

吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱联用法测定地表水中氯丁二烯

王荟, 李娟, 章勇

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:采用吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱联用法测定地表水中氯丁二烯。当进样体积为 20 mL 时, 方法在 0.100 $\mu\text{g/L}$ ~ 50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$, 标准溶液平行测定的 RSD 3.7%, 地表水样加标回收率为 91.0% ~ 101%, 方法可用于地表水中卤代烃、苯系物等其他 21 种挥发性有机物的同时测定。

关键词:氯丁二烯; 吹扫捕集; 气相色谱 / 质谱联用法; 地表水

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 2009(2010)01 - 0041 - 03

Determination of Chloroprene in Surface Water by Purge and Trap-GC/MS

WANG Hui, LI Juan, ZHANG Yong

(Jiangsu Province Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Chloroprene in surface water was determined by purge and trap-GC/MS. A good linearity of the method was obtained in range from 0.100 $\mu\text{g/L}$ to 50.0 $\mu\text{g/L}$; detection limits 0.05 $\mu\text{g/L}$ at 20 mL sample; RSD of parallel standard solution 3.7%; spiked recoveries of surface water samples 91.0% ~ 101%. The method can be applied for simultaneous determination of halogenated hydrocarbon, BTEX and other 21 kinds of volatile organic compounds in surface water.

Key words: Chloroprene; Purge and trap; GC/MS; Surface water

氯丁二烯又名 2-氯-1,3-丁二烯, 为无色、易挥发、有刺鼻气味液体, 沸点 59.4 $^{\circ}\text{C}$, 难溶于水, 易溶于醇类、乙醚等有机溶剂, 主要用作有机合成中间体、氯丁橡胶单体, 属“三致物质”^[1]。氯丁二烯是我国生活饮用水地表水源地 80 项特定监测项目之一, 《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 规定其限值为 2 $\mu\text{g/L}$ 。目前水中氯丁二烯的测定多采用顶空气相色谱法^[2-5], 灵敏度不高。今采用吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱联用法 (GC/MS) 测定地表水中氯丁二烯, 灵敏度高^[6-8], 并且可以与卤代烃、苯系物等同时测定, 节约了试验成本。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N/5973i 型气相色谱 / 质谱联用仪, 美国 Agilent 仪器有限公司; DB - 624 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 1.4 μm); 吹脱捕集仪, 捕集管选用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂;

采样瓶为具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的 40 mL 棕色玻璃瓶。100 mg/L 氯丁二烯标准溶液, 百灵威公司; 甲醇, 农残级。

1.2 仪器条件

1.2.1 吹扫捕集条件

通过吹扫捕集自动进样器进样。吹扫温度为室温; 吹扫时间 11 min; 脱附温度 190 $^{\circ}\text{C}$; 脱附时间 2 min; 烘烤温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 GC/MS 条件

气相色谱条件: 程序升温, 于 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min, 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0 min; 进样口温度 140 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟时间 2.5 min; 载气流量 1.0 mL/min; 分流比

收稿日期: 2009 - 06 - 18; 修订日期: 2009 - 10 - 26

基金项目: 国家高技术研究发展计划基金资助项目 (2007AA061602)

作者简介: 王荟 (1976—), 女, 江苏宿迁人, 工程师, 硕士, 从事有机分析与研究。

为 1 30。

质谱条件: 接口温度 250 ; 离子源温度 230 ; 扫描方式为 SCAN (E) ; 扫描质量范围 35 a ~ 300 a。

1.3 试验方法

1.3.1 标准曲线绘制

配制 2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L 氯丁二烯标准溶液系列, 移取 40 mL 至采样瓶中, 放入自动进样器, 自动取样 20 mL 于吹扫管中, 吹扫捕集后 GC/MS 分析。以定量离子 ($m/z=88$) 的响应值即峰面积为纵坐标,

标准溶液质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

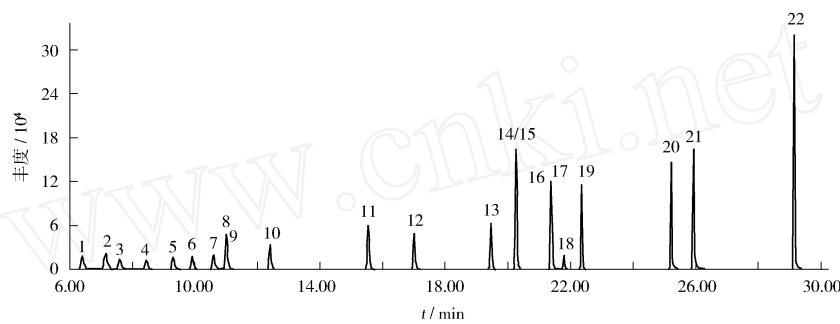
1.3.2 样品测定

将样品采集于 40 mL 棕色玻璃瓶中, 由自动进样器自动吸取 20 mL 进入吹扫管, 吹扫捕集后 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 样品谱图

在上述试验条件下, 地表水中 22 种挥发性有机物可实现同时测定, 总离子流色谱峰见图 1, 氯丁二烯质谱峰见图 2。



1—1, 1-二氯乙烯; 2—二氯甲烷; 3—顺-1, 2-二氯乙烯; 4—氯丁二烯; 5—反-1, 2-二氯乙烯; 6—氯仿; 7—四氯化碳; 8—苯; 9—1, 2-二氯乙烷; 10—三氯乙烯; 11—甲苯; 12—四氯乙烯; 13—氯苯; 14/15—(间+对)二甲苯; 16—邻二甲苯; 17—苯乙烯; 18—溴仿; 19—异丙苯; 20—1, 4-二氯苯; 21—1, 2-二氯苯; 22—六氯丁二烯。

图 1 总离子流色谱峰

Fig 1 Chromatogram of TIC

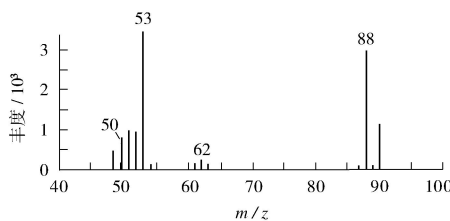


图 2 氯丁二烯质谱峰

Fig 2 Mass-spectrum of chlorobutene

2.2 标准曲线

配制 0.100 μg/L、0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、80.0 μg/L、120 μg/L 氯丁二烯标准溶液系列, 在上述条件下测定, 以峰面积 A 对质量浓度作回归分析, 结果表明在 0.100 μg/L ~ 50.0 μg/L 范围内线性良好。

仪器资料显示, 吹扫捕集柱吸附容量为 1 000 ng, 当绝对吸附质量不大于 1 000 ng 时, 呈良

好线性关系。该试验取样体积为 20 mL, 当氯丁二烯质量浓度为 50.0 μg/L 时, 最大绝对吸附质量为 1 000 ng; 当质量浓度为 80.0 μg/L 时, 最大绝对吸附质量为 1 600 ng, 此时线性关系变差。氯丁二烯标准溶液系列连续测定 3 d 的回归方程与相关系数见表 1。

表 1 回归方程与相关系数

Table 1 Regression equation and related coefficient		
时间	回归方程	相关系数 r
第一天	$A = 3.63 \times 10^4 - 135$	0.999 8
第二天	$A = 3.59 \times 10^4 - 2.70 \times 10^3$	0.999 9
第三天	$A = 3.70 \times 10^4 + 1.57 \times 10^3$	0.999 9

2.3 方法检出限

配制 7 个接近于最小检出质量浓度的氯丁二烯标准溶液, 用该方法平行测定, 按 $3.14 \times s$ 计算方法检出限。该试验对 0.500 μg/L 氯丁二烯标准

溶液平行测定 7 次,计算方法检出限为 $0.05 \mu\text{g/L}$ 。

2.4 精密度试验

用该方法对 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $5.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 氯丁二烯标准溶液平行测定 6 次,相对标准偏差分别为 3.7%、1.4%、0.5%,精密度良好。

2.5 加标回收试验

在某地表水样品中加入一定量氯丁二烯标准溶液,使加标量分别为 $1.00 \mu\text{g/L}$ 、 $5.00 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$,回收率分别为 91.0%、94.0%、101%。

2.6 注意事项

(1) 高质量浓度样品与低质量浓度样品交替分析会造成干扰,分析完一个高质量浓度样品后,应分析一个空白水,以防止交叉污染。当前一个样品中含有氯丁二烯,且在后一个样品中也检出时,分析人员必须加以证明不是由于残留所造成。

(2) 质谱一般每两周调谐一次,调谐后需重新绘制标准曲线,相关系数 $r > 0.995$,标准曲线方可使用。

3 结语

采用吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱联用法测定地

表水中氯丁二烯,方法灵敏度高,精确度和准确度良好,可与地表水 80 项特定监测项目中其他 21 种挥发性有机物同时测定,提高了工作效率。

[参考文献]

- [1] 席力强. 氯丁二烯的生殖毒性与胚胎毒性 [J]. 中国工业医学杂志, 1992, 5(1): 29 - 31.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.8 - 2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB/T 11935 - 1989 水源水中氯丁二烯卫生检验标准方法 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [4] 郭鄂, 李利军. GC/毛细柱法对水体中氯丁二烯含量的测定 [J]. 中国环境监测, 1993, 9(6): 17 - 18.
- [5] 庄彦. 液上气相色谱法测定水中氯丁二烯 [J]. 化工环保, 1997, 17(1): 56 - 58.
- [6] 卓海华, 郑红艳. 吹扫捕集装置在测定地表水中挥发性有机物的最佳测试条件 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(5): 44 - 45.
- [7] 顾海东. 吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(6): 23 - 25.
- [8] 戴军升, 刘鸣, 周亚康. GC/MS 法测定黄浦江水中挥发性有机化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 17 - 20.

· 简讯 ·

联合国正式启动“国际生物多样性年”活动

新华网消息 联合国秘书长潘基文 11 日就“国际生物多样性年”正式启动发表致词,敦促地球上每一个国家的每一位公民加入保护地球生物的全球联盟。

据联合国秘书长发言人办公室消息,“国际生物多样性年”活动 1 月 11 日在德国柏林正式启动。潘基文就此发表致词说,在过去的半个多世纪中,人类活动对生物多样性造成了前所未有的破坏,地球上的物种正在以远远超过自然的速度走向灭绝,这种情况对生态系统、社会经济和人类生活都造成了严重损害。

潘基文说,世界各国领导人于 2002 年共同承诺到 2010 年时显著减少生物多样性流失的速度,这一目标此后成为联合国千年发展目标的一部分,然而,现在看来,目标已无法实现。未能有效地保护生物多样性这一事实已为全球敲响警钟,人们再也不能无动于衷,而应当充分意识到生物多样性缺失的严重后果。

为了让人们了解保护生物多样性的重要性并推动各方迅速采取行动,联大在 2006 年通过决议,将 2010 年设立为“国际生物多样性年”,主题为“生物多样性就是生命,生物多样性也是我们的生命”。今年 9 月,联大将就生物多样性举行一个高级别会议,各国首脑将就生物多样性及其在抗击气候变化中所起的作用进行讨论。10 月将于日本名古屋召开生物多样性峰会,《生物多样性公约》的缔约国将就落实《公约》制定新的战略。

据专家估计,由于人类的活动和日益加剧的气候变化,目前地球上的生物种类正在以相当于正常水平 1 000 倍的速度消失,而生物多样性的快速消失,可能会对人类的健康以及赖以生存的农业和畜牧业造成严重影响,并进一步威胁到人类的生存。全世界目前约有 3.4 万种植物和 5 200 多种动物濒临灭绝。

摘自 www.jshb.gov.cn 2010 - 01 - 14