

文章编号:1001-5914(2010)07-0629-03

# 饮用水中氯仿和四氯化碳的顶空固相微萃取气相色谱测定法

何小波,刘秀华,林涛

**摘要:**目的 建立饮用水中氯仿( $\text{CHCl}_3$ )和四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )的顶空固相微萃取(HS-SPME)-气相色谱(GC)分析方法。方法 样品经顶空固相微萃取后,进行毛细管柱气相色谱分析,优化后的分析条件为二乙烯基苯-碳分子筛-聚二甲基硅氧烷(DVB-CAR-PDMS,膜厚 50  $\mu\text{m}$ )萃取头,吸附平衡时间为 10 min,解吸时间为 3 min,水浴温度为 40  $^{\circ}\text{C}$ ,水浴平衡时间为 60 min。气化室温度为 220  $^{\circ}\text{C}$ ,柱箱温度为 40  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器(ECD)温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ,载气(氮气,  $\text{N}_2$ )柱流量为 3.5 ml/min。结果 氯仿的线性范围在 1~10  $\mu\text{g/L}$  之间,所得回归方程为  $y=32\,567x-4\,489.3$ ,相关系数为 0.999 7,检出限为 0.024  $\mu\text{g/L}$ ;四氯化碳的线性范围在 0.1~1.0  $\mu\text{g/L}$  之间,所得回归方程为  $y=197\,521x-4\,096.4$ ,相关系数为 0.999 5,检出限为 0.004 2  $\mu\text{g/L}$ 。该方法所得的平均回收率为 94.2%~108.0%, $RSD$  为 0.6%~2.4%。采用 HS-SPME-GC 法和国标法测定氯仿和四氯化碳的混合溶液,结果间差异无统计学意义。结论 该方法具有操作简便、灵敏度高、结果准确的优点,适用于饮用水中氯仿和四氯化碳的测定。

**关键词:** 色谱法;气相;顶空固相微萃取;饮用水;氯仿;四氯化碳

中图分类号:O658.2

文献标识码:A

**Determination of Chloroform and Tetrachloromethane in Drinking Water by Headspace Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography Method** HE Xiao-bo, LIU Xiu-hua, LIN Tao. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China

**Abstract Objective** To establish a method for the determination of chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) and tetrachloromethane ( $\text{CCl}_4$ ) in drinking water by HP-SPME-GC. **Methods** DVB-CAR-PDMS fibre adsorption time was 10 min, desorption time was 3 min, water bath temperature was 40  $^{\circ}\text{C}$ , equilibrium time of water bath was 60 min, gasification chamber temperature was 220  $^{\circ}\text{C}$ , columnisation box temperature was 40  $^{\circ}\text{C}$ , detector temperature was 260  $^{\circ}\text{C}$ , column flow rate was 3.5 ml/min. **Results** The linear range of  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  were 1–10  $\mu\text{g/L}$  and 0.1–1.0  $\mu\text{g/L}$ . The limits of detection for  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  were 0.024  $\mu\text{g/L}$  and 0.004 2  $\mu\text{g/L}$  respectively. The average rates of recovery were 94.2%–108% and  $RSD$ s were 0.6%–2.4%. The chloroform and tetrachloromethane in drinking water were determined by using HP-SPME-GC and national standard method respectively, and no significant difference was observed between the two kinds of methods. **Conclusion** The method is simple, sensitive, accurate and applicable to the determination of the trace  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$  in drinking water.

**Key words:** Chromatography; gas; Headspace solid-phase microextraction; Drinking water; Chloroform; Tetrachloromethane

由于自来水出厂水多采用氯化消毒,因此,造成自来水末梢水中卤代烷含量高于水源水<sup>[1]</sup>。由于氯仿具有致癌、致畸及慢性致毒作用,故被列为重点检测指标<sup>[2]</sup>。目前,国家标准 GB/T 5750.8—2006《生活饮用水标准检验方法 有机指标》<sup>[3]</sup>中规定的测定方法是顶空气体直接进样分析的方法。在通常情况下,自来水中氯仿和四氯化碳含量较低,而国标方法的检出限较高(三氯甲烷限量值为 0.2  $\mu\text{g/L}$ ,四氯化碳限量值为 0.1  $\mu\text{g/L}$ )。1989 年, Pawliszyn 等在固相萃取(SPE)的基础上发展了固相微萃取技术(SPME)。该技术一经问世便受到了化学分析工作者的瞩目,成为当今分析化学的前沿课题之一<sup>[4]</sup>。固相微萃取技术是基于采用涂有固定相的熔融石英纤维来吸附、富集样品中的待测物质,能直接从液体或气体样品中采集挥发和非挥发性的化合物,简单、快捷、费用低,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,可降低方法检出限,提高对待测样品的分析灵敏度<sup>[5]</sup>。笔者建立顶空固相微萃取-气相色谱联用技术,对饮用水中的三氯甲烷、四氯化碳进行测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

HP5890 型气相色谱仪 [带电子捕获检测器 (ECD)] 20 ml

作者单位:中国工程物理研究院核物理与化学研究所(四川 绵阳 621900)

作者简介:何小波(1977-)男,助理研究员,从事环境科学研究。

样品顶空瓶(经 120  $^{\circ}\text{C}$  烘烤 2 h,美国 Agilent 公司)聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头、聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS-DVB)萃取头、碳分子筛-聚二甲基硅氧烷(CAR-PDMS)萃取头、二乙烯基苯-碳分子筛-聚二甲基硅氧烷(DVB-CAR-PDMS)萃取头、聚乙二醇-二乙烯基苯(CW-DVB)萃取头(美国 Supelco 公司)。

超纯水(电阻率 $\geq 0.55 \mu\text{S/cm}$ , 25  $^{\circ}\text{C}$ )、1 000  $\mu\text{g/ml}$  氯仿标准储备溶液、1 000  $\mu\text{g/ml}$  四氯化碳标准储备溶液(国家环境保护总局标准样品研究所)。

### 1.2 仪器条件

**1.2.1 固相微萃取条件** 二乙烯基苯-碳分子筛-聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS,膜厚 50  $\mu\text{m}$ )萃取头,吸附平衡时间为 10 min,解吸时间为 3 min,水浴温度为 40  $^{\circ}\text{C}$ ,水浴平衡时间为 60 min。

**1.2.2 气相色谱分析条件** 气化室温度为 220  $^{\circ}\text{C}$ ,柱箱温度为 40  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器(ECD)温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ,载气(氮气,  $\text{N}_2$ )柱流速为 3.5 ml/min。

### 1.3 标准曲线的绘制

在选定的色谱条件下,将氯仿标准储备液(1 000  $\mu\text{g/ml}$ )和四氯化碳标准储备液(1 000  $\mu\text{g/ml}$ )分别用超纯水稀释,配制成系列不同浓度的混合标准系列溶液,见表 1。采用顶空固相微萃

取-气相色谱联用分析进行测定,测得各浓度对应的峰高,以峰高为纵坐标( $y$ ),浓度为横坐标( $x$ )绘制工作曲线。根据 3 倍信噪比计算待测物质检出限。

| 表 1 氯仿和四氯化碳混合标准系列溶液的配制 ( $\mu\text{g/L}$ ) |    |      |
|--------------------------------------------|----|------|
| 系列                                         | 氯仿 | 四氯化碳 |
| 系列 1                                       | 0  | 0.0  |
| 系列 2                                       | 1  | 0.1  |
| 系列 3                                       | 2  | 0.2  |
| 系列 4                                       | 4  | 0.4  |
| 系列 5                                       | 6  | 0.6  |
| 系列 6                                       | 8  | 0.8  |
| 系列 7                                       | 10 | 1.0  |

#### 1.4 水样的前处理

将 10 ml 的水样迅速倒入 20 ml 顶空瓶中,加 0.3 g 抗坏血酸,立即用灰色丁基橡胶塞封好瓶口,将顶空瓶放入 40  $^{\circ}\text{C}$  水浴中平衡一定时间。在恒温条件下,对顶空瓶内上部气体进行顶空固相微萃取,然后进行后序的气相色谱(GC)分析。萃取器在开始使用前要先在气化室内老化 30 min 以上。

#### 1.5 统计学方法

试验数据采用  $\bar{x}\pm s$  表示。采用 SPSS 11.0 统计软件进行配对  $t$  检验。以  $P<0.05$  为差异有统计学意义。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 萃取头选择试验

固相微萃取(SPME)分析结果与萃取头涂层的极性、膜厚有关,其选择性原则类似于毛细色谱柱,主要依据被测物的分子量(挥发性)和极性来选择。

该文对聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS-DVB)、碳分子筛-聚二甲基硅氧烷(CAR-PDMS)、二乙烯基苯-碳分子筛-聚二甲基硅氧烷(DVB-CAR-PDMS)、聚乙二醇-二乙烯基苯(CW-DVB)等 7 种不同涂层和不同厚度的固相微萃取头进行了选择性试验,结果表明,二乙烯基苯-碳分子筛-聚二甲基硅氧烷萃取头(膜厚 50  $\mu\text{m}$ )对氯仿和四氯化碳有很好的吸附效果和选择性,在气相色谱图上能得到对二者分离很好的色谱锐峰,并且对水分子的富积作用极其微弱,从而避免了顶空气体水分子对电子捕获检测器(ECD)的污染。因此,本试验选定二乙烯基苯-碳分子筛-聚二甲基硅氧烷为萃取头。

#### 2.2 吸附平衡时间的确定

在水浴温度为 40  $^{\circ}\text{C}$  和水浴平衡时间为 60 min 条件下,检测器温度为 200  $^{\circ}\text{C}$  的条件下,试验对  $\text{CHCl}_3$  (40.0  $\mu\text{g/L}$ ) 和  $\text{CCl}_4$  (4.0  $\mu\text{g/L}$ ) 的样品萃取不同时间后进行分析。通过气相色谱工作站自动积分仪所记录的峰高来表征萃取纤维的萃取量,直至延长萃取时间而萃取量不再显著变化为止。结果显示,最低吸附平衡时间为 10 min,故本试验选定萃取时间为 10 min。

#### 2.3 解吸时间的确定及萃取纤维进样位置对解吸效果的影响

解吸时间决定着待测物是否从萃取纤维上被充分解吸而没有残留。在 220  $^{\circ}\text{C}$  条件下将萃取纤维在相同条件下置于气化室内依次解吸 0.5、1.0、1.5、2 min,萃取混合溶液(氯仿浓度为 40.0  $\mu\text{g/L}$ ,四氯化碳浓度为 4.0  $\mu\text{g/L}$ ) 10 min,结果表明,当解吸时间为 2 min 时,未检出待测物。由此可见,解吸 2 min 即可使氯仿和四氯化碳解吸完全。从充分解吸和萃取纤维再生的角度考虑,本试验选择解吸时间为 3 min。

此外,通过对萃取器针头在气化室不同深度解吸效果的比较发现,将萃取器针头完全插入气化室时,解吸量最大,因此,选择这一位置为萃取纤维的最佳解吸位置。

#### 2.4 柱温和载气柱流量的确定

根据氯仿和四氯化碳的理化特性,选用 DB-1 型毛细管气相色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25  $\mu\text{m}$ )进行试验分析,并参照其使用温度范围进行柱箱温度选择试验,同时,根据色谱柱对氯仿和四氯化碳的分离度以及分析时间快慢进行柱流速选择试验。结果表明,当柱温控制在 40  $^{\circ}\text{C}$ ,载气( $\text{N}_2$ )流速为 3.5 ml/min 时,氯仿和四氯化碳的分离度可达到 3.0 以上。

#### 2.5 水浴温度、水浴平衡时间及检测器温度的确定

研究综合考虑水浴温度(A)、水浴平衡时间(B)及检测器温度(C)对氯仿和四氯化碳在 ECD 检测器上响应灵敏度的影响情况,采用  $\text{L}_{16}(4)^5$  正交表进行试验方案设计,从而来确定此三因素的参数设定值。

试验在气化室温度为 220  $^{\circ}\text{C}$ 、柱温为 40  $^{\circ}\text{C}$ 、载气流速为 3.5 ml/min、热解吸时间为 2 min、萃取时间为 10 min 的条件下进行。因素水平见表 2,试验方案及试验结果见表 3。

表 2 正交试验各因素水平

| 水平 | 检测器温度( $^{\circ}\text{C}$ ) | 水浴平衡时间(min) | 水浴温度( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|----|-----------------------------|-------------|----------------------------|
| 1  | 260                         | 40          | 40                         |
| 2  | 230                         | 20          | 50                         |
| 3  | 200                         | 60          | 70                         |
| 4  | 300                         | 80          | 60                         |

表 3 正交试验结果 (Hz)

| 组合水平                             | $\text{CHCl}_3$ | $\text{CCl}_4$ |
|----------------------------------|-----------------|----------------|
| $\text{A}_1\text{B}_1\text{C}_1$ | 1 105 732       | 1 745 602      |
| $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_2$ | 636 889         | 685 760        |
| $\text{A}_1\text{B}_3\text{C}_3$ | 383 806         | 293 299        |
| $\text{A}_1\text{B}_4\text{C}_4$ | 684 581         | 518 784        |
| $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_4$ | 509 989         | 520 994        |
| $\text{A}_2\text{B}_1\text{C}_3$ | 294 603         | 256 286        |
| $\text{A}_2\text{B}_4\text{C}_2$ | 561 320         | 770 173        |
| $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_1$ | 863 961         | 1 685 319      |
| $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2$ | 459 091         | 756 450        |
| $\text{A}_3\text{B}_4\text{C}_1$ | 858 756         | 1 340 160      |
| $\text{A}_3\text{B}_1\text{C}_4$ | 394 262         | 571 379        |
| $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3$ | 177 814         | 177 652        |
| $\text{A}_4\text{B}_4\text{C}_3$ | 402 365         | 227 870        |
| $\text{A}_4\text{B}_3\text{C}_4$ | 1 077 060       | 860 626        |
| $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_1$ | 1 206 926       | 1 115 672      |
| $\text{A}_4\text{B}_1\text{C}_2$ | 624 359         | 554 040        |

本试验涉及氯仿和四氯化碳两个评价指标,在此可运用综合平衡法进行优化试验方案的选择。即先对每个指标分别进行单指标的直观分析,得到每个指标的影响因素主次顺序和最佳水平组合,然后根据理论知识和实际经验,对各个指标的分析结果进行综合比较和分析,得出优化试验方案。各影响因子下峰高值的极差与优化试验方案分析如表 4 所示。

表 4 可以看出,对于不同指标而言,不同因素的影响程度是不一样的,所以将 3 个因素对 2 个指标影响的重要性的主次顺序统一起来是行不通的。不同指标所对应的优化方案也是不同的,但是通过综合平衡法可以得到综合的优化试验方案。

表 4 各影响因子下峰高值的极差与优化试验方案分析

| 化合物               | 因素 | 极差(R, Hz) | 优化试验方案(因素从主到次)                               |
|-------------------|----|-----------|----------------------------------------------|
| CHCl <sub>3</sub> | A  | 355 197   | C <sub>1</sub> A <sub>4</sub> B <sub>3</sub> |
|                   | B  | 91 241    |                                              |
|                   | C  | 694 197   |                                              |
| CCl <sub>4</sub>  | A  | 121 309   | C <sub>1</sub> B <sub>3</sub> A <sub>1</sub> |
|                   | B  | 273 904   |                                              |
|                   | C  | 1 232 911 |                                              |

针对水浴平衡时间(B)和水浴温度(C)两因素,两评价指标优化方案的选择结果均是 B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>,即水浴平衡时间为 60 ℃,水浴温度为 40 ℃。而对于检测器温度(A)来讲,针对氯仿和四氯化碳分别是第二主要因素和第三主要因素,因此,选择 A<sub>4</sub>,即检测器温度为 300 ℃。

优化试验方案是通过统计分析得出的,需要进行试验验证,以保证优化试验方案与实际一致。通过验证试验发现,氯仿的响应值随检测器温度的升高而增大,四氯化碳的响应值随检测器温度的升高而减小。比较检测器温度分别为 260 ℃和 300 ℃时,综合考虑氯仿和四氯化碳的响应灵敏度,选择检测器温度为 260 ℃较佳。因此,通过以上分析及试验验证,得到最终优化方案:A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>,即检测器温度为 260 ℃,水浴平衡时间为 60 min,水浴温度为 40 ℃。

## 2.6 线性范围、回归方程和检出限

在选定的优化试验方案条件下进行顶空固相微萃取-气相色谱联用分析测定。结果表明,氯仿的线性范围在 1~10 μg/L 之间,所得回归方程为  $y=32\ 567x-4\ 489.3$ ,相关系数为 0.999 7,检出限为 0.024 μg/L;四氯化碳的线性范围在 0.1~1.0 μg/L 之间,所得回归方程为  $y=197\ 521x-4\ 096.4$ ,相关系数为 0.999 5,检出限为 0.004 2 μg/L。与 GB/T 5750.8—2006《生活饮用水标准检验方法 有机指标》(三氯甲烷限量值为 0.2 μg/L,四氯化碳限量值为 0.1 μg/L)<sup>[3]</sup>相比,该方法大大降低了被测组分的检出限。

在优化后的 HS-SPME-GC 分析条件下,对某一实际饮用水水样进行了分析,得到了氯仿及四氯化碳的气相色谱图(图 1)。结果表明,在优化的分析条件下,氯仿和四氯化碳的分离度可达到 3.0 以上,两物质可在 3 min 以内可完全出峰。

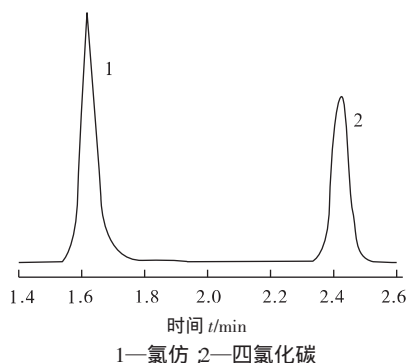


图 1 水中氯仿及四氯化碳的 HS-SPME-GC 图

## 2.7 准确度与精密度试验

于已知样品中加入不同浓度的氯仿及四氯化碳进行加标回收试验,结果见表 5。结果可见,该方法的平均回收率为 94.2%~108.0%,RSD 为 0.6%~2.4%。

表 5 水中氯仿和四氯化碳 HS-SPME-GC 法的加标回收试验 (n=6)

| 化合物               | 本底值<br>(μg/L) | 加标量<br>(μg/L) | 测定值<br>( $\bar{x} \pm s$ , μg/L) | 平均回收率<br>(%) | RSD<br>(%) |
|-------------------|---------------|---------------|----------------------------------|--------------|------------|
| CHCl <sub>3</sub> | 2.0           | 1.0           | 3.1±0.1                          | 106.0        | 1.3        |
|                   |               | 2.0           | 4.2±0.1                          | 108.0        | 0.9        |
|                   |               | 4.0           | 5.8±0.1                          | 94.2         | 1.5        |
|                   |               | 8.0           | 9.7±0.2                          | 96.4         | 2.0        |
| CCl <sub>4</sub>  | 0.2           | 0.1           | 3.0±0.1                          | 101.0        | 1.5        |
|                   |               | 0.2           | 0.4±0.1                          | 108.0        | 2.4        |
|                   |               | 0.4           | 0.6±0.1                          | 99.0         | 0.6        |
|                   |               | 0.8           | 1.0±0.2                          | 96.5         | 1.8        |

## 2.8 该方法与国标法的比较

分别采用 HS-SPME-GC 法和国标法<sup>[3]</sup>测定氯仿(6 μg/L)和四氯化碳(0.6 μg/L)的混合溶液,结果见表 6。表 6 可见,采用两种方法测定水中的氯仿和四氯化碳含量,结果间差异无统计学意义。

表 6 水中氯仿和四氯化碳 HS-SPME-GC 法和国标法测定结果的比较 (n=6  $\bar{x} \pm s$ , μg/L)

| 化合物               | HS-SPME-GC 法 | 国标法         |
|-------------------|--------------|-------------|
| CHCl <sub>3</sub> | 5.984±0.045  | 5.952±0.047 |
| CCl <sub>4</sub>  | 0.598±0.008  | 0.593±0.015 |

## 3 小结

本试验采用 DVB-CAR-PDMS 萃取纤维对饮用水中的微量氯仿和四氯化碳进行固相微萃取,具有良好的富集作用,与国标法<sup>[3]</sup>相比较,操作简便,灵敏度高,从而克服了直接气相顶空法中样品不能被富集、浓缩的缺点。同时,该萃取纤维对待测物质具有选择吸附效果,避免了液面顶空气体中水分子对电子捕获检测器的污染。与国标法<sup>[3]</sup>相比,HS-SPME-GC 法的检出限较低,且经统计学检验,HS-SPME-GC 法与国标法检测结果间比较,差异无统计学意义,符合分析试验的要求。因此,HS-SPME-GC 法可直接应用于饮用水中痕量的氯仿和四氯化碳的检测分析。

## 参考文献:

- [1] 王琳,王宝贞.饮用水深度处理技术[J].北京:化学工业出版社,2002:4.
- [2] 胡望钧.常见有毒化学品环境事故应急处置技术与检测方法[M].北京:中国环境科学出版社,1993:180.
- [3] GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机指标[S].
- [4] 贾金平,黄骏雄.固相微萃取技术在环境样品分析中的应用[J].系统工程理论方法应用,1997,(1):53-58.
- [5] 王锡昌,陈俊卿.固相微萃取技术及其应用[J].上海水产大学学报,2004,13(4):348-352.

(收稿日期 2009-09-09 修回日期 2010-02-20)  
(本文编辑 韩威)