

### 关键字

挥发性有机物 (VOC)  
中国新饮用水法规  
吹扫捕集 (P&T)  
USEPA 方法 502.2  
红外线吹扫管样品加热器  
Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪  
Federal Register 136 节附录 B

于 2008 年匹兹堡分析化学和应用光谱展览会上发布, 新奥尔良市, 路易斯安纳州, 2008 年 3 月 2 日-7 日



## 分析自来水中的挥发性有机物 (VOC) 以满足中国最新颁布实施的法规要求

### 简介

中国最近颁布了新的法规监测 71 种饮用水指标以管控自来水的质  
量<sup>(1, 2, 3)</sup>. 这份新颁布的法规中包括 23 种挥发性有机物 (VOC) 加上  
它们的异构体, 共计 29 种 VOC 物质. 其中的一些挥发性污染物是  
含有卤素的物质, 其它一些则只含有芳香烃. 而第三类物质则既含有  
芳香烃又有至少一个卤素杂环原子. 这些法规规定的挥发性有机污  
染物的独特的性质, 使得采用吹扫捕集 (P&T) 萃取技术, 然后采用  
串联式光离子检测器 (PID) 和电解电导检测器 (ELCD) 进行检测, 确  
认和定量, 成为了最佳的解决方案.

这份应用文档描述了用于能够在一次分析中完成检测和定量中国新  
饮用水法规中的所有 29 种 VOC 物质仪器和分析条件. 这里呈现的  
数据包括所有的仪器操作参数, 具有代表性的 PID/ELCD 色谱图和  
分析物的保留时间, 校准结果, 准确度和精密度, 方法检出限  
(MDL), 以及一些采集于中国的自来水样品的分析结果.

### 方法选定

在 1986 年美国环保署 (USEPA) 颁布了 502.2 方法<sup>(6)</sup> 采用吹扫捕集  
和 PID/ELCD 串联式检测器用于检测饮用水中的芳香烃和含有卤素  
的 VOC 物质的浓度. 502.2 方法中列出了 60 种物质采用这种方法进  
行检测, 而且这个方法已经成功地连续使用了 20 多年. 中国饮用水  
法规中这 29 种 VOC 物质中的 28 种就包含在这个已经被广泛使用  
的方法中, 能够在一次分析中同时检测得到并且满足检测下限.

中国饮用水法规中的这些 VOC 物质可以划分为几类, 芳香烃, 卤素  
物质以及含有一个或者多个卤素原子的芳香烃, 而采用吹扫捕集和  
PID/ELCD 串联式检测器的分析方案是最适当的. PID 用于检测芳香  
烃的物质, 而 ELCD 则用于检测含有卤素的 VOC 物质. 既含有芳香  
烃又含有卤素特性的物质则在 PID 和 ELCD 两个检测器上都能够检  
测到, 为物质的识别提供了额外的确认信息, 消除了两次单独分析的  
必要. 不需要对 USEPA 方法 502.2 进行大的修改, 就能够对这 29 种  
物质进行检测.

### 仪器

在这项研究中所用的仪器包括 OI 分析仪器公司的一台配置了专利  
的<sup>(4)</sup> 红外线吹扫管™ 样品加热器的 Eclipse 4660 吹扫捕集样品浓缩  
仪 (图 1), 一台 4551A 型自动进样器和一台配置了 OI 公司的 PID/  
ELCD 串联式检测器的 Agilent 6890 气相色谱仪.



图 1 Eclipse 吹扫捕集样品浓缩仪配置 4551A 自动进样器，加标模块 (SAM) 和 *pHDetect* 模块

## 实验

USEPA 方法 502.2 的分析物列表中包括 60 种物质，需要一根 105 米的毛细柱，运行时间大约 53 分钟以实现彻底的分离。对于这 29 种分析物质，为了缩短运行时间并且在两个检测器上都能够得到良好的色谱结果，测试了几种 30 米的毛细柱和不同的 GC 条件。这项研究推荐采用一根 30 米的毛细柱和如下的分析条件，总的分析时间为 36 分钟。这根柱子和如下的操作条件使得中国饮用水法规中的这 29 种 VOC 物质都能够得到良好的分离，显示于表 1。

表 1 仪器配置和操作条件

吹扫捕集	Eclipse 4660 样品浓缩仪
自动进样器	OI 分析仪器公司 4551A 型自动进样器
捕集阱	OI 分析仪器公司 #10 Trap (Tenax®/ 硅胶 / 碳分子筛)

吹扫捕集	Eclipse 4660 样品浓缩仪
吹扫时间	11 分钟, 室温捕集
吹扫阶段的样品温度	40 °C
脱附预热	开启, 180 °C
脱附时间	1 分钟
脱附温度	190 °C
烘焙时间	10 分钟
烘焙温度	240 °C
除水装置	110 °C 吹扫阶段 / 0 °C 脱附阶段 / 240 °C 烘焙阶段
气相色谱仪	Agilent 6890
柱子 (Restek)	Rtx-VMS, 30 m × 0.250 mm × 1.40 μm
载气	氦气
注入口温度	220 °C
柱流速	1.5 mL/ 分钟
分流比	9:1
节气功能	开启
节气时间	2.0 分钟
炉温程序	35 °C 保持 3.00 分钟 4 °C/ 分钟至 155 °C (0 分钟) 50 °C/ 分钟至 230 °C (1.59 分钟) 总的 GC 运行时间 = 36 分钟
检测器	OI 公司的 PID/ELCD 串联式检测器
检测器温度	220 °C
PID 尾吹气	氦气, 25 mL/ 分钟
PID 吹扫气	氦气, 100 mL/ 分钟
PID 灯强度	10.0 eV, 设置值 5
反应器温度	1,000 °C
ELCD 模式	卤素

一对异构体, 间二甲苯和邻二甲苯, 在任何柱子上都不能分离, 在所有 USEPA 方法中, 包括方法 502.2, 允许以一个峰报告. 在这项研究中所用到的标样显示于表 2.

表 2 标样描述

目标物质列表	中国饮用水法规中的挥发性有机物 (VOC) (Restek 部件号 562042 和 562043)
样品体积	5-mL
内标	4- 溴氟苯
校准标准	6 点校准曲线, 0.5 - 200 ppb
检出限测试	8 次, 5-mL 体积, 浓度为 1.0 ppb
精密度和准确度测试	10 次, 5-mL 体积, 浓度为 10 ppb

各个物质可以由一个或者两个检测器上的保留时间 (RT) 来识别，而且可以由在串联的两个检测器上同时得到的响应进行确认。PID 和 ELCD 检测器上的 29 种 VOC 物质的保留时间显示于表 3。PID/ELCD 串联检测器上运行 25-ppb 标样的代表性色谱图显示于图 2。

表 3 中国饮用水法规中的 29 种 VOC 混标物质在 Rtx-VMS 柱子和 PID/ELCD 上的保留时间 (分钟)

分析物	光离子检测器 (PID)		电解电导检测器 (ELCD)	
	能够检测到吗	保留时间 <sup>a</sup>	能够检测到吗	保留时间 <sup>a</sup>
氯乙烯	是	2.54	是	2.55
1,1-二氯乙烯	是	4.12	是	4.13
二氯甲烷	—	—	是	5.04
反式-1,2-二氯乙烯	是	5.30	是	5.30
顺式-1,2-二氯乙烯	是	7.26	是	7.27
氯仿	—	—	是	7.79
四氯化碳	—	—	是	8.01
1,1,1-三氯乙烷	—	—	是	8.13
苯	是	8.85	—	—
1,2-二氯甲烷	—	—	是	8.26
三氯乙烯	—	—	是	10.05
一溴二氯甲烷	—	—	是	11.34
甲苯	是	13.37	—	—
环氧氯丙烷	—	—	是	13.44
四氯乙烯	是	14.25	是	14.29
二溴一氯甲烷	—	—	是	15.26
氯苯	是	17.30	是	17.31
乙苯	是	17.49	—	—
间二甲苯和邻二甲苯	是	17.93	—	—
对二甲苯	是	19.15	—	—
溴仿	—	—	是	19.27
苯乙烯	是	19.32	—	—
1,4-二氯苯	是	24.49	是	24.50
1,2-二氯苯	是	25.83	是	25.84
1,3,5-三氯苯	是	28.75	是	28.76
1,2,4-三氯苯	是	31.01	是	31.02
六氯丁二烯	是	31.10	是	31.11
1,2,3-三氯苯	是	32.78	是	32.79

<sup>a</sup> 分析条件显示于表 1。

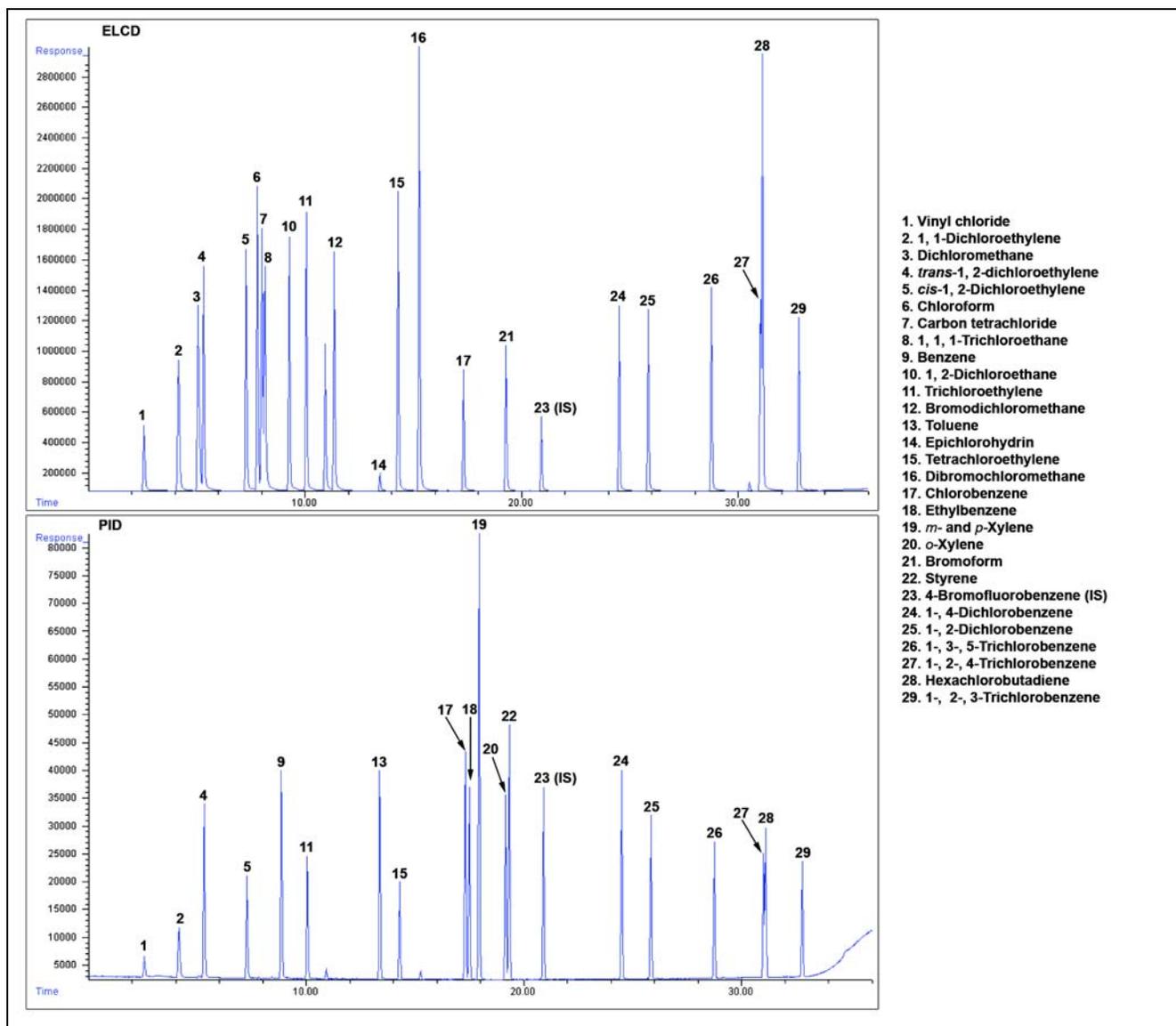


图 2 采用 30 米的 Rtx-VMS 柱子在 ELCD 和 PID 检测器上得到的 25-ppb 标样的色谱图。色谱峰上标记的号码对应于右侧列出的物质名称。

### 校准曲线和方法检出限 (MDL)

为了验证方法的线性，按照 USEPA 方法 502.2 中的规定运行一个 6 点的校准曲线，从 0.5 到 200 ppb。所有物质都满足 502.2 方法中要求的质量控制判据，线性回归的变异系数 ( $R^2$ ) 值为 0.999 甚至更好。根据不同法规的规定，可以相应地调整校准范围。

所有分析物在各自检测器上的方法检出限按照 Federal Register 136 节附录 B<sup>(5)</sup> 中的规定，由标准  $t$  值和 8 次重复分析的标准偏差计算得到。采用上述的仪器条件，所有物质的 MDL 都优于法规中的浓度限值。

## 准确度和精密度

相同的分析条件用于测定方法的准确度和精密度，重复分析所有物质的浓度均为 10 ppb 的标样 10 次。作为内标的 4- 溴氟苯的浓度为 25 ppb。在 PID 和 ELCD 检测器上得到分析物的平均回收率分别为 100.2% 和 97%。在 PID 上检出的物质的 RSD 最差为 3.9%，平均 RSD 为 2.1%。同样的，在 ELCD 上检出的物质的 RSD 最差为 6.3%，平均 RSD 为 2.4%。校准曲线，MDL，准确度和精密度的统计结果显示于表 4。

表 4 中国饮用水法规要求的所有 VOC 物质的校准曲线，方法检出限 (MDL)，准确度和精密度结果<sup>a</sup>。

分析物	校准曲线 R <sup>2</sup> (n=6)		方法检出限 (ppb)		准确度 以 % 回收率计		精密度 以 %RSD 计	
	PID	ELCD	PID	ELCD	PID	ELCD	PID	ELCD
氯乙烯	0.999	0.999	—	0.25	97.2	99.8	2.8	1.0
1,1- 二氯乙烯	0.999	0.999	0.11	0.04	102.5	101.5	2.0	2.3
二氯甲烷	—	0.999	—	0.05	—	100.7	—	2.0
反式 -1,2- 二氯乙烯	0.999	0.999	0.10	0.03	101.6	101.4	2.3	3.0
顺式 -1,2- 二氯乙烯	0.999	0.999	0.09	0.04	101.3	98.3	1.6	1.7
氯仿	—	0.998	—	0.08	—	88.1	—	2.2
四氯化碳	—	0.999	—	0.03	—	102.2	—	2.8
1,1,1- 三氯乙烷	—	0.999	—	0.16	—	102.4	—	6.3
苯	0.999	—	0.06	—	101.5	—	1.4	—
1,2- 二氯甲烷	—	0.999	—	0.09	—	99.9	—	2.0
三氯乙烯	0.999	0.999	0.04	0.04	101.7	100.0	1.1	2.2
一溴二氯甲烷	—	0.999	—	0.07	—	98.2	—	1.8
甲苯	0.999	—	0.05	—	99.8	—	1.4	—
环氧氯丙烷	—	0.999	—	0.11	—	52.2	—	4.0
四氯乙烯	0.999	0.999	0.23	0.04	98.2	96.9	2.3	2.2
二溴一氯甲烷	—	0.999	—	0.05	—	98.0	—	2.4
氯苯	0.999	0.999	0.12	0.05	102.8	100.9	3.9	2.3
乙苯	0.999	—	0.06	—	102.3	—	2.4	—
间二甲苯和邻二甲苯	0.999	—	0.04	—	102.6	—	2.1	—
对二甲苯	0.999	—	0.03	—	101.7	—	2.1	—
溴仿	—	0.999	—	0.08	—	98.4	—	1.2
苯乙烯	0.999	—	0.04	—	101.3	—	2.1	—
1,4- 二氯苯	0.999	0.999	0.08	0.10	100.6	97.4	1.8	2.1
1,2- 二氯苯	0.999	0.999	0.07	—	98.9	97.9	1.5	1.5
1,3,5- 三氯苯	0.999	0.999	0.06	0.07	96.4	98.1	2.0	2.5
1,2,4- 三氯苯	0.999	0.999	0.07	0.09	94.7	101.1	1.8	1.9
六氯丁二烯	0.999	0.998	0.06	0.01	94.7	92.2	2.6	3.7
1,2,3- 三氯苯	0.999	0.999	0.14	0.10	104.7	99.5	2.4	1.6

<sup>2</sup> <sup>a</sup>回收率和百分相对标准偏差以重复分析10次每种物质浓度为10 ppb的标样统计得到。回收率以4- 溴氟苯作内标(25 ppb)以内标法统计得到。

### 分析来自中国的自来水样品

收集于北京和天津的自来水样品采用表 1 中指定的操作条件进行分析 . PID 和 ELCD 的色谱图显示于图 3 和图 4. 物质的名称和检测到的浓度标记在峰的旁边 . 检测到的主要物质为常见的三卤甲烷 (THM).

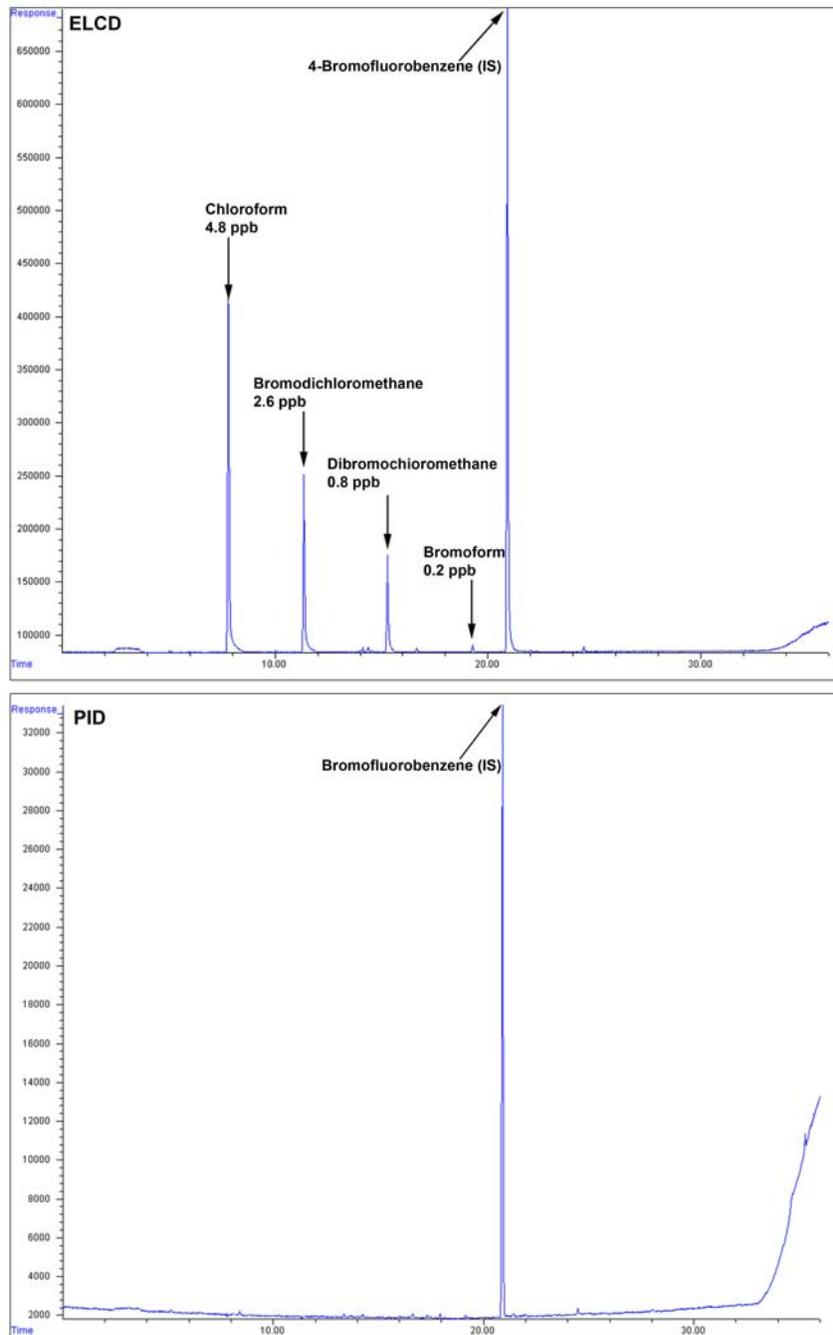


图 3 收集于北京的自来水样品的 PID 和 ELCD 色谱图 . 物质的名称和检测到的浓度标记在峰的旁边 . ( 运行结束时的基线上升可以采用较慢的炉温程序而最小化 .)

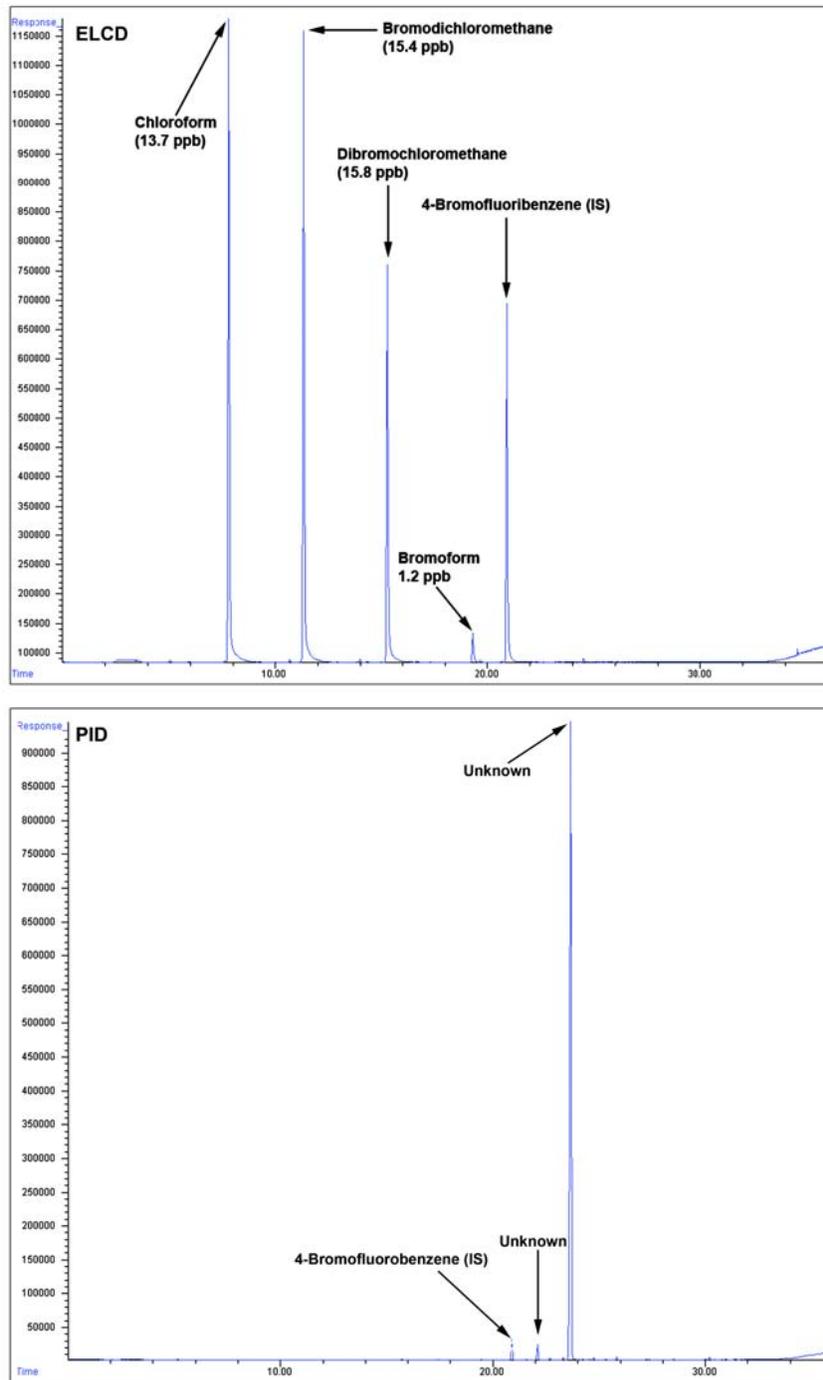


图4 收集于天津的自来水样品的PID和ELCD色谱图。物质的名称和检测到的浓度标记在峰的旁边。

### 环氧氯丙烷的稳定性

混标中的所有物质除了环氧氯丙烷都是格外稳定的。校准溶液制备后几个小时进行分析，环氧氯丙烷的校准曲线能够达到  $R^2$  为 0.999。虽然如此，由于这个物质的环状结构，环氧氯丙烷在室温下不能稳定很长时间。例如，10-ppb 的环氧氯丙烷标样在室温下放置 72 小时后进行分析，浓度下降几乎 60%，只剩下 4 - 5 ppb。

## 结论

USEPA 方法 502.2 能够简便地用于在一次分析中就完成检测和定量中国新饮用水法规中的所有 29 种 VOC 物质。采用吹扫捕集进行萃取，然后由 OI 分析仪器公司专利的串联式光离子检测器 (PID) 和电解电导检测器 (ELCD) 进行检测。在一次 36 分钟的分析中，法规的所有要求都很容易满足，有效地提高了实验室的效率和检测能力。

## 感谢

OI 分析仪器公司衷心感谢 Restek 公司的 Chris English 为此项研究提供的色谱柱和标样。

## 参考书目

1. 中国：饮用水标准和监测，IRC 国际水和卫生中心，[www.irc.nl/page/36837](http://www.irc.nl/page/36837)
2. GB5749-2006, 生活饮用水卫生标准，2006 年 12 月 29 日
3. GB/T 5750-2006, 生活饮用水标准检验方法，2006 年 12 月 29 日
4. O.I. 公司，美国专利编号 5,337,619, 1994 年 8 月 16 日
5. 136 节附录 B- 计算方法检出限 (MDL) 的过程，1.1 版。Federal Register, **49**, 198-199 (1984)
6. 采用吹扫捕集/毛细柱气相色谱仪/串联的光离子/电解电导检测器检测水中的挥发性有机物, J.S. Ho, 美国环保署，研发办公室，国家开放研究实验室：辛辛那提市，俄亥俄州，2.0 版本 (1989); 方法 502.2



P.O. Box 9010  
College Station, TX 77842-9010  
Tel: (979) 690-1711 • Fax: (979) 690-0440 • [www.oico.com](http://www.oico.com)

