

气相色谱-质谱法测定水中痕量的四乙基铅

杨丽莉^{1*}, 王美飞¹, 李娟², 胡恩宇¹

(1. 南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210024)

摘要:建立了气相色谱-质谱(GC-MS)测定水中痕量四乙基铅的分析方法。用正己烷萃取水样中的四乙基铅,萃取液浓缩后加入同位素内标萘-d8,采用GC-MS选择离子方式(SIM)进行检测,在200 mL水样中四乙基铅的检出限可达0.04 μg/L,添加回收率为92.2%~103%,准确度好;平行5次测定的相对标准差为4.4%~13.3%。结果表明:方法简便、快速、准确、实用,可用于水中痕量四乙基铅的测定。

关键词:气相色谱-质谱法;四乙基铅;水

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2010)10-0993-04

Determination of tetraethyllead in water by gas chromatography-mass spectrometry

YANG Lili^{1*}, WANG Meifei¹, LI Juan², HU Enyu¹

(1. Nanjing Environment Monitoring Center, Nanjing 210013, China;
2. Jiangsu Environment Monitoring Center, Nanjing 210024, China)

Abstract: A new method for the determination of tetraethyllead (TEL) in water by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) has been developed. The TEL in water samples (200 mL) was extracted with hexane (50 mL) by adding 20 g NaCl, then the extracted solution was concentrated into 1.0 mL and the internal standard (naphthalene-d8) solution was added to every concentrated solution. The pretreated samples were analyzed by GC-MS. An amount of 1.0 μL solution was injected onto an HP-5ms capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) and determined by GC-MS in selected ion monitoring (SIM). The selected monitoring ions were m/z 136, 236, 237, 294 and 295. The m/z 295 was selected as quantitative ion for TEL and m/z 136 for the internal standard. The method had good linearity over the tested concentration range of 0.02 - 0.40 mg/L ($r = 0.9998$) for TEL. The analytical performance characteristics of the proposed procedure were as follows: the detection limit for TEL in 200 mL water sample was 0.04 μg/L. The average recoveries and the relative standard deviations of TEL were 92.2% - 103% and less than 13.3%, respectively. The method is rapid, convenient and accurate for the determination of water samples.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); tetraethyllead; water

四乙基铅(tetraethyl lead, TEL)系铅的有机化合物,是一种无色油状挥发性液体,容易经呼吸道、皮肤被人体吸收,通过血脑屏障侵犯中枢神经系统。TEL作为汽油防爆添加剂曾经在全世界广泛使用,汽车尾气也因此成为环境中铅污染的主要来源之一。从上世纪末开始很多国家禁止使用含铅汽油,但是含铅或少铅汽油仍然在部分地区使用,这些含铅汽油储存不当或者产生的废物都会对地表水、

地下水造成污染,因此现阶段在我国地表水环境质量标准和生活饮用水卫生标准中依然对水中四乙基铅有限值规定。

四乙基铅属于金属有机物,有金属元素和有机物的双重特性。环境中四乙基铅的测定方法主要有分光光度法^[1]、原子吸收法^[2-4]、等离子发射质谱法(ICP-MS)^[5,6]、气相色谱法(GC)^[7]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[8,9]等。其中分光光度法是现今

* 通讯联系人: 杨丽莉, 研究员, 主要从事环境中有机污染物分析监测研究。Tel: (025)83336937, E-mail: yllj@126.com.

收稿日期: 2010-06-17

的国标方法,其整个分析过程经萃取、浓缩、溴化后加双硫脲、氰化物等试剂显色测定,操作步骤烦琐,灵敏度不高,检出限与评价标准相当,不能准确判定是否存在四乙基铅污染,而且还要用到剧毒试剂氰化钾,对环境和实验人员存在潜在的威胁。原子吸收法和 ICP-MS 是先采用液-液萃取(LLE)或者固相微萃取(SPME)等手段分离有机铅和无机铅,再利用石墨炉或者 ICP-MS 的高灵敏度测定元素铅以代表水中的四乙基铅,虽然灵敏度得到有效提高,但对环境中的有机铅种类不能准确分辨。由于 TEL 有着有机化合物挥发性强的特点,采用色谱分离可以有效地解决原子吸收等测定方法中的缺陷,因此,GC 和 GC-MS 分析 TEL 的选择性优势比较明显。

近年来文献研究的重点除了选择测定方法外,还集中于痕量四乙基铅富集方法的选择,主要的富集方法有 LLE 和 SPME 两种。SPME 是一种样品富集前处理的新技术,其缺陷是线性范围较窄,吸附富集选择性不强,对于复杂基体的样品容易吸附饱和,吸附效率与控制条件相关性较强,广泛实际应用效果欠佳。LLE 方法经典,但文献中多用三氯甲烷等有机溶剂萃取。本文根据四乙基铅的结构特性,优化萃取条件,采用正己烷萃取,浓缩后利用 GC-MS 的选择离子监测(SIM)方式对环境水体中的四乙基铅进行分析,内标法定量。该方法水样前处理简单,能有效避免复杂基体的干扰,为各种水中四乙基铅的检测提供了可靠实用的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

7890-5975C 气相色谱-质谱联用仪,配电子轰击离子源(EI)(美国 Agilent 公司);HP-5ms 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司)。

四乙基铅标准工作溶液的配制:用正己烷稀释四乙基铅标准溶液(200 mg/L,Accustandard 公司)为 20.0 mg/L 的标准工作溶液,于 4 °C 冰箱中密闭避光保存,备用。

内标溶液的配制:精确称取萘-d8(纯度 99%,Chem Service 公司),用甲醇配制成 50.0 mg/L 的标准溶液,备用。

无水硫酸钠(分析纯,在 300 °C 马弗炉中烘烤 3 h 后冷却备用)。正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇等均为色谱纯试剂。

实验用水为 Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)制备。

1.2 GC-MS 条件

GC 条件 载气:高纯氦气(99.999%)。柱温升温程序:初始温度 50 °C,保持 1 min,以 15 °C/min 的速率升至 200 °C 后,保持 3 min。进样口温度 230 °C,恒流模式,流速 1.0 mL/min。进样量 1.0 μL,分流比 10:1。

MS 条件 传输线温度 280 °C,四极杆温度 150 °C, EI 电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C。溶剂延迟时间 3.0 min。SIM 模式,四乙基铅特征离子为 m/z 236、237、294 和 295,定量离子为 m/z 295;内标萘-d8 特征监测离子和定量离子均为 m/z 136。

1.3 样品采集与保存

水中四乙基铅的溶解度不高,在强光照射下会逐步分解成无机铅,故应用棕色玻璃瓶采集样品,采样时不得留有顶上空间和气泡。水样采集后应尽快萃取分析,若不能及时分析,应在 4 °C 冰箱中避光保存,但不能超过 7 d。

1.4 样品处理

取 200 mL 水样,加入 NaCl 20 g 溶解后再加入正己烷 50 mL,充分振荡,静置,分离出有机相,经无水硫酸钠除水后,于 40 °C 水浴中用氮气吹扫浓缩至 1 mL,加入内标溶液 5.0 μL,使浓缩样品中内标质量浓度为 250 μg/L,取 1.0 μL 进行 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的优选

测定水样中四乙基铅的关键在于富集方法。采用 SPME 手段虽然可以有效地富集四乙基铅,但是 SPME 的萃取效率受萃取时间、温度、振摇方式、萃取头种类的影响较大,要想得到稳定准确的测定结果,自动萃取装置必不可少,这使得 SPME 在实际应用中受到一定的限制。四乙基铅的有机物特性使得我们可以采用经典的 LLE 方法进行分离富集,再利用质谱检测器的 SIM 对其特征碎片离子进行选择监测,提高灵敏度,避免杂质的干扰。根据四乙基铅的质谱信息(见图 1),选择特征离子 m/z 236、237、294 和 295 进行监测,而不选择丰度较高的碎片离子 m/z 208 作为监测离子以避免因柱流失产生的 m/z 207、 m/z 208 等碎片离子带来的干扰,定量离子选择特征性强、干扰小的 m/z 295,避免环境水样萃取物中非目标物的干扰。为使定量更加准确,利用质谱的特性,选择常用的氘代多环芳烃萘-d8(其质谱信息见图 2)作为内标,其出峰时间与四乙基铅较为接近,定量离子没有干扰,定量效果较好(见图 3)。

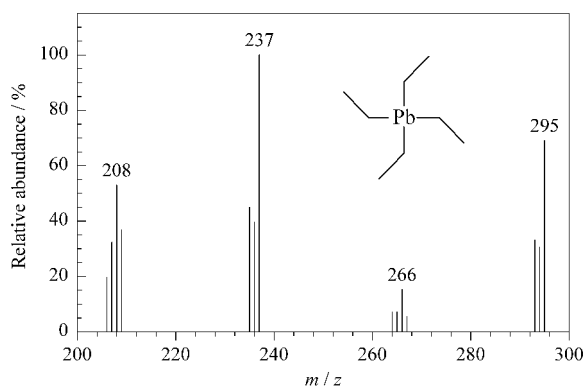


图 1 四乙基铅的质谱图

Fig. 1 Mass spectrum of tetraethyllead

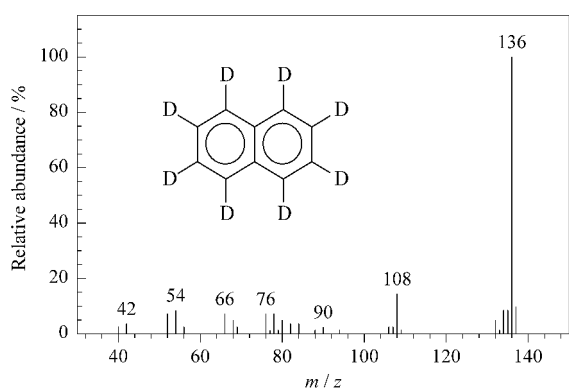


图 2 内标萘-d8的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of internal standard naphthalene-d8

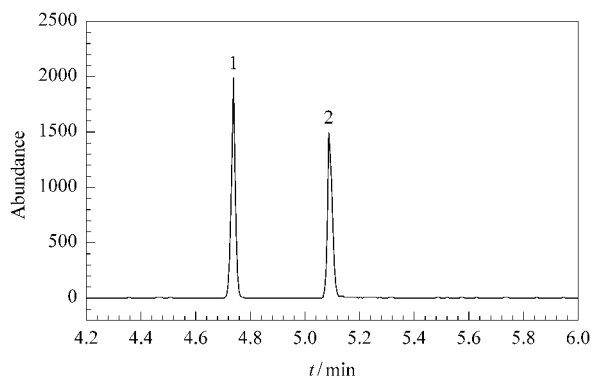


图 3 四乙基铅及内标萘-d8混合标准品的总离子流图

Fig. 3 Total ion current chromatogram of a mixture of tetraethyllead and internal standard

1. tetraethyllead; 2. naphthalene-d8 (internal standard).

2.2 水样酸度和盐度对萃取效率的影响

分别比较了正己烷在中性、酸性 ($\text{pH} < 2$) 和碱性 ($\text{pH} > 12$) 条件下对水中四乙基铅萃取效率的影响。结果表明水样的酸碱度对萃取效率基本没有影响 (见表 1), 因此不必调节水样的酸碱性可直接进行萃取。

另外还考察了水中盐度对萃取效率的影响。在 200 mL 水样中加入约 20 g 氯化钠, 溶解后加入萃

取溶剂进行萃取, 萃取回收率可提高 16.5% (见表 1), 添加氯化钠还可以避免正己烷萃取时产生的乳化现象。

表 1 酸度和盐度对水样中四乙基铅萃取效率的影响 ($n = 3$)
Table 1 Effects of acidity and salinity of water on the extraction efficiency of tetraethyllead ($n = 3$)

Extraction condition	Recovery/%
$\text{pH} < 2$ and without NaCl	72.5
$\text{pH} > 12$ and without NaCl	73.6
$\text{pH} = 7$ and without NaCl	74.8
$\text{pH} = 7$ and with NaCl	91.3

2.3 萃取试剂的选择

文献报道的 LLE 方法大多使用三氯甲烷、二氯甲烷对水中四乙基铅进行多次萃取, 本文经过多次试验后发现回收率并不理想。根据四乙基铅脂溶性强的特点, 以二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷、环己烷等不同极性的溶剂进行萃取试验, 结果表明, 正己烷的萃取效果最好, 而且毒性较小。使用 35 mL 正己烷萃取 2 次, 回收率接近 100%; 由于正己烷在水相上层, 分离萃取 2 次较烦琐, 改用 50 mL 萃取 1 次, 结果回收率大于 90%。为了简化操作, 本文选择用 50 mL 正己烷萃取 1 次。各种萃取溶剂、萃取剂体积和萃取次数对四乙基铅回收率的影响见表 2。

表 2 不同萃取溶剂、萃取剂体积及萃取次数对四乙基铅回收率的影响

Table 2 Effects of different solvents, extraction volumes and extraction times on the recovery of tetraethyllead

Extraction reagent	Extraction volume/mL	Extraction time	Recovery/%
Dichloromethane	35	2	65.4
Ethyl acetate	35	2	49.1
Ethyl acetate-dichloromethane (4:1, v/v)	35	2	73.2
Pentane	50	1	78.2
Cyclohexane	50	1	69.9
Hexane	35	2	97.8
Hexane	50	1	91.9

2.4 标准曲线及计算

精密量取不同体积的四乙基铅标准溶液, 用正己烷直接配成质量浓度分别为 0.020、0.040、0.100、0.200 和 0.400 mg/L 系列浓度的标准工作溶液, 其中内标质量浓度均为 0.250 mg/L。在选定的仪器条件下进样分析, 以四乙基铅浓度 X (mg/L) 为横坐标、四乙基铅与内标的峰面积比值 Y 为纵坐标进行回归, 得到的标准曲线方程为 $Y = 1.818X + 0.0002$, $r = 0.9998$, 表明线性关系良好, 在线性范围内能够准确定量。实际样品按照 1.4 节的方法处理, 浓缩 200 倍后测定计算水样中的浓度。

2.5 精密度和回收率

取空白实验用水 200 mL, 分别添加不同体积的四乙基铅标准溶液, 使其在水中的质量浓度分别为 2.00、1.00 和 0.10 $\mu\text{g/L}$, 按照建立的方法进行处理和测定, 考察四乙基铅测定的准确度; 每种浓度水平的添加实验平行进行 5 次, 考察方法的精密度, 结果见表 3。结果表明: 本方法准确度高, 精密度好, 完全能满足环境水体中四乙基铅的测定需要。

表 3 不同添加水平下四乙基铅的加标回收率及精密度($n=5$)
Table 3 Recoveries and precisions of tetraethyllead spiked in blank water at different levels($n=5$)

Added/ ($\mu\text{g/L}$)	Found/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/ %	RSD/ %
2.00	1.84	92.2	8.3
1.00	0.924	92.4	4.4
0.10	0.104	104	13.3

2.6 检出限

在 200 mL 空白实验用水中添加低浓度的四乙基铅标准溶液, 使得水样中四乙基铅的质量浓度为 0.20 $\mu\text{g/L}$, 按照 1.4 节所述平行处理 7 份样品, 平行测定 7 次。根据实验室检出限(MDL)的方法确定连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 S , $\text{MDL} = St_{(n-1, 0.99)}$, 其中 $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复分析的样品数(如果连续分析 7 个样品, 在 99% 的置信区间, $t_{6, 0.99} = 3.143$)。按此方法计算得到本方法的检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$, 能够满足饮用水对四乙基铅的灵敏度要求。

2.7 实际样品的测定

应用本方法对南京市重点饮用水源地进行了例

行性监测, 结果表明水中四乙基铅的含量都在检出限之下, 没有受到四乙基铅的污染。实际应用中每批样品都进行标准加标回收率评价, 近两年的实际应用表明方法稳定, 效果良好。

3 结语

本文采用正己烷萃取水样中的四乙基铅, 操作步骤简单, 浓缩后加入同位素内标, 利用高效毛细管柱进行分离, 用气相色谱-质谱的选择离子方式测定, 定性、定量准确, 干扰小, 检测灵敏度高, 经实际应用证明完全能满足水质监测的要求, 为水中四乙基铅的测定提供了实用、有效的方法。

参考文献:

- [1] GB/T 5750-2006
- [2] Cheng Y, Yang W W, Ni L J, et al. Environmental Monitoring in China (程滢, 杨文武, 倪刘建, 等. 中国环境监测), 2009, 25(5): 42
- [3] Peng L, Luo Y, Zhu Y, et al. Environmental Monitoring in China (彭利, 罗钰, 朱奕, 等. 中国环境监测), 2009, 25(6): 46
- [4] Sandra Fragueiro M, Alava-Moreno F, Lavilla I, et al. J Anal At Spectrom, 2000, 15: 705
- [5] Leal-Granadillo I A, Alonso J I G, Sanz-Medel A. Anal Chim Acta, 2000, 423: 21
- [6] Li M, Li A R, Shuai Q, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (李明, 李爱荣, 帅琴, 等. 分析试验室), 2007, 26(6): 107
- [7] Górecki T, Pawliszyn J. Anal Chem, 1996, 68(17): 3008
- [8] Beceiro-González E, Guimaraes A, Alpendurada M F. J Chromatogr A, 2009, 1216(17): 5563
- [9] Feldman B J, Mogadeddi H, Osterloh J D. J Chromatogr, 1992, 594(6): 275