

文章编号: 0254-5357(2008)06-0401-04

短程选择离子扫描气相色谱-质谱法 检测水中15种半挥发性有机物

张永涛, 张莉*, 张琳

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803)

摘要: 通过优化色谱分离条件, 改进质谱扫描方式, 建立了气相色谱-质谱快速测定水中15种半挥发性有机物的方法。采用多梯度升温, 缩短了色谱运行时间, 可在17 min内完成检测; 采用短程选择离子扫描方式, 提高了方法的灵敏度, 获得了较低的检出限和较高的回收率。方法检出限均低于1.0 ng/L, 回收率为78.0%~103.0%。

关键词: 有机氯农药; 苯并(a)芘; 梯度升温; 短程选择离子扫描; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O657.63; S482.32 文献标识码: A

Gas Chromatography-Mass Spectrometric Determination of Semi-volatile Organic Compounds in Water Samples with Segment Selected Ion Monitoring Mode

ZHANG Yong-tao, ZHANG Li*, ZHANG Lin

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of
Sciences, Zhengding 050803, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometric method which can quickly detect 15 volatile organic compounds in water samples is established through the optimization of chromatographic conditions and the improvement on selected ion monitoring mode. The method uses the temperature programming (gas) chromatography which remarkably shortens the running time of chromatography (within 17 minutes). It also uses the segment selected ion monitoring mode which increases sensitivity and gets lower detection limits. The detection limits of the method for 15 volatile organic compounds are less than 1.0 ng/L and the higher recovery of 78%~103% is obtained.

Key words: organochlorinated pesticide; benzo [a] pyrene; temperature programming; segment selected ion monitoring; gas chromatography-mass spectrometry

有机氯农药是一类广谱杀虫剂, 曾在世界各国广泛使用。我国虽已在1983年停止使用有机氯农药, 由于这类农药具有化学性质稳定, 不易分解, 周期性地渗入含水层, 因而易造成地下水污染。多环芳烃类物质被我国政府列入“中国环境优先监测黑名单”^[1], 具有潜在的致癌、致畸、致突变效应, 对人体健康威胁很大^[2]。

对于水中有机氯和苯并(a)芘, 无论是液-液萃取^[3]还是固相萃取(SPE)^[4-6], 预处理技术都比较成熟; 对于此类化合物的检测, 一般采用气相色谱(GC)^[7]、气相色谱-质谱(GC-MS)^[8]和液相色谱(LG)分别测定。采用GC-MS联用同时测定水中有机氯农药和苯并(a)芘已有一些报道^[8]; 但其检出限往往不能同时满足特定要求。简单的选择离子

收稿日期: 2008-04-18; 修订日期: 2008-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(40672169)

作者简介: 张永涛(1976-), 男, 山东潍坊人, 工程师, 从事水化学分析研究。E-mail: iepzytw@126.com。

通讯作者: 张莉(1965-), 女, 河北保定人, 高级工程师。E-mail: zhangli031851@126.com。

扫描方式制约了仪器的灵敏度。本文采用固相萃取前处理技术^[6]、气相色谱-质谱联用^[6]、多梯度升温、短程选择离子扫描 (Segment Selected Ion Monitoring), 在 17 min 内完成有机氯 14 项和苯并(a)芘检测。本方法选择特征离子扫描和保留时间相结合的方式定性更准确; 短程选择离子扫描使在单位时间内扫描特定离子更多, 色谱图更完美, 与全程选择离子扫描相比方法检出限更低。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

TRACE DSQ 气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo 公司); MTN-2800W 氮吹仪(天津奥特赛恩斯公司); HA-20 固相萃取装置(天津恒奥公司); AP-02 真空泵(天津奥特赛恩斯公司); ENVI18 固相萃取小柱(美国 SUPELCO 公司); 规格 6 mL/500 mg(6 mL 体积, 500 mg 填充物)。

丙酮(美国天地公司, 农残级); 二氯甲烷(美国天地公司, 农残级); 甲醇(美国天地公司, 农残级); 无水硫酸钠(优级纯)。

标准品: 有机氯(α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT, p,p' -DDT、艾氏剂、七氯、环氧七氯、狄氏剂、异狄氏剂、六氯苯、灭蚁灵)、苯并(a)芘(美国 SUPELCO 公司)。

1.2 色谱柱的选择及色谱条件

HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m)。

色谱程序升温条件: 初始温度 80 °C, 保持 1 min; 以 15 °C/min 升至 125 °C, 保持 0 min; 60 °C/min 升至 210 °C, 保持 0 min; 2 °C/min 升至 220 °C, 保持 0 min; 60 °C/min 升至 260 °C, 保持 4 min; 30 °C/min 升至 310 °C, 保持 2 min。

进样口温度 230 °C; 连接杆温度 280 °C; 进样方式: 不分流; 进样体积 1 μ L。

1.3 质谱条件

离子源类型: 电子轰击(EI)源; 电压 70 eV; 离子源温度 280 °C; 传输线温度 280 °C; 质谱扫描方式: 短程选择离子扫描。

6 级分段扫描程序: 4.5 ~ 7.8 min 扫描 α -HCH 和六氯苯特征离子; 7.8 ~ 8.5 min 扫描 β -HCH, γ -HCH 和 δ -HCH 特征离子; 8.5 ~ 10.0 min 扫描七氯、艾氏剂和环氧七氯特征离子; 10.0 ~ 11.0 min 扫描 p,p' -DDE 和狄氏剂特征离子; 11.0 ~ 15.0 min 扫描异狄氏剂, p,p' -DDD, o,p' -DDT 和 p,p' -DDT; 15.0

~17.0 min 扫描灭蚁灵和苯并(a)芘特征离子。

1.4 样品预处理

将标准品加入水样中, 同时加入替代物(2-氟联苯, PCB 209), 混合均匀, 控制水样流速, 流经活化后的 ENVI 18 固相萃取小柱富集, 用 2 mL 丙酮、10 mL 二氯甲烷洗脱, 浓缩、定容至 1.0 mL, 准确加入内标(不超过 10.0 μ L), 转移至 GC 小瓶待测。于气相色谱-质谱联用仪测定。

2 结果与讨论

2.1 样品富集与浓缩

分别选定样品上柱流速 2 mL/min、5 mL/min、10 mL/min、12 mL/min、15 mL/min、20 mL/min 做条件实验, 结果表明, 较低流速(即流速 ≤ 12 mL/min)时, 目标物的回收率和重现性较好; 较高流速(流速 ≥ 12 mL/min)时, 上样流速呈线形流出, 回收率降低, 重现性较差。基于工作效率和回收率方面的综合考虑, 本实验最终确定流速为 12 mL/min。整个浓缩过程约 90 min 完成。

样品流经固相萃取小柱完毕后, 为除去小柱内水分, 选定不抽真空、抽真空 0.5 min、1 min、5 min、10 min 做条件实验, 结果显示, 六氯苯(30.0 ng/L)随抽真空时间的加长, 其回收率(R)降低(见图 1), 其他组分回收率无明显变化。在 20 ~ 25 °C 时, 六氯苯的饱和蒸汽压为 10^{-3} kPa, 六六六饱和蒸汽压为 10^{-8} kPa, 按目标化合物出峰顺序, 从六氯苯到苯并(a)芘饱和蒸汽压呈降低趋势, 苯并(a)芘达 10^{-19} kPa。六氯苯饱和蒸汽压较高, 抽真空时间越长, 对其饱和蒸汽压破坏越大, 随着气态六氯苯的不断被抽走, 液态六氯苯不断转换为气态六氯苯方能达到新的气-液平衡。抽真空时间越长其回收率越低就成为必然, 其他组分受此影响则较小。Na₂SO₄为中性干燥剂, 吸水过程属于物理变化, 用 Na₂SO₄除去水分, 不影响目标化合物的化学性质。本方法选定不抽真空, 直接用 Na₂SO₄脱水。

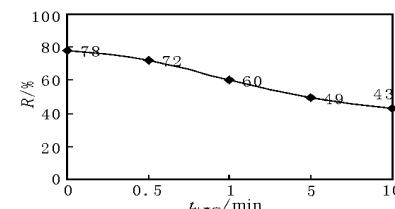


图 1 六氯苯回收率随抽真空时间变化

Fig. 1 Effect of evacuation time on recovery of hexachlorobenzene
六氯苯的实验量: 30.0 ng/L(水中浓度)。

2.2 色谱分离条件优化

色谱条件优化的最终目的是在短时间内使各组分得以完全分离。经过多次试验,最终确定多级升温程序:初始温度80℃,保持1min;15℃/min升至125℃,保持0min;60℃/min升至210℃,保持0min;2℃/min升至220℃,保持0min;60℃/min升至260℃,保持4min;30℃/min升至310℃,保持2min。整体运行时间为17min,缩短了样品分析时间。

2.3 质谱条件优化

为了提高仪器的灵敏度,降低检出限,质谱的扫描方式采用选择离子扫描。本方法试验了常规的选择离子扫描,即采用各个组分的特征离子在整个分析过程中扫描。本方法测定的目标物为15种,按常规选择离子扫描方式,要选用40种左右的离子在整个分析过程进行扫描,这种扫描方式仪器的分辨率较低,造成出峰时间相对接近的目标物的峰形比较模糊,甚至重叠在一起。从图2常规选择离子扫描看出,α-HCH(图中1)和六氯苯(图中2),*p,p'*-DDE(图中9)和狄氏剂(图中10)没有得到有效分离,*p,p'*-DDD(图中12)和*o,p'*-DDT(图中13)根本没有分离。而采用短程选择离子扫描是把整个分析过程分成6个时间段,在每一个时间段内只扫描对应目标物的离子,使出峰时间相对接近的目标物的峰形绘制得更精确细致,峰形得到很好的改善(见图3)。

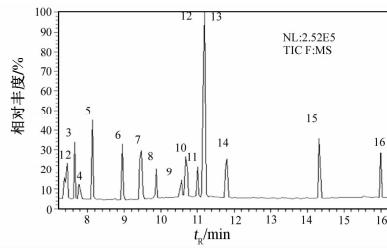


图2 常规选择离子扫描

Fig. 2 Common selected ion monitoring

1— α -HCH(19.9);2—六氯苯(19.8);3— β -HCH(11.5);4— γ -HCH(19.6);5— δ -HCH(19.8);6—七氯(19.3);7—艾氏剂(19.0);8—还氧七氯(19.8);9—*p,p'*-DDE(19.8);10—狄氏剂(19.2);11—异狄氏剂(19.2);12—*p,p'*-DDD(19.7);13—*o,p'*-DDT(19.6);14—*p,p'*-DDT(19.8);15—灭蚊灵;16—苯并(a)芘(24.0)。

括号()内数据为各组分的实验浓度 ρ_B ,单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

在相同的色谱条件下,本方法采用短程选择离子扫描,即在整个分析过程中,借助色谱图2,在时间上采用6级分段(要确保化合物的色谱峰完整地

出现在一个时间段内),每一级时间段内只对出现的目标物特征离子扫描。这种扫描方式中,特征离子的扫描频率比常规选择离子扫描方式高6倍左右,同时因为忽略了其他大多数无关离子,使噪声信号得以大大减弱,仪器的分辨率提高,所得到的谱图更精确(组成色谱图的点数大大增加),各种化合物的峰形得到明显改善,信噪比显著提高。色谱图见图3。两种不同扫描方式信噪比见表1,从表中可以看出,采用短程选择离子扫描信噪比提高了3~11倍。

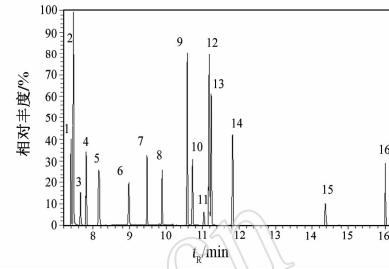


图3 短程选择离子扫描

Fig. 3 Segment selected ion monitoring

1— α -HCH(19.9);2—六氯苯(19.8);3— β -HCH(11.5);4— γ -HCH(19.6);5— δ -HCH(19.8);6—七氯(19.3);7—艾氏剂(19.0);8—还氧七氯(19.8);9—*p,p'*-DDE(19.8);10—狄氏剂(19.2);11—异狄氏剂(19.2);12—*p,p'*-DDD(19.7);13—*o,p'*-DDT(19.6);14—*p,p'*-DDT(19.8);15—灭蚊灵;16—苯并(a)芘(24.0)。

括号()内数据为各组分的实验浓度 ρ_B ,单位为 $\mu\text{g/L}$ 。

表1 在相同浓度下两种选择离子扫描方式信噪比(S/N)及其比值^①

Table 1 The S/N rate of two types of selected ion monitoring mode for the same concentration of analytes

组分	$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	S/N_1	S/N_2	$(S/N_1)/(S/N_2)$
α -HCH	19.9	295	59	5.0
六氯苯	19.8	660	108	6.1
β -HCH	11.5	132	40	3.3
γ -HCH	19.6	223	37	6.0
δ -HCH	19.8	178	51	3.5
七氯	19.3	195	30	6.5
艾氏剂	19.0	198	42	4.7
环氧七氯	19.8	195	40	4.9
<i>p,p'</i> -DDE	19.8	647	69	9.4
狄氏剂	19.2	359	41	8.8
异狄氏剂	19.2	64	21	3.0
<i>p,p'</i> -DDD	19.7	652	60	10.9
<i>o,p'</i> -DDT	19.6	478	62	7.7
<i>p,p'</i> -DDT	19.8	332	42	7.9
苯并(a)芘	24.0	293	60	4.9

① S/N_1 —短程选择离子扫描方式信噪比, S/N_2 —常规选择离子扫描方式信噪比。

2.4 方法检出限、回收率和精密度

配制浓度为 20.0 ng/L 的水样 (1000 mL) 共 7 个, 经全流程处理, 上机检测, 计算其平均回收率 (\bar{R}) 及相对标准偏差 (RSD), 以 3 倍噪声对应浓度作为仪器检出限 (L_D)。由于采用短程选择离子扫描, 其检出限均低于 1.0 ng/L(见表 2)。

表 2 方法检出限、回收率和精密度

Table 2 The detection limits, recovery and precision tests of the method

组分	$\rho_{\text{测定}}/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	$\bar{R}/\%$	RSD/%	$L_D/(\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
α -HCH	18.5	92.5	4.07	0.22
六氯苯	15.7	78.5	3.15	0.12
β -HCH	17.9	89.5	3.98	0.33
γ -HCH	18.1	90.5	4.50	0.26
δ -HCH	20.6	103.0	5.14	0.42
七氯	17.5	87.5	4.05	0.32
艾氏剂	15.6	78.0	7.52	0.52
还氧七氯	18.2	91.0	5.02	0.33
p,p' -DDE	17.2	86.0	4.03	0.42
狄氏剂	16.2	81.0	6.52	0.92
异狄氏剂	16.6	83.0	5.54	0.84
p,p' -DDD	18.1	90.5	3.79	0.36
o,p' -DDT	18.1	90.5	5.61	0.33
p,p' -DDT	20.3	101.5	4.96	0.38
苯并(a)芘	17.9	89.5	5.51	0.28

2.5 实际样品回收率

对来自河北、河南、山东、北京、天津的 10 组水样进行基体加标分析, 虽然基质不同, 但其平均回收率均在 71.8% ~ 108.5% (见表 3)。

3 结语

采用多梯度升温程序缩短了色谱运行时间, 选用短程选择离子扫描, 提高了单位时间内特征离子的扫描次数, 降低了检出限, 提高了回收率, 用于实际样品测试获得了满意结果。

4 参考文献

[1] 郑天凌, 骆苑蓉, 曹晓星, 黄栩, 胡忠, 田蕴. 高分子量多环芳烃——苯并[a]芘的生物降解研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(6): 884~890.

表 3 五个地区水样基体加标回收率

Table 3 The recovery test with standard addition for organochlorinated compounds in water samples from five regions

检测项目	平均回收率 $\bar{R}/\%$				
	河北	河南	山东	北京	天津
α -HCH	89.2	91.2	93.7	92.7	88.4
六氯苯	73.3	72.1	71.8	75.6	74.2
β -HCH	88.2	86.3	82.3	91.2	90.5
γ -HCH	92.3	91.5	87.5	89.6	88.7
δ -HCH	95.5	96.8	108.5	94.3	98.2
七氯	88.9	79.6	74.5	80.4	82.3
艾氏剂	79.6	78.6	72.3	78.8	80.3
还氧七氯	88.3	90.4	86.5	92.3	89.6
p,p' -DDE	78.6	81.2	75.4	83.8	84.6
狄氏剂	75.6	78.5	73.2	83.5	80.4
异狄氏剂	77.5	79.6	76.5	80.6	81.3
p,p' -DDD	91.3	89.3	87.6	88.6	89.5
o,p' -DDT	90.5	87.8	83.4	89.7	90.3
p,p' -DDT	95.6	97.8	103.2	101.4	99.5
苯并(a)芘	84.5	86.8	84.6	88.9	89.6

- [2] 冯承莲, 夏星辉, 周追, 呼丽娟. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1900~1908.
- [3] GB 5750—85, 生活饮用水标准检验方法 [S].
- [4] 汪雨, 支辛辛, 张玲金, 杨永亮. C_{18} 固相膜萃取-气相色谱法测定饮用水中 12 种有机氯农药 [J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 301~305.
- [5] Covaci A, Schepens P. Simplified method for determination of organochlorine pollutants in human serum by solid-phase disk extraction and gas chromatography [J]. Chemosphere, 2001, 43(4~7): 439~447.
- [6] 刘永波, 贾立华, 牛淑妍, 张明霞, 陈涛. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法快速检测蔬菜水果中 44 种有机氯和拟除虫菊酯多残留的研究 [J]. 分析化学, 2005, 33(2): 290.
- [7] 宋春满, 方敦煌, 邓云龙, 邓建华, 杨宇虹, 吴玉萍. 土壤中 17 种有机氯农药残留量的毛细管气相色谱测定法 [J]. 分析试验室, 2007, 26(6): 41~43.
- [8] 魏复盛. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境出版社, 2002: 566~574.