

SPE - GCMS 法分析饮用水源水中痕量半挥发性有机物

王海棠, 刘浩

(徐州市环境监测中心站, 江苏 徐州 221006)

摘要:采用 C18 固相萃取柱富集, 乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮混合溶剂以 1:1:1 比例洗脱、自动固相萃取的前处理方法, 气相色谱质谱连用, 分析水源水中 33 种半挥发性有机物, 并与液液萃取前处理方法进行比较。结果表明: 在 500 ~ 5 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 33 种 SVOC 线性良好, 相关系数 >0.990 , 回收率为 70.1% ~ 114.2%, 相对标准偏差为 2.4% ~ 13.4%, 方法检出限为 0.06 ~ 0.25 $\mu\text{g/L}$; 而且该方法较液液萃取, 检出样品种类多。适用于饮用水源水中半挥发性有机物的监测。

关键词:固相萃取; GCMS; 水源水; 半挥发性有机物

中图分类号: X832; O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)04 - 0020 - 04

Analysis of Trace Semi-volatile Organic Compounds from Drinking Source Water Using SPE - GCMS Technique

WANG Hai-tang, LIU Hao

(Xuzhou Environmental Monitoring Center, Xuzhou, Jiangsu 221006, China)

Abstract: A GCMS method was established for detecting 33 trace semi-volatile organic compounds (SVOCs) in drinking source water. Samples were treated with C18 automated solid phase extraction (SPE) and eluted by a mixed solvent of CH_2Cl_2 , ethyl acetate and acetone. This method was compared with the liquid-liquid extraction (LLE) pretreatment method. The results showed that good linearity was obtained in the range of 500 ~ 5 000 $\mu\text{g/L}$ for 33 SVOC with the correlation coefficient higher than 0.990. The recovery was between 70.1% and 114.2%. The relative standard deviation was between 2.4% and 13.4%. The method detection limit was between 0.06 and 0.25 $\mu\text{g/L}$. Compared with LLE, this method could detect more kinds of samples. It was suitable for monitoring SVOC in drinking water.

Key words: SPE; GCMS; Source water; Semi-volatile organic compounds

饮用水源水往往受到工业废水、农药和日用化学品等各种有机物的污染, 其中有苯胺类、硝基苯类、氯苯类、苯酚类、农药类、酞酸酯类、多环芳烃等, 挥发性较差、不容易降解, 多具有“三致”效应, 部分具有生殖和神经毒性, 严重危害人体健康。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中明确将上述有机物列入限制范围。因此对饮用水源水中痕量半挥发性有机物 (SVOC) 尤其是检出率较高的有机物监测的研究就显得非常必要。

水中 SVOC 来源不同、性质各异、而且挥发性较差, 不能像挥发性有机物那样通过吹扫捕集来同时测定^[1-2], 常用的方法是将其分类, 液液萃取浓缩后, 选用不同的气相色谱检测器分别测定, 不仅费时费力, 而且有机溶剂用量大、样品处理复杂, 还

容易形成两种溶剂之间的界面孔化现象, 造成目标产物损失, 分离纯化操作困难。为了省去不同有机物由于性质不同而需要不同萃取条件、使用不同仪器分开检测的烦琐步骤, 现建立固相萃取技术 (SPE) 与气质 (GCMS) 联用的方法, 同时测定水中 33 种不同类别的 SVOC。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890A - 5975C 气质联用仪 (Agilent 公司, 美国), 配 EI 源, 带 7693 自动进样器, 分流/不分流进

收稿日期: 2016 - 02 - 22; 修订日期: 2016 - 03 - 21

作者简介: 王海棠 (1983—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事环境中有机类污染物分析及研究工作。

样口;Agilent DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细柱;DIONEX Auto Trace 280 SPE,带六路萃取通道;自动氮吹浓缩仪(Caliper公司,美国)。

二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷、甲醇均为 HPLC 级,购自 Merck 公司;NaCl (优级纯)在 350 °C 下加热 6 h;无水硫酸钠 (优级纯)在 400 °C 下加热 6 h;超纯水 (屈臣氏公司);阿特拉津 (100 mg/L),8 种有机氯农药 (100 mg/L) 和 24 种半挥发性有机物 (500 mg/L),氘代菲 (2 000 mg/L,为内标物),均购自百灵威公司。

1.2 仪器分析条件

进样口温度 240 °C;程序升温:50 °C 保持 4 min,以 8 °C/min 升至 110 °C,保持 2 min,以 10 °C/min 升至 280 °C,保持 4 min;传输杆温度 280 °C。载气 (He) 流速 1.2 mL/min;进样量 1 μL;不分流进样。离子源温度 230 °C;四级杆温度 150 °C;全扫描 (Scan);扫描离子范围 (*m/z*):50 ~ 450;电子能量 70 eV;溶剂延迟 6 min。

1.3 样品前处理条件

龙庆云等^[3]认为,在水样中加入适量的盐类,有利于消除萃取过程中的乳化现象,提高 SVOC 在有机相和水相中的分配比,使其更快达到分配平衡;刘晓茹^[4]、誉循仪^[5]等研究证实,在水样中加入适量有机改性剂有利于提高 SVOC 回收率,而且非极性化合物回收率随甲醇量增加而增加。由于本研究分析的大都为非极性有机物,故在每升水样中加入 0.5 g NaCl 和 5 mL 甲醇进行萃取。自动固相萃取的具体过程见表 1。

表 1 自动固相萃取方法

步骤	条件
活化	分别用 5 mL 乙酸乙酯、10 mL 甲醇、10 mL 超纯水以 10 mL/min 活化萃取柱
上样	1L 水样 (用 HCL 调节 pH 值 = 7) 加入 5 mL 甲醇混匀,以 10 mL/min 过柱
干燥	高纯氮气吹 10 min
洗脱	分别用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 二氯甲烷、5 mL 丙酮以 3 mL/min 进行洗脱
吹脱	高纯氮气吹 10 min

2 结果与讨论

2.1 线性范围

将 33 种 SVOC 标准溶液用甲醇配成 500, 1 000, 2 000, 3 000 和 5 000 μg/L 的标准溶液系

列,气质联用进行检测,对所得结果进行线性拟合。结果显示,33 种 SVOC 在 500 ~ 5 000 μg/L 范围内,线性良好,相关系数为 0.992 1 ~ 0.999 5。

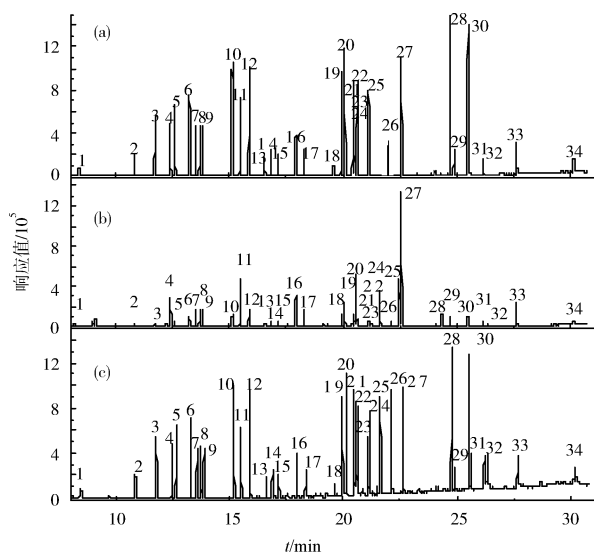
2.2 自动固相萃取条件选择

2.2.1 样品 pH 值选择

现用调节水样的 pH 值,比较中性、酸性 (pH 值 < 2) 和碱性 (pH 值 > 12) 3 种条件下 33 种 SVOC 的回收率。研究显示:与中性条件相比,碱性条件下酚类物质回收率较低 (< 50%),酸性条件下苯胺类物质回收率较低 (约为 40%)。分析可能是由于酚类属于酸性物质,在碱性环境容易电离成离子态,而苯胺类物质在酸性条件下会成盐,故而萃取效率较低^[6]。因此,为了兼顾各类 SVOC 的回收率,在过柱前应将水样调至中性。

2.2.2 洗脱剂的选择

现分别以 1:1:1 的乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮和 1:1 的二氯甲烷、丙酮为洗脱剂,对 600 μg/L 的 SVOC 标准溶液进行洗脱,洗脱效果见图 1 (a) (b) (c),图中各化合物峰号同表 2。



(a) 1:1:1 的乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮洗脱;(b) 1:1 的二氯甲烷、丙酮洗脱;(c) 无洗脱,直接进样扫描

图 1 不同洗脱方法对 SVOC 回收率的影响

由图 1 可见,以 1:1:1 的乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮洗脱的效果与 600 μg/L 的 SVOC 标准溶液直接进行质谱扫描的图谱基本一致,而 1:1 的二氯甲烷、丙酮为洗脱剂洗脱得到的大部分化合物的响应峰值则明显 < 600 μg/L 的 SVOC 标准溶液直接进行质谱扫描的峰值。通过定量计算,用 3 种溶剂混

表2 SVOC的线性参数、检出限、精密度和回收率^①

峰号	化合物名称	线性范围 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关系数	低浓度回收率/%	低浓度相对标准偏差/%	高浓度回收率/%	高浓度相对标准偏差/%	方法检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	苯胺	500 ~ 5 000	0.992 1	101.1	8.1	92.5	6.2	0.15
2	硝基苯	500 ~ 5 000	0.992 4	71.2	6.1	80.1	4.2	0.12
3	1,3,5-三氯苯	500 ~ 5 000	0.992 5	70.3	10.1	81.2	5.6	0.19
4	2,4-二氯苯酚	500 ~ 5 000	0.993 5	75.2	13.1	85.2	9.1	0.25
5	1,2,4-三氯苯	500 ~ 5 000	0.992 2	72.7	6.1	80.1	5.4	0.12
6	1,2,3-三氯苯	500 ~ 5 000	0.996 4	75.6	5.6	78.6	6.9	0.11
7	间硝基氯苯	500 ~ 5 000	0.999 1	114.2	10.2	102.3	8.1	0.19
8	对硝基氯苯	500 ~ 5 000	0.999 2	112.2	11.2	101.2	5.7	0.21
9	邻硝基氯苯	500 ~ 5 000	0.999 5	104.2	6.9	92.4	6.5	0.13
10	1,2,3,5-四氯苯	500 ~ 5 000	0.999 2	75.2	8.5	75.9	8.4	0.16
11	1,2,4,5-四氯苯	500 ~ 5 000	0.999 4	75.4	4.9	80.1	6.3	0.09
12	2,4,6-三氯苯酚	500 ~ 5 000	0.992 5	77.5	6.2	79.6	8.4	0.12
13	1,2,3,4-四氯苯	500 ~ 5 000	0.999 2	72.5	5.2	82.6	6.5	0.10
14	对二硝基甲苯	500 ~ 5 000	0.990 1	102.5	3.4	95.2	7.2	0.06
15	间二硝基甲苯	500 ~ 5 000	0.990 4	97.6	9.1	98.2	6.3	0.17
16	邻二硝基甲苯	500 ~ 5 000	0.993 6	88.9	10.9	96.3	5.4	0.21
17	2,4-二硝基甲苯	500 ~ 5 000	0.992 5	106.3	6.9	102.5	6.9	0.13
18	2,4-二硝基氯苯	500 ~ 5 000	0.991 4	105.3	4.5	82.3	8.9	0.08
19	α -六六六	500 ~ 5 000	0.995 4	104.4	6.2	95.6	8.4	0.12
20	2,4,6-三硝基甲苯	500 ~ 5 000	0.999 1	70.1	6.9	82.5	5.4	0.13
21	六氯苯	500 ~ 5 000	0.991 0	110.1	6.4	96.3	7.6	0.12
22	阿特拉津	500 ~ 5 000	0.992 1	114.1	10.8	102.3	5.6	0.20
23	β -六六六	500 ~ 5 000	0.997 1	102.4	11.2	101.4	2.4	0.21
24	五氯酚	500 ~ 5 000	0.990 1	104.2	12.6	95.2	8.6	0.24
25	δ -六六六	500 ~ 5 000	0.990 1	98.2	13.4	79.6	3.4	0.25
26	γ -六六六	500 ~ 5 000	0.992 6	70.5	6.8	79.3	5.6	0.13
27	氘代菲 ^①							
28	邻苯二甲酸二丁酯	500 ~ 5 000	0.990 1	92.5	5.9	80.1	8.6	0.11
29	<i>p,p'</i> -DDE	500 ~ 5 000	0.987 9	75.8	6.4	81.5	9.6	0.12
30	<i>o,p'</i> -DDD	500 ~ 5 000	0.992 1	79.5	5.1	82.5	8.2	0.10
31	<i>p,p'</i> -DDD	500 ~ 5 000	0.988 9	105.6	6.9	92.4	6.4	0.13
32	<i>p,p'</i> -DDT	500 ~ 5 000	0.992 0	80.8	9.6	102.3	5.1	0.18
33	邻苯二甲酸二辛酯	500 ~ 5 000	0.990 1	96.3	5.6	83.4	2.5	0.11
34	苯并(a)芘	500 ~ 5 000	0.985 4	70.1	6.9	85.1	3.9	0.13

①由于氘代菲为内标物,故表中无氘代菲数据

合洗脱时,各组分均能达到较好的回收,而用二氯甲烷和丙酮以1:1混合洗脱时,苯胺、硝基苯及硝基甲苯类物质的回收率只有30%~50%,部分有机氯农药、阿特拉津和酚类物质甚至无回收,这与卞占强等^[7]研究结果一致。故洗脱剂选择为1:1:1的乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮。

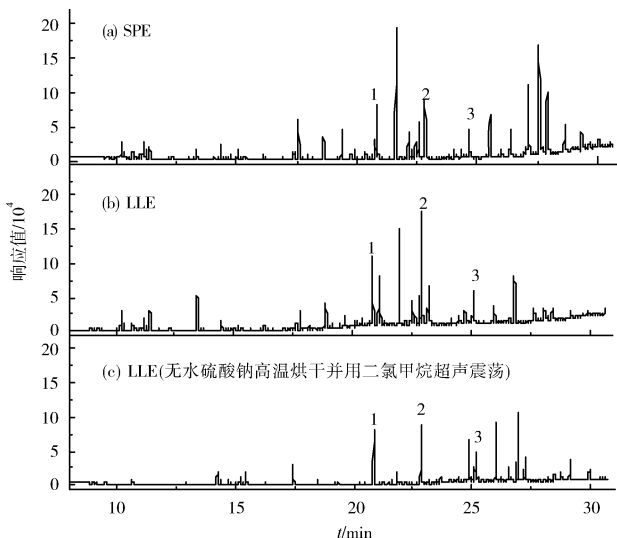
2.3 2种不同前处理方法比较

在实际水样中加入邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯,分别采用自动固相萃取(SPE)和液液萃取(LLE)2种方式萃取后检测,结果见图2(a)(b)(c)。

由图2可见,SPE检出的化合物种类较多,约

30种,主要有醚类、直链烃类、非直链烃类、酚类、邻苯二甲酸酯类等,这与周雯等^[8]检测结果一致;通过定量计算,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的检出质量浓度分别为2.5和0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$,回收率分别为92.4%和95.3%。而LLE检出物质种类较少,约20种,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的检出质量浓度分别为4.1和1.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,回收率分别为150.0%和142.0%。造成两种方法检出差异,一方面,可能是由于SPE过程用1:1:1的乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮混合溶剂进行洗脱,对极性和非极性物质都有很好的溶解性,大部分有机物都能被洗脱下来,所以检出种类较多;另一方

面,可能是由于 LLE 过程中使用溶剂量和无水硫酸钠较 SPE 量大,而乙酸乙酯等溶剂对邻苯二甲酸酯类空白值贡献率较大^[9],无水硫酸钠经高温烘过,仍需二氯甲烷超声震荡,干扰才可降至检出限以下^[10]。



1—一氯代菲,2—邻苯二甲酸二丁酯,3—邻苯二甲酸二辛酯。

图2 自动固相萃取和液液萃取前处理检出样品

当将无水硫酸钠高温烘干并用二氯甲烷超声震荡时,再按照 LLE 过程进行水样萃取,得到两种酯类回收率分别为 110.2% 和 105.6%,水样中两种酯类质量浓度分别为 2.7 和 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ (见图 2(c))。由此可以得出,LLE 和 SPE 两种前处理方法在定量水中 2 种酯类物质浓度时,无显著性差异,但 LLE 要严格控制空白值。

2.4 精密度、准确度和检出限

对徐州饮用水源地蔺家坝所采集的水样进行加标测定,以评价方法的精密度和准确度;考虑到方法的适用性,进行高、低两个浓度水平的加标回收率测定,结果见表 2。

高、低浓度的 33 种 SVOC 加标水样质量浓度分别为 4 000 和 600 $\mu\text{g}/\text{L}$,加入一氯代菲质量浓度为 600 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

由表 2 可见,高、低浓度水样加回收率分别为 75.9% ~ 102.5% 和 70.1% ~ 114.2%,相对标准偏差分别为 2.4% ~ 9.6% 和 3.4% ~ 13.4%。该方法的检出限为 0.06 ~ 0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ (低浓度计算值): $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$,式中 S 为标准偏差,

$t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度 99%,自由度为 $(n-1)$ 时的斯图登特值。

3 结语

建立了自动固相萃取同时分析水源水中优先控制 33 种痕量 SVOC 的方法,其环境友好、抗干扰能力强,利用多通道自动固相萃取可以同时分析多个样品,而且水样的量不受控制,灵活性较高;不仅效率高,检出限低,而且重复性较好。在分析 SVOC 时,用乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮混合洗脱,回收率较高,此外,乙酸乙酯作为洗脱溶剂在分析农药类和酚类物质时有利于提高其回收率。该方法在实际使用过程中不仅能准确快速测定饮用水源水中优先控制的有机污染物,而且利用质谱全扫描的功能可以定性、定量测定饮用水源水中各种有机污染物,对饮用水源水质预测预警起到一定的作用。

[参考文献]

- [1] 刘梅,魏永强,赵永刚. 气相色谱-质谱法分析污水中溶解态有机物[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(4): 26-28.
- [2] 刘浩,王海棠,尹卫萍. 水污染事故中半挥发性有机物预处理方法研究[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(3): 31-34.
- [3] 龙庆云,张洪彬,韦桂欢,等. 固相萃取-气质联用测定水中半挥发性有机物研究[J]. 船舶科学技术, 2010, 32(12): 102-106.
- [4] 刘晓茹,高继军,刘玲花,等. GC-MS 法测定水源水中半挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2004, 23(21): 183-186.
- [5] 誉绚仪,陈小辉,华勃,等. SPE-GCMS 法快速测定水中半挥发性有机物的研究[J]. 供水技术, 2013, 7(4): 52-57.
- [6] 孙玉梅,王玉璠,刘菲,等. 液液萃取-C₁₈固相膜萃取-气相色谱/质谱联用测定地下水中半挥发性有机物[J]. 质谱学报, 2006, 27(3): 140-147.
- [7] 卞战强,查玉娥,于建,等. 水中 16 种半挥发性农药的膜式固相萃取-气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(4): 339-341.
- [8] 周雯,王连生. GC-MS 法测定饮用水源水中半挥发性有机物[J]. 中国环境监测, 2007, 23(1): 15-17.
- [9] 杨欣,刘卿,苗虹,等. 国标法检测食品中邻苯二甲酸酯空白值的分析探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(3): 226-230.
- [10] 史礼貌,王昭申,李刚. 自动固相萃取 GC/MS 测定水中半挥发性有机物方法探讨[J]. 干旱环境监测, 2013, 27(3): 99-103.