

## HZ-HJ-SZ-0095

### 水质—挥发性卤代烃的测定—顶空气相气谱法

#### 1 范围

本方法适用于水中挥发性卤代烃(三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷)测定。

本方法的最低检出浓度( $\mu\text{g/L}$ ): 三氯甲烷 0.3; 四氯化碳为 0.05; 三氯乙烯为 0.5; 四氯乙烯为 0.2; 三溴甲烷为 1。

#### 2 试剂和材料

2.1 载气: 高纯氮, 纯度 99.99%。

2.2 配制标准样品和试样预处理的试剂和材料

2.2.1 甲醇: 优级纯。

2.2.2 实验用水: 取经检验未受卤代烃污染的纯水煮沸 30min。

2.2.3 抗坏血酸: 分析纯。

2.2.4 氯化钠: 分析纯。

2.2.5 色谱标准物

2.2.5.1 三氯甲烷: 色谱纯。

2.2.5.2 四氯化碳: 色谱纯。

2.2.5.3 三氯乙烯: 色谱纯。

2.2.5.4 四氯乙烯: 色谱纯。

2.2.5.5 三溴甲烷: 色谱纯。

2.2.6 储备溶液: 在  $2\sim 5^{\circ}\text{C}$  下避光密封保存, 可保存半年。

2.2.6.1 三氯甲烷: 称取三氯甲烷(2.2.5.1)0.3g (准确到 0.001g), 置于 100mL 容量瓶中, 用甲醇(2.2.1)稀释, 定容至 100mL。

2.2.6.2 四氯化碳: 称取四氯化碳(2.2.5.2) 0.02g (准确到 0.001g), 置于 100mL 容量瓶中, 用甲醇(2.2.1)稀释, 定容至 100mL。

2.2.6.3 三氯乙烯: 称取三氯乙烯(2.2.5.3) 0.2g (准确到 0.001g), 置于 100mL 容量瓶中, 用甲醇(2.2.1)稀释, 定容至 100mL。

2.2.6.4 四氯乙烯: 称取四氯乙烯(2.2.5.4) 0.08g (准确到 0.001g), 置于 100mL 容量瓶中, 用甲醇(2.2.1)稀释, 定容至 100mL。

2.2.6.5 三溴甲烷: 称取三溴甲烷(2.2.5.5) 0.2g (准确到 0.001g), 置于 100mL 容量瓶中, 用甲醇(2.2.1)稀释, 定容至 100mL。

2.2.7 中间溶液:

用 1mL 单标线吸管取 5 种储备溶液(2.2.6)各 1mL, 置于 100mL 容量瓶中, 用甲醇(2.2.1)稀释至刻度。在  $2\sim 5^{\circ}\text{C}$  下避光密封保存, 可保存 2 个月。

2.2.8 气相色谱分析用标准工作溶液, 见 4.4 条。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料:

2.3.1 填充物, 见 3.5 条。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂: 丙酮。

#### 3 仪器

3.1 带电子捕获检测器气相色谱仪。

3.2 检测器类型: ECD, 采用  $^{63}\text{Ni}$  放射源。

3.3 色谱柱: 硬质玻璃柱, 长 2m; 内径 2~3mm。

3.3.1 色谱柱类型: 填充柱。

3.3.1.1 载体: Chromosorb W HP, 80~100 目。

3.3.1.2 固定液:

a. OV—101, 最高使用温度为 300℃。

b. DC—550, 最高使用温度为 300℃。

3.3.2 涂渍固定液的方法: 静态法。

3.3.3 色谱固定相: 10%OV—101 / Chromosorb W HP, 80~100 目。

3.3.4 色谱柱的老化: 在氮气流下(25mL/min), 80℃老化 1h, 150℃老化 8h。

3.3.5 色谱柱的柱效能和分离度: 在给定条件下, 色谱柱总的分离度大于 0.9。

3.4 试样预处理时使用的仪器和试剂:

3.4.1 超级恒温器: 控温精度  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

3.4.2 高纯氮, 99.99%。

3.4.3 控制气体流量的压力表。

3.4.4 50mL 比色管(总体积为 75mL): 用蒸馏水洗净后在 150℃烘箱中烘 4h, 置干燥处备用。

3.4.5 将 0.01mm 厚的聚四氟乙烯薄膜剪成 40mm×40mm 的小片, 于蒸馏水中煮沸 20min, 在 120℃烘箱中烘 2 h, 置干燥器内备用。

3.4.6 气密性反口胶塞和去掉塞头盖: 用纯水煮沸 20min, 晾干, 或于 70℃烘干, 置干燥器中备用。

3.4.7 注射器: 1mL 气密性注射器。

3.4.8 金属三通。

3.4.9 针头: 5.5 号长针头; 7 号短针头。

3.4.10 操作简单装置图如图 1 所示。

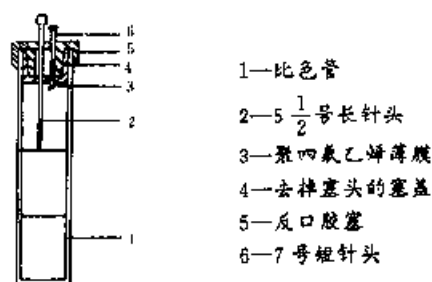


图 1 顶空装置简图

#### 4 试样制备

4.1 样品的稳定性: 水中挥发性卤代烃易挥发; 且在有游离氯存在时, 会继续生成三卤甲烷, 应在采样时采取如 4.2 条的采样及保存方法。

4.2 水样采集和保存方法:

4.2.1 水样采集: 在 50mL 比色管(3.5.4)内加入 20g 氯化钠(2.2.4)和 0.4g 抗坏血酸(2.2.3), 用塞子塞住管口带到现场直接取样, 取样时水流平稳, 沿管壁流入管内, 水样充满后, 不留液上空间, 用衬有聚四氟乙烯薄膜(3.5.5)的气密性橡皮塞(3.5.6)封口, 并用铁丝加固。

4.2.2 水样保存: 采集水样后应尽快分析。如不能及时分析, 可在 2~5℃冰箱中保存, 不得多于 7 天。

4.3 空白样品:

采用与水样采集(4.2.1)相同的装置及试剂, 用实验用水(2.2.2)充满管子, 其他步骤同水样采集和保存方法(4.2)。

4.4 标准工作溶液

采用与水样采集(4.2.1)相同的装置、试剂及用同样加水方式加入实验用水(2.2.2), 用 100  $\mu\text{L}$  微量注射器取适量卤代烃中间溶液(2.2.7), 注入比色管内的纯水中, 配制系列标准工作溶

液，用衬有聚四氟乙烯薄膜(3.5.5)的气密性橡皮塞(3.5.6)封口，加固后，翻转摇动 10 次，放置 20min 待校准工作溶液均匀后，按纯水空白测定步骤，取得液上气体进行色谱测定。

## 5 色谱分析

### 5.1 色谱分析条件

5.1.1 载气流速：25mL/min。

5.1.2 色谱柱温度：80℃。

5.1.3 汽化室及检测室温度：200℃。

5.1.4 记录仪纸速：5mm/min。

5.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录仪的衰减。

### 5.2 校准

5.2.1 定量方法：采用标准样品单点外标峰面积或峰高计算法。

5.2.2 标准样品：

5.2.2.1 使用次数：使用标准样品(4.4)周期性的重复校准，视色谱仪的稳定性能状况，决定重复校准周期的长短。

5.2.2.2 标准样品的制备：见 4.4 条。

5.2.2.3 气相色谱分析时使用校准标样的条件：

a. 校准标样的进样体积与实验的进样体积相同；响应值接近试样的响应值。

b. 调节仪器的重复性条件，一个样品(中间溶液(2.2.7)的甲醇烯释液，非顶空样品)连续注射进样测定两次，其峰高相对偏差不大于 7%即可认为仪器处于稳定状态。

c. 校准标样与试样尽可能同时进行分析，直接与单项标准比较而测定某卤代烃的浓度。

5.2.3 校准数据的表示：

试样中组分按式(1)校准：

$$X_i = (A_i/A_E) E_i \dots\dots\dots (1)$$

式中：X<sub>i</sub>—试样中组分 i 的含量，ì g/L；

E<sub>i</sub>—标准溶液中组分 i 的含量，ì g/L；

A<sub>i</sub>—试样中组分 i 的色谱峰高(mm)或峰面积；

A<sub>E</sub>—标准溶液中组分 i 的色谱峰高(mm)或峰面积。

### 5.3 试验

5.3.1 进样：

a. 进样方式：注射器顶空进样。

b. 进样量：1mL。

c. 操作：

用一长针头(3.5.9)穿透橡皮塞插入管内，使针尖至 50mL 刻度线，另插入一短针头(3.5.9)，用金属三通(3.5.8)将短针头与通气系统(3.5.2 和 3.5.3)连接，向管内通入 0.08MPa (表压)的高纯氮气。将水从长针头排出，液面降至 50mL 刻度时(此时比色管内气液体积比应为 25: 50)，立即拔出长短针头。将比色管放入 40 ± 1℃恒温水浴(3.5.1)中平衡 40min，用在同一恒温水浴中预热的气密性注射器(3.5.7)穿透橡皮塞，抽取液上气体 1mL 进行色谱分析。每个比色管可重复取 2 次样(第 2 次也应在达到气液平衡后取样)。

5.4.1 标准色谱图：色谱条件见 5.1 条。

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分出峰次序：三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷。

5.4.2.2 检验可能存在的干扰：样品中的其它挥发性卤代烃在电子捕获检测器上也有响应，在测定经氯化消毒的饮用水时，在 OV—101 柱上一溴二氯甲烷和三氯乙烯无法分离，故可采用验证柱 DC—550 进行分离鉴定。

5.4.3 定量分析

5.4.3.1 色谱峰测量：峰高或峰面积。

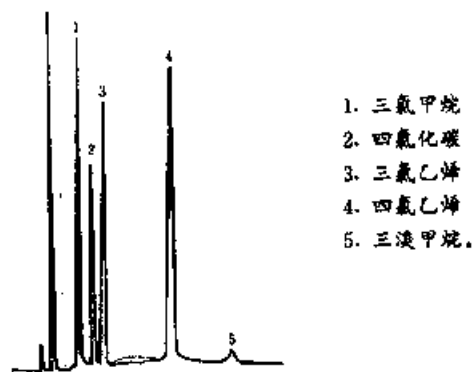


图2 挥发性卤代烃的标准色谱图

#### 5.4.3.2 计算：外标法

水样中各组分的浓度按下式计算：

$$X_i = (E_i A_i Q_E) / (A_E Q_i K) \quad (2)$$

式中： $X_i$ —水样中组分*i*的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$E_i$ —标样中组分*i*的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$A_E$ —标样测得组分*i*的峰高(mm)或峰面积；

$A_i$ —水样测得组分*i*的峰高(mm)或峰面积；

$Q_E$ —标样顶空进样体积，mL；

$Q_i$ —单样顶空进样体积，mL；

$K$ —浓缩系数。

$$K = V_2 / V_1 \quad (3)$$

式中： $V_2$ —顶空测定水样体积，mL；

$V_1$ —顶空测定用标样体积，mL。

### 6 结果的表示

#### 6.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测试样中的组分数目及组分名称。

#### 6.2 定量结果

根据计算公式，计算出组分的含量，结果以两位有效数字表示。

### 7 精密度和准确度

六个实验室分析含三氯甲烷 31.7 $\mu\text{g/L}$ ，四氯化碳 1.8 $\mu\text{g/L}$ ，三氯乙烯 22.0 $\mu\text{g/L}$ ，四氯乙烯 8.7 $\mu\text{g/L}$ ，三溴甲烷 26.9 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差不大于 16%。

六个实验室分析含三氯甲烷 4.4 $\mu\text{g/L}$ ，四氯化碳 0.2 $\mu\text{g/L}$ ，三氯乙烯 2.5 $\mu\text{g/L}$ ，四氯乙烯 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，三溴甲烷 3.8 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差不大于 25%。

六个实验室分别对高、低两种浓度的水样进行加标回收率测定，六个实验室测定五个卤代烃的加标回收率为 83~127%。

三个实验室对四种实际水样进行加标回收率实验，加标回收率 70~115%。

注意事项：影响顶空气相色谱测量精度的主要因素是顶空管的密封性，进样的准确性，包括进样器的密封性，恒温等。为了减少误差，必须严格操作。如能采用半自动或自动顶空进样装置可较好的解决进样问题。

### 8 参考文献

GB/T 17130-1997。