

制污染并通过实践验证排放标准的可行性,就必须加速实现环境监测工作的现代化,使之与工业的技术改造同步进行。

为此应责成排污企业,首先是大中型企业建立健全与产品质量检验相似的污染排放监测机构,做到按班按日监测并不受干扰地上报主管部门和环保部门。制定相应的环境监测法规,对于严重弄虚作假者明确其应负的法律责任。

要加速连续自动化采样和计量、监测仪

表的研制开发和推广。加速地方监测机构的建设。

建议逐步推行负荷标准,并在有条件的重点地区向具有中国特色的总量控制过渡。对于废水的排放,除了加强浓度监测外,应开展排水量的监测与考核。如能做到这一点,就将使我国的环境管理水平提高一大步,为有效地贯彻执行排放标准创造了良好的条件。

参考文献(略)

影响毛细管柱色谱-质谱-数据系统痕量定量分析的因素

孙思恩 刘秀芬

(中国科学院环境化学研究所)

前 言

色谱-质谱-数据系统(GC-MS-DS)的应用,对分析化学的发展,特别是痕量有机污染物的分析起着重要的作用。目前,在各类环境水样中被鉴定出来的有机污染物超过1500种,仅在一次饮用水样的乙醚萃取物中,在700多种化合物中鉴定出460种^[1],我国第二松花江水中,鉴定出各类有机化合物有300余种。有机物已大量地投入到环境中,而全世界每年投产的新化学品约 10^5 种,给环境带来极大的影响,为适应这种情况,必须迅速发展痕量复杂体系的分析化学。

对于环境样品中有机污染物的鉴定与分析广泛应用色谱法,然而填充柱GC,对于分析复杂痕量组分(超过50种以上)的样品,由于分离效率的限制,效果差,特别是对痕量组分的定量测定。MS已用于定量分析中,并有专著^[2],但是应用毛细管GC-MS或MS定量测定复杂组分的痕量有机污染物,还有些

问题要进一步讨论。

本文讨论了影响痕量定量分析的因素,提高检测灵敏度及选择性的途径以及毛细管柱GC-MS或MS在痕量定量分析中的前景。

一、痕量定量分析对样品的要求

1. 样品存放期间的损失和污染

分析前样品发生变化,导致分析结果不能真实地反应出污染状况。某些不稳定的化合物,通过氧化、水解,酶及生物作用以及光化学反应等方式,转化为另一种化合物,样品存放不当,会使一些易挥发性的有机物挥发。容器,即使是玻璃的,对某些化合物仍有严重的吸附^[3],例如对DDT,2,4-二氯苯氧乙酸的吸附,水样中颗粒物对DDT类的吸附;聚乙烯膜对氯仿、四氯化碳的吸附;纤维素滤膜对联苯的吸附;三醋酸酯纤维素对农药的吸附等。

2. 试剂中所含杂质是一种重要的污染因素。

分析环境水样时,如饮用水样,为了得

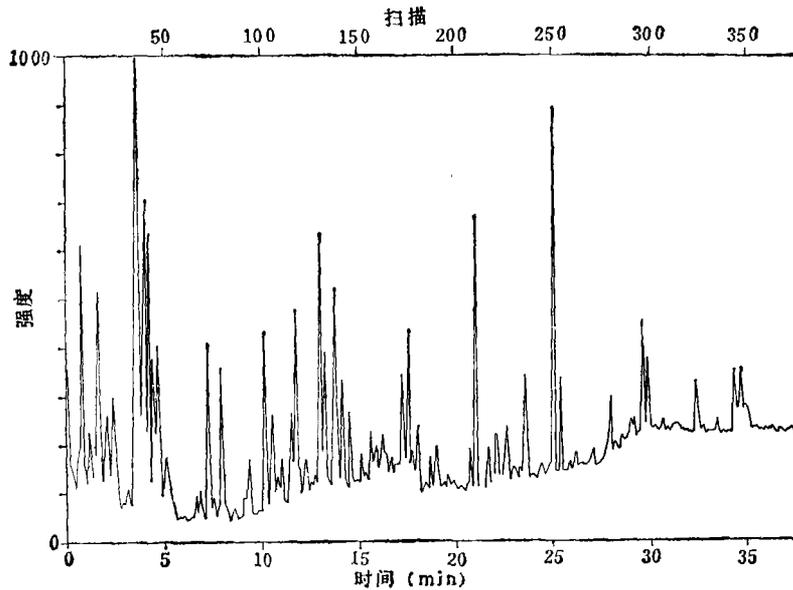


图1 重蒸二氯甲烷浓缩80倍后的空白GC图

到可靠的数据,需大量水样(200l左右),因而所用的试剂量也大。在毛细管柱GC-MS分析时,要高倍数浓缩(100—1000倍)萃取物,因而也浓缩了杂质,致使严重污染了样品,不严格控制试剂纯度会导致被鉴定出来的污染物不是来自样品,而是来自所用的试剂。图1所示40ml重蒸分析纯二氯甲烷浓缩至0.5ml,取0.3 μ l进样,毛细管柱(ϕ 0.28mm \times 28m, OV-101)GC-MS分析时所得到的再现总离子流色谱RIC。这些杂质峰主要来自溶剂,也还可能部分来自容器及周围环境,在未经超纯的分析实验室进行痕量(ppb以下)分析时,环境污染是难以避免的,例如分析亚硝胺,由于吸烟空气中亚硝胺含量为0.2 μ g/m³[4],在这种情况下测试样品,会造成很大的误差。

此外,应用GC-MS分析环境样品时,常常检出增塑剂邻苯二甲酸二丁酯,特征离子为m/z149,多数情况是由于样品受环境污染的结果。

用吸附柱提取环境样品中的有机物,比用试剂提取用量会减少,但另一方面,诸如色

谱担体(Chromosorb,以及各类树脂如GDX等也还含有杂质,使用前需要用溶剂处理,并做空白实验。

二、样品预处理是痕量分析的重要环节

环境样品含有的组分常常十分复杂,而分析含量很低(ppb—ppt)的不同极性、不同挥发度、不同热稳定性的各类化合物,是环境监测中十分重要的工作,它是从大量无毒的化合物中分离和测定那些痕量的有毒的化合物。某些有机污染物含有一些物化行为相似而生物效应差别很大的异构体。有些环境样品,尤其是工厂排放的污水,所含各种有机物的相对含量相差悬殊,(有些达1000倍以上),因此,样品不进行有效的预处理,而仅仅用有机试剂提取浓缩的方法,即使是使用像毛细管柱GC那种高效分离方法,也满足不了痕量定量分析的要求。图2所示大气飘尘样品苯萃取物浓缩后经GC-MS分析所得到的RIC图(毛细管柱45m \times 0.25mm内径,OV-101),色谱图上出现二个驼峰,在驼峰上面有一系列被分开的色谱峰,驼峰可能是一类不能被GC柱分开的蜡状物质(wax),因此,

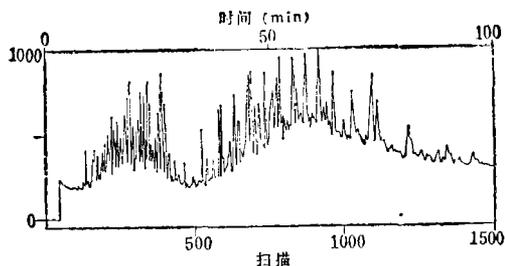


图 2 大气飘尘样品苯萃取物的 RIC 图

要得到一张良好的色谱图, 样品处理是重要环节。虽然有机化合物的数量非常大(几百万种), 但这些化合物可以纳入有限的化合物类, 而每类化合物的 GC 行为, 物化性质又很相近, 为有效的样品预处理提供了条件。常用的预处理方法, 主要有以下几种:

1. 将样品过层析柱, 把复杂组分按化合物类进行予分离, 进而对感兴趣的化合物类做 GC-MS 分析。

例如, 大气飘尘样品中含有烷烃, 多环芳烃 (PAH) 及其它含氮, 含氧及含硫的杂环化合物等。若分析 PAH 及其衍生物, 为排除其它化合物的干扰, 先将苯萃取浓缩样品过 Sephadex LH-20 柱, 收集相应馏分, 再进行 GC-MS 测定。图 3, 图 4 所示大气飘尘样品经 Sephadex LH-20 柱层析后收集的含烷烃及 PAH 馏分的 RIC 图, 未被分开的驼峰进入烃类馏分, 不干扰 PAH 的测定^[5]。

2. 样品分级萃取及衍生化处理

GC 适于分析那种具有足够挥发度的, 热稳定性好的化合物, 而对分析那些含有官能团: $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$ 的有机化合物, 即使是选择相应极性固定相的 GC 柱, 分析痕量复杂组分的环境样品, 也难得到一张清晰的 GC 图。比较好的办法, 是将样品进行化学衍生化, 提高化合物的挥发度, 降低活性, 减少极性, 以及消除化合物被柱子吸附所造成的 GC 拖尾, 从而改善了 GC 分离效果。这样, 将不同极性的组分经化学衍生化处理, 样品就可以在同一根柱子上, 如 OV-101 柱上进行分析。文献^[6]报道了适于 GC-MS 分析的样品的化学衍生化处理, 并给出实测环境水样的分析结果。

3. 调节水样的 pH 值

选择不同极性的萃取剂, 可将不同极性的有机物萃取到相应的试剂中, 再选用合适的 GC 柱, 分别分析所得到的萃取浓缩物, 但这种方法会使同一类化合物萃取到几种不同的试剂中, 所以, 虽然这样做会改善 GC 分离效果, 但对于痕量定量分析不会有太大的帮助, 原因是物化性质相近的化合物会被萃取到同一种有机试剂中, 而仅仅能把物化性质相差较大的化合物分离出去, 减少了这两种化合物可能造成的色谱峰的重叠。文献^[1]报道了分级分配样品处理方案, 先把样品萃取成不同性质组分, 酸性及碱、中性, 接着在一根微型硅胶柱上分离碱性、中性组分, 可选

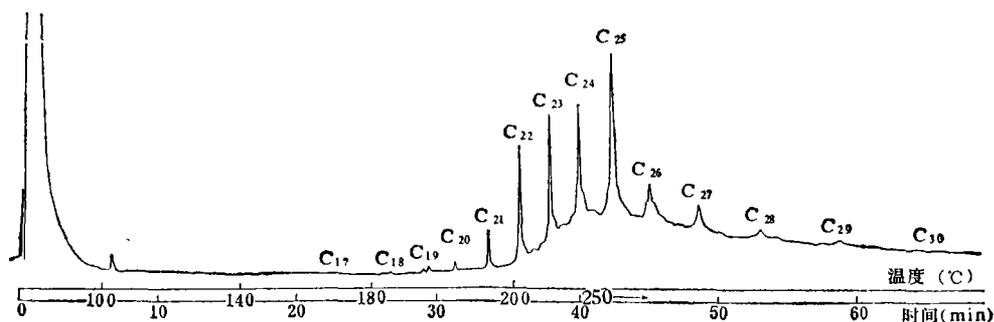


图 3 大气飘尘样品含烃馏分的 RIC 图

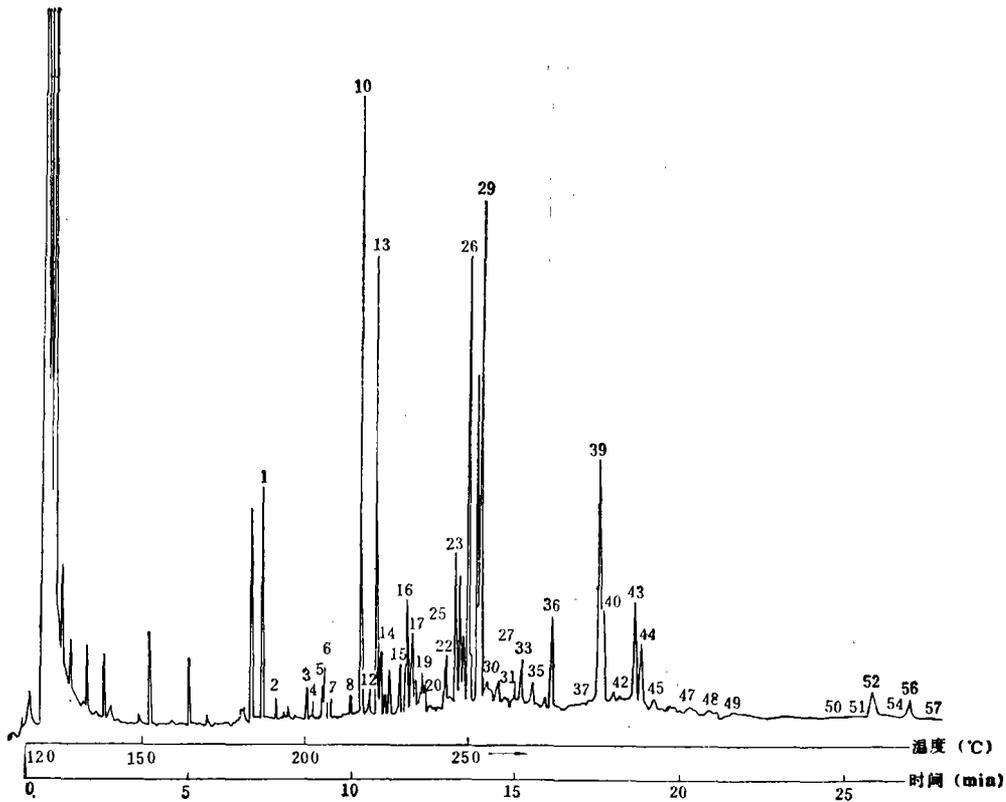


图 4 大气飘尘样品含 3-7 环 PAH 的再现总离子流色谱图

择性地将多核芳烃 (PNA),多氯联苯(PCB)及其它类化合物洗脱到相应的溶剂中,对每种有机试剂洗脱组分的浓缩物进行 GC-MS 分析,会得到一张峰形清晰,基线清楚的 GC 图。实验结果表明,未经分配组分中所鉴定出来的有机化合物,仅为经过分配组分中鉴定出来的有机化合物总数的一小部分。不进行这样的样品处理,必然遇到酸性组分本底干扰,增加了对邻近的 GC 峰的分辨和重叠峰的分离的困难,使痕量组分的鉴定,在许多情况下难于进行。

对于可气提组分的 GC-MS 分析比较容易进行,关键是避免样品在保存,处理,分析过程中的损失。

三、GC——提高灵敏度、选择性的关键

对痕量复杂组分的有机污染物进行可靠的鉴定和定量测定,首先必须有一张良好的

GC 图。毛细管柱 GC,不仅是一种有效的,在线的 (on line) 纯化样品的方法,而且是一种十分有效的分离技术。石英弹性毛细管柱的使用,以及采用开口分流式,特别是 GC, MS 直接连接式,避免了样品在分离器内被吸附和由于催化作用所带来的损失,从而提高了检测灵敏度,尽管分析那类低挥发度的极性化合物,高效液相色谱 HPLC 具有优点,特别是使用荧光检测器,分析如 PAH 化合物,但对于大多数复杂组分的环境样品,仍需优先选用高效毛细管柱 GC。文献[7]报道了应用玻璃毛细管柱,涂 SE-54 和 Dolys 179 固定相,分析煤焦油中有机物的实验结果,鉴定出各类化合物 140 多种,柱子使用温度为 390℃。

对于痕量定量分析,选择使用温度较高、性能稳定的柱子十分重要。柱子流失,导致

色谱基线升高,对定量测定造成干扰,若基线升高为GC峰的几十倍时,对弱峰的鉴定相当困难.而对分析极性化合物,由于这类化合物的GC行为不良(若不衍生化处理),GC峰拖尾,弱峰接近基线噪音,无法定量测定.

填充柱 GC-MS,对分析那种含复杂痕量组分的环境样品,严格说,是不适用的,因为对于弱峰,解决不了色谱峰的重叠和邻峰定量要求的(50%各)分离度.图5所示同一样品的填充柱与毛细管柱色谱峰的比较.样品是北京东郊排污河底泥的二氯甲烷萃取物.填充柱GC分析,是在日立663-50型气相色谱上进行的,把仪器调至最佳工作状态,OV-101玻璃柱,内径3mm×3m(仪器原带的),毛细管柱GC是在国产川分SC-7型毛细管柱气相色谱仪上分析的,石英弹性柱,内径0.22mm×45m,涂OV-101固定相.比较两张图可见,填充柱分离效果差,不适于痕量组分的定量测定.

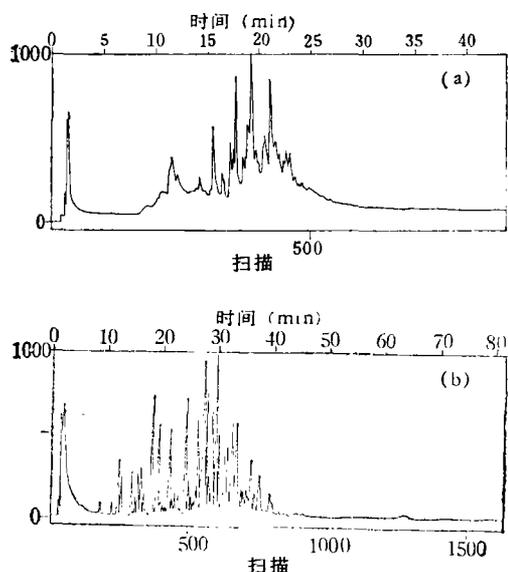


图5 同一样品的填充柱与毛细管柱GC图比较
(a) 填充柱 (b) 毛细管柱

四、MS 参数对定量测定的影响

在EI-MS, 70eV条件下,不同类型的仪器所得到的EI谱图基本相同,然而离子

源参数的改变,对谱图峰的相对强度有影响,因而也必定影响到用MS(选择离子检测,SIM方法)定量的结果.对于化学电离质谱(CI-MS),特别是对于场解吸质谱(FD-MS),这种影响尤为严重.

温度对离子流相对强度的影响是非常明显的,文献[8]报道了不同温度条件下化合物(Triacontane)EI谱中碎片峰相对强度的变化.当离子源温度为70℃时, M^+ 相对强度为86%,当温度升到340℃,强度下降至1%,对分析热稳定性差的化合物,这种影响更为突出.用直接进样方式分析样品时,离子流的相对强度不仅受离子源温度的影响,而且更受直接进样杆温度的影响.图6所示

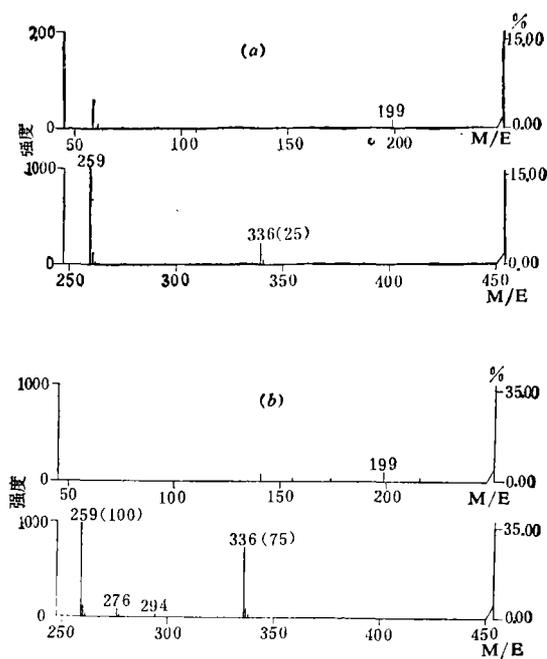


图6 离子源温度对全乙酰化木糖CI(NH₃)谱中碎片峰相对强度的影响
(a) 100℃ (b) 70℃

全乙酰化木糖的CI(NH₃)谱,是采用直接进样方式测定的.谱图表明,不同进样杆温度条件下所得到谱图中碎片峰的相对强度变化很大.

对于JMS-D300质谱仪来说,推斥电

压严重影响积分离子流。把仪器调到最佳状态,主要根据示波器上离子流波形来调,而相近似的波形在不同推斥电压条件下,通过调节离子源其它参数,也可以得到。因此,用积分离子流进行定量测定,或 SIM 方法定量的结果均会受到影响,为了使得到的数据可靠,必须在同一天相同的实验条件下测样品和标样。

五、痕量组分的定量测定

选择离子检测 (SIM) 定量。W. A. Garland 等^[9]详细地评述了选择离子定量方法,应用 SIM 采集数据可以改善峰面积测定的精密度和准确度。因而提高了方法灵敏度,该方法的灵敏度与选择被测物离子数有关,例如,对于灵敏度为 $5 \times 10^{-9} \text{C}/\mu\text{g}$ 的 MS 来说,对色谱峰做单离子检测,灵敏度相当于 40fg,如果同时检测一化合物的三个离子,或同时检测三个化合物的每一个特征离子,则灵敏度相当于 120fg,显然, SIM 对于痕量定量测定是非常有用的。图 7 所示低分辨 SIM 方法对于 TCDD 的检测灵敏度。实验是在 kratos MS 80 型仪器上进行的。250fg TCDD 显示出足够强的 m/z 320, m/z 322 的特征离子^[10]。

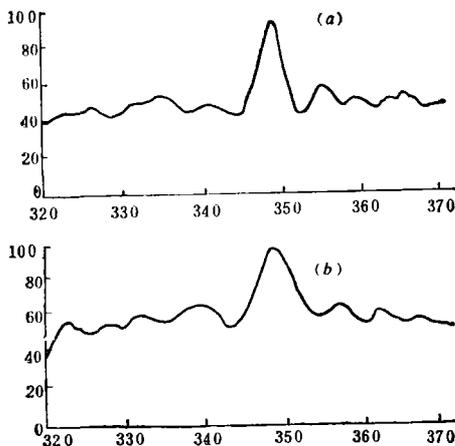


图 7 250 fg TCDD 的选择性离子测定
(a) m/z 321—322 (b) m/z 319—320

表 1 六种化合物对 DMNA 测定的干扰

| 离子种类 | 质量 | 质量差 | 要求的分辨率 |
|--|---------|--------|--------|
| $^{13}\text{CC}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ | 74.0323 | 0.0155 | 4700 |
| $\text{CH}_4\text{N}_3\text{O}^+$ | 74.0354 | 0.0126 | 5900 |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$ | 74.0368 | 0.0112 | 6600 |
| $^{13}\text{CC}_2\text{H}_7\text{NO}^+$ | 74.0561 | 0.0081 | 7100 |
| $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}^+$ | 74.0606 | 0.0126 | 5900 |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}^+$ | 74.0733 | 0.0255 | 2900 |

表 2 两种方法测定结果的比较

| 化合物名称 | 测定方法 | |
|--------------------|---------------------------|-------------------------------|
| | 荧光法 | MC 法 |
| 样品号 30/4/76 | | |
| B(a)P | 3.23+ | 3.39 |
| B(c)P | / | 2.47 |
| B(k)F _K | 2.90 | 6.56 |
| 芘 | 0.78 | 0.90 |
| O- | 5.85 | 5.37 |
| B(ghi)芘 | 3.99 | 3.72 |
| 样品号 7/5/76 | | |
| B(a)P | 3.36+ | 2.90 |
| B(c)P | / | 1.82 |
| B(k)F _K | 3.38 | 5.50++ |
| 芘 | 0.89 | 0.80 |
| O- | 2.18 | 1.42 |
| B(ghi)芘 | 2.38 | 1.74 |
| | +每 1000 米 ³ 空气 | ++B(k)-B(b)F _K 的总和 |

然而低分辨的 SIM, 易受其它化合物干扰,特别是在分析复杂样品的情况下,定性信息受到损失,如对于 GC 分不开的那些性质十分相近的化合物(包括样品中其它组分, GC 柱流失等)。对于 TCDD 的测定,会受到 DDE 和 PCB 的干扰。高分辨的 SIM,可以解决这种困难,例如,测定香烟雾中的二甲基亚硝胺(DMNA) $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ (m/z 74.0480),如果只选择 m/z 74, 那就会有六种化合物的离子对它造成干扰(表 1),而如果质量测定精度在 0.001 Amu,可以区别开被测的是哪种化合物。

六、SIM 法与荧光法测定 PAH 结果的比较

测定 PAH, 荧光法最灵敏,检测极限在 10^{-12} 克,不足之处是定量结果不准确,若样

品中含有光敏或猝灭物时,测定误差会更大。为了获得可靠的结果,不仅要把 PAH 从复杂样品中分离出来,而且把它们尽可能分成单一成分。质量色谱法,可以直接分析样品,如分析大气飘尘中某种化合物,无需预分离,可以得到重复性的结果。唯一的限制是 GC 的分辨能力,它在分离物化性质非常近似的化合物,如异构体等方面,常常得不到满意的结果。文献[11]比较了两种方法测定结果,见表 2。结果表明,两种方法测得的结果是相近的,MS 法的标准偏差 3—8%,荧光法 2—6%。

结 论

MS 的定量方法,特别是 SIM 的定量方法,对于测定复杂的环境样品中的痕量组分是卓有成效的。这种方法具有很高的灵敏度、选择性和精度。对于 PAH 的定量测定,其灵敏度与对这类化合物最为灵敏的荧光检测仪器的灵敏度相同或相近,并且 SIM 法本身对于 GC 未完全分开的弱峰的测定,也不易受干扰。在高分辨测定条件下,无需对样品进行预处理与预分离,即可排除化学干扰,进行选择性的测定,特别是选择性地检测样品中的某些化合物,如强致癌物,苯并(a)芘,亚硝胺,黄曲霉毒素等,这种方法更为方便而有效。

然而,对于环境样品中的痕量组分的测定,重要的是所测的结果能真实地反应出环境污染的实际情况,因此,仅仅追求仪器测定的灵敏度和准确度是不够的,而关键在于对样品进行十分严格的化学预处理与有效的预分离,在应用高效毛细管柱 GC-MS 对于复杂样品的痕量组分进行全面测定时,对样品进行有效的化学处理更为重要。

参 考 文 献

- [1] Coleman W. E., et al. *Environmental Science and Technology* **14**, 576 (1980).
- [2] Millard B. J., *Quantitative Mass Spectrometry*, 116 Heyden and Son Ltd., London 1978.
- [3] Osadchuk M., et al., *J. Assoc. off. Anal. Chem.*, **60**, 1324 (1977).
- [4] Hoffman D. et al., *Trace Organic Analysis, NBS Special. 519*, 131—141 (1979). U. S. Government Printing Office, Washington D. C.
- [5] 孙思恩, *环境科学*, **4**(2), 22(1983).
- [6] 孙思恩, 龙耀庭, *环境化学* **1**, 443(1982).
- [7] H. Borwitzky and H. Schomburg. *J. Chromatogr.* **170**, 99(1979).
- [8] Spitteller-Friedmann M. et al., *Monatsh Chem.* **95** 1740 (1964).
- [9] A. Garland W., *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 392 (1981).
- [10] Bortoli, M. DE., in *Application of MS to trace Analysis*, P203, Elsevier, Amsterdam. 1982.
- [11] Broddi, G. and K. V. Canwenberghe, *Comparison between the Fluorimetric and MS Determination of PAH of Organic Particulate matter*, P 125, Editors, A. P. de, Ieueheer, R. R. Roncucci, Elsevier, Amsterdam, 1977.

介绍新型的螯合吸着剂——巯基棉

俞 穆 清 刘 桂 琴

(中国科学院长春地理研究所)

作为一种较新的富集分离手段——螯合离子交换技术,现被人们认为在分析化学中有广泛的发展前途。近年来,已研制出近百

种不同类型的螯合离子交换树脂^[1-3],而其中巯基型螯合吸着剂可能具有更大的实用价值和意义^[4-6]。日本、美国、捷克、法国等国相继