

分析与监测

## 顶空-毛细管气相色谱法测定水中二氯乙腈

景二丹, 许小燕, 张 荣

(苏州工业园区清源华衍水务有限公司, 江苏 苏州 215000)

**摘 要:** 建立顶空-毛细管气相色谱法测定地表水和饮用水中的二氯乙腈(DCAN)含量。测定中采用 HP-INNOWAX 色谱柱,并采用电子捕获检测器进行测定。结果表明,方法浓度测定范围达到 0.100~2.00  $\mu\text{g/L}$ ,工作曲线回归方程的相关系数为 0.998 5;方法检出限(3 S/N)为 0.050  $\mu\text{g/L}$ ,在加标量为 0.500、1.00、1.50  $\mu\text{g/L}$  时,平均回收率为 92.0%~102%,测定结果的精密度(RSD)为 3.2%~3.9%,满足地表水和饮用水的检测要求。

**关键词:** 二氯乙腈; 顶空; 气相色谱法

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)12-0115-03

## Determination of Dichloroacetonitrile in Water by Headspace and Capillary Gas Chromatography

JING Er-dan, XU Xiao-yan, ZHANG Rong

(Suzhou Industrial Park Qingyuan Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215000, China)

**Abstract:** The method for determination of dichloroacetonitrile in the surface water and drinking water by headspace and capillary gas chromatography was established. HP-INNOWAX chromatography column and ECD were used in the measurement. The result indicated that the measurement scale of the proposed method was between the range from 0.100 to 2.00  $\mu\text{g/L}$ , with correlation coefficients of the working curves' regression equation 0.998 5. And furthermore, the detection limit (3 S/N) could reach 0.050  $\mu\text{g/L}$ . When the standard additions were 0.500, 1.00, and 1.50  $\mu\text{g/L}$  respectively, the average recovery were 92.0% to 102%, with the relative standard deviations from 3.2% to 3.9%. It could meet the monitoring requirements for the surface water and drinking water.

**Key words:** dichloroacetonitrile; headspace; gas chromatography

随着多种消毒剂的单独或联合使用,越来越多的消毒副产物(DBPs)在饮用水中被检测出来,目前约有 600 多种 DBPs 已被报道,其中以含氮消毒副产物(N-DBPs)毒性最大,分布最广,逐渐成为当今 DBPs 研究的热点<sup>[1]</sup>。目前,对 N-DBPs 的研究主要集中在卤代乙腈、亚硝胺和卤代硝基甲烷三类物质上。世界卫生组织统计资料表明,80% 的疾病与饮用水有关,随着对饮用水中 DBPs 的研究不断深入,以二氯乙腈(DCAN)为主的卤乙腈类含氮消

毒副产物越来越受到重视。二氯乙腈是生活饮用水氯化消毒过程中产生的一种含氮消毒副产物(N-DBPs),具有较强的遗传毒性和细胞毒性<sup>[2]</sup>。在酸性及中性条件下,DCAN 的生成量随着 pH 值的增大而增大,DCAN 的生成量随着投氯量的增加而增加<sup>[3]</sup>。世界卫生组织(WHO)已经作出规定,二氯乙腈的浓度不得高于 0.02 mg/L。但中国、美国、欧盟等国家还未对其浓度作出限制。

目前有关水中二氯乙腈检测的方法研究较少。

李海青等<sup>[4]</sup>采用气相色谱/质谱法检测水中消毒副产物卤代腈,效果较好,但是此法对检测设备要求高,不利于后期研究的开展。赵璐等<sup>[1]</sup>采用液液微萃取-气相色谱/质谱法,该法预处理繁琐,相对标准偏差(RSD)较高,分析耗时。笔者采用顶空毛细管气相色谱法测定水中的二氯乙腈,该方法气体进样,可专一性收集样品中的易挥发性成分,与液-液萃取和固相萃取相比既可避免在除去溶剂时引起挥发物的损失,又可降低共提物引起的噪声,具有更高的灵敏度和分析速度,对分析人员和环境危害小,操作简便,可满足实际水样检测的要求。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B 型气相色谱仪;带有微池电子捕获检测器( $\mu$ ECD);CombiPAL 顶空自动进样器;Milli-Q 纯水器。

二氯乙腈标准物质:纯度>99%,购自 Sigma 公司,其他各类溶剂均为国产色谱纯。

### 1.2 仪器条件

色谱条件:HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.32 mm,0.5  $\mu$ m,美国 Agilent 公司);进样口温度为 250  $^{\circ}$ C;分流进样,分流比为 2:1;ECD 检测器温度为 300  $^{\circ}$ C;载气为高纯氮气(纯度为 99.99%),流速为 2.0 mL/min;柱温:起始温度为 40  $^{\circ}$ C,保持 2 min,然后以 30  $^{\circ}$ C/min 速率升温到 190  $^{\circ}$ C,保持 4 min。

顶空条件:平衡温度为 60  $^{\circ}$ C,平衡时间为 20 min,加热器转速为 500 r/min,进样体积为 1 mL。

整个分析时间为 9 min。

### 1.3 试验方法

标准使用溶液(1.00 g/L)制备:精密称取二氯乙腈标准物质 0.100 0 g,溶于 100 mL 乙腈中,得到浓度为 1.00 g/L 的标准储备溶液,准确稀释标准储备溶液 1 000 倍,得到 1.00 mg/L 标准使用溶液。

样品检测:取 10 mL 待测水样,置于 20 mL 顶空样品瓶中,盖上瓶盖密封,采用 CombiPAL 顶空自动进样器预处理,按照色谱条件自动进样进行气相色谱检测分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 平衡条件的选择

#### 2.1.1 平衡温度的选择

试验考察了平衡温度对试样达到气液平衡的影

响,从 30  $^{\circ}$ C 起以 10  $^{\circ}$ C 递增至 90  $^{\circ}$ C。结果表明,待测物质气相组分在 30~60  $^{\circ}$ C 显著增加,60  $^{\circ}$ C 以后基本没有明显变化,因此,试验选择 60  $^{\circ}$ C 作为最佳平衡温度。

#### 2.1.2 平衡时间的选择

平衡时间也是影响待测物质气液分配比的一个重要因素。配制 1.00  $\mu$ g/L 二氯乙腈标准溶液,在其他条件不变的情况下,分别选取平衡时间 10、20、30、40、50 min,结果如图 1 所示。

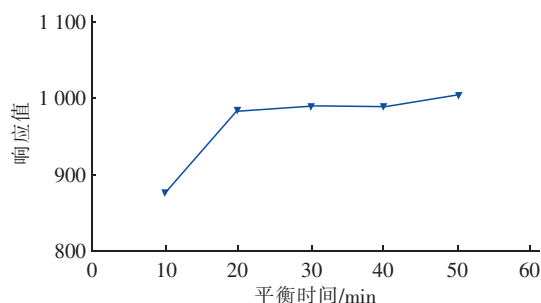


图1 顶空平衡时间与响应值的关系

Fig. 1 Relationship between equilibrium time of headspace and response

从图 1 可以看出,当平衡时间在 10~20 min 时,样品响应值显著增加,20 min 以后,其目标物的响应值变化不大。因此,将 20 min 作为顶空平衡时间。

### 2.2 色谱柱的选择

色谱柱关系到物质的分离效果,试验分别选择 HP-1(填料为 100% 聚甲氧基硅烷)、HP-1701(填料为 17% 氰丙基取代聚甲氧基硅烷)、HP-INNOWAX(填料为聚乙二醇)三种试验用色谱柱,参照试验方法分析浓度为 1.00  $\mu$ g/L 的二氯乙腈标准溶液,结果表明,采用 HP-1 和 HP-1701 色谱柱时,目标化合物均有一定的拖尾现象出现,不利于后期的定量分析;而 HP-INNOWAX 色谱柱得到的分离效果和峰形较好。故最终选择 HP-INNOWAX 色谱柱。

### 2.3 标准曲线与方法检出限

在选定的条件下,按试验方法对二氯乙腈系列标准溶液进行进样分析,记录峰面积,以峰面积为纵坐标、相应的质量浓度( $\mu$ g/L)为横坐标绘制标准曲线。线性回归方程为  $y = 1\,009.8\rho - 2.45$ ,  $R$  为 0.998 5,线性范围是 0.100~2.00  $\mu$ g/L。考察方法检出限,信噪比为 3:1 时,该方法的检出限为 0.050  $\mu$ g/L。

## 2.4 回收率与精密度

在 100.00 mL 纯水中进行加标回收实验,标准加入量分别为 0.500、1.00、1.50  $\mu\text{g/L}$ ,按试验方法分别平行测定 7 次,其结果如表 1 所示。

表 1 回收率和精密度实验结果

Tab.1 Results of recovery and precision experiments

加标浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	检测浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )							均值/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收 率/%	RSD/ %
0.500	0.520	0.520	0.520	0.500	0.480	0.540	0.52	0.51	102	3.7
1.00	0.940	0.870	0.940	0.950	0.890	0.920	0.91	0.92	92.0	3.2
1.50	1.40	1.41	1.43	1.50	1.38	1.33	1.36	1.40	93.3	3.9

## 2.5 干扰试验

顶空预处理过程中,水中常规消毒副产物卤代烃(三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷)可能干扰检测,采用生活饮用水直接加入二氯乙腈标准溶液进行试验,结果如图 2 所示。

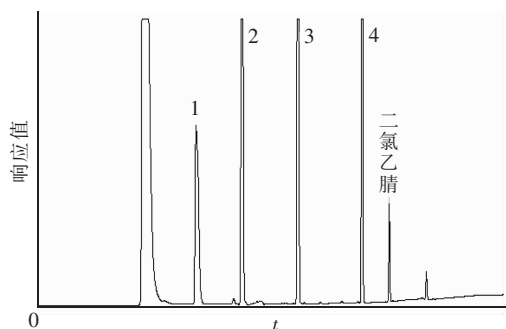


图 2 生活饮用水加标试验色谱图

Fig.2 Chromatography of spiked test for drinking water

图 2 中,峰 1、2、3、4 分别为水中常规消毒副产物三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷,均有明显响应,但其保留时间与二氯乙腈差异较大,不影响其检测。

此外,试验中还添加 1.00  $\mu\text{g/L}$  滴滴涕和六氯苯标准溶液,按试验方法进行测定,由于该类化合物沸点相对较高,在本实验条件下未能够检出。

## 2.6 实际水样分析

选取苏州地区 X 水厂和 Y 水厂供水区域共计 10 份样品,按照试验方法进行分析检测,结果表明,水样中二氯乙腈的浓度在 0.100 ~ 0.500  $\mu\text{g/L}$  之间,能够满足 WHO 规定的要求。

## 3 结论

顶空-毛细管气相色谱法测定水中二氯乙腈,操作过程简单、干扰少,其检出限能达到 0.050  $\mu\text{g/L}$ ,预处理简单,检测效率高,准确度高,该方法适用

于水中含氮消毒副产物二氯乙腈的分析研究。

## 参考文献:

- [1] 赵璐,高乃云,楚文海. 饮用水中典型含氮消毒副产物二氯乙腈的研究进展[J]. 给水排水,2010,36(3):162-165.  
Zhao Lu, Gao Naiyun, Chu Wenhui. Progress of the research of typical nitrogenous disinfection by-products dichloroacetonitrile in drinking water [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(3): 162-165 (in Chinese).
- [2] Muellner Mark G, Wagner Elizabeth D, McCalla Kristin, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(2): 645-651.
- [3] 丁春生,李乃军,张涛,等. 天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1831-1836.  
Ding Chunsheng, Li Naijun, Zhang Tao, et al. Aspartic acid generated in the process of chlorination disinfection by-product dichloroacetonitrile [J]. Environmental Science, 2016, 37(5): 1831-1836 (in Chinese).
- [4] 李海青,蔡烨,张利明,等. 气相色谱-质谱法测定饮用水中消毒副产物卤代腈[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(5): 37-39.  
Li Haiqing, Cai Ye, Zhang Liming, et al. Detection of halogenated nitrile in drinking water by gas chromatography mass spectrometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(5): 37-39 (in Chinese).



作者简介:景二丹(1985-),女,山东菏泽人,大专,工程师,主要从事水质检测及水处理技术研究工作。

E-mail: jinged@sz-hkcw.com

收稿日期:2017-09-05