

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》

编制说明

（报批稿）

中国疾病预防控制中心  
环境与健康相关产品安全所

二〇二一年四月

# 目 录

一、工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、国家标准主要起草人及其所做的工作等 .....	1
二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系 .....	5
三、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况 .....	8
四、国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括试验、统计数据），修订国家标准时，应增列新旧国家标准水平的对比 .....	11
五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果 .....	60
六、重大分歧意见的处理经过和依据 .....	60
七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议 .....	60
八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容） .....	61
九、废止现行有关标准的建议 .....	61
十、其他应予说明的事项 .....	61

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

(一) 任务来源

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

本文件包含21个项目共计44个方法，方法修订及任务情况见表1.1。

表 1.1 方法修订及任务情况

序号	项目名称	方法序号	方法名称	任务来源	修订内容
1	三氯甲烷	4.1	毛细管柱气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动，参见GB/T 5750.8 4.1
		4.2	吹脱捕集气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.2
		4.3	顶空毛细管柱气相色谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.3
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
2	三溴甲烷	5.1	吹脱捕集气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.2
		5.2	顶空毛细管柱气相色谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.3
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
3	二氯一溴甲烷	6.1	吹脱捕集气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.2
		6.2	顶空毛细管柱气相色谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.3
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
4	一氯二溴甲烷	7.1	吹脱捕集气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.2
		7.2	顶空毛细管柱气相色谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.3
		—	填充柱气相色谱法	20190704	删除方法
5	二氯甲烷	8.1	吹脱捕集气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.2
		8.2	顶空毛细管柱气相色谱法 (氢火焰检测器)	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 21.2
		8.3	顶空毛细管柱气相色谱法 (电子捕获检测器)	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.3
		-	顶空气相色谱法	20190704	删除方法
6	二溴甲烷	9.1	吹脱捕集气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.2
7	氯溴甲烷	10.1	吹脱捕集气相色谱质谱法	20110101	新增方法，参见GB/T 5750.8 4.2
8	甲醛	11.1	AHMT分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
9	乙醛	12.1	气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
10	三氯乙醛	13.1	顶空气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		13.2	液液萃取气相色谱法	20190704	新增方法
11	一氯乙酸	14.1	液液萃取衍生气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		14.2	离子色谱—电导检测法	20110101	新增方法

序号	项目名称	方法序号	方法名称	任务来源	修订内容
12	二氯乙酸	15.1	液液萃取衍生气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 14.1
		15.2	离子色谱-电导检测法	20110101	新增方法, 参见 14.2
		15.3	高效液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法
13	三氯乙酸	16.1	液液萃取衍生气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 14.1
		16.2	离子色谱-电导检测法	20110101	新增方法, 参见 14.2
		16.3	高效液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 15.3
14	一溴乙酸	17.1	离子色谱-电导检测法	20110101	新增方法, 参见 14.2
15	二溴乙酸	18.1	离子色谱-电导检测法	20110101	新增方法, 参见 14.2
16	氯化氰	19.1	异烟酸-巴比妥酸分光光度法	20190704	结构调整和编辑性改动
17	2,4,6-三氯酚	20.1	衍生化气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		20.2	顶空固相微萃取气相色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		20.3	固相萃取气相色谱质谱法	20110101	新增方法, 参见 GB/T 5750.8 15.1
18	亚氯酸盐	21.1	碘量法	20190704	结构调整和编辑性改动
		21.2	离子色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动
		21.3	高效液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 15.3
19	氯酸盐	22.1	碘量法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 21.1
		22.2	离子色谱法	20190704	结构调整和编辑性改动, 参见 21.2
		22.3	高效液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 15.3
20	溴酸盐	23.1	离子色谱法-氢氧根系统淋洗液	20190704	结构调整和编辑性改动
		23.2	离子色谱法-碳酸盐系统淋洗液	20190704	结构调整和编辑性改动
		23.3	高效液相色谱串联质谱法	20190704	新增方法, 参见 15.3
21	亚硝基二甲胺	24.1	固相萃取气相色谱质谱法	20190704	新增方法
		24.2	液液萃取气相色谱质谱法	20190704	新增方法
		24.3	固相萃取气相色谱串联质谱法	20190704	新增方法

## (二) 起草单位和起草人

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

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

## (三) GB/T 5750.10《生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》任务分工

消毒副产物指标修订任务分工表 1.2。

表 1.2 修订任务分工

主要起草人（单位）	承担的工作
施小明、姚孝元、张岚（中国疾病预防控制中心环境所）	项目负责人，负责项目组织的实施、开展、上报、技术材料的审核工作
陈永艳、吕佳、岳银玲（中国疾病预防控制中心环境所）	用 tcs 软件对 GB/T 5750.10 文档进行编辑；按 GB/T 1.1—2020 要求对 GB/T 5750.10 进行修改与撰写；按专家提出的意见修改标准文本；汇总和撰写编制说明，汇总征求意见，撰写标准解读、上报函等技术资料
单晓梅、胡越（安徽省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 13 章三氯乙醛 13.2 液液萃取气相色谱法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
裴赛峰（上海市疾病预防控制中心）； 杨大鹏（吉林省疾病预防控制中心）； 林麒（福建省疾病预防控制中心）； 曾栋（湖南省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 13 章三氯乙醛 13.2 液液萃取气相色谱法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
王心宇、陈斌生（北京市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 14 章一氯乙酸 14.2 离子色谱-电导检测法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写工作
张冠英（吉林省疾病预防控制中心）； 张维（天津市疾病预防控制中心）； 管斌（安徽省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 14 章一氯乙酸 14.2 离子色谱-电导检测法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
霍宗利、张昊（江苏省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 15 章二氯乙酸 15.3 高效液相色谱串联质谱法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
李文涛（南京大学）； 刘柏林（安徽省疾病预防控制中心）； 熊雯（成都市食品药品检验研究院）； 余胜兵（广东省疾病预防控制中心）； 侯坤（内蒙古自治区综合疾病预防控制中心）	负责 B/T 5750.10 中第 15 章二氯乙酸 15.3 高效液相色谱串联质谱法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
沈朝焯、张昀（上海市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 24 章亚硝基二甲胺 24.1 固相萃取气相色谱质谱法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
罗莘（湖北省疾病预防控制中心）； 何岸檐（重庆市疾病预防控制中心）； 苏广宁（广东省疾病预防控制中心）； 刘长福（黑龙江省疾病预防控制中心）； 詹铭（上海市浦东新区疾病预防控制中心）	负责 B/T 5750.10 中第 24 章亚硝基二甲胺 24.1 固相萃取气相色谱质谱法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
朱铭洪、顾显显（江苏省疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 24 章亚硝基二甲胺 24.2 液液萃取-气相色谱质谱法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
蔡宏铨（上海市疾病预防控制中心）	负责 B/T 5750.10 中第 24 章亚硝基二甲胺 24.2 液液萃

钟汉怀（重庆市疾病预防控制中心）； 陈东洋（湖南省疾病预防控制中心）； 马杰（吉林省疾病预防控制中心）； 钟秀华（广东省疾病预防控制中心）	取-气相色谱质谱法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作
刘祥萍、李登昆（南京市疾病预防控制中心）	负责 GB/T 5750.10 中第 24 章亚硝基二甲胺 24.3 固相萃取气相色谱串联质谱法的研制工作：包括研制实验以及方法文本、研制报告、编制说明的撰写并征集意见等工作
沈朝烨（上海市疾病预防控制中心）； 陈漪洁（国家城市供水水质监测网青岛监测站）； 林野（贵州省疾病预防控制中心）； 余胜兵（广东省疾病预防控制中心）；	负责 B/T 5750.10 中第 24 章亚硝基二甲胺 24.3 固相萃取气相色谱串联质谱法的验证工作：包括验证实验、验证报告的撰写工作

#### （四）标准简要起草过程

##### 1. 立项编号为 20110101 修订工作起草过程：

1.1 2011 年 4 月至 6 月，通过资料查询，了解国内外一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、二溴乙酸和三氯乙酸等消毒副产物的标准检验方法，综合考虑我国经济技术可行性、标准的先进性及与国际标准的可比性，确定各自方法研制的技术路线。

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

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

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

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

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

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

##### 2. 立项编号为 20190704 修订工作起草过程：

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

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

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

等 385 家单位的意见建议。

2.4 2018 年 9 月至 12 月，通过资料查询，了解国内外三氯乙醛、二氯乙酸、亚硝基二甲胺、碘乙酸等消毒副产物的标准检验方法，综合考虑我国经济技术可行性、标准的先进性及与国际标准的可比性，确定各自方法研制的技术路线。

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

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

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

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

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

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

#### （五）征求意见和采纳情况

征求了 91 家单位和个人的意见，收到意见 91 份 288 条，200 条意见已采纳或部分采纳，88 条意见未采纳。

收到会审意见 8 条。7 条意见已经采纳，1 条意见未采纳。

收到协调性审查意见 10 条。10 条意见已经采纳，0 条意见未采纳。

不采纳意见的理由见征求意见汇总表。

## 二、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准作为推荐性国家标准，是 GB/T 5750.10—2006《生活饮用水标准检验方法》消毒副产物指标的修订版，本次修订收集了 2006 年以来国内发布的相关指标水质标准检验方法及发表的文献资料，包括但不限于我国 CJ/T 141—2018《城镇供水水质标准检验方法》、我国环保行业发布的水质检验标准等。

本文件作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑。

本文件编写格式依据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则编写。

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

1. 第 13 章“三氯乙醛”13.2“液液萃取气相色谱法”

GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定三氯乙醛在饮用水中的最高允许浓度为10 μg/L。GB 3838—2002《地表水环境质量标准》的限值为0.01 mg/L。1999年国家环境保护总局颁布HJ/T 50—1999《水质三氯乙醛的测定吡唑啉酮分光光度法方法》，该方法原理为：弱碱性条件下，1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮和三氯乙醛反应，生成棕红色化合物，在480 nm处测定，其吸光度与三氯乙醛的含量成正比；方法的检出限为 0.08 mg/L。该法成本低，但检出限高，不能满足卫生限值测定要求。2006年颁布了GB/T 5750.10—2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》的标准检测方法提出的三氯乙醛检测方法是一种间接测定法。反应式(碱性条件下)， $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{HCOOH}$ 其原理是：三氯乙醛在中性条件下较稳定，而在碱性条件下易水解生成三氯甲烷，通过碱性条件与中性条件下三氯甲烷浓度的增量推算水中原有三氯乙醛的浓度，对其中三氯甲烷采用顶空进样—气相色谱—电子捕获检测器法检测。检出限为1 μg/L。查阅文献，如柱前衍生吹扫捕集/气质联用法等也是利用间接测定原理。有研究离子色谱法测定水中三氯乙醛，原理三氯乙醛溶于水后形成水合三氯乙醛，在碱性溶液中与OH<sup>-</sup>发生卤仿反应，分解为三氯甲烷和甲酸盐，采用离子色谱法检测甲酸浓度，从而计算出水样中三氯乙醛浓度，但检测限较高，为0.07 mg/L；文献研究发现，当水样中只有三氯乙醛时，间接法测定准确，但饮用水中消毒副产物的成分非常复杂，除三氯乙醛以外还有许多种类的消毒副产物，其中包括卤乙酸中的三氯乙酸、卤代丙酮中的1,1,1-三氯丙酮、卤乙腈中的三氯乙腈和卤代硝基甲烷中的三氯硝基甲烷等。这些消毒副产物在加热条件下会发生水解生成三氯甲烷，测定值大于实际三氯乙醛含量，会带来测定误差。文献中报告直接测定法为液液萃取气相色谱法和质谱法。具体检出限等总结详情见表2.1。

表 2.1 国内三氯乙醛标准检验方法

文献来源	方法名称	检出限	定量下限	线性范围
国家环保总局	水质三氯乙醛的测定吡唑啉酮分光光度法	—	0.08 mg/L	0.08 mg/L~2.0 mg/L
国家卫生部	《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750.10—2006	1 μg/L	—	0~50 μg/L
文献报道	液液萃取-气质联用法(MTBE 萃取)	0.21 μg/L	—	0.5 μg/L ~50 μg/L
	液液萃取-气相色谱法(甲苯萃取)	0.20 μg/L	—	0~30 μg/L
	液液萃取-气相色谱法(MTBE 萃取)	0.03 μg/L	—	0.2 μg/L ~20 μg/L
	柱前衍生, 吹扫捕集-气相色谱-质谱法	0.05 μg/L	—	0~20 μg/L
	离子色谱法	0.07 mg/L	—	0~100 mg/L

## 2. 第 14 章“一氯乙酸”14.2“离子色谱-电导检测法”

本部分为离子色谱-电导检测法，可以同时分析水中 5 种卤乙酸。方法的优点：①离子色谱属于液相色谱的分支，它对离子型的化合物的检测非常具有优势，且方法较为成熟的检验方法，现已被国内外大量检验标准方法所采用。②离子色谱仪在国内使用较为普及，基层检验机构都有配备，本方法建立后有利于推广普及。③本方法避免了液液萃取衍生-气相色谱法中复杂的样品前处理和对人和环境不利的有毒有害的试剂的使用。样品只需简单过柱处理就可以进行检测分析，并且离子色谱使用的流动相只需要简单的纯水，避免了污染，从而有利于方法的重复性和准确性。据报道二氯乙酸和三氯乙酸在水中较为稳定，试验发现除三

溴乙酸外其它 5 种卤乙酸都较为稳定。进行 3 种方法 (IC、GC、IC-MS) 的比对实验中发现气相色谱法是有有机溶剂配制标准溶液, 非常容易挥发, 在进行气相顶空分析时如密封不好很容易造成样品的损失, 影响实验的准确性。虽然毛细管柱分离灵敏度较高, 但分析实际样品时发现有很多杂峰会干扰卤乙酸的测定, 且不宜控制。电子捕获检测器是一种选择型的检测器, 检测灵敏度取决于被测卤乙酸的电负性大小, 因此对一氯乙酸和一溴乙酸的检测灵敏度明显低于二氯乙酸、三氯乙酸和二溴乙酸等。而电导检测器是一种通用型检测器, 一氯乙酸和一溴乙酸分离保留时间相对靠前, 因此检测灵敏度要大于二氯乙酸和三氯乙酸。此外, 在检测卤乙酸的国外标准方法中还有一种更为先进的方法, 即离子色谱-质谱法 (IC-MS/MS), 它的优点是定性和定量都更为准确, 但是由于 IC-MS/MS 仪器成本较高, 目前方法推广较为困难。

### 3. 第 15 章“二氯乙酸”15.3“高效液相色谱串联质谱法”

生活饮用水中卤乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐是国内外重点关注的消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs)。我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定, 二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的标准限值分别为 50  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、0.01 mg/L、0.7 mg/L、0.7 mg/L。我国生活饮用水国家标准 GB/T 5750—2006 中一氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸的检测方法为液液萃取衍生气相色谱法, 该方法操作繁琐, 使用不方便, 而其他种类的卤乙酸, 国家标准中尚没有相关的检测方法。国家标准 GB/T 5750—2006 中溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的检测方法为离子色谱法和碘量法, 缺乏相关的质谱方法, 方法的抗干扰能力比较弱。目前, 文献中报导的关于卤乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的检测方法主要为离子色谱法和离子色谱-质谱联用法, 离子色谱-质谱联用法具有更好的定性能力, 但受限于仪器设备的普及程度不高, 应用范围不广。

### 4. 第 24 章“亚硝基二甲胺”24.1“固相萃取气相色谱质谱法”

GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》未将 NAmS 纳入监管控制之中, 此次 GB 5749 标准修订后加入了 NDMA 限值, 设为 0.000 1 mg/L。此外, DB 31/T 1091—2018 上海市生活饮用水水质标准于 2018 年 10 月 1 日正式实施, 其中将 NDMA 作为非常规项纳入生活饮用水监测体系, 限值参考 WHO 标准设为 0.000 1 mg/L。与本标准相关的标准是 GB/T 5750.10—2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》。本标准是该文件的配套标准。此外, NAmS 类化合物检测的国内标准方法有中国环境保护标准 HJ 809—2016《水质亚硝胺类化合物的测定气相色谱法》。此标准与本标准的区别在于方法适用范围不同, 监测目标化合物不同, 方法原理和技术条件等均存在差异。HJ 809—2016 采用二氯甲烷溶剂多次液液萃取, 浓缩后使用弗洛里硅土柱或碱性氧化铝柱净化, 分别采用大体积的乙醚/戊烷和/或丙酮/乙醚混合溶剂洗脱后浓缩, 气相色谱氢火焰离子化检测器 (elume ionization detector, FID) 检测, 外标法定量。该环境标准方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中 NDMA、NDEA、NDBA 和 NDPhA 的测定。当取样体积为 250 mL 时, 该标准方法的检出限分别为: NDMA 0.6  $\mu\text{g/L}$ 、NDEA 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、NDBA 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、NDPhA 0.4  $\mu\text{g/L}$ ; 测定下限分别为: NDMA 2.4  $\mu\text{g/L}$ 、NDEA 2.0  $\mu\text{g/L}$ 、NDBA 2.0  $\mu\text{g/L}$ 、NDPhA 1.6  $\mu\text{g/L}$ 。该方法有机试剂用量大, 检出限浓度较高, 不能满足生活饮用水中平均浓度水平低于 0.1  $\mu\text{g/L}$  的 NAmS 待测物的检测需求。

### 5. 第 24 章“亚硝基二甲胺”24.2“液液萃取-气相色谱质谱法”

自从上世纪 60 年代起, 各国化学家和毒理学家就开始对亚硝胺类化合物进行研究, 然而, 大部分学者所研究的亚硝胺类化合物主要来源于食物和工业制品, 特别是啤酒, 熏肉, 烟草和橡胶制品中。饮用水的亚硝胺类化合物的报道相对还较少。国内目前未见生活饮用水中亚硝基二甲胺检测的标准方法, 我国环境质量标准与污染物排放标准均没有对亚硝基二甲胺的限值及监测提出要求, 仅食品、环境等领域有亚硝基二甲胺的检测方法。如食品中亚硝

基二甲胺的检测方法为 GB 5009.26—2016《食品安全国家标准 食品中 N-亚硝胺类化合物的测定》，方法使用溶剂萃取-气质法测定。概述为，样品中的 N-亚硝胺类化合物经水蒸气蒸馏和有机溶剂萃取后，浓缩到一定体积，采用气相色谱质谱联用仪进行确认和定量，标准曲线 0.01  $\mu\text{g/mL}$ ~0.5  $\mu\text{g/mL}$ ，取样 200 g 到 1 mL 时，检出限 0.3  $\mu\text{g/kg}$ ，定量下限 1.0  $\mu\text{g/kg}$ 。HJ 809—2016《水质亚硝胺化合物的测定气相色谱法》，用二氯甲烷萃取样品中的亚硝胺类化合物，经脱水和浓缩，弗罗里硅土柱或碱性氧化铝柱净化后定容。概述为：用毛细管柱分离，氢火焰离子化检测器测定。以保留时间定性，外标法定量，测定水中 4 种亚硝胺类化合物，线性范围 1.00  $\text{mg/L}$ ~10.0  $\text{mg/L}$ ，当取样量为 250 mL 时，方法的检出限为 0.6  $\mu\text{g/L}$ 。张秋菊等采用 HS-SPME-GC-MS（顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用）法测定啤酒中的 7 种亚硝胺化合物。陈忠林等采用反相高效液相色谱法，以甲醇：水=5:95 为流动相，用 C18 柱和紫外检测器对亚硝基二甲胺进行了分离和测定。线性范围 5  $\text{ng/mL}$ ~200  $\text{ng/mL}$ ，线性关系 0.982，检出限 2.0  $\text{ng/L}$ ，精密度 5.1%~13.6%，回收率 69%~86%。

#### 6. 第 24 章“亚硝基二甲胺”24.3“固相萃取气相色谱串联质谱法”

GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》暂未发布 NDMA 卫生限值，上海市地方标准确定饮用水中 NDMA 卫生限值为 100  $\text{ng/L}$ 。我国目前水质中 NDMA 的标准检测方法仅有环境保护部标准 HJ 809—2016《水质亚硝胺类化合物的测定》，但该标准采用气相色谱氢火焰离子化（GC-FID）法，线性范围在 1  $\text{mg/L}$ ~10  $\text{mg/L}$ ，精密度为 1.08%~11%，回收率为 53.6%~85.8%，NDMA 的检出限为 0.6  $\mu\text{g/L}$ ，远高于 WHO 饮用水中该物质的限量值，无法满足饮用水中 NDMA 健康风险监测的要求。

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

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

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

#### 1. 第 13 章“三氯乙醛”13.2“液液萃取气相色谱法”

目前，国际发布的饮用水水质标准和指南中，我国、澳大利亚和日本纳入了三氯乙醛，其中日本为非强制性指标（水质管理项目）中三氯乙醛（水合氯醛）标准限值为 30  $\mu\text{g/L}$ （暂定）；澳大利亚的饮用水水质标准限值为 100  $\mu\text{g/L}$ 。EPA551 等文献报道直接测定法“液液萃取-气相色谱-电子捕获检测器法”（Method 551.1），方法的检出限为 0.1  $\mu\text{g/L}$ ，线性范围在 0.2  $\mu\text{g/L}$ ~15.0  $\mu\text{g/L}$ 。该方法是针对水质中三卤甲烷、卤代丙酮、卤代乙腈、卤代硝基甲烷等其他挥发性消毒副产物的浓度。

国内外现有三氯乙醛的检验方法按方法原理区分主要有气相色谱法、气相色谱质谱联用法和分光光度法，离子色谱法等。其中气相色谱法又因测定原理和前处理方式的不同分为：液液萃取—气相色谱法，顶空气相色谱法。其中液液萃取法为直接萃取水中三氯乙醛进行测定，而《生活饮用水标准检验方法》中的顶空气相色谱法和柱前衍生，吹扫捕集-气相色谱-质谱法等，其原理为将三氯乙醛在一定条件下转化为三氯甲烷的间接测定方法。

综合可见，国标法等间接法测定三氯乙醛时，需要制备两个样品，做两次分析，从原理上看，由于存在除三氯乙醛外其副产物时在碱性中转化三氯甲烷，对测定结果带来误差。而 EPA551 方法等使用液液萃取，直接测定包括三氯乙醛在内的挥发性消毒副产物，方法操作简便，准确，灵敏度高。

#### 2. 第 14 章“一氯乙酸”14.2“离子色谱-电导检测法”

美国 1992 年研发了 USEPA 552.1 卤乙酸标准方法，为液液萃取衍生-气相色谱法，经过多

年的不断地修订到2003年为USEPA 552.3。另一种方法是2009年研发的USEPA 557 (IC-ESI-MS/MS法),即离子色谱串联电喷雾三重四级杆质谱法。我国GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》中检测二氯乙酸GB/T 5750—2006.10.9和三氯乙酸GB/T 5750—2006.10.10的标准检测方法只一种,即为液液萃取衍生气相色谱法,与国外相关检验方法相比较为单一。

### 3. 第15章“二氯乙酸”15.3“高效液相色谱串联质谱法”

溴酸盐是被国际癌症研究机构定为2B级的潜在致癌物,亚氯酸盐会造成人体溶血性贫血,而氯酸盐属于中等毒性的化合物。目前研究比较多的卤乙酸(HAAs)包括氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、三溴乙酸(TBAA)、溴氯乙酸(BCAA)、一溴二氯乙酸(BDCAA)、二溴一氯乙酸(CDBAA)、碘乙酸(MIAA),二碘乙酸(DIAA)。研究表明,卤乙酸具有显著的致癌性、致突变性和生殖发育毒性。

美国环保局(EPA)对溴酸盐和亚氯酸盐的限值要求为0.01 mg/L和1.0 mg/L。世界卫生组织(WHO)对溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的限值要求分别为0.01 mg/L、0.7 mg/L、0.7 mg/L。美国EPA对氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、溴乙酸和二溴乙酸进行控制,规定总的污染物最高容许浓度为80 µg/L,且对剩余的卤乙酸的控制指标也在研究中;世界卫生组织对氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸进行控制,分别不超过20 µg/L、50 µg/L和200 µg/L。

美国EPA Method 557采用离子色谱-质谱联用法同时测定氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、溴乙酸、二溴乙酸、三溴乙酸、溴氯乙酸、一溴二氯乙酸、二溴一氯乙酸和溴酸盐,方法采用季胺型离子交换柱,以氢氧化钠溶液为流动相,经抑制器除盐后,添加0.2 mL/min的乙腈溶液,质谱检测器检测,同位素内标法定量。EPA Method 300.1采用离子色谱法同时测定生活饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐,水样经AS9离子色谱柱分离,电导检测器检测,在25 min内完成,检测限分别为1.44 µg/L、2.55 µg/L和1.32 µg/L。EPA Method 317采用离子色谱柱后衍生-紫外联用法同时测定生活饮用水中亚氯酸盐、氯酸盐和溴酸盐,水样经AS9离子色谱柱分离,检测波长为450 nm,检测限为0.89 µg/L、0.92 µg/L和0.98 µg/L。

目前,测定水中小分子有机酸类物质大多采用离子色谱法、气相色谱法和气相色谱质谱联用法。其中气相色谱法衍生、萃取过程复杂繁琐,萃取剂毒性大,衍生反应具有一定危险性,且易出现假阳性结果,造成环境污染;离子色谱法电导检测器的定性能力差,检出限较高,且目标化合物不易分离,背景干扰影响较大;液相色谱-质谱法中,由于小分子有机酸极性高,在水中电离度高,普通的反相色谱柱不能有效保留,有文献采取离子抑制法和离子对试剂法来提高其在反相色谱柱中的保留,但会降低检测灵敏度且可能会污染质谱仪器。

小分子有机酸大多具有高沸点、强极性和非挥发性的理化性质,因此采用离子色谱-质谱联用的分析方法,通过离子色谱柱实现小分子有机酸和无机酸的有效分离,质谱检测器对自来水中有机酸和无机酸进行检测,提高检测方法的定性能力。因为常规的离子色谱均采用氢氧化钠或者碳酸钠作为流动相,需要用perk材料的离子色谱仪,而且需在离子色谱仪后加抑制器进行脱盐处理,才能进行质谱分析,所以离子色谱-质谱联用仪作为专用设备,并没有得到大规模的推广,目前,只在少数省级检测单位有配备,不利于方法的推广。

本方法建立的高效液相色谱串联质谱法有效地解决了小分子有机酸和无机酸分离和检测的问题。本方法参考美国EPA Method 331.0的方法,采用可挥发性的甲胺溶液代替氢氧化钠等非挥发性无机盐做流动相,在普通的液相色谱和质谱联用仪器上实现离子色谱-质谱联用的功能,适合在基层部门推广使用。本法无需复杂的衍生、萃取过程,对目标化合物选择分离性好,灵敏度高,具有高通量的优点。

本方法为了确保方法的科学性、严谨性,选择现有标准方法中合理的部分进行甄别采纳。本方法内容主要借鉴EPA Method 557和EPA Method 331.0。本方法采用挥发性盐甲胺做流动相,只需要一根离子色谱柱,即可以在普通的液相色谱和质谱联用仪器上实现离子色谱-质

谱联用的功能，适合作为标准检测方法推广使用。

#### 4. 第 24 章“亚硝基二甲胺”24.1“固相萃取气相色谱质谱法”

世界卫生组织（World Health Organization, WHO）将饮用水中NDMA限值定为0.000 1 mg/L。美国加利福尼亚州将饮用水中NDMA、NDEA和NDPA的限值定为10 ng/L。加拿大安大略省将饮用水中NDMA限值定为9 ng/L, 澳大利亚将饮用水中NDMA限值定为0.000 1 mg/L, 日本将饮用水中NDMA限值定为0.000 1 mg/L。

目前，美国环保署发布的方法EPA Method 521饮用水中亚硝胺类化合物的固相萃取-大体积进样-化学电离源气相色谱质谱检测方法、方法EPA Method 8070A 亚硝胺类化合物的气相色谱法、以及方法EPA Method 8270E 气相色谱/质谱法测定半挥发性有机化合物与本标准相关。

EPA 521方法使用固相萃取（solid phase extraction, SPE）柱萃取样品后，使用配有大体积进样器的气相色谱/质谱检测，毛细管色谱柱分离，化学电离源（chemical ionization, CI）分析，内标法定量。该标准方法适用于饮用水中NDMA、NMEA、NDEA、NDPA、NDBA、NPYR和NPIP的测定。该标准方法的检出限分别为：NDMA 0.28ng/L、NMEA 0.28ng/L、NDEA 0.26 ng/L、NPYR 0.35 ng/L、NDPA 0.32 ng/L、NPIP 0.66 ng/L和NDBA 0.36 ng/L；最低报告浓度分别为：NDMA 1.6 ng/L、NMEA 1.5 ng/L、NDEA 2.1 ng/L、NPYR 1.4 ng/L、NDPA 1.2 ng/L、NPIP 1.4 ng/L和NDBA 1.4 ng/L。该方法的优势在于SPE柱能够有效萃取待测物，并运用大体积进样和化学电离源等技术手段，以提高方法检测灵敏度。该方法中使用氘代亚硝基二甲胺（N-nitrosodimethylamine-D<sub>6</sub>, NDMA-D<sub>6</sub>）作为替代分析物，用以评估从提取到色谱检测的方法性能指标，同时在洗脱液浓缩过程中加入氘代N-二正丙基亚硝胺（N-nitrosodi-n-propylamine-D<sub>14</sub>, NDPA-D<sub>14</sub>）作为内标化合物，N-二乙基亚硝胺（N-nitrosodiethylamine-D<sub>10</sub>, NDEA-D<sub>10</sub>）作为第二内标化合物（可不添加），使用同位素内标加入法准确定量。该方法中化学电离源的反应试剂为甲醇，需使用液体或气体作为CI反应剂蒸发源。该方法对仪器设备要求较高，目前大体积进样器并不是常用进样附件，使用甲醇的液体化学源也不是常用质谱检测器，相关方法推广性差。

EPA 8070A 方法适用于测定地下水、市政和工业排放等含水基质，以及固体基质（如土壤、沉积物和淤泥等）中的亚硝胺，其检测列表中包括了NDMA、NDPA和NDPhA，方法中建议根据不同样品性状选择适合的处理方法，使用填充柱分离，气相色谱氮磷检测器（nitrogen phosphorus detector, NPD）检测该标准方法的检出限分别为：NDMA 0.15μg/L、NDPA 0.46 μg/L和NDBA 0.81 μg/L。该标准方法检出限浓度较高，且气相色谱氮磷检测器对可能存在的污染物干扰，鉴别能力不足。

EPA 8270E方法适用于检测固体废弃物、土壤、空气取样介质和水样中的半挥发性有机物的综合性方法。其检测列表中包括了NDMA、NMEA、NDEA、NDPA、NMOR、NPYR、NPIP、NDBA和NDPhA共9中化合物，样品处理方法同EPA 8070A，建议根据不同样品性状选择适合的处理方法。该方法1.4.4项下说明了NDMA在方法所述色谱条件下，可能与溶剂峰难以分离。该方法中没有说明各化合物的检测限值，在EPA相关参考文件[21]中，列出了地表水中部分化合物可能的定量下限：NDEA 20 μg/L、NPYR 40 μg/L、NDPA 10 μg/L、NPIP 20 μg/L、NDBA 10 μg/L 和NDPhA 10 μg/L。该方法检出限浓度较高，不能满足生活饮用水中平均浓度水平低于0.1 μg/L的NAms待测物的检测需求。

#### 5. 第 24 章“亚硝基二甲胺”24.2“液液萃取-气相色谱质谱法”

美国环境保护署US EPA从1975年就开始对美国供水系统中的消毒副产物进行研究，1998年，在美国加利福尼亚北部首次在饮用水中检测到亚硝基二甲胺（NDMA）。美国国家环保总局已将NDMA确定为高致癌风险物质，并根据NDMA致癌风险水平50 ng/L，在综合风险信息系统（IRIS）中建议NDMA浓度值应低于7 ng/L；美国环评室在2006年12月规定饮

用水中NDMA的标准值为3 ng/L；安大略湖环境与能源部规定NDMA的临时可接受的最大浓度9 ng/L。美国EPA已确定NDMA浓度值为7 ng/L就会致癌，对人类的健康和生态环境具有很大的危害，因此对它的检测控制非常重要。

美国环境保护署制定了EPA607生活和工业污水中亚硝胺的分析方法，采用了二氯甲烷液液萃取富集，用填充柱气相色谱检测，检出限0.15 µg/L。2004年，美国EPA521对水中的包括NDMA在内的7种亚硝胺物质，采用固相萃取（SPE）技术，对样品进行预处理，加入内标，大体积进样，气相色谱-化学电离源-串联质谱仪进行定性和定量分析，方法检出限0.46 ng/L。安大略省环境部（OME）于2004年公布了水中NDMA的测定方法。采用了Ambersorb 572作为固体吸附剂，二氯甲烷为洗脱剂，利用气相色谱(GC)和高分辨质谱（MS）集合的技术对目标物进行分离和定量，检出限为0.4 ng/L。

#### 6. 第 24 章“亚硝基二甲胺”24.3“固相萃取气相色谱串联质谱法”

世界卫生组织因其高度致癌和致突变作用建议饮用水中限量为100 ng/L，美国环境保护局（USEPA）研究发现浓度为0.7 ng/L时患癌风险增加，规定水中最大容许浓度为7 ng/L。美国EPA在1996年利用气相色谱法（GC-NPD）建立地下水、废水、土壤、沉积物和淤泥中NDMA等物质的检测方法，1998年利用气相质谱法（GC-MS）法建立了固体废弃物、土壤、大气及水质中NDMA等物质的测定方法，2004年建立了固相萃取-大体积进样-毛细管气相色谱-化学电离-串联质谱法（CI-GC-MS/MS）测定饮用水中7种亚硝胺物质。NDMA不同检验方法技术指标见表3.1。

表 3.1 NDMA 不同检验方法技术指标

标准方法	线性范围	检出限	定量限	精密度	回收率
EPA Method 521 (CI-GC-MS/MS)	0.5 ng/mL~50 ng/mL	0.28 ng/L	1.6 ng/L	4.4%~6.8%	83.7%~90.8%
EPA Method 8070A (GC-NPD)	6 µg/L~150 µg/L	0.15 µg/L	—	3.7%	32%
环保 HJ 809—2016 (GC-FID)	1 mg/L~10 mg/L	0.6 µg/L	—	1.08%~11%	53.6%~85.8%

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

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

本次修订新增6个标准检验方法，现将新增方法中技术内容的依据分述如下：

#### 1. 第 13 章“三氯乙醛”13.2“液液萃取气相色谱法”

##### 1.1 方法原理

使用甲基叔丁基醚（MTBE）[CH<sub>3</sub>OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]作为萃取溶剂，氯化钠（NaCl）为盐析剂萃取水中的三氯乙醛，利用气相色谱电子捕获检测器测定，保留时间定性外标法定量。

## 1.2 方法适用范围

本方法规定了生活饮用水中三氯乙醛的液液萃取-气相色谱测定方法。

本方法适用于生活饮用水中三氯乙醛含量的测定。

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

## 1.3 实验条件的优化

### 1.3.1 仪器条件的优化

参考文献并根据三氯乙醛出峰时间、峰型选择气相色谱的主要仪器条件，包括进样口温度，柱温程序，检测器温度，流动相流速等。同时根据实际样品中三氯乙醛与其他消毒副产物的分离情况，选出如下适用的色谱柱：DB-1、HP-VOC、DB-624，实验表明，液膜厚度较厚（1.0 µm或以上）的色谱柱有利于三氯乙醛和其他消毒副产物的分离。如果是液膜厚度较薄的色谱柱，则可以使用分流进样改善分离效果，可见本方法适应性较好。考虑到实际应用多种消毒副产物同时检测与目标物出峰分离情况及分析时长，选择色谱柱为30 m×0.250 mm,1.00 µm的DB-1。优化后参考色谱条件：柱温程序：40 °C保持5 min，以10 °C/min升至180 °C。（运行时间19 min），ECD检测器：300 °C，尾吹流量：60 mL/min；进样口：200 °C，载气流速：1.0 mL/min，载气为高纯氮气。进样方式：不分流进样，1 µL。

### 1.3.2 采样和保存

1.3.2.1对于浑浊或者有悬浮物的水样，应当先使用过滤、离心等方式取出悬浮物再进行采集。

1.3.2.2采样时应当现场测定水样pH，并按照200 mL加入抗坏血酸（0.05 g~0.1 g）除余氯，然后用2 mol/L的硫酸调节水样在pH范围4.0和6.5之间。样品采集完成后应采取冷藏保存，尽快测定。保存实验和实际样品测定表明，当水样pH>8.0时，水中三氯乙醛容易分解为三氯甲烷而使测定值降低。

### 1.3.2.3样品保存时间

分别取100 mL末梢水样两份，纯水样两份，先加入50 µL浓度为10 µg/mL的标准中间液，得到加标浓度为5 µg/L的加标纯水样和加标末梢水样。随后分别加入保存剂抗坏血酸、硫代硫酸钠适量，置于4°C冷藏保存，分别在1、3、5、7天取样，按照方法进行测定，结果见表4.1.1。由测定结果可见，使用抗坏血酸保存剂，置于4°C冷藏保存，一周内测定结果满意。

表 4.1.1 保存实验测定结果

样品类型	保存剂	1天/ (µg/L)	3天/ (µg/L)	5天/ (µg/L)	7天/ (µg/L)
纯水	抗坏血酸	5.01	4.98	4.93	4.88
纯水	硫代硫酸钠	4.92	4.90	4.91	4.89
末梢水	抗坏血酸	5.02	5.04	5.05	4.95
末梢水	硫代硫酸钠	4.89	4.81	4.55	3.87

### 1.3.3液液萃取

1.3.3.1对萃取溶剂进行选择，有文献使用甲苯为萃取溶剂，EPA方法推荐为甲基叔丁基醚和戊烷，考虑甲苯的毒性较大，戊烷沸点较低，故选择使用甲基叔丁基醚为萃取溶剂。实验测定萃取效率优化萃取剂体积。本方法中，水样取样量为10 mL，加入5g NaCl盐析剂（过饱和），萃取剂甲基叔丁基醚为5 mL时，萃取效率大于98%。液液萃取操作使用分液漏斗，也可使用50 mL离心管或其他同容积的有盖器皿操作，以简化操作。

1.3.3.2通过实验选择盐析剂，选择常用的NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，测定加入过饱和的NaCl和

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>萃取回收效率分别为88.9%和85.7%，相对标准偏差分别为3.59%和5.46%，均可使用。但同时发现在实验中发现加入Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>后易形成结块，应当将离心管水平放置，并适时大力震荡防止大量结块。故选择NaCl为盐析剂萃取效率更佳。

### 1.3.4 干扰实验

实际水样中存在的消毒副产物种类较多，在液液萃取中也可以被萃取剂提取出来。为验证其他消毒副产物对三氯乙醛测定的干扰，配制浓度为10 μg/L的混合标准溶液，上机测定。参考色谱图及保留时间见图4.1.1和表4.1.2。三氯乙醛保留时间为9.397 min，其他消毒副产物与三氯乙醛在实验条件下实现了完全分离，考虑到实际水样中上述消毒副产物浓度一般低于10 μg/L，故可认为它们一般不会干扰三氯乙醛的测定。

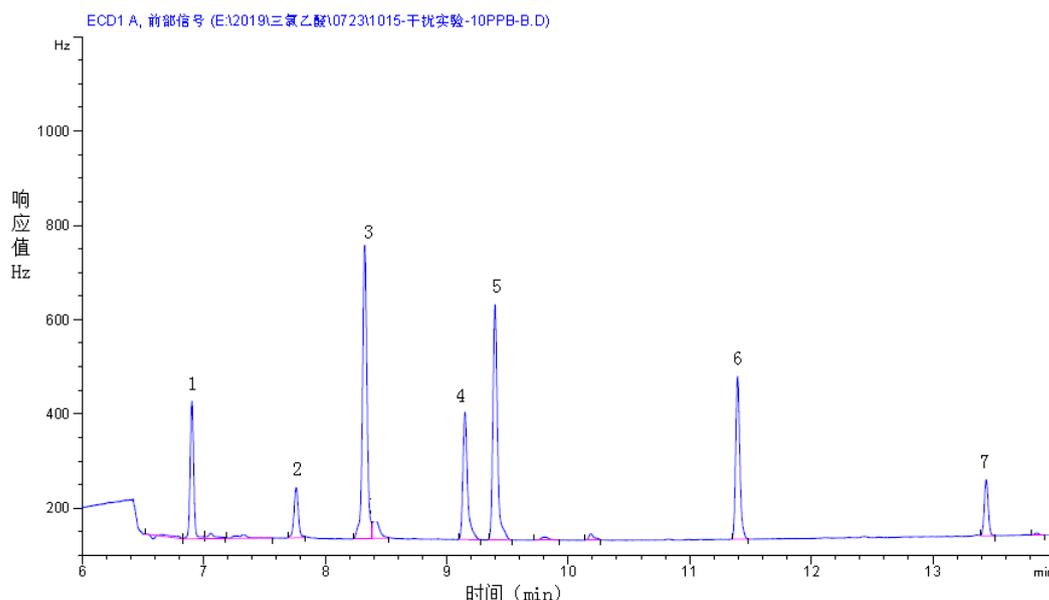


图 4.1.1 三氯乙醛及 6 种消毒副产物分离情况（浓度水平 10 μg/L）

1 —— 三氯甲烷；2 —— 1,1,1-三氯乙烷；3 —— 四氯化碳；4 —— 二氯一溴甲烷；5 —— 三氯乙醛；6 —— 一氯二溴甲烷；7 —— 三溴甲烷。

表 4.1.2 三氯乙醛和其他消毒副产物的保留时间

组分	三氯甲烷	1,1,1-三氯乙烷	四氯化碳	二氯一溴甲烷	三氯乙醛	一氯二溴甲烷	三溴甲烷
保留时间/min	6.903	7.781	8.326	9.150	9.397	11.384	13.440

### 1.4 方法学评价

本方法由安徽省预防控制中心完成方法研制工作后，按照要求邀请了全国四家实验室开展了方法验证工作，并获得了相关方法学实验结果。

方法研制和验证单位编号如下：方法研制单位为安徽省疾病预防控制中心（实验室编号 1）；方法验证单位为福建省疾病预防控制中心（实验室编号 2）、吉林省疾病预防控制中心（实验室编号 3）、上海市疾病预防控制中心（实验室编号 4）、湖南省疾病预防控制中心（实验室编号 5）。

研制和验证单位使用仪器情况见表4.1.3。

表 4.1.3 仪器情况登记表

单位名称	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
安徽省疾病预防控制中心	气相色谱仪	Agilent 7890 A	J 0996	良好	—
福建省疾病预防控制中心	气相色谱仪	Agilent 7890B	—	良好	—
吉林疾病预防控制中心	气相色谱仪	岛津 GC-2010	LH 126	良好	—
上海市疾病预防控制中心	气相色谱仪	Agilent 6890N(G1540N)	US 10705005	良好	—
湖南省疾病预防控制中心	气相色谱仪	安捷伦 6890N	9-132	良好	—

#### 1.4.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

5家实验室使用三氯乙醛标准溶液在1 µg/L~50 µg/L浓度范围内配制5~6个浓度点，并在此范围内测定标准系列， $r$ 值均大于0.999。2家以空白样品（本底为0）加标0.2 µg/L浓度重复制备22个样品，进行检测计算22个平行样品的标准偏差值。根据GB/T 5750.3—2006检出限的估算方法，按公式计算， $DL=4.6\times\sigma_{wb}$ ，式中 $DL$ -检出限； $\sigma_{wb}$ -空白平行测定标准偏差（ $n\geq 20$ 时）。最低定量限（ $LQD$ ）浓度按3倍方法检出限估计。3家以空白加标测定色谱信噪比，重复测定11次，以色谱峰3倍信噪比（ $S/N=3$ ）对应浓度为检出限（ $LOD$ ），10倍信噪比（ $S/N=10$ ）对应浓度为定量限（ $LQD$ ）。本实验为取10 mL水样，用5.0 mL提取液萃取后测定，计算本方法检出限和定量限。各实验室的方法线性及方法最低质量浓度结果见表4.1.4。最低检测质量浓度为0.06 µg/L~0.12 µg/L。

表 4.1.4 三氯乙醛的相关系数及方法检出限

实验室编号*	浓度范围 µg/L	相关系数 $r$	方法检出限 µg/L	最低检测质量浓度 µg/L
1	1-50	0.999 9	0.02	0.06
2	1-50	0.999 8	0.02	0.06
3	1-50	0.999 3	0.03	0.10
4	1-50	0.999 9	0.03	0.10
5	1-50	0.999 8	0.04	0.12

\*1安徽省疾病预防控制中心，2福建省疾病预防控制中心，3吉林省疾病预防控制中心，4上海市疾病预防控制中心，5湖南省疾病预防控制中心

#### 1.4.2 方法的精密度试验

5家实验室分别对纯水或饮用水进行低、中、高三个浓度的6次加标三氯乙醛，并计算了不同浓度水样中测定结果的相对标准偏差。5家实验室低、中、高三个浓度相对标准偏差结果见表4.1.5。结果表明，相对标准偏差在0.91%~6.7%范围内。

表 4.1.5 三氯乙醛的精密度测定结果（ $n=6$ ）

实验室 编号*	低浓度, $CCl_3CHO$ , 5.0 µg/L			中浓度, $CCl_3CHO$ , 10.0 µg/L			高浓度, $CCl_3CHO$ , 20.0 µg/L		
	平均值 µg/L	标准差 µg/L	RSD %	平均值 µg/L	标准差 µg/L	RSD %	平均值 µg/L	标准差 µg/L	RSD %
1	5.11	0.03	1.5	10.43	0.25	2.5	20.0	0.74	3.7
2	4.58	0.10	2.2	8.69	0.08	0.94	17.5	0.40	2.33
3	4.85	0.05	1.21	10.5	0.38	3.64	19.7	0.17	0.91
4	5.09	0.06	1.17	10.1	0.22	2.13	19.6	0.33	1.70
5	4.81	0.12	2.5	10.0	0.66	6.7	17.6	1.01	5.8

\*1安徽省疾病预防控制中心, 2福建省疾病预防控制中心, 3吉林省疾病预防控制中心, 4上海市疾病预防控制中心, 5湖南省疾病预防控制中心

#### 1.4.3 方法的准确度试验

5家实验室分别对末梢水进行了低、中、高共四个浓度的6次加标回收实验, 计算出不同浓度水样中三氯乙醛含量的相对标准偏差和平均回收率。5家实验室末梢水低、中、高三个浓度相对标准偏差结果见表4.1.6。结果表明, 加标平均回收率在84.0%~105%范围内, RSD (%) 在0.6%~7.4%范围。

表 4.1.6 三氯乙醛的加标回收测定结果 (n=6)

实验室编号*	本底浓度 CCl <sub>3</sub> CHO μg/L	加标量 CCl <sub>3</sub> CHO μg/L	实测平均值(扣除本底) CCl <sub>3</sub> CHO μg/L	平均回收率 %	RSD %
1	0.06	1.0	0.926	92.6	7.2
1	0.06	5.0	5.10	99.2	6.9
1	0.06	10.0	10.4	102.3	5.7
1	0.06	20.0	20.1	98.7	7.4
2	4.86	5	4.20	84.0	2.4
2	4.86	10	8.52	85.2	1.6
2	4.86	20	17.3	86.6	1.2
3	0.0	1	1.05	105	3.8
3	0.0	5	4.93	98.6	5.3
3	0.0	10	10.3	103	5.4
3	0.0	20	19.9	99.5	4.7
4	2.78	1	1.08	97	1.4
4	1.88	5	5.09	101.8	1.8
4	1.89	10	10.1	95.4	0.9
4	1.92	20	19.6	95.9	0.6
5	0.0	1	0.849	84.9	4.7
5	0.0	5	4.81	96.3	2.5
5	0.0	10	10.0	100	6.7
5	0.0	20	17.6	88.0	5.8

\*1安徽省疾病预防控制中心, 2福建省疾病预防控制中心, 3吉林省疾病预防控制中心, 4上海市疾病预防控制中心, 5湖南省疾病预防控制中心

#### 1.4.4 国家有证标准物质的测定

在方法研制过程中, 使用不同厂家, 不同批号的水合三氯乙醛标准进行了测定, 结果见表4.1.7。

表 4.1.7 三氯乙醛有证标准物质测定结果

三氯乙醛 来源	标准值 CCl <sub>3</sub> CHO mg/L	不确定度 CCl <sub>3</sub> CHO mg/L	测定值, CCl <sub>3</sub> CHO/ (mg/L)			测定值均值 CCl <sub>3</sub> CHO mg/L	相对误差* %
			1	2	3		
北京坛墨质检科技有限公司	1 000	3.90	1003.9	1 001.2	1 000.1	1 001.7	0.17
北京北方伟业计量技术研究院	1 000	1.70	1001.7	1 000.2	999.6	1 000.5	0.05
农业部环境保护科研监测所	1 000	1.40	999.7	1 001.4	998.6	999.1	-0.02

\*相对误差= (均值-标准值) ×100/标准值

#### 1.4.5 实际样品的测定

5家实验室分别采集了水源水、出厂水、末梢水进行测定, 结果见表4.1.8。由结果可见, 水源水中均为检出三氯乙醛, 末梢水共计20个样品中检出13个阳性样品, 出厂水20个样品中检出11个阳性样品。检出结果范围0.63~7.59 μg/L。在测定出厂水、末梢水过程中, 未发现其他干扰三氯乙醛测定的因素。

表 4.1.8 三氯乙醛实际样品的测定

实验室编号*	样品类型 (个)	样品数量 (个)	检出个数 (个)	检出范围 CCl <sub>3</sub> CHO (μg/L)
1	末梢水	10	6	3.1~6.5
	出厂水	16	11	0.13~3.55
2	末梢水	10	10	0.63~7.59
	出厂水	—	—	—
3	末梢水	—	—	—
	出厂水	10	10	1.1~4.3
4	水源水	5	0	ND
	末梢水	5	3	ND~2.78
	出厂水	5	1	ND~4.02
5	水源水	5	0	ND
	末梢水	5	0	ND
	出厂水	5	0	ND

\* 1安徽省疾病预防控制中心, 2福建省疾病预防控制中心, 3吉林省疾病预防控制中心, 4上海市疾病预防控制中心, 5湖南省疾病预防控制中心

#### 1.5 小结

本标准检测方法结合我国目前的水质环境和管理现状, 主要针对生活饮用水中三氯乙醛提出甲基叔丁基醚萃取富集, 直接液体进样—气相色谱—电子捕获检测器检测方法。方法学验证结果可见, 在浓度范围1.0 μg/L~50.0 μg/L之间方法具有良好线性关系, 实验条件下不同实验室三氯乙醛的检出限为 0.02μg/L~0.04 μg/L, 最低检测质量浓度为0.06 μg/L ~ 0.12 μg/L。高中低不同浓度测定的相对标准偏差为0.91%~6.7%。实际样品的加标回收率在84.0%~105%之间, RSD%为0.6%~7.4%。

该方法在实验条件下能实现与其他常见消毒副产物的分离, 抗干扰能力强, 满足生活饮用水对三氯乙醛的限值要求, 可应用于生活饮用水中三氯乙醛和三氯乙烷、三氯甲烷、一溴

二氯甲烷等同时测定。方法的准确度、精密度，检出限及线性范围均可满足GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》、GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》总则及质量控制的要求。且仪器条件易满足，适合不同水质监测单位使用。

## 2. 第14章“一氯乙酸”14.2“离子色谱-电导检测法”

### 2.1 方法原理

采用离子交换原理进行被测物分离、电导检测、保留时间定性和标准曲线定量。水中卤乙酸和其它阴离子随氢氧根体系（氢氧化钾或氢氧化钠）淋洗液进入阴离子交换分离系统（包括保护柱和分析柱），根据离子交换分离机理，利用各离子在分析柱上的亲和力不同进行被测物质分离。分离后的阴离子流经阴离子抑制器，抑制器将阴离子转变成具有较高电导率的强酸，而淋洗液则转化成低电导率的水，提高了被测物质的检测灵敏度。由电导检测器测量各种阴离子组分的电导值，经色谱工作站进行数据采集和处理，以保留时间定性，以标准曲线（浓度-峰面积）定量。

### 2.2 方法适用范围

本方法适用于生活饮用水中氯消毒副产物-卤乙酸的测定。

### 2.3 确定本方法内容的依据

方法研制和验证单位编号如下：方法研制单位为北京市疾病预防控制中心（实验室编号1）；方法验证单位为吉林省疾病预防控制中心（实验室编号2）、安徽省疾病预防控制中心（实验室编号3）、天津市疾病预防控制中心（实验室编号4）。

#### 2.3.1 方法线性范围、检出限及最低检测质量浓度

一氯乙酸（MCAA）、一溴乙酸（MBAA）、二氯乙酸（DCAA）、二溴乙酸（DBAA）和三氯乙酸（TCAA）在10~1 000 μg/L时，其相关系数 $r$ 均达到0.999以上。方法检出限按照 $S/N=3$ 计算，最低检测浓度按照 $S/N=10$ 计算。检测指标均可以满足国家标准的要求，最低检测质量浓度除三氯乙酸外均可以达到小于10 μg/L的水平。四家实验室5种卤乙酸的线性范围、检出限和最低检测浓度见表4.2.1。

表 4.2.1 五种卤乙酸的线性范围、检出限和最低检测浓度

化合物名称	实验室编号*	线性范围 μg/L	回归方程			检出限 μg/L	最低检测质量浓度 μg/L
			b	a	r		
MCAA	1	10~1 000	0.709 3	0.003 9	0.999 5	0.43	1.5
	2	10~1 000	1.39	0.002 7	0.999 5	0.57	1.9
	3	10~1 000	0.787 4	-0.008 7	0.999 7	0.39	1.3
	4	10~1 000	2.114	-0.221 6	0.999 9	0.48	1.6
MBAA	1	10~1 000	0.451 1	0.003 6	0.999 2	0.77	2.6
	2	10~1 000	1.102	0.002 2	0.999 6	0.89	3.0
	3	10~1 000	0.507 6	-0.005	0.998 9	0.71	2.4
	4	10~1 000	1.081	-0.416 5	0.999 7	0.87	2.9
DCAA	1	10~1 000	0.505 5	0.002 3	0.999 5	0.97	3.3
	2	10~1 000	2.028	0.004 2	0.999 8	1.1	3.7
	3	10~1 000	0.570 4	-0.006 3	0.999 7	0.92	3.1
	4	10~1 000	2.176 5	-0.912 6	0.999 8	1.05	3.5
DBAA	1	10~1 000	0.286 3	0.001	0.999 4	2.2	7.4
	2	10~1 000	0.834	0.001 8	0.999 7	2.5	8.3
	3	10~1 000	0.330 6	-0.003 9	0.999 3	1.7	5.7
	4	10~1 000	3.205 6	-0.331 6	0.999 5	2.5	8.3

TCAA	1	10~1 000	0.393 6	0.003 9	0.999 1	1.3	4.4
	2	10~1 000	0.915	0.003 9	0.999 5	1.3	4.3
	3	10~1 000	0.417 7	-0.003 6	0.999 9	1.2	4.0
	4	10~1 000	1.182 7	-0.275 6	0.999 8	1.0	3.3

\*1 为北京市疾病预防控制中心；2 为吉林省疾病预防控制中心；3 为安徽省疾病预防控制中心；4 为天津市疾病预防控制中心。

### 2.3.2 干扰及消除

#### 2.3.2.1 干扰离子的添加浓度

考虑到自来水中 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的含量均较高，分别会对卤乙酸产生干扰。根据国家标准： $\text{Cl}^-$  250 mg/L、集中式供水出厂水 $\text{NO}_3^-$ -N 10 mg/L（小型集中式供水和分散式供水 $\text{NO}_3^-$ -N 20 mg/L）、 $\text{SO}_4^{2-}$  250 mg/L，选择四种不同浓度梯度 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 进行干扰试验， $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 的添加浓度详见表4.2.2。

表 4.2.2 三种干扰离子的添加浓度（单位 mg/L）

干扰试验名称	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$ -N	$\text{SO}_4^{2-}$
1	20	5	40
2	50	10	80
3	100	20	150
4	250	40	250

#### 2.3.2.2 干扰试验结果

模拟水样中5种卤乙酸的浓度分别为MCAA 0.02 mg/L；MBAA 0.02 mg/L；DCAA 0.04 mg/L；DBAA 0.04 mg/L；TCAA 0.05 mg/L；TBAA 0.1 mg/L。添加4种不同浓度的干扰物质并测定五种卤乙酸的回收率结果见表4.2.3。

表 4.2.3 不同浓度的干扰离子对五种卤乙酸分析的影响

干扰实 验名称	MCAA		MBAA		DCAA		DBAA		TCAA	
	测定值	回收率								
	mg/L	%								
1	0.021	105	0.02	100	0.038	95	0.041	102	0.052	104
2	0.021	105	0.021	105	0.034	85	0.042	105	0.052	104
3	0.02	100	0.02	100	0.027	68	0.039	98	0.049	98
4	0.02	101	0.02	100	0.017	42	0.036	90	0.047	94

#### 2.3.2.3 $\text{Cl}^-$ 对DCAA的干扰及去除方法

干扰试验证实高浓度 $\text{Cl}^-$  (大于50 mg/L)会对DCAA产生干扰，可将水样通过On-Guard Ag/H柱或者On-Guard Ag加上On-Guard Na，此方法可去除水中90%以上的 $\text{Cl}^-$ 。不同浓度的 $\text{Cl}^-$ 对DCAA的干扰见图4.2.1，对比使用Ag/H去除 $\text{Cl}^-$ 干扰的效果见图4.2.2。

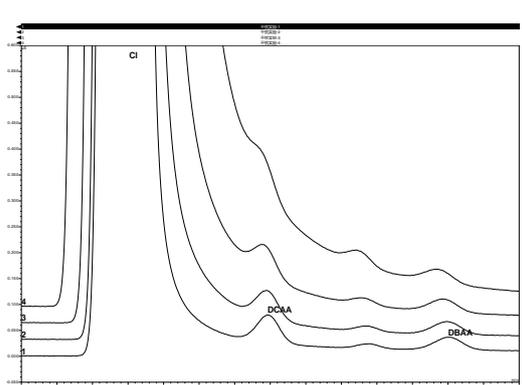


图 4.2.1 Cl-干扰 DCAA

1.干扰试验-1 2.干扰试验-2 3.干扰试验-3 4.干扰试验-4

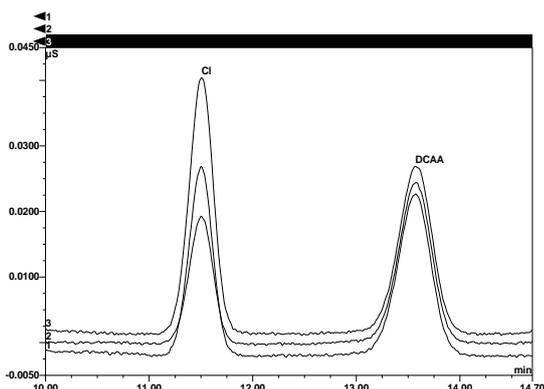


图 4.2.2 过 Ag/H 柱后除 Cl-干扰的效果

1.干扰试验 2 2.干扰试验 3 3.干扰试验 4

### 2.3.2.4 $\text{SO}_4^{2-}$ 对TCAA（以及三溴乙酸TBAA）的干扰及去除

干扰实验证实了水中高浓度的 $\text{SO}_4^{2-}$ 会对TCAA和TBAA产生干扰,应用On-Guard Ba柱可以去除水中大量的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,使用Ba柱去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 对TCAA和TBAA干扰的前后效果对比见图4.2.3和图4.2.4。产品说明书中提示,为了更好的沉淀 $\text{SO}_4^{2-}$ ,需要向样品中加入100 mg/L的 $\text{CaCl}_2$ 或者 $\text{MgCl}_2$ ,实验中发现如果向纯水中加入 $\text{SO}_4^{2-}$ 后直接过柱,过柱后 $\text{SO}_4^{2-}$ 的去除效果并不好,原因是配制的样品中缺少其它的二价阳离子(如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等),造成 $\text{Ba}^{2+}$ 沉淀 $\text{SO}_4^{2-}$ 的效果不好,几乎不产生硫酸钡沉淀。但如果加入了其它二价阳离子后再过柱, $\text{SO}_4^{2-}$ 的去除效果就会得到改善,基本上80%~90%的 $\text{SO}_4^{2-}$ 都可以被除掉,见图4.2.5。在实际水样检测中,因为自来水中都会含有一定量的钙镁离子,所以硫酸钡的沉淀效果还是不错的。但不同地域的水质千差万别,如果在实际样品检测中发现过柱后 $\text{SO}_4^{2-}$ 的去除效果不理想,且水样中二价阳离子含量又较少,建议向水样中添加一定浓度的 $\text{Ca}^{2+}$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ 后再过Ba柱,以提高 $\text{BaSO}_4$ 的沉淀率。使用On-Guard Ba/Ag/H柱同时去除样品中高浓度的氯离子和硫酸根离子的干扰。由于在实验检测工作中应用了大体积进样技术以及水体中含有高浓度的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和Cl等多种原因,会造成色谱柱的柱容量过载,使被测离子峰型变宽,见图4.2.6,影响定量的准确性,样品在过On-Guard Ba/Ag/H柱后峰型可以得到明显的改善,见图4.2.7。实际水样(市政自来水加入一定浓度的6种卤乙酸)过柱对比实验,过柱前后去除Cl和 $\text{SO}_4^{2-}$ 效果对比见图4.2.8(原比例图),6种卤乙酸过柱效果见图4.2.9(放大比例图)。

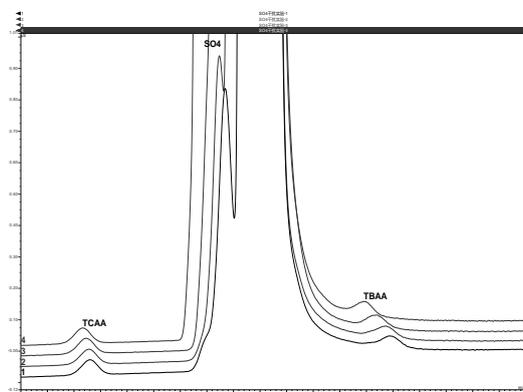


图 4.2.3  $\text{SO}_4^{2-}$ 干扰 TCAA 和 TBAA

1.干扰试验-1 2.干扰试验-2 3.干扰试验-3 4.干扰试验-4

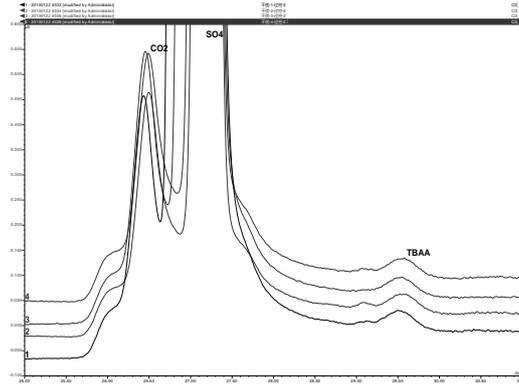


图 4.2.4 过 Ba 柱后除  $\text{SO}_4^{2-}$  干扰的效果  
1. 干扰试验-1 2. 干扰试验-2 3. 干扰试验-3 4. 干扰试验-4

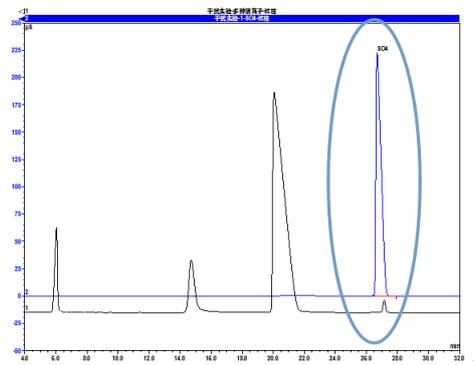


图 4.2.5  $\text{SO}_4^{2-}$  去除效果比对  
1. 多种离子共存情况下过柱 2. 单一组分  $\text{SO}_4^{2-}$  过柱

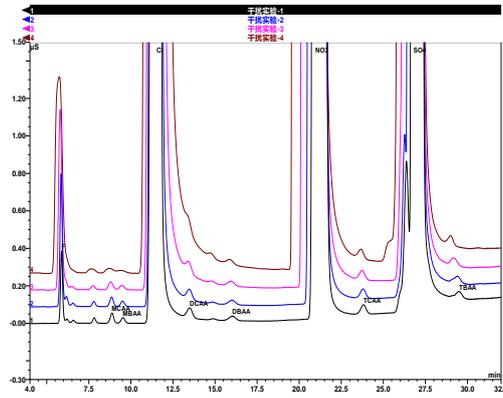


图 4.2.6 不同浓度的 4 种离子干扰实验  
1. 干扰试验-1 2. 干扰试验-2 3. 干扰试验-3 4. 干扰试验-4

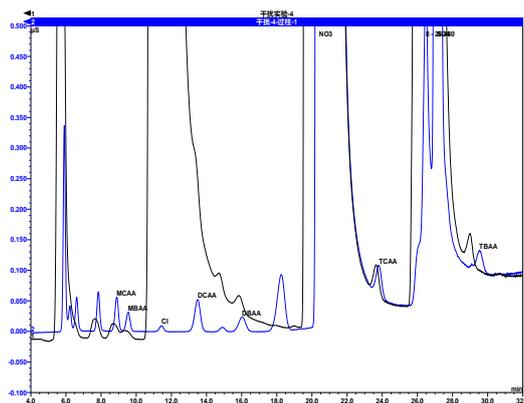


图 4.2.7 过 Ba/Ag/H 柱前后效果对比

1.未过柱 2.过柱

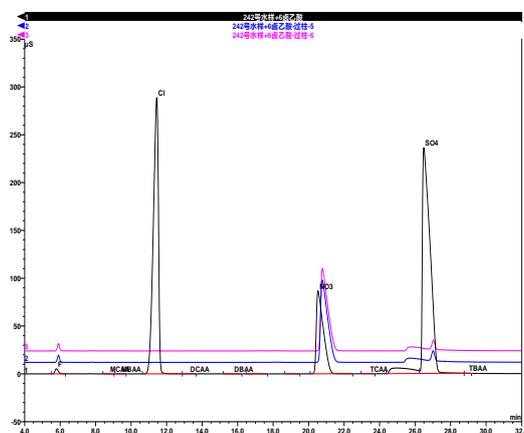


图 4.2.8 自来水加标过柱实验（原比例图）

1.自来水加标 2.自来水加标过柱 3.自来加标水过柱平行

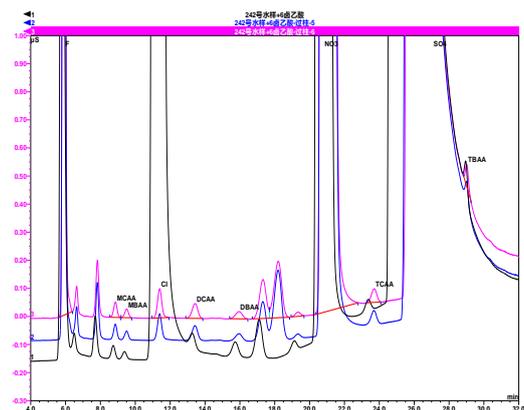


图 4.2.9 自来水加标过柱实验（放大比例图）

1.自来水加标 2.自来水加标过柱 3.自来加标水过柱平行

### 2.3.2.5 CO<sub>2</sub>对TCAA和TBAA的干扰及去除

实验证明高浓度的CO<sub>2</sub>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>会共同影响TCAA和TBAA的检测，且CO<sub>2</sub>的影响占主要地位,通过CRD200装置可以有效地去除样品中大量的CO<sub>2</sub>，从而解决干扰问题。使用CRD200去除CO<sub>2</sub>效果对比见图4.2.10。

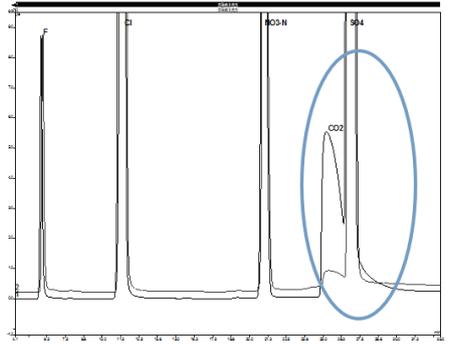


图 4.2.10 CRD200 对比去除 CO<sub>2</sub> 的效果

1.未加 CRD 200 2.加上 CRD 200

### 2.3.2.6 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对TCAA干扰可以忽略

水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的浓度达到 40 mg/L 时, TCAA 的回收率都能达到 90%以上, 因此本方法可以不用考虑 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对 TCAA 的干扰问题。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>对 TCAA 干扰见图 4.2.11。

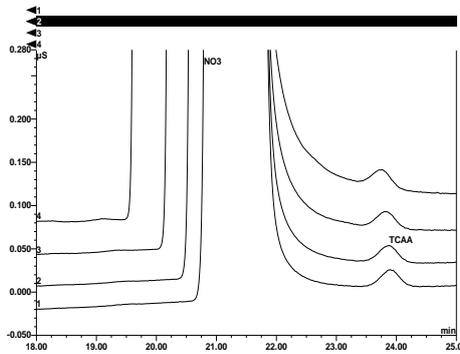


图 4.2.11 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>干扰 TCAA

1.干扰试验-1 2.干扰试验-2 3.干扰试验-3 4.干扰试验-4

### 2.3.3 方法精密度

配制五种卤乙酸混和标准溶液, 重复6次分析, 计算其相对标准偏差, 四家实验室的五种卤乙酸的精密度结果见表4.2.4。RSD值均小于10%。

表 4.2.4 精密度试验结果 (n=6)

HAAs	实验室 编号*	被测组分浓 度/ (mg/L)	测定值/(mg/L)						RSD (%)
			1	2	3	4	5	6	
MCAA	1	0.02	0.020 9	0.021 6	0.021 0	0.021 2	0.021 2	0.021 4	1.3
	2	0.02	0.020 9	0.021 5	0.020 5	0.020 2	0.020 2	0.020 6	2.4
	3	—	0.068 3	0.068 1	0.067 8	0.067 5	0.068 5	0.069 6	1.1
	4	0.02	0.021	0.022	0.020	0.020	0.021	0.021	3.6
MBAA	1	0.02	0.021 1	0.021 9	0.021 4	0.021 1	0.021 2	0.021 5	1.5
	2	0.02	0.020 5	0.021 2	0.020 2	0.020 8	0.021 3	0.020 3	2.2
	3	—	0.042 1	0.042 1	0.042 5	0.041 9	0.042 2	0.042 8	0.8
	4	0.02	0.020	0.021	0.020	0.019	0.020	0.021	3.2
DCAA	1	0.04	0.041 9	0.041 7	0.042 2	0.042 4	0.042 2	0.042 9	1.0
	2	0.04	0.040 7	0.038 6	0.040 8	0.038 8	0.041 1	0.039 2	2.8
	3	—	0.049 6	0.042 1	0.042 5	0.041 9	0.042 2	0.042 8	6.9
	4	0.04	0.042	0.039	0.041	0.042	0.040	0.038	4.0

DBAA	1	0.04	0.042 5	0.042 2	0.041 4	0.042 4	0.042 5	0.043 4	1.5
	2	0.04	0.040 5	0.041 2	0.038 9	0.040 8	0.041 3	0.039 4	2.5
	3	—	0.028 1	0.028 2	0.028 4	0.028 9	0.029	0.028 9	1.4
	4	0.04	0.040	0.041	0.039	0.040	0.039	0.042	2.9
TCAA	1	0.05	0.048 4	0.050 9	0.051 5	0.050 9	0.050 9	0.050 8	2.1
	2	0.05	0.048 5	0.048 9	0.051 2	0.048 2	0.051 6	0.048 3	3.1
	3	—	0.014	0.013 7	0.013 2	0.013	0.012 8	0.014	4.1
	4	0.05	0.048	0.049	0.050	0.049	0.050	0.051	2.1

注：1 为北京市疾病预防控制中心；2 为吉林省疾病预防控制中心；3 为安徽省疾病预防控制中心；4 为天津市疾病预防控制中心。

### 2.3.4 方法加标回收率

四家实验室的自来水加标回收实验结果见表4.2.5。北京市的回收率为75%~103%；吉林省疾病预防控制中心为77%~105%；安徽省疾病预防控制中心为回收率为81%~98%；天津市疾病预防控制中心为92%~105%。

表 4.2.5 回收实验结果

HAAs	实验室编号*	样品类型	本底浓度/ (mg/L)	加标浓度/ (mg/L)	回收率 (%)
MCAA	1	自来水	0.02	0.01	82~84
				0.1	87~89
				0.5	98~101
	2	自来水	0	0.01	80~85
				0.1	86~89
				0.5	98~103
	3	自来水	0	0.1	98
	4	自来水	0	0.2	105
MBAA	1	自来水	0.02	0.01	77~83
				0.1	88~89
				0.5	98~103
	2	自来水	0	0.01	76~81
				0.1	87~89
				0.5	98~105
	3	自来水	0	0.1	81
	4	自来水	0	0.2	100
DCAA	1	自来水	0.04	0.01	80~86
				0.1	89~90
				0.5	97~101
	2	自来水	0	0.01	81~85
				0.1	88~91
				0.5	97~102
	3	自来水	0	0.1	96
	4	自来水	0	0.5	96
DBAA	1	自来水	0.04	0.01	78~81
				0.1	82~90
				0.5	94~100
	2	自来水	0	0.01	75~83
				0.1	82~87
				0.5	95~100
	3	自来水	0	0.1	98
	4	自来水	0	0.5	98
TCAA	1	自来水	0.05	0.01	80~84
				0.1	86~92
				0.5	95~102
	2	自来水	0	0.01	80~84

				0.1	85~90
				0.5	93~101
	3	自来水	0	0.04	90
	4	自来水	0	1	92

\*1 为北京市疾病预防控制中心；2 为吉林省疾病预防控制中心；3 为安徽省疾病预防控制中心；4 为天津市疾病预防控制中心。

由于国标GB 5749—2006只对二氯乙酸和三氯乙酸规定限值，分别为0.05 mg/L和0.1 mg/L，根据实际情况再次进行了DCAA和TCAA的和加标回收及精密度实验。首先，选择采用氯消毒方式的自来水，分别进行样品前处理（n=11），样品过Ba/Ag/H柱和0.2 μm的滤膜后直接进样分析。然后，进行样品加标回收实验（n=11），取100 mL的水样中加入1 mg/L的卤乙酸标准液0.5 mL，此溶液中DCAA和TCAA的加标浓度均为5 μg/L（忽略0.5 mL的标准溶液的加入体积），加标样品过Ba/Ag/H柱和0.2 μm的滤膜后直接进样分析。根据11个样品本底值和11个样品加标测定值，分别计算出相对标准差RSD值均小于5%，标准回收率值DCAA为98%，TCAA为104%。结果见表4.2.6。

表 4.2.6 二氯乙酸和三氯乙酸的精密度和回收率实验（单位μg/L）（n=11）

名称	DCAA	TACC	名称	DCAA	TACC
样-1	<1.0	4.4	样加标-1	4.8	9.7
样-2	<1.0	4.3	样加标-2	4.9	9.7
样-3	<1.0	4.3	样加标-3	5.0	9.5
样-4	<1.0	4.3	样加标-4	4.9	9.5
样-5	<1.0	4.3	样加标-5	5.0	9.5
样-6	<1.0	4.3	样加标-6	4.9	9.6
样-7	<1.0	4.5	样加标-7	5.0	9.5
样-8	<1.0	4.4	样加标-8	4.8	9.6
样-9	<1.0	4.4	样加标-9	4.9	9.6
样-10	<1.0	4.3	样加标-10	4.8	9.4
样-11	<1.0	4.2	样加标-11	4.8	9.5
均值	<1.0	4.3	均值	4.9	9.5
标准差	—	0.087 9	标准差	0.078 3	0.090 2
RSD/%	—	2.0	RSD/%	1.6	0.95
			加标量/(μg/L)	5	5
			回收率/%	98	104

### 2.3.5 实际样品测定及与其它方法测定结果的比较

由于GB/T 5750—2006《生活饮用水标准检验方法》中规定测定卤乙酸的标准方法为液液萃取衍生气相色谱法，以及考虑到离子色谱-质谱联用技术在定性方面的优势，所以，进行了三种检测方法的比对实验，即离子色谱-电导法（IC-CD）、气相色谱-电子捕获法（GC-ECD）以及离子色谱串联单四级杆质谱法（IC-MS）。三种检测方法所使用的仪器和分析条件见表4.2.7。三种检测方法对DCAA、TCAA的最低检测质量浓度见表4.2.8。

表 4.2.7 三种方法的仪器条件对比

类别	IC 法	GC 法	IC-MS 法
仪器型号	Dionex ICS 3000	岛津 2010 Plus	Dionex ICS-3000+MSQ Plus

检测器	CD 电导	ECD 电子捕获	MS 单四级杆质谱
分离机理	离子交换	化学电离	离子交换
色谱柱	Dionex AS 19	毛细管柱 DB-17	Dionex AS 20
进样量	500 $\mu$ L	1 $\mu$ L (需水样 25 mL)	200 $\mu$ L
分析时间	35 min	30 min	30 min

表 4.2.8 三种方法最低检测质量浓度

化合物	最低检测质量浓度/ ( $\mu$ g/L)		
	IC 法	GC 法	IC-MS 法
DCAA	2.8	2.0	1
TCAA	4.4	1.0	2

实际样品是取自北京市几家自来水管厂的氯消毒出厂水,分别利用三种检测方法对其进行分析,结果见表4.2.9。对三种方法的检测结果进行数据统计与分析,通过SPSS非参数检验方法(Kruskal-Wallis检验),统计结果显示三种方法对二氯乙酸、三氯乙酸的检测结果一致性较好。其中二氯乙酸 $P=0.784$ ;三氯乙酸 $P=0.633$ ,均大于0.05,差异无统计学意义。

表 4.2.9 三种检测方法测定结果的比较

样品编号	DCAA ( $\mu$ g/L)			TCAA ( $\mu$ g/L)		
	IC 法	GC 法	IC-MS 法	IC 法	GC 法	IC-MS 法
833	7.7	9.1	8.76	6.6	6.2	6.72
866	<1	<0.5	<1	5.6	4.1	<2
868	7.8	9.6	6.83	7.8	6.7	6.16
896	8.1	9.60	4.82	7.1	5.1	7.35
897	<1	<0.5	<1	7.2	8.8	7.8
1 760	1.6	1.90	0.61	3.7	3.5	3.64
1 764	1.7	<0.5	0.36	1.5	1.3	1.63
1 765	1.3	1.30	<1	<1	<0.3	<2
1 773	1.0	0.90	1.05	1.3	1.6	<2
1 801	<1	<0.5	<1	3.7	3.4	1.49
1 811	1.2	0.98	1.89	5.6	4.2	4.40
1 812	1.2	0.97	1.38	4.4	3.9	3.28
1 817	<1	0.92	<1	2.9	3.2	2.83
1 824	<1	0.91	<1	3.2	3.2	2.09
1 798	4.0	4.60	2.49	3.4	4.5	4.54

### 2.3.6 样品保存试验

取末梢水(氯消毒)为实验样本,测定其本底值后根据实际含量加入一定浓度的被测物,卤乙酸浓度范围为 5ppb~10ppb,同时用超纯水配制相同含量的溶液。将其混匀后分别放入 250mL 棕色玻璃瓶(螺口盖子)和 1L 的透明塑料瓶中,不加任何保护剂 4 $^{\circ}$ C 冷藏避光保存,在第 1 天、3 天、5 天、8 天、11 天和 15 天分别对样品进行分析,6 种被测物在不同容器中的稳定性见表 4.2.10,结果表明,4 $^{\circ}$ C 冷藏保存 2 周后,棕色玻璃瓶中保存的样品中的 6 种被测物的稳定性优于塑料瓶,纯水优于自来水,如果浓度降低率以 10%为限值,实际样品在

不加任何保护剂的情况下，放置在棕色玻璃瓶中 4℃避光冷藏保存最多不能超过 2 周，样品采集后最好 1 周内进行检测，稳定性可以控制在 5%范围以内。

表 4.2.10 被测物在不同容器中 4℃保存 15 天变化率的比较结果

被测物名称	末梢水加标		纯水加标	
	棕色玻璃瓶子	塑料瓶	棕色玻璃瓶子	塑料瓶
MCAA	-0.9%	-18.6%	+1.9%	+6.2%
MBAA	+5.6%	-3.2%	+10.9%	+11.0%
DCAA	-10.7%	-41%	-0.1%	-2.0%
DBAA	-11.5%	-47.1%	+0.9%	+0.4%
TCAA	+4.8%	+5.1%	+4.9%	+1.4%

## 2.4 小结

本方法建立了饮用水中氯消毒副产物-卤乙酸的离子色谱-电导检测方法，可以对饮用水中的五种卤乙酸同时进行分离。方法简单、快速、准确，避免了大量的样品前处理工作，不但节省了人力物力，而且不使用有机试剂，对人和环境更加友好。方法的检出限和线性范围等指标均可以满足国家《生活饮用水卫生标准》对二氯乙酸和三氯乙酸的检测要求，存在的问题是：由于受到仪器条件限制（需要添加仪器备件CRD 200和CD-ATC来改善三氯乙酸的分离），要想提高三氯乙酸的检测灵敏度可能存在一定的难度。其次，在定性方面不管是气相色谱法还是离子色谱法都无法同质谱法相比，但是离子色谱仪运行成本较低（相对于质谱），在我国也较为普及。因此利用离子色谱-电导法测定饮用水中卤乙酸，可以更好地补充和完善现有的国标方法，是一项值得进一步研究和推广的新方法。

## 3. 第 15 章“二氯乙酸”15.3“高效液相色谱串联质谱法”

### 3.1 方法原理

生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐经季胺型离子色谱柱分离，质谱检测器检测，同位素内标法定量。

### 3.2 方法适用范围

本标准规定了测定生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的高效液相色谱串联质谱检测法。

本标准适用于生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐(见表4.3.1)的测定。

表 4.3.1 目标化合物的基本信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	化合物英文简称	化学文摘号 (CAS 号)
1	二氯乙酸	Dichloroacetic acid	DCAA	79-43-6
2	三氯乙酸	Trichloroacetic acid	TCAA	76-03-9
3	溴酸盐	Bromate	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15541-45-4
4	氯酸盐	Chlorate	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14866-68-3
5	亚氯酸盐	Chlorite	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1318-59-8

## 3.3 确定本方法内容的依据

### 3.3.1 试验条件的优化

3.3.1.1 色谱柱的优化 本方法考察了二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐

在Dionex™ IonPac™ AS16、AS18和AS24三种离子色谱柱的保留行为，实验结果显示，目标化合物在Dionex™ IonPac™ AS16色谱柱上峰形较好，且保留时间适中。

3.3.1.2 内标的选择 参考EPA Method 557的方法，根据内标与待测物的质谱响应一致性，选择二氯乙酸和氯酸盐同位素作为内标。同位素与待测物对应情况见表4.3.2。

表 4.3.2 目标化合物的同位素内标

化合物中文名称	同位素内标
二氯乙酸	二氯乙酸- <sup>13</sup> C
三氯乙酸	二氯乙酸- <sup>13</sup> C
溴酸盐	氯酸盐- <sup>18</sup> O <sub>3</sub>
氯酸盐	氯酸盐- <sup>18</sup> O <sub>3</sub>
亚氯酸盐	氯酸盐- <sup>18</sup> O <sub>3</sub>

3.3.1.3 流动相条件的优化 本方法考察了流动相中乙腈与甲胺水溶液的比例为80:20、70:30和60:40对检测的影响，结果显示，流动相中乙腈和甲胺水溶液的比例为70:30时，目标化合物出峰时间适中，峰形较好。当流动相中乙腈和甲胺水溶液比例70:30时，本方法考察了水中甲胺浓度对目标化合物的保留和响应的影响，结果显示，当水中甲胺浓度从0.4 mol/L上升到0.7 mol/L时，目标化合物的保留时间缩短，检出限降低，当水中甲胺浓度从0.7 mol/L上升到1 mol/L时，目标化合物的保留时间和检出限变化不大，本实验选择0.7 mol/L的甲胺水溶液作为流动相。典型图谱见图4.3.1-4.3.5。

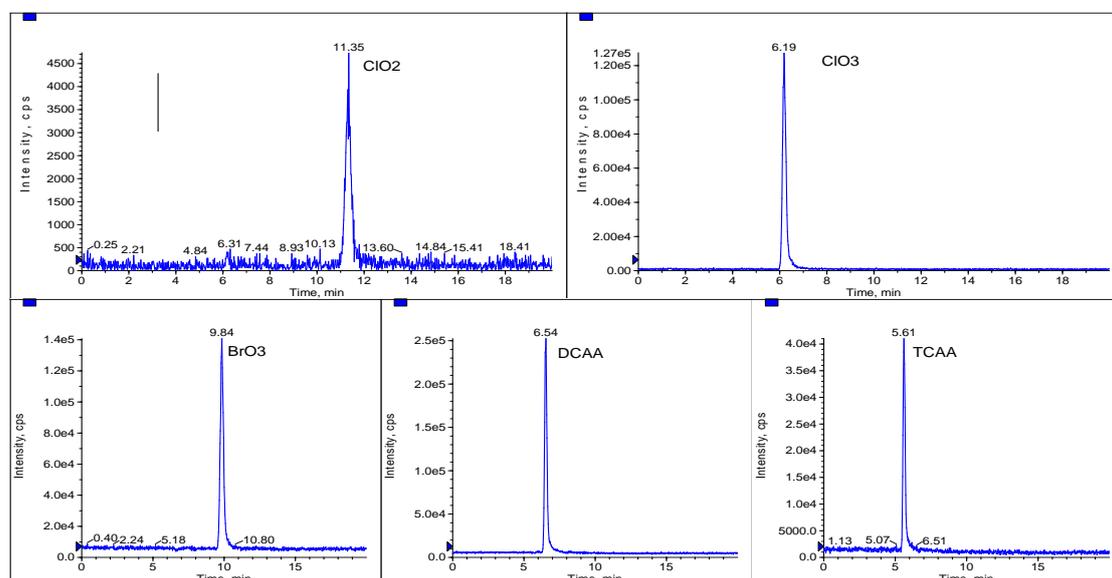


图 4.3.1 乙腈+甲胺溶液(1 mol/L)=8+2

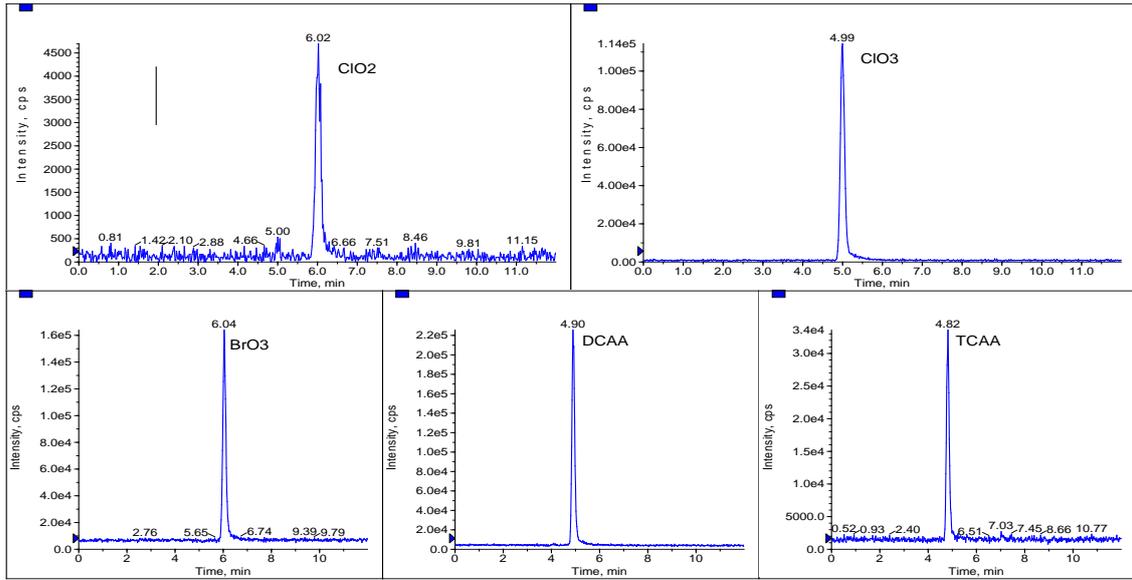


图 4.3.2 乙腈+甲胺溶液(1 mol/L)=7+3

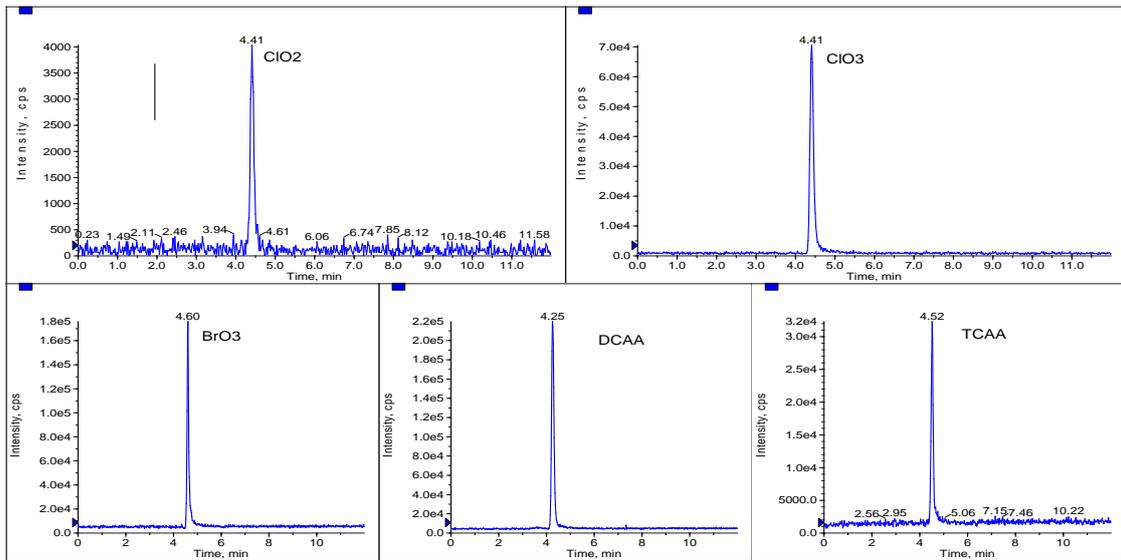


图 4.3.3 乙腈+甲胺溶液(1 mol/L)=6+4

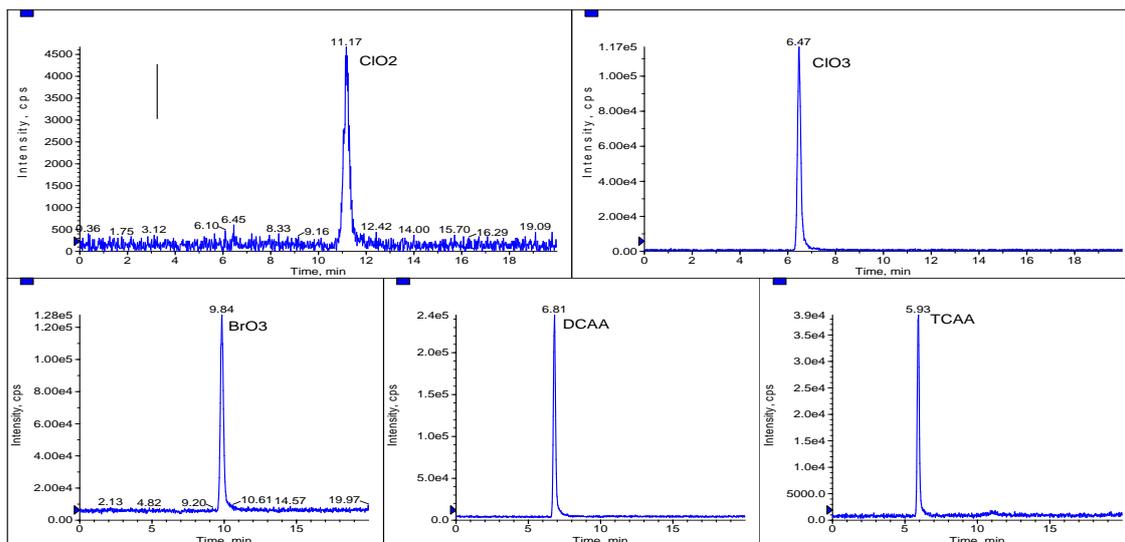


图 4.3.4 乙腈+甲胺溶液(0.4 mol/L)=7+3

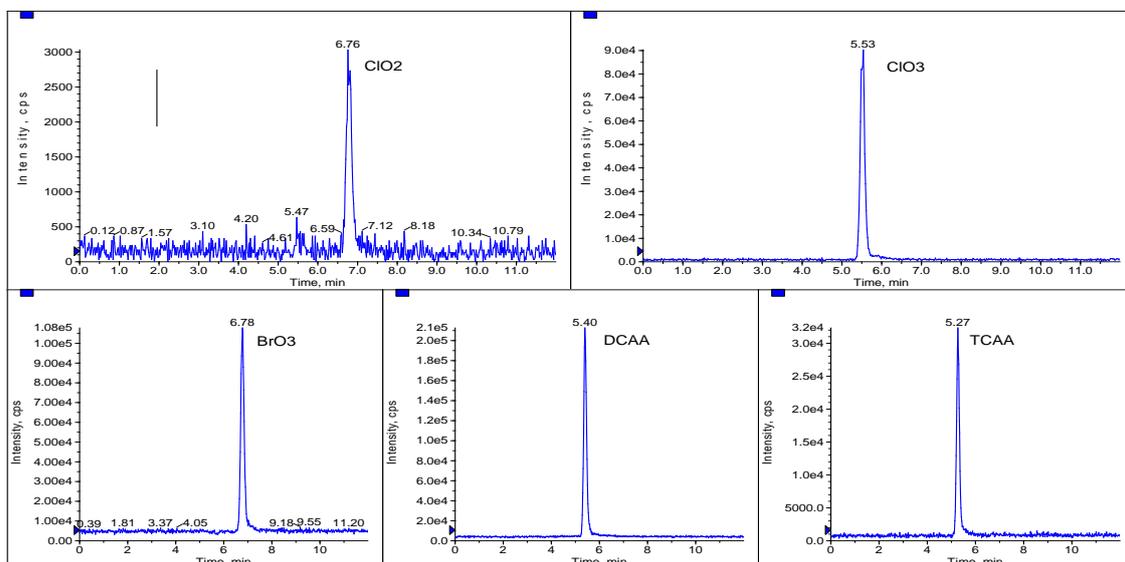


图 4.3.5 乙腈+甲胺溶液(0.7 mol/L)=7+3

### 3.3.1.4 样品的采集和保存

3.3.1.4.1 氯酸盐、亚氯酸盐和溴酸盐样品采集和保存：依据GB/T 5750.10—2006项下13.2.5.1样品采集与保存方法、14.1.5.1水样采集与预处理和14.1.5.2样品保存的规定，用500 mL棕色玻璃瓶采集水样，水中通入氮气10 min，流量为1.0 L/min（对于用二氧化氯和臭氧消毒的水样需要通氮气，对于加氯消毒的水样可省略此步骤），然后向水样中加入乙二胺溶液至其浓度为50 mg/L，密封，摇匀，置4 °C冰箱。氯酸盐和亚氯酸盐采集后当天测定，溴酸盐可保存28 d。

3.3.1.4.2 二氯乙酸和三氯乙酸样品采集和保存：依据GB/T 5750.10—2006项下9.1.5.2水样采集和保存方法的规定，先将5 mg氯化铵晶体于50 mL具塞玻璃瓶中（含量约为100 mg/L，对于高氯化的水应该增加氯化铵的量），取满水样。自来水采集时，先打开水龙头，使水流中不含气泡，3 min~5 min后开始采集（注意不要让水溢出），盖好塞子，上下翻转振摇使氯化铵溶解。于24小时内分析，4 °C冰箱保存不超过7 d。

### 3.3.1.5 标准品的配制和保存

3.3.1.5.1标准品：二氯乙酸（CHCl<sub>2</sub>COOH，纯度>99%）、三氯乙酸（CCl<sub>3</sub>COOH，纯度>99%）、溴酸钠（NaBrO<sub>3</sub>，纯度>99%）、氯酸钠（NaClO<sub>3</sub>，纯度>99%）、亚氯酸钠（NaClO<sub>2</sub>，纯度>80%）

3.3.1.5.2二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准储备液（ $\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$ ）：经计算，分别准确称取二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸钠、氯酸钠和亚氯酸钠0.100 0 g、0.100 0 g、0.118 0 g、0.127 5 g、0.134 1 g，溶于适量纯水，转入100 mL容量瓶中，用纯水定容，各溶液的质量浓度均为1 000 mg/L。根据GB/T 5750—2006 13.2.3.1.1、13.2.3.1.2和14.1.3.4的规定，置4 °C冰箱备用，溴酸盐标准溶液可以保存6个月，氯酸盐和亚氯酸盐标准溶液可以保存一个月。课题组对二氯乙酸和三氯乙酸的稳定性进行考察，将二氯乙酸和三氯乙酸标准溶液置4 °C冰箱保存，分别于1、3、7、14和31天取出后稀释至80  $\mu\text{g/L}$ ，加同位素内标测定，结果显示，二氯乙酸和三氯乙酸标准溶液在一个月内稳定，具体数据见表4.3.3。本方法中使用工业品试剂亚氯酸钠作为标准品，因亚氯酸钠不稳定，使用前，要准确测定亚氯酸钠含量和亚氯酸钠中杂质氯酸钠的含量，测定方法见GB/T 5750—2006 13.2.8，其中含有的氯酸盐要计入溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准使用液 [ $\rho(\text{ClO}_3^-)=20\ \text{mg/L}$ 、 $\rho(\text{ClO}_2^-)=20\ \text{mg/L}$ 、 $\rho(\text{BrO}_3^-)=2.5\ \text{mg/L}$ ]中。

表 4.3.3 标准溶液稳定性考察数据

时间/天	1	3	7	14	31
二氯乙酸与同位素内标响应比值	10.16	10.23	9.98	10.13	10.02
三氯乙酸与同位素内标响应比值	0.203	0.210	0.205	0.211	0.201

3.3.1.5.3 二氯乙酸-<sup>13</sup>C和氯酸盐-<sup>18</sup>O标准储备液（ $\rho=100\ \text{mg/L}$ ）：分别准确称取二氯乙酸-<sup>13</sup>C和氯酸盐-<sup>18</sup>O<sub>3</sub> 0.010 0 g，溶于适量水，转入100 mL容量瓶中，并用水定容至刻度，各溶液的质量浓度为1 00 mg/L。以上标准储备液亦可直接购买市售有证标准溶液。

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

3.3.1.5.5 溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准使用液 [ $\rho(\text{ClO}_3^-)=20\ \text{mg/L}$ 、 $\rho(\text{ClO}_2^-)=20\ \text{mg/L}$ 、 $\rho(\text{BrO}_3^-)=2.5\ \text{mg/L}$ ]：分别准确吸取氯酸盐、亚氯酸盐标准储备液（ $\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$ ）0.20 mL和溴酸盐标准储备液（ $\rho=1\ 000\ \text{mg/L}$ ）0.025 mL于10 mL容量瓶中，并用水定容至刻度，临用现配。

3.3.1.5.6 二氯乙酸和氯酸盐同位素标准使用液（ $\rho=5\ \text{mg/L}$ ）的制备：分别移取二氯乙酸-<sup>13</sup>C和氯酸盐-<sup>18</sup>O<sub>3</sub>标准储备液（ $\rho=100\ \text{mg/L}$ ）0.5 mL于10 mL容量瓶中用水定容，临用现配。

### 3.3.2 方法间配对t检验

取二氯乙酸和三氯乙酸阳性样品，分别采用GB 5750—2006气相色谱法和本方法测定10次，开展配对t检验，结果见表4.3.4。取溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐阳性样品，分别采用GB 5750—2006离子色谱法和本方法测定10次，开展配对t检验，结果见表4.3.4。统计结果显示， $P>0.05$ ，说明两组检测值差异无统计学意义，本方法和现有国家标准方法具有一致性。

表 4.3.4 与国标方法一致性评价

组分名称		测定值/ ( $\mu\text{g/L}$ )										统计结果
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
二氯乙酸	LC-MS法	48.64	57.17	69.24	64.51	80.63	77.20	83.25	87.13	88.01	114.40	P=0.19
	GC法	48.19	58.05	69.82	67.76	80.21	77.16	83.01	87.03	88.04	116.12	

三氯乙酸	LC-MS法	46.19	44.24	48.47	64.96	60.68	58.34	71.24	78.61	91.11	101.40	P=0.39
	GC法	46.49	44.56	48.55	64.97	60.06	58.03	71.16	78.39	90.92	101.30	
溴酸盐	LC-MS法	6.71	7.44	8.48	10.45	12.72	15.10	15.98	21.56	23.40	25.14	P=0.11
	IC法	6.59	7.50	8.66	10.32	12.43	14.42	15.87	20.99	22.59	25.47	
氯酸盐	LC-MS法	80.30	88.89	95.14	111.00	122.00	146.80	161.70	203.90	222.20	243.50	P=0.40
	IC法	80.85	88.81	94.66	111.22	122.51	146.04	161.82	203.33	217.47	244.23	
亚氯酸盐	LC-MS法	50.31	58.89	66.40	81.63	96.87	112.90	128.40	159.40	177.00	194.60	P=0.34
	IC法	48.12	56.70	66.32	79.56	98.28	108.07	122.37	162.95	175.59	198.22	

### 3.3.3 国家有证标准物质的测定

用有证的标准物质氯酸盐BY 400 142（批号：B 1905 078）；亚氯酸盐GSB 07—2975—2013（批号：207 507）；溴酸盐GSB 07-3 155-2014（批号：208 101）进行测定。其中氯酸盐和亚氯酸盐溶液用纯水稀释10倍后测定，溴酸盐溶液用纯水稀释20倍后测定，结果见表4.3.5。

表 4.3.5 有证标准物质的测定

组分名称	标准值 mg/L	不确定度 mg/L	测定值/(mg/L)		测定值均值 mg/L	相对误差* %
			1	2		
氯酸盐	0.780	0.036	0.818	0.782	0.800	2.54
亚氯酸盐	1.01	0.11	0.955	0.952	0.954	-5.89
溴酸盐	0.490	0.038	0.483	0.476	0.479	-2.16

\*相对误差=|均值-标准值|×100/标准值

### 3.3.4 方法最优试验条件

Dionex™ Ion Pac™ AS16季胺型离子色谱柱（2 mm×250 mm）；流速：0.3 mL/min；进样量：25 μL；柱温：室温，流动相：乙腈+甲胺溶液(0.7 mol/L)=7+3；离子源：电喷雾离子源（ESI）；监测模式：多反应监测模式(MRM)；扫描模式：负离子模式；喷雾电压（IS）：-4 500 V；离子源温度（TEM）：450 °C；气帘气（CUR）：30 psi；雾化气（GS1）：40 psi；辅助气（GS2）：40 psi。质谱参数见表4.3.6。

表 4.3.6 目标化合物的质谱参数

目标物	Q1		Q3		CE/eV	DP/V
	m/z	母离子	m/z	子离子		
二氯乙酸	126.8	[M-H] <sup>-</sup>	82.9	[M-COOH] <sup>-</sup>	-13	-20
			34.8	[ <sup>35</sup> Cl] <sup>-</sup>	-22	-20
三氯乙酸	116.8	[M-COOH] <sup>-</sup>	34.8	[ <sup>35</sup> Cl] <sup>-</sup>	-19	-20
	161.0	[M-H] <sup>-</sup>	117.0	[M-COOH] <sup>-</sup>	-11	-20
溴酸盐	128.7	[M-H] <sup>-</sup>	112.8	[M- <sup>16</sup> O] <sup>-</sup>	-29	-60
	126.8	[M-H] <sup>-</sup>	110.8	[M- <sup>16</sup> O] <sup>-</sup>	-29	-60
氯酸盐	82.6	[M-H] <sup>-</sup>	66.7	[M- <sup>16</sup> O] <sup>-</sup>	-31	-60
	84.6	[M-H] <sup>-</sup>	68.7	[M- <sup>16</sup> O] <sup>-</sup>	-31	-60

亚氯酸盐	66.8	[M-H] <sup>-</sup>	50.8	[M- <sup>16</sup> O] <sup>-</sup>	-18	-83
		[M-H] <sup>-</sup>	35.1	[ <sup>35</sup> Cl] <sup>-</sup>	-25	-83
二氯乙酸- <sup>13</sup> C	129.9	[M-H] <sup>-</sup>	85.0	[M-COOH] <sup>-</sup>	-13.9	-40
氯酸盐- <sup>18</sup> O	88.9	[M-H] <sup>-</sup>	70.9	[M- <sup>18</sup> O] <sup>-</sup>	-28.8	-93

### 3.3.5 标准配制

分别准确移取二氯乙酸和三氯乙酸标准使用液( $\rho=10\text{ mg/L}$ )、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐标准使用液 [ $\rho(\text{ClO}_3^-)=20\text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{ClO}_2^-)=20\text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{BrO}_3^-)=2.5\text{ mg/L}$ ]  $0\ \mu\text{L}$ 、 $10\ \mu\text{L}$ 、 $20\ \mu\text{L}$ 、 $40\ \mu\text{L}$ 、 $80\ \mu\text{L}$ 、 $120\ \mu\text{L}$ 于 $10\ \text{mL}$ 容量瓶中,同时准确移取二氯乙酸和氯酸盐同位素标准使用液( $\rho=5\text{ mg/L}$ )  $40\ \mu\text{L}$ ,使用纯水定容,得到标准系列溶液,其中二氯乙酸和三氯乙酸的质量浓度为 $0\ \mu\text{g/L}$ 、 $10\ \mu\text{g/L}$ 、 $20\ \mu\text{g/L}$ 、 $40\ \mu\text{g/L}$ 、 $80\ \mu\text{g/L}$ 、 $120\ \mu\text{g/L}$ ,氯酸盐和亚氯酸盐的质量浓度为 $0\ \mu\text{g/L}$ 、 $20\ \mu\text{g/L}$ 、 $40\ \mu\text{g/L}$ 、 $80\ \mu\text{g/L}$ 、 $160\ \mu\text{g/L}$ 、 $240\ \mu\text{g/L}$ ,溴酸盐的质量浓度为 $0\ \mu\text{g/L}$ 、 $2.5\ \mu\text{g/L}$ 、 $5\ \mu\text{g/L}$ 、 $10\ \mu\text{g/L}$ 、 $20\ \mu\text{g/L}$ 、 $30\ \mu\text{g/L}$ ,各标准点的内标浓度均为 $20\ \mu\text{g/L}$ 。

### 3.3.6 方法检出限、定量限

根据美国EPA方法,按照样品分析步骤,对接近检出限浓度样品进行7次平行测定,计算7次平行测定标准偏差,按照公式(4.3.1)计算检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad \dots\dots\dots (4.3.1)$$

其中

MDL——方法检出限;

n——样品平行测定次数;

t——自由度为n-1,置信度为99%时的t分布;

S——n次平行测定的标准偏差。

在进样量为 $25\ \mu\text{L}$ 时,二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐测定检出限和定量下限见表4.3.7。

表 4.3.7 方法检出限及最低检测质量浓度

组分名称	检出限/ $(\mu\text{g/L})$	最低检测质量浓度/ $(\mu\text{g/L})$
二氯乙酸	2.5	8.1
三氯乙酸	3.0	10
溴酸盐	0.8	2.5
氯酸盐	6.0	20
亚氯酸盐	5.7	19

### 3.3.7 方法验证结果

本方法研制工作完成后,按照标准方法研制要求邀请了全国五家实验室开展了方法验证工作,并获得了相关方法学实验结果。

方法研制和验证单位编号如下:方法研制单位为江苏省疾病预防控制中心(实验室编号6);方法验证单位为成都市食品药品检验研究院(实验室编号1)、安徽省疾病预防控制中心(实验室编号2)、内蒙古自治区综合疾病预防控制中心(实验室编号3)、广东省疾病预防控制中心(实验室编号4)、南京大学(实验室编号5)。

#### 3.3.7.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

表 4.3.8 相关系数及方法检出限

化合物名称	实验室编号	浓度范围/( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 $r$	方法检出限 $\mu\text{g/L}$	最低检测质量浓度 $\mu\text{g/L}$
二氯乙酸	1	10~120	0.999 3	0.8	2.7
	2	10~120	0.998 2	1.1	3.7
	3	10~120	0.999 1	2.5	8.1
	4	10~120	0.997	1.0	3.3
	5	10~120	0.999 9	0.5	1.7
	6	10~120	0.997 9	0.1	0.4
三氯乙酸	1	10~120	0.999 8	2.4	8.0
	2	10~120	0.999 9	0.6	2.0
	3	10~120	0.991 1	3.0	10.0
	4	10~120	0.999	3.0	10.0
	5	10~120	0.999 9	0.4	1.1
	6	10~120	0.999 6	0.2	0.6
溴酸盐	1	2.5~30	0.999 9	0.3	1.0
	2	2.5~30	0.999 1	0.4	1.4
	3	2.5~30	0.999 7	0.8	2.5
	4	2.5~30	0.998	0.6	2.0
	5	2.5~30	0.999 2	0.2	0.7
	6	2.5~30	0.998 9	0.1	0.5
氯酸盐	1	20~240	0.999 8	1.2	4.0
	2	20~240	0.999 7	4.0	13
	3	20~240	0.996 5	6.0	20.0
	4	20~240	0.998	3.2	10.6
	5	20~240	0.999 4	4.5	15
	6	20~240	0.998 9	0.3	1.1
亚氯酸盐	1	20~240	0.999 9	1.3	4.1
	2	20~240	0.999 9	2.3	7.6
	3	20~240	0.997 7	5.7	19.0
	4	20~240	0.994	4.2	13.9
	5	20~240	0.999 4	1.2	4.0
	6	20~240	0.998 9	0.3	1.2

### 3.3.7.2 方法的精密度试验

用生活饮用水进行低、中、高浓度的精密度试验，重复测定6次，计算结果的相对标准偏差，其中二氯乙酸和三氯乙酸的加标浓度为20  $\mu\text{g/L}$ 、40  $\mu\text{g/L}$ 和80  $\mu\text{g/L}$ ，溴酸盐的加标浓度为5  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$ 和20  $\mu\text{g/L}$ ，氯酸盐和亚氯酸盐的加标浓度为40  $\mu\text{g/L}$ 、80  $\mu\text{g/L}$ 和120  $\mu\text{g/L}$ ，结果见表4.3.9。

表 4.3.9 生活饮用水水加标精密度测定结果 ( $n=6$ )

化合物名称	实验室编号	低浓度			中浓度			高浓度		
		平均值 $\mu\text{g/L}$	标准差 $\mu\text{g/L}$	RSD %	平均值 $\mu\text{g/L}$	标准差 $\mu\text{g/L}$	RSD %	平均值 $\mu\text{g/L}$	标准差 $\mu\text{g/L}$	RSD %



二氯 乙酸	1	6.5	25.4~ 26.1	94.5~ 98.0	95.8	46.3~ 47.1	99.5~102	101	87.7~ 89.7	102~ 104	102
	2	6.9	27.9~ 28.9	105~ 110	108	52.3~ 54.5	114~119	116	85.3~ 88.9	98.0~ 102	101
	3	1.94	19.4~ 19.8	96.8~ 99.2	97.8	37.1~ 37.4	87.8~ 88.7	88.4	71.8~ 75.5	87.3~ 91.2	89.1
	4	11.1	33.3~ 36.3	106~ 120	115	48.1~ 54.6	92.0~109	102	76.8~ 82.5	81.3~ 88.4	84.9
	5	6.2	23.7~ 26.5	87.5~ 102	92.3	41.7~ 42.6	88.8~ 91.0	89.5	78.1~ 81.7	89.9~ 94.4	92.0
	6	8.8	31.4~ 31.7	113~ 115	113	51.6~ 52.4	107~109	108	88.8~ 90.0	100~ 102	101
三氯 乙酸	1	10.1	27.7~ 29.0	88.0~ 94.5	90.2	47.5~ 49.5	93.5~ 98.5	95.9	84.6~ 87.2	93.1~ 96.4	94.7
	2	8.1	30.1~ 31.3	111~ 116	113	54.8~ 55.8	117~119	118	87.1~ 90.7	99.4~ 103	101
	3	0.8	20.9~ 23.6	100~ 114	107	42.0~ 46.5	103~114	109	78.4~ 82.5	97.0~ 102	99.0
	4	12.8	26.0~ 33.9	87.7~ 117	101	58.4~ 62.2	114~117	117	97.1~ 108.0	111~ 119	113
	5	7.3	24.2~ 26.0	84.5~ 93.5	87.6	42.2~ 43.8	87.3~ 91.3	89.3	78.4~ 80.0	88.9~ 90.9	89.7
	6	10.1	29.2~ 30.4	98.7~ 105	102	51.1~ 52.8	104~108	106	91.1~ 97.6	102~ 110	106
溴酸 盐	1	1.4	6.6~6.9	106~ 110	108	12.1~ 12.5	107~111	109	23.4~ 24.0	110~ 112	112
	2	1.4	6.5~7.2	102~ 116	109	13.1~ 13.4	117~119	119	22.5~ 23.9	106~ 112	109
	3	2.9	8.0~8.2	102~ 106	104	13.6~ 14.8	107~119	111	24.5~ 25.9	108~ 115	113
	4	2.44	7.2~7.6	93.8~ 107	99.5	12.3~ 13.6	93.6~112	103	22.8~ 25.1	96.9~ 120	110
	5	1.0	5.1~5.5	82.0~ 88.0	84.7	9.2~9.5	82.0~ 85.0	83.5	17.4~ 18.4	82.0~ 87.0	84.4
	6	2.6	7.2~7.5	91.1~ 97.8	93.2	11.7~ 12.4	90.7~ 98.4	94.2	20.9~ 22.4	93.0~ 99.1	95.4
氯酸 盐	1	19.5	57.2~ 58.6	95.8~ 97.8	97.1	98.4~ 99.5	98.6~100	99.2	183.7~ 186.8	103~ 105	104
	2	45.1	86.8~ 92.0	104~ 117	110	120.6~ 126.7	94.4~102	97.9	205.2~ 211.3	100~ 103	102
	3	12.97	48.9~ 52.6	89.8~ 99.1	93.9	79.7~ 85.7	83.3~ 90.9	86.5	151.2~ 153.6	86.4~ 87.9	87.3

	4	41.7	82.5~ 92.8	89.6~ 120	111	112.3~ 139.3	95.6~116	102	184.0~ 229.0	95.8~ 117	109
	5	37.7	71.8~ 76.2	85.3~ 96.3	91.4	108.2~ 113.1	88.1~ 94.3	90.8	168.1~ 177.5	81.5~ 87.4	84.7
	6	19.4	56.3~ 58.7	92.4~ 98.2	94.9	94.2~ 97.0	93.4~ 97.0	95.2	170.4~ 171.7	94.4~ 95.7	95.0
亚氯酸盐	1	11.4	51.9~ 54.9	101~ 109	105	98.2~ 99.9	109~111	110	182.9~ 189.7	107~ 111	109
	2	9.9	50.4~ 55.0	101~ 113	106	76.2~ 81.4	82.9~ 89.4	86.6	175.9~ 188.4	107~ 112	108
	3	20.94	53.1~ 54.8	80.4~ 84.5	82.4	84.5~ 87.0	80.8~ 82.5	80.6	154.3~ 157.0	83.4~ 85.0	84.0
	4	40.8	80.2~ 90.4	96.2~ 118	108	112.0~ 130.0	83.9~114	94.8	184.0~ 210.0	81.4~ 120	97.8
	5	9.9	43.1~ 47.0	85.3~ 91.5	90.7	81.2~ 87.9	90.3~ 98.6	94.5	152.7~ 163.8	89.8~ 96.8	92.4
	6	19.9	55.2~ 58.2	88.1~ 95.7	92.9	94.1~ 98.0	92.7~ 97.7	95.6	167.8~ 178.4	92.4~ 99.1	96.6

### 3.3.8 实际样品的测定

对江苏、内蒙古、广东、四川和安徽地区生活饮用水67份进行检测（结果见表4.3.11）。结果表明，本方法可用于生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐的日常检测工作中。

表 4.3.11 实际样品的测定

组分名称	样品类型	实验室 编号	样品数量 个	检出个数 个	不同水样结果范围 µg/L	结果范围 µg/L
二氯乙酸	出厂水	1	1	1	2.8	2.8~3.2
	末梢水		10	8	2.8~3.2	
	出厂水	2	1	0	N.D.	N.D.~6.0
	末梢水		10	2	5.2~6.0	
	出厂水	3	3	0	N.D.	N.D.
	末梢水		4	0	N.D.	
	出厂水	4	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		6	0	N.D.	
	出厂水	5	3	2	2.3~6.4	1.9~6.4
	末梢水		17	9	1.9~4.2	
	出厂水	6	1	1	3.2	3.2~14.3
	末梢水		10	10	5.3~14.3	
三氯乙酸	出厂水	1	1	0	N.D.	N.D.~8.7
	末梢水		10	4	8.2~8.7	
	出厂水	2	1	1	6.8	6.7~15.7
	末梢水		10	7	6.7~15.7	

	出厂水	3	3	0	N.D.	N.D.
	末梢水		4	0	N.D.	
	出厂水	4	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		6	0	N.D.	
	出厂水	5	3	0	N.D.	N.D.
	末梢水		17	0	N.D.	
	出厂水	6	1	1	6.8	5.9~16.7
	末梢水		10	10	5.9~16.7	
溴酸盐	出厂水	1	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		10	0	N.D.	
	出厂水	2	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		10	0	N.D.	
	出厂水	3	3	0	N.D.	N.D.
	末梢水		4	0	N.D.	
	出厂水	4	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		6	0	N.D.	
	出厂水	5	3	1	0.8	0.7~1.2
	末梢水		17	4	0.7~1.2	
	出厂水	6	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		10	0	N.D.	
氯酸盐	出厂水	1	1	1	20.0	19.8~20.3
	末梢水		10	10	19.8~20.3	
	出厂水	2	1	1	253.0	16.0~306.5
	末梢水		10	9	16.0~306.5	
	出厂水	3	3	1	48.53	N.D. ~48.53
	末梢水		4	0	N.D.	
	出厂水	4	1	1	21.2	19.4~21.2
	末梢水		6	1	19.4	
	出厂水	5	3	1	143.9	18.4~143.9
	末梢水		17	14	18.4~134.7	
	出厂水	6	1	1	10.5	5.8~20.3
	末梢水		10	10	5.8~20.3	
亚氯酸盐	出厂水	1	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		10	0	N.D.	
	出厂水	2	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		10	0	N.D.	
	出厂水	3	3	1	20.75	N.D. ~20.75
	末梢水		4	0	N.D.	
	出厂水	4	1	0	N.D.	N.D.
	末梢水		6	0	N.D.	
	出厂水	5	3	3	6.3~169.4	6.3~169.4
	末梢水		17	17	7.0~163.5	
	出厂水	6	1	0	N.D.	N.D.

	末梢水		10	0	N.D.	
--	-----	--	----	---	------	--

\*N.D.表示检测浓度小于该实验室测定的方法检出限。

### 3.3.9 水样采集与保存试验

取末梢水为实验样本，先测定其本底值，再根据实际含量加入一定浓度的被测物，卤乙酸和溴酸盐的浓度范围为5 ppb~10 ppb，氯酸盐和亚氯酸盐为100 ppb~200 ppb，同时用超纯水配制相同含量的溶液。混匀后分别放入棕色玻璃瓶（螺口盖子）和透明塑料瓶中，不加任何保护剂的情况下4℃冷藏保存，分别在第1天、3天、5天、8天、11天和15天进行分析，被测物在不同容器中的稳定性见表4.3.12。结果显示样品和标准液放置于4℃冷藏保存2周过程中，被测物的保存稳定性放置于棕色玻璃瓶优于塑料瓶；纯水基质加标（标准溶液）优于自来水基质加标（末梢水）。如果浓度下降率以10%为限值，实际样品在不加任何保护剂的情况下，放置在棕色玻璃瓶中4℃避光冷藏保存，二氯乙酸和三氯乙酸最多不能超过2周，样品采集后最好1周内进行检测，稳定性可以控制在5%范围以内；溴酸盐变化不显著，稳定性较好。

表 4.3.12 被测物在不同容器中 4℃保存 15 天变化率的比较结果

被测物名称	末梢水加标		纯水加标	
	棕色玻璃瓶子	塑料瓶	棕色玻璃瓶子	塑料瓶
DCAA	-10.7%	-41%	-0.1%	-2.0%
TCAA	+4.8%	+5.1%	+4.9%	+1.4%
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+6.3%	+10.3%	+1.7%	+3.2%
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0.8%	+1.1%	-0.7%	-4.5%
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+10.3%	+12.6%	+1.5%	-0.5%

### 3.4 小结

本研究建立了适用于生活饮用水中二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、氯酸盐和亚氯酸盐检测的高效液相色谱串联质谱检测法。本方法涉及的目标化合物结构类似，且很多化合物的脱羧离子作为其母离子时具有更好的质谱响应，因此在选择定量和定性离子对时需同时考虑其信号强度和抗干扰能力。

根据全国6家实验室对本方法的验证结果，二氯乙酸的线性范围为10 μg/L~120 μg/L，线性关系良好（ $r \geq 0.997$ ），在生活饮用水中低、中、高浓度（20 μg/L、40 μg/L和80 μg/L）条件下，回收率范围为95.8%~115%、88.4%~116%和84.9%~102%，相对标准偏差为1.1%~5.4%、0.4%~4.2%和0.6%~2.8%；三氯乙酸的线性范围为10 μg/L~120 μg/L，线性关系良好（ $r \geq 0.991$ ），在生活饮用水中低、中、高浓度（20 μg/L、40 μg/L和80 μg/L）条件下，回收率范围为87.6%~113%、89.3%~118%和89.7%~113%，相对标准偏差为1.6%~9.3%、0.7%~3.7%和0.9%~3.9%；溴酸盐的线性范围为2.5 μg/L~30 μg/L，线性关系良好（ $r \geq 0.998$ ），在生活饮用水中低、中、高浓度（5 μg/L、10 μg/L和20 μg/L）条件下，回收率范围为84.7%~109%、83.5%~119%和84.4%~113%，相对标准偏差为0.9%~3.5%、0.8%~4.1%和1.0%~3.3%；氯酸盐的线性范围为20 μg/L~240 μg/L，线性关系良好（ $r \geq 0.996$ ），在生活饮用水中低、中、高浓度（40 μg/L、80 μg/L和160 μg/L）条件下，回收率范围为91.4%~111%、86.5%~102%和84.7%~109%，相对标准偏差为1.0%~4.0%、0.5%~7.2%和0.4%~7.8%；亚氯酸盐的线性范围为20 μg/L~240 μg/L，线性关系良好（ $r \geq 0.994$ ），在生活饮用水中低、中、高浓度（40 μg/L、80 μg/L和160 μg/L）条件下，回收率范围为82.4%~108%、80.6%~110%和84.0%~109%，相对标准偏差为1.4%~4.1%、0.4%~5.7%和0.6%~5.1%。

#### 4. 第 24 章“亚硝基二甲胺”24.1“固相萃取气相色谱质谱法”

##### 4.1 方法原理

被测水样中的亚硝基二甲胺等8种亚硝胺类化合物及加入的内标化合物，经椰壳炭固相萃取柱吸附后，由二氯甲烷洗脱，洗脱液经浓缩，经气相色谱毛细管色谱柱分离后，以四极杆质谱（MS）检测器检测，对水样中目标物进行分析。通过目标组分的质谱图和保留时间，与标准谱图中的质谱图和保留时间对照进行定性；每个定性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，用内标校正程序进行定量。

##### 4.2 方法适用范围

本部分适用于生活饮用水和水源水中8种亚硝胺类化合物（见表4.4.1）的检测。

表 4.4.1 亚硝胺类化合物的基本信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	化合物英文简称	分子式	化学文摘号 (CAS 号)	相对分子质量
1	亚硝基二甲胺	N-nitrosodimethylamine	NDMA	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	62-75-9	74
2	N-甲基乙基亚硝胺	N-nitrosomethylethylamine	NMEA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	10595-95-6	88
3	N-二乙基亚硝胺	N-nitrosodiethylamine	NDEA	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	55-18-5	102
4	N-二丙基亚硝胺	N-nitrosodi- <i>n</i> -propylamine	NDPA	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	621-64-7	130
5	N-亚硝基吗啉	N-nitrosomorpholine	NMOR	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59-89-2	116
6	N-亚硝基吡咯烷	N-nitrosopyrrolidine	NPYR	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	930-55-2	100
7	N-亚硝基哌啶	N-nitrosopiperidine	NPIP	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	100-75-4	114
8	N-二丁基亚硝胺	N-nitrosodi- <i>n</i> -butylamine	NDBA	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	924-16-3	158

##### 4.3 确定本方法内容的依据

本方法研制工作完成后，按照标准方法研制要求邀请了全国五家实验室开展了方法验证工作，并获得了相关方法学实验结果。

方法研制和验证单位编号如下：方法研制单位为上海市疾病预防控制中心（实验室编号 1）；方法验证单位为广东省疾病预防控制中心（实验室编号 2）、黑龙江省疾病预防控制中心（实验室编号 3）、重庆市疾病预防控制中心（实验室编号 4）、湖北省疾病预防控制中心（实验室编号 5）、上海市浦东新区疾病预防控制中心（实验室编号 6）。

##### 4.3.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

表 4.4.2 亚硝胺类化合物的相关系数及方法检出限

化合物名称	实验室编号	标准曲线浓度范围 μg/L	水样中目标物浓度 范围 μg/L	相关系数 <i>r</i>	方法检出限 ng/L	最低检测质量浓度 ng/L
亚硝基二甲胺	1	25~625	0.010~0.250	0.999 8	0.85	2.70
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 1	1.32	4.20
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 3	3.05	9.71
	4	25~625	0.010~0.250	0.999 8	1.93	6.14
	5*	/	0.010~0.500	0.999 8	0.48	1.51
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 0	3.12	9.93
N-甲基乙基亚硝胺	1	25~625	0.010~0.250	0.999 9	1.01	3.20
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 9	1.79	5.70
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 8	2.22	7.06

	4	25~625	0.010~0.250	0.999 9	2.91	9.26
	5	/	0.010~0.500	0.999 5	1.73	5.50
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 6	2.05	6.54
N-二乙基 亚硝胺	1	25~625	0.010~0.250	0.999 9	0.85	2.70
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 1	1.84	5.86
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 1	2.67	8.49
	4	25~625	0.010~0.250	0.999 7	2.71	8.62
	5	/	0.010~0.500	0.999 2	0.55	1.75
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 7	3.11	9.87
N-二丙基 亚硝胺	1	25~625	0.010~0.250	0.999 8	1.54	4.90
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 2	3.14	10.0
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 1	1.31	4.18
	4	25~625	0.010~0.250	0.999 9	1.57	5.00
	5	/	0.010~0.500	0.999 8	0.64	2.03
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 6	2.42	7.69
N-亚硝基 吗啉	1	25~625	0.010~0.250	0.999 5	1.41	4.50
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 1	3.14	10.0
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 5	2.35	7.49
	4	25~625	0.010~0.250	0.999 9	2.39	7.60
	5	/	0.010~0.500	0.999 9	1.54	4.90
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 6	1.02	3.22
N-亚硝基 吡咯烷	1	25~625	0.010~0.250	0.999 4	0.72	2.30
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 5	2.26	7.10
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 4	2.63	8.37
	4	25~625	0.010~0.250	0.999 9	2.68	8.53
	5	/	0.010~0.250	0.999 9	1.16	3.69
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 6	2.83	9.00
N-亚硝基 哌啶	1	25~625	0.010~0.250	0.999 7	1.10	3.50
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 2	1.98	6.30
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 2	2.65	8.42
	4	25~625	0.010~0.250	0.999 8	1.31	4.17
	5	/	0.010~0.500	0.999 7	1.80	5.73
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 5	2.46	7.81
N-二丁基 亚硝胺	1	25~625	0.010~0.250	0.999 3	1.48	4.70
	2	25~625	0.010~0.250	0.999 4	3.14	10.0
	3	25~625	0.010~0.250	0.999 5	3.03	9.64
	4	25~625	0.010~0.250	0.999 7	2.12	6.75
	5	/	0.010~0.500	0.999 6	2.59	8.24
	6	25~625	0.010~0.250	0.999 3	2.68	8.53

\*注：5号实验室使用标准工作曲线。

#### 4.3.2 方法的精密度试验

表 4.4.3 管网水（末梢水）加标亚硝胺类化合物的精密度测定结果（ $n=6$ ）

化合物名称	实验室编号*	低浓度/ (10 ng/L)			中浓度/ (100 ng/L)			高浓度/ (200 ng/L)		
		平均值 ng/L	标准差 ng/L	RSD %	平均值 ng/L	标准差 ng/L	RSD %	平均值 ng/L	标准差 ng/L	RSD %
亚硝基二甲胺	1	13.1	0.34	2.59	102	1.96	1.92	195	3.27	1.68
	2*	21.8	1.70	7.80	106	7.14	6.74	187	9.70	5.18
	3	9.83	0.39	4.02	94.2	3.36	3.56	200	9.77	4.89
	4	9.24	0.58	2.12	90.8	3.76	3.51	191	6.93	3.24
	5	11.6	0.30	2.56	96.3	3.29	3.42	182	4.10	2.25
	6	16.9	0.55	3.25	116	4.76	4.11	232	7.64	3.29
N-甲基乙基亚硝胺	1	14.1	0.48	3.38	103	3.21	3.10	202	3.00	1.48
	2	21.8	1.36	6.24	115	2.94	2.55	218	8.08	3.71
	3	9.87	0.57	5.79	98.6	4.90	4.97	192	8.59	4.47
	4	11.4	0.55	4.77	98.9	7.03	7.08	197	11.0	5.56
	5	9.28	0.24	2.58	104	3.51	3.39	183	4.36	2.38
	6	14.6	0.59	4.01	118	4.89	4.13	228	9.18	4.02
N-二乙基亚硝胺	1	10.8	0.22	2.06	102	1.22	1.19	196	3.20	1.63
	2	23.0	1.14	4.96	115	5.60	4.88	221	6.53	2.95
	3	9.35	0.39	4.15	100	9.12	9.11	199	14.0	7.02
	4	10.6	0.92	8.48	116	2.71	2.11	224	7.73	3.50
	5	11.0	0.20	1.79	104	3.35	3.22	181	4.62	2.56
	6	8.40	0.26	3.09	114	4.46	3.92	224	11.3	5.03
N-二丙基亚硝胺	1	10.3	0.59	5.77	97.7	2.81	2.88	189	6.09	3.22
	2	19.6	1.38	7.04	98.4	6.58	6.69	211	13.1	6.20
	3	8.81	0.76	8.64	87.0	6.86	7.88	191	3.49	1.83
	4	9.47	0.23	2.45	88.4	3.22	3.65	169	3.27	1.92
	5	10.2	0.54	5.30	101	2.36	2.33	196	2.59	1.32
	6	14.9	0.21	1.39	90.2	3.71	4.11	185	5.47	2.95
N-亚硝基吗啉	1	10.6	0.42	3.93	109	1.65	1.52	212	2.55	1.21
	2	20.4	1.35	6.61	101	5.29	5.25	208	6.95	3.35
	3	10.7	0.77	7.19	102	7.67	7.52	209	15.6	7.45
	4	9.61	0.35	3.64	88.4	5.48	6.19	187	7.91	4.14
	5	11.2	0.22	1.96	92.7	1.47	1.59	193	4.59	2.38
	6	9.80	0.28	2.86	86.0	2.90	3.38	178	3.33	1.88
N-亚硝基吡咯烷	1	10.5	0.31	2.99	114	3.32	2.92	220	3.03	1.38
	2	21.5	1.66	7.73	87.8	6.66	7.59	184	9.87	5.36
	3	8.96	0.40	4.43	87.5	7.67	8.77	178	9.29	5.20
	4	8.38	0.25	1.61	83.1	1.52	1.74	173	2.23	1.27
	5	10.9	0.72	6.56	96.3	3.94	4.09	203	3.20	1.58
	6	10.9	0.56	5.10	84.9	3.90	4.59	186	8.13	4.38
N-亚硝基哌啶	1	64.0	1.26	1.97	160	4.02	2.51	266	3.20	1.20
	2	18.9	1.61	8.50	95.8	5.37	5.61	200	8.42	4.21
	3	10.1	0.78	7.71	95.8	7.09	7.40	200	13.4	6.71
	4	8.76	0.38	2.88	84.8	2.98	3.31	167	3.92	2.20

	5	29.6	1.56	5.29	125	1.83	1.47	228	4.54	1.99
	6	10.9	0.72	6.62	112	5.47	4.86	213	5.10	2.39
N-二 丁基 亚硝 胺	1	14.8	0.65	4.38	114	2.74	2.41	223	4.90	2.19
	2	20.6	1.70	8.27	93.3	6.71	7.19	203	9.87	4.87
	3	9.79	0.33	3.40	98.6	4.81	4.87	199	12.0	6.01
	4	11.1	0.61	5.11	109	4.17	3.39	212	4.04	2.00
	5	9.62	1.43	14.8	97.5	1.87	1.91	174	3.99	2.29
	6	14.4	0.36	2.51	90.2	2.64	2.93	184	3.41	1.85

\*2 号实验室低浓度加标值为 20.0 ng/L。

#### 4.3.3 方法的准确度试验

表 4.4.4 纯水加标亚硝胺类化合物的回收测定结果

化合物 名称	纯水	加标量/ (10 ng/L)		加标量/ (100 ng/L)		加标量/ (200 ng/L)	
	实验室编 号*	回收率范 围/%	平均回收 率/%	回收率范 围/%	平均回收 率/%	回收率范围 /%	平均回收 率/%
亚硝基 二甲胺	1	92.9~102	97.0	97.4~104	99.8	96.8~100	98.3
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
	5	90.9~108	98.9	91.8~99.2	96.5	90.2~96.7	92.5
	6	103~119	113	81.5~92.2	87.0	92.0~94.5	92.8
N-甲 基乙基 亚硝胺	1	92.3~110	102	104~107	105	101~107	104
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
	5	82.7~99.6	90.3	95.8~104	101	88.5~95.7	91.8
	6	108~119	114	95.8~115	103	107~118	112
N-二 乙基亚 硝胺	1	102~117	109	98.6~102	101	97.8~106	101
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
	5	110~119	116	96.7~105	102	87.6~94.8	90.9
	6	82.1~102	92.8	104~118	108	102~118	109
N-二 丙基亚 硝胺	1	95.5~106	102	89.2~101	95.5	91.6~100	96.0
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
	5	97.8~107	101	98.7~105	101	96.0~100	97.7
	6	103~119	110	81.6~93.7	86.5	83.0~97.0	89.8
N-亚 硝基吗 啉	1	94.1~109	103	94.4~109	103	90.3~105	100
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—

	5	77.5~106	96.3	93.9~102	97.1	93.9~99.9	96.7
	6	82.9~93.8	87.4	80.4~93.9	87.6	85.0~96.0	92.4
N-亚 硝基吡 咯烷	1	90.7~95.5	93.7	97.3~107	103	95.6~108	104
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
	5	82.9~116	104	94.4~104	101	96.2~101	98.6
	6	80.1~89.7	85.6	81.7~93.9	86.4	85.5~96.5	89.6
N-亚 硝基哌 啉	1	114~121	118	95.5~106	102	98.7~105	102
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
	5	82.0~111	97.9	88.4~91.7	89.6	80.1~95.9	80.6
	6	81.2~92.4	86.1	80.9~103	91.4	94.0~112	100
N-二 丁基亚 硝胺	1	107~120	114	95.4~108	104	103~106	104
	2	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
	5	84.3~114	100	83.0~88.2	84.9	86.2~93.5	89.6
	6	95.6~118	107	81.4~92.4	85.1	84.5~94.5	88.6

\*2-4 号实验室未使用纯水基质进行方法加标回收实验。

表 4.4.5 管网水（末梢水）亚硝胺类化合物的加标回收测定结果

管网水		加标量（10 ng/L）		加标量（100 ng/L）		加标量（200 ng/L）	
化合物名称	实验室编号*	回收率范围/%	平均回收率/%	回收率范围/%	平均回收率/%	回收率范围/%	平均回收率/%
亚硝基二甲胺	1	93.1~102	98.8	95.7~102	99.1	94.0~98.4	96.1
	2	95.2~119	109	94.6~116	106	89.4~101	93.5
	3	91.5~103	98.2	91.2~101	94.4	94.0~107	99.8
	4	85.1~99.7	92.4	88.3~95.1	92.7	90.7~99.5	95.5
	5	92.6~98.9	95.7	91.4~99.0	94.3	87.4~92.6	89.9
	6	106~119	113	106~119	110	110~119	113
N-甲基乙基亚硝胺	1	94.2~107	102	95.7~104	101	98.3~102	100
	2	99.7~117	109	113~120	115	104~116	109
	3	91.7~108	98.9	92.2~105	98.6	92.0~103	96.1
	4	104~116	112	89.2~105	98.6	91.5~105	98.4
	5	89.8~95.6	92.8	101~108	104	89.2~94.5	91.6
	6	82.3~97.6	87.5	105~117	112	105~118	111
N-二乙基亚硝胺	1	100~106	104	100~103	101	96.0~100	97.8
	2	104~118	115	104~119	115	107~116	111
	3	89.4~98.4	93.5	88.3~113	100	92.5~109	99.2
	4	96.0~115	106	113~119	116	106~116	111

	5	108~112	110	101~109	104	87.8~93.7	90.4
	6	80.2~87.5	84.0	107~120	114	104~119	112
N-二 丙基亚 硝胺	1	92.3~108	103	91.9~101	96.4	89.4~98.6	93.8
	2	88.2~106	98.1	90.8~108	98.3	99.8~117	106
	3	80.6~99.8	88.1	80.3~98.3	87.0	93.0~97.5	95.4
	4	91.4~97.3	94.7	82.7~92.8	88.3	83.0~87.4	84.3
	5	94.6~109	102	98.5~102	100	93.1~98.5	95.0
	6	103~109	106	82.1~89.9	85.9	86.5~94.5	90.3
N-亚 硝基吗 啉	1	97.3~108	106	107~110	109	105~108	106
	2	95.7~113	102	93.1~109	101	99.8~108	104
	3	97.8~117	107	95.5~116	102	94.5~114	105
	4	91.6~99.4	96.1	81.3~93.1	88.3	87.5~97.5	93.0
	5	109~115	112	91.2~95.1	92.7	93.3~99.4	96.3
	6	93.7~100	97.7	83.0~90.3	86.0	87.0~91.0	88.8
N-亚 硝基吡 咯烷	1	102~109	105	108~116	112	106~111	109
	2	99.0~119	108	82.4~99.6	87.8	88.7~99.3	92.1
	3	83.7~93.9	89.6	81.0~97.9	87.5	82.0~96.0	89.2
	4	81.4~86.7	83.8	81.7~85.3	83.0	85.4~88.0	86.5
	5	100~118	109	90.9~100	96.3	99.3~104	102
	6	104~117	109	80.0~89.7	84.9	90.0~100	92.9
N-亚 硝基哌 啶	1	85.7~119	102	104~115	109	105~110	107
	2	85.4~104	94.4	91.6~106	95.7	94.4~107	100
	3	87.8~109	101	83.4~101	95.8	91.0~110	99.9
	4	83.6~93.9	87.6	82.1~90.2	84.7	80.1~85.8	83.5
	5	80.6~116	96.1	104~107	105	102~108	104
	6	99.2~117	109	103~117	112	104~107	106
N-二 丁基亚 硝胺	1	90.5~110	99.4	105~111	109	106~112	109
	2	92.9~114	103	85.3~102	93.2	97.1~110	101
	3	93.2~103	97.3	91.5~105	98.6	92.5~107	99.3
	4	100~117	111	106~114	109	103~109	106
	5	77.5~115	96.2	95.9~101	97.5	84.7~90.2	87.3
	6	80.2~89.3	83.7	80.4~88.0	84.2	87.5~91.0	89.0

\* 2 号实验室低浓度加标值为 20.0 ng/L。

表 4.4.6 水源水亚硝胺类化合物的加标回收测定结果

水源水		加标量 (10 ng/L)		加标量 (100 ng/L)		加标量 (200 ng/L)	
化合物 名称	实验室编 号*	回收率范 围/%	平均回收 率/%	回收率范 围/%	平均回收 率/%	回收率范 围/%	平均回收 率/%
亚硝基 二甲胺	1	104~108	106	97.7~103	100	98.7~102	99.9
	2	92.2~110	101	95.9~115	105	98.0~107	103
	3	81.8~98.7	89.8	80.3~94.1	87.9	84.0~93.5	88.3
	4	80.0~88.9	84.2	84.8~92.7	87.6	83.1~92.3	86.9

	5	—	—	—	—	—	—
	6	83.9~103	93.0	95.8~117	110	98.5~112	104
N-甲基乙基亚硝酸胺	1	94.6~107	102	98.6~107	102	95.4~102	98.7
	2	87.9~106	96.9	98.5~117	105	95.4~108	99.8
	3	90.9~108	97.0	93.4~110	102	94.0~104	99.4
	4	85.1~104	95.6	101~112	104	98.5~112	105
	5	—	—	—	—	—	—
	6	102~119	112	102~116	112	108~117	113
N-二乙基亚硝酸胺	1	101~109	105	94.4~100	97.0	92.8~98.5	96.4
	2	84.5~104	91.1	102~117	110	96.3~110	102
	3	80.5~92.9	86.6	96.5~112	103	91.5~97.5	94.6
	4	87.9~109	92.8	111~119	115	101~114	108
	5	—	—	—	—	—	—
	6	98.1~115	104	101~118	111	105~119	113
N-二丙基亚硝酸胺	1	89.8~110	100	88.3~107	98.3	89.8~104	98.1
	2	88.0~108	101	98.0~111	107	102~113	105
	3	80.6~91.7	84.2	85.7~99.3	92.4	85.5~98.0	92.0
	4	80.0~87.2	82.8	86.6~92.9	90.4	86.5~91.5	88.3
	5	—	—	—	—	—	—
	6	92.3~98.8	94.8	90.8~96.2	92.5	91.0~98.5	95.1
N-亚硝基吗啉	1	104~111	108	105~113	108	100~107	104
	2	85.1~102	94.4	103~117	112	99.1~113	108
	3	101~117	108	96.7~113	104	92.5~105	99.7
	4	83.5~94.3	86.8	81.4~88.7	84.4	82.0~89.1	85.0
	5	—	—	—	—	—	—
	6	98.3~109	102	82.8~91.3	86.9	92.0~102	96.6
N-亚硝基吡咯烷	1	99.7~108	105	102~110	107	100~111	106
	2	106~119	115	80.4~87.0	82.9	81.3~83.2	82.2
	3	82.1~95.5	88.0	81.2~99.1	90.0	82.0~98.5	91.1
	4	91.5~99.9	95.1	80.6~88.4	85.1	81.0~92.2	85.9
	5	—	—	—	—	—	—
	6	81.4~89.4	86.4	80.3~85.3	83.6	83.0~87.5	85.1
N-亚硝基哌啶	1	90.6~112	102	100~112	108	96.1~107	102
	2	85.5~101	91.5	98.1~116	104	97.7~107	104
	3	103~118	110	81.2~96.3	88.3	92.0~106	97.9
	4	84.6~92.9	87.8	80.1~97.7	89.7	85.3~94.7	88.8
	5	—	—	—	—	—	—
	6	100~118	109	92.4~113	101	84.0~93.0	88.9
N-二丁基亚硝酸胺	1	94.9~103	99.8	99.1~104	102	85.3~99.8	94.6
	2	91.0~116	107	93.2~110	99.0	95.4~102	99.0
	3	92.5~106	97.8	94.0~109	102	91.0~101	97.5
	4	94.2~116	106	106~116	112	109~114	112
	5	—	—	—	—	—	—

	6	81.2~89.0	84.2	82.2~89.2	85.1	85.0~92.5	88.2
--	---	-----------	------	-----------	------	-----------	------

\* 2号实验室低浓度加标值为 20.0 ng/L；5号实验室未能采集到水源水。

#### 4.3.4 实际水样测定

#### 4.4.7 实际样品亚硝胺类化合物的测定

组分名称	实验室编号	样品类型	样品数量/个	检出数/个	结果范围*/(ng/L)	
亚硝基二甲胺	1	水源水	5	4	N.D.~3.07	
		出厂水	13	11	N.D.~65.0	
		末梢水	4	4	1.12~26.2	
	2	水源水	4	0	N.D.	
		末梢水	6	0	N.D.	
	3	水源水	2	2	5.37~5.82	
		出厂水	4	2	N.D.~4.65	
		末梢水	4	2	N.D.~4.52	
	4	水源水	16	4	N.D.~17.0	
		出厂水	16	16	10.0~17.0	
		末梢水	16	16	10.0~20.0	
	5	末梢水	10	10	0.768~2.41	
	6	水源水	16	3	N.D.~13.7	
		出厂水	16	16	14.0~36.9	
		末梢水	16	16	11.3~24.8	
	N-甲基乙基亚硝胺	1	水源水	5	0	N.D.
			出厂水	13	8	N.D.~5.84
			末梢水	4	0	N.D.
2		水源水	4	0	N.D.	
		末梢水	6	0	N.D.	
3		水源水	2	0	N.D.	
		出厂水	4	0	N.D.	
		末梢水	4	0	N.D.	
4		水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
		末梢水	16	0	N.D.	
5		末梢水	10	0	N.D.	
6		水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
		末梢水	16	0	N.D.	
N-二乙基亚硝胺		1	水源水	5	5	2.47~3.61
			出厂水	13	6	N.D.~3.86
			末梢水	4	4	2.46~2.90
	2	水源水	4	0	N.D.	
		末梢水	6	0	N.D.	

	3	水源水	2	0	N.D.	
		出厂水	4	0	N.D.	
		末梢水	4	0	N.D.	
	4	水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
		末梢水	16	0	N.D.	
	5	末梢水	10	0	N.D.	
	6	水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	15	N.D.~21.2	
末梢水		16	11	N.D.~17.7		
N-二丙基亚 硝胺	1	水源水	5	0	N.D.	
		出厂水	13	0	N.D.	
		末梢水	4	0	N.D.	
	2	水源水	4	0	N.D.	
		末梢水	6	0	N.D.	
	3	水源水	2	0	N.D.	
		出厂水	4	0	N.D.	
		末梢水	4	0	N.D.	
	4	水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
		末梢水	16	0	N.D.	
	5	末梢水	10	0	N.D.	
	6	水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	12	N.D.~11.3	
		末梢水	16	14	N.D.~8.9	
	N-亚硝基吗 啉	1	水源水	5	0	N.D.
			出厂水	13	0	N.D.
			末梢水	4	0	N.D.
2		水源水	4	0	N.D.	
		末梢水	6	0	N.D.	
3		水源水	2	0	N.D.	
		出厂水	4	0	N.D.	
		末梢水	4	0	N.D.	
4		水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
		末梢水	16	0	N.D.	
5		末梢水	10	0	N.D.	
6		水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
		末梢水	16	0	N.D.	
	1	水源水	5	0	N.D.	

N-亚硝基吡咯烷	2	出厂水	13	0	N.D.	
		末梢水	4	0	N.D.	
		水源水	4	0	N.D.	
	3	末梢水	6	0	N.D.	
		水源水	2	0	N.D.	
		出厂水	4	0	N.D.	
	4	末梢水	4	0	N.D.	
		水源水	16	16	11.0~30.0	
		出厂水	16	16	14.0~23.0	
	6	末梢水	16	16	9.00~22.0	
		末梢水	10	5	N.D.~4.24	
		水源水	16	0	N.D.	
N-亚硝基哌啶	1	水源水	5	1	N.D.~4.55	
		出厂水	13	1	N.D.~1.97	
		末梢水	4	0	N.D.	
	2	水源水	4	0	N.D.	
		末梢水	6	0	N.D.	
	3	水源水	2	1	N.D.~7.16	
		出厂水	4	1	N.D.~4.22	
		末梢水	4	0	N.D.	
	4	水源水	16	16	10.0~25.0	
		出厂水	16	16	5.00~14.0	
		末梢水	16	16	9.00~18.0	
	6	末梢水	10	6	N.D.~31.9	
		水源水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
	N-二丁基亚硝胺	1	末梢水	16	0	N.D.
			出厂水	13	6	N.D.~9.01
			水源水	5	4	N.D.~4.88
		2	末梢水	6	0	N.D.
水源水			4	0	N.D.	
3		末梢水	4	0	N.D.	
		出厂水	4	0	N.D.	
		水源水	2	0	N.D.	
4		末梢水	16	0	N.D.	
		出厂水	16	0	N.D.	
		水源水	16	0	N.D.	
6		末梢水	10	0	N.D.	
		水源水	16	0	N.D.	

	出厂水	16	8	N.D.~6.9
	末梢水	16	12	N.D.~8.3

\*N.D.表示检测浓度小于该实验室测定的方法检出限。

#### 4.3.5 方法部分关键技术指标的选择

##### 4.3.5.1 亚硝胺类化合物和内标化合物的选择

本方法以IARC和US EPA IRIS研究结果为基础，选择8种NAms待测物（表4.4.1）。

由于生活饮用水中NAms浓度极低，样品检测过程中微小的偏差，如洗脱液浓缩倍数的差异，会严重影响各NAms待测物检测结果的准确度和精密度。因此，为了提高检测方法的准确度和精密度，本方法采用同位素内标加入法作为定量检测方法。EPA 521方法中内标化合物包括可以NDPA-D<sub>14</sub>和NDEA-D<sub>10</sub>，并说明内标物的具体使用方法：仅使用一种内部物时，需选择NDPA-D<sub>14</sub>为内标物；同时使用两种内标物时，NDMA、NMEA和NDEA的内标物为NDEA-D<sub>10</sub>，NDPA、NMOR、NPYR、NPIP和NDBA的内标物为NDPA-D<sub>14</sub>。

考虑到同位素内标物价格较高，且采购周期较长，为便于后续方法推广，需合理选择方法内标物。本方法中主要待测物是NDMA，因此首先NDMA-D<sub>6</sub>作为NDMA的特异性内标物。此外，方法以EPA 521方法为依据，选择NDPA-D<sub>14</sub>为第二内标物。在方法色谱分离条件下，考察NAms待测物的色谱保留行为（图4.4.1），NDMA、NMEA和NDEA的保留时间，与内标物NDPA-D<sub>14</sub>及其他五种目标物差异较大。因此，本方法以保留时间为依据，确认各NAms待测物与内标物的对应关系。其中，待测物NDMA、NMEA和NDEA的内标物为NDMA-D<sub>6</sub>，待测物NDPA、NMOR、NPYR、NPIP和NDBA的内标物为NDPA-D<sub>14</sub>。

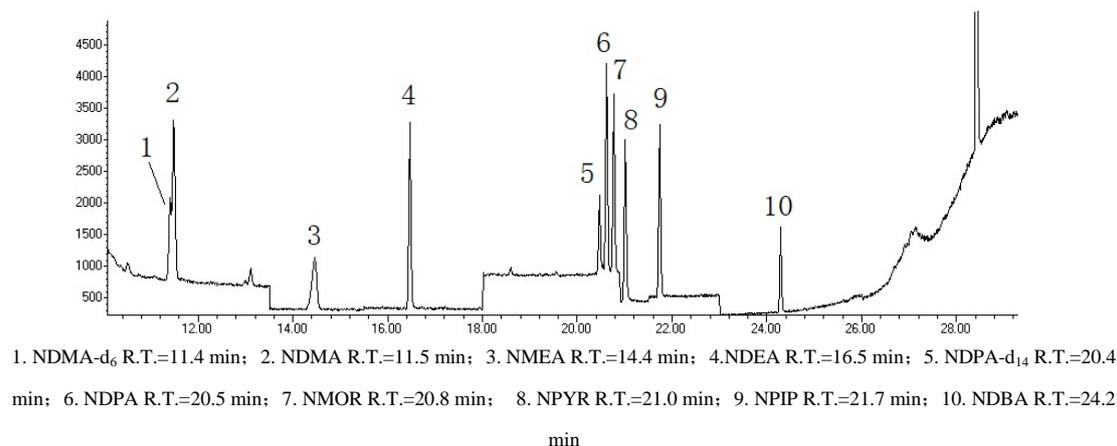


图 4.4.1 8 种亚硝胺目标物的混合标准溶液测定选择离子色谱图

##### 4.3.5.2 固相萃取柱规格的选择

本方法参照EPA 521方法，并通过实验比较确认，8种亚硝胺类待测物能够有效地被椰壳炭SPE柱萃取富集，二氯甲烷洗脱。EPA 521方法中使用的椰壳炭SPE柱规格为80目~120目，填料量2 g。本方法通过实验比较了不同目数规格椰壳炭填料和不同填料量条件下，对加标浓度为100 ng/L（内标加标浓度为50 ng/L）的500 mL纯水中，NAms待测物的实际萃取情况。

使用不同目数规格（20目~40目、40目~80目、80~120目）椰壳炭填料2 g填充的SPE柱，按照标准方法处理并定量检测，实验结果表明，随着椰壳炭颗粒的增大（目数的减少），8种亚硝胺类待测物中，椰壳炭填料规格对NAms待测物的萃取效率存在显著差异，20目~40目的椰壳炭中NMEA和NDEA回收率最高，NMOR、NPYR和NPIP回收率偏低（见图4.4.2）。同时，在采用同种规格椰壳炭填料对样品萃取富集时，NAms待测物回收率稳定，使用基质加标工作曲线时均可准确定量。其中，在使用规格为80目~120目椰壳炭填料萃取富集时，

8种化合物的基质加标工作曲线斜率值与标准曲线斜率值相近，经实验确认可以使用标准曲线获得准确定量结果。因此，本方法参照EPA 521方法，选用使用80目~120目规格的椰壳炭填料填充的SPE柱。

使用不同柱填料量（0.5 g、1 g、2 g）的80目~120目椰壳炭填料填充的SPE柱，按照标准方法处理并定量检测，实验结果表明，对NAms待测物的萃取效率无显著差异（见图4.4.3）。实验中发现即使在高真空条件下，并无法将椰壳炭填料中的水分完全抽干，且填料中的含水量随填料量正比例增加。在洗脱过程中，填料中的水随着洗脱溶剂一起洗脱后，会对后续样品处理带来不利影响。同时，考虑到椰壳炭填料非歧视性的吸附原理，为避免体积为500 mL的水源水中，可能存在的污染物的竞争性吸附，影响NAms的检测。综合考虑相关影响因素，本研究选择椰壳炭SPE柱填料量为1 g。

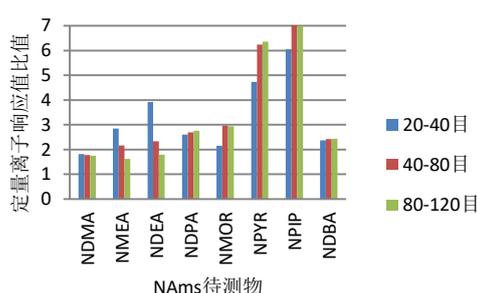


图 4.4.2 椰壳炭填料规格的影响

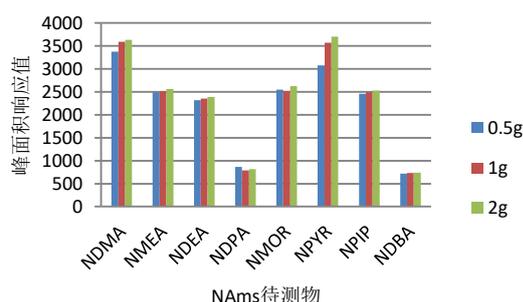


图 4.4.3 椰壳炭填料量的影响

#### 4.3.5.3 洗脱溶液浓缩步骤操作控制

在洗脱溶液浓缩步骤中，一般通过水浴加热的方式，弥补溶剂挥发导致的热量损失，起到缩短浓缩时间的效果。本方法中，NAms化合物均为半挥发性有机化合物，在氮吹过程中存在挥发的可能性。因此，在浓缩步骤中进行温度补偿的同时，还需要考虑氮吹温度对NAms回收率的影响。实验研究过程中，分别在10℃水浴、30℃水浴和24℃室温条件下，将相同浓度的标准溶液，使用氮吹浓缩至相同体积。实验结果表明，三种氮吹浓缩温度条件下，NAms化合物检测结果基本相近（见图4.4.4）。

此外，由于本方法中最终浓缩体积小于0.5 mL，如操作控制不当，容易产生吹干的情况。实验结果表明，洗脱溶液吹干复溶后，将导致部分NAms回收率明显下降（见图4.4.5）。

考虑到洗脱溶剂二氯甲烷挥发性强（沸点39.8℃），洗脱溶液体积仅为10 mL左右，最终浓缩体积小于0.5 mL，在手动操作氮吹浓缩过程中，为了便于及时观察液面，推荐在室温（20℃~25℃）条件下进行，避免溶剂吹干情况的产生。

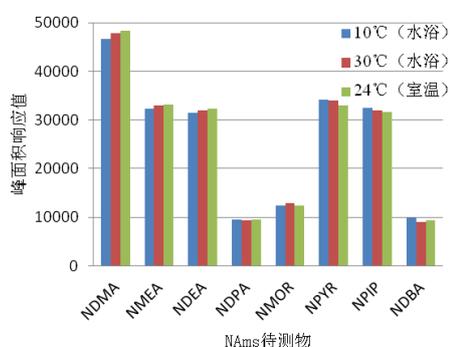


图 4.4.4 氮吹温度对洗脱溶液浓缩的影响

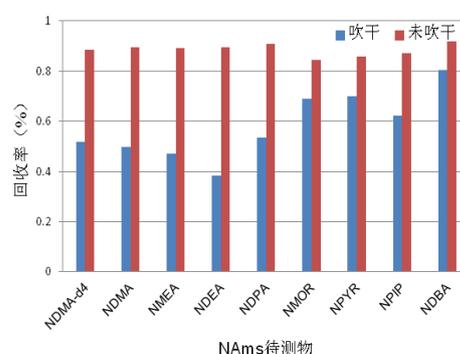


图 4.4.5 氮吹对洗脱溶液浓缩的影响

### 4.3.6 样品保存实验

#### 4.3.6.1 水样保存中余氯的影响

GB 5749—2006生活饮用水中消毒剂常规指标及要求中规定，出厂水中余氯限值为4 mg/L，且出厂水中余量为不小于0.3 mg/L，管网末梢水中余量不小于0.05 mg/L。本研究采用电解氯化钠水溶液，制得高浓度次氯酸钠溶液。用纯水稀释配制余氯浓度为0.05 mg/L、0.3 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L和3 mg/L，亚硝胺待测组分加标浓度为1 μg/L（内标加标浓度为0.5 μg/L）的水样100 mL，充分混匀后，在4 °C条件下，避光保存14d后按照标准方法测定。此时，配制水样中余氯浓度由0.05 mg/L、0.3 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L和3 mg/L，分别降为0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.08 mg/L、0.18 mg/L和0.32 mg/L。实验结果表明，余氯配制浓度低于0.5 mg/L时，对NAms待测组分影响较小；余氯配制浓度为1 mg/L和3 mg/L时，包括同位素内标NDMA-D<sub>6</sub>，待测组分NDMA、NMEA和NDEA等绝对回收率显著降低（见图4.4.6）。因此，采集水样后需尽快添加稳定剂以去除余氯的影响。

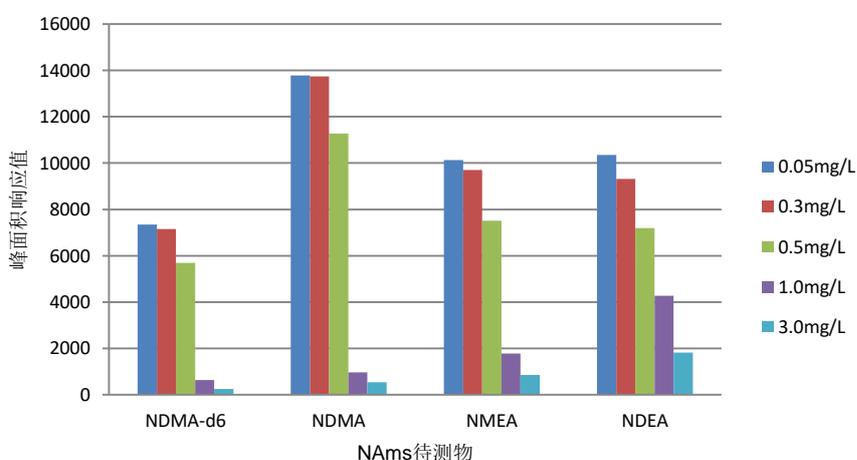


图 4.4.6 保存过程中余氯对 NAms 待测物的影响

#### 4.3.6.2 样品稳定剂的选择

本方法参考EPA 521中具体方法加入样品稳定剂。在样品采样后，每升水加入80 mg~100 mg硫代硫酸钠固体试剂，以除去样品中余氯的影响。本研究采用电解氯化钠水溶液，制得高浓度次氯酸钠溶液，再使用纯水稀释配制不同浓度余氯含量的水样500 mL。实验结果证明，80 mg硫代硫酸钠能够完全还原配制浓度为15 mg/L的余氯。

#### 4.3.6.3 水样保存条件的选择

由于NAms是半挥发性有机化合物，EPA 521方法明确要求，水样采集后需在低于10 °C条件下冷藏运输，实验室接收后需在低于6 °C条件下保存，并于采样后14 d内处理。本方法使用量筒量取一定体积的管网水，并按比例于每升管网水加入100 mg硫代硫酸钠，使用处理后的管网水，配制含有特定浓度待测组分的样品，在相关实验条件下保存。比较不同保存温度条件和不同采样容器对样品保存的实际影响。以加标浓度为10 ng/L的水样，在4 °C避光条件下，保存于具塞棕色玻璃瓶，分别于当天、1 d、3 d、7 d、14 d和21 d，按具体方法检测。以加标当天检测浓度为基准，计算样品保存下降率。结果见表4.4.8。实验结果表明，样品保存于棕色玻璃瓶中，在4 °C避光条件下，可至少稳定保存7 d。

表 4.4.8 加标样品（10 ng/L）保存稳定性

组分名称	下降率/%				
	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d
NDMA	4.51	0.39	8.04	0.98	2.84
NMEA	-0.97	-1.25	2.70	1.16	6.95
NDEA	4.25	4.44	5.29	1.80	2.84
NDPA	1.42	6.04	2.17	2.64	-3.68
NMOR	4.19	2.57	-2.76	1.33	1.71
NPYR	3.51	-7.11	-2.61	-3.71	8.62
NPIP	1.38	6.07	3.77	1.19	2.94
NDBA	5.81	0.54	2.54	2.63	2.54

### 4.3.7 方法检出限 (MDL) 和最低检测质量浓度 (LOQ)

#### 4.3.7.1 方法检出限 (MDL)

本方法根据浓度为10 ng/L的NAms待测物检测图谱信噪比 (S/N) 估算加标浓度。分别取5 L纯水和水源水, 按比例加入500 mg硫代硫酸钠并混匀后, 分别加入浓度为1.0 mg/L的标准工作溶液20 μL, 及浓度为25 mg/L的内标工作溶液10 μL, 配制浓度为4 ng/L (内标浓度为50 ng/L) 的样品, 分装出7个500 mL样品。按样品处理步骤进行处理, GC-MS定量检测。纯水加标样品检测图谱见图4.4.7。

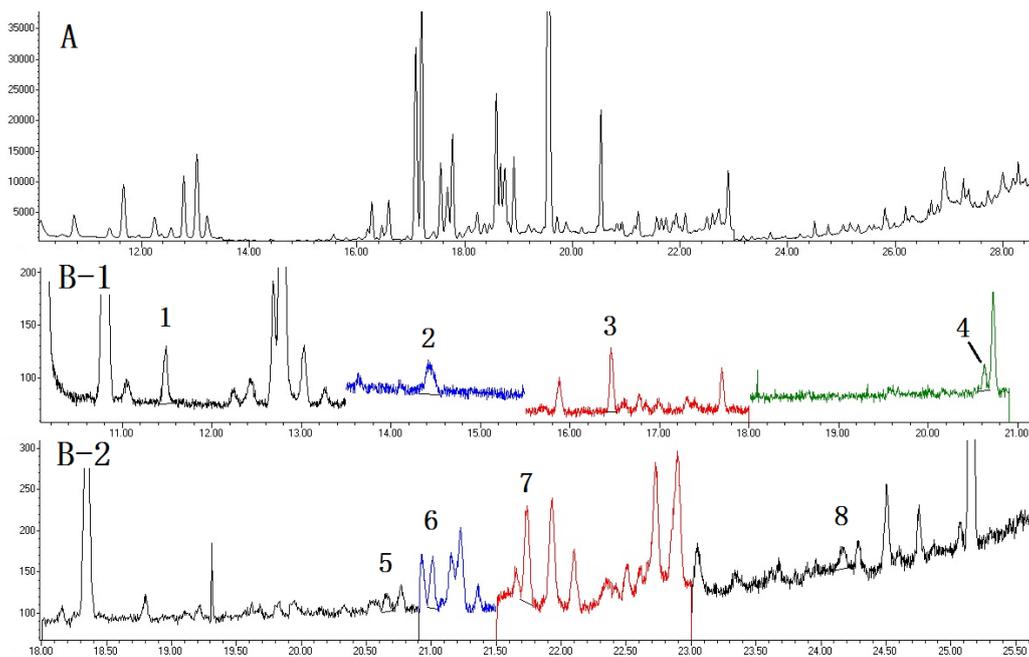


图 4.4.7 纯水加标样品检测选择离子色谱图 (NAms 待测物加标浓度 4 ng/L)  
 A. 纯水加标样品检测选择离子色谱图; B-1. 选择离子色谱图-1 (R.T.=10.5 min~21.0 min); B-2. 选择离子色谱图-2 (R.T.=18.0 min~25.5 min);  
 (1. NDMA  $m/z=74$ ; 2. NMEA  $m/z=88$ ; 3. NDEA  $m/z=102$ ; 4. NDPA  $m/z=130$ ; 5. NMOR  $m/z=116$ ; 6. NPYR  $m/z=100$ ; 7. NPIP  $m/z=114$ ; 8. NDBA  $m/z=116$ )

参照EPA 521方法9.2.5项下内容, 按公式 (4.4.1) 计算方法检出限 (见表4.4.9)。

$$MDL = S_{t(n-1,0.01)} \dots \dots \dots (4.4.1)$$

式中:

S——重复测定样品（批内）的标准偏差；

t (n-1, 0.01) ——显著性水平为0.01（单侧），自由度为n-1的t值；

n——平行测定个数。其中当n=7，自由度n-1= 6时，t=3.143。

实验结果表明，各NAms待测物的MDL均低于4 ng/L，能满足饮用水中NAms的痕量检测要求。

#### 4.3.7.2 方法最低检测质量浓度（LOQ）

GB/T 5750.3—2006《生活饮用水标准检验方法》水质分析质量控制中，6.4.3项下最低检测质量浓度的定义为方法能够准确测定的最低质量所相对应的浓度。本方法按公式(4.4.2)计算方法最低检测质量浓度（见表4.4.9）。

$$LOQ=1.65S \dots\dots\dots (4.4.2)$$

式中：S——重复测定样品（批内）的标准偏差。

表 4.4.9 方法检出限和最低检测质量浓度

化合物	MDL/(ng/L)		LOQ/(ng/L)	
	纯水	水源水	纯水	水源水
NDMA	0.85	0.97	2.70	3.07
NMEA	1.01	1.66	3.20	5.28
NDEA	0.85	1.18	2.70	3.76
NDPA	1.54	2.11	4.90	6.72
NMOR	1.41	1.61	4.50	5.12
NPYR	0.72	1.62	2.30	5.16
NPIP	1.10	0.95	3.50	3.01
NDBA	1.48	2.94	4.70	7.94

#### 4.3.8 质量控制

4.3.8.1 定期分析实验室试剂空白、实验室空白加标实验验证实验室的分析能力。

4.3.8.2 本底污染可能来源于溶剂、试剂和玻璃器皿。更换溶剂后，必须进行空白分析。如果试剂空白在待测物的保留时间附近出现干扰峰，影响了待测物的分析，在分析之前，找出污染原因，进行消除。样品采集和处理过程中，需避免使用橡胶材质的物品，使用塑料材料时，需选择聚四氟乙烯和聚丙烯材质。

4.3.8.3 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，回收率在70 %至130 %之间。

4.3.8.4 每个样品中的内标定量离子峰面积在一段时间内相对稳定，其漂移不能大于50 %。

4.3.8.5 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。并进行标准曲线校准，确认标准曲线的适用性。

4.3.8.6 每批（20个）样品分析的中间要做空白加标样品，确保分析的准确性。

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

#### 4.4 小结

本研究建立了适用于生活饮用水及其水源水中亚硝基二甲胺等8种亚硝胺类化合物（N-二乙基亚硝胺、N-二丙基亚硝胺、N-二丁基亚硝胺、N-甲基乙基亚硝胺、N-亚硝基吗啉、N-

亚硝基吡啶和N-亚硝基吡咯烷)检测的固相萃取-气相色谱-质谱法。根据方法研制单位及全国5家实验室对本方法的验证结果,最终确认本方法的技术指标。当样品取样量为500 mL,最终浓缩进样溶液体积为0.20 mL时,亚硝基二甲胺等8种亚硝胺类化合物的方法检出限2.65 ng/L~3.14 ng/L,最低检测质量浓度8.42 ng/L~10.0 ng/L。本方法的标准工作曲线范围为10~250 ng/L。本方法中各NAmS待测物的工作曲线线性关系良好( $r \geq 0.999$ )。方法精密度和准确度良好,各NAmS待测物在不同样品基质中,低、中、高浓度[10 ng/L (20 ng/L)、100 ng/L和200 ng/L]条件下,纯水中平均回收率为80.6%~118%,RSD为0.53%~14.1%;管网水中平均回收率为83.0%~116%,RSD为1.20%~14.8%;水源水中平均回收率为82.2%~115%,RSD为0.83%~8.74%。各方法验证单位共采集148件实际水样,其中出厂水49件、管网水(末梢水)56件和水源水43件,采用本方法进行检测。实验结果表明,亚硝基二甲胺等8种亚硝胺类化合物中,除N-亚硝基吗啉外各化合物均有检出,其中亚硝基二甲胺检出率约为71.6%,检测值为N.D.~65.0 ng/L。经多家检验机构开展相关实验验证结果表明,本方法适用性强、稳定可靠,各项技术指标能够满足相关国家标准,符合生活饮用水及其水源水中亚硝胺类化合物的检测要求。

## 5. 第24章“亚硝基二甲胺”24.2“液液萃取-气相色谱质谱法”

### 5.1 方法原理

生活饮用水中的亚硝基二甲胺在 pH 7.5~8 范围内,用二氯甲烷萃取,经脱水和浓缩定容后,气相色谱分离,质谱定性,内标法定量。

### 5.2 方法的适用范围

本方法规定了测定生活饮用水中亚硝基二甲胺化合物的气相色谱-质谱法。

适用于生活饮用水中亚硝基二甲胺的测定。

本法最低检测质量为 0.05 ng,若取样体积为500 mL时,最低检测质量浓度为0.025  $\mu\text{g/L}$ 。

对于不含余氯的样品,采样后直接加盖密封;对于含余氯的样品,采样后在每升水样中加入80 mg~100 mg硫代硫酸钠脱氯后加盖密封,于4℃以下冷藏、避光保存和运输。

### 5.3 确定本方法内容的依据

本方法研制工作完成后,按照标准方法研制要求邀请了全国五家实验室开展了方法验证工作,并获得了相关方法学实验结果。

方法研制和验证单位编号如下:方法研制单位为江苏省疾病预防控制中心(实验室编号1);上海市疾病预防控制中心(实验室编号2)、广东省疾病预防控制中心(实验室编号3)、吉林省疾病预防控制中心(实验室编号4)、重庆市疾病预防控制中心(实验室编号5)、湖南省疾病预防控制中心(实验室编号6)。

#### 5.3.1 方法的线性范围及最低检测质量浓度

方法的线性范围及最低检测质量浓度见表4.5.1。

表 4.5.1 亚硝基二甲胺的相关系数及方法检出限

化合物名称	实验室编号	浓度范围 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O,mg/L	相关系数 $r$	方法检出限 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O,ng/L	最低检测质量浓度 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O,ng/L
亚硝基二甲胺	1	0.025~0.250	0.999 7	10	25
	2	0.025~0.250	0.999 7	5.84	11.7
	3	0.025~0.250	0.999 7	10	25
	4	0.025~0.250	0.999 2	10	25
	5	0.025~0.250	0.999 6	5.66	18.9
	6	0.025~0.250	0.999 7	5	15

#### 5.3.2 方法精密度试验

方法精密度试验结果见表4.5.2。

表 4.5.2 亚硝基二甲胺的精密度测定结果 (n=6)

化合物名称	实验室编号	低浓度 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, (25 ng/L)			中浓度 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, (100 ng/L)			高浓度 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, (200 ng/L)		
		平均值 ng/L	标准差 ng/L	RSD %	平均值 ng/L	标准差 ng/L	RSD %	平均值 ng/L	标准差 ng/L	RSD %
亚硝基二甲胺	1	23.8	0.96	4.05	98.8	3.87	3.91	213.5	4.93	2.31
	2	23.6	1.25	5.30	115.0	1.79	1.67	221.0	7.38	3.35
	3*	45.2	0.75	1.67	122.0	0.63	0.52	220.3	1.63	0.74
	4	23.1	1.67	7.20	99.7	11.94	11.98	193.0	18.31	9.49
	5*	34.3	1.62	4.80	109.7	4.31	3.93	210.2	7.55	3.59
	6	23.5	0.92	3.90	95.0	5.08	5.30	204.0	9.38	4.60

\*3 号实验室加标空白值为 21 ng/L, 5 号实验室加标空白值为 9.8 ng/L.

### 5.3.3 方法的准确度试验

方法的准确度试验结果见表4.5.3。

表 4.5.3 亚硝基二甲胺的加标回收测定结果

管网水		加标量 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, (25 ng/L)		加标量 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, (100 ng/L)		加标量 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, (200 ng/L)	
化合物名称	实验室编号	实测值 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O,ng/L	平均回收率/%	实测值 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, ng/L	平均回收率/%	实测值 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, ng/L	平均回收率/%
亚硝基二甲胺	1	22.3~24.8	95.2	95.5~108.8	102.7	206.4~218.6	106.7
	2	22.2~25.3	94.0	113.0~118.0	115.0	210.0~232.0	110.7
	2*	23.0~27.5	102.2	109.0~118.0	112.8	202.0~226.0	107.2
	3	23.0~25.0	96.7	100.0~102.0	101.0	197.0~202.0	99.8
	4	21.8~25.9	92.5	85.0~118.0	99.7	169.0~212.0	96.5
	5	22.8~27.0	97.7	94.9~106.0	100.3	193.0~210.0	100.0
	6	21.9~24.5	94.1	89.3~103.0	95.0	189.0~214.0	102.0

\* 2 号实验室除使用末梢水外, 还使用纯水进行了加标实验。

### 5.3.4 实际样品测定

实际样品测定结果见表4.5.4。

表 4.5.4 实际样品中亚硝基二甲胺的测定

实验室编号	样品类型	样品数量/个	检出个数/个	结果范围 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O/ (ng/L)
1	水源水	7	3	N.D.~90
	出厂水	7	0	N.D.
	末梢水	7	0	N.D.
2	水源水	4	0	N.D.
	出厂水	4	4	21~32
	末梢水	2	0	N.D.
3	水源水	7	3	N.D.~90
	出厂水	7	0	N.D.

	末梢水	7	0	N.D.
4	水源水	3	0	N.D.
	出厂水	3	0	N.D.
	末梢水	3	0	N.D.
5	水源水	6	6	7.42~9.83
	出厂水	6	6	9.43~15.7
	末梢水	6	6	6.81~20.4
6	水源水	3	0	N.D.
	出厂水	3	0	N.D.
	末梢水	3	0	N.D.

注：N.D.表示检测浓度小于该实验室测定的方法检出限。

#### 5.4 小结

本方法汲取了现有标准中的可借鉴部分,并针对样品处理过程和仪器条件进行了适配性优化,使方法更适用于符合国情的生活饮用水中亚硝基二甲胺的检测。方法经过验证及实际样品的检验具有准确、可靠、稳定、易操作等优点,可在全国推广。

### 6. 第24章“亚硝基二甲胺”24.3“固相萃取气相色谱串联质谱法”

#### 6.1 方法原理

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

#### 6.2 方法适用范围

测定饮用水中亚硝基二甲胺的含量。

#### 6.3 确定本方法内容的依据

方法研制和验证单位编号如下:方法研制单位为南京市疾病预防控制中心(实验室编号1);方法验证单位为上海市疾病预防控制中心(实验室编号2)、国家城市供水水质监测网青岛监测站(实验室编号3)、贵州省疾病预防控制中心(实验室编号4)、广东省疾病预防控制中心(实验室编号5)。

##### 6.3.1 方法的线性范围及检出限

5家实验室测得的标准线性范围、相关系数、检出限和最低检测质量浓度如表4.6.1所示。

表 4.6.1 亚硝基二甲胺的线性范围、相关系数、检出限和最低检测质量浓度

实验室编号	浓度范围 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, μg/L	相关系数 <i>r</i>	检出限,C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, ng/L	最低检测质量浓度, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O, ng/L
1	1.5~60.0	0.999	1.1	3.4
2	1.5~60.0	0.999	0.75	2.4
3	1.5~60.0	0.999	1.1	3.7
4	2.0~100.0	0.999	0.9	3.1
5	1.5~60.0	0.999	1.1	3.3

##### 6.3.2 方法的精密度试验

取市政管网水样品,向其中添加亚硝基二甲胺,制备含高、中、低三种浓度NDMA的水样,每种浓度水样平行制备6份。用相对标准偏差(RSD)表示精密度,5家实验室精密度结

果如表4.6.2所示。

表 4.6.2 亚硝基二甲胺的精密度测定结果 (n=6)

实验室 编号	低浓度			中浓度			高浓度		
	平均值	标准差	RSD	平均值	标准差	RSD	平均值	标准差	RSD
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	%
1	4.60	0.380	8.3	20.2	0.72	3.6	115	6.60	5.7
2	7.64	0.339	4.4	23.0	1.54	6.7	107	4.74	4.4
3	10.6	0.248	2.3	36.9	1.37	3.7	117	9.70	8.3
4	4.58	0.249	5.4	20.1	1.34	6.7	89.1	3.70	4.2
5	6.23	0.374	6.0	20.8	1.54	7.4	79.0	2.98	3.8

### 6.3.3 方法的准确度试验

用回收率表示准确度，5家实验室方法准确度测定以回收率表示，结果如表4.6.3所示。

表 4.6.3 亚硝基二甲胺的加标回收测定结果

实验室 编号	低浓度			中浓度			高浓度		
	加标量	实测值	平均回 收率	加标量	实测值	平均回 收率	加标量	实测值	平均回 收率
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	%	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O ng/L	%
1	4.0	4.60	115	20.0	20.2	101	100	115	115
2	4.0	4.15	103	20.0	19.5	97.6	100	103	103
3	4.0	3.78	94.6	20.0	19.3	96.4	100	99.6	99.6
4	4.0	4.58	114	20.0	20.1	100	100	89.1	89.1
5	5.0	4.42	88.3	20.0	19.0	94.8	100	77.2	77.2

### 6.3.4 实际样品的测定

采集市政管网出厂水、末梢水和二次供水样品进行测定，5家实验室测定结果如表4.6.4所示。

表 4.6.4 亚硝基二甲胺的实际样品测定结果 (ng/L)

实验室 编号	出厂水(n 样品数)	检出率 %	末梢水(n 样品数)	检出率 %	二次供水(n 样品 数)	检出率 %
1	5.6~8.1(n=3)	100	4.0~4.7(n=3)	100	3.7(n=3)	100
2	16.5~37.5(n=3)	100	10.2~12.0(n=4)	100	—	—
3	8.2~9.1(n=3)	100	6.8~17.6(n=5)	100	8.2~8.7(n=3)	100
4	<0.9(n=2)	0	<0.9 (n=5)	0	2.0~2.4 (n=2)	100
5	<1.1~1.8 (n=3)	33.3%	<1.1(n=3)	0	<1.1(n=3)	0

## 6.4 讨论与小结

### 6.4.1 测定条件试验

考察不同毛细管色谱柱对试验的影响，结果显示：与DB-5ms色谱柱相比，在相同长度、

口径和膜厚的VF-WAXms柱上，NDMA的峰宽和对称性明显优于DB-5ms。

考察不同固相萃取小柱对样品前处理的影响，采用Oasis HLB固相萃取小柱对饮用水进行加标萃取实验，加标浓度50 ng/L时N-亚硝胺未有检出；同样对C18固相萃取小柱进行了考察，N-亚硝胺的萃取效率同样为零；椰壳活性炭固相萃取小柱对加标浓度4.0 ng/L ~20.0 ng/L样品萃取回收率在101%~115%。结果显示：80目~120目椰壳活性炭固相萃取小柱优于oasis HLB和C18固相萃取小柱，具有回收率高、结果稳定的优点。

样品前处理：用6 mL二氯甲烷冲洗椰壳活性炭固相萃取小柱，吹干，依次用6 mL甲醇、15 mL纯水以15 mL/min的速度活化平衡椰壳活性炭小柱，活化平衡过程连续进行并保证小柱液面不干。将1.0 L水样以15 mL/min的速度通过SPE小柱，上样结束后对小柱氮吹10 min。然后用10 mL二氯甲烷分2次（每次5 mL）以5 mL/min速度洗脱至收集管，洗脱液经高速离心机离心，转速10 000 rpm，使水层与二氯甲烷层分离，弃去水层，二氯甲烷补至10 mL。

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

脱水方式：二氯甲烷洗脱液从固相萃取小柱上带下来的水分大约有0.3 mL~0.5 mL，除去这些水分有利于洗脱液快速浓缩。脱水方式可以采用无水硫酸钠脱水，也可以采用离心分层，方法研制过程中考察了这两种脱水方法。采用无水硫酸钠进行脱水时发现：一，无水硫酸钠遇水板结，在溶液转移过程中，需要用二氯甲烷反复洗硫酸钠以减少目标化合物损失；二，二氯甲烷中会有残留的硫酸钠，在上机进样过程中发现采用无水硫酸钠脱水的样品，进样针多次进样后溶液中残留的盐结晶会造成进样针柱杆堵塞，弯曲变形。相比之下，高速离心法可以使二氯甲烷和水完全分层，不用担心盐粒结晶造成的进样针杆堵塞弯曲变形，操作过程的精密度和准确度均在可接受范围。

氮吹浓缩：由于亚硝基二甲胺的易挥发性，洗脱液氮吹浓缩过程中注意控制温度和氮气流速，尽量低温状态下缓流进行氮吹，否则将会造成目标化合物损失，回收率偏低。

#### 6.4.2 样品稳定性

样品采集使用棕色磨口玻璃瓶，采集回来的样品放在冰箱避光冷藏保存，7天内完成样品前处理。样品前处理后，样品提取液密封后放冰箱避光冷藏保存，7天内完成仪器测定。

#### 6.4.3 线性和检出限

5家实验室采用固相萃取-气相色谱-三重串联四极杆质谱法对饮用水中亚硝基二甲胺进行测定，方法线性范围在1.5 μg/L~60 μg/L，线性相关系数 $r > 0.999$ ，检出限0.75 ng/L ~1.1 ng/L，最低检测质量浓度在2.4 ng/L~3.7 ng/L范围内。

采用样品加标试验，多次平行测定计算标准偏差获得方法最低检测质量浓度，而此最低检测质量浓度色谱信噪比应该满足色谱法对仪器灵敏度的要求，要求最低检测质量浓度对应的信噪比 $S/N=10$ 。3.7 ng/L对应的进样溶液浓度为1.5 μg/L，图4.6.1为1.5 μg/L NDMA的气相色谱串联质谱提取离子流图。表4.6.5显示该浓度下仪器信噪比为21.66，大于10，说明色谱仪器灵敏度满足最小检测质量浓度要求。

表 4.6.5 NDMA (1.5 μg/L) 色谱信噪比计算

名称	保留时间 min	定量离子对	浓度 μg/L	峰高	噪音范围 min	信噪比 S/N
NDMA	7.298	74.00>44.10	1.5	9 788	6.825~7.825	21.66

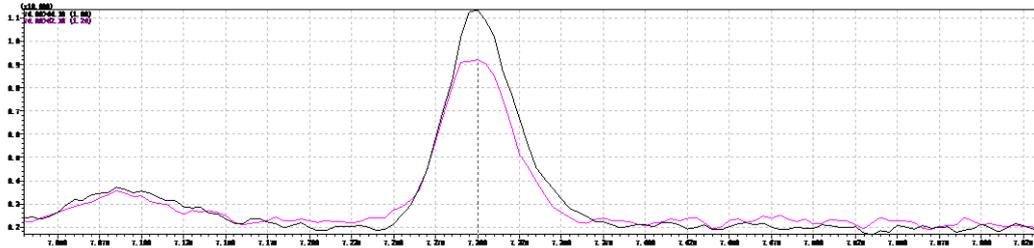


图 4.6.1 亚硝基二甲胺 (1.5 µg/L) 气相色谱串联质谱提取离子流图

#### 6.4.4 加标回收率和精密度

采用管网末梢水进行加标试验, 配制低、中、高三个浓度水平4.0 ng/L、20.0 ng/L、100.0 ng/L的加标样品。5家实验室精密度试验结果:4.0 ng/L, RSD 2.3%~8.3%; 20.0 ng/L, RSD 3.6%~7.4%; 100.0 ng/L, RSD 3.8%~8.3%。回收率试验结果: 4.0 ng/L回收率88.3%~115%; 20.0 ng/L回收率94.8%~101%; 100.0 ng/L回收率77.2%~115%。

#### 6.4.5 样品测定

5家实验室分别对市政供水出厂水、末梢水和二次供水进行检测, 检出率因实验室地域和各家检出限不同而不同, 在0%~100%范围内。

#### 6.4.6 SPE-GC-MS/MS方法优点

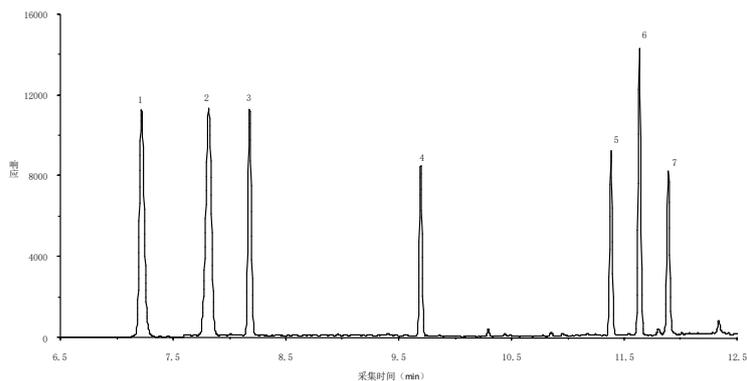
同位素内标和外标法的选择: 对于基质复杂样品, 采用同位素内标无需过多关注样品前处理过程中移液、定容、仪器进样等操作带来的误差, 无需担心样品基质效应对测定结果的影响, 但是由于其稀缺性, 同位素内标往往价格昂贵, 增加试验成本, 而且如果待测物和同位素内标的提取效率和基质效应影响不完全相同, 反而更容易造成测定结果的误差。本方法没有采用同位素内标法, 采用外标法定量, 理由如下: ①生活饮用水的样品基质相对来说非常干净, 基质效应对测定结果几乎没有影响, 这个可以从样品测定好的回收率结果判断; ②采用固相萃取法提取饮用水中亚硝基二甲胺, 样品前处理过程相对来说比较简单, 试验操作条件容易控制, 引入的随机测定误差在可接受范围; ③同位素内标价格昂贵, 采用内标法提高了实验室检测试剂经费投入, 不经济合理。采用外标法测定整体精密度RSD<10%, 回收率在77.2%~115%, 满足标准方法研制要求。

样品前处理操作简单, 易于重现; 采用保留时间和选择性离子对双重定性, 有效避免了样品测定假阳性结果的出现; 方法灵敏度高, 最低检测质量浓度低于推荐卫生限值十分之一, 满足实际水样测定需要。总之, 该方法的准确度和稳定性好, 灵敏度高, 适合作为饮用水标准检测方法进行推广。

#### 6.4.7 其他

不同品牌、不同型号的仪器灵敏度会有差异, 可以根据仪器灵敏度不同调整样品前处理洗脱液浓缩倍数。

其他亚硝胺不干扰 NDMA 的测定, 7 种不同亚硝胺测定图谱如图 4.6.2 所示。



标引序号说明:

- 1——亚硝基二甲胺, 7.230 min
- 2——N-亚硝基甲基乙基胺, 7.818 min
- 3——N-亚硝基二乙胺, 8.179 min
- 4——N-亚硝基二正丙胺, 9.697 min
- 5——N-亚硝基二正丁胺, 11.382 min
- 6——N-亚硝基哌啶, 11.639 min
- 7——N-亚硝基吡咯烷, 11.893 min

图 4.6.2 7 种亚硝胺标准气相色谱串联质谱总离子流图

## 五、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

本次修订新增方法主要验证验证数据及报告见验证报告附件。

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

## 六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

## 七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑，为贯彻实施《生活饮用水卫生标准》、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法支持。近年来，国内外水质检验技术得到快速发展，卫生、建设、水务等相关部门的各级检测机构水质检验仪器设备配置亦得到一定提升。为满足《生活饮用水卫生标准》中水质指标的检验需求，高效、准确开展饮用水水质检验工作，急需对《生活饮用水标准检验方法》进行滚动修订，对检验方法进行补充和完善，一是将近年来发展成熟的先进检验技术和样品前处理技术纳入到标准中，提高检验技术水平；二是根据检验项目的化学性质和化学机构对其进行合理归类，力求在一个水质检验方法中同时完成多组分的检验要求，提高检验工作效率；三是有针对性的解决当前标准中部分指标存在的灵敏度不高、操作步骤繁琐、大量使用有机溶剂等问题，提高检

验方法适用性：四是针对水源水中存在的，可能对饮用水造成威胁的新污染物质开展检验方法研究，做好检验技术储备。因此，标准的修订工作势在必行，建议本标准通过审定后尽快发布。

#### 八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

本文件建议发布后六个月实施，届时，应对相关人员进行标准解读、宣贯培训。（本文件需要使用单位有充分的过渡期，建议发布后 6 个月实施，过渡期间，应当按照 GB/T 5750.10—2006 标准实施。）

#### 九、废止现行有关标准的建议

本文件与 GB/T 5750.10—2006 标准不一致，建议自本文件实施之日起，GB/T 5750.10—2006 标准中相应的内容废止。

#### 十、其他应予说明的事项

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，共分为 13 个部分，本文件为“生活饮用水标准检验方法 第 10 部分：消毒副产物指标”，对应的英文名称为“Standard examination methods for drinking water—Part 10: Disinfection by-products indices”