

采用 Agilent 8697 顶空进样器和 Agilent 8890 气相色谱系统测定饮用 水中的卤代烃、苯及其衍生物

作者

Youjuan Zhang
安捷伦科技有限公司
中国上海

摘要

本应用简报展示了使用 Agilent 8697 顶空进样器和 Agilent 8890 气相色谱系统对用于分析饮用水中卤代烃和苯及其衍生物的方法 GB/T 5750.8-2022 进行的验证。整个系统提供了出色的性能，具有高灵敏度和稳定性。对于大多数分析物而言，相关系数 (R^2) 为 0.999 甚至更高。峰面积 RSD 为 0.53%–5.49%。所有化合物的方法检出限 (MDL) 为 0.001–0.63 $\mu\text{g/L}$ ，回收率为 75.5%–129.1%。

前言

为保证生活饮用水的质量和安 全，中国政府最近发布了相关国家标准。GB 5749-2022^[1] 是一项规定了饮用水水质常规及扩展指标和限值的新标准，而 GB/T 5750.8-2022^[2] 提供了饮用水中有机化合物的测量流程。GB/T 5750.8-2022 中规定，顶空/气相色谱 (HS/GC) 方法和吹扫捕集/气相色谱-质量选择检测器 (P&T/GCMSD) 方法均可用于挥发性有机化合物 (VOC) 分析。P&T/GCMSD 系统可分析更多的分析物，具有更高的灵敏度和更强大的定性能力。然而，HS/GC 配置也可以为 VOC 测定提供可靠且更经济的解决方案。除用于同时分析多种类型 VOCs 的通用 P&T/GCMSD 方法以外，GB/T 5750.8-2022 还推荐了用于卤代烃和苯及其衍生物两种单独的 HS/GC 方法。针对卤代烃分析设计出配备中等极性色谱柱的顶空/气相色谱/电子捕获检测器 (HS/GC/ECD) 系统，同时采用与高极性色谱柱联用的顶空/气相色谱/火焰离子化检测器 (HS/GC/FID) 系统测定苯及其衍生物。HS/GC 方法为追求易于操作和检测目标化合物的许多实验室提供了常规工作流程。

本应用简报展示了 Agilent 8697 顶空进样器与 Agilent 8890 气相色谱系统联用的性能，为分析饮用水中的卤代烃和 VOCs 提供了准确可靠的解决方案。其中一个目标化合物组含有 27 种卤代烃，另一个目标

化合物组含有 11 种 VOCs (由 1 种苯及其 8 种衍生物组成) 和 2 种卤代烃。此系统可轻松满足 GB 5749-2022 和 GB/T 5750.8-2022 中详述的相关化合物的性能要求。

实验部分

化学品与试剂

苯及其衍生物和卤代烃的单一标准品购自上海安谱实验科技股份有限公司。

溶液与标准品

向甲醇中加入规定量的各种单一标准品化合物，配制混合标准品储备液。将 3.7 g 氯化钠和 10 mL 超纯水加入各顶空样品瓶中，形成饱和溶液，用于配制校准标样。不同水平 (L) 下各化合物的浓度见附录 A 和 B。

仪器条件

将 Agilent 8697 顶空进样器与 Agilent 8890 GC/FID/ECD 联用，对饮用水中的两组化合物进行分析。使用 Agilent J&W DB-624 超高惰性气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 1.4 μm) 分离卤代烃化合物，并通过 ECD 进行检测；同时采用 Agilent J&W DB-WAX 气相色谱柱 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm) 和 FID 对 11 种 VOCs 进行分离和检测，对这两组化合物进行单独检测。采用 Agilent OpenLab CDS 2.5 软件进行数据采集和分析。仪器条件见表 1 至表 4。

表 1. 用于 27 种卤代烃分析的 Agilent 8697 顶空进样器操作条件

参数	值
定量环规格	1 mL
加压气体	氮气
柱温箱温度	70 °C
定量环温度	80 °C
传输线温度	90 °C
样品瓶平衡时间	15 min
进样持续时间	0.5 min
样品瓶规格	20 mL
填充压力	15 psi
定量环最终压力	2 psi
样品瓶振荡	水平 8

表 2. 用于 27 种卤代烃分析的气相色谱方法条件

参数	值
气相色谱系统	Agilent 8890 GC/ECD
进样口	分流/不分流 250 °C；分流比 10:1 安捷伦进样口衬管：直型，去活，2 mm 内径 (部件号 5181-8818)
色谱柱	Agilent J&W DB-624 超高惰性色谱柱, 30 m × 0.25 mm, 1.4 μm (部件号 122-1334UI)
载气	氮气, 1.5 mL/min, 恒流
柱温箱	40 °C (8 min), 然后以 10 °C/min 的速率升至 100 °C, 然后以 25 °C/min 的速率升至 230 °C (10 min)
ECD	250 °C；补偿气 (N ₂): 30 mL/min

表 3. 用于 11 种 VOCs 分析的 Agilent 8697 顶空进样器操作条件

参数	值
定量环规格	1 mL
加压气体	氮气
柱温箱温度	60 °C
定量环温度	70 °C
传输线温度	80 °C
样品瓶平衡时间	15 min
进样持续时间	0.5 min
样品瓶规格	20 mL
填充压力	15 psi
定量环最终压力	2 psi
样品瓶振荡	水平 8

表 4. 用于 11 种 VOCs 分析的气相色谱方法条件

参数	值
进样口	分流/不分流
	220 °C, 分流比 10:1 安捷伦进样口衬管: 直型, 去活, 2 mm 内径 (部件号 5181-8818)
色谱柱	Agilent DB-WAX, 30 m × 0.32 mm, 0.25 μm (部件号 123-7032)
载气	氮气, 2 mL/min, 恒流
柱温箱	40 °C, 然后以 5 °C/min 的速率升至 45 °C (2.5 min), 然后以 15 °C/min 的速率升至 90 °C (2 min), 然后以 15 °C/min 的速率升至 150 °C
FID	250 °C, 氢气: 30 mL/min, 空气: 300 mL/min, 补偿气 (氮气): 25 mL/min

结果与讨论

27 种卤代烃的分析

色谱柱

GB/T 5750.8 方法 4.3 中推荐使用中等极性色谱柱分析 27 种卤代烃, 以 Rtx-1701 色谱柱 (14% 氰丙基/苯基, 86% 聚二甲基硅氧烷, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 为例。首次检测采用推荐的 Rtx-1701 色谱柱和柱温箱温度, 发现两对共流出化合物 (二氯甲烷和反式-1,2-二氯乙烯; 1,1,1-三氯乙烷和四氯化碳), 如图 1A 所示。这可能导致色谱峰鉴别问题和难以定量。接下来的检测采用 DB-1701 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 色谱柱, 其性能在理论上与推荐的色谱柱相当。

图 1B 显示, 两对化合物的分离结果未得到改善。然后, 选择薄膜更厚的 DB-1701 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 1 μm) 以提高分离度。如图 1C 所示, 二氯甲烷与反式-1,2-二氯乙烯的分离度得到显著改善, 但仍未达到基线分离。1,1,1-三氯乙烷与四氯化碳的分离度未得到改善。还应用不同的柱温箱升温程序, 但仍然难以实

现基线分离。最后, 为了使所有 27 种化合物均达到良好的分离度, 采用 Agilent DB-624 (30 m × 0.25 mm, 1.4 μm) 色谱柱优化柱温箱升温程序。图 1D 显示, 使用 DB-624 色谱柱使所有 27 种化合物获得了出色的分离。因此, 本研究中的所有性能结果均采用 Agilent J&W DB-624 超高惰性色谱柱生成。

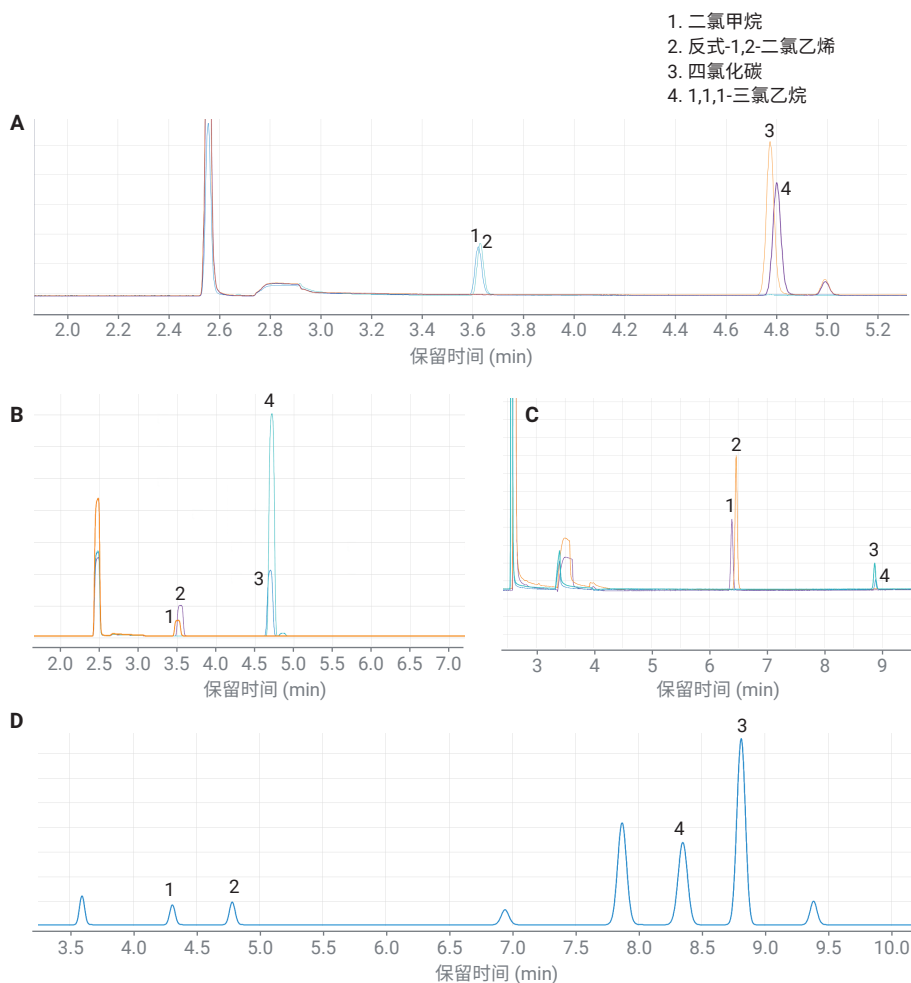


图 1. 两对共流出化合物在 (A) Restek Rtx-1701 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 色谱柱、(B) Agilent DB-1701 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 色谱柱和 (C) Agilent DB-1701 (30 m × 0.25 mm, 1 μm) 色谱柱上得到的 GC/ECD 色谱图。(D) 4 种化合物混标在 Agilent DB-624 (30 m × 0.25 mm, 1.4 μm) 色谱柱上得到的色谱图

色谱图

图 2 展示了处于浓度水平 3 的 27 种目标化合物的色谱图。除色谱柱型号和优化的柱温箱温度外，大多数方法参数参考了 GB/T 5750.8 建议。所有化合物均获得了良好的分离度和峰形，对于早洗脱峰而言尤其如此。良好的峰形和分离度是准确定量的前提。

线性、重现性、方法检出限和回收率结果

表 3 显示了 27 种卤代烃的结果。根据 GB/T 5750.8-2022，各化合物的线性范围有所不同，如附录 A 所示。所研究的范围内的线性结果表明，除 1,2,4,5-四氯苯和五氯苯外（两者的 R^2 值大于 0.998），所有化合物的 R^2 值均大于 0.999。

将低浓度和高浓度校准标样（水平 2 和 5）重复测定七次，来评估重现性。表 3 和图 3 表明，峰面积 RSD 在 0.57%–5.49% 之间，符合 GB/T 5750.8-2022 方法的要求。沸点相对较高的后洗脱化合物的重现性表现出相对较高的峰面积 RSD 结果。

使用浓度水平 1 标准品溶液，基于信噪比 (SNR) 计算结果来确定 MDL。MDL 值列于表 3 中，处于 0.001–0.345 $\mu\text{g/L}$ 的范围内，符合 GB/T 5750.8-2022 方法的性能指标要求。

还对方法回收率进行了验证，将含有 27 种卤代烃的标准品以浓度水平 2 和 5 加标至自来水中。分析每个水平的三份平行加标样品。回收率数据列于表 3 和图 4 中，显示回收率结果在 75.5%–129.1% 的范围内。

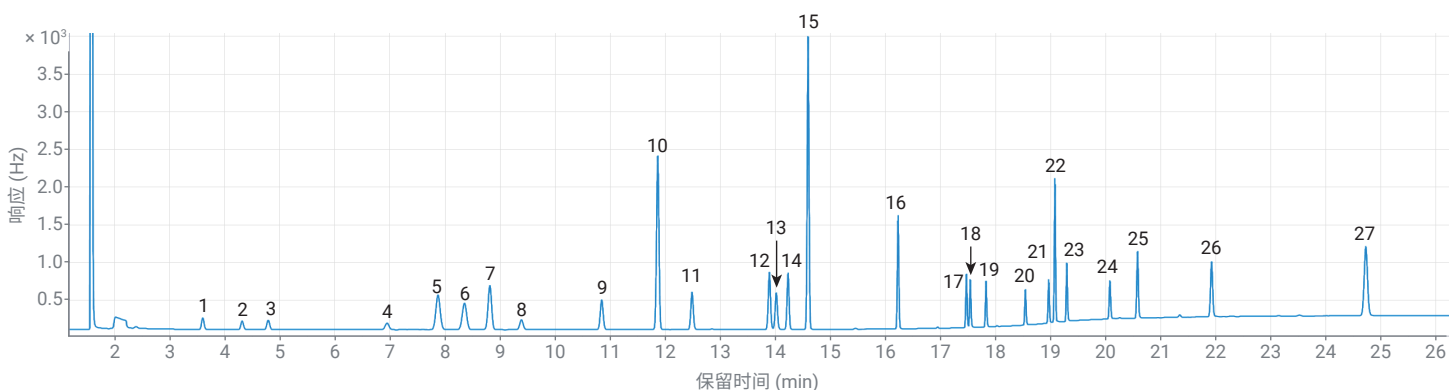


图 2. 处于浓度水平 3 的 27 种目标化合物的 GC/ECD 色谱图：(1) 1,1- 二氯乙烯、(2) 二氯甲烷、(3) 反式 -1,2- 二氯乙烯、(4) 顺式 -1,2- 二氯乙烯、(5) 氯仿、(6) 1,1,1- 三氯乙烷、(7) 四氯化碳、(8) 1,2- 二氯乙烷、(9) 三氯乙烯、(10) 二氯溴甲烷、(11) 反式 -1,2- 二溴乙烯、(12) 顺式 -1,2- 二溴乙烯、(13) 1,1,2- 三氯乙烷、(14) 四氯乙烯、(15) 氯二溴乙烷、(16) 三溴甲烷、(17) 1,3- 二氯苯、(18) 1,4- 二氯苯、(19) 1,2- 二氯苯、(20) 1,3,5- 三氯苯、(21) 1,2,4- 三氯苯、(22) 六氯丁二烯、(23) 1,2,3- 三氯苯、(24) 1,2,4,5- 四氯苯、(25) 1,2,3,4- 四氯苯、(26) 五氯苯、(27) 六氯苯

表 5. 27 种卤代烃的 R² 值、峰面积 RSD、MDL 和回收率百分比

序号	化合物	保留时间 (min)	R ²	峰面积 RSD (%) (n = 7)		平均回收率 (%) (n = 3)		MDL (µg/L)
				低 (L2)	高 (L5)	低 (L2)	高 (L5)	
1	1,1-二氯乙烯	3.593	0.9997	1.12	0.71	92.40	98.13	0.014
2	二氯甲烷	4.309	0.9996	1.14	1.47	78.60	100.67	0.134
3	反式-1,2-二氯乙烯	4.784	0.9998	1.15	0.95	102.06	100.48	0.173
4	顺式-1,2-二氯乙烯	6.942	0.9993	0.72	1.43	78.80	101.45	0.345
5	氯仿	7.866	0.9998	1.24	1.59	78.83	92.29	0.003
6	1,1,1-三氯乙烷	8.346	0.9998	1.36	2.15	112.00	94.23	0.001
7	四氯化碳	8.808	0.999	1.83	3.27	129.07	90.93	0.001
8	1,2-二氯乙烷	9.383	0.9997	0.87	0.57	81.27	99.71	0.231
9	三氯乙烯	10.841	0.9998	1.28	1.33	109.44	94.50	0.002
10	二氯溴甲烷	11.859	0.9998	1.78	2.71	78.59	94.97	0.001
11	反式-1,2-二溴乙烯	12.481	0.9998	1.21	1.62	112.47	94.78	0.002
12	顺式-1,2-二溴乙烯	13.886	0.9998	1.2	1.2	106.20	95.90	0.001
13	1,1,2-三氯乙烷	14.012	0.9998	1.21	1.48	103.06	95.94	0.013
14	四氯乙烯	14.225	0.9997	1.69	2.06	114.56	92.13	0.001
15	氯二溴甲烷	14.59	0.9998	1.75	2.87	75.46	94.33	0.001
16	三溴甲烷	16.224	0.9997	1.33	2.72	80.02	94.80	0.002
17	1,3-二氯苯	17.465	0.9998	1.57	1.27	112.11	92.52	0.009
18	1,4-二氯苯	17.535	0.9998	1.71	1.34	109.91	92.25	0.020
19	1,2-二氯苯	17.821	0.9998	1.51	1.19	107.79	93.87	0.010
20	1,3,5-三氯苯	18.536	0.9998	1.98	2.12	103.04	91.60	0.002
21	1,2,4-三氯苯	18.959	0.9996	1.88	2.51	111.86	91.28	0.002
22	六氯丁二烯	19.072	0.9998	1.87	2.69	108.59	91.84	0.001
23	1,2,3-三氯苯	19.288	0.9997	2.25	1.86	110.61	92.38	0.001
24	1,2,4,5-四氯苯	20.071	0.9987	3.39	4.92	119.68	91.35	0.002
25	1,2,3,4-四氯苯	20.572	0.9991	2.69	3.79	121.39	91.98	0.001
26	五氯苯	21.917	0.9982	2.91	5.49	124.05	90.47	0.001
27	六氯苯	24.721	0.9994	3.3	4.41	107.95	87.09	0.001

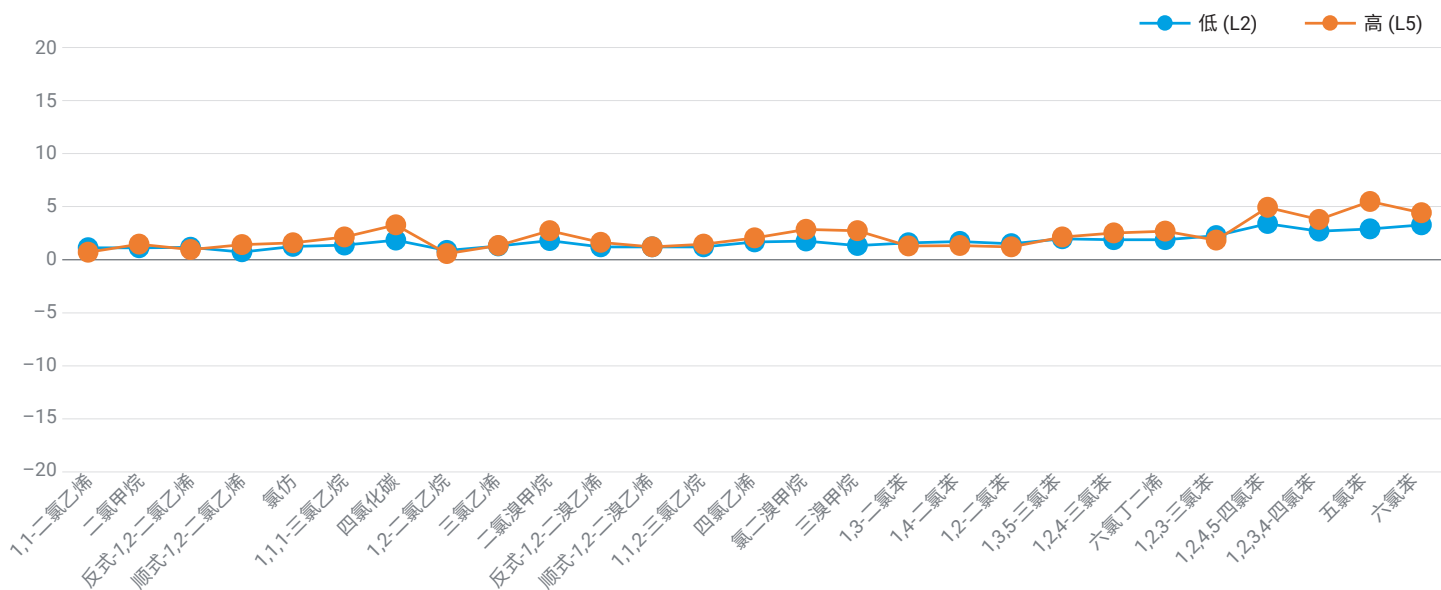


图 3.27 种目标化合物的峰面积重现性结果

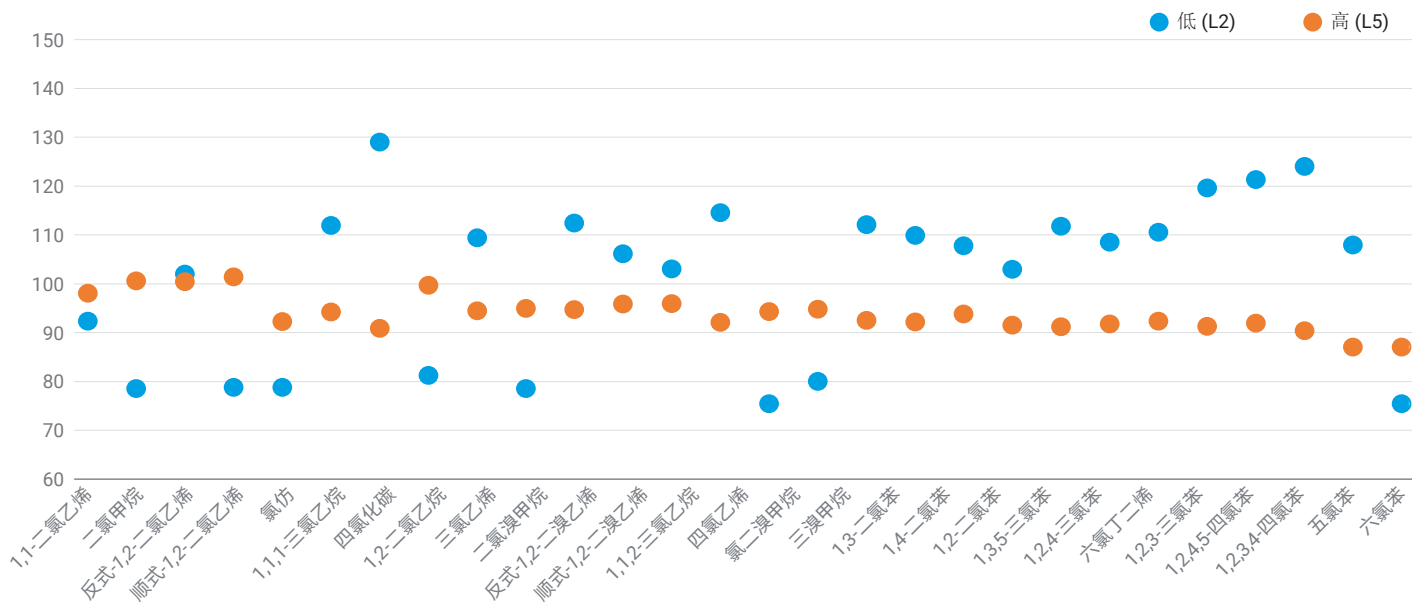


图 4.27 种目标化合物的回收率结果

11 种挥发性有机化合物的分析

色谱图

GB/T 5750.8-2022 方法 21.2 详述了用于 VOC 分析的 HS/GC/FID 方法。本实验分析了 11 种 VOCs，其中包括 1 种苯及其 8 种衍生物和 2 种卤代烃（二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷）。图 5 显示了通过 HS/GC/FID 系统获得的色谱图示例。采用 DB-WAX 色谱柱进行分离。所有化合物均获得了出色的分离度和峰形。

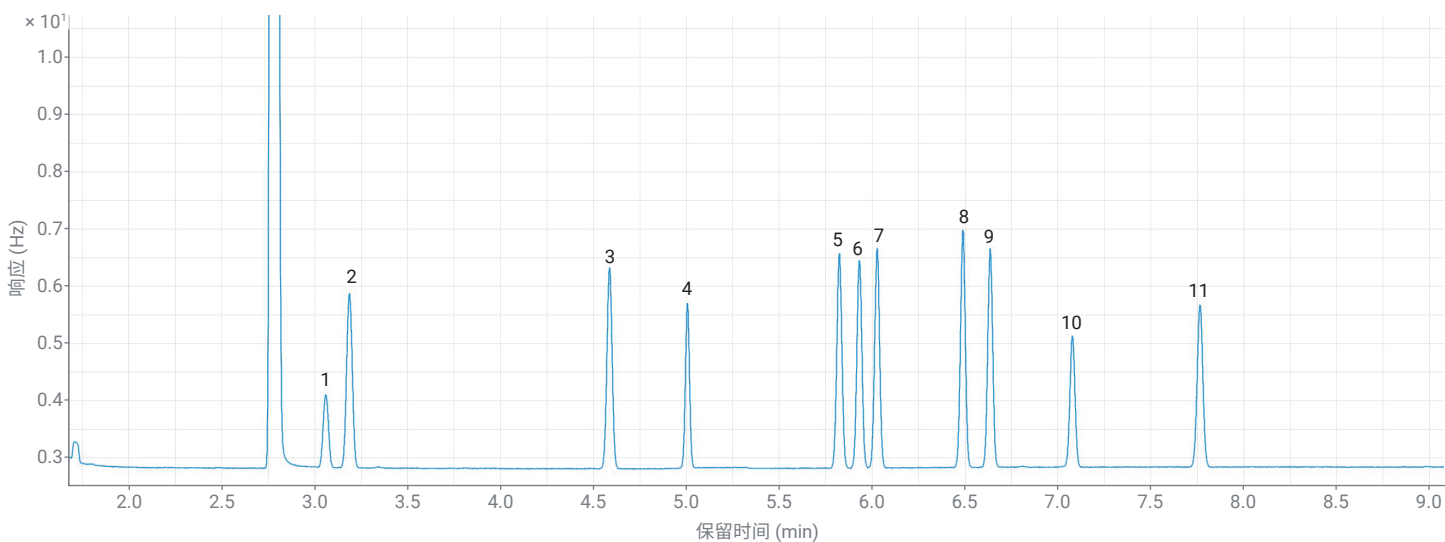


图 5. 处于浓度水平 2 的 11 种 VOCs 的 GC/FID 色谱图：(1) 二氯甲烷、(2) 苯、(3) 甲苯、(4) 1,2-二氯乙烷、(5) 乙苯、(6) 对二甲苯、(7) 间二甲苯、(8) 异丙苯、(9) 邻二甲苯、(10) 氯苯、(11) 苯乙烯

表 6. 11 种 VOCs 的 R^2 值、峰面积 RSD、MDL 和回收率百分比

序号	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	R^2	MDL ($\mu\text{g/L}$)	峰面积 RSD (%) (n = 7)			平均回收率 (%) (n = 3)		
					L1	L3	L6	L1	L3	L6
1	二氯甲烷	20-320	0.9997	0.63	0.63	0.71	0.73	102.15	97.53	94.80
2	苯	5-80	0.9997	0.07	0.76	0.76	0.92	103.64	99.38	95.41
3	甲苯	5-80	0.9996	0.06	0.58	0.77	1.10	103.33	98.60	94.48
4	1,2-二氯乙烷	20-320	0.9997	0.29	0.53	0.67	0.64	100.83	97.58	94.72
5	乙苯	5-80	0.9995	0.06	1.25	0.89	1.25	103.60	97.56	93.69
6	对二甲苯	5-80	0.9995	0.05	1.00	0.95	1.69	102.16	96.09	92.45
7	间二甲苯	5-80	0.9995	0.05	1.05	0.90	1.40	103.43	96.76	93.05
8	异丙苯	5-80	0.9994	0.05	1.03	1.20	1.04	106.61	97.67	94.30
9	邻二甲苯	5-80	0.9995	0.05	1.07	0.85	1.21	102.84	97.11	93.36
10	氯苯	5-80	0.9995	0.09	1.58	0.78	1.48	98.82	96.43	92.63
11	苯乙烯	5-80	0.9995	0.07	0.78	0.96	1.63	99.11	95.12	91.46

线性、重现性、方法检出限和回收率结果

11 种 VOCs 在该配置下得到充分分离。所有化合物均获得了出色的峰面积重现性，峰面积 RSD 低于 1.7% (表 4 和图 6)。各组分的校准系数均高于 0.9994。

使用低浓度标准品溶液 (例如 $2 \mu\text{g/L}$ 苯) 进行 MDL 计算。对于所有化合物，

MDLs 为 $0.05\text{--}0.63 \mu\text{g/L}$ ，如表 4 所示，其符合 GB/T 5750.8-2022 方法的性能指标要求。

利用含有以低、中、高浓度加标至自来水中的 11 种 VOCs 的标准品评估方法回收率。表 6 和图 7 显示回收率结果出色，处于 $91.46\%\text{--}106.61\%$ 的范围内。

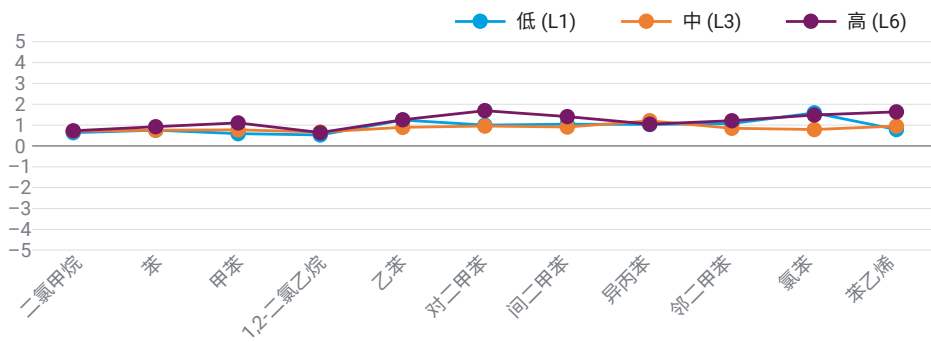


图 6.11 11 种 VOCs 的峰面积重现性结果

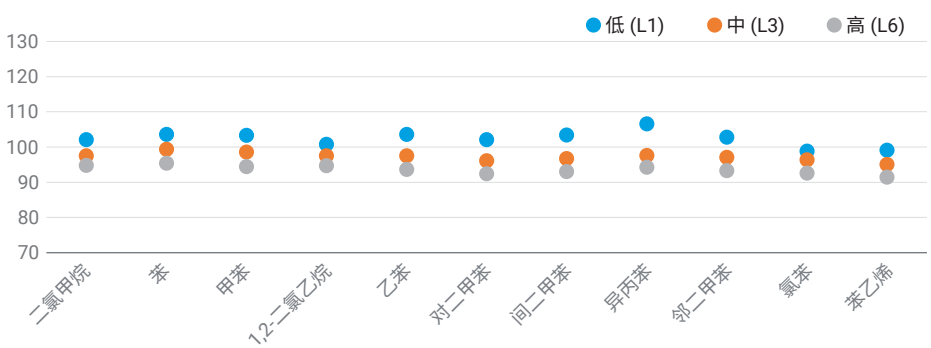


图 7.11 11 种 VOCs 的回收率结果

结论

Agilent 8697 顶空进样器与 Agilent 8890 GC/FID/ECD 系统联用, 在分析饮用水中的卤代烃和苯及其衍生物方面表现出优异的性能, 符合 GB/T 5750.8-2022 方法中规定的要求。整个系统提供了出色的峰形、分离度、重现性和回收率结果。

参考文献

1. 中国国家市场监督管理总局; 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准 GB 5749-2022
2. 中国国家市场监督管理总局; 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标 GB/T 5750.8-2022

附录

附录 A

表 7. 不同分析浓度下各卤代烃的浓度

名称	L1 (µg/L)	L2 (µg/L)	L3 (µg/L)	L4 (µg/L)	L5 (µg/L)	L6 (µg/L)	L7 (µg/L)
1,1-二氯乙烯	1.094	2.188	4.375	8.750	17.50	35.0	70.0
二氯甲烷	7.813	15.625	31.250	62.500	125.00	250.0	500.0
反式-1,2-二氯乙烯	10.938	21.875	43.750	87.500	175.00	350.0	700.0
顺式-1,2-二氯乙烯	15.625	31.250	62.500	125.000	250.00	500.0	1000.0
氯仿	0.625	1.250	2.500	5.000	10.00	20.0	40.0
1,1,1-三氯乙烷	0.156	0.313	0.625	1.250	2.50	5.0	10.0
四氯化碳	0.078	0.156	0.313	0.625	1.25	2.5	5.0
1,2-二氯乙烷	15.625	31.250	62.500	125.000	250.00	500.0	1000.0
三氯乙烯	0.234	0.469	0.938	1.875	3.75	7.5	15.0
二氯溴甲烷	0.391	0.781	1.563	3.125	6.25	12.5	25.0
反式-1,2-二溴乙烯	0.391	0.781	1.563	3.125	6.25	12.5	25.0
顺式-1,2-二溴乙烯	0.391	0.781	1.563	3.125	6.25	12.5	25.0
1,1,2-三氯乙烷	3.125	6.250	12.500	25.000	50.00	100.0	200.0
四氯乙烯	0.078	0.156	0.313	0.625	1.25	2.5	5.0
氯二溴甲烷	0.781	1.563	3.125	6.250	12.50	25.0	50.0
三溴甲烷	0.938	1.875	3.750	7.500	15.00	30.0	60.0
1,3-二氯苯	3.125	6.250	12.500	25.000	50.00	100.0	200.0
1,4-二氯苯	6.250	12.500	25.000	50.000	100.00	200.0	400.0
1,2-二氯苯	3.125	6.250	12.500	25.000	50.00	100.0	200.0
1,3,5-三氯苯	0.313	0.625	1.250	2.500	5.00	10.0	20.0
1,2,4-三氯苯	0.469	0.938	1.875	3.750	7.50	15.0	30.0
六氯丁二烯	0.078	0.156	0.313	0.625	1.25	2.5	5.0
1,2,3-三氯苯	0.313	0.625	1.250	2.500	5.00	10.0	20.0
1,2,4,5-四氯苯	0.313	0.625	1.250	2.500	5.00	10.0	20.0
1,2,3,4-四氯苯	0.234	0.469	0.938	1.875	3.75	7.5	15.0
五氯苯	0.156	0.313	0.625	1.250	2.50	5.0	10.0
六氯苯	0.234	0.469	0.938	1.875	3.75	7.5	15.0

附录 B

表 8. 不同分析浓度下 11 种 VOCs 的浓度

名称	L1 (µg/L)	L2 (µg/L)	L3 (µg/L)	L4 (µg/L)	L5 (µg/L)	L6 (µg/L)
二氯甲烷	20	40	80	160	240	320
苯	5	10	20	40	60	80
甲苯	5	10	20	40	60	80
1,2-二氯乙烷	20	40	80	160	240	320
乙苯	5	10	20	40	60	80
对二甲苯	5	10	20	40	60	80
间二甲苯	5	10	20	40	60	80
异丙苯	5	10	20	40	60	80
邻二甲苯	5	10	20	40	60	80
氯苯	5	10	20	40	60	80
苯乙烯	5	10	20	40	60	80

www.agilent.com

DE20929433

本文中的信息、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，2022-2024
2024 年 4 月 29 日，中国出版
5994-52382HCN