

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2015.07.024

吹扫捕集/气相色谱-质谱法 测定水中氯苯类化合物^①

张 芹¹, 陈科平¹, 赵 馨², 王少青³

1. 涪陵环境监测中心, 重庆 涪陵 408000; 2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550081;
3. 重庆市科学技术研究院, 重庆 401123

摘要: 建立了吹扫捕集/气相色谱-质谱(GC-MS)法测定水中氯苯类化合物的方法, 通过对吹扫温度和吹扫时间、解吸温度和解吸时间进行优化, 分析吹扫捕集条件对吹扫捕集效率的影响, 并确定最佳吹扫捕集条件. 结果表明, 在最佳条件下, 5 种氯苯类化合物的相关系数为 0.999 1~0.999 9, 平均加标回收率为 94.0%~107.2%, 相对标准偏差为 4.4%~6.1%, 检出限为 0.05~0.13 $\mu\text{g/L}$. 该方法与国家标准方法相比, 操作简便、检出限低、准确度和精密度高, 适用于地表水和生活饮用水中氯苯类化合物的分析测定.

关键词: 吹扫捕集; 气相色谱-质谱; 氯苯类化合物; 水

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)07-0161-05

氯苯类化合物是染料、制药、农药、油漆等有机化工的重要原料, 其化学性质较稳定, 具有难降解、易蓄积、毒性大的特点. 氯苯类化合物对人体的皮肤、结膜和呼吸器官有刺激作用, 抑制神经中枢系统, 损害肝脏和肾脏, 危害很大. 因此, 我国《地表水环境质量标准》和《生活饮用水卫生标准》均对其提出了限值要求^[1-2].

目前国内常用的测定水中氯苯类化合物的国家标准方法是气相色谱(GC)法^[3], 该方法用二硫化碳萃取水样中的氯苯类化合物, 萃取液经净化、浓缩、定容后, 用带电子捕获检测器(ECD)的气相色谱仪进行分析. 其方法操作复杂, 误差较大, 准确度低, 精密度差; ECD 检测器易受污染, 造成定性分析结果不准确^[4-7]; 萃取剂二硫化碳会对环境造成二次污染. 吹扫捕集可避免上述影响, 且具有取样量少、浓缩倍数高、受基体干扰小等优点, 是测定水中挥发性有机物的有效前处理方法^[8-10]. 气相色谱-质谱(GC-MS)可同时多种化合物进行定性定量分析, 排除与目标化合物保留时间相同或相近的其他化合物及杂质的干扰, 具有较高的分辨率和检测灵敏度^[11-16]. 目前吹扫捕集和 GC, GC-MS 联用测定水体中氯苯类化合物已在广泛应用^[17-19], 并且优势明显. 但已有的相关文献着重色谱分离条件方面的研究, 对吹扫捕集条件全面优化的研究较少.

本研究将吹扫捕集和 GC-MS 结合测定水中 5 种氯苯类化合物. 通过调整实验条件, 5 种氯苯类化合物全过程分析在 35 min 内完成, 简化了分析流程, 节约分析时间. 本文重点讨论了吹扫温度、吹扫时间等吹扫捕集条件对吹扫捕集效率的影响, 并进行加标试验, 其准确度和精密度结果较好. 实验结果表明本研究条件可应用于生活饮用水和地表水中氯苯类化合物的测定.

① 收稿日期: 2014-06-26

基金项目: 重庆市科技攻关项目(cstc2012gg-sfgc40002).

作者简介: 张 芹(1982-), 女, 重庆忠县人, 工程师, 硕士研究生, 主要从事环境监测的研究.

通信作者: 王少青, 工程师, 硕士研究生.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

Agilent 7890A-5975C GC-MS 联用仪; EST 7000 型吹扫-捕集浓缩器(带自动进样器)。

1.1.2 试剂

氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯(环境保护标准样品研究所); 实验用水为实验室自制超纯水, 使用前在 90 °C 水浴中通入氮气吹脱 15 min, 以进一步去除干扰测定的杂质, 现用现制。

1.2 实验条件

1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫温度: 20~50 °C, 吹扫时间: 8~15 min; 解吸温度: 220~260 °C, 解吸时间: 0.5~4 min; 烘烤温度: 260 °C, 烘烤时间: 10 min。

1.2.2 色谱条件

色谱柱: HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气: 99.999% 高纯氦气; 恒定柱流速: 1 mL/min; 升温过程: 初始温度 35 °C(保留 3 min), 以 8 °C/min 程序升温到 120 °C(保留 3 min); 进样口温度: 230 °C, 进样方式: 分流进样(分流比为 20:1)。

1.2.3 质谱条件

离子源: EI 源(电离能 70 eV); 离子源温度: 230 °C, 四极杆温度: 150 °C, GC-MS 传输线温度: 280 °C; 采集方式: 全扫描, 扫描质量范围: 35~300。

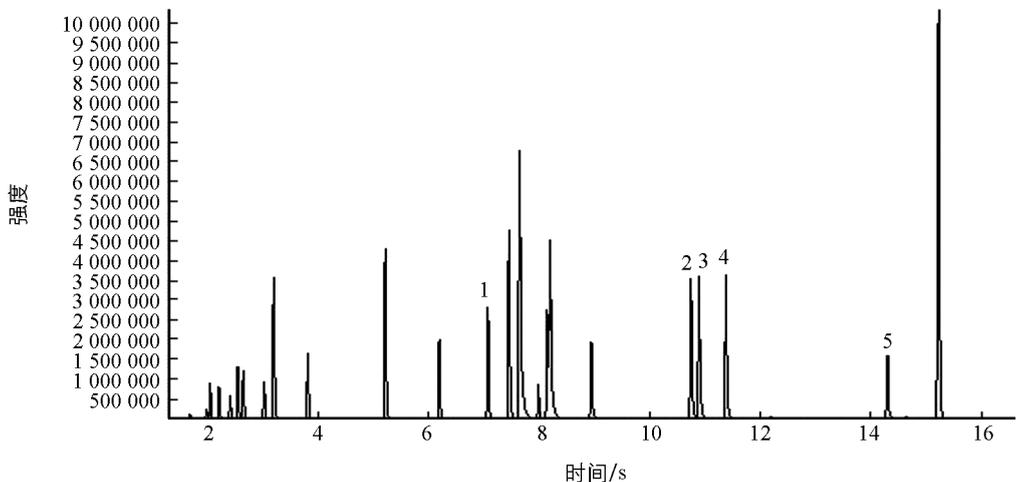
1.2.4 标准曲线的配制

将氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯的标准溶液用超纯水稀释配成混合标准使用液。用移液管吸取 0.00, 0.25, 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 mL 混合标准使用液, 分别加到 100 mL 容量瓶中, 用超纯水定容, 摇匀, 即得到系列质量浓度的标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 总离子流图

5 种氯苯类化合物的总离子流色谱图见图 1, 5 种氯苯类化合物在 15 min 内全部出峰, 且分离效果好。



1. 氯苯; 2. 1,3-二氯苯; 3. 1,4-二氯苯; 4. 1,2-二氯苯; 5. 三氯苯。

图 1 5 种氯苯类化合物的总离子流色谱图

2.2 吹扫捕集条件的优化

2.2.1 吹扫温度的设定与选择

在实验过程中通过升高吹扫温度, 样品中有机物分子的挥发扩散速率加快, 待测组分的吹脱得以加强, 分析物的吹扫捕集效率提高。本实验中设定吹扫管中样品温度分别为 20, 30, 40, 50 °C, 取同一质量浓

度的混合标准溶液进样分析(氯苯, 1,2-二氯苯, 1,3-二氯苯, 1,4-二氯苯质量浓度为 $10 \mu\text{g/L}$, 1,2,4-三氯苯质量浓度为 $5 \mu\text{g/L}$), 根据其色谱峰面积随吹扫温度的变化趋势来确定吹扫温度。

总离子流色谱峰面积随吹扫温度的变化情况见图 2, 随着吹扫温度的升高, 色谱峰面积逐渐增大. 当吹扫温度达到 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 5 种氯苯类化合物的峰面积均高于吹扫温度为 $20, 30, 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的峰面积. 但温度升高的同时, 水份的挥发致使从水样中吹扫出的大量水蒸气, 从而影响待测组分在捕集管中的捕集; 过多的水蒸气同时会损害色谱柱和质谱检测器. 因此, 结合实验情况, 本研究选择吹扫温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.2 吹扫时间的设定与选择

在一定时间内, 随着吹扫时间延长, 溶液中的待测组分挥发越充分, 更容易被吹脱出来, 待测组分的捕集效率越高. 但吹扫时间过长, 易吹脱吸附剂表面分析物, 损失一部分待测组分, 响应值降低. 本实验中控制吹扫温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 设定吹扫时间分别为 $9, 10, 11, 12, 13, 15 \text{ min}$, 取同一质量浓度的混合标准溶液进样分析, 根据其色谱峰面积随吹扫时间的变化趋势来确定吹扫时间。

总离子流色谱峰面积随吹扫时间的变化情况见图 3, 随着吹扫时间的延长, 色谱峰面积呈明显上升趋势, 当吹扫时间为 12 min 时, 色谱峰面积达到最大. 之后, 随着吹扫时间的延长, 色谱峰面积逐渐下降. 因此, 本研究选择吹扫时间为 12 min .

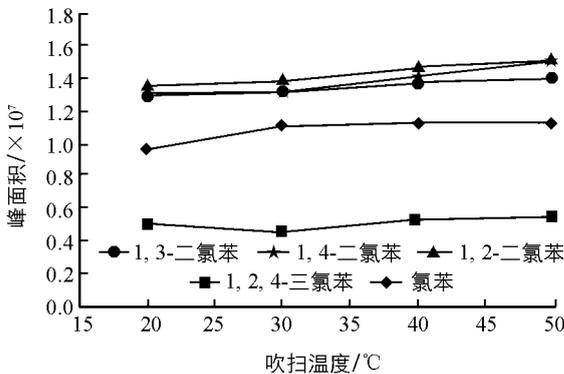


图 2 吹扫温度对色谱峰面积的影响

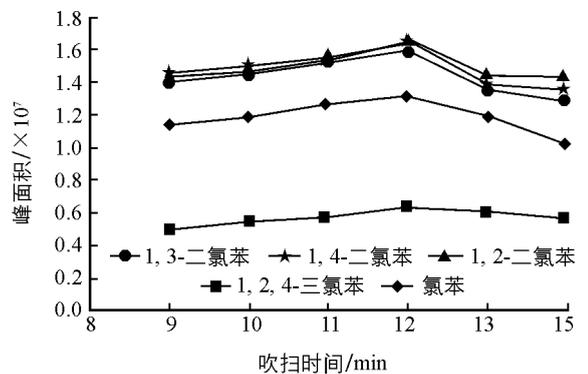


图 3 吹扫时间对色谱峰面积的影响

2.2.3 解吸温度的设定与选择

解吸温度是分析方法的准确性和重复性的重要影响条件之一, 较高的解吸温度有利于将气态挥发物送入色谱柱, 得到尖锐且对称的色谱峰. 但解吸温度过高, 造成吸附剂分解, 吸附剂寿命降低. 本实验中控制解吸时间为 2 min , 设定解吸温度分别为 $220, 230, 240, 250, 260 \text{ }^\circ\text{C}$, 取同一质量浓度的混合标准溶液进样分析, 根据其色谱峰面积随解吸温度的变化趋势来确定解吸温度。

总离子流色谱峰面积随解吸温度的变化情况见图 4, 随着解吸温度的提高, 色谱峰面积逐渐增大, 当解吸温度为 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 色谱峰面积达到最大. 之后, 随着解吸温度的提高, 色谱峰面积趋于稳定. 因此, 本研究选择解吸温度为 $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.4 解吸时间的设定与选择

解吸时间过短, 解吸不完全, 结果偏低. 在一定时间内, 解吸时间越长脱附越完全且稳定, 但解吸温度过高, 解吸时间过长容易导致分析物和吸附剂分解, 吸附剂寿命缩短. 为了得到尖锐且对称的峰形, 在确定解吸温度后, 解吸时间越短越好. 本实验中控制解吸温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 设定解吸时间分别为 $0.5, 1, 2, 3, 4 \text{ min}$, 取同一质量浓度的混合标准溶液进样分析, 根据其色谱峰面积随解吸时间的变化趋势来确定解吸时间。

总离子流色谱峰面积随解吸时间的变化情况见图 5, 随着解吸时间的增加, 色谱峰面积逐渐增大, 当解吸时间为 3 min 时, 色谱峰面积达到最大. 之后, 随着解吸时间的增加, 色谱峰面积呈稳定趋势. 因此, 根据实际情况, 本研究选择解吸时间为 3 min .

2.3 标准曲线及其线性相关系数

按 1.2.4 的方法, 配制不少于 5 个不同质量浓度的系列标准混合溶液, 混合均匀后倒入 40 mL 吹扫瓶中, 按 1.2.1~1.2.3 的实验条件进行测定, 以定量离子的峰面积响应值为纵坐标, 相应待测组分的质量浓度为横坐标, 由化学工作站统计中标准曲线和相关系数. 5 种氯苯类化合物在对应质量浓度范围内的线性

相关系数在 0.999 1~0.999 9 之间(表 1), 线性关系较好。

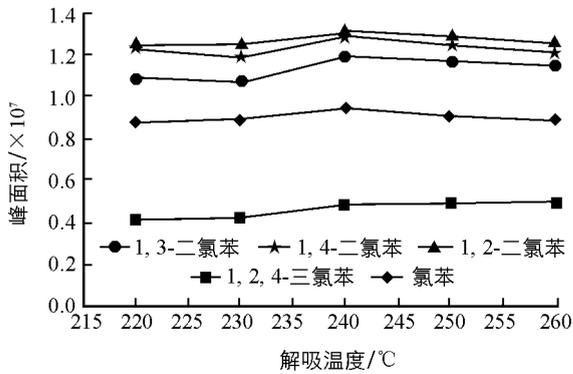


图 4 解吸温度对色谱峰面积的影响

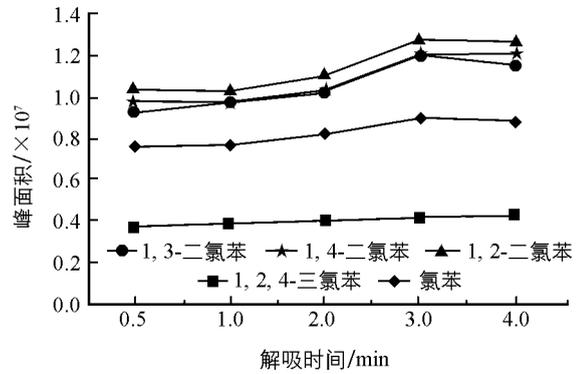


图 5 解吸时间对色谱峰面积的影响

表 1 氯苯类化合物的相关系数、检出限、精密度和平均加标回收率测定结果 ($n=6$)

序号	化合物名称	相关系数 r	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %	相对标准偏差/ %
1	氯苯	0.999 8	0.05	10.0	107.2	5.5
2	1,3-二氯苯	0.999 6	0.10	10.0	102.1	5.7
3	1,4-二氯苯	0.999 8	0.10	10.0	101.9	6.1
4	1,2-二氯苯	0.999 9	0.10	10.0	102.4	5.6
5	三氯苯	0.999 1	0.13	5.0	94.0	4.4

2.4 方法检出限

不断降低标准质量浓度进行测定, 以信噪比 $S/N=3$ 计, 即目标物峰面积(或峰高)达到噪音能产生的峰面积(或峰高)的 3 倍时目标物的进样量为最低检出限, 结果见表 1. 从表 1 可见, 5 种氯苯类化合物的最低检出限远远低于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002 中)中的限值。

2.5 精密度与加标回收率

在超纯水中加入一定质量浓度的 5 种氯苯类化合物进行加标回收试验, 按 1.2.1~1.2.3 的实验条件重复测定 6 次, 根据测定结果计算加标回收率和相对标准偏差, 用以评价该方法的准确度和精密度。

5 种氯苯类化合物的平均加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$) 的结果见表 1. 氯苯类化合物的平均加标回收率在 94.0%~107.2% 之间, 相对标准偏差在 4.4%~6.1% 之间, 该方法的准确度和精密度较好。

3 结 论

本研究采用吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定水中氯苯类化合物, 操作简便快速, 避免溶剂萃取等复杂的前处理过程, 减少沾污和损失。

通过吹扫捕集条件的优化调整, 得到最佳吹扫捕集条件. 在此条件下, 5 种氯苯类化合物的平均加标回收率在 94.0%~107.2% 之间, 相对标准偏差在 4.4%~6.1% 之间, 检出限在 0.05~0.13 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间. 该方法精密度和准确度较高, 检出限较低, 分析实验数据可靠, 应用性强, 满足水中氯苯类化合物的测定要求。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局. 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] 中华人民共和国卫生部. GB/T5749-2006 生活饮用水卫生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [3] 环境保护部. HJ 621-2011 水质氯苯类化合物的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [4] KOLB B, AUER M, POSPISIL P. Methods for the Quantitative Analysis of Volatile Halocarbons from Aqueous Samples by Equilibrium Headspace Gas Chromatography with Capillary Columns [J]. Journal of Chromatography, 1983, 279: 341-348.
- [5] KUR P, SOJ K L. Environmental Analysis of Volatile Organic Compounds in Water and Sediment by Gas Chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 733: 119-141.

- [6] 魏黎明, 李菊白, 欧庆瑜, 等. 固相微萃取法在环境监测中的应用 [J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1667-1672.
- [7] 何咏梅, 陈安群, 李 静. 高效液相色谱法测定苯甲酰脲 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2013, 38(9): 55-58.
- [8] 唐森本, 王欢畅, 葛碧洲. 环境有机污染化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [9] 江桂斌, 郑明辉, 刘景富, 等. 环境样品前处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 202-209.
- [10] 国家环境保护总局. 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 刘劲松, 傅 军, 金旭忠. 吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定饮用水和地表水中挥发性有机污染物 [J]. 中国环境监测, 2000, 16(4): 18-22.
- [12] 戴军升, 王一峰, 周亚康, 等. 集中式生活饮用水源地中挥发性有机物测定 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(3): 116-118.
- [13] 张莉萍, 张占恩. 吹扫捕集-GC-MS测定废水中的硝基氯苯 [J]. 环境污染与防治, 2007, 29(4): 306.
- [14] ALLONIER A S, KHALANSKI M, BERMOND A, et al. Determination of Trihalomethanes in Chlorinated Sea Water Samples Using a Purge-and Trap System Coupled to Gas Chromatography [J]. Talanta, 2000, 51(3): 467-477.
- [15] 高继军, 刘晓茹, 刘玲花, 等. 饮用水源水中痕量挥发性有机物分析方法研究 [J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2005, 3(3): 234-237.
- [16] 张 芹, 曾凡海, 王少青. 吹扫捕集/GC-MS法测定水中26种挥发性有机物 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2013, 35(3): 146-151.
- [17] 巢 猛, 李 慧, 曾东宝, 等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(8): 925-927.
- [18] 彭 敏, 周亚民, 祝 慧. 饮用水中氯苯类化合物的吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(3): 253-254.
- [19] 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.

Determination of Chlorobenzene Compounds in Water with Purge-and-Trap/Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Qin¹, CHEN Ke-ping¹, ZHAO Xin², WANG Shao-qing³

1. Fuling Environment Monitoring Center, Fuling Chongqing 408000, China;

2. Guizhou Academy of Environmental Science Designing, Guiyang 50081, China;

3. Chongqing Academy of Science and Technology, Chongqing 401123, China

Abstract: A method for determining chlorobenzene compounds in water was established based on purge-and-trap/gas chromatography mass spectrometry. Purge temperature and time and desorption temperature and time were optimized, the influence of purge and trap conditions on the efficiency of purge and trap was analyzed, and the best purge and trap conditions were determined. Under the optimized conditions, the correlation coefficients of the 5 chlorobenzene compounds studied ranged from 0.999 1 to 0.999 9, their average recoveries were 94.0%~107.2%, the relative standard deviations of the method were 4.4%~6.1%, and the detection limits of the method were 0.05~0.13 $\mu\text{g/L}$. Compared with the national standard method, this method is easy to operate, and has lower detection limit and higher accuracy and precision. Therefore, it is recommended that this method be used for the determination of chlorobenzene compounds in surface water and drinking water.

Key words: purge and trap; GC-MS; chlorobenzene compound; water

