

文章编号: 0254-5357(2014)04-0556-05

吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定地下水中1,4-二噁烷

贾静, 杨志鹏

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 1,4-二噁烷有毒, 极易进入生态系统对人体及环境造成危害, 在自然环境中对水的亲和性较强, 且不易为生物所降解, 是地下水中一种新型有机污染物, 已被世界卫生组织(WHO)定为一种受控物质。但仅有少数国家对地下水中1,4-二噁烷含量作出限量规定, 如日本为50 $\mu\text{g/L}$; 我国在此方面尚未作出规定, 有关检测方法也未见文献报道。吹扫捕集-气相色谱-质谱法(P&T-GC/MS)具有分析快捷、方法简便、检出限低等优点, 近年来被广泛应用于水样分析, 本文应用该方法测定地下水中的痕量1,4-二噁烷。通过添加硫酸铵作为样品保护剂, 提高了样品的保存时间及防止样品因微生物降解等因素产生变质的问题, 同时改善了1,4-二噁烷吹扫脱附效果, 仪器响应值提升了1倍。在优化的实验条件下, 方法精密度为5.9%~6.6%; 检出限为1.02 $\mu\text{g/L}$, 已经达到了WHO饮用水质量标准限量(0.05 mg/L)要求, 且低于同位素稀释-GC-MS的检出限(3.2 $\mu\text{g/L}$)。本方法可以满足地质调查及环境评价的需求。

关键词: 地下水; 1,4-二噁烷; 吹扫捕集; 气相色谱-质谱法

中图分类号: P641; O657.63 **文献标识码:** B

1,4-二噁烷对皮肤、眼部和呼吸系统有刺激性, 并且可能对肝、肾和神经系统造成损害, 急性中毒时可能导致死亡。1,4-二噁烷作为溶剂、乳化剂、去垢剂等, 广泛用于牙膏、洗发水等个人护理产品中, 使用过程中极易进入环境, 对环境系统及人体健康造成危害。如2010年“洗发水中含二噁烷致癌物”事件中, 1,4-二噁烷对人体健康及环境的危害受到相关部门的极大重视。2005年国际癌症研究机构(IARC)将1,4-二噁烷列为B类可能有致癌性物质, 2006年世界卫生组织也将1,4-二噁烷定为一种受控物质, 并修订了饮用水质量标准限量0.05 mg/L。目前国际上仅有少数国家对地下水中1,4-二噁烷含量作出限量规定, 如日本地下水环境质量标准限量为0.05 mg/L^[1]。我国仅见化妆品中二噁烷限量30 mg/kg^[2], 而对地下水等环境介质没有限量标准。因此, 我国尽快建立快捷有效的地下水中1,4-二噁烷分析方法将对掌握其在地下水环境中的污染情况起到至关重要的作用。

地下水中1,4-二噁烷主要来源于污水渗透、降雨, 自然环境中1,4-二噁烷对水的亲和性较强, 且

不易被生物降解。由于1,4-二噁烷自身亲水性的特点, 常见分析方法如顶空-气相色谱法、顶空固相微萃取-气相色谱联用(SPE-GC-MS)^[3-10]等, 均有检出限较高、不适合水体中痕量物质分析的缺点。文献中较新的方法是同位素稀释-GC-MS^[11-13], 可将检出限降低到3.2 $\mu\text{g/L}$, 但该方法样品前处理方法复杂, 且同位素试剂价格较高, 对仪器分析条件要求也较高, 无法同时满足快速、简便的分析要求。

本文参考各分析方法的优缺点, 选择分析快捷、方法简便、灵敏度高的吹扫捕集-气相色谱-质谱(P&T-GC/MS)作为分析仪器, 通过对样品添加保护试剂和仪器条件优化, 改善1,4-二噁烷亲水性, 提高吹扫脱附效率, 降低分析检出限, 实现了地下水样品中痕量1,4-二噁烷的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

P&T吹扫捕集浓缩仪及自动进样器(EST公司); 气相色谱-质谱仪(日本岛津公司); VOC专

收稿日期: 2013-07-02; 修回日期: 2013-07-18; 接受日期: 2014-02-10

基金项目: 中国地质大调查项目——城市环境地下水调查主要有机物分析方法研究(1212011220283); 全国地下水资源及其环境问题战略研究(1212011220943); 地下水调查中主要有机污染物分析方法(1212010816028)

作者简介: 贾静, 工程师, 从事有机分析方法研究工作。E-mail: langzho@sina.com。

用弹性石英毛细管柱(60 m × 0.32 mm × 1.8 μm, Restek 公司)。

吹扫捕集浓缩仪:吹扫气流量 40 mL/min,吹扫时间 25 min,吹扫温度 50℃,脱附温度 260℃,脱附时间 2 min,烘焙温度 265℃,烘焙时间 8 min。

气相色谱条件:进样口温度 190℃;升温程序:起始温度 45℃,保持 2 min,以 6℃/min 升至 150℃,再以 12℃/min 升至 220℃,保持 5 min。

质谱条件:电子轰击(EI)电离源;离子源温度 200℃;接口温度 220℃;全扫描;全扫描质谱扫描范围 m/z 45 ~ m/z 280。

1.2 标准溶液及试剂

1,4-二噁烷标准溶液(1000 μg/mL,美国色谱科公司);替代物 4-溴氟苯(2000 μg/mL,美国色谱科公司)。硫酸铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(农残级,美国 J. T. Baker 公司)。

试剂水为煮沸后通入高纯氮气 10 min 纯净水。

1.3 实验方法

1.3.1 标准工作曲线的制备

将标准溶液分级稀释至 100、10、1 μg/mL。取所需浓度标准稀释液溶于 40 mL 试剂水的样品瓶中封口,配制浓度为 3、5、10、20、50、100、200 μg/L 的标准样品,在选定的最佳仪器分析条件下进行测定,绘制标准曲线。

1.3.2 实际样品测定

现场采集地下水、自来水、雨水等样品于样品瓶中,装满后封口冷藏保存,运送回实验室,上机分析。

1.3.3 化合物的定性定量分析

以检测到的目标化合物的保留时间及标准品质谱图的随机 NIST 库对比进行定性分析,外标法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 保护剂的选择和用量

在样品中加入保护试剂可提高样品的保存时间及防止样品因微生物降解等因素产生变质的问题。一般在进行野外实际样品采集中均选择添加保护试剂。本文除选择常见的保护试剂盐酸、抗坏血酸、硫酸氢钠、氯化钠^[14]外,还选择了无水硫酸钠、硫代硫酸钠、硫酸铵、硫酸钾、碳酸钾等不常用保护试剂进行测试实验,装满 40 mL 试剂水后加入 1,4-二噁烷标准品,制备相同浓度样品,上机检测。图 1 实验结果显示,添加硫酸铵在满足保护样品的同时也使得 1,4-二噁烷的检测响应值提升一倍,很有可能是硫

酸铵的添加改善了 1,4-二噁烷在水中的脱附能力。因此,在检测过程中可加入适量硫酸铵试剂。

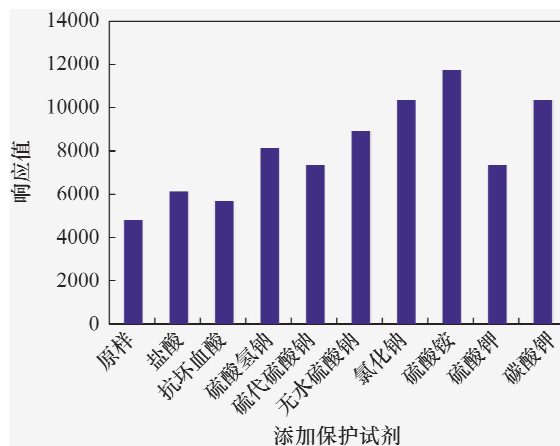


图 1 样品中添加不同保护剂对 1,4-二噁烷检测的响应值

Fig. 1 Response of 1,4-dioxane with different protective agent

硫酸铵的不同添加量可能影响吹扫脱附效果,微量或少量添加即可起到保护试剂作用。对于添加量,本实验选择添加 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g 硫酸铵进行实验。图 2 结果显示,在添加 1.0 g 硫酸铵试剂时 1,4-二噁烷检测结果响应值最高,脱附效果最好,因此方法选择添加 1.0 g 硫酸铵试剂。

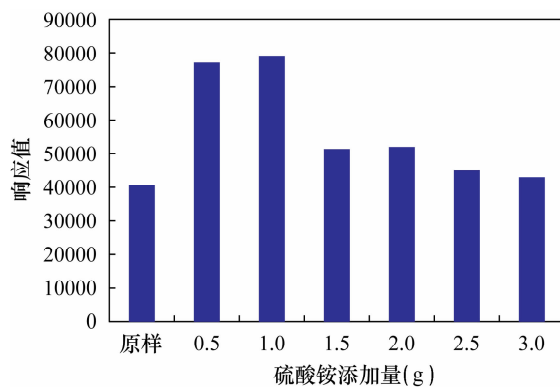


图 2 硫酸铵添加量对 1,4-二噁烷检测响应值的影响

Fig. 2 Effect of ammonium sulfate dosage on the detection of 1,4-dioxane

2.2 吹扫捕集分析条件优化

实验选用 Tenax/硅胶/碳分子筛捕集阱进行吹扫捕集,此类捕集阱对低沸点挥发性有机物具有良好的捕集效果,疏水性强,且不会产生逆吸附和热分解现象,热稳定性好。吹扫、脱附的温度及时间影响样品的吹脱效率。本实验考虑到 1,4-二噁烷不同于其

他挥发性有机物的较强的亲水性,在延长吹扫时间下才能提高吹脱效率,且在提高温度虽然也增加了水的进入,但在较强的疏水型捕集阱的捕集下,还是使得吹脱效果有所提升。美国 EPA 关于吹扫捕集方法中建议吹扫时间为 20 min,吹扫温度为常温。但图 3 实验结果显示,针对 1,4-二噁烷分析,吹扫温度 50℃,吹扫时间 25 min,解析温度 260℃,解析时间 2 min,吹扫脱附已达到完全,吹脱效率最高。

2.3 气相色谱-质谱分析条件优化

本实验选用 VOC 专用弹性石英毛细管柱 (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm) 对水样中痕量 1,4-二噁烷进行分析。通过对进样口温度、升温程序、分流比、离子源温度、接口温度等条件的优化实验,最终确定 1.1 节所述分析条件下能获得较好的色谱分离效果,峰形尖锐、基本对称,响应值较高。为最大程度保留样品检测结果的全面性,还选择使用全扫描方式检测。图 4 为 20 μg/L 的 1,4-二噁烷标准物质总离子流图。

2.4 方法检出限、回收率及精密度

配制浓度为 3、5、10、20、50、100、200 μg/L 的标准系列,在上述实验条件下进行分析,绘制定量曲线。配制浓度为 5 μg/L 的 1,4-二噁烷标准样品 7

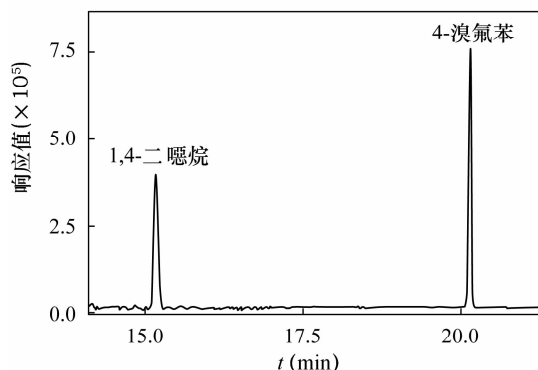


图 4 1,4-二噁烷总离子流图

Fig. 4 Total ion flow diagram of 1,4-dioxane

个连续进样后,按 t 值分布计算得方法检出限,检出限为 1.02 μg/L。

分别以浓度为 5.00 μg/L、50.0 μg/L 的目标化合物进行基体加标回收试验,并进行 7 次平行实验,得到不同添加浓度下的回收率和方法精密度。表 1 结果显示,目标化合物平均回收率为 98.0% ~ 104.7%,相对标准偏差 (RSD) 为 5.9% ~ 6.6%。该方法对水中 1,4-二噁烷的检测效果稳定,检出限已经达到世界卫生组织规定的饮用水质量标准限量

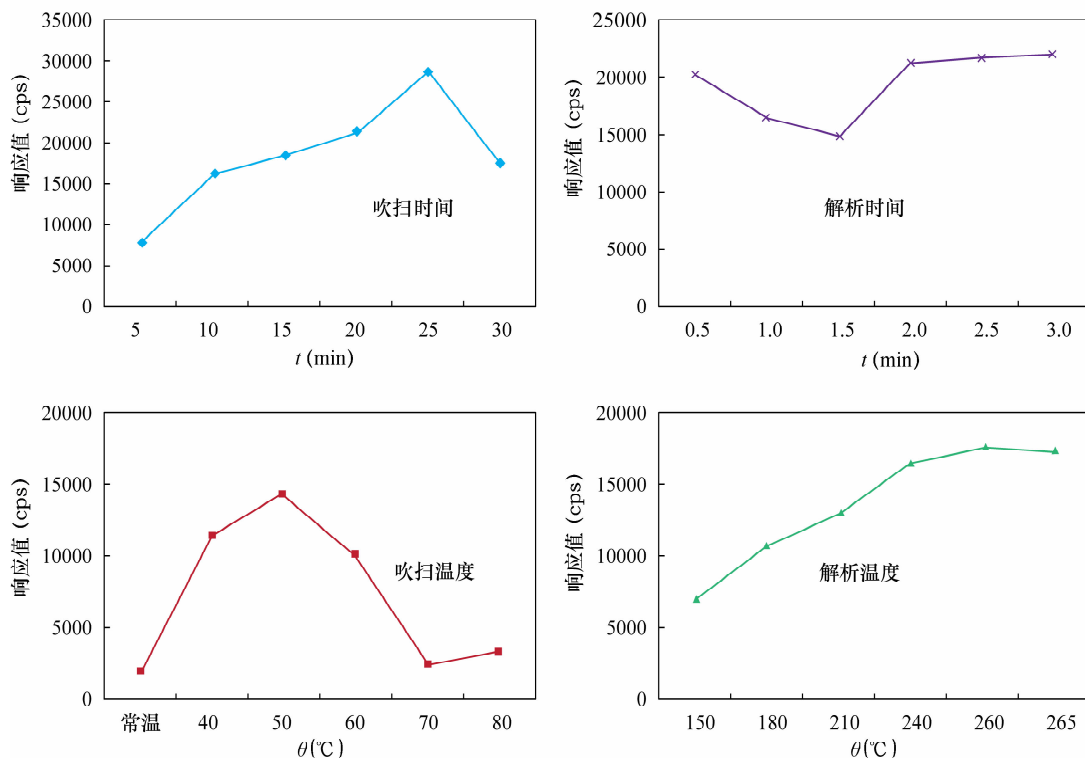


图 3 吹扫捕集仪器条件对 1,4-二噁烷检出的影响

Fig. 3 The effect of purge and trap instrument conditions on 1,4-dioxane analysis

(0.05 mg/L),且低于同位素稀释-GC-MS的检出限(3.2 $\mu\text{g/L}$)^[13],完全满足地下水样品检测需求。

表1 水中1,4-二噁烷分析方法精密度及回收率

Table 1 Precision and recovery tests for 1,4-dioxane analysis in water

技术指标	1,4-二噁烷添加标准	
	5 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$
平均回收率(%)	98.0	104.7
7次平均测定值($\mu\text{g/L}$)	4.90	52.3
RSD(%)	6.6	5.9

表2 实际样品的1,4-二噁烷检测结果

Table 2 Analytical results of 1,4-dioxane in actual samples

检测项目	测定值($\mu\text{g/L}$)				
	样品1(地下水①)	样品2(地下水②)	样品3(自来水)	样品4(雨水)	样品5(自来水平行样)
1,4-二噁烷	-	-	-	-	-
4-溴氟苯(替代物)回收率(%)	102.1	97.8	89.4	107.4	101.6

注:表中“-”表示低于检出限或未检出。

表3 样品加标检测结果

Table 3 Spike recovery tests of the method

检测指标	测定值($\mu\text{g/L}$)			平均加标回收率(%)	平行样相对偏差(%)
	加标量	加标样1	加标样2		
1,4-二噁烷	5.00	4.96	5.12	100.8	2.2
1,4-二噁烷	20.0	20.2	19.7	99.8	2.0
4-溴氟苯替代物回收率(%)	-	99.4	98.5	-	-

4 结语

1,4-二噁烷作为一种较新型地下水中的有机污染物,由于其自身亲水性化合物的特性,提取过程的复杂制约了它的检测,长期没有建立快速有效的检测方法。吹扫捕集-气相色谱/质谱技术是现在较为常用、灵敏度高、非常适合处理环境样品中痕量有机污染物的检测技术,本文运用此技术进行地下水中1,4-二噁烷的检测。方法检出限达到1.02 $\mu\text{g/L}$,精密度为5.9%~6.6%,分析方法简便快捷,完全可以满足地质调查、环境影响评价的分析测试需求。

实验过程中发现保护试剂的添加不仅可以对样品起到保护作用,同时也可改善1,4-二噁烷在水中的吹脱效率。这一现象为今后其他亲水化合物的分析方法建立提供了一个新思路,但在此方面还需要更多理论及实验研究。

3 实际样品分析

选择三种不同类型水体(样品1地下水①、样品2地下水②、样品3自来水、样品4雨水)进行1,4-二噁烷分析,表2数据显示,样品中未见检出,替代物回收率在89.4%~107.4%。但在地下水①样品中加标检测结果平行样相对偏差为2.2%~2.0%,样品平均加标回收率为99.8%~100.8%(详见表3)。检测结果表明,在地下水水体中如有痕量1,4-二噁烷污染也可检出,并且该方法适用范围较宽,还可应用于其他水体的检测。

5 参考文献

- [1] 陈平,李文攀,刘廷良.日本地下水环境质量标准及监测方法[J].中国环境监测,2011,27(6):59-63.
- [2] 国家食品药品监督管理局关于化妆品中二噁烷限量值的公告(第4号).2012.
- [3] Rastogi S C. Headspace analysis of 1,4-dioxane in products containing polyethoxylated surfactants by GC-MS chromatography [J]. *Chromatographia*, 1990, 29(5):441-445.
- [4] Black R E, Hurley F J, Havery D C. Occurrence of 1,4-dioxane in cosmetic raw materials and finished cosmetic products [J]. *Journal of AOAC International*, 2001, 84(3):666-701.
- [5] 张智宏,孙晓娟.烷基醇聚氧乙烯中1,4-二噁烷的测定[J].色谱,1998,16(3):244-246.
- [6] Scalia S. Reversed phase high performance liquid chromatographic method for the assay of 1,4-dioxane in sulphated polyoxyethylene alcohol surfactants [J]. *Analysis*, 1990, 8:867-870.

- [7] 黄业茹,施钧慧,唐莉. 固相萃取工业废水中二噁烷的GC/MS分析[J]. 质谱学报,2000, 22(1):71-24.
- [8] 林晓珊,吴惠勤,黄晓兰,马叶芬,黄芳,朱志鑫,邓欣,罗辉泰. 顶空气相色谱-质谱法测定洗浴用品及原材料中1,4-二氧杂环己烷残留量[J]. 理化检验(化学分册),2010,46(8):938-942.
- [9] 顶空气质联用法快速检测洗发水中的二噁烷[R]//岛津应用报告. 2010.
- [10] 常宇文,田野,曹红,周相娟,赵玉琪,李伟,许华,谢精精. 1,4-二噁烷含量测定中固相微萃取头的选择研究[J]. 分析测试学报,2008, 27(11): 130-133.
- [11] Kawata K, Ibaraki T, Tanabe A, Yasuhara A. Distribution of 1,4-dioxane and N,N-dimethylformamide in river water from Niigata, Japan [J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*,2003(70): 876-882.
- [12] Fuh C B, Lai M, Tsai H Y, Chang C M. Impurity analysis of 1,4-dioxane in nonionic surfactants and cosmetics using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*,2005, 1071(1-2): 141-145.
- [13] Florida Department of Environmental Protection Bureau of Laboratories. Analytical Methods and Recommendations for the Analysis of 1,4-Dioxane[R]. 2010.
- [14] EPA 524.1. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Packed Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry[S].

Determination of 1,4-dioxane in Groundwater by Purge and Trap-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

JIA Jing, YANG Zhi-peng

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: 1,4-dioxane is toxic, easily entering the ecological system to cause damage of the environment and people health. It is relatively strong affinity for water, and not easy to be biodegradable in the natural environment. 1,4-dioxane is a new type of organic contaminants in groundwater, has been defined as one of the controlled substances by World Health Organization (WHO). But only few countries defined the limited value of 1,4-dioxane content in groundwater, as Japan is 50 $\mu\text{g/L}$. In China, this research field is rarely concerned, and there is none report for detection method of 1,4-dioxane in groundwater either. Purge and Trap-Gas Chromatography/Mass Spectrometry(P&T-GC/MS) is a fast, simple analytical method with low detection limit, in recent years it has been widely used in water analysis. This paper chooses P&T-GC/MS for the determination of trace 1,4-dioxane in groundwater. In the experiment, ammonium sulfate was added as sample protective agent to increase the sample storage time and prevent the deterioration from microbial degradation and other factors, but also improve the efficiency of the purge desorption for 1,4-dioxane, the instrument response value increased by one times. Under the optimized operating conditions of the instrument, the precision is 5.9% - 6.6%; the detection limit is 1.02 $\mu\text{g/L}$, has been reached WHO standard for drinking water quality limit (0.05 mg/L), and is lower than the isotope dilution-GC-MS detection limit of 3.2 $\mu\text{g/L}$. This method can meet the demands during geological investigation and environmental assessment.

Key words: groundwater; 1,4-dioxane; purge and trap; Gas Chromatography-Mass Spectrometry