

顶空气相色谱法在测定水中三氯乙醛的应用

朱剑禾¹, 黄丽萍², 朱月芳¹

(1. 苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 研究以 DB-624 交联石英毛细管柱分离, 微电子捕获检测器-顶空气相色谱法测定水中三氯乙醛的应用, 与以往的方法相比, 准确可靠、省工省时省试剂, 符合“绿色分析化学”的要求。最低检出限为 0.2 μg/L, 标准偏差为 0.028 μg/L, 相对标准偏差为 6.0%, 加标回收率为 88.7% ~ 109%。

关键词: 顶空气相色谱法; 三氯乙醛; 生活饮用水

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-03-0029-03

Headspace Gas Chromatography in the Determination of Chloral in Water

ZHU Jian-he¹, HUANG Li-ping², ZHU Yue-fang¹

(1. Suzhou Environmental Monitoring Central Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China; 2. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

ABSTRACT: The application of determining the chloral in water using the method of capillary column cross-linked to DB-624 separation and micro-capture detector-Headspace Gas Chromatography is studied, compared with previous methods, which is accurate, reliable, labor-saving, time-saving, reagents-saving, and in line with the requirement of “green chemistry”. MDL is 0.2 ug/L, SD is 0.028 ug/L, RSD is 6.0% and the recovery of standard addition is between 88.7% ~ 109%.

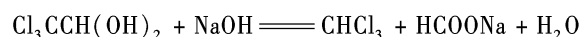
KEY WORDS: headspace gas chromatography; chloral hydrate; drink water

气相色谱法的样品预处理方法主要有 3 种: 液液萃取法、气液平衡法即顶空气相色谱法以及固相微萃取法。该文所采用的顶空气相色谱法(HS-GC)是静态顶空气相色谱法, 利用被测样品(气-液和气-固)加热平衡后, 取其挥发气体部分进入气相色谱仪。此分析方法, 在专一性收集样品中的易挥发性成分的同时, 可以防止水分、高沸点或非挥发性物质对色谱柱造成的超载和污染。与液-液萃取和固相微萃取相比较, 既可避免在除去溶剂时造成挥发物的损失, 又可降低共提物引起的噪音, 缩短分析时间, 具有更高的灵敏度, 对分析人员和环境危害小, 操作简便, 是一种符合“绿色分析化学”要求的分析手段。这种分析方法操作简单、快速, 分析结果与普通气相色谱一样灵敏、可靠、准确。

1 实验部分

1.1 方法原理

三氯乙醛溶于水以水合三氯乙醛形式存在, 水合三氯乙醛与碱(氢氧化钠)作用生成三氯甲烷。



在密闭的顶空瓶内, 水样中的三氯甲烷从液相逸入液上空间的气相中。在一定的温度下, 三氯甲烷在气、液两相间达到动态平衡, 此时三氯甲烷在气相中的浓度和在液相中的浓度成正比。取液上气相样品, 用顶空-毛细管气相色谱法测定加碱后生成的三氯甲烷, 根据加碱后生成的三氯甲烷, 以及不加碱反应的水样中原有的三氯甲烷峰面积之差, 直接在标准曲线上计算出三氯乙醛的浓度即为水样中三氯乙醛的浓度。以微克每升(μg/L)表示。

1.2 适用范围

该方法适用于生活饮用水及其水源水和地表水中三氯乙醛的测定, 最低检出限如表 1 所示。

1.3 试剂和设备

均使用符合国家标准或专业标准的试剂, 去离子水或同等纯度的水。

收稿日期: 2011-06-27; 修订日期: 2011-08-25

作者简介: 朱剑禾(1961—), 女, 高级工程师, 本科, 从事环境监测分析工作。

表1 方法检出限

编号	化合物	保留时间/ min	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	地表水 GB 3838—2002 限值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	三氯乙醛 (三氯甲烷)	5.307	0.2	0.01

注:在选定的色谱条件下,其他有机物不干扰。

1.3.1 载气和辅助气体

载气:高纯氮(钢瓶),纯度99.999%。

氢气:Parker Gas Generator 9400 氢气发生器,氢气纯度99.999%。

色谱柱:DB-624 交联石英毛细管柱(30 m × 0.53 mm × 3.0 μm)。

1.3.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂
三氯乙醛:用市售的 AccuStandard(进口)三氯乙醛标准溶液(以甲醇为溶剂,其浓度为1 001 mg/L,液态标样)。

氢氧化钠溶液:100 g/L。

硫代硫酸钠:分析纯。

1.4 仪器及主要工作参数

电子捕获检测器(μECD)与 Agilent G 1888 自动顶空进样器的 Agilent 7890 气相色谱仪。

顶空瓶:20 mL。

胖肚吸管:10.0 mL。

1.5 水样的采集、保存和预处理

1.5.1 水样的采集及保存

用250 mL的磨口棕色玻璃瓶采样。采样前,将瓶子用蒸馏水洗净后于150℃烘1 h,加0.25 g 硫代硫酸钠,用铝箔和棉线扎紧瓶塞密封。取样时应使水样沿瓶壁缓慢注入瓶中,用铝箔和棉线扎紧瓶塞密封。样品采集后应置于冷藏箱中运输,在4℃冰箱中保存,最长保存时间为48 h,应尽快分析。

1.5.2 样品的预处理

样品瓶 I(原始水样):在顶空样品瓶 I 中,缓慢注入10.0 mL 水样,盖上带有硅橡胶垫的瓶盖,用封口工具加封,放入到顶空进样仪中等待测定。
样品瓶 II(加碱水样):在顶空样品瓶 II 中,缓慢注入10.0 mL 水样,通过注射针头注入0.04 mL 氢氧化钠溶液,盖上带有硅橡胶垫的瓶盖,用封口工具加封,振荡混匀,放入到顶空进样仪中等待测定。

1.6 实验步骤

1.6.1 色谱条件

气化室温度:200℃;柱流量:5 mL/min,不分流。

柱箱温度:50℃保持10 min。

检测器温度(μECD):300℃。

顶空条件:自动顶空进样器恒温装置:60℃;样品瓶平衡时间:30 min。

1.6.2 校准

定量分析中的校准方法:外标法。

每次分析样品时,用新标准溶液绘制标准曲线。

标准样品的制备:用市售的 AccuStandard(进口)三氯乙醛标准溶液(以甲醇为溶剂,其浓度为1 001 mg/L,液态标样)。

1.6.3 气相色谱法中使用标准品的条件

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。在工作范围内 A 类不确定度小于10%即可认为仪器处于稳定状态。

标准样品与试样尽可能同时进样分析。

标准曲线的绘制:

分别在顶空瓶 I 和顶空瓶 II 中加入10.0 mL 纯水,配制成浓度为0.0,1.0,2.0,5.0,8.0,10.0,15.0,20.0 $\mu\text{g/L}$ 标准系列,且在顶空瓶 II 中通过注射针头分别注入0.04 mL 氢氧化钠溶液,用带有硅橡胶垫的瓶盖盖好后,用封口工具加封,振荡混匀。将标准系列放入 Agilent G 1888 自动顶空进样器的样品盘中,在自动顶空进样器的60℃恒温装置内恒温30 min,按1.6.1的色谱条件测定,以加碱后生成的三氯甲烷,以及不加碱反应的水样中原有的三氯甲烷峰面积之差为纵坐标,浓度为横坐标,绘制浓度—峰面积标准曲线。数据见表2。

表2 三氯乙醛的工作曲线方程与相关系数

浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.0	1.0	2.0	5.0	8.0	10.0	15.0	20.0
面积	0	2 227	4 061	10 284	15 705	20 253	29 017	38 722
校准曲线方程	$Y = 1 928.9x + 325.94$							
相关系数 r	0.999							

1.6.4 试验

进样

A 进样方式:直接进样。

B 取样量:10.0 mL。

C 操作:用洁净胖肚吸管于待测样品中抽吸几次,排出气泡,取所需体积迅速加入顶空瓶中,用顶空瓶盖盖好后放至 Agilent G 1888 自动顶空进样器

的样品盘中,在自动顶空进样器的60℃恒温装置内恒温30 min,按8.1的色谱条件测定。

记录

以标样核对,并记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

标准色谱图见图1。

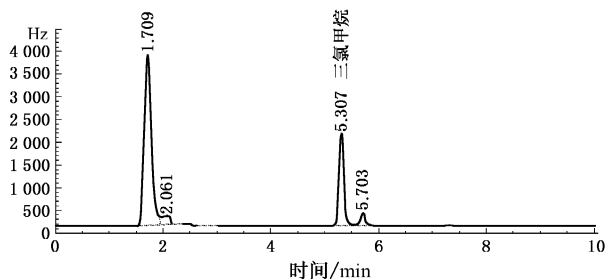


图1 三氯乙醛的标准色谱图

2 结果与计算

2.1 定性结果

根据标准色谱图组分的保留时间确定被测水样中组分。在此色谱条件下三氯甲烷的保留时间为5.307 min。

2.2 定量结果

以加碱后生成的三氯甲烷,以及不加碱反应的水样中原有的三氯甲烷峰面积之差,直接在标准曲线上计算出三氯乙醛的浓度即为水样中三氯乙醛的浓度。以微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$)表示。

2.3 方法的检出限

配制质量浓度为 $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$ 的样品溶液连续进样7次,对照标准曲线获得的质量浓度依次为 $0.482, 0.472, 0.479, 0.491, 0.455, 0.454, 0.408 \mu\text{g}/\text{L}$,其标准偏差为 $0.028 \mu\text{g}/\text{L}$,检出限计算公式 $L = t_{(a-1, 0.99)} \times S$,其中自由度为6,单侧99%置信区间的 t 值为3.143,算出方法的检出限 $L = 0.028 \times 3.143 = 0.088 \mu\text{g}/\text{L}$,则三氯乙醛最低检出限浓度为 $0.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 。由于考虑到所使用分析仪器综合性能问题,把三氯乙醛最低检出限浓度设为 $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$ 。一般把方法检出限的4倍作为方法定量浓度的下限,即三氯乙醛方法定量浓度的下限为 $0.088 \times 4 = 0.352 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.4 精密度和准确度

实验室对质量浓度为 $0.50 \mu\text{g}/\text{L}$ 的三氯乙醛溶液进行重复测定,A类不确定度为6.0%,标准偏差为 $0.028 \mu\text{g}/\text{L}$,见表3;将浓度为 $2.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 三氯乙醛标样加入10 mL水样,加标回收率为为

88.7%~109%,见表4。

表3 方法精密度

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.482	0.472	0.479	0.491	0.455	0.454	0.408
平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.463						
标准偏差/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.028						
A类不确定度/%	6.0						
测定下限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.352						

表4 方法的加标回收率

测定次数	1	2	3	4
加标浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.0	2.0	2.0	2.0
实测值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.18	2.00	1.88	1.77
加收率/%	109	99.8	94.2	88.7

3 结论

目前,水中三氯乙醛分析方法包括吹扫捕集/气相色谱/质谱法、吡啶啉酮分光光度法等,这些方法灵敏度较低且易受干扰。该文应用顶空气相色谱法测定碱化处理后和原水样中三氯甲烷的含量,具有操作简便、干扰少、重现性好、灵敏度高等优点,其校准曲线有较大的线性范围,满足GB 3838-2002地表水环境质量标准中集中式生活饮用水地表水源地特定项目中三氯乙醛的标准限值要求。

4 注意事项

应用顶空气相色谱法测定水中三氯乙醛对实验用水要求较高,实验室空白水样中不得检出待测组分和干扰测定的杂质。而且顶空气相色谱分析,要求严格控制气、液体积比,平衡温度和平衡时间的一致。因此,必须进行空白、校准曲线和实际样品的同步测定。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 607-611.
- [2] GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法有机物指标[S].
- [3] 侯定远. 有机污染物实用监测方法[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 2003.

(本栏目编辑 黄珊)