



中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 141~150—2001

城市供水水质检验方法标准 及编制说明和研究报告

2001-07-17发布

2001-12-01实施

中华人民共和国建设部 发布

一、城市供水水质检验方法标准

**Standard methods for the examination of
water of urban water supply**

前 言

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

1. 气液平衡-气相色谱法

本标准由国家城市供水水质监测网天津监测站负责起草,武汉监测站协助。

本标准主要起草人:吕宝和、王秀丽、王义芬、张红雨。

本标准参加验证单位:成都监测站、南昌监测站、广州监测站、重庆监测站、昆明监测站、济南监测站。

2. 吹扫捕集与色谱质谱联用法

本标准由国家城市供水水质监测网上海监测站负责起草。

本标准主要起草人:张立尖、董瑞圣、陆峰。

本标准参加验证单位:北京监测站、珠海监测站、广州监测站、福州监测站、武汉监测站。

1. 气液平衡/气相色谱法

1. Vapor-liquid equilibrium gas chromatographic method

1 范围

1.1 本标准规定了用气液平衡/气相色谱法测定水中 1,1-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烯、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烯(以下简称五种挥发性有机物)。同时,本标准也适用于自动顶空气相色谱法测定水中五种挥发性有机物。

1.2 本标准适用于测定城市供水及水源水中五种挥发性有机物的含量。

1.3 本标准方法最低检测质量浓度:

1,1-二氯乙烯	0.41 $\mu\text{g/L}$
1,1,1-三氯乙烯	0.05 $\mu\text{g/L}$
1,1,2-三氯乙烯	0.59 $\mu\text{g/L}$
三溴甲烷	1.36 $\mu\text{g/L}$
1,1,2,2-四氯乙烯	1.18 $\mu\text{g/L}$

1.4 水样中常见其他挥发性有机物(氯仿、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷)在一般的含量范围内对本测定方法不干扰。

2 方法

在密封的瓶子内,易挥发的 1,1-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烯、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烯,从液相中逸入液面上方空间的气相中,在一定温度下挥发性有机物在气液两相之间达到动态平衡。此时五种挥发性有机物在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比,通过对气相中五种挥发性有机物浓度的测定,计算出水样中五种挥发性有机物的浓度。

3 试剂和材料

3.1 载气

3.1.1 高纯氮气:纯度 99.999%。

3.1.2 载气净化:进入色谱仪前,要经过硅胶和 5A 分子筛净化。

3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

3.2.1 无有机物蒸馏水的制备:将蒸馏水或去离子水煮沸 15 min,保持 90℃ 通入高纯氮气提 1 h,转移至洁净的磨口试剂瓶中。在每次分析样品前,首先测试新鲜制备的无有机物蒸馏水的本底情况,若有明显的杂质峰,则需重新制备。

3.2.2 色谱标准物(纯品):1,1-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烯。

3.2.3 脱氯剂:抗坏血酸($C_6H_8O_6$)或硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)。

3.2.4 聚四氟乙烯薄膜(0.1 mm 厚)使用前用无有机物蒸馏水煮沸 20 min 后,于 120℃ 烘烤 2 h,保存备用。

3.2.5 甲醇:优级纯试剂。

3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

3.3.1 色谱柱和填充物(见 4.1.3 有关内容)。

3.3.2 涂渍固定液所用溶剂:丙酮或其他适宜溶剂,优级纯。

4 仪器

4.1 气相色谱仪

4.1.1 带电子捕获检测器具有程序升温功能的气相色谱仪。

4.1.2 数据处理系统:积分仪或工作站。

4.1.3 色谱柱

(1) 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,柱长 1.5 m,内径 4 mm。

(2) 填充物:担体:Chromosorb W 酸洗硅烷担体 80~100 目;固定液:10%SE-30(聚甲基硅氧烷)。

(3) 涂渍固定液的方法:计算色谱柱体积($V=L \times \pi r^2$, L :柱长, r :柱半径),量取略多于计算值体积的担体并称其重量。在一小烧杯中准确称取固定液,用丙酮溶剂溶解并转移到圆底烧瓶中,把已称重的担体倒入烧瓶内并摇匀,液面应能完全覆盖担体而略有余,在室温下自然挥干溶剂或用旋转薄膜蒸发器挥干,待溶剂完全挥干即可装柱。

(4) 装柱方法:将色谱柱的尾端(接检测器的一端)塞上石英棉接真空泵,另一端(接汽化室的一端)接一小漏斗,在抽吸下装入固定相,边装边轻轻敲打,直到装满为止,塞上石英棉。

(5) 柱子的老化:按装填充好的色谱柱,将色谱柱与检测器断开(以免污染检测器),通入氮气,流速 20 mL/min 左右,柱温 250℃,老化 24 h 以上。

(6) 固定液涂渍质量将通过柱效能和分离度来评定。

(7) 在给定条件下,柱效能一般大于每米 1 000 块理论塔板数。在给定条件下,分离度一般大于 1.0。

4.2 恒温水浴锅(温度精度:±1℃)。

4.3 微量进样器:100 μ L, 50 μ L。

4.4 容量瓶:10 mL、100 mL。

5 样品

5.1 样品瓶的准备

样品瓶:250 mL 医用盐水瓶(实际容积约 300 mL),需经 120℃ 烘烤 2 h。

样品瓶塞:与样品瓶匹配的医用反口橡皮塞。

首次使用时需用(1+9)盐酸溶液煮沸 15 min,再用无有机物蒸馏水煮沸处理,以后使用时只用无有机物蒸馏水煮,沸腾 20 min,晾干备用。

5.2 采样注意事项

样品中的被测组份极易挥发,必须低温保存,尽快分析。

5.3 样品的采集和保存

所有样品应采集平行样。采样时水样沿瓶壁注入至溢流(避免曝气),迅速加入抗坏血酸脱氯剂(按每 100 mL 水样中加入 0.2 g 计算),立即用衬有聚四氟乙烯薄膜反口胶塞塞紧。水样采集后,在 4℃ 下保存,应在 4 h 内分析。

5.4 样品的处理

方法 A: 250 mL 盐水瓶中的水样, 倾出一定体积, 使瓶中水样体积为 200 mL, 塞紧胶塞, 置于 40℃ 水浴中 50 min。

方法 B: 穿透橡皮塞插入瓶中, 使针头达到 200 mL 标线处, 再插入一个针头, 通入氮气使水样排出至 200 mL 标线处, 放入 40℃ 水浴锅中平衡 50 min。

6 测定步骤

6.1 仪器的调整

6.1.1 汽化室温度: 250℃。

6.1.2 柱温: 初始温度 40℃ 保持 2 min, 一阶升温速率为 60℃/min, 升至 70℃, 保持 5 min, 二阶升温速率为 60℃/min, 升至 180℃ 保持 1 min。

6.1.3 检测器温度: 250℃。

6.1.4 载气流量: 氮气, 45 mL/min。

6.1.5 衰减: 根据样品中的被测组分含量调节记录仪的衰减。

6.2 校准

6.2.1 定量方法: 外标法。

6.2.2 标准储备液的制备: 取 10 mL 容量瓶 5 个, 各加入甲醇溶液约 9.7 mL, 用微量进样器分别准确吸取以下标准物质。

1,1-二氯乙烯	40.0 μ L
1,1,1-三氯乙烷	35.0 μ L
1,1,2-三氯乙烷	35.0 μ L
三溴甲烷	18.0 μ L
1,1,2,2-四氯乙烷	32.0 μ L

分别注入 5 个 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 标准溶液浓度均为 5 000 mg/L。此标准溶液在 4℃ 保存可稳定 4 星期。

6.2.3 标准使用液的制备: 取规格为 100 mL 容量瓶一个, 加入无有机物蒸馏水约 97 mL, 分别取标准储备液(6.2.2):

1,1-二氯乙烯	100.0 μ L
1,1,1-三氯乙烷	20.0 μ L
1,1,2-三氯乙烷	100.0 μ L
三溴甲烷	300.0 μ L
1,1,2,2-四氯乙烷	200.0 μ L

混合至 100 mL 容量瓶中, 用无有机物蒸馏水稀释至刻度。浓度分别为 5.0、1.0、5.0、15.0、10.0 mg/L。

标准水溶液不稳定, 1 h 后即应废弃。

6.2.4 气相色谱使用标准样品的条件

6.2.4.1 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

6.2.4.2 在样品工作浓度范围内的对应测定值的标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

6.2.4.3 标准样品与试样应同时进行分析。

6.2.5 标准曲线的配制: 取规格为 250 mL 容量瓶 7 个, 各加入无有机物蒸馏水约 240 mL, 分别加入标准使用液(6.2.3) 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50 mL 用无有机物蒸馏水稀释至刻度。其五种挥发性有机物浓度分别为:

1,1-二氯乙烯: 0.5、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 μ g/L

1,1,1-三氯乙烷:0.1.0.2.0.3.0.4.0.5.0.6.0 $\mu\text{g/L}$;

1,1,2-三氯乙烷:0.5.0.10.0.15.0.20.0.25.0.30.0 $\mu\text{g/L}$;

三溴甲烷:0.15.0.30.0.45.0.50.0.75.0.90.0 $\mu\text{g/L}$;

1,1,2,2-四氯乙烷:0.10.0.20.0.30.0.40.0.50.0.60.0 $\mu\text{g/L}$;

摇匀后按 5.4 中方法 A 或方法 B,使 200 mL 样品保留在加有 0.4 g 抗坏血酸的 250 mL 样品瓶中(气液比为 1:4),用衬有聚四氟乙烯薄膜的反口胶塞塞紧瓶口,剧烈振荡后放入 40℃ 水浴锅中平衡 50 min。在保温情况下用 100 μL 进样器从瓶塞处取液上空间气体 80 μL 注入色谱仪,记录峰面积或峰高。

根据标准系列的浓度和所对应的峰面积或峰高绘制标准曲线。

6.3 进样

6.3.1 进样方式

用微量进样器手工进样或自动进样。

6.3.2 进样量

80 μL 。用干净的微量进样器抽取瓶内液上空间气体(5.4 节处理后的样品),反复几次均匀气样(动作不宜快),将 80 μL 气样快速注入色谱仪中,并立即拔出微量进样器。使用顶空进样色谱仪时,按比例确定进样量。

6.3.3 记录

记录色谱峰的保留时间,以标准核对对应的化合物。色谱图见图 1。

6.3.4 定性分析

各组分出峰顺序为:1,1-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷。

用保留时间定性:各组分保留时间, min:

1,1-二氯乙烯	0.945
1,1,1-三氯乙烷	1.701
1,1,2-三氯乙烷	3.179
三溴甲烷	4.733
1,1,2,2-四氯乙烷	5.240

6.3.5 定量分析

6.3.5.1 用峰高或峰面积定量。

6.3.5.2 组分浓度计算式:

$$\rho_i = \frac{A_i(h_i)}{A_{is}(h_{is})} \times \rho_{is} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: ρ_i ——待测组份的质量浓度,以 $\mu\text{g/L}$ 计;

A_i, A_{is} ——待测组份和标准的峰面积或用 h_i, h_{is} 待测组份和标准的峰高表示, A 以 $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ 计, h 以 μV 计;

ρ_{is} ——标准的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

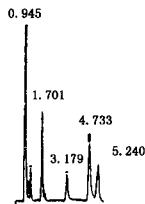


图 1

7 分析结果的表述

7.1 定量结果表示

报告的有效数字:浓度在 99 $\mu\text{g/L}$ 以上报告 3 位有效数字,1~99 $\mu\text{g/L}$ 的浓度报告 2 位有效数字,低于 1 $\mu\text{g/L}$ 的浓度报告 1 位有效数字。

7.2 校正

若选多点校正,每次测定重新制作标准曲线。若单点校正,每次测定前重新配制标准,标准浓度应与

样品浓度接近。

7.3 精密度和准确度

7 个实验室对不同浓度的加标水样重复测定,其结果见表 1。

表 1 7 个实验室挥发性有机物测定相对标准偏差和相对误差

物质名称	1,1-二氯乙烯		1,1,1-三氯乙烯		1,1,2-三氯乙烯		三溴甲烷		1,1,2,2-四氯乙烯	
加入标准, $\mu\text{g/L}$	10.0	40.0	1.0	4.0	10.0	40.0	10.0	40.0	10.0	40.0
平均回收率, %	100.7	97.4	101	99.3	95.5	92.2	100.3	98.8	102.2	98.0
相对标准偏差, %	3.28	3.34	4.95	5.29	7.75	10.39	5.08	3.87	4.68	3.88
相对误差, %	0.7	2.62	1.13	0.71	4.5	7.8	0.31	1.2	2.2	2.0

8 安全保护及注意事项

8.1 由于多数卤代物具有毒性,因此配制标准时应在通风橱内进行。

8.2 采样瓶必须为玻璃制品,使用前应经高温处理,避免有机物污染。

8.3 电子捕获检测器的防护

8.3.1 不得用手触摸放射源。

8.3.2 检测器载气出口应引出室外,至少每 6 个月检测一次检测器出口及周围环境的放射性情况。

8.3.3 电子捕获检测器应由专业人员维修。

2. 吹扫捕集与色谱质谱联用法

2. Purge and trap gas chromatographic/mass spectrometric method

1 范围

1.1 本标准规定了用吹扫捕集与色谱质谱联用方法测定城市供水、水源水和水处理不同阶段的水中可气提的挥发性有机物(VOCs)的含量。

1.2 水中常见物质在一般的含量范围内对本方法不干扰。

1.3 方法的最低检测质量浓度见表 2。

表 2 最低检测质量浓度

VOCs	最低检测质量浓度, $\mu\text{g/L}$	VOCs	最低检测质量浓度, $\mu\text{g/L}$
1,1-二氯乙烯	0.3	三溴甲烷	0.26
1,1,1-三氯乙烯	0.3	1,1,2,2-四氯乙烯	0.26
1,1,2-三氯乙烯	0.15		

2 方法

用惰性气体气提水样中低水溶性的挥发性有机物,气提出的样品组分被捕集在装有适宜吸附材料的吸附管内。气提结束后,吸附管被加热并用氮气反吹,被捕集的样品组分解吸后进入与质谱仪联接的气相色谱柱内。将色谱柱进行程序升温分离组分,用质谱仪检测。从色谱柱流出的组分,通过测量其质谱和保留时间,对照数据库内的参考质谱和保留时间进行定性。用于校正的标准物的质谱和保留时间是在与样品测量的相同条件下取得的,由外标法计算求得每个定性组分的浓度。

3 试剂

3.1 本方法配制试剂及稀释用的纯水均为无 VOCs 的蒸馏水,可将蒸馏水煮沸 15~30 min,或通高纯氮气 20~25 min,获得。

3.2 脱氯剂:抗坏血酸($C_6H_8O_6$)或硫代硫酸钠固体($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)。

3.3 盐酸(1+1)。

3.4 甲醇:经全玻璃蒸馏器重蒸,不含被测物。

3.5 标准储备液:直接购买有证的单标或混标溶液。

3.6 工作溶液的配制:取适量标准储备液,用处理过的纯水(3.1)配制 0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$ 、12.0 $\mu\text{g/L}$ 、24.0 $\mu\text{g/L}$ 的混标工作溶液。

3.7 高纯氮、高纯氧:纯度 99.999%。

4 仪器

4.1 气提和捕集系统(Purge & Trap Concentrator)

4.2 气相色谱/质谱/联用系统(GC/MS)

4.2.1 色谱柱:任何能满足本方法色谱分离性能的色谱柱均可使用。对混合标准液分离的情况必须相当或优于方法的要求。

4.2.2 质谱仪必须能够在电子能量为 70 eV 时被测物离子化,当扫描 35~260 amu 时,全扫描一周期的时间(包括过量扫描时间)必须等于或小于 2 s。

4.3 注射器:5 mL 或 25 mL

5 样品

5.1 采样容器,60~120 mL 螺口玻璃瓶,每个瓶配有聚四氟乙烯(PTFE)面的硅胶垫片,使用前用洗涤剂清洗瓶和垫片,再用自来水和处理过的纯水(3.1)冲洗干净,室温下晾干后放入 105℃ 烤箱中烤 1 h,然后取出置于无有机物的环境中冷却。

5.2 样品的采集、保护和储存

5.2.1 样品若含余氯,采样时应先在样品瓶中加入约 25 mg 抗坏血酸,再向样品瓶中充样至溢流。注意不要冲走瓶中正在快速溶解的抗坏血酸。样品充满时或封瓶时水样中不应有气泡。每 20 mL 样品中小心加入 1 滴(1+1)盐酸调节样品使 $\text{pH} < 2$ 。密封瓶口时,垫片的 PTFE 面朝下,然后用力振荡。

5.2.2 样品采集后必须冷却至 4℃,并维持此温度直到分析。样品存放区域必须没有有机物气体干扰。样品应在采样后 14 日内分析完,否则样品应废弃或重新采样。

6 测定步骤

6.1 色谱及质谱条件

6.1.1 色谱柱:DB—5(60 m×0.328 mm)、涂层厚度:0.25 μm 。

6.1.2 升温程序:35℃(10 min)→5℃/min→80℃(20 min)。

6.1.3 进样方式:分流进样,分流比 24:1。

6.1.4 电离方式:EI、电离电压:70 eV、扫描范围:45~300 amu。

6.2 P&T 条件:捕集温度:≤30℃;气提时间:11 min;解析温度:180℃;解析时间:4 min;烘烤温度:225℃;烘烤时间:10 min;气提气体:高纯氮气或高纯氧气;气提流速:40 mL/min。

6.3 仪器启动运行 1~2 h 后,检查仪器的气密性情况。一般要求氮气($m/z=28$)的丰度、氧气($m/z=44$)的丰度≤10%。

6.4 用校正化合物 FC43(全氟代三丁基胺)校正质谱的质量和丰度。

6.5 确认 P&T 捕集器的温度小于 30℃,取 5 mL 混标工作溶液或样品注入气提-捕集器的样品管中,室温下气提 11 min。气提结束后,当 GC/MS 处于 Ready 状态时,样品解吸进入色谱柱,GC/MS 分析程序开始。

6.6 当所有样品组分全部流出色谱柱后,停止质谱数据的采集。如离子丰度超过了系统工作范围,用纯

水稀释后,再进行测定。

6.7 定性分析:把样品组分扣除背景后的质谱与用户数据库内的参考质谱图比较定性。样品组分的色谱保留时间应在混合标准校正液中该组分的平均保留时间的3倍标准偏差以内。

6.8 对那些质谱图非常相似的异构体,只有当色谱保留时间差别很大时才能明确定性。两个峰之间的谷的高度低于两峰平均高度的25%时方可认为它们是可分辨的,否则只能将它们报告为异构体对。

6.9 总离子流(TIC)色谱

6.9.1 标准总离子流色谱图,见图2。

6.9.2 分离及检测条件,见6.1、6.2。

6.9.3 组分出峰顺序及保留时间见表3。

6.10 定量分析

6.10.1 用峰高(h)或峰面积(A)定量

6.10.2 通过计算机软件计算每一标准样所出被测组分的质量浓度 ρ_s 特征离子峰面积 A_s 响应曲线。

6.10.3 组分浓度计算式:各组分浓度可从计算机直接读出。

$$\rho_i = \frac{A_i(h_i)}{A_s(h_s)} \times \rho_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: ρ_i 、 ρ_s ——待测组分和标准物的质量浓度;

A_i 、 A_s ——待测组分和标准物的峰面积;

h_i 、 h_s ——待测组分和标准物的峰高。

Sample ID: 4PPB
Acquired 21-Aug-1997 at 08:51:17
970822-1

Scan E1+
TIC
6.36e5
Area

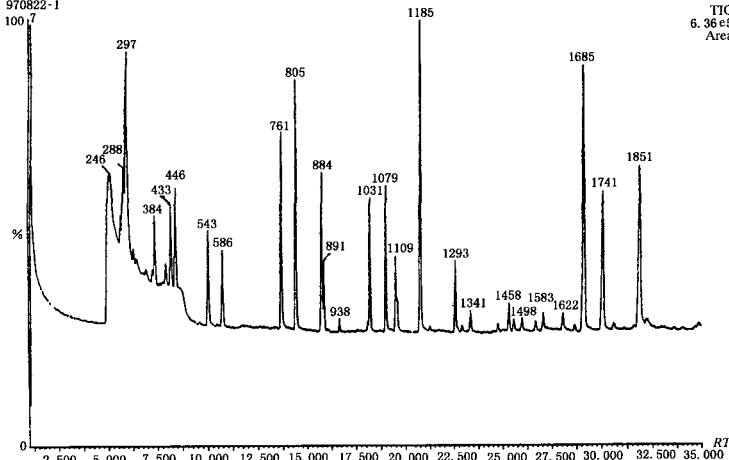


图2 19种混标的总离子流色谱图(4.0 $\mu\text{g/L}$)

表3 与图2TIC图相对应的化合物名称、保留时间

编号(Entry)	扫描(Scan)	名称(Name)	保留时间 RT, min
1	288	1,1-二氯乙烯	5.801
2	297	二氯甲烷	5.951
3	384	氯仿	7.401
4	417	三氯乙烷	7.952

表 3(完)

编号(Entry)	扫描(Scan)	名称(Name)	保留时间 R_T , min
5	433	1,2-二氯乙烷	8.218
6	446	苯	8.435
7	543	三氯乙烯	10.052
8	586	二氯-溴甲烷	10.769
9	761	甲苯	13.686
10	805	1,1,2-三氯乙烷	14.419
11	884	二溴-氯甲烷	15.736
12	891	四氯乙烯	15.853
13	1 031	氯苯	18.186
14	1 079	乙苯	18.986
15	1 185	溴仿	20.753
16	1 293	1,1,2,2-四氯乙烷	22.554
17	1 685	1,3-二氯苯	29.088
18	1 741	1,4-二氯苯	30.022
19	1 851	1,2-二氯苯	31.855

7 分析结果的表述

7.1 根据样品质谱图(扣除背景)与数据库的参考质谱图比较定性,确定组分数和名称。

7.2 根据 6.10 定量,结果以 $\mu\text{g/L}$ 表示。

7.3 5 个实验室测定两种加标浓度的人工合成水样的精密度和准确度见表 4。

表 4 5 个实验室测定的精密度、准确度

水质指标	浓度 $\mu\text{g/L}$	相对标准偏差 $RSD, \%$	相对误差 $RE, \%$	回收率 $\%$
1,1-二氯乙烯	4.0	4.05	7.5	92.5
	3.74	2.99	0.80	99.2
	24.0	9.39	14.4	85.6
	22.4	5.90	6.83	93.2
1,1,1-三氯乙烷	4.0	3.36	7.0	93.0
	5.42	2.60	4.98	95.0
	24.0	6.85	12.2	87.8
	27.1	3.41	0.68	99.3
1,1,2-三氯乙烷	4.0	4.20	6.25	93.8
	5.16	3.36	2.62	97.4
	24.0	8.59	8.96	91.0
	25.8	3.31	0	100
三溴甲烷	4.0	3.78	2.75	97.2
	5.0	4.42	1.0	101
	24.0	7.49	7.08	92.9
	25.0	3.14	1.74	98.3
1,1,2,2-四氯乙烯	4.0	4.25	3.75	96.2
	3.81	1.89	1.18	98.8
	24.0	7.59	5.83	94.2
	22.8	7.22	1.86	101.8

8 注意事项

- 8.1 分析过程中尽量避免样品直接暴露在空气中。
 - 8.2 当色谱分离不佳或质谱检测灵敏度下降时,应根据 GC/MS 制造厂家提供的仪器日常维护程序检查载气、色谱进样口垫片、内衬管、色谱柱、离子源、四极杆、电子倍增管等部件,进行必要的更换或清洗。
 - 8.3 每天分析样品之前,P&T 的 trap 柱应先老化,然后检查系统空白,确认系统本底处于低水平。
 - 8.4 至少每三个月一次分析实验室纯水加标的平行样,以测定实验室测量精度。
 - 8.5 所检测的挥发性有机物,有一定毒性,操作中应注意防护,配制标准在通风橱内进行。
 - 8.6 本标准检验法亦可用于其他挥发性有机物如:苯、二氯甲烷、四氯乙烯、三氯乙烯、1,2-二氯乙烷等。
-