



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.8—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法 有机物指标

Standard examination methods for drinking water—
Organic parameters

2006-12-29 发布

2007-07-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 四氯化碳	1
2 1,2-二氯乙烷	8
3 1,1,1-三氯乙烷	8
4 氯乙烯	10
5 1,1-二氯乙烯	15
6 1,2-二氯乙烯	18
7 三氯乙烯	18
8 四氯乙烯	18
9 苯并[a]芘	18
10 丙烯酰胺	22
11 己内酰胺	25
12 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	28
13 微囊藻毒素	31
14 乙腈	33
15 丙烯腈	36
16 丙烯醛	36
17 环氧氯丙烷	36
18 苯	39
19 甲苯	52
20 二甲苯	52
21 乙苯	52
22 异丙苯	52
23 氯苯	52
24 二氯苯	55
25 1,2-二氯苯	58
26 1,4-二氯苯	59
27 三氯苯	59
28 四氯苯	59
29 硝基苯	59
30 三硝基甲苯	61
31 二硝基苯	64
32 硝基氯苯	67
33 二硝基氯苯	67
34 氯丁二烯	68
35 苯乙烯	70
36 三乙胺	70
37 苯胺	73

GB/T 5750.8—2006

38	二硫化碳	76
39	水合肼	79
40	松节油	80
41	吡啶	82
42	苦味酸	84
43	丁基黄原酸	86
44	六氯丁二烯	87
附录 A(资料性附录)	吹脱捕集/气相色谱-质谱法测定挥发性有机化合物	91
附录 B(资料性附录)	固相萃取/气相色谱-质谱法测定半挥发性有机化合物	101
附录 C(规范性附录)	引用文件	116

前 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》分以下部分：

- 总则；
- 水样的采集和保存；
- 水质分析质量控制；
- 感官性状和物理指标；
- 无机非金属指标；
- 金属指标；
- 有机物综合指标；
- 有机物指标；
- 农药指标；
- 消毒副产物指标；
- 消毒剂指标；
- 微生物指标；
- 放射性指标。

本标准代替 GB/T 5750—1985 第二篇中的四氯化碳。

本标准与 GB/T 5750—1985 相比主要变化如下：

- 依据 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》与 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》调整了结构；
- 依据国家标准的要求修改了量和计量单位；
- 当量浓度改成摩尔浓度(氧化还原部分仍保留当量浓度)；
- 质量浓度表示符号由 C 改成 ρ ，含量表示符号由 M 改成 m ；
- 增加了生活饮用水中 1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、苯并[a]芘、丙烯酰胺、己内酰胺、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、微囊藻毒素、乙腈、丙烯腈、丙烯醛、环氧氯丙烷、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯、二氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯、四氯苯、硝基苯、三硝基甲苯、二硝基苯、硝基氯苯、二硝基氯苯、氯丁二烯、苯乙烯、三乙胺、苯胺、二硫化碳、水合肼、松节油、吡啶、苦味酸、丁基黄原酸、六氯丁二烯 43 项指标的 61 个检验方法；
- 增加了生活饮用水中四氯化碳的毛细管柱气相色谱法；
- 增加了附录 A 和附录 B。

本标准的附录 A、附录 B 均为资料性附录，附录 C 为规范性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本标准参加起草单位：江苏省疾病预防控制中心、唐山市疾病预防控制中心、重庆市疾病预防控制中心、北京市疾病预防控制中心、广东省疾病预防控制中心、辽宁省疾病预防控制中心、广州市疾病预防控制中心、武汉市疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、山东省疾病预防控制中心、黑龙江省疾病预防控制中心、深圳市宝安区疾病预防控制中心、苏州市疾病预防控制中心、上海复旦大学公共卫生学院、哈尔滨市疾病预防控制中心、陕西省疾病预防控制中心、南京市疾病预防控制中心、甘肃省疾病预

防控制中心、北京市环境监测中心、河北省疾病预防控制中心、山西省疾病预防控制中心、安徽省疾病预防控制中心、大连市疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、常州市疾病预防控制中心、哈尔滨医科大学公共卫生学院、北京市自来水公司。

本标准主要起草人：金银龙、鄂学礼、陈亚妍、张岚、陈昌杰、陈守建、邢大荣、王正虹、魏建荣、杨业、张宏陶、艾有年、庄丽、姜树秋、卢玉棋、周明乐。

本标准参加起草人：万丽奎、邵昌松、祝孝巽、黄承武、赵月朝、林少彬、阎惠珍、周雅茹、张霞、高素芝、姜丽娟、高岩、曲宁、张榕杰、施玮、丁英昌、姜光增、赵雅丽、胡志芬、袁雪芬、徐红、黎明、杨阳、施小平、周桦、郑俊荣、曲晓明、傅永霖、王新华、熊晓燕、张丽珠、岳志孝、张淑香、汪玉洁、潘延存、穆静澄、张莉萍、秦振顺、吴英、崔国权、李勇、巢秀琴、周倩茹、陈静、唐宏兵、孙宝栋、张学奎、殷勤、常凤启、韩志宇、樊康平、刘静。

本标准于 1985 年 8 月首次发布，本次为第一次修订。

生活饮用水标准检验方法 有机物指标

1 四氯化碳

1.1 填充柱气相色谱法

1.1.1 范围

本标准规定了用填充柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、四氯乙烯、一氯二溴甲烷和三溴甲烷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、四氯乙烯、一氯二溴甲烷和三溴甲烷的测定。

本法的最低检测质量浓度分别为：三氯甲烷 0.6 $\mu\text{g/L}$ ；四氯化碳 0.3 $\mu\text{g/L}$ ；三氯乙烯 3 $\mu\text{g/L}$ ；二氯一溴甲烷 1 $\mu\text{g/L}$ ；四氯乙烯 1.2 $\mu\text{g/L}$ ；一氯二溴甲烷 0.3 $\mu\text{g/L}$ ；三溴甲烷 6 $\mu\text{g/L}$ 。

1.1.2 原理

被测水样置于密封的顶空瓶中，在一定的温度下经一定时间的平衡，水中的卤代烃逸至上部空间，并在气液两相中达到动态的平衡，此时，卤代烃在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。通过对气相中卤代烃浓度的测定，可计算出水样中卤代烃的浓度。

1.1.3 试剂和材料

1.1.3.1 载气

高纯氮(99.999%)。

1.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

1.1.3.2.1 纯水：新鲜去离子水，色谱检验无被测组分。

1.1.3.2.2 抗坏血酸。

1.1.3.2.3 甲醇：优级纯，色谱检验无被测组分。

1.1.3.2.4 色谱标准物：三氯甲烷(99.92%)，二氯一溴甲烷(97.3%)，一氯二溴甲烷(98.1%)，三溴甲烷(99.73%)，四氯化碳(99.92%)，四氯乙烯(99.73%)，三氯乙烯(99.53%)，均为色谱纯。

1.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

1.1.3.3.1 色谱柱和填充物：见 1.1.4.1.3 有关内容。

1.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：丙酮。

1.1.4 仪器

1.1.4.1 气相色谱仪

1.1.4.1.1 电子捕获检测器。

1.1.4.1.2 记录仪或工作站。

1.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型：U 型或螺旋形玻璃柱。长 2 m，内径 2 或 3 mm。

B 填充物：

a 载体：Chromosorb W AW 或 DMCS 60 目~80 目或 80 目~100 目，用前筛分，然后于 120℃ 烘烤 2 h。

b 固定液及含量：15% DC-550(含 25% 苯基的聚甲基硅氧烷)。

C 涂渍固定液的方法：计算色谱柱体积，量取略多于所计算体积的载体并称其质量。根据载体的

质量准确称取一定量的固定液,溶于丙酮溶剂中,待完全溶解后加入载体,此时液面应完全浸没载体。在室温下自然挥干溶剂(切勿用玻璃棒搅),待溶剂完全挥干且无丙酮气味可装柱。

D 装柱方法:柱出口端接于真空泵(注意柱管内填堵好棉花),柱入口端接上小漏斗,固定相由此装入,采用边抽空边均匀敲柱的方法装柱。

E 色谱柱的老化:柱入口端接到色谱系统上,柱出口端放空,以 30 mL/min 的流速通氮气。柱温从 60℃开始,以每 30 min 升 10℃的升温速度升至 150℃后老化 16 h。

1.1.4.2 恒温水浴

精度为±2℃。

1.1.4.3 微量注射器

50 μL。

1.1.4.4 顶空瓶

血浆瓶,150 mL。使用前在 120℃烘烤 2 h。

1.1.5 样品

1.1.5.1 样品的稳定性:样品中被测组分易挥发。

1.1.5.2 样品的采集和储存:采样时先加 0.3 g~0.5 g 抗坏血酸于顶空瓶内,取水至满瓶,密封。采集后 24 h 内完成测定。

1.1.5.3 样品的处理:在空气中不会含有卤代烷烃等有机气体的实验室,将水样倾倒入至 100 mL 刻度处,放在 40℃恒温水浴中平衡 1 h。

1.1.5.4 样品测定时,抽取顶空瓶内液上空间气体,可平行测定三次。

1.1.6 分析步骤

1.1.6.1 调整仪器

1.1.6.1.1 气化室温度:150℃。

1.1.6.1.2 柱温:85℃。

1.1.6.1.3 检测器温度:180℃。

1.1.6.1.4 载气流量:40 mL/min。

1.1.6.2 校准

1.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

1.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:

标准样品封装于棕色安瓿中。每安瓿 2 mL 的卤代烃甲醇溶液,浓度为 μg/mL 水平。开封后只能使用一次。使用液在低温避光密封储存 1 W 内不变。

B 标准样品的制备:

(A) 标准储备液的制备

a 三卤甲烷标准储备液制备

(a) 三氯甲烷:称 100 mL 容量瓶质量,加入一定量三氯甲烷,立即盖上瓶塞称量,以增量法得到三氯甲烷质量为 3.839 1 g[$\omega(\text{CHCl}_3)=99.92\%$],用甲醇溶解并定容。此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3)=38.36 \text{ mg/mL}$ 。

(b) 二氯一溴甲烷:同上称量法,二氯一溴甲烷为 4.078 1 g[$\omega(\text{CHBrCl}_2)=97.3\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBrCl}_2)=39.68 \text{ mg/mL}$ 。

(c) 一氯二溴甲烷:同上称量法,一氯二溴甲烷为 4.002 0 g[$\omega(\text{CHBr}_2\text{Cl})=98.1\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBr}_2\text{Cl})=39.26 \text{ mg/mL}$ 。

(d) 三溴甲烷:同上称量法,三溴甲烷为 4.329 g[$\omega(\text{CHBr}_3)=99.73\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBr}_3)=43.17 \text{ mg/mL}$ 。

b 挥发性卤代烃标准储备液制备

- (a) 三氯甲烷:与三卤甲烷各组分单标储备液相同的称量法,三氯甲烷为 5.866 7 g [$\omega(\text{CHCl}_3)=99.92\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3)=58.62 \text{ mg/mL}$ 。
- (b) 四氯化碳:同上称量法,四氯化碳为 0.414 3 g [$\omega(\text{CCl}_4)=99.92\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CCl}_4)=4.14 \text{ mg/mL}$ 。
- (c) 三氯乙烯:同上称量法,三氯乙烯为 4.019 3 g [$\omega(\text{C}_2\text{HCl}_3)=99.53\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{C}_2\text{HCl}_3)=40 \text{ mg/mL}$ 。
- (d) 四氯乙烯:同上称量法,四氯乙烯为 1.640 4 g [$\omega(\text{C}_2\text{Cl}_4)=99.73\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{C}_2\text{Cl}_4)=16.36 \text{ mg/mL}$ 。
- (e) 三溴甲烷:同上称量法,三溴甲烷为 4.104 1 g [$\omega(\text{CHBr}_3)=99.9\%$],同上配制。此溶液为 $\rho(\text{CHBr}_3)=41 \text{ mg/mL}$ 。

(B) 混合标准液的制备

- a 三卤甲烷标准混合液:于 200 mL 容量瓶中加入 100 mL 甲醇,再分别加入 1.0 mL 的三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷的各单标液,然后加入甲醇定容。混合标准液中各组分浓度: $\rho(\text{CHCl}_3)=191.8 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CHBrCl}_2)=198.4 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CHBr}_2\text{Cl})=196.3 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CHBr}_3)=201.1 \mu\text{g/mL}$ 。
- b 挥发性卤代烃标准混合液:于 200 mL 容量瓶中加入 100 mL 甲醇再分别加入 1.0 mL 的三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和三溴甲烷的各单标液,然后加入甲醇定容。混合标准液中各组分浓度: $\rho(\text{CHCl}_3)=293.1 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CCl}_4)=20.7 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{C}_2\text{HCl}_3)=200.0 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{C}_2\text{Cl}_4)=81.8 \mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CHBr}_3)=205.2 \mu\text{g/mL}$ 。

(C) 标准使用液的制备

取 1.0 mL 三卤甲烷标准混合液和 1.0 mL 挥发性卤代烃标准混合液于 100 mL 容量瓶中,用纯水定容。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件:

- a 标准样品为平行样,每个样品各做三次,相对标准偏差小于 10%即为稳定。
- b 每批样品必须同时制备工作曲线。

1.1.6.2.3 工作曲线的制作:取 5 个 200 mL 容量瓶依次加入标准使用液 0、0.50、1.00、2.00 和 4.00 mL 并用纯水稀释至刻度,混匀。再倒入 5 个顶空瓶至 100 mL 刻度处。加盖密封,于 40℃ 恒温水浴中平衡 1 h,各取顶部空间气体 30 μL 注入色谱仪。标准使用液浓度配制见表 1。以峰高为纵坐标,浓度为横坐标绘制工作曲线。

表 1 标准使用液浓度配制

体积/mL	组分名称及浓度/($\mu\text{g/L}$)						
	CHCl_3	CCl_4	C_2HCl_3	CHBrCl_2	C_2Cl_4	CHBr_2Cl	CHBr_3
0.50	12.2	0.5	5.0	5.0	2.0	4.9	10.2
1.00	24.7	1.0	10.0	10.0	4.1	9.8	20.4
2.00	48.5	2.0	20.0	20.0	8.2	19.6	40.8
4.00	97.0	4.0	40.0	40.0	16.4	39.2	81.6

1.1.6.3 试验

1.1.6.3.1 进样:

- A 进样方式:直接进样。

B 进样量:30 μL 。

C 操作:用干净的微量注射器抽取顶空瓶内液上空间相,反复几次得到均匀气样(动作不易快),将30 μL 气样快速注入色谱仪中。

1.1.6.3.2 记录:用记录器或工作站绘图,记下标样和水样色谱峰的保留时间,基线应稳定。

1.1.6.3.3 色谱图的考察:

A 标准色谱图:见图1。

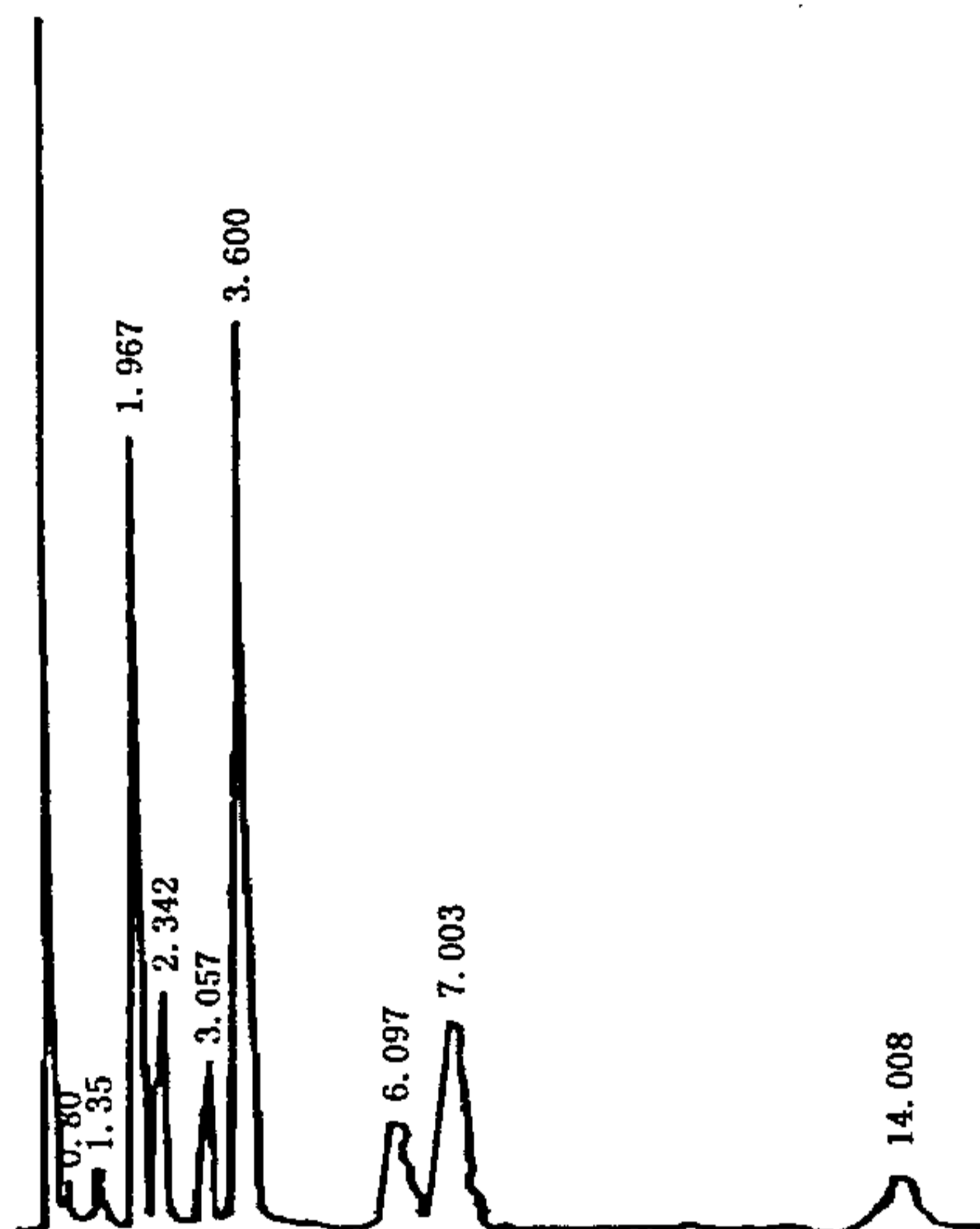


图1 标准色谱图

B 定性分析:

a 各组分的出峰顺序:三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、四氯乙烯、一氯二溴甲烷、三溴甲烷。

b 保留时间:三氯甲烷 1.967 min,四氯化碳 2.342 min,三氯乙烯 3.057 min,二氯一溴甲烷 3.600 min,四氯乙烯 6.097 min,一氯二溴甲烷 7.003 min,三溴甲烷 14.008 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用微处理机时可自动记录并测量。用记录器时需手工测量。峰高的测量:组分峰的最高点与基线(峰底)的垂直距离为峰高。

b 计算:用样品的峰高直接从工作曲线中查出水样中卤代烃的质量浓度。

1.1.7 结果的表示

1.1.7.1 定性结果

利用保留时间定性法,即根据标准色谱图各组分的保留时间,确定样品中组分的数目和名称。

1.1.7.2 定量结果

1.1.7.2.1 含量的表示方法:以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

1.1.7.2.2 精密度和准确度:6个实验室测定两种浓度的人工合成水样,其相对标准偏差(RSD)见表2,回收率见表3。

表 2 测定结果相对标准偏差

组 分	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	RSD/(%)	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	RSD/(%)
三氯甲烷	97.0	0.8~6.0	24.3	1.0~7.6
四氯化碳	4.0	2.7~9.1	1.0	1.5~13
三氯乙烯	40.0	1.1~9.2	10.0	2.2~12
二氯一溴甲烷	40.0	1.7~7.5	10.0	1.4~8.3
四氯乙烯	16.4	3.5~6.9	4.1	3.2~8.8
一氯二溴甲烷	39.2	2.2~8.3	9.8	2.7~9.6
三溴甲烷	81.6	5.7~13	20.4	0~11

表 3 各组分回收率

组 分	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/(%)	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/(%)
三氯甲烷	97.0	96.2	24.3	97.6
四氯化碳	4.0	100	1.0	96.4
三氯乙烯	40.0	98.9	10.0	97.7
二氯一溴甲烷	40.0	98.3	10.0	97.7
四氯乙烯	16.4	99.1	4.1	99.6
一氯二溴甲烷	39.2	101	9.8	97.8
三溴甲烷	81.6	101	20.4	107

1.2 毛细管柱气相色谱法

1.2.1 范围

本标准规定了用顶空毛细管柱气相色谱法生活饮用水及其水源水中三氯甲烷、四氯化碳。

本法适用于生活饮用水及其水源水中三氯甲烷、四氯化碳的测定。

本法的最低检测质量浓度分别为：三氯甲烷 $0.2 \mu\text{g/L}$ ；四氯化碳 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。

1.2.2 原理

被测水样置于密封的顶空瓶中，在一定的温度下经一定时间的平衡，水中的三氯甲烷、四氯化碳逸至上部空间，并在气液两相中达到动态的平衡，此时，三氯甲烷、四氯化碳在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。通过对气相中三氯甲烷、四氯化碳浓度的测定，可计算出水样中三氯甲烷、四氯化碳的浓度。

1.2.3 试剂和材料

1.2.3.1 载气

高纯氮(99.999%)。

1.2.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

1.2.3.2.1 纯水：色谱检验无待测组分。

1.2.3.2.2 抗坏血酸。

1.2.3.2.3 甲醇：优级纯，色谱检验无被测组分。

1.2.3.2.4 色谱标准物：三氯甲烷(99.9%)，四氯化碳(99.9%)，均为色谱纯。

1.2.4 仪器

1.2.4.1 气相色谱仪

1.2.4.1.1 电子捕获检测器。

1.2.4.1.2 色谱柱：HP-5(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)高弹石英毛细管色谱柱，或者相同极性的毛细管色谱柱。

1.2.4.2 恒温水浴箱：控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

1.2.4.3 顶空瓶:容积 150 mL,带有 100 mL 刻度线(配带有聚四氟乙烯硅橡胶垫和塑料螺旋帽密封),使用前在 120℃ 烘烤 2 h。

1.2.4.4 微量注射器:50 μ L。

1.2.5 样品

1.2.5.1 样品的稳定性:样品待测组分易挥发,需低温保存,尽快测定。

1.2.5.2 样品的采集:采样时先加 0.3 g~0.5 g 抗坏血酸于顶空瓶内,取水至满瓶,密封低温保存。采集后 24 h 内完成测定。

1.2.5.3 样品的处理:在空气中不含有三氯甲烷、四氯化碳气体的实验室,将水样倒出至 100 mL 刻度处,放在 40℃ 恒温水浴中平衡 1 h。

1.2.5.4 样品的测定:抽取顶空瓶内液上空间气体,可平行测定三次。

1.2.6 分析步骤

1.2.6.1 仪器的调整

1.2.6.1.1 汽化室温度:200℃。

1.2.6.1.2 柱温:60℃。

1.2.6.1.3 检测器温度:200℃。

1.2.6.1.4 载气流量:2 mL/min。

1.2.6.1.5 分流比:10:1。

1.2.6.1.6 尾吹气流量:60 mL/min。

1.2.6.2 校准

1.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

1.2.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:

每次分析样品时用新标准使用溶液绘制工作曲线或用相应因子进行计算。

B 标准样品的制备:

a 标准储备液的制备:

(a) 三氯甲烷:准确称取 0.800 8 g 三氯甲烷(99.9%),放入装有少许甲醇的 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3)=8.00 \text{ mg/mL}$ 。

(b) 四氯化碳:准确称取 0.400 4 g 四氯化碳(99.9%),放入装有少许甲醇的 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,此溶液为 $\rho(\text{CCl}_4)=4.00 \text{ mg/mL}$ 。

b 混合标准使用液的制备:于 200 mL 容量瓶中加入约 100 mL 甲醇,再分别加入 1.0 mL 的三氯甲烷、四氯化碳的各单标准溶液,然后加入甲醇定容。混合标准液中各组分质量浓度分别为 $\rho(\text{CHCl}_3)=40.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CCl}_4)=20.0 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

c 标准使用液的制备:取 1.0 mL 混合液标准溶液(1.2.6.2.2.B.b)于 100 mL 容量瓶中,纯水定容。标准使用液的质量浓度分别为 $\rho(\text{CHCl}_3)=0.40 \text{ }\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{CCl}_4)=0.20 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于 10%即可认为处于稳定状态。

c 每批样品必须同时制备工作曲线。

1.2.6.2.3 工作曲线的制作:取 6 个 200 mL 容量瓶依次加入标准使用液 0、0.10、0.50、1.00、2.00 和 5.00 mL 并用纯水稀释至刻度,混匀。配制后三氯甲烷的质量浓度为 0、0.20、1.0、2.0、4.0、10 $\mu\text{g/L}$;四氯化碳的质量浓度为 0、0.10、0.50、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 。再倒入 6 个顶空瓶至 100 mL 刻度处。加盖密封,于 40℃ 恒温水浴中平衡 1 h,各取顶部空间气体 30 μL 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制工作曲线。

1.2.6.3 试验

1.2.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

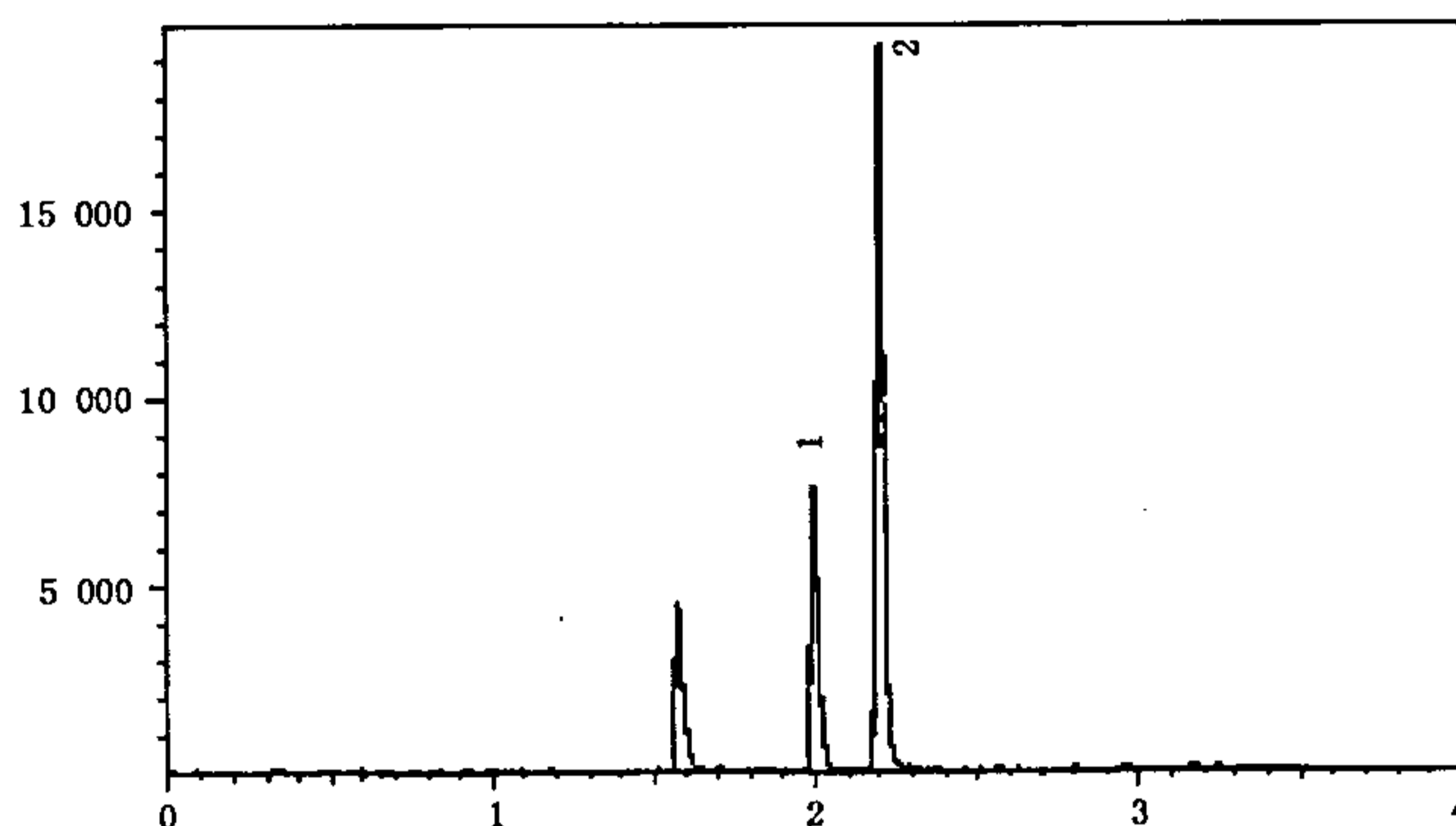
B 进样量:30 μL 。

C 操作:用干净的微量注射器抽取顶空瓶内液上空间相,反复几次得到均匀气样,将 30 μL 气样快速注入色谱仪中。

1.2.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

1.2.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 2



1——三氯甲烷;
2——四氯化碳。

图 2 三氯甲烷、四氯化碳标准色谱图

B 定性分析:

a 各组分出峰顺序:三氯甲烷,四氯化碳。

b 各组分保留时间:三氯甲烷 1.993 min,四氯化碳 2.198 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用微机时自动测量并记录。用记录仪时需人工测量,峰高的测量:组分峰的最高点与基线(峰底)的垂直距离为峰高。

b 计算:根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

1.2.7 结果的表示

1.2.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测样品中组分的数目和名称。

1.2.7.2 定量结果

1.2.7.2.1 含量的表示方法:直接从标准曲线上查出水样中三氯甲烷、四氯化碳的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$)表示。

1.2.7.2.2 精密度和准确度:5个实验室测定加四氯化碳标准的水样(四氯化碳质量浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时),其相对标准偏差为 1.7%~7.7%,其平均回收率为 90.7%~98.7%。测定加三氯甲烷标准的水样(三氯甲烷质量浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时),其相对标准偏差为 2.2%~8.1%,其平均回收率为 90.4%~98.8%。

2 1,2-二氯乙烷

2.1 顶空气相色谱法

2.1.1 见 GB/T 5750.10—2006 中 5.1。

2.1.2 精密度和准确度:同一实验室对不同浓度的加标水样重复测定,其结果:1,2-二氯乙烷浓度为 30、150 和 300 $\mu\text{g/L}$ 时,相对标准偏差分别为 1.7%、3.5% 和 1.8%;平均回收率为 99.7%。

3 1,1,1-三氯乙烷

3.1 气相色谱法

3.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的 1,1,1-三氯乙烷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中 1,1,1-三氯乙烷含量的测定。

本法最低检测质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

3.1.2 原理

水样置于密封的顶空瓶中,在一定的温度下经一定时间平衡,水中 1,1,1-三氯乙烷逸至上部空间,并在气液两相达到动态平衡。此时,1,1,1-三氯乙烷在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比。气相中 1,1,1-三氯乙烷用 GDX 103 柱分离,氢火焰离子化检测器进行检测。

3.1.3 试剂和材料

3.1.3.1 载气和辅助气体

3.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

3.1.3.1.2 辅助气体:氢气(99.6%)、空气。

3.1.3.2 试剂

3.1.3.2.1 1,1,1-三氯乙烷:色谱纯, $\rho_{20}=1.3130\text{ g/mL}$ 。

3.1.3.2.2 纯水:无 1,1,1-三氯乙烷的蒸馏水,配制试剂溶液及稀释用,将蒸馏水煮沸 15 min~30 min,或通高纯氮气 20 min~25 min。应用前,检查应无色谱干扰峰。

3.1.4 仪器

3.1.4.1 气相色谱仪

3.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

3.1.4.1.2 记录仪或工作站。

3.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:U 型或螺旋型玻璃填充柱,长 2 m,内径 4 mm。

B 固定相:

a 柱 1:GDX 103,60 目~80 目。

b 柱 2:2% OV-17/Chromosorb W(AW—DMCS),60 目~80 目。

C 装柱方法:柱出口端塞好玻璃棉,接于真空泵,柱入口端接上小漏斗,固定相从小漏斗装入,采用边抽真空边均匀敲柱的方法装柱。装好的柱固定相应紧密无间隙或断裂。

D 色谱柱的老化:将装好的色谱柱入口端与气相色谱仪的进样口连接,出口端放空,以流量 30 mL/min 通氮气,柱温 200 $^{\circ}\text{C}$,老化 24 h 以上。

3.1.4.1.4 恒温水浴:控制温度 50 $^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.4.1.5 顶空瓶:

A 顶空瓶:100 mL,同一批号,总体积相等。以 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h 备用。

B 螺旋盖及硅胶垫:硅胶垫首次使用时需用盐酸溶液(1+9)煮沸,再用纯水煮沸处理。再使用时,只用纯水煮沸 20 min,晾干备用。

3.1.4.1.6 微量注射器:1.0 μL 。

3.1.4.1.7 玻璃注射器:1.0 mL。

3.1.5 样品

3.1.5.1 样品的稳定性:样品的待测组分易挥发。

3.1.5.2 样品的采集及储存方法:用处理过的顶空瓶装满水样,密封。采集后,24 h 内完成测定。

3.1.5.3 样品的处理:在空气中不含 1,1,1-三氯乙烷或无干扰物的实验室,将水样倾倒至 100 mL 刻度处。放在 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中平衡 40 min。

3.1.5.4 样品测定:抽取 1.0 mL 顶空瓶内液上空间气体进样,用气相色谱仪进行平行测定。

3.1.6 分析步骤

3.1.6.1 仪器条件

3.1.6.1.1 气化室温度:200 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.6.1.2 柱温:

A 柱 1:160 $^{\circ}\text{C}$ 。

B 柱 2:60 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.6.1.3 检测器温度:200 $^{\circ}\text{C}$ 。

3.1.6.1.4 载气流量:

A 柱 1:30 mL/min。

B 柱 2:50 mL/min。

3.1.6.1.5 氢气和空气流速:根据所用色谱仪选择最佳流速及比例。

3.1.6.2 校准

3.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法和单点比较法。

3.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新的标准溶液绘制曲线。

B 1,1,1-三氯乙烷标准溶液:取 0.38 μL 的 1,1,1-三氯乙烷(3.1.3.2.1)于含有 100 mL 纯水(3.1.3.2.2)的 100 mL 容量瓶内,混匀。 $\rho(1,1,1\text{-三氯乙烷})=5 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱分析中使用的标准样品的条件:

a 标准样品为平行样,两次测定的相对标准偏差小于 10% 即为稳定。

b 标准样品与试样应同时分析。

3.1.6.2.3 标准曲线的制作:取 100 mL 顶空瓶 6 个,分别加入适量纯水(3.1.3.2.2),再加入 1,1,1-三氯乙烷标准溶液(3.1.6.2.2.B)0,1.00,3.00,5.00,7.00 和 10.00 mL,用纯水定容,配制成浓度系列。水中 1,1,1-三氯乙烷的浓度分别为 0,50,150,250,350 和 500 $\mu\text{g/L}$ 。将配制好的各个标准溶液分别倒入 100 mL 顶空瓶中,立即用衬有硅胶的螺旋盖盖紧。摇匀后,标准溶液系列同样品一起于 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中平衡 40 min。分别各取顶空部空间气体 1.0 mL 注入色谱仪测定。以标准系列溶液的浓度对峰高绘制标准曲线,或输入计算器,计算出回归曲线方程($Y=aX+b$)。

3.1.6.3 试验

3.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1.00 mL。

C 操作:用干净的玻璃注射器抽取顶空瓶内液上空间气体,反复几次得到均匀气样,将 1.00 mL 气样快速注入色谱仪中。

3.1.6.3.2 记录:用记录仪或工作站记录色谱峰的保留时间等参数。

3.1.6.3.3 色谱较的考察:

A 标准色谱图:见图 3

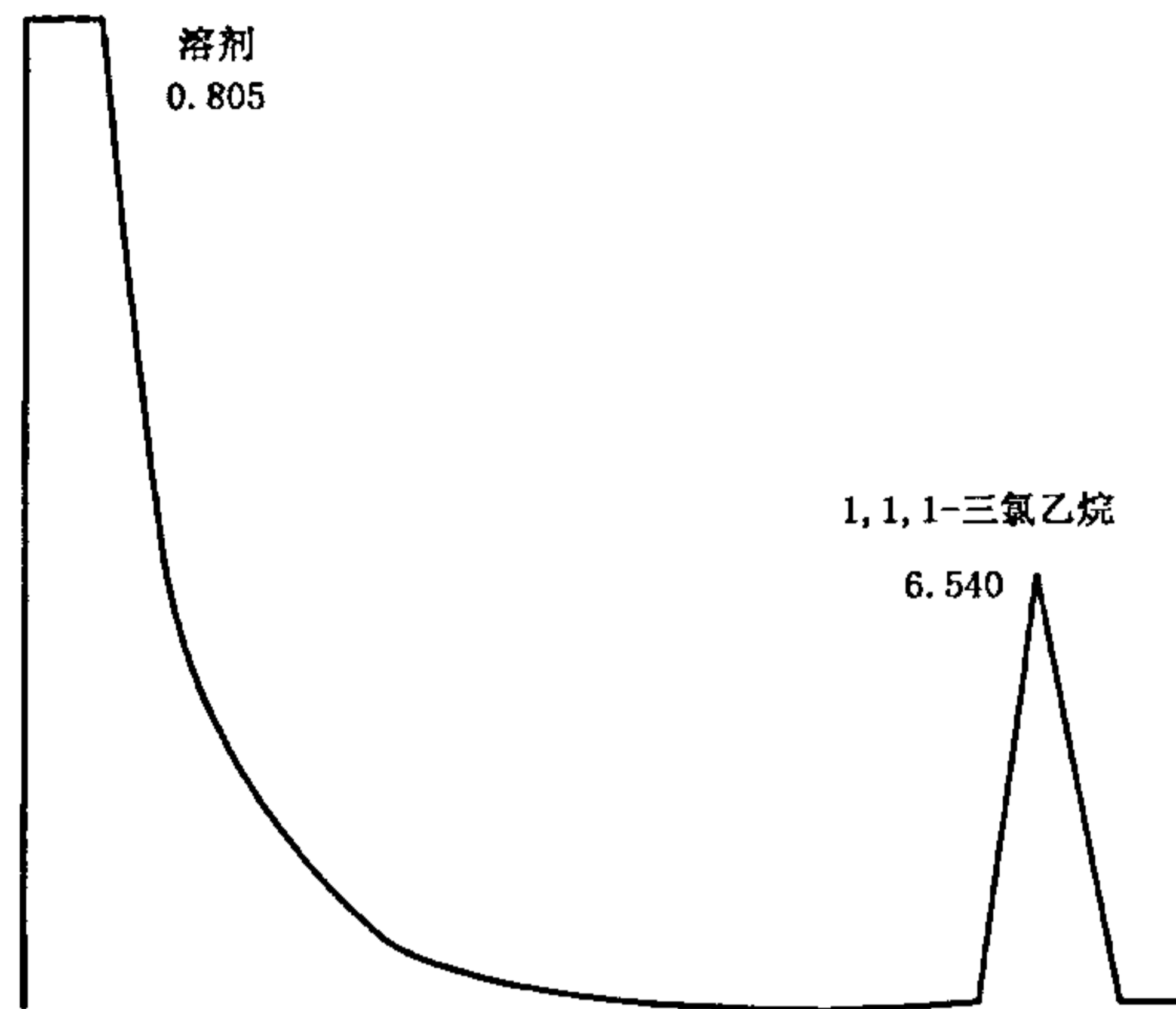


图3 水中含1,1,1-三氯乙烷的色谱图

B 定性分析:

- a 组分出峰顺序:空气,1,1,1-三氯乙烷。
- b 保留时间:1,1,1-三氯乙烷 6.54 min。

C 定量分析:

- a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用工作站时自动记录并测量。用记录仪时需手工积分。峰高的手工测定:连接峰的起点和终点作为基线,峰顶与基线的垂直距离为峰高。
- b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上直接查出水中1,1,1-三氯乙烷的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。或将样品的峰高或峰面积代入回归曲线方程,计算出水中1,1,1-三氯乙烷的质量浓度($\mu\text{g/L}$)。或将样品的峰高与标准的峰高比较,按式(1)计算:

$$\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_3) = \frac{\rho_1 \times h_1}{h} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $\rho(\text{CH}_3\text{CCl}_3)$ ——水样中1,1,1-三氯乙烷的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- ρ_1 ——标准液中1,1,1-三氯乙烷的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- h_1 ——水样中1,1,1-三氯乙烷的峰高,单位为毫米(mm);
- h ——标准液中1,1,1-三氯乙烷的峰高,单位为毫米(mm)。

3.1.7 结果表示

3.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的峰保留时间,确定待测试样中组分性质。

3.1.7.2 定量结果:

3.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(1)计算水样1,1,1-三氯乙烷的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

3.1.7.2.2 精密度和准确度:对含1,1,1-三氯乙烷 $123 \mu\text{g/L}$ 的废水加标 $100 \mu\text{g/L}$ 1,1,1-三氯乙烷,测定回收率为91%。对未检出1,1,1-三氯乙烷的饮用水加标1,1,1-三氯乙烷 $50 \mu\text{g/L}$, $250 \mu\text{g/L}$ 和 $450 \mu\text{g/L}$ 的回收率($n=6$)分别为106%、108%和102%。相对标准偏差($n=7$)分别为5.7%、4.4%和3.5%。

4 氯乙烯

4.1 填充柱气相色谱法

4.1.1 范围

本标准规定了用填充柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的氯乙烯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中氯乙烯的测定。

若取水样 100 mL,取 1 mL 液上气体进行色谱测定,最低检测质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 。

4.1.2 原理

在密闭的顶空瓶内,易挥发的氯乙烯分子从液相逸入液上空间的气相中。在一定的温度下,氯乙烯分子在气液两相之间达到动态平衡,此时氯乙烯在气相中的浓度和在液相中的浓度成正比。取液上气体经色谱柱分离,用氢火焰离子化检测器测定。

4.1.3 试剂和材料

4.1.3.1 载气和辅助气体

4.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

4.1.3.1.2 辅助气体:氢气,空气。

4.1.3.2 配制标准溶液及样品处理所用的试剂和材料

4.1.3.2.1 氯乙烯[$\omega(\text{氯乙烯}) > 99.5\%$]。

4.1.3.2.2 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA):通氮气曝气 30 min。

4.1.3.3 制备色谱柱所用的试剂和材料

4.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 4.1.4.1.3 有关内容。

4.1.4 仪器

4.1.4.1 气相色谱仪:

4.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

4.1.4.1.2 记录仪或工作站。

4.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:U型不锈钢填充柱,长 2 m,内径 3 mm。

B 填充物:407 有机固定相,80 目~100 目。

C 填充方法及老化方法:采用普通装柱法装柱,将填充好的色谱柱与检测器断开,色谱柱装机后通氮气,在柱温 150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下老化 16 h。

4.1.4.2 进样器:

4.1.4.2.1 医用注射器:1 mL 和 5 mL。

4.1.4.2.2 微量注射器:5 mL、10 mL、50 mL 和 100 μL 。

4.1.4.3 顶空瓶:具 100 mL 刻度,使用前 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h。

4.1.4.4 配气瓶:25 mL \pm 0.5 mL,耐压 0.5 kg/cm²,配有硅橡胶垫的金属螺旋密封盖。

4.1.4.5 翻口胶塞:用前洗净,用水煮沸 20 min,晾干备用。

4.1.4.6 铝箔或聚四氟乙烯膜。

4.1.5 样品

4.1.5.1 水样的采集及储存方法:取处理过的顶空瓶,现场采集满瓶后立即(按 100 mL 水样加 1 mL DMA 的比例加入)一定量的 DMA(4.1.3.2.2),盖紧密封,如不能立即测定,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存,48 h 内测定。

4.1.5.2 水样预处理:测定前在无氯乙烯等有机物的清洁环境中迅速倒出多余水样至 100 mL 刻度,立即盖好瓶塞放入 50 $^{\circ}\text{C}\pm$ 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中,恒温 40 min,备检。

4.1.6 分析步骤

4.1.6.1 仪器的调整

4.1.6.1.1 气化室温度:150 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.6.1.2 柱温:125 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.6.1.3 检测器温度:150 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.1.6.1.4 载气流量:30 mL/min。

4.1.6.1.5 氢气和空气根据所用气相色谱仪选择最佳流量,比例约为1:10。

4.1.6.1.6 衰减:根据样品被测组分含量调节记录器衰减。

4.1.6.2 校准

4.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

4.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备:

a 标准储备溶液:于25 mL±0.5 mL配气瓶中,预先加入20 mL DMA(4.1.3.2.2),盖紧密封,精确称量 W_1 ,用注射器从氯乙烯容器中取4 mL氯乙烯(取气时先用氯乙烯气体洗注射器两次),注入配气瓶,精确称量 W_2 ,计算每毫升DMA中氯乙烯含量。

b 氯乙烯标准使用液:吸取一定量的氯乙烯标准储备液,在配气瓶中用DMA(4.1.3.2.2)稀释为 $\rho(\text{氯乙烯})=50 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

4.1.6.2.3 工作曲线的绘制:临用时在顶空瓶中各加入纯水100 mL,盖紧密封后,分别注入氯乙烯标准使用溶液0,10,20,40,80,100 μL ,此标准溶液浓度为0,5,10,20,40,50 $\mu\text{g/L}$,放入 $50^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅内恒温40 min,取1 mL液上气体注入色谱仪,测定各浓度的峰高或峰面积(每个浓度重复测两次),以峰高或峰面积的平均值为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线。

4.1.6.3 试验

4.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1 mL。

C 操作:用洁净进样器(4.1.4.2)于待测样品中吸取所需体积注入色谱仪中进行测定。

4.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

4.1.6.3.3 色谱图的考察:

A 标准色谱图:见图4。



a——空气;

b——氯乙烯。

图4 氯乙烯标准色谱图

B 定性分析:

a 组分出峰顺序:空气、氯乙烯。

b 保留时间:氯乙烯1.566 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:用样品的峰高直接从工作曲线上查出水样中氯乙烯质量浓度。

4.1.7 结果的表示

4.1.7.1 定性分析:用标准色谱图中氯乙烯的保留时间确定水样中氯乙烯的存在。

4.1.7.2 定量分析:

4.1.7.2.1 含量的表示方法:直接从工作曲线上查出水样中氯乙烯的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

4.1.7.2.2 精密度和准确度:5个实验室测定氯乙烯浓度为 $5.0\ \mu\text{g/L}\sim 50\ \mu\text{g/L}$ 的水样,相对标准偏差为 $2.1\%\sim 9.1\%$ 。5个实验室加标回收实验,氯乙烯浓度为 $5.0\ \mu\text{g/L}\sim 50\ \mu\text{g/L}$ 的水样,回收率范围为 $90.0\%\sim 107\%$ 。

4.2 毛细管柱气相色谱法

4.2.1 范围

本标准规定了用毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水中的氯乙烯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中氯乙烯的测定。

本法最低检测质量浓度为 $1\ \mu\text{g/L}$ 。

4.2.2 原理

在封闭的顶空瓶内,易挥发的氯乙烯从液相逸入气相中。在一定温度下,氯乙烯分子扩散,在气液两相间达到动态平衡,此时氯乙烯在气相中的浓度和在液相中的浓度成正比。取液上气体注入气相色谱仪测定。

4.2.3 试剂和材料

4.2.3.1 载气和辅助气体

4.2.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

4.2.3.1.2 辅助气体:氢气;空气。

4.2.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

4.2.3.2.1 液态氯乙烯:纯度 $\geq 99.5\%$

4.2.3.2.2 N,N -二甲基乙酰胺(DMA):在相同色谱条件下,不应检出与氯乙烯相同保留时间的任何杂峰。否则通氮气曝气 $30\ \text{min}$ 。

4.2.4 仪器

4.2.4.1 气相色谱仪

4.2.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

4.2.4.1.2 记录仪或工作站。

4.2.4.1.3 色谱柱:AC-5或HP-5大口径石英毛细管柱($30\ \text{m}\times 0.53\ \text{mm}\times 1.0\ \mu\text{m}$),相当SE-54或同等极性色谱柱。

4.2.4.2 顶空瓶: $20\ \text{mL}$,使用前 100°C 烘烤 $2\ \text{h}$ 。

4.2.4.3 水浴箱或自动顶空进样器。

4.2.4.4 微量注射器: $10\ \mu\text{L}$ 、 $100\ \mu\text{L}$ 。

4.2.5 样品

4.2.5.1 水样的采样及储存方法:取处理过的样品瓶,现场采集满瓶后立即按 1% 的比例加入DMA,盖紧密封,如不能立即测定,置于 4°C 冰箱中保存,于 $48\ \text{h}$ 内测定。

4.2.5.2 水样预处理:测定前在无氯乙烯等有机物的清洁环境中迅速取 $10\ \text{mL}$ 水样置于 $20\ \text{mL}$ 顶空样品瓶中,立即密封放入水浴箱或自动顶空进样器内, 50°C 平衡 $40\ \text{min}$,待测。

4.2.6 分析步骤

4.2.6.1 仪器调整

4.2.6.1.1 气化室温度: 120°C 。

4.2.6.1.2 柱温:45℃。

4.2.6.1.3 检测器温度:150℃。

4.2.6.1.4 气体流量:氮气,5 mL/min;尾吹气流量:25 mL/min;氢气和空气根据所用仪器选择最佳流量。

4.2.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节。

4.2.6.2 校准

4.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

4.2.6.2.2 标准样品:

4.2.6.2.2.1 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

4.2.6.2.2.2 标准样品的制备:

A 标准储备溶液:于20 mL样品瓶中加入20 mL DMA,加盖精确称量,在通风柜中将氯乙烯从容器中倒出2 mL左右于离心管中,迅速用滴管取1滴~2滴氯乙烯于样品瓶中密封称量,计算每毫升DMA中氯乙烯含量。

B 氯乙烯标准使用液:吸取一定量的氯乙烯标准储备液,在样品瓶中用DMA稀释为 $\rho(\text{氯乙烯})=50 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样的进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时分析。

4.2.6.2.3 工作曲线的绘制:临用时在20 mL顶空瓶中加入纯水10 mL,盖紧密封后,分别注入氯乙烯标准使用液0,2,4,6,8,10 μL ,此标准溶液浓度为0,10,20,30,40,50 $\mu\text{g/L}$,放入水浴箱或自动顶空进样器,50℃平衡40 min,取1.0 mL(手动进样取100 μL)液上气体注入气相色谱仪,测得各浓度的峰面积(每个浓度重复测定两次),以峰面积的平均值为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线。

4.2.6.3 试验

4.2.6.3.1 进样:

4.2.6.3.1.1 手动进样:进样量:100 μL ,不分流。

4.2.6.3.1.2 自动进样:进样量:1.0 mL,分流比5:1。

4.2.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

4.2.6.3.3 色谱图考查:

4.2.6.3.3.1 标准色谱图:见图5。

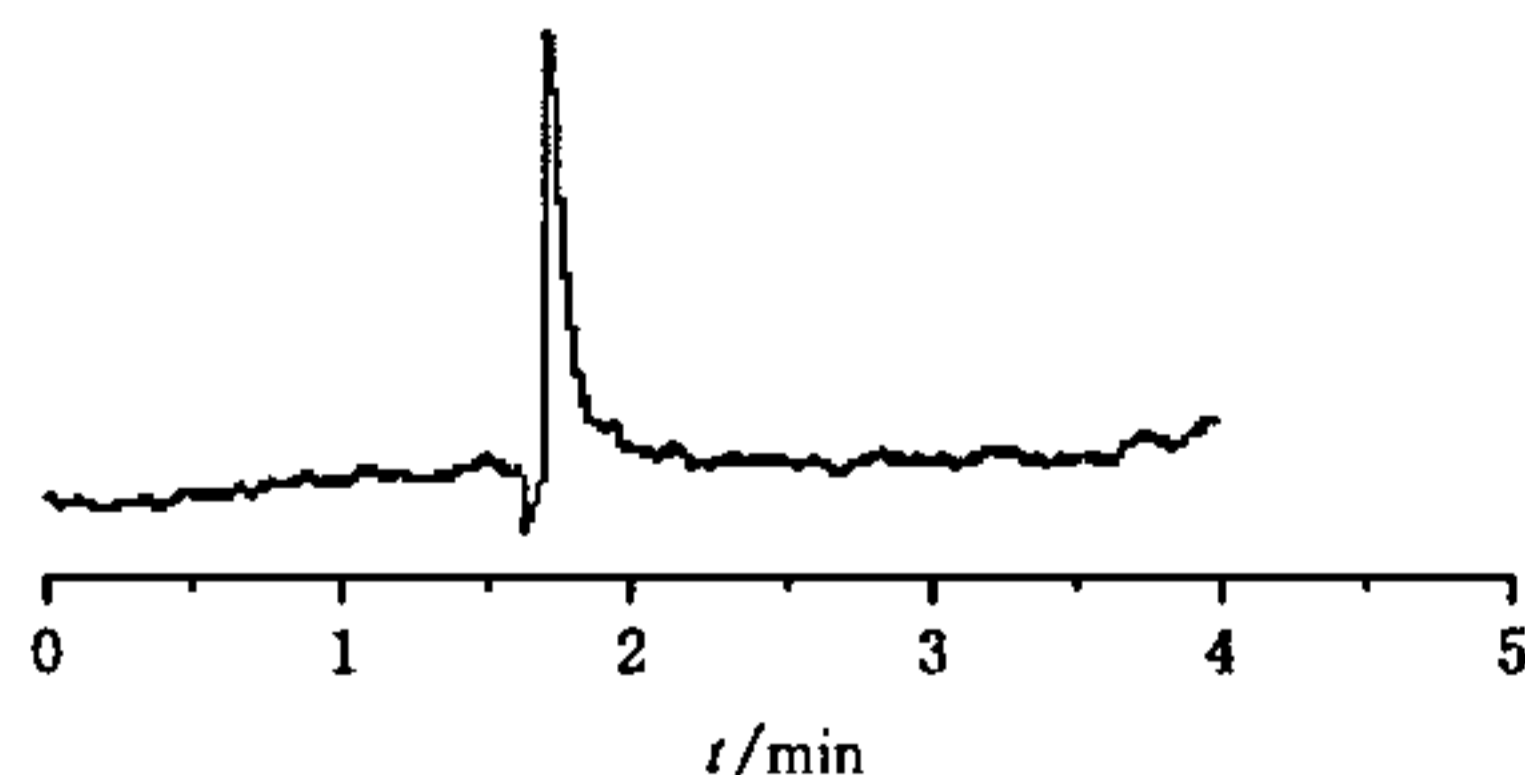


图5 氯乙烯标准色谱图

4.2.6.3.3.2 定性分析:氯乙烯保留时间为1.7 min。

4.2.7 结果表示

4.2.7.1 定性分析:用标准色谱图中氯乙烯的保留时间确定水样中氯乙烯的存在。

4.2.7.2 定量分析:

4.2.7.2.1 含量的表示方法:直接从工作曲线上查出水样中氯乙烯的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

4.2.7.2.2 精密度和准确度:测定加标水样(质量浓度为 $5.0\ \mu\text{g/L}\sim 50.0\ \mu\text{g/L}$ 时),其相对标准偏差为 $3.2\%\sim 8.8\%$,回收率范围为: $90.0\%\sim 110\%$ 。

5 1,1-二氯乙烯

5.1 吹脱捕集气相色谱法

5.1.1 范围

本标准规定了用吹脱-捕集气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的1,1-二氯乙烯和1,2-二氯乙烯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中1,1-二氯乙烯,1,2-二氯乙烯含量的测定。

本法的最低检测质量浓度分别为:1,1-二氯乙烯, $0.02\ \mu\text{g/L}$;反式1,2-二氯乙烯, $0.02\ \mu\text{g/L}$;顺式1,2-二氯乙烯, $0.02\ \mu\text{g/L}$ 。

吹脱气中的杂质,捕集器和管路中释放的有机物是污染的主要原因。因此,应避免在吹脱-捕集系统使用非聚四氟乙烯管路、密封材料,或带橡胶组件的流量控制器。在采样、处理和运输过程中,需用纯水配制的试剂空白进行校正,经常烘烤和吹脱整个系统。

5.1.2 原理

在室温下惰性气体将在特制吹脱瓶中水样的1,1-二氯乙烯等挥发性有机物吹出,待测物被捕集器吸附。然后,经热解吸待测物由惰性气体带人气相色谱仪,进行分离和测定。

5.1.3 试剂和材料

5.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

5.1.3.2 配制标准品和试样预处理使用的试剂和材料:

5.1.3.2.1 纯水:色谱检验无干扰组分。

5.1.3.2.2 抗坏血酸。

5.1.3.2.3 甲醇:吹脱-捕集法检验无干扰组分。

5.1.3.2.4 盐酸溶液(1+1)。

5.1.3.3 捕集器填充材料:

5.1.3.3.1 2,6-二苯并咪喃聚合物:色谱级,60目~80目。

5.1.3.3.2 聚甲基硅氧烷填料,OV-1(3%)。

5.1.3.3.3 硅胶:35目~60目。

5.1.3.3.4 活性炭。

5.1.3.4 色谱标准物:1,1-二氯乙烯(99.9%)。

5.1.4 仪器

5.1.4.1 气相色谱仪:具程序升温 and 柱头进样。

5.1.4.1.1 电导检测器。

5.1.4.1.2 记录仪或工作站。

5.1.4.1.3 色谱柱:Supelco VOCOL 毛细管色谱柱长60 m,内径0.75 mm,膜厚1.5 μm 。

5.1.4.2 吹脱-捕集系统

5.1.4.2.1 吹脱装置:可容纳25 mL样品,并使水柱至5 cm高,(如果方法的最低检测质量浓度和实验允许,也可采用5 mL吹脱装置)。具体见图6。

5.1.4.2.2 捕集器:长25 cm,内径3 mm。内填充以下吸附剂:1.0 cm用甲基硅油涂敷的填料,7.7 cm二苯并咪喃聚合物,7.7 cm硅胶和7.7 cm椰壳炭。具体见图6。

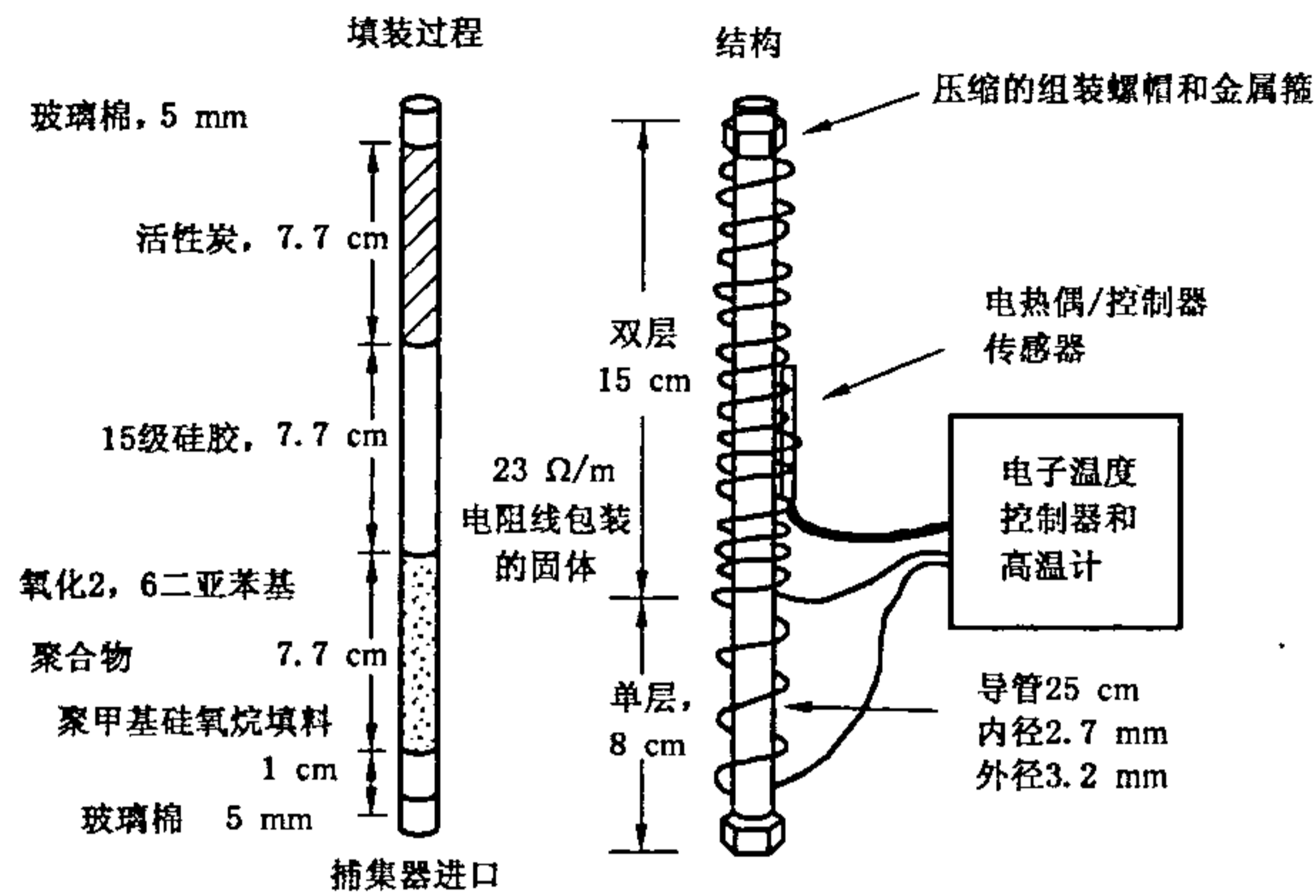


图6 适合于热解吸的捕集器填料结构

5.1.4.3 玻璃注射器:25 mL。

5.1.4.4 微量注射器:10 μL 、25 μL 和 100 μL 。

5.1.4.5 采样瓶:40 mL 玻璃瓶,具有用聚四氟乙烯薄膜包硅橡胶垫的螺旋盖,使用前于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 1 h。

5.1.5 样品

5.1.5.1 样品的稳定性:样品的待测组分易挥发。

5.1.5.2 样品的采集和保存:采样时,先加 40 mg 抗坏血酸[如水样中不含余氯可加 4 滴盐酸溶液(1+1)]于采样容器中。或水样至满瓶(如果取自自来水,应打开水龙头,放水约 10 min 并控制水流量为 500 mL/min),密封,保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。

5.1.5.3 水样的处理:取出水样瓶放置到室温。移开注射器的注射杆。关闭连接阀。小心地将水样倒入注射器正好溢流。装好注射杆,打开阀,将样品调至 25.0 mL。连接吹脱装置,将样品注射到吹脱瓶中,关闭阀。在室温下,以 40 mL/min 流量的氮气吹脱 11.0 min。于 180 $^{\circ}\text{C}$ 解吸柱头捕集器所吸附的待测物。与色谱柱相同流量的氮气反冲捕集器 4 min 后,开始气相色谱分析。

5.1.6 分析步骤

5.1.6.1 调整仪器

柱温:程序升温 0 $^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min,以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 185 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1.5 min。

5.1.6.2 校准

5.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

5.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:

每次分析样品时,标准使用溶液需现场配制。

B 标准样品的制备:

a 标准储备溶液

(a) 1,1-二氯乙烯标准储备溶液:取 9.8mL 甲醇于 10 mL 容量瓶中,敞口放置 10 min。准确称量至 0.000 1 g。用 100 μL 注射器加入一定量 1,1-二氯乙烯于甲醇中,重新称量。二次称量之差为 1,1-二氯乙烯的量。用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖,摇匀,计算溶液的浓度(以 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 表示)。把标准储备液转移到具聚四氟乙烯密封带螺旋盖的小瓶中。于 -10 $^{\circ}\text{C}$ ~ -20 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

(b) 反式 1,2-二氯乙烯标准储备溶液:同上配制。

(c) 顺式 1,2-二氯乙烯标准储备溶液:同上配制。

b 标准中间溶液

(a) 1,1-二氯乙烯标准中间溶液:用甲醇将1,1-二氯乙烯标准储备[5.1.6.2.2.B.a.(a)]稀释成中间溶液。中间溶液的浓度需满足制备标准系列所需的范围。把中间溶液置于冰箱保存,每月配制一次。

(b) 反式1,2-二氯乙烯标准中间溶液:同上配制。

(c) 顺式1,2-二氯乙烯标准中间溶液:同上配制。

c 标准混合使用溶液的配制:把适量的1,1-二氯乙烯,反式1,2-二氯乙烯和顺式1,2-二氯乙烯的中间溶液[5.1.6.2.2.B.b.(a),(b),(c)]加到纯水中。每个组分制备5个浓度点,一个浓度点在最低检测质量浓度附近,其他4个浓度点相应于标准系列使用溶液预计样品浓度的范围内。标准混合使用溶液,现配现用。

C 气相色谱使用标准样品的条件:

a 每批样品必需制备标准曲线。

b 在工作范围内相对标准偏差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

5.1.6.2.3 工作曲线的绘制:取25 mL标准混合系列按上述步骤进行处理和色谱分析。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.1.6.3 试验

5.1.6.3.1 进样方式:直接进样。

5.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

5.1.6.3.3 色谱图的考察:

A 标准色谱图:见图7。

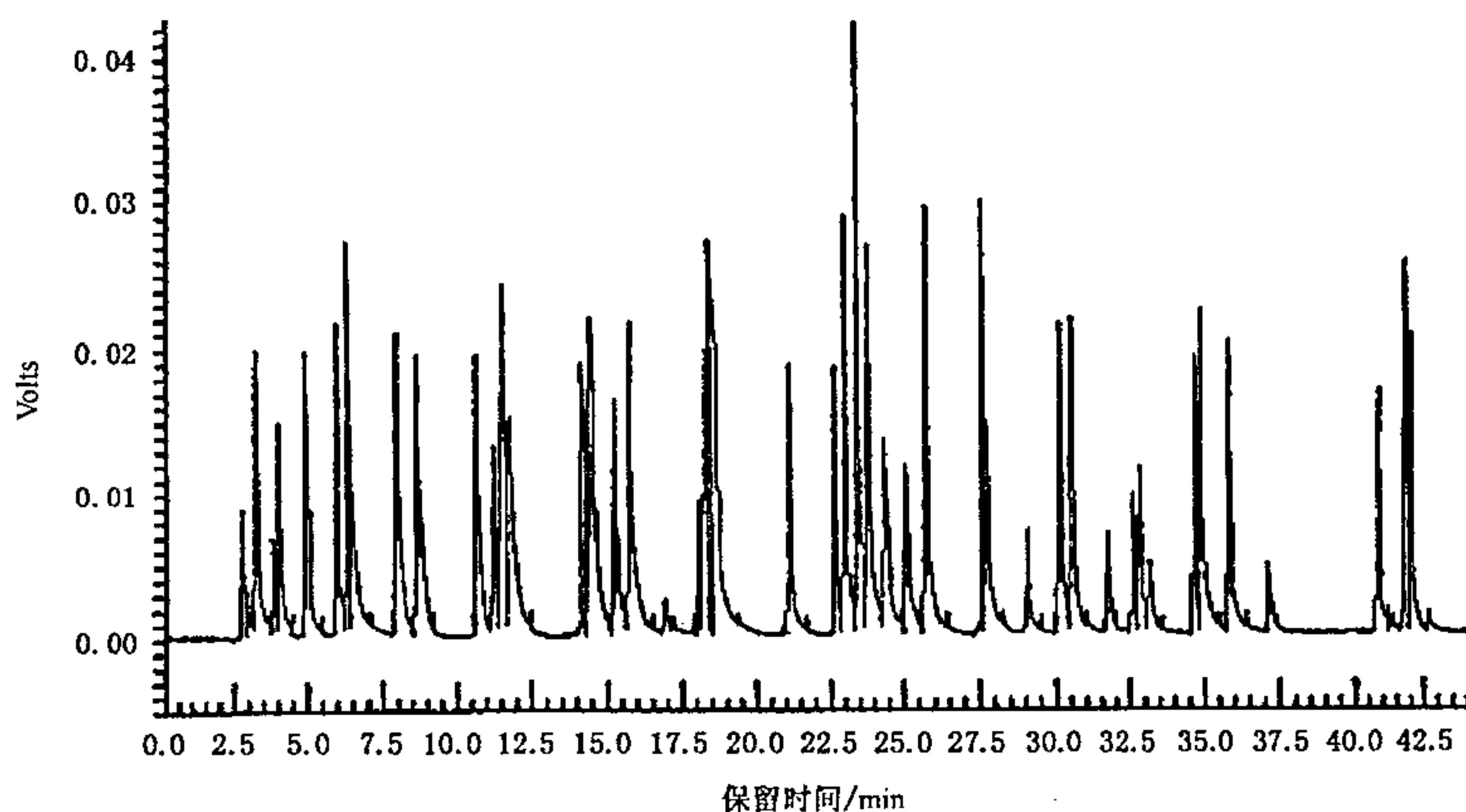


图7 电解电导检测器(ELCD)色谱图

B 定性分析:

a 各组分出峰的次序:1,1-二氯乙烯,反式1,2-二氯乙烯,顺式1,2-二氯乙烯。

b 保留时间:1,1-二氯乙烯 13.59 min,反式1,2-二氯乙烯 16.78 min,顺式1,2-二氯乙烯 20.54 min。

C 定量分析:

根据样品的峰高或峰面积从工作曲线上查出样品中待测物的质量浓度。

5.1.7 结果表示

5.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间,确定被测组分的数目及组分的名称。

5.1.7.2 定量结果

5.1.7.2.1 直接从工作曲线上查出各组分的含量,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

5.1.7.2.2 精密度和准确度:单个实验室进行回收率和相对标准偏差的实验结果,见表4。

表4 二氯乙烯回收率和精密度

化 合 物	回收率/(%)	相对标准偏差/(%)
1,1-二氯乙烯	81	1
反式 1,2-二氯乙烯	76	1
顺式 1,2-二氯乙烯	77	1

6 1,2-二氯乙烯

吹脱捕集气相色谱法:见5.1。

7 三氯乙烯

填充柱气相色谱法:见1.1。

8 四氯乙烯

填充柱气相色谱法:见1.1。

9 苯并[a]芘

9.1 高压液相色谱法

9.1.1 范围

本标准规定了用高压液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的苯并[a]芘。

本法适用于生活饮用水及其水源水中苯并[a]芘的测定。

本法最低检测质量为0.07 ng,若取500 mL水样测定,本法最低检测质量浓度为1.4 ng/L。

9.1.2 原理

水中苯并[a]芘及其他芳烃能被环己烷萃取,萃取液经活性氧化铝吸附净化,以苯洗脱、浓缩后,可用液相色谱—荧光检测器定量。

9.1.3 试剂和材料

所用试剂和材料应进行空白试验,即通过全部操作过程,证明无干扰物质存在。所有试剂使用前均应采用0.45 μm 过滤膜过滤。

9.1.3.1 活性氧化铝:取250 g 100目~200目层析用中性氧化铝(Al_2O_3)于140 $^\circ\text{C}$ 活化4 h,冷却后装瓶,储于干燥器内,备用。

9.1.3.2 盐酸溶液(1+19):取5 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$),加至95 mL纯水中,混匀。

9.1.3.3 玻璃棉:用盐酸溶液(9.1.3.2)浸泡过夜,然后用纯水洗至中性。用氢氧化钠溶液(9.1.3.10)浸泡过夜,再以纯水洗至中性,于105 $^\circ\text{C}$ 烘干备用。

9.1.3.4 甲醇:HPLC级。

9.1.3.5 超纯水:电阻率大于18.0 M Ω 。

9.1.3.6 活性炭:取50 g(20目~40目)活性炭用盐酸溶液(9.1.3.2)浸泡过夜,用纯水洗至中性,于105 $^\circ\text{C}$ 烘干。再用环己烷(9.1.3.7)浸泡过夜,滤干后在氮气流下于400 $^\circ\text{C}$ 活化4 h,冷后储于磨口瓶中备用。

9.1.3.7 环己烷:通过活性炭层析柱后重蒸馏,取此环己烷70 mL浓缩至1.0 mL,浓缩液必须测不出苯并[a]芘的存在,方可使用。

9.1.3.8 苯:重蒸馏。

9.1.3.9 无水硫酸钠:400℃烘烤 4 h,冷却后储于磨口瓶中备用。

9.1.3.10 氢氧化钠溶液:称取 5 g 氢氧化钠,用纯水溶解,并稀释至 100 mL。

9.1.4 仪器

9.1.4.1 高压液相色谱仪:

9.1.4.1.1 荧光检测器。

9.1.4.1.2 记录仪。

9.1.4.1.3 色谱柱。

A 色谱柱类型:不锈钢柱,长 150 mm,内径 3.9 mm。

B 填充物:用 Spherisorb C₁₈(5 μm)。

9.1.4.2 微量注射器:25 μL,针头锥度为 90 度。

9.1.4.3 分液漏斗:1 000 mL。

9.1.4.4 KD 浓缩器。

9.1.4.5 层析柱:玻璃柱,内径 5 mm,长 10 cm。

9.1.5 样品

9.1.5.1 样品的稳定性

苯并[a]芘在水中不稳定,易分解。

9.1.5.2 水样采集及储存方法

在采样点采取水样时,水样应完全注满,不留有空气。采集水源水水样时,应将水样瓶(棕色瓶)浸入水面下再进行采样,以防表层水的污染。采集自来水水样作苯并[a]芘分析,应在水龙头消毒之前采集,并在每升水样中加入 0.5 mL 硫代硫酸钠溶液(100 g/L)并混匀,以除去游离余氯。试样应放置暗处并尽快在采样后 24 h 内进行萃取。萃取液在冰箱内可保存 1 W。

9.1.5.3 水样的预处理(需在暗室内,有微弱黄光下操作)

9.1.5.3.1 水样的萃取:取 500 mL 均匀水样置于 1 000 mL 分液漏斗中,用 70 mL 环己烷(9.1.3.7)分三次萃取(30 mL,20 mL 和 20 mL),每次振摇 5 min,注意放气。放置 15 min,分出环己烷萃取液,合并三次萃取液于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 5 g~10 g 无水硫酸钠(9.1.3.9)脱水。

9.1.5.3.2 萃取液的净化:

A 装氧化铝柱:将活性氧化铝(9.1.3.1)在不断振动下装入层析柱内,柱底部装有少许处理过的玻璃棉(9.1.3.3),氧化铝的高度为 5 cm~7 cm,上面再装 1 cm~2 cm 高的无水硫酸钠(9.1.3.9),用少量环己烷(9.1.3.7)润湿,不得有气泡。

B 柱层析:将 9.1.5.3.1 中的环己烷萃取液注入氧化铝柱上,锥形瓶中残存的无水硫酸钠用 20 mL 环己烷(9.1.3.7)分次洗涤,洗涤液过柱。用 10 mL 苯(9.1.3.8)洗氧化铝柱,收集苯洗脱液。

9.1.5.3.3 样品浓缩:将苯洗脱液(9.1.5.3.2.B)置 KD 浓缩器内,于 60℃~70℃ 水浴中减压浓缩至 0.1 mL。

9.1.6 分析步骤

9.1.6.1 仪器的调整

9.1.6.1.1 柱温:30℃。

9.1.6.1.2 流动相:甲醇+水(9+1)。

9.1.6.1.3 流量:2 mL/min。

9.1.6.1.4 荧光检测器:Ex=303 nm,Em=425 nm。

9.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

9.1.6.2 校准

9.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

9.1.6.2.2 标准样品:

- A 使用次数:每次分析样品时,用配制不超过 1 W 的标准使用液绘制标准曲线。
- B 苯并[a]芘标准储备溶液 { $\rho[B[a]P]=100 \mu\text{g/mL}$ } 的制备:称取 5.00 mg 苯并[a]芘[简称 B[a]P],用少量苯溶解后,加环己烷定容至 50.0 mL。装入棕色瓶,储于冰箱内,可保存 6 个月。
- C 苯并[a]芘标准中间溶液 { $\rho[B[a]P]=1 \mu\text{g/mL}$ } 的制备:吸取 1.00 mL 苯并[a]芘标准储备溶液(9.1.6.2.2.B)于 100 mL 棕色容量瓶内,用环己烷(9.1.3.7)稀释。储于冰箱内,可保存 1 月。
- D 苯并[a]芘标准使用溶液:取 5 个 10 mL 容量瓶,加入 0、0.07、0.15、0.25、0.50 mL 苯并[a]芘标准中间液(9.1.6.2.2.C),用环己烷稀释至刻度,苯并[a]芘浓度分别为 0、7、15、25 和 50 ng/mL。

9.1.6.2.3 标准数据的表示:用标准曲线计算测定结果。各取 10 μL 苯并[a]芘标准使用溶液(9.1.6.2.2.D)注入色谱仪,记录色谱峰高。以峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

9.1.6.3 定量分析

取 10 μL 样品浓缩液(9.1.5.3.3)注入色谱仪,测量峰高。从标准曲线上查出水样苯并[a]芘的含量。

9.1.7 计算

水样中苯并[a]芘的质量浓度计算见式(2):

$$\rho[B[a]P] = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $\rho[B[a]P]$ ——水样中苯并[a]芘的质量浓度,单位为纳克每升(ng/L);
- ρ_1 ——相当于标准曲线标准的苯并[a]芘质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V_1 ——萃取液浓缩后的体积,单位为毫升(mL);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

9.1.8 精密度和准确度

4 个实验室重复测定加标水样,低浓度平均回收率为 89.2%;相对标准偏差为 4.1%;高浓度平均回收率为 92.3%;相对标准偏差为 4.5%。

9.2 纸层析—荧光分光光度法

9.2.1 范围

本标准规定了用纸层析—荧光分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的苯并[a]芘。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中苯并[a]芘的含量。

本法最低检测质量为 5.0 ng,若取 2 L 水样测定,则最低检测质量浓度为 2.5 ng/L。

水中存在的一般物质不干扰测定。

9.2.2 原理

水中多环芳烃能为环己烷萃取并为活性氧化铝所吸附,以苯洗脱浓缩后于乙酰化滤纸上层析,将多环芳烃分离,苯并[a]芘在紫外光照射下呈蓝紫色荧光斑点,取下以丙酮洗脱,其洗脱液的荧光强度与苯并[a]芘含量成正比,可定量测定。

9.2.3 试剂和材料

本标准所用的环己烷、丙酮及苯均需重蒸后使用。

9.2.3.1 环己烷。

9.2.3.2 二氯甲烷。

9.2.3.3 苯。

- 9.2.3.4 乙酸酐。
- 9.2.3.5 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)。
- 9.2.3.6 无水乙醇。
- 9.2.3.7 玻璃纤维滤纸。
- 9.2.3.8 活性氧化铝:见 9.1.3.1。
- 9.2.3.9 丙酮。
- 9.2.3.10 乙酰化混合液:量取 150 mL 苯(9.2.3.3)、50 mL 乙酸酐(9.2.3.4)和 0.1 mL 硫酸(9.2.3.5),混匀。
- 9.2.3.11 乙酰化层析滤纸:将 7.5 cm×27 cm 的 2 号层析滤纸 30 张~40 张松松卷成圆筒状,逐张放入 600 mL 烧杯中,纸筒中间放一个玻璃熔封的电磁搅拌铁芯,放在通风柜中。倒入乙酰化混合液(9.2.3.10),将滤纸全部浸泡,于 50℃~55℃ 搅拌反应 6 h,静置浸泡过夜。取出滤纸条,自然挥干,再放入无水乙醇(9.2.3.6)中浸泡 4 h,取出晾至微干,夹入粗滤纸之间,用玻璃板压平至干燥备用。
- 9.2.3.12 展开剂:二氯甲烷(9.2.3.2)+无水乙醇溶液(9.2.3.6)=1+2。
- 9.2.3.13 苯并[a]芘标准储备溶液{ $\rho[B[a]P]=100$ μ g/mL}:同 9.1.6.2.2.B。
- 9.2.3.14 苯并[a]芘标准使用溶液:吸取一定量的苯并[a]芘储备液(9.2.3.13),用环己烷(9.2.3.1)稀释至 $\rho[B[a]P]=0.1$ μ g/mL。装入棕色瓶,储于冰箱内,备用。
- 9.2.4 仪器
- 9.2.4.1 磨口瓶:3 000 mL。
- 9.2.4.2 分液漏斗:2 000 mL(活塞勿涂凡士林)。
- 9.2.4.3 层析柱:可用 25 mL 酸式滴定管代替。
- 9.2.4.4 KD 浓缩器。
- 9.2.4.5 层析缸:21 cm×13 cm×30 cm。
- 9.2.4.6 具塞比色管:5 mL。
- 9.2.4.7 振荡器。
- 9.2.4.8 电热磁力搅拌器。
- 9.2.4.9 紫外分析仪:254 nm。
- 9.2.4.10 荧光分光光度计。
- 9.2.5 水样采集及储存方法:同 9.1.5.2。
- 9.2.6 分析步骤(注:以下步骤需在暗室内、有微弱黄灯下操作。)
- 9.2.6.1 萃取:量取 2 000 mL 水样于 3 000 mL 磨口瓶(9.2.4.1)中,加入 50 mL 环己烷(9.2.3.1)置振荡器上振摇 5 min,放置 15 min 后移入分液漏斗中,分离水相,再加入 50 mL 环己烷,重复萃取一次,合并两次环己烷萃取液(均需从分液漏斗的上口倾出,不得有水进入)。
- 9.2.6.2 柱层析及浓缩
- 9.2.6.2.1 氧化铝柱:将活性氧化铝(9.2.3.8)装入底部装有一层玻璃纤维滤纸(9.2.3.7)的酸式滴定管中,高度约为 7 cm~10 cm,并加入少量环己烷(9.2.3.1)将氧化铝浸没,不得有气泡。
- 9.2.6.2.2 全部环己烷萃取液通过氧化铝柱,多环芳烃被吸附在氧化铝柱上,未被吸附的其他杂质留在环己烷相中弃去,用 20 mL 苯(9.2.3.3)淋洗氧化铝柱,收集苯洗脱液。置于 KD 浓缩器内,于 60℃~70℃ 水浴中减压浓缩至约 0.05 mL。
- 9.2.6.2.3 空白和标准:取四份 100 mL 环己烷,其中两份加入 0.2 mL 苯并[a]芘标准使用液(9.2.3.14),混匀,通过氧化铝柱。按 9.2.6.2.2 操作浓缩至约 0.05 mL。
- 清洁水样有机物含量低时,柱层析步骤可省略,即将水样的环己烷萃取液直接于 KD 浓缩器内浓缩至约 0.05 mL。空白和标准应同时操作。
- 9.2.6.3 纸层析

9.2.6.3.1 点样:在乙酰化层析滤纸(9.2.3.11)下端3 cm处,用铅笔轻轻划一横线,横线两端各留出1.4 cm,以2.3 cm间隔点样。用微量注射器依次点空白、标准及水样的浓缩液(9.2.6.2.3及9.2.6.2.2),斑点直径不要超过3 mm。为防止斑点扩散,点样过程中可用冷风吹干溶剂。平行样分别点两张层析滤纸。

9.2.6.3.2 层析:将已点样的滤纸悬挂在装有约2 cm高的二氯甲烷+无水乙醇(1+2)展开剂(9.2.3.12)的层析缸中的玻璃架上。纸条下端浸入展开剂约1 cm,用透明胶纸密封层析缸,于暗处展开约2 h,展开高度约20 cm,取出纸条于暗处挥干溶剂。

9.2.6.4 将滤纸置紫外分析仪(9.2.4.9)下观察,用记号笔划出与蓝紫色B[a]P标准斑点同高度的空白及水样斑点范围。剪下并剪成细条放入比色管中,加入4.0 mL丙酮,盖严,用手或振荡器振摇1 min。倾出丙酮洗脱液。

9.2.6.5 测定相对荧光强度:置丙酮洗脱液于1 cm石英皿中,以385 nm为激发波长,分别测量402、405和408 nm的发射荧光强度。

9.2.7 计算

按下式求出标准及水样的相对荧光强度后再计算水样中苯并[a]芘的浓度:

$$A = A_{405} - \frac{A_{402} + A_{408}}{2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

A——相对荧光强度;

A_{402} ——于402 nm发射波长处测定的荧光强度;

A_{405} ——于405 nm发射波长处测定的荧光强度;

A_{408} ——于408 nm发射波长处测定的荧光强度。

$$\rho[B[a]P] = \frac{m \times A_1 \times 1000}{A_2 \times V} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$\rho[B[a]P]$ ——水样中苯并[a]芘质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

m ——标准苯并[a]芘的点样质量,单位为微克(μg);

A_1 ——水样中苯并[a]芘的相对荧光强度;

A_2 ——标准苯并[a]芘的相对荧光强度;

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

9.2.8 精密度和准确度

单个实验室向自来水中加入10.0 ng/L苯并[a]芘标准(本底值为2.1 ng/L),平均回收率为84%,相对标准偏差为13%。

10 丙烯酰胺

10.1 气相色谱法

10.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的丙烯酰胺。

本法适用于生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的测定。

本法最低检测质量为0.025 ng丙烯酰胺,若取100 mL水样测定,则最低检测质量浓度为0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

水样中余氯大于1.0 mg/L时有负干扰。

10.1.2 原理

在pH1~2条件下,丙烯酰胺与新生溴加成反应,生成 α - β -二溴丙酰胺,用乙酸乙酯萃取,以气相色谱法测定。

10.1.3 试剂和材料

10.1.3.1 载气

氮气(99.999%)。

10.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

10.1.3.2.1 硫酸溶液(1+9)。

10.1.3.2.2 溴化钾。

10.1.3.2.3 溴酸钾溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right) = 0.1 \text{ mol/L} \right]$: 称取 1.67 g 溴酸钾, 用纯水溶解并稀释至 100 mL。

10.1.3.2.4 硫代硫酸钠溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \text{ mol/L}]$: 称取 24.8 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 用纯水溶解并稀释至 100 mL。

10.1.3.2.5 乙酸乙酯: 重蒸馏。

10.1.3.2.6 无水硫酸钠: 400℃灼烧 2 h。

10.1.3.2.7 硫酸溶液 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mol/L}]$: 取 166.7 mL 硫酸($\rho_{20} = 1.84 \text{ g/mL}$)慢慢加入纯水中, 稀释为 1 000 mL。

10.1.3.2.8 溴酸钾溶液(120 g/L): 称取 12 g 溴酸钾溶于少量纯水中, 然后加水至 100 mL。

10.1.3.2.9 亚硫酸钠溶液(100 g/L): 称取 10 g 亚硫酸钠溶于少量纯水中, 然后加水至 100 mL。

10.1.3.2.10 丙烯酰胺($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$)。

10.1.3.2.11 色谱标准物质[2,3-二溴丙烯胺(2,3-DBPA)]的制备方法: 称取 3.5 g 丙烯酰胺(10.1.3.2.10), 置于 250 mL 抽滤瓶中(瓶塞应为事先打孔的胶塞并用透明纸包裹), 用 25 mL 纯水溶解, 加入 15.0 g 溴化钾(10.1.3.2.2)及 10 mL 硫酸溶液(10.1.3.2.7)混匀, 置于暗处, 插入装有溴酸钾(10.1.3.2.8)溶液的滴定管。抽滤瓶连接水泵抽气, 逐滴加入 25 mL 溴酸钾溶液(10.1.3.2.3)并振荡。此时, 逐渐产生白色针状晶体, 放置 1 h 后, 加入亚硫酸钠溶液(10.1.3.2.9)除去剩余溴, 用布氏漏斗抽滤(事先铺一层定量滤纸), 用少量纯水淋洗晶体, 置于暗处凉干。经苯重结晶, 其熔点应为 132℃。

10.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂

10.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 10.1.4.1.3 有关内容。

10.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂: 丙酮、三氯甲烷。

10.1.4 仪器

10.1.4.1 气相色谱仪:

10.1.4.1.1 电子捕获检测器。

10.1.4.1.2 记录仪或工作站。

10.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型: 硬质玻璃填充柱, 长 2 m, 内径 3 mm。

B 填充物:

a 载体: Chromosorb W DMCS 80 目~100 目。

b 固定液及含量: 10% 丁二酸二乙二醇酯 + 2% 溴化钾。

C 涂渍固定液的方法及老化: 称取 0.2 g 溴化钾(10.1.3.2.2)于一洁净的小烧杯中, 用少量纯水溶解后, 加入相当于载体体积的丙酮(10.1.3.3.2), 混匀, 加入 10 g 载体, 烘干水分备用。

称取 1 g 丁二酸二乙二醇酯溶于三氯甲烷(10.1.3.3.2), 在水浴上稍加热充分溶解, 冷却后, 倒入上述烘干的载体, 轻轻摇匀, 自然挥干后, 用普通方法装柱。

将色谱柱与检测器断开, 然后将填充好的色谱柱装机通氮气, 于柱温 190℃老化 24 h。

10.1.4.2 微量注射器: 10 μL 。

10.1.4.3 碘量瓶: 250 mL。

10.1.4.4 分液漏斗:250 mL。

10.1.4.5 KD浓缩器。

10.1.5 样品

10.1.5.1 样品的采集:用磨口玻璃瓶采集样品,采集后进行溴化、萃取液放冰箱内可保存7 d。

10.1.5.2 水样预处理

10.1.5.2.1 溴化和萃取:

A 吸取100 mL水样置于250 mL碘量瓶中,加入6.0 mL硫酸溶液(10.1.3.2.1)混匀,置于4℃冰箱中30 min。

B 从冰箱中取出上述碘量瓶,然后加入15 g溴化钾(10.1.3.2.2),溶解后加入10 mL溴酸钾溶液(10.1.3.2.3),混匀,于冰箱中静置30 min。

C 从冰箱中取出试样,加入1.0 mL硫代硫酸钠溶液(10.1.3.2.4),移入250 mL分液漏斗中,分别用25 mL乙酸乙酯(10.1.3.2.5)萃取两次,每次振摇2 min,合并萃取液于100 mL锥形瓶中,加入15 g无水硫酸钠(10.1.3.2.6)脱水2 h。

10.1.5.2.2 浓缩:将萃取液置于KD浓缩器中,用少量乙酸乙酯洗涤硫酸钠两次,洗液并入浓缩器中,将萃取液浓缩至1.0 mL。

10.1.5.2.3 同时用纯水按水样操作,作空白。

10.1.6 分析步骤

10.1.6.1 仪器的调整

10.1.6.1.1 气化室温度:225℃。

10.1.6.1.2 柱温:170℃。

10.1.6.1.3 检测器温度:210℃。

10.1.6.1.4 载气流量:100 mL/min。

10.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

10.1.6.2 校准

10.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

10.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备:

a 标准储备溶液的制备:称取0.010 0 g色谱标准物质(2,3-DBPA)(10.1.3.2.11)置于100 mL容量瓶中,用乙酸乙酯(10.1.3.2.5)溶解并稀释至刻度,此溶液 $\rho(2,3\text{-DBPA})=100\ \mu\text{g/mL}$ 。

b 2,3-二溴丙酰胺使用溶液:吸取1.00 mL标准储备溶液(10.1.6.2.2.B.a)于100 mL容量瓶中,用乙酸乙酯(10.1.3.2.5)稀释至刻度;然后将此溶液再稀释为 $\rho(2,3\text{-DBPA})=0.1\ \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱中使用标准样品的条件:

a 标准进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

10.1.6.2.3 标准曲线的绘制:分别吸取2,3-DBPA使用溶液(10.1.6.2.2.B.b)0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00和10.00 mL于10 mL比色管中,用乙酸乙酯(10.1.3.2.5)稀释至刻度,混匀。各取5 μL 注入色谱仪,以色谱峰高或峰面积为纵坐标,以浓度为横坐标,绘制标准曲线。

10.1.6.3 试验

10.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:5 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(10.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,取5 μL 注入色谱仪中分析。

10.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

10.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 8。



1——2,3-二溴丙酰胺。

图 8 丙烯酰胺标准色谱

B 定性分析:

a 组分的出峰顺序:2,3-二溴丙酰胺,溶剂。

b 保留时间:2,3-二溴丙酰胺 1.2 min。

C 定量分析

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作峰底从峰高极大值对峰底做垂线,垂线与峰底的交点到峰顶的距离为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从标准曲线上查出 2,3-DBPA 的质量浓度,按式(5)进行计算。

$$\rho(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 0.308}{V} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$\rho(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)$ ——水样中丙烯酰胺的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查出 2,3-DBPA 的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_1 ——浓缩后萃取液的体积,单位为毫升(mL);

0.308——1 mol 丙烯酰胺与 1 mol 2,3-DBPA 的质量比值;

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

10.1.7 结果的表示

10.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定组分名称。

10.1.7.2 定量结果

10.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(5)计算出水样中待测组分浓度,以毫克每升(mg/L)表示。

10.1.7.2.2 精密度和准确度:2个实验室测定含丙烯酰胺 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 水样,相对标准偏差为 3.3%~12%,相对误差为 6.9%~10.6%。

11 己内酰胺

11.1 气相色谱法

11.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的己内酰胺。

本法适用于生活饮用水及其水源水中己内酰胺的测定。

本法最低检测质量为 10 ng,若取 25 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

在本法的分析条件下,环己烷、环己醇和环己酮不干扰测定。

11.1.2 原理

水中的己内酰胺经浓缩和二硫化碳溶解后,可用带氢火焰的气相色谱仪进行定量测定。

11.1.3 试剂和材料

11.1.3.1 载气和辅助气体

11.1.3.1.1 载气:氮气(99.999%)。

11.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

11.1.3.2 试样预处理和配制标准的试剂和材料

11.1.3.2.1 二硫化碳。

11.1.3.2.2 丙酮。

11.1.3.2.3 氨水($\rho_{20}=0.88$ g/mL)。

11.1.3.2.4 氯化钠溶液(150 g/L):称取 15 g 氯化钠,用纯水溶解并稀释为 100 mL。

11.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂

11.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 11.1.4.1.3 有关内容。

11.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:丙酮。

11.1.4 仪器

11.1.4.1 气相色谱仪

11.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

11.1.4.1.2 记录仪或工作站。

11.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:不锈钢柱,长 2 m,内径 3 mm。

B 填充物:

a 载体:硅烷化 101 白色担体(80 目~100 目)。

b 固定液及含量:5%Carbowax-20M。

C 涂渍固定液及老化方法:称取 0.5 g 固定液(11.1.4.1.3.B.b),用 1.5 mL 水溶解后,与适量的丙酮混合,加 5 mL 氨水(11.1.3.2.3)搅匀,加入 10 g 载体,摇匀,在 60℃水浴上挥干液体,再于 100℃烘箱中烘干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机,通氮气,于 200℃老化 24 h。

11.1.4.2 恒温水浴锅。

11.1.4.3 瓷坩埚:30 mL。

11.1.4.4 微量注射器:10、50 和 100 μ L。

11.1.5 样品

11.1.5.1 样品的稳定性:己内酰胺在水中不稳定,易分解。

11.1.5.2 水样采集及储存方法:用磨口玻璃瓶采样,于 4℃冰箱内保存,在 24 h 内完成测定。

11.1.5.3 水样的预处理:取 25.0 mL 水样置于 30 mL 瓷坩埚中,加 1.0 mL 氯化钠溶液(11.1.3.2.4),在 65℃水浴上蒸干。取下,冷却后,用 3 mL 二硫化碳(11.1.3.2.1)分数次在玻璃棒搅拌下洗脱样品中己内酰胺,将洗液转入 KD 浓缩瓶中,并用二硫化碳定容为 1.0 mL。挥干水样时坩埚接触水面三分之二深度为佳。

11.1.6 分析步骤

11.1.6.1 仪器的调整

11.1.6.1.1 气化室温度:190℃。

11.1.6.1.2 柱温:185℃。

11.1.6.1.3 检测器温度:210℃。

11.1.6.1.4 载气流量:氮气:45 mL/min;空气:170 mL/min;氢气:30 mL/min。

11.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

11.1.6.2 校准

11.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

11.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:

每次分析样品时用新标准使用液绘制新的校准曲线或用其响应因子进行计算。若某一样品的响应值与预期值间的偏差大于10%时重新用标准样品校准。

B 标准样品的制备:

a 己内酰胺标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH})=10\text{ mg/mL}]$:称取1.000 g在硅胶干燥器内干燥24 h的己内酰胺($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH}$),用纯水溶解,在容量瓶内定容为100 mL。此储备液在冰箱内可保存1个月。

b 己内酰胺标准使用溶液:临用时取己内酰胺标准储备溶液(11.1.6.2.2.B.a)在容量瓶内用纯水稀释为 $\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH})=10\text{ }\mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH})=1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于10%,即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

11.1.6.2.3 标准数据的表示:用工作曲线计算测定结果。

工作曲线的绘制:用6个瓷坩埚,依次加入0,5.0,15.0,30.0,50.0及100.0 μg 己内酰胺标准使用溶液(11.1.6.2.2.B.b),加纯水至25.0 mL,加1 mL氯化钠溶液(11.1.3.2.4),在65°C水浴与样品同时进行蒸干(蒸干时坩埚接触水面深度为三分之二),用二硫化碳洗脱,并定容为1.0 mL。各取2 μL 注入色谱仪,以峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线。

11.1.6.3 试验

11.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

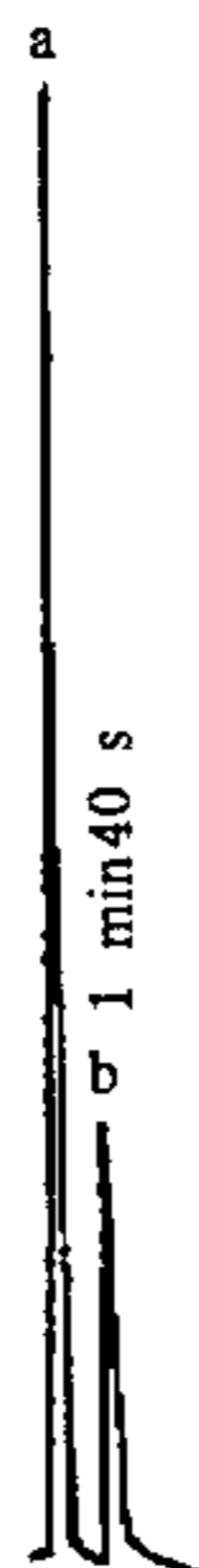
B 进样量:可进样1.0 μL ~10.0 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(11.1.4.4)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中。

11.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间。

11.1.6.3.3 色谱图的考察:

A 标准色谱图:见图9。



a——二硫化碳(溶剂);

b——己内酰胺。

图9 己内酰胺标准色谱图

B 定性分析:

a 组分出峰顺序:二氧化碳(溶剂)、己内酰胺

b 保留时间:己内酰胺 1.667 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:

根据样品的峰高,从工作曲线上查出己内酰胺的质量,按式(9)计算:

$$\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$\rho(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CONH})$ ——水样中己内酰胺的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得的水样中己内酰胺的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

11.1.7 结果的表示

11.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图的保留时间确定被测试样中的己内酰胺。

11.1.7.2 定量结果

11.1.7.2.1 含量的表示方法:以毫克每升(mg/L)表示。

11.1.7.2.2 精密度和准确度:两个实验室用本法测定加标天然水样,一个实验室在浓度 0.17 mg/L 与 3.3 mg/L,7 次测定,相对标准偏差为 8.2%~5.3%。平均回收率为 91.1%~114.2%。第二个实验室在浓度为 0.8 mg/L 与 3.2 mg/L,6 次测定,相对标准偏差为 7.8%~15.4%。平均回率为 83.3%~99.8%。

12 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

12.1 气相色谱法

12.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的测定。

本法的最低检测质量为 4 ng。若取 500 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 。

12.1.2 原理

用环己烷萃取浓缩水中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯后,用具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定。

12.1.3 试剂和材料

12.1.3.1 载气和辅助气体

12.1.3.1.1 高纯氮(99.999%)。

12.1.3.1.2 高纯氢(>99.6%)。

12.1.3.1.3 无油压缩空气,经装 0.5 nm 分子筛的净化管净化。

12.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

12.1.3.2.1 丙酮:用全玻璃蒸馏器重蒸,直至测定时不出现干扰峰。

12.1.3.2.2 环己烷:其净化方法同 12.1.3.2.1。

12.1.3.2.3 无水硫酸钠:经 500℃灼烧 2 h 后置干燥器内密封备用。

12.1.3.2.4 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯($\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_4$)标准物质。

12.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

12.1.3.3.1 色谱柱和填充物参考 12.1.4.1.4 有关内容。

12.1.3.3.2 涂渍固定液所用的试剂:二氯甲烷。

12.1.4 仪器

12.1.4.1 气相色谱仪

12.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

12.1.4.1.2 微量注射器,10 μ L。

12.1.4.1.3 记录仪。

12.1.4.1.4 色谱柱:

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长2 m,内径3 mm。

B 填充物:

a 载体:Chromosorb WHP(80目~100目)或相当的其他载体。

b 固定液及含量:10% OV-101(甲基硅油 OV-101)。

C 涂渍固定液及柱老化的方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,溶于二氯甲烷(12.1.3.3.2)中,加入载体摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱。将色谱柱的一端与色谱进样口相联,另一端放空,通氮气。以100 $^{\circ}$ C为起点每2 h上升50 $^{\circ}$ C到260 $^{\circ}$ C后继续老化至30 h,然后将放空的一端与检测器相联,继续老化至基线平稳。

12.1.4.2 高温炉:自控调温。

注:邻苯二甲酸在环境中广泛存在,实验室空气,玻璃器皿试剂等应采取相应的净化措施。

12.1.4.3 KD浓缩器。

12.1.4.4 分液漏斗:1 000 mL。

12.1.4.5 锥形瓶:50 mL。

12.1.4.6 KD浓缩瓶。

12.1.4.7 磨口玻璃瓶:1个。

12.1.4.8 量筒:500 mL。

12.1.4.9 水浴锅:自控调温。

12.1.5 样品

12.1.5.1 样品的性质

样品稳定性:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯在水中稳定。

12.1.5.2 水样采集及储存方法

用磨口玻璃瓶(12.1.4.7)采集后的样品应密封保存,在1 W内尽快萃取。

12.1.5.3 水样预处理

12.1.5.3.1 水样萃取:用量筒(12.1.4.8)取500 mL均匀水样置1 000 mL分液漏斗(12.1.4.4)中,加入25 mL环己烷(12.1.3.2.2),分两次萃取,充分振摇3 min。静置分层后,弃去水相,环己烷萃取液放入锥形瓶(12.1.4.5)中,加入6 g无水硫酸钠(12.1.3.2.3)脱水干燥。

12.1.5.3.2 样品浓缩:将干燥后的萃取液移入到KD浓缩器(12.1.4.3)中,用少量环己烷(12.1.3.2.2)洗涤锥形瓶和无水硫酸钠层,洗涤液转入KD浓缩器中。于70 $^{\circ}$ C~75 $^{\circ}$ C水浴中浓缩至1.0 mL。

12.1.6 分析步骤

12.1.6.1 仪器的调整

12.1.6.1.1 气化室温度:260 $^{\circ}$ C。

12.1.6.1.2 柱温:250 $^{\circ}$ C。

12.1.6.1.3 检测器温度:280 $^{\circ}$ C。

12.1.6.1.4 载气流量:50 mL/min。

12.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

12.1.6.2 校准

12.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

12.1.6.2.2 标准样品的制备:

A 使用次数:每次分析样品时用标准使用溶液绘制标准曲线或用相应因子进行计算。

B 标准样品的制备:

a 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准储备溶液:在已称量的 100 mL 容量瓶中加入 2 滴~3 滴邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准物质(12.1.3.2.4),精确称量,两次质量之差为邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯质量,加丙酮(12.1.3.2.1)至刻度,摇匀,计算每毫升溶液中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的微克(μg)数,储于冰箱中。

b 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准应用溶液:临用前取标准储备溶液(12.1.6.2.2. B. a),用丙酮(12.1.3.2.1)稀释为 $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

12.1.6.2.3 气相色谱法中使用标准样品条件

A 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

B 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

C 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

12.1.6.2.4 标准曲线的绘制:分别取标准应用溶液 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00 mL,用丙酮稀释至 10.0 mL,即为 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准系列。将气相色谱仪调成最佳状态,进样 $4 \mu\text{L}$,重复测定三次,取平均值,以峰高或峰面积定量。

12.1.6.3 试验

12.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:一般进样量为 $4 \mu\text{L}$ 。

C 用洁净的注射器于待测样品中取 $4 \mu\text{L}$ 注入气相色谱仪,按上述色谱条件进行分析。

12.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间和峰面积。

12.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 10。



a——邻苯二甲酸二(丁)酯;
b——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

图 10 标准色谱图

- B 定性分析:邻苯二甲酸二(丁)酯的保留时间为 1.68 min;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的保留时间为 6.26 min。
- C 定量分析:通过测量色谱峰的峰高或峰面积,计算邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含量,按式(7)计算出水样中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的质量浓度。

$$\rho(\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_4) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- $\rho(\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_4)$ ——水样中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_1 ——从标准曲线上查出萃取液中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V_1 ——萃取液浓缩后的体积,单位为毫升(mL);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

12.1.7 结果的表示

12.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的保留时间确定被测水样中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

12.1.7.2 定量结果:

12.1.7.2.1 按式(7)计算水样中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的浓度,以毫克每升(mg/L)表示。

12.1.7.2.2 精密度和准确度:单个实验室测定浓度为 0.004 mg/L 的水样,回收率为 84.4%,相对标准偏差为 2.9%,测定浓度为 0.020 mg/L 的水样,回收率为 97.8%,相对标准偏差为 2.5%。

13 微囊藻毒素

13.1 高压液相色谱法

13.1.1 范围

本标准规定了用高压液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的微囊藻毒素。

本法适用于生活饮用水及其水源水中微囊藻毒素的测定。

本法最低检测质量分别为:微囊藻毒素-RR,6 ng;微囊藻毒素-LR,6 ng。若取 5 L 水样测定,则最低检测质量浓度分别为:微囊藻毒素-RR,0.06 $\mu\text{g}/\text{L}$;微囊藻毒素-LR,0.06 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

13.1.2 原理

水样过滤后,滤液(水样)经反相硅胶柱富集萃取浓缩,藻细胞(膜样)经冻融萃取,反相硅胶柱富集萃取浓缩后,分别用高压液相色谱分析。

13.1.3 试剂

13.1.3.1 ODS 硅胶柱(C_{18} 固相萃取小柱)。

13.1.3.2 微囊藻毒素标样:

微囊藻毒素-RR(20%甲醇溶液):10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

微囊藻毒素-LR(20%甲醇溶液):10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

13.1.3.3 乙腈。

13.1.3.4 甲醇。

13.1.3.5 三氟乙酸。

13.1.3.6 高纯氮(99.999%)。

13.1.4 仪器

13.1.4.1 高压液相色谱仪,配二极管阵列检测器和 3D 色谱工作站。

13.1.4.2 ODS(5C18-MS II 4.6×250 mm)。

13.1.4.3 微量注射器:25 μL。

13.1.5 样品

13.1.5.1 样品处理

每个样品取水样 5 L,GF/C 过滤,滤液(水样)和藻细胞(膜样)分别进行不同的处理。

13.1.5.1.1 水样处理:滤液→过 5 g ODS 柱→依次用 50 mL 去离子水、50 mL20%甲醇淋洗杂质→50 mL 80%甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥,残渣溶于 10 mL20%甲醇→过 C₁₈ 柱→10 mL 100%甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥,残渣溶于 1 mL 色谱纯甲醇→-20℃保存,待测。

13.1.5.1.2 膜样处理:藻细胞→冻融三次→100 mL5%乙酸萃取 30 min→以 4 000 r/min 离心 10 min,重复三次,合并上清液→上清液过 500 mg ODS 柱→用 15 mL100%甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥,残渣溶于 10 mL20%甲醇→过 C₁₈ 柱→10 mL100%甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥,残渣溶于 1 mL 色谱纯甲醇→-20℃保存,待测。

上述 5 g ODS 柱用 50 mL100%甲醇与 50 mL 去离子水预活化;C₁₈ 柱用 20 mL100%甲醇与 20 mL 20%甲醇预活化;500 mg ODS 柱用 6 mL 100%甲醇与 6 mL 去离子水预活化。

饮用水中的 MC-RR、MC-LR 的量是上述水样处理和膜样处理测定结果之和。

13.1.6 分析步骤

13.1.6.1 仪器调整

13.1.6.1.1 色谱柱:ODS C₁₈ 250 mm×4.6 mm。

13.1.6.1.2 流动相:乙腈+水+三氟乙酸=(38+62+0.04)。

13.1.6.1.3 流动相流量:0.70 mL/min。

13.1.6.1.4 检测波长:238 nm。

13.1.6.1.5 柱温:35℃。

13.1.6.2 校准

13.1.6.2.1 校准方法:外标法。

13.1.6.2.2 标准样品。

13.1.6.2.3 使用次数:推荐采用每月绘制一次标准曲线,每次测试时选择一个浓度定标进行质量控制。

13.1.6.2.4 液相色谱法中使用标准样品的条件:

A 标准样品进样体积与试样的进样体积相同。

B 标准样品与试样尽可能同时分析。

13.1.6.2.5 标准曲线的绘制:配制成 0.30,0.50,1.00,2.00,5.00 μg/mL MC-RR 和 MC-LR 标准使用液。分别取 20 μL 注入高压液相色谱仪,测得各浓度峰面积,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

13.1.6.3 试验

13.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:20 μL。

13.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

13.1.6.3.3 色谱峰的考察:

A 标准色谱图:见图 11。

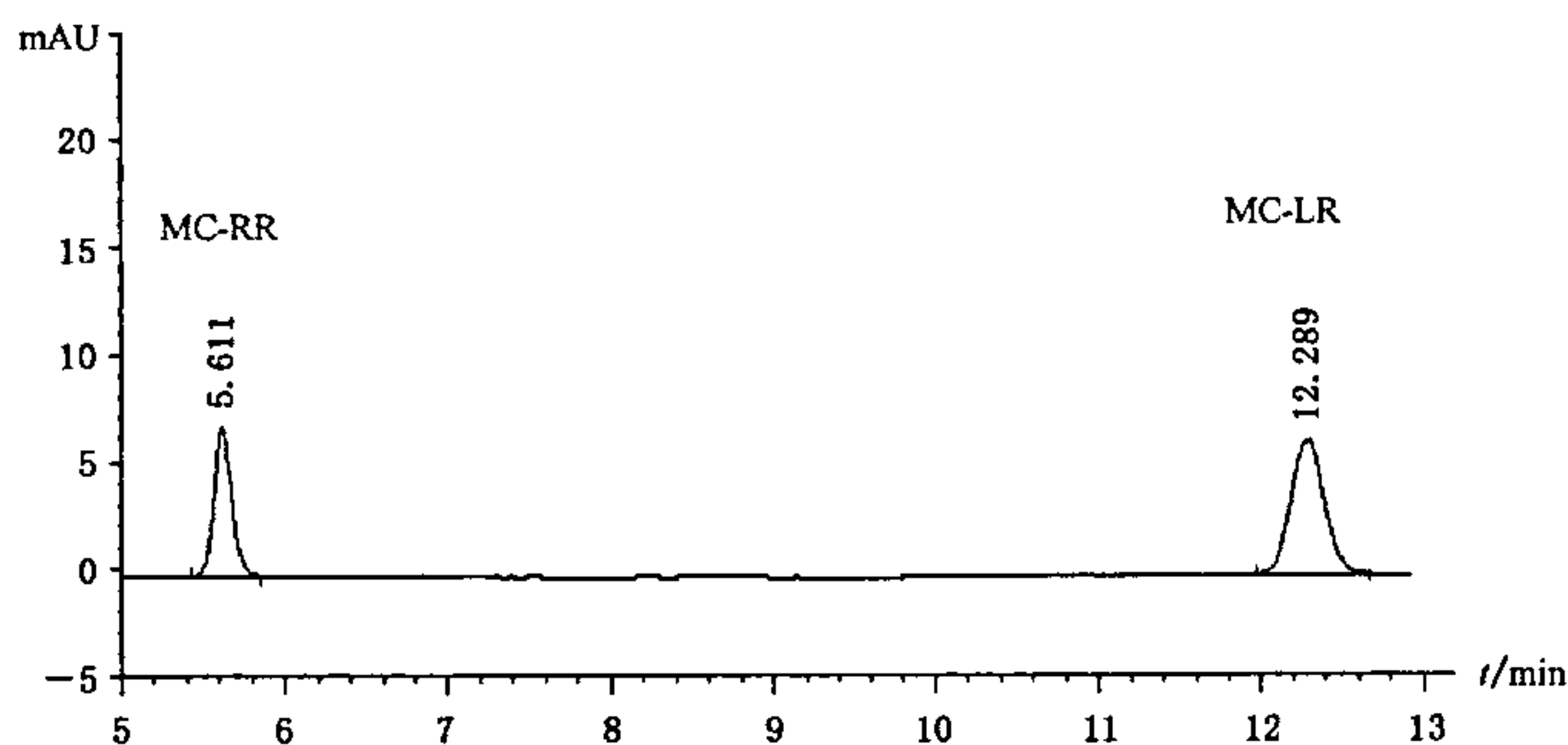


图 11 微囊藻毒素标准色谱图

B 定性分析:

- a 组分出峰顺序:MC-RR、MC-LR。
b 保留时间:MC-RR 5.611 min,MC-LR 12.289 min。

C 定量分析:

- a 色谱峰面积的测量:色谱流出曲线之间的所包含的面积即为峰面积。
b 色谱峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底作垂线,此线即为峰高。
c 计算:通过色谱峰面积或峰高,在标准曲线上查出萃取液中目标物质量浓度,按式(18)计算水样中微囊藻毒素的质量浓度。

$$\rho(\text{MCs}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{0.6 \times V} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- $\rho(\text{MCs})$ ——水样中微囊藻毒素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$,包括水样和藻细胞);
 ρ_1 ——水样及藻细胞萃取液中微囊藻毒素的质量浓度和,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 V_1 ——萃取液体积,单位为毫升(mL);
 V ——水样体积,单位为升(L)。

式中 0.6 为回收率。

13.1.7 结果的表示

13.1.7.1 定性结果

根据标准色谱组分的保留时间确定被测水样中组分的名称。

13.1.7.2 定量结果

13.1.7.2.1 含量的表示方法:滤液及藻细胞中测定结果之和为水中毒素总含量,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

13.1.7.2.2 精密度与准确度:两个实验室测定相对标准偏差微囊藻毒素-RR:4.2%($n=6$),微囊藻毒素-LR:3.3%($n=6$)。加标回收率试验结果,微囊藻毒素-LR:60%($n=4$)。

14 乙腈

14.1 气相色谱法

14.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中乙腈和丙烯腈。

本法适用于生活饮用水及其水源水中乙腈和丙烯腈的测定。

本法最低检测质量为:乙腈 0.05 ng,丙烯腈 0.05 ng,若进样 2 μL ,则最低检测质量浓度:乙腈为 0.025 mg/L,丙烯腈为 0.025 mg/L。

在选定的色谱条件下,其他有机物不干扰。

14.1.2 原理

水中乙腈和丙烯腈可以直接用装有聚乙二醇-20M和双甘油的色谱柱分离,用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定,出峰顺序为丙烯腈、乙腈。

14.1.3 试剂和材料

14.1.3.1 载气和辅助气体

14.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

14.1.3.1.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

14.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装有0.5 nm分子筛的净化管净化。

14.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

14.1.3.2.1 去离子水。

14.1.3.2.2 乙腈(CH_3CN),有毒危险品,使用时应采取呼吸道和皮肤的防护措施,用后洗手。

14.1.3.2.3 丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CHCN}$),有毒危险品,使用时应采取呼吸道和皮肤的防护措施,用后洗手。

14.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

14.1.3.3.1 色谱柱和填充物见14.1.4.1.3有关内容。

14.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:三氯甲烷。

14.1.4 仪器

14.1.4.1 气相色谱仪

14.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

14.1.4.1.2 记录仪或工作站。

14.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,柱长2 m,内径3 mm。

B 填充物:

a 载体:上试102白色硅藻土(60目~80目),经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:10%聚乙二醇-20M和3%双甘油。

C 涂渍固定液及老化的方法:称取1.0 g聚乙二醇-20 M和0.3 g双甘油(14.1.4.1.3.B.b)溶于三氯甲烷(14.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入10 g载体(14.1.4.1.3.B.a),摇匀,置于通风橱内,于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机,将色谱柱另一端与检测器断开,通氮气(流量5 mL/min~10 mL/min),于柱温140℃老化10 h后,将色谱柱与检测器相连,继续老化直到在工作范围内基线相对偏差小于10%为止。

14.1.4.2 微量注射器:10 μL 。

14.1.5 样品

14.1.5.1 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口塞玻璃瓶中。尽快分析,如不能立刻测定需置于4℃冰箱中保存。

14.1.5.2 样品的预处理:洁净的水样直接进行色谱测定,浑浊的水样需过滤后测定。

14.1.6 分析步骤

14.1.6.1 仪器的调整

14.1.6.1.1 气化室温度:180℃。

14.1.6.1.2 柱箱温度:100℃。

14.1.6.1.3 检测器温度:180℃。

14.1.6.1.4 气体流量:氮气32 mL/min,氢气45 mL/min和空气450 mL/min。

14.1.6.1.5 衰减:根据样品中待测组分含量调节记录器衰减。

14.1.6.2 校准

14.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

14.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时,用新配制的标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备:

a 乙腈标准储备溶液的制备:取 25 mL 容量瓶一个,加蒸馏水数毫升,准确称量,滴加 2 滴~3 滴乙腈,再称量。增加的质量即为乙腈的质量,加蒸馏水至刻度,计算每毫升溶液中乙腈的含量,丙烯腈标准储备溶液的制备法同乙腈。

b 混合标准使用溶液的制备:分别取乙腈标准储备溶液(14.1.6.2.2.B.a),用纯水稀释成为 $\rho(\text{乙腈})=100 \mu\text{g/mL}$ 和 $\rho(\text{丙烯腈})=100 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

14.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 6 个 10 mL 容量瓶,将乙腈和丙烯腈的标准溶液稀释,配制成乙腈、丙烯腈的质量浓度为:0,0.025,0.10,0.20,0.40 和 0.60 mg/L。各取 2 μL 注入色谱仪,以峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

14.1.6.3 试验

14.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:2 μL 。

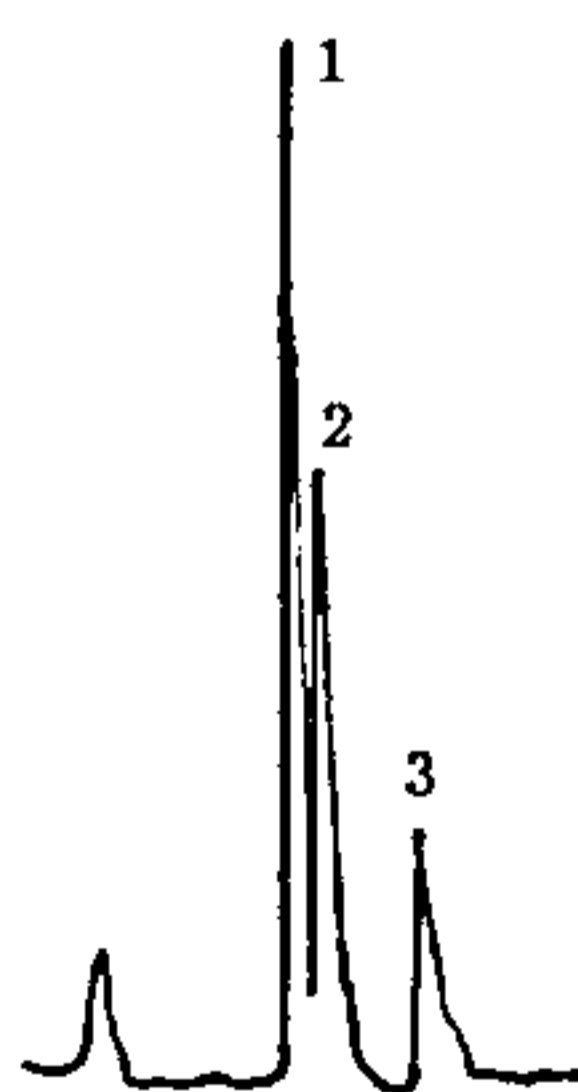
C 操作:用洁净微量注射器(14.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

14.1.6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

14.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 12。



1——丙烯腈;

2——乙腈;

3——水。

图 12 丙烯腈、乙腈的标准色谱图

B 定性分析:

a 各组分出峰顺序:丙烯腈、乙腈和水。

b 各组分保留时间:丙烯腈 2.367 min,乙腈 2.633 min 和水 3.533 min。

C 定量分析:

- a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离为峰高。
- b 计算:通过色谱峰高,直接在标准曲线上查出乙腈、丙烯腈的浓度即为水样中乙腈、丙烯腈的浓度。

14.1.7 结果的表示

14.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

14.1.7.2 定量结果

14.1.7.2.1 含量的表示方法:在标准曲线上查出水样中乙腈、丙烯腈的含量,以毫克每升(mg/L)表示。

14.1.7.2.2 精密度和准确度:5个实验对乙腈浓度为4.7 mg/L~80.0 mg/L的人工合成水样进行测定,相对标准偏差为0.8%~8.6%,5个实验室作回收实验,浓度为4.7 mg/L~180.0 mg/L,回收率为89.0%~119%。

15 丙烯腈

15.1 气相色谱法

15.1.1 见14.1。

15.1.2 精密度和准确度:5个实验室对浓度为6.5 mg/L~60.0 mg/L丙烯腈进行重复测定,相对标准偏差为0.7%~5.6%,5个实验室作回收实验,浓度为4.9 mg/L~40 mg/L,回收率为89.0%~104%。

16 丙烯醛

16.1 气相色谱法

16.1.1 见GB/T 5750.10—2006 7.1。

16.1.2 精密度和准确度:2个实验室对质量浓度为0.1 mg/L~1.0 mg/L丙烯醛进行重复测定,相对标准偏差为5.3%~9.1%,用各种水样作回收试验,回收率82.0%~110%。

17 环氧氯丙烷

17.1 气相色谱法

17.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的环氧氯丙烷。

本法适用于生活饮用水及其水源水中环氧氯丙烷的测定。

本法最低检测质量为5 ng,若取100 mL水样经萃取浓缩后测定,则最低检测质量浓度为0.05 mg/L;若取250 mL水样经萃取浓缩后测定,则最低检测质量浓度为0.02 mg/L。

17.1.2 原理

用有机溶剂萃取水样中环氧氯丙烷,萃取溶液经浓缩后,用具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定。

17.1.3 试剂和材料

17.1.3.1 载气和辅助气体

17.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%),用0.5 nm分子筛净化管净化。

17.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

17.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

17.1.3.2.1 二氯甲烷:重蒸馏。

- 17.1.3.2.2 氯化钠。
- 17.1.3.2.3 氢氧化钠溶液(50 g/L):称取 5 g 氢氧化钠,溶于纯水中,并稀释至 100 mL。
- 17.1.3.2.4 盐酸溶液(8+92)。
- 17.1.3.2.5 酚酞指示剂(5 g/L):称取 0.5 g 酚酞溶于 50 mL 乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$],再加纯水 50 mL。
- 17.1.3.2.6 甲基橙指示剂(0.5 g/L):称取 0.05 g 甲基橙溶于 100 mL 纯水中。
- 17.1.3.2.7 环氧氯丙烷:色谱纯。
- 17.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料
- 17.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 17.1.4.1.3 有关内容。
- 17.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:三氯甲烷。
- 17.1.4 仪器
- 17.1.4.1 气相色谱仪
- 17.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。
- 17.1.4.1.2 记录仪或工作站。
- 17.1.4.1.3 色谱柱:
- A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 3 m,内径 3 mm。
- B 填充物:
- a 载体:酸洗 201 担体,60 目~80 目。
- b 固定液及含量:10%丁二酸乙二醇聚酯+10%硅酮 DC-200。
- C 涂渍固定液及老化方法:根据固定液与载体的比例,称取一定量的丁二酸乙二醇聚酯及硅酮 DC-200,分别溶于三氯甲烷中,放置在水浴上加热让固定液充分溶解,取下将两种溶液混匀,加入已称量的载体,摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。
- 将填充好的色谱柱装机,色谱柱与检测器断开,通氮气,柱温 110℃老化 24 h。
- 17.1.4.2 微量注射器:10 μL 。
- 17.1.4.3 分液漏斗:250 mL。
- 17.1.4.4 具塞刻度离心管:10 mL。
- 17.1.4.5 KD 浓缩器。
- 17.1.4.6 采样瓶:500 mL 具聚四氟乙烯薄膜,螺旋口瓶塞的细口玻璃瓶。
- 17.1.5 样品
- 17.1.5.1 水样的采集与储存方法:取 50 mL 水样,加 2 滴酚酞指示剂(17.1.3.2.5)或 2 滴甲基橙指示剂(17.1.3.2.6),用氢氧化钠溶液(17.1.3.2.3)或盐酸溶液(17.1.3.2.4)调至中性。将中性水样注入采样瓶(17.1.4.6)中,至近满,留出少许空隙,盖好瓶塞。水样在 4℃冰箱中保存。一般水样在 4 天内分析,高含量环氧氯丙烷水样(>2 mg/L)在 24 h 内先进行萃取,萃取液在 4℃冰箱中保存,供气相色谱测定。
- 17.1.5.2 水样预处理
- 水样如浑浊,经定性滤纸过滤,备用。
- 17.1.5.2.1 萃取:在 250 mL 分液漏斗(17.1.4.3)中,加入 100 mL 水样,加 5 g 氯化钠(17.1.3.2.2),振摇使全部溶解,加 5.00 mL 二氯甲烷(17.1.3.2.1),振摇 1 min。静置分层,用滤纸卷成小条,擦干分液漏斗茎管内的水珠,放出下层二氯甲烷萃取液于离心管(17.1.4.4)中,盖塞,按此法分别用二氯甲烷(17.1.3.2.1)3.00 mL 和 2.00 mL 依次萃取水样,合并萃取液于同一离心管中。在气相色谱测定前,记录萃取液体积。
- 17.1.5.2.2 浓缩:如水样中环氧氯丙烷浓度低于 0.5 mg/L,按下述方法浓缩后再进行气相色谱分析。萃取液置于 KD 浓缩器中,于 35℃~40℃水浴中浓缩至 0.8 mL~1.0 mL。取下浓缩管,立即用少量二氯甲烷(17.1.3.2.1)冲洗管壁,加至浓缩管的 1.0 mL 刻度。如浓缩液稍多于 1.0 mL,可在通风橱内敞开浓缩管使溶液自然挥发至 1.0 mL。

17.1.6 分析步骤

17.1.6.1 仪器的调整

17.1.6.1.1 气化室温度:150℃。

17.1.6.1.2 柱温:105℃。

17.1.6.1.3 检测器温度:160℃。

17.1.6.1.4 载气流量:氮气 30 mL/min;氢气和空气根据所用气相色谱仪选择最佳流量,比例约为 1:10。

17.1.6.1.5 衰减:根据样品中待测组分含量调节记录器衰减。

17.1.6.2 校准

17.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

17.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备

a 环氧氯丙烷标准储备溶液:在 10 mL 容量瓶中加入 5 mL 二氯甲烷(17.1.3.2.1),盖塞称量(精确至 0.000 1 g),加入 4 滴环氧氯丙烷(约 0.1 g),盖塞再称量。加二氯甲烷(17.1.3.2.1)至刻度。两次质量之差即为环氧氯丙烷质量,并计算 1 mL 溶液中所含环氧氯丙烷的毫克数。

b 环氧氯丙烷标准使用溶液:将环氧氯丙烷标准储备溶液(17.1.6.2.2.B.a)用二氯甲烷(17.1.3.2.1)配制成为 $\rho(\text{环氧氯丙烷})=100 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 标准样品进样体积应与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

17.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 5 个 10 mL 容量瓶,各放入 2.00 mL 二氯甲烷(17.1.3.2.1),分别加入环氧氯丙烷标准使用溶液(17.1.6.2.2.B.b)0,0.50,1.00,2.00,5.00 mL,加二氯甲烷(17.1.3.2.1)至刻度。配制成 0,5.0,10.0,20.0,50.0 $\mu\text{g/mL}$ 环氧氯丙烷标准系列。各取 1 μL 分别注入气相色谱仪,记录色谱峰高或峰面积,以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

17.1.6.3 试验

17.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

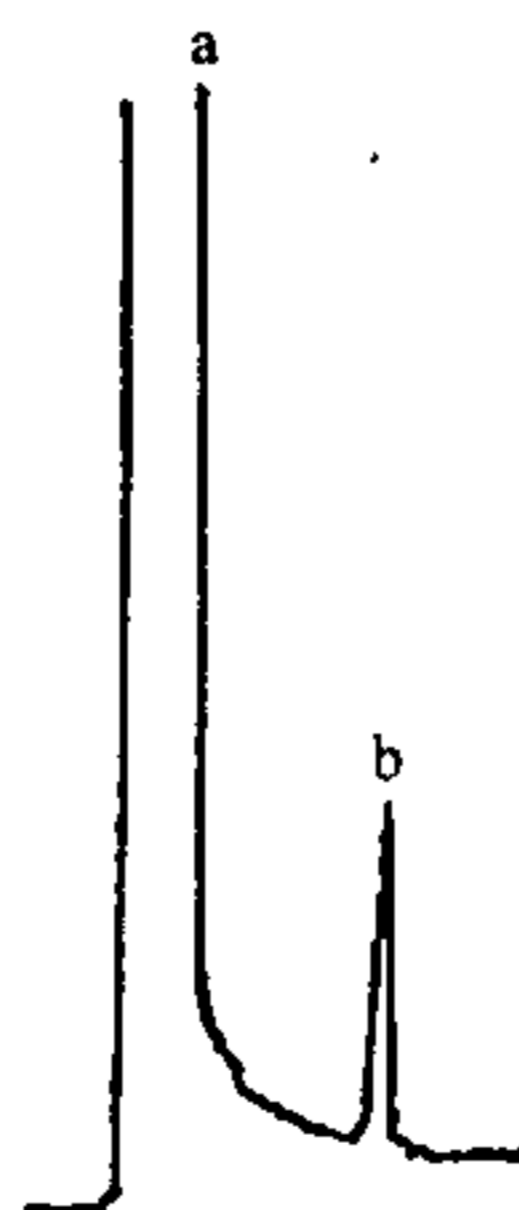
B 进样量:1 μL 。

C 操作:用洁净注射器(17.1.4.2)取待测样品 1 μL 迅速注入色谱仪中进行分析。

17.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

17.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 13。



a——二氯甲烷;

b——环氧氯丙烷。

图 13 环氧氯丙烷标准色谱图

B 定性分析:

a 组分出峰顺序:二氯甲烷、环氧氯丙烷。

b 保留时间:环氧氯丙烷 5.3 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底作垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品峰高从标准曲线上查出样品的质量浓度,按式(9)进行计算。

$$\rho(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

 $\rho(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl})$ ——水样中环氧氯丙烷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L); ρ_1 ——从标准曲线上查出环氧氯丙烷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L); V_1 ——萃取液的体积,单位为毫升(mL); V ——水样的体积,单位为毫升(mL)。

17.1.7 结果的表示

17.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图中组分的保留时间确定被测组分名称。

17.1.7.2 定量结果:

17.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(9)计算环氧氯丙烷的质量浓度,以毫克每升(mg/L)表示。

17.1.7.2.2 精密度和准确度:四个试验室用含环氧氯丙烷浓度小于 0.05 mg/L 的饮用水源水,加入浓度为 0.16 mg/L~1.0 mg/L 标准溶液重复测定,相对标准偏差为 6.2%~8.3%。用湖水和自来水作加标回收试验,质量浓度为 0.32 mg/L 和 2.1 mg/L 时,平均回收率分别为 96.0%和 95.0%。

18 苯

18.1 溶剂萃取-填充柱气相色谱法

18.1.1 范围

本标准规定了用溶剂萃取-填充柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中的苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯。

本法最低检测质量为 2.0 ng,若取 200 mL 水样,5.0 mL 二硫化碳萃取,5 μ L 进样,则最低检测质量浓度为 0.01 mg/L。最佳线性范围为 0.01 mg/L~1.0 mg/L。

醇、酯和醚等物质对测试有干扰,可用硫酸-磷酸混合酸除去。

18.1.2 原理

水中苯系物经二硫化碳萃取后,用硫酸-磷酸混合酸除去醇、酯、醚等干扰物质,用气相色谱氢火焰检测器测定,以相对保留时间定性,外标法定量。

18.1.3 试剂和材料

18.1.3.1 载气和辅助气体

18.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

18.1.3.1.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

18.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经 0.5 nm 分子筛的净化管净化。

18.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

18.1.3.2.1 二硫化碳:色谱纯,若无色谱纯试剂可以用以下方法纯化:将硫酸($\rho_{20} = 1.84$ g/mL)+二硫化碳+硝酸($\rho_{20} = 1.42$ g/mL)=25+100+25 的混合溶液,置梨型分液漏斗中摇动,并时时放气,静置分层,取二硫化碳层用气相色谱法测定是否检出苯系物,如此反复,直到检不出苯系物为止。

18.1.3.2.2 甲醇(优级纯)。

18.1.3.2.3 无水硫酸钠:经 300℃烘烤 2 h 后置干燥器中备用。

18.1.3.2.4 氯化钠。

18.1.3.2.5 混合酸:硫酸+磷酸=2+1。

18.1.3.2.6 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$]:取 8.3 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$)用纯水稀释至 100 mL。

18.1.3.2.7 标准品:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯(均为色谱纯)。

18.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

18.1.3.3.1 色谱柱和填充物参考 18.1.4.1.3 有关内容。

18.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

18.1.4 仪器

18.1.4.1 气相色谱仪

18.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

18.1.4.1.2 记录仪或工作站。

18.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,柱长 2 m,内径 2.5 mm。

B 填充物

a 载体:101 白色担体 60 目~80 目,经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:3.5%有机皂土和 2.5%邻苯二甲酸二壬酯(DNP)。

C 涂渍固定液及老化的方法:称取 0.25 g DNP 溶于二氯甲烷(18.1.3.3.2)中,再称取 0.35 g 有机皂土混合均匀后,加入 10 g 101 白色担体,摇匀,置于通风橱内于室温下自然挥干。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机,将色谱柱与检测器断开,通氮气,于流速 5 mL/min~10 mL/min,柱温 140℃老化 10 h。

18.1.4.2 微量注射器:5 μL 或 10 μL 。

18.1.4.3 震荡器。

18.1.4.4 分液漏斗:250 mL。

18.1.4.5 具塞试管:5 mL。

18.1.4.6 离心机。

18.1.5 样品

18.1.5.1 样品的稳定性:易挥发,需低温保存,尽快分析。

18.1.5.2 水样的采集及保存方法:用磨口玻璃瓶采集水样,盖紧瓶塞,低温保存,尽快分析。

18.1.5.3 样品的预处理:

18.1.5.3.1 洁净的水样:取 200 mL 水样于分液漏斗中,加盐酸调节 pH 呈酸性,加 2 g~4 g 氯化钠,溶解后加 5.0 mL 二硫化碳(18.1.3.2.1),于震荡器上振摇 3 min,静置分层,弃去水相,萃取液经无水硫酸钠(18.1.3.2.3)脱水后,供色谱分析。

18.1.5.3.2 污染较重的水样:如果水样浑浊可离心后取上清液,若含量超过 1.0 mg/L 可适量稀释后按 18.1.5.3.1 萃取后,于萃取液中加入 0.5 mL~0.6 mL 混合酸(18.1.3.2.5)开始缓缓振摇,然后激烈振摇 1 min(注意放气),分层后弃去酸液,反复萃取至酸层无色为止,最后用硫酸钠(200 g/L)和蒸馏水洗萃取液至中性,并经过无水硫酸钠脱水,供色谱分析。

18.1.6 分析步骤

18.1.6.1 仪器的调整

18.1.6.1.1 气化室温度:160℃。

18.1.6.1.2 柱箱温度:70℃。

18.1.6.1.3 检测器温度:160℃。

18.1.6.1.4 气体流量:载气选择分辨度为R1/2大于1.0的流量;氢气70 mL/min;空气500 mL/min。

18.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

18.1.6.2 校准

18.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

18.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数

每次分析样品时用新标准使用液绘制标准曲线或用响应因子计算。

B 标准样品的制备

a 苯系物标准储备溶液的制备 $[\rho(\text{苯系物})=2 \text{ mg/mL}]$:准确称取苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、苯乙烯各20 mg,分别置于10 mL容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度。

b 苯系物混合标准使用溶液 $[\rho(\text{苯系物})=20 \mu\text{g/mL}]$:分别吸取苯系物标准储备溶液(18.1.6.2.2.B.a)1.0 mL于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

C 气相色谱法中使用标准品的条件

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

18.1.6.2.3 工作曲线的绘制:分别取苯系物标准使用溶液(18.1.6.2.2.B.b)0,0.05,0.10,0.50,1.50,2.00,4.00和5.00 mL于100 mL容量瓶中用蒸馏水稀释至刻度,配制成0,0.01,0.02,0.10,0.30,0.40,0.80和1.00 mg/L的标准系列,然后转移到250 mL分液漏斗中,按18.1.5.3.1萃取,将不同浓度的萃取液注入色谱仪,测得峰高或峰面积,以苯系物的峰高或峰面积为纵坐标,以苯系物组分质量浓度为横坐标,绘制各组分的工作曲线。

18.1.6.3 试验

18.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:5 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(18.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

18.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

18.1.6.3.3 色谱图的考查:

A 标准色谱图:见图14。

B 定性分析:

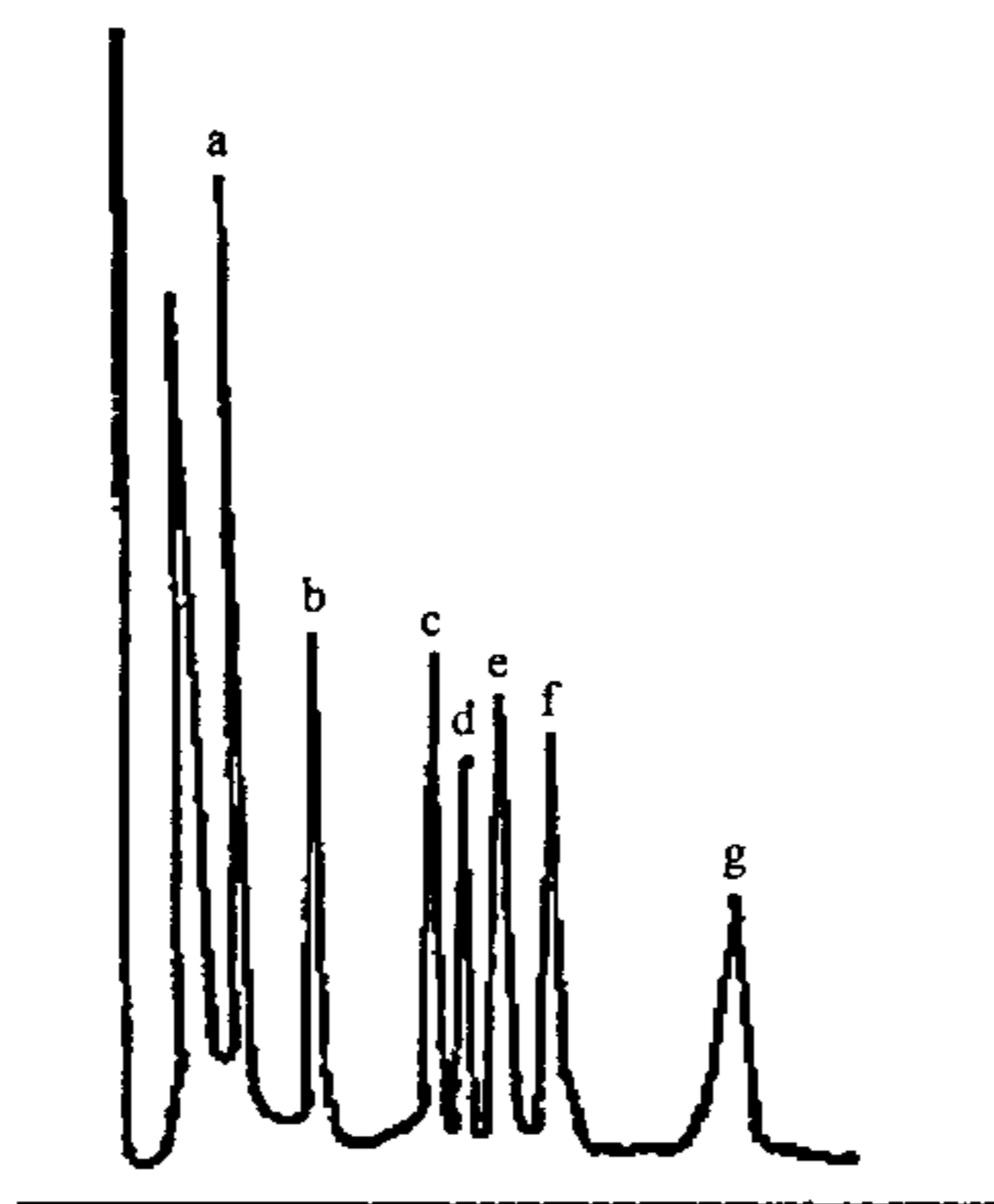
a 各组分出峰顺序:苯,甲苯,乙苯,对-二甲苯,间-二甲苯,邻-二甲苯,苯乙烯。

b 各组分保留时间:苯1.117 min,甲苯12.283 min,乙苯4.033 min,对-二甲苯4.433 min,间-二甲苯4.917 min,邻-二甲苯5.583 min,苯乙烯7.95 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 计算:以测定样品的峰高,在标准曲线上查出相应的浓度。



- a——苯；
- b——甲苯；
- c——乙苯；
- d——对-二甲苯；
- e——间-二甲苯；
- f——邻-二甲苯；
- g——苯乙烯。

图 14 苯系物标准色谱图

18.1.7 结果的表示

18.1.7.1 定性结果：根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

18.1.7.2 定量结果：

18.1.7.2.1 含量的表示方法：以毫克每升(mg/L)表示。

18.1.7.2.2 精密度和准确度：

2个实验室对苯质量浓度范围为0.1 mg/L~1.0 mg/L的水样重复测定，其相对标准偏差为1.3%~6.1%；3个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为0.2 mg/L~2.45 mg/L的苯各测6次，回收率为68.9%~100%。

2个实验室对甲苯质量浓度范围为0.1 mg/L~1.0 mg/L的水样重复测定，其相对标准偏差为4.0%~6.1%；3个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为0.2 mg/L~2.16 mg/L的甲苯各测6次，其回收率为70.0%~107%。

2个实验室对二甲苯质量浓度范围为0.1 mg/L~1.0 mg/L的水样重复测定，其相对标准偏差为0.8%~8.9%；3个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为0.4 mg/L~2.7 mg/L二甲苯各测6次其回收率为68.2%~110%。

2个实验室对乙苯质量浓度范围为0.1 mg/L~1.0 mg/L的水样重复测定，其相对标准偏差为1.1%~6.0%；3个实验室对三种不同类型的水样质量浓度为0.4 mg/L~2.71 mg/L的乙苯各测6次，其回收率为68.0%~103%。

2个实验室对苯乙烯质量浓度范围为0.1 mg/L~1.0 mg/L的水样重复测定，其相对标准偏差为2.6%~10%，3个实验室对质量浓度为0.4 mg/L~2.71 mg/L的三种不同类型的水样测定6次，回收率为77.3%~114%。

18.2 溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法

18.2.1 范围

本标准规定了溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的苯、甲苯、二甲苯、乙

苯和苯乙烯。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯。

本法最低检测质量分别为：苯，0.20 ng；甲苯，0.24 ng；乙苯，0.25 ng；对二甲苯，0.24 ng；间二甲苯，0.25 ng；邻二甲苯，0.25 ng；苯乙烯，0.25 ng。若取 200 mL 水样处理后测定，则最低检测质量浓度分别为：苯，0.005 mg/L；甲苯，0.006 mg/L；乙苯，0.006 mg/L；对二甲苯，0.006 mg/L；间二甲苯，0.006 mg/L；邻二甲苯，0.006 mg/L；苯乙烯，0.006 mg/L。

18.2.2 原理

水中苯系物经二硫化碳萃取后，硫酸-磷酸混合酸除去醇、酯、醚等干扰物质，用气相色谱氢火焰检测器测定，以相对保留时间定性，外标法定量。

18.2.3 试剂和材料

18.2.3.1 载气和辅助气体

18.2.3.1.1 载气：高纯氮(99.999%)。

18.2.3.1.2 燃气：纯氢，(>99.6%)。

18.2.3.1.3 助燃气：压缩空气，经净化管净化。

18.2.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

18.2.3.2.1 二硫化碳：分析纯，色谱测定应无干扰峰。如有干扰，使用前用以下方法纯化：将硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$) + 二硫化碳 + 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$) = 25 + 100 + 25 的混合溶液，置梨型分液漏斗中摇动，不时放气，静置分层，弃去酸层，用 10% 碱液中和残留在有机相中的酸，水洗至中性，弃水相，有机相用全玻璃蒸馏器重蒸馏，收集 46℃~47℃ 的馏分，在气相色谱上检测，直至不出现干扰峰。

18.2.3.2.2 甲醇(优级纯)。

18.2.3.2.3 无水硫酸钠(分析纯)：经 300℃ 烘烤 2 h 后置于干燥器中备用。

18.2.3.2.4 氯化钠。

18.2.3.2.5 混合酸：硫酸 + 磷酸 = 2 + 1。

18.2.3.2.6 标准品：苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和苯乙烯(均为色谱纯)。

18.2.4 仪器

18.2.4.1 气相色谱仪

18.2.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

18.2.4.1.2 记录器或工作站。

18.2.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型：弹性石英毛细管柱，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。

B 色谱柱填充物：FFAP 或选用相应的毛细管柱。

18.2.4.2 微量注射器：100 μL、25 μL 和 1 μL。

18.2.4.3 分液漏斗：250 mL。

18.2.4.4 具塞试管：5 mL。

18.2.4.5 振荡器。

18.2.5 样品

18.2.5.1 样品的稳定性：易挥发，需低温保存，尽快分析。

18.2.5.2 水样的采集及保存方法：用磨口玻璃瓶采集水样，盖紧瓶塞，低温保存，尽快分析。

18.2.5.3 样品的预处理：

18.2.5.3.1 清洁的水样：取 200 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中，加盐酸调 pH 成酸性，加入 3 g~4 g 氯化钠，溶解后加 5.0 mL 二硫化碳(18.2.3.2.1)，立即盖上盖，振荡 3 min，中间不时放气，静止分层，弃去水相。萃取液经无水硫酸钠(18.2.3.2.3)脱水后，转入 5 mL 具塞试管中，供色谱分析。

18.2.5.3.2 污染较重的水样：浑浊水样可离心后取上清液，按 18.2.5.3.1 萃取后，弃去水相，于萃取

液中加入 0.5 mL~0.6 mL 混合酸(18.2.3.2.5),开始缓缓振摇,然后激烈振摇 1 min,(注意放气),静置分层,弃去酸层,反复萃取至酸层无色,用硫酸钠(200 mg/mL)和纯水洗萃取液至中性。萃取液经无水硫酸钠(18.2.3.2.3)脱水后,转入 5 mL 具塞试管中,供色谱分析。

18.2.6 分析步骤

18.2.6.1 仪器的调整

18.2.6.1.1 进样口温度:210℃。

18.2.6.1.2 柱温:起始温度 50℃,保持 10 min,以 10℃/min 的速度升至 80℃,保持 3 min。

18.2.6.1.3 检测器温度:220℃。

18.2.6.1.4 气体流量:载气(N₂)流量:2.0 mL/min(或根据分离情况调节载气流量),氢气流量 35 mL/min 和空气流量 350 mL/min,尾吹气流量 30 mL/min。

18.2.6.1.5 进样方式:直接进样,分流比 2:1。

18.2.6.2 校准

18.2.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

18.2.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制工作曲线或用响应因子计算。

B 标准样品的制备:

a 标准储备溶液的制备[$\rho(\text{苯系物})=2.0 \text{ mg/mL}$]:先向 10 mL 容量瓶中加少量甲醇,称量。分别准确加入苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和苯乙烯各 20 mg,用甲醇稀释至刻度(或选用相应的有证标准物质)。

b 苯系物标准使用液[$\rho(\text{苯系物})=20 \mu\text{g/mL}$]:准确吸取苯系物标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

C 气相色谱中使用标准品的条件:

a 标准样品进样体积与试样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作曲线范围内相对标准偏差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时分析。

18.2.6.2.3 工作曲线的绘制:分别取苯系物标准使用液(20 $\mu\text{g/mL}$)(18.2.6.2.2.B.b)0,0.10,0.50,1.0,5.0 及 10 mL,用纯水稀释至 200 mL。配制质量浓度分别为 0,0.01,0.05,0.1,0.5,1 mg/L 的标准系列。以下操作同样品的预处理,以测得的峰面积或峰高为纵坐标,各组分的浓度为横坐标,分别绘制工作曲线。

18.2.6.3 试验

18.2.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1 μL 。

C 操作:用洁净的微量注射器(18.2.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱柱中,并立即拔出注射器。

18.2.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应化合物的峰面积或峰高。

18.2.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 15。

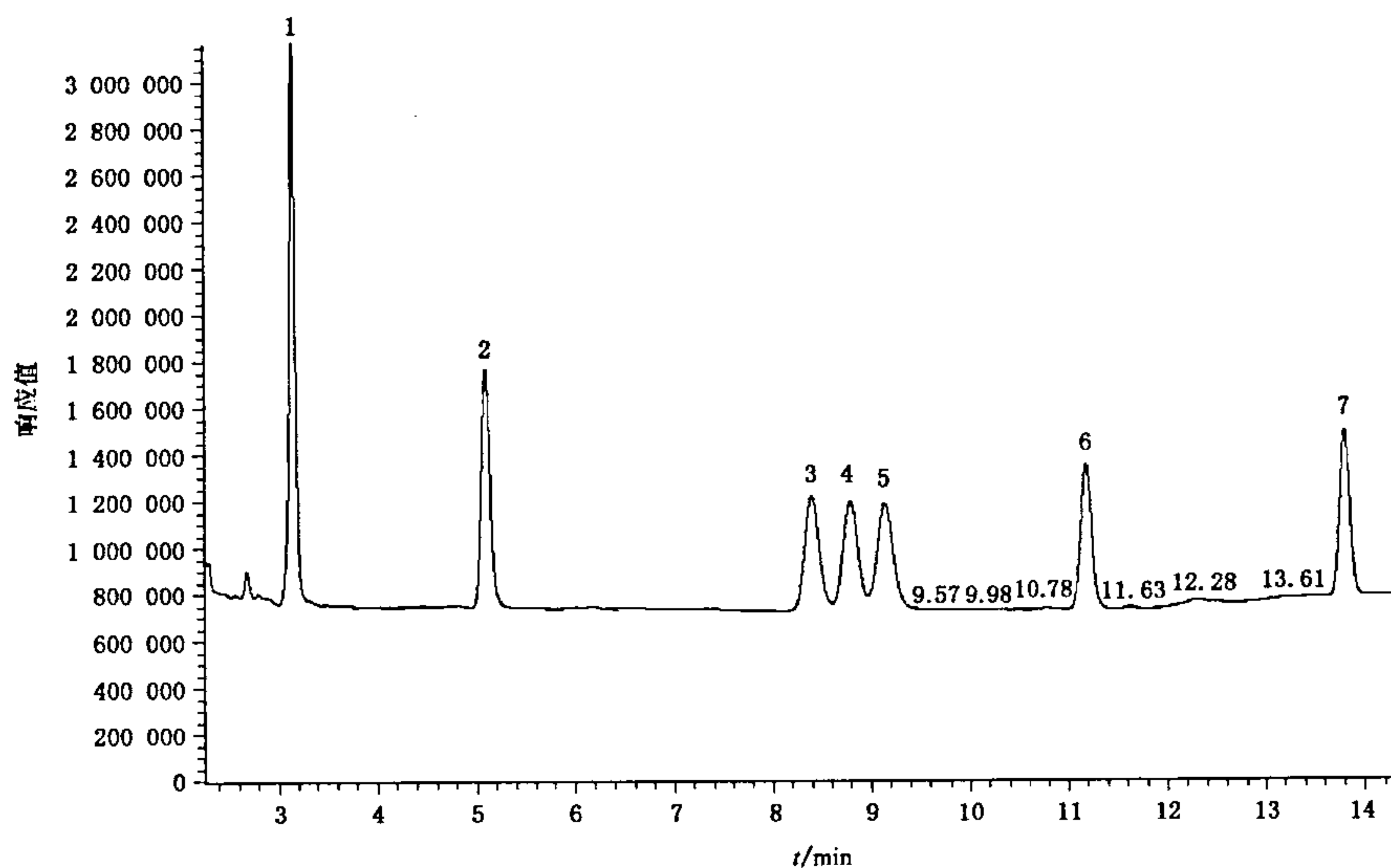
B 定性分析:

a 各组分出峰顺序:苯,甲苯,乙苯,对二甲苯,间二甲苯,邻二甲苯,苯乙烯。

b 各组分保留时间:苯 3.1 min,甲苯 5.1 min,乙苯 8.4 min,对二甲苯 8.8 min,间二甲苯 9.1 min,邻二甲苯 11.2 min,苯乙烯 13.8 min。

C 定量分析:

- a 色谱峰面积的测量:色谱流出曲线与基线之间所包含的面积即为峰面积。
b 计算:根据样品的色谱峰面积在工作曲线上查出各组分的浓度。



- 1——苯;
2——甲苯;
3——乙苯;
4——对二甲苯;
5——间二甲苯;
6——邻二甲苯;
7——苯乙烯。

图 15 苯系物标准色谱图

18.2.7 结果的表示

18.2.7.1 定性的结果:根据标准色谱图各组分保留时间,确定被测水样中组分的数目和名称。

18.2.7.2 定量结果:

18.2.7.2.1 含量的表示:直接从工作曲线得出水样中各组分的浓度,以毫克每升(mg/L)表示。

18.2.7.2.2 精密度和准确度

两个实验室对苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯质量浓度范围为 0.02 mg/L~0.8 mg/L 的水样重复测定,其相对标准偏差为 4.3%~9.4%、3.9%~8.7%、3.6%~8.2%、3.4%~12%、5.2%~9.6%、2.9%~8.7%、2.8%~11%;

两个实验室对水样质量浓度为 0.05 mg/L~0.5 mg/L 的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯各测三次,其回收率在 79.0%~107%、82.0%~109%、82.0%~109%、80.0%~113%、80.0%~107%、80.0%~109%、81.0%~115%。

18.3 顶空-填充柱气相色谱法

18.3.1 范围

本标准规定了用顶空-填充柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯和异丙苯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、邻-二甲苯和异丙苯的测定。

本法最低检测质量浓度分别为:苯,0.42 $\mu\text{g/L}$;甲苯,1.0 $\mu\text{g/L}$;乙苯,2.1 $\mu\text{g/L}$;对二甲苯,2.2 $\mu\text{g/L}$;邻二甲苯,3.9 $\mu\text{g/L}$;异丙苯,3.2 $\mu\text{g/L}$ 。

18.3.2 原理

被测水样置于密封的顶空瓶中,在一定温度下经一定时间的平衡,水中的苯系物逸至上部空间,并在气液两相中达到动态平衡。此时苯系物在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比,通过对气相中的苯系物浓度的测定,可计算出水样中苯系物的含量。

18.3.3 试剂和材料

18.3.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

18.3.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料:

18.3.3.2.1 纯水:色谱检验无待测组分。

18.3.3.2.2 丙酮:重蒸馏,色谱检验无待测组分。

18.3.3.2.3 色谱标准物: $\omega(\text{苯})=99.5\%$, $\omega(\text{甲苯})=99.5\%$, $\omega(\text{乙苯})=99.0\%$, $\omega(\text{对二甲苯})=99.5\%$, $\omega(\text{邻二甲苯})=99.5\%$, $\omega(\text{异丙苯})=99.5\%$,均为色谱纯。

18.3.4 仪器

18.3.4.1 气相色谱仪

18.3.4.1.1 氢火焰检测器。

18.3.4.1.2 记录仪或工作站。

18.3.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:U型或螺旋型玻璃柱长2m,内径2mm或3mm。

B 填充物:

a 载体:CHROM WHP 80目~100目。使用前筛分,然后于120℃烘烤2h。

b 固定液及含量:10% OV-101。

c 涂渍固定液的方法:量取多于色谱柱体积的载体,并称其质量。根据载体的质量,准确称取一定量的固定液,溶于丙酮溶剂中,待完全溶解后加入并完全浸没载体在抽真空和适当温度的水浴中不断旋转瓶体,使溶液完全挥干,且无该溶剂的气味方可装柱。

d 装柱方法:柱内出口端填堵好玻璃纤维棉并接于真空泵。柱入口端接小漏斗,固定相由此装入,采用边抽气边均匀敲柱方法装柱。

e 色谱柱的老化:柱入口端接到色谱系统上,柱出口端放空,通氮气(流速30 mL/min),柱温150℃老化24h。

18.3.4.2 恒温水浴:精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

18.3.4.3 微量注射器:10 μL 和50 μL 。

18.3.4.4 顶空瓶:100 mL。使用前在120℃烘烤2h。

18.3.4.5 翻口胶塞,用前洗净,用水煮沸20min晾干,备用。

18.3.4.6 铝箔或聚四氟乙烯膜。

18.3.5 样品

18.3.5.1 样品的稳定性:样品待测组分易挥发。

18.3.5.2 样品的采集:取处理过的顶空瓶(18.3.4.4)带到现场采集水样至充满瓶,用包有铝箔(或聚四氟乙烯膜)的翻口胶塞封好,带回实验室。如不能立即测定,需放冰箱中保存。

18.3.5.3 样品的处理:水样测定前,在无苯系物等有机物质的清洁环境中迅速倒出多余水样至70 mL,立即盖好瓶塞,于70℃恒温浴中平衡30min。

18.3.5.4 样品的测定:抽取顶空瓶内液上空间气体,可平行测定三次。

18.3.6 分析步骤

18.3.6.1 调整仪器

18.3.6.1.1 气化室温度:150℃。

18.3.6.1.2 柱温:50℃。

18.3.6.1.3 检测器温度:150℃。

18.3.6.1.4 载气流量:40 mL/min。

18.3.6.2 校准

18.3.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

18.3.6.2.2 标准样品:

A 标准样品的制备

a 标准储备液的制备

(a) 苯:称 25 mL 容量瓶质量。加入一定量苯,立即盖上瓶塞称量以增量法得到苯质量为 3.470 0 g [$\omega(\text{苯})=99.5\%$],用丙酮溶解并定容。此溶液 $\rho(\text{苯})=138.1 \text{ mg/mL}$ 。

(b) 甲苯:同上称量法,甲苯为 0.697 0 g [$\omega(\text{甲苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{甲苯})=27.88 \text{ mg/mL}$ 。

(c) 乙苯:同上称量法,乙苯为 1.234 0 g [$\omega(\text{乙苯})=99.0\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{乙苯})=49.36 \text{ mg/mL}$ 。

(d) 对-二甲苯:同上称量法,对-二甲苯为 1.370 g [$\omega(\text{对-二甲苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{对-二甲苯})=54.80 \text{ mg/mL}$ 。

(e) 邻-二甲苯:同上称量法,邻-二甲苯为 1.429 0 g [$\omega(\text{邻-二甲苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{邻-二甲苯})=57.16 \text{ mg/mL}$ 。

(f) 异丙苯:同上称量法,异丙苯为 2.158 0 g [$\omega(\text{异丙苯})=99.5\%$],同上配制。此溶液 $\rho(\text{异丙苯})=86.32 \text{ mg/mL}$ 。

b 混合标准溶液的制备

(a) 苯系物标准混合溶液:在 25 mL 容量瓶中分别加入各 2.5 mL 的苯和甲苯[18.3.6.2.2.A.a.(a),(b)],再分别准确加入 5.0 mL 的乙苯,对-二甲苯,邻-二甲苯和异丙苯溶液[18.3.6.2.2.A.a.(c),(d),(e),(f)]相互溶解后定容,混合标准中各组分浓度,苯:13.8 mg/mL,甲苯:2.78 mg/mL,乙苯:9.87 mg/mL,对-二甲苯:10.9 mg/mL,邻-二甲苯:11.4 mg/mL 和异丙苯:17.3 mg/mL。

(b) 苯系物标准使用溶液的配制:取 4 个 25 mL 容量瓶,各加入 10 mL 丙酮,再分别加入苯系物的混合液 0、0.50、1.00、5.00、10.00 mL,然后加入丙酮定容,为 6 种苯系物的系列标准。

B 气相色谱法中使用标准样品的条件

a 每个标准样品各做三次测定,其相对标准偏差应小于 10%。

b 每批样品必须同时制备工作曲线。

18.3.6.2.3 工作曲线的制作:取 6 个顶空瓶,各加入 70 mL 蒸馏水,加盖密封。用微量注射器吸取苯系物标准使用溶液[18.3.6.2.2.A.b.(b)]20 μL 分别从顶空瓶的顶端插入,并将装有 70 mL 蒸馏水的顶空瓶倒立再注入标准溶液。上下摇动使充分溶解,同时作一空白。在 70℃ 恒温水浴中平衡 30 min,各取顶部空间气体 20 μL 注入色谱仪。标准使用溶液浓度配制见表 5,以峰高为纵坐标,浓度为横坐标绘制工作曲线。

表 5 标准使用溶液浓度配制

组分名称	浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)			
	0.078 8	0.158	0.788	1.58
苯	0.078 8	0.158	0.788	1.58
甲苯	0.016	0.031 7	0.158	0.317
乙苯	0.056 6	0.113	0.566	1.13
对-二甲苯	0.062 3	0.124	0.623	1.24
邻-二甲苯	0.065	0.130	0.651	1.30
异丙苯	0.098 8	0.198	0.988	1.98

18.3.6.3 试验

18.3.6.3.1 进样:

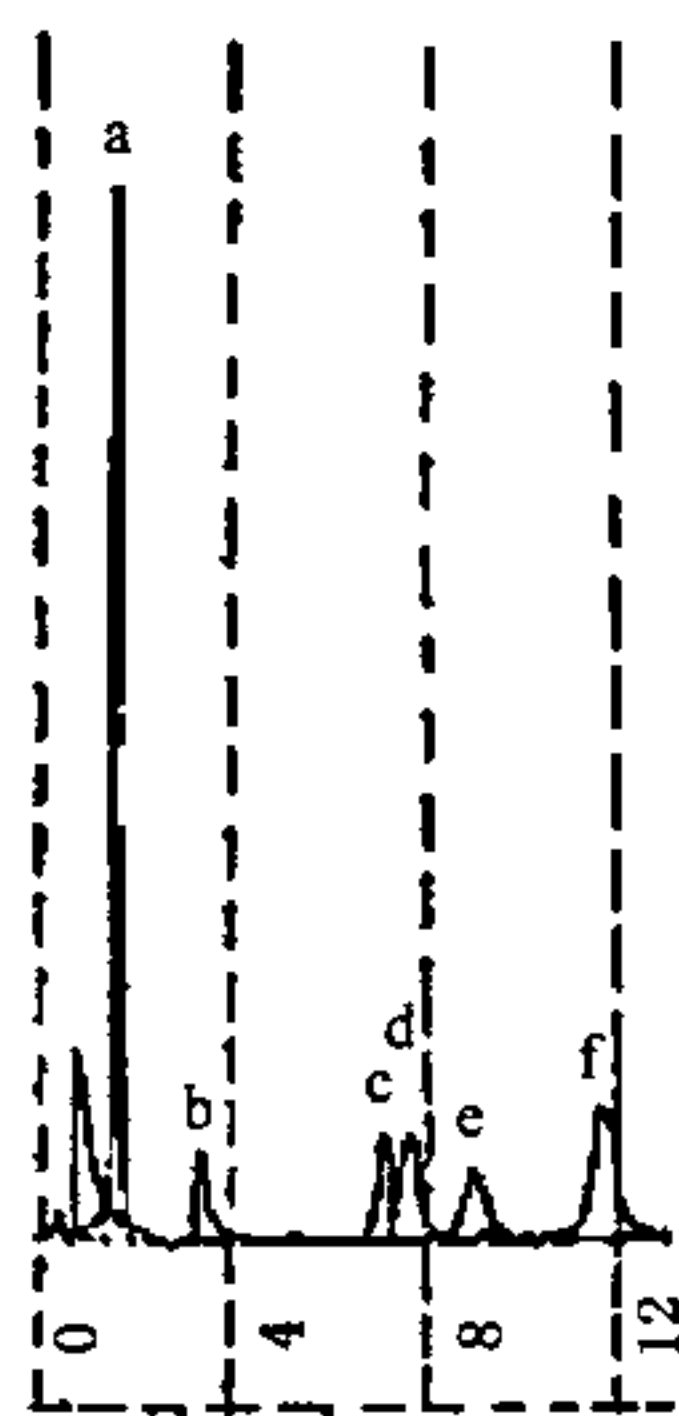
A 进样方式:直接进样。

B 进样量:20 μL 。C 操作:用干净的微量注射器抽取顶空瓶内液上空间相气体,反复抽排几次得到均匀气样(抽取样品时速度要慢),将 20 μL 气样快速注入色谱仪中。

18.3.6.3.2 记录:用记录仪或工作站,在基线稳定的情况下画图,记下标样和水样色谱峰的峰高及保留时间。

18.3.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 16。



- a——苯;
b——甲苯;
c——乙苯;
d——对二甲苯;
e——邻二甲苯;
f——异丙苯。

图 16 苯系物在 OV-101 填充柱的色谱图

B 定性分析:

a 各组分的出峰顺序:苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、邻-二甲苯和异丙苯。

b 保留时间:苯 1.959 min, 甲苯 3.40 min, 乙苯 7.035 min, 对-二甲苯 7.527 min, 邻-二甲苯 8.926 min 和异丙苯 11.959 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:可量峰高或面积,用微处理机时自动测量并记录,用记录仪时需人工测量。峰高

的测量:组分峰的最高点与基线(峰底)的垂直距离为峰高。

b 计算:用样品的峰高直接从工作曲线上查出水中苯系物的质量浓度。

18.3.7 结果的表示

18.3.7.1 定性结果:利用保留时间定性法,即根据标准色谱图各组分的保留时间,确定样品中组分的数目和名称。

18.3.7.2 定量结果:

18.3.7.2.1 含量的表示方法:以毫克每升(mg/L)表示。

18.3.7.2.2 精密度和准确度:取加标水样重复测定6次,其相对标准偏差(RSD)及回收率见表6。

表6 测定结果相对标准偏差及回收率

苯系物	加入浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)						平均回 收率/(%)	RSD/ (%)
		1	2	3	4	5	6		
苯	1.58	1.60	1.56	1.56	1.52	1.59	1.64	99.4	1.53
甲苯	0.317	0.323	0.308	0.328	0.306	0.308	0.323	99.7	4.43
乙苯	1.13	1.09	1.10	1.14	1.14	1.14	1.18	100	3.10
对-二甲苯	1.28	1.19	1.21	1.24	1.25	1.23	1.31	95.1	3.63
邻-二甲苯	1.30	1.22	1.27	1.23	1.32	1.38	1.40	100	4.85
异丙苯	1.98	1.95	2.00	2.02	2.00	1.76	2.16	100	6.36

18.4 顶空-毛细管柱气相色谱法

18.4.1 范围

本标准规定了用顶空-毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯和异丙苯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯和异丙苯的测定。

若取15 mL水样测定,则本标准最低检测质量浓度分别为:苯,0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$;甲苯,1 $\mu\text{g}/\text{L}$;乙苯,2 $\mu\text{g}/\text{L}$;间、对二甲苯,1 $\mu\text{g}/\text{L}$;苯乙烯,2 $\mu\text{g}/\text{L}$;邻二甲苯,3 $\mu\text{g}/\text{L}$;异丙苯,3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

18.4.2 原理

待测水样置于密封的顶空瓶中,在一定温度下经一定时间的平衡,水中苯系物逸出至上部空间,并在气液两相中达到动态平衡。此时苯系物在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比,通过对气相中苯系物浓度的测定,可计算出水样中苯系物的含量。

18.4.3 试剂和材料

18.4.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

18.4.3.2 燃气:纯氢,($>99.6\%$)。

18.4.3.3 助燃气:压缩空气,经净化管净化。

18.4.3.4 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

18.4.3.4.1 纯水:色谱检验无待测组分。

18.4.3.4.2 氯化钠(优级纯):经550 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤2 h后备用。

18.4.3.4.3 甲醇(色谱纯)

18.4.3.4.4 色谱标准物:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯,均为色谱纯。

18.4.4 仪器

18.4.4.1 气相色谱仪:

18.4.4.1.1 氢火焰离子化检测器(FID)。

18.4.4.1.2 色谱柱:非极性毛细管柱(25 m×0.22 mm×0.25 μm)。

18.4.4.2 恒温水浴箱:控温精度±1℃。

18.4.4.3 电子天平:精度 0.01 g。

18.4.4.4 顶空瓶:体积为 40 mL,配带有聚四氟膜的硅橡胶垫和塑料螺旋帽密封,使用前在 120℃ 烘烤 2 h。

18.4.4.5 微量注射器:1 000 μL(气密性注射器)。

18.4.5 样品

18.4.5.1 样品的稳定性:样品待测组分易挥发,需低温保存,尽快测定。

18.4.5.2 样品的采集:将处理过的顶空瓶(18.4.4.4)带到现场采集水样至充满瓶,密封低温保存,尽快测定。

18.4.5.3 样品的处理:于待测样品的顶空瓶中准确吸出 25 mL 水样,使待测水样体积为 15 mL,加入 4 g 氯化钠(18.4.3.42),立即盖上瓶盖轻轻摇匀,待氯化钠溶解后放入水浴温度为 60℃ 水浴中平衡 30 min。

18.4.5.4 样品的测定:抽取顶空瓶内液上空间气体,可平行测定三次。

18.4.6 分析步骤

18.4.6.1 仪器的调整

18.4.6.1.1 进样口温度:150℃。

18.4.6.1.2 柱温:50℃。

18.4.6.1.3 检测器温度:160℃。

18.4.6.1.4 线流速:30 cm/s。

18.4.6.1.5 柱前压(恒压):99 kPa。

18.4.6.1.6 分流比 10:1。

18.4.6.2 校准

18.4.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

18.4.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制工作曲线或用相应因子进行计算。

B 标准样品的制备:

a 苯系物标准储备溶液:准确称取苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、异丙苯、苯乙烯各 20 mg,分别置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度。各物质质量浓度分别为 2 mg/mL。

b 苯系物标准使用溶液:分别吸取苯系物标准储备溶液[18.4.6.2.2.B.a]125 μL 于 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。各物质的质量浓度分别为 2.5 μg/mL。

C 气相色谱中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于 10%即可认为处于稳定状态。

c 每批样品必须同时制备工作曲线。

18.4.6.2.3 工作曲线的制作:取 8 个 100 mL 容量瓶,先加入适量的纯水(18.4.3.4.1),再分别加入苯系物使用标准溶液(18.4.6.2.2.B.b)0,0.04,0.08,0.40,1.20,2.00,2.80 及 4.00 mL,用纯水稀释至刻度,其质量浓度分别为 0,1,2,10,30,50,70 及 100 μg/L,按样品的处理(18.4.5.3)方式进行顶空分析。以峰高或峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制工作曲线。

18.4.6.3 试验

18.4.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

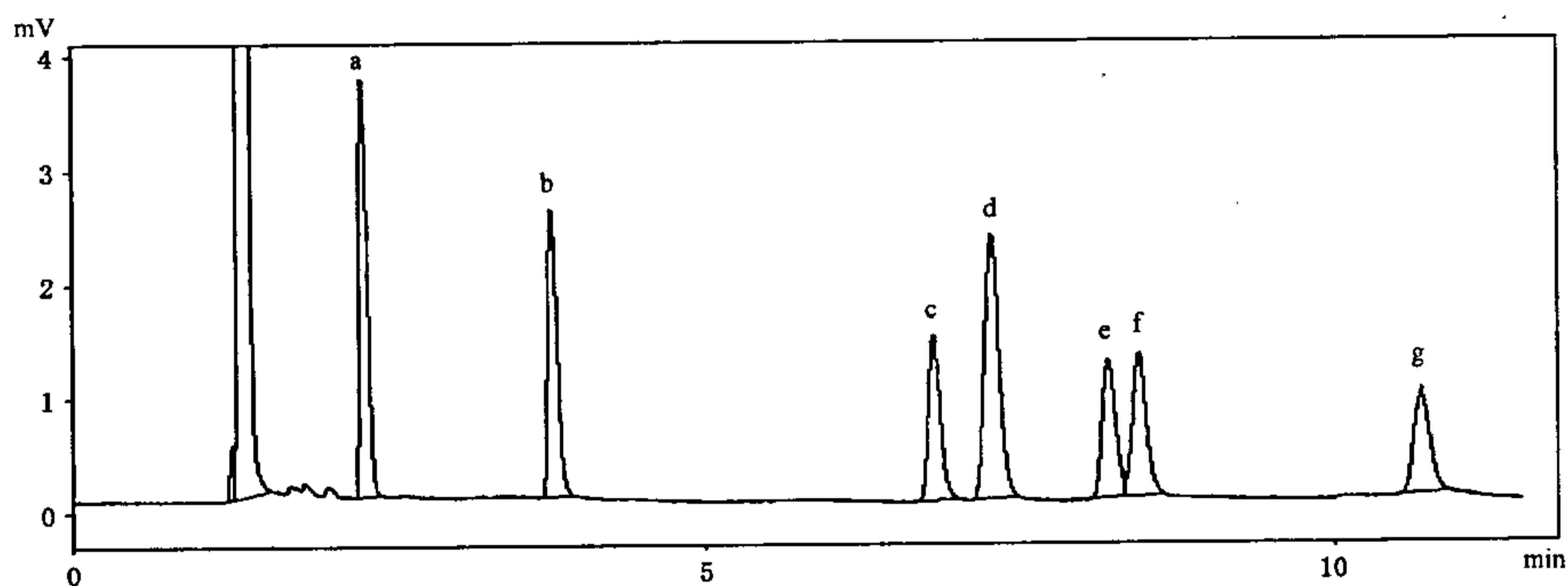
B 进样量:800 μL 。

C 操作:用洁净的微量注射器(18.4.4.5)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱柱中,并立即拔出注射器。

18.4.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

18.4.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 17。



- a——苯;
b——甲苯;
c——乙苯;
d——对、间二甲苯;
e——苯乙烯;
f——邻二甲苯;
g——异丙苯。

图 17 苯系物标准色谱图

B 定性分析:

a 各组分出峰顺序:苯,甲苯,乙苯,对、间二甲苯,苯乙烯,邻二甲苯,异丙苯。

b 各组分保留时间:苯 2.2 min;甲苯 3.7 min;乙苯 6.8 min;对、间二甲苯 7.2 min;苯乙烯 8.1 min;邻二甲苯 8.4 min;异丙苯 10.6 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用微机时自动测量并记录。用记录仪时需人工测量,峰高的测量:组分峰的最高点与基线(峰底)的垂直距离为峰高。

b 计算:根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

18.4.7 结果的表示

18.4.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测样品中组分的数目和名称。

18.4.7.2 定量结果:

18.4.7.2.1 含量的表示方法:以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

18.4.7.2.2 精密度与准确度:两个实验室测定两种浓度的人工合成水样,其相对标准偏差(RSD)见表 7,回收率见表 8。

表 7 测定结果相对标准偏差

组 分	组分浓度/ $(\mu\text{g/L})$	RSD/(%)	组分浓度/ $(\mu\text{g/L})$	RSD/(%)
苯	30	9.0~11	100	3.3~5.2
甲苯	30	7.5~8.6	100	3.5~6.0

表 7(续)

组 分	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	RSD/(%)	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	RSD/(%)
乙苯	30	4.5~9.6	100	5.6~7.2
间、对二甲苯	60	3.3~6.9	200	7.2~8.4
苯乙烯	30	3.3~11	100	6.5~8.5
邻二甲苯	30	7.2	100	8.4~8.7
异丙苯	30	4.4~8.8	100	7.6~9.9

表 8 测定结果回收率

组 分	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/(%)	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/(%)
苯	30	86.7~114	100	96.5~104
甲苯	30	94.0~102	100	97.6~106
乙苯	30	97.3~102	100	95.3~108
间、对二甲苯	60	92.7~104	200	92.5~110
苯乙烯	30	93.1~104	100	94.6~109
邻二甲苯	30	92.3~110	100	90.3~110
异丙苯	30	94.7~112	100	83.4~106

19 甲苯

见第 18 章。

20 二甲苯

见第 18 章。

21 乙苯

见第 18 章。

22 异丙苯

见第 18 章。

23 氯苯

23.1 气相色谱法

23.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中氯苯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中氯苯的测定。

本法最低检测质量为 2.0 ng。若取 250 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.008 mg/L。

在选定的分析条件下,间二氯苯、对二氯苯和对硝基氯苯均不干扰。

23.1.2 原理

用二硫化碳萃取水中氯苯,经浓缩后,用气相色谱氢火焰离子化检测器测定。

23.1.3 试剂和材料

23.1.3.1 载气和辅助气体

23.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

- 23.1.3.1.2 燃气:氢气(>99.6%)。
- 23.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装有 0.5 nm 分子筛的净化管净化。
- 23.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料
使用的溶剂、试剂应不含干扰物质,使用前应测定空白值。
- 23.1.3.2.1 二硫化碳。
- 23.1.3.2.2 无水硫酸钠。
- 23.1.3.2.3 色谱标准物:氯苯,色谱纯。
- 23.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料
- 23.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 23.1.4.1.3 有关内容。
- 23.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。
- 23.1.4 仪器
- 23.1.4.1 气相色谱仪:
- 23.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。
- 23.1.4.1.2 记录仪或工作站。
- 23.1.4.1.3 色谱柱:
- A 色谱柱类型:不锈钢或硬质玻璃填充柱。柱长 2 m,内径 2.5 mm。
- B 填充物:
- a 载体:上试 101 白色担体(60 目~80 目)。
- b 固定液及含量:1.5%有机皂土和 1.5%邻苯二甲酸二壬酯。
- C 涂渍固定液及老化的方法:称取 0.15 g 有机皂土,0.15 g 邻苯二甲酸二壬酯溶于二氯甲烷(23.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入 10 g 101 白色担体(23.1.4.1.3.B.a),摇匀,置于通风橱内于室温下自然挥发,用普通装柱法装柱。
- 将填充好的色谱柱装机,将色谱柱与检测器断开,通氮气,于 160℃老化 24 h。
- 23.1.4.2 微量注射器:10 μL。
- 23.1.4.3 分液漏斗:250 mL。
- 23.1.4.4 KD 浓缩器。
- 23.1.5 样品
- 23.1.5.1 样品的稳定性:水样采集后要尽快进行萃取处理,当天不能处理时,要置于 4℃冰箱内保存。
- 23.1.5.2 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口塞玻璃瓶中。
- 23.1.5.3 水样的萃取:取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中,加入 5.0 mL 二硫化碳(23.1.3.2.1)振摇,时时放气,振荡 5 min,静置分层分出二硫化碳层,再加入 5.0 mL CS₂ 萃取一次,合并两次萃取液,经无水硫酸钠(23.1.3.2.2)脱水干燥。在 KD 浓缩器中于 50℃水浴中浓缩至 1.0 mL,待测。
- 23.1.6 分析步骤
- 23.1.6.1 仪器的调整
- 23.1.6.1.1 气化室温度:160℃。
- 23.1.6.1.2 柱箱温度:130℃。
- 23.1.6.1.3 检测器温度:160℃。
- 23.1.6.1.4 气体流量:载气 40 mL/min~60 mL/min;氢气 45 mL/min;空气 450 mL/min。
- 23.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。
- 23.1.6.2 校准
- 23.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。
- 23.1.6.2.2 标准样品:
- A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备:

a 标准储备溶液的制备:称取氯苯 50.0 mg 于 50 mL 的容量瓶中,用二硫化碳稀释至刻度,此溶液 $\rho(\text{氯苯})=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

b 标准使用溶液的制备:用二硫化碳稀释 10.0 mL 氯苯储备溶液至 100.0 mL,配制成 $\rho(\text{氯苯})=100 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

23.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 6 个 250 mL 容量瓶,分别加入标准使用溶液[23.1.6.2.2.B.b]配制成 0,2.00,5.00,20.0,40.0,60.0 和 80.0 $\mu\text{g/mL}$ 氯苯。各取 1 μL 注入色谱仪,以峰高为纵坐标,含量为横坐标,绘制标准曲线。

23.1.6.3 试验

23.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(23.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

23.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

23.1.6.3.3 色谱图的考查

A 标准色谱图:见图 18。



a——二硫化碳;

b——氯苯。

图 18 氯苯标准色谱图

B 定性分析:

a 各组分出峰顺序:二硫化碳,氯苯。

b 各组分的保留时间:氯苯 1.22 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量,连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对峰底做垂线,垂线与峰底交点到峰顶的距离为峰高。

b 计算:根据色谱峰的峰高在标准曲线上查出各组分的含量按式(10)计算:

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ ——水样中氯苯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——相当于标准曲线上氯苯的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——萃取液体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

23.1.7 结果的表示

23.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

23.1.7.2 定量结果:

23.1.7.2.1 含量的表示:按式(10)计算出水样中各组分含量,以(mg/L)表示。

23.1.7.2.2 精密度和准确度:3个实验室对氯苯的浓度范围为0.02 mg/L~0.28 mg/L的水样重复测定六次,其相对标准偏差为5.1%~5.4%。浓度范围为0.04 mg/L~0.28 mg/L,回收率为88.0%~100%。

24 二氯苯

24.1 气相色谱法

24.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中氯苯系化合物。

本法适用于生活饮用水及其水源水中二氯苯、三氯苯、四氯苯和六氯苯的测定。

本法最低检测质量分别为:二氯苯,1.5 ng;三氯苯,0.050 ng;四氯苯,0.025 ng;六氯苯,0.025 ng。若取250 mL水样经处理后测定,则最低检测质量浓度分别为:二氯苯,2 $\mu\text{g/L}$;三氯苯,0.04 $\mu\text{g/L}$;四氯苯,0.02 $\mu\text{g/L}$;六氯苯,0.02 $\mu\text{g/L}$ 。

在选定的分析条件下六六六,滴滴涕,多氯联苯,对、间、邻硝基氯苯等均不干扰测定。

24.1.2 原理

用石油醚萃取水中氯苯系化合物,经净化后,用电子捕获气相色谱法进行测定。

24.1.3 试剂和材料

24.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

24.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂:使用的溶剂、试剂应不含干扰物质,使用前应测定空白值。

24.1.3.2.1 石油醚:沸程30℃~60℃。

24.1.3.2.2 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)。

24.1.3.2.3 无水硫酸钠:经500℃烘烤4 h后置干燥器中备用。

24.1.3.2.4 苯。

24.1.3.2.5 异辛烷。

24.1.3.2.6 氯化钠:处理方法同24.1.3.2.3。

24.1.3.2.7 硫酸钠溶液(20 g/L):称取20 g无水硫酸钠(24.1.3.2.3)溶于纯水中并稀释至1 000 mL。

24.1.3.2.8 色谱标准物:对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯、五氯苯和六氯苯。

24.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

24.1.3.3.1 色谱柱和填充物见24.1.4.1.3有关内容。

24.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

24.1.4 仪器

24.1.4.1 气相色谱仪:

24.1.4.1.1 电子捕获检测器。

24.1.4.1.2 记录仪或工作站。

24.1.4.1.3 色谱柱：

A 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱。柱长 2 m，内径 2 mm。

B 填充物：

a 载体：上试 101 白色担体(硅烷化 80 目~100 目)或 Chromosorb W(AW-DMCS 60 目~80 目)。

b 固定液及含量：2%有机皂土和 2%DC-200。

C 涂渍固定液及老化的方法：称取 0.2 g 有机皂土，0.2 g DC-200 溶于二氯甲烷(24.1.3.3.2)溶剂中，待完全溶解后加入 10 g 载体(24.1.4.1.3.B.a)，摇匀，置于通风橱内于室温下自然挥发。用普通装柱法装柱。

将填充好的色谱柱装机，将色谱柱与检测器断开，通氮气，于 160℃老化 24 h。

24.1.4.2 微量注射器：10 μL。

24.1.4.3 分液漏斗：500 mL。

24.1.4.4 KD 浓缩器。

24.1.5 样品

24.1.5.1 样品的稳定性：水样采集后要尽快进行萃取处理，如当天不能处理，在采样时每升水样中加 1.0 mL 硫酸(24.1.3.2.2)，并置于 4℃冰箱内，保存期 4 d。经过萃取处理后的试样可在 4℃冰箱内保存 40 d。

24.1.5.2 水样的采集及保存方法：水样采集在磨口塞玻璃瓶中。

24.1.5.3 水样的萃取：取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中，加 5 g 氯化钠(24.1.3.2.6)溶解后，再加入 20 mL 石油醚(24.1.3.2.1)振摇，时时放气，然后置于振荡器上振荡 10 min，取下，弃去水相。萃取液中加 2.5 mL 硫酸(24.1.3.2.2)轻轻振摇(防止发热，注意时时放气)，静止分层弃去硫酸层，重复操作，直至硫酸层无色为止。加入 25 mL 硫酸钠溶液(24.1.3.2.7)，振摇洗去残留硫酸，静止分层，弃去水相。石油醚经无水硫酸钠(24.1.3.2.3)脱水干燥。用少量的石油醚(24.1.3.2.1)洗涤锥形瓶和无水硫酸钠层，合并洗脱液于 KD 浓缩器中。于 50℃~70℃水浴中浓缩至 1.0 mL，待测。

24.1.6 分析步骤

24.1.6.1 仪器的调整

24.1.6.1.1 气化室温度：160℃。

24.1.6.1.2 柱箱温度：120℃。

24.1.6.1.3 检测器温度：160℃。

24.1.6.1.4 载气流量：40 mL/min~60 mL/min。

24.1.6.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

24.1.6.2 校准

24.1.6.2.1 定量分析中的校准方法：外标法。

24.1.6.2.2 标准样品：

A 使用次数：每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线或用校正因子计算。

B 标准样品的制备：

a 标准储备溶液的制备：取对二氯苯、间二氯苯、邻二氯苯、五氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯和六氯苯各 100 mg 分别置于 100 mL 容量瓶中，加异辛烷(24.1.3.2.5)溶解后，并稀释到刻度(六氯苯需先用少量苯溶解)，此溶液 $\rho(\text{氯苯系物})=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

b 标准中间溶液的制备：取 10.0 mL 二氯苯储备液，用异辛烷稀释至 100.0 mL，配制成 $\rho(\text{二氯苯})=100 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。将 1.00 mL 三氯苯、四氯苯、五氯苯和六氯苯储备液稀释成 $\rho(\text{三氯苯、四氯苯、五氯苯、六氯苯})=10.00 \text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

c 混合标准使用溶液的制备:根据检测器的灵敏度及线性要求,用石油醚配制适应浓度的混合标准使用溶液。

C 气相色谱法中使用标准品的条件:

a 标准样品进样体积应与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

24.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 6 个 250 mL 容量瓶,分别加入混合标准使用溶液(24.1.6.2.2.B.c),配制成 0,10.0,20.0,40.0,80.0 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的二氯苯。0,5.0,10.0,20.0,30.0 和 40.0 $\mu\text{g/L}$ 的三氯苯、四氯苯、五氯苯、六氯苯的标准系列。取 5 μL 注入色谱仪,以峰高为纵坐标,含量为横坐标,绘制标准曲线。

24.1.6.3 试验

24.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

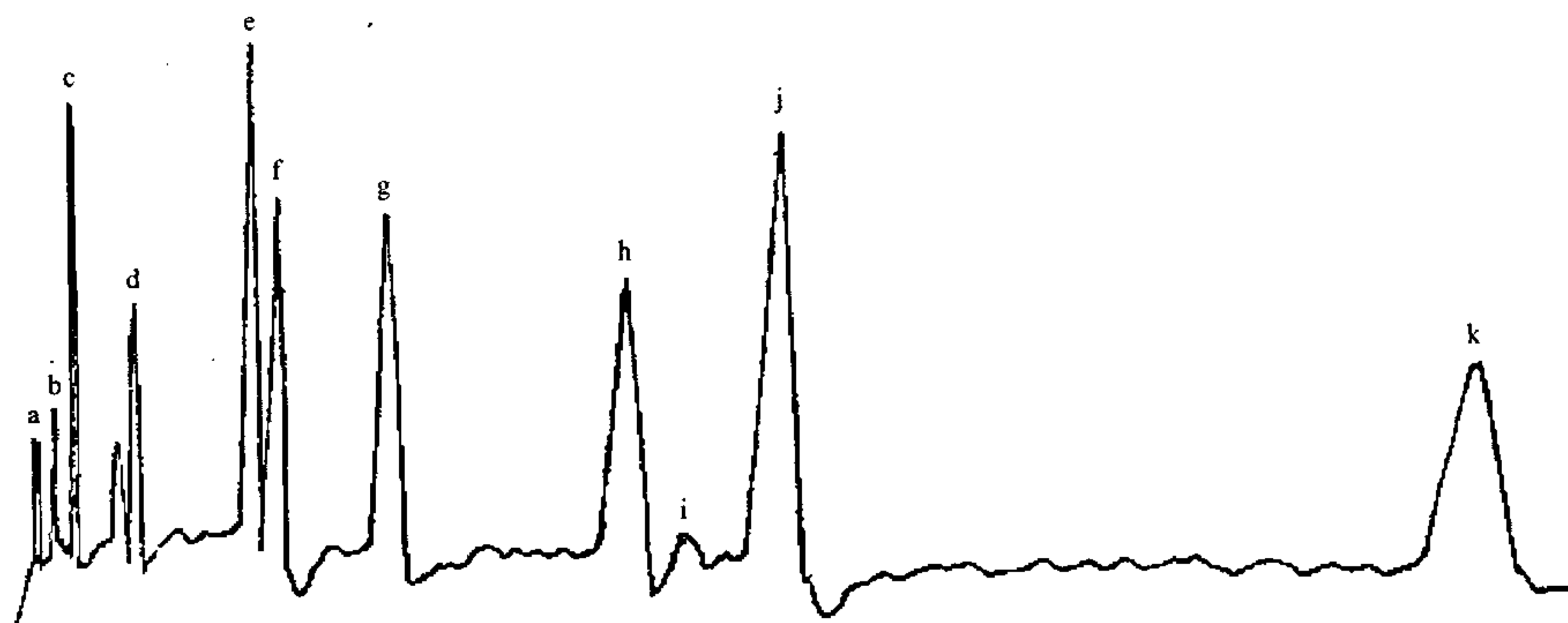
B 进样量:5 μL 。

C 操作:用洁净微量注射器(24.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

24.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

24.1.6.3.3 色谱图的考查:

A 标准色谱图:见图 19。



a——对二氯苯;

b——间二氯苯;

c——1,3,5-三氯苯;

d——邻二氯苯;

e——1,2,4-三氯苯;

f——1,2,3,5-四氯苯;

g——1,2,4,5-四氯苯;

h——1,2,3-三氯苯;

i——1,2,3,4-四氯苯;

j——五氯苯;

k——六氯苯。

图 19 标准色谱图

B 定性分析:

- a 各组分出峰顺序:对二氯苯;间二氯苯;1,3,5-三氯苯;邻二氯苯;1,2,4-三氯苯;1,2,3,5-四氯苯;1,2,4,5-四氯苯;1,2,3-三氯苯;1,2,3,4-四氯苯;五氯苯和六氯苯。
- b 各组分的保留时间:对二氯苯 1.867 min;间二氯苯 2.383 min;1,3,5-三氯苯 3.017 min;邻二氯苯 4.65 min;1,2,4-三氯苯 4.883 min;1,2,3,5-四氯苯 8.333 min;1,2,4,5-四氯苯 9.283 min;1,2,3-三氯苯 13.333 min;1,2,3,4-四氯苯 20.033 min;五氯苯 24 min 和六氯苯 45.217 min。

C 定量分析:

- a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对峰底做垂线,垂线与峰底交点到峰顶的距离为峰高。
- b 计算:根据色谱峰的峰高在标准曲线上查出各组分的含量按式(11)计算;如果用单标准定量,按式(12)计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- ρ ——水样中氯苯系化合物单个组分的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- ρ_1 ——相当于标准曲线上氯苯系化合物的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_1 ——萃取液体积,单位为毫升(mL);
- V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

$$\rho = \frac{h_1 \times \rho_1}{h \times K} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- ρ ——水样中氯苯系化合物单个组分的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- h_1 ——水样中氯苯系化合物单个组分的峰高,单位为毫米(mm);
- h ——标准中氯苯化合物单个组分的峰高,单位为毫米(mm);
- ρ_1 ——标准溶液的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- K ——浓度系数,水样体积和萃取液最后定容体积的比值。

24.1.7 结果的表示

24.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

24.1.7.2 定量结果:

24.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(11)或式(12)计算出水样中各组分含量,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

24.1.7.2.2 精密度和准确度

3个实验室对二氯苯浓度范围为 $30 \mu\text{g/L} \sim 2\,300 \mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定,其相对标准偏差为 $4.0\% \sim 12\%$;测定浓度范围为 $16 \mu\text{g/L} \sim 14\,000 \mu\text{g/L}$ 的水样,回收率为 $82.7\% \sim 107\%$ 。

3个实验室对三氯苯浓度范围为 $7.3 \mu\text{g/L} \sim 330 \mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定,其相对标准偏差为 $2.6\% \sim 9.6\%$,浓度范围为 $8.0 \mu\text{g/L} \sim 2\,000 \mu\text{g/L}$ 的水样,其回收率为 $87.5\% \sim 98.0\%$ 。

3个实验室对四氯苯浓度范围为 $3.85 \mu\text{g/L} \sim 170 \mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定,其相对标准偏差为 $2.5\% \sim 8.2\%$,浓度范围为 $4.0 \mu\text{g/L} \sim 200 \mu\text{g/L}$ 的水样,其回收率为 $85.5\% \sim 91.0\%$ 。

3个实验室对六氯苯浓度范围为 $1.77 \mu\text{g/L} \sim 42 \mu\text{g/L}$ 的水样进行重复测定,其相对标准偏差为 $5.8\% \sim 7.1\%$,浓度范围为 $2.0 \mu\text{g/L} \sim 50 \mu\text{g/L}$ 的水样,回收率为 $81.1\% \sim 91.0\%$ 。

25 1,2-二氯苯

见第24章。

26 1,4-二氯苯

见第 24 章。

27 三氯苯

见第 24 章。

28 四氯苯

见第 24 章。

29 硝基苯

29.1 气相色谱法

29.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中硝基苯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中硝基苯的测定。

本法的最低检测质量为 0.01 ng,若取 500 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.5 μg/L。

29.1.2 原理

本法是将水样用 H₂SO₄ 酸化(或酸化、蒸馏)、苯萃取后用带电子捕获检测器的气相色谱法测定。

29.1.3 试剂和材料

29.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

29.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料:

29.1.3.2.1 纯水:色谱检验无待测组分。

29.1.3.2.2 无水硫酸钠:在 300℃烘箱中烘烤 4 h,置于干燥器中冷却至室温。

29.1.3.2.2 苯:优级纯,色谱检验无被测组分。

29.1.3.2.3 正己烷:优级纯,色谱检验无被测组分。

29.1.3.2.4 色谱标准物:硝基苯(>99%)。

29.1.4 仪器

29.1.4.1 气相色谱仪:

29.1.4.1.1 电子捕获检测器。

29.1.4.1.2 色谱柱:FFAP(25 m×0.32 mm)毛细管色谱柱,或者相同极性的毛细管色谱柱。

29.1.4.2 样品瓶:1 000 mL 具塞磨口玻璃瓶。

29.1.4.3 分液漏斗:100 mL,500 mL。

29.1.4.4 微量进样器:10 μL。

29.1.4.5 比色管:25 mL。

29.1.5 样品

29.1.5.1 样品的稳定性:样品待测组分易挥发,需避光低温保存,尽快测定。

29.1.5.2 样品的采集:采集后 7 d 内完成萃取,萃取前样品在 4℃保存,萃取后 40 d 内完成分析。

29.1.5.3 样品的处理:摇匀水样,准确量取 500 mL 置入 500 mL 分液漏斗中,加入 25 mL 苯,摇动,放出气体。再振荡萃取 3 min~5 min,静置 10 min,两相分层,弃去水相,置入事先盛有少许无水硫酸钠的具塞离心管中,备色谱分析用。

29.1.6 分析步骤

29.1.6.1 仪器的调整

29.1.6.1.1 气化室温度:310℃。

29.1.6.1.2 柱温:160℃。

29.1.6.1.3 检测器温度:315℃。

29.1.6.1.4 载气流量:2.0 mL/min。

29.1.6.1.5 分流比:11:1。

29.1.6.1.6 尾吹气流量:50 mL/min。

29.1.6.2 校准

29.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

29.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制工作曲线或用相应因子进行计算。

B 标准样品的制备:

a 标准储备液的制备:称取硝基苯标准物(29.1.3.2.4)0.1000 g,置于容量瓶中,用苯(29.1.3.2.2)溶解,定容至 100 mL,在 4℃ 避光保存,可保存 6 个月。

b 标准使用液的制备:吸取 1 mL 硝基苯标准储备溶液(29.1.6.2.2.B.a),用苯(29.1.3.2.2)定容至 10 mL 的容量瓶中,此溶液中硝基苯浓度为 100 mg/L,再取 1 mL 此标液,用苯定容至 10 mL 的容量瓶中,此溶液中硝基苯浓度为 10 mg/L。如此逐级稀释至 $\rho=1 \mu\text{g/mL}$ 。

C 气相色谱中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。

b 在工作范围内相对标准偏差小于 10%即可认为处于稳定状态。

c 每批样品必须同时制备工作曲线。

29.1.6.2.3 工作曲线的制作:分别取 0.10,0.20,0.50,0.80,1.00 mL 标准使用液(29.1.6.2.2.B.b)用正己烷定容至 10 mL,此即为标准系列 0.01,0.02,0.05,0.08,0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。进样 1 μL 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制工作曲线。

29.1.6.3 试验

29.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1 μL 。

29.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

29.1.6.3.3 色谱图的考察:

A 标准色谱图:见图 20。

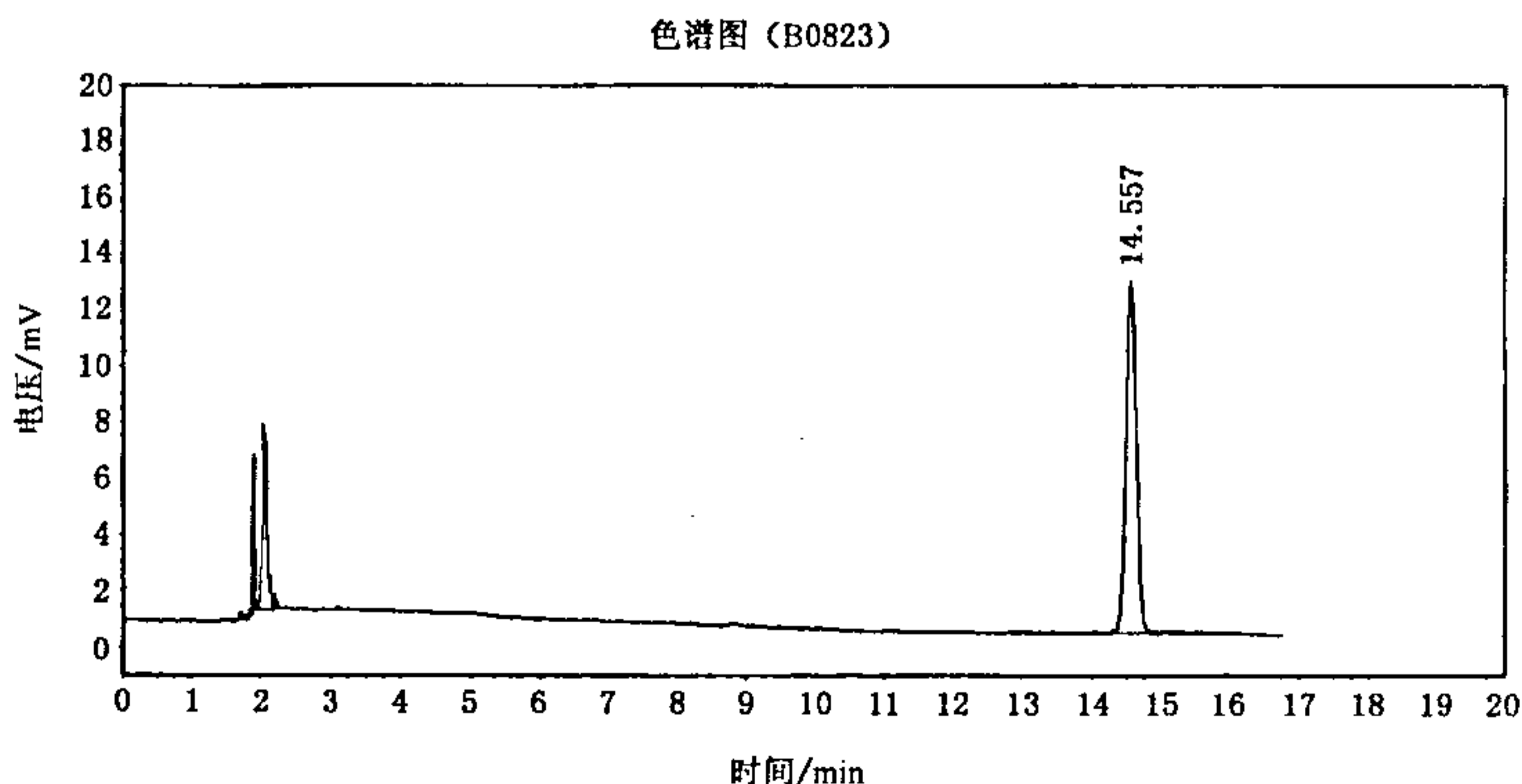


图 20 硝基苯标准色谱图

B 定性分析:硝基苯保留时间 14.557 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:可量峰高或峰面积,用微机时自动测量并记录。用记录仪时需人工测量,峰高的测量:组分峰的最高点与基线(峰底)的垂直距离为峰高。

b 计算:根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

29.1.7 结果的表示

29.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测样品中组分的数目和名称。

29.1.7.2 定量结果:

29.1.7.2.1 含量的表示方法:直接从标准曲线上查出水样中硝基苯的质量浓度,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

29.1.7.2.2 精密度和准确度:1个实验室测定加硝基苯标准的水样,其相对标准偏差为 1.0%~6.4%,回收率为 90.7%~97.9%。

30 三硝基甲苯

30.1 气相色谱法

30.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的三硝基甲苯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中的三硝基甲苯的测定。

本法最低检测质量为 0.20 μg ,若取 100 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.4 mg/L。

水中硝基苯类、硝基氯苯类均不干扰测定。

30.1.2 原理

水中微量三硝基甲苯在酸性介质中经二氯甲烷萃取浓缩后,可用带氢火焰检测器的气相色谱仪分别测定各种硝基苯异构体的含量。

30.1.3 试剂和材料

30.1.3.1 载体和辅助气体

30.1.3.1.1 载体:高纯氮(99.999%)。

30.1.3.1.2 氢气(>99.6%)。

30.1.3.1.3 压缩空气:经硅胶、活性炭或 0.5 nm 分子筛净化处理。

30.1.3.2 配制标准品和样品预处理时使用的试剂

30.1.3.2.1 2,4,6-三硝基甲苯。

30.1.3.2.2 硝基甲烷:化学纯。

30.1.3.2.3 二氯甲烷:经色谱检查应无干扰峰,必要时用全玻璃蒸馏器蒸馏。

30.1.3.2.4 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$)。

30.1.3.2.5 无水硫酸钠:经 400℃灼烧 2 h,密封储存。

30.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

30.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 30.1.4.1.3 有关内容。

30.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:三氯甲烷。

30.1.4 仪器

30.1.4.1 气相色谱仪:具程序升温控制器。

30.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

30.1.4.1.2 记录仪或工作站。

30.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱长 2 m,内径 2 mm。

B 填充物:

a 载体:Chromosorb Hp 60 目~80 目。

b 固定液及含量:5%二甲基硅酮(SE-30)。

C 涂渍固定液方法:称取 0.5 g SE-30 溶于三氯甲烷(30.1.3.3.2)中,然后加入 10 g 载体(30.1.4.1.3.B.a)摇匀,置于室温下自然挥干,装柱。

D 色谱柱老化:将色谱柱进口端接到色谱系统,出口端与检测器断开,通氮气于 220℃老化 24 h。

30.1.4.2 微量注射器:10 μL。

30.1.4.3 电动振荡器。

30.1.4.4 分液漏斗:125 mL~250 mL。

30.1.4.5 电恒温水浴。

30.1.4.6 KD 浓缩器。

30.1.5 样品

30.1.5.1 样品稳定性:三硝基甲苯对光照不稳定。

30.1.5.2 水样采集及储存方法:用玻璃瓶采集水样避光保存,于 2 d 内分析完毕。

30.1.5.3 水样预处理:

30.1.5.3.1 水样的萃取:取 100 mL 水样于 125 mL~250 mL 分液漏斗中,加 5 mL 盐酸(30.1.3.2.4),混匀。放置 3 min 后,依次用 15 mL、10 mL 和 5 mL 二氯甲烷(30.1.3.2.3)振荡萃取 3 min,静置分层,二氯甲烷相通过预先装有无水硫酸钠的筒形漏斗,收集于 KD 浓缩器。

30.1.5.3.2 样品浓缩:于 KD 浓缩器(30.1.4.6)中加入 1 mL 硝基甲烷,混匀,于 40℃水浴中浓缩至 1.0 mL,供测定用。

30.1.6 分析步骤

30.1.6.1 仪器的调整

30.1.6.1.1 气化室温度:210℃。

30.1.6.1.2 柱温:起始温度 100℃,保持 3 min,升温速率 20℃/min,终止温度 210℃,保持 1 min。

30.1.6.1.3 检测器温度:210℃。

30.1.6.1.4 气体流量:载气 50 mL/min;氢气 35 mL/min;空气 350 mL/min。

30.1.6.2 校准

30.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

30.1.6.2.2 样品标准溶液的制备:精确称取 0.100 0 g 2,4,6 三硝基甲苯(TNT),置于 100 mL 容量瓶中,用硝基甲烷溶解,并定容至刻度,此溶液浓度 $\rho(2,4,6\text{-三硝基甲苯})=1\text{ mg/mL}$ 。密封、避光、低温保存。

30.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 8 个 10 mL 容量瓶,分别加入标准溶液(30.1.6.2.2)0,0.1,0.2,0.4,0.6,0.8 和 1.0 mL,用硝基甲烷稀释至刻度,使其浓度为 0,10,20,30,40,60,80 和 100 μg/mL 的标准系列,分别取 5 μL 注入色谱仪,测得峰高,以峰高对浓度绘制标准曲线。

30.1.6.3 试验

30.1.6.3.1 进样

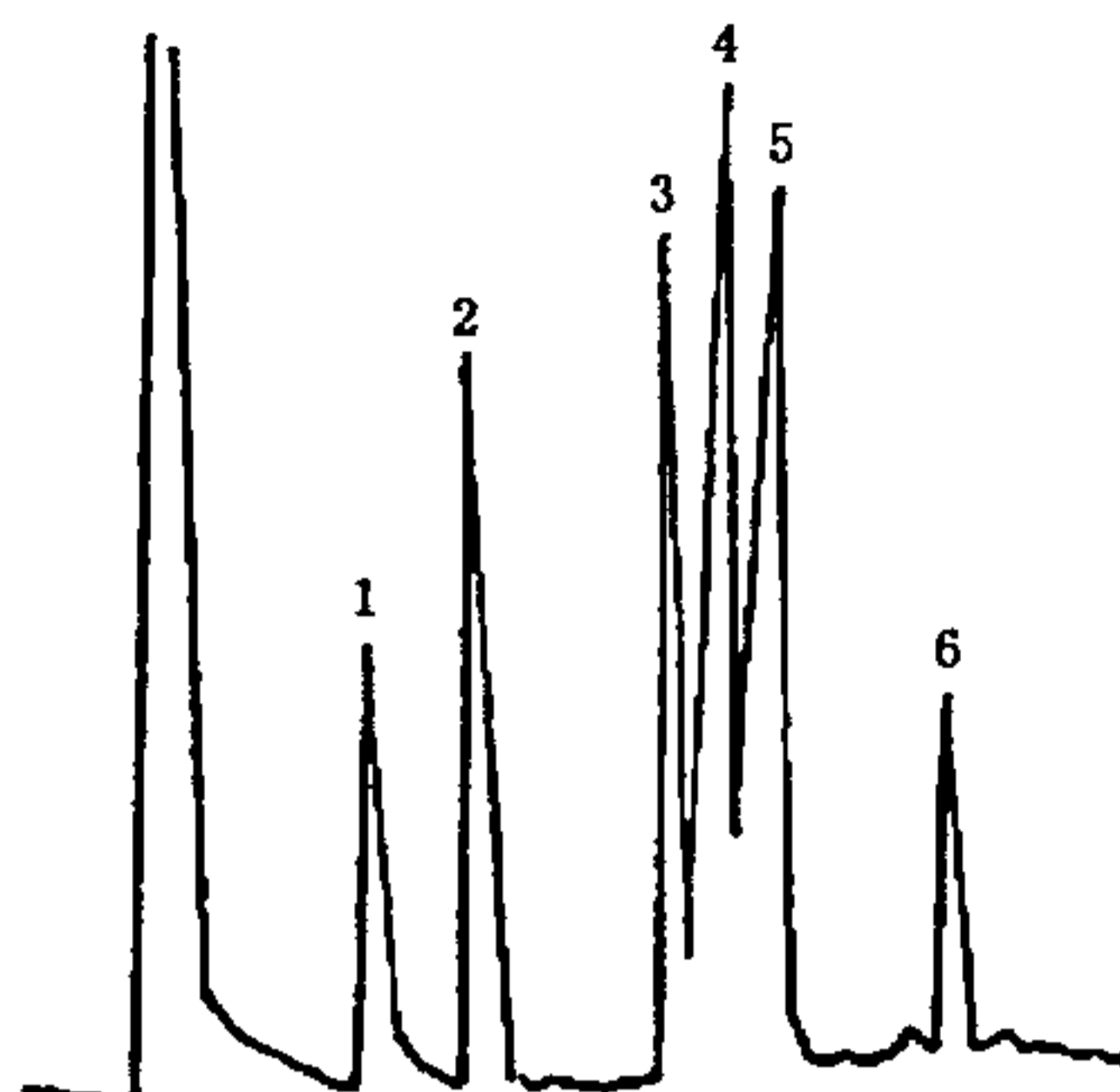
A 进样方式:直接进样。

B 进样量:5 μL。

C 操作:用洁净的注射器(30.1.4.2)于待测的样品中抽取几次,排出气泡,取所需体积,迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

30.1.6.3.2 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 21。



- 1——邻-硝基甲苯；
 2——间-硝基甲苯；
 3——2,5-二硝基甲苯；
 4——2,4-二硝基甲苯；
 5——3,4-二硝基甲苯；
 6——2,4,6-三硝基甲苯。

图 21 三硝基甲苯标准色谱图

B 定性分析：

- a 组分出峰顺序：邻-硝基甲苯；间-硝基甲苯；2,5-二硝基甲苯；2,4-二硝基甲苯；3,4-二硝基甲苯；2,4,6-三硝基甲苯。
 b 保留时间：邻-硝基甲苯 2.85 min；间-硝基甲苯 3.77 min；2,5-二硝基甲苯 6.85 min；2,4-二硝基甲苯 7.26 min；3,4-二硝基甲苯 7.44 min；2,4,6-三硝基甲苯 8.42 min。

C 定量分析：

- a 色谱峰的测量：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高的最大值对峰底做垂线，垂线与峰底的交点到峰顶的距离为峰高。
 b 计算：根据样品峰高从标准曲线上查得相应的三硝基甲苯的浓度，计算见式(13)：

$$\rho(\text{TNT}) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中：

- $\rho(\text{TNT})$ ——水样中三硝基甲苯的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；
 ρ_1 ——相当于标准曲线上三硝基甲苯的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
 V_1 ——萃取液体积，单位为毫升(mL)；
 V ——水样的体积，单位为毫升(mL)。

30.1.7 结果的表示

30.1.7.1 定性结果：根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测组分数目及组分名称。

30.1.7.2 定量结果：

30.1.7.2.1 含量的表示方法：按式(13)计算水样中组分的含量，以毫克每升(mg/L)表示。

30.1.7.2.2 精密度和准确度：6个实验室对三硝基甲苯浓度为 2 mg/L~10 mg/L 的水样进行测定，回收率为 95.0%~105%，相对标准偏差均小于 5.0%；浓度在 0.5 mg/L~2 mg/L 时，回收率为 84.0%~96.0%，相对标准偏差为 8.0%。

31 二硝基苯

31.1 气相色谱法

31.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中二硝基苯类和硝基氯苯类化合物。

本法适用于生活饮用水及其水源水中二硝基苯类和硝基氯苯类化合物的测定。

本法最低检测质量分别为：间-硝基氯苯、对-硝基氯苯、邻-硝基氯苯，0.020 μg；对-二硝基苯，0.040 μg；间-二硝基苯，0.20 μg；邻-二硝基苯，0.10 μg；2,4-二硝基氯苯，0.10 μg。若取 250 mL 水样经处理后测定，则最低检测质量浓度分别为：间-硝基氯苯、对-硝基氯苯、邻-硝基氯苯，0.04 mg/L；对-二硝基苯，0.08 mg/L；间-二硝基苯，0.4 mg/L；邻-二硝基苯，0.2 mg/L；2,4-二硝基氯苯，0.2 mg/L。若取 500 mL 水样经处理后测定，则最低检测质量浓度分别为：间-硝基氯苯、对-硝基氯苯、邻-硝基氯苯，0.02 mg/L；对-二硝基苯，0.04 mg/L；间-二硝基苯，0.2 mg/L；邻-二硝基苯，0.1 mg/L；2,4-二硝基氯苯，0.1 mg/L。

在本操作条件下 0.2 mg/L 的硝基苯和邻-硝基甲苯，2 mg/L 的三氯苯和六氯苯，3 mg/L 的 DDT，0.2 mg/L 以下的六六六均不干扰测定。

31.1.2 原理

水中二硝基苯类、硝基氯苯类化合物经溶剂萃取(用苯与乙酸乙酯混合溶剂)或用 GDX-502 聚二乙烯基苯多孔小球吸附，浓缩，用电子捕获检测器测定。其出峰顺序为：间-硝基氯苯，对-硝基氯苯，邻-硝基氯苯，对-二硝基苯，间-二硝基苯，邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯。测定结果用各异构体质量浓度之和表示。

31.1.3 试剂和材料

31.1.3.1 载气：高纯氮气(99.999%)。

31.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂：

31.1.3.2.1 苯(重蒸馏)。

31.1.3.2.2 乙酸乙酯。

31.1.3.2.3 无水硫酸钠：经 350℃ 灼烧 4 h，储存于密闭的容器中。

31.1.3.2.4 GDX-502 聚二乙烯基苯多孔小球(80 目~100 目)。

31.1.3.2.5 色谱标准物：对-硝基氯苯，间-硝基氯苯，邻-硝基氯苯，对-硝基氯苯，间-硝基氯苯，对-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯(色谱纯或分析纯)。

31.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料：

31.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 31.1.4.1.3 有关内容。

31.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂：丙酮。

31.1.4 仪器

31.1.4.1 气相色谱仪

31.1.4.1.1 电子捕获检测器。

31.1.4.1.2 记录仪或工作站。

31.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型：硬质玻璃填充柱，长 2 m，内径 3 mm。

B 填充物：

a 载体：Chromasorb W 60 目~80 目。

b 固定液及含量：5% 丁二酸二乙二醇聚酯(DEGS)。

C 涂渍固定液的方法及老化的方法：将载体 Chromosorb W(60 目~80 目)(31.1.4.1.3.B.a)用溴化钾溶液(50g/L)浸泡 2 h 后，过滤烘干。称取 0.5 g DEGS 于蒸发皿中，用丙酮溶解，然后

加入 10.0 g 上述载体,轻轻摇动,使载体与固定液混匀,于红外灯下挥干溶剂。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,将填充好的色谱柱装机通氮气,流量 5 mL/min~10 mL/min,于柱温 200℃,老化 24 h。

31.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

31.1.4.3 分液漏斗:500 mL。

31.1.4.4 KD 浓缩器。

31.1.4.5 玻璃吸附管,按图 22 自制。

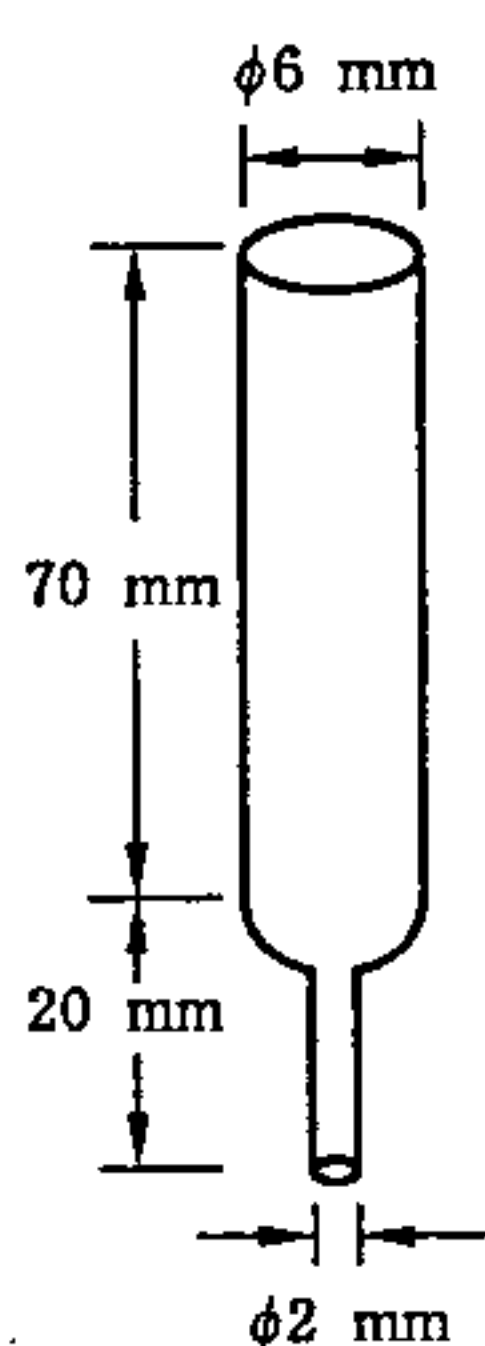


图 22 玻璃吸附管

31.1.4.6 玻璃棉。

31.1.4.7 磨口玻璃瓶。

31.1.5 样品

31.1.5.1 水样的采集及保存方法:用玻璃瓶采集水样,盖紧瓶塞。如不能立即测定,需置 4℃ 冰箱中保存。

31.1.5.2 样品的预处理:

31.1.5.2.1 水样的萃取:取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗(31.1.4.3)中,加入 50 mL 乙酸乙酯(31.1.3.2.2)振摇 5 min,静置分层。分出乙酸乙酯层后,再加入 20 mL 苯(31.1.3.2.1),振摇 5 min,静止分层分出苯层,与乙酸乙酯合并。加入 1 g 无水硫酸钠(31.1.3.2.3)脱水,在 70℃ 水浴上减压,浓缩至 1.0 mL 供分析用。

31.1.5.2.2 水样的吸附:取 250 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中(31.1.4.3),连接好吸附装置,然后以 3 mL/min 的流量进行抽滤,抽滤结束后取下吸附柱,用吸球吹去柱内残留水。加 10 mL 苯洗脱,收集洗液于 KD 浓缩瓶中,浓缩定容至 1.0 mL 供分析用。

31.1.6 分析步骤

31.1.6.1 调整仪器

31.1.6.1.1 气化室温度:200℃。

31.1.6.1.2 柱箱温度:160℃。

31.1.6.1.3 检测器温度:200℃。

31.1.6.1.4 载气流量:20 mL/min。

31.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

31.1.6.2 校准

31.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

31.1.6.2.2 标准样品:

- A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制新的校准曲线或用其响应因子进行计算。
- B 标准样品的制备:
 - a 标准储备溶液的制备:准确称取间-硝基氯苯,对-硝基氯苯,邻-硝基氯苯,对-二硝基苯,间-二硝基苯,邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯各 0.500 g 分别于 50 mL 容量瓶中用苯溶解,并稀释至刻度。此溶液 $\rho(\text{硝基氯苯类})=10 \text{ mg/mL}$, $\rho(\text{二硝基苯,二硝基氯苯})=10 \text{ mg/mL}$ 。
 - b 标准中间溶液的制备:分别取标准储备溶液(31.1.6.2.2.B.a)硝基氯苯类,邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯 10 mL,对-二硝基苯和间-二硝基苯 20 mL 于 100 mL 容量瓶中用苯稀释至刻度,此溶液为 $\rho(\text{硝基氯苯类,邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯})=1 \text{ mg/mL}$; $\rho(\text{对-二硝基苯,间-二硝基苯})=2 \text{ mg/mL}$ 。
- C 气相色谱法中使用标准品的条件:
 - a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值。
 - b 在工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。
 - c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

31.1.6.2.3 标准使用溶液的配制:将硝基氯苯类和二硝基苯类标准溶液分别稀释成下列浓度:

- a 对-硝基氯苯:0,0.025,0.050,0.075 和 0.10 $\mu\text{g/mL}$;
- b 间-硝基氯苯:0,0.025,0.050,0.075 和 0.10 $\mu\text{g/mL}$;
- c 邻-硝基氯苯:0,0.025,0.050,0.075 和 0.10 $\mu\text{g/mL}$;
- d 对-二硝基苯:0,0.050,0.10,0.15 和 0.20 $\mu\text{g/mL}$;
- e 间-二硝基苯:0,0.50,1.0,1.5 和 2.0 $\mu\text{g/mL}$;
- f 邻-二硝基苯:0,0.25,0.50,0.75 和 1.0 $\mu\text{g/mL}$;
- g 2,4-二硝基氯苯:0,0.25,0.50,0.75 和 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

然后,按硝基氯苯类和二硝基苯类的各组分线性范围,配成不同浓度的混合标准溶液。

31.1.6.2.4 标准曲线的绘制:取混合标准溶液注入气相色谱仪,按 31.1.6.1 测定,以峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

31.1.6.3 试验

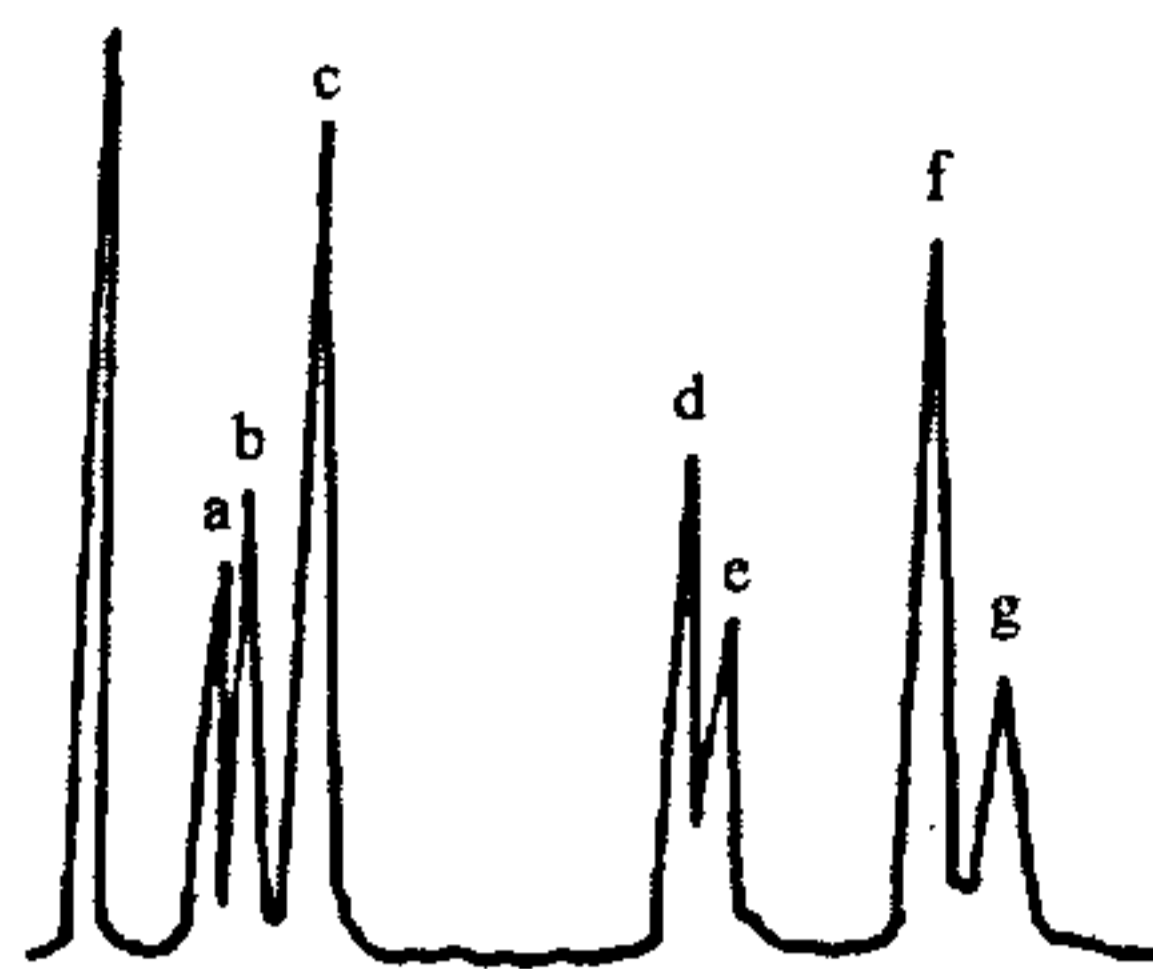
31.1.6.3.1 进样:

- A 进样方式:直接进样。
- B 进样量:一般为 2 μL 。
- C 操作:用洁净微量注射器(31.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积,迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。

31.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

31.1.6.3.3 色谱图的考查:

- A 标准色谱图:见图 23。
- B 定性分析:
 - a 各组分出峰顺序:间-硝基氯苯;对-硝基氯苯;邻-硝基氯苯;对二硝基苯;间-二硝基苯;邻-二硝基苯和 2,4-二硝基氯苯。
 - b 各组分保留时间:间-硝基氯苯 1.5 min;对-硝基氯苯 1.683 min;邻-硝基氯苯 2 min;对-二硝基苯 10.417 min;间-二硝基苯 10.933 min;邻-二硝基苯 15.783 min 和 2,4-二硝基氯苯 17.917 min。



- a——间-硝基氯苯；
 b——对-硝基氯苯；
 c——邻-硝基氯苯；
 d——对-二硝基苯；
 e——间-二硝基苯；
 f——邻-二硝基苯；
 g——2,4-二硝基氯苯。

图 23 二硝基苯类和硝基氯苯类化合物标准色谱图

C 定量分析：

a 色谱峰的测量：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高的极大值对峰底做垂线，此线与峰底相交，交点与峰顶的距离即为峰高。

b 计算：通过色谱峰高，在标准曲线上查出各化合物的含量，按式(14)进行计算。

$$\rho(B) = \frac{\rho_1 \times V_1 \times 1\,000}{V} \dots\dots\dots(14)$$

式中：

$\rho(B)$ ——水样中的各某化合物质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_1 ——相当于标准的某化合物的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V_1 ——萃取浓缩液体积，单位为毫升(mL)；

V ——水样体积，单位为毫升(mL)。

31.1.7 结果的表示

31.1.7.1 定性结果：根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

31.1.7.2 定量结果：

31.1.7.2.1 含量的表示方法：按式(14)计算水样各组分含量，以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

31.1.7.2.2 精密度和准确度：

同一实验室对不同浓度的加标水样测定结果，二硝基苯质量浓度在 0.068 mg/L~3.4 mg/L 时相对标准偏差为 3.4%~8.2%；二硝基苯质量浓度在 0.16 mg/L~4.0 mg/L 时，平均回收率为 87.0%。

对不同质量浓度的加标水样测定结果，硝基氯苯质量浓度在 0.070 mg/L~0.095 mg/L 时相对标准偏差为 6.7%~7.4%；质量浓度在 0.16 mg/L~4.0 mg/L 时平均回收率为 92.0%。

对不同质量浓度的加标水样测定结果，硝基氯苯质量浓度在 0.70 mg/L~3.76 mg/L 时相对标准偏差为 3.4%~4.8%；质量浓度在 0.16 mg/L~4.0 mg/L 时平均回收率为 88.0%。

32 硝基氯苯

见第 31 章。

33 二硝基氯苯

见第 31 章。

34 氯丁二烯

34.1 顶空气相色谱法

34.1.1 范围

本标准规定了用顶空气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的氯丁二烯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中氯丁二烯的测定。

本法最低检测质量浓度为 0.002 mg/L。

在选定的条件下,乙烯基乙炔、乙醛和二氯丁烯不干扰测定。但不洁净的样品瓶将影响测定,应采取相应的净化措施。

34.1.2 原理

在密闭的顶空瓶中,易挥发的氯丁二烯分子从液相逸出液面至上部空间的气体中,在一定的温度下,氯丁二烯的分子在气液两相之间达到动态平衡,此时氯丁二烯在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比,通过对气相中氯丁二烯浓度的测定,即可计算水样中氯丁二烯的浓度。

34.1.3 试剂和材料

34.1.3.1 载气和辅助气体

34.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

34.1.3.1.2 燃气:纯氢(>99.6%)。

34.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装 0.5 nm 分子筛的净化管净化。

34.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

34.1.3.2.1 纯水:蒸馏水经纯氮吹气 1 h。

34.1.3.2.2 无水硫酸钠。

34.1.3.2.3 氯丁二烯:取车间精制品,重蒸馏,含量大于 99.5%。

34.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料

34.1.3.3.1 色谱柱和填充物,见 34.1.4.1.3 有关内容。

34.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

34.1.4 仪器

34.1.4.1 气相色谱仪

34.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

34.1.4.1.2 记录仪或工作站。

34.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:不锈钢填充柱,柱长 2 m,内径 4 mm。

B 填充物:

a 载体:红色 6201 载体,60 目~80 目经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:10%聚乙二醇己二酸酯,10%阿皮松 L。

C 涂渍固定液及老化的方法:将 10%聚乙二醇己二酸酯和 10%阿皮松 L 分别涂在 60 目~80 目的红色 6201 担体上,以 5:1 比例混合。采用普通装柱法装柱。将填充好的色谱柱装机通氮气,流量 5 mL/min~10 mL/min,于柱温 120℃,老化 10 h。

34.1.4.2 注射器:1.0 mL。

34.1.4.3 顶空瓶:100 mL 细口瓶,使用前烘烤 2 h。

34.1.4.4 恒温水浴(±0.5℃)。

34.1.4.5 翻口胶塞。

34.1.4.6 铝箔或聚四氟乙烯膜。

34.1.5 样品

34.1.5.1 样品的稳定性:易挥发,低温保存,尽快分析。

34.1.5.2 水样的采集及保存方法:在 100 mL 的顶空瓶中加入 15g 无水硫酸钠,立即用包有聚四氟乙烯薄膜的翻口胶塞盖好,然后用 100 mL 注射器抽取瓶内空气两次,每次抽到 100 mL 刻度,此时瓶内余压约 40 kPa。再用注射器注入水样 40 mL,摇匀。送往实验室尽快分析。

34.1.5.3 水样预处理:将采集样品的顶空瓶放入 $60^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅内恒温 20 min,备用。

34.1.6 分析步骤

34.1.6.1 仪器的调整

34.1.6.1.1 气化室温度: 120°C 。

34.1.6.1.2 柱温: 90°C 。

34.1.6.1.3 检测器温度: 140°C 。

34.1.6.1.4 气体流量:载气 30 mL/min;氢气 50 mL/min;空气 200 mL/min。

34.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

34.1.6.2 校准

34.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

34.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时,用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备:

a 标准储备溶液:在 10 mL 的容量瓶中注入纯水至刻度,称量后再用微量注射器在水面以下加入 10 μL 新蒸馏的氯丁二烯,密封摇匀,称量,计算储备液的浓度。

b 标准使用溶液的制备:于 500 mL 容量瓶中加入 400 mL 纯水,加入适量氯丁二烯标准储备液(34.1.6.2.2.B.a),再加入纯水稀释到刻度,混匀,使此溶液为 $\rho(\text{氯丁二烯})=1.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C 气相色谱法中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值接近试样的响应值。

b 工作范围内相对标准差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

c 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

34.1.6.2.3 工作曲线的绘制:取 7 个 100 mL 容量瓶,分别加入 0,0.20,1.00,4.00,10.0,40.0 和 100.0 mL 氯丁二烯标准使用溶液(34.1.6.2.2.B.b),加纯水至刻度,混匀,配成 0,0.002,0.01,0.04,0.10,0.40 和 1.00 mg/L 的标准系列。将标准系列按 34.1.5.2 处理后将顶空瓶置于超级恒温水浴中,在 $60^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 温度下平衡 20 min,用预热过的注射器插入瓶内空间,抽取 1 mL 顶空气体注入气相色谱仪,按 34.1.6.1 的条件测定,以峰高为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线。

34.1.6.3 试验

34.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1.00 mL。

C 操作:用清洁微量注射器(34.1.4.2)于待测样品中吸取所需体积注入色谱仪测定。

34.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

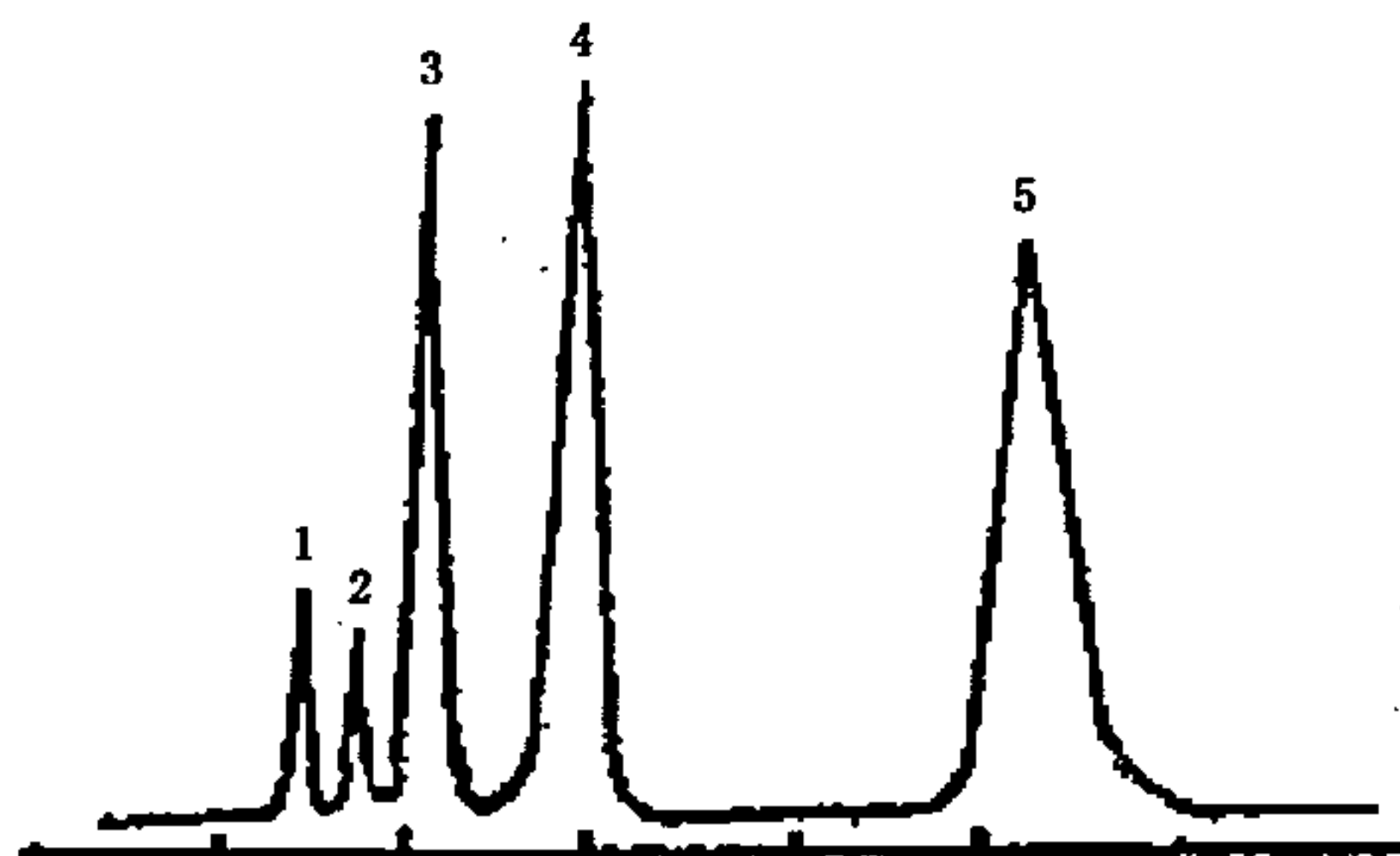
34.1.6.3.3 色谱图的考查:

A 标准色谱图:见图 24。

B 定性分析:

a 各组分出峰次序:乙烯基乙炔;乙醛;氯丁二烯;苯和二氯丁烯。

b 保留时间:乙烯基乙炔 36 s;乙醛 45 s;氯丁二烯 61 s;苯 1.6 min 和二氯丁烯 4.267 min。



- 1——乙烯基乙炔；
- 2——乙醛；
- 3——氯丁二烯；
- 4——苯；
- 5——二氯丁烯。

图 24 氯丁二烯标准色谱图

C 定量分析：

- a 色谱峰的测量：连接峰的起点和终点作为峰底，从峰高最大值对峰底做垂线，与峰底的交点到峰顶的距离为峰高。
- b 计算：用样品的峰高直接从工作曲线上查出水样中氯丁二烯质量浓度。

34.1.7 结果的表示

34.1.7.1 定性结果：根据标准色谱图组分的保留时间，确定被测水样中组分的数目和名称。

34.1.7.2 定量结果

34.1.7.2.1 含量的表示方法：直接从工作曲线上查出水样中氯丁二烯的质量浓度，以毫克每升 (mg/L) 表示。

34.1.7.2.2 精密度和准确度：3 个实验室对氯丁二烯质量浓度为 9.6 μg/L~96 μg/L 水样进行重复测定，相对标准偏差为 3.1%~7.1%；氯丁二烯质量浓度为 10 μg/L~100 μg/L，水样回收率范围为 88.1%~101%。

35 苯乙烯

见第 18 章。

36 三乙胺

36.1 气相色谱法

36.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的三乙胺和二丙胺。

本法适用于生活饮用水及其水源水中三乙胺和二丙胺的测定。

本法三乙胺和二丙胺的最低检测质量均为 1.0 ng。若取 200 mL 水样经处理后测定，则最低检测质量浓度均为 0.05 mg/L。

36.1.2 原理

在水样中加入盐酸，使其中的胺类化合物生成盐酸盐，加热浓缩后，在浓缩液中加碱使之生成胺，取中和后的样品注入色谱仪，测其胺的含量。

36.1.3 试剂和材料

36.1.3.1 载气和辅助气体

36.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

36.1.3.1.2 氢气(>99.6%)。

36.1.3.1.3 压缩空气:经硅胶,活性炭或 0.5 nm 分子筛净化处理。

36.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂

36.1.3.2.1 标准物:三乙胺和二丙胺。

36.1.3.2.2 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$]:取 18.3 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

36.1.3.2.3 氢氧化钠溶液[$c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$]:称取 4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于纯水中,并稀释至 100 mL。

36.1.3.2.4 本标准配制溶液及稀释用水均为无胺类物质的蒸馏水。

36.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

36.1.3.3.1 色谱柱和填充物,见 36.1.4.1.3 有关内容。

36.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:丙酮、乙醇。

36.1.4 仪器

36.1.4.1 气相色谱仪

36.1.4.1.1 氢火焰检测器。

36.1.4.1.2 记录仪或工作站。

36.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:U 型或螺旋形硬质玻璃柱,长 2 m,内径 3 mm。

B 填充物:

a 载体:Chromosorb 103(80 目~100 目)。

b 固定液及含量:5%角鲨烷;2%氢氧化钾。

C 涂渍固定液的方法:称取 0.5 g 角鲨烷,用丙酮溶解后,加入 10 g 载体,摇匀,于室温下自然挥干。然后再称取 0.2 g 氢氧化钾,用乙醇溶解后,以同样方法再涂一次,待溶剂完全挥干后再装柱。

D 填充方法:采用抽吸振动法,即色谱柱一端塞上少许玻璃棉接上真空泵,另一端接上小漏斗倒入固定相,启动真空泵(没有真空泵可用 100 mL 注射器人工抽气),轻轻振动色谱柱,使固定相填充均匀紧密。

E 色谱柱老化:将填充好的柱子装在色谱仪上。出口不接检测器,通氮气,于 140℃ 老化 48 h 以上。

36.1.4.2 可调温电炉。

36.1.4.3 微量注射器:10 μL 。

36.1.4.4 容量瓶:10 mL。

36.1.5 样品

36.1.5.1 水样采集及储存方法:用 500 mL 玻璃瓶采集样品,如不能立即测定,可于每升水样中加 2.5 mL 盐酸溶液(36.1.3.2.2)保存。用此法保存水样,测定时可直接取水样浓缩,而不必再加盐酸。

36.1.5.2 样品预处理:取 200 mL 水样置于 250 mL 烧杯中,加入 0.5 mL 盐酸溶液(36.1.3.2.2)混匀,在电炉上加热浓缩至 3 mL 左右,取下,冷却至室温,转移至 10 mL 刻度试管中,用蒸馏水充分洗涤烧杯,将洗涤液倒入试管中,加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液(36.1.3.2.3)混匀,用蒸馏水定容至 10 mL,供色谱分析用。

36.1.6 分析步骤

36.1.6.1 仪器的调整

36.1.6.1.1 气化室温度:200℃。

36.1.6.1.2 柱箱温度:135℃。

36.1.6.1.3 检测器温度:200℃。

36.1.6.1.4 气体流量:载气 50 mL/min,氢气 50 mL/min,空气 600 mL/min。

36.1.6.2 校准

36.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

36.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时使用新标准使用液绘制标准曲线。

B 标准溶液制备:准确称取三乙胺 100 mg(或取 $\rho=0.7275$ g/mL 的三乙胺标准品 137.5 μ L),二丙胺 100 mg(或取 $\rho=0.75$ g/mL 的二丙胺标准品 133.3 μ L)于 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,此溶液中 $\rho(\text{三乙胺})=100$ μ g/mL, $\rho(\text{二丙胺})=100$ μ g/mL。将此溶液再稀释 10 倍,此溶液为 $\rho(\text{三乙胺})=10$ μ g/mL, $\rho(\text{二丙胺})=10$ μ g/mL。

C 气相色谱使用标准品的条件:

a 标准品应测平行样,每个样各做三次,相对标准偏差小于 10%即可认为仪器处于稳定状态。

b 标准品进样体积与试样进样相同,标准品的响应值应接近试样的响应值。

36.1.6.2.3 标准曲线的绘制,于 7 个 10 mL 容量瓶中分别加入 0.5 mL 盐酸溶液(36.1.3.2.2),以及标准溶液(36.1.6.2.2)0,0.25,0.50,1.00,2.00,2.50 mL,然后依次加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液(36.1.3.2.3),用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。其浓度各为 0,0.25,0.50,1.00,2.00,2.50 mg/L。取 1 μ L 溶液注入色谱仪,以浓度为横坐标,峰高为纵坐标,绘制标准曲线。

36.1.6.3 试验

36.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:1 μ L。

C 操作:用洁净微量注射器(36.1.4.3)于待测样品中抽吸几次后排出气泡,取所需的体积迅速进样,每个水样重复测定三次,量取峰高计算平均值。

36.1.6.3.2 记录:用标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

36.1.6.3.3 色谱图考察:

A 标准色谱图:见图 25。

B 定性分析:

a 组分出峰顺序:水蒸气;三乙胺;未知峰;二丙胺。

b 保留时间:水蒸气 1.067 min;三乙胺 2.433 min;未知峰 3.417 min;二丙胺 4.033 min。

C 定量分析:

a 色谱峰峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线作垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

b 根据样品峰高从标准曲线上查得相应的三乙胺和二丙胺的含量,按式(15)进行计算:

$$\rho[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}] = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(15)$$

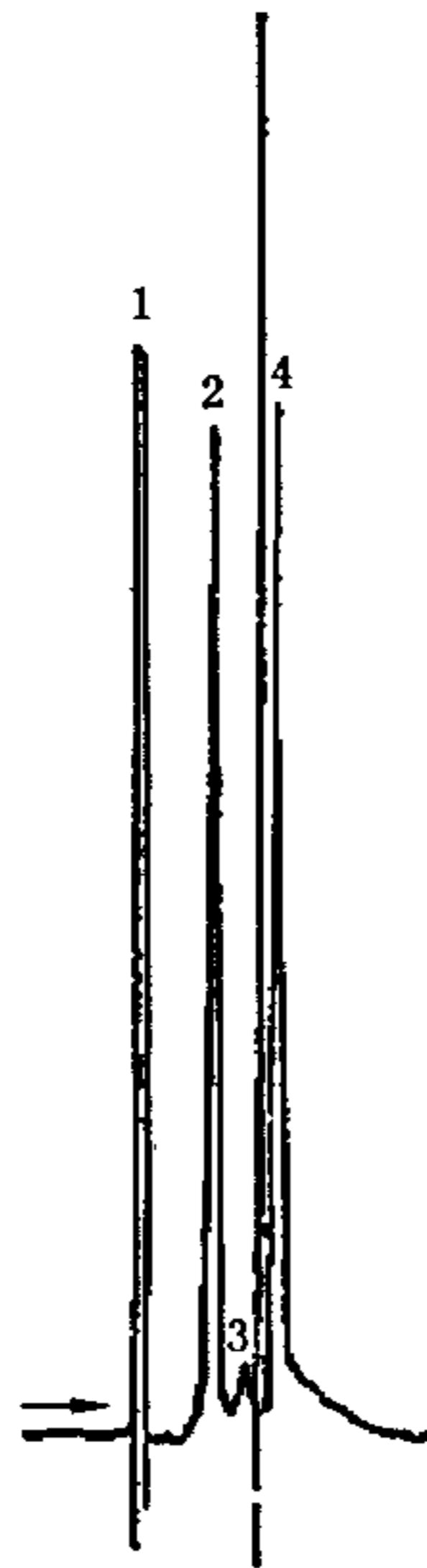
式中:

$\rho[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]$ ——样品中三乙胺的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——由标准曲线上查得三乙胺的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——样品浓缩后定容的体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。



- 1——水蒸气；
2——三乙胺；
3——未知峰；
4——二丙胺。

图 25 三乙胺标准色谱图

36.1.7 结果的表示

36.1.7.1 定性结果:利用保留时间定性法,根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测样品组分的数目及组分的名称。

36.1.7.2 定量结果:

36.1.7.2.1 含量的表示方法:根据式(15)计算出水中三乙胺的质量浓度,以毫克每升(mg/L)计。

36.1.7.2.2 精密度和准确度:4个实验室用本标准重复测定三乙胺浓度分别为0.25、1.50和2.50 mg/L的人工合成水样,平均回收率为:96.0%、99.0%和99.0%。相对标准偏差为:3.2%、1.8%和1.7%。二丙胺浓度分别为0.25、1.5和2.5 mg/L的人工合成水样,平均回收率为:94.0%、98.0%和98.0%。相对标准偏差为:3.7%、3.0%和3.1%。

37 苯胺

37.1 气相色谱法

37.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中苯胺。

本法适用于生活饮用水及其水源水中苯胺的测定。

本法最低检测质量为0.1 μg。若取10 L水样经处理后测定,则最低检测质量浓度为20 μg/L。

37.1.2 原理

用GDX-502高分子微球吸附水中微量苯胺,以少量二氯甲烷洗脱,将洗脱液注入色谱仪,用氢火焰离子化检测器测定苯胺含量。

37.1.3 试剂和材料

37.1.3.1 载气和辅助气体

37.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

37.1.3.1.2 燃气:氢气(>99.6%)。

37.1.3.1.3 助燃气:无油压缩空气,经装 0.5 nm 分子筛的净化管净化。

37.1.3.2 配制标准样品和试剂预处理使用的试剂

37.1.3.2.1 二氯甲烷。

37.1.3.2.2 丙酮。

37.1.3.2.3 甲醇。

37.1.3.2.4 氢氧化钾溶液(340 g/L)。

37.1.3.2.5 苯胺。临用前,新蒸馏。

37.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

37.1.3.3.1 色谱柱和填充物,见 37.1.4.1.3 有关内容。

37.1.3.3.2 涂渍固定液所用溶剂:二氯甲烷。

37.1.4 仪器

37.1.4.1 气相色谱仪

37.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

37.1.4.1.2 记录仪或工作站。

37.1.4.1.3 色谱柱

A 色谱柱类型:玻璃填充柱,柱长 1.5 m,内径 3 mm。

B 填充物:

a 载体:Chromosorb W AW DMCS 担体(60 目~80 目)。

b 固定液及含量:3%有机皂土-34 和 2.5%硅酮弹性体。

c 涂渍固定液及老化的方法:准确称取 0.3 g 有机皂土-34 和 0.25 g 硅酮弹性体溶于二氯甲烷中(溶剂能淹没载体即可),待完全溶解后,加入 10 g 载体,摇匀,置于通风橱内,室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱。把填充好的色谱柱接到色谱仪上,出口与检测器断开,用 20 mL/min 载气流量,于柱温 200℃老化 24 h 以上。

37.1.4.2 进样器:5 μL 微量注射器。

37.1.4.3 水样吸附装置:吸附柱内径 10 mm,长 100 mm~150 mm。

37.1.4.4 吸附柱的装填及净化:称取 1 g GDX-502 吸附剂(80 目~100 目),装入吸附柱内,吸附柱的上下端均需放置一层玻璃纤维,用二氯甲烷、丙酮及甲醇依次淋洗吸附柱。每加一种溶剂都要浸泡 10 min,然后放出,最后再用纯水洗去有机溶剂。净化后的吸附柱浸于甲醇中备用。使用后的吸附柱再生方法与新柱洗脱相同。

37.1.5 水样的预处理:取水样 10 L,用氢氧化钾溶液(37.1.3.2.4)调 pH 大于等于 9。水样以 40 mL/min 流量通过吸附柱,吸附完毕,尽量抽干柱内水分。将 5 mL~8 mL 二氯甲烷注入柱内,待吸附剂全部浸没后静置 5 min~10 min(柱上端要盖好),然后在吸滤的情况下,用 10 mL 刻度吸管收集洗脱液,用二氯甲烷定容至 10 mL,用无水硫酸钠脱水后,供测试用。

37.1.6 分析步骤

37.1.6.1 仪器的调整

37.1.6.1.1 气化室温度:190℃。

37.1.6.1.2 柱温:160℃。

37.1.6.1.3 检测器温度:190℃。

37.1.6.1.4 气体流量:氮气 60 mL/min;氢气 50 mL/min;空气 500 mL/min。

37.1.6.1.5 衰减:根据样品被测组分含量调节记录器衰减。

37.1.6.2 校准

37.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

37.1.6.2.2 标准样品:

- A 使用次数:每次分析样品时,用新配制的标准使用液。
- B 苯胺标准储备溶液:于25 mL容量瓶中加入10 mL二氯甲烷,准确称量。加入数滴新蒸馏的苯胺,再准确称量。两次称量之差即苯胺质量,加二氯甲烷至刻度。计算出1.00 mL溶液中所含苯胺的质量,再用二氯甲烷稀释成 $\rho(\text{苯胺})=1.00 \text{ mg/mL}$ 。

37.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取5支具塞的10 mL容量瓶,分别加入不同体积苯胺标准储备溶液(37.1.6.2.2.B),用二氯甲烷稀释至刻度,配制苯胺标准系列。各取5 μL 注入色谱仪分析。以峰高为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

37.1.6.3 试验

37.1.6.3.1 进样:

- A 进样方式:直接进样。
- B 进样量:5 μL 。
- C 操作:用洁净微量注射器(37.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

37.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

37.1.6.3.3 定量分析

- A 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值做垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点的距离即为峰高。

B 计算

水样中苯胺的质量浓度计算见式(16):

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(16)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ ——水样中苯胺的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_1 ——从标准曲线上查得的苯胺质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——洗脱液体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为升(L)。

37.1.7 结果的表示

37.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图分析保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

37.1.7.2 定量结果

37.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(16)计算出水样中各组分的含量以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

37.1.7.2.2 精密度和准确度:单个实验室向纯水中加入200 $\mu\text{g/L}$ ~600 $\mu\text{g/L}$ 苯胺,平均回收率96.3%;加入各500 $\mu\text{g/L}$ 的苯胺、邻甲苯胺、对甲苯胺和间甲苯胺,平均回收率为94.5%。

37.2 重氮偶合分光光度法

37.2.1 范围

本标准规定了用重氮偶合分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的苯胺。

本法适用于生活饮用水及其水源水中苯胺的测定。

本法最低检测质量为2 μg 。若取25 mL蒸馏液(相当于原水样25 mL)测定,则最低检测质量浓度为0.08 mg/L 。

本法不是特异反应,所测定的苯胺质量浓度是经蒸馏后可参与反应的芳香族伯胺类化合物的总量,以苯胺表示。

37.2.2 原理

苯胺在酸性条件下,经亚硝酸重氮化,再与盐酸N-(1-萘)-乙二胺偶合,生成紫红色染料,比色

定量。

37.2.3 试剂

37.2.3.1 氢氧化钠溶液(40 g/L):称取4 g氢氧化钠溶于水,稀释至100 mL。

37.2.3.2 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$]。

37.2.3.3 亚硝酸钠溶液(10 g/L)。

37.2.3.4 氨基磺酸铵溶液(25 g/L)。

37.2.3.5 盐酸 *N*-(1-萘)-乙二胺溶液(5 g/L):称取0.5 g盐酸 *N*-(1-萘)-乙二胺溶于水,稀释至100 mL,盛放于棕色瓶内。当溶液出现浑浊时,应重配。

37.2.3.6 苯胺标准储备溶液:于25 mL容量瓶内,加入约10 mL纯水,准确称量。加入2滴~3滴新蒸馏的苯胺,再称量,算出苯胺质量。加水稀释至刻度,计算1.00 mL溶液含苯胺的质量(mg)。

37.2.3.7 苯胺标准使用溶液:将苯胺标准储备溶液(37.2.3.6)用纯水稀释成 $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)=10 \mu\text{g/mL}$ 。

37.2.4 仪器

37.2.4.1 全玻璃蒸馏器:250 mL。

37.2.4.2 比色管:50 mL。

37.2.4.3 分光光度计。

37.2.5 分析步骤

37.2.5.1 取100 mL水样于250 mL全玻璃蒸馏器中,用氢氧化钠溶液(37.2.3.1)调至碱性后再多加1 mL。加数粒玻璃珠,并加热蒸馏。取一个100 mL容量瓶,加10 mL盐酸溶液(37.2.3.2)作吸收液,蒸馏液的接收管应插入吸收液内,收集馏出液约50 mL,停止蒸馏,冷却后,加纯水至刻度。

37.2.5.2 取25.0 mL蒸馏液于50 mL比色管中。另取8支50 mL比色管,分别加入0,0.20,0.50,1.00,2.00,4.00和5.00 mL苯胺标准使用溶液(37.2.3.7),各加2.5 mL盐酸溶液(37.2.3.2),加纯水至25 mL。

37.2.5.3 向水样和标准管中,各加0.5 mL亚硝酸钠溶液(37.2.3.3),摇匀,放置40 min。各加1 mL氨基磺酸铵溶液(37.2.3.4),充分摇匀。完全去除气泡后,加入2.0 mL盐酸 *N*-(1-萘)-乙二胺溶液(37.2.3.5),摇匀,静置60 min。

37.2.5.4 于560 nm波长,用2 cm比色皿,以纯水为参比,测量吸光度。

37.2.5.5 绘制标准曲线,查出水样中苯胺的质量。

37.2.6 计算

水样中苯胺的质量浓度计算见式(17):

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(17)$$

式中:

$\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ ——水样中苯胺的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——相当于标准的苯胺质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

37.2.7 精密度和准确度

单个实验室对未检出苯胺的天然水100 mL,加入4.0 μg 苯胺,测定六份蒸馏液,平均回收率为90.5%。

38 二硫化碳

38.1 气相色谱法

38.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的二硫化碳。

本法适用于生活饮用水及其水源水中二硫化碳的测定。

本法最低检测质量为 1 ng。若取 20 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 。

38.1.2 原理

水中二硫化碳经萃取后注入气相色谱仪中,在色谱柱内被分离后进入火焰光度检测器。在火焰光度检测器内产生受激发的碎片 S_2 发生 394 nm 的特征光,经光电倍增管转变放大成电信号,在一定范围内,产生信号的大小与二硫化碳含量之间的对数成直线关系,用保留时间定性,外标法定量。

38.1.3 试剂和材料

38.1.3.1 载气和辅助气体

38.1.3.1.1 载气:氮气(99.999%)。

38.1.3.1.2 辅助气体:氢气,空气。

38.1.3.2 试样预处理和配制标准的试剂和材料

38.1.3.2.1 二硫化碳:分析纯(重蒸)。

38.1.3.2.2 苯:分析纯(重蒸)。

38.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂

38.1.3.3.1 色谱柱和填充物:见 38.1.4.1.3 有关内容。

38.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷、三氯甲烷。

38.1.4 仪器

38.1.4.1 气相色谱仪

38.1.4.1.1 火焰光度检测器。

38.1.4.1.2 记录仪。

38.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 1.5 m,内径 4 mm。

B 填充物:

a 载体:Chromosorb GHP(80 目~100 目)。

b 固定液及含量:0.3% OV-17+3% QF-1。

C 涂渍固定液及老化的方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,将 OV-17 溶于二氯甲烷, QF-1 溶于三氯甲烷之中,待完全溶解后,将两种溶液混匀,然后加入载体,摇匀,置于通风柜内,于室温下自然挥干,采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机,通氮气,在 210 $^{\circ}\text{C}$ 老化 24 h。

38.1.4.2 微量注射器:10 μL 。

38.1.4.3 容量瓶:50 mL。

38.1.4.4 分液漏斗:25 mL。

38.1.5 样品

38.1.5.1 水样采集及保存方法:用磨口玻璃瓶采集样品,采集后的样品于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存,在 24 h 内尽快萃取。

38.1.5.2 水样预处理:吸取 20 mL 水样于 25 mL 分液漏斗中,加苯(38.1.3.2.2)1.0 mL 振摇 1 min。静置分层后,上层苯液依照 38.1.6 步骤测定。

38.1.6 分析步骤

38.1.6.1 仪器的调整

38.1.6.1.1 气化室温度:150 $^{\circ}\text{C}$ 。

38.1.6.1.2 柱温:50 $^{\circ}\text{C}$ 。

38.1.6.1.3 检测器温度:150 $^{\circ}\text{C}$ 。

38.1.6.1.4 载气流速:氮气:60 mL/min;氢气:100 mL/min;空气:60 mL/min。

38.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

38.1.6.2 校准

38.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

38.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制标准曲线。

B 标准样品的制备:

a 二硫化碳标准储备溶液:于 50 mL 容量瓶中加入 10 mL 苯(38.1.3.2.2),在分析天平上准确称量,加入 1 滴~2 滴二硫化碳(38.1.3.2.1),再准确称量,两次质量之差为二硫化碳质量,再用苯(38.1.3.2.2)稀释至刻度,储存于冰箱内保存。

b 二硫化碳标准使用溶液 $[\rho(\text{CS}_2)=10 \mu\text{g}/\text{mL}]$:临用前将二硫化碳标准储备溶液用苯稀释成 $10.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ 二硫化碳标准使用溶液。

C 气相色谱中使用标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

38.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取 5 个 10 mL 容量瓶,分别加入 0,1.00,2.00,4.00,6.00 mL 二硫化碳标准使用溶液 $[\rho(\text{CS}_2)=10 \mu\text{g}/\text{mL}]$,用苯稀释定容至 10.0 mL,配成 0,1.00,2.00,4.00,6.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准系列,将气相色谱仪调至成最佳状态,进样 $1 \mu\text{L}$,重复测定三次,取平均值,以峰高或峰面积定量。

38.1.6.3 试样

38.1.6.3.1 进样:

A 进样方式:直接进样。

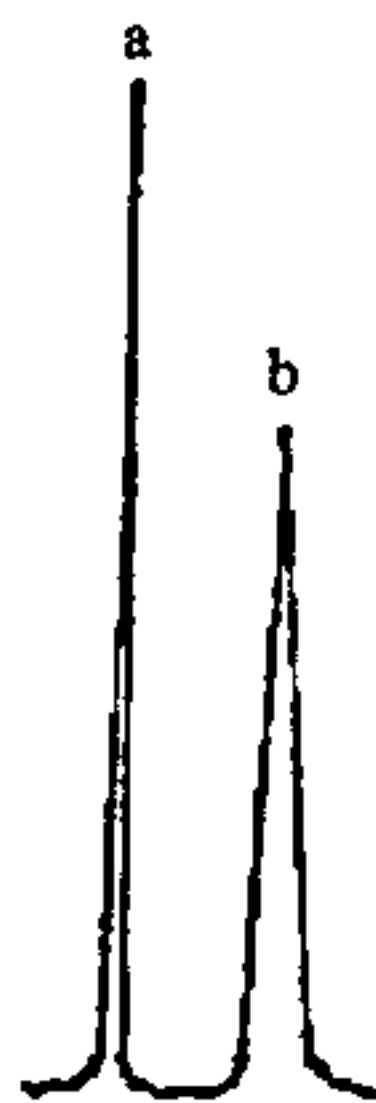
B 进样量:一般进样量为 $1 \mu\text{L}$ 。

C 操作:用洁净微量注射器(38.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取所需体积迅速注入色谱仪中。

38.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

38.1.6.3.3 色谱图考察

A 标准色谱图:见图 26。



a——二硫化碳;

b——苯。

图 26 二硫化碳标准色谱图

B 定性分析:

a 组分出峰顺序:二硫化碳,苯。

b 保留时间:二硫化碳 31 s,苯 1.167 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高从标准曲线上查出二硫化碳的质量浓度,按式(18)计算:

$$\rho(\text{CS}_2) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(18)$$

式中:

$\rho(\text{CS}_2)$ ——水样中二硫化碳的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 ——从标准曲线上查出二硫化碳的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_1 ——萃取液体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

38.1.7 结果的表示

38.1.7.1 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及组分名称。

38.1.7.2 定量结果

38.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(17)计算出水样中组分含量,以毫克每升(mg/L)表示。

38.1.7.2.2 精密度和准确度:4个实验室测定浓度为 $0.5 \mu\text{g/mL} \sim 4.3 \mu\text{g/mL}$ 的二硫化碳水样,相对标准偏差为 $1.0\% \sim 4.1\%$;二硫化碳浓度为 $1.0 \mu\text{g/mL}$, $4.4 \mu\text{g/mL}$ 的水样,其回收率范围为 $93\% \sim 107\%$ 。

39 水合肼

39.1 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

39.1.1 范围

本标准规定了用对二甲氨基苯甲醛直接分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的水合肼。

本法适用于生活饮用水及其水源水中水合肼的测定。

本法最低检测质量为 $0.05 \mu\text{g}$ (以肼计),若取水样 10 mL 测定,则最低检测质量浓度为 0.005 mg/L (以肼计)。

铵及硝酸盐对本标准无干扰;尿素含量高于 5 mg/L 时引起正干扰;亚硝酸盐浓度高于 0.5 mg/L 时产生负干扰,可用氨基磺酸消除干扰。

39.1.2 原理

在酸性条件下,水样中的肼与对二甲氨基苯甲醛作用,生成黄色醌式结构的对二甲氨基苄连氮,比色定量。

39.1.3 试剂

39.1.3.1 盐酸溶液(1+11):取盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$) 83 mL ,加纯水至 1000 mL 。

39.1.3.2 对二甲氨基苯甲醛溶液:称取 4.0 g 对二甲氨基苯甲醛溶于 200 mL 乙醇溶液(1+9)中,加盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$) 20 mL ,储于棕色瓶中,常温可保存1个月。

39.1.3.3 肼标准溶液[$\rho(\text{N}_2\text{H}_4) = 100 \mu\text{g/mL}$]:准确称取 0.3280 g 盐酸肼(又名盐酸联胺, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$),用少量纯水溶解后,加 83 mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$),转入 1000 mL 容量瓶中用纯水定容。临用前,用盐酸溶液(39.1.3.1)稀释为 $\rho(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.00 \mu\text{g/mL}$ 。

39.1.4 仪器

39.1.4.1 分光光度计。

39.1.4.2 具塞比色管: 25 mL 。

39.1.5 水样保存

在 1 L 水样中加入 91 mL 盐酸($\rho_{20} = 1.19 \text{ g/mL}$),使酸度为 1 mol/L ,于冰箱中保存 10 d ,肼的浓度无变化。

39.1.6 分析步骤

39.1.6.1 吸取酸化水样 10.0 mL 于 25 mL 具塞比色管中。

39.1.6.2 另取8支比色管,分别加入肼标准使用液(39.1.3.3) $0, 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00$

和 4.00 mL,用盐酸(39.1.3.1)稀释至 10.0 mL。

39.1.6.3 向水样及标准管内加入 5.0 mL 对二甲氨基苯甲醛溶液(39.1.3.2),混匀。20 min 后于 460 nm 波长,用 3 cm 比色皿,以空白为参比,测定吸光度。

39.1.6.4 绘制标准曲线,从曲线上查得水样中胨的质量。

39.1.7 计算

$$\rho(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{m \times 1.56}{V} \dots\dots\dots(19)$$

式中:

$\rho(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ——水样中水合胨(以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计)的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从标准曲线上查得水样中胨(以 N_2H_4 计)的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL);

1.56——1 mol 胨(N_2H_4)相当于 1 mol 水合胨($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的质量换算系数。

40 松节油

40.1 气相色谱法

40.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的松节油。

本法适用于生活饮用水及其水源水中松节油的测定。

本法最低检测质量为 2 ng,若取 250 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.02 mg/L。

40.1.2 原理

水中松节油经二硫化碳萃取后,用气相色谱氢火焰离子化检测器进行色谱分析,以保留时间定性,以峰高或峰面积外标法定量。

40.1.3 试剂和材料

40.1.3.1 载气和辅助气体

40.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.999%)。

40.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

40.1.3.2 试样预处理和配制标准的试剂和材料

40.1.3.2.1 二硫化碳:重蒸。

40.1.3.2.2 氯化钠。

40.1.3.2.3 松节油。

40.1.3.2.4 无水硫酸钠。

40.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂

40.1.3.3.1 色谱柱和填充物见 40.1.4.1.3 有关内容。

40.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:二氯甲烷。

40.1.4 仪器

40.1.4.1 气相色谱仪

40.1.4.1.1 氢火焰离子化检测器。

40.1.4.1.2 记录仪或工作站。

40.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱类型:螺旋形不锈钢填充柱,长 2 m,内径 3 mm。

B 填充物:

a 载体:101 白色担体(80 目~100 目)。

b 固定液及含量:3%有机皂土-34+3%邻苯二甲酸二壬酯。

C 涂渍固定液及老化的方法:

称取 0.3 g 有机皂土-34 和邻苯二甲酸二壬酯,分别放入两个烧杯中,用二氯甲烷溶解,待充分溶解后,将两种固定液合并,充分混匀,加入 10 g 载体,摇匀,置于通风柜内于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气。于柱温 120℃,老化 24 h。

40.1.4.2 微量注射器:10 μ L。

40.1.4.3 分液漏斗:500 mL。

40.1.4.4 比色管:10 mL。

40.1.5 样品

40.1.5.1 水样采集及储存方法:用磨口玻璃瓶采集样品,采集后的样品于 4℃ 冰箱内保存,在 24 h 内尽快萃取。

40.1.5.2 水样预处理:取 250 mL 水样于 500 mL 分液漏斗中(分析时根据水中松节油的含量酌情取样)。加入 2.5 g 氯化钠(40.1.3.2.2)混匀,用 5.00 mL 二硫化碳(40.1.3.2.1)萃取,充分振摇 1 min,静置分层,收集有机相。按此法再用 5.00 mL 二硫化碳萃取一次,合并两次萃取液,经无水硫酸钠(40.1.3.2.4)脱水后。收集于 10 mL 比色管中定容至 10 mL,供分析用。

40.1.6 分析步骤

40.1.6.1 仪器的调整

40.1.6.1.1 气化室温度:180℃。

40.1.6.1.2 柱温:110℃。

40.1.6.1.3 检测器温度:180℃。

40.1.6.1.4 载气流量:氮气 25 mL/min,氢气和空气根据所用色谱仪选择最佳流量,比例约为 1:10。

40.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

40.1.6.2 校准

40.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

40.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用液绘制工作曲线。

B 标准样品的制备:

a 松节油标准储备溶液:在 10 mL 容量瓶中加入 5.0 mL 二硫化碳(40.1.3.2.1),准确称量,然后加入 2 滴~3 滴松节油(40.1.3.2.3),再称量,两次质量之差即为松节油质量,用二硫化碳稀释至刻度,计算出每毫升含松节油的毫克数,贮存于冰箱。

b 松节油标准使用溶液:临用时移取松节油标准储备溶液(40.1.6.2.2.B.a)用二硫化碳稀释成 $\rho(\text{松节油})=100 \mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。

C 气相色谱中使用的标准样品的条件:

a 标准样品进样体积与试样进样体积相同。

b 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

40.1.6.2.3 工作曲线的绘制:取 7 个 500 mL 分液漏斗分别加入松节油标准使用溶液(40.1.6.2.2.B.b)0,0.05,0.10,0.20,0.50,0.70,1.00 和 2.00 mL,用蒸馏水稀释至 250 mL。配制成浓度为 0,0.020,0.040,0.080,0.20,0.28,0.40,0.80 mg/L 的工作曲线系列。按 40.1.5.2 进行分析。用 10 μ L 注射器吸取二硫化碳萃取液 4 μ L,注入色谱仪,以峰高为纵坐标,以浓度为横坐标,绘制工作曲线。

40.1.6.3 试验

40.1.6.3.1 进样

A 进样方式:直接进样。

B 进样量:一般进样量为 4 μ L。

C 操作:用洁净微量注射器(40.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取 4 μ L 样品迅速注射至色谱仪中,进行测定。

40.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

40.1.6.3.3 色谱图的考察

A 标准色谱图:见图 27。



a——二硫化碳;

b, c, d——松节油。

图 27 松节油标准色谱图

B 定性分析:

a 组分出峰顺序:溶剂、松节油。

b 保留时间:松节油 1.267 min。

C 定量分析:

a 色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。

b 计算:根据样品的峰高或峰面积从工作曲线上查出松节油的质量浓度。

40.1.7 结果的表示

40.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图中组分的保留时间确定被测试样中组分名称。

40.1.7.2 定量结果

40.1.7.2.1 含量的表示方法:以毫克每升(mg/L)表示。

40.1.7.2.2 精密度和准确度:4 个实验室分别测定,松节油浓度为 0.40、2.0 和 4.0 mg/L 的合成水样,相对标准偏差为 2.5%、2.0%及 1.6%。用各种水样作加标回收试验,松节油浓度为 0.40、2.0、4.0 和 6.0 mg/L 时,平均回收率分别为 101%、100%、100%及 101%。

41 吡啶

41.1 巴比妥酸分光光度法

41.1.1 范围

本标准规定了用巴比妥酸分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的吡啶。

本法适用于生活饮用水及其水源水中吡啶的测定。

本法最低检测质量为 0.5 μ g。若取 10 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 0.05 mg/L。

浑浊水样和色度的干扰,可将样品蒸馏后再测定。

41.1.2 原理

水样中吡啶与氯化氰,巴比妥酸反应生成二巴比妥酸戊烯二醛红紫色化合物,用分光光度法定量。

41.1.3 试剂

41.1.3.1 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$].41.1.3.2 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=0.01 \text{ mol/L}$].

41.1.3.3 氰化钾溶液 (20 g/L).

注: 此溶液剧毒!

41.1.3.4 氯胺 T 溶液 (10 g/L), 临用时配制。

41.1.3.5 氢氧化钠溶液 (100 g/L)。

41.1.3.6 巴比妥酸溶液 (12.5 g/L): 称取 1.25 g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$, 又名丙二酰脲) 溶于 100 mL 丙酮和水 (1+1) 溶液中。

41.1.3.7 吡啶标准储备溶液: 于 25 mL 容量瓶中加入 10 mL 盐酸溶液 (41.1.3.2), 称量, 滴入 2 滴~3 滴新蒸馏的吡啶, 紧塞后再称量。用盐酸溶液 (41.1.3.2) 稀释至刻度。计算吡啶的质量浓度 (mg/mL)。

41.1.3.8 吡啶标准使用溶液 [$\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})=1 \mu\text{g/mL}$]: 吸取适量吡啶标准储备溶液 (41.1.3.7) 用盐酸溶液 (41.1.3.2) 稀释成 $\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})=1 \mu\text{g/mL}$ 。

41.1.4 仪器

41.1.4.1 分光光度计, 580 nm, 2 cm 比色皿。

41.1.4.2 具塞比色管: 25 mL。

41.1.4.3 全玻璃蒸馏器: 500 mL。

41.1.5 分析步骤

41.1.5.1 洁净水样可直接测定, 吡啶含量低的水样, 水样浑浊或有色度时可按下述步骤蒸馏: 取 200 mL 水样, 置于全玻璃蒸馏器中 (吡啶含量大于 0.2 mg, 可取适量水样用纯水稀释至 200 mL), 用氢氧化钠溶液 (41.1.3.5) 调节 pH 为中性后, 再加过量 5 mL。加热蒸馏, 收集馏液于 100 mL 容量瓶中直至刻度为止。取水样或经蒸馏后的水样 10 mL, 置于 25 mL 具塞比色管中。

41.1.5.2 于 7 支 25 mL 具塞比色管中, 分别加入 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 和 8.0 mL 吡啶标准使用溶液 (41.1.3.8), 加纯水稀释至 10 mL。

41.1.5.3 向样品和标准管中依次加入 2 mL 盐酸溶液 (41.1.3.1), 1 mL 氰化钾溶液 (41.1.3.3), 5 mL 氯胺 T 溶液 (41.1.3.4), 2 mL 巴比妥酸溶液 (41.1.3.5), 加纯水至刻度。

注: 每加一种试剂, 均需混匀。

41.1.5.4 将样品与标准管于 40℃ 恒温水浴中加热 45 min 后, 取出冷却至室温, 于 580 nm 波长, 2 cm 比色皿, 以纯水为参比, 测量吸光度。

41.1.5.5 绘制标准曲线, 从曲线上查出吡啶的质量。

41.1.6 计算

水样中吡啶的质量浓度计算见式 (20):

$$\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (20)$$

式中:

 $\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ——水样中吡啶的质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L); m ——从标准曲线上查得的吡啶的质量, 单位为微克 (μg); V ——水样体积, 单位为毫升 (mL)。

注: 蒸馏法处理水样除了消除干扰外对含量低的水样具有富集的作用, 计算时应注意取样量及收集馏液量, 应校正水样体积。

41.1.7 精密度和准确度

测定吡啶含量为 0.05 mg/L 和 0.8 mg/L 的水样, 相对标准偏差为 5.5% 和 5.8%; 以 0.2 mg/L 浓度加标, 平均回收率为 102%。

42 苦味酸

42.1 气相色谱法

42.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的苦味酸。

本法适用于生活饮用水及其水源水中苦味酸含量的测定。

本法最低检测质量为 0.02 ng,若取 10 mL 水样,则最低检测质量浓度为 1 μg/L。

水样中常见物质不干扰。

42.1.2 原理

水中苦味酸与次氯酸钠在室温下反应 30 min,生成氯化苦(NO_2CCl_3)以苯萃取,用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分离和测定。

42.1.3 试剂和材料

42.1.3.1 载气和辅助气体

42.1.3.1.1 载气:高纯氮(99.99%)。

42.1.3.1.2 辅助气体:氢气、空气。

42.1.3.2 配制标准品和样品预处理时使用的试剂

42.1.3.2.1 乙醇。

42.1.3.2.2 苯,用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至测定时不出现干扰峰。

42.1.3.2.3 次氯酸钠溶液。

42.1.3.2.4 色谱标准物:苦味酸,经乙醇[$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$]重结晶二次。

42.1.3.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

42.1.3.3.1 色谱柱和填充物,见 42.1.4.1.3 有关内容。

42.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:三氯甲烷。

42.1.4 仪器

42.1.4.1 气相色谱仪

42.1.4.1.1 电子捕获检测器。

42.1.4.1.2 记录仪或工作站。

42.1.4.1.3 色谱柱:

A 色谱柱的类型:硬质玻璃填充柱,长 2 m,内径 4 mm。

B 填充物:

a 载体:Chromosorb W 60 目~80 目经筛分干燥后备用。

b 固定液及含量:10% SE-52。

C 涂渍固定液及老化方法:根据载体的质量称取一定量的固定液,溶于三氯甲烷(42.1.3.3.2)溶剂中,待完全溶解后加入载体,摇匀,置于通风柜内,于室温下自然挥干。采用普通装柱法装柱。

将色谱柱与检测器断开,然后将填充好的色谱柱装机通氮气,于 280℃老化 48 h~72 h。

42.1.4.2 微量注射器:10 μL。

42.1.4.3 分液漏斗:50 mL。

42.1.5 样品

42.1.5.1 样品稳定性:苦味酸在水中不稳定,易氧化。

42.1.5.2 水样采集及储存方法:用洁净玻璃(塑料)瓶采集样品,最好当天测定,如当天不能测定,放于 4℃ 以下保存。

42.1.5.3 水样的预处理:吸取 10.0 mL 水样放于 50 mL 分液漏斗中,加入次氯酸钠溶液(42.1.3.2.3) 2 mL,振荡均匀,在室温下反应 30 min,加 1 mL 苯(42.1.3.2.2)萃取 3 min,静置分层,取苯层待测。

42.1.6 分析步骤

42.1.6.1 仪器的调整

42.1.6.1.1 气化室温度:270℃。

42.1.6.1.2 柱温:90℃。

42.1.6.1.3 检测器温度:270℃。

42.1.6.1.4 载气流量:80 mL/min。

42.1.6.1.5 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

42.1.6.2 校准

42.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

42.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:每次分析样品时,用新配标准使用液绘制工作曲线。

B 标准样品制备:

a 苦味酸标准储备液的制备[$\rho(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)=100\ \mu\text{g}/\text{mL}$]:称取 0.100 0 g 苦味酸(42.1.3.2.4)用重蒸馏水溶解后,定容于 1 000 mL 棕色容量瓶中,混匀。b 苦味酸标准使用液的制备:临用时将苦味酸标准储备液(42.1.6.2.2.B.a)稀释成 $\rho(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)=0.10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

C 气相色谱中使用标准样品的条件:

a 标准样品体积与试样进样体积相同,标准样品应接近试样值。

b 标准样品与试样尽可能同时进样分析。

42.1.6.2.3 工作曲线的绘制:于 7 个 10 mL 容量瓶中分别取苦味酸标准使用溶液(42.1.6.2.2.B.b)溶液 0,0.10,0.20,0.40,1.0,1.5,2.0 mL,用蒸馏水稀释至刻度,使其浓度分别为 0,1.0,2.0,4.0,10,15,20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。按 42.1.5.3 方法操作,取 2 μL 注入色谱仪进行测定。以峰高为纵坐标,浓度为横坐标绘制工作曲线。

42.1.6.3 试验

42.1.6.3.1 进样:

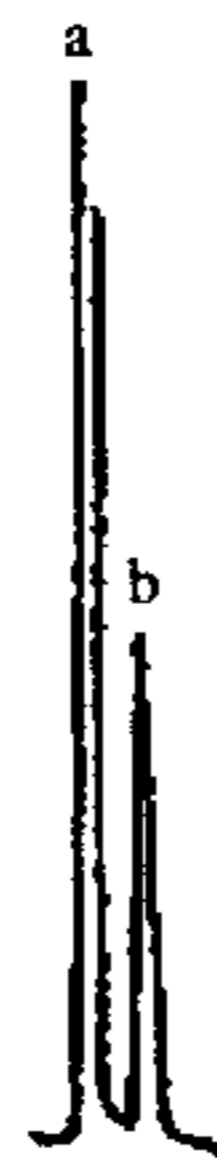
A 进样方式:直接进样。

B 进样量:2 μL 。C 操作:用洁净微量注射器(42.1.4.2)于待测样品中抽吸几次后,排出气泡,取 2 μL 迅速注射至色谱仪中,并立即拔出注射器。

42.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

42.1.6.3.3 色谱图考察:

A 标准色谱图:见图 28。



a——苯;

b——苦味酸。

图 28 标准色谱图

B 定性分析:

- a 出峰的顺序:溶剂;苦味酸。
- b 保留时间:苦味酸 1.1 min。

C 定量分析:

- a 色谱峰高的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的极大值对峰底做垂线,此线即为峰高。
- b 计算:直接从工作曲线上查出水样中苦味酸的质量浓度(mg/L)。

42.1.7 结果的表示

42.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图苦味酸的保留时间进行定性。

42.1.7.2 定量结果

42.1.7.2.1 含量的表示方法:以毫克每升(mg/L)表示。

42.1.7.2.2 精密度和准确度:4个实验室测定加标浓度范围为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ ~0.15 $\mu\text{g/mL}$ 的水样时,水样中苦味酸的回收率为 92.9%~105%,相对标准偏差均小于 5%。

43 丁基黄原酸

43.1 铜试剂亚铜分光光度法

43.1.1 范围

本标准规定了用铜试剂亚铜分光光度法测定生活饮用水及其水源水中的丁基黄原酸。

本法适用于生活饮用水及其水源水中丁基黄原酸的测定。

本法最低检测质量为 1 μg 。若取 500 mL 水样测定,则最低检测质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 。

硫(S^{2-})的质量浓度低于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 时不产生干扰,但等于或大于 0.1 $\mu\text{g/L}$ 时产生负干扰,需加游离氯除去。

43.1.2 原理

在 pH5.2 的盐酸羟胺还原体系中,将铜离子还原成亚铜离子。水样中的丁基黄原酸与亚铜离子生成黄原酸亚铜后,被环己烷萃取。黄原酸亚铜再与铜试剂作用,生成橙黄色的铜试剂亚铜,比色定量。

43.1.3 试剂

43.1.3.1 环己烷。

43.1.3.2 铜试剂:二乙基二硫代氨基甲酸钠,简称 DDTTC $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}]$ 。

43.1.3.3 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)。

43.1.3.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH5.2):称取 12.0 g 冰乙酸和 77.6 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解,并定容至 1 000 mL。

43.1.3.5 硫酸铜溶液:称取 0.349 7 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),用纯水溶解,并定容至 1 000 mL。

43.1.3.6 氢氧化钠溶液(400 g/L):称取 40 g 氢氧化钠,用纯水溶解,并稀释为 100 mL。

43.1.3.7 氢氧化钠溶液(4 g/L):取氢氧化钠溶液(43.1.3.6)用纯水稀释 100 倍。

43.1.3.8 盐酸溶液:取 0.8 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$),用纯水稀释为 100 mL。

43.1.3.9 丁基黄原酸标准储备溶液 $[\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})=100 \mu\text{g/mL}]$:称取 0.027 8 g 丁基黄原酸钾 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSK}$,含量为 90%],置于 250 mL 容量瓶内,加三滴氢氧化钠溶液(43.1.3.6),用纯水溶解,定容。在 4 $^\circ\text{C}$ 冰箱内可保存 1 W。

43.1.3.10 丁基黄原酸标准使用溶液 $[\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})=10.00 \mu\text{g/mL}]$:吸取 10.00 mL 丁基黄原酸标准储备溶液(43.1.3.9)置于 100 mL 容量瓶内,用纯水定容。临用时配制。

43.1.4 仪器

43.1.4.1 分液漏斗:1 000 mL。

43.1.4.2 具塞比色管:10 mL。

43.1.4.3 分光光度计。

43.1.5 分析步骤

43.1.5.1 样品处理:采样后用氢氧化钠溶液(43.1.3.7)或盐酸溶液(43.1.3.8)调 pH 至 5~6。若水样 S^{2-} 浓度小于 $0.1 \mu\text{g/L}$,可直接取水样测定。若 S^{2-} 大于等于 $0.1 \mu\text{g/L}$,则需进行氯化处理,使游离氯为 0.5 mg/L ,即可消除 S^{2-} 的干扰。经氯化处理的样品,应同时做试剂空白。

43.1.5.2 水样测定

43.1.5.2.1 量取 500 mL 水样于预先盛有 1.25 g 盐酸羟胺(43.1.3.3)的 1 000 mL 分液漏斗中,另取 8 个 1 000 mL 分液漏斗,分别加入 1.25 g 盐酸羟胺(43.1.3.3)及 300 mL 纯水,再加入丁基黄原酸标准使用液(43.1.3.10)0,0.10,0.25,0.50,1.00,2.00,3.00 和 4.00 mL,再加纯水至 500 mL。振荡使盐酸羟胺溶解,放置 30 min。

43.1.5.2.2 向分液漏斗中加 5.0 mL 缓冲液(43.1.3.4),混匀。加 5.0 mL 硫酸铜溶液(43.1.3.5)及 10 mL 环己烷(43.1.3.1),立即振摇 4 min,放置使分层。

43.1.5.2.3 分去水层,加 10 mL pH5.2 的纯水洗涤分液漏斗,振摇 30 s,静置分层。弃去水层,再同样操作两次。

43.1.5.2.4 在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉,将环己烷放入 10 mL 具塞比色管中,管内预先加入少量 DDTC(43.1.3.2)和 1 滴纯水,充分振荡比色管(此时应剩余少量 DDTC 未溶解)。

43.1.5.2.5 于 436 nm 波长,用 3 cm 比色皿,以环己烷为参比,测定水样和标准管的吸光度。

43.1.5.2.6 绘制工作曲线,从曲线上查出样品管中丁基黄原酸的质量。

43.1.6 计算

水样中丁基黄原酸的质量浓度计算见式(21):

$$\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH}) = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中:

$\rho(\text{C}_4\text{H}_9\text{OCSSH})$ ——水样中丁基黄原酸的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m ——从工作曲线上查得样品管中丁基黄原酸的质量,单位为微克(μg);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

43.1.7 精密度和准确度

6 个实验室用本标准测定含丁基黄原酸 $3 \mu\text{g/L}$ 、 $20 \mu\text{g/L}$ 、 $30 \mu\text{g/L}$ 的合成水样,相对标准偏差分别为 1.5%~5.2%、1.2%~4.8%、0.4%~4.6%。

向天然水样中加入标准 3.0 、 10.0 、 20.0 、 60.0 和 $80.0 \mu\text{g/L}$,平均回收率为 96%~104%。

44 六氯丁二烯

44.1 气相色谱法

44.1.1 范围

本标准规定了用气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的六氯丁二烯。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中六氯丁二烯的测定。

本法最低检测质量为 10 pg,若取 200 mL 水样经处理后测定,则最低检测质量浓度为 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。

44.1.2 原理

水中六氯丁二烯经有机溶剂萃取后,进入色谱柱进行分离,电子捕获检测器测定,以保留时间定性,外标法定量。

44.1.3 试剂和材料

44.1.3.1 载气:高纯氮(99.999%)。

44.1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料:

- 44.1.3.2.1 石油醚:沸程(60℃~90℃),用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图上不出现干扰峰。
- 44.1.3.2.2 乙醇:用全玻璃蒸馏器重蒸馏,直至色谱图不出现干扰峰。
- 44.1.3.2.3 无水硫酸钠:经 350℃,灼烧 4 h,储存于密闭容器中。
- 44.1.3.2.4 标准品:六氯丁二烯,纯度为 98%。
- 44.1.3.3 制备色谱柱使用的试剂和材料:
 - 44.1.3.3.1 色谱柱和填充物(见 44.1.4.1.3 有关内容)。
 - 44.1.3.3.2 涂渍固定液所用的溶剂:三氯甲烷。
- 44.1.4 仪器
 - 44.1.4.1 气相色谱仪
 - 44.1.4.1.1 电子捕获检测器。
 - 44.1.4.1.2 记录仪或工作站。
 - 44.1.4.1.3 色谱柱:
 - A 色谱柱类型:硬质玻璃填充柱,长 2 m,内径 3 mm。
 - B 填充物:
 - a 载体上试 202 硅烷化红色担体 60 目~80 目。
 - b 固定液含量:5% Apiezon L。
 - C 涂渍固定液的方法及老化的方法:将载体(44.1.4.1.3.B.a)过筛,称取 9.5g(60 目~80 目)备用。另称取 0.5 g Apiezon L 固定液,溶于适量三氯甲烷中(溶剂刚淹没载体即可),待完全溶解后,将载体一次加入,轻轻摇匀,放在通风橱中,待溶剂完全挥干后,采用普通装柱法装柱。把填充好的色谱柱接到色谱仪上,出口与检测器断开,用 20 mL/min 载气流量,于柱温 210℃ 老化 24 h 以上。
 - 44.1.4.2 微量进样器:1.0 μL。
 - 44.1.4.3 分液漏斗:250 mL。
- 44.1.5 样品
 - 44.1.5.1 样品的稳定性:常温下不稳定,水样采集后在 48 h 内萃取尽快分析测定。
 - 44.1.5.2 水样的采集及保存方法:水样采集在磨口玻璃瓶中,尽快分析。
 - 44.1.5.3 水样的预处理:取 200 mL 水样于分液漏斗中,加 2.0 mL 石油醚,充分振摇 3 min,静置分层。弃去水相后,石油醚萃取液用无水硫酸钠脱水,供测试用。
- 44.1.6 测定步骤
 - 44.1.6.1 仪器的调整
 - 44.1.6.1.1 气化室温度:250℃。
 - 44.1.6.1.2 柱温:180℃。
 - 44.1.6.1.3 检测器温度:250℃。
 - 44.1.6.1.4 载气:40 mL/min。
 - 44.1.6.1.5 衰减:根据样品被测组分含量调整记录仪衰减。
 - 44.1.6.2 校准
 - 44.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。
 - 44.1.6.2.2 标准样品:
 - A 使用次数:每次分析样品时用新标准使用溶液绘制曲线,或用响应因子计算。
 - B 标准样品的制备:
 - a 六氯丁二烯标准储备溶液:称取 0.037 5 g 六氯丁二烯[(44.1.3.2.4)实际含量为 0.035 0 g],置于预先放入 10 mL 石油醚(44.1.3.2.1)的 25 mL 容量瓶中溶解后,用石油醚稀释至刻度,摇匀备用。此液 1.00 mL 含 1.40 mg 六氯丁二烯,置冰箱中保存。

- b 六氯丁二烯标准中间溶液:用石油醚将六氯丁二烯标准储备溶液(44.1.6.2.2.B.a)逐级稀释至1.00 mL含1.40 μg 六氯丁二烯。
- c 六氯丁二烯标准使用溶液:吸取3.75 mL六氯丁二烯标准中间溶液(44.1.6.2.2.B.b)置于25 mL容量瓶中,用石油醚(44.1.3.2.1)稀释至刻度,摇匀备用。此液1.00 mL含0.20 μg 六氯丁二烯。
- C 气相色谱法中使用标准品的条件:
- a 标准样品进样体积与试样进样体积相同,当采用单点法定量时,标准样品的响应值应接近样品的响应值。
- b 在工作范围内相对标准差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。
- c 标准样品与试样尽可能同时进行分析。

44.1.6.2.3 标准曲线的绘制:取7个10 mL容量瓶,分别加入不同体积六氯丁二烯标准使用溶液(44.1.6.2.2.B.c)0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00和7.00 mL,加石油醚稀释至刻度,摇匀备用。使用标准系列质量浓度分别为10,20,40,60,80,100和140 ng/mL。准确吸取1.0 μL 注入色谱仪,按44.1.6.1条件测定,以浓度为横坐标对应的峰高或面积为纵坐标,绘制标准曲线。

44.1.6.3 试验

44.1.6.3.1 进样:

- A 进样方式:直接进样。
- B 进样量:1.0 μL 。
- C 操作:用洁净微量进样器(44.1.4.2)于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速注射至色谱仪中,并立即拔出进样器。

44.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

44.1.6.3.3 色谱图的考查:

- A 标准色谱图:见图29。

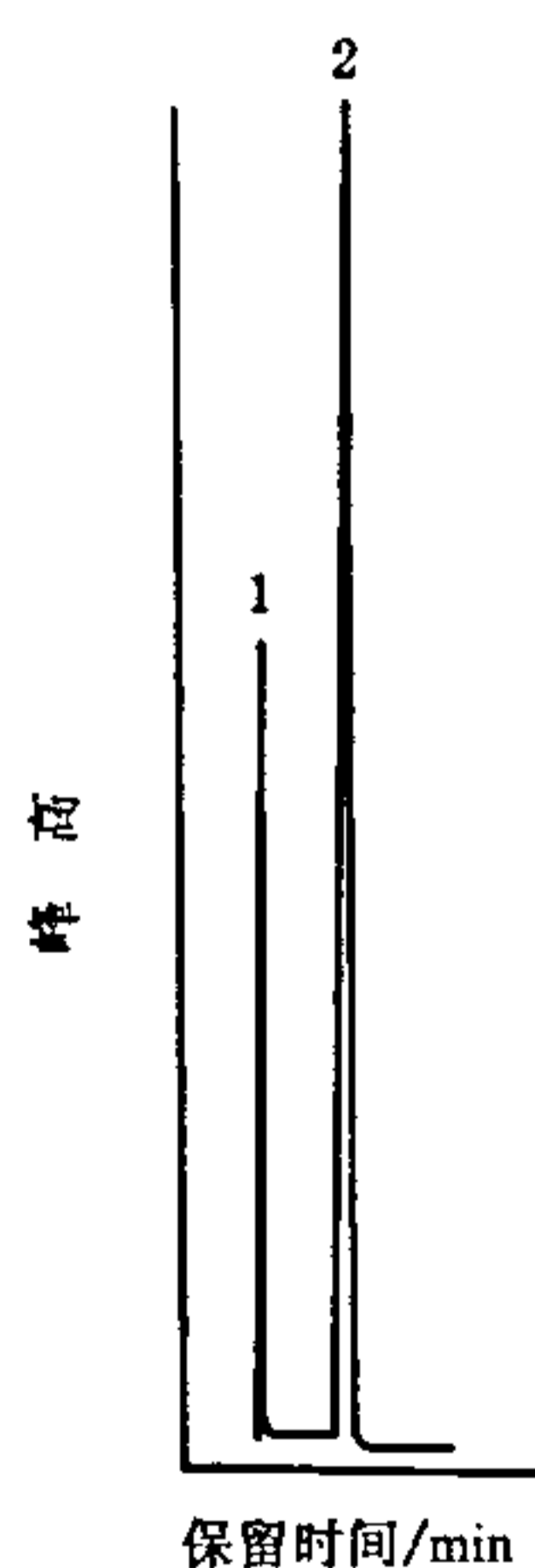


图29 标准色谱图

B 定性分析:

- a 各组分出峰顺序:溶剂;六氯丁二烯。
- b 各组分保留时间:溶剂:56 s;六氯丁二烯:3.917 min。

C 定量分析:

色谱峰的测量:连接峰的起点和终点作为峰底,从峰高的最大值对基线作垂线,此线与峰底相交,其交点与峰顶点连线的距离即为峰高。

· 计算:通过色谱峰高或峰面积,在标准曲线上查出萃取液中六氯丁二烯的质量浓度,按式(22)计算水样中六氯丁二烯的质量浓度:

$$\rho(\text{C}_4\text{Cl}_6) = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \dots\dots\dots(22)$$

式中:

$\rho(\text{C}_4\text{Cl}_6)$ ——水样中六氯丁二烯的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);

ρ_1 ——相当于标准的六氯丁二烯的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V_1 ——萃取液总体积,单位为毫升(mL);

V ——水样体积,单位为毫升(mL)。

44.1.7 结果的表示

44.1.7.1 定性结果:根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

44.1.7.2 定量结果:

44.1.7.2.1 含量的表示方法:按式(22)计算水样各组分含量,以微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$)表示。

44.1.7.2.2 精密度和准确度:4个实验室测定人工合成水样,六氯丁二烯质量浓度为 $0.20 \mu\text{g}/\text{L}$,其相对标准偏差为 $2.1\% \sim 5.8\%$,回收率范围为 $93.5\% \sim 98.0\%$;六氯丁二烯质量浓度为 $0.60 \mu\text{g}/\text{L}$,其相对标准偏差为 $1.9\% \sim 4.4\%$,回收率范围为 $92.9\% \sim 100\%$;六氯丁二烯质量浓度为 $1.00 \mu\text{g}/\text{L}$,其相对标准偏差为 $1.6\% \sim 6.2\%$;回收率范围为 $90.4\% \sim 101\%$,平均回收率为 95.7% 。

附 录 A
(资料性附录)

吹脱捕集/气相色谱-质谱法测定挥发性有机化合物

A.1 范围

本方法适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中的可吹脱有机化合物,本方法测定挥发性有机化合物的种类(见表 A.1)和检出限随仪器和操作条件而变,水样为 25 mL 时的方法检出限(见表 A.2)。

表 A.1 吹脱捕集/气相色谱-质谱法测定的挥发性有机化合物

序号	化合物	序号	化合物	序号	化合物
1	丙酮	29	1,3-二氯苯	57	甲基丙烯酸甲酯
2	丙烯腈	30	1,4-二氯苯	58	4-甲基-2-戊酮
3	3-氯-1-丙烯	31	反-1,4-二氯-2-丁烯	59	甲基特丁基醚
4	苯	32	二氟二氯甲烷	60	萘
5	溴苯	33	1,1-二氯乙烷	61	一硝基苯
6	一氯一溴甲烷	34	1,2-二氯乙烷	62	2-硝基丙烷
7	二氯一溴甲烷	35	1,1-二氯乙烯	63	五氯乙烷
8	三溴甲烷	36	顺-1,2-二氯乙烯	64	丙腈
9	一溴甲烷	37	反-1,2-二氯乙烯	65	正丙基苯
10	2-丁酮	38	1,2-二氯丙烷	66	苯乙烯
11	丁苯	39	1,3-二氯丙烷	67	1,1,1,2-四氯乙烷
12	仲丁苯	40	2,2-二氯丙烷	68	1,1,2,2-四氯乙烷
13	叔丁苯	41	1,1-二氯丙烯	69	四氯乙烯
14	二硫化碳	42	1,1-二氯丙酮	70	四氢呋喃
15	四氯化碳	43	顺-1,2-二氯丙烯	71	甲苯
16	氯乙腈	44	反-1,2-二氯丙烯	72	1,2,3-三氯苯
17	氯苯	45	乙醚	73	1,2,4-三氯苯
18	氯丁烷	46	乙苯	74	1,1,1-三氯乙烷
19	氯乙烷	47	甲基丙烯酸乙酯	75	1,1,2-三氯乙烷
20	三氯甲烷	48	六氯丁二烯	76	三氯乙烯
21	氯甲烷	49	六氯乙烷	77	三氯氟甲烷
22	2-氯甲苯	50	2-己酮	78	1,2,3-三氯丙烷
23	4-氯甲苯	51	异丙基苯	79	1,2,4-三甲苯
24	一氯二溴乙烷	52	4-异丙基甲苯	80	1,3,5-三甲苯
25	1,2-二溴-3-氯丙烷	53	甲基丙烯腈	81	氯乙烯
26	1,2-二溴乙烷	54	丙烯酸甲酯	82	邻二甲苯
27	二溴甲烷	55	二氯甲烷	83	间二甲苯
28	1,2-二氯苯	56	碘甲烷	84	对二甲苯

表 A.2 挥发性有机化合物方法的最低检限(MDL)、回收率和精密度

组 分	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/(%)	RSD/(%)	MDL/($\mu\text{g/L}$)
苯	0.1~10	97	5.7	0.04
溴苯	0.1~10	100	5.5	0.03
一氯一溴甲烷	0.5~10	90	6.4	0.04
二氯一溴甲烷	0.1~10	95	6.1	0.08
三溴甲烷	0.5~10	101	6.3	0.12
一溴甲烷	0.5~10	95	8.2	0.11
丁苯	0.5~10	100	7.6	0.11
仲丁苯	0.5~10	100	7.6	0.13
叔丁苯	0.5~10	102	7.3	0.14
四氯化碳	0.5~10	84	8.8	0.21
氯苯	0.1~10	98	5.9	0.04
一氯乙烷	0.5~10	89	9.0	0.10
三氯甲烷	0.5~10	90	6.1	0.03
一氯甲烷	0.5~10	93	8.9	0.13
2-氯甲苯	0.1~10	90	6.2	0.04
4-氯甲苯	0.1~10	99	8.3	0.06
一氯二溴乙烷	0.1~10	92	7.0	0.05
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.5~10	83	19.9	0.26
1,2-二溴乙烷	0.5~10	102	3.9	0.06
二溴甲烷	0.5~10	100	5.6	0.24
1,2-二氯苯	0.1~10	93	6.2	0.03
1,3-二氯苯	0.5~10	99	6.9	0.12
1,4-二氯苯	0.2~20	103	6.4	0.03
二氟二氯甲烷	0.5~10	90	7.7	0.10
1,1-二氯乙烷	0.5~10	96	5.3	0.04
1,2-二氯乙烷	0.1~10	95	5.4	0.06
1,1-二氯乙烯	0.1~10	94	6.7	0.12
顺-1,2-二氯乙烯	0.5~10	101	6.7	0.12
反-1,2-二氯乙烯	0.1~10	93	5.6	0.06
1,2-二氯丙烷	0.1~10	97	6.1	0.04
1,3-二氯丙烷	0.1~10	96	6.0	0.04
2,2-二氯丙烷	0.5~10	86	16.9	0.35
1,1-二氯丙烯	0.5~10	98	8.9	0.10
顺-1,2-二氯丙烯	0.1~10	97	3.1	0.02
反-1,2-二氯丙烯	0.1~10	96	14	0.048

表 A.2(续)

组 分	组分浓度/($\mu\text{g/L}$)	回收率/(%)	RSD/(%)	MDL/($\mu\text{g/L}$)
乙苯	0.1~10	99	8.6	0.06
六氯丁二烯	0.5~10	100	6.8	0.11
异丙苯	0.5~10	101	7.6	0.15
4-异丙基甲苯	0.1~10	99	6.7	0.12
二氯甲烷	0.1~10	95	5.3	0.03
萘	0.1~100	104	8.2	0.04
丙苯	0.1~10	100	5.8	0.04
苯乙烯	0.1~100	102	7.2	0.04
1,1,1,2-四氯乙烷	0.5~10	90	6.8	0.05
1,1,2,2-四氯乙烷	0.1~10	91	6.3	0.04
四氯乙烯	0.5~10	89	6.8	0.14
甲苯	0.5~10	102	8.0	0.11
1,2,3-三氯苯	0.5~10	109	8.6	0.03
1,2,4-三氯苯	0.5~10	108	8.3	0.04
1,1,1-三氯乙烷	0.5~10	98	8.1	0.08
1,1,2-三氯乙烷	0.5~10	104	7.3	0.10
三氯乙烯	0.5~10	90	7.3	0.19
三氯氟甲烷	0.5~10	89	8.1	0.08
1,2,3-三氯丙烷	0.5~10	108	14.4	0.32
1,2,4-三甲苯	0.5~10	99	8.1	0.13
1,3,5-三甲苯	0.5~10	92	7.4	0.05
氯乙烯	0.5~10	98	6.7	0.17
邻二甲苯	0.1~31	103	7.2	0.11
间二甲苯	0.1~10	97	6.5	0.05
对二甲苯	0.5~10	104	7.7	0.13

A.2 原理

将被测水样用注射器注入吹脱捕集装置的吹脱管中,于室温下通以惰性气体(氮气),把水样中低水溶性的挥发性有机化合物及加入的内标和标记化合物吹脱出来,捕集在装有适当吸附剂的捕集管内。吹脱程序完成后,捕集管被瞬间加热并以氮气反吹,将所吸附的组分解吸入毛细管气相色谱仪(GC)中,组分经程序升温色谱分离后,用质谱仪(MS)检测。

通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性;每个定性出来的组分的浓度取决于其定量离子与内标物定量离子的质谱响应之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物,用内标校正程序测定。

A.3 干扰及消除

主要的污染源是吹脱气体及捕集管路中的挥发性有机化合物,不要使用非聚四氟乙烯的塑料管和

密封圈,吹脱装置中的流量计不应含橡胶元件;每天在操作条件下分析纯水空白,检查系统中是否有污染(不准从样品检测结果中扣除空白值);仪器实验室不应有溶剂污染,特别是二氯甲烷和甲基叔丁基醚(MtBE)。

高、低浓度的样品交替分析时会产生残留性污染。为避免此类污染,在测定样品之间要用纯水将吹脱管和进样器冲洗两次。在分析特别高浓度的样品后要分析一个实验室纯水空白。若样品中含有大量水溶性物质、悬浮固体、高沸点物质或高浓度的有机物,会污染吹脱管,此时要用洗涤液清洗吹脱管,再用二次水淋洗干净后于105℃烘箱中烘干后使用。吹脱系统的捕集管和其他部位也易被污染,要经常烘烤、吹脱整个系统。

样品在运输和贮藏过程中可能会因挥发性有机化合物(尤其是氟代烃和二氯甲烷)渗透过密封垫而受到污染。在采样、加固定剂和运输的全过程中携带纯水作为现场试剂空白来检查此类污染。

高纯甲醇中可能含有石油、二氯甲烷和其他有机污染物,在配制标准之前应检测是否含有此类污染。

A.4 样品采集与保存

A.4.1 样品采集

所有样品均采集平行样,每批样品要带一个现场空白,即在实验室中用纯水充满样品瓶,封好后与空的样品瓶一同运至采样点。

采样时,使水样在瓶中溢流出而不留气泡。若从水龙头采样,应先打开龙头放水至水温稳定(一般需10 min)。调节水流速度约为500 mL/min,从流水中采集平行样;若从开放的水体中采样,先用1 L的广口瓶或烧杯从有代表性的区域中采样,再小心把水样从广口瓶或烧杯中倒入样品瓶中。

对于不含余氯的样品和现场空白,每40 mL水样中加4滴4 mol/L的盐酸作固定剂,以防水样中发生生物降解,要确保盐酸中不含痕量有机杂质。

对于含余氯的样品和现场空白,在样品瓶中先加入抗坏血酸(每40 mL水样加25 mg),待样品瓶中充满水样并溢流后,每20 mL样品中加入1滴4 mol/L盐酸调节样品pH小于2,再密封样品瓶。注意垫片的聚四氟乙烯(PTFE)面朝下。

A.4.2 样品保存

样品保存取决于被测目标组分和样品基体,采样后须将样品冷却至4℃,并维持此温度直到分析。现场水样在到达实验室前须用冰块降温以保持在4℃。样品存放区域须无有机物干扰。

样品在采样后14 d内分析。

A.5 试剂与材料

A.5.1 甲醇:优级纯。

A.5.2 纯水:普通纯水于90℃水浴中用氮气吹脱15 min,现用现制。所得纯水中应无干扰测定的杂质,或水中杂质含量小于方法中目标组分的检出限。

A.5.3 盐酸(1+1):将一定体积的浓盐酸加入等体积纯水中。

A.5.4 氯乙烯:标准气。

A.5.5 抗坏血酸。

A.5.6 硫代硫酸钠。

A.5.7 标准储备液:可直接购买具有标准物质证书的标准溶液,标准溶液应包括所有相关的被测组分,也可用纯标准物质制备(称重法),常用浓度为1 mg/mL~5 mg/mL。将其置于PTFE封口的螺口瓶中或密闭安瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于冰箱保存。

A.5.7.1 将10 mL容量瓶放在天平上先归零,加入大约9.8 mL甲醇,使其静置约10 min,不要加盖,直至沾有甲醇液体的容器表面干燥为止,精确称量至0.1 mg。

A.5.7.2 依下述步骤,加入已预先确认过纯度的标准参考品:

A.5.7.2.1 液体:使用 100 μL 的注射针,立即加入两滴或两滴以上已预先分析过的标准参考品于容量瓶中,再称量。加入的标准品液体必需直接落入甲醇液体中,不得与容量瓶的瓶颈部分接触。

A.5.7.2.2 气体:制备沸点在 30 $^{\circ}\text{C}$ 以下的标准品(如:溴甲烷、氯乙烷、氯甲烷、二氟二氯甲烷、一氟三氯甲烷、氯乙烯等),将 5 mL 气密式注射针阀内充满标准参考品至刻度,将针头伸入容量瓶内甲醇液体表面上 5 mm 处,在液面上缓缓将标准参考品释出,密度较重的气体很快的溶入甲醇液体中。

A.5.7.3 再称量,稀释至刻度,盖上瓶盖,倒置容量瓶数次,使充分混合。以标准参考品的净重,计算其于溶液中的浓度(mg/L)。若该化合物的纯度为 96% 或更高时,则所称的质量,可直接计算储备标准溶液的浓度,而不需考虑因标准品纯度不足 100% 所造成之误差。任何浓度之市售标准品,经制造商或一独立机构确认过,皆可使用。

A.5.7.4 将标准储备液倒入有 PTFE 内衬附螺旋盖的玻璃瓶。瓶内的液面上顶空愈少愈好,储存于 -10 $^{\circ}\text{C}$ 至 -20 $^{\circ}\text{C}$ 低温,避光。

A.5.7.5 气体标准储备液,需每周重新配制。其他的标准储备液需每月重新配制或与校准标准品比对发现有问題时需重新配制。

A.5.8 标准中间液:用甲醇稀释标准储备液,其浓度要便于配制校准溶液,并能包括校准曲线的浓度范围。将其置于 PTFE 封口的螺口瓶中或密闭甌瓶中,尽量减少瓶内的液上顶空,避光于冰箱保存。经常检查溶液是否变质或挥发,在它配制使用液时要将其放至室温。

A.5.9 内标及标记物添加液:用甲醇配制内标(氟代苯)、标记物(1,2-二氯苯- d_4 及 4-溴氟苯),使其浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。该混合液要加到样品、标样和空白中,例如,将 5 μL 内标及标记物的甲醇溶液加入 5 mL(或 25 mL)水样中,使内标及标记物在水样中的浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ (或 1 $\mu\text{g}/\text{L}$)。在满足方法要求并不干扰目标组分测定的前提下,也可用其他的内标和标记物。

A.5.10 校准使用液:将一定量的标准中间液加入到纯水中,倒转摇动两次,配制至少五个标准曲线点,其中一个接近但高于方法的最低检出限(MDL),或在实际工作范围的最低限处。其余标准曲线点要对应样品的浓度范围。在无液面上顶空时将此校准标准置于螺口瓶中,可保存 24 h。也可在 5 mL(或 25 mL)注射器中直接注入一定量的标准使用液和内标及标记物混合液,然后立刻将此校准液注入吹脱捕集装置中。

A.6 仪器

A.6.1 微量注射器:10 μL 。

A.6.2 气密性注射器:5 mL 或 25 mL。

A.6.3 样品瓶:40 mL,棕色玻璃瓶附螺旋盖及聚四氟乙烯垫片。

A.6.4 吹脱捕集系统:此系统包括吹脱装置、捕集管及脱附装置。能容纳 25 mL 水样,且水样深度不小于 5 cm。若 GC/MS 系统的灵敏度足以达到方法的检出限,可使用 5 mL 的吹脱管。样品上方气体空间须小于 15 mL,吹脱气的初始气泡直径应小于 3 mm,吹脱气从距水样底部不大于 5 mm 处引入。

A.6.5 捕集管:25 cm \times 3 mm(内径),内填有三分之一聚 2,6-苯基对苯醚(Tenax)、三分之一硅胶、三分之一椰壳炭。若能满足质控要求,也可使用其他的填充物。

A.6.6 气相色谱仪:可程序升温,所有的玻璃元件(如进样口插件)均是用硅烷化试剂处理脱活。

A.6.7 气相色谱柱:要保证脱附气流与柱型匹配,可用以下柱子:

柱 1:60 m \times 0.75 mm(内径),1.5 μm ,VOCOL 宽口径毛细柱。

柱 2:30 m \times 0.53 mm(内径),3 μm ,DB-624 大口径毛细柱。

柱 3:30 m \times 0.32 mm(内径),1 μm ,DB-5 毛细柱。

柱 4:30 m \times 0.25 mm(内径),1.4 μm ,DB-624 毛细柱。

也可使用其他等效色谱柱。

A.6.8 质谱仪:0.7 s内可由 35 amu 扫描至 265 amu,使用 EI 方式离子化,标准电子能量为 70 eV。

A.6.9 毛细界面管柱:连接脱附装置与气相色谱仪分离管柱间之界面管柱,此界面管柱具有将吹脱捕集装置中高温脱附后之各成分,以液氮低温(-150℃)收集于一个未涂布固定相的空毛细管界面管柱前端,再将此毛细管界面管柱以 15 s 或更短时间内加热到 250℃的方式,瞬间将各成分传输到气相色谱仪之分离管柱中。此毛细管界面管柱前端与后端所连接的吸附管及分离管柱内径不同,应利用不锈钢螺旋帽转接,以不漏气为连接原则。

A.7 操作步骤

A.7.1 仪器条件(供参考用,可视实际需要适当调整)

A.7.1.1 吹脱捕集装置条件:吹脱温度:室温;吹脱时间:11 min;解吸温度 180℃;解吸时间:4 min;烘烤温度:230℃;烘烤时间:10 min;毛细管界面冷却温度:-150℃;气体流速:高纯度氮气或氦气(99.95%以上),流量为 40 mL/min±5 mL/min。

A.7.1.2 气相色谱仪条件:DB-624 柱:35℃(5 min)→(6℃/min)→160℃(6 min)→(20℃/min)→210℃(2 min);载气:氮气(纯度 99.99%以上),流量 1.0 mL/min。

A.7.1.3 质谱仪操作条件:离子源:EI;离子源温度:200℃;接口温度:220℃;离子化能量:70 eV;扫描范围:35 amu~300 amu;扫描时间:0.45 s;回扫时间:0.05 s。

A.7.2 仪器校准

A.7.2.1 GC-MS 性能试验:直接导入 25 ng 的 4-溴氟苯(BFB)于 GC 中,或将 1 μL 25 μg/mL 的 BFB 加入到 5 mL(或 25 mL)纯水中进行吹脱捕集,得到的 BFB 质谱在扣除背景后,其 m/z 应满足表 A.3 的要求,否则要重新调谐质谱仪直至符合要求。

表 A.3 4-溴氟苯(BFB)离子丰度指标

质荷比(m/z)	相对丰度指标
50	质量为 95 的离子丰度的 15%~40%
75	质量为 95 的离子丰度的 30%~80%
95	基峰,相对丰度为 100%
96	质量为 95 的离子丰度的 5%~9%
173	小于质量为 174 的离子丰度的 2%
174	大于质量为 95 的离子丰度的 5%
175	质量为 174 离子丰度的 5%~9%
176	在质量为 174 离子丰度的 95%~101%之间
177	质量为 176 离子丰度的 5%~9%

A.7.2.2 内标法初始校准:使用氟代苯(或用标记物 1,2-二氯苯-d₄)作为内标。将内标物直接加入到注射器中,配制至少五个点的校准标准,按样品分析法分析每个校准标准,检查各组分的色谱图和质谱灵敏度,要求色谱峰窄而对称,多数无拖尾,灵敏度高;质谱识别校准溶液中每个化合物在适当保留时间窗口的色谱峰能初步确认,可辨认的化合物不少于 99%。按式(A.1)计算响应因子(RF):

$$RF = A_x \times c_{is} / A_{is} \times c_x \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- A_x——各组分定量离子峰面积;
- A_{is}——内标物定量离子峰面积;
- c_x——各组分浓度,单位为微克每升(μg/L);
- c_{is}——内标物浓度,单位为微克每升(μg/L)。

每种组分、标记化合物的平均 RF 的 RSD 应小于 20%。

A.7.2.3 再校正:使用与初始校正相同条件吹脱,并分析中间浓度校正溶液,确定内标物和标记物定量离子的峰面积不得比前一次连续校正低 30%以上,或比初始校正时少 50%以上,已再校正测得的数据计算每个组分和标记物的 RF 值,该 RF 值在初始校正时应在测出 RF 平均值的 30%以内。

A.7.3 测定

A.7.3.1 分析前将样品和标准品恢复至室温。

A.7.3.2 校正气相色谱质谱仪条件使符合分析条件。

A.7.3.3 开启样品瓶,用 5 mL(或 25 mL)注射器抽出略多的水样,倒转注射器,排除空气使水样体积为 5.0 mL(或 25.0 mL),通过注射器的顶端加入一定量(5 μ L)的内标物和标记物,立刻注入吹脱捕集装置中,在室温下进行吹脱、捕集、脱附、自动导入气相色谱质谱仪中,进行定性及定量之分析。

A.7.4 标准色谱图

挥发性有机化合物的标准色谱图见图 A.1。

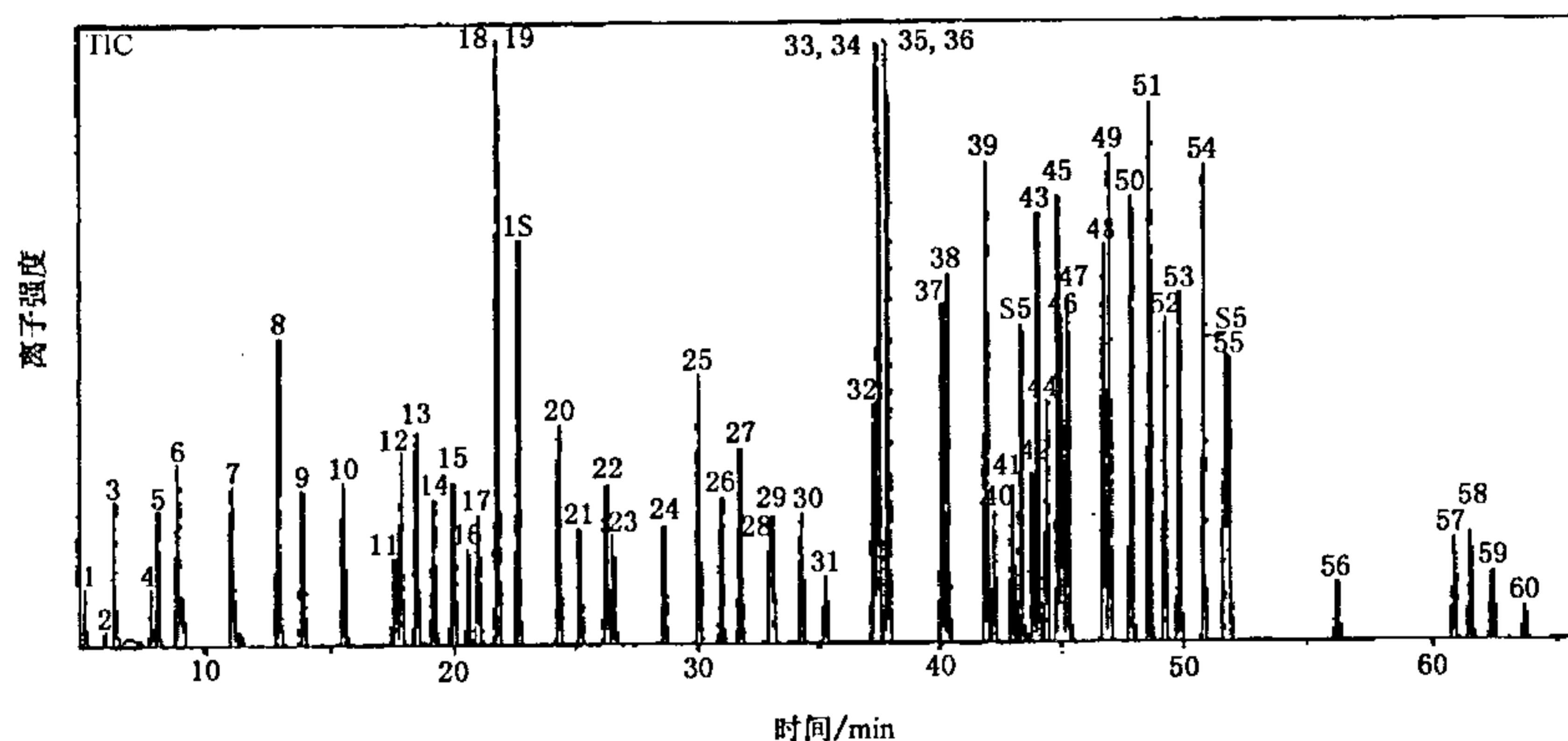


图 A.1 挥发性有机化合物的标准色谱图

A.8 结果处理

A.8.1 定性分析

A.8.1.1 定性分析的原则是以样品与标准品之特性离子图谱比较,且须符合下列条件:

A.8.1.1.1 若气相色谱质谱仪的 BFB 校正符合每日校正要求,则可进行样品与标准品之特性离子做比较。

A.8.1.1.2 样品与标准品比较其相对保留时间差最多不得超过其保留时间窗的 3 倍相对偏差范围。

A.8.1.1.3 比较特性离子时应符合下列要求:

A.8.1.1.3.1 标准质谱中相对强度大于 10% 的特性离子(见表 A.4)均应出现在样品中。

A.8.1.1.3.2 样品中符合上项要求特性离子的大小应在标准品相对离子强度的 $\pm 20\%$ 间。

A.8.1.1.3.3 对于有些重要的离子(如分子离子),虽然其相对强度小于 10%,亦应列入评估中。

A.8.1.2 定量分析

用五种不同浓度的标准品(其中内标的浓度恒定)绘制标准曲线,该曲线的纵坐标为组分定量离子峰面积 A_x 与其浓度 c_x 之比,横坐标为内标氟代苯的定量离子峰面积 A_{is} 与其浓度 c_{is} 之比,由此求得响应因子 RF 。

实际样品在测定前加入同样浓度的内标,测得未知物的定量离子峰面积 A_x 后,通过校准曲线并根据式(A.2)计算实际样品浓度 c_x 。

$$c_x = (A_x \times c_{is}) / (A_{is} \times RF) \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

c_x ——实际样品被测组分浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_x ——各组分定量离子峰面积;

c_{is} ——内标物浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_{is} ——内标物定量离子峰面积;

RF ——响应因子。

A.9 精密度和准确度

方法的精密度和准确度见表 A.2。

A.10 注意事项

A.10.1 吹脱捕集装置:第一次使用时要用 20 mL/min 惰性气体在 180℃ 下反吹捕集管 12 h,以后在每天使用后老化 10 min。

A.10.2 分析实验室试剂空白:为检查本方法中的被测物或其他干扰物质是否在实验室环境中、试剂中、器皿中存在,用甲醇溶液制备浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的氟代苯(内标)及 4-溴氟苯(标记物),将 5 μL 上述甲醇溶液加入到 25 mL 纯水中,得到的浓度为 1 $\mu\text{g/L}$,将此水溶液移到吹脱装置中进行 GC-MS 分析,要求方法组分的本底值低于方法检出限。

A.10.3 实验室加标空白:为控制该实验室是否有能力在所要求的方法检出限内进行准确而精密的测量,要求各组分及标记化合物的平均准确度应在 80%~120% 之间,相对标准偏差 RSD 应小于 20%,出峰较早的组分和最后出峰的高沸点组分的准确度和精密度会低于其他组分;方法检出限须满足各组分所要求的浓度水平。

A.10.4 内标及标记物的定量离子的峰面积在一段时间内保持相对稳定,内标的漂移不得大于 50%,实验室加标样的峰面积也应相对稳定。

表 A.4 方法被测组分的分子量和定量离子(m/z)

序号	化合物	分子量	第一定量离子	第二定量离子
1	丙酮	58	43	58
2	丙烯腈	53	52	53
3	3-氯-1-丙烯	76	76	49
4	苯	78	78	77
5	溴苯	156	156	77,158
6	一氯一溴甲烷	128	128	49,130
7	二氯一溴甲烷	162	83	85,127
8	三溴甲烷	250	173	175,252
9	一溴甲烷	94	94	96
10	2-丁酮	72	43	57,72
11	丁苯	134	91	134
12	仲丁苯	134	105	134
13	叔丁苯	134	119	91

表 A. 4(续)

序号	化合物	分子量	第一定量离子	第二定量离子
14	二硫化碳	76	76	—
15	四氯化碳	152	117	119
16	一氯乙腈	75	48	75
17	氯苯	112	112	77,114
18	一氯丁烷	92	56	49
19	一氯乙烷	64	64	66
20	三氯甲烷	118	83	85
21	一氯甲烷	50	50	52
22	2-氯甲苯	126	91	126
23	4-氯甲苯	126	91	126
24	一氯二溴乙烷	206	129	127
25	1,2-二溴-3-氯丙烷	234	75	155,157
26	1,2-二溴乙烷	186	107	109,188
27	二溴甲烷	172	93	95,174
28	1,2-二氯苯	146	146	111,148
29	1,3-二氯苯	146	146	111,148
30	1,4-二氯苯	146	146	111,148
31	反-1,4-二氯-2-丁烯	124	53	88,75
32	二氟二氯甲烷	120	85	87
33	1,1-二氯乙烷	98	63	65,83
34	1,2-二氯乙烷	98	62	98
35	1,1-二氯乙烯	96	96	61,63
36	顺-1,2-二氯乙烯	96	96	61,98
37	反-1,2-二氯乙烯	96	96	61,98
38	1,2-二氯丙烷	112	63	112
39	1,3-二氯丙烷	112	76	78
40	2,2-二氯丙烷	112	77	97
41	1,1-二氯丙烯	110	75	110,77
42	1,1-二氯丙酮	126	43	83
43	顺-1,2-二氯丙烯	110	75	110
44	反-1,2-二氯丙烯	110	75	110
45	乙醚	74	59	45,73
46	乙苯	106	91	106
47	甲基丙烯酸乙酯	114	69	99
48	六氯丁二烯	258	225	260
49	六氯乙烷	234	117	119,201
50	2-己酮	100	43	58

表 A.4(续)

序号	化合物	分子量	第一定量离子	第二定量离子
51	异丙苯	120	105	120
52	4-异丙基甲苯	134	119	134,91
53	甲基丙烯腈	67	67	52
54	丙烯酸甲酯	86	55	85
55	二氯甲烷	84	84	86,49
56	碘甲烷	142	142	127
57	甲基丙烯酸甲酯	100	69	99
58	4-甲基-2-戊酮	100	43	58,85
59	甲基特丁基醚	88	73	57
60	萘	128	128	—
61	一硝基苯	123	51	77
62	2-硝基丙烷	89	46	—
63	五氯乙烷	200	117	119,167
64	丙腈	55	54	—
65	丙苯	120	91	120
66	苯乙烯	104	104	78
67	1,1,1,2-四氯乙烷	166	131	133,119
68	1,1,2,2-四氯乙烷	166	83	131,85
69	四氯乙烯	164	166	168,129
70	四氢呋喃	72	71	72,42
71	甲苯	92	92	91
72	1,2,3-三氯苯	180	180	182
73	1,2,4-三氯苯	180	180	182
74	1,1,1-三氯乙烷	132	97	99,61
75	1,1,2-三氯乙烷	132	83	97,85
76	三氯乙烯	130	95	130,132
77	三氯氟甲烷	136	101	103
78	1,2,3-三氯丙烷	146	75	77
79	1,2,4-三甲苯	120	105	120
80	1,3,5-三甲苯	120	105	120
81	氯乙烯	62	62	64
82	邻二甲苯	106	106	91
83	间二甲苯	106	106	91
84	对二甲苯	106	106	91
85	氟代苯(内标)	96	96	77
86	4-溴氟苯(标记物)	174	95	174,176
87	1,2-二氯苯-d ₄	150	152	115,150

附录 B

(资料性附录)

固相萃取/气相色谱-质谱法测定半挥发性有机化合物

B.1 范围

本方法适用于测定生活饮用水、水源地表水和地下水中可被 C₁₈ 固相萃取柱吸附、并具有热稳定性的有机化合物,本方法测定有机化合物的种类(见表 B.1)和检出限随仪器和操作条件而变,水样为 1L 时的方法检出限(见表 B.2)。

表 B.1 固相萃取/气相色谱-质谱法测定的半挥发性有机化合物

序号	化合物英文名称	化合物中文名称	分子量 ^a
1	Acenaphthylene	茚	152
2	Alachlor	甲草胺	269
3	Aldrin	艾氏剂	362
4	Ametryn	莠灭净	227
5	Anthracene	蒽	178
6	Atraton	莠去通	211
7	Atrazine	莠去津	215
8	Benz[<i>a</i>]anthracene	苯并[<i>a</i>]蒽	228
9	Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	苯并[<i>b</i>]荧蒽	252
10	Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	苯并[<i>k</i>]荧蒽	252
11	Benzo[<i>a</i>]pyrene	苯并[<i>a</i>]芘	252
12	Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	276
13	Bromacil	除草定	260
14	Butachlor	丁草胺	311
15	Butylate	丁草敌	317
16	Butylbenzylphthalate	邻苯二甲酸丁基苄基酯	312
17	Carboxin ^b	萎锈灵	235
18	alpha-Chlordane	α-氯丹	406
19	gamma-Chlordane	γ-氯丹	406
20	trans-Nonachlor	反式九氯	440
21	Chloroneb	氯苯甲醚	206
22	Chlorobenzilate	乙酯杀螨醇	324
23	Chlorpropham	氯苯胺灵	213
24	Chlorothalonil	百菌清	264
25	Chlorpyrifos	毒死蜱	349
26	2-Chlorobiphenyl	2-氯联苯	188

表 B. 1(续)

序号	化合物英文名称	化合物中文名称	分子量 ^a
27	Chrysene	蒽	228
28	Cyanazine	氰草津	240
29	Cycloate	环草敌	215
30	Dacthal(DCPA)	氯酞酸甲酯	330
31	4,4'-DDD	4,4'-滴滴滴	318
32	4,4'-DDE	4,4'-滴滴伊	316
33	4,4'-DDT	4,4'-滴滴涕	352
34	Diazinon ^b	二嗪磷	304
35	Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	278
36	Di- <i>n</i> -Butylphthalate	邻苯二甲酸二正丁酯	278
37	2,3-Dichlorobiphenyl	2,3-二氯联苯	222
38	Dichlorvos	敌敌畏	220
39	Dieldrin	狄氏剂	378
40	Diethylphthalate	邻苯二甲酸二乙酯	222
41	Di(2-ethylhexyl)adipate	己二酸二(2-乙基己基)酯	370
42	Di(2-ethylhexyl)phthalate	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	390
43	Dimethylphthalate	邻苯二甲酸二甲酯	194
44	2,4-Dinitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	182
45	2,6-Dinitrotoluene	2,6-二硝基甲苯	182
46	Diphenamid	双苯酰草胺	239
47	Disulfoton ^b	乙拌磷	274
48	Disulfoton Sulfoxide ^b	乙拌磷亚砷	290
49	Disulfoton Sulfone	乙拌磷砷	306
50	Endosulfan I	硫丹 I	404
51	Endosulfan II	硫丹 II	404
52	Endosulfan Sulfate	硫丹硫酸酯	420
53	Endrin	异狄氏剂	378
54	Endrin Aldehyde	异狄氏剂醛	378
55	EPTC	菌草敌	189
56	Ethoprop	灭线磷	242
57	Etridiazole	土菌灵	246
58	Fenamiphos ^b	苯线磷	303
59	Fenarimol	氯苯嘧啶醇	330
60	Fluorene	芴	166
61	Fluridone	氟苯酮	328

表 B.1(续)

序号	化合物英文名称	化合物中文名称	分子量 ^a
62	Heptachlor	七氯	370
63	Heptachlor Epoxide	环氧七氯	386
64	2,2',3,3',4,4',6-Heptachloro-biphenyl	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	392
66	2,2',4,4',5,6'-Hexachloro-biphenyl	2,2',4,4',5,6'-七氯联苯	358
67	Hexachlorocyclohexane, alpha	α -六六六	288
68	Hexachlorocyclohexane, beta	β -六六六	288
69	Hexachlorocyclohexane, delta	δ -六六六	288
70	Hexachlorocyclopentadiene	六氯代环戊二烯	270
71	Hexazinone	环嗪酮	252
72	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	茚并[1,2,3-c,d]芘	276
73	Isophorone	异佛尔酮	138
74	Lindane	γ -六六六	288
75	Merphos ^b	三磷代磷酸三丁酯	298
76	Methoxychlor	甲氧滴滴涕	344
77	Methyl Paraoxon	甲基对氧磷	247
78	Metolachlor	异丙甲草胺	283
79	Metribuzin	噻草酮	214
80	Mevinphos	速灭磷	224
81	MGK 264	增效胺	275
82	Molinate	禾草敌	187
83	Napropamide	敌草胺	271
84	Norflurazon	氟草敏	303
85	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachloro-biphenyl	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	426
86	Pebulate	克草胺	203
87	2,2',3',4,6'-Pentachlorobiphenyl	2,2',3',4,6'-五氯联苯	324
88	Pentachlorophenol	五氯酚	264
89	Phenanthrene	菲	178
90	cis-Permethrin	顺-氯菊酯	390
91	trans-Permethrin	反-氯菊酯	390
92	Prometon	扑灭通	225
93	Prometryn	扑草净	241
94	Pronamide	拿草特	255
95	Propachlor	毒草胺	211
96	Propazine	扑灭津	229
97	Pyrene	芘	202

表 B.1(续)

序号	化合物英文名称	化合物中文名称	分子量 ^a
98	Simazine	西玛津	201
99	Simetryn	西草净	213
100	Stirofos	杀敌畏	364
101	Tebuthiuron	丁噻隆	228
102	Terbacil	特草定	216
103	Terbufos ^b	特丁硫磷	288
104	Terbutryn	特丁净	241
105	2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	2,2',4,4'-四氯联苯	290
106	Toxaphene	毒杀芬	
107	Triademefon	三唑酮	293
108	2,4,5-Trichlorobiphenyl	2,4,5-三氯联苯	256
109	Tricyclazole	三环唑	189
110	Trifluralin	氟乐灵	335
111	Vernolate	灭草敌	203
112	Aroclor 1016	多氯联苯-1016	222
113	Aroclor 1221	多氯联苯-1221	190
114	Aroclor 1232	多氯联苯-1232	190
115	Aroclor 1242	多氯联苯-1242	222
116	Aroclor 1248	多氯联苯-1248	292
117	Aroclor 1254	多氯联苯-1254	292
118	Aroclor 1260	多氯联苯-1260	360

^a 化合物的最小质量数。

^b 由于化合物在水中不稳定,只可用于定性分析。三磷代磷酸三丁酯、萎锈灵、乙拌磷和乙拌磷亚砷在 1 h 内开始不稳定。7 d 内,在本方法所定义的样品保存条件下,二噻磷、苯线磷和特丁硫磷有明显的损失。

表 B.2 方法的检出限、测定范围、相对标准偏差和回收率性能指标

化合物	加标量/($\mu\text{g/L}$)	平均测定值/($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差/(%)	回收率/(%)	MDL/($\mu\text{g/L}$)
1,3-二甲基-2-硝基苯	5.0	4.7	3.9	94	—
苊-d ₁₂	5.0	4.9	4.8	98	—
三苯基磷	5.0	5.5	6.3	110	—
苊	0.50	0.45	8.2	91	0.11
甲草胺	0.50	0.47	12	93	0.16
艾氏剂	0.50	0.40	9.3	80	0.11
莠灭净	0.50	0.44	6.9	88	0.092
葱	0.50	0.53	4.3	106	0.068
莠去津 ^a	0.50	0.35	15	70	0.16

表 B.2(续)

化合物	加标量/($\mu\text{g/L}$)	平均测定值/($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差/(%)	回收率/(%)	MDL/($\mu\text{g/L}$)
阿特拉津	0.50	0.54	4.8	109	0.078
苯并[a]蒽	0.50	0.41	16	82	0.20
苯并[b]荧蒽	0.50	0.49	20	98	0.30
苯并[k]荧蒽	0.50	0.51	35	102	0.54
苯并[g,h,i]芘	0.50	0.72	2.2	144	0.047
苯并[a]芘	0.50	0.58	1.9	116	0.032
除草定	0.50	0.54	6.4	108	0.10
丁草胺	0.50	0.62	4.1	124	0.076
丁草敌	0.50	0.52	4.1	105	0.064
邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.50	0.77	11	154	0.25
萎锈灵	5.0	3.8	12	76	1.4
α -氯丹	0.50	0.36	11	72	0.12
γ -氯丹	0.50	0.40	8.8	80	0.11
反九氯	0.50	0.43	17	87	0.22
二氯甲氧苯	0.5	0.51	5.7	102	0.088
乙酯杀螨醇	5	6.5	6.9	130	1.3
2-氯联苯	0.5	0.4	7.2	80	0.086
氯苯胺灵	0.5	0.61	6.2	121	0.11
毒死蜱	0.5	0.55	2.7	110	0.044
百菌清	0.5	0.57	6.9	113	0.12
氟	0.5	0.39	7	78	0.082
氰草津	0.5	0.71	8	141	0.17
环草敌	0.5	0.52	6.1	104	0.095
氯酞酸甲酯	0.5	0.55	5.8	109	0.094
4,4'-滴滴滴	0.5	0.54	4.4	107	0.071
4,4'-滴滴伊	0.5	0.40	6.3	80	0.075
4,4'-滴滴涕	0.5	0.79	3.5	159	0.083
二嗪磷	0.5	0.41	8.8	83	0.11
二苯并[a,h]蒽	0.5	0.53	0.5	106	0.01
2,3-二氯联苯	0.5	0.4	11	80	0.14
敌敌畏	0.5	0.55	9.1	110	0.15
狄氏剂	0.5	0.48	3.7	96	0.053
己二酸(2-乙基己基)酯	0.5	0.42	7.1	84	0.09
邻苯二甲酸二乙酯	0.5	0.59	9.6	118	0.17
邻苯二甲酸二甲酯	0.5	0.6	3.2	120	0.058

表 B.2(续)

化合物	加标量/($\mu\text{g/L}$)	平均测定值/($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差/(%)	回收率/(%)	MDL/($\mu\text{g/L}$)
2,4-二硝基甲苯	0.5	0.6	5.6	119	0.099
2,6-二硝基甲苯	0.5	0.6	8.8	121	0.16
双苯酰草胺	0.5	0.54	2.5	107	0.041
乙拌磷	5.0	3.99	5.1	80	0.62
乙拌磷砒	0.5	0.74	3.2	148	0.07
乙拌磷亚砒	0.5	0.58	12	116	0.2
硫丹 I	0.5	0.55	18	110	0.3
硫丹 II	0.5	0.50	29	99	0.44
硫丹硫酸酯	0.5	0.62	7.2	124	0.13
异狄氏剂	0.5	0.54	18	108	0.29
异狄氏剂醛	0.5	0.43	15	87	0.19
菌草敌	0.5	0.5	7.2	100	0.11
灭线磷	0.5	0.62	6.1	123	0.11
土菌灵	0.5	0.69	7.6	139	0.16
苯线磷	5.0	5.2	6.1	103	0.95
氯苯嘧啶醇	5.0	6.3	6.5	126	1.2
芬	0.5	0.46	4.2	93	0.059
氟草酮	5	5.1	3.6	102	0.55
α -六六六	0.5	0.51	13	102	0.2
β -六六六	0.5	0.51	20	102	0.31
δ -六六六	0.5	0.56	13	112	0.21
γ -六六六(林丹)	0.5	0.63	8	126	0.15
七氯	0.5	0.41	12	83	0.15
环氧七氯	0.5	0.35	5.5	70	0.058
2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	0.5	0.35	10	71	0.11
六氯苯	0.5	0.39	11	78	0.13
2,2',4,4',5,6'-六氯联苯	0.5	0.37	9.6	73	0.11
六氯环戊二烯	0.5	0.43	5.6	86	0.072
环嗪酮	0.5	0.7	5	140	0.11
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.5	0.69	2.7	139	0.057
异佛尔酮	0.5	0.44	3.2	88	0.042
甲氧滴滴涕	0.5	0.62	4.2	123	0.077
甲基对硫磷	0.5	0.57	10	115	0.17

表 B.2(续)

化合物	加标量/($\mu\text{g/L}$)	平均测定值/($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差/(%)	回收率/(%)	MDL/($\mu\text{g/L}$)
异丙甲草胺	0.5	0.37	8	75	0.09
噻草酮	0.5	0.49	11	97	0.16
速灭磷	0.5	0.57	12	114	0.2
MGK 264-Isomer ^a	0.33	0.39	3.4	116	0.04
MGK 264-Isomer	0.17	0.16	6.4	96	0.03
禾草敌	0.5	0.53	5.5	105	0.087
敌草胺	0.5	0.58	3.5	116	0.06
氟草敏	0.5	0.63	7.1	126	0.13
2,2',3,3',4,5',6,6'- 八氯联苯	0.5	0.5	8.7	101	0.13
克草敌	0.5	0.49	5.4	98	0.08
2,2',3',4,6-五氯联苯	0.5	0.3	16	61	0.15
顺一氯菊酯	0.25	0.3	3.7	121	0.034
反一氯菊酯	0.75	0.82	2.7	109	0.067
菲	0.5	0.46	4.3	92	0.059
扑灭通 ^a	0.5	0.3	42	60	0.38
扑草净	0.5	0.46	5.6	92	0.078
拿草特	0.5	0.54	5.9	108	0.095
毒草胺	0.5	0.49	7.5	98	0.11
扑灭津	0.5	0.54	7.1	108	0.12
苄	0.5	0.38	5.7	77	0.066
西玛津	0.5	0.55	9.1	109	0.15
西草净	0.5	0.52	8.2	105	0.13
杀敌畏	0.5	0.75	5.8	149	0.13
丁噻隆	5	6.8	14	136	2.8
特草定	5	4.9	14	97	2.1
特丁硫磷	0.5	0.53	6.1	106	0.096
特丁净	0.5	0.47	7.6	95	0.11
2,2',4,4'-四氯联苯	0.5	0.36	4.1	71	0.044
三唑酮	0.5	0.57	20	113	0.33
2,4,5-三氯联苯	0.5	0.38	6.7	75	0.075
三环唑	5	4.6	19	92	2.6
氟乐灵	0.5	0.63	5.1	127	0.096
灭草敌	0.5	0.51	5.5	102	0.084

^a 回收率数据是在 pH=2 条件下萃取得到的,为了准确的测定,需用盐水的 pH 值条件下萃取。

B.2 原理

水样中有机化合物被 C_{18} 固相萃取柱吸附、用二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱,洗脱液经浓缩;用气相色谱毛细柱分离各个组分后,再以质谱作为检测器,进行水中有机化合物的测定。

通过目标组分的质谱图和保留时间与计算机谱库中的质谱图和保留时间作对照进行定性;每个定性出来的组分的浓度取决于其定量离子与内标物定量离子的质谱响应之比。每个样品中含已知浓度的内标化合物,用内标校正程序测定。

B.3 干扰及消除

B.3.1 分析过程中,污染的主要来源是试剂和固相萃取装置。现场空白和实验室试剂空白可提供污染存在的信息。

B.3.2 污染也可能发生在分析高浓度样品后立即分析低浓度样品,注射器和无分流进样口应彻底清洗或更换,以去除此类污染。分析过程如遇到高浓度样品时,应紧随着分析溶剂空白,以保证样品没有交叉污染。

B.4 试剂与材料

B.4.1 溶剂:二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲苯、甲醇为农药残留级高纯溶剂。

B.4.2 纯水:本方法需使用不含有机物的纯水,纯水中干扰物的浓度需低于方法中待测物的检出限。

B.4.3 盐酸:6 mol/L。

B.4.4 无水硫酸钠:于马福炉中 400℃加热 2 h。

B.4.5 标准溶液

B.4.5.1 标准储备溶液

可直接购买具有标准物质证书的标准溶液,标准溶液应包括所有相关的分析组分、内标及标记物,也可用纯标准物质制备(称重法)。使用预先确认过成分纯度的液体或固体来制备以甲醇、乙酸乙酯或丙酮为溶剂的标准储备溶液,常用浓度为 1 mg/mL~5 mg/mL。

准确称取 10.0 mg 标准样品放于 2 mL 容量瓶中,加入约 1.8 mL 甲醇、乙酸乙酯或丙酮溶解,定容到刻度。把标准溶液转移到安瓿瓶中于 4℃保存。多环芳烃的标样用甲苯作为溶剂。

B.4.5.2 标准中间溶液

将标准储备溶液用丙酮或乙酸乙酯稀释配制成所需的单一或混合化合物的标准中间溶液。将标准中间溶液转移到安瓿瓶中于 4℃保存。

B.4.5.3 内标及标记物添加液:用甲醇、乙酸乙酯或丙酮配制浓度为 500 $\mu\text{g/mL}$ 的二氢萘- d_{10} 、菲- d_{10} 和蒽- d_{12} 内标溶液,作为制备校准曲线用;将内标液稀释 10 倍后,使其浓度为 5.0 $\mu\text{g/mL}$,该混合液要加到样品和空白中。用甲醇、乙酸乙酯或丙酮配制浓度为 500 $\mu\text{g/mL}$ 和 50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 1,3-二甲基-2-硝基苯、菲- d_{10} 和三苯基膦的标记溶液,分别作为标准和添加用。内标及标记物添加液放于安瓿瓶中 4℃保存。

B.4.5.4 GC-MS 性能校准溶液

用二氯甲烷配制浓度为 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的十氟三苯基膦(DFTPP)、艾氏剂、4,4'-DDT 校准溶液,放于安瓿瓶中 4℃保存。

B.4.5.5 标准使用溶液

用乙酸乙酯将一定量的标准中间液(五氯酚、毒杀芬和多氯联苯除外)配制成浓度为 0.1,0.5,1,2,5,10 $\mu\text{g/mL}$,内标和标记物浓度均为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。所有的校准溶液需含有 80% 以上的乙酸乙酯以防止气相色谱的问题。如果要分析方法中的所有化合物,需配制 2 套~3 套标准使用液。

在标准使用液中,五氯酚浓度为其他组分浓度的 4 倍;单独配制毒杀芬浓度为 10,25,50,100,200,

250 $\mu\text{g}/\text{mL}$,多氯联苯浓度为 0.2,0.5,1,2.5,5,10,25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

标准使用液放于安瓿瓶中避光 4℃ 保存,经常检查是否发生降解,如检出葱醌表明葱被氧化。

B.5 仪器

B.5.1 固相萃取装置:包括真空泵、支架和 C_{18} 固相萃取柱。

B.5.2 洗脱装置。

B.5.3 干燥柱:装有 5 g~7 g 无水硫酸钠的玻璃柱。

B.5.4 微量注射器:10 μL 。

B.5.5 分析天平:可准确称量至 0.1 mg。

B.5.6 小样品瓶:2 mL,供配制标准品用。

B.5.7 样品瓶:1 000 mL,带螺旋盖及聚四氟乙烯垫片的棕色玻璃瓶。

B.5.8 气相色谱仪:可程序升温,所有的玻璃元件(如进样口插件)均是用硅烷化试剂处理脱活。

B.5.9 气相色谱柱:DB-5 MS 柱或等同石英毛细色谱柱,30 m \times 0.25 mm(内径),液膜厚度 0.25 μm 。

B.5.10 质谱仪:当注射进约 5 ng DFTPP 时,GC-MS 系统所产生的质谱应符合表 B.4 的要求。性能测试要求仪器参数为:电子能量 70 eV,质量范围 35 amu~500 amu,扫描时间为每个峰至少有 5 次扫描,但每次扫描不超过 1 s。

B.6 仪器操作条件

B.6.1 色谱条件

B.6.1.1 气化室温度:300℃。

B.6.1.2 柱温:起始温度 45℃ 保持 1 min,以 40℃/min 升温至 130℃,再以 12℃/min 升到 180℃;再以 7℃/min 升到 240℃;再以 12℃/min 升到 320℃。

B.6.1.3 检测器温度:300℃。

B.6.1.4 载气(氦气)线速度:33 cm/s,不分流方式。

B.6.2 质谱条件

B.6.2.1 离子化方式:EI,70 eV。

B.6.2.2 质谱扫描范围:45 amu~450 amu,4 min 时开始采集数据。

B.6.2.3 离子源温度:280℃。

B.6.2.4 扫描时间:每一尖峰至少须有五次扫描,且每一扫描不得超过 0.7 s。

B.7 GC-MS 系统性能测试

每天分析运行开始时,都应以 DFTPP 检查 GC-MS 系统是否达到性能指标要求。性能测试要求仪器参数为:电子能量 70 eV,质量范围 35 amu~500 amu,扫描时间为每个峰至少须有五次扫描,但每次扫描不超过 1 s。得到背景校正的 DFTPP 质谱后,确认所有关键质量数是否都达到表 B.3 的要求。

表 B.3 DFTPP 特征离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标	质量数	离子丰度指标
51	198 质量数的 30%~60%	199	198 质量数的 5%~9%
68	小于 69 质量数的 2%	275	198 质量数的 10%~30%
70	小于 69 质量数的 2%	365	大于 198 质量数的 1%
127	198 质量数的 40%~60%	441	出现,但小于 443 质量数的丰度
197	小于 198 质量数的 1%	442	大于 198 质量数的 40%
198	基峰,相对丰度为 100%	443	442 质量数的 17%~23%

B.8 操作步骤

B.8.1 样品采集和保存

B.8.1.1 采集自来水水样时,先打开自来水放水约 2 min 后,调节水流量至 500 mL/min,用采样瓶采集水样,封好采样瓶。

B.8.1.2 水样脱氯和保护:样品送到实验室后,加入约 40 mg~50 mg 亚硫酸钠去除余氯(在加酸调 pH 前应脱氯),放于冰箱中 4℃ 保存。

B.8.1.3 所有样品应在采集后 14 d 之内进行固相萃取,萃取液装于密闭玻璃瓶,要避光并储存于 4℃ 以下,并在萃取后 30 d 内完成分析。

B.8.1.4 每批样品要带一个现场空白。

B.8.2 样品前处理

B.8.2.1 固相萃取

B.8.2.1.1 活化:每一个固相萃取柱分别用 5 mL 二氯甲烷,5 mL 乙酸乙酯,10 mL 甲醇和 10 mL 水活化,活化时,不要让甲醇和水流干(液面不低于吸附剂顶部)。

B.8.2.1.2 吸附:把 1 L 水样倒进固相萃取装置的分液漏斗中,用 6 mol/L 的盐酸调 pH 小于 2,加入 5 mL 甲醇,混匀,加入 100 μ L 浓度为 50 μ g/mL 的内标及标记物添加液,立刻混匀,加标物在水中的浓度为 5.0 μ g/L。水样以约 15 mL/min 的流量通过固相萃取柱。

B.8.2.1.3 干燥:用氮气干燥固相萃取柱(吹约 10 min)。

B.8.2.2 洗脱

B.8.2.2.1 把 125 mL 的分液漏斗和固相萃取柱转移到洗脱装置中。用 5 mL 乙酸乙酯洗 2 L 的分液漏斗和样品瓶,通过固相萃取柱进入收集瓶,再用 5 mL 二氯甲烷洗分液漏斗和样品瓶,通过固相萃取柱进入同一收集瓶。

B.8.2.2.2 使洗脱液通过干燥柱中并用 10 mL 收集管收集,用 2 mL 二氯甲烷洗干燥柱,液体收集于同一管收集中。

B.8.2.2.3 洗脱液在 45℃ 下,用氮气吹至约 0.5 mL,用乙酸乙酯定容至 0.5 mL。

B.8.3 标准曲线的绘制

分别取五种不同浓度的标准使用溶液,仪器操作条件,将气相色谱质谱仪调到最佳状态,1.0 μ L 进样测定,以测得的峰面积分别对相应的标准物浓度绘制标准曲线。

B.8.4 样品测定

取 1.0 μ L 样品在与标准曲线相同的条件下进样分析。

B.9 质量控制

B.9.1 质量控制要求

通过试剂空白、标准样品和加标样品的分析证明实验室的分析能力,应确定每个目标化合物的方法检出限(MDL)。实验室要有记录数据质量的文件,建议有质量管理规范。

B.9.2 固相萃取系统的空白实验

在样品分析之前,或新购固相萃取管后,应做空白试验,保证分析的化合物不会受到污染。

B.9.2.1 影响检测的潜在污染源是萃取管中有邻苯二甲酸酯、硅酮和其他污染物。尽管固相萃取管是用惰性材料做成,但它们仍有邻苯二甲酸酯类化合物。邻苯二甲酸酯类化合物能溶于二氯甲烷和乙酸乙酯中,使水样本底变化,如果污染物的本底影响测定的准确性和精度,那么实验前就应进行处理。

B.9.2.2 本底污染的其他来源有溶剂、试剂和玻璃容器。本底污染应该控制在可接受的范围内,通常应低于方法检出限。

B.9.2.3 萃取时间不宜变化太大。

B.9.3 实验的准确度和精密度

分析 4 到 7 个浓度为 $2 \mu\text{g/L}$ ~ $5 \mu\text{g/L}$ 的标准样品,根据仪器的灵敏度,浓度应选择在校正曲线的中间范围。

B.9.3.1 根据样品组分添加亚硫酸钠或盐酸,用标准原液或质控标样加到试剂水中,配制标准样品。

B.9.3.2 测出标准样品中每个组分的浓度、平均浓度、平均准确度(真值的百分比)、精密度(相对标准偏差,RSD)。

B.9.3.3 每个待测化合物和内标化合物的准确度应在 70% ~ 130% 内,RSD 小于 30% ,如果不符合这个标准,应查找问题的来源,配制新的标准样品,重新测定。

B.9.3.4 配制 7 个包含所有待测组分的标准样品,每个组分的浓度为 $0.5 \mu\text{g/L}$ 左右,计算出每个组分的方法检出限。建议分析过程跨越 3 d~4 d,这样更符合实际的方法检出限。

B.9.3.5 绘制待测化合物和内标化合物检测准确度和精密度对时间的质量控制图。内标化合物回收率的质量控制图很有用,因为它们加在所有的样品中,它们的分析结果对分析质量有显著的影响。

B.9.4 连续监测内标化合物定量离子的峰面积。在标准样品或加标样品分析中,虽然内标化合物定量离子的峰面积不恒定,但它们与标准样品峰面积的比率应合理稳定。建议加 $10 \mu\text{L}$ 浓度为 $500 \mu\text{g/mL}$ 的三联苯- d_{14} 做回收率标准测定标准,内标回收率应大于 70% 。

B.9.5 同一批次的样品在 12 h 内应做一次空白实验,以确定系统的背景污染状况。当更换新的固相萃取管或试剂时,也要进行本底空白实验。

B.9.6 同一批次的样品可以进行一个标准样品分析。如果样品量超过 20 个,应每 20 个样品增加一个标准样品分析。如果准确度达不到要求,应查找原因并解决,将结果记录下来,加到质量控制图中。

B.9.7 检测样品基体是否含有影响测定结果的物质,可以通过基体加标样品的测定来完成,确定基体加标样品的准确度、精密度及检出限是否与无基体干扰时一致。

B.9.8 同一批次的样品应做一个现场试剂空白,以确定污染是由采样现场产生的,还是由样品转运过程中产生的。

B.9.9 至少每季度分析一次外面来源的质控样品。如果结果不在允许范围内,检查整个分析过程,找出问题的原因并纠正。

B.9.10 还有大量其他的质量控制措施可结合在这个过程的其他方面,提醒分析人员一些潜在的问题。

B.10 结果处理**B.10.1 定性分析**

本方法中测定的各化合物的定性鉴定是根据保留时间和扣除背景后的样品质谱图与参考质谱图中的特征离子比较完成的。参考质谱图中的特征离子被定义为最大相对强度的三个离子,或者任何相对强度超过 30% 的离子。

B.10.2 定量分析

用五种不同浓度的标准品(其中内标的浓度恒定)绘制标准曲线,该曲线的纵坐标为组分定量离子峰面积 A_x 与其浓度 c_x 之比,横坐标为内标的定量离子峰面积 A_{is} 与其浓度 c_{is} 之比。由此求得响应因子 RF 。

实际样品在测定前加入同样浓度的内标,测得未知物的定量离子峰面积 A_x 后,通过校准曲线并根据式(B.1)计算实际样品浓度 c_x 。

$$c_x = (A_x \times Q_{is}) / (A_{is} \times RF \times V) \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

c_x ——实际样品被测组分浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_x ——各组分定量离子峰面积;

Q_{is} ——加入水样中内标物量,单位为微克(μg);

A_{is} ——内标物定量离子峰面积；

RF ——响应因子；

V ——水样体积，单位为升(L)。

B.11 说明

本方法测定有机化合物的种类(见表 B.4)。

表 B.4 半挥发性有机化合物的分子量和定量离子(m/z)

化合物英文名称	化合物中文名称	分子量	定量离子
Acenaphthene-d ₁₀	二氢茈-d ₁₀	164	164
Chrysene-d ₁₂	蒽-d ₁₂	240	241
Phenanthrene-d ₁₀	菲-d ₁₀	188	188
1,2-Dimethyl-2-Nitrobenzene	1,3-二甲基-2-硝基苯	134	134
Perylene-d ₁₂	芘-d ₁₂	264	264
Triphenylphosphate	三苯基磷	326	326/325
Acenaphthylene	茈	152	152
Alachlor	甲草胺	269	160
Aldrin	艾氏剂	362	66
Ametryn	莠灭净	227	227/170
Anthracene	蒽	178	178
Atraton	莠去通	211	196/169
Atrazine	莠去津	215	200/215
Benz[<i>a</i>]anthracene	苯并[<i>a</i>]蒽	228	228
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	苯并[<i>b</i>]荧蒽	252	252
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	苯并[<i>k</i>]荧蒽	252	252
Benzo[<i>a</i>]pyrene	苯并[<i>a</i>]芘	252	252
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	苯并[<i>g,h,i</i>]芘	276	276
Bromacil	除草定	260	205
Butachlor	丁草胺	311	176/160
Butylate	丁草敌	317	57/146
Butylbenzylphthalate	邻苯二甲酸丁基苄基酯	312	149
Carboxin	萎锈灵	235	143
alpha-Chlordane	α-氯丹	406	375/373
gamma-Chlordane	γ-氯丹	406	373
trans-Nonachlor	反式九氯	440	409
Chloroneb	氯苯甲醚	206	191
Chlorobenzilate	乙酯杀螨醇	324	139
Chlorpropham	氯苯胺灵	213	127
Chlorothalonil	百菌清	264	266

表 B. 4(续)

化合物英文名称	化合物中文名称	分子量	定量离子
Chlorpyrifos	毒死蜱	349	197/97
2-Chlorobiphenyl	2-氯联苯	188	188
Chrysene	蒽	228	228
Cyanazine	氰草津	240	225/68
Cycloate	环草敌	215	83/154
Dacthal(DCPA)	氯酞酸甲酯	330	301
4,4'-DDD	4,4'-滴滴滴	318	235/165
4,4'-DDE	4,4'-滴滴伊	316	246
4,4'-DDT	4,4'-滴滴涕	352	235/165
Diazinon ^b	二嗪磷	304	137/179
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	二苯并[<i>a,h</i>]蒽	278	278
Di-n-Butylphthalate	邻苯二甲酸二正丁酯	278	149
2,3-Dichlorobiphenyl	2,3-二氯联苯	222	222/152
Dichlorvos	敌敌畏	220	109
Dieldrin	狄氏剂	378	79
Diethylphthalate	邻苯二甲酸二乙酯	222	149
Di(2-ethylhexyl)adipate	己二酸二(2-乙基己基)酯	370	129
Di(2-ethylhexyl)phthalate	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	390	149
Dimethylphthalate	邻苯二甲酸二甲酯	194	163
2,4-Dinitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	182	165
2,6-Dinitrotoluene	2,6-二硝基甲苯	182	165
Diphenamid	双苯酰草胺	239	72/167
Disulfoton	乙拌磷	274	88
Disulfoton Sulfoxide	乙拌磷亚砷	290	213/153
Disulfoton Sulfone	乙拌磷砷	306	97
Endosulfan I	硫丹 I	404	195
Endosulfan II	硫丹 II	404	195
Endosulfan Sulfate	硫丹硫酸酯	420	272
Endrin	异狄氏剂	378	67/81
Endrin Aldehyde	异狄氏剂醛	378	67
EPTC	菌草敌	189	128
Ethoprop	灭线磷	242	158
Etridiazole	土菌灵	246	211/183
Fenamiphos	苯线磷	303	303/154
Fenarimol	氟苯嘧啶醇	330	139

表 B. 4(续)

化合物英文名称	化合物中文名称	分子量	定量离子
Fluorene	芴	166	166
Fluridone	氟苯酮	328	328
Heptachlor	七氯	370	100
Heptachlor Epoxide	环氧七氯	386	81
2,2',3,3',4,4',6-Hexachloro-biphenyl	2,2',3,3',4,4',6-七氯联苯	392	394/396
Hexachlorobenzene	六氯苯	282	284
2,2',4,4',5,6'-Hexachloro-biphenyl	2,2',4,4',5,6'-七氯联苯	358	360
Hexachlorocyclohexane, alpha	α -六六六	288	181
Hexachlorocyclohexane, beta	β -六六六	288	181
Hexachlorocyclohexane, delta	δ -六六六	288	181
Hexachlorocyclopentadiene	六氯代环戊二烯	270	237
Hexazinone	环嗪酮	252	171
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	茛并[1,2,3-c,d]茈	276	276
Isophorone	异佛尔酮	138	82
Lindane	γ -六六六	288	181
Merphos	三磷代磷酸三丁酯	298	209/153
Methoxychlor	甲氧滴滴涕	344	227
Methyl Paraoxon	甲基对氧磷	247	109
Metolachlor	异丙甲草胺	283	162
Metribuzin	嗪草酮	214	198
Mevinphos	速灭磷	224	127
MGK 264	增效胺	275	164/66
Molinate	禾草敌	187	126
Napropamide	敌草胺	271	72
Norflurazon	氟草敏	303	145
2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachloro-biphenyl	2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯	426	430/428
Pebulate	克草胺	203	128
2,2',3',4,6'-Pentachlorobiphenyl	2,2',3',4,6'-五氯联苯	324	326
Pentachlorophenol	五氯酚	264	266
Phenanthrene	菲	178	178
cis-Permethrin	顺-氯菊酯	390	183
trans-Permethrin	反-氯菊酯	390	183
Prometon	扑灭通	225	225/168
Prometryn	扑草净	241	241/184
Pronamide	拿草特	255	173

表 B. 4(续)

化合物英文名称	化合物中文名称	分子量	定量离子
Propachlor	毒草胺	211	120
Propazine	扑灭津	229	214/172
Pyrene	芘	202	202
Simazine	西玛津	201	201/186
Simetryn	西草净	213	213
Stirofos	杀敌畏	364	109
Tebuthiuron	丁噻隆	228	156
Terbacil	特草定	216	161
Terbufos	特丁硫磷	288	57
Terbutryn	特丁净	241	226/185
2,2',4,4'-Tetrachloro biphenyl	2,2',4,4'-四氯联苯	290	292
Toxaphene	毒杀芬		159
Triademefon	三唑酮	293	57
2,4,5-Trichlorobiphenyl	2,4,5-三氯联苯	256	256
Tricyclazole	三环唑	189	189
Trifluralin	氟乐灵	335	306
Vernolate	灭草敌	203	128
Aroclor 1016	多氯联苯-1016	222	152/256/292
Aroclor 1221	多氯联苯-1221	190	152/222/256
Aroclor 1232	多氯联苯-1232	190	152/256/292
Aroclor 1242	多氯联苯-1242	222	152/256/292
Aroclor 1248	多氯联苯-1248	292	152/256/292
Aroclor 1254	多氯联苯-1254	292	220/326/360
Aroclor 1260	多氯联苯-1260	360	326/369/394

附 录 C
(规范性附录)
引 用 文 件

GB/T 5750.10—2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标
