

GB/T 5750.8-2023

《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》

三氯甲烷 四氯化碳解决方案

参考标准

4 四氯化碳

4.1 毛细管柱气相色谱法

4.1.1 最低检测质量浓度

本方法的最低检测质量浓度分别为：三氯甲烷 $0.2 \mu\text{g/L}$ ；四氯化碳 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。

4.1.2 原理

水样置于密封的顶空瓶中，在一定温度下经一定时间的平衡，水中三氯甲烷、四氯化碳逸至上部空间，并在气液两相中达到动态平衡，此时，三氯甲烷、四氯化碳在气相中的浓度与其在液相中的浓度成正比。通过对气相中三氯甲烷、四氯化碳浓度的测定，可计算出水样中三氯甲烷、四氯化碳的浓度。

4.1.3 试剂或材料

4.1.3.1 载气：高纯氮[$\varphi(\text{N}_2) \geq 99.999\%$]。

4.1.3.2 纯水：色谱检验无待测组分。

4.1.3.3 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

4.1.3.4 甲醇(CH_3OH)：优级纯，色谱检验无待测组分。

4.1.3.5 三氯甲烷(CHCl_3)和四氯化碳(CCl_4)标准物质：纯度均 $\geq 99.9\%$ ，也可用色谱纯，或使用有证标准物质。

4.1.3.6 三氯甲烷标准储备溶液：准确称取 0.8008 g 三氯甲烷，放入装有少许甲醇的 100 mL 容量瓶中，以甲醇定容至刻度，此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 8.00 \text{ mg/mL}$ 。

4.1.3.7 四氯化碳标准储备溶液：准确称取 0.4004 g 四氯化碳，放入装有少许甲醇的 100 mL 容量瓶中，以甲醇定容至刻度，此溶液为 $\rho(\text{CCl}_4) = 4.00 \text{ mg/mL}$ 。

4.1.3.8 混合标准溶液：于 200 mL 容量瓶中加入约 100 mL 甲醇，再分别加入 1.00 mL 的三氯甲烷、四氯化碳的各单标准溶液，然后加入甲醇定容。混合标准溶液中各组分质量浓度分别为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 40.0 \mu\text{g/mL}$ ， $\rho(\text{CCl}_4) = 20.0 \mu\text{g/mL}$ 。

4.1.3.9 标准使用溶液：取 1.00 mL 混合液标准溶液于 100 mL 容量瓶中，纯水定容。标准使用溶液中各组分的质量浓度分别为 $\rho(\text{CHCl}_3) = 0.40 \mu\text{g/mL}$ ， $\rho(\text{CCl}_4) = 0.20 \mu\text{g/mL}$ 。现用现配。

4.1.4 仪器设备

4.1.4.1 气相色谱仪：配有电子捕获检测器。

4.1.4.2 色谱柱：HP-5($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$)高弹石英毛细管色谱柱，或其他等效色谱柱。

4.1.4.3 恒温水浴箱：控温精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

4.1.4.4 顶空瓶：容积 150 mL ，带有 100 mL 刻度线(配有聚四氟乙烯硅橡胶垫和塑料螺旋帽密封)，使用前在 120°C 烘烤 2 h 。

4.1.4.5 微量注射器： $50 \mu\text{L}$ 。

4.1.5 样品

4.1.5.1 样品的稳定性：样品待测组分易挥发，需 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏保存，尽快测定。

4.1.5.2 样品的采集：采样时先加 $0.3 \text{ g} \sim 0.5 \text{ g}$ 抗坏血酸于顶空瓶内，取水至满瓶，密封， $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏保存，保存时间为 24 h 。

4.1.5.3 样品的处理：在空气中不含有三氯甲烷、四氯化碳气体的实验室，将水样倒出至 100 mL 刻度



后加盖密封顶空瓶,放在 40℃ 恒温水浴中平衡 1 h。

4.1.5.4 样品的测定:抽取顶空瓶内液上空间气体,可平行测定 3 次。

4.1.6 试验步骤

4.1.6.1 仪器参考条件

4.1.6.1.1 汽化室温度:200℃。

4.1.6.1.2 柱温:60℃。

4.1.6.1.3 检测器温度:200℃。

4.1.6.1.4 载气流量:2 mL/min。

4.1.6.1.5 分流比:10:1。

4.1.6.1.6 尾吹气流量:60 mL/min。

4.1.6.2 校准

4.1.6.2.1 定量分析中的校准方法:外标法。

4.1.6.2.2 标准样品使用次数和使用条件如下:

- a) 使用次数:每次分析样品时,用标准使用溶液绘制工作曲线;
- b) 气相色谱法中使用标准样品的条件:
 - 1) 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的响应值应接近试样的响应值;
 - 2) 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;
 - 3) 每批样品应同时制备工作曲线。

4.1.6.2.3 工作曲线的制作:取 6 个 200 mL 容量瓶,依次加入标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 和 5.00 mL 并用纯水稀释至刻度,混匀。配制后三氯甲烷的质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、4.0 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$;四氯化碳的质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 。再倒入 6 个顶空瓶至 100 mL 刻度处。加盖密封,于 40℃ 恒温水浴中平衡 1 h,各取顶部空间气体 30 μL 注入色谱仪。以峰高或峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制工作曲线。

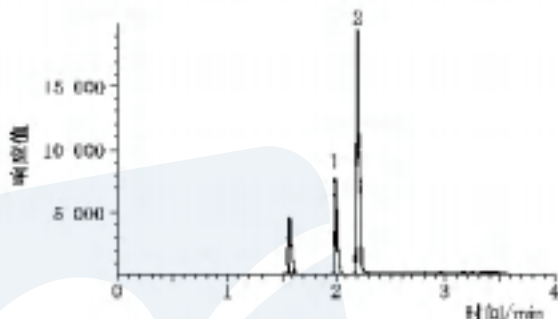
4.1.6.3 试验

4.1.6.3.1 进样:进样方式为直接进样;进样量为 30 μL ;用干净的微量注射器抽取顶空瓶内液上空间气体,反复几次得到均匀气样,将 30 μL 气样快速注入色谱仪中。

4.1.6.3.2 记录:以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

4.1.6.3.3 色谱图的考察:标准色谱图,见图 1。





标引序号说明：
1——三氯甲烷；
2——四氯化碳。

图 1 三氯甲烷、四氯化碳标准色谱图

4.1.7 试验数据处理

4.1.7.1 定性分析

4.1.7.1.1 各组分出峰顺序：三氯甲烷，四氯化碳。

4.1.7.1.2 各组分保留时间：三氯甲烷，1.993 min；四氯化碳，2.198 min。

4.1.7.2 定量分析

根据色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。

4.1.7.3 结果的表示

4.1.7.3.1 定性结果：根据标准色谱图中各组分的保留时间确定待测样品中组分的数目和名称。

4.1.7.3.2 定量结果：直接从工作曲线上查出水样中三氯甲烷、四氯化碳的质量浓度，以微克每升($\mu\text{g/L}$)表示。

4.1.8 精密度和准确度

5 个实验室测定四氯化碳加标水样(四氯化碳质量浓度为 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 5 \mu\text{g/L}$ 时)，其相对标准偏差为 $1.7\% \sim 7.7\%$ ，其平均回收率为 $90.7\% \sim 98.7\%$ 。测定三氯甲烷加标水样(三氯甲烷质量浓度为 $0.2 \mu\text{g/L} \sim 10 \mu\text{g/L}$ 时)，其相对标准偏差为 $2.2\% \sim 8.1\%$ ，其平均回收率为 $90.4\% \sim 98.8\%$ 。



推荐仪器



HS-80
全自动顶空进样器



HS-30
全自动顶空进样器



AHS-7900E
全自动顶空进样器



AHS-7900A
全自动顶空进样器



AHS-7910A
全自动顶空进样器



AHS-7910B
全自动顶空进样器



解决方案

仪器和设备:

气相色谱仪:具毛细管柱分流/不分流进样口, ECD检测器

吹扫设备:中仪宇盛全自动顶空进样器

仪器参考条件:

顶空进样器样品温度:85°C; 阀箱:90-100°C; 管线:100-110°C。加压时间:1min; 进样时间:0.05min。载气压力:0.13MPa; 加压压力:0.16MPa。

气相色谱仪参考条件:

进样口温度:200°C; 检测器温度:250°C; 色谱柱:HP-5 (柱长:30m; 柱内径:320um; 膜厚:0.5um) 柱流量:1mL/min; 分流:30:1; 程序升温:50°C保持5min, 以8°C/min升到100°C, 保持5min, 再以6°C/min升到220°C, 保持5min

实验数据

色谱图:

