

监测技术 ·

# 吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯

顾海东

(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

**摘要:**建立了吹扫捕集 - 大口径毛细管柱气相色谱法同时测定饮用水和地表水中 5 种挥发性卤代烃和 4 种氯苯类污染物的方法, 可不经有机溶剂萃取和浓缩, 减少了沾污和损失, 具有灵敏度高, 受干扰因素少, 定量准确, 操作简便等特点。进样量为 5 mL 时, 检测限可达 ng/L 级, 适合饮用水及地表水中低含量卤代烃和氯苯类污染物的测定。

**关键词:**气相色谱法; 吹扫捕集; 卤代烃; 氯苯类; 饮用水; 地表水

**中图分类号:** C657.71      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1006-2009(2002)06-0023-03

## To Determine Volatile Halohydrocarbons and Chlorobenzenes in Drinking Water and Surface Water Using Purge and Trap - GC in the Same Time

GU Hai-dong

(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

**Abstract:** The five kinds halohydrocarbons and chlorobenzenes were determined using Purge and Trap - GC in the same time. It can be extracted and concentrated without organic solvent to induce pollution. This method was sensitive, accurate and operation - simple. When the sample range was 5 mL, the detection limit was up to ng/L. It is suit to determine the low concentration halohydrocarbons and chlorobenzenes in drinking water and surface water.

**Key words:** GC; Purge and Trap; Halohydrocarbons; Chlorobenzenes; Drinking water; Surface water

卤代烃是广泛使用的化工原料, 大多数卤代烃均有特殊气味和较强毒性, 国内外均把它们作为重点污染物加以控制。目前饮用水大多仍采用液氯消毒, 因此, 在自来水中含有相当数量的卤代烃。氯苯类有机物是染料、制药、农药、油漆等有机化工的重要原料, 有较高的毒性, 国家环境保护总局已把这两类物质列入 68 种重点控制的污染物名单。

我国 GB 3838 - 2002《地表水环境质量标准》中, 集中式生活饮用水地表水源地特定项目规定了三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷及一氯苯、1,2 - 二氯苯、1,4 - 二氯苯和三氯苯的标准限值。目前, 这 5 种卤代烃和 4 种氯苯类污染物的国家标准分析方法分别是 GB/T17130 - 1997 顶空气相色谱法和 GB/T17131 - 1997 萃取气相色谱法。这两种方法, 前者分析条件要求严格, 后者萃取过程又比较繁复, 都不易掌握。今采用吹扫捕集法对水样进行前处理, 经大口径毛细管柱分离, 用超小型电子捕获检测器 ( $\mu$ ECD) 同时测定这两种有机污染物, 取得了较满意的结果。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器和试剂

安捷伦 HP 6890Plus 气相色谱仪,  $\mu$ ECD; Tekmar 3100 吹扫捕集仪, 5 mL 样品管; HP - 1 弹性石英毛细管柱, 60 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  5  $\mu$ m 和 HP - 624 弹性石英毛细管柱, 30 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  3  $\mu$ m; 甲醇, 色谱纯; 5 种挥发性卤代烃混合标准品和氯苯类混合标准品, 国家环保总局标准样品研究所; 实验水, 蒸馏水经微孔纯水器处理后, 再煮沸 20 min。

#### 1.2 测定条件

##### 1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫时间 6 min; 解吸温度 225  $^{\circ}$ C; 解吸时间 2 min; 烘烤温度 225  $^{\circ}$ C; 烘烤时间 8 min。

##### 1.2.2 气相色谱条件

###### 1.2.2.1 HP - 624 毛细管柱

柱温 50  $\xrightarrow{4 / \text{min}}$  90  $\xrightarrow{20 / \text{min}}$  190 (1 min); 进样口温度 220  $^{\circ}$ C; 检测器温度 320  $^{\circ}$ C; 载气高纯氮 10 mL/min; 1:1 分流进样。5 种挥发性卤代烃和 4 种氯苯类标准样品的色谱图见图 1。从图 1 可见,

收稿日期: 2002 - 05 - 21; 修订日期: 2002 - 09 - 16

作者简介: 顾海东(1973 - ) 男, 江苏大丰人, 学士, 工程师, 从事环境污染物质谱分析研究和环境影响评价工作。

各个组分在 HP - 624 柱中分离良好,最后 1 个组分 1,2,4 - 三氯苯色谱峰约需 15 min 回到基线。

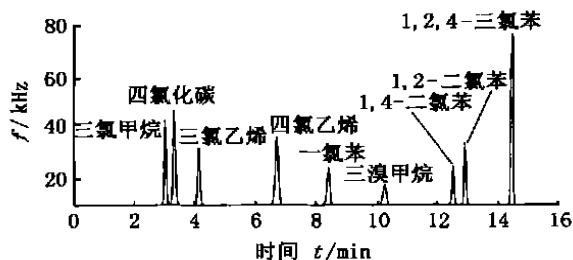


图 1 5 种挥发性卤代烃和 4 种氯苯类标准样品的色谱峰(HP - 624 柱)

### 1.2.2.2 HP - 1 毛细管柱

柱温 60  $\frac{5}{\text{min}}$  130  $\frac{30}{\text{min}}$  220

(30 min);进样口温度 200 ;检测器温度 320 ;载气高纯氮 10 mL/min;1 1 分流进样。5 种挥发性卤代烃和 4 种氯苯类标准样品的色谱图见图 2。由图 2 可见,各个组分在 HP - 1 柱上分离良好,最后 1 个峰约需 19 min 流出色谱柱。出峰时间比 HP - 624 柱的出峰时间约长 4 min。

### 1.3 采样及分析步骤

所有样品均采集平行样。在 50 mL 比色管内加入氯化钠 20 g 和抗坏血酸 0.4 g,在现场采集水样,管内液面上不留空间,用塞子塞紧瓶口,一直保持密封状态,立即送到实验室尽快分析。

先取实验水 5 mL 作空白试验,然后再取水样 5 mL 注入吹扫捕集仪进行前处理和色谱分析。

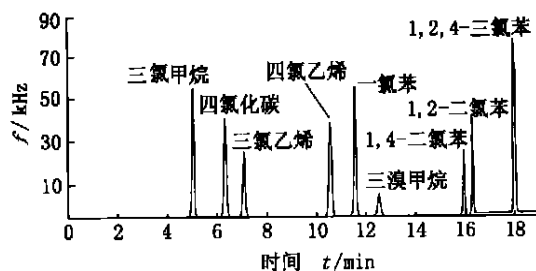


图 2 5 种挥发性卤代烃和 4 种氯苯类标准样品的色谱峰(HP - 1 柱)

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

将挥发性卤代烃混标和氯苯类混标(一氯苯需重新配入)先用甲醇稀释成 mg/L 级标准溶液,再用实验水稀释成  $\mu\text{g/L}$  级标准系列。三氯甲烷、三氯乙烯和三溴甲烷:0.000 00 mg/L、0.000 32 mg/L、0.000 64mg/L、0.000 96mg/L和 0.001 28mg/L,四氯化碳:0.000 00 mg/L、0.000 16 mg/L、0.000 24 mg/L 和 0.000 32 mg/L,四氯乙烯:0.000 00 mg/L、0.000 16 mg/L、0.000 32 mg/L、0.000 48 mg/L 和 0.000 64 mg/L;一氯苯:0.00 mg/L、0.08 mg/L、0.16 mg/L、0.24 mg/L 和 0.32 mg/L,1,4 - 二氯苯、1,2 - 二氯苯、1,2,4 - 三氯苯:0.000 mg/L、0.004 mg/L、0.008 mg/L、0.012 mg/L 和 0.016 mg/L。

取标准溶液 5 mL 进行吹扫捕集和色谱分析,线性方程及相关系数列表 1。

表 1 线性方程及相关系数

组分	HP - 624 柱		HP - 1 柱	
	线性方程		线性方程	
三氯甲烷	$y = 3.43 \times 10^8 x$	0.999	$y = 5.56 \times 10^8 x$	0.999
四氯化碳	$y = 1.86 \times 10^9 x$	0.999	$y = 2.20 \times 10^9 x$	0.998
三氯乙烯	$y = 2.79 \times 10^8 x$	0.999	$y = 3.50 \times 10^8 x$	0.999
四氯乙烯	$y = 9.35 \times 10^8 x$	0.999	$y = 1.21 \times 10^9 x$	0.999
三溴甲烷	$y = 1.43 \times 10^8 x$	0.999	$y = 1.43 \times 10^8 x$	0.996
一氯苯	$y = 1.30 \times 10^6 x$	0.978	$y = 3.67 \times 10^6 x$	0.974
1,4 - 二氯苯	$y = 1.21 \times 10^7 x$	0.999	$y = 1.76 \times 10^7 x$	0.999
1,2 - 二氯苯	$y = 1.78 \times 10^7 x$	0.999	$y = 2.53 \times 10^7 x$	0.998
1,2,4 - 三氯苯	$y = 1.25 \times 10^8 x$	0.999	$y = 1.61 \times 10^8 x$	0.999

结果表明,在上述浓度范围内,挥发性卤代烃和氯苯类各个组分在两根色谱柱上都有良好的线性关系。HP - 1 柱的灵敏度略高。

### 2.2 吹扫捕集条件试验

吹扫和解吸是分析中最重要的两个环节,因此,进行了吹扫和解吸时间试验。取标准溶液 5 mL 注

入样品管中,以不同的吹扫和解吸时间,进行色谱分析。结果表明,由于测定中吹扫流量较大,吹扫时间以 6 min 为宜。吹扫时间太短,会因吹扫不彻底而影响回收率;吹扫时间太长,又会影响分析时间。解吸时间则以 2 min 为宜。试验采用分流/不分流进样,

增加解吸时间,对分析结果影响不大。若解吸时间过短,会出现解吸不彻底,使结果偏低。

2.3 最低检出浓度

当水样体积为 5 mL 时,5 种卤代烃和 4 种氯苯的最低检出浓度列于表 2。

表 2 挥发性卤代烃和氯苯类最低检出浓度

组分	吹扫捕集法		GB/T17130-1997	GB/T17131-1997
	HP-624 柱	HP-1 柱	顶空法	萃取法
三氯甲烷	0.4	0.2	300	—
四氯化碳	0.1	0.05	50	—
三氯乙烯	0.8	0.4	800	—
四氯乙烯	0.2	0.1	200	—
三溴甲烷	1.0	1.0	1 000	—
一氯苯	280	150	—	—
1,4-二氯苯	40	30	—	5 000
1,2-二氯苯	30	20	—	2 000
1,2,4-三氯苯	4	3	—	1 000

由表 2 可见,吹扫捕集法的检测限很低,其中 HP-1 柱则更低。

2.4 精密度和加标回收率

按照各自的色谱条件,对标准曲线中某一中间浓度标准溶液进行 6 次重复测定,相对标准差 HP-624 柱为 3.4% ~ 5.7%; HP-1 柱为 2.5% ~ 5.3%,精密度均较好。

以实验水为本底,加入已知量的卤代烃和氯苯,进行回收率试验。回收率:5 种挥发性卤代烃 HP-624 柱为 94% ~ 105%,HP-1 柱为 94% ~ 106%;一氯苯 93% ~ 107%,1,4-二氯苯 93% ~ 104%,1,2-二氯苯 94% ~ 105%,1,2,4-三氯苯 95% ~ 106%。

2.5 吹扫捕集法与国家标准方法的比较

对比 GB/T 17130-1997 挥发性卤代烃顶空气相色谱法和 GB/T17131-1997 氯苯类萃取气相色谱法的测定,吹扫捕集法所需水样量为 5 mL,是顶空法 50 mL 的 1/10、萃取法 250 mL 的 1/50,而灵敏度却比顶空法高 3 个数量级、比萃取法高两个数量级。同时,吹扫捕集法的精密度和回收率均优于这两个国家标准方法。

2.6 实际样品的测定

在 HP-1 弹性石英毛细管色谱柱的分析条件下,对某饮用水水源地和某自来水厂的出厂水样进行分析,结果见表 3,某饮用水水源地样品色谱图见图 3。

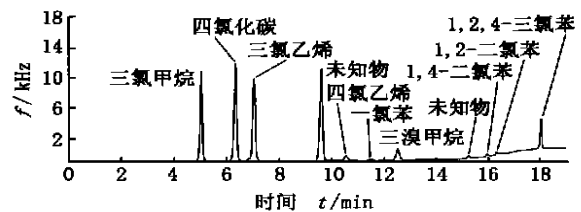


图 3 某饮用水水源地水样色谱峰

表 3 饮用水水源地水和自来水样测定结果 mg/L

组分	水源地水样测定值	自来水样测定值
三氯甲烷	$9.63 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-3}$
四氯化碳	$1.01 \times 10^{-5}$	$4.83 \times 10^{-5}$
三氯乙烯	$7.47 \times 10^{-6}$	$3.07 \times 10^{-3}$
四氯乙烯	$1.06 \times 10^{-6}$	$2.16 \times 10^{-3}$
一氯苯	$1.21 \times 10^{-3}$	$5.92 \times 10^{-5}$
三溴甲烷	$1.98 \times 10^{-5}$	$6.73 \times 10^{-4}$
1,4-二氯苯	$7.00 \times 10^{-5}$	$3.25 \times 10^{-4}$
1,2-二氯苯	$8.13 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-4}$
1,2,4-三氯苯	$1.06 \times 10^{-4}$	$6.84 \times 10^{-5}$

3 结语

采用吹扫捕集 - 气相色谱法测定饮用水和地表水中 5 种挥发性卤代烃和 4 种氯苯类污染物,避免了萃取等复杂的前处理过程,减少了沾污和损失。方法操作简便、快速、灵敏、受水样基体干扰小,具有较高的准确性和重现性。同时,采用大口径毛细管柱进行分离,能较大程度地改善样品中其他组分的重叠干扰和较大的进样量,相对填充柱而言,进一步提高了方法的灵敏度。