

HJ

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



2015-10-22 发布

2015-12-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2015 年 第 62 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》等八项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水质 阿特拉津的测定 气相色谱法》(HJ 754—2015)；
- 二、《水质 总大肠菌群和粪大肠菌群的测定 纸片快速法》(HJ 755—2015)；
- 三、《水质 丁基黄原酸的测定 紫外分光光度法》(HJ 756—2015)；
- 四、《水质 铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 757—2015)；
- 五、《水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 758—2015)；
- 六、《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015)；
- 七、《固体废物 挥发性有机物的测定 顶空-气相色谱法》(HJ 760—2015)；
- 八、《固体废物 有机质的测定 灼烧减量法》(HJ 761—2015)。

以上标准自 2015 年 12 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 (bz.mep.gov.cn) 查询。

特此公告。

环境保护部
2015 年 10 月 22 日

目 次

前 言.....	iv
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、附录 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橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，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

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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： $\rho(\text{NaCl}) = 250 \text{ g/L}$ 。

HJ 758—2015

称取 25 g 氯化钠 (5.2) 加入到 100 ml 水中。

5.6 饱和碳酸氢钠 (NaHCO₃) 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 (H₂SO₄) =1.84 g/ml。

5.8 甲基叔丁基醚 (CH₃OC(CH₃)₃, 缩写 MTBE): 农残级。

5.9 甲醇 (CH₃OH): 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, ρ =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: ρ =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℃冷藏、避光保存。

5.14 替代物使用液: ρ =40.0 mg/L。

取替代物贮备溶液 (5.13) 200 μ l, 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: ρ =2.00 mg/ml。

购买市售含有九种卤代乙酸的有证标准溶液。4℃冷藏、避光保存。

5.16 卤代乙酸混合标准使用溶液: ρ =40.0 mg/L。

取 20 μ l 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 μ m, 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 μ m, 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℃。

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℃冰箱冷藏、避光保存，14 d内萃取，样品萃取衍生液在4℃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 μl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 μl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(±2)℃热水浴中衍生120(±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℃；升温程序：初始温度40℃保持5 min，以2.5℃/min升到65℃，再以10℃/min升到85℃，然后以20℃/min升到205℃保持5 min；检测器温度：300℃；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 μl。

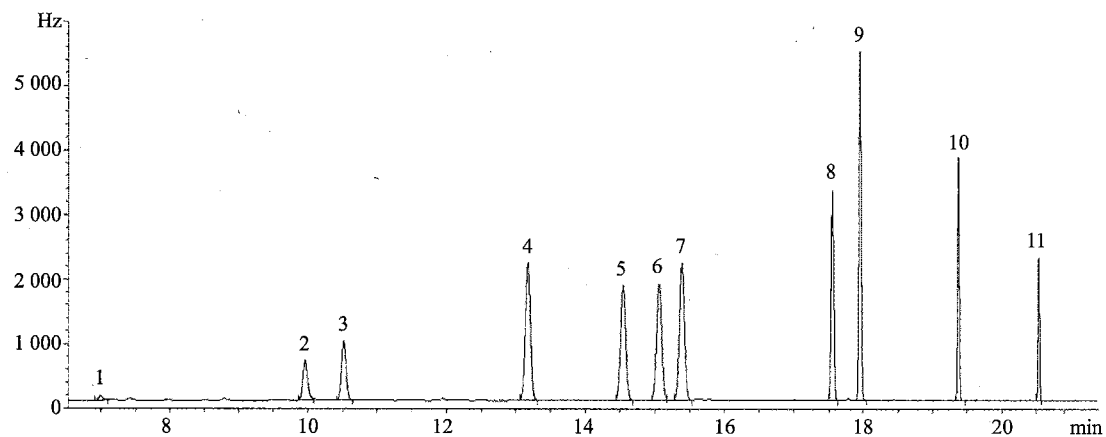
8.2 工作曲线的建立

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 μl、20 μl、50 μl、100 μl、200 μl，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质量浓度分别为10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L的标准系列。然后按照气相色谱参考条件(8.1)进行测定。

以目标物的质量浓度(ρ_x)为横坐标，以目标物与内标物峰面积的比值与内标物质量浓度的乘积($A_x\rho_{is}/A_{is}$)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

根据组分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} ——内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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家实验室分别对质量浓度为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分别为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2~3 μg/L、11~15 μg/L、21~33 μg/L；再现性限 R 分别为3~5 μg/L、20~34 μg/L、33~70 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小于等于30%。

11.3 校准

初次校准时曲线的相关系数应大于等于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质量浓度标准溶液，测定结果与初始校准的相对误差应在±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±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 废液处理

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 如样品质量浓度超过曲线范围，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

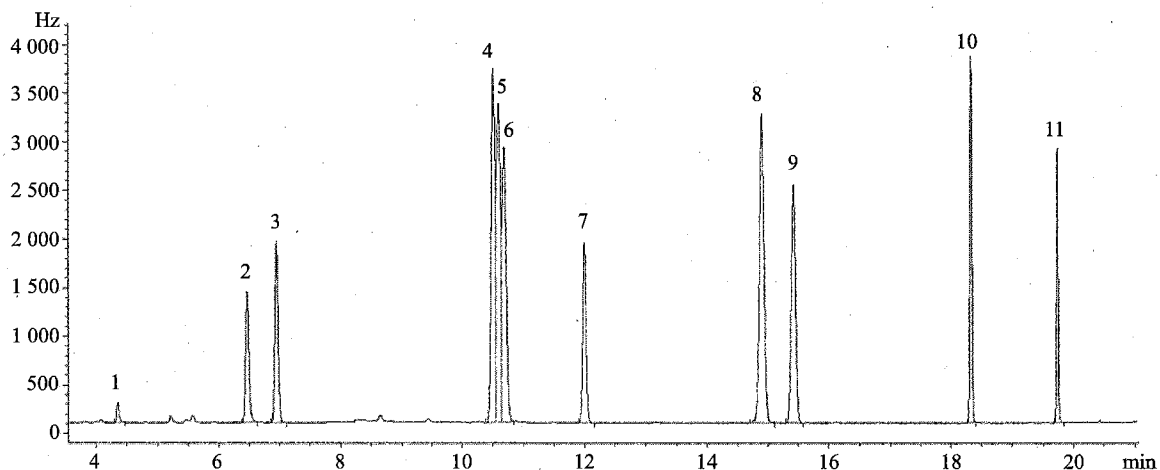
序号	化合物	样品类型	加标质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围/%	加标回收最终值 $\bar{P} \pm 2S_p$ /%
1	一氯乙酸 (MCAA)	地表水	10.0	76.0~108	94.7 \pm 26.2
		生活污水	80.0	78.6~114	101 \pm 24.6
		工业废水	160	82.5~109	97.5 \pm 19.0
2	一溴乙酸 (MBAA)	地表水	10.0	84.0~111	101 \pm 20.6
		生活污水	80.0	91.4~112	104 \pm 15.2
		工业废水	160	78.1~106	97.2 \pm 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

标准色谱图见图 B.1。



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

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 卤代乙酸类化合物的测定 气相色谱法
HJ 758—2015

*

中国环境出版社出版发行
(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

010-67125803

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2015年12月第1版 开本 880×1230 1/16

2015年12月第1次印刷 印张 1

字数 40千字

统一书号: 135111·424

定价: 22.00元

*



135111424