

北京城区表层土中有机污染物的色谱/质谱快速测定

蒋 可 康致泉 边雅明 陈荣莉

(中国科学院感光化学研究所、环境化学研究所)

气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 是鉴定复杂混合物中痕量有机污染物的有效手段之一^[1-6], 在环境化学分析方面起着重要的作用。环境样品组成复杂, 为了获得理想的分析结果, 通常先对样品提取液作化学处理, 去除干扰物质, 然后按化合物的类型进行预分离, 再由 GC/MS 分析。化学前处理非常繁琐费时, 目前已有一些较成熟的数据处理技术^[7], 可以减少样品的前处理步骤, 甚至不需任何处理。本文以未经处理的土壤提取液为例说明计算机数据处理技术在 GC/MS 分析方面的应用。

一、实验样品、仪器、步骤

1. 土壤样品取自北京东单附近草坪的表层土, 用 KOH 水溶液回流碱解六六六, 再用正己烷回流二小时, 有机相经 Na_2SO_3 脱水后

备用^[8]。

2. Finnigan 4021 GC/MS 仪器, INCOS 2000 系列数据系统。国产弹性石英毛细管柱, OV-101, 30 米×0.27 毫米; 100℃ 恒温 2 分, 3.5℃/分程序升温至 250℃; 柱前压力 (He 气) 8 磅/平方英寸; 分流比约 1/20; 质谱参数: EI(70eV); 40—500a.m.u./秒。

二、实验结果

1. 土壤提取液经碱分解六六六并脱水, 未做其它任何纯化处理, 图 1 是它的 GC/MS 总离子流的一部分, 明显可见的峰有一百多个, 可用逆检索法快速找出萘峰。数据系统中存有美国国家标准局的 EPA/NIH/MSDC 质谱库, 由 31000 张简缩谱图组成。事先输入萘的谱库号 NB3133, 从色谱进样后, 计算机边采样边自动检索, 当萘从色谱柱流出几

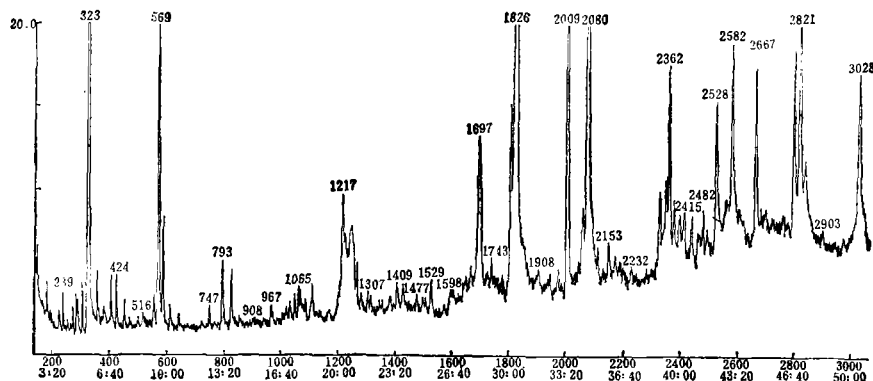


图 1 土提取液毛细管色谱/质谱总离子流的一部分

秒钟后,终端立即显示萘峰的位置及萘的质谱图(见图2)实现了快速的实时逆检索.还检出了两个二甲苯的峰(183,198);一个三甲苯的峰(290),一个三氯苯的峰(555);二个甲基萘的峰(792,824);四个二甲萘的峰(1033,1065,1071,1108),计算机可以同时五种重要污染物作实时逆检索.

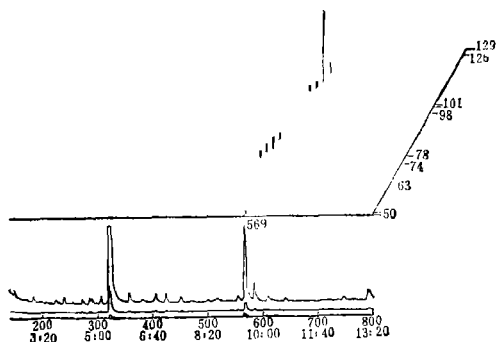


图2 萘峰的实时逆检索
(标注数字 569 处为萘峰)

2. 实时逆检索出萘峰(569)后,将扣除本底的质谱图作检索,569质谱与谱库中31000张谱匹配,找出1—9个最相似化合物,引出了它们的化学名称、元素组成、分子量、谱库号、CA检索号等,也通过 Purity、Fit、Rfit 值报告匹配精度(569号谱与萘标准谱的匹配值为 935; 982; 935). Purity 值表示正检索——将样品谱中所有峰与标准谱中所有峰匹配的相似度; Fit 值表示反检索——标准谱与样品谱中相应峰匹配的相似度, Rfit 是 Fit 的逆过程,即样品谱与标准谱中相应峰匹配的相似度. 凡是完全相似的谱定值为 1000. 日常应用时,较纯的质谱图用正检索:混合物或含有杂峰的质谱图有较高的 Fit 值及较低的 Purity 值,应该采用反检索; Rfit 可用于推测未知物结构类型或功能团.

3. 总离子流上的 1112 峰含有两个化合物,先用反检索法检出联苯撑化合物 (Fit 972; Purity 426),然后用谱图相减的办法检出另一组分为二甲萘(见图3). 整个检索过程可以在 1 分钟左右完成.

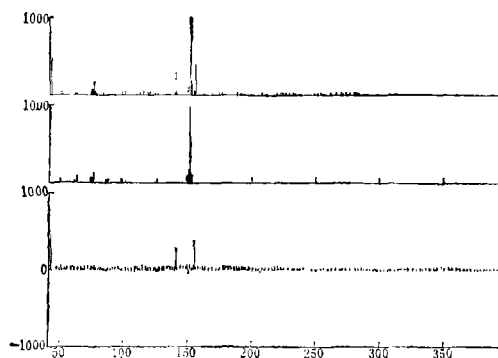


图3 1112 混合物质谱(上)主成份联苯撑的标准谱(中)混合物谱减去主成份标准谱后所剩的另一组分质谱图(下)

4. 质量色谱法的应用 2583 峰经鉴定为 p,p' -DDE, 是否存在含量比它少得多的 o,p' -DDE 呢? 在总离子流图上较明显的出峰处均未见. 除用上述逆检索外, 可采用 DDE 的特征峰 m/z 246, 316 的质量色谱峰, 初步找出峰位置(图4), 估计可能在 2465 处, 扣除本底的 2465 谱(图5上)检索为 o,p' -DDE.

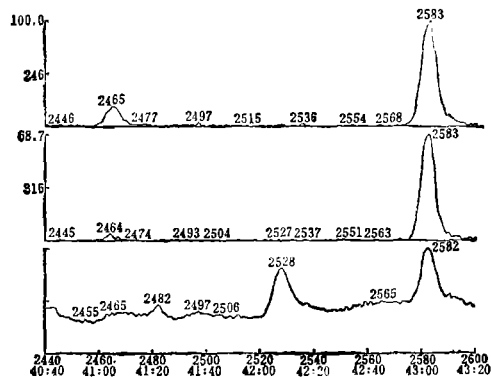


图4 DDE 化合物特征质谱峰 m/z 246, 316 的质量色谱图

质量色谱图提高了信噪比,增加了特异性,改善了抗干扰能力,利用此原理设计的计算机控制多离子检测(MID)使 GC/MS 检测灵敏度提高一个数量级以上,在痕量组分的检出及定量测定中非常有用.

5. GC/MS 测定中由于一些未分离组分的干扰及柱子的流失会使质谱图受到严重歪曲,除了可以在终端上人工扣除本底外,也可

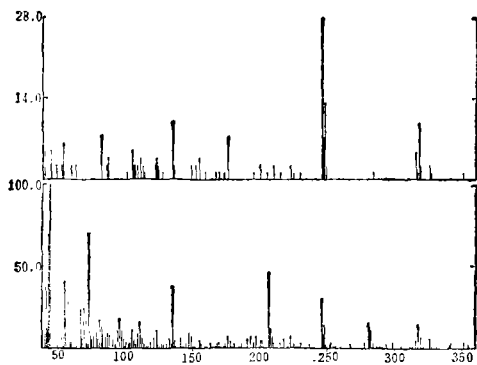


图 5 2465 质谱(下)与自动扣除本底的谱(上)

由计算机自动扣除本底(图 5)。在色谱操作期间,质谱反复扫描采得的所有质谱图全部扣除本底后可以重建一张扣过本底的总离子流图,使基线下降,信噪比提高,分离改善。在扣除本底的重建总离子流上作三甲萘的逆检索可以找到五个三甲萘峰,扣本底前只能检出其中的三个。

1974 年 Biller 和 Biemann 提出了一种称为极值化质量色谱 (Maximizing Mass Chromatogram) 的算法^[9],它计算某一质量数范围内的全部质量色谱图,在每一保留时间留下那些在质量色谱图上具有极大值的离子,扣除此时并不出现极大值的干扰物及柱流失物的离子,重新得到了一张分辨非常好的色谱图,可应用于不完全分离色谱峰的分辨或被干扰峰或柱流失掩盖掉的小峰测定,特别适用于复杂混合物的 GC/MS 实时数据处理(见图 6)。由图 6 可见 2346 与 2351 峰的分辨获得了很大的改善。

6. 我们应用上述计算机数据处理技术对

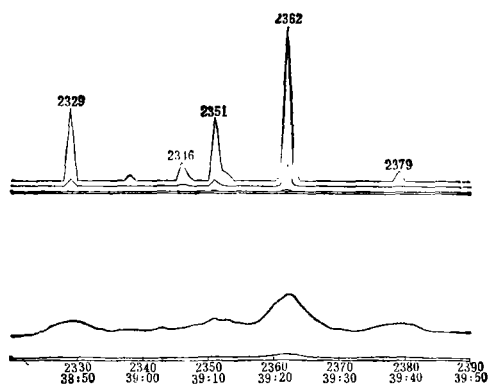


图 6 Biller-Biemann 重建极值化质量色谱图(上)

北京东单表层土正己烷提取物作了毛细管 GC/MS 测定,从部分流出物中快速鉴定出二甲苯、三甲苯、三氯苯、甲基苯并噁唑、呋喃、二甲萘、氧蒎、三甲萘、蒎、甲基氧蒎、蒎、邻苯二酸酯、芘、萤蒎、DDE 等 30 多种污染物。由于未经化学前处理,提取液中的很多干扰物造成色谱峰的分离不够理想,但数据系统还是能迅速地作出初步鉴定,若仅靠手工完成同样的任务,工作量将是非常大的。先进的计算机数据处理系统已成为当今 GC/MS 监测环境中复杂样品所必需的手段了。

参 考 文 献

- [1] Alford, A: *Biomed. Mass Spectr.*, 2, 229(1975).
- [2] Alford, A.: *Biomed. Mass Spectr.*, 4, 1(1977).
- [3] Alford, A.: *Biomed. Mass Spectr.*, 5, 259(1978).
- [4] Safe, S., Hutzinger, O.: *Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants*, CRC Press, Inc., 1973.
- [5] 季欧,质谱, 1, 22(1980).
- [6] 蒋可,环境科学丛刊, 2(32), (1982).
- [7] 侯旅宁,质谱, 1, 42(1980).
- [8] 王极德,环境科学丛刊, 8, 7(1981).
- [9] Biller, J. E. et al., *Analytical Letters*, 7, 515(1974).

(上接第 76 页)

谱图完全一致。

3. 两种方法测定实例结果的比较

取二个城市大气飘尘样品 15 份,宣威农村地区烟尘样品 16 份,用真空升华法提取相同面积的两份样品,分别用斑点洗脱荧光法,斑点直接扫描法(MPF-4 型和 CS-910 型薄层扫描仪)进行定量测

定。结果见表 2。

表 2 结果表明两种方法测定的平均值是一致的。经统计计算相关系数: A 与 c 法的相关系数为 0.961; b 与 c 法的相关系数为 0.939; D 与 E 法的相关系数为 0.988。相关系数均接近 1,相关性很好,说明薄层斑点直接扫描法可以代替斑点洗脱液荧光法,此法简单、快速、回收率高、安全。