ICS 71.060.50
中国标准文献分类号

T/GAIA

广 东 省 分 析 测 试 协 会 团 体 标 准

T /GAIA XXXXX—2023

水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法

Water quality-Determination of volatile disinfection by-products -Gas chromatography

征求意见稿

2023 - XX - XX 发布 2023 - XX - XX 实施

广东省分析测试协会 发 布

前　　言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由广东省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：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。

本文件主要起草人：宋玉梅、吴锐、吴仲斯、郭丽甜、刘永志、陆日明、雷隆鸿、魏绮婷、覃锦丽、黄焕芳、华佩、杨颖、王樊、潘佳钏。

本文件为首次发布。

水质 挥发性消毒副产物的测定 气相色谱法

1 适用范围

本文件规定了测定水中13种挥发性消毒副产物的气相色谱法。

本文件适用于地表水、地下水和饮用水中三氯甲烷、三溴甲烷、三碘甲烷、一溴二氯甲烷、二溴甲烷、三氯乙酰氨、三氯硝基甲烷、一氯乙腈、二氯乙腈、三氯乙腈、一溴一氯乙腈、1,1-二氯丙酮、1,1,1-三氯丙酮等13种挥发性消毒副产物的测定。

当地表水、地下水和饮用水取样量为40mL时，13种挥发性消毒副产物的方法检出限为 0.077 μg/L～0.117 μg/L，测定下限为 0.309 μg/L～ 0.467 μg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 683 化学试剂 甲醇

GB/T 625 化学试剂 硫酸

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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 试剂和材料

4.1 水

实验用水应符合GB/T 6682要求的一级水规格。

4.2 甲基叔丁基醚（MTBE）

色谱纯。

4.3 硫酸

应符合 GB/T 625 要求的优级纯或优级纯以上规格。

4.4 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。

4.5 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。

4.6 硫酸溶液：c（H_2SO_4）=1 mol/L

量取 2.0 mL 浓硫酸（4.4）至 34.8 mL 水中，混匀。

4.7 挥发性消毒副产物标准贮备液：ρ = 1000 mg /L

可直接购买市售有证标准溶液。也可用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0%，用甲基叔丁基醚溶解（4.2），在-10℃以下冷冻，避光保存。

4.8 混合标准溶液使用液：ρ = 10.00 mg /L

准确移取各标准溶液贮备液（4.7）100.0 μL，用甲基叔丁基醚（4.2）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。

4.9 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（4.2）溶解，在-10℃以下冷冻，避光保存。

4.10 内标使用液: ρ =10.00 mg/L

取内标贮备液（4.9）按需要用甲基叔丁基醚（4.2）稀释，在-10℃以下冷冻，避光保存。

4.11 滤膜

0.45μm聚四氟乙烯滤膜。

4.12 氮气

应符合 GB/T 8979 要求，体积分数≥99.99%。

5 仪器和设备

5.1 带电子捕获检测器（ECD）气相色谱仪。

5.2 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。

5.3 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。

5.4 棕色样品瓶: 2 mL, 具有聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。

5.5 离心管：50 mL。

5.6 棕色容量瓶：10 mL。

5.7 分析天平：感量 0.1 mg。

5.8 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。

6 样品

6.1 样品采集

先将 10mg 氯化铵晶体于 100mL 棕色采样瓶中（对于高氯化的水应该增加氯化铵的量），用水质采样器采集水样后，将水样沿瓶壁注入，防止气泡产生，水样充满后不留液上空间，如从自来水或有抽水设备的出水管处取水时，应先平缓放水 5～10min。所有样品均采集平行样。

每批样品要带一个全程序空白。采用与水样采集相同的装置及试剂，用实验用水充满采样瓶，其他步骤同水样采集和保存方法。

6.2 样品保存

水样采集后应置于 4℃冰箱避光保存，7 天内完成分析。提取液需 0~4℃避光保存，24 h 内完成分析。

6.3 试样的制备

样品（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。

6.4 空白试样的制备

以实验用水代替水样，按照与试样的制备（6.3）相同的步骤，制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 色谱分析参考条件

进样口温度：250℃；

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；

检测器温度：300℃；

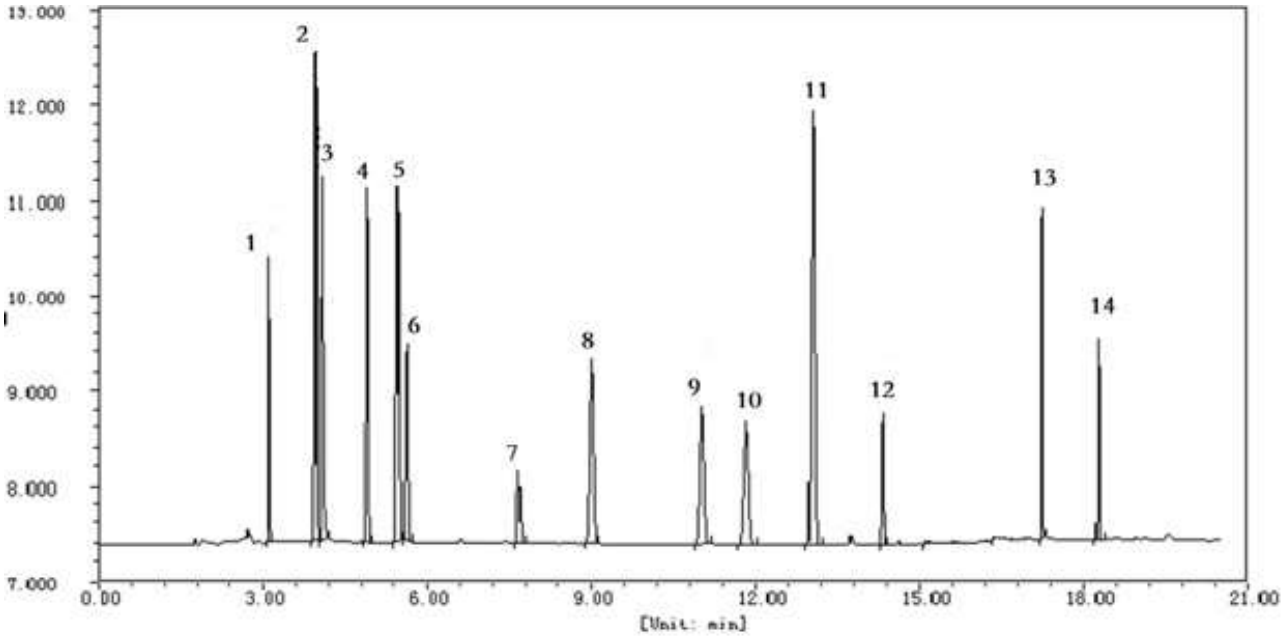
载气流度：1.5mL/min；

进样方式：分流比 10:1；

尾吹气流速：60mL/min。

7.2 校准曲线的绘制

分别移取不同体积的标准使用液（4.8）以及相同体积的内标使用液（4.10）至10 mL棕色容量瓶中，用甲基叔丁基醚定容，配置成挥发性消毒副产物的浓度分别为0、10μg/L、20μg/L、50μg/L、80μg/L、100μg/L、200μg/L和内标物的浓度为200μg/L的标准溶液。用气相色谱仪按浓度从低到高依次测定标准溶液中挥发性消毒副产物和内标物的峰高或峰面积，以各种挥发性消毒副产物的含量（μg/L）为横坐标，以标准溶液中各种挥发性消毒副产物和内标物的峰高或峰面积的比值为纵坐标，绘制内标法校准曲线。校准曲线的线性回归系数不小于0.990。13种挥发性消毒副产物和内标物标准色谱图见图1。



1—三氯甲烷（TCM）、2—三氯乙腈(TCAN)、3—一氯乙腈(MCAN)、4—一溴二氯甲烷(BDCM)、5—二氯乙腈(DCAN)、6—1,1-二氯丙酮(1,1-DCP)、7—三氯硝基甲烷(TCNM)、8—二溴一氯甲烷(DBCM)、9—一溴一氯乙腈（BCAN)、10—1,1,1-三氯丙酮(1,1,1-TCP)、11—1,2-二溴丙烷（内标）、12—三溴甲烷(TBM)、13—三氯乙酰氨(TCAM)、14—三碘甲烷(TIM)

图1　13种挥发性消毒副产物和内标物标准色谱图

7.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（7.2）项目的条件进行试样（6.3）的测定。

7.4 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的条件进行空白试样（6.4）的测定。

8　结果计算与表示

8.1 结果计算

样品中待测组分的质量浓度（ρ）按公式（1）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i}{V} \times f \quad \text{……（1）}$$

式中：ρ—样品中待测目标化合物的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_i—从校准曲线上查得样品中目标物 i 的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V—样品的取样体积，单位为微升（mL）；

f—稀释倍数。

8.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

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。

9.2 正确度

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%。

方法精密度和正确度数据参考资料性附录B。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白样品

每20个样品或每批次（≤20个）应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

10.2 平行样品

每20个样品或每批次（≤20个）应至少做一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应在±20%以内。

10.3 基体加标

每20个样品或每批次（≤20个）应至少做一个基体加标样品，基体加标回收率应在70～120%之间。

10.4 定性分析

以样品的保留时间和标准样品的保留时间相比来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标准样品的实际保留时间变化为基准。目标化合物的保留时间偏差不应超过30秒。

10.5 校准

10.5.1 校准系列至少需要6个浓度，目标物校准曲线相关系数应≥0.990，否则应重新绘制校准曲线；

10.5.2 每20个样品或每批次（≤20个）应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与校准曲线相应点浓度的相对误差应在±20%以内，否则，应建立新的校准曲线。

11 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，统一保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 在分析完高浓度样品后，应分析一个或多个空白试验样品检查仪器残留。

12.2 超声振荡仪的水中需要放冰袋，以防止振荡过程水温增高导致目标物分解。

附录A

（资料性）

方法的检出限和测定下限

本方法中目标化合物的检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS号	检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）
1	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	0.108	0.431
2	三氯乙腈	Trichloroacetonitrile	545-06-2	0.101	0.404
3	一氯乙腈	Chloroacetonitrile	107-14-2	0.106	0.424
4	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	0.113	0.451
5	二氯乙腈	Dichloroacetonitrile	3018-12-0	0.089	0.357
6	1,1-二氯丙酮	1,1-dichloroacetone	513-88-2	0.113	0.454
7	三氯硝基甲烷	Trichloronitromethane	76-06-2	0.085	0.340
8	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	0.080	0.320
9	一溴一氯乙腈	Bromochloroacetonitrile	83463-62-1	0.112	0.446
10	1,1,1-三氯丙酮	1,1,1-trichloroacetone	918-00-3	0.109	0.435
11	三溴甲烷	Tribromomethane	75-25-2	0.045	0.182
12	三氯乙酰氨	Trichloroacetamide	594-65-0	0.117	0.467
13	三碘甲烷	Triiodomethane	75-47-8	0.077	0.309

附录B

（资料性）

方法的精密度和正确度

本方法的精密度和正确度见表 B.1 和表 B.2。

表 B.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
一溴一氯乙腈	5.0	5.28	3.45-6.93	6.74	0.681	1.18
	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

B.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	--	--	--