

Andrzej Gierak, Barbara Charnas, Roman Leboda

## Oznaczanie trihalometanów w wodzie

Pomiar zanieczyszczeń wody jest jednym z bardziej skomplikowanych problemów analitycznych z tego powodu, że woda jest doskonałym medium rozpuszczającym bardzo wiele różnorodnych substancji nieorganicznych, organicznych i biologicznych oraz zawiera różnego rodzaju zawiesiny substancji trudno rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych. Zawiesiny te mogą sorbować na swojej powierzchni różne substancje, nawet w dość znacznych stężeniach, co powoduje, że ich zawartość w wodzie przekracza znacznie rozpuszczalność w niej. Osobną grupę zanieczyszczeń stanowią materiały biologiczne – lub ogólnie – materia żywa zawarta w wodzie w postaci bakterii, wirusów, różnego rodzaju drobnoustrojów, glonów, porostów i innych roślin zielonych.

Istnieje kilka podziałów zanieczyszczeń wód przyjmujących za podstawę różne kryteria, np. zanieczyszczenia naturalne i sztuczne; organiczne i nieorganiczne; lotne, trudno lotne i nielotne; polarne i niepolarne itp. Często stosowane są też tzw. sumaryczne wskaźniki zanieczyszczeń wody, np: całkowita zawartość węgla – TC (Total Carbon), która jest sumą zawartości węgla w związkach nieorganicznych – TIC (Total Inorganic Carbon) i węgla w połączeniach organicznych – TOC (Total Organic Carbon); całkowita zawartość azotu w połączeniach organicznych – TON (Total Organic Nitrogen), całkowita zawartość siarki organicznej – TOS (Total Organic Sulphur) oraz całkowita zawartość halogenów w połączeniach organicznych – TOX (Total Organic Halogen). Z kolei węgiel w związkach organicznych dzieli się na węgiel w substancjach lotnych – VOC (Volatile Organic Carbon) i nielotnych – NVOC (Non-Volatile Organic Carbon). Zawartości VOC w wodzie są rzędu  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , podczas gdy stężenia nielotnych substancji organicznych mogą być nawet tysiąckrotnie większe.

Oprócz powyższych podziałów zanieczyszczeń wód istnieją wskaźniki, które pośrednio określają zawartość różnego rodzaju substancji w wodzie, np. biologiczne zapotrzebowanie tlenu – BZT, chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT, utlenialność, ogólne zapotrzebowanie tlenu – OZP, ekstrakt węglowo-chloroformowy – EWCh, czy też absorbancja w nadfiolecie przy długości fali 254 nm.

### Charakterystyka trihalometanów

Jedną z grup zanieczyszczeń organicznych wody są trihalometany – trichlorowcopochodne metanu (THM-y). Są to pochodne metanu, w których trzy atomy wodoru zostały zastąpione atomami chlorowca: fluoru (F), chloru (Cl), bromu (Br) lub jodu (J)

( $\text{CHA}_x\text{B}_y\text{C}_z$ ). Teoretycznie możliwe jest istnienie ponad dwudziestu substancji tego typu, ale okazuje się, że w wodzie są obecne na poziomie stężeń  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (ppb) cztery substancje: chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodichlorometan ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), dibromochlorometan ( $\text{CHClBr}_2$ ) oraz bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ). Substancje te znajdują się w wodzie jako skutek chlorowania wód zawierających kwasy humusowe oraz, w ostatnich czasach, jako skutek emisji tych substancji do otoczenia przez zakłady przemysłowe. THM-y mogą też przedostawać się do wód, jeżeli do ich transportu używa się rur z tworzyw sztucznych, np. z polichloru winylu. Trihalometany wykazują działanie mutagenne i kancerogenne na organizm ludzi i zwierząt. Stąd ich obecność w wodach wodociągowych, lub ogólnie w wodach do konsumpcji, jest limitowana i powinna być ściśle kontrolowana.

Zawartość THM-ów w wodzie pitnej, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej [1], może wynosić w sumie nie więcej niż  $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; WHO dopuszcza podobne zawartości THM-ów w wodzie [2]. W innych normach stężenie THM-ów w wodzie pitnej jest zróżnicowane, np. amerykańskie normy dopuszczają do  $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a w niektórych krajach może ono nawet sięgać w sumie  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (Włochy). Normy Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej ISO [3] nie określają w zasadzie dopuszczalnego stężenia THM-ów w wodzie, zalecają jedynie aby było ono jak najniższe.

Obecnie, zgodnie z najnowszymi wytycznymi [4], zaleca się monitorowanie poziomu stężeń aż 34 lotnych chlorowcopochodnych węglowodorów w wodzie pitnej. Są to: chlorometan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), bromometan ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), chlorek winylu ( $\text{CH}_2\text{CHCl}$ ), dichlorodifluorometan ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), chlorek etylu ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ), chlorek metylenu ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodichlorometan ( $\text{CHCl}_2$ ), dibromochlorometan ( $\text{CHClBr}_2$ ), bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ), tetrachlorek węgla ( $\text{CCl}_4$ ), trichlorofluorometan ( $\text{CFCl}_3$ ), 1,1-dichloroetan ( $\text{CHCl}_2\text{CH}_3$ ), 1,2-dichloroetan ( $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ), trans-, cis-1,2-dichloroeten ( $\text{CHClCHCl}$ ), 1,2-dichloroetin ( $\text{C}_2\text{Cl}_2$ ), 1,1,1-trichloroetan ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), 1,2-dichloropropan ( $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ), cis-1,3-dichloropropen ( $\text{CHClCHCH}_2\text{Cl}$ ), trichloroetylen ( $\text{CHClCCl}_2$ ), benzen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), trans-1,3-dichloropropen ( $\text{CHClCHCH}_2\text{Cl}$ ), 1,1,2-trichloroetan ( $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 1-chloro-2-bromopropan ( $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Br}$ ), 2-chloroetylo-winylo eter ( $\text{CH}_3\text{CHCl-O-C}_2\text{H}_4$ ), 1,1,2,2-tetrachloroetan ( $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ), tetrachloroeten ( $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ ), toluen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), chlorobenzen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), etylobenzen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ ), 1,3- i 1,2-dichlorobenzen ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ). Oprócz lotnych chlorowcopochodnych węglowodorów należy też badać zawartość chlorowcopochodnych związków organicznych nielotnych lub trudno lotnych (o temperaturze wrzenia powyżej  $150+180^\circ\text{C}$ ). Do grupy tej zalicza się polichlorowane związki aromatyczne, polichlorowane bifenyle (PCB), chloropestycydy itp.

W wodzie pitnej, podczas jej dezynfekcji chlorem i coraz częściej obecnie stosowanym ozonem lub dwutlenkiem chloru, oprócz THM-ów tworzą się także inne związki o udokumentowanej lub domniemanej mutagenności i cancerogenności, np. haloacetonitryle (trichloroacetonitryl  $\text{CCl}_3\text{CN}$ , dichloroacetonitryl  $\text{CHCl}_2\text{CN}$ , bromochloroacetonitryl  $\text{CHClBrCN}$ ), haloaketon (1,1-dichloropropanon  $\text{CHCl}_2\text{COCH}_3$ , 1,1,1-trichloropropanon  $\text{CCl}_3\text{COCH}_3$ ), chlorowcoacetylo kwasy (kwas monochlorooctowy  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , kwas dichlorooctowy  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ , kwas trichlorooctowy  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , kwas monobromooctowy  $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ , kwas dibromooctowy  $\text{CHBr}_2\text{COOH}$ ), chlorofenole (trichlorofenol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OHCl}_3$ , pentachlorofenol  $\text{C}_6\text{OHCl}_5$ ) oraz inne np: trichloronitrometan ( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ) chlorek cyjanu ( $\text{ClCN}$ ), chlorohydrat ( $\text{CCl}_3\text{CHOH}_2$ ) i inne [5].

Pomimo, że zawartość tych substancji w wodzie pitnej jest o rząd, a nawet dwa niższa niż stężenie THM-ów, stanowią one istotne zagrożenie dla zdrowia. Także w niektórych regionach o rozbudowanym przemyśle chemicznym obserwuje się znaczny wzrost pojedynczych oraz całych grup chlorowcopochodnych, które łatwo migrują z powietrza do wody.

## Metody analityczne

Analiza trihalometanów (chloroform, dichlorobromometan, chlorodibromometan i bromoform) w wodzie pitnej jest w zasadzie wykonywana za pomocą technik chromatografii gazowej z zastosowaniem technik wstępnego zateżenia i wydzielenia oznaczanych substancji przed dozowaniem ich na chromatograf (istnieje metoda ekstrakcji chlorowcopochodnych pirydyną i następnie po reakcji z  $\text{NaOH}$  otrzymuje się barwny aldehyd glutakonowy, którego stężenie oznacza się spektrofotometrycznie przy długości fali 530 nm, jednak czułość metody sięga około  $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , metoda ponadto jest niespecyficzna, dając sumaryczne stężenie wszystkich chlorowcoalkanów).

Starsze metody oznaczania THM-ów w wodzie bazowały na wykorzystaniu klasycznych, pakowanych kolumn chromatograficznych (np. kolumna o długości 3 m napełniona ftalanem dwiuzobutylu naniesionym na CHROMOSORB W-AW-DMCS, TENAXEM GC [6] lub kolumna o długości 2,5 m napełniona 0,2 % CARBOWAXU 1500 na CARBOPACKU C lub 1 % fazy SP-1000 na CARBOPACKU B, DURAPACKU C-8 – w metodach amerykańskich EPA 503.0, 501.1, 524.1, 601, 624) [4]. Nowsze techniki oznaczania THM-ów w wodzie pitnej zalecają stosowanie kolumn kapilarnych do rozdzielania tych substancji, np. SUPELCO proponuje kolumnę kapilarną VOCOL o długości 60 m, średnicy 0,75 mm i filmie fazy stacjonarnej o grubości 1,5  $\mu\text{m}$ . Jest to wysoko sprawna kolumna, pozwalająca rozdzielić całkowicie 60 związków w ciągu około 40 minut. Do oznaczeń THM-ów jest to aż nadto sprawna kolumna, jednakże stosunkowo droga). Inne firmy, np. amerykańska J&W proponuje kolumny typu DB-624 (długość 30 m, średnica 0,53 mm, grubość filmu 3,0  $\mu\text{m}$ ), DB-5 (30 m, 0,32 mm, 1,0+3,0  $\mu\text{m}$ ), HEWLETT PACKARD proponuje kolumnę typu HP-1 (25 m, 0,32 mm, ID, 1,0  $\mu\text{m}$ ), CHROMPACK zaleca kolumny typu CP-Sil-CB5 (30 m, 0,25 mm, 1  $\mu\text{m}$ ), SE-54 (30 m, 0,32 mm, 1,0  $\mu\text{m}$ ) itp.

Do detekcji THM-ów zaleca się w zasadzie stosowanie detektora wychwytu elektronów (ECD) i spektrometru masowego (MS). Dawniej używany był także detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, ale ze względu na jego niską czułość został on wyeliminowany praktycznie z użycia. Obecnie ze względu na zdecydowanie niższą cenę oraz wyższą czułość stosuje się w analizie THM-ów detektor ECD.

Głównym zagadnieniem związanym z oznaczaniem THM-ów w wodzie jest wydzielenie i zateżenie ich z matrycy wodnej oraz przeprowadzenie w formę możliwą do dozowania do układu chromatograficznego. Zastosowana technika obróbki analizowanej próbki określa czułość i dokładność metody oznaczania THM-ów w wodzie. Spośród stosowanych technik przygotowania próbki do analizy wymienić należy pięć następujących metod:

1. Ekstrakcja THM-ów bezpośrednio z wody za pomocą rozpuszczalników organicznych, niemieszających się z wodą (najstarsza metoda zalecana przez PN [6] oraz zawarta w propozycji projektu ISO [3]). Metoda ta w zasadzie pozwala oznaczać THM-y na poziomie od 1 do  $8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy zastosowaniu klasycznych kolumn chromatograficznych (PN). Sprawność i dokładność tej metody zależą od sprawności ekstrakcji poszczególnych THM-ów rozpuszczalnikiem organicznym, a ta zależy m.in. od stosunku ilości ekstrahenta (np. n-pentanu) do ilości wody. Dla chloroformu sprawność ta waha się w granicach od 40 % (przy stosunku n-pentanu do wody 1:100) do 78 % (przy stosunku 1:10) (tab. 1). Pozostałe THM-y wykazują podobną lub nieco wyższą sprawność zateżania. Wadą tej metody jest także to, że do analizowanej próbki można wprowadzać dodatkowe artefakty (np. dodatkowe zanieczyszczenia z rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji itp.). Niewątpliwą zaletą tej metody jest jej prostota.

Tabela 1. Sprawność zateżania THM-ów przez bezpośrednią ekstrakcję n-pentanem z wody (stężenie THM-ów  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

THM	Stosunek objętości n-pentanu do wody	Odzysk THM-ów %
$\text{CHCl}_3$	1:100	40
	1:40	60
	1:20	62
	1:10	78
$\text{CHCl}_2\text{Br}$	1:40	65
	1:10	75
$\text{CHClBr}_2$	1:40	70
$\text{CHBr}_3$	1:40	75
	1:10	90
$\text{CCl}_4$	1:10	101

2. Metoda "Head Space Analysis" (HSA) – technika polegająca na analizie składu fazy gazowej, pozostającej w równowadze z roztworem wodnym analizowanych substancji, umieszczonych w zamkniętym naczyniu, w ściśle określonej temperaturze. Znane są procedury wykorzystania HSA do oznaczenia THM-ów w wodzie pitnej i ściekach [7–9]. Technika ta pozwala oznaczać około  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  poszczególnych THM-ów (zależnie od objętości par możliwych do dozowania na chromatograf bez utraty sprawności kolumny). Niewątpliwą wadą tej metody jest to, że analizuje się fazę pozostającą w równowadze dynamicznej z roztworem, w związku z tym technika ta wymaga dokładnych procedur kalibracyjnych, dokładnego termostatowania próbki oraz powtarzalnego dozowania próbek gazowych. Wadą jest także to, że analizuje się bardzo małe stężenia substancji. Zaletą tej techniki jest to, że nie wprowadza się do badanej próbki żadnych artefaktów, np. zanieczyszczeń z rozpuszczalników używanych do ekstrakcji. W przyszłości, gdy rozpowszechnione będą urządzenia do automatycznego dozowania próbek z automatycznym pobieraniem próbek gazowych z zamkniętych fiolek (np. urządzenie firmy HEWLETT PACKARD, tzw. "Autosampler Head Space Injection") i przy dodatku wzorca wewnętrzznego, tzw. "Internal Standard", technika ta może odegrać większą rolę w analizie THM-ów i innych lotnych zanieczyszczeń wody.

3. Metoda "Direct Aqueous Injection" (DAI) – bezpośrednie dozowanie analizowanej wody na chromatograf – opracowana pod koniec lat 70. przez Groba i Habich'a, polega na dozowaniu próbki wody na przedkolumnę, która powinna zatrzymywać wodę i wyżej wrzące składniki, lub specjalne urządzenie usuwające przez dyfuzję wodę z próbki, a następnie przy użyciu specjalnej kolumny o grubym filmie immobilizowanej fazy stacjonarnej próbka jest separowana na poszczególne składniki. Metoda ta wymaga też specjalnego systemu dozownika, tzw. "cold on-column injection" z wtórnym chłodzeniem wprowadzonej próbki, aby przeciwdziałać cofaniu próbki i zapobiegać rozmyciu pasm chromatografowanych substancji. Technika ta wymaga wysoko czułego detektora ECD oraz bardzo wysokich sprawności kolumn kapilarnych, ponieważ oznaczane substancje występują na chromatogramie na gałęzi zstępującej dużego piku wody, a także odporności na wodę. Metoda ta jest modernizowana przez szereg firm produkujących chromatografy i zalecana do stosowania w rutynowych analizach, np. HEWLETT PACKARD [10], CARLO ERBA [11]. Metoda jest udoskonalana i z powodzeniem stosowana w Politechnice Gdańskiej w zespole prof. Namieśnika. Pozwała ona na oznaczanie nawet około  $0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $0,02$  ppb) THM-ów w wodzie przy iniekcji  $0,002 \text{ cm}^3$  próbki na kolumnę. Zaletą metody jest to, że oznaczana próbka jest analizowana bez żadnej obróbki, przez co unika się jej zniekształcenia i wprowadzania artefaktów; jej wadą jest dość skomplikowany układ chromatograficzny, niezbyt jeszcze rozpowszechniony w laboratoriach.

4. Metoda "Solid Phase Extraction" (SPE) – ekstrakcja na ciele stałym – polegająca na sorbowaniu na adsorbencie THM-ów z wody podczas przepuszczania jej przez specjalną kolumnkę napełnioną odpowiednim adsorbentem, następnie elucji wychwyczonych substancji z kolumnki odpowiednim rozpuszczalnikiem i analizie chromatograficznej otrzymanego eluatu. Technika ta była stosowana do oznaczeń THM-ów już na początku lat 70. [12,13]. Później wprowadzono szereg udoskonaleń poprawiających sprawność sorpcji i desorpcji THM-ów, np. poprzez zastosowanie ultradźwięków do poprawy stopnia elucji THM-ów przez metanol, uzyskując około 100 % odzyski oznaczanych substancji sorbowanych z wody na granulowanym węglu aktywnym [14]. Do desorpcji THM-ów z kolumnki adsorpcyjnej próbowano też wykorzystywać proces termodesorpcji, bądź do rozpuszczalnika organicznego, bądź bezpośrednio na kolumnę chromatograficzną (tzw. metoda on-line).

5. Metoda "Purge and Trap Injection" (PTI) – tzw. technika ekstrakcji gazem lotnych zanieczyszczeń z nielotnych lub trudno lotnych matryc, np. wody, gleby, minerałów, adsorbentów, ciał stałych itp. Wyekstrahowane gazem z badanej próbki, zamkniętej w specjalnym naczynku, w czasie  $10+100$  min, lotne składniki są adsorbowane na złożu adsorbentu lub wymrażane w kolumnie kapilarnej w temperaturze od  $-70$  do  $-100$  °C (chłodzonej ciekłym azotem), po czym są desorbowane przez bardzo szybkie ogrzanie do temperatury  $150+200$  °C (albo do rozpuszczalnika organicznego – technika off-line albo bezpośrednio na kolumnę klasyczną pakowaną lub kapilarną – technika on-line). Oczywiście technika on-line jest bardziej czuła, gdyż pozwala wprowadzić wszystkie wyekstrahowane składniki z matrycy na kolumnę chromatograficzną, podczas gdy w metodzie off-line wprowadza się tylko część próbki (z reguły  $0,001+0,002 \text{ cm}^3$  z  $0,5+1,0 \text{ cm}^3$  roztworu).

Na opisanych powyżej zasadach oparte są amerykańskie metody US EPA: 501, 502, 524, 601+604, 624 [4], stosowane do oznaczania lotnych zanieczyszczeń wody, w tym THM-ów.

Polegają one na ekstrakcji gazem obojętnym przez 11 min próbki wody ( $5+10 \text{ cm}^3$ ), wychwyceniu lotnych substancji na kolumnie o wymiarach  $25 \text{ cm} \times 2,7 \text{ mm}$ , wypełnionej 1 cm nośnika CHROMOSORB W z fazą OV-1 + 15 cm TENAXU GC i 8 cm silikażelu. Wychwycone składniki desorbuje się termicznie w 180 °C przez 4 min na kolumnę pakowaną wypełnioną 0,2 % CARBOWAXU 1500 na CARBOPACKU C. Po rozdzielaniu na kolumnie obecność i ilość poszczególnych THM-ów mierzy się za pomocą detektora ECD. W modyfikacjach tych metod zaleca się stosować kolumnkę adsorpcyjną napełnioną 200 mg CARBOPACKU B (około 7,5 cm) i 50 mg CARBOSIEVE S-III (1,5 cm), zaś do rozdzielania używać kolumny chromatograficznej kapilarnej typu ID VOCOL-TM, o długości 60 m i średnicy 0,75 mm (grubość filmu 4  $\mu\text{m}$ ). Metodą tą można oznaczać równocześnie 34 chlorowcozwiązki, zalecane obecnie do monitorowania w wodach przez amerykańskie normy EPA (od chlorometanu do dichlorobenzenu), z dokładnością do  $0,1+0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [15].

Istnieją też inne metody wydzielenia mikrozanieczyszczeń wody z wykorzystaniem np. membran półprzepuszczalnych – tzw. dializa. Stosuje się tu membrany polietylenowe o grubości  $0,025+0,075$  mm. Można tym sposobem zataczać od 10 do 1.000 razy analizowane składniki wody nawet do rozpuszczalników doskonale miesających się z wodą, np. metanolu. Ponieważ całkowita dializa trwa około 24 h, korzysta się z liniowej zależności % dializy od czasu, prowadząc proces przez około 2 h, otrzymując 50 % wymycie składników. Metodą tą można ilościowo wydzielać THM-y o stężeniu poniżej  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , korzystając z liniowych zależności przez ponad dwa rzędy wielkości procesu dializy. Technika ta może odegrać niepoślednią rolę w przyszłości.

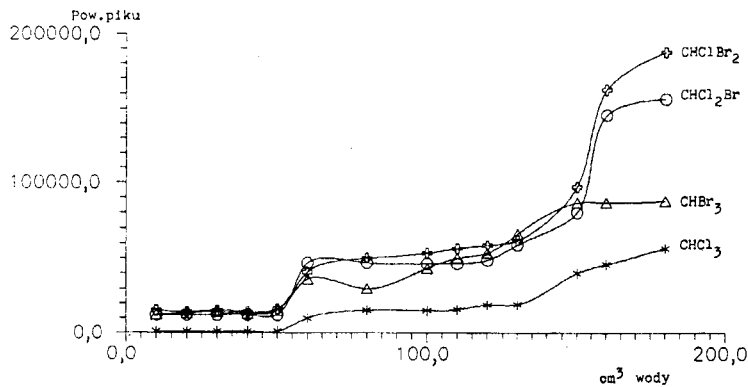
## Wyniki badań własnych

Autorzy niniejszego artykułu opracowali dwie metody oznaczania THM-ów w wodzie.

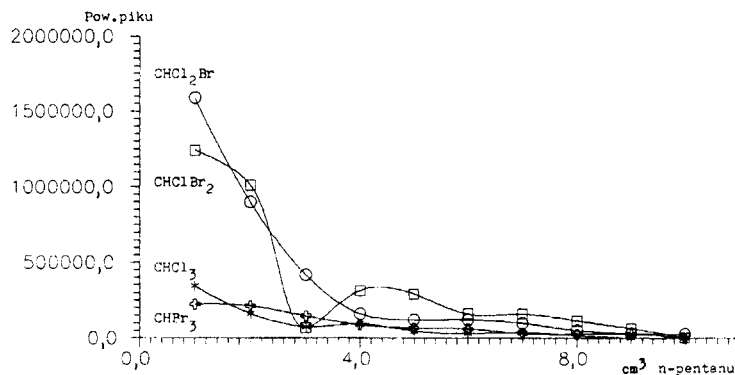
### Metoda I

Pierwsza polega na ich sorbowaniu z wody wodociągowej na węglach aktywnych, ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym i określeniu zawartości poszczególnych THM-ów za pomocą chromatografii gazowej z użyciem kolumn kapilarnych i detektora ECD, przy dodatku tzw. standardu wewnętrznego, w celu uzyskania odpowiedniej dokładności i powtarzalności metody analitycznej. Metodę tę oparto m.in. na własnym patencie [16], opracowanym na bazie sorbentów węglowych, produkowanych obecnie w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach.

W ramach prowadzonych badań wytypowano szereg sorbentów teoretycznie spełniających warunki dla sorpcji THM-ów z wody przy stężeniach realnie występujących w analizie (węgle aktywne, np. AKTIVKOHLE produkcji MERCK, CARBOPACK C, CARBOPACK B, CARBOPACK C-HT, CARBOPACK B-HT – produkcji SUPELCO, polimer porowaty AMBERLITE XAD-4). Spośród testowanych adsorbentów węglowych wybrano węgiel aktywny dla chromatografii, produkowany przez INS w Puławach. Węgiel ten posiada powierzchnię właściwą około  $1.050+1.100 \text{ m}^2/\text{g}$ , objętość porów  $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ , średni promień porów  $10,0+12,5$  angstromów oraz udział mikroporów poniżej 20+30 %. Ponadto węgiel ten poddawano procesowi ogrzewania w temperaturze 800 °C przez 8 godzin w strumieniu wodoru w celu usunięcia z jego powierzchni wszelkich lotnych zanieczyszczeń. Sorbent ten pakowano w kolumnkę adsorpcyjną (200 mg) pomiędzy dwie zatyczki porowate o 20  $\mu\text{m}$  otworach.



Rys. 1. Krzywe przebiecia kolumnienki adsorpcyjnej (200 mg węgla aktywnego) wodą o zawartości THM-ów  $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (3 ppb)



Rys. 2. Krzywe elucji THM-ów z kolumnienki adsorpcyjnej (200 mg węgla aktywnego) za pomocą n-pentanu z kolumnienki obsadzonej  $100 \text{ cm}^3$  wody o zawartości THM-ów  $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (3 ppb)

Dla kolumnienki tej wyznaczono krzywe sorpcji THM-ów z wody przy stężeniach  $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (rys.1) oraz krzywe elucji zaadsorbowanych THM-ów z powierzchni węgla za pomocą n-pentanu (rys.2) i n-hexanu. Z badań tych wynika, że objętości przebiecia dla poszczególnych THM-ów na badanym adsorbencie węglowym zawierają się w granicach  $600+850 \text{ cm}^3$  wody na 1 g adsorbentu, stąd dla 200 mg kolumnienki adsorpcyjnej proponuje się prowadzenie procesu sorpcji z objętości  $100 \text{ cm}^3$  wody, aby zapobiec przebieciu kolumnienki przez analizy. Z krzywych elucji rozpuszczalnikami organicznymi THM-ów zaadsorbowanych na badanym próbniku wynika, że niezbędne jest użycie  $6+7 \text{ cm}^3$  n-pentanu aby wymyć ilościowo oznaczane składniki (rys.2). W analizach rutynowych zaleca się stosowanie elucji nawet  $10 \text{ cm}^3$  rozpuszczalnika, aby w pełni wymyć wszystkie oznaczane składniki. Daje to dziesięciokrotne zatężenie oznaczanych składników. Podobny stopień odzysku THM-ów otrzymano na węglu aktywnym AKTIVKOHLE (o powierzchni właściwej  $1.250 \text{ m}^2/\text{g}$  i objętości porów ok.  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Natomiast dla węgla CARBOPACK (C, B, C-HT i B-HT) sprawność procesu zatężania była zdecydowanie niższa (prawdopodobnie z powodu dużo niższych powierzchni właściwych –  $15+100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ponadto adsorbenty te charakteryzują się bardzo słabymi właściwościami mechanicznymi co powoduje, że łatwo się kruszą i uniemożliwiają przepływ analizowanej wody przez kolumnkę analityczną. Dokładne odzyski poszczególnych THM-ów na różnych adsorbentach węglowych są zawarte w pracy [18].

Następnie zajęto się optymalizacją procesu rozdzielania chromatograficznego oznaczanych THM-ów. W tym celu posłużono się chromatografem gazowym firmy ERBA SCIENCE typu VEGA 6000 z detektorem ECD 400 i kolumną kapilarną typu SE-54 o długości 30 m, średnicy 0,32 mm i grubości filmu  $1,0 \mu\text{m}$ . Kolumna ta jest analogiczna z kolumnami typu DB-5, DB-624,

HP-1, CP-Sil, zalecanymi do tego typu analiz. Po przeprowadzonych badaniach zaleca się stosowanie następujących warunków analizy: temperatura  $40 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$ , następnie wzrost  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  do  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $10 \text{ min}$  w  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ; gaz nośny – hel, przepływ  $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$  (przepływ liniowy  $20+25 \text{ cm/s}$ ), gaz przemijający detektor (tzw. "make-up") – azot,  $25+40 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Obydwa te gazy poddawano procesowi dokładnego oczyszczania przy użyciu laboratoryjnego aparatu do odtleniania gazów, produkcji Zakładu Usług Innowacyjnych OMNISFERA w Gdańsku, pozwalającemu na otrzymanie gazów o zawartości zanieczyszczeń poniżej 1,5 ppm. Do analizy ilościowej używano integratora firmy HEWLETT PACKARD (do zliczania pola powierzchni pików i ich czasów retencji). Próbkę na chromatograf dozowano przy pomocy mikrostrzykawki  $0,01 \text{ cm}^3$  firmy SGE – objętość dozowana  $0,001 \text{ cm}^3$ .

Najpierw ustalono liniowość wskazań detektora używając roztworów wzorcowych THM-ów. W tym celu dozowano na chromatograf po  $0,001 \text{ cm}^3$  pentanowych roztworów THM-ów o stężeniach od  $0,3$  do  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Stwierdzono, że jest on liniowy w tym zakresie (dozowano  $0,001 \text{ cm}^3$  próbki czyli od  $0,3 \cdot 10^{19} \text{ }^6$  do  $0,1 \text{ pg}$  poszczególnych substancji). Sprawdzono czułość metody stwierdzając, że przy dozowaniu próbki  $0,001 \text{ cm}^3$  i integrowaniu pików o powierzchni powyżej 10.000 jednostek (przy poziomie szumów poniżej 1.000 jednostek) można analizować substancje o stężeniu około  $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $>0,1 \text{ ppb}$ ), a więc przy 10-krotnym zatężeniu THM-ów z wody można je oznaczać przy stężeniach około  $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $0,01 \text{ ppb}$ ). Wymaga to oczywiście bardzo dokładnego ustabilizowania układu chromatograficznego (kolumny i detektora) oraz używania bardzo czystych rozpuszczalników i czystej strzykawki o dokładnej powtarzalności dozowania. Dokładność metody została określona na poziomie 94 % (wartości wyników otrzymanych eksperymentalnie ilości substancji teoretycznie obecnej w roztworze  $\times 100 \%$ ). Z

Tabela 2. Powtarzalność analiz THM-ów z wody przy bezpośredniej ekstrakcji n-pentanem ( $1 \text{ cm}^3 + 10 \text{ cm}^3$ ) i ekstrakcji na 200 mg węgla aktywnego ze  $100 \text{ cm}^3$  wody i elucji  $10 \text{ cm}^3$  n-pentanu

Substancja analizowana	Czas retencji, min	Średnia pow. pików	Błąd analizy bez użycia wzorca wewnętrznego %	Błąd analizy z użyciem wzorca wewnętrznego $\text{CCl}_4$ ( $10^{-11} \text{ g/dm}^3$ ), %
$\text{CHCl}_3$	7,4	38.300	12,43	9,09
$\text{CCl}_4$	8,9	3.988.283	6,71	–
$\text{CHCl}_2\text{Br}$	10,2	201.589	15,17	8,51
$\text{CHClBr}_2$	12,9	699.193	10,77	4,02
$\text{CHBr}_3$	15,9	90.449	8,79	3,45
$\Sigma$ THM	–	–	11,79	6,26

analizy chromatogramów badających zawartości poszczególnych THM-ów uzyskane przez technikę bezpośredniej ekstrakcji n-pentanem z wody (stosunek n-pentanu:wody = 1:10) i analizę wykonaną metodą sorpcji THM-ów z  $100 \text{ cm}^3$  tego samego roztworu wodnego na kolumnie napełnionej 200 mg węgla aktywnego i ich ekstrakcji  $10 \text{ cm}^3$  tego samego n-pentanu wynika, że otrzymano wyraźnie wyższe zawartości poszczególnych THM-ów w badanej próbce przy użyciu tej drugiej techniki.

Następnie zbadano powtarzalność analiz metodą zateżania próbki przez ekstrakcję na próbniku z węglem aktywnym. W tym celu wykonano około 14 analiz i wyliczono procent rozrzutu otrzymanych rezultatów (maksymalne odchylenie pow.pik/średnią pow.pik  $\times 100$  %). Otrzymane rezultaty przedstawiono w tabeli 2. Ponieważ rozrzut wyników był stosunkowo duży (nawet powyżej 15 % dla  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ), postanowiono wprowadzić dodatek wzorca wewnętrznego – czyli dodatek do analizowanych roztworów stałej ilości innej substancji. Jako wzorec wewnętrzny zaproponowano tetrachlorek węgla ( $\text{CCl}_4$ ) o stężeniu  $10^{-9} \text{ g/dm}^3$  i przeliczanie wyników poszczególnych analiz na stałą wartość powierzchni tego wzorca. Wzorec wewnętrzny można dodawać albo do ekstraktu albo do badanej wody (należy wówczas stosować 10-krotnie mniejsze stężenie). Sprawność zateżania  $\text{CCl}_4$  zarówno w bezpośredniej ekstrakcji, jak i przy użyciu kolumnki ekstrakcyjnej jest równa niemal 100 % i może być to wykorzystywane do badania sprawności zateżania THM-ów z wody. Przy stosowaniu wzorca wewnętrznego powtarzalność analiz poprawi-

ła się, w niektórych przypadkach nawet ponad 2,5-krotnie (mieści się w granicach 3,5+9 %).

Należy zaznaczyć, że przy opracowywaniu tej statystyki brano pod uwagę wszystkie otrzymane wyniki, nie odrzucano wyników skrajnych, znacznie odbiegających od średniej, które mogły mieć znamiona wyniku przypadkowego. Z powyższych badań wynika, że dokładność metody wynosi  $94 \% \pm 9 \%$  (średnio  $94 \% \pm 6,26 \%$ ).

W ramach niniejszych badań wykonano szereg eksperymentów związanych z doбором rozpuszczalnika do ekstrakcji. Z danych literaturowych wynika, że do ekstrakcji THM-ów z sorbentów węglowych używano: n-pentan, n-hexan, izo-oktan, undekan, metylocyklohexan, toluen, ksylen, metanol, n-oktanol, disiarczek węgla oraz benzynę eterową. Z przyczyn technicznych nie wszystkie one mogą być wykorzystane w omawianej metodzie. Dla przykładu, n-hexan eluuje na zastosowanej kolumnie w tym samym czasie co chloroform i pomimo, że teoretycznie nie daje sygnału w detektorze ECD ( $10^7$  razy mniejszy niż trichlorowcowęglowodory – tabela 3), to skutecznie tłumy sygnał  $\text{CHCl}_3$  przy niskich jego stężeniach ( $>1 \text{ ppb}$ ), ponieważ występuje w ilości  $1 \mu\text{g}$  ( $10^8$  razy większej niż chloroform). Inne rozpuszczalniki, np. metanol, n-oktanol,  $\text{CS}_2$  dawały duże sygnały na ECD, przykrywające piki eluujących THM-ów. Z kolei inne odczynniki zawierały dość duże ilości zanieczyszczeń aktywnych w detektorze ECD, interferujące z pikami THM-ów (chlorowco-, siarkozwiązki).

Interesujące wydaje się zastosowanie dodekanu i metylocykloheksanu, ponieważ z danych literaturowych wynika, że są one skuteczniejszymi eluentami niż n-pentan. Niestety nie dysponowano tymi rozpuszczalnikami o odpowiedniej czystości, a posiadane rozpuszczalniki dawały zbyt dużą ilość pików na chromatogramie, interferujących z oznaczanymi substancjami. Obecnie prowadzone są próby ich oczyszczenia, jednakże rezultaty nie są jeszcze w pełni zadowalające (zawartość zanieczyszczeń musi być poniżej  $10^{-11} + 10^{-12} \text{ g/dm}^3$ ).

Sformułowano szereg uwag ogólnych, które muszą być brane pod uwagę przy prowadzeniu analiz:

- metoda pobierania średniej próbki wody (projekt PN na podstawie normy ISO),

- metoda utrwalania średniej próbki: przechowywanie próbek w szklanym naczyniu, z ciemnego szkła, napełnionym pod sam korek aby uniknąć ulatniania THM-ów, z dodatkiem odczynnika wiążącego wolny chlor w wodzie (kwas askorbinowy lub tiosiarczan sodu – roztwór 3 %); próbka umieszczona w temperaturze poniżej  $4^\circ \text{C}$ , bez dostępu światła),

- przy wszelkich operacjach z analizowaną wodą unikać jej kontaktu z polimerami (np. korkami plastikowymi, rurkami, naczyniami plastikowymi, ponieważ mogą one być źródłem emisji chlorowcowęglowodorów lub adsorbować na powierzchni w sposób wyraźny THM-y),

- należy sporządzać roztwory wzorców w innym pomieszczeniu (a także przechowywać opakowania wzorców w innych pomieszczeniach), ponieważ ich emisja do powietrza powoduje wyraźny wzrost zawartości analizowanych składników w badanej próbce (oraz zanieczyszczanie rozpuszczalników organicznych),

- czystą wodę do przyrządzania roztworów wzorcowych należy otrzymywać przez gotowanie wody redestylowanej w naczyniach kwarcowych, przy przepływie spektralnie czystego gazu ( $\text{He}$  lub  $\text{N}_2$ ,  $100 + 200 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) w czasie około 60 min. Następnie wodę tę należy studzić przy przepływie gazu barbotującego (przepływ może być zredukowany o połowę) i przetrzymywać w naczyniu ze szczelnym, doszlifowanym korkiem.

Tabela 3. Względna wielkość sygnału detektora ECD ( $E_{rel}$ ) dla chlorowcowiązków w odniesieniu do chlorobenzenu ( $E_{rel}=100$ )

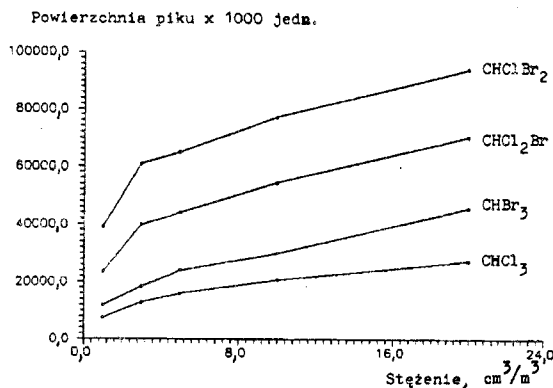
Substancja	$E_{rel}$
Chlorobenzen	100
Węglowodory	0,1+1
Estry i alkohole	1+10
Alifatyczne alkohole, ketony, aldehydy, aminy, estry	1+100
Aromatyczne alkohole, ketony, aldehydy, aminy, estry	100+100.000
Mono-fluoropochodne	0,1+1
Di-fluoropochodne	1+10
Tri-fluoropochodne	5+100
Poli-fluoropochodne	10+10.000
Mono-chloropochodne	1+20
Di-chloropochodne	100+1.000
Tri-chloropochodne	10.000+10.000
Poli-chloropochodne	100.000+1.000.000
Mono-bromopochodne	100+1.000
mono-jodopochodne	10.000+1.000.000
Di-jodopochodne	100.000+1.000.000
Mono-nitropochodne	10.000+100.000

## Metoda II

Druga metoda oznaczania THM-ów w wodzie pitnej polega na użyciu urządzenia do PTI zainstalowanego na chromatografie gazowym, wyposażonym w detektor ECD i kolumnę kapilarną (w badaniach stosowano urządzenie firmy CHROMPACK). Zasadę działania urządzenia do wydzielenia, wymrażania i dozowania substancji lotnych (PTI) przedstawiono i omówiono w pracy [18]. W zależności od stężenia próbki, czas wychwytywania składników można prowadzić od 1 do 99 minut. Proces wydmuchiwania analizowanych substancji z wody można prowadzić w dwojaki sposób: albo tak długo, aż wszystkie lotne substancje z próbki zostaną wyekstrahowane gazem, albo w ściśle określonych warunkach prowadzić proces wydmuchiwania lotnych składników w dokładnie określonym czasie, aby otrzymywać powtarzalną, równowagową ich ekstrakcję. Obydwie te metody wymagają użycia roztworów wzorcowych do kalibracji, ale metoda pełnego odzysku ma dwie podstawowe wady: istnieje możliwość sublimacji, a tym samym uciekania wymrożonych substancji z kolumnki kapilarnej przy zbyt długim procesie ich kolekcji, a ponadto proces trwa stosunkowo długo i jest zależny od stężenia substancji w badanym roztworze. Dlatego do oznaczania, podobnie jak w normach US EPA, zaproponowano proces równowagowej ekstrakcji THM-ów z wody w ściśle określonych warunkach i w ściśle określonym czasie.

Przeprowadzono wiele pomiarów mających na celu wyznaczenie krzywych kalibracyjnych dla różnych stężeń roztworów wodnych THM-ów. Zmieniano zarówno ilość próbki wody pobieranej do analizy (od 0,04 do 5 cm<sup>3</sup>), czas prowadzenia procesu kolekcji par THM-ów (od 10 do 20 min), szybkość przepływu gazu barbotującego (od 10 do 40 cm<sup>3</sup>/min), jak i temperaturę termostatu, w jakiej znajduje się analizowana próbka (20+60 °C). Z analizy otrzymanych rezultatów zaproponowano zastosowanie następujących warunków prowadzenia procesu ekstrakcji THM-ów z roztworów wodnych:

- dla stężeń THM-ów w zakresie 3+30 µg/dm<sup>3</sup> (3+30 ppb) objętość próbki wody powinna wynosić 1 cm<sup>3</sup>,
- dla próbek wody o stężeniu THM-ów w granicach 0,03+3,0 mg/dm<sup>3</sup> (0,03+3,0 ppb) należy użyć próbki o objętości 1+5 cm<sup>3</sup>,
- temperatura ekstrakcji gazem próbki w naczynku pomiarowym 25 °C,
- przepływ gazu przez próbkę 20 cm<sup>3</sup>/min,
- czas wychwytywania składników próbki 12 min,

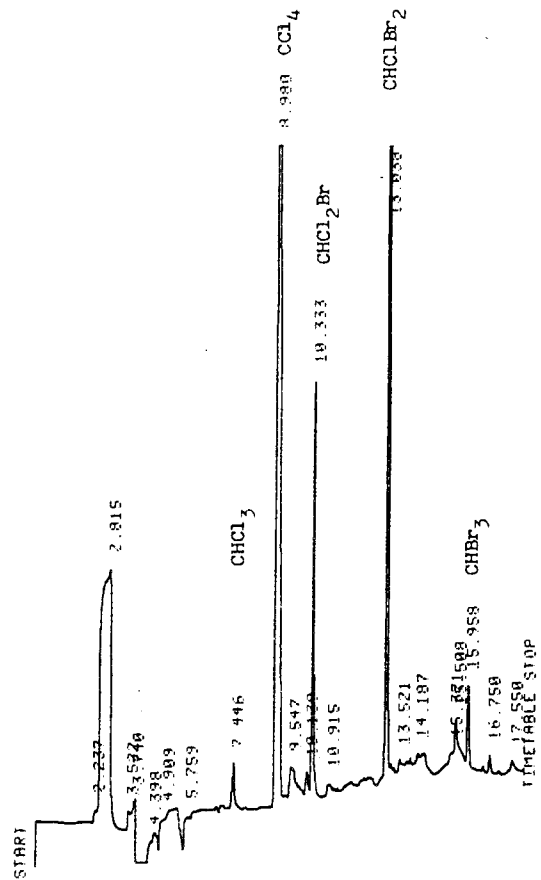


Rys.3. Krzywe kalibracyjne oznaczania THM-ów w wodzie metodą PTI (temperatura roztworu 25 °C, przepływ gazu barbotującego 20 cm<sup>3</sup>/min, czas analizy 12 min, wielkość próbki 1 cm<sup>3</sup>)

- temperatura wymrażania kapilary -100 °C,
- desorpcja próbki w temperaturze 200 °C,
- czas desorpcji próbki 10 min.

Wybór takich warunków wynikał z faktu, że przy tak dobrych parametrach procesu otrzymywano krzywe kalibracyjne najbardziej zbliżone do liniowych (rys.3). Stosowanie zbyt krótkich czasów kolekcji par daje nieliniowe krzywe kalibracyjne; przy długim procesie wymrażania (ponad 20+25 min) obserwuje się spadek ilości oznaczanych THM-ów, prawdopodobnie na skutek ich uciekania z wymrażanej kolumnki kapilarnej. Podwyższanie temperatury próbki w naczynku pomiarowym powoduje teoretycznie wzrost ilości barbotowanych par THM-ów, ale i wzrost ilości wody, która osadza się w kriostacie (w -15 °C) i może sorbować oznaczane substancje.

Należy zaznaczyć, że powyższe parametry procesu wydzielenia i zateżania par THM-ów z roztworów wodnych zależą niewątpliwie od rodzaju i budowy urządzenia do PTI. Dlatego też mogą one stanowić pewne wytyczne przy optymalizacji procesu analitycznego na innych urządzeniach tego typu, ale dokładny ich dobór wymaga sprawdzenia ich eksperymentalnie. Tak prowadzony proces pozwala wyekstrahować około 50 % oznaczanych składników z próbki 5 cm<sup>3</sup>. Otrzymuje się tu wielkość wprowadzanej próbki na chromatograf rzędu 1+100 ng dla poszczególnych składników (wobec 0,01+1,0 ng w trakcie ekstrakcji próbki n-pentanem z kolumnki sorpcyjnej), przez co metoda jest około 100-krotnie czulsza; można oznaczać stężenia poszczególnych



Rys.4. Chromatogram wody wodociągowej z dodatkiem wzorca wewnętrzne-go CCl<sub>4</sub> 1,6·10<sup>-9</sup> g/dm<sup>3</sup> po zateżeniu 100 cm<sup>3</sup> próbki na kolumnie 200 mg węgla aktywnego i ekstrakcji 10 cm<sup>3</sup> n-pentanem

