

# 地表水样品中 10 种卤代烃测定方法的优化

许雄飞<sup>1,2</sup>, 梁逸曾<sup>1</sup>, 王燕<sup>2</sup>, 吴银菊<sup>2</sup>, 禹文峰<sup>2</sup>

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2 长沙市环境监测中心站, 湖南 长沙 410001)

**摘要:**对地表水样品中 10 种卤代烃测定方法进行优化, 找出空白偏高的原因。方法优化后的加标回收率为 90.1% ~ 104%, 相对标准偏差为 1.1% ~ 6.9%, 检出限为 0.000 3  $\mu\text{g/L}$  ~ 2.0  $\mu\text{g/L}$ , 可满足地表水环境质量分析要求。

**关键词:**卤代烃; 顶空进样; 地表水

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2010)03-0062-03

## Optimization for 10 Halohydrocarbons Determination in Surface Water

XU Xiong-fei<sup>1,2</sup>, LIANG Yi-zeng<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>2</sup>, WU Yin-ju<sup>2</sup>, YU Wen-feng<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410001, China;

2. Changsha Environmental Monitoring Centre, Changsha, Hunan 410001, China)

**Abstract:** Determination method for 10 halohydrocarbons in surface water was optimized to combine 4 tests method and to solve higher blank values of some components. The results showed recoveries of 10 halohydrocarbons ranged from 90.1% to 104%, the relative standard deviation between 1.1% to 6.9%, and the detection limit between 0.000 3  $\mu\text{g/L}$  to 2.0  $\mu\text{g/L}$ . The method met the need for 10 halohydrocarbons detection of surface water environmental quality standard.

**Key words:** Halohydrocarbons; Headspace gas chromatography; Surface water

对顶空进样气相色谱测定卤代烃的分析方法进行改进、优化与整合, 采用毛细柱一次性分离分析 10 种卤代烃, 节约分析时间, 简化分析流程。同时探讨分析过程中空白偏高的原因, 以保证地表水卤代烃监测的有效性。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

7890A Agilent 气相色谱仪, 电子捕获检测器 (ECD); G1888A Agilent 顶空进样器。

40 mL VOC 采样瓶。挥发性卤代烃标准溶液 (国家标准物质研究中心)。

#### 1.2 分析条件

顶空条件: 平衡温度 55, 平衡时间 10 min, 定量环温度 110, 传输线温度 130, 进样体积 1 mL。色谱分析条件: DB-VRX 毛细柱 75 m  $\times$  0.45 mm  $\times$  2.55  $\mu\text{m}$ , 柱温 45 保持 7 min, 以

5 /min 升温至 230 保持 5 min。进样口温度 200, 高纯  $\text{N}_2$ , 恒压 48 kPa, 分流比 1:1。ECD 检测器温度 300。

#### 1.3 测定方法

用 VOC 采样瓶采集环境水样, 移取 10.0 mL 待测水样于顶空瓶中, 密闭加盖, 按 1.2 分析条件, 以保留时间定性, 外标法定量。

### 2 结果与讨论

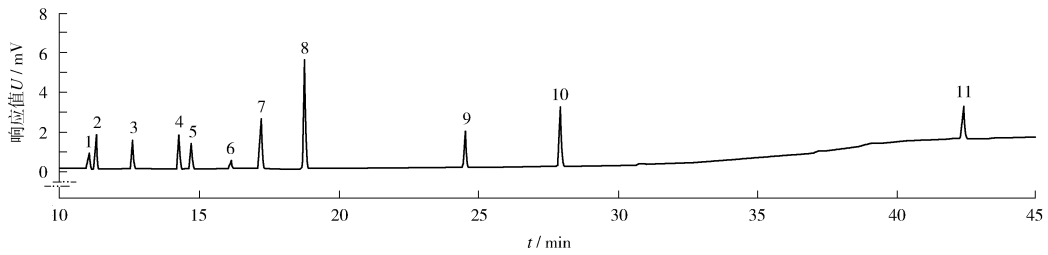
#### 2.1 方法的优化与改进

顶空进样气相色谱分析标准溶液, 色谱出峰情况见图 1。

分析卤代烃主要有顶空气相色谱法<sup>[1]</sup>、吹扫/捕集气相色谱法<sup>[2-3]</sup>、吹扫/捕集气质联用法<sup>[4]</sup>等。

收稿日期: 2010-01-05; 修订日期: 2010-04-08

作者简介: 许雄飞 (1980—), 男, 湖南湘潭人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。



1—1,1-二氯乙烯 10.5 μg/L; 2—二氯甲烷 230 μg/L; 3—反1,2-二氯乙烯 108 μg/L; 4—顺1,2-二氯乙烯 475 μg/L; 5—三氯甲烷 2.52 μg/L; 6—1,2-二氯乙烷 135 μg/L; 7—四氯化碳 0.125 μg/L; 8—三氯乙烯 5.15 μg/L; 9—四氯乙烯 0.475 μg/L; 10—三溴甲烷 24.25 μg/L; 11—六氯丁二烯 0.503 μg/L。

图 1 卤代烃气相色谱出峰顺序

Fig 1 Gas chromatogram of halohydrocarbons

而按照《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002)中推荐使用的分析方法,该标准中的分析 10 种卤代烃要分 4 次完成<sup>[5-6]</sup>,且基本上使用填充柱分离。标准推荐的分析方法分类多、技术落后且繁琐,给日常监测工作带来不便。现采用顶空/毛细管气相色谱 ECD 检测,可使分析 10 种卤代烃一次完成,方法简便快捷,可节约大量时间。

2.2 样品空白的处理

由于环境监测实验中经常使用三氯甲烷、四氯化碳、二氯甲烷等作为萃取剂,所以实验室空气中存在卤代烃;自来水中因加氯消毒,也会产生三氯甲烷等卤代烃;气相色谱 ECD 灵敏度高,容易产生部分卤代烃值空白偏高,影响测定。将顶空瓶洗净,晾干(或低温烘干)后,放入装有活性炭的干燥塔中,用时拿出,能较好地解决空气中卤代烃影响。将实验室纯水在通氮气情况下煮沸 30 min<sup>[7]</sup>,或使用依云矿泉水作为空白用水,能有效解决空白水中卤代烃的影响。

2.3 色谱柱的选择

由于要分析的卤代烃组份较多,10 种卤代烃 11 个组份(1,2-二氯乙烯有顺和反两种异构体),其中 1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、二氯甲烷等容易出现峰重叠或分离不好,且顶空加热产生的水蒸气和瓶内存在的氧气在 ECD 上响应很高,可能影响卤代烃色谱峰。建议采用 60 m 的色谱柱或专用挥发性有机物分析色谱柱分离,该测试方法采用 DB-VRX 毛细柱(75 m × 0.45 mm × 2.55 μm),得到了较好分离效果。

2.4 校准曲线和检测限

根据卤代烃组分响应值大小不同,配制适合质量浓度的标准系列,记录峰面积,绘制标准曲线,各组分相关系数均 > 0.999,以仪器 3 倍噪声值对应的质量浓度为检出限。线性关系和检出限见表 1。

表 1 地表水样品中 10 种卤代烃的线性关系和检出限

Table 1 Coefficient correlations and detection limits of 10 halohydrocarbons in surface water

| 组分名称       | 线性范围<br>/(μg·L <sup>-1</sup> ) | 标准曲线<br>回归方程        | 方法检出限<br>/(μg·L <sup>-1</sup> ) |
|------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| 1,1-二氯乙烯   | 1.21~60.5                      | y = 258.2x + 10.6   | 0.08                            |
| 二氯甲烷       | 18.4~920                       | y = 17.22x + 10.7   | 1.2                             |
| 反 1,2-二氯乙烯 | 8.65~432                       | y = 28.83x + 8.7    | 0.7                             |
| 顺 1,2-二氯乙烯 | 28.4~1420                      | y = 12.19x + 9.9    | 1.7                             |
| 三氯甲烷       | 0.20~10                        | y = 1.353x + 104.5  | 0.015                           |
| 1,2-二氯乙烷   | 10.8~540                       | y = 9.881x + 2.8    | 2                               |
| 四氯化碳       | 0.01~0.5                       | y = 66.178x + 130.8 | 0.0003                          |
| 三氯乙烯       | 0.412~20.6                     | y = 2.3724x + 101.4 | 0.009                           |
| 四氯乙烯       | 0.038~1.9                      | y = 6.440x + 41.8   | 0.003                           |
| 三溴甲烷       | 1.94~97                        | y = 420.2x + 125.2  | 0.05                            |
| 六氯丁二烯      | 0.04~2                         | y = 10.613x + 15.4  | 0.002                           |

2.5 方法的精密度及样品加标回收率

方法对实际水样进行测定,然后在水样中加入卤代烃混合标准溶液,每个质量浓度平行处理 6 份,加标回收试验。各化合物的加标回收率为 90.1%~104%,相对标准偏差为 1.1%~6.9%。分析结果见表 2。

表 2 样品测定的精密度和加标回收率

Table 2 Precision of sample analysis and recovery of determination

| 组分名称         | 本底值 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 加入量 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 平均浓度 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | RSD / % | 回收率 / % |
|--------------|---|---|--|---------|---------|
| 1,1 - 二氯乙烯   | —   | 6.05  | 5.98   | 3.9     | 98.8    |
| 二氯甲烷         | —   | 92.0  | 87.8   | 5.1     | 95.4    |
| 反 1,2 - 二氯乙烯 | —   | 43.2  | 41.2   | 4.4     | 95.3    |
| 顺 1,2 - 二氯乙烯 | —   | 142   | 145  | 3.5     | 102     |
| 三氯甲烷         | 0.15  | 1.01  | 1.06   | 5.8     | 90.1    |
| 1,2 - 二氯乙烷   | —   | 54.0  | 52.8   | 4.6     | 97.8    |
| 四氯化碳         | 0.0074                                      | 0.0500                                      | 0.0532                                       | 6.9     | 91.6    |
| 三氯乙烯         | —   | 2.06  | 2.04   | 1.1     | 99.0    |
| 四氯乙烯         | —   | 0.190                                       | 0.185  | 3.5     | 97.4    |
| 三溴甲烷         | —   | 9.70  | 9.98   | 2.1     | 103     |
| 六氯丁二烯        | —   | 0.200                                       | 0.208  | 4.5     | 104     |

3 结语

通过对《地表水环境质量标准》中分析卤代烃方法优化整合,从顶空瓶和空白用水两方面入手,降低空白值。用顶空进样/气相色谱法一次性测定 10 种卤代烃,提高了分析效率。

[参考文献]

[1] 国家环境保护局. GB/T 17130 - 1997 水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.  
 [2] 宫正宇, 孙宗光, 李国刚. 吹脱捕集 GC/FID 法测定海河水中挥发性有机物 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13 (2): 31

- 32

[3] 卓海华, 郑红艳. 吹扫捕集装置在测定地表水中挥发性有机物的最佳测试条件 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (5): 43 - 45.  
 [4] 张泽林. 生活饮用水中挥发性有机物检测方法的研究及应用 [J]. 中国环境监测, 2008, 24 (1): 13 - 16  
 [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002  
 [6] 国家环境保护总局. GB/T 5750. 8 - 2006 生活饮用水标准检验方法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.  
 [7] 姜庆利, 谭砂砾. HSGC 法测定水中微量的氯仿和四氯化碳 [J]. 山东工业大学学报, 2000, 30 (4): 341 - 345.

(上接第 45 页)

2.6 实际样品测定

用该方法测定购于博联超市、北亭村的土鸡蛋和鲜鸡蛋样品, 结果均未检出磺胺类药物残留。

3 结语

采用高效液相色谱法测定鸡蛋清和蛋黄中 7 种磺胺类药物残留, 方法操作简单、稳定, 在 30 min 内能一次性检出 7 种药物在蛋清和蛋黄中的残留, 耗时少, 灵敏度高, 精密度和准确度均能满足检测要求。

[参考文献]

[1] 张川, 胡冠九, 孙成. UPLC - ESI - MS/MS 法同时测定水中 7 种抗生素 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21 (3): 37 - 40.

[2] 鲁晓翠, 侯玉泽, 邓瑞广, 等. 磺胺类药物在动物性食品中的残留与检测 [J]. 动物医学进展, 2007, 28 (2): 70 - 74.  
 [3] 中华人民共和国农业部. NY 5039 - 2001 无公害食品 鸡蛋 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.  
 [4] 王曼霞, 林黎明, 邱芳, 等. 高效液相色谱法测定动物组织中磺胺类残留量 [J]. 分析化学, 2004, 32 (1): 1563.  
 [5] 张艳, 吴银良. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定动物肉组织中磺胺类药物的残留 [J]. 色谱, 2005, 23 (6): 636 - 638  
 [6] 刘铁铮, 王冉, 柳伟荣, 等. 鸡蛋中 7 种磺胺药物的多残留检测方法研究 [J]. 食品科学, 2005, 26 (11): 183 - 186.  
 [7] AGARWAL V K. High performance liquid chromatographic methods for the determination of sulfonamides in tissue milk and eggs [J]. Journal of Chromatography, 1992, 624 (2): 411 - 423.  
 [8] 宋艳红, 王冉, 刘铁铮. 高效液相色谱法测定蛋清和蛋黄中五种磺胺类药物残留 [J]. 浙江农业学报, 2007, 19 (1): 42 - 45.  
 [9] 郭晓菲. 环境样品加标回收率的控制限探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16 (2): 42 - 43.