

膜萃取-微捕集/气相色谱-质谱测定小体积水样中痕量苯系物的方法*

王立 王继宗

(北京市劳动保护科学研究所, 北京 100054, E-mail: wwanglid@public.fhnet.cn.net)

摘要 用膜萃取-微捕集/气相色谱-质谱(ME-MT/GC-MS)分析方法,分别测定了环境地表水、工厂排污水、饮用水和汽油等样品中痕量苯、甲苯和二甲苯等有机污染物。结果表明,膜萃取-微捕集回收率为89%~99%,相对标准偏差为1.16%~3.6%,采样体积为5 μ l~2 ml,研究测定范围为1ng~12 ng,最低检出限为0.5ng/g~1ng/g。ME-MT/GC-MS分析方法具有采样体积小、样品基体干扰小、无溶剂处理和可在线操作等特点。ME-MT装置具有体积小、重量轻、操作简便、性能稳定可靠和适用性强等特点,在各类环境水样品中挥发性有机污染物测定方面具有重要的实用价值。

关键词 膜萃取-微捕集, 气相色谱-质谱, 环境水, 苯系污染物。

Membrane Extraction-Microtrap-GC/MS Determination of Trace Pollutants Benzene-substituted from a Small Volume of Water Sample*

Wang Li Wang Jizong

(Beijing Municipal Institute of Labour Protection, Beijing 100054, China E-mail: wwanglid@public.fhnet.cn.net)

Abstract In this paper an analytical method of the Membrane Extraction-Microtrap/Gas Chromatography-Mass Spectrometer (ME-MT/GC-MS) for determination of trace pollutants benzene-substituted from a small volume of water sample was researched. The experimental results showed that the recoveries of benzene, toluene, m, p-xylene and o-xylene were 89%~99%, and the RSDs of them were 1.16%~3.6%, and the sampling volumes of them were 0.5~2 ml, and the experimental concentrations of them mainly were 0.5~6 μ g/L, and the low detection limits of them were 0.5~1 ng/g. The application results also showed that the ME-MT/GC-MS method was a very promising, easy to handle, low cost, no solvent required, detection limits at ppt level when a small volume of water sample was analysed and measured.

Keywords Membrane Extraction-Microtrap, Gas Chromatography-Mass Spectrometer, benzene-substituted pollutants, water samples.

各类水体中挥发性有机物的采集和测定一直是环境监测和控制的重点污染物质^[1]。国内外主要采用溶剂萃取(SE)、静态顶空(Static-Head Space, HS)、吹扫/捕集(Purge/Trap)等技术分离和浓缩环境水体中挥发性有机污染物,然后进行气相色谱(GC)或气相色谱/质谱(GC/MS)测定^[2~3]。近年来,在样品的快速采集、分离和浓缩方法及其技术的改进和创新研究等方面均有报道^[4~5]。采用分离膜直接萃取各种水样品中苯系有机污染物的方法同溶剂萃取、顶空分析(包括吹扫/捕集)等方法相比,具有简单、快速、

无溶剂、可离线、在线和可自动化等特点。因此,应用分离膜萃取方法成为当今水体中有机物分析样品制备的研究热点^[6~1]。本研究以水中苯系有机物作为目标物质,研究了中空纤维膜直接萃取-微捕集(ME-MT)/GC或GC-MS或MS分析测定方法,从小体积(0.5~2ml)环境样品中直接和快速地测定痕量浓度苯系有机污染物^[1]。

* 北京市自然科学基金资助项目(Project Supported by the Beijing Natural Science Foundation): 19127。

王立:男,48岁,工学硕士,副研究员

收稿日期:1998-8-19

1 实验部分

1.1 试剂和材料

液体标准样品由中国环境监测总站制备,或者采用经典的称重和容量瓶方法配制各浓度水平的苯系物混合标准样品.玻璃样品瓶(4~8ml)和 Tenax TA(6/8 目)产品来自美国 Alltech 公司,氦和氮气纯度均为 99.999%,纯净水为二次蒸馏水.甲基硅氧中空纤维膜(.6 mm o.d. × .3 mm i.d. × 8 mm)自制.

1.2 膜萃取-微捕集(ME-MT)系统

微扑集(MT)装置由 CTD4 控制系统(自制)、AD-2 微扑集管(自制)和 Teflon 毛细管接口等单元插接结构组成.其中 CTD4 控制系统主要执行 AD-2 微扑集管的温度测量、升温控制、恒温控制和提供电源等功能. AD-2 微扑集管尺寸为 2mm o.d. × 1.5mm i.d. × 5 mm,内部充填 5~2 mg 的 Tenax TA.膜萃取模块(自制)由样品、样品容器、中空纤维膜和吹扫气体等部分组成.膜萃取模块和微扑集装置经串联方式构成 ME-MT 系统.膜直接萃取样品瓶中的水样品,经分离膜选择萃取的苯系有机物由氦或氮气吹扫进入微扑集管中浓缩.

ME-MT 系统操作条件:膜萃取时间 3min~5min;膜萃取温度 25~30℃;样品量 1ml~2ml;样品容器 4ml;氦或氮气吹扫流量 4~5ml/min;微捕集温度 25~30℃;热解吸温度 210℃;热解吸时间 1. min~1.5min;升温速度 6~8℃/min.

1.3 ME-MT/GC-MS 分析系统

ME-MT/GC-MS 分析系统的分析流程图见图 1.本研究分别使用了日本 Shimadzu GC-MS 和 GC-9A 等仪器.气相色谱仪器配有 CR-5A 数据处理器.仪器的操作条件:美国 Alltech 毛细管分离柱 SE-30, .53mmID × 15m × 1.2μm(膜厚);柱烘箱和注入口温度 80℃;载气流量 4~5ml/min;检测器 FID. 质谱条件:电离方式 EI;电子能量 7 eV;喷射分离器和离子源温度 250℃;质量扫描范围和扫描速度 46~235u/2 s.

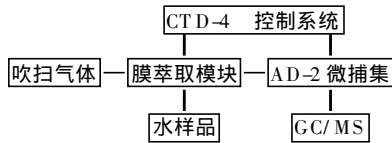


图 1 ME-MT/GC 或 GC-MS 联用分析框图

2 结果和讨论

2.1 样品收集方法

实验用标准样品和采集的现场样品(经静置或离心沉淀)均直接引入到膜分离模块中的样品容器中进行膜萃取.进样量为 5~30 μl 样品上清液加 1~2ml 纯净水.

2.2 ME-MT 实验条件研究

采用 .5ng/g~6 ng/g 浓度的苯、甲苯、m,p-二甲苯和 o-二甲苯的混合标准样品, N₂ 吹扫流量范围为 5~15ml/min,膜萃取膜块温度为 18~55℃,膜萃取 5~15min,苯、甲苯和二甲苯的回收率为 89%~99%,相对标准偏差(RSD)为 1.16%~3.6%.表 1 是水样品中苯系有机物的膜萃取-微捕集时间与回收率的测定结果.

表 1 水样品中苯系有机物的膜萃取-微捕集时间与回收率/%

膜萃取-微捕集时间/min	苯	甲苯	m,p-二甲苯	o-二甲苯
1	35	37	28	22
3	88	82	74	7
5	99	97	89	87
1	95	98	92	89
15	96	95	95	91

2.3 ME-MT/MS 测定方法

直接采用 MS 测定样品,节省了 GC 对样品的分离时间,可以进一步缩短样品测定周期.苯、甲苯和二甲苯(3 种异构体的总量)的混合样品(2ml)通过质谱的喷射分离器进样 ME-MT/MS 测定,结果如表 2 所示.对测定结果进行线性回归处理后,它们的线性回归方程如下:
苯 $y = 1.75 + 13.31x$ $r = .9753$
甲苯 $y = -.536. + 32.49x$ $r = .9898$
二甲苯 $y = -.675.8 + 9.84 x$ $r = .9553$

结果表明,ME-MS 方法不但具有非常短

表 2 水样品中苯系有机物的 ME-MT/ MS 测定结果

化合物名称	定量离子 (m/Z)	样品浓度和离子强度		
		22μg/L	44 μg/L	87 μg/L
苯	78	619	841	1193
甲苯	91	134	1147	2886
二甲苯	1 6	297	216	862

的测定时间(3 ~ 5min), 而且具有较好的测定线性范围($r = .9553 \sim .9898$). 斜率较大可能是由于仪器的背景值较高.

分别对膜形状、膜尺寸、膜萃取过程结构、膜与微捕集的连接方式等多元因素进行了 ME-MT 效率的实验研究的结果表明, 中空纤维膜比平面膜具有较大的表面积和较好的自身支撑强度; 采用 .6 mm o.d. × .3 mm i. d. × 8 mm 的中空纤维膜适合本方法的测定研究范围; 膜直接浸入 1 ~ 2ml 水样品中, 由 N₂ 或 He 吹扫的方式是一种简单、方便和有效的膜萃取膜块结构; 膜与微捕集直接串联到分析流路中具有在线、连续和稳定等运行的优点.

2.4 应用

(1) 地表雨水样品测定 使用 4ml 采样瓶直接收集地面雨水 2 ~ 3ml, 在实验室使用微量注射器抽取样品瓶中上清液 3 μl 直接注入一盛有 2ml 纯净水的 4ml ME 的样品瓶中, 经 ME-MT/GC-FID 测定结果如图 2. 为了与静态顶空技术进行比较, 在 6 恒温条件下, 从雨水样品瓶直接抽取顶空样品 5 μl 进样 GC/FID 测定结果如图 3. 其中, 静态顶空方法平衡用时间 2 ~ 3 min, ME-MT 串联技术用时间 5min; 静态顶空方法测定出苯、甲苯、二甲苯含量为未检出(小于 .1ng)、13ng、19ng, ME-MT 串联技术测定出苯、甲苯、二甲苯含量为 21ng、5 ng、26ng. 测定结果表明, ME-MT 方法得到的组分数及其含量均多于静态顶空方法, 说明了 ME-MT 方法具有较高的测定灵敏度、样品利用率和较少的样品处理时间.

(2) 工厂废水样品测定 在某喷漆车间废水排出管道中收集水样品 8ml, 带回实验室后, 使用微量注射器抽取 2 μl 再直接注入到一装有 2ml 纯水的 4ml 玻璃样品瓶中. 经 ME -

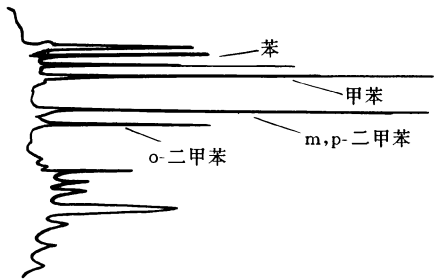


图 2 3 ml 地表雨水样品的 ME-MT/GC-FID 测定结果

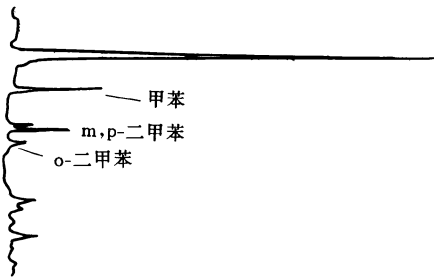


图 3 3ml 地表雨水样品的静态顶空
(6)/GC-FID 测定结果

MT/GC-MS 测定, 结果如图 4 所示(MC). 图 4 中的 91(m/Z)、78(m/Z)、1 6(m/Z) 分别为甲苯、苯、二甲苯的特征碎片离子, 含量依次为 7ng、5ng、4ng.

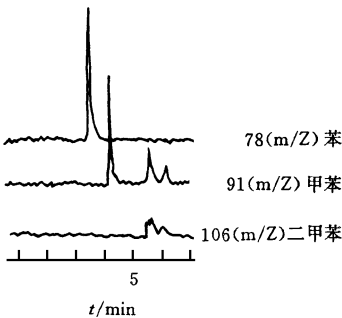
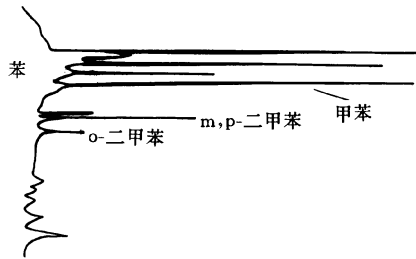


图 4 某工厂排污水样品的 ME-MT/ GC-MS 测定结果(MC)

(3) 汽油样品中苯系有机物测定结果 将 5 μl 汽油与 2ml 纯水混合后, 采用 ME-MT/ GC-FID 方法直接测定其中的苯、甲苯和二甲苯的结果见图 5. 汽油中苯、甲苯、二甲苯含量依次为 26ng、58ng、14ng. 结果表明, ME-MT 技术对多水样品中苯系有机物具有选择分离能力.

2.5 ME-MT 串联技术与其它技术对比

表 2 总结了 ME-MT 串联技术与目前广泛采用的溶剂萃取(SE)、静态顶空(HS)、吹扫/捕集(P/T) 等技术相比较的结果, 说明了 ME-MT 串联技术不但具有结构简单、操作方便、经济实用等优点, 而且可快速完成小体积样品(5 μ l ~ 2ml) 测定、可连续在线测定并可获得较好的测定精密度.



5 汽油样品中苯系有机物的 ME-MT/GC-FID 测定结果

表 3 ME-MT 串联技术与溶剂萃取、顶空技术、吹扫/ 捕集技术测定痕量 C₆ ~ C₈ 苯系有机物的对比

技术种类	取样量/ ml	操作时间/ min	运行方式	回收率/ %	RSD/ %	参考文献
溶剂萃取	大于 25	大于 6	离线	87 ~ 1	小于 1 . 5	3
静态顶空	大于 25	大于 6	离线	83 ~ 1 . 1	小于 11. 9	3
吹扫/ 捕集	大于 5	大于 3	离线	93 ~ 13	. 8 ~ 12. 8	12
ME-MT	5 μ l ~ 2ml	3 ~ 5	直接在线	89 ~ 99	1. 16 ~ 3. 6	本工作

3 结论

实验研究结果表明, ME-MT/GC-FID 或 GC-MS 或 MS 分析方法可测定 5 μ l ~ 2ml 小体积水样品中痕量浓度(1⁻⁹) 水平苯系有机污染物. 分析方法的回收率为 89% ~ 99%, 相对标准偏差(RSD) 为 1. 16% ~ 3. 6 % , 最低出限为 . 5 μ g/L ~ . 1 μ g/L, 测定范围为 . 5ng/g ~ 6 ng/g.

ME-MT 分析样品制备过程简单、方便和无需溶剂, 具有直接、快速、精密度好、灵敏度高等优点, 可在线和连续测定环境水体中取代苯类有机污染物. ME-MT 装置具有积木式组合结构、体积小、重量轻、与 GC、GC/MS、MS 等仪器联机操作方便、性能稳定可靠、可在线连续测定、适用性强等特点.

参 考 文 献

1 Thomas C Voice, Bruno Kolb. Comparison of European and American techniques for the analysis of volatile organic compounds in environmental matrices. J. Chromatogr. Sci., 1994, **32**(8): 3 6 ~ 311

2 Ronald E Majors. Gas extraction techniques for sample preparation in gas chromatography. LC-GC INT, 1992, **5** (3): 8 ~ 15

3 国家环保局编. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 376 ~ 379

4 Marcus B Wise, Michael R Guerin. Direct sampling MS for environmental screening. Anal. Chem. News & Features, 1997, Jan. 1st: 26A—32A

5 Ronald E Majors. New approaches to sample preparation. LC-GC INT, 1995, **8**(3): 128 ~ 133

6 Brian MacGillivray, Janusz Pawlizyn et al. Headspace Solid-Phase Microextraction versus Purge and Trap for the determination of substituted benzene compounds in water. J. Chromatogr. Sci., 1994, **32**(8): 317 ~ 322

7 Philip S H Wong, R Graham Cooks et al. On-line, in situ analysis with membrane introduction MS. ES&T, 1995, **29**(5): 215A ~ 218A

8 Matz G, Kesners P. Thermal membrane desorption application method for on-line analysis of organics in water by GC-MS. Analysis Magazine, 1995, **23**(2): M12 ~ M16

9 Maria A Mendes, Regina S Pimpim et al. A cryotrap membrane introduction MS system for analysis of volatile organic compounds in water at the low parts-per-trillion level. Anal. Chem., 1996, **68**(19): 35 2 ~ 35 6

1 Li Wang, Jizong Wang. Applications of membrane extraction-adsorption thermal desorption technique in the analysis of volatile organic compounds in food products and water. Pittcon'97, Abstr. No. 449P

11 Henk L C Meuzelaar(Editor). Field Analytical Chemistry and Technology. 1996, **1**(2): 65 ~ 66, 87 ~ 92, 97 ~ 1 2, 1 9 ~ 116

12 Henk Kessels, Wilco Hoogerwerf et al. The determination of volatile organic compounds from EPA method 524. 2 using purge-and-trap capillary GC, ECD, and FID. J. Chromatogr. Sci., 1992, **30**(7): 247 ~ 155