的质量浓度，以微克每升（μg/L）表示。

19.2.8　精密度和准确度

3 个实验室进行加标测定，2，4，6-三氯酚加标量为 10 μg/L～50 μg/L 时，相对标准偏差范围为 2.10%～8.90%，平均回收率范围为 90.3%～111%；五氯酚加标量为 2 μg/L～10 μg/L 时，相对标准偏差范围为 2.05%～8.50%，平均回收率范围为 87.7%～111%。

19.3　固相萃取气相色谱质谱法

按 GB/T 5750.8—2023 中 15.1 描述的方法测定。

20　亚氯酸盐

20.1　碘量法

20.1.1　最低检测质量浓度

本方法最低检测质量：亚氯酸盐，0.004 mg；氯酸盐，0.004 mg。若取 100 mL 水样测定，则亚氯酸盐最低检测质量浓度为 0.04 mg/L；若取 15 mL 水样测定，则氯酸盐最低检测质量浓度为 0.23 mg/L。

本方法仅用于生活饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐的测定。

20.1.2 原理

经二氧化氯消毒后的水样，用纯氮吹去二氧化氯、氯气后，先在 pH 7 与碘化物反应测定不挥发余氯。再在 pH 2 测定亚氯酸盐。经氮气吹后的水样，加 KBr 处理，避免溶解氧氧化碘化钾的干扰，处理后测定氯酸盐。

20.1.3 试剂或材料

本方法配制试剂、稀释标准溶液及洗涤玻璃仪器所用纯水均为无需氯水。无需氯水制备方法：每升纯水加入 5 mg 游离氯，避光放置两天，游离余氯至少需＞2 mg/L。将加氯放置后的纯水煮沸后在日光或紫外灯下照射，以分解余氯，检查无余氯后使用。

20.1.3.1 磷酸盐缓冲溶液(pH 7)：溶解 25.4 g 无水磷酸二氢钾和 33.1 g 无水磷酸氢二钠于 1 000 mL 的无需氯的纯水中，如有沉淀，应过滤后使用。

20.1.3.2 盐酸(ρ_{20}＝1.19 g/mL)。

20.1.3.3 盐酸溶液[c(HCl)＝2.5 mol/L]：小心将 200 mL 盐酸(ρ_{20}＝1.19 g/mL)用纯水稀释至 1 000 mL。

20.1.3.4 饱和磷酸氢二钠溶液：将十二水磷酸氢二钠用纯水配制成饱和溶液。

20.1.3.5 溴化钾溶液(50 g/L)：称取 5 g 溴化钾，用纯水溶解，并稀释至 100 mL。储于棕色玻璃瓶中，每周新配。

20.1.3.6 碘化钾：小颗粒晶体。

20.1.3.7 硫代硫酸钠标准储备溶液[c($Na_2S_2O_3$)＝0.100 0 mol/L]。

20.1.3.8 硫代硫酸钠标准使用溶液[c($Na_2S_2O_3$)＝0.005 000 mol/L]：取硫代硫酸钠标准储备溶液用新煮沸放冷的纯水稀释配制。当 ClO_2^- 含量高时，配制成 c($Na_2S_2O_3$)＝0.010 00 mol/L。

20.1.3.9 淀粉指示剂溶液(5 g/L)。

20.1.3.10 超纯氮：需通过碘化钾溶液(50 g/L)洗涤，当碘化钾溶液变色时应更换。

20.1.4 仪器设备

20.1.4.1 所有的玻璃仪器应专用。直接接触样品的玻璃器皿，在第一次使用前应在二氧化氯浓溶液(200 mg/L～500 mg/L)中浸泡 24 h，使二氧化氯与玻璃表面形成疏水层，洗净后备用。

20.1.4.2 碘量瓶：250 mL、500 mL。

20.1.4.3 洗气瓶：500 mL。

20.1.4.4 微量滴定管：5 mL。

20.1.4.5 比色管：25 mL。

20.1.5 试验步骤

20.1.5.1 采样：ClO_2 易从溶液中挥发，采集水样时应避免样品与空气接触，装满水样瓶，勿留空间，避光。取样时，吸管插入样品瓶底部，弃去最初吸出的数次溶液；放出样品时应将吸管尖放置试剂或稀释水的液面以下。

20.1.5.2 量取 200 mL 水样(如需要时可吸取适量水样用纯水稀释)于 500 mL 洗气瓶中，加 2 mL pH 7磷酸盐缓冲溶液，用 1.5 L/min 流量的超纯氮吹气 10 min 以除去水样中全部的 ClO_2 和 Cl_2。

20.1.5.3 吸取 100 mL 吹气后的水样于 250 mL 碘量瓶中，加入 1 g 碘化钾，加入 1 mL 淀粉指示剂溶液(5 g/L)，用硫代硫酸钠标准使用溶液[c($Na_2S_2O_3$)＝0.005 000 mol/L]滴定至终点，记录用量，A 为不挥发性余氯的平均消耗量。A＝硫代硫酸钠标准使用溶液用量(mL)/水样体积(mL)。

20.1.5.4　在上述水样中加入 2.5 mol/L 盐酸溶液[c(HCl)=2.5 mol/L]2 mL，在暗处放置 5 min，继续用硫代硫酸钠标准使用溶液[c($Na_2S_2O_3$)=0.005 000 mol/L]滴定至终点，记录用量，B 为亚氯酸盐(ClO_2^-)平均消耗量。B=硫代硫酸钠标准使用溶液用量(mL)/水样体积(mL)。

20.1.5.5　不挥发性余氯、亚氯酸盐及氯酸盐：加 1 mL 溴化钾溶液(50 g/L)及 10 mL 盐酸(ρ_{20}=1.19 g/mL)于 25 mL 比色管中，小心加入 15 mL 吹气后的水样，尽量不接触空气，立即盖紧、混合，于暗处放置 20 min。加入 1 g 碘化钾轻微摇动使碘化钾溶解，迅速倾入已加有 25 mL 饱和磷酸氢二钠溶液的 500 mL 碘量瓶中，以 25 mL 纯水洗涤比色管，洗涤液合并于碘量瓶中，再加 200 mL 纯水稀释，摇匀。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准使用溶液[c($Na_2S_2O_3$)=0.005 000 mol/L]滴定至终点，记录用量(mL)。同时用纯水代替水样，测定试剂空白，记录用量(mL)。计算不挥发性余氯、亚氯酸盐及氯酸盐的平均消耗量 C。C=(水样中硫代硫酸钠标准使用溶液用量−空白中硫代硫酸钠标准使用溶液用量)mL/15 mL。

20.1.6　试验数据处理

亚氯酸盐(以 ClO_2^- 计)的质量浓度按式(9)计算：

$$\rho(ClO_2^-)=B\times c\times 16.863\times 1\,000 \quad \cdots\cdots(9)$$

氯酸盐(以 ClO_3^- 计)的质量浓度按式(10)计算：

$$\rho(ClO_3^-)=[C-(A+B)]\times c\times 13.908\times 1\,000 \quad \cdots\cdots(10)$$

式中：

ρ　——亚氯酸盐和氯酸盐的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

A　——滴定不挥发性余氯时，硫代硫酸钠标准使用溶液平均消耗量；

B　——滴定亚氯酸盐时，硫代硫酸钠标准使用溶液平均消耗量；

C　——滴定不挥发性余氯、亚氯酸盐及氯酸盐时，硫代硫酸钠标准使用溶液平均消耗量；

c　——硫代硫酸钠标准使用溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

16.863　——在 pH=2 时，与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准使用溶液[c($Na_2S_2O_3$)=1.000 mol/L]相当的以毫克表示的 ClO_2^- 的质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

13.908　——在 pH=0.1 时，与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准使用溶液[c($Na_2S_2O_3$)=1.000 mol/L]相当的以毫克表示的 ClO_3^- 的质量，单位为克每摩尔(g/mol)。

20.1.7　精密度和准确度

4 个实验室在纯水中加入 0.12 mg/L、0.50 mg/L、0.80 m/L、2.00 mg/L 亚氯酸盐，各测定 6 份，回收率在 96.3%～101%之间，平均回收率为 99.5%，相对标准偏差为 0.7%～8.0%。4 个实验室在纯水中加入 0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L 氯酸盐，各测定 6 份，回收率为 91.6%～110%，平均为 99.5%，相对标准偏差为 0%～9.8%。

20.2　离子色谱法

20.2.1　最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别是：ClO_2^- 2.4 μg/L；ClO_3^- 5.0 μg/L；Br^- 4.4 μg/L。

水样中存在高浓度的 ClO_2 对分析有影响，可以通过吹入氮气和加入乙二胺作保护剂消除 ClO_2 对分析的影响。

水样中存在较高浓度的低分子量有机酸时，可能因保留时间相近造成干扰。用加标后测量以帮助鉴别此类干扰。水中 NO_3^- 浓度太大，对 ClO_3^- 测定有严重干扰，可以通过稀释水样及改变淋洗条件来改善此类干扰。

由于进样量很小，操作中应严格防止纯水，器皿在水样预处理过程中的污染，以确保分析的准确性。

为了防止保护柱和分离柱系统堵塞，样品应先经过 0.22 μm 滤膜过滤。为防高硬度水在碳酸盐淋洗液中沉淀，必要时要将水样先经过强酸性阳离子交换柱。

不同浓度离子同时分析时的相互干扰，或存在其他组分干扰时可采取水样预浓缩，梯度淋洗或将流出部分收集后再进样的方法消除干扰，但应对所采取的方法的精密度及偏性进行确认。

20.2.2 原理

水样中待测的阴离子随碳酸盐淋洗液进入离子交换系统中（由保护柱和分离柱组成），根据分离柱对不同离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经抑制器系统转化成具有高电导度的强酸，而淋洗液则转化成弱电导度的碳酸，由电导检测器测量各种离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

20.2.3 试剂或材料

20.2.3.1 亚氯酸盐标准储备溶液[$\rho(ClO_2^-)=1.0$ mg/mL]：亚氯酸盐含量及杂质氯酸盐的含量的测定见 20.2.9。置于干燥器中备用。经计算后，称取适量亚氯酸钠，用纯水溶解，并定容到 100 mL，或使用有证标准物质溶液。0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 1 个月。

20.2.3.2 氯酸盐标准储备溶液[$\rho(ClO_3^-)=1.0$ mg/mL]：使用基准纯试剂，置于干燥器中备用。称取适量氯酸钠，用纯水溶解，并定容到 100 mL。0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 1 个月。

20.2.3.3 溴离子标准储备溶液[$\rho(Br^-)=1.0$ mg/mL]：使用称取 0.128 8 g 溴化钠（基准纯），用纯水溶解，并定容到 100 mL。0 ℃～4 ℃冷藏保存，保存时间为 1 个月。

20.2.3.4 混合标准储备溶液：分别吸取 1.0 mL 亚氯酸盐标准储备溶液，氯酸盐标准储备溶液，溴离子标准储备溶液，用纯水定容到 100 mL。此混合标准储备溶液分别含亚氯酸盐（以 ClO_2^- 计），氯酸盐（以 ClO_3^- 计），溴离子（以 Br^- 计）10.0 mg/L。现配现用。

20.2.3.5 无水碳酸钠：置于干燥器中备用。

20.2.3.6 样品保存液[乙二胺($C_2H_8N_2$)溶液]：取 2.8 mL 乙二胺稀释到 25 mL，0 ℃～4 ℃冷藏保存备用，保存时间为 1 个月。

20.2.3.7 纯水：重蒸水或去离子水，电导率＜1 μS/cm，不含目标离子，经 0.22 μm 的滤膜过滤。

20.2.3.8 辅助气体：压缩空气，高纯氮气（小瓶装方便携带）。

20.2.4 仪器设备

20.2.4.1 离子色谱仪：配电导检测器。

20.2.4.2 色谱柱：具有烷基季铵或烷醇季铵官能团的分析柱或性能相当的分析柱，内径 4 mm，填充材料为大孔乙基乙烯基苯/二乙烯基苯高聚合物。

20.2.4.3 采样瓶：500 mL 棕色玻璃或塑料瓶，洗涤干净，并用纯水冲洗，晾干备用。

20.2.4.4 滤器及滤膜：0.2 μm。

20.2.5 样品

用采样瓶采集水样，往水中通入高纯氮气（或其他惰性气体，如氩气）10 min（流速 1.0 L/min），（对于用二氧化氯消毒的水样应通氮气，对于加游离氯制剂消毒的水样可省略此步骤），然后加入 0.25 mL 样品保存液（乙二胺溶液），密封，摇匀，0 ℃～4 ℃冷藏保存。采集后当天测定。

20.2.6 试验步骤

20.2.6.1 仪器参考条件

20.2.6.1.1 电导检测池温度：25 ℃。

20.2.6.1.2　进样器加压：0.5 MPa。

20.2.6.1.3　流动相瓶加压：40 kPa。

20.2.6.1.4　流动相：Na_2CO_3 溶液(8.0 mmol/L)。

20.2.6.1.5　流动相流速：1.3 mL/min。

20.2.6.1.6　进样体积：200 μL。

20.2.6.1.7　抑制器抑制模式：外接纯水模式(循环模式的基线噪声较大)。

20.2.6.1.8　抑制器电流：50 mA。

20.2.6.2　校准

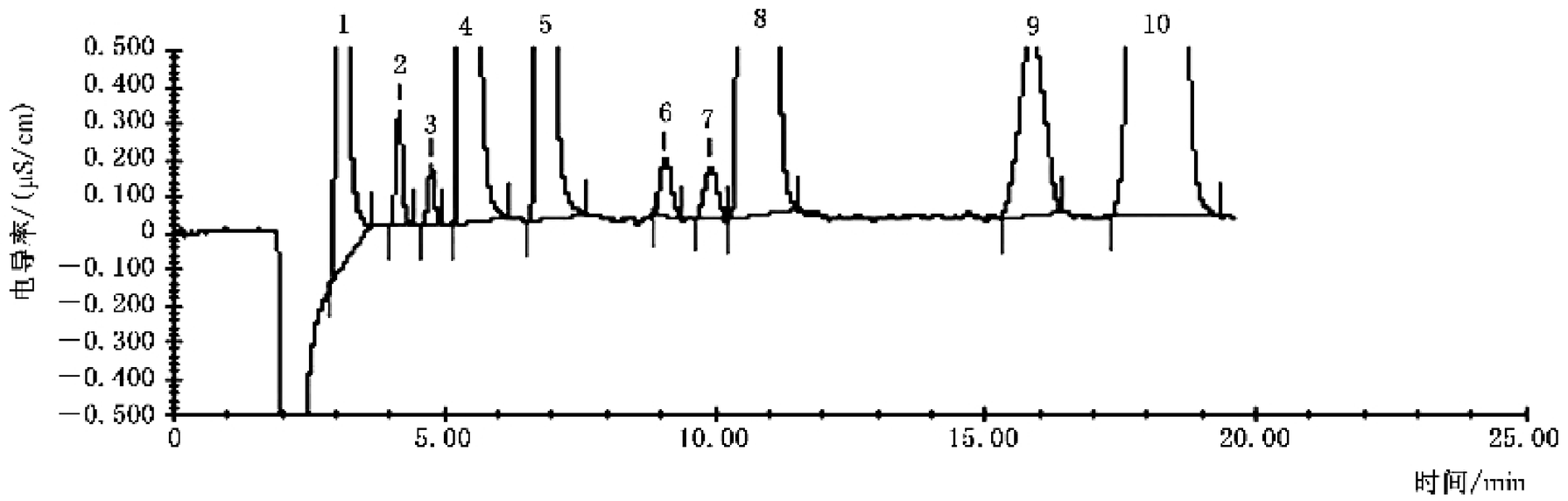
取 7 个 100 mL 容量瓶，分别加入混合标准储备溶液 0.0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL，用纯水定容到 100 mL。此系列标准溶液质量浓度为 0.0 μg/L、50.0 μg/L、100.0 μg/L、200.0 μg/L、300.0 μg/L、400.0 μg/L、500.0 μg/L。现用现配。将配好的系列标准溶液分别进样。以峰高或峰面积(Y)对溶液的质量浓度(X)绘制标准曲线，或计算回归曲线。

20.2.6.3　样品分析

20.2.6.3.1　样品的预处理：将水样经 0.2 μm 滤膜过滤，对硬度高的水必要时先过阳离子交换树脂柱，然后经 0.2 μm 滤膜过滤。对含有机物的水先经过 C_{18} 柱过滤。

20.2.6.3.2　将预处理后的水样注入进样系统，记录峰高或峰面积。

20.2.6.3.3　离子色谱图，见图 9。



标引序号说明：

1 ——氟离子，3.06 min；

2 ——亚氯酸盐，4.14 min；

3 ——溴酸盐，4.74 min；

4 ——氯离子，5.43 min；

5 ——亚硝酸盐，6.84 min；

6 ——溴离子，9.07 min；

7 ——氯酸盐，9.91 min；

8 ——硝酸盐，10.69 min；

9 ——磷酸盐，15.86 min；

10——硫酸盐，18.17 min。

图 9　亚氯酸盐、氯酸盐、溴离子及常见阴离子标准色谱图

20.2.7　试验数据处理

各种分析离子的质量浓度(μg/L)，可以直接在标准曲线上查得。

20.2.8　精密度和准确度

亚氯酸盐：经 3 个实验室测定分别含 50 μg/L、200 μg/L、400 μg/L 的亚氯酸根离子(ClO_2^-)标准溶液，其相对标准偏差(RSD，$n=6$)分别为：6.1%、3.2%、1.7%；6.2%、1.7%、1.1%；5.8%、6.9%、4.4%。

对生活饮用水分别加标 50 μg/L、200 μg/L、400 μg/L，其回收率分别为：109%、94.6%、101%；95.5%、99.1%、102%；93.2%、107%、107%。

氯酸盐：经 3 个实验室测定分别含 50 μg/L、200 μg/L、400 μg/L 的氯酸根离子（ClO_3^-）标准溶液，其相对标准偏差（RSD，$n=6$）分别为：5.1%、2.7%、1.2%；2.8%、3.3%、1.7%；5.8%、5.4%、3.9%。对生活饮用水分别加标 50 μg/L、200 μg/L、400 μg/L，其回收率分别为：83.9%、85.5%、92.1%；97.7%、95.6%、95.3%；109%、106%、106%。

溴离子：经 3 个实验室测定分别含 50 μg/L、200 μg/L、400 μg/L 的溴离子（以 Br^- 计）标准溶液，其相对标准偏差（RSD，$n=6$）分别为：6.7%、2.1%、0.8%；5.6%、3.4%、0.9%；8.4%、6.6%、2.4%。对生活饮用水分别加标 50 μg/L、200 μg/L、400 μg/L，其回收率分别为：105%、95.0%、98.5%；113%、102%、105%；101%、105%、106%。

注：高纯度的亚氯酸钠是极易爆炸的，只能用工业 $NaClO_2$ 作为标准品。工业品中 $NaClO_2$ 含量只有 80%左右，而且总是含有少量 ClO_3^-（3%～4%）。因此 $NaClO_2$ 要经过准确标定 $NaClO_2$ 含量和杂质 $NaClO_3$ 含量后才能使用。其中含有的 ClO_3^- 还将影响混合标准溶液中 ClO_3^- 的浓度。

20.2.9 亚氯酸钠含量和亚氯酸钠中氯酸钠含量的测定

20.2.9.1 亚氯酸钠含量的测定

20.2.9.1.1 试剂与溶液

20.2.9.1.1.1 硫酸溶液（1＋8）：吸取 20 mL 硫酸，缓缓加入 160 mL 水中，不断搅拌。

20.2.9.1.1.2 碘化钾溶液（100 g/L）：称取 20 g 碘化钾，溶入 200 mL 水中，新配。

20.2.9.1.1.3 淀粉指示液（5 g/L）：称取淀粉 0.5 g，溶入 100 mL 沸水中，新配。

20.2.9.1.1.4 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\ 0$ mol/L]：称取 26 g 五水合硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$）及 0.2 g 碳酸钠，加入适量的新煮沸的冷水使之溶解，并稀释到 1 000 mL，混匀，转入棕色试剂瓶中，放置 1 个月后过滤，经准确标定后备用。

20.2.9.1.1.5 硫代硫酸钠标准溶液的标定与浓度计算如下。

a) 硫代硫酸钠标准溶液的标定：准确称取约 0.15 g 在 120 ℃干燥至恒量的重铬酸钾（国家标准物质 GBW 06105c），置于 500 mL 碘量瓶中，加入 50 mL 水使之溶解。加入 2 g 碘化钾，轻轻振摇使之溶解，再加入 20 mL 硫酸溶液（1＋8），密闭，摇匀。放于暗处 10 min 后用 250 mL 水稀释。用硫代硫酸钠标准滴定液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\ 0$ mol/L]滴到溶液呈淡黄色，再加入 3 mL 淀粉指示液，继续滴定到蓝色消失而显亮绿色。反应液及稀释用水的温度不应高于 20 ℃。同时做好试剂空白试验。

b) 硫代硫酸钠标准溶液浓度计算，按式（11）计算：

$$c(Na_2S_2O_3)=\frac{m}{(V-V_0)\times 0.049\ 03} \qquad \cdots\cdots(11)$$

式中：

$c(Na_2S_2O_3)$——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——重铬酸钾的质量，单位为克（g）；

V——硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升（mL）；

0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克（g）表示的重铬酸钾的质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）。

20.2.9.1.2 测定步骤

称量约 3 g 亚氯酸钠，精确到 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，加水溶解后，全部移入 500 mL 容量

瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

量取 10 mL 亚氯酸钠试液，置于预先加有 20 mL 的碘化钾溶液(100 g/L)的 250 mL 碘量瓶中，加入 20 mL 硫酸溶液(1＋8)，摇匀。于暗处放置 10 min。加 100 mL 水，用硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)=0.100\ 0$ mol/L]滴定至溶液呈浅黄色时，加入约 3 mL 淀粉指示液(5 g/L)，继续滴定至蓝色消失即为终点，同时做空白试验。

20.2.9.1.3 结果的表示和计算

以质量分数表示的亚氯酸钠含量[$w(NaClO_2)$]按式(12)计算：

$$w(NaClO_2)=\frac{(V_1-V_{空白1})\times c_1\times 0.022\ 61}{m\times 10/500}\times 100=\frac{113.05\times(V_1-V_{空白1})\times c_1}{m}\quad\cdots(12)$$

式中：

$w(NaClO_2)$——亚氯酸钠的质量分数，%；

V_1——测定试样时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_{空白1}$——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

0.022 61——与 1.00 mL 硫代硫酸钠溶液[$c(Na_2S_2O_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的亚氯酸钠的质量，单位为克每毫摩尔(g/mmol)；

m——亚氯酸钠的质量，单位为克(g)。

两次平行测定结果之差不大于 0.2%，取其算术平均值为测定结果。

20.2.9.2 亚氯酸钠中氯酸钠含量的测定

20.2.9.2.1 原理

在酸性介质中，在加热条件下，硫酸亚铁铵被亚氯酸盐和氯酸盐氧化成硫酸铁铵，过量的硫酸亚铁铵用重铬酸钾溶液反滴定，以测定氯酸钠含量。

20.2.9.2.2 试剂

20.2.9.2.2.1 硫酸亚铁铵溶液{$c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O]\approx 0.1$ mol/L}：称取 40 g 六水合硫酸亚铁铵[$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$]，溶于 1 000 mL 水中，摇匀备用。

20.2.9.2.2.2 重铬酸钾标准溶液[$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.100\ 0$ mol/L]：准确称取 4.903 g 在 120 ℃干燥至恒量的重铬酸钾(或使用有证标准物质溶液)，置于小烧杯中，用纯水溶解后转入 1 000 mL 容量瓶，定容。

20.2.9.2.2.3 硫酸溶液(1＋35)。

20.2.9.2.2.4 硫酸-磷酸混合酸：150 mL 磷酸注入 100 mL 水中混合后，再慢慢地注入 150 mL 浓硫酸。

20.2.9.2.2.5 二苯胺磺酸钠($C_6H_5NHC_6H_4SO_3Na$，5 g/L)：称取 0.5 g 二苯胺磺酸钠，溶于 100 mL 水中。

20.2.9.2.3 试验步骤

量取 50 mL 硫酸亚铁铵标准溶液，置于 500 mL 锥形瓶中。量取 10 mL 亚氯酸钠试液，从液下加入锥形瓶中，加入 10 mL 硫酸溶液(1＋35)，置于电炉上加热至沸，维持 1 min，然后取下，用水迅速冷却，再加入 20 mL 硫酸-磷酸混合酸及 5 滴二苯胺磺酸钠指示液(5 g/L)，以重铬酸钾标准溶液[$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.100\ 0$ mol/L]滴定至紫蓝色即为终点。

空白试验：量取 50 mL 硫酸亚铁铵溶液 $c[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$约 0.1 mol/L 置于 500 mL 锥形瓶中，加入 10 mL 硫酸溶液(1＋35)，置于电炉上加热至沸，维持 1 min，然后取下，用水迅速冷却，再加入 20 mL 硫酸-磷酸混合酸及 5 滴二苯胺磺酸钠指示液(5 g/L)，以重铬酸钾标准溶液[$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.100\ 0$ mol/L]滴定至紫蓝色即为终点。

20.2.9.2.4 试验数据处理

以质量分数表示的氯酸钠的含量[$w(NaClO_3)$]按式(13)计算：

$$w(NaClO_3)=\frac{[(V_{空白2}-V_3)\times c_2-(V_1-V_{空白1})\times c_1]\times 0.017\ 74}{m\times 10/500}\times 100$$

$$=\frac{88.7\times[(V_{空白2}-V_3)\times c_2-(V_1-V_{空白1})\times c_1]}{m} \quad \cdots\cdots(13)$$

式中：

$w(NaClO_3)$——氯酸钠的质量分数，%；

$V_{空白2}$——空白试验所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_3——测定时所消耗的重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c_2——重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——先前测定亚氯酸钠含量时所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_{空白1}$——先前测定亚氯酸钠含量时所做空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c_1——先前测定试样中亚氯酸钠含量时所用的硫代硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

0.017 74——与 1.00 mL 重铬酸钾溶液[$c(1/6K_2Cr_2O_7)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的氯酸钠的质量，单位为克每毫摩尔(g/mmol)；

m——亚氯酸钠的质量，单位为克(g)。

两次平行测定结果之差不大于 0.1%，取其算术平均值为测定结果。

20.3 高效液相色谱串联质谱法

按 15.3 描述的方法测定。

21 氯酸盐

21.1 碘量法

按 20.1 描述的方法测定。

21.2 离子色谱法

按 20.2 描述的方法测定。

21.3 高效液相色谱串联质谱法

按 15.3 描述的方法测定。

22 溴酸盐

22.1 离子色谱法—氢氧根系统淋洗液

22.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 2.5 ng，若采用直接进样，进样体积为 500 μL，则最低检测质量浓度为 5 μg/L。

22.1.2 原理

水样中的溴酸盐和其他阴离子随氢氧化钾(或氢氧化钠)淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成)，根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离，已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的水，由电导检测器测量各种阴离子组分的电导率，以保留时间定性，峰面积或峰高定量。

22.1.3 试剂

22.1.3.1 纯水：重蒸水或去离子水，电阻率≥18.0 MΩ·cm。

22.1.3.2 乙二胺(EDA，$C_2H_8N_2$)。

22.1.3.3 溴酸钠：基准纯或优级纯，或使用有证标准物质。

22.1.3.4 溴酸盐标准储备溶液[$\rho(BrO_3^-)=1.0$ mg/mL]：准确称取 0.118 0 g 溴酸钠(基准纯或优级纯)，用纯水溶解，并定容到 100 mL 容量瓶中。0 ℃～4 ℃冷藏备用，可使用 6 个月。

22.1.3.5 溴酸盐标准中间溶液[$\rho(BrO_3^-)=10.0$ mg/L]：吸取 5.00 mL 溴酸盐标准储备溶液，置于 500 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度。0 ℃～4 ℃冷藏避光密封保存，保存时间为 2 周。

22.1.3.6 溴酸盐标准使用溶液[$\rho(BrO_3^-)=1.00$ mg/L]：吸取 10.0 mL 溴酸盐标准中间溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，现用现配。

22.1.3.7 乙二胺($C_2H_8N_2$)储备溶液[$\rho(EDA)=100$ mg/mL]：吸取 2.8 mL 乙二胺，用纯水稀释至 25 mL，可保存 1 个月。

22.1.3.8 氢氧化钾淋洗液：由淋洗液自动电解发生器(或其他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。

22.1.4 仪器设备

22.1.4.1 离子色谱仪：配电导检测器。

22.1.4.2 辅助气体：高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.999\%$]。

22.1.4.3 进样器：2.5 mL～10 mL 注射器。

22.1.4.4 0.45 μm 微孔滤膜过滤器。

22.1.5 样品

22.1.5.1 水样的采集和预处理：用玻璃或塑料采样瓶采集水样，对于用二氧化氯和臭氧消毒的水样需通入惰性气体(如高纯氮气)5 min(1.0 L/min)以除去二氧化氯和臭氧等活性气体；加氯消毒的水样则可省略此步骤。

22.1.5.2 水样的保存：水样采集后密封，0 ℃～4 ℃冷藏保存，需在 1 周内完成分析。采集水样后加入乙二胺储备溶液[$\rho(EDA)=100$ mg/mL]至水样中质量浓度为 50 mg/L(相当于 1 L 水样加 0.5 mL 乙二胺储备溶液)，密封，摇匀，0 ℃～4 ℃冷藏保存，可保存 28 d。

22.1.6 试验步骤

22.1.6.1 离子色谱仪器参数：阴离子保护柱为具有烷醇季铵官能团的保护柱，填充材料为大孔苯乙烯/二乙烯基苯高聚合物(50 mm×4mm)，或相当的保护柱；阴离子分析柱为具有烷醇季铵官能团的分析柱，填充材料为大孔苯乙烯/二乙烯基苯高聚合物(250 mm×4 mm)，或相当的分析柱；阴离子抑制器电流 75 mA；淋洗液流速 1.0 mL/min。淋洗液梯度淋洗参考程序见表 5。

表 5 淋洗液梯度淋洗参考程序

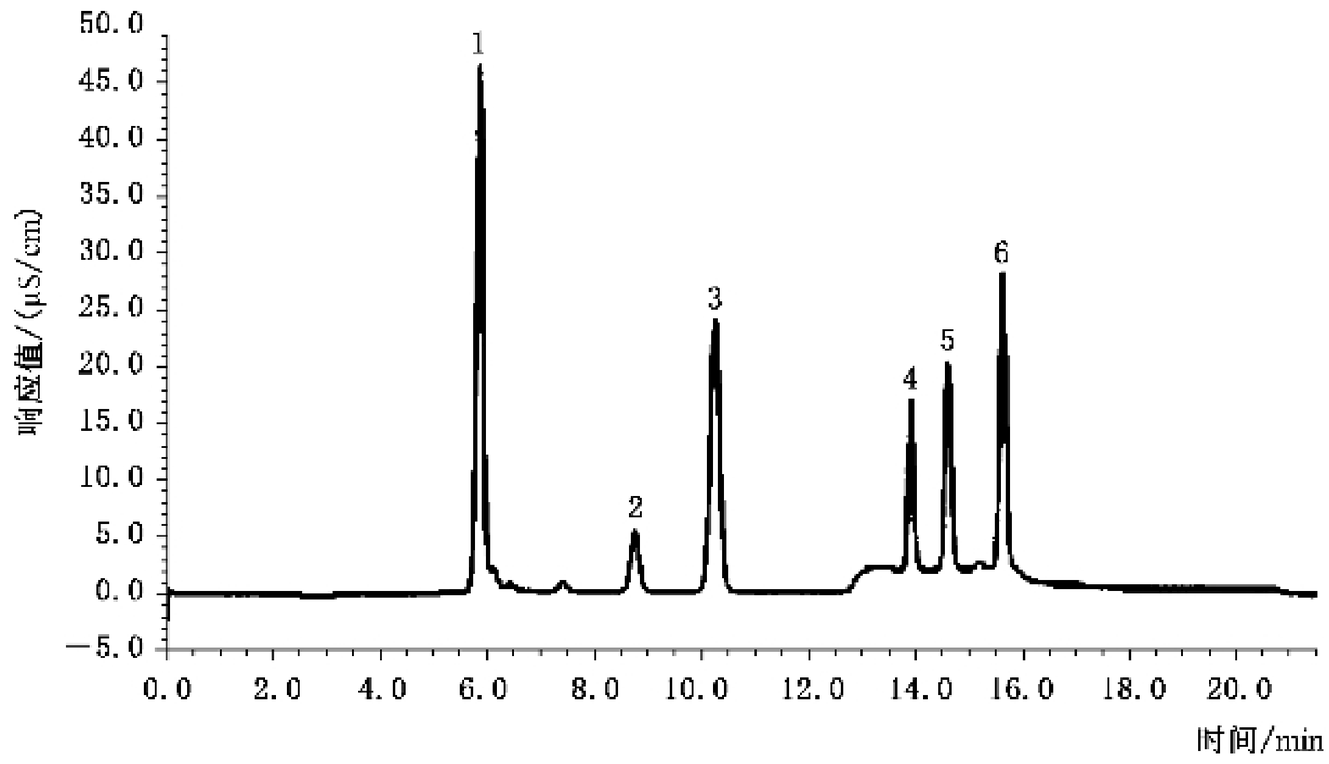
时间/min	氢氧化钾淋洗液浓度/(mmol/L)
0.0	10.0
10.0	10.0
10.1	35.0
18.0	35.0
18.1	10.0
23.0	10.0

22.1.6.2 校准曲线的绘制：取 6 个 100 mL 容量瓶，分别加入溴酸盐标准使用溶液[$\rho(BrO_3^-)$=1.00 mg/L]0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL，用纯水稀释到刻度。此系列标准溶液质量浓度为 5.00 μg/L、10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、75.0 μg/L、100 μg/L，现用现配。将标准系列溶液分别进样，以峰高或峰面积(Y)对溶液的质量浓度(X)绘制校准曲线，或计算回归方程。

22.1.6.3 将水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤器过滤，对含有机物的水先经过 C_{18} 柱过滤。

22.1.6.4 将预处理后的水样直接进样，进样体积 500 μL，记录保留时间、峰高或峰面积。

22.1.6.5 离子色谱图，见图 10。



标引序号说明：

1——氟化物，5.87 min；

2——溴酸盐，8.76 min；

3——氯化物，10.25 min；

4——溴化物，13.91 min；

5——硝酸盐，14.60 min；

6——硫酸盐，15.63 min。

图 10 混合标准溶液色谱图

22.1.7 试验数据处理

溴酸盐(以 BrO_3^- 计)的质量浓度(μg/L)可以直接在校准曲线上查得。

22.1.8 精密度和准确度

2 个实验室分别对含 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L 的溴酸盐(以 BrO_3^- 计)标准溶液重复测定(n=6),其相对标准偏差为 0.4%～2.2%。2 个实验室对市政自来水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L,其平均回收率为 92.0%～105%。对纯净水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg /L,其平均回收率为 99%～108%。对矿泉水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg /L,其平均回收率为 90%～106%。

22.2 离子色谱法—碳酸盐系统淋洗液

22.2.1 最低检测质量浓度

本方法采用 AS9-HC 分析柱,溴酸盐(以 BrO_3^- 计)最低检测质量为 0.5 ng,若采用直接进样,进样体积为 100 μL,则最低检测质量浓度 5.0 μg/L;采用 A Supp 5-250 分析柱,溴酸盐(以 BrO_3^- 计)最低检测质量为 0.2 ng,若采用直接进样,进样体积为 40 μL,则最低检测质量浓度 5.0 μg/L。

22.2.2 原理

水样中的溴酸盐和其他阴离子随碳酸盐系统淋洗液进入阴离子交换分离系统(由保护柱和分析柱组成),根据分析柱对各离子的亲和力不同进行分离,已分离的阴离子流经阴离子抑制系统转化成具有高电导率的强酸,而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阴离子组分的电导率,以保留时间定性,峰面积或峰高定量。

22.2.3 试剂

22.2.3.1 纯水:见 22.1.3.1。

22.2.3.2 乙二胺(EDA,$C_2H_8N_2$):见 22.1.3.2。

22.2.3.3 溴酸钠:见 22.1.3.3。

22.2.3.4 溴酸盐标准储备溶液[$\rho(BrO_3^-)$=1.0 mg/mL]:见 22.1.3.4。

22.2.3.5 溴酸盐标准中间溶液[$\rho(BrO_3^-)$=10.0 mg/L]:见 22.1.3.5。

22.2.3.6 溴酸盐标准使用溶液[$\rho(BrO_3^-)$=1.00 mg/L]:见 22.1.3.6。

22.2.3.7 乙二胺储备溶液[ρ(EDA)=100 mg/mL]:见 22.1.3.7。

22.2.3.8 碳酸钠溶液[$c(CO_3^{2-})$=1.0 mol/L]:准确称取 10.60 g 无水碳酸钠(优级纯),用纯水溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。0 ℃～4 ℃冷藏保存备用,可使用 6 个月。

22.2.3.9 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=1.0 mol/L]:准确称取 4.00 g 氢氧化钠(优级纯),用纯水溶解,于 100 mL 容量瓶中定容。0 ℃～4 ℃冷藏保存备用,可使用 6 个月。

22.2.3.10 碳酸氢钠溶液[$c(HCO_3^-)$=1.0 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 ℃～4 ℃冷藏保存备用,可使用 6 个月。

22.2.3.11 淋洗使用溶液:吸取适量的碳酸钠储备溶液和氢氧化钠储备溶液,或碳酸氢钠储备溶液,用纯水稀释,现用现配。

22.2.3.12 硫酸再生液[$c(H_2SO_4)$=50 mmol/L]:吸取 2.80 mL H_2SO_4(ρ=1.84 g/mL),移入装有 800 mL 纯水的 1 000 mL 容量瓶中,定容至刻度(适用于化学抑制器)。

22.2.4 仪器设备

22.2.4.1 离子色谱仪:配有电导检测器。

22.2.4.2　辅助气体：高纯氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.999\%$]。

22.2.4.3　进样器：2.5 mL～10 mL 注射器。

22.2.4.4　0.45 μm 微孔滤膜过滤器。

22.2.5　样品

22.2.5.1　水样的采集和预处理：见 22.1.5.1。

22.2.5.2　水样的保存：见 22.1.5.2。

22.2.6　试验步骤

22.2.6.1　离子色谱仪器参数(示例)：分析系统 1 为 AG9-HC 阴离子保护柱或相当的保护柱，AS9-HC 阴离子分析柱或相当的分析柱，AAES 阴离子抑制器或相当的抑制器，抑制器电流 53 mA，淋洗使用溶液 7.2 mmol/L Na_2CO_3＋2.0 mmol/L NaOH；淋洗使用溶液流速 1.00 mL/min。分析系统 2 为 A Supp4/5 Guard 阴离子保护柱或相当的保护柱，A Supp 5-250 阴离子分析柱或相当的分析柱，阴离子抑制器为 MSMⅡ＋MCS 双抑制系统或相当的抑制器，淋洗使用溶液 3.2 mmol/L Na_2CO_3＋1.0 mmol/L $NaHCO_3$，淋洗使用溶液流速 0.65 mL/min。

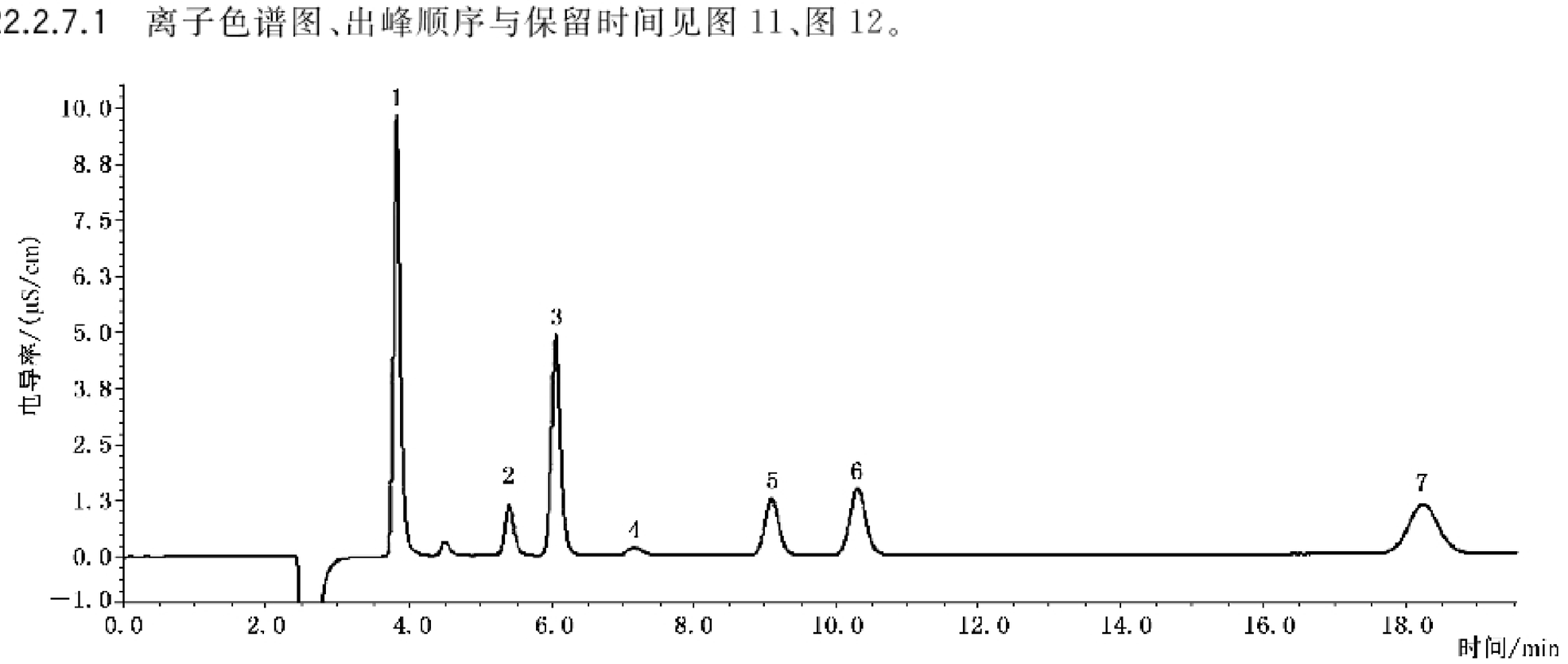
22.2.6.2　校准曲线的绘制：见 22.1.6.2。

22.2.6.3　水样过滤：见 22.1.6.3。

22.2.6.4　将预处理后的水样直接进样，进样体积 40 μL～100 μL，记录保留时间、峰高或峰面积。

22.2.7　试验数据处理

22.2.7.1　离子色谱图、出峰顺序与保留时间见图 11、图 12。



标引序号说明：

1——氟化物，3.817 min；

2——溴酸盐，5.403 min；

3——氯化物，6.053 min；

4——亚硝酸盐，7.147 min；

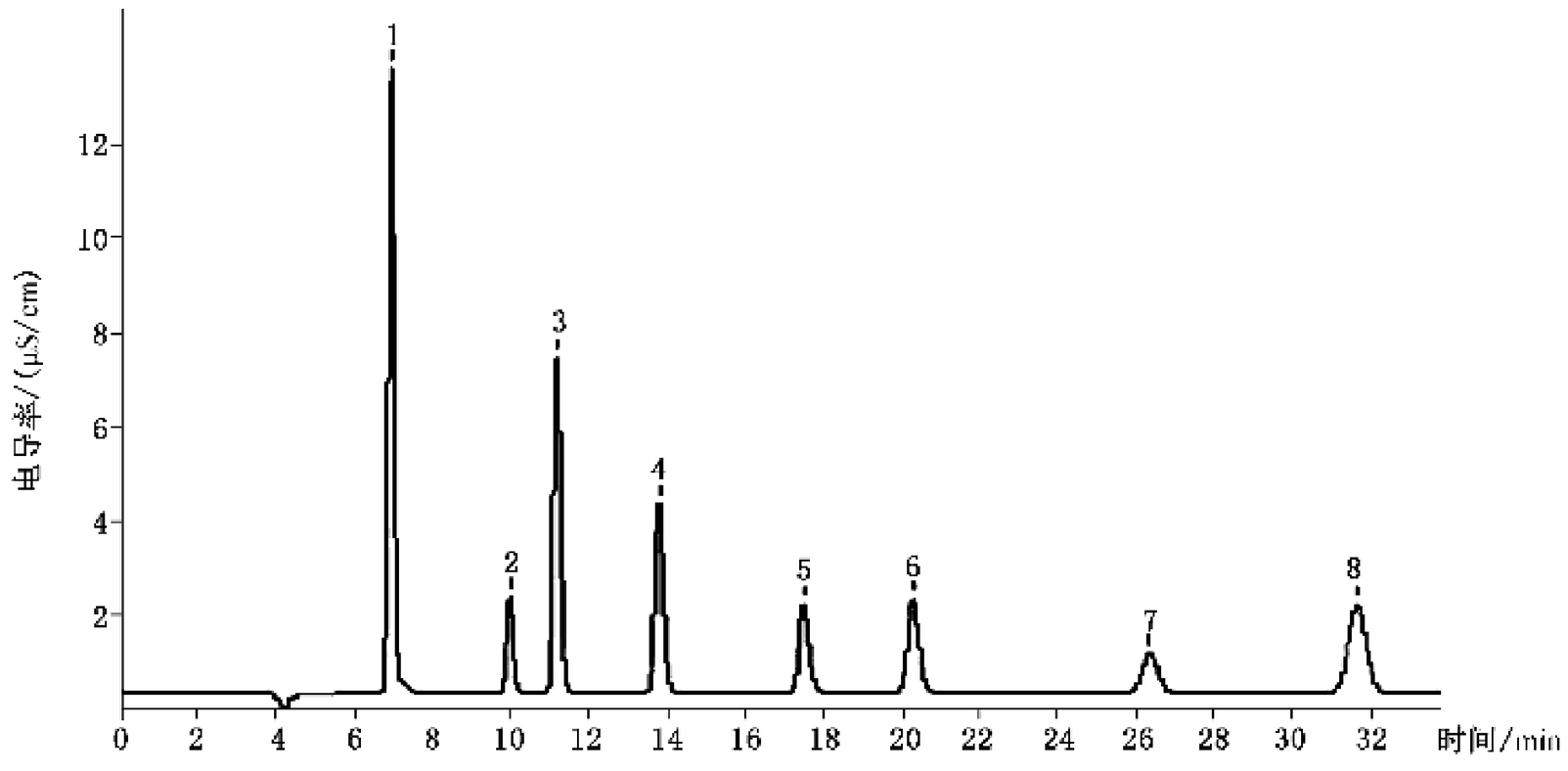
5——溴化物，9.083 min；

6——硝酸盐，10.290 min；

7——硫酸盐，18.233 min。

图 11　用 AS9-HC 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

(7.2 mmol/L Na_2CO_3＋2.0 mmol/L NaOH 淋洗液，进样体积 100 μL)



标引序号说明：

1——氟化物，6.96 min；

2——溴酸盐，9.98 min；

3——氯化物，11.18 min；

4——亚硝酸盐，13.79 min；

5——溴化物，17.50 min；

6——硝酸盐，20.29 min；

7——磷酸盐，26.35 min；

8——硫酸盐，31.65 min。

图 12　用 A Supp 5-250 分析柱分离的混合标准溶液的色谱图

（3.2 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L $NaHCO_3$ 淋洗液，进样体积 40 μL）

22.2.7.2　计算：溴酸盐（以 BrO_3^- 计）的质量浓度（μg/L）可以直接在校准曲线上查得。

22.2.8　精密度和准确度

22.2.8.1　AG9-HC 分析柱，7.2 mmol/L Na_2CO_3 + 2.0 mmol/L NaOH 淋洗液：单个实验室对含 5.0μg/L、40 μg/L、80 μg/L 的溴酸盐（以 BrO_3^- 计）标准溶液重复测定（n = 6），其相对标准偏差为 0.9%～2.0%。对自来水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L，其平均回收率为 102%～105%。对纯净水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L，其平均回收率为 97.0%～104%。对矿泉水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L，其平均回收率为 97.0%～101%。

22.2.8.2　A Supp 5-250 分析柱，3.2 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L$NaHCO_3$ 淋洗液：单个实验室对含 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L 的溴酸盐（以 BrO_3^- 计）标准溶液重复测定（n = 6），其相对标准偏差为 0.7%～3.2%。对自来水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L，其平均回收率为 96.1%～104%。对纯净水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L，其平均回收率为 98.0%～104%。对矿泉水分别加标 5.0 μg/L、40 μg/L、80 μg/L，其平均回收率为 100%～105%。

22.3　高效液相色谱串联质谱法

按 15.3 描述的方法测定。

23　亚硝基二甲胺

23.1　固相萃取气相色谱质谱法

23.1.1　最低检测质量浓度

本方法测定的亚硝胺类化合物，检出限同仪器和操作条件相关。当水样取样量为 500 mL 时，本方

法的最低检测质量浓度分别为：亚硝基二甲胺 9.9 ng/L、*N*-甲基乙基亚硝胺 9.3 ng/L、*N*-二乙基亚硝胺 9.9 ng/L、*N*-二丙基亚硝胺 10 ng/L、*N*-亚硝基吗啉 10 ng/L、*N*-亚硝基吡咯烷 9.0 ng/L、*N*-亚硝基哌啶 8.4 ng/L、*N*-二丁基亚硝胺 10 ng/L。

23.1.2 原理

被测水样中的亚硝基二甲胺等 8 种亚硝胺类化合物及加入的内标化合物，经椰壳炭固相萃取柱吸附后，由二氯甲烷洗脱，洗脱液浓缩后，经气相色谱毛细管色谱柱分离后，用四极杆质谱（MS）检测器检测，对各目标物进行分析。

通过目标组分的质谱图和保留时间，与标准谱图中的质谱图和保留时间对照进行定性；每个目标组分的浓度取决于其定量离子与内标物定量离子的质谱响应值之比。每个样品中含有已知浓度的内标化合物，用内标校正程序进行定量。

23.1.3 试剂或材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

23.1.3.1 高纯氦气[$\varphi(He)\geqslant 99.999\%$]。

23.1.3.2 氮气[$\varphi(N_2)\geqslant 99.9\%$]。

23.1.3.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2)：色谱级。经检验无被测组分。

23.1.3.4 甲醇(CH_3OH)：色谱级。经检验无被测组分。

23.1.3.5 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)。

23.1.3.6 标准品及内标标准品（纯度＞99.5%）：亚硝基二甲胺、*N*-甲基乙基亚硝胺、*N*-二乙基亚硝胺、*N*-二丙基亚硝胺、*N*-亚硝基吗啉、*N*-亚硝基吡咯烷、*N*-亚硝基哌啶、*N*-二丁基亚硝胺、氘代亚硝基二甲胺、氘代 *N*-二丙基亚硝胺（基本信息见表 6）。

表 6 亚硝胺类化合物的基本信息

序号	组分	化合物英文名称	化合物英文缩写	分子简式	相对分子质量
1	亚硝基二甲胺	*N*-nitrosodimethylamine	NDMA	$C_2H_6N_2O$	74
2	*N*-甲基乙基亚硝胺	*N*-nitrosomethylethylamine	NMEA	$C_3H_8N_2O$	88
3	*N*-二乙基亚硝胺	*N*-nitrosodiethylamine	NDEA	$C_4H_{10}N_2O$	102
4	*N*-二丙基亚硝胺	*N*-nitrosodi-*n*-propylamine	NDPA	$C_6H_{14}N_2O$	130
5	*N*-亚硝基吗啉	*N*-nitrosomorpholine	NMOR	$C_4H_8N_2O_2$	116
6	*N*-亚硝基吡咯烷	*N*-nitrosopyrrolidine	NPYR	$C_4H_8N_2O$	100
7	*N*-亚硝基哌啶	*N*-nitrosopiperidine	NPIP	$C_5H_{10}N_2O$	114
8	*N*-二丁基亚硝胺	*N*-nitrosodi-*n*-butylamine	NDBA	$C_8H_{18}N_2O$	158
9	氘代亚硝基二甲胺	*N*-nitrosodimethylamine-D_6	NDMA-D_6	$C_2D_6N_2O$	80
10	氘代 *N*-二丙基亚硝胺	*N*-nitrosodi-*n*-propylamine-D_{14}	NDPA-D_{14}	$C_6D_{14}N_2O$	144

23.1.3.7 标准及内标储备溶液：准确称取 10.0 mg 标准品，放置于 10 mL 容量瓶中，加入约 2 mL 二氯甲烷溶解后，定容至刻度。标准及内标储备溶液质量浓度为 1.0 mg/mL，在－20 ℃密封、避光条件下可保存 6 个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。也可使用有证标准物质溶液，配制溶剂为二氯甲烷或甲醇。

23.1.3.8 标准使用溶液：将标准储备溶液用二氯甲烷稀释，配制成所需的单一或混合化合物的标准使

用溶液，质量浓度为 50 mg/L。标准使用溶液在－20 ℃密封、避光条件下可保存 3 个月。使用时恢复至室温，并摇匀。

23.1.3.9　内标使用溶液：将内标储备溶液用二氯甲烷稀释，配制成所需的单一或混合化合物的内标使用溶液，配制质量浓度分别为 5.0 mg/L 和 50 mg/L。内标工作溶液在－20 ℃密封、避光条件下可保存 3 个月。使用时恢复至室温，并摇匀。

23.1.4　仪器设备

23.1.4.1　具塞磨口棕色玻璃瓶：500 mL、1 000 mL。

23.1.4.2　锥形玻璃收集管：15 mL。

23.1.4.3　聚丙烯锥形离心试管：1.5 mL。

23.1.4.4　滤膜：聚四氟乙烯滤膜或其他等效滤膜，直径 47 mm，孔径小于 2 μm。

23.1.4.5　样品进样瓶：含 250 μL 玻璃内插管的 2 mL 棕色进样瓶，带螺旋盖及聚四氟乙烯垫片。

23.1.4.6　微量注射器：10 μL、100 μL、1 000 μL。

23.1.4.7　天平：分辨力不低于 0.000 01 g。

23.1.4.8　固相萃取装置：能同时萃取多个样品的手动或自动固相萃取装置。

23.1.4.9　固相萃取柱：填料为椰壳炭（规格为 80 目～120 目，填充量为 1 g，容量为 6 mL）。

23.1.4.10　氮吹仪。

23.1.4.11　涡旋混匀仪。

23.1.4.12　气相色谱柱：中等极性石英毛细管色谱柱（固定相为 6%氰丙基苯-94%二甲基硅氧烷，30 m×0.32 mm，1.8 μm），或其他等效色谱柱。

23.1.4.13　气相色谱质谱仪：分流/不分流进样口，EI 源，四极杆质谱。当注射进约 25 ng 的 4-溴氟苯（BFB）时，GC-MS 性能符合表 7 的要求。

表 7　4-溴氟苯（BFB）离子丰度指标

质量数（m/z）	相对丰度指标
50	质量数为 95 的离子丰度的 15%～40%
75	质量数为 95 的离子丰度的 30%～80%
95	基峰，相对丰度为 100%
96	质量数为 95 的离子丰度的 5%～9%
173	小于质量数为 174 的离子丰度的 2%
174	大于质量数为 95 的离子丰度 50%
175	质量数为 174 的离子丰度的 5%～9%
176	介于质量数为 174 的离子丰度的 95%～101%
177	质量数为 176 的离子丰度的 5%～9%

23.1.5　样品

23.1.5.1　样品的采集和保存

所有采样设备中均不含有塑料或橡胶，用硬质磨口玻璃瓶或具聚四氟乙烯材质盖垫的螺纹口玻璃瓶采集样品 1 L。采样时，使水样在瓶中溢出而不留气泡，对于不含余氯的样品，采样后直接加盖密封，对于含余氯的样品，采样后在每升水样中加入 80 mg～100 mg 硫代硫酸钠脱氯后加盖密封，0 ℃～

4 ℃冷藏避光保存和运输，保存时间为 7 d。

23.1.5.2 样品的前处理

23.1.5.2.1 样品检测当天，将样品取出并放至室温，使用量筒准确量取 500 mL 水样，并转移至 500 mL 棕色玻璃瓶中，加入 5.0 μL 内标使用溶液（ρ=5.0 mg/L），充分混匀后备用。

23.1.5.2.2 浑浊水样的预处理：如果水样较为浑浊，可使用滤膜以负压抽滤的方式过滤水样后备用。

23.1.5.2.3 固相萃取柱的活化与除去杂质：固相萃取柱依次使用 6 mL 二氯甲烷、6 mL 甲醇除去杂质，以大约 3 mL/min 的流速缓慢通过萃取柱，加压或抽真空以使溶剂流干；然后再依次使用 6 mL 甲醇、9 mL 纯水活化，此过程需保持固相萃取柱填料始终处于浸润状态。

23.1.5.2.4 上样吸附：取用经预处理的水样上样。适度调节真空泵，使样品以 10 mL/min 流速通过固相萃取柱，此过程需保持固相萃取柱填料处于浸润状态。

23.1.5.2.5 脱水干燥：用真空抽吸固相萃取柱 10 min，以去除水分。

23.1.5.2.6 样品洗脱：首先加入 3 mL 二氯甲烷，在低真空度条件下，将二氯甲烷溶剂抽入固相萃取柱填料中，封闭端口浸泡填料 1 min。然后打开端口，将二氯甲烷以滴状方式通过固相萃取柱，再加入 7 mL 二氯甲烷洗脱，并用锥形玻璃收集管合并收集洗脱液。

23.1.5.2.7 洗脱液浓缩：氮吹将洗脱液浓缩至约 500 μL，转移至 1.5 mL 聚丙烯锥形离心试管中。使用 500 μL 二氯甲烷润洗锥形玻璃收集管内壁，合并二氯甲烷洗脱液。再次氮吹将洗脱液浓缩定容至 0.2 mL，转移至样品进样瓶中，密封备用。

23.1.5.2.8 每批次样品分析前，需开展实验室纯水空白对照试验和纯水加标试验，使用相同的样品处理方法，并定量检测，检测可能由试验试剂和材料带入的污染。样品采集或处理过程中，需避免使用橡胶材质的物品，使用塑料材料时，需选择聚四氟乙烯和聚丙烯材质。

23.1.5.2.9 进样溶液保存：进样溶液于－20 ℃密封、避光条件下可保存 7 d。

23.1.6 试验步骤

23.1.6.1 仪器参考条件

23.1.6.1.1 色谱参考条件

23.1.6.1.1.1 气化室温度：250 ℃。

23.1.6.1.1.2 柱温：初始柱温 50 ℃保持 8 min，以 8 ℃/min 升温至 170 ℃，再以 15 ℃/min 升温至 250 ℃保持 1 min。

23.1.6.1.1.3 柱流量：1.8 mL/min，恒流模式。

23.1.6.1.2 质谱参考条件

23.1.6.1.2.1 离子化方式：EI，70 eV。

23.1.6.1.2.2 溶剂延迟时间：10 min。

23.1.6.1.2.3 传输线温度：250 ℃。

23.1.6.1.2.4 离子源温度：250 ℃。

23.1.6.1.2.5 四极杆温度：150 ℃。

23.1.6.1.2.6 扫描模式：选择离子扫描（SIM）模式。

23.1.6.2 GC-MS 系统性能测试

实验室定期对气相色谱质谱仪的性能进行检查和校准。具体可包括仪器自动调谐全氟三丁胺（PFTBA）校准和 4-溴氟苯（BFB）校准，性能测试要求仪器参数为：电子能量 70 eV，扫描范围 35 u～

500 u，扫描时间为每个峰至少有 5 次扫描，每次扫描不超过 1 s。PFTBA 校准为仪器自动调谐校准方式。BFB 校准，经 GC－MS 检测后，得到背景校正的 BFB 质谱图，确认所有关键质量数(m/z)满足表 7 中的具体要求，否则需要重新调谐质谱仪，直至符合要求。

23.1.6.3 校准

23.1.6.3.1 定量分析中的校准方法：内标法。

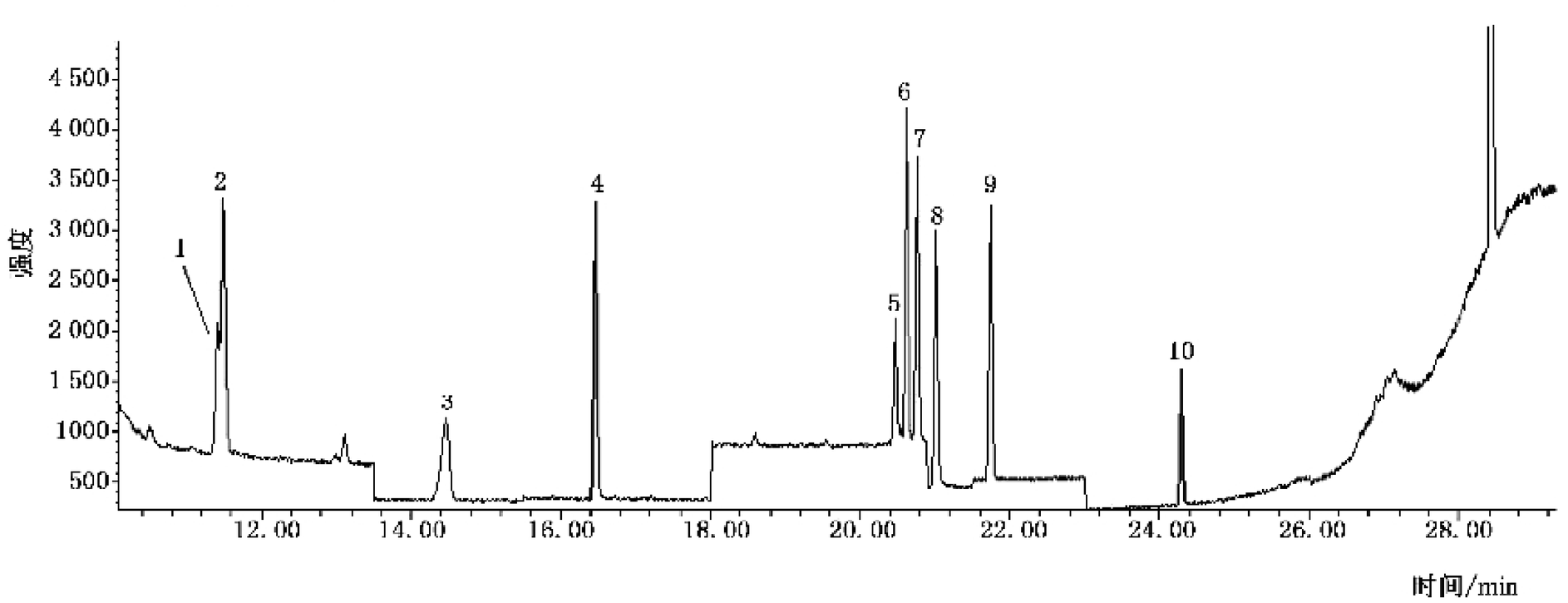
23.1.6.3.2 标准曲线的绘制：取 6 个 10 mL 容量瓶，加入 2.0 mL 二氯甲烷，分别加入5.0 μL、10.0 μL、25.0 μL、50.0 μL、75.0 μL、125.0 μL 标准使用溶液(ρ＝50 mg/L)，和 25.0 μL 内标使用溶液(ρ＝50 mg/L)至容量瓶中，再加入二氯甲烷溶剂至刻度。配制成质量浓度分别为 25 μg/L、50 μg/L、125 μg/L、250 μg/L、375 μg/L、625 μg/L，内标质量浓度为 125 μg/L 的标准系列。各取 1 μL 分别注入气相色谱质谱仪，得到不同目标物的标准色谱图。以亚硝胺目标物定量离子峰面积与对应内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标，亚硝胺目标物质量浓度(μg/L)与对应内标物质量浓度(μg/L)的比值为横坐标，绘制标准曲线。

23.1.6.3.3 每批(20 个)样品分析后，以标准曲线中间浓度的标准溶液进行校准。各亚硝胺目标物浓度的测定值应控制在标准值的±20%范围内。

23.1.6.4 试验

23.1.6.4.1 进样量为 1 μL。进样模式为分流进样，分流比 5∶1。

23.1.6.4.2 色谱图：见图 13。



标引序号说明：

1 ——氘代亚硝基二甲胺(NDMA-D_6)；

2 ——亚硝基二甲胺(NDMA)；

3 ——*N*-甲基乙基亚硝胺(NMEA)；

4 ——*N*-二乙基亚硝胺(NDEA)；

5 ——氘代 N-二丙基亚硝胺(NDPA-D_{14})；

6 ——*N*-二丙基亚硝胺(NDPA)；

7 ——*N*-亚硝基吗啉(NMOR)；

8 ——*N*-亚硝基吡咯烷(NPYR)；

9 ——*N*-亚硝基哌啶(NPIP)；

10——*N*-二丁基亚硝胺(NDBA)。

图 13 8 种亚硝胺目标物的混合标准溶液测定选择离子色谱图

23.1.7 试验数据处理

23.1.7.1 定性分析

本方法中测定的各亚硝胺目标物的定性鉴定，根据样品和标准品的特征离子峰保留时间一致，并且表 8 中的特征离子相对丰度与标准品相比，允许的相对偏差在±50%范围内。

表 8　亚硝胺目标物及内标物的定量及定性离子

组分	内标化合物	保留时间/min	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
NDMA-D_6	—	11.4	80	46,48
NDMA	NDMA-D_6	11.5	74	42,43
NMEA	NDMA-D_6	14.4	88	56,73
NDEA	NDMA-D_6	16.5	102	56,57
NDPA-D_{14}	—	20.4	144	78,126
NDPA	NDPA-D_{14}	20.5	130	70,113
NMOR	NDPA-D_{14}	20.8	116	56,86
NPYR	NDPA-D_{14}	21.0	100	41,68
NPIP	NDPA-D_{14}	21.7	114	55,84
NDBA	NDPA-D_{14}	24.2	116	141,158

23.1.7.2　定量分析

样品进样后测得亚硝胺目标物定量离子峰面积与内标物定量离子峰面积的比值，由标准曲线得到进样溶液中亚硝胺目标物的质量浓度，根据式(14)计算水样中亚硝胺目标物的质量浓度 ρ。计算结果保留至小数点后一位小数。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(14)$$

式中：

ρ ——水样中亚硝胺目标物的质量浓度，单位为纳克每升(ng/L)；

ρ_1 ——由标准曲线得到的进样溶液中亚硝胺目标物的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

V_1 ——固相萃取浓缩液体积，单位为毫升(mL)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

23.1.8　精密度和准确度

6 个实验室对各亚硝胺组分，在纯水、生活饮用水和水源水中，分别进行不同浓度的加标回收试验。实验室内日间测定结果($n=6$)和实验室间测定结果的平均回收率范围，及相对标准偏差(RSD)范围结果见表 9 和表 10。

表 9　实验室内方法日间精密度和准确度($n=6$)

组分	加标质量浓度/(ng/L)	纯水		生活饮用水		水源水	
		平均回收率范围/%	RSD/%	平均回收率范围/%	RSD/%	平均回收率范围/%	RSD/%
亚硝基二甲胺	10	92.9～102	3.6	93.1～102	3.4	104～108	1.6
	100	97.4～104	2.3	95.7～102	2.0	97.7～103	2.0
	200	96.8～100	1.4	94.0～98.4	1.7	98.7～102	1.2

表 9　实验室内方法日间精密度和准确度（n＝6）（续）

组分	加标质量浓度/(ng/L)	纯水		生活饮用水		水源水	
		平均回收率范围/%	RSD/%	平均回收率范围/%	RSD/%	平均回收率范围/%	RSD/%
N-甲基乙基亚硝胺	10	92.3～110	6.0	94.2～107	4.7	94.6～107	4.3
	100	104～107	1.4	95.7～104	3.2	98.6～107	3.4
	200	101～107	2.0	98.3～102	1.5	95.4～102	2.6
N-二乙基亚硝胺	10	102～117	5.1	100～106	2.2	101～109	2.9
	100	98.6～102	1.3	100～103	1.2	94.4～100	2.4
	200	97.8～106	3.0	96.0～100	1.6	92.8～98.5	2.2
N-二丙基亚硝胺	10	95.5～106	3.8	92.3～108	5.8	89.8～110	8.4
	100	89.2～101	5.2	91.9～101	2.9	88.3～107	8.3
	200	91.6～100	3.1	89.4～98.6	3.2	89.8～104	5.1
N-亚硝基吗啉	10	94.1～109	4.9	97.3～108	3.9	104～111	2.7
	100	94.4～109	5.5	107～110	1.5	105～113	2.4
	200	90.3～105	5.2	105～108	1.2	100～107	2.2
N-亚硝基吡咯烷	10	90.7～95.5	1.9	102～109	3.0	99.7～108	3.1
	100	97.3～107	3.9	108～116	3.0	102～110	2.7
	200	95.6～108	4.5	106～111	1.4	100～111	3.5
N-亚硝基哌啶	10	114～121	2.1	85.7～119	12.3	90.6～112	7.6
	100	95.5～106	4.8	104～115	3.7	100～112	3.8
	200	98.7～105	2.3	105～110	1.5	96.1～107	3.5
N-二丁基亚硝胺	10	107～120	4.0	90.5～110	6.5	94.9～103	3.0
	100	95.4～108	5.1	105～111	2.5	99.1～104	1.6
	200	103～106	1.0	106～112	2.2	85.3～99.8	5.4

表 10　实验室间方法精密度和准确度

组分名称	加标质量浓度/(ng/L)	纯水		生活饮用水		水源水	
		平均回收率范围/%	RSD范围/%	平均回收率范围/%	RSD范围/%	平均回收率范围/%	RSD范围/%
亚硝基二甲胺	10	97.0～112	3.6～5.8	92.4～113	2.6～7.8	84.2～106	1.6～8.1
	100	87.0～99.8	2.3～5.1	92.7～110	2.0～6.7	87.6～110	2.0～6.8
	200	92.5～98.3	1.4～3.1	89.9～113	1.7～5.2	86.9～104	1.2～4.7
N-甲基乙基亚硝胺	10	90.3～114	3.3～7.3	87.5～112	2.6～6.2	95.6～112	4.3～8.6
	100	101～105	1.4～6.6	98.6～115	2.6～7.1	102～112	3.4～6.7
	200	91.8～112	2.0～3.2	91.6～111	1.5～5.6	98.7～113	2.6～5.5

表 10　实验室间方法精密度和准确度（续）

组分名称	加标质量浓度/(ng/L)	纯水		生活饮用水		水源水	
		平均回收率范围/%	RSD范围/%	平均回收率范围/%	RSD范围/%	平均回收率范围/%	RSD范围/%
N-二乙基亚硝胺	10	92.8～116	2.9～8.8	84.0～115	1.7～8.6	86.6～105	2.9～8.7
	100	100～108	1.3～4.9	100～116	1.2～9.1	97.0～115	2.4～5.8
	200	90.9～109	3.0～5.1	90.4～112	1.6～7.0	94.6～113	2.2～4.9
N-二丙基亚硝胺	10	102～110	3.4～6.3	88.1～106	1.4～8.6	82.8～101	2.3～8.4
	100	86.5～101	2.2～5.7	85.9～100	1.4～7.9	90.4～107	2.3～8.3
	200	89.8～97.7	1.3～5.2	84.3～106	1.8～6.2	88.3～105	2.0～5.4
N-亚硝基吗啉	10	87.4～103	4.7～14.1	96.1～112	2.0～7.2	86.8～108	2.7～7.5
	100	87.6～103	3.5～6.2	86.0～109	1.5～7.5	84.4～112	2.4～4.8
	200	92.4～100	2.7～5.2	88.8～106	1.2～7.4	85.0～108	2.2～4.8
N-亚硝基吡咯烷	10	85.6～104	1.9～13.3	83.8～109	3.0～7.7	86.4～115	2.5～6.1
	100	86.4～103	1.3～5.4	83.0～112	1.8～8.8	82.9～107	2.6～8.0
	200	89.6～104	0.6～4.6	86.5～109	1.3～5.4	82.2～106	0.8～6.4
N-亚硝基哌啶	10	86.1～118	2.1～8.2	87.6～109	4.4～12.3	87.8～110	2.2～7.8
	100	89.6～102	1.3～9.4	84.7～112	1.4～7.4	88.3～108	3.8～8.2
	200	80.6～102	0.5～6.5	83.5～107	1.5～6.7	88.8～104	3.5～5.6
N-二丁基亚硝胺	10	100～114	4.0～11.4	83.7～111	2.5～14.8	84.2～107	3.0～8.7
	100	84.9～104	2.4～5.1	84.2～109	1.9～7.2	85.1～112	1.6～6.6
	200	88.6～104	1.0～4.5	87.3～109	1.8～6.0	88.2～112	1.6～5.4

23.2　液液萃取气相色谱质谱法

23.2.1　最低检测质量浓度

本方法仅用于生活饮用水中亚硝基二甲胺的测定，若取 500 mL 水样，则最低检测质量浓度为 0.025 μg/L。

23.2.2　原理

水中的亚硝基二甲胺在 pH 7.5～pH 8.0 范围内，用二氯甲烷萃取，经脱水和浓缩定容后，气相色谱分离，质谱定性，内标法定量。

23.2.3　试剂或材料

警示：亚硝胺类化合物是致癌物，其标准物质和标准储备溶液在使用过程中，避免接触皮肤、眼睛等；应在通风良好的室内通风橱中进行操作；使用二氯甲烷、乙醚、戊烷等试剂时，应佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

23.2.3.1　二氯甲烷(CH_2Cl_2)：优级纯，色谱检测无被测组分。

23.2.3.2　甲醇(CH_3OH)：优级纯，色谱检测无被测组分。

23.2.3.3　无水硫酸钠(Na_2SO_4)：使用前，应在马弗炉中于 450 ℃灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

23.2.3.4　氯化钠(NaCl)：使用前，应在马弗炉中于 350 ℃灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

23.2.3.5　硫酸溶液(1＋4)：移取 2 mL 浓硫酸溶液逐滴加入到 8 mL 水中，混匀。

23.2.3.6　氢氧化钠溶液[c(NaOH)＝2 mol/L]：称取 8.0 g 氢氧化钠溶于适量水中，待冷却至室温后稀释定容至 100 mL，混匀，转入塑料试剂瓶中保存。

23.2.3.7　混合磷酸盐标准缓冲溶液：称取 3.4 g 在 105 ℃烘干 2 h 的磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 3.55 g 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)，溶于纯水中，并稀释至 1 000 mL。此溶液的 pH 值在 25 ℃时为 6.86。

23.2.3.8　四硼酸钠标准缓冲溶液：称取 3.81 g 十水合四硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)，溶于纯水中，并稀释至1 000 mL。此溶液的 pH 值在 25 ℃时为 9.18。

23.2.3.9　氮气[$\varphi(N_2) \geqslant 99.99\%$]。

23.2.3.10　高纯氦[φ(He)≥99.999%]。

23.2.3.11　标准品及内标标准品(纯度＞99.5%)：亚硝基二甲胺(NDMA，$C_2H_6N_2O$)，内标物亚硝基二甲胺-D_6(NDMA-D_6，$C_2D_6N_2O$)，或使用有证标准物质溶液。

23.2.3.12　亚硝基二甲胺标准储备溶液[$\rho(C_2H_6N_2O)$＝1 000 mg/L]：准确称取 0.010 0 g(精确至 0.000 1 g)亚硝基二甲胺，溶于适量的甲醇，全量转入 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至标线，混匀，0 ℃～4 ℃冷藏避光密封保存，保存时间为 6 个月。或使用有证标准物质溶液。

23.2.3.13　亚硝基二甲胺-D_6 同位素内标储备溶液[$\rho(C_2D_6N_2O)$＝1 000 mg/L]：准确称取 0.010 0 g(精确至 0.000 1 g)亚硝基二甲胺-D_6，溶于适量的甲醇，全量转入 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至标线，0 ℃～4 ℃冷藏避光密封保存，保存时间为 6 个月。或使用有证标准物质溶液。

23.2.3.14　亚硝基二甲胺标准使用溶液[$\rho(C_2H_6N_2O)$＝10 mg/L]：准确吸取亚硝基二甲胺标准储备溶液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度混匀，0 ℃～4 ℃冷藏避光密封保存，保存时间为 2 个月。

23.2.3.15　亚硝基二甲胺-D_6 同位素内标使用溶液[$\rho(C_2D_6N_2O)$＝40 mg/L]：准确移取亚硝基二甲胺-D_6 标准储备溶液 0.4 mL 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度混匀，0 ℃～4 ℃冷藏避光密封保存，保存时间为 2 个月。

23.2.4　仪器设备

23.2.4.1　气相色谱-质谱仪。

23.2.4.2　色谱柱：强极性石英毛细管色谱柱(100%聚乙二醇：30 m×0.32 mm，0.5 μm)，或其他等效色谱柱。

23.2.4.3　分液漏斗：1 000 mL，具聚四氟乙烯塞。

23.2.4.4　氮吹浓缩仪。

23.2.4.5　分液漏斗振荡器。

23.2.4.6　pH 计。

23.2.5　样品

23.2.5.1　水样的采集和保存

所有采样设备中均不含有塑料或橡胶，用硬质磨口玻璃瓶或具聚四氟乙烯材质盖垫的螺纹口玻璃瓶采集样品 1 L。采样时，使水样在瓶中溢出而不留气泡，对于不含余氯的样品，采样后直接加盖密

封，对于含余氯的样品，采样后在每升水样中加入 80 mg～100 mg 硫代硫酸钠脱氯后加盖密封，0 ℃～4 ℃冷藏避光保存和运输，保存时间为 7 d。

23.2.5.2 水样的萃取和浓缩

量取 500 mL 样品于 1 000 mL 分液漏斗中，加入 12.5 μL 质量浓度为 40 mg/L 的同位素内标使用溶液，加入 10.0 g 氯化钠，溶解完全后，用硫酸溶液(1＋4)或氢氧化钠溶液[c(NaOH)＝2 mol/L]调节样品，混匀。用 pH 计测定其值在 7.5～8.0。用 90 mL 二氯甲烷，分 3 次(1∶1∶1)提取，充分混合振摇 3 min，静置分层 20 min，合并有机相，经无水硫酸钠干燥，氮吹浓缩后用二氯甲烷定容至 0.5 mL，待测。每批次样品在分析时应同时测定实验室纯水空白，避免由试验试剂或材料带入污染影响试验结果。每批样品 1 个空白或 10 个样品测定一个空白，每批样品需有现场空白。

23.2.6 试验步骤

23.2.6.1 仪器参考条件

23.2.6.1.1 气相条件：柱温 45 ℃，以 5 ℃/min 升温至 150 ℃；分流/不分流进样口温度为 200 ℃，分流比为 10∶1，流速 1.5 mL/min，载气为氦气。进样体积 2.0 μL。

23.2.6.1.2 质谱仪条件：EI 离子源，电子能量 70 eV；离子源温度 230 ℃；传输线温度 250 ℃；采集方式为选择离子模式(SIM)；溶剂延迟 2.0 min。根据仪器的灵敏度设定增益因子，满足方法检出限需求。NDMA 及其同位素内标 NDMA-D_6 质谱采集条件参考表 11。

表 11 NDMA 及其同位素内标的质谱采集条件

组分	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
NDMA-D_6	80	46,48
NDMA	74	42,43

23.2.6.2 仪器系统性能测试

实验室应定期对气相色谱-质谱联用仪的性能进行检查和校准。当注射进约 25 ng 的 4-溴氟苯(BFB)时，GC-MS 系统所产生的质谱图应符合表 12 的要求。具体可包括仪器自动调谐全氟三丁胺(PFTBA)校准和 4-溴氟苯(BFB)校准，性能测试要求仪器参数为：电子能量 70 eV，扫描范围 35 u～500 u，扫描时间为每个峰至少有 5 次扫描，每次扫描不超过 1 s。PFTBA 校准为仪器自动调谐校准方式。BFB 校准，经 GC-MS 检测后，得到背景校正的 BFB 质谱图，确认所有关键质量数(m/z)满足表 12 中的具体要求，否则需要重新调谐质谱仪，直至符合要求。

表 12 4-溴氟苯(BFB)离子丰度指标

质量数(m/z)	相对丰度指标
50	质量为 95 的离子丰度的 15%～40%
75	质量为 95 的离子丰度的 30%～80%
95	基峰，相对丰度为 100%
96	质量为 95 的离子丰度的 5%～9%
173	小于质量为 174 的离子丰度的 2%
174	大于质量为 95 的离子丰度的 50%

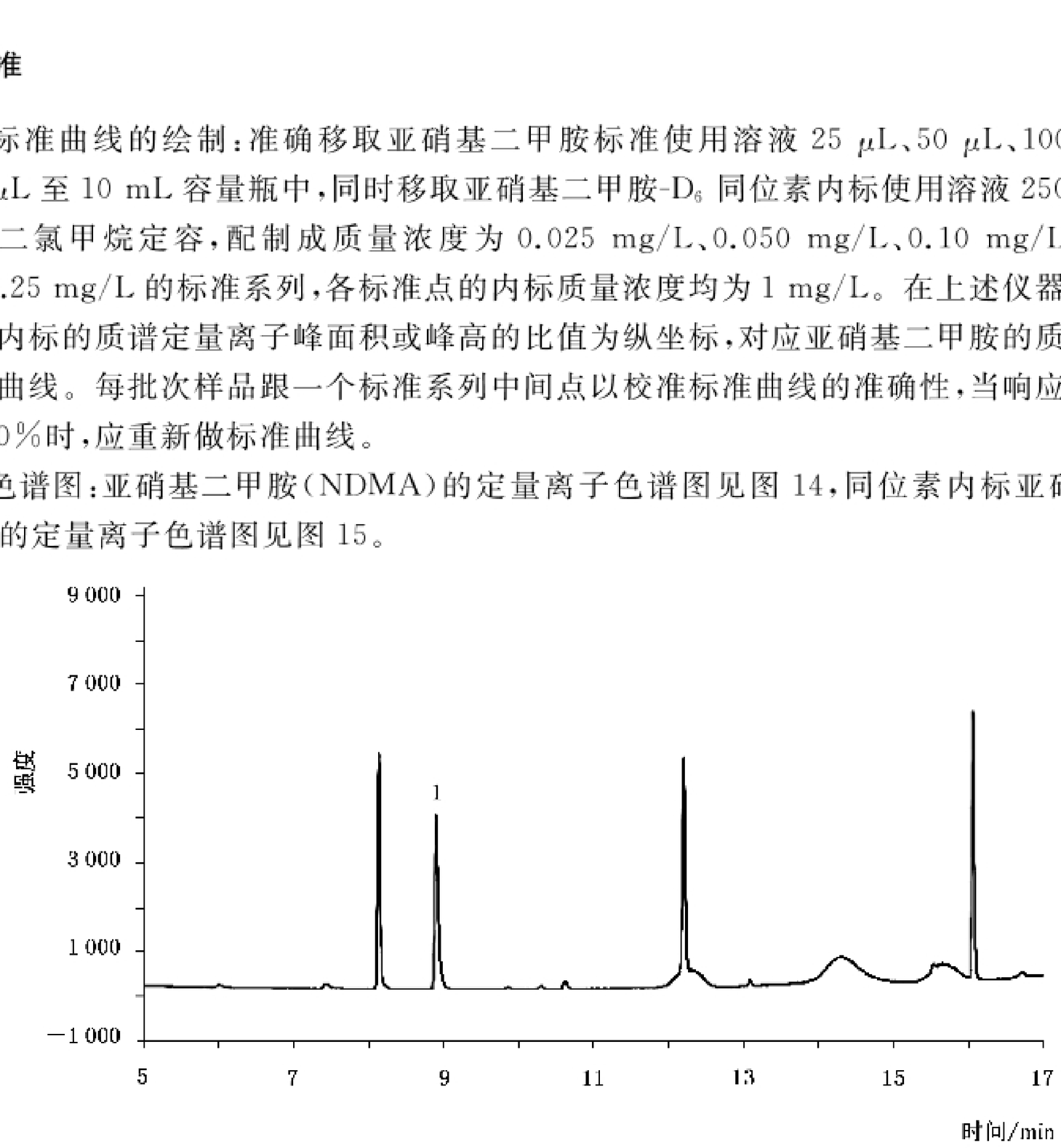
表 12　4-溴氟苯(BFB)离子丰度指标（续）

质量数(m/z)	相对丰度指标
175	质量为 174 的离子丰度的 5%～9%
176	介于质量为 174 的离子丰度的 95%～101%
177	质量为 176 的离子丰度的 5%～9%

23.2.6.3　校准

23.2.6.3.1　标准曲线的绘制：准确移取亚硝基二甲胺标准使用溶液 25 μL、50 μL、100 μL、150 μL、200 μL、250 μL 至 10 mL 容量瓶中，同时移取亚硝基二甲胺-D_6 同位素内标使用溶液 250 μL 至 10 mL 容量瓶中，用二氯甲烷定容，配制成质量浓度为 0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L、0.25 mg/L 的标准系列，各标准点的内标质量浓度均为 1 mg/L。在上述仪器参考条件下测定，以标准与内标的质谱定量离子峰面积或峰高的比值为纵坐标，对应亚硝基二甲胺的质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。每批次样品跟一个标准系列中间点以校准标准曲线的准确性，当响应值与上一次响应值偏差＞20%时，应重新做标准曲线。

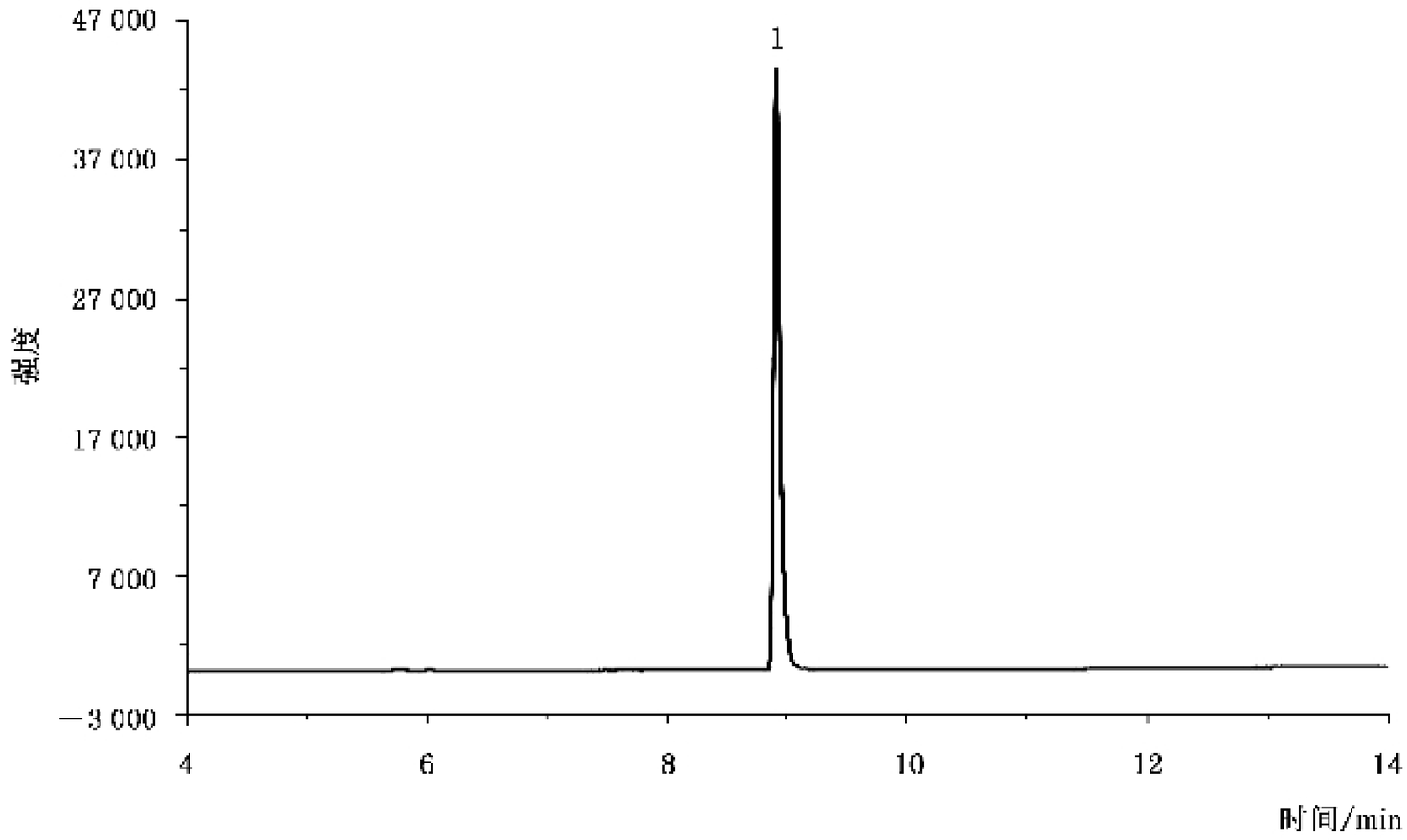
23.2.6.3.2　色谱图：亚硝基二甲胺(NDMA)的定量离子色谱图见图 14，同位素内标亚硝基二甲胺-D_6(NDMA-D_6)的定量离子色谱图见图 15。



标引序号说明：

1——亚硝基二甲胺。

图 14　亚硝基二甲胺(NDMA)色谱图



标引序号说明：

1——亚硝基二甲胺-D_6。

图 15　亚硝基二甲胺-D_6（NDMA-D_6）色谱图

23.2.6.4　干扰及消除

23.2.6.4.1　分析过程中，主要的污染来源是试剂。现场空白和实验室试剂空白可提供污染存在的信息。同时宜避免使用橡胶材质的物品。

23.2.6.4.2　高、低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染。为避免此类污染，在测定高浓度样品后，应紧随着分析溶剂空白，以保证样品没有交叉污染。

23.2.7　试验数据处理

23.2.7.1　定性分析：以保留时间及特征离子定性。亚硝基二甲胺保留时间为 8.91 min。

23.2.7.2　定量分析：样品测定条件同标准曲线，测得样品和内标的定量离子峰面积或峰高的比值，根据标准曲线查出亚硝基二甲胺的质量浓度，按式(15)计算出水样中亚硝基二甲胺的质量浓度：

$$\rho(C_2H_6N_2O)=\frac{\rho_1\times V_1}{V} \qquad \cdots\cdots(15)$$

式中：

$\rho(C_2H_6N_2O)$——水样中亚硝基二甲胺的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

ρ_1——从标准曲线查出上机溶液中亚硝基二甲胺的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V_1——水样萃取液定容体积，单位为毫升(mL)；

V——所取水样体积，单位为毫升(mL)。

注：计算结果需扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示。

23.2.8　精密度和准确度

5 个实验室对亚硝基二甲胺质量浓度范围为 0.025 μg/L～0.20 μg/L 的生活饮用水重复测定 6 次，其相对标准偏差低浓度为 1.67%～7.20%，中浓度为 0.52%～11.98%，高浓度为 0.74%～9.49%；其回收率低浓度为 92.5%～102.2%，中浓度为 95.0%～115.0%，高浓度为 96.0%～110.7%。

23.3 固相萃取气相色谱串联质谱法

23.3.1 最低检测质量浓度

本方法仅用于生活饮用水中亚硝基二甲胺(NDMA)的测定。取 1 L 水样经处理后测定,最低检测质量为 1.5 pg,最低检测质量浓度为 3.7 ng/L。

在选定的条件下测定亚硝基二甲胺,其他亚硝胺类化合物不干扰测定。

23.3.2 原理

采用椰壳活性炭固相萃取小柱富集水中亚硝基二甲胺,二氯甲烷洗脱,洗脱液氮吹浓缩后经气相色谱分离,电子电离源离子化,三重四极杆质谱检测,保留时间和离子对双重定性,外标法定量。

23.3.3 试剂或材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

23.3.3.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

23.3.3.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

23.3.3.3 固相萃取柱:填料为椰壳活性炭(规格为 80 目~120 目,填充量为 2 g,容量为 6 mL),可采购商品化产品。

23.3.3.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。

23.3.3.5 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)。

23.3.3.6 亚硝基二甲胺($C_2H_6N_2O$):色谱纯,或使用有证标准物质。

23.3.3.7 亚硝基二甲胺标准储备溶液[$\rho(C_2H_6N_2O)=1.0$ mg/mL]:准确称取 0.025 0 g 亚硝基二甲胺标准品,甲醇溶解后,转移到 25.0 mL 棕色容量瓶中,定容至刻度,得 1.0 mg/mL 标准储备溶液,−20 ℃保存。

23.3.3.8 亚硝基二甲胺标准中间溶液[$\rho(C_2H_6N_2O)=20.0$ mg/L]:移取 200.0 μL 储备溶液至 10.0 mL 棕色容量瓶中,甲醇稀释定容至刻度,得 20.0 mg/L 标准中间溶液。

23.3.3.9 亚硝基二甲胺标准使用溶液[$\rho(C_2H_6N_2O)=1\ 000$ μg/L]:移取 500.0 μL 标准中间溶液至 10.0 mL 棕色容量瓶中,二氯甲烷稀释定容至刻度,得 1 000 μg/L 标准使用溶液。

23.3.3.10 氦气(He):[$\varphi(He)\geqslant 99.999\%$]。

23.3.4 仪器设备

23.3.4.1 气相色谱三重四极杆质谱联用仪。

23.3.4.2 石英弹性毛细管柱:固定相为聚乙二醇,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm,或同等极性色谱柱。

23.3.4.3 天平:分辨力不低于 0.000 01 g。

23.3.4.4 大体积上样全自动或半自动固相萃取仪。

23.3.4.5 高速离心机:转速≥10 000 r/min。

23.3.4.6 可控温氮吹仪。

23.3.5 样品

23.3.5.1 水样的采集和保存

所有采样设备中均不含有塑料或橡胶,用硬质磨口玻璃瓶或具聚四氟乙烯材质盖垫的螺纹口玻璃瓶采集样品 1 L。采样时,使水样在瓶中溢出而不留气泡,对于不含余氯的样品,采样后直接加盖密封,对于含余氯的样品,采样后在每升水样中加入 80 mg~100 mg 硫代硫酸钠脱氯后加盖密封,0 ℃~

4 ℃冷藏避光保存和运输，保存时间为 7 d。

23.3.5.2 水样的前处理

用 6 mL 二氯甲烷冲洗椰壳活性炭固相萃取小柱，吹/抽干小柱。依次用 6 mL 甲醇、15 mL 纯水活化平衡小柱，活化平衡过程应连续进行并保证小柱液面不干。将 1.0 L 水样以 15 mL/min 的速度通过小柱，上样结束后将小柱吹/抽干 10 min。然后用 10 mL 二氯甲烷分 2 次(每次 5 mL)洗脱小柱，洗脱液至收集管，洗脱液脱水可以采用高速离心(转速 10 000 r/min)使水层与二氯甲烷层分离或者加入适量无水硫酸钠进行脱水，弃去水层或硫酸钠固体，洗脱液用二氯甲烷补至 10 mL。

取 4.0 mL 洗脱液，在 25 ℃～30 ℃下用氮气流缓缓吹至 0.5 mL～1.0 mL，用二氯甲烷补至 1.0 mL，样品提取液上机分析。

每批次样品分析前采集实验室纯水做空白对照，同水样一起进行前处理，避免由试验试剂和材料带入污染。

样品提取液 0 ℃～4 ℃冷藏避光密封保存，保存时间为 7 d。

23.3.6 试验步骤

23.3.6.1 仪器参考条件

23.3.6.1.1 气相色谱条件

载气为氦气，柱流量 1.0 mL/min。色谱柱程序升温条件：50 ℃保持 1.0 min，以 10 ℃/min 升温至 110 ℃，然后再以 15 ℃/min 升温至 200 ℃，最后以 50 ℃/min 升温至 250 ℃。

进样口温度 250 ℃，不分流进样。

23.3.6.1.2 质谱条件

传输线温度 250 ℃，离子源温度 280 ℃，电子电离(EI)源，电离电压 70 eV，溶剂延迟时间 5.0 min。测定亚硝基二甲胺的质谱参数如表 13 所示。

表 13 亚硝基二甲胺质谱参数

组分	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞电压/eV	丰度/%
亚硝基二甲胺	74.0	44.1[a]	7	100
	74.0	42.1	18	53
[a] 定量离子。				

23.3.6.2 标准曲线绘制

分别移取 0.0 μL、15.0 μL、30.0 μL、60.0 μL、150.0 μL、300.0 μL、600.0 μL 标准使用溶液[$\rho(C_2H_6N_2O)$=1 000 μg/L]至 10.0 mL 容量瓶中，二氯甲烷定容至刻度，得到标准线性系列溶液质量浓度为：0.0 μg/L、1.5μg/L、3.0 μg/L、6.0 μg/L、15.0 μg/L、30.0 μg/L、60.0 μg/L。标准系列溶液质量浓度配制表见表 14。对标准系列溶液分别测定，以 NDMA 质量浓度为横坐标，每个质量浓度响应的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。每一批样品跟一个标准系列中间点，响应值与上一次响应偏差＞20%时，应重新做线性校准。

表 14　标准系列溶液质量浓度配制

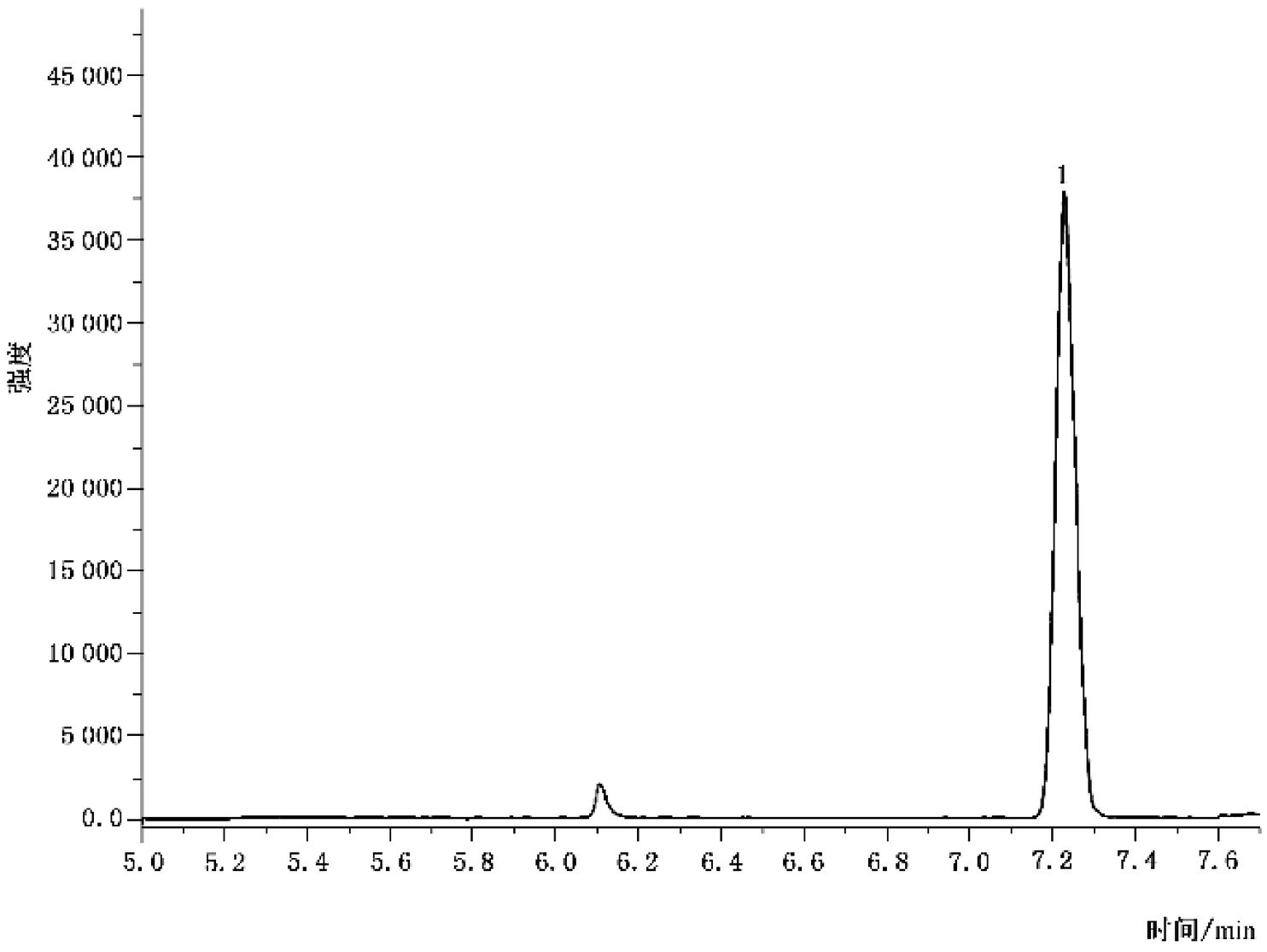
序号	1	2	3	4	5	6	7
体积/μL	0	15.0	30.0	60.0	150.0	300.0	600.0
质量浓度/(μg/L)	0	1.5	3.0	6.0	15.0	30.0	60.0

23.3.6.3　试验

23.3.6.3.1　进样：进样量为 1 μL。

23.3.6.3.2　记录：用仪器工作站采集标样和水样色谱图。

23.3.6.3.3　色谱图：标准物质色谱图见图 16。



标引序号说明：

1——亚硝基二甲胺。

图 16　亚硝基二甲胺色谱图(质量浓度为 10 μg/L)

23.3.7　试验数据处理

23.3.7.1　定性分析

亚硝基二甲胺保留时间 7.230 min。在相同试验条件下，测定样品提取液中 NDMA 的保留时间与标准溶液一致(允许偏差±0.05 min)，且试样定性离子的相对丰度与浓度相当的标准溶液相比，其相对丰度偏差不超过表 15 规定的范围。

表 15　定性离子相对丰度的最大允许相对偏差

相对丰度	>50%	20%～50%	10%～20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

23.3.7.2 定量分析

仪器测得样品提取液中 NDMA 峰面积，依据标准曲线计算样品提取液中 NDMA 的质量浓度。水样中 NDMA 质量浓度按照式(16)计算：

$$\rho(C_2H_6N_2O)=\frac{\rho\times V_1}{n\times V_0} \quad \cdots\cdots(16)$$

式中：

$\rho(C_2H_6N_2O)$——水样中 NDMA 的质量浓度，单位为纳克每升(ng/L)；

ρ——由标准曲线算出的样品提取液中 NDMA 的质量浓度，单位为微克每升(μg/L)；

V_1——固相萃取洗脱液体积，单位为毫升(mL)；

n——洗脱液浓缩倍数，取洗脱液 4 mL 浓缩到 1 mL，浓缩倍数为 4；

V_0——水样体积，单位为升(L)。

样品测定结果保留小数点后 1 位。

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 20%。

23.3.8 精密度和准确度

5 个实验室选择低、中、高浓度分别对生活饮用水进行 6 次加标回收试验，加标质量浓度 4.0 ng/L 时，测定的相对标准偏差为 2.3%～8.3%，加标回收率为 88.3%～115%；加标质量浓度 20.0 ng/L 时，测定的相对标准偏差为 3.6%～7.4%，加标回收率为 94.8%～101%；加标质量浓度 100.0 ng/L 时，测定的相对标准偏差为 3.8%～8.3%，加标回收率为 77.2%～115%。