

使用 Agilent 7000 三重四极杆 GC/MS 系统 分析废水和污水中的多环芳烃和多溴二苯醚

应用报告

环境

作者

Dr. Mike Pinchin , Dr. Surinder Verik
Anglian Water Services
Huntingdon,
英国

Ken Brady
安捷伦科技有限公司 Cheadle
英国

摘要

建立了一种使用安捷伦 7000 系列三重四极杆 GC/MS 系统分析废水中多环芳烃和多溴二苯醚的方法。该方法只需一次萃取，无需样品净化，完全可以满足英国 Chemical Investigations Programme 的检出限要求。

前言

欧盟水框架指令 (2000/60/EC) [1] 旨在促进水资源可持续利用，包括长期减少对水环境的废水排放。作为补充的指令，优先控制污染物子指令 (PSDD) 建立了这些污染物的环境质量标准 (EQSs)。EQSs 对影响欧盟水体质量化学污染物的浓度进行了规定。为充分贯彻 PSDD 指令，需要对这些污染物的出现、浓度和废水处理过程进行更明确的规定。

为应对这一挑战，英国水工业研究所 (UKWIR) 与英国环保局合作，制订了 Chemical Investigations Programme (CIP)，用于管理和控制优先级污染物的浓度水平。该法案包括通过原污水、工业生产液流、最终流出物和污泥的分析对风险进行量化和对处理方案进行评估。



Agilent Technologies

CIP 主要针对几种优先控制污染物，包括多环芳烃（PAHs）和多溴二苯醚（PBDEs）。本应用开发了一种通过采用安捷伦 7890 气相色谱的 7000 系列三重四极杆气质联用系统，单次萃取检测上述两种优先级物质的高灵敏度方法，用以满足 CIP 的要求。该方法仅通过一次萃取，使用最简单的净化操作或者根本无需净化，可同时测定 14 种 $\mu\text{g/L}$ 和 ng/L 浓度水平的物质。该方法的报告限均低于 3.0 ng/L ，优于 CIP 分析质控（AQC）的要求。

实验

试剂和标准品

| 试剂或标准品 | 来源 |
|---------------------------|---------------------------------|
| 正己烷 | HPLC 级，英国 Rathburn Chemicals 公司 |
| 氨溶液 | 35% 水溶液 |
| 多环芳烃（PAHs） | 英国 QMX Thaxted 公司 |
| 多溴二苯醚（PBDEs） | 英国 Accustandard, Kinesis 公司 |
| ^{13}C 内标物（ISTD） | 英国 Sigma Aldrich 公司 |

将各分析物质准确称重后，在容量瓶中用正己烷稀释，制备校准混标储备液。用正己烷稀释此混标储备液制备后续校准溶液和加强溶液。校准标液中还含有氘代和 ^{13}C 标记的内标。

仪器

本方法使用安捷伦 7890A GC，多模式进样口（MMI），溶剂放空模式，使用 4 mm 填充玻璃珠的衬管。气相色谱仪和安捷伦 7000B 三重四极杆质谱串联，仪器条件如表 1 所示。

表 1. GC 和 MS 的仪器工作条件

| GC 运行条件 | |
|---------|--|
| 分析色谱柱 | 色谱柱 1: $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$ HP-5 5% 苯基甲基聚硅氧烷（部件号 19091J-233） |
| 进样量 | 25 μL |
| 进样模式 | MMI 进样口，溶剂模式，4 mm 预装玻璃珠的衬管 |
| 进样口温度 | $60 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| 放空流量 | 100 mL/min 保持 0.09 分钟 |
| 柱箱温度 | $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 分钟 以 $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$; 保持 8.4 分钟 |
| 载气 | 氦气，速度 30 cm/s，恒流模式 |
| 传输线温度 | $300 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| 运行时间 | 20 min |
| MS 条件 | |
| 采集参数 | EI 源，多反应监测模式（MRM） |
| 碰撞气体 | 氮气，恒流，1.5 mL/min |
| 淬灭气体 | 氮气，恒流，2.25 mL/min |
| MS 温度 | 离子源 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ；四极杆 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ |

样品采集、制备和净化

将样品收集在 500 mL 棕色玻璃瓶中。取 100 mL 样品于 250 mL 棕色螺口带盖样品瓶中，加入 50 μL 35% 的氨水溶液，用高纯水稀释到约 200 mL。加入内标，再加入 10 mL 正己烷。将样品瓶放在转瓶机上过夜（至少放置 12 小时），将分析物提取到有机相，样品瓶上覆一层高纯水。

取上层有机相 5 mL，氮吹浓缩至 250 μL 后转移至 2 mL 的自动进样器样品瓶中，以备后续 GC/MS/MS 分析。样品萃取液冷藏保存可稳定 28 天。

分析参数

7000 系列三重四极杆 GC/MS 分析待测物和内标的参数如表 2 和表 3 所示。

结果和讨论

谱图分离

本方法在 20 min 内分离了 8 种 PAH's 和 6 种 PBDE's, 但苯并 (b) 荧蒹和苯并 (k) 荧蒹谱峰存在部分重叠 (表 1)。结合多反应监测模式 (MRM) 的质谱检测, 该色谱方法可对目标物进行低干扰、高灵敏度的检测。

表 2. MS/MS 分析参数

| 化合物 | 保留时间 (min) | 母离子 | 子离子 | 碰撞能量 (V) |
|--------------|------------|-----|-----|----------|
| 萘 | 6.8 | 128 | 127 | 20 |
| | | 128 | 102 | 22 |
| 蒽 | 10.1 | 178 | 176 | 34 |
| 荧蒽 | 11.3 | 202 | 201 | 30 |
| | | 202 | 200 | 50 |
| PBDE 28 | 11.8 | 408 | 248 | 22 |
| | | 406 | 246 | 20 |
| PBDE 47 | 12.9 | 406 | 167 | 25 |
| | | 486 | 326 | 28 |
| PBDE 100 | 13.9 | 484 | 324 | 32 |
| | | 566 | 406 | 28 |
| PBDE 99 | 14.3 | 404 | 297 | 35 |
| | | 566 | 406 | 28 |
| 苯并 (b) 荧蒽 | 14.4 | 404 | 297 | 35 |
| | | 252 | 250 | 42 |
| 苯并 (k) 荧蒽 | 14.4 | 252 | 248 | 40 |
| | | 252 | 250 | 42 |
| 苯并 (a) 芘 | 15.0 | 252 | 250 | 42 |
| | | 252 | 248 | 40 |
| PBDE 154 | 15.4 | 644 | 484 | 20 |
| | | 484 | 375 | 40 |
| PBDE 153 | 16.2 | 484 | 324 | 35 |
| | | 484 | 324 | 35 |
| 茚并 (123cd) 芘 | 17.8 | 484 | 375 | 40 |
| | | 276 | 274 | 38 |
| 苯并 (ghi) 芘 | 18.6 | 276 | 274 | 42 |

定量准确度

所有 PAHs 和 PBDEs 校准曲线均获得了良好的相关系数 (>0.999)。可确保所有分析物的准确定量。各化合物代表性定性离子谱图和校准曲线分别见图 2 和图 3。

表 3. 内标分析参数

| 化合物 | 保留时间 (min) | 母离子 | 子离子 | 碰撞能量 (V) |
|------------------|------------|-----|-----|----------|
| 萘-d8 | 6.6 | 136 | 108 | 25 |
| 蒽-d10 | 8.1 | 188 | 160 | 34 |
| 荧蒽-d10 | 11.28 | 212 | 210 | 30 |
| PBDE 28-C13 | 11.79 | 420 | 260 | 22 |
| | | 418 | 258 | 20 |
| PBDE 47-C13 | 12.9 | 498 | 338 | 28 |
| | | 496 | 336 | 32 |
| PBDE 100-C13 | 13.9 | 578 | 418 | 28 |
| | | 416 | 308 | 35 |
| PBDE 99-C13 | 14.3 | 416 | 308 | 35 |
| | | 578 | 418 | 28 |
| 苯并 (k) 荧蒽-d12 | 14.37 | 264 | 260 | 42 |
| 苯并 (a) 芘-d12 | 15.0 | 264 | 260 | 42 |
| PBDE 154-C13 | 15.4 | 496 | 388 | 38 |
| | | 496 | 336 | 33 |
| PBDE 153-C13 | 16.2 | 496 | 336 | 33 |
| | | 496 | 388 | 38 |
| 茚并 (123cd) 芘-d12 | 17.05 | 288 | 284 | 42 |
| 苯并 (ghi) 芘-d12 | 18.6 | 288 | 284 | 42 |

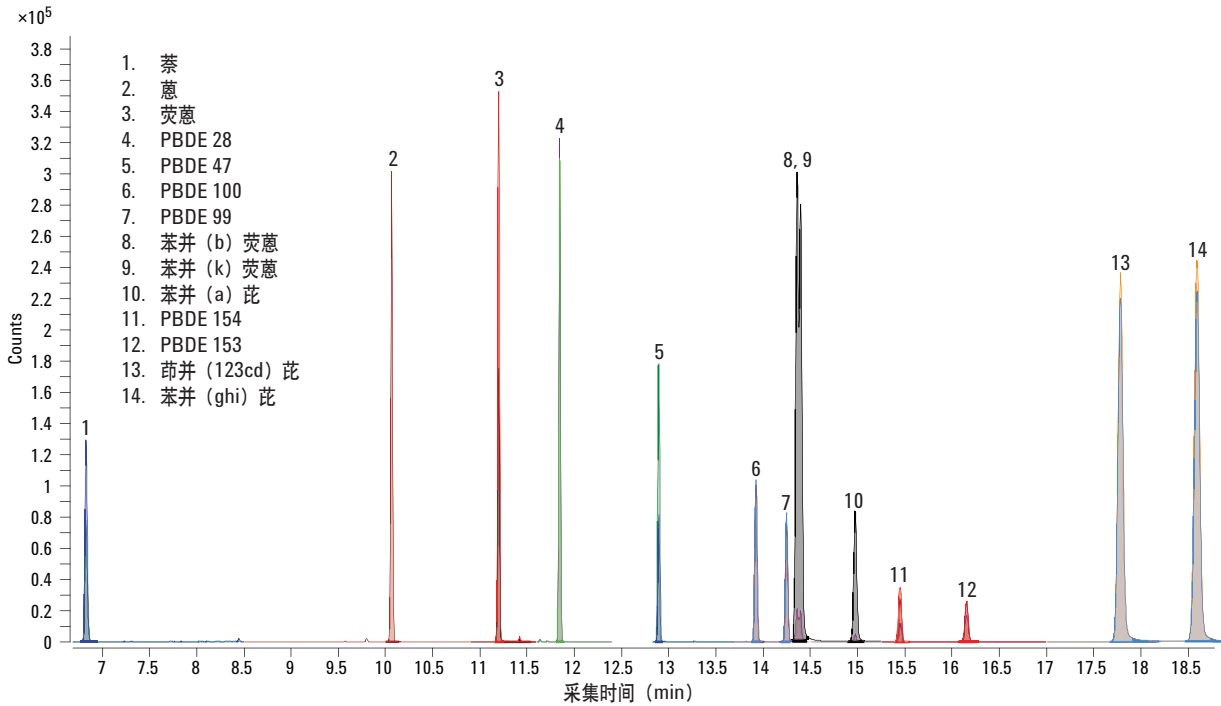


图 1. 中等浓度校准溶液各组分的提取离子谱图

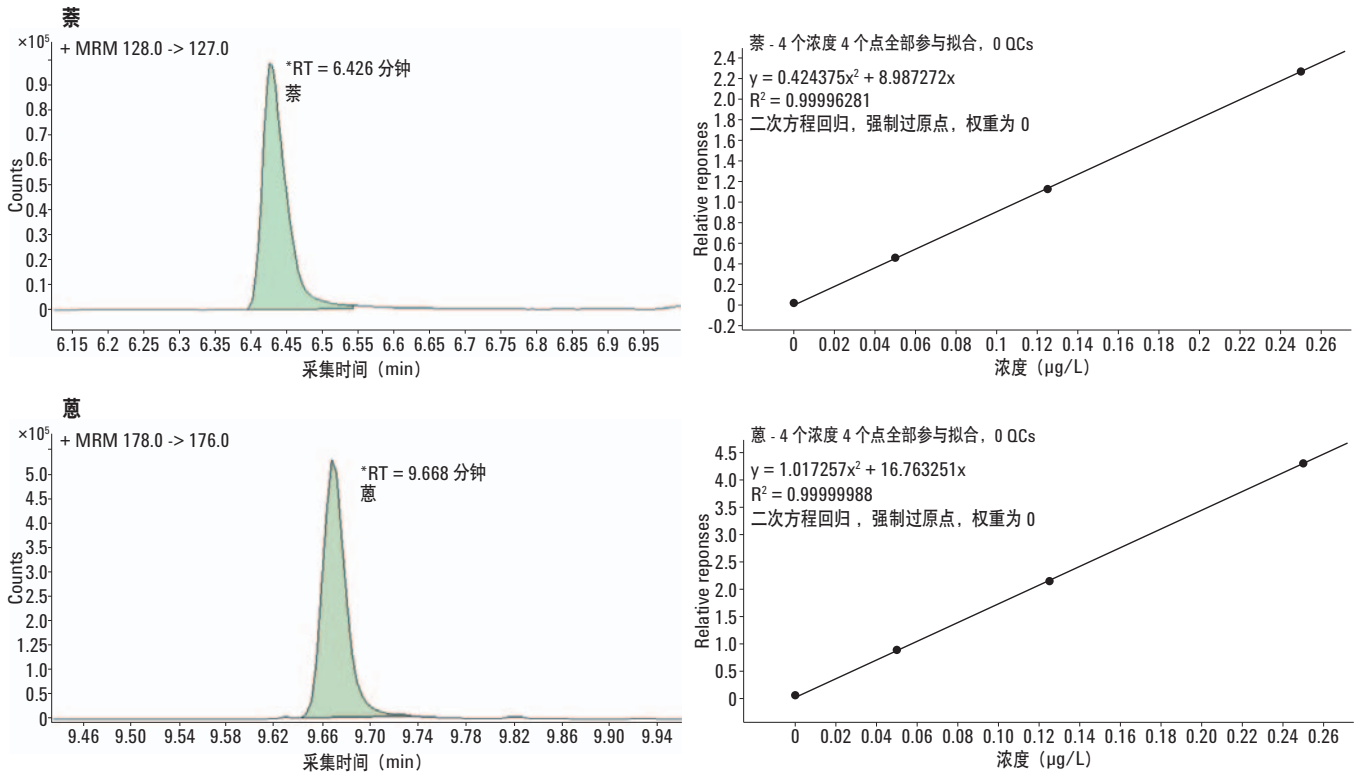


图 2. 色谱柱上先流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线

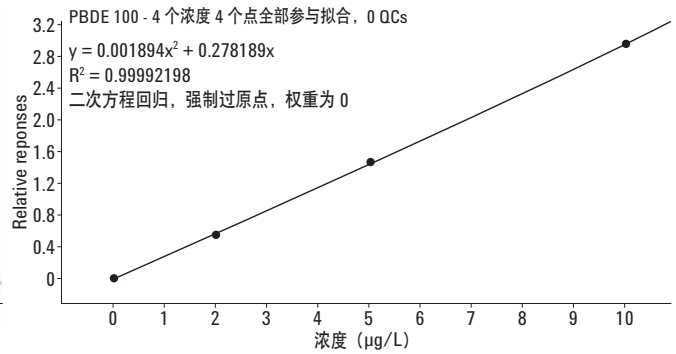
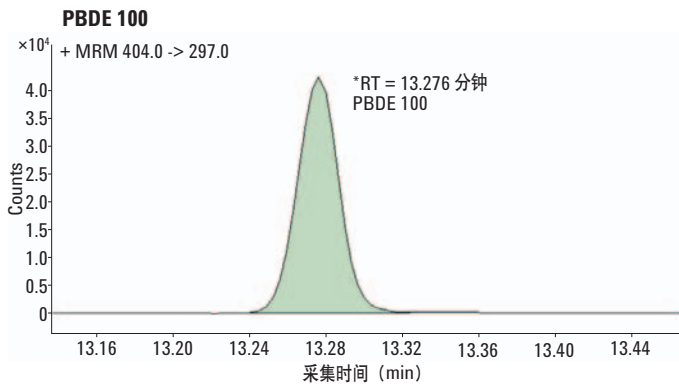
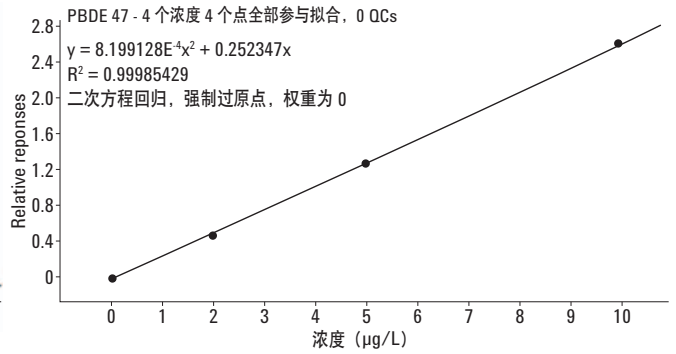
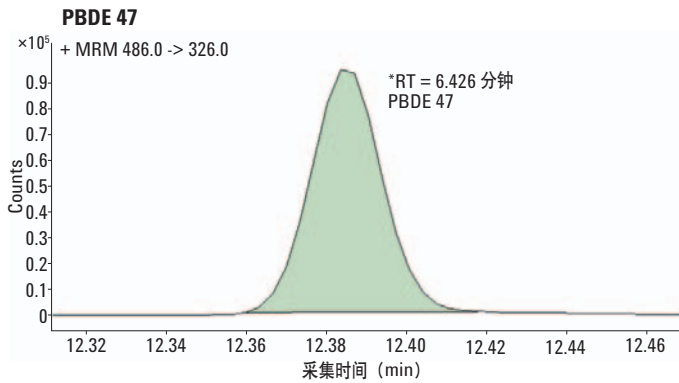
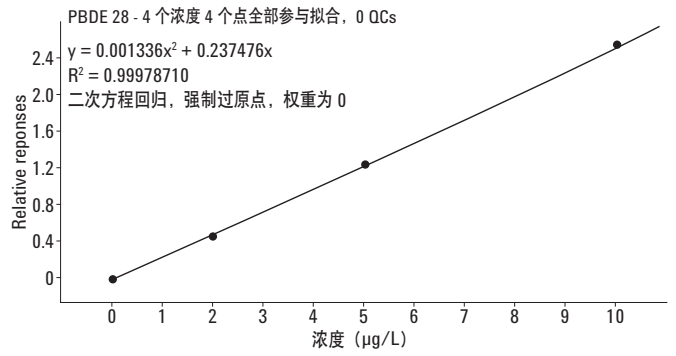
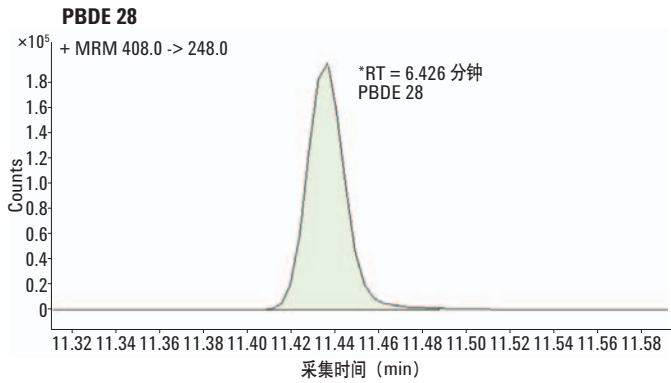
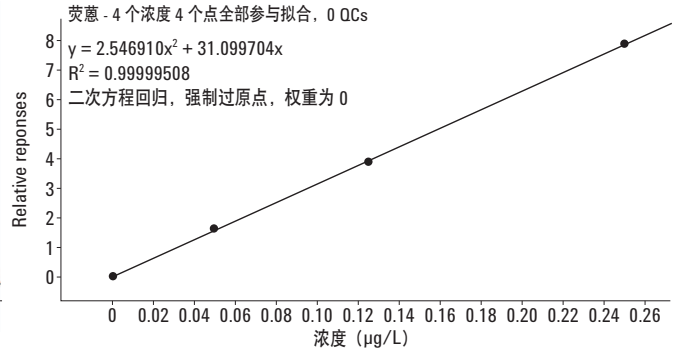
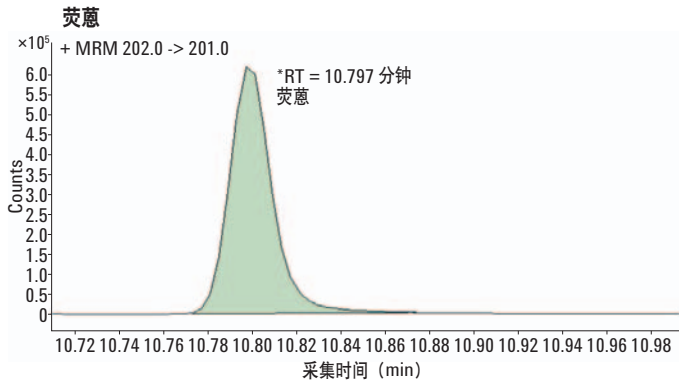


图 2. 色谱柱上先流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线 (续)

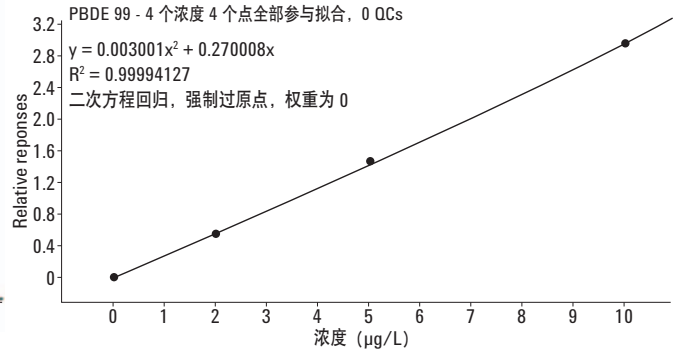
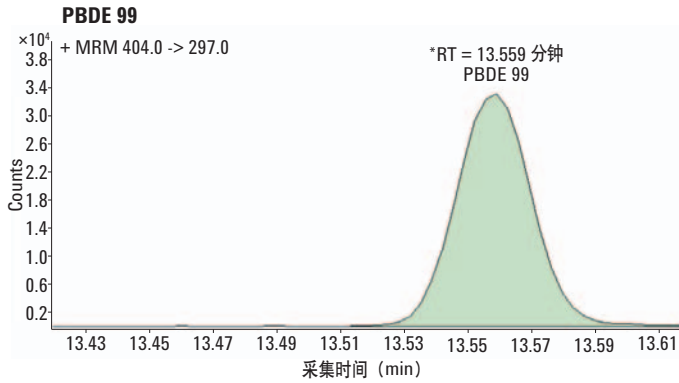


图 2. 色谱柱上先流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线 (续)

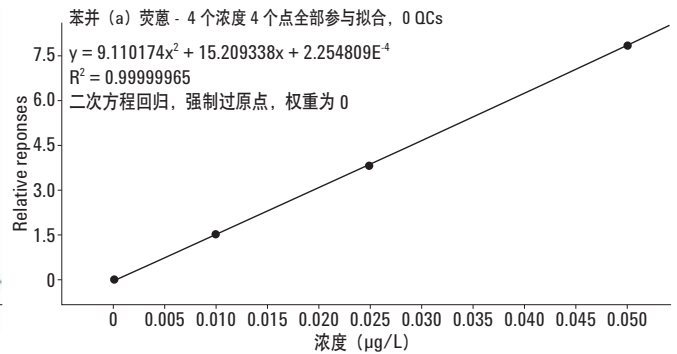
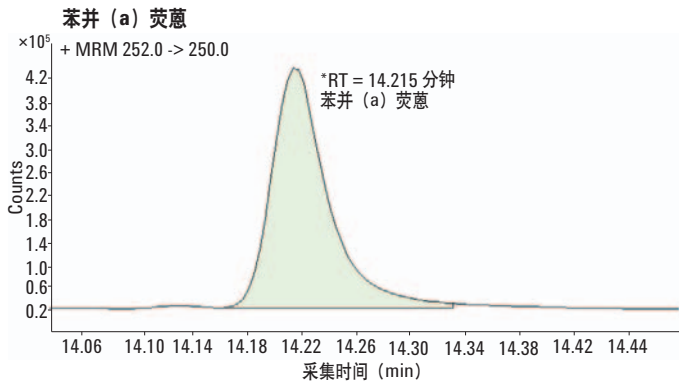
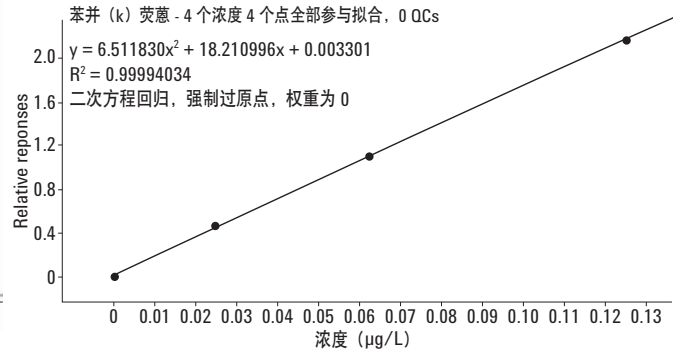
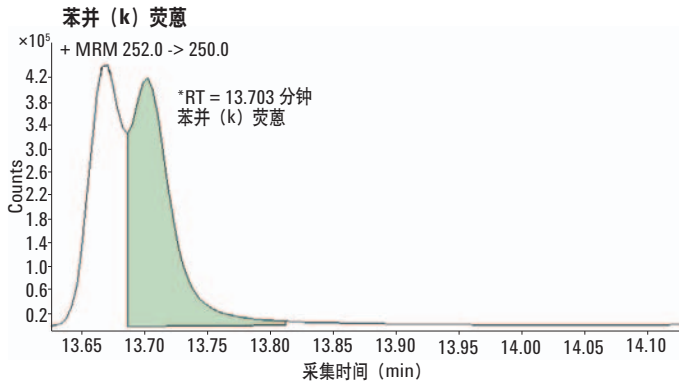
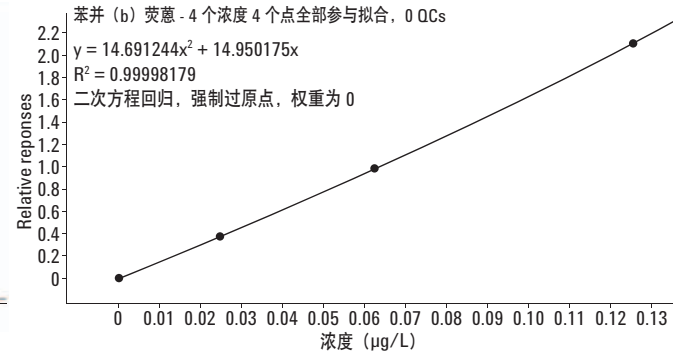
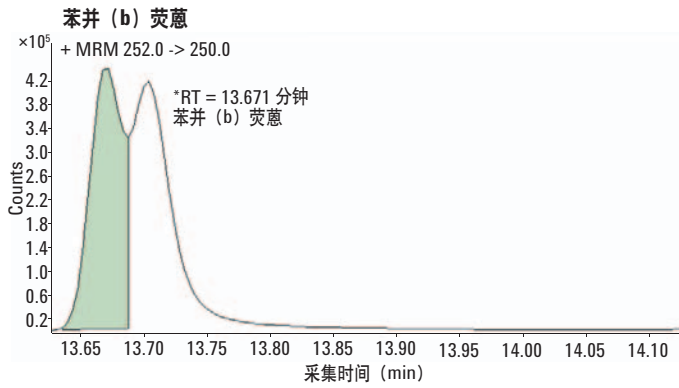


图 3. 色谱柱上后流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线

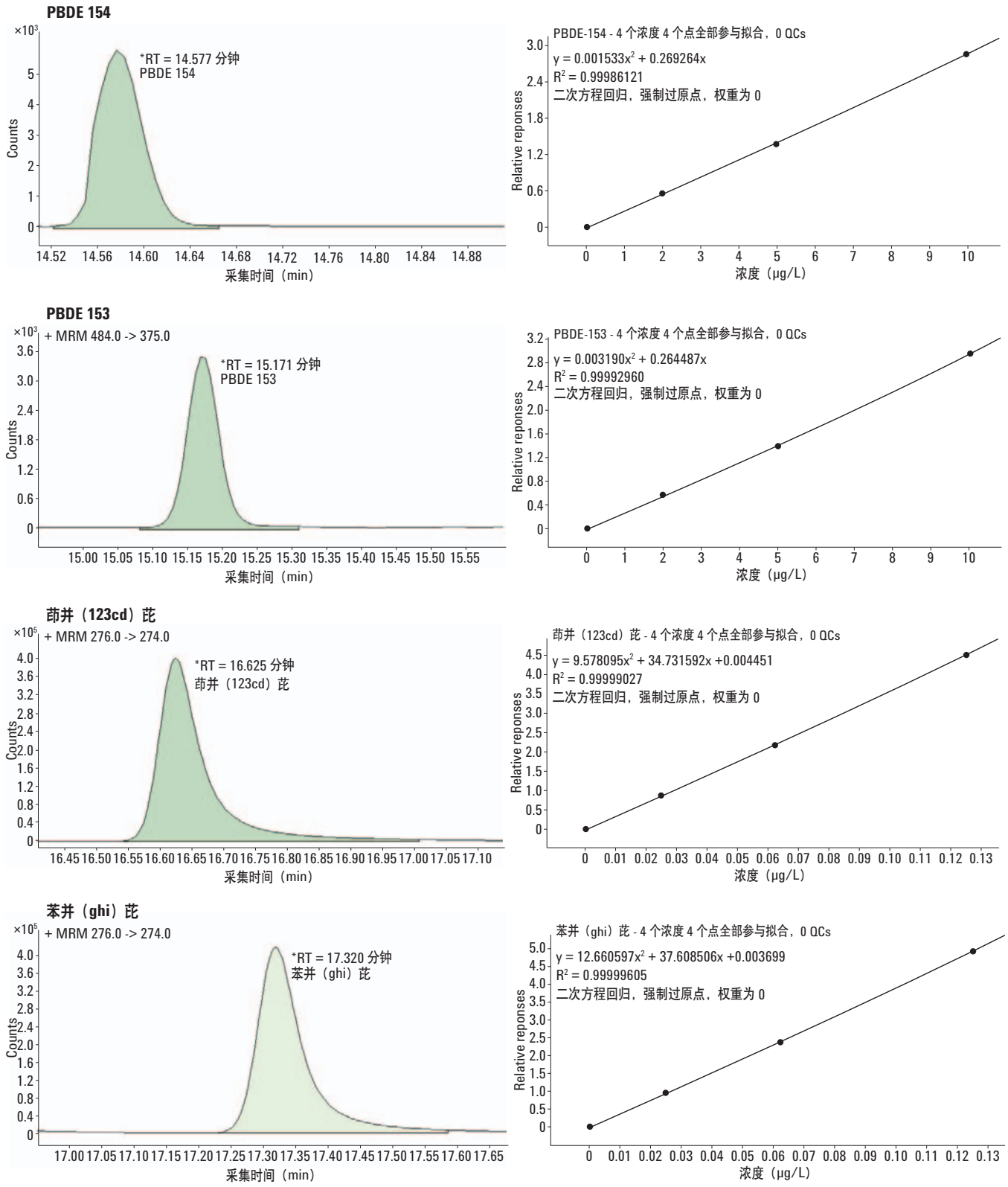


图 3. 色谱柱上后流出的 7 种组分的代表性定性离子谱图和校准曲线 (续)

表 4. CIP 分析质控限 (AQC)

| 化合物 | 最低校准浓度 | +3 σ | +2 σ | -2 σ | -3 σ | LOD |
|--------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 萘 | 0.05 $\mu\text{g/L}$ | 0.0550 | 0.0533 | 0.0467 | 0.0451 | 0.001 $\mu\text{g/L}$ |
| 蒽 | 0.05 $\mu\text{g/L}$ | 0.0644 | 0.0596 | 0.0404 | 0.0356 | 0.002 $\mu\text{g/L}$ |
| 荧蒽 | 0.05 $\mu\text{g/L}$ | 0.0590 | 0.0560 | 0.0440 | 0.0410 | 0.002 $\mu\text{g/L}$ |
| PBDE 28 | 2 ng/L | 2.4318 | 2.2887 | 1.7163 | 1.5732 | 0.057 ng/L |
| PBDE 47 | 2 ng/L | 2.8056 | 2.5811 | 1.6831 | 1.4586 | 0.185 ng/L |
| PBDE 100 | 2 ng/L | 2.4544 | 2.3166 | 1.7654 | 1.6276 | 0.112 ng/L |
| PBDE 99 | 2 ng/L | 2.5365 | 2.3865 | 1.7865 | 1.6365 | 0.074 ng/L |
| 苯并 (b) 荧蒽 | 0.025 $\mu\text{g/L}$ | 0.0323 | 0.0299 | 0.0201 | 0.0177 | 0.003 $\mu\text{g/L}$ |
| 苯并 (k) 荧蒽 | 0.025 $\mu\text{g/L}$ | 0.0316 | 0.0294 | 0.0206 | 0.0184 | 0.002 $\mu\text{g/L}$ |
| 苯并 (a) 芘 | 0.010 $\mu\text{g/L}$ | 0.0114 | 0.0109 | 0.0091 | 0.0087 | 0.001 $\mu\text{g/L}$ |
| PBDE 154 | 2 ng/L | 2.7789 | 2.5521 | 1.6449 | 1.4181 | 0.121 ng/L |
| PBDE 153 | 2 ng/L | 2.8585 | 2.6103 | 1.6175 | 1.3693 | 0.152 ng/L |
| 茚并 (123cd) 芘 | 0.025 $\mu\text{g/L}$ | 0.0289 | 0.0276 | 0.0224 | 0.0211 | 0.001 $\mu\text{g/L}$ |
| 苯并 (ghi) 芘 | 0.025 $\mu\text{g/L}$ | 0.0276 | 0.0267 | 0.0233 | 0.0224 | 0.001 $\mu\text{g/L}$ |

LOD = 检出限, 本文中等同报告限

检测限和/或报告限

表 4 为所有分析物的分析质控限 (AQC), 本文中的检出限或报告限从苯并 (k) 荧蒽的 3.0 ng/L 到 PBDE 28 的 0.06 ng/L 不等。

结论

7000 系列三重四极杆 GC/MS 系统为废水中的 PAHs 和 PBDEs 检测提供了高灵敏度的检测方法, 检测浓度可低至 3.0 ng/L。单次萃取操作无需任何净化过程, 无需更换溶剂, 方法指标超过了英国 Chemical Investigation Programme 的最低报告限要求。

参考文献

1. Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge, http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge_pollutants_xsum.pdf

更多信息

本文中的数据仅代表测定的典型结果。有关产品和服务的更多信息, 请访问 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2012

2012 年 6 月 14 日, 中国印刷

5991-0017CHCN



Agilent Technologies