

ICS

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/

团体标准

T/XXX XXXX—XXXX

生活饮用水中新型消毒副产物的测定 液液萃取/气相色谱法

Determination of Emerging Disinfection Byproducts in Drinking Water
Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography

(征求意见稿)

(本草案完成时间: 2024.04.10)

在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

上海市预防医学会 发布

目 次

前言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 原理	3
4 试剂或材料	3
5 仪器设备	4
6 样品	4
7 试验步骤	4
8 试验数据处理	5
9 精密度和准确度	6
10 质量保证和控制	6
11 注意事项	6
附录 A (资料性) 方法的精密度和准确度	7
附录 B (资料性) 气相色谱质谱联用辅助定性仪器参考条件	9

前 言

本文件按照GB/T 1.1《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。

本文件的附录A和附录B均为资料性附录。

本文件由上海市疾病预防控制中心、上海市环境科学研究院、上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司提出。

本文件由上海市预防医学会归口。

本文件起草单位：上海市疾病预防控制中心、上海市环境科学研究院、上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司。

本文件主要起草人：裴赛峰，张昀，胡双庆，张洪昌，刘慧杰，李宁，凌思源。

生活饮用水中新型消毒副产物的测定

液液萃取/气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水中18种消毒副产物的液液萃取/气相色谱法。

本标准适用于测定生活饮用水中的18种消毒副产物。

当取样体积为40 mL时,本标准的方法检出限分别为:二氯乙醛0.25 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴乙醛0.23 $\mu\text{g/L}$ 、二溴乙醛0.21 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙醛0.025 $\mu\text{g/L}$ 、二氯乙腈0.028 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴乙腈0.029 $\mu\text{g/L}$ 、二溴乙腈0.021 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙腈0.016 $\mu\text{g/L}$ 、二氯硝基甲烷0.046 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴硝基甲烷0.019 $\mu\text{g/L}$ 、二溴硝基甲烷0.017 $\mu\text{g/L}$ 、三氯硝基甲烷0.026 $\mu\text{g/L}$ 、二氯乙酰胺1.3 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴乙酰胺1.0 $\mu\text{g/L}$ 、二溴乙酰胺1.2 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙酰胺0.11 $\mu\text{g/L}$ 、1,1-二氯丙酮0.29 $\mu\text{g/L}$ 、1,1,1-三氯丙酮0.049 $\mu\text{g/L}$ 。

最低检测质量浓度分别为:二氯乙醛0.75 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴乙醛0.75 $\mu\text{g/L}$ 、二溴乙醛0.71 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙醛0.083 $\mu\text{g/L}$ 、二氯乙腈0.093 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴乙腈0.097 $\mu\text{g/L}$ 、二溴乙腈0.069 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙腈0.053 $\mu\text{g/L}$ 、二氯硝基甲烷0.15 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴硝基甲烷0.065 $\mu\text{g/L}$ 、二溴硝基甲烷0.058 $\mu\text{g/L}$ 、三氯硝基甲烷0.087 $\mu\text{g/L}$ 、二氯乙酰胺4.3 $\mu\text{g/L}$ 、一氯一溴乙酰胺3.3 $\mu\text{g/L}$ 、二溴乙酰胺4.0 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙酰胺0.36 $\mu\text{g/L}$ 、1,1-二氯丙酮0.96 $\mu\text{g/L}$ 、1,1,1-三氯丙酮0.16 $\mu\text{g/L}$ 。

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 生活饮用水标准检验方法

3 原理

水样中的含卤消毒副产物,在酸性条件下($\text{pH}\leq 6$)经液液萃取后,用毛细管气相色谱柱分离、电子捕获检测器测定。以保留时间定性,内标法定量。

4 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。

- 4.1 高纯氮: [$\varphi(\text{N}_2)\geq 99.999\%$]。
- 4.2 氯化钠(NaCl): 使用前,150 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤2 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中密封,置于干燥器中保存。
- 4.3 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 4.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。
- 4.5 甲醇(CH_3OH): 色谱纯,色谱检验无干扰组分。
- 4.6 叔丁基甲醚($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3$): 色谱纯,色谱检验无干扰组分。
- 4.7 硫酸(H_2SO_4 , $\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$): 优级纯。
- 4.8 硫酸溶液[$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$]: 取5.6 mL硫酸(4.7)溶于纯水中,并稀释至100 mL。
- 4.9 18种消毒副产物单标储备液: $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/mL}$

取10 mL容量瓶,分别称取0.010 g(精确至0.0001 g)标准品,用叔丁基甲醚溶解、定容至刻度,混匀,于-10 $^{\circ}\text{C}$ ~-20 $^{\circ}\text{C}$ 、避光和密封条件下可保存6个月。亦可直接购买有证标准溶液。

- 4.10 混合标准中间液: $\rho=10\text{ }\mu\text{g/mL}$

分别取100 μL 单标储备液(4.9)加入到盛有少量甲醇的10 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度,混匀,于-10 $^{\circ}\text{C}$ ~-20 $^{\circ}\text{C}$ 、避光和密封条件下可保存3个月。

4.11 混合标准使用液： $\rho=1.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$

取 1.0 mL 混合标准中间液（4.10）加入到盛有少量甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，混匀。现用现配。

4.12 内标物储备液： $\rho=1000\ \mu\text{g}/\text{mL}$

取 10 mL 容量瓶，称取 0.010 g（精确至 0.0001 g）1,2-二溴丙烷标准品，用甲醇溶解、定容至刻度，混匀，于 4 °C、避光和密封条件下可保存 6 个月。亦可直接购买有证标准溶液。

4.13 内标物使用液： $\rho=20\ \mu\text{g}/\text{mL}$

取 200 μL 内标物储备液（4.12）加入到盛有少量甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，混匀。现用现配。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪：具电子捕获检测器(ECD)、分流/不分流进样口，柱温箱具程序升温功能。

5.2 色谱柱：石英毛细管色谱柱，柱长 60 m \times 内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷，或其它等效色谱柱。

5.3 电子天平：感量 0.01 mg。

5.4 样品瓶：60 mL 螺纹玻璃瓶，具聚四氟乙烯内衬垫瓶盖。

5.5 进样瓶：2 mL 螺纹玻璃瓶，具聚四氟乙烯内衬垫瓶盖。

5.6 气密性微量注射器：50 μL ，100 μL ，250 μL ，1 mL。

5.7 容量瓶：10 mL，50 mL。

5.8 量筒：50 mL。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

参照GB/T 5750.2相关规定采集样品。用硬质磨口棕色玻璃瓶或具聚四氟乙烯瓶盖的螺纹玻璃瓶采集样品。水样采集后按照每升水100毫克的比例加入抗坏血酸（4.3），用1 mol/L硫酸溶液（4.8）调节pH \leq 6。样品应充满样品瓶并加盖密封，于4 °C以下冷藏、避光运输和保存，2 d内完成样品的萃取。萃取液于4 °C以下冷藏、避光和密封保存，7 d内完成分析测定。

6.2 水样的预处理

取60 mL样品瓶（5.4），量取40 mL水样，用1 mol/L硫酸溶液（4.8）调节pH \leq 6，加入20.0 μL 内标物使用液（4.13），混匀，加入6 g氯化钠（4.2），加入2.0 mL叔丁基甲醚（4.6），振荡萃取5 min，静置 10 min，取上清液0.6 mL，加入少量无水硫酸钠（4.4）脱水供测定用。

7 试验步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 进样口温度：200 °C。

7.1.2 检测器温度：280 °C。

7.1.3 柱流量：1.5 mL/min。

7.1.4 进样方式：分流进样，分流比 5:1。

7.1.5 柱温：初始温度 35 °C，保持 5 min，以 2 °C/min 升至 50 °C，保持 8 min，再以 10 °C/min 升至 210 °C，再以 50 °C/min 升至 280 °C，保持 2 min。

7.1.6 进样量：1.0 μL 。

7.2 校准

7.2.1 定量分析中的校准方法：内标法。

7.2.2 工作曲线的绘制：取 6 个 50 mL 容量瓶，加入适量纯水，分别加入 25 μL 、50 μL 、100 μL 、250

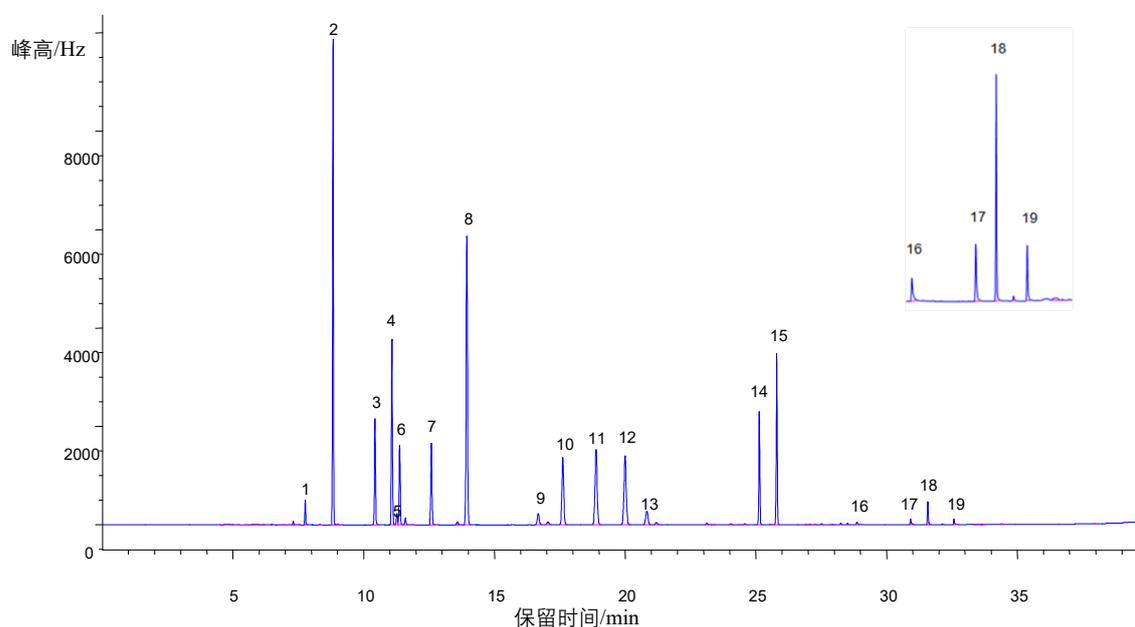
μL 、500 μL 、750 μL 混合标准使用液 (4.11)，用纯水定容至刻度，摇匀，配制成浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、15.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。二氯乙酰胺、一氯一溴乙酰胺、二溴乙酰胺、三氯乙酰胺的工作曲线浓度范围为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ~15.0 $\mu\text{g/L}$ ，其余目标化合物的工作曲线浓度范围为 0.50 $\mu\text{g/L}$ ~15.0 $\mu\text{g/L}$ 。标准系列溶液按照水样的预处理步骤(6.2)调节 pH 值、加入内标、萃取，进行气相色谱检测分析，以目标化合物与内标物的浓度比为横坐标，以目标化合物与内标物的响应值比为纵坐标，绘制工作曲线。

7.3 样品测定

7.3.1 进样：进样方式为直接进样，进样量为 1.0 μL 。

7.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间和对应的色谱峰面积。

7.3.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 1。



标引序号说明：

1—— 二氯乙醛	8—— 三氯硝基甲烷	15—— 二溴硝基甲烷
2—— 三氯乙腈	9—— 二溴乙醛	16—— 二氯乙酰胺
3—— 三氯乙醛	10—— 一氯一溴乙腈	17—— 一氯一溴乙酰胺
4—— 二氯乙腈	11—— 1,1,1-三氯丙酮	18—— 三氯乙酰胺
5—— 一氯一溴乙醛	12—— 一氯一溴硝基甲烷	19—— 二溴乙酰胺
6—— 1,1-二氯丙酮	13—— 1,2-二溴丙烷 (内标物)	
7—— 二氯硝基甲烷	14—— 二溴乙腈	

图1 18种消毒副产品的标准色谱图

7.4 空白试验

量取 40 mL 纯水，按照水样预处理步骤及仪器参考条件进行测定。

8 试验数据处理

8.1 定性分析

以保留时间定性，各组分保留时间分别为：二氯乙醛，7.81 min；三氯乙腈8.81 min；三氯乙醛，10.48 min；二氯乙腈，11.13 min；一氯一溴乙醛，11.35 min；1,1-二氯丙酮，11.47 min；二氯硝基甲烷，12.60 min；三氯硝基甲烷，14.01 min；二溴乙醛，16.77 min；一氯一溴乙腈，17.70 min；1,1,1-三氯丙酮，18.99 min；一氯一溴硝基甲烷，20.13 min；二溴乙腈，25.18 min；二溴硝基甲烷，25.86 min；二氯乙酰胺，28.90 min，一氯一溴乙酰胺，30.97 min；三氯乙酰胺，31.64 min；二溴乙酰胺，32.63 min；内标物，20.93 min。必要时，可采用气相色谱质谱联用技术进行辅助定性，标准选择离子流图见附录B。

8.2 定量分析

内标法定量，按照公式（1）计算样品中目标化合物的质量浓度。

$$\rho_i = \rho_{x_i} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

ρ_i —样品中目标化合物 i 的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_{x_i} —从工作曲线上查得的目标化合物 i 的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）

8.3 结果的表示

当测定结果小于1.0 $\mu\text{g/L}$ 时，保留两位有效数字；当测定结果大于等于1.0 $\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

3家实验室对纯水和管网末梢水中的18个消毒副产物进行3个质量浓度（1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ ）的加标试验，重复测定6次，纯水加标相对标准偏差分别为1.2%~9.9%、0.5%~9.9%、0.6%~9.9%，加标回收率分别为78.1%~113%，70.0%~110%，69.3%~116%；管网末梢水加标相对标准偏差分别为1.0%~8.6%、0.6%~7.0%，0.6%~12%，加标回收率分别为72.7%~118%，70.0%~116%，70.3%~117%。

10 质量保证和控制

10.1.1 每批样品测试前应做空白试验，空白测定值应低于方法检出限。

10.1.2 每20个样品或每批次（少于20个样品）样品应至少分析一个实验室空白，空白值应低于方法检出限。

10.1.3 工作曲线线性相关系数应大于或等于0.990。

10.1.4 连续校准：每20个样品或每批次（少于20个样品）样品应测定一个工作曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与工作曲线该点浓度的相对偏差应小于20%，否则应重新绘制工作曲线。

10.1.5 每批样品应至少测定10%平行双样，样品数量少于10个时，应至少测定一个平行双样，测定结果相对偏差应小于20%。

11 注意事项

11.1 本方法中的目标化合物受游离氯及pH值影响较大，样品采集现场应添加抗坏血酸并调节pH \leq 6。

11.2 方法验证前应做干扰试验，保证目标化合物与三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷能够达到色谱分离。

11.3 本方法中的二卤乙酰胺灵敏度较低，且色谱峰形易受衬管、色谱柱的洁净度影响，实验前应对气相色谱进样口进行维护并使用高惰性材质的衬管及色谱柱。

附录 A

(资料性)

方法的精密度和准确度

表A.1给出了方法的精密度和准确度。

表A.1 方法的精密度和准确度

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	纯水		管网末梢水	
		平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD(%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD(%)
二氯乙醛	1.0	84.0~107	4.8~7.8	101~108	1.4~6.4
	5.0	86.8~108	2.9~9.5	70.0~109	1.1~4.1
	10.0	72.7~99.1	2.3~9.9	70.3~108	2.6~8.9
三氯乙腈	1.0	86.1~101	2.1~9.9	81.8~88.8	1.0~2.2
	5.0	70.0~92.3	1.9~9.0	75.3~116	0.6~3.7
	10.0	95.8~105	2.5~6.8	73.0~91.7	2.0~9.2
三氯乙醛	1.0	93.9~101	1.9~7.6	72.7~86.5	1.9~6.8
	5.0	91.5~104	1.0~9.2	75.9~93.5	1.0~6.8
	10.0	97.1~116	0.9~8.0	95.9~117	1.7~8.1
二氯乙腈	1.0	94.8~98.8	1.2~6.5	84.3~118	1.8~3.1
	5.0	92.3~98.6	0.8~5.6	92.2~113	0.9~3.0
	10.0	75.7~99.5	0.6~7.0	89.4~100	1.1~9.5
一氯一溴乙醛	1.0	78.1~99.7	2.6~9.4	89.3~116	1.2~3.7
	5.0	82.3~105	2.3~8.2	70.3~112	1.0~3.2
	10.0	70.8~93.8	1.7~9.4	70.3~105	0.8~8.0
1,1-二氯丙酮	1.0	84.0~97.4	2.0~9.0	77.7~95.4	2.3~7.5
	5.0	94.3~108	0.6~9.9	98.5~111	1.9~6.0
	10.0	86.7~102	1.8~7.3	103~116	0.9~6.5
二氯硝基甲烷	1.0	98.2~102	1.9~8.9	98.7~114	1.9~5.1
	5.0	90.7~110	0.9~8.2	98.2~111	0.8~3.6
	10.0	78.1~99.1	0.7~8.9	86.5~100	1.0~6.2
三氯硝基甲烷	1.0	89.5~99.7	2.0~8.3	94.1~113	1.9~4.9
	5.0	76.5~105	2.2~8.7	84.3~105	0.9~3.9
	10.0	69.3~100	2.1~5.7	93.5~102	0.6~7.6
二溴乙醛	1.0	81.8~109	3.3~8.2	88.7~118	1.6~8.6
	5.0	83.1~101	2.4~6.7	71.2~92.4	1.2~4.9
	10.0	70.9~110	1.5~9.7	70.9~108	0.8~9.3
一氯一溴乙腈	1.0	92.7~104	1.7~9.9	79.7~112	1.5~2.0
	5.0	89.7~104	0.6~8.8	85.6~111	0.9~3.0
	10.0	85.3~99.6	1.1~7.6	93.3~114	1.0~9.2
1,1,1-三氯丙酮	1.0	93.8~96.3	2.1~8.4	84.4~103	2.0~5.4
	5.0	92.2~101	1.7~7.8	79.1~112	0.9~7.0
	10.0	80.6~101	1.0~7.0	93.6~113	0.7~2.8
一氯一溴硝基甲烷	1.0	95.1~109	2.1~8.7	97.2~115	1.7~2.1
	5.0	90.5~103	0.5~8.3	90.8~101	0.9~3.6

表A.1方法的精密度和准确度（续）

目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	纯水		管网末梢水	
		平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD(%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD(%)
一氯一溴硝基甲烷	10.0	89.4~100	1.6~8.0	97.4~112	1.1~8.1
二溴乙腈	1.0	92.1~105	2.8~9.8	75.3~100	1.6~3.0
	5.0	87.8~96.4	0.9~4.9	82.9~107	1.0~3.3
	10.0	96.1~101	2.0~7.1	93.5~116	1.3~8.5
二溴硝基甲烷	1.0	93.3~113	2.1~9.2	87.2~115	1.5~5.6
	5.0	88.8~105	1.3~7.6	77.3~114	1.0~3.9
	10.0	98.7~104	2.5~6.7	95.6~113	1.6~12
二氯乙酰胺	5.0	75.3~98.5	1.9~5.1	103~114	2.1~4.9
	10.0	90.8~113	3.0~5.2	103~116	2.1~5.6
一氯一溴乙酰胺	5.0	83.8~99.7	3.8~6.6	75.7~116	1.1~3.9
	10.0	99.2~115	3.3~9.8	85.5~106	1.1~6.0
三氯乙酰胺	5.0	93.4~108	2.7~7.5	88.9~113	1.1~4.2
	10.0	98.2~115	2.9~5.4	91.9~114	0.9~6.6
二溴乙酰胺	5.0	95.6~100	3.6~9.1	93.4~116	4.2~7.0
	10.0	99.5~107	2.2~6.2	93.6~110	3.8~5.4

附录 B

(资料性)

气相色谱质谱联用辅助定性仪器参考条件

1、辅助定性仪器参考条件：

气相色谱条件：进样口温度：200℃；载气：高纯氦[$\varphi(\text{He})\geq 99.999\%$]；流速：1.5 mL/min；进样方式：分流进样，分流比 5:1；进样量：1.0 μL ；柱温：35℃保持 5 min，以 2℃/min 升至 50℃保持 8 min，再以 10℃/min 升至 210℃，再以 50℃/min 速率升温至 280℃保持 2 min。

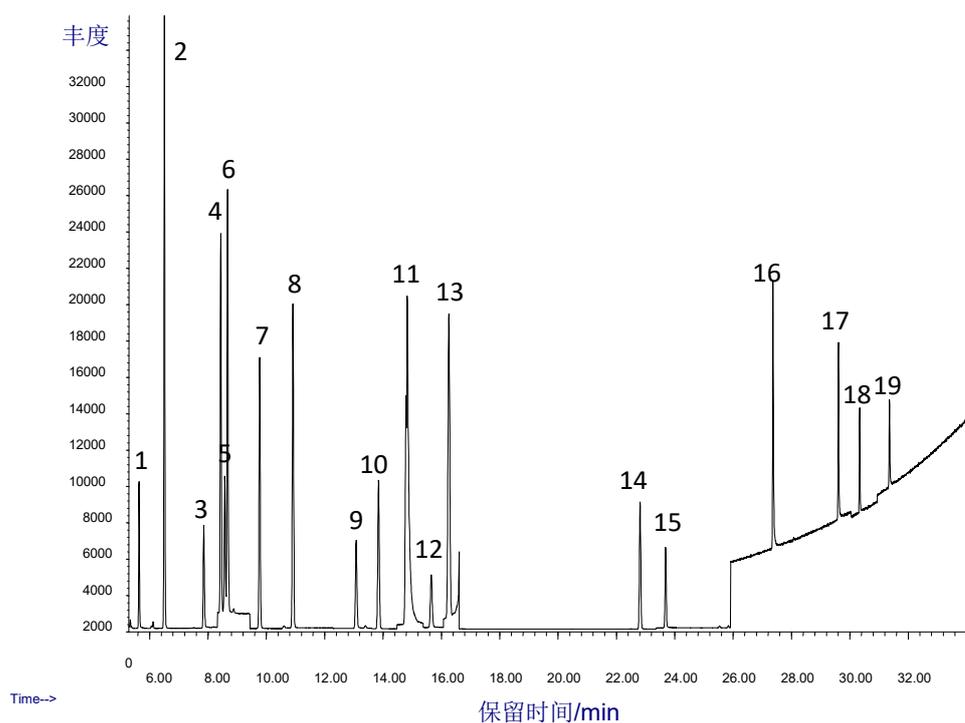
质谱条件：离子源：电子电离源 (EI)；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；扫描方式：选择离子扫描；溶剂延迟：5 min；选择离子参数见表 B.1。

表 B.1 目标化合物及内标物选择离子参数

序号	化合物	特征离子 (m/z)
1	二氯乙醛	84/86/112
2	三氯乙腈	108/110/82
3	三氯乙醛	82/111/84
4	二氯乙腈	74/82/84
5	一氯一溴乙醛	130/128/49
6	1,1-二氯丙酮	43/83/91
7	二氯硝基甲烷	83/85/48
8	三氯硝基甲烷	117/119/82
9	二溴乙醛	174/93/81
10	一氯一溴乙腈	74/153/155
11	1,1,1-三氯丙酮	43/125/97
12	一氯一溴硝基甲烷	129/131/79
13	1,2-二溴丙烷 (内标物)	121/123/41
14	二溴乙腈	118/120/199
15	二溴硝基甲烷	173/92/79
16	二氯乙酰胺	44/127/83
17	一氯一溴乙酰胺	173/129/171
18	三氯乙酰胺	44/98/82
19	二溴乙酰胺	217/174/120

2、参考标准选择离子流图

参考标准选择离子流图见图 B.1。



标引序号说明:

- | | | |
|--------------|---------------------|--------------|
| 1—— 二氯乙醛 | 8—— 三氯硝基甲烷 | 15——二溴硝基甲烷 |
| 2—— 三氯乙腈 | 9—— 二溴乙醛 | 16—— 二氯乙酰胺 |
| 3—— 三氯乙醛 | 10—— 一氯一溴乙腈 | 17—— 一氯一溴乙酰胺 |
| 4—— 二氯乙腈 | 11—— 1,1,1-三氯丙酮 | 18—— 三氯乙酰胺 |
| 5—— 一氯一溴乙醛 | 12—— 一氯一溴硝基甲烷 | 19—— 二溴乙酰胺 |
| 6—— 1,1-二氯丙酮 | 13—— 1,2-二溴丙烷 (内标物) | |
| 7—— 二氯硝基甲烷 | 14——二溴乙腈 | |

图B.1 18种消毒副产物的标准选择离子流图