广东省分析测试协会团体标准
《水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法》
编制说明

《水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法》编制组

2023 年 9 月

一、 本标准制定的目的与意义

随着我国经济社会的发展和城镇化步伐的加速，生活污废水大量排放，对生态环境造成严重威胁和危害，水污染问题已经成为制约我国经济社会可持续发展的重要因素之一。而水质检测标准的制定是真实、准确、可靠、全面地反映水质现状及发展趋势的基础，是保证环境质量标准和防污政策有效实施的重要保障。同时，近年国家先后发布的《水污染防治行动计划》和《生态环境监测规划纲要（2020～2035）》等文件均强调要加强新污染物和有毒有害污染物的监测，要完善生态环境监测标准体系，加快生态环境检测标准的建立，确保监测数据合法性和准确性。

消毒副产物(Disinfection By-products，DBPs) 是消毒剂与水中的天然有机物（如腐殖质和褐菌素）或溴化物发生反应生成的产物，是废水和饮用水消毒必然形成的污染物。自20世纪70年代首次报道饮用水中存在DBPs以来，已有700多种DBPs被鉴定出，且在环境中分布广泛。DBPs在世界各地的地表水、地下水、饮用水等水体中均有不同程度的检出。同时，大部分DBPs具有细胞毒性、遗传毒性，以及致癌、致畸、致突变性、内分泌干扰性和生殖发育毒性，且与膀胱癌、直肠癌和结肠癌等的发生有关。DBPs作为一类重要新污染物和有毒有害污染物，近年来备受关注。此外，随着重大公共卫生事件（如SARS、禽流感、新冠病毒等）多发，致使消毒剂的大量和超常量使用，特别是新冠病毒疫情期间，消毒剂高强度、高浓度使用，造成其大量残留及代谢物排放到城市纳污管网水体，并生成大量消毒副产物，将进一步威胁水生态环境安全和人体健康。

DBPs 可分为有机 DBPs 和无机 DBPs，有机 DBPs 包括含碳消毒副产物(C-DBPs)和含氮消毒副产物(N-DBPs)两类，常见的 C-DBPs 有三卤甲烷、卤代酮、卤乙酸和卤酸盐(氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐)等，常见的 N-DBPs 有卤乙腈、卤代硝基甲烷和卤代乙酰胺等。其中三卤甲烷(THMs)、卤乙腈(HANs)、卤代酮(HKs)和三氯硝基甲烷(CHP)等 DBPs 的沸点较低和易挥发，被称为挥发性消毒副产物(V-DBPs)，其生成量约占 DBPs 总量的 60%以上。V-DBPs 可导致癌症、退化性疾病、免疫系统功能障碍等疾病的发生。V-DBP 虽浓度常常较低，但毒性大，因此，V-DBPs 已成为各国关注主要消毒副产物。

目前，我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 和《生活饮用水标准

检验方法消毒副产物指标》(GB/T5750.10-××××，国标计划-征求意见阶段） 中仅规定了 21 种 DBPs 的检测方法，包括三氯甲烷、三溴甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、二氯甲烷、二溴甲烷、氯溴甲烷、甲醛、乙醛、三氯乙醛、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸、氯化氰、2,4,6-三氯酚、亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、亚硝酸二甲胺等。其他现行有效的水质检测方法标准中规定了除上述部分 V-DBPs 外，还包括水中的 N-二甲基亚硝胺、二氯乙腈、二溴乙腈。但我国尚未有现行有效的卤代酮、三氯硝基甲烷、卤代乙酰氨及其他三卤甲烷和卤乙腈的分析方法标准。因此，制定水质多种挥发性消毒副产物检测方法标准，已成为当前保障水质安全的迫切任务。

因此，本标准拟建立一种水质挥发性消毒副产物检测方法，适用于地表水、地下水和饮用水挥发性消毒副产物的测定。本标准方法具有检出限低、测定范围宽、准确性高、稳定性好等优点，可实现水质 5 类 13 种挥发性消毒剂副产物的同时检测。本标准的实施对保证挥发性消毒剂副产物检测结果的准确性和有效性提供了有力的技术支撑，为水环境管理、污染源控制和环境规划提供了科学依据，对保障水生态环境安全和人体健康有着重大的意义。

二、 任务来源和工作简介

1、任务来源

根据《广东省分析测试协会关于下达 2022 年第一批团体标准立项的公》（粤测协字〔2022〕16 号），广东省分析测试协会下达了编制“水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法”的项目计划，项目计划编号为 GAIA/JH20220106，任务书起止时间为：2022 年 11 月至 2023 年 11 月。广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）承担该标准的制订工作。

2、主要工作过程

2.1 标准初稿的起草

2022 年 1 月至 3 月，标准负责起草单位查阅了大量文献与资料，了解了国内外相关分析方法的研究开展情况、相关质量标准，并在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准使用范围，标准适用于我国大部分监测实验室和相关实验室的仪器设备、技术能力的要求。在

上述工作的基础上，标准负责起草单位技术人员采用实际样品，经过实验室试验，开发了一种水质挥发性消毒副产物检测方法，该方法适用于地表水、地下水和饮用水挥发性消毒副产物的测定，并起草了标准文本的初稿。2022 年 4 月，标准负责起草单位将完成的标准初稿和标准计划项目任务书提交至广东省分析测试协会。

2.2 标准计划立项

在 2022 年 10 月由广东省分析测试协会组织召开的团体标准立项评估会上，该项目顺利通过专家质询，由广东省分析测试协会批准立项。根据《广东省分析测试协会关于下达 2022 年第一批团体标准立项的公》（粤测协字〔2022〕16 号），“水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法”计划项目编号为 GAIA/JH20220106，计划完成时间为 2023 年 11 月。

2.3 征求意见稿的起草

标准立项后，项目负责起草单位组织并邀请水质监测领域内知名专家和知名企业专业技术人员参与标准的起草工作，并成立了标准起草小组。标准起草单位包括广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、广州市穗泉水质检测有限公司、广东粤风检测技术有限公司、粤风环保（广东）股份有限公司、生态环境部华南环境科学研究所、华南师范大学环境学院、广东粤海水务检测技术有限公司。

（1）2022 年 11 月～12 月，建立标准编制小组，并制定本标准研制的技术路线。

（2）2023 年 1 月～2023 年 3 月，开展本标准的样品制备、样品萃取、标准溶液的配制和样品检测方法的研究，并对方法的精密度、准确性和检出限等进行测定。

（3）2023 年 4 月～7 月，起草工作组完成 《水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法》（讨论稿）及编制说明。

（4）2023 年 8 月～9 月，4 个单位对本标准方法进行验证，根据验证结果和建议，对本标准方法进行完善，并完成《水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法》(征求意见稿)及编制说明。

（5）2023 年 XX 月，广泛征集高校、科研院所、企业单位等相关领域的专

家意见，对专家意见进行汇总，根据专家意见对征求意见稿进行修改，完成《水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法》（送审稿）及相应的编制说明，并于2023年XX月XX日向广东省分析测试协会提交送审申请。

（6）2023年XX月：标准编制组根据广东省分析测试协会团标标准的要求对本标准送审稿进行了修改和完善，并完成团体标准送审稿后于2023年XX月提交给广东省分析测试协会。

2.4 标准的征求意见

2023年XX月，标准起草小组对《水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法》团体标准征求意见稿及编制说明进行了意见征求。起草工作小组向高校、科研机构、医疗机构、医药企业、仪器企业、行业协会等企事业单位的XX名专家征求了意见，主要领域涉及分析检测、仪器、环境、化工、食品、医药、生物、材料和地质等，征求单位包括XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX。截止到2023年X月X日，共征集意见XX条，其中文本意见为XX条，技术意见为XX条。征集意见采纳XX条，不采纳XX条，部分采纳XX条。根据回函处理情况，起草工作小组对《水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法》征求意见稿及编制说明进行了修改。

2023年X月XX日向广东省分析测试协会提交标准送审稿。

三、 本标准与国内外标准关系的说明

据查，目前国内尚未有卤代酮、三氯硝基甲烷、卤代乙酰氨及部分三卤甲烷（三碘甲烷）和卤乙腈（一氯乙腈、三氯乙腈、一溴一氯乙腈）等挥发性消毒副产物的分析方法标准。由于消毒副产物毒性及污染状况，以及国家对新型污染防控的重视，未来各类消毒副产物的测定方法及标准将会应运而生。而国外已建立了一些消毒副产物分析方法标准，如美国环保局发布的分析方法标准 EPA Method 551.1。欧美等发达国家分析方法标准目前正在不断拓展消毒副产物的检测种类。

四、 标准编制原则及确定标准主要内容

1、标准编制原则

本标准的制定工作遵循“统一性、协调性、适用性、一致性、规范性”的原则，注重标准的可操作性，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》给出的规则进行编写和表述，同时根据 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求进行编制。

（1） 建立的标准分析方法能够满足各项方法特性指标的要求。

（2） 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环境监测工作的要求；

（3） 建立的标准分析方法的准确度、精密度方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

（4） 建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求；

（5） 建立的标准分析方法具有普遍适用性，易于推广使用。

另外，标准内容符合国家法律、法规的有关要求，未与已有标准冲突；符合我国标准制修订管理工作规程对编制程序和工作的规定和要求；符合标准的科学性、先进性、实用性的要求。

2、确定标准主要内容的依据

在按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》要求的基础上，同时参考 GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》和 HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的有关要求，确定了本标准的主要内容应包括以下十二个部分：范围、规范性引用文件、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和正确度、质量保证和质量控制、废物处理和注意事项。

在确定以上 12 部分具体内容时，首先标准起草小组根据查阅的相关资料和多年的工作经验进行总结，初步拟定了标准草稿。然后向国内环境水质污染物分析方面的专家和专业技术人员进行咨询，就相关内容进行补充和修正。经认真分析和归纳整理，形成了标准文稿。标准文稿经多次认真讨论，以及详尽的实验验证后，对标准文稿相关内容进行了修改完善。

五、 标准实施建议

本标准属于基础标准，建议作为推荐性标准批准发布。

六、 试验验证情况

（一）基本情况

为确保本方法通则的统一性、协调性、适用性、一致性、规范性和可操作性，标准起草工作小组组织 4 个实验室，包括广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、广东粤风检测技术有限公司、广东粤海水务检测技术有限公司、粤风环保（广东）股份有限公司对本标准方法进行了验证。

1. 试剂和材料

（1）水：实验用水应符合 GB/T 6682 要求的一级水规格。

（2）甲基叔丁基醚（MTBE）：色谱纯。

（3）硫酸：应符合 GB/T 625 要求的优级纯或优级纯以上规格。

（4）无水硫酸钠：使用时为避免试剂中有机污染物对试验的干扰，将其置于 450℃马弗炉中烘烤 2h~3h，置于干燥器中冷却至室温后，放入试剂瓶中密封保存。

（5）氯化铵：使用前需在大于 100℃的烘箱中烘烤 8h 以消除污染，置于干燥器中冷却至室温后，放入试剂瓶中密封保存。

（6） 硫酸溶液：c（H_2SO_4）=1 mol/L，量取 2.0 mL 浓硫酸至 34.8 mL 水中，混匀。

（7）挥发性消毒副产物标准贮备液：ρ = 1000mg /L，直接购买市售有证标准溶液，或用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0%，用甲基叔丁基醚溶解，在-10℃以下冷冻，避光保存。

（8） 混合标准溶液使用液：ρ = 10.00m g /L，准确移取各标准溶液贮备液 100.0 μL，用甲基叔丁基醚稀释，配制挥发性消毒副产物浓度为 10.00 mg /L 的混合标准使用液。

（9）内标贮备液：ρ =1000 mg /L，推荐内标物为 1,2-二溴丙烷。用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0%，用甲基叔丁基醚溶解，在-10℃以下冷冻，避光保存。

（10） 内标使用液: ρ =10.00 mg/L，取内标贮备液按需要用甲基叔丁基醚稀释，在-10℃以下冷冻，避光保存。

（11）滤膜：0.45μm 聚四氟乙烯滤膜。

（12）氮气，应符合 GB/T 8979 要求，体积分数≥99.99%。

2. 仪器和设备

（1）带电子捕获检测器（ECD）气相色谱仪。

（2）色谱柱：石英毛细管色谱柱，30 m（长）×0.25 mm（内径）×0.25μm（膜厚），固定相为（5%-苯基）-甲基聚硅氧烷。或其他等效毛细管柱。

（3）采样瓶：棕色磨口具塞玻璃瓶或具有聚四氟乙烯衬垫瓶盖的棕色螺口玻璃瓶。

（4）棕色样品瓶: 2 mL, 具有聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

（5）离心管：50 mL。

（6）棕色容量瓶：10 mL。

（7）分析天平：感量 0.1 mg。

（8）其他实验室常用仪器设备。

所用玻璃器皿均需以铬酸洗液浸泡24小时，用水反复冲洗干净，晾干备用。

3. 方法原理

水样中挥发性消毒副产物经过滤以及甲基叔丁基醚萃取后，用气相色谱分离，电子捕获检测器（ECD）进行检测。根据色谱保留时间定性，内标法定量。

4. 实验方案

水样（6.1）经0.45μm的滤膜（4.11）过滤，弃去至少1 mL初滤液后，移取40.0 mL过滤后的样品于容量为50 mL的离心管中，加入80 ul的10.0 mg/L的内标物，加入适量（2滴）1mol/L硫酸溶液（4.6）调节pH值至小于3.5，迅速加入 10 g 干燥过的无水硫酸钠（4.4）振荡溶解，加入4 mL 甲基叔丁基醚萃取剂，在超声条件下萃取 20 min，每超声5 min取出离心管手摇振荡30s。萃取完成后静置 5 min，取上层有机层 1 mL到棕色样品瓶，待测。

5. 测试结果

各实验室的测试工作均由经验丰富的应用工程师完成。从测试过程和测试结果看，本方法通则规定的方法切合实际、具有很强的操作性和适用性，达到了方法统一的目标。

因此，测试结果达到了预期目标，实验过程和结果显示，本方法通则具有统一性、协调性、适用性、规范性和可操作性。

（二）试验情况

参与本次方法验证的实验室分别为广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、广东粤风检测技术有限公司、广东粤海水务检测技术有限公司、粤风环保（广东）股份有限公司。

1. 广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）

1.1 基本信息

表 1-1 基本信息表

仪器型号	福立 9710 GC-ECD
测试日期	2023 年 8 月 01 日-2023 年 8 月 25 日
测试人员	梁维新
遵守本标准规定的程度	遵守
测定过程中观察到的异常现象	无

1.2 仪器参考条件

表 1-2 仪器条件

序号	仪器条件	参数
1	进样口温度	250℃
2	程序升温	35℃（保持 9 min），以 2.0℃/min 升到 40℃保持 1min，以 20℃/min 升到 80℃保持 0min，以 40℃/min 升到 160℃保持 4min
3	检测器温度	300℃
4	载气流度	1.5ml/min
5	进样方式	分流比 10:1
6	尾吹气流速	60ml/min
7	进样口温度	260℃
8	检测器温度	300℃
9	柱温	50℃，保持 10 min
10	载气（N_2）流速	50 mL/min
11	分流比	10:1
12	尾吹气	60 mL/min

1.3 验证结果

1.3.1 标准曲线的绘制过程及主要结果

以标准溶液浓度为横坐标，以标准溶液中待测目标物峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，绘制内标法校准曲线，计算回归方程及其相关系数。

表 1-3 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度 μg/L						
		Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Std6	Std7
1	三氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
2	三氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
3	一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
4	一溴二氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
5	二氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
6	1,1-二氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
7	三氯硝基甲烷	0	10	20	50	80	100	200
8	二溴一氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
9	一溴一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
10	1,1,1-三氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
11	三溴甲烷	0	10	20	50	80	100	200
12	三氯乙酰氨	0	10	20	50	80	100	200
13	三碘甲烷	0	10	20	50	80	100	200
14	1,2-二溴丙烷（内标）	200	200	200	200	200	200	200

表 1-4 标准曲线及相关系数

序号	目标物	出峰时间/min	线性方程	相关系数/ R^2
1	三氯甲烷 TCM	2.93	y=0.0097x+0.1262	0.9971
2	三氯乙腈 TCAN	3.71	y = 0.0155x + 0.0132	0.9980
3	一氯乙腈 MCAN	3.81	y=0.01x+0.0851	0.9978
4	一溴二氯甲烷 BDCM	4.57	y=0.0156x+0.0851	0.9977
5	二氯乙腈 DCAN	5.10	y=0.0025x+0.0174	0.9984
6	1,1-二氯丙酮 DCP	5.24	y=0.0081x+0.0518	0.9995
7	三氯硝基甲烷 TCNM	7.15	y=0.0025x+0.006	0.9998
8	二溴一氯甲烷 DBCM	8.38	y=0.0444x+0.2679	0.9992
9	一溴一氯乙腈 BCAN	10.35	y=0.003x+0.0045	0.9995
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	11.12	y=0.011x+0.0124	0.9976
11	三溴甲烷 TBM	14.04	y=0.0073x+0.0556	0.9979
12	三氯乙酰氨 TCAM	17.14	y=0.0063x+0.0301	0.9984
13	三碘甲烷 TIM	18.14	y=0.0038x-0.0023	0.9975

1.3.2 方法检出限和测定下限

在仪器处于正常工作状态下，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定进行检出限、测定下限测定。重复分析 7 个浓度为

1ug/L 空白加标样品，计算其标准偏差 S。用公式：MDL=S×t（n-1，0.99）[重复分析 7 个样品，在 99%的置信区间，t（6,0.99）=3.143] 进行计算。其中：t（n-1,0.99）为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

表 1-5 检出限及测定下限（μg/L）

序号	目标物	检出限	测定下限
1	三氯甲烷 TCM	0.065	0.260
2	三氯乙腈 TCAN	0.068	0.272
3	一氯乙腈 MCAN	0.077	0.308
4	一溴二氯甲烷 BDCM	0.098	0.392
5	二氯乙腈 DCAN	0.790	3.160
6	1,1-二氯丙酮 DCP	0.002	0.008
7	三氯硝基甲烷 TCNM	0.085	0.340
8	二溴一氯甲烷 DBCM	0.080	0.320
9	一溴一氯乙腈 BCAN	0.075	0.300
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	0.095	0.380
11	三溴甲烷 TBM	0.045	0.180
12	三氯乙酰氨 TCAM	0.079	0.316
13	三碘甲烷 TIM	0.052	0.208

1.3.3 方法精密度及正确度

方法正确度通过加标回收率考查方法正确度。在水样（空白水、地表水）中加入一定量的消毒副产物标准（详细见表 1-6 和表 1-7），测试的结果通过标准曲线计算的浓度测量值，再计算所含目标物的质量，加标回收率通过质量回收率计算得出。方法精密度通过重复测定同一样品 7 次的结果的相对标准偏差考查方法精密度。结果如表 1-6 和表 1-7 所示。空白水样在 3 个浓度加标水平（5μg/L、10μg/L、20μg/L）的回收率范围为 78.13%～107.69%，地表水在加标浓度为 10μg/L 的回收率范围为 81.44%～104.80%。13 种目标物三个浓度水平空白加标样品测定结果的相对标准偏差为 1.01%～6.43%，地表水加标样品测定结果的相对标准偏差为 1.73%～5.80%。

表 1-6 方法精密度和正确度（空白水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	5	4.77	4.84	4.98	5.01	4.73	4.85	4.92	4.87	2.14	97.43
		10	9.33	8.67	8.76	8.93	9.43	8.99	9.16	9.04	3.13	90.39
		20	18.73	17.89	18.45	18.67	18.91	18.65	19.01	18.62	1.98	93.08
2	三氯乙腈	5	4.88	4.72	4.77	4.73	4.89	4.86	4.82	4.81	1.47	96.20
		10	8.28	8.27	7.95	7.28	7.72	7.30	7.89	7.81	5.25	78.13
		20	18.13	18.44	18.18	18.51	18.34	17.97	18.29	18.27	1.02	91.33
3	一氯乙腈	5	5.12	5.33	5.18	4.85	5.27	5.35	5.44	5.22	3.74	104.40
		10	9.72	9.28	10.19	9.34	9.76	9.65	9.48	9.63	3.19	96.31
		20	17.29	17.95	16.64	16.83	18.73	16.27	17.76	17.35	4.92	86.76
4	一溴二氯甲烷	5	5.13	5.22	5.28	5.35	5.16	5.45	5.32	5.27	2.13	105.46
		10	10.14	9.56	10.33	9.26	9.45	9.35	10.21	9.76	4.63	97.57
		20	18.37	17.55	16.69	16.91	17.34	16.29	17.02	17.17	3.91	85.84
5	二氯乙腈	5	5.37	5.44	5.48	5.34	5.47	5.35	5.24	5.38	1.59	107.69
		10	10.75	11.46	10.48	9.87	9.95	9.89	10.41	10.40	5.55	104.01
		20	18.34	17.88	18.35	18.66	18.25	17.50	18.29	18.18	2.08	90.91
6	1,1-二氯丙酮	5	5.14	5.12	5.23	5.21	5.08	5.13	5.16	5.15	1.01	103.06
		10	10.57	10.33	10.15	11.07	10.43	10.92	10.78	10.61	3.13	106.07
		20	19.49	19.68	20.27	20.01	19.67	18.80	18.81	19.53	2.86	97.66
7	三氯硝基甲烷	5	4.72	4.67	4.74	4.58	4.23	4.40	4.57	4.56	4.06	91.17
		10	9.45	10.01	9.18	9.20	8.72	8.74	8.62	9.13	5.41	91.31
		20	16.35	17.78	17.09	16.49	16.82	15.94	15.98	16.64	3.93	83.18
8	二溴一氯	5	5.35	5.30	5.66	5.28	5.03	5.27	5.15	5.29	3.69	105.83

	甲烷	10	9.40	8.96	9.55	10.03	9.54	9.38	9.65	9.50	3.39	95.01
		20	17.32	16.99	18.05	16.23	17.98	16.19	17.89	17.24	4.63	86.18
9	一溴一氯乙腈	5	5.43	5.48	5.17	5.06	5.14	5.38	5.05	5.24	3.45	104.89
		10	8.76	8.33	8.67	8.28	8.43	8.56	9.13	8.59	3.42	85.94
		20	20.16	19.79	20.92	20.23	20.17	19.86	20.32	20.21	1.83	101.04
10	1,1,1-三氯丙酮	5	5.07	5.64	5.34	5.13	5.12	5.23	5.01	5.22	4.11	104.40
		10	9.73	8.75	10.19	9.38	9.48	9.29	9.42	9.46	4.62	94.63
		20	15.32	16.29	16.14	15.93	16.36	15.63	15.56	15.89	2.50	79.45
11	三溴甲烷	5	5.32	5.12	5.45	5.23	5.42	5.17	5.24	5.28	2.34	105.57
		10	10.45	9.76	10.73	9.43	10.03	10.22	10.15	10.11	4.24	101.10
		20	17.89	19.55	18.16	19.02	19.27	18.49	19.35	18.82	3.41	94.09
12	三氯乙酰氨	5	5.16	5.08	5.26	4.87	5.13	5.23	5.44	5.17	3.39	103.34
		10	10.42	10.52	9.69	10.95	9.92	9.85	9.74	10.16	4.71	101.56
		20	16.46	19.43	18.78	18.94	19.61	17.55	19.64	18.63	6.43	93.15
13	三碘甲烷	5	5.15	5.32	5.23	4.86	5.01	5.22	5.33	5.16	3.32	103.20
		10	9.75	10.15	9.57	10.43	10.03	9.79	9.98	9.96	2.86	99.57
		20	17.45	20.79	20.87	20.18	20.53	18.98	20.38	19.88	6.26	99.41

表 1-7 方法精密度和正确度（地表水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	10	9.64	8.78	8.33	9.62	8.77	9.12	9.67	9.13	5.80	91.33
2	三氯乙腈	10	8.13	8.22	7.88	7.79	8.36	8.47	8.16	8.14	2.98	81.44
3	一氯乙腈	10	8.52	9.18	9.42	9.73	9.33	9.75	9.65	9.37	4.60	93.69

4	一溴二氯甲烷	10	9.82	10.25	9.73	9.56	9.43	9.30	10.04	9.73	3.45	97.33
5	二氯乙腈	10	10.44	11.54	10.37	10.24	10.03	10.00	10.74	10.48	5.07	104.80
6	1,1-二氯丙酮	10	10.03	10.18	10.37	10.05	10.14	9.83	9.94	10.08	1.73	100.77
7	三氯硝基甲烷	10	9.23	9.34	9.27	9.49	9.05	8.78	9.74	9.27	3.31	92.71
8	二溴一氯甲烷	10	8.74	8.77	8.65	8.75	8.58	8.88	9.22	8.80	2.37	87.99
9	一溴一氯乙腈	10	8.38	8.57	9.01	8.44	8.63	8.80	9.27	8.73	3.67	87.29
10	1,1,1-三氯丙酮	10	9.41	8.97	9.53	8.15	8.45	8.84	8.93	8.90	5.49	88.97
11	三溴甲烷	10	9.70	9.75	10.01	9.46	9.32	9.53	9.85	9.66	2.47	96.60
12	三氯乙酰氨	10	9.25	9.33	9.68	9.49	9.35	9.82	9.75	9.52	2.38	95.24
13	三碘甲烷	10	9.76	9.64	10.04	10.40	9.93	9.75	9.52	9.86	2.97	98.63

1.4 小结

实验结果表明：该方法检出限和测定下限较低，重复性好、方法准确可靠，具有普遍适用性，满足水中13中挥发性消毒副产物检测的工作要求。

2. 广东粤风检测技术有限公司

2.1 基本信息

表 2-1 基本信息表

仪器型号	福立 9720plus GC-ECD
测试日期	2023 年 9 月 10 日-2023 年 9 月 20 日
测试人员	林美告
遵守本标准规定的程度	遵守
测定过程中观察到的异常现象	无

2.2 仪器参考条件

表 2-2 仪器条件

序号	仪器条件	参数
1	进样口温度	250℃
2	程序升温	35℃（保持 9 min），以 2.0℃/min 升到 40℃保持 1min，以 20℃/min 升到 80℃保持 0min，以 40℃/min 升到 160℃保持 4min
3	检测器温度	300℃
4	载气流度	1.5ml/min
5	进样方式	分流比 10:1
6	尾吹气流速	60ml/min
7	进样口温度	260℃
8	检测器温度	300℃
9	柱温	50℃，保持 10 min
10	载气（N_2）流速	50 mL/min
11	分流比	10:1
12	尾吹气	60 mL/min

2.3 验证结果

2.3.1 标准曲线的绘制过程及主要结果

以标准溶液浓度为横坐标，以标准溶液中待测目标物峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，绘制内标法校准曲线，计算回归方程及其相关系数。

表 2-3 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度 μg/L						
		Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Std6	Std7
1	三氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
2	三氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
3	一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
4	一溴二氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
5	二氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
6	1,1-二氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
7	三氯硝基甲烷	0	10	20	50	80	100	200

8	二溴一氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
9	一溴一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
10	1,1,1-三氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
11	三溴甲烷	0	10	20	50	80	100	200
12	三氯乙酰氨	0	10	20	50	80	100	200
13	三碘甲烷	0	10	20	50	80	100	200

表 2-4 标准曲线及相关系数

序号	目标物	线性方程	相关系数/ R^2
1	三氯甲烷 TCM	y = 0.0094x + 0.0377	0.9987
2	三氯乙腈 TCAN	y = 0.0146x + 0.0244	0.9998
3	一氯乙腈 MCAN	y = 0.0115x + 0.0179	0.9997
4	一溴二氯甲烷 BDCM	y = 0.0182x + 0.0347	0.9997
5	二氯乙腈 DCAN	y = 0.0046x - 0.0018	0.9996
6	1,1-二氯丙酮 DCP	y = 0.009x + 0.0169	0.9985
7	三氯硝基甲烷 TCNM	y = 0.0028x + 0.0002	0.9998
8	二溴一氯甲烷 DBCM	y = 0.0191x + 0.5244	0.9999
9	一溴一氯乙腈 BCAN	y = 0.0048x - 0.0013	0.9999
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	y = 0.0106x + 0.0216	0.9993
11	三溴甲烷 TBM	y = 0.0073x + 0.0223	0.9994
12	三氯乙酰氨 TCAM	y = 0.0028x - 0.0034	0.9975
13	三碘甲烷 TIM	y = 0.0039x + 0.0084	0.9986

2.3.2 方法检出限和测定下限

在仪器处于正常工作状态下，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定进行检出限、测定下限测定。重复分析 7 个浓度为 1ug/L 空白加标样品，计算其标准偏差 S。用公式：MDL=S×t（n-1，0.99）[重复分析 7 个样品，在 99%的置信区间，t（6,0.99）=3.143] 进行计算。其中：t（n-1,0.99）为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

表 2-5 检出限及测定下限（μg/L）

序号	目标物	检出限	测定下限
1	三氯甲烷 TCM	0.077	0.307
2	三氯乙腈 TCAN	0.078	0.312
3	一氯乙腈 MCAN	0.086	0.344
4	一溴二氯甲烷 BDCM	0.113	0.451
5	二氯乙腈 DCAN	0.089	0.357

6	1,1-二氯丙酮 DCP	0.001	0.003
7	三氯硝基甲烷 TCNM	0.084	0.337
8	二溴一氯甲烷 DBCM	0.079	0.316
9	一溴一氯乙腈 BCAN	0.085	0.340
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	0.099	0.397
11	三溴甲烷 TBM	0.033	0.134
12	三氯乙酰氨 TCAM	0.080	0.320
13	三碘甲烷 TIM	0.049	0.197

2.3.3 方法精密度及正确度

方法正确度通过加标回收率考查方法正确度。在水样（空白水、地表水）中加入一定量的消毒副产物标准（详细见表 2-6 和表 2-7），测试的结果通过标准曲线计算的浓度测量值，再计算所含目标物的质量，加标回收率通过质量回收率计算得出。方法精密度通过重复测定同一样品 7 次的结果的相对标准偏差考查方法精密度。结果如表 2-6 和表 2-7 所示，空白水样在 3 个浓度加标水平（5μg/L、10μg/L、20μg/L）的回收率范围为 76.17%～115.69 %，地表水在加标浓度为 10μg/L 的回收率范围为 78.91%～108.00%。13 种目标物三个浓度水平空白加标样品测定结果的相对标准偏差为 1.24%～9.08%，地表水加标样品测定结果的相对标准偏差为 3.42%～8.06%。

表 2-6 方法精密度和正确度（空白水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	5	4.80	4.95	4.71	5.17	4.89	4.93	4.91	4.91	2.92	98.18
		10	9.01	7.86	8.83	7.82	8.31	8.74	8.16	8.39	5.65	83.89
		20	16.17	17.60	16.80	16.40	16.98	16.09	16.80	16.69	3.15	83.46
2	三氯乙腈	5	4.47	4.42	4.47	4.43	4.91	4.96	4.62	4.61	5.03	92.22
		10	8.08	7.27	7.95	7.28	7.72	7.30	7.89	7.64	4.60	76.41
		20	18.40	18.34	17.80	18.20	18.10	17.90	19.20	18.28	2.53	91.39
3	一氯乙腈	5	5.33	5.30	5.19	4.95	5.67	5.75	5.37	5.37	5.14	107.33
		10	10.52	9.20	10.59	9.54	9.43	9.35	9.78	9.77	5.75	97.73
		20	17.29	17.95	16.64	16.83	18.73	16.27	17.76	17.35	4.92	86.77
4	一溴二氯甲烷	5	5.23	5.20	5.24	5.25	5.76	5.81	5.42	5.42	4.83	108.33
		10	10.84	9.46	10.73	9.06	9.41	9.15	10.00	9.81	7.47	98.09
		20	15.47	17.25	16.66	15.90	16.34	15.19	16.02	16.12	4.36	80.59
5	二氯乙腈	5	5.57	5.54	5.58	5.40	5.57	5.45	5.52	5.52	1.25	110.35
		10	11.75	10.46	11.80	10.97	10.95	10.89	11.41	11.17	4.42	111.75
		20	16.34	18.00	17.35	16.66	17.25	15.50	17.29	16.91	4.84	84.56
6	1,1-二氯丙酮	5	5.24	5.22	5.32	5.38	5.19	5.23	5.26	5.26	1.24	105.26
		10	11.75	10.75	11.57	11.07	11.34	11.29	11.87	11.38	3.43	113.78
		20	18.49	20.68	19.72	19.10	19.76	17.80	19.81	19.34	4.96	96.68
7	三氯硝基甲烷	5	4.61	4.56	4.63	4.47	4.12	4.39	4.46	4.46	3.95	89.24
		10	8.56	9.12	8.29	8.31	9.12	8.51	8.92	8.69	4.12	86.89
		20	15.53	16.87	16.08	17.38	17.71	16.94	16.98	16.78	4.46	83.92
8	二溴一氯	5	5.46	5.41	5.77	5.39	5.14	5.56	5.45	5.46	3.47	109.12

	甲烷	10	10.39	8.85	10.41	9.53	9.44	9.28	9.91	9.69	6.00	96.87
		20	16.23	17.99	17.05	16.32	16.89	15.79	16.89	16.23	4.25	83.69
9	一溴一氯乙腈	5	5.55	5.84	5.97	5.70	5.34	5.80	5.78	5.78	3.95	115.69
		10	9.76	8.44	9.76	8.82	8.23	8.65	9.23	8.99	6.82	89.85
		20	20.06	21.76	21.92	21.30	21.71	19.68	21.23	21.09	4.18	105.47
10	1,1,1-三氯丙酮	5	5.37	5.46	5.40	5.30	5.20	5.14	5.31	5.31	2.08	106.22
		10	10.30	8.85	10.49	9.28	9.58	9.59	10.02	9.73	5.93	97.32
		20	14.23	15.89	15.41	15.19	15.63	14.63	15.65	15.23	3.96	76.17
11	三溴甲烷	5	5.23	5.21	5.25	5.43	5.50	5.37	5.34	5.33	2.04	106.68
		10	11.45	9.88	11.37	10.33	11.03	10.90	11.05	10.86	5.20	108.58
		20	17.90	19.66	18.71	18.02	18.72	17.39	18.53	18.42	3.97	92.10
12	三氯乙酰氨	5	5.66	5.18	5.27	4.91	5.33	5.53	5.31	5.31	4.49	106.26
		10	11.24	11.25	10.69	11.59	10.92	10.01	10.54	10.89	4.85	108.92
		20	15.64	20.33	19.97	19.49	20.61	18.55	20.40	19.28	9.08	96.42
13	三碘甲烷	5	5.45	5.42	5.43	4.76	5.31	5.42	5.30	5.30	4.64	105.99
		10	10.75	9.45	10.75	11.34	11.13	10.97	10.90	10.76	5.69	107.55
		20	18.45	21.79	21.87	21.81	21.50	20.89	21.83	21.30	6.50	106.52

表 2-7 方法精密度和正确度（地表水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	10	9.36	8.88	8.23	9.72	8.76	9.12	8.67	8.96	5.44	89.63
2	三氯乙腈	10	8.34	8.12	7.78	7.99	7.63	7.77	7.61	7.89	3.42	78.91

3	一氯乙腈	10	9.52	9.13	10.24	9.47	9.72	9.46	10.65	9.74	5.38	97.41
4	一溴二氯甲烷	10	10.82	9.52	10.32	9.46	9.33	9.36	10.01	9.83	5.81	98.31
5	二氯乙腈	10	11.44	10.54	11.77	10.42	10.23	10.33	10.87	10.80	5.50	108.00
6	1,1-二氯丙酮	10	10.13	10.28	10.73	10.06	10.28	9.93	10.94	10.34	3.55	103.36
7	三氯硝基甲烷	10	8.32	9.43	8.27	8.69	9.45	8.58	9.05	8.83	5.57	88.27
8	二溴一氯甲烷	10	9.04	8.37	9.55	9.17	9.85	8.68	9.32	9.14	5.51	91.40
9	一溴一氯乙腈	10	9.83	8.11	9.11	8.14	8.03	8.91	9.38	8.79	8.06	87.87
10	1,1,1-三氯丙酮	10	10.14	8.79	10.35	9.51	9.45	9.38	8.39	9.43	7.31	94.30
11	三溴甲烷	10	10.71	9.27	10.64	10.64	10.32	9.44	10.58	10.23	5.98	102.29
12	三氯乙酰氨	10	10.05	10.33	9.86	10.09	9.25	9.28	9.57	9.78	4.28	97.76
13	三碘甲烷	10	10.66	9.84	10.14	11.4	10.39	11.57	10.52	10.65	5.95	106.46

2.4 小结

实验结果表明：该方法检出限和测定下限较低，重复性好、方法准确可靠，具有普遍适用性，满足水中13中挥发性消毒副产物检测的工作要求。

3. 广东粤海水务检测技术有限公司

3.1 基本信息

表 3-1 基本信息表

仪器型号	安捷伦 7890A GC-ECD
测试日期	2023 年 9 月 01 日-2023 年 9 月 25 日
测试人员	杨颖、王樊
遵守本标准规定的程度	遵守
测定过程中观察到的异常现象	无

3.2 仪器参考条件

表 3-2 仪器条件

序号	仪器条件	参数
1	进样口温度	250℃
2	程序升温	35℃（保持 9 min），以 2.0℃/min 升到 40℃保持 1min，以 20℃/min 升到 80℃保持 0min，以 40℃/min 升到 160℃保持 4min
3	检测器温度	300℃
4	载气流度	1.5ml/min
5	进样方式	分流比 10:1
6	尾吹气流速	60ml/min
7	进样口温度	260℃
8	检测器温度	300℃
9	柱温	50℃，保持 10 min
10	载气（N_2）流速	50 mL/min
11	分流比	10:1
12	尾吹气	60 mL/min

3.3 验证结果

3.3.1 标准曲线的绘制过程及主要结果

以标准溶液浓度为横坐标，以标准溶液中待测目标物峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，绘制内标法校准曲线，计算回归方程及其相关系数。

表 3-3 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度 μg/L						
		Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Std6	Std7
1	三氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
2	三氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
3	一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
4	一溴二氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
5	二氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
6	1,1-二氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
7	三氯硝基甲烷	0	10	20	50	80	100	200

8	二溴一氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
9	一溴一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
10	1,1,1-三氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
11	三溴甲烷	0	10	20	50	80	100	200
12	三氯乙酰氨	0	10	20	50	80	100	200
13	三碘甲烷	0	10	20	50	80	100	200
14	1,2-二溴丙烷（内标）	200	200	200	200	200	200	200

表 3-4 标准曲线及相关系数

序号	目标物	线性方程	相关系数/ R^2
1	三氯甲烷 TCM	y=0.0119x+0.0611	0.9977
2	三氯乙腈 TCAN	y=0.0053x+0.0975	0.9904
3	一氯乙腈 MCAN	y=0.0146x+0.098	0.9950
4	一溴二氯甲烷 BDCM	y=0.0118x+0.0614	0.9981
5	二氯乙腈 DCAN	y=0.0151x+0.0895	0.9970
6	1,1-二氯丙酮 DCP	y=0.0087x+0.0373	0.9989
7	三氯硝基甲烷 TCNM	y=0.0042x+0.0424	0.9930
8	二溴一氯甲烷 DBCM	y=0.0155x+0.0771	0.9986
9	一溴一氯乙腈 BCAN	y=0.0096x+0.0338	0.9990
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	y=0.0049x+0.0083	0.9990
11	三溴甲烷 TBM	y=0.0059x+0.0348	0.9970
12	三氯乙酰氨 TCAM	y=0.0008x+0.010	0.9950
13	三碘甲烷 TIM	y=0.0042x+0.0036	0.9990

3.3.2 方法检出限和测定下限

在仪器处于正常工作状态下，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定进行检出限、测定下限测定。重复分析 7 个浓度为 1ug/L 空白加标样品，计算其标准偏差 S。用公式：MDL=S×t（n-1，0.99）[重复分析 7 个样品，在 99%的置信区间，t（6,0.99）=3.143] 进行计算。其中：t（n-1,0.99）为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

表 3-5 检出限及测定下限（μg/L）

序号	目标物	检出限	测定下限
1	三氯甲烷 TCM	0.047	0.188
2	三氯乙腈 TCAN	0.088	0.352
3	一氯乙腈 MCAN	0.106	0.424
4	一溴二氯甲烷 BDCM	0.097	0.388
5	二氯乙腈 DCAN	0.079	0.316

6	1,1-二氯丙酮 DCP	0.002	0.008
7	三氯硝基甲烷 TCNM	0.074	0.296
8	二溴一氯甲烷 DBCM	0.067	0.268
9	一溴一氯乙腈 BCAN	0.075	0.300
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	0.089	0.356
11	三溴甲烷 TBM	0.021	0.084
12	三氯乙酰氨 TCAM	0.079	0.316
13	三碘甲烷 TIM	0.047	0.188

3.3.3 方法精密度及正确度

方法正确度通过加标回收率考查方法正确度。在水样（空白水、地表水）中加入一定量的消毒副产物标准（详细见表 3-6 和表 3-7），测试的结果通过标准曲线计算的浓度测量值，再计算所含目标物的质量，加标回收率通过质量回收率计算得出。方法精密度通过重复测定同一样品 7 次的结果的相对标准偏差考查方法精密度。结果如表 3-6 和表 3-7 所示，空白水样在 3 个浓度加标水平（5μg/L、10μg/L、20μg/L）的回收率范围为 75.39 %～107.79 %，地表水在加标浓度为 10μg/L 的回收率范围为 81.04%～100.70%。13 种目标物三个浓度水平空白加标样品测定结果的相对标准偏差为 1.91%～6.70%，地表水加标样品测定结果的相对标准偏差为 3.45%～6.66 %。

表 3-6 方法精密度和正确度（空白水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	5	5.01	4.80	4.90	5.07	4.99	4.83	4.88	4.93	2.03	98.51
		10	9.21	8.86	8.73	8.62	8.36	8.64	9.16	8.80	3.47	87.97
		20	17.17	17.63	16.78	16.34	16.58	16.39	16.18	16.72	3.09	83.62
2	三氯乙腈	5	4.77	4.32	4.53	4.73	4.81	5.01	4.82	4.71	4.75	94.26
		10	8.38	8.27	7.58	7.36	7.69	7.17	8.03	7.78	5.89	77.83
		20	19.4	18.91	17.77	18.58	18.39	18.92	19.23	18.74	2.94	93.71
3	一氯乙腈	5	5.16	4.97	5.22	5.05	5.39	5.43	5.17	5.20	3.21	103.97
		10	9.32	9.25	10.16	9.71	9.59	9.15	9.63	9.54	3.60	95.44
		20	18.39	17.73	17.74	17.63	17.63	17.25	17.66	17.72	1.91	88.59
4	一溴二氯甲烷	5	5.03	5.21	5.04	5.00	4.98	5.02	5.33	5.09	2.58	101.74
		10	9.85	9.36	9.83	10.06	10.41	9.45	10.00	9.85	3.66	98.51
		20	16.77	17.35	17.66	16.48	16.87	16.19	17.02	16.91	2.95	84.53
5	二氯乙腈	5	5.44	5.14	5.31	5.09	5.15	5.24	5.26	5.23	2.28	104.66
		10	10.57	10.46	9.88	9.97	10.05	10.71	10.11	10.25	3.17	102.50
		20	18.34	18.18	17.77	17.28	17.44	18.03	18.24	17.90	2.30	89.49
6	1,1-二氯丙酮	5	4.98	4.78	5.02	4.81	5.1	5.03	5.14	4.98	2.76	99.60
		10	10.15	9.55	9.74	10.02	9.42	9.93	10.1	9.84	2.86	98.44
		20	18.59	19.86	19.16	18.79	19.66	17.85	18.99	18.99	3.56	94.93
7	三氯硝基甲烷	5	4.72	4.57	4.53	4.66	4.21	4.46	4.75	4.56	4.06	91.14
		10	9.65	9.21	9.26	9.13	8.82	8.75	9.29	9.16	3.32	91.59
		20	15.35	16.78	17.04	17.16	16.17	16.49	16.56	16.51	3.70	82.54
8	二溴一氯	5	5.04	5.14	5.33	4.93	5.00	4.76	5.15	5.05	3.59	101.00

	甲烷	10	10.11	8.73	9.14	10.53	9.74	10.28	10.19	9.82	6.70	98.17
		20	16.23	16.39	15.75	17.23	16.74	16.79	15.98	16.44	3.11	82.22
9	一溴一氯乙腈	5	5.05	5.14	5.27	5.17	5.32	5.26	4.78	5.14	3.57	102.83
		10	8.86	8.59	9.61	9.72	8.32	9.65	9.33	9.15	6.16	91.54
		20	20.36	20.56	20.29	21.43	21.17	20.86	21.55	20.89	2.44	104.44
10	1,1,1-三氯丙酮	5	4.73	4.64	4.67	5.03	4.52	5.13	5.02	4.82	4.89	96.40
		10	9.34	8.58	9.94	8.82	9.05	8.59	9.22	9.08	5.29	90.77
		20	14.44	14.98	15.39	15.44	15.37	15.37	14.56	15.08	2.82	75.39
11	三溴甲烷	5	5.23	5.21	5.25	5.43	5.50	5.37	5.34	5.33	2.04	106.66
		10	10.05	9.88	10.31	9.43	10.23	10.79	10.15	10.12	4.11	101.20
		20	16.79	18.57	17.24	17.28	17.27	18.93	17.35	17.63	4.49	88.16
12	三氯乙酰氨	5	4.66	5.06	5.17	5.19	4.73	5.63	5.11	5.08	6.34	101.57
		10	11.25	11.12	10.85	10.95	9.93	11.01	10.34	10.78	4.38	107.79
		20	18.46	20.13	20.97	20.94	19.16	20.65	21.4	20.24	5.29	101.22
13	三碘甲烷	5	5.56	5.83	5.17	5.67	5.01	5.24	5.13	5.37	5.80	107.46
		10	10.57	10.54	9.57	10.43	11.33	10.77	11.19	10.63	5.43	106.29
		20	19.54	20.97	21.77	21.21	21.15	21.97	20.38	21.00	3.94	104.99

表 3-7 方法精密度和正确度（地表水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	10	8.63	7.88	8.32	8.27	8.67	9.02	7.76	8.36	5.36	83.64
2	三氯乙腈	10	7.43	8.02	8.77	7.89	7.83	8.67	8.12	8.10	5.85	81.04

3	一氯乙腈	10	8.25	9.11	9.12	8.74	8.72	8.64	9.43	8.86	4.39	88.59
4	一溴二氯甲烷	10	9.21	9.25	9.23	10.06	10.13	10.01	9.78	9.67	4.37	96.67
5	二氯乙腈	10	10.12	9.45	9.87	9.24	10.32	9.13	8.69	9.55	6.11	95.46
6	1,1-二氯丙酮	10	10.21	10.72	10.06	9.96	9.94	10.03	9.57	10.07	3.45	100.70
7	三氯硝基甲烷	10	8.47	8.72	9.96	9.13	8.85	9.50	8.65	9.04	5.86	90.40
8	二溴一氯甲烷	10	9.05	9.73	8.59	9.68	8.58	9.06	9.41	9.16	5.16	91.57
9	一溴一氯乙腈	10	8.36	9.12	9.44	9.41	9.13	8.64	8.83	8.99	4.45	89.90
10	1,1,1-三氯丙酮	10	9.97	9.59	9.53	10.15	9.45	10.05	8.76	9.64	4.94	96.43
11	三溴甲烷	10	9.72	9.56	9.46	10.04	9.57	8.68	10.11	9.59	4.92	95.91
12	三氯乙酰氨	10	9.06	9.86	9.25	9.9	8.82	9.75	10.05	9.53	5.01	95.27
13	三碘甲烷	10	9.76	8.84	9.39	10.43	9.19	9.25	10.52	9.63	6.66	96.26

3.4 小结

实验结果表明：该方法检出限和测定下限较低，重复性好、方法准确可靠，具有普遍适用性，满足水中13中挥发性消毒副产物检测的工作要求。

4. 粤风环保（广东）股份有限公司

4.1 基本信息

表 4-1 基本信息表

仪器型号	福立 9720 GC-ECD
测试日期	2023 年 9 月 05 日-2023 年 9 月 18 日
测试人员	何明生
遵守本标准规定的程度	遵守
测定过程中观察到的异常现象	无

4.2 仪器参考条件

表 4-2 仪器条件

序号	仪器条件	参数
1	进样口温度	250℃
2	程序升温	35℃（保持 9 min），以 2.0℃/min 升到 40℃保持 1min，以 20℃/min 升到 80℃保持 0min，以 40℃/min 升到 160℃保持 4min
3	检测器温度	300℃
4	载气流度	1.5ml/min
5	进样方式	分流比 10:1
6	尾吹气流速	60ml/min
7	进样口温度	260℃
8	检测器温度	300℃
9	柱温	50℃，保持 10 min
10	载气（N_2）流速	50 mL/min
11	分流比	10:1
12	尾吹气	60 mL/min

4.3 验证结果

4.3.1 标准曲线的绘制过程及主要结果

以标准溶液浓度为横坐标，以标准溶液中待测目标物峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，绘制内标法校准曲线，计算回归方程及其相关系数。

表 4-3 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度 μg/L						
		Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Std6	Std7
1	三氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
2	三氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
3	一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
4	一溴二氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200
5	二氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
6	1,1-二氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
7	三氯硝基甲烷	0	10	20	50	80	100	200
8	二溴一氯甲烷	0	10	20	50	80	100	200

9	一溴一氯乙腈	0	10	20	50	80	100	200
10	1,1,1-三氯丙酮	0	10	20	50	80	100	200
11	三溴甲烷	0	10	20	50	80	100	200
12	三氯乙酰氨	0	10	20	50	80	100	200
13	三碘甲烷	0	10	20	50	80	100	200
14	1,2-二溴丙烷（内标）	200	200	200	200	200	200	200

表 4-4 标准曲线及相关系数

序号	目标物	线性方程	相关系数/ R^2
1	三氯甲烷 TCM	y = 0.0089x + 0.033	0.9978
2	三氯乙腈 TCAN	y = 0.0139x + 0.0175	0.9991
3	一氯乙腈 MCAN	y = 0.0109x + 0.0183	0.9987
4	一溴二氯甲烷 BDCM	y = 0.0175x + 0.0216	0.9987
5	二氯乙腈 DCAN	y = 0.0052x - 0.0031	0.9984
6	1,1-二氯丙酮 DCP	y = 0.0094x + 0.0144	0.999
7	三氯硝基甲烷 TCNM	y = 0.0026x - 0.0034	0.999
8	二溴一氯甲烷 DBCM	y = 0.022x + 0.493	0.9982
9	一溴一氯乙腈 BCAN	y = 0.0051x - 0.0032	0.9995
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	y = 0.0114x + 0.0116	0.9988
11	三溴甲烷 TBM	y = 0.008x + 0.0177	0.9982
12	三氯乙酰氨 TCAM	y = 0.0031x - 0.0055	0.9981
13	三碘甲烷 TIM	y = 0.0044x - 0.008	0.9952

4.3.2 方法检出限和测定下限

在仪器处于正常工作状态下，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定进行检出限、测定下限测定。重复分析 7 个浓度为 1ug/L 空白加标样品，计算其标准偏差 S。用公式：MDL=S×t（n-1，0.99）[重复分析 7 个样品，在 99%的置信区间，t（6,0.99）=3.143] 进行计算。其中：t（n-1,0.99）为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

表 4-5 检出限及测定下限（μg/L）

序号	目标物	检出限	测定下限
1	三氯甲烷 TCM	0.108	0.431
2	三氯乙腈 TCAN	0.101	0.404
3	一氯乙腈 MCAN	0.077	0.308
4	一溴二氯甲烷 BDCM	0.051	0.205
5	二氯乙腈 DCAN	0.066	0.264

6	1,1-二氯丙酮 DCP	0.113	0.454
7	三氯硝基甲烷 TCNM	0.060	0.239
8	二溴一氯甲烷 DBCM	0.067	0.269
9	一溴一氯乙腈 BCAN	0.112	0.446
10	1,1,1-三氯丙酮 TCP	0.109	0.435
11	三溴甲烷 TBM	0.045	0.182
12	三氯乙酰氨 TCAM	0.117	0.467
13	三碘甲烷 TIM	0.077	0.309

4.3.3 方法精密度及正确度

方法正确度通过加标回收率考查方法正确度。在水样（空白水、地表水）中加入一定量的消毒副产物标准（详细见表 4-6 和表 4-7），测试的结果通过标准曲线计算的浓度测量值，再计算所含目标物的质量，加标回收率通过质量回收率计算得出。方法精密度通过重复测定同一样品 7 次的结果的相对标准偏差考查方法精密度。结果如表 4-6 和表 4-7 所示，空白水样在 3 个浓度加标水平（5μg/L、10μg/L、20μg/L）的回收率范围为 77.43%～113.90%，地表水在加标浓度为 10μg/L 的回收率范围为 89.44%～107.54 %。13 种目标物三个浓度水平空白加标样品测定结果的相对标准偏差为 1.07%～8.95 %，地表水加标样品测定结果的相对标准偏差为 2.34%～7.91%。

表 4-6 方法精密度和正确度（空白水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	5	4.98	5.19	5.35	5.21	4.84	5.56	5.57	5.24	5.27	104.86
		10	9.02	10.17	9.37	8.31	8.83	9.28	8.67	9.09	6.55	90.94
		20	17.28	19.43	18.49	19.00	20.84	17.50	18.11	18.66	6.58	93.32
2	三氯乙腈	5	4.48	4.46	4.39	4.43	3.97	4.59	4.53	4.41	4.62	88.11
		10	8.50	9.21	7.82	8.14	8.12	7.95	8.37	8.30	5.54	83.03
		20	16.55	17.37	17.50	17.99	19.73	16.57	17.15	17.55	6.20	87.76
3	一氯乙腈	5	4.73	4.59	4.73	4.32	4.45	5.18	5.18	4.74	7.06	94.83
		10	10.80	11.91	11.16	10.07	9.95	9.87	10.31	10.58	7.13	105.81
		20	14.68	15.91	15.40	15.58	16.92	14.83	15.09	15.49	4.94	77.43
4	一溴二氯甲烷	5	4.83	5.07	5.35	5.20	4.88	5.47	5.57	5.20	5.50	103.93
		10	11.85	11.70	10.47	9.93	9.55	9.59	10.52	10.51	8.95	105.15
		20	16.75	18.31	17.82	18.15	20.15	16.75	17.51	17.92	6.48	89.60
5	二氯乙腈	5	5.64	5.56	5.63	5.75	5.72	5.78	5.79	5.69	1.53	113.90
		10	11.17	11.79	10.46	9.73	9.71	9.66	10.11	10.38	7.96	103.78
		20	15.30	16.77	15.96	15.65	17.56	14.65	15.43	15.90	6.14	79.52
6	1,1-二氯丙酮	5	5.65	5.56	5.62	5.67	5.65	5.72	5.74	5.66	1.07	113.17
		10	11.69	11.90	11.11	10.62	10.89	10.84	11.39	11.21	4.22	112.06
		20	17.53	19.37	18.55	19.01	21.23	17.47	18.09	18.75	6.95	93.75
7	三氯硝基甲烷	5	4.29	4.38	4.06	3.76	3.64	4.49	4.23	4.12	7.69	82.40
		10	11.83	11.00	9.76	9.80	9.64	9.31	9.78	10.16	8.92	101.61
		20	20.30	20.89	20.35	20.30	17.41	19.06	18.52	19.55	6.42	97.74
8	二溴一氯	5	5.41	4.60	4.78	4.34	4.29	4.92	4.89	4.75	8.08	94.92

	甲烷	10	9.44	9.09	8.56	8.36	8.28	8.34	9.1	8.74	5.31	87.39
		20	16.26	16.56	16.18	16.34	18.28	16.46	15.75	16.55	4.88	82.74
9	一溴一氯乙腈	5	4.84	4.80	5.09	4.61	4.55	5.40	5.37	4.95	6.93	99.04
		10	11.31	11.79	11.36	10.10	10.29	11.30	11.91	11.15	6.25	111.52
		20	19.67	21.17	19.89	20.98	21.81	19.30	19.55	20.34	4.76	101.70
10	1,1,1-三氯丙酮	5	5.29	5.60	5.70	5.69	5.55	5.61	5.78	5.60	2.81	112.02
		10	9.84	10.35	9.84	8.72	9.00	9.00	9.41	9.45	6.18	94.50
		20	14.19	15.66	15.33	15.58	17.95	16.11	16.85	15.95	7.47	79.76
11	三溴甲烷	5	5.53	5.78	5.76	5.76	5.41	5.53	5.56	5.62	2.60	112.40
		10	10.61	11.42	10.44	9.48	10.12	10.00	10.14	10.32	5.84	103.15
		20	16.76	18.54	18.33	18.45	20.55	17.38	18.00	18.29	6.49	91.45
12	三氯乙酰氨	5	4.68	4.91	4.94	4.93	4.83	4.86	4.99	4.88	2.08	97.56
		10	10.09	10.34	9.72	10.54	9.93	9.11	9.59	9.90	4.86	99.03
		20	16.53	18.56	19.68	18.73	20.33	18.46	18.07	18.62	6.48	93.10
13	三碘甲烷	5	5.58	5.52	5.55	5.54	5.18	5.38	4.90	5.38	4.69	107.60
		10	11.72	11.94	9.90	10.42	10.24	10.09	10.03	10.62	7.94	106.21
		20	19.28	21.13	20.12	21.95	21.82	20.89	21.17	20.91	4.49	104.55

表 4-7 方法精密度和正确度（地表水）

序号	目标物	加标浓度（μg/L）	测定结果（μg/L）							平均值（μg/L）	RSD（%）	回收率（%）
			1	2	3	4	5	6	7			
1	三氯甲烷	10	9.12	9.17	9.77	9.31	8.73	9.18	9.67	9.28	3.79	92.79
2	三氯乙腈	10	9.5	8.21	8.82	8.44	8.32	9.95	9.37	8.94	7.50	89.44
3	一氯乙腈	10	9.8	10.91	10.16	9.07	9.77	9.57	9.31	9.80	6.16	97.99

4	一溴二氯甲烷	10	10.85	10.7	9.37	9.83	9.44	10.52	9.62	10.05	6.23	100.47
5	二氯乙腈	10	10.27	10.59	9.66	10.73	9.41	9.26	9.11	9.86	6.70	98.61
6	1,1-二氯丙酮	10	9.96	9.78	10.12	9.22	9.89	8.84	10.19	9.71	5.14	97.14
7	三氯硝基甲烷	10	10.33	10.24	9.56	9.73	9.44	9.22	9.87	9.77	4.18	97.70
8	二溴一氯甲烷	10	9.54	9.19	8.86	8.76	8.38	8.91	9.15	8.97	4.11	89.70
9	一溴一氯乙腈	10	11.13	11.39	10.66	10.15	10.05	11.02	10.88	10.75	4.65	107.54
10	1,1,1-三氯丙酮	10	8.84	9.45	10.84	8.82	9.33	9.61	10.41	9.61	7.91	96.14
11	三溴甲烷	10	9.61	10.02	9.54	9.78	10	10.14	10.02	9.87	2.34	98.73
12	三氯乙酰氨	10	9.09	9.34	10.32	9.55	8.93	10.01	9.49	9.53	5.15	95.33
13	三碘甲烷	10	10.73	10.64	8.9	9.43	9.64	10.08	10.05	9.92	6.60	99.24

4.4 小结

实验结果表明：该方法检出限和测定下限较低，重复性好、方法准确可靠，具有普遍适用性，满足水中13中挥发性消毒副产物检测的工作要求。

5 实验室间数据对比

广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、广东粤风检测技术有限公司、广东粤海水务检测技术有限公司、粤风环保（广东）股份有限公司4个单位实验室，不同实验人员对用不同的仪器，按相同的测试方法，对相同的加标样品进行测试。结果如表5-1和表5-2所示，4家实验室对13种目标物5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L三个浓度水平的空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差为1.01 %~9.08 %，实验室间相对标准偏差 1.82 %~12.1 %，重复性限为 0.240 μg/L~3.73 μg/L，再现性限为 0.539 μg/L~4.06 μg/L。4家实验室对空白水样进行5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L三个浓度水平的加标回收测定，13种挥发性消毒副产物的加标回收率范围为 75.4%~116%。对地表水样品进行浓度水平为10.0 μg/L的加标回收测定，13种挥发性消毒副产物加标回收率范围为78.9%~106%。本标准方法重复性和再现性良好，精密度高，回收率较高，正确度好。

表 5-1 方法的精密度

化合物名称	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/L）	实验室内相对标准偏差	实验室间相对标准偏差	重复性限r（μg/L）	再现性限R（μg/L）
三氯甲烷	5.0	4.99	2.03-5.72	3.41	0.480	0.652
	10.0	8.83	3.13-6.55	3.62	1.21	1.44
	20.0	17.7	1.98-6.58	6.32	2.07	3.67
三氯乙腈	5.0	4.64	1.47-5.03	3.68	0.543	0.694
	10.0	7.88	4.60-5.89	3.65	1.18	1.36
	20.0	18.2	1.02-6.20	2.70	1.85	2.19
一氯乙腈	5.0	5.13	3.21-7.06	5.31	0.706	1.00
	10.0	9.88	3.19-7.13	4.82	1.47	1.90
	20.0	17.0	1.91-4.94	5.93	2.06	3.40
一溴二氯甲烷	5.0	5.25	2.13-5.50	2.63	0.594	0.672
	10.0	9.98	3.66-8.95	3.54	1.86	1.98
	20.0	17.0	2.95-6.48	4.36	2.23	2.93
二氯乙腈	5.0	5.46	1.25-2.28	3.60	0.258	0.599
	10.0	10.6	3.17-7.96	3.97	1.64	1.91
	20.0	17.2	2.08-6.14	6.02	1.95	3.42
1,1-二氯丙酮	5.0	5.26	1.01-2.76	5.49	0.240	0.839
	10.0	10.8	2.86-4.22	6.47	1.05	2.18
	20.0	19.2	2.86-6.95	1.82	2.58	2.58
三氯硝基甲烷	5.0	4.43	3.95-7.69	4.72	0.626	0.823
	10.0	9.29	3.32-8.92	6.70	1.59	2.28
	20.0	17.4	3.70-6.42	8.39	2.40	4.65
二溴一氯甲烷	5.0	5.14	3.47-8.08	6.00	0.706	1.08
	10.0	9.44	3.39-6.70	5.12	1.81	2.16
	20.0	16.6	3.11-4.88	2.63	2.01	2.23
一溴一氯乙	5.0	5.28	3.45-6.93	6.74	0.681	1.18

腈	10.0	9.47	3.42-6.82	12.1	1.58	3.52
	20.0	20.6	1.83-4.76	2.06	2.03	2.23
1,1,1-三氯丙酮	5.0	5.24	2.08-4.89	6.15	0.521	1.02
	10.0	9.43	5.29-6.18	2.83	1.47	1.55
	20.0	15.5	2.50-7.47	2.87	2.04	2.26
三溴甲烷	5.0	5.39	2.04-2.60	2.88	0.344	0.539
	10.0	10.4	4.11-5.84	3.40	1.43	1.65
	20.0	18.3	3.41-6.49	2.70	2.42	2.63
三氯乙酰氨	5.0	5.11	2.08-6.34	3.53	0.629	0.771
	10.0	10.4	4.38-4.86	4.59	1.37	1.85
	20.0	19.2	5.29-9.08	3.98	3.73	4.06
三碘甲烷	5.0	5.30	3.32-5.80	1.91	0.700	0.708
	10.0	10.5	2.86-7.94	3.44	1.72	1.88
	20.0	20.8	3.94-6.50	2.97	3.14	3.38

表 5-2 方法的正确度

化合物名称	加标浓度（μg/L）	空白水			地表水		
		回收率范围（%）	平均回收率(%)	加标回收率最终值（%）	回收率范围（%）	平均回收率	加标回收率最终值（%）
三氯甲烷	5.00	97.4-105	99.8	99.8±6.88	--	--	--
	10.0	83.9-90.9	88.3	88.3±6.42	83.6-92.8	89.4	89.4±0.152
	20.0	83.5-93.3	88.4	88.4±11.2	--	--	--
三氯乙腈	5.00	88.1-94.3	92.7	92.7±6.93	--	--	--
	10.0	76.4-83.0	78.9	78.8±5.77	78.9-89.4	82.7	82.7±0.399
	20.0	87.8-93.7	91.	91.1±4.91	--	--	--
一氯乙腈	5.00	94.8-107	103	103±10.8	--	--	--
	10.0	95.4-106	98.8	98.8±9.51	88.6-98.0	94.4	94.4±0.192
	20.0	77.4-88.6	84.9	84.9±10.1	--	--	--
一溴二氯甲烷	5.00	102-108	105	105±5.54	--	--	--
	10.0	97.6-105	99.8	99.8±7.13	96.7-100	98.2	98.2±0.266
	20.0	80.6-89.6	85.1	85.1±7.43	--	--	--
二氯乙腈	5.00	104.66-114	108	108±8.71	--	--	--
	10.0	103-112	106	106±8.43	95.5-108	102	102±0.107
	20.0	79.5-90.9	86.1	86.1±10.4	--	--	--
1,1-二氯丙酮	5.00	99.6-113	105	105±11.5	--	--	--
	10.0	98.4-114	108	108±13.9	97.1-103	100	100±0.266
	20.0	93.8-97.7	95.8	95.8±3.50	--	--	--
三氯硝基甲烷	5.00	82.4-91.2	88.5	88.5±8.32	--	--	--
	10.0	86.9-102	92.9	92.8±12.5	88.3-97.7	92.3	92.3±0.197
	20.0	82.5-97.7	86.9	86.9±14.6	--	--	--
二溴一氯甲烷	5.00	94.9-109	103	103±12.4	--	--	--
	10.0	87.4-98.2	94.4	94.4±9.65	88.0-91.6	90.2	90.2±0.266
	20.0	82.2-86.2	83.7	83.7±3.51	--	--	--
一溴一氯乙腈	5.00	99.0-116	106	106±14.3	--	--	--
	10.0	85.9-112	94.7	94.7±22.9	87.3-108	93.2	93.2±0.335
	20.0	1022-105	103	103±4.26	--	--	--
1,1,1-三氯丙酮	5.00	96.4-112	105	105±12.9	--	--	--
	10.0	90.8-97.3	94.3	94.3±5.38	89.0-96.4	94.0	94.0±0.286
	20.0	75.4-79.8	77.7	77.7±4.47	--	--	--
三溴甲烷	5.0	106-112	108	108±6.18	--	--	--
	10.0	101-109	104	104±7.02	95.9-102	98.4	98.4±0.373

	20.0	88.2-94.1	91.5	91.5±4.93	--	--	--
三氯乙酰氨	5.00	97.6-106	102	102±7.28	--	--	--
	10.0	99.0-109	104	104±9.58	95.2-97.8	95.9	95.9±0.244
	20.0	93.1-101	96.0	96.0±7.66	--	--	--
三碘甲烷	5.0	103-108	106	106±4.09	--	--	--
	10.0	99.6-108	105	105±7.22	96.3-106	100	100±0.351
	20.0	99.4-107	104	104±96.18	--	--	--

七、 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、 贯彻国家标准的要求和措施建议

标准实施后应及时予以宣贯。

九、 废止现行有关标准的建议

该标准属于首次发布的推荐性标准，未替代现有的标准。

十、 其他应予说明的事项

无。