

水质 挥发性卤代烃的测定
顶空气相色谱法

编制说明

(征求意见稿)

中国环境监测总站
辽宁省环境监测中心站

2008年3月

一、任务来源

2006年国家质检总局(国质检财函[2006]909号)和2007年国家质检总局(国质检财函[2007]971号)下达了《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》国家环保标准制修订计划,修订《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(GB/T 17130-1997),项目统一编号为890,任务承担单位为中国环境监测总站、辽宁省环境监测中心站。

二、编制目的和意义

挥发性卤代烃通常是指沸点在 200℃以下的卤代化合物,它包括的种类很多,根据管理需要和分析技术能力的不同,分析对象也不同,如针对饮用水氯化消毒问题,通常分析三卤甲烷;针对清洗剂污染问题,分析三氯乙烯、四氯乙烯等;美国 129 种优先控制污染物中包括了 20 多种卤代烃;中国环境优先监测和控制污染物中也包括部分卤代烃。

挥发性卤代烃沸点较低,易挥发、微溶于水,易溶于醇、苯、醚及石油醚等有机溶剂。各种卤代烃均有特殊气味并具有毒性。可通过皮肤接触、呼吸或饮水进入人体。在化工工业、洗衣业、医药及实验室广泛地使用氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和溴仿等试剂,也会引起水体的污染。

饮用水氯化消毒过程亦产生三卤甲烷。饮用水氯化消毒已有 80 多年的历史,是一种有效、简便、易行的消毒方法,世界上许多国家和地区,包括我国都采用这种消毒方法。后被证实三卤甲烷类化合物具有致癌致突变性,引起了全球的广泛关注。自来水中发现最多的是 CHCl_3 ,其次是 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 ,饮用水中三卤甲烷的形成,通常认为是由于源水中含有腐殖质、氨基酸等天然有机物,消毒剂在杀菌的同时,还会与这些天然有机物发生反应,形成有害物质。

根据国家环境保护总局贯彻落实《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》(国发〔2005〕39号),推进环境执法和监督管理工作实现科学化、法制化和规范化,进一步健全环境保护法规,完善环境保护技术法规和标准体系,

科学确定环境基准,努力使环境保护标准与环保目标相衔接,制定国家环境标准。此次制订的《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》是《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》内容之一。开展对水质中挥发性卤代烃的测定,将为挥发性卤代烃污染调查和控制研究提供基础性数据,对于保护环境、保障人民健康都具有重大意义。

三、编制原则和依据

3.1 基本原则

本标准的编制原则是既参考国外最新的方法技术,又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况,确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

3.2 编制依据

我国在 1997 年就颁布实施了《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(GB 17130-1997),但随着新技术的不断发展和仪器装备水平的不断提高,顶空技术和毛细柱气相色谱取得了较大地进展,而 97 年颁布的标准采用的自制顶空装置和填充柱技术落后,已经远远满足不了工作的需要,美国 EPA 5021a 和 ISO 10301-1997《水质 挥发性卤代烃的测定 气相色谱法》中已经对自动顶空进样技术做了相关规定,在调查了大量国际国内现有文献和国际已有分析方法资料的基础上,结合国内实验室的实践经验,修订了本标准,将原标准方法保留,增加了自动顶空进样技术和毛细柱分析方法。

3.3 技术路线

本标准采用了先进的自动顶空进样器和毛细柱分析的技术路线。手工进样操作方式的缺点是显而易见的。顶空瓶内外的温度差及压力差可导致样品的挥发遗失,高沸点的化合物不能被正确分析,这给分析结果带来很大的误差及重现性差。同时因为人为因素所造成的误差也是不可避免的,而自动顶空进样技术已经解决了上述问题,明显地提高了分析的灵敏度和精密度,修订后的标准保留了原有标准,在此基础上增加了自动顶空进样技术和毛细柱分析技术,以满足不同层次实验室的使用要求,本标准还增加了部分的质量保证和质量控制内容。

四、国内外有关标准现状

国内外测定水中挥发性卤代烃的方法很多,如直接水样注射法、液液萃取法、

吹扫捕集法和顶空法。

美国 EPA 500 饮用水方法系列和 600 城市和工业废水方法系列都有挥发性卤代烃的测定方法，大部分采用吹扫捕集和液液萃取方法，只有 5021 采用顶空法，汇总如下：

EPA 方法	污染物	个数	前处理	检测器	色谱柱
501.1	三卤甲烷	4	P&T	GC—ELCD	填充柱
501.2	三卤甲烷	4	LL 萃取	GC—ECD	填充柱
501.3	三卤甲烷	4	LL 萃取	GC—MS	填或毛
502.1	挥发性卤代烃	40	P&T	GC—ELCD	填或毛
551	氯化消毒副产物	18	LL 萃取	GC—ECD	毛细柱
601	挥发性卤代烃	29	P&T	GC—ELCD	填充柱
5021	使用静态顶空分析不同基质的样品	53	顶空	配套 8000 使用	—
8021b	芳香烃及挥发性卤代烃	70	5030c P&T; 5032 减压蒸馏; 5021 顶空	GC—PID、GC—ECD	毛细柱

ISO 10301-1997《水质 挥发性卤代烃的测定 气相色谱法》除了采用顶空外，还提到了液-液萃取测定饮用水中挥发性卤代烃的方法，是用容量瓶或比色管等容器，将水样注至刻度，加所需体积的溶剂，振荡，静止，分层后，取有机相注入气相色谱分析。溶剂萃取虽然简单、易操作，但在样品转移过程中易造成挥发性卤代烃的损失，而且溶剂纯度要求高，否则会带来干扰。

国内许多文献报导了自动顶空进样技术的应用，包括对水中丙酮、异丙醇、甲醇、苯系物、氯苯、三甲胺和挥发性卤代烃的分析，文献中对平衡温度、平衡时间、含盐量对测定的影响、气液体积比的影响、进样重复性、放空比都进行了系统的研究，平衡温度范围基本上在 40℃~60℃左右，平衡时间在 10 min~ 40 min 之间，气液体积比为 1: 1 的情况下测定效果最佳。

五、相关问题说明

5.1 概述

本标准对水质挥发性卤代烃进行监测分析，包括样品采集、样品提取、样品分析和质量管理等方面的内容，详细介绍了实验材料、试剂、器具以及具体的操

作步骤。并就质量控制和质量保证方面的内容做了阐述，以便于在实验过程中加强质量管理、保证数据质量。

5.2 关于标准内容的说明

5.2.1 关于标准样品

为了配合挥发性卤代烃的调查研究，各国都在研制多种挥发性卤代烃的标准物质及质量控制样品。美国国家标准与技术研究所研制的 SRM 1639 是由 7 种挥发性卤代烃组成。美国 Supelco、Accustandard Inc. 等公司均生产此类标样。我国也有两类挥发性卤代烃标准物质，一种是本标准规定的包括三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷；另一种是《水和废水监测分析方法》（第四版）中规定的包括三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷及四氯化碳等挥发性卤代烃。

针对不同的测试对象标准样品也有所不同，本标准沿袭了原标准中的测试目标化合物。

5.2.2 关于自动顶空进样器

自动顶空进样操作方式可多次顶空提取，该方法具有简便、快速、灵敏度高、重现性好、能实现半自动化的特点。样品瓶的加热温度、气体压力，每个步骤的持续时间，都由仪器操作，可连续注入数十个样品，Tekmar 公司、PE 公司、OI 公司都制造此类产品，而每种产品的操作条件有差别，因此需从制造商处得到操作条件。

顶空进样分为定量环加压系统和平衡式加压进样两种进样方式，然后通过传输管道进入气相色谱仪，传输管道采用的材质多为镍或 Silcosteel 合金等惰性金属。

另外值得一提的是，PE 公司生产的 TurboMatrix HS-110 Trap 是一个经过改进的静态顶空系统，具有内置的捕集阱，在样品进入 GC 前对其进行预浓缩和富集，可提供灵敏度 10 倍以上。采用压力平衡进样技术既可进行常规静态顶空进样以保证得到窄的色谱峰形，也可以利用内置捕集阱富集样品以提高方法检出限。两种进样量控制模式，时间控制进样量和体积设定进样量。

5.2.3 关于平衡时间

气体样品或可全部转化为气体的液体样品所需平衡时间要短一些（气体分

子扩散系数是液体分子扩散系数的 $10^4 \sim 10^5$ 倍), 一般 10min 左右即可。液体样品的情况比较复杂一些, 除了与样品性质、温度有关外, 平衡时间还取决于样品体积。体积越大, 所需平衡时间越长。而样品体积又与分析灵敏度要求有关。如前所述, 对于分配系数小的组分, 加大样品体积可大大提高分析灵敏度, 所需平衡时间相应增加。对于分配系数大的组分, 加大样品体积对提高灵敏度作用甚微, 故可用小的样品体积来达到缩短平衡时间的目的。

缩短液体样品平衡时间的有效办法是采用搅拌技术, 或者是机械振动搅拌, 或者是电磁搅拌, 许多仪器均提供此功能。

5.2.4 关于样品瓶

市售样品瓶的体积有 5~22mL 多种, 具体选用哪种, 一要根据仪器要求而定, 二要看样品情况而定。液体样品多用 10mL 左右的瓶子就能满足要求。

5.2.5 关于实验用空白水

可以将蒸馏水或离子交换水用正己烷萃取, 弃去正己烷相后, 将水相煮沸, 去除残留正己烷, 再使用。或者直接使用市售矿泉水。将纯水妥善保存, 存放在未受卤代烃污染的地方, 使用前最好再煮沸 20min。

带捕集阱的自动顶空进样器

采用压力平衡进样技术既可进行常规静态顶空进样以保证得到窄的色谱峰形, 也可以利用内置捕集阱富集样品以提高方法检出限。两种进样量控制模式: 时间控制进样量和体积设定进样量

六、与国外标准的对比

各国同类标准提取和分析方法基本相同, 本标准采用了同国际标准相同的样品采集、运输和保存方法, 保留了原方法中手动顶空技术和填充柱分析技术, 增加了自动顶空进样技术和毛细柱气相色谱进行测定的方法。与国外方法在总体技术路线方面是一致的。标准编制过程中力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。