

分析测试经验介绍 (266 ~ 271)

GB/T 5750.8—2023 顶空-气相色谱法测定饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的问题与建议

许峰, 钱玉根, 王健

(江苏德普检测技术有限公司, 江苏苏州 215400)

摘要: 对 GB/T 5750.8—2023 中的顶空-气相色谱法测定生活饮用水中三氯甲烷和四氯化碳方法确认中影响定量准确性的因素, 如分流比、色谱柱、基质空白、标准曲线配制等进行了讨论, 并结合实验室的 7697A 顶空自动进样器、7890B 气相色谱仪及所用 DB-1701 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 对方法进行了条件优化。采用优化后的试验条件对方法进行了确认。结果表明, 三氯甲烷和四氯化碳分别在质量浓度为 0.1~10.0 μg/L 和 0.01~1.0 μg/L 范围内线性良好, 检出限分别为 0.025 和 0.002 0 μg/L, 定量限分别为 0.083 和 0.006 7 μg/L, 相关系数 r 均大于 0.999, 相对标准偏差分别为 4.2%~6.5% 和 1.8%~4.0%, 加标回收率分别为 96.8%~102.5% 和 104.0%~107.2%。优化后的方法可满足生活饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的测定要求, 为水中三氯甲烷和四氯化碳含量相关测试提供参考。

关键词: 顶空; 气相色谱; 生活饮用水; 三氯甲烷; 四氯化碳

中图分类号: O657.7⁺1

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2024)04-0266-06

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2024.04.008

Problems and Suggestions of GB/T 5750.8—2023 for Determination of Chloroform and Carbon Tetrachloride in Drinking Water by Headspace-Gas Chromatography

XU Feng, QIAN Yugen, WANG Jian

(Jiangsu Deep Testing Technology Co. Ltd., Suzhou 215400, Jiangsu China)

Abstract: The factors affecting the quantitative accuracy of GB/T 5750.8—2023 for the determination of chloroform and carbon tetrachloride in drinking water by headspace-gas chromatography, such as split ratio, chromatography column, matrix blank and standard curve preparation, etc., were discussed. And the conditions were optimized by combining with the 7697A headspace autosampler, the 7890B gas chromatograph and the DB-1701 quartz capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm). The method was confirmed by the optimized experimental conditions, and the linearities of chloroform and carbon tetrachloride were good in the range of 0.1~10.0 μg/L and 0.01~1.0 μg/L, respectively. The limits of detection were 0.025 and 0.0020 μg/L, the limits of quantification were 0.083 and 0.006 7 μg/L, respectively. And the correlation coefficients were greater than 0.999, the relative standard deviations were 4.2%~6.5% and 1.8%~4.0%, and the recoveries were 96.8%~102.5% and 104.0%~107.2%, respectively. The optimized method can meet the requirements for the determination of chloroform and carbon tetrachloride in drinking water, and provide a reference for the testing of trichloromethane and carbon tetrachloride in water.

Key words: headspace; gas chromatography; drinking water; chloroform; carbon tetrachloride

收稿日期: 2024-05-01; 修订日期: 2024-07-17.

作者简介: 许峰 (1987-), 男, 高级工程师, 研究方向: 环境有机污染物检测, E-mail: scuxuf@126.com.

自来水厂常采用液氯、次氯酸钠和二氧化氯等消毒剂对自来水进行净化,但净化的同时会产生对人体有害的含氯消毒副产物(CDBPs),包括三氯甲烷、四氯化碳等,造成自来水二次污染^[1]。1976年美国癌症协会将三氯甲烷列为可疑致癌物,同时证实其对动物具有致癌作用。2019年7月23日,三氯甲烷被列入有毒有害水污染物名录。四氯化碳属于高蓄积性化合物,可在哺乳动物的肝部蓄积,诱发肝癌。

我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[2]规定,三氯甲烷、四氯化碳在自来水中的质量浓度分别不得超过0.06和0.002 mg/L,对其作出了严格的规定。

本文将从分流比、色谱柱选择、保留时间、基质空白、标准曲线配制等方面,对测定生活饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的试验条件进行讨论和优化,可实现生活饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的有效分离、测定,且相较于标准方法检出限更低,能够很好地满足测试要求。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

7890B气相色谱仪(配有uECD检测器,安捷伦);DB-1701毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,安捷伦);HP-5毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,安捷伦);DB-WAX毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,安捷伦);7697A顶空自动进样器(安捷伦);20 mL钳口顶空瓶(安捷伦);20 mm配聚四氟乙烯硅胶复合垫片顶空瓶盖(安捷伦);10 mL移液枪(Eppendorf);10、100 μL微量进样针(上海高鸽);无菌水样袋(驭悦生物,500 mL);超纯水仪(Milli-Q)。

三氯甲烷、四氯化碳标准品(100 mg/L,甲醇溶剂,坛墨质检);新制一级水;煮沸一级水;天然水(农夫山泉等)、矿泉水(依云、百岁山等);甲醇(HPLC级,ASTOON);氯化钠(分析纯,凌峰化学)。

1.2 标准系列溶液配制

分别移取100 μL三氯甲烷和10 μL四氯化碳标准溶液至10 mL容量瓶中,用甲醇稀释定容,得到质量浓度为1 mg/L的三氯甲烷和质量浓度为0.1 mg/L的四氯化碳的单标、混标使用液,冷冻保存。

然后分别移取1、10、20、40、60、80、100 μL

的使用液至盛有10 mL空白基质的顶空瓶中,并立即密封,得到质量浓度分别为0.1、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/L的三氯甲烷和质量浓度分别为0.01、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/L的四氯化碳单标及混合标准系列溶液。

1.3 顶空和气相色谱(GC)分析条件

顶空条件:加热箱温度70℃;定量环/阀温度80℃;传输线温度90℃;样品瓶平衡时间15 min;GC循环时间20 min;压强平衡时间0.1 min;进样时间0.5 min;定量环平衡时间0.05 min;顶空瓶体积20 mL。

色谱条件:DB-1701石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:高纯氮气,流速1.0 mL/min;进样方式:分流进样,分流比30:1;进样口温度:250℃;检测器:uECD,温度300℃;尾吹气:N₂,流量30.0 mL/min。

升温程序:初始温度35℃,保持2 min,以5℃/min升温至50℃,保持0.5 min,以30℃/min升温至200℃,230℃后运行3 min。

1.4 样品的采集与处理

使用无菌水样袋采集水样,袋中不留顶上空间和气泡,于4℃保存,防止挥发损失。准确移取10 mL水样至顶空瓶中,并立即密封,轻轻摇匀。上机待测。

2 结果与讨论

2.1 分流比的设置

先按照GB/T 5750.8—2023^[3]中4.3的参考条件,即进样分流比为1:1、流速0.8 mL/min进行试验,但试验过程中无法维持气相色谱仪进样口压强。因此设置分流比为2:1、流速1.0 mL/min的相近条件,其余按标准条件,对曲线最高浓度点,即质量浓度为10.0 μg/L的三氯甲烷和质量浓度为1.0 μg/L的四氯化碳标准溶液分别进行测定,结果如图1所示。由图1可知,在分流比为2:1的条件下,三氯甲烷和四氯化碳的色谱峰过饱和,峰形很差,无法有效分离,不满足测定要求。

分别设置分流比为10:1、15:1、20:1、25:1和30:1,其余按本文1.3项下的条件,对标准溶液进行测定。结果发现,当分流比提高至20:1时,基线开始逐步分离,且随着分流比的增大,三氯甲烷和四氯化碳的峰高基本不发生变化,灵敏

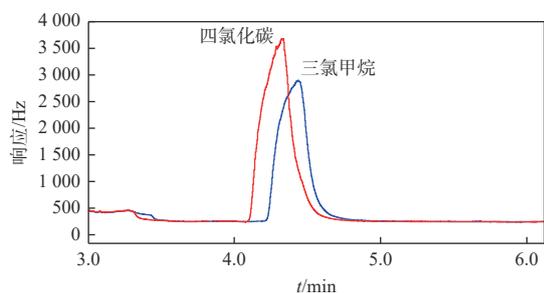


图1 分流比为2:1时三氯甲烷、四氯化碳标准溶液色谱图

Fig. 1 Chromatograms of chloroform and carbon tetrachloride standard solutions at split ratio of 2:1

度逐渐提高. 因此选择分流比30:1, 并进一步降低升温程序起始温度至35℃. 从图2可以看出, 三氯甲烷和四氯化碳的色谱峰尖锐, 峰形良好, 基本实现了基线分离, 可以满足检测要求.

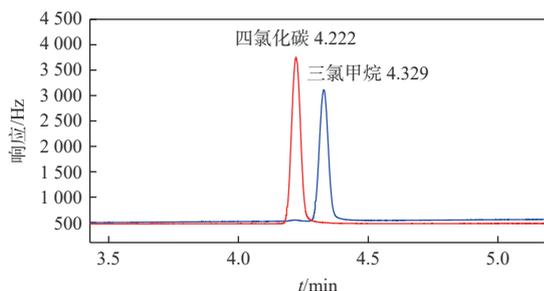


图2 分流比为30:1时三氯甲烷、四氯化碳标准溶液色谱图

Fig. 2 Chromatograms of chloroform and carbon tetrachloride standard solutions at split ratio of 30:1

2.2 色谱柱的选择

由图2可见, 在DB-1701色谱柱条件下, 三氯甲烷的保留时间为4.329 min, 四氯化碳的保留时间为4.222 min, 四氯化碳优先于三氯甲烷出峰. 需要注意, 这一结果和国家标准GB/T 5750.8—2023^[3]中同样在DB-1701色谱柱条件下的试验结果截然相反.

进一步使用弱极性的HP-5和强极性的DB-WAX毛细管色谱柱, 分别对三氯甲烷、四氯化碳单标进行测定, 结果如图3、4所示. 可以看到, 随着色谱柱极性的增强, 三氯甲烷的保留逐渐增强, 四氯化碳的保留基本不发生变化. 这是因为三氯甲烷的极性为4.4, 四氯化碳的极性为1.6, 三氯甲烷的极性大于四氯化碳. 根据相似相溶原理, 随着色谱柱极性增强, 在固定液的作用下, 三氯甲烷的保留强

于四氯化碳, 因此出现了四氯化碳优先出峰, 保留时间“倒挂”的现象.

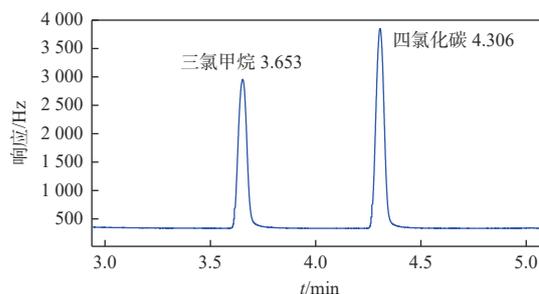


图3 HP-5色谱柱时三氯甲烷、四氯化碳标准溶液色谱图

Fig. 3 Chromatogram of chloroform and carbon tetrachloride standard solutions with HP-5 column

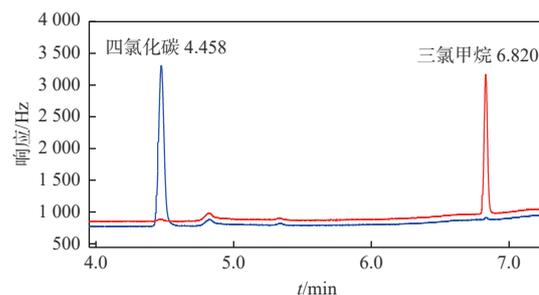


图4 DB-WAX色谱柱时三氯甲烷、四氯化碳标准溶液色谱图

Fig. 4 Chromatograms of chloroform and carbon tetrachloride standard solutions with DB-WAX column

值得注意的是, 使用DB-1701色谱柱时, 三氯甲烷和四氯化碳的保留时间极为接近, 因此, 方法验证时务必采用单标作好定性分析, 以免造成误判. 三氯甲烷和四氯化碳已定性, 下文图中不再标注.

此外, 三氯甲烷和四氯化碳都是弱极性化合物, 适用弱极性的HP-5色谱柱, 两者色谱峰能够完全分离且更早出峰, 效果更佳.

2.3 基质空白和检出限

三氯甲烷和四氯化碳都是易挥发性有机物(VOCs), 其空白样品易受到环境空气、基质等影响. 因此, 在试验前, 一定要进行空白验证, 以确保空白值低于标准检出限. 分别对实验室和非实验室的环境空气进行测定, 结果如图5所示. 三氯甲烷和四氯化碳的含量均小于标准检出限, 其中非实验室环境空气中的三氯甲烷几乎未检出. 具体值如表1所列. 为方便计算, 对于含量极低的情况, 标准曲线可采用强制过原点, 避免因截距较大导致实际有但未

检出的情况,也可采用单点定量,但需注意单点定量时,应尽量使样品中待测物的响应与单点标准溶液的响应相当.为避免干扰,样品均非实验室环境下准备.同时对气相色谱仪进行仪器空白测定,即不经顶空自动进样器进样,气相色谱仪直接进行测定,未检出三氯甲烷和四氯化碳.

对实验室新制一级水和煮沸一级水分别进行测试,结果如图 6 所示.新制一级水煮沸后,继续沸

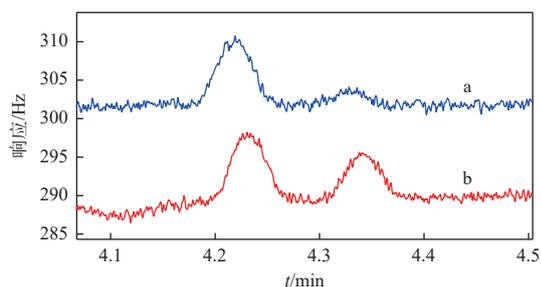


图 5 (a)非实验室环境,(b)实验室环境

Fig. 5 (a) Non-laboratory environment, (b) laboratory environment

表 1 实际样品的测定

Table 1 Determination of actual samples

样品类别	测定质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	
	三氯甲烷	四氯化碳
标准检出限	3.20×10^{-2}	5.60×10^{-3}
非实验室环境空气	—	1.71×10^{-3}
实验室环境空气	2.29×10^{-2}	1.90×10^{-3}
新制一级水	0.194	2.12×10^{-3}
煮沸一级水	0.107	1.44×10^{-3}
娃哈哈纯净水	0.110	1.94×10^{-3}
农夫山泉纯净水(绿瓶)	—	1.76×10^{-3}
农夫山泉天然水(红瓶)	1.74×10^{-2}	2.04×10^{-3}
依云矿泉水	3.10×10^{-2}	1.72×10^{-3}
叮咚定制天然雪山矿泉水	4.48×10^{-2}	1.90×10^{-3}
百岁山矿泉水	5.73×10^{-2}	2.02×10^{-3}
屈臣氏蒸馏水	2.70	2.48×10^{-3}
市售桶装水	0.44	6.77×10^{-3}
管道/网水	1.83	1.36×10^{-3}
市政直饮水	3.03	2.39×10^{-3}
自来水	6.42	7.95×10^{-3}

备注:“—”表示含量太低,无法积分

腾 30 min,静置冷却后使用.表 1 所列结果表明,新制一级水中三氯甲烷含量是标准检出限的 6 倍,且经长时间沸腾后,其含量有所下降,但仍是标准检出限的 3 倍,无法完全去除,因此不能作为基质空白.

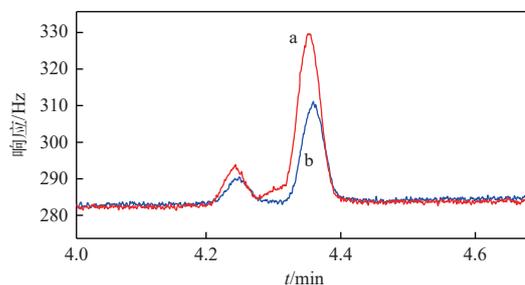


图 6 (a)新制一级水,(b)煮沸一级水

Fig. 6 (a) First-order water of newly prepared, (b) first-order water of boiled

同时对农夫山泉、依云、百岁山等天然水进行测试,结果如图 7 所示.由表 1 可以看到,三氯甲烷和四氯化碳均有检出,水平均在标准检出限附近.其中农夫山泉、依云等含量均小于标准检出限,可将其作为基质空白,用于配制标准曲线,绘制时相应扣除其含量.部分纯净水、蒸馏水等饮用水中三氯甲烷均有较高水平的检出,不宜作为基质空白.

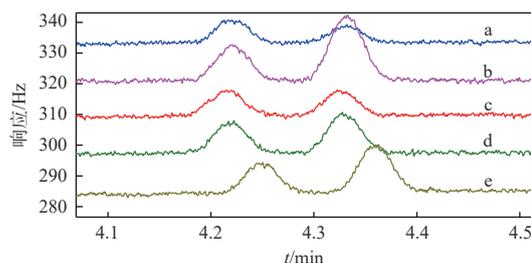


图 7 (a)农夫山泉纯净水(绿瓶),(b)农夫山泉天然水(红瓶),(c)依云矿泉水,(d)叮咚定制天然雪山矿泉水,(e)百岁山矿泉水

Fig. 7 (a) Nongfu spring purified water (green bottle), (b) Nongfu spring natural water (red bottle), (c) Evian mineral water, (d) Dingdong natural snow mountain mineral water, (e) Ganten mineral water

扣除基质空白后,以 3 倍信噪比($S/N=3$)响应值对应的质量浓度作为检出限(LOD),10 倍信噪比($S/N=10$)作为定量下限(LOQ),测得三氯甲烷和四氯化碳的检出限分别为 0.025、0.002 0 $\mu\text{g/L}$,定量限分别为 0.083、0.006 7 $\mu\text{g/L}$,均低于标准检出限.

此外,无论是在环境空气、一级水,还是矿泉水、纯净水,四氯化碳总是存在,且水平相当,无法确

定其来源,推测有可能来自大气背景^[4].

2.4 标准曲线配制、线性方程和相关系数

由于三氯甲烷和四氯化碳中氯原子的数量不同,两者在电子捕获检测器(ECD)上的响应也大不相同,相同浓度下四氯化碳的峰面积为三氯甲烷的10余倍,详见表2.因此,配制标准曲线时,三氯甲烷的质量浓度应以四氯化碳的10倍为佳,保证两者在色谱图上的响应相当.

表2 四氯化碳对三氯甲烷的响应比

Table 2 Response ratios of carbon tetrachloride to chloroform

标准曲线系列	三氯甲烷		四氯化碳		相同浓度下峰面积比
	质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	峰面积	质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	峰面积	
STD-1	0.1	91.9	0.01	150.3	16.4
STD-2	1.0	826.0	0.1	1 309.0	15.8
STD-3	2.0	1 441.8	0.2	2 384.1	16.5
STD-4	4.0	2 546.5	0.4	4 460.7	17.5
STD-5	6.0	3 628.0	0.6	6 267.9	17.3
STD-6	8.0	4 700.1	0.8	8 509.5	18.1
STD-7	10.0	5 956.0	1.0	10 727.0	18.0

图8为质量浓度为0.1 $\mu\text{g/L}$ 的三氯甲烷和质量浓度为0.01 $\mu\text{g/L}$ 的四氯化碳混合标准溶液色谱图.可以看出,三氯甲烷和四氯化碳在2~3倍标准检出限处仍具有极高的响应和灵敏度.

按试验方法测定混合标准系列溶液,对试验数据进行一元线性回归,并扣除基质空白,得到其线性方程和相关系数,详见表3.结果表明,三氯甲烷在0.1~10.0 $\mu\text{g/L}$ 、四氯化碳在0.01~1.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系.

表4 三氯甲烷和四氯化碳的精密度和回收率($n=6$)

Table 4 Precisions and recoveries of chloroform and carbon tetrachloride ($n=6$)

检测项目	加标质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)	测定质量浓度/ ($\mu\text{g/L}$)						相对标准偏差/ %	平均回收率/ %
		1	2	3	4	5	6		
三氯甲烷	2.0	2.09	1.88	2.17	1.92	2.04	2.20	6.5	102.5
	5.0	4.65	4.52	4.73	5.02	4.96	5.15	4.8	96.8
	8.0	7.47	7.75	8.27	7.85	8.28	8.22	4.2	99.7
四氯化碳	0.2	0.217	0.202	0.212	0.195	0.211	0.211	4.0	104.0
	0.5	0.529	0.525	0.531	0.534	0.550	0.538	1.8	106.9
	0.8	0.875	0.854	0.870	0.808	0.877	0.860	3.2	107.2

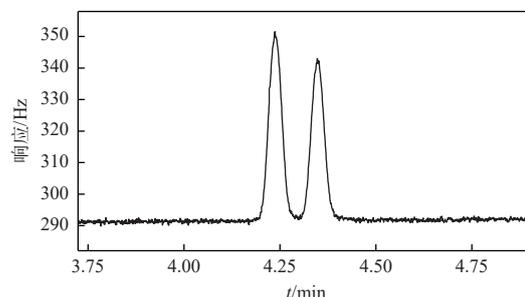


图8 0.1 $\mu\text{g/L}$ 三氯甲烷和0.01 $\mu\text{g/L}$ 四氯化碳混合标准溶液响应

Fig. 8 Response of 0.1 $\mu\text{g/L}$ chloroform and 0.01 $\mu\text{g/L}$ carbon tetrachloride

表3 三氯甲烷和四氯化碳的保留时间、线性方程及相关系数

Table 3 Retention times, linear equations and correlation coefficients of chloroform and carbon tetrachloride

化合物	保留时间/min	线性方程	相关系数 r
三氯甲烷	4.37	$Y=574X+190$	0.999 1
四氯化碳	4.26	$Y=10\ 464X+181$	0.999 5

2.5 精密度和回收率

分别移取20、50、80 μL 混合标准使用液至盛有10 mL空白基质的顶空瓶中,并立即密封,平行测定6次,进行精密度和回收率试验,结果见表4.结果表明,三氯甲烷、四氯化碳的相对标准偏差分别为4.2%~6.5%和1.8%~4.0%,加标回收率分别为96.8%~102.5%和104.0%~107.2%.该方法具有良好的精密度和准确度.

2.6 实际样品的测定

分别对环境空气、一级水、市售瓶装水、市售桶装水、管道/网水、市政直饮水和自来水等样品平行测定2次,结果用平均值表示,如表1所示.可以

看到,不同类别的水样,三氯甲烷有不同程度的检出,四氯化碳均处于极低水平,其都满足 GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》^[2]和 GB 19298—2014《食品安全国家标准 包装饮用水》^[5]的限值要求。

3 结论

本文对 GB/T 5750.8—2023 中顶空-毛细管柱气相色谱法测定生活饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的注意事项进行了讨论。测定时,设置分流比为 30:1,可以基本分离三氯甲烷和四氯化碳,得到良好的色谱峰形。色谱柱可选择 HP-5 的弱极性色谱柱,三氯甲烷和四氯化碳可以完全分离,出峰时间更早。若选择标准中推荐的 DB-1701 色谱柱进行实际样品测定,应注意三氯甲烷和四氯化碳的出峰顺序,须用单体标准溶液定性,以免因保留时间的微小偏移导致误判。空白应尽量选用低于标准检出限的基质,如农夫山泉、依云等瓶装饮用水,试验前进行验收。配制标准曲线时,三氯甲烷的质量浓度宜为四氯化碳的 10 倍,以保证两者响应相当。同时可根据实际样品浓度,相应调整标准曲线浓度范围。结果表明,优化后的方法准确性高、操作简便,适用于生活饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的测定。

参考文献:

- [1] 朱红霞,薛荔栋,刘进斌,等.含氯消毒副产物的种类、危害与地表水污染现状[J].环境科学研究,2020,33(7):1640-1648. [ZHU Hongxia, XUE Lidong, LIU Jinbin, et al. Types, hazards and pollution status of chlorinated disinfection by-products in surface water[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(7): 1640-1648.]
- [2] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749—2022[S].北京:中国标准出版社,2022. [State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.]
- [3] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标:GB/T 5750.8—2023[S].北京:中国标准出版社,2023. [State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Standard examination methods for drinking water: Part 8: Organic indices: GB/T 5750.8—2023 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.]
- [4] Li B W, Huang J H, Hu X Y, et al. CCl₄ emissions in Eastern China during 2021–2022 and exploration of potential new sources[J]. Nature Communications, 2024, 15: 1725.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 包装饮用水:GB 19298—2014[S].北京:中国标准出版社,2015. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard-bottled water for drinking: GB 19298—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.]