

• 论 著 •

吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定生活饮用水中的二氯甲烷*

王玉江, 杨大鹏, 牛晓梅, 于秋红, 刘裕婷, 李洁[△]

(北京市丰台区疾病预防控制中心, 北京 100071)

摘要:目的 建立生活饮用水中二氯甲烷的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定方法。方法 采用吹扫捕集富集水中二氯甲烷, 解吸后用气相色谱-质谱测定, 选择离子扫描方式下用标准曲线法进行定量分析。结果 该方法操作简便, 检出限低(0.005 ng/mL), 回收率均大于 97%, 相对标准偏差小于 5%。结论 该方法适合生活饮用水中的二氯甲烷的测定。

关键词:吹扫捕集; 气相色谱-质谱; 生活饮用水; 二氯甲烷

DOI:10.3969/j.issn.1673-4130.2015.12.014

文献标识码:A

文章编号:1673-4130(2015)12-1672-02

Determination of dichloromethane in drinking water by purge and trap gas chromatography-mass spectrometry*

Wang Yujiang, Yang Dapeng, Niu Xiaomei, Yu Qiuhan, Liu Yuting, Li Jie[△]

(Fengtai District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100071, China)

Abstract: Objective To establish a method for determination of dichloromethane in drinking water by purge and trap gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** Dichloromethane in drinking water was purged and trapped, then desorbed and detected by using gas chromatography-mass spectrometry. Quantitative analysis was conducted by using standard curve under selected ion monitoring (SIM) mode. **Results** The operation of this method was simple, and its limit of detection (LOD) was 0.005 ng/mL. The recovery rate was higher than 97%, and the relative standard deviation was less than 5%. **Conclusion** The method may be appropriate to measure dichloromethane in drinking water.

Key words: purge and trap; gas chromatography-mass spectrometry; drinking water; dichloromethane

二氯甲烷是一类应用广泛的有机合成溶剂, 具有中枢神经系统毒性, 在水体及生物体内具有蓄积效应, 饮用水中可能受到工业二氯甲烷的污染或由于氯消毒时的有机反应而生成二氯甲烷, 我国生活饮用水卫生标准已将其列入水质监测范围^[1]。生活饮用水标准检验方法中采用顶空气相色谱-氢火焰检测器(FID)测定^[2], 也曾有文献报道采用顶空-大口径毛细管气相色谱法^[3]、顶空气相色谱-电子捕获检测器(ECD)^[4]及顶端空间气相色谱法^[5]测定生活饮用水中的二氯甲烷。本文采用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用、外标法测定生活饮用水中二氯甲烷的检出限, 现报道如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 GC/MS-QP2010plus 气相色谱/质谱仪(日本 Shimadzu 公司); Rtx-624 毛细管色谱柱($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$, 美国 Restek 公司); Eclipse 4660 吹扫捕集浓缩仪(4551A型自动进样器, 5 mL 定量进样管, 美国 OI 分析仪器公司)。二氯甲烷标准溶液 1.12 mg/mL(中国计量科学研究院); 超纯水(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 美国 Millipore 公司); 甲醇(色谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司)。

1.2 方法

1.2.1 吹扫捕集条件 (1)吹扫气:高纯氮(纯度 99.999%); (2)以 30、35、40、45、50 mL/min 的流速进行实验, 确定最佳吹扫流速; (3)以 7、9、11、13、15 min 的吹扫时间进行实验, 确定最佳吹扫时间; (4)捕集管温度:20 °C; (5)解吸时间:4 min; (6)脱附温度:190 °C; (7)脱附时间:1 min; (8)捕集阱清扫:240 °C 烘焙 15 min。

1.2.2 色谱条件 程序升温:初始温度为 35 °C, 保持 6 min,

以 30 °C/min 的升温速率升至 150 °C, 保持 1.5 min, 总运行时间为 11.3 min; 柱流量采用恒流模式, 流量为 44.4 mL/min, 柱流量为 1.52 mL/min, 载气为氮气(N_2 , 纯度 99.999%); 进样口温度为 200 °C; 检测器温度为 200 °C, 分流进样, 分流比为 30 : 1。

1.2.3 质谱条件 离子源:电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 200 °C; 接口温度 220 °C; 采集方式:选择扫描, 第一定量离子(m/z):49, 第二定量离子(m/z):84、86; 采集时间 3.57~4.57 min。

1.3 标准曲线的绘制 临用前向 100 mL 的容量瓶中加入适量的甲醇于用超纯水稀释二氯甲烷的标准溶液, 形成浓度为 5.60、11.20、16.80、28.00、56.00 ng/mL 的标准使用液系列。

1.4 水样的采集及处理 使用 100 mL 专用棕色采样瓶采样, 带聚四氟乙烯瓶盖。采样时, 用水样冲洗采样瓶数次, 充满水样, 不留气泡, 盖好, 旋紧瓶盖。

1.5 样品测定 从丰台区居民饮水检测样品随机选取 40 份末梢水, 取水样及二氯甲烷的标准使用液 40 mL 于专用吹扫瓶, 在优化的色谱、质谱条件下利用吹扫捕集自动进样系统进样、提取, 质谱检测器测定, 以特征例子定性, 峰面积定量, 用外标法计算样品中二氯甲烷的浓度。

2 结 果

2.1 吹扫捕集条件的优化

2.1.1 吹扫流速的选择 经 30、35、40、45、50 mL/min 的吹扫流速实验发现, 吹扫流速在 40 mL/min 以上时回收率下降明显, 说明吹扫流速太大会影响样品的捕集, 造成样品组分的损失。故采用 40 mL/min 为被测样品的吹扫流速, 使被测水

* 基金项目: 北京市科学技术委员会资助项目(Z111107056811042)。 作者简介: 王玉江, 男, 主管检验技师, 主要从事食品、水质及劳动卫生研究。 △ 通讯作者, E-mail: wangliu60494@sina.com。

样在微孔板上产生均匀气泡,保证吹扫和捕集的效率。

2.1.2 吹扫时间的选择 经 7、9、11、13、15 min 的吹扫时间实验发现,二氯甲烷经 11 min 的吹扫后,能完全被吹扫出来,故选择吹扫时间为 11 min。

2.2 线性范围及检出限 本研究的检测范围在 0~56.00 ng/mL 之间,在上述条件下进行测定,绘制标准曲线,所得线性方程为 $Y=14.935X+30.857(r=0.999)$ 。在空白水样中加入二氯甲烷标准溶液,配制成浓度为 0.560 ng/mL 样品进行平行检测 6 次,以信噪比(S/N)等于 3 为检出限的判断标准,通过

计算得到最低检出限(LOD)为 0.005 ng/mL,以 S/N=10 为检出限的判断标准,计算得到最低定量限(LOQ)为 0.015 ng/mL。

2.3 方法的精密度与准确度 配制高、中、低 3 个浓度二氯甲烷标准使用液在 1 周内进行 6 次实验,相对标准偏差小于 5%,见表 1。从丰台区居民饮水检测样品随机选取 40 份末梢水,采用本方法检测,结果二氯甲烷均未检出。向水样中加入高、中、低 3 种不同浓度的混合标准溶液,回收率均大于 97%,见表 2。

表 1 精密度测试结果

试样 (ng/mL)	实验次数						平均值 ($\bar{x} \pm s$, ng/mL)	相对标准偏差 (%)
	第 1 次 (ng/mL)	第 2 次 (ng/mL)	第 3 次 (ng/mL)	第 4 次 (ng/mL)	第 5 次 (ng/mL)	第 6 次 (ng/mL)		
0.56	0.56	0.53	0.54	0.58	0.57	0.52	0.55±0.02	4.4
14.00	13.75	15.13	13.79	14.42	15.03	14.51	14.44±0.59	4.1
28.00	27.73	29.31	28.19	26.97	27.53	28.04	27.80±0.50	1.8

表 2 实际样品加标测试结果

加标品号	实验次数						平均值 (ng/mL)	加标量 (ng/mL)	加标回收率 (%)
	第 1 次 (ng/mL)	第 2 次 (ng/mL)	第 3 次 (ng/mL)	第 4 次 (ng/mL)	第 5 次 (ng/mL)	第 6 次 (ng/mL)			
1	4.62	4.51	4.39	4.45	4.41	4.29	4.44	4.50	98.60
2	17.01	16.91	16.57	15.98	17.81	16.46	16.79	17.00	98.80
3	33.17	35.02	34.23	32.17	33.01	34.01	33.29	34.00	97.90

3 讨论

吹扫流速越大,吹出的效率越高,但过大的流速会影响捕集效率。流速的选择与样品中待测物的浓度、挥发性,以及与样品基质的相互作用及其在捕集管中的吸附作用大小有关,本研究采用 40 mL/min 为被测样品的吹扫流速。而吹扫时间越长,分析重现性和灵敏度越高。但考虑到分析时间和工作效率,应在满足分析要求前提下,选择尽可能短的吹扫时间,因此本研究选取 11 min 为吹扫时间。GB/T5750.10—2006《生活饮用水卫生标准检验方法》^[2]采用 FID 检测器进行检测,需采集 250 mL 水样用于顶空分析。而本研究采用质谱检测器来测定,其优点是能够同时定性、定量检测,与 FID 检测器相比其灵敏度大大提高,并且只需 40 mL 水样,就可以满足卫生标准的要求。

综上所述,采用吹扫捕集富集水中二氯甲烷,解吸后用气相色谱-质谱、外标法测定检测,其操作简单、精密度及检出限低、回收率较好,可完全满足水质卫生标准的要求,方法适合生

活饮用水中的二氯甲烷。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T5750.10-2006 生活饮用水卫生标准检验方法: 消毒副产物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 刘佳, 孙仕萍. 顶空大口径毛细管气相色谱法测定饮用水中二氯甲烷和二氯乙烯的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2567-2568.
- [4] 孙仕萍, 邢大荣, 周学猛, 等. 饮用水中 11 种卤代烃的顶空气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(9): 723-725.
- [5] 管春梅, 周雅茹. 饮用水中二氯甲烷的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(3): 314-315.

(收稿日期: 2015-02-14)

(上接第 1671 页)

- [8] Limper M, van de Stadt L. The acute-phase response is not predictive for the development of arthritis in seropositive arthralgia-a prospective cohort study[J]. J Rheumatol, 2012, 39(10): 1914-1917.
- [9] 时婉, 缪昉, 荣菊芳, 等. 血清降钙素原检测对院内深部真菌感染诊断价值的探讨[J]. 内科急危重症杂志, 2004, 10(4): 203-204.

- [10] 马晓薇, 罗永艾. 降钙素原在侵袭性真菌感染诊断中的应用价值研究[J]. 中华医院感染学杂志, 2012, 22(5): 904-906.
- [11] 王荣霞, 焦祖伟. CRP、WBC 和 ESR 联合检测在儿童感染性疾病中的应用[J]. 中国医药导报, 2010, 7(34): 70-71.

(收稿日期: 2015-02-20)