

中国饮用水检测法规 – 采用吹扫捕集/PID/ELCD分析挥发性有 机物(VOC)

www.oico.com
www.oico.com.cn

2007年9月



讲座内容

- [中国饮用水检测法规概览](#)
 - 法规列表中的挥发性有机物(VOC)
- [USEPA方法502.2总结](#)
 - 采用吹扫捕集/PID/ELCD分析饮用水中的VOC
- [吹扫捕集\(P&T\)的原理](#)
- [串联式PID/ELCD检测器](#)
- [USEPA方法502.2应用于中国的饮用水检测法规](#)
- [总结](#)



中国饮用水检测法规



O-I Analytical
A World of Solutions

中国饮用水检测法规

- 在2007年, 中国颁布了新的《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006, 以及《生活饮用水标准检验方法》GB5750-2006
- 法规中的检测项目包括了无机物, 农残, 半挥发性以及挥发性物质.
- 法规中需要检测的项目相比于之前的版本, 数量增加了很多.
- 其中挥发性有机物的数量(VOC)已经增加到了28个.
 - 23种物质以及其同分异构体
 - 共计28种挥发性有机物

O-I Analytical

中国饮用水检测法规(续)

常规指标 项				
指标	Compound Name	限值 (mg/L)	Method	Isomer
三氯甲烷	Trichloromethane(Chloroform)	0.06	GB/T 5750.10 (GC-ECD+Headspace)	
四氯化碳	Tetrachloromethane	0.002	GB/T 5750.10 (GC-ECD+Headspace)	
非常规指标 项				
指标	Compound Name	限值 (mg/L)		Isomer
一氯二溴甲烷	Dibromochloromethane	0.1	GB/T 5750.10 (GC-ECD+Headspace)	
二氯一溴甲烷	Bromodichloromethane	0.06	GB/T 5750.10 (GC-ECD+Headspace)	
1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	0.03	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	
二氯甲烷	Dichloromethane	0.02	GB/T 5750.10 (GC-ECD+Headspace)	
1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	2	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	
环氧氯丙烷	Epichlorohydrin	0.0004	GB/T 5750.8 (GC-FID)	(Not a VOC)
苯	Benzene	0.01	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	
苯乙烯	Styrene	0.02	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	
氯乙烯	Vinyl chloride	0.005	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	
氯苯	Chlorobenzene	0.3	GB/T 5750.8 (GC-FID)	
乙苯	Ethylbenzene	0.3	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	
二甲苯	Xylene	0.5	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	o,m,p-Xylene
1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	0.03	GB/T 5750.8 (GC-ELCD+P&T)	
1,2-二氯乙烯	1,2-Dichloroethylene	0.05	GB/T 5750.8 (GC-ELCD+P&T)	cis and trans
1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	1	GB/T 5750.8 (GC-ECD+Headspace)	
1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	0.3	GB/T 5750.8 (GC-ECD+Headspace)	
三氯乙烯	Trichloroethylene	0.07	GB/T 5750.8 (GC-ECD+Headspace)	
三氯苯 (总量)	Trichlorobenzene	0.02	GB/T 5750.8 (GC-ECD)	1,2,3-Trichlorobenzene 1,2,4-Trichlorobenzene 1,3,5-Trichlorobenzene
三溴甲烷	Bromoform	0.1	GB/T 5750.10 (GC-ECD+Headspace)	
六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	0.0006	GB/T 5750.8 (GC-ECD)	
四氯乙烯	Tetrachloroethylene	0.04	GB/T 5750.8 (GC-ECD+Headspace)	
甲苯	Toluene	0.7	GB/T 5750.8 (GC-FID+Headspace)	

中国饮用水检测法规(续)

- 所有28种VOC物质可以分为：
 - 芳香族, 或
 - 卤化物, 或
 - 芳香族和卤化物
- 这三类VOC物质, 采用吹扫捕集(P&T)和串联式PID/ELCD检测器都能够进行检测.
 - 芳香族物质采用PID进行检测
 - 卤化物采用 ELCD进行检测
 - 既含有卤素杂环原子又含有芳香族特性的物质, 可以在PID和ELCD上进行检测
- 当串联在一起使用时, PID/ELCD检测器提供了完美的VOC测试手段.

中国饮用水检测法规(续)

- 采用吹扫捕集和PID/ELCD, 用于分析饮用水中VOC的USEPA方法502.2, 已经广泛地应用了20多年.
- 在中国饮用水检测法规中的所有28种物质, 都已经包括在了USEPA方法502.2中了.
- 在中国饮用水检测法规中的所有28种物质, 都能够采用USEPA方法502.2进行检测.
 - 所有28种物质能够在一次分析中进行检测和定量
 - 所有物质都能够轻松地满足法规规定的限值
 - 同时, 串联式检测器还能够提供物质的确认信息



采用吹扫捕集/PID/ELCD分析的28种物质

20种物质在PID上

- 苯
- 苯乙烯
- 乙苯
- 二甲苯 (x3)
- 甲苯
- 氯乙烯
- 氯苯
- 1,1-二氯乙烯
- 1,2-二氯乙烯(x2)
- 1,2-二氯苯
- 1,4-二氯苯
- 三氯乙烯
- 三氯苯 (x3)
- 六氯丁二烯
- 四氯乙烯

21种物质在ELCD上

- 三氯甲烷
- 四氯化碳
- 二溴一氯甲烷
- 一溴二氯甲烷
- 1,2-二氯乙烷
- 二氯甲烷
- 1,1,1-三氯甲烷
- 溴仿
- 氯乙烯
- 氯苯
- 1,1-二氯乙烯
- 1,2-二氯乙烯(x2)
- 1,2-二氯苯
- 1,4-二氯苯
- 三氯乙烯
- 三氯苯 (x3)
- 六氯丁二烯
- 四氯乙烯

当PID检测器和ELCD检测器一同使用时, 能够实现物质的确认功能



USEPA方法502.2 总结



O-I Analytical
A World of Solutions

USEPA方法502.2

采用吹扫捕集/毛细柱气相色谱/串联式光离子/电解电导检测器分析挥发性有机物质

- USEPA方法502.2是专门用于分析饮用水中的 VOC而制定的.
- 这个方法由位于俄亥俄州辛辛纳提市的美国环保署水质实验室制定.
- 这个方法于1986年首次颁布, 于1989年和1995年进行了两次修订.
- 这个方法在美国已经广泛应用了20多年, 一直沿用至今.

来源: www.epa.gov 美国环保署网页

O-I Analytical

这个方法的应用范围

- 502.2方法是一个用于确认和同时检测可吹出的VOC的常用方法, 包括:
 - 原水
 - 处理后的饮用水
 - 在各处理阶段的饮用水
- 这个方法共包括60种物质进行检测.
 - 在中国饮用水检测法规中的所有28种物质, 都已经包括在这个物质列表中
- 大部分物质的典型浓度范围是 1 到 200 ppb.
 - 对于不同的法规要求, 浓度范围可根据需要做出调整

来源: www.epa.gov 美国环保署网页



方法总结

- VOC物质由一股惰性气体, 从5-mL的液体样品中吹脱出来.
- 样品中吹出来的物质, 捕集在适当的吸附材料中.
- 吹扫过程结束之后, 捕集阱被加热, 需要分析的物质被热脱附到气相色谱的柱子.
- 通过程序升温柱子, 分析这些需要的物质.
- 然后由串联式的光离子检测器(PID)和电解电导检测器(ELCD)进行检测.
- 各个物质由其保留时间(RT)识别.
- 通过比较两个检测器的相对响应值得到物质的确认信息.
- 定量采用内标校准.

来源: www.epa.gov 美国环保署网页



中国饮用水检测法规

- 在中国饮用水检测法规中的所有28种物质, 都能够采用USEPA方法502.2进行检测和定量.
 - 样品由吹扫捕集进行浓缩和引入
 - 物质由PID/ELCD检测器进行检测和定量
- 不需要对方法进行任何的修改, 只是检测这60种物质中的28种就足够了.



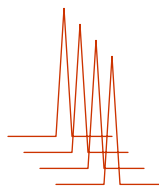
吹扫捕集原理



吹扫捕集的定义

问: 吹扫捕集是什么?

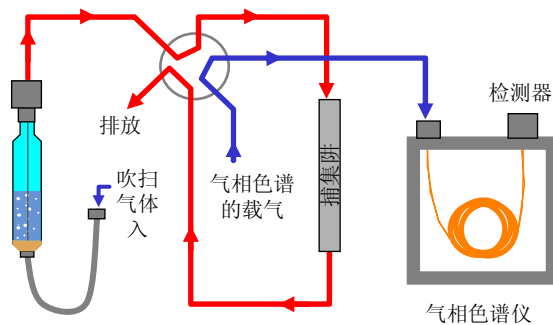
答: 高效地将挥发性有机物质(VOC)从样品基体中吹脱出来, 并且浓缩至阱上, 然后脱附传输到气相色谱的柱子, 不会牺牲色谱的峰形、回收率以及准确度.



操作原理

- 吹扫步骤 (也称为吹泡或者提取)
 - 采用惰性气体, 通常为氮气, 将挥发性的分析物质从样品中吹出来.
- 浓缩步骤
 - 分析物被收集在一根填充了适当吸附剂的捕集阱中, 例如 Tenax®, 硅胶和活性碳.
- 脱附步骤
 - 捕集阱被加热从而热脱附这些分析物, 用气相色谱的载气传输到柱子进行分离.
- 烘焙步骤
 - 在运行下一个样品之前, 对捕集阱和系统中的其它装置进行烘焙(再活化).

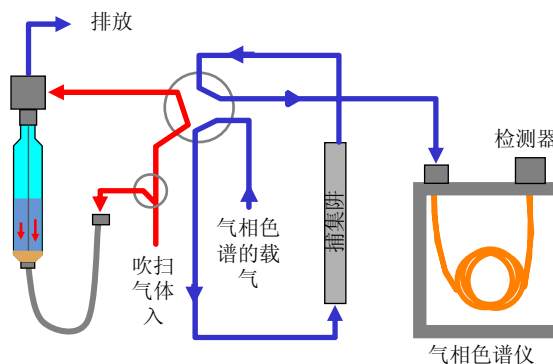
操作原理: 吹扫阶段



- 吹扫气体被破碎为很多微小的气泡通过样品
- 分析物被从样品基体中吹脱出来, 并且传输到捕集阱上
- 分析物被捕获并且浓缩在捕集阱的吸附剂中

O+Analytical

操作原理: 脱附阶段



- 6通阀旋转, 将捕集阱与气相色谱的载气连通
- 捕集阱被快速的加热, 以热脱附分析物
- 气相色谱的载气传输分析物到气相色谱的柱子
- 吹扫捕集系统的气体将样品排放掉, 并且用清洁的水清洗整个流路

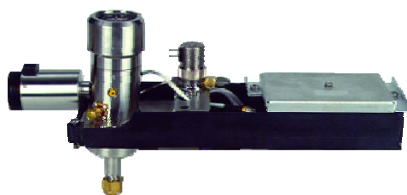
O+Analytical

吹扫捕集的优势

- 吹扫捕集是VOC分析技术中最灵敏的一种。
 - 能够分析ppt – ppb 的浓度范围
 - 而顶空只能分析较高 ppm 的浓度范围
- 吹扫捕集提供了最高的萃取效率。
 - 对于大多数物质, 萃取效率接近100%
 - 而顶空只能采集总分析物质量的很小一部分
- 吹扫捕集能够用于包括多种化学物质的复杂物质列表的分析。
 - 沸点范围广, 从轻的气体到萘
 - 极性物质和非极性物质
 - 卤化物, 芳香类物质等

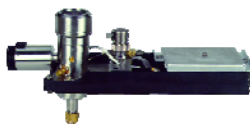


串联式PID/ELCD检测器



串联式PID/ELCD检测器

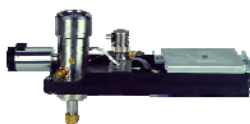
- 串联式PID/ELCD检测器是将光离子检测器(PID)与电解电导检测器 (ELCD)组合在一起.
- 当这两个检测器串联在一起时, 就能够同时检测芳香族和卤素物质.
- 这种串联式设计提供了一些明显的优势:
 - 不再需要执行两次独立的分析
 - 不再需要传输管线
 - 只占用一个气相色谱的检测器端口, 只使用一根柱子



O+Analytical

PID/ELCD的操作原理

- 从气相色谱的毛细柱分离出来的样品, 被引入到PID检测器, 在这里检测那些不饱和的芳香族物质.
- 从PID检测器流出的物质, 立刻进入ELCD检测器以检测卤素物质.
- 这两个串联的检测器可以用于检测USEPA方法中指定的VOC物质.
 - 502.2方法用于检测饮用水
 - 8021方法用于检测污水



O+Analytical



PID的操作原理

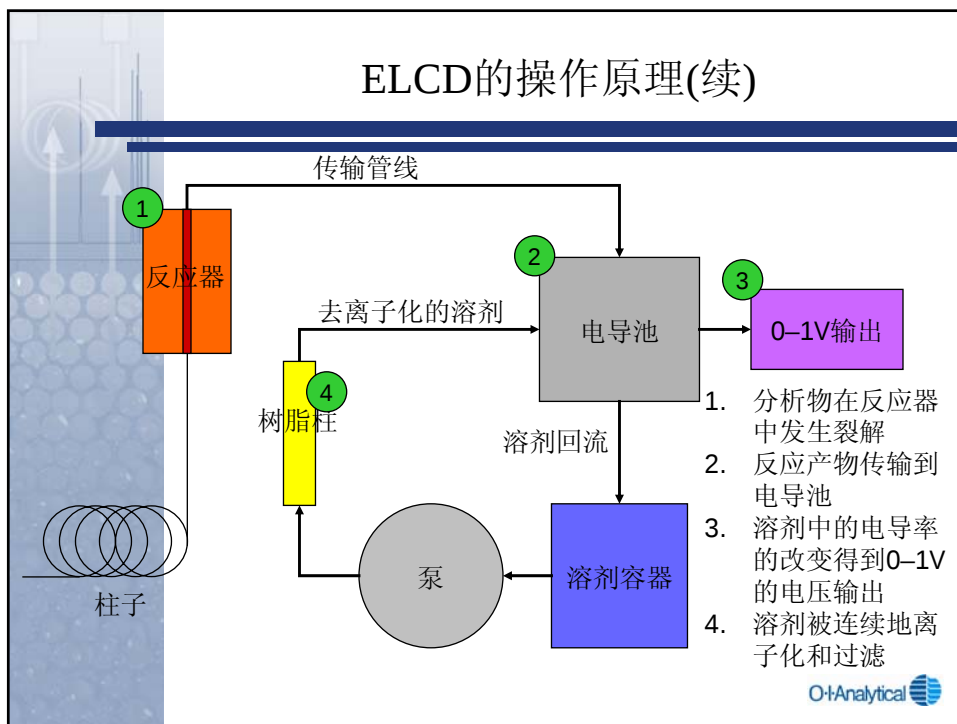
- PID检测器的灯产生紫外谱段的辐射, 通常为 10.0 eV.
- 辐射能将从气相色谱的柱子分离进入反应腔的物质的分子, 离子化.
 - 离子电位低于灯能量 (例如<10.0 eV)的物质被离子化
 - 不饱和物质, 芳香族物质, 石蜡
- 由紫外光产生的离子被加速到达收集极.
- 产生的离子电流由电子处理板放大并进行测量.
- 只有很小部分的样品被离子化; 其余的部分流出PID, 由ELCD进行检测.



ELCD的操作原理

- ELCD将从GC柱子洗脱出来的卤素物质, 在高温催化的微反应器中还原成离子化气体(HX).
- 载入检测池中的气态反应产物被溶解在离子化的溶剂中, 这将提高此混合物的电解电导率.
- 检测器放大这个电导率的瞬间变化, 生成的信号比例于原始物质中卤素的质量.

ELCD的操作原理(续)



吹扫捕集技术应用于中国饮用水检测法规



中国饮用水检测法规

- 在中国饮用水法规中包含**28种**挥发性有机物质。
 - 相比于USEPA方法502.2中的物质种类是较少的
- 推荐三种分析方法, 对应三种不同的气相色谱仪器。
 - HS/GC/FID (顶空/气相色谱/火焰离子检测器): **9种物质加2个同分异构体**
 - HS/GC/ECD (顶空/气相色谱/电子捕获检测器): **12种物质加2个同分异构体**
 - P&T/GC/ELCD (吹扫捕集/气相色谱/电解电导检测器): **2种物质加1个同分异构体**

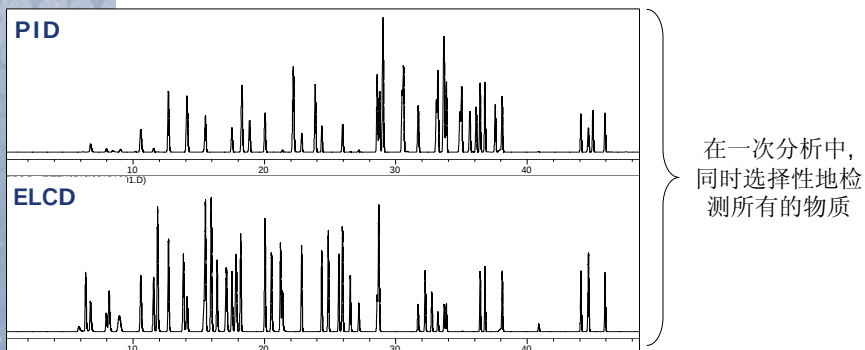
中国饮用水检测法规(续)

用户有两种解决办法:

- 途径 1: 严格遵循法规, 购买三套不同的系统。
 - 需要购买三套不同的气相色谱系统 – 很昂贵
 - 需要分析每个样品三次 – 很耗时
- 途径 2: 采用USEPA方法502.2, 采用一套系统分析所有的目标物质。
 - 只需要购买一套气相色谱系统 – 节省了2/3的投入
 - 每个样品只需要分析一次, 而不再需要分析三次了 – 成本回收更快了

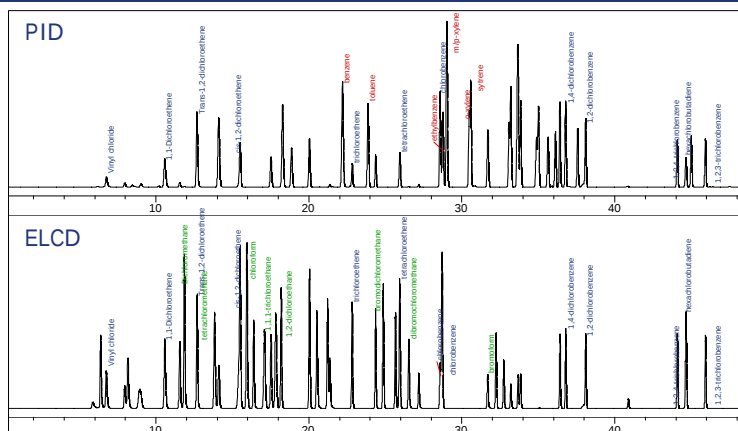
吹扫捕集和串联式PID/ELCD检测器

- 采用吹扫捕集和串联式PID/ELCD检测器分析VOC目标物质
- 分析中国法规中的所有28种物质



O+Analytical

PID/ELCD检测器分析中国自来水中的VOC



红色 = 只由PID检出

绿色 = 只由ELCD检出

蓝色 = 可由PID和ELCD同时检出

未标记的峰为USEPA方法502.2中的其它VOC物质

O+Analytical

总结

- 新版的中国饮用水法规包含**28种**挥发性有机物质。
- 所有的**28种**物质都能够依照USEPA方法502.2, 采用吹扫捕集和串联式PID/ELCD检测器进行检测。
 - 采用吹扫捕集将VOC从自来水中吹出来, 并进行浓缩。
 - 芳香族物质采用PID检测器进行检测和定量。
 - 氯化物和溴化物质由ELCD检测器进行检测和定量。
 - 含有卤素杂环原子的芳香族物质采用串联式PID/ELCD检测器进行确认。
- 在这一套系统中, 一次运行就能够分析所有28种物质。



如果需要Eclipse吹扫捕集样品浓缩仪和串联式PID/ELCD检测器的更多资料和信息, 请联系OI分析仪器公司中国代表处或者浏览我们的网页:

www.oico.com
www.oico.com.cn

3064pres

