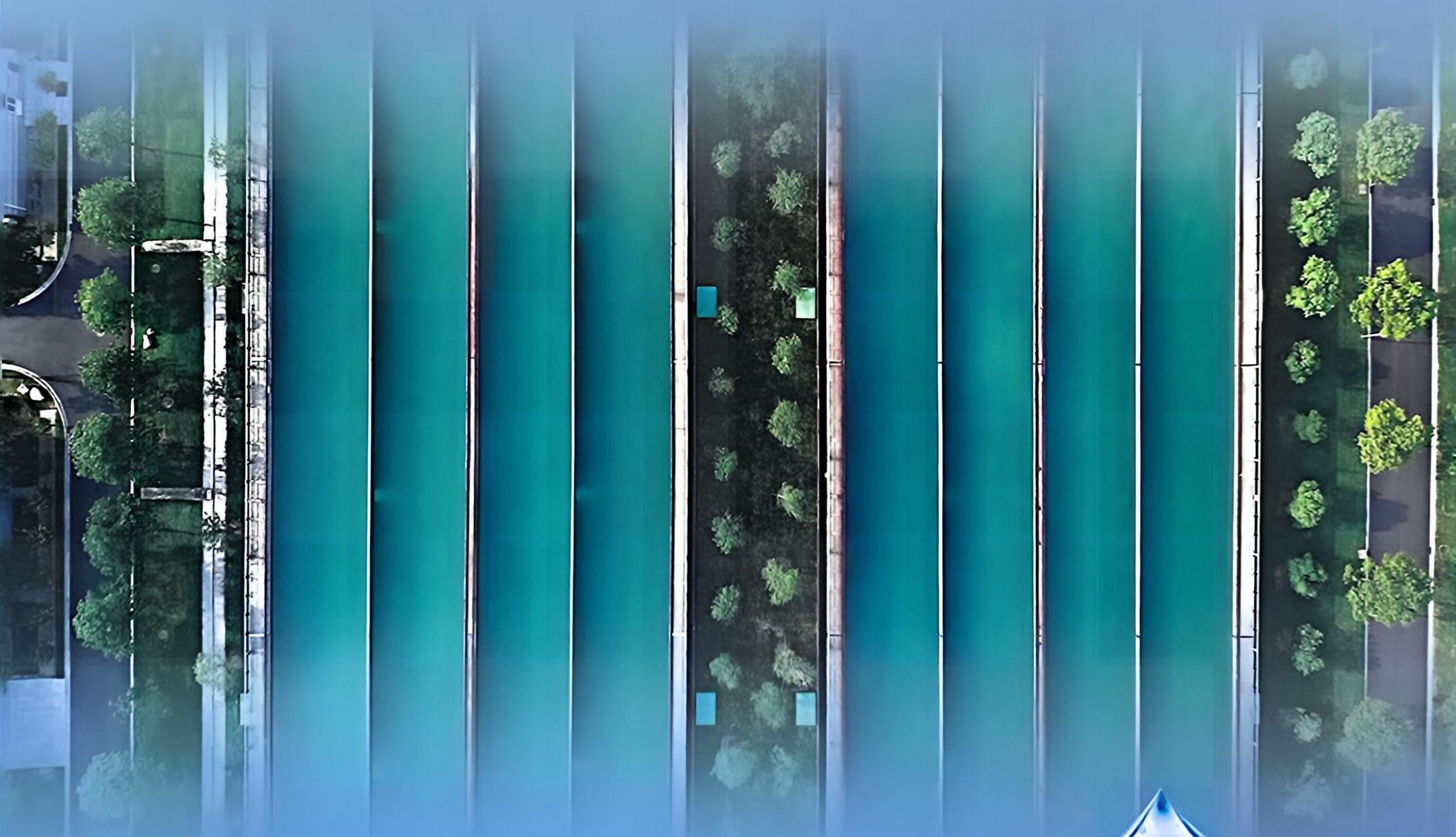


准印证号：S（2024）00000186

内部资料 免费交流

水业技术

SHUI YE JI SHU



主办：江苏省城镇供水排水协会

目 录

· 技术研讨 ·

- 超滤膜在高品质供水中的研究与应用综述 尚园青, 岳 鹏, 朱 宇, 等 (1)
- 水中含氮杂环化合物降解的研究进展 张继红, 李亚男, 宋子恒, 等 (7)
- 减污降碳协同的城镇污水处理技术研究进展 范 佩 (13)
- 东太湖应急水源地浮游植物功能群特征及其影响因子 柯 杰, 刘若愚, 郭 超, 等 (16)
- 顶空毛细管柱气相色谱法与吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定生活饮用水中三卤甲烷的方法比对
..... 张 茜, 陆晶莹, 徐 敏, 等 (27)

· 经验交流 ·

- 大规模设备更新背景下小区供水设施改造现状及政策研究——以昆山地区为例 沈晓磊 (32)
- “多模式 AAO+双层沉淀池+高效沉淀池”工艺用于全地下污水厂
..... 杜淑娟, 朱文奇, 胡焯敏, 等 (41)
- 异形沉井的不排水下沉、纠偏的控制要点 曹 政 (47)
- 水厂排泥水回用系统设计及改造探讨 宋 俊, 白善兵, 刘 丰, 等 (53)
- 关于乡镇自来水管改造的讨论 唐 轶, 徐 鹏, 蒋燕波, 等 (60)
- 用友系统项目数据同步优化与应用 徐 英, 王 蓓, 黄瑞彩, 等 (64)

· 安全小课堂 ·

- 华衍水务安全管理工具箱：供排水企业有限空间安全管理 (68)

· 水业新闻 ·

- 2024 年江苏省百万城乡建设职工职业技能竞赛水务行业化学检验员决赛在南京举办 (6)
- 《江苏省城市排水系统溢流污染控制指南（试行）》正式印发 (12)
- 2024（第十八届）中国城镇水务发展国际研讨会与新技术设备博览会和
江苏省太湖流域污水治理提升专题研讨会在无锡召开 (15)
- 《江苏省生活饮用水卫生监督条例》将于 2025 年 1 月 1 日起正式施行 (40)
- 关于组织开展 2025 年度江苏省海绵城市示范项目评选活动通知 (67)

顶空毛细管柱气相色谱法与吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定生活饮用水中三卤甲烷的方法比对

张 茜, 陆晶莹, 徐 敏, 宋红伟, 石凌云, 朱圆圆

(常州通用自来水有限公司, 江苏 常州 213000)

摘 要: 通过对比灵敏度、精密度、准确度、线性范围等指标, 探讨顶空毛细管柱气相色谱法和吹扫捕集/气相色谱-质谱法在检测生活饮用水中三卤甲烷的差异性。结果表明, 两种方法都能较好地定性和定量分析三卤甲烷在生活饮用水中的含量, 测定结果一致性较好。吹扫捕集/气相色谱-质谱法适用范围更广, 测定下限低, 灵敏度高, 适合分析水中痕量三卤甲烷。顶空毛细管柱气相色谱法线性范围广, 检测时长短, 适用于高浓度和样品量大的水样分析。

关键词: 三卤甲烷; 顶空毛细管柱气相色谱法; 吹扫捕集/气相色谱-质谱法; 方法比对

三卤甲烷是饮用水氯化消毒过程中氯与水中有机物所反应生产的化合物, 包括 CHCl_3 (三氯甲烷)、 CHBr_2Cl (一氯二溴甲烷)、 CHBrCl_2 (二氯一溴甲烷)、 CHBr_3 (三溴甲烷)。早在 1974 年, 国外就报道了氯消毒生成三卤甲烷, 而这类有机物主要会对中枢神经系统产生作用, 具有麻醉作用, 并对心脏、肝脏和肾脏造成损害。GB/T 5749—2022 中明确规定三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷为常规指标, 卫生限值分别是 0.06、0.1、0.06、0.1 mg/L。同时, 各化合物的实测浓度与相应限值的比值之和不应超过 1^[1]。而在检测方面, 给出两种测定方法, 一种是顶空毛细管柱气相色谱法(GB/T 5750.10—2023), 另一种是吹扫捕集/气相色谱-质谱法 (CJ/T 141—2018 (6.1))^[2]。本文分别采用顶空毛细管柱气相色谱法和吹扫捕集/气相色谱-质谱法同时测定生活饮用水中的三卤甲烷, 比较两种方法的色谱行为、特征指标及准确度, 探讨方法之间的差异性和适用性。

1 材料和方法

1.1 仪器试剂

仪器设备: 气相色谱仪 Agilent 6890-7697A, 配有电子捕获检测器 (ECD); 气质联用仪 Agilent 8890B-5977B, 配有 Lumn-Tekmar 吹扫捕集仪; 微量注射器。

标准品及工作曲线系列: 三卤甲烷标准品 (各组分均为 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 配制标准工作曲线系列。标准品来自上海安谱云实验技术有限公司。

1.2 检测方法

1.2.1 顶空毛细管柱气相色谱法 GB/T5750.10—2023 (4.3)

仪器条件: 毛细管色谱柱 HP-624 (30 m \times 0.32 \times 1.8 μm)。

气相色谱进样口温度 180 $^{\circ}\text{C}$; 分流比为 4:1; 程序升温: 先升温 35 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率继续升温, 直至达到 120 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度: 260 $^{\circ}\text{C}$ 。

样品前处理: 准确移入 10 mL 待测样品于顶空瓶内, 加盖密封。顶空加热温度: 75 $^{\circ}\text{C}$, 定量环温度

100 °C, 传输线 120 °C, 样品平衡时间 15 min, 气相色谱循环时间 35 min。

1.2.2 吹扫捕集气相色谱-质谱联用法 CJ/T141—2018 (6.1)

吹扫条件: 吹脱气体的流速: 40 mL/min、吹脱时间: 11 min、吹脱体积: 25 mL。解吸温度: 220 °C、解吸 2 min。烘烤温度: 250 °C、烘烤 2 min。

色谱条件: 毛细管色谱柱 HP-VOC 柱 (60 m×0.20×1.12 μm); 气相色谱进样口温度: 200 °C。柱温: 初始温度 50 °C, 保持 5 min, 再以 6 °C/min 速率升温至 150 °C, 保持 4 min, 再以 20 °C/min 速率升温至 235 °C, 保持 4 min。分流比 30:1。

质谱条件: MS 离子源温度 250 °C, 传输温度 230 °C, 扫描模式 (SIM 模式), 三卤甲烷定量离子 (见表 1)。

样品前处理: 准确移入 40 mL 待测样品于顶空瓶, 加盖密封。自动进样器自动吸取 25.0 mL 水样于吹扫捕集管中, 进行吹扫。

1.3 结果计算

按下列公式计算三卤甲烷各分量的含量:

$$\rho = C_I \times K \quad (1)$$

式中 C_I —由线性方程计算出的三卤甲烷各分量的浓度

K —样品稀释倍数

ρ —样品中三卤甲烷各分量浓度

表 1 三卤甲烷定量离子

化合物	驻留时间/s	定量离子质荷比 m/z
三氯甲烷	25	83
	25	85
氯苯 (内标)	100	70
	100	90
一氯二溴甲烷	30	48
	30	129
二氯一溴甲烷	20	83
	20	85
三溴甲烷	30	173
	30	175
	30	252

2 结果和讨论

2.1 色谱行为

按照 1.2 节检测方法, 顶空气相法和吹扫气质法分析三卤甲烷的标准色谱图 (见图 1 和图 2)。可见三氯甲烷在顶空气相法中保留时间为 5.685 min, 吹扫气质法中保留时间为 11.519 min; 二氯一溴甲烷顶空气相法中保留时间为 8.374 min, 吹扫气质法中保留时间为 15.192 min; 一氯二溴甲烷顶空气相法中保留时间为 11.515 min, 吹扫气质法中保留时间为 19.155 min; 三溴甲烷顶空气相法中保留时间为 14.833 min, 吹

扫气质法中保留时间为 22.44 min。

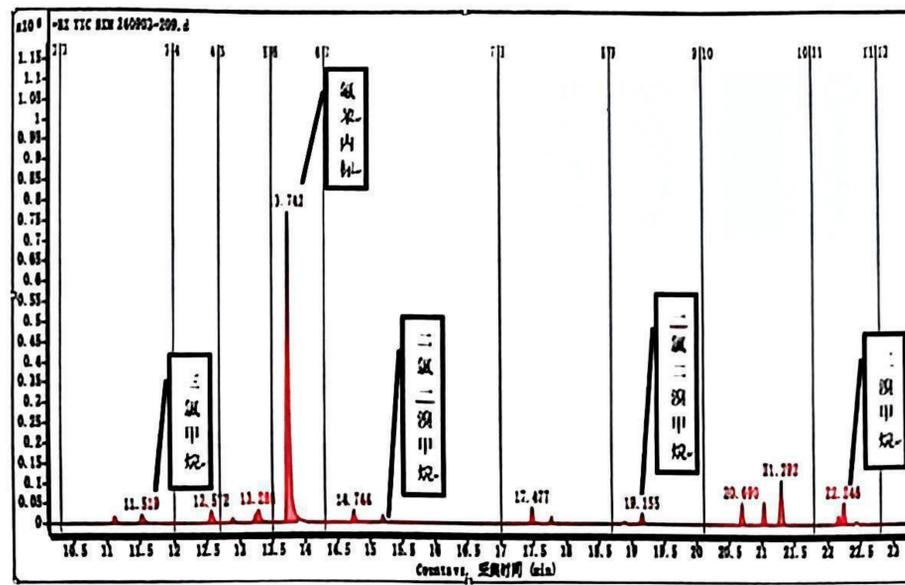


图 1 吹扫捕集气质联用法色谱图

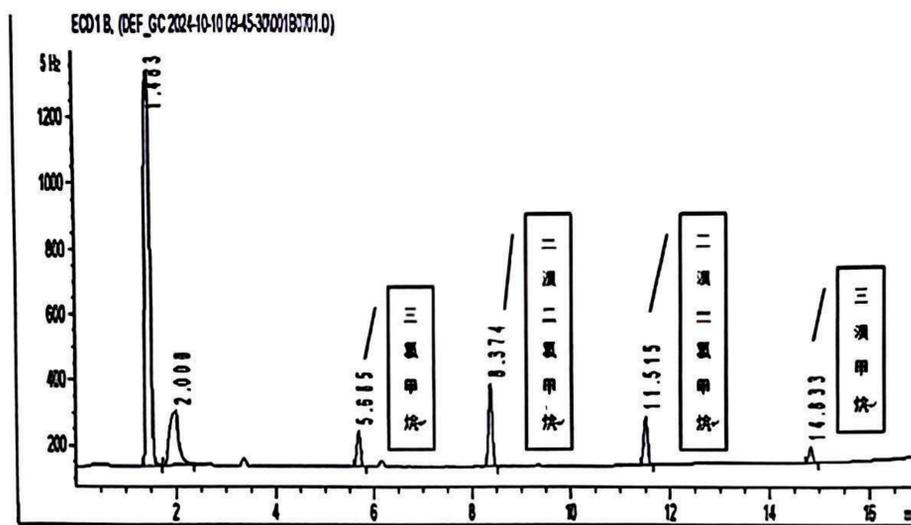


图 2 顶空毛细管柱气相色谱图

两种方法都能很好地分离 4 种三卤甲烷, 分离度良好, 满足定量的分离要求。顶空气相法出峰时间快, 分析时长更短, 分析大量样品时可使用。

2.2 工作曲线与线性范围

用顶空气相法和吹扫气质法分别对标准溶液进行测定, 计算标准曲线和相关系数。顶空气相法用外标法计算, 吹扫气质法用内标法计算。采用 4 倍信噪比估算三卤甲烷的测定下限, 结果见表 2。结果表明, 两种方法的相关系数均大于 0.990, 有良好的线性关系, 均满足定量要求。气质法的相关系数均大于 0.999 更接近 1, 说明气质法线性更稳定, 测定下限也更低, 灵敏度更高, 测定痕量水样更准确。

表 2 两种方法线性范围、相关系数和测定下限

检测项目	检测方法	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数	测定下限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
三氯甲烷	顶空气相法	2~60	0.9940	1.0
	吹扫气质法	0.4~40	0.9999	0.2
一氯二溴甲烷	顶空气相法	2~60	0.9947	1.0
	吹扫气质法	0.4~40	0.9998	0.2
二氯一溴甲烷	顶空气相法	2~60	0.9946	1.0
	吹扫气质法	0.4~40	0.9999	0.2
三溴甲烷	顶空气相法	2~60	0.9955	0.6
	吹扫气质法	0.4~40	0.9996	0.2

2.3 加标回收率和准确度、精密度结果

选取同一水样，分别用上述两种方法加低（5 μg/L）、高（40 μg/L）两种浓度标准溶液，计算加标回收率和相对标准偏差，结果见表3。

顶空气相法低浓度回收率 109%~125%，RSD：3.2%~4.5%；吹扫质谱法的低浓度回收率 92%~104%，RSD：2.6%~3.5%；顶空气相法高浓度回收率 88%~103%，RSD：1.5%~3.1%；吹扫质谱法的高浓度回收率 94%~98%，RSD：0.7%~3.6%，均满足分析要求。

用两种方法分别测定质控样品（甲醇中挥发性卤代烃混合物II），对质控样品准确度评价。表4可见两种方法的准确度都在允许差范围内。

表3 两种方法不同浓度加标回收率和精密度测定

检测项目	检测方法	低浓度 5 μg/L 回收率/%	RSD/%	高浓度 40μg/L 回收率/%	RSD/%
三氯甲烷	顶空气相法	110	3.2	94	1.5
	吹扫气质法	94	2.6	97	3.3
一氯二溴甲烷	顶空气相法	121	4.0	103	3.1
	吹扫气质法	102	2.9	98	0.7
二氯一溴甲烷	顶空气相法	109	4.5	103	2.8
	吹扫气质法	104	3.5	94	3.6
三溴甲烷	顶空气相法	125	4.2	88	2.6
	吹扫气质法	92	2.8	98	2.0

表4 质控样品测定结果

检测项目	检测方法	测定值/ (μg·L ⁻¹)	标准值/ (μg·L ⁻¹)	不确定度/ (μg·L ⁻¹)	允许差 E _n < 1
三氯甲烷	顶空气相法	48.7	53.1	4.7	0.94
	吹扫气质法	50.9	53.1	4.7	0.47
一氯二溴甲烷	顶空气相法	36.9	38.8	3.7	0.51
	吹扫气质法	37.1	38.8	3.7	0.46
二氯一溴甲烷	顶空气相法	48.2	49.7	3.1	0.48
	吹扫气质法	48.9	49.7	3.1	0.26
三溴甲烷	顶空气相法	64.6	59.9	7.0	0.67
	吹扫气质法	62.8	59.9	7.0	0.41

2.4 水样实测结果

用顶空气相法和吹扫质谱法测定某市两个水厂的出厂水（1#、2#）和两个代表性管网末梢水（3#、4#）的三卤甲烷含量。从测定结果（见表3）和水样趋势图（见图3）中可以看出，两种方法测定水中三氯甲烷、一氯二溴甲烷和二氯一溴甲烷的相对偏差均小于5%，无显著性差异，具有良好的一致性。两种方法

测定出厂水和管网末梢水的三溴甲烷均未检出峰。

表5 水样测定结果

化合物	检测方法	1#/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2#/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3#/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	4#/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
三氯甲烷	顶空气相法	10.1	8.2	16.1	13.0
	吹扫气质法	10.5	8.5	16.6	12.8
	相对偏差%	1.9	1.8	1.5	0.78
一氯二溴甲烷	顶空气相法	5.5	4.6	8.2	7.7
	吹扫气质法	5.3	5.0	8.0	7.2
	相对偏差%	1.9	4.2	1.2	3.4
二氯一溴甲烷	顶空气相法	1.8	2.2	3.4	3.9
	吹扫气质法	1.9	2.0	3.5	3.7
	相对偏差%	2.7	4.8	1.4	2.6
三溴甲烷	顶空气相法	未检出峰	未检出峰	未检出峰	未检出峰
	吹扫气质法	未检出峰	未检出峰	未检出峰	未检出峰

→ 顶空法三氯甲烷 → 吹扫法三氯甲烷 → 顶空法一溴甲烷 → 吹扫法一溴甲烷
 → 顶空法二溴甲烷 → 吹扫法二溴甲烷 → 顶空法三溴甲烷 → 吹扫法三溴甲烷

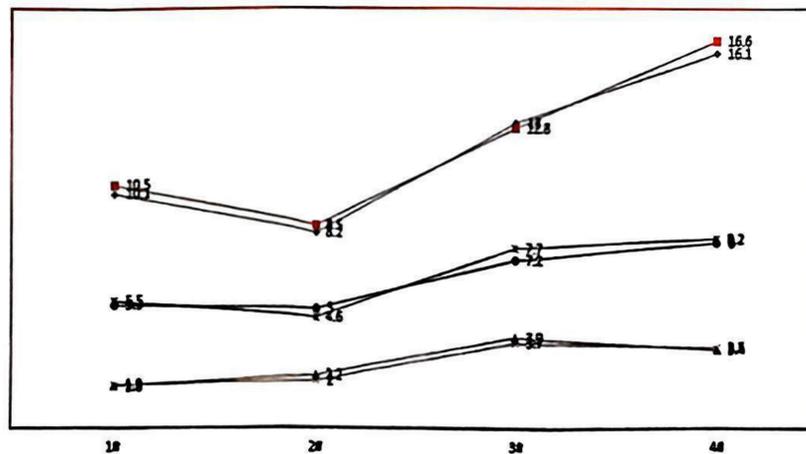


图3 两种方法测定水样趋势

3 结论

比较了用顶空气相法和吹扫捕集气质法测定水中三卤甲烷,通过比较两种方法的色谱行为、线性范围、测定下限、加标回收率等发现:

(1) 顶空气相法对标的检测方法只能做生活饮用水,有局限性。而吹扫质谱法对标的检测方法水源水和生活饮用水都可以做,适用范围广。

(2) 吹扫质谱法相比气相色谱法测定下限低,灵敏度高,更适用分析水中痕量三卤甲烷。顶空气相法线性范围大,分析高浓度水样更具优势。

(3) 对仅做三卤甲烷的样品而言,顶空气相法更能节约时间,适合做大批量水样。

综上所述,在日常检测中两种方法均满足标准要求,都可使用,根据实际情况选择合适的方法。

参考文献:

[1] GB/T 5750.10—2023, 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.

[2] CJ/T 141—2018, 城镇供水水质标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.