

培训资料

生活饮用水卫生监测  
部分水质指标补充检验方法手册  
(试行)

国家卫生计生委疾控局

2014年7月

## 目录

1 生活饮用水中 55 种挥发性有机物的检验方法—吹扫捕集气相色谱质谱法.....	1
2 生活饮用水中 27 种卤代烃的检验方法—顶空毛细管气相色谱法.....	9
3 生活饮用水中 11 种挥发性有机物的检验方法—顶空毛细管柱气相色谱法.....	15
4 生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的检验方法—液相色谱串联质谱联用法.....	19
5 生活饮用水及其水源水中微囊藻毒素的检验方法—液相色谱串联质谱联用法.....	24
6 生活饮用水中环氧氯丙烷的检验方法—气相色谱质谱联用.....	29
7 生活饮用水中 15 种半挥发性有机物的检验方法—固相萃取气相色谱质谱法.....	32
8 生活饮用水呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2,4-滴的检验方法—液相色谱质谱法.....	39
9 生活饮用水及其水源水中灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对 硫磷的测定方法—液相色谱串联质谱联用法.....	41
10 生活饮用水百菌清检验方法—毛细管柱气相色谱法.....	48
11 生活饮用水中 5 种拟除虫菊酯的检验方法—高效液相色谱法.....	51
12 生活饮用水中六种卤乙酸检验方法—离子色谱-电导检测法.....	53
13 生活饮用水中游离余氯的检验方法—现场 N, N-二乙基对苯二胺 (DPD) 法.....	56
14 生活饮用水中总氯的检验方法—现场 N, N-二乙基对苯二胺 (DPD) 法.....	57
15 生活饮用水挥发酚类化合物的检验方法—流动注射法 1.....	58
16 生活饮用水挥发酚类化合物的检验方法—流动注射法 2.....	59
17 生活饮用水中氰化物的检验方法—流动注射法 1.....	61
18 生活饮用水中氰化物的检验方法—流动注射法 2.....	63

## 1 生活饮用水中 55 种挥发性有机物的检验方法—吹扫捕集气相色谱质谱法

### 1.1 范围

本方法规定了用吹扫捕集/气相色谱-质谱联用 (P&T/GC-MS) 法测定生活饮用水及其水源水中可吹脱的有机化合物。本方法测定的有机化合物包括: 氯乙烯、1, 1-二氯乙烯、二氯甲烷、反-1, 2-二氯乙烯、顺-1, 2-二氯乙烯、1, 1-二氯乙烷、2, 2-二氯丙烷、氯仿、1, 1, 1-三氯乙烷、氯溴甲烷、1, 1-二氯丙烯、四氯化碳、1, 2-二氯乙烷、苯、三氯乙烯、1, 2-二氯丙烷、二溴甲烷、二氯一溴甲烷、顺-1, 2-二氯丙烯、甲苯、反-1, 2-二氯丙烯、1, 1, 2-三氯乙烷、四氯乙烯、1, 3-二氯丙烷、一氯二溴甲烷、1, 2-二溴乙烷、氯苯、1, 1, 1, 2-四氯乙烷、乙苯、间-二甲苯、对-二甲苯、苯乙烯、邻-二甲苯、异丙苯、三溴甲烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、1, 2, 3-三氯丙烷、溴苯、丙苯、2-氯甲苯、4-氯甲苯、1, 2, 4-三甲苯、叔丁基苯、1, 3, 5-三甲苯、异丁基苯、4-甲基异丙苯、1, 3-二氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、丁苯、1, 2-二溴-3-氯丙烷、1, 2, 4-三氯苯、六氯丁二烯、萘和1, 2, 3-三氯苯等55种挥发性有机物 (VOC) 含量的测定。

水样为 25mL 时本法的最低检测质量浓度分别为: 氯乙烯, 0.541  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 1-二氯乙烯, 0.241  $\mu\text{g/L}$ ; 二氯甲烷, 0.173  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2-二氯乙烯, 0.275  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 1-二氯乙烷, 0.156  $\mu\text{g/L}$ ; 三氯甲烷, 0.120  $\mu\text{g/L}$ ; 2, 2-二氯丙烷, 0.100  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 1, 1-三氯乙烷, 0.115  $\mu\text{g/L}$ ; 氯溴甲烷, 0.267  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 1-二氯丙烯, 0.215  $\mu\text{g/L}$ ; 四氯化碳, 0.130  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2-二氯乙烷, 0.127  $\mu\text{g/L}$ ; 苯, 0.078  $\mu\text{g/L}$ ; 三氯乙烯, 0.220  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2-二氯丙烷, 0.299  $\mu\text{g/L}$ ; 二溴甲烷, 0.290  $\mu\text{g/L}$ ; 一溴二氯甲烷, 0.290  $\mu\text{g/L}$ ; 顺-1, 2-二氯丙烯, 0.330  $\mu\text{g/L}$ ; 甲苯, 0.230  $\mu\text{g/L}$ ; 反-1, 2-二氯丙烯, 0.233  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 1, 2-三氯乙烷, 0.365  $\mu\text{g/L}$ ; 四氯乙烯, 0.190  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 3-二氯丙烷, 0.258  $\mu\text{g/L}$ ; 二溴一氯甲烷, 0.251  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2-二溴乙烷, 0.340  $\mu\text{g/L}$ ; 氯苯, 0.125  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 1, 1, 2-四氯乙烷, 0.230  $\mu\text{g/L}$ ; 乙苯, 0.120  $\mu\text{g/L}$ ; 间、对-二甲苯, 0.100  $\mu\text{g/L}$ ; 苯乙烯, 0.125  $\mu\text{g/L}$ ; 邻-二甲苯, 0.066  $\mu\text{g/L}$ ; 异丙苯, 0.055  $\mu\text{g/L}$ ; 溴仿, 0.251  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 1, 2, 2-四氯乙烷, 0.267  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2, 3-三氯丙烷, 0.121  $\mu\text{g/L}$ ; 溴苯, 0.234  $\mu\text{g/L}$ ; 丙苯, 0.125  $\mu\text{g/L}$ ; 2-氯甲苯, 0.065  $\mu\text{g/L}$ ; 4-氯甲苯, 0.065  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2, 4-三甲苯, 0.067  $\mu\text{g/L}$ ; 叔丁基苯, 0.077  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 3, 5-三甲苯, 0.083  $\mu\text{g/L}$ ; 异丁基苯, 0.080  $\mu\text{g/L}$ ; 4-甲基异丙苯, 0.089  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 3-二氯苯, 0.056  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 4-二氯苯, 0.058  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2-二氯苯, 0.076  $\mu\text{g/L}$ ; 丁苯, 0.076  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2-二溴-3-氯丙烷, 0.648  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2, 4-三氯苯, 0.070  $\mu\text{g/L}$ ; 六氯丁二烯, 0.121  $\mu\text{g/L}$ ; 萘, 0.099  $\mu\text{g/L}$ ; 1, 2, 3-三氯苯, 0.075  $\mu\text{g/L}$ 。

### 1.2 原理

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

### 1.3 试剂和材料

1.3.1 溶剂: 甲醇为农残级, 配制标准溶液用。

1.3.2 纯水: 水中干扰物的浓度低于方法中待测物的检出限。可用二次蒸馏水 (或购买市售纯净水) 煮沸 15 min, 然后用氮气吹扫 15 min, 现用现制。

1.3.3 盐酸溶液 (1+1)：将一定体积的盐酸 ( $\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$ ) 加入等体积纯水中。

1.3.4 抗坏血酸：分析纯试剂。

1.3.5 标准储备溶液：可直接购买具有标准物质证书的标准溶液，标准溶液应包括所有相关的被测组分，也可用纯标准物质制备（称量法），常用质量浓度为  $1 \text{ mg/mL} \sim 5 \text{ mg/mL}$ 。将其置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于冰箱保存。

1.3.5.1 将  $10 \text{ mL}$  容量瓶放在天平上先归零，加入大约  $9.8 \text{ mL}$  甲醇，使其静置约  $10 \text{ min}$ ，不要加盖，直至沾有甲醇液体的容器表面干燥为止，精确称量至  $0.1 \text{ mg}$ 。

1.3.5.2 依下述步骤，加入已预先确认过纯度的标准参考品：

A 液体：使用  $100 \mu\text{L}$  的注射针，立即加入两滴或两滴以上已预先分析过的标准参考品于容量瓶中，再称量。加入的标准品液体必需直接落入甲醇液体中，不得与容量瓶的瓶颈部份接触。

B 气体：对于沸点在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  以下的标准品，将  $5 \text{ mL}$  气密针内充满标准品至刻度，将针头伸入容量瓶甲醇液面上  $5 \text{ mm}$  处，缓缓将标准品释出。

C 再称量，稀释至刻度，盖上瓶盖，倒置容量瓶数次，使充分混合。以标准参考品的净量，计算其于溶液中的质量浓度，单位为  $\text{mg/L}$ 。若该化合物的纯度为  $96\%$  或更高时，则所称的量，可直接计算标准储备溶液的质量浓度，而不需考虑因标准品纯度不足  $100\%$  所造成之误差。任何浓度之市售标准品，经制造商或一独立机构确认过，皆可使用。

D 将标准储备溶液储存于具聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶或密闭安瓿瓶中，且上部不留空隙， $-10 \text{ }^\circ\text{C} \sim -20 \text{ }^\circ\text{C}$  低温避光保存。气体标准储备溶液需每周重新配制，其他标准储备溶液则需每月重新配制。

1.3.5.3 标准中间溶液：用甲醇稀释标准储备溶液，其浓度要便于配制校准溶液，并能包括校准曲线的浓度范围。将其置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中，或密闭安瓿瓶中，尽量减少瓶内的液上顶空，避光于冰箱保存。经常检查溶液是否变质或挥发，在它配制使用液时要将其放至室温。

1.3.5.4 内标及标记物添加液：用甲醇配制内标（氟代苯）、标记物（1,2-二氯及 4-溴氟苯），使其质量浓度为  $5 \mu\text{g/mL}$ 。该混合液要加到样品、标样和空白中，例如，将  $5 \mu\text{L}$  内标及标记物的甲醇溶液加入  $5 \text{ mL}$ （或  $25 \text{ mL}$ ）水样中，使内标及标记物在水样中的浓度为  $5 \mu\text{g/L}$ （或  $2 \mu\text{g/L}$ ）。在满足方法要求并不干扰目标组分测定的前提下，也可用其它的内标和标记物。

1.3.5.5 GC/MS 仪器性能检查液：4-溴氟苯。

1.3.5.6 校准使用液：将一定量的标准中间液加入到纯水中，倒转摇动两次，配制至少五个标准曲线点，其中一个接近但高于方法的最低检出限（MDL），或在实际工作范围的最低限处。其余标准曲线点要对应样品的浓度范围。

A 配制步骤：向 5 个  $50 \text{ mL}$  容量瓶中加入适量的 pH 小于 2 的不含有机物高纯水，然后加入一定量的标准中间溶液，同时加入  $5 \mu\text{L}$  内标工作液和适量回收率指示物工作液，然后用微量注射器在容量瓶上方快速加入甲醇溶液定容，快速移走注射器，盖上瓶塞，上下摇晃容量瓶三次，弃去容量瓶瓶颈部分的溶液。按此方法，配制成浓度为  $0.40, 1.0, 10, 20$  和  $40 \mu\text{g/L}$  的标准曲线工作液，回收率指示物浓度应与目标化合物浓度一致，每个标准曲线工作液中内标浓度均为  $2 \mu\text{g/L}$ 。也可在  $5 \text{ mL}$ （或  $25 \text{ mL}$ ）注射器中直接注入一定量的标准使用溶液和内标及标记物混合液，然后立刻将此校准液注入吹脱捕集装置中。

B 保存：标准工作溶液放在容量瓶中不稳定，只能保存  $1 \text{ h}$ ，将标准曲线工作液储存于具聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶中，且上部不留空隙， $4 \text{ }^\circ\text{C}$  低温避光保存，可保存

24 h。

#### 1.4 仪器

1.4.1 带自动进样器的吹扫捕集装置。

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

1.4.3 样品瓶：40 mL 棕色玻璃瓶，带聚四氟乙烯内衬螺旋盖。

1.4.4 微量注射器：1  $\mu$ L，5  $\mu$ L，10  $\mu$ L 和 50  $\mu$ L。

1.4.5 气密针：5 mL 或 25 mL。

1.4.6 气相色谱-质谱联用仪。

1.4.6.1 气相色谱仪：可以分流或不分流进样，具程序升温功能。

1.4.6.2 色谱柱：HP-VOC (60 m x 0.20 mm，1.12  $\mu$ m) 弹性石英毛细管柱，或者同等极性的毛细管色谱柱。

1.4.6.3 质谱仪：使用 EI 方式离子化，标准电子能量为 70 eV。能在 1 秒钟或更短的扫描周期内，从质量 35 amu 扫描至 300 amu。

1.4.6.4 化学工作站和数据处理系统：带质谱图库。

#### 1.5 仪器参考操作条件

##### 1.5.1 吹扫捕集条件

1.5.1.1 吹扫气体：高纯氮气。

1.5.1.2 吹扫温度：室温。

1.5.1.3 吹扫气体的流速：40 mL/min。

1.5.1.4 吹扫时间：10 min。

1.5.1.5 解吸温度：225  $^{\circ}$ C。

1.5.1.6 解吸反吹气体流速：15 mL/min。

1.5.1.7 解吸时间：4 min。

1.5.1.8 烘烤温度：250  $^{\circ}$ C。

1.5.1.9 烘烤时间：5 min。

##### 1.5.2 色谱条件

1.5.2.1 进样口温度：180  $^{\circ}$ C。

1.5.2.2 柱温：初始温度 35  $^{\circ}$ C，保持 5 min，再以每分钟 6  $^{\circ}$ C 升温至 150  $^{\circ}$ C，保持 4 min，再以每分钟 20  $^{\circ}$ C 升温至 235  $^{\circ}$ C，保持 2 min。

1.5.2.3 载气：高纯氮气。

1.5.2.4 柱流量：1.0 mL/min，分流比 20:1。

##### 1.5.3 质谱条件

1.5.3.1 质谱扫描范围：35 amu~300 amu。

1.5.3.2 离子源温度：230  $^{\circ}$ C

1.5.3.3 界面传输温度：280  $^{\circ}$ C

1.5.3.4 扫描时间：0.45 sec/scan 或更少，每个峰有 8 次扫描。

1.5.3.5 定量特征离子：见表 1。

表1 方法被测组分的分子量和定量离子 (z/m)

序号	化合物	分子量	第一定量离子	第二定量离子
1	氯乙烯	62	62	64
2	苯	78	78	77
3	溴苯	156	156	77, 158
4	一氯二溴甲烷	128	128	49, 130
5	二氯一溴甲烷	162	83	85, 127
6	三溴甲烷	250	173	175, 252
7	丁苯	134	91	134
8	异丁苯	134	105	134
9	叔丁苯	134	119	91
10	四氯化碳	152	117	119
11	氯苯	112	112	77, 114
12	三氯甲烷	118	83	85
13	氯溴甲烷	128	128	49
14	2-氯甲苯	126	91	126
15	4-氯甲苯	126	91	126
16	1,4-二氯苯	146	146	111, 148
17	1,2-二溴-3-氯丙烷	234	75	155, 157
18	1,2-二溴乙烷	186	107	109, 188
19	二溴甲烷	172	93	95, 174
20	1,2-二氯苯	146	146	111, 148
21	1,3-二氯苯	146	146	111, 148
22	1,1-二氯乙烷	98	63	65, 83
23	1,2-二氯乙烷	98	62	98
24	1,1-二氯乙烯	96	96	61, 63
25	顺-1,2-二氯乙烯	96	96	61, 98
26	反-1,2-二氯乙烯	96	96	61, 98
27	1,2-二氯丙烷	112	63	112
28	1,3-二氯丙烷	112	76	78
29	2,2-二氯丙烷	112	77	97
30	1,1-二氯丙烯	110	75	110, 77
31	顺-1,2-二氯丙烯	110	75	110
32	反-1,2-二氯丙烯	110	75	110

33	乙苯	106	91	106
34	六氯丁二烯	258	225	260
35	异丙苯	120	105	120
36	4-异丙基甲苯	134	119	134, 91
37	二氯甲烷	84	84	86, 49
38	萘	128	128	/
39	丙苯	120	91	120
40	苯乙烯	104	104	78
41	1, 1, 1, 2-四氯乙烷	166	131	133, 119
42	1, 1, 2, 2-四氯乙烷	166	83	131, 85
43	四氯乙烯	164	166	168, 129
44	甲苯	92	92	91
45	1, 2, 3-三氯苯	180	180	182
46	1, 2, 4-三氯苯	180	180	182
47	1, 1, 1-三氯乙烷	132	97	99, 61
48	1, 1, 2-三氯乙烷	132	83	97, 85
49	三氯乙烯	130	95	130, 132
50	1, 2, 3-三氯丙烷	146	75	77
51	1, 2, 4-三甲苯	120	105	120
52	1, 3, 5-三甲苯	120	105	120
53	邻二甲苯	106	106	91
54	间二甲苯	106	106	91
55	对二甲苯	106	106	91
56	氟代苯(内标)	96	96	77
57	4-溴氟苯(标记物)	174	95	174, 176

#### 1.5.4 仪器校准

1.5.4.1 GC-MS 性能试验: 直接导入 25 ng 的 4-溴氟苯(BFB)于 GC 中, 或将 1  $\mu$ L 4-溴氟苯溶液(25  $\mu$ g/mL)加入到 5 mL (或 25 mL) 纯水中进行吹脱捕集, 得到的 4-溴氟苯质谱在扣除背景后, 其 m/z 应满足表 2 的要求, 否则要重新调谐质谱仪直至符合要求。

表 2 4-溴氟苯的离子丰度值要求

离子质量	相对丰度
50	是质量数为 95 的离子丰度的 15%~40%
75	是质量数为 95 的离子丰度的 30%~80%
95	基峰, 相对丰度为 100%
96	是质量数为 95 的离子丰度的 5%~9%
173	小于质量数为 174 的离子丰度的 2%
174	大于质量数为 95 的离子丰度的 50%

挥发性有机物的标准色谱图见图 1。

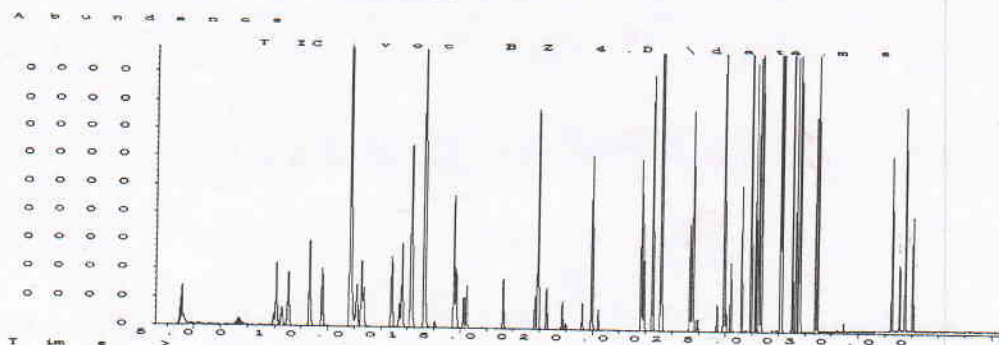


图 1. 挥发性有机物的标准色谱图

## 1.7 结果处理

### 1.7.1 定性分析

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

A 计算标准曲线中各组分保留时间的标准偏差，样品组分的保留时间漂移应在该组分标准偏差的 3 倍范围以内

B 样品组分特征离子的相对强度与标准组分特征离子强度的相对误差在 30% 以内。

### 1.7.2 定量分析

用选择离子质谱图对组分进行定量分析，本方法用内标定量法。

待测组分的浓度按式(1)进行计算：

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times 1000}{A_{IS} \times \overline{RF} \times \overline{V}} \quad (1)$$

式中： $\rho_x$  ——待测组分在水样中的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_x$  ——待测组分定量离子的峰面积或高度；

$\rho_{IS}$  ——加入仪器中的内标的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_{IS}$  ——内标定量离子的峰面积或高度；

$\overline{RF}$  ——待测组分的平均响应因子；

$\overline{V}$  ——水样体积， $\text{mL}$ 。

### 1.7.3 定量结果

以  $\mu\text{g/L}$  表示含量。

## 1.8 精密度和准确度

实验室测定添加 55 种质量浓度为 0.4~40.0  $\mu\text{g/L}$  标准的水样结果如下：氯乙烯，相对标准偏差为 3.5%~7.1%，平均回收率为 95.0%；1,1-二氯乙烯，相对标准偏差为 3.3%~



7.0%，平均回收率为95.9%；二氯甲烷，相对标准偏差为2.0%~6.5%，平均回收率为103.1%；1,2-二氯乙烯，相对标准偏差为2.8%~7.9%，平均回收率为95.7%；1,1-二氯乙烷，相对标准偏差为2.8%~6.7%，平均回收率为97.0%；三氯甲烷，相对标准偏差为5.9%~6.7%，平均回收率为94.7%；2,2-二氯丙烷，相对标准偏差为1.5%~4.1%，平均回收率为98.1%；1,1,1-三氯乙烷，相对标准偏差为4.3%~7.0%，平均回收率为94.4%；氯溴甲烷，相对标准偏差为3.5%~7.4%，平均回收率为105.0%；1,1-二氯丙烯，相对标准偏差为3.0%~6.8%，平均回收率为89.3%；四氯化碳，相对标准偏差为2.1%~5.3%，平均回收率为95.8%；1,2-二氯乙烷，相对标准偏差为2.0%~5.9%，平均回收率为95.3%；苯，相对标准偏差为3.5%~4.9%，平均回收率为98.1%；三氯乙烯，相对标准偏差为1.4%~4.0%，平均回收率为92.7%；1,2-二氯乙烷相对标准偏差为3.5%~5.1%，平均回收率为92.1%；苯，相对标准偏差为3.0%~5.4%，平均回收率为98.4%；三氯乙烯，相对标准偏差为2.0%~5.7%，平均回收率为92.0%；1,2-二氯丙烷，相对标准偏差为3.5%~6.1%，平均回收率为102.2%；二溴甲烷，相对标准偏差为1.9%~5.1%，平均回收率为95.3%；一溴二氯甲烷，相对标准偏差为2.0%~3.5%，平均回收率为95.0%；顺-1,2-二氯丙烯，相对标准偏差为3.0%~6.8%，平均回收率为101.0%；甲苯，相对标准偏差为4.2%~6.5%，平均回收率为101.2%；反-1,2-二氯丙烯，相对标准偏差为3.1%~6.1%，平均回收率为99.0%；1,1,2-三氯乙烷，相对标准偏差为1.5%~4.1%，平均回收率为97.4%；四氯乙烯，相对标准偏差为2.1%~4.8%，平均回收率为100.1%；1,3-二氯丙烷，相对标准偏差为3.5%~7.5%，平均回收率为95.9%；二溴一氯甲烷，相对标准偏差为3.2%~8.4%，平均回收率为92.4%；1,2-二溴乙烷，相对标准偏差为2.3%~6.1%，平均回收率为93.0%；氯苯，相对标准偏差为1.6%~2.8%，平均回收率为98.9%；1,1,1,2-四氯乙烷，相对标准偏差为1.5%~4.1%，平均回收率为98.2%；乙苯，相对标准偏差为2.9%~5.7%，平均回收率为95%；间、对-二甲苯，相对标准偏差为3.2%~8.9%，平均回收率为102.3%；苯乙烯，相对标准偏差为2.1%~4.7%，平均回收率为96.3%；邻-二甲苯，相对标准偏差为3.8%~6.5%，平均回收率为103.9%；异丙苯，相对标准偏差为2.8%~5.5%，平均回收率为95.4%；溴仿，相对标准偏差为2.1%~3.9%，平均回收率为101.1%；1,1,2,2-四氯乙烷，相对标准偏差为1.1%~4.4%，平均回收率为99.0%；1,2,3-三氯丙烷，相对标准偏差为3.0%~5.1%，平均回收率为101.1%；溴苯，相对标准偏差为1.7%~3.1%，平均回收率为103.0%；丙苯，相对标准偏差为3.5%~7.7%，平均回收率为95.9%；2-氯甲苯相对标准偏差为2.5%~5.1%，平均回收率为96.1%；4-氯甲苯，相对标准偏差为1.6%~4.0%，平均回收率为95.9%；1,2,4-三甲苯，相对标准偏差为1.3%~5.0%，平均回收率为104.2%；叔丁基苯，相对标准偏差为3.5%~7.9%，平均回收率为94.4%；1,3,5-三甲苯，相对标准偏差为3.5%~8.9%，平均回收率为93.3%；异丁基苯，相对标准偏差为3.5%~6.9%，平均回收率为94.1%；4-甲基异丙苯，相对标准偏差为1.9%~7.0%，平均回收率为94.4%；1,4-二氯苯，相对标准偏差为1.3%~3.6%，平均回收率为93.4%；1,2-二氯苯，相对标准偏差为1.6%~4.0%，平均回收率为97.6%；1,3-二氯苯，相对标准偏差为1.5%~4.1%，平均回收率为104.0%；丁苯，相对标准偏差为3.5%~6.8%，平均回收率为96.1%；1,2-二溴-3-氯丙烷，相对标准偏差为3.5%~7.1%，平均回收率为93.3%；1,2,4-三氯苯，相对标准偏差为4.0%~3.7%，平均回收率为97.0%；六氯丁二烯，相对标准偏差为1.9%~6.0%，平均回收率为94.6%；萘，相对标准偏差为3.5%~7.0%，平均回收率为96.0%和1,2,3-三氯苯，相对标准偏差为1.5%~5.1%，平均回收率为98.0%。

## 1.9 质量控制

### 1.9.1 通过定期分析实验室试剂空白、实验室加标空白验证实验室的分析能力。

1.9.2 本底污染可能来自吹扫捕集系统的吹扫管、捕集阱等。吹脱捕集装置，第一次使用时要用 20 mL/min 惰性气体在 180 °C 下反吹捕集管 12 h，以后在每天使用后老化 10 min。在分析样品之前或每次使用新的捕集阱时，都要做试剂空白，确保没有污染源。本底污染也可能来自溶剂、试剂和玻璃器皿。更换溶剂后，必须进行空白分析。如果试剂空白在待测物的停留时间附近出现峰值，影响了待测物的分析，在分析之前，找出污染原因，进行消除。

1.9.3 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。并进行标准曲线校核，确认标准曲线的适用性。

1.9.4 每个样品中的内标和回收率指示物的定量离子峰面积在一段时间内应相对稳定，其漂移不能大于 50%。

1.9.5 至少对 10% 的样品进行回收率数据检验，以便对分析数据进行评估，回收率应在 70% 至 130% 之内。

1.9.6 每批样品分析的中间要做加标空白样品，确保分析的准确性。

## 1.10 干扰及消除

1.10.1 样品储存及输送的过程中，可能会因挥发性有机物的扩散而造成污染，因此用现场空白样检测污染干扰的程度，即在样品采集、储存及输送的过程中，携带一个不含有机物高纯水伴随储存或运送过程。

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

1.10.3 吹扫气体中的杂质、捕集管中残留的有机物及实验室中的溶剂蒸汽都会造成干扰，避免使用非聚四氟乙烯材料管路或含橡胶的流速控制器，同时用不含有机物的高纯水进行空白分析。

1.10.4 在实验过程中要使用玻璃器皿，避免使用塑料制品。所有玻璃器皿先用重铬酸钾洗液清洗，然后用自来水、不含有机物高纯水依次冲洗，晾干，最后用有机溶剂清洗，用铝箔封口，放置在干净地方，避免污染。非定量玻璃器皿可在马弗炉中 400 °C 加热 2 h 代替溶剂清洗，但定量用的玻璃器皿不能在超过 120 °C 条件下加热。

1.10.5 即使在高纯度的甲醇溶剂中，都有可能含有微量的酮、二氯甲烷以及其它溶剂，因此在用甲醇配制标准溶液时，首先需要评估溶剂可能造成的污染。检验方法是取 20 L 甲醇加入不含有机物高纯水中，进行吹扫分析看甲醇纯度是否满足要求。

1.10.6 高浓度、低浓度水样穿插分析时，也可能造成污染，因此每一次分析后应以不含有机物高纯水清洗吹扫器皿和进样器两次，在分析完高浓度样品后要分析一个实验室试剂空白，检查系统是否受到污染。若吹扫管受到污染，将吹扫管拆下，先用洗液清洗，再用不含有机物高纯水淋洗干净后，在 105 °C 下烘干，吹扫系统的捕集管和其它部位也易被污染，要经常烘烤、吹扫整个系统。

## 2 生活饮用水中 27 种卤代烃的检验方法—顶空毛细管气相色谱法

### 2.1 范围

本方法规定了用顶空毛细管气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中 1, 1-二氯乙烯、二氯甲烷、反 1, 2-二氯乙烯、顺 1, 2-二氯乙烯、三氯甲烷、1, 1, 1 三氯乙烷、四氯化碳、1, 2 二氯乙烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、反-1, 2-二溴乙烯、顺-1, 2-二溴乙烯、四氯乙烯、1, 1, 2 三氯乙烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、1, 3 二氯苯、1, 4-二氯苯、1,

2-二氯苯、1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、六氯丁二烯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯、五氯苯、六氯苯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中1, 1-二氯乙烯、二氯甲烷、反1, 2-二氯乙烯、顺1, 2-二氯乙烯、三氯甲烷、1, 1, 1三氯乙烷、四氯化碳、1, 2二氯乙烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、反-1, 2-二溴乙烯、顺-1, 2-二溴乙烯、四氯乙烯、1, 1, 2三氯乙烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、1, 3二氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、六氯丁二烯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯、五氯苯和六氯苯的测定。

本法的最低检测质量浓度分别为：1, 1-二氯乙烯0.061 $\mu\text{g/L}$ 、二氯甲烷0.60 $\mu\text{g/L}$ 、反1, 2-二氯乙烯0.72 $\mu\text{g/L}$ 、顺1, 2-二氯乙烯1.10 $\mu\text{g/L}$ 、三氯甲烷0.0097 $\mu\text{g/L}$ 、1, 1, 1三氯乙烷0.0056 $\mu\text{g/L}$ 、四氯化碳0.0017 $\mu\text{g/L}$ 、1, 2二氯乙烷0.87 $\mu\text{g/L}$ 、三氯乙烯0.0093 $\mu\text{g/L}$ 、二氯一溴甲烷0.0045 $\mu\text{g/L}$ 、反-1, 2-二溴乙烯0.013 $\mu\text{g/L}$ 、顺-1, 2-二溴乙烯0.017 $\mu\text{g/L}$ 、四氯乙烯0.0024 $\mu\text{g/L}$ 、1, 1, 2三氯乙烷0.12 $\mu\text{g/L}$ 、一氯二溴甲烷0.0048 $\mu\text{g/L}$ 、三溴甲烷0.012 $\mu\text{g/L}$ 、1, 3二氯苯0.037 $\mu\text{g/L}$ 、1, 4-二氯苯0.089 $\mu\text{g/L}$ 、1, 2-二氯苯0.045 $\mu\text{g/L}$ 、1, 3, 5-三氯苯0.0041 $\mu\text{g/L}$ 、1, 2, 4-三氯苯0.0059 $\mu\text{g/L}$ 、六氯丁二烯0.0012 $\mu\text{g/L}$ 、1, 2, 3-三氯苯0.0034 $\mu\text{g/L}$ 、1, 2, 4, 5-四氯苯0.0051 $\mu\text{g/L}$ 、1, 2, 3, 4-四氯苯0.0030 $\mu\text{g/L}$ 、五氯苯0.0029 $\mu\text{g/L}$ 和六氯苯0.0065 $\mu\text{g/L}$ 。

## 2.2 方法原理

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

## 2.3 试剂和材料

除另有规定外，所有试剂均为分析纯，试验用水为超纯水。

2.3.1 氮气：纯度大于99.999%。

2.3.2 氯化钠优级纯，550℃烘烤2h，以去除吸附的有机物。

2.3.3 甲醇：色谱纯。

2.3.4 超纯水：电阻率大于18.0M $\Omega$ 。

2.3.5 27种卤代烃色谱标准物：1, 1-二氯乙烯(99.5%)、二氯甲烷(99.8%)、反1, 2-二氯乙烯(99.3%)、顺1, 2-二氯乙烯(99.5%)、三氯甲烷(99.8%)、1, 1, 1三氯乙烷(99.5%)、四氯化碳(99.5%)、1, 2二氯乙烷(99.5%)、三氯乙烯(99.5%)、二氯一溴甲烷(99.5%)、反-1, 2-二溴乙烯(99.5%)、顺-1, 2-二溴乙烯(99.5%)、四氯乙烯(99.5%)、1, 1, 2三氯乙烷(99.5%)、一氯二溴甲烷(98.0%)、三溴甲烷(99.5%)、1, 3二氯苯(98.5%)、1, 4-二氯苯(98.5%)、1, 2-二氯苯(98.5%)、1, 3, 5-三氯苯(99.5%)、1, 2, 4-三氯苯(99.0%)、六氯丁二烯(98.5%)、1, 2, 3-三氯苯(99.5%)、1, 2, 4, 5-四氯苯(98.5%)、1, 2, 3, 4-四氯苯(98.5%)、五氯苯(98.5%)和六氯苯(99.5%)，均为色谱纯标准。

## 2.4 仪器和设备

- 2.4.1 气相色谱仪：具有电子捕获检测器（ECD）。
- 2.4.2 顶空进样系统（可以用自动顶空进样器，也可用手动顶空进样器）。
- 2.4.3 色谱柱：中等极性毛细管色谱柱（4%氰丙基苯基/86%二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱：Rtx-1701，30 m×0.25 mm，0.25 μm，或其他等效色谱柱）。
- 2.4.4 顶空瓶（20 mL）。
- 2.4.5 棕色磨口玻璃瓶（100 mL）。
- 2.4.6 样品进样方式若为手动进样，还需具备以下设备。
- 2.4.7 恒温水浴箱（控温精度为±2 °C）
- 2.4.8 微量注射器（1 000 μL，气密性注射器）

## 2.5 样品

- 2.5.1 样品的稳定性：样品待测组分易挥发，需低温保存，尽快测定。
- 2.5.2 样品的采集：采样时先加 0.3~0.5 g 抗坏血酸于棕色磨口玻璃瓶（2.4.5）内，取自来水时先放水 1 min，将水样沿瓶壁缓慢倒入瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，加盖密封。
- 2.5.3 样品的处理：准确吸取 10 mL 水样于顶空瓶中，加入 3.7 g 氯化钠（2.3.2），立即密封顶空瓶，轻轻摇匀。手动进样时，密封的顶空瓶放入水浴温度为 70 °C 水浴锅中平衡 15 min。若为自动顶空进样方式，密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样器中，在 70 °C 高速振荡的条件下平衡 15 min。
- 2.5.4 样品的测定：抽取顶空瓶内液上空间气体，可平行测定三次。

## 2.6 分析步骤

### 2.6.1 仪器的调整

由于仪器分析条件常因实验条件不同而有差异，所以应根据所用气相色谱仪和顶空进样系统的型号和性能，制定最佳分析条件，可参考如下仪器分析条件。

#### 2.6.1.1 气相色谱仪条件

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

#### 2.6.1.2 顶空进样系统条件（自动顶空进样方式时）

- A 温度：炉温为 70 °C，定量管温度为 80 °C，传输线温度为 90 °C。
- B 压力：传输线压力为 73 kPa，顶空瓶压力为 74 kPa。
- C 时间：样品平衡时间为 15 min，充压时间为 0.15 min，充入定量管时间为 0.15 min，定量管平衡时间为 0.10 min，进样时间为 1.0 min。
- D 顶空进样系统采用高速振荡。
- E 进样量为 1 000 μL。

### 2.6.2 校准

#### 2.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

### 2.6.2.2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时用新标准使用溶液绘制工作曲线或相应因子进行计算。

#### B 标准样品溶液的制备

a 标准储备溶液：分别称取1, 1-二氯乙烯、二氯甲烷、反1, 2-二氯乙烯、顺1, 2-二氯乙烯、三氯甲烷、1, 1, 1三氯乙烷、四氯化碳、1, 2二氯乙烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、反-1, 2-二溴乙烯、顺-1, 2-二溴乙烯、四氯乙烯、1, 1, 2三氯乙烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、1, 3二氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、六氯丁二烯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯、五氯苯、六氯苯 10~500 mg（精确至0.1 mg）于10 mL容量瓶中，用甲醇（2.3.3）溶解并定容至刻度，此溶液分别为为27种卤代烃的单标储备溶液。

b 混合标准使用液：根据每种化合物在仪器上的灵敏度，确定其在混合标准溶液中的浓度。

移取一定量的27种卤代烃的单标储备液于一个100 mL容量瓶中，用甲醇（2.3.3）定容至刻度，制成混合标准使用液（见表1）。

#### C 气相色谱法中使用标准样品的条件：

a 在工作范围内相对标准偏差小于10%即可认为处于稳定状态。

b 每批样品必须同时制备工作曲线。

2.6.2.3 工作曲线的制作：准确移取一定体积的27种卤代烃的混合标准使用液，用水逐级稀释成27种卤代烃的混合标准系列（见表1）。再取6个顶空瓶（2.4.4），分别称取3.7 g氯化钠（2.3.2）于6个顶空瓶中，加入27种卤代烃的混合标准系列各10 mL，立即密封顶空瓶，轻轻摇匀。手动进样时，密封的顶空瓶放入水浴温度为70℃的水浴锅中平衡15 min，抽取顶空瓶内液上空间气体1000 μL注入色谱仪。若为自动顶空进样方式，密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样器。以测得的峰面积或峰高为纵坐标，各组分的浓度为横坐标，分别绘制工作曲线。

表1 27种卤代烃的混合标准溶液配制

序号	化合物	混合标准使用液质量浓度 (mg/L)	系列1 质量浓度 (μg/L)	系列2 质量浓度 (μg/L)	系列3 质量浓度 (μg/L)	系列4 质量浓度 (μg/L)	系列5 质量浓度 (μg/L)	系列6 质量浓度 (μg/L)
1	1, 1-二氯乙烯	60.5	2.52	5.04	10.1	20.2	40.3	60.5
2	二氯甲烷	444	18.5	36.9	73.9	148	296	444
3	反-1, 2-二氯乙烯	612	25.6	51.2	102	205	408	612
4	顺-1, 2-二氯乙烯	890	37.1	74.2	148	297	594	890
5	三氯甲烷	11.3	0.472	0.945	1.89	3.78	7.56	11.3
6	1, 1, 1-三氯乙烷	5.20	0.216	0.433	0.865	1.73	3.46	5.19
7	四氯化碳	1.59	0.0660	0.132	0.264	0.530	1.06	1.59
8	1, 2-二氯乙烷	840	35.0	70.0	140	280	560	840
9	三氯乙烯	12.6	0.527	1.05	2.11	4.21	8.42	12.6

10	二氯一溴甲烷	15.1	0.63	1.26	2.51	5.02	10.0	15.1
11	反1, 2-二溴 乙烯	22.7	0.944	1.89	3.78	7.55	15.1	22.7
12	顺1, 2-二溴 乙烯	22.7	0.944	1.89	3.78	7.55	15.1	22.7
13	四氯乙烯	3.45	0.144	0.287	0.574	1.15	2.30	3.45
14	1, 1, 2-三氯 乙烷	176	7.33	14.6	29.3	58.6	117	176
15	一氯二溴甲烷	28.2	1.20	2.40	4.80	9.60	19.2	28.2
16	三溴甲烷	56.4	2.35	4.70	9.39	18.8	37.6	56.4
17	1, 3-二氯苯	152	6.33	12.7	25.3	50.7	101	152
18	1, 4-二氯苯	321	13.3	26.7	53.3	107	214	321
19	1, 2-二氯苯	187	7.79	15.6	31.1	62.3	125	187
20	1, 3, 5-三氯 苯	19.8	0.824	1.65	3.29	6.59	13.2	19.8
21	1, 2, 4-三氯 苯	29.5	1.22	2.44	4.91	9.82	19.6	29.5
22	六氯丁二烯	2.68	0.112	0.224	0.448	0.895	1.84	2.68
23	1, 2, 3-三氯 苯	17.3	0.721	1.44	2.88	5.77	11.5	17.3
24	1, 2, 4, 5- 四氯苯	11.2	0.466	0.932	1.86	3.73	7.46	11.2
25	1, 2, 3, 4- 四氯苯	10.3	0.428	0.856	1.71	3.42	6.84	10.3
26	五氯苯	4.89	0.204	0.408	0.816	1.63	3.26	4.89
27	六氯苯	7.41	0.309	0.618	1.24	2.47	4.94	7.41

### 2.6.3 试验

#### 2.6.3.1 进样

A 进样方式：直接进样

B 进样量：1 000  $\mu$  L。

C 操作

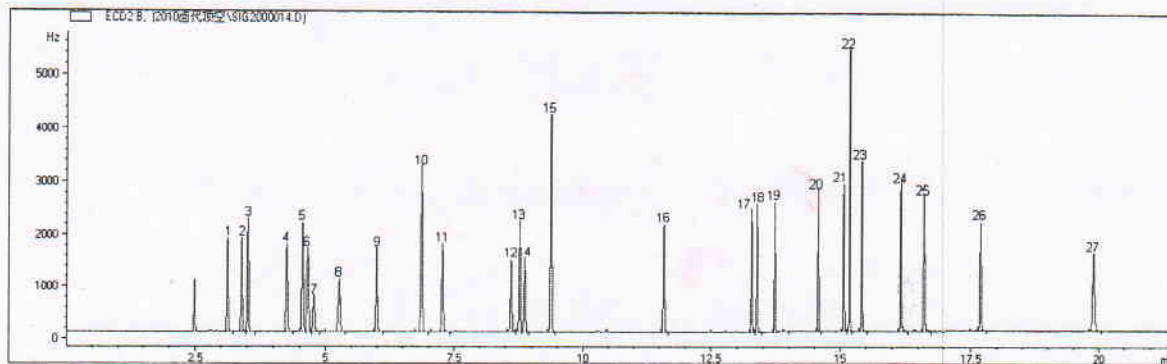
a 手动进样时，用洁净的微量注射器（2.4.7）于待测样品中抽吸几次，排除气泡，取 1 000 $\mu$  L 液上气相样品迅速注入带有电子捕获检测器的气相色谱仪中进行测定，并立即拔出注射器。

b 若为自动顶空进样方式，放待测样品于顶空进样系统中，60  $^{\circ}$ C 高速震荡平衡 15 min 后，吸取 1 000  $\mu$  L 液上气相样品注入带有电子捕获检测器的气相色谱仪中进行测定。

2.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

#### 2.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图：见图1。



1—1, 1-二氯乙烯; 2—二氯甲烷; 3—反1, 2-二氯乙烯; 4—顺1, 2-二氯乙烯; 5—三氯甲烷; 6—1, 1, 1三氯乙烷; 7—四氯化碳; 8—1, 2二氯乙烷; 9—三氯乙烯; 10—二氯一溴甲烷; 11—反1, 2-二溴乙烯; 12—顺1, 2-二溴乙烯; 13—四氯乙烯; 14—1, 1, 2三氯乙烷; 15—一氯二溴甲烷; 16—三溴甲烷; 17—1, 3二氯苯; 18—1, 4-二氯苯; 19—1, 2-二氯苯; 20—1, 3, 5-三氯苯; 21—1, 2, 4-三氯苯; 22—一六氯丁二烯; 23—1, 2, 3-三氯苯; 24—1, 2, 4, 5-四氯苯; 25—1, 2, 3, 4-四氯苯; 26—五氯苯; 27—六氯苯

图1 标准色谱图

### B 定性分析

各组分的出峰顺序为：二氯乙烯、二氯甲烷、反1, 2-二氯乙烯、顺1, 2-二氯乙烯、三氯甲烷、1, 1, 1三氯乙烷、四氯化碳、1, 2二氯乙烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、反1, 2-二溴乙烯、顺1, 2-二溴乙烯、四氯乙烯、1, 1, 2三氯乙烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、1, 3二氯苯、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、1, 3, 5-三氯苯、1, 2, 4-三氯苯、六氯丁二烯、1, 2, 3-三氯苯、1, 2, 4, 5-四氯苯、1, 2, 3, 4-四氯苯、五氯苯和六氯苯。

### C 定量分析

a 色谱峰的测量：可量峰高或峰面积，用色谱工作站时自动测量并记录。用记录仪时需人工测量。

b 计算：根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

## 2.7 结果的表示

### 2.7.1 定性结果

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

### 2.7.2 定量结果

2.7.2.1 含量的表示方法：以微克每升表示 ( $\mu\text{g/L}$ )。

2.7.2.2 精密度和准确度：4个实验室测定低、中、高浓度的人工合成水样，其平均相对标准偏差 (RSD) 和回收率数据见表2。

表2 27种卤代烃测定结果相对标准偏差和回收率

序号	化合物	低浓度		中浓度		高浓度	
		平均加标回收率 (%)	RSD (%)	平均加标回收率 (%)	RSD (%)	平均加标回收率 (%)	RSD (%)
1	1, 1-二氯乙烯	91.4	3.6	104.3	5.6	85.2	6.0
2	二氯甲烷	88.0	3.0	101.4	4.5	93.8	4.0
3	反-1, 2-二氯乙烯	93.7	3.4	91.9	5.2	80.7	4.8
4	顺-1, 2-二氯乙烯	89.0	4.1	107.4	5.1	96.1	4.3

5	三氯甲烷	98.2	3.9	100.0	5.4	90.0	5.1
6	1, 1, 1-三氯乙烷	91.9	3.5	101.2	5.7	87.0	5.4
7	四氯化碳	90.1	4.5	99.5	5.6	82.9	5.6
8	1, 2-二氯乙烷	102.0	2.9	102.9	4.0	103.8	3.9
9	三氯乙烯	87.5	3.6	105.0	5.2	92.7	4.6
10	二氯一溴甲烷	92.2	4.2	96.1	5.3	91.3	4.4
11	反1, 2-二溴乙烯	91.9	3.8	96.4	4.5	88.4	4.9
12	顺1, 2-二溴乙烯	85.8	4.7	99.8	4.8	92.6	5.2
13	四氯乙烯	86.1	3.9	98.3	4.6	85.8	4.2
14	1, 1, 2-三氯乙烷	101.1	3.9	105.7	4.2	98.3	3.5
15	一氯二溴甲烷	83.2	4.3	97.6	4.5	94.4	4.0
16	三溴甲烷	93.6	3.2	93.6	3.1	85.8	3.2
17	1, 3-二氯苯	85.3	4.7	94.5	4.8	86.9	3.9
18	1, 4-二氯苯	96.4	4.0	101.5	4.4	90.2	4.2
19	1, 2-二氯苯	87.3	4.2	103.9	4.7	95.2	4.1
20	1, 3, 5-三氯苯	80.4	5.6	88.6	4.5	80.6	4.3
21	1, 2, 4-三氯苯	84.0	5.0	94.7	4.4	88.4	4.4
22	六氯丁二烯	88.0	5.6	92.3	5.3	85.2	6.2
23	1, 2, 3-三氯苯	84.6	4.8	97.4	4.0	86.2	3.8
24	1, 2, 4, 5-四氯苯	92.6	6.0	96.5	4.7	84.2	4.0
25	1, 2, 3, 4-四氯苯	91.7	4.7	95.8	4.8	88.6	4.4
26	五氯苯	97.9	5.7	95.4	3.8	90.8	5.7
27	六氯苯	88.2	6.0	90.6	5.7	96.4	5.7

### 3 生活饮用水中 11 种挥发性有机物的检验方法—顶空毛细管柱气相色谱法

#### 3.1 范围

本方法规定了用顶空毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中二氯甲烷、苯、甲苯、1, 2 二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中二氯甲烷、苯、甲苯、1, 2 二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯的测定。

本法的最低检测质量浓度分别为：二氯甲烷 4.29  $\mu\text{g/L}$ 、苯 1.42  $\mu\text{g/L}$ 、甲苯 0.94  $\mu\text{g/L}$ 、1, 2 二氯乙烷 5.29  $\mu\text{g/L}$ 、乙苯 1.14  $\mu\text{g/L}$ 、对二甲苯 1.59  $\mu\text{g/L}$ 、间二甲苯 1.58  $\mu\text{g/L}$ 、异丙苯 2.10  $\mu\text{g/L}$ 、邻二甲苯 1.99  $\mu\text{g/L}$ 、氯苯 1.55  $\mu\text{g/L}$  和苯乙烯 1.86  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 3.2 方法原理

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

#### 3.3 仪器和设备



- 3.3.1 气相色谱仪：具有氢火焰离子检测器（FID）。
- 3.3.2 顶空进样系统（可以用自动顶空进样器，也可用手动顶空进样器）。
- 3.3.3 色谱柱：强极性毛细管色谱柱[聚乙二醇(PEG)毛细管色谱柱：DB-WAX, 30 m×0.32 mm, 0.25 μm, 或其他等效色谱柱]。
- 3.3.4 顶空瓶（20 mL）。
- 3.3.5 棕色磨口玻璃瓶（100 mL）。
- 3.3.6 样品进样方式若为手动进样，还需具备以下设备。
- 3.3.7 恒温水浴箱（控温精度为±2℃）。
- 3.3.8 微量注射器（1 000μL, 气密性注射器）

#### 3.4 试剂和材料

除另有规定外，所有试剂均为分析纯，试验用水为超纯水。

- 3.4.1 氮气：纯度大于 99.999%。
- 3.4.2 氢气：纯度大于 99.99%。
- 3.4.3 助燃气：空气。
- 3.4.4 氯化钠，优级纯，于 550℃烘烤 2 h 以去除吸附的有机物。
- 3.4.5 甲醇：色谱纯
- 3.4.6 超纯水：电阻率大于 18.0MΩ。
- 3.4.7 色谱标准物：二氯甲烷（99.8%），苯（99.5%），甲苯（99.5%），1,2-二氯乙烷（99.5%），乙苯（99.5%），对二甲苯（99.0%），间二甲苯（99.5%），异丙苯（99.5%），邻二甲苯（99.0%），氯苯（99.0%），苯乙烯（99.5%），均为色谱纯标准。

#### 3.5 样品

- 3.5.1 样品的稳定性：样品待测组分易挥发，需低温保存，尽快测定。
- 3.5.2 样品的采集：用棕色磨口玻璃瓶（3.3.5）采集水样，取自来水时先放水 1 min，将水样沿瓶壁缓慢倒入瓶中，瓶中不留顶上空间和气泡，加盖密封。
- 3.5.3 样品的处理：准确吸取 10 mL 水样于顶空瓶中，加入 3.7 g 氯化钠（3.4.4），立即密封顶空瓶，轻轻摇匀。手动进样时，密封的顶空瓶放入水浴温度为 60℃水浴锅中平衡 15 min。若为自动顶空进样方式，密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样器中，在 60℃高速震荡的条件下平衡 15 min。
- 3.5.4 样品的测定：抽取顶空瓶内液上空间气体，可平行测定三次。

#### 3.6 分析步骤

##### 3.6.1 仪器的调整

由于仪器分析条件常因实验条件不同而有差异，所以应根据所用气相色谱仪和顶空进样系统的型号和性能，制定最佳分析条件，可参考如下仪器分析条件。

##### 3.6.1.1 气相色谱仪条件

A 进样口温度：220℃。

B 检测器温度：250℃。

C 气体流量：采用恒流进样方式，载气 2.0 mL/min，分流比 1:1，氢气 40 mL/min，空气 450 mL/min。

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

### 3.6.1.2 顶空进样系统条件（自动顶空进样方式时）

A 温度：炉温为 60 °C，定量管温度为 70 °C，传输线温度为 80 °C。

B 压力：传输线压力为 63 kPa，顶空瓶压力为 72 kPa。

C 时间：样品平衡时间为 15 min，充压时间为 0.15 min，充入定量管时间为 0.15 min，定量管平衡时间为 0.10 min，进样时间为 1.0 min。

D 顶空进样系统采用高速振荡。

E 进样量为 1 000 μL。

### 3.6.2 校准

#### 3.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

#### 3.6.2.2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时用新标准使用溶液绘制工作曲线或相应因子进行计算。

B 标准样品的制备

a 标准储备溶液的制备：分别称取二氯甲烷、苯、甲苯、1, 2 二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯 10~500 mg（精确至 0.1 mg）于 10 mL 容量瓶中，用甲醇（3.4.5）溶解并定容至刻度，此溶液分别为 11 种有机物的单标储备溶液。

b 混合标准使用溶液：根据每种化合物在仪器上的灵敏度，确定其在混合标准溶液中的浓度。

移取一定量的 11 种有机物的单标储备溶液（3.6.2.2.B.a）于一个 100 mL 容量瓶中，用甲醇（3.4.5）定容至刻度，制成混合标准使用液（见表 1）。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 在工作范围内相对标准偏差小于 10% 即可认为处于稳定状态。

b 每批样品必须同时制备工作曲线。

#### 3.6.2.3 工作曲线的制作：准确移取一定体积的 11 种有机物的混合标准使用溶液

（3.6.2.2.B.b），用水逐级稀释成 11 种有机物的混合标准系列（见表 1）。再取 6 个顶空瓶（3.3.4），分别称取 3.7 g 氯化钠（3.4.4）于 6 个顶空瓶中，加入 11 种有机物的混合标准系列各 10 mL，立即密封顶空瓶，轻轻摇匀，手动进样时，密封的顶空瓶放入水浴温度为 60 °C 的水浴锅中平衡 15 min，抽取顶空瓶内液上空间气体 1 000 μL 注入色谱仪。若为自动顶空进样方式，密封的顶空瓶直接放入自动顶空进样器。以测得的峰面积或峰高为纵坐标，各组分的浓度为横坐标，分别绘制工作曲线。

表 1 11 种有机物的混合标准溶液配制

序号	化合物	混合标准使用液质量浓度 (mg/L)	系列 1 质量浓度 (μg/L)	系列 2 质量浓度 (μg/L)	系列 3 质量浓度 (μg/L)	系列 4 质量浓度 (μg/L)	系列 5 质量浓度 (μg/L)	系列 6 质量浓度 (μg/L)
1	二氯甲烷	400	20.0	40.0	80.0	160	240	320
2	苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
3	甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
4	1, 2 二氯	400	20.0	40.0	80.0	160	240	320

	乙烷							
5	乙苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
6	对二甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
7	间二甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
8	异丙苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
9	邻二甲苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
10	氯苯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0
11	苯乙烯	100	5.00	10.0	20.0	40.0	60.0	80.0

### 3.6.3 试验

#### 3.6.3.1 进样

A 进样方式：直接进样

B 进样量：1 000  $\mu$  L。

C 操作

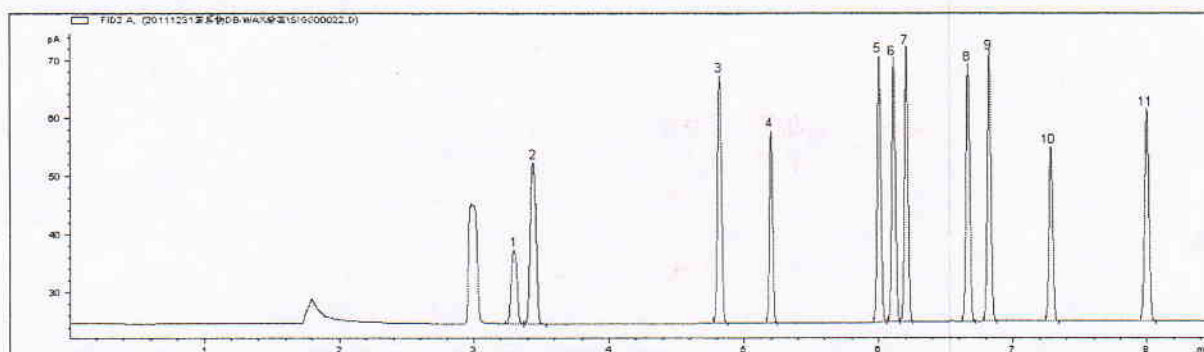
a 手动进样时，用洁净的微量注射器(3.3.7)于待测样品中抽吸几次，排除气泡，取 1 000  $\mu$  L 液上气相样品迅速注入带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪中进行测定，并立即拔出注射器。

b 若为自动顶空进样方式，放待测样品于顶空进样系统中，60  $^{\circ}$ C 高速震荡平衡 15 min 后，吸取 1 000  $\mu$  L 液上气相样品注入带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪中进行测定。

3.6.3.2 记录：以标样核对，记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

#### 3.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图：见图 1。



1—二氯甲烷；2—苯；3—甲苯；4—1, 2 二氯乙烷；5—乙苯；6—对二甲苯；7—间二甲苯；8—异丙苯；  
9—邻二甲苯；10—氯苯；11—苯乙烯

图 1 标准色谱图

B 定性分析

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

C 定量分析

a 色谱峰的测量：可量峰高或峰面积，用色谱工作站时自动测量并记录。用记录仪时需人工测量。

b 计算：根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

### 3.7 结果的表示

#### 3.7.1 定性结果

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

#### 3.7.2 定量结果：

3.7.2.1 含量的表示方法：以微克每升表示 ( $\mu\text{g/L}$ )。

3.7.2.2 精密性与准确度：5 个实验室测定低、中、高浓度的人工合成水样，其平均相对标准偏差 (RSD) 和回收率数据见表 2。

表 2 测定结果相对标准偏差和回收率

序号	化合物	低浓度平均 加标回收率 (%)	低浓度相对 标准偏差 (%)	中浓度平均 加标回收率 (%)	中浓度相对 标准偏差 (%)	高浓度平均 加标回收率 (%)	高浓度相对 标准偏差 (%)
1	二氯甲烷	98.3	3.6	99.2	2.2	98.0	3.0
2	苯	95.2	2.4	98.4	3.3	96.4	2.6
3	甲苯	94.1	2.7	95.8	3.4	94.7	2.5
4	1, 2 二氯 乙烷	99.4	3.4	101.1	2.6	97.5	2.1
5	乙苯	96.5	2.2	94.8	3.2	93.3	2.3
6	对二甲苯	93.9	3.1	92.6	3.2	93.5	2.3
7	间二甲苯	97.5	3.2	92.2	3.0	94.6	2.0
8	异丙苯	93.7	3.0	94.6	3.3	92.4	2.2
9	邻二甲苯	95.0	2.8	95.0	2.9	93.7	2.2
10	氯苯	96.2	3.2	94.6	2.6	95.0	2.1
11	苯乙烯	96.3	3.0	93.8	2.4	94.0	1.8

## 4 生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的检验方法—液相色谱串联质谱联用法

### 4.1 范围

本方法规定了用液相色谱串联质谱联用法测定生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺。

本法适用于生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的测定。

本法测定范围为 2.0~50.0  $\mu\text{g/L}$ ，若取水样 100 mL 浓缩至 1.0 mL 测定，样品最低定量浓度为 0.020  $\mu\text{g/L}$ 。

水中常见共存离子及化合物均不干扰测定。

### 4.2 原理

本方法应用稳定性同位素稀释技术，在试样中加入  $^{13}\text{C}_3$  标记的丙烯酰胺内标溶液，经活性炭固相萃取柱富集，甲醇洗脱，氮吹至近干，用水定容，经 0.22  $\mu\text{m}$  膜过滤后，以液相色谱

谱-质谱/质谱的多反应监测(MRM)进行检测,内标法定量。

### 4.3 试剂与材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定的一级水。

4.3.1 甲酸:色谱纯。

4.3.2 甲醇:色谱纯。

4.3.3 乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):色谱纯。

4.3.4 丙烯酰胺( $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ) 标准品(纯度>99%)。

4.3.5  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺( $^{13}\text{CH}_2^{13}\text{CH}^{13}\text{CONH}_2$ ) 内标准溶液(1 mg/mL, 甲醇溶液)。

4.3.6 固相萃取柱:在10 mL 固相萃取柱底部安放聚乙烯筛板,加入活性炭(200 目)500 mg,轻轻敲击使填料均匀,再放置一块聚乙烯筛板,压实。

### 4.4 仪器

4.4.1 液相色谱-质谱/质谱联用仪(LC-MS/MS)。

4.4.2 超纯水装置。

4.4.3 分析天平:感量为0.1 mg。

4.4.4 离心机:转速 $\leq 10\ 000$  rpm。

4.4.5 0.22  $\mu\text{m}$  水系针筒式微孔滤膜过滤器。

4.4.6 固相萃取装置。

### 4.5 样品

4.5.1 水样采集及保存方法:采样用磨口玻璃瓶采集样品,采集后,水样存放于4  $^{\circ}\text{C}$  环境下避光保存,以防止水样中的痕量丙烯酰胺分解。

4.5.2 样品处理:将固相萃取柱分别用5 mL 甲醇、5 mL 水活化(活化时不要让液体流干)。取水样100 mL,加入10 mg/L  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标工作溶液5.0  $\mu\text{L}$ ,混匀,以约5 mL/min 流速通过固相萃取柱,氮气吹干萃取柱,用10 mL 甲醇洗脱,将洗脱液在40 $^{\circ}\text{C}$  下用氮气吹至近干,用1.0 mL 水溶解,过0.22  $\mu\text{m}$  水相滤膜后上机测定;浑浊的水样预先采用定性滤纸过滤,再加入内标后同上处理。

### 4.6 分析步骤

#### 4.6.1 仪器的调整

##### 4.6.1.1 色谱条件

色谱柱为C18柱(2.1 mm $\times$ 150 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ )或等效柱。

流动相:乙腈+甲酸水溶液[ $\varphi(\text{HCOOH})=0.1\%$ ]=10+90。

流速:0.2 mL/min。

进样体积:20  $\mu\text{L}$ 。

柱温:30  $^{\circ}\text{C}$ 。

##### 4.6.1.2 质谱条件

三重四极串联质谱仪

检测方式:多反应离子监测(MRM)。

电离方式:阳离子电喷雾电离源(ESI $^+$ )。

喷雾电压:4 500 V。

离子源温度: 600 °C。

气帘气压力: 40 psi。

碰撞气流速: 中等。

源内气: 60 L/min。

辅助气: 50 L/min。

定量离子: 丙烯酰胺为  $m/z$  72>55, 定性离子为  $m/z$  72>44;  $^{13}\text{C}_3$  丙烯酰胺为  $m/z$  75>58, 定性离子为  $m/z$  75>45。

#### 4.6.2 校准

4.6.2.1 校准方法: 内标法。

4.6.2.2 标准样品

A 使用次数: 每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 丙烯酰胺标准储备溶液 ( $\rho = 1\ 000\ \text{mg/L}$ ): 准确称取丙烯酰胺标准品 0.010 0 g, 用甲醇 (4.3.2) 溶解并定容至 10 mL。置 -20 °C 冰箱中, 可保存一年。

b 丙烯酰胺中间溶液 ( $\rho = 10\ \text{mg/L}$ ): 移取丙烯酰胺标准储备溶液 0.10 mL, 加甲醇稀释至 10 mL。置 -20 °C 冰箱中, 可保存一年。

c 丙烯酰胺工作溶液 ( $\rho = 0.10\ \text{mg/L}$ ): 移取丙烯酰胺中间溶液 0.10 mL, 用甲酸溶液 [ $\varphi(\text{HCOOH}) = 0.1\%$ ] 稀释至 10 mL。现用现配。

d  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标样品的制备: 移取内标溶液 (4.3.5) 0.10 mL, 用甲醇 (4.3.2) 稀释至 100 mL, 使  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺浓度为 1.0 mg/L, 置 -20 °C 冰箱, 可保存一年。

4.6.2.3 标准曲线的绘制: 分别移取 0.20、0.50、1.0、2.0 和 5.0 mL 丙烯酰胺工作溶液 (4.6.2.2.B.c) 与内标工作溶液 (4.6.2.2.B.d) 0.05 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲酸溶液 [ $\varphi(\text{HCOOH}) = 0.1\%$ ] 稀释至刻度。标准系列溶液中丙烯酰胺的浓度分别为 2.0、5.0、10.0、20.0 和 50.0  $\mu\text{g/L}$ , 内标浓度为 5.00  $\mu\text{g/L}$ 。现用现配。将标准系列工作液分别注入液相色谱-质谱/质谱系统, 测定相应的丙烯酰胺及其内标的峰面积, 以各标准系列工作液的丙烯酰胺进样浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 为横坐标, 以丙烯酰胺 ( $m/z$  72>55) 和  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标 ( $m/z$  75>58) 的峰面积比为纵坐标, 绘制标准曲线。

4.6.3 试样溶液的测定试验

4.6.3.1 进样

进样量: 20  $\mu\text{L}$ 。

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

4.6.3.3 质谱图的考察

A 标准多反应监测图和各物质的碎片离子图: 见图 1 和图 2。

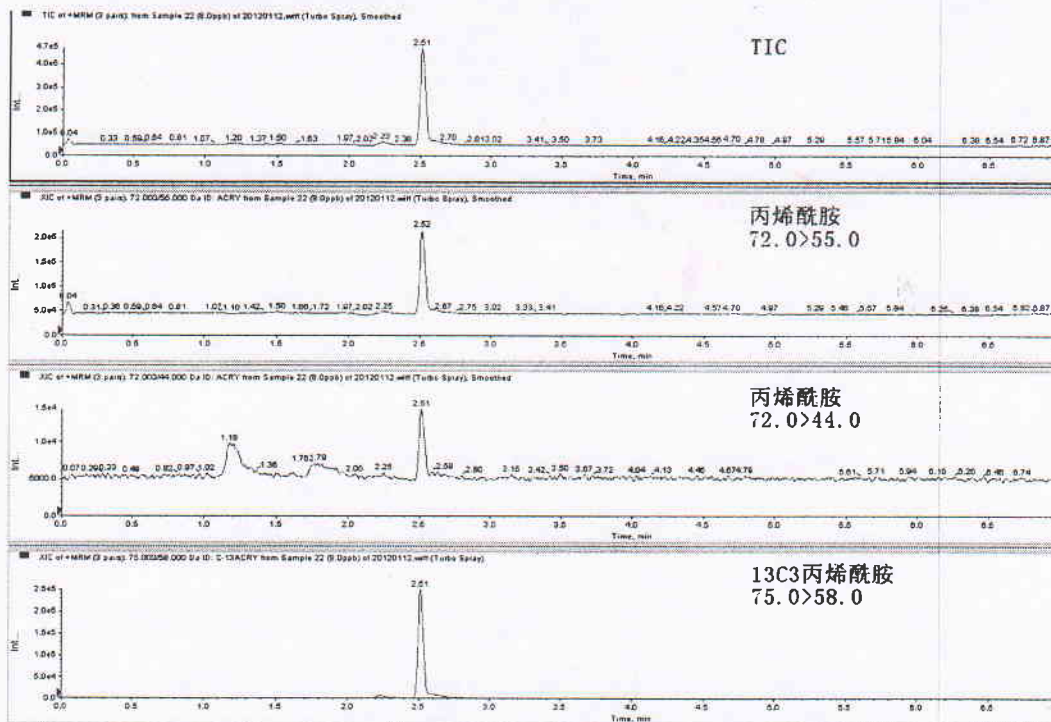
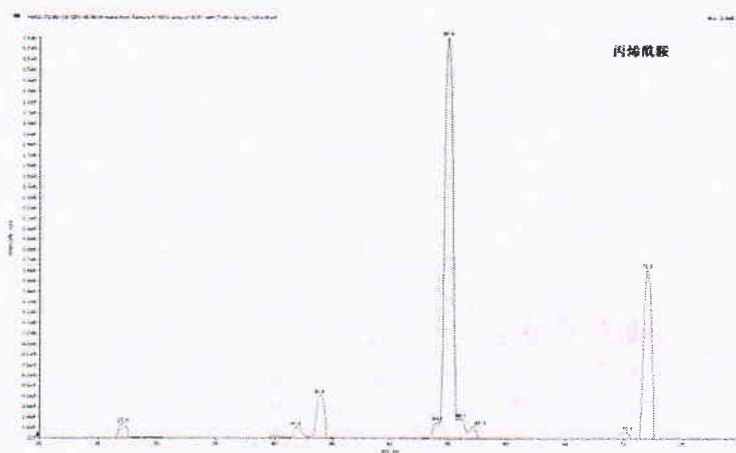


图1 丙烯酸胺及同位素内标  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酸胺的多反应监测图

从上至下依次为总离子流图 (TIC), 丙烯酸胺选择离子流图 (72→55), (72→44) 和  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酸胺内标选择离子流图 (75→58)



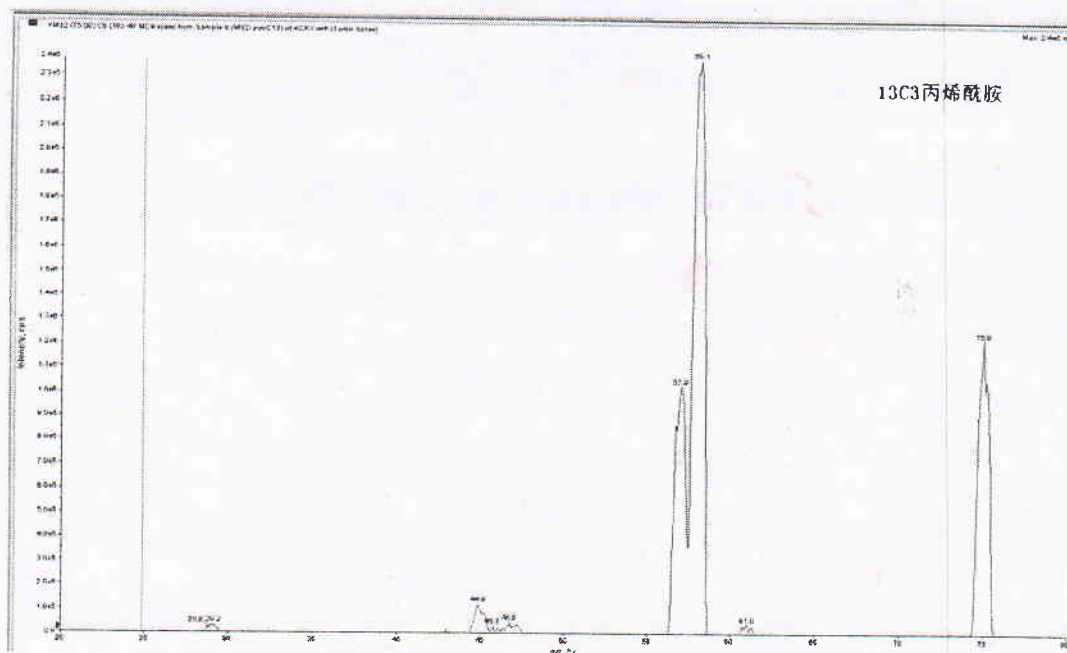


图2 丙烯酸酰胺(上)及内标  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酸酰胺(下)的碎片离子质谱图

B 定性分析

a 定性要求：根据丙烯酸酰胺和内标的各个碎片离子的丰度比及保留时间定性，要求所检测的丙烯酸酰胺色谱峰信噪比(S/N)大于3，被测试样中目标化合物的保留时间与标准溶液中目标化合物的保留时间一致，同时被测试样中目标化合物的相应监测离子丰度比与标准溶液中目标化合物的色谱峰丰度比一致，允许的偏差见表1。

表1 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (基线峰的%)	允许的相对偏差 (RSD, %)
>50	±20
>20 ~50	±25
>10 ~20	±30
≤10	±50

C 定量分析

a 定量离子峰面积比的测量：记录同一溶液中丙烯酸酰胺 ( $m/z$  72>55) 峰面积和  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酸酰胺内标 ( $m/z$  75>58) 的峰面积，计算其比值。

b 计算

试样中丙烯酸酰胺含量按下式用内标法计算：

$$\rho(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2) = \frac{\rho_A \times V_1}{V_2 \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\rho$  ( $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ) —— 试样中丙烯酸酰胺的含量，单位为 mg/L；
- $\rho_A$  —— 试样中丙烯酸酰胺 ( $m/z$  55) 色谱峰与  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酸酰胺内标 ( $m/z$  58) 色谱峰的峰面积比值对应的丙烯酸酰胺质量浓度，单位为  $\mu\text{g/L}$ ；
- $V_1$  —— 样品制备液体积，单位为 mL；



$V_2$

——取样体积，单位为 mL。

#### 4.7 结果的表示

##### 4.7.1 定性结果

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

##### 4.7.2 定量结果

4.7.2.1 含量的表示方法: 结果大于 0.001 mg/L 时保留三位有效数字, 结果小于 0.001 mg/L 时保留两位有效数字。

4.7.2.2 精密度和回收率: 七个实验室间对加标水样进行测定, 丙烯酰胺浓度为 2  $\mu\text{g/L}$  ~ 10  $\mu\text{g/L}$  和 15  $\mu\text{g/L}$  ~ 25  $\mu\text{g/L}$  时, 相对标准偏差为 1.8 % ~ 3.8 % 和 2.2 % ~ 3.6 %; 加标回收率为 96.2 % ~ 101.0 % 和 95.5 % ~ 101.5 %。

### 5 生活饮用水及其水源水中微囊藻毒素的检验方法—液相色谱串联质谱联用法

#### 5.1 范围

本方法规定了用液相色谱串联质谱联用法测定生活饮用水及其水源水中五种微囊藻毒素: 微囊藻毒素-RR (MC-RR)、微囊藻毒素-YR (MC-YR)、微囊藻毒素-LR (MC-LR)、微囊藻毒素-LW (MC-LW)、微囊藻毒素-LF (MC-LF)。

本法适用于生活饮用水及其水源水中五种微囊藻毒素的测定。

本法测定范围为 0.5 ~ 50  $\mu\text{g/L}$ , 最低检测质量为 MC-LR 0.0016 ng, MC-RR 0.0012 ng, MC-YR 0.0014 ng, MC-LW 0.0016 ng 和 MC-LF 0.0016 ng。进样 20  $\mu\text{L}$  时, 5 种微囊藻毒素的最低检出质量浓度为: MC-LR 0.08  $\mu\text{g/L}$ , MC-RR 0.06  $\mu\text{g/L}$ , MC-YR 0.07  $\mu\text{g/L}$ , MC-LW 0.08  $\mu\text{g/L}$  和 MC-LF 0.08  $\mu\text{g/L}$ 。

水中常见共存离子及化合物均不干扰测定。

#### 5.2 原理

本方法采用水样经针式微孔滤膜过滤后直接进样的方法, 以液相色谱-质谱/质谱的多反应监测 (MRM) 进行检测生活饮用水及其水源水中五种微囊藻毒素 (MC-RR, MC-YR, MC-LR, MC-LW 和 MC-LF), 外标法定量。

#### 5.3 试剂与材料

除非另有说明, 本方法所用试剂均为分析纯, 水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.3.1 甲酸: 色谱纯。

5.3.2 甲醇: 色谱纯。

5.3.3 乙腈 (CH<sub>3</sub>CN)。

5.3.4 五种微囊藻毒素 (MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF) 标准品 (纯度 > 99%)。

#### 5.4 仪器

5.4.1 液相色谱-质谱/质谱联用仪 (LC-MS/MS)。

5.4.2 超纯水装置。

5.4.3 分析天平: 感量为 0.1 mg。

5.4.4 离心机: 转速  $\leq$  10 000 rpm。

5.4.5 0.22  $\mu\text{m}$  针筒式微孔滤膜过滤器。

## 5.5 样品

5.5.1 水样采集及保存方法：用磨口玻璃瓶采集不少于 5L 样品，水样存放于 4℃ 环境下避光保存，可保存 7 天。

5.5.2 样品预处理：洁净的水样过 0.22  $\mu\text{m}$  水系微孔滤膜后测定，浑浊的水样经定性滤纸过滤后再经 0.22  $\mu\text{m}$  水系微孔滤膜过滤后测定。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 仪器的调整

#### 5.6.1.1 色谱参考条件

色谱柱：C18 柱（、2.1 mm $\times$ 150 mm，5  $\mu\text{m}$ ）或等效柱。

流动相：甲醇+甲酸水溶液[ $\phi$ （HCOOH）=0.1%]=10+90。

流速：0.2 mL/min。

进样体积：20  $\mu\text{L}$ 。

柱温：26  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 5.6.1.2 质谱参考条件

三重四极串联质谱仪

检测方式：多反应监测（MRM）。

电离方式：阳离子电喷雾电离源（ESI<sup>+</sup>）。

喷雾电压：5500 V。

离子源温度：600  $^{\circ}\text{C}$ 。

气帘气压力：20 psi。

碰撞气流速：中等。

源内气：50 L/min。

辅助气：60 L/min。

入口电压：10 V。

驻留时间：100 ms。

母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量和碰撞池电压见表 1。

表 1 微囊藻毒素母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量和碰撞池电压

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 (V)	碰撞能量 (V)	碰撞池电压 (V)
微囊藻毒素 -LR	995.3	213.0 *	60	75	16
		135.0	60	68	16
		375.1	60	123	16
微囊藻毒素 -RR	519.9	135.0 *	110	36	12
		127.1	110	47	10
		440.2	110	39	20
微囊藻毒素 -YR	1045.6	213.0 *	60	125	18
		375.1	60	76	17
		135.1	60	68	14
微囊藻毒素 -LW	1025.4	135.0 *	60	100	13
		375.1	60	55	19
		213.0	60	80	20

微囊藻毒素	986.6	135.0 *	60	90	13
-LF		375.1	60	50	18
		213.1	60	66	14

注：\* 为定量离子

## 5.6.2 校准

### 5.6.2.1 校准方法：外标法。

### 5.6.2.2 标准样品。

A 使用次数：每次分析样品时用标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)标准储备溶液(1 000 mg/L)：准确称取五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)标准品 0.010 0 g，分别用甲醇溶解并定容至 10 mL，配成 MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF 质量浓度各为 1 000 mg/L 的单标溶液，置-20 °C 冰箱中，可保存 1 年。

b 五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)混合中间溶液(100 mg/L)：移取五种微囊藻毒素标准储备溶液(5.6.2.2.B.a) 1.0 mL，加甲醇(5.3.2)稀释至 10 mL，使五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)质量浓度为 100 mg/L，置-20 °C 冰箱中，可保存 1 年。

c 五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)混合工作溶液(1.0 mg/L)：移取混合中间溶液(5.6.2.2.B.b) 0.1 mL，用甲酸溶液[ $\varphi$ (HCOOH)=0.1%]稀释至 10 mL，使五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)质量浓度为 1.0 mg/L。现用现配。

5.6.2.2.1 标准曲线的绘制：取六个 10 mL 容量瓶，分别移取 5.0  $\mu$ L, 20.0  $\mu$ L, 50.0  $\mu$ L, 100 $\mu$ L, 200  $\mu$ L 和 500  $\mu$ L 五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)混合工作溶液(5.6.2.2.B.c)，用甲酸溶液[ $\varphi$ (HCOOH)=0.1%]稀释至刻度。标准系列溶液中五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)的浓度分别为 0.50  $\mu$ g/L, 2.0  $\mu$ g/L, 5.0  $\mu$ g/L, 10.0  $\mu$ g/L, 20.0  $\mu$ g/L 和 50.0  $\mu$ g/L。现用现配。各取 20  $\mu$ L 分别注入液相色谱-质谱/质谱系统，测定相应的五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)的峰面积，以各标准系列工作液的五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)进样浓度( $\mu$ g/L)为横坐标，以五种微囊藻毒素(MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF)定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

## 5.6.3 试验

### 5.6.3.1 进样

A 方式：直接进样。

B 进样量：20  $\mu$ L。

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

### 5.6.3.3 质谱图的考察

A 标准 MRM 图和各物质的碎片离子图：见图 1 和图 2。

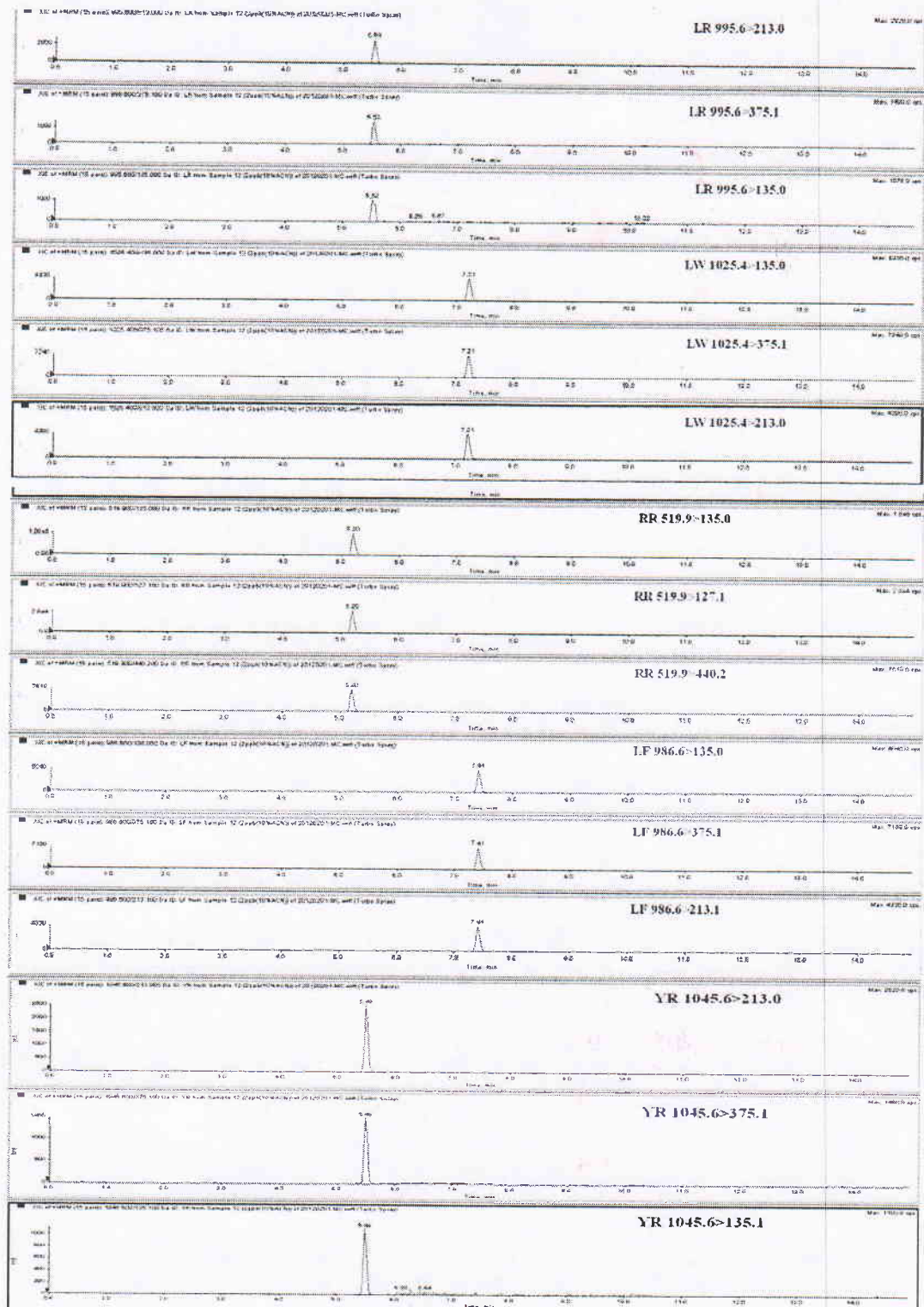


图1 五种微囊藻毒素 (MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF) 的MRM图  
 从上至下依次为 MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF 的选择离子流图

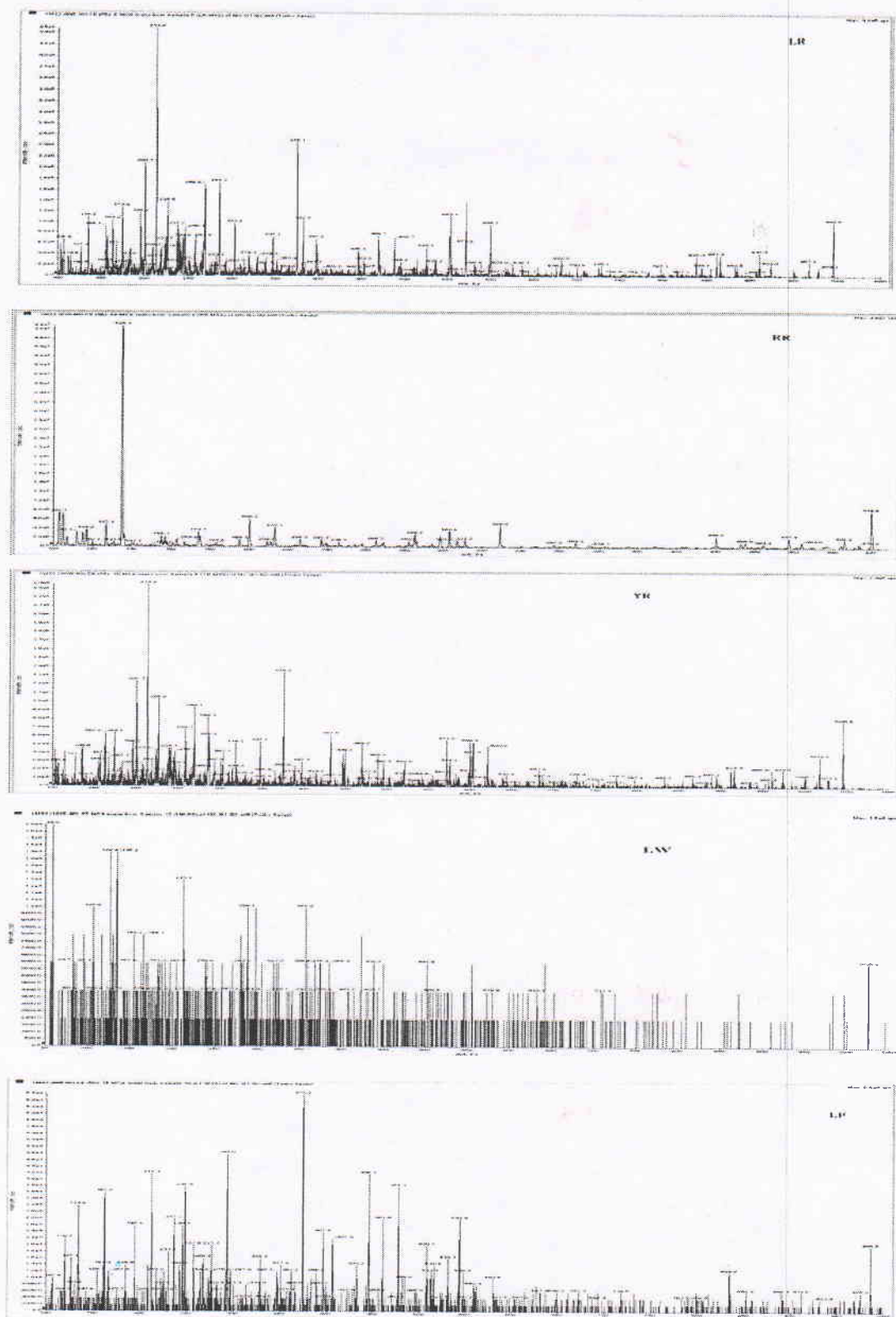


图2 五种微囊藻毒素 (MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF) 的碎片离子质谱图

### B 定性分析

a 定性要求: 根据五种微囊藻毒素 (MC- RR, MC-YR, MC-LR, MC-LW 和 MC-LF), 各个碎片离子的丰度比及保留时间定性, 要求所检测的五种微囊藻毒素色谱峰信噪比(S/N)大于

3, 被测试样中目标化合物的保留时间与标准溶液中目标化合物的保留时间一致, 同时被测试样中目标化合物的相应监测离子丰度比与标准溶液中目标化合物的色谱峰丰度比一致, 允许的偏差见表 2。

表 2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (基线峰的%)	允许的相对偏差 (RSD, %)
>50	±20
>20 ~50	±25
>10 ~20	±30
≤10	±50

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

c 保留时间: MC-RR 5.20 min、MC-YR 5.49 min、MC-LR 5.54 min、MC-LW 7.21 min、MC-LF 7.41 min。

#### C 定量分析

以五种微囊藻毒素 (MC-LR, MC-RR, MC-YR, MC-LW 和 MC-LF) 定量离子峰面积对应标准曲线中查得的含量作为定量结果, 水样中五种微囊藻毒素含量均以微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ ) 表示;

### 5.7 结果的表示

#### 5.7.1 定性结果

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

#### 5.7.2 定量结果

5.7.2.1 含量的表示方法: 以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示, 结果保留三位有效数字 (或小数点后 1 位)。

#### 5.7.2.2 精密度与准确度

四家实验室测定精密度试验低浓度 ( $1.0\ \mu\text{g/L}$ )、中浓度 ( $5.0\ \mu\text{g/L}$ ) 及高浓度 ( $20.0\ \mu\text{g/L}$ ) MC-LR 相对标准偏差为 2.92%~4.17%, 2.17%~3.53%, 1.37%~2.87%; MC-RR 相对标准偏差为 3.78%~4.17%, 2.35%~3.35%, 1.17%~3.12%; MC-YR 相对标准偏差为 3.33%~4.00%, 2.11%~3.69%, 1.57%~2.23%; MC-LW 相对标准偏差为 3.32%~4.22%, 2.18%~3.58%, 1.92%~2.27%; MC-LF 相对标准偏差为 3.77%~4.57%, 2.33%~4.01%, 2.02%~2.74%。方法加标回收率低浓度 ( $1.0\ \mu\text{g/L}$ )、中浓度 ( $5.0\ \mu\text{g/L}$ ) 及高浓度 ( $20.0\ \mu\text{g/L}$ ) MC-LR 分别为 98.2%~103.0%, 99.1%~99.9%, 94.0%~99.5%; MC-RR 为 96.6%~103.3%, 99.3%~100.6%, 95.0%~100.5%; MC-YR 为 96.8%~101.1%, 98.4%~99.4%, 96.5%~101.5%; MC-LW 为 92.8%~98.3%, 96.6%~98.4%, 94.5%~96.0%; MC-LF 为 95.5%~98.2%, 98.8%~99.5%, 94.5%~97.5% 之间。

## 6 生活饮用水中环氧氯丙烷的检验方法—气相色谱质谱联用

### 6.1 范围

本方法规定了用气相色谱质谱联用法测定生活饮用水及其水源水中的环氧氯丙烷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中环氧氯丙烷的测定。

本法环氧氯丙烷最低检测质量为 0.06 ng, 若取 3 L 水样富集萃取, 萃取液旋转蒸发

浓缩至 1.0 mL，则最低检测质量浓度为 0.02  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

## 6.2 方法原理

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

## 6.3 试剂和材料

6.3.1 载气：氮气纯度大于 99.999%，高纯氮气纯度大于 99.999%。

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

6.3.3 盐酸溶液(1+9)：量取 10 mL 盐酸( $\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$ )溶解于 90 mL 纯水中。

6.3.4 甲醇：色谱纯。

6.3.5 二氯甲烷：色谱纯。

6.3.6 环氧氯丙烷：色谱纯。

## 6.4 仪器和设备

6.4.1 气相色谱-质谱联用仪(配 EI 源)。

6.4.2 工作站。

6.4.3 色谱柱：HP-INNOWAX 高弹石英毛细管柱： $(30\text{ m}\times 0.250\text{ mm}, 0.25\ \mu\text{m})$  或等效色谱柱。

6.4.4 微量注射器：5  $\mu\text{L}$ 。

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

6.4.6 电子天平：感量 0.000 1 g。

6.4.7 固相萃取仪。

6.4.8 C18 小柱。

6.4.9 棕色磨口塞玻璃瓶：1 L，2 L 和 3 L。

6.4.10 具塞刻度离心管，10 mL。

6.4.11 容量瓶，10 mL。

6.4.12 比色管，10 mL。

## 6.5 样品

6.5.1 样品的采集：水样采集在 1 L (2 L 或 3 L) 棕色磨口塞玻璃瓶(6.4.9)中，加 3 滴(6 滴 或 9 滴)甲基橙指示剂(6.3.2)，用氢氧化钠溶液或盐酸溶液(6.3.3)调至中性，供气相色谱质谱测定。水样采集后应该尽快进行萃取处理，当天不能处理时，要置于 4 $^{\circ}\text{C}$  冰箱内保存。

### 6.5.2 水样预处理

6.5.2.1 依次用 6 mL 甲醇(6.3.4)和 6 mL 纯水对 C18 小柱(6.4.8)进行活化，共活化 3 次。再取水样 1 L(2 L 或 3 L)，以 20 mL/min 的流速进行水样富集，再用高纯氮气(6.3.1)对 C18 小柱进行干燥，时间为 6 min，最后用 6 mL 二氯甲烷(6.3.5)进行洗脱两次，合并洗脱液。

### 6.5.2.2 浓缩

将洗脱液置于旋转蒸发器中，用少量二氯甲烷（6.3.5）洗涤用于接收的10 mL具塞刻度离心管（6.4.10）2次，洗液并入浓缩器中，将洗脱液于40℃水浴浓缩至1.0 mL。

6.5.2.3 同时用纯水按水样操作，同时测定空白。

## 6.6 分析步骤

### 6.6.1 仪器的参考调整条件

6.6.1.1 气化室温度：200℃。

6.6.1.2 离子源温度：230℃。

6.6.1.3 MS四极杆温度：150℃。

6.6.1.4 程序升温：初始温度50℃，保持1 min，以10℃/min的速率，升温至130℃，保持1 min。

6.6.1.5 载气压力：7.6522 Psi。

6.6.1.6 进样方式：分流进样或者无分流进样。

6.6.1.7 分流比3:1（可以根据仪器响应信号适当调整分流比）。

6.6.1.8 采样方式：选择离子扫描（SIM）。

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

6.6.1.10 溶剂延迟：4 min。

### 6.6.2 校准

6.6.2.1 定量分析中校准方法：外标法。

#### 6.6.2.2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

#### B 标准样品的制备：

a 环氧氯丙烷标准储备溶液的制备：在10 mL容量瓶中加入3 mL二氯甲烷（6.3.5），盖塞称量（精确至0.0001 g），加入4滴环氧氯丙烷（约0.1 g），盖塞在称量，加二氯甲烷（6.3.5）至刻度。两次质量之差即为环氧氯丙烷质量，并计算1 mL溶液中所含环氧氯丙烷的毫克数。若称取0.1000 g环氧氯丙烷置于10 mL容量瓶中，此溶液的 $\rho$ （C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO）=10 mg/mL。

b 环氧氯丙烷标准使用溶液：将环氧氯丙烷标准储备溶液（6.6.2.2.B.a）用二氯甲烷（6.4.5）配置成为 $\rho$ （C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO）=1.0  $\mu$ g/mL。

#### C 气相色谱质谱中使用标准样品的条件

a 标准进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

6.6.2.3 标准曲线的绘制：分别吸取环氧氯丙烷标准溶液（6.6.2.2.B.b）0，0.50，1.00，2.00，4.00和8.00 mL于10 mL比色管中，用二氯甲烷（6.3.5）稀释至刻度，混匀。各取1  $\mu$ L注入色谱质谱仪（6.4.1），以色谱质谱峰面积响应值为纵座标，以二氯甲烷中环氧氯丙烷标准溶液浓度为横座标，绘制标准曲线。

## 6.6.3 试验

### 6.6.3.1 进样

A 进样方式：直接进样。

B 进样量：1  $\mu$ L。

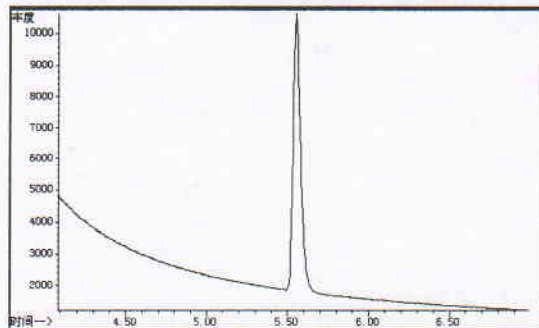
C 操作：自动进样器配洁净微量注射器进样针（6.4.4）于待测样品中，抽吸几次后，取1  $\mu$ L注入色谱质谱仪中分析。



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

### 6.6.3.3 色谱图的考察

A 环氧氯丙烷标准选择离子色谱图:



B 定性分析

a 保留时间: 环氧氯丙烷 5.548 min。

b 定性离子: 57, 49, 62 m / z。

C 定量分析

a 色谱峰面积响应值的测量: 色谱流出曲线之间的所包含的面积即为峰面积响应值。

b 定量离子: 57 m / z。

c 计算: 根据样品的峰高(或峰面积)响应值,通过校准曲线查得样品中环氧氯丙烷的质量浓度,按下式(1)进行计算。

$$\rho(C_3H_5ClO) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $\rho(C_3H_5ClO)$  —— 水样中环氧氯丙烷的质量浓度, mg/L;

$\rho_1$  —— 从标准曲线上查出环氧氯丙烷的质量浓度,  $\mu g / mL$ ;

$V_1$  —— 浓缩后萃取液的体积, mL;

$V$  —— 水样体积, mL。

## 6.7 结果的表示

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

6.7.2 定量结果

6.7.2.1 含量的表示方法: 按公式(1)计算出水样中环氧氯丙烷的质量浓度,以 mg / L 表示。

6.7.2.2 精密度和准确度: 5个实验室测定含环氧氯丙烷 0.10 ~ 1.0  $\mu g / L$  的生活饮用水,相对标准偏差在 1.9 % ~ 5.6 %,回收率在 90.5 % ~ 103 %之间,并计算批内相对标准偏差 < 5 %。

## 7 生活饮用水中 15 种半挥发性有机物的检验方法—固相萃取气相色谱质谱法

### 7.1 范围

本方法规定了用固相萃取/气相色谱-质谱法测定生活饮用水及其水源水中可被以聚合

物为吸附剂的固相萃取柱吸附,并具有热稳定性的有机物。本方法测定的有机物包括:敌敌畏、2,4,6-三氯酚、六氯苯、乐果、五氯酚、林丹、百菌清、甲基对硫磷、七氯、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、滴滴涕、苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和溴氰菊酯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中敌敌畏、2,4,6-三氯酚、六氯苯、乐果、五氯酚、林丹、百菌清、甲基对硫磷、七氯、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷、滴滴涕、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和溴氰菊酯等15种半挥发性有机物(SVOCs)含量的测定。

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

若取水样2 L测定,本法的最低检测质量浓度分别为:敌敌畏,0.19  $\mu\text{g/L}$ ;2,4,6-三氯酚,0.22  $\mu\text{g/L}$ ;六氯苯,0.13  $\mu\text{g/L}$ ;乐果,0.39  $\mu\text{g/L}$ ;五氯酚,0.54  $\mu\text{g/L}$ ;林丹,0.15  $\mu\text{g/L}$ ;百菌清,0.22  $\mu\text{g/L}$ ;甲基对硫磷,0.13  $\mu\text{g/L}$ ;七氯,0.14  $\mu\text{g/L}$ ;马拉硫磷,0.18  $\mu\text{g/L}$ ;毒死蜱,0.12  $\mu\text{g/L}$ ;对硫磷,0.14  $\mu\text{g/L}$ ;滴滴涕,0.15  $\mu\text{g/L}$ ;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯,0.24  $\mu\text{g/L}$ ;溴氰菊酯,0.42  $\mu\text{g/L}$ 。

## 7.2 原理

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

## 7.3 试剂和材料

7.3.1 溶剂:二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇均为色谱纯。

7.3.2 不含有机物高纯水:水中干扰物的浓度低于方法中待测物的检出限。可用自来水经活性炭吸附制备,也可用高纯水机制备。

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

7.3.4 无水硫酸钠:在马弗炉中400 $^{\circ}\text{C}$ 加热2小时。

### 7.3.5 标准溶液

7.3.5.1 标准储备溶液:1 mg/mL

可购买具有标准物质证书的标准溶液,标准溶液包括15种相关的分析组分、内标和回收率指示物。

也可用纯标准物质制备(称量法),以预先确认过成分纯度的液体或固体,用甲醇、乙酸乙酯或丙酮为溶剂配制标准储备溶液,浓度为1 mg/mL~5 mg/mL。

准确称取25.0 mg标准样品于5 mL容量瓶中,加入约4.5 mL甲醇、乙酸乙酯或丙酮溶解,定容到刻度,把标准储备溶液转移到安瓿瓶中4 $^{\circ}\text{C}$ 密封保存,可保存半年。

7.3.5.2 标准中间液(10  $\mu\text{g/mL}$ )

将标准储备溶液用丙酮(或乙酸乙酯)稀释配,制成所需的单一或混合化合物的标准中间溶液(建议浓度为10  $\mu\text{g/mL}$ )。将标准中间溶液转移到安瓿中,4 $^{\circ}\text{C}$ 密封保存,可保存1周。不能将所有的组分溶在同一中间溶液中保存。

7.3.5.3 内标及回收率指示物

用丙酮分别配制浓度为500  $\mu\text{g/mL}$ 的内标混合液(萘- $D_{10}$ 、菲- $D_{10}$ 、屈- $D_{12}$ )和回收率指示物(芘- $D_{10}$ ),再将500  $\mu\text{g/mL}$ 的回收率指示物用丙酮稀释成100  $\mu\text{g/mL}$ 。内标混合液

(萘-D<sub>10</sub>、菲-D<sub>10</sub>、屈-D<sub>12</sub>)和回收率指示物放于安瓿瓶中4℃密封保存。

#### 7.3.5.4 GC/MS 性能校准溶液

用二氯甲烷配制浓度为5 μg/mL的十氟三苯基磷(DFTPP)性能校准溶液,放于安瓿瓶中,4℃保存。

#### 7.3.5.5 标准曲线工作液

分别取标准中间液(7.3.5.2)0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0和2.0 mL于六个10 mL容量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻度,配制成0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0和2.0 μg/mL六个浓度的标准曲线工作液(2, 4, 6-三氯酚、乐果、五氯酚和溴氰菊酯四种物质则配制成0、0.5、1.0、2.0、4.0、5.0 μg/mL六个浓度),回收率指示物浓度与目标化合物浓度一致,每个标准曲线工作液中内标浓度均为2 μg/mL。将标准工作液转移至2 mL棕色样品瓶中,密封,4℃以下避光保存,用于色谱分析。

### 7.4 仪器

7.4.1 固相萃取装置:能同时萃取多个样品的手动或自动固相萃取装置。

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

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

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

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

7.4.6 微量注射器:10 μL, 50 μL, 100 μL和500 μL。

7.4.7 旋转蒸发器。

7.4.8 氮吹仪。

7.4.9 气相色谱-质谱联用仪。

7.4.9.1 气相色谱仪:可分流或不分流进样,具程序升温功能。

7.4.9.2 色谱柱:DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)弹性石英毛细管柱,或者同等极性的毛细管色谱柱。

7.4.9.3 质谱仪:使用EI方式离子化,标准电子能量为70 eV。能在1秒钟或更短的扫描周期内,从质量45 amu扫描至450 amu,加入5 ng十氟三苯基磷(DFTPP)调谐后,得到的质谱图必须符合表1的要求。

7.4.9.4 工作站和数据处理系统。

表1 十氟三苯基磷关键离子和离子丰度指标

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

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

## 7.5 仪器操作条件

### 7.5.1 色谱条件

7.5.1.1 气化室温度: 250 °C

7.5.1.2 柱温: 初始温度 50 °C 保持 4 min, 以每分钟 10 °C 升温至 280 °C, 保持 8 min。

7.5.1.3 载气: 高纯氦气。

7.5.1.4 柱流量: 1.0 mL/min, 不分流进样。

### 7.5.2 质谱条件

7.5.2.1 质谱扫描范围: 45 amu~450 amu。

7.5.2.2 离子源温度: 230 °C

7.5.2.3 界面传输温度: 280 °C

7.5.2.4 扫描时间: 1 sec/scan 或更少, 每个峰有 8 次扫描。

7.5.2.5 定量特征离子表

表 2 半挥发性有机物选择离子

编号	化合物	选择离子	定量离子
1	敌敌畏	109, 185, 79, 220	109
2	2,4,6-三氯酚	196, 198, 97, 132	196
3	六氯苯	284, 286, 142	284
4	乐果/内吸磷	87, 93, 125/88, 170, 60	87/88
5	五氯酚	266, 264, 268, 167	266
6	林丹( $\gamma$ -六六六)	181, 219, 109, 111	181
7	内标+百菌清	188, 189, 94/266, 264, 268	188/266
8	甲基对硫磷	109, 125, 263	109
9	七氯	100, 272, 274, 237	100
10	马拉硫磷	127, 173, 99, 125	127
11	毒死蜱	197, 97, 199, 125	197
12	对硫磷	291, 97, 109, 137	291
13	回收率指示物	212, 106, 211, 213	212
14	滴滴涕	235, 237, 165, 282	235
15	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	149, 167, 150	149
16	溴氰菊酯	181, 253, 77, 93	181

### 7.5.3 仪器校准

每次分析运行开始时, 应对 GC-MS 系统进行性能测试。向气相色谱质谱仪中加入 1  $\mu$ L 十氟三苯基膦溶液 (5 ng/ $\mu$ L), 用与分析样品相同的气相色谱及质谱条件获取背景校正质谱图, 其关键质量数必须达到表 1 的要求。若不能满足必须重新调节质谱仪使其符合要求。

## 7.6 操作步骤

### 7.6.1 水样的采集和保存

7.6.1.1 采集自来水时，打开水龙头放水 2~5 min，调节流速至 500 mL/min，水温稳定后采集 2.5 L 水样于棕色样品瓶，封好样品瓶。

7.6.1.2 水样送到实验室后，每升水样中加入约 100 mg 抗坏血酸，混合摇匀，以去除余氯，然后用盐酸溶液（7.3.3）将水样的 pH 值调至小于 2，在 4 °C 保存；水样应在采集后 24 小时之内过柱富集，萃取液装于密闭玻璃瓶中，避光储存在 4 °C 以下，2 天内完成分析。吸附水样后的小柱，若不能及时洗脱，可在低温下短期保存，一般不超过 10 天，以减少吸附到吸附剂上的有机物损失。

7.6.1.3 每批水样要带一个现场空白。

### 7.6.2 水样的前处理

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

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

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

7.6.2.4 脱水干燥：用氮吹或真空抽吸固相萃取柱至干，以去除水分。

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

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

### 7.6.3 标准曲线的绘制

分别取以上配制的六种不同浓度的标准使用溶液 1.0  $\mu$ L 上机测定，以测得的峰面积比值对相应的浓度绘制标准曲线。

### 7.6.4 样品测定

取 1.0  $\mu$ L 样品萃取液与标准曲线相同的条件下上机分析。

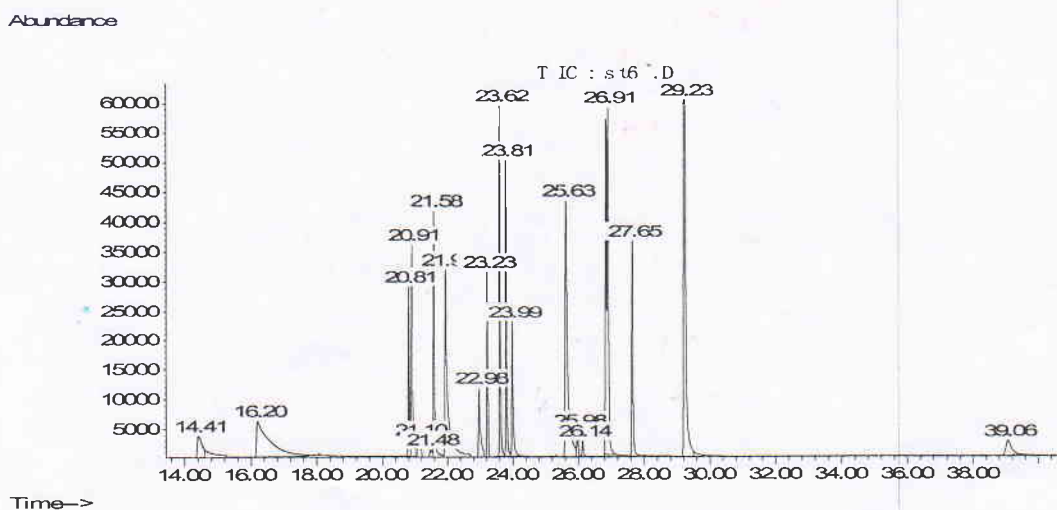


图 2 15 种半挥发性有机物的混合标准溶液测定总离子流图

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

## 7.7 结果计算

### 7.7.1 定性分析

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

计算标准曲线中各组分保留时间的标准偏差, 样品组分的保留时间漂移应在该组分标准偏差的 3 倍范围以内。

样品组分特征离子的相对强度与标准组分特征离子强度的相对误差在 30% 以内。

### 7.7.2 定量分析

用选择离子质谱图对组分进行定量分析, 本方法用内标定量法。

待测组分浓度的计算方法如下:

$$\rho_X = \frac{A_X \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RF} \times V}$$

式中:  $A_X$  ——待测组分定量离子的峰面积或高度;

$A_{IS}$  ——内标定量离子的峰面积或高度;

$\rho_X$  ——待测组分在水样中的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_{IS}$  ——加入仪器中的内标的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\overline{RF}$  ——待测组分的平均响应因子;

$V$  ——水样体积, L。

### 7.7.3 定量结果

以  $\mu\text{g/L}$  表示含量。

## 7.8 精密度和准确度

四个实验室对 15 种半挥发性有机物加标水样进行重复测定, 加标回收率和精密度见下表(表 3):

表 3 15 种半挥发性有机物的加标回收率和精密度

有机物	线性范围 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	精密度 RSD (%) (n=6)
敌敌畏	0.20~2.00	0.2	111	7.0
		1.0	99.4	3.1

2, 4, 6-三氯酚	0.50~5.00	0.2	82.4	7.1
		1.0	68.8	2.6
六氯苯	0.20~2.00	0.2	63.6	5.4
		1.0	76.7	2.4
乐果	0.50~5.00	0.5	102	2.8
		5.0	119	4.4
五氯酚	0.50~5.00	0.5	103	2.3
		5.0	110	3.7
林丹	0.20~2.00	0.2	88.8	5.7
		1.0	98.5	5.7
百菌清	0.20~2.00	0.2	112	3.3
		1.0	120	3.4
甲基对硫磷	0.20~2.00	0.2	121	4.7
		1.0	123	3.0
七氯	0.20~2.00	0.2	64.9	9.1
		1.0	67.2	3.0
马拉硫磷	0.20~2.00	0.2	84.9	5.6
		1.0	95.1	2.4
毒死蜱	0.20~2.00	0.2	75.8	6.2
		1.0	76.2	3.1
对硫磷	0.20~2.00	0.2	87.5	4.1
		1.0	93.3	2.8
滴滴涕	0.20~2.00	0.2	113	5.1
		1.0	94.0	2.5
苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.20~2.00	0.2	127	8.0
		1.0	122	6.2
溴氰菊酯	0.50~5.00	0.5	91.8	2.2
		5.0	92.8	1.0

## 7.9 质量控制

7.9.1 通过定期分析实验室试剂空白、实验室加标空白验证实验室的分析能力。

7.9.2 本底污染可能来自固相萃取柱，因为固相萃取柱可能释放酞酸酯等化合物至乙酸乙酯和二氯甲烷中。在分析样品之前或每次使用新的萃取柱时，都要做试剂空白，确保没有污染源。本底污染也可能来自溶剂、试剂和玻璃器皿。更换溶剂后，必须进行空白分析。如果试剂空白在待测物的停留时间附近出现峰值，影响了待测物的分析，在分析之前，找出污染原因，进行消除。

7.9.3 至少对 10% 的样品进行回收率数据检验，以便对测定数据进行评估，回收率应在 70% 至 130% 之内。

7.9.4 每个样品中的内标和回收率指示物的定量离子峰面积在一段时间内应相对稳定，其漂移不能大于 50%。

7.9.5 每天分析样品前，进行实验室试剂空白分析以检测背景污染。并进行标准曲线校核，确认标准曲线的适用性。

7.9.6 每批样品分析的中间要做加标空白样品，确保分析的准确性。

## 7.10 干扰及消除

7.10.1 所有玻璃器皿先用硫酸重铬酸钾洗液清洗，然后用自来水、不含有机物高纯水依次冲洗，晾干，最后用有机溶剂清洗，用铝箔封口，放置在干净地方，避免污染。非定量玻璃器皿可在马弗炉中 400℃加热 2 h 代替溶剂清洗，但定量用的玻璃器皿不能在超过 120℃条件下加热。

7.10.2 溶剂、试剂（包括不含有机物高纯水）、玻璃容器及处理样品所用其他器皿均可能含杂质而产生干扰，必须采用现场空白来验证实验中所用的材料是否存在干扰。若存在，找出干扰源，消除干扰。

7.10.3 在样品萃取的过程中，某些干扰物质也会被萃取出来形成干扰，干扰强度与水样的来源关系很大，总有机碳含量高的水样，其基线和干扰峰可能更高一些。

7.10.4 分析过程中的最大干扰来自试剂和固相萃取装置，因此需要做现场空白和实验室试剂空白以确定是否存在干扰，也需要对不同公司品牌的萃取柱进行试验，确保污染物不会干扰待测物的定性和定量。

7.10.5 当分析完高浓度样品紧接着分析低浓度样品时，会发生上次高浓度样品的残留物转入本次样品的污染现象，因此需要仔细清洗或更换注射器和不分流进样口，而且要分析溶剂空白以确保下一个样品的准确性。

7.10.6 水样中的颗粒物会堵塞萃取柱，降低萃取速率，使用适当的滤膜预先过滤水样可缩短萃取时间。

7.10.7 在实验过程中要使用玻璃器皿，避免使用塑料制品，塑料中普遍含有酞酸酯类污染物，对测定结果产生干扰。

## 8 生活饮用水呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2,4-滴的检验方法—液相色谱质谱法

### 8.1 范围

本方法规定了用液相色谱质谱法测定生活饮用水及其水源水中呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2,4-滴四种农药的含量。

本法适用于生活饮用水及其水源水中呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2,4-滴四种农药的测定。

本法最低检测质量分别为：呋喃丹 0.002 ng；草甘膦 2.0 ng；灭草松 0.006 ng 和 2,4-滴 0.01 ng。若进样 20 μL，最低检测质量浓度分别为：呋喃丹 0.10 μg/L；草甘膦 0.10 mg/L；灭草松 0.30 μg/L 和 2,4-滴 0.50 μg/L。

本法的检测线性范围分别为：呋喃丹 0.1~2.0 μg/L；草甘膦 0.2~4.0 mg/L；灭草松 0.5~10.0 μg/L；2,4-滴 0.5~10.0 μg/L。

在选定的分析条件下，干扰物质被液相色谱分离，再加上质谱的选择质量离子，其他物质不干扰测定。

### 8.2 原理

水样直接通过 0.22 μm 滤膜，用液相色谱分离，用保留时间和质谱的选择质量离子进行定性定量分析。

### 8.3 试剂

#### 8.3.1 标准储备溶液的配制



农药标样呋喃丹、草甘膦、灭草松、2, 4-滴(固体, 纯度大于或等于 98.0%)。取 10.0mg 标样草甘膦定容 10 mL, 得草甘膦储备溶液 1.0 mg/mL; 取 20.0 mg 标样呋喃丹定容 50 mL, 得呋喃丹储备溶液 0.4 mg/mL; 灭草松 2.0 mg 定容 10 mL, 得灭草松储备液 200 mg/L; 2, 4-滴取 2.0 mg 定容 10 mL, 得 2, 4-滴储备液 200 mg/L。这些储备溶液在使用前一天配制。

8.3.2 乙腈: 色谱纯。

8.3.3 超纯水: 电阻率大于 18.2 MΩ · cm。

#### 8.4 仪器

高效液相色谱质谱仪, 所配置的质谱是三重四极杆串联质谱。

#### 8.5 分析步骤

##### 8.5.1 色谱质谱条件

8.5.1.1 质谱条件(此条件仅作参考, 需要根据仪器的不同型号进行适当调整和设置)

电喷雾三重四极杆串联质谱:

呋喃丹: 正离子 ESI, 离子源温度: 500 °C, 离子喷雾电压: 5 000 V

草甘膦、灭草松和 2, 4-滴: 负离子 ESI。离子源温度: 500 °C, 离子喷雾电压: -4 500 V

采集方式: 多反应监测(MRM), 具体的离子对和所设定的去簇电压(DP)和碰撞能量(CE)见表 1

表 1 质谱/质谱联用检测

化合物	DP (V)	1.MRM	CE (V)	2.MRM	CE (V)
呋喃丹	43	221.1/165.2	18	221.1/123.1	31
草甘膦	-31	167.9/149.8	-15	167.9/62.8	-34
灭草松	-50	239.0/132.0	-37	239.0/175.0	-29
2,4-滴	-27	219.0/160.8	-22	219.0/124.9	-35

8.5.1.2 色谱条件(该条件仅作参考, 根据仪器的不同型号进行适当调整和设置)

色谱柱: 带极性的 C 18 柱 2.1 mm×50 mm, 5 μm, 或者相当性能的色谱柱; 流速: 0.6 mL/min; 进样量: 20 μL。柱温: 室温。流动相: A:超纯水甲酸溶液[φ(HCOOH)=0.1%], B: 乙腈, 梯度洗脱。初始流动相含 10%的 B, 到第 4 min 时线性增加至 90%的 B, 保持 1 min, 再恢复初始流动相, 平衡 3 min。

##### 8.5.1.3 四种农药的标准色谱图

四种农药的标准色谱图见图 1, 信号采集方式多反应监测 MRM(定量离子对: 呋喃丹: 221.1>164.2; 草甘膦: 167.9>149.8; 灭草松: 239.0>132.0; 和 2, 4-D: 219.0>160.8)。呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2, 4-滴的保留时间分别是: 3.35, 0.28, 3.84 和 3.90 min

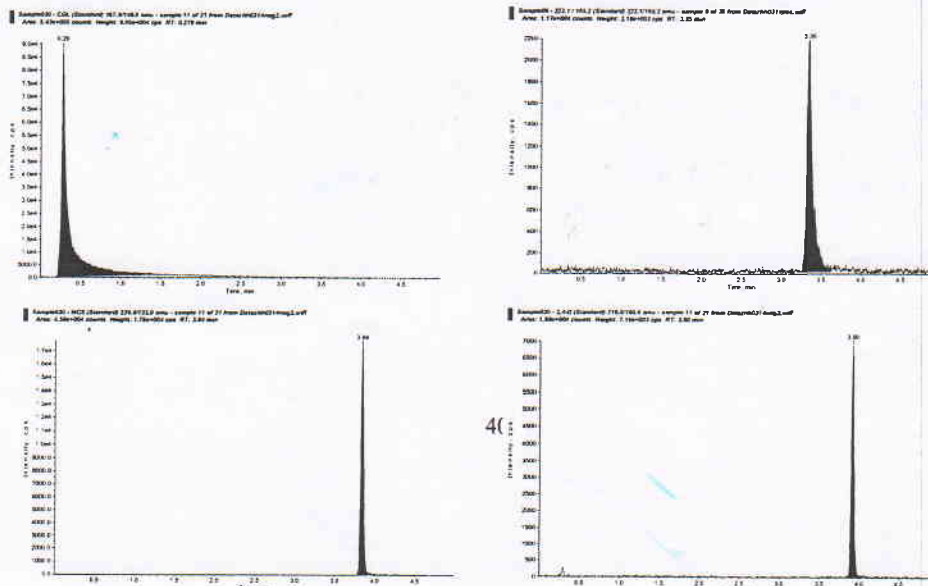


图1 四种农药的标准色谱图

### 8.5.2 样品的制备

用磨口玻璃瓶采集样品，样品在24小时内直接通过0.22 μm滤膜（若浑浊的水样先离心），装样品瓶，待分析，可保存在4℃冰箱，应在48小时内进行测定。

### 8.5.3 标准曲线的制备

取适量的各农药储备液至一个100 mL的容量瓶，用纯水稀释，配制的混标呋喃丹、草甘膦、灭草松和2,4-滴的浓度分别为2.0 μg/L、4.0 mg/L、10.0 μg/L和10.0 μg/L，再以此溶液为母溶液，依次用水稀释2倍，5倍，10倍，20倍。呋喃丹的系列浓度为：2.0, 1.0, 0.4, 0.2, 0.1 μg/L；草甘膦的系列浓度为4.0, 2.0, 0.8, 0.4, 0.2 mg/L；灭草松的系列浓度为10.0, 5.0, 2.0, 1.0, 0.5 μg/L；2,4-滴的系列浓度为10.0, 5.0, 2.0, 1.0, 0.5 μg/L。用配制的这5个浓度系列再加上空白样品，各进20 μL，以农药的浓度为横坐标，以农药的响应值为纵坐标，绘制标准曲线，计算标准曲线方程。

### 8.6 精密度和准确度

四个实验室测定了四种农药的加标水样，重复测定次数5~8次。四种农药的添加浓度范围分别为呋喃丹0.2~30.2 μg/L；草甘膦0.4~20.0 mg/L；灭草松1.0~42.8 μg/L；2,4-滴1.0~106 μg/L。2个实验室的回收率在95.6%~105%，相对标准偏差在0.8%~5.0%。1个实验室回收率在84.4%~112%之间，相对标准偏差在2.79%~9.11%之间。1个实验室的回收率在80.0%~113%，相对标准偏差在5.1%~9.9%。

## 9 生活饮用水及其水源水中灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷的测定方法—液相色谱串联质谱联用法

### 9.1 范围

本方法规定了用液相色谱串联质谱联用法测定生活饮用水及其水源水中灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂。

本法适用于生活饮用水及其水源水中灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷7种杀虫剂的测定。

本法测定范围为0.50~50 μg/L，最低检测质量为莠去津0.0004 ng、五氯酚0.002 ng、灭草松0.0006 ng、呋喃丹0.0008 ng、草甘膦0.001 ng、2,4-滴0.0008 ng和甲基对硫磷0.001 ng。进样20 μL时，七种杀虫剂的最低检出质量浓度为：莠去津0.10 μg/L、五氯酚0.30 μg/L、灭草松0.10 μg/L、呋喃丹0.13 μg/L、草甘膦0.17 μg/L、2,4-滴0.12 μg/L和甲基对硫磷0.16 μg/L。

水中常见共存离子及化合物均不干扰该七种化合物的测定。

## 9.2 原理

本方法采用水样经针式微孔滤膜过滤后直接进样的方法,以液相色谱-质谱/质谱的多反应监测(MRM)方式检测生活饮用水及其水源水中灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂,外标法定量。

## 9.3 试剂与材料

9.3.1 甲酸:色谱纯。

9.3.2 甲醇:色谱纯。

9.3.3 乙腈(CH<sub>3</sub>CN)。

9.3.4 灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂标准品(纯度>99%)。

注:除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为GB/T 6682规定的一级水

## 9.4 仪器

9.4.1 液相色谱-质谱/质谱联用仪(LC-MS/MS)。

9.4.2 超纯水装置。

9.4.3 分析天平:感量为0.1 mg。

9.4.4 离心机:转速≤10 000 rpm。

9.4.5 0.22 μm 针筒式微孔滤膜过滤器。

## 9.5 样品

9.5.1 水样采集及保存方法:用磨口玻璃瓶采集样品,于4℃环境下避光保存,可保存7天。

9.5.2 样品预处理:洁净的水样过0.22 μm水系微孔滤膜后测定,浑浊的水样经定性滤纸过滤后再经0.22 μm水系微孔滤膜过滤后测定。

## 9.6 分析步骤

### 9.6.1 色谱参考条件

色谱柱为C18柱(2.1 mm×150 mm, 5 μm)或等效柱。

流动相:(1)正离子模式:流动相为乙腈+甲酸水溶液[φ(HCOOH)=0.1%]=60+40,等度洗脱。(2)负离子模式:流动相为乙腈+氨水溶液[φ(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)=0.1%]=2+8,等度洗脱。

流速:0.2 mL/min。

进样体积:20 μL。

柱温:30℃。

### 9.6.2 质谱参考条件

三重四极杆串联质谱仪

检测方式:多反应监测(MRM)。

#### 9.6.2.1 对于测定莠去津、呋喃丹和甲基对硫磷

电离方式:正离子电喷雾电离源(ESI<sup>+</sup>)。

喷雾电压:5 500 V。

离子源温度:600℃。

气帘气压力:30 psi。

碰撞气流速中等。

源内气：50 L/min。

辅助气：60 L/min。

入口电压：10 V。

驻留时间：100 ms。

母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量和碰撞池电压见表 1。

#### 9.6.2.2 对于测定草甘膦、2,4-滴、五氯酚和灭草松

电离方式：负离子电喷雾电离源 (ESI<sup>-</sup>)。

喷雾电压：-4 500 V。

离子源温度：600 °C。

气帘气压力：30 psi。

碰撞气流速：中等。

源内气：50 L/min。

辅助气：60 L/min。

入口电压：10 V。

驻留时间：100 ms；

母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量和碰撞池电压见表 1。

表 1 7 种杀虫剂的母离子、子离子、去簇电压、碰撞能量和碰撞池电压

杀虫剂	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压(V)	碰撞能量(V)	碰撞池电压(V)
莠去津	216.1	174.0 <sup>*</sup>	100	25	11
		104.0	100	39	11
呋喃丹	222.1	123.0 <sup>*</sup>	90	29	10
		165.1	90	17	10
甲基对硫磷	264.0	232.0 <sup>*</sup>	80	22	15
		125.0	80	23	15
五氯酚	264.8	264.8 <sup>*</sup>	-80	-11	-14
		201.8	-80	-45	-14
灭草松	239.0	132.0 <sup>*</sup>	-80	-36	-10
		175.0	-80	-28	-10
草甘膦	168.9	96.9 <sup>*</sup>	-50	-23	-11
		80.9	-50	-24	-10
2,4-滴	218.9	124.9 <sup>*</sup>	-50	-36	-10
		160.8	-50	-19	-10

注：<sup>\*</sup>为定量离子。

#### 9.6.3 校准

##### 9.6.3.1 校准方法：外标法。

##### 9.6.3.2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时用标准使用液绘制标准曲线。

B 标准溶液的配制：

a 灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂标准储备溶液 ( $\rho = 1\ 000\ \text{mg/L}$ )：准确称取灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚

和甲基对硫磷七种杀虫剂标准品 0.010 0 g，分别用甲醇溶解并定容至 10 mL，置-20 °C 冰箱中，可保存 1 年。

b 灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂中间溶液 ( $\rho = 100 \text{ mg/L}$ )：移取灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂标准储备溶液(9.6.3.2 B a) 1.00 mL，加甲醇稀释至 10 mL，置-20 °C 冰箱中，可保存 1 年。

c 灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂混合工作溶液 ( $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ )：移取灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂中间溶液(9.6.3.2 B b) 各 0.10 mL，用甲酸溶液 [ $\varphi(\text{HCOOH}) = 0.1\%$ ] 稀释至 10 mL。现用现配。

C 标准曲线的绘制：取 6 个 10 mL 容量瓶，分别移取 5.00, 20.0, 50.0, 100.0, 200.0 和 500.0  $\mu\text{L}$  灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂混合工作溶液(9.6.3.2 B c) 用纯水稀释至刻度。标准系列溶液中灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂的质量浓度分别为 0.50, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 和 50.0  $\mu\text{g/L}$ 。现用现配。各取 20  $\mu\text{L}$  分别注入液相色谱-质谱/质谱系统，测定相应的灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂的峰面积，以各标准系列工作液的灭草松、呋喃丹、草甘膦、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷七种杀虫剂进样质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 为横坐标，以对应七种杀虫剂定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

#### 9.6.4 试验

##### 9.6.4.1.1 进样

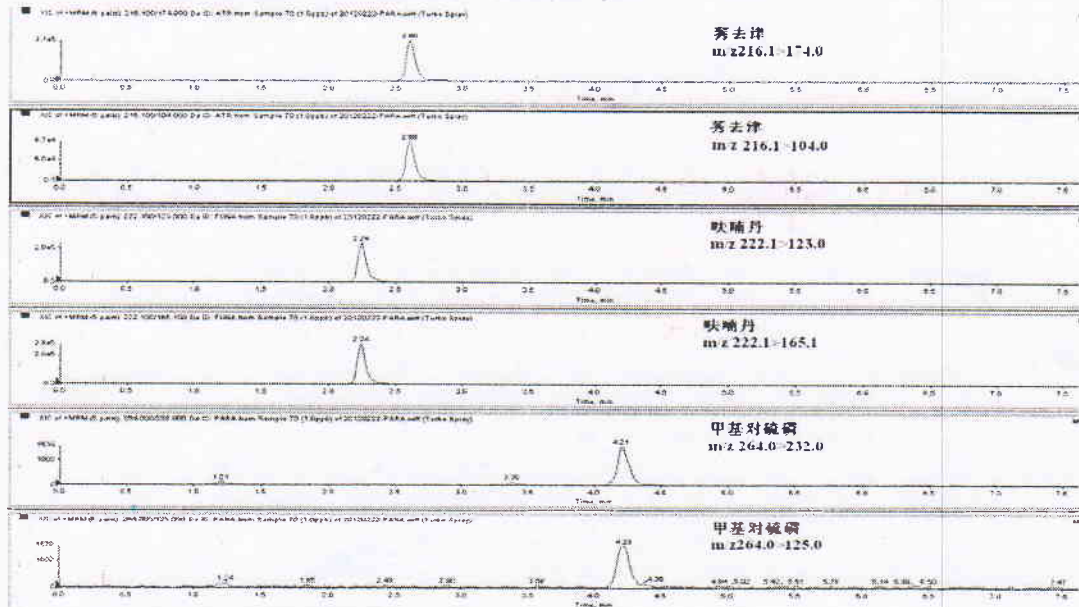
A 方式：直接进样。

B 进样量：20  $\mu\text{L}$ 。

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

##### 9.6.4.1.3 质谱图的考察

A 标准多反应监测图和各物质的碎片离子图：见图 1 和图 2。



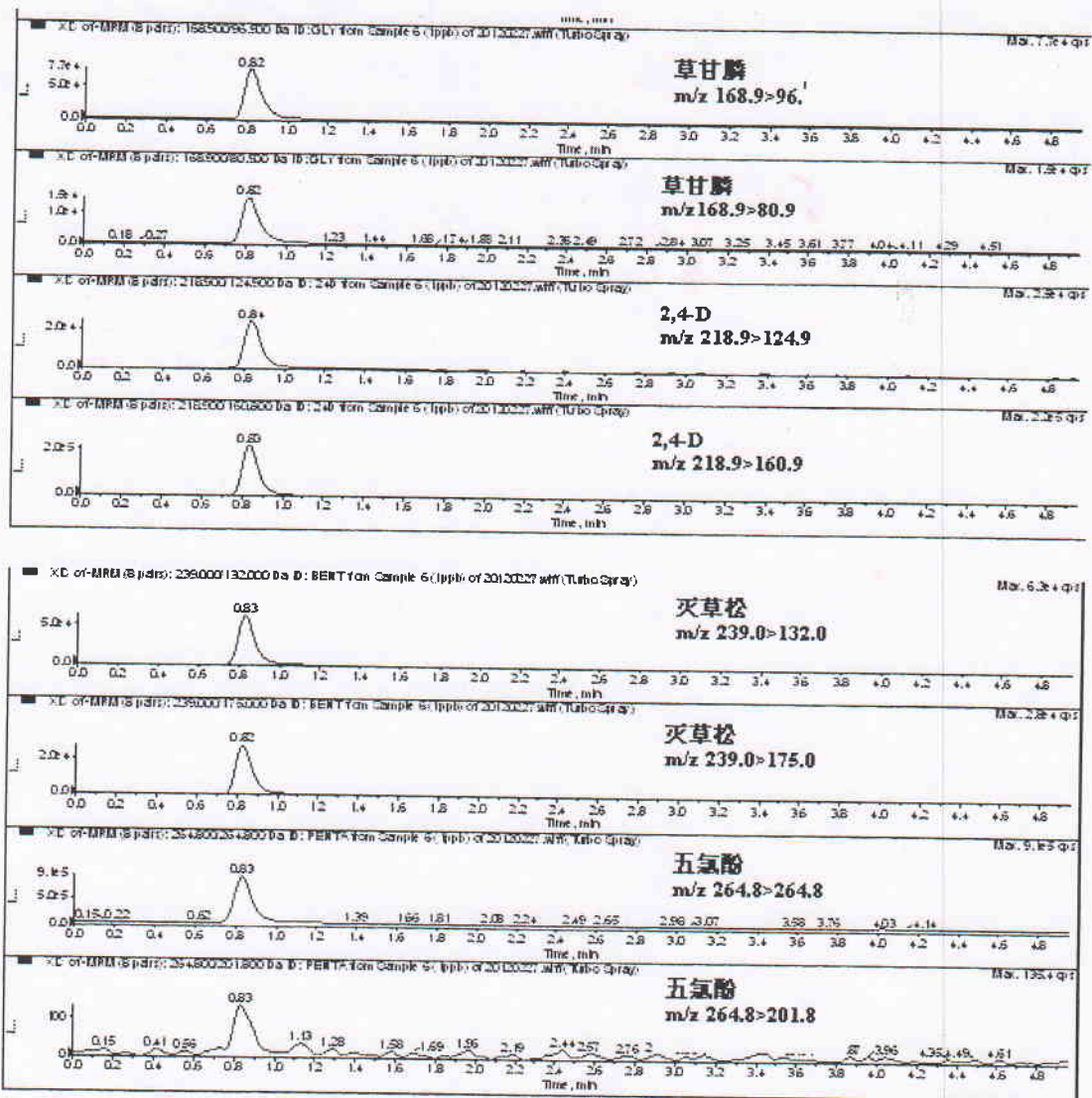
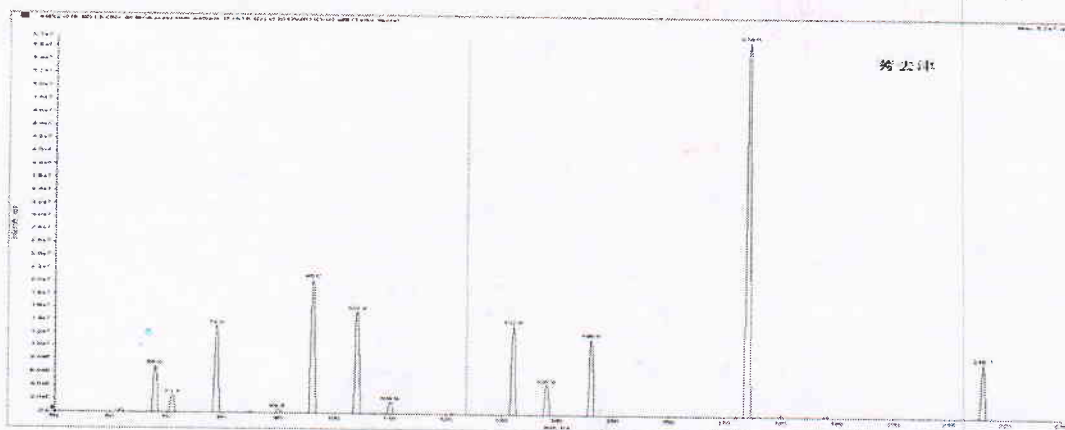
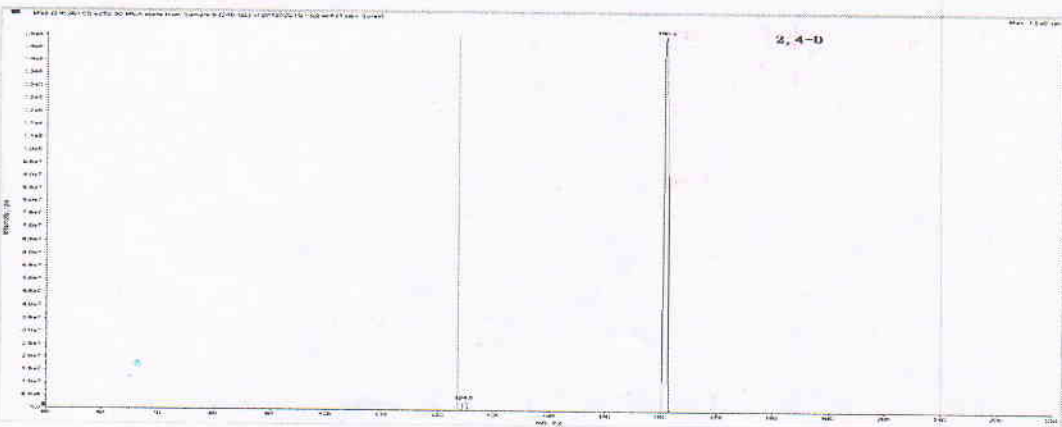
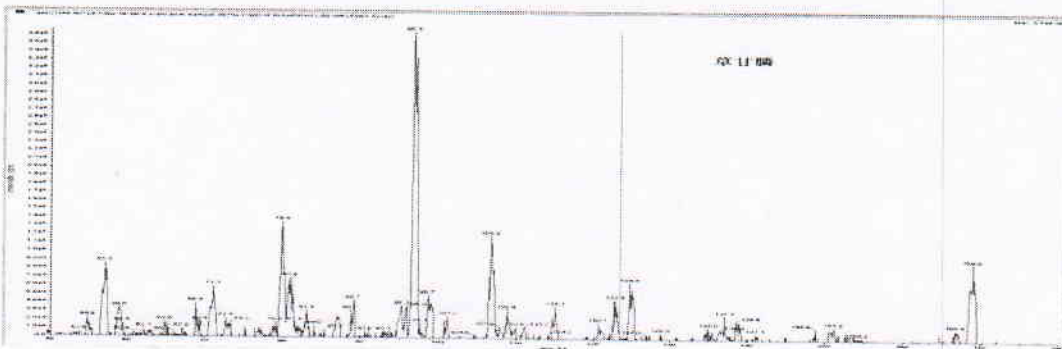
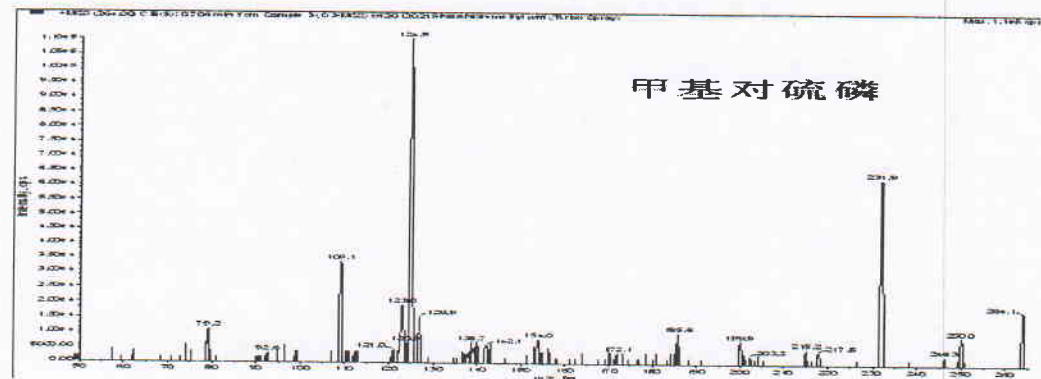
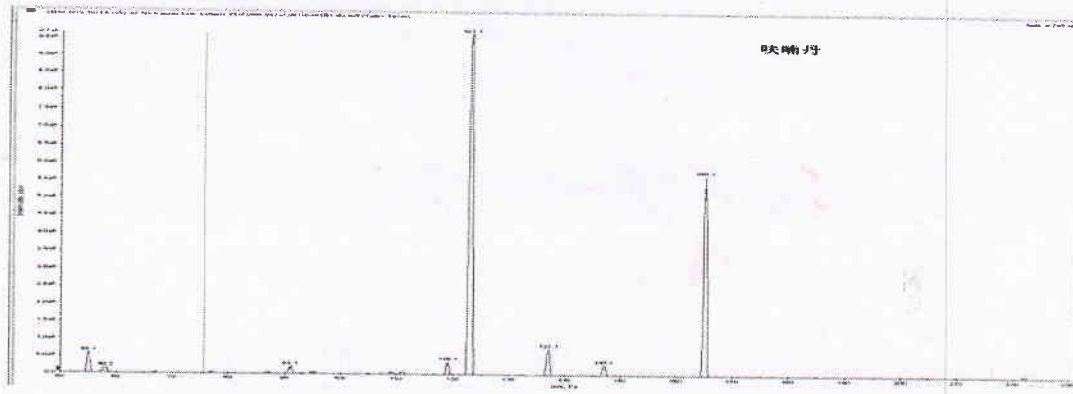


图 1 莠去津、呋喃丹、甲基对硫磷、草甘膦、2,4-滴、灭草松和五氯酚的多反应监测图  
 从上至下依次为莠去津、呋喃丹、甲基对硫磷、草甘膦、2,4-滴、灭草松和五氯酚选择离子流图





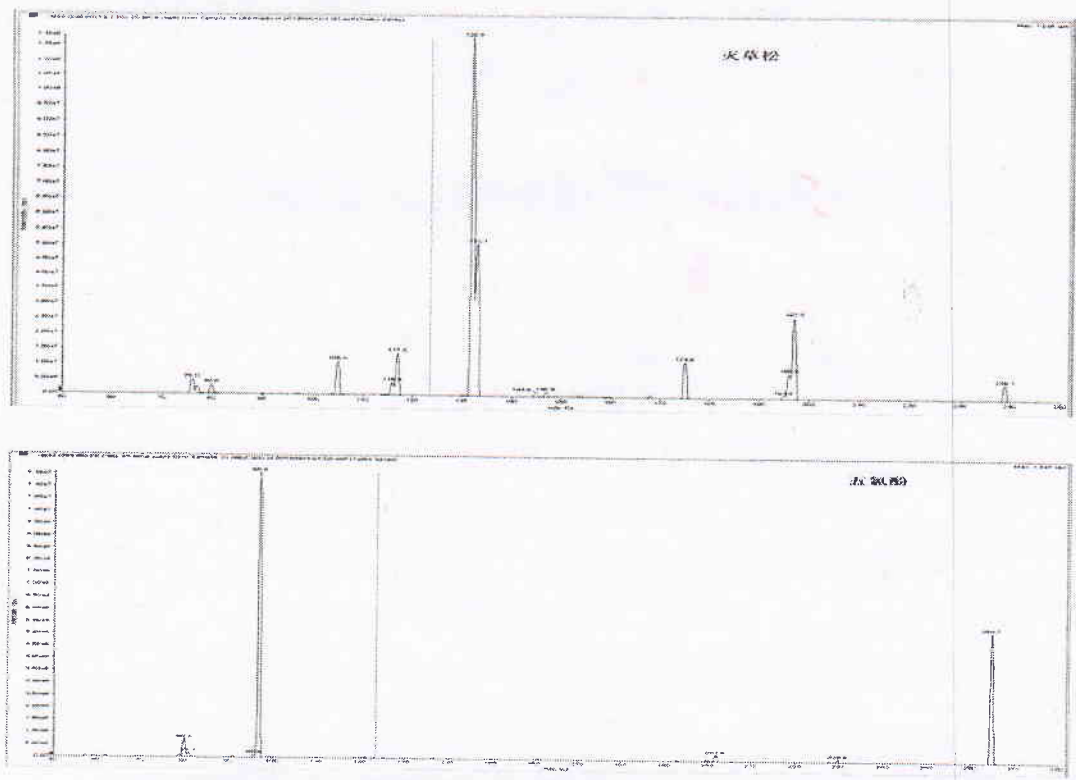


图2 莠去津、呋喃丹、甲基对硫磷、草甘膦、2,4-滴、灭草松和五氯酚的碎片离子质谱图

B 定性分析

a 定性要求：根据七种杀虫剂（莠去津、呋喃丹、甲基对硫磷、草甘膦、2,4-滴、灭草松和五氯酚）各个碎片离子的丰度比及保留时间定性，要求所检测的七种杀虫剂色谱峰信噪比(S/N)大于 3，被测试样中目标化合物的保留时间与标准溶液中目标化合物的保留时间一致，同时被测试样中目标化合物的相应监测离子丰度比与标准溶液中目标化合物的色谱峰丰度比一致，允许的偏差见表 2。

表 2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (基线峰的%)	允许的相对偏差 (RSD, %)
>50	±20
>20 ~50	±25
>10 ~20	±30
≤10	±50

b 保留时间：莠去津 2.60 min、呋喃丹 2.24 min、甲基对硫磷 4.21 min、草甘膦 0.82 min、2,4-滴 0.84 min、灭草松 0.83 min、五氯酚 0.83 min。

C 定量分析

以七种杀虫剂（莠去津、呋喃丹、甲基对硫磷、草甘膦、2,4-滴、灭草松和五氯酚）定量离子峰面积对应标准曲线中查得的含量作为定量结果，水样中七种杀虫剂含量均以微克每升(μg/L)表示。

9.7 结果的表示

9.7.1 定性结果



根据标准多反应监测质谱图各组分的碎片离子对和保留时间确定组分名称。

## 9.7.2 定量结果

9.7.2.1 含量的表示方法：以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留三位有效数字（或小数点后1位）。

### 9.7.2.2 精密度和准确度

四个实验室间向自来水中加入7种杀虫剂的浓度均为0.50 μg/L、10.0 μg/L和50.0 μg/L时，日内重复测定的相对标准偏差莠去津为3.26%~4.92%，2.07%~4.35%，1.17%~2.36%；五氯酚为3.25%~4.07%，3.01%~3.55%，1.69%~2.91%；灭草松为3.17%~4.55%，2.01%~3.61%，1.88%~2.35%；呋喃丹为2.98%~4.77%，2.31%~2.94%，1.17%~2.33%；草甘膦为3.90%~4.99%，3.06%~4.55%，2.08%~4.34%；2,4-滴为2.71%~3.96%，2.78%~3.11%，1.09%~2.07%；甲基对硫磷为4.25%~4.50%，3.07%~4.00%，2.18%~2.83%。10天内日间重复测定的相对标准偏差莠去津为3.78%~4.77%，3.65%~4.58%，2.87%~4.09%；五氯酚为4.01%~4.75%，3.56%~4.31%，3.04%~4.02%；灭草松为4.01%~4.66%，3.35%~4.12%，3.19%~3.79%；呋喃丹为3.57%~4.67%，3.05%~3.88%，2.71%~3.93%；草甘膦为4.43%~4.76%，4.02%~4.65%，3.06%~3.91%；2,4-滴为3.87%~4.22%，3.55%~4.10%，2.07%~3.66%；甲基对硫磷为3.68%~4.71%，2.36%~3.82%，2.09%~3.52%。四个实验室间向自来水中加入0.50 μg/L，10.0 μg/L和50.0 μg/L的七种杀虫剂标准，平均回收率莠去津为92.2%~96.8%，96.1%~102.0%，95.4%~98.2%；五氯酚为93.2%~96.0%，93.2%~96.8%，97.6%~99.8%；灭草松为97.6%~98.0%，95.7%~99.0%，95.8%~104.0%；呋喃丹为92.2%~97.8%，95.3%~102.1%，93.2%~98.4%；草甘膦为91.8%~101.0%，97.3%~99.2%，93.4%~97.8%；2,4-滴为91.0%~98.4%，95.1%~98.1%，93.2%~99.0%；甲基对硫磷为96.2%~99.8%，94.0%~98.0%，97.8%~103.0%。

## 10 生活饮用水百菌清检验方法—毛细管柱气相色谱法

### 10.1 范围

本方法规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的百菌清。

本法适用于生活饮用水及其水源水中百菌清的测定。

本法百菌清最低检测质量为0.006 ng，若取500 mL水样经过处理后测定，则最低检测质量浓度为0.12 μg/L。

### 10.2 原理

生活饮用水中的百菌清农药经过有机溶剂萃取后，进入色谱进行分离，用具有电子捕获检测器的气相色谱仪测定，以保留时间定性，外标法定量。

### 10.3 仪器和设备

10.3.1 气相色谱仪(配电子捕获检测器)。

10.3.2 工作站。

10.3.3 色谱柱：DM-1701高弹石英毛细管柱：(30 m×0.250 mm，0.32 μm)或等效色谱柱。

- 10.3.4 微量注射器：5  $\mu$  L。
- 10.3.5 旋转蒸发器。
- 10.3.6 电子天平：感量 0.000 1 g。
- 10.3.7 分液漏斗：1000 mL。
- 10.3.8 容量瓶，50 mL。

#### 10.4 试剂和材料

- 10.4.1 载气：氦气纯度大于 99.999%，高纯氮气纯度大于 99.999%。
- 10.4.2 石油醚：色谱纯，沸程 60~90  $^{\circ}$ C，用全玻璃蒸馏器重蒸馏，直至色谱图上不出现干扰峰。
- 10.4.3 苯：色谱纯，用全玻璃蒸馏器重蒸馏，直至色谱图上不出现干扰峰。
- 10.4.4 无水硫酸钠：经过 350  $^{\circ}$ C 灼烧 4 h，储存于密闭容器中。
- 10.4.5 标准品：百菌清（98% 以上）。

#### 10.5 样品

10.5.1 样品的采集：水样采集在磨口玻璃瓶中，尽快分析。水样采集后应该尽快进行萃取处理，当天不能处理时，要置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱内保存。

##### 10.5.2 水样预处理

10.5.2.1 取 500 mL 水样于分液漏斗（10.3.7）中，用 20.0 mL 石油醚（10.4.2），分两次萃取，每次充分振摇 3 min，静置分层去水相后，合并石油醚萃取液经无水硫酸钠（10.4.4）脱水，浓缩至 10.0 mL 供测试用。

10.5.2.2 同时用纯水按水样方法操作，作空白实验，空白色谱图不得检出干扰峰。

#### 10.6 分析步骤

##### 10.6.1 仪器的参考调整条件

- 10.6.1.1 气化室温度：300  $^{\circ}$ C。
- 10.6.1.2 检测器温度：300  $^{\circ}$ C。
- 10.6.1.3 柱温：210  $^{\circ}$ C。
- 10.6.1.4 载气压力：10 Psi。
- 10.6.1.5 进样方式：分流进样或者无分流进样。
- 10.6.1.6 分流比 10:1（可以根据仪器响应信号适当调整分流比）。

##### 10.6.2 校准

10.6.2.1 定量分析中校准方法：外标法。

##### 10.6.2.2 标准样品

A 使用次数：每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线，或用响应因子计算。

B 标准样品的制备：

a 百菌清标准储备溶液 [ $\rho = 1.00$  mg/mL]：称取 0.0500 g 百菌清（10.4.5），以少量苯（10.4.3）溶解后，于 50 mL 容量瓶（10.3.8）中，用石油醚（10.4.2）定容，此溶液  $\rho$  [ $C_6(CN)_2Cl_4$ ] = 1.00 mg / mL。

b 百菌清标准使用溶液 [ $\rho = 1.00$   $\mu$  g/mL]：将百菌清标准储备溶液（10.6.2.2.B.a）用石油醚（10.4.2）配置成为  $\rho$  [ $C_6(CN)_2Cl_4$ ] = 1  $\mu$  g / mL。

C 气相色谱质谱中使用标准样品的条件

- a 标准进样体积与试样进样体积相同。
- b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

10.6.2.3 标准曲线的绘制: 临用时用石油醚(10.4.2)稀释标准使用溶液(10.6.2.2.B.b)配制成0, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00和2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的百菌清标准系列。准确吸取1.00  $\mu\text{L}$ 注入色谱仪,按10.6.1的条件测定,以浓度为横坐标对应的峰高或峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

10.6.3 实验

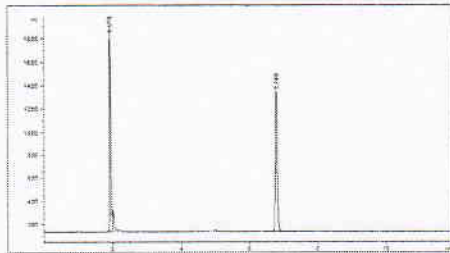
10.6.3.1 进样

- A 进样方式: 直接进样。
- B 进样量: 1  $\mu\text{L}$ 。
- C 操作: 用洁净微量注射器(10.3.4)取待测样品1  $\mu\text{L}$ 迅速注入色谱仪中进行分析。

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

10.6.3.3 色谱图的考察

A 百菌清标准色谱图:



B 定性分析

a 保留时间: 百菌清 6.789 min。

C 定量分析

a 色谱峰面积的测量: 色谱流出曲线之间的所包含的面积即为峰面积。

b 计算: 根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出百菌清的质量浓度,按下式(1)进行计算。

$$\rho [C_6(CN)_2Cl_4] = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $\rho [C_6(CN)_2Cl_4]$  —— 水样中百菌清的质量浓度,  $\text{mg}/\text{L}$  ;

$\rho_1$  —— 从标准曲线上查出百菌清的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ;

$V_1$  —— 浓缩后萃取液的体积,  $\text{mL}$  ;

$V$  —— 水样体积,  $\text{mL}$  。

10.7 结果的表示

10.7.1 定性结果: 根据标准色谱图组分的保留时间确定组分名称。

10.7.2 定量结果

10.7.2.1 含量的表示方法: 按公式(1)计算出水样中待测组分浓度,以  $\text{mg}/\text{L}$  表示:

10.7.2.2 精密度和准确度：3个实验室测定含百菌清的5, 15和30  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的生活饮用水, 相对标准偏差在1.4~5.0%；回收率在90.0%~103.6%之间, 并计算批内相对标准偏差 $< 5\%$ 。

## 11 生活饮用水中5种拟除虫菊酯的检验方法—高效液相色谱法

### 11.1 范围

本方法规定了用高效液相色谱法测定生活饮用水中甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氯菊酯含量的方法。

本法适用于生活饮用水中甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氯菊酯含量的测定。

本法的最低检测质量浓度为甲氰菊酯 3.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、氯氟氰菊酯 4.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、溴氰菊酯 6.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、氰戊菊酯 5.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、氯菊酯 4.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

### 11.2 原理

水样经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤, 滤液用高效液相色谱仪分离测定。根据拟除虫菊酯(甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氯菊酯)的保留时间定性(当拟除虫菊酯色谱峰强度合适时, 可用其对应的紫外光谱图进一步确证), 外标法定量。

### 11.3 试剂和材料

所用试剂应进行空白试验。即通过本法的全部操作过程, 证明无干扰物质存在。

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

11.3.2 乙腈: 色谱纯。

11.3.3 标准溶液

#### 11.3.3.1 标准储备溶液

标准储备溶液(0.10 g/L): 分别准确称取 5.0 mg 甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氯菊酯固体标准品, 置于 50 mL 容量瓶中, 用色谱纯乙腈(11.3.2)溶解并定容。于 4  $^{\circ}\text{C}$  下保存备用。可保存 3 个月。

#### 11.3.3.2 标准中间溶液

标准中间溶液(5.0 mg/L): 吸取 5.00 mL 甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氯菊酯标准储备溶液(11.3.3.1)于 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容。置于 4  $^{\circ}\text{C}$  下保存备用。可保存 7 天。

#### 11.3.3.3 标准曲线工作液

取 6 个 25 mL 容量瓶, 将甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯和氯菊酯标准中间溶液(11.3.3.2)用超纯水稀释配成质量浓度分别为 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.50 和 5.00 mg/L 的标准系列。于 4  $^{\circ}\text{C}$  下保存备用, 用于色谱分析。

### 11.4 仪器

11.4.1 高效液相色谱仪, 带二极管阵列检测器, 色谱处理机或色谱工作站。

11.4.2 手动进样器或自动进样装置。

11.4.3 天平: 感量 0.000 1 g。

### 11.5 分析步骤

11.5.1 色谱参考条件

11.5.1.1 色谱柱: C 18 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m)。

11.5.1.2 检测波长: 205 nm。

11.5.1.3 流动相: 乙腈+水=78+22, 高效液相色谱分析前, 经 0.45 μ m 滤膜过滤及脱气处理;

11.5.1.4 流量: 1.0 mL/min。

11.5.1.5 进样量: 100 μ L。

11.5.2 水样的前处理

取水样 10 mL 用 0.45 μ m 水系滤膜过滤, 滤液用于高效液相色谱测定。

11.5.3 标准曲线的绘制

分别取以上配制的六种不同浓度的标准使用溶液 (11.4.3.3.3) 100 μ L 上机测定, 以测得的峰面积对相应的浓度绘制标准曲线。

11.5.4 样品测定

吸取滤液 100 μ L 进样, 进行高效液相色谱分析, 记录拟除虫菊酯的峰面积。根据拟除虫菊酯的保留时间定性, 以紫外吸收光谱图进行确认, 峰面积定量。

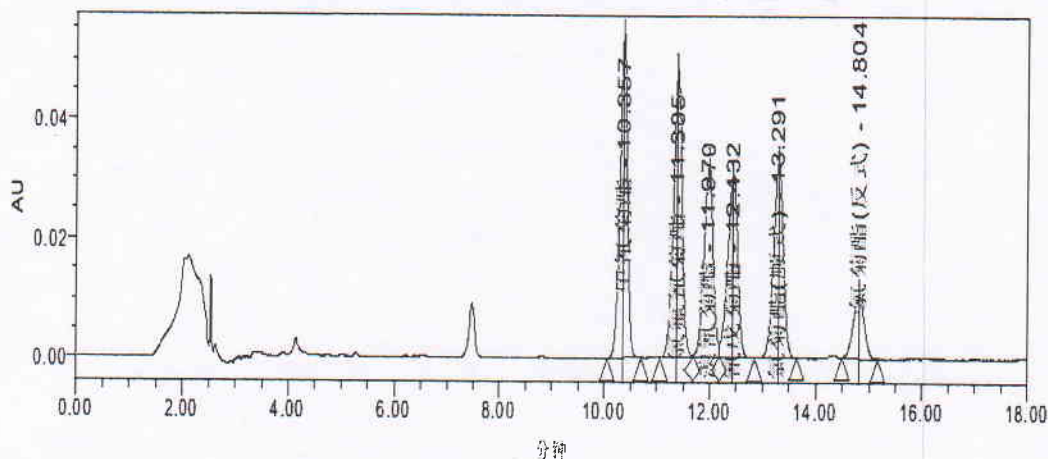


图 A.1 拟除虫菊酯标准液相色谱图

光谱指数图

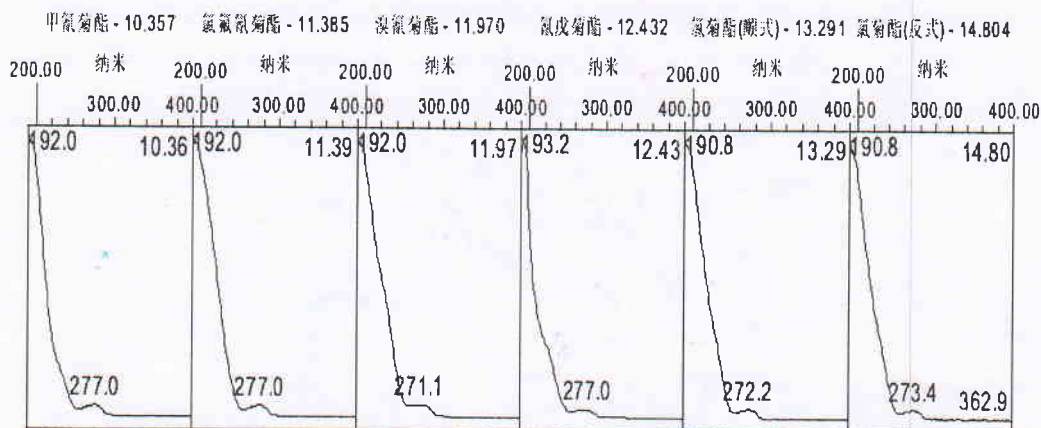


图 A. 2 拟除虫菊酯标准的紫外吸收光谱图

#### 11.5.5 空白试验

除不加试样外, 采用完全相同的测定步骤进行平行测定操作。

#### 11.6 结果计算

根据拟除虫菊酯的保留时间定性(当拟除虫菊酯色谱峰强度合适时, 可用其对应的紫外光谱图进一步确证), 外标法定量。通过色谱峰面积, 在标准曲线上查出水样中各被测组分的质量浓度。计算结果保留 3 位有效数字。

#### 11.7 精密度和准确度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 5%。本方法在 0.05mg/L~5mg/L 浓度范围内的加标回收率为 95.0%~105%。

### 12 生活饮用水中六种卤乙酸检验方法—离子色谱-电导检测法

#### 12.1 范围

本方法规定了利用离子色谱-电导检测法测定生活饮用水以及水源水中的一氯乙酸(MCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二氯乙酸(DCAA)、二溴乙酸(DBAA)、三氯乙酸(TCAA)和三溴乙酸(TBAA)。

本法适用于生活饮用水及其水源水中一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、二溴乙酸、三氯乙酸、三溴乙酸的测定。

本法的最低检测质量: 一氯乙酸(MCAA)0.95 ng、二氯乙酸(DCAA)1.85 ng、三氯乙酸(TCAA)2.2 ng、一溴乙酸(MBAA)1.5 ng、二溴乙酸(DBAA)4.15 ng、三溴乙酸(TBAA)6.5 ng; 进样体积 500  $\mu$ L; 最低检测质量浓度分别为: 一氯乙酸(MCAA)1.9  $\mu$ g/L、二氯乙酸(DCAA)3.7  $\mu$ g/L、三氯乙酸(TCAA)4.4  $\mu$ g/L、一溴乙酸(MBAA)3.0  $\mu$ g/L、二溴乙酸(DBAA)8.3  $\mu$ g/L、三溴乙酸(TBAA)13  $\mu$ g/L。

#### 12.2 原理

水中卤乙酸以及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分离。在经过抑制器的对本底的抑制作用, 提高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, 以峰高或峰面积定量。

#### 12.3 试剂和材料

12.3.1 一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴乙酸、二溴乙酸和三溴乙酸标准品, 均使用基准试剂。

12.3.2 标准储备液[ $\rho = 1.0$  mg/mL]: 分别精确称取 0.10 g 的六种卤乙酸标准品, 用超纯水分别定容至 100 mL, 用封口胶带密封好, 4  $^{\circ}$ C 冰箱可以保存 1 年(三溴乙酸半年)。

12.3.3 标准中间液[ $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ ]: 分别吸取 1.0 mL 的六种卤乙酸标准储备液, 用超纯水定容至 100 mL。此混合标准溶液中六种卤乙酸的浓度均为 10.0 mg/L。用封口胶带密封好, 4℃冰箱可保存 2 个月。

12.3.4 标准使用液[ $\rho = 0.1 \text{ mg/L}$ ]: 吸取 1.0 mL 六种卤乙酸混合中间液, 用超纯水定容至 100 mL, 此标准使用液需当天配制。

12.3.5 超纯水: 电阻率大于  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

## 12.4 仪器

### 12.4.1 离子色谱仪

高压泵, KOH 淋洗液发生器, 进样器, 电导检测器, 色谱工作站。

### 12.4.2 色谱分离设备

阴离子保护柱: AG19 (50 mm×4 mm) 或相当的保护柱; 阴离子分离柱: AS19 (250 mm×4 mm) 或相当的分析柱; 阴离子抑制器: 阴离子抑制器 (4 mm); 在线阴离子捕获器: CR-ATC, 可改善梯度淋洗基线的稳定性; 二氧化碳去除装置: CRD 200 (4 mm), 可以减少二氧化碳峰对三氯乙酸和三溴乙酸的干扰。

### 12.4.3 样品预处理耗材

0.2 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤器; Ba/Ag/H 预处理柱: OnGuard II Ba/Ag/H (容量 2.5mL) 或者相当的预处理柱。

12.4.4 辅助气体: 高纯氮气, 纯度 99.99%

## 12.5 分析步骤

### 12.5.1 样品采集与保存

用纯水冲净晾干后的塑料瓶或玻璃瓶采集水样, 水样采集后密封, 至 4℃冰箱保存, 3 天内完成检测。

### 12.5.2 仪器条件的设定

氢氧根体系-淋洗液梯度淋洗参考程序

时间 (min)	氢氧化钾浓度 (mmol/L)
0.0	8
15.0	8
30.0	40
30.1	8
36.0	8

流速: 1.0 mL/min;

进样量: 500  $\mu\text{L}$ ;

柱温: 25  $^{\circ}\text{C}$ ;

检测器温度: 30  $^{\circ}\text{C}$ ;

抑制器电流 90 mA

### 12.5.3 校准

配制标准系列: 分别准确移取混合标准使用液 (12.3.4) 0 mL, 0.10 mL, 0.20 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL 和 5.00 mL 于 10.0 mL 容量瓶中, 超纯水定容后摇匀。此时溶液中 6 种卤乙酸浓度分别为 0, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 20.0, 50.0 ( $\mu\text{g/L}$ )。要求现用现配。将

配制好的标准系列进行色谱分析，以其电导响应值（峰高或者峰面积）(Y) 对标准曲线的浓度 (X) 绘制标准曲线，并计算出回归方程。

#### 12.5.4 样品分析

12.5.4.1 样品预处理：水样经 Ba/Ag/H 柱和 0.2  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤，使用 Ba/Ag/H 柱为了去除水中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  对 DCAA 和 TBAA 的干扰，将水样以 2 mL/min 的速度通过 Ba/Ag/H 柱和 0.2  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤器，Ba/Ag/H 柱应先注入 15 mL 纯水活化，放置 0.5 小时后使用，样品过滤的前 6 mL 滤液弃掉，留取 2~5 mL 的滤液进行色谱分析。此法可以去除水中 99% 以上的  $\text{Cl}^-$  和 90% 以上的  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

12.5.4.2 待仪器基线平稳后，进行标准系列和样品的色谱分析，并记录峰高和峰面积。

12.5.4.3 离子分析色谱图见图 1。

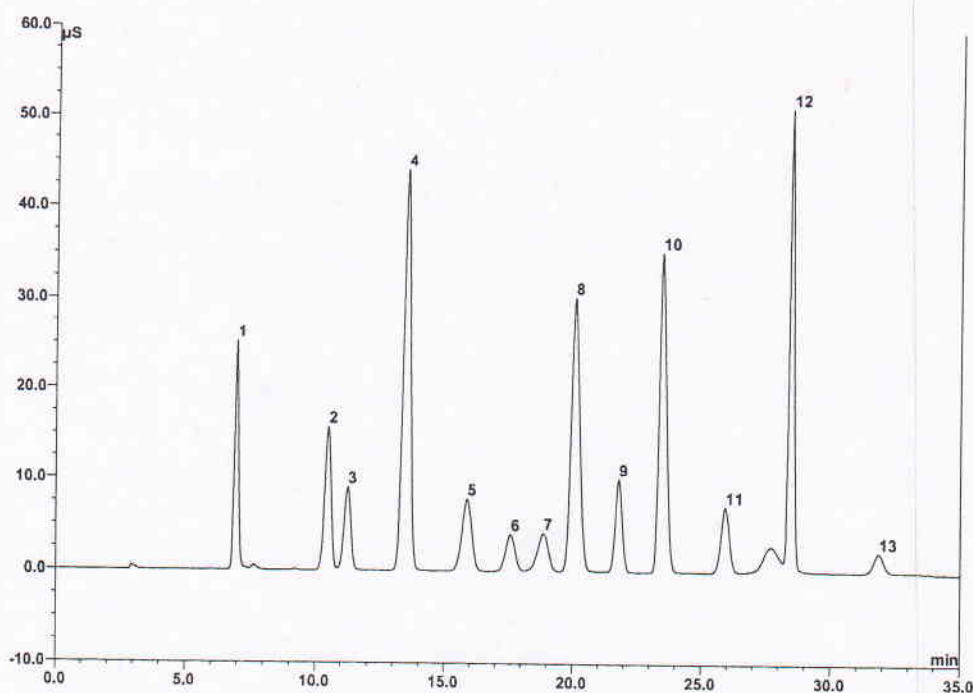


图 1.6 种卤乙酸和 7 种阴离子混合标准溶液色谱图

1.  $\text{F}^-$  (1 mg/L); 2. MCAA (5 mg/L); 3. MBAA (5 mg/L); 4.  $\text{Cl}^-$  (5 mg/L); 5. DCAA (5 mg/L); 6.  $\text{NO}_2^-$  (0.5 mg/L); 7. DBAA (5 mg/L); 8.  $\text{ClO}_3^-$  (10 mg/L); 9.  $\text{Br}^-$  (2.5 mg/L); 10.  $\text{NO}_3^-$  (6.6 mg/L); 11. TCAA (5 mg/L); 12.  $\text{SO}_4^{2-}$  (5 mg/L); 13. TBAA (5 mg/L)。200 $\mu\text{L}$  进样量

#### 12.5.5 计算

以标准保留时间定性，用标准曲线回归方程进行定量计算。由色谱工作站计算出标准曲线回归方程。以标准系列质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 为横坐标 (X)，被测物质峰高值 ( $\mu\text{S}$ ) 或者峰面积值 ( $\mu\text{S} \times \text{min}$ ) 为纵坐标 (Y)，绘制 6 种卤乙酸的标准曲线。根据分析实验中的实际情况可选择一元线性回归方程  $F(X) = C_0 + C_1 \times X$ ，或者是二元回归方程  $F(X) = C_0 + C_1 \times X + C_2 \times X^2$  方式，由色谱工作站直接计算出待测溶液中 6 种卤乙酸的质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )。

#### 12.6 精密度和准确度

精密度实验：配制六种卤乙酸混和标准溶液，一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、二溴乙酸、三氯乙酸和三溴乙酸的质量浓度分别为 0.02, 0.02, 0.04, 0.04, 0.05 和 0.10 mg/L，重



复多次分析, 计算六种卤乙酸的相对标准偏差 (RSD,  $n=6$ ) 在 1.9 %~3.9 % 之间。经过 3 家参加方法验证的实验室的测定结果, 六种卤乙酸的相对标准偏差 (RSD,  $n=6$ ) 为 1.1%~6.9%。

加标回收试验: 选择三种不同的水样 (自来水-1、自来水-2、纯净水), 分别加入高 (0.5 mg/L)、中 (0.1 mg/L)、低 (0.01 mg/L) 三种不同浓度的六种卤乙酸标准, 回收率在 75%~103%, 其中二氯乙酸 80%~101%; 三氯乙酸 80%~102%。经过三家参加方法验证的实验室的测定结果, 不同浓度的六种卤乙酸的回收率为: 75%~105%。

### 13 生活饮用水中游离余氯的检验方法—现场 N, N-二乙基对苯二胺 (DPD) 法

#### 13.1 范围

本方法规定了用 N,N-二乙基对苯二胺 (DPD) 比色法现场测定生活饮用水中的游离余氯。

本法适用于经氯化消毒后的生活饮用水中游离余氯质量浓度为 0.02~10.0 mg/L, 的水样直接测定。低量程 0.02~2.0 mg/L, 高量程 0.1~10 mg/L, 超出此范围的水样稀释后会造成本法中游离余氯损失。

本法游离余氯的最低检测质量浓度为 0.02 mg/L

#### 13.2 原理

N, N-二乙基对苯二胺 (DPD) 与水中游离余氯迅速反应产生红色。在一定范围内, 游离余氯浓度越大, 反应产生的红色越深, 于 515 nm 波长比色定量。

#### 13.3 试剂和材料

13.3.1 余氯 DPD 试剂药包。

#### 13.4 仪器

13.4.1 分光光度计或单项或多项比色计

13.4.2 比色杯, 10 mL, 25 mL。

#### 13.5 分析步骤

13.5.1 将待测样品倒入 10 mL 比色杯 (13.4.2) 作为空白对照, 将此比色杯置于比色槽之中, 盖上器皿盖, 按下仪器的“ZERO”键, 此时显示 0.00。

13.5.2 取水样于 10 mL 比色杯 (13.4.2) 中, 立刻加入 1 包余氯试剂药包 (13.3.1), 盖上器皿盖摇匀。若有游离余氯存在呈红色。1 分钟内, 放入比色槽中。按下仪器“READ”键, 仪器将显示测定水中余氯的质量浓度 (以 mg/L 为单位)。

注 1: 根据各比色计不同, 严格按照各仪器使用说明书操作。

注 2: 要严格掌握反应时间, 样品静置后的比色测定应在 1 分钟之内完成。

注 3: 游离余氯在水中稳定性差, 应在现场取样后立即测定。

#### 13.6 干扰及消除

当游离余氯反应颜色异常 (测定结果异常时), 可能存在下述干扰。

13.6.1 碘、溴、二氧化氯、臭氧、过氧化物均有干扰。氯胺、有机氯胺可能干扰。

13.6.2 锰, 氧化锰  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{7+}$  或铬, 氧化铬  $Cr^{6+}$  有干扰, 可加入:

- 13.6.2.1 盐酸溶液，调节 pH 到 6~7
- 13.6.2.2 加 3 滴碘化钾溶液（30 g/L）到 10 mL 样品中。
- 13.6.2.3 混合并等待 1 分钟。
- 13.6.2.4 加入 3 滴亚砷酸钠溶液（5 g/L）并混合。  
注意：亚砷酸钠溶液剧毒！
- 13.6.3 按程序所示检验处理过的样品。
- 13.6.4 从原始分析过程中减去上述检验的结果，得到正确的游离余氯的质量浓度。

### 13.7 精密度和准确度

4 个实验室分别对含有余氯低、中、高 3 个不同浓度的水样进行了精密度试验。低浓度（0.05 mg/L）精密度测定结果 RSD 为 8.84%-12.0%；中浓度（1.00 mg/L）精密度测定结果 RSD 为 4.46%-7.93%；高浓度（5.0 mg/L）精密度测定结果 RSD 为 2.87%-4.89%。

## 14 生活饮用水中总氯的检验方法—现场 N, N-二乙基对苯二胺（DPD）法

### 14.1 范围

本方法规定了用 N, N-二乙基对苯二胺（DPD）比色法现场测定生活饮用水中总余氯。

本法适用于经氯化消毒后生活饮用水中总余氯的质量浓度为 0.02~2.00 mg/L，的水样直接测定。超出此范围的水样稀释后会在水中总余氯损失。

本法最低检测总余氯的质量浓度为 0.02 mg/L。

### 14.2 原理

N, N-二乙基对苯二胺（DPD）与水中游离余氯迅速反应产生红色。在碘的催化下各种形态的化合性余氯（一氯胺、二氯胺、三氯胺等）也能与该试剂反应显色。在一定范围内，总余氯浓度越大，反应产生的红色越深，于 515 nm 波长比色定量。

### 14.3 试剂

总氯 DPD 试剂药包。

### 14.4 仪器

14.4.1 分光光度计或单项（或多项）比色计。

14.4.2 比色杯，10 mL 或 25 mL。

### 14.5 分析步骤

14.5.1 将待测样品倒入 10 mL 比色杯（14.4.2）作为空白对照，将此比色杯置于比色槽之中，盖上器皿盖，按下仪器的“ZERO”键，此时显示 0.00。

14.5.2 取水样于 10 mL 比色杯（14.4.2）中，立刻加入 1 包总氯试剂药包，盖上杯盖摇匀。若有总余氯存在呈红色。3 分钟内，放入比色槽中，按下仪器“READ”键，仪器将显示测定水中总氯的质量浓度（以 mg/L 为单位）。

注 1：根据各比色计不同，严格按照各仪器使用说明书操作。

注 2：要严格掌握反应时间，样品静置后的比色测定应在 3 分钟之内完成。

注 3：总余氯在水中稳定性差，应在现场取样后立即测定。

## 14.6 干扰及消除

当总余氯反应颜色异常（测定结果异常时），可能存在下述干扰。

14.6.1 碘、溴、二氧化氯、臭氧、过氧化物均有干扰。氯胺、有机氯胺可能干扰。

14.6.2 锰，氧化锰  $Mn^{4+}$ ， $Mn^{2+}$ 或铬，氧化铬  $Cr^{6+}$ 有干扰，可加入：

14.6.2.1 盐酸溶液，调节 pH 到 6~7。

14.6.2.2 加 3 滴碘化钾溶液（30 g/L）到 10 mL 样品中。

14.6.2.3 混合并等待 1 分钟。

14.6.2.4 加入 3 滴亚砷酸钠溶液（5 g/L）并混合。

注意：亚砷酸钠溶液剧毒！

14.6.2.5 按程序所示，检验处理过的样品。

14.6.2.6 从原始分析过程中减去上述检验的结果，得到正确的总余氯的质量浓度。

## 14.7 精密度

四个实验室分别对含有总氯低、中、高 3 个不同浓度的样品进行了精密度实验。低浓度（0.05 mg/L）精密度测定结果 RSD 为 11.6%-14.2%；中浓度（0.40 mg/L）精密度测定结果 RSD 为 3.98%-5.06%；高浓度（1.00 mg/L）精密度测定结果 RSD 为 3.77%-5.71%。

## 15 生活饮用水挥发酚类化合物的检验方法—流动注射法 1

### 15.1 范围

本方法规定了用流动注射在线蒸馏法测定生活饮用水及其水源水中挥发性酚类化合物。本标准适用于生活饮用水及其水源水中挥发性酚类化合物的测定。

本法最低检测质量浓度为 2.0  $\mu\text{g/L}$ 。

芳香胺、硫化物、氧化物、油和焦油等均干扰酚的测定。芳香胺在 pH=1.4 时可去除；硫化物在 pH 低于 2 时可通过酸化水样且搅拌、曝气去除；氯等氧化性物质可加入过量的硫酸亚铁铵去除；油和焦油可在分析之前通过氯仿（ $\text{CHCl}_3$ ）萃取去除。

### 15.2 原理

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

### 15.3 试剂

本方法中所用的纯水均为无酚纯水。

15.3.1 硫酸亚铁铵溶液（1.1 g/L）：称取 0.55 g 硫酸亚铁铵  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  于含有 0.5 mL 浓硫酸（ $\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$ ）的 250 mL 纯水中，冷却后用纯水稀释至 500 mL，混匀。密闭保存。

15.3.2 氢氧化钠溶液（40 g/L）：称取 20 g 氢氧化钠（NaOH）于纯水中并稀释至 500 mL。密闭保存。

15.3.3 磷酸溶液 (2.92 mol/L): 取 100 mL 磷酸 ( $\rho_{20}=1.69$  g/mL) 加入纯水中, 并稀释至 500 mL。临用时配制。

15.3.4 4-氨基安替吡啉显色剂(1.0 g/L): 称取 0.5 g 4-氨基安替吡啉 (4-AAP,  $C_{11}H_{13}ON_3$ ) 溶于纯水中并稀释至 500 mL, 保存在玻璃容器中, 临用时配制。

15.3.5 铁氰化钾缓冲液(2.0 g/L): 称取 2.0 g 铁氰化钾 [ $K_3Fe(CN)_6$ ], 3.1 g 硼酸 ( $H_3BO_3$ ) 和 3.75 g 氯化钾 (KCl) 于 800 mL 纯水中, 再加入氢氧化钠溶液 (15.3.2) 直到溶液的 pH 值达到 10.3 后定容至 1000mL, 混匀。保存在玻璃容器中, 可保持一周内稳定。

15.3.6 酚标准使用液 [ $\rho(C_6H_5OH)=1.0$   $\mu\text{g/mL}$ ]: 同《GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》中 9 挥发酚类中 9.1.4.10。

注: 可以根据不同仪器或型号的要求调整各种试剂的配制浓度。

#### 15.4 仪器

15.4.1 流动注射分析仪: 挥发酚反应单元和模块、500 nm 比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统。

15.4.2 容量瓶: 100 mL。

#### 15.5 分析步骤

15.5.1 标准系列的制备: 吸取挥发酚标准使用液 (15.3.6) 0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 及 5.00 mL 置于 7 个预先盛有少量纯水的 100 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度。其质量浓度分别为 0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 及 50.0  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 15.5.2 仪器操作

参考仪器说明书, 输入系统参数, 确定分析条件, 并将工作条件调整至测挥发酚最佳状态。仪器参考条件见下表。

表1 仪器参考条件

自动进样器	蠕动泵	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
初始化正常	转速设为35级, 转动平稳	加热温度稳定于145℃ $\pm 1$ °C	无泄漏, 试剂流动平稳	基线平直

15.5.3 测定: 流路系统稳定后, 依次测定标准系列及样品。

注: 所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时, 可酌情改变上述测量范围。

#### 15.5.4 结果计算

以所测样品的吸光度, 从校准曲线或回归方程中查得样品溶液中挥发酚的质量浓度 (mg/L)。

#### 15.6 精密度与准确度

4个实验室测定两种浓度的人工合成水样, 其相对标准偏差为2.3%~6.3%, 回收率 89.0%~104%。

### 16 生活饮用水挥发酚类化合物的检验方法—流动注射法 2

#### 16.1 范围

本方法规定了用 4-氨基安替吡啉在线蒸馏流动注射法测定生活饮用水及水源水中的挥

发酚。

本方法适用于生活饮用水及其水源水中挥发性酚类化合物的测定。

本法使用 50mm 比色池，方法检出限为 0.3 $\mu$ g/L，最低检测质量浓度为 1.2 $\mu$ g/L。

## 16.2 原理

在酸化条件下，样品通过在线蒸馏，释放出的酚被碱性铁氰化钾氧化，生成的醌类物质再与 4-氨基安替吡啉反应，生成黄色的络合物，然后进入 50mm 流通池中在 505nm 处进行比色测定。

## 16.3 试剂

16.3.1 曲拉通 X-100 溶液 (1+1)：分别吸取 50 mL 曲拉通 X-100 (聚氧乙烯-8-辛基苯基醚， $C_{34}H_{62}O_{11}$ ) 和 50mL 无水乙醇，混匀备用。

16.3.2 盐酸溶液 (1.0mol/L)：吸取 8.3 mL 盐酸 ( $\rho_{20}=1.19$  g/mL) 溶于纯水中并稀释至 100 mL。

16.3.3 蒸馏试剂：吸取 160 mL 磷酸 ( $\rho_{20}=1.71$  g/mL) 溶于纯水中并稀释至 1000 mL。

16.3.4 储备缓冲液：分别称取 9 g 硼酸 ( $H_3BO_3$ )、5 g 氢氧化钠 (NaOH) 和 10 g 氯化钾 (KCl)，溶于纯水中并稀释至 1000 mL。

16.3.5 吸收试剂：吸取 1 mL 曲拉通 X-100 溶液 (16.3.1) 到 100 mL 储备缓冲液 (16.3.4) 中，混匀。过滤后使用。

16.3.6 铁氰化钾溶液：称取 0.3 g 铁氰化钾 [ $K_3Fe(CN)_6$ ] 溶于 200 mL 储备缓冲液 (16.3.4) 中，加入 2 mL 曲拉通 X-100 溶液 (16.3.1)，混匀。经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后使用。

**注：铁氰化钾最好使用优级纯试剂，有利于基线稳定及降低噪音。**

16.3.7 4-氨基安替吡啉溶液：称取 0.2 g 4-氨基安替吡啉 (4-AAP,  $C_{11}H_{13}ON_3$ ) 溶于 200 mL 储备缓冲液 (16.3.4)，加入 2 mL 曲拉通 X-100 溶液 (16.3.1)，混匀。经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后使用。

**注：4-氨基安替吡啉最好使用优级纯及纯度较高的进口试剂，有利于基线稳定及降低噪音。**

16.3.8 氢氧化钠溶液 (0.01mol/L)：称取 0.4 g 氢氧化钠，溶于 800 mL 纯水中，冷却后稀释至 1000 mL，保存于密封的容器中。

16.3.9 挥发酚标准储备液 (500 mg/L，以苯酚计)：称取 0.500 g 苯酚于 500 mL 纯水中，完全溶解后，加入 5 mL 浓盐酸作保护，定容至 1000 mL。

16.3.10 挥发酚标准中间储备液 (5 mg/L，以苯酚计)：吸取 1.0 mL 挥发酚标准储备液 (16.3.9) 于 100mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液 (16.3.8) 定容至 100 mL。

16.3.11 挥发酚标准使用液 (200  $\mu$ g/L，以苯酚计)：吸取 10 mL 挥发酚标准中间储备液 (16.3.10) 于 250mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液 (16.3.8) 定容至 250 mL。

## 16.4 仪器

16.4.1 流动注射分析仪：自动进样器、多通道蠕动泵、挥发酚反应单元和蒸馏模块、比色检测器、数据处理系统。

16.4.2 分析天平：精度为 0.0001 g。

16.4.3 容量瓶：100 mL。

## 16.5 分析步骤

16.5.1 标准系列的制备：分别吸取挥发酚标准使用液（16.3.11）0, 0.6, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 25.0 和 50 mL 置于 8 个 100mL 容量瓶中，用 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液稀释至刻度。其质量浓度分别为：0, 1.2, 2.0, 4.0, 10.0, 20.0, 50.0 及 100  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 16.5.2 仪器操作

参考仪器说明书，按照流程图安装挥发酚模块，依次将管路放入对应的试剂瓶中，并按照给出的最佳工作参数进行仪器调试，使仪器基线、峰高等各项指标达到测定要求，等基线平稳之后，自动进样。

仪器参考条件见表 1。

表1 仪器参考条件

进样速率	进样：清洗比	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
30样品/ 小时	2:1	温度稳定于 $145^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$	无泄漏，气泡规则， 试剂流动平稳	基线平直

注：所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时，可酌情改变上述测量范围。

16.5.3 测定：流路系统稳定大约 5 分钟后，进行标准曲线系列的测定。建立校准曲线之后，进行样品及质控样品等的测定。

#### 16.6 计算

数据处理系统会将标准溶液的浓度与其仪器响应信号值一一对照，自动绘制校准曲线，用线性回归方程来计算样品中挥发酚的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ，以苯酚计）。

#### 16.7 精密度和准确度

四个实验室测定含挥发酚 0.66  $\mu\text{g/L}$ ~5.74  $\mu\text{g/L}$  的水样，测定的相对标准偏差为 0.1%~2.5%。对水样中加入酚标准浓度 2.0  $\mu\text{g/L}$ ~12.0  $\mu\text{g/L}$ ，回收率为 95.2%~101%。

### 17 生活饮用水中氰化物的检验方法—流动注射法 1

#### 17.1 范围

本方法规定了用流动注射在线蒸馏法测定生活饮用水及其水源水中氰化物。

本方法适用于生活饮用水及其水源水中氰化物的测定。

本法最低检测质量浓度为 2.0  $\mu\text{g/L}$ （以  $\text{CN}^-$  计）。

对于低浓度样品，铁氰化物或亚铁氰化物会干扰样品测定，可通过加大醋酸锌的浓度去除；对于氧化物的干扰（如余氯），可用适量无水亚硫酸钠去除。

#### 17.2 原理

在 pH 为 4 左右的弱酸条件下，水中氰化物经流动注射仪进行在线蒸馏，通过膜分离器分离，然后用连续流动的氢氧化钠溶液吸收；含有醋酸锌的酒石酸作为蒸馏试剂，使氰化铁沉淀，去除铁氰化物或亚铁氰化物的干扰，非化合态的氰在 pH < 8 的条件下与氯胺 T 反应，转化成氯化氰（ $\text{CNCI}$ ）；氯化氰与异烟酸-巴比妥酸试剂反应，形成紫蓝色化合物，于波长 600 nm 处进行比色测定。

#### 17.3 试剂

17.3.1 氢氧化钠溶液（标准稀释液）（1 g/L）：称取 1.0 g 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）溶于纯水，并稀释至 1 000 mL，密闭保存在塑料容器中。临时配制。

17.3.2 磷酸二氢钾溶液(97 g/L): 称取 97 g 无水的磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 溶于纯水中并稀释至 1 000 mL。可保持一月内稳定。

17.3.3 氯胺 T 溶液(2 g/L): 称取 1.0 g 氯胺 T ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCINa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )溶于 500 mL 纯水中, 临用时配制。

17.3.4 异烟酸-巴比妥酸试剂(13.6 g/L): 称取 12.0 g 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ), 溶于 800 mL 纯水, 搅拌至溶解。称取 13.6 g 巴比妥酸 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ )和 13.6 g 异烟酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ), 加到氢氧化钠溶液中, 在 60 °C~70 °C 搅拌直到完全溶解, 用纯水稀释至 1000 mL。可保持一周内稳定。

17.3.5 醋酸锌溶液(3.3 g/L): 称取 3.3 g 醋酸锌 [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], 溶于 800 mL 纯水, 当醋酸锌完全溶解后, 加入 13.21 g 酒石酸 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), 搅拌至完全溶解, 用纯水稀释至 1000 mL, 可保持一周内稳定。

17.3.6 氰化物标准使用溶液 [ $\rho(\text{CN}^-) = 0.50 \mu\text{g/mL}$ ]: 称取 0.25 g 氰化钾 ( $\text{KCN}$ ), 溶于纯水中, 并定容至 1 000 mL。此溶液每毫升约含 0.1 mg 氰化物。其准确浓度在使用前按照《GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法 无机非金属》中 4 氰化物 4.1.4.9 进行标定, 计算溶液中氰化物的含量。再用氢氧化钠溶液(17.3.1)稀释成  $\rho(\text{CN}^-) = 0.50 \mu\text{g/mL}$  的标准使用溶液。

**注意: 此溶液剧毒!**

#### 17.4 仪器

17.4.1 流动注射分析仪: 氰化物反应单元及在线加热膜分离器、600 nm 比色检测器、自动进样器、多通道蠕动泵、数据处理系统。

17.4.2 玻璃器皿: 容量瓶、移液管。

#### 17.5 分析步骤

17.5.1 标准系列的制备: 取 7 个 100 mL 容量瓶, 再分别加入氰化物标准使用溶液(17.3.6) 0, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 及 10.0 mL, 用氢氧化钠溶液(17.3.1) 定容至刻度, 其质量浓度分别为 0, 2.0, 5.0, 10, 20, 30 及 50  $\mu\text{g/L}$ , 以氢氧化钠溶液(17.3.1) 做空白。

#### 17.5.2 仪器操作

参考仪器说明书, 开机、调整流路系统, 输入系统参数, 确定分析条件, 并将工作条件调整至测氰化物的最佳测定状态。仪器参考条件见下表。

表 流动注射分析仪的参考测试参数

自动进样器	蠕动泵	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
初始化 正常	转速设为35级; 转动平稳	蒸馏部分: 稳定于145 °C ± 1 °C 显色部分: 稳定于60 °C ± 1 °C	无泄漏, 试剂流动平 稳	基线平直

17.5.3 测定: 流路系统稳定后, 依次测定标准系列及样品。

**注: 所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时, 可酌情改变上述测量范围。**

#### 17.5.4 结果计算

以所测样品的吸光度, 从校准曲线或回归方程中查得样品溶液中氰的质量浓度(mg/L)。

#### 17.6 精密度与准确度

4 个实验室测定两种浓度的人工合成水样，其相对标准偏差为 0.79%~3.8%，回收率 96.9%~101%。

## 18 生活饮用水中氰化物的检验方法—流动注射法 2

### 18.1 范围

本方法规定了用在线蒸馏和异烟酸-吡唑啉酮流动注射法测定生活饮用水及水源水中的氰化物。

本方法适用于生活饮用水及其水源水中氰化物的测定。

在应用 10mm 比色池时，本法检出限为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ，最低检测质量浓度为 1.0  $\mu\text{g/L}$ 。

### 18.2 原理

在酸性条件下，样品通过在线蒸馏，释放出的氰化氢被碱性缓冲液吸收变成氰离子，然后与氯胺-T 反应转化成氯化氰，再与异烟酸-吡唑啉酮反应生成一种蓝色的络合物，最后进入比色池在 630nm 处进行比色测定。

### 18.3 试剂

18.3.1 盐酸溶液(1.0mol/L)：吸取 83 mL 盐酸溶于纯水中并稀释到 1000 mL。

18.3.2 蒸馏试剂：分别称取磷酸二氢钾 30 g、柠檬酸 60 g、氯化钾 10 g 溶于 500 mL 纯水中，加入甘油 500 mL，混匀。2°C~5°C 条件下稳定 3 个月。

18.3.3 储备缓冲液：分别称取硼酸 9 g、氢氧化钠 5 g、氯化钾 10 g 溶于纯水并稀释至 1000 mL。

18.3.4 曲拉通 X-100 溶液 (1+1)：分别吸取 50 mL 曲拉通 X-100 (聚氧乙烯-8-辛基苯基醚， $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$ ) 和 50mL 无水乙醇，混匀备用。

18.3.5 吸收试剂：吸取 1 mL 曲拉通 X-100 溶液(4.4.3.4)到 100 mL 储备缓冲液(18.3.3)中，混匀。

18.3.6 工作缓冲液：分别称取磷酸二氢钾 3 g、磷酸氢二钠 15 g、柠檬酸三钠 3 g，溶于纯水并稀释至 1000 mL。加入 2 mL 曲拉通 X-100 溶液 (18.3.4)，混匀。此溶液在 2°C~5°C 条件下可稳定一个月。

18.3.7 氯胺-T 溶液：称取 0.2 g 氯胺-T 溶于 200 mL 纯水中，混匀。避光冷藏可稳定两周。

#### 18.3.8 显色剂：

A：称取 1.5 g 吡唑啉酮溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中。

B：称取氢氧化钠 1.2g 溶于 50mL 纯水中，加入异烟酸 3.5 g，用纯水稀释至 100 mL。

将溶液 A 和 B 混合，调节 pH=7.0 (用 1 mol/L NaOH 或 1 mol/L HCl 溶液)，然后用纯水稀释至 200 mL。

18.3.9 氢氧化钠溶液(0.01mol/L) (0.01M)：称取 0.4 g 氢氧化钠于 800 mL 纯水中，冷却后稀释至 1000 mL，保存于密封的容器中。

18.3.10 氰化物标准储备液 [ $\rho(\text{CN}^-)=100\mu\text{g/mL}$ ]：称取 4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于约 800 mL 去离子水中，加入 0.25 g 氰化钾 (KCN)，混匀，纯水定容至 1000 mL，混匀。

注：此溶液剧毒！



18.3.11 氰化物标准中间储备液 [ $\rho(\text{CN}^-)=1.0\mu\text{g/mL}$ ]: 吸取 1.0 mL 氰化物标准储备液 (18.3.10) 于 100mL 容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (18.3.9) 定容至 100mL。

18.3.12 氰化物标准使用液 [ $\rho(\text{CN}^-)=0.10\mu\text{g/mL}$ ]: 吸取 20.0 mL 氰化物标准中间储备液 (18.3.11) 于 200mL 容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (18.3.9) 定容至 200mL。

#### 18.4 仪器

18.4.1 流动注射分析仪: 自动进样器、多通道蠕动泵、氰化物反应单元和蒸馏模块、比色检测器、数据处理系统。

18.4.2 分析天平: 感量 0.1mg。

18.4.3 容量瓶: 100 mL。

#### 18.5 分析步骤

18.5.1 标准系列的制备: 分别吸取氰化物标准使用液 (18.3.12) 0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 和 100.0 mL 于 8 个 100mL 容量瓶中, 用 0.01M 氢氧化钠溶液定容至刻度。其质量浓度分别为: 0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 及 100 $\mu\text{g/L}$ 。

#### 18.5.2 仪器操作

参考仪器说明书, 按照流程图安装氰化物模块, 依次将管路放入对应的试剂瓶中, 并按照给出的最佳工作参数进行仪器调试, 使仪器基线、峰高等各项指标达到测定要求, 等基线平稳之后, 自动进样。

仪器参考条件见表 1。

表1 仪器参考条件

进样速率	进样: 清洗比	加热蒸馏装置	流路系统	数据处理系统
30样品/ 小时	2:1	温度稳定于125 $^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$	无泄漏, 气泡规则, 试剂流动平稳	基线平直

注: 所列测量范围受不同型号仪器的灵敏度及操作条件的影响而变化时, 可酌情改变上述测量范围。

18.5.3 测定: 流路系统稳定大约 5 分钟后, 进行标准曲线系列的测定。建立校准曲线之后, 进行样品及质控样品等的测定。

#### 18.6 计算

数据处理系统会将标准溶液的浓度与其仪器响应信号值一一对照, 自动绘制校准曲线, 用线性回归方程来计算样品中氰化物的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ , 以  $\text{CN}^-$  计)。

#### 18.7 精密度和准确度

四个实验室测定含氰化物 0.24  $\mu\text{g/L}$ ~14.0  $\mu\text{g/L}$  的水样, 测定的相对标准偏差为 0.5%~2.5%。对水样中加入氰化物标准浓度 2.0  $\mu\text{g/L}$ ~24.0 $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 92.3 %~102 %。