

顶空气相色谱标准加入法测定自来水中的一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷

王永华

(北京大学环境学院, 北京 100871)

关键词: 顶空气相色谱; 标准加入法; 一溴二氯甲烷; 二溴一氯甲烷; 自来水

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2005)02-0215-01

用于测定水中三卤甲烷的方法主要有吹扫捕集热解吸法^[1]和液液萃取法^[2],固相微萃取技术与顶空法相结合也被应用于测定水中的挥发性卤代烃^[3]。我国水和废水标准方法规定用静态顶空外标方法测定三卤甲烷^[4]。作者曾报道了改变相比/顶空色谱法测定水中氯仿及其分配常数的方法^[5]。本文主要研究顶空气相色谱标准加入法测定城市自来水中的一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷。与顶空气相色谱外标法比较,该法避免了水样基体及色谱条件对测定结果的影响。与顶空气相色谱内标法比较,该法不用另外选择内标物,操作方便。

1 基本原理

根据顶空分析原理(参考文献[6]),水样中物质的原始浓度(C_0)与其顶空色谱峰面积(A_0)成正比:

$$C_0 = fA_0 \quad (1)$$

当加入已知量标样后:

$$C_0 + C_s = fA_{(0+s)} \quad (2)$$

将式(1)和式(2)两式相比,整理得:

$$A_{(0+s)} = (A_0/C_0)C_s + A_0 \quad (3)$$

式(3)是一个一元线性方程,若以加入标样后顶空峰面积($A_{(0+s)}$)对加入标样浓度(C_s)作图,可得到一条直线,由其截距和斜率可计算得到水样中物质的原始浓度(C_0)。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

7890 II 气相色谱仪、电子捕获检测器(ECD)和 T2000 色谱工作站均为上海天美科学仪器有限公司生产。气密型注射器(澳大利亚,SGE公司)。顶空瓶和内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶垫(美国,Supelco公司)。一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷标样(水利部水环境监测中心与北京大学环境学院合作研制)。

2.2 色谱条件

检测器的池电流为 1 nA,量程为 10,SE-54 固定相,15 m × 0.53 mm i. d. 大孔径弹性石英毛细管柱,高纯氦载气,柱流速 10 mL/min,尾吹气流速 50 mL/min,色谱柱温度 80 °C,检测器和注射口温度 250 °C,进样量 100 μL。

2.3 实验步骤

取 3 支分别盛有 5.0 mL 北京城市自来水的 25 mL 顶空瓶,分别加入含 77.72 mg/L 一溴二氯甲烷和 98.24 mg/L 二溴一氯甲烷的标样各 1.0、2.0 和 3.0 μL,立即盖上瓶盖,手

动摇匀,在(25 ± 1) °C 静置 5 min,用气密型注射器取 100 μL 顶空气体进样,记录色谱峰面积,其典型色谱图见图 1。

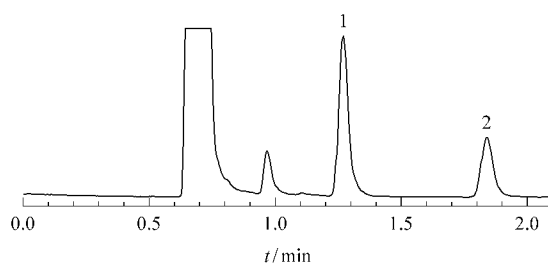


图 1 北京市自来水样的色谱图

1. 一溴二氯甲烷; 2. 二溴一氯甲烷。

3 结果与讨论

在“2.3”节实验中测得 3 个加标样品中一溴二氯甲烷的平均色谱峰面积分别为 22 269、38 361 和 54 702 μV · s,二溴一氯甲烷的平均色谱峰面积分别为 9 262、17 331 和 24 054 μV · s(每个样品平行测定 3 次)。

以加入的三卤甲烷的质量浓度(x , μg/L)与加标后样品的顶空气中相应成分的峰面积(y , μV · s)进行线性回归,一溴二氯甲烷的线性方程为 $y = 1 043.5x + 6 014.5$ ($r^2 = 1$),二溴一氯甲烷的线性方程为 $y = 376.49x + 2 087.7$ ($r^2 = 0.997$)。据此计算此城市自来水中的一溴二氯甲烷含量为 5.76 μg/L,二溴一氯甲烷含量为 5.55 μg/L。加标回收率分别为 100.6% 和 100.8%。以信噪比(S/N)为 5 计算一溴二氯甲烷和二溴一氯甲烷的检出限均为 0.1 μg/L。

参考文献:

- [1] Eichelberger J W, Munch J W, Bellar T A. Method 524.2 (Revision 4). Cincinnati, Ohio (USA): Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1992
- [2] Hodgson J W, Cohen A L. Method 551. Cincinnati, Ohio (USA): Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1990
- [3] Chai M, Arthur C L, Pawliszyn J, Belardi R P, Pratt K F. Analyst, 1993, 118(12): 1 501
- [4] 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 529
- [5] 王永华. 分析化学, 2002, 30(1): 53
- [6] 王永华, 王保强. 色谱, 2003, 21(6): 614