

# 水质 五氯酚的测定 气相色谱法

## 编制说明

(征求意见稿)

青岛市环境监测中心站

2008年3月

## 目 次

1、目的和意义 .....	2
2、任务来源.....	2
3、修订标准的原则和依据 .....	2
4、国内外标准概况 .....	3
5、新旧标准的异同 .....	4
6、标准修订的主要内容及说明 .....	4

# 水质 五氯酚的测定 气相色谱法

## 编制说明

### 1、目的和意义

五氯酚及其钠盐由于具有杀虫、杀菌和除草等作用，被广泛应用于水稻除草剂，纺织品、皮革、纸张、木材的防腐剂和防霉剂。它对于真菌、白蚁、钉螺等有歼除功效，并能防止藻类和粘菌生长。我国将五氯酚作为首选的灭钉螺化学药物已经使用几十年，每年的喷洒量约为6000吨。

由于五氯酚的毒性高，对环境的危害较大，它被我国、美国等国家列入水中优先控制的污染物。我国的《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）、《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）、《综合污水排放标准》（GB 8978-1996）、《渔业水质标准》（GB 11607-1989）等均规定了五氯酚的标准值。因此，建立快速、灵敏的水中五氯酚的监测分析方法，对了解水环境的质量，保护水质环境安全，保障公众饮水安全，研究水体中五氯酚暴露对人群健康的影响具有重要的意义。

### 2、任务来源

为落实“十一五”期间需要制修订国家环境保护标准的任务，2007年国家环保总局下达了《水质 五氯酚的测定 气相色谱法》国家环保标准制修订项目计划，由青岛市环境监测中心站承担，项目统一编号为899号。

### 3、修订标准的原则和依据

#### 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

在检索了大量国内外文献和已有的监测分析标准的基础上，结合国内环境监测机构的监测能力和发展状况，编制本标准。本标准主要依据国内现行《水质 采样技术指导》(GB/T 12998)、《水质 五氯酚的测定 气相色谱法》(GB 8972-88)等环境保护标准相关材料作为编制依据。本标准实施后，将为水质中五氯酚的测定提供标准分析方法，代替GB 8972-88《水质 五氯酚的测定 气相色谱法》。

本标准的格式按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2004)的要求制定。

### 3.3 技术路线

在标准修订过程中着重于从样品萃取、色谱条件及分析程序三个方面对旧标准进行了修改，同时增加质量保证和质量控制的内容。使修订后的标准即具有可操作性、通用性，同时也符合当前分析技术的发展趋势。按照标准规范修订后，力求达到条理清晰、文字简洁。

## 4、国内外标准概况

目前酚类化合物的测定主要有分光光度法、气相色谱法、气相色谱-质谱联机和液相色谱法。4-氨基安替比林分光光度法是 4-氨基安替比林与酚类物质生成有色化合物(GB/T 7490-1987)，它测定的是混合物，不是单一化合物。“藏红 T 分光光度法”(GB 9803-88)用于测定水质五氯酚，该方法形成络合物的颜色不稳定，灵敏度低，方法检出限为 0.01mg/L，满足不了地表水水质的要求(标准值 0.009mg/L)。气相色谱法质谱联机测定酚类化合物的方法主要有 EPA 8270 方法，它直接在酸性条件下萃取酚类化合物，然后净化和测定，对酚类化合物不进行衍生。该方法由于五氯酚化合物极性大，当色谱柱性能降低时，往往容易严重拖尾。液相色谱法不需要衍生，可以通过选用合适的色谱柱进行测定，但其灵敏度低，分析成本高，还没有成为标准分析方法。气相色谱法是一种广泛使用的测定酚类化合物的分析方法，这种方法主要可分成两类，一类是不进行衍生，样品萃取后直接测定，使用的检测器是氢火焰检测器(FID)，EPA 604 方法属于

此类，该方法灵敏度低，需要萃取 1L 样品，使用大量有机溶剂。另一类是将酚类化合物进行衍生后测定，由于衍生后酚类化合物的极性降低，大大改善色谱的峰型。衍生后一般使用 ECD 测定，使方法具有很高的灵敏度。用于酚类化合物的衍生试剂常用 PFBBR（用五氟苄基溴）（EPA 8041），该方法衍生后用 ECD 测定，方法灵敏度很高，但需要在非水相反应，五氟苄基溴的价格也较高。对于五氯酚，由于分子本身已有五个氯原子，可以使用普通试剂乙酸酐作衍生剂，用 ECD 测定，方法灵敏度高，操作简单，现行的《水质 五氯酚的测定 气相色谱法》（GB 8972-88）属于此类方法。

## 5、新、旧标准的异同

### 5.1 相同之处

修订后的方法与《水质 五氯酚的测定 气相色谱法》（GB 8972-88）测定的基本原理和所用的试剂均相同，水样在酸性条件下用正己烷萃取，用碱性水溶液反萃取后用乙酰酐衍生，然后用气相色谱 ECD 检测。

### 5.2 不同之处

#### 5.2.1 萃取方法

尽管萃取方法相同，但萃取步骤略有不同，取样体积由 50mL 改为 100mL。

#### 5.2.2 色谱柱及色谱条件

原方法 GB 8972-88 使用的色谱柱为填充柱，修订后的方法用毛细管柱代替填充柱，并就色谱条件进行了相应的改变。

#### 5.2.3 质量控制和质量保证

修订后的方法增加了质量控制方面的内容，包括对校准曲线相关系数的要求，对精密度和准确度的要求，对中间浓度检验的要求。

## 6、标准修订的主要内容及说明

### 6.1 衍生化试剂的选择

尽管对五氯酚的衍生试剂较多，如可用重氮甲烷、五氟苄基溴、乙酸酐、碘

代甲烷等作衍生剂，尽管这些衍生方法对提高方法的灵敏度均非常有效，但重氮甲烷操作具有一定的危险性，五氟苄基溴的价格昂贵并且需要在非水溶液中反应。方法选择乙酸酐作为衍生试剂一是该试剂为常用试剂，二是五氯酚本身有五个氯原子，对于ECD测定测定灵敏度非常高，反应速度较快，完全能满足地表水的测定。

## 6.2 色谱柱的选择

方法 GB 8972-88 使用填充柱，由于填充柱制备过程复杂，重现性差，不同的化合物需要使用不同的色谱柱，通用性差，在国外已被淘汰。目前所有的气相色谱仪均能使用毛细柱，毛细柱由于分离度高、通用性强已成为气相色谱分离测定的首选色谱柱。另外，对于填充柱从买固定相到固定液其成本并不低于毛细管柱，但它的重现性和灵敏度均比毛细柱差。

修订后的方法推荐使用毛细柱固定相为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷（30m×0.32mm(内径)×0.25μm（膜厚）），这是目前环境分析最常用的非极性色谱柱。实际上，非极性色谱柱、极性色谱柱均适用于五氯苯乙酸酯的测定，但极性色谱柱耐温度比非极性低。

## 6.3 检测器的选择

能用于五氯苯乙酸酯测定的色谱检测器有ECD检测器和FID检测器。目前地表水和生活饮用水标准中五氯酚的标准为0.009mg/L，渔业水质标准中五氯酚的标准为0.01mg/L，当分析水样体积为100mL时，FID检测器测定的灵敏度将不能满足这些标准的要求。但对于《综合污水排放标准》（GB 8978-1996），五氯酚的标准值为5.0~10mg/L，测定时FID检测范围更适合，但考虑到本方法为修订标准，故仍只选择ECD作检测器。

## 6.4 校准曲线范围的确定

原方法没有给出校准曲线的范围，修订后的校准曲线范围的确定主要依据地表水环境质量标准。一般情况下，按照分析方法校准曲线最低点（定量下限）应达到所用标准的十分之一，地表水环境质量标准为0.009mg/L，因此校准曲线的最低点为0.001mg/L。实验确定相关系数为0.999时，线性范围为0.001~0.5 mg/L，即测定下限为0.001mg/L，测定上限为0.5 mg/L。

## 6.5 质量控制和质量保证（QA/QC）

原方法没有将质量控制和质量保证单独列出,但为了准确的进行五氯酚的监测,修订后的标准将QA/QC单独列为方法的一个主要内容。

质量保证内容列出了精密度、准确度、中间浓度检验、实验空白四个方面的要求,精密度和准确度是通过实验进行统计后计算的,中间浓度检验将中间浓度的测定值与真实值偏差定为 $\leq 15\%$ 是根据EPA的有关方法确定的。

修订后的方法同时增加了定性分析有关时间窗口的概念,为定性判定色谱峰提供了理论依据。