

吹扫捕集气相色谱-质谱法与顶空气相色谱质谱法测定水中四乙基铅的方法比较探究

张兰普

云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站 云南 文山 663099

摘要: 四乙基铅为剧烈的神经毒物,易侵犯中枢神经系统。本文对比研究了吹扫捕集/气相色谱-质谱法与顶空/气相色谱-质谱法2种测定水中四乙基铅的方法。结果表明:吹扫捕集/气相色谱-质谱法精密密度为2.4%~5.3%,回收率为99.6%~104%;顶空/气相色谱-质谱法精密密度为2.5%~4.3%,回收率为99.2%~102%。两种方法均无需前处理,未使用有毒有害试剂,绿色环保,且线性良好、检出限低、精密度和准确度高、仪器操作简单、成本低,便于大批量样品的分析。

关键词: 吹扫捕集/气相色谱-质谱法;顶空/气相色谱-质谱法;四乙基铅;水

四乙基铅为剧烈的神经毒物,易侵犯中枢神经系统。具有高脂溶性,可以通过吸入、饮入、皮吸等途径摄入,严重危害人体健康^[1]。四乙基铅曾被广泛应用于汽油抗震添加剂中,通过机动车尾气排放,加油站无组织排放等方式对环境造成污染^[2]。含铅汽油虽已被禁用多年,但近年来,在一些环境水体、土壤甚至人体血液中仍然能检出四乙基铅^[3]。2017年10月27日,世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考,有机铅化合物在3类致癌物清单中^[4]。临床上常接到急性四乙基铅中毒^[5]和职业性四乙基铅慢性中毒患者^[6]。我国在相关饮用水标准中对四乙基铅提出了限值要求,其中 GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》^[7]与GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[8]中四乙基铅的规定限值均为0.1 μg/L。目前,水体中四乙基铅的测定方法主要有双硫脲比色法^[9]、石墨炉原子吸收法^[10]、吹扫捕集/气相色谱-质谱法(P&T-GC-MS)^[11]、顶空/气相色谱-质谱法(HS-GC-MS)^[12]等。其中,P&T-GC-MS法与HS-GC-MS法不仅能在简单的操作下快速分析样品、取样量比较少,而且富集系数高、无有机溶剂污染、基本不受基体干扰。本文对比研究了吹扫捕集/气相色谱-质谱法与顶空/气相色谱-质谱法2种测定水中四乙基铅的方法的条件及结果进行了比较探讨。

1 实验操作

1.1 试剂与仪器

四乙基铅标准溶液;内标物氟苯溶液;替代物1,2-二氯苯-d4溶液;吹扫气为氮气纯度大于等于0.99999,载气为氮气纯度大于等于0.99999等。安捷伦气相色谱-质谱联用仪;吹扫捕集装置、40 mL吹扫瓶及25 mL吹扫管;安

捷伦顶空进样装置及22 mL顶空样品瓶。两种方法都使用带EI离子源质谱,电子能量70 eV,离子源温度230℃,四极杆温度150℃,选择离子检测,溶剂延迟2 min,接口温度280℃等。

1.2 吹扫捕集/气相色谱-质谱工作条件

吹扫温度:室温,设置吹扫时间15 min、温度50℃、流速40 mL/min;取25 mL水进样;在解析温度为190℃下解析2 min;在烘烤温度为200℃下烘烤时间6 min。气相色谱的条件是采用分流进样,分流比为30:1;进样口与传输线温度为220℃,使用HP-VOC(60 m×0.32 mm×1.80 μm)型毛细管色谱柱,升温程序为40℃保持2min,15℃/min升温至100℃,3℃/min升温至110℃,6℃/min升温至220℃,保持2 min;柱流量为1.0 mL/min。

1.3 顶空进样器及气相色谱-质谱工作条件

选择顶空瓶平衡温度为60℃,传输线温度为150℃的条件下平衡10 min;进样时间为0.5 min,进样量为1.0mL。气相色谱:进样口温度250℃,分流进样,分流比为5:1,毛细管色谱柱为Agilent HP-5MS30m×0.25mm×0.25μm,40℃保持1min,15℃/min升温至200℃,保持1 min;柱流量为1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 选择吹扫的条件

选择吹扫时间:在室温下,设置吹扫时间为5、10、15、20、25、30min对相同浓度标准溶液进行吹扫。开始时四乙基铅的色谱峰面积随着吹扫时间的增加而增大,吹扫时间在15min之后四乙基铅的色谱峰面积变化很小,没有显著增加,由此确定分析四乙基铅时的吹扫时间为15min。选择吹扫温度:样品中有机物分子的挥发扩散速

率会随着吹扫温度的升高而加快,从而提高被测物质的吹扫捕集效率。实验操作中设置吹扫时间为15 min,设置吹扫温度为30、40、45、50、55、60℃,对同一浓度的标准溶液进行实验操作。由实验操作得知四乙基铅的峰面积开始时随吹扫温度增加而增大,但不是一直无限增大,温度在50℃以上时吹扫温度的升高对峰面积影响不大,峰面积基本保持不变。因此四乙基铅吹扫温度选择50℃。

2.2 选择顶空条件

顶空平衡温度:四乙基铅的峰面积随平衡温度的变化而变化,随着温度升高四乙基铅挥发加快,也加快气液两相间的平衡,缩短平衡时间。设置平衡温度为40、

50、60、70、80、90℃时,在60~80℃时四乙基铅的峰面积响应达到最大并且保持平稳,但温度在90℃后,因水蒸气的分压导致四乙基铅的峰面积响应降低。所以顶空平衡温度确定为60℃。顶空平衡时间:在平衡温度为60℃的条件下,实验结果显示随着平衡时间的增加四乙基铅峰面积继续增加,在平衡时间为10min时,四乙基铅的峰面积已经达到最大值,再继续增加平衡时间峰面积已经无明显变化,故确定平衡时间为10min。

2.3 四乙基铅谱图

图1为P&T-GC-MS法色谱图,图2为HS-GC-MS法色谱图,两种进样方法四乙基铅峰尖锐且分离良好,出峰时间都在7~8 min之间。

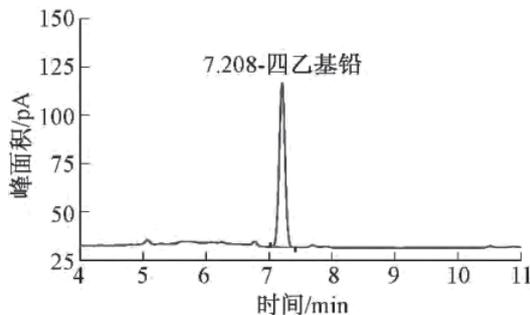


图1 P&T-GC-MS法四乙基铅色谱图

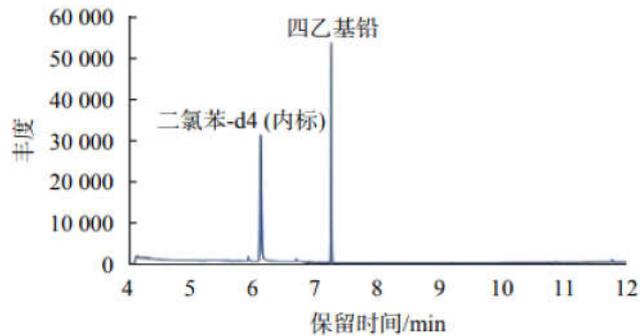


图2 HS-GC-MS法四乙基铅色谱图

2.4 方法线性范围及检出限

按照上述优化后的条件,对两种方法进行实验,线性及检出限结果见表1,由表1可见两种方法线性良好且相关系数 $r \geq 0.999$ 。吹扫捕集/气相色谱-质谱法的检出限为 $0.021 \mu\text{g/L}$,顶空/气相色谱-质谱法的检出限为 $0.019 \mu\text{g/L}$,两种测定四乙基铅的方法都有较低的检出限,都能

满足GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》^[7]与GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[8]的要求。这两种测定四乙基铅的方法不仅富集功能与定性能力强,而且灵敏度和有效性高,还可以鉴定未知样品,消除其他离子的干扰。

表1 两种方法的线性范围及检出限

方法	0.10 $\mu\text{g/L}$ 标液实测浓度								SD	MDL	MQL	标准曲线
	1	2	3	4	5	6	7	8				
P&T-GC-MS	0.11	0.10	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09	0.10	0.007	0.021	0.084	$y = 22.36x - 7.26$, $r = 0.9996$
HS-GC-MS	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.11	0.006	0.019	0.076	$y = 1.38x - 0.0321$, $r = 0.9998$

2.5 两种方法的准确度与精密度

为验证方法的适用性,测定了2种方法的准确度和精密度。用吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定四乙基铅浓度为 $1.0 \mu\text{g/L}$ 和 $5.0 \mu\text{g/L}$ 的标准样品,平行测定8次;用顶空/气相色谱-质谱法测定四乙基铅浓度为 $2.5 \mu\text{g/L}$ 和 $6.0 \mu\text{g/L}$ 的标准样品,同样平行测定8次。准确度和精密度结果见

表2。由表2可知,吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定四乙基铅的准确度在99.6%~104%之间,精密度在2.4%~5.3%之间;顶空/气相色谱-质谱法测定四乙基铅的准确度在99.2%~102%之间,精密度在2.5%~4.3%之间,两种方法准确度和精密度结果都非常可靠。

表2 两种方法的精密度与准确度

方法	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	标准样品8次测定值 ($\mu\text{g/L}$)								平均值	标准偏差	精密度/%	准确度%
		1	2	3	4	5	6	7	8				
P&T-GC-MS	1.0	1.01	1.08	1.12	1.11	1.04	0.98	0.99	1.0	1.04	0.06	5.3	104
	5.0	4.90	5.01	4.86	4.92	4.89	4.96	5.22	5.08	4.98	0.1	2.4	99.6
HS-GC-MS	2.5	2.45	2.42	2.46	2.48	2.40	2.49	2.60	2.52	2.48	0.06	2.5	99.2
	6.0	6.37	5.82	6.09	6.32	6.15	6.28	5.68	6.41	6.14	0.3	4.3	102

2.6 两种方法的实用性测试

为验证两种方法的实用性，对我市一饮用水源点样品进行测试，测试结果见表3。由表3可见在所测试的饮用水样品中均未检出四乙基铅。顶空/气相色谱-质谱法测试实际样品中的四乙基铅的回收率在90.7%~114%；吹扫

捕集/气相色谱-质谱法测试实际样品中的四乙基铅回收率在91.0%~109%，两种方法都有较高的准确度，测试结果都令人满意。两种方法都具有很强的实用性，符合分析测试要求，都适用于饮用水中四乙基铅的测定。

表3 两种方法的实用性测试

测试次数	P&T-GC-MS法 (加标浓度为4.0 $\mu\text{g/L}$)			HS-GC-MS法 (加标浓度为3.0 $\mu\text{g/L}$)		
	本底值 $\mu\text{g/L}$	加标测试浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率/%	本底值 $\mu\text{g/L}$	加标测试浓度 $\mu\text{g/L}$	回收率/%
1	未检出	3.82	95.5	未检出	2.96	98.7
2	未检出	3.64	91.0	未检出	2.80	93.3
3	未检出	4.21	105	未检出	2.79	93.0
4	未检出	4.16	104	未检出	3.25	108
5	未检出	3.72	93.0	未检出	3.36	112
6	未检出	4.09	102	未检出	2.72	90.7
7	未检出	4.36	109	未检出	3.42	114

结语

两种测定四乙基铅的方法都不需前处理，避免了有毒有害有机试剂的二次污染，符合绿色环保成本低的理念。都具有良好的线性、检出限低、精密度和灵敏度高、抗干扰性和定性能力强等优点，且操作简单，自动化程度高，可用于分析大批量样品。在四乙基铅实际样品分析过程中，可根据实验室的仪器设备配置、样品的实际特性、人员操作仪器的熟练程度等来选择适合的监测分析方法。

参考文献

[1]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. DOI:10.11973/lhxy-hx201510024.

[2]秦宏兵,顾海东,孙欣阳,等.顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中四乙基铅[J].中国环境监测,2012,(4). DOI:10.3969/j.issn.1002-6002.2012.04.019.

[3]周敏,杜晓婷,李玮,等.分散液相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定水样中的四乙基铅[J].质谱学报,2011,(6).

[4]世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单3类致癌物清单(共502种).绍兴市市场监督管理局[引用日期

2022-11-14]

[5]李洁雅,傅宝华,陈玉浩,等.一起急性四乙基铅中毒病例临床分析.第十五次全国职业病学术交流会论文汇编

[6]姜小兰,刘孔唐.6例职业性四乙基铅慢性中毒患者临床表现分析DOI: 10.3969/j.issn.2095-1671.2002.06.024

[7]国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会:生活饮用水卫生标准GB 5749—2022[S].北京:中国标准出版社,2023.

[8]国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB3838—2002[S].北京:中国环境出版集团出版社,2021.

[9]《生活饮用水卫生规范》中华人民共和国卫生部,2001年.

[10]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. DOI:10.3969/j.issn.1002-6002.2009.06.014.

[11]郭维超.吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法测定地表水中的四乙基铅[J].绿色科技,2019(6):100-101,105.

[12]生态环境部水质,四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法HJ959-2018,2019年.