

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.24.031

顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水中三氯乙醛

张泾凯¹, 朱丽菊¹, 景二丹², 徐国羊¹, 许丽文¹, 叶顺超¹

(1. 苏州见远检测技术有限公司, 江苏 苏州 215000; 2. 苏州工业园区清源华衍水务有限公司, 江苏 苏州 215021)

摘要: 将顶空固相微萃取与气相色谱/质谱仪联用,通过测定三氯乙醛在碱性条件下水解产物三氯甲烷,建立了一种测定地表水和生活饮用水中三氯乙醛化合物的新方法。研究了不同材质萃取头、加碱量、萃取温度和萃取时间等对萃取效率的影响,结果表明,该方法线性范围为0.1~10 $\mu\text{g/L}$,相关系数(r)为0.999 4,检出限达到0.01 $\mu\text{g/L}$ 。选取5.0 $\mu\text{g/L}$ 和0.2 $\mu\text{g/L}$ 两个浓度进行纯水加标实验,平均回收率分别为99.5%、96.7%,相对标准偏差分别为2.2%、7.4%。分别对饮用水和地表水水样进行了加标回收率实验,其平均回收率范围在92.5%~99.4%之间,相对标准偏差为2.1%~9.4%。该方法具有预处理时间短、灵敏度高、精密度和准确度好等特点,满足实际水样的检测要求。与国标GB/T 5750.10—2006中的气相色谱法相比,预处理时间由2.5 h缩短至0.5 h,分析效率显著提高,同时,灵敏度也比国标方法提高了100倍。

关键词: 三氯乙醛; 顶空固相微萃取; 气相色谱/质谱

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)24-0164-05

Determination of Trichloroacetaldehyde in Water by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry

ZHANG Jing-kai¹, ZHU Li-ju¹, JING Er-dan², XU Guo-yang¹, XU Li-wen¹,
YE Shun-chao¹

(1. Suzhou Jianyuan Testing Technology Co. Ltd., Suzhou 215000, China; 2. Suzhou Industrial Park Qingyuan Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215021, China)

Abstract: A new method of headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry was developed to determine the level of trichloroacetaldehyde in surface water and drinking water by measuring the concentration of trichloromethane, which is a hydrolyzed product of trichloroacetaldehyde under alkaline conditions. The effects of different extraction heads, dosages of alkali addition, extraction temperature and extraction time on the extraction efficiency were studied. The results indicated that the proposed method achieved the measurement of trichloroacetaldehyde over the range of 0.1–10 $\mu\text{g/L}$ with a correlation coefficient of 0.999 4, and detection limit was 0.01 $\mu\text{g/L}$. The average recovery of 5.0 $\mu\text{g/L}$ and 0.2 $\mu\text{g/L}$ trichloromethane in pure water were 99.5% and 96.7%, respectively, and the RSDs were 2.2% and 7.4%, respectively.

The average recovery of drinking water and surface water was 92.5% – 99.4%, and the RSDs was 2.1% – 9.4%. This method showed the characteristics of short pretreatment time, high sensitivity, precision and accuracy, which could meet the requirements of actual water quality detection. Compared with the gas chromatography method from GB 5750.10 – 2006, the pretreatment time is reduced from 2.5 h to 0.5 h, and the analysis efficiency is significantly improved. Meanwhile, the sensitivity is also 100 times higher than that of the national standard method.

Key words: trichloroacetaldehyde; headspace solid-phase microextraction; gas chromatography/mass spectrometry

三氯乙醛 (Trichloroacetaldehyde, TCA) 是一种重要的化工原料,对人类可能具有潜在的致癌危险性^[1],在自来水厂制水工艺消毒过程中也可能产生三氯乙醛^[2],因此,在我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中都列为检测指标,限值均为 10 $\mu\text{g/L}$ 。

目前,测定三氯乙醛的方法有液液萃取气相色谱法^[3]、固相萃取气相色谱法^[4],预处理过程要使用大量有机溶剂作为萃取剂,操作较繁琐,可能会导致对实验人员的危害和环境污染。三氯乙醛在碱性条件下易分解成三氯甲烷,可通过测定三氯甲烷,从而间接测定三氯乙醛。《生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》(GB/T 5750.10—2006)中采用的顶空气相色谱法就是利用此原理,但顶空加热平衡时间需 2.5 h,预处理时间较长^[1]。其他文献报道的方法有吹扫捕集/气相色谱-质谱法^[5-6]、顶空固相微萃取气相色谱法^[7]、顶空/气相色谱-质谱法^[8]等。使用吹扫捕集法对水样预处理时,碱性的样品极易腐蚀管路^[8]。这几种方法的检出限在 0.1 $\mu\text{g/L}$ 左右。三氯乙醛是仅次于三卤甲烷和卤乙酸的第三大类消毒副产物^[9],因此,建立一种预处理时间短、灵敏度更高、对环境友好的测定方法很有必要。

顶空固相微萃取是一种不使用有机溶剂、萃取头不直接接触水样、对环境友好的预处理技术。采用顶空固相微萃取技术与气相色谱质谱仪联用法测定水中三氯乙醛国内尚未见文献报道。因此,笔者首次将顶空固相微萃取与气相色谱质谱联用,建立测定地表水和饮用水中三氯乙醛的新方法,通过选取不同材料萃取头,优化萃取条件,获得最佳的实验条件。在最佳实验条件下,该方法预处理时间短、精密度和准确度好、灵敏度高、线性范围宽,能满足地

表水和饮用水中三氯乙醛测定的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

安捷伦 7890B – 5977C 气相色谱/质谱仪; Gerstel MPS 2 型多功能自动进样器(含固相微萃取); 85 μm 聚丙烯酸酯涂层纤维(PA)、100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)和 65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB)固相微萃取纤维头,萃取头生产厂家为 Supelco 公司; Millipore Direct – Q8 纯水器。

1 000 mg/L 甲醇中三氯乙醛标液(北京坛墨质检科技有限公司); 1 000 mg/L 甲醇中氟苯标液(北京坛墨质检科技有限公司); 甲醇为色谱纯(美国 Tedia 试剂公司); 氢氧化钠和氯化钠均为分析纯(国药集团化学试剂公司)。

1.00 mg/L 氟苯标准使用液(内标): 取 50 μL 1 000 mg/L 的氟苯至 50.00 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。

10.0 mg/L 三氯乙醛标准中间液: 取 0.50 mL 1 000 mg/L 的三氯乙醛标液至 50.00 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。

100 $\mu\text{g/L}$ 三氯乙醛标准使用液: 取 1.00 mL 10 mg/L 的三氯乙醛标准中间液至 100.00 mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度(临时现配)。

100 g/L 氢氧化钠溶液: 称 10 g 氢氧化钠,用纯水溶解,并定容至 100 mL。

1.2 仪器条件

顶空固相微萃取条件: 萃取温度 40 $^{\circ}\text{C}$; 萃取时间 30 min; 萃取深度 25 mm; 解吸时间 3 min; 加热器转速 250 r/min。

色谱条件: DB – 624 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 1.4 μm , 安捷伦); 高纯氮(99.999%), 流速 1.0 mL/min; 柱温: 起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,

以 10 °C/min 升温至 220 °C, 保持 2 min; 进样口温度: 220 °C, 进样方式: 不分流进样。

质谱条件: 离子源为 EI 源; 离子源温度为 230 °C; 离子化能量为 70 eV; 四极杆温度为 150 °C; 传输线温度为 240 °C; 采集方式为全扫描 (SCAN) 定性, 选择离子 (SIM) 定量; 目标扫描离子 m/z 为 83、85、47, 定量离子为 83; 内标扫描离子为 96、77, 定量离子为 96; 溶剂延迟 2 min。

1.3 实验方法

称取 3.0 g 氯化钠加入 20 mL 顶空瓶中, 然后取水样或标液 10 mL, 再加入 10 μ L 的 1 mg/L 内标溶液, 最后向瓶中加入 200 μ L 的 100 g/L 氢氧化钠溶液, 迅速盖上瓶盖, 摇匀, 放置于样品盘上待测。通过多功能自动进样器进行顶空固相微萃取, 萃取结束后, 插入气相色谱-质谱仪进样口进样 (3 min)。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件选择

2.1.1 萃取头的选取

本研究选取 10 μ g/L 三氯乙醛化合物标准溶液进行实验, 选择 100 μ m PDMS、65 μ m PDMS/DVB 和 85 μ m PA 三种类型萃取头, 分别对其优化, 得到各自最佳萃取量的条件, 然后在各自最佳条件下, 比较每种萃取头对三氯甲烷的萃取量, 结果表明 PDMS/DVB 涂层的萃取头萃取效率最高。主要是因为 PA 材料的萃取头主要适用于极性半挥发性化合物; 100 μ m PDMS 适用于非极性挥发或半挥发性有机物; PDMS/DVB 适用于挥发性弱极性化合物。三氯乙醛水解产物三氯甲烷是弱极性挥发性有机物, 因此, 在本实验中选择 65 μ m PDMS/DVB 萃取头。

2.1.2 萃取温度的影响

萃取温度是影响萃取效率的一个关键因素, 实验考察了 30 ~ 70 °C 之间, 每间隔 10 °C 增加一个实验点的萃取量变化。研究表明: 当温度达到 40 °C 时, 萃取量已经达到最大, 当达到 60 °C 时, 萃取量显著下降。因此, 选择 40 °C 作为最佳萃取温度。

2.1.3 萃取时间的影响

考察了 5、10、20、30、40、50 min 下的萃取效率, 结果表明: 在 30 min 时, 萃取量增加已不明显。综合考虑工作效率和萃取吸附平衡等因素, 选择 30 min 作为实验萃取时间。

2.1.4 离子强度对萃取的影响

“盐析”效应是指加入一定量的盐可减少目标化合物在水中的溶解度, 提高目标组分的挥发性, 从而提高目标化合物的萃取量。实验考察了在溶液中分别加入不同量氯化钠 (0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 g) 时的萃取效果。结果表明, 随着含盐量的增加, 对三氯甲烷化合物的萃取效率逐渐升高, 当加入 3.0 g 氯化钠时, 萃取量增加已不明显。因此, 综合考虑, 选择 3.0 g 氯化钠作为实验条件。

2.1.5 氢氧化钠加入量的影响

实验考察加入量分别为 50、100、200、300、400 μ L 的质量浓度为 100 g/L 的氢氧化钠溶液时, 对三氯乙醛转化为三氯甲烷的影响。结果表明, 当氢氧化钠体积达到 200 μ L 时, 转化效率最高, 之后逐渐下降。因此, 选择加入 200 μ L 的氢氧化钠作为最佳碱量。

2.2 线性方程、相关系数、线性范围及检出限

将 100 μ g/L 三氯乙醛标准使用液, 用纯水稀释配成 0、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0、10 μ g/L 标准系列浓度。测定样品后绘制工作曲线。线性方程按下式计算:

$$y = kx + b \quad y = A_i/A_{is} \quad x = \rho_i/\rho_{is} \quad (1)$$

式中 ρ_i ——标准系列中第 i 点三氯乙醛的质量浓度, μ g/L

ρ_{is} ——标准系列中第 i 点内标溶液的质量浓度, μ g/L

A_i ——标准系列中第 i 点三氯乙醛定量离子响应值

A_{is} ——标准系列中第 i 点内标化合物定量离子响应值

k ——斜率

b ——截距

结果表明, 该方法在 0.1 ~ 10 μ g/L 范围内具有良好的线性, 线性方程为 $y = 0.1825x + 0.014$, 相关系数 (r) 为 0.999 4。以信噪比 $S/N = 3$ 计算得出方法检出限为 0.01 μ g/L。

2.3 准确度和精密度实验

采用该方法进行纯水加标实验, 低标选择 0.2 μ g/L、高标选择 5.0 μ g/L 进行平行加标实验, 结果见表 1。可见, 高标实验样品的平均加标回收率为 99.5%, 相对标准偏差为 2.2%; 低标实验样品的平均加标回收率为 96.7%, 相对标准偏差为 7.4%。

表 1 准确度及精密度实验结果

Tab. 1 Results of accuracy and precision tests

纯水空白/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)						平均回 收率/%	RSD/ %
		1	2	3	4	5	6		
ND	0.2	0.183	0.193	0.204	0.184	0.173	0.211	96.7	7.4
ND	5.0	5.12	4.83	4.87	4.96	5.05	5.03	99.5	2.2

注: ND 表示未检出。

2.4 实际水样分析

采用该方法测定生活饮用水和地表水中的三氯乙醛化合物,水样分别取自某自来水厂出水 and 太湖水。水样采集后加入氯化钠待测,并进行加标实验。在饮用水、地表水水样中分别加入 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的三氯乙醛标液,按实验方法进行加标回收率和精密度实验。具体结果见表 2。可见,在饮用水中加入 0.2 $\mu\text{g/L}$ 标准样品的平均加标回收率为 92.5%,相对标准偏差为 9.4%;5.0 $\mu\text{g/L}$ 的平均加标回收率为 97.5%,相对标准偏差为 3.4%。地表水中 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的平均加标回收率为 97.3%,相对标准偏差为 4.6%;5.0 $\mu\text{g/L}$ 的平均加标回收率为 99.4%,相对标准偏差为 2.1%。

表 2 实际水样测定结果

Tab. 2 Determination results of actual water samples

项目	本底值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回 收率/%	RSD/ %
出厂水	0.5	0.2	0.677	92.5	9.4
		0.2	0.705		
		0.2	0.673		
		5.0	5.56	97.5	3.4
		5.0	5.23		
		5.0	5.34		
太湖水	ND	0.2	0.194	97.3	4.6
		0.2	0.186		
		0.2	0.204		
		5.0	5.09	99.4	2.1
		5.0	4.93		
		5.0	4.89		

注: 测定实际水样中的三氯乙醛时,做不加入和加入氢氧化钠 2 次测定,加碱后与不加碱三氯甲烷的测定值之差即为水样中的三氯乙醛量。

2.5 与国标方法的对比

采用该方法与国标方法对比测定同一水样,结果见表 3。可见,两种方法测定结果的准确度和精密度无显著性差异,与标准方法相比,该方法预处理时间由 2.5 h 缩短至 0.5 h,检出限低了 2 个数量

级,线性范围也更宽。

表 3 该方法与标准方法的比较

Tab. 3 Comparison between this method and standard method

项 目	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性范 围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	预处 理时 长/h	回收 率/%	RSD/ %
标准方法 (GB/T 5750.10—2006)	1.0	10 ~ 50	2.5	98.7 ~ 101	1.0 ~ 3.2
该方法	0.01	0.1 ~ 10	0.5	92.5 ~ 99.4	2.1 ~ 9.4

3 结论

① 通过选取 65 μm PDMS/DVB 萃取头,建立了顶空固相微萃取/气相色谱/质谱法测定水中三氯乙醛的新方法,该方法预处理时间短、准确度和精度高、线性范围宽、灵敏度高,既能满足地表水和生活饮用水的测定要求,同时又是一种环保和高效实用的检测方法。

② 该方法与国标 GB/T 5750.10—2006 气相色谱法相比,预处理时间由 2.5 h 缩短至 0.5 h,分析效率显著提高,同时,检出限达到 0.01 $\mu\text{g/L}$,灵敏度比国标提高了 100 倍。

参考文献:

[1] 余蔓,张红雨. 气相色谱法测定水中三氯乙醛的方法优化[J]. 中国给水排水,2008,24(10):78-81.
Yu Man, Zhang Hongyu. Optimization of determination method of trichloroacetaldehyde in water by GC [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(10):78-81 (in Chinese).

[2] 黄文华,蔡广强,张金松,等. 强化混凝对三氯乙醛前体物的去除效能评价[J]. 中国给水排水,2018,34(7):6-10.
Huang Wenhua, Cai Guangqiang, Zhang Jinsong, et al. Evaluation of removal efficiency of chloral hydrate precursors by enhanced coagulation [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(7):6-10 (in Chinese).

[3] 裴赛峰,俞超,蔡宏铨,等. 液液萃取气相色谱法测定

- 饮用水中三氯乙醛[J]. 卫生研究,2019,48(3):477-481.
- Pei Saifeng, Yu Chao, Cai Hongquan, *et al.* Determination of trichloroaldehyde in drinking water using liquid-liquid extraction and gas chromatography [J]. Journal of Hygiene Research, 2019, 48(3): 477-481 (in Chinese).
- [4] 张磊. 固相萃取-气相色谱法测定地表水中三氯乙醛[J]. 污染防治技术, 2018, 31(4): 51-52, 60.
- Zhang Lei. Determination of trichloroacetaldehyde in surface water by using solid phase extraction - gas chromatography [J]. Pollution Control Technology, 2018, 31(4): 51-52, 60 (in Chinese).
- [5] 潘枫燕. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中三氯乙醛方法探讨[J]. 广州化工, 2016, 44(22): 94-96.
- Pan Fengyan. Determination of three chlorine in water by purge and trap gas chromatography mass spectrometry [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(22): 94-96 (in Chinese).
- [6] 王红雨, 赵露. 吹扫捕集/气相色谱-质谱联用测定水中三氯乙醛[J]. 中国给水排水, 2008, 24(18): 89-91.
- Wang Hongyu, Zhao Lu. Determination of chloral in water by purge and trap/gas chromatography - mass spectrometry [J]. China Water & Wastewater, 2008, 24(18): 89-91 (in Chinese).
- [7] 周民锋, 孙欣阳, 顾海东. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中三氯乙醛[J]. 化学分析计量, 2013, 22(6): 36-38.
- Zhou Minfeng, Sun Xinyang, Gu Haidong. Determination of trichloroacetaldehyde in water by solid phase microextraction - gas chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2013, 22(6): 36-38 (in Chinese).
- [8] 普学伟, 吉正元, 许家慧, 等. 顶空进样-气相色谱/质谱联用法测定水中三氯乙醛[J]. 环境监测与管理与技术, 2016, 28(3): 48-51.
- Pu Xuewei, Ji Zhengyuan, Xu Jiahui, *et al.* Determination of chloral in water with headspace injection gas chromatography/mass spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, 28(3): 48-51 (in Chinese).
- [9] 黄孟斌, 杨峰, 王长平, 等. 净水厂全流程控制三氯乙醛副产物技术应用研究[J]. 中国给水排水, 2020, 36(2): 85-88.
- Huang Mengbin, Yang Feng, Wang Changping, *et al.* Research on technical control of trichloroacetaldehyde by-products in the whole process of waterworks [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(2): 85-88 (in Chinese).



作者简介:张涇凯(1980-),男,安徽六安人,硕士,高级工程师,研究方向为环境监测。

E-mail:zhjk506@aliyun.com

收稿日期:2020-05-09

贯彻落实《中华人民共和国河道管理条例》