

吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中松节油

张建萍, 唐红卫, 谢争, 沈燕军
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 采用吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中松节油, 优化了试验条件。方法在 $0 \mu\text{g/L} \sim 625 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 0.006 mg/L , 标准样品测定的相对标准偏差为 3.4% , 实际样品的加标回收率为 $88.0\% \sim 110\%$ 。

关键词: 松节油; 气相色谱法; 吹扫捕集; 水质

中图分类号: O657.7¹ 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)06-0045-02

Detemination of Turpentine in Water by GC with Purge and Trap

ZHANG Jian-ping TANG Hong-wei XIE Zheng SHEN Yan-jun
(Shanghai Environment Monitoring Center, Shanghai 200030 China)

Abstract A method was established to determine turpentine in water with purge and trap by gas chromatography. The test conditions were optimized to obtain following results: good linearity from $0 \mu\text{g/L}$ to $625 \mu\text{g/L}$; the limits of detection at 0.006 mg/L ; the RSD of standard samples at 3.4% ; the recoveries of practical samples from 88.0% to 110% .

Key words Turpentine; GC; Purge and trap; Water quality

松节油是透明无色有芳香味的液体, 主要成分是 α -蒎烯、 β -蒎烯、水芹烯等单萜烯和长叶烯、石竹烯等倍半萜烯的混合物, 对人体有一定危害, 高浓度的松节油甚至会引起心肌损害而猝死^[1-2]。松节油的测定目前常用二硫化碳振荡萃取浓缩、气相色谱分析^[3], 操作较复杂, 且二硫化碳毒性较大。今采用吹扫捕集 - 气相色谱法测定水中松节油, 方法简便灵敏, 毒性小, 适用于地表水及生活饮用水中松节油的测定。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890型气相色谱仪, 配氢火焰离子检测器(FID), 美国 Agilent 仪器公司; DM-624 毛细管色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 3 \mu\text{m}$); OI 4660 型吹扫捕集仪, OI 4550 型自动进样仪, 美国 Analytical 公司。松节油标准样品 (B7010218 0.5 g/L , 甲醇溶剂), 美国 AccuStandard 公司。

1.2 分析条件

吹扫条件: 吹扫时间 11 min , 干吹时间 2 min ,

解析温度 $190 \text{ }^\circ\text{C}$; 烘培温度 $240 \text{ }^\circ\text{C}$; 烘培时间 12 min , 脱附时间 0.50 min 。

色谱条件: 采用不分流模式; 进样口温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 检测器温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 柱升温程序为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 $3.8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 1 min), 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 5 min), 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 1 min), 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 3 min); 检测器温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 氢气流量 30 mL/min , 空气流量 300 mL/min , 载气流量 7.6 mL/min 。

1.3 样品测定

在自动进样仪上设定取样体积为 10 mL , 在吹扫捕集仪中选用 25 mL 吹扫管浓缩样品后进入气相色谱仪, 经 DM-624 毛细管柱分离, FID 检测, 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 预处理方法的选择

收稿日期: 2008-04-25 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 张建萍 (1965-), 女, 上海人, 工程师, 大学, 从事环境监测工作。

传统方法采用二硫化碳振荡浓缩萃取样品, 预处理过程繁琐, 易造成目标化合物损失, 且二硫化碳有刺激性气味, 易造成实验室空气污染。该方法改用吹扫捕集^[4]浓缩样品, 有效解决了上述问题。

2.2 水样保存

松节油在酸性条件下会发生氧化作用而生成游离酸。因此, 样品采集后应在中性或偏碱性 (pH 值 ≈ 9) 条件下保存于棕色瓶中, 并于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏, 在 7 d 内完成测定。

2.3 校准曲线

用蒸馏水配制 $0\text{ }\mu\text{g/L}$ ~ $625\text{ }\mu\text{g/L}$ 松节油标准溶液系列, 在上述色谱条件下测定, 以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制校准曲线, 回归方程为 $Y = 0.008X - 0.31$, 相关系数 $r = 0.9998$ 。

松节油标准样品色谱峰见图 1, 保留时间 8.60 min ~ 15.02 min 为松节油的特征峰范围。

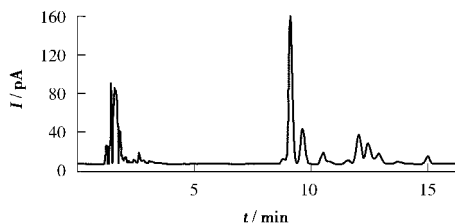


图 1 松节油标准样品色谱峰

2.4 方法检出限

用该方法测定 7 个 $62.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 松节油标准样品, 标准偏差 $s = 0.0021\text{ mg/L}$, 按 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限为 0.006 mg/L 。

2.5 精密度试验^[5]

用该方法测定 8 个 0.250 mg/L 松节油标准样

品, 相对标准偏差为 3.4%。

2.6 加标回收试验

分别对地表水和饮用水样品作加标回收试验, 回收率为 88.0%~110%。实际样品测定条件应与标准样品的色谱、吹扫条件保持一致。

2.7 干扰试验

选择与松节油相近的苯系物作干扰试验。将苯系物加入松节油标准样品中测定, 结果两者出峰分离良好, 苯系物的存在对松节油的测定不构成干扰。当实际水样在 8.60 min ~ 15.02 min 之间有其他干扰峰存在时, 可能会导致定量结果不准确。

3 结语

采用吹扫捕集-气相色谱法测定水中松节油, 用全自动吹扫捕集仪代替人工萃取, 前处理简单, 节约了分析时间, 避免了有毒试剂二硫化碳的使用, 提高了操作安全性。方法简便快速, 灵敏度高, 精密度与准确度均符合要求, 适用于地表水及生活饮用水中松节油的测定。

[参考文献]

- [1] 杜伟佳, 黄敏之. 一起松节油中毒死亡事故调查 [J]. 中国职业医学, 2006(6): 486
- [2] 古研, 毕良武, 赵振东, 等. 松节油标准样品的制备及特征组份研究 [J]. 生物质化学工程, 2006(6): 1-5.
- [3] 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督司. 生活饮用水卫生规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001
- [4] 顾海东. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中挥发性卤代烃和氯苯 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(6): 26-28
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [14] CHEN M L, ZOU A M, WANG J H. Hydride generation-atomic fluorescence spectrometric determination of cadmium in pure copper [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(9): 1339-1342
- [15] LIAO M X, DENG T L. Arsenic species analysis in porewaters and sediments using hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Environmental Sciences 2006(18): 995-999
- [16] 张景东, 李俊伟, 杨长强. 氢化物发生原子荧光法测定土壤中铅镉砷 3 种有害重金属 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2007, 23(1): 46-48.

(上接第 42 页)

- [11] FAOUZIA E H, ANGEL M R, GUARDIA M D L. Determination of total arsenic in soft drinks by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Chemistry, 2007, 105(3): 1195-1200
- [12] 吴辉, 卢胜利, 孙艳丽, 等. 水样品中汞砷联合测定的研究——氢化物发生原子荧光光谱法 [J]. 中国环境监测, 2000, 16(2): 34-37.
- [13] MATOSREYES M N, LUISA C M, CAMPOS R C, et al. Non-chronatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction [J]. Talanta, 2008, 75(3): 811-816