

固相微萃取气相色谱-质谱法 测定自来水中的挥发性卤代烃

李振国^① 王志

(大连市环境监测中心 辽宁省大连市沙河口区连山街 58 号 116023)

摘要 采用固相微萃取技术萃取水中的挥发性有机物,用气相色谱-质谱仪检测。

关键词 固相微萃取; 挥发性有机物; 气相色谱-质谱法

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2009)04-0870-02

1 前言

随着城市人口的增长以及工农业的发展,人类赖以生存的水资源日益贫乏,并且日益受到有毒有害物质的污染。自来水在氯化消毒过程中产生的很多消毒副产物,都具有致癌作用^[1]。因此了解自来水中挥发性有机物的污染程度具有现实意义。

2 方法原理

固相微萃取(SPME)技术创建于1989年,SPME由手柄和萃取头组成,核心部分是萃取头上涂布的固定相。通过选择不同的极性和膜厚,可以在样品溶液或样品上方的顶空,选择性地萃取目标分析物。萃取平衡后,将萃取头直接放入气相色谱柱上进样口,通过加热将分析物从萃取头上热解吸下来,随载气进入气相毛细管色谱柱分离分析。

3 实验部分

3.1 仪器和设备

GC6890N 气相色谱仪(安捷伦科技有限公司),备有无玻璃棉的直型衬管。

MSD5973I 质谱仪(安捷伦科技有限公司)。

毛细管柱: DB-624, 30m × 0.25mm 窄口径石英毛细柱, 1.4 μm 膜厚。

固相微萃取头 100 μm PDMS(美国 Supelco 公司)。

3.2 分析步骤

3.2.1 气相色谱条件

进样口温度: 200℃; 进样方式: 不分流进样; 柱流量: 1.5 mL/min。

升温程序: 38℃(1.8min) → 10℃/min → 120℃ → 15℃/min → 200℃。

3.2.2 质谱条件^[2]

扫描范围: 35—260 amu; 扫描速度: 0.6—2s/scan; 离子源: EI 源; 离子化能量: 70eV; 电子倍增器电压: 与调谐电压一致。

^① 联系人, 手机: (0) 13942869210; E-mail: lzg1999@163.com

作者简介: 李振国(1972—),男,辽宁省葫芦岛市人,工程师,主要从事实验室有机化合物的分析工作。

收稿日期: 2009-01-15; 接受日期: 2009-02-09

3.2.3 样品采集与分析

打开自来水开关,放水几分钟后,用 40mL 棕色具四氟乙烯衬垫的开孔螺旋盖的样品瓶采满水样。当萃取待测物时,先将有固定相的纤维拉入针头内,将针头插入样品瓶内,推进手柄使固定相进入样品中。在室温下,样品中的待测物便会被吸附到固定相上,几分钟便可达到吸附平衡而完成萃取。将固定相拉回针头内,拔出针头,将其插入气相色谱进样口,推出固定相进行解析,便可直接对待测物进行分析,1min 后,取下固相微萃取头。

4 结果与讨论

比较顶空 SPME 与浸入 SPME,挥发性卤代烃的顶空萃取回收率仅为浸入的 3%—85%,因而采样时采用浸入萃取方式将样品瓶采满。向样品中加入少量氯化钠、硫酸钠等无机盐可增强离子强度,降低极性有机物在水中的溶解度即起到盐析作用,使石英纤维固定相能吸附更多的分析组分。一般情况下可有效提高萃取效率,但本实验结果表明挥发性卤代烃盐析效果不明显。

磁力转子搅拌可促使试样均匀,尽快达到平衡,能明显提高萃取效率,且转速越高,达到平衡的速度也越快。使用超声对试样进行超声也有助于分析组分的吸附。由于磁力转子搅拌同超声波相比所用设备最简单,所以使用磁力转子搅拌。

固相微萃取中的关键部位是石英纤维固定相,靠它对分析组分吸附和解吸,使用前须将其插入气相色谱进样器,在 220℃左右置 10min,以去除上面吸附的干扰物。由于固相微萃取属于一种动态平衡技术,分析杂质较少的液体试样可采用外标法,将标准加至相对清洁的基质中进行固相微萃取,制作校准曲线,使用内标法需要选出与分析组分分配系数相同或相近的内标物。

用超纯水配制 0—100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的挥发性卤代烃标准系列溶液,在上述条件下分析,以目标化合物的特征离子对浓度绘制校准曲线,相关系数大于 0.99。按上述方法对本市某单位水管中的自来水连采 3 天,进行分析。结果表明,某单位的自来水中检出三氯甲烷、二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷,其浓度均值分别为 0.008、0.004 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.003 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。其他污染物没有检出。

虽然固相微萃取技术近几年刚起步,但由于具有方法简单、无需试剂等优点,适用于自来水中挥发性卤代烃的测定。

参考文献

- [1] 衡正昌,李朝晖,姜维华等.氯胺消毒对饮用水消毒副产物形成和致突变的影响[J].环境与健康杂志,2003,2(3):134—136.
- [2] 美国环保局标准. Volatile Organic Compounds by GAS Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS). [S]. U. S. EPA Method 8260B. Revision2. U. S. : EPA, 1996.

Determination of Halogenated Volatile Organic Compounds in Drinking Water by GC-MS with Solid-Phase Microextraction

LI Zhen-Guo WANG Zhi

(Dalian Environmental Center, Dalian, Liaoning 116023, P. R. China)

Abstract The volatile organic compounds in drinking water were determined by GC-MS with solid-phase microextraction.

Key words Solid-Phase Microextraction; Halogenated Volatile Organic Compounds; GC-MS