

doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2018.11.004



# 顶空/气相色谱-质谱法测定水中四乙基铅 及水样保存研究

邢冠华<sup>1</sup>, 刘睿<sup>2</sup>, 谭丽<sup>1</sup>, 陈烨<sup>1</sup>, 许秀艳<sup>1</sup>, 吕怡兵<sup>1</sup>, 于海斌<sup>1</sup>

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 洛阳市环境监测站, 河南 洛阳 471000)

**摘要:** 建立顶空/气相色谱-质谱法测定水中四乙基铅的分析方法。系统考察顶空条件、气相色谱质谱分析条件、样品保存条件对测定结果的影响, 及不同水样方法的适用性。在优化条件下, 四乙基铅在 0.05~10  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性关系良好, 当取样体积为 10 mL 时, 方法检出限为 0.008  $\mu\text{g/L}$ , 测定下限为 0.032  $\mu\text{g/L}$ 。用于实际水样分析, 加标回收率范围为: 78.0%~104%。该方法高效、准确、灵敏, 可适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中四乙基铅的测定。

**关键词:** 四乙基铅; 顶空/气相色谱-质谱法; 水样保存

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2018)11-0024-05

## Study on the preservation of water samples and the determination of tetraethyl lead in water by headspace gas chromatography/mass spectrometry

XING Guanhua<sup>1</sup>, LIU Rui<sup>2</sup>, TAN Li<sup>1</sup>, CHEN Ye<sup>1</sup>, XU Xiuyan<sup>1</sup>, LÜ Yibing<sup>1</sup>, YU Haibin<sup>1</sup>

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

2. Luoyang Environmental Monitoring Station, Luoyang 471000, China)

**Abstract:** A gas chromatography and mass spectrometry method coupled with headspace (HS-GC/MS) was developed for the determination of tetraethyl lead in water. Many impacting parameters were systematically investigated, including the instrumental parameters for headspace and GC/MS analysis, the effects of sample preservation conditions and the applicability of different kinds of water samples. Under the optimized conditions, there was a good linear relationship for tetraethyl lead within the concentrations in the range of 0.05-10  $\mu\text{g/L}$ , and the detection limit is 0.008  $\mu\text{g/L}$ , the low limit of determination is 0.032  $\mu\text{g/L}$ , when the sampling volume was 10 mL. For real water sample analysis, the range of recovery is 78.0%-104%. This method is efficient, accurate and sensitive, suitable for measuring concentrations of tetraethyl lead in the surface water, groundwater, industrial wastewater and domestic sewage samples.

**Keywords:** tetraethyllead; headspace/GC-MS; water samples preservation

收稿日期: 2018-09-10; 收到修改稿日期: 2018-10-09

基金项目: 2013 年度环保公益性行业科研专项(201309050)

作者简介: 邢冠华(1980-), 女, 内蒙古通辽市人, 高级工程师, 博士, 主要从事环境监测技术与分析方法研究。

通信作者: 于海斌(1980-), 男, 吉林长春市人, 高级工程师, 博士, 主要从事环境监测技术与分析方法研究。

## 0 引言

四乙基铅(tetraethyllead, TEL), 无色油状液体, 常温下极易挥发, 剧烈的神经毒物, 可通过吸入、食入、皮肤吸收等途径进入人体, 影响人体健康<sup>[1]</sup>。四乙基铅曾作为优良的汽油添加防爆剂在全球范围内广泛使用, 虽然国内已禁止在车用汽油中使用<sup>[2]</sup>, 但由于其高效率防震性及经济成本较便宜的双重缘故, 目前仍在东南亚、东欧、非洲及中东地区作为汽油添加剂使用, 同时用于航空工业中作为航空用油(主要是航空汽油)的添加剂<sup>[3-4]</sup>。

四乙基铅是《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中集中式生活饮用水地表水源地特定项目指标<sup>[5]</sup>, 标准推荐采用《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T5750.6-2006)中的双硫脲目视比色法<sup>[6]</sup>, 该方法测定的目标物是烷基铅, 而非仅是四乙基铅, 且存在操作繁琐、影响结果的因素较多、反应条件苛刻、方法灵敏度低等问题, 不能完全满足实际监测需要。四乙基铅也是《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《重点环境管理危险化学品目录》(环办[2014]33号)附件中的控制项目, 但因缺少监测方法标准而无法实现监管。

国内外文献中关于水中四乙基铅的分析方法比较多, 有双硫脲比色法<sup>[7]</sup>、液液萃取-气相色谱法/气相色谱-质谱法<sup>[8]</sup>、液液萃取-液相色谱法<sup>[9]</sup>、固相微萃取-气相色谱质谱法<sup>[10]</sup>、液液萃取-原子吸收光谱方法<sup>[11]</sup>、吹扫捕集-气相色谱质谱法<sup>[12]</sup>、顶空-气相色谱法/气相色谱法<sup>[13]</sup>、固相微萃取电感耦合等离子体质谱法<sup>[14]</sup>、气相色谱-原子光谱法<sup>[15]</sup>等。概括说来, 光谱法和光度法测定结果实际是有机铅的总量, 无法分辨有机铅的种类; 液液萃取联用色谱或色谱-质谱法存在的问题是四乙基铅由于挥发性较强, 经液液萃取浓缩后损失较大, 需做工作曲线; 吹扫捕集-气相色谱质谱法的捕集阱容易被污染, 分析一定量的样品后易出现重现性不好、灵敏度下降等现象, 捕集管消耗严重。根据四乙基铅易挥发的特点, 本研究采用顶空进样-气相色谱质谱测定水中四乙基铅, 建立的方法可以有效克服上述方法的缺陷, 并且样品用量小, 分析环节少, 操作简单, 质谱定性准确, 是相对最为有效的四乙基铅的分析方法, 可用于地表水和废水中四乙基铅的监测分析, 为水质监测工作提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 7890A-7000B 气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司), 配 COMBIPAL 型全自动三位一体进样器(CTC); DB-5MS 色谱柱: 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm, 美国 Agilent 公司); 40 mL 棕色玻璃采样瓶; 22 mL 带聚四氟乙烯硅橡胶垫螺旋口顶空进样瓶; 5~250 μL 微量注射器。

主要药品试剂: 四乙基铅标准溶液(200 mg/L, AccuStandard), 1,2-二氯苯-d4(2.00 mg/L, AccuStandard), 甲醇为农残级, 氯化钠为优级纯(400 °C 焙烧 6 h)。

### 1.2 实验方法

以 40 mL 棕色玻璃瓶采集水样, 采样时样品沿瓶壁注入, 防止气泡产生, 水样采满后不留液上空间, 拧紧瓶盖。实验前, 移取水样 10.0 mL 于 20 mL 顶空瓶中, 加入一定量的保存剂和内标, 密封紧瓶盖, 并由 CTC 装置移入加热器, 在一定温度下搅拌加热一定时间后, 进样针插入样品瓶液面上方, 移取一定量气样注入气相色谱进样口, 用 GC/MS 进行分析。

GC-MS 工作条件: 气相色谱进样口温度 250 °C, 载气为高纯氦气, 柱流量 1 mL/min。程序升温方式为 40 °C 保持 1 min, 以 15 °C/min 速率升温至 200 °C, 并保持 1 min; 质谱接口温度 280 °C, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 电子倍增器电压 70 eV, 内标法定量。选择离子扫描模式(SIM), 四乙基铅扫描离子: 208, 237, 295; 定量离子: 237; 内标物扫描离子: 150, 152, 78; 定量离子: 150。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件优化

#### 2.1.1 顶空平衡温度的影响

温度升高, 有利于四乙基铅的挥发, 并且也在一定程度上利于气液两相间的快速平衡, 缩短平衡时间。固定平衡时间为 30 min 时, 四乙基铅的气相色谱峰面积随平衡温度的变化曲线见图 1, 在 60 °C~80 °C 范围内, 温度对四乙基铅的峰面积响应影响不大, 而当温度升高到 90 °C 后, 已产生一定的水蒸汽, 水蒸汽的分压可能造成四乙基铅的峰面积响应降低。因此, 确定顶空平衡温度为 60 °C。

#### 2.1.2 平衡时间的影响

在恒温条件下, 采用振动的方法可使蒸汽分压

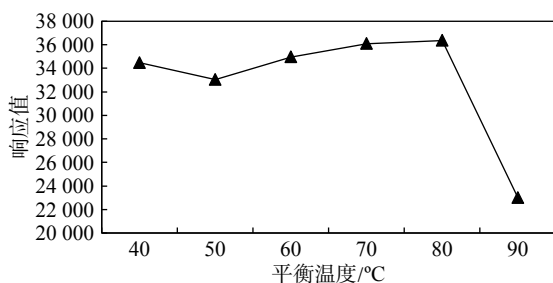


图1 平衡温度对四乙基铅响应值的影响

较快平衡。本实验在恒定平衡温度 60 °C, 恒定振动速度 500 转/min 的条件下, 比较了平衡时间对四乙基铅富集效果的影响, 见图 2。5 min 后已接近动态平衡, 当平衡时间为 10 min 时, 四乙基铅的峰面积几乎达到最大值, 继续增加平衡时间, 峰面积无明显变化, 实验确定平衡时间为 10 min。

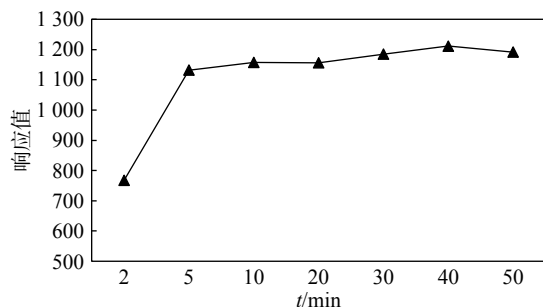


图2 平衡时间对响应值的影响

### 2.1.3 氯化钠加入量的影响

通常, 在水中加入一定量的盐改变溶液中的离子强度, 可以降低有机化合物在水中的溶解度, 利于其挥发至气相, 提高分配系数。同一浓度下, 在水中分别加入 0, 0.5, 1, 2, 3, 4 g 氯化钠, 按照相同的条件测定, 考察氯化钠加入量对纯水、地表水和废水中四乙基铅响应值的影响。结果表明, 随着氯化钠的加入并未明显增强四乙基铅的响应值。因此, 确定实验中不添加氯化钠。

### 2.1.4 分流比的选择

由于色谱柱的载样量不是无限大, 过多的样品进入色谱柱会超载, 造成分离效能下降, 峰变形拖尾, 因此, 本研究考察了不同分流比(2:1、5:1、10:1、20:1、50:1)对四乙基铅响应值的影响, 根据峰面积响应大小及峰形尖锐程度确定实验条件分流比为 5:1。

### 2.1.5 内标的选取

参考水中 VOCs 的 GC-MS 分析方法标准《水

质挥发性有机物的测定 顶空气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)<sup>[16]</sup>的使用内标四溴氟苯、氘代氟苯和氘代-1,2-二氯苯, 分别向水中加入这 3 种标准溶液, 按照四乙基铅的分析条件进行上机分析, 根据它们在色谱柱的保留时间, 选取与四乙基铅最为接近的氘代-1,2-二氯苯作为内标。四乙基铅的总离子流色谱图见图 3。

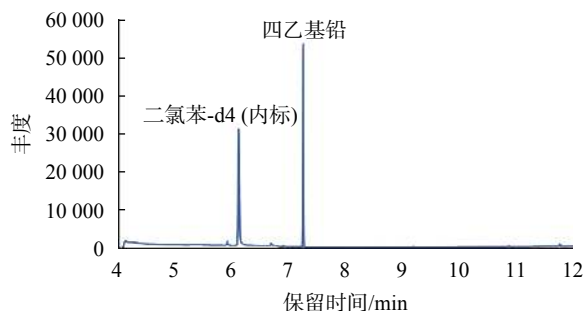


图3 四乙基铅总离子流色谱图

## 2.2 干扰实验

向四乙基铅标准溶液中加入氯化三甲基铅、三苯基苯乙炔基铅、四苯基铅、四正丁基铅等目前市面上可搜集到的烷基铅标准品或试剂, 与四乙基铅同时分析。其他烷基铅与四乙基铅在色谱上可完全分离, 确定其他烷基铅不会对四乙基铅的分析造成干扰。

## 2.3 保存条件实验

### 2.3.1 温度对保存效果的影响

考察了冷藏和常温两种温度条件对纯水中四乙基铅响应变化率的影响, 见图 4。实验结果表明: 冷藏对样品保存有很好的作用, 选用 4 °C 冷藏作为保存条件。

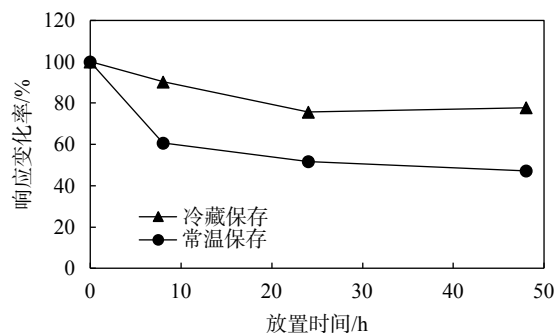


图4 保存温度对四乙基铅响应变化率的影响

### 2.3.2 避光条件对保存效果的影响

考察了避光和不避光两种保存条件下, 纯水中

四乙基铅的响应情况, 见图 5。结果表明: 避光条件下的样品, 四乙基铅的响应值明显高于不避光条件下样品中四乙基铅的响应值, 说明避光利于样品保存。

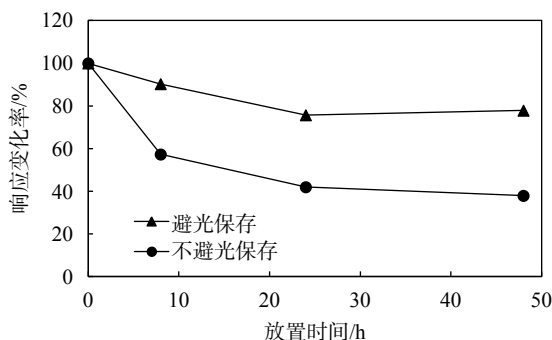


图 5 避光条件对四乙基铅响应变化率的影响

### 2.3.3 保存剂对保存效果的影响

四乙基铅不易溶于水, 易溶于有机溶剂, 性质不稳定, 易降解, 保存时间比较短, 而在实际工作中, 由于条件的限制, 采样后很难立即分析, 往往需要送至实验室进行测定, 因此需要考虑添加保存剂延长样品保存时间。

对于挥发性有机物, 酸、甲醇是常用的保存剂, 王玲玲等<sup>[17]</sup>考察了盐酸(1+1)、硝酸(1+1)及甲醇 3 种试剂对于四乙基铅保存的影响。初步结果显示甲醇有一定的保存效果, 为了确认甲醇对于样品的保存作用, 采用纯水加标样品模拟采样时加入甲醇和未加甲醇对四乙基铅响应变化率的影响, 见图 6。结果表明, 采样时加入甲醇水样的四乙基铅响应变化率明显高于未加甲醇水样, 说明甲醇起到一定的保存剂作用。

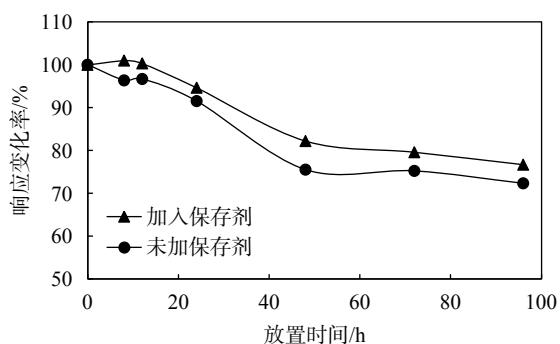


图 6 甲醇作为保存剂的影响

### 2.3.4 甲醇加入量对保存效果的影响

不同的甲醇加入量对纯水中四乙基铅响应值有一定影响, 见图 7。结果表明, 加入一定量的甲醇可提高响应值, 最终选用 200  $\mu\text{L}$  作为甲醇的加入量。

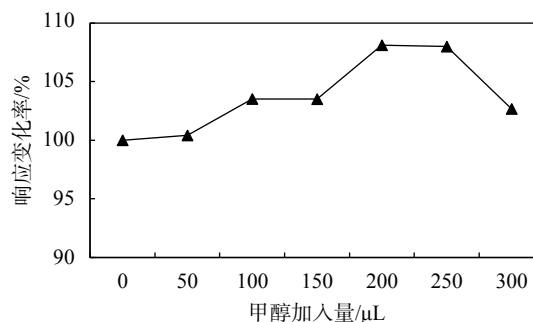


图 7 甲醇加入量对响应变化率的影响

### 2.3.5 保存时间对保存效果的影响

采用 200  $\mu\text{L}$  甲醇作为保存剂的条件下, 考察了相同加标量的 4 种不同类型的水样, 其四乙基铅响应值随着保存时间延长的变化情况, 见表 1。结果表明: 所有水样的四乙基铅响应值随着保存时间的增加而明显降低, 根据四乙基铅的回收率情况, 确定 24 h 为可接受的样品保存时间。

表 1 四乙基铅样品保存时间实验结果

样品类型	回收率/%					
	0	8 h	24 h	48 h	72 h	96 h
纯水	100	101	94.7	82.2	79.6	76.7
地下水	100	99.0	82.4	82.4	77.8	70.0
地表水	100	86.3	69.7	65.1	57.4	57.4
工业废水	100	89.5	72.8	64.9	69.8	50.0

### 2.4 校准曲线绘制

考虑到保存剂对于顶空分析的影响, 配制标准曲线时每个浓度点标准溶液同样加入 200  $\mu\text{L}$  甲醇。为减少样品损失, 配制时在装有 10 mL 空白试剂水的顶空瓶中, 迅速加入 200  $\mu\text{L}$  甲醇, 密封紧瓶盖, 向顶空瓶中自隔垫处用进样针注入一定量的标准中间液配制浓度均为 0.050, 0.100, 0.200, 0.500, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 20.0, 50.00  $\mu\text{g/L}$  等一系列浓度的标准系列, 再加入 10  $\mu\text{L}$  内标物。根据优化条件进行测定, 确定校准曲线线性范围为 0.05~10.0  $\mu\text{g/L}$ , 相关系数大于 0.990。

### 2.5 方法检出限

按照 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》<sup>[18]</sup>的相关规定, 重复分析 7 份浓度为 0.050  $\mu\text{g/L}$  的四乙基铅实验室空白加标溶液, 根据公式:  $\text{MDL} = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ , 计算得到方法检出限为 0.008  $\mu\text{g/L}$ 。



## 2.6 实际水样测试

实验选取4种不同类型的5个实际水样,包括1个地下水、1个地表水、1个生活污水和2个工业废水样品进行加标测定,加标回收率结果见表2。结果表明:不同浓度的实际水样加标回收率范围为78.0%~104%。可见,该方法能满足地下水、地表水、生活污水和工业废水中四乙基铅的分析需求。

表2 实际水样加标回收率

样品类型	样品浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测试结果/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标回收率/ %
地下水	未检出	0.100	0.098	98.0
		1.00	0.942	94.2
地表水	未检出	0.100	0.099	99.0
		1.00	0.972	97.2
生活污水	未检出	0.100	0.089	89.0
		1.00	0.806	80.6
		5.00	4.62	92.3
工业废水1	未检出	0.100	0.099	99.0
		1.00	0.834	83.4
工业废水2	1.63	5.00	5.22	104
		1.00	2.41	78.0

## 3 结束语

本文建立了顶空-气相色谱质谱联用法测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中四乙基铅的分析方法,系统考察了顶空条件、气相色谱质谱分析条件、样品保存条件对测定结果的影响,及不同水样的方法适用性。该方法前处理简便快速、检出限低、精密度高、适用性强,可用于水中四乙基铅分析。

### 参考文献

[1] ARAI F, YAMAMURA Y. Excretion of tetramethyllead, trimethyllead, dimethyllead and inorganic lead after injection of tetraethyllead[J]. *Industrial Health*, 1990, 28(2): 63-76.

- [2] 车用无铅汽油: GB17930-1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [3] 夏显金, 黄显怀. 我国推行无铅汽油情况的研究[J]. *安徽建筑工业学院学报(自然科学版)*, 1999, 7(3): 60-66.
- [4] 周鸿刚, 孙小利. 100号航空汽油两项指标不合格原因分析及对策[J]. *化学工程师*, 2015(10): 48-50.
- [5] 地表水环境质量标准: GB3838-2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [6] 生活饮用水标准检验方法 金属指标: GB/T 5750.6-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] 石邦辉, 孔祥生, 康云华. 双硫脲分光光度法测定水中微量铅的改进[J]. *中华预防医学杂志*, 2003, 4(37): 273-275.
- [8] 杨丽莉, 王美飞, 李娟, 等. 气相色谱-质谱法测定水中痕量的四乙基铅[J]. *色谱*, 2010, 28(10): 993-996.
- [9] 李世荣, 吕鹂, 姜涛, 等. 高效液相色谱法测定地表水中四乙基铅[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(4): 95-97.
- [10] 秦宏兵, 顾海东, 孙欣阳, 等. 顶空固相微萃取法-气相色谱法测定水中四乙基铅[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(4): 82-84.
- [11] 程滢, 杨文武, 张宗祥. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅[J]. *环境监测管理与技术*, 2009, 21(2): 40-41.
- [12] 刘劲松, 马荻荻, 叶伟红, 等. 地表水中四乙基铅吹扫捕集-气相色谱/质谱分析方法研究及其在应用[J]. *中国环境监测*, 2010, 26(4): 20-22.
- [13] 王玲玲, 靳朝新, 聂红娜, 等. 自动顶空-气相色谱法测定水中四乙基铅方法研究[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(5): 99-101.
- [14] 李明, 李爱荣, 帅琴, 等. 双气路校正-固相微萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅[J]. *分析试验室*, 2007, 26(6): 107-110.
- [15] SALIH B. Speciation of inorganic and organolead compounds by gas chromatography-atomic absorption spectrometry and the determination of lead species after pre-concentration onto diphenylthiocarbazone-anchored polymeric microbead[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, 55(7): 1117-1127.
- [16] 水质挥发性有机物的测定顶空气相色谱-质谱法: HJ 639-2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [17] 王玲玲, 梁晶, 靳朝喜, 等. 地表水中四乙基铅分析及样品保存[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(2): 158-163.
- [18] 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

(编辑:刘杨)