

HS-GC-FID法分析生活饮用水中11种挥发性有机物

刘国 颜伟贤

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

挥发性有机物；顶空气相色谱法；GB/T 5750；生活饮用水

摘要

本文参考最新生活饮用水国标方法《GB/T 5750.8生活饮用水标准检验方法第8部分：有机物指标（意见征询稿）》中新增的11种挥发性有机物检测方法、质量控制规范参照《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》，建立生活饮用水中二氯甲烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯的顶空-气相色谱-氢火焰离子检测方法，该方法操作简单、重现性好、灵敏度高，适用于生活饮用水中挥发性有机物的含量测定。

引言

随着社会经济飞速发展和工业化的持续推进,挥发性有机物(VOCs)已经成为一类非常重要的环境污染物,对人们生活,健康构成了严重的威胁.VOCs对人体免疫系统,中枢神经系统和一些内脏器官等产生毒害作用,导致包括过敏反应,感官刺激以及呼吸系统损害等在内的一系列健康危害,有些还会引起致癌作用.由于VOCs挥发性强,并且具有脂溶性,渗透性等特性,容易渗透进入地下含水层,污染生活饮用水水源,已成为水质污染中非常重要的一环。

近期,由国家卫生健康委员会主管的GB/T 5750生活饮用水检验方法系列标准在全国标准信息公共服务平台公开征求意见,该系列标准是对2006年发布的GB/T 5750生活饮用水检验方法的修订,2006版生活饮用水检验方法系列标准与《生活饮用水卫生标准》于2007年7月1日实施,至今已使用了14年之久,一些检测技术和灵敏度无法满足日常检测的需求.针对挥发性有机物,新版标准增加了11种挥发性有机物的顶空气相色谱氢火焰离子检测方法,本文研究并建立了生活饮用水中二氯甲烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯的顶空-气相色谱-氢火焰离子检测方法。

原理

待测水样置于密封的顶空瓶中,在一定温度下,水中的二氯甲烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯在气液两相中达到动态平衡,此时,二氯甲烷等在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比.取液上气体样品用带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪进行分析,以保留时间定性,外标法定量.通过测定气相中有机物的浓度,可计算出水样中有机物的浓度。

1、实验部分

1.1 试剂与标准品

9种挥发性有机物混合标准溶液(上海安谱科学仪器有限公司),1000 mg/L溶于甲醇;二氯甲烷(上海安谱科学仪器有限公司),2000 mg/L溶于甲醇;1,2-二氯乙烷(上海安谱科学仪器有限公司),2000 mg/L溶于甲醇;氯化钠(上海安谱科学仪器有限公司):优级纯,于550 °C烘烤2 h以去除吸附的有机物.其他实验常见有机试剂均由Fisher公司提供。

1.2 工作曲线的制备

工作曲线溶液:取上述适量标准储备液,用甲醇溶剂稀释,分别配置成如下表1的工作曲线,再取6个顶空瓶,分别称取3.7g氯化钠于6个顶空瓶中,加入11种有机物的混合标准系列溶液各10ml,立即密封顶空瓶,轻轻摇匀上机。

表1 11种有机物的混合标准使用溶液和混合标准系列溶液浓度

| 序号 | 化合物 | 混标溶液 使用浓度/ (mg/L) | 混合标准系列溶液浓度/(ug/L) | | | | | |
|----|----------|-------------------------|-------------------|----|----|-----|-----|-----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | 二氯甲烷 | 400 | 20 | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 |
| 2 | 苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 3 | 甲苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 4 | 1,2-二氯乙烷 | 100 | 20 | 40 | 80 | 160 | 240 | 320 |
| 5 | 乙苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 6 | 对二甲苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 7 | 间二甲苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 8 | 异丙苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 9 | 邻二甲苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 10 | 氯苯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 11 | 苯乙烯 | 100 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |

1.3 样品溶液以及加标样品溶液配制

准确吸取10ml采集的水样于顶空瓶中，加入3.7g氯化钠，立即密封顶空瓶，轻轻摇匀待用。加标样品前处理按以上操作处理，加标浓度为3.0μg/L，35.0μg/L，65.0μg/L。

1.4 仪器与色谱条件

1.4.1 仪器配置

Thermo Scientific™ TRACE 1610 气相色谱仪，配FID检测器；

Thermo Scientific™ TriPlus™ 500顶空自动进样器；

Thermo Scientific Dionex Chromeleon™ Version 7.3数据处理系统；



图1 Triplus500-TRACE1610顶空进样气相色谱仪

1.4.2 气相色谱仪条件：

色谱柱：Thermo Scientific™ TG-WAXMS (30 m×0.32 mm×0.25 μm, PN: 26088-1430)

升温程序：初温40°C，以5°C/min升温至45°C(保持2.5min)，15°C/min升温至90°C(保持2min)，60°C/min升温至150°C(保持4 min)，总运行时间为13.5 min；

进样口：进样口温度为220°C；分流进样10:1；

FID检测器：检测器温度为250°C；空气：350mL/min；氢气：35mL/min；氮气：40mL/min。

载气：高纯氮气(99.999%)，恒流模式，流速：2.0 mL/min

1.4.3 顶空进样系统条件：

温度：炉温为60°C，定量环/样品管温度为70°C；

压力：定量环压力为63kPa，顶空瓶压力为93kPa；

时间：样品平衡时间为15 min，瓶平衡时间为0.15 min，环平衡时间为0.15 min，进样时间为0.5 min；

顶空进样系统采用高速振荡模式。

2、结果与讨论

2.1 标准品色谱图

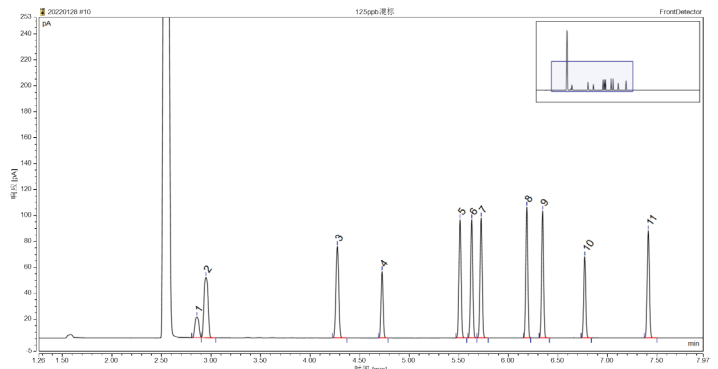


图2 11种挥发性有机物标准溶液色谱图

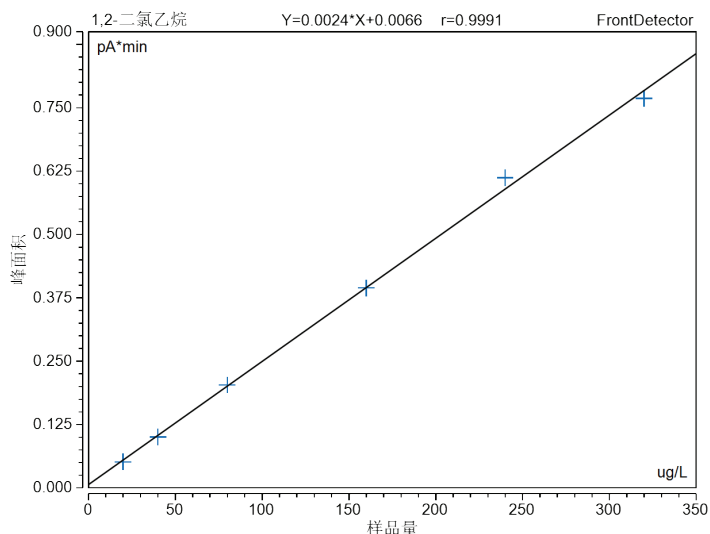
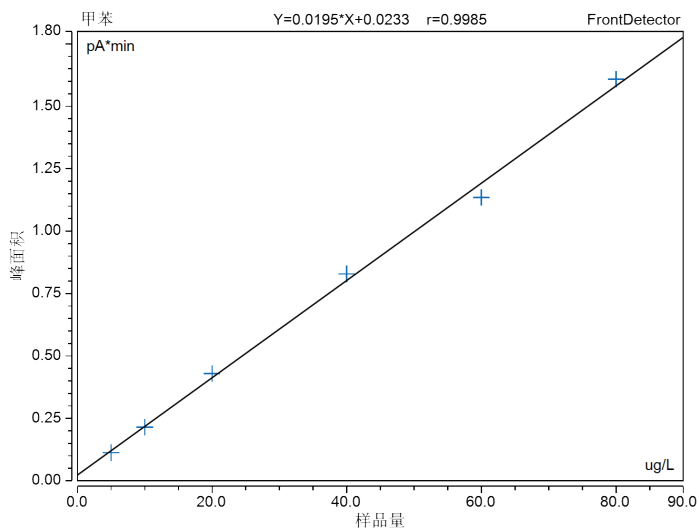
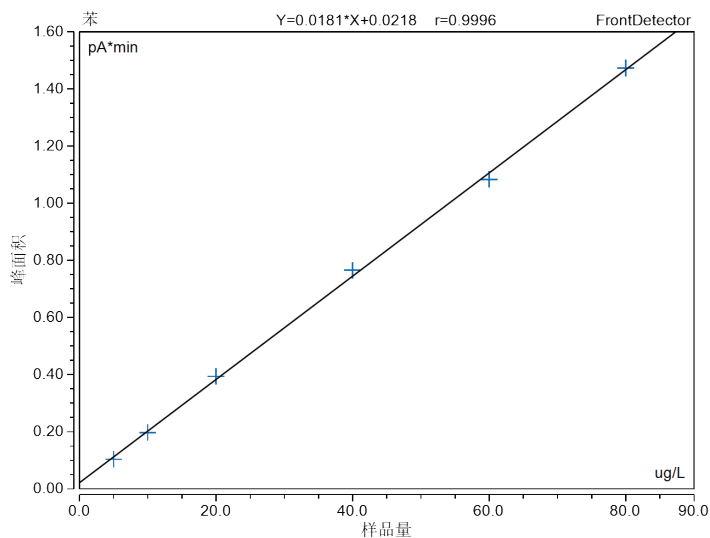
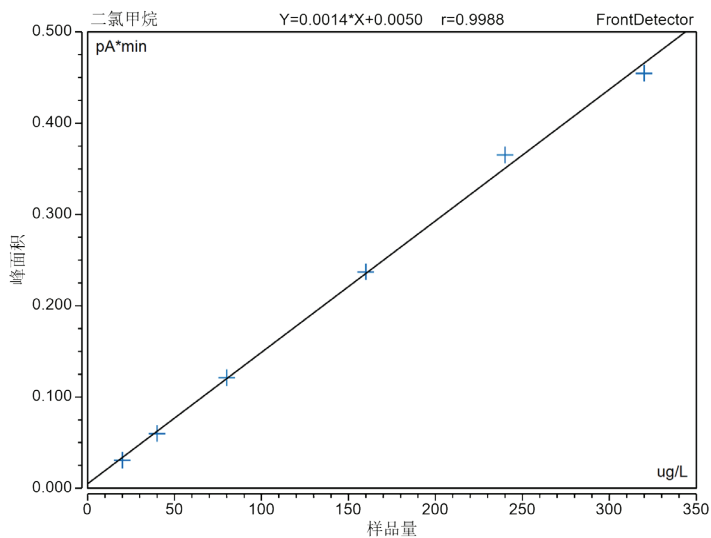
- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1——二氯甲烷, 2.857 min; | 7——间二甲苯, 5.723 min; |
| 2——苯, 2.950 min; | 8——异丙苯, 6.187 min; |
| 3——甲苯, 4.277 min; | 9——邻二甲苯, 6.347 min; |
| 4——1,2-二氯乙烷, 4.730 min; | 10——氯苯, 6.773 min; |
| 5——乙苯, 5.510 min; | 11——苯乙烯, 7.417 min。 |
| 6——对二甲苯, 5.627 min; | |

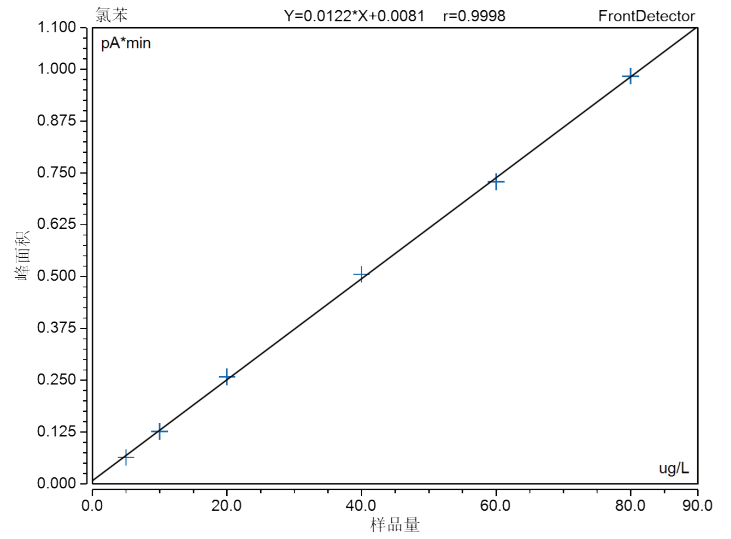
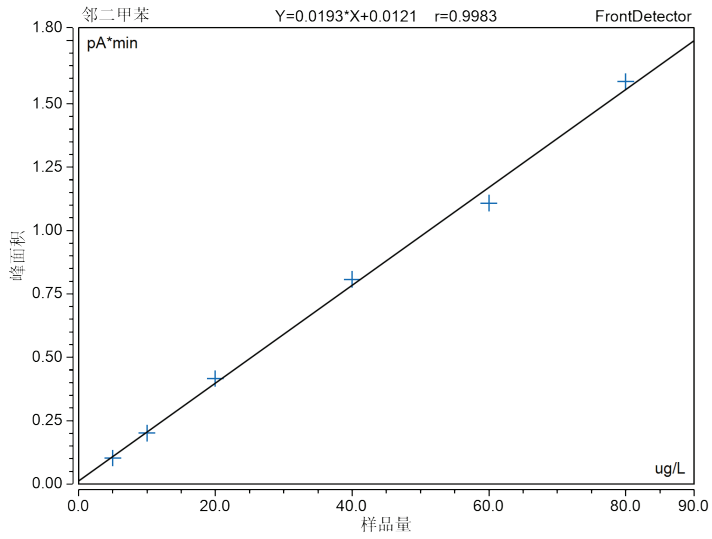
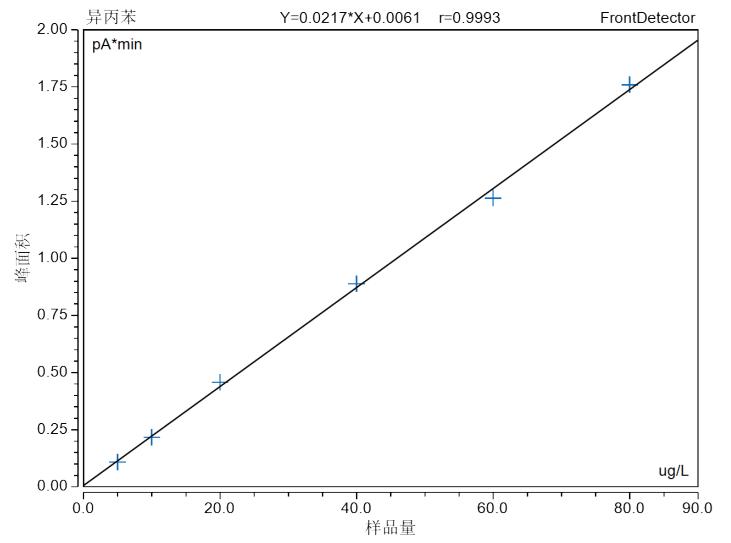
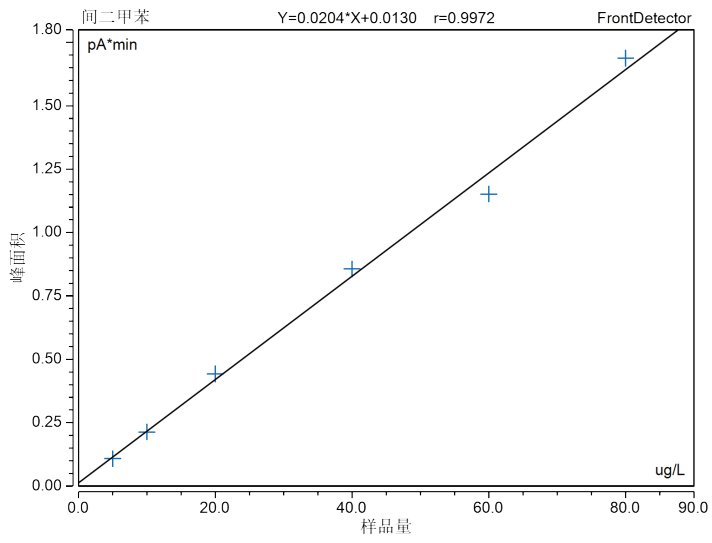
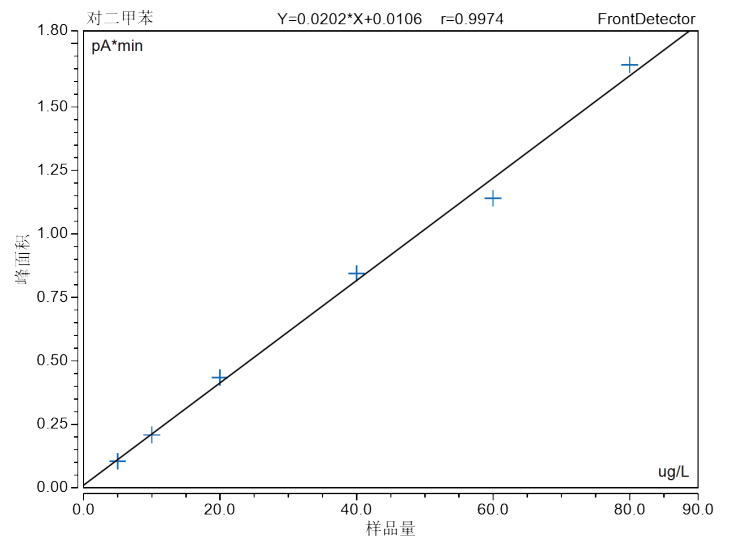
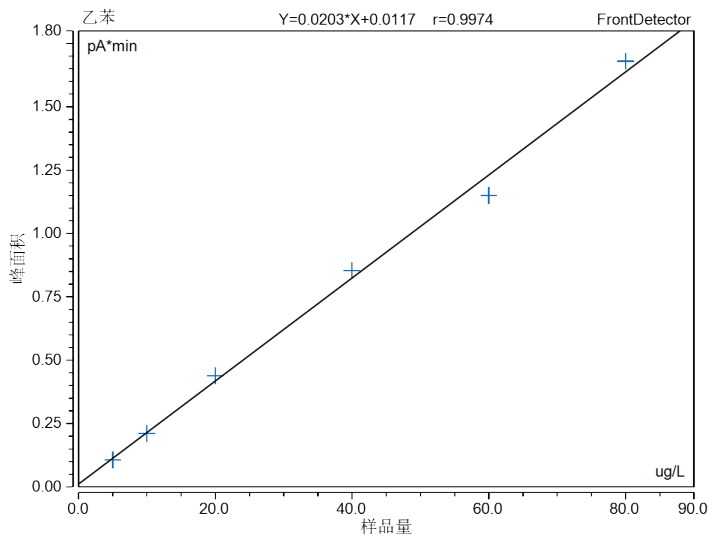
2.2 线性、检出限及RSD

配置表1的不同浓度系列混合标准溶液, 采用上述方法分别进样分析, 考察各组分的线性。实验结果表明11种组分在1.0-80.0 ug/L线性关系良好, 线性相关系数均大于0.999 (见表2, 图2)。对50.0 ug/L标准溶液连续进样7针, RSD在1.59-3.36%之间, 重复性良好 (见图3)。以三倍信噪比 (S/N=3) 计算各化合物的检出限, 各组分仪器检出限在0.12-0.63 ug/L之间 (见表2)。

表2 方法学数据

| 序号 | 化合物 | 保留时间/min | 线性方程 | 相关系数R | 检出限ug/L | RSD/(n=7) |
|----|----------|----------|---------------------|--------|---------|-----------|
| 1 | 二氯甲烷 | 2.857 | $Y=0.0014*X+0.0050$ | 0.9988 | 0.55 | 1.59% |
| 2 | 苯 | 2.950 | $Y=0.0181*X+0.0218$ | 0.9996 | 0.13 | 2.97% |
| 3 | 甲苯 | 4.277 | $Y=0.0195*X+0.0233$ | 0.9985 | 0.21 | 2.17% |
| 4 | 1,2-二氯乙烷 | 4.730 | $Y=0.0024*X+0.0066$ | 0.9991 | 0.63 | 2.15% |
| 5 | 乙苯 | 5.510 | $Y=0.0203*X+0.0117$ | 0.9974 | 0.15 | 3.19% |
| 6 | 对二甲苯 | 5.627 | $Y=0.0202*X+0.0106$ | 0.9974 | 0.12 | 3.30% |
| 7 | 间二甲苯 | 5.723 | $Y=0.0204*X+0.0130$ | 0.9972 | 0.24 | 2.19% |
| 8 | 异丙苯 | 6.187 | $Y=0.0217*X+0.0061$ | 0.9993 | 0.12 | 2.20% |
| 9 | 邻二甲苯 | 6.347 | $Y=0.0193*X+0.0121$ | 0.9983 | 0.22 | 3.36% |
| 10 | 氯苯 | 6.773 | $Y=0.0122*X+0.0081$ | 0.9998 | 0.18 | 3.24% |
| 11 | 苯乙烯 | 7.417 | $Y=0.0175*X+0.0113$ | 0.9997 | 0.15 | 2.23% |





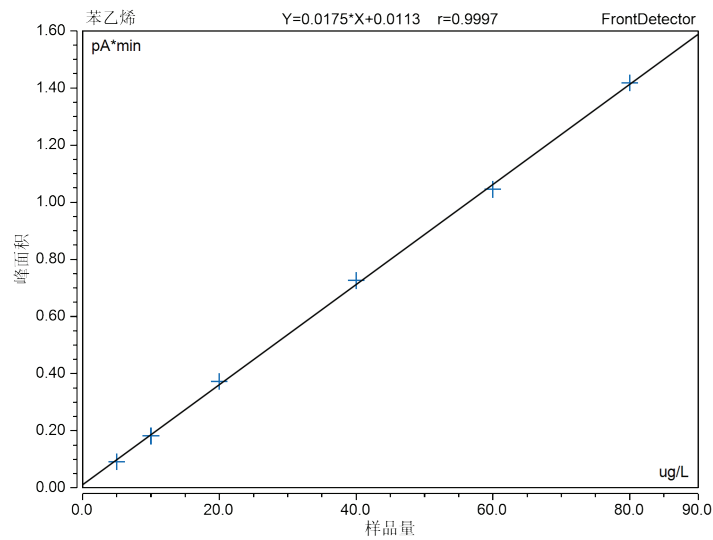


图3 11种挥发性有机物标准曲线图

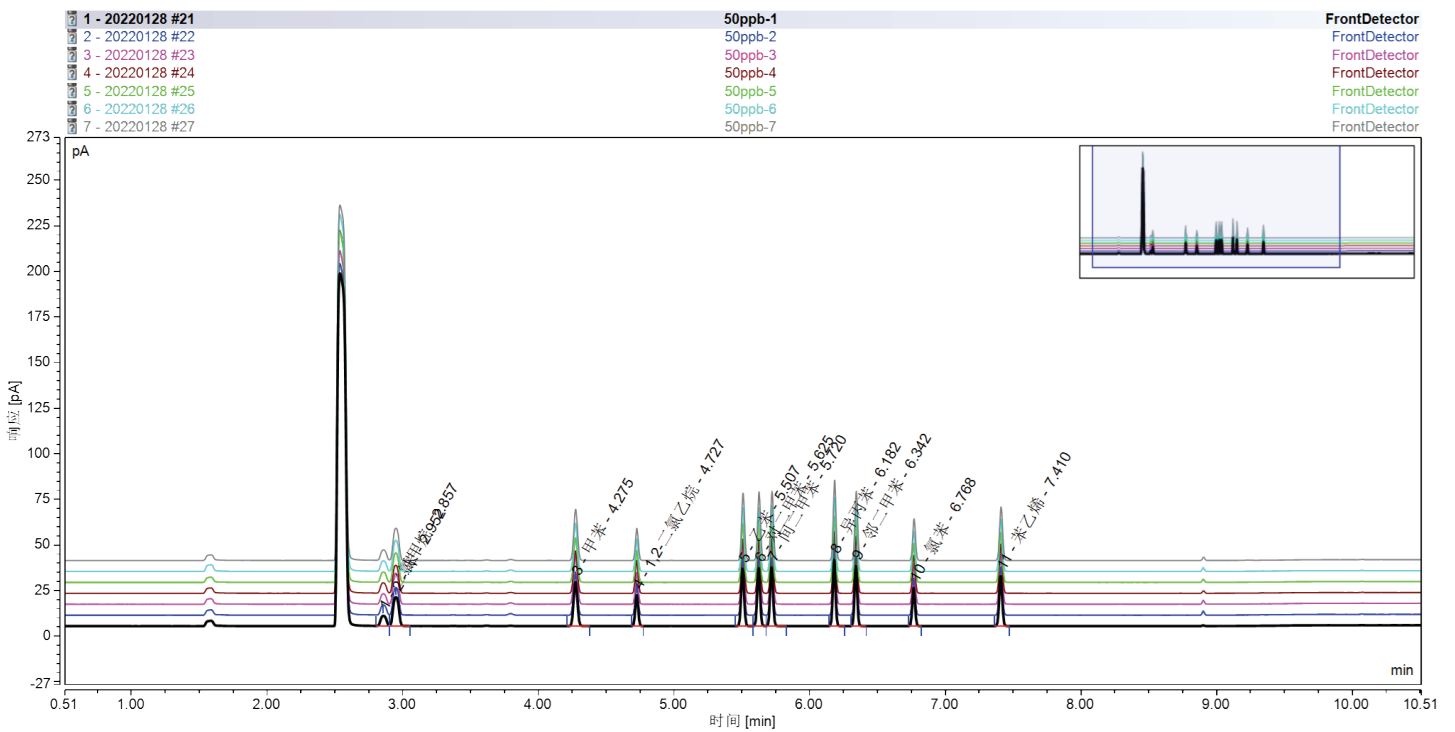


图4 50ug/L标准品连续进样7针谱图

实际样品测定及样品加标回收

取实验室用水样品2份，参考本方法对11种挥发性有机物进行分析检测。实验结果表明，实验用水11种挥发性有机物均小于最低检出质量浓度。

取其中一份实验室用水进行低、中、高三种不同浓度加标回收率实验，加标浓度为3.0、35.0、65.0 $\mu\text{g/L}$ ，考察11种挥发性有机物的加标回收情况。实验结果显示低浓度的加标回收率在92.2-103.3%之间，中浓度在92.3-102.4%之间，高浓度在94.8-102.8%之间，符合日常分析检测的要求（表3）。

表3. 11种挥发性有机物加标回收率

| 序号 | 化合物 | 加标水平/% | | |
|----|----------|---------|----------|----------|
| | | 3.0µg/L | 35.0µg/L | 65.0µg/L |
| 1 | 二氯甲烷 | 103.3 | 97.2 | 101.9 |
| 2 | 苯 | 97.6 | 102.4 | 100.3 |
| 3 | 甲苯 | 92.2 | 92.3 | 102.8 |
| 4 | 1,2-二氯乙烷 | 98.6 | 94.5 | 95.6 |
| 5 | 乙苯 | 92.4 | 99.8 | 102.4 |
| 6 | 对二甲苯 | 97.4 | 100.3 | 99.6 |
| 7 | 间二甲苯 | 95.2 | 95.6 | 100.6 |
| 8 | 异丙苯 | 93.2 | 96.4 | 96.5 |
| 9 | 邻二甲苯 | 95.6 | 100.6 | 94.8 |
| 10 | 氯苯 | 100.4 | 98.5 | 95.8 |
| 11 | 苯乙烯 | 93.6 | 96.5 | 99.7 |

结论

本文采用赛默飞世尔全新一代Triplus500-TRACE1610顶空进样气相色谱仪，结合其安装快捷方便，测定灵敏度高、重复性好、结果可靠等优点，测试生活饮用水中的11种挥发性有机物，建立起生活饮用水中二氯甲烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯和苯乙烯的顶空-气相色谱-氢火焰离子检测方法，该方法操作简单、重现性好、灵敏度高，适用于生活饮用水中挥发性有机物的含量测定。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC