

饮用水中不易挥发有机物的系统分析*

边雅明 康致来

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

[摘要] 本文报道饮用水样预处理时如何尽可能减少污染物的损失以及本工作建立的系统分析方法。

关键词: 饮用水 有机物 系统分析

饮用水中有机污染物的提取、分离、鉴定是环境科学中重要课题之一,要求十分严格。由于饮用水中有机污染物含量低,类型复杂,取样量大,如果按化合物类型分类进行处理,所含有机物损失增大,有些化合物就很难检测到。因此,我们采用树脂吸附富集法、多种溶剂洗脱法、多柱联柱分析法进行系统处理分析鉴定,尽量减少在提取、分离、鉴定中样品的损失,对提取的样品充分利用,以便得到尽可能多的数据,这是我们系统分析中研究的重点。在系统分析方法中特别重视溶剂、树脂的空白处理;溶剂的选择;溶剂洗脱;洗脱液浓缩;柱型选择和运用;仪器灵敏度等系列环节以排除各种干扰,建立起饮用水中痕量不易挥发物的系统分析方法。

1 样品的预处理

1.1 仪器

全玻璃高效精馏柱;GC-9A 气相色谱仪;Finnigan 4021 型色/质联用仪;SE-54 30m×0.25mm 石英毛细管柱;OV-225 30m×0.25mm 石英毛细管柱。

1.2 试剂

1.2.1 试剂的选择 要求:(1)化学性质稳定,不易与提取物发生化学反应;(2)对被提取物溶解度要大,且与水又不相互溶解;(3)溶剂挥发温度比样品的挥发温度低,要有一定温差,防止掩盖低挥发点有机物;(4)特殊条件下溶剂比溶质挥发温度高,使溶质在溶解过程中通过分析柱,防止溶质凝固积累。我们在水质分析中一般选用正己烷、二氯甲烷、甲醇、丙酮、乙醚、乙腈等,均为分析纯。

1.2.2 试剂的纯化 我国市售的分析纯化学试剂,作为水质分析的溶剂,都必须经过精馏纯化作空白实验后才能使用。对市售分析纯试剂,浓缩100倍,作GC/MS分析,根据分析出杂质的多少(有的市售分析纯 CH_2Cl_2 浓缩100倍时作GC/MS检出50多种有机物

1994年7月20日收

* 第六届全国F四极质谱学术会议论文

杂质),而后用全玻璃高效精馏柱进行分馏。选择上海、北京产品,并确定是同一批号,500毫升一瓶的分析纯试剂中分馏出三分之一合格的纯化试剂。试剂的纯化所用时间比取样、提取、分析所用时间还要多。

1.2.3 试剂的空白实验 这是水质分析的基础工作和关键环节。因为树脂的回流清洗和对吸附了水中有机污染物的树脂的洗脱都需用高纯度的试剂,必须保证溶剂空白合格,不允许溶剂中的杂质带入水质分析之中。因为被提取的样品,一般都浓缩到 400 倍以上的浓度才适合作 CG/MS 分析,所以应取与洗脱树脂同量的精馏试剂,浓缩到 500 倍以上,作 CG/MS 分析,达到空白不出杂峰方可使用。

1.3 吸附树脂

1.3.1 吸附树脂的处理 将 XAD-2 吸附树脂分别用精馏过的二氯甲烷、丙酮、乙醚在索氏提取器中分别回流八小时,储存在乙醚试剂中。

1.3.2 将上述回流试剂浓缩作 GC/MS 分析,以了解 XAD-2 树脂本底都有那些有机物,作为对比的依据。

1.3.3 典型有机物的吸附容量 对饮用水中所含典型有机污染物要作吸附容量的实验,以选择适合的吸附树脂和确定吸附树脂的用量。如对硝基苯酚被每克 XAD-2 树脂吸附 9mg 左右;邻苯二甲酸二丁酯被每克 XAD-2 树脂吸附 210mg 左右等。

1.3.4 吸附树脂的空白实验 将处理过的树脂湿法装入玻璃吸附柱中,用与洗脱树脂(吸附过饮用水中有机污染物的树脂)相同量的溶剂洗脱空白树脂,浓缩到 500 倍以上,作 GC/MS 分析,以不出杂峰为准。

1.3.5 溶胀实验 将处理过的吸附树脂用脱离子蒸馏水浸泡三天,而后用与洗脱树脂的相同量溶剂进行洗脱,浓缩 500 倍以上,作 GC/MS 分析,与(1.3.2)比较本底峰及其强度。因为对污染性较小的饮用水,分析其中痕量污染物,有时取 100L 左右饮用水通过树脂进行吸附,连续处理两天左右,所以对吸附树脂作溶胀实验是必要的。

1.4 吸附过程

湿法装柱后,应使溶剂挥发完毕方能进水,初进水时,树脂间有气泡应除去,防止影响吸附效率。饮用水装置与吸附柱有一定位差,从进水到出水系统之间成一封闭体系,既不易产生气泡,又能保持稳定的过水速度,使树脂在吸附中不会产生失水干燥影响吸附效率。

1.5 溶剂洗脱

停止过水后,将树脂中残留的水用吸球压除,至无水滴流出即可用溶剂洗脱吸附树脂。第一次溶剂洗脱时,溶剂与水不能互溶,这样对残留水有一挤压作用,开始流出是水滴,而后有与水不相溶的洗脱液流出。第一次加溶剂的洗脱液有机污染物浓度较大,单放入磨口试管中;第二次、第三次加溶剂的洗脱液浓度较稀,放入另外的试管中;第二次、第三次加溶剂后,应浸泡一定时间再放出洗脱液,使洗脱更加充分。初次作水质分析,洗脱是否干净,也应做空白实验加以确证。如用多溶剂洗脱法,溶剂顺序应为二氯甲烷→乙醚(有残留水被洗下)→乙腈(因为乙腈与水互溶,只有完全除去水后才能用乙腈进行洗脱,采用热乙腈洗脱效果较好,因此应特别注意安全问题)。

1.6 洗脱液的浓缩

在饮用水的预处理中,洗脱液的浓缩环节非常重要,这是系统损失量大的环节之一。

1.6.1 脱少量水:洗脱液浓缩之前首先要进行脱水,否则浓缩过程中将大量损失提取物,最后只剩下残留水,造成饮用水预处理工作的失败。

1.6.2 脱水的方法:一般多用无水硫酸钠脱水。我们采用在收集试管中用高纯氩气顶吹法浓缩脱水,在溶剂含量多时,用高纯氩气顶吹,由于溶剂挥发,使试管温度很快达到 0℃ 左右,少量水吸附在试管壁上,水多时结成小冰块,都易被除去,比加无水硫酸钠损失提取物要少。

1.6.3 分步浓缩法:当洗脱溶液溶剂含量大时,可先用 K-D 浓缩器浓缩;当溶液剩 10mL 左右时,改用高纯氩气顶吹低温浓缩方法,一是调整氩气针头与液面距离,一是加长浓缩时间,一般需 3.5 小时左右,以减少浓缩过程中的损失。

1.6.4 对饮用水中提取物的浓缩,一般浓缩到 0.5~1mL 左右低温密封保存待用,此浓度一般适合 GC/MS 灵敏度的分析要求。

1.7 空白实验、样品分析的可比条件:

作试剂、树脂、柱型、仪器等方面的空白工作,必须与 GC/MS 分析样品时条件相同,其数据才有可比性、可靠性。作空白和分析样品时,应特别重视 GC/MS 联用仪灵敏度的检查,以确定质谱仪的最小检测限。因为空白工作、样品分析都是在 GC/MS 联用仪一定灵敏度条件下进行分析的,我们一般是用 500pg/ μ L 硬脂酸甲酯进 1 μ L,作出的质谱图与标准谱图相配条件下进行 GC/MS 分析工作。

随着四级质谱的发展,仪器灵敏度有了提高,在任何灵敏度下作出的质谱图必须与标准谱图相匹配,才能说明其真实性。

2 提取物的分离鉴定

2.1 毛细管柱的选择和应用

2.1.1 GC/MS 联用分析对毛细管柱选择的基本要求:(1)柱效要高。高柱效可补偿固定相选择性的不足;(2)柱惰性要好。毛细管柱惰性差是由表面活性大造成的,表面活性大不仅使峰形拖尾,降低分离效率,而且也会降低热稳定性,从而增大柱流失;同时由于吸附性增大,不易作痕量分析;(3)柱热稳定性要好。柱热稳定性不好,会导致固定相劣化,降低柱效而增加表面活性,进而柱流失加大。

2.1.2 毛细管柱柱型的选择 作 GC/MS 分析应用有 2~3 根基本柱型,可满足一般分析工作的要求:(1)非极性柱,以 SE-54 30m $\times$ 0.25mm 石英毛细管柱为好;(2)中等极性柱,以 OV-225 30m $\times$ 0.25mm 石英毛细管柱为好;(3)极性柱,PEG20M 30m $\times$ 0.25mm 石英毛细管柱可为选择之一。由于 70% 氰丙基柱成熟及应用比 PEG20M 耐温度高,流失小,对一般异构体有较好的分离效果,选此柱配套更好。

2.1.3 毛细管柱的老化:此环节是使用好毛细管柱的关键环节。只有将柱子老化成熟才能发挥毛细管柱的分离效果;才能保护好柱子;才能延长柱子的寿命。为此,(1)新柱一定老化成熟再用,除去低分子化合物;(2)用过的柱也应烘烤后再用,除去分析样品的残留物;(3)分析同类系列样品时,每分析一个样品,程升烘烤一次,再作第二个样品。除去吸附样品,保持柱子的分离效果和保留时间的重复性;(4)作完样品后,应从低温到高温程升烘

烤一次,赶走高温样品残留物。老化的目的,一是使柱子更加成熟,提高柱效;一是对柱子的性能进行了解;还要记下柱流失本底谱图,与样品质谱图作对比,这一点对谱图解析更为重要。

2.1.4 毛细管柱的应用

先作 GC 分析条件,再作 GC/MS 联用分析,这是用柱子的工作原则,通过 GC 图可了解样品的性能、复杂性及含量,决定是否适合作 GC/MS 分析,选择柱型,以维护仪器。

对几种特殊样品的分析:(1)低挥发点有机物较多,与溶剂靠近很难分离,可选用大口径厚液膜石英管柱,效果较好;(2)高挥发点有机物较多,可选用高柱效大口径薄液膜石英毛细管柱,效果较好;(3)非极性有机物和极性有机物相混难分离时,可用非极性柱和极性柱串联在一起进行 GC/MS 分析工作,不仅分离效果提高,而且可鉴定出更多的有机化合物。其中应注意老化技术和串联技术,防止流失干扰和死体积产生;(4)对异构体多的样品,在 GC/MS 联用分析时,一般能购到并能用好的是 70% 氰丙基石英毛细管柱,特殊异构体应有特殊柱型分析。

2.2 多柱联柱法分析

多溶剂洗脱减少了吸附树脂中被吸附有机物的残留物,而不同类型的有机污染物对不同柱型响应也不同,因此,用多柱联柱法进行分离鉴定比单一柱型分析鉴定取得的结果完美很多。

我们先用 SE-54 毛细管柱分析出 41 种化合物(表 1),又用 OV-225 柱分析出 52 种化合物,比 SE-54 柱多分析出 11 种,而且在 52 种化合物中有 31 种与 SE-54 毛细管柱分析出的化合物不相同(表 2)。然后把两种柱子联接起来,放在同一柱箱中程升到 250℃(以 OV-225 柱最高使用温度为限)分析同一样品,又分析出 60 多种化合物,其中有 10 种化合物与单柱分析不同(表 3),这样用多柱联柱法共分析出 80 种化合物。多柱联柱明显改善了一些化合物的分离效果及其响应值,充分利用提取出的同一样品尽量多的分析出可鉴定的有机化合物,有效地减少了样品在分析过程中的损失。

表 1 SE-54 柱分析出的化合物

编号	分子量	分子式	有机化合物名称
1	154	$C_{11}H_{22}$	1-甲基 2,4-二乙基苯
2	120	C_9H_{12}	连三甲苯
3	134	$C_{10}H_{14}$	对-二乙基苯
4	134	$C_{10}H_{14}$	间-二乙基苯
5	134	$C_{10}H_{14}$	邻-二乙基苯
6	132	$C_{10}H_{12}$	4-乙基-1-乙烯基苯
7	264	$C_{20}H_{24}$	对-乙基苯乙烯与间-乙基苯乙烯的混合物
8	132	$C_{10}H_{12}$	4-乙基-1-乙烯基苯
9	148	$C_{11}H_{16}$	1-乙基-4-(1-甲基乙基)苯
10	132	$C_{10}H_{12}$	1-甲基-2-烯丙基苯
11	148	$C_{11}H_{16}$	
12	130	$C_{10}H_{10}$	1,1A,6,6A-四氢-环丙并[A]蒽

13	132	$C_{10}H_{12}$	1,2,3,4-四氢萘
14	130	$C_{10}H_{10}$	1-甲基-1-氢茚
15	162	$C_{11}H_{14}$	对-二丙基苯
16	128	$C_{10}H_8$	萘
17	148	C_9H_8S	4-甲基硫茚
18	142	$C_{11}H_{10}$	2-甲基萘
19	142	$C_{11}H_{10}$	1-甲基萘
20	154	$C_{11}H_{10}$	联苯
21	156	$C_{11}H_{12}$	2-乙基萘
22	162	$C_{10}H_{10}S$	乙基硫茚
23	220	$C_{15}H_{24}O$	4-甲基-2,6-二特丁基苯酚
24	166	$C_{11}H_{27}O_4P$	磷酸三丁酯
25	210	$C_{14}H_{18}$	1-丙烯基-2,3-二甲基萘
26	288	$C_8H_6Cl_6$	1,2,3,4,5,6-六氯(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-环己烷
27	190	$C_{11}H_{14}O$	2-苄基苯甲醇
28	288	$C_8H_6Cl_6$	1,2,3,4,5,6-六氯(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 β)-环己烷
29	178	$C_{14}H_{10}$	菲
30	278	$C_{16}H_{22}O_4$	邻苯二甲酸二异丁酯
31	278	$C_{16}H_{22}O_4$	邻苯二甲酸丁基异丁基酯
32	252	$C_{13}H_{16}O_3S$	2-苯甲酰硫基丙酸异丙酯
33	154	C_8H_7OCl	2-氯-1-苯乙酮
34	178	$C_{10}H_{10}O_3$	2-乙酰氧基苯乙酮
35	390	$C_{24}H_{38}O$	邻苯二甲酸二异辛酯
36	182	$C_{10}H_{14}OS$	甲基苯丙基亚砷
37	196	$C_{14}H_{12}O$	1,2-二苯基乙酮
38	145	$C_8H_7N_3$	2-氨基-1,5-二氮杂萘
39	165	$C_9H_{11}O_2N$	(1-硝基丙基)苯
40	252	$C_{13}H_{16}O_3S$	2-苯甲酰硫基丙酸异丙酯
41	252	$C_{13}H_{16}O_3S$	

表2 OV-255 柱与 SE-54 柱不同部分

编号	分子量	分子式	有机化合物名称
1	92	C_7H_8	甲苯
2	142	C_9H_{18}	反-3-丁基-3-甲基四氢呋喃
3	120	C_9H_{12}	异丙苯
4	104	C_8H_8	苯乙烯
5	120	C_9H_{12}	均三甲苯

6	142	$C_8H_{10}O$	2,2,4,4-四甲基-3-戊酮
7	152	$C_{10}H_{16}O$	2-甲基-5-烯丙基环己酮
8	184	$C_{11}H_{17}Cl$	1-氯三环[4,3,1,1 ^{3,4}]十一烷
9	148	$C_{11}H_{16}$	1-乙基-2,4,5-三甲基苯
10	132	$C_{10}H_{12}$	3,4-二甲基-1-乙烯苯
11	132	$C_{10}H_{12}$	2,3-二氢-4-甲基茚
12	162	$C_{12}H_{18}$	对-(1-甲基丙基)甲苯
13	132	$C_{10}H_{12}$	3,5-二甲基-1-乙烯基苯
14	146	$C_{11}H_{14}$	(1,1-二甲基烯丙基)苯
15	130	$C_{10}H_{10}$	二乙烯基苯
16	162	$C_{12}H_{18}$	1,4-二甲基-2-异丁基苯
17	162	$C_{12}H_{18}$	1,2,4-三甲基苯
18	158	$C_{11}H_{10}O$	1,2,3,4-四氢-1,4-二氧-9-萘酮
19	136	$C_8H_8O_2$	苯甲酸甲酯
20	130	$C_{10}H_{10}$	1-苯基-1-环丁烯
21	147	C_9H_9NO	3-苯基丙内酰胺
22	134	C_8H_8S	硫茚
23	148	$C_{11}H_{16}$	(1-乙基丙基)苯
24	135	C_7H_5NS	苯并异噻唑
25	148	C_8H_8S	5-甲基硫茚
26	146	$C_{10}H_{10}O$	4-苯基丁烯-2-酮
27	168	$C_{13}H_{12}$	二苯甲烷
28	112	$C_8H_8O_2$	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮
29	181	$C_8H_7NS_2$	2-甲硫基苯并噻唑
30	198	$C_{13}H_{10}O_2$	苯甲酸苯酯
31	312	$C_{20}H_{40}O_2$	癸酸癸酯

表 3 SE-54 柱与 OV-225 柱联接与单柱不同化合物

编号	分子量	分子式	有机化合物名称
1	112	C_8H_{16}	环辛烷
2	133	$C_7H_7N_3$	2-甲基-2-氢-苯并三唑
3	130	$C_{10}H_{10}$	1,1A,6,6A-四氢-环丙并[A]茚
4	148	$C_{10}H_{12}O$	4-乙基苯基乙酮
5	148	$C_{10}H_{12}O$	2,4-二甲基苯乙酮
6	176	$C_{10}H_{12}ON_2$	2-氨基乙-1-氢-吡啶-5-醇
7	154	$C_{12}H_{10}$	1,4-二氢-1,1-乙烯萘
8	156	$C_{12}H_{12}$	1,8-二甲基萘
9	258	$C_{20}H_{18}$	1,2,2'-三苯基乙烷
10	148	$C_7H_8N_4$	7-甲基-1,2,4-三唑[4,3-吡啶-3-氨基]

3 数据处理工作

在 GC/MS 联用分析工作中,有大量数据要进行分析处理,在有机化合物定性工作中除参考标样、保留时间外,大量工作是对处理好的质谱图进行谱库检索和谱图集的查对工作。

在进行谱库检索和谱图集查对工作中,除依靠谱图解析基本知识外,还应注意以下问题:

3.1 了解作标准谱图的基本条件,防止处理的质谱图不规范,即:(1)EI,70eV;(2)纯样品,或分离很好;(3)样品浓度合适,质谱图丰度成比例。

3.2 对比质谱图的五个基本因素:(1)辨别有无分子离子峰;(2)对比基峰;(3)对比同位素峰;(4)对比大碎片峰;(5)对比保留时间。

3.4 库检索后与标准谱图相匹配能否定性,还应进行以下分析:(1)对比该化合物的挥发点是否与柱型程升温度相符合;(2)低温、高温先后流出的两个不同化合物的两个谱图与同一标准谱图相匹配,其高温流出化合物谱图很可能是热解中性碎片,用保留时间进行区别;(3)保留时间相近的几个化合物的质谱图与同一标准谱图相匹配,这几个化合物可能是异构体,如邻、对、间二甲苯三个异构体等,用保留时间进行区别。

3.4 库检索后纯度的对比:(1)一般情况下(有例外)与标准谱图对比纯度越高可信度越高。如与标准谱图对比纯度在 80%、90% 以上可取图;(2)有的化合物含量低,但化合物很稳定,主要裂分碎片很突出,能检索出好的标准谱图,但纯度低,有时也可确认。

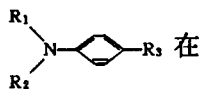
3.5 库检索时低质量端扫描起点不可太高,避免丢失低质量官能团碎片,如低质量从 25 改为 50,检索匹配度高了,但结果往往是错误的,这种检索方法不可取。

3.6 检索中应注意本底的干扰:(1)仪器本底中有扩散泵油、机械泵油、灯丝氧化物、垫圈、清洗剂等;(2)毛细管柱流失本底,如 207、281、355、503 等;(3)分析样品残留物本底。以上本底谱图经常进入质谱图中,应积累这些本底图进行对比,有根据地排除与标准谱图不同的特殊质量碎片。

3.7 不同质谱仪作出谱图的差异:(1)一般来看质谱仪灵敏度较低,峰减少,有时同位素峰比例不对;质谱仪灵敏度较高,小碎片多,同位素比例匹配较好,检索时略有差异;(2)磁质谱作出的质谱图,大碎片比四极质谱强度高;四极质谱直接进样质谱图的大碎片比 GC/MS 作出质谱图的大碎片强度高,检索中也应注意。

3.8 分子离子峰出现 $M+1$ 问题:

检索时与标准谱图相匹配,只有分子离子峰出现 $M+1$ 。应分清化合物类型,该不该出 $M+1$ 。可用质量色谱检查,如图 1。苯胺类化合物



在汽化离子浓度大时出现 $M+1$,可控制进样量进行对比,这样可解决检索是否正确的问题。

3.9 检索中基峰的变化:

一个质谱图,只有一个基峰,如同时出现几个基峰,一定是进样量大,超量程,质谱图比例失调,检索时得不到正确结果。

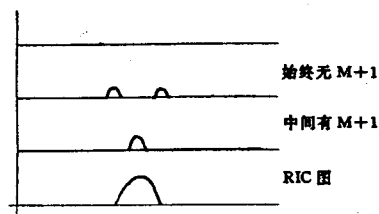


图 1 质量色谱图

3.10 检索的质谱图与标准谱图对比有一、两个大碎片不同,不可轻率删去,应分析原因:(1)可对不同大碎片作质量色谱图对比;(2)与本底图作对比分析;(3)用谱图解析是否合理;(4)有时标准库也出现错误。

3.11 对同位素峰处理和检索应注意:(1)进样量大、小不合适时,质谱图中的同位素峰往往不成比例,检索出现错误;(2)总离子流图中不是每一个点同位素峰都成比例,要用手动处理谱图进行比较,找到同位素峰比例适合的处理点;(3)当检索时,同位素峰与标准谱图有差异时应重新用手动处理进行比较有无 $M+1$ 叠加问题,以确认是否有此种化合物;(4)对卤素有机化合物的质谱图 and 标准谱图进行比较时,同位素峰比例要一定正确方能确认。

参 考 文 献

- 1 王维国. 质谱学报, 1988, 9(增刊): 68
- 2 陈宝生. 质谱学报, 1993, 14(2): 54

Systematic Analysis for the Trace Non-Volatile Organic Compounds in Drinking Water

Bian Yaming, Kang Zhiquan

(Institute of Photographic Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Received 1994-07-20

Abstract

In this paper we have reported that how to diminish the sample loss as little as possible in pretreatment for the organic trace analysis of drinking water. The sample was analyzed with various columns and cascade column, and so it may be used sufficiently to obtain more data.

Key Words: drinking water, organic compounds, systematic analysis.