污水中微量氯仿的新检测法

○ 杨向平　龙 钰　崔炳文
[石油大学(华东)化学化工学院 山东 东营 257061]

关键词：色谱；微量氯仿；检测；污水

氯仿为中等有机有毒品，有很强的麻醉作用，可造成肝、肾损害。在造纸相关添加剂(比如荧光增白剂PEB等)的生产过程中，人们不可避免地要用到氯仿。虽然表面看来，氯仿和水是不互溶的油水两相，实际上氯仿是微溶于水，20℃时它在水中溶解度为0.822%(wt)，因而其污水中也就存在微量的氯仿。

1996年，国家环境保护局明确规定：氯仿排放的一级国家标准为0.3mg/L；二级标准为0.6mg/L；三级标准为1.0mg/L。我国的24个大中城市的饮用水普查中也均检出大量的氯仿，并且由于其具有致癌、致畸及慢性致毒作用而被列为重点检测指标之一。

水中微量氯仿，由于其微量是不易准确测量的。旧的国家标准中，推荐使用的是顶空色谱分析法，由于该法色谱响应值很小，几乎检测不出。虽然近年来不断有人提出一些方法，经过笔者的实验，均不理想。本文介绍了一种简便、准确的方法。

1　现有方法的简介

目前水中低沸点氯仿的测定有顶空法、溶剂萃取法和吹出—捕集法。日本采用顶空法和溶剂萃取法，美国采用溶剂萃取法和吹出—捕集法。我国国标(GB5750—1985)采用顶空法。该法在实际工作应用中有以下问题：(1)水样前处理需要通氮气排出一定量的水，增加工作量；(2)标准溶液的配制不方便；(3)采用电子捕获检测器，而一般色谱仪上很少配备。最新的国家标准，对于水中氯仿的浓度测量方法未加规定，与所遇到的具体困难有关。所以现在国内测量方法有好多种，方法难易不同、精度不同、应用范围不同，具体有以下几种方法。

1.1　顶空固相微萃取法

固相微萃取技术(SPME)是80年代末发展起来的一项新型的无溶剂化样品前处理技术，它可以与气相色谱(GC)或高效液相色谱(HPLC)联用，分析环境样品中的痕量有机污染物。

SPME装置形如一微量进样器。平时萃取头收纳于套管内，使用时刺入一封闭体系，旋转控制杆，探出萃取头。萃取头可浸入液体中或于液上顶空部位(HS—SPME)萃取浓缩样品中的待测物，而后萃取头收纳于套管内，不经任何溶剂洗脱直接进入气相色谱汽化室，再探出萃取头。待测物在汽化室内热解吸后，靠流动相导入色谱柱，完成提取、浓缩、分离全部过程。

照那斯图等[1]使用活性炭纤维SPME(100μm聚二甲基硅烷涂层的固定相Sulper Ltd.Com.)测定水中的氯仿。使用带电子捕获检测器的PERKIN—ELMER—8700气相色谱仪，柱温为160℃，检测室温度为200℃，汽化室温度为200℃；载气为氮气，流速为45ml/min；实验确定的萃取时间为600s，解析时间为3min。该方法最低检测限为5μg/L，线性范围为0～100μg/L。灵敏度则3.8倍于原国标方法，具有良好的重现性，操作简单。但在相对宽的氯仿浓度范围使用此方法，准确度下降，且仪器复杂。

1.2　顶空气相色谱法(HSGC)

这是前国标中规定的分析方法。姜庆利等人[2]使用SP—502气相色谱仪、电子捕获检测器、N2000色谱工作站、气液平衡瓶(配可压缩硅橡胶密封垫)等对水中微量氯仿进行了测量。使用的色谱柱为10% OV—101/Chromosorb W—H.P.，80～100目，1.5m×3mm，填充玻璃柱。载气：N_2，30ml/min；柱温80℃，汽化室220℃，检测室80℃。据报道，这种测

量方法在浓度为10^{-9}～10^{-13}范围内线性条件很好。如果浓度接近ppm级时，采用稀释方法进行。

使用该方法时，设备投资较大，如果配套的检测器不合适，出峰面积很小，检测精度大大下降。

1.3 萃取-气相色谱氢焰检测法

萃取-气相色谱氢焰检测法也是一种被采用的方法[3]。该方法通过精心选取实验条件，用5ml戊烷萃取500ml水样中氯仿，萃取物经色谱柱后用氢火焰检测器(FID)进行测定，用相对保留时间进行定性分析，峰面积进行定量分析，用外标法确定水样中氯仿浓度，最终可达到在不具备电子捕获检测器的气相色谱仪的情况下检测水中氯仿的含量。其所采用的实验条件为：玻璃色谱柱，内填10%Polyethyleneglycol-20 M/Support Shimalite W(naw) Mesh：60～80。柱温80℃，汽化室120℃，检测室120℃；柱长：2.1m；载气(高纯氮)60ml/min；氢气50ml/min；空气500ml/min；进样量1.8μL。

最后的结果表明，用该方法检测水中氯仿的最低检出浓度为50.0μg/L，线性范围为0～446μg/L，具有灵敏、准确等优点。该法的缺点：萃取剂是挥发性较强的物质，操作中极易因为它的挥发导致数据的误差。

2 新检测方法介绍

综合前面所述，在仅有一般色谱仪、没有电子捕获检测器的情况下，必须选择更为简单、准确的方法。因为样品一旦经过二次处理，比如顶空或萃取之后，就很难再得到重复的分析数据，这是因为原本较低的液相浓度中取走了相对较多的氯仿，自然剩余的就较少，导致浓度下降。为此，我们采用直接注射液体水样的方法来测定水中氯仿的浓度。

2.1 使用仪器

惠普公司生产的HP-5800气相色谱仪。色谱柱：HP-20M 30m×0.25(内径)，柱长30m。

2.2 色谱工作条件

汽化室温度：初温50℃，终温200℃，升温速率10℃/min。

检测室温度：200℃。

气体流速：载气(高纯氮)60ml/min，氢气50ml/min，空气500ml/min。

进样量：0.2μL。

2.3 试剂

水：石油大学生产的去离子蒸馏水；

氯仿：天津化学试剂有限公司生产，分析纯，含量99.0%。

2.4 测定方法

配制一系列已知浓度的标准溶液，浓度在5～8000mg/L之间。因为该色谱柱不怕进水，故可以将标准溶液直接进样。

根据重复实验，可以得到微量氯仿测定的标准曲线，见图1和图2。其中图1为低氯仿浓度时的标准曲线，图2为相对较高的氯仿浓度标准曲线，分段的目的在于更精确地表述数据。可以看出，两者出现了较好的直线关系。

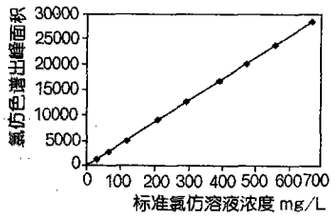

图1 低浓度时标准曲线

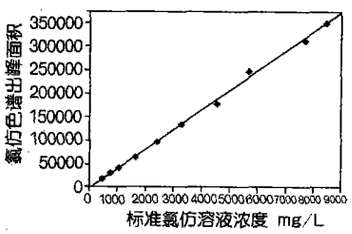

图2 较高浓度时的标准曲线

经过线性回归，可以得到该两曲线的计算公式如下：

第一段 $y=424.4+39.85x$

式中：y——氯仿色谱出峰面积

x——水中氯仿浓度，mg/L

使用范围：0～640mg/L

线性相关系数是0.9997，标准差为220.69。

第二段 $y=-764.8+41.11x$

使用范围：640～8000mg/L

线性相关系数是0.9981，标准差为7489。

实际测量污水时，可以在相同的实验条件下，测定水样中的氯仿峰面积值，对照标准曲线即可得出相应的氯仿浓度值。

3 结论

我们采用确定温度下已知饱和氯仿水溶液及其成倍稀释液作为检测参照物，分析结果表明，本方法具备简单易行，操作简便，准确度较好，重复性好和线性范围宽等优点，是值得推广的方法。□

参考文献

[1]照那斯图.用固相微萃取装置测定饮用水中氯仿和四氯化碳[J].内蒙古民族师院学报，2000：15(1)，51～54

[2]姜庆利等.HSGC法测定水中微量的氯仿和四氯化碳[J].山东工业大学学报，2000，30(4)，341～345

[3]王萍等.气相色谱氢焰检测法测定水中微量氯仿.兰州铁道学院学报[J].1999：18(2)，112～115

收稿日期：2002-11-26