

捕集阱顶空气相色谱/质谱法测定水中的二氯一溴甲烷

王萍亚*, 赵 华, 周 勇, 许镇坚, 戴意飞, 张薇英

(国家海洋食品质量监督检验中心, 浙江 舟山 316021)

摘要 :建立了捕集阱顶空气相色谱/质谱测定水中二氯一溴甲烷的方法。采用正交实验设计对平衡温度、平衡时间、循环次数3个参数进行了优化,在平衡温度70℃、平衡时间20 min、循环次数2次的优化条件下,对水中的二氯一溴甲烷进行测定。结果显示,在0.1~10.0 μg/L范围内,二氯一溴甲烷的质量浓度和峰面积呈良好的线性关系,相关系数为0.999 1。方法的检出限($S/N=3$)为0.03 μg/L,定量限($S/N=10$)为0.1 μg/L,回收率为83.1%~111.3%,相对标准偏差为1.7%~5.2% ($n=6$)。将该方法应用于水中二氯一溴甲烷的定性定量分析,效果良好。

关键词 :捕集阱顶空;气相色谱/质谱法;二氯一溴甲烷;水

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)07-0664-04

Determination of dichlorobromomethane in water by headspace-trap gas chromatography/mass spectrometry

WANG Pingya*, ZHAO Hua, ZHOU Yong, XU Zhenjian, DAI Yifei, ZHANG Weiyang

(National Marine Food Quality Supervision and Testing Center, Zhoushan 316021, China)

Abstract : A novel method was developed for the determination of dichlorobromomethane in water using headspace-trap gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Three parameters of headspace-trap including thermostatic temperature, time and cycle number were optimized by orthogonal experiment analysis. Dichlorobromomethane in water samples was analyzed under the optimized conditions of 70 °C and 20 minutes with the cycle number of two. The results showed that the calibration curve was linear in the range of 0.1 - 10.0 μg/L, and the correlation coefficient was 0.999 1. The detection limit was 0.03 μg/L. The average recovery was 83.1% - 111.3% with the relative standard deviation (RSD) not more than 5.2% ($n=6$). This method is rapid, sensitive and reproducible for the routine detection of the low concentration of dichlorobromomethane in water.

Key words : headspace trap; gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS); dichlorobromomethane; water

饮用水是否卫生和安全直接关系到百姓的生命和健康,因此自来水的消毒处理成为大规模供水系统中最基本的处理工艺。加氯法是目前我国水厂普遍采用的消毒方式。加氯后水中会产生氯仿、二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷等消毒副产物。二氯一溴甲烷的毒性比三氯甲烷稍大,可以使肝、肾中毒且有很强的致突变作用,它们对人体的危害已被世界公认^[1]。我国的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)规定生活饮用水中二氯一溴甲烷的限量值为小于0.06 mg/L^[2]。美国安全饮水委员会饮水调查

结果表明,在经过处理的水中,二氯一溴甲烷的最高浓度可达0.116 mg/L。

气相色谱-质谱法(GC/MS)在挥发性有机物的分析测定中得到了广泛的应用。目前,测定水中二氯一溴甲烷的主要方法为顶空GC法。顶空法无需采用有机溶剂进行提取,大大减少了对分析人员健康和环境的危害,是一种符合“绿色分析化学”要求的分析手段。顶空法分为静态顶空法和动态顶空法^[3,4],动态顶空法主要采用吹扫捕集法,是目前应用比较成熟、研究报道较多^[5-8]的一种GC法,具有

* 通讯联系人:王萍亚,高级工程师,主要从事食品检测技术研究。Tel:(0580)2080376, E-mail:zxhuaxueshi@163.com.

基金项目:浙江省重大科技计划项目(2007C13067)和浙江省质量监督系统科研项目(20080244)。

收稿日期:2010-03-24

灵敏度高、基体干扰少等优点。但吹扫捕集法测定水样或湿样时会伴有水蒸气的吹出,影响吸附剂的吸附效率,对 GC 的分离检测造成干扰。静态顶空法目前主要有顶空气体直接进样法^[9,10]和捕集阱顶空法^[11,12],前者检测灵敏度相对较低,后者对静态顶空气体富集后再进样,显著地提高了方法的灵敏度^[13]。作为一种新型的静态顶空方法,捕集阱顶空法在国内的应用研究还比较少。利用捕集阱顶空 GC/MS 测定水中二氯一溴甲烷的方法国内还未见相关报道。本文将该方法用于饮用水中二氯一溴甲烷的测定,通过优化参数,可以实现水中二氯一溴甲烷快速、准确的定性定量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱仪(美国 Agilent 公司);TurboMatrix HS 40 Trap 顶空自动进样器(内置吸附材料为 Tenax GA 的捕集阱,美国 PerkinElmer 公司);22 mL 顶空瓶,配聚四氟乙烯/硅橡胶顶空瓶垫;Milli-Q 超纯水系统;高纯氦气(99.999%)。二氯一溴甲烷标准品(中国计量科学研究院,1.0 g/L,4 °C 下保存)。

1.2 实验方法

准确移取 10.0 mL 水样(生活饮用水,客户委托检验样品)于 22 mL 顶空瓶中,加盖密封,摇匀,置于顶空进样器的样品盘中,进行 GC/MS 分析。以保留时间和待测物选择离子进行定性,峰面积进行定量。

1.3 分析条件

1.3.1 顶空条件

顶空平衡温度:70 °C;进样针温度:75 °C;传输线温度:75 °C;捕集阱最低温度:40 °C;捕集阱最高温度:280 °C;加热恒温平衡时间:20 min;加压时间:3 min;释放时间:1.2 min;解吸时间:0.5 min;干吹扫(通载气清除捕集阱中的水分)时间:5 min;捕集阱持续时间:5 min;样品瓶压力:275.8 kPa;色谱柱压力:172.4 kPa;循环次数(样品加压和捕集阱装载次数):2 次。

1.3.2 色谱和质谱条件

色谱柱:HP-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);流速:恒压,34.5 kPa;进样口温度:250 °C;传输线温度:280 °C;柱温程序:初始温度 50 °C,保持 1 min,以 10 °C/min 升到 100 °C。

电离方式:电子轰击电离(EI);电离能:70 eV;电子倍增器(EM)电压:1 235 V;离子源温度:230

°C;四极杆温度:150 °C;辅助通道温度:250 °C;采集模式:选择离子扫描(SIM);定性离子: m/z 83、85、127;定量离子: m/z 127。

2 结果与讨论

2.1 顶空条件的选择

普通顶空进样通常仅能将一部分样品进到色谱系统中,而捕集阱顶空进样可以使样品中几乎所有的挥发性组分都能被富集,显著提高进样浓度,同时捕集阱快速升温的进样方法可以实现瞬间进样。在本实验中,采用捕集阱顶空进样方法,二氯一溴甲烷的检测灵敏度比普通顶空进样方法提高了 5 倍。

影响捕集阱顶空方法灵敏度的参数主要包括平衡温度、平衡时间和循环次数等。本研究采用正交实验设计对上述 3 个参数进行优化。实验设计中选择峰面积作为目标值,平衡温度、平衡时间、循环次数为 3 个因素,每个因素设 3 个水平,每个水平重复测定 2 次。选用 $L_9(3^4)$ 正交表设计三因素三水平的实验方案,试验点分布均匀,可减少 2/3 的试验次数。不考虑各因素间交互作用,留一列空白作为误差列,做 9 次实验可获得较为满意的实验结果。各因素和水平见表 1,实验结果见表 2。

从表 2 数据的直观分析可得,顶空平衡温度、平衡时间、循环次数与待测物峰面积成正相关。经方

表 1 捕集阱顶空条件因素与水平
Table 1 Factors and levels of headspace trap conditions

Level	Thermostatic temperature/ °C	Thermostatic time/min	Cycle number
1	50	10	1
2	60	20	2
3	70	30	3

表 2 捕集阱顶空条件的 $L_9(3^4)$ 正交表与实验结果
Table 2 Results in $L_9(3^4)$ orthogonal experiment for headspace trap conditions

Number	Thermostatic temperature/ °C	Thermostatic time/min	Cycle number	Peak area
1	50	10	1	250.5
2	50	20	2	343.0
3	50	30	3	348.5
4	60	10	2	397.0
5	60	20	3	465.0
6	60	30	1	415.0
7	70	10	3	601.5
8	70	20	1	500.5
9	70	30	2	628.5
K_1	314.0	416.3	388.7	
K_2	425.7	436.2	456.2	
K_3	576.8	464.0	471.7	

K : the mean of the results of peak areas determined under the condition of a single factor. Subscripts 1, 2 and 3 represent the levels 1, 2 and 3, respectively.

差分析(表 3)可得 9 次实验中平衡时间、循环次数 3 个水平间无显著性差异,平衡温度 3 个水平间差异显著。综合考虑直观分析、方差分析结果及分析时间、经济成本,本实验确定的实验方案为:平衡温度 70 ℃,平衡时间 20 min,循环次数 2 次。经实验验证,方案确定的实验条件可以满足分析要求。

表 3 捕集阱顶空条件的 $L_9(3^4)$ 正交试验方差分析表

Table 3 ANOVA table of $L_9(3^4)$ orthogonal experiment for headspace trap conditions

Factor	SS ¹⁾	Df ²⁾	F ³⁾	P ⁴⁾
Thermostatic temperature	104402.2	2	41.3	<0.05
Thermostatic time	3440.2	2	1.4	>0.05
Cycle number	11685.5	2	4.6	>0.05
Error	2525.2	2		

1) SS: sum of squares of deviations from mean; 2) Df: degree of freedom; 3) F: F test; 4) P: probability.

2.2 标准曲线和检出限

取二氯一溴甲烷标准品适量,用超纯水稀释成 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液。取顶空瓶,分别加入 10.0 mL 系列标准溶液,加盖密封。按 1.3 节的条件进行测定,每个浓度水平样品重复测定 2 次,记录定量离子的峰面积。以定量离子的峰面积(Y)对系列标准溶液的质量浓度($X, \mu\text{g/L}$)绘制标准曲线,得到的线性方程为 $Y = 74.235X + 8.6882, r = 0.9991$,线性范围为 0.1 ~ 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。标准品的色谱图及质谱图见图 1。

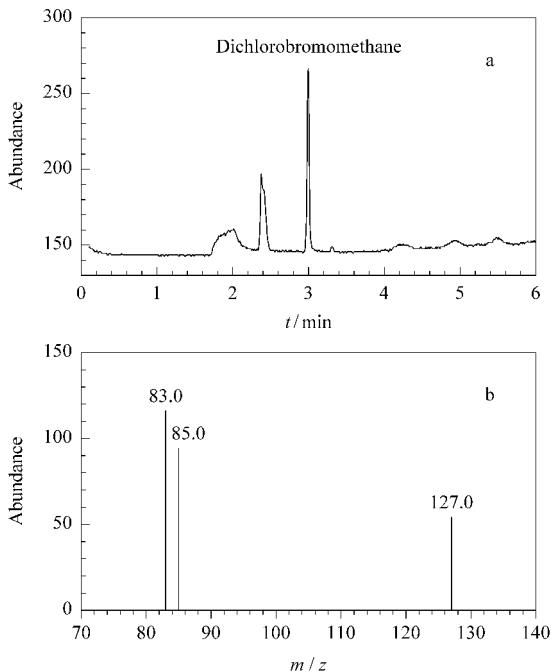


图 1 二氯一溴甲烷标准品(2.0 $\mu\text{g/L}$)的选择离子(a)色谱图及(b)质谱图

Fig. 1 (a) Chromatogram and (b) mass spectrum of dichlorobromomethane standard (2.0 $\mu\text{g/L}$) in SIM mode

将检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别定义为信噪比为 3 和 10 时所能检测到的浓度。本方法的检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$,定量限为 0.1 $\mu\text{g/L}$,该结果能够满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中二氯一溴甲烷限量值小于 0.06 mg/L 的检测要求。

2.3 方法的准确度和精密度

在空白水样中添加 3 个浓度水平的二氯一溴甲烷标准品,按 1.3 节的条件进行测定,每个水平重复测定 6 次,进行回收率和精密度实验,结果见表 4。加标回收率为 83.1% ~ 111.3%,证明方法的准确度较好,相对标准偏差(RSD)均小于 5.2%,证明方法的精密度良好。

表 4 空白水样中二氯一溴甲烷的加标回收率和精密度($n = 6$)

Table 4 Recoveries and precisions of the dichlorobromomethane spiked in water ($n = 6$)

Spiked level/ $\mu\text{g/L}$	Recovery/%	RSD/%
0.5	103.2 - 111.3	3.1
2.0	83.1 - 91.8	5.2
10.0	96.5 - 100.4	1.7

2.4 实际水样的测定

按照所建立的方法对客户委托检验的 6 个生活饮用水样品进行测定。检测结果表明水样中的二氯一溴甲烷质量浓度为 1.7 ~ 8.4 $\mu\text{g/L}$,表明水样中二氯一溴甲烷浓度较低,符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)的有关规定。样品的色谱图及质谱图见图 2,空白试验色谱图见图 3。

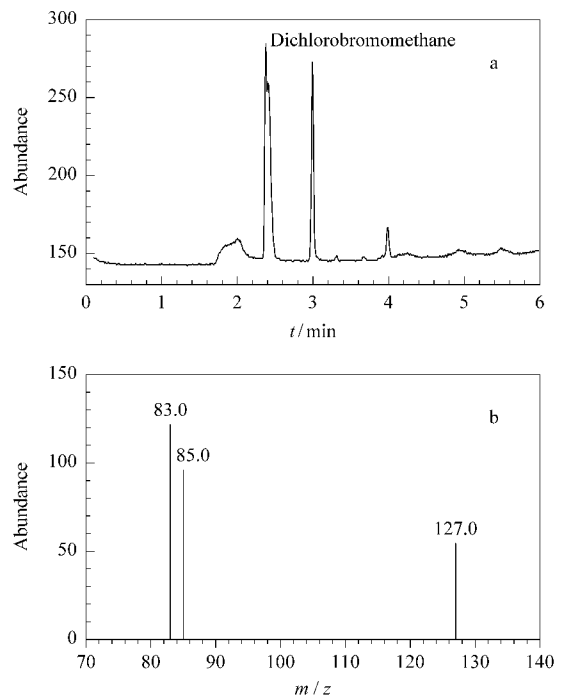


图 2 样品 1 的选择离子(a)色谱图及(b)质谱图

Fig. 2 (a) Chromatogram and (b) mass spectrum of sample 1 in SIM mode

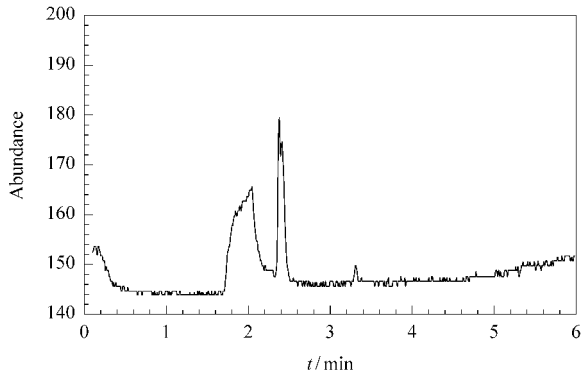


图 3 空白样品的选择离子色谱图

Fig. 3 SIM chromatogram of a blank sample

3 结论

本文建立了一种利用捕集阱顶空 GC/MS 测定水中痕量二氯一溴甲烷的方法。捕集阱顶空法作为一种新型的样品前处理技术,实现了提取、富集和进样的一体化,使检测灵敏度数倍于普通顶空法。与常规使用的需要周期性烘烤的吹扫捕集技术相比,可减少样品预处理时间,提高吸附效率。与选择性好、灵敏度高、定性定量准确的 GC/MS 相结合,捕集阱顶空 GC/MS 在饮用水中二氯一溴甲烷的分析测定中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Xu H H, Hu X Q, Dong C, et al. Journal of Environmental and Occupational Medicine (许慧慧, 胡晓晴, 董晨, 等. 环境与职业医学), 2009, 26(1): 1
- [2] GB 5749-2006
- [3] Monica C, Onuc C, Dumitru R. J Mass Spectrom, 2006, 41(12): 1594
- [4] Lucentini L, Ferretti E, Veschetti E, et al. Microchem J, 2005, 80(1): 89
- [5] Lu C, Buddhadasa S, Barone S, et al. Int Food Res J, 2008, 15(3): 281
- [6] Li N, Liu J M, Wen M J, et al. Chinese Journal of Chromatography (李宁, 刘杰民, 温美娟, 等. 色谱), 2003, 21(4): 343
- [7] Chao M, Li H, Zeng D B, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (巢猛, 李慧, 曾东宝, 等. 理化检验: 化学分册), 2009, 45 : 925
- [8] Campillo N, Viñas P, López-García I, et al. J Chromatogr A, 2004, 1035(1): 1
- [9] Tölgyessy P, Hrivňák J, Šilhárová K. Petrol Coal, 2004, 46(3): 88
- [10] Ren H B. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (任红波. 中国卫生检验杂志), 2007, 17(2): 254
- [11] Katja S, Jan D, Eva-Maria S, et al. J Chromatogr A, 2007, 1145(1): 204
- [12] Røen B T, Unneberg E, Tørnes J A, et al. J Chromatogr A, 2010, 1217(14): 2171
- [13] Jin Y. Chinese Journal of Analytical Chemistry (金钰. 分析化学), 2008, 36(11): 1567