

钱 云,仇栋梁,张丽君,等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法测定水样中氯苯类化合物[J]. 江苏农业科学,2013,41(8):317-318.

吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法测定 水样中氯苯类化合物

钱 云¹,仇栋梁²,张丽君¹,张占恩¹

(1. 苏州科技学院江苏省环境科学与工程重点实验室,江苏苏州 215000; 2. 江苏康达检测技术有限公司,江苏苏州 215000)

摘要:采用吹扫捕集技术富集浓缩样品中的氯苯类化合物,经气相色谱分离后,利用质谱检测器进行分析测定,建立了同时测定水中 6 种氯苯类化合物的方法。测定结果表明:当水样体积为 5.0 mL,吹扫温度为 40 ℃,吹扫时间为 11 min 时,6 种氯苯类化合物的标准曲线线性关系良好,相关系数为 0.999 7~0.999 9,检出限为 0.02~0.08 μg/L,实际水样的平均加标回收率为 93.7%~101.6%,相对标准偏差(RSD)为 2.16%~4.38% (n=6),该方法操作简单、检出限低,适合于水中 6 种氯苯类化合物的同时测定。

关键词:吹扫捕集;气相色谱/质谱联用法;氯苯类化合物;水样

中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)08-0317-02

氯苯类化合物及其衍生物是染料、化工、制药等行业中广泛应用的化工原料和有机溶剂,是一类疏水性的有机污染物,化学性质比较稳定^[1]。这类化合物对人体的皮肤、结膜和呼吸器官有刺激作用,一旦进入人体,会在脂肪组织中发生蓄积作用,危害很大,严重时抑制神经中枢系统,甚至损害肝脏和肾脏,大多具有致癌、致畸、致突变特性,被很多国家列入环境优先控制污染物^[2-5]。目前,采用溶剂萃取-气相色谱测定水中氯苯类化合物的方法居多,但是这种方法需要消耗大量的有机溶剂,且萃取液常常出现乳化现象,既浪费试剂,操作又不方便,还容易引进误差^[6]。吹扫捕集技术不使用有机溶剂、浓缩倍数高,且可测定的范围较宽,目前已成为水中挥发性有机物测定的有效方法;气相色谱/质谱(GC/MS)联用技术能对多种组分同时进行定性、定量分析^[7-15]。本研究利用吹扫捕集技术对水中的 6 种氯苯类化合物(氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯)进行浓缩,再用 GC/MS 进行定性、定量分析,试验结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

(1)仪器:GC/MS-QP 2010 plus 型气相色谱/质谱联用仪(配有自动进样器,日本岛津公司),Teledyne tekmar atomx 3100 型吹扫捕集浓缩器(美国 Tekmar 公司),Trap Vocabr 3000 捕集柱,5 mL 水样注射器(安捷伦科技有限公司),Milli-Q 纯水器(法国 Millipore 公司)。(2)试剂:6 种氯苯类混合标准溶液(250 mg/L),包括氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,2,3-三氯苯,购自国家环保总

局标准样品研究所;移取氯苯类混合标准溶液 0.4 mL,用甲醇定容至 10 mL,得到浓度为 10 mg/L 的 6 种氯苯类化合物的标准储备液。试验用水为无挥发性有机物纯水。

1.2 吹扫捕集条件

吹扫时间为 11 min,流量为 40 mL/min,温度为 40 ℃;解吸时间为 2 min,流量为 300 mL/min,温度为 250 ℃;烘焙时间为 2 min,流量为 100 mL/min,温度为 230 ℃。

1.3 GC/MS 条件

色谱条件:Rtx-624 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×1.8 μm);载气为高纯氮气(纯度>99.999%),流速为 1.59 mL/min;分流进样,分流比为 10:1;进样口温度为 230 ℃,检测器温度为 250 ℃;柱温采用程序升温,初始温度 40 ℃(保持 2 min),以 20 ℃/min 升到 220 ℃(保持 7 min)。

质谱条件:电离方式为电子轰击(EI 离子源),离子源温度为 200 ℃,接口温度为 230 ℃,扫描范围为 35~300 amu。

1.4 试验方法

用水样注射器移取 5 mL 标准溶液或样品溶液,注入吹扫捕集装置中的吹扫管中,按照“1.2”节、“1.3”节中的仪器试验条件进行吹扫捕集、色谱分离和测定,以保留时间和特征离子定性、峰面积定量。6 种氯苯类化合物的保留时间和特征离子见表 1,上述分析条件下的标准色谱图见图 1,6 种氯苯类化合物的分离情况良好。

表 1 6 种氯苯类化合物的保留时间和特征离子

分析物名称	保留时间(min)	定量离子(m/z)
氯苯	3.089	112
1,3-二氯苯	4.016	146
1,4-二氯苯	4.828	146
1,2-二氯苯	5.426	146
1,2,4-二氯苯	6.417	180
1,2,3-三氯苯	7.769	180

2 结果与分析

2.1 吹扫时间的选择

将解吸时间固定为 2 min,对同一浓度的标准溶液进样分

收稿日期:2013-02-05

作者简介:钱 云(1988—),女,江苏姜堰人,硕士研究生,主要从事环境监测及前处理技术研究。E-mail:qianyun0613@126.com。

通信作者:张占恩,教授,硕士生导师,主要从事环境污染物分析检测技术研究。E-mail:zhanenzhang@126.com。

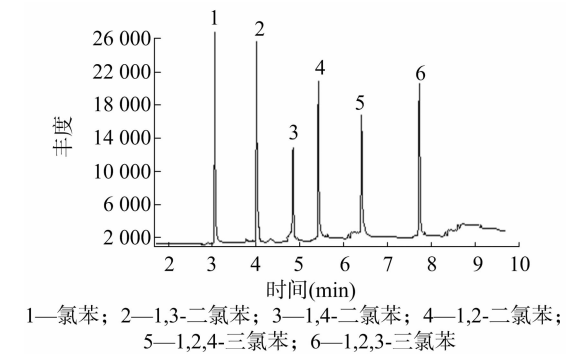


图1 6种氯苯类化合物的标准选择离子色谱

析,比较吹扫时间分别为7、8、9、10、11、12 min时峰面积的大小。当吹扫时间为11 min时,峰面积达到最大,11 min以后,峰面积不再随着时间的延长而增大。

表2 6种氯苯类化合物的标准曲线相关系数、检出限、加标回收率和相对标准偏差

分析物名称	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	水样浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均加标回收率 (%)	相对标准偏差 ($n=6, \%$)
氯苯	0.15~5.0	0.999 9	0.04	0.18	95.6	2.16
1,3-二氯苯	0.1~5.0	0.999 9	0.02	0.32	97.5	2.93
1,4-二氯苯	0.1~5.0	0.999 9	0.03	0.21	93.7	3.18
1,2-二氯苯	0.2~5.0	0.999 9	0.08	0.28	101.6	2.27
1,2,4-二氯苯	0.2~5.0	0.999 7	0.08	0.53	98.7	4.38
1,2,3-三氯苯	0.2~5.0	0.999 9	0.08	0.36	94.0	3.65

2.4 实际样品的测定

利用本方法对采集自某水厂经过加氯消毒后的出厂水进行测定,结果表明:氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯的含量分别为0.18、0.32、0.21、0.28、0.53、0.36 $\mu\text{g/L}$ 。该样品中6种氯苯类化合物的含量均未超出GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定的限值。对该水样进行加标试验,通过6次平行试验得到了6种氯苯类化合物的平均加标回收率及相对标准偏差(RSD),平均加标回收率为93.7%~101.6%(表2)。

3 小结

本研究采用吹扫捕集技术与GC/MS相结合的方法测定了水中的6种氯苯类化合物,方法操作简单、方便快捷,能在短时间内得出定性、定量分析结果,检出限低,准确度和精密度高,可实现基线分离,且不受水样基体干扰,适合突发公共卫生事件等应急任务中水中氯苯类化合物的快速分析测定。

参考文献:

[1] 彭敏,周亚民,祝慧. 饮用水中氯苯类化合物的吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定法[J]. 环境与健康杂志,2008,25(3): 253-254.
[2] 卢明伟. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中苯系物[J]. 化学分析计量,2008,17(2): 25-27.
[3] 张磊,杨光冠,张占恩. 吹扫-捕集/气相色谱-质谱测定废水中苯胺类化合物的研究[J]. 苏州科技学院学报:工程技术版, 2008,21(2): 39-41,45.
[4] 张丽萍,张占恩. 吹扫捕集-GC-MS测定废水中的硝基氯苯[J]. 环境污染与防治,2007,29(4): 306-330.
[5] 姚浔平,李继革,姚珊珊. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中苯系

2.2 解吸时间的选择

将吹扫时间固定为11 min,分别解吸1、1.5、2、3、4 min,结果表明:解吸2 min时,峰面积达到最大,且不再随解吸时间的延长而增大。

综合考虑峰面积和分析时间,选择吹扫时间为11 min,解吸时间为2 min。

2.3 标准曲线与检出限

以无挥发性有机物纯水为溶剂,用移液管逐级稀释标准储备液(10 mg/L)至0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$;准确吸取5 mL配制好的系列浓度的标准溶液,用“1.4”节的试验方法进行测定,以峰面积对相应组分的浓度进行线性回归分析。绘制6种氯苯类化合物的标准曲线,得到各组分的线性方程、相关系数、检出限(以3倍信噪比计算,即 $S/N=3$),结果见表2。

物研究[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(4): 742-743.
[6] 江桂斌. 环境样品前处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
[7] 杨桂朋,陆晓兰,宋贵生,等. 吹扫-捕集-气相色谱法测定海水中氯甲烷和溴甲烷[J]. 分析化学,2010,38(5): 719-722.
[8] Zhao R S, Cheng C G, Yuan J P, et al. Sensitive measurement of ultra-trace phenols in natural water by purge-and-trap with in situ acetylation coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007,387(2): 687-694.
[9] Huybrechts T, Dewulf J, Moerman O, et al. Evaluation of purge-and-trap-high-resolution gas chromatography-mass spectrometry for the determination of 27 volatile organic compounds in marine water at the $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ concentration level[J]. Journal of Chromatography A, 2000,893(2): 367-382.
[10] 张雪梅. 吹扫捕集气相色谱-质谱联用测定水中挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(9): 2167-2168.
[11] 彭敏,刘传生,李永梅. 吹扫捕集/GC-MS联用测定水中26种挥发性有机物[J]. 供水技术,2010,4(2): 55-57.
[12] 李义,董建芳,张宇. 地下水中挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定[J]. 岩矿测试,2010,29(5): 513-517.
[13] Selyanchyn R, Korposh S, Matsui T, et al. Purge and trap sampling coupled to curie point thermal desorption for the detection of parts per trillion 2,4,6-trichloroanisole in water[J]. Chromatographia, 2010,71(3/4): 317-321.
[14] 刘盛田. 吹扫捕集气相色谱法测定饮用水中多种卤代烃[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(10): 2450-2452.
[15] Joana L, Bilbao U, Vallejo A, et al. Multi-simplex optimisation of the purge-and-trap preconcentration of volatile fatty acids, phenols and indoles in cow slurries[J]. Chromatographia, 2008,67(1/2): 93-99.