

顶空气相色谱法测定水中三氯乙醛的条件控制

王美飞 杨丽莉 胡恩宇

(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

摘要:探讨了顶空气相色谱法测定水中三氯乙醛的条件控制,阐述了加碱量对测定结果的影响,以及加热温度过高或加热时间过长导致三氯甲烷响应值变低的原因。结果表明,在5.0 mL水样中加入0.4 mL 5 mol/L NaOH水溶液,于45 °C条件下加热30 min,可使目标产物三氯甲烷的响应值及稳定状态达到最佳。方法在2.00 μg/L~30.0 μg/L范围内线性良好,检出限为0.5 μg/L。对三氯甲烷背景浓度较高的自来水样品的加标回收率为88.3%~105%,RSD为6.3%。

关键词:三氯乙醛;顶空;气相色谱法;水质

中图分类号:O657.7⁺1

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2013)05-0056-04

Discuss on Headspace Gas Chromatographic Method for Chloral Hydrate Determination in Water

WANG Mei-fei, YANG Li-li, HU En-yu

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: The keys were discussed on controlling the conditions of automatic headspace gas chromatographic method for chloral hydrate determination in water. The effect of NaOH concentration on quantitative result was studied. The reasons were stated why the response of trichloromethane (CHCl_3) decreased when extremely high temperature or the excessive long time of heating was performed. The results showed when a 0.4 mL 5 mol/L NaOH solution was added to the sample, and equilibrating at 45 °C for 30 minutes, the response of CHCl_3 reached its high point. The method detection limit come to be 0.5 μg/L. The RSD of replicate standard solution was 8.5%. Spiked recoveries of tap water with high background of CHCl_3 ranged from 88.3% to 105%, with an RSD of 6.3%.

Key words: Chloral hydrate; Headspace; Gas chromatography; Water quality

三氯乙醛的测定方法主要有吡唑啉酮光度法^[1-2]和气相色谱法^[3-10],也有报道采用离子色谱法^[11]和液相色谱法^[12]测定,属于非标方法。光度法操作繁琐,检出限较高,为0.02 mg/L,不能满足集中式生活饮用水地表水源地的三氯乙醛限值^[13]要求。气相色谱法因具有灵敏度高、重现性好、抗干扰能力强^[3]等优点而被广泛应用,其中又分液液萃取和顶空两种样品前处理方式。液液萃取多以石油醚/乙醚^[3-5]或甲基叔丁基醚^[6]等溶剂作为萃取剂,被萃取出来的三氯乙醛通过电子捕获检测器(ECD)定量。三氯乙醛的极性较强,其色谱峰易拖尾,可能影响定量的准确性,而且液液萃取需要消耗大量有机溶剂,对环境及操作人员影响

较大。

三氯乙醛在碱性介质中易分解,其分解产物之一为具有挥发性的三氯甲烷(CHCl_3)。通过顶空气相色谱法测定水中加碱前后三氯甲烷的增值,即可间接地测定三氯乙醛^[7-10]。虽然已有报道^[7-9]对顶空条件进行优化,但是有关加碱量对测定结果的影响,以及产生这种影响的成因方面的论述却较为少见。今通过一系列对照试验,初步解释了此影响的成因,详细阐述了确定顶空条件的依据,建立的方法已应用于实际水样分析。

收稿日期:2013-01-18;修订日期:2013-05-23

作者简介:王美飞(1980—),女,浙江台州人,工程师,硕士,主要从事有机污染物监测分析工作。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC-2010型气相色谱仪, 配备ECD检测器, 日本岛津公司; Perkin Elmer Turbomatrix 40型自动顶空进样系统, 美国Perkin Elmer公司。

三氯乙醛(残留分析参考物质) 德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司; NaOH(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 超纯水(配制标准溶液用水及稀释用水均经高纯 N_2 吹扫至三氯甲烷未检出)。

1.2 样品预处理

移取5.0 mL水样于22 mL顶空瓶中, 加入0.4 mL 5 mol/L NaOH水溶液, 迅速加盖密封, 置于自动顶空进样系统中, 设置加热温度45 °C, 加热时间30 min, 进样时间0.04 min。另取5.0 mL水样, 不加NaOH水溶液, 在相同的温度和时间条件下顶空, 测其三氯甲烷本底值。

1.3 色谱条件

色谱柱: DB-624 (30 m × 0.25 mm × 1.40 μm); 柱温: 65 °C保持2 min, 以10 °C/min的升温速率升至95 °C; 进样口温度250 °C; 分流比20:1; ECD检测器温度250 °C; 载气为 N_2 (纯度≥99.999%); 柱流量1.20 mL/min; 尾吹气流量30 mL/min。

1.4 标准溶液配制

准确称取三氯乙醛标准品10.00 mg, 用超纯水溶解后定容至10.00 mL, 得到1000 mg/L三氯乙醛标准储备溶液, 再用超纯水稀释为10.0 mg/L标准使用溶液。三氯乙醛水溶液不稳定, 至少每周需重新配制^[14]。

2 结果与讨论

2.1 加碱量对三氯甲烷峰高的影响

取5.0 mL超纯水于22 mL顶空瓶中, 用微量注射器取5.0 μL 10.0 mg/L三氯乙醛标准使用液注入其中, 此三氯乙醛标液质量浓度为10.0 μg/L。

在10.0 μg/L三氯乙醛标准溶液中分别加入0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 5 mol/L NaOH水溶液, 迅速加盖密封, 置于自动顶空进样系统中, 于45 °C加热30 min。以上每个点平行处理3份, 以三氯甲烷的平均峰高为纵坐标, 对应NaOH水溶液的加入体积绘图, 见图1中的曲线a。随着NaOH水溶液加入体积的增加, 三氯甲烷的峰高呈现出先增加再趋于平缓最后又下降的趋势。

图1中的曲线b是水样中三氯甲烷质量浓度为8.05 μg/L(约相当于10.0 μg/L三氯乙醛全部转变成三氯甲烷)时, 三氯甲烷峰高随加入NaOH水溶液体积的变化趋势。李迺南等^[15]认为碱浓度过大会造成目标产物三氯甲烷含量下降, 此结论与试验结果相符。但该作者认为其原因是三氯甲烷与其他杂质反应生成了二氯甲烷, 而在试验中并未发现二氯甲烷浓度有增加的趋势。也有作者^[9]认为三氯乙醛与碱反应为可逆反应, 故导致三氯甲烷响应变小, 这种判断显然与马云云等^[11]的报道相矛盾。通过比较曲线a和b, 可以初步判断, 增大加碱量, 最初有利于三氯甲烷的生成, 当加到一定量后, 三氯甲烷被消耗的趋势占主导, 致使峰高降低。综合考虑以上因素, 该试验选择加入NaOH水溶液的体积为0.4 mL。

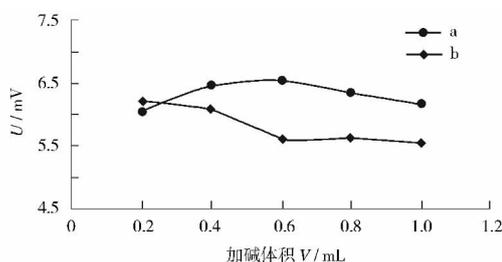


图1 加碱量对三氯甲烷峰高的影响

Fig. 1 Effect of alkaline concentration on the response of $CHCl_3$

2.2 加热时间与加热温度对三氯甲烷峰高的影响

如2.1配制10.0 μg/L三氯乙醛标准溶液, 加入0.4 mL 5 mol/L NaOH水溶液, 迅速加盖密封, 置于自动顶空进样系统中。在40 °C、45 °C、50 °C的条件下, 分别加热10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min, 每个条件下的样品平行处理3份, 三氯甲烷的峰高变化趋势见图2。

由图2可见, 在40 °C条件下, 随着加热时间增加, 三氯甲烷的峰高也增加, 当加热至40 min~50 min时, 峰高相对稳定, 在50 min之后, 峰高开始降低; 在45 °C条件下, 当加热30 min~50 min时, 三氯甲烷的峰高相对稳定, 在50 min之后, 峰高开始降低; 在50 °C条件下, 三氯甲烷的峰高从开始加热便随着加热时间的延长而降低。虽然在50 °C条件下加热10 min时三氯甲烷的峰高值最大, 但此时不是平衡状态, 在进行样品分析时难以保证其重

现性。相对于40℃而言,45℃时的平衡状态维持时间较长,峰高值较大,灵敏度较高。

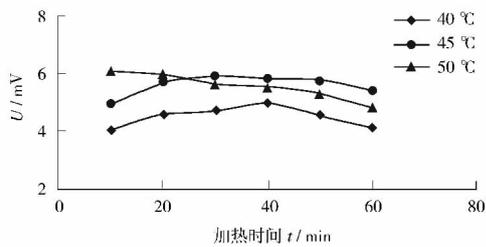


图2 加热时间与加热温度对三氯甲烷峰高的影响

Fig. 2 Effects of headspace time and temperature on the response of CHCl_3

一般而言,在顶空法中,随着加热时间延长,液相中的组分会慢慢向气相转移,经过一定时间在两相中达到动态平衡。而在该试验中,发现这种平衡在一定时间后被打破,尤其是在50℃时,三氯甲烷的峰高随加热时间的变化趋势更加反常。为此,进行以下对照试验:第一组,在含三氯乙醛的水样中加碱;第二组,在含三氯甲烷(不含三氯乙醛)的水样中加碱;第三组,含三氯甲烷的水样中不加碱。后两组水样中三氯甲烷的质量浓度为8.05 μg/L。将3组水样在50℃条件下分别加热10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min,结果见图3。

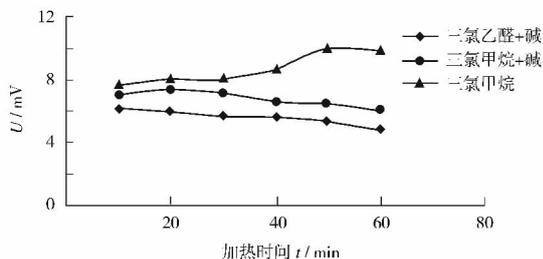


图3 在碱性介质中加热时间对三氯甲烷峰高的影响(50℃)

Fig. 3 Effects of headspace time on the response of CHCl_3 in the media of alkaline

由图3可见,在不加碱的情况下,三氯甲烷的峰高随着加热时间延长而增加,加热至50 min时达到平衡。而在碱性介质中,三氯甲烷的峰高一直随着加热时间的延长而降低。表明在该温度条件下,碱性介质不利于三氯甲烷从水相转移到气相,反而使三氯甲烷与碱反应生成中间体二氯卡宾,最

终转变成氯离子^[12]。综合考虑以上因素,该试验选择在45℃加热30 min作为顶空条件。

2.3 标准曲线与方法检出限

用微量注射器分别取10.0 mg/L三氯乙醛标准使用溶液1.0 μL、2.0 μL、5.0 μL、10.0 μL、15.0 μL,注入盛有5.0 mL超纯水的22 mL顶空瓶中,配制2.00 μg/L、4.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L三氯乙醛标准溶液系列。在每个顶空瓶中加入0.4 mL 5 mol/L NaOH水溶液,迅速加盖密封,于45℃加热30 min。每个标准点平行处理3份,以三氯甲烷的平均峰高对应质量浓度绘制标准曲线,其线性回归方程为 $y = 370.7x + 564.35$,相关系数 $R = 0.9993$ 。

对2.00 μg/L三氯乙醛标准溶液平行测定7次,结果分别为1.9 μg/L、2.0 μg/L、2.1 μg/L、1.7 μg/L、1.8 μg/L、1.9 μg/L、2.1 μg/L,其标准偏差 s 为0.16 μg/L。由单侧 t 分布表查出,当置信水平为99%时,自由度 $f = n - 1 = 6$, $t = 3.14$ 。根据公式 $\text{MDL} = s \times t_{(n-1, 0.01)}$ 计算,该方法的检出限为0.5 μg/L,能满足标准限值^[13]要求。

2.4 样品测定

取5.0 mL自来水于22 mL顶空瓶中,加盖密封,于45℃加热30 min,平行处理3份,得到自来水中三氯甲烷的平均峰高,即本底值。另取5.0 mL自来水于顶空瓶中,加入0.4 mL 5 mol/L NaOH水溶液,加盖密封,于45℃加热30 min,平行处理5份。将得到的三氯甲烷峰高减去本底值后,从曲线上查得三氯乙醛的质量浓度,5次测定结果分别为2.8 μg/L、2.7 μg/L、3.2 μg/L、2.5 μg/L、2.8 μg/L,平均值为2.8 μg/L, RSD为8.5%。

在自来水样品中分别添加2.00 μg/L和10.0 μg/L三氯乙醛标液,每个加标水平平行处理7份,计算回收率与RSD,结果见表1。当加标质量浓度为2.00 μg/L时,回收率范围为129%~224%;当加标质量浓度为10.0 μg/L时,回收率范围为88.3%~105%。根据计算,该自来水样品中三氯甲烷本底值为11.6 μg/L,假设2.00 μg/L的三氯乙醛完全转变为三氯甲烷,则三氯甲烷的质量浓度为1.6 μg/L,与本底值相差悬殊。因此,仅为本底值约1/10的加标质量浓度不适宜,此时基质效应明显,导致回收率异常高。而当加标质量浓度为10.0 μg/L时,回收率范围较为理想。

表1 自来水样品加标回收试验结果

Table 1 Spiked recoveries of chloral hydrate in tap water samples

加标质量浓度 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%							平均回收 率/%	RSD /%
	1	2	3	4	5	6	7		
2.00	161	142	168	129	161	143	224	161	19.1
10.0	88.3	102	96.1	99.3	90.2	105	98.5	97.1	6.3

3 结语

采用顶空气相色谱法测定生活饮用水及水源水中的三氯乙醛,可以减少萃取法带来的二次污染。适当调整碱浓度及加碱量、加热温度与加热时间,在保证样品测定准确度和精密度的同时,有利于提高分析效率。尤其值得注意的是,目标产物三氯甲烷在碱性介质中,在一定条件下会转变成其他产物,若条件控制不当,则会直接影响测定结果的准确性。

[参考文献]

- [1] 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]. 4版增补版. 北京: 中国环境科学出版社 2002: 659-661.
- [2] 解慧欣. 光度法测定水中三氯乙醛的改进[J]. 环境监测管理和技术, 1999, 11(5): 34.
- [3] 范喜莲, 王敏竹. 气相色谱法替代吡啶酮光度法测定三氯乙醛可行性研究[J]. 辽宁城乡环境科技, 2005, 25(4): 20-21.
- [4] 张海灵, 王喜全. 气相色谱法测定水中的三氯乙醛[J]. 贵州环保护科技, 2005, 11(3): 25-27.
- [5] 姜雪松, 孙迎涛, 刘建国. 毛细柱气相色谱法测定废水中的三

氯乙醛[J]. 中国环境监测, 2003, 19(4): 45-46.

- [6] 张亚增, 韩琼, 齐藤正树. 气相色谱法测定饮用水中的三氯乙醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(4): 458.
- [7] 蔡跃, 丁锦春. 毛细管气相色谱测定水中三氯乙醛的方法探讨[J]. 上海预防医学杂志, 2004, 16(3): 130-131.
- [8] 陆峰, 向华. 顶空气相色谱法测定水中三氯乙醛[J]. 净水技术, 2006, 25(6): 71-73.
- [9] 余蔓, 张红雨. 气相色谱法测定水中三氯乙醛的方法优化[J]. 中国给水排水, 2008, 24(10): 79-81.
- [10] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [11] 马云云, 谭金峰, 安可珍, 等. 离子色谱法测定水中三氯乙醛[J]. 环境监测管理和技术, 2012, 24(3): 69-71.
- [12] BRUZZONITI M C, MENTASTI E, SARZANINI C, et al. Liquid chromatographic methods for chloral hydrate determination[J]. Journal of Chromatography A, 2001(920): 283-289.
- [13] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] USEPA. EPA 551, Chlorination disinfection byproducts/solvents[S]. Washington DC: USEPA, 1996.
- [15] 李迈南, 廖伦诗, 司云森. 三氯乙醛及碱溶液浓度对三氯乙醛碱解产物氯仿含量的影响[J]. 云南化工, 1995(1): 10-12.

(上接第18页)

[参考文献]

- [1] 邱鸿荣, 罗建中, 郑国辉, 等. 西南涌流域底泥重金属污染特征及潜在生态危害评价[J]. 中国环境监测, 2012, 28(6): 32-36.
- [2] 陈春霄, 姜霞, 战玉柱, 等. 太湖表层沉积物中重金属形态分布及其潜在生态风险分析[J]. 中国环境科学, 2011, 31(11): 1842-1848.
- [3] 焦伟, 卢少勇, 李德光, 等. 环太湖主要进出河流重金属污染及其生态风险评价[J]. 应用与环境生物学报, 2010, 16(4): 577-580.
- [4] 贾英, 方明, 吴友军. 上海河流沉积物重金属的污染特征与潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 147-15.
- [5] 马婷, 赵大勇, 曾巾, 等. 南京主要湖泊表层沉积物中重金属

污染潜在生态风险评价[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(6): 37-42.

- [6] 彭涛, 陈蕾. 扬州古运河底泥重金属污染潜在生态危害评价[J]. 环境监测管理和技术, 2010, 22(2): 41-43.
- [7] LARS H. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment logical approach[J]. Water Research, 1980, 14(8): 975-1001.
- [8] 马德毅, 王菊英. 中国主要河口沉积物污染及潜在生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2003, 23(5): 521-525.
- [9] 匡俊, 顾凤祥. 京杭运河苏州段沉积物重金属污染现状及评价[J]. 海洋地质动态, 2008, 24(9): 8-12.
- [10] 刘洪, 肖清芳. 苏南运河底泥污染现状评价[J]. 环境监测管理和技术, 1995, 7(5): 17-19.

本栏目责任编辑 李文峻 陈宝琳