

顶空 – 气相色谱法测定水中溴氯甲烷

钱益群

(合肥供水集团有限公司 水质检测中心, 合肥 230011)

摘 要: 加氯是生活饮用水最常用的消毒方式。氯是强氧化剂, 与天然水中的有机物腐殖质可生成多种对人体十分有害的消毒副产物卤代烃, 其中| 溴二氯甲烷和二溴| 氯甲烷也是较易出现的有害物, 需要对生活饮用水中的| 溴二氯甲烷和二溴| 氯甲烷进行测定。利用顶空 – 气相色谱法测定水中| 溴二氯甲烷和二溴| 氯甲烷, 效果较为理想, 测定水中| 溴二氯甲烷和二溴| 氯甲烷的方法检出限均为 0.1 μg/L, 精密度分别可达 2.4% 和 2.1%, 加标回收率可达 99.6% 和 97.4%。

关键词: 水;| 溴二氯甲烷; 二溴| 氯甲烷; 顶空 – 气相色谱法

中图分类号: X 832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 – 5019(2005)05 – 0071 – 03

饮用水是否卫生和安全直接关系到人类的生命和健康, 目前我国自来水厂几乎都采用液氯消毒, 液氯在消毒过程中与水中存在的腐殖质及其他有机物作用生成氯仿、一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷等消毒副产物卤代烃, 其中一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷具有使肝、肾中毒且有很强的致突变作用, 它们对人体的危害已被世界公认, 我国建设部 2005 年新发布的城市供水水质标准对三卤甲烷 (氯仿、溴仿、一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷) 的总量做了规定: 小于 0.1 mg/L^[1], 所以测定饮用水中一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷是非常必要的。常用的测定方法有吹扫捕集法、溶剂萃取法、大孔树脂吸附法等, 这些方法各有利弊。吹扫捕集法是测定挥发性有机物的有效手段之一, 但需特殊装置, 国外应用较多; 吸附法和萃取法对挥发性有机物易造成损失, 所以不理想。我们选用了顶空 – 气相色谱法^[2], 该方法操作简单、准确度高。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 HP5890 气相色谱仪, ECD 检测器, HP7694 顶空自动进样器, 容量为 1L 的精馏器; 所用玻璃仪器均在 120℃ 烘烤 2 h 去除干扰物。

1.1.2 试剂 一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷 (国家标准物质研究中心), 甲醇 (市售优级纯, 再经 2 次精馏而成), 抗坏血酸 (分析纯); 实验测试用水为新鲜制备的去离子水, 再煮沸 15 分钟, 色谱检测无被测组分。

1.2 色谱条件

1.2.1 色谱柱

1.2.1.1 色谱柱类型 螺旋形、2m × 3mm 玻璃柱。

1.2.1.2 填充物 载体为 Chromosorb WAW, 80~ 100 目, 用前筛分, 然后于 120℃ 烘烤 2h, 固定液为 15% DC- 550 (含 25% 苯基的聚甲基硅氧烷)。

1.2.1.3 涂渍固定液的方法 计算色谱柱容积, 量取略多于计算容积的载体并称其质量。根据载体的质量, 按 15% 计算固定液的质量并准确称取于小烧杯中, 倒入丙酮溶剂 (丙酮的体积略大于载体的体积), 待完全溶解后将载体加入, 此时液面应完全浸没载体。用滤纸遮盖烧杯口防尘, 在室温下自然挥干溶剂, 待溶剂完全挥干且无丙酮气味后方可装柱。

1.2.1.4 装柱方法 柱出口端包裹双层纱布接于真空泵, 柱入口端接上小漏斗, 固定相由此装入, 采用边抽真空边均匀敲柱, 使其慢慢进入柱内, 直至固定相不再进入为止, 装好后柱两头塞上玻璃棉, 要求填充均匀、紧密, 才能达到柱效高^[3]。

1.2.1.5 色谱柱的老化 柱入口端接到色谱系统上, 柱出口端放空, ECD 检测器进口以堵头堵上, 以免

污染检测器。以 30mL /m in 的流速通氮气。柱温从 60℃开始, 以每小时 5℃的升温速率升至 150℃后老化 16h, 以便把残存溶剂、低沸点杂质、低分子量固定液赶走, 使固定液涂得更加均匀牢固。

1.2.2 设定色谱条件 柱箱温度 70℃, 气化温度 150℃, ECD 检测器温度 180℃, 载气流速 40mL /m in 进样量 10μL。一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷的保留时间分别为 1.900m in 和 3.910m in, 色谱图见图 1。

1.3 标准曲线

1.3.1 标准储备液的配制 采用从国家标准物质研究中心购置的基体为甲醇; 安瓿瓶装一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷标准溶液, 浓度分别为 0.88mg /mL、1.14mg /mL。

1.3.2 标准使用液的配制 分别移取 1.3.1 的储备液 1.00 mL, 用甲醇稀释, 定容至 100 mL, 混匀, 其浓度分别为 8.8 mg /L、11.4 mg /L。

1.3.3 标准曲线的制作 取 5 个 100 mL 的容量瓶, 先向其中加入一些去离子水, 再分别吸取 1.3.2 的使用液 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 注入 5 个容量瓶中, 并稀释到刻度、混匀。根据不同浓度所对应的色谱峰面积来绘制 ρ-A 标准曲线。

1.4 分析步骤 用 20mL 顶空瓶取 10mL 水样, 夹紧盖子, 放入顶空自动进样器, 在 50℃下平衡 10m in 自动进样 10μL 至气相色谱测定。标准曲线采用相同步骤测定。

1.5 定量方法 采用外标法定量

1.5.1 单点定量 计算公式为: $\rho_{\text{样}} = \rho_{\text{标}} \times A_{\text{样}} / A_{\text{标}}$ 。ρ_样, 样品的质量浓度 (μg /L); ρ_标, 标样的质量浓度 (μg /L); A_样, 样品的峰面积; A_标, 标样的峰面积。

1.5.2 标准曲线定量 把样品的峰面积代入标准曲线方程, 计算样品浓度。

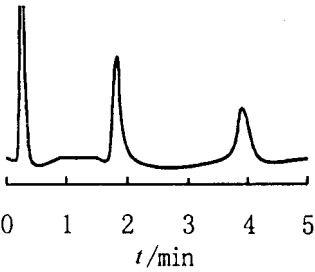


图 1 样品色谱图

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线 (见表 1)

2.2 精密度 分别对一溴二氯甲烷 8.8μg /L 和 0.88μg /L 高低浓度、二溴一氯甲烷 11.4μg /L 和 1.14μg /L 高低浓度进行 5 次测定, 结果见表 2。

表 2 方法精密度 %

组分名称	一溴二氯甲烷	二溴一氯甲烷
低浓度	5.6	8.8
高浓度	2.4	2.1

2.3 回收率的测定 在测试样品中加入一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷标准测定回收率, 见表 3。

2.4 方法检出限 重复配制 7 份一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷浓度分别为 8.8μg /L 和 11.4μg /L 水样, 以 1.4 的步骤进行测定, 结果见表 4。

表 1 标准工作曲线

一溴二氯甲烷		二溴一氯甲烷	
进样量 /μg	响应值	进样量 /μg	响应值
0.088	3 568 653	0.114	3 042 984
0.176	7 858 377	0.228	6 728 381
0.264	11 361 300	0.342	10 411 500
0.342	15 833 333	0.456	13 666 959
0.440	19 942 800	0.570	17 904 300
A ₁	1.2 × 10 ⁻²	A ₂	2.1 × 10 ⁻²
B ₁	2.13 × 10 ⁻⁸	B ₂	3.1 × 10 ⁻⁸
R ₁	0.998 9	R ₂	0.999 3

表 3 方法回收率

组分名称		样品含量 / (μg /L)	加标量 / (μg /L)	测定值 / (μg /L)	回收量 / (μg /L)	回收率 / %
一溴二氯甲烷	低浓度	18.7	8.8	27.0	8.5	99.6
	高浓度	18.7	44.0	62.5	43.8	99.5
二溴一氯甲烷	低浓度	1.9	11.4	13.0	11.1	97.4
	高浓度	1.9	57.0	59.1	57.2	100.3

2.5 讨论 从以上实验看, 采用顶空气相色谱法测定水中一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷具有以下优点:

(1)样品的预处理比较简单, 通过水样直接加热平衡即可。(2)测定速度快, 可降低水样中组分的转化。(3)该方法污染小, 对环境和实验人员的伤害小。(4)测定的精密度、准确度高, 方法检出限低, 完全可达到《城市供水水质标准》的要求。

另外, 采用本法应注意以下几点:

(1) 由于水中余氯的存在, 及空气和光的作用, 水中一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷的量会变化, 采样应该用棕色瓶取满瓶, 采来样品应尽快测定, 否则应按每 100mL 水样加 0.2g 的抗坏血酸脱氯, 保存水样。

(2) 水样的平衡温度不宜过高, 否则水蒸气会影响 ECD 检测器。

表 4 方法检测限		$\mu\text{g/L}$
测定次数	测定值	
	一溴二氯甲烷	二溴一氯甲烷
1	8.8	11.3
2	8.9	11.2
3	8.8	11.4
4	8.7	11.4
5	8.6	11.5
6	8.8	11.5
7	8.9	11.5
X	8.8	11.4
S	0.01	0.01
MDL	0.1	0.1

参考文献:

[1] CJ/T206- 2005城市供水水质标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
[2] GB5750- 85生活饮用水检验规范 (修订版) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
[3] 岳舜琳. 水质检验工 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997.

[责任编辑: 罗季重]

Detem ination of Dichlorobromom ethane and Dibrom o- chloroethane by Headspace Capillary Gas Chrom atography

Q IAN Y i qun
(Hefei Water Supply Company, Hefei 230011, China)

Abstract Added into water for sterilization, chorine can react with humus to form harmful alkylhalides, which include dichlorobromom ethane and dibromochloroethane. The contents of dichlorobromom ethane and dibromochloroethane in both tap water and source water are detem ined by the headspace gas chromatography. The detecting limits for two compounds are 0.1 $\mu\text{g/L}$. The detecting accuracies are 2.4% and 2.1%, and recovery is 99.6% and 97.4%, respectively.

Key words water, dichlorobromom ethane, dibromochbroethane, headspace gas chrom atography

量的名称及表示

1.1 量名称 物理量, 简称量, 是现象、物体或物质的可以定性区别和定量确定的一种属性。量有各自名称, 新标准共列出 614 个量的名称。对量名称使用, 应注意以下几点:

1 不应使用已废弃的名称 (括号内是标准量名称) 如重量 (表示质量), 比重 (体质质量、密度), 比热 (质量热容、比热容), 定压比热容 (质量定压热容), 电流强度 (电流), 原子量 (相对原子质量), 分子量 (分子质量), 摩尔数、克原子数、克分子数、克当量 (物质的量), 重量百分数、质量百分比浓度、浓度 (质量分数), 体积百分比浓度、体积百分比含量 (体积分数), 浓度 (质量浓度), 摩尔浓度、体积克分子浓度、当量浓度 (浓度、物质的量浓度), 粒子剂量 (粒子注量), 放射性强度 ([放射性] 活度) 等。

2 同一个量名称不应有多种写法 一个量可以有多个名称, 只要是国家标准规定的, 都可同等使用, 如体积质量和 [质量] 密度; 但同一个规范名称, 不得有不同写法, 如“阿伏加德罗常数”, 不可写成“阿伏伽德罗常数”或“阿佛加德罗常数”。

3 不得使用自造名称 自造名称见得最多的是在量的某一单位名称后加个“数”字, 如把土地面积叫“亩数”, 时间叫“秒数”, 长度叫“米数”, 功率叫“瓦数”。亩数、米数等均不是量的名称, (下转第 78 页)