

自动顶空进样测定饮用水中挥发性卤代烃

焦中志¹ 陈忠林² 刘丽君³ 张金松³ 李圭白²

(1 临沂市建筑设计研究院,临沂 276003; 2 哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090;

3 深圳市水务(集团)有限公司,深圳 518030)

摘要 在顶空技术的基础上,建立了操作方便、快速、准确的自动顶空技术来测定饮用水中的三卤甲烷类消毒副产物,采用毛细管气相色谱和电子捕获检测器及自动顶空联用,具有检测的灵敏度高、重复性好、回收率高等优点。三卤甲烷的回收率在 88.9%~97.5%之间,线性相关系数在 0.997~0.999 之间。三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷及三溴甲烷的检出限分别为 0.096 μg/L, 0.089 μg/L, 0.098 μg/L, 0.251 μg/L。

关键词 气相色谱 卤代烃 消毒副产物 饮用水

Auto-headspace GC for determination of trihalomethanes in drinking water

Jiao Zhong-zhi¹, Chen Zhong-lin², Liu Li-jun³, Zhang Jin-song³, Li Gui-bai²

(1. Linyi Architecture Design and Research Institute, Linyi 276003, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. Shenzhen Water Group Co., Ltd., Shenzhen 518030, China)

Abstract :A simple, fast, precise method namely auto-headspace gas chromatograph composed of auto-headspace sampler and capillary chromatography with electron capture detector has been established to determine the disinfection by-products of trihalomethanes in drinking water. It is very sensitive with better repetition and high recovery. For trihalomethanes recovery ratio between 88.9%~97.5% and correlation coefficients between 0.997 to 0.999 were obtained. The detection limits for trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane and tribromomethane were 0.096μg/L, 0.089μg/L, 0.098μg/L and 0.251μg/L respectively.

Keywords : Gas chromatography; Chlorinated hydrocarbon; Disinfection by-products; Drinking water

0 前言

自从 1974 年 Rook 发现饮用水中含有三氯甲烷消毒副产物后,饮用水中消毒副产物成为人们关心的问题,特别是有关挥发性卤代烃的研究较多^[1]。饮用水中的挥发性卤代烃具有特殊气味,一般通过呼吸、皮肤接触和饮用途径进入人体,会对人体的健康造成危害。挥发性卤代烃通常包括三氯甲烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷等

5 种化合物。饮用水中挥发性卤代烃的产生是由于腐殖质等天然有机物进入水源水,水源水经过处理后加氯消毒产生挥发性卤代烃;或者化工、制药等废水污染物进入水体,使水源水的水质受到挥发性卤代烃的污染。目前对挥发性卤代烃的测定采用顶空^[1]、吹扫捕集^[2]、液-液萃取^[3,4]以及直接进水样^[5,6]气相色谱法。顶空进样是目前采用较多的方法,但由于手动进样存在操作误差较大、重复性差等缺点,所以顶空进样的推广受到限制。本试验采用自动顶空气相色谱测定水体中的卤代烃,能够尽量减小人为的操作

国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601120)。

误差。同时,自动顶空气相色谱测定水体中的卤代烃具有操作简单、方法简便、快速、准确度高等优点。

1 试验材料与方法

1.1 材料

4种卤代甲烷的甲醇单标溶液:三氯甲烷 10 mg/L,一溴二氯甲烷 0.88 mg/L,二溴一氯甲烷 1.14 mg/L,三溴甲烷 0.98 mg/L(购于中国环境监测总站标准物质研究所);无水硫酸钠(分析纯)。

1.2 仪器

HP-6890型气相色谱仪/电子捕获检测器(Ni^{63} 源);HP-3365化学工作站;HP-5弹性石英毛细管柱(15 m $\times$ 0.53 mm i.d.,液膜厚度为 1.5 μm ,含 5% 苯基甲基聚硅氧烷固定相的通用柱);取样管 20 mL。

1.3 色谱条件

柱箱恒温 70 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,进样器温度 160 $^{\circ}\text{C}$,检测室温度 300 $^{\circ}\text{C}$,载气为氮气,柱流量 8 mL/min,尾吹流量 48 mL/min,进样方式不分流进样,进样量 1 μL 。以保留时间定性,峰面积定量。图 1 为三卤甲烷标准色谱图。

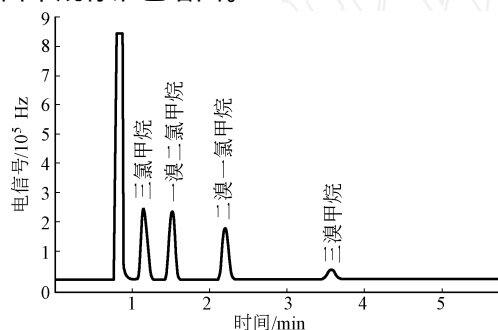


图 1 三卤甲烷标准色谱图

1.4 自动顶空进样器条件

顶空进样器条件:瓶区温度 40 $^{\circ}\text{C}$,样品环温度 50 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 60 $^{\circ}\text{C}$;顶空瓶的平衡时间 30 min,加压时间 0.5 min,进样时间 0.3 min,注射时间 0.2 min,震荡时间 5 min。

1.5 试验方法

称取 0.2 g Na_2SO_4 放入 10 mL 的顶空瓶中,用水样将气密型注射器润洗 3 次,然后准确抽取 10 mL 水样徐徐注入顶空瓶中,用压盖器将顶空瓶密封,轻轻摇匀。

2 试验结果与讨论

2.1 空白试验

在测定水中挥发性卤代烃时,试验用水空白值应很低,否则扣除空白时会引起较大的误差。因此要求有一个理想的空白试验用水来保证试验的准确性。本文采取以下几种方法来考察和选择试验用水。

由自来水一次蒸馏所得蒸馏水。每次取 10 mL 由自来水一次蒸馏所得蒸馏水于 20 mL 顶空瓶中(瓶中已加入 0.2 g 无水 Na_2SO_4)进行试验,共测定 5 次,所得数据见表 1。结果表明,用自来水一次蒸馏的新鲜蒸馏水是不能用于测定挥发性卤代烃的空白试验的。

表 1 蒸馏水空白试验的峰面积

测定次数	三氯甲烷	一溴二氯甲烷	二溴一氯甲烷	三溴甲烷
1	110.5	14.3	ND	ND
2	108.7	12.4	ND	ND
3	112.3	13.5	ND	ND
4	113.4	14.5	ND	ND
5	120.5	15.3	ND	ND
RSD/ %	4.5	1.1		

注:ND 表示未检出,下同。

将只经过一次蒸馏所得到的蒸馏水进行第二次蒸馏,甚至第三次蒸馏,可得到重蒸馏水。对其做空白试验,结果表明该水中的挥发性卤代烃含量与没有经过重蒸馏的水相比有不同程度的下降,其中 CHCl_3 下降幅度约为 90%,一溴二氯甲烷降低 80%,但对于检测微量的卤代烃还是不理想(见表 2)。

表 2 二次蒸馏水空白试验的峰面积

测定次数	三氯甲烷	一溴二氯甲烷	二溴一氯甲烷	三溴甲烷
1	10.3	2.9	ND	ND
2	8.9	2.4	ND	ND
3	11.3	2.8	ND	ND
4	13.4	2.8	ND	ND
5	12.1	3.2	ND	ND
RSD/ %	1.7	1.7		

采用纯净水进行空白试验,试验结果表明纯净水含有很微量的三氯甲烷,检测不出其他三种三卤甲烷(见表 3)。

表 3 纯净水空白试验的峰面积

测定次数	三氯甲烷	一溴二氯甲烷	二溴一氯甲烷	三溴甲烷
1	4.2	ND	ND	ND
2	4.8	ND	ND	ND
3	5.3	ND	ND	ND
4	3.4	ND	ND	ND
5	6.5	ND	ND	ND
RSD/ %	1.1			

2.2 标准曲线的制作

将三氯甲烷 (10 mg/L), 一溴二氯甲烷 (880 mg/L), 二溴一氯甲烷 (1 140 mg/L), 三溴甲烷 (980 mg/L) 配成混合标准的储备液, 浓度为 3 920 $\mu\text{g/L}$ (其中 CHCl_3 为 1 000 $\mu\text{g/L}$, CHBrCl_2 为 880 $\mu\text{g/L}$, CHBr_2Cl 为 1 140 $\mu\text{g/L}$, CHBr_3 为 980 $\mu\text{g/L}$), 然后分别配制梯度浓度进行标准曲线的测定。将 CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3 的响应值 (Y , 峰面积) 与浓度 (X , $\mu\text{g/L}$) 进行线性回归, 得回归方程和相关系数分别为: $Y = 4.68X - 0.423$, $R = 0.998$; $Y = 4.43X - 0.348$, $R = 0.997$; $Y = 4.26X - 0.148$, $R = 0.999$; $Y = 3.674X - 0.247$, $R = 0.998$ 。从试验结果可以看出: 采用自动顶空进样可以使标准曲线的 R 提高至 0.99 以上, 大大提高了检测的稳定性。

2.3 检出限

仪器信/噪比为 3 时所对应的浓度作为试验浓度, 配制 7 个该浓度的样品, 用标准曲线进行定量, 并计算出这 7 次测定的标准偏差, 取标准偏差的 3 倍作为方法的检出限。根据分析结果计算分析物的方法检出限见表 4。从表 4 可以看出, 本方法检出限低于标准方法及文献上的检出限。

表 4 三卤甲烷的检出限

测定方法	三氯甲烷 / $\mu\text{g/L}$	一溴二氯甲烷 / $\mu\text{g/L}$	二溴一氯甲烷 / $\mu\text{g/L}$	三溴甲烷 / $\mu\text{g/L}$
本方法	0.096	0.089	0.098	0.251
文献[1]	0.2	1.0	0.9	2.6
文献[5]	0.6	0.4	0.4	1.4

2.4 精密度和回收率

在已经设置的稳定条件下进行样品的重复测定及对加标样品的回收率进行试验测定, 结果见表 5。测定的结果表明采用自动顶空测定三卤甲烷类消毒副产物能够提高检测的精密度, 同时也提高了检测的稳定性。

表 5 精密度和回收率分析结果

标准物	测定组数	平均值 / $\mu\text{g/L}$	RSD / %	加标量 / $\mu\text{g/L}$	平均回收率 / %
三氯甲烷	7	19.98	1.8	2	94.1
一溴二氯甲烷	7	17.48	1.9	1.76	95.6
二溴一氯甲烷	7	22.68	1.5	2.28	97.5
三溴甲烷	7	19.21	1.7	1.96	88.9

3 结论

采用自动顶空技术代替手动顶空测定饮用水中的挥发性三卤甲烷具有测定方便、快速、准确、稳定等优点, 灵敏度也高于目前的标准方法, 是今后有发展前景的测定技术。

参考文献

- 魏复盛, 寇洪茹, 洪水皆, 等. 水和废水监测分析方法. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 389 ~ 396
- 黄君礼. 水中三卤甲烷的测定方法. 环境科学丛刊, 1987, 8(1): 44 ~ 54
- Lars R. Determination of trihalomethanes (THM) in water using high efficiency solvent extraction. Water Research, 1980, 14(10): 1397 ~ 1402
- 章安安. 水和废水监测分析方法指南. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 389 ~ 392
- Hou D Y, Tang J F. Determination of halocarbons in drinking water by direct aqueous injection gas chromatography. Anal Chem, 1991, 63(18): 2 078 ~ 2 080
- 张莘民, 徐朝. 气相色谱法直接进样测定饮用水中挥发性氯代烃. 色谱, 2000, 18(3): 274 ~ 276

○通讯处: 临沂市新华路 14 号

电话: 13754733336

E-mail: environjiao@163.com

收稿日期: 2005-08-22

上海市出台污水处理补贴政策

近年来, 上海市郊区域城镇化进程明显加快, 与此同时, 郊区污水处理设施滞后, 污水处理率低的问题突显。为此, 上海市出台了一系列补贴政策和激励机制, 按照“市场建厂、政府建网、鼓励纳管、同步推进”的原则, 将处理要求高, 经济相对欠发达的青浦区、松江区、金山区(部分)和崇明县列为一类补贴地区, 以项目建成后所在污水处理厂 2005 年底比 2002 年底新增污水处理量为依据, 补贴 1 400 元/ m^3 。嘉定区、金山区(部分)、南汇区、奉贤区为二类补贴地区, 补贴标准为 800 元/ m^3 。同时对尚未建设污水处理厂和污水尚未纳入集中处理系统的工业区实行每家企业补贴 2 万元, 要求其在规定期限内完成污水治理的基础设施建设。

补贴政策出台后, 在 2003 ~ 2005 年 3 年中, 上海市郊区污水处理厂基本建成 18 座, 开工 6 座, 建设污水收集管网 600 km, 新增污水处理能力 58.9 万 m^3/d 。