

采用一台气相色谱系统 检测水质标准中四类有机化合物

应用简报

环境

作者

王春晓，
安捷伦科技（上海）有限公司，上海，
200131

张劲强，
安捷伦科技（中国）有限公司，上海，
200080

那顺，
安捷伦科技（中国）有限公司，北京，
100102

摘要

本文采用一台 Agilent 7890B 气相色谱系统完成水中四类有机化合物的检测。这四类有机化合物是 (1) 水中 7 种苯系物包括：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯。(2) 水中 5 种卤代烃包括：三氯甲烷、四氯化碳、三溴甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯。(3) 水中 8 种有机氯农药包括： α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、 p 、 p' -DDE、 p 、 p' -DDD、 o 、 p' -DDT、 p 、 p' -DDT。(4) 水中 7 种有机磷农药包括：敌敌畏、敌百虫、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷。优化顶空进样条件，采用微板流路分流器一次顶空进样同时完成水中苯系物及卤代烃分析。对添加了挥发性卤代烃（三氯甲烷：4.00 $\mu\text{g/L}$ ，四氯化碳：2.00 $\mu\text{g/L}$ ）及苯系物（400 $\mu\text{g/L}$ ）的水样进行了测定，各目标化合物的相对标准偏差 RSD% 均小于 2.5%。对水中有机氯，有机磷农药进行分析，得到有机氯的相对标准偏差 RSD% 范围为 0.97-3.7%，回收率范围为 89.5-104.9%。有机磷的相对标准偏差 RSD% 范围为 1.45-2.74%。回收率范围为 90.4-98.8%。



Agilent Technologies

前言

水质的优劣与人类健康密切相关。4 类有机物：苯系物 (BTEX)，卤代烃，有机磷、有机氯农药均是对人体有害的物质，这些都被列为优先控制的污染物。已颁布的《地表水环境质量标准》[1]、《生活饮用水卫生标准》[2] 和《污水综合排放标准》[3] 对这些有害物在水中的含量做出了严格的限制，并列入必检项目。因此建立一快速、准确、方便的水质分析方法非常重要。

通常完成 4 类有机物需要配置 2 台以上的色谱系统。本文采用 Agilent 7890B 气相色谱仪同时配置三个检测器：FPD “Plus”，uECD，FID，实现用一台 7890B 系统完成水中四类有机物的检测。并且一次顶空进样同时分析水中苯系物及卤代烃分析。

实验

如图 1 所示，Agilent 7890 气相色谱仪同时配置三个检测器 (FPD “Plus”、 μ ECD 和 FID) 用于水中四类有机化合物检测。

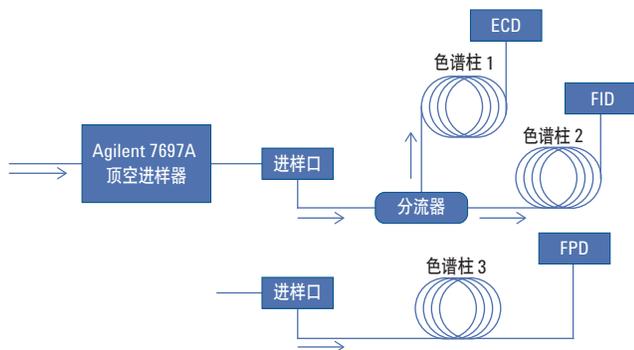


图1: Agilent 7890B 气相色谱仪系统配置

- (1) FID 通道: 顶空进样: 水中 7~8 种苯系物的检测
- (2) ECD 通道, 顶空进样: 水中 5~10 种卤代烃的检测
- (3) ECD 通道, 自动进样器: 水中 8 种有机氯农药的检测
- (4) FPD 通道: 自动进样器: 水中 7 种有机磷农药的检测

苯系物、卤代烃顶空进样分别经 DB-FFAP 和 HP-5 MS UI 毛细柱分离，苯系物通过 FID 检测。卤代烃则由 ECD 检测。有机氯分析通过自动进样器进样，HP-5 MS UI 毛细管柱分离由 ECD 检测。有机磷分析通过自动进样器进样，DB-1701 毛细管柱分离由 FPD 检测。本应用的典型分析条件见表 1。

表 1. 典型的分析条件

苯系物、氯代烃分析条件

7890B GC

进样口	分流/不分流 进样口温度: 150 °C 分流出口流速: 50 mL/min
色谱柱	柱1: 19091s-413UI, HP-5 MS UI, 30 m × 0.32 mm, 1 μ m 柱2: 123-3234, DB FFAP, 30 m × 0.32 mm, 1 μ m
载气	氮气流速: 柱 1、柱 2 分别是 2.5 mL/min (恒流)
柱温程序	初始温度: 40 °C (保持 2 min), 程序升温速率 6 °C/min, 最终温度: 120 °C
检测器	ECD: 温度: 320 °C 尾吹: N ₂ 流速, 30 mL/min FID: 温度: 200 °C H ₂ /流速: 40 mL/min 空气流速: 400 mL/min

7697A 顶空进样器

温度	顶空温度: 70 °C 阀/样品环温度: 70 °C 传输线温度: 100 °C
时间	样品瓶平衡时间: 40 min 进样时间: 0.5 min
样品瓶/样品量	样品瓶加压值: 15 psi 样品瓶最终压力: 10 psi 样品环: 1 mL

有机氯农药分析条件

进样口	分流/不分流 进样口温度: 240 °C 不分流进样, 进样量: 2 μ L
色谱柱	19091s-413UI, HP-5 MS UI, 30m × 0.32mm × 1 μ m
载气	氮气 7 psi (恒压), 0.8 mL/min (柱温100 °C)
柱温程序	100 °C (不保持), 16 °C/min 到 215 °C (不保持), 2 °C/min 到 230 °C (保持 8 min)
检测器	ECD: 温度: 320 °C; 尾吹: N ₂ 流速: 30 mL/min

有机磷农药分析条件

进样口	分流/不分流 进样口温度: 230 °C 不分流进样, 进样量: 1 μ L
色谱柱	DB-1701, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m
载气	氮气, 1 mL/min 恒流
柱温程序	100 °C (不保持), 25 °C/min 到 170 °C (不保持), 15 °C/min 到 210 °C (保持 1min), 10 °C/min 到 220 °C (不保持), 15 °C/min 到 240 °C (保持 5 min)
检测器	FPD Plus 磷滤光片, 温度: 270 °C Emission block 温度: 150 °C

结果讨论

1. 苯系物、挥发性卤代烃分析

1.1 顶空条件的优化

通过考察顶空主要影响因素顶空平衡温度及平衡时间，优化测定苯系物和卤代烃的顶空条件，使得一次顶空进样同时完成水中苯系物及卤代烃分析。如图 1 所示，用脱活的保留间歇柱连接进样口和微板流路分流器，样品流按 1:1 分配比同时进入 30 m × 0.32 mm HP-5 和 DB-FFAP 毛细柱上分离，因此分析苯系物和氯代烃可同时完成。

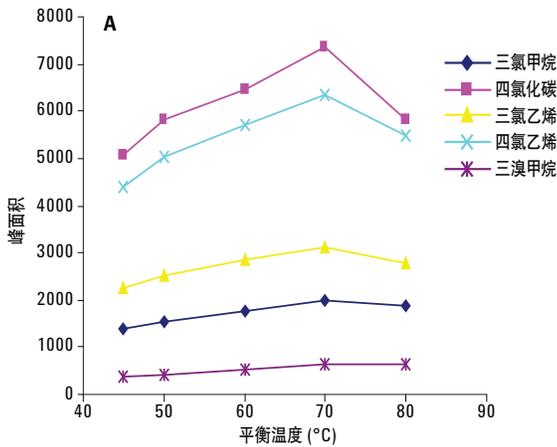


图 2-A 平衡温度对卤代烃峰面积的影响

1.1.2 平衡时间的影响

配制同一浓度加标水样。分别取 9.0 mL 加标水样于 6 个顶空瓶中，在 70 °C 平衡温度下，分别平衡 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 其他条件保存一致，测定各峰面积（见图 3A,

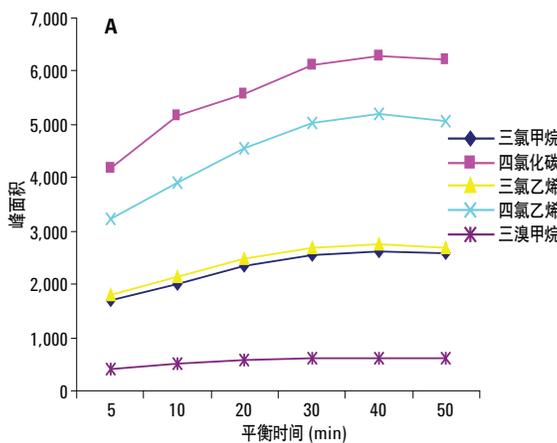


图 3-A 平衡时间对卤代烃峰面积的影响

1.1.1 平衡温度的影响

配制同一浓度加标水样。分别取 9 mL 加标水样于 5 个顶空瓶中，分别以 45 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C 的平衡温度进行分析，其他条件保存一致，测定各峰峰面积（见图 2-A, 2-B）。由图 2 可见，在 70 °C 以下，增加水样的平衡温度会加大苯系物及卤代烃的溶出量，当 70 °C，各化合物的溶出量最大。故本方法采用 70 °C 作为水样的平衡温度。

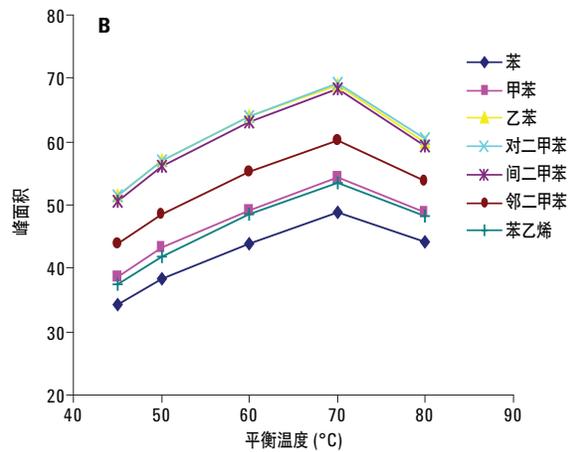


图 2-B 平衡温度对苯系物峰面积的影响

3B)。由图 3 可见，增加水样平衡时间会提高目标化合物灵敏度，但当平衡时间大于 40 min 以后，各化合物气液达到平衡。本方法采用的水样平衡时间为 40 min。

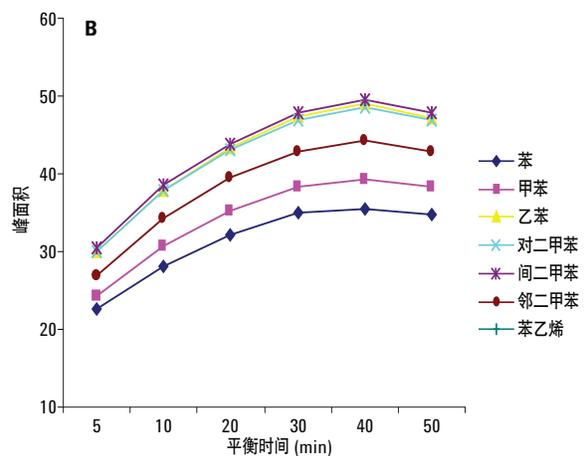


图 3-B 平衡时间对苯系物峰面积的影响

Agilent 7697A 顶空进样器的机械设计消除了不同温度下运行加热炉和样品定量环的必要性 [5]。当 7697A 顶空进样器在相同温度下运行加热炉和定量环时，可获得最佳的峰面积精密度。这是因为样品瓶在顶空加热炉中平衡足够长的时间后被移至定量环区域进行采样。当样品瓶在加热炉中时，瓶内建立了热力学平衡，为保持这种平衡，样品瓶的温度必须保持不变；如果 7697A 定量环和顶空加热炉的温度一致，样品瓶中的平衡就将得以保持。

1.2. 方法精密度、回收率

对添加了挥发性卤代烃（三氯甲烷：4.00 µg/L，四氯化碳：2.00 µg/L）及苯系物（400 µg/L）进行了测定。各目标化合物的相对标准偏差 RSD% 小于 2.5%。回收率范围为 97.3-102.7% 如表 2 所示。图 4 是各化合物分离谱图。

表 2. 方法精密度、回收率

化合物名称	精密度 (n=7, 不包括第一次分析数据)				
	浓度 (µg/L)		保留时间 (min)		回收率 (%)
	平均值	RSD%	平均值	RSD%	平均回收率 %
三氯甲烷	3.98	1.82	2.15	0.016	99.59
四氯化碳	1.95	1.74	2.49	0.017	97.33
三氯乙烯	3.98	1.51	2.86	0.013	99.44
四氯乙烯	1.98	1.33	4.61	0.007	99.00
三溴甲烷	4.05	1.92	6.25	0.006	101.23
苯	406.86	1.94	5.30	0.009	101.71
甲苯	407.15	1.85	7.48	0.006	101.79
乙苯	406.65	1.60	9.54	0.012	101.66
对二甲苯	406.54	1.55	9.75	0.006	101.63
间二甲苯	406.39	1.58	9.92	0.006	101.60
邻二甲苯	406.73	1.68	11.04	0.006	101.68
苯乙烯	410.80	1.87	12.84	0.005	102.70

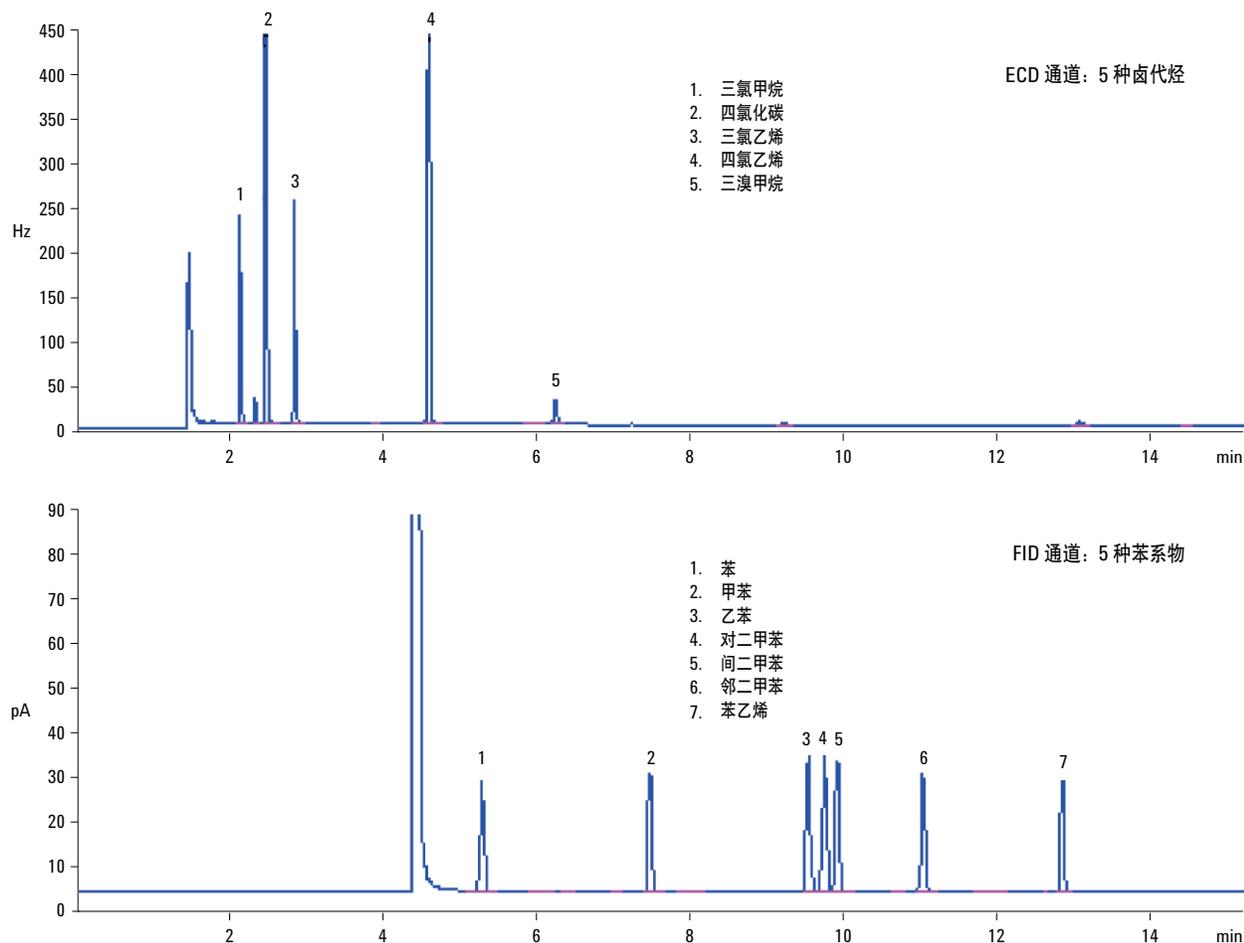


图 4: 一次顶空进样, 同时分析水中卤代烃及苯系物

2. 有机氯农药分析

有机氯农药通过自动进样器进样，和卤代烃分析共用 ECD 通道（包括相同的进样口和色谱柱），如图 1 所示，由于用了 3520A 顶空和分流/不分流进样口的接口，所以自动进样器进样和顶空进样之间不需要特殊的切换。

7890B GC 采用了全惰性 Split/Splitless 进样口，最大程度降低有机氯、有机磷农药在进样口金属表面的吸附和降解，同时配合超惰性的进样口衬管（P/N. 5190-3162, Single taper, ultra inert liner，使用前去除玻璃毛）及超高惰性气相色谱柱，HP-5 MS UI 的协同作用，为痕量分析提供最佳结果。

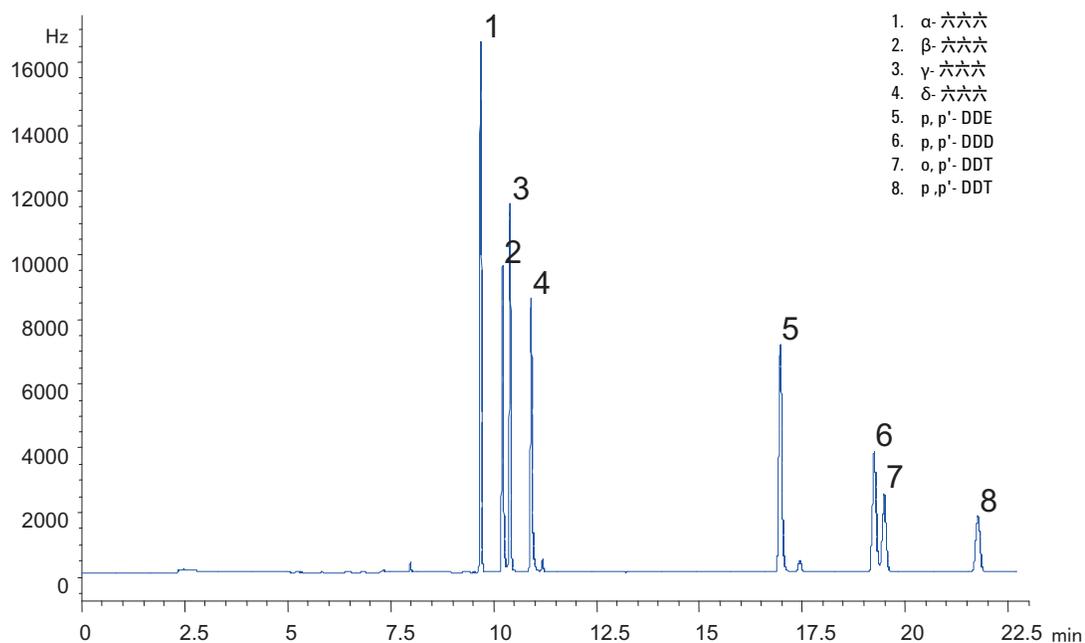


图 5: 水中加标有机氯农药分析色谱图 (α -六六六: 10 $\mu\text{g/L}$)

表 3 有机氯农药分析方法的线性、精密度及回收率

化合物	相关系数 R^2	水样加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	RSD% (n=5)		
			保留时间	峰面积	回收率 (%)
1	0.9996 (0.05-0.50 mg/L)	10	0.009	0.97	104.9
2	0.9996 (0.10-1.0 mg/L)	20	0.011	1.52	102.8
3	0.9996 (0.05-0.50 mg/L)	10	0.011	1.22	104.6
4	0.9998 (0.05-0.50 mg/L)	10	0.009	1.56	101.9
5	0.9993 (0.06-0.60 mg/L)	12	0.007	2.16	104.9
6	0.9993 (0.05-0.50 mg/L)	10	0.011	2.49	102.1
7	0.9992 (0.07-0.70 mg/L)	14	0.011	3.29	89.5
8	0.9996 (0.06-0.60 mg/L)	12	0.007	3.71	99.7

图 5 给出了有机氯加标水样品的色谱图 (α -六六六: 10 $\mu\text{g/L}$)。各有机氯化合物的线性相关系数 R^2 ，相对标准偏差 RSD% 以及回收率见表 3。

有机氯农药前处理参考《水和废水监测方法（第四版）》[4]。取水样 100 mL 于分液漏斗中，加入 10 mL 正己烷，振荡萃取 10 min，静置分层。有机相用无水硫酸钠过滤后，取 2 mL 转移至样品瓶待测。回收率测试在水样中加标进行，前处理过程同上。

3. 有机磷农药分析

有机磷分析通过自动进样器进样，DB-1701 毛细管柱分离由 FPD 检测，全新 FPD “Plus” 检测器提高了有机磷检测灵敏度。

图 6 给出了 0.05 mg/L 有机磷农药色谱图。各有机磷化合物的线性相关系数 R^2 ，相对标准偏差 RSD%，以及回收率见表 4。

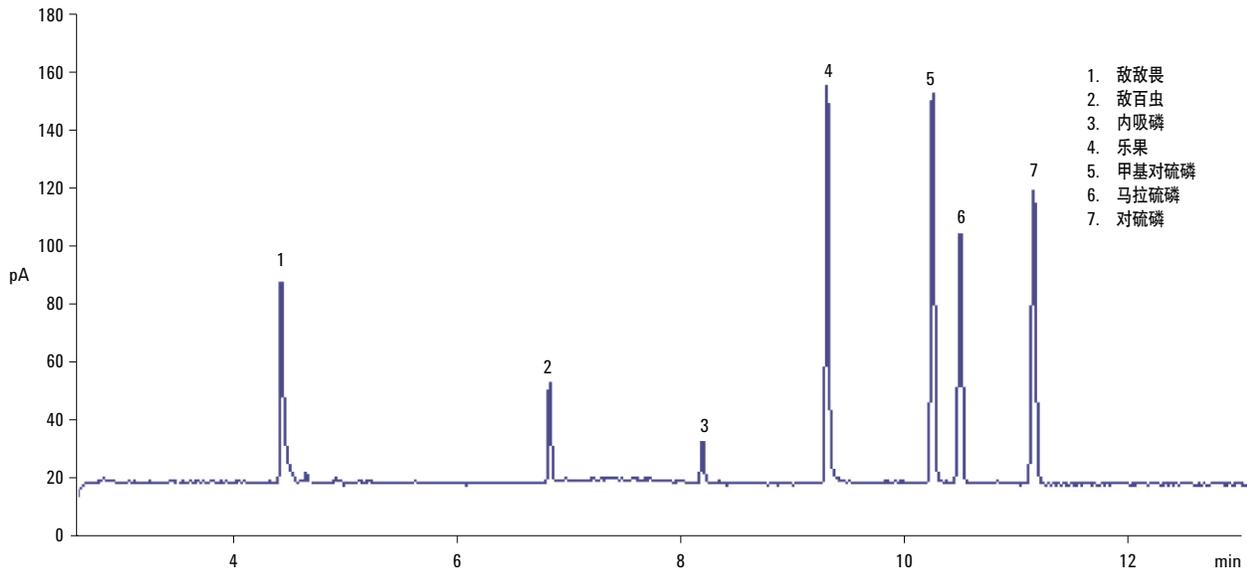


图 6: 0.05 mg/L 有机磷农药色谱图

表 4 有机磷农药分析方法的线性、精密度及回收率

化合物	相关系数 R^2	RSD (0.05 mg/L, n = 6)		水样加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
		保留时间	峰面积		
敌敌畏	0.9997 (0.02–1 mg/L)	0.017	1.47	5	90.4
敌百虫	0.9996 (0.02–1 mg/L)	0.009	2.74	5	96.2
内吸磷	0.9998 (0.02–1 mg/L)	0.007	2.48	5	98.8
乐果	0.9999 (0.02–1 mg/L)	0.006	2.20	5	97.3
甲基对硫磷	0.9999 (0.02–1 mg/L)	0.005	1.75	5	96.9
马拉硫磷	0.9997 (0.02–1 mg/L)	0.006	1.73	5	95.3
对硫磷	0.9998 (0.02–1 mg/L)	0.007	1.45	5	95.9

有机磷农药前处理

参考《水和废水监测方法（第四版）》。取水样 200 mL 于分液漏斗中，调节 pH 为 6-7，加入 25 g 氯化钠溶解后，加入 30 mL 二氯甲烷，震荡萃取 10 min，静置分层。回收有机相，再用 30 mL 二氯甲烷萃取一次，合并有机相。有机相以无水硫酸钠干燥后，在旋转蒸发器中浓缩至 4 mL，再以氮气吹至 1 mL，转移至样品瓶待测。回收率测试在水样中加标进行，前处理过程同上。

结论

一台 Agilent 7890B 气相色谱仪同时配置三个检测器：FPD “Plus”，uECD, FID，实现用一台 7890B 系统完成水中四类有机物的检测：(1) 水中7种苯系物，(2) 水中 5 种卤代烃，(3) 水中8种有机氯农药，(4) 水中 7 种有机磷农药。优化顶空的进样条件通过微板流路分流器一次顶空进样可同时完成水中苯系物及卤代烃分析。7890B GC 采用了全惰性 Split/Splitless 进样口，最大程度降低有机氯、有机磷农药在进样口金属表面的吸附和降解加上超惰性的进样口衬管及超高惰性气相色谱柱，为痕量分析提供最佳结果。全新 FPD “Plus” 检测器提高了有机磷检测灵敏度。

参考文献

- [1] GB 3838-2002. 地表水环境质量标准
- [2] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准
- [3] GB 8978-1996. 污水综合排放标准
- [4] 水和废水监测方法（第四版）
- [5] Jared Bushey, 关于 Agilent 7697A 顶空进样器加热区的一些考虑, 5990-9892CHCN

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013

中国印制

2013年8月5日

5991-2787CHCN



Agilent Technologies