

顶空-气相色谱/质谱法测定水中四乙基铅的关键因素研究

普学伟, 徐臻, 邓珊珊

(云南省生态环境厅驻玉溪市生态环境监测站, 云南 玉溪 653100)

摘要:采用顶空-气相色谱/质谱法联用技术测定水中的四乙基铅,对涉及的关键操作环节及重点技术问题进行了研究。结果表明,在避光条件下于4℃低温冷藏并密封保存,添加甲醇作为保护剂,保存时间不应超过3d。实验选择进样口温度为220℃,顶空瓶压力为96.52kPa,调节载气流量设置实际分流比为5:1,可以有效改善顶空进样测定样品时存在的不出峰、不稳定或灵敏度降低的问题。对地表水、自来水及生活污水实际样品进行四乙基铅测定和加标回收分析,加标回收率为81.0%~110%,相对标准偏差(RSD)为2.5%~7.4%,能够满足《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 959—2018)的测定要求。将顶空进样法与吹扫捕集法进行比较,结果表明顶空进样法稳定性更好,适合大批量四乙基铅样品的连续测定。

关键词:顶空进样;吹扫捕集;气相色谱/质谱法;四乙基铅

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2022)01-0041-04

The Key Factors in Determination of Tetraethyl Lead in Water with Headspace Injection Gas Chromatography/Mass Spectrometry

PU Xue-wei, XU Zhen, DENG Shan-shan

(Yuxi City Ecological Environmental Monitoring Station of Yunnan Ecology and Environment Department, Yuxi, Yunnan 653100, China)

Abstract: A headspace injection-gas chromatography-mass spectrometric (HS-GC/MS) method was used to analyze tetraethyl lead in water. The key operational steps and technical issues were studied. The results showed in sealed bottle and kept dark at 4℃, the storage time is no more than 3 days by adding methanol as a protective agent. By setting the inlet temperature at 220℃ and the headspace bottle pressure at 96.52 kPa, and adjusting the split ratio to 5:1, it could efficiently improve the problems of no peak, instability or reduced sensitivity in the determination of tetraethyl lead samples. For standard addition analysis on real water samples, the range of recovery was 81.0% to 110%, with the RSDs ranged from 2.5% to 7.4%, it could meet the requirements set by "water quality determination of tetraethyl lead headspace /gas chromatography mass spectrometry" (HJ 959—2018). Compared with purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry, headspace injection was more stable and suitable for continuous determination of large quantities of tetraethyl lead samples.

Key words: Headspace injection; Purge and trap; Gas chromatography/mass spectrometry; Tetraethyl lead

四乙基铅(Et_4Pb)为脂溶性有机金属化合物,易挥发,易溶于有机溶剂和脂肪等,是剧烈的神经毒物,会伤害人体中枢神经系统,严重危害人体健康^[1-2]。我国已将其列为优先控制污染物,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中均规定

Et_4Pb 标准限值为0.0001 mg/L。目前 Et_4Pb 检测方法有间接检测法和直接检测法,间接检测法是将水样中所含的 Et_4Pb 经处理转变成无机铅后,采用重金属检测方法检测铅的含量,以间接测定 Et_4Pb ,如石墨炉原子吸收法^[3-4]、火焰原子吸收光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]

收稿日期:2021-07-27;修订日期:2021-08-19

作者简介:普学伟(1984—),男,高级工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

等;直接检测法主要有液液萃取-气相色谱/质谱法^[7]、固相微萃取-气相色谱/质谱法^[8]、顶空-气相色谱/质谱法^[9-10]、吹扫捕集-气相色谱/质谱法^[11]等。顶空进样是通过专一收集样品液上易挥发成分的气体进样,与液液萃取、固相微萃取相比,可有效减少样品前处理时间和溶剂对被分析物的干扰;和吹扫捕集相比,最大的区别在于其样品前处理过程中并无目标化合物的富集步骤,操作简单、经济实用。

现对顶空-气相色谱/质谱法测定水中 Et_4Pb 的保存条件、分流比大小、进样口温度及顶空瓶压力进行优化,并且应用优化后的方法检测了不同类型的实际水样,并与吹扫捕集-气相色谱/质谱法的检测结果进行比较。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:6890N/5973B 气相色谱/质谱仪(美国安捷伦公司),配 HP-VOC 毛细管色谱柱(30 m × 0.200 mm × 1.12 μm);76494E 顶空进样器(美国安捷伦公司)。

试剂: Et_4Pb 标准溶液(200 mg/L,溶剂甲醇,编号 S-1236,美国 AccuStandard 公司);1,4-二氯苯 d_4 标准溶液(200 mg/L,溶剂甲醇,编号 Z-014J-3-M-0.5X,美国 AccuStandard 公司);甲醇(色谱纯,美国 ROE 公司);氦气(纯度 > 99.999%);依云矿泉水。

1.2 仪器条件

1.2.1 色谱条件

进样口温度 220 °C,分流进样,分流比为 5:1,进样体积 1.0 mL,柱流量 1.0 mL/min。色谱柱升温程序:起始温度 35 °C,保持 4 min,以 8 °C/min 升到 180 °C,保持 3 min,再以 30 °C/min 升到 220 °C,保持 1 min。

1.2.2 质谱条件

电子轰击离子源(EI),离子源温度 230 °C,离子化能量 70 eV,四极杆温度 150 °C,传输线温度 250 °C,溶剂延迟 17 min,选择离子监测模式(SIM)。 Et_4Pb 扫描离子:208,237,295;定量离子:237。内标物扫描离子:150,152;定量离子:150。

1.2.3 顶空条件

载气压力 151.68 kPa,顶空压力 96.52 kPa,平衡时间 30 min,平衡温度 80 °C,进样针温度

105 °C,传输线温度 150 °C。

1.3 采样方法

向 40 mL 带聚四氟乙烯内衬垫的棕色采样瓶内加入 800 μL 甲醇,采样时样品沿瓶壁注入,防止气泡产生,水样采满后不留液上空间,拧紧瓶盖。由于 Et_4Pb 在水体中的稳定性较差,水样须在避光条件下于 4 °C 低温冷藏并密封保存。

1.4 实验方法

样品测定前须恢复至室温,取水样 10 mL 装入顶空瓶中,迅速加入 1.0 μg/mL 的 1,4-二氯苯 d_4 20 μL,立即密封顶空瓶,放入顶空自动进样器中,按优化的条件进行前处理,气相色谱/质谱法选择离子模式进行分析,以保留时间定性,内标法定量。

2 结果与分析

2.1 水样的保存时间选择

在实际工作中,由于条件的限制,采样后很难立即分析,往往需要送至实验室进行测定,因此需要考虑添加保存剂延长样品保存时间,以防 Et_4Pb 降解。《水质 四乙基铅的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 959—2018)中选择的样品保存剂为甲醇,故本方法选用甲醇作为保存剂。

在地表水、生活污水样品采集时,在 40 mL 样品瓶中加入 800 μL 甲醇,并在实验室测定前分别加入 Et_4Pb 标准溶液,使加标质量浓度为 2.0 mg/L,在避光条件下于 4 °C 低温冷藏并密封保存,实验考察了 Et_4Pb 浓度随不同天数变化情况,以回收率表征保存效果的变化趋势(图 1)。

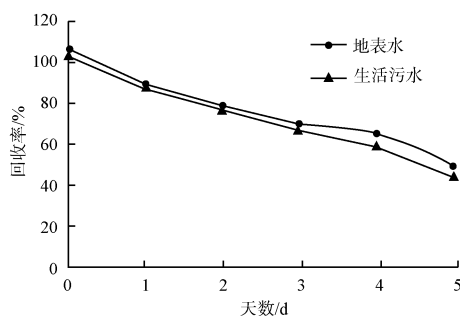


图1 含甲醇保存剂的地表水和生活污水样品保存时间对回收率的影响

由图 1 可见,随着保存时间的增加,地表水和生活污水的 Et_4Pb 回收率均降低,保存时间在 1 d 以内,回收率可达 80% 以上,保存时间为 2 d 时,回

收率均能保持在70%以上,保存时间为3 d时,回收率已降至65.3%,且随着保存时间的延长持续降低。《HJ 959—2018》中基体加标回收率质控要求为60%~125%,故确定样品的保存时间最好在2 d内,最多不超过3 d。

2.2 分流比大小选择

降低进样口分流比可以提高目标化合物的响应,而分流比的大小决定了实际进样量。但是当顶空进样和气相色谱/质谱法联用时,气相色谱柱流量一定,分流流量由气相色谱载气和顶空载气组成,在仪器工作站上设置的分流比并不是实际的分流比,顶空载气压力越大,实际分流比越大,进入色谱柱的样品量越少,但当顶空载气压低于气相色谱柱前压时,顶空进样器会因压力过低而无法进样,所以设置合适的顶空载气压力即合适的分流比能最大限度地提高分析灵敏度。实验通过调节顶空载气流量大小,同时使用皂膜流量计在分流出口测定实际分流流量,确定实验顶空载气压力为151.68 kPa、分流比为5:1时,Et₄Pb的响应值最大。

2.3 进样口温度选择

增加进样口温度可以提高Et₄Pb的响应值,但进样口温度太高,Et₄Pb的挥发程度越大,甚至可能导致Et₄Pb的分解,在能满足汽化需要的前提下,应尽量选择较低的进样口温度。选择质量浓度为2.0和5.0 μg/L的Et₄Pb溶液,按照方法测定步骤分别考察了220和250℃这2个进样口温度对Et₄Pb测定结果的影响(表1)。2种不同质量浓度的Et₄Pb溶液在进样口温度T₁=220℃、T₂=250℃测定结果的比值分别为0.97和0.95,可见2个进样口温度都能满足Et₄Pb的测定要求,考虑到Et₄Pb挥发性强和易降解的特点,实验选择进样口温度为220℃。

表1 不同进样口温度对四乙基铅测定结果的影响

ρ (Et ₄ Pb)	Et ₄ Pb 和内标响应值的比值		T ₁ 和 T ₂ 测定结果的比值
	T ₁ = 220 °C	T ₂ = 250 °C	
2.0 μg/L	0.160	0.165	0.97
5.0 μg/L	0.346	0.365	0.95

2.4 顶空瓶压力选择

顶空样品瓶压力越大,需要的加压气体越多,也就意味着释放时样品被稀释的倍数越大,所以样品瓶压力不能过高,否则会造成样品浓度的明显降低,样品瓶压力也不能过低,否则会使样品瓶内样品溢出,引起顶空进样器内部污染。故应使用大于环境压力的较小样品瓶压力,才能够增加被测物质在气相中的浓度。实验当地的环境压力为82.74 kPa,实验考察了82.74,89.63,96.52,103.42,110.32 kPa顶空瓶压力对Et₄Pb响应值的影响。结果表明,当顶空瓶压力为96.52 kPa时响应值达最大值,增加压力反而会降低响应值。实验选择顶空瓶压为96.52 kPa。

2.5 标准曲线及方法检出限

配制质量浓度为0.10,0.20,0.50,1.00,2.00和5.00 μg/L的标准曲线系列。Et₄Pb出峰时间为20.515 min,线性回归方程为Y = 0.144 2 X - 0.003 301,相关系数r = 0.999 8,色谱图见图2。

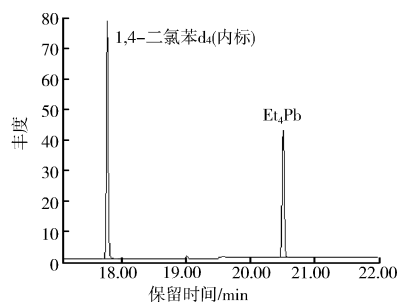


图2 化合物色谱图

配制7份空白加标质量浓度为0.10 μg/L的标准溶液,平行测定7次,平均值为0.10 μg/L,标准偏差为0.007 μg/L,按《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的规定,计算得方法检出限为0.02 μg/L,测定下限为0.08 μg/L。

2.6 实际样品的测定

对地表水、自来水和生活污水(均未检出Et₄Pb)进行样品测定和加标回收分析,结果见表2。由表2可见,该方法用于水中Et₄Pb测定的加标回收率为81.0%~110%,相对标准偏差为2.5%~7.4%,表明方法准确可靠,能够满足实际样品中Et₄Pb的测定。

表 2 实际水样测定结果 ($n=6$)

样品	$\rho(\text{加标})=0.20 \mu\text{g/L}$			$\rho(\text{加标})=1.0 \mu\text{g/L}$			$\rho(\text{加标})=5.0 \mu\text{g/L}$		
	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
地表水	0.20 ± 0.01	95.0 ~ 110	6.0	0.98 ± 0.02	95.0 ~ 101	2.1	4.97 ± 0.17	97.0 ~ 104	3.3
自来水	0.18 ± 0.01	85.0 ~ 95.0	6.2	0.95 ± 0.04	92.0 ~ 103	4.3	4.69 ± 0.12	91.4 ~ 97.4	2.5
生活污水	0.17 ± 0.01	85.0 ~ 95.0	7.4	0.90 ± 0.06	81.0 ~ 97.0	6.7	5.07 ± 0.21	94.8 ~ 105	4.2

2.7 与吹扫捕集-气相色谱/质谱法的比较

顶空-气相色谱/质谱法和吹扫捕集-气相色谱/质谱法相比,最大的区别在其样品前处理过程中并无目标化合物的富集步骤。吹扫捕集须用吹扫气和捕集管对样品中的目标物进行吹扫、富集和解吸,在对水中 Et_4Pb 进行测定时,因捕集阱捕集效率降低或 Et_4Pb 在水体中的稳定性较差而导致仪器响应值严重下降和精密度变差,出现仪器响应值和理论期望值差异较大的情况,特别在测定低浓度标准样品时,样品响应值明显下降,甚至完全没有响应,标准曲线则不成线性。

实验考察了使用吹扫捕集法连续测定空白加标 Et_4Pb 溶液(加标质量浓度为 1.0 和 50 $\mu\text{g/L}$) 的响应值,见图 3(a)(b)。

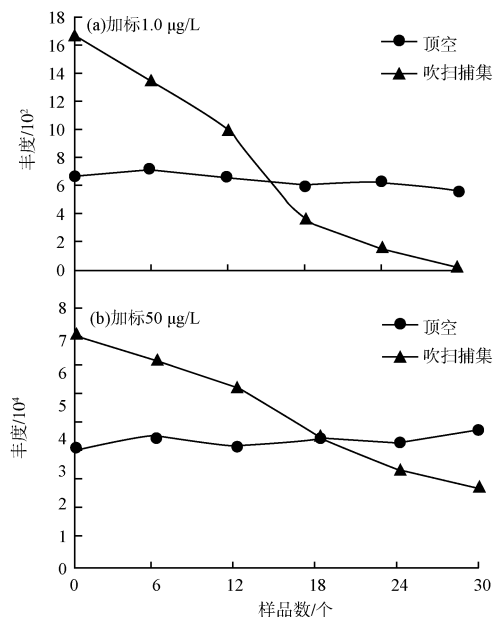


图 3 顶空法和吹扫捕集法连续测定样品数对响应值的影响

由图 3 可见,采用吹扫捕集法时,随着测定次数的增加,低浓度样品响应值明显下降,甚至出现不出峰的现象,高浓度样品响应值严重下降。究其

原因,可能由于长时间使用捕集阱,其吸附材料出现吸附疲劳、排斥吸附、吸附饱和、吹扫带入的水蒸气使填料失活等情况,从而降低捕集效率,导致灵敏度下降,精密度变差。因此该方法不适合水中大批量 Et_4Pb 样品的连续测定。而顶空进样则比较稳定, Et_4Pb 的响应值没有出现较大的波动,灵敏度高、稳定性好,适合水中大批量 Et_4Pb 样品的连续测定。

3 结语

对顶空-气相色谱/质谱法测定水中 Et_4Pb 的关键操作环节问题进行了探讨,和《HJ 959—2018》相比,在避光条件下于 4 $^{\circ}\text{C}$ 低温冷藏并密封保存,添加甲醇作为保存剂,样品保存时间可以延长至 3 d,进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$,顶空瓶压力为 96.52 kPa,实际操作中通过调节载气流量设置分流比为 5:1,可以有效改善顶空进样测定样品中存在的不出峰、不稳定或灵敏度降低的问题。对地表水、自来水和生活污水实际样品进行测定和加标回收分析,加标回收率在 81.0% ~ 110%,RSD 在 2.5% ~ 7.4%,能够满足《HJ 959—2018》中对准确度、精密度和灵敏度的要求。与吹扫捕集-气相色谱/质谱法进行比较,顶空进样法稳定性更好,适合大批量 Et_4Pb 样品的连续测定,且该方法灵敏度高,操作简便,在实际样品测定中具有良好的适用性。

[参考文献]

- [1] 常晓峰,舒平,白伟. 四乙基铅中毒临床研究进展[J]. 工业卫生与职业病,2008,34(5):312-314.
- [2] ARAI F, YAMAMURA Y. Excretion of tetramethyllead, trimethyllead, dimethyllead and inorganic lead after injection of tetramethyllead to rabbits[J]. Industrial Health, 1990, 28(2): 63-76.
- [3] 程滢,杨文武,倪刘建,等. 石墨炉原子吸收法快速测定水中的四乙基铅[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(2):40-41.

(下转第 52 页)

材质,可能会由于吸附而造成测量的不稳定和响应较小。醛酮类组分中,间甲基苯甲醛、己醛、乙醛、戊醛在线性、检出限和正确度等一个或多个性能指标上表现较差,主要由于这类物质较容易发生反应及转化,并且采用超低温空管除水技术,温度越低,除水效果越好,也越容易造成亲水性、高沸点 VOCs 组分的损失^[11]。TO-15 组分中的 2-己酮、1,2,4-三氯苯等在线性和正确度指标上表现较差,主要由于以上物质在仪器本身的响应较低,测量误差较大。

4 结语

基于本研究条件下的有限测试结果表明,应用在线 GC-FID/MS 方法开展 116 种 VOCs 组分的在线测量具有很好的可行性,各项性能指标总体良好,基本能够满足当前环境监测的业务化需求。研究中发现的少数几个组分的监测性能指标尚无法完全满足要求,建议可以从 2 个方面进行综合考量和逐步改进。(1)对于一些实际大气中浓度极低并且长期未检出的组分,建议可以考虑从现有的 116 种组分中进行筛选,或者放宽其相应的质控要求。(2)从仪器自身监测性能优化上,对于一些吸附性强的组分,建议在设计仪器的管路时,采取惰性化处理措施,尽量减少这些组分的吸附,提高响应。部分性能指标的测试方法和评价标准尚须进一步完善,建议根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)^[11]的要求完善日常质控和评价体系。

[参考文献]

- [1] 张焯,张翼翔,杜楨宇,等. 电子制冷预浓缩-双柱气相色谱-质谱/氢火焰检测器法测定空气中 104 种挥发性有机物[J]. 色谱,2019,37(4):418-425.
- [2] 李虹杰,肖庆,韩长绵,等. 低温空管冷冻浓缩技术-GC-MS-FID 法自动监测环境空气中 VOCs[J]. 中国环境监测,2017,33(6):100-110.
- [3] 母应锋,傅寅,陆晓波,等. 对 TH_PKU-300B 挥发性有机物快速在线监测系统的改进[J]. 环境监控与预警,2016,8(1):19-23.
- [4] 黄振,梁胜文,胡柯,等. 空气中挥发性有机物在线监测系统运维及质控问题探讨[J]. 环境科学与技术,2017,40(S1):282-285.
- [5] 白石,梁胜文,黄振,等. 国产空气在线连续挥发性有机物测定仪方法及性能研究[J]. 环境科学与技术,2017,40(S1):278-281.
- [6] 姜玲,宋晓娟,李海燕,等. 罐采样-低温浓缩-气相色谱-质谱法同时测定环境空气中 116 种挥发性有机物[J]. 环境监控与预警,2021,13(3):24-30.
- [7] 魏瑶,陈勇,李佳,等. 采样罐和气袋保存 116 种挥发性有机物效果研究[J]. 中国环境监测,2021,37(3):151-162.
- [8] 张欣荣,杜慧慧. GC-MS 法同时测定气体中 117 种挥发性有机物[J]. 宁夏工程技术,2019,18(2):122-125.
- [9] 生态环境部. 环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法:HJ 1010—2018[S]. 北京: 中国环境出版集团,2018.
- [10] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境出版集团,2020.
- [11] 范力,黄芸,陈勇. 大气挥发性有机物自动监测技术现状[J]. 四川环境,2019,38(4):94-98.

栏目编辑 周立平

(上接第 44 页)

- [4] 彭利,罗钰,朱奕,等. 石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨[J]. 中国环境监测,2009,25(6):46-49.
- [5] 公丕峰. 水中四乙基铅的氢化原子吸收测定法[J]. 环境与健康杂志,2011,28(5):435-436.
- [6] 李明,李爱荣,帅琴,等. 双气路校正-固相微萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅[J]. 分析实验室,2007,26(6):107-110.
- [7] 胡云翔. 液液萃取-气相色谱/质谱联用法测定地表水中的四乙基铅[J]. 干旱环境监测,2018,32(2):84-87.
- [8] 谭丽,许秀艳,陈焯,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中四乙基铅[J]. 理化检验-化学分册,2015,51(10):1451-1454.
- [9] 邢冠华,刘睿,谭丽,等. 顶空/气相色谱-质谱法测定水中四乙基铅及水样保存研究[J]. 中国测试,2018,44(11):24-28.
- [10] 王玲玲,靳朝新,聂红娜,等. 自动顶空-气相色谱法测定水中四乙基铅方法研究[J]. 环境科学与技术,2014,37(5):99-101.
- [11] 刘劲松,马荻荻,叶伟红,等. 地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其应用[J]. 中国环境监测,2010,26(4):20-22.