

- matrices by two-phase micro-electrodriven membrane extraction combined with liquid chromatography [J]. Journal of Chromatographic Science, 2018, 56(2): 166-176.
- [18] TAMARA S C, FABIANO B, LEONARDO M, et al. Development of high-throughput multi-residue method for non-steroidal anti-inflammatory drugs monitoring in swine muscle by LC-MS/MS [J]. Food Additives & Contaminants, 2016, 33(7): 1166-1174.
- [19] 励炯, 邱红钰, 贾彦博, 等. 通过式固相萃取净化/UPLC-MS/MS 法测定特殊医学用途配方食品中的 13 种非法添加化学成分[J]. 分析测试学报, 2018, 37(3): 307-312.
- [20] 李诗言, 王扬, 王鼎南, 等. 通过式固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时快速测定鱼肉中 7 种微囊藻毒素[J]. 色谱, 2017, 35(8): 794-800.

实验技术与方法

顶空-气相色谱-串联质谱法同时测定饮用水中 8 种挥发性卤代烃类有机物

兰红军, 吴雪梅, 冯耀基, 黎少映

(佛山市南海区疾病预防控制中心, 广东 佛山 528200)

摘要:目的 建立同时测定饮用水中 8 种挥发性卤代烃类有机物的顶空-气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法。方法 准确移取 10 ml 水样于 20 ml 顶空瓶中,加入 1.0 g NaCl,55 °C 平衡 30 min,进入 GC-MS/MS 进行分析。样品经毛细管柱 HP-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm)分离,采用多反应监测(MRM)模式进行测定,离子峰面积定量,保留时间及特征离子对的丰度比定性。结果 方法线性相关系数(r)为 0.999 0~0.999 7,相对标准偏差(RSD)为 1.6%~5.2%,加标回收率为 85.0%~98.0%($n=6$),检出限为 0.005 1~0.064 μg/L。结论 本方法具有灵敏度高、精密度好、快速、简便、准确性高等特点,适用于饮用水中的 8 种挥发性卤代烃准确检测。

关键词:顶空;气相色谱-串联质谱;饮用水;卤代烃

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)02-0121-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.02.005

Simultaneous determination of eight volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace-gas chromatography-tandem mass spectrometry

LAN Hongjun, WU Xuemei, FENG Yaoji, LI Shaoying

(Nanhai Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Foshan 528200, China)

Abstract; Objective To establish a method for the simultaneous determination of eight volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** 10 ml of water sample was accurately transferred to a 20 ml headspace vial and 1.0 g NaCl was added, the mixture was equilibrated at 55 °C for 30 min, then analyzed by GC-MS/MS. The samples were separated by capillary column HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) and determined by multi-reaction monitoring (MRM) mode. The quantitative ion peak area was used for quantification, retention time and abundance ratio of characteristic ion pairs was used for qualitative analysis. **Results** The linear correlation coefficients (r) were from 0.999 0 to 0.999 7, the relative standard deviation (RSD) were from 1.6% to 5.2%, the spiked recoveries were in the range of 85.0%-98.0% ($n=6$), and the detection limits were between 0.005 1-0.064 μg/L. **Conclusion** This method was rapid, simple, precise and sensitive. It was suitable for the accurate detection of 8 volatile halogenated hydrocarbons in drinking water.

Key words: Headspace; gas chromatography-tandem mass spectrometry; drinking water; halogenated hydrocarbons

挥发性卤代烃类有机物具有难以降解、毒性强等特点,同时该类物质具有致畸、致癌、致突变及抑制中枢神经系统等严重毒害作用^[1-2]。由于生活饮用水采取的氯及氯的衍生物的消毒方式,使得其中常存在这一类物质,该类物质对人体的健康影响受

收稿日期:2019-01-30

基金项目:佛山市南海区“十三五”重点专科(特色专科)建设项目

作者简介:兰红军 男 主管技师 研究方向为理化检验

E-mail:359820312@qq.com

到广泛关注。

然而生活饮用水中的挥发性卤代烃含量极低,如何准确检测该类物质成为必要的关注点。已有文献报道,挥发性卤代烃的检测方法有顶空-气相色谱法^[3-7]、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法^[8-12]、正己烷萃取-气相色谱法^[13]、吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法^[14-16]等。其中顶空法具有前处理简单、不引入其他有机溶剂、检出限低、重复性好等优点,广泛应用于挥发性有机物的检测。结合气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)仪的多反应监测(MRM)模式能够准确检测饮用水中极痕量的挥发性卤代烃类有机物,具有较大优势,对保障人体健康具有重要意义;因此,本试验建立了顶空-气相色谱-串联质谱法同时测定饮用水中的8种挥发性卤代烃类有机物(二氯甲烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、四氯乙烯、三溴甲烷)的方法,研究了不同色谱柱下各化合物的分离效果,同时对顶空的平衡时间和平衡温度以及NaCl的使用量进行了优化。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-三重四级杆串联质谱仪(美国安捷伦),CTC三合一(顶空、固相微萃取、液体进样)自动进样器(瑞士思特斯),旋涡振荡仪,ELGA超纯水仪。

二氯甲烷(GSB 07-2429-2008,1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、三氯甲烷(GSB 07-1226-2000,1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、四氯化碳(GSB 07-1227-2000,1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、1,2-二氯乙烷(GSB 07-2420-2000,1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、四氯乙烯(GSB 07-1229-2000,1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、二溴一氯甲烷(GSB 07-1981-2005,319 $\mu\text{g}/\text{ml}$)均购自环境保护部标准样品研究所,三溴甲烷[GBW(E)080469,1 030 $\mu\text{g}/\text{ml}$]、一溴二氯甲烷[GBW(E)08105,1 010 $\mu\text{g}/\text{ml}$]均购自中国计量科学研究院,甲醇(质谱级),NaCl(分析纯)。

1.2 方 法

1.2.1 样品测定

准确吸取10.0 ml水于20 ml顶空瓶中,准确加入1.0 g NaCl,旋涡30 s充分混匀,置于顶空进样盘上待分析。

1.2.2 标准溶液的配制

准确移取各标准溶液一定体积(其中四氯化碳50.0 μl 、二溴一氯甲烷627.0 μl 、一溴二氯甲烷198.0 μl 、三氯甲烷500.0 μl 、二氯甲烷500.0 μl 、三溴甲烷485.5 μl 、四氯乙烯400.0 μl 、1,2-二氯乙烷

500.0 μl),以甲醇做稀释剂,定容于50 ml容量瓶中,得到8种卤代烃的混合标准储备液。准确移取标准储备液1.0 ml,以不含卤代烃的超纯水定容于100 ml容量瓶中,得到混合标准使用液。分别移取混合标准使用液100、250、500、1 000、2 500、5 000 μl 于20 ml顶空瓶中,以不含卤代烃的超纯水定容到10.0 ml。准确加入1.0 g NaCl,旋涡30 s充分混匀,得到标准系列,旋涡置于顶空进样盘上待分析。

1.2.3 仪器条件

顶空:平衡温度55 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间30 min,进样体积300 μl ,气相色谱循环时间15.0 min,振摇速度250 r/min。

色谱:HP-5MS(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);载气:高纯氦气(>99.999%),恒流柱流量0.6 ml/min;进样口温度200 $^{\circ}\text{C}$,进样方式:分流进样,分流比为10:1,进样量300 μl ;升温程序:35 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至60 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,以50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至180 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱:离子源为电子轰击源(EI源),离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,电离能量70 eV;传输线温度250 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟2.0 min;检测方式:MRM,四级杆温度均为150 $^{\circ}\text{C}$,碰撞气:高纯氦气,碰撞气流量1.5 ml/min。各化合物的二级质谱参数见表1。

表1 各化合物的二级质谱分析参数
Table 1 MS/MS parameters of the compounds

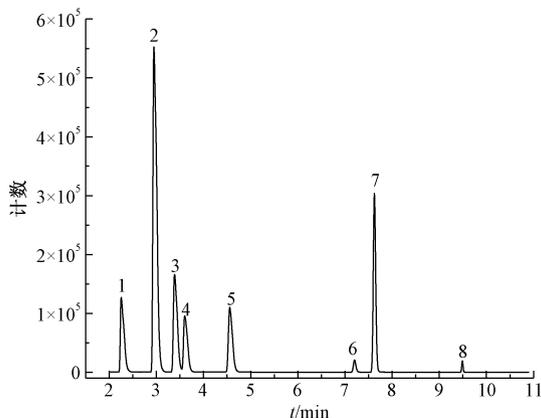
化合物	保留时间 /min	离子对 /(<i>m/z</i>)	定量离子 /(<i>m/z</i>)	碰撞能量 /eV
二氯甲烷	2.256	83.9/83.9	49.0	5
		83.9/49.0		5
三氯甲烷	2.949	82.9/82.9	82.9	5
		82.9/47.0		45
1,2-二氯乙烷	3.386	62.0/62.0	62.0	5
		62.0/27.0		15
四氯化碳	3.602	116.9/116.9	116.9	10
		116.9/81.9		40
一溴二氯甲烷	4.556	128.9/128.9	83.0	5
		83.0/83.0		5
二溴一氯甲烷	7.203	127.0/48.0	48.0	40
		127.0/47.0		40
四氯乙烯	7.622	165.9/130.9	130.9	20
		165.9/95.9		40
三溴甲烷	9.490	172.8/93.9	93.9	45
		172.8/91.9		35

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择

本试验使用了低极性毛细管柱HP-5MS(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm)及中极性毛细管柱DB-35MS(30 m \times 0.32 mm,0.25 μm)对各化合物进行分离,结果表明各化合物在两条毛细管柱上均可以得到

较好的分离。各物质的响应差别不大,但 1,2-二氯乙烷与四氯化碳两种物质的保留时间顺序略有不同,采用 HP-5MS 分离时,1,2-二氯乙烷先出峰,四氯化碳紧随其后,而采用 DB-35MS 分离时,保留时间顺序则刚好相反。考虑到 8 种目标化合物的极性,以及弱极性固定液的柱流失更低,最终选择 HP-5MS 作为毛细管分离柱。图 1 为 8 种标准物质在 HP-5MS 上的总离子流出图,8 种物质的保留时间见表 1。



注:1.二氯甲烷;2.三氯甲烷;3.1,2-二氯乙烷;4.四氯化碳;
5.一溴二氯甲烷;6.二溴一氯甲烷;7.四氯乙烯;8.三溴甲烷

图 1 8 种标准物质的总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram (TIC) of the eight standard compounds

2.2 NaCl 使用量的选择

顶空法的原理基于各化合物在气液两相中的分配达到平衡,水相中加入 NaCl 可以降低各化合物在水中的分配系数,增加气态中各组分的含量,进一步降低检出限。本试验在相同浓度标准溶液下,分别加入 0.0、0.2、0.5、1.0 g NaCl 考察峰面积响应的变化。结果表明随着 NaCl 的使用量加大,峰面积不断增大;当 NaCl 使用量为 1.0 g 时,峰面积响应最高,因此最佳的 NaCl 加入量为 1.0 g,见图 2。

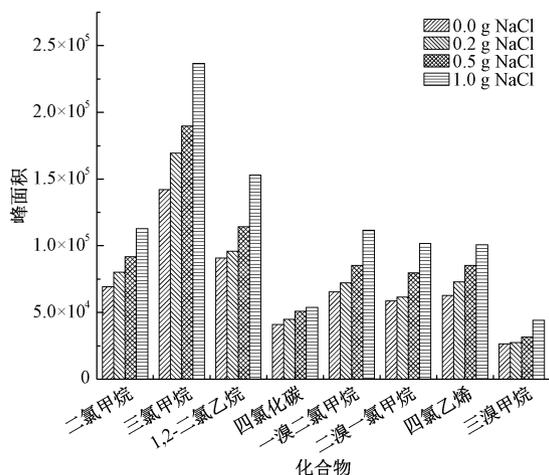


图 2 NaCl 使用量对峰面积的影响

Figure 2 Effect of amount of NaCl on peak area

2.3 平衡温度及平衡时间的选择

温度在顶空法中直接影响到各组分在气相中的分压,而平衡时间直接影响到各组分是否在两相中达到稳定的平衡状态,同时平衡时间也关系到整个试验的分析时间。然而温度过高会导致过多的水蒸气进入到仪器中,对仪器及毛细管柱造成损伤,同时考虑到各化合物的沸点。根据正交试验的思路,保持同浓度的标准溶液,在 40 °C 平衡 60 min、45 °C 平衡 50 min、50 °C 平衡 40 min、55 °C 平衡 30 min 四种不同条件下进行试验,考察平衡温度及平衡时间对各化合物峰面积的影响。结果表明随着温度的升高,峰面积也相应的增大,55 °C 平衡 30 min 时,各化合物峰面积达到最大,因此最佳试验条件为 55 °C 平衡 30 min,见图 3。

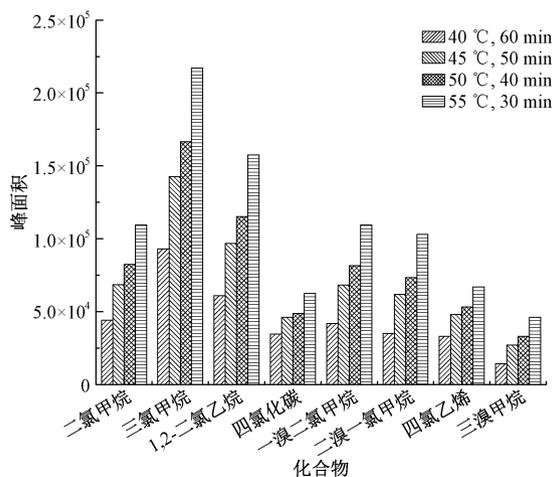


图 3 平衡温度及时间对峰面积的影响

Figure 3 Effect of balance temperature and balance time on peak area

2.4 方法的线性及检出限

按照 1.2 方法及分析条件,对 8 种混合标准溶液进行测定,采用外标法,定量离子峰面积定量。结果表明,各化合物在相应的浓度范围内线性关系良好,相关系数为 0.999 0~0.999 7,检出限(以信噪比为 3 计)为 0.005 1~0.064 μg/L,见表 2。

表 2 各化合物的线性参数及检出限

Table 2 Linear parameters and detection limits of compounds

化合物	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	检出限 (μg/L)
二氯甲烷	$y = 1.21 \times 10^4 x + 7.23 \times 10^3$	1.0 ~ 50	0.999 6	0.038
三氯甲烷	$y = 5.04 \times 10^4 x + 3.59 \times 10^4$	1.0 ~ 50	0.999 6	0.010
1,2-二氯乙烷	$y = 1.64 \times 10^4 x + 7.20 \times 10^3$	1.0 ~ 50	0.999 7	0.016
四氯化碳	$y = 6.22 \times 10^4 x + 1.87 \times 10^3$	0.10 ~ 5.0	0.999 7	0.005 1
一溴二氯甲烷	$y = 3.01 \times 10^4 x + 6.40 \times 10^3$	0.40 ~ 20	0.999 6	0.017
二溴一氯甲烷	$y = 2.72 \times 10^3 x + 6.88 \times 10^2$	0.40 ~ 20	0.999 6	0.027
四氯乙烯	$y = 1.08 \times 10^4 x + 5.03 \times 10^3$	0.80 ~ 40	0.999 7	0.016
三溴甲烷	$y = 6.07 \times 10^2 x + 2.90 \times 10^2$	1.0 ~ 50	0.999 0	0.064

2.5 精密度和回收率

向水样中加入高、中、低三个浓度标准溶液进行加标回收率试验,以测试方法的精密度和准确度。每个浓度水平进行6次平行加标试验,结果见表3。试验结果表明该方法精密度好、回收率高,加标回收率

平均为90.4%~98.0%,相对标准偏差(RSD)为1.6%~3.6%。同时在定量限(以信噪比为10计)浓度下进行加标回收率及精密度试验,并与国标限值进行比较,结果见表4。结果显示定量限下的加标回收率平均为85.0%~92.5%,RSD为3.3%~5.2%。

表3 水样加标回收率和精密度结果(n=6)

Table 3 Precision and recovery of drinking water

化合物	低浓度		中浓度		高浓度		RSD /%
	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	
二氯甲烷	2.50	90.8	10.0	92.3	25.0	93.6	3.6
三氯甲烷	2.50	92.4	10.0	95.6	25.0	98.0	2.8
1,2-二氯乙烷	2.50	90.4	10.0	91.2	25.0	94.5	2.6
四氯化碳	0.250	92.0	1.00	95.0	2.50	93.6	3.5
一溴二氯甲烷	1.00	93.0	4.00	96.8	10.0	93.1	1.8
二溴一氯甲烷	1.00	92.0	4.00	94.0	10.0	95.5	2.9
四氯乙烯	2.00	92.8	8.00	93.2	20.0	95.2	1.6
三溴甲烷	2.50	94.5	10.0	94.1	25.0	96.5	3.2

表4 定量限加标回收率和精密度结果及国标限值对比(n=6)

Table 4 Precision and recovery on quantitation limits and comparison with GB 5749-2006

化合物	定量限 /($\mu\text{g/L}$)	加标量 /($\mu\text{g/L}$)	测定值 /($\mu\text{g/L}$)	回收率 /%	RSD /%	国标限值 /($\mu\text{g/L}$)
二氯甲烷	0.13	0.15	0.13	86.7	4.5	20
三氯甲烷	0.033	0.040	0.037	92.5	3.8	60
1,2-二氯乙烷	0.053	0.060	0.053	88.3	4.9	30
四氯化碳	0.017	0.020	0.017	85.0	5.2	2
一溴二氯甲烷	0.057	0.060	0.052	86.7	3.9	60
二溴一氯甲烷	0.090	0.10	0.088	87.0	3.3	100
四氯乙烯	0.053	0.060	0.054	90.0	3.6	40
三溴甲烷	0.21	0.25	0.022	88.0	4.8	100

2.6 实际样品检测

根据优化后的试验条件,检测了20份自来水样品,样品检出浓度分别为8.58~13.24 $\mu\text{g/L}$ 三氯甲烷、4.10~6.87 $\mu\text{g/L}$ 一溴二氯甲烷、1.18~2.55 $\mu\text{g/L}$ 二溴一氯甲烷。采用GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》^[17]进行评价,所有水样均未超标。其中一份水样的总离子流图见图4。

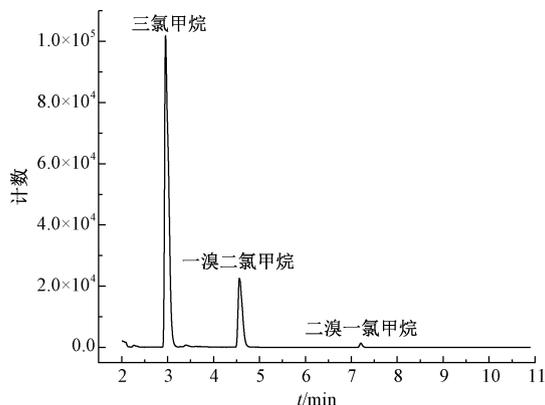


图4 水样的总离子流图

Figure 4 Total ion chromatogram (TIC) of the sample

3 小结

本试验建立了顶空-气相色谱-串联质谱法同时测定饮用水中8种挥发性卤代烃类有机物的方法。该方法具有前处理简便、分析快速、重复性好、检出限低、准确度高特点,适用于同时准确检测生活饮用水中8种挥发性卤代烃类有机物。

参考文献

- [1] 胡俊杰, 阎春林, 周红, 等. 卤代脂肪烃鱼类急性毒性 QSAR 模型研究[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 48-52.
- [2] 丁锦春. 水中挥发性卤代烃的危害性及其分析方法的研究现状[J]. 中国卫生检验杂志, 1995, 5(6): 364-366.
- [3] 刘志明. 自动顶空-毛细管柱气相色谱法测定饮用水中三氯甲烷和四氯化碳[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(15): 2146-2148.
- [4] 吕沈聰, 高薇薇, 葛森华, 等. 顶空-气相色谱法检测生活饮用水 11 种挥发性卤代烃分析[J]. 预防医学, 2017, 29(4): 430-432.
- [5] 李鹏, 姜延国, 李力军, 等. 在线自动顶空毛细管柱气相色谱法同时测定生活饮用水中的 10 种卤代烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(4): 472-475.
- [6] 蔡嵘, 宣栋樑, 朱震海. 顶空气相色谱法同时测定饮用水中 6 种卤代烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(6): 786-788.
- [7] 张道玉. 水中三氯甲烷和四氯化碳的顶空气相色谱测定法[J]. 医学动物防制, 2014, 30(5): 583-584, 586.
- [8] 丁文波. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定饮用水中 25 种半挥发性有机物[J]. 环境卫生学杂志, 2018, 8(4): 340-344, 349.
- [9] 张达, 蒋武, 许秀兰. 固相微萃取气质联用法同时测定水源水中 18 种挥发性有机物[J]. 化工时刊, 2017, 31(8): 11-12, 37.
- [10] 吕光, 马永民, 张明月, 等. 生活饮用水中 9 种半挥发性有机物及六氯丁二烯的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(1): 83-85.
- [11] 王瑶, 宋焕禄, 周艳, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测

- 定水中的 32 种挥发性有机物[J].食品安全质量检测学报, 2015,6(6):2342-2351.
- [12] CHEN P S, TSENG Y H, CHUANG Y L, et al. Determination of volatile organic compounds in water using headspace knotted hollow fiber microextraction [J]. J Chromatogra A, 2015, 1395 (22):41-47.
- [13] 徐珂珂,宋昕,程莹莹,等.正己烷萃取-气相色谱法测定地下水中 5 种挥发性氯代烃的方法优化[J].水资源保护,2017,33 (3):47-51.
- [14] 刘茂胜.吹扫捕集气相色谱质谱法测定水中 5 种挥发性卤代烃[J].广东化工,2017,44(6):164-165.
- [15] 张振伟,韩嘉艺,赵慧琴,等.饮用水中 9 种卤代烃的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定法[J].环境与健康杂志,2015,32 (3):240-242.
- [16] 赵慧琴,李侃,王红卫,等.吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定饮用水中 10 种挥发性卤代烃[J].环境卫生学杂志, 2014,4(6):607-610.
- [17] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

实验技术与方法

气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定 饮用水中 24 种邻苯二甲酸酯

黎少映,冯耀基,吴雪梅,兰红军

(佛山市南海区疾病预防控制中心,广东佛山 528200)

摘要:目的 建立气相色谱-三重四极杆串联质谱同时测定饮用水中 24 种邻苯二甲酸酯类化合物的方法。方法 250 ml 水样过 C18 玻璃固相萃取柱吸附,6 ml 乙酸乙酯洗脱,旋蒸近干,1.0 ml 正己烷溶解定容,进样体积为 1 μ l,HP-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μ m)分离,采用多反应监测(MRM)模式测定,外标法定量。结果 24 种化合物线性关系良好,相关系数(r)均 >0.995 ,方法检出限为 0.014~0.50 μ g/L,定量限为 0.047~1.7 μ g/L,平均回收率为 80.2%~113.7%,相对标准偏差为 2.7%~10.3%($n=6$)。应用该方法测定 10 份不同水质样品,结果共检出 9 种邻苯二甲酸酯。结论 本方法准确可靠、精密度高、简便快速,适用于同时检测饮用水、水源水和瓶装水中 24 种邻苯二甲酸酯。

关键词:气相色谱-三重四极杆串联质谱;饮用水;邻苯二甲酸酯

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)02-0125-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.02.006

Determination of 24 phthalate esters in drinking water by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

LI Shaoying, FENG Yaoji, WU Xuemei, LAN Hongjun

(Nanhai Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Foshan 528200, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of 24 phthalate esters (PAEs) in drinking water by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** PAEs in drinking water were absorbed by C18 glass solid phase extraction (SPE) column and eluted with 6 ml ethyl acetate, rotary evaporated to dry and dissolved in 1 ml *N*-hexane. The volume of injection was 1 μ l. The sample was separated on a HP-5MS capillary column (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m), and the identification and quantification were performed by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The external standard method was used for quantification. **Results** Twenty-four compounds had a good linear relationship ($r>0.995$). The limits of detection (LODs) were 0.014-0.50 μ g/L and the limits of quantification (LOQs) were 0.047-1.7 μ g/L. The recoveries at three spiked levels were between 80.2%-113.7%, and the relative standard deviation were between 2.7%-10.3% ($n=6$). Ten different water