

吹扫-捕集气相色谱法测定水中三卤甲烷

俞海霞

(温州水务集团温州城市供水水质检测实验室, 浙江 温州 325027)

摘要: 通过优化吹扫-捕集条件与色谱条件,建立了吹扫-捕集与气相色谱电子捕获检测联用法,实现了水中三卤甲烷的快速、简便且高灵敏的测定。通过测定系列标准溶液制定了一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷3种物质的标准曲线,并验证了方法的精密度、准确度、加标回收率及选择性。结果表明,水样体积为4 mL时,加标回收率在93.17%~103.00%之间,相关系数在0.998~0.999之间,相对标准偏差均小于5%,3种物质的检出限分别为2.660、2.310、2.773 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词: 吹扫-捕集; 气相色谱; 三卤甲烷; 水

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2008)02-0115-05

卤代烃类化合物有特殊气味且具有毒性,可通过皮肤接触、呼吸或饮水进入人体^[1]。挥发性卤代烃沸点较低,微溶于水,易溶于醇、苯、醚等有机溶剂,被广泛应用于化工、医药及实验室研究,排入环境后污染水体。三卤甲烷对饮用水的污染是国内外研究的一个热点,其结构式为 CHX_3 ,其中X代表氟、氯、溴、碘,或它们的组合,一溴二氯甲烷(BDCM)、二溴一氯甲烷(DBCM)、三溴甲烷较为普遍^[2]。饮用水氯化消毒过程也产生三卤甲烷^[3]。由于该类化合物在水中是微量存在的,因此,分析前的富集技术尤为重要。多年来,液体萃取法、顶空法、超临界流体萃取法、吹扫-捕集法、固相萃取法、固相微萃取法和膜技术等被相继报道。其中,液体萃取法简单易实现,使用较多,但由于其使用有机溶剂,容易造成二次污染。1974年Bellor和Lichtenberg等首先提出的吹扫-捕集法,因具有灵敏度高、富集率高、快速、准确、不使用有机溶剂等优点,获得广泛应用。吹扫-捕集法和气相色谱电子捕获检测联用具有方法简便和灵敏度高的特点,已被广泛应用于官方检测标准和实验室研究^[4,5]。水样中该类化合物的含量通常是痕量级别^[6],对方法的可靠性进行研究非常必要。本文采用吹扫-捕集与气相色谱电子捕获检测联用法测定该3种物质,考察了吹扫-捕集实验条件与方法的标准曲线、精密度、准确度、加标回收率及选择性,具有操作简便快速、灵敏度

高、准确度和重现性好的特点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪,美国惠普公司,HP5890 II型带电子捕获检测器(ECD)。

吹扫捕集仪,美国惠普公司。

吹扫捕集与气相色谱联用:当吹扫气通过玻璃吹扫装置中样品时,经鼓泡使挥发性组分由水相转入吹气中,将含有挥发性组分的吹气经过捕集器,挥发性有机物则被吸附剂捕集,由解吸器加热解析将有机物反吹入气相色谱进样口进行检测。

纯水:电阻率大于10 M Ω 的纯水,通入氮气20~25 min。

高纯氮气:纯度大于99.99%。

1,1,1-三氯乙烷标准溶液:国家标准物质研究中心,浓度为1.01 mg/mL。

1,2-二氯乙烷标准溶液:国家标准物质研究中心,浓度为0.96 mg/mL。

1,1,2-三氯乙烷标准溶液:国家标准物质研究中心,浓度为1.01 mg/mL。

1.2 仪器条件

1.2.1 吹捕条件

捕集管:Tenax-硅胶-活性炭,温度35 $^{\circ}\text{C}$;吹扫

收稿日期:2008-04-02; 修订日期:2008-04-28。

作者简介:俞海霞(1970—),女,工程师,主要从事分析检测工作。

时间 10 min, 吹扫气流为高纯氮, 解吸温度 225 ℃; 解吸时间 2 min.

1.2.2 色谱条件

石英弹性毛细管柱: 型号 HP-624, 长度 30 m, 口径 0.32 mm, 内涂层 1.8 μm. 气化温度: 200 ℃. 柱温: 35 ℃保持 1 min, 然后以 10 ℃/min 的速率程序升温至 70 ℃保持 1 min. 检测器: 电子捕获检测器(ECD), 温度为 260 ℃. 载气流速: 1.2 mL/min.

1.3 实验方法

(1) 水样采集. 取装有约 0.3 g 抗坏血酸的玻璃采样瓶带至现场直接取样. 取水至满瓶, 不得有气泡, 立即用反口橡皮塞塞好, 密封. 采集后 24 h 内完成测定.

对于采集水样进行挥发性卤代烃分析, 基本的要求是将水样充满容器不留顶空并在约 4 ℃密闭保存. 采集的水样如果不加稳定剂应该在 24 h 内完成运输和分析. 如果加入稳定剂, 样品可在数天内分析. (例如, 加入 1 g/L 的叠氮化钠作为稳定剂, 水样在 58 d 内分析, 挥发性有机物不会损失.) 如果水样含有余氯, 水中的有机质会持续与其反应产生三卤甲烷, 因此要测定采样当时三卤甲烷的浓度, 应该在接取水样前向采样瓶中加入抗坏血酸或硫代硫酸钠消除余氯以终止反应.

(2) 工作曲线制作. 用国家标准物质(GBW(E)080469, 三溴甲烷标准值 0.99 mg/mL, 二溴一氯甲烷标准值 0.92 mg/mL, 一溴二氯甲烷标准值 0.97 mg/mL), 配制系列浓度标准溶液如下: 一溴二氯甲烷 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0 μg/L, 二溴一氯甲烷 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0、100.0 μg/L, 三溴甲烷 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0 μg/L, 制作标准工作曲线.

(3) 将标准溶液分别用进样针吸取 4 mL 注入吹扫捕集仪中, 进行吹扫捕集通过气相色谱测定峰面积, 并绘制相应标准曲线.

(4) 将水样分别用进样针吸取 4 mL 注入吹扫捕集仪中, 进行吹扫捕集通过气相色谱测定峰面积. 根据标准曲线查出相应浓度.

2 结果与讨论

本实验方法水样预处理部分参照《城市供水挥发性有机物测定》CJ/T145-2001^[7]吹扫捕集部分进行. 水样检测仪部分参照《生活饮用水检验规范》(2001) 30.1^[8]气相色谱测定部分进行. 本实验方法所用仪器

均按规定进行检定和校准. 所用试剂及实验用水的规格、纯度均按规定制备, 经检验均符合要求.

2.1 方法检出限

2.1.1 检出限

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)1975 年对检出限作了规定. 检出限是根据能以适当置信度被检出的最小测定值信号 X_L 求得的, X_L 由下式给出:

$$X_L = X_B + K S_B$$

式中: X_B 是空白样品多次测定的平均值; S_B 是空白测定值的标准偏差; K 是所需置信度选定的系数, 一般取值为 3.

与 $X_L - X_B$ (即 $K S_B$) 相应的浓度或量即为检出限:

$$D.L = K S_B / b$$

式中: b 是标准曲线回归方程中的斜率.

根据 HJ/T168-2004《环境监测分析方法标准制订技术导则》: 气相色谱分析的最小检测量系指检测器恰能产生与噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质的最小量, 一般为恰能辨别的响应信号, 最小应为噪声的 2 倍. 最小检测浓度系指最小检测量单位体积所对应的浓度.

2.1.2 测定限

HJ/T168-2004《环境监测分析方法标准制订技术导则》以 4 倍检出限浓度作为测定下限, 其测定值的相对标准偏差约为 10%.

2.1.3 检出限与测定限的确定

用国家标准物质, 配制一接近 5 倍信噪比对应浓度的标准溶液, 分别为一溴二氯甲烷 20.0 μg/L、二溴一氯甲烷 25.0 μg/L、三溴甲烷 20.0 μg/L. 对该溶液平行双份, 每份平行测定 6 次, 结果填入表 1 中, 并进行计算.

结果如下: $D.L$ (一溴二氯甲烷) = $0.8858 \times 3/r = 2.660 \mu\text{g/L}$ ($r=0.999$);

$D.L$ (二溴一氯甲烷) = $0.7683 \times 3/r = 2.310 \mu\text{g/L}$ ($r=0.998$);

$D.L$ (三溴甲烷) = $0.9224 \times 3/r = 2.773 \mu\text{g/L}$ ($r=0.998$);

测定下限 (一溴二氯甲烷) 为 $1.759 \times 4 = 10.64 \mu\text{g/L}$;

测定下限 (二溴一氯甲烷) 为 $1.139 \times 4 = 9.238 \mu\text{g/L}$;

测定下限 (三溴甲烷) 为 $2.773 \times 4 = 11.09 \mu\text{g/L}$.

表1 方法检出限和测定下限

Table 1 Limits of detection and limits of quantitation

| No. | 一溴二氯甲烷(20.0 $\mu\text{g/L}$) | | 二溴一氯甲烷(25.0 $\mu\text{g/L}$) | | 三溴甲烷(20.0 $\mu\text{g/L}$) | |
|----------------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| 测定结果 1($\mu\text{g/L}$) | 20.372 | 19.643 | 25.882 | 24.150 | 20.894 | 19.829 |
| 测定结果 2($\mu\text{g/L}$) | 21.183 | 20.314 | 25.419 | 24.184 | 21.536 | 20.432 |
| 测定结果 3($\mu\text{g/L}$) | 20.221 | 21.428 | 26.243 | 25.409 | 21.170 | 20.292 |
| 测定结果 4($\mu\text{g/L}$) | 19.114 | 18.774 | 25.052 | 24.341 | 21.215 | 22.041 |
| 测定结果 5($\mu\text{g/L}$) | 20.244 | 21.595 | 25.770 | 26.284 | 20.671 | 18.759 |
| 测定结果 6($\mu\text{g/L}$) | 21.178 | 20.321 | 26.021 | 25.360 | 21.821 | 20.127 |
| 平均值 ($\mu\text{g/L}$) | 20.366 | | 25.343 | | 20.732 | |
| 标准偏差 S ($\mu\text{g/L}$) | 0.885 8 | | 0.768 3 | | 0.922 4 | |
| 相对标准偏差 (%) | 4.349 | | 3.032 | | 3.704 | |
| 检出限 ($\mu\text{g/L}$) | 2.660 | | 2.310 | | 2.773 | |
| 测定下限 ($\mu\text{g/L}$) | 10.64 | | 9.238 | | 11.09 | |

2.2 标准曲线制作

用国家标准物质,配制浓度系列分别为一溴二氯甲烷 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0 $\mu\text{g/L}$,二溴一氯甲烷 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$,三溴甲烷 0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、60.0、80.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液,制作工作曲线。3种物质的标准曲线和线性相关系数分别为:一溴二氯甲烷 $y=176x+868$ ($r=0.999$),二溴一氯甲烷 $y=279x-959$ ($r=0.998$),三溴甲烷 $y=97x+10.6$ ($r=0.998$),其中 y 为峰面积, x 为物质的含量($\mu\text{g/L}$)。3种物质的标准曲线在各自的线性范围内具有良好的线性关系。

2.3 精密度

测定重复性,即在相同的条件下连续进样 5~10 次,统计待测组分的保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSD),最后测试结果的重复性不应大于 5%^[6]。

从表 1 中可以看出,分别取 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的一溴二氯甲烷、25.0 $\mu\text{g/L}$ 的二溴一氯甲烷、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的三溴甲烷进行重复性测定,RSD 均小于 5%。由此可知,本法具有良好的精密度。

2.4 准确度与加标回收率

用国家标准物质[GBW(E)080469,三溴甲烷标准值 0.99 mg/mL,批号 06001;二溴一氯甲烷标准值 0.92 mg/mL,批号 06002;一溴二氯甲烷标准值 0.97 mg/mL]配制一浓度接近标准曲线中间浓度的标准溶液,分别为三溴甲烷 50 $\mu\text{g/L}$ 、二溴一氯甲烷 50 $\mu\text{g/L}$ 、一溴二氯甲烷 50 $\mu\text{g/L}$ 。

选取水源水、出厂水、管网水 3 个不同水样,分

别加入上述浓度的标准溶液,平行测定 3 次,计算水样自身所含三卤甲烷含量。样品分析色谱图如图 1。每份水样中加标回收率平行测定 6 次,取平均值,结果见表 2。

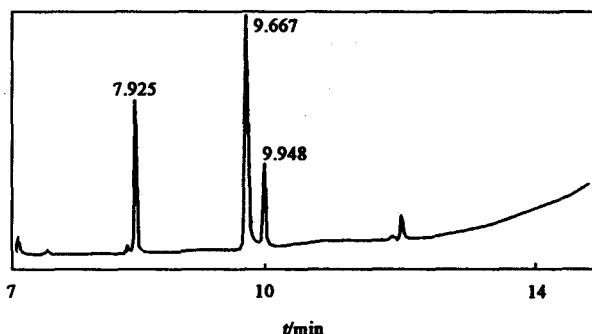


图1 样品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of Water

其中:加标回收率(%) = [回收浓度($\mu\text{g/L}$) - 样品浓度($\mu\text{g/L}$)] \times 100% / 加标浓度($\mu\text{g/L}$)。相对误差% = [回收浓度($\mu\text{g/L}$) - 样品浓度($\mu\text{g/L}$) - 加标浓度($\mu\text{g/L}$)] \times 100% / 加标浓度($\mu\text{g/L}$)。实验结果表明 3 种物质的加标回收率在 93.17% ~ 103.00% 之间。

2.6 混合标准品色谱图

使用三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、溴仿的国家标准物质配制成一个混合标准溶液,按本实验方法进行分析测定。色谱分离图见图 2,由图 2 可以看出,几种物质分离效果良好。

表 2 加标回收率测定结果

Table 2 The results of recovery

| 样品 | 水源水样 | | | | |
|--------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|------------|----------------|
| | 样品浓度 $n=3/(\mu\text{g/L})$ | 加标浓度 $/(\mu\text{g/L})$ | 回收浓度 $n=6/(\mu\text{g/L})$ | 相对误差 $/\%$ | 平均回收率 $n=6/\%$ |
| 一溴二氯甲烷 | 0.00 | 50.0 | 49.418 | 1.164 | 98.8 |
| 二溴一氯甲烷 | 0.00 | 50.0 | 51.685 | 3.370 | 103.0 |
| 三溴甲烷 | 0.00 | 50.0 | 48.584 | 2.830 | 97.2 |
| 样品 | 出厂水样 | | | | |
| | 样品浓度 $n=3/(\mu\text{g/L})$ | 加标浓度 $/(\mu\text{g/L})$ | 回收浓度 $n=6/(\mu\text{g/L})$ | 相对误差 $/\%$ | 平均回收率 $n=6/\%$ |
| 一溴二氯甲烷 | 10.287 | 50.0 | 56.872 | 6.83 | 93.17 |
| 二溴一氯甲烷 | 15.647 | 50.0 | 63.439 | 4.42 | 95.60 |
| 三溴甲烷 | 12.517 | 50.0 | 64.058 | 3.08 | 103.00 |
| 样品 | 管网水样 | | | | |
| | 样品浓度 $n=3/(\mu\text{g/L})$ | 加标浓度 $/(\mu\text{g/L})$ | 回收浓度 $n=6/(\mu\text{g/L})$ | 相对误差 $/\%$ | 平均回收率 $n=6/\%$ |
| 一溴二氯甲烷 | 10.175 | 50.0 | 57.575 | 5.20 | 94.8 |
| 二溴一氯甲烷 | 15.509 | 50.0 | 62.947 | 5.12 | 94.9 |
| 三溴甲烷 | 12.287 | 50.0 | 63.223 | 1.87 | 102.0 |

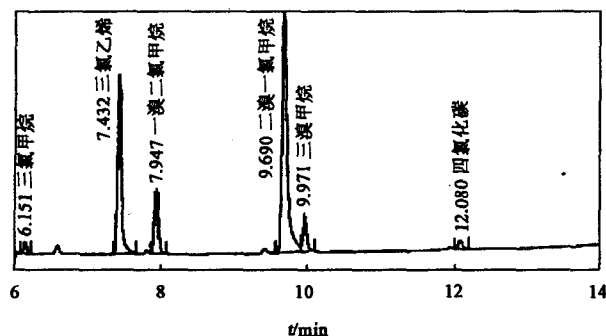


图 2 混合标准品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of mixed standards

3 结论

通过以上实验验证,通过优化吹扫-捕集条件与色谱条件,建立了吹扫-捕集与气相色谱电子捕获检测联用法.方法加标回收率在 93.17% ~ 103.00% 之间,相关系数在 0.998~0.999 之间,相对标准偏差均小于 5%,3 种物质的检出限分别为 2.660、2.310、2.773 $\mu\text{g/L}$.

本文所建立的方法具有线性范围宽、定量准确、精密度和准确度良好等优点,适于饮用水和地表水

中挥发性卤代烃的测定.

参考文献:

- [1] 张文芸,晋卫军.气相色谱/质谱法测定饮用水中挥发性有机物[J].山西大学学报(自然科学版),2004,27(3).
- [2] 中国城市供水协会.《城市供水水质标准》检验项目释义[S].2005,290-295.
- [3] 刘劲松,傅军,金旭忠.吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物[J].中国环境监测,2000,16(4):18-22.
- [4] 水和废水标准检验法[M].15版.宋仁元译.北京:中国建筑工业出版社,1985:149125041.
- [5] 梁汉昌.痕量物质分析气相色谱法[M].北京:中国石化出版社,2000.129.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [7] 城市供水挥发性有机物测定[S].CJ/T145-2001 中华人民共和国建设部,2001.
- [8] 生活饮用水检验规范[S].中华人民共和国卫生部卫生监督与监督司,2001.

Determination of Trihalomethane in Water by Purge and Trap-Gas Chromatography

YU Hai-xia

(Wenzhou Water Quality Laboratory of Wenzhou Water Group Corporation, Wenzhou 325027, China)

Abstract: Under the optimum experimental conditions, a rapid and sensitive method using purge and trap—gas chromatographic electron capture detection was developed and applied to the determination of trihalomethane in water. Calibration curves of bromodichloromethane, chlorodibromomethane and bromoform were obtained by analyzing their serial standard solutions. In addition, the precision, accuracy, recovery and selectivity were validated. The results indicated that the recovery, correlation coefficients and detection limits of three trihalomethane were in the range of 93.17% ~ 103.00%, 0.998 ~ 0.999 and 2.660, 2.310, 2.773 $\mu\text{g/L}$, respectively.

Key words: purge and trap; gas chromatography; trihalomethane; water

Classifying number: O657.32

仪器信息网新闻栏目改版:升级打造全新版"资讯中心"

始终密切关注分析测试及仪器行业动态和发展的仪器信息网"新闻"栏目(<http://www.instrument.com.cn/news/>),从开办之初就受到各方好评。而栏目的健康发展,更离不开广大用户的热心支持。为了将最新的行业发展动态及时传递给用户、方便用户,使本栏目达到更好的信息、资源共享效果,本网对"新闻"栏目进行了全面改版升级,推出了"资讯中心"栏目。用户只要点击仪器信息网首页导航栏中的"新闻"栏目,或者点击首页右侧"业界要闻"栏目的"更多要闻",都可进入"资讯中心"。

近日推出的"资讯中心"栏目下设6个子栏目:业界要闻、展商动态、热点应用、专题资讯、人物专访、专家视点。

1. 业界要闻:共包括国内聚焦、环球风云、政策法规、技术前沿、市场风向、行业百态、展会信息、协会专栏、本网速递等9个版块,分类较原来更加具体合理,使用户在查找新闻时更加方便、迅捷。

2. 展商动态:包括新品发布、产品促销、代理合作、交流合作、展会信息、讲座培训、获奖风采、销售亮点、迁址信息、其他信息等10个板块,把原来混乱的展商新闻分门别类,更加规范。

3. 热点应用、专题资讯及人物专访:对行业近期发生的重要事件、重要采访对象及时采访、报道、更新。

4. 专家视点:本网最新推出栏目,将对分析测试及仪器行业等科技界知名专家的重要论述、观点予以报道,并希望为中国仪器行业的发展提供可行借鉴、参考。本网希望分析测试及仪器行业专家积极参与。

新版"资讯中心"使网上新闻资讯更集中、更系统、更鲜明,并加入了图片焦点新闻,使页面更加生动,给大家提供全面方便的阅读感受,界面更加美观。

"资讯中心"于4月1日已正式上线,欢迎广大网友提出宝贵意见。

(仪器信息网 www.instrument.com.cn 供稿)

2008-4-9