

载气控制方式：恒线速度
载气线速度：40 cm/s
进样方式：分流进样
分流比：50:1

检测器电流：2 nA
ECD 温度：300°C
尾吹气流量：30 mL/min

■ 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。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

27 种卤代烃的色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1。

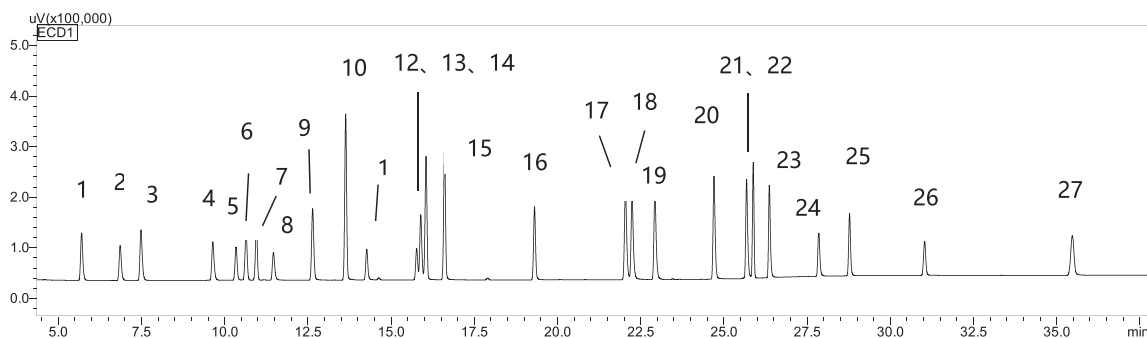


图 1 27 种卤代烃的色谱图 (10 $\mu\text{g/L}$)

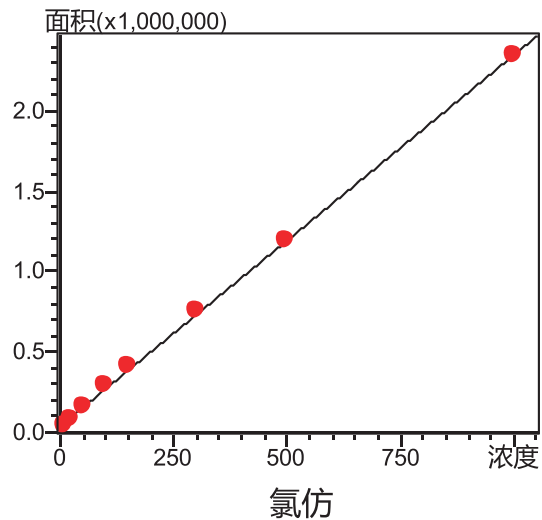
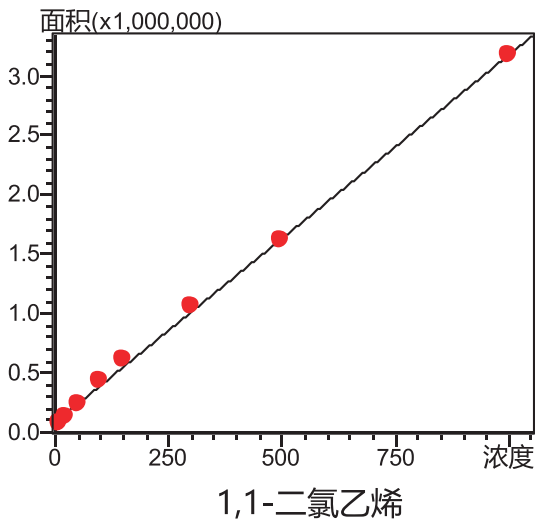
表 1 27 种卤代烃的化合物信息

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	5.710
2	二氯甲烷	methylene chloride	75-09-2	6.870
3	反 -1,2- 二氯乙烯	trans-1,2-dichloroethylene	156-60-5	7.498
4	顺 -1,2- 二氯乙烯	cis-1,2-dichloroethylene	156-59-2	9.656
5	氯仿	chloroform	67-66-3	10.375
6	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	10.682
7	四氯化碳	carbon tetrachloride	56-23-5	10.984
8	1,2- 二氯乙烷	1,2-dichloroethane	107-06-2	11.489
9	三氯乙烯	trichloroethylene	79-01-6	12.676
10	溴二氯甲烷	bromodichloromethane	75-27-4	13.657
11	反 -1,2- 二溴乙烯	trans-1,2-dibromoethylene	540-49-8	14.290
12	顺 -1,2- 二溴乙烯	cis -1,2-dibromoethylene	540-49-8	15.789
13	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2 trichloroethane	79-00-5	15.919
14	四氯乙烯	tetrachloroethylene	127-18-4	16.098

15	二溴氯甲烷	dibromochloromethane	74-97-5	16.654
16	溴仿	bromoform	75-25-2	19.336
17	1,3- 二氯苯	1,3-dichlorobenzene	541-73-1	22.076
18	1,4- 二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	22.269
19	1,2- 二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	22.961
20	1,3,5- 三氯苯	1,3,5-trichlorobenzene	108-70-3	24.726
21	1,2,4- 三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	25.705
22	六氯丁二烯	hexachlorobutadiene	87-68-3	25.917
23	1,2,3- 三氯苯	1,2,3-trichlorobenzene	87-61-6	26.391
24	1,2,3,5- 四氯苯	1,2,3,5-tetrachlorobenzene	634-90-2	27.863
25	1,2,3,4- 四氯苯	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	634-66-2	28.793
26	五氯苯	pentachlorobenzene	608-93-5	31.043
27	六氯苯	hexachlorobenzene	118-74-1	35.473

2.2 标准曲线及峰面积重复性

使用甲醇配置 27 种卤代烃混合标准系列溶液，将 600 $\mu\text{g/mL}$ （以 1,1- 二氯乙烯计）标准储备液稀释至 1、2.5、5、10、15、30、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ （以 1,1- 二氯乙烯计）的 8 点不同浓度的标准曲线系列。分别准确吸取 100 μL 各浓度溶液液至已预加入 10 mL 实验室用水的顶空瓶中，立即盖上瓶盖摇匀后，上机分析。以峰面积为纵坐标，浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）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 $\mu\text{g/L}$ （以 1,1- 二氯乙烯计）标样计算 27 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。对 1 $\mu\text{g/L}$ （以 1,1- 二氯乙烯计）标液进行 10 次平行测试，测定峰面积的重复性 RSD% 均小于 4%。



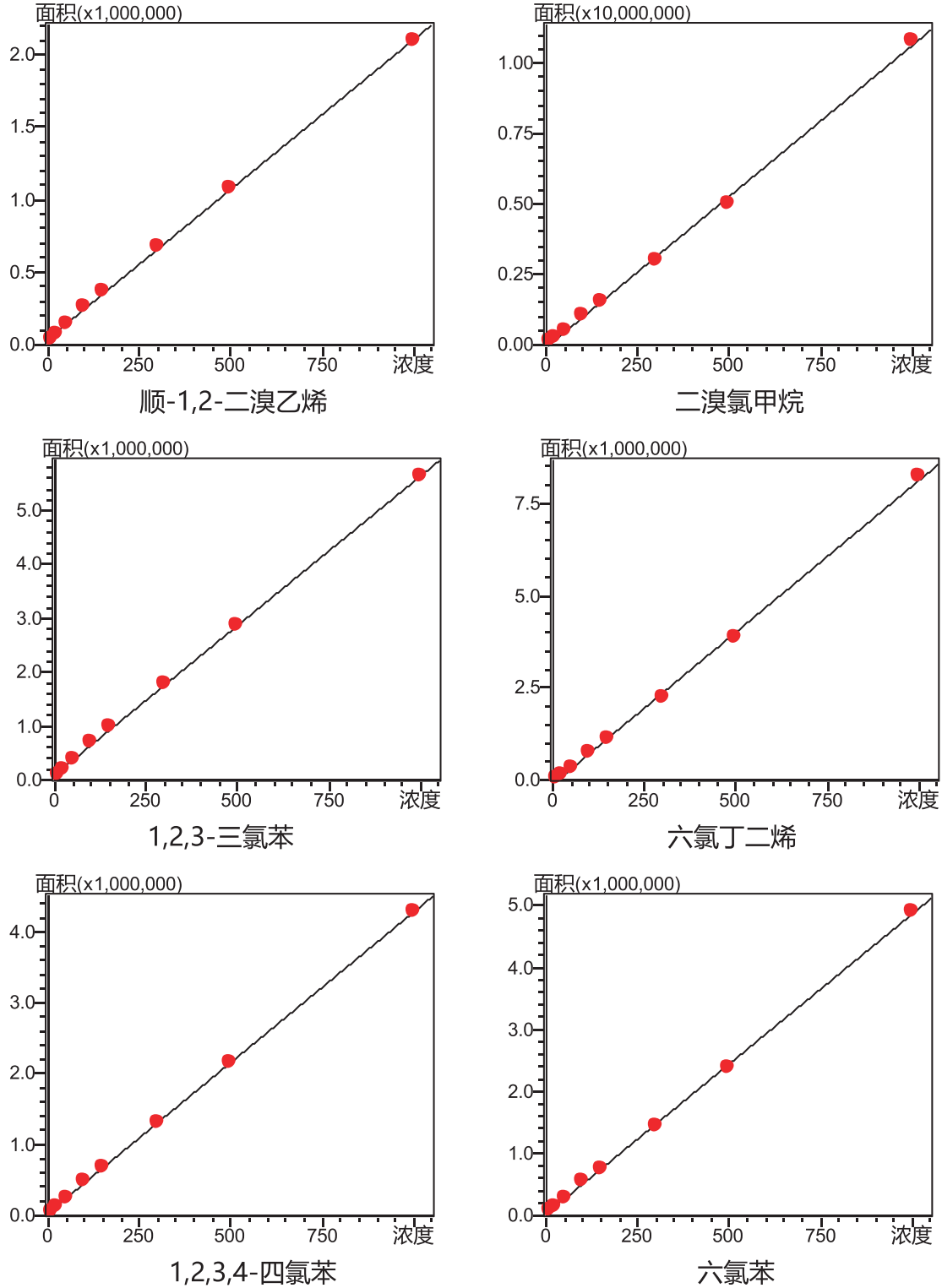


图 2 部分目标化合物的标准曲线

表 2 线性范围、相关系数、检出限及重复性

No.	化合物	浓度范围 (µg/L)	相关系数 R	检出限 (µg/L)	峰面积 RSD%(n=10)
1	1,1- 二氯乙烯	1-100	0.999	0.019	2.9
2	二氯甲烷	8.3-833.3	0.998	0.217	1.8
3	反 -1,2- 二氯乙烯	10-1000	0.999	0.181	2.5
4	顺 -1,2- 二氯乙烯	15-1500	0.999	0.380	1.8
5	氯仿	0.17-16.7	0.999	0.005	2.0
6	1,1,1- 三氯乙烷	0.08-8.3	0.999	0.002	3.3
7	四氯化碳	0.03-3.3	0.997	0.001	3.3
8	1,2- 二氯乙烷	11.67-1166.7	0.998	0.403	2.2
9	三氯乙烯	0.17-16.7	0.999	0.003	2.4
10	溴二氯甲烷	0.33-33.3	0.998	0.003	2.3
11	反 -1,2- 二溴乙烯	0.33-33.3	0.999	0.013	2.3
12	顺 -1,2- 二溴乙烯	0.33-33.3	0.999	0.013	2.7
13	1,1,2- 三氯乙烷	0.08-8.3	0.999	0.052	1.9
14	四氯乙烯	0.5-50	0.999	0.001	2.7
15	二溴氯甲烷	3.3-333.3	0.999	0.006	2.2
16	溴仿	1-100	0.999	0.016	2.1
17	1,3- 二氯苯	2.5-250	0.999	0.025	1.8
18	1,4- 二氯苯	5-500	0.999	0.053	1.7
19	1,2- 二氯苯	3.3-333.3	0.999	0.035	1.6
20	1,3,5- 三氯苯	0.33-33.3	0.998	0.003	2.0
21	1,2,4- 三氯苯	0.5-50	0.999	0.005	2.0
22	六氯丁二烯	0.05-5	0.999	0.001	3.0
23	1,2,3- 三氯苯	0.33-33.3	0.999	0.004	1.6
24	1,2,3,5- 四氯苯	0.17-16.7	0.999	0.003	2.5
25	1,2,3,4- 四氯苯	0.17-16.7	0.999	0.003	1.8
26	五氯苯	0.08-8.3	0.999	0.003	2.5
27	六氯苯	0.13-13.3	0.999	0.004	2.5

注：1,1- 二氯乙烯标准曲线的浓度系列为 1、2.5、5、10、15、30、50 和 100 µg/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

利用建立的分析方法，对某生活饮用水水样及自来水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。

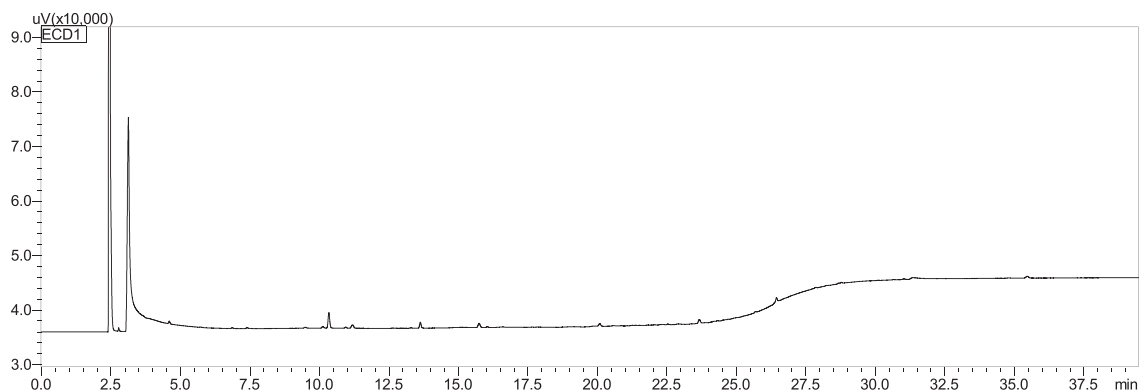


图 3 实际水样中 VOCs 检测图谱

表 3 实际样品结果

No.	化合物	水样检测结果 (μg/L)	自来水样检测结果 (μg/L)
1	1,1- 二氯乙烯	N.D	N.D
2	二氯甲烷	N.D	N.D
3	反 -1,2- 二氯乙烯	N.D	N.D
4	顺 -1,2- 二氯乙烯	N.D	N.D
5	氯仿	N.D	5.33
6	1,1,1- 三氯乙烷	N.D	N.D
7	四氯化碳	N.D	N.D
8	1,2- 二氯乙烷	N.D	N.D
9	三氯乙烯	N.D	N.D
10	溴二氯甲烷	N.D	3.14
11	反 -1,2- 二溴乙烯	N.D	N.D
12	顺 -1,2- 二溴乙烯	N.D	N.D
13	1,1,2- 三氯乙烷	N.D	N.D
14	四氯乙烯	N.D	N.D
15	二溴氯甲烷	N.D	2.50
16	溴仿	N.D	N.D
17	1,3- 二氯苯	N.D	N.D
18	1,4- 二氯苯	N.D	N.D
19	1,2- 二氯苯	N.D	N.D
20	1,3,5- 三氯苯	N.D	N.D

21	1,2,4- 三氯苯	N.D	N.D
22	六氯丁二烯	N.D	N.D
23	1,2,3- 三氯苯	N.D	N.D
24	1,2,3,5- 四氯苯	N.D	N.D
25	1,2,3,4- 四氯苯	N.D	N.D
26	五氯苯	N.D	N.D
27	六氯苯	N.D	N.D

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-20 NX 顶空自动进样器，建立了生活饮用水中 27 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 0.997。以 3 倍信噪比计算各组分检出限，27 种组分检出限范围在 0.001~0.403 $\mu\text{g/L}$ 之间。对低浓度点进行 10 次平行测试，测定各化合物峰面积的重复性 RSD % (n=10) 均小于 4%。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 27 种卤代烃的检测。

岛津应用云

