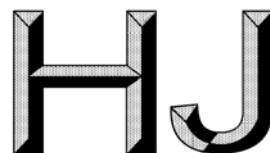


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 卤代乙酸类化合物的测定
气相色谱法

Water quality—Determination of haloacetic acids—Gas
chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
附录 A（规范性附录） 方法检出限及测定下限	7
附录 B（资料性附录） 方法精密度和准确度	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中卤代乙酸类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、海水、工业废水和生活污水中卤代乙酸类化合物的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录、附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：青岛市环境监测中心站和青岛理工大学。

本标准验证单位：淄博安瑞水质检测中心、淄博市环境监测站、潍坊市环境监测中心站、山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、青岛经济技术开发区供排水监测站和农业部农产品监督检验中心（青岛）。

本标准环境保护部 2010 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2010 年 00 月 00 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法

警告：实验中所使用的溶剂、内标、替代物及标准样品均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中卤代乙酸类化合物的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴一氯乙酸、一溴二氯乙酸、二溴乙酸、一氯二溴乙酸、三溴乙酸共 9 种卤代乙酸类化合物的测定。水样体积为 40ml 时，九种化合物的方法检出限为 0.34~0.71 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 1.36~2.84 $\mu\text{g/L}$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

在酸性条件下 ($\text{pH}<0.5$)，用含 1,2,3-三氯丙烷 (内标) 的甲基叔丁基醚溶液萃取水样，萃取液用硫酸酸化的甲醇溶液衍生，使水中卤代乙酸类化合物形成卤代乙酸甲酯，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。

4 干扰及消除

该方法对于一般水样测定时没有干扰，对于基体复杂的样品，可以先调节水样的 $\text{pH}>12$ ，用正己烷萃取，弃去有机相，水相按样品的测定步骤测定。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 甲基叔丁基醚 ($(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_3)_3$ ，缩写 MTBE)：色谱纯。

5.2 甲醇(CH_3OH)：色谱纯。

5.3 内标：1,2,3-三氯丙烷，液体，纯度 $>99\%$ ，密度 $\rho=1.39 \text{ g/cm}^3$ (20°C)。

5.4 内标储备溶液： $\rho=139\text{mg/L}$ 。

取 5 μl 内标 (5.3) 加入含有适量 MTBE (5.1) 的 50ml 容量瓶中，用 MTBE (5.1) 定容至刻度。

5.5 含内标的萃取剂： $\rho=4.17\text{mg/L}$ 。

取内标储备液 (5.4) 3.0ml，加入到含有适量 MTBE (5.1) 的 100ml 容量瓶中，然后用

MTBE (5.1) 定容至刻度。

5.6 卤代乙酸混合标准溶液 (9 种): $\rho=2.00 \text{ mg/ml}$ 。

购买市售有证标准溶液。

5.7 卤代乙酸混合标准使用溶液 I: $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

取 500 μl 卤代乙酸混合标准溶液 (5.6), 加入到含有适量 MTBE (5.1) 的 10ml 容量瓶中, 用 MTBE (5.1) 稀释至刻度。

5.8 卤代乙酸混合标准使用溶液 II: $\rho=10.0 \text{ mg/L}$ 。

取 1000 μl 卤代乙酸混合标准溶液 (5.6), 加入到含有适量 MTBE (5.1) 的 10ml 容量瓶中, 用 MTBE (5.1) 稀释至刻度。

5.9 替代物: 2-溴丁酸, 液体, 纯度 $>97\%$, 密度 $\rho=1.57 \text{ g/cm}^3$ (20 $^{\circ}\text{C}$)。

5.10 替代物储备液: $\rho=31.4 \text{ mg/ml}$ 。

取 200 μl 替代物 (5.9) 加入到含适量 MTBE (5.1) 的 10ml 容量瓶, 用 MTBE (5.1) 定容至刻度。

5.11 替代物使用液: $\rho=62.8 \text{ mg/L}$ 。

取替代物储备液 (5.10) 100 μl , 加入到含有适量 MTBE (5.1) 的 50ml 容量瓶中, 然后用 MTBE (5.1) 定容至刻度。

5.12 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.13 硫酸-甲醇溶液: 1+9 (V/V)。

移取 10ml 硫酸 (5.12) 缓慢滴入预先装有 90ml 甲醇 (5.2) 的 150ml 烧杯中 (最好放在冰水浴中), 待温度冷却至室温后使用, 每次实验须临用现配。

5.14 氯化铵 (NH_4Cl)。

5.15 氯化钠 (NaCl): 优级纯。使用前, 需将其置于 450 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烘烤 2h~3h。

5.16 氯化钠溶液: $\rho(\text{NaCl})=250 \text{ g/L}$ 。

称取 25g 氯化钠 (5.15) 加入含 100ml 实验用水中, 搅拌溶解。

5.17 饱和碳酸氢钠 (NaHCO_3) 溶液。

取足量的碳酸氢钠用水溶解在 50ml 试剂瓶中, 保持瓶底有碳酸氢钠结晶。

5.18 载气: 高纯氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 150ml 具磨口塞棕色玻璃瓶。

6.2 气相色谱仪: 具分流/不分流进样口, 带电子捕获检测器。

6.3 色谱柱: 30m \times 0.32mm, 0.25 μm 膜厚 (14%氰丙基苯基 (其中 7%氰丙基 7%苯基) /86% 二甲基聚硅氧烷固定液), 或使用其他等效毛细管柱。

6.4 电热恒温水浴锅: 温度精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

6.5 分液漏斗: 125ml 或 100ml, 配聚四氟乙烯活塞。

6.6 衍生瓶: 10ml 或 15ml 具塞比色管或离心管。

6.7 棕色玻璃瓶: 2ml, 具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

6.8 微量注射器: 10, 50, 100, 500, 1000 μl 。

7 样品

7.1 采集与保存

按照 GB17378.3、HJ/T91 和 HJ/T164 的进行水质样品的采集。

采样前, 先将 15mg 氯化铵晶体 (5.14) 放于 150ml 采样瓶 (6.1) 中, 使水样中氯化铵含量约为 100mg/L, 加入水样后, 盖好塞子, 上下翻转振荡使氯化铵晶体溶解。每批样品至少应采集一个全程序空白。

样品应尽快萃取分析, 如不能及时分析, 需 4℃ 冰箱冷藏避光保存, 14d 内萃取, 样品萃取衍生液在 4℃ 冰箱保存不能超过 7d。

注 1: 由于卤代乙酸类化合物不挥发, 因此采样时无需采满样品瓶, 但水样应至少采集 50ml。

7.2 试样的制备

取水样 40 ml 加到 125ml 分液漏斗 (6.5) 中, 加入 30 μ l 替代物使用液 (5.11), 再加入 2ml 浓硫酸 (5.12) 调 pH 小于 0.5, 然后迅速加入 8g 氯化钠 (5.15) 振荡溶解, 加入 4 ml 含内标的萃取剂 (5.5), 萃取 3min, 静置 3min。准确移取上层醚液 3ml 至衍生瓶 (6.6) 中, 加入 3 ml 新配制的硫酸-甲醇溶液 (5.13), 混匀, 于 50℃ 热水浴中衍生 2h, 冷却后加入 7ml 250 g/L 的氯化钠溶液 (5.16), 拧紧瓶盖后摇匀, 然后用 10ml 刻度移液管移除下层水相(残留水相<0.3 ml)。缓慢加入 1ml 饱和碳酸氢钠溶液 (5.17), 拧紧瓶盖并间断振荡放气 (至少 4 次)。移取 1ml 上层醚液至 2ml 棕色样品瓶 (6.7) 中, 待气相色谱分析。

注 2: 当上层醚液体积不足 3ml 时, 须准确记录所取体积, 在衍生时加入与醚液等体积的硫酸-甲醇溶液 (5.13) 进行衍生。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

进样口温度: 210℃; 升温程序: 初始温度 40℃ 保持 5min, 以 2.5℃/min 升到 65℃ 保持 0min, 再以 10℃/min 升到 85℃ 保持 0min, 然后以 20℃/min 升到 205℃ 保持 5min; 检测器温度: 300℃; 载气: 高纯氮气; 载气流速: 2.0ml/min, 尾吹气流速: 60ml/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1.0 μ l。

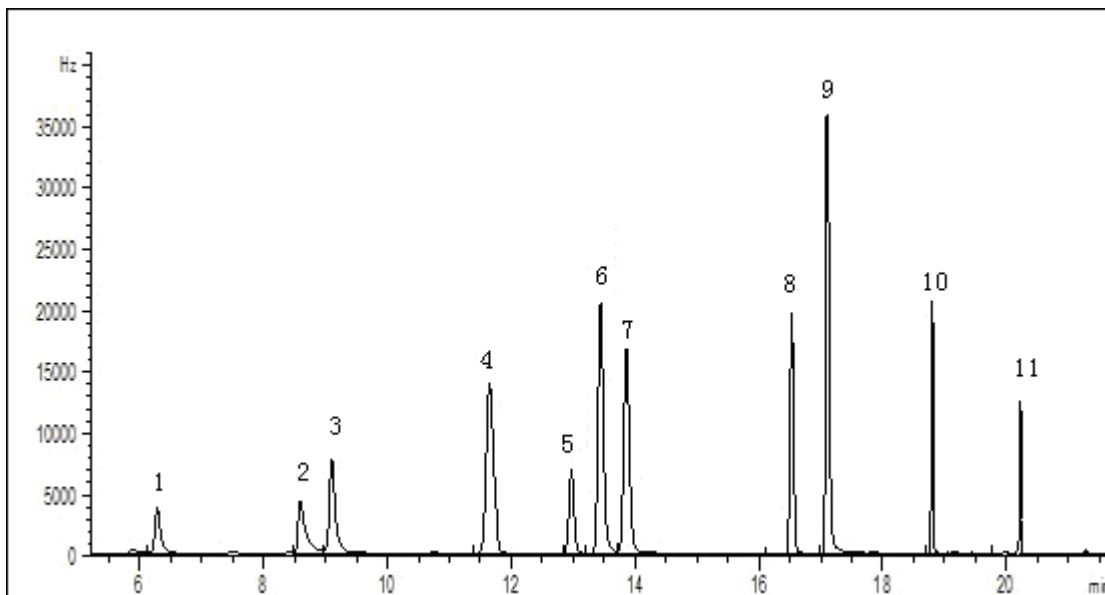
8.2 工作曲线的建立

取实验用水 40 ml 加到 6 个 125ml 分液漏斗 (6.5) 中, 用微量注射器分别取卤代乙酸混合标准使用溶液 II (5.8) 20、40、100 μ l, 取混合标准使用溶液 I (5.7) 20、40、80 μ l, 依次加入到 6 个 125ml 分液漏斗 (6.5) 中, 然后按试样的制备 (7.2) 方法经液-液萃取、衍生化处理后即可得到浓度梯度为 5.00 μ g/L、10.0 μ g/L、25.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L 的工作曲线。另外, 在曲线中间点 50 μ g/L 的溶液萃取前需加入 30 μ l 替代物使用液 (5.11), 此时替代物的浓度为 47.1 μ g/L。然后按照确定的仪器条件进行测定。

以 9 种卤代乙酸化合物与内标物的含量比为横坐标, 目标物与内标物峰面积比为纵坐标建立工作曲线。替代物定量计算采用内标单点法。

8.3 标准参考色谱图

在本标准给出的色谱条件 (8.1) 下, 9 种卤代乙酸类化合物、内标、替代物的标准色谱图见图 1。



1— 一氯乙酸 (MCAA), 2— 一溴乙酸 (MBAA), 3—二氯乙酸 (DCAA), 4—三氯乙酸 (TCAA),
5—内标 (IS), 6— 一溴一氯乙酸 (BCAA), 7—替代物 (SUR), 8— 一溴二氯乙酸 (BDCAA), 9—二溴乙
酸 (DBAA), 10— 一氯二溴乙酸 (CDBAA), 11—三溴乙酸 (TBAA)

图 1 9 种卤代乙酸类化合物、内标、替代物标准色谱图

8.4 样品测定

样品按试样的制备方法 (7.2) 处理后, 按照确定的仪器条件进行测定, 以保留时间来定
性, 内标法定量测定样品中卤代乙酸类化合物的含量。

8.5 空白试验

以实验用水作为空白, 空白按试样的制备方法 (7.2) 处理后, 按照确定的仪器条件进行
测定, 以保留时间来定性, 内标法定量出空白中卤代乙酸类化合物的含量。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物定性

根据组份保留时间对目标化合物进行定性。

9.2 结果计算

按公式 (1) 计算水样中卤代乙酸的质量浓度:

$$\rho_X = \frac{(A_X/A_{is} - a) \times \rho_{is}}{b} \times f \quad (1)$$

式中: ρ_X —卤代乙酸的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

A_X —目标化合物的峰面积;

A_{is} —内标物的峰面积;

ρ_{is} —内标物的浓度, $\mu\text{g/L}$;

a —工作曲线的截距;

b —工作曲线的斜率;

f —稀释倍数。

9.3 结果表示

当样品含量小于 10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留到小数点后两位；当样品含量大于等于 10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、90.0 $\mu\text{g/L}$ 的含 9 种卤代乙酸类标准物质的标准样品进行了平行 6 次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：4.7%~21%、0.9%~13%、1.1%~19%；实验室间相对标准偏差分别为：21%~52%、4.3%~7.4%、8.1%~11%；重复性限 r 分别为：0.26 $\mu\text{g/L}$ ~0.51 $\mu\text{g/L}$ 、8.05 $\mu\text{g/L}$ ~11.2 $\mu\text{g/L}$ 、10.1 $\mu\text{g/L}$ ~21.8 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：0.60 $\mu\text{g/L}$ ~1.90 $\mu\text{g/L}$ 、9.29 $\mu\text{g/L}$ ~14.3 $\mu\text{g/L}$ 、24.6 $\mu\text{g/L}$ ~31.7 $\mu\text{g/L}$ 。参见表 B.1。

10.2 准确度

6 家实验室对海水、地表水和废水三种类型实际样品分别加标 2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 时，9 种卤代乙酸类化合物的平均加标回收率范围分别为：84.3%~102%、86.3%~106%、84.0%~96.9%。三种类型样品中替代物加标回收率范围分别为：85.7%~101%、94.9%~115%、96.2%~102%。参见表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品应做至少一个实验室空白和一个全程序空白。以实验用水作为实验室空白，空白与样品分析过程完全相同，空白中目标化合物的测定值应低于化合物的检出限。

11.2 平行样

每批样品 ($n \leq 20$) 至少应做一个平行样分析，平行样相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.3 校准

初次校准时曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应查找原因重新绘制校准曲线。

11.4 连续校准

连续校准的浓度为曲线中间点，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.5 内标

若校准曲线不是初次校准时，内标峰面积应不低于初始校准时内标峰面积的 $\pm 50\%$ ，否则应重新校准。

11.6 替代物回收率

所有样品和空白中都需加入替代物，按与样品相同的步骤分析，替代物的加标回收率应在 80%~120% 以内。

11.7 基体加标回收

每批样品应做至少一个基体加标分析，样品中 9 种卤代乙酸的加标回收率应在 70%~130% 范围内，否则应查找原因，重新分析。

11.8 质量控制样品

定期应采用质量控制样品检验方法的准确度。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限及测定下限

表 A.1 中给出了 9 种卤代乙酸类化合物的中英文名称、英文缩写、检出限及测定下限。

表 A.1 9 种卤代乙酸类化合物的中英文名称、英文缩写、检出限及测定下限。

出峰顺序	化合物中文名称	化合物英文名称	英文缩写	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	一氯乙酸	Monochloroacetic acid	MCAA	0.71	2.84
2	一溴乙酸	Monobromoacetic acid	MBAA	0.36	1.44
3	二氯乙酸	Dichloroacetic acid	DCAA	0.48	1.92
4	三氯乙酸	Trichloroacetic acid	TCAA	0.43	1.72
5	1,2,3-三氯丙烷 (内标)	IS	IS	—	—
6	一溴一氯乙酸	Bromodichloroacetic acid	BCAA	0.62	2.48
7	2-溴丁酸(替代物)	SUR	SUR	—	—
8	一溴二氯乙酸	Bromodichloroacetic acid	BDCAA	0.34	1.36
9	二溴乙酸	Dibromoacetic acid	DBAA	0.43	1.72
10	一氯二溴乙酸	Chlorodibromoacetic acid	CDBAA	0.35	1.40
11	三溴乙酸	Tribromoacetic acid	TBAA	0.54	2.16

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表 B.1、表 B.2 分别给出方法的精密度和准确度

表 B.1 方法的精密度

序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差(%)	实验室间相对标 准偏差(%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	一氯乙酸	0.98	7.6~13	26	0.32	0.76
		48.9	2.5~11	6.5	10.3	13.0
		85.6	2.3~10	11	17.6	31.7
2	一溴乙酸	1.11	4.7~14	33	0.27	1.05
		47.9	2.3~9.8	4.9	8.49	10.2
		81.9	2.0~7.4	10	10.1	25.4
3	二氯乙酸	0.79	6.7~14	47	0.29	1.08
		48.8	1.8~9.7	6.1	8.54	11.4
		82.3	2.3~12	9.4	14.5	25.4
4	三氯乙酸	1.02	6.9~12	21	0.30	0.65
		49.0	1.6~9.1	7.3	8.42	12.6
		84.0	2.8~15	8.1	17.3	24.8
5	一溴一氯乙酸	0.92	7.1~12	22	0.26	0.60
		47.6	1.7~10	7.2	9.62	13.0
		82.5	1.2~16	8.2	17.1	24.6
6	一溴二氯乙酸	0.93	5.4~21	32	0.29	0.89
		49.5	1.3~12	7.0	10.2	13.4
		82.9	1.1~19	9.3	20.4	28.5
7	二溴乙酸	0.90	8.5~16	28	0.28	0.74
		47.4	0.9~9.5	4.3	8.05	9.29
		81.2	1.4~17	9.3	18.5	27.0
8	一氯二溴乙酸	0.93	5.7~15	31	0.26	0.84
		49.9	1.3~12	7.4	10.2	13.9
		82.1	2.9~19	10	21.8	30.4
9	三溴乙酸	1.28	5.2~16	52	0.51	1.90
		50.0	0.9~13	7.2	11.2	14.3
		82.0	2.2~19	8.9	21.0	28.0

表 B.2 方法的准确度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围	$\bar{P}\%$	S_P	$\bar{P}\% \pm 2S_P$
1	一氯乙酸	2.00	73.1~110	90.1	16.5	90.1 \pm 33.0
		5.00	82.5~123	106	14.9	106 \pm 29.8
		10.0	80.7~99.9	90.0	8.4	90.0 \pm 16.8
2	一溴乙酸	2.00	92.8~112	99.9	8.1	99.9 \pm 16.2
		5.00	78.1~113	101	12.1	101 \pm 24.2
		10.0	80.3~101	90.1	11.1	90.1 \pm 22.2
3	二氯乙酸	2.00	76.5~118	97.7	14.7	97.7 \pm 29.4
		5.00	80.0~112	103	11.8	103 \pm 23.6
		10.0	88.4~108	96.9	6.9	96.9 \pm 13.8
4	三氯乙酸	2.00	70.0~116	93.1	19.6	93.1 \pm 39.2
		5.00	79.3~113	94.3	12.9	94.3 \pm 25.8
		10.0	77.4~117	90.2	14.7	90.2 \pm 29.4
5	一溴一氯乙酸	2.00	81.5~117	102	11.8	102 \pm 23.6
		5.00	69.5~94.2	86.3	8.9	86.3 \pm 17.8
		10.0	66.4~102	91.9	14.1	91.9 \pm 28.2
6	一溴二氯乙酸	2.00	78.1~98.3	84.3	7.7	84.3 \pm 15.4
		5.00	72.4~118	93.8	20.2	93.8 \pm 40.4
		10.0	72.7~123	89.4	17.3	89.4 \pm 34.6
7	二溴乙酸	2.00	75.6~99.9	84.4	8.4	84.4 \pm 16.8
		5.00	67.4~112	87.4	14.4	87.4 \pm 28.8
		10.0	66.8~100	87.6	11.6	87.6 \pm 23.2
8	一氯二溴乙酸	2.00	77.0~117	87.9	14.5	87.9 \pm 29.0
		5.00	66.1~117	93.4	18.0	93.4 \pm 36.0
		10.0	67.3~115	85.4	15.8	85.4 \pm 31.6
9	三溴乙酸	2.00	82.6~119	98.9	16.1	98.9 \pm 32.2
		5.00	79.5~112	90.1	11.8	90.1 \pm 23.6
		10.0	80.2~91.8	84.0	4.0	84.0 \pm 8.0
替代物 (SUR)	2-溴丁酸	47.1	85.7~101	95.2	5.8	95.2 \pm 11.6
			94.9~115	101	7.2	101 \pm 14.4
			96.2~102	98.2	2.1	98.2 \pm 4.2