

DB37

山东省地方标准

DB37/T 4147—2020

水质 三卤甲烷生成势的测定 顶空-气相色谱法

Water quality—Determination of trihalomethane formation potential—
Headspace-gas chromatography

2020 – 09 – 25 发布

2020 – 10 – 25 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 方法原理..... 1

4 试剂和材料..... 1

5 仪器与设备..... 2

6 样品..... 2

7 分析步骤..... 3

8 结果计算与表示..... 4

9 精密度..... 5

10 质量保证和质量控制..... 5

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本标准由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、聊城水务水质检测有限公司、东营市自来水公司水质检测中心、泰安市自来水有限公司水质检测中心、国家城市供水水质监测网武汉监测站、济宁中山公用水务有限公司水质检测中心。

本标准主要起草人：贾瑞宝、孙韶华、赵清华、刘娜、孙荣星、李爱玲、陈玲、宋婴端、冯璁、孔令军、夏梦琪、李世蔚、陈佳、于迎迎、马玉英。

水质 三卤甲烷生成势的测定 顶空-气相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品制备过程应在通风橱中进行，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 范围

本标准规定了测定生活饮用水水处理各工艺段及其水源水中三卤甲烷生成势的气相色谱法。

本标准适用于生活饮用水水处理各工艺段及其水源水中三卤甲烷生成势的测定。

本标准规定测定的三卤甲烷生成势以生成三卤甲烷的量表示。方法的检出限分别为：三氯甲烷0.000 09 mg/L，二氯一溴甲烷0.000 03 mg/L，一氯二溴甲烷0.000 04 mg/L，三溴甲烷0.000 22 mg/L。测定下限分别为：三氯甲烷0.000 4 mg/L，二氯一溴甲烷0.000 2 mg/L，一氯二溴甲烷0.000 2 mg/L，三溴甲烷0.001 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.2—2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

3 方法原理

三卤甲烷生成势是指在保证加氯量足够的条件下，与氯反应足够长的时间后，水样中所能产生的三卤甲烷的最大量。水样中投加足够量的氯，在充分长的时间内让三卤甲烷前体物反应生成三卤甲烷，用顶空-气相色谱法检测生成三卤甲烷的量并用来表征三卤甲烷生成势。

4 试剂和材料

- 4.1 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 4.2 高纯水：符合 GB/T 33087 要求。
- 4.3 氢氧化钠：分析纯。
- 4.4 无水磷酸二氢钾：分析纯。
- 4.5 甲醇：色谱纯。
- 4.6 抗坏血酸：分析纯。
- 4.7 盐酸： $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ ，分析纯。
- 4.8 次氯酸钠：有效氯 $\geq 10\%$ 。

- 4.9 三氯甲烷标准溶液： $\rho=1\,000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。
- 4.10 二氯一溴甲烷标准溶液： $\rho=2\,000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。
- 4.11 一氯二溴甲烷标准溶液： $\rho=2\,000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。
- 4.12 三溴甲烷标准溶液： $\rho=2\,000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。
- 4.13 三卤甲烷标准贮备液： ρ （三氯甲烷） $=4.0\text{ mg/L}$ 、 ρ （二氯一溴甲烷） $=2.0\text{ mg/L}$ 、 ρ （一氯二溴甲烷） $=2.0\text{ mg/L}$ 、 ρ （三溴甲烷） $=10\text{ mg/L}$ 。分别准确移取三氯甲烷标准溶液（4.9） $40\text{ }\mu\text{L}$ 、二氯一溴甲烷标准溶液（4.10） $10\text{ }\mu\text{L}$ 、一氯二溴甲烷标准溶液（4.11） $10\text{ }\mu\text{L}$ 、三溴甲烷标准溶液（4.12） $50\text{ }\mu\text{L}$ 于 10 mL 容量瓶中，甲醇定容至刻度，混匀。
- 4.14 三卤甲烷标准使用液： ρ （三氯甲烷） $=0.4\text{ mg/L}$ 、 ρ （二氯一溴甲烷） $=0.2\text{ mg/L}$ 、 ρ （一氯二溴甲烷） $=0.2\text{ mg/L}$ 、 ρ （三溴甲烷） $=1.0\text{ mg/L}$ 。准确移取三卤甲烷标准贮备液（4.13） 1 mL 于 10 mL 容量瓶中，甲醇定容至刻度，混匀。
- 4.15 氢氧化钠溶液（ 40 g/L ）：称取 20 g 氢氧化钠（4.3），用高纯水溶解，并稀释定容至 500 mL 。
- 4.16 盐酸溶液（1+9）：将盐酸（4.7）缓缓加到高纯水（4.2）中，配制体积比为1:9的盐酸溶液。
- 4.17 磷酸盐缓冲液：溶解 68.1 g 无水磷酸二氢钾（4.4）和 11.7 g 氢氧化钠（4.3）于高纯水中，并定容至 1 L 。 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存。
- 4.18 次氯酸钠溶液：含有效氯 5 g/L ，用次氯酸钠（4.8）加高纯水稀释，现用现配。

5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱仪：配电子捕获检测器。
- 5.2 色谱柱：HP-5（ $30\text{ m}\times 320\text{ }\mu\text{m}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ）或其它等效色谱柱。
- 5.3 顶空进样器。
- 5.4 顶空采样瓶： 60 mL （配带有聚四氟乙烯硅胶垫和塑料螺旋帽密封），使用前在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h 。
- 5.5 顶空瓶： 20 mL ，使用前在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h 。
- 5.6 顶空瓶密封盖：配 20 mL 顶空瓶，一次性使用。
- 5.7 容量瓶： 10 mL 和 100 mL 。
- 5.8 微量注射器： $100\text{ }\mu\text{L}$ 、 $500\text{ }\mu\text{L}$ 和 $1\,000\text{ }\mu\text{L}$ 。
- 5.9 移液器： 10 mL 。
- 5.10 余氯比色仪。
- 5.11 恒温培养箱。

6 样品

6.1 样品采集与保存

样品采集与保存按照GB/T 5750.2—2006相关规定。水样采集后应送回实验室尽快分析，如不能及时分析，可在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，三卤甲烷本底样品 24 h 内完成测定，三卤甲烷生成势 7 d 内完成测定。样品存放区域无有机物干扰。

6.2 试样制备

分别取 60 mL 水样至两个顶空采样瓶（5.4）中，为瓶I和瓶II。

瓶I为本底水样，采样时先加 $0.3\text{ g}\sim 0.5\text{ g}$ 抗坏血酸（4.6）于顶空瓶中。用移液器（5.9）移取瓶I的水样 10 mL 于 20 mL 顶空瓶（5.5）中，待测。

瓶II中加入60 μL 磷酸盐缓冲液(4.17),用氢氧化钠溶液(4.15)或盐酸溶液(4.16)调节 $\text{pH}=8.0\pm 0.2$,加入80 μL 次氯酸钠溶液(4.18),放于恒温培养箱(5.11)内20 $^{\circ}\text{C}$ 避光反应24 h后,用余氯比色仪(5.10)测定余氯浓度应为 (1.0 ± 0.4) mg/L ,加入抗坏血酸(4.6)终止反应。若余氯不在此范围内,重新实验。用移液器(5.9)移取瓶II中的水样10 mL于20 mL顶空瓶(5.5)中,待测。

6.3 空白试样制备

用高纯水(4.2)代替样品,按照与试样制备(6.2)相同步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器条件

7.1.1 顶空进样器条件

加热器温度: 60 $^{\circ}\text{C}$ 。

定量环温度: 70 $^{\circ}\text{C}$ 。

传输线温度: 80 $^{\circ}\text{C}$ 。

加热时间: 20 min。

7.1.2 色谱分析条件

进样量: 1.0 mL。

进样方式: 分流, 分流比为20:1。

进样口温度: 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

检测器温度: 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

柱温程序: 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min, 然后以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到50 $^{\circ}\text{C}$ 。

柱流量: 1.0 mL/min。

尾吹流量: 20 mL/min。

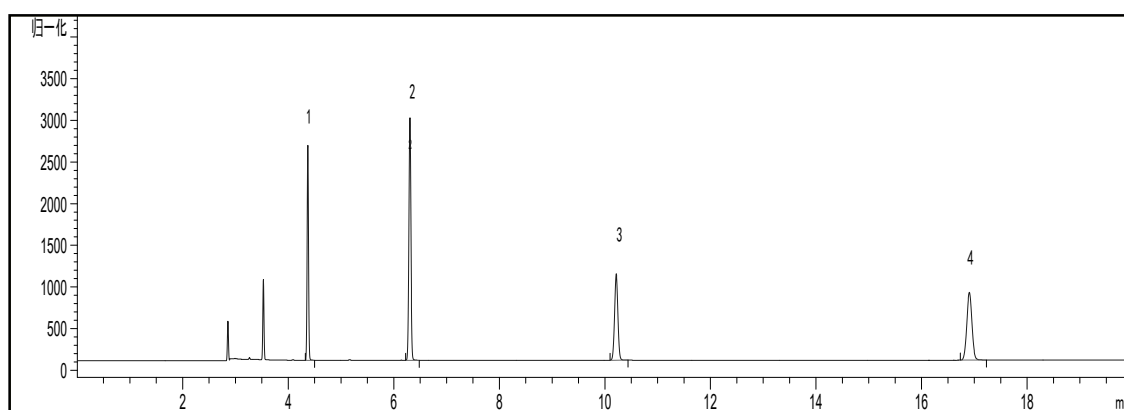
隔垫吹扫流量: 3.0 mL/min。

7.2 校准曲线的绘制

取6个100 mL容量瓶,分别加入适量高纯水,再加入三卤甲烷标准使用液(4.14)100 μL 、200 μL 、400 μL 、600 μL 、800 μL 和1 000 μL 至6个容量瓶,用高纯水定容至刻线,配制成三卤甲烷的混合标准系列,三氯甲烷浓度为0.000 4 mg/L 、0.000 8 mg/L 、0.001 6 mg/L 、0.002 4 mg/L 、0.003 2 mg/L 和0.004 0 mg/L ;二氯一溴甲烷浓度为0.000 2 mg/L 、0.000 4 mg/L 、0.000 8 mg/L 、0.001 2 mg/L 、0.001 6 mg/L 和0.002 0 mg/L ;一氯二溴甲烷浓度为0.000 2 mg/L 、0.000 4 mg/L 、0.000 8 mg/L 、0.001 2 mg/L 、0.001 6 mg/L 和0.002 0 mg/L ;三溴甲烷浓度为0.001 mg/L 、0.002 mg/L 、0.004 mg/L 、0.006 mg/L 、0.008 mg/L 和0.010 mg/L 。分别移取10 mL混合标准系列溶液至顶空瓶(5.5)中,按照浓度从小到大的顺序依次测定,以三卤甲烷的质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制校准曲线。

7.3 标准样品谱图

三卤甲烷的标准样品谱图见图1。



说明：

1——三氯甲烷；

2——二氯一溴甲烷；

3——一氯二溴甲烷；

4——三溴甲烷。

图1 三卤甲烷标准色谱图

7.4 样品测定

按照与校准曲线的绘制（7.2）相同步骤进行试样（6.2）的测定。

7.5 空白试样测定

按照与校准曲线的绘制（7.2）相同步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以样品的保留时间定性，保留时间相对偏差±3%之内。

8.2 定量分析

根据各组分的峰面积，通过校准曲线确定试样（6.2）中各组分含量。

8.3 结果计算

三卤甲烷生成势为加氯反应24 h后的浓度与样品本底浓度的差值，按公式（1）计算：

$$\rho = \rho_1 - \rho_0 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——样品三卤甲烷生成势的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——样品本底三卤甲烷的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_1 ——样品加氯反应24 h后三卤甲烷的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）。

8.4 结果表示

测定结果位数的保留与测定下限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度

5家实验室分别对地表水进行了三卤甲烷生成势的测定，实验室内相对标准偏差范围为0.36 %～9.5 %。

4家实验室分别对地下水进行了三卤甲烷生成势的测定，实验室内相对标准偏差范围为3.8 %～16 %。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准曲线

校准曲线绘制应与批样测定同时进行；校准曲线的相关系数 r^2 一般应大于或等于0.995。

10.2 空白试验

每批次样品应做空白试验，测定结果不能超过方法的检出限。

10.3 平行样

平行样测定结果相对偏差应符合GB/T 5750.3—2006的规定。
