

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

编制说明

（报批稿）

中国疾病预防控制中心
环境与健康相关产品安全所

二〇二一年四月

目 录

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做的工作等	1
二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系.....	4
三、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况.....	7
四、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订国家标准时，应增列新旧国家标准水平的对比.....	9
五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果.....	44
六、重大意见分歧的处理结果和依据.....	44
七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议.....	44
八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）..	44
九、废止现行有关标准的建议.....	44
十、其他应予说明的事项.....	44

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做的工作等

(一) 任务来源

2011年，根据卫生部印发关于《2011年卫生标准制(修)订项目计划》的通知(卫政法函〔2011〕101号)要求，中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所组织开展对GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的修订工作。立项编号为20110101。2019年，根据国家卫生健康委员会办公厅《关于下达2019年卫生标准制修订项目计划的通知》(国卫办法函〔2019〕714号)要求，中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所组织开展对GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的修订工作。立项编号为20190704。

本文件包含10个项目共计20个方法，方法修订及任务情况见表1.1。

表 1.1 方法修订及任务情况

序号	项目名称	方法序号	方法名称	任务来源	修订内容
1	色度	4.1	铂-钴标准比色法	20190704	结构调整和编辑性改动
2	浑浊度	5.1	散射法—福尔马肼标准	20190704	结构调整和编辑性改动
		5.2	目视比浊法—福尔马肼标准	20190704	结构调整和编辑性改动
3	臭和味	6.1	嗅气和尝味法	20190704	结构调整和编辑性改动
		6.2	嗅阈值法	20190704	新增方法
		6.3	嗅觉层次分析法	20190704	新增方法
4	肉眼可见物	7.1	直接观察法	20190704	结构调整和编辑性改动
5	pH 值	8.1	玻璃电极法	20190704	结构调整和编辑性改动
		8.2	标准缓冲溶液比色法	20190704	结构调整和编辑性改动
6	电导率	9.1	电极法	20190704	结构调整和编辑性改动
7	总硬度	10.1	乙二胺四乙酸二钠滴定法	20190704	结构调整和编辑性改动
8	溶解性总固体	11.1	称量法	20190704	结构调整和编辑性改动
9	挥发酚类	12.1	4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		12.2	4-氨基安替吡啉直接分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		12.3	流动注射法	20110101	新增方法
		12.4	连续流动法	20110101	新增方法
10	阴离子合成洗涤剂	13.1	亚甲蓝分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		13.2	二氮杂菲萃取分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
		13.3	流动注射法	20190704	新增方法
		13.4	连续流动法	20190704	新增方法

(二) 起草单位和起草人

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、中国科学院生态环境研究中心、北京市疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、陈永艳、吕佳、岳银玲、王君、于建伟、

李勇、张榕杰、李敏、陈曦、张淼、杨敏、陈斌生、夏芳、连晓文、谢琳娜。

(三) GB/T 5750.4《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》修订任务分工
感官性状和物理指标修订任务分工表 1.2。

表 1.2 修订任务分工

人员（单位）	承担工作
施小明、姚孝元、张岚（中国疾病预防控制中心环境所）	项目负责人，负责项目组织的实施、开展、上报、技术材料的审核工作
陈永艳、吕佳、岳银玲（中国疾病预防控制中心环境所）	用 tcs 软件对 GB/T 5750.4 文档进行编辑；按 GB/T 1.1—2020 要求对 GB/T 5750.4 进行修改与撰写；按专家提出的意见修改标准文本；汇总和撰写编制说明，汇总征求意见，撰写标准解读、上报函等技术资料
王君、张淼（中国疾病预防控制中心环境所）	负责 GB/T 5750.4 中第 6 章臭和味 6.2 嗅阈值法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
李延升（辽宁省疾病预防控制中心）； 刘仲（济南市疾病预防控制中心）； 林强（北京市延庆区疾病预防控制中心）； 郭蓉（陕西省疾病预防控制中心）； 潘春燕（镇江市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.4 中第 6 章臭和味 6.2 嗅阈值法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
于建伟、杨敏（中国科学院生态环境研究中心）	负责 GB/T 5750.4 中第 6 章臭和味 6.3 嗅觉层次分析法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
林瑛（国家城市供水水质监测网郑州监测站）； 孟祥慧（国家城市供水水质监测网哈尔滨监测站）； 姜颖（北京市自来水集团有限责任公司水质监测中心）； 何娟（国家城市供水水质监测网济南监测站）； 赵斌（国家城市供水水质监测网昆明监测站）； 张俊强（国家城市供水水质监测网石家庄监测站）； 刘波（深圳市水务（集团）有限公司水质监测站）； 董民强（国家城市供水水质监测网杭州监测站）	负责 GB/T 5750.4 中第 6 章臭和味 6.3 嗅觉层次分析法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
李勇、陈斌生（北京市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.4 中第 12 章挥发酚 12.3 流动注射法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作
姬莉莉（北京市怀柔区疾病预防控制中心）； 柴文（北京市自来水集团有限责任公司水质监测中心）； 杨占鸿（国家城市供水水质检测网石家庄检测站）	负责 GB/T 5750.4 中第 12 章挥发酚 12.3 流动注射法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
张榕杰、夏芳（河南省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.4 中第 12 章 挥发酚 12.4 连续流动法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作
李志岭（郑州市疾病预防控制中心）； 侯永年（广元市疾病预防控制中心）；	负责 GB/T 5750.4 中第 12 章 挥发酚 12.4 连续流动法的验证工作：包括验证实验、验证报告的

肖湖（东莞市疾病预防控制中心）	撰写工作
李敏、连晓文（广东省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.4 中第 13 章阴离子合成洗涤剂 13.3 流动注射法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
俞华峰（浙江省疾病预防控制中心）； 王谢（河南省疾病预防控制中心）； 鲁燕妮（海南省疾病预防控制中心）； 何健飞（清远市疾病预防控制中心）； 宋陆阳（中国城市规划设计研究院）	负责 GB/T 5750.4 中第 13 章阴离子合成洗涤剂 13.3 流动注射法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
陈曦、谢琳娜（中国疾病预防控制中心环境所）	负责 GB/T 5750.4 中第 13 章阴离子合成洗涤剂 13.4 连续流动法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
张榕杰（河南省疾病预防控制中心）； 刘志红（包头市疾病预防控制中心）； 房翠兰（重庆市九龙坡区疾病预防控制中心）； 郑倩清（中山市疾病预防控制中心）； 闵巍（上海市浦东新区疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.4 中第 13 章阴离子合成洗涤剂 13.4 连续流动法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作

（四）起草过程

1. 立项编号为 20110101 修订工作起草过程：

1.1 2011 年 4 月至 6 月，通过资料查询，了解国内外挥发酚类等感官性状和物理指标的标准检验方法，综合考虑我国经济技术可行性、标准的先进性及与国际标准的可比性，确定各自方法研制的技术路线。

1.2 2011 年 7 月至 8 月，购置方法研制所需的标准品、试剂、耗材等，进行方法研制的前期准备工作。

1.3 2011 年 9 月至 12 月，进行方法研制。从试剂保存时间、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等方面开展实验研究。最后，整理实验结果，形成方法的初稿。

1.4 2012 年 1 月至 3 月，进行方法验证。在全国范围内组织不同地区 3~5 个单位进行方法验证，主要对方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等进行验证，形成征求意见稿。

1.5 2012 年 4 月至 5 月，在全国范围内广泛征求意见，整理征求意见汇总表，修改并进一步完善方法，形成征求意见稿。

1.6 2012 年 5 月，在全国范围内广泛征求意见，标准编制组对照意见对《生活饮用水标准检验方法》进行修改和进一步完善，并起草了编制说明（草稿）；标准编制组组织召开预评审会议对标准、编制说明等相关资料进行审核；标准编制组根据评审专家意见修改相关资料，形成《生活饮用水标准检验方法》（送审稿）、编制说明（送审稿）及相关资料，通过中国疾病预防控制中心协同办公系统将相关资料上报环境健康标准专业委员会秘书处。环境健康标准专业委员会秘书处组织召开会审会议，通过了专家评审。

1.7 2018 年 5 月至 8 月，标准编制组根据环境健康标准专业委员会的专家意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关材料，形成了《生活饮用水标准检验方法》（报批稿）及编制说明（报批稿）。

2. 立项编号为 20190704 修订工作起草过程：

2.1 2017 年 5 月至 12 月，开展 GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》标准追踪评价。

2.2 2018 年 5 月，《生活饮用水标准检验方法》修订工作专家研讨会，研讨修订主要工作方向。

2.3 2018 年 6 月至 8 月，在全国范围内组织开展 GB/T 5750 使用情况调查工作，汇总收集省、地、区县三级疾病预防控制中心，供水单位、高校和科研机构以及社会第三方实验室等 385 家单位的意见建议。

2.4 2018 年 9 月至 12 月，通过资料查询，了解国内外臭和味、阴离子合成洗涤剂等感官性状和物理指标的标准检验方法，综合考虑我国经济技术可行性、标准的先进性及与国际标准的可比性，确定各自方法研制的技术路线。

2.5 2019 年 1 月至 3 月，购置方法研制所需的标准品、试剂、耗材等，进行方法研制的前期准备工作。

2.6 2019 年 4 月至 9 月，进行相关方法研制。从样品采集及保存要求、试剂配制及使用要求、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等方面开展实验研究。整理实验结果，形成方法的初稿。

2.7 2019 年 10 月至 12 月，进行方法验证。在全国范围内组织不同地区 3~5 个单位进行方法验证，主要对方法的线性范围、检出限、精密度、准确度等进行验证，形成征求意见稿。

2.8 2020 年 1 月至 9 月，在全国范围内广泛征求意见，标准编制组对照意见对《生活饮用水标准检验方法》进行修改和进一步完善，并起草了编制说明（草稿）；标准编制组组织召开预评审会议对标准、编制说明等相关资料进行审核；标准编制组根据评审专家意见修改相关资料，形成《生活饮用水标准检验方法》（送审稿）、编制说明（送审稿）及相关资料，通过中国疾病预防控制中心协同办公系统将相关资料上报环境健康标准专业委员会秘书处。环境健康标准专业委员会秘书处组织召开会审会议，对《生活饮用水标准检验方法》进行评审，专家一致同意《生活饮用水标准检验方法》通过评审。

2.9 2020 年 10 月至 2021 年 2 月，标准编制组根据环境健康标准专业委员会的专家意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关材料，形成了《生活饮用水标准检验方法》（报批稿）及编制说明（报批稿）。

2.10 2021 年 4 月，标准编制组根据中国疾病预防控制中心标准处组织专家提出的协调性审查意见修改《生活饮用水标准检验方法》及相关材料，对《生活饮用水标准检验方法》（报批稿）及编制说明（报批稿）进行完善。

（五）征求意见和采纳情况

征求了 78 家单位和个人的意见，收到意见 78 份 280 条，226 条意见已采纳或部分采纳，54 条意见未采纳。

收到会审意见 8 条。8 条意见已经采纳，0 条意见未采纳。

收到协调性审查意见 32 条。22 条意见已经采纳，10 条意见未采纳。

不采纳意见的理由见征求意见汇总表。

二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准为推荐性国家标准，是 GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》的修订版，本次修订收集了 2006 年以来国内发布的相关指标水质标准检验方法及发表的文献资料，包括但不限于我国城镇供水水质标准检验方法 CJ/T 141—2018、我国

环保行业发布的水质检验标准等。

本文件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《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑。

本文件编写格式依据 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》给出的规则编写。

本次修订新增检验方法 6 个,与相关规范性文件和其他标准的关系具体内容分述如下:

1. 第 6 章“臭和味”6.2“嗅阈值法”

GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》对生活饮用水中臭和味的限值要求:生活饮用水不得有异臭和异味。我国关于水中臭和味的主要检测方法有臭味感官分析法、气相色谱法和气相色谱-质谱联用仪器分析法等。其中,臭味感官分析法是现今正在推广普及的臭和味分析方法,包括臭味强度指标法、臭味阈值法、臭味层次分析法和臭味等级描述法。GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》中,规定测定生活饮用水中臭和味的方法是臭味法和尝味法,在测定中采用文字描述,并按六级记录味感的程度。由于每个人的嗅觉灵敏度不同,人为影响因素很大,因此该方法只能粗略地检测水中臭和味。GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》用“无异臭、异味”作为对水中臭和味的定性表述,附录 A 中增加了 2-甲基异莰醇(2-methylisoborneol,简称 2-MIB)和土臭素(Geosmin,简称 GSM)的限值(均为 10.0 ng/L)作为评价参考。大量文献研究表明,2-甲基异莰醇和土臭素是水中臭味物质的主要来源,建立痕量典型臭味物质的快速、高灵敏度及可靠的分析方法,对我国预警异味水质突发事件、开展相关研究也显得尤为迫切和需要。GB/T 32470—2016 规定测定生活饮用水及其水源水中的土臭素和 2-甲基异莰醇的分析方法为顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法,此类分析方法有较高地灵敏度和准确性,但仅对生活饮用水中 2 种典型臭味物质进行了分析测定,不能完全说明引起水中臭味的所有来源。与气相色谱-质谱法相比,臭味感官分析法快速方便且成本较低,检测水源水、出厂水以及末梢水中的臭味时,有很强的实用性。

表 2.1 国内水中臭味的检测方法

标准检验方法	适用介质	分析方法
CJ/T 141—2018	水	臭味层次分析法
GB/T 5750—2006	饮用水	嗅气和尝味法

2. 第 6 章“臭和味”6.3“嗅觉层次分析法”

我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定生活饮用水中臭和味的限值要求:生活饮用水不得有异臭和异味。GB/T 14848—2017《地下水质量标准》规定,Ⅰ类至Ⅳ类地下水中臭和味的限值要求是无异臭和异味。CJ/T 206—2005《城市供水水质标准》规定,城市供水中臭和味的限值要求是无异臭异味。

我国臭和味的标准检验方法主要有臭气和尝味法、文字描述法、嗅阈值法和嗅觉层次分析法。GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》采用的方法为臭气和尝味法,适用于生活饮用水和来源水中臭和味的检测。《水和废水监测分析方法》第四版采用的方法为文字描述法,适用于天然水、饮用水、生活污水和工业废水中臭的检测。测试人员分别嗅锥形瓶内的 100 mL 水样及煮沸后稍冷的水样的气味,按六级记录其强度。由于每个人的嗅觉灵敏度不同,人为影响因素大,因此该方法只能粗略地检测水中臭味。水和废水监测分析方法第四版采用的方法还有嗅阈值法,适用于近无臭的天然水至嗅阈值高达数千的工业废水中臭的检测。测试人数一般 5~10 人为宜,水样需保持在 60±1℃。测试用无臭水逐级稀释水样,直至闻出最低可辨别臭气的浓度,表示水样的臭的阈值(threshold odor number, TON)。稀释过程中水样总体积保持 200 mL 不变,TON 值为总体积与致嗅水样体积之比。该方法使用范围广,操作简单易行。但是也存在较多的问题,如测试时水样的温度对嗅阈值的测定有影响,且仅能代表某一稀释梯度下整体的嗅味强度及持久性,对于单一嗅味难以表征,且水样反复稀释缺乏重现性,导致误差较大等。住房与城乡建设部行业标准

CJ/T 141-2018《城镇供水水质标准检验方法》，采用嗅觉层次分析法（Flavor profile analysis，简称 FPA），适用于城镇供水及其水源水中臭的检测。选定 3~5 名分析人员组成嗅觉评价小组，分析人员按照方法培训文件定期进行培训。通过方法培训，使得分析人员熟悉水中常见的异臭类型及不同浓度范围内的异臭强度特征。进行分析时，水样加热到一定温度使臭溢出，分析人员闻其臭气。分析人员先单独评价测试水样的异臭类型和异臭强度等级，再共同讨论确定水样的异臭类型，其中异臭强度等级取平均值。综合我国现有标准检测方法，臭味检测都需在无臭的环境中进行。嗅觉层次分析法可以针对水中的不同臭味特征与强度分别进行表征和半定量，分析人员定期进行培训后，对于水中臭味的测试相对快速，尤其适用于短时间、多个水样的同步测定，还可通过加标实验以及绘制浓度-FPA 响应曲线的方式进行分析人员质量控制，具有稳定可靠、成本低廉、检测快速的优点，对于生活饮用水中臭和味检测标准方法的建立具有参考价值。

3. 第 12 章“挥发酚类”12.3 “流动注射法”

GB 5749《生活饮用水卫生标准》中规定挥发酚类(以苯酚记)的标准限值为 0.002 mg/L。GB/T 5750.4-2006《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》中提供了 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法和 4-氨基安替比林直接分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的挥发酚。

4. 第 12 章“挥发酚类”12.4“连续流动法”

GB 5749《生活饮用水卫生标准》中规定饮用水中挥发酚类（以苯酚记）的标准限值为 0.002 mg/L。GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》中提供了 4-氨基安替比林三氯甲烷萃取分光光度法和 4-氨基安替比林直接分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的挥发酚。

5. 第 13 章“阴离子合成洗涤剂”13.3“流动注射法”

我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中阴离子合成洗涤剂限值为 0.3 mg/L。我国 GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》采用十二烷基苯磺酸钠（DBS）作为水中阴离子合成洗涤剂测定的标准物质。

国内阴离子合成洗涤剂的检测方法，主要分为化学分析法和仪器分析方法，见表 2.2。我国 GB/T 5750.4—2006《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》和食品安全国家标准 GB/T 8538—2016《饮用天然矿泉水检验方法》中各有 2 种检测方法：亚甲蓝分光光度法和二氮杂菲分光光度法，均为化学分析方法。我国环保行业标准 HJ 826—2017《水质阴离子表面活性剂的测定 流动注射-亚甲基蓝分光光度法》使用流动注射法测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中阴离子表面活性剂的方法，为仪器分析方法，方法原理依据亚甲蓝分光光度法。CJ/T 141—2018《城镇供水水质标准检验方法》中颁布了连续流动法和流动注射法测定城镇供水及其水源水中的阴离子合成洗涤剂的方法，为仪器分析方法，方法原理依据亚甲蓝分光光度法。

表 2.2 国内阴离子合成洗涤剂标准检测方法技术指标汇总

检测方法		最低检测质量浓度 mg/L	线性范围 mg/L	精密度 %	回收率 %
GB/T 5750.4 —2006	亚甲蓝分光光度法	0.050 (取 100 mL 水样)	0.050~0.5	0.6~1.6	100~105
	二氮杂菲分光光度法	0.025 (取 100 mL 水样)	0.025~0.5	0.4~13	92~110
HJ 826—2017	流动注射-亚甲蓝法	0.040	0.10~2.00	0.6~6.9	88.5~112
CJ/T 141—201 8	连续流动-亚甲蓝法	0.050	0.050~1.00	1.4~4.2	74.3~107
	流动注射-亚甲蓝法	0.050	0.050~1.00	0.7~5.4	76.2~111

6. 第 13 章“阴离子合成洗涤剂”13.4“连续流动法”

我国生活饮用水标准规定饮用水中阴离子合成洗涤剂不得超过 0.3 mg/L,生活饮用水标准检验方法规定,饮用水中阴离子合成洗涤剂的检验方法为亚甲蓝分光光度法和二氮杂菲萃取分光光度法,所需检测设备要求简单,但前处理样品工作量较大,且需采用三氯甲烷、甲苯等有毒溶剂逐一萃取,手工方法操作繁琐,样品分析周期较长,三氯甲烷易挥发,对操作人员存在较大的潜在健康危害。

三、采用国际标准和国外先进标准的程度,以及与国际、国外同类标准水平的对比情况,或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本次修订收集了 2006 年以来国外发布的相关指标水质标准检验方法及发表的文献资料,包括但不限于美国水和废水标准检测方法、国际标准化组织 ISO 发布的水质检验方法、日本水质检验方法以及文献资料中报道或使用的水质检验方法。

本次修订新增 6 个标准检验方法,现将新增方法与国外相关规定和标准的对比情况分述如下:

1. 第 6 章“臭和味”6.2“嗅阈值法”

随着检测分析技术的进步,人们对水中有害物质和微生物的认识不断深化,世界卫生组织和各国相关机构都不断修订水质标准或制定新的水质标准。目前,全球范围内具有国际权威性、代表性的饮用水水质标准主要有世界卫生组织(WHO)的《饮用水水质准则》、欧盟(EU)《饮用水水质指令》以及美国环保局(USEPA)的《国家饮用水水质标准》。其他国家或地区的饮用水标准大都以这三种标准为基础或重要参考,来制订本国国家标准。现在,世界上很多国家都已对水中臭味做出了量化规定:美国环保局(USEPA)在《国家二级饮用水规则》中推荐水的嗅阈值(TON)为 3,德国规定水中稀释倍数为 2(12 °C)、3(15 °C)之后要闻不出饮用水中的臭味。日本除在管网水必备性状指标中规定不得有异味,也明确规定用粉末活性炭处理时, 2-甲基异莰醇和土臭素不得高于 20 ng/L, 具备颗粒活性炭处理工艺时不得高于 10 ng/L。

2. 第 6 章“臭和味”6.3“嗅觉层次分析法”

美国国家环保局(EPA)《国家二级饮用水规则》中推荐水中臭的限值要求是嗅阈值(TON)为 3。德国规定水样稀释倍数为 2(12 °C)或 3(15 °C)之后要闻不出饮用水中的臭味。日本《饮用水水质基准》中规定臭气和味的要求是无异臭和无异味。

日本水质检测采用嗅阈值法。美国水质标准分析方法中,对于嗅味的感官分析,可依据不同目的选择不同的嗅味评价方法,具体包括: SM 2150B Threshold Odor Test, SM 2160B Flavor Threshold Test, SM 2160C Flavor Rattling Assessment 和 SM 2170 Flavor Profile Analysis。美国南加州地区的自来水机构(the Metropolitan Water District of Southern California, MWDC)首次将食品行业中使用的嗅觉层次分析法应用到饮用水的嗅味分析,可以达到部分定性或定量,目前已被欧美许多水厂所采用,且已列入美国水质分析标准方法中(Standard Method 2170)。上述方法分别对应我国标准方法中的臭气和尝味法和文字描述法、嗅阈值法和嗅觉层次分析法。

3. 第 12 章“挥发酚”12.3“流动注射法”

ISO 14402-1999 标准提供了在线蒸馏或在线萃取的流动注射法(FIA)测定水中的苯酚,测定范围为 0.01~1 mg/L, RSD <11%, 回收率 82%~112%。本次修订对 GB/T 5750.4 中的挥发酚指标增加了在线蒸馏的流动注射法,最低检出质量浓度 2 μg/L (FIA), RSD 0.1%~6.3%, 回收率 89.0%~104%, 与国际标准检验方法水平基本一致。

4. 第 12 章“挥发酚类”12.4“连续流动法”

ISO 14402-1999 方法提供了在线蒸馏或在线萃取的连续流动法(CFA)测定水中的苯酚,测定范围为 0.01 mg/L~1 mg/L, RSD <11%, 回收率 82%~112%。美国 EPA 420.2、420.4、

9066 方法均使用 CFA 测定不同水体中的挥发酚，线性范围均为 2 μg/L~500 μg/L；其中，方法 420.2 和方法 420.4 是在线蒸馏、在线测定，方法 9066 是蒸馏后再测定。本次修订对 GB/T 5750.4 中的挥发酚指标增加了在线蒸馏的 CFA 方法，最低检出质量浓度（以苯酚计）1.2 μg/L，RSD 为 0.1%~6.3%，回收率 89.0%~104%，与国际标准检验方法水平基本一致。

5. 第 13 章“阴离子合成洗涤剂”13.3“流动注射法”

ISO 7875-1-1996 和 EPA 425.1 应用亚甲基蓝法测定水质中阴离子表面活性剂，此法与国标方法等同，均为化学分析方法。ISO 16265:2009 使用连续流动法测定地下水、地表水、饮用水及废水中的亚甲基蓝活性物质，为仪器分析方法，最低检测质量浓度为 0.050 mg/L，线性范围在 0.050 mg/L~0.50 mg/L，精密密度为 2.9%~3.6%，回收率为 79%~96%。

GB/T 5750.4—2006 分别有亚甲基蓝分光光度法和二氮杂菲分光光度法，均为化学分析方法。亚甲基蓝分光光度法的原理为亚甲基染料在水溶液中与阴离子合成洗涤剂形成易被三氯甲烷萃取的蓝色化合物，未反应的亚甲基蓝留在水溶液中。根据有机相蓝色的吸光强度，确定阴离子合成洗涤剂的含量。二氮杂菲分光光度法的原理为水中阴离子合成洗涤剂与 Ferroin（Fe²⁺与二氮杂菲形成的配合物）形成离子缔合物，用三氯甲烷萃取后比色定量。这两种方法均为经典的化学法，操作步骤繁琐，污染大，耗时费力成本高。亚甲基蓝分光光度法完成一个样品测定大概需要 30 min 左右，多次萃取受人为因素影响较大，测定结果因人而异。而且，三氯甲烷多次萃取，每个样品消耗三氯甲烷 25 mL 以上，三氯甲烷属于有毒物质，这种开放式的萃取会给检验人员带来长期的职业危害。二氮杂菲分光光度法虽然只需要使用 10 mL 三氯甲烷萃取一次，但该方法抗干扰能力较差，在阳离子合成洗涤剂质量浓度超过 0.1 mg/L 时，会产生误差较大的负干扰。

阴离子合成洗涤剂的仪器分析方法，目前国内外常用的有流动注射-亚甲基蓝光度法和连续流动-亚甲基蓝光度法，这两种方法实际上是 GB/T 5750.4—2006 亚甲基蓝光度法的仪器自动化。流动注射分析仪的工作原理为在封闭的管路中，将一定体积的样品注入到连续流动的载液中，样品与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应条件下，进入流通检测池进行吸光度检测。连续流动分析仪的工作原理为样品和试剂在蠕动泵的推动下进入化学反应模块，在密封的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应条件下，进入流通检测池进行吸光度检测。仪器自动化的分析手段，减少人工萃取操作误差，大大提高了分析的灵敏度、准确度和稳定性。采用直接进样自动测定样品，完成一个样品的测定耗时在 5 min 以内，大大提高分析速度。这两种仪器分析方法虽然也需要三氯甲烷萃取，但三氯甲烷用量大为减少，完成一个样品测定需消耗三氯甲烷 3~10 mL（与仪器型号及管路长短有关），且萃取是在密闭的管路中自动化操作，可以消除开放式萃取对检验人员带来的职业危害。其他反应试剂用量与手工化学分析方法比较也大为减少，降低了对环境造成的化学污染。

综上所述，仪器分析方法在线萃取预处理水样，简便快速，节省人力，消耗试剂量少，具有高准确度、高精密度及低检出限等优点，较好地适用于大批量常规水样的检测。据了解，在全国卫生、住建、供水企业等部门已有多家单位具备相关仪器设备，为本方法的推广提供了基础。

6. 第 13 章“阴离子合成洗涤剂”13.4“连续流动法”

表 3.1 国外阴离子合成洗涤剂测定主要标准或规范

序号	标准编号	标准名称
1	ISO 16265-2009	water quality-determination of the methylene blue active substances(MBAS) index-Method using continuous flow analysis (CFA)
2	ISO 11732-2005	The European standard EN-Water quality-Determination of ammonium

		nitrogen-Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection
3	JIS K 0170-8: 2011	流れ分析法による水質試験方法-第 8 部: 陰イオン界面活性剤 Testing methods for water quality by flow analysis-Part 8: Anionic surfactants

四、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订国家标准时，应增列新旧国家标准水平的对比

本次修订以 2006 年以来国内外发布的相关指标水质标准检验方法、发表的文献资料及水质检验领域的新技术、新方法为基础，确定技术路线，从样品采集和保存要求、试剂配制和使用要求、实验条件的选择、仪器参数的优化、方法的线性范围、检出限、精密度、准确度、实际水样测定以及干扰去除等方面开展实验研究，建立检验方法。同时在全国范围内选择不同区域的 3~5 个单位开展方法验证，进一步确认方法的有效性和适用性。同时，根据前期开展的对现行 GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》追踪性评价中调查对象反映的问题及修订建议等对原有的国标方法进行重新评估和专家论证，对个别方法进行了补充和完善，同时删除了不能满足 GB 5749-2006 评价要求、技术落后或现阶段已不适用的检验方法。

本次修订新增 6 个标准检验方法，现将新增方法中技术内容的依据分述如下：

1. 第 6 章“臭和味”6.2“嗅阈值法”

1.1 方法原理

用无臭水稀释水样，直至闻出最低可辨别臭气的浓度，表示嗅阈值（threshold odor number, TON）。由于检验人员的嗅觉敏感度有差别，对于同一水样无绝对的嗅阈值。检验人员在过度工作中敏感性会减弱，甚至每天或一天之内也不一样，臭味特征及产臭物浓度的反应也因人而异。因此，一般情况下检验人员人数为 3 人~5 人，人数越多越有可能获得准确一致的实验结果。

1.2 方法适用范围

本部分规定了用嗅阈值法测定生活饮用水及其水源水中的臭和味。

本法适用于生活饮用水及其水源水中臭和味的测定。

1.3 确定本方法内容的依据

本方法由中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所负责研制，通过选定分析人员条件、实验器皿、取样量、测定温度条件的优化选择，建立了嗅阈值法测定生活饮用水中的臭和味的方法，经过方法重现性、实际样品的适用性等方法学考察，并由辽宁省疾病预防控制中心、山东省济南市疾病预防控制中心、北京市延庆区疾病预防控制中心、陕西省疾病预防控制中心、江苏省镇江市疾病预防控制中心对所建方法进行验证，验证实验取得一致性结果，建立的嗅阈值法适用于生活饮用水中臭和味的测定。

方法研制单位为中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所（实验室编号 6）；方法验证单位为辽宁省疾病预防控制中心（实验室编号 1）、山东省济南市疾病预防控制中心（实验室编号 2）、北京市延庆区疾病预防控制中心（实验室编号 3）、陕西省疾病预防控制中心（实验室编号 4）、江苏省镇江市疾病预防控制中心（实验室编号 5）。

1.3.1 方法的精密度试验

用实际样品（水源水、出厂水、末梢水）进行精密度试验，重复测定 6 次，计算结果的相对标准偏差。六家实验室的水中臭和味的精密度测定结果见表 4.1.1~表 4.1.3。

表 4.1.1 水源水精密度测定结果 (n=6)

组分名称	实验室编号*	测定值						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
嗅阈值	1	2.5	2.6	2.5	2.5	2.6	2.6	2.1
	2	7.0	8.0	8.0	8.0	7.0	8.0	6.7
	3	1.8	1.8	2.0	2.0	2.0	1.8	5.8
	4	4.0	4.0	4.5	4.0	4.5	4.0	6.2
	5	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	0
	6	2.5	2.5	2.3	2.3	2.5	2.5	4.2

*1-辽宁省疾病预防控制中心, 2-山东省济南市疾病预防控制中心, 3-北京市延庆区疾病预防控制中心, 4-陕西省疾病预防控制中心, 5-江苏省镇江市疾病预防控制中心, 6-中国疾病预防控制中心环境所 (以下相同)。

表 4.1.2 出厂水精密度测定结果 (n=6)

组分名称	实验室编号*	测定值						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
嗅阈值	1	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	3.6
	2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
	3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
	4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
	5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0
	6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0

表 4.2.3 末梢水精密度测定结果 (n=6)

组分名称	实验室编号*	测定值						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
嗅阈值	1	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	3.5
	2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
	3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
	4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
	5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
	6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0

1.3.2 实际样品的测定

六家实验室共采集了水源水 (33个)、出厂水 (41个)、末梢水 (68个) 进行测定, 结果见表4.1.4。水源水的嗅阈值测定结果范围为1.0~15, 出厂水的嗅阈值测定结果范围为1.0~3.0, 末梢水的嗅阈值测定结果范围为1.0~2.0。

表 4.1.4 实际样品测定结果

组分名称	实验室编号*	样品类型	样品数量 (个)	结果范围
嗅阈值	1	水源水	5	1.0~4.0
		出厂水	5	1.0~1.5

		末梢水	20	1.0~1.5
	2	水源水	5	1.0~8.0
		出厂水	5	1.0~1.0
		末梢水	5	1.0~1.0
	3	水源水	10	1.8~2.0
		出厂水	20	1.0~1.0
		末梢水	20	1.0~1.0
	4	水源水	2	4.0~5.0
		出厂水	3	1.0~1.0
		末梢水	4	1.0~1.0
	5	水源水	8	5.0~15
		出厂水	5	1.0~3.0
		末梢水	16	1.0~2.0
	6	水源水	3	1.0~2.5
		出厂水	3	1.0~1.0
		末梢水	3	1.0~1.0

1.4 其他事项

1.4.1 样品的采集与保存

使用500 mL棕色玻璃瓶采样。样品采集时，使水样在取样瓶中完全充满且没有气泡，再盖上瓶塞。采集生活饮用水样品时，水龙头放水3 min以上再采集样品，在采样瓶中预先加入0.20 mL硫代硫酸钠溶液脱氯。

1.4.2 实验条件的优化

1.4.2.1 选定分析人员的条件

2-甲基异莰醇和土臭素是水体中臭和味的主要来源，且是GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》附录A中要求检测的水质指标，因此选用上述两种标准溶液做为臭味参考物让拟选定的分析人员进行辨臭。分别配制浓度为10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0和50.0 ng/L 2-甲基异莰醇标准溶液和相同浓度的土臭素标准溶液让随机挑选的15名理化分析人员闻其气味。结果发现：大多数实验人员对于浓度为25.0 ng/L的2-甲基异莰醇标准溶液和土臭素标准溶液均能闻到其气味；嗅觉灵敏的实验人员可以闻到浓度为20.0 ng/L的2-甲基异莰醇标准溶液和相同浓度的土臭素标准溶液。很少数的实验人员没有闻到浓度为25.0 ng/L的2-甲基异莰醇标准溶液和相同浓度的土臭素标准溶液。因此，选择浓度为25.0 ng/L的 2-甲基异莰醇标准使用溶液或土臭素标准使用溶液作为选定分析人员的条件，让拟选定的分析人员闻其气味。

1.4.2.2 实验器皿的选择

分别采用塑料烧杯（100 mL）具塞锥形瓶（250 mL）进行比较实验。塑料烧杯敞口没有盖子，水中的气味易快速散发到空气中，而且塑料烧杯不宜加热，加热后容易引入器皿产生的气味干扰气味辨别，因此本方法选择250 mL具塞锥形瓶用于测定实验。

1.4.2.3 取样量的选择

分别取50.0 mL、100 mL、150 mL和200 mL浓度为 25.0 ng/L的2-甲基异莰醇标准溶液进行辨臭实验。实验结果发现：当取样量大于100 mL时，水样的臭味辨别更加敏锐；取样量为150 mL时，对嗅阈值是否超出限值的数值计算满足最新GB 5749的限值要求。因此，选择样品取样量为150 mL。

1.4.2.4 温度的选择

配制浓度为25.0 ng/L的2-甲基异莰醇标准溶液150 mL置于250 mL具塞锥形瓶中，分别于

常温（20℃）、水浴加热至30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃和100℃后闻其气味，实验结果发现：2-甲基异莰醇标准溶液的气味随温度升高而增加，但当温度超过60℃时，具塞锥形瓶中出现玻璃材质器皿加热引入的气味，干扰水样气味的辨别，因此选择实验温度为60℃。

1.5 小结

根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果，本方法测定生活饮用水中臭和味，测定水源水的相对标准偏差为0%~6.7%，出厂水的相对标准偏差为0%~3.6%，末梢水的相对标准偏差为0%~3.5%，水源水的嗅阈值测定结果范围为1.0~15，出厂水的嗅阈值测定结果范围为1.0~3.0，末梢水的嗅阈值测定结果范围为1.0~2.0，表明方法的适用性和重现性能满足标准规定的要求。

经5家验证单位对研制单位建立的嗅阈值法测定生活饮用水中臭和味方法的关键技术指标进行验证，结果表明：本方法适用性强、稳定可靠，满足生活饮用水对臭和味的限值要求，适用于生活饮用水中臭和味的测定。

2. 第6章“臭和味”6.3“嗅觉层次分析法”

2.1 方法原理

嗅觉层次分析法是用于评价水中臭味特征的感官分析方法。本方法选定3~5名分析人员组成嗅觉评价小组，分析人员按照方法培训文件定期进行培训。通过方法培训，使得分析人员熟悉水中常见的异臭类型及不同浓度范围内的异臭强度特征。进行分析时，水样加热到45℃使臭溢出，分析人员闻其臭气。各分析人员先单独评价测试水样的异臭类型和异臭强度等级，再共同讨论确定水样的异臭类型，其中异臭强度等级取平均值。

2.2 方法适用范围

本方法规定了用嗅觉层次分析法测定生活饮用水及其水源水中的臭和味。

本方法适用于生活饮用水及其水源水中臭和味的测定。

2.3 确定本方法内容的依据

2.3.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

本方法为感官分析方法，无线性范围概念，同SM 2170、GB/T 5750.4 (3.1)、CJ/T 141-2018(5.1)。最低检测质量浓度概念不适用于臭味指标。

2.3.2 方法的精密度试验

7个试验室分别选用2-甲基异莰醇、反，顺-2，6-壬二烯醛及两种物质的混合物进行超纯水（无臭）和自来水加标实验评价，实验精密度结果见表4.2.1和4.2.2。从结果来看，各分析人员可以闻测得到相应的异味特征强度相对标准偏差在0%~44.1%之间。除1个试验室外，相对标准偏差均不大于40%，试验室间相对标准偏差在13.7%~43.3%之间，说明通过培训，试验室间结果一致，方法在各实验室间无明显差异。

表 4.2.1 FPA 纯水加标实验评价结果（n=7）

化合物	2-甲基异莰醇		反，顺-2，6-壬二烯醛		混合加标
	20 ng/L	100 ng/L	50 ng/L	1 000 ng/L	
加标浓度					2-甲基异莰醇 60 ng/L/ 反，顺-2，6-壬二烯醛 200 ng/L
昆明监测站（4人）	28.6	13.3	38.5	8.7	28.6/18.2
郑州监测站（4人）	18.2	8.0	27.2	17.1	34.8/27.0
哈尔滨监测站（4人）	23.1	0	0	4.4	0/0
石家庄监测站（4人）	40.0	15.4	0	9.5	16.5/0

杭州监测站（7人）	44.1	21.3	33.1	17.9	35.2/28.6
北京监测中心（4人）	28.6	13.3	40.0	10.5	0/0
深圳监测站（4人）	40.0	15.4	22.2	9.5	15.4/15.4
试验室间相对标准偏差（%）（n=7）	23.3	15.7	31.7	13.7	43.3/20.0

表 4.2.2 FPA 自来水加标实验评价结果（n=7）

化合物	自来水（脱氯）	2-甲基异莰醇		反，顺-2，6-壬二烯醛	
		20 ng/L	100 ng/L	50 ng/L	500 ng/L
加标浓度	—				
昆明监测站（4人）	无味	0	15.4	38.5	11.8
郑州监测站（4人）	土腥味 3	40.0	27.3	8.7	16.2
哈尔滨监测站（4人）	无味	0	0	0	5.7
石家庄监测站（4人）	无味	0	15.4	0	0
杭州监测站（7人）	土腥味 2	0	28.9	0	20.8
北京监测中心（4人）	无味	28.6	18.2	28.6	11.8
深圳监测站（4人）	无味	0	15.4	0	15.4
试验室间相对标准偏差（%）（n=7）	—	23.6	16.6	27.5*	17.6

*郑州监测站自来水中异臭干扰大，因此试验室间相对标准偏差未计算在内。

2.3.3 方法的准确度试验

9个试验室分别对三组自来水、煮沸自来水、超纯水、脱氯自来水、煮沸脱氯自来水在45℃水浴条件下进行闻测实验，结果见表4.2.3，可以看出各小组成员均能准确识别水样类型。

表 4.2.3 水样辨识分析结果

中国科学院生态环境研究中心（5人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	4 正确
B	煮开自来水	4 正确
C	超纯水	4 正确
D	煮开自来水	3 正确
E	超纯水	4 正确
F	自来水	4 正确
国家城市供水水质监测网昆明监测站（4人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	4 正确
B	煮开自来水	2 正确
C	超纯水	4 正确
D	煮开自来水	4 正确
E	超纯水	4 正确

国家城市供水水质监测网郑州监测站（4人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	4 正确
B	煮开自来水	4 正确
C	超纯水	4 正确
D	煮开自来水	4 正确
E	超纯水	4 正确
国家城市供水水质监测网哈尔滨监测站（4人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	4 正确
B	煮开自来水	4 正确
C	超纯水	4 正确
D	煮开自来水	4 正确
E	超纯水	4 正确
国家城市供水水质监测网石家庄监测站（5人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	5 正确
B	煮开自来水	5 正确
C	超纯水	5 正确
D	煮开自来水	5 正确
E	超纯水	5 正确
国家城市供水水质监测网杭州监测站（7人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	超纯水	6 正确
B	自来水	6 正确
C	煮沸自来水	5 正确
D	自来水（脱氯）	5 正确
E	煮沸自来水（脱氯）	5 正确
深圳市水务集团水质监测站（4人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	4 正确
B	煮开自来水	4 正确
C	超纯水	4 正确
D	煮开自来水	4 正确
E	超纯水	4 正确
北京市自来水集团水质监测中心（3人）		
配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	3 正确
B	煮开自来水	3 正确
C	超纯水	3 正确
D	煮开自来水	3 正确
E	超纯水	3 正确
国家城市供水水质监测网济南监测站（9人）		

配制样品编号	配制样品种类	训练确定的结果
A	自来水	8 正确
B	煮开自来水	3 正确
C	超纯水	5 正确
D	超纯水	7 正确
E	自来水	8 正确
F	煮开自来水	7 正确

8个试验室分别选择常见的5种嗅味化合物，对相应嗅味特征进行评价，结果见表4.2.4，可以看出对嗅味类型辨识有很好的准确度。

表 4.2.4 嗅味类型辨识分析结果

嗅味物质	MIB (2-甲基异 茨醇)	Geosmin (土溴 素)	氯	反, 顺-2, 6- 壬二烯醛 (黄瓜醛)	庚醛
生态环境研究中心	霉味、土霉 味	土霉味	氯味、漂白 水味	黄瓜味	核桃味、油哈 味
昆明监测站	土霉味	霉味	氯味	黄瓜味	坏油味
郑州监测站	土味	土霉味	漂白粉味	黄瓜味	药味
哈尔滨监测站	土味	土霉味	漂白水味	黄瓜味	莴苣味
石家庄监测站	霉味	土腥味	氯味	黄瓜味	腐败胡桃油味
杭州监测站	霉味、土霉 味、药味	土霉味、 土腥味	氯味、漂白 粉味	黄瓜味、青菜 味	油薹味
北京监测中心	土味	土霉味	氯味	黄瓜味	草味、杏仁味
深圳监测站	泥土味	泥土味	氯味	黄瓜味	木家具味

7个试验室分别选择了两种相对常见和稳定的化合物（2-甲基异茨醇和反, 顺-2, 6-壬二烯醛）进行浓度-效应曲线及重现性实验，结果见图4.2.1~4.2.7，可以看出具有较好的重现性和准确度，回归系数均在0.80以上，水样异臭强度等级测定值与理论计算值不超过2。

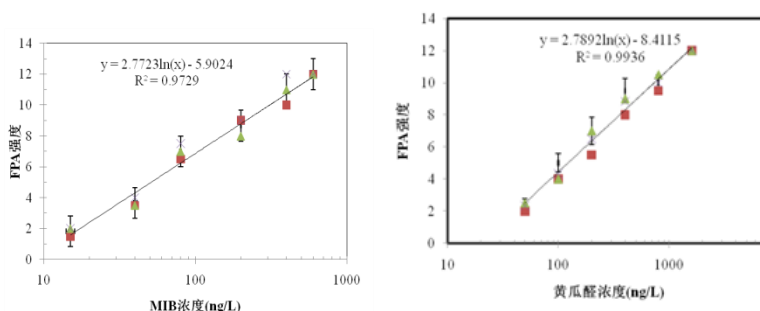


图 4.2.1 浓度-效应曲线及重现性结果（国家城市供水水质监测网昆明监测站）

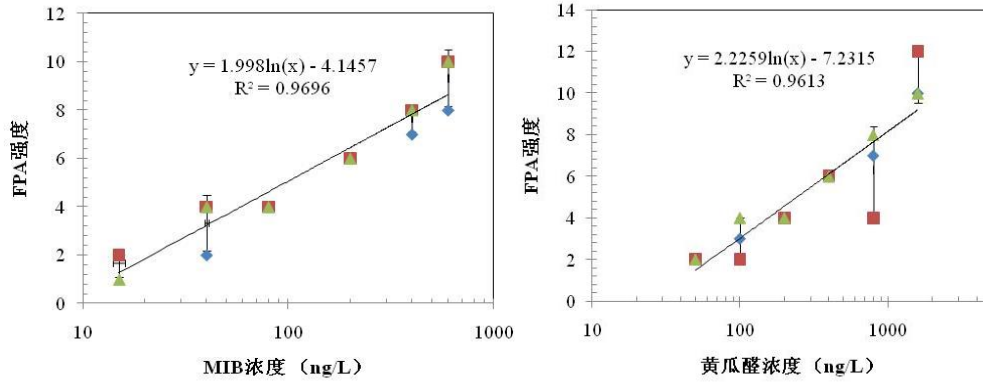


图 4.2.2 浓度-效应曲线及重现性结果（国家城市供水水质监测网郑州监测站）

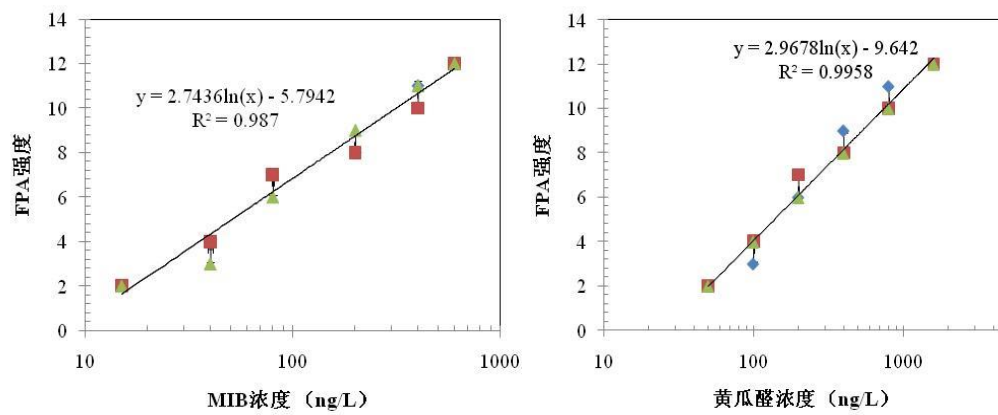


图 4.2.3 浓度-效应曲线及重现性结果（国家城市供水水质监测网哈尔滨监测站）

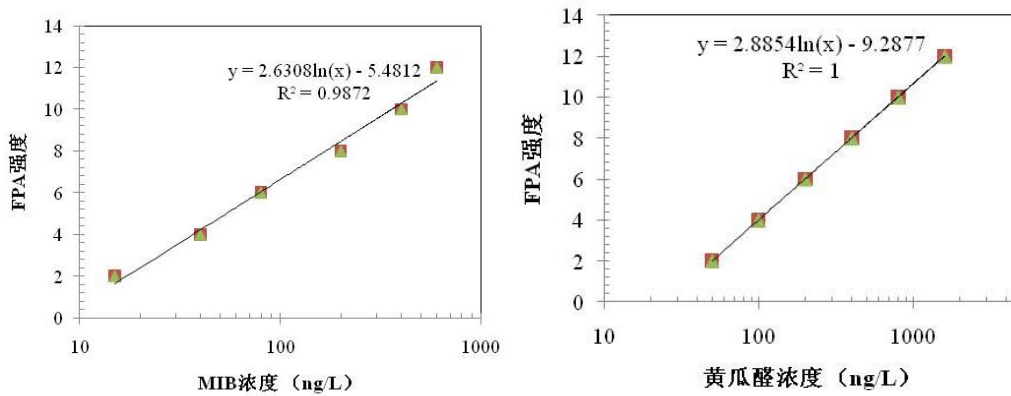


图 4.2.4 浓度-效应曲线及重现性结果（国家城市供水水质监测网石家庄监测站）

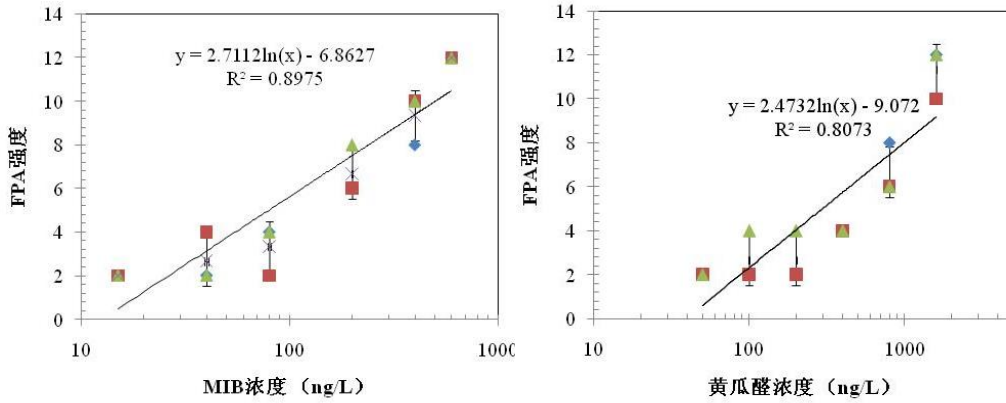


图 4.2.5 浓度-效应曲线及重现性结果（国家城市供水水质监测网杭州监测站）

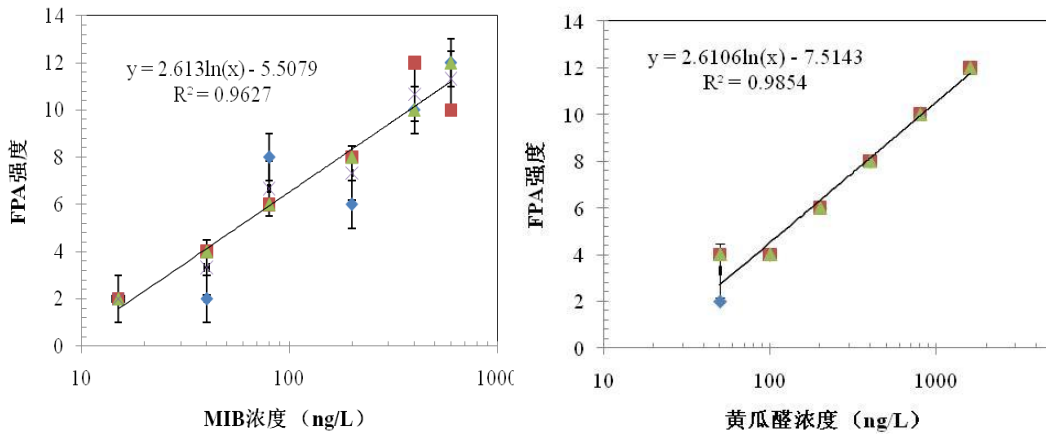


图 4.2.6 浓度-效应曲线及重现性结果（北京市自来水集团水质监测中心）

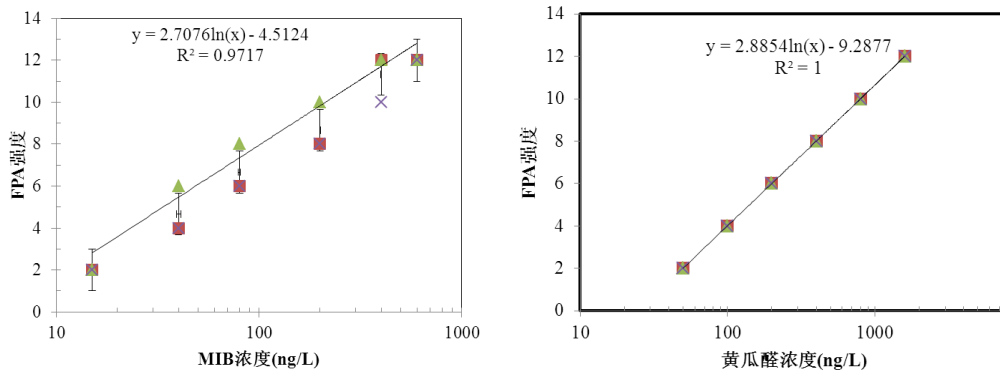


图 4.2.7 浓度-效应曲线及重现性结果（深圳市水务集团水质监测站）

2.3.4 实际样品的测定

测定水源水7份，结果详见表4.2.5，其中无异味的2份，最强臭味是土腥味7.5。

测定自来水7份，结果详见表4.2.5，所有水样均有异味，最强臭味是氯味8。自来水脱氯后水样5份，结果详见表4.2.5，其中3份无异味，最强臭味是土腥味4.5。

表 4.2.5 实际水样实验评价结果

化合物	水源水	自来水	自来水（脱氯）
昆明监测站（4人）	草腥味 3.5	氯味 5.5	无异味
郑州监测站（4人）	土腥味 7.5	土腥味 5.8	土腥味 4.5
哈尔滨监测站（4人）	无异味	氯味 2	无异味
石家庄监测站（4人）	无异味	氯味 8	无异味
济南监测站（6人）	土霉味 2.4	沼泽味 4.8	—
北京监测中心（4人）	土腥味 7	氯味 6	—
深圳监测站（4人）	湿土味 3.5	氯味 4	潮湿味 3.5

2.4 试验条件优化

2.4.1 样品

2.4.1.1 样品采集：样品采集时，使水样在取样瓶中完全充满且没有气泡，再盖上瓶塞。如水样中含有余氯，应在取样瓶中加入抗坏血酸溶液，参考投加量为0.1 mL/500 mL水样。

2.4.1.2 样品保存：样品采集后于0~4 °C条件下冷藏保存，保存时间不超过24 h。

2.4.2 试验步骤

2.4.2.1 方法培训程序优化-嗅觉测试簿辨识测试。研究中利用嗅觉测试簿对参加分析人员的嗅觉情况进行了筛选。UPSIT（University of Pennsylvania Smell Identification Test）测试簿，嗅觉测试簿一组共有四小本，每一本均包含10种气味，分析人员以无香味铅笔刮取气味片，再以鼻子闻测后，选择适当的选项。用无臭铅笔将闻测答案记录在UPSIT嗅觉测试簿答题卡上。前后共约300人参加了嗅味辨识测试，在规定时间内每人独立答题40道。结果表明（图4.2.8），嗅味辨识测试分析人员平均正确率达81.6%，其中94%的分析人员均能答对25道以上，而答对25道以下的人员中，主要以年龄大于40岁者居多，表明随年龄增长，嗅觉灵敏度降低。

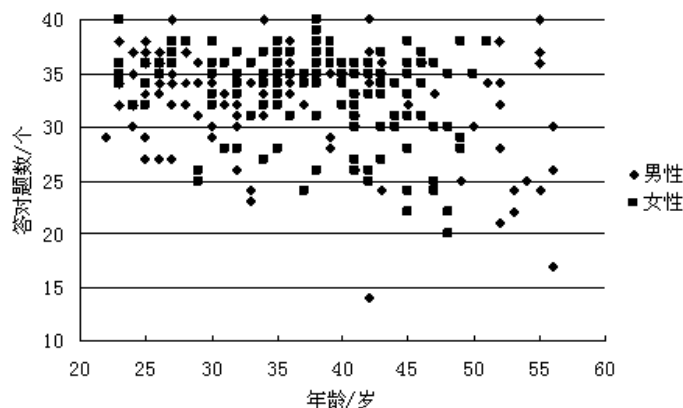


图 4.2.8 UPSIT 测试结果

2.4.2.2 方法培训程序优化-不同水样辨识。训练时共准备六个样品，包含超纯水（无臭水）、自来水和饮用水，分析人员需辨别不同的水样，测试完成后，对照答案，然后再重新闻测判断错误或判断有困难的水样。在相应水样中，超纯水是Millipore纯水机所产的水样，自来水直接从实验室内水龙头接得，饮用水是将自来水煮沸后所得到的。参加分析的人员对六组自来水、煮开自来水、超纯水、超纯水、自来水及煮开自来水的辨识率分别为76%、72%、82%、75%、74%和63%。从结果来看（图4.2.9），除极少数分析人员外，各小组成员均能有效分辨出水样的差异。第一次闻测错误的成员经进一步确认后，可有效分辨各水样。

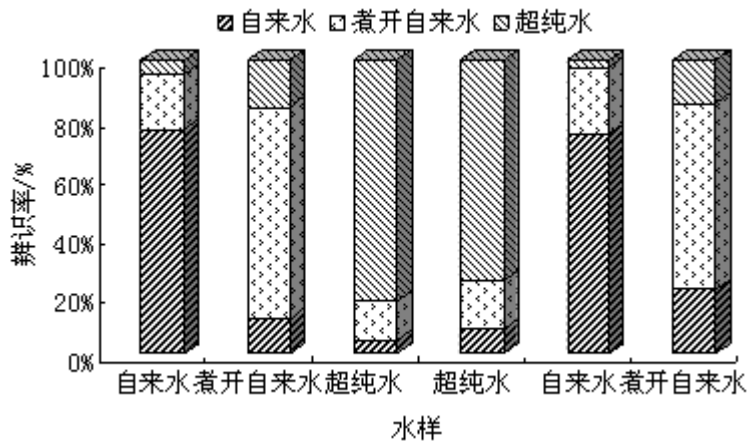


图 4.2.9 不同水样辨识测定结果

2.4.2.3方法培训程序优化-嗅味阈值测试。主要选择2-甲基异莰醇（土霉味）和二甲基三硫醚（腥臭味）两种物质进行阈值测试训练。通过多组的测定结果显示，2-甲基异莰醇的阈值在1.5 ng/L~5.0 ng/L范围内，明显低于文献中2-甲基异莰醇阈值的报道值（10 ng/L），主要可能与培训人员为水厂分析人员，对该味道相对敏感所致。利用二甲基三硫醚（DMTS）模拟腥臭味，对其阈值进行了测定，多组测定结果显示其阈值浓度变化较大，分布在9 ng/L~45 ng/L范围内，平均为25 ng/L，高于文献中的报道值（10 ng/L）。这主要与该物质容易挥发、易受外界干扰有关。

2.4.2.4方法培训程序优化-标准溶液练习。培训中共选择11种不同味道供分析人员练习，每一瓶不同味道的气味参考溶液均让分析人员于室温下闻测给出相应味道，测试结束后开放讨论给出统一味道描述。表4.2.6给出了相应物质的气味描述。

表 4.2.6 测试员对不同标准样品的气味描述

编号	样品名称	气味描述	文献气味描述
1	庚醛(Heptanal)	核桃味、油哈味	腐败的胡桃油
2	蘑菇醇(1-Octen-3-ol)	草味、蘑菇味、木头味	草味、蘑菇味
3	反, 顺-2, 6-壬二烯醛(trans,2-cis,6-Nonadienal)	黄瓜味	黄瓜味
4	紫罗酮(Beta-ionone)	青草味、莴苣味、辣椒味	木头味, 香草味
5	苯甲醛(Benzaldehyde)	杏仁、塑料溶剂味	杏仁味
6	三氯茴香醚(2,3,6-Trichloroanisole)	皮革味、溶剂味、木头味	皮革味
7	己醛(Hexanal)	青草味	莴苣味
8	2-甲基异莰醇(2-Methylisoborneol)	霉味、土霉味	霉味
9	二甲基三硫醚 (Dimethyl trisulfide)	腥臭味、鱼腥味	腥臭味, 腐败味
10	土臭素 (Geosmin)	土霉味 (淡)	土味
11	次氯酸钠 (NaClO)	氯味、漂白水味	氯味

2.4.2.5方法培训程序优化-嗅味强度训练。选择土霉味（2-甲基异莰醇）及腥臭味（二甲基三硫醚，DMTS）进行强度训练。图4.2.10及图4.2.11给出了相应的训练测试结果，可以看出结果具有较好的线性（ $R^2 > 0.90$ ）及重现性，对于腥臭味DMTS来说，由于其易挥发性，测定结果的线性相对差些。总体来看，通过系统训练后，对相应嗅味物质产生的嗅味特征能

够达到半定量的程度，较准确的描述除水中的异臭强度。

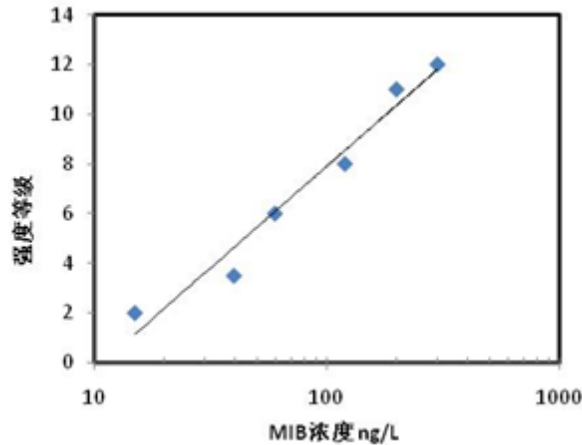


图 4.2.10 2-甲基异苈醇强度训练结果

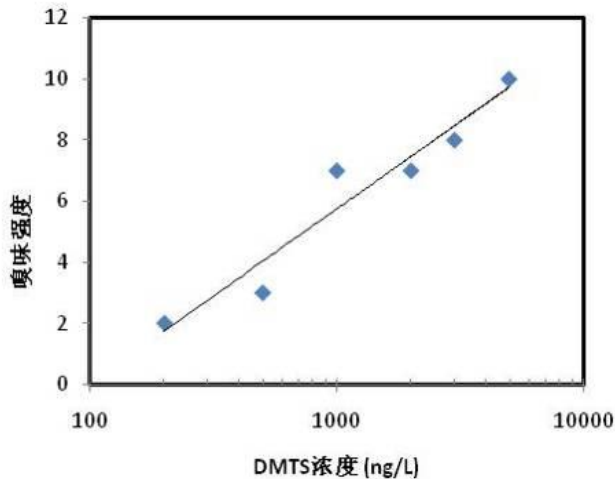


图 4.2.11 二甲基三硫醚强度训练结果

通过以上实验,发现相应分析人员虽然对嗅味的敏感性不同,但经过一定时间的训练后,仍可以对样品进行相对准确的判断。因而对该方法来说,可以采用UPSIT测试簿的方法进行分析人员的筛选,也可以仅选择几种代表性的气味,通过三选一测试的方法(配制3个样品/组,其中1个样品有异味,另外2个为无味样品,从中挑出有异味的样品),替代人员的筛选;其他培训步骤保留,以训练分析人员对于不同异味的分辨。

2.4.3 质量控制

2.4.3.1 试验影响因素

影响实验结果的因素主要来自环境中 and 实验用品的背景臭味、分析人员的身体状况等。因此,样品分析时应在通风良好、无异味的环境中进行;另外,分析人员的身体状况也会影响测定结果,闻测小组成员测试前30分钟不能吃东西、喝饮料或吸烟,有感冒及过敏症或其它相关问题的不能参加分析。并且应对背景臭味、分析人员的身体状况进行质量控制。

2.4.3.2 质量控制措施

2.4.3.2.1 阴性对照质量控制

阴性对照质量控制是对来自环境中 and 实验用品的背景臭味进行质量控制,由无臭水阴性对照组成。样品分析时,应每批进行一次。

取200 mL无臭水,和样品同时分析,检测结果不应有任何臭味的检出。

2.4.3.2.2 分析人员质量控制

经过培训的分析人员会因身体状况等原因对测试结果产生偏差,因此需对分析人员进行质量控制,由加标实验和绘制浓度-效应曲线两个实验组成。样品分析时,每个月在水样检测前进行一次。

加标实验:选择1~2种常见的参考致臭物质,用无臭水配制成一定浓度的标准溶液。按照样品分析步骤对其进行测定,记录水样的异臭类型及异臭强度等级,水样异臭强度等级测定值与理论计算值不应超过2。

绘制浓度-效应曲线:以参考致臭物质配制浓度的对数值为横坐标,异臭强度等级为纵坐标绘制浓度-效应曲线。参考致臭物质标准溶液配制浓度的对数值与异臭强度等级之间呈线性关系。浓度-效应曲线的相关系数应大于0.80。

其他需注意的质量保证和控制方案有:

1) 样品分析休息间隔。样品的测试、在进行下一个样品的分析之前,应闻测一下无臭水,同时至少休息2分钟。

2) 水样脱氯。样品中的氯味由于比较明显,往往会掩盖样品中存在的其他味道;分析评价氯味以外的味道时,可用还原性物质(抗坏血酸)做脱氯处理后进行闻测评价。

2.5 小结

本方法不仅稳定可靠,更具有操作简便、成本低廉等优点,适用于生活饮用水以及水源水中臭味的检测,所需要的仪器设备及实验条件易于在常规检测单位实现,适合大范围推广使用。

3. 第12章“挥发酚类”12.3“流动注射法”

3.1 方法原理

样品通过流动注射仪被带入连续流动的载液流中,与磷酸混和后进行在线蒸馏;含有挥发酚物质的蒸馏液与连续流动的4-氨基安替比林及铁氰化钾混和,挥发酚被铁氰化物氧化生成醌物质,再与4-氨基安替比林反应形成红色物质,于500 nm处进行比色测定。

3.2 方法适用范围

本方法适用于矿泉水、生活饮用水及其水源水中挥发酚的测定。本方法最低检测质量浓度为2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

3.3 确定本方法内容的依据

方法研制单位为北京市疾病预防控制中心(实验室编号1);方法验证单位为北京自来水集团公司水质检测中心(实验室编号2)、国家城市供水水质监测网石家庄检测站(实验室编号3)、北京市怀柔区疾病预防控制中心(实验室编号4)。

3.3.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

在最佳仪器条件下测定2.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列,相关系数为0.999。4个实验室按上述方法进行测定,使用5.0 $\mu\text{g/L}$ (苯酚)的标准测量得到的最低检测质量浓度(21次重复),其相关系数及最低检测质量浓度见表4.3.1。

表 4.3.1 挥发酚的相关系数及最低检测质量浓度

实验室编号*	浓度范围 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\mu\text{g/L})$	相关系数(r)	最低检测质量浓度($\mu\text{g/L}$)
1	2.0~50	0.999 6	2.0
2	2.0~50	0.999 8	2.0
3	2.0~50	0.999 8	2.0
4	2.0~50	0.999 4	2.0

* 1 北京市疾病预防控制中心, 2 北京自来水集团公司水质检测中心, 3 国家城市供水水质监测网石家庄检测站, 4 北京市怀柔区疾病预防控制中心。

3.3.2 方法的精密度试验

4个实验室测定不同浓度的水样各6次,分别计算两个不同浓度中挥发酚含量的相对标准偏差,结果见表4.3.2。

表 4.3.2 挥发酚的精密度试验结果 (n=6)

实验室编号*	低浓度			高浓度		
	平均值 C ₆ H ₅ OH (μg/L)	标准差 C ₆ H ₅ OH (μg/L)	RSD (%)	平均值 C ₆ H ₅ OH (μg/L)	标准差 C ₆ H ₅ OH (μg/L)	RSD (%)
1	4.54	0.106	2.3	28.1	0.77	2.8
2	4.9	0.17	3.4	30.4	0.77	2.5
3	5.15	0.21	4.1	29.6	0.83	2.8
4	4.53	0.28	6.3	29.4	1.14	3.9

* 1 北京市疾病预防控制中心, 2 北京自来水集团公司水质检测中心, 3 国家城市供水水质监测网石家庄检测站, 4 北京市怀柔区疾病预防控制中心。

3.3.3 方法的加标回收试验

4个实验室在水样中分别加入一定浓度的挥发酚标准溶液,测定样品的加标回收率,实验表明回收率在89.0%~104%之间,结果见表4.3.3。

表 4.3.3 挥发酚的加标回收实验

实验室编号*	加标量	实测值	平均回收率	加标量	实测值	平均回收率
	C ₆ H ₅ OH (μg/L)	C ₆ H ₅ OH (μg/L)	(%)	C ₆ H ₅ OH (μg/L)	C ₆ H ₅ OH (μg/L)	(%)
1	5	4.45	89.0	30	28.1	93.7
2	5	4.88	97.3	30	30.3	101
3	5	5.2	104	30	30	100
4	5	5.03	100	30	28.4	94.7

注: * 1 北京市疾病预防控制中心, 2 北京自来水集团公司水质检测中心, 3 国家城市供水水质监测网石家庄检测站, 4 北京市怀柔区疾病预防控制中心。

3.3.4 有证标准物质的测定

采用本方法测定国家环境保护总局标准样品研究所提供的标准物质,结果见表4.3.4,测定值均在给定的标准值范围内。

表 4.3.4 挥发酚的标准物质的测定

测定单位	标准值 C ₆ H ₅ OH (mg/L)	测定值 C ₆ H ₅ OH (mg/L)	
北京市疾病预防控制中心	0.032 7±0.002 9	0.032 1	0.032 9
	0.049 8±0.004 5	0.048 9	0.049 1

3.3.5 本法与国标化学法测定结果的比较

由于生活饮用水中很少检出酚类化合物,故配制含酚阳性样品,分别用本法和国标化学法测定,比较测定结果。分别选择自来水、矿泉水、地下井水和浸泡水,加入酚标准溶液,加标浓度分别为5 μg/L、10 μg/L和30 μg/L,分别用本法和国标化学法测定,测定结果见表

4.3.5。经配对t检验，两种方法的测定结果无显著性差异（ $p>0.05$ ）。

表 4.3.5 本法与国标化学法挥发酚测定结果比较

样品类型	国标化学法测定结果 C_6H_5OH ($\mu g/L$)	本法测定结果 C_6H_5OH ($\mu g/L$)
自来水	4.48	4.61
	9.53	9.86
	30.8	30.1
井水	4.50	4.73
	9.05	9.56
	29.8	30.0
浸泡水	4.52	4.65
	10.6	10.2
	31.2	30.8

3.4 小结

四个实验室经一系列实验后认为：本方法能够实现全自动分析，节省时间和试剂，操作简便，线性范围宽，精密度好，准确性高，适用于饮用天然矿泉水，生活饮用水中挥发酚的测定。

4. 第 12 章“挥发酚类”12.4“连续流动法”

4.1 方法原理

连续流动分析仪工作原理：连续流动分析仪是利用连续流，通过蠕动泵将样品和试剂泵入分析模块中混合、反应，并泵入气泡将流体分割成片段，使反应达到完全的稳态，然后进入流通检测池进行分析测定。

化学反应原理：在酸化条件下，样品通过在线蒸馏，释放出的酚在有碱性铁氰化钾氧化剂存在的溶液中，与4-氨基安替比林反应，生成红色的络合物，然后进入50 mm流通池中在505 nm处进行比色测定。

4.2 方法适用范围

本部分规定了用4-氨基安替比林在线蒸馏流动注射法测定生活饮用水及水源水中的挥发酚。本法使用50 mm比色池，最低检测质量浓度为1.2 $\mu g/L$ 。

4.3 确定本方法内容的依据

方法研制单位为河南省疾病预防控制中心（实验室编号 1）；方法验证单位为郑州市疾病预防控制中心（实验室编号 2）、广元市疾病预防控制中心（实验室编号 3）、东莞市疾病预防控制中心（实验室编号 4）。

4.3.1 试验条件优化

4.3.1.1 日常清洗模块和比色池用0.01 mol/L硫酸。将铁氰化钾缓冲液试剂管路放入0.01 mol/L硫酸中，所有其它试剂管路应该放入去离子水中。泵0.1 mol/L HCl 10分钟，之后再泵10分钟系统清洗溶液。

4.3.1.2 样品杯必须非常干净。对于低浓度范围的测试，用0.01 mol/L硫酸浸泡样品杯至少15分钟。再用去离子水清洗两次并用样品或标准溶液润洗。

4.3.1.3 为了得到最好的结果，准备好的试剂应该用0.5 μm 或更小孔径的真空膜过滤。试剂、纯水和标准应该与大气污染物隔绝。

4.3.1.4 为了降低噪声，规则的气泡模式是必需的。如果气泡不规则，检查所有的塑料管是否有正确的润湿（气泡前后端的均为圆形）。更换泵管或模块的其它部件后用0.5mol/L氢氧化钠清洗所有管路15分钟。对于新的管路，如果需要可以增加润湿剂的浓度。

4.3.1.5 建议将平滑设置为16，基线设为12%，对于0~150 µg/L浓度范围增益应该在500至580。

4.3.2 方法的线性范围、检出限及最低检测质量浓度

据测定检出限的方法，用空白样品，平行测定12次，按下式计算。

$$\text{检出限 } (\mu\text{g/L}) = 2\sqrt{2} \times t \times S$$

其中，t：表示在研究值的99%置信度下采用n-1自由度估计的标准偏差，12次重复测定时t=2.201。S：重复测定12次样品结果的标准偏差。

方法的线性相关系数、检出限及最低检测质量浓度等数据见表4.4.1。

表 4.4.1 挥发酚的方法的检出限、最低检测质量浓度

实验室编号*	γ	检出限 C ₆ H ₅ OH/(µg/L)	最低检测质量浓度 C ₆ H ₅ OH/(µg/L)
1	0.999 7	0.373	1.2
2	1.000	0.41	1.6
3	1.000	0.31	1.2
4	1.000	0.44	1.8

*1 河南省疾病预防控制中心；2 郑州市疾病预防控制中心；3 广元市疾病预防控制中心；4 东莞市疾病预防控制中心。

4.3.3 精密度试验

四个实验室分别对含挥发酚低，中，高三个浓度的水样连续测定6次，测定结果及相对标准偏差（RSD）见表4.4.2。

表 4.4.2 挥发酚的精密度测试数据汇总表（n=6）

浓度	实验室编号*	测定值 C ₆ H ₅ OH (mg/L)						\bar{x}_i C ₆ H ₅ OH (mg/L)	RSD (%)
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6		
低浓度	1	0.019 8	0.019 6	0.019 7	0.019 7	0.019 7	0.019 5	0.019 7	0.6
	2	0.009 4	0.009 4	0.009 3	0.009 3	0.009 5	0.009 7	0.009 4	1.9
	3	0.019 3	0.019 7	0.019 4	0.019 5	0.018 8	0.019 3	0.019 3	0.6
	4	0.019 5	0.019 4	0.019 1	0.019 9	0.019 8	0.020 4	0.019 7	0.5
中浓度	1	0.099 3	0.099 7	0.099 5	0.099 4	0.099 0	0.099 1	0.099 3	0.2
	2	0.079 4	0.080 6	0.081 2	0.080 5	0.080 2	0.080 2	0.080 4	0.8
	3	0.099 5	0.100 0	0.100 0	0.099 8	0.100 0	0.099 0	0.099 7	0.4
	4	0.100 7	0.100 6	0.100 4	0.100 5	0.100 6	0.100 5	0.100 6	0.1
高浓度	1	0.178 5	0.177 9	0.178 5	0.178 5	0.179 6	0.180 1	0.178 8	0.5
	2	0.160 0	0.160 2	0.163 4	0.163 1	0.164 6	0.161 7	0.162 2	0.8
	3	0.153 5	0.155 3	0.154 9	0.157 2	0.156 9	0.157 7	0.155 9	0.5
	4	0.180 7	0.180 5	0.180 8	0.180 1	0.180 5	0.180 5	0.180 7	0.2

*1 河南省疾病预防控制中心；2 郑州市疾病预防控制中心；3 广元市疾病预防控制中心；4 东莞市疾病预防控制中心。

4.3.4 加标回收试验

四个实验室在已知浓度的水样中加入一定浓度的挥发酚标准溶液，测定样品的加标回收

率，回收率均在95.1% ~100.9%之间，详见表4.4.3。

表 4.4.3 挥发酚的加标回收率测试数据汇总表

浓度	实验室 编号*	本底浓度 C ₆ H ₅ OH mg/L	加标量 C ₆ H ₅ OH mg/L	加标测定值 C ₆ H ₅ OH/(mg/L)						回收率 %
				1	2	3	4	5	6	
低浓度	1	0.00376	0.004 00	0.007 91	0.007 35	0.007 69	0.007 37	0.007 51	0.007 88	96.5
	2	0.000 418	0.005 00	0.005 264	0.005 519	0.005 171	0.005 294	0.005 489	0.005 459	99.0
	3	0.002 61	0.012 00	0.014 97	0.014 93	0.013 84	0.014 92	0.014 10	0.014 58	99.6
	4	0.003 72	0.007 00	0.010 44	0.011 02	0.011 24	0.009 57	0.010 71	0.010 38	97.7
中浓度	1	0.003 76	0.008 00	0.011 69	0.011 28	0.011 75	0.011 87	0.012 00	0.011 91	99.9
	2	0.000 562	0.007 00	0.006 800	0.007 457	0.006 974	0.007 508	0.007 309	0.007 254	95.1
	3	<0.001 2	0.002 00	0.002 08	0.001 95	0.001 95	0.002 13	0.002 02	0.001 98	100.9
高浓度	1	0.003 76	0.012 00	0.015 74	0.015 55	0.015 60	0.016 05	0.016 35	0.015 67	100
	2	0.000 853	0.009 00	0.009 226	0.009 527	0.009 192	0.009 400	0.009 557	0.009 956	95.8
	3	0.000 45	0.008 00	0.008 04	0.008 93	0.007 87	0.008 09	0.008 09	0.008 39	97.3

*1 河南省疾病预防控制中心；2 郑州市疾病预防控制中心；3 广元市疾病预防控制中心；4 东莞市疾病预防控制中心。

4.3.5 标准物质测定

采用本方法测定挥发酚标准物质GSBZ 50003-88，编号200341，测定值均在标准值范围内，结果见表4.4.4。

表 4.4.4 有证挥发酚标准物质测定数据汇总表 (n=6)

实验室 编号*	标准值/(mg/L)	测定值/(mg/L)						\bar{x}_i /(mg/L)	RSD %
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6		
1	0.107±0.0011	0.106 4	0.106 4	0.106 3	0.106 7	0.107 2	0.107 6	0.106 7	0.28
2	0.107±0.0011	0.100 8	0.104 4	0.104 3	0.104 1	0.103 7	0.103 4	0.103 5	1.31
3	0.107±0.0011	0.102 2	0.102 1	0.101 9	0.102 2	0.102 3	0.102 2	0.102 8	0.3
4	0.107±0.0011	0.103 1	0.103 4	0.102 5	0.103 7	0.103 2	0.103 9	0.103 3	0.48

注：*1 河南省疾病预防控制中心；2 郑州市疾病预防控制中心；3 广元市疾病预防控制中心；4 东莞市疾病预防控制中心。

4.3.6 实际样品测定

四个实验室对不同地区的生活饮用水进行了测定，结果见表4.4.5。

表 4.4.5 实际样品挥发酚的测定数据汇总表

实验室编号*	样品编号	测定值/(mg/L)	
		1	2
1	1	0.003 1	0.003 2
	2	<0.001 2	<0.001 2
	3	0.002	0.002
2	1	0.001 8	0.001 7
	2	0.002 8	0.002 6

	3	0.001 9	0.002
3	1	0.004 1	0.004
	2	0.001 8	0.001 9
	3	0.005 6	0.005 2
4	1	0.002 2	0.002 2
	2	0.002	0.002
	3	0.002 6	0.002 8

*1 河南省疾病预防控制中心;2 郑州市疾病预防控制中心;3 广元市疾病预防控制中心;

4 东莞市疾病预防控制中心。

5. 第13章“阴离子合成洗涤剂”13.3“流动注射法”

5.1 方法原理

通过注入阀将样品注入到一个连续流动载流、无空气间隔的封闭反应模块中,载流携带样品中的阴离子合成洗涤剂与碱性亚甲基蓝溶液混合反应成离子络合物,该离子络合物可被三氯甲烷萃取,通过萃取模块分离有机相和水相。包含离子络合物的三氯甲烷再与酸性亚甲基蓝溶液混合,反萃取洗涤三氯甲烷,再次通过萃取模块分离有机相和水相。于波长650 nm处,对包含离子络合物的三氯甲烷进行比色分析,有机相的蓝色强度与阴离子合成洗涤剂的质量浓度成正比。

5.2 方法适用范围

本部分规定了用流动注射法测定生活饮用水及其水源水中的阴离子合成洗涤剂。

本方法适用于生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂的测定。

本法最低检测质量浓度为0.050 mg/L (以十二烷基苯磺酸钠计)。

5.3 样品处理

用玻璃瓶采集水样 0.5 L,于4 °C冷藏保存,尽快完成测定。采集水源水时,可加入水样体积1%的甲醛水溶液(35%~40%)作为保存剂,7 d内完成测定。无干扰影响、无色澄清的水样可直接进样。浑浊或有明显颗粒物水样,若直接进样容易堵塞仪器管路。当水样浑浊或有明显悬浮物时,可滤纸过滤或离心处理。

5.4 实验条件的优化

5.4.1 仪器条件优化

参考仪器说明书,安装阴离子合成洗涤剂分析模块,设定仪器参数,将工作条件调整至最佳状态。三氯甲烷泵管注入三氯甲烷,其他泵管注入纯水,检查整个流路系统的密封性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后,所有泵管注入对应试剂,并确认进入检测器为三氯甲烷有机相,水相不能进入检测器。待基线再次稳定后可自动进样进行测定。

表 4.5.1 仪器参考测试参数

周期时间/s	洗针时间/s	注射时间/s	进样时间/s	出峰时间/s	进载时间/s	到阀时间/s	峰宽/s
200	50	50	80	100	80	80	180

注:不同品牌或型号仪器的测试参数有所不同,可根据实际情况进行调整。

5.4.2 干扰及消除

5.4.2.1 水源水保存条件

水源水保存要考虑微生物活性可能会加速阴离子合成洗涤剂代谢,进行水源水保存条件稳定性试验。往水源水中分别加标低、中、高浓度阴离子合成洗涤剂,模拟试验水体。一份不添加保存剂,一份添加1% (v/v) 甲醛水溶液(35%~40%)为保存剂,4 °C冷藏保存。

实验结果表明，不添加保存剂的水源水中阴离子合成洗涤剂第3天有明显降解，添加1% (v/v) 甲醛水溶液（35%~40%）保存剂的水源水在7天内保持稳定。

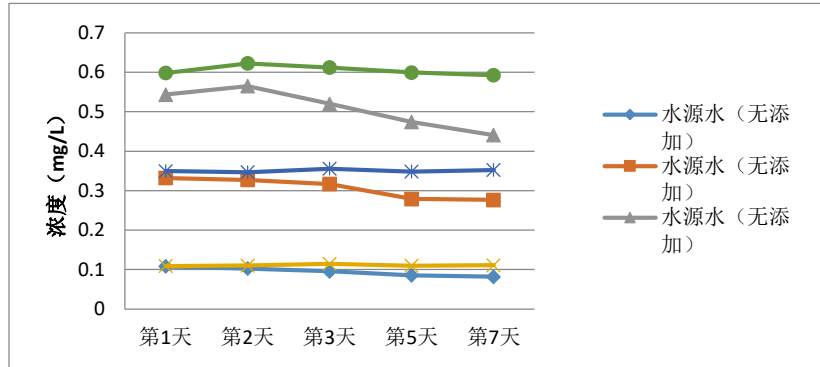


图 4.5.1 水源水保存条件稳定性结果

5.4.2.2 在采取过滤、离心等前处理方式对样品进行处理时，观察对阴离子合成洗涤剂测定结果的影响。试验结果表明，采用定性滤纸、定量滤纸过滤及离心处理浑浊水样，回收率在80.1%~100%。

表 4.5.2 浑浊样品前处理方式试验结果

前处理方式	水源水 1			水源水 2		
	过滤前测定值 mg/L	过滤后测定值 mg/L	回收率 %	过滤前测定值 mg/L	过滤后测定值 mg/L	回收率 %
定性滤纸	0.306	0.307	100	0.565	0.514	91.0
定量滤纸		0.305	99.4		0.513	90.7
0.45 μm 过滤头(聚四氟乙烯)		0.287	93.6		0.444	78.6
0.45 μm 过滤头(聚醚砜)		0.217	70.8		0.356	63.0
医用脱脂棉		0.581	189		0.830	147
离心		0.264	86.1		0.453	80.1

5.4.2.3 水样中的余氯对阴离子合成洗涤剂测定的影响实验。往末梢水中加入适量次氯酸钠，模拟含余氯的自来水。试验结果表明，水中余氯对阴离子合成洗涤剂测定无明显干扰。

表 4.5.3 余氯干扰试验结果

组分名称	水体余氯浓度 Cl ₂ , mg/L	本底浓度 DBS, mg/L	加标浓度 DBS, mg/L	测定值/ DBS, (mg/L)	回收率/%
阴离子合成洗涤剂	0.57	<0.018	0.10	0.091	91.2
			0.30	0.287	95.6
			0.50	0.496	99.1
	1.20	<0.018	0.10	0.097	96.6
			0.30	0.285	95.0
			0.50	0.495	99.0
	2.16	<0.018	0.10	0.102	102
			0.30	0.294	97.9
			0.50	0.496	99.3

5.5 确定本方法内容的依据

方法研制单位为广东省疾病预防控制中心(实验室编号 1);方法验证单位为浙江省疾病预防控制中心(实验室编号 2)、河南省疾病预防控制中心(实验室编号 3)、海南省疾病预防控制中心(实验室编号 4)、清远市疾病预防控制中心(实验室编号 5)、中国城市规划设计研究院(实验室编号 6)。

5.5.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

6家实验室在0.02 mg/L~1.00 mg/L区间配制7~9个标准系列浓度点,并在此浓度范围测定标准系列,r值均大于0.999,方法检出限在0.003 1 mg/L~0.006 6 mg/L之间,最低检测质量浓度在0.012 mg/L~0.026 mg/L之间。

表 4.5.4 实验室标准系列响应值

实验室编号*	标准系列	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	质量浓度 DBS, (mg/L)	0	0.020	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	—	—
	峰面积响应值	-0.45	37.04	69.25	134.09	226.43	544.50	1 059.17	—	—
2	质量浓度 DBS, (mg/L)	0	0.020	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	—	—
	峰面积响应值	0.72	19.13	42.62	81.69	153.18	370.12	756.54	—	—
3	质量浓度 DBS, (mg/L)	0	0.020	0.050	0.100	0.200	0.500	0.800	1.00	—
	峰面积响应值	0.614 6	16.50	42.93	94.33	189.5	485.9	770.9	958.8	—
4	质量浓度 DBS, (mg/L)	0	0.025	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.00
	峰面积响应值	0.0153	0.537	0.896	1.51	2.44	4.73	6.89	9.12	11.6
5	质量浓度 DBS, (mg/L)	0	0.020	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	—	—
	峰面积响应值	1.114	17.994	45.384	90.540	178.503	434.269	893.884	—	—
6	质量浓度 DBS, (mg/L)	0	0.020	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	—	—
	峰面积响应值	0.284	1.55	3.22	5.92	11.1	27.5	54.8	—	—

* 1 广东省疾病预防控制中心; 2 浙江省疾病预防控制中心; 3 河南省疾病预防控制中心; 4 海南省疾病预防控制中心; 5 清远市疾病预防控制中心; 6 中国城市规划设计研究院

表 4.5.5 实验室方法检出限及最低检测质量浓度结果

实验室编号	样品浓度 DBS/ (mg/L)	测定值 DBS/(mg/L)							标准偏差 S	检出限 (mg/L)	最低检测质量 浓度/(mg/L)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	0.01	0.008 8	0.009 0	0.008 0	0.006 2	0.008 9	0.009 9	0.006 3	0.001 4	0.004 4	0.018
2	0.01	0.009 9	0.009 7	0.010 8	0.009 6	0.008 0	0.008 4	0.008 5	0.001 0	0.003 1	0.012

3	0.02	0.019 8	0.019 04	0.017 66	0.017 42	0.018 42	0.020 06	0.018 78	0.001 0	0.003 1	0.012
4	0.025	0.036	0.033	0.038	0.037	0.039	0.038	0.039	0.002 1	0.006 6	0.026
5	0.01	0.011	0.011	0.008	0.009	0.010	0.008	0.011	0.001 4	0.004 3	0.017
6	0.01	0.005 72	0.006 38	0.004 31	0.006 89	0.007 20	0.005 14	0.005 53	0.001 0	0.003 2	0.013

表 4.5.6 相关系数及方法检出限汇总

实验室编号	测量范围,DBS/(mg/L)	相关系数(r)	方法检出限, DBS/(mg/L)	最低检测质量浓度, DBS/(mg/L)
1	0.02~1.00	0.999 7	0.004 4	0.018
2	0.02~1.00	0.999 8	0.003 1	0.012
3	0.02~1.00	0.999 9	0.003 1	0.012
4	0.025~1.00	0.999 4	0.006 6	0.026
5	0.02~1.00	0.999 8	0.004 3	0.017
6	0.02~1.00	1.000 0	0.003 2	0.013

5.5.2 方法的精密度试验

6家实验室分别对水源水、饮用水进行低、中、高三个浓度的6次加标，并计算不同浓度水样中阴离子合成洗涤剂含量的相对标准偏差。6家实验室水源水相对标准偏差为0.33%~3.1%、饮用水相对标准偏差为0.32%~2.9%。

表 4.5.7 实验室加标的精密度试验结果 (n=6)

实验室编号	样品类型	本底浓度 DBS mg/L	加标浓度 DBS mg/L	测定值,DBS/(mg/L)						RSD/%
				1	2	3	4	5	6	
1	纯水	<0.018	0.02	0.020	0.022	0.023	0.022	0.021	0.022	5.7
		<0.018	0.50	0.480	0.480	0.477	0.478	0.484	0.484	0.62
		<0.018	1.00	0.927	0.929	0.941	0.940	0.934	0.940	0.64
	水源水	0.024	0.02	0.044	0.045	0.044	0.043	0.045	0.043	3.1
		0.024	0.40	0.425	0.425	0.422	0.422	0.420	0.420	0.55
		0.024	0.80	0.849	0.847	0.848	0.846	0.843	0.832	0.75
	出厂水	0.019	0.02	0.037	0.038	0.037	0.037	0.037	0.037	1.0
		0.019	0.40	0.398	0.395	0.396	0.393	0.393	0.394	0.52
		0.019	0.80	0.807	0.805	0.804	0.804	0.801	0.801	0.32
2	水源水	0.041	0.02	0.059	0.060	0.060	0.059	0.060	0.059	0.52
		0.042	0.50	0.536	0.536	0.534	0.536	0.533	0.532	0.33
		0.042	0.80	0.839	0.844	0.837	0.833	0.833	0.834	0.52
	出厂水	0.023	0.02	0.041	0.043	0.043	0.043	0.042	0.042	1.7
		0.022	0.50	0.535	0.534	0.529	0.530	0.532	0.530	0.46
		0.022	0.80	0.868	0.865	0.860	0.869	0.863	0.862	0.41
3	纯水	<0.012	0.05	0.045	0.046	0.046	0.044	0.045	0.045	2.1
		<0.012	0.20	0.179	0.177	0.176	0.174	0.176	0.174	1.1
		<0.012	0.80	0.742	0.745	0.742	0.734	0.745	0.736	0.63
	水源水	<0.012	0.05	0.044	0.044	0.046	0.045	0.044	0.044	1.3

		<0.012	0.20	0.177	0.178	0.179	0.177	0.177	0.176	0.78
		<0.012	0.80	0.764	0.762	0.762	0.773	0.765	0.762	0.56
		<0.012	0.05	0.046	0.045	0.044	0.047	0.044	0.045	2.9
		<0.012	0.20	0.210	0.206	0.207	0.207	0.206	0.204	0.85
	出厂水	<0.012	0.80	0.857	0.854	0.854	0.847	0.846	0.859	0.62
		0.053	0.05	0.102	0.100	0.101	0.099	0.102	0.099	1.4
		0.053	0.10	0.151	0.152	0.154	0.151	0.149	0.147	1.6
		0.053	0.50	0.558	0.539	0.551	0.538	0.561	0.550	1.7
4	水源水	0.082	0.05	0.130	0.133	0.131	0.131	0.130	0.133	1.0
		0.082	0.10	0.183	0.181	0.179	0.182	0.181	0.178	1.0
		0.082	0.50	0.566	0.581	0.569	0.580	0.595	0.574	1.8
	出厂水	0.065	0.05	0.113	0.116	0.117	0.115	0.118	0.114	1.6
		0.065	0.50	0.543	0.557	0.550	0.545	0.553	0.550	0.93
		0.065	0.80	0.881	0.874	0.860	0.839	0.846	0.853	1.9
5	水源水	0.017	0.02	0.036	0.036	0.036	0.037	0.036	0.036	1.1
		0.017	0.50	0.536	0.533	0.525	0.525	0.526	0.524	0.92
		0.017	0.80	0.866	0.858	0.859	0.854	0.848	0.849	0.77
	出厂水	0.020	0.02	0.040	0.040	0.040	0.040	0.039	0.039	1.1
		0.020	0.50	0.526	0.525	0.522	0.521	0.525	0.518	0.60
		0.020	0.80	0.866	0.865	0.866	0.859	0.858	0.853	0.64
6	水源水	0.030	0.020	0.049	0.051	0.050	0.050	0.050	0.049	1.5
		0.100	0.500	0.585	0.592	0.596	0.603	0.594	0.604	1.2
		0.030	0.800	0.815	0.812	0.806	0.800	0.804	0.800	0.77
	出厂水	0.030	0.020	0.048	0.047	0.048	0.048	0.047	0.046	1.3
		0.100	0.500	0.598	0.608	0.606	0.598	0.594	0.598	0.90
		0.030	0.800	0.815	0.824	0.818	0.813	0.811	0.817	0.56

表 4.5.8 精密度测定结果汇总 (n=6)

实验室 编号*	水样类 型	低浓度			中浓度			高浓度		
		平均值 DBS mg/L	标准差 DBS mg/L	RSD %	平均值 DBS mg/L	标准差 DBS mg/L	RSD %	平均值 DBS mg/L	标准差 DBS mg/L	RSD %
1	水源水	0.044	0.001 4	3.1	0.422	0.002 3	0.55	0.844	0.006 3	0.75
	出厂水	0.037	0.000 4	1.0	0.395	0.002 1	0.52	0.804	0.002 6	0.32
2	水源水	0.060	0.000 3	0.52	0.535	0.001 6	0.33	0.837	0.004 2	0.52
	出厂水	0.042	0.000 7	1.7	0.532	0.002 1	0.46	0.865	0.003 5	0.41
3	水源水	0.045	0.000 6	1.3	0.177	0.001 2	0.78	0.765	0.004 5	0.56
	出厂水	0.045	0.001 3	2.9	0.207	0.002 1	0.85	0.853	0.004 1	0.62
4	水源水	0.101	0.001 4	1.4	0.151	0.002 4	1.6	0.550	0.009 5	1.7
	末梢水	0.131	0.001 4	1.0	0.181	0.001 9	1.0	0.578	0.010 4	1.8
	出厂水	0.116	0.001 9	1.6	0.550	0.005 1	0.93	0.859	0.016 2	1.9
5	水源水	0.036	0.000 4	1.1	0.528	0.005 0	0.92	0.856	0.006 8	0.77

	出厂水	0.040	0.000 5	1.1	0.523	0.003 1	0.60	0.861	0.005 3	0.64
6	水源水	0.050	0.000 8	1.5	0.596	0.007 1	1.2	0.806	0.006 2	0.77
	出厂水	0.047	0.000 6	1.3	0.600	0.005 4	0.90	0.816	0.004 5	0.56

5.5.3 方法的准确度试验

6家实验室分别对水源水、饮用水进行低、中、高三个浓度的6次加标回收试验，并计算不同浓度水样中阴离子合成洗涤剂含量的加标回收率。6家实验室水源水低、中、高浓度加标回收率为87.8%~106%，饮用水低、中、高浓度加标回收率为82.0%~107%。

表 4.5.9 实验室实际样品加标回收试验结果

实验室 编号	样品类型	本底浓度 DBS mg/L	加标浓度 DBS mg/L	回收率/%						不同加标浓度 回收率范围/%	不同组分回 收率范围/%
				1	2	3	4	5	6		
1	水源水	0.024	0.02	100	103	97.5	97.0	102	95.0	95.0~103	95.0~103
		0.024	0.40	100	100	99.4	99.4	98.9	99.0	98.9~100	
		0.024	0.80	103	103	103	103	102	101	101~103	
	出厂水	0.019	0.02	92.2	93.5	91.2	91.0	92.2	91.1	91.0~93.5	91.0~98.5
		0.019	0.40	94.7	93.9	94.2	93.4	93.5	93.6	93.4~94.7	
		0.019	0.80	98.5	98.3	98.2	98.1	97.7	97.7	97.7~98.5	
2	水源水	0.041	0.02	96.7	98.4	98.4	96.7	98.4	96.7	96.7~98.4	96.7~100
		0.042	0.50	98.9	98.9	98.5	98.9	98.3	98.2	98.2~98.9	
		0.042	0.80	99.6	100	99.4	98.9	98.9	99.0	98.9~100	
	出厂水	0.023	0.02	95.3	100	100	100	97.7	97.7	95.3~100	95.3~106
		0.022	0.50	102	102	101	102	102	102	101~102	
		0.022	0.80	106	105	105	106	105	105	105~106	
3	水源水	<0.012	0.05	88.1	88.4	91.0	89.7	88.7	88.1	88.1~91.0	87.8~96.7
		<0.012	0.20	88.4	89.3	89.4	88.3	88.4	87.8	87.8~89.4	
		<0.012	0.80	95.4	95.3	95.2	96.7	95.7	95.3	95.2~96.7	
	出厂水	<0.012	0.05	91.4	90.1	87.4	94.9	88.1	90.7	87.4~94.9	87.4~107
		<0.012	0.20	105	103	103	104	103	102	102~105	
		<0.012	0.80	107	107	107	106	106	107	106~107	
4	水源水	0.053	0.05	98.0	94.0	96.0	92.0	98.0	92.0	92.0~98.0	92.0~102
		0.053	0.10	98.0	99.0	101	98.0	96.0	94.0	94.0~101	
		0.053	0.50	101	97.2	99.6	97.0	102	99.4	97.0~102	
	末梢水	0.082	0.05	96.0	102	98.0	98.0	96.0	102	96.0~102	96.0~103
		0.082	0.10	101	99.0	97.0	100	99.0	96.0	96.0~101	
		0.082	0.50	96.8	99.8	97.4	99.6	103	98.4	96.8~103	
	出厂水	0.065	0.05	96.0	102	104	100	106	98.0	96.0~106	95.6~106
		0.065	0.50	95.6	98.4	97.0	96.0	97.6	97.0	95.6~98.4	
		0.065	0.80	102	101	99.4	96.8	97.6	98.5	96.8~102	
5	水源水	0.017	0.02	94.7	95.2	95.3	99.9	95.8	96.5	94.7~99.9	94.7~106
		0.017	0.50	104	103	102	102	102	101	101~104	
		0.017	0.80	106	105	105	105	104	104	104~106	

	出厂水	0.020	0.02	100	101	98.6	99.4	96.0	95.9	95.9~101	95.9~106
		0.020	0.50	101	101	100	100	101	99.5	99.5~101	
		0.020	0.80	106	106	106	105	105	104	104~106	
6	水源水	0.030	0.020	94.0	104	100	100	100	93.5	93.5~104	93.5~104
		0.100	0.500	97.0	98.4	99.2	101	98.8	101	97.0~101	
		0.030	0.800	98.1	97.8	97.0	96.3	96.8	96.3	96.3~98.1	
	出厂水	0.030	0.020	87.5	85.5	89.0	89.5	83.5	82.0	82.0~89.5	82.0~102
		0.100	0.500	99.6	102	101	99.6	98.8	99.6	98.8~102	
		0.030	0.800	98.1	99.3	98.5	97.9	97.6	98.4	97.6~99.3	

表 4.5.10 加标回收测定结果汇总 (n=6)

实验室编号*	水样类型	本底值 DBS mg/L	低浓度			中浓度			高浓度		
			加标量 DBS mg/L	平均实测值 DBS mg/L	加标回收率 %	加标量 DBS mg/L	平均实测值 DBS mg/L	加标回收率 %	加标量 DBS mg/L	平均实测值 DBS mg/L	加标回收率 %
1	水源水	0.024	0.02	0.044	95.0~103	0.40	0.422	98.9~100	0.80	0.844	101~103
	出厂水	0.019	0.02	0.037	91.0~93.5	0.40	0.395	93.4~94.7	0.80	0.804	97.7~98.5
2	水源水	0.042	0.02	0.060	96.7~98.4	0.50	0.535	98.2~98.9	0.80	0.837	98.9~100
	出厂水	0.023	0.02	0.042	95.3~100	0.50	0.532	101~102	0.80	0.865	105~106
3	水源水	<0.012	0.05	0.045	88.1~91.0	0.20	0.177	87.8~89.4	0.80	0.765	95.2~96.7
	出厂水	<0.012	0.05	0.045	87.4~94.9	0.20	0.207	102~105	0.80	0.853	106~107
4	水源水	0.053	0.05	0.101	92.0~98.0	0.10	0.151	94.0~101	0.50	0.550	97.0~102
	末梢水	0.082	0.05	0.131	96.0~102	0.10	0.181	96.0~101	0.50	0.578	96.8~103
	出厂水	0.065	0.05	0.116	96.0~106	0.50	0.550	95.6~98.4	0.80	0.859	96.8~102
5	水源水	0.017	0.02	0.036	94.7~99.9	0.50	0.528	101~104	0.80	0.856	104~106
	出厂水	0.020	0.02	0.040	95.9~101	0.50	0.523	99.5~101	0.80	0.861	104~106
6	水源水	0.03/0.10	0.02	0.050	93.5~104	0.50	0.596	97.0~101	0.80	0.806	96.3~98.1
	出厂水	0.03/0.10	0.02	0.047	82.0~89.5	0.50	0.600	98.8~102	0.80	0.816	97.6~99.3

5.5.4 国家有证标准物质的测定

6家实验室分别测定国家有证标准物质，测定值均在该标准物质的不确定度范围内。

表 4.5.11 标准物质测定结果 (n=6)

实验室编号	标准值 DBS mg/L	不确定度 DBS mg/L (k=2)	测定值, DBS/(mg/L)						测定均值 DBS mg/L	相对标准偏差 %	相对误差 %
			1	2	3	4	5	6			
1	0.53	0.09	0.536	0.537	0.537	0.540	0.542	0.540	0.54	0.4	1.6
2	10.8	0.9	10.83	10.81	10.79	10.69	10.67	10.68	10.8	0.7	0.5

3	2.07	0.10	2.02	2.06	2.14	1.97	1.98	1.99	2.03	3.2	1.9
	9.53	0.48	9.52	9.84	9.98	9.42	9.82	9.90	9.71	2.3	1.9
4	81.2	4.1	82.5	81.4	83.1	84.7	83.0	82.3	82.8	1.3	2.0
	2.07	0.10	2.03	2.01	2.02	2.05	1.99	2.00	2.02	1.1	2.4
5	0.53	0.09	0.536	0.526	0.527	0.533	0.525	0.527	0.53	0.8	0.2
6	0.53	0.09	0.532	0.533	0.527	0.523	0.524	0.520	0.53	0.9	0.8

5.5.5 实际样品的测定

6家实验室采集实际水样，分别对水源水、饮用水进行测定。

表 4.5.12 实际样品中阴离子合成洗涤剂的测定

实验室编号	样品类型	样品数量/个	检出数量/个	结果范围/(mg/L)
1	水源水	9	4	<0.018~0.120
	出厂水	2	0	<0.018
	末梢水	4	0	<0.018
2	水源水	4	3	<0.012~0.245
	出厂水	3	2	<0.012~0.121
	末梢水	3	1	<0.012~0.110
3	水源水	2	0	<0.012
	出厂水	2	0	<0.012
	末梢水	3	0	<0.012
	生活用水	2	2	0.087~0.462
4	水源水	5	4	<0.026~0.046
	出厂水	5	0	<0.026
	末梢水	5	0	<0.026
5	水源水	10	3	<0.017~0.031
	出厂水	10	3	<0.017~0.071
	末梢水	10	4	<0.017~0.031
6	水源水	2	0	<0.013
	出厂水	2	0	<0.013
	末梢水	6	0	<0.013

5.5.6 本法与国标方法测定结果的比较

6家实验室分别采集水源水、饮用水用本法与GB/T 5750.4.13.1阴离子合成洗涤剂-亚甲基蓝分光光度法进行比对测定。6家实验室两法测定结果经F检验，均具有方差齐性 ($p>0.05$)，经配对t检验，测定结果均无显著性差异 ($p>0.05$)。说明本方法测定实际水样与现行国标方法测定实际水样结果一致。

表 4.5.13 本法与国标亚甲基蓝分光光度法测定结果比较

实验室编号	水样类型	流动注射法, DBS mg/L	亚甲基蓝分光光度法, DBS mg/L
1	地表水	0.021	<0.050
	地表水	<0.018	<0.050

	地表水	<0.018	<0.050
	地表水	<0.018	<0.050
	地表水	0.082	0.070
	地表水	0.120	0.106
	地表水	0.116	0.110
	地下水	<0.018	<0.050
	地下水	<0.018	<0.050
	出厂水	<0.018	<0.050
	出厂水	<0.018	<0.050
	末梢水	<0.018	<0.050
	末梢水	<0.018	<0.050
	末梢水	<0.018	<0.050
	末梢水	<0.018	<0.050
	2	出厂水	0.121
地下水		0.042	<0.050
末梢水		<0.012	<0.050
地表水		0.245	0.230
出厂水		0.022	<0.050
出厂水		<0.012	<0.050
末梢水		<0.012	<0.050
地表水		0.112	0.108
地下水		<0.012	<0.050
末梢水	0.110	0.105	
3	水源水	<0.012	<0.050
	水源水	<0.012	<0.050
	出厂水	<0.012	<0.050
	出厂水	<0.012	<0.050
	末梢水	<0.012	<0.050
	末梢水	<0.012	<0.050
	末梢水	<0.012	<0.050
	生活用水	0.087	0.092
	生活废水	0.462	0.475
4	水源水	0.039	0.056
	水源水	0.046	<0.050
	水源水	0.032	0.053
	水源水	0.033	0.060
	水源水	<0.026	<0.050
	末梢水	<0.026	<0.050
	末梢水	<0.026	<0.050

	末梢水	<0.026	<0.050
	末梢水	<0.026	<0.050
	末梢水	<0.026	<0.050
	出厂水	<0.026	<0.050
	出厂水	<0.026	<0.050
	出厂水	<0.026	<0.050
	出厂水	<0.026	0.067
5	水源水	0.028	<0.050
	水源水	0.031	<0.050
	水源水	0.026	<0.050
	出厂水	0.058	0.065
	出厂水	0.062	0.069
	出厂水	0.071	0.077
	末梢水	0.031	<0.050
	末梢水	0.026	<0.050
	末梢水	0.020	<0.050
6	地下水	<0.013	<0.050
	地下水	<0.013	<0.050
	出厂水	<0.013	<0.050
	出厂水	<0.013	<0.050
	末梢水	<0.013	<0.050
	末梢水	<0.013	<0.050
	末梢水	<0.013	<0.050
	末梢水	<0.013	<0.050
	末梢水	<0.013	<0.050
	末梢水	<0.013	<0.050

5.6 质量保证和控制

5.6.1 仪器

流动注射分析仪应在有效检定周期内运行，以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。仪器工作的环境温度和湿度要符合仪器使用说明书或认可实验室编制的仪器操作手册中相关指标的要求。设定仪器参数，将工作条件调整至最佳测定状态。

5.6.2 试剂

确保三氯甲烷和亚甲基蓝试剂的品质，这两种试剂的质量对反应的稳定性和灵敏度起关键作用，有条件的实验室对这两种试剂尽量选用优级纯或品质有保证的分析纯级别。为使实验反应及仪器测定达最佳效果，对氢氧化钠、四硼酸钠、硫酸等试剂也尽量选用品质有保证的分析纯或以上级别。试剂溶液和实验用水均用超声脱气，必要时需过滤或0.22 μm微孔滤膜抽滤。三氯甲烷属于挥发性有毒物质，溶剂及废液建议水封。操作时应按规定佩戴防护器具并在通风橱内进行，避免接触皮肤。检测后的残渣废液应按规定安全处理。

5.6.3 器皿

所有的实验玻璃器皿必须保证洁净，临用前可用硫酸溶液（1+9）浸泡，用蒸馏水清洗干净。玻璃器皿不宜用合成洗涤剂清洗，否则会严重影响检测准确度。

5.6.4 标准曲线

每批样品需进行测试工作曲线，要求标准曲线的线性相关系数 ≥ 0.999 。标准曲线绘制结束后，应以第二来源标准品配制接近校准曲线中点浓度的标准溶液，并进行分析确认，其相对误差值一般在 $\pm 10\%$ 范围内，若超出范围需重新绘制标准曲线。

5.6.5 空白实验

每批样品最少要有3个实验室试剂空白和3个现场空白样品，进行全流程质量控制，空白平行双份测定值的相对标准偏差不应大于50%。当空白值过高时，必须查明原因，消除污染源，在空白值符合要求后重新测定样品。

5.6.6 质控样品测定

每批样品需进行质控样品测定（3个平行样），要求测定值在质控样品规定的要求范围内。同时为确保仪器在使用过程中的稳定可靠，每间隔20个样品时，进行一次同一标准样，测定值应在10%的标准值内。若超出此范围，应重新测试工作曲线，并进行重新测样。

5.6.7 平行样

应抽取10%的样品进行平行样测定，一般是做双份平行。

5.6.8 样品测定

当样品浓度超出工作曲线的线性范围时，应将样品适当稀释后重新测定。

5.7 小结

利用流动注射分析法测定水中阴离子合成洗涤剂，方法简便快速，节省人力，且消耗试剂量少，具有线性范围广、高准确度、高精密度及低检出限等优点，较好地适用于大批量常规水样的检测。

6. 第13章“阴离子合成洗涤剂”13.4“连续流动法”

6.1 方法原理

连续流动分析方法是利用连续流动分析仪，通过蠕动泵将样品和试剂泵入分析模块中混合、反应，并泵入气泡将流体分割成片段，使反应达到完全的稳态，然后进入流通检测池进行分析测定。在水溶液中，阴离子合成洗涤剂和亚甲蓝反应生成蓝色络合物，统称为亚甲蓝活性物质（methylene blue active substance, MBAS），该化合物被萃取到三氯甲烷中并由相分离器分离，三氯甲烷相被酸性亚甲蓝洗涤以除去干扰物质并在第二个相分离器中被再次分离。其色度与浓度成正比，在650/660 nm 处用10 mm 比色池测量其信号值。

6.2 方法适用范围

本部分规定了用连续流动法测定生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂。

本部分适用于生活饮用水及其水源水中阴离子合成洗涤剂的测定。

本部分适用于集中式供水的生活饮用水中阴离子洗涤剂的测定，也适用于分散式供水等生活饮用水中阴离子洗涤剂的测定。

6.3 确定本方法内容的依据

本方法由中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所负责研制，通过对样品前处理条件、连续流动注射分析仪器条件的优化选择，经方法最低检测质量浓度、方法重现性、方法准确性、实际样品的测定等方法学考察，建立了生活饮用水中阴离子合成洗涤剂测定的连续流动分光光度法。经河南省疾病预防控制中心、包头市疾病预防控制中心、重庆市九龙坡区疾病预防控制中心、中山市疾病预防控制中心和上海市浦东区疾病预防控制中心对该方法进行验证，取得一致性结果。

本次标准制订采用的方法参考国内外生活饮用水中阴离子合成洗涤剂检验标准方法及

研究进展,先进性和实用性并重,既考虑与国际检验方法接轨,也充分考虑了我国监测现状和技术条件等具体国情,具有以人为本,兼顾科学性、可行性和实用性等特点

科学性:本次申报立项与ISO等国际标准接轨,拟采用连续流动分析法对生活饮用水中合成洗涤剂进行测定,采用在线萃取预处理水样,方法准确可靠,简便快速,具有灵敏度高、重现性好、检出限低,以及消耗试剂量少等优点,能够满足GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》要求。

适用性:连续流动法对生活饮用水中阴离子合成洗涤剂进行测定可以实现从取样到检测结果全程自动化,全封闭检测系统降低分析人员工作强度和潜在健康损害,并能够适用于大批量常规水样的分析。

普及性:本次申报立项拟采用的检测方法所用连续流动分析仪以及所需设备目前已广泛应用于卫生健康、生态环境、水利等检测机构中,操作便利,有利于实现标准化并进行推广。

方法研制单位为中国疾病预防控制中心和与健康相关产品安全所(实验室编号6);方法验证单位为包头市疾病预防控制中心(实验室编号1)、重庆九龙坡区疾病预防控制中心(实验室编号2)、中山市疾病预防控制中心(实验室编号3)、上海市浦东区疾病预防控制中心(实验室编号4)、河南省疾病预防控制中心(实验室编号5)。

6.3.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

表 4.6.1 相关系数及十二烷基苯磺酸钠方法检出限

实验室编号*	浓度范围 DBS (mg/L)	相关系数(r)	最低检测质量浓度 DBS (mg/L)
1	0.05~1.00	0.999 7	0.034
2	0.05~1.00	0.999 2	0.030
3	0.05~1.00	0.999 7	0.050
4	0.05~1.00	0.999 7	0.030
5	0.05~1.00	0.999 5	0.021
6	0.05~1.00	0.999 5	0.030

* 1.包头市疾病预防控制中心, 2.重庆九龙坡区疾病预防控制中心, 3.中山市疾病预防控制中心, 4.上海市浦东区疾病预防控制中心, 5.河南省疾病预防控制中心, 6.中国疾病预防控制中心和与健康相关产品安全所。

根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果,本方法测定生活饮用水中阴离子合成洗涤剂,以十二烷基苯磺酸钠(DBS)作为标准物质,当测定范围为0.050 mg/L~1.00 mg/L时,6家单位最低检测质量浓度为0.021 mg/L~0.050 mg/L。最低检测质量浓度取最高值,即0.050 mg/L。

6.3.2 方法的精密度试验

生活饮用水(包括管网末梢水、水源等)中通常无法检出阴离子合成洗涤剂,分别对采集的管网末梢水(自来水)和地表水(水源水)并按照一定浓度加入标准溶液配制低、中、高浓度水平的溶液,测定水样中阴离子合成洗涤剂浓度,每个浓度溶液测定6次。根据6家实验室测试结果的相对标准偏差评价方法精密度。

6.3.2.1 管网末梢水精密度试验

表 4.6.2 十二烷基苯磺酸钠的精密度测定结果(管网末梢水, n=6)

实验室编号*	浓度 DBS mg/L	实际测定值, DBS (mg/L)						均值 DBS mg/L	标准偏 差, DBS mg/L	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6			
1	0.1	0.078	0.086	0.083	0.078	0.082	0.087	0.082	0.003 5	4.25

	0.5	0.464	0.433	0.464	0.469	0.478	0.475	0.464	0.014 7	3.18
	0.9	0.902	0.831	0.890	0.899	0.874	0.868	0.877	0.024 1	2.75
2	0.1	0.089	0.099	0.082	0.086	0.091	0.087	0.089	0.006	6.47
	0.5	0.441	0.470	0.488	0.452	0.506	0.439	0.466	0.027	5.80
	0.9	0.914	0.905	0.921	0.906	0.959	0.963	0.928	0.026	2.83
3	0.1	0.099 6	0.101 0	0.098 7	0.099 5	0.093 0	0.092 2	0.097 3	0.003 7	3.80
	0.5	0.534 8	0.535 5	0.544 8	0.541 8	0.539 6	0.538 8	0.539 2	0.003 8	0.70
	0.9	0.937 2	0.933 4	0.935 3	0.918 6	0.922 3	0.911 4	0.926 4	0.010 0	1.10
4	0.1	0.089	0.104	0.103	0.102	0.102	0.093	0.099	0.006	6.32
	0.5	0.503	0.501	0.503	0.498	0.500	0.506	0.502	0.003	0.56
	0.9	0.914	0.895	0.891	0.896	0.900	0.893	0.898	0.008	0.93
5	0.1	0.107	0.104	0.101	0.100	0.099	0.105	0.103	0.003	3.06
	0.5	0.495	0.491	0.498	0.513	0.506	0.508	0.502	0.008	1.69
	0.9	0.877	0.903	0.909	0.903	0.895	0.893	0.897	0.011	1.26
6	0.1	0.096	0.089	0.097	0.095	0.098	0.088	0.094	0.004	4.54
	0.5	0.503	0.512	0.516	0.516	0.502	0.500	0.508	0.007	1.44
	0.9	0.919	0.904	0.911	0.896	0.919	0.923	0.912	0.010	1.14

* 1.包头市疾病预防控制中心, 2.重庆九龙坡区疾病预防控制中心, 3.中山市疾病预防控制中心, 4.上海市浦东区疾病预防控制中心, 5.河南省疾病预防控制中心, 6.中国疾病预防控制中心和与健康相关产品安全所。

由于管网末梢水（自来水）中阴离子合成洗涤剂含量为未检出，采集管网末梢水按照标准曲线的最高点浓度 $c=1.00\text{ mg/L}$ ，分别配制 $0.1c$ 、 $0.5c$ 、 $0.9c$ 的溶液，即溶液中阴离子合成洗涤剂浓度分别为 0.1 mg/L 、 0.5 mg/L 、 0.9 mg/L ，每个浓度溶液测定6次。根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果，本方法测定管网末梢水中阴离子合成洗涤剂，6家实验室测试方法精密度为 $0.6\%\sim 6.5\%$ 。

6.3.2.2 地表水精密度试验

表 4.6.3 十二烷基苯磺酸钠精密度测定结果（地表水， $n=6$ ）

实验室编号*	浓度 DBS mg/L	实际测定值, DBS / (mg/L)						均值 DBS mg/L	标准偏差 DBS mg/L	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6			
1	0.2	0.186	0.166	0.184	0.174	0.199	0.183	0.182	0.011	6.17
	0.5	0.470	0.441	0.424	0.463	0.427	0.429	0.442	0.020	4.46
	0.9	0.878	0.843	0.810	0.842	0.869	0.860	0.850	0.024	2.86
2	0.2	0.165	0.157	0.166	0.192	0.163	0.169	0.169	0.012	7.18
	0.5	0.497	0.530	0.494	0.488	0.512	0.513	0.506	0.016	3.08
	0.9	0.756	0.740	0.770	0.735	0.717	0.763	0.747	0.020	2.65
3	0.2	0.168 8	0.196 9	0.187 2	0.168 4	0.185 7	0.157 3	0.177	0.015	8.38
	0.5	0.463 1	0.500 1	0.450 5	0.443 8	0.438 3	0.508 2	0.467	0.030	6.38

	0.9	0.774	1	0.724	2	0.737	3	0.740	3	0.749	2	0.763	3	0.748	0.018	2.43
4	0.2	0.158	0.179	0.171	0.162	0.143	0.158	0.162	0.012	7.63						
	0.4	0.427	0.391	0.414	0.396	0.390	0.392	0.402	0.015	3.81						
	0.9	0.815	0.860	0.737	0.840	0.802	0.833	0.814	0.043	5.26						
5	0.2	0.180	0.187	0.163	0.189	0.156	0.158	0.172	0.015	8.66						
	0.4	0.443	0.420	0.429	0.434	0.426	0.418	0.428	0.009	2.16						
	0.9	0.871	0.931	0.926	0.845	0.969	0.873	0.903	0.047	5.19						
6	0.2	0.208	0.184	0.216	0.197	0.226	0.193	0.204	0.016	7.64						
	0.4	0.505	0.487	0.489	0.484	0.530	0.483	0.496	0.018	3.69						
	0.9	0.836	0.859	0.863	0.876	0.787	0.801	0.837	0.036	4.30						

*1.包头市疾病预防控制中心, 2.重庆九龙坡区疾病预防控制中心, 3.中山市疾病预防控制中心, 4.上海市浦东新区疾病预防控制中心, 5.河南省疾病预防控制中心, 6.中国疾病预防控制中心和健康相关产品安全所。

由于地表水（水源水）中阴离子合成洗涤剂含量为未检出，采集地表水按照标准曲线的最高点浓度 $c=1.00\text{ mg/L}$ ，分别配制0.2c、0.5c、0.9c的溶液，即溶液中阴离子合成洗涤剂浓度分别为0.2 mg/L、0.5 mg/L、0.9 mg/L，每个浓度溶液测定6次。根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果，本方法测定地表水（水源水）中阴离子合成洗涤剂，6家实验室测试方法精密度的2.2%~8.7%。

6.3.3方法的准确度试验

分别对采集的管网末梢水（自来水）和地表水（水源水）进行加标配制溶液（溶液中阴离子合成洗涤剂浓度约为0.1 mg/L）作为本底，向该本底溶液分别加入3个浓度水平的标准溶液，配制低、中、高浓度水平的溶液，测定其中阴离子合成洗涤剂浓度，每个浓度溶液测定6次，并计算加标回收率。根据6家实验室测试结果的加标回收率评价方法准确度。

6.3.3.1管网末梢水加标回收试验

表 4.6.4 十二烷基苯磺酸钠加标回收测定结果（管网末梢水，n=6）

实验室 编号*	加标量	测定值	加标回 收率/%	加标量	测定值	加标回 收率/%	加标量	测定值	加标回 收率/%			
	DBS mg/L	DBS mg/L		DBS mg/L	DBS mg/L		DBS mg/L	DBS mg/L				
1	0.1	0.270	92.5	0.4	0.526	87.1	0.8	0.910	91.6			
		0.272			94.5			0.556		94.6	0.928	93.8
		0.275			97.5			0.569		97.9	0.944	95.8
		0.283			105.5			0.561		95.9	0.934	94.6
		0.275			97.5			0.552		93.6	0.928	93.8
		0.278			100.5			0.556		94.6	0.945	95.9
均值			98.0			94.0			94.3			
2	0.1	0.300	85.3	0.4	0.546	82.8	0.8	1.033	102.3			
		0.301			86.9			0.550		83.9	1.040	103.2
		0.296			81.3			0.532		79.5	1.044	103.7
		0.301			86.9			0.541		81.6	1.036	102.7
		0.301			86.2			0.543		82.3	1.034	102.4
		0.300			85.2			0.549		83.6	1.041	103.4

均值			85.3			82.3			103.0
3	0.1	0.101	88.1	0.5	0.503	98.0	0.9	0.959	105.2
		0.103	90.1		0.504	98.2		0.948	103.9
		0.107	93.9		0.510	99.4		0.945	103.6
		0.099	86.1		0.522	101.8		0.944	103.5
		0.097	84.5		0.520	101.4		0.932	102.2
		0.097	84.6		0.517	100.9		0.941	103.1
均值			87.9			100.0			103.6
4	0.05	0.148	108.7	0.2	0.302	104.2	0.4	0.507	103.3
		0.149	110.7		0.306	106.2		0.513	104.8
		0.154	120.7		0.313	109.7		0.508	103.6
		0.143	98.7		0.299	102.7		0.499	101.3
		0.146	104.7		0.299	102.7		0.496	100.6
		0.142	96.7		0.301	103.7		0.494	100.1
均值	-	-	106.7	-	-	104.8	-	-	102.3
5	0.05	0.154	102.0	0.1	0.201	98.1	0.2	0.315	106.0
		0.154	102.1		0.202	98.8		0.297	97.1
		0.153	99.8		0.204	101.2		0.297	96.9
		0.155	104.2		0.2	96.9		0.297	97.1
		0.151	96.0		0.201	98.1		0.298	97.5
		0.152	98.0		0.199	96.1		0.3	98.5
均值	-	-	100.3	-	-	98.2	-	-	98.8
6	0.05	0.140	92.0	0.1	0.195	101.0	0.4	0.488	98.5
		0.142	96.0		0.186	92.0		0.512	104.5
		0.136	84.0		0.190	96.0		0.499	101.3
		0.138	88.0		0.197	103.0		0.496	100.5
		0.136	84.0		0.195	101.0		0.512	104.5
		0.140	92.0		0.180	86.0		0.510	104.0
均值			89.3			96.5			102.2

*1.包头市疾病预防控制中心, 2.重庆九龙坡区疾病预防控制中心, 3.中山市疾病预防控制中心, 4.上海市浦东区疾病预防控制中心, 5.河南省疾病预防控制中心, 6.中国疾病预防控制中心和与健康相关产品安全所。

采用管网末梢水（自来水）加入标准溶液配制溶液（溶液中阴离子合成洗涤剂浓度约为0.1 mg/L）作为本底，向该本底溶液分别加入3个浓度水平的标准溶液，每个浓度溶液测定6次，计算加标回收率。根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果，本方法测定管网末梢水中阴离子合成洗涤剂，6家实验室通过加标回收实验测试方法准确度为82.3%~107%。

6.3.3.2地表水加标回收试验

表 4.6.5 十二烷基苯磺酸钠加标回收测定结果（地表水，n=6）

实验室 编号*	加标量 DBS	测定值 DBS	加标回收 率/%	加标量 DBS	测定值 DBS	加标回 收率/%	加标量 DBS	测定值 DBS	加标回 收率/%
------------	------------	------------	-------------	------------	------------	-------------	------------	------------	-------------

	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L		mg/L	mg/L	
1	0.2	0.298	93.0	0.4	0.552	110.0	0.8	1.03	114.8
		0.288	88.0		0.523	86.4		0.995	110.4
		0.286	87.0		0.506	82.1		0.962	106.3
		0.276	82.0		0.545	91.9		0.994	110.3
		0.301	94.5		0.509	82.9		1.021	113.6
		0.285	86.5		0.511	83.4		1.012	112.5
均值			88.5			89.4			111.3
2	0.2	0.267	87.0	0.4	0.415	80.5	0.8	0.908	101.9
		0.259	83.0		0.448	88.8		0.892	99.9
		0.268	87.5		0.412	79.8		0.922	103.6
		0.294	100.5		0.406	78.3		0.887	99.3
		0.265	86.0		0.430	84.2		0.869	97.0
		0.271	89.0		0.431	84.5		0.915	102.8
均值			88.8			82.7			100.7
3	0.1	0.290 8	87.8	0.4	0.545 1	85.5	0.8	0.926 1	90.4
		0.288 9	85.9		0.582 1	94.8		0.876 2	95.9
		0.289 2	86.2		0.532 5	82.4		0.889 3	97.4
		0.290 4	87.4		0.525 8	80.7		0.892 3	97.7
		0.287 7	84.7		0.520 3	79.3		0.901 2	98.7
		0.289 3	86.3		0.590 2	96.8		0.915 3	100.3
均值			86.4			86.6			96.7
4	0.2	0.256	80.0	0.4	0.509	103.3	0.9	0.947	94.6
		0.281	92.5		0.483	96.8		0.992	99.5
		0.267	85.5		0.496	100.0		0.869	85.9
		0.264	84.0		0.488	98.0		0.972	97.4
		0.255	79.5		0.479	95.8		0.934	93.1
		0.26	82.0		0.49	98.5		0.965	96.6
均值			83.9			98.7			94.5
5	0.2	0.262	79.0	0.4	0.525	105.3	0.9	1.023	102.1
		0.269	82.5		0.502	99.5		1.083	108.8
		0.265	80.5		0.511	101.8		1.078	108.2
		0.271	83.5		0.516	103.0		0.997	99.2
		0.266	81.0		0.508	101.0		1.121	113.0
		0.270	83.0		0.500	99.0		1.025	102.3
均值			81.6			101.6			105.6
6	0.2	0.34	93.5	0.4	0.587	108.5	0.8	0.988	104.4
		0.336	91.5		0.569	104.0		1.011	107.3
		0.348	97.5		0.571	104.5		1.015	107.8
		0.339	93.0		0.566	103.3		1.028	109.4
		0.328	87.5		0.582	107.3		0.939	98.3
		0.333	90.0		0.575	105.5		0.953	100.0
均值			92.2			105.5			104.5

*1.包头市疾病预防控制中心, 2.重庆九龙坡区疾病预防控制中心, 3.中山市疾病预防控制中心, 4.上海市浦东新区疾病预防控制中心, 5.河南省疾病预防控制中心, 6.中国疾病预防控制中心和与健康相关产品安全所。

采用地表水(水源水)加入标准溶液配制溶液(溶液中阴离子合成洗涤剂浓度约为0.1 mg/L)作为本底, 向该本底溶液分别加入3个浓度水平的标准溶液, 每个浓度溶液测定6次, 计算加标回收率。根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果, 本方法测定地表水中阴离子合成洗涤剂, 6家实验室通过加标回收实验测试方法准确度为81.6%~112%。

6.3.4 干扰试验

阴离子合成洗涤剂测定过程中的干扰物质主要有以下几种: 钙离子干扰, 酚盐干扰, 有机磷酸盐干扰, 磺酸盐, 磷酸盐干扰以及大量氯化物干扰等。除金属离子干扰外, 酚盐、有机磷酸盐、磺酸盐、磷酸盐以及大量氯化物干扰在国标方法中已提及。我国部分地区生活饮用水采集自地下水, 水硬度较高, 针对其中钙离子(Ca^{2+})等对阴离子合成洗涤剂测试的干扰进行试验。向浓度为2.5 mg/L的阴离子合成洗涤剂标准样品中分别加入不同浓度水平的氯化钙(CaCl_2), 采用连续流动法测定阴离子合成洗涤剂含量并计算其与理论值的比率: $r=c/2.5*100\%$ 。

随着溶液中 Ca^{2+} 浓度水平升高(从0增加至2 mg/L), 连续流动法测定溶液阴离子合成洗涤剂的信号受到抑制, 阴离子合成洗涤剂测试的比率(r)的降低先急后缓, 如图1所示。当 $\rho(\text{Ca}^{2+})=0.1\text{ mg/L}$, $r=0.1m$; 当 $\rho(\text{Ca}^{2+})=0.5\text{ mg/L}$, $r=0.5m$; 当 $\rho(\text{Ca}^{2+})=1.0\text{ mg/L}$, $r=1.0m$, 低于60%; 当 $\rho(\text{Ca}^{2+})=2.0\text{ mg/L}$, $r=2.0m$ 。随着 Ca^{2+} 浓度水平继续增加, 该比率降低变得平缓, Ca^{2+} 的抑制效应趋缓。结果显示, 生活饮用水样品中钙离子(Ca^{2+})浓度水平高于1.0 mg/L时, 对连续流动法测定阴离子合成洗涤剂存在明显干扰。

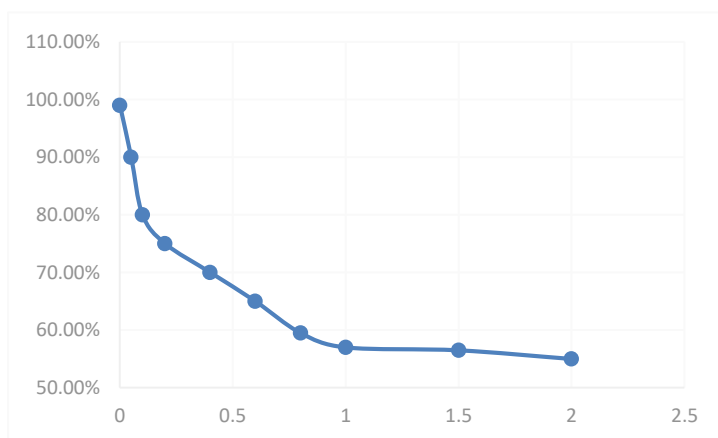


图 4.6.1 不同钙离子水平对连续流动法阴离子合成洗涤剂(浓度: 0.25 mg/L)测定回收率干扰

对于硬度较大的地表水、地下水等水样进行测试, 需要消除潜在的 Ca^{2+} 等离子的干扰。通过测试水样总硬度估算样品中 Ca^{2+} 等离子含量, 总硬度过高(通常 \geq 离子含)的水样通常需先稀释或加入碳酸盐进行沉淀, 然后向样品加入过量的焦磷酸钠与 Ca^{2+} 等离子络合, 以消除钙离子的干扰。

干扰消除试验: 绘制标准曲线, 向阴离子合成洗涤剂浓度为0.25 mg/L的标准水样[$\rho(\text{Ca}^{2+})=2.0\text{ mg/L}$]加入3 mmol/L焦磷酸钠, 反应5 min后采用连续流动法进行测定, 结果如图2所示。图中, 3~9C为标准溶液, 其中5C对应的阴离子合成洗涤剂浓度为0.25 mg/L; 12S~20S为实际样品测定结果。阴离子合成洗涤剂测试结果与理论值的比率(r)可以稳定达到90%以上。在实际样品测定中, 该干扰消除法可消除大部分样品中金属离子的干扰。

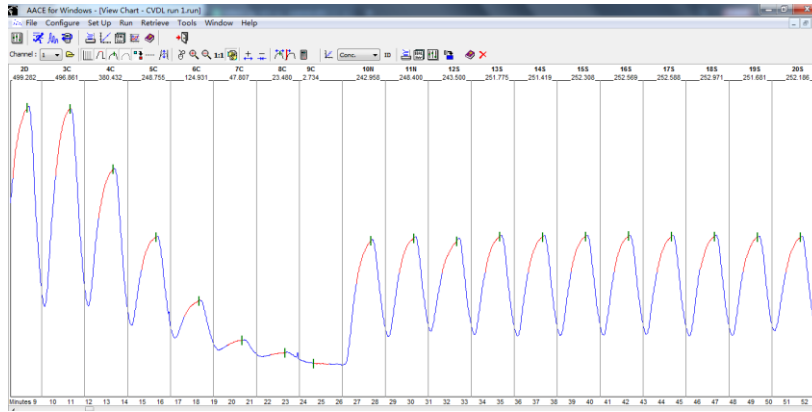


图 4.6.2 焦磷酸钠（3 mmol/L）干扰消除试验样品测试结果

6.3.5 有证物质的测定

现有国标方法为化学法，分别采用国标方法（亚甲蓝分光光度法，GB/T 5750.4—2006）和连续流动法对有证标准物质中阴离子合成洗涤剂进行测试，结果采用配对t检验进行统计分析。结果显示，现行国标方法和连续流动法测定有证标准物质中阴离子合成洗涤剂均在参考值范围内，统计学检验结果 $p>0.05$ ，两种方法用于有证标准物质中阴离子合成洗涤剂测试结果无显著性差异。

表 4.6.6 国标方法和连续流动法测定有证标准物质中阴离子合成洗涤剂结果比较

批号*	参考值 DBS μg/mL	不确定度 k=2	参考值范围 DBS μg/mL	连续流动法 测定值 DBS μg/mL	亚甲蓝分光光度法 测定值 DBS μg/mL	t	p 2-tailed
M17165	2.07	5%	1.97~2.17	2.044	2.10	—	—
A23004	9.53	5%	9.05~10.01	9.88	9.62	—	—
M19514	30.3	5%	28.8~31.8	30.72	29.0	—	—
2553	81.2	5%	77.1~85.3	83.99	83.3	—	—
M11534	4.87	5%	4.63~5.11	5.09	4.88	—	—
2203	63.6	5%	60.4~66.8	64.8	65.0	1.533	0.186

*有证标准物质：十二烷基苯磺酸钠标准物质（BW0533，北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司）。

6.3.6 实际样品的测定

现有国标方法中有该指标的测定方法，但作为化学法前处理操作复杂，不利于批量样品测试及实验人员健康防护。

对12份市政自来水（末梢水）、8份水源水（地表水）等实际水样进行测定，均未检出。

6.4 小结

根据本方法的研制单位及5家验证单位的方法学验证结果，本方法测定生活饮用水中阴离子合成洗涤剂，以十二烷基苯磺酸钠（DBS）作为标准物质，当检测光程为10 mm时，最低检测质量浓度(取100 mL水样计)为0.050 mg/L，测定范围为0.050~1.00 mg/L。本方法测定末梢水中阴离子合成洗涤剂，6家实验室测试方法精密度为0.6%~6.5%，6家实验室通过加标回收实验测试方法准确度为82.3%~107%。本方法测定地表水（水源水）中阴离子合成洗涤剂，6家实验室测试方法精密度为2.2%~8.7%，6家实验室通过加标回收实验测试方法准确度为81.6%~112%。结果表明方法的精密度、准确度和适用性能满足标准规定的要求。

经5家验证单位对研制单位建立的连续流动注射分光光度法测定生活饮用水中阴离子合

成洗涤剂方法的关键技术指标验证结果表明，本方法适用性强、准确度高、稳定可靠，满足生活饮用水对阴离子合成洗涤剂的限值要求，适用于生活饮用水中阴离子合成洗涤剂的测定。

五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

本次修订新增方法主要验证数据及报告见验证报告附件。

我国地域广大，水质类型复杂，本次制修订的过程中，每个方法均在在不同地区选择3-5个单位进行了方法验证。近年来水污染事件频发，在水污染事件应急处置过程中急需大量高效、灵敏、准确且能同时测定水中多种化合物的分析方法，提高检测效率，缩短应急响应时间。同时，水环境日益复杂，一些新发污染物逐渐在水体出现，部分新发污染物的分析方法紧缺。为此，本次修订重点开展了多组分同时测定、现场检测方法以及新的水质指标分析方法的研制工作。对于部分方法存在的灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有毒有害有机溶剂等问题，进行修改、删除和补充。同时，考虑我国目前国情，部分地区经济条件以及技术条件有所差异，对方法的可行性和适用性均进行了充分考虑。通过本次修订，希望能够更好地满足各级检验机构的实际应用需求，切实保障新版GB 5749《生活饮用水卫生标准》的实施。

六、重大意见分歧的处理结果和依据

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准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《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑，为贯彻实施《生活饮用水卫生标准》、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法支持。近年来，国内外水质检验技术得到快速发展，卫生、建设、水务等相关部门的各级检测机构水质检验仪器设备配置亦得到一定提升。为满足《生活饮用水卫生标准》中水质指标的检验需求，高效、准确开展饮用水水质检验工作，急需对生活饮用水标准检验方法进行滚动修订，对检验方法进行补充和完善，一是将近年来发展成熟的先进检验技术和样品前处理技术纳入到标准中，提高检验技术水平；二是根据检验项目的化学性质和化学机构对其进行合理归类，力求在一个水质检验方法中同时完成多组分的检验要求，提高检验工作效率；三是有针对性的解决当前标准中部分指标存在的灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有机溶剂等问题，提高检验方法适用性；四是针对水源水中存在的，可能对饮用水造成威胁的新污染物开展检验方法研究，做好检验技术储备。因此，标准的修订工作势在必行，建议本标准通过审定后尽快发布。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

本文件建议发布后六个月实施，届时，应对相关人员进行标准解读、宣贯培训。（本文件需要使用单位有充分的过渡期，建议发布后6个月实施，过渡期间，应当按照GB/T 5750.4—2006标准实施。）

九、废止现行有关标准的建议

本文件与GB/T 5750.4—2006标准不一致，建议自本文件实施之日起，GB/T 5750.4—2006标准中相应内容废止。

十、其他应予说明的事项

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，共分为13个部分，本文件为“生活饮用水标准检验方法 第4部分：感官性状和物理指标”，

对应的英文名称为“Standard examination methods for drinking water— 4: Organoleptic and physical indices”。