

顶空 -GC 法测定生活饮用水中 29 种卤代烃含量

GC-154

摘要： 本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪结合 HS-10 顶空自动进样器，建立了生活饮用水中 29 种卤代烃的检测方法。采用外标法定量，在 1~100 $\mu\text{g/L}$ (以 1,1-二氯乙烯计) 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，各化合物的相关系数 R 大于 0.998。以 3 倍信噪比计算各组分检出限，29 种组分检出限范围在 0.004~0.4 $\mu\text{g/L}$ 之间。选择某饮用水为空白样品，添加混合标准溶液低中高三个浓度，平均回收率 85%~115% 之间，对低浓度加标样品进行 6 次平行测试，测定各化合物峰面积的重复性 RSD % (n=6) 均小于 10%。该方法操作简单，灵敏度高，分析时间短，可用于生活饮用水中 29 种卤代烃的检测。

关键词： 气相色谱法 顶空进样 生活饮用水 卤代烃

挥发性卤代烃通常是指沸点在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下的卤代烃，具有致畸、致癌、易在人体内蓄积等特点，我国在《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006 对环境水样中卤代烃的含量进行了严格限定。

在我国现行标准检验方法 (GB/T 5750.8.10-2006) 中，1,2-二溴乙烯、1,1,2-三氯乙烷 2 种 VOCs 无检测方法，其余 24 种 VOCs 需分 6 次实验完成检测，操作较为繁琐，工作效率较低，同时部分化合物采用有机溶剂萃取，方法灵敏度较低。基于此，疾控系统

推出修订版《生活饮用水中 27 种卤代烃的检验方法 - 顶空毛细管气相色谱法》。

本文参考修订版《生活饮用水中 27 种卤代烃的检验方法 - 顶空毛细管气相色谱法》，利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪结合 HS-10 顶空自动进样器，建立了生活饮用水中 29 种卤代烃的检测方法。该方法操作简单，灵敏度高，分析时间短，满足标准 GB 5749-2006 中各卤代烃的限量要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

仪器：Nexis GC-2030 气相色谱仪

进样器：HS-10 顶空自动进样器

1.2 试剂

29 种卤代烃标准，购自国家标准物质中心；甲醇 (LCMS 级，Honeywell)；氯化钠 (分析纯，北京化学试剂厂)；实验用水：Volvic 矿泉水。

1.3 分析条件

HS-10 条件：

恒温炉温度：80 $^{\circ}\text{C}$

恒温时间：15min

Nexis GC-2030 条件：

色谱柱：SH-Rxi-624Sil MS, (60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm)

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _180 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

恒线速度控制：40 cm/s

进样方式：分流进样 (分流比为 5:1)

ECD 温度：300 $^{\circ}\text{C}$

样品流路温度：100 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：120 $^{\circ}\text{C}$

1.4 样品前处理

准确量取 10 mL 饮用水置于 20 mL 顶空瓶中，加入 1 g 氯化钠，待测。

■ 结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

29 种卤代烃的色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1。

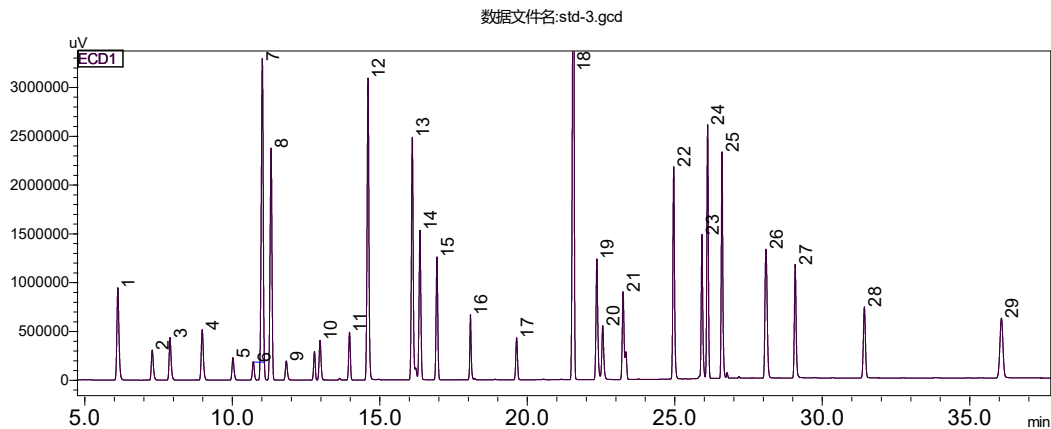


图 1 29 种卤代烃的色谱图

表 1 29 种卤代烃的化合物信息

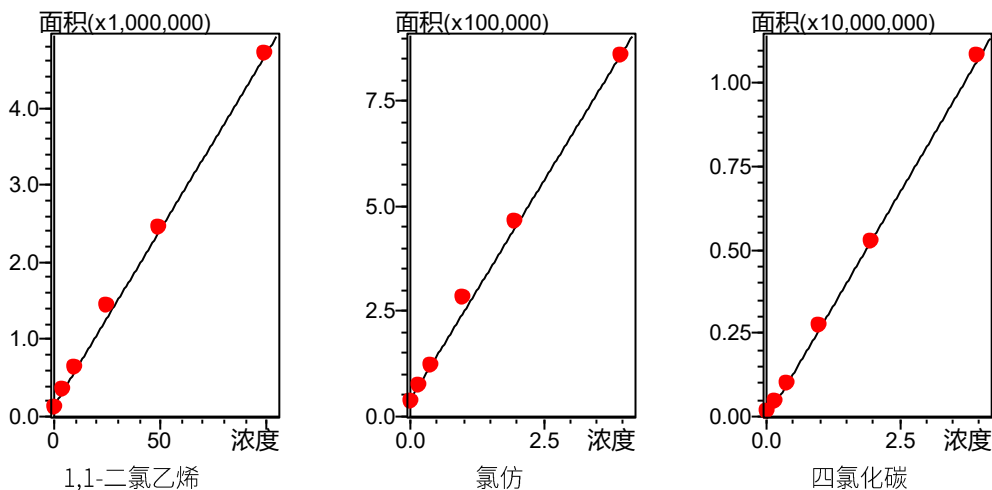
No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	1,1- 二氯乙烯	1,1-dichloroethylene	75-35-4	6.138
2	二氯甲烷	methylene chloride	75-09-2	7.306
3	反 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-dichloroethylene	156-60-5	7.909
4	氯丁二烯 *	chloroprene	126-99-8,	9.000
5	顺 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethylene	156-59-2	10.043
6	氯仿	chloroform	67-66-3	10.731
7	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1 trichloroethane	71-55-6	11.027
8	四氯化碳	carbon tetrachloride	56-23-5	11.324
9	1,2- 二氯乙烷	1,2-dichloroethane	107-06-2	11.852
10	三氯乙烯	trichloroethylene	79-01-6	12.992
11	溴二氯甲烷	bromodichloromethane	75-27-4	13.988
12	反 -1,2- 二溴乙烯	Cis-1,2-dibromoethylene	540-49-8	14.613
13	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2 trichloroethane	79-00-5	16.115
14	四氯乙烯	tetrachloroethylene	127-18-4	16.373
15	二溴氯甲烷	dibromochloromethane	74-97-5	16.951
16	氯苯 *	chlorobenzene	108-90-7	18.092
17	溴仿	bromoform	75-25-2	19.655

18	顺-1,2-二溴乙烯	trans-1,2-dibromoethylene	540-49-8	21.562
19	1,3-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	541-73-1	22.375
20	1,4-二氯苯	1,3-dichlorobenzene	106-46-7	22.575
21	1,2-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	95-50-1	23.266
22	1,3,5-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	108-70-3	24.975
23	1,2,4-三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene	120-82-1	25.934
24	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	87-68-3	26.120
25	1,2,3-三氯苯	1,3,5-trichlorobenzene	87-61-6	26.611
26	1,2,3,5-四氯苯	1,2,3,5-tetrachlorobenzene	634-90-2	28.098
27	1,2,3,4-四氯苯	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	634-66-2	29.094
28	五氯苯	pentachlorobenzene	608-93-5	31.438
29	六氯苯	hexachlorobenzene	118-74-1	36.084

注：* 标记化合物（氯丁二烯和氯苯）为疾控修订版《生活饮用水中 27 种卤代烃的检验方法 - 顶空毛细管气相色谱法》标准 27 种 VOCs 以外的两个化合物。

2.2 标准曲线

使用 Volvic 矿泉水配置 29 种卤代烃混合标准系列溶液，将 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ （以 1,1-二氯乙烯计）标准储备液稀释至 1、5、10、25、50 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ （以 1,1-二氯乙烯计）的 6 点不同浓度的标准曲线系列。分别准确吸取 10 mL 各稀释液至已加入 1.0 g 氯化钠顶空瓶中，立即盖上瓶盖摇匀后，上机分析。以峰面积为纵坐标，浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$) 为横坐标，绘制各组分标准曲线，部分目标化合物标准曲线如图 2 所示，各组分标准曲线线性范围和相关系数如表 2 所示。以 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ （以 1,1-二氯乙烯计）标样计算 29 种目标化合物的方法检出限（按照 3 倍信噪比计算方法检出限），结果见表 2。



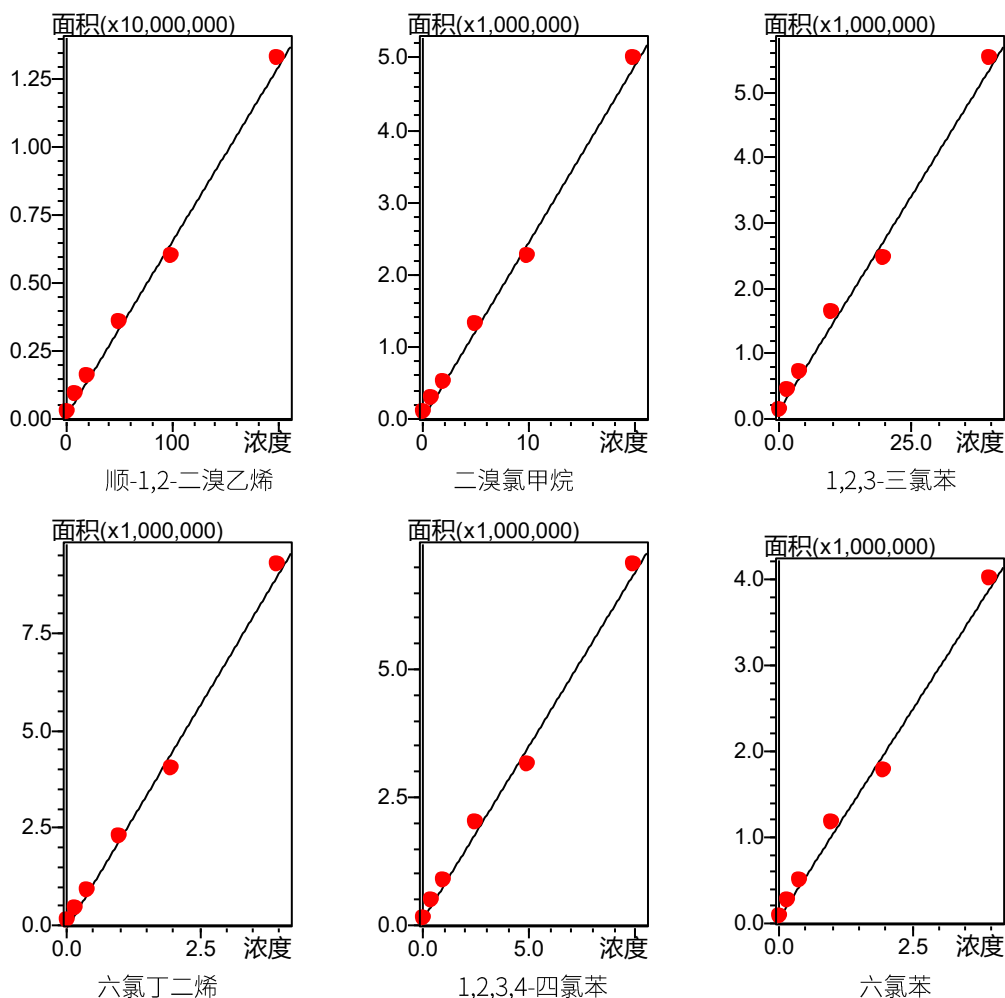


图 2 部分目标化合物的标准曲线

表 2 线性范围、相关系数及检出限

No.	化合物	浓度范围 (μg/L)	相关系数	检出限 (μg/L)
1	1,1- 二氯乙烯	1~100	0.998	0.1
2	二氯甲烷	4~400	0.999	0.4
3	反 -1,2- 二氯乙烯	4~400	0.999	0.4
4	氯丁二烯	1~100	0.998	0.1
5	顺 -1,2- 二氯乙烯	4~400	0.999	0.4
6	氯仿	0.04~4	0.998	0.004
7	1,1,1- 三氯乙烷	0.2~20	0.999	0.02
8	四氯化碳	0.04~4	0.999	0.004
9	1,2- 二氯乙烷	4~400	0.999	0.4
10	三氯乙烯	0.04~4	0.999	0.004
11	溴二氯甲烷	0.04~4	0.998	0.004
12	反 -1,2- 二溴乙烯	2~200	0.999	0.2

13	1,1,2- 三氯乙烷	0.2~20	0.999	0.02
14	四氯乙烯	0.04~4	0.998	0.004
15	二溴氯甲烷	0.2~20	0.998	0.02
16	氯苯	2~100	0.999	0.2
17	溴仿	0.2~20	0.999	0.02
18	顺 -1,2- 二溴乙烯	2~100	0.999	0.2
19	1,3- 二氯苯	2~200	0.999	0.2
20	1,4- 二氯苯	2~200	0.999	0.2
21	1,2- 二氯苯	2~200	0.999	0.2
22	1,3,5- 三氯苯	0.4~40	0.998	0.04
23	1,2,4- 三氯苯	0.4~40	0.998	0.04
24	六氯丁二烯	0.04~4	0.999	0.004
25	1,2,3- 三氯苯	0.4~40	0.999	0.04
26	1,2,3,5- 四氯苯	0.1~10	0.998	0.01
27	1,2,3,4- 四氯苯	0.1~10	0.999	0.01
28	五氯苯	0.04~4	0.999	0.004
29	六氯苯	0.04~4	0.998	0.004

注：1,1-- 二氯乙烯标准曲线的浓度系列为 1、5、10、25、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ ，其他化合物各标准点浓度按照相应初始浓度值以相同比例配制，浓度范围见上表。

2.3 实际样品测试及加标回收率

利用建立的分析方法，对某生活饮用水水样中的卤代烃进行分析。测定谱图及结果如下图 3 和表 3 所示。以该水样为空白样品，添加混合标准溶液，添加浓度 5、25 和 100 $\mu\text{g/L}$ （以 1,1- 二氯乙烯计）三个浓度，考察 29 种卤代烃的加标回收情况。实验结果表明各组分的加标回收率在 85%~115% 之间。对 5 $\mu\text{g/L}$ （以 1,1- 二氯乙烯计）加标样品进行 6 次平行测试，测定峰面积的重复性 RSD% 均小于 10%。

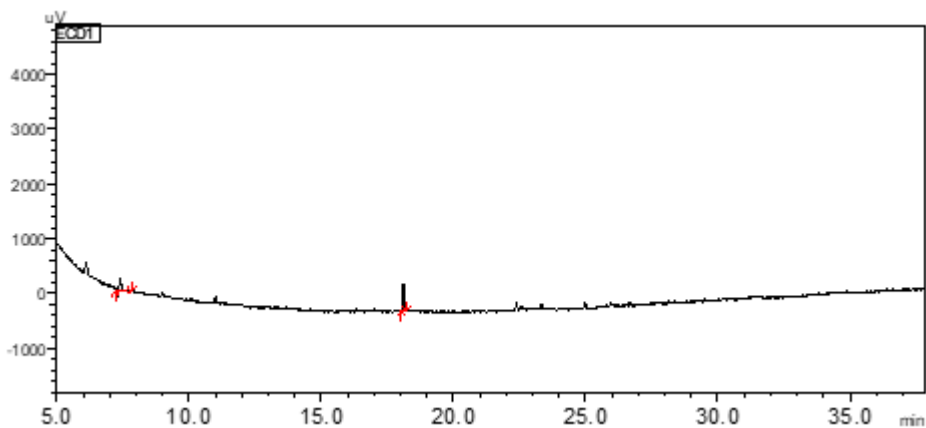


图 3 实际水样中 VOCs 检测图谱

表3 实际样品、三个浓度加标回收率及重复性结果

No.	化合物	水样检测结果 ($\mu\text{g/L}$)	5 $\mu\text{g/L}$ 回收率	25 $\mu\text{g/L}$ 回收率	100 $\mu\text{g/L}$ 回收率	RSD%(n=6)
1	1,1- 二氯乙烯	N.D	103.3	94.0	95.7	4.77
2	二氯甲烷	0.4	106.1	96.9	94.5	2.38
3	反 -1,2- 二氯乙烯	N.D	109.0	95.4	97.1	4.59
4	氯丁二烯	N.D	108.7	99.5	94.6	4.08
5	顺 -1,2- 二氯乙烯	N.D	102.1	96.5	98.1	3.06
6	氯仿	N.D	103.1	90.0	95.1	6.39
7	1,1,1- 三氯乙烷	N.D	105.5	92.2	102.0	3.55
8	四氯化碳	N.D	91.5	90.0	101.6	3.90
9	1,2- 二氯乙烷	N.D	106.7	94.9	94.1	6.80
10	三氯乙烯	N.D	105.8	93.0	99.1	4.10
11	溴二氯甲烷	N.D	104.8	94.0	106.4	4.66
12	反 -1,2- 二溴乙烯	N.D	113.5	94.2	102.4	4.51
13	1,1,2- 三氯乙烷	N.D	108.5	106.0	89.9	9.82
14	四氯乙烯	N.D	95.3	95.0	98.2	4.06
15	二溴氯甲烷	N.D	106.8	89.6	103.2	5.64
16	氯苯	1.6	99.8	96.6	104.5	8.28
17	溴仿	N.D	109.9	92.4	100.5	6.49
18	顺 -1,2- 二溴乙烯	N.D	109.3	79.0	101.4	4.40
19	1,3- 二氯苯	N.D	102.5	108.7	100.2	4.47
20	1,4- 二氯苯	N.D	106.7	105.6	97.0	6.04
21	1,2- 二氯苯	N.D	97.0	108.7	105.3	6.86
22	1,3,5- 三氯苯	N.D	100.8	103.5	100.3	4.85
23	1,2,4- 三氯苯	N.D	109.7	109.2	101.0	5.34
24	六氯丁二烯	N.D	105.3	94.0	104.5	4.47
25	1,2,3- 三氯苯	N.D	109.4	100.9	106.3	6.42
26	1,2,3,5- 四氯苯	N.D	105.8	105.2	100.9	5.87
27	1,2,3,4- 四氯苯	N.D	94.8	107.2	100.0	5.43
28	五氯苯	N.D	93.9	99.2	100.1	0.38
29	六氯苯	N.D	99.3	97.0	105.7	9.45

注：N.D 表示未检出。

■ 结论

本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪结合 HS-10 顶空自动进样器，建立了生活饮用水中 29 种卤代烃的检测方法。采用外标法定量，在 1~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ (以 1,1-二氯乙烯计) 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，各化合物的相关系数 R 大于 0.998。以 3 倍信噪比计算各组分检出限，29 种组分检出限范围在 0.004~0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。选择某饮用水为空白样品，添加混合标准溶液，选择低中高三个浓度，考察 29 种卤代烃的加标回收情况。实验结果表明，各组分的加标回收率在 85%~115% 之间。对低浓度加标样品进行 6 次平行测试，测定各化合物峰面积的重复性 RSD % (n=6) 均小于 10%。该方法操作简单，灵敏度高，分析时间短，可用于生活饮用水中 29 种卤代烃的检测。

岛津应用云

