

顶空固相微萃取法测定饮用水中的氯仿

贾金平 何 翊 方海军 黄骏雄 周世伟
(上海交通大学应用化学系 200240) (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085) (上海市卫生防疫站 200335)

摘要 采用不同于传统涂层型纤维^[1]的体型活性碳纤维固相微萃取器测定饮用水中的氯仿. 实验确定的萃取时间为600s, 解吸时间为3min. 将萃取器针头完全插入气化室时的热解吸效果最佳. 方法具有较好的重现性(4.14% RSD), 线性范围0—50ng/ml, 最低检测限为5ng/ml. 用该方法和国家标准方法(GB 5750-85)对实际水样进行了分析、比较, 表明顶空固相微萃取法检测结果与国标法相当, 而灵敏度3.8倍于国标法, 值得进一步进行研究.

关键词 顶空固相微萃取法, 氯仿, 活性碳纤维, 气相色谱.

Study on the Method of Headspace Solid-phase Microextraction to Detect Chloroform in Drinking Water

Jia Jinping He Yi Fang Haijun

(Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Huang Junxiong

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Zhou Shiwei

(Shanghai Hygiene and Anti-epidemic Center, Shanghai 200335)

Abstract The headspace solid-phase microextraction (SPME) was used for detecting chloroform in drinking water. The extraction fiber is absolutely made by active carbon fiber (ACF) instead of traditional coating fiber^[1]. The extraction time of the method was 600s, the thermal desorption time was 3 min. It was found that the optimized location of the extraction fiber in the injector of GC was to put the whole needle in the injector. The precision of the method was determined to be 4.14% relative standard deviation (RSD). Linear range of the method was 0—50ng/ml, and the lowest detection limit was 5ng/ml. Compared with the Chinese National Standard examination method GB5750-85, the results of analysing drinking water samples show that the method of headspace SPME is perfect and the sensitivity was 3.8 times higher than that of the standard method.

Keywords Headspace Solid-Phase Microextraction, chloroform, active carbon fiber, gas chromatography.

饮用水由于加氯消毒而产生一些新的有机卤化物, 氯仿是其中的主要成分之一. 由于氯仿有致癌、致畸及慢性致毒作用^[2], 故被列为重点检测指标之一. 目前饮用水中氯仿的标准检测方法为国家标准 GB5750-85法, 即气相色谱-气液平衡法. 笔者利用自行研制的固相微萃取器探讨了一种新型的氯仿检测方法——顶空固相微萃取法(Headspace Solid-phase Microextraction, SPME). SPME方法将待测物的萃取、富

集、解吸集于一体, 快速而且简单. 萃取器的萃取纤维为自制的体型活性碳纤维, 而非一般的涂层型萃取纤维^[2]. 对实际饮用水样进行了检测, 并与国标方法进行了对比.

1 顶空固相微萃取原理

固相微萃取技术是80年代末发展起来的一

项新型的无溶剂
化样品前处理技
术^[3-5], 它可以
与气相色谱
(GC)或高效液
相色谱(HPLC)
联用, 分析环境
样品中的痕量有
机污染物.

实验确定的
顶空固相微萃取
体系包括萃取纤
维、顶空及样品3
部分, 如图1所示.

当体系达到平衡时, 待测物在三相内达到
分配平衡, 分别为在萃取纤维与顶空的平衡和
在顶空与样品之间的平衡. 此时, 萃取纤维的吸
附量可由式(1)表示^[6]:

$$n = \frac{K_1 K_2 V_1 V_2}{K_1 K_2 V_1 + K_2 V_3 + V_2} \cdot c_0 \tag{1}$$

其中, c_0 为待测物的初始浓度; K_1, K_2 为待测物
在萃取纤维/ 顶空和顶空/ 样品间的平衡分配系
数; V_1, V_2, V_3 分别为萃取纤维, 样品及顶空体
积. 因此, 在恒温下, 对样品及其顶空体积固定
的体系而言, 萃取纤维对待测物的萃取量与其
在液相中的浓度成正比, 通过对气相中的待测
物浓度的测定, 即可计算出水样中待测物的浓
度.

2 实验部分

2.1 固相微萃取器

自制, 萃取纤维系选用一定的材料经过碳
化及活化烧制而成, 其长度为1.2cm, 直径为
100 μ m

2.2 顶空固相微萃取操作方法

将150ml的水样迅速倒入300ml顶空瓶
中, 立即用包有聚四氟乙烯薄膜反口橡皮塞塞
好, 将顶空瓶放入40 $^{\circ}$ 水浴中平衡40min以上.

在恒温条件下进行SPME萃取, 并进行后
序的气相色谱分析, 得到最终结果. 萃取器在开

始使用前要先在气化室内老化0.5h以上.

2.3 样品的配制

本法配制试剂溶液及稀释用的纯水均为将
蒸馏水煮沸15min的无卤代烷的蒸馏水. 氯仿
标准溶液: 取0.34 μ l 氯仿(CHCl_3)于装有100ml
纯水的容量瓶内混匀, 配成浓度为5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$
的标准溶液, 该溶液每次需新鲜配制. 取系列体
积的氯仿标准溶液, 用纯水稀释到150ml, 配成
浓度为1, 5, 10, 30, 50ng/ml的氯仿溶液.

气相色谱条件:

仪器: SQ-207型气相色谱仪(北京分析仪
器厂).

色谱柱: 长1m的GDX-103填充柱.

检测器: ECD 配岛津版色谱工作站(浙江
大学智能信息工程研究所).

温度: 柱温为160 $^{\circ}$; 检测器温度为240 $^{\circ}$;
气化室温度为210 $^{\circ}$.

载气: 高纯氮(N_2), 流速为45ml/min.

3 实验结果与讨论

3.1 吸附平衡时间的确定

实验对50ng/ml样品萃取不同时间后进行
分析, 通过气相色谱积分仪所记录的峰面积来
表征纤维的萃取量, 直至延长萃取时间而萃取
量不再显著变化为止. 由图2所示的吸附平衡曲
线确定了最低吸附平衡时间为550s, 故在后序
实验中均采用600s作为萃取时间.

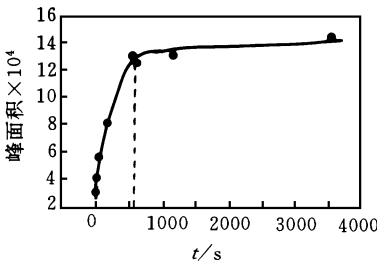


图2 氯仿的SPME吸附平衡曲线

3.2 解吸时间的确定及萃取纤维进样位置对
解吸效果的影响

解吸时间决定着待测物是否从萃取纤维上
被充分解吸而没有残留. 由前人的研究结果可
知^[7], 活性碳纤维具有解吸速度快的特点. 萃取

浓度为50ng/ml 的氯仿溶液10min, 先在210条件下解吸2min, 再将该萃取纤维在相同条件下再次置于气化室内进行解吸, 结果未检出待测物. 由此可见, 解吸时间为2min, 就可使氯仿解吸完全. 而从充分解吸和萃取纤维再生的角度考虑, 实验中选用的解吸时间为3min.

通过对萃取器针头在气化室不同深度的解

吸效果的比较, 发现将萃取器针头完全插入气化室时, 解吸量最大, 因此选择这一位置为萃取纤维的最佳解吸位置.

3.3 重现性

实验中配制了5个浓度为50ng/ml 的氯仿溶液, 经顶空 SPME 取样后进行重现性研究, 结果如表1所示, 可见实验的重现性好.

表1 顶空 SPME 对氯仿检测结果的重现性

次数	1	2	3	4	5	平均值	s	RSD/ %
峰面积	129622	130990	136220	135296	143880	135201	5595	4.14

3.4 不同浓度样品的检测结果

由于饮用水中的氯仿一般不超过30ng/ml, 故实验中配制了浓度分别为0, 5, 10, 30, 和50ng/ml 的系列溶液进行分析, 以考察方法的灵敏度及线性范围情况, 结果如图3所示. 可见, 其在0—50ng/ml 范围内线性较好 ($R = 0.998$), 可用于一般饮用水中氯仿的检测. 实验还确定了方法的最低检测为5ng/ml.

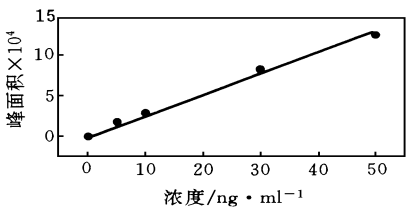


图3 SPME 法的氯仿检测校准曲线

3.5 实际水样的检测

实验分别采用顶空 SPME 法和国标法对上海市卫生防疫站的3个饮用水送检水样进行了分析对比. 其结果见表2. 饮用水中除氯仿外

表2 GB 法与顶空 SPME 法分析水样比较/ng·ml⁻¹

样品	1	2	3
GB法	5.63	12.04	12.90
SPME	6.36	12.35	13.06
GB-SPME	- 0.73	- 0.31	- 0.16

还含有其它氯代烃, 即实际体系中往往是多组分共存. 式(1)中的 K_1 、 K_2 不仅仅只与同一组分不同相内的浓度有关, 还与其它组分的存在量有关. 但由于饮用水样品中各组分的浓度都较小, 所以彼此的作用可以忽略. 萃取后的各组分经解吸后在GC中分离, 分别检出后可逐一定

量. 色谱检测结果也明显地分出了保留时间分别为0.69和1.02的2个峰, 其中第1个峰为氯仿, 第2个峰为 CCl_4 , 相互之间未见干扰.

水样1是某自来水水样, 图4(a) 为该水样按国标法所得的色谱图, 图4(b) 为按顶空

SPME 法所得的色谱图. 比较2者也可看出, 顶空 SPME 法更为灵敏, 色谱峰峰形对称, 无拖尾. 这从另一个角度说明活性碳纤维体型萃取纤维的解吸性能可达到方法要求.

用2种方法对浓度分别为10, 30, 50ng/ml 的氯仿溶液分析, 根据积分仪记录的相应峰面积的大小比较2者的灵敏度, 结果如表3所示.

表3 GB 法与顶空 SPME 法灵敏度的比较

浓度/ng·ml ⁻¹	GB 法	SPME 法	SPME/GB
10	7609	29313	3.85
30	21964	83104	3.78
50	36360	136340	3.74

由峰面积之比可见, 顶空 SPME 方法的灵敏度约是国标法的3.8倍. (下转第87页)

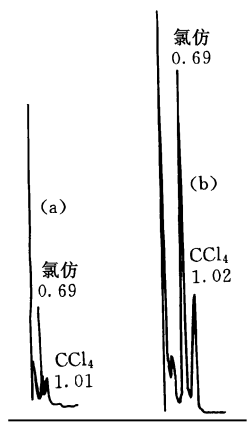


图4 某自来水水样色谱检测图
(a) 国标法 (b) SPME 法

表1 浓度(mg•kg⁻¹)-组分峰高与内标物峰高比¹⁾

序号	VAC		EA		MMA		BA		ST	
	c	Hi/ His	c	Hi/ His	c	Hi/ His	c	Hi/His	c	Hi/ His
1	1917. 5	4. 6984	1704. 3	6. 1669	1571. 7	6. 1405	1367. 6	7. 0393	1729. 0	13. 238
2	1475. 0	2. 8817	1311. 0	4. 5021	1209. 0	4. 3384	1052. 0	5. 1905	1330. 0	10. 583
3	1032. 5	2. 3165	917. 7	3. 3063	846. 3	3. 2291	736. 4	3. 7582	931. 0	8. 4509
4	737. 5	1. 5120	655. 5	2. 3265	604. 5	2. 3242	526. 0	2. 6552	665. 0	5. 9693
5	442. 5	0. 8943	393. 3	1. 3613	362. 7	1. 3383	315. 6	1. 5714	399. 0	3. 6702
6	147. 5	0. 3288	131. 1	0. 4805	120. 9	0. 4732	105. 2	0. 6209	133. 0	1. 2230
7	73. 75	0. 1383	65. 55	0. 2278	60. 45	0. 2262	52. 60	0. 2597	66. 50	0. 5704
8	14. 75	0. 0188	13. 11	0. 0443	12. 90	0. 0447	10. 52	0. 0523	13. 30	0. 1164
9			1. 311	0. 00449	1. 290	0. 00467	1. 052	0. 00755	1. 330	0. 01016
10							0. 526	0. 0036	0. 665	0. 0043
r	0. 9906		0. 9995		0. 9987		0. 9996		0. 9961	

1) Hi 为样品峰高, His 为内标峰高, r 为 c-(Hi/ His) 的相关系数

表2 回收率、精密度(n= 8) 及检出限

组分	添加回收率	标准偏差	精密度 RSD	检出限
	/ %	/ %	/ %	/ mg•kg ^{- 1}
VAC	98. 6	7. 20	4. 95	5. 0
EA	96. 4	5. 81	4. 60	0. 8
MMA	100. 2	6. 15	5. 08	0. 8
BA	102. 7	5. 10	4. 72	0. 5
ST	102. 6	4. 77	3. 49	0. 6

2. 4 回收率、精密度 RSD%(n= 8) 及检出限

表2列出本方法的回收率、精密度 RSD%(n= 8) 及检出限, 可以看出该方法符合残留量

分析要求, 是切实可靠的.

参 考 文 献

1 宋冰, 高毅飞. 气相色谱法测定聚合物乳液中残余单体. 聚合物乳液通讯, 1994, (2): 38

2 陈明光, 孙建中. 萃取气相色谱法分析丁苯胶乳中残留苯乙烯含量. 合成橡胶工业, 1987, 10(6): 401

3 大森英三著, 张育川, 朱传紫等译, 功能性丙烯酸树脂. 北京: 化学工业出版社, 1993: 299

4 Perkin-Elmer. HS-40 High Pressure Accessory User's Manual. Bodenseewerk: Perkin-Elmer GmbH, 1991: 1—12

(上接第81页)

4 结论

(1) SPME 法与国家标准方法相比较, 操作简便, 灵敏度高, 线性和重现性好.

(2) 本实验采用的固相微萃取器的萃取纤维是一根体型活性碳纤维棒, 它具有富集作用, 可提高灵敏度, 从而克服了直接气相顶空法的固有缺点——样品不能被富集、浓缩.

(3) 本方法是在国标方法的基础上建立起来的, 所以色谱的分离操作条件均未变动, 故很多条件, 如气化室的解吸温度等, 未作系统考察. 但实验结果显示出了 SPME 方法的一定优越性, 值得进一步进行研究.

致谢 本工作得到上海市卫生防疫站环境监测室计培鑫同志的热忱支持与帮助, 特表衷心感谢.

参 考 文 献

1 Zhouyao Zhang et al. · Solid-Phase Microextraction A Solvent-Free Alternative for Sample Preparation. Analytical Chemistry, 1994, 66: 845A—853A

2 胡望钧. 常见有毒化学品环境事故应急处置技术与检测方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 180

3 Steven B. Hawthorne et al. · Solventless Determination of Caffeine in Beverages Using Solid-Phase Microextraction with Fused-silica Fibers. J. Chromatogr. , 1992, 603: 185—191

4 费金平, 何翊, 方海军. 固相微萃取技术在环境样品前处理中的应用. 系统工程理论方法应用, 1997, 6(1): 53—58

5 陈楚良. 固相微量萃取技术. 上海环境科学, 1997, 16(4): 39—42

6 Zhouyao Zhang and Janusz Pawliszyn. Headspace Solid-Phase Microextraction. Anal. Chem. , 1993, 65: 1843—1852

7 曾汉民, 符若文, 陈宝丽. 活性碳纤维的吸附动力学. 水处理技术, 1987, 13(3): 152—159