

减压吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析水样中的多环芳烃

张 渝^{1,2} 张新申^{*1} 杨 坪² 张 丹² 王 利¹

¹(四川大学制革清洁技术国家工程实验室,成都 610065) ²(四川省环境监测中心站,成都 610041)

摘 要 建立了减压吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析水样中多环芳烃的方法。采用 85 μm 聚丙烯酸酯固相微萃取纤维作为捕集阱,在 40 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 的样品加热温度和 5 ~ 90 kPa 的负压状态下,吹扫捕集水样中的 15 种多环芳烃,取样量 10 mL,吹扫时间 20 min,解析温度 340 $^{\circ}\text{C}$,解析时间 10 min,以进样口作为热解析装置,采用气相色谱-质谱联用法进行测定。15 种多环芳烃的线性范围在 0.01 ~ 201 $\mu\text{g/L}$ 之间,相关系数均大于 0.991;检出限范围在 1.1 ~ 27.5 ng/L 之间。6 次测定水样的 RSD 为 6.0% ~ 12.7%;水样 6 次标准加入测定的 RSD 为 5.4% ~ 14.9%;样品平均加标回收率为 85.7% ~ 116.1%。

关键词 减压吹扫捕集; 气相色谱-质谱联用; 多环芳烃; 水

1 引 言

多环芳烃是一种持久性有机污染物(POPs),美国环保署(EPA)将蔡、萘、蒽、菲、蒾、荧蒾、芘、苯并[a]蒾、[b]蒾、苯并[k]荧蒾、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒾、苯并[g,h,i]花及茚并[1,2,3-cd]芘 16 种多环芳烃列为优先污染物^[1]。除蔡以外,其余 15 种多环芳烃的沸点范围为 275 ~ 542 $^{\circ}\text{C}$,饱和蒸汽压范围为 1.09×10^{-2} ~ 1.87×10^{-11} kPa,属于半挥发和不挥发性有机物。目前,多环芳烃的分析方法主要有气相色谱法^[2]、气相色谱-质谱联用法^[3,4]、高效液相色谱法^[5]等;其前处理方法主要有液液萃取法^[6]、固相萃取法^[4,7,8]、超声-微波协同萃取法^[9]和加速溶剂萃取法^[10]等。这些方法使用有机试剂,过程繁琐。固相萃取搅拌棒萃取技术虽不使用有机试剂,但萃取时间长,且易受样品基质影响。

吹扫捕集是一种不使用有机试剂的绿色前处理方法^[11,12]。美国环保署(EPA)及我国均建立了吹扫捕集分析水样中沸点在 50 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$,室温饱和蒸汽压高于 0.133 kPa 的挥发性有机物的方法^[13~15];但受制于吹脱效率的影响,目前吹扫捕集还不能对水样中沸点高于 250 $^{\circ}\text{C}$,室温饱和蒸汽压低于 0.133 kPa 的挥发性有机物(如多环芳烃)进行分析。本研究改进了吹扫捕集装置,建立了减压吹扫捕集方法^[16],用于测定水样中高沸点多环芳烃。采用真空泵的人工降压方法,将常压状态下很难从液相挥发至气相的多环芳烃在负压状态下通过吹扫气从液相吹脱出来,再通过捕集阱捕集后热脱附至 GC/MS 进行分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6890N-5973i 气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司);LR4000 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司);85 μm 聚丙烯酸酯(PA)固相微萃取纤维和手动进样手柄(美国 Supelco 公司);10 mL 顶空瓶(美国 Perkin Elmer 公司);自制减压吹扫捕集装置(见图 1)。

萘、蒽、菲、蒾、荧蒾、芘、苯并[a]蒾、[b]蒾、苯并[k]荧蒾、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒾、苯并[g,h,i]花及茚并[1,2,3-cd]芘 15 种多环芳烃标准品(美国 Supelco 公司,浓度在 97.6 ~ 2006.0 mg/L 范围);甲醇和丙酮(HPLC 级,美国 Fisher 公司);实验用水为 Millipore 纯水机制备的超纯水(电阻率 18.2 M Ω ·cm)。

2.2 标准溶液及配制

将多环芳烃混合标准储备液用甲醇稀释成中间浓度储备液,临用前将中间浓度储备液用水稀释成如表 1 所示不同浓度的标准溶液。

2010-10-07 收稿;2010-12-23 接受

* E-mail: zhangxinshen@126.com

表 1 多环芳烃沸点及标准溶液浓度表

Table 1 Boiling point and the concentration of the standard solution of the polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)

编号 No.	目标化合物 Compounds	沸点 Boiling point (°C)	标准溶液浓度 Concentration of the standard solution (μg/L)				
			水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
			Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5
1	萵烯 Acenaphthylene	275	0.2006	2.006	10.03	20.06	200.6
2	萵 Acenaphthene	279	0.1012	1.012	5.06	10.12	101.2
3	芴 Fluorene	295	0.02012	0.2012	1.006	2.012	20.12
4	菲 Phenanthrene	340	0.01009	0.1009	0.5045	1.009	10.09
5	蒽 Anthracene	342	0.0101	0.101	0.505	1.01	10.1
6	荧蒽 Fluoranthene	367	0.0202	0.202	1.01	2.02	20.2
7	䒼 Pyrene	404	0.01044	0.1044	0.522	1.044	10.44
8	苯并[a]蒽 Benzo[a]anthracene	438	0.00997	0.0997	0.4985	0.997	9.97
9	䒇 Chrysene	448	0.01018	0.1018	0.509	1.018	10.18
10	苯并[b]荧蒽 Benzo[b]fluoranthene	481	0.0201	0.201	1.005	2.01	20.1
11	苯并[k]荧蒽 Benzo[k]fluoranthene	480	0.01032	0.1032	0.516	1.032	10.32
12	苯并[a]䒼 Benzo[a]pyrene	495	0.00976	0.0976	0.488	0.976	9.76
13	茚并[1,2,3-cd]䒼 Indeno[1,2,3-cd]pyrene	536	0.01056	0.1056	0.528	1.056	10.56
14	二苯并[a,h]蒽 Dibenz[a,h]anthracene	524	0.01999	0.1999	0.9995	1.999	19.99
15	苯并[g,h,i]䒼 Benzo[g,h,i]perylene	542	0.02075	0.2075	1.0375	2.075	20.75

2.3 减压吹扫捕集及解析

减压吹扫捕集装置如图 1 所示。由样品加热器、吹扫瓶、捕集阱、压力控制器、真空泵和吹扫气体组成。将捕集阱、压力控制器、真空泵、吹扫气体进口和吹扫气体出口依次连接,并保持密闭无泄漏。样品加热温度范围 40 ~ 90 °C,吹扫瓶内压力范围 5 ~ 90 kPa,吹扫捕集时间 20 min,氮气流量 100 mL/min,吹扫水样体积 10 mL。捕集材料为 85 μm 聚丙烯酸酯 (PA) 固相微萃取纤维,捕集温度为室温,解析温度 340 °C,解析时间 10 min。以色谱进样口作为热解析装置,解析同时进行气相色谱-质谱联用分析。

2.4 气相色谱/质谱条件

DB-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 250 μm);载气: 氦气(纯度 99.999%);载气流量: 1.0 mL/min;进样口温度: 340 °C;气质接口温度: 320 °C;升温程序: 初始温度 40 °C,保持 2 min,以 6 °C/min 升温至 320 °C,保持 5 min;电子轰击离子源(EI);电子加速电压: 70 eV;离子源温度: 280 °C;四极杆温度: 150 °C;EM 电压: Atune 值;SIM 模式主要定量离子: *m/z* 152, 153, 166, 178, 202, 228, 252, 276 和 278。

3 结果与讨论

3.1 5 种多环芳烃色谱图

在 2.4 节所述色谱条件下,15 种多环芳烃均能很好分离,见图 2。

3.2 吹扫温度和吹扫压力的优化

取 Level 4 水平(表 1)的标准溶液 10 mL,改变

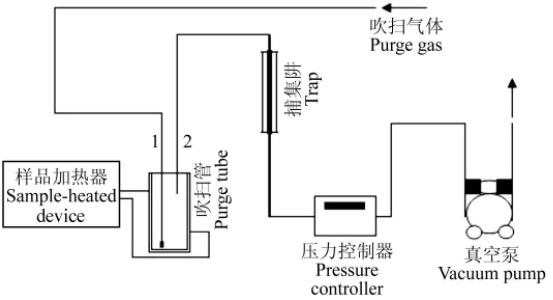


图 1 减压吹扫捕集装置图

Fig. 1 Equipment of reduced-pressure purge and trap

1. 吹扫气体入口 (Purge gas inlet); 2. 吹扫气体出口 (Purge gas outlet)。

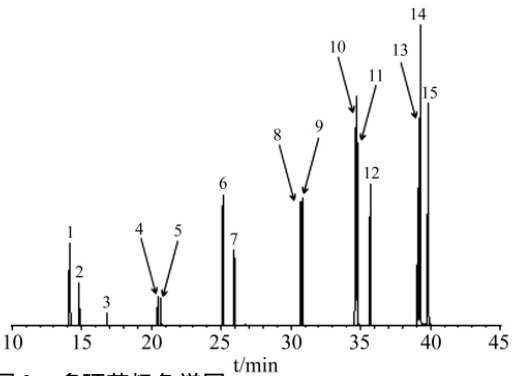


图 2 多环芳烃色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of the polycyclic aromatic hydrocarbons

编号 1 ~ 15 同表 1 (Peak number is same as in Table 1)。

吹扫环境中的温度和压力条件 其余条件同 2.3 节,考察不同压力和温度条件下的实验结果。吹扫温度分别为 40, 60, 80 和 90 °C 吹扫压力分别为 5, 20, 40, 80 和 90 kPa 结果如图 3 所示。

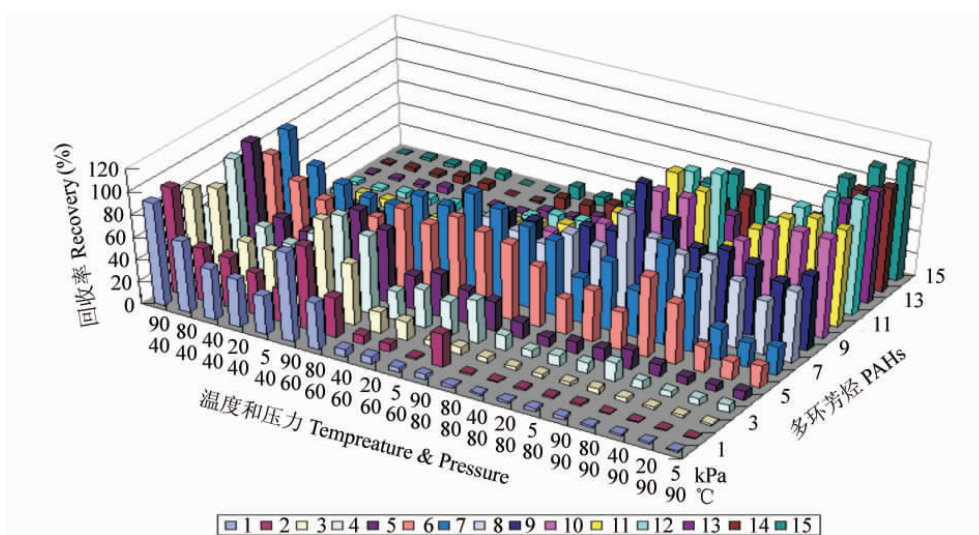


图 3 不同吹扫温度和压力条件下的吹扫捕集结果

Fig. 3 Purge and trap result of the different pressure and temperature

1. 芴 (Acenaphthylene); 2. 芘 (Acenaphthene); 3. 芴 (Fluorene); 4. 蒽 (Anthracene); 5. 菲 (Phenanthrene); 6. 荧蒽 (Fluoranthene); 7. 芘 (Pyrene); 8. 苯并[a]蒽 (Benzo[a]anthracene); 9. 䟽蒽 (Chrysene); 10. 苯并[a]芘 (Benzo[a]pyrene); 11. 苯并[b]荧蒽 (Benzo[b]fluoranthene); 12. 苯并[k]荧蒽 (Benzo[k]fluoranthene); 13. 苯并[g,h,i]芘 (Benzo[g,h,i]perylene); 14. 茚并[1,2,3-cd]芘 (Indeno[1,2,3-cd]pyrene); 15. 二苯并[a,h]蒽 (Dibenz[a,h]anthracene)。

由图 3 可知, 15 种多环芳烃在不同压力和温度条件下的减压吹扫捕集结果是不同的。在 4 种不同温度和压力条件下具有最佳的吹扫捕集效率, 回收率在 90.5% ~ 111.8% 之间。这 4 种温度和压力条件分别是: 温度 40 °C, 压力 90 kPa; 温度 40 °C, 压力 80 kPa; 温度 80 °C, 压力 20 kPa; 温度 90 °C, 压力 5 kPa。

3.3 减压吹扫捕集和常压吹扫捕集的比较

取 Level 4 水平 (表 1) 的标准溶液 10 mL, 比较减压和常压吹扫捕集结果。减压吹扫捕集条件为: 温度和压力同 3.2 节优化后的条件, 其余条件同 2.3 节。常压吹扫捕集条件为: 吹扫压力为常压, 其余条件同减压吹扫捕集。实验结果如图 4 所示。

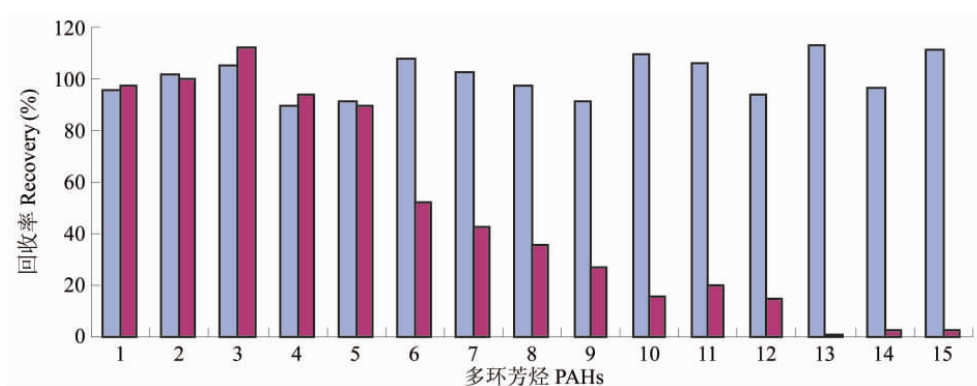


图 4 减压吹扫捕集 (■) 和常压吹扫捕集 (■) 结果

Fig. 4 Result of the reduced-pressure purge (■) & trap and the normal-pressure purge and trap (■)

1. 芴 (Acenaphthylene); 2. 芘 (Acenaphthene); 3. 芴 (Fluorene); 4. 蒽 (Anthracene); 5. 菲 (Phenanthrene); 6. 荧蒽 (Fluoranthene); 7. 芘 (Pyrene); 8. 苯并[a]蒽 (Benzo[a]anthracene); 9. 䟽蒽 (Chrysene); 10. 苯并[a]芘 (Benzo[a]pyrene); 11. 苯并[b]荧蒽 (Benzo[b]fluoranthene); 12. 苯并[k]荧蒽 (Benzo[k]fluoranthene); 13. 苯并[g,h,i]芘 (Benzo[g,h,i]perylene); 14. 茚并[1,2,3-cd]芘 (Indeno[1,2,3-cd]pyrene); 15. 二苯并[a,h]蒽 (Dibenz[a,h]anthracene)。

由图 4 可见, 芴、芘、芴、蒽及菲 5 种化合物的常压吹扫捕集效果与减压吹扫捕集效果基本一致,

回收率范围在 89.3% ~ 111.8%。茇萸、茇、茇并[a]萸、茇、茇并[a]茇、茇并[b]茇萸、茇并[k]茇萸、茇并[g h i]茇、茇并[1 2 3-cd]茇及二茇并[a h]萸 10 种多环芳烃的常压吹扫捕集回收率小于减压吹扫捕集回收率,而且随着化合物沸点增高(饱和蒸气压降低),常压吹扫捕集效率越来越低。尤其是对沸点高于 500 °C 的化合物茇并[g h i]茇、茇并[1 2 3-cd]茇和二茇并[a h]萸,常压吹扫捕集回收率小于 2.5%,而减压吹扫捕集的回收率为在 91.2% ~ 112.4%。其原因是常压状态下高沸点有机物的吹脱效率低,但物质的沸点与外部压强有关。当物质所受的压强增大时,它的沸点升高;压强减小时,沸点降低。通过真空泵降低系统内压力,即降低物质沸点,再通过吹扫气体就可将常压下无吹扫效率和吹扫效率低的高沸点化合物在负压状态下从水中吹脱出来,通过捕集阱,采用气相色谱-质谱联用进行分析。

3.4 线性回归方程、相关系数、线性范围、检出限、准确度和精密度

按照上述优化后的减压吹扫捕集条件,在 2.4 节色谱条件下,以峰面积对浓度作工作曲线,获得了 15 种多环芳烃的线性回归方程、相关系数、线性范围和检出限。平行测定 6 份实际水样及水样加标样品(加标浓度为表 1 中 Level 4 浓度水平),结果见表 2。

表 2 方法的回归方程、相关系数、线性范围、检出限、样品及加标样品的回收率($n=6$)

Table 2 Regression equation, correlation coefficient (r), linear range, detection limits of method, accuracy and precision in samples and spiked samples ($n=6$)

化合物 Compounds	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (r)	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	检出限 Detection limit (ng/L)	水样测定值 Analytical value of water sample ($\mu\text{g/L}$)	水样测定 精密度 RSDs of sample analysis (%, $n=6$)	加标样品 平均回收率 Average recovery of spiked sample (%)
茇萸 Acenaphthylene	$Y=513332X$	0.996	0.2 ~ 201	15.7			96.1
茇 Acenaphthene	$Y=371857X$	0.991	0.1 ~ 10.1	27.5	1.167	6.0	103.0
茇 Fluorene	$Y=1094164X$	0.998	0.02 ~ 20.0	6.9			99.8
茇 Phenanthrene	$Y=2876461X$	0.998	0.01 ~ 10.0	2.5	0.110	7.3	103.4
萸 Anthracene	$Y=1679921X$	0.998	0.01 ~ 10.0	3.8	0.246	6.5	112.5
茇萸 Fluoranthene	$Y=2485038X$	0.998	0.02 ~ 20.0	4.5			97.0
茇 Pyrene	$Y=1749769X$	0.997	0.01 ~ 10.0	3.5			113.3
茇并[a]萸 Benzo[a]anthracene	$Y=3411693X$	0.993	0.01 ~ 1.0	3.0			109.3
茇 Chrysene	$Y=2071295X$	0.998	0.01 ~ 10.0	4.1			101.0
茇并[a]茇 Benzo[a]pyrene	$Y=7856706X$	0.997	0.01 ~ 1.0	1.1			95.0
茇并[b]茇萸 Benzo[b]fluoranthene	$Y=1461490X$	0.996	0.02 ~ 2.0	6.5	0.091	12.5	102.8
茇并[k]茇萸 Benzo[k]fluoranthene	$Y=2126229X$	0.992	0.02 ~ 1.0	5.4	0.059	12.7	108.5
茇并[g h i]茇 Benzo[g h i]perylene	$Y=462948X$	0.994	0.05 ~ 20.0	17.3			85.7
茇并[1 2 3-cd]茇 Indeno[1 2 3-cd]pyrene	$Y=2428261X$	0.999	0.01 ~ 1.0	4.1			101.0
二茇并[a h]萸 Dibenz[a h]anthracene	$Y=1022098X$	0.995	0.04 ~ 2.0	10.8			116.1

实验表明,15 种多环芳烃的线性范围在 0.01 ~ 201 $\mu\text{g/L}$ 之间,相关系数均大于 0.991,检出限在 1.1 ~ 27.5 ng/L 之间。某实际水样测定检出物质测定值分别为:茇 1.167 $\mu\text{g/L}$,茇 0.110 $\mu\text{g/L}$,萸 0.246 $\mu\text{g/L}$,茇并[b]茇萸 0.091 $\mu\text{g/L}$,茇并[k]茇萸 0.059 $\mu\text{g/L}$;水样 6 次测定的 RSD 为 6.0% ~ 12.7%;水样 6 次加标测定的 RSD 为 5.4% ~ 14.9%;样品平均加标回收率为 85.7% ~ 116.1%,其精密度和准确度满足分析要求。

References

- 1 ZHAN Shu-Cai, ZHANG Wei, WANG Kai-Yan, HU Lian-Wu, SHEN Ya-Ting, WAN Chao, YUE Da-Pan, WANG Xue-Jun (张树才, 张巍, 王开颜, 胡连伍, 沈亚婷, 万超, 岳大攀, 王学军). *Ecology and Environment* (生态环境), 2006, 15 (6): 1165 ~ 1169
- 2 ZHANG Lian-Feng, ZHU Ming-Li, LI Xiu-Juan, LI Hai-Bing, ZENG Zhao-Rui (张廉奉, 朱铭立, 李秀娟, 李海兵, 曾昭睿). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2008, 66(12): 1465 ~ 1469

- 3 ZHANG Li-Fei ,HUANG Ye-Ru ,SHI Shuang-Xin ,ZHOU Li ,DONG Liang ,ZHANG Ting ,ZENG Liang-Zi ,MI Fang-Zuo , SHAO Ding-Ding(张利飞 ,黄业茹 ,史双昕 ,周 丽 ,董 亮 ,张 焯 ,曾良子 ,米方卓 ,邵丁丁) . *Chinese Journal of Chromatography* (色谱) ,**2010** ,28(5) : 465 ~ 469
- 4 MAO Ting , LU Yong , JIANG Jie , WU Ying , FENG Li-Ping , ZHANG Wei-Min , YUAN Meng(毛 婷 ,路 勇 ,姜 洁 ,吴 颖 ,冯丽萍 ,张卫民 ,袁 猛) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) ,**2010** ,38(10) : 1439 ~ 1444
- 5 RAO Zhu ,LI Song ,HE Miao ,SU Jin(饶 竹 ,李 松 ,何 淼 ,苏 劲) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) ,**2007** ,35(7) : 954 ~ 958
- 6 Jonker M T , Koelmsns A A. *Environ. Sci. Technol.* ,**2002** ,36(19) : 4107 ~ 4113
- 7 Busetti F , Heitz A , Cuomo M , Badoer S , Traverso P. *J. Chromatogr. A* ,**2006** ,1102(1-2) : 104 ~ 115
- 8 Oliferova L , Statkus M , Tsysin G , Shpigun O , Zolotov Y. *Anal. Chim. Acta* ,**2005** ,538(1-2) : 35 ~ 40
- 9 ZOU Shi-Chun , SHUAI Shuai , LUAN Tian-Gang , ZHANG He-Qing , SHEN Qian(邹世春 , 帅 率 , 栾天罡 , 张和清 , 沈 潜) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) ,**2006** ,34(6) : 889 ~ 893
- 10 TONG Ling , ZHOU Rui-Ze , WU Shu-Qi , ZHANG Ling-Jin(佟 玲 , 周瑞泽 , 吴淑琪 , 张玲金) . *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学) ,**2010** ,38(3) : 357 ~ 362
- 11 Kolb B. *J. Chromatogr. A* ,**1999** ,842 (1-2) : 163 ~ 205
- 12 Ruiz-Bevia F , Fernandez-Torres M J , Blasco-Alemany M P. *Anal. Chim. Acta* ,**2009** ,632(2) : 304 ~ 314
- 13 U. S. Environmental Protection Agency , Method 502.2 , Cincinnati , OH ,**1995**
- 14 U. S. Environmental Protection Agency , Method 524.2 , Cincinnati , OH ,**1995**
- 15 SL 393-2007. *Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap-gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS)* (吹扫捕集气相色谱-质谱分析法(GC-MS) 测定水中挥发性有机污染物) . The Standards of Water Resources Industry of the People's Republic of China(中华人民共和国水利行业标准)
- 16 ZHANG Yu , YANG Ping , CHENG Xiao-Yan(张 渝 , 杨 坪 , 程小艳) . *Pant* , 201010247565. 1. 2010-08-09

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Waters by Reduced-Pressure Purge and Trap Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry

ZHANG Yu^{1,2} , ZHANG Xin-Shen^{*1} , YANG Ping² , ZHANG Dan² , WANG Li¹

¹(National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture ,
Sichuan University , Chengdu 610065)

²(The Environmental Monitoring , Center of Sichuan Province , Chengdu 610041)

Abstract A method was established to determine the 15 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in waters by reduced-pressure purge and trap coupled with gas chromatography/mass spectrometry. The water samples were purged in the states of 5 – 90 kPa reduced-pressure and 40 – 90 °C sample-heated temperature and trapped at room temperature. The trap was the 85 μm polyacrylate solid-phase microextraction(SPME) fiber. The volume of water sample was 10 mL , the purging time was 20 min , the temperature and time of thermal desorption were 340 °C and 10 min , respectively. After the process of reduced-pressure purge and trap ending , gas chromatography/mass spectrometry was used for quantitative and confirmatory analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbons in the trap and the inlet of gas chromatography as thermal desorption device. The method linearity range of the 15 kinds of PAHs was 0.01 – 201 μg/L. The correlation coefficients of the 15 kinds of PAHs were not less than 0.991. The detection limit of the PAHs was 1.1 – 27.5 ng/L. The RSD for the analysis of the actual water samples and spiked samples was 6.0% – 12.7% and 5.4% – 14.9% , respectively. The average recovery of the spiked samples was 85.7% – 116.1% .

Keywords Reduced-pressure purge and trap; Gas chromatography; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Water

(Received 7 October 2010; accepted 23 December 2010)