

改良顶空气相色谱法测定生活饮用水中三氯甲烷

许陈裔¹, 徐惠林^{2*}, 李娜³

(1. 南通市海门区疾病预防控制中心, 江苏 南通 226100; 2. 南通市海门区人民医院, 江苏 南通 226100; 3. 南通市海门区悦来镇中心卫生院, 江苏 南通 226100)

摘要:根据《生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》(GB/T 5750.10—2006)中规定的顶空气相色谱仪结合电子捕获器(ECD)检测生活饮用水中三氯甲烷的方法,通过改变平衡温度,添加抗坏血酸和氯化钠等顶空条件对该方法进行改良。结果表明,三氯甲烷标准曲线的相关系数(r)=0.999 94,线性关系良好,相对标准偏差(RSD)=1.3%,检出限为0.1 $\mu\text{g/L}$,平均加标回收率为95.3%。该方法符合国家标准要求,且比国标法更加准确、快速,适用于生活饮用水中三氯甲烷的大批量测定。

关键词:顶空气相色谱法;三氯甲烷;饮用水;消毒副产物

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2023)06-0067-04

Determination of Chloroform in Drinking Water by Modified Headspace Gas Chromatography

XU Chenyi¹, XU Huilin^{2*}, LI Na³

(1. Center for Disease Control and Prevention, Haimen District, Nantong, Jiangsu 226100, China; 2. Haimen People's Hospital, Nantong, Jiangsu 226100, China; 3. Haimen District Yuelai Town Central Health Center, Nantong, Jiangsu 226100, China)

Abstract: According to the method for detecting chloroform in drinking water by headspace gas chromatography combined with electron capture detector (ECD) listed in the "Standard examination method for drinking water-Part 10: Disinfection by-products indices" (GB 5750.10—2006), the method was improved by changing the equilibrium temperature, adding ascorbic acid and sodium chloride. The results showed that the correlation coefficient (r) of the chloroform standard curve was 0.999 94, the linear relationship was good, the relative standard deviation (RSD) was 1.3%, the detection limit was 0.1 $\mu\text{g/L}$, and the average recovery was 95.3%. This method is more accurate and faster than the national standard, and is suitable for the determination of chloroform in drinking water in large quantities.

Key words: Headspace gas chromatography; Chloroform; Drinking water; Disinfection by-products

目前,城乡居民饮用水大多通过自来水厂加氯达到消毒的目的^[1],但这会导致自来水中存在氯化消毒副产物,最常见的副产物是三氯甲烷,又名氯仿^[2]。长期摄入该物质,会对人体的中枢神经系统造成严重损伤,也会导致肝、肾等器官病变^[3]。三氯甲烷还具有致癌、致畸、致突变的“三致作用”^[4]。大多数国家都对水中三氯甲烷浓度

进行了最大限值规定,我国的最大允许质量浓度为60 $\mu\text{g/L}$ 。在处理饮用水的过程中,为了能够对低浓度三氯甲烷进行准确检测,要求其检测方法具有较高的准确度和灵敏度^[5]。现参考《生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》(GB/T 5750.10—2006),对《生活饮用水标准检验方法有机物指标》(GB/T 5750.8—2006)^[6]中的1.2毛细管柱顶空

收稿日期:2022-10-17;修订日期:2022-10-31

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:许陈裔(1988—),男,主管检验技师,硕士,从事色谱改良技术研究工作。

* 通讯作者:徐惠林 E-mail:252942313@qq.com

气相色谱检测条件进行改良,提出了简便、快捷的饮用水中三氯甲烷检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:7890A 气相色谱仪,搭载电子捕获器(ECD)(美国安捷伦公司);自动顶空进样器(美国安捷伦公司);HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm,美国安捷伦公司);100 μL 微量注射器;20 mL 成套顶空瓶;100 mL 棕色广口瓶。

试剂:甲醇中三氯甲烷标准储备液(1 000 μg/mL,北京海岸鸿蒙公司);甲醇(优级纯,美国费希尔试剂公司);氯化钠(分析纯,成都西陇化工);抗坏血酸(优级纯,天津精科精细化工);纯水(美国密理博超纯水机制备)。

1.2 实际样品

2022年8月随机采集海门区自来水44份。

1.3 实验条件

顶空条件:平衡温度 60 °C,平衡时间 30 min^[7-8],定量环温度 65 °C,传输线温度 80 °C,进样持续时间 0.5 min,气相色谱循环 20 min,进样量 1 mL(定量环)。

色谱条件:ECD 检测器温度 200 °C,气化室温度 200 °C,分流比 20:1,柱温 60 °C,柱温保持时间 6 min,色谱柱恒定流量 2.0 mL/min,载气为高纯氮气(99.999%)。

1.4 实验方法

1.4.1 标准溶液的配制

在装有 9 mL 甲醇的 10 mL 容量瓶中加入 0.1 mL 的标准储备液,用纯水定容,得到三氯甲烷中间液($\rho=10.0 \mu\text{g/mL}$);然后取 1 mL 中间液用纯水稀释定容至 100 mL,得到标准使用液 1($\rho=100 \mu\text{g/L}$),取 10 mL 中间液用纯水稀释定容至 100 mL,得到标准使用液 2($\rho=1\,000 \mu\text{g/L}$)。

1.4.2 标准曲线的绘制

取 7 个顶空瓶分别加入 0, 0.20, 1.00, 2.00, 4.00, 7.00, 10.00 mL 的标准使用液 1,并用纯水稀释定容至 10 mL,及时用铝合金盖压紧密封均匀混合。此时,三氯甲烷的标准系列质量浓度为 0, 2.00, 10.00, 20.00, 40.00, 70.00, 100.00 μg/L。按 1.3 的实验条件上机测量,以三氯甲烷质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱图

三氯甲烷色谱图见图 1。由图 1 可见,三氯甲烷的保留时间为 1.796 min,与相邻峰分离度(R)=5.3,分离较好。

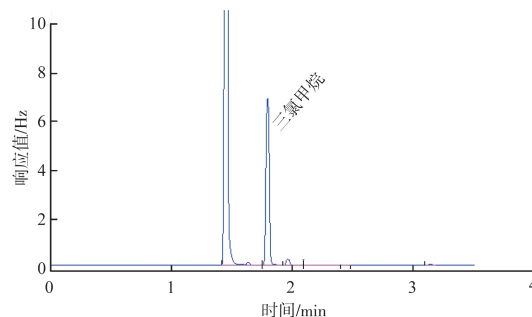


图 1 三氯甲烷色谱图

2.2 顶空条件的选择

顶空法是将含有挥发性组分的样品置于密闭系统中,在一定温度下使样品中挥发性组分在气-液中的分配达到平衡,然后取凝聚相上端的气体送入气相色谱仪进行分析。在装有 6 mL 纯水的顶空瓶中加入 4 mL 三氯甲烷标准使用液 1,分别在 40, 50, 60, 70, 80, 90 °C 下平衡 30 min,平衡温度与峰面积的关系见图 2。由图 2 可见,当温度达到 55 °C 后,三氯甲烷的峰面积趋于平稳,但是实际工作中发现温度高于 70 °C 后色谱图上会检测出更多杂质,这会对目标峰造成干扰,同时也增加了测定时间。另外温度过高会使顶空瓶的隔垫圈老化,影响气密性。因此选择 60 °C 平衡 30 min 作为顶空条件。

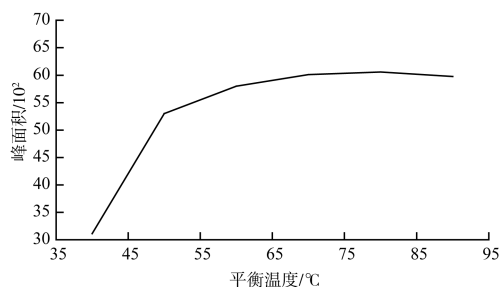


图 2 平衡温度与峰面积的关系

2.3 添加氯化钠和抗坏血酸的影响

溶液中加入氯化钠可使极性增强,由于盐析效应,会降低目标物的溶解度,增大离子强度。有研究表明,顶空进样测定挥发性卤代烃时,氯化钠会

对其响应有所影响^[9-10]。在顶空瓶中预先分别加入不同量的氯化钠,然后再向每个瓶中分别加入 10 mL 三氯甲烷标准使用液 1,按 1.3 实验条件进行检测。不同氯化钠加入量对三氯甲烷响应值的影响见图 3。由图 3 可见,氯化钠加入量为 0.01 g 左右时三氯甲烷响应值最大。

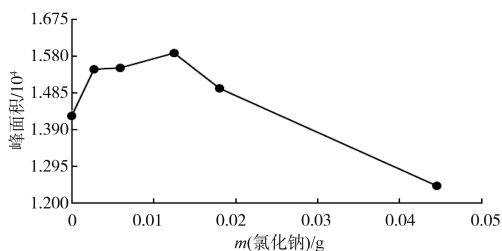


图 3 不同氯化钠加入量对三氯甲烷响应值的影响

在顶空瓶中分别加入不同质量的氯化钠和抗坏血酸,然后再分别加入 10 mL 三氯甲烷标准使用液 1,按 1.3 实验条件进行实验。氯化钠和抗坏血酸不同加入量对三氯甲烷响应值的影响见表 1。由表 1 可见,单独添加抗坏血酸的样品 7 与不添加任何物质的样品 1 相比,峰面积明显减少;同时添加氯化钠和抗坏血酸的样品 8,9 与只添加氯化钠的样品 5,6 相比,不添加抗坏血酸的样品得到的峰面积更大。可见,在使用顶空气相色谱法测定三氯甲烷时,氯化钠加入量会对其有明显增益且加入量约为 0.01 g 时效果最好;在添加抗坏血酸以消除余氯干扰的条件下,添加的量以 0.3~0.4 g 为宜,过量反而会使三氯甲烷的检出峰面积偏低。

表 1 氯化钠和抗坏血酸不同加入量对三氯甲烷响应值的影响

样品序号	$m(\text{氯化钠})/\text{g}$	$m(\text{抗坏血酸})/\text{g}$	峰面积
1	0	0	14 245.2±79.05
2	0.002 7	0	15 449.8±49.80
3	0.005 9	0	15 487.2±64.85
4	0.012 5	0	15 883.6±51.60
5	0.018 0	0	14 958.3±56.20
6	0.044 5	0	12 450.2±65.15
7	0	0.401 9	12 166.7±46.85
8	0.017 6	0.417 4	13 520.4±76.45
9	0.042 6	0.400 0	10 899.4±107.30

2.4 方法线性关系

三氯甲烷的标准曲线见图 4。由图 4 可见,三

氯甲烷在质量浓度为 2.00~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的范围内,线性回归方程为 $y = 145.26x - 13.129$,相关系数 (r) = 0.999 94,线性关系良好。

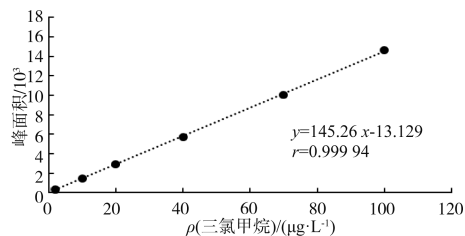


图 4 三氯甲烷的标准曲线

2.5 方法检出限

取稀释后浓度 $C = 0.2 \mu\text{g}/\text{L}$ 的三氯甲烷溶液于顶空瓶中重复测定 6 次,测定结果均值 (\bar{X}) 为 0.205,标准偏差 (S) 为 0.032。采用方法检出限 (C_L) = $K_i \cdot S(C/\bar{X})$ 公式计算,式中置信因子 (K_i) = 3,则 $C_L = 0.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 。《GB/T 5750.8—2006》中规定三氯甲烷的最低检测质量浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,本方法的检出限优于国标法。

2.6 方法精密度

取 2 份 10 mL 经测定含有三氯甲烷的自来水样品,1 份不添加氯化钠,1 份添加 0.01 g 氯化钠,均重复测定 6 次,结果见表 2。《GB/T 5750.8—2006》中规定三氯甲烷的相对标准偏差 (RSD) 为 2.2%~8.1%,由表 2 可见,当水样中没有添加氯化钠时,该方法的 RSD = 4.5%,在国标法范围内;而当水样中添加了氯化钠时,RSD = 1.3%,精密度优于国标法。

表 2 方法的精密度 ($n=6$)

序号	$m(\text{氯化钠})/\text{g}$	峰面积均值	S	RSD/%
1	0	737.0	32.96	4.5
2	0.01	860.4	10.82	1.3

2.7 方法准确度

分别取 3 份自来水样 8 mL,其中三氯甲烷的质量浓度为 15.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,向其中分别加入 0.1,0.2 和 0.5 mL 的三氯甲烷标准使用液,添加 0.01 g 氯化钠,定容至 10 mL,按照 1.3 节实验条件进行测定,结果见表 3。

由表 3 可见,回收率为 91.0%~99.0%,平均加标回收率为 95.3%。《GB/T 5750.8—2006》中

规定三氯甲烷的平均回收率为 90.4%~98.8%,本方法的准确度满足国标法。

表 3 方法的准确度

m (水样三氯甲烷)/ μg	m (加入三氯甲烷)/ μg	m (测得三氯甲烷)/ μg	回收率/%
0.122	0.1	0.221	99.0
	0.2	0.314	96.0
	0.5	0.577	91.0

2.8 实际样品测定

测定 44 份自来水样,其中 1 份的三氯甲烷质量浓度小于检出限,后查此样品为深井水。其余 43 份样品中三氯甲烷质量浓度为 1.1~17.3 $\mu\text{g/L}$,均值为 9.5 $\mu\text{g/L}$,远小于国家标准限值(60 $\mu\text{g/L}$)。

2.9 讨论

实验中所用水样如有本底干扰,可采用煮沸 20 min 后曝氮气的方法消除干扰。若实验室近期用三氯甲烷进行过萃取实验,则实验室应加强通风,防止污染。所用容量瓶和顶空瓶应在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 2 h,冷却备用,尽量避免使用塑料制品^[11]。采集水样时加入约 0.01 g 氯化钠,可有效提高三氯甲烷的检测灵敏度。加入抗坏血酸,可以排除余氯的影响,起到抗氧化的作用,使得测定结果更加稳定^[12]。

3 结语

根据《GB/T 5750.10—2006》中规定的毛细管柱顶空气相色谱仪方法,检测了生活饮用水中的三氯甲烷,对顶空的平衡温度、添加抗坏血酸和氯化钠的量进行改良。改良后采集水样时添加 0.3~0.4 g 抗坏血酸,顶空瓶水样中添加 0.01 g 氯化钠,平衡温度由原来 40 $^{\circ}\text{C}$ (1 h) 变为 60 $^{\circ}\text{C}$ (30 min),测定标准曲线 $y = 145.26x - 13.129$, $r = 0.99994$, $\text{RSD} = 1.3\%$,方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$,平

均加标回收率为 95.3%。该方法符合国家标准要求,且比国标法更加准确、快速,适用于生活饮用水中三氯甲烷的大批量测定。

[参考文献]

- [1] 黄晓东,王占生. 氯化反应条件对三氯甲烷生成量的影响[J]. 中国给水排水,2002(6):14-17.
- [2] 赵辉,薛科社. 饮用水消毒方式与消毒副产物分析[J]. 地下水,2011,33(4):177-178,194.
- [3] 张前龙,姚琦,曹云,等. 饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的顶空气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2008,25(10):905-907.
- [4] 赵毅,高秀芝. 气相色谱方法快速检测饮用水中三氯甲烷和四氯化碳[J]. 北京农学院学报,2021,36(2):116-120.
- [5] 薛洪滨,张雪洁,刘伟伟. 顶空气相色谱法测定饮用水中的三氯甲烷及四氯化碳[J]. 河南预防医学杂志,2021,32(1):46-48.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法有机物指标:GB/T 5750.8—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [7] 王琼琼,黄翌磊,李俊珂. 顶空-气相色谱法测定水中三氯甲烷和四氯化碳方法的改进[J]. 分析测试技术与仪器,2022,28(1):51-56.
- [8] 栾田,任淑艳,刘长福,等. 顶空气相色谱法测定饮水中三氯甲烷和四氯化碳条件优化[J]. 现代食品,2022,28(3):138-140.
- [9] 赖永忠. 固相微萃取法同时分析源水中 54 种挥发性有机物[J]. 中国给水排水,2012,28(8):94-98.
- [10] 汪河伟,覃芳敏,原泳懿,等. 顶空-气相色谱同时测定饮用水中 7 种挥发性卤代烃类有机物[J]. 广东化工,2021,48(8):257-259.
- [11] 许陈裔,陈天一,李娜,等. 自动顶空进样毛细管柱气相色谱法检测自来水中三氯甲烷、四氯化碳[J]. 江苏预防医学,2022,33(3):348-349,352.
- [12] 王林,邵亮,张政,等. 顶空气相色谱法测定水中三氯甲烷和四氯化碳[J]. 现代食品,2021(24):200-203.

栏目编辑 周立平