

不同毛细柱对 GC 法测定卤乙酸影响的研究

周 鸿¹, 孔令宇², 张晓健²

(1.广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510405; 2.清华大学 环境工程与科学系, 北京 100084)

摘 要:研究了采用性质不同的两种毛细柱对气相色谱法(GC)测定卤乙酸的影响.结果表明:1)HP-5 柱比 DB-1 柱检出的卤乙酸多一种,且精密度较好;2)对卤乙酸的回收率均在标准规定范围以内,使用 DB-1 柱时更接近 100%;3)使用 DB-1 或 HP-5 柱时,方法的检出限和定量下限均明显高于实际水体卤乙酸可能的浓度,可以满足实际检测的要求.

关键词:卤乙酸;饮用水;毛细柱;回收率;测定

中图分类号: TU 991.25

文献标识码: A

挥发性的三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)和难挥发性的卤乙酸(haloacetic acids, HAAs)是饮用水氯化消毒副产物的代表物质.其中,卤乙酸的致癌风险比三卤甲烷高,且难以通过煮沸去除.为了保证饮用水的安全性,各国都制定了严格的饮用水标准,对饮用水中 THMs、HAAs 的最高浓度做出了规定.饮用水中最常检出的五种卤乙酸是:一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)和二溴乙酸(DBAA).我国最新的饮用水卫生规范中,对三卤甲烷和卤乙酸的浓度也有了明确要求,规定三氯甲烷为 $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溴仿 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、二溴一氯甲烷 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、一溴二氯甲烷 $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;二氯乙酸限定值为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,三氯乙酸限定值为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [1].

我国对消毒副产物的研究大多集中于三卤甲烷类物质,对卤乙酸的研究则始于上世纪 90 年代中期[2].显而易见,建立良好的测定方法、确定我国饮用水中卤乙酸的浓度水平是深入研究卤乙酸问题的首要工作之一.参照美国标准方法,我国相关研究人员已经建立了采用气相色谱法(GC)测定卤乙酸的方法,但是,这些工作起步不久,而且,不同测试条件必定会对测定结果和精度造成很大的影响.在此,笔者对采用性质不同的两种毛细柱(弱极性柱 HP-5 和非极性柱 DB-1)测定卤乙酸时的结果进行了比较和分析,并对实际应用提出了建议.

1 原 理

卤乙酸沸点较高($187 \sim 210^\circ\text{C}$),不便直接进行气相色谱分析,所以采用衍生化方法对卤乙酸进行酯化处理.以甲基叔丁基醚为萃取剂,在酸性条件下加盐强化萃取,使卤乙酸随甲基叔丁基醚从水中分离出来,取醚层,加入浓硫酸酸化的甲醇溶液, 50°C 水浴 1 h,酯化生成沸点较低的卤乙酸甲酯($129 \sim 185^\circ\text{C}$),加盐萃取卤乙酸甲酯,然后进行色谱分析.整个流程如图 1 所示.

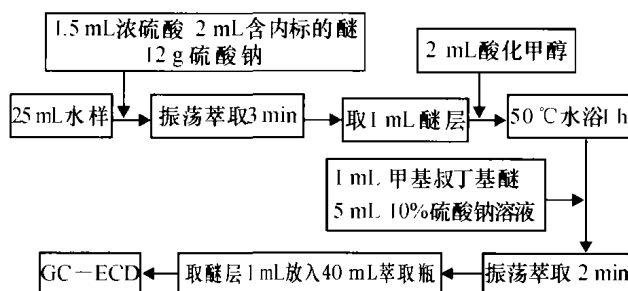


图 1 卤乙酸萃取及衍生化处理程序

Fig.1 Extraction and derivation procedures of haloacetic acids

为提高分析精度,采用内标法定量.以 1,2-二溴丙烷作内标,并在第一步萃取中就加入内标,以减少系统误差.

2 仪器及色谱条件

2.1 仪器

采用带电子捕获检测器(ECD)的 GC-17A 气

相色谱仪和 GC 化学工作站(CLASS-GC10);气密型 5 μL 进样针;弱极性柱 HP-5(25 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μm , 胶联 5% 苯基甲基聚硅氧烷)毛细管柱和非极性柱 DB-1(25 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μm)毛细管柱各一根。

2.2 色谱条件

气化室温(INJ TEMP) 220 $^{\circ}\text{C}$, 检测室温(DET TEMP) 300 $^{\circ}\text{C}$; 采用程序升温, 通过 CLASS-GC10 化学工作站控制, 升温过程为:

40 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 40 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 135 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 240 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 240 $^{\circ}\text{C}$

选用高纯氮作载气, 柱头压为 65.0 kPa(电子压力控制系统控制), 载气流速为 16.8 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$;

采用无分流进样, 5 μL 进样针, 进样量 1 μL ; 0.5 min 后开始吹扫, 尾吹气流量为 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 HP-5 柱测定卤乙酸

5 种卤乙酸的出峰顺序及保留时间如表 1 所示, 典型色谱图如图 2 示。

表 1 各保留时间对应的物质

Table 1 Holding time of corresponding substances

出峰物质	保留时间/min
MCAA	9.3
DCAA	11.2
内标	11.5
TCAA	12.0
MBAA	13.4
DBAA	15.3

Data: 水071018.D01 Method: 卤乙酸.MET Ch=1
Chrom: 水071018.C01 Back chrom: Atten: 4

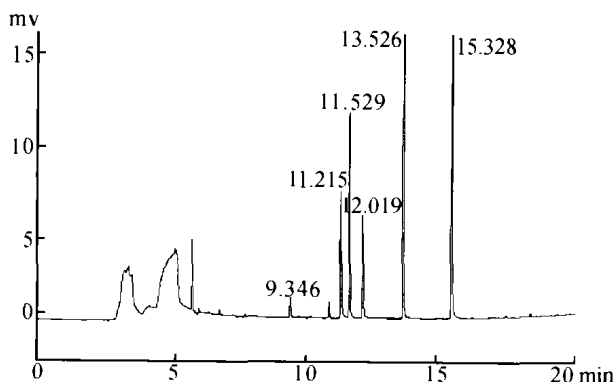


图 2 HP-5 柱测定卤乙酸色谱图

Fig. 2 Chromatography of haloacetic acids analysis by HP-5 column

可以看出, 5 种卤乙酸的分离情况很好, 峰形

也不错; 内标 1,2-二溴丙烷位于各组分的中央。卤乙酸标准曲线采用直线拟合, 测量范围是 0 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 拟合系数 R^2 在 0.99 以上, 说明本方法非常适合测定卤乙酸。

为了评价该方法的准确度和精密度, 测定了加标 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的回收率和两个浓度下的相对标准偏差。结果表明, 当浓度为 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 5 种卤乙酸的回收率分别是: MCAA 为 123.57%、DCAA 为 87.50%、TCAA 为 91.53%、MBAA 为 97.46%、DBAA 为 111.97%, 在美国标准方法规定的回收率 (100 $\pm$ 30%) 范围内。相对标准偏差结果如表 2 所示, 可以看出, 饮用水中最常见的 DCAA 和 TCAA 的多次测定结果的相对偏差均在 6% 以内。

表 2 卤乙酸测定方法的相对标准偏差

Table 2 Relative standard deviation of HAAs detection method

浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	测定次数	相对标准偏差/%				
		MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
2~5	10	4.17	5.38	4.17	2.91	3.64
5	15	6.23	3.80	4.51	5.86	3.88

参照美国卤乙酸测定的标准方法, 配制 2 ~ 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 5 种卤乙酸 10 份, 测定了 5 种卤乙酸的检出限和定量下限, 结果列于表 3。目前, 检出限 C_L 没有统一的定义, 按照标准方法中的公式: $C_L = K S_b / S$ 计算。式中 S_b 为绝对标准偏差, S 为标准曲线的斜率, K 为常数 3。定量下限为检出限的 3 倍。

表 3 5 种卤乙酸的检出限和定量下限

Table 3 Detection limits and quantitative limits of HAAs

项 目	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
绝对标准偏差	0.212 9	0.192 7	0.067 2	0.047 1	0.063 9
标准曲线斜率	0.281 1	2.070 7	2.630 2	6.958 2	6.173 9
检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.273	0.279	0.080	0.020	0.030
定量下限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	7.499	0.921	0.250	0.067	0.100

3.2 DB-1 柱测定卤乙酸

只检出 4 种卤乙酸, 其出峰顺序及保留时间如表 4 所示, 典型色谱图如图 3 示。

由图 3 可以看出, 用 DB-1 柱测定的结果与用 HP-5 测定的结果有很大的区别, 出峰顺序改变较大; 虽然分离情况和峰形较好, 但是一氯乙酸无法检测出来。尝试改变升温程序, 降低 40 ~ 135 $^{\circ}\text{C}$ 之间的升温速度, 仍然无法检出一氯乙酸。卤乙酸标准曲线直线拟合系数 R^2 也在 0.99 以上, 测量范

围是 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表4 各保留时间相对应的物质

Table 4 Holding time of corresponding substances

出峰物质	保留时间/min
MBAA	10.4
DCAA	10.9
内标	11.2
TCAA	12.9
DBAA	14.6

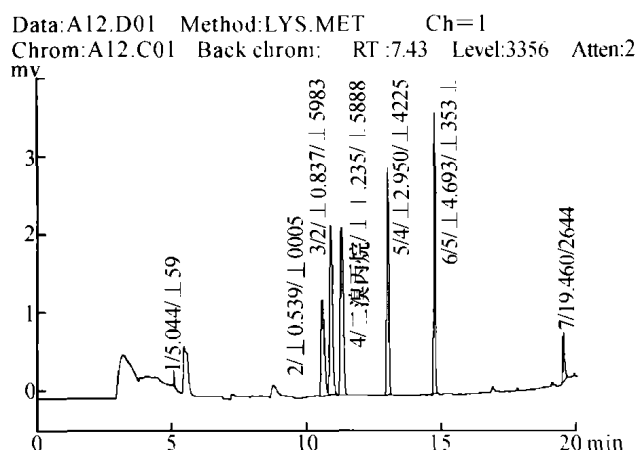


图3 DB-1柱测定卤乙酸色谱图

Fig.3 Chromatography of haloacetic acids analysis by DB-1 column

使用 HP-5 毛细柱实测水样时发现,饮用水(水厂各处理工艺出水、出厂水及管网水)中卤乙酸的浓度在 $10 \sim 25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,所以决定测加标 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的回收率和相对标准偏差,以确定使用 DB-1 毛细柱时该方法在常见浓度范围的准确度和精密度^[3]。结果表明,浓度为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 4 种卤乙酸的回收率分别是: DCAA 为 91.15%、TCAA 为 96.68%、MBAA 为 91.00%、DBAA 为 94.69%,均在规定的回收率范围内,且接近 100%。绝对标准偏差和相对标准偏差则明显高于使用 HP-5 毛细柱时,说明精密度较低。

根据公式可计算出检出限和定量下限,均列于表 5。可以看出,使用 DB-1 柱时,测定 4 种卤乙酸的检出限为 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,定量下限在 0.3

表5 加标 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 卤乙酸回收率、精密度及检出限

Table 5 Recoveries, precisions and detection limits of HAAs, adding $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ standards

项 目	DCAA	TCAA	MBAA	DBAA
水样本底/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0	0	0	0
测定平均/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	18.231	19.336	18.199	18.938
回收率/(%)	91.15	96.68	91.00	94.69
绝对偏差/(100%)	13.31	19.00	18.16	15.25
相对偏差/(100%)	11.09	11.53	15.06	6.76
标准曲线斜率	3.939 7	4.809 9	2.264 7	4.341 4
检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.101	0.119	0.241	0.105
定量下限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.304	0.356	0.722	0.316

$\sim 0.75 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,虽然总体来看比使用 HP-1 柱时高一些,但是均高于实际水样中可能的卤乙酸浓度值,可以满足饮用水中卤乙酸测定的要求。

测定实际水样时,内标峰停留时间的相对标准偏差为 0.8%,说明测定方法的重现性是比较好的。

4 结 论

综上所述,可以得出以下结论:

(1)使用 HP-5 毛细柱能检出 5 种卤乙酸, DB-1 柱只能检出 4 种,无法检出一氯乙酸;

(2)采用内标法定量,标准曲线为直线拟合,拟合系数均在 0.99 以上,说明该方法非常适合检测卤乙酸;

(3)使用两种毛细柱时,对卤乙酸的回收率均在标准规定范围以内,使用 DB-1 柱时回收率更接近 100%;

(4)使用 HP-5 毛细柱时方法的绝对偏差和相对偏差都较小,说明方法的精密度较好;

(5)不管使用 DB-1 柱或 HP-5 柱,方法的检出限和定量下限均大大高于实际水样中可能存在的卤乙酸浓度,可以满足实际检测的要求。

参考文献:

- [1] 卫生部. 生活饮用水卫生标准[S]. Ministry of Sanitary of China. Sanitary standard for drinking water quality[S].
- [2] 王占生,刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1999. WANG Zhan-shen, LIU Wen-jun. Drinking water treatment of micropollutant source water[M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 1999.
- [3] 杜 斌,张振中. 现代色谱技术[M]. 郑州:河南医科大学出版社,2001. DU Bin, ZHANG Zhen-zhong. Modern technology[M]. Zhengzhou: Henan Medical University Press, 2001.

(下转第 271 页)

- GUO Hai-shan, SHEN Shi-zhao. Analysis method of dynamic stability of single-layer reticulated domes[J]. *Journal of Building Structures*, 2003, 24(3):1-9.
- [5] 张其林, Udo Peil. 任意激励下弹性结构的动力稳定性分析[J]. *土木工程学报*, 1998, 31(1):26-32.
- ZHANG Qi-lin, Udo peil. Stability analysis of elastic structures of arbitrary excitation[J]. *China Civil Engineering Journal*, 1998, 31(1):26-32.
- [6] MWAFY A M, ELNAFHAH A S. Static pushover versus dynamic collapse analysis of RC buildings[J]. *Engineering structure*, 2001, 23:407-424.
- [7] 李国强, 沈祖炎, 陈扬骥. 上海浦东国际机场 R2 钢屋盖模型模拟三向地震振动台试验研究[J]. *建筑结构学报*, 1999, 20(2):9-17.
- LI Guo-qiang, SHEN Zu-yan, CHEN Yang-ji. Shaking table experimental study on R2 steel roof model of Shanghai Pudong international airport terminal subjected to three dimensional earthquakes[J]. *Journal of Building Structures*, 1999, 20(2):9-17.

Study on the method of dynamic stability judgment criteria of beam string structure

DU Xue-ying, XU Zhong-gen

(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China)

Abstract: In this paper, the state-of-the-art and existing criteria of dynamic stability in the field of structural engineering are reviewed; their applicable range and limits are pointed out; and then based on standard dynamic stability criterion of the structure and characteristics of beam string structure, a practical method of dynamic stability judgment of the structure is presented. Finally the proposed method is demonstrated in the example of dynamic stability analysis.

Key words: beam string structure; dynamic stability criteria

【责任编辑: 刘少华】

.....

(上接第 242 页)

Effects on detection of haloacetic acids using different capillary columns

ZHOU Hong¹, KONG Ling-yu², ZHANG Xiao-jian²

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China;

2. Dep. of Environ. Sci. and Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084, China)

Abstract: In this article, effects on detection of haloacetic acids using different capillary columns in GC analysis were studied and conclusions were as follows. The first, HP-5 column could detect one more haloacetic than DB-1 and its precision was better. The second, recoveries of haloacetic acids were all in the standard ranges and were approaching 100% when using DB-1 column. The third, the detection limits and quantitative lower limits were much higher than the possible HAAs concentrations in actual waters, and thus this method was able to satisfy the requirements of practical HAAs monitoring or detecting.

Key words: capillary column; drinking water; haloacetic acids(HAAs); recovery; detection

【责任编辑: 谢桂英】