

4.2.7.2.1 含量的表示方法：直接从工作曲线上查出水样中氯乙烯的质量浓度，以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

4.2.7.2.2 精密度和准确度：测定加标水样(质量浓度为 $5.0\ \mu\text{g/L}$ ~ $50.0\ \mu\text{g/L}$ 时)，其相对标准偏差为 3.2% ~ 8.8% ，回收率范围为： 90.0% ~ 110% 。

5 1,1-二氯乙烯

5.1 吹脱捕集气相色谱法

5.1.1 范围

本标准规定了用吹脱-捕集气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的1,1-二氯乙烯和1,2-二氯乙烯。

本法适用于生活饮用水及其水源水中1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯含量的测定。

本法的最低检测质量浓度分别为：1,1-二氯乙烯， $0.02\ \mu\text{g/L}$ ；反式1,2-二氯乙烯， $0.02\ \mu\text{g/L}$ ；顺式1,2-二氯乙烯， $0.02\ \mu\text{g/L}$ 。

吹脱气中的杂质，捕集器和管路中释放的有机物是污染的主要原因。因此，应避免在吹脱-捕集系统使用非聚四氟乙烯管路、密封材料，或带橡胶组件的流量控制器。在采样、处理和运输过程中，需用纯水配制的试剂空白进行校正，经常烘烤和吹脱整个系统。

5.1.2 原理

在室温下惰性气体将在特制吹脱瓶中水样的1,1-二氯乙烯等挥发性有机物吹出，待测物被捕集器吸附。然后，经热解吸待测物由惰性气体带人气相色谱仪，进行分离和测定。

5.1.3 试剂和材料

5.1.3.1 载气：高纯氮(99.999%)。

5.1.3.2 配制标准品和试样预处理使用的试剂和材料：

5.1.3.2.1 纯水：色谱检验无干扰组分。

5.1.3.2.2 抗坏血酸。

5.1.3.2.3 甲醇：吹脱-捕集法检验无干扰组分。

5.1.3.2.4 盐酸溶液(1+1)。

5.1.3.3 捕集器填充材料：

5.1.3.3.1 2,6-二苯并呋喃聚合物：色谱级，60目~80目。

5.1.3.3.2 聚甲基硅氧烷填料，OV-1(3%)。

5.1.3.3.3 硅胶：35目~60目。

5.1.3.3.4 活性炭。

5.1.3.4 色谱标准物：1,1-二氯乙烯(99.9%)。

5.1.4 仪器

5.1.4.1 气相色谱仪：具程序升温 and 柱头进样。

5.1.4.1.1 电导检测器。

5.1.4.1.2 记录仪或工作站。

5.1.4.1.3 色谱柱：Supelco VOCOL 毛细管色谱柱长60 m，内径0.75 mm，膜厚 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

5.1.4.2 吹脱-捕集系统

5.1.4.2.1 吹脱装置：可容纳25 mL样品，并使水柱至5 cm高，(如果方法的最低检测质量浓度和实验允许，也可采用5 mL吹脱装置)。具体见图6。

5.1.4.2.2 捕集器：长25 cm，内径3 mm。内填充以下吸附剂：1.0 cm用甲基硅油涂敷的填料，7.7 cm二苯并呋喃聚合物，7.7 cm硅胶和7.7 cm椰壳炭。具体见图6。

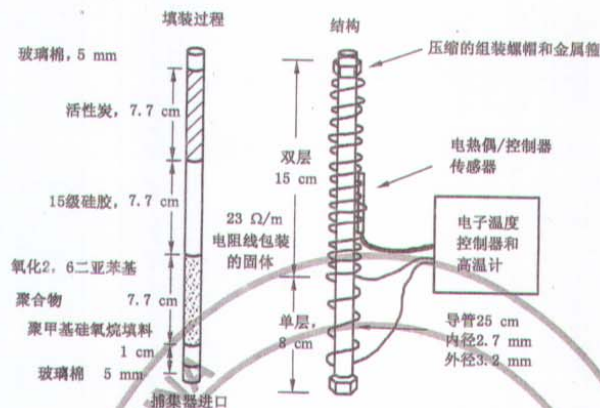


图6 适合于热解吸的捕集器填料结构

5.1.4.3 玻璃注射器:25 mL。

5.1.4.4 微量注射器:10 μ L, 25 μ L 和 100 μ L。

5.1.4.5 采样瓶:40 mL 玻璃瓶,具有用聚四氟乙烯薄膜包硅橡胶垫的螺旋盖,使用前于 105℃ 烘烧 1 h。

5.1.5 样品

5.1.5.1 样品的稳定性:样品的待测组分易挥发。

5.1.5.2 样品的采集和保存:采样时,先加 40 mg 抗坏血酸[如水样中不含余氯可加 4 滴盐酸溶液 (1+1)]于采样容器中。或水样至满瓶(如果取自来水,应打开水龙头,放水约 10 min 并控制水流量为 500 mL/min),密封,保存在 4℃ 冰箱中。

5.1.5.3 水样的处理:取出水瓶瓶放置到室温。移开注射器的注射杆。关闭连接阀。小心地将水样倒入注射器正好溢流。装好注射杆,打开阀,将样品调至 25.0 mL。连接吹脱装置,将样品注射到吹脱瓶中,关闭阀。在室温下,以 40 mL/min 流量的氮气吹脱 11.0 min。于 180℃ 解吸柱头捕集器所吸附的待测物。与色谱柱相同流量的氮气反冲捕集器 4 min 后,开始气相色谱分析。

5.1.6 分析步骤

5.1.6.1 调整仪器

柱温:程序升温 0℃ 保持 8 min,以 4℃/min 速率升至 185℃ 保持 1.5 min。

5.1.6.2 校准

5.1.6.2.1 定量分析中校准方法:外标法。

5.1.6.2.2 标准样品:

A 使用次数:

每次分析样品时,标准使用溶液需现场配制。

B 标准样品的制备:

a 标准储备溶液

(a) 1,1-二氯乙烯标准储备溶液:取 9.8 mL 甲醇于 10 mL 容量瓶中,敞口放置 10 min。准确称量至 0.000 1 g。用 100 μ L 注射器加入一定量 1,1-二氯乙烯于甲醇中,重新称量。二次称量之差为 1,1-二氯乙烯的量。用甲醇稀释至刻度。盖上瓶盖,摇匀,计算溶液的浓度(以 μ g/ μ L 表示)。把标准储备液转移到具聚四氟乙烯密封带螺旋盖的小瓶中。于 -10℃ ~ -20℃ 避光保存。

(b) 反式 1,2-二氯乙烯标准储备溶液:同上配制。

(c) 顺式 1,2-二氯乙烯标准储备溶液:同上配制。

b 标准中间溶液

(a) 1,1-二氯乙烯标准中间溶液:用甲醇将1,1-二氯乙烯标准储备[5.1.6.2.2.B.a.(a)]稀释成中间溶液。中间溶液的浓度需满足制备标准系列所需的范围。把中间溶液置于冰箱保存,每月配制一次。

(b) 反式1,2-二氯乙烯标准中间溶液:同上配制。

(c) 顺式1,2-二氯乙烯标准中间溶液:同上配制。

c 标准混合使用溶液的配制:把适量的1,1-二氯乙烯,反式1,2-二氯乙烯和顺式1,2-二氯乙烯的中间溶液[5.1.6.2.2.B.b.(a),(b),(c)]加到纯水中。每个组分制备5个浓度点,一个浓度点在最低检测质量浓度附近,其他4个浓度点相应于标准系列使用溶液预计样品浓度的范围内。标准混合使用溶液,现配现用。

C 气相色谱使用标准样品的条件:

a 每批样品必需制备标准曲线。

b 在工作范围内相对标准偏差小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

5.1.6.2.3 工作曲线的绘制:取25 mL标准混合系列按上述步骤进行处理和色谱分析。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制工作曲线。

5.1.6.3 试验

5.1.6.3.1 进样方式:直接进样。

5.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

5.1.6.3.3 色谱图的考察:

A 标准色谱图:见图7。

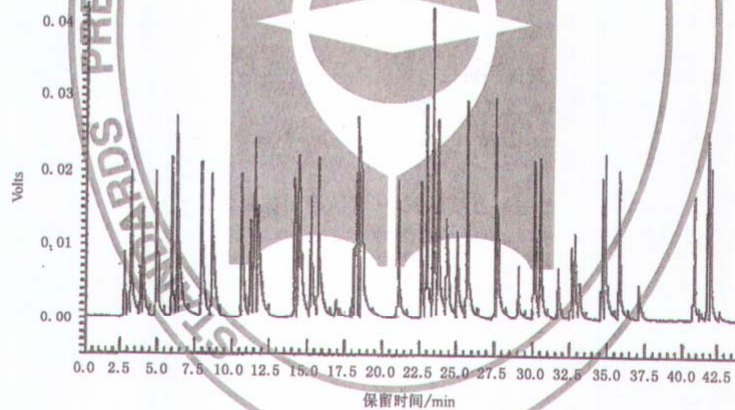


图7 电解电导检测器(ELCD)色谱图

B 定性分析:

a 各组分出峰的次序:1,1-二氯乙烯,反式1,2-二氯乙烯,顺式1,2-二氯乙烯。

b 保留时间:1,1-二氯乙烯 13.59 min,反式1,2-二氯乙烯 16.78 min,顺式1,2-二氯乙烯 20.54 min。

C 定量分析:

根据样品的峰高或峰面积从工作曲线上查出样品中待测物的质量浓度。

5.1.7 结果表示

5.1.7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间,确定被测组分的数目及组分的名称。

5.1.7.2 定量结果

5.1.7.2.1 直接从工作曲线上查出各组分的含量,以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

5.1.7.2.2 精密度和准确度:单个实验室进行回收率和相对标准偏差的实验结果,见表4。

表4 二氯乙烯回收率和精密度

化 合 物	回收率/(%)	相对标准偏差/(%)
1,1-二氯乙烯	81	1
反式1,2-二氯乙烯	76	1
顺式1,2-二氯乙烯	77	1

6 1,2-二氯乙烯

吹脱捕集气相色谱法:见5.1。

7 三氯乙烯

填充柱气相色谱法:见1.1。

8 四氯乙烯

填充柱气相色谱法:见1.1。

9 苯并[a]芘

9.1 高压液相色谱法

9.1.1 范围

本标准规定了用高压液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的苯并[a]芘。

本法适用于生活饮用水及其水源水中苯并[a]芘的测定。

本法最低检测质量为0.07 ng,若取500 mL水样测定,本法最低检测质量浓度为1.4 ng/L。

9.1.2 原理

水中苯并[a]芘及其他芳烃能被环己烷萃取,萃取液经活性氧化铝吸附净化,以苯洗脱、浓缩后,可用液相色谱—荧光检测器定量。

9.1.3 试剂和材料

所用试剂和材料应进行空白试验,即通过全部操作过程,证明无干扰物质存在。所有试剂使用前均应采用0.45 μm 过滤膜过滤。

9.1.3.1 活性氧化铝:取250 g 100目~200目层析用中性氧化铝(Al_2O_3)于140℃活化4 h,冷却后装瓶,储于干燥器内,备用。

9.1.3.2 盐酸溶液(1+19):取5 mL 盐酸($\rho_{20}=1.19\text{ g/mL}$),加至95 mL纯水中,混匀。

9.1.3.3 玻璃棉:用盐酸溶液(9.1.3.2)浸泡过夜,然后用纯水洗至中性。用氢氧化钠溶液(9.1.3.10)浸泡过夜,再以纯水洗至中性,于105℃烘干备用。

9.1.3.4 甲醇:HPLC级。

9.1.3.5 超纯水:电阻率大于18.0 M Ω 。

9.1.3.6 活性炭:取50 g(20目~40目)活性炭用盐酸溶液(9.1.3.2)浸泡过夜,用纯水洗至中性,于105℃烘干。再用环己烷(9.1.3.7)浸泡过夜,滤干后在氮气流下于400℃活化4 h,冷后储于磨口瓶中备用。

9.1.3.7 环己烷:通过活性炭层析柱后重蒸馏,取此环己烷70 mL浓缩至1.0 mL,浓缩液必须测不出苯并[a]芘的存在,方可使用。