

顶空气相色谱法测定饮用水中 挥发性卤代烃

消毒副产物

- DBPs前体物（天然有机物-NOM，人工合成有机物-SOC）在消毒过程中产生的副产物，对人体健康都有着不同程度的间接或直接的影响，具有“三致”作用。

DBPs类别	化合物	毒性等级	毒害作用
三卤甲烷	三氯甲烷	B2	肝肾肿瘤、生殖系统影响
	二溴一氯甲烷	C	神经系统、肝、肾和生殖系统的影响
	一溴二氯甲烷	B2	肝肾肿瘤、生殖系统
卤代乙腈	三溴甲烷	B2	肿瘤、神经系统、肝、肾
	三氯乙腈	C	致癌、致突变、致畸作用
卤代醛	甲醛	B1	致突变
卤代酚	2-氯酚	D	致癌
卤乙酸	二氯乙酸	B2	致癌、生殖发育的影响
	三氯乙酸	C	肝，肾、脾脏和发育的影响
无机盐	溴酸盐	B2	致癌
	氯酸盐	D	生殖发育

A: 人类致癌物；
B1: 很可能的人类致癌物(根据流行病学证据)；
B2: 很可能的人类致癌物(充足的实验室证据)；
C: 可能的人类致癌物；
D: 未分类

国标限值

	指标	限值 (mg/l)
挥发性卤代烃	一溴二氯甲烷	0.06
	二溴一氯甲烷	0.1
	三溴甲烷	0.1

卤代烃检测方法

- ▶ 顶空气相色谱法
- ▶ 吹扫捕集气相色谱法
- ▶ 吹扫捕集气质联用法

原理

- ▶ 顶空气相色谱法
- ▶ 在密闭的顶空瓶中，易挥发的卤代烃分子从液相逸入液面上部空间的气体中，在一定的温度下，卤代烃的分子在气液两相之间达到动态平衡，此时卤代烃在气相中的浓度和它在液相中的浓度成正比，通过对气相中卤代烃浓度的测定，即可计算出水样中卤代烃的质量浓度。



▶ 吹扫捕集气相色谱法

▶ 吹扫捕集法从理论上讲，是动态顶空技术，是用流动气体将样品中的挥发性成分“吹扫”出来，再用一个捕集器将吹扫出来的有机物吸附，随后经热解吸将样品送入气相色谱仪进行分析。



- ▶ **吹扫捕集气质联用法**

- ▶ 气质对样品的定性，除了根据组份出峰的保留时间，还可以利用待测组份扣除背景后质谱图与数据库内的参考质谱图作比较，得到待测组份的分子量、分子式，从而达到定性的目的。



实验部分

▶ 1. 设备和仪器

- ▶ Agilent 7890B气相色谱仪，Agilent7697A顶空进样器。
- ▶ 电子捕获检测器。
- ▶ 色谱柱：DB-624（30m×0.53mm×3.0μm）毛细管色谱柱。或其它等效毛细管柱。
- ▶ 顶空瓶：20ml，使用前120℃烘烤2h。
- ▶ 微量注射器：10μl、50μl、100μl。

▶ 2. 试剂及材料

- ▶ 标准溶液：一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷。购买经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。
- ▶ 所需试剂：抗坏血酸、甲醇，色谱纯。
- ▶ 实验用水：超纯水，煮沸20min，色谱检测无被测组份。
- ▶ 载气：高纯氮（99.999%）。

▶ 3. 样品采集

依据《生活饮用水标准检验方法GB/T5750-2006》、《中华人民共和国国家环境保护标准HJ620-2011》

采样时用40ml采样瓶，样品瓶中预先加入0.3~0.5g抗坏血酸，采样时样品沿瓶壁注入，防止气泡产生，水样充满后不留液上空间。密封低温保存，24h内完成测定。

▶ 4. 分析步骤

▶ 4.1 顶空器进样参考条件

样品瓶加热温度：45℃；定量环温度：70℃；传输线温度：80℃；循环时间：20min（根据气相色谱分析时间设定）；样品瓶加热平衡时间：35min。

▶ 4.2 色谱分析参考条件

进样口温度：150℃；

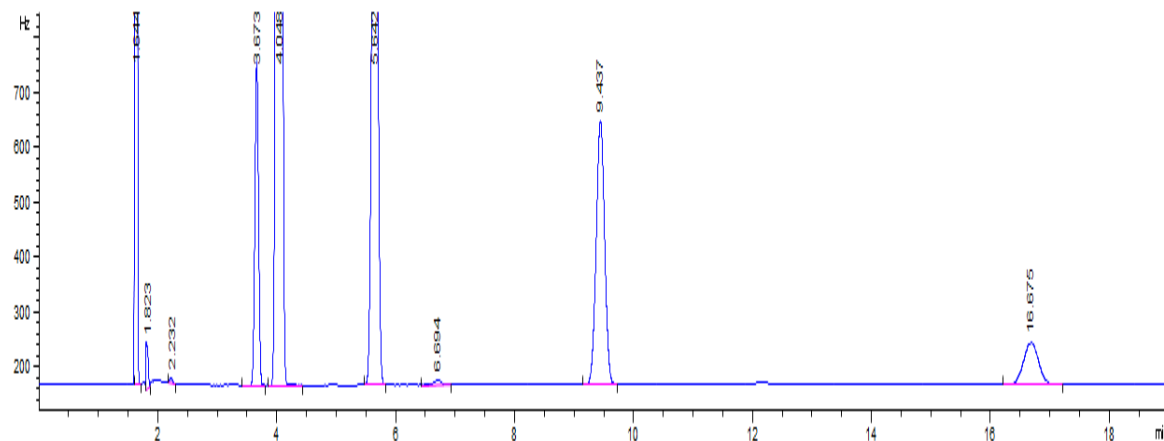
柱温：80℃；

检测器温度：250℃；

载气流速：4ml/min；

分流比：5:1；

尾吹气：60ml/min。



▶ 4.3标准曲线的配制

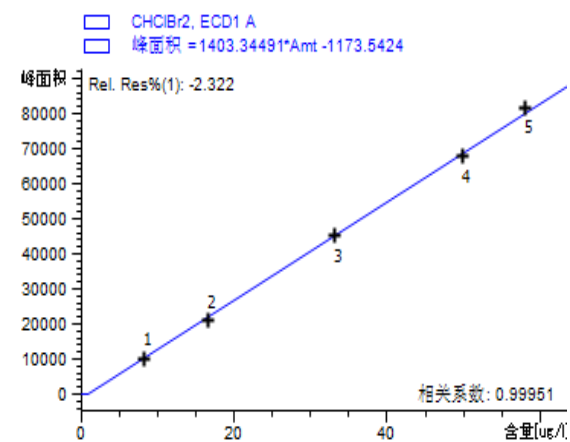
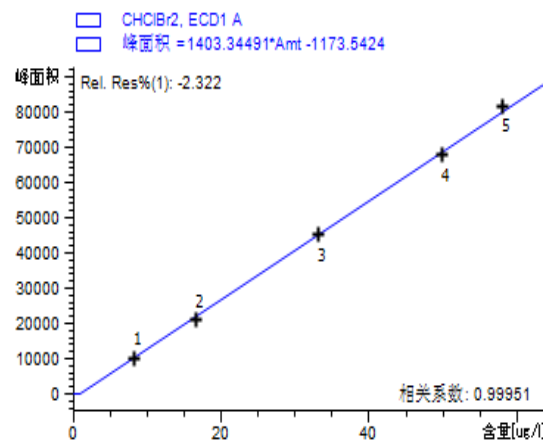
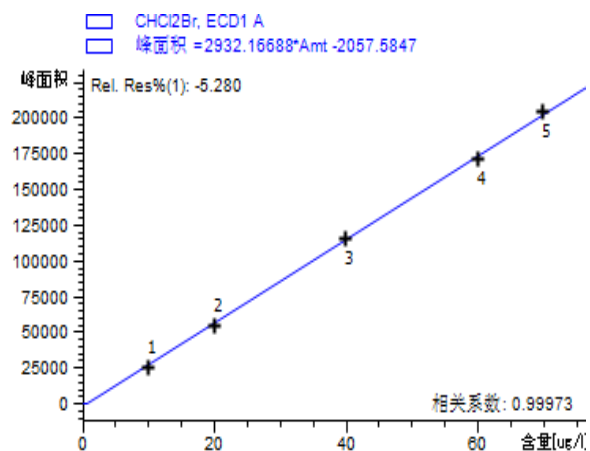
取6个顶空瓶，缓慢加入10.0ml超纯水，标准溶液用甲醇稀释100倍配制成中间液，微量注射器吸取10 μ l、100 μ l和200 μ l标准中间液及4 μ l和6 μ l的混合标准溶液，配置成标准系列浓度见表1。

表1 挥发性卤代烃标准系列溶液浓度

单位： μ g/l

序号	目标物名称	标准溶液浓度 (mg/l)	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5
1	一溴二氯甲烷	114	1.14	11.4	22.8	45.6	68.4
2	二溴一氯甲烷	119	1.19	11.9	23.8	47.6	71.4
3	三溴甲烷	103	1.08	10.8	21.6	43.2	64.8

以保留时间定性，峰面积定量，用外标法计算样品中各组分浓度，以三种卤代烃的含量对应其峰面积绘制标准曲线，标准曲线相关系数大于0.999。



▶ 5.方法检出限

▶ 对低浓度样品进行n (n≥7) 次平行测定，计算n次平行测定的标准偏差，按公式计算方法检出限，分别为一溴二氯甲烷：0.0010mg/L，二溴一氯甲烷：0.0003mg/L，三溴甲烷：0.0003mg/L。

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

▶ 式中：MDL--方法检出限

▶ n—样品的平行测定次数

▶ t—自由度为n-1，置信度为99%时的t分布值（单侧）

▶ S—n次平行测定的标准偏差

▶ 以4倍检出限作为测定下限，三种卤代烃测定下限分别为一溴二氯甲烷：0.0040mg/L，二溴一氯甲烷：0.0012mg/L，三溴甲烷：0.0012mg/L。

▶ 6.精密度

▶ 分别配制了1.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、45.0 $\mu\text{g/L}$ 的3种不同浓度的卤代烃标准溶液，分别对其进行7次测定，由此计算得出相对标准偏差（RSD）范围为1.0%~3.5%。

▶ 7.准确度

▶ 取自来水龙头出水作为待测水样，加标浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ 和45.0 $\mu\text{g/L}$ 的，分别测定水样及加标水样浓度，三种目标化合物的加标回收率范围为88.6%~115%。

▶ 8.质量控制

▶ 空白样品:

▶ 每分析一批样品至少做一个空白，空白试验结果应低于2倍的方法检出限。

▶ 加标回收:

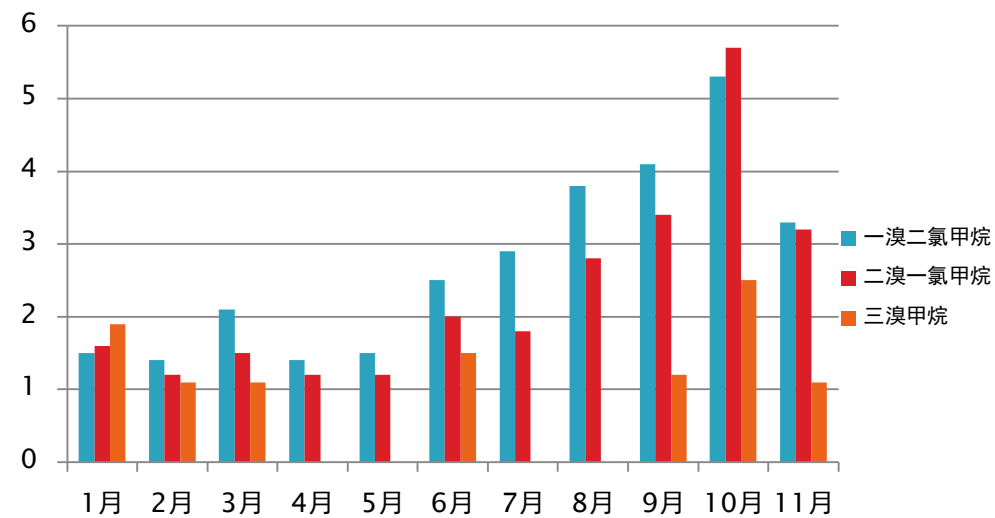
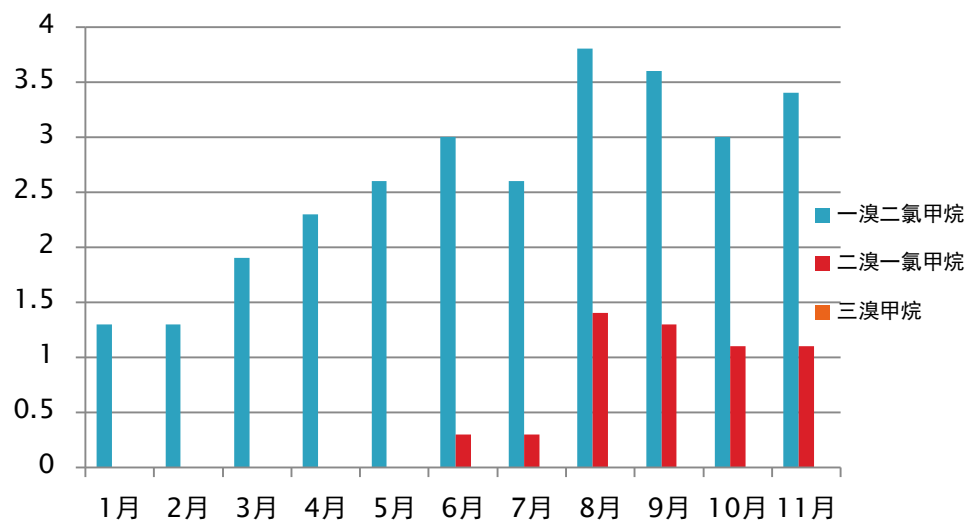
▶ 每分析一批样品至少做一个加标回收测定；实际样品加标回收率在80%~120%之间。

▶ 校准:

▶ 每间隔20个样品应分析一个标准曲线中间浓度标准样品，其测定值与浓度值偏差应在20%以内。

▶ 9.样品分析

- ▶ 采集市区2个水厂出厂水，对水样进行一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷分析



色谱常见问题

- ▶ 异常峰

- ▶ 1. 负峰

- ▶ 操作ECD时进样量过大而出负峰，这是由于工作原理由电子捕获转变为电离检测，此时灵敏度还会大大降低；

- ▶ 2. "N" 或 "W"峰

- ▶ ECD操作时，由于检测器被污染，溶剂峰或待测组分含量较高，或脉冲电源有问题；

▶ 3.前延锋

▶ 汽化温度偏低，载气流量小，进样量大，汽化时间长，汽化室被污染，挥发性组分的进样速度太慢；

▶ 解决方案：

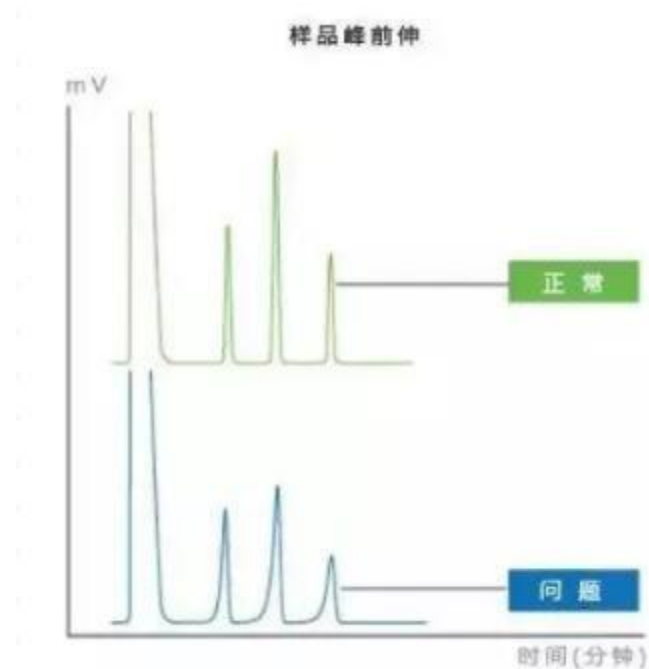
▶ 1) 减小进样量，增加分流比；

▶ 2) 增大载气流量；

▶ 3) 适当提高进样口温度，保证样品完全汽化；

▶ 4) 降低程序升温的升温速率，改善分离度；

▶ 5) 色谱柱重新老化。



▶ 4.拖尾峰

▶ 汽化温度偏低，样品未完全汽化，载气流量偏低，进样量过大，色谱柱被污染，柱温偏低，衬管污染。

▶ 解决方案：

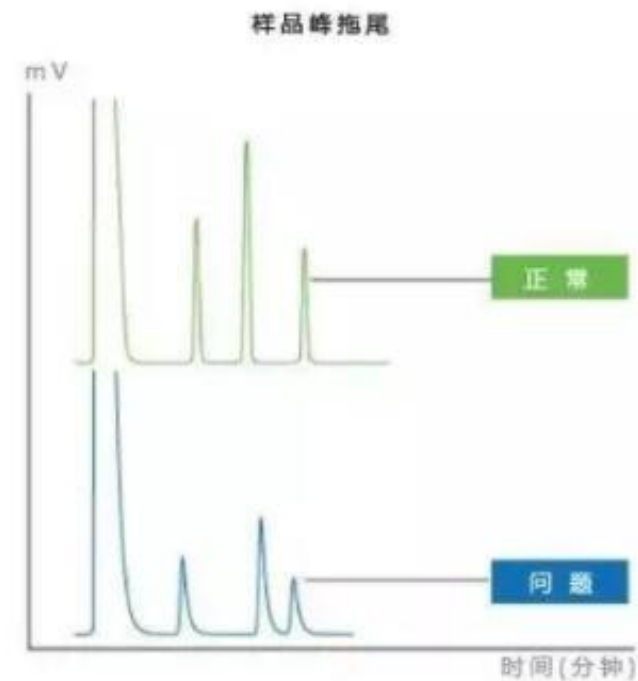
▶ 1)适当升高进样口温度；

▶ 2) 提高载气流量；

▶ 3) 减少进样量，如调节尾吹和分流比；

▶ 4)色谱柱重新老化；

▶ 5) 降低柱温，改善分离度；



气相色谱仪的维护

▶ 1.净化器

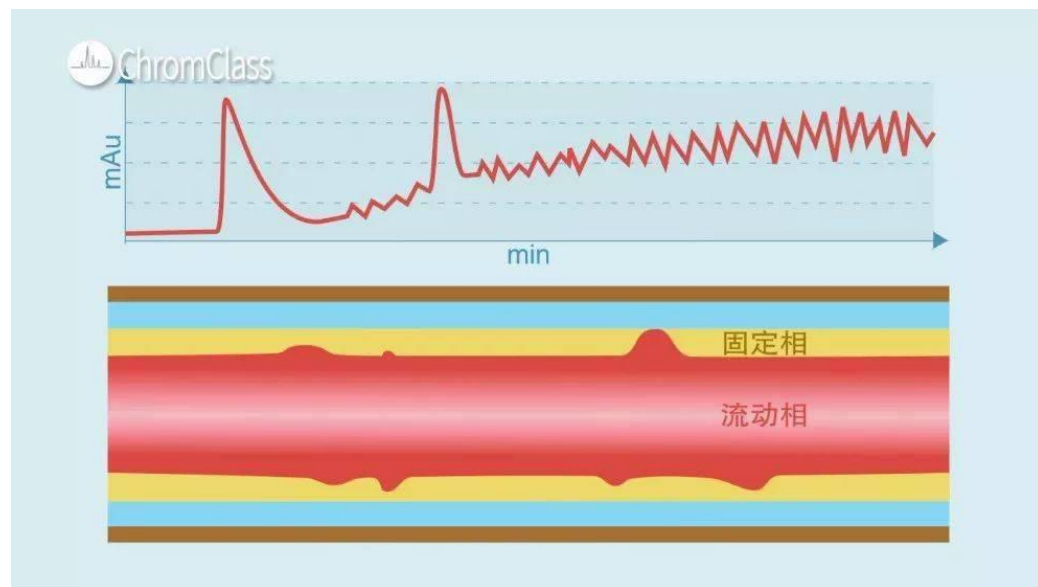


▶ 2.衬管

衬管作用	为什么要更换	如何避免出现问题
衬管是进样体系的中心元件，样品在此蒸发而成气体	如果衬管不定期更换，或使用不当，可能会出现下列现象： <ol style="list-style-type: none">1. 峰形变坏2. 溶质歧视3. 分析重现性差4. 样品分解5. 出现鬼峰	定期更换衬管，主要取决于下列情况： <ol style="list-style-type: none">1. 对比以前用的谱图2. 样品的洁净程度3. 色谱图是否出现异常现象如：峰形变化、峰歧视、重现性差、样品高温分解

▶ 3. 色谱柱老化

- ▶ 气相色谱柱使用一段时间后柱子里面会有高沸点杂质残留，这些残留的污染物和样品作用，容易导致色谱峰拖尾，杂质峰，以及基线起伏、噪声升高等问题，就需要对使用时间较长的气相色谱柱进行老化操作，老化可以除去色谱柱中残留的污染物。



谢谢！