

· 监测技术 ·

SBSE - GC/MS法测定饮用水源水中 7种多氯联苯单体

顾海东^{1,2}, 秦宏兵², 尹燕敏², 朱剑禾², 陶冠红¹

(1. 苏州大学化工学院, 江苏 苏州 215021; 2 苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

摘要: 采用搅拌棒吸收萃取 (SBSE) - 溶剂解吸 - 气相色谱 - 质谱联用法测定饮用水源水中 7 种多氯联苯单体, 优化了萃取和解吸条件。方法在 5 ng/L ~ 100 ng/L 范围内线性良好 ($r = 0.979$), 7 种多氯联苯单体的检出限为 0.8 ng/L ~ 3.4 ng/L (100 mL 水样 SBSE 萃取 2 h), 加标 10 ng/L 时实际水样回收率为 93.0% ~ 116%。

关键词: 多氯联苯; 搅拌棒吸收萃取; 气相色谱 / 质谱联用法; 饮用水源水

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)02-0044-04

Determination of 7 PCBs in Drinking Source Water by SBSE-GC/MS

GU Hai-dong^{1,2}, Q N Hong-bing², YN Yan-min², ZHU Jian-he², TAO Guan-hong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215021, China;

2 Suzhou Environmental Monitoring Centre, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: 7 PCBs in drinking source water was determined by GC/MS with stir bar sorptive extraction (SBSE) technique. By optimizing process of extraction and desorption, the results showed good linearity ranging from 5 ng/L to 100 ng/L ($r = 0.979$); detection limits of 7 PCBs between 0.8 ng/L and 3.4 ng/L (100 mL sample, SBSE extraction 2 hours); and spiked recoveries of 10 ng/L standard from drinking source water samples between 93.0% and 116%.

Key words: PCBs; SBSE; GC/MS; Drinking source water

多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyls, PCBs) 是一组化学性质极其稳定的氯代烃类化合物, 根据取代氯的数量和位置不同, 共有 209 种同系物。由于 PCBs 难降解和强脂溶等特性, 可通过食物链富集, 进入人体后有致毒、致畸、致癌的毒害作用, 对人类生存繁衍和可持续发展造成了重大威胁。饮用水中 PCBs 浓度关系着公众健康, 许多国家都规定了饮用水源水中 PCBs 限值, 而 PCBs 类污染物的准确测定则是了解和评价水质的基础。

PCBs 在水中溶解度极低, 选择合适的前处理技术是提高方法灵敏度的关键。液液萃取需消耗大量有机溶剂, 容易乳化, 不易分层, 人工强度大, 效率不高; 固相萃取技术需大体积上样量和浓缩步骤; 固相微萃取 (SPME) 技术因不需有机溶剂和繁琐的样品处理过程, 成为环境样品前处理研究的热点^[1-2]。在 SPME 基础上发展的搅拌棒吸收萃取 (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE) 技术是将萃取

材料 (通常是聚二甲基硅烷 Polydimethylsiloxane, 即 PDMS) 涂在搅拌棒表面 (涂层厚度通常为 0.5 mm ~ 1 mm), 在水中搅拌时, 将待测有机组分萃取和富集到 PDMS 萃取相, 再通过热解吸或溶剂解吸的方法进行气相或液相色谱分析。SBSE 与 SPME 原理相同, 但萃取相的体积是其 50 ~ 250 倍, 因而重现性和灵敏度均占优。近年来国外出现了大量 SBSE 在环境监测领域应用的论文^[3], 而国内的相关报道^[4]很少, 主要原因是搅拌棒解吸进样需配备可自动控制的热脱附装置, 以及与之配套的冷柱头聚焦装置或程序升温汽化进样口 (PTV), 设备购置费用和操作复杂性成为 SBSE 技术推广的阻力^[5]。同时热脱附是一次进样技术, 如果仪器出现异常, 则无法再次进样分析。分流不分流进样口

收稿日期: 2009-09-22; 修订日期: 2010-01-18

作者简介: 顾海东 (1973—), 男, 江苏大丰人, 高级工程师, 大学, 从事环境有机污染物监测和研究工作。

是气相色谱最常用的进样口,为发挥 SBSE在样品制备方面的优势,今采用 SBSE-溶剂解吸-分流不分流进样口进样-气相色谱/质谱联用法(GC/MS)测定饮用水源水中 7 种 PCBs 单体,取得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

搅拌棒(长 10 mm, PDMS膜厚 0.5 mm),萃取相涂层 25 μ L,德国 Gestel公司; Agilent 7890 GC/5975c MSD 气相色谱/质谱联用仪,美国 Agilent 公司。

7 种 PCBs 混标(PCB-Mix3, 10 mg/L),德国 Dr Ehrenstorfer公司;正己烷、甲醇、二氯甲烷,均为色谱纯,美国 Tedia公司;空白试剂水为洞庭山天然泉水,苏州市洞庭山天然矿泉水有限公司。

1.2 样品前处理

1.2.1 搅拌棒老化

用 2 mL 甲醇/二氯甲烷混合溶液(体积比为 1:1)超声波清洗搅拌棒 5 min,重复 3 次。使用干净镊子取出搅拌棒,用无尘纸擦干后置于气相色谱进样口衬管, N_2 流量 100 mL/min,进样口温度 50 $^{\circ}C$,保持 30 min 后升至 300 $^{\circ}C$,保持 3 h。

1.2.2 萃取条件

影响萃取效率的因素包括基体改进剂、萃取平

衡时间等。在不同体积的空白加标水样(加标量为 100 ng/L)中加入不同浓度的基体改进剂,采用不同的萃取时间,根据响应峰面积大小确定合适的萃取条件。

1.2.3 溶剂解吸

萃取结束,使用磁铁小心取出搅拌棒,用无尘纸吸干,放入 200 μ L 内插管,加入 200 μ L 正己烷,在磁力搅拌器上搅拌一定时间后取出,萃取液供 GC/MS 分析。采用不同的解吸时间,根据样品峰面积变化情况,确定合适的解吸时间,并计算解吸效率。

1.3 GC/MS 条件

色谱条件:不分流进样,进样口温度 280 $^{\circ}C$; HP-5MS 色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m);柱流量 2.2 mL/min;程序升温,起始温度 100 $^{\circ}C$,以 50 $^{\circ}C$ /min 升至 200 $^{\circ}C$,保持 5 min,以 10 $^{\circ}C$ /min 升至 250 $^{\circ}C$,再以 30 $^{\circ}C$ /min 升至 280 $^{\circ}C$;传输线温度 300 $^{\circ}C$;进样体积 2 μ L。

质谱条件:EI(70 eV);全扫描模式(SCAN),扫描质量范围 35 a ~ 450 a;光电倍增管电压 1.38 kV。在选择离子扫描模式(SM)下优化萃取条件,绘制校准曲线,分析实际样品。

7 种 PCBs 单体的定量、定性离子及保留时间见表 1,光电倍增管电压 1.78 kV,溶剂延迟时间 4 min。

表 1 7 种 PCBs 单体的定量、定性离子及保留时间

Table 1 Ions for identification and quantification of 7 PCBs as well as their retention time

序号	PCB	结构	$\lg K_{OW}$	定量离子	定性离子	保留时间 t /min
1	PCB28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	5.71	256	258, 260	4.399
2	PCB52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	5.79	292	290, 294	4.983
3	PCB101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	6.85	326	328, 324	7.217
4	PCB118	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	6.57	326	328, 324	9.032
5	PCB153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	6.80	360	358, 362	9.627
6	PCB138	2,2',3,4,4',5-Hexachlorobiphenyl	6.73	360	358, 362	10.319
7	PCB180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	7.21	394	392, 396	11.865

2 结果与讨论

2.1 萃取条件优化

2.1.1 样品体积

SBSE 技术测定水中 PCBs,采用热脱附(TD)解吸,只需 10 mL 即可达到 ng/L 或低于 ng/L 的检出限。采用溶剂解吸-分流不分流进样口进样方法时,为了取得与 TD 相近的检出限,必须增加水

样体积。分别采用 10 mL、50 mL、100 mL 空白加标样品(加标量为 100 ng/L),SBSE 萃取 2 h 后分析,考察峰面积变化,并分别按对应的相同质量浓度标准直接进样计算回收率。试验结果表明,随着水样体积增加,各组分峰面积均增加,表明进入萃取相的绝对量在增加,然而各组分回收率下降,表明萃取效率呈下降趋势。这是因为随着水样体积

增加,各组分在水相和萃取相之间的分配到达平衡所需的时间延长。考虑到 7 种 PCBs 的仪器检出限 (范围为 0.2 pg~1.0 pg)和方法灵敏度,该试验选择萃取水样体积为 100 mL。不同体积水样 SBSE 萃取响应峰面积与回收率分别见图 1 与图 2。

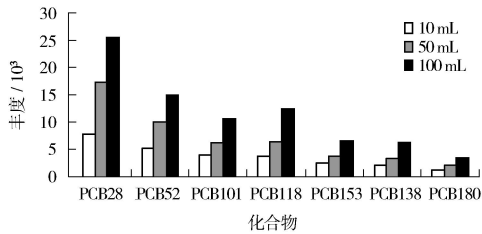


图 1 不同体积水样 SBSE 萃取响应峰面积

Fig 1 SBSE peak areas of extraction response in different volume water

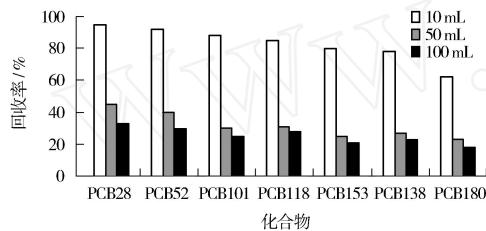


图 2 不同体积水样 SBSE 萃取回收率

Fig 2 SBSE extraction recoveries in different volumes of water samples

2.1.2 基体改进剂

7 种 PCBs 的辛醇/水分配系数 $\lg K_{ow}$ 均 > 5 , 按照理论计算回收率均 $> 99\%$ [1]。但 PCBs 是强疏水性物质,容易被容器器壁吸附。为了消除器壁吸附效应,提高萃取效率,分别在空白加标水样中加入 0.5%、5%、10% 甲醇萃取 2 h,结果表明,加入甲醇能提高萃取效率。随着甲醇体积分数由 5% 增至 10%, PCB28、PCB52 的响应峰面积略有下降,其余 5 种 PCBs 的响应峰面积均有所增加。为了提高响应较低的 PCBs 组分的灵敏度,该试验选择添加 10% 甲醇。甲醇对萃取效率的影响见图 3 (搅拌器转速为 1 200 r/min)。

2.1.3 搅拌器转速

将 100 mL 空白加标样品 (100 ng/L), 分别在搅拌器转速 600 r/min、900 r/min、1 200 r/min 条件下 SBSE 萃取 2 h,结果表明,随着转速增加,各组分峰面积均有所增加。该试验选择搅拌器转速为

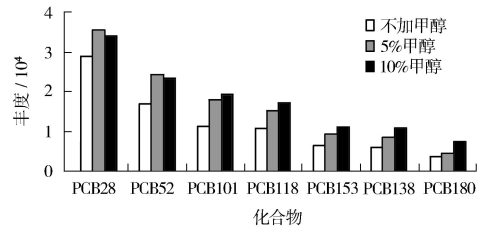


图 3 甲醇对萃取效率的影响

Fig 3 Effect on extraction efficiency by methanol

1 200 r/min。搅拌器转速对响应峰面积的影响见图 4。

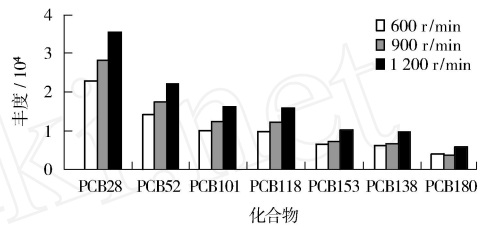


图 4 搅拌器转速对响应峰面积的影响

Fig 4 Effect on response peak areas by mixer speed

2.1.4 萃取时间

考察了空白加标水样中 7 种 PCBs 在不同萃取时间 (0.5 h~24 h) 的响应峰面积变化趋势,结果表明,萃取时间从 0.5 h 增加到 4 h 时,各组分响应峰面积增幅较大;从 4 h 增加到 24 h 时,响应峰面积增加缓慢,趋于平衡。综合考虑仪器灵敏度和工作效率,该试验选择萃取时间为 2 h。按照萃取后响应峰面积与相同质量浓度标准直接进样响应峰面积之比计算,7 种 PCBs 的实际回收率按出峰顺序依次为 37%、35%、31%、27%、24%、23% 和 16%。萃取时间 - 响应峰面积的关系见图 5。

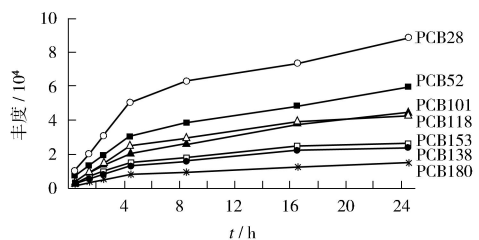


图 5 萃取时间 - 响应峰面积的关系

Fig 5 Relation of extraction time and response peak areas

2.2 解吸残留

为了解溶剂解吸是否完全,将萃取 100 ng/L 空白加标水样后的搅拌棒连续使用 200 μ L 正己烷解吸 3 次,单次解吸的响应峰面积与 3 次峰面积之和的比值定义为解吸率。7 种 PCBs 的 3 次解吸率见图 6,由图可知,实际分析时解吸 1 次即可。

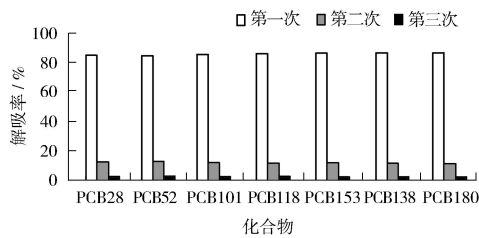


图 6 7 种 PCBs 的解析率

Fig 6 Desorption rates of 7 PCBs

2.3 方法效能评价

用该方法分别测定 5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、80 ng/L、100 ng/L 空白加标系列,绘制校准曲线,相关系数见表 2。

分别萃取 7 个空白加标平行样(加标量为 5 ng/L),做精密度试验,并根据标准偏差计算方法检出限,结果见表 2。

表 2 7 种 PCBs 的相关系数、检出限与精密度试验结果

Table 2 Test results of related coefficients, detection limits and precision of 7 PCBs

PCB	相关系数 <i>r</i>	测定均值 $/(ng \cdot L^{-1})$	RSD /%	检出限 $/(ng \cdot L^{-1})$
PCB28	0.998	4.4	6.0	0.8
PCB52	0.997	4.5	9.4	1.3
PCB101	0.997	4.5	11.2	1.6
PCB118	0.995	4.5	16.1	2.3
PCB153	0.994	4.6	16.8	2.5
PCB138	0.993	4.7	19.3	2.9
PCB180	0.979	5.5	19.6	3.4

2.4 实际样品测定与加标回收试验

用该方法测定太湖饮用水源水样品,并做加标回收试验(加标量为 10 ng/L),加标样总离子流色谱峰见图 7。实际水样中 7 种 PCBs 均未检出,水样中未见明显基体干扰,结果见表 3 中加标样 a。

在同一水样中加入 7 种 PCBs(加标量为 10 ng/L),同时添加六氯苯、-六六六、*p,p'*-DDT、邻苯二甲酸二丁酯(加标量均为 500 ng/L)

等 4 种半挥发性有机物,用该方法测定,并计算回收率,结果见表 3 中加标样 b,上述 4 种半挥发性有机物未对测定产生明显干扰。

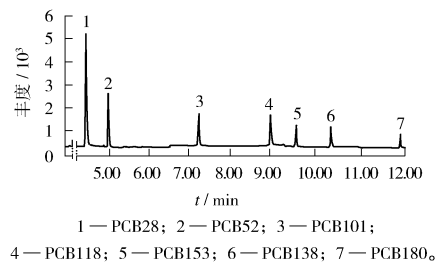


图 7 加标样总离子流色谱峰

Fig 7 TIC of spiked sample

表 3 加标回收试验结果 ($n=3$)Table 3 Test results of recovery ($n=3$)

PCB	加标样 a		加标样 b	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
PCB28	109	3.7	103	4.2
PCB52	115	5.7	107	3.9
PCB101	116	8.1	113	9.1
PCB118	100	4.7	98.0	5.2
PCB153	106	7.0	109	6.5
PCB138	103	6.9	105	7.3
PCB180	93.0	11.5	102	10.6

2.5 注意事项

该方法溶剂用量较少,精确移取正己烷十分关键,所用移液枪必须使用正己烷进行体积校准。使用磁铁取出搅拌棒时要小心,尽量减少溶剂损失。解析后的溶液必须尽快测定,即使少量的溶剂挥发也会对准定量产生影响。

[参考文献]

- [1] 王梅,张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 13 - 16.
- [2] 靳茂霞. 固相萃取技术及其在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(5): 10 - 13.
- [3] DAV D F, SANDRA P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis[J]. Chromatogr A, 2007(1152): 54 - 69.
- [4] 徐媛,刘文民,赵景红,等. 固相萃取搅拌棒萃取 - 气相色谱分析海水中的多环芳烃[J]. 分析化学, 2005, 33(10): 1401 - 1404.
- [5] 傅若农. 固相萃取(SPME)的演变和现状[J]. 化学试剂, 2008, 30(1): 13 - 22.