

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.05.013

吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法 测定饮用水中痕量1,2-二溴乙烯与五氯丙烷

魏立菲,李逸,刘胜玉

(珠江流域水环境监测中心,广东广州 510611)

摘要:建立了同时检测饮用水中顺式-1,2-二溴乙烯、反式-1,2-二溴乙烯和五氯丙烷的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用方法。结果表明:该方法在0.02~1.0 μg/L范围内线性良好,方法检出限分别为0.0021 μg/L、0.0012 μg/L和0.0012 μg/L。实际水样低(0.02 μg/L)、中(0.2 μg/L)、高(1.0 μg/L)质量浓度加标7次平行测定相对标准偏差在1.51%~4.52%之间,加标回收率在92.3%~104.5%之间。

关键词:1,2-二溴乙烯;五氯丙烷;吹扫捕集;气相色谱-质谱法

中图分类号:TU991.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2014)05-0073-04

Determination of trace amount of 1,2-dibromoethylene and pentachloropropane in drinking water by GC-MS with purge and trap concentrator

WEI Lifei, LI Yi, LIU Shengyu

(Pearl River Water Environment Monitoring Center, Guangzhou 510611, China)

Abstract: A method for the determination of cis-and trans-1,2-dibromoethylene, and pentachloropropane in drinking water was established using a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) with a purge and trap concentrator. The method showed a good linear correlation in a range of 0.02 μg/L to 1.0 μg/L. The method detection limits were 0.0021, 0.0012, and 0.0012 μg/L, for cis-and trans-1,2-dibromoethylene, and pentachloropropane, respectively. Real water samples with low (0.02 μg/L), median (0.2 μg/L), and high (1.0 μg/L) concentrations were tested. The results show that the RSD was in the range of 1.51% to 4.52% (n=7) and the recovery rate was in a range of 92.3% to 104.5%.

Key words: 1,2-dibromoethylene; pentachloropropane; purge and trap concentrator; GC-MS

二溴乙烯与五氯丙烷均是GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中的水质参考指标,限值分别为小于0.00005 mg/L和小于0.03 mg/L。二溴乙烯与五氯丙烷是无色、透明、常温下稳定的液体,主要用作防治农作物害虫的有效熏蒸剂。二溴乙烯和五氯丙烷有吸入、眼睛接触、皮肤吸收和摄入等多种暴露途径,对皮肤和眼睛黏膜有刺激作用,可引起呼吸系统、肝脏和肾脏等多器官损伤^[1]。五氯丙烷具有强腐蚀性和刺激性,可致人体灼伤。二溴乙烯则被

国际癌症研究中心(IARC)定义为潜在致癌物,对人类具有潜在的致突变性和致癌性^[2]。目前国内尚未出台针对两者在水中的检测方法,国外也未见有权威机构制定的标准方法,已报道的文献中并无对五氯丙烷的检测方法,对二溴乙烯的检测方法则多为静态顶空气相色谱法^[3-4]。吹扫捕集具有浓缩倍数高、无溶剂污染、可测定范围宽等优点,其检出限在ng/L级,能够有效检测出水中多种痕量卤代烃挥发物,并可结合气相色谱-质谱对其进行定性

基金项目:水利部948项目(201111)

作者简介:魏立菲(1987—),女,助理工程师,硕士,主要从事水环境中有机污染物的监测工作。E-mail: wei_lifei@hotmail.com

定量分析。笔者以国标《生活饮用水卫生标准检验方法》为基础^[5],结合美国国家环保署 EPA 524.2 方法^[6],建立了简便、易操作的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用同时测定二溴乙烯与五氯丙烷的方法,并对实际水样进行了检测。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

TSQ Quantum XLS 三重四级杆气相色谱-质谱联用仪, ENCON Evolution 吹扫捕集浓缩仪, Centurion 自动进样器, 吹扫捕集样品瓶(40 mL 棕色玻璃瓶,具螺旋盖和聚四氟乙烯垫片), DB-624 毛细管柱(60 m×0.25 mm, 1.4 μm), 高纯氦气(99.999%)。

1,2-二溴乙烯标准品(99.5%, Dr. Ehrenstorfer), 1,1,2,3,3-五氯丙烷标准品(98% TCI), 超纯水(电阻率 18.2MΩcm, Millipore), 甲醇(色谱纯, Merck), EPA524 内标混标(氟代苯与 1,2—二氯苯-D4, 质量浓度为 2000 μg/mL,溶于甲醇, Supelco)。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 吹扫捕集参数

吹扫取样量 25 mL,自动添加 25 μL 内标工作溶液,吹扫气体为高纯氦气,吹扫流量 40 mL/min,吹扫时间 11 min;吹扫温度 40℃,捕集阱温度 38℃,除湿阱温度 38℃,解析温度 180℃;解析压力 68.95 kPa,解析时间 4 min;解析后捕集阱在 230℃ 焙烤 15 min,烘焙流量 85 mL/min。

1.2.2 气相色谱条件

进样口温度 180℃,载气流量 1.00 mL/min,分流进样,分流比为 10:1;柱升温程序:初始温度 35℃,保持 3 min,以 4℃/min 升至 180℃,保持3 min。

1.2.3 质谱条件

传输线温度:200℃,离子源温度:200℃,离子源为电子轰击源(EI),电子轰击能量为 70 eV;采用全扫描模式(扫描范围 $m/z=45 \sim 500$)进行样品定性,选择离子监测模式(SIM)进行样品定量(表 1)。

表 1 各化合物的保留时间及其定量离子和定性离子质荷比

化合物	保留时间/min	定量离子 质荷比	定性离子 质荷比
氟代苯(内标)	15.17	96	70,50
反式-1,2-二溴乙烯	18.46	105	107,186
顺式-1,2-二溴乙烯	20.92	105	107,186
1,2—二氯苯-D4(内标)	33.37	150	152,115
1,1,2,3,3-五氯丙烷	38.16	96	143, 98

1.3 标准溶液的配制

准确称取适量 1,2-二溴乙烯和 1,1,2,3,3-五氯丙烷溶于甲醇中,配制成 1 mg/mL 的混合标准储备

液。逐级稀释储备液得 1.0 mg/L 混合标准使用溶液。测试时用超纯水稀释成 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 μg/L 的顺式-、反式-1,2-二溴乙烯与 1,1,2,3,3-五氯丙烷混合标准工作溶液。氟苯/1,2-二氯苯-D4 内标储备液用甲醇稀释成 0.8 mg/L 内标工作溶液。

1.4 样品测定

将内标工作溶液装入吹扫捕集仪的内标瓶中,将待测水样和标准工作溶液充满吹扫样品瓶,放入吹扫捕集浓缩仪自动进样器盘架,按仪器工作条件进行测定。

1.5 定性与定量方法

以 1,2-二溴乙烯与氟代苯的峰面积响应值的比值、五氯丙烷与 1,2—二氯苯-D4 的峰面积的响应值的比值绘制标准曲线。以保留时间、质谱图与谱库中质谱图对照定性(图 1、图 2),以内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱参数的选择

二溴乙烯和五氯丙烷均属于挥发性有机物,因此本文采用专为分析挥发性化合物而设计的色谱柱 DB-624。从 35℃ 低温开始程序升温,并对升温速率进行比较,发现分流比为 10:1 时,采用 35℃ (3 min)→4℃/min→180℃ (3 min)的效果最好,待测物分离完全(图 1)。运用此升温程序方法亦可将 1,2-二溴乙烯与 1,1,2,3,3-五氯丙烷与常见的卤代烃分离开,实现多种目标化合物完全分离(图 2)。

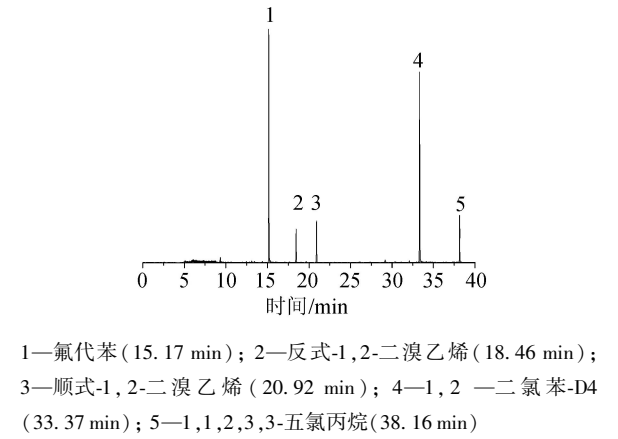
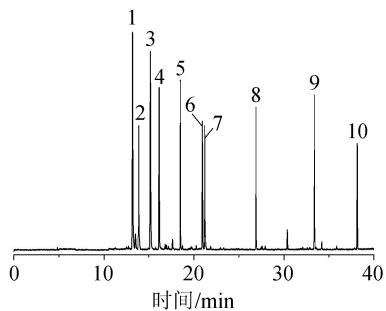


图 1 目标化合物总离子流图(TIC)

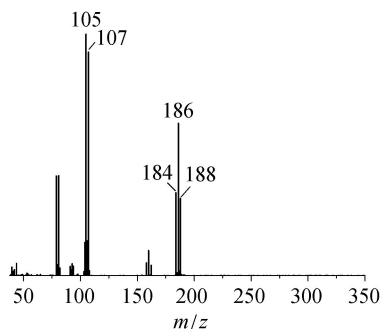
2.2 质谱参数的选择

由图 3(a) 顺、反式-1,2-二溴乙烯的全扫描质谱图可知,两者的特征离子均为 105、107、184、186、188,选择丰度较高的 105 作为定量离子,107、184 与 188 作为定性离子。从图 3(b)中的五氯丙烷全扫描质谱图中选择丰度较高的 96 作为定量离子,98,143 作为定性离子。

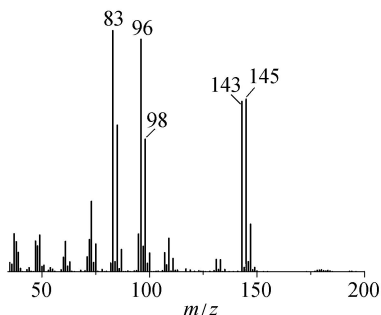


1—三氯甲烷 (13.19 min); 2—四氯化碳 (13.86 min); 3—氟代苯 (15.17 min); 4—三氯乙烯 (16.14 min); 5. 反式-1,2-二溴乙烯 (18.46 min); 6—顺式-1,2-二溴乙烯 (20.92 min); 7—四氯乙烯 (21.24 min); 8—三溴甲烷 (26.9 min); 9—1,2-二氯苯-D4 (33.37 min); 10—1,1,2,3,3-五氯丙烷 (38.16 min)

图2 1,2-二溴乙烯、1,1,2,3,3-五氯丙烷与5种常见卤代烃总离子流图 (TIC)



(a) 顺/反式-1,2-二溴乙烯



(b) 1,1,2,3,3-五氯丙烷

图3 顺/反式-1,2-二溴乙烯和1,1,2,3,3-五氯丙烷的质谱图

2.3 吹扫捕集参数的选择

在 EPA 方法 524.2 中,吹扫时间、吹扫温度和吹扫流量是影响挥发物回收率的关键因素。笔者参考 EPA 方法,针对上述 3 项参数进行优化。

2.3.1 吹扫时间的优化

由于五氯丙烷是沸点较高(约为 203℃)的挥发性卤代烃,对于此类挥发物来说,吹扫时间对其吹扫效率有着最为直接的影响,吹扫时间过短则待测组分吹脱不完全,吹扫时间过长则实验效率降低。笔者在分析仪器厂商推荐的操作条件下进行分析研究。保持吹扫温度 40℃ 不变,取 0.05 μg/L 的混合标样分别用 2 min、5 min、11 min、15 min、20 min、

30 min 优化吹扫时间。实验结果(图 4)表明,1,2-二溴乙烯与 1,1,2,3,3-五氯丙烷的色谱峰面积响应值随吹扫时间的延长而增大,在 11 min 以后峰面积响应值增大趋势有所减缓。综合考虑这些因素,在满足分析要求的前提下,选择尽可能短的吹扫时间,本实验选用的吹扫时间为 11 min。

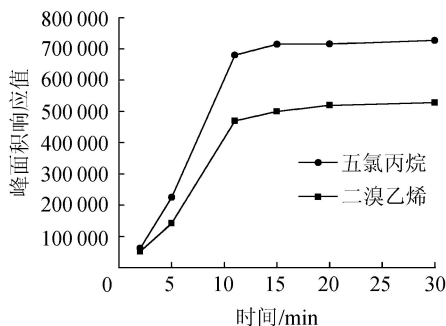


图4 吹扫时间的优化

2.3.2 吹扫温度的优化

一般情况下,随着吹扫温度的提高,样品中有机化合物的扩散速率加快,有助于待测物的吹脱。实验测定同样浓度的标样在不同吹扫温度下峰面积的变化,结果(图 5)表明,在 40℃ 以下,二溴乙烯和五氯丙烷混合标样响应的信号随吹扫温度升高而增大,40℃ 以上无明显变化。温度的升高会增加水的挥发,过多水蒸气进入捕集阱不利于待测组分的捕集并会对检测器产生不良影响,因此选吹扫温度为 40℃。

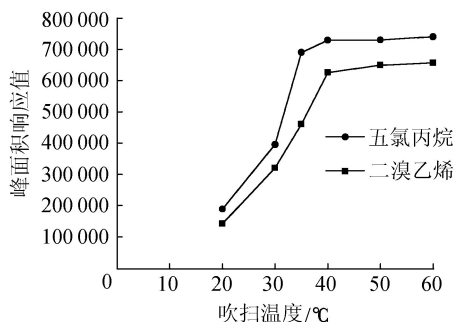


图5 吹扫温度的优化

2.3.3 吹扫流量的优化

吹扫流量的选择与样品中待测物的浓度、挥发性、样品基质的相互作用以及其在捕集管中的吸附作用大小相关。理论上,吹扫流量越大,吹出效率越高。当吹扫气流量太小时,样品组分不能完全吹扫出来。用氦气吹扫时,一般推荐流量范围为 20 ~ 60 mL/min。因此本实验测定相同浓度标样 (0.05 μg/L) 在 20、25、30、35、40、50、60 mL/min 时的峰面积。结果发现在 40 mL/min 以后峰面积下降明显,有可能是因为过大的吹扫流量容易造成样品组分的损失,影响了回收率。因此为了使分析效果最好,选择 40 mL/min 作为最佳吹扫流量。

表 2 回归方程、线性范围以及检出限

化合物	回归方程	相关系数	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量下限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	国标限值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
反式-1,2-二溴乙烯	$y=0.0043+0.285x$	0.9977	0.020~1.00	0.0021	0.0063	0.05
顺式-1,2-二溴乙烯	$y=0.0017+0.409x$	0.9976	0.020~1.00	0.0012	0.0036	0.05
1,1,2,3,3-五氯丙烷	$y=0.0271-2.043x$	0.9995	0.020~1.00	0.0012	0.0036	30.00

2.4 标准曲线与检出限

由表 2 可见,混合溶液在 0.02 ~ 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内时,采用此方法测定水中二溴乙烯和五氯丙烷所得的回归方程呈现较好的线性关系,二溴乙烯的相关系数 $r>0.997$,五氯丙烷的相关系数 $r>0.999$ 。以 3 倍信噪比计算,此方法测定反式二溴乙烯、顺式二溴乙烯和五氯丙烷的质量浓度检出限分别为 0.0021 $\mu\text{g/L}$ 、0.0012 $\mu\text{g/L}$ 和 0.0012 $\mu\text{g/L}$ 。以 10 倍信噪比计算质量浓度下限分别为 0.0063 $\mu\text{g/L}$ 、0.0036 $\mu\text{g/L}$ 、0.0036 $\mu\text{g/L}$ 。

2.5 回收率与精密度

按实验方法向不含二溴乙烯和五氯丙烷的管网末梢水样中分别加入低(0.02 $\mu\text{g/L}$)、中(0.2 $\mu\text{g/L}$)、高(0.8 $\mu\text{g/L}$)质量浓度的 1,2-二溴乙烯与 1,1,2,3,3-五氯丙烷混合标准溶液,进行加标回收实验。重复 7 次,结果见表 3。7 个平行样的二溴乙烯与五氯丙烷的相对标准偏差均小于 5%,回收率在 92.3% ~ 104.5% 之间。

表 3 精密度与回收率实验结果 (n=7)

化合物	加入量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标 回收率/%	相对标准 偏差/%
反式-1,2-二溴乙烯	0.02	$\bar{x}=0.018\pm0.009$	92.3	4.52
	0.2	$\bar{x}=0.196\pm0.007$	98.1	2.81
	0.8	$\bar{x}=0.757\pm0.019$	94.6	2.45
顺式-1,2-二溴乙烯	0.02	$\bar{x}=0.019\pm0.008$	93.4	3.99
	0.2	$\bar{x}=0.209\pm0.007$	104.5	2.31
	0.8	$\bar{x}=0.786\pm0.015$	98.2	1.97
1,1,2,3,3-五氯丙烷	0.02	$\bar{x}=0.019\pm0.001$	94.7	3.99
	0.2	$\bar{x}=0.202\pm0.005$	101.2	2.65
	0.8	$\bar{x}=0.773\pm0.121$	96.6	1.51

2.6 实际水样测定结果

利用上述方法加标回收测定 7 个珠江三角洲重要饮用水源地(平岗、布洲、联石湾、洪湾、珠海大桥、潼湖、桥头)的水样,结果显示,7 个水源地均未检出 1,2-二溴乙烯与 1,1,2,3,3-五氯丙烷。

3 结 语

采用吹扫捕集-气相色谱-质谱技术对地表水中 1,2-二溴乙烯与五氯丙烷进行同时检测,通过试验确定了吹扫时间、吹扫温度和吹扫流量。该方法操作简单、快速,实验结果表明其具有良好的线性范围、精密度与回收率。整个分析过程不需使用有机溶剂,安全环保,满足 GB5749—2006《生活饮用水卫

生标准》对二溴乙烯(0.00005 mg/L)和五氯丙烷(0.03 mg/L)的检测要求,适合水样中二溴乙烯和五氯丙烷的测定。

参考文献:

[1] HUFF J E. 1,2-Dibromoethane(Ethylene Dibromide) [J]. Environmental Health Perspectives, 1983, 47: 359-363.

[2] IRAC. IARC monograph on the evaluation of the carcinogenic risks to humans [M]. Lyon, France: IRAC Press, 1999: 641-669.

[3] 孙仕萍,段江平,周学猛,等. 水中 26 种卤代烃的顶空气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(2): 169-172. (SUN Shiping, DUAN Jiangping, ZHOU Xuemeng, et al. Determination of 26 kinds of halogenated hydrocarbon in drinking water with headspace gas chromatography [J]. J Environ Health, 2011, 28(2): 169-172. (in Chinese))

[4] 张燕,钱杰峰,刘兰侠,等. 水中二溴乙烯的静态顶空气相色谱分析方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(5): 542-544. (ZHANG Yan, QIAN Jiefeng, LIU Lanxia, et al. Study on method for determination of 1,2-dibromoethylene in water with static headspace-gas chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22(5): 542-544. (in Chinese))

[5] GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标 [S].

[6] Rev. 4. 1. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry, USEPA [S].

(收稿日期:2014-04-08 编辑:徐 娟)

