

液液萃取 - 气质联用法测定饮用水源地水中 SVOCs

吴丽娟 杨丽莉 胡恩宇 王美飞 王天任 沈敏
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要: 采用乙酸乙酯 - 正己烷混合溶剂(体积比为 2:1)对饮用水源地水中阿特拉津、林丹、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和滴滴涕(含4种)等8种半挥发性有机物进行1次水样萃取,用气质联用法同时测定。试验表明,方法在 25.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好;检出限在 0.006 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.028 $\mu\text{g/L}$ 之间;空白水样3个质量浓度水平的加标回收率为 87.6% ~ 109%,平行测定6次的 RSD < 5.1%;测定集中式生活饮用水源地的实际水样,未检出目标化合物,加标回收率为 98.6% ~ 109%。

关键词: 半挥发性有机物;液液萃取;气质联用法;水质

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006 - 2009(2014)01 - 0035 - 04

Liquid-liquid Extraction and Gas Chromatography Mass Spectrometry for Simultaneous Measurement of Semivolatile Organic Compounds in Water

WU Li-juan, YANG Li-li, HU En-yu, WANG Mei-fei, WANG Tian-ren, SHEN Min
(Nanjing Environmental Monitoring Centre Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: The mixed solvent of ethyl acetate and hexane ($V:V=2:1$) was used as extraction solvent to determine three kinds of semivolatile organic compounds in water. The compounds were impactfully separated from each other through DB-1 capillary column (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) and then determined by GC-MS. The linearity ranged from 25.0 $\mu\text{g/L}$ to 500 $\mu\text{g/L}$. The detection limits ranged from 0.006 $\mu\text{g/L}$ to 0.028 $\mu\text{g/L}$. The relative bias of replicate measurements of standard solution were less than 5.1%. The average recoveries were within the range of 87.6% ~ 109%.

Key words: SVOCs; Liquid-liquid extraction; GC-MS; Water quality

饮用水安全问题已成为社会热点问题,为加强饮用水源地水质监测与监管,中国环境监测总站于2013年重新对全国集中式生活饮用水源地的监测项目做了调整。有机氯为国家严令禁用危害性极大的持久性有机污染物(POPs);酞酸酯类有类雌性激素效应,在“塑化剂”事件中反响很大;阿特拉津作为除草剂,范围和用量大,持续性长。这3类半挥发性有机物(SVOCs)会对水体造成不同程度的危害,《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002)特定项目80项中规定了其标准限值^[1]。

SVOCs在饮用水源地水体中的含量比较低,测定前水样需进行预处理,常用方法有液液萃取、固相萃取、固相微萃取^[2-6];常用分析方法有气相色谱法、气相色谱质谱法、高效液相色谱法^[2-15]

等。SVOCs各组分单独测定操作繁琐,试剂用量大,耗时长,数据处理复杂。今采用液液萃取 - 气质联用法同时测定饮用水源地水中SVOCs,可以简化前处理步骤,减少萃取溶剂量,且质谱良好的定性定量性能完全能够满足水质监测的需求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A - 5975C 型气相色谱质谱联用仪,美国安捷伦科技公司;DB - 1MS (30 m \times

收稿日期: 2013 - 09 - 11; 修订日期: 2013 - 09 - 23

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目(1102)

作者简介: 吴丽娟(1985-),女,江苏南京人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱。

100 mg/L 的阿特拉津标准储备液, 100 mg/L 的林丹标准储备液, 1 g/L 的邻苯二甲酸二正丁酯标准储备液, 1 g/L 的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准储备液, 国家标样所; 100 mg/L 的滴滴涕标准储备液, 农业部标准物质; 乙酸乙酯(纯度 > 99.9%); 正己烷(纯度 > 98.0%); 无水硫酸钠(AR.), 于马弗炉中 550 °C 下烘焙 4 h, 干燥皿中冷却备用; 纯水(不含待测组分)。

1.2 仪器条件

色谱条件: 气化室温度为 270 °C; 高纯氦气(纯度 > 99.999 %); 色谱柱内氦气流量为 1.05 mL/min; 分流进样, 分流比为 10:1, 进样量为 2.0 μL; 程序升温: 起始柱温为 150 °C, 以 20 °C/min 的速率升至 260 °C, 保持 5 min。

质谱条件: 电子轰击电离源(EI), 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 接口温度 280 °C, 四级杆温度 150 °C, 扫描模式为选择离子监测(SIM)。

1.3 样品预处理

取 100 mL 水样, 加入 10 mL 乙酸乙酯 - 正己烷混合溶剂(体积比为 2:1), 振荡萃取, 收集下层萃取液, 用少量无水硫酸钠去除水分, 经氮吹浓缩至 1.0 mL, 待测。

2 结果与讨论

2.1 空白干扰及排除

邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯属于酞酸酯类, 在环境中广泛存在, 整个试验过程中极易引入外界干扰, 所以在处理样品前必须做空白试验, 以确保所用玻璃器皿及各类试剂不会带来干扰而影响测定。

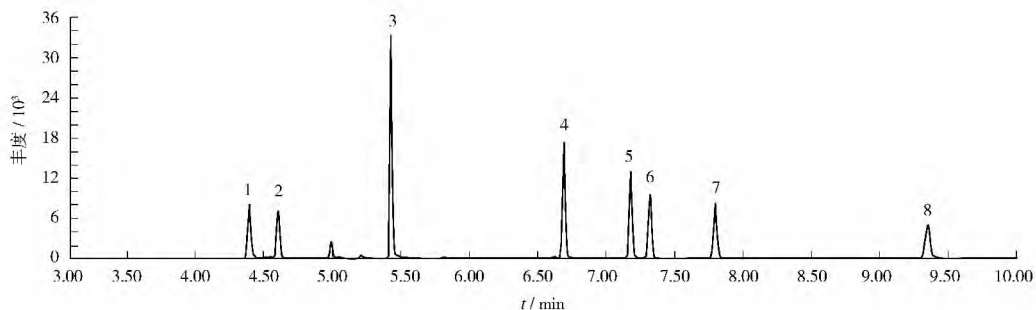
2.2 特征离子的选择

利用全扫描模式和化合物的标准谱库进行比对, 确定化合物的保留时间和特征离子, 用保留时间和特征离子的比例进行定性, 特征离子响应峰面积进行定量。一般选择丰度高、特征性强的碎片离子为定量离子。如 4 种滴滴涕化合物特征离子相似, 其中 *p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDT 虽采用定量离子(*m/z*) 相同, 但由于保留时间不同可准确定量。各目标化合物的特征、定量离子(*m/z*) 见表 1, 总离子流见图 1。

表 1 目标化合物的特征、定量离子(*m/z*)

Table 1 Qualitative quantitative ion of target compounds(*m/z*)

目标化合物	特征离子	定量离子
阿特拉津	200、215、202	200
林丹	181、183、109、219、221	181
邻苯二甲酸二正丁酯	149、223	149
<i>p,p'</i> -DDE	246、318、248、316	246
<i>p,p'</i> -DDD	235、237	235
<i>o,p'</i> -DDT	235、237	235
<i>p,p'</i> -DDT	235、237	235
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	149、167	149



1—阿特拉津(4.347 min); 2—林丹(4.555 min); 3—邻苯二甲酸二正丁酯(5.379 min); 4—*p,p'*-DDE(6.644 min); 5—*p,p'*-DDD(7.131 min); 6—*o,p'*-DDT(7.271 min); 7—*p,p'*-DDT(7.749 min); 8—邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(9.297 min)。

图 1 标准溶液(100 μg/L) 总离子流

Fig. 1 Total ion chromatogram(TIC) of standard solution

2.3 标准曲线与检出限

用正己烷将各标准储备液配制成 10.0 mg/L 的混合标准使用液, 再将使用液配制成 25.0 μg/L、

50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L 的标准系列, 在 1.2 条件下分析, 以特征定量离子的峰面积(*y*) 对应质量浓度(*x*) 进行线性回归计算。选择

产生 2 ~ 3 倍色谱响应信噪比的低浓度标准溶液 , 按 1.3 所述全程序处理 , 平行测定 7 次 , 计算测定的标准偏差 s , 方法检出限 $MDL = t_{(n-1)} \times s$ (t 为置

信区间 99% 时取值) 结果见表 2 。由表 2 可见 , 方法在 25.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性良好 , 且各目标化合物的检出限均低于标准限值。

表 2 标准曲线与检出限

Table 2 The standard curve and the detection limit

化合物	回归方程	相关系数	方法检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
阿特拉津	$y = 121x + 325$	0.999 9	0.015
林丹	$y = 160x + 1.95 \times 10^3$	0.999 9	0.006
邻苯二甲酸二正丁酯	$y = 454x + 1.31 \times 10^3$	0.999 3	0.006
<i>p p'</i> -DDE	$y = 335x + 570$	0.999 9	0.022
<i>p p'</i> -DDD	$y = 190x + 115$	0.999 8	0.020
<i>o p'</i> -DDT	$y = 145x - 108$	0.999 8	0.014
<i>p p'</i> -DDT	$y = 104x + 6.69$	0.999 8	0.006
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	$y = 107x + 2.10 \times 10^3$	0.998 9	0.028

2.4 准确度和精密度

按 1.3 方法处理 , 对空白水样进行 8 种目标化合物的 3 个质量浓度水平的加标回收试验 , 并在 1.2 条件下测定 , 考察方法的精密度与准确度 , 结

果见表 3 。由表 3 可见 , 平均回收率为 87.6% ~ 109% , RSD 为 0.4% ~ 5.1% , 说明方法的准确度与精密度良好。

表 3 加标回收试验结果($n = 6$)

Table 3 The results of recovery experiment($n = 6$)

目标化合物	加标量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率 /%	RSD /%
阿特拉津	25.0	25.0	100	1.4
	100	98.5	98.5	0.6
	500	500	100	2.3
林丹	25.0	21.9	87.6	1.0
	100	103	103	0.6
	500	499	99.8	0.7
邻苯二甲酸二正丁酯	25.0	26.7	107	1.1
	100	95.1	95.1	0.9
	500	507	101	2.2
<i>p p'</i> -DDE	25.0	25.4	102	0.4
	100	101	101	1.8
	500	501	100	1.1
<i>p p'</i> -DDD	25.0	27.3	109	3.9
	100	99.2	99.2	0.5
	500	502	100	1.9
<i>o p'</i> -DDT	25.0	26.4	106	5.1
	100	99.1	99.1	0.7
	500	502	100	1.5
<i>p p'</i> -DDT	25.0	25.6	102	1.5
	100	99.0	99.0	1.2
	500	502	100	1.6
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	25.0	24.8	99.2	3.5
	100	94.8	94.8	4.5
	500	504	101	3.4

2.5 实际水样测定

用上述方法测定生活饮用水源地的实际水样 ,

总结 2013 年 1 月—6 月的数据,均未检出目标化合物,样品加标回收率在 98.6% ~ 109% 之间,满足质量控制回收率在 80% ~ 120% 之间的要求。

3 结语

用乙酸乙酯 - 正己烷混合溶剂萃取,气质联用法同时测定集中式生活饮用水源地特定项目中上述 8 种 SVOCs,前处理步骤简单,操作便捷,萃取剂用量少,分析仪器少,方法检出限低,结果精密度、准确度良好,能够满足饮用水源地水质监测的要求。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2002.
- [2] 冯媛,杨丽丽,周静博,等. 液液萃取 - 高效液相色谱法同时测定水中甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术, 2013 25(5): 38 - 40.
- [3] 彭丹祺,孙同华,贾金平,等. 活性炭固相微萃取 - 气相色谱联用测定海水中酞酸酯[J]. 分析化学 2009 37(5): 715 - 717.
- [4] 王静,李迎芳,裴丽娟,等. 水中阿特拉津的自动固相萃取 - 高效液相色谱法测定[J]. 河南科学 2013 31(2): 165 - 167.
- [5] 王艳丽,周阳. 固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱法测定水中痕

量有机磷和阿特拉津农药[J]. 中国环境监测 2013 29(1): 112 - 115.

- [6] 胡冠九,李娟,夏新,等. 液液萃取 - 高效液相色谱法测定水中阿特拉津质量控制指标体系研究[J]. 环境科学与管理, 2012 37(4): 135 - 138.
- [7] 朱艳. 气相色谱法测定地表水中六六六、滴滴涕和环氧七氯[J]. 科协论坛 2010(4): 101 - 102.
- [8] 黎海珊,潘伟斌,吴梅贤. GC/ECD 检测水中六六六、滴滴涕的改进[J]. 江苏环境科技 2007 20(6): 46 - 48.
- [9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 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 2007.
- [10] 环境保护部. HJ 587 - 2010 水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2010.
- [11] 何为,孙世群,郑海军. 地表水中阿特拉津检测方法的研究[J]. 环境科学与管理, 2012 37(4): 149 - 151.
- [12] 杨玉芳,穆强,鄢德利. 气相色谱法测定邻苯二甲酸酯[J]. 化学研究 2010 21(5): 48 - 50.
- [13] 国家环境保护总局. HJ/T 72 - 2001 水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定 液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2001.
- [14] 张丽,李丽,殷伟庆,等. 气相色谱法测定饮用水水中的酞酸酯[J]. 江苏环境科技 2007 20(S2): 78 - 82.
- [15] 杨丽莉,胡恩宇,母应锋. 水中酞酸酯类化合物的测定[J]. 环境监测管理与技术 2008 20(4): 46 - 48.

(上接第 13 页)

5 结论

(1) 现场测试数据表明,低浓度 CEMS 的系统检出限是仪器检出限的 1.1 ~ 4.8 倍,测试准确性受全系统各个环节的影响,系统检出限是判断自动监测系统是否适用的关键指标。采用标准气体定期检测全系统检出限的方法操作简便易行,测试成本较低,可以作为低浓度废气污染物自动监测系统技术性能验收和质控管理检测的指标。

(2) 部分完全抽取 + 冷干法样气处理系统的非分散红外法 SO₂ 和 NO_x 自动监测系统的系统检出限较高,线性误差 > 5% 不能满足低浓度污染物自动监测的技术要求。

(3) 样气处理方法和采样系统对低浓度废气污染物自动监测子系统的系统检出限影响明显,样气处理过程越复杂,其系统检出限越高。因此,低浓度污染物自动监测系统的样气处理系统应尽可能简化,并应具有全系统标定校准功能。

(4) 现有技术规范《HJ/T 75 - 2007》《HJ/T 76

- 2007》难以满足《GB 13223 - 2011》排放标准的要求,在低浓度条件下,如何开展系统验收、质控、质量监督和有效性审核等工作,需要认真研究并提出科学的解决方案,并及时修订上述技术规范。

[参考文献]

- [1] 易江编译. 连续排放监测系统性能检验(第一部分 安装和技术条件)[J]. 环境监测管理与技术 2000 12(4): 42 - 45.
- [2] 李月娥,李昌平. 污染源在线监测系统(CEMS)的验收比对监测[J]. 环境科学与管理 2009 34(5): 119 - 122.
- [3] 罗刚. 提高 Cems 比对监测准确性的相关问题探讨[J]. 科技信息 2011(19): 58 - 59.
- [4] European Committee for Standardization. EN 14181: 2004 Stationary source emissions—Quality assurance of automated measuring systems[S]. Brussels: European Committee for Standardization 2004.
- [5] US EPA. Performance specification for predictive emissions monitoring systems and amendments to testing and monitoring provisions (40 CFR Parts 60 and 63) [R]//US EPA. Federal Register. 2009 74(56): 12575 - 12591.

本栏目责任编辑 姚朝英