

城市供水全过程
监管技术专栏

SPE/GC/ICP-MS联用技术测定水中四乙基铅

辛晓东¹, 孙韶华¹, 刘红¹, 李昂臻², 赵清华¹, 张承晓¹,
贾瑞宝¹

(1. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250101; 2. 中国城市规划设计研究院,
北京 100037)

摘要: 提出了气相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定水中四乙基铅浓度的方法。水样通过固相萃取富集、气相色谱分离后,采用电感耦合等离子体质谱测定四乙基铅浓度。四乙基铅在0.05~5.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内与响应信号呈良好的线性关系,若取1.0 L水样,浓缩至5.0 mL,浓缩倍数为200倍,方法的检出限为5 ng/L。在优化建立的分析条件下,开展了 5×10^{-5} mg/L和 5×10^{-4} mg/L两种浓度的加标回收方法评估研究。结果表明,地表水、生活饮用水等水样的加标回收率在80.7%~108%之间,相对标准偏差为3.9%~6.2%($n=6$)。该方法操作简便、灵敏度高,可满足城市水系统中四乙基铅痕量检测的要求。

关键词: 城市水系统; 四乙基铅; 固相萃取; 气相色谱; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)03-0126-05

Determination of Tetraethyl Lead in Water by SPE/GC/ICP-MS

XIN Xiao-dong¹, SUN Shao-hua¹, LIU Hong¹, LI Ang-zhen², ZHAO Qing-hua¹,
ZHANG Cheng-xiao¹, JIA Rui-bao¹

(1. Urban Water Monitoring Centre of Shandong Province, Jinan 250101, China; 2. China
Academy of Urban Planning & Design, Beijing 100037, China)

Abstract: A method for determination of tetraethyl lead concentration in water by gas chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (GC/ICP-MS) was proposed. The water samples were enriched by solid phase extraction and separated by GC, and the concentration of tetraethyl lead was determined by ICP-MS. Tetraethyl lead showed a good linear relationship with the response signal in the range of 0.05–5.00 $\mu\text{g/L}$. If 1.0 L water sample was concentrated to 5.0 mL (the concentration time was 200), the detection limit of the method was 5 ng/L. Under the optimized analytical conditions, the standard recoveries of two methods with tetraethyl lead concentrations of 5×10^{-5} mg/L and 5×10^{-4} mg/L were evaluated. The recoveries of surface water and drinking water ranged from 80.7% to

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51808512); 山东省重点研发计划项目(2020CXGC011406); 济南市水务科技项目(JNSWKJ202108); 山东省中央引导地方科技发展资金资助项目(YDZX20203700001642); 山东省自然科学基金青年基金资助项目(ZR2019QEE022); 山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07502001-007)

通信作者: 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao1968@163.com

108%, and the relative standard deviations were from 3.9% to 6.2% ($n=6$). The method is simple and sensitive, and can meet the requirements of trace detection of tetraethyl lead in urban water system.

Key words: urban water system; tetraethyl lead; solid phase extraction; gas chromatography; inductively coupled plasma mass spectrometry

四乙基铅是一种剧毒性有机金属化合物,曾作为添加剂在汽油中广泛使用。由于其剧毒性及对人体中枢神经系统的严重伤害,国家技术监督局于1999年12月28日发布了强制性国家标准《车用无铅汽油》(GB 17930—1999)。但迄今为止,仍能从一些环境水体、土壤及人体血液中检测出四乙基铅,对生态环境和人体健康存在一定危害。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中均规定了水中四乙基铅的限值。

随着仪器分析技术的不断发展,各类基于仪器分析的四乙基铅检测方法研究也取得了一些进展。目前对于四乙基铅的测定方法主要有原子吸收光谱法^[1-3]、气相色谱法^[4]、分光光度法、气相色谱/质谱法^[5-6]等。但同时存在检测灵敏度低、抗干扰能力差的缺点。我国《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6—2006)中规定了采用双硫脲分光光度法检测四乙基铅的方法,该方法存在样品前处理操作繁杂、测定结果不稳定、所用试剂氰化钾毒性大等问题。近年来,电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)被运用于金属的检测中,并展现出其优势和发展潜力^[7-10]。水中四乙基铅浓度较低,因此对水中四乙基铅的富集与纯化显得尤为重要。笔者通过全自动固相萃取仪器建立了水中四乙基铅的富集方法,采用气相色谱与电感耦合等离子体质谱联用技术实现了对水中四乙基铅的检测。该方法具有准确度高、自动化水平高、环境友好的特点,弥补了传统检测方法的缺陷,适用于地表水、生活饮用水、污水厂出水中四乙基铅浓度的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

电感耦合等离子体质谱仪(美国Perkin Elmer公司, NexIon 300x);气相色谱分离系统(美国Perkin Elmer公司, Clarus 580);超纯水机(美国Millipore公司, Milli-Q);全自动固相萃取仪(美国戴安公司, Dionex AT280)。

C18固相萃取柱[500 mg/6 mL(填料量/小柱有效容积,下同)];HLB固相萃取小柱(200 mg/6 mL);椰壳活性炭柱(1 g/6 mL);SAX柱(500 mg/3 mL);气相色谱柱(HP-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

四乙基铅标准溶液(100 mg/L,溶剂为甲醇);甲醇(色谱级);实验用水为超纯水。

1.2 样品保存与富集

用棕色玻璃瓶采集样品,采样前应先用水样荡洗采样器、容器和瓶盖2~3次,采样量应大于1 L。样品采集后尽快测定,如无法立即测定,可在0~4℃下冷藏避光保存7 d。

采用固相萃取法富集水中的四乙基铅。预先分别用5 mL纯水、5 mL甲醇依次润洗萃取柱,再用10 mL高纯水对萃取柱进行活化;然后,取1.0 L水样,以5 mL/min的流速通过活化的固相萃取柱,完成固相萃取富集;最后,用5 mL甲醇以1.0 mL/min的流速通过固相萃取柱进行洗脱,收集浓缩液并定容至5.0 mL,待测。

1.3 仪器工作条件

气相色谱条件:载气为高纯氮气(99.999%),分流比为3:1,流速为1.0 mL/min;进样量为1 μL;进样口温度为250℃;接口温度为250℃;初始温度为80℃,以10℃/min升至150℃;分析时间为7 min。

ICP-MS条件:采用标准模式;R_{sp}值为0.25;射频功率为1 350 W;模拟电压为1 000 V;脉冲电压为-1 706 V;等离子体气流量为17 L/min;雾化器流量为1.2 L/min;辅助气体流量为0.95 L/min;积分时间为250 ms;被测质量数为205;分析时间为7 min。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件优化

2.1.1 上样流速

分别配制1 000 mL浓度均为0.1 μg/L的四乙基铅纯水加标样品和铅离子纯水加标样品,进行固相萃取富集,设定上样流速分别为1、2、3、4、5、6、7、8 mL/min,结果见图1。当流速在3~5 mL/min时信号较强且稳定。为提高效率,上样流速取5 mL/min。

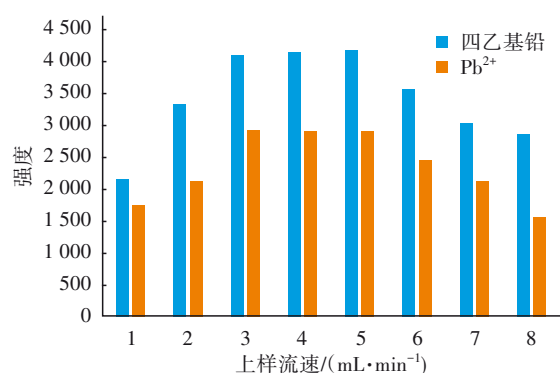


图1 上样流速对富集效果的影响

Fig.1 Influence of loading speed on enrichment effect

2.1.2 洗脱剂比选及洗脱速度优化

分别配制 1 000 mL 浓度均为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的四乙基铅纯水加标样品和铅离子纯水加标样品,进行固相萃取富集,采用不同的有机试剂进行洗脱,对比洗脱效果,结果见图2。可以看出,采用甲醇洗脱时信号最强。此外,采用甲醇作为洗脱剂,考察了不同洗脱速度(0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL/min)对富集效果的影响,结果见图3。可以看出,当洗脱速度为 1.0 mL/min 时富集效果最佳。

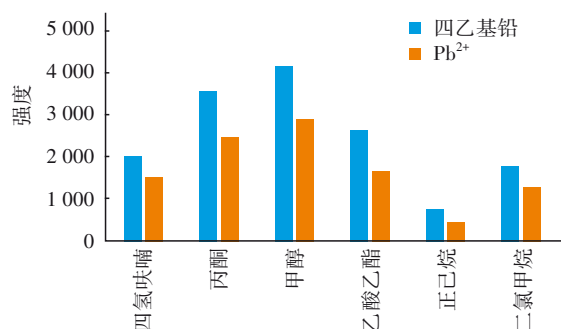


图2 洗脱剂的比选

Fig.2 Comparison and selection of eluents

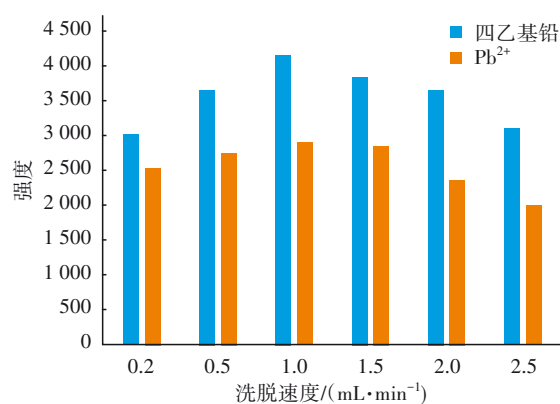


图3 洗脱速度的优化

Fig.3 Optimization of elution rates

2.1.3 洗脱剂用量的优化

按照上述实验步骤进行样品的制备和固相萃取前处理。以甲醇为洗脱剂,洗脱剂用量分别设置为 2、3、4、5、6、7、8、9、10 mL,对固相萃取柱进行洗脱,结果如图4所示。可以看出,四乙基铅和铅离子的信号强度随着洗脱剂用量的增加而增大,当洗脱剂用量 ≥ 5 mL 后信号趋于稳定。因此确定甲醇洗脱剂的最佳用量为 5 mL。

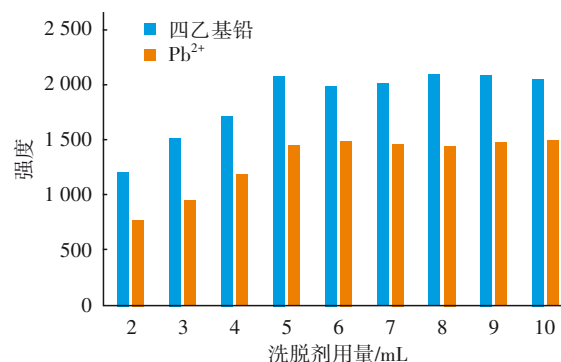


图4 洗脱剂用量的优化

Fig.4 Optimization of eluent dosage

2.1.4 样品 pH 值的影响

对于浓度均为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的四乙基铅和铅离子纯水样品,用 NaOH 和 HCl 调节 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、6.5、7.0、7.3、7.5、8.0、9.0,经固相萃取富集并测定,结果如图5所示。可以看出,在不同 pH 值下,四乙基铅和铅离子的信号强度差异较大,当 pH 值在 7~8 时,信号最强而且较为稳定。

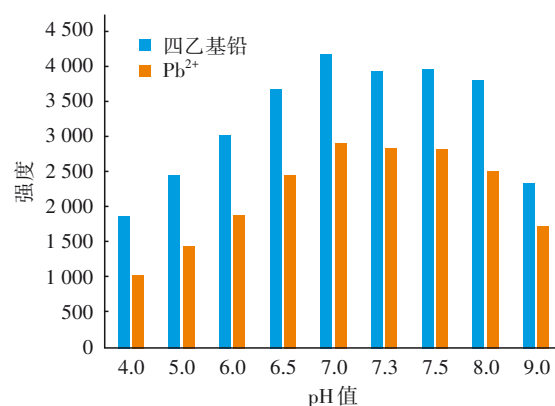


图5 样品 pH 值对测定结果的影响

Fig.5 Influence of sample pH on determination results

2.2 气相色谱条件优化

为提高待测物质的分离效果,需对气相色谱参数进行优化。主要参数包括升温程序、进样口温度和载气流速。

设定进样口温度分别为 150、180、200、220、250、280 ℃,发现在 220 ℃以上可保证气化效果。考虑到较高的进样口温度会缩短进样垫使用寿命,故选择 250 ℃作为进样口温度。

在 GC 与 ICP-MS 联用时,气相色谱的载气即氮气和 ICP-MS 的载气即氩气两者的比例会影响测定结果。因此,对气相色谱载气即氮气的流速进行了优化,最终确定氮气的最佳流速为 1.0 mL/min。

色谱柱升温程序的优化:设定初始温度为 80 ℃,分别设定不同的升温速度(5、8、10、15 ℃/min)升温至 150 ℃,综合对比出峰时间、峰型和灵敏度等因素,最终确定最佳升温速度为 10 ℃/min。

2.3 方法工作曲线的建立

配制浓度分别为 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、5.00 μg/L 的四乙基铅系列标准溶液 1 000 mL,按照上述优化的固相萃取步骤进行样品前处理,在上述仪器条件下测定,以峰面积为纵坐标(y)、浓度为横坐标(x)绘制四乙基铅的工作曲线,结果如图 6 所示。

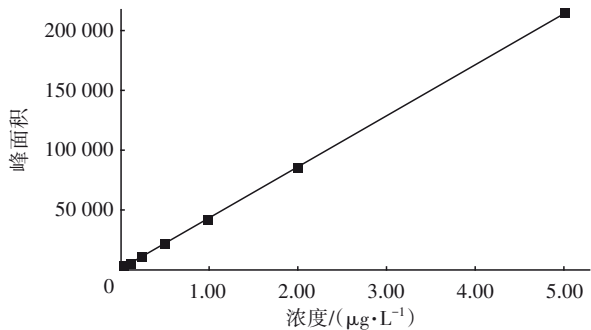


图6 四乙基铅的工作曲线

Fig.6 Working curve of tetraethyl lead

由图 6 可知,四乙基铅在 0.05 ~ 5.00 μg/L 范围内均与检测信号呈现良好的线性关系,相关系数为 0.999 3。另外,平行测定了 7 份四乙基铅的空白加标溶液(浓度均为 0.1 μg/L),根据标准偏差计算得到方法的检出限为 5 ng/L。

2.4 方法评价

用本检测方法测定了不同类型水体(地表水、污水厂出水、城市供水管网水)本底及加标样品中四乙基铅的浓度,结果如表 1 所示。水样加标回收率在 80.7%~108% 之间,相对标准偏差(RSD)为 3.9%~6.2%。上述结果表明,该方法测定水中的四乙基铅浓度是准确可行的。

表 1 水样加标实验结果(n=6)

Tab.1 Experimental results of spiked water sample (n=6)

加标浓度/ (μg·L ⁻¹)	水样类型	本底值/ (μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
0.1	地表水源水	未检出	98.4~107	4.7
	污水厂出水	0.6	84.2~90.3	6.2
	城市供水管网水	未检出	80.7~92.1	5.7
1.0	地表水源水	未检出	93.7~108	6.0
	污水厂出水	0.6	88.1~93.7	5.7
	城市供水管网水	未检出	86.5~93.4	3.9

3 方法应用

采用该方法对济南市引黄水库、山区水库、黄河水、污水厂出水和生活饮用水进行了跟踪测定,结果如表 2 所示。在引黄水库和黄河水中检出了四乙基铅;总铅浓度明显高于四乙基铅浓度,水体中的铅主要以无机铅离子的形式存在。

表 2 实际水体中四乙基铅与总铅浓度的检测结果

Tab.2 Detection results of tetraethyl lead and total lead in real water μg·L⁻¹

项目	引黄水库	山区水库	黄河水	生活饮用水	污水厂出水
四乙基铅	0.13	未检出	0.42	未检出	0.62
总铅	2.09	0.90	4.61	未检出	9.73

4 结论与展望

利用固相萃取技术富集水中的四乙基铅,优化了固相萃取条件,保证了水样富集的回收率;采用气相色谱与 ICP-MS 联用技术建立了水中四乙基铅浓度的测定方法。该方法具有操作简单、自动化水平高、准确、灵敏、环境友好等优点,适用于地表水源水、污水厂出水、供水管网水中四乙基铅浓度的测定。

水环境中金属污染物形态繁多、毒性差异较大,尤其是金属与有机物结合后,有机金属化合物毒性风险显著增大。仅针对金属总量的定量分析已无法满足新形势下水质安全保障的要求,对水中金属形态、价态的分析已成为水质安全监管的重要手段。从长远发展来看,需从样品前处理、目标物质分离与痕量检测等方面继续加强系统研究。

参考文献:

[1] 程滢,杨文武,倪刘建,等. 石墨炉原子吸收法快速

- 测定水中的四乙基铅[J]. 中国环境监测, 2009, 25(5): 42-44.
- CHENG Ying, YANG Wenwu, NI Liujiang, *et al.* Quick determination of the tetraethyl lead in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry method [J]. Environmental Monitoring in China, 2009, 25(5): 42-44 (in Chinese).
- [2] 彭利, 罗钰, 朱奕, 等. 石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 46-49.
- PENG Li, LUO Yu, ZHU Yi, *et al.* Method discussion about determination of tetraethyl lead in the environmental sample by graphite furnace atomic absorption method [J]. Environmental Monitoring in China, 2009, 25(6): 46-49 (in Chinese).
- [3] FRAGUEIRO S, LAVILLA I, BENDICHO C, *et al.* Headspace sequestration of arsine onto a Pd(II)-containing aqueous drop as a preconcentration method for electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(6): 851-855.
- [4] GÓRCEKI T, PAWLISZYN J. Determination of tetraethyllead and inorganic lead in water by solid phase microextraction/gas chromatography [J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(17): 3008-3014.
- [5] BECEIRO-GONZÁLEZ E, GUIMARAES A, ALPENDURADA M F. Optimisation of a headspace-solid-phase micro-extraction method for simultaneous determination of organometallic compounds of mercury, lead and tin in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(29): 5563-5569.
- [6] FELDMAN B J, MOGADEDDI H, OSTERLOH J D. Determination of Pb^{2+} in water by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry of tetraethyl lead formed by reaction with sodium tetraethylborate [J]. Journal of Chromatography A, 1992, 594(1/2): 275-282.
- [7] 杨正标, 陆喜红, 任兰, 等. HPLC-ICP-MS法测定地表水体中砷的形态[J]. 化学分析计量, 2015(1): 37-39.
- YANG Zhengbiao, LU Xihong, REN Lan, *et al.* Determination of arsenic species in water by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015(1): 37-39 (in Chinese).
- [8] 辛晓东, 孙韶华, 李桂芳, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定水中烷基汞[J]. 中国给水排水, 2016, 32(16): 111-114, 122.
- XIN Xiaodong, SUN Shaohua, LI Guifang, *et al.* Determination of alkyl mercury in water by HPLC-ICP-MS with solid phase extraction [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(16): 111-114, 122 (in Chinese).
- [9] 郑晨阳, 俞莎, 汤鋈, 等. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定水中铬形态[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(22): 2707-2710, 2714.
- ZHENG Chenyang, YU Sha, TANG Jun, *et al.* Determination of chromium species in water by high performance liquid chromatography inductively coupled with plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(22): 2707-2710, 2714 (in Chinese).
- [10] 杨志强, 潘青山, 俞碧清, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定水中四种形态砷[J]. 海峡科学, 2019(5): 30-32, 48.
- YANG Zhiqiang, PAN Qingshan, YU Biqing, *et al.* Determination of arsenic in water by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Straits Science, 2019(5): 30-32, 48 (in Chinese).

作者简介:辛晓东(1985-),女,山东济南人,硕士,高级工程师,主要从事水质监测方面的研究。

E-mail:xxd_03@126.com

收稿日期:2021-06-03

修回日期:2021-06-30

(编辑:刘贵春)