

文章编号: 1001-5914(2008)10-0905-03

饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的顶空气相色谱测定法

张前龙, 姚琦, 曹云, 杨佩丽

摘要:目的 建立测定饮用水中三氯甲烷和四氯化碳含量的顶空毛细管柱气相色谱法,同时考察不同来源饮用水中氯仿和四氯化碳的分布状况。方法 采用顶空自动进样技术,用特异性 DB-624 毛细管柱气相色谱法测定水中三氯甲烷和四氯化碳。结果 标准曲线的相关系数为 >0.999 , 相对标准偏差为 1.5%~8.3%, 三氯甲烷、四氯化碳的平均回收率为 97.5%~103.3%; 三氯甲烷的线性范围为 2.0~10.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$; 四氯化碳线性范围为 1.0~5.0 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 。结论 该方法简便、快速, 具有较好的精密性与准确度, 可用于水中三氯甲烷、四氯化碳的测定。

关键词: 水; 顶空毛细管柱气相色谱法; 三氯甲烷; 四氯化碳

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Determination of Chloroform and Tetrachloromethane in Drinking Water by Capillary GC with Headspace Sampling
ZHANG Qian-long, YAO Qi, CAO Yun, et al. Huangpu District Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200011, China.

Abstract: Objective A method of capillary GC with headspace sampling was set up to determine chloroform and tetrachloromethane in drinking water. **Methods** The special DB-624 capillary column was used for GC with headspace sampling. **Results** The correlation coefficients were >0.999 and the values of *RSD* were less than 10%, the recovery rate was in the range of 97.5%~103.3%. The range of linearity was 2.0~10.0 $\mu\text{g/L}$ and 1.0~5.0 $\mu\text{g/L}$, and detection limit was 0.02 $\mu\text{g/L}$ and 0.003 $\mu\text{g/L}$ for chloroform and tetrachloromethane respectively. **Conclusion** The method is sensitive, accuracy and simple for analyzing chloroform and tetrachloromethane in water.

Key words: Water; Headspace capillary GC; Chloroform; Tetrachloromethane

氯仿和四氯化碳是 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中重要的常规检测指标。1974 年美国科学家 Rook 和 Bellar 首先发现加氯消毒后水中部分挥发性卤代烃含量会升高, 另外工业上常用氯仿、四氯化碳等作为原料和溶剂, 这些都加重了氯仿和四氯化碳对水质造成的污染。资料表明, 氯仿、四氯化碳具有致癌、致畸、致突变作用^[1,2], 长期接触将对人体产生严重影响。饮用水中氯仿和四氯化碳的主要测定方法是顶空气相色谱法, 该法相对其他方法(吹扫捕集、液-液萃取等气相色谱法)设备简单、操作方便、基体干扰少^[3]。笔者采用进口 Tekmar 顶空自动进样仪、专门针对挥发性有机物分析的 DB-624 毛细管色谱柱建立了饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的顶空气相色谱测定方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

Varian CP-3800 型气相色谱仪-电子捕获检测器 (ECD), Agilent DB-624 毛细管色谱柱 (30 m \times 0.32 mm, 1.8 μm), Tekmar 7000 型顶空自动进样器。三氯甲烷、四氯化碳(色谱纯)、甲醇和抗坏血酸(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司, 水(超纯级, 美国 Millipore

基金项目: 上海卫生局青年科研项目(2006Y060); 上海市黄浦区卫生事业发展奖励基金项目(HWY-06151)

作者单位: 上海市黄浦区疾病预防控制中心理化检验科(上海 200011)

作者简介: 张前龙(1979-), 男, 硕士, 检验师, 从事水质和理化检验工作。

公司, 用前煮沸 10 min, 放冷)。

1.2 顶空-色谱条件

1.2.1 顶空仪条件 顶空平衡温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 平衡时间为 30 min, 样品环温度为 85 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 进样时间为 0.5 min, 气相色谱循环时间为 6 min。

1.2.2 色谱条件 高纯 N_2 载气, 柱流量为 5.0 ml/min; 进样方式为顶空自动进样, 分流比为 10:1; 进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 尾吹气流量为 30 ml/min; 柱温程序: 初温 40 $^{\circ}\text{C}$, 1 min 后以 13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 85 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 标准溶液配制

1.3.1 标准储备液 准确称取 0.802 6 g 三氯甲烷(99.6%)和 0.402 0 g 四氯化碳(99.5%)分别放入装有少许甲醇的 100 ml 容量瓶中, 定容至刻度, 此溶液为 $\rho(\text{CHCl}_3)=8.00 \text{ mg/ml}$ 、 $\rho(\text{CCl}_4)=4.00 \text{ mg/ml}$ 。

1.3.2 标准使用液 分别取 1.0 ml 上述各单标准溶液, 加入到盛有约 100 ml 甲醇的 200 ml 容量中, 用甲醇定容至刻度, 此为混合标准使用液。取 1.0 ml 混标使用液于 100 ml 容量瓶中, 纯水定容, 此为标准使用液, 浓度分别为 $\rho(\text{CHCl}_3)=0.40 \mu\text{g/ml}$ 、 $\rho(\text{CCl}_4)=0.20 \mu\text{g/ml}$ 。

1.4 样品制备

顶空瓶使用前在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h。自来水采样时先加 0.3~0.5 g 抗坏血酸于样品瓶内, 取水至满瓶, 密封低温保存, 24 h 内完成测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

Agilent DB-624 毛细管色谱柱是专为分析挥发性优先污染物设计的,三氯甲烷、四氯化碳是欧洲红色名单^[4]中的挥发性有机物,该色谱柱对其具有较好的选择性。

2.2 顶空平衡温度和时间的选定

经试验,选择在 60 °C 下恒温 30 min 可达到最佳平衡状态,时间对平衡效果的影响结果见图 1。30 min 时三氯甲烷、四氯化碳响应值呈现了拐点,该方法在 60 °C 条件下,其平衡时间定为 30 min。

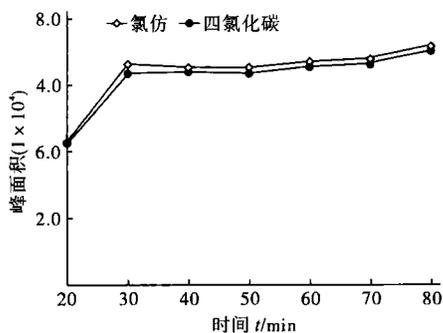


图 1 加热时间对平衡效果的影响

2.3 标准曲线

取 1.00、2.00、5.00 ml 标准使用液,分别加入到 3 个 200 ml 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,配制成三氯甲烷浓度为 2.0、4.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 和四氯化碳浓度为 1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液系列。以峰面积(y)为纵坐标,浓度(x)为横坐标绘制工作曲线,三氯甲烷的回归方程为 $y=1\ 275x+719$,相关系数为 0.999 7;四氯化碳的回归方程为 $y=101\ 221x-5\ 076$,相关系数为 0.999 5。

2.4 检出限及测定下限

将纯水空白进样 11 次,以 3 倍空白标准偏差为样品的检出限,经计算,三氯甲烷和四氯化碳的检出限分别为 5.0×10^{-3} 、 7.8×10^{-4} $\mu\text{g/L}$;同时,以 4 倍检出限为测定下限,经计算,三氯甲烷和四氯化碳的测定下限分别为 0.02、0.003 $\mu\text{g/L}$ 。

2.5 加标回收率试验

取自来水和纯净水样于 200 ml 容量瓶中,分别加入 2.00 ml 含 CHCl_3 (0.40 $\mu\text{g/ml}$) 和 CCl_4 (0.20 $\mu\text{g/ml}$) 的标准使用液,定容至刻度。在相同条件下做 3 次平行测定,计算加标回收率,结果见表 1。表 1 可见。饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的顶空气相色谱测定法的加标回收率为 97.5%~104.2%。

2.6 精密度试验

分别测定标准溶液和自来水样品各 6 次,计算日内相对标准偏差;在相同条件下对标准溶液连续测定 6 d,计算日间相对标准偏差。本方法可得到理想的精密度,结果见表 2。

表 1 饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的顶空气相色谱测定法的回收率试验结果 ($n=3$)

水样	有机物	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)
自来水	三氯甲烷	4.3	4.0	8.5 ± 0.2	104.2
	四氯化碳	0.07	2.0	2.1 ± 0.2	99.8
纯净水	三氯甲烷	0.3	4.0	4.2 ± 0.4	97.5
	四氯化碳	0.02	2.0	2.0 ± 0.2	100.7

表 2 饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的顶空气相色谱测定法的精密度试验结果 ($n=6$)

水样	三氯甲烷		四氯化碳	
	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
标准溶液	5.7 ± 0.1	1.8	2.4 ± 0.07	2.9
自来水	4.1 ± 0.06	1.5	0.07 ± 0.004	5.7
日间差异	5.7 ± 0.4	7.0	2.4 ± 0.2	8.3

2.7 重复进样的次数对结果的影响

对已平衡后的同一样品(三氯甲烷:6.0 $\mu\text{g/L}$;四氯化碳:2.4 $\mu\text{g/L}$),连续取样测定,观察每次进样与第 1 次进样响应值的相对偏差,第 2 次进样与第 1 次进样三氯甲烷和四氯化碳浓度的相对偏差分别为 20.8% 和 25.1%;第 3 次进样与第 1 次进样的相对偏差分别为 33.7% 和 42.8%。从第 2 次进样开始与第 1 次的相对偏差 > 20%,已不适于测定。所以进行平行样测定时,不能多次从同一个顶空瓶中取样,而要用一组顶空瓶进行试验。

2.8 不同来源饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的测定

采集管网水和二次供水、市售小瓶装饮用水及某大楼内净水系统中饮用水进行测定,结果见表 3。三氯甲烷和四氯化碳含量均未超出国家标准,但市售小瓶装饮用水浓度波动范围较大,尤其是三氯甲烷,最低含量为 0.05 $\mu\text{g/L}$,最高含量可达 11.8 $\mu\text{g/L}$,可能与各地的水源质量有关。研究中还发现,三氯甲烷含量为 11.8 $\mu\text{g/L}$ 的某品牌瓶装饮用水没有生产日期,疑为假冒伪劣产品,可能是由自来水直接灌装流入市场的,可见加强日常饮用水的检测,加大市场监管力度是非常必要的。针对某大楼内的自来水净化系统,采集了每个楼层的净化前冷水、净化后冷水和净化后热水,由测定结果可见该系统能够有效地消除自来水中残留的氯仿和四氯化碳。

表 3 不同来源饮用水中三氯甲烷和四氯化碳的测定结果 ($\bar{x} \pm s$, $\mu\text{g/L}$)

水样	样本数(件)	三氯甲烷	四氯化碳
二次供水	16	4.3 ± 0.6	0.08 ± 0.02
管网水	18	4.2 ± 0.8	0.07 ± 0.02
瓶装饮用水	15	2.7 ± 3.5	0.03 ± 0.04
净水系统中净化前冷水	10	3.9 ± 0.3	0.07 ± 0.005
净水系统中净化后冷水	10	0.4 ± 0.1	0.005 ± 0.003
净水系统中净化后热水	10	0.1 ± 0.08	0.007 ± 0.003

2.9 小结

顶空毛细管柱气相色谱法测定水中三氯甲烷和四氯化碳,精密度和回收率均较好。该方法简便、快捷,相对于 GB/T 5950—2006 中水浴控温手动进样,具有自动化程度高、分离效果更好、灵敏度更高、重复性更稳定的特点,适用于饮用水中挥发性卤代烃的日常检测。

参考文献:

[1] 丁锦春,陈储良.水中挥发性卤代烃的危害性及其分析方法的研究

现状[J].中国卫生检验杂志,1995,5(6):364-366.

[2] Yang CY, Chiu HF. Chlorination of drinking water and cancer mortality in Taiwan[J]. Environ Res, 1998, 78: 1-6.

[3] 任红波.顶空-气相色谱/质谱联用法检测饮用水中的氯仿和四氯化碳[J].中国卫生检验杂志,2007,17(2):254-255.

[4] Roose P, Brinkman Udo ATh. Monitoring organic microcontaminants in the marine environment: principles, programmes and progress[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24: 897-926.

(收稿日期:2008-03-31 修回日期:2008-06-10)

(本文编辑:杜宇欣)

【 监督监测 】

文章编号:1001-5914(2008)10-0907-01

上海市徐汇区医疗机构供应室灭菌设备及使用效果调查

施界

关键词:消毒;医疗机构;卫生调查 中图分类号:R187 文献标识码:E

为了解上海市徐汇区医疗机构供应室灭菌设备及使用效果。于 2007 年 6—8 月,采用现场调查及现场监测相结合的方法,抽查辖区内 20 家医疗机构供应室和消毒室,对其灭菌设备种类及数量、日常管理情况开展了调查,现场调查按统一制定的调查表及要求,调研内容包括医疗机构配备灭菌设备的基本情况、灭菌设备使用和维护的情况、灭菌设备操作人员的素质情况以及灭菌设备的灭菌效果情况;现场监测按 GB 15981—1995《消毒与灭菌效果的评价方法与标准》的要求开展。

此次共调查了 20 家医疗机构,其中,三级医疗机构 11 家,二级医疗机构 3 家,一级医疗机构 2 家,门诊部 3 家,私立诊所 1 家。20 家医疗机构中,设有供应室的医疗机构有 16 家,主要为一、二、三级医院;设有消毒室的医疗机构有 4 家,主要为门诊部及私立诊所。

20 家医疗机构共配置有压力蒸汽灭菌器 38 台,其中,预真空和脉动真空压力蒸汽灭菌器 27 台,主要分布在二、三级医疗机构;下排气式压力蒸汽灭菌器 7 台,主要分布在一级医疗机构;快速压力蒸汽灭菌器 4 台,主要分布在私立诊所及门诊部。另外,有 7 家医疗机构共配置有环氧乙烷灭菌器 7 台。

20 家医疗机构均开展工艺、化学和生物监测,并且有 19 家医疗机构对灭菌器灭菌效果的自行监测均未出现监测不合格的情况,提示医院对灭菌器灭菌效果自行监测的操作存在不规范环节,未能真正在质量保证方面起作用。

20 家医疗机构中定期校验、维护保养的 16 家,占 80%。大多数公立医院均实行日常维护保养并能提供维修记录,只有 2 家医院没有经常保养;私立医疗机构均没有故障记录。15 家公立医院均记录故障维修情况。

调查灭菌操作人员 20 人,有操作上岗证的 18 人,持证率 90%,无上岗证 2 人;无上岗证的操作人员均为私立医疗机构工作人员。

共监测 45 台灭菌设备的灭菌效果,合格 44 台,合格率为 97.8%;其中监测压力蒸汽灭菌器 38 台,合格 37 台,合格率为 97.37%;其中,27 台预真空压力蒸汽灭菌器中,合格 26 台,合格率为 98.8%;其余的 7 台下排气式压力蒸汽灭菌器和 4 台快速

压力蒸汽灭菌器均合格。监测的 7 台环氧乙烷灭菌设备均合格。

监测的 45 台灭菌设备中,1 台灭菌效果不合格,为预真空压力蒸汽灭菌器;不合格主要原因为灭菌器操作不规范。压力蒸汽灭菌器灭菌操作中的工艺参数没有按照厂家提供的工艺说明书要求来设定,灭菌的时间和温度都没有达到说明书要求,如产品说明书要求灭菌温度在 129℃,而实际设置为 121℃;产品说明书要求灭菌时间为 10 min,但操作人员实际设置为 4 min。另外,由于其在使用预真空压力蒸汽灭菌器时未做到每日进行 B-D 测试(实际操作为每月一次),而且使用的 B-D 测试纸也已过期,直接影响了压力蒸汽灭菌器日常监测效果,不能及时发现压力蒸汽灭菌器灭菌效果不合格的情况。

调查中发现,部分民办医疗机构和私立诊所在使用压力蒸汽灭菌器时未开展压力蒸汽灭菌器日常 B-D 测试。另外,大部分被调查医院对灭菌器灭菌效果的自行监测均未出现监测不合格的情况,监测时,生物指示剂的数量、摆放位置、监测频率、检测方法多不符合规定,表明医院对灭菌器灭菌效果自行监测很不规范,未能真正在质量保证方面起作用。

一级医疗机构、民办医疗机构及私立诊所多存在重维修、轻保养、不强检的现象。依照《消毒技术规范》的要求,下排气、预真空与脉动真空压力蒸汽灭菌器的常规保养应依照灭菌设备生产厂家提供的说明书严格执行。此次调查显示有 16 家医疗机构能做到灭菌设备定期保养,但是绝大部分医疗机构只是请灭菌设备生产厂家定期上门保养,未能自行按照灭菌设备生产厂家提供的说明书严格进行设备的保养,如每周清理灭菌设备的内壁、清理过滤器芯,每月检查安全阀等,使灭菌设备埋下故障隐患。

调查还发现,公立医疗机构的设备操作人员均持有操作上岗证,而私立医疗机构的情况相对差些,有 1 家门诊部和 1 家口腔诊所的操作人员为无证上岗,占抽检私立医疗机构 40%。

建议加强人员培训,规范灭菌设备灭菌程序设置、灭菌操作与效果监测,建立医疗机构供应室灭菌设备基本管理档案建档工作,建立针对医疗机构供应室灭菌设备使用效果的定期抽检机制,提高医院消毒工作质量。

(收稿日期:2008-02-13)

(本文编辑:杜宇欣)

作者单位:上海市徐汇区卫生局卫生监督所(上海 200031)