

GC-ECD 法测定生活饮用水中 5 种卤乙酸含量

GC-174

摘要：本文参考现行《生活饮用水标准检验方法》的相关前处理，采用岛津公司的 GC-2010 Pro 气相色谱仪，建立了生活饮用水中 5 种卤乙酸含量的测定方法。实验结果显示：在 25~400 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各物质的相关系数均大于 0.998 以上；标准品溶液重复进样 6 次，其各物质峰面积与内标组分面积比的 RSD% 均小于 2%，表明仪器精密度高；该方法中卤乙酸各物质的检出限均小于 2 $\mu\text{g/L}$ ，满足标准要求。结果表明，该方法操作简单、灵敏度高，可用于生活饮用水中 5 种卤乙酸含量的测定。

关键词：气相色谱仪 生活饮用水 卤乙酸

生活饮用水加氯消毒能控制饮用水中微生物、细菌的生长。由于强氧化性，在消毒过程中能与水中天然存在的有机物反应，产生有害的消毒副产物 (DBPs)，其中最具有代表性的是三卤甲烷 (THMs) 和卤乙酸 (HAAs)。

由于 HAAs 的可疑致癌性、诱变性以及生殖、发育和肝脏毒性等特别受到关注。美国环保局规定饮用水中需要控制的 5 种卤乙酸为一氯乙酸 (MCAA)、二氯乙酸 (DCAA)、三氯乙酸 (TCAA)、一溴乙酸 (MBAA) 和二溴乙酸 (DBAA)，五种 HAAs 最高容许浓度 (MCL) 为 30 $\mu\text{g/L}$ ；而我国在《生活饮用水卫生标准》(GB

5749-2006) 中规定 DCAA 和 TCAA 的浓度限制也分别为 0.05 mg/L 和 0.1 mg/L。

由于 HAAs 沸点高在水中难挥发、溶解性强，因此常见的测定方法有：气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法。采用气相色谱法分析时需做衍生化处理使之生产容易气化的酯，然后利用组分的不同保留时间将其分离定量。

本文参照 GB 5750.10 的前处理方式，采用岛津 GC-2010 Pro 进行分析，该方法灵敏度高、重复性好，可用于生活饮用水中卤乙酸含量的测定，为饮用水质量保证提供借鉴。

■ 实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Pro 气相色谱仪

1.2 试验条件

色谱柱：SH-Rtx-1 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：35 $^{\circ}\text{C}$ (5min) _ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) _ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 280 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)

载气：N₂

流速控制方式：恒流速方式

流速：1mL/min

进样方式：不分流进样 (1min)

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器：ECD

检测器温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电流：2nA

尾吹气流量：15 mL/min

■ 样品前处理

样品前处理步骤见图 1 所示。



图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标样色谱图

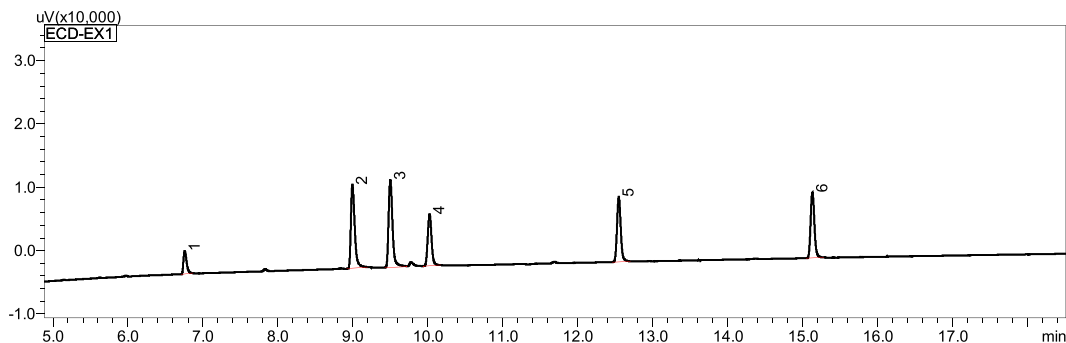


图 2 卤乙酸标准品及内标色谱图（浓度：200 µg/L）

表 1 化合物信息

No.	中文名称	英文简写	CAS 号	保留时间 (min)
1	氯乙酸	MCAA	79-11-8	6.775
2	溴乙酸	MBAA	79-08-3	9.014
3	二氯乙酸	DCAA	79-43-6	9.512
4	1,2-二溴丙烷 (IS)	1,2-DCP	78-75-1	10.027
5	三氯乙酸	TCAA	76-03-9	12.554
6	二溴乙酸	DBAA	631-64-1	15.139

3.2 标准曲线和检出限

分别吸取浓度为 100 mg/L 的卤乙酸储备液 0、5、10、20、40、80 μ L 至装有 25 mL 纯水的离心管中，配制后各卤乙酸的浓度分别为：0、25、50、100、200、400 μ g/L 标准系列，按照样品前处理流程进行处理后，上机进行分析。以浓度比为横坐标，面积比为纵坐标建立内标标准曲线，并按照 3 倍 S/N 计算各物质的检出限；卤乙酸各物质的标准曲线见图 3 所示，各物质的相关系数及检出限见表 2 所示。

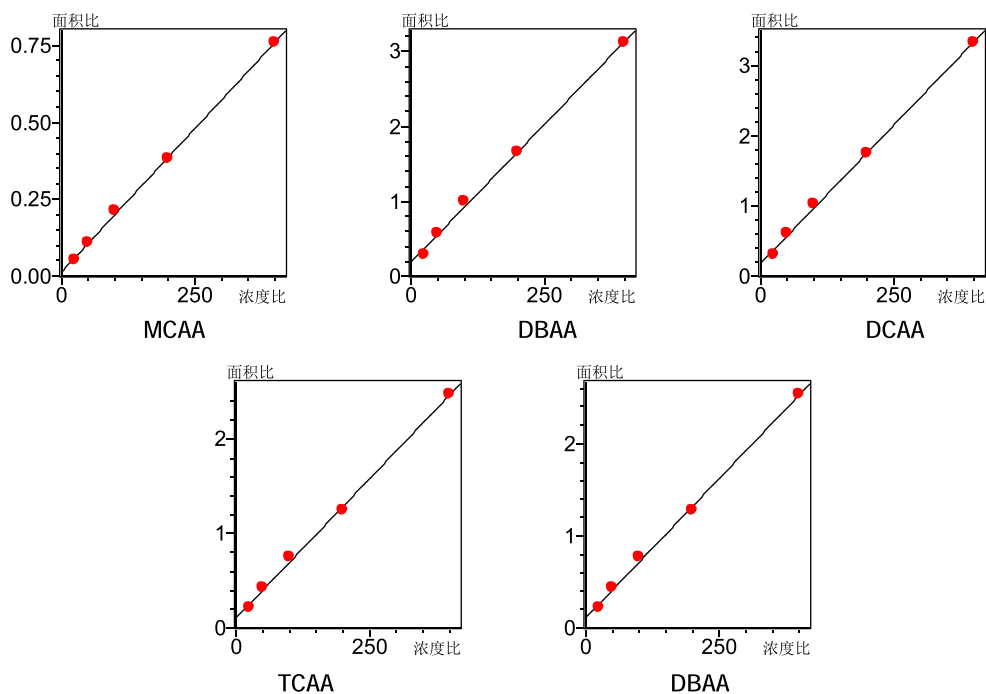


图 3 卤乙酸各物质标准曲线

表 2 卤乙酸各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μ g/L)
1	MCAA	0.9995	1.77
2	MBAA	0.9986	0.36
3	DCAA	0.9992	0.34
4	TCAA	0.9989	0.49
5	DBAA	0.9990	0.48

3.3 重复性实验

按照 1.2 分析条件，取低、中、高三个浓度水平标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，测定结果见表 3。从表 3 结果可以看出，各卤乙酸物质在不同浓度下其峰面积比的 RSD% 均小于 2%，表明 GC-2010 Pro 气相色谱仪具有良好的重复性。

表 3 标样峰面积比重复性结果

No.	名称	RSD%(25 μ g/L)	RSD%(100 μ g/L)	RSD%(400 μ g/L)
1	MCAA	2.58	1.72	1.05
2	MBAA	0.79	1.05	0.52
3	DCAA	0.58	1.19	0.89
4	TCAA	0.95	0.96	0.87
5	DBAA	0.42	0.78	0.73

3.4 加标回收测试

取一空白自来水样品，并在其加入浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 卤乙酸标准溶液，重复处理 3 次，计算各物质的加标回收率，加标回收结果见表 4。从表 4 可以看出，卤乙酸各物质的加标回收率均在 81% 以上，表明方法的精密度较好。

表 4 加标回收测试结果

No.	名称	加标平行 1	加标平行 2	加标平行 3	平均回收率 %
1	MCAA	83.27	85.70	89.62	86.20
2	MBAA	84.97	84.01	85.47	84.82
3	DCAA	86.71	88.00	89.27	87.99
4	TCAA	84.64	81.75	81.22	82.54
5	DBAA	84.43	79.28	79.84	81.19

3.5 实际样品测试

取自来水样，按前述样品前处理步骤进行处理，上机检测，水样中未检出 5 种卤乙酸，水样色谱图如下图 4 所示。

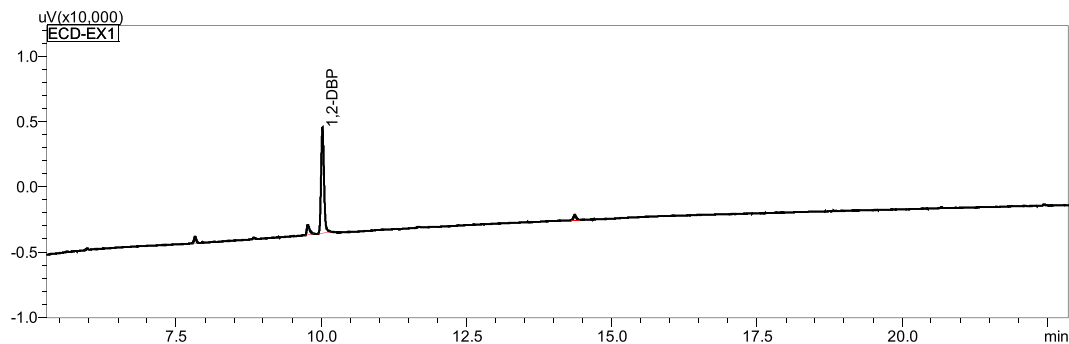


图 4 自来水样色谱图

■ 结论

本方法参考《生活饮用水标准检验方法》的相关条件，采用岛津 GC-2010 Pro 气相色谱仪建立了测定生活饮用水中 5 种卤乙酸含量的分析方法，实验结果表明系该方法操作简单、灵敏度高、重复性好，可用于生活饮用水中卤乙酸含量的测定。

岛津应用云

