

水污染事故中半挥发性有机物应急监测方法研究

吕天峰 张宝 滕恩江 吕怡兵
(中国环境监测总站,北京 100012)

摘要:建立了车载式气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)结合固相微萃取(SPME)前处理技术测定水体中半挥发性有机物(SVOCs)的方法,优化了萃取头类型、萃取温度与萃取时间、离子强度、解吸温度与解吸时间、搅拌速度等影响萃取效率的因素,以及仪器分析条件。24种SVOCs、7种OPP和17种OCPs在1.00 μg/L~40.0 μg/L范围内线性良好,检出限为0.11 μg/L~0.39 μg/L,空白加标水样平行测定的RSD≤14.3%,回收率为51.0%~98.5%。

关键词:半挥发性有机物;车载式气相色谱/质谱联用仪;固相微萃取;应急监测;水质

中图分类号:O657.63 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2013)02-0038-05

The Research on the Method for Emergency Monitoring of Semi-volatile Organic Compounds in Water Pollution Accidents

LV Tian-feng, ZHANG Bao, TENG En-jiang, LV Yi-bing
(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Abstract: A new method for transportable gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) with solid-phase micro-extraction (SPME) technology was established in order to analyze semi-volatile organic compounds in water. Several parameters was studied and optimized: such as SPME fiber, extraction temperature, extraction time, ion intensity, thermal desorption temperature and time, stirring rate and so on. Under optimal conditions, the method possesses good linear range (1.00 μg/L ~ 40.0 μg/L), low detection limit (0.11 μg/L ~ 0.39 μg/L), good analytic precision (RSD≤14.3%) and excellent accuracy (the average recoveries were between 51.0% and 98.5%). The method was able to qualitatively and quantitatively analyze 24 kinds of SVOCs, 7 kinds of OPPs, 17 kinds of OCPs in water quickly and effectively. It is suitable for environment emergency monitoring for analysis of SVOCs in water.

Key words: Semi-volatile organic compounds; Transportable GC/MS; Solid-phase micro-extraction; Emergency monitoring; Water quality

随着我国经济增长,化工行业发展迅速,有机化工产品种类和数量与日俱增。由于生产管理不善及运输等原因,在生产、运输和使用过程中半挥发性有机物(SVOCs)所导致的水污染事故时有发生^[1-2]。SVOCs指沸点在170℃~350℃、蒸气压在10⁻⁵Pa~13.3Pa的一类有机物,主要包含分子量较大的烷烃、醛类、酸、酯、多环芳烃、多氯联苯、有机磷农药、有机氯农药等。SVOCs具有高度的化学、物理和生物学稳定性,对皮肤、眼睛、黏膜等均有刺激作用,有的甚至具有基因毒性和致癌性,严重影响人体健康。因此,当污染事故发生后,迅

速有效地开展现场监测,在尽可能短的时间内判断出污染物的种类、浓度、影响范围及可能造成的危害,是进行有效应急处置的前提。

目前针对SVOCs的应急监测主要采用实验室分析和现场监测两种方式。实验室分析^[3-8]能够对SVOCs准确定性和定量,但需要样品运输、保存等多个中间环节,出具的数据缺少时效性,影响了应急事故的及时有效处置。现场监测主要使用便

收稿日期:2012-05-08;修订日期:2013-01-30

作者简介:吕天峰(1981—),男,河北石家庄人,工程师,硕士,主要从事环境应急监测技术及分析方法研究。

携式气相色谱,采用保留时间定性,在相同的实验条件下将待测物与标准物进行图谱比对。因此,现场分析需要大量标准物质,当面对种类繁多的未知组分的有毒有机物时,现场定性比较困难。

车载式气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)体积小,能耗低,具备较强的可移动性,将气相色谱的高分辨能力和质谱检测器的定性能力相结合,能用于污染事故的现场分析。固相微萃取(SPME)^[9-14]集萃取、浓缩、进样为一体,与其他传统样品前处理技术(如液液萃取、固相萃取等)相比,克服了操作复杂、耗时长、有毒有机溶剂对人体侵害等缺点,与车载式GC/MS结合,具有操作简便、快速、灵敏度高、无需有机溶剂等特点。今建立了车载式GC/MS结合SPME前处理技术测定SVOCs的方法,能快速、有效地对水体中48种SVOCs定性和定量,满足了环境应急监测工作的需要。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GRIFFIN 450型车载式气相色谱/质谱联用仪,美国GRIFFIN公司;DB-5MS色谱柱(30 m × 0.32 mm × 1 μm);载气为高纯氦气(99.999%);SPME手柄及萃取头:100 μm聚二甲基硅氧烷(PDMS)纤维头,70 μm PDMS纤维头,65 μm高度交联聚乙二醇-二乙烯基苯(PEG-DVB)纤维头,85 μm聚丙烯酸酯(PA)纤维头,美国SUPELCO公司;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州市杜甫仪器厂;40 mL顶空瓶(内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶垫),美国SUPELCO公司。

24种SVOCs混合标准溶液(500 mg/L),7种有机磷农药(OPPs)混合标准溶液(2 000 mg/L),17种有机氯农药(OCPs)混合标准溶液(2 000 mg/L),百灵威公司;正己烷(农残级);氯化钠(分析纯);不含有机物的超纯水。

1.2 仪器分析条件

色谱条件:

24种SVOCs:直接进样,进样口温度250℃;溶剂延迟5 min;进样体积1 μL;初始柱温60℃(保持3 min,前2 min不分流,后1 min 20%分流),以10℃/min升至130℃,以15℃/min升至200℃,再以40℃/min升至275℃。

7种OPPs:直接进样,进样口温度250℃;溶剂延迟4 min;进样体积1 μL;初始柱温70℃(保持

2 min,不分流),以50℃/min升至220℃(保持1 min),再以15℃/min升至250℃(保持1 min)。

17种OCPs:直接进样,进样口温度250℃;溶剂延迟4 min;进样体积1 μL;初始柱温100℃(保持2 min,不分流),以50℃/min升至220℃(保持1 min),以15℃/min升至240℃(保持4 min),再以50℃/min升至260℃(保持2 min)。

质谱条件:EI源;电子能量70 eV;全扫描方式,扫描范围50 u~425 u;离子阱温度150℃。

1.3 样品分析

纤维头首次使用前,需于300℃活化3 h。取30 mL水样于顶空瓶中,放入磁转子,加氯化钠至饱和,插入萃取针(纤维浸入并处于中心),水浴控温50℃,磁力搅拌30 min(搅拌速度500 r/min)。萃取结束,退出纤维,拔出萃取针,在车载式GC/MS进样口解析5 min,解析温度为250℃。

2 结果与讨论

2.1 标准物质的分离情况

在试验选定的条件下分别测定24种SVOCs、7种OPPs和17种OCPs混合标准溶液,各化合物都能得到良好的分离,见图1—图3。

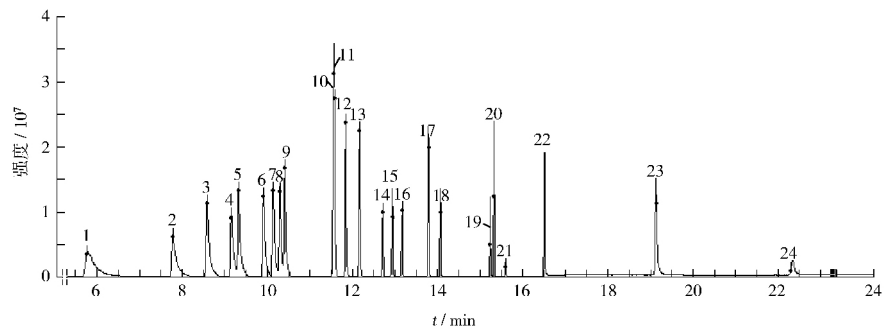
2.2 萃取头的选择

由于萃取纤维的极性和厚度不同,对待测物的富集作用也不同,因而会产生不同的萃取效果。该试验在萃取温度50℃、萃取时间30 min的条件下,考察了PDMS(100 μm)、PDMS(70 μm)、PEG-DVB(65 μm)、PA(85 μm)4种萃取头对24种SVOCs、7种OPPs和17种OCPs的萃取效率。比较色谱峰面积后,该试验选择85 μm PA萃取头,对于大部分待测物的萃取效率最佳。

2.3 萃取温度与萃取时间

配制24种SVOCs、7种OPPs和17种OCPs混合标准溶液,分别在20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃的萃取温度下,经涂有85 μm PA的固相微萃取头萃取后直接GC/MS测定。试验结果表明,当萃取温度为50℃时,大部分化合物的萃取效率最高。

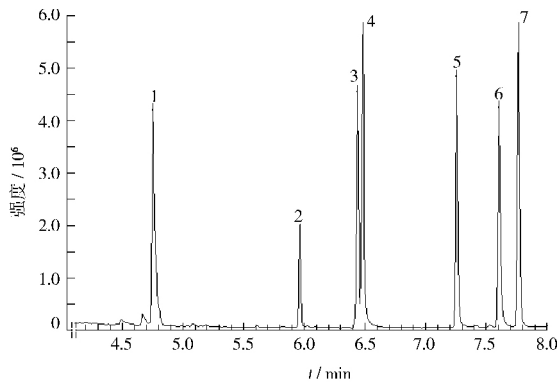
配制24种SVOCs、7种OPPs和17种OCPs混合标准溶液,分别经涂有85 μm PA的固相微萃取头萃取5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min后直接GC/MS测定。试验结果表明,色谱响应值随萃取时间延长持续增加,



1—苯胺; 2—硝基苯; 3—1,3,5-三氯苯; 4—2,4-二氯酚; 5—1,2,4-三氯苯; 6—1,2,3-三氯苯; 7—对硝基氯苯; 8—间硝基氯苯; 9—邻硝基氯苯; 10—1,2,3,5-四氯苯; 11—1,2,4,5-四氯苯; 12—2,4,6-二氯酚; 13—1,2,3,4-四氯苯; 14—对二硝基苯; 15—间二硝基苯; 16—邻二硝基苯; 17—2,4-二硝基甲苯; 18—2,4-二硝基氯苯; 19—1,3,5-三硝基甲苯; 20—六氯苯; 21—五氯酚; 22—邻苯二甲酸二丁酯; 23—邻苯二甲酸二(乙基己基)酯; 24—苯并(a)芘。

图 1 24 种 SVOCs 的总离子流

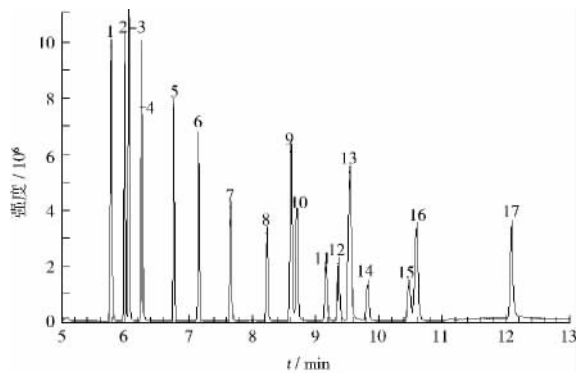
Fig. 1 TIC of 24 semi-volatile organic compounds



1—敌敌畏; 2—内吸磷-O; 3—内吸磷-S; 4—乐果; 5—甲基对硫磷; 6—马拉硫磷; 7—对硫磷。

图 2 7 种 OPPs 的总离子流

Fig. 2 TIC of 7 organophosphorous pesticides



1—α-六六六; 2—β-六六六; 3—γ-六六六(林丹); 4—δ-六六六; 5—七氯; 6—艾氏剂; 7—环氧七氯; 8—硫丹 I; 9—4,4'-DDE; 10—狄氏剂; 11—异狄氏剂; 12—硫丹 II; 13—4,4'-DDD; 14—乙醛异狄氏剂; 15—硫酸硫丹酯; 16—4,4'-DDT; 17—甲氧 DDT。

图 3 17 种 OCPs 的总离子流

Fig. 3 TIC of 17 organochlorine pesticides

在 60 min 内仍达不到萃取平衡。虽然未达到萃取平衡,但萃取 30 min 后,大部分化合物的色谱响应值随萃取时间延长仅缓慢增加。在保证方法灵敏度的前提下,应满足应急工作的需要,尽量缩短分析时间,该试验选择萃取 30 min。

2.4 溶液中离子强度的影响

增加水相中的离子强度,可以降低有机物在水相中的溶解度,利于有机物被吸附,从而提高探头的萃取效率。在上述优化的试验条件下,考察了氯化钠对萃取效率的影响。配制 48 种 SVOCs 混合标准溶液,分别添加 0 g/L、100 g/L、150 g/L 和饱和的氯化钠,充分混匀后依次分析。结果表明,加入氯化钠至溶液饱和后,大部分化合物的萃取效率都有明显提高。因此,该试验选择加入氯化钠至溶液饱和。

2.5 解吸温度与解吸时间

探头上吸附的待测物质如果未解吸完全,则会影响方法灵敏度,并给后续样品分析带来污染。考察了解吸温度在 230 °C ~ 290 °C 范围内的萃取效率,最终选择解吸温度为 250 °C。在 24 种 SVOCs、7 种 OPPs 和 17 种 OCPs 混合标准溶液中萃取 30 min,萃取涂层在 GC/MS 进样口于 250 °C 解吸 5 min 后,未发现残留,证明在 250 °C 解吸 5 min 足以将待测物质解吸完全。

2.6 搅拌速度

在 SPME 萃取过程中,常需搅拌试样,使待测组分分布均一化,更快地达到分配平衡。分别考察了 100 r/min、300 r/min、500 r/min、700 r/min、

900 r/min 的搅拌速度对萃取的影响,结果表明,对于同一种待测物质,在 SPME 萃取条件都相同的前提下,不搅拌或低速搅拌状态下的吸附量小,因为待测物在液相的扩散速度较慢,而且固相表面附有一层静止水膜,待测物难以通过静止的水层扩散至萃取头表面;高速搅拌时的吸附量大,因为静止水层被破坏后,吸附量有较大的提高,但萃取体系内的磁转子转动不平稳,带来的不确定因素会影响试验的重现性。因此,该试验选择磁转子转动较均衡的中等搅拌速度 500 r/min。

2.7 仪器分析条件优化

针对 24 种 SVOCs、7 种 OPPs 和 17 种 OCPs,分别采取 3 种相应的仪器分析条件,最大程度地缩短了样品测试时间,取得了较好的分离效果。若将 48 种待测物混合分析,在分离效果良好的情况下,分析耗时约 40 min,而采用该方法分别优化分析,仅耗时 10 min ~ 25 min。在实际应急监测过程中,可针对不同类型的污染物质,采取相应的分析条

件,以便在最短时间内得到监测结果。

2.8 方法线性与检出限

将 24 种 SVOCs、7 种 OPPs 和 17 种 OCPs 混合标准溶液分别稀释为 1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L 标准水溶液系列,在上述优化的条件下测定。以峰面积对应质量浓度进行线性回归计算,各组线性关系良好,相关系数见表 1。

连续分析 7 个接近于检出限浓度的标准溶液 (1.00 μg/L),按 $MDL = Ks/b$ 计算各组分的检出限,结果见表 1。式中 K 为置信系数, $K = 3$; s 为重复测定 7 次的标准偏差; b 为标准曲线回归方程的斜率。

2.9 精密度与加标回收试验

在所选定的分析条件下,通过空白水样加标回收试验(加标 1.00 μg/L)确定方法的精密度与准确性,结果见表 1。

表 1 24 种 SVOCs、7 种 OPPs 和 17 种 OCPs 的相关系数、检出限、精密度与加标回收试验结果

Table 1 Correlation coefficient, method detection limits, relative standard deviation and recovery of 24 kinds of SVOCs, 7 kinds of OPPs and 17 kinds of OCPs

序号	中文名称	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%
1	苯胺	0.997 6	0.15	7.6	75.5
2	硝基苯	0.996 2	0.11	9.2	76.5
3	1,3,5-三氯苯	0.998 9	0.12	8.5	81.7
4	2,4-二氯酚	0.992 9	0.12	7.6	89.5
5	1,2,4-三氯苯	0.992 2	0.15	8.4	82.6
6	1,2,3-三氯苯	0.992 2	0.17	8.3	82.1
7	对硝基氯苯	0.997 7	0.18	9.2	74.4
8	间硝基氯苯	0.998 3	0.18	9.1	78.9
9	邻硝基氯苯	0.999 3	0.17	8.8	76.2
10	1,2,3,5-四氯苯	0.995 7	0.16	9.3	79.3
11	1,2,4,5-四氯苯	0.995 8	0.16	8.4	78.5
12	2,4,6-三氯酚	0.991 4	0.13	7.5	95.8
13	1,2,3,4-四氯苯	0.992 5	0.14	9.1	78.3
14	对二硝基苯	0.996 3	0.15	8.5	65.8
15	间二硝基苯	0.993 0	0.15	10.0	61.8
16	邻二硝基苯	0.997 0	0.15	9.4	59.7
17	2,4-二硝基甲苯	0.997 6	0.19	9.7	58.1
18	2,4-二硝基氯苯	0.997 2	0.16	9.5	63.9
19	1,3,5-三硝基甲苯	0.992 5	0.27	7.8	51.0
20	六氯苯	0.991 8	0.19	6.9	67.2
21	五氯酚	0.996 7	0.28	11.5	65.4
22	邻苯二甲酸二丁酯	0.993 7	0.38	14.3	56.9
23	邻苯二甲酸二(乙基己基)酯	0.998 2	0.39	12.8	90.9
24	苯并(a)芘	0.993 0	0.26	9.5	78.2
25	敌敌畏	0.995 8	0.38	12.6	85.6
26	内吸磷-O	0.998 0	0.19	7.2	86.5

续表

序号	中文名称	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%
27	内吸磷-S	0.994 5	0.14	6.5	91.7
28	乐果	0.994 4	0.12	9.6	98.5
29	甲基对硫磷	0.997 5	0.25	10.4	92.6
30	马拉硫磷	0.997 9	0.18	8.9	92.1
31	对硫磷	0.990 8	0.17	11.4	94.4
32	α -六六六	0.994 1	0.19	3.9	82.6
33	β -六六六	0.990 6	0.19	4.0	95.7
34	γ -六六六(林丹)	0.991 2	0.18	3.8	96.2
35	δ -六六六	0.990 1	0.20	6.2	94.2
36	七氯	0.993 1	0.18	6.4	94.5
37	艾氏剂	0.990 1	0.13	7.3	83.8
38	环氧七氯	0.993 5	0.16	4.1	97.0
39	硫丹 I	0.994 2	0.17	3.4	88.3
40	4 β -DDE	0.997 2	0.36	4.5	96.6
41	狄氏剂	0.994 5	0.15	7.4	95.8
42	异狄氏剂	0.995 5	0.13	8.1	88.3
43	硫丹 II	0.991 5	0.12	8.5	95.8
44	4 β -DDD	0.992 0	0.26	10.1	81.8
45	乙醛异狄氏剂	0.994 3	0.13	8.4	89.7
46	硫酸硫丹酯	0.998 6	0.17	8.7	88.1
47	4 β -DDT	0.998 4	0.14	10.5	83.9
48	甲氧 DDT	0.992 1	0.15	11.9	91.0

3 结语

建立了车载式 GC/MS 结合 SPME 前处理技术测定水体中 SVOCs 的方法, SPME 前处理技术简化了现场样品处理程序, 车载式 GC/MS 可在现场对被测物质准确定性和定量。该方法在污染事故现场能快速、有效地对 24 种 SVOCs、7 种 OPPs 和 17 种 OCPs 定性和定量, 具有相关性好、检出限低、精密度好、准确度高特点, 适用于水体中 SVOCs 的现场应急监测工作。

[参考文献]

- [1] 刘耀龙, 陈振楼, 毕春娟, 等. 中国突发性环境污染事故应急监测研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(12): 116-120.
- [2] 吴玉萍, 胡涛, 赵毅红. 我国环境污染突发事件应急管理亟待完善[J]. 中国发展观察, 2006(1): 31-32.
- [3] 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.
- [4] 陈正夫, 王向明, 楼成林. GC-MS 法定量测定工业废水中半挥发性有机物[J]. 上海环境科学, 1995, 14(3): 22-25.
- [5] 黄敏, 唐莺, 沈咏洁. GC-MS/SIM 法测定地表水中半挥发性有机化合物[J]. 净水技术, 2008, 27(2): 66-69.
- [6] 孙艳. 生活饮用水中半挥发性有机物的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(2): 282-283.
- [7] 顾文奎, 慕毓. 水中 6 种有机磷农药的毛细管柱气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(4): 254-255.
- [8] 康跃惠, 张干, 盛国英, 等. 固相萃取法测定水源水中的有机磷农药[J]. 中国环境科学, 2000, 20(1): 1-4.
- [9] 邵超, 齐永安, 庞玉娟, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定水中痕量有机氯农药[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 26-29.
- [10] 王新平, 杨云, 栾伟, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析环境水样中痕量有机磷农药[J]. 分析试验室, 2003, 22(5): 9-13.
- [11] 帅琴, 杨薇, 郑岳君, 等. 固相微萃取与气相色谱-质谱联用测定有机磷杀虫剂的残留量[J]. 色谱, 2003, 21(3): 273-276.
- [12] SCHEYER A, MORVILLE S, MIRABEL P, et al. Analysis of trace levels of pesticides in rainwater using SPME and GC-tandem mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 384(2): 475-487.
- [13] GONZALEZ-RODRIGUEZ M J, LIEBANAS F J A, FRENICH A G, et al. Determination of pesticides and some metabolites in different kinds of milk by solid-phase microextraction and low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 382(1): 164-172.
- [14] 李春玉, 戴玄吏. 固相微萃取-气相色谱法测定水源水中 SVOC[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 51-54.