

顶空单液滴微萃取-气相色谱法测定水中卤代烃和烷基苯的含量

项素云, 相秉仁*

(中国药科大学分析测试中心, 南京 210009)

摘要 目的:建立顶空单液滴微萃取-气相色谱法,用于测定饮用水和地表水中3种挥发卤代烃和6种烷基苯污染物。方法:采用顶空单液滴微萃取法对水中的待测物进行提取和浓缩,进行提取条件优化后,以GC-FID进行定量测定。结果:在优化条件下,顶空单液滴微萃取法对水中卤代烃和烷基苯有显著的浓缩富集效率,该测定方法具有良好的线性($R^2 \geq 0.994$)、重复性(RSD=6.6%)和回收率(95.7%~104.2%)。结论:顶空单液滴微萃取法适合于水中有机挥发物的分析测定。

关键词 顶空单液滴微萃取;卤代烃;烷基苯;水样;含量测定

中图分类号 TQ460.72 文献标识码 A 文章编号 1000-5048(2007)04-0336-04

Determination of alkyl halides and alkyl benzenes in water sample by headspace single-drop microextraction GC

XIANG Su-yun, XIANG Bing-ren*

Center for Instrumental Analysis, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

Abstract Aim: To establish a headspace single-drop microextraction GC method for the determination of alkyl halides and alkyl benzenes in water sample. **Methods:** The target analytes were extracted and enriched by headspace single-drop microextraction with optimized parameters and then detected by GC FID. **Results:** The proposed method, using the optimized parameters, showed good linearity, repeatability and recovery with high enrichment efficiency. **Conclusion:** This method has proved to be simple and sensitive with low pollution. It could be used for the determination of organic compounds in water samples.

Key words headspace single-drop microextraction; alkyl halide; alkyl benzene; water sample; determination of content

卤代烃和烷基苯是广泛使用的农药及化工原料,均有特殊气味和较强毒性,容易对环境(尤其是水源)造成严重污染。因此,世界卫生组织、欧盟国家及中国制定的饮用水水质标准均把这类物质作为重点污染物加以控制。

水中挥发物检测的预处理方法有液液萃取、固相萃取等,但这些方法需要大量的样品或萃取溶剂,且操作繁琐,污染环境。固相微萃取作为一种较新的样品前处理技术能较好的克服上述预处理过程存在的弊端,因而在水中有有机物和中药挥发性成分的测定中有很广泛的应用^[1,2],但其存在样品过载及纤维易损等缺点而导致重复性不好,且成本

较高。顶空单液滴微萃取可将目标物的萃取、纯化、浓缩集中在一步操作中完成,且萃取过程仅需要极少量的有机溶剂(数微升),其操作简便,快速,灵敏度高,因此其可作为一种理想的方法应用于水中有害挥发性组分的检测^[3-7]。文献报道的测定水中卤代烃和烷基苯类的方法一般为固相微萃取或者吹扫捕集气相色谱法^[8,9],这些方法对仪器要求高,分析成本也较高。本文旨在建立顶空单液滴微萃取的方法,利用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)测定水中微量挥发物的含量。本方法的建立不仅为水中有机挥发物的检测提供了新的手段,而且拓展了FID的应用范围。

1 实验部分

1.1 材料

HP GC-5890 气相色谱仪, FID 检测器, N2000 色谱工作站, HJ-2(A) 磁力加热搅拌器(带温控), Hamilton 10 μL 气相微量进样器, 10 mL 橡皮塞密封玻璃瓶。

正己烷、二甲基亚砜、苯甲醇均为 GC 色谱纯(上海国药集团化学试剂有限公司); 其他试剂均为市售分析纯。

1.2 色谱条件

色谱柱: Alltech (30 mm $\times$ 0.53 mm, 0.5 μm)。程序升温条件: 初始柱温 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min, 然后以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 200 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 15 min。进样口温度: 220 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 分流比 1:10; 载气流速: 1.6 mL/min。

1.3 溶液的配制

取上述卤代烃和烷基苯适量, 配制成各卤代烃浓度为 10 mg/L、各烷基苯浓度为 1 mg/L 的混合标准品溶液, 冷藏备用。实验样品为自来水、湖水。

1.4 样品预处理

取待测水溶液 5 mL, 置 10 mL 具塞玻璃瓶中, 用气相微量进样器取苯甲醇(含 0.5 mg/mL 环己烷, 内标) 2 μL , 将气相微量进样器插入玻璃瓶, 在针尖离液面 1 cm 处将溶剂推出使之形成液滴悬挂在针尖。开启磁力搅拌器, 在室温(20 $^{\circ}\text{C}$) 800 r/min 转速下提取 7 min, 然后抽回提取溶剂 1 μL , 注入气相色谱仪分析, 各组分色谱峰分离良好(图 1)。

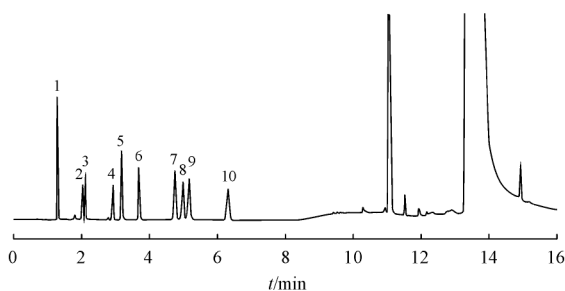


Fig.1 Typical chromatogram of cyclohexane (IS, 1); dichloromethane (2); benzene (3); chloroform (4); toluene (5); 1,2-dichloroethane (6); ethylbenzene (7); *p*-xylene (8); *m*-xylene (9); *o*-xylene (10)

2 结果与讨论

2.1 提取条件的选择

2.1.1 提取溶剂 顶空单液滴微萃取一般要求提取溶剂对待测样品没有干扰, 且有较好的提取效率, 同时要求挥发性小, 从而保证有足够量用于进样分析。本文考察了不同极性的提取溶剂正己烷、苯甲醇、二甲基亚砜(DMSO), 结果表明, 正己烷和苯甲醇提取效率优于 DMSO, 由于正己烷溶剂峰出峰较早, 对待测样品时有干扰, 且较苯甲醇易挥发, 故最终确定提取溶剂为苯甲醇。

2.1.2 提取溶剂体积 提取溶剂体积的大小对顶空单液滴微萃取的提取效率和提取时间有影响, 如果液滴的量太小无法提取出足够的待测物; 如果量太大则需要较长的平衡时间, 同时液滴过大时不易悬挂在针尖, 稍有扰动就会造成液滴滴落。本文考察了 1, 1.5, 2, 3 μL 的苯甲醇作为提取溶剂, 在 600 r/min 转速下提取 5 min, 最后将单液滴吸回进样针, 记录待测物的峰面积。结果(图 2)表明: 提取溶剂对待测组分的提取率随其体积增大而增大。但由于 3 μL 提取溶剂易从针尖滴落, 最终选择溶剂体积为 2 μL , 以保证有较高的提取率及稳定性。

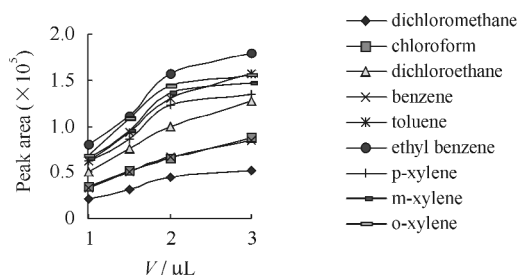


Fig.2 Effect of drop volume on the extraction efficiency

Experimental conditions: 500 $\mu\text{g/L}$ of alkyl halide compounds and 50 $\mu\text{g/L}$ of alkyl benzene compounds concentration level; phenylmethanol as organic solvent; 600 r/min stirring rate; 5 min extraction time

2.1.3 搅拌速率 搅拌速度影响提取达到平衡的时间, 搅拌可加快提取平衡, 缩短提取时间, 但过高的搅拌速度会损害液滴的稳定性。文中考察了搅拌速率分别为 400, 600, 800, 1 000 r/min 时各待测组分的提取效率。结果(图 3)表明, 搅拌速率为 800 r/min 时有理想的提取效率, 而增大至 1 000 r/min 时, 液滴不稳定极易滴落。

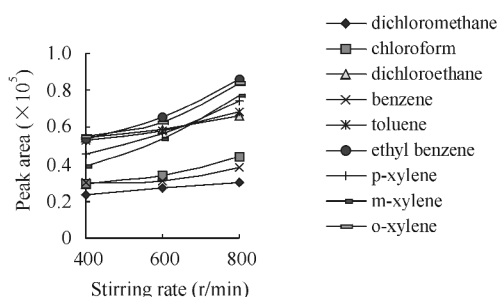


Fig. 3 Effect of stirring rate on the extraction efficiency

Experimental conditions: 500 $\mu\text{g L}$ of alkyl halide compounds and 50 $\mu\text{g L}$ of alkyl benzene compounds concentration level; 2 μL phenylmethanol (solvent); 5 min extraction time

2.1.4 提取时间 提取时间的选择取决于温度、待测组分在提取溶剂和水样中的平衡时间以及液滴的附着时间,在室温下考察了提取时间和提取效率的关系。结果显示:在提取了 7 min 之后,各待测组分在提取溶剂和水相间的分布基本达到平衡,因此最后确定的提取时间为 7 min(图 4)。本文在提取条件考察过程中先确定其他条件,最后确定提取时间,以确保各待测组分在提取结束时在两相间达到平衡,而使该方法有良好的重复性。

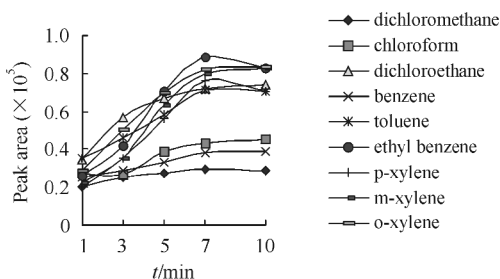


Fig. 4 Effect of extraction time on the extraction efficiency

Other experimental conditions: 500 $\mu\text{g L}$ of alkyl halide compounds and 50 $\mu\text{g L}$ of alkyl benzene compounds concentration level; 2 μL phenylmethanol (solvent); 800 r/min stirring rate

最终确定的提取条件为:以苯甲醇 2 μL 为提取溶剂,在 800 r/min 的搅拌速率下提取 7 min 后进行色谱分析。

2.2 方法学验证

配制 7 个不同浓度的含 9 种有机挥发物的标准混合液,每个浓度点平行提取 3 份,在上述最佳条件下富集检测,而后进行气相色谱分析,以待测组分峰面积与内标峰面积的比值对样品浓度做回归,线性良好。配制中间浓度的标准混合液 6 份,平行操作,计算精密度,结果表明该法重现性良好。以信噪比为 3 计算各组分经顶空单液滴微萃取后

的检测限(由于提取溶剂在甲苯出峰处有很小的干扰,甲苯的检测限未能计算)。以同一浓度样品经顶空单液滴微萃取后所得色谱信号与水样直接进样所得信号的比值为富集因子,考察该预处理方法对各组分的提取效率,结果见表 1。

Tab. 1 Main method parameters of the optimized headspace SDME for alkyl halide and alkyl benzene compounds in water samples

Analyte	R^2 ^a	RSD ^b (%)	LOD ($\mu\text{g L}$)	Enrichment factor ^c ($\bar{x} \pm s$)
Dichloromethane	0.995	3.3	3.4	26 $\pm$ 1.0
Chloroform	0.994	6.6	3.5	45 $\pm$ 1.1
Dichloroethane	0.998	6.4	2.1	36 $\pm$ 0.7
Benzene	0.999	5.3	0.6	78 $\pm$ 1.1
Toluene	0.999	2.4	-	132 $\pm$ 2.5
Ethyl benzene	0.998	4.4	0.3	141 $\pm$ 2.1
p-Xylene	0.999	2.6	0.3	124 $\pm$ 1.9
m-Xylene	0.998	5.0	0.3	118 $\pm$ 1.4
o-Xylene	0.999	5.1	0.4	130 $\pm$ 2.3

^aLinearity range 10 ~ 1 000 $\mu\text{g L}$ for alkyl halide compounds and 1 ~ 100 $\mu\text{g L}$ for alkyl benzene compounds (number of calibration points = 7);

^bReproducibility expressed as RSD(%), mean value for 6 replicates at 100 $\mu\text{g L}$ of alkyl halide compounds and 10 $\mu\text{g L}$ of alkyl benzene compounds concentration level; ^cEnrichment factor by headspace SDME calculated by the signal obtained after headspace SDME compared with that of direct injection(at 1 000 $\mu\text{g L}$ of alkyl halide compounds and 100 $\mu\text{g L}$ of alkyl benzene compounds concentration level for 6 replicates)

以取自南京自来水公司某处供水点的水样为基体测定该方法的回收率,结果如表 2。

Tab. 2 Recovery of alkyl halide and alkyl benzene in nature water samples ($\bar{x} \pm s$, $n = 5$)

Analyte	Matrix conc. ($\mu\text{g L}$)	Added ($\mu\text{g L}$)	Found ($\mu\text{g L}$)	Recovery (%)
Dichloromethane	-	108	103.4	95.7 $\pm$ 4.4
Chloroform	-	110	106.4	96.7 $\pm$ 7.4
Dichloroethane	-	98	100.4	102.4 $\pm$ 2.7
Benzene	-	9.6	10.0	104.2 $\pm$ 4.5
Toluene	-	10.2	10.2	100.0 $\pm$ 2.9
Ethyl benzene	1.1	10.8	11.1	102.8 $\pm$ 6.7
p-Xylene	-	9.6	9.8	102.1 $\pm$ 5.9
m-Xylene	-	10.6	10.2	96.2 $\pm$ 5.1
o-Xylene	-	10.8	10.6	98.1 $\pm$ 3.8

2.3 实际水样分析

取南京自来水公司 3 处供水点水样及湖水样,按上文所述处理分析,测定 9 种挥发物的含量,结果表明 3 处自来水样品都符合饮用水水质标准对这 9 种物质的规定,而在湖水样中检测到了若干种污染物,表明湖水受到了一定的污染(表 3)。

Tab.3 Determination results of alkylhalides and alkylbenzenes ($\mu\text{g L}$) in nature water samples

Analyte	Tap water 1	Tap water 2	Tap water 3	Lake water
Dichloromethane	-	-	-	-
Chloroform	-	11.2	-	12.3
Dichloroethane	-	-	-	-
Benzene	-	-	-	-
Toluene	-	-	-	7.9
Ethyl benzene	1.1	-	-	6
<i>p</i> -Xylene	-	-	-	-
<i>m</i> -Xylene	-	-	-	-
<i>o</i> -Xylene	-	-	-	4.3

-; Not detected

3 讨 论

国内外文献中对水中卤代烃和烷基苯的分析常用顶空固相微萃取或者吹扫捕集气相色谱法。本文将具有高富集效率的顶空单液滴微萃取用于水中微量卤代烃和烷基苯的测定,实现了普通 GC-FID 对这两类有机挥发物的微量分析。与其他常用方法相比,本方法所需设备简单,成本低廉,操作方便,污染小,灵敏度高。

参 考 文 献

[1] 栾天罡(Luan TG),蓝崇钰(Lan CY),周化立(Zhou HL),等. 自动固相微萃取与气相色谱联用测定水中二氯二苯三氯乙烷

[J]. 分析化学(Chin J Anal Chem), 2004, 32(4): 500-502.

[2] 黎维勇(Li WY),吴波(Wu B),宋波(Song B). 固相微萃取-气相色谱法测定大蒜素注射液的含量[J]. 中国药科大学学报(J China Pharm Univ), 2005, 36(1): 90-91.

[3] Vidal L, Canals A, Kalogerakis N, et al. Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples [J]. J Chromatogr A, 2005, 1 089(1-2): 25-30.

[4] 叶 烨(Ye Y),相秉仁(Xiang BR),项素云(Xiang SY). 单液滴微萃取技术及其在色谱分析中的应用[J]. 药学进展(Prog Pharm Sci), 2006, 30(3): 109-113.

[5] Deng C, Li N, Wang L, et al. Development of gas chromatography-mass spectrometry following headspace single-drop microextraction and simultaneous derivatization for fast determination of short-chain aliphatic amines in water samples[J]. J Chromatogr A, 2006, 1 131(1-2): 45-50.

[6] Pranaityte B, Jermak S, Naujalis E, et al. Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction [J]. Microchem J, 2007, 86(1): 48-52.

[7] Vidal L, Psillakis E, Domini C, et al. An ionic liquid as a solvent for headspace single drop microextraction of chlorobenzenes from water samples[J]. Anal Chim Acta, 2007, 584(1): 189-195.

[8] 华树岸(Hua SA),黄秋艳(Huang QY),李志涛(Li ZT),等. 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定城市饮用水中苯系物[J]. 光谱实验室(Chin J Spectrosc Lab), 2005, 22(3): 641-644.

[9] 朱熔钢(Zhu RG),余定学(Yu DX),王 欣(Wang X),等. 顶空固相微萃取法测定饮用水中的氯仿、四氯化碳[J]. 云南大学学报(J Yunnan Univ), 2001, 23(3): 209-212.

《中国天然药物》是由中国药科大学与中国药学会共同主办的国家级药学学术期刊,以报道来自天然产物的活性化合物的发现与改造及其药效与药理作用机制为重点,是具有我国独特优势的中药、草药、海洋药物等进行国内外学术交流的重要窗口。本刊辟有思路与方法、综述、论文、简报、技术交流、快报、药事法规等栏目;登载中药学、天然药物化学、药剂学、药物分析学、药理学等相关学科的研究原著。

据最新《2007 版中国期刊引证报告》统计,本刊 2006 年影响因子高达 0.957。目前本刊已被国际 15 个权威数据库收录为来源期刊——9 大网络数据库为:BIOSIS Previews, BIOSIS Toxicology, CAB ABSTRACTS, EMBASE, EMBASE Alert, Global Health, IPA, IPA Toxicology, SCOPUS; 6 大印刷版文摘检索系统为:BA《生物学文摘》、CA《美国化学文摘》、Excerpta Medica《荷兰医学文摘》、IPA《国际药文学文摘》、AJ《俄罗斯文摘》、Index Copernicus《哥白尼索引》。自 2008 年起,世界最大出版公司爱思唯尔(Elsevier)公司将基于全球 100 万 Science Director 数据库用户,与印刷版同步,在国际出版发行《中国天然药物》全英文网络版。

《中国天然药物》为双月刊,80 页,铜版纸印刷,逢单月 20 日出版。国内定价每期 15 元,全年 90 元。

地 址:南京市童家巷 24 号《中国天然药物》编辑部

邮 编:210009

电 话:025-83271565 8

传 真:025-83271229

电子信箱:zgtryw@sohu.com, zgtryw@cpu.edu.cn

http: zgtr.chinajournal.net.cn