

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 758-2015

水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of haloacetic acids—Gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-10-22 发布

2015-12-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	6
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）方法精密度和准确度.....	7
附录 B（资料性附录）内标及九种卤代乙酸类化合物、替代物的衍生物在色谱柱 2 上的标准 色谱图.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中卤代乙酸类化合物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中卤代乙酸类化合物的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A、B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：青岛市环境监测中心站、青岛理工大学。

本标准验证单位：农业部农产品监督检验中心（青岛）、国家城市供水水质监测网青岛监测站、淄博市环境监测站、潍坊市环境监测中心站、淄博安瑞水质检测中心、青岛经济技术开发区供排水监测站。

本标准环境保护部 2015 年 10 月 22 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法

警告：实验中所使用的溶剂、内标、替代物及标准样品均为有毒有害化合物，其溶液配制应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中卤代乙酸类化合物的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、一溴一氯乙酸、一溴二氯乙酸、二溴乙酸、一氯二溴乙酸和三溴乙酸共九种卤代乙酸类化合物的测定。

当取样量为 40 ml 时，本方法的检出限为 2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 8 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

在酸性条件下 ($\text{pH}<0.5$)，用甲基叔丁基醚萃取水样，萃取液用硫酸酸化的甲醇溶液衍生，使卤代乙酸类化合物形成卤代乙酸甲酯，气相色谱分离，电子捕获检测器 (ECD) 测定。以保留时间定性，工作曲线内标法定量。

4 干扰和消除

样品中有干扰物质时，可以先调节水样的 $\text{pH}>12$ ，用 20 ml 正己烷萃取一次，弃去有机相，水相按试样的制备和分析步骤测定。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 氯化铵 (NH_4Cl)。

5.2 氯化钠 (NaCl)：优级纯。使用前于 450 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烘烤 2~3 h。

5.3 碳酸氢钠 (NaHCO_3)。

5.4 氯化铵溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{Cl})=10\text{ mg/ml}$ 。

称取 1.0 g 氯化铵 (5.1) 加入到 100 ml 水中。

5.5 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl})=250\text{ g/L}$ 。

称取 25 g 氯化钠 (5.2) 加入到 100 ml 水中。

5.6 饱和碳酸氢钠 (NaHCO_3) 溶液。

称取大于 10 g 的碳酸氢钠 (5.3) 用水溶解在 100 ml 试剂瓶中，保持瓶底有碳酸氢钠结晶。

5.7 硫酸： ρ (H_2SO_4) =1.84 g/ml。

5.8 甲基叔丁基醚 ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ，缩写 MTBE)：农残级。

5.9 甲醇(CH_3OH)：农残级。

5.10 硫酸-甲醇溶液：1+9。

移取 10 ml 硫酸 (5.7) 缓慢滴入预先装有 90 ml 甲醇 (5.9) 的 150 ml 烧杯中，待温度冷却至室温后使用。临用现配。

5.11 内标溶液：1,2,3-三氯丙烷溶液， $\rho=1.0$ mg/ml。

购买市售的有证标准溶液。

5.12 替代物标准：2-溴丁酸，液体，纯度>97%。

5.13 替代物贮备溶液： $\rho=10.0$ mg/ml。

称取替代物标准 (5.12) 0.100 g (精确到 0.1 mg) 加入到含适量 MTBE (5.8) 的 10 ml 容量瓶中，用 MTBE (5.8) 定容至刻度。4 °C 冷藏、避光保存。

5.14 替代物使用液： $\rho=40.0$ mg/L。

取替代物贮备溶液 (5.13) 200 μl ，加入到含有适量 MTBE (5.8) 的 50 ml 容量瓶中，然后用 MTBE (5.8) 定容至刻度。

5.15 卤代乙酸混合标准溶液： $\rho=2.00$ mg/ml。

购买市售含有九种卤代乙酸的有证标准溶液。4 °C 冷藏、避光保存。

5.16 卤代乙酸混合标准使用溶液： $\rho=40.0$ mg/L。

取 20 μl 卤代乙酸混合标准溶液 (5.15)，用 MTBE (5.8) 定容至 1.0 ml。临用现配。

5.17 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：100 ml 棕色玻璃瓶。

6.2 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，带电子捕获检测器。

6.3 色谱柱 1：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 14% 氰丙基苯基 (其中 7% 氰丙基 7% 苯基) /86% 二甲基聚硅氧烷。

色谱柱 2：石英毛细管柱，长 30 m，内径 0.32 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 5% 苯基/95% 二甲基聚硅氧烷。

6.4 电热恒温水浴锅：温度精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

6.5 分液漏斗：125 ml，配聚四氟乙烯活塞。

6.6 10 ml 具塞比色管。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采集与保存

按照 HJ/T 91、HJ/T 164 的要求进行样品采集。

按每 100 ml 水样加 1.0 ml 氯化铵溶液 (5.4) 的比例，使水样中氯化铵含量约为 100 mg/L，

加入水样后，盖好塞子，振荡混匀。每批样品至少应采集一个全程序空白。

样品应尽快萃取分析，如不能及时分析，需 4 °C 冰箱冷藏、避光保存，14 d 内萃取，样品萃取衍生液在 4 °C 冰箱保存不能超过 7 d。

7.2 试样的制备

取水样 40.0 ml 加到分液漏斗（6.5）中，加入 50.0 μ l 替代物使用液（5.14），再加入 2 ml 硫酸（5.7），摇匀后迅速加入 8 g 氯化钠（5.2）振荡溶解，加入 4 ml MTBE（5.8），萃取 5 min，静置 5 min。收集下层水相，再加入 4 ml MTBE（5.8）萃取一次。合并两次的萃取液。准确移取 3.0 ml 萃取液至 10 ml 比色管（6.6）中，加入 6.0 μ l 内标溶液（5.11），再加入 3 ml 新配制的硫酸-甲醇溶液（5.10），混匀，于 50 (\pm 2) °C 热水浴中衍生 120 (\pm 10) min 后取出比色管冷却至室温，加入 7 ml 氯化钠溶液（5.5），拧紧瓶盖后摇匀，然后用 10 ml 刻度移液管移除下层水相（残留水相 < 0.3 ml）。缓慢加入 1 ml 饱和碳酸氢钠溶液（5.6），拧紧瓶盖并间断振荡放气。移取 1.0 ml 上层萃取液至 2 ml 棕色进样瓶中，待分析。

7.3 空白试样的制备

以实验用水代替样品，按照试样的制备方法（7.2）制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 气相色谱参考条件

进样口温度：210 °C；升温程序：初始温度 40 °C 保持 5 min，以 2.5 °C/min 升到 65 °C，再以 10 °C/min 升到 85 °C，然后以 20 °C/min 升到 205 °C 保持 5 min；检测器温度：300 °C；载气：氮气（5.17）；载气流速：2.0 ml/min，尾吹气流速：60 ml/min；进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μ l。

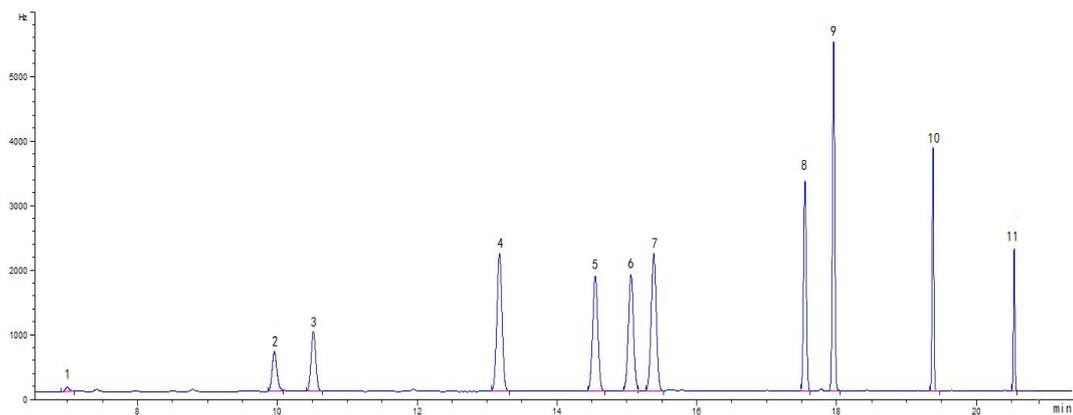
8.2 工作曲线的建立

取实验用水 40.0 ml 分别加到 5 个分液漏斗（6.5）中，用微量注射器分别取卤代乙酸混合标准使用溶液（5.16）和替代物使用溶液（5.14）10 μ l、20 μ l、50 μ l、100 μ l、200 μ l，依次加入到 5 个分液漏斗（6.5）中，按试样制备（7.2）相同的步骤，萃取、加入内标、衍生化，得到目标化合物和替代物浓度为 10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L 的标准系列。然后按照气相色谱参考条件（8.1）进行测定。

以目标物的浓度（ ρ_x ）为横坐标，以目标物与内标物峰面积的比值与内标物浓度的乘积（ $A_x \rho_{is} / A_{is}$ ）为纵坐标建立工作曲线。

8.3 标准参考色谱图

在本标准给出的色谱条件（8.1）下，内标及九种卤代乙酸类化合物、替代物衍生物在色谱柱 1 中的标准色谱图。



1—一氯乙酸甲酯, 2—一溴乙酸甲酯, 3—二氯乙酸甲酯, 4—三氯乙酸甲酯, 5—1, 2, 3-三氯丙烷 (内标), 6—一溴一氯乙酸甲酯, 7—2-溴丁酸甲酯(替代物), 8—一溴二氯乙酸甲酯, 9—二溴乙酸甲酯, 10—一氯二溴乙酸甲酯, 11—三溴乙酸甲酯

图 1 内标及九种卤代乙酸类化合物、替代物的衍生物在色谱柱 1 中的标准色谱图

8.4 样品测定

样品按试样的制备方法 (7.2) 处理后, 按照气相色谱参考条件 (8.1) 进行测定。

8.5 空白试验

对空白试样 (7.3) 按照气相色谱参考条件 (8.1) 进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物定性

根据组份保留时间对目标化合物进行定性。必要时, 可用色谱柱 2 做辅助定性。色谱柱 2 中目标化合物出峰顺序见附录 B。

9.2 目标化合物定量

9.2.1 结果计算

按公式 (1) 计算水样中卤代乙酸的质量浓度:

$$\rho_x = \frac{A_x \rho_{is} / A_{is} - a}{b} \quad (1)$$

式中: ρ_x —卤代乙酸的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

A_x —目标化合物的峰面积;

A_{is} —内标物的峰面积;

ρ_{is} —内标物的浓度, $\mu\text{g/L}$;

a —工作曲线的截距, $\mu\text{g/L}$;

b —工作曲线的斜率。

9.2.2 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留到整数; 当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时, 结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对浓度为10.0 µg/L、80.0 µg/L、160 µg/L的含九种卤代乙酸类标准物质的统一样品进行了平行6次的精密度测试,实验室内相对标准偏差为:1.3%~15%、1.2%~8.4%、0.8%~11%;实验室间相对标准偏差分别为:10%~16%、7.2%~15%、6.6%~14%;重复性限 r 分别为:2 µg/L~3 µg/L、11 µg/L~15 µg/L、21 µg/L~33 µg/L;再现性限 R 分别为:3 µg/L~5 µg/L、20 µg/L~34 µg/L、33 µg/L~70 µg/L。参见附录A表A.1。

10.2 准确度

6家实验室对地表水、生活污水和工业废水三种类型的实际样品分别加标10.0 µg/L、80.0 µg/L、160 µg/L时,九种卤代乙酸类化合物的加标回收率范围分别为:88.8%~102%、93.6%~107%、90.8%~97.6%。实际样品中替代物加标回收率范围为:91.2%~108%。参见附录A表A.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品应至少做一个实验室空白和一个全程序空白。空白中目标化合物的测定值应低于方法检出限。

11.2 平行样

每批样品至少应测定10%的平行样,样品数量少于10个时,应至少测定一个平行样,平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

11.3 校准

初次校准时曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ,否则应查找原因重新绘制校准曲线。

11.4 连续校准

每测定20个样品应测定一个校准曲线中间浓度标准溶液,测定结果与初始校准的相对误差应在 $\pm 30\%$ 范围之内。否则,需重新绘制校准曲线。

11.5 内标

若校准曲线不是初次校准时,内标峰面积应在初始校准时内标峰面积的 $\pm 50\%$ 以内,否则应重新校准。

11.6 替代物回收率

所有样品和空白中都需加入替代物,按与样品相同的步骤分析,替代物的加标回收率应在70.0%~130%以内。

11.7 基体加标回收

每批样品应至少做一个基体加标分析,样品中九种卤代乙酸的加标回收率应在70.0%~130%范围内。

12 废物处理

实验中产生的有机废液应分类收集、集中保管，委托有资质的单位处理。

13 注意事项

13.1 本方法的干扰主要来自操作过程中使用的玻璃仪器、试剂等长期暴露在空气中带来的酞酸酯污染，为消除此干扰，玻璃仪器在使用前应清洗干净，化学试剂应使用新开封的试剂。

13.2 试样的制备方法（7.2）中应严格控制衍生时间和衍生温度。

13.3 如样品浓度超过曲线范围，可取适量样品用实验用水稀释至 40.0 ml 后进行制备和测定。

附录 A
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表 A.1、表 A.2 分别给出方法的精密度和准确度。

表 A.1 方法的精密度

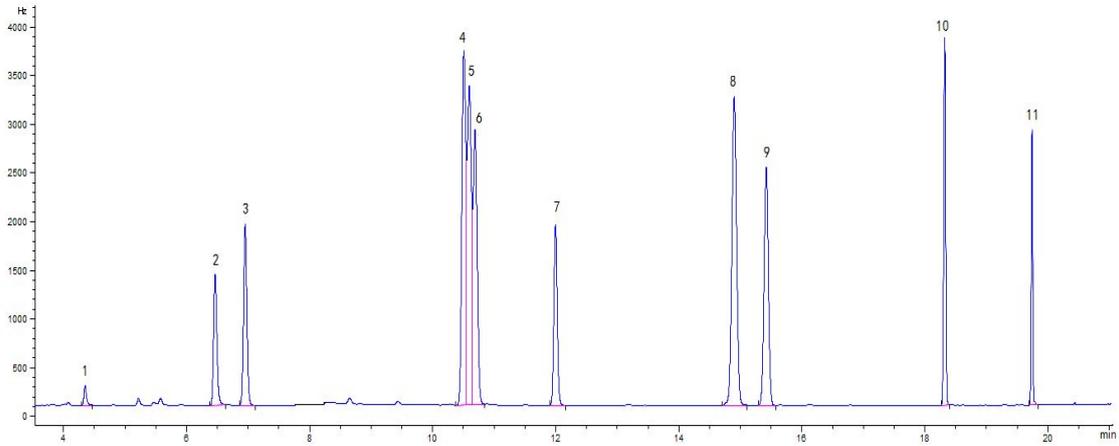
序号	化合物	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准 偏差(%)	实验室间相对标准 偏差(%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	一氯乙酸 (MCAA)	10	4.8~13	14	2	4
		81	1.4~7.7	12	11	29
		156	2.1~10	9.8	26	49
2	一溴乙酸 (MBAA)	10	2.4~12	10	2	4
		84	2.2~6.5	7.2	12	20
		156	1.9~87	11	27	54
3	二氯乙酸 (DCAA)	10	2.7~12	10	2	4
		85	1.4~8.4	8.8	12	24
		165	3.5~10	14	30	70
4	三氯乙酸 (TCAA)	10	2.4~15	12	2	4
		89	1.2~7.0	8.7	13	25
		154	3.1~11	12	27	58
5	一溴一氯乙酸 (BCAA)	10	1.7~12	12	2	4
		84	1.0~7.0	9.4	12	25
		155	1.1~10	11	26	52
6	一溴二氯乙酸 (BDCAA)	9	1.3~13	10	2	3
		82	1.8~7.5	13	13	32
		150	1.3~15	7.2	33	42
7	二溴乙酸 (DBAA)	10	1.3~13	16	2	5
		84	2.8~7.2	8.4	12	23
		155	0.8~11	11	31	55
8	一氯二溴乙酸 (CDBAA)	9	1.7~11	12	2	3
		80	2.1~8.2	12	14	29
		152	1.2~10	6.7	28	38
9	三溴乙酸 (TBAA)	9	5.6~15	12	3	4
		75	1.9~7.7	15	13	34
		145	3.6~6.3	6.6	21	33

表 A.2 方法的准确度

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收最终值 $\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
1	一氯乙酸 (MCAA)	地表水	10.0	76.0~108	94.7 \pm 26.2
		生活污水	80.0	78.6~114	101 \pm 24.6
		工业废水	160	82.5~109	97.5 \pm 19.0
2	一溴乙酸 (MBAA)	地表水	10.0	84.0~111	101 \pm 20.6
		生活污水	80.0	91.4~112	104 \pm 15.2
		工业废水	160	78.1~106	97.2 \pm 21.6
3	二氯乙酸 (DCAA)	地表水	10.0	84.0~118	101 \pm 21.2
		生活污水	80.0	87.8~113	106 \pm 18.6
		工业废水	160	75.2~119	97.6 \pm 30.6
4	三氯乙酸 (TCAA)	地表水	10.0	83.0~111	97.8 \pm 22.8
		生活污水	80.0	87.8~115	107 \pm 20.0
		工业废水	160	77.5~109	96.1 \pm 23.4
5	一溴一氯乙酸 (BCAA)	地表水	10.0	83.0~118	102 \pm 25.2
		生活污水	80.0	85.6~112	105 \pm 19.8
		工业废水	160	79.4~109	96.6 \pm 20.6
6	一溴二氯乙酸 (BDCAA)	地表水	10.0	83.0~106	93.5 \pm 19.6
		生活污水	80.0	76.8~115	102 \pm 26.2
		工业废水	160	85.6~103	93.9 \pm 13.4
7	二溴乙酸 (DBAA)	地表水	10.0	74.0~114	97.7 \pm 31.8
		生活污水	80.0	89.0~113	105 \pm 17.8
		工业废水	160	80.4~109	96.9 \pm 21.0
8	一氯二溴乙酸 (CDBAA)	地表水	10.0	82.0~111	90.8 \pm 21.2
		生活污水	80.0	78.8~114	99.5 \pm 23.0
		工业废水	160	88.8~103	95.2 \pm 12.6
9	三溴乙酸 (TCAA)	地表水	10.0	82.0~107	88.8 \pm 20.6
		生活污水	80.0	75.9~115	93.6 \pm 28.4
		工业废水	160	83.8~99.4	90.8 \pm 12.0
替代物 (SUR)	2-溴丁酸	地表水	50.0	91.6~108	97.0 \pm 11.6
		生活污水		91.2~97.0	94.4 \pm 5.2
		工业废水		91.6~96.2	94.0 \pm 3.4

附录 B
(资料性附录)

内标及九种卤代乙酸类化合物、替代物的衍生物在色谱柱 2 上的标准色谱图



1—一氯乙酸甲酯, 2—一溴乙酸甲酯, 3—二氯乙酸甲酯, 4—三氯乙酸甲酯, 5—一溴一氯乙酸甲酯, 6—1, 2, 3-三氯丙烷 (内标), 7—2-溴丁酸甲酯 (替代物), 8—二溴乙酸甲酯, 9—一溴二氯乙酸甲酯, 10—一氯二溴乙酸甲酯, 11—三溴乙酸甲酯

图 B.1 内标及九种卤代乙酸类化合物、替代物的衍生物在色谱柱 2 中的标准色谱图