



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××-××××

代替 GB/T 17130-1997

水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法

Water quality – Determination of Volatile halogenated organic
compounds – Headspace Gas Chromatography

(征求意见稿)

2008-××-××发布

2008-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局 发布
环 境 保 护 部

目 次

前言.....	II
1 适用范围.....	1
2 术语和定义.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 干扰及消除.....	4
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	5
9 结果计算.....	8
10 准确度和精密度.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水和废水中挥发性卤代烃的监测方法，制定本标准。

本标准规定了水和废水中挥发性卤代烃的测定方法。

本标准的技术内容参照采用 ISO 10301-1997《水质 挥发性卤代烃的测定 气相色谱法》和 EPA 5021a 中部分内容。

自本标准实施之日起，GB 17130-1997《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》废止。

本标准为指导性标准。

本标准由环境保护部科技标准司组织制定。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

本标准自 200□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法

警告：本方法所使用的部分化学药品对人体健康有害，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。所有药品均应完全密封独立储放，并放置于低温阴凉处，以免外漏污染。

1 适用范围

本标准规定了用顶空气相色谱仪对挥发性卤代烃（三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷）进行测定的方法。

本标准适用于地表水、饮用水、工业污水中挥发性卤代烃的测定。本方法的最低检出浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）：三氯甲烷为 0.30；四氯化碳为 0.05；三氯乙烯为 0.50；四氯乙烯为 0.2；三溴甲烷为 1。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1 运输空白

指用纯水做样品，从实验室到现场再返回到实验室进行检测。

2.2 全程序空白

指用纯水代替试样的测定，其所加试剂和操作步骤与试样测定完全相同，并同时进行。

3 方法原理

将水样置于有一定液上空间的密闭容器中，水中的挥发性组分就会向容器的液上空间挥发，产生蒸气压。在一定条件下，组分在气液两相达成热力学动态平衡（组分分压服从拉乌尔定律）。取气相样品用带有电子捕获检测器（ECD）的气相色谱仪进行分析，外标法定量，可得组分在水样中的含量。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 载气：高纯氮，纯度 99.99%。

4.2 甲醇：色谱纯或优级纯。

4.3 抗坏血酸：分析纯。

4.4 氯化钠：分析纯。

4.5 三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷均为色谱纯。

4.6 储备液：在 2~5℃下避光密封保存，可保存半年。

4.6.1 三氯甲烷（3000mg/L）：称取三氯甲烷（4.5）0.3g（准确到 0.001g），置于 100ml 容量瓶中，用甲醇（4.2）稀释，定容至 100ml。

4.6.2 四氯化碳（200mg/L）：称取四氯化碳（4.5）0.02g（准确到 0.001g），置于 100ml 容量瓶中，用甲醇（4.2）稀释，定容至 100ml。

4.6.3 三氯乙烯（2000mg/L）：称取三氯乙烯（4.5）0.2g（准确到 0.001g），置于 100ml 容量瓶中，用甲醇（4.2）稀释，定容至 100ml。

4.6.4 四氯乙烯（800mg/L）：称取四氯乙烯（4.5）0.08g（准确到 0.001g），置于 100ml 容量瓶中，用甲醇（4.2）稀释，定容至 100ml。

4.6.5 三溴甲烷（2000mg/L）：称取四氯乙烯（4.5）0.2g（准确到 0.001g），置于 100ml 容量瓶中，用甲醇（4.2）稀释，定容至 100ml。

4.7 中间液：

用 1ml 单标线吸管取以上 5 种储备溶液（4.6）各 1ml，置于 100ml 容量瓶中，用甲醇（4.2）稀释至刻度。在 2~5℃下避光密封保存，可保存 2 个月。

5 仪器和设备

5.1 带电子捕获检测器气相色谱仪。

5.2 检测器类型：ECD，采用 ⁶³Ni 放射源。

5.3 色谱柱：毛细柱或填充柱。

5.3.1 毛细柱：内径 0.10~0.32mm，膜厚 0.10~2μm，柱长 25~60m，DB624 或同等类型的色谱柱。

5.3.2 填充柱：

5.3.2.1 载体：Chromosorb W HP，80~100 目。

5.3.2.2 固定液：a. OV-101，最高使用温度 300℃；b. DC-550，最高使用温度 300℃。

5.3.2.3 色谱柱固定相：10% OV-101/Chromosorb W HP，80~100 目。

5.3.2.4 涂渍固定液的方法：静态法。

5.3.2.5 色谱柱的老化：在氮气流下（25ml/min），80℃老化 1h，150℃老化 8h。

5.3.3 色谱柱的柱效和分离度：在给定的条件下，色谱柱总的分离度大于 0.9。

5.4 自动顶空装置

5.4.1 顶空瓶：22 ml 顶空瓶，密封盖（螺旋盖或一次使用的压盖），密封垫（硅橡胶、丁

基橡胶或氟橡胶材料)。顶空瓶最好使用一次,若要重复使用,使用前用清洗剂洗净,用自来水和蒸馏水依次淋洗,在 105℃烘 1h,取出放冷,放在无有机试剂的区域存放。

5.4.2 顶空自动进样器:采用自动平衡顶空进样器,系统必须具备以下性能。

5.4.2.1 系统必须能保持样品在高温状态,确保不同样品类型和顶部空间的平衡重现性。

5.4.2.2 系统必须能将顶空有代表性的样品精确地传输到气相色谱的毛细柱里,而不会影响色谱和检测器。

5.4.2.3 混合样品至少 2min。在室温下将样品瓶放到进样器样品盘上。每个样品加热到 85℃并且平衡 50min。在平衡阶段每个样品振动混合至少 10min。每个样品瓶用氦气加压至 10psi。

5.4.2.4 传输线温度按制造商用法说明设置。

5.5 自制顶空装置

5.5.1 超级恒温器:控温精度±0.5℃。

5.5.2 高纯氮,纯度 99.99%。

5.5.3 压力表。

5.5.4 50ml 比色管(总体积为 75ml):用蒸馏水洗净后在 150℃烘箱中烘 4h,置干燥处备用。

5.5.5 将 0.01mm 厚的聚四氟乙烯薄膜剪成 40mm×40mm 小片,于蒸馏水中煮沸 20min,在 120℃烘箱中烘 2h,置干燥器内备用。

5.5.6 气密性反口胶塞和去掉塞头的塞盖:用纯水煮沸 20min,晾干,或于 70℃烘干,置干燥器中备用。

5.5.7 注射器:1ml 气密性注射器。

5.5.8 金属三通。

5.5.9 针头:5 $\frac{1}{2}$ 号长针头;7号短针头。

5.5.10 操作简单装置图如图 1 所示。

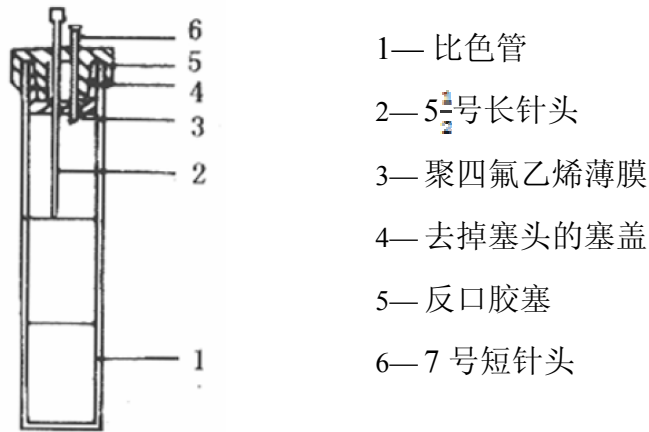


图1 操作装置图

6 干扰及消除

用顶空气相色谱法测定水中挥发性卤代烃时，环境水体中常见的有机氯农药（六六六、滴滴涕）及碳氢化合物不干扰挥发性卤代烃的测定。

挥发性卤代烃分析的主要干扰物来源于实验室。样品会在装运和储存的过程中，空气中的挥发性有机物通过采样瓶的密封垫扩散造成污染，可以通过运输空白进行检验。

溶剂、试剂、玻璃器具和其他应用于前处理的部件易对样品分析产生干扰。在做方法空白的时候将这些干扰消除。

高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰，当分析一个高浓度样品后应分析一个空白水以防止交叉污染。如果前一个样品中含有的目标化合物在下一个样品中也出现，分析人员必须加以证明不是由于残留造成的。

7 样品

7.1 采集与保存

样品的稳定性：水中挥发性卤代烃易挥发且在有游离氯存在时，会继续生成三卤甲烷，应在采样时采取如下的采样及保存方法。

7.1.1 水样采集：在 50ml 比色管（5.5.4）或其他同类采样瓶，加入 20g 氯化钠（4.4）和 0.4g 抗坏血酸（4.3），用塞子塞住管口带到现场直接取样。取样时水流平稳，沿管壁流入管内（取自来水时先放水 1min），水样充满后，不留液上空间，用衬有聚四氟乙烯薄膜的气密性橡皮塞封口，并用铁丝加固。

7.1.2 水样保存：采集水样后应尽快分析。如不能及时分析，可在 2℃~5℃ 冰箱中保存，不得多于 7 天。

7.2 空白样品：采用与水样采集相同的装置及试剂，用实验用水充满管子，其他步骤同水样采集和保存方法。

7.3 标准工作溶液：采用与水样采集相同的装置、试剂及用同样加水方式加入实验用水，用 100ul 微量注射器取适量卤代烃中间溶液，注入比色管（或顶空瓶）内的纯水中，配制系列标准工作溶液，用衬有聚四氟乙烯薄膜的气密性橡皮塞封口，加固后，翻转摇动 10 次，放置 20min 待校准工作溶液均匀后，按纯水空白测定步骤，取得液上气体进行色谱测定。

8 分析步骤

8.1 分析条件

8.1.1 填充柱色谱分析条件

8.1.1.1 载气流速：25ml/min。

8.1.1.2 色谱柱温度：80℃。

8.1.1.3 汽化室及 ECD 检测室温度：200℃。

8.1.1.4 记录仪纸速：5mm/min。

8.1.1.5 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录仪的衰减。

8.1.2 毛细柱色谱分析条件

气化室温度：180 ℃

柱温：40℃（2min）→10℃/min→100℃→30℃/min→240℃（5min）

检测器温度：250 ℃

8.1.3 自动顶空进样器条件（按制造商说明进行设置）

样品温度：65℃；进样针温度：65℃；传输线温度：105℃；气相循环时间：20 min；加热时间：40 min；加压时间：0.15 min；进样时间：0.15 min；抽样时间：0.15 min。

8.2 校准

8.2.1 定量方法：采用标准样品单点外标峰面积或峰高计算法。

8.2.2 标准样品

8.2.2.1 使用次数：使用标准样品（7.3）同期性的重复校准，视色谱仪的稳定性能状况，决定重复校准周期的长短。

8.2.2.2 标准样品的制备：见 7.3。

8.2.2.3 气相色谱分析时使用校准标准样品的条件

a. 校准标准样品的进样与实验的进样体积相同；响应值应接近试样的响应值。

b. 调节仪器的重复性条件，一个样品（中间液（4.7）的甲醇稀释液，非顶空样品）连续注射进样测定两次，其峰高相对偏差不大于 7%，即可认为仪器处于稳定状态。

c. 校准标准样品与试样尽可能同时进行分析，直接与单项标准比较而测定某卤代烃的浓度。

8.2.3 校准数据的表示

试样中组分按式（1）校准：

$$X_i = \frac{A_i}{A_E} E_i$$

式中： X_i ——试样中组分 i 的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

E_i ——标准溶液中组分 i 的含量， $\mu\text{g/L}$ ；

A_i ——试样中组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积；

A_E ——标准溶液中组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积。

8.3 试验

8.3.1 自动顶空进样器进样

取 10 ml 水样于 22 ml 顶空瓶中，加入 4 g NaCl，加盖密封。置于顶空进样器的样品盘中，按 8.1.3 和 8.1.2 设置好的自动顶空进样器和气相色谱(GC) 的分析条件，启动顶空进样器和 GC 系统，以保留时间进行定性分析、以峰面积进行定量分析。

8.3.2 自制顶空装置进样

a. 进样方式：注射器顶空进样。

b. 进样量：1ml。

c. 操作：用一长针头（5.5.9）穿透橡皮塞插入管内，使针尖至 50ml 刻度线，另输入一短针头（5.5.9），用金属三通（5.5.8）将短针头与通气系统（5.5.10）连接，向管内通入 0.08 MPa（表压）的高纯氮气。将水从长针头排出，液面降至 50ml 刻度时（此时比色管内气液体积比应为 20:50），立即拔出长短针头。将比色管放入 $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴（5.5.1）中平衡 40min，用在同一恒温水浴中预热的气密性注射器（5.5.7）穿透橡皮塞，抽取液上气体 1ml 进行色谱分析。每个比色管可重复取 2 次样（第 2 次也应在达到气液平衡后取样）。

8.3.3 标准色谱图：色谱条件见 8.1.1。

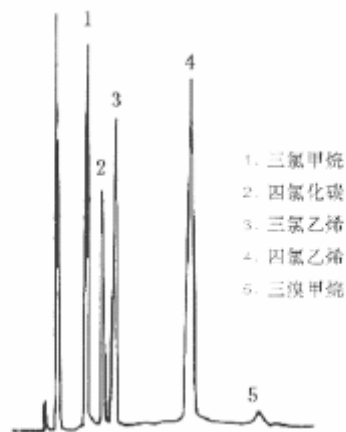


图2 挥发性卤代烃的标准色谱图

8.3.4 定性分析

8.3.4.1 组分出峰顺序：三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷。

8.3.4.2 检验可能存在的干扰：样品中的其它挥发性卤代烃在电子捕获检测器上也有响应，在测定经氯化消毒的饮用水时，在OV-101柱上一溴二氯甲烷和三氯乙烯无法分离，故可采用验证柱DC-550进行分离鉴定。

8.3.5 定量分析

8.3.5.1 色谱峰测量：峰高或峰面积。

8.3.5.2 计算：外标法

水样中各组分的浓度按下式计算：

$$X_i = \frac{E_i A_i Q_E}{A_E Q_i K}$$

式中： X_i ——水样中组分 i 的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

E_i ——标样中组分 i 的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_E ——标准溶液中组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积；

A_i ——水样测得组分 i 的色谱峰高（mm）或峰面积；

Q_E ——标样顶空进样体积，ml；

K ——浓缩系数。

$$K = \frac{V_2}{V_1}$$

式中： V_2 ——顶空测定水样体积，ml；

V_1 ——顶空测定用标样体积，ml。

8.3.6 空白试验

分析任何一批样品时，每 10 个样品应执行 1 空白试验，少于 10 个样品时每批至少应执行 1 空白试验。空白试验含仪器空白与试剂空白试验。

本方法须分析全程序空白、仪器空白与运输空白实验，空白实验频率为 10%，如样品基质不同时，则须根据基质性质提高频率。空白值不宜高于各待测物检出限的三倍。

总挥发性卤代烃回收率应介于 75%~125%之间。

9 结果计算

9.1 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数目及组分名称。

9.2 定量结果

根据计算公式，计算出组分的含量，结果以两位有效数字表示，单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六个实验室分析含三氯甲烷 $31.7\mu\text{g/L}$ ，四氯化碳 $1.8\mu\text{g/L}$ ，三氯乙烯 $22.0\mu\text{g/L}$ ，四氯乙烯 $8.7\mu\text{g/L}$ ，三溴甲烷 $26.9\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差不大于 18%。

六个实验室分析含三氯甲烷 $4.4\mu\text{g/L}$ ，四氯化碳 $0.2\mu\text{g/L}$ ，三氯乙烯 $2.5\mu\text{g/L}$ ，四氯乙烯 $1.0\mu\text{g/L}$ ，三溴甲烷 $3.8\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差不大于 25%。

10.2 准确度

六个实验室分别对高、低两种浓度的水样进行加标回收率测定，六个实验室测定五种卤代烃的加标回收率为 83%~127%。

三个实验室对四种实际水样进行加标回收率实验，加标回收率为 70%~115%。