Archive of SID

JARC

اندازه‌گیری تری هالومتان‌ها در آب آشامیدنی با استفاده از روش فضای فوقانی ایستا/ کروماتوگرافی گازی/آشکارساز رسانایی الکترولیتی

طاهره پورصابری*

استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۱، بازنگری: بهمن ۱۳۹۱، پذیرش: اسفند ۱۳۹۱

چکیده: هدف از این پژوهش، توسعه و ارزشیابی استفاده از روش فضای فوقانی در ترکیب با کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز رسانایی الکترولیتی برای اندازه‌گیری‌تری هالومتان‌ها (THMs) در آب آشامیدنی است. اثر عامل‌های مؤثر مانند دمای آب، قدرت یونی محیط، زمان هم‌زدن و حجم نمونه بر عملکرد روش بررسی شد. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از استاندارد داخلی ۱-کلرو-۲- بروموپروپان انجام شدند. پاسخ برای تمامی تری‌هالومتان‌ها در گستره غلظتی ۰٫۵ تا ۴۰ میکروگرم بر لیتر، خطی بوده و حد تشخیص برای کلروفرم، برومو دی کلرومتان، دی بروموکلرومتان و بروموفرم به ترتیب برابر ۰٫۰۹، ۰٫۱۳، ۰٫۲۱ و ۰٫۳۴ میکرو گرم بر لیتر تعیین شد. انحراف استاندارد نسبی روش کمتر از ۴/۸ درصد بوده و از این روش به طور موفقیت آمیزی برای تجزیه THMs در آب آشامیدنی افزوده شده و آب چاه استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: تجزیه آب، تری هالومتان‌ها، کروماتوگرافی گازی، فضای فوقانی، آشکارساز رسانایی الکترولیتی

مقدمه

تری هالومتان‌ها (کلروفرم، برومو دی کلرومتان، دی برومو کلرومتان و بروموفرم) ترکیب‌های تک کربنی هالوژن داری هستند که با فرمول کلی CHX_3 شناخته می‌شوند. این مواد، آلاینده‌های متداول آب‌های کلر زده شده هستند چرا که کلر با اسیدهای هیومیک و فلوویک موجود در آب می‌تواند واکنش دهد [۱ تا ۳]. بررسی آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا[1] نشان می‌دهد که THMs در تمامی منابع آبی کلردار وجود دارند [۴].

تری هالومتان‌ها بوی خاصی در آب نداشته اما از لحاظ فیزیولوژیکی خطراتی را به همراه دارند. برای مثال، این ترکیب‌ها باعث جهش ژنی و سرطان می‌شوند. برخی از اثرات مخرب THMs در جدول ۱ خلاصه شده است [۵].

جدول ۱ برخی اثرهای تری هالومتان‌ها [۵]

نام ترکیب	فرمول	اثرها
کلروفرم (CF)	$CHCl_3$	سرطان‌زا؛ به راحتی از طریق پوست، شش‌ها و غذا جذب می‌شود؛ در بافت‌های چرب تجمع می‌یابد؛ به سامانه عصبی، کلیه، مغز و کبد آسیب می‌رساند.
برومو دی کلرو متان (BDCM)	$CHBrCl_2$	باعث مسمومیت کبد و کلیه‌ها می‌شود؛ احتمال سرطان‌زایی بر انسان از طریق آن وجود دارد.
دی برومو کلرو متان (DBCM)	$CHBr_2Cl$	باعث مسمومیت کبد و کلیه‌ها می‌شود؛ اثرات سرطان‌زایی آن بر انسان تا کنون مشاهده نشده است.
بروموفرم (BF)	$CHBr_3$	اثرات سرطان‌زایی آن بر انسان تا کنون مشاهده نشده است.

1. USEPA

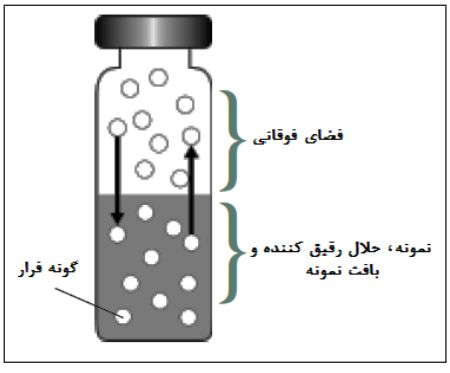
*عهده‌دار مکاتبات: poursaberit@ripi.ir

www.SID.ir

Archive of SID

به علت اثرهای THMs بر انسان، USEPA بیشترین حد مجاز برای مجموع این چهار ترکیب را ۸۰ میکروگرم بر لیتر و اتحادیه اروپا ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است [۶ و ۷]. روش‌های بسیاری از جمله کروماتوگرافی گازی (GC) با آشکارسازهای متفاوت مانند آشکارساز به دام اندازی الکترون[1] و یا طیف سنج جرمی[2] برای اندازه‌گیری THMs در آب آشامیدنی گزارش شده است. اما تمرکز بیشتر این روش‌ها بر روی بهبود استخراج نمونه و یا ورود نمونه به GC بوده است. در کنار روش متداول استخراج مایع- مایع [۸ تا ۱۱] سایر روش‌ها مانند دمش و به دام اندازی[3] اصلاح شده [۱۲ و ۱۳]، تزریق مستقیم مایع [۱۴]، نمونه برداری از فضای فوقانی پویا [۱۵]، میکرواستخراج فاز جامد [۱۶] و میکرواستخراج فاز مایع [۱۷ تا ۱۹] نیز گزارش شده‌اند.

روش فضای فوقانی که به دفعات در تجزیه ترکیب‌های فرار استفاده شده است [۲۰ تا ۲۴] این مزیت را دارد که در آن آماده‌سازی نمونه به حداقل رسیده و بنابراین خطاهای احتمالی مربوط به این مرحله حذف می‌شود. همان‌گونه که به طور شمایی در شکل ۱ نشان داده شده است، در این روش ظرف حاوی نمونه که در آن بسته شده است گرم شده و اجازه داده می‌شود تا ترکیب‌های آلی فرار بخار شده و به فضای بالای ظرف منتقل شوند، سپس بین بخار موجود در بالای ظرف و نمونه آبی تعادل برقرار می‌شود و قسمتی از بخار برای تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی فرستاده می‌شود [۲۵ تا ۲۹].



شکل ۱ نمایش شمایی استخراج با فضای فوقانی [۲۹]

در این پژوهش روش فضای فوقانی ایستا با کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز رسانایی الکترولیتی ترکیب شده و روشی سریع برای غربالگری و اندازه‌گیری THMs در آب توسعه یافته‌اند. ELCD آشکارسازی با حساسیت بالا نسبت به ترکیب‌های هالوژن دار است.

بخش تجربی

مواد

مخلوط تری‌هالومتان‌ها در متانول از شرکت آکواستاندارد[4] امریکا خریداری شد. در این مخلوط غلظت هر یک از تری هالو متان‌ها ۰٫۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بود. ۱-کلرو-۲- بروموپروپان (استاندارد داخلی) از شرکت سیگما- آلدریچ خریداری شد. متانول و پروپانول از شرکت شیمیائی مرک تهیه شدند.

دستگاه‌ها

تجزیه فضای فوقانی ایستا با استفاده از دستگاه 7694AE ساخت شرکت آجیلنت مجهز به سینی نمونه ۱۲ تائی انجام شد. دمای آون دستگاه فضای فوقانی در ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه ثابت و تزریق در حالت انشعابی به نسبت ۱:۱۰۰ و در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. حجم تزریق ۱۰۰ میکرولیتر و به طور اتوماتیک با سرنگ مخصوص دستگاه فضای فوقانی انجام شد. از کروماتوگراف ۷۸۹۰ آجیلنت مجهز به ستون DB-XLB با طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰٫۲۵ میلی متر و ضخامت لایه ۲۵۰ میکرومتر و آشکارساز ELCD مدل ۵۳۲۰ استفاده شد. دمای آون دستگاه کروماتوگراف ۸۰ درجه سانتی‌گراد، دمای آشکارساز ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای واکنش‌گاه ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. سرعت جریان الکترولیت (پروپانول) ۴۰ میکرولیتر بر دقیقه، هیدروژن ۳۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، هلیوم در ستون ۱٫۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و در آشکارساز ۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تثبیت شد.

برای انجام روش استاندارد EPA-۵۰۱/۲ از دستگاه

1. Electron Capture Detector:ECD
2. Mass Spectrometet:MS
3. Purge &Trap
4. AccuStandard

www.SID.ir

Archive of SID

کروماتوگرافی گازی مدل آجیلنت 7890A مجهز به آشکارساز ربایش الکترونی با ستون شیشه ای به قطر ۲ میلی متر و طول ۳ متر بود که با ۴۰ درصد ماده پرکننده OV–۱۱ و ۶۰ درصد ماده پرکننده SP–۲۱۰۰ پر شده بود استفاده شد. سرعت جریان گاز حامل (نیتروژن) ۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه بود و دمای آون به مدت ۱۲ دقیقه در ۴۵ درجه سانتی‌گراد ثابت مانده سپس با سرعت یک درجه بر دقیقه تا دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت.

روش کار

منحنی‌های کالیبراسیون برای THMs در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر که غلظت هر یک از THMs و استاندارد داخلی ۱۰ میکروگرم بر لیتر بود در گستره ۴۰–۰٫۱ میکروگرم بر لیتر رسم شد. بدین منظور نسبت سطح زیر پیک هر THM به استاندارد داخلی محاسبه و بر حسب غلظت آن THM رسم شد.

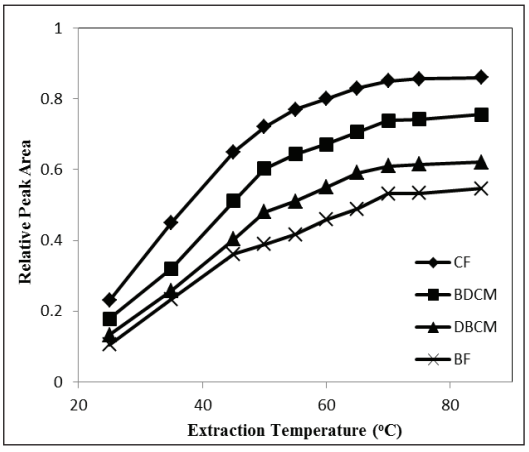
حد تشخیص روش بر اساس علامتی که سه برابر نوفه است محاسبه و در جدول ۲ آورده شد. بازیابی و تکرارپذیری برای هر THM از طریق افزودن THM به آب مقطر در غلظت‌های ۲، ۱۰ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر انجام و نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

بهینه سازی عامل‌های مؤثر

دمای نمونه

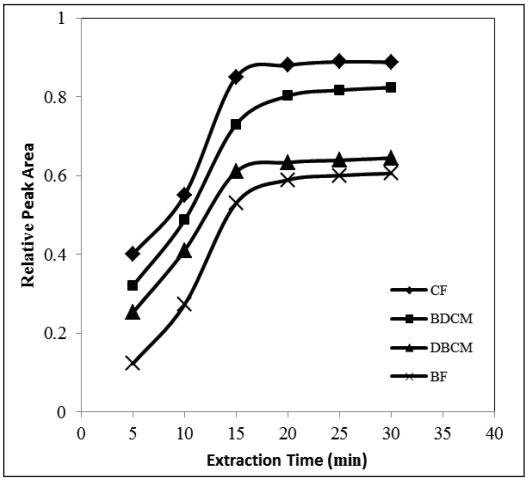
دمای نمونه بر میزان تبخیر THMs و ورود آن‌ها به فضای فوقانی تأثیر می‌گذارد. انتظار این است که با افزایش دمای نمونه غلظت THMs در فضای فوقانی بیشتر شده و در نتیجه بازده استخراج افزایش یابد. دمای نمونه از دمای محیط تغییر داده شد و نتیجه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. این نکته باید ذکر شود که دمای نمونه باید حداقل ۱۵ درجه سانتی‌گراد زیر دمای جوش حلال (آب) باشد، از این‌رو، در ادامه کار برای به حداقل رساندن تبخیر آب و افزایش طول عمر ستون کروماتوگرافی، دمای استخراج ۷۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد.



شکل ۲ اثر دمای نمونه بر مساحت نسبی پیک‌های THMs
(زمان استخراج: ۱۵ دقیقه و حجم نمونه:۵ میلی‌لیتر)

زمان استخراج

زمان مورد نیاز برای فرایند استخراج عامل مهمی است که باید بررسی شود. زمان بهینه برای استخراج فضای فوقانی زمانی در نظر گرفته می‌شود که در آن تعادل آنالیت بین فاز بخار و فاز مایع برقرار می‌شود به منظور تعیین زمان بهینه استخراج، از زمان ۵ تا ۳۰ دقیقه بررسی‌ها انجام و نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تا ۲۰ دقیقه بازده استخراج افزایش یافته و بیشتر از آن بهبود چشم‌گیری مشاهده نمی‌شود. از آن‌جا که زمان استخراج کوتاه‌تر در شناسایی سریع، ترجیح داده می‌شود زمان استخراج ۲۰ دقیقه برای آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.



شکل ۳ اثر زمان استخراج بر مساحت نسبی پیک‌های THMs
(دمای استخراج: ۷۰ درجه سانتی‌گراد و حجم نمونه:۵ میلی‌لیتر)

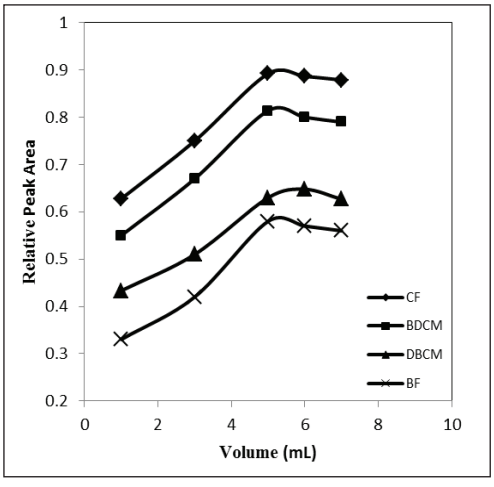
www.SID.ir

Archive of SID

حجم نمونه

حجم نمونه نقش مهمی را در روش فضای فوقانی بازی می‌کند؛ چرا که بر میزان گونه استخراج شده تأثیر دارد. افزایش حجم نمونه باعث کاهش حجم فضای فوقانی شده و در نتیجه غلظت نمونه استخراج شده موجود در این فضا افزایش می‌یابد.

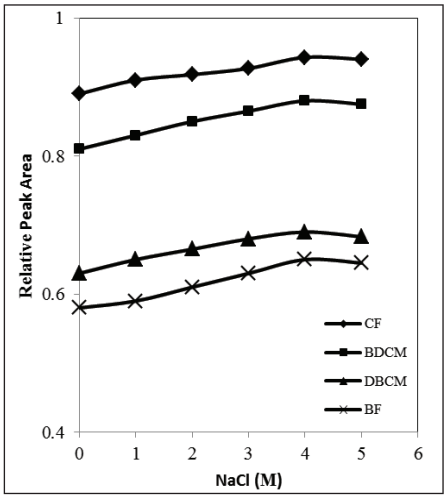
مقدار بهینه حجم نمونه در ظرف‌های ۱۰ میلی‌لیتر و با حجم‌های نمونه ۱، ۳، ۵، ۶ و ۷ میلی‌لیتر آزمایش و نتیجه‌ها در شکل ۴ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش حجم نمونه تا ۵ میلی‌لیتر بازده استخراج افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد.



شکل ۴ اثر حجم نمونه بر مساحت نسبی پیک‌های THMs
(دمای استخراج: ۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان استخراج: ۲۰ دقیقه)

قدرت یونی محیط

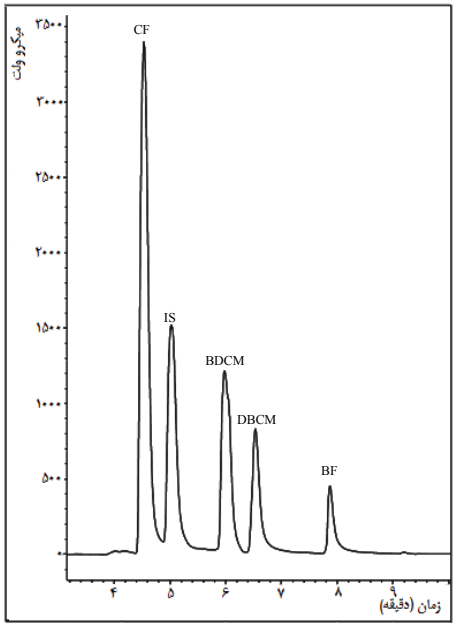
افزایش نمک باعث افزایش قدرت یونی محیط شده و از طریق اثر salting-out باعث کاهش حلالیت گونه غیرقطبی در محلول و در نتیجه افزایش غلظت آن در فاز بخار است. بنابراین، افزایش غلظت نمک می‌تواند باعث افزایش بازده استخراج شود. در این کار از نمک سدیم کلرید با غلظت‌های متفاوت استفاده شد (شکل ۵). نتیجه‌ها نشان داد که بازده استخراج THMs با افزایش غلظت نمک افزایش یافت و در غلظت ۴ مولار نمک بهترین بازده مشاهده شد.



شکل ۵ اثر غلظت نمک بر مساحت نسبی پیک‌های THMs (دمای استخراج: ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زمان استخراج: ۲۰ دقیقه و حجم نمونه: ۵ میلی لیتر)

ارزشیابی عملکرد روش

شکل ۶ کروماتوگرام محلول حاوی ۴۰ میکروگرم بر لیتر از تری هالو متان‌ها به همراه ۱۰ میکروگرم بر لیتر استاندارد داخلی که با روش پیشنهادی و تحت شرایط بهینه استخراج شده است (دما ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ دقیقه، حجم ۵ میلی‌لیتر و غلظت نمک ۴ مولار) را نشان می‌دهد.



شکل ۶ کروماتوگرام GC/ELCD محلول حاوی THMs به همراه استاندارد داخلی در آب که به روش فضای فوقانی – و بر اساس شرایط کاری ذکر شده در بخش تجهیزات – استخراج شده‌اند.

www.SID.ir

Archive of SID

به منظور تعیین حدود تشخیص THMs با این روش، منحنی‌های کالیبراسیون رسم و هر نقطه سه بار مورد آزمون قرار گرفت. نتیجه‌ها در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

جدول ۲ ضریب‌های همبستگی، حد تشخیص و گستره خطی تری هالومتان‌ها با روش پیشنهادی

نام ترکیب	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	ضریب همبستگی
CF	۰/۰۹	۰/۵-۴۰	۰/۹۹۷
BDCM	۰/۱۳	۰/۵-۴۰	۰/۹۹۸
DBCM	۰/۲۱	۰/۵-۴۰	۰/۹۹۶
BF	۰/۳۴	۰/۵-۴۰	۰/۹۹۶

صحت روش از طریق بازیابی THMs از محلول افزوده شده ارزشیابی شد (جدول ۳). همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان بازیابی‌ها در محدوده ۱۰۳/۵-۹۷ در صد است. تکرارپذیری بر اساس انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان شده و با پنج بار تکرار متوالی به‌دست آمد که طبق جدول ۳ کمتر از ۴/۸ درصد است.

جدول ۳ اندازه‌گیری THMs در نمونه‌های آب آشامیدنی افزوده شده با این ترکیب‌ها

نام ترکیب	مقدار اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	درصد بازیابی
CF	۲	۲/۰۵±۰/۲۲	۱۰۲/۵
	۱۰	۱۰/۲±۰/۵۲	۱۰۲
	۲۰	۲۰/۲±۰/۲۲	۱۰۱
BDCM	۲	۱/۹۵±۰/۳۲	۹۷/۵
	۱۰	۹/۷±۰/۴۴	۹۷
	۲۰	۲۰/۷±۰/۸۲	۱۰۳/۵
DBCM	۲	۱/۹۵±۰/۲۲	۹۷/۵
	۱۰	۹/۸±۰/۳۴	۹۸
	۲۰	۱۹/۰±۱/۲۲	۹۵
BF	۲	۲/۰۲±۰/۲۰	۱۰۱
	۱۰	۹/۷±۰/۳۲	۹۷
	۲۰	۱۹/۶±۰/۵۰	۹۸

از این روش برای اندازه‌گیری THMs در نمونه‌های آب گرفته شده از چاه هرسین کرمانشاه استفاده شد که مقادیر THM به‌دست آمده هم‌خوانی مناسبی با روش استاندارد EPA (روش ۵۰۱/۲) دارد (جدول ۴). مطابق روش استاندارد ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه با ۲ میلی‌لیتر حلال نرمال پنتان استخراج شده و ۳ میکرولیتر از آن به دستگاه کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز ربایش الکترونی تزریق می‌شود. لازم به ذکر است که زمان تجزیه THMs با روش EPA ۵۰ دقیقه بود که در مقایسه با روش پیشنهادی (۳۰ دقیقه) طولانی‌تر است.

جدول ۴ مقایسه روش پیشنهادی با روش استاندارد EPA در اندازه‌گیری THMs آب چاه هرسین

نام ترکیب	روش پیشنهادی (میکروگرم بر لیتر)	روش EPA (میکروگرم بر لیتر)
$CHCl_3$	۹/۸۶±۰/۲۳	۹/۶۷±۰/۲۲
$CHBrCl_2$	۱۹/۰±۰/۱۶	۱۹/۵±۰/۱۶
$CHBr_2Cl$	۲۰/۷±۰/۱۸	۲۰/۳±۰/۱
$CHBr_3$	۵/۰۷±۰/۱۸	۴/۹۸±۰/۱۶

نتیجه گیری

در این مطالعه با الحاق روش فضای فوقانی به کروماتوگرافی گازی و استفاده از آشکارساز رسانایی الکترولیتی، تری هالومتان‌ها به طور موفقیت‌آمیزی در آب آشامیدنی اندازه‌گیری شدند. استخراج انجام شده به روش فضای فوقانی از مزایای سادگی، دقت و صحت تجزیه‌ای بالا، عدم استفاده از حلال آلی، کاهش زمان استخراج و حذف مراحل آماده‌سازی نمونه در مقایسه با روش‌های سنتی و متداول مانند استخراج مایع- مایع برخوردار است. با توجه به حساسیت بالای آشکارساز انتخاب شده نسبت به ترکیب‌های هالوژن دار و با در نظر گرفتن حدود مجاز تعیین شده از سوی EPA برای این ترکیب‌ها و حدود تشخیص به‌دست آمده، می‌توان از این روش در تجزیه نمونه‌های آب آشامیدنی استفاده کرد.

www.SID.ir

Archive of SID

مراجع

[1] Rook, J.J.; J. Soc. Water Treat. Exam., 23, 234-243, 1974.

[2] Bellar, T.A.; Lichenberg, J.J.; J. Am. Water Works Assoc., 66, 739-744, 1974.

[3] Singer, P.C.; Chang, S.D.; J. Am. Water Works Assoc., 81, 61-65, 1989.

[4] Symons, J.M.; National organics reconnaissance survey. In: Preliminary Assessment of Suspected Carcinogens in Drinking Water (Appendices). Washington DC: U.S. Environmental Protection Agency, 12-100, 1975.

[5] Luks-Betlejk.; Bodzek D; Polish J. Environ. Studies; 2002.

[6] Environmental Protection Agency (USEPA), National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-products, Environmental Protection Agency (USEPA), United States; 1998.

[7] Directiva 98/83/CE del consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, Diario Oficial de las Comunidades Europeas.

[8] Golfinopoulus, S.K.; Lekkas, T.D.; Nikolau, A.D.; Chemosphere, 45, 275-284, 2001.

[9] Nikolaou, A.D.; Lekkas, T.D.; Golfinopoulos, S.K.; Kostopoulou, M.N.; Talanta, 56, 717-726, 2002.

[10] Nikolaou, A.D.; Golfinopoulos, S.K.; Rizzo, L.; Lofrano, G.; Lekkas, T.; Belgiorno, V.; Desalination, 176, 25-35, 2005.

[11] USEPA Method 551, Determination of Chlorination Disinfection Products and Chlorinated Solvents in Drinking Water by Liquid–Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection, USEPA, Cincinnati, OH; 1995.

[12] Allonier, A.S.; Khalanski, M.; Bermond, A.; Camel, V.; Talanta, 51, 467- 477, 2000.

[13] Zygmunt, B.; J. Chromatogr. A, 725(1), 157–163, 1996.

[14] Biziulk, M.; Namie´snik, J.; Czerwi´nski, J.; Gorlo, D.; Makuch, B.; Janicki, W.; Polkowska, Z.; Wolska, L.; J. Chromatogr. A, 733, 171–183, 1996.

[15] Wang, H.W.; Simmons, M.S.; Deininger, R.A.; J. Chromatogr. Sci., 33, 109–115, 1995.

[16] Cho, D.H.; Kong, S.H.; Oh, S.G.; Water Res., 37, 402-408, 2003.

[17] Tor, A.; Aydin, M.E.; Anal. Chim. Acta, 575, 138- 143, 2006.

[18] Zhao, R.S.; Lao, W.-J.; Xu, X.-B.; Talanta, 62, 751-756, 2004.

[19] Vora-adisak, N.; Varanusupakul, P.; J. Chromatogr. A, 1121, 236-241, 2006.

[20] Chang, C.C.; Her, G.R.; J. Chromatogr. A, 893, 169–175, 2000.

[21] Lopez-Avila, V.; Benedicto, J.; Prest, H.; Bauer, S.; Am. Lab., 31, 32–37, 1999.

[22] Gallard, H.; Gunten, U.V.; Water Res., 36, 65-74, 2002.

[23] Cho, D.-H.; Kong, S.-H.; Oh, S.-G.; Water Res., 37, 402- 408, 2003.

[24] San-Juan, P.M.; Carrillo, J.D.; Tena, M.T.; J. Chromatogr. A, 1139, 27-35, 2007.

[25] Bruno, K.; Leslie, S.; Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice, John Wiley & Sons, 2006.

[26] Tian, J.; J. food comp. and anal., 23, 475-479, 2010.

[27] Hu, H.; Jin, H.; Chai, X.; J.chromatogr. A, 1235, 182-184, 2012.

[28] Desharnis, B.; Huppe, G.; Lamarche, M.; Mireault, P.; Skinner, C.; Forens. sci. int., 222, 346-351, 2012.

[29] Bicchi, C.; Cordero, C.; Liberto, E.; Sgorbini, B.; Rubiolo, P.; Comprehensive sampl.and samp. Prep., 4, 1-25, 2012.

www.SID.ir