



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.8—XXXX
代替 GB/T 5750.8—2006, GB/T 32470—2016

生活饮用水标准检验方法 第8部分：有机物指标

Standard examination methods for drinking water—
Part 8: Organic indices

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 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	IV
引言	VI
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 四氯化碳	1
5 1,2-二氯乙烷	19
6 1,1,1-三氯乙烷	19
7 氯乙烯	19
8 1,1-二氯乙烯	21
9 1,2-二氯乙烯	25
10 三氯乙烯	25
11 四氯乙烯	25
12 苯并(a)芘	25
13 丙烯酰胺	28
14 己内酰胺	31
15 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	33
16 微囊藻毒素	40
17 乙腈	47
18 丙烯腈	50
19 丙烯醛	50
20 环氧氯丙烷	50
21 苯	53
22 甲苯	60
23 二甲苯	60
24 乙苯	60
25 异丙苯	61
26 氯苯	61
27 1,2-二氯苯	61
28 1,3-二氯苯	61
29 1,4-二氯苯	61
30 三氯苯	61

31 四氯苯	62
32 硝基苯	62
33 三硝基甲苯	64
34 二硝基苯	67
35 硝基氯苯	70
36 二硝基氯苯	70
37 氯丁二烯	71
38 苯乙烯	73
39 三乙胺	74
40 苯胺	77
41 二硫化碳	78
42 水合肼	81
43 松节油	82
44 吡啶	84
45 苦味酸	86
46 丁基黄原酸	88
47 六氯丁二烯	90
48 二苯胺	90
49 1,1-二氯乙烷	93
50 1,2-二氯丙烷	93
51 1,3-二氯丙烷	93
52 2,2-二氯丙烷	93
53 1,1,2-三氯乙烷	93
54 1,2,3-三氯丙烷	93
55 1,1,1,2-四氯乙烷	94
56 1,1,2,2-四氯乙烷	94
57 1,2-二溴-3-氯丙烷	94
58 1,1-二氯丙烯	94
59 1,3-二氯丙烯	94
60 1,2-二溴乙烯	94
61 1,2-二溴乙烷	97
62 1,2,4-三甲苯	97
63 1,3,5-三甲苯	97
64 丙苯	97
65 4-甲基异丙苯	98

66 丁苯	98
67 仲丁基苯	98
68 叔丁基苯	98
69 五氯苯	98
70 2-氯甲苯	98
71 4-氯甲苯	98
72 溴苯	98
73 萘	98
74 双酚 A	99
75 土臭素	105
76 2-甲基异茨醇	109
77 五氯丙烷	109
78 丙烯酸	116
79 戊二醛	120
80 环烷酸	124
81 苯甲醚	129
82 萘酚	131
83 全氟辛酸	134
84 全氟辛烷磺酸	139
85 二甲基二硫醚	140
86 二甲基三硫醚	143
87 多环芳烃	143
88 多氯联苯	148
89 药品及个人护理品	153
附录 A (资料性) 吹扫捕集气相色谱质谱法测定挥发性有机物	165
附录 B (资料性) 固相萃取气相色谱质谱法测定半挥发性有机物	175
参考文献	189

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8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 5750.8—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》和GB/T 32470—2016《生活饮用水臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇检验方法》。其中，将GB/T 32470—2016全部内容纳入本文件75.1中，与GB/T 5750.8—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“引言”；
- b) 增加了“范围”（见第1章）；
- c) 增加了“规范性引用文件”（见第2章）；
- d) 增加了“术语和定义”（见第3章）；
- e) 增加了24个检验方法（见4.2, 4.3, 13.1, 15.1, 16.2, 20.1, 48.1, 60.1, 74.1, 74.2, 75.1, 77.1, 77.2, 78.1, 78.2, 79.1, 80.1, 81.1, 82.1, 83.1, 85.1, 87.1, 88.1, 89.1）；
- f) 修改了1个检验方法（见21.2, 2006年版18.4）；
- g) 删除了13个检验方法（见2006年版1.1, 3.1, 4.1, 9.2, 10.1, 12.1, 17.1, 18.1, 18.3, 23.1, 24.1, 37.1, 44.1）。

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、江苏省疾病预防控制中心、唐山市疾病预防控制中心、湖南省疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、深圳市疾病预防控制中心、黑龙江省疾病预防控制中心、广州市疾病预防控制中心、上海市徐汇区疾病预防控制中心、安徽省疾病预防控制中心、中国城市规划设计研究院、重庆市疾病预防控制中心、浙江省疾病预防控制中心、秦皇岛市疾病预防控制中心、南京大学、国家城市供水水质监测网无锡监测站。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、岳银玲、张晓、陈永艳、吕佳、温馨、韩嘉艺、朱铭洪、孙仕萍、冯家力、朱炳辉、刘红河、高建、罗晓燕、张燕、单晓梅、刘华良、张振伟、刘兰侠、霍宗利、桂萍、周倩如、韩见龙、杨艳伟、吉文亮、段江平、曾栋、许瑛华、刘桂华、张剑峰、周学猛、陈坤才、赵慧琴、王冰霜、王联红、钱杰峰、倪蓉、韦娟、朱良琪、乔茜、郭晶晶、岳小春、张念华、陆一夫、陈东洋、刘柏林、李可伦、李帮锐、陆晓华、王一红、张昊、刘先军。

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 5750—1985，2006年第一次修订；

——GB/T 32470—2016；
——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《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。本文件是GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》系列文件的第8部分，目的在于为有机物指标提供相应的检验方法。本次修订一方面对GB 5749《生活饮用水卫生标准》中涉及的有机物指标的检验方法进行了补充，在满足每个指标均有相应检验方法的基础上，纳入了多组分同时测定方法以及部分新污染物的检验方法。此外，对部分存在灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有毒有害溶剂等方法进行了修改、完善或删除。本部分还提供了挥发性有机物和半挥发性有机物的多组分同时测定的2个检验方法，见附录A和附录B。

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》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8部分：有机物指标

1 范围

本文件规定了生活饮用水中四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、苯并(a)芘、丙烯酰胺、己内酰胺、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、微囊藻毒素、乙腈、丙烯腈、丙烯醛、环氧氯丙烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯、四氯苯、硝基苯、三硝基甲苯、二硝基苯、硝基氯苯、二硝基氯苯、氯丁二烯、苯乙烯、三乙胺、苯胺、二硫化碳、水合肼、松节油、吡啶、苦味酸、丁基黄原酸、六氯丁二烯、二苯胺、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,2-二溴-3-氯丙烷、1,1-二氯丙烯、1,3-二氯丙烯、1,2-二溴乙烯、1,2-二溴乙烷、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、丙苯、4-甲基异丙苯、丁苯、仲丁基苯、叔丁基苯、五氯苯、2-氯甲苯、4-氯甲苯、溴苯、萘、双酚A、土臭素、2-甲基异莰醇、五氯丙烷、丙烯酸、戊二醛、环烷酸、苯甲醚、萘酚、全氟辛酸、全氟辛烷磺酸、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、多环芳烃、多氯联苯、药品及个人护理品的测定方法和水源水中四氯化碳(毛细管柱气相色谱法)、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯(吹扫捕集气相色谱法)、苯并(a)芘、己内酰胺、微囊藻毒素(高效液相色谱法)、乙腈、丙烯腈、丙烯醛、苯(液液萃取毛细管柱气相色谱法)、甲苯(液液萃取毛细管柱气相色谱法)、二甲苯(液液萃取毛细管柱气相色谱法)、乙苯(液液萃取毛细管柱气相色谱法)、硝基苯、三硝基甲苯、二硝基苯、硝基氯苯、二硝基氯苯、氯丁二烯、苯乙烯(液液萃取毛细管柱气相色谱法)、三乙胺、苯胺、二硫化碳、水合肼、松节油、吡啶、苦味酸、丁基黄原酸、土臭素、2-甲基异莰醇、五氯丙烷、丙烯酸(离子色谱法)、戊二醛、环烷酸、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、多环芳烃、多氯联苯的测定方法。

本文件适用于生活饮用水中和(或)水源水中有机物指标的测定。

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 5750.10 生活饮用水标准检验方法 第10部分：消毒副产物指标
- 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、GB/T 5750.3界定的术语和定义适用于本文件。

4 四氯化碳

4.1 毛细管柱气相色谱法

4.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为：三氯甲烷0.2 μg/L；四氯化碳0.1 μg/L。

4.1.2 原理

待测水样置于密封的顶空瓶中，在一定的温度下经一定时间的平衡，水中的三氯甲烷、四氯化碳逸至上部空间，并在气液两相中达到动态平衡，此时，三氯甲烷、四氯化碳在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。通过对气相中三氯甲烷、四氯化碳浓度的测定，可计算出水样中三氯甲烷、四氯化碳的浓度。

4.1.3 试剂或材料

4.1.3.1 载气：高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

4.1.3.2 纯水：色谱检验无待测组分。

4.1.3.3 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

4.1.3.4 甲醇(CH_3OH)：优级纯，色谱检验无待测组分。

4.1.3.5 三氯甲烷(CHCl_3)和四氯化碳(CCl_4)标准物质：纯度均 $\geq 99.9\%$ ，也可为色谱纯，或使用有证标准物质。

4.1.3.6 三氯甲烷标准储备液：准确称取0.8008 g三氯甲烷，放入装有少许甲醇的100 mL容量瓶中，以甲醇定容至刻度，此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 8.00 \text{ mg/mL}$ 。

4.1.3.7 四氯化碳标准储备液：准确称取0.4004 g四氯化碳，放入装有少许甲醇的100 mL容量瓶中，以甲醇定容至刻度，此溶液为 $\rho(\text{CCl}_4) = 4.00 \text{ mg/mL}$ 。

4.1.3.8 混合标准溶液：于200 mL容量瓶中加入约100 mL甲醇，再分别加入1.00 mL的三氯甲烷、四氯化碳的各单标准溶液，然后加入甲醇定容。混合标准液中各组分质量浓度分别为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 40.0 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ， $\rho(\text{CCl}_4) = 20.0 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 。

4.1.3.9 标准使用液：取1.00 mL混合液标准溶液于100 mL容量瓶中，纯水定容。标准使用液中各组分的质量浓度分别为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 0.40 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ， $\rho(\text{CCl}_4) = 0.20 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 。现用现配。

4.1.4 仪器设备

4.1.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

4.1.4.2 色谱柱：HP-5(30 m×0.32 mm, 0.25 μm)高弹石英毛细管色谱柱，或其他等效色谱柱。

4.1.4.3 恒温水浴箱：控温精度 $\pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

4.1.4.4 顶空瓶：容积150 mL，带有100 mL刻度线(配有聚四氟乙烯硅橡胶垫和塑料螺旋帽密封)，使用前在120 °C烘烤2 h。

4.1.4.5 微量注射器：50 μL。

4.1.5 样品

4.1.5.1 水样的稳定性：样品待测组分易挥发，需0 °C~4 °C冷藏保存，尽快测定。

4.1.5.2 水样的采集：采样时先加0.3 g~0.5 g抗坏血酸于顶空瓶内，取水至满瓶，密封、0 °C~4 °C冷藏保存，保存时间为24 h。

4.1.5.3 水样的处理：在空气中不含有三氯甲烷、四氯化碳气体的实验室，将水样倒出至100 mL刻度处，放在40 °C恒温水浴中平衡1 h。

4.1.5.4 水样的测定：抽取顶空瓶内液上空间气体，可平行测定三次。

4.1.6 试验步骤

4.1.6.1 仪器参考条件

- 4.1.6.1.1 汽化室温度：200℃。
- 4.1.6.1.2 柱温：60℃。
- 4.1.6.1.3 检测器温度：200℃。
- 4.1.6.1.4 载气流量：2 mL/min。
- 4.1.6.1.5 分流比：10：1。
- 4.1.6.1.6 尾吹气流量：60 mL/min。

4.1.6.2 校准

4.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

4.1.6.2.2 标准样品：

- a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用溶液绘制工作曲线；
- b) 气相色谱法中使用标准样品的条件：
 - 1) 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；
 - 2) 在工作范围内相对标准偏差小于 10%，即可认为仪器处于稳定状态；
 - 3) 每批样品应同时制备工作曲线。

4.1.6.2.3 工作曲线的制作：取 6 个 200 mL 容量瓶依次加入标准使用液 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 5.00 mL 并用纯水稀释至刻度，混匀。配制后三氯甲烷的质量浓度为 0 μg/L、0.20 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、10 μg/L；四氯化碳的质量浓度为 0 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L。再倒入 6 个顶空瓶至 100 mL 刻度处。加盖密封，于 40℃ 恒温水浴中平衡 1 h，各取顶部空间气体 30 μL 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵坐标，浓度为横坐标绘制工作曲线。

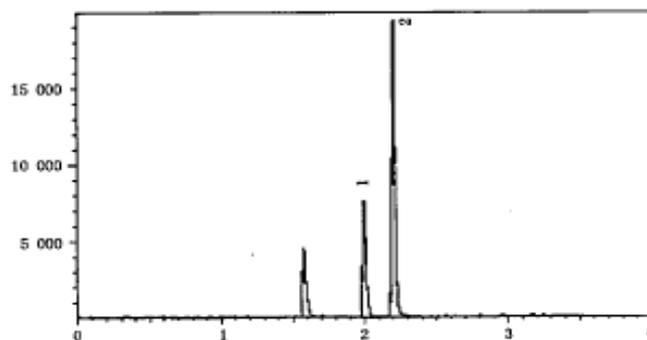
4.1.6.3 试验

4.1.6.3.1 进样：

- a) 进样方式：直接进样；
- b) 进样量：30 μL；
- c) 操作：用干净的微量注射器抽取顶空瓶内液上空间气体，反复几次得到均匀气样，将 30 μL 气样快速注入色谱仪中。

4.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

4.1.6.3.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 1。



标引序号说明：

- 1——三氯甲烷；
- 2——四氯化碳。

图1 三氯甲烷、四氯化碳标准色谱图

4.1.7 试验数据处理

4.1.7.1 定性分析

4.1.7.1.1 各组分出峰顺序：三氯甲烷，四氯化碳。

4.1.7.1.2 各组分保留时间：三氯甲烷，1.993 min；四氯化碳，2.198 min。

4.1.7.2 定量分析

根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

4.1.7.3 结果的表示

4.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图中各组分的保留时间确定待测样品中组分的数目和名称。

4.1.7.3.2 定量结果：直接从工作曲线上查出水样中三氯甲烷、四氯化碳的质量浓度，以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

4.1.8 精密度和准确度

5个实验室测定四氯化碳加标水样（四氯化碳质量浓度为 $0.1\ \mu\text{g/L}$ ~ $5\ \mu\text{g/L}$ 时），其相对标准偏差为 1.7% ~ 7.7% ，其平均回收率为 90.7% ~ 98.7% 。测定三氯甲烷加标水样（三氯甲烷质量浓度为 $0.2\ \mu\text{g/L}$ ~ $10\ \mu\text{g/L}$ 时），其相对标准偏差为 2.2% ~ 8.1% ，其平均回收率为 90.4% ~ 98.8% 。

4.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

4.2.1 最低检测质量浓度

水样为 $25\ \text{mL}$ 时，本方法的最低检测质量浓度分别为：氯乙烯， $0.237\ \mu\text{g/L}$ ；1,1-二氯乙烯， $0.241\ \mu\text{g/L}$ ；二氯甲烷， $0.173\ \mu\text{g/L}$ ；1,2-二氯乙烯（顺或反）， $0.275\ \mu\text{g/L}$ ；1,1-二氯乙烷， $0.156\ \mu\text{g/L}$ ；三氯甲烷， $0.120\ \mu\text{g/L}$ ；2,2-二氯丙烷， $0.100\ \mu\text{g/L}$ ；1,1,1-三氯乙烷， $0.115\ \mu\text{g/L}$ ；氯溴甲烷， $0.267\ \mu\text{g/L}$ ；1,1-二氯丙烯， $0.215\ \mu\text{g/L}$ ；四氯化碳， $0.130\ \mu\text{g/L}$ ；1,2-二氯乙烷， $0.127\ \mu\text{g/L}$ ；苯， $0.078\ \mu\text{g/L}$ ；三氯乙烯， $0.220\ \mu\text{g/L}$ ；1,2-二氯丙烷， $0.299\ \mu\text{g/L}$ ；二溴甲烷， $0.290\ \mu\text{g/L}$ ；二氯一溴甲烷， $0.290\ \mu\text{g/L}$ ；顺-1,3-二氯丙烯， $0.330\ \mu\text{g/L}$ ；甲苯， $0.230\ \mu\text{g/L}$ ；反-1,3-二氯丙烯， $0.233\ \mu\text{g/L}$ ；1,1,2-三氯乙烷， $0.365\ \mu\text{g/L}$ ；四氯乙烯， $0.190\ \mu\text{g/L}$ ；1,3-二氯丙烷， $0.258\ \mu\text{g/L}$ ；一氯二溴甲烷， $0.251\ \mu\text{g/L}$ ；1,2-二溴乙烷， $0.340\ \mu\text{g/L}$ ；氯苯， $0.125\ \mu\text{g/L}$ ；1,1,1,2-四氯乙烷， $0.230\ \mu\text{g/L}$ ；乙苯， $0.120\ \mu\text{g/L}$ ；间、对-二甲苯， $0.100\ \mu\text{g/L}$ ；苯乙烯， $0.125\ \mu\text{g/L}$ ；邻-二甲苯， $0.066\ \mu\text{g/L}$ ；异丙苯， $0.055\ \mu\text{g/L}$ ；三溴甲烷， $0.251\ \mu\text{g/L}$ ；1,1,2,2-四氯乙烷， $0.267\ \mu\text{g/L}$ ；1,2,3-三氯丙烷， $0.121\ \mu\text{g/L}$ ；溴苯， $0.234\ \mu\text{g/L}$ ；丙苯， $0.125\ \mu\text{g/L}$ ；2-氯甲苯， $0.065\ \mu\text{g/L}$ ；4-氯甲苯， $0.065\ \mu\text{g/L}$ ；1,2,4-三甲苯， $0.067\ \mu\text{g/L}$ ；叔丁基苯， $0.077\ \mu\text{g/L}$ ；1,3,5-三甲苯 $0.083\ \mu\text{g/L}$ ；仲丁基苯， $0.080\ \mu\text{g/L}$ ；4-甲基异丙苯， $0.089\ \mu\text{g/L}$ ；1,3-二氯苯， $0.056\ \mu\text{g/L}$ ；1,4-二氯苯， $0.058\ \mu\text{g/L}$ ；1,2-二氯苯， $0.076\ \mu\text{g/L}$ ；丁苯， $0.076\ \mu\text{g/L}$ ；1,2-二溴-3-氯丙烷， $0.648\ \mu\text{g/L}$ ；1,2,4-三氯苯， $0.070\ \mu\text{g/L}$ ；六氯丁二烯， $0.121\ \mu\text{g/L}$ ；萘， $0.099\ \mu\text{g/L}$ ；1,2,3-三氯苯， $0.075\ \mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

4.2.2 原理

水样在吹扫捕集装置的吹脱管中，通以氦气，水样中的挥发性有机物被吹脱出来，被装有适当吸附剂的捕集管捕获，捕集管被瞬间加热并用氦气反吹，将所吸附的组分解吸入毛细管气相色谱质谱联用仪分离测定。根据待测物的保留时间和标准质谱图定性，通过待测物的定量离子与内标定量离子的相对强度和工作曲线定量。每个水样中含有已知浓度的内标化合物，通过内标校正程序测定。

4.2.3 试剂或材料

- 4.2.3.1 高纯氦气： ρ (He) \geq 99.999%。
- 4.2.3.2 甲醇 (CH₃OH)：优级纯，配制标准溶液用。
- 4.2.3.3 超纯水：水中干扰物的浓度应低于方法中待测物的检出限。可用二次蒸馏水（或购买市售纯净水）煮沸 15 min，然后用氮气吹脱 15 min，现用现制或储存在干净的聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的细口玻璃瓶中。
- 4.2.3.4 盐酸溶液 (1+1)：盐酸为优级纯。将一定体积的盐酸 (ρ_{20} =1.19 g/mL) 加入等体积纯水中。
- 4.2.3.5 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)。
- 4.2.3.6 4-溴氟苯 (C₆H₄BrF, 简称 BFB)：色谱纯或有证标准物质。
- 4.2.3.7 氟苯 (C₆H₅F)：色谱纯或有证标准物质。
- 4.2.3.8 1,2-二氯苯-D₄ (C₆Cl₂D₄)：色谱纯或有证标准物质。
- 4.2.3.9 55 种挥发性有机物、内标物及回收率指标物，常用质量浓度为 2 000 mg/L，均为色谱纯，或使用有证标准物质。
- 4.2.3.10 55 种挥发性有机物单标储备溶液：将 10 mL 容量瓶放在天平上先归零，加入大约 9.8 mL 甲醇，精确恒量至 0.1 mg。使用 100 μ L 的注射针，迅速加入两滴或两滴以上的标准品于容量瓶中，再称量。加入的标准品液体要直接落入甲醇液体中，不得与容量瓶的瓶颈部分接触；对于沸点在 30 $^{\circ}$ C 以下的气体标准品，将 5 mL 气密针内充满标准品至刻度，将针头伸入容量瓶甲醇液面下 5 mm 处，缓缓将标准品释出。再称量，用甲醇稀释至刻度，盖上瓶盖，混匀。以标准品的净量，计算其于溶液中的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)。将配制好的 55 种挥发性有机物的标准储备溶液储存于具聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶或密闭安瓿瓶中，且上部不留空隙，-10 $^{\circ}$ C ~ -20 $^{\circ}$ C 条件下避光保存。气体标准储备溶液需每周重新配制，其他标准储备溶液则需每月重新配制。
- 4.2.3.11 内标物储备溶液：本方法用氟苯及 4-溴氟苯作为内标物，质量浓度为 1 000 mg/L，配制过程可参考 4.2.3.10。在满足方法要求并不干扰待测组分测定的前提下，也可用其它化合物作为内标。
- 4.2.3.12 回收率指示物储备溶液：本方法用 1,2-二氯苯-D₄ 作为回收率指示物，质量浓度为 1 000 mg/L，配制过程可参考 4.2.3.10。在满足方法要求且并不干扰待测组分测定的前提下，也可用其它化合物作为回收率指示物。
- 4.2.3.13 55 种挥发性有机物混合标准使用溶液：取适量 55 种挥发性有机物的标准储备溶液于同一个容量瓶中，用甲醇定容至刻度。此混合标准使用溶液中 55 种挥发性有机物的质量浓度均为 200 μ g/L。将此混合标准使用溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中，或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于 0 $^{\circ}$ C ~ 4 $^{\circ}$ C 冷藏条件下保存 5 d。
- 4.2.3.14 内标物及回收率指示物混合标准使用溶液：取 0.5 mL 内标物储备溶液和 0.5 mL 回收率指示物储备溶液于同一个 100 mL 容量瓶中，甲醇定容至刻度。此混标中内标、回收率指示物的质量浓度均为 5 mg/L。

4.2.4 仪器设备

4.2.4.1 气相色谱质谱联用仪：

- 气相色谱仪：可以分流或不分流进样，具程序升温功能；
- 色谱柱：HP-VOC (60 m \times 0.20 mm, 1.12 μ m) 弹性石英毛细管柱，或其他等效色谱柱；
- 质谱仪：使用 EI 方式离子化，标准电子能量为 70 eV。能在 1 s 或更短的扫描周期内，从 35 amu 扫描至 300 amu；
- 化学工作站和数据处理系统：带质谱图库。

4.2.4.2 配有自动进样器的吹扫捕集装置。

4.2.4.3 标准储备瓶：2 mL 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色玻璃瓶，用于盛装标准溶液。

4.2.4.4 样品瓶：40 mL 棕色玻璃瓶，带聚四氟乙烯内衬螺旋盖。

4.2.4.5 微量注射器：1 μ L, 5 μ L, 10 μ L 和 50 μ L。

4.2.4.6 气密针：5 mL 或 25 mL。

4.2.5 水样的采集与保存

4.2.5.1 水样的采集

用水样将样品瓶与瓶盖润洗至少3次后方可采集样品。采样时，使水样在瓶中溢流出一部分而不留气泡。所有样品均采集平行样。若从水龙头采样，应先打开龙头至水温稳定，从流水中采集平行样；若从开放的水体中采样，先用1 L的广口瓶或烧杯从有代表性的区域中采样，再小心把水样从广口瓶或烧杯中倒入样品瓶中。每批样品要进行空白样品的采集。（空白样品包括现场空白和实验室内空白样品，现场空白包括运输空白和全程序空白，实验室内的空白包括实验室加标空白和实验室空白。）

4.2.5.2 水样的保存

4.2.5.2.1 对于不含余氯的样品和全程序空白，每40 mL水样中加4滴4 mol/L的盐酸溶液作固定剂，以防水样中发生生物降解。要确保盐酸中不含痕量有机杂质。对于含余氯的样品和全程序空白，在样品瓶中先加入抗坏血酸（每40 mL水样加25 mg），待样品瓶中充满水样并溢流后，每20 mL样品中加入4 mol/L盐酸溶液调节样品pH<2，再密封样品瓶。注意垫片的聚四氟乙烯（PTFE）面朝下。

4.2.5.2.2 采样后需将样品于0℃~4℃冷藏保存，样品存放区域不得存在有机物干扰，保存时间为12 h。

4.2.6 试验步骤

4.2.6.1 仪器参考条件

4.2.6.1.1 吹扫捕集参考条件

4.2.6.1.1.1 吹脱气体：高纯氦气[$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]。

4.2.6.1.1.2 吹脱温度：室温。

4.2.6.1.1.3 吹脱气体的流速：40 mL/min。

4.2.6.1.1.4 吹脱时间：10 min。

4.2.6.1.1.5 吹脱体积：5 mL或25 mL。

4.2.6.1.1.6 解吸温度：225℃。

4.2.6.1.1.7 解吸反吹气体流速：15 mL/min。

4.2.6.1.1.8 解吸时间：4 min。

4.2.6.1.1.9 烘烤温度：250℃。

4.2.6.1.1.10 烘烤时间：5 min。

4.2.6.1.2 色谱参考条件

4.2.6.1.2.1 进样口温度：180℃。

4.2.6.1.2.2 柱温：初始温度35℃，保持5 min，再以6℃/min速率升温至150℃，保持4 min，再以20℃/min速率升温至235℃，保持2 min。

4.2.6.1.2.3 载气：高纯氦气[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

4.2.6.1.2.4 柱流量：1.0 mL/min，分流比20:1。

4.2.6.1.3 质谱参考条件

4.2.6.1.3.1 质谱扫描范围：35 amu~300 amu。

4.2.6.1.3.2 离子源温度：230℃。

4.2.6.1.3.3 界面传输温度：280℃。

4.2.6.1.3.4 扫描时间：≤0.45 s（Scan模式）。

4.2.6.1.3.5 定量离子：参考表1。

表1 55种挥发性有机物、内标物及回收率指示物的分子量和定量离子

序号	组分	分子式	分子量 ^a	定量离子 (m/z)	特征离子 (m/z)
1	氯乙烯	C ₂ H ₃ Cl	62	62	64
2	苯	C ₆ H ₆	78	78	77
3	溴苯	C ₆ H ₅ Br	156	156	77, 158
4	一氯二溴甲烷	CHBr ₂ Cl	206	129	48
5	二氯一溴甲烷	CHBrCl ₂	162	83	85, 127
6	三溴甲烷	CHBr ₃	250	173	175, 252
7	丁苯	C ₁₀ H ₁₄	134	91	134
8	仲丁基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	105	134
9	叔丁基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	119	91
10	四氯化碳	CCl ₄	152	117	119
11	氯苯	C ₆ H ₅ Cl	112	112	77, 114
12	三氯甲烷	CHCl ₃	118	83	85
13	氯溴甲烷	CH ₂ BrCl	128	128	49, 130
14	2-氯甲苯	C ₇ H ₇ Cl	126	91	126
15	4-氯甲苯	C ₇ H ₇ Cl	126	91	126
16	1,4-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	146	146	111, 148
17	1,2-二溴-3-氯丙烷	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl	234	75	155, 157
18	1,2-二溴乙烷	C ₂ H ₄ Br ₂	186	107	109, 188
19	二溴甲烷	CH ₂ Br ₂	172	93	95, 174
20	1,2-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	146	146	111, 148
21	1,3-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	146	146	111, 148
22	1,1-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	98	63	65, 83
23	1,2-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	98	62	98
24	1,1-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	96	61, 63
25	顺-1,2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	96	61, 98
26	反-1,2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	96	61, 98
27	1,2-二氯丙烷	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	63	112
28	1,3-二氯丙烷	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	76	78
29	2,2-二氯丙烷	C ₃ H ₆ Cl ₂	112	77	97
30	1,1-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	75	110, 77
31	顺-1,3-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	75	110
32	反-1,3-二氯丙烯	C ₃ H ₄ Cl ₂	110	75	110
33	乙苯	C ₈ H ₁₀	106	91	106
34	六氯丁二烯	C ₄ Cl ₆	258	225	260
35	异丙苯	C ₉ H ₁₂	120	105	120
36	4-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	119	134, 91
37	二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	84	84	86, 49
38	萘	C ₁₀ H ₈	128	128	—
39	丙苯	C ₉ H ₁₂	120	91	120
40	苯乙烯	C ₈ H ₈	104	104	78
41	1,1,1,2-四氯乙烷	C ₂ H ₂ Cl ₄	166	131	133, 119

序号	组分	分子式	分子量 ^a	定量离子 (m/z)	特征离子 (m/z)
42	1, 1, 2, 2-四氯乙烷	C ₂ H ₂ Cl ₄	166	83	131, 85
43	四氯乙烯	C ₂ Cl ₄	164	166	168, 129
44	甲苯	C ₇ H ₈	92	92	91
45	1, 2, 3-三氯苯	C ₆ H ₃ Cl ₃	180	180	182
46	1, 2, 4-三氯苯	C ₆ H ₃ Cl ₃	180	180	182
47	1, 1, 1-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	132	97	99, 61
48	1, 1, 2-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	132	83	97, 85
49	三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	130	95	130, 132
50	1, 2, 3-三氯丙烷	C ₃ H ₃ Cl ₃	146	75	77
51	1, 2, 4-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	105	120
52	1, 3, 5-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	105	120
53	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	106	91
54	间二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	106	91
55	对二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	106	91
56	氟苯 (内标物)	C ₆ H ₅ F	96	96	77
57	4-溴氟苯 (内标物)	C ₆ H ₄ BrF	174	95	174, 176
58	1, 2-二氯苯-D ₄ (回收率指示物)	C ₆ Cl ₂ D ₄	150	152	115, 150

^a化合物的最小质量数。

4.2.6.2 校准

4.2.6.2.1 GC-MS 性能试验：直接导入 5 mg/L 的 4-溴氟苯 (BFB) 5 μL 于 GC 中进行分析。GC-MS 系统得到的 BFB 关键离子丰度应满足表 2 的要求，否则要重新调节质谱仪直至符合要求。

表2 4-溴氟苯 (BFB) 的离子丰度指标要求

质荷比	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 的离子丰度的 50%
175	质量数为 174 的离子丰度的 5%~9%
176	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%

4.2.6.2.2 工作曲线：

- a) 定量分析中的校准方法：内标法；
- b) 工作曲线的要求：工作曲线至少有 5 个浓度，根据样品浓度适当调整。在工作曲线中，每个点含有相同的内标浓度和回收率指示物浓度，建议内标浓度和回收率指示物浓度为 5 μg/L；
- c) 工作曲线的绘制：
 - 1) 分别取 0.10 mL、0.5 mL、1.25 mL、2.50 mL、5.00 mL 和 10.0 mL 的 55 种挥发性有机物混合标准使用溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中，再在每个容量瓶中加入 50 μL 的内标及回收

率指示物混合标准使用溶液，用超纯水逐级稀释成 55 种挥发性有机物的标准系列溶液。此标准系列溶液中 55 种挥发性有机物的质量浓度分别为 0.40 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L 和 40 μg/L，内标的质量浓度为 5 μg/L，回收率指示物的质量浓度为 5 μg/L；

- 2) 标准系列溶液放在容量瓶中不稳定，应储存于标准储备瓶中，且上部不留空隙，0℃~4℃避光保存，可保存 24 h；
- 3) 将标准系列溶液依次倒入 40 mL 样品瓶中至满瓶，可溢流出一部分而不留气泡。置于吹扫捕集自动进样装置，在室温下进行吹脱、捕集、脱附、自动导入气相色谱质谱仪测定。用全扫描方法 (Scan) 获取不同浓度标准溶液的总离子流图。以测得的峰面积比值对相应的浓度绘制工作曲线。

4.2.6.2.3 工作曲线的初始校准：

- a) 响应因子和平均响应因子：内标计算每个标准系列溶液中待测物（包括各组分和回收率指示物）的响应因子 (RF) 和平均响应因子 (\overline{RF})。标准系列第 i 点中待测物的响应因子 (RF_i) 按照公式 (1) 计算。待测物在标准系列各点中得到的响应因子的平均值即为待测物的平均响应因子；

$$RF_i = \frac{A_{xi} \times \rho_{ISi}}{A_{ISi} \times \rho_{xi}} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- RF_i ——标准系列中第i点待测物的响应因子；
 A_{xi} ——标准系列中第i点待测物的定量离子的响应值（峰面积或高度）；
 ρ_{ISi} ——标准系列中内标的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；
 A_{ISi} ——标准系列中第i点与待测物相对应的内标定量离子的峰面积或高度；
 ρ_{xi} ——标准系列中第i点待测物的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）。

- b) 初始校准需同时满足以下 3 个条件，否则需要重新绘制工作曲线：
 - 1) 色谱图：每一个标准系列溶液测定得到的色谱图，如果各组分的色谱峰窄而对称，且多数色谱峰没有拖尾，则认为柱分离效果很好。如果峰型宽或峰与峰之间分离不好，可能是色谱柱选择性不好，需要重新绘制工作曲线；
 - 2) 质谱灵敏度：色质联机的色谱峰辨认软件可通过全扫描总离子流图识别标准溶液中的每个化合物，而且每个化合物的匹配度不能低于 90%，否则，需要重新绘制工作曲线；
 - 3) 待测物（各组分）、回收率指示物响应因子的相对标准偏差 (RSD) 不得超过 20%，否则需要重新进行仪器的校准和重新绘制工作曲线。

4.2.6.2.4 连续校准：

- b) 每 12 h 需进行一次连续校准。取中间浓度标准系列溶液（推荐待测物浓度为 10 μg/L），在初始校准相同条件下进行测定，得到待测物（包括各组分和回收率指示物）定量离子的峰面积、响应因子。根据公式 (2) 计算待测物（包括各组分和回收率指示物）连续校准响应因子与初始校准平均响应因子之间的偏差即 RF 偏差。

$$RFD = \frac{RF_C - \overline{RF}}{\overline{RF}} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- RFD ——待测物连续校准响应因子与初始校准平均响应因子之间的偏差，%；
 RF_C ——待测物连续校准的响应因子；
 \overline{RF} ——待测物最近一次初始校准的平均响应因子。

- c) 每一种待测物连续校准响应因子与最近一次初始校准平均响应因子之间的 RF 偏差均不得超过 30%。每一种待测物连续校准响应因子与第一次初始校准平均响应因子之间的 RF 偏差不得超过 50%。否则,需要重新进行连续校准。多次连续校准都不能达到上述条件,则需要重新绘制工作曲线。

4.2.6.3 样品测定

测定前,将水样恢复至室温,倒入40 mL样品瓶中至满瓶,可溢流出一部分而不留气泡。加入内标及回收率指示物混合标准使用溶液,混匀,使得内标及回收率指示物在水样中的浓度为5 $\mu\text{g/L}$ 。置于吹扫捕集装置中,在室温下进行吹脱、捕集、解吸、自动导入气相色谱质谱仪中,进行定性及定量分析。

4.2.6.4 空白测定

4.2.6.4.1 实验室加标空白:在一份超纯水中加入已知量的待测组分,与样品相同的分析步骤进行处理和测定。测定实验室加标空白的目的是检查该实验室是否有能力在所要求的最低检测质量浓度内进行准确而精密的测量。

4.2.6.4.2 实验室空白:实验室空白是在测试的前一天,取实验室的超纯水于 100mL 的烧杯中,敞口放置过夜。测试当天按与样品相同的分析步骤进行处理和测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

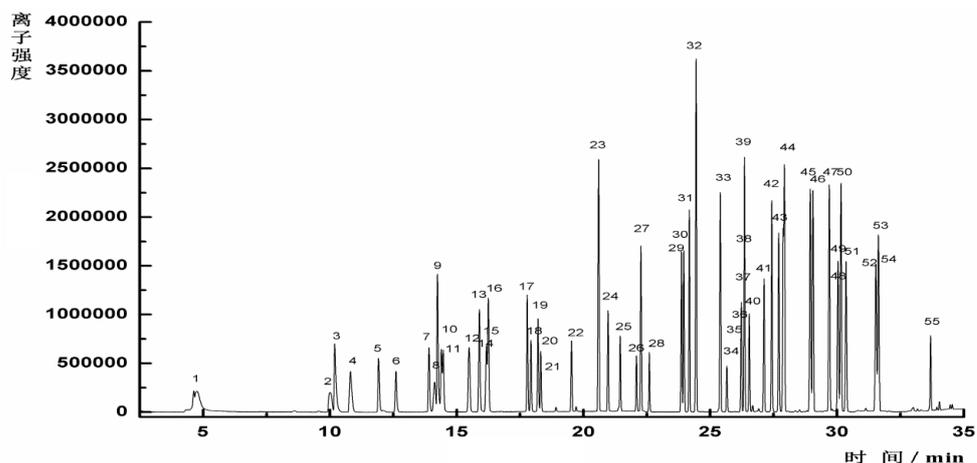
4.2.6.4.3 运输空白:将现场采集的运输空白按与样品相同的分析步骤进行处理和测定,用于检查运输全过程中是否受到污染。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.6.4.4 全程序空白:将现场采集的全程序空白按与样品相同的分析步骤进行处理和测定,用于检查样品采集到分析的全过程是否受到污染。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.6.4.5 实验室试剂空白:实验室试剂空白是指向超纯水中加入试剂、内标和回收率指示物,按与样品相同的分析步骤进行处理和测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.6.5 色谱图的考察

挥发性有机物的总离子流图,见图2。



标引序号说明:

- | | | |
|----------------|-----------------|----------------|
| 1——氯乙烯; | 20——甲苯; | 38——溴苯; |
| 2——1,1-二氯乙烯; | 21——反-1,3-二氯丙烯; | 39——丙苯; |
| 3——二氯甲烷; | 22——1,1,2-三氯乙烷; | 40——2-氯甲苯; |
| 4——顺-1,2-二氯乙烯; | 23——1,3-二氯丙烷; | 41——4-氯甲苯; |
| 5——反-1,2-二氯乙烯; | 24——一氯二溴甲烷; | 42——叔丁基苯; |
| 6——1,1-二氯乙烷; | 25——四氯乙烯; | 43——1,3,5-三甲苯; |

7——2,2-二氯丙烷;	26——1,2-二溴乙烷;	44——1,2,4-三甲苯;
8——三氯甲烷;	27——氯苯;	45——仲丁基苯;
9——氯溴甲烷;	28——1,1,1,2-四氯乙烷;	46——1,4-二氯苯;
10——1,1,1-三氯乙烷;	29——邻-二甲苯;	47——4-甲基异丙苯;
11——1,2-二氯乙烷;	30——乙苯;	48——1,3-二氯苯;
12——1,1-二氯丙烯;	31——对-二甲苯;	49——1,2-二氯苯;
13——四氯化碳;	32——苯乙烯;	50——丁苯;
14——苯;	33——间-二甲苯;	51——1,2-二溴-3-氯丙烷;
15——三氯乙烯;	34——三溴甲烷;	52——1,2,4-三氯苯;
16——1,2-二氯丙烷;	35——1,1,2,2-四氯乙烷;	53——萘;
17——二溴甲烷;	36——异丙苯;	54——六氯丁二烯;
18——二氯一溴甲烷;	37——1,2,3-三氯丙烷;	55——1,2,3-三氯苯。
19——顺-1,3-二氯丙烯;		

图2 挥发性有机物的总离子流图 (scan 方式)

4.2.7 试验数据处理

4.2.7.1 定性分析

4.2.7.1.1 各组分的出峰顺序和时间分别为：氯乙烯，4.872min；1,1-二氯乙烯，9.993min；二氯甲烷，10.085min；顺-1,2-二氯乙烯，10.835min；反-1,2-二氯乙烯，11.927min；1,1-二氯乙烷，12.587min；2,2-二氯丙烷，13.800min；三氯甲烷，13.921min；氯溴甲烷，14.105min；1,1,1-三氯乙烷，14.410min；1,2-二氯乙烷，14.511min；1,1-二氯丙烯，15.632min；四氯化碳，15.967min；苯，16.203min；三氯乙烯，16.239min；1,2-二氯丙烷，16.671min；二溴甲烷，17.592min；二氯一溴甲烷，17.613min；顺-1,3-二氯丙烯，18.699min；甲苯，18.707min；反-1,3-二氯丙烯，18.716min；1,1,2-三氯乙烷，19.87 min；1,3-二氯丙烷，20.993 min；一氯二溴甲烷，21.200 min；四氯乙烯，21.299 min；1,2-二溴乙烷，21.872 min；氯苯，22.118 min；1,1,1,2-四氯乙烷，22.586min；邻-二甲苯，23.791 min；乙苯，23.802min；苯，23.911 min；苯乙烯，24.017 min；间-二甲苯，25.512 min；三溴甲烷，25.938min；1,1,2,2-四氯乙烷，26.201min；异丙苯，26.244min；1,2,3-三氯丙烷，26.300min；溴苯，26.321min；丙苯，26.422min；2-氯甲苯，26.842min；4-氯甲苯，26.988min；叔丁基苯，27.307min；1,3,5-三甲苯，27.589min；1,2,4-三甲苯，27.611min；仲丁基苯，28.821min；1,4-二氯苯，28.891min；4-甲基异丙苯，29.180min；1,3-二氯苯，30.027min；1,2-二氯苯，30.082min；丁苯，30.835min；1,2-二溴-3-氯丙烷，31.102min；1,2,4-三氯苯，31.520min；萘，31.547min；六氯丁二烯，31.991min；1,2,3-三氯苯，33.755min。

4.2.7.1.2 用全扫描方式获得的总离子流图对样品组分进行定性分析，将水样组分的保留时间与标准样品组分的保留时间进行比较，同时将样品组分的质谱与数据库内标准质谱进行比较，要符合下列条件：

- 计算工作曲线中各组分保留时间的标准偏差，样品组分的保留时间漂移应在该组分标准偏差的3倍范围以内；
- 样品溶液里组分的特征离子的相对强度与相应浓度标准溶液里的组分特征离子强度的相对误差在20%以内；
- 产生类似质谱图的同分异构体，若两个异构体重叠处低谷的高度低于两个尖峰高度和的25%，则认为两个峰分开了，可以分别定量。否则，应判定其为所有同分异构体的总量。

4.2.7.2 定量分析

4.2.7.2.1 用选择离子图对组分进行定量分析，本方法用内标定量法。

4.2.7.2.2 待测组分的质量浓度按公式(3)进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- ρ_x ——水样中待测组分的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
 A_x ——待测组分定量离子的峰面积或峰高；
 ρ_{IS} ——内标物的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
 A_{IS} ——内标定量离子的峰面积或峰高；
 \overline{RF} ——待测组分的平均响应因子。

4.2.8 精密度和准确度

4家实验室在实际水样中进行加标回收试验，55种挥发性有机物的加标浓度为0.4 $\mu\text{g/L}$ ~40.0 $\mu\text{g/L}$ ，得到的相对标准偏差和回收率结果详见表3。

表3 吹扫捕集气相色谱质谱法的相对标准偏差和回收率结果

序号	组分	加标浓度/（ $\mu\text{g/L}$ ）	RSD/%	回收率/%
1	氯乙烯	0.4~40.0	3.5~3.6	92.0~98.8
2	1,1-二氯乙烯	0.4~40.0	4.4~4.6	91.3~99.3
3	二氯甲烷	0.4~40.0	4.1~4.8	92.3~105
4	反-1,2-二氯乙烯	0.4~40.0	6.2~7.1	100~108
5	顺-1,2-二氯乙烯	0.4~40.0	3.6~4.6	92.0~106
6	1,1-二氯乙烷	0.4~40.0	3.9~4.0	93.7~107
7	三氯甲烷	0.4~40.0	4.3~4.9	91.4~109
8	2,2-二氯丙烷	0.4~40.0	2.8~3.9	93.3~109
9	1,1,1-三氯乙烷	0.4~40.0	3.6~3.7	95.0~107
10	氯溴甲烷	0.4~40.0	5.1~5.9	91.0~107
11	1,1-二氯丙烯	0.4~40.0	4.4~5.0	96.0~104
12	四氯化碳	0.4~40.0	3.6~4.0	90.5~104
13	1,2-二氯乙烷	0.4~40.0	1.9~3.2	88.0~99.1
14	苯	0.4~40.0	2.9~4.5	88.2~106
15	三氯乙烯	0.4~40.0	2.9~3.7	85.1~103
16	1,2-二氯丙烷	0.4~40.0	3.9~5.0	90.4~111
17	二溴甲烷	0.4~40.0	2.2~3.5	88.0~102
18	二氯一溴甲烷	0.4~40.0	3.0~3.5	88.5~99.3
19	顺-1,3-二氯丙烯	0.4~40.0	2.7~4.5	85.2~104
20	甲苯	0.4~40.0	3.9~5.6	92.1~102
21	反-1,3-二氯丙烯	0.4~40.0	3.6~5.8	93.1~105
22	1,1,2-三氯乙烷	0.4~40.0	2.7~3.5	96.0~104
23	四氯乙烯	0.4~40.0	2.8~3.8	94.6~106
24	1,3-二氯丙烷	0.4~40.0	4.7~5.0	88.0~104
25	一氯二溴甲烷	0.4~40.0	3.3~4.5	86.4~102
26	1,2-二溴乙烷	0.4~40.0	3.1~3.3	85.1~104
27	氯苯	0.4~40.0	1.3~2.4	94.7~104
28	1,1,1,2-四氯乙烷	0.4~40.0	1.8~4.3	95.1~106
29	乙苯	0.4~40.0	3.0~3.3	90.1~102

序号	组分	加标浓度/ (μg/L)	RSD/%	回收率/%
30	间二甲苯	0.4~40.0	4.5~5.4	95.1~116
31	对二甲苯	0.4~40.0	3.0~4.2	94.0~115
32	苯乙烯	0.4~40.0	2.7~3.0	88.4~115
33	邻二甲苯	0.4~40.0	3.6~4.8	94.0~117
34	异丙苯	0.4~40.0	3.3~4.7	88.0~105
35	三溴甲烷	0.4~40.0	3.0~3.8	90.0~110
36	1,1,2,2-四氯乙烷	0.4~40.0	1.7~2.3	89.7~105
37	1,2,3-三氯丙烷	0.4~40.0	3.9~4.5	90.0~119
38	溴苯	0.4~40.0	2.2~2.4	89.2~110
39	丙苯	0.4~40.0	3.6~4.8	88.3~107
40	2-氯甲苯	0.4~40.0	2.4~3.4	89.9~115
41	4-氯甲苯	0.4~40.0	2.0~2.9	87.5~104
42	1,2,4-三甲苯	0.4~40.0	2.7~3.0	93.0~118
43	叔丁基苯	0.4~40.0	4.3~4.5	88.7~106
44	1,3,5-三甲苯	0.4~40.0	2.9~5.6	86.0~104
45	仲丁基苯	0.4~40.0	3.4~4.6	87.0~104
46	4-异丙基甲苯	0.4~40.0	2.9~4.8	90.0~102
47	1,3-二氯苯	0.4~40.0	2.0~3.3	90.0~118
48	1,4-二氯苯	0.4~40.0	3.1~4.2	87.0~99.8
49	1,2-二氯苯	0.4~40.0	3.8~4.7	93.0~110
50	丁苯	0.4~40.0	3.7~4.8	86.7~99.8
51	1,2-二溴-3-氯丙烷	0.4~40.0	3.9~4.7	91.0~112
52	1,2,4-三氯苯	0.4~40.0	4.0~5.1	88.1~107
53	六氯丁二烯	0.4~40.0	3.8~4.5	89.0~111
54	萘	0.4~40.0	4.5~4.8	88.0~106
55	1,2,3-三氯苯	0.4~40.0	3.1~3.5	95.0~102

4.2.9 质量控制

4.2.9.1 实验环境的质量控制: 样品存放区和仪器分析室不能有溶剂污染, 如实验室常用的二氯甲烷、四氯化碳和三氯甲烷等。特别是二氯甲烷会穿透聚四氟乙烯管或铜管进入样品, 造成污染。

4.2.9.2 吹扫捕集系统的吹脱管、捕集阱等可能带来本底污染。第一次使用吹扫捕集装置时, 要用 20 mL/min 惰性气体在 180 °C 下反吹捕集管 12 h, 以后在每天使用后老化 10 min。在分析样品之前或每次使用新的捕集阱时, 都要用超纯水进行仪器系统空白分析, 确保没有污染源。

4.2.9.3 吹脱气体中的杂质、捕集管中残留的有机物及实验室中的溶剂蒸气都会造成干扰, 避免使用非聚四氟乙烯材料管路或含橡胶的流速控制器, 同时用超纯水进行空白分析。

4.2.9.4 溶剂、试剂可能带来本底污染。每一种溶剂或试剂更换后, 都要进行空白分析。如果溶剂或试剂的空白在待测物的停留时间附近出现峰值, 影响了待测物的分析, 在分析之前, 要找出污染原因, 进行消除。即使在高纯度的甲醇中, 都有可能含有微量酮、二氯甲烷以及其它溶剂, 因此在使用甲醇配制标准溶液时, 首先需要评估甲醇可能造成的污染。检验方法是取 20 mL 甲醇加入超纯水中, 进行吹脱分析观察甲醇纯度是否满足要求。各溶剂和试剂的空白结果均应低于待测物的最低检测质量浓度。

4.2.9.5 在实验过程中要避免使用塑料制品。玻璃器皿也可能带来本底污染。所有玻璃器皿先用重铬酸钾洗液清洗, 不含有有机物的超纯水依次冲洗干净后, 置 180 °C 烘 4 h, 冷却后用纯化过的乙烷、石油醚清洗数次, 用铝箔封口, 放在干净地方, 避免污染。定量用的玻璃器皿不能在超过 60 °C 条件下加热。

- 4.2.9.6 实验室在开展本方法前应先进行实验室加标空白的测定。加标回收率应在70%~130%，否则说明实验室不具备本方法的检测能力。
- 4.2.9.7 每次测定前均应先进行实验室空白的测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度，否则说明实验室环境达不到方法的要求。
- 4.2.9.8 每批样品测定前应先进行运输空白的测定和全程序空白的测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度，否则需要重新采样。
- 4.2.9.9 每一次的初始校准或连续校准合格后，需进行一次实验室试剂空白的测定。空白结果要低于待测物的最低检测质量浓度方可进行样品分析，否则需要重新校准。
- 4.2.9.10 每批样品分析时，应至少对10%的样品进行加标回收试验。同时，每批样品分析的中间要做全程序空白的加标回收试验，若全程序空白的样品量不足，可用实验室加标空白替代。加标回收率应在80%~120%，否则需要重新分析该批次样品。
- 4.2.9.11 高浓度、低浓度水样穿插分析时可能造成污染。因此，每一次分析后应以超纯水清洗吹脱器皿和进样器两次，在分析完高浓度样品后需进行一次实验室试剂空白的测定，检查系统是否受到污染。若吹脱管受到污染，应将吹脱管拆下清洗。先用洗液清洗，再用超纯水淋洗干净后，在105℃下烘干。吹脱系统的捕集管和其它部位也易被污染，要经常烘烤、吹脱整个系统。
- 4.2.9.12 工作曲线需定期校核。在仪器维修、换柱或连续校准不合格时都需要重新绘制工作曲线，并进行初始校准。
- 4.2.9.13 每个样品中的内标和回收率指示物的定量离子峰面积在一段时间内应相对稳定，其漂移不能大于50%。

4.3 顶空毛细管柱气相色谱法

4.3.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为：1,1-二氯乙烯，0.061 μg/L；二氯甲烷，0.600 μg/L；反-1,2-二氯乙烯，0.720 μg/L；顺-1,2-二氯乙烯，1.100 μg/L；三氯甲烷，0.010 μg/L；1,1,1-三氯乙烷，0.006 μg/L；四氯化碳，0.002 μg/L；1,2-二氯乙烷，0.870 μg/L；三氯乙烯，0.010 μg/L；二氯一溴甲烷，0.005 μg/L；反-1,2-二溴乙烯，0.013 μg/L；顺-1,2-二溴乙烯，0.017 μg/L；四氯乙烯，0.003 μg/L；1,1,2-三氯乙烷，0.120 μg/L；一氯二溴甲烷，0.005 μg/L；三溴甲烷，0.012 μg/L；1,3-二氯苯，0.037 μg/L；1,4-二氯苯，0.089 μg/L；1,2-二氯苯，0.045 μg/L；1,3,5-三氯苯，0.005 μg/L；1,2,4-三氯苯，0.006 μg/L；六氯丁二烯，0.002 μg/L；1,2,3-三氯苯，0.004 μg/L；1,2,4,5-四氯苯，0.006 μg/L；1,2,3,4-四氯苯，0.003 μg/L；五氯苯，0.003 μg/L；六氯苯，0.007 μg/L。

水中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯、苯乙烯等组分一般不产生干扰。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

4.3.2 原理

待测水样置于密封的顶空瓶中，在一定温度下，水中的1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、反-1,2-二溴乙烯、顺-1,2-二溴乙烯、四氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯丁二烯、1,2,3-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、五氯苯和六氯苯在气液两相中达到动态平衡。此时，卤代烃在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。取液上气体样品用带有电子捕获检测器的气相色谱仪进行分析，以保留时间定性，外标法定量。通过测定气相中卤代烃的浓度，计算水样中卤代烃的浓度。

4.3.3 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。

- 4.3.3.1 氮气： φ (N₂) ≥99.999%。
- 4.3.3.2 氯化钠 (NaCl)：优级纯，550 °C 烘烤 2 h。
- 4.3.3.3 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。
- 4.3.3.4 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)。
- 4.3.3.5 27 种卤代烃标准物质：均为色谱纯，或使用有证标准物质。
- 4.3.3.6 27 种卤代烃的单标储备溶液：分别称取卤代烃标准物质 10 mg~500 mg (精确至 0.1 mg) 于 27 个加有约 1 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度。
- 4.3.3.7 27 种卤代烃的混合标准使用溶液：根据每种化合物在仪器上的灵敏度，确定其在混合标准溶液中的浓度。分别移取适量 27 种卤代烃的单标储备溶液于同一个装有 5.0 mL 甲醇的 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，现用现配。27 种卤代烃的浓度可参考表 4。

4.3.4 仪器设备

- 4.3.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器 (ECD)。
- 4.3.4.2 顶空进样系统：可以用自动顶空进样器 (定量环模式)，也可用手动顶空进样器。
- 4.3.4.3 色谱柱：中等极性毛细管色谱柱 (14% 氰丙基苯基-86% 二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱：Rtx-1701, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm)，或其他等效色谱柱。
- 4.3.4.4 顶空瓶：20 mL。
- 4.3.4.5 棕色磨口玻璃瓶：100 mL。
- 4.3.4.6 天平：分辨力不低于 0.01 mg。
- 4.3.4.7 容量瓶：10 mL, 100 mL。
- 4.3.4.8 恒温水浴箱 (手动进样时需要)：控温精度为 ±2 °C。
- 4.3.4.9 微量注射器 (手动进样时需要)：1 000 μL, 气密性注射器。

4.3.5 样品

- 4.3.5.1 水样的稳定性：样品待测组分易挥发，需 0 °C~4 °C 冷藏保存，尽快测定。
- 4.3.5.2 水样的采集：采样时先加 0.3 g~0.5 g 抗坏血酸于棕色磨口玻璃瓶内，将水样沿瓶壁缓慢加入瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，加盖密封。
- 4.3.5.3 样品的处理：准确吸取 10 mL 水样于顶空瓶中，加入 3.7 g 氯化钠，立即密封顶空瓶，轻轻摇匀。手动进样时，密封的顶空瓶放入水浴温度为 70 °C 水浴箱中平衡 15 min。若为自动顶空进样方式，密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样系统中，在 70 °C 高速振荡的条件下平衡 15 min。
- 4.3.5.4 水样的测定：抽取顶空瓶内液上空间气体，用气相色谱仪进行测定。

4.3.6 试验步骤

4.3.6.1 仪器参考条件

4.3.6.1.1 气相色谱仪参考条件：

- 进样口温度：250 °C；
- 检测器温度：300 °C；
- 气体流量：采用恒流进样方式，载气 0.8 mL/min，分流比 1 : 1；
- 柱箱升温程序：初始温度为 40 °C，保持 5.5 min，以 10 °C/min 升温至 100 °C，再以 25 °C/min 升温至 200 °C，保持 6.0 min，程序运行完成后 230 °C 保持 5 min。总运行时间为 21.5 min。

4.3.6.1.2 顶空进样系统参考条件 (自动顶空进样方式时)：

- 温度：炉温为 70 °C，定量管温度为 80 °C，传输线温度为 90 °C；
- 压力：传输线压力为 73 kPa，顶空瓶压力为 74 kPa；
- 时间：样品平衡时间为 15 min，充压时间为 0.1 min，充入定量管时间为 0.15 min，定量管平衡时间为 0.10 min，进样时间为 1.0 min；

d) 顶空进样系统采用高速振荡。

4.3.6.2 校准

4.3.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

4.3.6.2.2 标准样品：

- a) 标准溶液使用次数：每次分析样品时，用标准使用溶液绘制工作曲线；
- b) 气相色谱法中使用标准品的条件：
 - 1) 在工作范围内相对标准偏差小于 10%即可认为处于稳定状态；
 - 2) 每批样品应同时制备工作曲线。
- c) 工作曲线的制作：准确移取一定体积的 27 种卤代烃的混合标准使用溶液，用水逐级稀释成 27 种卤代烃的混合标准系列溶液。混合标准系列溶液中 27 种卤代烃的浓度可参考表 4。再取 6 个顶空瓶，分别称取 3.7 g 氯化钠于 6 个顶空瓶中，加入 27 种卤代烃的混合标准系列各 10 mL，立即密封顶空瓶，轻轻摇匀。手动进样时，密封的顶空瓶放入水浴温度为 70 ℃的水浴箱中平衡 15 min，抽取顶空瓶内液上空间气体 1 000 μL 注入色谱仪。若为自动顶空进样方式，密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样系统。以测得的峰面积或峰高为纵坐标，各组分的浓度为横坐标，分别绘制工作曲线。

表4 27 种卤代烃的混合标准使用溶液浓度和混合标准系列溶液浓度

序号	组分	分子式	混合标准使用溶液浓度/ (mg/L)	混合标准系列溶液浓度/(μg/L)					
				1	2	3	4	5	6
1	1,1-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	60.5	2.52	5.04	10.1	20.2	40.3	60.5
2	二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	444	18.5	36.9	73.9	148	296	444
3	反-1,2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	612	25.6	51.2	102	205	408	612
4	顺-1,2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	890	37.1	74.2	148	297	594	890
5	三氯甲烷	CHCl ₃	11.3	0.472	0.945	1.89	3.78	7.56	11.3
6	1,1,1-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	5.20	0.216	0.433	0.865	1.73	3.46	5.20
7	四氯化碳	CCl ₄	1.59	0.066	0.132	0.264	0.530	1.06	1.59
8	1,2-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	672	28.0	56.0	112	224	448	672
9	三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	12.6	0.527	1.05	2.11	4.21	8.42	12.6
10	二氯一溴甲烷	CHBrCl ₂	15.1	0.630	1.26	2.51	5.02	10.0	15.1
11	反-1,2-二溴乙烯	C ₂ H ₂ Br ₂	22.7	0.944	1.89	3.78	7.55	15.1	22.7
12	顺-1,2-二溴乙烯	C ₂ H ₂ Br ₂	22.7	0.944	1.89	3.78	7.55	15.1	22.7
13	四氯乙烯	C ₂ Cl ₄	3.45	0.144	0.287	0.574	1.15	2.30	3.45
14	1,1,2-三氯乙烷	C ₂ H ₃ Cl ₃	176	7.33	14.6	29.3	58.6	117	176
15	一氯二溴甲烷	CHBr ₂ Cl	28.2	1.20	2.40	4.80	9.60	19.2	28.2
16	三溴甲烷	CHBr ₃	56.4	2.35	4.70	9.39	18.8	37.6	56.4
17	1,3-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	152	6.33	12.7	25.3	50.7	101	152

序号	组分	分子式	混合标准 使用溶液 浓度/ (mg/L)	混合标准系列溶液浓度/($\mu\text{g/L}$)					
				1	2	3	4	5	6
18	1,4-二氯苯	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	321	13.3	26.7	53.3	107	214	321
19	1,2-二氯苯	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	187	7.79	15.6	31.1	62.3	125	187
20	1,3,5-三氯苯	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	19.8	0.824	1.65	3.29	6.59	13.2	19.8
21	1,2,4-三氯苯	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	29.5	1.22	2.44	4.91	9.82	19.6	29.5
22	六氯丁二烯	C_4Cl_6	2.68	0.112	0.224	0.448	0.895	1.84	2.68
23	1,2,3-三氯苯	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	17.3	0.721	1.44	2.88	5.77	11.5	17.3
24	1,2,4,5-四氯苯	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	11.2	0.466	0.932	1.86	3.73	7.46	11.2
25	1,2,3,4-四氯苯	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	10.3	0.428	0.856	1.71	3.42	6.84	10.3
26	五氯苯	C_6HCl_5	4.89	0.204	0.408	0.816	1.63	3.26	4.89
27	六氯苯	C_6Cl_6	7.41	0.309	0.618	1.24	2.47	4.94	7.41

4.3.6.3 试验

4.3.6.3.1 进样:

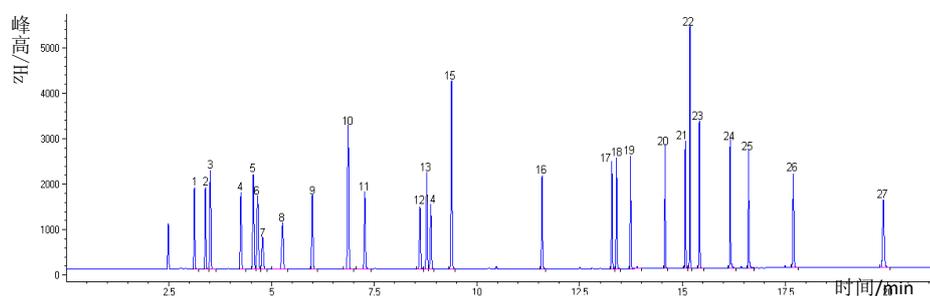
- a) 进样方式: 直接进样;
- b) 进样量: 1 000 μL 。

4.3.6.3.2 不同进样方式的具体操作:

- a) 手动进样方式时, 放待测样品于水浴温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴箱中平衡 15 min, 用洁净的微量注射器于待测样品中抽吸几次, 排除气泡, 取 1 000 μL 液上气体样品迅速注入带有电子捕获检测器的气相色谱仪中进行测定;
- b) 若为自动顶空进样方式, 放待测样品于自动顶空进样器中, 70 $^{\circ}\text{C}$ 高速振荡平衡 15 min 后, 吸取 1 000 μL 液上气体样品注入带有电子捕获检测器的气相色谱仪中进行测定。

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

4.3.6.3.4 色谱图的考察: 标准色谱图, 见图 3。



标引序号说明:

- | | | |
|----------------|-----------------|----------------|
| 1——1,1-二氯乙烯; | 10——二氯一溴甲烷; | 19——1,2-二氯苯; |
| 2——二氯甲烷; | 11——反-1,2-二溴乙烯; | 20——1,3,5-三氯苯; |
| 3——反-1,2-二氯乙烯; | 12——顺-1,2-二溴乙烯; | 21——1,2,4-三氯苯; |
| 4——顺-1,2-二氯乙烯; | 13——四氯乙烯; | 22——六氯丁二烯; |
| 5——三氯甲烷; | 14——1,1,2-三氯乙烷; | 23——1,2,3-三氯苯; |

6——1,1,1-三氯乙烷;	15——一氯二溴甲烷;	24——1,2,4,5-四氯苯;
7——四氯化碳;	16——三溴甲烷;	25——1,2,3,4-四氯苯;
8——1,2-二氯乙烷;	17——1,3-二氯苯;	26——五氯苯;
9——三氯乙烯;	18——1,4-二氯苯;	27——六氯苯。

图3 27种卤代烃标准色谱图

4.3.7 试验数据处理

4.3.7.1 定性分析

各组分的出峰顺序和时间分别为：1,1-二氯乙烯，3.099 min；二氯甲烷，3.365 min；反-1,2-二氯乙烯，3.482 min；顺-1,2-二氯乙烯，4.217 min；三氯甲烷，4.516 min；1,1,1-三氯乙烷，4.617 min；四氯化碳，4.734 min；1,2-二氯乙烷，5.183 min；三氯乙烯，5.938 min；二氯一溴甲烷，6.817 min；反-1,2-二溴乙烯，7.223 min；顺-1,2-二溴乙烯，8.572 min；四氯乙烯，8.717 min；1,1,2-三氯乙烷，8.818 min；一氯二溴甲烷，9.325 min；三溴甲烷，11.536 min；1,3-二氯苯，13.248 min；1,4-二氯苯，13.363 min；1,2-二氯苯，13.706 min；1,3,5-三氯苯，14.549 min；1,2,4-三氯苯，15.044 min；六氯丁二烯，15.158 min；1,2,3-三氯苯，15.388 min；1,2,4,5-四氯苯，16.137 min；1,2,3,4-四氯苯，16.585 min；五氯苯，17.675 min；六氯苯，19.865 min。

4.3.7.2 定量分析

根据各组分色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出各组分相应的质量浓度。

4.3.7.3 结果的表示

4.3.7.3.1 定性结果：利用保留时间定性法，即根据标准色谱图各组分的保留时间，确定样品中组分的数目和名称。

4.3.7.3.2 定量结果：含量的表示方法为以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示。

4.3.8 精密度和准确度

4个实验室测定低、中、高浓度的人工合成水样，其相对标准偏差和回收率数据见表5。

表5 27种卤代烃低、中、高浓度测定结果（回收率，%；相对标准偏差，%）

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
1	1,1-二氯乙烯	82.5~105	3.0~4.2	93.9~112	4.1~7.4	72.1~107	4.0~7.3
2	二氯甲烷	83.0~91.9	1.7~3.9	94.2~105	1.6~6.3	84.9~98.3	2.3~5.9
3	反-1,2-二氯乙烯	85.8~104	2.6~4.0	87.3~96.7	3.8~6.5	74.0~95.8	2.3~7.3
4	顺-1,2-二氯乙烯	77.7~115	3.4~5.6	102~115	2.8~6.9	84.4~113	1.6~6.3
5	三氯甲烷	92.6~106	3.3~4.8	91.7~115	4.3~7.1	77.3~104	1.8~6.4
6	1,1,1-三氯乙烷	88.6~95.4	3.0~4.2	97.8~105	5.0~7.2	78.6~105	4.4~6.7
7	四氯化碳	81.6~95.5	2.7~7.3	93.8~104	3.5~7.7	73.9~93.1	3.1~7.1
8	1,2-二氯乙烷	77.4~103	2.1~5.5	102.8~109	3.5~5.3	89.6~103	2.2~7.0
9	三氯乙烯	84.9~90.8	2.6~4.4	100.0~112	3.9~6.8	83.5~102	3.1~5.5
10	二氯一溴甲烷	85.7~99.4	2.7~5.9	83.7~104	4.3~6.5	83.6~101	3.1~5.9
11	反-1,2-二溴乙烯	82.9~108	2.5~4.7	87.8~101	3.0~5.8	80.5~92.7	3.8~5.8
12	顺-1,2-二溴乙烯	83.0~90.0	4.2~5.4	91.5~104	3.7~6.0	86.6~99.3	4.4~7.0

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
13	四氯乙烯	77.5~106	2.6~5.6	93.4~106	2.5~7.0	78.9~89.6	3.6~5.5
14	1,1,2-三氯乙烷	98.6~104	2.6~4.7	105~108	3.6~4.8	90.5~103	2.1~4.1
15	一氯二溴甲烷	81.2~85.8	2.8~6.0	88.5~101	3.3~5.8	86.3~104	2.7~4.8
16	三溴甲烷	85.1~101	2.8~3.7	93.4~94.4	2.3~4.0	78.4~94.3	2.4~4.3
17	1,3-二氯苯	84.1~86.2	3.7~5.7	86.2~101	3.6~5.7	80.5~92.2	2.8~5.3
18	1,4-二氯苯	83.5~101	3.1~5.1	96.8~108	3.3~5.6	84.6~93.5	3.5~5.2
19	1,2-二氯苯	78.2~94.6	2.5~5.8	97.4~108	3.4~5.5	84.6~102	2.7~4.7
20	1,3,5-三氯苯	73.7~89.0	5.2~6.4	82.9~93.0	2.9~6.0	71.6~97.0	2.4~5.9
21	1,2,4-三氯苯	76.8~94.3	3.9~6.5	89.6~102	2.8~5.9	82.1~95.9	3.4~5.2
22	六氯丁二烯	78.4~104	4.8~6.8	85.0~99.6	2.4~6.5	77.0~97.8	5.4~7.2
23	1,2,3-三氯苯	76.6~93.8	2.6~7.1	91.4~102	2.6~5.3	82.5~89.7	3.0~4.8
24	1,2,4,5-四氯苯	88.5~97.4	2.2~7.6	90.8~102	3.4~5.7	78.1~94.0	2.7~5.4
25	1,2,3,4-四氯苯	83.9~99.8	3.1~6.6	87.8~103	2.8~6.9	83.0~95.6	2.5~5.4
26	五氯苯	88.8~111	2.9~7.1	89.3~98.5	3.1~4.8	79.7~113	5.3~6.0
27	六氯苯	81.0~103	3.3~7.0	82.5~96.0	4.4~7.0	78.7~96.2	4.5~6.6

5 1,2-二氯乙烷

5.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

5.2 顶空毛细管柱气相色谱法（氢火焰检测器）

按21.2描述的方法测定。

5.3 顶空毛细管柱气相色谱法（电子捕获检测器）

按4.3描述的方法测定。

6 1,1,1-三氯乙烷

6.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

6.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

7 氯乙烯

7.1 毛细管柱气相色谱法

7.1.1 最低检测质量浓度

若取水样100 mL，取1 mL液上气体进行色谱测定，最低检测质量浓度为1 $\mu\text{g/L}$ 。

7.1.2 原理

在封闭的顶空瓶内，易挥发的氯乙烯从液相逸入气相中。在一定温度下，氯乙烯分子扩散，在气液两相间达到动态平衡，此时氯乙烯在气相中的浓度和在液相中的浓度成正比。取液上气体经色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器测定。

7.1.3 试剂或材料

7.1.3.1 载气：高纯氮 [$\rho(N_2) \geq 99.999\%$]。

7.1.3.2 辅助气体：氢气，空气。

7.1.3.3 N,N-二甲基乙酰胺（DMA， C_4H_9NO ）：在相同色谱条件下，不应检出与氯乙烯相同保留时间的任何杂峰，否则通氮气曝气 30 min。

7.1.3.4 氯乙烯 [$w(C_2H_3Cl)$ 纯度 $\geq 99.5\%$]，或使用有证标准物质。

7.1.3.5 氯乙烯标准储备溶液：于 25 mL \pm 0.5 mL 配气瓶中，预先加入 20 mL DMA，盖紧密封，精确称量 W_1 ，用注射器从氯乙烯容器中取 4 mL 氯乙烯（取气时先用氯乙烯气体洗注射器两次），注入配气瓶，精确称量 W_2 ，计算每毫升 DMA 中氯乙烯含量。

7.1.3.6 氯乙烯标准使用液：吸取一定量的氯乙烯标准储备溶液，在配气瓶中用 DMA 稀释为 ρ （氯乙烯）= 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。现用现配。

7.1.4 仪器设备

7.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

7.1.4.2 色谱柱：AC-5 或 HP-5 大口径石英毛细管柱（30 m \times 0.53 mm，1.0 μm ），相当 SE-54 或其他等效色谱柱。

7.1.4.3 顶空瓶：20 mL，使用前 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h。

7.1.4.4 水浴箱或自动顶空进样器。

7.1.4.5 微量注射器：10 μL ，100 μL 。

7.1.5 样品

7.1.5.1 水样的采集与保存：取处理过的样品瓶，现场采集满瓶后立即按 1% 的比例加入 DMA，盖紧密封，如不能立即测定，于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

注：实际样品基质与标准溶液基质保持一致，若选择甲醇基质的氯乙烯标准溶液，则采样时不用加入 N,N-二甲基乙酰胺。

7.1.5.2 水样的预处理：测定前在无氯乙烯等有机物的清洁环境中迅速取 10 mL 水样置于 20 mL 顶空样品瓶中，立即密封放入水浴箱或自动顶空进样器内，50 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 40 min，待测。

7.1.6 试验步骤

7.1.6.1 仪器参考条件

7.1.6.1.1 气化室温度：120 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.1.6.1.2 柱温：45 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.1.6.1.3 检测器温度：150 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.1.6.1.4 气体流量：氮气，5 mL/min；尾吹气，25 mL/min；氢气和空气根据所用仪器选择最佳流量。

7.1.6.2 校准

7.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

7.1.6.2.2 标准样品：

a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制工作曲线；

b) 气相色谱法中使用标准样品的条件:

- 1) 标准样品进样体积与试样的进样体积相同;
- 2) 在工作范围内相对标准偏差小于 10%，即可认为仪器处于稳定状态;
- 3) 标准样品与试样尽可能同时分析。

7.1.6.2.3 工作曲线的绘制: 临用时在 20 mL 顶空瓶中加入纯水 10 mL, 盖紧密封后, 分别注入氯乙烯标准使用液 0 μ L、2 μ L、4 μ L、6 μ L、8 μ L、10 μ L, 此标准溶液浓度分别为 0 μ g/L、10 μ g/L、20 μ g/L、30 μ g/L、40 μ g/L、50 μ g/L, 放入水浴箱或自动顶空进样器, 50 $^{\circ}$ C 平衡 40 min, 取 1.0 mL (手动进样取 100 μ L) 液上气体注入气相色谱仪, 测得各浓度的峰面积 (每个浓度重复测定两次), 以峰面积的平均值为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

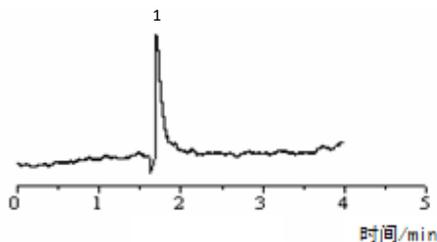
7.1.6.3 试验

7.1.6.3.1 进样:

- a) 手动进样: 进样量 100 μ L, 不分流;
- b) 自动进样: 进样量 1.0 mL, 分流比 5:1。

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

7.1.6.3.3 色谱图考查: 标准色谱图, 见图 4。



标引序号说明:

1——氯乙烯。

图4 氯乙烯标准色谱图

7.1.7 试验数据处理

7.1.7.1 定性分析: 用标准色谱图中氯乙烯的保留时间 (1.7 min) 确定水样中氯乙烯的存在。

7.1.7.2 定量分析: 直接从工作曲线上查出水样中氯乙烯的质量浓度, 以微克每升 (μ g/L) 表示。

7.1.8 精密度和准确度

测定加标水样 (质量浓度为 5.0 μ g/L~50.0 μ g/L 时), 其相对标准偏差为 3.2%~8.8%, 回收率范围为 90.0%~110%。

7.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

按 4.2 描述的方法测定。

8 1,1-二氯乙烯

8.1 吹扫捕集气相色谱法

8.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为: 1,1-二氯乙烯, 0.02 μ g/L; 反-1,2-二氯乙烯, 0.02 μ g/L; 顺-1,2-二氯乙烯, 0.02 μ g/L。

吹脱气中的杂质，捕集器和管路中释放的有机物是污染的主要原因。因此，避免在吹扫-捕集系统使用非聚四氟乙烯管路、密封材料，或带橡胶组件的流量控制器。在采样、处理和运输过程中，需用纯水配制的试剂空白进行校正，经常烘烤和吹脱整个系统。

8.1.2 原理

在室温下，惰性气体将在特制吹脱瓶中水样的1,1-二氯乙烯等挥发性有机物吹出，待测物被捕集器吸附。然后，经热解吸待测物由惰性气体带入气相色谱仪，进行分离和测定。

8.1.3 试剂或材料

8.1.3.1 高纯氮 [$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

8.1.3.2 纯水：色谱检验无干扰组分。

8.1.3.3 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

8.1.3.4 甲醇 (CH_3OH)：气相色谱法检验无干扰组分。

8.1.3.5 盐酸溶液 (1+1)。

8.1.3.6 2,6-二苯并咪唑聚合物：色谱纯，250 μm ~180 μm (60目~80目)。

8.1.3.7 聚甲基硅氧烷填料：OV-1 (3%)。

8.1.3.8 硅胶：425 μm ~250 μm (35目~60目)。

8.1.3.9 活性炭。

8.1.3.10 色谱标准物：1,1-二氯乙烯 [$w(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2) \geq 99.9\%$]，或使用有证标准物质。

8.1.3.11 1,1-二氯乙烯标准储备溶液：取 9.8 mL 甲醇于 10 mL 容量瓶中，敞口放置 10 min。准确称量至 0.000 1 g。用 100 μL 注射器加入一定量 1,1-二氯乙烯于甲醇中，重新称量。二次称量之差为 1,1-二氯乙烯的量。用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖，摇匀，计算溶液的浓度（以 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 表示）。把标准储备液转移到具聚四氟乙烯密封带螺旋盖的小瓶中，于 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存。

8.1.3.12 反-1,2-二氯乙烯标准储备溶液：配制过程参考 8.1.3.11。

8.1.3.13 顺-1,2-二氯乙烯标准储备溶液：配制过程参考 8.1.3.11。

8.1.3.14 1,1-二氯乙烯标准中间溶液：用甲醇将 1,1-二氯乙烯标准储备溶液稀释成中间溶液。中间溶液的浓度需满足制备标准系列所需的范围。把中间溶液置于冰箱保存，每月配制一次。

8.1.3.15 反-1,2-二氯乙烯标准中间溶液：配制过程参考 8.1.3.14。

8.1.3.16 顺-1,2-二氯乙烯标准中间溶液：配制过程参考 8.1.3.14。

8.1.3.17 标准混合使用溶液的配制：把适量的 1,1-二氯乙烯，反-1,2-二氯乙烯和顺-1,2-二氯乙烯的中间溶液加到纯水中。每个组分制备 5 个浓度点，第一个浓度点在最低检测质量浓度附近，其他 4 个浓度点在相应于标准系列使用溶液预计样品浓度的范围内。现用现配。

8.1.4 仪器设备

8.1.4.1 气相色谱仪：具程序升温和柱头进样系统：配有电解电导检测器。

8.1.4.2 色谱柱：Supelco VOCOL 毛细管色谱柱 (60 m \times 0.75 mm, 1.5 μm)，或其他等效色谱柱。

8.1.4.3 吹扫-捕集系统：

- a) 吹扫装置：可容纳 25 mL 样品，并使水柱至 5 cm 高。（如果方法的最低检测质量浓度和实验允许，也可采用 5 mL 吹扫装置）具体见图 5；
- b) 捕集器：长 25 cm，内径 3 mm。内填充以下吸附剂：1.0 cm 用甲基硅油涂敷的填料，7.7 cm 二苯并咪唑聚合物，7.7 cm 硅胶和 7.7 cm 活性炭（椰壳炭）。具体见图 5。

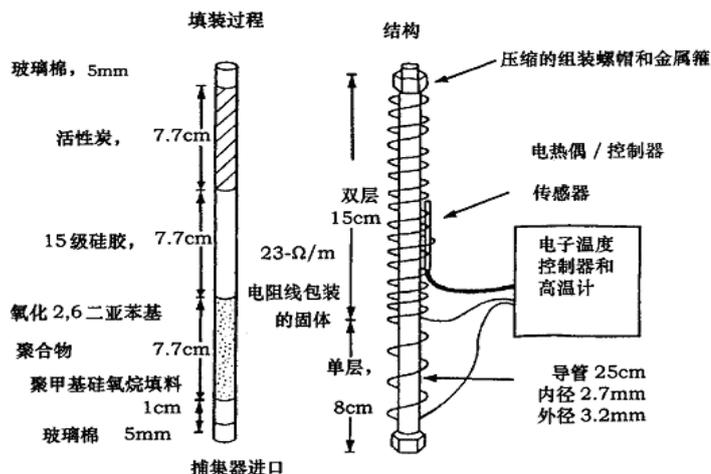


图5 适合于热解吸的捕集器填料结构

8.1.4.4 玻璃注射器：25 mL。

8.1.4.5 微量注射器：10 μL ，25 μL 和 100 μL 。

8.1.4.6 采样瓶：40 mL 玻璃瓶，具有用聚四氟乙烯薄膜包硅橡胶垫的螺旋盖，使用前于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 1 h。

8.1.5 样品

8.1.5.1 水样的稳定性：样品的待测组分易挥发。

8.1.5.2 水样的采集与保存：采样时，先加 40 mg 抗坏血酸[如水样中不含余氯可加 4 滴盐酸溶液(1+1)]于采样容器中。或水样至满瓶，密封，0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

8.1.5.3 水样的处理：取出水样瓶放置到室温。移开注射器的注射杆，关闭连接阀，小心地将水样倒入注射器正好溢流。装好注射杆，打开阀，将样品调至 25.0 mL。连接吹扫装置，将样品注射到吹脱瓶中，关闭阀。在室温下，以 40 mL/min 流量的氮气吹脱 11.0 min。于 180 $^{\circ}\text{C}$ 解吸柱头捕集器所吸附的待测物。与色谱柱相同流量的氮气反冲捕集器 4 min 后，开始气相色谱分析。

8.1.6 试验步骤

8.1.6.1 仪器参考条件

柱温：程序升温 0 $^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min，以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 185 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1.5 min。

8.1.6.2 校准

8.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

8.1.6.2.2 标准样品：

a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制新的校准曲线；

b) 气相色谱使用标准样品的条件：

1) 每批样品必需制备工作曲线；

2) 在工作范围内，相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

8.1.6.2.3 工作曲线的绘制：取 25 mL 标准混合系列按水样的处理步骤进行处理和色谱分析。以峰高或峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

8.1.6.3 试验

8.1.6.3.1 进样方式：直接进样。

8.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

8.1.6.3.3 色谱图的考察，标准物质色谱图，见图6。

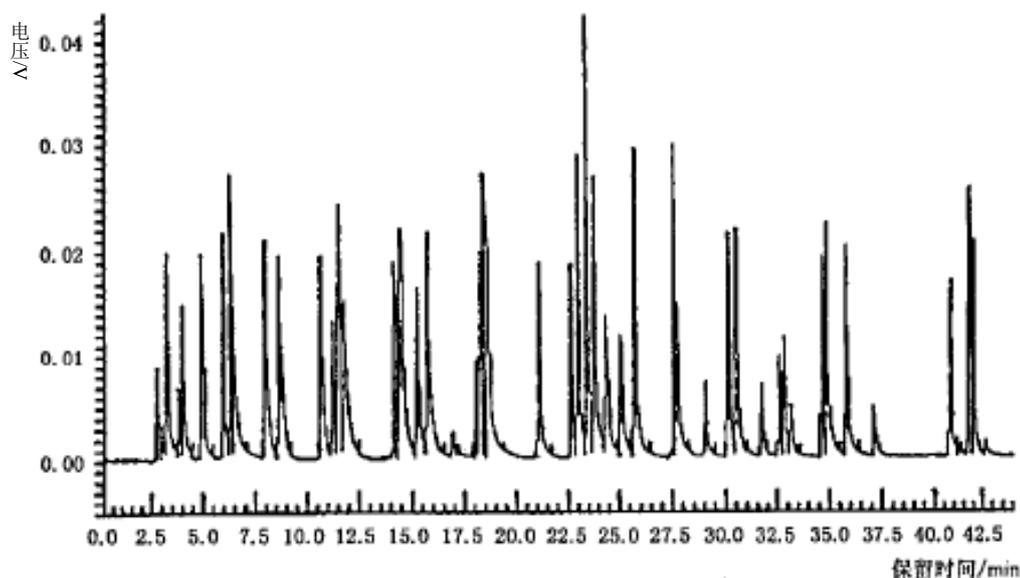


图6 电解电导检测器（ELCD）色谱图

8.1.7 试验数据处理

8.1.7.1 定性分析

8.1.7.1.1 各组分出峰的次序：1,1-二氯乙烯；反-1,2-二氯乙烯；顺-1,2-二氯乙烯。

8.1.7.1.2 保留时间：1,1-二氯乙烯，13.59 min；反-1,2-二氯乙烯，16.78 min；顺-1,2-二氯乙烯，20.54 min。

8.1.7.2 定量分析

根据样品的峰高或峰面积从工作曲线上查出样品中待测物的质量浓度。

8.1.7.3 结果表示

8.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图各组分的保留时间，确定待测组分数目及名称。

8.1.7.3.2 定量结果：直接从工作曲线上查出各组分的含量，以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示。

8.1.8 精密度和准确度

单个实验室进行回收率和相对标准偏差的实验结果，见表6。

表6 二氯乙烯回收率和精密度

组分	回收率/%	相对标准偏差/%
1,1-二氯乙烯	81	1
反-1,2-二氯乙烯	76	1
顺-1,2-二氯乙烯	77	1

8.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

8.3 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

9 1,2-二氯乙烯

9.1 吹扫捕集气相色谱法

按8.1描述的方法测定。

9.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

9.3 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

10 三氯乙烯

10.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

10.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

11 四氯乙烯

11.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

11.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

12 苯并(a)芘

12.1 高效液相色谱法(1)

12.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为0.07 ng，若取500 mL水样测定，本方法最低检测质量浓度为1.4 ng/L。

12.1.2 原理

水中苯并(a)芘及其它芳烃能被环己烷萃取，萃取液经活性氧化铝吸附净化，以苯洗脱、浓缩后，可用液相色谱-荧光检测器定量。

12.1.3 试剂或材料

所用试剂和材料应进行空白试验，即通过全部操作过程，证明无干扰物质存在。所有试剂使用前均应采用0.45 μm滤膜过滤。

12.1.3.1 超纯水：电阻率大于 18.0 MΩ·cm。

12.1.3.2 活性氧化铝：取 250 g 150 μm~75 μm (100 目~200 目) 层析用中性氧化铝 (Al₂O₃) 于 140 °C 活化 4 h，冷却后装瓶，储于干燥器内，备用。

12.1.3.3 盐酸溶液 (1+19)：取 5 mL 盐酸 (ρ₂₀=1.19 g/mL)，加至 95 mL 纯水中，混匀。

12.1.3.4 玻璃棉：用盐酸溶液 (1+19) 浸泡过夜，然后用纯水洗至中性。用氢氧化钠溶液浸泡过夜，纯水洗至中性，于 105 °C 烘干备用。

12.1.3.5 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

12.1.3.6 活性炭：取 50 g 830 μm~380 μm (20 目~40 目) 活性炭用盐酸溶液 (1+19) 浸泡过夜，用纯水洗至中性，于 105 °C 烘干。再用环己烷浸泡过夜，滤干后在氮气流下于 400 °C 活化 4 h，冷后储于磨口瓶中备用。

12.1.3.7 环己烷：通过活性炭层析柱后重蒸馏，取此环己烷 70 mL 浓缩至 1.0 mL，浓缩液应测不出苯并(a)芘的存在，方可使用。

12.1.3.8 无水硫酸钠：400 °C 烘烤 4 h，冷却后储于磨口瓶中备用。

12.1.3.9 氢氧化钠溶液：称取 5 g 氢氧化钠 (NaOH)，用纯水溶解，并稀释至 100 mL。

12.1.3.10 苯：重蒸馏。

12.1.3.11 苯并(a)芘[简称 B(a)P, C₂₀H₁₂]标准储备溶液 {ρ[B(a)P]=100 μg/mL} 的制备：称取 5.00 mg 苯并(a)芘，用少量苯溶解后，加环己烷定容至 50.0 mL。装入棕色瓶，储于冰箱内，可保存 6 个月，或使用有证标准物质。

12.1.3.12 苯并(a)芘标准中间溶液 {ρ[B(a)P]=1 μg/mL} 的制备：吸取 1.00 mL 苯并(a)芘标准储备溶液于 100 mL 棕色容量瓶内，用环己烷稀释。储于冰箱内，可保存 1 个月。

12.1.3.13 苯并(a)芘标准使用溶液：取 5 个 10 mL 容量瓶，加入 0 mL、0.07 mL、0.15 mL、0.25 mL、0.50 mL 苯并(a)芘标准中间液，用环己烷稀释至刻度，苯并(a)芘浓度分别为 0 ng/mL、7 ng/mL、15 ng/mL、25 ng/mL 和 50 ng/mL。

12.1.4 仪器设备

12.1.4.1 高效液相色谱仪：具有荧光检测器。

12.1.4.2 色谱柱：

a) 色谱柱类型：不锈钢柱，长 150 mm，内径 3.9 mm；

b) 填充物：用 Spherisorb C₁₈ (5 μm)。

12.1.4.3 微量注射器：25 μL，针头锥度为 90 度。

12.1.4.4 分液漏斗：1 000 mL。

12.1.4.5 KD 浓缩器。

12.1.4.6 层析柱：玻璃柱，内径 5 mm，长 10 cm。

12.1.5 样品

12.1.5.1 水样的稳定性

苯并(a)芘在水中不稳定，易分解。

12.1.5.2 水样的采集与保存

在采样点采取水样时，水样应完全注满，不留空气。采集水源水水样时，应将水样瓶（棕色瓶）浸入水面下再进行采样，以防表层水的污染。采集自来水水样时，应在水龙头消毒之前采集，并在每升水样中加入 0.5 mL 硫代硫酸钠溶液 (100 g/L) 并混匀，以除去游离余氯。试样应放置暗处并尽快在采样后 24 h 内进行萃取。萃取液在冰箱内可保存 1 W。

12.1.5.3 水样的预处理（需在暗室内，有微弱黄光下操作）

12.1.5.3.1 水样的萃取：取 500 mL 均匀水样置于 1000 mL 分液漏斗中，用 70 mL 环己烷分三次萃取（30 mL，20 mL 和 20 mL），每次振摇 5 min，注意放气。放置 15 min，分出环己烷萃取液，合并三次萃取液于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 5 g~10 g 无水硫酸钠脱水。

12.1.5.3.2 萃取液的净化：

- a) 装活性氧化铝柱：将活性氧化铝在不断振动下装入层析柱内，柱底部装有少许处理过的玻璃棉，活性氧化铝的高度为 5 cm~7 cm，上面再装 1 cm~2 cm 高的无水硫酸钠，用少量环己烷润湿，不得有气泡；
- b) 柱层析：将 12.1.5.3.1 中的环己烷萃取液注入活性氧化铝柱上，锥形瓶中残存的无水硫酸钠用 20 mL 环己烷分次洗涤，洗涤液过柱。用 10 mL 苯洗脱，收集苯洗脱液。

12.1.5.3.3 样品浓缩：将苯洗脱液置 KD 浓缩器内，于 60℃~70℃ 水浴中减压浓缩至 0.1 mL。

12.1.6 试验步骤

12.1.6.1 仪器参考条件

12.1.6.1.1 柱温：30℃。

12.1.6.1.2 流动相：甲醇+纯水（9+1）。

12.1.6.1.3 流量：2 mL/min。

12.1.6.1.4 荧光检测器：Ex=303 nm，Em=425 nm。

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 标准数据的表示：用标准曲线计算测定结果。

12.1.6.2.3 标准曲线的绘制：各取 10 μL 苯并(a)芘标准使用溶液注入色谱仪，记录色谱峰高。以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

12.1.6.3 定量分析

取 10 μL 水样浓缩液注入色谱仪，测量峰高。从标准曲线上查出水样苯并(a)芘的含量。

12.1.7 试验数据处理

按公式（4）计算水样中苯并(a)芘的质量浓度。

$$\rho[\text{B(a)P}] = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times 1000 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\rho[\text{B(a)P}]$ ——水样中苯并(a)芘（C₂₀H₁₂）的质量浓度，单位为纳克每升（ng/L）；

ρ_1 ——相当于标准曲线标准的苯并(a)芘质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V_1 ——萃取液浓缩后的体积，单位为毫升（mL）；

V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

12.1.8 精密度和准确度

4 个实验室重复测定加标水样，低浓度平均回收率为 89.2%，相对标准偏差为 4.1%；高浓度平均回收率为 92.3%，相对标准偏差为 4.5%。

12.2 高效液相色谱法（II）

按87.1描述的方法测定。

13 丙烯酰胺

13.1 高效液相色谱串联质谱法

13.1.1 最低检测质量浓度

取100 mL水样经提取后定容至1.0 mL测定，最低检测质量浓度为0.020 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

13.1.2 原理

水样通过活性炭固相萃取柱净化和富集，洗脱液经浓缩、定容和过滤后，液相色谱分离，串联质谱检测，同位素内标法定量。

13.1.3 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。

13.1.3.1 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

13.1.3.2 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

13.1.3.3 标准物质采用丙烯酰胺 [$w(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}) \geq 99\%$]， $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标溶液 ($\rho(^{13}\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}) = 1.0 \text{ mg/mL}$)。或使用有证标准物质。

13.1.3.4 丙烯酰胺标准储备液：准确称取 10.0 mg 丙烯酰胺于 10 mL 容量瓶中，用甲醇溶解、定容至刻度，该溶液浓度为 1.0 mg/mL。于冰箱 0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存，可保存 6 个月。

13.1.3.5 丙烯酰胺标准中间液：吸取丙烯酰胺标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，该溶液浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。于冰箱 0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存，可保存 6 个月。

13.1.3.6 丙烯酰胺标准使用液：吸取丙烯酰胺标准中间液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，该溶液浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ，现用现配。

13.1.3.7 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标中间液：吸取 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标溶液 100 μL 于 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，该溶液浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。于冰箱 0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存，可保存 6 个月。

13.1.3.8 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标使用溶液：吸取 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标中间液 100 μL 于 10 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，该溶液浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ ，现用现配。

13.1.4 仪器设备

13.1.4.1 高效液相色谱串联质谱仪：配有电喷雾电离源。

13.1.4.2 氮吹仪。

13.1.4.3 固相萃取装置。

13.1.4.4 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

13.1.4.5 活性炭固相萃取柱：称取 500 mg 活性炭 (74 μm) 于装有筛板的 10 mL 空柱管中，填料上端再以筛板固定，轻轻压实。也可使用其他等效活性炭固相萃取柱 (500 mg, 6 mL)。以含丙烯酰胺 5 $\mu\text{g/L}$ 的水样 100 mL 过活化好的固相萃取柱，回收率 $\geq 90\%$ 方可使用。

13.1.4.6 微孔滤膜：0.45 μm 和 0.22 μm 水系滤膜。

13.1.5 样品

13.1.5.1 水样的采集与保存

用棕色磨口玻璃瓶采集样品，水样充满样品瓶并加盖密封，0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存，保存时间为 48 h。

13.1.5.2 水样的预处理

将样品过0.45 μm水系滤膜。

13.1.5.3 固相萃取

13.1.5.3.1 活化：活性炭固相萃取柱用前依次用 5 mL 甲醇、5 mL 水活化，活化时，不要让甲醇和水流干（液面不低于吸附剂顶部）。

13.1.5.3.2 富集：取预过滤后的 100 mL 水样，加入 50 μL 浓度为 100 μg/L ¹³C₃-丙烯酰胺内标使用液，混匀，内标物在水中的浓度为 0.050 μg/L，水样以约 5 mL/min 速度通过固相萃取柱。

13.1.5.3.3 干燥：用氮气吹 2 min，使固相萃取柱干燥。

13.1.5.3.4 洗脱：用 10 mL 甲醇洗脱。

13.1.5.3.5 洗脱液浓缩：洗脱液在 40 °C 左右用氮气吹至近干，再用 1.0 mL 水重新溶解，过 0.22 μm 水系滤膜。

13.1.6 试验步骤

13.1.6.1 仪器参考条件

13.1.6.1.1 液相色谱参考条件

13.1.6.1.1.1 色谱柱：极性改性 C₁₈ 色谱柱（150 mm×2.1 mm，3.5 μm），或其他等效色谱柱。

13.1.6.1.1.2 流动相：甲醇+水（0.1%甲酸）=10+90。

13.1.6.1.1.3 流速：0.2 mL/min。

13.1.6.1.1.4 进样量：10 μL。

13.1.6.1.1.5 柱温：25 °C。

13.1.6.1.2 质谱参考条件

13.1.6.1.2.1 离子源：电喷雾电离源正离子模式（ESI+）。

13.1.6.1.2.2 检测方式：多反应监测（MRM）。

13.1.6.1.2.3 气体：脱溶剂气、锥孔气、碰撞气均为高纯氮气，使用前应调节各气体流量以使质谱灵敏度达到检测要求。

13.1.6.1.2.4 电压：毛细管电压、锥孔电压等电压值应优化至最佳灵敏度。

13.1.6.1.2.5 其他：保留时间、母离子、特征子离子及碰撞能量见表 7。

表7 丙烯酰胺及其内标物的母离子、特征子离子及保留时间、碰撞能量参考值

组分	保留时间/min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量/eV
丙烯酰胺	2.2	72	55*/44	10
¹³ C ₃ -丙烯酰胺	2.2	75	58*/45	10

注：*表示定量离子。

13.1.6.2 测定

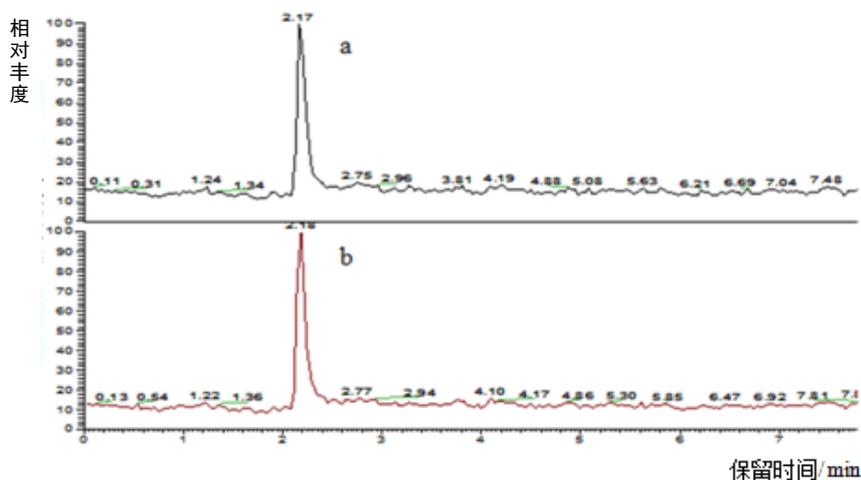
13.1.6.2.1 标准曲线绘制

准确吸取丙烯酰胺标准使用液 0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 分别置于 10.0 mL 容量瓶中并加入 ¹³C₃-丙烯酰胺内标使用液 0.50 mL，以纯水定容至刻度，标准系列浓度为 0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L，¹³C₃-丙烯酰胺浓度固定为 5.0 μg/L。

以丙烯酰胺峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标，以丙烯酰胺的浓度为横坐标，绘制标准曲线。

13.1.6.2.2 色谱图考察

标准色谱图，见图7。



标引序号说明：
 a——丙烯酰胺；
 b——¹³C₃-丙烯酰胺。

图7 2.0 µg/L 丙烯酰胺和 ¹³C₃-丙烯酰胺标准色谱图

13.1.7 试验数据处理

13.1.7.1 定性分析

在上述仪器条件下测定样品溶液，待测物以保留时间和特征离子与定量离子的丰度比进行定性。要求待测试样中待测物的保留时间与标准溶液中待测物保留时间的相对偏差小于20%；样品特征离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表8的规定，则可判断样品中存在相应的待测物。

表8 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	最大允许偏差
>50%	±20%
>20%~50%	±25%
>10%~20%	±30%
≤10%	±50%

13.1.7.2 定量分析

取10.0 µL提取液在与标准测定相同的条件下进行分析，计算丙烯酰胺与内标物峰面积的比值，从标准曲线查得待测液中丙烯酰胺的浓度，按公式（5）计算水中丙烯酰胺的质量浓度。

$$\rho(C_3H_5NO) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2 \times 1000} \dots\dots\dots (5)$$

式中：
 $\rho(C_3H_5NO)$ ——水中丙烯酰胺的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

- ρ_1 ——由曲线查得的丙烯酰胺的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；
 V_1 ——提取后定容体积（1 mL），单位为毫升（mL）；
 V_2 ——水样体积（100 mL），单位为毫升（mL）。

13.1.8 精密度和准确度

样本加标平行测定6次，加标浓度为0.02 $\mu\text{g/L}$ ~0.50 $\mu\text{g/L}$ 时，相对标准偏差小于5%，回收率为96.1%~102%。

14 己内酰胺

14.1 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为10 ng，若取25 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.2 mg/L。
 在本方法的分析条件下，环己烷、环己醇和环己酮不干扰测定。

14.1.2 原理

水中的己内酰胺经浓缩和二硫化碳溶解后，可用带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪进行定量测定。

14.1.3 试剂或材料

- 14.1.3.1 载气：氮气 [$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。
 14.1.3.2 辅助气体：氢气，空气。
 14.1.3.3 色谱柱和填充物见 14.1.4.2 有关内容。
 14.1.3.4 涂渍固定液所用的溶剂：丙酮。
 14.1.3.5 二硫化碳 (CS_2)。
 14.1.3.6 丙酮 [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$]。
 14.1.3.7 氨水 ($\rho_{20}=0.88 \text{ g/mL}$)。
 14.1.3.8 氯化钠溶液 (150 g/L)：称取 15 g 氯化钠，用纯水溶解并稀释为 100 mL。
 14.1.3.9 己内酰胺标准储备溶液 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})=10 \text{ mg/mL}$]：称取 1.000 g 在硅胶干燥器内干燥 24 h 的己内酰胺 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$)，用纯水溶解，定量转移至 100 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，摇匀，此储备液在冰箱内可保存 1 个月。或使用有证标准物质。
 14.1.3.10 己内酰胺标准使用溶液：临用时取己内酰胺标准储备溶液在容量瓶内用纯水稀释为 $\rho(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})=10 \mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})=1 \mu\text{g/mL}$ ，现用现配。

14.1.4 仪器设备

- 14.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。
 14.1.4.2 色谱柱：
 a) 色谱柱类型：不锈钢柱，长 2 m，内径 3 mm；
 b) 填充物的要求：
 1) 载体：硅烷化 101 白色担体，粒度为 180 μm ~150 μm (80 目~100 目)；
 2) 固定液及含量：5% Carbowax-20 M。
 c) 涂渍固定液：称取 0.5 g 固定液，用 1.5 mL 纯水溶解后，与适量的丙酮混合，加 5 mL 氨水搅匀，加入 10 g 载体，摇匀，在 60 $^\circ\text{C}$ 水浴上挥干液体，再于 100 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干。采用普通装柱法装柱；

d) 色谱柱的老化：将色谱柱与检测器断开，然后将填充好的色谱柱装机，通氮气，于 200 °C 老化 24 h。

14.1.4.3 恒温水浴锅。

14.1.4.4 瓷坩埚：30 mL。

14.1.4.5 微量注射器：10 μ L，50 μ L 和 100 μ L。

14.1.5 样品

14.1.5.1 水样的稳定性：己内酰胺在水中不稳定，易分解。

14.1.5.2 水样的采集与保存：用磨口玻璃瓶采样，0 °C~4 °C 冷藏保存，保存时间为 24 h。

14.1.5.3 水样的预处理：取 25.0 mL 水样置于 30 mL 瓷坩埚中，加 1.0 mL 氯化钠溶液，在 65 °C 水浴上蒸干。取下，冷却后，用 3 mL 二硫化碳分数次在玻璃棒搅拌下洗脱样品中己内酰胺，将洗液转入 KD 浓缩瓶中，并用二硫化碳定容为 1.0 mL。挥干水样时瓷坩埚接触水面 2/3 深度为佳。

14.1.6 试验步骤

14.1.6.1 仪器参考条件

14.1.6.1.1 气化室温度：190 °C。

14.1.6.1.2 柱温：185 °C。

14.1.6.1.3 检测器温度：210 °C。

14.1.6.1.4 载气流量：氮气，45 mL/min；空气，170 mL/min；氢气，30 mL/min。

14.1.6.2 校准

14.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

14.1.6.2.2 标准样品：

a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制新的校准曲线。若某一样品的响应值与预期值间的偏差大于 10% 时重新用标准样品校准；

b) 气相色谱法中使用标准样品的条件：

1) 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；

2) 在工作范围内相对标准偏差小于 10%，即可认为仪器处于稳定状态；

3) 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

14.1.6.2.3 工作曲线的绘制：用 6 个瓷坩埚，依次加入 0 μ g、5.0 μ g、15.0 μ g、30.0 μ g、50.0 μ g 及 100.0 μ g 己内酰胺标准使用溶液，加纯水至 25.0 mL，加 1 mL 氯化钠溶液，在 65 °C 水浴与样品同时进行蒸干（蒸干时坩埚接触水面深度为 2/3），用二硫化碳洗脱，并定容为 1.0 mL。各取 2 μ L 注入色谱仪，以峰高为纵坐标，己内酰胺的质量为横坐标，绘制工作曲线。

14.1.6.3 试验

14.1.6.3.1 进样：

a) 进样方式：直接进样；

b) 进样量：可进样 1.0 μ L~10.0 μ L；

c) 操作：用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次后，排出气泡，取所需体积迅速注射至色谱仪中。

14.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间。

14.1.6.3.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 8。



标引序号说明:

a——二硫化碳（溶剂）;

b——己内酰胺。

图8 己内酰胺标准色谱图

14.1.7 试验数据处理

14.1.7.1 定性分析

14.1.7.1.1 组分出峰顺序：二硫化碳（溶剂），己内酰胺。

14.1.7.1.2 保留时间：己内酰胺，1.667 min。

14.1.7.2 定量分析

根据样品的峰高，从工作曲线上查出己内酰胺的质量，按公式（6）计算。

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$ ——水样中己内酰胺的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）;

m ——从工作曲线上查得的水样中己内酰胺的质量，单位为微克（ μg ）;

V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

14.1.7.3 结果的表示

14.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图的保留时间确定待测试样中的己内酰胺。

14.1.7.3.2 定量结果：含量的表示方法为以毫克每升（mg/L）表示。

14.1.8 精密度和准确度

2个实验室用本方法测定加标天然水样，第一个实验室在浓度0.17 mg/L与3.3 mg/L，7次测定，相对标准偏差为5.3%~8.2%，回收率为91.1%~114%。第二个实验室在浓度为0.8 mg/L与3.2 mg/L，6次测定，相对标准偏差为7.8%~16%，回收率为83.3%~99.8%。

15 邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯

15.1 固相萃取气相色谱质谱法

15.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量分别为：敌敌畏，0.38 ng；2,4,6-三氯酚，0.44 ng；六氯苯，0.26 ng；乐果，0.78 ng；五氯酚，1.1 ng；林丹，0.30 ng；百菌清，0.44 ng；甲基对硫磷，0.26 ng；七氯，0.28 ng；马拉硫磷，0.36 ng；毒死蜱，0.24 ng；对硫磷，0.28 ng；滴滴涕，0.30 ng；邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯，0.48 ng；溴氰菊酯，0.84 ng。

若取水样2 L测定，本方法的最低检测质量浓度分别为：敌敌畏，0.19 μg/L；2,4,6-三氯酚，0.22 μg/L；六氯苯，0.13 μg/L；乐果，0.39 μg/L；五氯酚，0.55 μg/L；林丹，0.15 μg/L；百菌清，0.22 μg/L；甲基对硫磷，0.13 μg/L；七氯，0.14 μg/L；马拉硫磷，0.18 μg/L；毒死蜱，0.12 μg/L；对硫磷，0.14 μg/L；滴滴涕，0.15 μg/L；邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯，0.24 μg/L；溴氰菊酯，0.42 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

15.1.2 原理

水样中有机物通过以聚甲基丙烯酸酯-苯乙烯为吸附剂的大体积固相萃取柱吸附，用少量甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷洗脱，洗脱液经脱水、净化提纯、浓缩定容后，用气相色谱质谱联用仪分离测定。根据待测物的保留时间和质谱图定性，再通过待测物的定量离子与内标定量离子的相对强度和标准曲线定量。每个水样中含有已知浓度的内标化合物，通过内标校正程序测定。

15.1.3 试剂或材料

15.1.3.1 溶剂：二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）、乙酸乙酯（ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ）、丙酮[（ CH_3 ）₂CO]、甲醇（ CH_3OH ）均为色谱纯。

15.1.3.2 不含有机物高纯水：水中干扰物的浓度低于方法中待测物的检出限。

15.1.3.3 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=6\text{ mol/L}$]：量取盐酸（ $\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$ ）50 mL，加纯水至100 mL。

15.1.3.4 无水硫酸钠：在马弗炉中400℃加热2 h。

15.1.3.5 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）：优级纯

15.1.3.6 标准储备溶液：可用纯标准物质制备（称量法），以预先确认过成分纯度的15种半挥发性有机物的液体或固体，用甲醇、乙酸乙酯或丙酮为溶剂配制标准储备溶液，浓度为1 mg/mL~5 mg/mL。准确称取适量标准样品于5 mL容量瓶中，加入约4.5 mL甲醇、乙酸乙酯或丙酮溶解，定容到刻度，把标准储备溶液转移到安瓿瓶中0℃~4℃冷藏、密封、避光保存，可保存半年。或使用有证标准物质。

15.1.3.7 标准中间溶液的配制：将标准储备溶液用丙酮（或乙酸乙酯）稀释成所需的单一或混合化合物的标准中间溶液（建议浓度为10 μg/mL）。将标准中间溶液转移到安瓿瓶中，0℃~4℃冷藏、密封、避光保存，可保存1 W。不能将所有的组分溶在同一中间溶液中保存（建议根据待测组分的溶解性来选择合适的溶剂，如丙酮或乙酸乙酯，分类配制）。

15.1.3.8 内标物及回收率指示物溶液：用丙酮分别配制浓度为500 μg/mL的内标混合液（萘-D₁₀、菲-D₁₀、蒽-D₁₂）和回收率指示物（茈-D₁₀）溶液，再将500 μg/mL的回收率指示物溶液用丙酮稀释成100 μg/mL。内标混合液（萘-D₁₀、菲-D₁₀、蒽-D₁₂）和回收率指示物溶液于安瓿瓶中0℃~4℃冷藏、密封、避光保存。或使用有证标准物质。

15.1.3.9 气相色谱质谱联用仪性能校准溶液：用二氯甲烷配制浓度为5 μg/mL的十氟三苯基膦（DFTPP）性能校准溶液，于安瓿瓶中，0℃~4℃冷藏、密封、避光保存。

15.1.4 仪器设备

15.1.4.1 气相色谱质谱联用仪：

- 气相色谱仪：可分流或不分流进样，具程序升温功能；
- 色谱柱：DB-5MS（30 m×0.25 mm，0.25 μm）弹性石英毛细管柱，或其他等效色谱柱；
- 质谱仪：使用EI方式离子化，标准电子能量为70 eV；

d) 工作站和数据处理系统。

15.1.4.2 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。

15.1.4.3 固相萃取柱：萃取相为高交联的聚甲基丙烯酸酯-苯乙烯，或相当性能的固相萃取柱（填充量为 200 mg，容量为 6 mL），适合于非极性到极性化合物的萃取。

15.1.4.4 干燥柱：装有 5 g~7 g 无水硫酸钠的小柱，不能释放干扰物和吸附待测物。

15.1.4.5 旋转蒸发器。

15.1.4.6 氮吹仪。

15.1.4.7 小样品瓶：2 mL 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖棕色样品瓶，用于盛装标准溶液和萃取液。

15.1.4.8 样品瓶：2.5 L 棕色样品瓶，带聚四氟乙烯内衬螺旋盖，用于盛装水样。

15.1.4.9 微量注射器：5 μ L，10 μ L，50 μ L，100 μ L 和 500 μ L。

15.1.5 样品

15.1.5.1 水样的采集与保存

15.1.5.1.1 采集 2.5 L 水样于棕色样品瓶，每升水样中加入约 100 mg 抗坏血酸，混合摇匀，以去除余氯。封好样品瓶，0℃~4℃冷藏保存，保存时间为 24 h。

15.1.5.1.2 每批水样要带一个现场空白。

15.1.5.2 水样的前处理

15.1.5.2.1 样品的制备：如水样较为浑浊，由于水样中的颗粒物会堵塞萃取柱，降低萃取速率，可使用 0.45 μ m 的玻璃纤维滤膜预先过滤水样，以缩短萃取时间。

15.1.5.2.2 水样送到实验室后，用盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/L}$] 将水样的 pH 调至小于 2，过柱富集，萃取液装于密闭玻璃瓶中，0℃~4℃冷藏、密封、避光保存，2 d 内完成分析。吸附水样后的小柱，若不能及时洗脱，可在室温下短期保存，一般不超过 10 d，最好在 0℃以下低温保存，以减少因吸附滞留而造成的有机物损失。

15.1.5.2.3 固相萃取柱的活化与除杂质：固相萃取柱依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯以大约 3 mL/min 的流速缓慢过柱，加压或抽真空尽量让溶剂流干（约 0.5 min）；然后再依次用 10 mL 甲醇、10 mL 纯水过柱活化，此过程不能让吸附剂暴露在空气中。

15.1.5.2.4 上样吸附：量取 2 L 水样，加入 4.0 μ L 浓度为 500 μ g/mL 的内标和回收率指示物，立刻混匀，使其在水样中的浓度均为 1.0 μ g/L，然后水样以约 15 mL/min 的流速过固相萃取柱。

15.1.5.2.5 脱水干燥：用氮吹或真空抽吸固相萃取柱至干，以去除水分。

15.1.5.2.6 洗脱：依次用 3 mL 乙酸乙酯、3 mL 二氯甲烷、1.5 mL 甲醇通过固相萃取柱洗脱，每种溶剂洗脱时浸泡吸附剂 10 min 至 15 min，所有洗脱液收集在同一收集瓶中。若洗脱液有水分需过无水硫酸钠干燥柱除水。

15.1.5.2.7 洗脱液浓缩与定容：在室温下用氮气将洗脱液吹至近干，再用乙酸乙酯定容至 1 mL，待测。

15.1.6 试验步骤

15.1.6.1 仪器参考条件

15.1.6.1.1 色谱参考条件：

a) 气化室温度：250℃；

b) 柱温：初始温度 50℃保持 4 min，以每分钟 10℃升温至 280℃，保持 8 min；

c) 载气：高纯氦气 [$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]；

d) 柱流量：1.0 mL/min，不分流进样。

15.1.6.1.2 质谱参考条件：

- a) 质谱扫描范围：45 amu~450 amu；
- b) 离子源温度：230 ℃；
- c) 界面传输温度：280 ℃；
- d) 扫描时间：≤1 s（Scan 模式）；
- e) 定量特征离子参考见表 9。

表9 15种半挥发性有机物、内标物及回收率指示物定量特征离子信息表

序号	组分	分子式	选择离子	定量离子
1	敌敌畏	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	109, 185, 79, 220	109
2	2, 4, 6-三氯酚	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	196, 198, 97, 132	196
3	萘-D ₁₀ （内标物）	C ₁₂ D ₁₀	164, 162, 160, 80	164
4	六氯苯	C ₆ Cl ₆	284, 286, 142	284
5	乐果	C ₈ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	87, 93, 125	87
6	五氯酚	C ₆ HCl ₅ O	266, 264, 268, 167	266
7	林丹（γ-六六六）	C ₆ H ₆ Cl ₆	181, 219, 109, 111	181
8	菲-D ₁₀ （内标物）	C ₁₄ D ₁₀	188, 187, 94, 184	188
9	百菌清	C ₈ Cl ₄ N ₂	266, 264, 268	266
10	甲基对硫磷	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS	109, 125, 263	109
11	七氯	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	100, 272, 274, 237	100
12	马拉硫磷	C ₁₀ H ₁₆ O ₆ PS ₂	127, 173, 99, 125	127
13	毒死蜱	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	197, 97, 199, 125	197
14	对硫磷	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	291, 97, 109, 137	291
15	萘-D ₁₀ （回收率指示物）	C ₁₆ D ₁₀	212, 106, 211, 213	212
16	滴滴涕	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	235, 237, 165, 282	235
17	邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	149, 167, 150	149
18	屈-D ₁₂ （内标物）	C ₁₈ D ₁₂	240, 236, 239, 241, 120	240
19	溴氰菊酯	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	181, 253, 77, 93	181

15.1.6.2 仪器校准

每次分析运行开始时，应对系统进行性能测试。向气相色谱质谱仪中注入1 μL十氟三苯基膦溶液（5 ng/μL），用与分析样品相同的气相色谱及质谱条件获取背景校正质谱图，其关键质量数应达到表10的要求。若不能满足应重新调节质谱仪使其符合要求。

表10 十氟三苯基膦（DFTPP）关键离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标	检验的目的
51	是基峰质量数的10%~80%	低质量数的灵敏度
68	小于69质量数的2%	低质量数的分辨率
70	小于69质量数的2%	低质量数的分辨率
127	是基峰质量数的10%~80%	低至中等质量数的灵敏度
197	小于198质量数的2%	中等质量数的分辨率
198	基峰或大于442质量数的50%	中等质量数的灵敏度和分辨率
199	是198质量数的5%~9%	中等质量数的分辨率和同位素比
275	是基峰质量数的10%~60%	中等至高质量数的灵敏度
365	大于基峰质量数的1%	基线的阈值

质量数	离子丰度指标	检验的目的
441	出现, 但小于443质量数的丰度	高质量数的分辨率
442	基峰或大于198质量数的50%	高质量数的分辨率和灵敏度
443	是442质量数的15%~24%	高质量数的分辨率和同位素比

15.1.6.3 试验

15.1.6.3.1 校准:

- 定量分析中的校准方法: 内标法;
- 标准曲线的绘制: 分别取标准中间液 0 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL、1.0 mL 和 2.0 mL 于 6 个 10 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯定容至刻度, 配制成 0 μg/mL、0.2 μg/mL、0.4 μg/mL、0.8 μg/mL、1.0 μg/mL 和 2.0 μg/mL 六个浓度的标准使用液 (2, 4, 6-三氯酚、乐果、五氯酚和溴氰菊酯四种物质则配制成 0 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、4.0 μg/mL、5.0 μg/mL 六个浓度), 回收率指示物浓度与待测物浓度一致, 每个标准使用液中内标浓度均为 2 μg/mL。将标准使用液转移至 2 mL 棕色样品瓶中, 密封, 0℃~4℃冷藏保存, 用于色谱分析。各取 1.0 μL 注入色谱仪, 以峰面积比值为纵坐标, 各组分质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线;
- 响应因子和平均响应因子: 用数据软件调出所有标准系列溶液的色谱图, 用内标计算每个标准系列溶液中待测物 (包括各组分和回收率指示物) 的响应因子 (RF) 和平均响应因子 (\overline{RF})。

标准系列第 i 点中待测物的响应因子 (RF_i) 按照公式 (7) 计算。待测物在标准系列各点中得到的响应因子的平均值即为待测物的平均响应因子。

$$RF_i = \frac{A_{Xi} \times \rho_{ISi}}{A_{ISi} \times \rho_{Xi}} \dots \dots \dots (7)$$

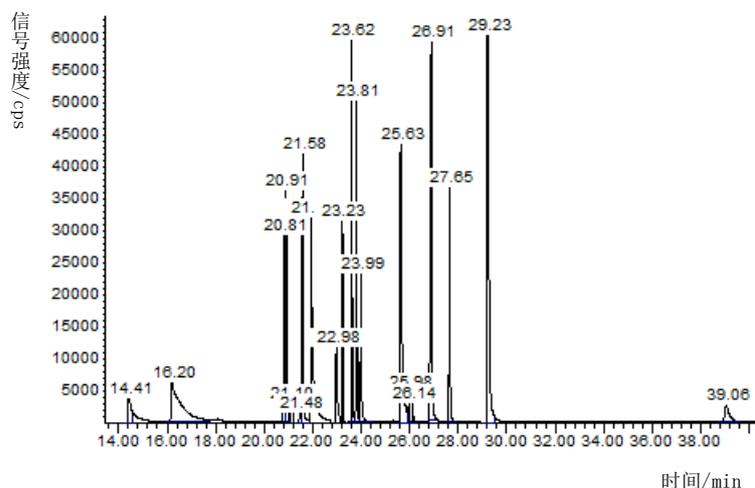
式中:

- RF_i ——标准系列中第 i 点待测物的响应因子;
- A_{Xi} ——标准系列中第 i 点待测物的定量离子的响应值 (峰面积或高度);
- ρ_{ISi} ——标准系列中内标的质量浓度, 单位为微克每升 (μg/L);
- A_{ISi} ——标准系列中第 i 点与待测物相对应的内标定量离子的峰面积或高度;
- ρ_{Xi} ——标准系列中第 i 点待测物的质量浓度, 单位为微克每升 (μg/L)。

15.1.6.3.2 进样:

- 进样方式: 直接进样;
- 进样量: 1 μL;
- 用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次, 排出气泡, 取所需体积迅速注入色谱仪中, 并立即拔出注射器;
- 记录: 以标样核对, 记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

15.1.6.3.3 色谱图的考查: 见图 9。



标引序号说明:

- | | |
|-----------------------|-----------------------------|
| 14.41 min——敌敌畏; | 23.23 min——七氯; |
| 16.20 min——2,4,6-三氯酚; | 23.62 min——马拉硫磷; |
| 20.91 min——六氯苯; | 23.81 min——毒死蜱; |
| 21.10 min——乐果; | 23.99 min——对硫磷; |
| 21.48 min——五氯酚; | 26.91 min——4,4'-滴滴涕; |
| 21.58 min——林丹; | 27.65 min——2,4-滴滴涕; |
| 21.95 min——百菌清; | 29.23 min——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯; |
| 22.98 min——甲基对硫磷; | 39.06 min——溴氰菊酯。 |

图9 半挥发性有机物的总离子流图

15.1.7 试验数据处理

15.1.7.1 定性分析

用全扫描方式获得的总离子流图对样品组分进行定性分析,在总离子流图中,将相对强度最大的三个离子称为特征离子,定性分析的方法是将水样组分的保留时间与标准样品组分的保留时间进行比较,同时将样品组分的质谱与数据库内标准质谱进行比较,要符合下列条件:

- a) 计算各组分保留时间的标准偏差,样品组分的保留时间漂移应在该组分标准偏差的 3 倍范围以内;
- b) 样品组分特征离子的相对强度与标准组分特征离子强度的相对误差在 30% 以内。

15.1.7.2 定量分析

用选择离子流图对组分进行定量分析,本方法用内标定量。敌敌畏、2,4,6-三氯酚以萘-D₁₀为内标,六氯苯、乐果、五氯酚和林丹以菲-D₁₀为内标,百菌清、甲基对硫磷、七氯、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、滴滴涕、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和溴氰菊酯以屈-D₁₂为内标。

待测物的质量浓度按公式(8)计算,定量结果以微克每升(μg/L)表示含量。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times RF} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

ρ_x ——待测物在水样中的浓度,单位为微克每升(μg/L);

A_x ——待测物定量离子的峰面积或峰高；

ρ_{IS} ——加入仪器中的内标的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

A_{IS} ——内标定量离子的峰面积或峰高；

\overline{RF} ——待测物的平均响应因子。

15.1.8 精密度和准确度

4个实验室对15种半挥发性有机物加标水样进行重复测定，加标回收率和精密度结果见表11（加标浓度为加入水中的浓度）。

表11 15种半挥发性有机物的加标回收率和精密度

组分	线性范围/（ $\mu\text{g/L}$ ）	加标浓度/（ $\mu\text{g/L}$ ）	加标回收率/%	相对标准偏差/%
敌敌畏	0.20~2.00	0.2	111	7.0
		1.0	99.4	3.1
2,4,6-三氯酚	0.50~5.00	0.2	82.4	7.1
		1.0	68.8	2.6
六氯苯	0.20~2.00	0.2	63.6	5.4
		1.0	76.7	2.4
乐果	0.50~5.00	0.5	102	2.8
		5.0	119	4.4
五氯酚	0.50~5.00	0.5	103	2.3
		5.0	110	3.7
林丹	0.20~2.00	0.2	88.8	5.7
		1.0	98.5	5.7
百菌清	0.20~2.00	0.2	112	3.3
		1.0	120	3.4
甲基对硫磷	0.20~2.00	0.2	121	4.7
		1.0	123	3.0
七氯	0.20~2.00	0.2	64.9	9.1
		1.0	67.2	3.0
马拉硫磷	0.20~2.00	0.2	84.9	5.6
		1.0	95.1	2.4
毒死蜱	0.20~2.00	0.2	75.8	6.2
		1.0	76.2	3.1
对硫磷	0.20~2.00	0.2	87.5	4.1
		1.0	93.3	2.8
滴滴涕	0.20~2.00	0.2	113	5.1
		1.0	94.0	2.5
邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	0.20~2.00	0.2	127	8.0
		1.0	122	6.2
溴氰菊酯	0.50~5.00	0.5	91.8	2.2
		5.0	92.8	1.0

15.1.9 质量控制

- 15.1.9.1 通过定期分析实验室试剂空白、实验室加标空白验证实验室的分析能力。
- 15.1.9.2 本底污染可能来自固相萃取柱，因为固相萃取柱可能释放酞酸酯等化合物至乙酸乙酯和二氯甲烷中。在分析样品之前或每次使用新的萃取柱时，都要进行空白分析，确保没有污染源。本底污染也可能来自溶剂、试剂和玻璃器皿。更换溶剂后，应进行试剂空白分析。如果试剂空白在待测物的停留时间附近出现峰值，影响待测物的分析，在分析前，找出污染原因，进行消除。
- 15.1.9.3 至少对 10% 的样品进行回收率数据检验，以便对测定数据进行评估，回收率应在 70%~130%。
- 15.1.9.4 每个样品中的内标和回收率指示物的定量离子峰面积在一段时间内应相对稳定，其漂移不能大于 50%。
- 15.1.9.5 每天分析样品前，进行实验室试剂空白分析以检测背景污染。并进行工作曲线校核，确认工作曲线的适用性。
- 15.1.9.6 每批样品分析中间，做加标空白样品，确保分析的准确性。
- 15.1.10 干扰及消除
- 15.1.10.1 所有玻璃器皿先用硫酸重铬酸钾洗液清洗，然后用自来水、不含有机物超纯水依次冲洗，晾干，最后用有机溶剂清洗，用铝箔封口，放置在干净地方，避免污染。非定量玻璃器皿可在马弗炉中 400 °C 加热 2 h，自然降至室温后再取出备用，但定量用的玻璃器皿不能在超过 60 °C 条件下加热。
- 15.1.10.2 溶剂、试剂（包括不含有机物的超纯水）、玻璃容器及处理样品所用的其他器皿均可能含杂质而产生干扰，应采用现场空自来验证实验中所用的材料是否存在干扰。若存在，找出干扰源，消除干扰。
- 15.1.10.3 在样品萃取的过程中，某些干扰物质也会被萃取，最终产生干扰。干扰强度与水样的来源关系很大，总有机碳含量高的水样，其基线和干扰峰可能更高一些。
- 15.1.10.4 分析过程中的最大干扰来自试剂和固相萃取装置，因此需要做现场空白和实验室试剂空白以确定是否存在干扰，也需要对不同公司品牌的萃取柱进行试验，确保污染物不会干扰待测物的定性和定量分析。
- 15.1.10.5 当分析完高浓度样品紧接着分析低浓度样品时，会发生上次高浓度样品的残留物转入本次样品的污染现象，因此需要仔细清洗或更换注射器和不分流进样口，而且要分析溶剂空白以确保下一个样品的准确性。
- 15.1.10.6 水样中的颗粒物会堵塞萃取柱，降低萃取速率，使用适当的滤膜预先过滤水样可缩短萃取时间。
- 15.1.10.7 在实验过程中要使用玻璃器皿，避免使用塑料制品，塑料中普遍含有酞酸酯类污染物，对测定结果产生干扰。

16 微囊藻毒素

16.1 高效液相色谱法

16.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量分别为：微囊藻毒素-RR，6 ng；微囊藻毒素-LR，6 ng。若取 5 L 水样测定，则最低检测质量浓度分别为：微囊藻毒素-RR，0.06 µg/L；微囊藻毒素-LR，0.06 µg/L。

16.1.2 原理

水样过滤后，滤液（水样）经反相硅胶柱富集萃取浓缩，藻细胞（膜样）经冻融萃取，反相硅胶柱富集萃取浓缩后，分别用高效液相色谱分析。

16.1.3 试剂

- 16.1.3.1 高纯氮[$\varphi(N_2) \geq 99.999\%$]。
- 16.1.3.2 乙腈(C_2H_3N)。
- 16.1.3.3 甲醇(CH_3OH)。
- 16.1.3.4 三氟乙酸($C_2HF_3O_2$)。
- 16.1.3.5 微囊藻毒素-RR($C_{49}H_{75}N_{13}O_{12}$, 20%甲醇溶液)标准品: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 16.1.3.6 微囊藻毒素-LR($C_{49}H_{74}N_{10}O_{12}$, 20%甲醇溶液)标准品: 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

16.1.4 仪器设备

- 16.1.4.1 高效液相色谱仪: 配有二极管阵列检测器和 3D 色谱工作站。
- 16.1.4.2 ODS 硅胶柱(C_{18} 固相萃取小柱)。
- 16.1.4.3 ODS($5C_{18}$ -MS II 4.6 mm \times 250 mm)。
- 16.1.4.4 微量注射器: 25 μL 。

16.1.5 样品

- 16.1.5.1 每个样品取水样 5 L, GF/C 过滤, 滤液(水样)和藻细胞(膜样)分别进行不同的处理:
- a) 水样处理: 滤液 \rightarrow 过 5 g ODS 柱 \rightarrow 依次用 50 mL 去离子水、50 mL 20%甲醇淋洗杂质 \rightarrow 50 mL 80%甲醇洗脱 \rightarrow 洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥, 残渣溶于 10 mL 20%甲醇 \rightarrow 过 C_{18} 柱 \rightarrow 10 mL 100%甲醇洗脱 \rightarrow 洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥, 残渣溶于 1 mL 色谱纯甲醇 \rightarrow -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 待测;
- b) 膜样处理: 藻细胞 \rightarrow 冻融 3 次 \rightarrow 100 mL 5%乙酸萃取 30 min \rightarrow 以 4 000 r/min 离心 10 min, 重复 3 次, 合并上清液 \rightarrow 上清液过 500 mg ODS 柱 \rightarrow 用 15 mL 100%甲醇洗脱 \rightarrow 洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥, 残渣溶于 10 mL 20%甲醇 \rightarrow 过 C_{18} 柱 \rightarrow 10 mL 100%甲醇洗脱 \rightarrow 洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥, 残渣溶于 1 mL 色谱纯甲醇 \rightarrow -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 待测。
- 16.1.5.2 上述 5 g ODS 柱用 50 mL 100%甲醇与 50 mL 去离子水预活化; C_{18} 柱用 20 mL 100%甲醇与 20 mL 20%甲醇预活化; 500 mg ODS 柱用 6 mL 100%甲醇与 6 mL 去离子水预活化。
- 16.1.5.3 生活饮用水中的 MC-RR、MC-LR 的量是上述水样处理和膜样处理测定结果之和。

16.1.6 试验步骤

16.1.6.1 仪器参考条件

- 16.1.6.1.1 色谱柱: ODS C_{18} 250 mm \times 4.6 mm。
- 16.1.6.1.2 流动相: 乙腈+纯水+三氟乙酸=38+62+0.04。
- 16.1.6.1.3 流动相流量: 0.70 mL/min。
- 16.1.6.1.4 检测波长: 238 nm。
- 16.1.6.1.5 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

16.1.6.2 校准

- 16.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。
- 16.1.6.2.2 标准样品:
- a) 使用次数: 每次分析样品时, 用标准溶液绘制新的校准曲线;
- b) 液相色谱法中使用标准样品的条件:
- 1) 标准样品进样体积与试样的进样体积相同;
 - 2) 标准样品与试样尽可能同时分析。
- 16.1.6.2.3 标准曲线的绘制: 配制成 0.30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ MC-RR 和 MC-LR 标准使用液。分别取 20 μL 注入高效液相色谱仪, 测得各浓度峰面积, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

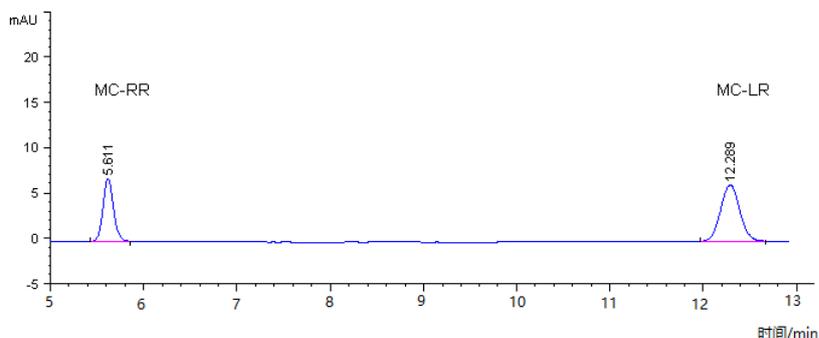
16.1.6.3 试验

16.1.6.3.1 进样:

- a) 进样方式: 直接进样;
- b) 进样量: 20 μL 。

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

16.1.6.3.3 色谱峰的考察: 标准色谱图, 见图 10。



标引序号说明:

MC-RR——微囊藻毒素-RR;

MC-LR——微囊藻毒素-LR。

图10 微囊藻毒素标准色谱图

16.1.7 试验数据处理

16.1.7.1 定性分析

16.1.7.1.1 组分出峰顺序: MC-RR, MC-LR。

16.1.7.1.2 保留时间: MC-RR, 5.611 min; MC-LR, 12.289 min。

16.1.7.2 定量分析

通过色谱峰面积或峰高, 在标准曲线上查出萃取液中目标物质量浓度, 按公式(9)计算水样中微囊藻毒素的质量浓度。

$$\rho(\text{MC}_S) = \frac{\rho_1 \times V_1}{0.6 \times V} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$\rho(\text{MC}_S)$ ——水样中微囊藻毒素的质量浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$, 包括水样和藻细胞);

ρ_1 ——水样及藻细胞萃取液中微囊藻毒素的质量浓度和, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——萃取液体积, 单位为毫升 (mL);

0.6 ——回收率;

V ——水样体积, 单位为升 (L)。

注: 若出现阳性结果, 采用液相色谱串联质谱法测定并确认。

16.1.7.3 结果的表示:

16.1.7.3.1 定性结果: 根据标准色谱组分的保留时间确定待测水样中组分的名称。

16.1.7.3.2 定量结果: 滤液及藻细胞中测定结果之和为水中微囊藻毒素总含量, 以微克每升 ($\mu\text{g/L}$) 表示。

16.1.8 精密度和准确度

2个实验室测定相对标准偏差：微囊藻毒素-RR为4.2%（n=6），微囊藻毒素-LR为3.3%（n=6）。加标回收率试验结果：微囊藻毒素-LR为60%（n=4）。

16.2 液相色谱串联质谱法

16.2.1 最低检测质量浓度

本方法测定范围为0.5 μg/L~50 μg/L，五种微囊藻毒素的最低检测质量分别为MC-LR，0.001 6 ng；MC-RR，0.001 2 ng；MC-YR，0.001 4 ng；MC-LW，0.001 6 ng；MC-LF，0.001 6 ng。进样20 μL时，五种微囊藻毒素的最低检测质量浓度分别为：MC-LR，0.08 μg/L；MC-RR，0.06 μg/L；MC-YR，0.07 μg/L；MC-LW，0.08 μg/L；MC-LF，0.08 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。水中常见共存离子及化合物均不干扰测定。

16.2.2 原理

水样经0.22 μm微孔滤膜过滤，用液相色谱串联质谱仪进行检测，外标法定量。

16.2.3 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。

16.2.3.1 甲酸（HCOOH， $\rho_{20}=1.22\text{ g/mL}$ ）：色谱纯。

16.2.3.2 甲酸溶液[φ （HCOOH）=0.1%]：取1 mL甲酸（HCOOH， $\rho_{20}=1.22\text{ g/mL}$ ）于1 L容量瓶中，纯水定容至刻度。

16.2.3.3 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

16.2.3.4 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

16.2.3.5 五种微囊藻毒素标准品（ $w>99\%$ ）：MC-LR，C₄₉H₇₄N₁₀O₁₂；MC-RR，C₄₉H₇₃N₁₃O₁₂；MC-YR，C₅₂H₇₂N₁₀O₁₃；MC-LW，C₅₄H₇₂N₈O₁₂；MC-LF，C₅₂H₇₁N₇O₁₂。或使用有证标准物质。

16.2.3.6 五种微囊藻毒素标准储备溶液（MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LW和MC-LF的质量浓度均为1 000 mg/L）：称取五种微囊藻毒素（MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LW和MC-LF）标准品各0.01 g，精确至0.000 1 g，分别用甲醇溶解后，再定容至10 mL容量瓶中。置-20℃冰箱中，可保存1年。

16.2.3.7 五种微囊藻毒素混合标准中间溶液（MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LW和MC-LF的质量浓度分别为100 mg/L）：分别移取五种微囊藻毒素单标储备溶液1.0 mL于同一个10 mL容量瓶中，用甲醇定容至刻度。置-20℃冰箱中，可保存1年。

16.2.3.8 五种微囊藻毒素混合标准使用溶液（MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LW和MC-LF的质量浓度分别为1.0 mg/L）：移取五种微囊藻毒素混合中间溶液0.1 mL于10 mL容量瓶中，用甲酸溶液[φ （HCOOH）=0.1%]定容至刻度。此溶液需现用现配。

16.2.4 仪器设备

16.2.4.1 液相色谱串联质谱仪（LC-MS/MS）。

16.2.4.2 色谱柱：C₁₈柱（2.1 mm×150 mm，5 μm）。

16.2.4.3 超纯水装置。

16.2.4.4 天平：分辨力不低于0.01 mg。

16.2.4.5 离心机：转速≤10 000 r/min。

16.2.4.6 0.22 μm针筒式微孔滤膜过滤器（水系）。

16.2.5 样品

16.2.5.1 水样的采集与保存：用磨口玻璃瓶采集样品，避光存放于 0℃~4℃ 冷藏条件下，可保存 7 d。

16.2.5.2 水样的预处理：洁净的水样过 0.22 μm 水系针筒式微孔滤膜过滤器后测定，浑浊的水样经定性滤纸过滤后再经 0.22 μm 水系针筒式微孔滤膜过滤器后测定。

16.2.6 试验步骤

16.2.6.1 仪器参考条件

16.2.6.1.1 色谱参考条件

16.2.6.1.1.1 流动相：甲醇 (CH₃OH) + 甲酸溶液 [φ (HCOOH) = 0.1%] = 10+90。

16.2.6.1.1.2 流速：0.2 mL/min。

16.2.6.1.1.3 进样体积：20 μL。

16.2.6.1.1.4 柱温：26℃。

16.2.6.1.2 质谱参考条件

16.2.6.1.2.1 三重四极杆质谱仪 (MS-MS)。

16.2.6.1.2.2 检测方式：多反应监测 (MRM)。

16.2.6.1.2.3 电离方式：正离子电喷雾电离源 (ESI+)。

16.2.6.1.2.4 喷雾电压：5 500 V。

16.2.6.1.2.5 离子源温度：600℃。

16.2.6.1.2.6 气帘气压力：137.9 kPa (20 psi)。

16.2.6.1.2.7 碰撞气流速：中等。

16.2.6.1.2.8 源内气：50 L/min。

16.2.6.1.2.9 辅助气：60 L/min。

16.2.6.1.2.10 入口电压：10 V。

16.2.6.1.2.11 驻留时间：100 ms。

16.2.6.1.2.12 母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量和碰撞池电压见表 12。

表12 微囊藻毒素母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量和碰撞池电压

组分	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/eV	碰撞池电压/V
MC-LR	995.6	213.0*	60	75	16
		375.1	60	123	16
MC-RR	519.9	135.0*	110	36	12
		127.1	110	47	10
MC-YR	1045.6	213.0*	60	125	18
		375.1	60	76	17
MC-LW	1025.4	135.0*	60	100	13
		375.1	60	55	19
MC-LF	986.6	135.0*	60	90	13
		375.1	60	50	18

注：标*为定量离子，其余为定性离子。

16.2.6.2 校准

16.2.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

16.2.6.2.2 标准样品使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制标准曲线。

16.2.6.2.3 标准曲线的绘制：分别移取五种微囊藻毒素（MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LW 和 MC-LF）混合使用溶液 5.0 μL、20.0 μL、50.0 μL、100 μL、200 μL 和 500 μL 于 6 个 10 mL 容量瓶，用甲酸溶液稀释至刻度。标准系列溶液中五种微囊藻毒素的浓度分别为 0.50 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L 和 50.0 μg/L。标准系列溶液需现用现配。各取 20 μL 分别注入液相色谱-质谱/质谱系统，测定相应的五种微囊藻毒素的峰面积，以五种微囊藻毒素的浓度（μg/L）为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

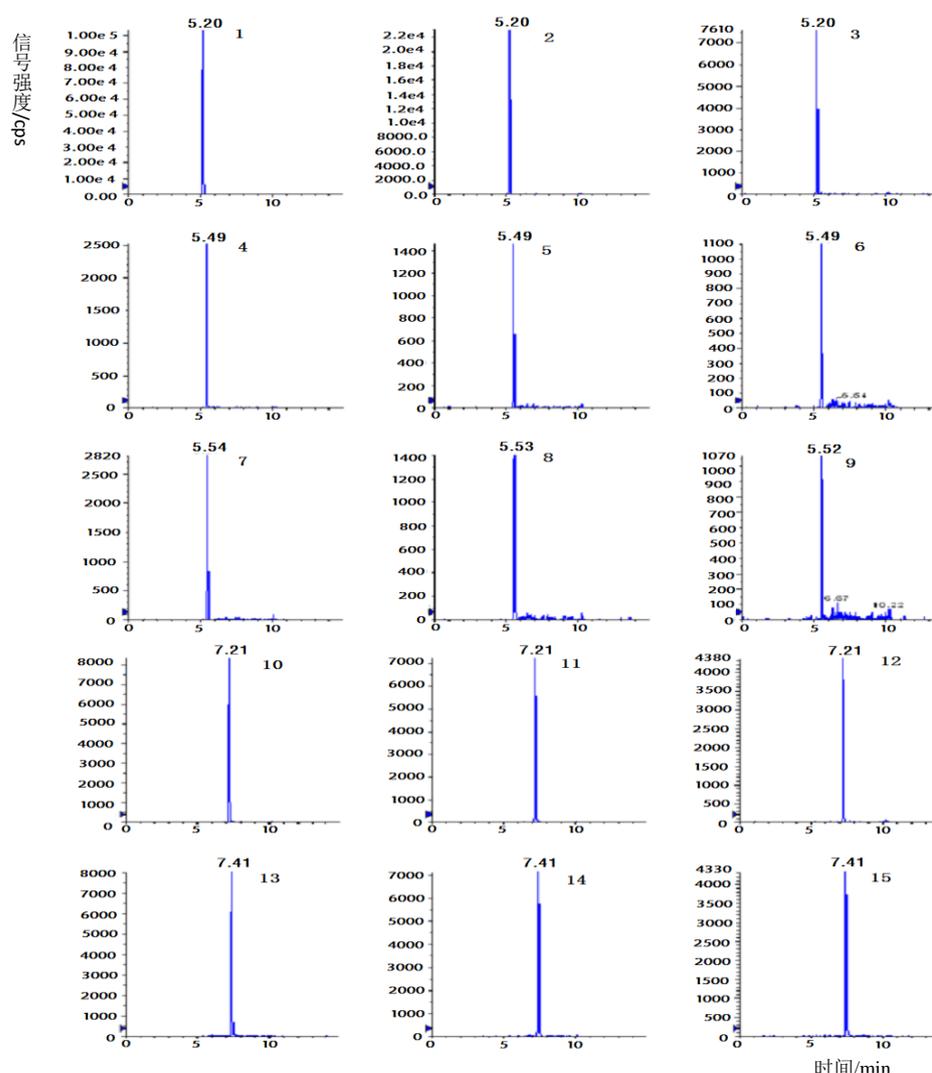
16.2.6.3 试验

16.2.6.3.1 进样：

- a) 方式：直接进样；
- b) 进样量：20 μL。

16.2.6.3.2 记录：以标样核对，记录各质谱离子峰的保留时间及对应的化合物。

16.2.6.3.3 质谱图的考察：标准 MRM 质谱图和各物质的碎片离子图，见图 11 和图 12。



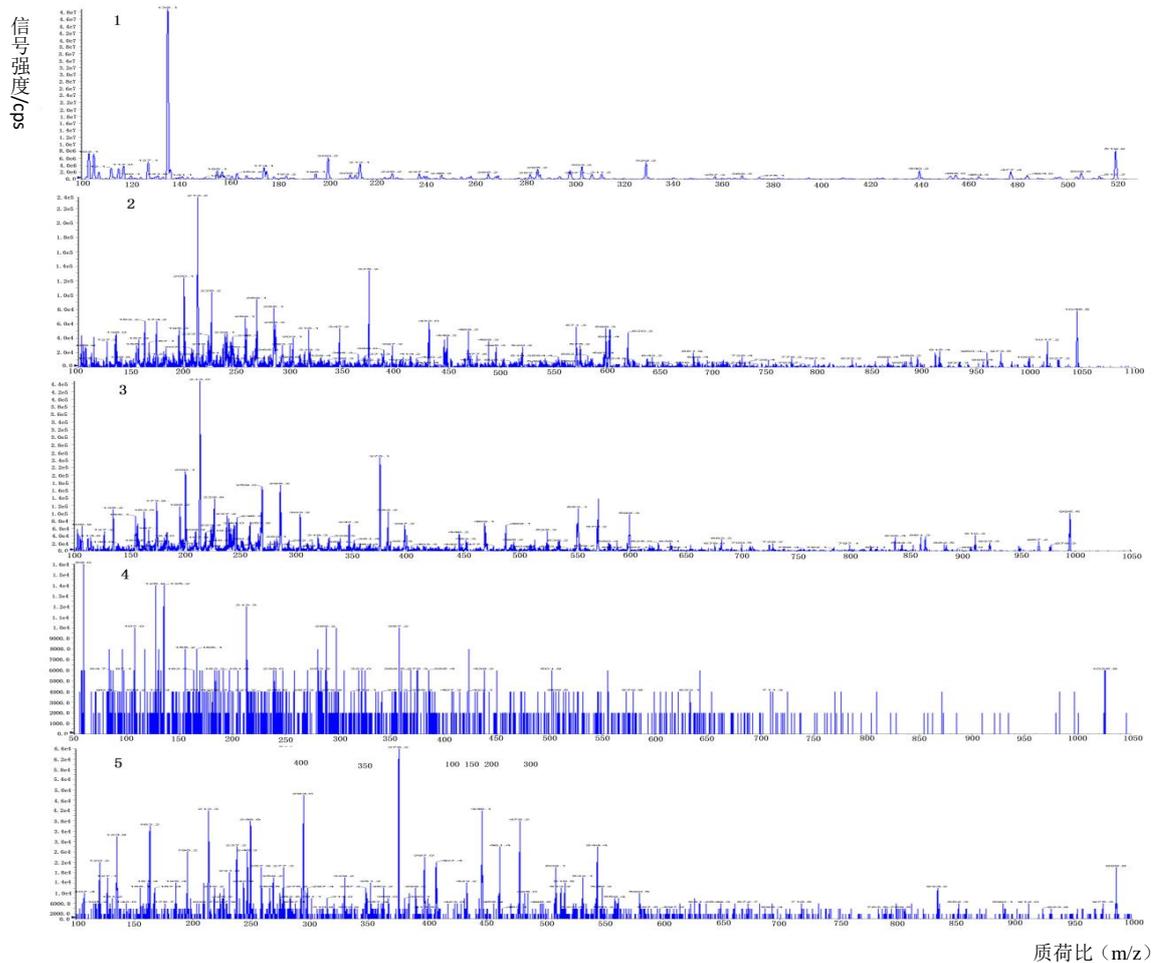
标引序号说明：

1——MC-RR，519.9/135.0 选择离子流图；

9——MC-LR，995.3/375.1 选择离子流图；

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 2——MC-RR, 519.9/127.1 选择离子流图; | 10——MC-LW, 1025.4/135.0 选择离子流图; |
| 3——MC-RR, 519.9/440.2 选择离子流图; | 11——MC-LW, 1025.4/375.1 选择离子流图; |
| 4——MC-YR, 1045.6/213.0 选择离子流图; | 12——MC-LW, 1025.4/213.0 选择离子流图; |
| 5——MC-YR, 1045.6/375.1 选择离子流图; | 13——MC-LF, 986.6/135.0 选择离子流图; |
| 6——MC-YR, 1045.6/135.1 选择离子流图; | 14——MC-LF, 986.6/375.1 选择离子流图; |
| 7——MC-LR, 995.3/213.0 选择离子流图; | 15——MC-LF, 986.6/213.1 选择离子流图。 |
| 8——MC-LR, 995.3/135.0 选择离子流图; | |

图11 五种微囊藻毒素 (MC-RR、MC-YR、MC-LR、MC-LW 和 MC-LF) 的MRM 质谱图



标引序号说明:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1——MC-RR; | 4——MC-LW; |
| 2——MC-YR; | 5——MC-LF。 |
| 3——MC-LR; | |

图12 五种微囊藻毒素 (MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF) 的碎片离子质谱图

16.2.7 试验数据处理

16.2.7.1 定性分析

16.2.7.1.1 定性要求：根据五种微囊藻毒素（MC-RR、MC-YR、MC-LR、MC-LW 和 MC-LF），各个碎片离子的丰度比及保留时间定性，要求所检测的五种微囊藻毒素色谱峰信噪比（S/N）大于 3，待测试样中待测物的保留时间与标准溶液中待测物的保留时间一致，同时待测试样中待测物的相应监测离子丰度比与同浓度标准溶液中待测物的色谱峰丰度比一致，允许的偏差见表 13。

表13 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	相对标准偏差/%
>50	±20
>20~50	±25
>10~20	±30
≤10	±50

16.2.7.1.2 出峰顺序：MC-RR，MC-YR，MC-LR，MC-LW，MC-LF。

16.2.7.1.3 保留时间：MC-RR，5.20 min；MC-YR，5.49 min；MC-LR，5.54 min；MC-LW，7.21 min；MC-LF，7.41 min。

16.2.7.2 定量分析

以五种微囊藻毒素（MC-LR、MC-RR、MC-YR、MC-LW和MC-LF）定量离子峰面积对应标准曲线中的含量作为定量结果。

16.2.7.3 结果的表示

16.2.7.3.1 定性结果：根据标准多反应监测 MRM 质谱图各组分的碎片离子对和保留时间确定组分名称。

16.2.7.3.2 定量结果：含量的表示方法为以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示。

16.2.8 精密度和准确度

4家实验室测定精密度，低浓度（ $1.0 \mu\text{g/L}$ ）、中浓度（ $5.0 \mu\text{g/L}$ ）及高浓度（ $20.0 \mu\text{g/L}$ ）MC-LR相对标准偏差为3.0%~4.2%，2.2%~3.6%，1.4%~2.9%；MC-RR相对标准偏差为3.8%~4.2%，2.4%~3.4%，1.2%~3.2%；MC-YR相对标准偏差为3.4%~4.0%，2.2%~3.7%，1.6%~2.3%；MC-LW相对标准偏差为3.4%~4.3%，2.2%~3.6%，2.0%~2.3%；MC-LF相对标准偏差为3.8%~4.6%，2.4%~4.1%，2.1%~2.8%。测定加标回收率，低浓度（ $1.0 \mu\text{g/L}$ ）、中浓度（ $5.0 \mu\text{g/L}$ ）及高浓度（ $20.0 \mu\text{g/L}$ ）MC-LR分别为98.2%~103%，99.1%~99.9%，94.0%~99.5%；MC-RR为96.6%~104%，99.3%~101%，95.0%~101%；MC-YR为96.8%~102%，98.4%~99.4%，96.5%~102%；MC-LW为92.8%~98.3%，96.6%~98.4%，94.5%~96.0%；MC-LF为95.5%~98.2%，98.8%~99.5%，94.5%~97.5%之间。

17 乙腈

17.1 气相色谱法

17.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为：乙腈，0.05 ng；丙烯腈，0.05 ng。若进样 $2 \mu\text{L}$ ，则最低检测质量浓度：乙腈，0.025 mg/L；丙烯腈，0.025 mg/L。

在选定的色谱条件下，其它有机物不干扰。

17.1.2 原理

水中乙腈和丙烯腈可以直接用装有聚乙二醇-20M和双甘油的色谱柱分离，用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定，出峰顺序为丙烯腈，乙腈。

17.1.3 试剂或材料

17.1.3.1 载气：高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

17.1.3.2 燃气：纯氢[$\varphi(\text{H}_2) \geq 99.6\%$]。

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

17.1.3.4 色谱柱和填充物见 17.1.4.2 有关内容。

17.1.3.5 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂：三氯甲烷。

17.1.3.6 去离子水。

17.1.3.7 乙腈 (CH_3CN)。

17.1.3.8 丙烯腈 ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)。

17.1.3.9 乙腈标准储备溶液的制备：取 25 mL 容量瓶一个，加蒸馏水数毫升，准确称量，滴加 2 滴~3 滴乙腈，再称量。增加的质量即为乙腈的质量，加蒸馏水至刻度，计算每毫升溶液中乙腈的含量。丙烯腈标准储备溶液的制备法同乙腈，或使用有证标准物质。

17.1.3.10 混合标准使用溶液的制备：分别取乙腈、丙烯腈标准储备溶液，用纯水稀释成为 $\rho(\text{乙腈}) = 100 \mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{丙烯腈}) = 100 \mu\text{g/mL}$ 。现用现配。

17.1.4 仪器设备

17.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

17.1.4.2 色谱柱：

a) 色谱柱类型：不锈钢填充柱，柱长 2 m，内径 3 mm；

b) 填充物的要求：

1) 载体：上试 102 白色硅藻土，粒度为 $250 \mu\text{m} \sim 180 \mu\text{m}$ (60 目~80 目)，经筛分干燥后备用；

2) 固定液及含量：10% 聚乙二醇-20M 和 3% 双甘油。

c) 涂渍固定液：称取 1.0 g 聚乙二醇-20M 和 0.3 g 3% 双甘油溶于三氯甲烷溶剂中，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；

d) 色谱柱的老化：将填充好的色谱柱装机，将色谱柱另一端与检测器断开，通氮气（流量 $5 \text{ mL/min} \sim 10 \text{ mL/min}$ ），于柱温 140°C 老化 10 h 后，将色谱柱与检测器相连，继续老化直到在工作范围内基线相对偏差小于 10% 为止。

17.1.4.3 微量注射器：10 μL 。

17.1.5 样品

17.1.5.1 水样的采集与保存：水样采集在磨口塞玻璃瓶中。尽快分析，如不能立刻测定需置于 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏保存。

17.1.5.2 水样的预处理：洁净的水样直接进行色谱测定，浑浊的水样需过滤后测定。

17.1.6 试验步骤

17.1.6.1 仪器参考条件

17.1.6.1.1 气化室温度： 180°C 。

17.1.6.1.2 柱温： 100°C 。

17.1.6.1.3 检测器温度： 180°C 。

17.1.6.1.4 气体流量：氮气， 32 mL/min ；氢气， 45 mL/min ；空气， 450 mL/min 。

17.1.6.2 校准

17.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

17.1.6.2.2 标准样品：

- a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制标准曲线；
- b) 气相色谱法中使用标准品的条件：
 - 1) 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；
 - 2) 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；
 - 3) 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

17.1.6.2.3 标准曲线的绘制：取 6 个 10 mL 容量瓶，将乙腈和丙烯腈的标准溶液稀释，配制成乙腈、丙烯腈的质量浓度为：0 mg/L、0.025 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L 和 0.60 mg/L。各取 2 μ L 注入色谱仪，以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

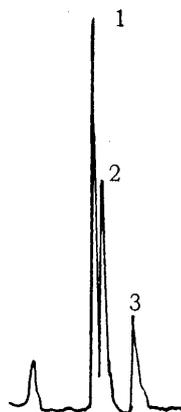
17.1.6.3 试验

17.1.6.3.1 进样：

- a) 进样方式：直接进样；
- b) 进样量：2 μ L；
- c) 操作：用洁净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。

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

17.1.6.3.3 色谱图的考查：标准色谱图，见图 13。



标引序号说明：

- 1——丙烯腈；
- 2——乙腈；
- 3——水。

图13 丙烯腈、乙腈的标准色谱图

17.1.7 试验数据处理

17.1.7.1 定性分析

17.1.7.1.1 各组分出峰顺序：丙烯腈，乙腈，水。

17.1.7.1.2 各组分保留时间：丙烯腈，2.367 min；乙腈，2.633 min；水，3.533 min。

17.1.7.2 定量分析

通过色谱峰高，直接在标准曲线上查出乙腈、丙烯腈的浓度即为水样中乙腈、丙烯腈的浓度。

17.1.7.3 结果的表示

17.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图组分的保留时间确定待测水样中组分的数目和名称。

17.1.7.3.2 定量结果：在标准曲线上查出水样中乙腈、丙烯腈的含量，以毫克每升（mg/L）表示。

17.1.8 精密度和准确度

5个实验室对乙腈浓度为4.7 mg/L~80.0 mg/L的人工合成水样进行测定，相对标准偏差为0.8%~8.6%，5个实验室做回收实验，浓度为4.7 mg/L~180.0 mg/L，回收率为89.0%~119%。

5个实验室对浓度为6.5 mg/L~60.0 mg/L丙烯腈进行重复测定，相对标准偏差为0.7%~5.6%，5个实验室做回收实验，浓度为4.9 mg/L~40 mg/L，回收率为89.0%~104%。

18 丙烯腈

18.1 气相色谱法

按17.1描述的方法测定。

19 丙烯醛

19.1 气相色谱法

按GB/T 5750.10 中12.1描述的方法测定。

20 环氧氯丙烷

20.1 气相色谱质谱法

20.1.1 最低检测质量浓度

本方法环氧氯丙烷最低检测质量为0.06 ng，若取1 L水样富集萃取，萃取液旋转蒸发浓缩至1.0 mL，则最低检测质量浓度为0.06 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

20.1.2 原理

水样中环氧氯丙烷经过C₁₈小柱富集吸附，用二氯甲烷洗脱，洗脱液旋转蒸发浓缩后，以气相色谱质谱联用法测定。

20.1.3 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。

20.1.3.1 载气：氦气[φ(He) ≥ 99.999%]，高纯氮气[φ(N₂) ≥ 99.999%]。

20.1.3.2 甲基橙指示剂（0.5 g/L）：称取0.05 g甲基橙溶于100 mL纯水中。

20.1.3.3 盐酸溶液（1+9）：量取10 mL盐酸（ρ₂₀=1.19 g/mL）溶解于90 mL纯水中。

20.1.3.4 氢氧化钠溶液（50 g/L）：称取5 g氢氧化钠，溶于纯水中，并稀释至100 mL。

20.1.3.5 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

20.1.3.6 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。

20.1.3.7 环氧氯丙烷（C₃H₅ClO）：色谱纯，或使用有证标准物质。

20.1.3.8 环氧氯丙烷 (C_3H_5ClO) 标准储备溶液: 在 10 mL 容量瓶中加入 3 mL 二氯甲烷, 盖塞称量 (精确至 0.000 1 g), 加入 4 滴环氧氯丙烷 (约 0.1 g), 盖塞再次称量, 加二氯甲烷至刻度。两次质量之差即为环氧氯丙烷质量, 并计算 1 mL 溶液中所含环氧氯丙烷的毫克数。现用现配。

20.1.3.9 环氧氯丙烷标准中间使用溶液 [$\rho(C_3H_5ClO) = 100 \text{ mg/L}$]: 取适量环氧氯丙烷标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷定容至刻度, 使溶液中环氧氯丙烷的浓度为 $\rho(C_3H_5ClO) = 100 \text{ mg/L}$ 。现用现配。

20.1.3.10 环氧氯丙烷标准使用液 [$\rho(C_3H_5ClO) = 1 \text{ mg/L}$]: 取 1.00 mL 环氧氯丙烷标准中间使用溶液于 100 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷定容至刻度。现用现配。

20.1.4 仪器设备

20.1.4.1 气相色谱质谱联用仪 (配 EI 源)。

20.1.4.2 色谱柱: HP-INNOWAX 高弹石英毛细管柱 (30 m×0.250 mm, 0.25 μm) 或其他等效色谱柱。

20.1.4.3 工作站和数据处理系统。

20.1.4.4 微量注射器: 5 μL 。

20.1.4.5 旋转蒸发器: 可以设置水浴温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

20.1.4.6 天平: 分辨力不低于 0.01 mg。

20.1.4.7 固相萃取仪。

20.1.4.8 C_{18} 小柱。

20.1.4.9 棕色磨口塞玻璃瓶: 1 L。

20.1.4.10 具塞刻度离心管: 10 mL。

20.1.4.11 容量瓶: 10 mL。

20.1.4.12 比色管: 10 mL。

20.1.5 样品

20.1.5.1 水样的采集: 水样采集在 1 L 棕色磨口塞玻璃瓶中, 加 3 滴甲基橙指示剂 (0.5 g/L), 用氢氧化钠溶液 (50 g/L) 或盐酸溶液 (1+9) 调至中性, 供气相色谱质谱测定。水样采集后应该尽快进行萃取处理, 当天不能处理时, 要置于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。

20.1.5.2 水样的预处理:

- 依次用 6 mL 甲醇和 6 mL 纯水对 C_{18} 小柱进行活化, 共活化三次。再取水样 1 L, 以 20 mL/min 的流速进行水样富集, 再用高纯氮气对 C_{18} 小柱进行干燥, 时间为 6 min, 最后用 6 mL 二氯甲烷进行洗脱两次, 合并洗脱液 (当水样混浊时, 可以先用定性滤纸对水样进行过滤, 然后再按照上述方法操作);
- 浓缩: 将洗脱液置于旋转蒸发器中, 用少量二氯甲烷洗涤用于接收的 10 mL 具塞刻度离心管 2 次, 洗液并入浓缩器中, 将洗脱液于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至 1.0 mL;
- 同时测定空白: 用 GB/T 6682 规定的一级水按 20.1.5.2 a)~20.1.5.2 b) 操作。

20.1.6 试验步骤

20.1.6.1 仪器参考条件

20.1.6.1.1 气化室温度: 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

20.1.6.1.2 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

20.1.6.1.3 MS 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

20.1.6.1.4 程序升温: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率, 升温至 130 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min。

20.1.6.1.5 载气压力: 52.76 kPa (7.6522 psi)。

20.1.6.1.6 进样方式: 分流进样或者无分流进样。

20.1.6.1.7 分流比: 3:1 (可以根据仪器响应信号适当调整分流比)。

20.1.6.1.8 采样方式：选择离子扫描（SIM）。

20.1.6.1.9 定性离子 m/z ：57，49，62；定量离子 m/z ：57。

20.1.6.1.10 溶剂延迟：4 min。

20.1.6.2 校准

20.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

20.1.6.2.2 标准溶液：

a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制标准曲线；

b) 气相色谱质谱中使用标准样品的条件：

1) 标准进样体积与试样进样体积相同；

2) 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

20.1.6.2.3 标准曲线的绘制：分别吸取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL 和 8.00 mL 环氧氯丙烷标准使用液于 6 个 10 mL 容量瓶中，用二氯甲烷稀释至刻度，混匀。标准系列溶液中环氧氯丙烷的浓度分别为：0 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L 和 0.80 mg/L。各取标准系列溶液 1 μ L 注入气相色谱-质谱联用仪，测定各浓度的峰面积（或峰高），以峰面积（或峰高）为纵坐标，以标准系列中环氧氯丙烷的浓度为横坐标，绘制标准曲线。

20.1.6.3 试验

20.1.6.3.1 进样：

a) 进样方式：直接进样；

b) 进样量：1 μ L；

c) 操作：自动进样或手动进样。取洁净微量注射器进样针，于待测样品抽吸几次后，取 1 μ L 注入色谱质谱仪中分析。

20.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物的峰面积响应值。

20.1.6.3.3 质谱图的考察：环氧氯丙烷（ C_3H_5ClO ）选择离子（ m/z ，57）质谱图，见图 14。

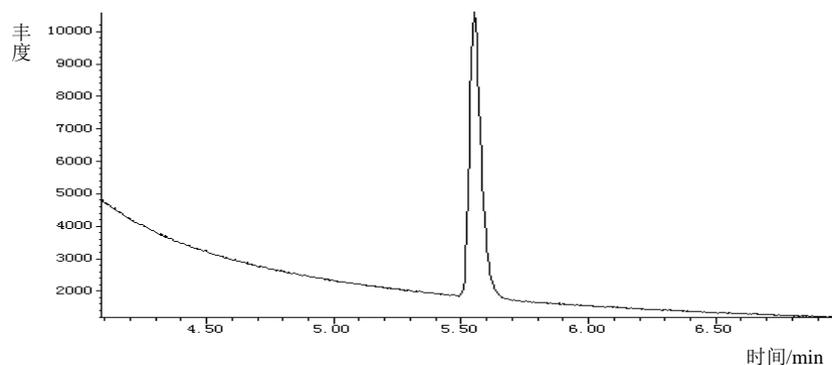


图14 环氧氯丙烷选择离子（ m/z ）质谱图（环氧氯丙烷 5.548 min）

20.1.7 试验数据处理

20.1.7.1 定性分析

20.1.7.1.1 保留时间：待测试样中待测物的保留时间与标准溶液中待测物的保留时间一致，同时试样中待测物的相应选择离子丰度比与标准溶液中待测物的离子丰度比符合要求。

20.1.7.1.2 定性离子 m/z ：57，49，62。

20.1.7.2 定量分析

20.1.7.2.1 定量离子 m/z ：57。

20.1.7.2.2 根据样品的峰面积（或峰高）响应值，通过校准曲线查得样品中环氧氯丙烷的质量浓度，按公式（10）进行计算。

$$\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- $\rho(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO})$ ——水样中环氧氯丙烷的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
 ρ_1 ——从标准曲线上查出环氧氯丙烷的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
 V_1 ——浓缩后萃取液的体积，单位为毫升（mL）；
 V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

20.1.7.3 结果表示

20.1.7.3.1 定性结果：根据标准选择离子色谱图组分的保留时间和选择离子确定组分名称。

20.1.7.3.2 定量结果：含量的表示方法为以毫克每升（mg/L）表示。

20.1.8 精密度和准确度

5个实验室测定含环氧氯丙烷0.10 μg/L~1.0 μg/L的生活饮用水，相对标准偏差为1.9%~5.6%，回收率为90.5%~103%，并计算批内相对标准偏差低于5%。

21 苯

21.1 液液萃取毛细管柱气相色谱法

21.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量分别为：苯，0.20 ng；甲苯，0.24 ng；乙苯，0.25 ng；对二甲苯，0.24 ng；间二甲苯，0.25 ng；邻二甲苯，0.25 ng；苯乙烯，0.25 ng。若取200 mL水样处理后测定，则最低检测质量浓度分别为：苯，0.005 mg/L；甲苯，0.006 mg/L；乙苯，0.006 mg/L；对二甲苯，0.006 mg/L；间二甲苯，0.006 mg/L；邻二甲苯，0.006 mg/L；苯乙烯，0.006 mg/L。

21.1.2 原理

水中苯系物经二硫化碳萃取后，硫酸-磷酸混合酸除去醇、酯、醚等干扰物质，用气相色谱氢火焰离子化检测器测定，以相对保留时间定性，外标法定量。

21.1.3 试剂或材料

21.1.3.1 载气：高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

21.1.3.2 燃气：纯氢[$\varphi(\text{H}_2) \geq 99.6\%$]。

21.1.3.3 助燃气：压缩空气，经净化管净化。

21.1.3.4 二硫化碳：色谱测定应无干扰峰。如有干扰，使用前用以下方法纯化：将硫酸（ $\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$ ）+二硫化碳+硝酸（ $\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$ ）=25+100+25的混合溶液，置梨形分液漏斗中摇动，不时放气，静置分层，弃去酸层，用10%碱液中和残留在有机相中的酸，水洗至中性，弃水相，有机相用全玻璃蒸馏器重蒸馏，收集46℃~47℃的馏分，在气相色谱上检测，直至不出现干扰峰。

21.1.3.5 甲醇（ CH_3OH ，优级纯）。

21.1.3.6 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：经300℃烘烤2h后置于干燥器中备用。

21.1.3.7 氯化钠。

21.1.3.8 混合酸：硫酸+磷酸=2+1。

21.1.3.9 标准品：苯（C₆H₆）、甲苯（C₇H₈）、乙苯（C₈H₁₀）、邻二甲苯（C₈H₁₀）、间二甲苯（C₈H₁₀）、对二甲苯（C₈H₁₀）和苯乙烯（C₈H₈），均为色谱纯，或使用有证标准物质。

21.1.3.10 苯系物标准储备溶液[ρ（苯系物）=2.0 mg/mL]：先向 10 mL 容量瓶中加少量甲醇，称重。分别准确加入苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和苯乙烯各 20 mg，用甲醇稀释至刻度。

21.1.3.11 苯系物混合标准使用液[ρ（苯系物）=20 μg/mL]：准确吸取苯系物标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度。现用现配。

21.1.4 仪器设备

21.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

21.1.4.2 色谱柱：

- a) 色谱柱类型：弹性石英毛细管柱，30 m×0.25 mm，0.25 μm；
- b) 色谱柱填充物：FFAP 或选用相应的毛细管柱。

21.1.4.3 微量注射器：100 μL，25 μL，1 μL。

21.1.4.4 分液漏斗：250 mL。

21.1.4.5 具塞试管：5 mL。

21.1.4.6 振荡器。

21.1.5 样品

21.1.5.1 水样的稳定性：易挥发，需低温保存，尽快分析。

21.1.5.2 水样的采集与保存：用磨口玻璃瓶采集水样，盖紧瓶塞，低温保存，尽快分析。

21.1.5.3 水样的预处理：

- a) 清洁的水样：取 200 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中，加盐酸调 pH 成酸性，加入 3 g~4 g 氯化钠，溶解后加 5.0 mL 二硫化碳，立即盖上盖，振荡 3 min，中间不时放气，静止分层，弃去水相。萃取液经无水硫酸钠脱水后，转入 5 mL 具塞试管中，定容至 5 mL，供色谱分析；
- b) 污染较重的水样：浑浊水样可离心后取上清液，按 21.1.5.3 a) 萃取后，弃去水相，于萃取液中加入 0.5 mL~0.6 mL 混合酸，开始缓缓振摇，然后激烈振摇 1 min（注意放气），静置分层，弃去酸层，反复萃取至酸层无色，用硫酸钠（200 g/L）和纯水洗萃取液至中性。萃取液经无水硫酸钠脱水后，转入 5 mL 具塞试管中，定容至 5 mL，供色谱分析。

21.1.6 试验步骤

21.1.6.1 仪器参考条件

21.1.6.1.1 进样口温度：210℃。

21.1.6.1.2 柱温：起始温度 50℃，保持 10 min，以 10℃/min 的速率升至 80℃，保持 3 min。

21.1.6.1.3 检测器温度：220℃。

21.1.6.1.4 气体流量：载气（N₂）流量 2.0 mL/min（或根据分离情况调节载气流量），氢气流量 35 mL/min 和空气流量 350 mL/min，尾吹气流量 30 mL/min。

21.1.6.1.5 进样方式：直接进样，分流比 2：1。

21.1.6.2 校准

21.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

21.1.6.2.2 标准样品：

- a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制工作曲线；
- b) 气相色谱中使用标准品的条件：
 - 1) 标准样品进样体积与试样体积相同，标准样品的响应值应接近试样的响应值；
 - 2) 在工作曲线范围内相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态；

3) 标准样品与试样尽可能同时分析。

21.1.6.2.3 工作曲线的绘制：分别取苯系物混合标准使用液（ $20\mu\text{g}/\text{mL}$ ） 0mL 、 0.10mL 、 0.50mL 、 1.0mL 、 5.0mL 及 10mL ，用纯水稀释至 200mL 。配制质量浓度分别为 $0\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.01\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.05\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.1\text{mg}/\text{L}$ 、 $0.5\text{mg}/\text{L}$ 、 $1\text{mg}/\text{L}$ 的标准系列。以下操作同样品的预处理，以测得的峰面积或峰高为纵坐标，各组分的浓度为横坐标，分别绘制工作曲线。

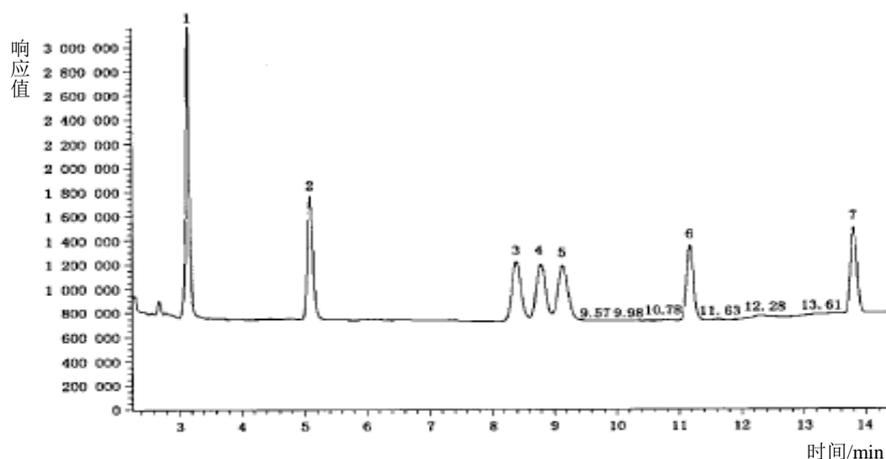
21.1.6.3 试验

21.1.6.3.1 进样：

- a) 进样方式：直接进样；
- b) 进样量： $1\mu\text{L}$ ；
- c) 操作：用洁净的微量注射器于待测样品中抽吸几次，排出气泡，取所需体积迅速注入色谱柱中，并立即拔出注射器。

21.1.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应化合物的峰面积或峰高。

21.1.6.3.3 色谱图的考查：标准色谱图，见图15。



标引序号说明：

- | | | |
|--------|----------|----------|
| 1——苯； | 4——对二甲苯； | 6——邻二甲苯； |
| 2——甲苯； | 5——间二甲苯； | 7——苯乙烯。 |
| 3——乙苯； | | |

图15 苯系物标准色谱图

21.1.7 试验数据处理

21.1.7.1 定性分析

21.1.7.1.1 各组分出峰顺序：苯，甲苯，乙苯，对二甲苯，间二甲苯，邻二甲苯，苯乙烯。

21.1.7.1.2 各组分保留时间：苯， 3.1min ；甲苯， 5.1min ；乙苯， 8.4min ；对二甲苯， 8.8min ；间二甲苯， 9.1min ；邻二甲苯， 11.2min ；苯乙烯， 13.8min 。

21.1.7.2 定量分析

根据样品的色谱峰面积在工作曲线上查出各组分的浓度。

21.1.7.3 结果的表示

21.1.7.3.1 定性的结果：根据标准色谱图各组分保留时间，确定待测水样中组分的数目和名称。

21.1.7.3.2 定量结果：直接从工作曲线得出水样中各组分的浓度，以毫克每升（mg/L）表示。

21.1.8 精密度和准确度

2个实验室对苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯质量浓度范围为0.02 mg/L~0.8 mg/L的水样重复测定，其相对标准偏差为4.3%~9.4%、3.9%~8.7%、3.6%~8.2%、3.4%~12%、5.2%~9.6%、2.9%~8.7%、2.8%~11%。

2个实验室对水样质量浓度为0.05 mg/L~0.5 mg/L的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯各测三次，其回收率为79.0%~107%、82.0%~109%、82.0%~109%、80.0%~113%、80.0%~107%、80.0%~109%、81.0%~115%。

21.2 顶空毛细管柱气相色谱法

21.2.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为：二氯甲烷，4.29 μg/L；苯，1.42 μg/L；甲苯，0.94 μg/L；1,2-二氯乙烷，5.29 μg/L；乙苯，1.14 μg/L；对二甲苯，1.39 μg/L；间二甲苯，1.40 μg/L；异丙苯，1.43 μg/L；邻二甲苯，1.49 μg/L；氯苯，1.55 μg/L；苯乙烯，1.66 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。水中1,1-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、四氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷等组分一般不产生干扰。

21.2.2 原理

待测水样置于密封的顶空瓶中，在一定温度下，水中的二氯甲烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯在气液两相中达到动态平衡，此时，二氯甲烷等在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。取液上气体样品用带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪进行分析，以保留时间定性，外标法定量。通过测定气相中有机物的浓度，可计算出水样中有机物的浓度。

21.2.3 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。

21.2.3.1 氮气： $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

21.2.3.2 氢气： $\varphi(\text{H}_2) \geq 99.6\%$ 。

21.2.3.3 助燃气：空气。

21.2.3.4 氯化钠（NaCl）：优级纯，于550℃烘烤2h以去除吸附的有机物。

21.2.3.5 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

21.2.3.6 标准物质：二氯甲烷（CH₂Cl₂， $w=99.8\%$ ）、苯（C₆H₆， $w=99.5\%$ ）、甲苯（C₇H₈， $w=99.5\%$ ）、1,2-二氯乙烷（C₂H₄Cl₂， $w=99.5\%$ ）、乙苯（C₈H₁₀， $w=99.5\%$ ）、间二甲苯（C₈H₁₀， $w=99.5\%$ ）、异丙苯（C₉H₁₂， $w=99.5\%$ ）、邻二甲苯（C₈H₁₀， $w=99.0\%$ ）、氯苯（C₆H₅Cl， $w=99.0\%$ ）、对二甲苯（C₈H₁₀， $w=99.0\%$ ）、苯乙烯（C₈H₈， $w=99.5\%$ ），均为色谱纯，或使用有证标准物质。

21.2.3.7 11种有机物的单标储备溶液：分别称取二氯甲烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯10 mg~500 mg（精确至0.1 mg）于11个加有1.0 mL甲醇的10 mL容量瓶中，用甲醇定容至刻度。此为11种有机物的单标储备溶液。

21.2.3.8 11种有机物的混合标准使用溶液：根据每种化合物在仪器上的灵敏度，确定其在混合标准溶液中的浓度。分别移取适量11种有机物的单标储备溶液于同一个加有5.0 mL甲醇的100 mL容量瓶中，用甲醇定容至刻度，现用现配。此为11种有机物的混合标准使用溶液，11种有机物的浓度可参考表14（混合标准使用溶液浓度）。

表14 11种有机物的混合标准使用溶液和混合标准系列溶液浓度

序号	组分	混合标准使用溶液浓度/ (mg/L)	混合标准系列溶液浓度/($\mu\text{g/L}$)					
			1	2	3	4	5	6
1	二氯甲烷	400	20.0	40.0	80.0	160	240	320
2	苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
3	甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
4	1,2-二氯乙烷	400	20.0	40.0	80.0	160	240	320
5	乙苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
6	对二甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
7	间二甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
8	异丙苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
9	邻二甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
10	氯苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
11	苯乙烯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0

21.2.4 仪器设备

21.2.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子检测器（FID）。

21.2.4.2 色谱柱：强极性毛细管色谱柱[聚乙二醇（PEG）毛细管色谱柱：DB-WAX，30 m \times 0.32 mm，0.25 μm]，或其他等效色谱柱。

21.2.4.3 顶空瓶：20 mL。

21.2.4.4 棕色磨口玻璃瓶：100 mL。

21.2.4.5 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

21.2.4.6 容量瓶：10 mL，100 mL。

21.2.4.7 恒温水浴箱（手动进样时需要）：控温精度为 ± 2 $^{\circ}\text{C}$ 。

21.2.4.8 微量注射器（手动进样时需要）：1 000 μL ，气密性注射器。

21.2.5 样品

21.2.5.1 水样的稳定性：样品待测组分易挥发，需低温保存，尽快测定。

21.2.5.2 水样的采集：用棕色磨口玻璃瓶采集水样，取自来水时先放水 1 min，将水样沿瓶壁缓慢加入瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，加盖密封。

21.2.5.3 水样的处理：准确吸取 10 mL 水样于顶空瓶中，加入 3.7 g 氯化钠，立即密封顶空瓶，轻轻摇匀。手动进样时，密封的顶空瓶放入水浴温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴箱中平衡 15 min。若为自动顶空进样方式，密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样系统中，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 高速振荡的条件下平衡 15 min。

21.2.5.4 水样的测定：抽取顶空瓶内液上空间气体，用气相色谱仪进行测定。

21.2.6 试验步骤

21.2.6.1 仪器参考条件

21.2.6.1.1 气相色谱仪参考条件：

- a) 进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$ ；
- b) 检测器温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 气体流量：采用恒流进样方式，载气 2.0 mL/min，分流比 1 : 1；氢气 40 mL/min，空气 450 mL/min；

- d) 柱箱升温程序: 初始温度为 40 °C, 以 5 °C/min 的速率升温至 45 °C, 保持 2.5 min, 再以 15 °C/min 的速率升温至 90 °C, 保持 2.0 min, 程序运行完成后 150 °C 保持 5 min。总运行时间为 13.5 min。

21.2.6.1.2 顶空进样系统条件(自动顶空进样方式时):

- a) 温度: 炉温为 60 °C, 定量管温度为 70 °C, 传输线温度为 80 °C;
- b) 压力: 传输线压力为 63 kPa, 顶空瓶压力为 72 kPa;
- c) 时间: 样品平衡时间为 15 min, 充压时间为 0.15 min, 充入定量管时间为 0.15 min, 定量管平衡时间为 0.10 min, 进样时间为 1.0 min;
- d) 顶空进样系统采用高速振荡。

21.2.6.2 校准

21.2.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

21.2.6.2.2 标准溶液:

- a) 使用次数: 每次分析样品时, 用标准使用溶液绘制工作曲线;
- b) 气相色谱法中使用标准品的条件:
 - 1) 在工作范围内相对标准偏差小于 10% 即可认为处于稳定状态;
 - 2) 每批样品应同时制备工作曲线。

21.2.6.2.3 工作曲线的制作: 准确移取适量 11 种有机物混合标准使用溶液, 用纯水逐级稀释成 11 种有机物的混合标准系列溶液。混合标准系列溶液中 11 种有机物的浓度可参见表 14 (混合标准系列溶液浓度)。再取 6 个顶空瓶, 分别称取 3.7 g 氯化钠于 6 个顶空瓶中, 加入 11 种有机物的混合标准系列溶液各 10 mL, 立即密封顶空瓶, 轻轻摇匀, 手动进样时, 密封的顶空瓶放入水浴温度为 60 °C 的水浴箱中平衡 15 min, 抽取顶空瓶内液上空间气体 1000 μ L 注入色谱仪。若为自动顶空进样方式, 密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样器。以测得的峰面积或峰高为纵坐标, 各组分的浓度为横坐标, 分别绘制工作曲线。

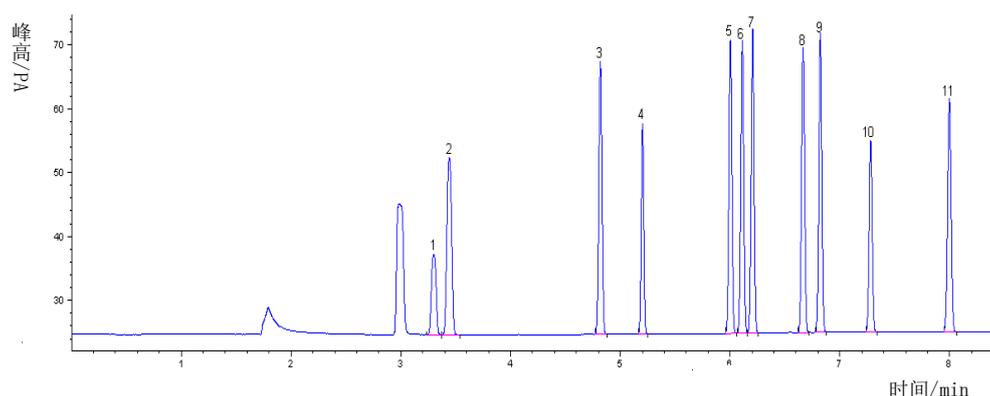
21.2.6.3 试验

21.2.6.3.1 进样:

- a) 进样方式: 直接进样;
- b) 进样量: 1000 μ L;
- c) 不同进样方式的操作:
 - 1) 手动进样时, 放待测样品于 60 °C 恒温水浴箱中, 平衡 15 min 后用洁净的微量注射器于待测样品中抽吸几次, 排除气泡, 取 1000 μ L 液上气体样品迅速注入带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪中进行测定, 并立即拔出注射器;
 - 2) 若为自动顶空进样方式, 放待测样品于自动顶空进样器中, 60 °C 高速振荡平衡 15 min 后, 吸取 1000 μ L 液上气体样品注入带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪中进行测定。

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

21.2.6.3.3 色谱图的考察: 标准色谱图, 见图 16。



标引序号说明:

- | | | |
|-------------------------|---------------------|---------------------|
| 1——二氯甲烷, 3.304 min; | 5——乙苯, 6.000 min; | 9——邻二甲苯, 6.819 min; |
| 2——苯, 3.446 min; | 6——对二甲苯, 6.108 min; | 10——氯苯, 7.278 min; |
| 3——甲苯, 4.815 min; | 7——间二甲苯, 6.203 min; | 11——苯乙烯, 7.995 min。 |
| 4——1,2-二氯乙烷, 5.199 min; | 8——异丙苯, 6.662 min; | |

图16 11种标准色谱图

21.2.7 试验数据处理

21.2.7.1 定性分析

各组分的出峰顺序为: 二氯甲烷, 苯, 甲苯, 1,2-二氯乙烷, 乙苯, 对二甲苯, 间二甲苯, 异丙苯, 邻二甲苯, 氯苯, 苯乙烯。

21.2.7.2 定量分析

根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

21.2.7.3 结果的表示

21.2.7.3.1 定性结果: 利用保留时间定性法, 即根据标准色谱图各组分的保留时间, 确定样品中组分的数目和名称。

21.2.7.3.2 定量结果: 含量的表示方法为以微克每升 ($\mu\text{g/L}$) 表示。

21.2.8 精密度和准确度

5个实验室测定含11种挥发性有机物低、中、高浓度的人工合成水样, 其相对标准偏差 (RSD) 和回收率数据见表15。

表15 11种有机物低、中、高浓度测定结果 (回收率, %; 相对标准偏差, %)

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
1	二氯甲烷	90.5~106	3.0~4.4	90.8~104	1.8~2.9	90.0~101	1.8~4.5
2	苯	91.2~102	1.3~3.8	91.5~104	2.3~4.3	92.5~98.4	2.2~3.1
3	甲苯	89.6~99.6	1.5~4.9	91.0~100	2.1~5.7	92.7~98.0	1.6~3.9
4	1,2-二氯乙烷	88.0~109	2.3~6.5	94.5~106	1.7~3.4	87.9~102	1.2~3.2
5	乙苯	91.4~102	1.0~3.4	91.5~98.0	1.9~4.2	90.8~97.3	1.4~3.3
6	对二甲苯	89.6~97.4	2.4~4.2	87.0~96.6	2.0~4.7	90.0~96.5	1.5~3.2

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
7	间二甲苯	94.0~106	2.0~5.8	82.0~96.9	1.7~3.6	90.8~99.7	1.4~3.2
8	异丙苯	87.8~97.4	2.2~3.8	89.0~99.5	1.7~5.1	86.7~97.3	1.7~3.0
9	邻二甲苯	92.8~98.1	1.4~4.3	91.0~98.0	2.1~3.5	86.7~98.2	1.6~3.2
10	氯苯	93.4~100	1.8~5.8	86.5~98.5	1.9~3.3	92.5~97.5	1.6~2.6
11	苯乙烯	93.4~99.0	1.6~3.8	91.0~97.8	1.3~4.5	91.3~97.4	1.4~1.9

21.3 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

22 甲苯

22.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

22.2 液液萃取毛细管柱气相色谱法

按21.1描述的方法测定。

22.3 顶空毛细管柱气相色谱法

按21.2描述的方法测定。

23 二甲苯

23.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

23.2 液液萃取毛细管柱气相色谱法

按21.1描述的方法测定。

23.3 顶空毛细管柱气相色谱法

按21.2描述的方法测定。

24 乙苯

24.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

24.2 液液萃取毛细管柱气相色谱法

按21.1描述的方法测定。

24.3 顶空毛细管柱气相色谱法

按21.2描述的方法测定。

25 异丙苯

25.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

25.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按21.2描述的方法测定。

26 氯苯

26.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

26.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按21.2描述的方法测定。

27 1,2-二氯苯

27.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

27.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

28 1,3-二氯苯

28.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

28.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

29 1,4-二氯苯

29.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

29.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

30 三氯苯

30.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

30.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

31 四氯苯

31.1 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

32 硝基苯

32.1 气相色谱法

32.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量为0.01 ng，若取500 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.5 μg/L。

32.1.2 原理

本方法是将水样用H₂SO₄酸化（或酸化、蒸馏），苯萃取后用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定。

32.1.3 试剂或材料

32.1.3.1 载气：高纯氮[φ(N₂) ≥ 99.999%]。

32.1.3.2 纯水：色谱检验无待测组分。

32.1.3.3 无水硫酸钠(Na₂SO₄)：在300℃烘箱中烘烤4 h，置于干燥器中冷却至室温。

32.1.3.4 苯(C₆H₆)：优级纯，色谱检验无待测组分。

32.1.3.5 正己烷(C₆H₁₄)：优级纯，色谱检验无待测组分。

32.1.3.6 色谱标准物：硝基苯(C₆H₅NO₂，纯度>99%)，或使用有证标准物质。

32.1.3.7 标准储备溶液的制备：称取硝基苯标准物0.1 g（精确至0.0001 g），置于容量瓶中，用苯溶解，定容至100 mL，在0℃~4℃冷藏、避光保存，可保存半年。

32.1.3.8 标准使用溶液的制备：吸取1 mL硝基苯标准储备溶液，用苯定容至10 mL的容量瓶中，此溶液中硝基苯浓度为100 mg/L，再取1 mL此标液，用苯定容至10 mL的容量瓶中，此溶液中硝基苯浓度为10 mg/L，如此逐级稀释至ρ=1 μg/mL。现用现配。

32.1.4 仪器设备

32.1.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

32.1.4.2 色谱柱：FFAP（25 m×0.32 mm）毛细管色谱柱，或其他等效色谱柱。

32.1.4.3 样品瓶：1 000 mL具塞磨口玻璃瓶。

32.1.4.4 分液漏斗：1 000 mL。

32.1.4.5 微量进样器：10 μL。

32.1.4.6 比色管：25 mL。

32.1.5 样品

32.1.5.1 水样的稳定性：样品待测组分易挥发，需避光0℃~4℃冷藏保存，尽快测定。

32.1.5.2 水样的采集：采集后7 d内完成萃取，萃取前样品在0℃~4℃冷藏保存，萃取后40 d内完成分析。

32.1.5.3 水样的处理：摇匀水样，准确量取 500 mL 置入 1 000 mL 分液漏斗中，加入 25 mL 苯，摇动，放出气体。再振荡萃取 3 min~5 min，静置 10 min，两相分层，弃去水相，置入事先盛有少许无水硫酸钠的具塞离心管中，备色谱分析用。

32.1.6 试验步骤

32.1.6.1 仪器参考条件

32.1.6.1.1 气化室温度：310 ℃。

32.1.6.1.2 柱温：160 ℃。

32.1.6.1.3 检测器温度：315 ℃。

32.1.6.1.4 载气流量：2.0 mL/min。

32.1.6.1.5 分流比：11:1。

32.1.6.1.6 尾吹气流量：50 mL/min。

32.1.6.2 校准

32.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

32.1.6.2.2 标准样品：

a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用溶液绘制标准曲线；

b) 气相色谱中使用标准样品的条件：

- 1) 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；
- 2) 在工作范围内相对标准偏差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态；
- 3) 每批样品应同时制备标准曲线。

32.1.6.2.3 标准曲线的制作：分别取硝基苯标准使用溶液 0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、0.80 mL、1.00 mL 用正己烷定容至 10 mL，此即为标准系列 0.01 μg/mL、0.02 μg/mL、0.05 μg/mL、0.08 μg/mL、0.10 μg/mL。进样 1 μL 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准曲线。

32.1.6.3 试验

32.1.6.3.1 进样：

a) 进样方式：直接进样；

b) 进样量：1 μL。

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

32.1.6.3.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 17。

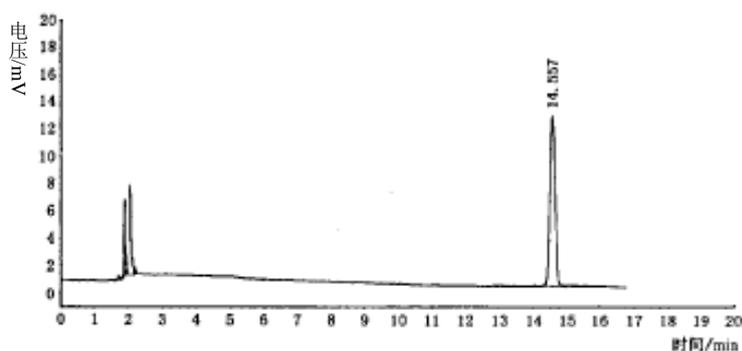


图17 硝基苯标准色谱图

32.1.7 试验数据处理

32.1.7.1 定性分析

硝基苯 ($C_6H_5NO_2$) 保留时间14.557 min。

32.1.7.2 定量分析

根据色谱图的峰高或峰面积在标准曲线上查出相应的质量浓度。

32.1.7.3 结果的表示:

32.1.7.3.1 定性结果: 根据标准色谱图各组分的保留时间确定待测样品中组分的数目和名称。

32.1.7.3.2 定量结果: 直接从标准曲线上查出水样中硝基苯的质量浓度, 以微克每升 ($\mu\text{g/L}$) 表示。

32.1.8 精密度和准确度

1 个实验室测定加硝基苯标准的水样, 其相对标准偏差为1.0%~6.4%, 回收率为90.7%~97.9%。

33 三硝基甲苯

33.1 气相色谱法

33.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为0.20 μg , 若取100 mL水样测定, 则最低检测质量浓度为0.4 mg/L。
水中硝基苯类、硝基氯苯类均不干扰测定。

33.1.2 原理

水中微量三硝基甲苯在酸性介质中经二氯甲烷萃取浓缩后, 可用带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定其含量。

33.1.3 试剂或材料

33.1.3.1 载体: 高纯氮 [$\varphi(N_2) \geq 99.999\%$]。

33.1.3.2 氢气 [$\varphi(H_2) \geq 99.6\%$]。

33.1.3.3 压缩空气: 经硅胶、活性炭或 0.5 nm 分子筛净化处理。

33.1.3.4 色谱柱和填充物见 33.1.4.1.1 有关内容。

33.1.3.5 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂: 三氯甲烷。

33.1.3.6 盐酸 ($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$)。

33.1.3.7 无水硫酸钠: 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 2 h, 密封储存。

33.1.3.8 硝基甲烷 (CH_3NO_2): 化学纯。

33.1.3.9 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 经色谱检查应无干扰峰, 必要时用全玻璃蒸馏器蒸馏。

33.1.3.10 2,4,6-三硝基甲苯 [$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$]。

33.1.3.11 标准溶液: 称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT), 置于 100 mL 容量瓶中, 用硝基甲烷溶解, 并定容至刻度, 此溶液浓度 ρ (2,4,6-三硝基甲苯) = 1 mg/mL。密封、避光于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。或使用有证标准物质。

33.1.4 仪器设备

33.1.4.1 气相色谱仪: 具程序升温控制器; 配有氢火焰离子化检测器。

33.1.4.1.1 色谱柱:

a) 色谱柱类型: 硬质玻璃填充柱长 2 m, 内径 2 mm;

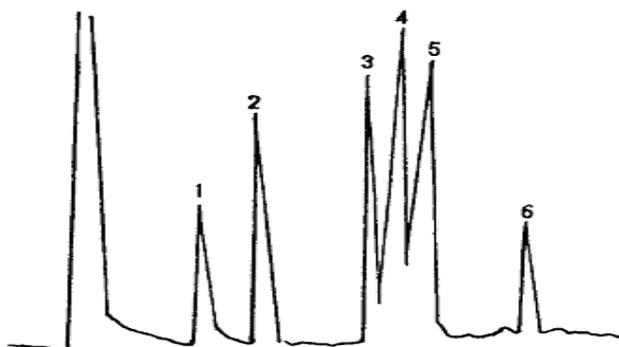
b) 填充物的要求:

- 1) 载体: Chromosorb Hp¹⁾, 粒度为 250 μm~180 μm (60 目~80 目);
 - 2) 固定液及含量: 5%二甲基硅酮 (SE-30)。
 - c) 涂渍固定液方法: 称取 0.5 g SE-30 溶于三氯甲烷中, 然后加入 10 g 载体摇匀, 置于室温下自然挥干, 装柱;
 - d) 色谱柱老化: 将色谱柱进口端接到色谱系统, 出口端与检测器断开, 通氮气于 220 °C 老化 24 h。
- 33.1.4.2 微量注射器: 10 μL。
- 33.1.4.3 电动振荡器。
- 33.1.4.4 分液漏斗: 125 mL~250 mL。
- 33.1.4.5 电恒温水浴。
- 33.1.4.6 KD 浓缩器。
- 33.1.5 样品
- 33.1.5.1 水样的稳定性: 三硝基甲苯在光照条件不稳定。
 - 33.1.5.2 水样的采集与保存: 用玻璃瓶采集水样, 避光保存, 保存时间为 2 d。
 - 33.1.5.3 水样预处理:
 - a) 水样的萃取: 取 100 mL 水样于 125 mL~250 mL 分液漏斗中, 加 5 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19$ g/mL), 混匀。放置 3 min 后, 依次用 15 mL、10 mL 和 5 mL 二氯甲烷振荡萃取 3 min, 静置分层, 二氯甲烷相通过预先装有无水硫酸钠的筒形漏斗, 收集于 KD 浓缩器;
 - b) 样品浓缩: 于 KD 浓缩器中加入 1 mL 硝基甲烷, 混匀, 于 40 °C 水浴中浓缩至 1.0 mL, 供测定用。
- 33.1.6 试验步骤
- 33.1.6.1 仪器参考条件
 - 33.1.6.1.1 气化室温度: 210 °C。
 - 33.1.6.1.2 柱温: 起始温度 100 °C, 保持 3 min, 升温速率 20 °C/min, 终止温度 210 °C, 保持 1 min。
 - 33.1.6.1.3 检测器温度: 210 °C。
 - 33.1.6.1.4 气体流量: 载气 50 mL/min; 氢气 35 mL/min; 空气 350 mL/min。
 - 33.1.6.2 校准
 - 33.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。
 - 33.1.6.2.2 标准曲线的绘制: 取 8 个 10 mL 容量瓶, 分别加入样品标准溶液 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL 和 1.0 mL, 用硝基甲烷稀释至刻度, 使其浓度为 0 μg/mL、10 μg/mL、20 μg/mL、30 μg/mL、40 μg/mL、60 μg/mL、80 μg/mL 和 100 μg/mL 的标准系列, 分别取 5 μL 注入色谱仪, 测得峰高, 以峰高对浓度绘制标准曲线。
 - 33.1.6.3 试验
 - 33.1.6.3.1 进样:
 - a) 进样方式: 直接进样;
 - b) 进样量: 5 μL;

1) Chromasorb Hp 是适合的市售产品的实例。给出这一信息是为了方便本标准的使用者, 并不表示对这一产品的认可。

c) 操作：用洁净的微量注射器于待测的样品中抽取几次，排出气泡，取所需体积，迅速注入色谱仪中，并立即拔出注射器。

33.1.6.3.2 色谱图的考察：标准色谱图，见图 18。



标引序号说明：

1——邻-硝基甲苯；

3——2,5-二硝基甲苯；

5——3,4-二硝基甲苯；

2——间-硝基甲苯；

4——2,4-二硝基甲苯；

6——2,4,6-三硝基甲苯。

图18 三硝基甲苯标准色谱图

33.1.7 试验数据处理

33.1.7.1 定性分析

33.1.7.1.1 组分出峰顺序：邻-硝基甲苯；间-硝基甲苯；2,5-二硝基甲苯；2,4-二硝基甲苯；3,4-二硝基甲苯；2,4,6-三硝基甲苯。

33.1.7.1.2 保留时间：邻-硝基甲苯，2.85 min；间-硝基甲苯，3.77 min；2,5-二硝基甲苯，6.85 min；2,4-二硝基甲苯，7.26 min；3,4-二硝基甲苯，7.44 min；2,4,6-三硝基甲苯，8.42 min。

33.1.7.2 定量分析

根据样品峰高从标准曲线上查得相应的三硝基甲苯的浓度，计算见公式（11）。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (11)$$

式中：

ρ ——水样中三硝基甲苯的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 ——相当于标准曲线上三硝基甲苯的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_1 ——萃取液体积，单位为毫升（mL）；

V ——水样的体积，单位为毫升（mL）。

33.1.7.3 结果的表示

33.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图各组分的保留时间确定待测组分数目及组分名称。

33.1.7.3.2 定量结果：按公式（11）计算水样中组分的含量，以毫克每升（mg/L）表示。

33.1.7.4 精密度和准确度

6个实验室对三硝基甲苯浓度为2 mg/L~10 mg/L的水样进行测定，回收率为95.0%~105%，相对标准偏差均小于5.0%；浓度在0.5 mg/L~2 mg/L时，回收率为84.0%~96.0%，相对标准偏差为8.0%。

34 二硝基苯

34.1 气相色谱法

34.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量分别为：对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯，0.020 μg ；对-二硝基苯，0.040 μg ；间-二硝基苯，0.20 μg ；邻-二硝基苯，0.10 μg ；2,4-二硝基氯苯，0.10 μg 。若取250 mL水样经处理后测定，则最低检测质量浓度分别为：对-硝基氯苯、间-硝基氯苯、邻-硝基氯苯，0.04 mg/L；对-二硝基苯，0.08 mg/L；间-二硝基苯，0.4 mg/L；邻-二硝基苯，0.2 mg/L；2,4-二硝基氯苯，0.2 mg/L。若取500 mL水样经处理后测定，则最低检测质量浓度分别为：间-硝基氯苯、对-硝基氯苯、邻-硝基氯苯，0.02 mg/L；对-二硝基苯，0.04 mg/L；间-二硝基苯，0.2 mg/L；邻-二硝基苯，0.1 mg/L；2,4-二硝基氯苯，0.1 mg/L。

在本方法操作条件下，低于0.2 mg/L的硝基苯和邻-硝基甲苯、2 mg/L的三氯苯和六氯苯、3 mg/L的DDT、0.2 mg/L的六六六均不干扰测定。

34.1.2 原理

水中二硝基苯类、硝基氯苯类化合物经溶剂萃取（用苯与乙酸乙酯混合溶剂）或用GDX-502聚二乙烯基苯多孔小球吸附，浓缩，用气相色谱-电子捕获检测器测定。其出峰顺序为：间-硝基氯苯，对-硝基氯苯，邻-硝基氯苯，对-二硝基苯，间-二硝基苯，邻-二硝基苯，2,4-二硝基氯苯。测定结果用各异构体质量浓度之和表示。

34.1.3 试剂或材料

34.1.3.1 高纯氮气 [$\rho(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

34.1.3.2 色谱柱和填充物见 34.1.4.1.1 有关内容。

34.1.3.3 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂：丙酮。

34.1.3.4 苯（重蒸馏）。

34.1.3.5 乙酸乙酯 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)。

34.1.3.6 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：经 350 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h，储存于密闭的容器中。

34.1.3.7 GDX-502 聚二乙烯基苯多孔小球 180 μm ~150 μm (80 目~100 目)。

34.1.3.8 色谱标准物：对-硝基氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$)，间-硝基氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$)，邻-硝基氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$)，对-二硝基苯 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$)，间-二硝基苯 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$)，邻-二硝基苯 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$) 和 2,4-二硝基氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_4$)，均为色谱纯，或使用有证标准物质。

34.1.3.9 标准储备溶液：准确称取间-硝基氯苯，对-硝基氯苯，邻-硝基氯苯，对-二硝基苯，间-二硝基苯，邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯各 0.500 g 分别于 50 mL 容量瓶中用苯溶解，并稀释至刻度。此溶液 ρ (硝基氯苯类) = 10 mg/mL， ρ (二硝基苯类，二硝基氯苯) = 10 mg/mL。

34.1.3.10 标准中间溶液：分别取标准储备溶液硝基氯苯类、邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯 10 mL，对-二硝基苯和间-二硝基苯 20 mL 于 100 mL 容量瓶中用苯稀释至刻度，此溶液为 ρ (硝基氯苯类，邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯) = 1 mg/mL； ρ (对-二硝基苯，间-二硝基苯) = 2 mg/mL。

34.1.4 仪器设备

34.1.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

34.1.4.1.1 色谱柱：

- a) 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱，长 2 m，内径 3 mm；
- b) 填充物的要求：

- 1) 载体: Chromasorb W²⁾, 粒度为 250 μm~180 μm (60 目~80 目);
 - 2) 固定液及含量: 5% 丁二酸二乙二醇聚酯 (DEGS)。
 - c) 涂渍固定液: 将载体 Chromosorb W, 粒度为 250 μm~180 μm (60 目~80 目) 用溴化钾溶液 (50 g/L) 浸泡 2 h 后, 过滤烘干。称取 0.5 g DEGS 于蒸发皿中, 用丙酮溶解, 然后加入 10.0 g 上述载体, 轻轻摇动, 使载体与固定液混匀, 于红外灯下挥干溶剂;
 - d) 色谱柱的老化: 采用普通装柱法装柱, 将色谱柱与检测器断开, 将填充好的色谱柱装机通氮气, 流量 5 mL/min~10 mL/min, 于柱温 200 °C, 老化 24 h。
- 34.1.4.2 微量注射器: 10 μL。
- 34.1.4.3 分液漏斗: 500 mL。
- 34.1.4.4 KD 浓缩器。
- 34.1.4.5 玻璃吸附管: 按图 19 自制。

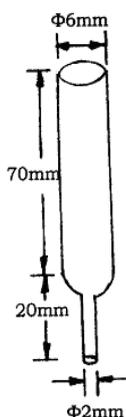


图19 玻璃吸附管

- 34.1.4.6 玻璃棉。
- 34.1.4.7 磨口玻璃瓶。
- 34.1.5 样品
- 34.1.5.1 水样的采集与保存: 用玻璃瓶采集水样, 盖紧瓶塞。如不能立即测定, 需置 0 °C~4 °C 冷藏保存。
- 34.1.5.2 水样的预处理:
- a) 水样的萃取: 取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中加入 50 mL 乙酸乙酯振摇 5 min, 静置分层。分出乙酸乙酯层后, 水样中再加入 20 mL 苯 (重蒸馏), 振摇 5 min, 静置分层分出苯层, 与乙酸乙酯合并。加入 1 g 无水硫酸钠脱水, 在 70 °C 水浴上减压, 浓缩至 1.0 mL 供分析用;
 - b) 水样的吸附: 取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中, 连接好吸附装置。然后以 3 mL/min 的流量进行抽滤, 抽滤结束后取下吸附柱, 用吸球吹去柱内残留水。加 10 mL 苯洗脱, 收集洗液于 KD 浓缩瓶中, 浓缩定容至 1.0 mL 供分析用。
- 34.1.6 试验步骤
- 34.1.6.1 仪器参考条件

2) Chromasorb W 是适合的市售产品的实例。给出这一信息是为了方便本标准的使用者, 并不表示对这一产品的认可。

- 34.1.6.1.1 气化室温度：200℃。
 34.1.6.1.2 柱温：160℃。
 34.1.6.1.3 检测器温度：200℃。
 34.1.6.1.4 载气流量：20 mL/min。

34.1.6.2 校准

34.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

34.1.6.2.2 标准样品：

- a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制新的校准曲线；
 b) 气相色谱法中使用标准品的条件：
 1) 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；
 2) 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；
 3) 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

34.1.6.2.3 标准曲线的绘制：

- a) 将硝基氯苯类和二硝基苯类标准溶液分别稀释成下列浓度，作为标准使用溶液，现用现配：
 1) 对-硝基氯苯：0 μg/mL、0.040 μg/mL、0.050 μg/mL、0.075 μg/mL 和 0.10 μg/mL；
 2) 间-硝基氯苯：0 μg/mL、0.040 μg/mL、0.050 μg/mL、0.075 μg/mL 和 0.10 μg/mL；
 3) 邻-硝基氯苯：0 μg/mL、0.040 μg/mL、0.050 μg/mL、0.075 μg/mL 和 0.10 μg/mL；
 4) 对-二硝基苯：0 μg/mL、0.080 μg/mL、0.10 μg/mL、0.15 μg/mL 和 0.20 μg/mL；
 5) 间-二硝基苯：0 μg/mL、0.50 μg/mL、1.0 μg/mL、1.5 μg/mL 和 2.0 μg/mL；
 6) 邻-二硝基苯：0 μg/mL、0.25 μg/mL、0.50 μg/mL、0.75 μg/mL 和 1.0 μg/mL；
 7) 2,4-二硝基氯苯：0 μg/mL、0.25 μg/mL、0.50 μg/mL、0.75 μg/mL 和 1.0 μg/mL。
 b) 按硝基氯苯类和二硝基苯类的各组分线性范围，配成不同浓度的混合标准溶液；
 c) 取混合标准溶液注入气相色谱仪，按 34.1.6.1 的条件测定，以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

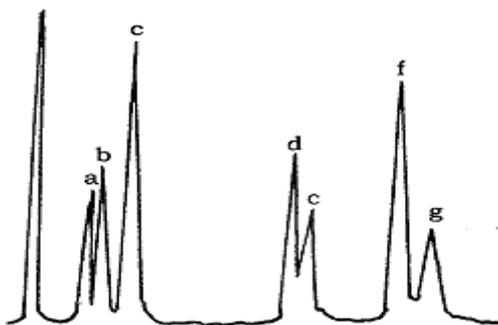
34.1.6.3 试验

34.1.6.3.1 进样：

- a) 进样方式：直接进样；
 b) 进样量：一般为 2 μL；
 c) 操作：用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次，排出气泡，取所需体积，迅速注入色谱仪中，并立即拔出注射器。

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

34.1.6.3.3 色谱图的考查：标准色谱图，见图 20。



标引序号说明：

a——间-硝基氯苯；

d——对-二硝基苯；

f——邻-二硝基苯；

b——对-硝基氯苯；
c——邻-硝基氯苯；
e——间-二硝基苯；
g——2,4-二硝基氯苯。

图20 二硝基苯类和硝基氯苯类化合物标准色谱图

34.1.7 试验数据处理

34.1.7.1 定性分析

34.1.7.1.1 各组分出峰顺序：间-硝基氯苯，对-硝基氯苯，邻-硝基氯苯，对-二硝基苯，间-二硝基苯，邻-二硝基苯，2,4-二硝基氯苯。

34.1.7.1.2 各组分保留时间：间-硝基氯苯，1.5 min；对-硝基氯苯，1.683 min；邻-硝基氯苯，2 min；对-二硝基苯，10.417 min；间-二硝基苯，10.933 min；邻-二硝基苯，15.783 min；2,4-二硝基氯苯，17.917 min。

34.1.7.2 定量分析

通过色谱峰高，在标准曲线上查出各化合物的含量，按公式（12）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

ρ ——水样中各种硝基化合物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 ——测得的某化合物的质量浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_1 ——萃取浓缩液体积，单位为毫升（mL）；

V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

34.1.7.3 结果的表示

34.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图组分的保留时间确定待测水样中组分的数目和名称。

34.1.7.3.2 定量结果：按公式（12）计算水样各组分含量，以毫克每升（mg/L）表示。

34.1.8 精密度和准确度

同一实验室对不同浓度的加标水样测定结果，二硝基苯质量浓度在0.068 mg/L~3.4 mg/L时相对标准偏差为3.4%~8.2%；二硝基苯质量浓度在0.16 mg/L~4.0 mg/L时，平均回收率为87.0%。

对不同质量浓度的加标水样测定结果，硝基氯苯质量浓度在0.070 mg/L~0.095 mg/L时相对标准偏差为6.7%~7.4%；质量浓度在0.16 mg/L~4.0 mg/L时平均回收率为92.0%。

对不同质量浓度的加标水样测定结果，2,4-二硝基氯苯质量浓度在0.70 mg/L~3.76 mg/L时相对标准偏差为3.4%~4.8%；质量浓度在0.16 mg/L~4.0 mg/L时平均回收率为88.0%。

35 硝基氯苯

35.1 气相色谱法

按34.1描述的方法测定。

36 二硝基氯苯

36.1 气相色谱法

按34.1描述的方法测定。

37 氯丁二烯

37.1 顶空气相色谱法

37.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为0.002 mg/L。

在选定的条件下，乙炔基乙炔、乙醛和二氯丁烯不干扰测定。但不洁净的样品瓶将影响测定，应采取相应的净化措施。

37.1.2 原理

将待测水样置于密闭的顶空瓶中，通过加热升温使氯丁二烯从液相逸出至液面上部空间，在一定的温度下，氯丁二烯分子在气液两相之间的分布达到动态平衡，此时氯丁二烯在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比，直接抽取顶部气体进行气相色谱分析，从而测定水样中氯丁二烯的含量。

37.1.3 试剂或材料

37.1.3.1 载气：高纯氮 [$\rho(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

37.1.3.2 燃气：纯氢 [$\rho(\text{H}_2) \geq 99.6\%$]。

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

37.1.3.4 色谱柱和填充物，见 37.1.4.2 有关内容。

37.1.3.5 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂：二氯甲烷。

37.1.3.6 纯水：蒸馏水经纯氮吹气 1 h。

37.1.3.7 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

37.1.3.8 氯丁二烯 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$)：含量大于 99.5%。

37.1.3.9 标准储备溶液：在 10 mL 的容量瓶中注入纯水至刻度，称量后再用微量注射器在水面以下加入 10 μL 新蒸馏的氯丁二烯，密封摇匀，称量，计算储备液的浓度。或使用有证标准物质。

37.1.3.10 标准使用溶液：于 500 mL 容量瓶中加入 400 mL 纯水，加入适量氯丁二烯标准储备液，再加入纯水稀释到刻度，混匀，使此溶液为 $\rho(\text{氯丁二烯}) = 1.00 \mu\text{g/mL}$ 。现用现配。

37.1.4 仪器设备

37.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

37.1.4.2 色谱柱：

a) 色谱柱类型：不锈钢填充柱，柱长 2 m，内径 4 mm；

b) 填充物的要求：

1) 载体：红色 6201 载体，粒度为 250 μm ~180 μm (60 目~80 目) 经筛分干燥后备用；

2) 固定液及含量：10% 聚乙二醇己二酸酯，10% 阿皮松 L。

c) 涂渍固定液：将 10% 聚乙二醇己二酸酯和 10% 阿皮松 L 分别涂在 250 μm ~180 μm (60 目~80 目) 的红色 6201 担体上，以 5:1 比例混合；

d) 色谱柱的老化：采用普通装柱法装柱，将填充好的色谱柱装机通氮气，流量 5 mL/min~10 mL/min，于柱温 120 $^{\circ}\text{C}$ ，老化 10 h。

37.1.4.3 注射器：1.0 mL。

37.1.4.4 顶空瓶：100 mL 细口瓶，使用前烘烤 2 h。

37.1.4.5 恒温水浴 ($\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

37.1.4.6 翻口胶塞。

37.1.4.7 铝箔或聚四氟乙烯膜。

37.1.5 样品

37.1.5.1 水样的稳定性：易挥发，低温保存，尽快分析。

37.1.5.2 水样的采集与保存：在 100 mL 的顶空瓶中加入 15 g 无水硫酸钠，立即用包有聚四氟乙烯薄膜的翻口胶塞盖好，然后用 100 mL 注射器抽取瓶内空气两次，每次抽到 100 mL 刻度，此时瓶内余压约 40 kPa。再用注射器注入水样 40 mL，摇匀。送往实验室尽快分析。

37.1.5.3 水样的预处理：将采集样品的顶空瓶放入 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅内恒温 20 min，备用。

37.1.6 试验步骤

37.1.6.1 仪器参考条件

37.1.6.1.1 气化室温度：120 $^{\circ}\text{C}$ 。

37.1.6.1.2 柱温：90 $^{\circ}\text{C}$ 。

37.1.6.1.3 检测器温度：140 $^{\circ}\text{C}$ 。

37.1.6.1.4 气体流量：载气 30 mL/min；氢气 50 mL/min；空气 200 mL/min。

37.1.6.2 校准

37.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

37.1.6.2.2 标准样品：

- a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制工作曲线；
- b) 气相色谱法中使用标准样品的条件：
 - 1) 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值接近试样的响应值；
 - 2) 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；
 - 3) 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

37.1.6.2.3 工作曲线的绘制：取 7 个 100 mL 容量瓶，分别加入 0 mL、0.20 mL、1.00 mL、4.00 mL、10.0 mL、40.0 mL 和 100.0 mL 氯丁二烯标准使用溶液，加纯水至刻度，混匀，配成 0 mg/L、0.002 mg/L、0.01 mg/L、0.04 mg/L、0.10 mg/L、0.40 mg/L 和 1.00 mg/L 的标准系列。将标准系列按 37.1.5.2 处理后将顶空瓶置于超级恒温水浴中，在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下平衡 20 min，用预热过的注射器插入瓶内空间，抽取 1 mL 顶空气体注入气相色谱仪，按 37.1.6.1 的条件测定，以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

37.1.6.3 试验

37.1.6.3.1 进样：

- a) 进样方式：直接进样；
- b) 进样量：1.00 mL；
- c) 操作：用清洁微量注射器于待测样品中吸取所需体积顶空气体注入色谱仪测定。

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

37.1.6.3.3 色谱图的考查：标准色谱图，见图 21。



标引序号说明：

1——乙烯基乙炔；

2——乙醛；

3——氯丁二烯；

4——苯；

5——二氯丁烯。

图21 氯丁二烯标准色谱图

37.1.7 试验数据处理

37.1.7.1 定性分析

37.1.7.1.1 各组分出峰次序：乙烯基乙炔；乙醛；氯丁二烯；苯和二氯丁烯。

37.1.7.1.2 保留时间：乙烯基乙炔, 36 s；乙醛, 45 s；氯丁二烯, 61 s；苯, 1.6 min；二氯丁烯, 4.267 min。

37.1.7.2 定量分析

用样品的峰高直接从工作曲线上查出水样中氯丁二烯质量浓度。

37.1.7.3 结果的表示

37.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图组分的保留时间，确定待测水样中组分的数目和名称。

37.1.7.3.2 定量结果：直接从工作曲线上查出水样中氯丁二烯的质量浓度，以毫克每升(mg/L)表示。

37.1.8 精密度和准确度

3个实验室对氯丁二烯质量浓度为9.6 μg/L~96 μg/L水样进行重复测定，相对标准偏差为3.1%~7.1%；氯丁二烯质量浓度为10 μg/L~100 μg/L时，水样回收率范围为88.1%~101%。

38 苯乙烯

38.1 液液萃取毛细管柱气相色谱法

按21.1描述的方法测定。

38.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按21.2描述的方法测定。

38.3 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

39 三乙胺

39.1 气相色谱法

39.1.1 最低检测质量浓度

本方法三乙胺和二丙胺的最低检测质量均为1.0 ng。若取200 mL水样经处理后测定，则最低检测质量浓度均为0.05 mg/L。

39.1.2 原理

在水样中加入盐酸，使其中的胺类化合物生成盐酸盐，加热浓缩后，在浓缩液中加入碱使之生成胺，取中和后的样品注入色谱仪，测其胺的含量。

39.1.3 试剂或材料

39.1.3.1 载气：高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

39.1.3.2 氢气[$\varphi(\text{H}_2) \geq 99.6\%$]。

39.1.3.3 压缩空气：经硅胶、活性炭或0.5 nm分子筛净化处理。

39.1.3.4 色谱柱和填充物，见39.1.4.2有关内容。

39.1.3.5 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂：丙酮，乙醇。

39.1.3.6 本标准配制溶液及稀释用水均为无胺类物质的蒸馏水。

39.1.3.7 盐酸溶液[$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$]：取18.3 mL盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$)，溶于蒸馏水中，并稀释至100 mL。

39.1.3.8 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$]：称取4 g氢氧化钠(NaOH)溶于蒸馏水中，并稀释至100 mL。

39.1.3.9 标准物：三乙胺[(C_2H_5)₃N]和二丙胺[(C_3H_7)₂NH]。

39.1.3.10 标准储备溶液：准确称取三乙胺100 mg(或取 $\rho = 0.7275 \text{ g/mL}$ 的三乙胺标准品137.5 μL)，二丙胺100 mg(或取 $\rho = 0.75 \text{ g/mL}$ 的二丙胺标准品133.3 μL)于1000 mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，此溶液中 $\rho(\text{三乙胺}) = 100 \mu\text{g/mL}$ ， $\rho(\text{二丙胺}) = 100 \mu\text{g/mL}$ 。或使用有证标准物质。

39.1.3.11 标准使用溶液：将标准储备溶液稀释10倍，此溶液为 $\rho(\text{三乙胺}) = 10 \mu\text{g/mL}$ ， $\rho(\text{二丙胺}) = 10 \mu\text{g/mL}$ 。现用现配。

39.1.4 仪器设备

39.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰检测器。

39.1.4.2 色谱柱：

a) 色谱柱类型：U型或螺旋形硬质玻璃柱，长2 m，内径3 mm；

b) 填充物的要求：

1) 载体：Chromosorb 103³⁾，粒度为180 μm ~150 μm (80目~100目)；

2) 固定液及含量：5%角鲨烷；2%氢氧化钾。

c) 涂渍固定液的方法：称取0.5 g角鲨烷，用丙酮溶解后，加入10 g载体，摇匀，于室温下自然挥干。然后再称取0.2 g氢氧化钾，用乙醇溶解后，以同样方法再涂一次，待溶剂完全挥干后再装柱；

3) Chromosorb W 是适合的市售产品的实例。给出这一信息是为了方便本标准的使用者，并不表示对这一产品的认可。

- d) 填充方法：采用抽吸振动法，即色谱柱一端塞上少许玻璃棉接上真空泵，另一端接上小漏斗倒入固定相，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，使固定相填充均匀紧密；
- e) 色谱柱老化：将填充好的柱子装在色谱仪上。出口不接检测器，通氮气，于 140 °C 老化 48 h 以上。

39.1.4.3 可调温电炉。

39.1.4.4 微量注射器：10 μL。

39.1.4.5 容量瓶：10 mL。

39.1.5 样品

39.1.5.1 水样的采集与保存：用 500 mL 玻璃瓶采集水样，如不能立即测定，可于每升水样中加 2.5 mL 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$] 保存。用此法保存水样，测定时可直接取水样浓缩，而不必再加盐酸。

39.1.5.2 水样的预处理：取 200 mL 水样置于 250 mL 烧杯中，加入 0.5 mL 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$] 混匀，在电炉上加热浓缩至 3 mL 左右，取下，冷却至室温，转移至 10 mL 具塞比色管中，用蒸馏水充分洗涤烧杯，将洗涤液倒入具塞比色管中，加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$] 混匀，用蒸馏水定容至 10 mL，供色谱分析用。

39.1.6 试验步骤

39.1.6.1 仪器参考条件

39.1.6.1.1 气化室温度：200 °C。

39.1.6.1.2 柱温：135 °C。

39.1.6.1.3 检测器温度：200 °C。

39.1.6.1.4 气体流量：载气 50 mL/min，氢气 50 mL/min，空气 600 mL/min。

39.1.6.2 校准

39.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

39.1.6.2.2 标准样品：

a) 使用次数：每次分析样品时，使用标准使用液绘制标准曲线；

b) 气相色谱使用标准品的条件：

1) 标准品应测平行样，每个样各做三次，相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态；

2) 标准品进样体积与试样进样相同，标准品的响应值应接近试样的响应值。

39.1.6.2.3 标准曲线的绘制：于 10 mL 容量瓶中分别加入 0.5 mL 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$]，以及标准使用溶液 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、2.50 mL，然后依次加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$]，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。其浓度各为 0 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、2.50 mg/L。取 1 μL 溶液注入色谱仪，以浓度为横坐标，峰高为纵坐标，绘制标准曲线。

39.1.6.3 试验

39.1.6.3.1 进样：

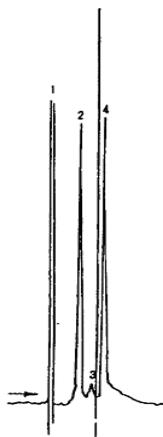
a) 进样方式：直接进样；

b) 进样量：1 μL；

c) 操作：用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次后排出气泡，取所需的体积迅速进样，每个水样重复测定三次，量取峰高计算平均值。

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

39.1.6.3.3 色谱图考察：标准色谱图，见图 22。



标引序号说明：

1——水蒸气；

2——三乙胺[(C₂H₅)₃N]；

3——未知峰；

4——二丙胺[(C₃H₇)₂NH]。

图22 三乙胺标准色谱图

39.1.7 试验数据处理

39.1.7.1 定性分析

39.1.7.1.1 组分出峰顺序：水蒸气，三乙胺，未知峰，二丙胺。

39.1.7.1.2 保留时间：水蒸气，1.067 min；三乙胺，2.433 min；未知峰，3.417 min；二丙胺，4.033 min。

39.1.7.2 定量分析

根据样品峰高从标准曲线上查得相应的三乙胺和二丙胺的含量，按公式（13）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

ρ ——样品中三乙胺或二丙胺的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 ——测得三乙胺或二丙胺的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V_1 ——样品浓缩后定容的体积，单位为毫升（mL）；

V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

39.1.7.3 结果的表示

39.1.7.3.1 定性结果：利用保留时间定性法，根据标准色谱图各组分的保留时间确定待测样品组分的数目及组分的名称。

39.1.7.3.2 定量结果：根据公式（13）计算出水中三乙胺的质量浓度，以毫克每升（mg/L）计。

39.1.8 精密度和准确度

4个实验室用本方法重复测定三乙胺浓度分别为0.25 mg/L、1.50 mg/L和2.50 mg/L的人工合成水样,平均回收率为:96.0%、99.0%和99.0%,相对标准偏差为:3.2%、1.8%和1.7%。二丙胺浓度分别为0.25 mg/L、1.5 mg/L和2.5 mg/L的人工合成水样,平均回收率为:94.0%、98.0%和98.0%,相对标准偏差为:3.7%、3.0%和3.1%。

40 苯胺

40.1 重氮偶合分光光度法

40.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为2 μg。若取25 mL蒸馏液(相当于原水样25 mL)测定,则最低检测质量浓度为0.08 mg/L。

本方法不是特异反应,所测定的苯胺质量浓度是经蒸馏后可参与反应的芳香族伯胺类化合物的总量,以苯胺表示。

40.1.2 原理

苯胺在酸性条件下,经亚硝酸重氮化,再与盐酸N-(1-萘)-乙二胺偶合,生成紫红色染料,比色定量。

40.1.3 试剂

40.1.3.1 氢氧化钠溶液(40 g/L):称取4 g氢氧化钠溶于纯水,稀释至100 mL。

40.1.3.2 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$]。

40.1.3.3 亚硝酸钠(NaNO_2)溶液(10 g/L)。

40.1.3.4 氨基磺酸铵($\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$)溶液(25 g/L)。

40.1.3.5 盐酸N-(1-萘)-乙二胺($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$)溶液(5 g/L):称取0.5 g盐酸N-(1-萘)-乙二胺溶于纯水,稀释至100 mL,盛放于棕色瓶内。当溶液出现浑浊时,应重配。

40.1.3.6 苯胺标准储备溶液:于25 mL容量瓶内,加入约10 mL纯水,准确称量。加入2滴~3滴新蒸馏的苯胺,再称量,算出苯胺质量。加纯水稀释至刻度,计算1.00 mL溶液含苯胺的质量(mg)。或使用有证标准物质。

40.1.3.7 苯胺标准使用溶液:将苯胺标准储备溶液用纯水稀释成 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)=10 \mu\text{g/mL}$ 。

40.1.4 仪器设备

40.1.4.1 全玻璃蒸馏器:250 mL。

40.1.4.2 具塞比色管:50 mL。

40.1.4.3 分光光度计。

40.1.5 试验步骤

40.1.5.1 取100 mL水样于250 mL全玻璃蒸馏器中,用氢氧化钠溶液(40 g/L)调至碱性后再多加1 mL。加入数粒玻璃珠,加热蒸馏。取一个100 mL容量瓶,加10 mL盐酸溶液[$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$]作吸收液,蒸馏液的接收管应插入吸收液内,收集馏出液约50 mL,停止蒸馏,冷却后,加纯水至刻度。

40.1.5.2 取25.0 mL蒸馏液于50 mL比色管中。另取7支50 mL比色管,分别加入0 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL和5.00 mL苯胺标准使用溶液,各加2.5 mL盐酸溶液[$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$],加纯水至25 mL。

40.1.5.3 向水样和标准管中，各加 0.5 mL 亚硝酸钠溶液（10 g/L），摇匀，放置 40 min。各加 1 mL 氨基磺酸铵溶液（25 g/L），充分摇匀。完全去除气泡后，加入 2.0 mL 盐酸 N-(1-萘)-乙二胺溶液，摇匀，静置 60 min。

40.1.5.4 于 560 nm 波长，用 2 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。

40.1.5.5 以吸光度为纵坐标，标准系列浓度为横坐标，绘制标准曲线，查出水样中苯胺的质量。

40.1.6 试验数据处理

水样中苯胺的质量浓度计算见公式（14）。

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ ——水样中苯胺的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m ——相当于标准的苯胺质量，单位为微克（ μg ）；

V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

40.1.7 精密度和准确度

单个实验室对未检出苯胺的天然水 100 mL，加入 4.0 μg 苯胺，测定 6 份蒸馏液，平均回收率为 90.5%。

41 二硫化碳

41.1 气相色谱法

41.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 1 ng。若取 20 mL 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

41.1.2 原理

水中二硫化碳经萃取后注入气相色谱仪中，在色谱柱内被分离后进入火焰光度检测器。在火焰光度检测器内产生受激发的碎片 S_2 发生 394 nm 的特征光，经光电倍增管转变放大成电信号，在一定范围内，产生信号的大小与二硫化碳含量之间的对数成直线关系，用保留时间定性，外标法定量。

41.1.3 试剂或材料

41.1.3.1 载气：氮气 [$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

41.1.3.2 辅助气体：氢气，空气。

41.1.3.3 色谱柱和填充物：见 41.1.4.2 有关内容。

41.1.3.4 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂：二氯甲烷、三氯甲烷。

41.1.3.5 苯 (C_6H_6)：分析纯（重蒸）。

41.1.3.6 二硫化碳 (CS_2)：分析纯（重蒸），或使用有证标准物质。

41.1.3.7 二硫化碳标准储备溶液：于 50 mL 容量瓶中加入 10 mL 苯，在天平上准确称量，加入 1 滴~2 滴二硫化碳，再准确称量，两次质量之差为二硫化碳质量，再用苯稀释至刻度，于冰箱内保存。

41.1.3.8 二硫化碳标准使用溶液 [$\rho(\text{CS}_2) = 10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$]：临用前将二硫化碳标准储备溶液用苯稀释成 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 二硫化碳标准使用溶液。现用现配。

41.1.4 仪器设备

41.1.4.1 气相色谱仪：配有火焰光度检测器。

41.1.4.2 色谱柱:

- a) 色谱柱类型: 硬质玻璃填充柱, 长 1.5 m, 内径 4 mm;
- b) 填充物的要求:
 - 1) 载体: Chromosorb GHP⁴⁾, 粒度为 180 μm~150 μm (80 目~100 目);
 - 2) 固定液及含量: 0.3% OV-17+3% QF-1。
- c) 涂渍固定液及老化的方法: 根据载体的质量称取一定量的固定液, 将 OV-17 溶于二氯甲烷, QF-1 溶于三氯甲烷之中, 待完全溶解后, 将两种溶液混匀, 然后加入载体, 摇匀, 置于通风柜内, 于室温下自然挥干, 采用普通装柱法装柱。将色谱柱与检测器断开, 然后将填充好的色谱柱装机, 通氮气, 在 210 °C 老化 24 h。

41.1.4.3 微量注射器: 10 μL。

41.1.4.4 容量瓶: 50 mL。

41.1.4.5 分液漏斗: 25 mL。

41.1.5 样品

41.1.5.1 水样的采集与保存: 用磨口玻璃瓶采集样品, 采集后的样品于 0 °C~4 °C 冷藏保存, 保存时间为 24 h。

41.1.5.2 水样的预处理: 吸取 20 mL 水样于 25 mL 分液漏斗中, 加苯 1.0 mL 振摇 1 min。静置分层后, 上层苯液依照 41.1.6 步骤测定。

41.1.6 试验步骤

41.1.6.1 仪器参考条件

41.1.6.1.1 气化室温度: 150 °C。

41.1.6.1.2 柱温: 50 °C。

41.1.6.1.3 检测器温度: 150 °C。

41.1.6.1.4 载气流速: 氮气为 60 mL/min; 氢气为 100 mL/min; 空气为 60 mL/min。

41.1.6.2 校准

41.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

41.1.6.2.2 标准样品:

- a) 使用次数: 每次分析样品时, 用标准使用溶液绘制标准曲线;
- b) 气相色谱中使用标准样品的条件:
 - 1) 标准样品进样体积与试样进样体积相同;
 - 2) 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

41.1.6.2.3 标准曲线的绘制: 取 5 个 10 mL 容量瓶, 分别加入 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 二硫化碳标准使用溶液 [$\rho(\text{CS}_2) = 10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$], 用苯稀释定容至 10.0 mL, 配成 0 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、4.00 μg/mL、6.00 μg/mL 标准系列, 将气相色谱仪调至成最佳状态, 进样 1 μL, 重复测定 3 次, 取平均值, 以峰高或峰面积定量。

41.1.6.3 试验

41.1.6.3.1 进样:

- a) 进样方式: 直接进样;

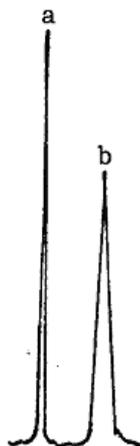
4) Chromosorb GHP 是适合的市售产品的实例。给出这一信息是为了方便本标准的使用者, 并不表示对这一产品的认可。

b) 进样量: 1 μL ;

c) 操作: 用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次后, 排出气泡, 取所需体积迅速注入色谱仪中。

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

41.1.6.3.3 色谱图考察: 标准色谱图, 见图 23。



标引序号说明:

a——二硫化碳;

b——苯。

图23 二硫化碳标准色谱图

41.1.7 试验数据处理

41.1.7.1 定性分析

41.1.7.1.1 组分出峰顺序: 二硫化碳, 苯。

41.1.7.1.2 保留时间: 二硫化碳, 31 s; 苯, 1.167 min。

41.1.7.2 定量分析

根据样品的峰高从标准曲线上查出二硫化碳的质量浓度, 按公式 (15) 计算。

$$\rho(\text{CS}_2) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (15)$$

式中:

$\rho(\text{CS}_2)$ ——水样中二硫化碳的质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查出二硫化碳的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——萃取液体积, 单位为毫升 (mL);

V ——水样体积, 单位为毫升 (mL)。

41.1.7.3 结果的表示

41.1.7.3.1 定性结果: 根据标准色谱图各组分的保留时间确定待测试样中的组分及组分名称。

41.1.7.3.2 定量结果: 按公式 (15) 计算出水样中组分含量, 以毫克每升 (mg/L) 表示。

41.1.8 精密度和准确度

4 个实验室测定浓度为 $0.5 \mu\text{g/mL}$ ~ $4.3 \mu\text{g/mL}$ 的二硫化碳水样, 相对标准偏差为 1.0% ~ 4.1% ; 二硫化碳浓度为 $1.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $4.4 \mu\text{g/mL}$ 的水样, 其回收率范围为 93% ~ 107% 。

42 水合肼

42.1 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

42.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $0.05 \mu\text{g}$ (以肼计), 若取水样 10 mL 测定, 则最低检测质量浓度为 0.005 mg/L (以肼计)。

铵及硝酸盐对本方法无干扰; 尿素含量高于 5 mg/L 时引起正干扰; 亚硝酸盐浓度高于 0.5 mg/L 时产生负干扰, 可用氨基磺酸消除。

42.1.2 原理

在酸性条件下, 水样中的肼与对二甲氨基苯甲醛作用, 生成黄色醌式结构的对二甲氨基苄连氮, 比色定量。

42.1.3 试剂

42.1.3.1 盐酸溶液(1+11): 取盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$) 83 mL , 加纯水至 1000 mL 。

42.1.3.2 对二甲氨基苯甲醛溶液: 称取 4.0 g 对二甲氨基苯甲醛($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$)溶于 200 mL 乙醇溶液(1+9)中, 加盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$) 20 mL , 储于棕色瓶中, 常温可保存1个月。

42.1.3.3 肼标准溶液[$\rho(\text{N}_2\text{H}_4)=100 \mu\text{g/mL}$]: 准确称取 0.3280 g 盐酸肼(又名盐酸联胺, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$), 用少量纯水溶解后, 加 83 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$), 转入 1000 mL 容量瓶中用纯水定容。临用前, 用盐酸溶液(1+11)稀释为 $\rho(\text{N}_2\text{H}_4)=1.00 \mu\text{g/mL}$ 。或使用有证标准物质。

42.1.4 仪器设备

42.1.4.1 分光光度计。

42.1.4.2 具塞比色管: 25 mL 。

42.1.5 水样的保存

在 1 L 水样中加入 91 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$), 使酸度为 1 mol/L , 于冰箱中可保存 10 d 。

42.1.6 试验步骤

42.1.6.1 吸取酸化水样 10.0 mL 于 25 mL 具塞比色管中。

42.1.6.2 另取8支比色管, 分别加入肼标准使用液 0 mL 、 0.05 mL 、 0.10 mL 、 0.25 mL 、 0.50 mL 、 1.00 mL 、 2.00 mL 和 4.00 mL , 用盐酸溶液(1+11)稀释至 10.0 mL 。

42.1.6.3 向水样及标准管内加入 5.0 mL 对二甲氨基苯甲醛溶液, 混匀。20 min后于 460 nm 波长, 用 3 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 测定吸光度。

42.1.6.4 以吸光度为纵坐标, 标准系列浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 从曲线上查得水样中肼的质量。

42.1.7 试验数据处理

按公式(16)计算水样中水合肼的质量浓度。

$$\rho(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{m \times 1.56}{V} \dots \dots \dots (16)$$

式中：

- $\rho(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ——水样中水合肼（以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
 m ——从标准曲线上查得水样中肼（以 N_2H_4 计）的质量，单位为微克（ μg ）；
 1.56——1mol 肼（ N_2H_4 ）相当于 1 mol 水合肼（ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）的质量换算系数；
 V ——水样体积，单位为毫升（mL）。

43 松节油

43.1 气相色谱法

43.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为2 ng，若取250 mL水样测定，则最低检测质量浓度为0.02 mg/L。

43.1.2 原理

水中松节油经二硫化碳萃取后，用气相色谱氢火焰离子化检测器进行色谱分析，以保留时间定性，以峰高或峰面积外标法定量。

43.1.3 试剂或材料

43.1.3.1 载气：高纯氮 [$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

43.1.3.2 辅助气体：氢气、空气。

43.1.3.3 色谱柱和填充物见 43.1.4.2 有关内容。

43.1.3.4 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂：二氯甲烷。

43.1.3.5 二硫化碳（ CS_2 ）：重蒸。

43.1.3.6 氯化钠。

43.1.3.7 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

43.1.3.8 松节油（ $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$ ）。

43.1.3.9 松节油标准储备溶液：在 10 mL 容量瓶中加入 5.0 mL 二硫化碳，准确称量，然后加入 2 滴~3 滴松节油，再称量，两次质量之差即为松节油质量，用二硫化碳稀释至刻度，计算出每毫升含松节油的毫克数，储存于冰箱。或使用有证标准物质。

43.1.3.10 松节油标准使用溶液：临时时移取松节油标准储备溶液用二硫化碳稀释成 $\rho(\text{松节油})=100 \mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。现用现配。

43.1.4 仪器设备

43.1.4.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器。

43.1.4.2 色谱柱：

a) 色谱柱类型：螺旋形不锈钢填充柱，长 2 m，内径 3 mm；

b) 填充物的要求：

1) 载体：101 白色担体，粒度为 $180 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ （80 目~100 目）；

2) 固定液及含量：3%有机皂土-34+3%邻苯二甲酸二壬酯。

c) 涂渍固定液及老化的方法：称取 0.3 g 有机皂土-34 和邻苯二甲酸二壬酯，分别放入两个烧杯中，用二氯甲烷溶解，待充分溶解后，将两种固定液合并，充分混匀，加入 10 g 载体，摇匀，置于通风柜内于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。将色谱柱与检测器断开，然后将填充好的色谱柱装机通氮气。于柱温 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，老化 24 h。

43.1.4.3 微量注射器：10 μL 。

43.1.4.4 分液漏斗：500 mL。

43.1.4.5 比色管：10 mL。

43.1.5 样品

43.1.5.1 水样的采集与保存：用磨口玻璃瓶采集样品，采集后的样品于 0℃~4℃ 冷藏保存，保存时间为 24 h。

43.1.5.2 水样的预处理：取 250 mL 水样于 500 mL 分液漏斗中（分析时根据水中松节油的含量酌情取样）。加入 2.5 g 氯化钠混匀，用 5.00 mL 二硫化碳萃取，充分振摇 1 min，静置分层，收集有机相。按此法再用 5.00 mL 二硫化碳萃取一次，合并两次萃取液，经无水硫酸钠脱水后。收集于 10 mL 比色管中定容至 10 mL，供分析用。

43.1.6 试验步骤

43.1.6.1 仪器参考条件

43.1.6.1.1 气化室温度：180℃。

43.1.6.1.2 柱温：110℃。

43.1.6.1.3 检测器温度：180℃。

43.1.6.1.4 载气流量：氮气 25 mL/min，氢气和空气根据所用色谱仪选择最佳流量，比例约为 1：10。

43.1.6.2 校准

43.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

43.1.6.2.2 标准样品：

a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制工作曲线；

b) 气相色谱中使用的标准样品的条件：

1) 标准样品进样体积与试样进样体积相同；

2) 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

43.1.6.2.3 工作曲线的绘制：取 8 个 500 mL 分液漏斗分别加入松节油标准使用溶液 0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、0.70 mL、1.00 mL 和 2.00 mL，用蒸馏水稀释至 250 mL。配制成浓度为 0 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.20 mg/L、0.28 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L 的工作曲线系列。按 43.1.5.2 水样预处理步骤进行分析。用 10 μL 注射器吸取二硫化碳萃取液 4 μL，注入色谱仪，以峰高为纵坐标，以浓度为横坐标，绘制工作曲线。

43.1.6.3 试验

43.1.6.3.1 进样：

a) 进样方式：直接进样；

b) 进样量：4 μL；

c) 操作：用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次后，排出气泡，取 4 μL 样品迅速注射至色谱仪中，进行测定。

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

43.1.6.3.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 24。



标引序号说明:

a ——二硫化碳;

b,c,d ——松节油。

图24 松节油标准色谱图

43.1.7 试验数据处理

43.1.7.1 定性分析

43.1.7.1.1 组分出峰顺序: 溶剂 (CS_2), 松节油。

43.1.7.1.2 保留时间: 松节油, 1.267 min。

43.1.7.2 定量分析

根据样品的峰高或峰面积从工作曲线上查出松节油的质量浓度。

43.1.7.3 结果的表示

43.1.7.3.1 定性结果: 根据标准色谱图中组分的保留时间确定待测试样中组分名称。

43.1.7.3.2 定量结果: 含量的表示方法为以毫克每升 (mg/L) 表示。

43.1.8 精密度和准确度

4个实验室分别测定松节油浓度为0.40 mg/L、2.0 mg/L和4.0 mg/L的合成水样, 相对标准偏差为2.5%、2.0%及1.6%。用各种水样作加标回收试验, 松节油浓度为0.40 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L和6.0 mg/L时, 平均回收率分别为101%、100%、100%及101%。

44 吡啶

44.1 巴比妥酸分光光度法

44.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为0.5 μg 。若取10 mL水样测定, 则最低检测质量浓度为0.05 mg/L。浑浊水样和色度的干扰, 可将样品蒸馏后再测定。

44.1.2 原理

水样中吡啶与氯化氰, 巴比妥酸反应生成二巴比妥酸戊烯二醛红紫色化合物, 用分光光度法定量。

44.1.3 试剂

警示——氰化钾为剧毒化学品。

- 44.1.3.1 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$]。
- 44.1.3.2 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$]。
- 44.1.3.3 氰化钾溶液 (20 g/L)。
- 44.1.3.4 氯胺 T 溶液 (10 g/L)；现用现配。
- 44.1.3.5 氢氧化钠溶液 (100 g/L)。
- 44.1.3.6 巴比妥酸溶液 (12.5 g/L)：称取 1.25 g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ，又名丙二酰脲) 溶于 100 mL 丙酮水溶液 (1+1) 中。
- 44.1.3.7 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 标准储备溶液：于 25 mL 容量瓶中加入 10 mL 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$]，称量，滴入 2 滴~3 滴新蒸馏的吡啶，紧塞后再称量。用盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$] 稀释至刻度，计算吡啶的质量浓度 (mg/mL)。或使用有证标准物质。
- 44.1.3.8 吡啶标准使用溶液 [$\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 1 \mu\text{g/mL}$]：吸取适量吡啶标准储备溶液用盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol/L}$] 稀释成 $\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 1 \mu\text{g/mL}$ 。

44.1.4 仪器设备

- 44.1.4.1 分光光度计：580 nm，2 cm 比色皿。
- 44.1.4.2 具塞比色管：25 mL。
- 44.1.4.3 全玻璃蒸馏器：500 mL。

44.1.5 试验步骤

- 44.1.5.1 洁净水样可直接测定。吡啶含量低的水样，水样浑浊或有色度时可按下述步骤蒸馏：取 200 mL 水样，置于全玻璃蒸馏器中（吡啶含量大于 0.2 mg，可取适量水样用纯水稀释至 200 mL），用氢氧化钠溶液 (100 g/L) 调节 pH 为中性后，再加过量 5 mL。加热蒸馏，收集馏液于 100 mL 容量瓶中直至刻度为止。取水样或经蒸馏后的水样 10 mL，置于 25 mL 具塞比色管中。
- 44.1.5.2 于 7 支 25 mL 具塞比色管中，分别加入 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 和 8.0 mL 吡啶标准使用溶液 [$\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 1 \mu\text{g/mL}$]，加纯水稀释至 10 mL。
- 44.1.5.3 向样品和标准管中依次加入 2 mL 盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$]，1 mL 氰化钾溶液 (20 g/L)，5 mL 氯胺 T 溶液 (10 g/L)，2 mL 巴比妥酸溶液 (12.5 g/L)，加纯水至刻度。
注：每加一种试剂，均需混匀。
- 44.1.5.4 将样品与标准管于 40 °C 恒温水浴中加热 45 min 后，取出冷却至室温，于 580 nm 波长，2 cm 比色皿，以纯水为参比，测量吸光度。
- 44.1.5.5 以吸光度为纵坐标，标准系列浓度为横坐标，绘制标准曲线，从曲线上查出吡啶的质量。

44.1.6 试验数据处理

按公式 (17) 计算水样中吡啶的质量浓度。

$$\rho(\text{N}_5\text{H}_5\text{N}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (17)$$

式中：

- $\rho(\text{N}_5\text{H}_5\text{N})$ ——水样中吡啶的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
- m ——从标准曲线上查得的吡啶的质量，单位为微克 (μg)；
- V ——水样体积，单位为毫升 (mL)。

注：蒸馏法处理水样除了消除干扰外，对含量低的水样具有富集的作用，计算时注意取样量及收集馏液量并校正水样体积。

44.1.7 精密度和准确度

测定吡啶含量为0.05 mg/L和0.8 mg/L的水样，相对标准偏差为5.5%和5.8%；以0.2 mg/L浓度加标，平均回收率为102%。

45 苦味酸

45.1 气相色谱法

45.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为0.02 ng，若取10 mL水样，则最低检测质量浓度为1 μg/L。
水样中常见物质不干扰。

45.1.2 原理

水中苦味酸与次氯酸钠在室温下反应30 min，生成氯化苦（CCl₃NO₂）以苯萃取，用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

45.1.3 试剂或材料

45.1.3.1 载气：高纯氮[φ(N₂) ≥ 99.999%]。

45.1.3.2 辅助气体：氢气、空气。

45.1.3.3 色谱柱和填充物，见 45.1.4.2 有关内容。

45.1.3.4 制备色谱柱涂渍固定液所用的溶剂：三氯甲烷。

45.1.3.5 乙醇。

45.1.3.6 苯：用全玻璃蒸馏器重蒸馏，直至测定时不出现干扰峰。

45.1.3.7 次氯酸钠（NaClO）溶液。

45.1.3.8 色谱标准物：苦味酸[C₆H₂OH(NO₂)₃]，经乙醇[φ(C₂H₅OH) = 95%]重结晶二次。或使用有证标准物质。

45.1.3.9 苦味酸标准储备液 {ρ[C₆H₂OH(NO₂)₃] = 100 μg/mL}：称取 0.1 g（精确至 0.000 1 g）苦味酸用重蒸馏水溶解后，定容于 1 000 mL 棕色容量瓶中，混匀。

45.1.3.10 苦味酸标准使用液：临用时将苦味酸标准储备液稀释成 ρ[C₆H₂OH(NO₂)₃] = 0.10 μg/mL。现用现配。

45.1.4 仪器设备

45.1.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

45.1.4.2 色谱柱：

a) 色谱柱的类型：硬质玻璃填充柱，长 2 m，内径 4 mm；

b) 填充物的要求：

1) 载体：Chromosorb W⁵⁾，粒度为 250 μm~180 μm（60 目~80 目）经筛分干燥后备用；

2) 固定液及含量：10% SE-52。

c) 涂渍固定液及老化方法：根据载体的质量称取一定量的固定液，溶于三氯甲烷溶剂中，待完全溶解后加入载体，摇匀，置于通风柜内，于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。将色谱柱与检测器断开，然后将填充好的色谱柱装机通氮气，于 280 °C 老化 48 h~72 h。

45.1.4.3 微量注射器：10 μL。

5) Chromosorb W 是适合的市售产品的实例。给出这一信息是为了方便本标准的使用者，并不表示对这一产品的认可。

45.1.4.4 分液漏斗：50 mL。

45.1.5 样品

45.1.5.1 水样的稳定性：苦味酸在水中不稳定，易氧化。

45.1.5.2 水样的采集与保存：用洁净玻璃（塑料）瓶采集样品，最好当天测定，如当天不能测定，放于4℃以下保存。

45.1.5.3 水样的预处理：吸取10.0 mL水样放于50 mL分液漏斗中，加入次氯酸钠溶液2 mL，振荡均匀，在室温下反应30 min，加1 mL苯萃取3 min，静置分层，取苯层待测。

45.1.6 试验步骤

45.1.6.1 仪器参考条件

45.1.6.1.1 气化室温度：270℃。

45.1.6.1.2 柱温：90℃。

45.1.6.1.3 检测器温度：270℃。

45.1.6.1.4 载气流量：80 mL/min。

45.1.6.2 校准

45.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

45.1.6.2.2 标准样品：

- a) 使用次数：每次分析样品时，用标准使用液绘制工作曲线；
- b) 气相色谱法中使用标准样品的条件：
 - 1) 标准样品体积与试样进样体积相同，标准样品应接近试样值；
 - 2) 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

45.1.6.2.3 工作曲线的绘制：于7个10 mL容量瓶中分别取苦味酸标准使用液溶液0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL，用蒸馏水稀释至刻度，使其浓度分别为0 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、10 μg/L、15 μg/L、20 μg/L。按45.1.6.3方法操作，取2 μL注入色谱仪进行测定。以峰高为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

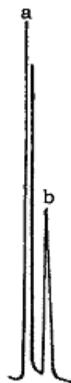
45.1.6.3 试验

45.1.6.3.1 进样：

- a) 进样方式：直接进样；
- b) 进样量：2 μL；
- c) 操作：用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次后，排出气泡，取2 μL迅速注射至色谱仪中，并立即拔出注射器。

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

45.1.6.3.3 色谱图考察：标准色谱图，见图25。



标引序号说明:

a——苯;

b——苦味酸。

图25 苦味酸标准色谱图

45.1.7 试验数据处理

45.1.7.1 定性分析

45.1.7.1.1 出峰的顺序: 溶剂(苯); 苦味酸。

45.1.7.1.2 保留时间: 苦味酸1.1 min。

45.1.7.2 定量分析

直接从工作曲线上查出水样中苦味酸的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。

45.1.7.3 结果的表示

45.1.7.3.1 定性结果: 根据标准色谱图苦味酸的保留时间进行定性。

45.1.7.3.2 定量结果: 含量的表示方法为以毫克每升(mg/L)表示。

45.1.8 精密度和准确度

4个实验室测定加标浓度范围为 $0.05 \mu\text{g/mL} \sim 0.15 \mu\text{g/mL}$ 的水样时, 水样中苦味酸的回收率为 $92.9\% \sim 105\%$, 相对标准偏差均小于 5% 。

46 丁基黄原酸

46.1 铜试剂亚铜分光光度法

46.1.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量为 $1 \mu\text{g}$ 。若取 500 mL 水样测定, 则最低检测质量浓度为 $2 \mu\text{g/L}$ 。

硫(S^{2-})的质量浓度低于 $0.1 \mu\text{g/L}$ 时不产生干扰, 但等于或大于 $0.1 \mu\text{g/L}$ 时产生负干扰, 需加游离氯除去。

46.1.2 原理

在 $\text{pH } 5.2$ 的盐酸羟胺还原体系中, 将铜离子还原成亚铜离子。水样中的丁基黄原酸与亚铜离子生成黄原酸亚铜后, 被环己烷萃取。黄原酸亚铜再与铜试剂作用, 生成橙黄色的铜试剂亚铜, 比色定量。

46.1.3 试剂

46.1.3.1 环己烷。

46.1.3.2 铜试剂：二乙基二硫代氨基甲酸钠 $[(C_2H_5)_2NCS_2Na]$ ，简称 DDTC。

46.1.3.3 盐酸羟胺 $(NH_2OH \cdot HCl)$ 。

46.1.3.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH 5.2）：称取 12.0 g 冰乙酸和 77.6 g 乙酸钠 $(CH_3COONa \cdot 3H_2O)$ ，用纯水溶解，并定容至 1 000 mL。

46.1.3.5 硫酸铜溶液：称取 0.349 7 g 硫酸铜 $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ ，用纯水溶解，并定容至 1 000 mL。

46.1.3.6 氢氧化钠溶液（400 g/L）：称取 40 g 氢氧化钠，用纯水溶解，并稀释为 100 mL。

46.1.3.7 氢氧化钠溶液（4 g/L）：取氢氧化钠溶液（400 g/L）用纯水稀释 100 倍。

46.1.3.8 盐酸溶液：取 0.8 mL 盐酸 $(\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL})$ ，用纯水稀释为 100 mL。

46.1.3.9 丁基黄原酸标准储备溶液 $[\rho(C_4H_9OCSSH)=100 \mu\text{g/mL}]$ ：称取 0.027 8 g 丁基黄原酸钾 (C_4H_9OCSSK) ，含量为 90%，置于 250 mL 容量瓶内，加 3 滴氢氧化钠溶液（400 g/L），用纯水溶解后定容至刻度，在 0℃~4℃ 冷藏条件下可保存 1 W。或使用有证标准物质。

46.1.3.10 丁基黄原酸标准使用溶液 $[\rho(C_4H_9OCSSH)=10.00 \mu\text{g/mL}]$ ：吸取 10.00 mL 丁基黄原酸标准储备溶液 $[\rho(C_4H_9OCSSH)=100 \mu\text{g/mL}]$ 置于 100 mL 容量瓶内，用纯水定容。现用现配。

46.1.4 仪器设备

46.1.4.1 分液漏斗：1 000 mL。

46.1.4.2 具塞比色管：10 mL。

46.1.4.3 分光光度计。

46.1.5 试验步骤

46.1.5.1 水样的处理：采样后用氢氧化钠溶液（4 g/L）或盐酸溶液调 pH 至 5~6。若水样 S^{2-} 浓度 $< 0.1 \mu\text{g/L}$ ，可直接取水样测定。若 $S^{2-} \geq 0.1 \mu\text{g/L}$ ，则需进行氯化处理，使游离氯为 0.5 mg/L，即可消除 S^{2-} 的干扰。经氯化处理的样品，应同时做试剂空白。

46.1.5.2 水样的测定：

- 量取 500 mL 水样于预先盛有 1.25 g 盐酸羟胺的 1 000 mL 分液漏斗中，另取 8 个 1 000 mL 分液漏斗，分别加入 1.25 g 盐酸羟胺及 300 mL 纯水，再加入丁基黄原酸标准使用液 0 mL、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 和 4.00 mL，再加纯水至 500 mL。振荡使盐酸羟胺溶解，放置 30 min；
- 向分液漏斗中加 5.0 mL 缓冲液，混匀。加 5.0 mL 硫酸铜溶液及 10 mL 环己烷，立即振摇 4 min，放置使分层；
- 分去水层，加 10 mL pH 5.2 的纯水洗涤分液漏斗，振摇 30 s，静置分层。弃去水层，再同样操作两次；
- 在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉，将环己烷放入 10 mL 具塞比色管中，管内预先加入少量铜试剂（DDTC）和 1 滴纯水，充分振荡比色管（此时应剩余少量 DDTC 未溶解）；
- 于 436 nm 波长，用 3 cm 比色皿，以环己烷为参比，测定水样和标准管的吸光度；
- 以吸光度为纵坐标，标准系列浓度为横坐标，绘制工作曲线，从曲线上查出样品管中丁基黄原酸的质量。

46.1.6 试验数据处理

水样中丁基黄原酸的质量浓度计算公式见式（18）。

$$\rho(C_4H_9OCSSH) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (18)$$

式中:

$\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})$ ——水中丁基黄原酸的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得样品管中丁基黄原酸的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

46.1.7 精密度和准确度

6个实验室用本方法测定含丁基黄原酸3 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$ 的合成水样,相对标准偏差分别为1.5%~5.2%、1.2%~4.8%、0.4%~4.6%。

向天然水样中加入丁基黄原酸标准溶液3.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、60.0 $\mu\text{g/L}$ 和80.0 $\mu\text{g/L}$,平均回收率为96%~104%。

47 六氯丁二烯

47.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

47.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

48 二苯胺

48.1 高效液相色谱法

48.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量为0.1 ng。若进样100 μL ,则最低检测质量浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

48.1.2 原理

水样中二苯胺通过 C_{18} 固相萃取柱吸附提取,用甲醇水洗脱,洗脱液用高效液相色谱仪分离测定。根据二苯胺的保留时间定性(当二苯胺色谱峰强度合适时,可用其对应的紫外光谱图进一步确证),外标法定量。

48.1.3 试剂或材料

本方法所用试剂应进行空白试验,即通过本方法的全部操作过程,证明无干扰物质存在。

48.1.3.1 超纯水:电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

48.1.3.2 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

48.1.3.3 甲醇溶液[$\varphi(\text{CH}_3\text{OH})=20\%$]:取200 mL甲醇,用超纯水定容至1 L。

48.1.3.4 甲醇溶液[$\varphi(\text{CH}_3\text{OH})=75\%$]:取750 mL甲醇,用超纯水定容至1 L。

48.1.3.5 乙酸铵溶液[$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=0.02 \text{ mol/L}$]:取1.54 g乙酸铵,用少量超纯水溶解后,定容至1 L。

48.1.3.6 流动相:乙酸铵溶液[$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=0.02 \text{ mol/L}$]+甲醇(CH_3OH)=30+70。高效液相色谱分析前,经0.45 μm 滤膜过滤及脱气处理。

48.1.3.7 二苯胺[$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$]:纯度 $\geq 99.5\%$,或使用有证标准物质。

48.1.3.8 二苯胺标准储备溶液 $\{\rho[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]=1\,000\text{ mg/L}\}$: 称取 0.05 g 二苯胺 $\{\omega[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]=99.5\%\}$ (精确至 0.000 1 g), 于 50 mL 容量瓶中, 用甲醇 (CH_3OH) 溶解并定容至刻度, 摇匀, 配成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准溶液。于 0 °C~4 °C 冷藏保存, 可保存 3 个月。

48.1.3.9 二苯胺标准中间溶液 $\{\rho[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]=50.0\text{ mg/L}\}$: 吸取 2.5 mL 二苯胺标准储备溶液于 50 mL 容量瓶中, 用流动相定容。于 0 °C~4 °C 冷藏保存, 可保存 7 d。

48.1.3.10 二苯胺标准使用溶液: 准确移取 25 μL 、50 μL 、250 μL 、1.0 mL、2.5 mL 和 5.0 mL 的二苯胺标准中间液于 25 mL 容量瓶中, 用流动相定容, 配成二苯胺浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的标准系列。现用现配。

48.1.4 仪器设备

48.1.4.1 高效液相色谱仪: 配有二极管阵列检测器, 色谱工作站。

48.1.4.2 手动进样器或自动进样装置。

48.1.4.3 固相萃取装置。

48.1.4.4 固相萃取柱: C_{18} , 200 mg 柱或其他等效的固相萃取柱。

48.1.4.5 天平: 分辨力不低于 0.01 mg。

48.1.4.6 脱气装置。

48.1.4.7 滤膜: 0.45 μm 。

48.1.5 样品

48.1.5.1 水样的采集与保存: 水样采集在磨口塞玻璃瓶中。尽快分析, 如不能立刻测定需置于 0 °C~4 °C 冷藏保存。

48.1.5.2 水样的预处理:

- 活化: 固相萃取柱依次用 10 mL 甲醇、10 mL 超纯水过柱活化;
- 上样吸附: 准确量取 100 mL 水样, 以约 10 mL/min 的流速过固相萃取柱;
- 洗涤: 用甲醇溶液 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH})=20\%$] 10 mL 洗涤小柱;
- 脱水干燥: 用真空泵抽吸固相萃取柱至干;
- 洗脱: 用 4 mL 甲醇溶液 [$\varphi(\text{CH}_3\text{OH})=75\%$] 通过固相萃取柱洗脱, 洗脱液用流动相定容至 5.0 mL, 用于高效液相色谱测定。甲醇溶液洗脱时浸泡吸附剂 10 min 左右。

48.1.6 试验步骤

48.1.6.1 仪器参考条件

48.1.6.1.1 色谱柱: C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm)。

48.1.6.1.2 检测波长: 280 nm。

48.1.6.1.3 流量: 0.8 mL/min。

48.1.6.1.4 进样量: 100 μL 。

48.1.6.2 校准

48.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

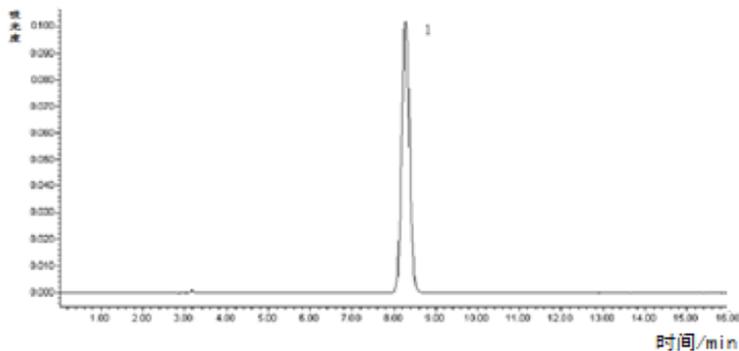
48.1.6.2.2 标准曲线的绘制: 分别取以上配制的六种不同浓度的二苯胺标准使用溶液 100 μL 上机测定, 以测得的峰面积对相应的浓度绘制标准曲线。

48.1.6.3 试验

48.1.6.3.1 样品测定: 吸取洗脱液 100 μL 进样, 进行高效液相色谱分析, 记录二苯胺的峰面积。根据二苯胺的保留时间定性, 以紫外吸收光谱图进行确认, 峰面积定量。

48.1.6.3.2 空白试验: 除不加试样外, 采用完全相同的测定步骤进行平行测定操作。

48.1.6.3.3 色谱图的考查：标准色谱图，见图 26。



标引序号说明：

1——二苯胺，8.238 min。

图26 二苯胺标准液相色谱图

48.1.7 试验数据处理

48.1.7.1 定性分析

48.1.7.1.1 二苯胺的保留时间：8.238 min。

48.1.7.1.2 当二苯胺色谱峰强度合适时，可用其对应的紫外光谱图进一步确证，见图 27。

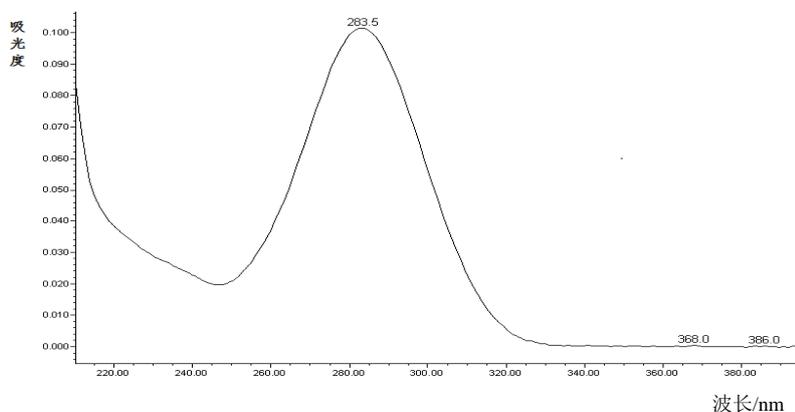


图27 二苯胺标准紫外光谱图

48.1.7.2 定量分析

通过色谱峰面积，在标准曲线上查出洗脱液中二苯胺的质量浓度，按公式（19）计算水样中二苯胺的质量浓度。

$$\rho[(C_6H_5)_2NH] = \frac{\rho_x \times V_2}{V_1} \times 1\,000 \dots\dots\dots (19)$$

式中：

- $\rho[(C_6H_5)_2NH]$ ——水样中二苯胺的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；
 ρ_x ——洗脱液中二苯胺的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；
 V_2 ——洗脱体积，单位为毫升 (mL)；
 V_1 ——水样体积，单位为毫升 (mL)。

48.1.8 精密度和准确度

4 个实验室对二苯胺浓度为0.002 mg/L和10 mg/L的人工合成水样进行测定，相对标准偏差为0.3%~6.2%；4 个实验室对二苯胺的加标浓度为0.002 mg/L和10 mg/L的人工合成水样作回收实验，回收率范围为85.0%~105%。

49 1,1-二氯乙烷

49.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

50 1,2-二氯丙烷

50.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

51 1,3-二氯丙烷

51.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

52 2,2-二氯丙烷

52.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

53 1,1,2-三氯乙烷

53.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

53.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

54 1,2,3-三氯丙烷

54.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

GB/T 5750.8—XXXX

55 1,1,1,2-四氯乙烷

55.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

56 1,1,2,2-四氯乙烷

56.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

57 1,2-二溴-3-氯丙烷

57.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

58 1,1-二氯丙烯

58.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

59 1,3-二氯丙烯

59.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

60 1,2-二溴乙烯

60.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

60.1.1 最低检测质量浓度

吹扫捕集25 mL水样时，1,2-二溴乙烯、1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷的最低检测质量浓度为0.020 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

60.1.2 原理

水样中的低水溶性挥发性有机化合物1,2-二溴乙烯、1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷及内标物氟苯经吹扫捕集装置吹脱、捕集、加热解吸脱附后，导入气相色谱质谱联用仪中分离、测定。根据特征离子和保留时间定性，内标法定量。

60.1.3 试剂或材料

60.1.3.1 实验用水：无干扰杂质及待测物低于检出限，现用现制。

60.1.3.2 氦气： $\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$ 。

60.1.3.3 氮气： $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

60.1.3.4 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

60.1.3.5 标准物质：1,2-二溴乙烯（顺、反混合标准物质，C₂H₂Br₂）、1,1-二溴乙烷 (C₂H₄Br₂)、1,2-二溴乙烷 (C₂H₄Br₂)。均为色谱纯，纯度≥98%，或使用有证标准物质。

60.1.3.6 标准储备液：分别用进样针移取 1,2-二溴乙烯、1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷于 3 个装有少量甲醇的 50 mL 容量瓶中，称取 1,2-二溴乙烯、1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷各 0.2 g（精确至 0.000 1 g），用甲醇定容，此溶液浓度为 $\rho(1,2\text{-二溴乙烯、1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷})=4.0\text{ mg/mL}$ ，现用现配。

60.1.3.7 混合标准使用溶液 [$\rho(1,2\text{-二溴乙烯、1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷})=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$]：临用前吸取一定量的标准储备溶液 [$\rho(1,1\text{-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷})=4.0\text{ mg/mL}$]，用甲醇逐级稀释定容浓度均为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准使用溶液，现用现配。

60.1.3.8 氟苯 (C₆H₅F)：纯度≥99%，或有证标准物质。

60.1.3.9 内标物氟苯储备溶液：称取 0.1 g（精确至 0.000 1 g）氟苯于装有少量甲醇的 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度。此时氟苯储备溶液的浓度为 1.0 mg/mL，现用现配。

60.1.3.10 内标物氟苯使用溶液：准确吸取 50 μL [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{F})=1.0\text{ mg/mL}$] 的氟苯溶液于装有少量甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，氟苯使用溶液的浓度为 5.0 $\mu\text{g/mL}$ ，现用现配。

60.1.4 仪器设备

60.1.4.1 气相色谱质谱联用仪：配有离子源 (EI)。

60.1.4.2 吹扫捕集仪：配 25 mL 吹扫样品管；捕集阱填料为 1/3 Tenax (2,6-二苯基咪喃多孔聚合物树脂)、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂，或其他等效吸附剂。

60.1.4.3 色谱柱：石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 1.4 μm)，固定相为 6% 氰丙基苯基-甲基聚硅氧烷或其他等效色谱柱。

60.1.4.4 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

60.1.4.5 微量注射器：10 μL ，50 μL ，100 μL 。

60.1.4.6 棕色玻璃进样瓶：40 mL 具塞螺旋盖和聚四氟乙烯垫片。

60.1.4.7 采样瓶：100 mL 棕色玻璃瓶。

60.1.5 样品

60.1.5.1 水样的采集：水样采集于 100 mL 棕色玻璃瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，加盖密封，尽快运回实验室分析。

60.1.5.2 水样的保存：若不能及时分析，样品 0℃~4℃ 冷藏保存，保存时间为 24 h。

60.1.6 试验步骤

60.1.6.1 仪器参考条件

60.1.6.1.1 吹扫捕集条件：以氦气作为吹扫气体，吹扫流速 40 mL/min，吹扫时间 11 min；解吸温度 250℃，解吸时间 2 min；烘烤温度 275℃，烘烤时间 2 min；进样体积 25 mL，内标体积 2 μL 。

60.1.6.1.2 色谱条件：进样口温度 200℃，不分流；柱流量 1.0 mL/min，恒流模式；柱箱起始温度 50℃，保持 1 min，以 5℃/min 的速率升至 80℃，再以 10℃/min 的速率升至 180℃，保持 0 min。

60.1.6.1.3 质谱条件：离子源 (EI)，温度 230℃；离子化能量 70 eV；全扫描模式，扫描范围 60 amu~200 amu；传输线温度 200℃。

60.1.6.2 校准

内标法：以 6 个浓度的标准溶液（其中内标的浓度恒定）绘制工作曲线。组分定量离子峰面积与内标氟苯的定量离子峰面积之比为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标，实际样品在测定前加入等量的内标物，

根据样品的定量离子峰面积与内标氟苯的定量离子峰面积之比，通过工作曲线直接测得样品中待测组分的浓度。

60.1.6.3 试验

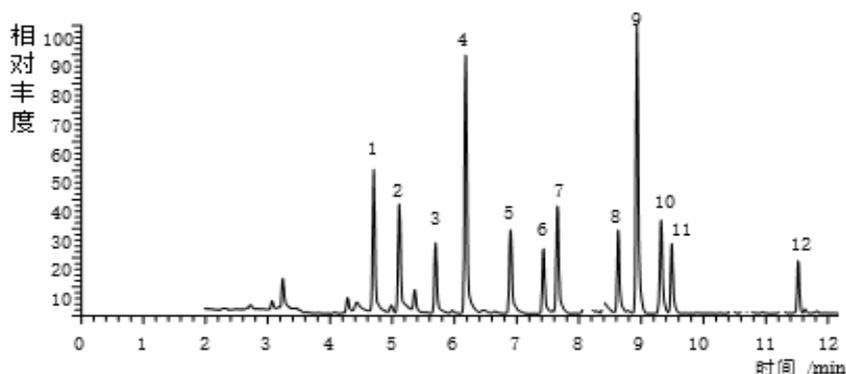
60.1.6.3.1 分析前将样品和标准溶液放至室温。

60.1.6.3.2 标准系列制备：取不同体积的混合标准使用溶液[ρ (1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷、1,2-二氯乙烯)=10.0 $\mu\text{g/L}$]，用纯水稀释定容至 1,2-二溴乙烷、1,1-二溴乙烷、1,2-二溴乙烷浓度分别为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.40 $\mu\text{g/L}$ 、0.60 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列。

60.1.6.3.3 将待测水样和标准系列加满进样瓶，不留顶上空间和气泡，加盖密封，放入自动进样器中自动进水样 25.0 mL 和 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 内标物氟苯 2 μL 于吹扫捕集装置中，吹脱、捕集、加热解吸脱附后，自动导入气相色谱质谱仪中，进行定性和定量分析，同时做空白试验和标准系列试验。

60.1.6.3.4 以标样核对特征离子色谱峰的保留时间及对应的化合物。

60.1.6.3.5 色谱图的考察：标准物质总离子流图，见图 28。



标引序号说明：

1——三氯甲烷，4.72 min；

2——四氯化碳，5.13 min；

3——氟苯，5.71 min；

4——三氯乙烯，6.2 min；

5——一溴二氯甲烷，6.91 min；

6——反-1,2-二溴乙烯，7.37 min；

7——1,1-二溴乙烷，7.67 min；

8——顺-1,2-二溴乙烯，8.58 min；

9——四氯乙烯，8.95 min；

10——二溴一氯甲烷，9.34 min；

11——1,2-二溴乙烷，9.51 min；

12——三溴甲烷，11.54 min。

图28 标准物质总离子流图

60.1.6.4 注意事项

60.1.6.4.1 避免残留干扰，采样瓶、进样瓶和吹扫样品管重复使用前在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 2h。

60.1.6.4.2 高低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染，在分析特别高浓度的样品后要分析一个纯水空白。

60.1.7 试验数据处理

60.1.7.1 定性分析：根据特征离子和保留时间定性。定性定量离子见表 16。

表16 方法待测组分的分子量和定性、定量离子表

组分	分子量	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
反-1,2-二溴乙烯	184	186	105, 107

1,1-二溴乙烷	186	107	109, 188
顺-1,2-二溴乙烯	184	186	105, 107
1,2-二溴乙烷	186	107	109, 188
氟苯	96	96	77

60.1.7.2 定量结果：从工作曲线直接测得水样中待测组分的质量浓度，以微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）表示，见公式（20）。

$$\rho = \rho_1 \dots \dots \dots (20)$$

式中：

ρ ——水样中待测组分的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_1 ——工作曲线查得的待测组分质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）。

结果保留两位有效数字。

60.1.8 精密度和准确度

5个实验室分别对浓度为0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.40 $\mu\text{g/L}$ 的人工合成水样重复测定6次，1,2-二溴乙烯的相对标准偏差范围为2.2%~8.3%，回收率范围为80.0%~106%；1,1-二溴乙烷的相对标准偏差范围为1.4%~9.0%，回收率范围为80.0%~107%；1,2-二溴乙烷的相对标准偏差范围为1.2%~9.0%，回收率范围为82%~105%。

60.2 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

61 1,2-二溴乙烷

61.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按60.1描述的方法测定。

62 1,2,4-三甲苯

62.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

63 1,3,5-三甲苯

63.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

64 丙苯

64.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

GB/T 5750.8—XXXX

65 4-甲基异丙苯

65.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

66 丁苯

66.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

67 仲丁基苯

67.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

68 叔丁基苯

68.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

69 五氯苯

69.1 顶空毛细管柱气相色谱法

按4.3描述的方法测定。

70 2-氯甲苯

70.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

71 4-氯甲苯

71.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

72 溴苯

72.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

73 萘

73.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按4.2描述的方法测定。

74 双酚 A

74.1 超高效液相色谱串联质谱法

74.1.1 最低检测质量浓度

若取100 mL水样富集净化,浓缩到1 mL测定,本方法的最低检测质量浓度分别为:双酚A, 0.005 $\mu\text{g/L}$; 双酚B, 0.001 $\mu\text{g/L}$; 双酚F, 0.005 $\mu\text{g/L}$; 4-辛基酚, 0.001 $\mu\text{g/L}$; 4-壬基酚, 0.005 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

74.1.2 原理

水样经固相萃取柱富集净化,液相色谱串联质谱仪检测,利用多反应监测模式,同位素内标法定量。

74.1.3 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。

74.1.3.1 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

74.1.3.2 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho_{20}=0.91 \text{ g/mL}$): 色谱纯。

74.1.3.3 甲醇溶液(50%): 甲醇+水(1+1)。

74.1.3.4 氨水(0.01%): 将 100 μL 氨水加入纯水中,定容至 1 L。

74.1.3.5 标准物质: 双酚 A ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 简称 BPA)、4-辛基酚 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$, 简称 4-OP)、双酚 B ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 简称 BPB)、双酚 F ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 简称 BPF)、4-壬基酚 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, 简称 4-NP)、双酚 A-D₁₆ ($\text{C}_{15}\text{D}_{16}\text{O}_2$, 简称 BPA-D₁₆) 和 4-壬基酚-D₈ ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{D}_8\text{O}$, 简称 4-NP-D₈), 纯度要求 $\geq 99.0\%$, 或使用有证标准物质。

74.1.3.6 标准储备溶液: 准确称取目标物 BPA、BPB、BPF、4-OP、4-NP 及内标物 BPA-D₁₆、4-壬基酚-D₈ 各 10.0 mg 于 7 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,摇匀。配制成目标物及内标物均为 1 mg/mL 的储备溶液,于-20 $^{\circ}\text{C}$ 、避光和密封可保存 6 个月。

74.1.3.7 目标物中间溶液: 分别取各目标物储备溶液 100 μL 于 5 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,摇匀。配制成各目标物中间溶液均为 10 mg/L,于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光和密封可保存 1 个月。

74.1.3.8 目标物使用溶液: 分别取各目标物中间溶液 1 mL 于 5 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇(50%)定容至刻度,摇匀,配制成目标物使用溶液浓度均为 1 mg/L。现用现配。

74.1.3.9 内标物混合中间溶液: 分别取 100 μL BPA-D₁₆、4-NP-D₈ 内标储备溶液于 2 个 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制成 10 mg/L BPA-D₁₆ 和 10 mg/L 4-NP-D₈ 内标溶液。再分别取 1 mL 10 mg/L 的 BPA-D₁₆ 和 4-NP-D₈ 于 10 mL 容量瓶中,甲醇定容至刻度,配制成内标物混合中间溶液浓度为 1 mg/L。于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏、避光和密封可保存 1 个月。

74.1.3.10 内标物混合使用溶液: 取 1 mL 内标物混合中间溶液于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(50%)定容至刻度,摇匀,配制成内标物混合使用溶液为 100 $\mu\text{g/L}$ 。现用现配。

74.1.4 仪器设备

74.1.4.1 超高效液相色谱串联质谱联用仪: 配有电喷雾电离源。

74.1.4.2 水浴氮吹仪。

74.1.4.3 天平: 分辨力不低于 0.01 mg。

74.1.4.4 固相萃取装置。

74.1.4.5 固相萃取柱: N-乙炔吡啶咯烷酮-二乙烯基苯共聚物基质(200 mg, 6 mL)或其他等效萃取柱。

74.1.4.6 离心机：转速不低于 10 000 r/min。

74.1.4.7 离心管：15 mL，材质为聚丙烯。

74.1.4.8 移液器吸头：材质为聚丙烯。

74.1.5 样品

74.1.5.1 水样的采集与保存：用棕色玻璃瓶采集样品，采样时用待测水样清洗采样瓶 2 次~3 次，采集后水样于 0 °C~4 °C 冷藏保存，保存时间为 7 d。

74.1.5.2 水样的处理：

- a) 取固相萃取柱，依次以 5 mL 甲醇、5 mL 纯水活化。取 100 mL 水样加入 50 μ L 100 μ g/L 内标混合使用溶液，混匀后上样，水样以 3 mL/min~5 mL/min 流速通过固相萃取柱。上样完毕后，抽干柱中残留水分。用 10 mL 甲醇分 2 次洗脱，洗脱液下降滴速控制在 1 滴/3 s 左右，用玻璃试管收集洗脱液，于 50 °C 水浴，用氮气吹至近干，用 50% 甲醇溶液定容至 1.0 mL，涡旋混匀后待测；
- b) 若水样浑浊时先离心，取上清液再按上述方法处理；
- c) 当水样中双酚 A 浓度高时，可采用直接进样分析。取 5 mL 水样加入 50 μ L 1 mg/L 内标混合中间溶液于 15 mL 的离心管中，10 000 r/min 高速离心 10 min。取一定量上清液转入色谱进样小瓶，同时加入等体积甲醇（甲醇+上清液=50+50），0 °C~4 °C 冷藏、避光保存，待测。

74.1.6 试验步骤

74.1.6.1 仪器参考条件

74.1.6.1.1 色谱参考条件

色谱柱： C_{18} 色谱柱 (100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μ m) 或其他等效色谱柱；流动相及梯度洗脱条件见表 17；柱温：40 °C；进样量：10 μ L。

表 17 流动相及梯度洗脱条件

时间/min	流速/(mL/min)	甲醇/%	氨水(0.01%)/%
0.0	0.3	60	40
3.0	0.3	95	5
5.0	0.3	95	5
5.1	0.3	60	40
6.0	0.3	60	40

74.1.6.1.2 质谱仪参考条件

电离方式：电喷雾离子源，负离子模式；毛细管电压：2.4 kV；锥孔电压：30 V；离子源温度：150 °C；脱溶剂气温度：500 °C；脱溶剂气流量：800 L/h；锥孔反吹气流量：50 L/h；质谱采集参数：多反应离子监测模式。各目标物的定性定量离子对及锥孔电压、碰撞能量参见表 18。

表 18 质谱采集参数

组分	相对分子量	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
BPA	228	227	212*	46	18
			133	46	26
BPB	242	241	212*	44	18
BPF	200	199	93*	46	22
			105	46	22

BPA-D ₁₆ (内标)	244	241	223*	48	20
			142	48	26
4-OP	206	205	106*	50	20
4-NP	220	219	106*	50	20
4-NP-D ₈ (内标)	228	227	112*	48	22
注：*表示定量离子。对于不同质谱仪器，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。BPA-D ₁₆ 为BPA、BPB、BPF的内标。4-NP-D ₈ 为4-OP、4-NP的内标。					

74.1.6.2 试验

74.1.6.2.1 标准曲线的绘制：分别取 BPA、BPB、BPF、4-OP 和 4-NP 的标准使用溶液适量，使用 50% 甲醇溶液稀释，配制成 BPA、BPF 和 4-NP 浓度为 0.5 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L 及 BPB 和 4-OP 浓度为 0.1 μg/L、1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L 的标准混合溶液系列。其中内标 BPA-D₁₆、4-NP-D₈ 添加浓度为 5 μg/L。分别取 10 μL 各浓度标准溶液，进样超高效液相色谱串联质谱系统，测定记录各目标物和内标物的定量离子峰面积，以各目标物的浓度为横坐标，各目标待测物与相应内标物的峰面积比值为纵坐标，绘制标准曲线。

74.1.6.2.2 空白测定：用纯水做空白样品测试。试剂空白除不加试样外，采用完全相同的测定步骤进行操作。

74.1.6.2.3 样品测定：取处理后的样品待测液，与测定标准系列相同的仪器条件进样分析。

74.1.6.3 质量控制

74.1.6.3.1 双酚类化合物为合成碳酸酯塑料的原材料，试验过程中避免使用可能引入干扰物的器具。所用采样瓶等玻璃器皿经重铬酸钾洗液浸泡至少 12h，纯水反复洗涤后，经甲醇超声洗涤，置于 105℃ 烘箱烘干备用。配制流动相的水和甲醇经测定无目标物。每批样品分析过程包括试剂空白、样品空白的控制。

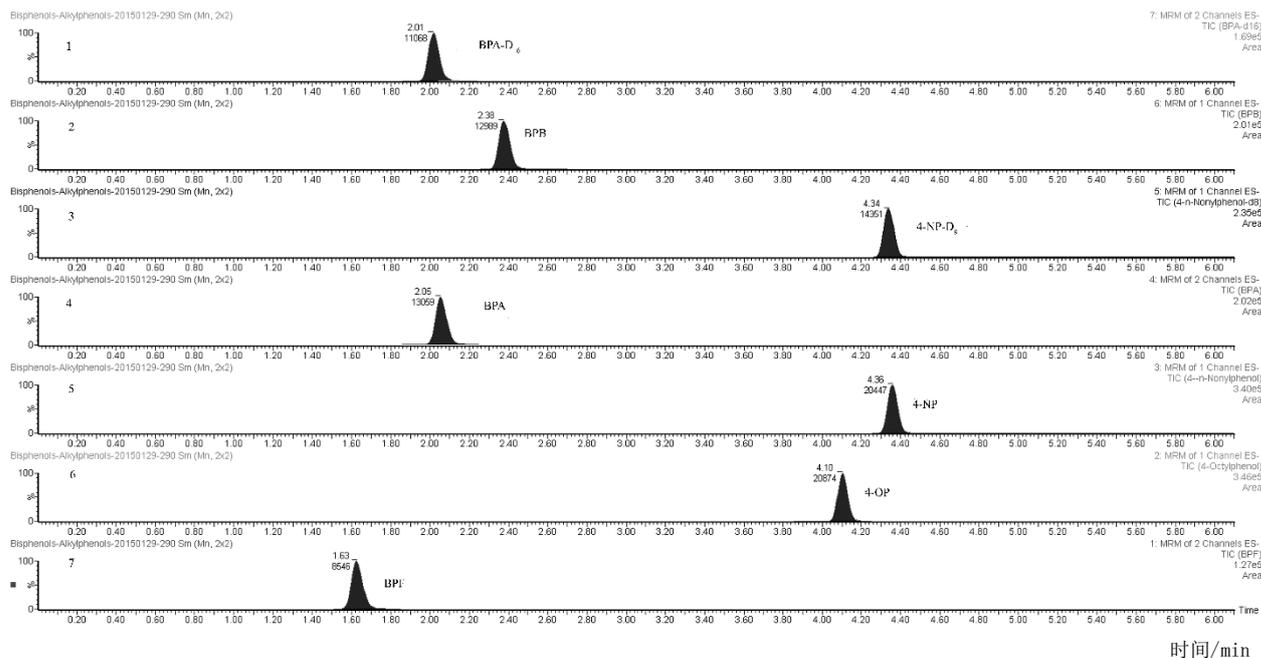
74.1.6.3.2 当固相萃取空白值高时，要分析原因，可以考虑改用玻璃 HLB 柱，或在活化 HLB 的时加大甲醇体积，降低本底后再测定。

74.1.6.3.3 当直接进样时，建议利用高速离心预处理水样。当采用砂芯漏斗或溶剂过滤器处理水样时应经试验选择过滤膜。实验室常用的混合纤维素滤膜、亲水 PTFE 滤膜、尼龙、水系再生纤维素 RC 滤膜等均对目标物有吸附截留。

74.1.7 试验数据处理

74.1.7.1 定性分析：根据标准多反应监测质谱图各组分的离子对和保留时间确定组分名称。在相同实验条件下进行样品测定，如果检出的色谱峰保留时间与标准一致（变化范围在 ±2.5% 之内），并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现，而且所选择的离子丰度比与标准样品的丰度比相一致（相对丰度 > 50%，允许的相对偏差为 ±20%；相对丰度 > 20% ~ 50%，允许的相对偏差为 ±25%；相对丰度 > 10% ~ 20%，允许的相对偏差 ±30%；相对丰度 ≤ 10%，允许的相对偏差为 ±50%），则可判断样品中存在这种化合物。

74.1.7.2 色谱图的考察，见图 29。



标引序号说明：

- | | | |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| 1——BPA-D ₁₆ , 2.01 min; | 4——BPA, 2.06 min; | 6——4-OP, 4.10 min; |
| 2——BPB, 2.38 min; | 5——4-NP, 4.36 min; | 7——BPF, 1.63 min. |
| 3——4-NP-D ₈ , 4.34 min; | | |

图29 BPA、BPB、BPF、4-OP、4-NP及BPA-D₁₆、4-NP-D₈标准色谱图(5 μg/L)

74.1.7.3 定量分析：记录各目标物（BPA、BPB、BPF和4-OP、4-NP）定量离子峰面积和其对内标物（BPA-D₁₆和4-NP-D₈）定量离子的峰面积，计算其比值。采用内标法定量，按照公式（21）计算每种目标物的含量。

$$\rho = \frac{\rho_A \times V_1}{V} \dots\dots\dots (21)$$

式中：

- ρ——水样中目标物的含量，单位为微克每升（μg/L）；
- ρ_A——水样中目标物色谱峰与内标物色谱峰的定量离子峰面积比值对应标准曲线中的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；
- V₁——样品溶液上机前定容体积，单位为毫升（mL）；
- V——样品溶液所代表试样的体积，单位为毫升（mL）。

74.1.8 精密度和准确度

测定纯水加标低、中、高（0.5 μg/L~50 μg/L）3个浓度，每个浓度分析6个平行样。4个实验室测定结果为：BPA的相对标准偏差范围为1.1%~9.7%，BPB的相对标准偏差范围为2.2%~9.7%，BPF的相对标准偏差范围为1.2%~9.2%，4-OP的相对标准偏差范围为1.3%~9.5%，4-NP的相对标准偏差范围为1.8%~8.7%。

测定末梢水加标低、中、高（0.5 μg/L~50 μg/L）3个浓度，每个浓度分析6个平行样。4个实验室对3个浓度加标回收试验，测定结果为：BPA加标回收率范围为70.0%~119%，BPB加标回收率范围为80.6%~119%，BPF加标回收率范围为72.2%~109%，4-OP加标回收率范围为77.2%~118%，4-NP加标回收率范围为71.4%~102%。

直接进样时不同目标物的相对标准偏差范围为1.2%~3.5%，回收率范围为93%~104%。

74.2 液相色谱法

74.2.1 最低检测质量浓度

本方法最低检测质量浓度为0.002 mg/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

74.2.2 原理

水样经过滤或高速离心后,用反相高效液相色谱分离,荧光检测器检测,根据色谱峰保留时间定性,外标法定量。

74.2.3 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。

74.2.3.1 甲醇(CH₃OH): 色谱纯。

74.2.3.2 双酚A标准物质(C₁₅H₁₆O₂): 纯度大于98.0%,或使用有证标准物质。

74.2.3.3 双酚A标准储备溶液[ρ(C₁₅H₁₆O₂)=1.00 mg/mL]: 准确称取双酚A 10.0 mg,用少量甲醇溶解,转移到10 mL容量瓶中,用甲醇定容,混匀,密封,0℃~4℃冷藏、避光保存,至少可存放1年。

74.2.3.4 双酚A标准使用溶液[ρ(C₁₅H₁₆O₂)=10.00 μg/mL]: 移取双酚A储备液0.1 mL于10 mL容量瓶中,用50%甲醇定容,0℃~4℃冷藏、避光保存,至少可存放1个月。

74.2.4 仪器设备

74.2.4.1 液相色谱仪: 配有荧光检测器。

74.2.4.2 天平: 分辨力不低于0.01 mg。

74.2.4.3 离心机: 转速不低于10 000 r/min。

74.2.4.4 针头式过滤器: 外径13 mm,滤膜孔径0.22 μm,滤膜材质为玻璃纤维。

74.2.4.5 塑料离心管: 1.5 mL,材质为聚丙烯。

74.2.4.6 移液器吸头: 材质为聚丙烯。

74.2.5 样品

74.2.5.1 水样的采集: 样品采集用玻璃瓶或聚丙烯塑料瓶作容器。对于不含游离余氯的样品,无需额外添加保存剂。对于含游离余氯的样品,每升样品在瓶中先加0.1 g抗坏血酸。

74.2.5.2 水样的保存: 水样应避光、冷藏保存,保存时间为7 d。

74.2.5.3 水样的处理: 取2 mL水样经玻璃纤维针头式过滤器过滤,取续滤液1 mL到色谱进样小瓶,或取2 mL水样于一次性离心管中,10 000 r/min高速离心15 min,取1 mL上清样品转入色谱进样小瓶,避光、冷藏保存,待测定。同时用实验纯水代替水样,相同步骤制备实验室内空白试液,空白试液平行制备两份。

注: 除了玻璃纤维滤膜几乎不会吸附双酚A外,混合纤维、尼龙、聚醚砜等其他实验室常用水系滤膜均会对双酚A造成明显的吸附截留。

74.2.6 试验步骤

74.2.6.1 仪器参考条件

74.2.6.1.1 色谱柱: C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm)或其他等效色谱柱。

74.2.6.1.2 流动相: 甲醇+纯水=70+30。

74.2.6.1.3 流量: 1.0 mL/min。

74.2.6.1.4 荧光检测器: 激发波长228 nm,发射波长312 nm。

74.2.6.1.5 进样体积: 100 μL。

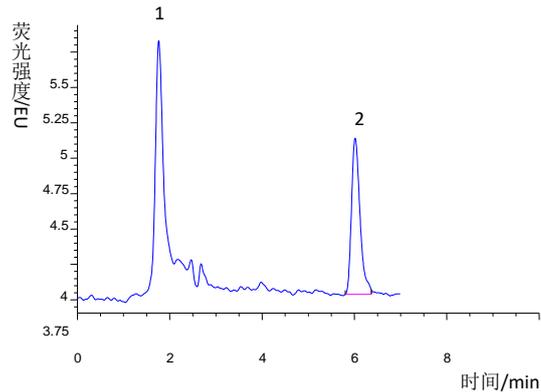
74.2.6.1.6 柱温：室温。

74.2.6.2 校准

74.2.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

74.2.6.2.2 标准曲线绘制：移取标准中间溶液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中，用纯水定容得到 100 μg/L 标准使用溶液，再移取不同体积标准使用液于 10 mL 容量瓶中用纯水稀释至刻度，分别得到 2 μg/L、4 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L。标准系列使用溶液，现用现配。

74.2.6.2.3 色谱图的考察，见图 30。



标引序号说明：

1——死体积峰，1.973 min；

2——双酚 A，6.017 min。

图30 浓度 0.01 mg/L 双酚 A 加标的生活饮用水色谱图

74.2.7 试验数据处理

74.2.7.1 定性分析

根据标准色谱图中双酚A的保留时间定性。

74.2.7.2 定量分析

将标准曲线溶液、实验室内空白试液、样品试液依次上机测定，以双酚A色谱峰高或峰面积和标准曲线方程计算上机溶液中双酚A的质量浓度，按公式（22）计算样品的浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

$$\rho(C_{15}H_{16}O_2) = \frac{\rho_1}{1000} \dots\dots\dots (22)$$

式中：

$\rho(C_{15}H_{16}O_2)$ ——水样中双酚A质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 ——从标准曲线上得到的双酚A质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

1 000 ——毫克每升与微克每升的换算系数。

计算结果应扣除空白值。

74.2.8 精密度和准确度

5 家实验室进行验证试验，加标浓度为5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L时，相对标准偏差分别小于3.5%、2.9%、1.8%，回收率范围分别为93.7%~107%、94.2%~103%、95.8%~107%之间。

75 土臭素

75.1 顶空固相微萃取气相色谱质谱法

75.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度：土臭素，3.8 ng/L；2-甲基异茨醇，2.2 ng/L。

75.1.2 原理

利用固相微萃取纤维吸附样品中的土臭素和2-甲基异茨醇，顶空富集后用气相色谱-质谱联用仪分离测定，内标法定量。

75.1.3 试剂或材料

75.1.3.1 高纯氦[φ (He) $\geq 99.999\%$]。

75.1.3.2 纯水：色谱检验无干扰成分。

75.1.3.3 甲醇 (CH₃OH)：优级纯。

75.1.3.4 氯化钠 (NaCl)：优级纯，经 450 °C 烘烤 2 h 后置干燥器内备用。

75.1.3.5 标准物质：土臭素 (C₁₂H₂₂O)、2-甲基异茨醇 (C₁₂H₂₀O)，纯度 $\geq 95\%$ ，或使用有证标准物质。

75.1.3.6 标准储备溶液：称取土臭素、2-甲基异茨醇标准物质各 10.0 mg，分别置于 100 mL 容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，浓度均为 100 mg/L。将标准储备溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于 0 °C~4 °C 冷藏保存。

75.1.3.7 标准中间溶液：分别用甲醇将土臭素、2-甲基异茨醇标准储备液稀释成浓度为 10.0 mg/L 的标准中间溶液。将标准中间溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于 0 °C~4 °C 冷藏保存，使用前要检查溶液是否挥发。

75.1.3.8 标准混合使用溶液：将标准中间溶液放至室温，用甲醇或纯水将 10.0 mg/L 的土臭素、2-甲基异茨醇标准中间液逐级稀释成 40.0 μg/L 的标准混合使用液。现用现配。

75.1.3.9 内标物：2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 (C₉H₁₄N₂O)，纯度 $\geq 95\%$ ，或使用有证标准物质。

75.1.3.10 内标储备溶液：称取 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪标准物质 10.0 mg，置于 100 mL 容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，浓度为 100 mg/L。将内标储备溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于 0 °C~4 °C 冷藏保存。

75.1.3.11 内标中间溶液：用甲醇将 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪储备溶液逐级稀释成浓度为 10.0 mg/L 的内标中间溶液。将内标中间溶液置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于 0 °C~4 °C 冷藏保存，使用前要检查溶液是否挥发。

75.1.3.12 内标使用溶液的配制：将内标中间溶液放至室温，用甲醇或纯水将 10.0 mg/L 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪中间溶液逐级稀释成浓度为 40.0 μg/L 的内标使用溶液。现用现配。

75.1.4 仪器设备

75.1.4.1 气相色谱质谱联用仪：

a) 气相色谱仪：

1) 记录仪或工作站；

2) 色谱柱：HP-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱，DB-5 (60 m×0.25 mm, 1 μm) 弹性石英毛细管柱，或其他等效色谱柱；

3) 固相微萃取专用衬管 (78.5 mm×6.3 mm, 0.75 mm)。

b) 质谱仪：使用电子电离源 (EI) 方式离子化，标准电子能量为 70 eV。

75.1.4.2 固相微萃取装置：

a) 固相微萃取采样台：

- b) 固相微萃取手柄；
- c) 固相微萃取纤维：DVB/CAR/PDMS 纤维，或同级品。第一次使用前，应先置进样口老化萃取纤维。老化温度为 230 °C~270 °C，老化时间为 1 h，或者参考厂商建议的温度与时间；
- d) 进样导管。

75.1.4.3 微量注射器：10 μL，50 μL 和 100 μL。

75.1.4.4 采样瓶：60 mL 棕色玻璃瓶，具有用聚四氟乙烯薄膜包硅橡胶垫的螺旋盖，使用前经 120 °C 烘烤 1 h。

75.1.4.5 磁力搅拌子：搅拌子长 15 mm，内径 1.5 mm。

75.1.5 样品

75.1.5.1 水样的稳定性：样品中的待测组分易挥发。

75.1.5.2 水样的采集与保存：样品采集使用具有聚四氟乙烯瓶垫的棕色玻璃瓶。采样时，取水至满瓶，瓶中不可有气泡。采集后冷藏、密封保存，保存时间为 24 h。

75.1.5.3 水样的前处理：

- a) 取出水样瓶放置至室温，测定水源水的土臭素和 2-甲基异茨醇时，需经 0.45 μm 滤膜过滤；
- b) 在 60 mL 采样瓶中置入磁力搅拌子（如图 31），加氯化钠(NaCl) 10 g；

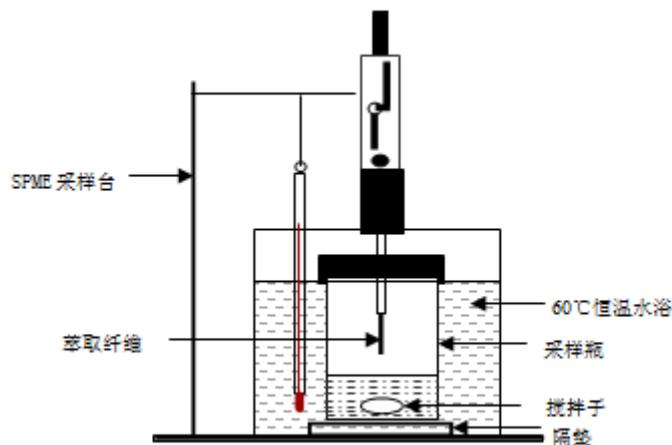


图31 固相微萃取装置图

- c) 加入水样 40 mL 后再加入 10 μL 内标使用溶液（浓度 40 μg/L），旋紧瓶盖；
- d) 将采样瓶置于采样台，60 °C 水浴加热；
- e) 经 15 s 加热搅拌均匀后，压下萃取纤维至顶部空间进行吸附萃取；
- f) 萃取 40 min 后，取出萃取纤维，擦干吸附针头水分后，将萃取纤维插入气相色谱进样口，在 250 °C 下解吸 5 min。

75.1.6 试验步骤

75.1.6.1 仪器参考条件

75.1.6.1.1 气相色谱仪器条件：

- a) 采用色谱柱 HP-5（30 m×0.25 mm，0.25 μm）时：
 - 1) 载气：高纯氮；
 - 2) 进样口压力：56.5 kPa；
 - 3) 进样口温度：250 °C；
 - 4) 进样方式：不分流进样；
 - 5) 程序升温：起始温度 60 °C 保持 2.5 min，以 8 °C/min 速率升至 250 °C，保持 5 min。

- b) 采用色谱柱 DB-5 (60 m×0.25 mm, 1 μm) 时:
- 1) 载气: 高纯氮;
 - 2) 进样口压力: 144.8 kPa;
 - 3) 进样口温度: 250 °C;
 - 4) 进样方式: 不分流进样;
 - 5) 程序升温: 起始温度 40 °C 保持 2 min, 以 30 °C/min 速率升至 180 °C, 然后以 10 °C/min 速率升至 270 °C, 保持 3 min。
- c) 质谱仪操作条件:
- 1) 离子源: 电子电离源 (EI);
 - 2) 离子源温度: 230 °C;
 - 3) 接口温度: 280 °C;
 - 4) 离子化能量: 70 eV;
 - 5) 扫描模式: 选择离子检测 (SIM), 选择离子检测参数见表 19、表 20。

表19 选择离子检测参数 (HP-5)

组分	保留时间/min	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
土臭素	14.50	112, 125	112
2-甲基异莰醇	10.65	95, 107, 135	95
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.48	94, 124, 151	124

表20 选择离子检测参数 (DB-5)

组分	保留时间/min	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
土臭素	17.26	112, 125	112
2-甲基异莰醇	14.18	95, 107, 135	95
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	13.45	94, 124, 151	124

75.1.6.2 校准

75.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 内标法。

75.1.6.2.2 气相色谱使用标准样品的条件:

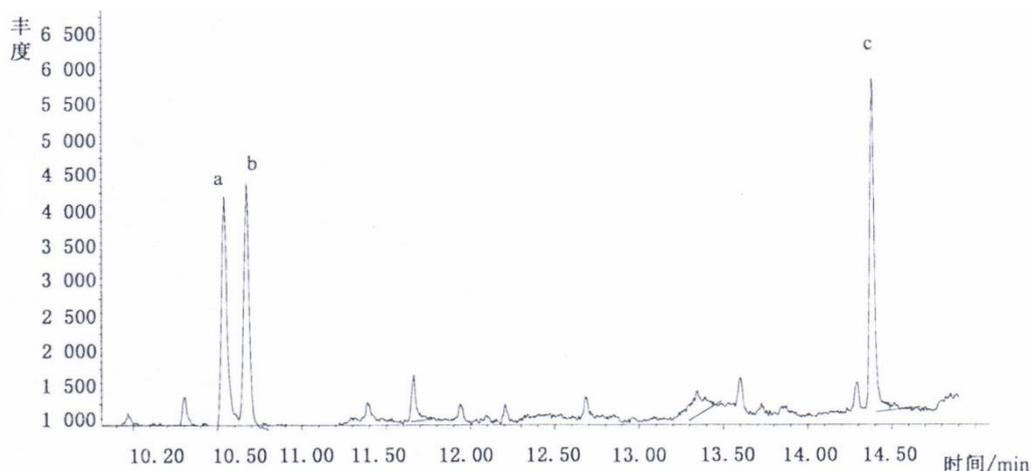
- a) 每批样品要制备工作曲线;
- b) 在工作范围内相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态;
- c) 内标物的响应值在每次测定之间的偏离不应大于 30%, 否则应说明原因。

75.1.6.2.3 工作曲线的绘制: 配制 6 种不同浓度的标准混合溶液, 最低一点浓度在最低检出质量浓度附近, 配制浓度为 0 ng/L、5.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100.0 ng/L。分别取 40 mL 标准混合溶液, 加入 20 μL 内标 (2-异丁基-3-甲氧基吡嗪) 添加液, 按照 75.1.5.3 前处理后, 经气相色谱-质谱联用仪分析。以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制工作曲线。

75.1.6.2.4 进样方式: 直接进样。

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

75.1.6.2.6 色谱图的考察: 标准色谱图, 见图 32。



标引序号说明:

a——2-异丁基-3-甲氧基吡嗪;

b——2-甲基异菸醇;

c——土臭素。

图32 土臭素、2-甲基异菸醇和 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的色谱图

75.1.7 试验数据处理

75.1.7.1 定性分析

75.1.7.1.1 各组分出峰次序: 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪; 2-甲基异菸醇; 土臭素。

75.1.7.1.2 保留时间:

- a) 采用色谱柱 HP-5 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 时: 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪, 10.48 min; 2-甲基异菸醇, 10.65 min; 土臭素, 14.50 min;
- b) 采用 DB-5 (60 m×0.25 mm, 1 μm) 时: 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪, 13.45 min; 2-甲基异菸醇, 14.18 min; 土臭素, 17.26 min。

75.1.7.2 定量分析

根据样品中各组分的峰面积在工作曲线上查出样品的质量浓度, 按公式(23)进行计算。

$$\rho_i = (A_i/A_{is} - a_i) \times \rho_{is}/b_i \dots\dots\dots (23)$$

式中:

ρ_i ——样品中土臭素、2-甲基异菸醇的浓度, 单位为纳克每升(ng/L);

A_i ——样品中土臭素、2-甲基异菸醇定量离子峰面积;

A_{is} ——样品中2-异丁基-3-甲氧基吡嗪定量离子峰面积;

a_i ——工作曲线截距;

ρ_{is} ——样品中2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的浓度, 单位为纳克每升(ng/L);

b_i ——标准曲线斜率。

75.1.7.3 结果的表示

75.1.7.3.1 定性结果:

- a) 样品中所选择的定性离子和定量离子的丰度比应与标准品的比值基本一致；
b) 根据标准色谱图各组分的保留时间确定待测水样中组分的数目和名称。

75.1.7.3.2 定量结果：按公式（23）计算土臭素、2-甲基异莰醇的质量浓度，以纳克每升（ng/L）表示。

75.1.8 精密度和准确度

4个实验室用本方法测定浓度分别为20 ng/L、100 ng/L的纯水、生活饮用水和水源水的加标水样，重复测定6次，其相对标准偏差（RSD）及回收率分别见表21、表22、表23。

表21 测定结果相对标准偏差及回收率（纯水）

组分	加入浓度/（ng/L）	回收率/%	RSD/%
土臭素	20	97.7~106	3.3~8.9
	100	97.0~100	2.5~6.0
2-甲基异莰醇	20	101~108	2.1~9.2
	100	97.6~101	4.9~12

表22 测定结果相对标准偏差及回收率（生活饮用水）

组分	加入浓度/（ng/L）	回收率/%	RSD/%
土臭素	20	93.8~102	5.3~7.6
	100	99.9~104	4.0~7.7
2-甲基异莰醇	20	94.0~104	2.9~7.9
	100	96.1~99.9	2.4~6.6

表23 测定结果相对标准偏差及回收率（水源水）

组分	加入浓度/（ng/L）	回收率/%	RSD/%
土臭素	20	94.1~106	4.3~7.5
	100	92.9~104	2.4~13
2-甲基异莰醇	20	85.1~101	3.7~8.2
	100	97.5~102	1.5~7.9

76 2-甲基异莰醇

76.1 顶空固相微萃取气相色谱质谱法

按75.1的要求。

77 五氯丙烷

77.1 顶空气相色谱法

77.1.1 最低检测质量浓度

本方法进样1.0 mL时的最低检测质量浓度分别为：1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷，0.03 μg/L；1, 1, 1, 2, 3-五氯丙烷，0.05 μg/L；1, 1, 2, 3, 3-五氯丙烷，0.2 μg/L。

77.1.2 原理

待测水样于密封顶空瓶中，在一定温度下经一定时间的平衡后，水中的五氯丙烷逸至上部空间，在气液两相中达到动态平衡，此时，五氯丙烷在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。经气相色谱分离，电子捕获检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

77.1.3 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（经色谱法检验无待测组分）。

77.1.3.1 氮气： $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

77.1.3.2 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

77.1.3.3 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）：优级纯。

77.1.3.4 盐酸（ HCl ， $\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$ ）：优级纯。

77.1.3.5 盐酸（1+1）：将一定体积的盐酸 [$\rho_{20}(\text{HCl})=1.19 \text{ g/mL}$] 加入等体积纯水中。

77.1.3.6 三种五氯丙烷标准物质：1,1,1,3,3-五氯丙烷 [$w(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5)=98\%$]、1,1,1,2,3-五氯丙烷 [$w(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5)=97\%$]、1,1,2,3,3-五氯丙烷 [$w(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5)=99\%$] 均为色谱纯，或采用有证标准物质。

77.1.3.7 1,1,1,3,3-五氯丙烷标准储备溶液 [$\rho(1,1,1,3,3\text{-五氯丙烷})=1.0 \text{ g/L}$]：准确称取 10.20 mg 1,1,1,3,3-五氯丙烷（98%），于装有 5 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，此溶液质量浓度为 1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于 $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ 下可保存 6 个月。

77.1.3.8 1,1,1,2,3-五氯丙烷标准储备溶液 [$\rho(1,1,1,2,3\text{-五氯丙烷})=1.0 \text{ g/L}$]：准确称取 10.31 mg 1,1,1,2,3-五氯丙烷（97%），于装有 5 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，此溶液质量浓度为 1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于 $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ 下可保存 6 个月。

77.1.3.9 1,1,2,3,3-五氯丙烷标准储备溶液 [$\rho(1,1,2,3,3\text{-五氯丙烷})=2.0 \text{ g/L}$]：准确称取 20.20 mg 1,1,2,3,3-五氯丙烷（99%），于装有 5 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，溶液质量浓度为 2.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于 $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ 下可保存 6 个月。

77.1.3.10 三种五氯丙烷混合标准使用溶液：于 10 mL 容量瓶中加入约 5 mL 甲醇，再分别加入 20 μL 的 1,1,1,3,3-五氯丙烷（1.0 g/L）、1,1,1,2,3-五氯丙烷（1.0 g/L）以及 50 μL 的 1,1,2,3,3-五氯丙烷（2.0 g/L）的各单标准储备溶液，用甲醇定容。混合标准使用溶液各组分质量浓度分别为 $\rho(1,1,1,3,3\text{-五氯丙烷})=2.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(1,1,1,2,3\text{-五氯丙烷})=2.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $\rho(1,1,2,3,3\text{-五氯丙烷})=10 \mu\text{g/mL}$ 。现用现配。

77.1.4 仪器设备

77.1.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

77.1.4.2 顶空进样系统。

77.1.4.3 微量注射器：10 μL ，100 μL ，500 μL 。

77.1.4.4 采样瓶：100 mL 棕色螺纹口瓶。

77.1.4.5 顶空瓶：20 mL 玻璃顶空瓶，具密封垫（聚四氟乙烯-硅橡胶或聚四氟乙烯-丁基橡胶垫）和一次性密封金属盖，使用前 120°C 烘烤 2 h。

77.1.4.6 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

77.1.4.7 pH 计：精度 ≥ 0.1 。

77.1.5 样品

77.1.5.1 水样的采集：若水样中含有余氯，采样前应向 100 mL 采样瓶中加入 100 mg 抗坏血酸。若无余氯，直接加入适量盐酸溶液（1+1），使样品 $\text{pH} \leq 4$ 。

77.1.5.2 水样的保存：样品采集后，加盖密封，0℃~4℃冷藏保存，保存时间为48h，样品存放区应无有机物干扰。

77.1.5.3 水样的预处理：取10.0mL水样于20mL顶空瓶中，立即密封，摇匀，放入自动顶空进样器内，待测。

77.1.6 试验步骤

77.1.6.1 仪器参考条件

77.1.6.1.1 顶空进样器条件：顶空样品瓶加热温度70℃；进样针温度90℃；传输线温度100℃；样品瓶加热平衡时间为15min；进样时间为1min；进样量为1.0mL。

77.1.6.1.2 色谱柱：毛细管柱（30m×0.25mm，0.25μm），固定相为5%苯基-甲基聚硅氧烷；或其他等效色谱柱。

77.1.6.1.3 色谱条件：气化室温度250℃，分流比10:1；程序升温60℃（保持1min），以15℃/min升至180℃（保持1min）；载气流量2mL/min；检测器温度300℃；尾吹气流量60mL/min。

77.1.6.2 校准

77.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

77.1.6.2.2 每批样品要制备工作曲线。

77.1.6.2.3 工作曲线的绘制：取8个100mL容量瓶，先加入适量纯水，用微量注射器分别取混合标准使用溶液：0μL、5μL、10μL、25μL、50μL、100μL、200μL、300μL，用纯水定容至刻度。配制后的1,1,1,3,3-五氯丙烷和1,1,1,2,3-五氯丙烷的质量浓度分别为0μg/L、0.10μg/L、0.20μg/L、0.50μg/L、1.0μg/L、2.0μg/L、4.0μg/L、6.0μg/L；1,1,2,3,3-五氯丙烷的质量浓度分别为0μg/L、0.50μg/L、1.0μg/L、2.5μg/L、5.0μg/L、10μg/L、20μg/L、30μg/L（均为参考浓度系列）；取10.00mL该系列标准溶液于20mL顶空瓶中，密封，放入自动顶空进样器。按照仪器条件，从低浓度到高浓度依次取1.0mL液上气体注入气相色谱仪，以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

77.1.6.3 试验

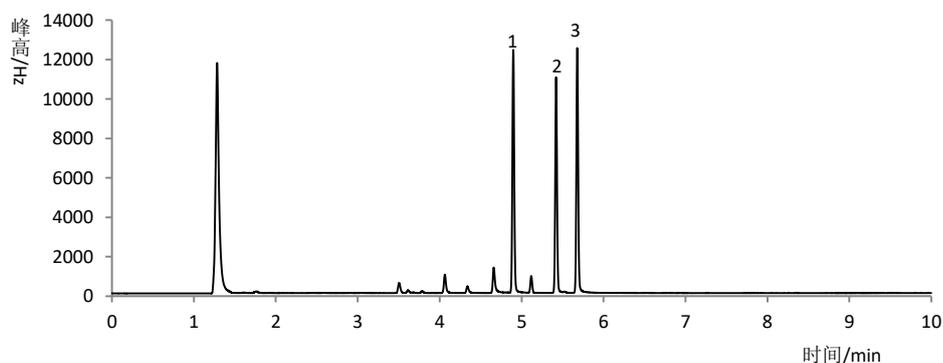
77.1.6.3.1 进样方式：直接进样。

77.1.6.3.2 进样量：1.0mL。

77.1.6.3.3 操作：10.0mL水样于20mL顶空瓶，密封；气液平衡后，顶空进样器自动将气相部分导入气相色谱仪中，进行定性和定量分析。

77.1.6.3.4 记录：以标样核对记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

77.1.6.3.5 标准色谱图：1,1,1,3,3-五氯丙烷（4.0μg/L）、1,1,1,2,3-五氯丙烷（4.0μg/L）和1,1,2,3,3-五氯丙烷（20μg/L）的标准色谱图，见图33。



标引序号说明：

出峰顺序：空气；1,1,1,3,3-五氯丙烷；1,1,1,2,3-五氯丙烷；1,1,2,3,3-五氯丙烷。

- 1——1,1,1,3,3-五氯丙烷, 4.903 min;
- 2——1,1,1,2,3-五氯丙烷, 5.426 min;
- 3——1,1,2,3,3-五氯丙烷, 5.687 min。

图33 五氯丙烷标准色谱图

77.1.6.4 注意事项

77.1.6.4.1 高浓度和低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染,在分析特别高浓度的样品后要分析一个纯水空白。

77.1.6.4.2 分析实验室试剂空白:为检查本方法中的待测物或其他干扰物质是否在实验室环境中、试剂中、器皿中存在,要求方法的组分本底值低于方法检出限。

77.1.6.4.3 由于所测项目和试剂均易挥发,整个前处理试验过程结束后,要尽快检测,以避免数据失真。

77.1.6.4.4 待测物以及试剂均为有毒有害物质,在操作过程中分析人员要佩戴口罩和手套,并在通风柜中进行作业。

77.1.7 试验数据处理

77.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定待测水样中组分的数目和名称。

77.1.7.2 定量结果:直接从工作曲线上查出水样中五氯丙烷的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示,结果保留两位有效数字。

77.1.8 精密度和准确度

6家实验室在 $0.10\ \mu\text{g/L}$ ~ $30\ \mu\text{g/L}$ 浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对生活饮用水进行加标回收,每个样品重复测定6次,质量浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $4.0\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的加标回收率为85.0%~110%,相对标准偏差为0.57%~9.0%;1,1,1,2,3-五氯丙烷的加标回收率为88.0%~120%,相对标准偏差为0.35%~9.5%。质量浓度为 $0.50\ \mu\text{g/L}$ 、 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $20\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,2,3,3-五氯丙烷的加标回收率为98.0%~115%,相对标准偏差为1.5%~8.5%。

5家实验室在 $0.10\ \mu\text{g/L}$ ~ $30\ \mu\text{g/L}$ 浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对水源水进行加标回收,每个样品重复测定6次,质量浓度为 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 、 $1.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $4.0\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的加标回收率为92.0%~115%,相对标准偏差为1.4%~9.7%;1,1,1,2,3-五氯丙烷的加标回收率为94.0%~120%,相对标准偏差为1.5%~9.6%。质量浓度为 $0.50\ \mu\text{g/L}$ 、 $5.0\ \mu\text{g/L}$ 和 $20\ \mu\text{g/L}$ 时,1,1,2,3,3-五氯丙烷的加标回收率为96.0%~118%,相对标准偏差为1.0%~7.6%。

77.2 吹扫捕集气相色谱质谱法

77.2.1 最低检测质量浓度

本方法进样 $5.0\ \text{mL}$ 时,1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,2,3,3-五氯丙烷的最低检测质量浓度均为 $0.3\ \mu\text{g/L}$ 。

77.2.2 原理

仪器自动将待测水样用注射器注入吹扫捕集装置的吹扫管中,于室温下通以惰性气体(氦气或氮气),把水样中的挥发性有机化合物以及加入的内标和标记化合物吹脱出来,捕集在装有适当吸附剂的捕集管内。吹脱程序完成后捕集管被加热并以氦气(或氮气)反吹,将所吸附的组分解吸入毛细管气相色谱仪(GC)中,组分经程序升温色谱分离后,用质谱仪(MS)检测。通过与标准物质保留时间和色谱图相比较进行定性,内标法定量。

77.2.3 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（若水中有干扰物，则于90℃水浴中用氮气吹脱15 min，现用现制）。

77.2.3.1 氦气： φ (He) \geq 99.999%。

77.2.3.2 氮气： φ (N₂) \geq 99.999%。

77.2.3.3 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

77.2.3.4 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)：优级纯。

77.2.3.5 盐酸 (HCl, ρ_{20} =1.19 g/mL)：优级纯。

77.2.3.6 盐酸 (1+1)：将一定体积的盐酸 [ρ_{20} (HCl) =1.19 g/mL] 加入等体积纯水中。

77.2.3.7 氟苯 (C₆H₅F)：为色谱纯，或有证标准物质。

77.2.3.8 三种五氯丙烷标准物质：1,1,1,3,3-五氯丙烷 [w (C₃H₃Cl₅) =98%]、1,1,1,2,3-五氯丙烷 [w (C₃H₃Cl₅) =97%]、1,1,2,3,3-五氯丙烷 [w (C₃H₃Cl₅) =99%] 均为色谱纯，或使用有证标准物质。

77.2.3.9 1,1,1,3,3-五氯丙烷准储备溶液 [ρ (1,1,1,3,3-五氯丙烷) =1.0 g/L]：准确称取 10.20 mg 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (98%) 于装有 5 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，溶液质量浓度为 1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于-10℃~-20℃下可保存 6 个月。

77.2.3.10 1,1,1,2,3-五氯丙烷准储备溶液 [ρ (1,1,1,2,3-五氯丙烷) =1.0 g/L]：准确称取 10.31 mg 1,1,1,2,3-五氯丙烷 (97%) 于装有 5 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，溶液质量浓度为 1.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于-10℃~-20℃下可保存 6 个月。

77.2.3.11 1,1,2,3,3-五氯丙烷准储备溶液 [ρ (1,1,2,3,3-五氯丙烷) =2.0 g/L]：准确称取 20.20 mg 1,1,2,3,3-五氯丙烷 (99%) 于装有 5 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，溶液质量浓度为 2.0 g/L。将此标准储备溶液转移至具聚四氟乙烯密封垫螺旋盖的小瓶中，于-10℃~-20℃下可保存 6 个月。

77.2.3.12 三种五氯丙烷混合标准使用溶液：于 10 mL 容量瓶中加入约 5 mL 甲醇，再分别加入 50 μ L 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (1.0 g/L)、50 μ L 1,1,1,2,3-五氯丙烷 (1.0 g/L) 和 25 μ L 1,1,2,3,3-五氯丙烷 (2.0 g/L) 的各标准储备溶液，用甲醇定容至刻度。混合标准使用溶液各组分质量浓度分别为 ρ (1,1,1,3,3-五氯丙烷) =5.0 μ g/mL、 ρ (1,1,1,2,3-五氯丙烷) =5.0 μ g/mL、 ρ (1,1,2,3,3-五氯丙烷) =5.0 μ g/mL，现用现配。

77.2.3.13 内标物氟苯溶液：准确称取 50.50 mg 氟苯于 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，此溶液质量浓度为 5.0 mg/mL，将此溶液置于-10℃~-20℃下可保存 6 个月；临用前用甲醇稀释为 5.0 μ g/mL，现用现配。

77.2.4 仪器设备

77.2.4.1 气相色谱质谱联用仪：配有 EI 源。

77.2.4.2 吹扫捕集系统：捕集阱填料为 1/3 Tenax (2,6-二苯基咪喃多孔聚合物树脂)、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂，或其他等效吸附剂。

77.2.4.3 采样瓶：100 mL 棕色螺纹口瓶。

77.2.4.4 棕色玻璃进样瓶：40 mL 具塞螺旋盖和聚四氟乙烯垫片。

77.2.4.5 微量注射器：10 μ L，50 μ L，100 μ L。

77.2.4.6 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

77.2.4.7 pH 计：精度 \geq 0.1。

77.2.5 样品

77.2.5.1 水样的采集：若水样中含有余氯，采样前应向 100 mL 采样瓶中加入 100 mg 抗坏血酸。若无余氯直接加入适量盐酸溶液 (1+1)，使样品 pH \leq 4。

77.2.5.2 水样的保存：样品采集后，加盖密封，0℃~4℃冷藏保存，保存时间为48h，样品存放区应无有机物干扰。

77.2.5.3 水样的预处理：水样测定前，在无待测物污染的环境下迅速倒出水样置于进样瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，同时加入内标氟苯溶液，使其浓度为5.0μg/L，旋紧瓶盖放在吹扫捕集进样器上，待测。

77.2.6 试验步骤

77.2.6.1 仪器参考条件

77.2.6.1.1 色谱柱：毛细管柱(30m×0.25mm, 1.4μm)，固定相为6%氰丙基苯基-甲基聚硅氧烷；或其他等效色谱柱。

77.2.6.1.2 吹扫捕集条件：吹扫流速50mL/min；吹扫时间11min；解吸温度180℃；解吸时间3min；烘烤温度280℃；烘烤时间2min。（或按照仪器自带条件）

77.2.6.1.3 色谱条件：进样口温度250℃，分流比30:1；柱流量1.0mL/min，恒流模式；柱箱起始温度50℃，保持1min，以10℃/min的升温速率升至180℃，保持1min。

77.2.6.1.4 质谱条件：离子源(EI)，温度230℃；离子化能量70eV；扫描方式全扫描；扫描范围35amu~200amu；传输线温度200℃。

77.2.6.2 校准

77.2.6.2.1 定量分析中的校准方法：内标法，选择全扫描模式进行测定。

77.2.6.2.2 工作曲线的绘制：取7个100mL容量瓶，先加入适量纯水，用微量注射器分别取混合标准液：0μL、10μL、20μL、50μL、100μL、150μL、200μL，同时加入100μL内标氟苯溶液，使其浓度为5.0μg/L，用纯水定容至刻度。配制后的1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,3,3-五氯丙烷的质量浓度分别为0μg/L、0.50μg/L、1.0μg/L、2.5μg/L、5.0μg/L、7.5μg/L、10μg/L，均为参考浓度系列；取40mL该系列标准溶液于40mL进样瓶中，旋紧瓶盖，放入吹扫捕集仪上。标准系列溶液和内标溶液均由全自动吹扫仪自动按吹扫序列设定值自动加入并运行，以峰面积与内标的峰面积比值为纵坐标，以待测组分的浓度为横坐标，绘制工作曲线。

77.2.6.3 试验

77.2.6.3.1 分析前将样品和标准品恢复至室温。

77.2.6.3.2 操作：水样加满样品瓶，旋紧瓶盖放在吹扫捕集进样器上；吹扫捕集进样器自动进5.0mL含有内标物的标样和含有内标物的待测水样于吹扫捕集装置中，室温下进行吹脱捕集，在一定温度下解析脱附，自动导入气相色谱质谱仪中，进行定性和定量分析，同时做空白试验并绘制工作曲线。

77.2.6.3.3 定性分析：以标样核对特征离子色谱峰的保留时间及对应的化合物。

77.2.6.3.4 标准色谱图：1,1,1,3,3-五氯丙烷、1,1,1,2,3-五氯丙烷和1,1,2,3,3-五氯丙烷的标准色谱图，见图34。

6家实验室在0.50 μg/L~10 μg/L浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对生活饮用水进行加标回收,每个样品重复测定6次,结果:在质量浓度为1.0 μg/L、5.0 μg/L和8.0 μg/L时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的回收率为84.0%~110%,相对标准偏差为0.46%~5.9%;1,1,1,2,3-五氯丙烷的回收率为88.0%~120%,相对标准偏差为0.63%~6.6%;1,1,2,3,3-五氯丙烷的回收率为88.0%~118%,相对标准偏差为0.84%~8.8%。

5家实验室在0.50 μg/L~10 μg/L浓度范围内,选择低、中、高不同浓度对水源水进行加标回收,每个样品重复测定6次,结果:在质量浓度为1.0 μg/L、5.0 μg/L和8.0 μg/L时,1,1,1,3,3-五氯丙烷的加标回收率为82.0%~110%,相对标准偏差为0.87%~11%;1,1,1,2,3-五氯丙烷的加标回收率为90.0%~120%,相对标准偏差为1.2%~11%;1,1,2,3,3-五氯丙烷的加标回收率为88.0%~120%,相对标准偏差为0.83%~15%。

78 丙烯酸

78.1 高效液相色谱法

78.1.1 最低检测质量浓度

本方法丙烯酸的最低检测质量浓度为50 μg/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

78.1.2 原理

生活饮用水中丙烯酸经十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱分离,紫外检测器检测,保留时间定性,外标法定量。

78.1.3 试剂

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

78.1.3.1 乙腈(C₂H₃N):色谱纯。

78.1.3.2 磷酸(H₃PO₄)。

78.1.3.3 磷酸溶液(0.2%):准确移取磷酸2.0 mL,至1 000 mL容量瓶中,纯水定容至刻度。

78.1.3.4 丙烯酸标准品(C₂H₃COOH):纯度≥98.1%,或使用有证标准物质。

78.1.3.5 丙烯酸标准储备液[ρ(C₂H₃COOH)=1 000 mg/L]:准确称取10.0 mg丙烯酸标准品置于有少量纯水的10 mL容量瓶中,并用纯水定容至刻度,于0℃~4℃冷藏、避光和密封保存,可保存1个月。

78.1.3.6 丙烯酸标准使用液[ρ(C₂H₃COOH)=10 mg/L]:移取0.5 mL丙烯酸标准储备溶液置于有少量纯水的50 mL容量瓶中,并用纯水定容至刻度,于0℃~4℃冷藏、避光和密封保存,可保存1个月。

78.1.4 仪器设备

78.1.4.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器。

78.1.4.2 超声波清洗仪。

78.1.4.3 色谱柱:十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm),或其他等效色谱柱。

78.1.4.4 具塞磨口玻璃瓶:50 mL,洗涤干净,并用纯水冲洗,晾干备用。

78.1.4.5 混合纤维素酯滤膜:0.22 μm。

78.1.5 样品

78.1.5.1 水样的采集与保存:用具塞磨口玻璃瓶采集水样,置于0℃~4℃冷藏保存,可保存48 h。

78.1.5.2 水样的处理:水样经0.22 μm滤膜过滤后直接进行测定。

78.1.6 试验步骤

78.1.6.1 仪器参考条件

78.1.6.1.1 检测波长：205 nm。

78.1.6.1.2 柱温：30℃。

78.1.6.1.3 进样体积：100 μL 。

78.1.6.1.4 流动相：A相为0.2%磷酸溶液，B相为乙腈，使用梯度洗脱程序，具体程序见表25。

78.1.6.1.5 流速：1.0 mL/min。

表25 梯度洗脱程序

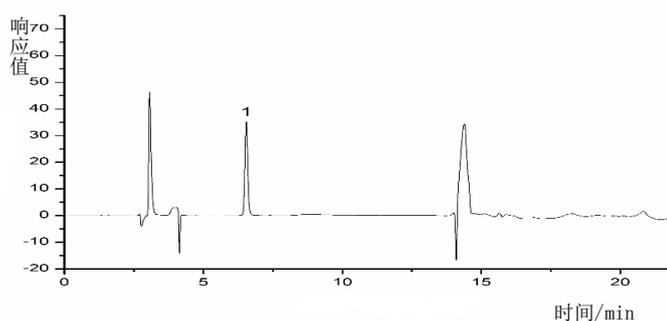
时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0.0	1.0	90	10
10.0	1.0	90	10
10.1	1.0	40	60
17.0	1.0	40	60
17.1	1.0	90	10
22.0	1.0	90	10

78.1.6.2 标准曲线绘制

移取丙烯酸标准使用液 [$\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) = 10 \text{ mg/L}$] 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL置于有少量纯水的50 mL容量瓶中，并用纯水定容至刻度，得到0 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、400 $\mu\text{g/L}$ 、600 $\mu\text{g/L}$ 、800 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列。以丙烯酸的峰面积为纵坐标和丙烯酸的质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

78.1.6.3 标准色谱图的考察

标准色谱图，见图35。



标引序号说明：

1——丙烯酸。

图35 丙烯酸标准色谱图

78.1.6.4 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加标样品，样品量大时，适当增加加标样品的数量。

78.1.7 试验数据处理

78.1.7.1 定性分析：根据标准色谱图组分的保留时间，确定被测组分的名称。样品中待测物色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间比较，变化范围应在 $\pm 2.5\%$ 之内。

78.1.7.2 定量分析：直接从标准曲线上查出水样中丙烯酸的质量浓度，以微克每升 ($\mu\text{g/L}$) 表示。

78.1.8 精密度和准确度

6个实验室对丙烯酸质量浓度为 $50\ \mu\text{g/L}$ 、 $200\ \mu\text{g/L}$ 和 $600\ \mu\text{g/L}$ 水样进行测定，6次测量结果的相对标准偏差分别为 $0.2\% \sim 3.3\%$ 、 $0.3\% \sim 1.5\%$ 和 $0.3\% \sim 2.6\%$ ，回收率分别为 $93.5\% \sim 108\%$ 、 $98.6\% \sim 105\%$ 和 $98.2\% \sim 105\%$ 。

78.2 离子色谱法

78.2.1 最低检测质量浓度

本方法丙烯酸的最低检测质量浓度为 $4.68\ \mu\text{g/L}$ 。

丙烯酸与水样中常见阴离子氟化物、甲酸、亚氯酸盐、氯化物、氯酸盐、硫酸盐、硝酸盐氮分离度高，所得峰形对称，响应值高，对检测结果无干扰。

78.2.2 原理

水样中的丙烯酸阴离子随氢氧化钾（或氢氧化钠）淋洗液进入阴离子交换分离系统（由分离柱和保护柱组成），根据分离柱对各离子亲和度的差异被分离，经阴离子抑制后电导检测器测量，通过丙烯酸的相对保留时间进行定性分析，以色谱峰面积或峰高进行定量测定。

78.2.3 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。

78.2.3.1 辅助气体：高纯氮 [$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

78.2.3.2 淋洗液：氢氧化钾淋洗液，可采用氢氧化钾淋洗液发生器或性能等效的淋洗液发生装置生成。

78.2.3.3 丙烯酸 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ ，纯度 $\geq 99\%$)：含稳定剂对羟基苯甲醚（浓度为 $200\ \text{mg/L}$ ），或使用有证标准物质溶液。

78.2.3.4 丙烯酸标准储备溶液 [$\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) = 1\ 000\ \text{mg/L}$]：取丙烯酸标准品 $1.010\ 1\ \text{g}$ ，用纯水稀释后转移至棕色容量瓶中，定容至 $1\ 000\ \text{mL}$ ，得到丙烯酸标准储备溶液 [$\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) = 1\ 000\ \text{mg/L}$]， $0\ ^\circ\text{C} \sim 4\ ^\circ\text{C}$ 冷藏、避光保存，可保存 $30\ \text{d}$ 。

78.2.3.5 丙烯酸标准使用溶液 [$\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) = 2.00\ \text{mg/L}$]：取丙烯酸标准储备液用纯水逐级稀释并定容至棕色容量瓶中，得到丙烯酸标准使用液 [$\rho(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) = 2.00\ \text{mg/L}$]，现用现配。

78.2.4 仪器设备

78.2.4.1 离子色谱仪：配有电导检测器。

78.2.4.2 色谱柱：

a) 阴离子色谱柱：填料为聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，具有羧酸功能基的分离柱 ($4\ \text{mm} \times 250\ \text{mm}$, $5.5\ \mu\text{m}$) 或其他等效色谱柱；

b) 阴离子保护柱：有机酸阴离子保护柱 ($4\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$)，或其他等效保护柱。

78.2.4.3 阴离子抑制器：阴离子抑制器或其他性能等效的抑制器。

78.2.4.4 聚偏氟乙烯材质滤膜： $0.22\ \mu\text{m}$ 。

78.2.4.5 采样瓶： $250\ \text{mL}$ 棕色玻璃瓶，洗涤干净，并用纯水冲洗，晾干备用。

78.2.5 样品

78.2.5.1 水样的采集：使用清洁干燥的 $250\ \text{mL}$ 棕色玻璃瓶进行采样。

78.2.5.2 水样的保存：样品于 $0\ ^\circ\text{C} \sim 4\ ^\circ\text{C}$ 条件下，冷藏、避光运输或保存，可以保存 $14\ \text{d}$ 。

78.2.5.3 水样的处理：样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样测定。

78.2.6 试验步骤

78.2.6.1 仪器参考条件

78.2.6.1.1 进样量：100 μL ；柱箱温度：35 $^{\circ}\text{C}$ ；抑制器电流：124 mA。

78.2.6.1.2 淋洗液流速：1.0 mL/min，淋洗液浓度梯度见表 26。

表26 淋洗液浓度梯度表

时间/min	氢氧化钾浓度/(mmol/L)
0.00	3
12.00	3
12.10	50
20.00	50
20.10	3
25.00	3

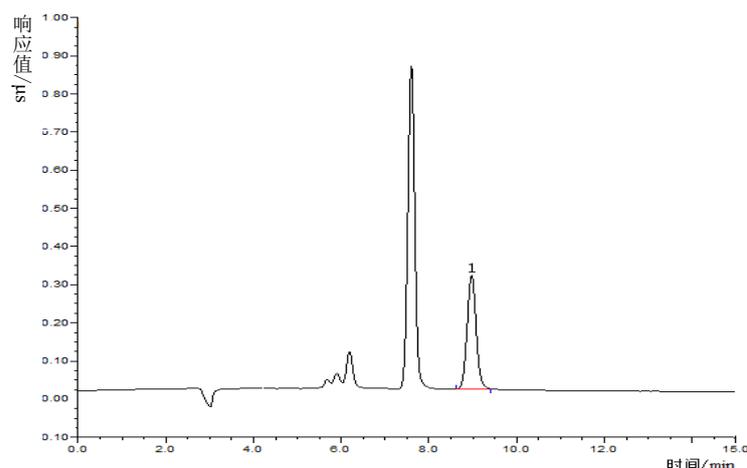
78.2.6.1.3 色谱柱：阴离子色谱柱或其他等效色谱柱。

78.2.6.2 校准

78.2.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

78.2.6.2.2 标准曲线绘制：取 9 个 50 mL 棕色容量瓶，依次准确移取 0 mL、0.125 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 丙烯酸标准使用液，用纯水定容，配制丙烯酸浓度分别为 0 mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L、0.120 mg/L、0.160 mg/L、0.200 mg/L 的标准系列溶液。按照浓度由小到大的顺序，依次上机测定。以丙烯酸的峰面积（或峰高）为纵坐标，以丙烯酸的质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。为确保标准曲线的有效性，标准样品进样完成后，进行一次单点校正。

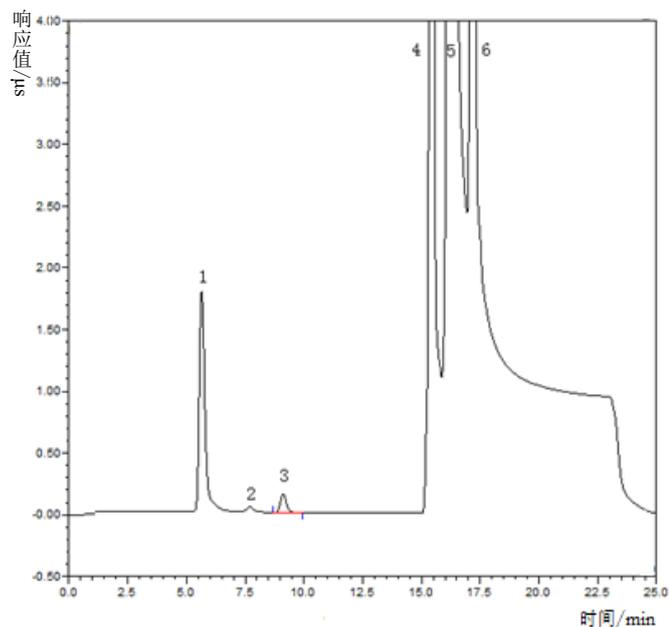
78.2.6.2.3 色谱图的考察：丙烯酸标准色谱图、丙烯酸管网水加标色谱图分别见图 36 和图 37。



标引序号说明：

1——丙烯酸，9.117 min。

图36 丙烯酸标准色谱图



标引序号说明:

1——氟化物;

3——丙烯酸;

5——硫酸盐;

2——甲酸;

4——氯化物;

6——硝酸盐。

图37 丙烯酸管网水加标色谱图

78.2.7 试验数据处理

78.2.7.1 定性分析: 根据丙烯酸标准色谱图(图36)中丙烯酸的保留时间进行定性分析。

78.2.7.2 定量分析: 根据丙烯酸电导响应的峰面积或峰高从标准曲线上查出丙烯酸的质量浓度。

78.2.8 精密度和准确度

6个实验室对浓度为 $10.0\ \mu\text{g/L}$ ~ $180\ \mu\text{g/L}$ 的丙烯酸进行精密度和准确度测试, 低($20.0\ \mu\text{g/L}$)、中($100\ \mu\text{g/L}$)、高($180\ \mu\text{g/L}$)浓度的水源水平均精密度(RSD)范围分别为 0.26% ~ 6.0% 、 0.56% ~ 5.0% 、 0.85% ~ 3.2% , 回收率范围分别为 79.0% ~ 112% 、 97.8% ~ 101% 、 94.1% ~ 100% ; 低($20.0\ \mu\text{g/L}$)、中($100\ \mu\text{g/L}$)、高($180\ \mu\text{g/L}$)浓度的生活饮用水测定的平均精密度(RSD)范围分别为 0.16% ~ 3.8% 、 0.14% ~ 4.2% 、 0.17% ~ 4.6% , 回收率范围分别为 74.3% ~ 110% 、 91.4% ~ 105% 、 96.3% ~ 117% 。

78.2.9 质量保证和控制

78.2.9.1 精密度和回收率实验中, 为避免不同浓度加标样品之间, 特别是高浓度切换到低浓度时的交叉污染或残留干扰, 不同浓度加标样品之间应进行空白样测试。

78.2.9.2 为确保标准曲线和标准曲线的有效性, 每20个样品应进行一次单点校正。

78.2.9.3 丙烯酸样品常温下不稳定, 样品上机后需尽快完成分析。

79 戊二醛

79.1 液相色谱串联质谱法

79.1.1 最低检测质量浓度

进样量为10 μL 时，戊二醛的最低检测质量浓度为1.00 $\mu\text{g/L}$ ，当样品中戊二醛浓度超过100 $\mu\text{g/L}$ 时，应稀释后再进行测定。

79.1.2 原理

水中戊二醛与2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成戊二醛-2,4-二硝基苯腙(戊二醛-DNPH的反应示意图,见图38),滤膜过滤后进样。经液相色谱仪分离后进入串联质谱仪,采用多反应监测(MRM)模式,选取高响应异构体为定性定量离子,根据保留时间和特征离子峰定性,外标法定量。

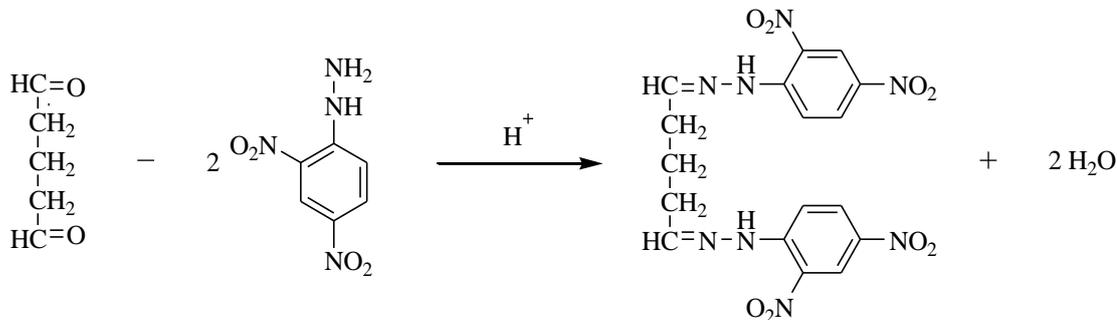


图38 戊二醛与 DNPH 的反应示意图

79.1.3 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。

79.1.3.1 脱溶剂气:高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

79.1.3.2 碰撞气:高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]或高纯氩[$\varphi(\text{Ar}) \geq 99.999\%$]。

79.1.3.3 乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$):色谱纯。

79.1.3.4 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$):色谱纯。

79.1.3.5 2,4-二硝基苯肼($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$)。

79.1.3.6 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

79.1.3.7 高氯酸(HClO_4 , $\rho_{20}=1.67 \text{ g/mL}$):优级纯。

79.1.3.8 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

79.1.3.9 硫酸(H_2SO_4 , $\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$)。

79.1.3.10 盐酸(HCl , $\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$)。

79.1.3.11 三乙醇胺[$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$]。

79.1.3.12 高氯酸溶液(1+4):取50 mL高氯酸(HClO_4 , $\rho_{20}=1.67 \text{ g/mL}$)用纯水稀释至250 mL。

79.1.3.13 抗坏血酸溶液(20 g/L):称取2.0 g抗坏血酸,用纯水溶解,定容至100 mL。于0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏保存,若发现颜色变黄需重新配制。

79.1.3.14 2,4-二硝基苯肼溶液[$c(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4)=0.12 \text{ mmol/L}$]:准确称取0.2378 g 2,4-二硝基苯肼,用高氯酸溶液(1+4)溶解,并定容至100 mL,此溶液浓度为12 mmol/L。吸取1000 μL 12 mmol/L的2,4-二硝基苯肼溶液于100 mL容量瓶中,用高氯酸溶液(1+4)定容至刻度,此溶液浓度为0.12 mmol/L。

79.1.3.15 三乙醇胺溶液(6.5%):取6.5 mL三乙醇胺,用纯水稀释至100 mL。

79.1.3.16 盐酸溶液(1%):取1 mL盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),用纯水稀释至100 mL。

79.1.3.17 氢氧化钠溶液(10 g/L):称取1 g氢氧化钠溶于纯水中,稀释至100 mL。

79.1.3.18 溴酚蓝乙醇溶液(0.4 g/L):称取0.04 g溴酚蓝,溶于无水乙醇中,并稀释至100 mL。

79.1.3.19 盐酸羟胺中性溶液:称取17.5 g盐酸羟胺加纯水75 mL溶解,并加入异丙醇稀释至500 mL,摇匀。加0.4 g/L溴酚蓝乙醇溶液15 mL,用6.5%三乙醇胺溶液滴定至溶液显蓝绿色。

79.1.3.20 甲基红乙醇溶液(1 g/L):称取0.1 g甲基红,溶于无水乙醇中,并稀释至100 mL。

79.1.3.21 溴甲酚绿乙醇溶液(2 g/L):称取0.2 g溴甲酚绿,溶于无水乙醇中,并稀释至100 mL。

79.1.3.22 甲基红-溴甲酚绿混合指示液：将 20 mL 甲基红乙醇溶液（1 g/L）加入 30 mL 溴甲酚绿乙醇溶液（2 g/L），混匀。

79.1.3.23 戊二醛标准物质（C₅H₈O₂）：戊二醛标准溶液[ρ (C₅H₈O₂)=50%，水中]，用前需进行标定，也可使用经过标定的戊二醛有证标准物质（甲醇中）。

79.1.3.24 戊二醛标准储备溶液[ρ (C₅H₈O₂)=10 g/L]：移取戊二醛标准溶液[ρ (C₅H₈O₂)=50%，水中]1 000 μ L 于 50 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，得到浓度约为 10 g/L 的戊二醛标准储备溶液，储存于试剂瓶中。使用前按 79.1.6.3 标定其准确浓度。

79.1.4 仪器设备

79.1.4.1 液相色谱串联质谱仪：配有电喷雾电离源。

79.1.4.2 色谱柱：C₁₈ 色谱柱（2.1 mm×100 mm，1.8 μ m），或其他等效色谱柱。

79.1.4.3 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

79.1.4.4 滤膜：聚四氟乙烯材质，孔径为 0.22 mm。

79.1.5 样品

79.1.5.1 水样的采集：使用棕色玻璃瓶采集样品。对于含余氯的样品，可采用抗坏血酸溶液去除余氯干扰，按样品体积与抗坏血酸溶液体积为 1 000 : 1 的比例加入。

79.1.5.2 水样的保存：0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C 冷藏、避光保存，保存时间为 24 h。

79.1.5.3 水样的预处理：吸取 1.00 mL 样品于玻璃瓶中，加入 3.50 mL 乙腈和 0.50 mL 2,4-二硝基苯肼[c (C₆H₆N₄O₄)=0.12 mmol/L]，立即混匀，室温（10 $^{\circ}$ C~30 $^{\circ}$ C）下反应 30 min，经 0.22 μ m 滤膜过滤后进行测定。

79.1.6 试验步骤

79.1.6.1 仪器参考条件

79.1.6.1.1 液相色谱参考条件

流动相：流动相A为2.5 mmol/L的乙酸铵水溶液，流动相B为乙腈；流速：0.40 mL/min；进样量：10 μ L；梯度洗脱程序，见表27。

表27 流动相参考梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	80	20
1.00	40	60
3.50	10	90
4.50	10	90
4.70	80	20
6.50	80	20

79.1.6.1.2 质谱参考条件

电离方式：电喷雾负离子模式；离子喷雾电压：4500 V；离子源温度：500 $^{\circ}$ C；气帘气流速：137.9 kPa；碰撞气流速：41.4 kPa；雾化气流速：344.8 kPa；辅助气流速：344.8 kPa；检测方式：多反应离子监测（MRM），多反应监测条件见表28。

表28 戊二醛-DNPH 的质谱参考条件

母离子（m/z）	定量离子（m/z）	定性离子（m/z）	锥孔电压	定量离子	定性离子

			V	碰撞能/eV	碰撞能/eV
459.0	182.1	163.0	90	23.8	25.2

79.1.6.2 校准

定量分析中的校准方法：外标法。

79.1.6.3 戊二醛标准储备溶液的标定

79.1.6.3.1 硫酸滴定液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0.25 \text{ mol/L}$]：取硫酸 15 mL，沿盛有纯水的烧杯壁缓缓注入水中。待溶液温度降至室温，再加纯水稀释至 1000 mL，摇匀，按照以下方法进行标定。

79.1.6.3.2 称取经 270 °C~300 °C 烘干至恒量的基准无水碳酸钠 0.8 g（精确至 0.0001 g），置于 250 mL 碘量瓶中，加纯水 50 mL 使其溶解。加甲基红-溴甲酚绿混合指示液 10 滴，用配制的硫酸滴定液进行滴定。待溶液由绿色转变为紫红色时，煮沸 2 min。冷却至室温后，继续滴定至溶液由绿色变为暗紫色，记录用去的硫酸滴定液体积。按公式（24）计算硫酸滴定液浓度。

$$c = \frac{m}{0.1060 \times V} \dots\dots\dots (24)$$

式中：

c ——硫酸滴定液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——无水碳酸钠质量，单位为克（g）；

V ——硫酸滴定液体积，单位为毫升（mL）；

0.1060——与 1.00 mL 硫酸滴定液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的无水碳酸钠的质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）。

79.1.6.3.3 吸取适量标准储备溶液，使其相当于戊二醛约 0.2 g，置于 250 mL 碘量瓶中，准确加入 6.5% 三乙醇胺溶液 20.0 mL 与盐酸羟胺中性溶液 25.0 mL，摇匀。静置反应 1 h 后，用 0.25 mol/L 硫酸滴定液进行滴定。待溶液显蓝绿色，记录硫酸滴定液用量。同时，以不含戊二醛的三乙醇胺、盐酸羟胺中性溶液重复上述操作作为空白对照。重复测定 2 次，取平均值按公式（25）计算戊二醛含量。

$$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 0.1001}{V} \times 1000 \dots\dots\dots (25)$$

式中：

$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$ ——标准储备溶液中戊二醛含量，单位为克每升（g/L）；

c ——硫酸滴定液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_2 ——标准储备溶液滴定中用去的硫酸滴定液体积，单位为毫升（mL）；

V_1 ——空白对照滴定中用去的硫酸滴定液体积，单位为毫升（mL）；

V ——戊二醛标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

0.1001 ——与 1.00 mL 硫酸滴定液 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的戊二醛的质量，单位为毫克每摩尔（mg/mol）。

注：先用盐酸（1%）或 10 g/L 氢氧化钠溶液将戊二醛标准储备液调 pH 至 7.0，再用上法进行含量测定。

79.1.6.3.4 戊二醛标准中间溶液 [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) = 1000 \text{ mg/L}$]：直接使用有证标准物质（甲醇中）或者准确移取 1000 μL 经过标定的戊二醛标准储备溶液 [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) = 10 \text{ g/L}$] 于 10 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度。

79.1.6.3.5 戊二醛标准使用溶液 I [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2) = 5.00 \text{ mg/L}$]：准确移取 50.0 μL 戊二醛标准中间溶液于 10 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，得到浓度为 5.00 mg/L 的戊二醛标准使用溶液 I。于 0 °C~4 °C 冷藏、密封保存，保存期为 7 d。

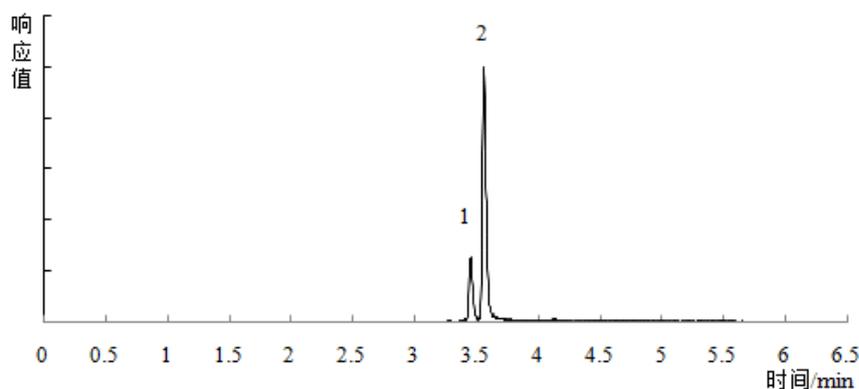
79.1.6.3.6 戊二醛标准使用溶液 II [$\rho(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)=500\mu\text{g/L}$]：准确移取 1000 μL 戊二醛标准使用溶液 I 于 10 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，得到浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的戊二醛标准使用溶液 II，现用现配。

79.1.6.4 工作曲线绘制

分别准确移取 20 μL 、40 μL 、100 μL 、200 μL 的标准使用溶液 II ($\rho=500\mu\text{g/L}$) 及 50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 的标准使用溶液 I ($\rho=5.00\text{mg/L}$) 置于 8 个 10 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，得到浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、25.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、75.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的戊二醛标准系列。按照 79.1.5.3 的步骤进行衍生化后，将标准系列按浓度从低到高的顺序依次上机测定。以质量浓度为横坐标，选取高响应衍生组分 2 的色谱峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

79.1.6.5 色谱图的考察

戊二醛-2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的衍生组分色谱图，见图 39。



标引序号说明：

1——衍生组分1，3.46 min；

2——衍生组分2，3.57 min。

注：衍生组分1（保留时间3.46min）和衍生组分2（保留时间3.57min）为戊二醛-DNPH的同分异构体，采用衍生组分2进行定量。

图39 戊二醛-2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 衍生组分色谱图

79.1.7 试验数据处理

79.1.7.1 定性分析：根据戊二醛-DNPH 衍生组分色谱图中的保留时间和特征离子对进行定性分析。

79.1.7.2 定量分析：根据水样衍生化生成的组分 2 的峰高或峰面积从工作曲线上查出戊二醛的质量浓度。

79.1.8 精密度和准确度

生活饮用水中加入 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 戊二醛时，经 6 个实验室测定，平均精密度 (RSD) 和回收率的范围分别为 1.2%~22% 和 80.7%~120%，1.4%~19% 和 78.0%~127%，1.3%~18% 和 75.7%~120%。水源水中加入 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 戊二醛时，经 6 个实验室测定，平均精密度 (RSD) 和回收率的范围分别为 4.3%~17% 和 76.8%~125%，2.6%~11% 和 89.4%~127%，2.2%~11% 和 74.1%~120%。

80 环烷酸

80.1 超高效液相色谱质谱法

80.1.1 最低检测质量浓度

当进样量为10 μL 时，本方法的最低检测质量浓度分别为：环戊基甲酸，6.90 $\mu\text{g/L}$ ；环戊基丙酸，1.82 $\mu\text{g/L}$ ；环己基乙酸，1.90 $\mu\text{g/L}$ ；环己基丙酸，1.68 $\mu\text{g/L}$ ；环己基丁酸，1.89 $\mu\text{g/L}$ ；环己基戊酸，1.81 $\mu\text{g/L}$ ；环戊基乙酸和环己基甲酸总量（以环戊基乙酸计），3.85 $\mu\text{g/L}$ 。

80.1.2 原理

水样经过滤后直接进样，然后经超高效液相色谱仪分离后进入质谱，采用单离子检测扫描（SIM）模式，根据保留时间和特征离子峰定性，外标法定量。

环烷酸总量以8种一元环烷酸的总量计，其中环戊基乙酸和环己基甲酸的总量以环戊基乙酸计。

80.1.3 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。

80.1.3.1 乙腈（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ）：色谱纯。

80.1.3.2 甲酸（ HCOOH ）：色谱纯。

80.1.3.3 氨水（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\rho_{20}=0.91 \text{ g/mL}$ ）：色谱纯。

80.1.3.4 氨水(1+99)：准确移取 1 mL 氨水于 100 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，倒入试剂瓶中备用。

80.1.3.5 环烷酸标准品：环戊基甲酸、环戊基乙酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸和环己基戊酸，各组分纯度 $\geq 97\%$ ，或使用有证标准物质。

80.1.3.6 环烷酸标准储备溶液（ $\rho=1000 \text{ mg/L}$ ）：分别准确称取 10.0 mg 不同组分的环烷酸标准品，分别用氨水（1%）溶解并定容至 10 mL，得到环烷酸标准储备溶液，在棕色试剂瓶中于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存，可保存 3 个月。

80.1.3.7 环烷酸标准使用溶液：分别准确移取 500 μL 浓度为 1000 mg/L 的环戊基甲酸标准储备液、200.0 μL 浓度为 1000 mg/L 的环戊基乙酸标准储备液、100.0 μL 浓度为 1000 mg/L 的其他 5 种环烷酸标准储备液置于同一 50 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，得到浓度为 10.0 mg/L 的环戊基甲酸、浓度为 4.00 mg/L 的环戊基乙酸和浓度为 2.00 mg/L 的其他 5 种环烷酸的标准使用液，现用现配。

80.1.4 仪器设备

80.1.4.1 超高效液相色谱质谱仪：配有电喷雾电离源。

80.1.4.2 色谱柱： C_{18} 反相柱（2.1 mm \times 100 mm，1.7 μm ）或其他等效色谱柱。

80.1.4.3 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

80.1.4.4 棕色容量瓶：10 mL，50 mL。

80.1.4.5 聚偏氟乙烯（PVDF）滤膜：0.22 μm 。

80.1.4.6 样品瓶：2 mL。

80.1.5 样品

80.1.5.1 水样的采集：使用干净干燥的 100 mL 棕色玻璃瓶采集水样。

80.1.5.2 水样的保存：样品在常温下可保存 3 d，0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏条件下可保存 7 d。

80.1.5.3 水样的预处理：水样经 0.22 μm 滤膜过滤，按水样体积比 1：1000 加入甲酸后直接测定。

80.1.6 试验步骤

80.1.6.1 仪器参考条件

80.1.6.1.1 液相色谱参考条件：流动相 A 为纯水；流动相 B 为乙腈/异丙醇（90：10，v/v）溶液；流

动相参考梯度洗脱程序见表 29；流速 0.3 mL/min；柱温 30℃；进样量 10 μL。

表 29 流动相参考梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	75	25
3.00	40	60
4.00	5	95
5.00	5	95
5.01	75	25
6.00	75	25

注：此条件为超高效液相色谱仪的参考条件，高效液相色谱的参考条件可根据实际情况进行调整。

80.1.6.1.2 质谱参考条件：质谱采用电喷雾源 ESI，负离子模式，单离子检测扫描（SIM）；毛细管电压 2.5 kV；离子源温度 120℃；脱溶剂气温度 400℃；脱溶剂气流速 800 L/h；锥孔气流速 50 L/h。8 种环烷酸的质谱参数见表 30。

表 30 8 种环烷酸的质谱参数表

序号	环烷酸名称	分子式	分子量	分子离子	锥孔电压/V
1	环戊基甲酸	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.14	112.97	34.0
2	环戊基乙酸	C ₇ H ₁₂ O ₂	128.17	126.97	30.0
3	环己基甲酸				
4	环戊基丙酸	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20	141.09	30.0
5	环己基乙酸	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20	140.97	34.0
6	环己基丙酸	C ₉ H ₁₆ O ₂	156.22	155.03	38.0
7	环己基丁酸	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.25	169.10	38.0
8	环己基戊酸	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184.28	183.10	38.0

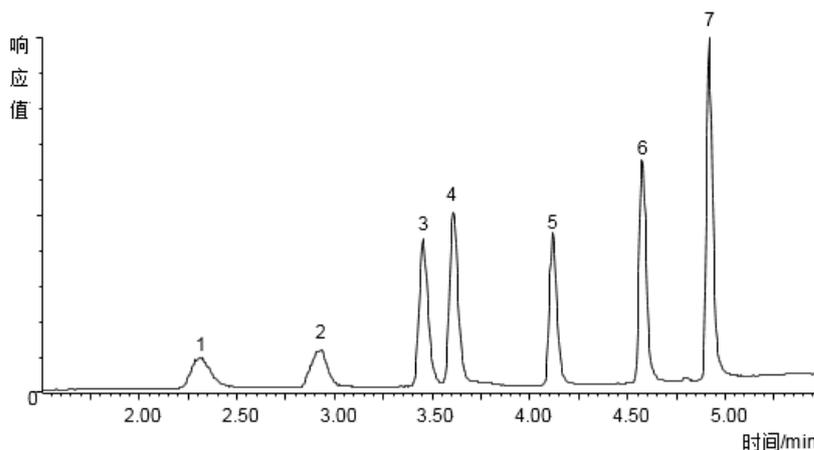
80.1.6.2 校准

80.1.6.2.1 定量分析的校准方法：外标法。

80.1.6.2.2 标准曲线绘制：准确移取 10.00 μL、25.0 μL、50.0 μL、100.0 μL、250 μL、500 μL、1000 μL 的环烷酸标准使用液置于 7 个 10 mL 容量瓶中，用 0.1% 甲酸水溶液稀释至刻度，配制成浓度分别为 10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L、1000 μg/L 的环戊基甲酸；浓度分别为 4.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、100.0 μg/L、200 μg/L、400 μg/L 的环戊基乙酸和浓度分别为 2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 的其他 5 种环烷酸的标准系列溶液。按浓度从低到高的顺序，依次上机测定，以待测物的峰面积为纵坐标，其对应的质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

80.1.6.3 色谱图的考察

8 种环烷酸的标准色谱图，见图 40。



标引序号说明:

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1——环戊基甲酸, 2.28 min; | 5——环己基丙酸, 4.10 min; |
| 2——环戊基乙酸+环己基甲酸, 2.89 min; | 6——环己基丁酸, 4.56 min; |
| 3——环己基乙酸, 3.42 min; | 7——环己基戊酸, 4.91 min。 |
| 4——环戊基丙酸, 3.58 min; | |

图40 8种环烷酸的标准色谱图

80.1.7 试验数据处理

80.1.7.1 定性分析: 本方法同时检测 8 种环烷酸, 环戊基丙酸和环己基乙酸通过分子离子峰和保留时间综合定性, 其他 5 种环烷酸通过分子离子峰进行定性。

80.1.7.2 定量分析: 工作站自动测量并记录峰面积, 根据峰面积在标准曲线上查出相应的质量浓度, 其中, 环戊基乙酸和环己基甲酸的总量根据环戊基乙酸和环己基甲酸的总峰面积在环戊基乙酸的标准曲线上查出, 环烷酸的总量按公式 (26) 计算。

$$\rho = \sum_{i=1}^6(\rho_i) + \rho_j \dots \dots \dots (26)$$

式中:

ρ ——水样中环烷酸总量, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

ρ_i ——水样中环戊基甲酸、环戊基丙酸、环己基乙酸、环己基丙酸、环己基丁酸和环己基戊酸等 6 种单体的质量浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

ρ_j ——水样中环戊基乙酸和环己基甲酸的总量, 以环戊基乙酸计, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

80.1.8 精密度和准确度

经 5 个实验室测定, 不同类型水样中加标不同浓度环烷酸的精密度 (RSD) 和回收率的范围见表 31。

表 31 不同类型水样中加标不同浓度环烷酸的精密度和回收率范围

水样类型	加标浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	环烷酸名称	精密度/%	回收率/%	
生活饮用水	低浓度	25.0	环戊基甲酸	0.71~5.0	77.7~109
		10.0	环戊基乙酸和环己基甲酸总量*	1.1~7.5	81.8~109
		5.00	环戊基丙酸	1.0~6.5	79.7~104
		5.00	环己基乙酸	1.0~6.9	80.0~108
		5.00	环己基丙酸	0.92~4.7	83.2~108
		5.00	环己基丁酸	0.94~8.8	81.7~108

水样类型	加标浓度/ (μg/L)	环烷酸名称	精密度/%	回收率/%	
	中浓度	5.00	环己基戊酸	1.2~13	75.9~105
		100	环戊基甲酸	0.36~3.8	91.9~117
		40.0	环戊基乙酸和环己基甲酸总量*	1.3~4.9	84.5~108
		20.0	环戊基丙酸	0.61~5.3	85.3~115
		20.0	环己基乙酸	0.43~5.3	89.0~113
		20.0	环己基丙酸	0.67~3.2	90.4~116
		20.0	环己基丁酸	0.56~4.4	88.4~118
		20.0	环己基戊酸	0.72~6.1	76.8~111
	高浓度	500	环戊基甲酸	0.41~3.1	81.0~105
		200	环戊基乙酸和环己基甲酸总量*	0.41~2.8	85.0~106
		100	环戊基丙酸	0.45~2.9	85.3~110
		100	环己基乙酸	0.47~3.6	90.8~109
		100	环己基丙酸	0.33~4.1	84.4~113
		100	环己基丁酸	0.95~4.1	78.0~114
100		环己基戊酸	0.80~6.4	74.6~107	
水源水	低浓度	25.0	环戊基甲酸	0.94~4.3	90.4~100
		10.0	环戊基乙酸和环己基甲酸总量*	1.9~9.1	85.0~98.1
		5.00	环戊基丙酸	0.82~3.1	88.8~97.3
		5.00	环己基乙酸	0.94~7.5	82.6~99.3
		5.00	环己基丙酸	1.6~3.7	88.9~98.1
		5.00	环己基丁酸	1.6~4.9	86.5~99.1
		5.00	环己基戊酸	1.4~5.0	82.7~94.6
	中浓度	100	环戊基甲酸	0.39~3.6	91.6~96.0
		40.0	环戊基乙酸和环己基甲酸总量*	1.5~5.8	87.5~97.4
		20.0	环戊基丙酸	0.77~3.5	92.4~97.4
		20.0	环己基乙酸	0.52~5.3	91.0~97.1
		20.0	环己基丙酸	0.71~2.9	89.5~96.9
		20.0	环己基丁酸	0.95~4.3	87.8~96.6
		20.0	环己基戊酸	1.2~2.9	78.2~80.2
	高浓度	500	环戊基甲酸	0.48~4.9	84.3~91.3
		200	环戊基乙酸和环己基甲酸总量*	1.2~4.1	87.8~95.3
		100	环戊基丙酸	0.76~2.4	86.7~91.4
		100	环己基乙酸	0.83~4.0	89.0~92.8
		100	环己基丙酸	0.22~2.8	86.9~93.1
		100	环己基丁酸	0.91~3.6	86.3~94.9
		100	环己基戊酸	1.5~4.4	85.6~93.8

注：*环戊基乙酸和环己基甲酸总量以环戊基乙酸计。

80.1.9 质量保证和控制

80.1.9.1 精密度和回收率实验中, 为避免不同浓度加标样品之间, 特别是高浓度切换到低浓度时的交叉污染或残留干扰, 不同浓度加标样品之间应进行空白样测试。

80.1.9.2 为确保标准曲线的有效性, 每进样 20 个样品后, 应进行一次单点校正。

81 苯甲醚

81.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

81.1.1 最低检测质量浓度

吹扫捕集5.0 mL水样时，苯甲醚的最低检测质量浓度为1.0 μg/L。
本方法仅用于生活饮用水的测定。

81.1.2 原理

水样中的低水溶性挥发性有机化合物苯甲醚及内标物氟苯经吹扫捕集装置吹脱、捕集、加热解吸脱附后，导入气相色谱质谱联用仪中分离、测定。根据特征离子和保留时间定性，内标法定量。

81.1.3 试剂或材料

81.1.3.1 实验用水：无干扰测定杂质且苯甲醚低于检出限，现用现制。

81.1.3.2 氦气： φ (He) \geq 99.999%。

81.1.3.3 氮气： φ (N₂) \geq 99.999%。

81.1.3.4 氟苯 (C₆H₅F)：纯度 \geq 99%或色谱纯，或有证标准物质。

81.1.3.5 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯。

81.1.3.6 标准物质：苯甲醚 (C₆H₅OCH₃)，纯度 \geq 99.5%或色谱纯，或使用有证标准物质。

81.1.3.7 标准储备溶液 [ρ (C₆H₅OCH₃) = 2.00 mg/mL]：用进样针移取苯甲醚于装有少量甲醇的 50 mL 容量瓶中，称取苯甲醚 0.1 g (精确至 0.000 1 g)，用甲醇定容。此溶液 ρ (C₆H₅OCH₃) = 2.00 mg/mL，现用现配。

81.1.3.8 标准使用溶液 [ρ (C₆H₅OCH₃) = 0.50 mg/L]：吸取一定量的苯甲醚标准储备溶液 [ρ (C₆H₅OCH₃) = 2.00 mg/mL]，用甲醇逐级稀释定容为浓度 0.50 mg/L 的标准使用溶液，现用现配。

81.1.3.9 内标物氟苯溶液：称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 氟苯于装有少量甲醇的 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度。氟苯储备溶液的浓度为 1.00 mg/mL。准确吸取 50 μL [ρ (C₆H₅F) = 1.00 mg/mL] 的氟苯溶液于装有少量甲醇的 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，氟苯使用溶液的浓度为 5.00 μg/mL，现用现配。

81.1.4 仪器设备

81.1.4.1 气相色谱质谱联用仪：配有离子源 (EI)。

81.1.4.2 吹扫捕集仪：配 5 mL 吹扫样品管，捕集阱填料为 1/3 Tenax (2,6-二苯基吡喃多孔聚合物树脂) 和 1/3 硅胶以及 1/3 活性炭混合吸附剂，或其他等效吸附剂。

81.1.4.3 色谱柱：石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)，固定相为聚乙二醇 (PEG-20M)，或其他等效色谱柱。

81.1.4.4 微量注射器：10 μL、50 μL、100 μL。

81.1.4.5 棕色玻璃进样瓶：40 mL 具塞螺旋盖和聚四氟乙烯垫片。

81.1.4.6 采样瓶：100 mL 棕色玻璃瓶。

81.1.4.7 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

81.1.5 样品

81.1.5.1 水样的采集：水样采集于 100 mL 棕色玻璃瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，加盖密封，尽快运回实验室分析。

81.1.5.2 水样的保存：若不能及时分析，样品 0℃~4℃ 冷藏保存，保存时间为 24 h。

81.1.6 试验步骤

81.1.6.1 仪器参考条件

81.1.6.1.1 吹扫捕集条件：吹扫流速 40 mL/min，吹扫时间 11 min；解吸温度 250 °C，解吸时间 2 min；烘烤温度 275 °C，烘烤时间 2 min；进样体积 5 mL，内标体积 2 μL。

81.1.6.1.2 色谱条件：进样口温度 200 °C，分流比 50 : 1；柱流量 1.0 mL/min，恒流模式；柱箱起始温度 50 °C，保持 1 min，以 5 °C/min 的速率升温至 75 °C，再以 10 °C/min 的速率升温至 120 °C，保持 1 min。

81.1.6.1.3 质谱条件：离子源 (EI)，温度 230 °C；离子化能量 70 eV；全扫描模式，扫描范围 60 amu ~ 140 amu；传输线温度 150 °C。

81.1.6.2 校准

内标法。以 6 个浓度的苯甲醚标准溶液（其中内标的浓度恒定）绘制工作曲线。苯甲醚定量离子峰面积与内标氟苯的定量离子峰面积之比为纵坐标，苯甲醚标准溶液浓度为横坐标，实际样品在测定前加入等量的内标物，根据样品的苯甲醚定量离子峰面积与内标氟苯的定量离子峰面积之比，通过工作曲线测得样品中苯甲醚浓度。

81.1.6.3 试验

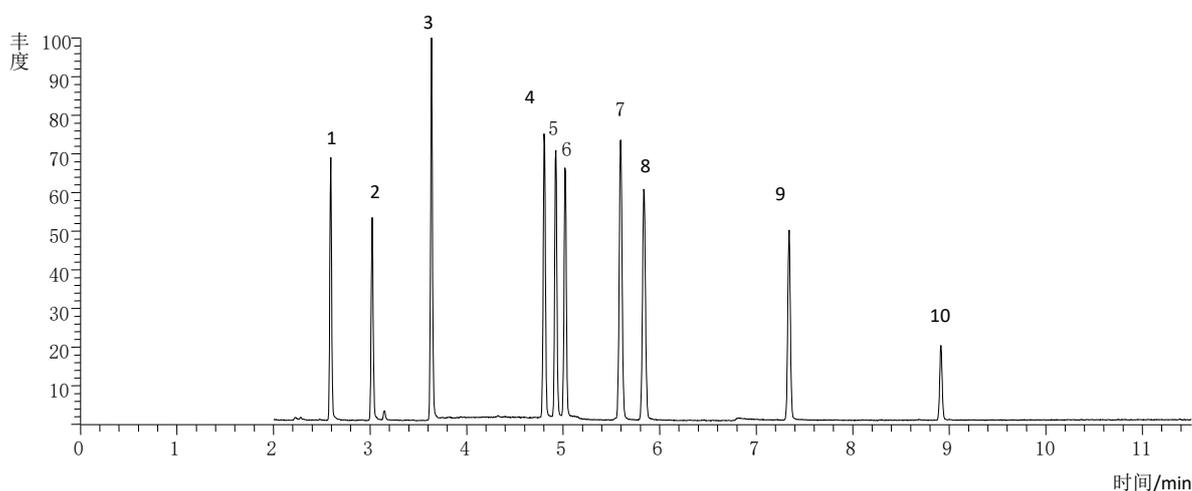
81.1.6.3.1 分析前将样品和标准溶液放至室温。

81.1.6.3.2 标准系列溶液制备：取不同体积标准使用溶液 [$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3) = 0.5 \text{ mg/L}$]，用纯水稀释至浓度分别为 1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L 的标准系列。

81.1.6.3.3 将待测水样和标准系列加满进样瓶，不留顶上空间和气泡，加盖密封，放入自动进样器中，自动进水样 5.0 mL 和浓度为 5.0 μg/mL 的内标物氟苯 2 μL 于吹扫捕集装置中，吹脱、捕集、加热脱附后，自动导入气相色谱质谱仪中，进行定性和定量分析，同时做空白试验和标准系列试验。

81.1.6.3.4 以标样核对特征离子色谱峰的保留时间及对应的化合物。

81.1.6.3.5 标准物质总离子流图，见图 41。



标引序号说明：

1——苯，2.59 min；

2——氟苯，3.02 min；

3——甲苯，3.64 min；

4——乙苯，4.80 min；

5——对二甲苯，4.94 min；

6——间二甲苯，5.03 min；

7——异丙苯，5.6 min；

8——邻二甲苯，5.84 min；

9——苯乙烯，7.34 min；

10——苯甲醚，8.91 min。

图41 苯甲醚、苯及 8 种苯系物标准物质总离子流图

81.1.6.4 注意事项

高低浓度样品分析时会产生残留性污染,分析高浓度样品后要分析一个纯水空白;为避免残留污染,每批样品测定前,采样瓶、进样瓶和吹扫样品管均在120℃下烘烤2 h。

81.1.7 试验数据处理

81.1.7.1 定性分析:根据待测组分的特征离子和保留时间定性。定性、定量离子见表32。

表32 方法待测组分的分子量和定性、定量离子

组分	分子量	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
苯甲醚	108	108	78, 65
氟苯	96	96	77

81.1.7.2 定量结果:从工作曲线直接测得水样中苯甲醚的质量浓度 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)$,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示,结果保留两位有效数字。

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3) = \rho_1 \dots\dots\dots (27)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)$ ——水样中苯甲醚的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——工作曲线查得的苯甲醚质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

81.1.8 精密度和准确度

5个实验室分别对浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 的人工合成水样重复测定6次,相对标准偏差范围为2.2%~3.2%,回收率范围为82%~101%。

82 萘酚

82.1 高效液相色谱法

82.1.1 最低检测质量浓度

α -萘酚和 β -萘酚最低检测质量浓度分别为1.0 $\mu\text{g/L}$ 和0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

82.1.2 原理

水样经滤膜过滤后,直接进样,经高效液相色谱柱分离,荧光检测器测定。

82.1.3 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。

82.1.3.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯,使用前经过滤脱气处理。

82.1.3.2 标准物质: α -萘酚($\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$,纯度 $\geq 99\%$), β -萘酚($\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$,纯度 $\geq 99\%$)。或使用有证标准物质。

82.1.3.3 α -萘酚标准储备溶液 [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=1\ 000\ \text{mg/L}$]:称取0.05 g(精确至0.000 1 g) α -萘酚于50 mL容量瓶,用甲醇溶解定容至刻度。-10℃冰箱中避光保存,可保存6个月。

82.1.3.4 β -萘酚标准储备溶液 [$\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=1\ 000\ \text{mg/L}$]:称取0.05 g(精确至0.000 1 g) β -萘酚于50 mL容量瓶,用甲醇溶解定容至刻度。-10℃冰箱中避光保存,可保存6个月。

82.1.3.5 混合标准中间溶液 I [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=50.0\text{ mg/L}$, $\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=5.00\text{ mg/L}$]: 准确吸取 α -萘酚标准储备各溶液 5.00 mL, β -萘酚标准储备各溶液 0.50 mL 于 100 mL 容量瓶, 用甲醇定容至刻度。-10 °C 冰箱中避光保存, 可保存 6 个月。

82.1.3.6 混合标准中间溶液 II [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.50\text{ mg/L}$, $\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.050\text{ mg/L}$]: 吸取混合标准使用溶液 I [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=50.0\text{ mg/L}$, $\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=5.0\text{ mg/L}$] 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶, 用甲醇定容至刻度。-10 °C 冰箱中避光保存, 可保存 6 个月。

82.1.4 仪器设备

82.1.4.1 高效液相色谱仪: 配有荧光检测器。

82.1.4.2 天平: 分辨力不低于 0.01 mg。

82.1.4.3 聚偏氟乙烯材质滤膜: 0.22 μm 。

82.1.5 样品

82.1.5.1 水样的采集: 采样时, 使水样在瓶中溢流出而不留气泡。对于不含余氯的样品, 在 100 mL 硬质玻璃瓶加入柠檬酸二氢钾 (每 100 mL 水样加 0.92 g~0.95 g), 用精密 pH 试纸调节水样 pH 至 3.8 左右, 以防水样中可能存在的甲萘威水解干扰 α -萘酚测定。对于含余氯的样品, 在瓶中先加入硫代硫酸钠 (每 100 mL 水样加 8 mg~32 mg), 再加入柠檬酸二氢钾 (每 100 mL 水样加 0.92 g~0.95 g)。

82.1.5.2 水样的保存: 样品 0 °C~4 °C 冷藏、避光保存, 可保存 28 d。

82.1.5.3 水样的处理: 水样经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进行测定。

82.1.6 试验步骤

82.1.6.1 仪器参考条件

82.1.6.1.1 检测波长: α -萘酚: 激发波长 $E_x=230\text{ nm}$, 发射波长 $E_m=460\text{ nm}$; β -萘酚: $E_x=230\text{ nm}$, $E_m=360\text{ nm}$ 。

82.1.6.1.2 色谱柱: C_{18} 色谱柱 (150 mm \times 2.1 mm, 3.5 μm) 或其他等效色谱柱。

82.1.6.1.3 流动相: 甲醇+纯水=60+40。

82.1.6.1.4 流速: 0.2 mL/min。

82.1.6.1.5 柱温: 25 °C。

82.1.6.1.6 进样量: 10 μL 。

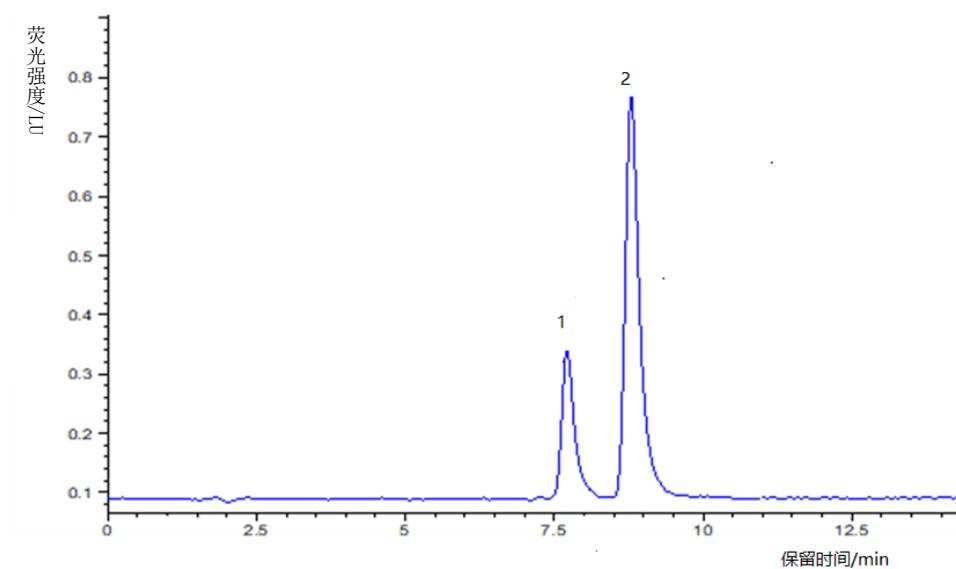
82.1.6.2 测定

82.1.6.2.1 标准系列溶液配制:

- a) 高浓度标准使用溶液配制: 用 6 个 10 mL 容量瓶, 依次准确加入 0.02 mL、0.04 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、1.00 mL 混合标准中间溶液 I [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=50.0\text{ mg/L}$, $\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=5.00\text{ mg/L}$], 用纯水定容至刻度, 摇匀。配制成 α -萘酚浓度为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L, β -萘酚浓度为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L 的标准系列使用溶液, 现用现配;
- b) 低浓度标准使用溶液配制: 用 6 个 10 mL 容量瓶, 依次准确加入 0.02 mL、0.04 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、2.00 mL 混合标准中间溶液 II [$\rho(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.50\text{ mg/L}$, $\rho(\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH})=0.050\text{ mg/L}$], 用纯水定容至刻度, 摇匀。配制成 α -萘酚浓度为 0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.10 mg/L; β -萘酚浓度为 0.000 1 mg/L、0.000 2 mg/L、0.000 5 mg/L、0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.010 mg/L 的标准系列使用溶液, 现用现配。根据样品中萘酚的含量水平选择不同浓度的标准曲线。

82.1.6.2.2 标准曲线绘制: 取标准使用溶液注入高效液相色谱仪分析, 以峰高或峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

82.1.6.2.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 42 和图 43。

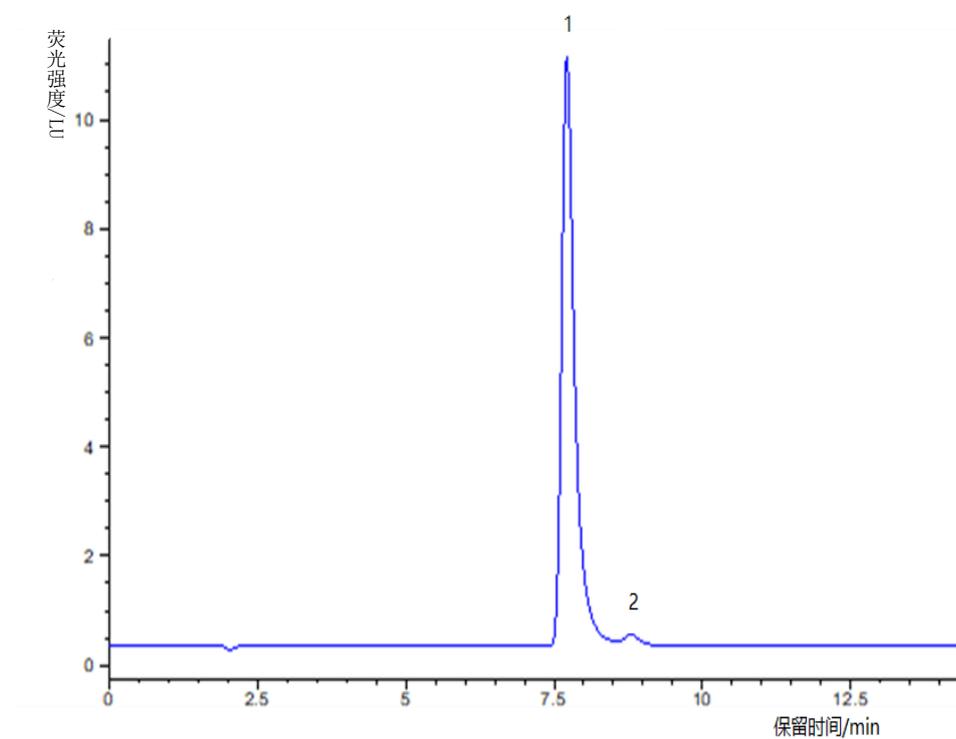


标引序号说明：

1—— β -萘酚；

2—— α -萘酚。

图42 α -萘酚标准荧光色谱图 (Ex/Em =230/460 nm, 浓度均为 0.5 mg/L)



标引序号说明：

1—— β -萘酚；

2—— α -萘酚。

图43 β -萘酚标准荧光色谱图 (Ex/Em =230/360 nm, 浓度均为 0.5 mg/L)

82.1.7 试验数据处理

82.1.7.1 定性分析：

- a) 各组分出峰顺序：β-萘酚，α-萘酚；
- b) 各组分保留时间：β-萘酚，7.70 min；α-萘酚，9.00 min。

82.1.7.2 定量分析：根据样品的含量，选取高浓度系列或低浓度系列的标准曲线，以样品峰高或峰面积从各自标准曲线上查出α-萘酚和β-萘酚的质量浓度，按公式（28）计算样品的浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

$$\rho(C_{10}H_7OH) = \rho_1 \dots\dots\dots (28)$$

式中：

- $\rho(C_{10}H_7OH)$ ——水中α-萘酚或β-萘酚的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
 ρ_1 ——由曲线查得的溶液中α-萘酚或β-萘酚的浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

82.1.8 精密度和准确度

α-萘酚加标浓度为0.005 mg/L时，重复6次实验，相对标准偏差为2.1%~4.7%，回收率为80.0%~98.8%；加标浓度为0.050 mg/L时，相对标准偏差为0.6%~2.9%，回收率为94.7%~101%；加标浓度为0.500 mg/L时，相对标准偏差为0.2%~2.8%，回收率为93.0%~100%。

β-萘酚加标浓度为0.005 mg/L时，重复6次实验，相对标准偏差2.3%~6.6%，回收率为93.3%~104%；加标浓度为0.050 mg/L时，相对标准偏差为0.8%~7.9%，回收率为84.0%~96.9%；加标浓度为0.500 mg/L时，相对标准偏差为0.2%~1.7%，回收率为96.3%~99.3%。

83 全氟辛酸

83.1 超高效液相色谱串联质谱法

83.1.1 最低检测质量浓度

全氟丁酸、全氟戊酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸和全氟癸酸最低检测质量浓度为5.0 ng/L，全氟壬酸、全氟丁烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟庚烷磺酸和全氟辛烷磺酸最低检测质量浓度为3.0 ng/L。本方法仅用于生活饮用水的测定。

83.1.2 原理

水样经固相萃取柱富集浓缩后氮吹至近干，复溶后上机测定；以超高效液相色谱串联质谱的多反应监测（MRM）模式检测，根据保留时间以及特征峰离子定性，采用同位素内标法定量分析。

83.1.3 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。

83.1.3.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

83.1.3.2 氨水（NH₃·H₂O， $\rho_{20}=0.92\text{ g/mL}$ ）：色谱纯。

83.1.3.3 乙酸铵（CH₃COONH₄）：色谱纯。

83.1.3.4 乙酸铵（CH₃COONH₄）：分析纯。

83.1.3.5 冰醋酸（CH₃COOH）。

83.1.3.6 氨水-甲醇溶液[$\varphi(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=0.1\%$]：取500 μL氨水于甲醇中，定容至500 mL，混匀，现用现配。

83.1.3.7 乙酸铵水溶液 [$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=0.025\text{ mol/L}$]：称取 0.963 5 g 乙酸铵（分析纯）溶于 500 mL 纯水中，混匀，用冰醋酸调节 pH=4。

83.1.3.8 乙酸铵水溶液 [$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=0.005\text{ mol/L}$]：称取 0.385 4 g 乙酸铵（色谱纯）溶于 1 L 纯水中，混匀，供电喷雾离子源负离子模式时使用，现用现配。

83.1.3.9 甲醇水溶液（3+7）。

83.1.3.10 标准物质：全氟丁酸（PFBA， $\text{C}_4\text{HF}_7\text{O}_2$ ）纯度 98%、全氟戊酸（PFPA， $\text{C}_5\text{HF}_9\text{O}_2$ ）纯度 97%、全氟己酸（PFHxA， $\text{C}_6\text{HF}_{11}\text{O}_2$ ）纯度 99.2%、全氟庚酸（PFHpA， $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_2$ ）纯度 99%、全氟辛酸（PFOA， $\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$ ）纯度 95.5%、全氟壬酸（PFNA， $\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_2$ ）纯度 97%、全氟癸酸（PFDA， $\text{C}_{10}\text{HF}_{19}\text{O}_2$ ）纯度 98%、全氟丁烷磺酸（PFBS， $\text{C}_4\text{HF}_9\text{O}_3\text{S}$ ）纯度 97%、全氟己烷磺酸（PFHxS， $\text{C}_6\text{HF}_{13}\text{O}_3\text{S}$ ）纯度 >98%、全氟庚烷磺酸（PFHpS， $\text{C}_7\text{HF}_{15}\text{O}_3\text{S}$ ）纯度 99%、全氟辛烷磺酸（PFOS， $\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{SO}_3$ ）纯度 98%。或使用有证标准物质。

83.1.3.11 同位素内标物质：全氟己酸同位素内标 $^{13}\text{C}_2$ （MPFHxA）浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ ，纯度 >98%、全氟辛酸同位素内标 $^{13}\text{C}_4$ （MPFOA）浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ ，纯度 >98%、全氟辛烷磺酸同位素内标 $^{13}\text{C}_4$ （MPFOS）浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ ，纯度 >98%。或使用有证标准物质。

83.1.3.12 标准储备溶液：分别准确称取 10.0 mg 全氟化合物标准物质，溶于甲醇并定容至 10 mL 容量瓶中，配制成标准储备溶液，浓度为 1 000 mg/L，置于 0 °C~4 °C 冷藏、密封，保存 1 个月。亦可使用其他有证标准溶液作适当稀释，溶剂为甲醇。将 3 种同位素内标标准物质分别准确吸取 1.00 mL 至 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容，即为 5 mg/L 的同位素内标储备溶液，置于 0 °C~4 °C 冷藏、密封，可保存 1 W。

83.1.3.13 混合标准溶液配制：分别准确吸取全氟化合物标准储备溶液 1.00 mL 至 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，配制为 100 mg/L 的混合标准溶液，准确吸取 100 mg/L 的全氟化合物混合标准溶液 500 μL 至 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，配制为 5 mg/L 全氟化合物混合标准溶液，置于 0 °C~4 °C 冷藏、密封，可保存 1 W。将 3 种同位素内标储备溶液分别吸取 1.00 mL 至 50 mL 容量瓶中，用甲醇定容，即为 100 $\mu\text{g/L}$ 同位素内标混合标准溶液。

83.1.4 仪器和设备

83.1.4.1 超高效液相色谱-串联质谱联用仪（UPLC-MS/MS）：配电喷雾离子源（ESI）。

83.1.4.2 固相萃取装置。

83.1.4.3 混合型弱阴离子交换反相吸附剂（WAX）固相萃取小柱：填充量为 150 mg，容量为 6 mL，或其他等效色谱柱。

83.1.4.4 氮吹仪。

83.1.4.5 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

83.1.4.6 pH 计。

83.1.4.7 超声波清洗仪。

83.1.4.8 涡旋振荡器。

83.1.4.9 离心管：15 mL，聚丙烯材质。

83.1.4.10 容量瓶：10 mL，25 mL，50 mL，聚丙烯材质。

83.1.4.11 进样瓶：1 mL，聚丙烯材质。

83.1.4.12 醋酸纤维微孔滤膜：孔径 0.22 μm ，直径 50 mm。

83.1.5 样品

83.1.5.1 水样的采集：用 1 L 棕色螺口聚丙烯采样瓶采集样品，采样前应用自来水反复冲洗，再用纯水冲洗 3 遍，最后用甲醇冲洗 2 遍，晾干备用。采样人员需佩戴手套，从龙头处取水时先放水 3 min~5 min，确保将管道中残留水样放空。采样时，使水样在瓶中溢流出而不留气泡，加盖密封。

83.1.5.2 水样的保存：样品在 0 °C~4 °C 冷藏、避光保存和运输。实验室接收样品后一周内完成预处理，萃取液装于密闭聚丙烯离心管中 0 °C~4 °C 冷藏保存。

83.1.5.3 水样的处理:

- a) 预处理: 量取 1 L 待测水样, 加入 4.625 g 乙酸铵后 pH 调节至 6.8~7.0, 每升水样中加入同位素内标混合标准溶液 (100 $\mu\text{g/L}$) 100 μL , 混匀。若水样浑浊需经醋酸纤维滤膜抽滤后再进行处理;
- b) 活化: 将混合型弱阴离子交换反相吸附剂 (WAX) 固相萃取小柱连接到固相萃取装置上, 依次用 5 mL 氨水-甲醇溶液 [φ ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) = 0.1%]、7 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化;
- c) 上样: 将经过预处理样品全部上柱, 流速控制在 8 mL/min;
- d) 淋洗: 上样结束后用 5 mL 乙酸铵水溶液 [c ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) = 0.025 mol/L] (pH=4) 和 12 mL 超纯水淋洗;
- e) 吹干: 负压抽取 15 min 吹干小柱;
- f) 洗脱: 依次用 5 mL 甲醇和 7 mL 氨水-甲醇溶液 [φ ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) = 0.1%] 进行洗脱, 收集全部洗脱液于 15 mL 聚丙烯离心管中;
- g) 氮吹: 将收集的样品在 ≤ 40 $^\circ\text{C}$ 水浴温度下氮吹至近干, 用甲醇水溶液 (3+7) 定容至 1 mL, 涡旋混匀后待测定。

注: 样品处理过程避免使用特氟龙材料。若复溶后的样品出现混浊现象, 必要时进行超高速离心处理。

83.1.6 试验步骤

83.1.6.1 仪器参考条件

83.1.6.1.1 液相色谱柱: BEHC₁₈ 色谱柱 (2.1 mm \times 50 mm, 1.7 μm), 或其他等效色谱柱。

83.1.6.1.2 流动相: A 相为甲醇; B 相为 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液。

83.1.6.1.3 流速: 0.3 mL/min。

83.1.6.1.4 柱温: 40 $^\circ\text{C}$ 。

83.1.6.1.5 进样量: 10 μL 。

83.1.6.1.6 离子源模式: ESI 负离子模式; 温度: 150 $^\circ\text{C}$; 脱溶剂温度: 500 $^\circ\text{C}$, 气流量: 1000 L/h。

83.1.6.1.7 梯度洗脱程序: 见表 33。

表33 流动相梯度洗脱程序

时间/min	甲醇/%	0.005 mol/L 乙酸铵水溶液/%
0	25	75
0.5	25	75
10.0	85	15
10.5	95	5
14.0	95	5
14.1	25	75
16.0	25	75

83.1.6.1.8 全氟化合物及其同位素内标质谱条件参考表 34。

表34 全氟化合物及其同位素内标质谱参考条件

序号	组分	母离子(m/z)	锥孔电压/V	子离子(m/z)	碰撞能量/eV
1	全氟丁酸 (PFBA)	212.88	20	169.00*	8
				96.76	14
2	全氟戊酸 (PFPA)	262.88	15	219.00*	6
				68.79	46

序号	组分	母离子(m/z)	锥孔电压/V	子离子(m/z)	碰撞能量/eV
3	全氟己酸 (PFHxA)	312.97	12	268.92*	52
				118.87	18
4	全氟庚酸 (PFHpA)	362.94	15	168.88*	14
				118.87	22
5	全氟辛酸 (PFOA)	412.94	20	168.87*	18
				218.86	12
6	全氟壬酸 (PFNA)	462.87	15	218.87*	14
				168.87	16
7	全氟癸酸 (PFDA)	512.86	10	218.87*	15
				268.87	15
8	全氟丁烷磺酸 (PFBS)	298.92	40	79.78*	30
				98.77	26
9	全氟己烷磺酸 (PFHxS)	398.84	20	79.78*	38
				98.70	34
10	全氟庚烷磺酸 (PFHpS)	448.84	15	79.78*	38
				98.77	34
11	全氟辛烷磺酸 (PFOS)	498.78	18	79.78*	52
				98.77	36
12	全氟己酸内标 (PFHxA ¹³ C ₂)	314.75	15	269.90*	50
				119.31	20
13	全氟辛酸内标 (PFOA ¹³ C ₄)	416.75	15	168.88*	16
				221.86	12
14	全氟辛烷磺酸内标 (PFOS ¹³ C ₄)	502.96	18	79.84*	52
				98.83	36

83.1.6.2 测定

83.1.6.2.1 标准系列溶液配制：用甲醇将浓度为 5 mg/L 的混合标准溶液逐级稀释配制成 1000 μg/L、100 μg/L 和 10 μg/L 的中间混合标准溶液。取以上中间混合标准溶液，用甲醇水溶液（3+7）逐级稀释配制成标准系列溶液，其中含内标 10 μg/L，具体配制方法见表 35。

表35 标准系列溶液配制

标准点	S1	S2	S3	S4	S5	S6
浓度系列/ (μg/L)	5.00	10.00	20.00	50.00	100.00	200.00
中间标准混合溶液浓度/ (μg/L)	10	100			1000	
中间标准混合溶液添加体积/mL	5	1	2	5	1	2
内标物质混合溶液添加体积	100 μg/L 同位素内标混合标准溶液，添加 1 mL。					
定容体积/mL	10					

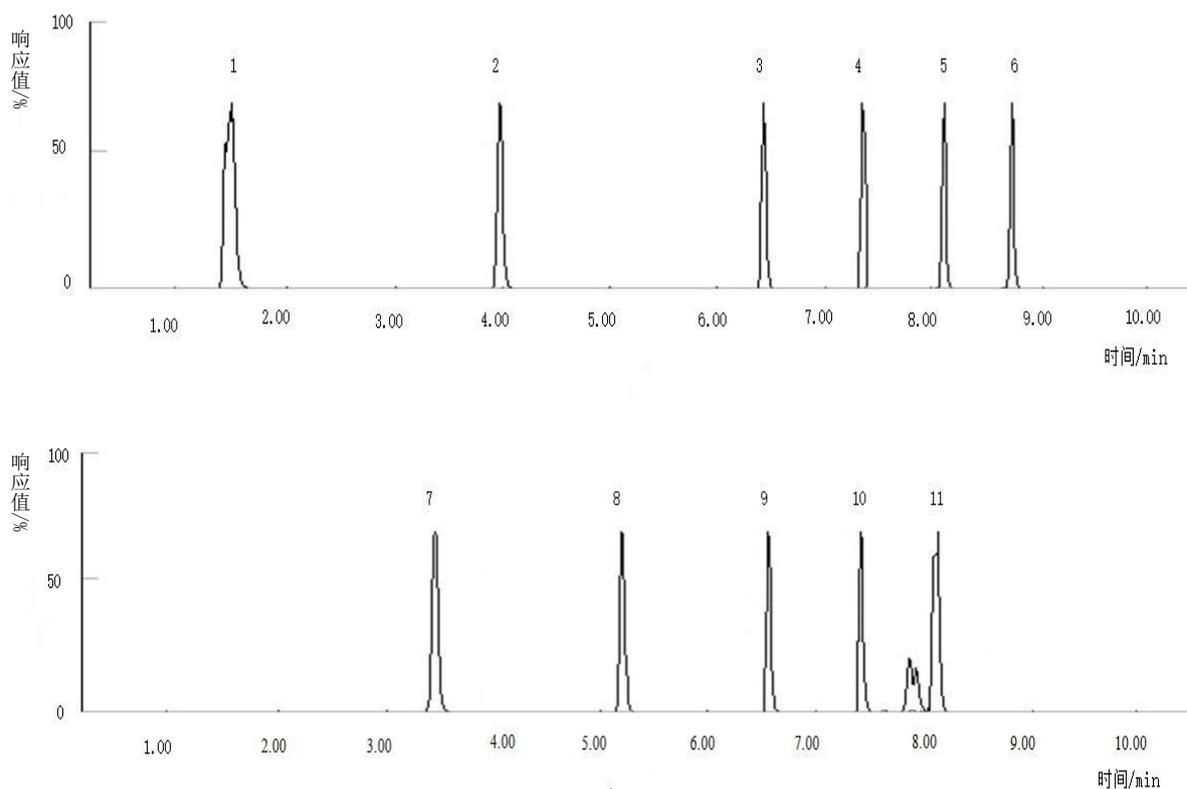
83.1.6.2.2 标准曲线绘制：将标准系列溶液由低浓度至高浓度依次进样检测，以目标待测物浓度（μg/L）为横坐标，外标峰面积与其对应的内标峰面积比值为纵坐标进行线性回归，绘制标准曲线。11 种目标待测物线性范围及对应内标物质详见表 36。

表36 11 种目标待测物线性范围及对应的内标物质

序号	目标待测物	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	内标物质*
1	全氟丁酸 (PFBA)	5.0~200	全氟己酸 ¹³ C ₂
2	全氟戊酸 (PFPA)	5.0~200	全氟己酸 ¹³ C ₂
3	全氟己酸 (PFHxA)	5.0~100	全氟己酸 ¹³ C ₂
4	全氟庚酸 (PFHpA)	5.0~100	全氟己酸 ¹³ C ₂
5	全氟辛酸 (PFOA)	5.0~200	全氟辛酸 ¹³ C ₄
6	全氟壬酸 (PFNA)	5.0~100	全氟辛酸 ¹³ C ₄
7	全氟癸酸 (PFDA)	5.0~100	全氟辛酸 ¹³ C ₄
8	全氟丁烷磺酸 (PFBS)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄
9	全氟己烷磺酸 (PFHxS)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄
10	全氟庚烷磺酸 (PFHpS)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄
11	全氟辛烷磺酸 (PFOS)	5.0~100	全氟辛烷磺酸 ¹³ C ₄

注：*首选目标待测物本身的同位素内标进行定量，若无目标待测物同位素内标可选择结构相似、性质相近的同类物质作为对应同位素内标。

83.1.6.2.3 色谱图的考察：标准色谱图，见图 44。



标引序号说明：

- | | | |
|-------------------|------------------|---------------------|
| 1——全氟丁酸 (PFBA)； | 5——全氟壬酸 (PFNA)； | 9——全氟己烷磺酸 (PFHxS)； |
| 2——全氟丁烷磺酸 (PFBS)； | 6——全氟癸酸 (PFDA)； | 10——全氟庚烷磺酸 (PFHpS)； |
| 3——全氟庚酸 (PFHpA)； | 7——全氟戊酸 (PFPA)； | 11——全氟辛烷磺酸 (PFOS)。 |
| 4——全氟辛酸 (PFOA)； | 8——全氟己酸 (PFHxA)； | |

图44 11种全氟化合物标准色谱图

83.1.7 试验数据处理

83.1.7.1 定性分析：按本方法色谱条件对样品分析后，分析物的相对保留时间与校准溶液的保留时间在 $\pm 5\%$ 范围内，分析物参考离子丰度/定量离子丰度的比值与对应标准物质中定性离子丰度/定量离子丰度的比值的偏差不大于20%，前后运行过程中各色谱峰的峰面积的差异小于15%。各目标待测物保留时间：PFBA, 1.51 min; PFPA, 3.51 min; PFBS, 4.03 min; PFHxA, 5.26 min; PFHpA, 6.48 min; PFHxS, 6.60 min; PFOA, 7.40 min; PFHpS, 7.47 min; PFNA, 8.15 min; PFOS, 8.20 min; PFDA, 8.79 min。

83.1.7.2 定量分析：将待测样品中各目标待测物峰面积与其对应的内标峰面积比值代入标准曲线获得各目标待测物的进样浓度，再根据公式(29)计算水样中的目标待测物浓度。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，所有测定结果均保留三位有效数字。

$$\rho_2 = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \dots \dots \dots (29)$$

式中：

ρ_2 ——样品中各目标待测物浓度，单位为纳克每升（ng/L）；

ρ_1 ——进样浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V_1 ——样品的定容体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——取样体积，单位为升（L）。

83.1.8 精密度和准确度

选取生活饮用水进行加标回收率测定，分别添加低（5 ng/L）、中（10 ng/L）、高（50 ng/L）3个浓度水平，按照所建立的方法进行样品处理及测定，每个浓度重复6份平行样品，计算平均加标回收率和精密度。5家实验室平均加标回收率和精密度测定结果见表37。

表37 方法回收率和精密度（n=6）

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	PFBA	80.9~95.9	1.8~5.1	60.7~95.9	1.3~12	80.0~102	0.96~5.2
2	PFPA	88.8~107	2.4~9.2	83.3~95.4	2.2~7.2	84.0~105	2.1~6.9
3	PFHxA	84.1~116	1.2~9.1	91.2~103	2.4~4.9	91.8~101	1.6~6.4
4	PFHpA	66.7~102	1.2~11	92.6~105	2.1~8.9	94.3~114	2.2~13
5	PFOA	85.4~123	2.3~13	88.9~98.8	2.5~11	96.9~107	2.4~11
6	PFNA	95.9~111	1.0~9.2	52.4~98.8	2.1~10	84.7~101	3.2~9.8
7	PFDA	68.8~110	2.6~12	82.2~121	2.8~14	81.5~103	2.3~7.1
8	PFBS	97.1~122	1.6~6.2	96.0~121	1.7~5.6	97.3~115	2.4~9.2
9	PFHxS	81.1~121	2.5~7.3	89.5~109	1.4~4.8	95.6~108	2.1~7.6
10	PFHpS	56.1~121	1.7~7.4	90.4~130	0.74~9.1	90.8~116	2.0~11
11	PFOS	64.1~113	2.8~6.5	75.4~113	2.4~7.9	86.6~110	2.4~7.0

84 全氟辛酸磺酸

84.1 超高效液相色谱串联质谱法

按83.1的要求。

85 二甲基二硫醚

85.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

85.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为：二甲基二硫醚，10 ng/L；二甲基三硫醚，10 ng/L。

85.1.2 原理

使用吹扫捕集装置，在设定的温度下，惰性气体将在特制吹扫瓶中水样中的二甲基二硫醚和二甲基三硫醚吹出，被捕集阱吸附，经热脱附，待测物由惰性气体带入气相色谱-质谱仪进行分离和测定。

85.1.3 试剂或材料

85.1.3.1 氦气： φ (He) \geq 99.999%。

85.1.3.2 氮气： φ (N₂) \geq 99.999%。

85.1.3.3 实验用水：GB/T 6682 中规定的一级水，吹扫捕集法检验无干扰组分。

85.1.3.4 甲醇 (CH₃OH)：色谱纯，吹扫捕集法检验无干扰组分。

85.1.3.5 抗坏血酸溶液 [ρ (C₆H₈O₆)=100.0 mg/mL]：称取 1.0 g 抗坏血酸溶于纯水中，并定容至 10 mL，现用现配。

85.1.3.6 盐酸羟胺溶液 [ρ (NH₂OH HCl)=200.0 mg/mL]：称取 2.0 g 盐酸羟胺溶于纯水中，并定容至 10 mL，现用现配。

85.1.3.7 二甲基二硫醚标准品 (C₂H₆S₂)：纯度 \geq 99.0%，或使用有证标准物质。

85.1.3.8 二甲基三硫醚标准品 (C₂H₆S₃)：纯度 \geq 99.3%，或使用有证标准物质。

85.1.3.9 二甲基二硫醚标准储备溶液：称取 0.01 g (精确至 0.000 1 g) 二甲基二硫醚于装有少量甲醇的 100 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖，摇匀，此标准储备液的浓度为 0.10 mg/mL，于 0℃~4℃ 冷藏条件下可以保存 6 个月。

85.1.3.10 二甲基三硫醚标准储备溶液：称取 0.01 g (精确至 0.000 1 g) 二甲基三硫醚，配制步骤与保存条件同二甲基二硫醚标准储备溶液一致。

85.1.3.11 二甲基二硫醚标准中间溶液：准确吸取二甲基二硫醚标准储备溶液 0.50 mL 于装有少量甲醇的 50 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖，摇匀，此标准中间溶液的浓度为 1.0 mg/L，于 0℃~4℃ 冷藏条件保存，可保存 1 个月。

85.1.3.12 二甲基三硫醚标准中间溶液：准确吸取二甲基三硫醚标准储备溶液，配制步骤与保存条件同二甲基二硫醚标准中间溶液一致。

85.1.3.13 混合标准使用溶液：准确吸取二甲基二硫醚标准中间溶液 0.50 mL 和二甲基三硫醚标准中间溶液 0.50 mL 于装有少量甲醇的 50 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，此时标准混合使用溶液的浓度为 10 μ g/L。混合标准使用溶液需现用现配。

85.1.4 仪器设备

85.1.4.1 气相色谱质谱仪：配有吹扫捕集系统、四级杆检测器和电子轰击源。

85.1.4.2 天平：分辨力不低于 0.01 mg。

85.1.4.3 采样瓶：500 mL 棕色玻璃瓶，具有聚四氟乙烯硅橡胶垫片的螺旋盖，正常清洗后，采样瓶在使用前于 105℃ 烘烤 1 h。

85.1.4.4 吹扫瓶：40 mL 玻璃瓶，具有聚四氟乙烯硅橡胶垫片的螺旋盖，正常清洗后，吹扫瓶在使用前于 105℃ 烘烤 1 h。

85.1.5 样品

85.1.5.1 水样的采集与保存:

- a) 现场测定水样中消毒剂(余氯、二氧化氯)浓度, 水源水除外;
- b) 采集水样于 500 mL 棕色样品瓶中至满瓶;
- c) 根据水样消毒剂浓度, 定量添加能够刚好完全消除消毒剂的抗坏血酸和盐酸羟胺: 液氯消毒的末梢水, 每消除 1 mg 余氯需要分别加入 20 μ L 抗坏血酸溶液和 90 μ L 盐酸羟胺溶液; 二氧化氯消毒的末梢水, 每消除 1 mg 二氧化氯需要分别加入 40 μ L 抗坏血酸溶液和 1.55 mL 盐酸羟胺溶液; 水源水中无需添加保存剂。密封样品瓶, 冷藏保存, 保存时间为 8 h。

85.1.5.2 水样的处理: 取出水样放置到室温, 小心地将水样倒入 40 mL 吹扫瓶中至正好溢流并盖上瓶盖; 同时取实验室用水倒入 40 mL 吹扫瓶中至正好溢流并盖上瓶盖, 此为样品空白。

85.1.6 试验步骤

85.1.6.1 仪器参考条件

85.1.6.1.1 吹扫捕集参考条件:

- a) 吹扫管和定量环: 25 mL;
- b) 捕集阱: 填料为 Tenax(2,6-二苯基咪喃多孔聚合物树脂)/Silica gel(硅胶)/Carbon Molecular Sieve(活性炭混合吸附剂), 或其他等效捕集阱;
- c) 吹扫温度: 60 $^{\circ}$ C;
- d) 吹扫时间: 11 min;
- e) 热脱附温度: 200 $^{\circ}$ C;
- f) 热脱附时间: 1 min;
- g) 烘焙温度: 210 $^{\circ}$ C;
- h) 烘焙时间: 10 min。

85.1.6.1.2 气相色谱参考条件:

- a) 毛细管色谱柱: 中等极性毛细管色谱柱 Elite-624, 固定液为 6% 氰丙基苯和 94% 二甲基硅氧烷 (60 m \times 0.25 mm, 1.8 μ m) 或其他等效色谱柱;
- b) 柱温箱升温程序: 初始温度 70 $^{\circ}$ C, 以 30 $^{\circ}$ C/min 速率升至 220 $^{\circ}$ C, 保持 5 min;
- c) 载气: 氦气, 流速 2 mL/min;
- d) 进样口温度: 280 $^{\circ}$ C;
- e) 进样模式: 分流模式, 分流比为 10:1。

85.1.6.1.3 质谱参考条件:

- a) 电子轰击源: 70 eV;
- b) 溶剂延迟: 4 min;
- c) 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C;
- d) 四级杆温度: 150 $^{\circ}$ C;
- e) 质谱检测模式: 选择离子监测 (SIM)。每种组分的保留时间、定量离子、定性离子以及各定性离子的相对丰度见表 38。

表38 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚保留时间、定量离子、定性离子以及各定性离子的相对丰度

组分	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)
二甲基二硫醚	5.495	94 (100)	79 (57)	46 (25)
二甲基三硫醚	7.288	126 (100)	79 (51)	47 (36)

85.1.6.2 校准

85.1.6.2.1 定量分析中的校准方法: 外标法。

85.1.6.2.2 工作曲线绘制: 在每批样品分析前制备工作曲线。准确吸取混合标准使用溶液 0.10 mL、

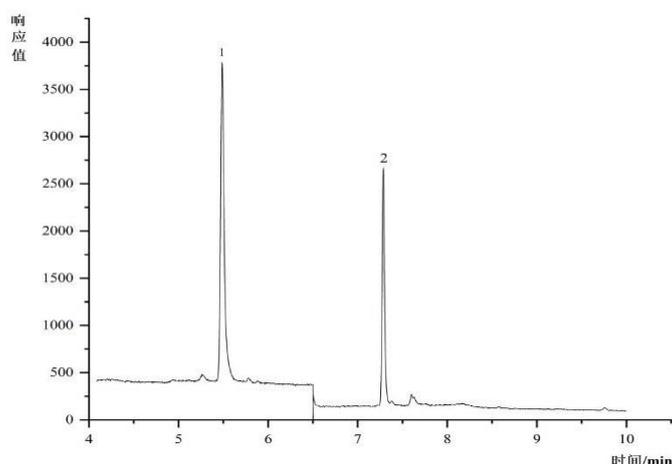
0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、0.90 mL 以及 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用纯水稀释定容至刻度。标准系列浓度分别为 10 ng/L、30 ng/L、50 ng/L、70 ng/L、90 ng/L 以及 100 ng/L。将工作曲线溶液按水样的处理步骤进行吹扫捕集和色谱-质谱分析。以定量离子的峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。

85.1.6.3 试验

85.1.6.3.1 进样方式：吹扫后直接进样测定。

85.1.6.3.2 记录：以标准核对，记录色谱峰的保留时间以及对应的化合物。

85.1.6.3.3 标准样品选择离子流图，见图 45。



标引序号说明：

1——二甲基二硫醚，5.49 min；

2——二甲基三硫醚，7.29 min。

图45 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚标准溶液选择离子流图（30 ng/L）

85.1.6.3.4 定性分析：进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间和标准样品一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现，而且所选择的离子的相对丰度与标准物质的离子相对丰度相一致（相对丰度 > 50%，允许 ± 30% 偏差；相对丰度在 20%~50% 之间，允许 ± 50% 偏差），则可确定水样中存在待测物。

85.1.6.3.5 定量测定：本标准采用外标法单离子定量测定。根据样品测定得到待测物定量离子的峰面积，通过工作曲线回归方程计算样品中待测物的质量浓度。

85.1.7 试验数据处理

85.1.7.1 定性结果：根据标准样品选择离子流图中各组分的保留时间、监测离子以及各监测离子之间的丰度比，确定待测组分的数目以及各组分的名称。

85.1.7.2 定量结果：通过工作曲线回归方程计算样品中待测物的质量浓度，保留三位有效数字，以毫克每升（mg/L）表示。

85.1.8 精密度和准确度

5 个实验室在末梢水（出厂水）及水源水中加入低（10 ng/L）、中（40 ng/L）、高（80 ng/L）3 个浓度水平的二甲基二硫醚和二甲基三硫醚标准物质，进行回收率和相对标准偏差试验，分别重复测定 6 次，结果见表 39。

表39 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的回收率和相对标准偏差

组分	回收率/%	相对标准偏差/%
二甲基二硫醚	81.3~120	0.90~7.9
二甲基三硫醚	73.6~118	1.1~7.6

86 二甲基三硫醚

86.1 吹扫捕集气相色谱质谱法

按85.1的要求。

87 多环芳烃

87.1 高效液相色谱法

87.1.1 最低检测质量浓度

在取样量为500 mL时,本方法最低检出质量浓度为:萘, 20.0 ng/L; 芘烯, 8.0 ng/L; 芘, 8.0 ng/L; 芴, 16.0 ng/L; 菲, 20.0 ng/L; 蒽, 12.0 ng/L; 荧蒽, 16.0 ng/L; 芘, 12.0 ng/L; 苯并(a)蒽, 4.6 ng/L; 蒽, 8.0 ng/L; 苯并(b)荧蒽, 8.0 ng/L; 苯并(k)荧蒽, 8.0 ng/L; 苯并(a)芘, 2.0 ng/L; 二苯并(a, h)蒽, 8.0 ng/L; 苯并(g, h, i)芘, 7.7 ng/L; 茚并(1, 2, 3-cd)芘, 5.8 ng/L。

87.1.2 原理

水中多环芳烃经苯乙烯二苯乙烯聚合物柱富集后,甲醇水溶液淋洗杂质,二氯甲烷洗脱,浓缩后用乙腈水溶液复溶,经高效液相色谱分离,紫外串联荧光检测器检测,保留时间定性,峰面积外标法定量。

87.1.3 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。

87.1.3.1 氮气: $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

87.1.3.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2): 色谱纯。

87.1.3.3 甲醇(CH_3OH): 色谱纯。

87.1.3.4 乙腈(CH_3CN): 色谱纯。

87.1.3.5 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

87.1.3.6 磷酸(H_3PO_4)。

87.1.3.7 吐温-20。

87.1.3.8 甲醇水溶液(50%): 准确量取 500 mL 的超纯水,加入 500 mL 甲醇,混匀,磷酸调 $\text{pH} < 2$ 。

87.1.3.9 甲醇水溶液(80%): 准确量取 200 mL 的超纯水,加入 800 mL 甲醇,混匀。

87.1.3.10 乙腈水溶液(50%): 准确量取 500 mL 的超纯水,加入 500 mL 乙腈,混匀。

87.1.3.11 吐温-20 甲醇溶液(0.1 g/mL): 准确称量 1 g 吐温-20,加入 10 mL 甲醇,震荡混匀。

87.1.3.12 16 种多环芳烃混合标准[$\rho(\text{PAHs}) = 200 \text{ mg/L}$]: 包括萘、芘烯、芘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a, h)蒽、苯并(g, h, i)芘、茚并(1, 2, 3-cd)芘,溶于乙腈,纯度 $> 99.9\%$,或使用有证标准物质。16 种多环芳烃基本信息见表 40。

87.1.3.13 混合标准储备溶液[$\rho(\text{PAHs}) = 20 \text{ mg/L}$]: 准确吸取 1.00 mL 多环芳烃混合标准溶液,置于 10 mL 棕色容量瓶中,用乙腈定容至 10 mL,此溶液浓度为 20 mg/L。于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下避光保存,可保存 6 个月。

87.1.3.14 混合标准中间溶液[ρ (PAHs)]=1.0 mg/L]: 准确吸取 0.50 mL 混合标准储备溶液, 置于 10 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈定容至 10 mL, 此溶液浓度为 1.0 mg/L, 于 0 °C~4 °C 冷藏、避光和密封可保存 2 个月。

87.1.3.15 混合标准使用溶液[ρ (PAHs)]=0.10 mg/L]: 准确吸取 1.00 mL 混合标准中间溶液, 置于 10 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈定容至 10 mL, 此溶液浓度为 0.10 mg/L, 于 0 °C~4 °C 冷藏、避光和密封可保存 2 个月。

表40 16种多环芳烃化合物的基本信息

序号	组分	英文名称	英文简称	分子式	相对分子质量
1	萘	Naphthalene	NAP	C ₁₀ H ₈	128.18
2	萘烯	Acenaphthylene	ACY	C ₁₂ H ₈	152.20
3	萘	Acenaphthene	ACP	C ₁₂ H ₁₀	154.21
4	芴	Fluorene	FLR	C ₁₃ H ₁₀	166.22
5	菲	Phenanthrene	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178.23
6	蒽	Anthracene	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178.22
7	荧蒽	Fluoranthene	FLT	C ₁₆ H ₁₀	202.25
8	芘	Pyrene	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202.26
9	苯并(a)蒽	Benz(a)anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228.29
10	蒽	Chrysene	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228.29
11	苯并(b)荧蒽	Benzo(b)fluorathene	BbFA	C ₂₀ H ₁₂	252.30
12	苯并(k)荧蒽	Benzo(k)fluoranthene	BkFA	C ₂₀ H ₁₂	252.30
13	苯并(a)芘	Benzo(a)pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252.32
14	二苯并(a,h)蒽	Dibenz(a,h)anthracene	DBahA	C ₂₂ H ₁₄	278.35
15	苯并(g,h,i)芘	Benzo(ghi)perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276.33
16	茚并(1,2,3-cd)芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	IcP	C ₂₂ H ₁₂	276.33

87.1.4 仪器设备

87.1.4.1 固相萃取仪。

87.1.4.2 高效液相色谱仪: 配有荧光检测器和紫外检测器或二极管阵列检测器。

87.1.4.3 氮吹浓缩仪。

87.1.4.4 PAH-C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6mm, 5 μm) 或其他等效色谱柱。

87.1.4.5 苯乙烯二苯乙烯聚合物柱或其他等效固相萃取柱 (填料 250 mg, 容量 6 mL)。

87.1.4.6 漩涡震荡仪。

87.1.4.7 天平: 分辨力不低于 0.1 mg。

87.1.4.8 广口玻璃瓶: 500 mL。

87.1.4.9 容量瓶: 10 mL。

87.1.4.10 固相萃取仪接收管。

87.1.4.11 移液管: 1 mL, 5 mL, 10 mL。

87.1.4.12 进样瓶: 2 mL。

87.1.4.13 量筒: 500 mL。

87.1.4.14 移液器: 1 mL, 100 μL, 200 μL。

87.1.4.15 枪头: 1 mL, 200 μL。

87.1.4.16 尼龙滤膜: 13 mm, 0.22 μm。

87.1.4.17 亲水性滤膜: 13 mm, 0.22 μm。

87.1.5 样品

87.1.5.1 水样的采集与保存：采集水样时先加抗坏血酸于采样瓶中（每升水样加 0.1 g 抗坏血酸；余氯含量高时可增加用量），采 2 L~4 L 水样，加磷酸调 pH<2，密封；水样于 0℃~4℃ 避光保存，保存时间为 7 d。

注：为降低本底值，试验用玻璃器皿要在马弗炉中 300℃ 烧至少 2 h，或玻璃瓶在盛水样前，用 5 mL~10 mL 的甲醇润洗瓶壁两遍，去除瓶中的多环芳烃本底。本底值可能来自溶剂、试剂和玻璃器皿，如使用塑料材料，可选择聚四氟乙烯材质。氮气[$\varphi(N_2) \geq 99.999\%$]及连接管路全部采用不锈钢。氮吹时，采用可拆卸、易清洗的不锈钢出口（尽量避免使用塑料材质的物品）。

87.1.5.2 水样的处理：

- 取样：取 500 mL 水样于广口玻璃瓶或聚四氟乙烯的瓶中，加入 10 mL 甲醇，摇匀；
- 固相萃取柱活化：依次加入 10 mL 二氯甲烷，6 mL 甲醇，6 mL 水活化；
- 上样：3 mL/min~6 mL/min 速度上样；为降低瓶壁对目标物吸附，上样结束后用 10 mL 50% 甲醇水溶液（pH<2）10 mL 润洗样品瓶，继续上样；
- 淋洗：用 6 mL 80% 甲醇水淋洗（流速 ≤ 3 mL/min）；淋洗结束后用洗耳球按压挤干固相萃取柱上液体（不宜负压抽干，否则会造成萘等部分目标物回收率偏低）；
- 洗脱：用 10 mL 二氯甲烷洗脱（流速 ≤ 1 mL/min）或分次浸泡洗脱（5 次 $\times 2$ mL，浸泡 2 min），洗脱液用 10 mL 玻璃试管收集；
- 浓缩：向洗脱液表面滴加 100 μ L 吐温-20 的甲醇溶液后氮吹，小流量氮吹至近干。用 50% 乙腈水溶液 1.0 mL 复溶，在漩涡震荡仪震荡混匀，将浓缩的洗脱液通过滤膜过滤后转移至进样瓶中，进样分析。

注1：氮吹时需控制水浴温度在 40℃ 以下，用微弱气流氮吹，不要吹干，吹干会导致损失增加。

注2：空白试验：不上样，其它步骤同样品处理。

87.1.6 试验步骤

87.1.6.1 仪器参考条件：

- PAH-C₁₈ 色谱柱（250 mm \times 4.6 mm，5 μ m），或其他等效色谱柱；
- 柱温：30℃；
- 流速：1.0 mL/min；
- 进样量：20 μ L；
- 流动相为乙腈（B）和纯水（A），洗脱程序见表 41；

表41 HPLC 梯度洗脱程序

时间/min	B/%	A/%
0	50	50
5	50	50
20	100	0
28	100	0
32	50	50
36	50	50

- 检测波长：16 种多环芳烃用紫外与荧光检测器串联检测，对应的检测器及检测波长见表 42。因 16 种多环芳烃中萘烯无荧光响应，采用紫外检测器/二极管阵列检测器（波长 228 nm）测定，其他 15 种化合物用荧光检测器检测，方法通过保留时间定性，峰面积定量。

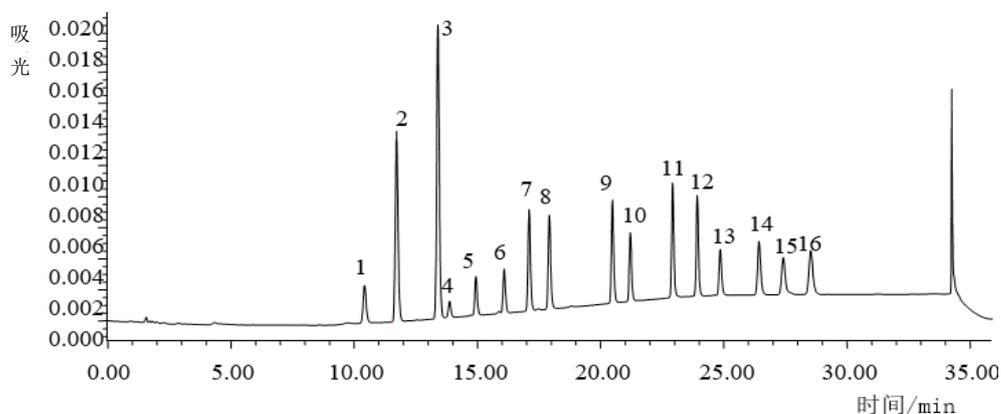
表42 16种多环芳烃参考保留时间和对应检测波长

组分	保留时间/min	荧光激发波长/nm	荧光发射波长/nm	紫外检测波长/nm
萘	10.494	280	340	—
芴烯	11.734	—	—	228
芴	13.480	280	340	—
芘	13.957	280	340	—
菲	15.028	300	400	—
蒽	16.174	300	400	—
荧蒽	17.189	300	500	—
芘	18.008	300	400	—
苯并(a)蒽	20.576	300	400	—
蒾	21.299	300	400	—
苯并(b)荧蒽	23.017	300	430	—
苯并(k)荧蒽	24.015	300	430	—
苯并(a)芘	24.946	300	430	—
二苯并(a,h)蒽	26.517	300	400	—
苯并(g,h,i)芘	27.499	300	430	—
茚并(1,2,3-cd)芘	28.604	300	500	—

87.1.6.2 标准系列溶液的制备：准确移取 0 μL 、10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 混合标准中间溶液分别于 7 个 2.0 mL 进样瓶中，加乙腈至 1.0 mL，摇匀。标准系列的浓度分别为 0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、150.0 ng/mL、200.0 ng/mL；同时移取 10 μL 、20 μL 、50 μL 混合标准使用溶液分别于 3 个 2.0 mL 进样瓶中，加乙腈至 1.0 mL，由此苯并(a)芘标准系列的浓度分别为 0 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL，其余 15 种多环芳烃标准系列的浓度分别为 0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL、150.0 ng/mL、200.0 ng/mL。在仪器参数条件下测定，以标准物质的浓度为横坐标，对应峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

87.1.6.3 样品测定：将待测液进样分析。

87.1.6.4 色谱图的考察：在参考的色谱条件下，多环芳烃色谱图，见图 46、图 47。

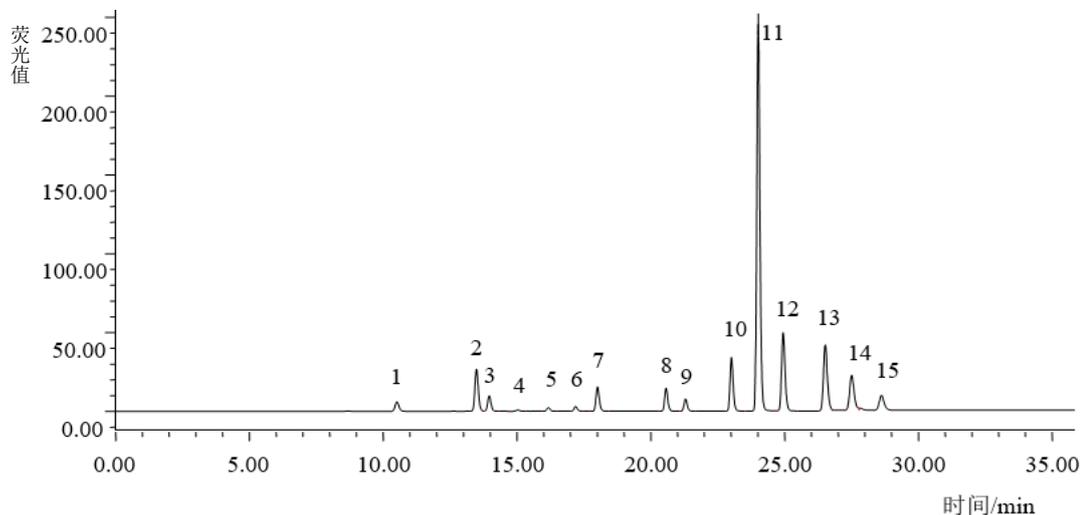


标引序号说明：

- | | | |
|-------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1——萘，10.400 min； | 7——荧蒽，17.090 min； | 12——苯并(k)荧蒽，23.917 min； |
| 2——芴烯，11.636 min； | 8——芘，17.909 min； | 13——苯并(a)芘，24.844 min； |
| 3——芴，13.380 min； | 9——苯并(a)蒽，20.477 min； | 14——二苯并(a,h)蒽，26.419 min； |

- 4——芴, 13.854 min; 10——蒽, 21.198 min; 15——苯并(g,h,i)芘, 27.412 min;
 5——菲, 14.939 min; 11——苯并(b)荧蒹, 22.919 min; 16——茚并(1,2,3-cd)芘, 28.504 min。
 6——蒽, 16.076 min;

图46 紫外检测器 228 nm 下 16 种多环芳烃色谱图



标引序号说明:

- 1——萘, 10.494 min; 6——荧蒹, 17.189 min; 11——苯并(k)荧蒹, 24.015 min;
 2——芘, 13.480 min; 7——芘, 18.008 min; 12——苯并(a)芘, 24.946 min;
 3——芴, 13.957 min; 8——苯并(a)蒽, 20.576; 13——二苯并(a,h)蒽, 26.517 min;
 4——菲, 15.028 min; 9——蒽, 21.299 min; 14——苯并(g,h,i)芘, 27.499 min;
 5——蒽, 16.174 min; 10——苯并(b)荧蒹, 23.017 min; 15——茚并(1,2,3-cd)芘, 28.604
 min。

图47 荧光检测器下 15 种多环芳烃色谱图

87.1.7 精密度和准确度

经5个实验室测定, 精密度和准确度 (n=6), 见表43。

表43 水样加标的精密度和准确度

组分	加标浓度/(ng/L)	末梢水加标回收率/%	水源水加标回收率/%	RSD 范围/%
萘	20	60.5~91.0	71.8~83.8	2.6~9.3
	100	62.0~75.2	64.0~86.8	0.95~14
	200	60.0~89.0	61.7~83.9	0.85~14
芘烯	20	76.9~119	90.1~119	1.3~5.6
	100	81.8~95.7	90.0~106	1.1~5.6
	200	83.9~96.0	84.7~99.5	0.73~4.4
芘	20	65.6~93.3	68.0~95.1	1.7~7.5
	100	77.4~92.9	79.9~99.7	0.49~6.1
	200	74.3~95.6	74.9~90.5	0.43~3.9
芴	20	81.1~99.0	83.6~99.5	1.2~7.8
	100	80.1~97.6	89.6~107	1.3~5.7
	200	85.7~95.4	86.1~97.3	1.1~4.8

组分	加标浓度/(ng/L)	末梢水加标回收率/%	水源水加标回收率/%	RSD 范围/%
菲	20	77.8~112	88.4~106	3.4~7.0
	100	88.1~115	91.4~111	0.34~5.7
	200	94.1~102	96.3~103	1.5~5.5
蒽	20	87.0~113	87.4~115	3.2~6.7
	100	83.1~98.1	84.9~110	0.44~5.7
	200	76.5~95.2	77.7~103	0.28~5.6
荧蒽	20	80.5~101	86.6~97.7	1.6~6.9
	100	94.9~101	90.0~107	0.32~4.9
	200	94.1~97.6	95.0~97.8	0.39~4.3
芘	20	92.3~102	92.0~110	0.75~7.3
	100	85.6~101	87.5~106	0.16~6.0
	200	90.2~99.8	81.3~99.0	0.12~6.5
苯并(a)蒽	20	79.0~101	85.7~103	1.4~8.6
	100	85.9~95.2	85.9~103	0.53~5.6
	200	91.3~93.9	89.3~96.6	0.71~6.6
蒽	20	95.2~107	92.3~110	1.2~6.1
	100	92.4~98	93.0~105	0.44~6.4
	200	88.3~95.3	89.8~96.0	0.77~5.1
苯并(b)荧蒽	20	86.0~96.7	80.2~92.2	2.6~7.5
	100	88.5~92.9	87.9~101	0.51~5.6
	200	89.3~93.3	83.0~95.4	1.2~6.2
苯并(k)荧蒽	20	83.5~92.6	78.1~88.6	1.3~8.7
	100	86.3~90.5	84.2~102	0.13~6.8
	200	82.4~92.7	80.3~97.0	0.45~5.7
苯并(a)芘	10	76.1~85.0	78.8~102	1.1~3.8
	20	79.2~87.5	72.9~91.4	1.7~8.8
	100	76.1~84.6	82.2~93.1	0.48~7.1
	200	74.8~89.3	77.5~88.4	0.94~6.2
二苯并(a,h)蒽	20	75.6~87.4	70.5~87.3	1.3~6.8
	100	81.4~90.0	81.4~96.0	0.16~7.7
	200	77.0~89.9	80.1~90.6	1.1~5.4
苯并(g,h,i)芘	20	76.8~86.8	70.9~93.5	2.0~6.7
	100	77.8~87.7	77.8~93.3	0.26~6.1
	200	80.5~93.8	77.4~93.3	0.39~5.3
茚并(1,2,3-cd)芘	20	74.2~92.9	72.3~95.0	1.8~7.3
	100	78.1~88.9	80.9~94.6	0.30~6.5
	200	79.4~91.5	81.1~94.6	0.48~5.2

88 多氯联苯

88.1 气相色谱质谱法

88.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为：2,4,4'-三氯联苯（PCB28），0.005 $\mu\text{g/L}$ ；2,2',5,5'-四氯联苯（PCB52），0.005 $\mu\text{g/L}$ ；2,2',4,5,5'-五氯联苯（PCB101），0.008 $\mu\text{g/L}$ ；3,4,4',5-四氯联苯（PCB81），0.007 $\mu\text{g/L}$ ；3,3',4,4'-四氯联苯（PCB77），0.006 $\mu\text{g/L}$ ；2',3,4,4',5-五氯联苯（PCB123），0.010 $\mu\text{g/L}$ ；2,3',4,4',5-五氯联苯（PCB118），0.010 $\mu\text{g/L}$ ；2,3,4,4',5-五氯联苯（PCB114），0.012 $\mu\text{g/L}$ ；2,2',4,4',5,5'-六氯联苯（PCB153），0.010 $\mu\text{g/L}$ ；2,3,3',4,4'-五氯联苯（PCB105），0.011 $\mu\text{g/L}$ ；2,2',3,4,4',5'-六氯联苯（PCB138），0.019 $\mu\text{g/L}$ ；3,3',4,4',5-五氯联苯（PCB126），0.014 $\mu\text{g/L}$ ；2,3',4,4',5,5'-六氯联苯（PCB167），0.012 $\mu\text{g/L}$ ；2,3,3',4,4',5-六氯联苯（PCB156），0.009 $\mu\text{g/L}$ ；2,3,3',4,4',6-六氯联苯（PCB157），0.012 $\mu\text{g/L}$ ；2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯（PCB180），0.010 $\mu\text{g/L}$ ；3,3',4,4',5,5'-六氯联苯（PCB169），0.008 $\mu\text{g/L}$ ；2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯（PCB189），0.017 $\mu\text{g/L}$ 。

88.1.2 原理

水样中多氯联苯被 C_{18} 固相萃取柱吸附，用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱，洗脱液经浓缩，用气相色谱毛细管柱分离各组分后，以质谱作为检测器，进行测定。根据保留时间和碎片离子质荷比定性，内标法定量。

88.1.3 试剂或材料

除非另有说明，本方法实验用水为GB/T 6682规定的一级水。

88.1.3.1 氦气： $\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$ 。

88.1.3.2 氮气： $\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$ 。

88.1.3.3 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

88.1.3.4 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

88.1.3.5 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：色谱纯。

88.1.3.6 乙酸乙酯（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ）：色谱纯。

88.1.3.7 标准储备溶液（ $\rho=10 \text{ mg/L}$ ）：可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备，用正己烷稀释。包括PCB28、PCB52、PCB77、PCB81、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB138、PCB153、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB180和PCB189。0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、密封、避光保存，可保存至少1年。

88.1.3.8 标准使用溶液（ $\rho=1.0 \text{ mg/L}$ ）：用正己烷稀释标准储备溶液。0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、密封、避光保存，可保存至少1年。

88.1.3.9 定量内标储备溶液（ $\rho=10 \text{ mg/L}$ ）：可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备，用正己烷稀释。包括 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB138、 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB153和 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB180。0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、密封、避光保存，可保存至少1年。

88.1.3.10 定量内标使用溶液（ $\rho=0.1 \text{ mg/L}$ ）：用正己烷稀释定量内标储备溶液。0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、密封、避光保存，可保存至少1年。

88.1.3.11 回收内标储备溶液： $\rho(^{13}\text{C}_{12}\text{-PCB194})=10 \text{ mg/L}$ ，可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质制备，用正己烷稀释。0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、密封、避光保存，可保存至少1年。

88.1.3.12 回收内标使用溶液： $\rho(^{13}\text{C}_{12}\text{-PCB194})=0.1 \text{ mg/L}$ ，用正己烷稀释回收内标储备溶液。0 $^\circ\text{C}$ ~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏、密封、避光保存，可保存至少1年。

88.1.4 仪器和设备

88.1.4.1 气相色谱-质谱联用仪：EI 电离源。

88.1.4.2 色谱柱：石英毛细管柱（30 m \times 0.25 mm，0.25 μm ），固定相为5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷；或其他等效色谱柱。

88.1.4.3 固相萃取装置：包括真空泵和支架。

88.1.4.4 氮吹浓缩仪。

- 88.1.4.5 醋酸纤维素滤膜：0.45 μm。
 88.1.4.6 棕色玻璃瓶：1 L 或 2 L。
 88.1.4.7 容量瓶：10 mL 或 25 mL。
 88.1.4.8 量筒：1 L 或 2 L。
 88.1.4.9 C₁₈固相萃取柱：填料 500 mg，容积 6 mL。

88.1.5 样品

- 88.1.5.1 水样的采集：水样采集在棕色玻璃瓶中，采样体积应为 1 L~2 L。
 88.1.5.2 水样的保存：样品 0℃~4℃冷藏、避光保存，保存时间为 14 d。
 88.1.5.3 水样的预处理：取 1 L 水样（若水样有浑浊杂质，需经 0.45 μm 滤膜过滤）加入 5 mL 甲醇和 0.15 mL 定量内标使用溶液，混匀待用。
 88.1.5.4 样品前处理：
 a) 活化：依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯、5 mL 甲醇和 5 mL 纯水活化 C₁₈固相萃取柱，活化时，使液面始终高于吸附剂顶部；
 b) 吸附：水样以约 10 mL/min 的流速通过活化的 C₁₈固相萃取柱，水样近干时瓶中加 5 mL 甲醇和 10 mL 纯水清洗后继续上样；
 c) 干燥：吸附完毕后，保持真空泵继续工作，使 C₁₈固相萃取柱干燥（约 30 min）；
 d) 洗脱：依次用 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 乙酸乙酯洗脱 C₁₈固相萃取柱，洗脱速度约为 1 mL/min，收集复合洗脱液；
 e) 浓缩：洗脱液在 40℃下，用氮气吹干（约 1.5 h）；
 f) 复溶：加正己烷至 0.35 mL，加入回收内标使用溶液 0.15 mL，混匀后待测。

88.1.6 试验步骤

88.1.6.1 仪器参考条件

88.1.6.1.1 气相色谱参考条件

色谱柱：进样口温度：270℃；进样方式：不分流进样；载气（氦气）流量：恒流模式，1.0 mL/min；进样量：1 μL；升温程序：起始温度100℃，保持2 min，以15℃/min升温至180℃，再以3℃/min升温至240℃，再以10℃/min升温至285℃，保持4 min。

88.1.6.1.2 质谱参考条件

接口温度：270℃；离子源温度：230℃；电离模式：电子轰击源（EI）；电子能量：70 eV；扫描方式：选择离子模式（SIM），分为三段，第一段（8 min~20.5 min），第二段（20.5 min~25.5 min），第三段（25.5 min~35.8 min），相关参数见表 44。

表44 多氯联苯测定参考参数

组分	类别	定量内标	保留时间/min	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
¹³ C ₁₂ -PCB28	定量内标 1	—	13.072	268	270
PCB28	目标物	定量内标 1	13.072	256	258
¹³ C ₁₂ -PCB52	定量内标 2	—	14.297	302	304
PCB52	目标物	定量内标 2	14.297	290	292
¹³ C ₁₂ -PCB101	定量内标 3	—	17.906	336	338
PCB101	目标物	定量内标 3	17.906	324	326
PCB81	目标物	定量内标 3	19.141	290	292
PCB77	目标物	定量内标 3	19.607	290	292
PCB123	目标物	定量内标 3	20.720	324	326

PCB118	目标物	定量内标 3	20.834	324	326
PCB114	目标物	定量内标 3	21.373	324	326
¹³ C ₁₂ -PCB153	定量内标 4	—	21.946	372	374
PCB153	目标物	定量内标 4	21.946	360	362
PCB105	目标物	定量内标 5	22.134	324	326
¹³ C ₁₂ -PCB138	定量内标 5	—	23.330	372	374
PCB138	目标物	定量内标 5	23.330	360	362
PCB126	目标物	定量内标 5	23.789	324	326
PCB167	目标物	定量内标 5	24.784	360	362
PCB156	目标物	定量内标 5	25.950	360	362
PCB157	目标物	定量内标 6	26.248	360	362
¹³ C ₁₂ -PCB180	定量内标 6	—	26.836	406	408
PCB180	目标物	定量内标 6	26.836	394	396
PCB169	目标物	定量内标 6	27.907	360	362
PCB189	目标物	定量内标 6	29.452	394	396
¹³ C ₁₂ -PCB194	回收内标	定量内标 6	30.628	440	442

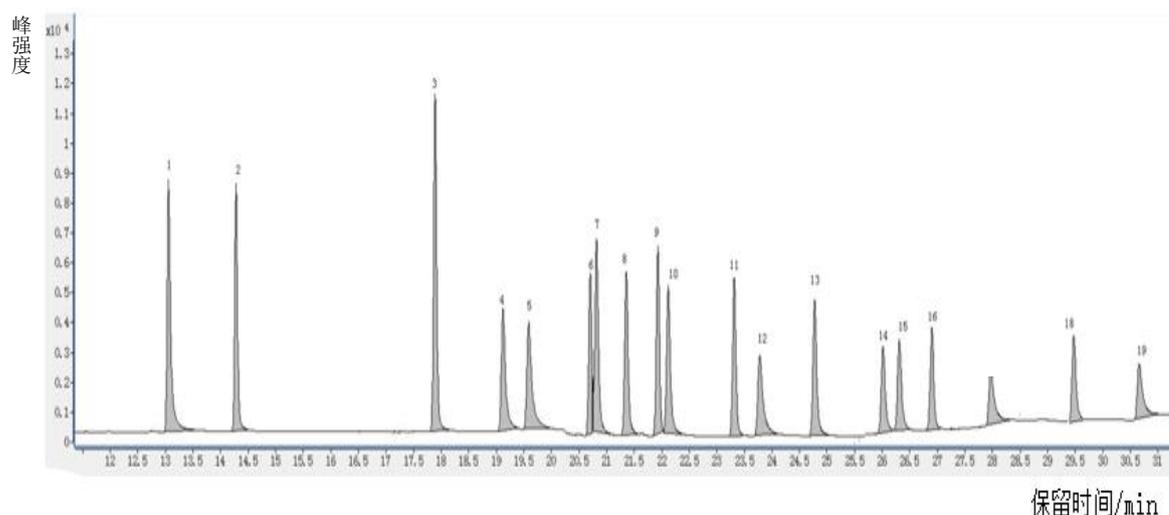
88.1.6.2 测定

88.1.6.2.1 标准系列制备：分别吸取不同体积的标准使用溶液、定量内标使用溶液和回收内标使用溶液，用正己烷配制成浓度为 5 μg/L、10 μg/L、25 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L，定量内标和回收内标浓度均为 30 μg/L 的标准系列溶液。

88.1.6.2.2 标准曲线的绘制：按照仪器参考条件对标准系列进行分析，以待测物与对应定量内标物浓度的比值为横坐标，待测物与对应定量内标物峰面积的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

88.1.6.2.3 样品测定：取待测样品，按照与绘制标准曲线相同的仪器参考条件进行测定。每批次分析样品中，回收内标响应值的相对标准偏差应小于 20%。

88.1.6.2.4 总离子流图的考察：标准系列溶液的总离子流图，见图 48。



标引序号说明：

1——¹³C₁₂-PCB28, PCB28;

8——PCB114;

14——PCB156;

2——¹³C₁₂-PCB52, PCB52;

9——¹³C₁₂-PCB153, PCB153;

15——PCB157;

3——¹³C₁₂-PCB101, PCB101;

10——PCB105;

16——¹³C₁₂-PCB180, PCB180;

- | | | |
|-----------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 4—PCB81; | 11— ¹³ C ₁₂ -PCB138, PCB138; | 17—PCB169; |
| 5—PCB77; | 12—PCB126; | 18—PCB189; |
| 6—PCB123; | 13—PCB167; | 19— ¹³ C ₁₂ -PCB194。 |
| 7—PCB118; | | |

图48 多氯联苯标准系列溶液总离子流图 (100 μg/L)

88.1.7 试验数据处理

88.1.7.1 定性分析：根据标准系列溶液总离子流图组分的保留时间和碎片离子质荷比定性，确定待测组分。各组分的出峰顺序和时间分别为：¹³C₁₂-PCB28, 13.072 min; PCB28, 13.072 min; ¹³C₁₂-PCB52, 14.297 min; PCB52, 14.297 min; ¹³C₁₂-PCB101, 17.906 min; PCB101, 17.906 min; PCB81, 19.141 min; PCB77, 19.607 min; PCB123, 20.720 min; PCB118, 20.834 min; PCB114, 21.373 min; ¹³C₁₂-PCB153, 21.946 min; PCB153, 21.946 min; PCB105, 22.134 min; ¹³C₁₂-PCB138, 23.330 min; PCB138, 23.330 min; PCB126, 23.789 min; PCB167, 24.784 min; PCB156, 25.950 min; PCB157, 26.248 min; ¹³C₁₂-PCB180, 26.836 min; PCB180, 26.836 min; PCB169, 27.907 min; PCB189, 29.452 min; ¹³C₁₂-PCB194, 30.628 min。

88.1.7.2 定量分析：内标法定量，样品中各组分的含量按公式（30）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V_i}{V} \dots\dots\dots (30)$$

式中：

- ρ——水样中各组分的含量，单位为微克每升（μg/L）；
- ρ_i——由标准曲线计算所得的浓度值，单位为微克每升（μg/L）；
- V_i——复溶体积，单位为毫升（mL）；
- V——水样体积，单位为毫升（mL）。

88.1.8 精密度和准确度

6个实验室对各组分加标浓度在0.01 μg/L~0.40 μg/L之间的样品重复测定6次，加标回收率范围和精密度范围见表45。

表45 多氯联苯加标回收率和精密度参数

序号	组分	加标回收率/%	精密度/%
1	PCB28	78.7~110	0.36~7.8
2	PCB52	65.7~109	0.31~9.2
3	PCB101	70.2~108	0.45~7.9
4	PCB81	75.8~120	0.59~15
5	PCB77	70.4~120	0.82~15
6	PCB123	72.2~115	0.18~13
7	PCB118	77.8~116	0.13~9.4
8	PCB114	80.8~114	0.22~8.9
9	PCB153	67.0~133	0.18~13
10	PCB105	77.9~118	0.20~11
11	PCB138	75.7~124	0.35~14
12	PCB126	71.4~115	0.61~13
13	PCB167	70.4~125	0.22~13
14	PCB156	61.2~128	0.17~18

15	PCB157	71.8~113	0.22~11
16	PCB180	76.8~113	1.2~9.3
17	PCB169	74.2~120	0.94~12
18	PCB189	73.7~118	0.85~9.2

6个实验室重复测定6次，回收内标¹³C₁₂-PCB194精密度范围为2.2%~4.6%。

89 药品及个人护理品

89.1 超高效液相色谱串联质谱法

89.1.1 最低检测质量浓度

若取水样1 L浓缩至1 mL，10 μL进样测定，本方法各药品及个人护理品最低检测质量浓度分别为：青霉素G，0.6 ng/L；氨苄西林，5 ng/L；苯唑西林，5 ng/L；氯唑西林，2 ng/L；头孢拉定，1 ng/L；头孢氨苄，0.5 ng/L；头孢噻吩，1 ng/L；红霉素，2 ng/L；克拉红霉素，0.4 ng/L；泰乐菌素，0.3 ng/L；磺胺醋酰，1 ng/L；磺胺吡啶，0.2 ng/L；磺胺嘧啶，0.5 ng/L；磺胺甲噁唑，0.1 ng/L；磺胺甲基嘧啶，0.2 ng/L；磺胺甲二唑，0.05 ng/L；磺胺二甲嘧啶，0.2 ng/L；磺胺对甲氧嘧啶，0.2 ng/L；磺胺氯哒嗪，0.1 ng/L；磺胺喹噁啉，0.2 ng/L；磺胺间二甲氧嘧啶，0.1 ng/L；磺胺邻二甲氧嘧啶，0.2 ng/L；磺胺苯吡唑，0.2 ng/L；氟甲喹，0.1 ng/L；噁喹酸，0.3 ng/L；西诺沙星，0.7 ng/L；环丙沙星，0.9 ng/L；恩氟沙星，0.5 ng/L；沙拉沙星，0.3 ng/L；噻菌灵，0.3 ng/L；对乙酰氨基酚，0.5 ng/L；卡马西平，0.3 ng/L；氟西汀，0.8 ng/L；地尔硫卓，0.06 ng/L；脱氢硝苯地平，0.1 ng/L；苯海拉明，0.3 ng/L；奥美普林，0.3 ng/L；甲氧苄啶，0.3 ng/L；1,7-二甲基黄嘌呤，0.5 ng/L。

本方法仅用于生活饮用水的测定。

89.1.2 原理

水样经固相萃取柱吸附浓缩，用甲醇溶液洗脱后，氮气吹至近干，用流动相定容，以超高效液相色谱串联质谱的多反应监测（MRM）模式检测生活饮用水中39种药品及个人护理品（Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs），根据保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

89.1.3 试剂或材料

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

89.1.3.1 高纯氮气： φ (N₂) ≥99.999%。

89.1.3.2 高纯氩气： φ (Ar) ≥99.999%，质谱碰撞气。

89.1.3.3 甲醇（CH₃OH），色谱纯。

89.1.3.4 乙腈（CH₃CN），色谱纯。

89.1.3.5 甲酸（HCOOH），质谱纯（HPLC-MS级）。

89.1.3.6 乙二醇四乙酸二钠（C₁₀H₁₄N₂Na₂O₆·2H₂O）。

89.1.3.7 磷酸（H₃PO₄， ρ_{20} =1.69 g/mL）。

89.1.3.8 磷酸二氢钾（KH₂PO₄）。

89.1.3.9 甲醇溶液[φ (CH₃OH)=5%]：取5.0 mL甲醇于纯水中，定容至100 mL。

89.1.3.10 甲酸水溶液[φ (HCOOH)=0.1%]：取1.0 mL甲酸于1 000 mL容量瓶中，用纯水定容。现用现配。

89.1.3.11 PPCPs标准品：包括青霉素G、氨苄西林、苯唑西林、氯唑西林、头孢拉定、头孢氨苄、头孢噻吩、红霉素、克拉红霉素、泰乐菌素、磺胺醋酰、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺喹噁啉、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺苯吡唑、氟甲喹、噁喹酸、西诺沙星、环丙沙星、恩氟沙星、沙拉沙星、噻菌灵、

对乙酰氨基酚、卡马西平、氟西汀、地尔硫卓、脱氢硝苯地平、苯海拉明、奥美普林、甲氧苄啶、1,7-二甲基黄嘌呤 39 种 PPCPs, 各组分纯度不小于 97%。也可使用具有标准物质证书的混合标准溶液或单组分标准溶液, 溶剂为甲醇或乙腈。标准品物质信息见表 46。

89.1.3.12 内标物质标准品: 沙拉沙星 D₈、红霉素 ¹³C-D₃、甲氧苄啶 ¹³C₃、磺胺甲噁唑 ¹³C₆、氟西汀 D₅、磺胺二甲嘧啶 ¹³C₆、环丙沙星 ¹³C₃-¹⁵N、对乙酰氨基酚 D₃、噻菌灵 D₄、头孢氨苄 D₅。内标物质信息见表 46。

表46 39种PPCPs及内标物质信息表

序号	组分	英文名称	分子式	相对分子质量
1	青霉素 G	Penicillin G	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	334.39
2	氨苄西林	Ampicillin	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	349.40
3	苯唑西林	Oxacillin	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	401.44
4	氯唑西林	Cloxacillin	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₅ S	435.88
5	头孢拉定	Cefradine	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	349.41
6	头孢氨苄	Cephalexin	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S	347.39
7	头孢噻呋	Ceftiofur	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₇ S ₃	523.57
8	红霉素	Erythromycin	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	733.93
9	克拉红霉素	Clarithromycin	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	747.95
10	泰乐菌素	Tylosin	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	916.10
11	磺胺醋酰	Sulfacetamide	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	214.24
12	磺胺吡啶	Sulfapyridine	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	249.29
13	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	250.28
14	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.28
15	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	264.30
16	磺胺甲二唑	Sulfamethizole	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	270.33
17	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	278.33
18	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	280.31
19	磺胺氯吡嗪	Sulfachloropyridazine	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	284.72
20	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	300.34
21	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	310.33
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulfadoxin	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	310.33
23	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	314.36
24	氟甲喹	Flumequine	C ₁₄ H ₁₂ FNO ₃	261.25
25	噁喹酸	Oxolinic acid	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅	261.23
26	西诺沙星	Cinoxacin	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅	262.22
27	环丙沙星	Ciprofloxacin	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.34
28	恩氟沙星	Enrofloxacin	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	359.39
29	沙拉沙星	Sarafloxacin	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₃ O ₃	385.36
30	噻菌灵	Thiabendazole	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201.25
31	对乙酰氨基酚	Acetaminophen	C ₈ H ₉ NO ₂	151.16
32	卡马西平	Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27
33	氟西汀	Fluoxetine	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO	309.33
34	地尔硫卓	Diltiazem	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ S	414.52
35	脱氢硝苯地平	Dehydronifedipine	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₆	344.32
36	苯海拉明	Diphenhydramine	C ₁₇ H ₂₁ NO	255.35

序号	组分	英文名称	分子式	相对分子质量
37	奥美普林	Ormetoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	274.32
38	甲氧苄啶	Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.32
39	1,7-二甲基黄嘌呤	Dimethylxanthine	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	180.16
40	磺胺二甲嘧啶 ¹³ C ₆	Sulfamethazine ¹³ C ₆	C ₆ ¹³ C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	284.29
41	磺胺甲噁唑 ¹³ C ₆	Sulfamethoxazole ¹³ C ₆	C ₄ ¹³ C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	259.21
42	甲氧苄啶 ¹³ C ₃	Trimethoprim ¹³ C ₃	C ₁₁ ¹³ C ₃ H ₁₈ N ₄ O ₃	293.30
43	头孢氨苄 D ₅	Cephalexin D ₅	C ₁₆ H ₁₂ D ₅ N ₃ O ₄ S	352.43
44	环丙沙星 ¹³ C ₃ - ¹⁵ N	Ciprofloxacin ¹³ C ₃ - ¹⁵ N	C ₁₄ ¹³ C ₃ H ₁₃ FN ₂ ¹⁵ NO ₃	335.32
45	对乙酰氨基酚 D ₃	Acetaminophen D ₃	C ₈ H ₆ D ₃ NO ₂	154.18
46	氟西汀 D ₅	Fluoxetine D ₅	C ₁₇ H ₁₃ D ₅ F ₂ NO	314.37
47	红霉素 ¹³ C-D ₃	Erythromycin ¹³ C-D ₃	C ₃₆ ¹³ CH ₆₄ D ₃ NO ₁₃	737.94
48	噻菌灵 D ₄	Thiabendazole D ₄	C ₁₀ H ₃ D ₄ N ₃ S	205.86
49	沙拉沙星 D ₈	Sarafloxacin D ₈	C ₂₀ D ₈ H ₉ F ₂ N ₃ O ₃	393.42

89.1.3.13 标准储备溶液:

- 准确称取 39 种 PPCPs 标准品各 10 mg 于 10 mL 容量瓶, 分别用甲醇或乙腈溶解并定容至 10 mL, 该溶液为 PPCPs 标准品单标储备溶液, 浓度均为 1 000 mg/L, -18 °C 避光, 可保存 1 个月。也可使用市售具有标准物质证书的标准溶液, 溶剂为甲醇或乙腈;
- 准确称取 10 种 PPCPs 内标标准品各 10 mg 于 10 mL 容量瓶, 分别用甲醇或乙腈溶解并定容至 10 mL, 该溶液为 PPCPs 内标标准品单标储备溶液, 浓度均为 1 000 mg/L, -18 °C 避光, 可保存 1 个月。也可使用市售具有标准物质证书的标准溶液, 溶剂为甲醇或乙腈。

89.1.3.14 混合标准溶液:

- 39 种 PPCPs 混合标准溶液 (10 mg/L): 分别移取 100 μL 浓度为 1 000 mg/L 的 39 种 PPCPs 的单标准储备溶液至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容后混匀, -18 °C 避光, 可保存 1 W;
- 10 种 PPCPs 混合内标物质标准溶液 (10 mg/L): 分别移取 100 μL 浓度为 1 000 mg/L 的 10 种内标物质单标准储备溶液至 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容后混匀, -18 °C 避光, 可保存 1 W。

89.1.4 仪器设备

89.1.4.1 超高效液相色谱串联质谱仪 (UPLC-MS/MS)。

89.1.4.2 固相萃取装置。

89.1.4.3 HLB 固相萃取柱: 填料 200 mg, 容量 6 mL。或其他等效固相萃取柱。

89.1.4.4 氮吹仪。

89.1.4.5 涡流振荡器。

89.1.4.6 天平: 分辨力不低于 0.1 mg。

89.1.4.7 超声波清洗仪。

89.1.4.8 样品瓶: 2 mL, 螺口棕色玻璃材质, 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖。

89.1.4.9 采样瓶: 1 L, 螺口棕色玻璃材质, 带聚四氟乙烯内衬螺旋盖。

89.1.4.10 聚醚砜滤膜: 0.45 μm。

89.1.5 样品

89.1.5.1 水样的采集与保存

89.1.5.1.1 用 1 L 棕色螺口玻璃瓶采集水样, 避免水样在运输过程中受到污染。

89.1.5.1.2 采样前采样瓶需用自来水反复冲洗, 用甲醇冲洗 2 遍, 再用纯水冲洗 3 遍, 晾干备用 (不

使用洗涤剂进行清洗，不加热和刷洗）。

89.1.5.1.3 采样时，采样人员佩戴一次性手套，避免涂抹皮肤用药。水样如从龙头处取样，应打开龙头放水数分钟再采集水样，满瓶采样。

89.1.5.1.4 采样现场在水样中添加抗坏血酸（每升水样中添加 30mg），适当振荡至抗坏血酸溶解，抗坏血酸需要避光保存。

89.1.5.1.5 采集的水样低温（0℃~4℃）避光保存。水样运输过程中加冰排冷藏，冰排体积不少于水样体积的 1/2。采样前冰排在-18℃以下的冰箱或冰柜中冷冻 24h 以上，冰排内的蓄冷剂应全部冷冻结冰、凝固透彻后方可使用。

89.1.5.2 水样的处理

89.1.5.2.1 水样如有悬浮物需经 0.45μm 滤膜过滤。

89.1.5.2.2 量取 1L 水样，加入浓度为 1000 μg/L 的内标混合溶液 20 μL，充分混匀后加入 5.848g KH₂PO₄、3.8mL H₃PO₄ 调节 pH 约为 2，再加入 0.5g 金属螯合剂乙二胺四乙酸二钠充分混匀。

89.1.5.2.3 用 HLB 固相萃取柱进行富集净化。上样前分别用 10mL 甲醇和 10mL 纯水活化平衡固相萃取柱，以 6mL/min 的流速上样后，用 10mL 纯水淋洗，在负压下小柱干燥 10min 后，用 10mL 甲醇进行洗脱。洗脱液收集在 15mL 离心管中，氮气吹至近干。用 1mL 5% 甲醇溶液溶解，充分混匀后超声 30s，供超高效液相色谱串联质谱仪测定分析。

89.1.6 试验步骤

89.1.6.1 仪器参考条件

89.1.6.1.1 色谱参考条件

色谱柱：ACQUITY UPLC HSS T₃柱（2.1 mm × 100 mm，1.8 μm），或其他等效柱。柱温：40℃。进样量：10 μL。流动相A：0.1% 甲酸水溶液，流动相B：甲醇，流速：0.35 mL/min。梯度洗脱，洗脱程序见表47。

表47 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	95	5
3.00	80	20
6.00	70	30
10.00	60	40
12.00	30	70
15.00	5	95
15.50	95	5
18.00	95	5

89.1.6.1.2 质谱参考条件

离子源为电喷雾离子源（ESI），正离子扫描，多反应监测（MRM）模式分析，源温度120℃，脱溶剂温度350℃，脱溶剂气流量650 L/h，碰撞气流量50 L/h，毛细管电压2.0 kV。多反应监测（MRM）条件见表48。

表48 39种 PPCPs 和 10种内标物质的多反应监测（MRM）条件

序号	组分	离子对	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
1	对乙酰氨基酚	151.84 > 64.90*	38	28

序号	组分	离子对	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
		151.84 > 92.67	38	22
2	1,7-二甲基黄嘌呤	180.97 > 123.89*	14	18
		180.97 > 68.92	14	30
3	噻菌灵	202.00 > 174.90*	24	24
		202.00 > 130.90	24	32
4	磺胺醋酰	214.95 > 155.87*	25	10
		214.95 > 91.81	25	20
5	卡马西平	237.07 > 178.90*	48	36
		237.06 > 164.99	48	40
6	磺胺吡啶	249.96 > 91.89*	38	28
		249.96 > 155.89	38	16
7	磺胺嘧啶	250.96 > 91.88*	30	26
		250.96 > 155.93	30	14
8	磺胺甲噁唑	253.96 > 91.94*	36	26
		253.96 > 155.87	36	14
9	苯海拉明	256.07 > 151.92*	20	36
		256.07 > 167.01	20	10
10	氟甲唑	262.05 > 244.00*	28	16
		262.05 > 201.93	30	32
11	噁唑酸	262.20 > 244.20*	28	16
		262.20 > 160.20	28	36
12	西诺沙星	263.00 > 245.20*	27	15
		263.00 > 189.00	45	28
13	磺胺甲基嘧啶	264.97 > 91.88*	36	28
		264.97 > 107.88	36	26
14	磺胺甲二唑	270.93 > 155.94*	34	14
		270.93 > 91.88	34	26
15	奥美普林	275.11 > 122.91*	26	24
		275.11 > 80.89	26	44
16	磺胺二甲嘧啶	278.99 > 185.92*	44	16
		278.99 > 91.88	44	32
17	磺胺对甲氧嘧啶	280.97 > 91.88*	44	28
		280.97 > 107.82	44	26
18	磺胺氯噻嗪	284.92 > 155.88*	40	14
		284.92 > 91.88	40	28
19	甲氧苄啶	291.11 > 230.02*	30	22
		291.11 > 122.91	30	24
20	磺胺喹噁啉	300.97 > 91.88*	18	30
		300.97 > 155.88	18	16
21	氟西汀	310.10 > 147.99*	20	8
		310.10 > 90.96	20	80

序号	组分	离子对	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
22	磺胺间二甲氧嘧啶	310.98 > 155.94*	40	20
		310.98 > 91.88	40	32
23	磺胺邻二甲氧嘧啶	311.04 > 155.94*	30	18
		311.04 > 91.88	30	28
24	磺胺苯吡唑	315.05 > 158.07*	40	28
		315.05 > 91.87	40	36
25	环丙沙星	332.10 > 230.98*	22	34
		332.10 > 245.02	22	22
26	青霉素 G	334.97 > 159.90*	20	10
		334.97 > 175.97	20	10
27	脱氢硝苯地平	345.07 > 284.07*	40	26
		345.07 > 267.95	40	26
28	头孢氨苄	348.13 > 157.94*	28	6
		348.13 > 105.85	28	26
29	头孢拉定	350.10 > 157.94*	30	6
		350.10 > 105.85	30	26
30	氨苄西林	350.14 > 105.92*	22	18
		350.14 > 113.85	22	32
31	恩氟沙星	360.20 > 316.10*	32	22
		360.20 > 342.20	32	20
32	沙拉沙星	386.20 > 342.10*	37	18
		386.20 > 299.10	37	27
33	苯唑西林	402.04 > 159.96*	32	12
		402.04 > 242.99	32	12
34	地尔硫卓	415.19 > 177.92*	30	26
		415.19 > 108.85	30	66
35	氯唑西林	436.07 > 159.97*	40	12
		436.07 > 276.96	40	12
36	头孢噻唑	524.06 > 240.98*	28	16
		524.06 > 125.10	28	56
37	红霉素	734.56 > 158.06*	28	32
		734.56 > 82.90	28	52
38	克拉红霉素	748.57 > 158.00*	20	30
		748.57 > 82.96	20	48
39	泰乐菌素	916.49 > 174.05*	35	40
		916.49 > 100.85	35	50
40	红霉素 ¹³ C-D ₃	738.34 > 162.03*	28	32
		738.34 > 82.96	28	50
41	沙拉沙星 D ₈	394.18 > 303.08*	37	26
		394.18 > 274.02	37	40
42	氟西汀 D ₅	315.13 > 153.02*	20	8

序号	组分	离子对	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
		315.13 > 94.94	20	80
43	甲氧苄啶 $^{13}\text{C}_3$	294.00 > 122.96*	30	24
		294.00 > 230.98	30	22
44	磺胺二甲嘧啶 $^{13}\text{C}_6$	284.94 > 185.94*	44	16
		284.94 > 97.93	44	32
45	磺胺甲噁唑 $^{13}\text{C}_6$	259.95 > 98.05*	36	26
		259.95 > 161.93	36	14
46	头孢氨苄 D_5	353.13 > 110.85*	28	26
		353.13 > 179.10	28	20
47	噻菌灵 D_4	206.00 > 178.92*	24	24
		206.00 > 134.90	24	32
48	环丙沙星 $^{13}\text{C}_3-^{15}\text{N}$	336.10 > 234.98*	22	34
		336.10 > 245.02	22	22
49	对乙酰氨基酚 D_3	155.09 > 64.95*	38	28
		155.09 > 92.92	38	22

*定量离子对,在特征性离子的选取上可根据各实验室检测设备的具体情况来确定。

89.1.6.2 校准

89.1.6.2.1 标准系列溶液配制:

- 39种 PPCPs 混合标准中间液 (1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$): 准确移取 1.00 mL 浓度为 10 mg/L 的外标混合溶液至 10 mL 容量瓶中, 5% 甲醇水溶液定容, 现用现配;
- 39种 PPCPs 混合标准中间液 (100 $\mu\text{g}/\text{L}$): 取 1.00 mL 浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的外标混合溶液至 10 mL 容量瓶中, 5% 甲醇水溶液定容, 现用现配;
- 39种 PPCPs 混合标准中间液 (10 $\mu\text{g}/\text{L}$): 取 1.00 mL 浓度 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准中间溶液至 10 mL 容量瓶中, 5% 甲醇水溶液定容, 现用现配;
- 10种 PPCPs 混合内标物质中间液 (1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$): 取 1.00 mL 浓度 10 mg/L 的内标混合标准溶液至 10 mL 容量瓶中, 甲醇定容, $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存;
- 标准系列溶液配制: 取一定体积的混合标准中间溶液和 200 μL 浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的内标混合溶液至 10 mL 容量瓶中, 5% 甲醇溶液定容, 配制方法见表 49。

表49 标准系列溶液配制

标准系列溶液浓度 $\mu\text{g}/\text{L}$	39种 PPCPs 混合标准中间液		10种 PPCPs 混合内标标准中间液		定容体积 mL
	添加浓度 $\mu\text{g}/\text{L}$	添加体积 μL	添加浓度 $\mu\text{g}/\text{L}$	添加体积 μL	
0.050	10	50	1 000	200	10
0.100	10	100	1 000	200	10
0.200	10	200	1 000	200	10
0.500	10	500	1 000	200	10
1.00	100	100	1 000	200	10
2.00	100	200	1 000	200	10
5.00	100	500	1 000	200	10
10.0	100	1 000	1 000	200	10

标准系列溶液浓度 μg/L	39 种 PPCPs 混合标准中间液		10 种 PPCPs 混合内标标准中间液		定容体积 mL
	添加浓度 μg/L	添加体积 μL	添加浓度 μg/L	添加体积 μL	
12.5	1000	125	1000	200	10
20.0	1000	200	1000	200	10
25.0	1000	250	1000	200	10
40.0	1000	400	1000	200	10
50.0	1000	500	1000	200	10
100	1000	1000	1000	200	10

89.1.6.2.2 标准曲线绘制

标准系列溶液按照浓度从低到高的顺序依次上机测定，以待测物峰面积与相应内标物质（见表50）峰面积的比值为纵坐标，其对应的质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。将表49各混合标准溶液进样分析，根据表51中所规定的各目标待测物测定曲线浓度范围汇总内标法线性回归曲线。

表50 39 种 PPCPs 对应的内标物质

序号	内标物质*	目标待测物
1	磺胺二甲嘧啶 ¹³ C ₆	磺胺吡啶、磺胺醋酰、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺嘧啶
2	磺胺甲噁唑 ¹³ C ₆	磺胺苯吡唑、磺胺甲噁唑、磺胺甲二唑、磺胺噻噁啉
3	甲氧苄啶 ¹³ C ₃	噁唑酸、氟甲唑、西诺沙星、克拉红霉素、地尔硫卓、苯海拉明、奥美普林、甲氧苄啶、1,7-二甲基黄嘌呤、卡马西平、脱氢硝苯地平
4	头孢氨苄 D ₅	氨苄西林、苯唑西林、氯唑西林、青霉素 G、头孢氨苄、头孢拉定、头孢噻吩
5	环丙沙星 ¹³ C ₃ - ¹⁵ N	恩氟沙星、环丙沙星
6	对乙酰氨基酚 D ₃	对乙酰氨基酚
7	氟西汀 D ₅	氟西汀
8	红霉素 ¹³ C-D ₃	红霉素
9	噻菌灵 D ₄	泰乐菌素、噻菌灵
10	沙拉沙星 D ₆	沙拉沙星

注：*也可使用目标待测物本身的同位素内标进行定量。

表51 39 种 PPCPs 标准曲线绘制时推荐的浓度点

单位为微克每升

组分	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
青霉素 G	1	2	5	10	12.5	20	50
氨苄西林	5	10	12.5	20	25	40	50
苯唑西林	5	10	12.5	20	25	40	50
氯唑西林	2	5	10	20	25	50	100
头孢拉定	1	5	10	12.5	20	25	50
头孢氨苄	0.5	1	2	5	10	20	50
头孢噻吩	1	5	10	12.5	20	25	50
红霉素	2	5	10	12.5	20	25	50
克拉红霉素	0.5	1	5	10	20	50	100
泰乐菌素	0.5	1	2	5	10	20	50
磺胺醋酰	1	2	5	10	20	50	100

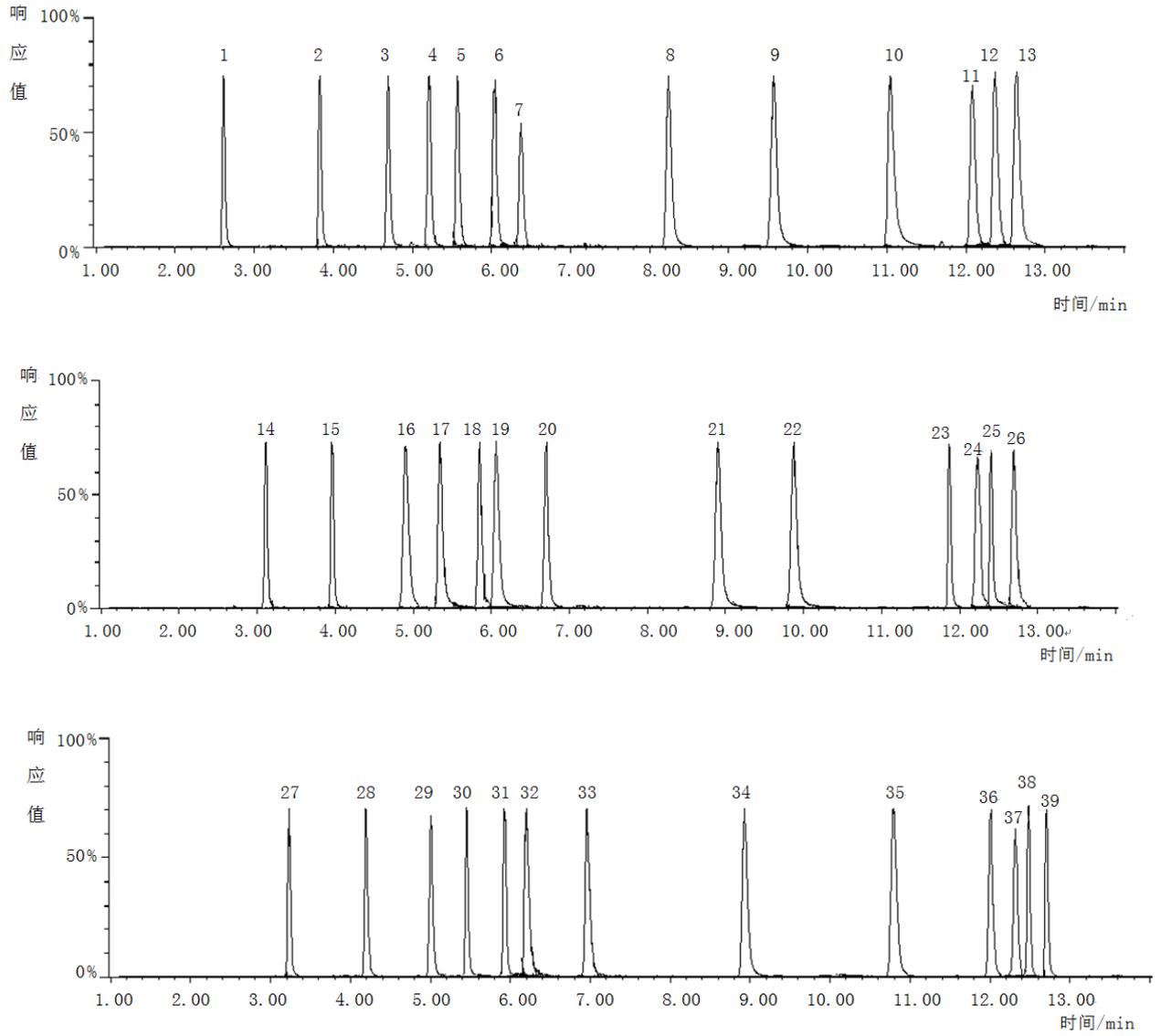
组分	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
磺胺吡啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺嘧啶	0.5	1	2	5	10	12.5	20
磺胺甲噁唑	0.1	0.5	1	2	5	10	20
磺胺甲基嘧啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺甲二唑	0.05	0.1	0.5	1	5	10	20
磺胺二甲嘧啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺对甲氧嘧啶	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺氯吡嗪	0.1	0.5	1	2	5	10	20
磺胺喹噁啉	0.2	0.5	1	2	5	10	20
磺胺间二甲氧嘧啶	0.1	0.5	1	5	10	20	50
磺胺邻二甲氧嘧啶	0.2	0.5	1	5	10	20	50
磺胺苯吡唑	0.2	0.5	1	5	10	20	50
氟甲喹	0.1	0.5	1	2	5	10	20
噁喹酸	0.5	0.5	1	2	5	10	20
西诺沙星	1	2	5	10	12.5	20	40
环丙沙星	1	2	5	10	20	50	100
恩氟沙星	0.5	1	5	10	20	50	100
沙拉沙星	0.5	1	5	10	20	50	100
噻菌灵	0.5	1	2	5	10	12.5	20
对乙酰氨基酚	0.5	1	2	5	10	12.5	20
卡马西平	0.5	1	2	5	10	12.5	20
氟西汀	1	2	5	10	12.5	20	50
地尔硫卓	0.1	0.5	1	5	10	50	100
脱氢硝苯地平	0.1	0.5	1	5	10	20	50
苯海拉明	0.5	1	5	10	20	50	100
奥美普林	0.5	1	2	5	10	12.5	20
甲氧苄啶	0.5	1	2	5	10	12.5	20
1,7-二甲基黄嘌呤	0.5	1	2	5	10	20	50

89.1.6.3 样品测定

样品经固相萃取处理后，与标准系列相同条件下进行分析测定，记录总离子流图，按公式（31）计算测定组分的浓度。

89.1.6.4 色谱图的考察

39种PPCPs的标准色谱图，见图49。



标引序号说明:

- | | | |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1——磺胺醋酰, 2.61 min; | 14——对乙酰氨基酚, 3.11 min; | 27——磺胺嘧啶, 3.22 min; |
| 2——磺胺吡啶, 3.82 min; | 15——1,7-二甲基黄嘌呤, 3.96 min; | 28——磺胺甲基嘧啶, 4.18 min; |
| 3——甲氧苄啶, 4.69 min; | 16——磺胺对甲氧嘧啶, 4.91 min; | 29——磺胺甲二唑, 5.01 min; |
| 4——磺胺二甲嘧啶, 5.20 min; | 17——噻菌灵, 5.31 min; | 30——奥美普林, 5.44 min; |
| 5——头孢氨苄, 5.59 min; | 18——磺胺氯吡嗪, 5.85 min; | 31——环丙沙星, 5.95 min; |
| 6——磺胺甲噁唑, 6.03 min; | 19——氨苄西林, 6.11 min; | 32——恩氟沙星, 6.20 min; |
| 7——头孢拉定, 6.39 min; | 20——磺胺邻二甲氧嘧啶, 6.69 min; | 33——沙拉沙星, 6.96 min; |
| 8——磺胺苯吡唑, 8.23 min; | 21——西诺沙星, 8.88 min; | 34——磺胺间二甲氧嘧啶, 8.96 min; |
| 9——磺胺喹恶啉, 9.56 min; | 22——噻啶酸, 9.87 min; | 35——头孢噻吩, 10.80 min; |
| 10——苯海拉明, 11.05 min; | 23——地尔硫卓, 11.87 min; | 36——氟甲唑, 12.05 min; |
| 11——青霉素 G, 12.09 min; | 24——卡马西平, 12.30 min; | 37——红霉素, 12.37 min; |
| 12——泰乐菌素, 12.37 min; | 25——氟西汀, 12.39 min; | 38——脱氢硝苯地平, 12.48 min; |
| 13——苯唑西林, 12.64 min; | 26——氯唑西林, 12.69 min; | 39——克拉红霉素, 12.78 min. |

图49 39种PPCPs的标准色谱图

89.1.7 试验数据处理

89.1.7.1 定性分析：通过与标准物质比对，根据 PPCPs 的保留时间和特征离子确定待测组分。

89.1.7.2 定量分析：分别将测定的 39 种 PPCPs 峰面积与对应内标物质峰面积的比值代入标准曲线，得到进样浓度 ρ_1 ，按公式（31）计算样品的浓度。

$$\rho_2 = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \dots \dots \dots (31)$$

式中：

ρ_2 ——样品中 PPCPs 的浓度，单位为纳克每升（ng/L）；

ρ_1 ——进样浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V_1 ——样品的定容体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——取样体积，单位为升（L）。

89.1.8 精密度和准确度

生活饮用水水样进行加标回收测定，分别添加 PPCPs 低（1 ng/L~5 ng/L）、中（4 ng/L~20 ng/L）、高（20 ng/L~100 ng/L）3 个浓度水平，按照所建立的方法进行样品处理及测定。每个浓度水平重复 6 份平行样品，计算加标回收率和相对标准偏差（RSD）。5 个实验室加标回收率和精密度结果见表 52。

表 52 方法回收率和精密度（n=6）

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	青霉素 G	71.6~101	5.8~15	68.0~79.0	4.8~17	68.9~80.8	4.4~16
2	氨苄西林	78.3~118	5.0~16	67.6~114	4.1~17	80.8~109	0.40~14
3	苯唑西林	83.5~117	4.0~17	76.1~113	3.1~15	81.4~110	1.4~16
4	氯唑西林	69.7~120	0.60~26	80.9~116	4.5~14	65.3~109	3.9~18
5	头孢拉定	63.2~114	5.2~27	87.8~120	3.0~15	86.4~120	2.6~11
6	头孢氨苄	78.4~120	1.1~14	83.8~120	3.4~11	81.2~110	4.9~17
7	头孢噻吩	68.1~115	5.4~15	78.3~117	4.0~16	75.9~114	3.1~7.9
8	红霉素	103~120	1.2~6.9	89.7~120	3.5~12	104~120	2.5~16
9	克拉红霉素	81.6~113	2.8~7.7	67.4~118	1.8~17	69.9~98.4	5.6~8.3
10	泰乐菌素	76.1~112	4.0~10	62.5~123	4.7~27	80.2~124	3.9~14
11	磺胺醋酰	91.9~107	2.2~11	92.7~116	3.5~17	89.3~120	3.0~13
12	磺胺吡啶	101~109	2.6~8.7	87.2~115	2.2~17	93.2~111	2.9~20
13	磺胺嘧啶	74.8~115	2~11	76.9~103	3.5~17	87.8~109	3.7~12
14	磺胺甲噁唑	73.0~112	1.6~6.9	86.2~111	3.3~12	85.9~113	1.2~5.6
15	磺胺甲基嘧啶	72.0~114	3.1~9.2	65.9~114	2.2~8.0	64.2~119	2.6~16
16	磺胺甲二唑	75.0~117	5.3~9.8	82.2~104	3.5~18	86.9~112	1.9~14
17	磺胺二甲嘧啶	94.7~110	1.9~9.3	82.8~113	1.7~16	110~112	1.0~13
18	磺胺对甲氧嘧啶	90.7~117	2.7~12	84.7~116	3.9~16	102~109	2.1~12
19	磺胺氯吡嗪	62.3~116	3.8~11	60.0~103	2.6~18	63.2~102	1.0~11
20	磺胺喹噁啉	80.9~114	3.5~11	82.0~111	1.7~16	86.8~119	3.5~12
21	磺胺间二甲氧嘧啶	94.3~115	2.8~8.1	87.9~118	1.4~18	101~120	3.5~12
22	磺胺邻二甲氧嘧啶	97.1~120	2.5~10	88.3~120	1.8~17	96.3~120	1.7~13
23	磺胺苯吡唑	77.6~111	3.4~9.2	82.5~116	1.7~16	76.1~109	2.7~8.8
24	氟甲喹	85.7~115	1.1~10	71.5~105	3.5~16	91.8~114	2.1~13

序号	组分	低浓度		中浓度		高浓度	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
25	噻嗪酸	76.3~124	1.4~9.5	66.3~104	4.1~14	104~104	1.9~14
26	西诺沙星	109~120	1.8~9.8	64.7~114	3.7~25	86.4~99.1	0.7~18
27	环丙沙星	97.3~117	6.0~8.2	83.7~118	6.8~15	73.9~113	2.7~14
28	恩氟沙星	81.2~108	1.9~20	69.3~103	4.1~16	88.8~120	1.6~12
29	沙拉沙星	90~115	1.7~13	75.9~98.9	4.4~16	71.9~91.3	1.7~7.8
30	噻菌灵	61~110	3.6~9.1	77.5~110	2.4~14	99.0~107	1.0~6.2
31	对乙酰氨基酚	96.7~116	2.1~14	87.6~116	7.7~14	93.1~111	2.7~12
32	卡马西平	91~102	2.0~7.3	82.8~109	2.8~17	81.1~93.5	3.5~6
33	氟西汀	84.7~122	2.7~11	81.9~108	1.7~13	87.0~113	4.6~11
34	地尔硫卓	91~117	2.2~11	95.1~108	1.7~16	87.1~103	3.4~12
35	脱氢硝苯地平	92.3~119	1.8~8.1	93.8~104	1.4~12	96.5~105	1.2~6.5
36	苯海拉明	79.7~104	2.2~20	77.9~103	2.8~19	76.1~96.4	2.9~17
37	奥美普林	80.3~103	2.4~8.0	67.9~107	3.5~15	72.0~105	2.1~8.3
38	甲氧苄啶	75.0~112	1.9~8.5	80.0~110	2.0~12	95.7~116	1.7~6.8
39	1,7-二甲基黄嘌呤	91.4~114	1.4~11	73.4~118	3.1~16	84.3~90.9	1.1~14

附录 A

(资料性)

吹扫捕集气相色谱质谱法测定挥发性有机物

A.1 最低检测质量浓度

本方法适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中的可吹脱有机化合物，本方法测定挥发性有机化合物的种类(见表A.1)和检出限随仪器和操作条件而变，水样为25 mL时的方法检出限(见表A.2)。

表A.1 吹扫捕集气相色谱质谱法测定的挥发性有机化合物

序号	组分	序号	组分	序号	组分
1	丙酮	29	1,3-二氯苯	57	甲基丙烯酸甲酯
2	丙烯腈	30	1,4-二氯苯	58	4-甲基-2-戊酮
3	3-氯-1-丙烯	31	反-1,4-二氯-2-丁烯	59	甲基特丁基醚
4	苯	32	二氟二氯甲烷	60	萘
5	溴苯	33	1,1-二氯乙烷	61	一硝基苯
6	一氯一溴甲烷	34	1,2-二氯乙烷	62	2-硝基丙烷
7	二氯一溴甲烷	35	1,1-二氯乙烯	63	五氯乙烷
8	三溴甲烷	36	顺-1,2-二氯乙烯	64	丙腈
9	一溴甲烷	37	反-1,2-二氯乙烯	65	正丙基苯
10	2-丁酮	38	1,2-二氯丙烷	66	苯乙烯
11	丁苯	39	1,3-二氯丙烷	67	1,1,1,2-四氯乙烷
12	仲丁基苯	40	2,2-二氯丙烷	68	1,1,2,2-四氯乙烷
13	叔丁基苯	41	1,1-二氯丙烯	69	四氯乙烯
14	二硫化碳	42	1,1-二氯丙酮	70	四氢呋喃
15	四氯化碳	43	顺-1,3-二氯丙烯	71	甲苯
16	氯乙腈	44	反-1,3-二氯丙烯	72	1,2,3-三氯苯
17	氯苯	45	乙醚	73	1,2,4-三氯苯
18	氯丁烷	46	乙苯	74	1,1,1-三氯乙烷
19	氯乙烷	47	甲基丙烯酸乙酯	75	1,1,2-三氯乙烷
20	三氯甲烷	48	六氯丁二烯	76	三氯乙烯
21	氯甲烷	49	六氯乙烷	77	三氯氟甲烷
22	2-氯甲苯	50	2-己酮	78	1,2,3-三氯丙烷
23	4-氯甲苯	51	异丙基苯	79	1,2,4-三甲苯
24	一氯二溴甲烷	52	4-异丙基甲苯	80	1,3,5-三甲苯
25	1,2-二溴-3-氯丙烷	53	甲基丙烯腈	81	氯乙烯
26	1,2-二溴乙烷	54	丙烯酸甲酯	82	邻二甲苯
27	二溴甲烷	55	二氯甲烷	83	间二甲苯
28	1,2-二氯苯	56	碘甲烷	84	对二甲苯

表A.2 挥发性有机化合物方法的回收率、精密度和方法检出限 (MDL)

组分	组分浓度/ (μg/L)	回收率/%	RSD/%	MDL/ (μg/L)
苯	0.1~10	97	5.7	0.04
溴苯	0.1~10	100	5.5	0.03
一氯一溴甲烷	0.5~10	90	6.4	0.04
二氯一溴甲烷	0.1~10	95	6.1	0.08
三溴甲烷	0.5~10	101	6.3	0.12
一溴甲烷	0.5~10	95	8.2	0.11
丁苯	0.5~10	100	7.6	0.11
仲丁基苯	0.5~10	100	7.6	0.13
叔丁基苯	0.5~10	102	7.3	0.14
四氯化碳	0.5~10	84	8.8	0.21
氯苯	0.1~10	98	5.9	0.04
一氯乙烷	0.5~10	89	9.0	0.10
三氯甲烷	0.5~10	90	6.1	0.03
一氯甲烷	0.5~10	93	8.9	0.13
2-氯甲苯	0.1~10	90	6.2	0.04
4-氯甲苯	0.1~10	99	8.3	0.06
一氯二溴甲烷	0.1~10	92	7.0	0.05
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.5~10	83	20	0.26
1,2-二溴乙烷	0.5~10	102	3.9	0.06
二溴甲烷	0.5~10	100	5.6	0.24
1,2-二氯苯	0.1~10	93	6.2	0.03
1,3-二氯苯	0.5~10	99	6.9	0.12
1,4-二氯苯	0.2~20	103	6.4	0.03
二氟二氯甲烷	0.5~10	90	7.7	0.10
1,1-二氯乙烷	0.5~10	96	5.3	0.04
1,2-二氯乙烷	0.1~10	95	5.4	0.06
1,1-二氯乙烯	0.1~10	94	6.7	0.12
顺-1,2-二氯乙烯	0.5~10	101	6.7	0.12
反-1,2-二氯乙烯	0.1~10	93	5.6	0.06
1,2-二氯丙烷	0.1~10	97	6.1	0.04
1,3-二氯丙烷	0.1~10	96	6.0	0.04
2,2-二氯丙烷	0.5~10	86	17	0.35
1,1-二氯丙烯	0.5~10	98	8.9	0.10
乙苯	0.1~10	99	8.6	0.06
六氯丁二烯	0.5~10	100	6.8	0.11
异丙苯	0.5~10	101	7.6	0.15
4-异丙基甲苯	0.1~10	99	6.7	0.12
二氯甲烷	0.1~10	95	5.3	0.03
萘	0.1~100	104	8.2	0.04

组分	组分浓度/ (μg/L)	回收率/%	RSD/%	MDL/ (μg/L)
丙苯	0.1~10	100	5.8	0.04
苯乙烯	0.1~100	102	7.2	0.04
1,1,1,2-四氯乙烷	0.5~10	90	6.8	0.05
1,1,2,2-四氯乙烷	0.1~10	91	6.3	0.04
四氯乙烯	0.5~10	89	6.8	0.14
甲苯	0.5~10	102	8.0	0.11
1,2,3-三氯苯	0.5~10	109	8.6	0.03
1,2,4-三氯苯	0.5~10	108	8.3	0.04
1,1,1-三氯乙烷	0.5~10	98	8.1	0.08
1,1,2-三氯乙烷	0.5~10	104	7.3	0.10
三氯乙烯	0.5~10	90	7.3	0.19
三氯氟甲烷	0.5~10	89	8.1	0.08
1,2,3-三氯丙烷	0.5~10	108	15	0.32
1,2,4-三甲苯	0.5~10	99	8.1	0.13
1,3,5-三甲苯	0.5~10	92	7.4	0.05
氯乙烯	0.5~10	98	6.7	0.17
邻二甲苯	0.1~31	103	7.2	0.11
间二甲苯	0.1~10	97	6.5	0.05
对二甲苯	0.5~10	104	7.7	0.13

A.2 原理

将待测水样用注射器注入吹扫捕集装置的吹脱管中，于室温下通以惰性气体（氦气），把水样中低水溶性的挥发性有机化合物及加入的内标和标记化合物吹脱出来，捕集在装有适当吸附剂的捕集管内。吹脱程序完成后，捕集管被瞬间加热并以氦气反吹，将所吸附的组分解吸入毛细管气相色谱仪（GC）中，组分经程序升温色谱分离后，用质谱仪（MS）检测。

通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性；每个定性出来的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之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物，用内标校正程序测定。

A.3 干扰及消除

主要的污染源是吹脱气体及捕集管路中的挥发性有机化合物，不要使用非聚四氟乙烯的塑料管和密封圈，吹扫装置中的流量计不应含橡胶元件；每天在操作条件下分析纯水空白，检查系统中是否有污染（不准从样品检测结果中扣除空白值）；仪器实验室不应有溶剂污染，特别是二氯甲烷和甲基叔丁基醚（MtBE）。

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，在测定样品之间要用纯水将吹脱管和进样器冲洗两次。在分析特别高浓度的样品后要分析一个实验室纯水空白。若样品中含有大量水溶性物质、悬浮固体、高沸点物质或高浓度的有机物，会污染吹脱管，此时要用洗涤剂清洗吹脱管，再用二次水淋洗干净后于105℃烘箱中烘干后使用。吹扫系统的捕集管和其他部位也易被污染，要经常烘烤、吹脱整个系统。

样品在运输和储藏过程中可能会因挥发性有机化合物（尤其是氟代烃和二氯甲烷）渗透过密封垫而受到污染。在采样、加固剂和运输的全过程中携带纯水作为现场试剂空白来检查此类污染。

高纯甲醇中可能含有石油、二氯甲烷和其他有机污染物，在配制标准之前应检测是否含有此类污染物。

A.4 样品采集与保存

A.4.1 样品采集

所有样品均采集平行样，每批样品要带一个现场空白，即在实验室中用纯水充满样品瓶，封好后与空的样品瓶一同运至采样点。

采样时，使水样在瓶中溢流出而不留气泡。若从水龙头采样，应先打开龙头放水至水温稳定（一般需10 min）。调节水流速度约为500 mL/min，从流水中采集平行样；若从开放的水体中采样，先用1 L的广口瓶或烧杯从有代表性的区域中采样，再小心把水样从广口瓶或烧杯中倒入样品瓶中。

对于不含余氯的样品和现场空白，每40 mL水样中加4滴4 mol/L的盐酸作固定剂，以防水样中发生生物降解，要确保盐酸中不含痕量有机杂质。

对于含余氯的样品和现场空白，在样品瓶中先加入抗坏血酸（每40 mL水样加25 mg），待样品瓶中充满水样并溢流后，每20 mL样品中加入1滴4 mol/L盐酸调节样品pH<2，再密封样品瓶。注意垫片的聚四氟乙烯（PTFE）面朝下。

A.4.2 样品保存

样品保存取决于待测目标组分和样品基体，采样后应将样品冷却至4℃，并维持此温度直到分析。现场水样在到达实验室前应用冰块降温以保持在4℃。样品存放区域应无有机物干扰。

A.5 试剂或材料

A.5.1 甲醇：优级纯。

A.5.2 纯水：普通纯水于90℃水浴中用氮气吹脱15 min，现用现制。所得纯水中应无干扰测定的杂质，或水中杂质含量小于方法中目标组分的检出限。

A.5.3 盐酸（1+1）：将一定体积的盐酸[$\rho(\text{HCl})=1.19\text{ g/mL}$]加入等体积纯水中。

A.5.4 氯乙烯：标准气。

A.5.5 抗坏血酸

A.5.6 硫代硫酸钠。

A.5.7 标准储备液：可直接购买具有标准物质证书的标准溶液，标准溶液应包括所有相关的待测组分，也可用纯标准物质制备（称量法），常用浓度为1 mg/mL~5 mg/mL。将其置于PTFE封口的螺旋口瓶中或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上空，避光于冰箱保存：

- a) 将10 mL容量瓶放在天平上先归零，加入大约9.8 mL甲醇，使其静置约10 min，不要加盖，直至沾有甲醇液体的容器表面干燥为止，精确称量至0.1 mg；
- b) 依下述步骤，加入已预先确认过纯度的标准参考品：
 - 1) 液体：使用100 μL 的注射针，立即加入两滴或两滴以上已预先分析过的标准参考品于容量瓶中，再称重。加入的标准品液体必需直接落入甲醇液体中，不得与容量瓶的瓶颈部分接触；
 - 2) 气体：制备沸点在30℃以下的标准品（如溴甲烷、氯乙烷、氯甲烷、二氟二氯甲烷、一氟三氯甲烷、氯乙烯等），将5 mL气密式注射针阀内充满标准参考品至刻度，将针头伸入容量瓶内甲醇液体表面上5 mm处，在液面上缓缓将标准参考品释出，比重较重的气体很快的溶入甲醇液体中。
- c) 再称重，稀释至刻度，盖上瓶盖，倒置容量瓶数次，使充分混合。以标准参考品的净重，计算其于溶液中的浓度（mg/L）。若该化合物的纯度为96%或更高时，则所称的重量，可直接计

算储备标准溶液的浓度，而不需考虑因标准品纯度不足 100% 所造成之误差。任何浓度之市售标准品，经制造商或一独立机构确认后，皆可使用；

- d) 将标准储备液倒入有 PTFE 内衬附螺旋盖的玻璃瓶。瓶内的液面上顶空愈少愈好，储存于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温，避光；
- e) 气体标准储备液，需每周重新配制。其它的标准储备液需每月重新配制或与校准标准品比对发现问题时需重新配制。

A. 5.8 标准中间液：用甲醇稀释标准储备液，其浓度要便于配制校准溶液，并能包括校准曲线的浓度范围。将其置于PTFE封口的螺旋口瓶中或密闭瓶瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于冰箱保存。经常检查溶液是否变质或挥发，在用它配制使用液时要将其放至室温。

A. 5.9 内标及标记物添加液：用甲醇配制内标（氟苯）、标记物（1,2-二氯苯-D₄及4-溴氟苯），使其浓度为 $5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。该混合液要加到样品、标样和空白中，例如，将 $5\text{ }\mu\text{L}$ 内标及标记物的甲醇溶液加入 5 mL （或 25 mL ）水样中，使内标及标记物在水样中的浓度为 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ （或 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ ）。在满足方法要求并不干扰目标组分测定的前提下，也可用其它的内标和标记物。

A. 5.10 校准使用液：将一定量的标准中间液加入到纯水中，倒转摇动两次，配制至少五个标准曲线点，其中一个接近但高于方法的最低检出限（MDL），或在实际工作范围的最低限处。其余标准曲线点要对应样品的浓度范围。在无液面上顶空时将此校准标准置于螺口瓶中，可保存 24 h 。也可在 5 mL （或 25 mL ）注射器中直接注入一定量的标准使用液和内标及标记物混合液，然后立刻将此校准液注入吹扫捕集装置中。

A. 6 仪器设备

A. 6.1 微量注射器： $10\text{ }\mu\text{L}$ 。

A. 6.2 气密性注射器： 5 mL 或 25 mL 。

A. 6.3 样品瓶： 40 mL ，棕色玻璃瓶附螺旋盖及聚四氟乙烯垫片。

A. 6.4 吹扫捕集系统：此系统包括吹扫装置、捕集管及脱附装置。能容纳 25 mL 水样，且水样深度不低于 5 cm 。若GC-MS系统的灵敏度足以达到方法的检出限，可使用 5 mL 的吹脱管。样品上方气体空间应小于 15 mL ，吹脱气的初始气泡直径应小于 3 mm ，吹脱气从距水样底部不大于 5 mm 处引入。

A. 6.5 捕集管： $25\text{ cm}\times 3\text{ mm}$ （内径），内填有 $1/3$ 聚 $2,6$ -苯基对苯醚（Tenax）、 $1/3$ 硅胶、 $1/3$ 椰壳炭。若能满足质控要求，也可使用其它的填充物。

A. 6.6 气相色谱仪：可程序升温，所有的玻璃元件（如进样口插件）均是用硅烷化试剂处理脱活。

A. 6.7 气相色谱柱：要保证脱附气流与柱型匹配，可用以下柱子：

柱 1： $60\text{ m}\times 0.75\text{ mm}$ （内径）， $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ，VOCOL 宽口径毛细柱。

柱 2： $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}$ （内径）， $3\text{ }\mu\text{m}$ ，DB-624 大口径毛细柱。

柱 3： $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$ （内径）， $1\text{ }\mu\text{m}$ ，DB-5 毛细柱。

柱 4： $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$ （内径）， $1.4\text{ }\mu\text{m}$ ，DB-624 毛细柱。

也可使用其它等效色谱柱。

A. 6.8 质谱仪： 0.7 s 内可由 35 amu 扫描至 265 amu ，使用EI方式离子化，标准电子能量为 70 eV 。

A. 6.9 毛细界面管柱：连接脱附装置与气相色谱仪分离管柱间之界面管柱，此界面管柱具有将吹扫捕集装置中高温脱附后之各成分，以液氮低温（ $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）收集于一个未涂布固定相的空毛细管界面管柱前端，再将此毛细管界面管柱以 15 s 或更短时间内加热到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的方式，瞬间将各成分传输到气相色谱仪之分离管柱中。此毛细界面管柱前端与后端所连接的吸附管及分离管柱内径不同，应利用不锈钢螺旋帽转接，以不漏气为连接原则。

A. 7 试验步骤

A.7.1 仪器条件（供参考用，可视实际需要适当调整）

A.7.1.1 吹扫捕集装置条件：吹脱温度：室温；吹脱时间：11 min；解吸温度180℃；解吸时间：4 min；烘烤温度：230℃；烘烤时间：10 min；毛细管界面冷却温度：-150℃；气体流速：高纯度氮气或氦气（99.95%以上），流量为40 mL/min ±5 mL/min。

A.7.1.2 气相色谱仪条件：DB-624柱：35℃（5 min）→（6℃/min）→160℃（6 min）→（20℃/min）→210℃（2 min）；载气：氦气[$\varphi(\text{He}) \geq 99.999\%$]，流量1.0 mL/min。

A.7.1.3 质谱仪操作条件：离子源：EI；离子源温度：200℃；接口温度：220℃；离子化能量：70 eV；扫描范围：35 amu~300 amu；扫描时间：0.45 s；回扫时间：0.05 s。

A.7.2 仪器校准

A.7.2.1 GC-MS性能试验：直接导入25 ng的4-溴氟苯（BFB）于GC中，或将1 μL 25 μg/mL的BFB加入到5 mL（或25 mL）纯水中进行吹扫捕集，得到的BFB质谱在扣除背景后，其质荷比（m/z）应满足表A.3的要求，否则要重新调谐质谱仪直至符合要求。

表A.3 4-溴氟苯（BFB）离子丰度指标

质荷比（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5%
175	质量为174离子丰度的5%~9%
176	在质量为174离子丰度的95%~101%之间
177	质量为176离子丰度的5%~9%

A.7.2.2 内标法初始校准：使用氟苯（或用标记物1,2-二氯苯-D₄）作为内标。将内标物直接加入到注射器中，配制至少五个点的校准标准，按样品分析法分析每个校准标准，检查各组分的色谱图和质谱灵敏度，要求色谱峰窄而对称，多数无拖尾，灵敏度高；质谱识别校准溶液中每个化合物在适当保留时间窗口的色谱峰能初步确认，可辨认的化合物不少于99%。按公式（A.1）计算响应因子（RF）。

$$RF = \frac{A_x \times c_{is}}{A_{is} \times c_x} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

RF——响应因子；

A_x ——各组分定量离子峰面积；

c_{is} ——内标物浓度，单位为微克每升（μg/L）；

A_{is} ——内标物定量离子峰面积；

c_x ——各组分浓度，单位为微克每升（μg/L）。

每种组分、标记化合物的平均RF的RSD应小于20%。

A.7.2.3 再校正：使用与初始校正相同条件吹脱，并分析中间浓度校正溶液，确定内标物和标记物定量离子的峰面积不得比前一次连续校正低30%以上，或比初始校正时少50%以上，已再校正测得的数据

计算每个组分和标记物的RF值，该RF值在初始校正时应在测出RF平均值的30%以内。

A.7.3 测定

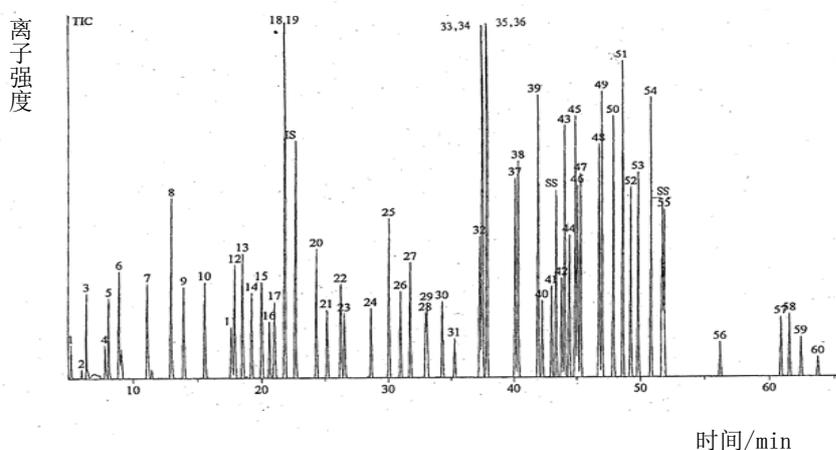
A.7.3.1 分析前将样品和标准品恢复至室温。

A.7.3.2 校正气相色谱质谱仪条件使符合分析条件。

A.7.3.3 开启样品瓶，用5 mL（或25 mL）注射器抽出略多的水样，倒转注射器，排除空气使水样体积为5.0 mL（或25.0 mL），通过注射器的顶端加入一定量（5 μL）的内标物和标记物，立刻注入吹扫捕集装置中，在室温下进行吹脱、捕集、脱附、自动导入气相色谱质谱仪中，进行定性及定量之分析。

A.7.4 色谱图的考察

挥发性有机化合物的标准色谱图，见图A.1。



图A.1 挥发性有机化合物的标准色谱图

A.8 试验数据处理

A.8.1 定性分析

定性分析的原则是以样品与标准品之特性离子图谱比较，且应符合下列条件：

- a) 若气相色谱质谱仪的BFB校正符合每日校正要求，则可进行样品与标准品之特性离子做比较；
- b) 样品与标准品比较其相对保留时间差最多不得超过其保留时间窗的3倍相对偏差范围；
- c) 比较特性离子时应符合下列要求：
 - 1) 标准质谱中相对强度大于10%的特性离子（见表A.4）均应出现在样品中；
 - 2) 样品中符合上项要求特性离子的大小应在标准品相对离子强度的±20%间；
 - 3) 对于有些重要的离子（如分子离子），虽然其相对强度小于10%，亦应列入评估中。

A.8.2 定量分析

A.8.2.1 用五种不同浓度的标准品（其中内标的浓度恒定）绘制标准曲线，该曲线的纵坐标为组分定量离子峰面积 A_x 与其浓度 c_x 之比，横坐标为内标氟苯的定量离子峰面积 A_{is} 与其浓度 c_{is} 之比。由此求得响应因子RF。

A.8.2.2 实际样品在测定前加入同样浓度的内标，测得未知物的定量离子峰面积 A_x 后，通过校准曲线并根据公式（A.2）计算实际样品浓度 c_x 。

$$c_x = \frac{A_x \times c_{is}}{A_{is} \times RF} \dots \dots \dots (A.2)$$

式中：

c_x ——实际样品待测组分浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

A_x ——各组分定量离子峰面积；

c_{is} ——内标物浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

A_{is} ——内标物定量离子峰面积；

RF ——响应因子。

A.9 精密度和准确度

方法的精密度和准确度见表 A.2。

A.10 注意事项

A.10.1 吹扫捕集装置：第一次使用时要用20 mL/min惰性气体在180 °C下反吹捕集管12 h，以后在每天使用后老化10 min。

A.10.2 分析实验室试剂空白：为检查本方法中的待测物或其他干扰物质是否在实验室环境中、试剂中、器皿中存在，用甲醇溶液制备浓度为5 $\mu\text{g/mL}$ 的氟苯（内标）及4-溴氟苯（标记物），将5 μL 上述甲醇溶液加入到25 mL纯水中，得到的浓度为1 $\mu\text{g/L}$ ，将此水溶液移到吹扫装置中进行GC-MS分析。要求方法组分的本底值低于方法检出限。

A.10.3 实验室加标空白：为控制该实验室是否有能力在所要求的方法检出限内进行准确而精密的测量，要求各组分及标记化合物的平均准确度应在80%~120%，相对标准偏差RSD应小于20%，出峰较早的组分和最后出峰的高沸点组分的准确度和精密度会低于其他组分；方法检出限应满足各组分所要求的浓度水平。

A.10.4 内标及标记物的定量离子的峰面积在一段时间内保持相对稳定，内标的漂移不得大于50%，实验室加标样的峰面积也应相对稳定。

表A.4 方法待测组分的分子量、定量离子和特征离子 (m/z)

序号	组分	分子量 ^a	定量离子 (m/z)	特征离子 (m/z)
1	丙酮	58	43	58
2	丙烯腈	53	52	53
3	3-氯-1-丙烯	76	76	49
4	苯	78	78	77
5	溴苯	156	156	77, 158
6	一氯一溴甲烷	128	128	49, 130
7	二氯一溴甲烷	162	83	85, 127
8	三溴甲烷	250	173	175, 252
9	一溴甲烷	94	94	96
10	2-丁酮	72	43	57, 72
11	丁苯	134	91	134
12	仲丁基苯	134	105	134
13	叔丁基苯	134	119	91
14	二硫化碳	76	76	—
15	四氯化碳	152	117	119

序号	组分	分子量 ^a	定量离子 (m/z)	特征离子 (m/z)
16	一氯乙腈	75	48	75
17	氯苯	112	112	77, 114
18	一氯丁烷	92	56	49
19	一氯乙烷	64	64	66
20	三氯甲烷	118	83	85
21	一氯甲烷	50	50	52
22	2-氯甲苯	126	91	126
23	4-氯甲苯	126	91	126
24	一氯二溴甲烷	206	129	127
25	1,2-二溴-3-氯丙烷	234	75	155, 157
26	1,2-二溴乙烷	186	107	109, 188
27	二溴甲烷	172	93	95, 174
28	1,2-二氯苯	146	146	111, 148
29	1,3-二氯苯	146	146	111, 148
30	1,4-二氯苯	146	146	111, 148
31	反-1,4-二氯-2-丁烯	124	53	88, 75
32	二氟二氯甲烷	120	85	87
33	1,1-二氯乙烷	98	63	65, 83
34	1,2-二氯乙烷	98	62	98
35	1,1-二氯乙烯	96	96	61, 63
36	顺-1,2-二氯乙烯	96	96	61, 98
37	反-1,2-二氯乙烯	96	96	61, 98
38	1,2-二氯丙烷	112	63	112
39	1,3-二氯丙烷	112	76	78
40	2,2-二氯丙烷	112	77	97
41	1,1-二氯丙烯	110	75	110, 77
42	1,1-二氯丙酮	126	43	83
43	顺-1,3-二氯丙烯	110	75	110
44	反-1,3-二氯丙烯	110	75	110
45	乙醚	74	59	45, 73
46	乙苯	106	91	106
47	甲基丙烯酸乙酯	114	69	99
48	六氯丁二烯	258	225	260
49	六氯乙烷	234	117	119, 201
50	2-己酮	100	43	58
51	异丙苯	120	105	120
52	4-异丙基甲苯	134	119	134, 91
53	甲基丙烯腈	67	67	52
54	丙烯酸甲酯	86	55	85
55	二氯甲烷	84	84	86, 49
56	碘甲烷	142	142	127

序号	组分	分子量 ^a	定量离子 (m/z)	特征离子 (m/z)
57	甲基丙烯酸甲酯	100	69	99
58	4-甲基-2-戊酮	100	43	58, 85
59	甲基叔丁基醚	88	73	57
60	萘	128	128	—
61	硝基苯	123	51	77
62	2-硝基丙烷	89	46	—
63	五氯乙烷	200	117	119, 167
64	丙腈	55	54	—
65	丙苯	120	91	120
66	苯乙烯	104	104	78
67	1, 1, 1, 2-四氯乙烷	166	131	133, 119
68	1, 1, 2, 2-四氯乙烷	166	83	131, 85
69	四氯乙烯	164	166	168, 129
70	四氢呋喃	72	71	72, 42
71	甲苯	92	92	91
72	1, 2, 3-三氯苯	180	180	182
73	1, 2, 4-三氯苯	180	180	182
74	1, 1, 1-三氯乙烷	132	97	99, 61
75	1, 1, 2-三氯乙烷	132	83	97, 85
76	三氯乙烯	130	95	130, 132
77	三氯氟甲烷	136	101	103
78	1, 2, 3-三氯丙烷	146	75	77
79	1, 2, 4-三甲苯	120	105	120
80	1, 3, 5-三甲苯	120	105	120
81	氯乙烯	62	62	64
82	邻二甲苯	106	106	91
83	间二甲苯	106	106	91
84	对二甲苯	106	106	91
85	氟苯 (内标)	96	96	77
86	4-溴氟苯 (标记物)	174	95	174, 176
87	1, 2-二氯苯-D ₄	150	152	115, 150

^a化合物的最小质量数。

附录 B

(资料性)

固相萃取气相色谱质谱法测定半挥发性有机物

B.1 最低检测质量浓度

本方法适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中可被C₁₈固相萃取柱吸附并具有热稳定性的有机化合物，本方法测定有机化合物的种类（见表B.1）和检出限随仪器和操作条件而变，水样为1 L时的方法检出限（见表B.2）。

表 B.1 固相萃取气相色谱质谱法测定的半挥发性有机化合物

序号	组分英文名称	组分中文名称	分子量 ^a
1	Acenaphthylene	萘烯	152
2	Alachlor	甲草胺；草不绿	269
3	Aldrin; (Aldrine)	艾氏剂；绿甲桥砒；化合物 118	362
4	Ametryn	莠灭净	227
5	Anthracene	蒽	178
6	Atraton	莠去通	211
7	Atrazine	莠去津	215
8	Benz(a)anthracene	苯并(a)蒽；苯并蒽	228
9	Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	252
10	Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	252
11	Benzo(a)pyrene	苯并(a)芘	252
12	Benzo(g, h, i)perylene	苯并(g, h, i)芘	276
13	Bromacil	除草定；丁溴啉	260
14	Butachlor	丁草胺；去草胺	311
15	Butylate	丁草敌；苏达灭	217
16	Butylbenzylphthalate	邻苯二甲酸丁基苄基酯	312
17	Carboxin ^b	萎锈灵	235
18	alpha-Chlordane	α-氯丹	406
19	gamma-Chlordane	γ-氯丹	406
20	trans-Nonachlor	反-九氯	440
21	Chloroneb	氯苯甲醚；地茂散；地茂丹	206
22	Chlorobenzilate	乙酯杀螨醇	324
23	Chlorpropham	氯苯胺灵；氯氰芬；间氯苯氨基甲酸异丙酯	213
24	Chlorothalonil	百菌清；四氯二氰苯	264
25	Chlorpyrifos	毒死蜱	349
26	2-Chlorobiphenyl	2-氯联苯	188
27	Chrysene	蒽	228
28	Cyanazine	氰草津；草净津；百得斯	240
29	Cycloate	环草敌	215
30	Dacthal (DCPA)	氯酞酸甲酯	330
31	4,4'-DDD	4,4'-滴滴滴	318

序号	组分英文名称	组分中文名称	分子量 ^a
32	4,4'-DDE	4,4'-滴滴伊	316
33	4,4'-DDT	4,4'-滴滴涕	352
34	Diazinon ^b	二嗪磷；二嗪农；敌匹硫磷	304
35	Dibenz(a,h)anthracene	二苯并(a,h)蒽	278
36	Di-n-Butylphthalate	邻苯二甲酸二正丁酯	278
37	2,3-Dichlorobiphenyl	2,3-二氯联苯	222
38	Dichlorvos	敌敌畏	220
39	Dieldrin	狄氏剂	378
40	Diethylphthalate	邻苯二甲酸二乙酯	222
41	Di(2-ethylhexyl) adipate	己二酸二(2-乙基己基)酯	370
42	Di(2-ethylhexyl) phthalate	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	390
43	Dimethylphthalate	邻苯二甲酸二甲酯	194
44	2,4-Dinitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	182
45	2,6-Dinitrotoluene	2,6-二硝基甲苯	182
46	Diphenamid	双苯酰草胺；草乃敌	239
47	Disulfoton ^b	乙拌磷	274
48	Disulfoton sulfoxide ^b	乙拌磷亚砷	290
49	Disulfoton sulfone	乙拌磷砷	306
50	Endosulfan I	硫丹 I	404
51	Endosulfan II	硫丹 II	404
52	Endosulfan sulfate	硫丹硫酸酯	420
53	Endrin	异狄氏剂	378
54	Endrin aldehyde	异狄氏剂醛	378
55	EPTC	菌草敌；扑草灭；丙草丹	189
56	Ethoprop	灭线磷；丙线磷	242
57	Etridiazole	土菌灵	246
58	Fenamiphos ^b	苯线磷；克线磷	303
59	Fenarimol	氯苯嘧啶醇；异嘧菌醇	330
60	Fluorene	芴	166
61	Fluridone	氟苯酮；氟啶草酮	328
62	Heptachlor	七氯	370
63	Heptachlor epoxide	环氧七氯	386
64	2,2',3,3',4,4',6-Heptachloro-biphenyl	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	392
65	Hexachlorobenzene	六氯苯	282
66	2,2',4,4',5,6'-Hexachloro-biphenyl	2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	358
67	Hexachlorocyclohexane, alpha	α-六六六	288
68	Hexachlorocyclohexane, beta	β-六六六	288
69	Hexachlorocyclohexane, delta	δ-六六六	288
70	Hexachlorocyclopentadiene	六氯代环戊二烯	270
71	Hexazinone	环嗪酮；六嗪酮	252
72	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	茚并(1,2,3-c,d)芘	276

序号	组分英文名称	组分中文名称	分子量 ^a
73	Isophorone	异佛尔酮; 3, 5, 5-三甲基-2-环己烯-1-酮	138
74	Hexachlorocyclohexane, gamma (Lindane)	γ-六六六	288
75	Merphos ^b	三磷代磷酸三丁酯; 脱叶磷	298
76	Methoxychlor	甲氧滴滴涕	344
77	Methyl paraoxon	甲基对氧磷	247
78	Metolachlor	异丙甲草胺; 都尔	283
79	Metribuzin	噻草酮; 草克净; 赛克嗪	214
80	Mevinphos	速灭磷; 磷君; 法斯金	224
81	MGK 264	增效胺	275
82	Molinate	禾草敌; 和草特; 环草丹; 草达灭	187
83	Napropamide	敌草胺; 草萘胺; 萘氧丙草胺	271
84	Norflurazon	氟草敏	303
85	2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-Octachloro-biphenyl	2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-八氯联苯	426
86	Pebulate	克草敌; 丁乙硫代氨甲酸丙酯	203
87	2, 2', 3', 4, 6'-pentachlorobiphenyl	2, 2', 3', 4, 6'-五氯联苯	324
88	Pentachlorophenol	五氯酚	264
89	Phenanthrene	菲	178
90	cis-Permethrin	顺-氯菊酯; 顺-扑灭司林; 顺-(苄)氯菊酯	390
91	trans-Permethrin	反-氯菊酯; 反-扑灭司林; 反-(苄)氯菊酯	390
92	Prometon	扑灭通	225
93	Prometryn	扑草净	241
94	Propyzamide	拿草特	255
95	Propachlor	毒草胺; 扑草胺	211
96	Propazine	扑灭津; 丙唑嗪	229
97	Pyrene	芘	202
98	Simazine	西玛津, 西玛三嗪	201
99	Simetryn	西草净	213
100	Stirofos	杀敌威; 杀虫威	364
101	Tebuthiuron	丁噻隆; 丁唑隆	228
102	Terbacil	特草定	216
103	Terbufos ^b	特丁硫磷; 特丁磷; 叔丁磷	288
104	Terbutryn	特丁净	241
105	2, 2', 4, 4'-Tetrachlorobiphenyl	2, 2', 4, 4'-四氯联苯	290
106	Triademefon	三唑酮; 百菌酮; 粉锈宁	293
107	2, 4, 5-Trichlorobiphenyl	2, 4, 5-三氯联苯	256
108	Tricyclazole	三环唑	189
109	Trifluralin	氟乐灵	335
110	Vernolate	灭草敌; 灭草猛	203

^a 化合物的最小质量数;

^b 由于化合物在水中不稳定, 只可用于定性分析。三磷代磷酸三丁酯、萎锈灵、乙拌磷和乙拌磷亚砷在一小时后开始不稳定。7 d内, 在本方法所定义的样品保存条件下, 二嗪磷、苯线磷和特丁硫磷有明显的损失。

表 B.2 方法的相对标准偏差、回收率和方法检出限 (MDL)

组分	加标量 μg/L	平均测定值 μg/L	相对标准偏差 %	回收率 %	MDL μg/L
1,3-二甲基-2-硝基苯	5.0	4.7	3.9	94	—
莠-D ₁₂	5.0	4.9	4.8	98	—
三苯基膦	5.0	5.5	6.3	110	—
萘烯	0.50	0.45	8.2	91	0.11
甲草胺	0.50	0.47	12	93	0.16
艾氏剂	0.50	0.40	9.3	80	0.11
莠灭净	0.50	0.44	6.9	88	0.092
莠	0.50	0.53	4.3	106	0.068
莠去津 ^a	0.50	0.35	15	70	0.16
阿特拉津	0.50	0.54	4.8	109	0.078
苯并(a)莠	0.50	0.41	16	82	0.20
苯并(b)荧莠	0.50	0.49	20	98	0.30
苯并(k)荧莠	0.50	0.51	35	102	0.54
苯并(g, h, i)花	0.50	0.72	2.2	144	0.047
苯并(a)芘	0.50	0.58	1.9	116	0.032
除草定	0.50	0.54	6.4	108	0.10
丁草胺	0.50	0.62	4.1	124	0.076
丁草敌	0.50	0.52	4.1	105	0.064
邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.50	0.77	11	154	0.25
萎锈灵	5.0	3.8	12	76	1.4
α-氯丹	0.50	0.36	11	72	0.12
γ-氯丹	0.50	0.40	8.8	80	0.11
反-九氯	0.50	0.43	17	87	0.22
二氯甲氧苯	0.5	0.51	5.7	102	0.088
乙酯杀螨醇	5	6.5	6.9	130	1.3
2-氯联苯	0.5	0.4	7.2	80	0.086
氯苯胺灵	0.5	0.61	6.2	121	0.11
毒死蜱	0.5	0.55	2.7	110	0.044
百菌清	0.5	0.57	6.9	113	0.12
氟	0.5	0.39	7	78	0.082
氰草津	0.5	0.71	8	141	0.17
环草敌	0.5	0.52	6.1	104	0.095
氯酞酸甲酯	0.5	0.55	5.8	109	0.094
4,4'-滴滴滴	0.5	0.54	4.4	107	0.071
4,4'-滴滴伊	0.5	0.40	6.3	80	0.075
4,4'-滴滴涕	0.5	0.79	3.5	159	0.083
二嗪磷	0.5	0.41	8.8	83	0.11
二苯并(a, h)莠	0.5	0.53	0.5	106	0.01

组分	加标量 μg/L	平均测定值 μg/L	相对标准偏差 %	回收率 %	MDL μg/L
2,3-二氯联苯	0.5	0.4	11	80	0.14
敌敌畏	0.5	0.55	9.1	110	0.15
狄氏剂	0.5	0.48	3.7	96	0.053
己二酸(2-乙基己基)酯	0.5	0.42	7.1	84	0.09
邻苯二甲酸二乙酯	0.5	0.59	9.6	118	0.17
邻苯二甲酸二甲酯	0.5	0.6	3.2	120	0.058
2,4-二硝基甲苯	0.5	0.6	5.6	119	0.099
2,6-二硝基甲苯	0.5	0.6	8.8	121	0.16
双苯酰草胺	0.5	0.54	2.5	107	0.041
乙拌磷	5.0	3.99	5.1	80	0.62
乙拌磷砒	0.5	0.74	3.2	148	0.07
乙拌磷亚砒	0.5	0.58	12	116	0.2
硫丹 I	0.5	0.55	18	110	0.3
硫丹 II	0.5	0.50	29	99	0.44
硫丹硫酸酯	0.5	0.62	7.2	124	0.13
异狄氏剂	0.5	0.54	18	108	0.29
异狄氏剂醛	0.5	0.43	15	87	0.19
菌草敌	0.5	0.5	7.2	100	0.11
灭线磷	0.5	0.62	6.1	123	0.11
土菌灵	0.5	0.69	7.6	139	0.16
苯线磷	5.0	5.2	6.1	103	0.95
氯苯嘧啶醇	5.0	6.3	6.5	126	1.2
芬	0.5	0.46	4.2	93	0.059
氟草酮	5	5.1	3.6	102	0.55
α-六六六	0.5	0.51	13	102	0.2
β-六六六	0.5	0.51	20	102	0.31
δ-六六六	0.5	0.56	13	112	0.21
γ-六六六(林丹)	0.5	0.63	8	126	0.15
七氯	0.5	0.41	12	83	0.15
环氧七氯	0.5	0.35	5.5	70	0.058
2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	0.5	0.35	10	71	0.11
六氯苯	0.5	0.39	11	78	0.13
2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	0.5	0.37	9.6	73	0.11
六氯环戊二烯	0.5	0.43	5.6	86	0.072
环嗪酮	0.5	0.7	5	140	0.11
茚并(1,2,3-c,d)芘	0.5	0.69	2.7	139	0.057
异佛尔酮	0.5	0.44	3.2	88	0.042
甲氧滴滴涕	0.5	0.62	4.2	123	0.077
甲基对硫磷	0.5	0.57	10	115	0.17
异丙甲草胺	0.5	0.37	8	75	0.09

组分	加标量 μg/L	平均测定值 μg/L	相对标准偏差 %	回收率 %	MDL μg/L
噻草酮	0.5	0.49	11	97	0.16
速灭磷	0.5	0.57	12	114	0.2
MGK 264 - Isomer ^a	0.33	0.39	3.4	116	0.04
MGK 264 - Isomer	0.17	0.16	6.4	96	0.03
禾草敌	0.5	0.53	5.5	105	0.087
敌草胺	0.5	0.58	3.5	116	0.06
氟草敏	0.5	0.63	7.1	126	0.13
2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	0.5	0.5	8.7	101	0.13
克草敌	0.5	0.49	5.4	98	0.08
2,2',3',4,6-五氯联苯	0.5	0.3	16	61	0.15
顺-氯菊酯	0.25	0.3	3.7	121	0.034
反-氯菊酯	0.75	0.82	2.7	109	0.067
菲	0.5	0.46	4.3	92	0.059
扑灭通 ^a	0.5	0.3	42	60	0.38
扑草净	0.5	0.46	5.6	92	0.078
拿草特	0.5	0.54	5.9	108	0.095
毒草胺	0.5	0.49	7.5	98	0.11
扑灭津	0.5	0.54	7.1	108	0.12
莠	0.5	0.38	5.7	77	0.066
西玛津	0.5	0.55	9.1	109	0.15
西草净	0.5	0.52	8.2	105	0.13
杀敌畏	0.5	0.75	5.8	149	0.13
丁噻隆	5	6.8	14	136	2.8
特草定	5	4.9	14	97	2.1
特丁硫磷	0.5	0.53	6.1	106	0.096
特丁净	0.5	0.47	7.6	95	0.11
2,2',4,4'-四氯联苯	0.5	0.36	4.1	71	0.044
三唑酮	0.5	0.57	20	113	0.33
2,4,5-三氯联苯	0.5	0.38	6.7	75	0.075
三环唑	5	4.6	19	92	2.6
氟乐灵	0.5	0.63	5.1	127	0.096
灭草敌	0.5	0.51	5.5	102	0.084

^a 回收率数据是在pH=2条件下萃取得到的, 为了更准确的测定, 需用盐水的pH值条件下萃取。

B.2 原理

水样中有机化合物被C₁₈固相萃取柱吸附、用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱, 洗脱液经浓缩; 用气相色谱毛细柱分离各个组分后, 再以质谱作为检测器, 进行水中有机化合物的测定。

通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性; 每个定性出来的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峰高或峰面积之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物, 用内标校正程序测定。

B.3 干扰及消除

B.3.1 分析过程中，污染的主要来源是试剂和固相萃取装置。现场空白和实验室试剂空白可提供污染存在的信息。

B.3.2 污染也可能发生在分析高浓度样品后立即分析低浓度样品，注射器和无分流进样口应彻底清洗或更换，以去除此类污染。分析过程如遇到高浓度样品时，应紧随着分析溶剂空白，以保证样品没有交叉污染。

B.4 试剂或材料

B.4.1 溶剂：二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲苯、甲醇为农药残留级高纯溶剂。

B.4.2 纯水：本方法需使用不含有机物的纯水，纯水中干扰物的浓度需低于方法中待测物的检出限。

B.4.3 盐酸： $c(\text{HCl})=6\text{ mol/L}$ 。

B.4.4 无水硫酸钠：于马弗炉中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 加热2h。

B.4.4.1 标准储备溶液：

- a) 可直接购买具有标准物质证书的标准溶液，标准溶液应包括所有相关的分析组分、内标及标记物。也可用纯标准物质制备（称重法）。使用预先确认过成分纯度的液体或固体来制备以甲醇、乙酸乙酯或丙酮为溶剂的标准储备溶液，常用浓度为 $1\text{ mg/mL}\sim 5\text{ mg/mL}$ ；
- b) 准确称取 10.0 mg 标准样品放于 2 mL 容量瓶中，加入约 1.8 mL 甲醇、乙酸乙酯或丙酮溶解，定容到刻度。把标准溶液转移到安瓿瓶中于 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存。多环芳烃的标样用甲苯作为溶剂。

B.4.5 标准中间溶液：将标准储备溶液用丙酮或乙酸乙酯稀释配制所需的单一或混合化合物的标准中间溶液。将标准中间溶液转移到安瓿瓶中于 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存。

B.4.6 内标及标记物添加液：用甲醇、乙酸乙酯或丙酮配制浓度为 $500\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的二氢萘- D_{10} 、菲- D_{10} 和蒽- D_{12} 内标溶液，作为制备校准曲线用；将内标液稀释10倍后，使其浓度为 $50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，该混合液要加到样品和空白中。用甲醇、乙酸乙酯或丙酮配制浓度为 $500\text{ }\mu\text{g/mL}$ 和 $50.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的1,3-二甲基-2-硝基苯、茈- D_{10} 和三苯基膦的标记溶液，分别作为标准和添加用。内标及标记物添加液放于安瓿瓶中 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存。

B.4.7 GC-MS性能校准溶液：用二氯甲烷配制浓度为 $5.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的十氟三苯基膦(DFTPP)、艾氏剂、4,4'-滴滴涕校准溶液，放于安瓿瓶中 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存。

B.4.8 标准使用溶液：

- a) 用乙酸乙酯将一定量的标准中间液（五氯酚、毒杀芬和多氯联苯除外）配制浓度为 $0.1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $0.5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $2\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，内标和标记物浓度均为 $5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。所有的校准溶液需含有80%以上的乙酸乙酯以防止气相色谱的问题。如果要分析方法中的所有化合物，需配制2套~3套标准使用液；
- b) 在标准使用液中，五氯酚浓度为其它组分浓度的4倍；单独配制毒杀芬浓度为 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $25\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $50\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $200\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $250\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，多氯联苯浓度为 $0.2\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $0.5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $2.5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 、 $25\text{ }\mu\text{g/mL}$ ；
- c) 标准使用液放于安瓿瓶中避光 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存，经常检查是否发生降解，如检出蒽醌表明蒽被氧化。

B.5 仪器设备

B.5.1 固相萃取装置：包括真空泵、支架和 C_{18} 固相萃取柱。

B.5.2 洗脱装置。

B.5.3 干燥柱：装有 $5\text{ g}\sim 7\text{ g}$ 无水硫酸钠的玻璃柱。

- B.5.4 微量注射器：10 μ L。
- B.5.5 天平：可准确称量至0.1 mg。
- B.5.6 小样品瓶：2 mL，供配制标准品用。
- B.5.7 样品瓶：1 000 mL，带螺旋盖及聚四氟乙烯垫片的棕色玻璃瓶。
- B.5.8 气相色谱仪：可程序升温，所有的玻璃元件（如进样口插件）均用硅烷化试剂处理脱活。
- B.5.9 气相色谱柱：DB-5 MS柱或等效石英毛细色谱柱，30 m \times 0.25 mm（内径），液膜厚度0.25 μ m。
- B.5.10 质谱仪：当进样约5 ng DFTPP时，GC-MS系统所产生的质谱应符合表B.4的要求。性能测试要求仪器参数为：电子能量70 eV，质量范围35 amu \sim 500 amu，扫描时间为每个峰至少有5次扫描，但每次扫描不超过1 s。

B.6 仪器操作条件

B.6.1 色谱条件：

- 气化室温度：300 $^{\circ}$ C；
- 柱温：起始温度 45 $^{\circ}$ C保持 1min，以 40 $^{\circ}$ C/min 升温至 130 $^{\circ}$ C，再以 12 $^{\circ}$ C/min 升到 180 $^{\circ}$ C；再以 7 $^{\circ}$ C/min 升到 240 $^{\circ}$ C；再以 12 $^{\circ}$ C/min 升到 320 $^{\circ}$ C；
- 检测器温度：300 $^{\circ}$ C；
- 载气（氦气）线速度：33 cm/s，不分流方式进样。

B.6.2 质谱条件：

- 离子源：EI，70 eV；
- 质谱扫描范围：45 amu 至 450 amu，4 min 时开始采集数据；
- 离子源温度：280 $^{\circ}$ C；
- 扫描时间：每一尖峰至少应有 5 次扫描，且每一扫描不得超过 0.7 s；
- 定量离子：见表 B.3。

表 B.3 半挥发性有机化合物的分子量和定量离子

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子 (m/z)
1	Acenaphthene-D ₁₀	二氢萘-D ₁₀	164
2	Chrysene-D ₁₂	蒽-D ₁₂	240
3	Phenanthrene-D ₁₀	菲-D ₁₀	188
4	1,3-Dimethyl-2-Nitrobenzene	1,3-二甲基-2-硝基苯	134
5	Perylene-D ₁₂	花-D ₁₂	264
6	Triphenylphosphine	三苯基磷	326, 325
7	Acenaphthylene	萘烯	152
8	Alachlor	甲草胺	160
9	Aldrin	艾氏剂	66
10	Ametryn	莠灭净	227, 170
11	Anthracene	蒽	178
12	Atraton	莠去通	196, 169
13	Atrazine	莠去津	200, 215
14	Benz(a)anthracene	苯并(a)蒽	228
15	Benzo(b)fluoranthene	苯并(b)荧蒽	252
16	Benzo(k)fluoranthene	苯并(k)荧蒽	252

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子 (m/z)
17	Benzo(a) pyrene	苯并(a)芘	252
18	Benzo(g, h, i) perylene	苯并(g, h, i)芘	276
19	Bromacil	除草定	205
20	Butachlor	丁草胺	176, 160
21	Butylate	丁草敌	57, 146
22	Butylbenzylphthalate	邻苯二甲酸丁基苄基酯	149
23	Carboxin	萎锈灵	143
24	alpha-Chlordane	α-氯丹	375, 373
25	gamma-Chlordane	γ-氯丹	373
26	trans-Nonachlor	反-九氯	409
27	Chloroneb	氯苯甲醚	191
28	Chlorobenzilate	乙酯杀螨醇	139
29	Chlorpropham	氯苯胺灵	127
30	Chlorothalonil	百菌清	266
31	Chlorpyrifos	毒死蜱	197, 97
32	2-Chlorobiphenyl	2-氯联苯	188
33	Chrysene	蒽	228
34	Cyanazine	氰草津	225, 68
35	Cycloate	环草敌	83, 154
36	Dacthal (DCPA)	氯酞酸甲酯	301
37	4, 4'-DDD	4, 4'-滴滴滴	235, 165
38	4, 4'-DDE	4, 4'-滴滴伊	246
39	4, 4'-DDT	4, 4'-滴滴涕	235, 165
40	Diazinon	二嗪磷	137, 179
41	Dibenz(a, h)anthracene	二苯并(a, h)蒽	278
42	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	149
43	2, 3-Dichlorobiphenyl	2, 3-二氯联苯	222, 152
44	Dichlorvos	敌敌畏	109
45	Dieldrin	狄氏剂	79
46	Diethylphthalate	邻苯二甲酸二乙酯	149
47	Di(2-ethylhexyl) adipate	己二酸二(2-乙基己基)酯	129
48	Di(2-ethylhexyl) phthalate	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	149
49	Dimethylphthalate	邻苯二甲酸二甲酯	163
50	2, 4-Dinitrotoluene	2, 4-二硝基甲苯	165
51	2, 6-Dinitrotoluene	2, 6-二硝基甲苯	165
52	Diphenamid	双苯酰草胺	72, 167
53	Disulfoton	乙拌磷	88
54	Disulfoton sulfoxide	乙拌磷亚砷	213, 153
55	Disulfoton sulfone	乙拌磷砷	97
56	Endosulfan I	硫丹I	195

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子 (m/z)
57	Endosulfan II	硫丹II	195
58	Endosulfan sulfate	硫丹硫酸酯	272
59	Endrin	异狄氏剂	67, 81
60	Endrin aldehyde	异狄氏剂醛	67
61	EPTC	菌草敌	128
62	Ethoprop	灭线磷	158
63	Etridiazole	土菌灵	211, 183
64	Fenamiphos ²	苯线磷	303, 154
65	Fenarimol	氯苯嘧啶醇	139
66	Fluorene	茚	166
67	Fluridone	氟苯酮	328
68	Heptachlor	七氯	100
69	Heptachlor epoxide	环氧七氯	81
70	2, 2', 3, 3', 4, 4'-Hexachloro-biphenyl	2, 2', 3, 3', 4, 4', 6-七氯联苯	394, 396
71	Hexachlorobenzene	六氯苯	284
72	2, 2', 4, 4', 5, 6'-Hexachloro-biphenyl	2, 2', 4, 4', 5, 6'-六氯联苯	360
73	Hexachlorocyclohexane, alpha	α -六六六	181
74	Hexachlorocyclohexane, beta	β -六六六	181
75	Hexachlorocyclohexane, delta	δ -六六六	181
76	Hexachlorocyclopentadiene	六氯代环戊二烯	237
77	Hexazinone	环嗪酮	171
78	Indeno(1, 2, 3, c, d)pyrene	茚并(1, 2, 3-c, d)芘	276
79	Isophorone	异佛尔酮	82
80	Hexachlorocyclohexane, gamma (Lindane)	γ -六六六	181
81	Merphos	三硫代磷酸三丁酯	209, 153
82	Methoxychlor	甲氧滴滴涕	227
83	Methyl paraoxon	甲基对氧磷	109
84	Metolachlor	异丙甲草胺	162
85	Metribuzin	嗪草酮	198
86	Mevinphos	速灭磷	127
87	MGK 264	增效胺	164, 66
88	Molinate	禾草敌	126
89	Napropamide	敌草胺	72
90	Norflurazon	氟草敏	145
91	2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-Octachloro-biphenyl	2, 2', 3, 3', 4, 5', 6, 6'-八氯联苯	430, 428
92	Pebulate	克草敌	128
93	2, 2', 3', 4, 6'-Pentachlorobiphenyl	2, 2', 3', 4, 6'-五氯联苯	326
94	Pentachlorophenol	五氯酚	266
95	Phenanthrene	菲	178
96	cis-Permethrin	顺-氯菊酯	183

序号	组分英文名称	组分中文名称	定量离子 (m/z)
97	trans-Permethrin	反-氯菊酯	183
98	Prometon	扑灭通	225, 168
99	Prometryn	扑草净	241, 184
100	Pronamide	拿草特	173
101	Propachlor	毒草胺	120
102	Propazine	扑灭津	214, 172
103	Pyrene	芘	202
104	Simazine	西玛津	201, 186
105	Simetryn	西草净	213
106	Stirofos	杀敌威	109
107	Tebuthiuron	丁噻隆	156
108	Terbacil	特草定	161
109	Terbufos	特丁硫磷	57
110	Terbutryn	特丁净	226, 185
111	2, 2', 4, 4'-Tetrachloro biphenyl	2, 2', 4, 4'-四氯联苯	292
112	Toxaphene	毒杀芬	159
113	Triademefon	三唑酮	57
114	2, 4, 5-Trichlorobiphenyl	2, 4, 5-三氯联苯	256
115	Tricyclazole	三环唑	189
116	Trifluralin	氟乐灵	306
117	Vernolate	灭草敌	128
118	Polychlorobiphenyls 1016	多氯联苯-1016	152, 256, 292
119	Polychlorobiphenyls 1221	多氯联苯-1221	152, 222, 256
120	Polychlorobiphenyls 1232	多氯联苯-1232	152, 256, 292
121	Polychlorobiphenyls 1242	多氯联苯-1242	152, 256, 292
122	Polychlorobiphenyls 1248	多氯联苯-1248	152, 256, 292
123	Polychlorobiphenyls 1254	多氯联苯-1254	220, 326, 360
124	Polychlorobiphenyls 1260	多氯联苯-1260	326, 369, 394

B.7 GC-MS系统性能测试

每天分析运行开始时, 都应以DFTPP检查GC-MS系统是否达到性能指标要求。性能测试要求仪器参数为: 电子能量70 eV, 质量范围35 amu~500 amu, 扫描时间为每个峰至少应有5次扫描, 但每次扫描不超过1 s。得到背景校正的DFTPP质谱后, 确认所有关键质量数是否都达到表B.4的要求。

表 B.4 DFTPP 特征离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标	质量数	离子丰度指标
51	198质量数的30%~60%	199	198质量数的5%~9%
68	小于69质量数的2%	275	198质量数的10%~30%
70	小于69质量数的2%	365	大于198质量数的1%
127	198质量数的40%~60%	441	出现, 但小于443质量数的丰度

197	小于198质量数的1%	442	大于198质量数的40%
198	基峰，相对丰度为100%	443	442质量数的17%~23%

B.8 试验步骤

B.8.1 样品采集与保存:

- 采集自来水水样时，先打开自来水放水约 2 min 后，调节水流量至 500 mL/min，用采样瓶采集水样，封好采样瓶；
- 水样脱氯和保护：样品送到实验室后，加入约 40 mg~50 mg 亚硫酸钠去除余氯（在加酸调 pH 前应脱除余氯），0℃~4℃冷藏保存；
- 所有样品应在采集后 24 h 之内进行固相萃取，萃取液装于密闭玻璃瓶，要避光并储存于 4℃ 以下，2 d 内完成分析。吸附水样后的小柱，若不能及时洗脱，可在室温下短期保存，一般不超过 10 d，最好在 0℃ 以下低温保存，以减少因吸附滞留而造成的有机物损失；
- 每批样品要带一个现场空白。

B.8.2 样品预处理:

- 固相萃取：
 - 活化：每一个固相萃取柱分别依次用 5 mL 二氯甲烷，5 mL 乙酸乙酯，10 mL 甲醇和 10 mL 水活化，活化时，不要让甲醇和水流干（液面不低于吸附剂顶部）；
 - 吸附：把 1 L 水样倒进固相萃取装置的分液漏斗中，用 6 mol/L 的盐酸调 pH<2，加入 5 mL 甲醇，混匀，加入 100 μL 浓度为 50 μg/mL 的内标及标记物添加液，立刻混匀，加标物在水中的浓度为 5.0 μg/L。水样以约 15 mL/min 的流量通过固相萃取柱；
 - 干燥：用氮气干燥固相萃取柱（吹约 10 min）。
- 洗脱：
 - 把 125 mL 的分液漏斗和固相萃取柱转移到洗脱装置中。用 5 mL 乙酸乙酯洗 2 L 的分液漏斗和样品瓶，通过固相萃取柱进入收集瓶，再用 5 mL 二氯甲烷洗分液漏斗和样品瓶，通过固相萃取柱进入同一收集瓶；
 - 使洗脱液通过干燥柱中并用 10 mL 收集管收集，用 2 mL 二氯甲烷洗干燥柱，液体收集于同一管中；
 - 洗脱液在 45℃ 下，用氮气吹至约 0.5 mL，用乙酸乙酯定容至 0.5 mL。

B.8.3 标准曲线的绘制：分别取5种不同浓度的标准使用溶液，仪器操作条件，将气相色谱质谱仪调到最佳状态，1.0 μL进样测定，以测得的峰面积分别对相应的标准物浓度绘制标准曲线。

B.8.4 样品测定：取1.0 μL样品洗脱液在与标准曲线相同的条件下进样分析。

B.9 质量控制

B.9.1 质量控制要求

通过试剂空白、标准样品和加标样品的分析证明实验室的分析能力。应确定每个待测物的方法检出限（MDL），实验室要有记录数据质量的文件，建议有质量管理规范。

B.9.2 固相萃取系统的空白实验:

- 在样品分析之前，或新购固相萃取管后，应做空白试验，保证分析的化合物不会受到污染；
- 影响检测的潜在污染源是萃取管中有邻苯二甲酸酯、硅酮和其它污染物。尽管固相萃取管是用惰性材料做成，但它们仍有邻苯二甲酸酯类化合物。邻苯二甲酸酯类化合物能溶于二氯甲烷和乙酸乙酯中，使水样本底变化，如果污染物的本底影响测定的准确性和精度，那么实验前就应进行处理；

- c) 本底污染的其它来源有溶剂、试剂和玻璃容器。本底污染应该控制在可接受的范围内，通常应低于方法检出限；
- d) 萃取时间不宜变化太大。

B.9.3 实验的准确度和精密度

分析4个~7个浓度为2 μg/L~5 μg/L的标准样品，根据仪器的灵敏度，浓度应选择在校正曲线的中间范围。

- B.9.3.1 根据样品组分添加亚硫酸钠或盐酸，用标准原液或质控标样加到试剂水中，配制标准样品。
- B.9.3.2 测出标准样品中每个组分的浓度，平均浓度，平均准确度（真值的百分比），精密度（相对标准偏差，RSD）。
- B.9.3.3 每个待测化合物和内标化合物的准确度应在70%~130%之间，RSD<30%，不符合这个标准，应查找问题的来源，配制新的标准样品，重新测定。
- B.9.3.4 配制7个包含所有待测组分的标准样品，每个组分的浓度为0.5 μg/L左右，计算出每个组分的方法检出限。建议分析过程跨越3 d~4 d，这样更符合实际的方法检出限。
- B.9.3.5 绘制待测化合物和内标化合物检测准确度和精密度对时间的质量控制图。内标化合物回收率的质量控制图很有用，因为它们加在所有的样品中，它们的分析结果对分析质量有显著的影响。
- B.9.4 连续监测内标化合物定量离子的峰面积。在标准样品或加标样品分析中，虽然内标化合物定量离子的峰面积不恒定，但它们与标准样品峰面积的比率应合理稳定。建议加10 μL浓度为500 μg/mL的三联苯-D₁₄做回收率标准测定标准，内标回收率应大于70%。
- B.9.5 同一批次的样品在12 h内应做一次空白实验，以确定系统的背景污染状况。当更换新的固相萃取管或试剂时，也要进行本底空白实验。
- B.9.6 同一批次的样品可以进行一个标准样品分析。如果样品量超过20个，应每20个样品增加一个标准样品分析。如果准确度达不到要求，应查找原因并解决，将结果记录下来，加到质量控制图中。
- B.9.7 检测样品基体是否含有影响测定结果的物质。可以通过基体加标样品的测定来完成，确定基体加标样品的准确度、精密度及检出限是否和无基体干扰时一致。
- B.9.8 同一批次的样品应做一个现场试剂空白，以确定污染是由采样现场产生的，还是由样品转运过程中产生的。
- B.9.9 至少每季度分析一次外面来源的质控样品。如果结果不在允许范围内，检查整个分析过程，找出问题的原因并纠正。
- B.9.10 还有大量其它的质量控制措施可结合在这个过程的其它方面，提醒分析人员一些潜在的问题。

B.10 试验数据处理

B.10.1 定性分析

本方法中测定的各化合物的定性鉴定是根据保留时间和扣除背景后的样品质谱图与参考质谱图中的特征离子比较完成的。参考质谱图中的特征离子被定义为最大相对强度的三个离子，或者任何相对强度超过30%的离子。

B.10.2 定量分析

用五种不同浓度的标准品（其中内标的浓度恒定）绘制标准曲线，该曲线的纵坐标为组分定量离子峰面积 A_x 与其浓度 c_x 之比，横坐标为内标的定量离子峰面积 A_{is} 与其浓度 c_{is} 之比。由此求得响应因子 RF 。

实际样品在测定前加入同样浓度的内标，测得未知物的定量离子峰面积 A_x 后，通过校准曲线并根据公式（B.1）计算实际样品浓度 c_x 。

$$c_x = \frac{A_x \times Q_{is}}{A_{is} \times RF \times V} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

c_x ——实际样品待测组分浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

A_x ——各组分定量离子峰面积；

Q_{is} ——加入水样中内标物量，单位为微克 (μg)。

A_{is} ——内标物定量离子峰面积；

RF ——响应因子；

V ——水样体积，单位为升 (L)。

参 考 文 献

- [1] USEPA Method 524.2: Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.1995.
- [2] USEPA Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.1995.
-