



中华人民共和国城镇建设行业标准

CJ/T 141~150—2001

城市供水水质检验方法标准 及编制说明和研究报告

2001-07-17发布

2001-12-01实施

中华人民共和国建设部 发布

一、城市供水水质检验方法标准

**Standard methods for the examination of
water of urban water supply**

前 言

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部给水排水产品标准化技术委员会归口。

本标准由国家城市供水水质监测网济南监测站负责起草,上海监测站协助。

本标准主要起草人:贾瑞宝。

本标准参加验证单位:上海监测站、北京监测站、天津监测站、武汉监测站、成都监测站、重庆监测站、厦门监测站。

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市供水 多环芳烃的测定 液相色谱法

CJ/T 147—2001

Urban water supply—

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—

Liquid chromatographic method

1 范围

本标准规定了用液相色谱分析法测定城市供水中的萘(NPH)、荧蒹(FLU)、苯并(b)荧蒹(BbF)、苯并(k)荧蒹(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、苯并(ghi) (BPer)和茚并(1,2,3-cd)芘(IP)。

本标准适用于城市供水及原水中多环芳烃(PAHs)的测定。

取水样 500 mL,将固相萃取洗脱液浓缩到 0.5 mL,进样量 10 μ L 最低检测质量浓度(单位 ng/L)为:NPH(35.5)、FLU(1.2)、BbF(1.7)、BkF(0.05)、BaP(1.0)、BPer(1.3)、IP(5.5)。

2 方法

硅胶基底的共价特性可使许多化学官能团(如 C_8 和 C_{18})对其表面进行化学修饰,使水中的半挥发、不挥发性有机污染物得以保留。

本方法采用以粗颗粒(40 μ m 左右)硅胶为基底的 C_{18} 键合相作为固相吸附载体,对水中的 PAHs 进行吸附保留;用二氯甲烷等低极性有机溶剂洗脱 PAHs 后,用带荧光和/或紫外检测器的液相色谱仪进行定性和定量。

3 试剂和材料

3.1 液相色谱流动相:甲醇和水。

3.1.1 甲醇:色谱纯,用前通过滤膜过滤和脱气。

3.1.2 水:若用蒸馏水或去离子水,应用滤膜(0.2 μ m)过滤,要求在被测定的化合物检测限内无干扰。

3.2 配制标准样品和水样预处理用的试剂

3.2.1 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯或分析纯(二次蒸馏),在测定化合物检测限内不出现色谱峰为合格。

3.2.2 四氢呋喃(THF):同 3.2.1。

3.2.3 异丙醇($CH_3CH_2(OH)CH_3$):同 3.2.1。

3.2.4 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)。

3.3 标准溶液

购买市售有证的标准储备溶液。

4 仪器

4.1 玻璃器皿

所用玻璃器皿均需经铬酸洗液浸泡,洗净后自然晾干。

- 4.1.1 采样瓶:带磨口玻璃塞的棕色玻璃细口瓶。
- 4.1.2 尖底浓缩管:最小分度为 0.1 mL,容积必须进行标定,带磨口玻璃塞。
- 4.1.3 25 μ L 微量注射器(液相色谱仪手工进样器)。
- 4.1.4 量筒:50 mL、100 mL 和 1 000 mL。
- 4.2 样品前处理装置
 - 4.2.1 固相萃取抽滤装置(负压)或恒流蠕动泵(正压)。
 - 4.2.2 真空泵(30 L/min)。
 - 4.2.3 SPE 固相萃取柱:填料为 40 μ m 的 C_{18} 键合相(500 mg)吸附剂。
- 4.3 高压液相色谱系统
 - 4.3.1 HPLC 恒流泵:流速精度为 0.01 mL/min。
 - 4.3.2 色谱柱:反相 98(ODS)分析柱,推荐柱长为 150 mm,内径为 4.6 mm,粒度为 5 μ m 并配备 40 mm 相同填料的预分离柱。
 - 4.3.3 荧光检测器:具有激发/发射光谱扫描功能,同时具有波长程序设置功能。
 - 4.3.4 紫外检测器:可单独使用,也可与荧光检测器串联使用。
 - 4.3.5 数据处理系统:色谱工作站或积分仪。

5 样品

5.1 样品瓶的准备

用干净的棕色玻璃瓶作为采样瓶。

5.2 水样采集

样品必须采集在棕色玻璃瓶中,若水中有残余氯,需在每升水中加入 25 mg 的硫代硫酸钠除氯;若不能立即进行样品处理,建议在采样时每升水样加入 200 mL 的异丙醇作为样品稳定剂(同时也作为基体改性剂)。

5.3 水样保存

水样应置于暗处,4℃冰箱中保存,应在 24 h 内尽快进行样品预处理。将吸附后的固相萃取柱直接贮存于冰箱中,在 20 天内将 PAHs 从固相萃取柱上洗脱下来,进行样品分析。

5.4 样品预处理步骤[以 C_{18} 键合相富集柱为例,若考虑颗粒物上吸附的 PAHs,可参照附录 A(标准的附录)]。

5.4.1 水样准备:量取 500~2 000 mL 水样(根据配备的液相色谱仪灵敏度和水源污染状况,可选择合适的水样体积)。每 1 L 水样,加入 200 mL 的异丙醇(也可在采样时加入),混合均匀。

5.4.2 SPE 柱活化及条件化:先用 2 mL 二氯甲烷注入柱子,让其缓缓流过,并抽空气 5 min,以去除填料中可能存在的干扰物,再加入 2 mL 的甲醇活化柱子,最后用去离子水(加入和水样相同含量的改性剂)移去活化溶剂(条件化),但注意在对 SPE 柱进行活化和条件化时,不可将柱床抽干,以防止填料层产生裂隙,使回收率降低。

5.4.3 水样富集:以 4~5 mL/min 左右的流速,使水样全部通过 SPE 柱后,加 5 mL 纯水,让其缓缓通过,以去除水溶性干扰物质,通入净化空气 30 min,使已吸附的 SPE 柱彻底干燥。

5.4.4 洗脱与浓缩:将 2 mL 二氯甲烷或四氢呋喃分两次加入柱管,分别洗下被测组分,合并后的洗脱液用氮气浓缩至 0.1 mL 以下,再定容至 0.1~0.5 mL,待进样分析。

6 测定步骤

6.1 色谱条件的选择(根据仪器型号、配置状况,选择合适的色谱条件)

6.1.1 流动相:甲醇和水。根据色谱柱的柱效和分离度,选择合适的流动相比。如果用甲醇/水体系能满足样品的分离要求,就不必用其他流动相体系,如果用纯甲醇即可达到分离效果,就不要用水作为

流动相成分。

6.1.2 洗脱模式及洗脱流速:采用等度洗脱,流动相为甲醇:水=80:20,洗脱速率为1.0 mL/min。如果分离效果不理想,适当增加流动相中水的比例,或考虑梯度洗脱。

6.1.3 柱箱温度控制:使用色谱柱温箱,柱箱温度为35℃。

6.1.4 检测器波长设置

6.1.4.1 荧光检测器:本方法首先进行激发和发射光谱的扫描,根据所获光谱图,找出各化合物的特征激发和发射波长,见表1。

表1 多环芳烃最佳的荧光激发和发射波长

PAHs	激发波长 λ_{ex} , nm	发射波长 λ_{em} , nm
FLU	226	449
BbF	302	452
BkF	302	431
BaP	297	405
BPer	302	420
IP	305	500

为获得较高方法的灵敏度,根据最优化柱系统条件下获得的各PAHs的保留时间,进行波长程序设置,以便使其能在最优化的激发和发射波长下进行检测。

6.1.4.2 紫外检测器:检测波长为254 nm(如果当地水源中背景干扰严重,影响了检测,可选用其他紫外波长)。

6.1.5 数据记录和处理系统:各型色谱工作站均可使用,色谱工作站兼有积分仪功能。同时还具有双通道数据采集、谱图再处理及精确的定性定量分析等功能。

若采用积分仪,要进行合理的参数设置,以便记录下理想的谱图。

6.2 标准曲线的绘制

本方法使用外标法定量。

6.2.1 标准样品的制备

根据液相色谱仪的线性工作范围,选择不同浓度的标准工作溶液(至少5个点),所用标准工作液由混合的PAHs标准溶液用甲醇稀释制得。系列标准工作溶液浓度见表2。

表2 系列标准工作溶液浓度及相关性

浓度系列	NPH mg/L	FLU μg/L	BbF μg/L	BkF μg/L	BaP μg/L	BPer μg/L	IP μg/L
1	2.0	20.0	8.0	8.0	20.0	32.0	20.0
2	4.0	40.0	16.0	16.0	40.0	64.0	40.0
3	6.0	60.0	24.0	24.0	60.0	96.0	60.0
4	8.0	80.0	32.0	32.0	80.0	128.0	80.0
5	10.0	100.0	40.0	40.0	100.0	160.0	100.0
相关系数	0.999	0.999	0.999	0.997	0.998	0.996	0.999

6.2.2 标准溶液的使用

每个工作日必须测定一种或几种浓度的标准溶液以检验标准曲线,若某一化合物的测定值与期望值的相对标准偏差大于10%,则必须重新绘制标准曲线。

6.2.3 标准曲线的表示

以响应值对浓度作标准曲线,由回归方程计算测定结果。若采用工作站,只需按已设定的样品序列

依次进样,计算机自动存储标准曲线,自动计算每一次进样的测定结果;若采用积分仪,可采用常规标准曲线绘制和样品测定结果的计算方法。

6.3 样品测定

6.3.1 进样

6.3.1.1 进样方式:以注射器人工进样或自动进样器进样。

6.3.1.2 进样量:5~25 μL 。

6.3.1.3 操作:用待测试样润湿微量注射器的针头及针筒,并洗涤三次,缓缓反复多次,尽可能排出针筒内气泡,迅速注射样品至 HPLC 柱头,进行 HPLC 分析,并用甲醇洗涤注射器,以备下次进样。

6.3.2 记录

由色谱工作站完成。若使用积分仪,必须准确记录积分仪参数(如放大倍数和纸速)及色谱峰的保留时间。

6.4 谱图分析

6.4.1 标准色谱图

不同厂家生产的色谱柱,化合物的峰序会略有不同,图 1 和图 2 为标准色谱图。

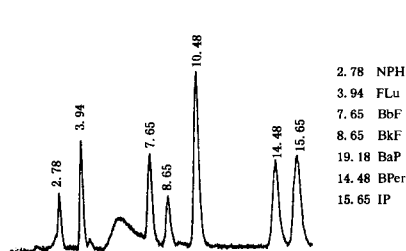


图 1 7 种 PAHs 在紫外检测条件下的
色谱图 组分名见右表

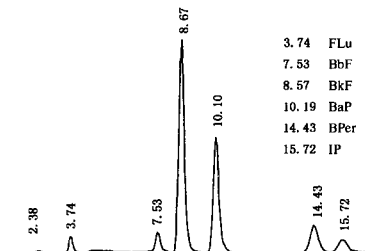


图 2 6 种 PAHs 在荧光检测条件下的
色谱图 组分名见右表

6.4.2 定性分析

6.4.2.1 保留值定性法:以试样的保留时间和标样的保留时间(t_R)、相对保留时间(t_R')或 K' 值来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标准的实际保留时间变化为基准。各类色谱工作站一般以保留时间的 $\pm 5\%$ 作为窗口宽度。

6.4.2.2 鉴定的辅助方法:主要采用增加标样使峰值增高的方法,或用停泵扫描测定各组分荧光激发和发射光谱与对应标准的荧光谱对比的方法来协助定性。

6.4.3 定量分析

用外标法计算。

7 计算

采用色谱工作站,计算机自动计算出各组分的含量,单位 $\mu\text{g/L}$ 。

根据式(1)计算样品浓度:

$$\rho_i = \rho_0 V_i / V_s \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: ρ_i ——试样中组分质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρ_0 ——固相萃取洗脱液质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

V_i ——固相萃取洗脱液浓缩后定容体积, mL ;

V_s ——水样体积, mL 。

如果采用积分仪,按式(2)计算:

$$\rho_i = A_i B_i V_i / V_i V_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: ρ_i ——试样中组分的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

A_i ——试样中组分的进样量对峰高(或峰面积)的比值, ng/mm (或 ng/mm^2);

B_i ——样品中组分峰高(或峰面积), mm 或 (mm^2) ;

V_i ——萃取液浓缩后的体积, μL ;

V_s ——注射样品的体积, μL ;

V_s ——水样体积, mL 。

8 结果的表述

8.1 定性结果

根据标准色谱图各组分的保留时间,确定出被测试样中存在的组分数目和组分名称。

8.2 定量结果

8.2.1 含量的表示方法:式(1)或式(2)计算出水样中 PAHs 含量,以 $\mu\text{g/L}$ 表示,但 NPH 以 mg/L 表示。

8.2.2 精密度和准确度:8 个实验室测定两种加标浓度的人工合成水样,高低浓度的精密度和准确度分别见表 3。

表 3 8 个实验室检测多环芳烃的精密度和准确度

物质名称	NPH mg/L		FLU $\mu\text{g/L}$		BbF $\mu\text{g/L}$		BkF $\mu\text{g/L}$		BaP $\mu\text{g/L}$		BPer $\mu\text{g/L}$		IP $\mu\text{g/L}$	
加入浓度	2.0	8.0	20.0	80.0	8.0	32.0	8.0	32.0	20.0	80.0	32.0	128.0	20.0	80.0
相对标准偏差, %	20.5	12.3	18.5	15.9	17.8	10.9	11.5	7.52	11.6	7.25	9.97	9.29	12.8	8.81
相对误差, %	14.4	7.75	2.35	5.41	0.5	1.88	1.0	0.63	1.0	5.0	5.31	6.64	4.0	8.5
回收率, %	85.6	92.2	97.6	94.6	100.5	98.1	101.0	99.4	101	95.0	94.7	93.4	96.0	91.5

9 注意事项

9.1 质量控制

9.1.1 分析样品前,首先进行分析仪器性能校准。用一个或数个标准溶液校验标准曲线,以确定是否需要重新绘制标准曲线。

9.1.2 每批分析样品(最多 20 个)中须至少进行一份全程序空白测定,以证明分析系统处于受控状态。

9.1.3 每批分析样品(最多 20 个)中须进行平行双样和加标样测定,以证明其精密度和准确度。

9.2 使用标准样品的条件

9.2.1 标准样品进样体积与试样进样体积相同,标准样品的浓度应接近试样的浓度。

9.2.2 调节仪器的重复性条件:一个样品连续注射进样三次,其峰高或面积相对标准偏差小于 7%,即认为仪器处于稳定状态。

9.2.3 标准样品和试样尽可能同时进行分析,直接与单个标准比较以测定 PAHs 的浓度。

9.3 安全

9.3.1 使用的溶剂和流动相甲醇有毒,正己烷、四氢呋喃易燃,且均为挥发性试剂,溶剂蒸馏必须遵照有关规定,工作场所要有良好通风条件,严禁明火。

9.3.2 分析的 PAHs 为致癌物,因此要有保护措施。

附录 A

(标准的附录)

考虑悬浮物所吸附的 PAHs,可采取的措施

A1 玻璃纤维或滤膜过滤

水样先用经二氯甲烷处理过的玻璃纤维过滤,然后用二氯甲烷洗下吸附的 PAHs,洗脱液与富集柱的洗脱液合并;或用经二氯甲烷处理过的滤膜过滤,然后用二氯甲烷洗下滤膜上的 PAHs,洗脱液与富集柱的洗脱液合并。

A2 圆盘(disk)萃取

A2.1 适用水样类型

地下水、饮用水、地表水,尤其适合于含颗粒物较多的地表水。

A2.2 设备装配

将圆盘装置和真空泵连好,保证没有液体渗漏。

A2.3 圆盘条件化

先将 5 mL 二氯甲烷倒入盘中,接上真空泵,在 50 kPa 下抽滤持续 5 min,停止抽气,恢复常压,倒入 5 mL 甲醇,在 3~7 kPa 的低真空下,让甲醇缓缓流出,接近抽干时,再倒入 5 mL 去离子水,仍然在低真空下抽滤,直至液面接近圆盘表面时,停止抽气,备用。

A2.4 样品过滤与圆盘干燥

将样品倒入盘中,在 70 kPa 真空下,以 80~120 mL/min 的流速抽滤,然后在 50 kPa 的真空下抽空气干燥 5 min。

A2.5 洗脱与浓缩

将 5 mL 二氯甲烷加入盘中,在 3~7 kPa 的低真空下使待测组分充分洗脱,将洗脱液在氮气流下浓缩至 0.05 mL,再定容至 0.1~0.5 mL,待样品分析。

A2.6 采用圆盘萃取方式进行地表水加标回收的准确度和精密度,参见表 A1。

表 A1 地表水加标回收的回收率(disk 方式)和相对标准偏差 RSD(%)

PAHs	加标范围,ng/L	分析次数	平均回收率,%	RSD,%
NPH	5~10 $\mu\text{g/L}$	7	74	17.8
FLU	40~60	9	102	8.6
BbF	16~24	10	103	13.5
BkF	16~24	10	107	7.3
BaP	40~60	10	97	5.7
BPer	64~96	10	100	8.4
IP	40~60	10	104	8.2