

吹扫捕集-气质联用

检测饮用水中的三氯甲烷和四氯化碳

北京东西分析仪器有限公司 北京 100049

摘要：参考标准 SL393-2007，采用吹扫捕集-气质联用法分析饮用水中的三氯甲烷和四氯化碳，建立了可行的定量方法。标准曲线的线性相关系数为 0.998 和 0.999，加标回收率为 92~96%，相对标准偏差为 1.56%~5.03%，均能满足实际分析要求。

关键词：饮用水，三氯甲烷，四氯化碳，GC-MS，吹扫捕集

饮用水中加氯消毒过程中，会引入卤代烃如三氯甲烷和四氯化碳等，这些卤代烃类化合物通过呼吸，饮用进入人体内，浓度较大时会严重危害人体健康。目前我国对地表水或饮用水中挥发性有机物的测定，多采用静态顶空气相色谱法，该法的灵敏度低。吹扫捕集法具有富集效率高和无有机溶剂污染等优点，并且直接与 GC-MS 联用进行检测，可以消除与目标化合物保留时间接近的其他化合物的干扰，又省却样品转移，可提高分析效率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气质联用仪 GC-MS 3100 及吹扫捕集浓缩仪 (PT 100) (均为北京东西分析仪器有限公司生产)。

三氯甲烷和四氯化碳标准溶液。

1.2 分析条件

1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫温度：室温；吹扫时间：11min；吹扫流量：25ml/min；解析时间：3min；解析温度：250℃。

1.2.2 气相色谱条件

DB-5MS (30m×0.25mm×0.25um) 石英毛细管柱；载气：氦气；柱前压：0.1MPa；柱流量：1ml/min；进样方式：不分流进样，不分流时间：45s；进样口温度：220℃；升温程序：40℃保持 5min，10℃/min 升至 200℃，保持 2min。

1.2.3 质谱条件

EI 源；电子能量：70eV；离子源温度：210℃；接口温度：200℃；扫描方式：选择离

子监测模式。

2 实验结果

2.1 标准曲线

2.1.1 SIM 扫描离子的选择

根据三氯甲烷、四氯甲烷的质谱（图 1a，图 1b）特征，选择用于定量测定和确证的离子。原则是有足够的相对强度（一般大于 50%），如果分子离子峰足够强，则首选分子离子峰；其次是基峰；或者是相对强度较大的其它碎片离子。三氯甲烷选择 m/z 83、85、118 三个离子；四氯甲烷选择 m/z 117、119、121 三个离子（见表 1）。

MW: 118 CHCl₃ (mainlib) Trichloromethane

(a)

MW: 152 CCl₄ (mainlib) Carbon Tetrachloride

(b)

图 1 三氯甲烷(a)、四氯甲烷质谱图(b)

表 1 CHCl₃ 和 CCl₄ 定性定量离子

| 峰序号 | 化合物名称 | 保留时间 | 定量离子 | 定性离子 | 相关系数 |
|-----|-------|------|------|-------------|-------|
| 1 | 三氯甲烷 | 6.63 | 83 | 85、83、118 | 0.998 |
| 2 | 四氯化碳 | 7.68 | 117 | 117、119、121 | 0.999 |

在 SIM 扫描方式下,得到的三氯甲烷和四氯化碳混合标准溶液的总离子流色谱见图 2。

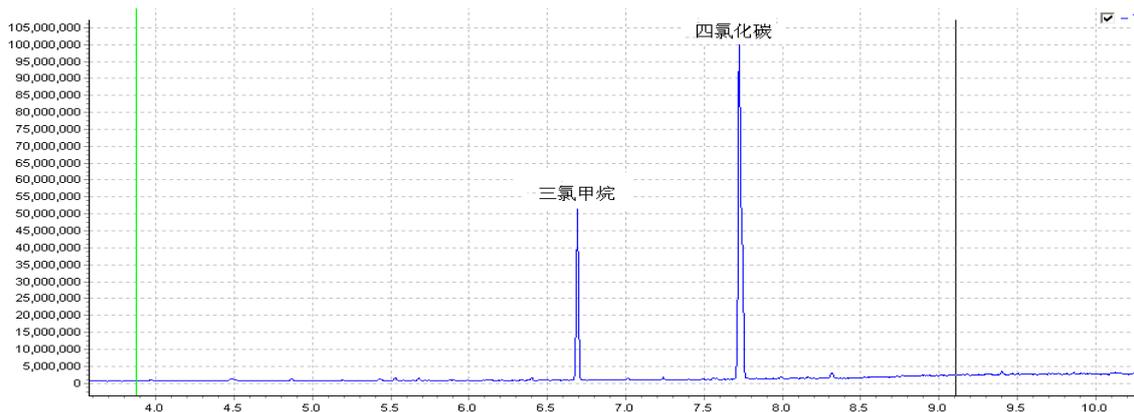


图 2 CHCl₃ 和 CCl₄ 总离子流色谱图

2.1.2 标准曲线的绘制

以甲醇稀释三氯甲烷、四氯化碳的混标,得到浓度分别为 1.0、2.50、10.0、20.0、40.0 μg/L 的标准溶液,取 10mL 到吹扫瓶中,按 1.2 所述的分析条件进行测试,得到标准曲线,相关系数分别为 0.9923, 0.9912。

2.2 精密度和回收率实验

在无挥发性有机物的空白水样中添加三氯甲烷和四氯化碳混标,每个添加浓度测定三次。方法回收率及变异度见表 2。回收率在 88%~98%,变异度在 1.56%~5.03%的范围内,均满足分析要求。

表 2 回收率和精密度分析结果

| 物质名称 | 加入量 (ug/L) | 平均实测值 (ug/L) | 平均回收率/% | RSD/% |
|------|------------|--------------|---------|-------|
| 三氯甲烷 | 5 | 4.80 | 96.0 | 5.03 |
| | 10 | 9.56 | 95.6 | 2.86 |
| | 20 | 18.56 | 92.8 | 1.56 |
| 四氯化碳 | 10 | 8.89 | 88.9 | 3.98 |
| | 30 | 28.91 | 96.4 | 3.12 |
| | 50 | 49.02 | 98.0 | 2.63 |

3 结论

本文应用吹扫捕集-气质联用仪联用的方法对水中的三氯甲烷和四氯甲烷的检测做了初步探索, 采用 SIM 离子扫描方式进行检测, 得到标准曲线线性良好, 方法的回收率、精密度均符合要求。

参考文献:

- [1] 龙有前, 文凌飞, 黄杉生, 等. GC-MS 方法测定地下水中挥发性有机化合物 [J]. 理化检验-化学分册. 2003, 39 (5): 285-287.
- [2] 李丽君, 汪寅夫, 王娜, 等. 吹扫捕集-气相色谱、质谱法测定地下水中的挥发性有机物 [J]. 岩矿测试. 2010, 29 (5): 547-551.
- [3] 胡璟珂, 沈加林, 马健生. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地下水中的挥发性有机物 [J]. 理化检验-化学分册. 2009, 45 (3): 281-287.
- [4] SL 393-2007 吹扫捕集气相色谱/质谱分析法 (GC/MS) 测定水中的挥发性有机污染物.