

· 监测技术 ·

固相微萃取 - 气相色谱法测定生活污水中壬基酚

赵铖铖, 王欣泽, 鲁佳铭, 孔海南

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 采用固相微萃取 - 气相色谱法测定生活污水中的壬基酚, 优化了萃取纤维涂层材料、萃取时间与温度、解析时间与温度、盐度、pH 值、搅拌速度等试验参数。方法在 0.001 mg/L ~ 1.00 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.000 6 mg/L, 标准溶液平行测定的 RSD 为 7.6%, 生活污水加标回收率为 42.7% ~ 74.0%。

关键词: 壬基酚; 固相微萃取; 气相色谱法; 生活污水

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)05-0039-03

Determination of Nonylphenols in Domestic Sewerage by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography

ZHAO Cheng-cheng, WANG Xin-ze, LU Jia-ming, KONG Hai-nan

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A method of gas chromatography with solid phase microextraction was applied for determination of nonylphenols in domestic sewerage. Test parameters were optimized such as fiber coating, extraction time and temperature, desorption time and temperature, salinity, pH as well as stirring speed to produce following results: good linearity in the range from 0.001 mg/L to 1.00 mg/L and the detective limits 0.000 6 mg/L; The RSD of standard solution parallel samples 7.6%. The recoveries of domestic sewerage from 42.7% to 74.0%.

Key words: Nonylphenols; Solid phase microextraction; Gas chromatography; Domestic sewerage

壬基酚 (Nonyl Phenol, NP) 是环境内分泌干扰物的一种, 具有雌激素效应, 能够干扰野生动物和人类的内分泌系统, 导致生殖系统异常^[1-2]。有研究表明, 当水体中壬基酚的质量浓度达到 10 μg/L 时, 虹鳟会发生生殖异常^[3]。污水中的壬基酚主要来自壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOS) 的分解过程, NPEOS 是人们日常生活和工业生产中广泛应用的一种非离子表面活性剂, 使用后大量排入城市污水处理系统。目前, 水体中的壬基酚污染越来越严重, 污水中壬基酚的监测与去除已成为亟需解决的问题^[4]。

污水中的壬基酚大多为痕量级, 在污水处理厂存在着生物吸附和生物降解等过程^[5]。污水中壬基酚的前处理手段主要有液液萃取和固相萃取, 前者有机溶剂消耗量大, 后者耗时长。固相微萃取 (SPME) 集萃取、浓缩、解吸、进样于一体^[6-7], 操作简便, 易与其他分析仪器联用^[8-9]。今采用固相

微萃取 - 气相色谱法 (SPME - GC) 测定生活污水中壬基酚, 取得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC 2010 型气相色谱仪, 配 FD 检测器, 日本岛津公司; 固相微萃取装置、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 涂层萃取纤维、聚丙烯酸酯 (PA) 涂层萃取纤维 (涂层厚度 85 μm), 美国 Supelco 公司; 恒温磁力搅拌器, 上海市仪器实验厂; 玻璃纤维, 上海半岛实业有限公司。

壬基酚混合物, 上海晶纯试剂有限公司;

收稿日期: 2009 - 03 - 25; 修订日期: 2009 - 07 - 30

基金项目: “十五”重大科技专项基金资助项目 (2002AA601021)

作者简介: 赵铖铖 (1984—), 女, 内蒙古昭乌达盟人, 在读研究生, 研究方向为污水中内分泌干扰物的分析与去除。

1 000 mg/L 壬基酚标准储备液,用甲醇配制,于 4 黑暗处保存,使用时用去离子水逐级稀释;甲醇(色谱纯),上海凌峰试剂有限公司;NaCl、HCl(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器分析条件

DB - 5 型毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm); 进样口温度 280 ; 升温程序为 80 保持 2 min, 以 10 /min 升至 280 ; 载气为高纯氮气, 压力 130.5 kPa, 流量 1.71 mL/min; 分流比 1:2。

1.3 水样采集与保存

污水样品取自上海闵行水质净化厂,置于用甲醇洗涤的 1 000 mL 棕色玻璃瓶中,于 4 遮光保存。测定前用 0.22 μm 玻璃纤维过滤,去除悬浮杂质。

1.4 试验方法

在 100 mL 棕色萃取瓶中加入微型磁转子、100 mL 水样和 NaCl,用带有孔盖和聚四氟乙烯隔垫的顶盖封好,插入 SPME 萃取头,保持萃取头完全浸入水中,在一定温度下电磁搅拌萃取一段时间,然后将萃取头迅速转移至 GC 进样口,解析后色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 壬基酚的定性与定量

壬基酚混合物具有多种异构体,在上述色谱条件下,其保留时间为 14.0 min ~ 15.0 min。根据保留时间和峰形定性,峰面积积分定量。针对可能出现的保留时间漂移、积分阈值设定不一致等问题,以灭蚊灵为内标物,采用内标法定量,公式为:

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{f_i A_i}{f_s A_s}$$

式中: m_i 为 NP 质量; m_s 为灭蚊灵质量; f_i 为校正因子; f_s 为内标物校正因子,内标法中以内标物为基准, $f_s = 1$; A_i 为 NP 峰面积; A_s 为灭蚊灵峰面积。

该试验采用简化内标法,在一定试验条件下, m_i 与 A_i/A_s 成正比。用 NP 纯品配置一系列已知质量浓度的标准溶液,测出 A_i/A_s , 绘制 $A_i/A_s - m$ 或 $A_i/A_s -$ 标准曲线。测定样品时,加入相同质量的灭蚊灵,由 $A_{i(样)}/A_s$ 即可从标准曲线上查得待测组分含量。1.00 mg/L 壬基酚混合物标准气相色谱峰见图 1。

2.2 萃取涂层的选择

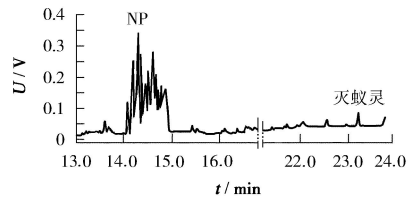


图 1 壬基酚混合物标准气相色谱峰

分别采用涂层厚度为 7 μm 的 PDMS 和涂层厚度为 85 μm 的 PA 固相微萃取头比较试验,结果表明,在相同萃取条件下,后者的萃取量(以峰面积计算)比前者大,前者的萃取率只有后者的 75.9%。因此,该试验选择 85 μm 的 PA 萃取头。

2.3 萃取条件优化

2.3.1 萃取时间的选择

萃取过程为分析物在水相与萃取纤维涂层之间的分配过程,达到分配平衡时萃取量最大。保持其他萃取条件不变,考察了萃取时间在 10 min ~ 60 min 范围内的萃取效果,结果表明,壬基酚的萃取量在 10 min ~ 40 min 范围内随萃取时间延长明显增加,40 min 时基本达到平衡,为 60 min 吸附量的 99% 以上。因此,该试验选择萃取时间为 40 min。萃取时间对萃取效果的影响见图 2。

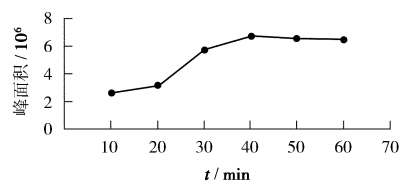


图 2 萃取时间对萃取效果的影响

2.3.2 解析温度与时间的选择

气相色谱分析过程中,分析物的解析量受解析温度与时间的影响。在相同温度下,待测组分解析完全程度与解析时间直接相关。解析不完全会影响方法灵敏度,污染后续样品,但长时间高温解析又会缩短萃取纤维的寿命。试验在 280 条件下解析 5 min,再将该萃取纤维第二次热解析,未见色谱峰出现,表明此时已解析完全。因此,该试验选择解析温度为 280 ,解析时间为 5 min。

2.3.3 萃取温度的影响

不同萃取温度对萃取效果存在一定影响。温度升高,分析物的扩散系数增大,扩散速度也随之加快;但升温同时又使分析物的分配系数减小,在

固相的吸附量降低。保持其他萃取条件不变,改变萃取温度,考察对萃取效果的影响,结果表明,壬基酚在 40 °C 萃取时效果最佳。萃取温度对萃取效果的影响见图 3。

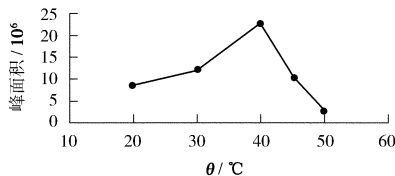


图 3 萃取温度对萃取效果的影响

2.3.4 盐度的影响

不同离子强度也是影响萃取效果的重要因素。无机盐离子浓度增加时,由于盐析效应可降低分析物在水中的溶解性,从而提高萃取效率。而分析物与溶液中的盐存在静电作用,会减弱分析物从液相向气相扩散的能力。另外,溶液中的离子会改变萃取纤维表面液膜的物理性质,减弱其吸附能力。保持其他萃取条件不变,采用 NaCl 调节萃取溶液的离子强度,考察对萃取效果的影响,结果表明,当 NaCl 质量浓度为 100 g/L 时,萃取量最大。盐度对萃取效果的影响见图 4。

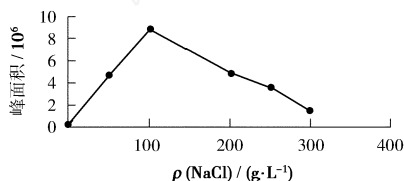


图 4 盐度对萃取效果的影响

2.3.5 pH 值的影响

壬基酚的解离常数为 $10.2^{[5]}$, 在 pH 值较低的情况下,解离程度降低,更易以分子形式存在,也更易被吸附。保持其他萃取条件不变,考察了 pH 值在 2~8 范围内对萃取效果的影响,结果表明,pH 值越低,萃取量越大,该试验选择 pH 值为 4。pH 值对萃取效果的影响见图 5。

2.3.6 搅拌速度的影响

搅拌效率是影响分析速度的重要因素。在不搅拌和搅拌不足的情况下,萃取纤维表面会形成一层静态水膜,分析物在液相中的扩散速度较慢,导致萃取时间很长。通过磁力搅拌,分析物更易被萃

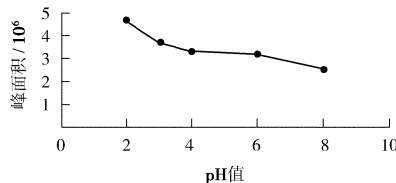


图 5 pH 值对萃取效果的影响

取纤维表面吸附,加快传质过程,缩短平衡时间。该试验选择搅拌速度为 1 000 r/min,此时萃取效率最高,重现性好。

2.4 方法线性、检出限与精密度

用该方法测定 0.001 mg/L ~ 1.00 mg/L 壬基酚标准溶液系列,线性良好,相关系数 $r=0.9965$ 。以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 确定方法检出限为 0.0006 mg/L。5 次平行试验的相对标准偏差为 7.6%。

2.5 污水样品测定与加标回收试验

用该方法平行测定上海闵行水质净化厂二沉池出水,并做加标回收试验,结果见表 1。

表 1 污水样品测定与加标回收试验结果 ($n=5$)

样品	1	2	3	4	5
测定值 / (mg · L ⁻¹)	0.100	0.060	0.060	0.080	0.100
加标量 / (mg · L ⁻¹)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
加标后测定值 / (mg · L ⁻¹)	0.740	0.850	0.980	1.03	1.21
回收率 / %	42.7	52.7	61.3	63.3	74.0

3 结语

采用固相微萃取 - 气相色谱法测定水中壬基酚,方法简便、快速,灵敏度高,精密度好,适用于生活污水中壬基酚的快速测定。

[参考文献]

- [1] ROU TLEDGE E J, SUMPTER J P. Structural features of alkyl-phenolic chemicals associated with estrogenic activity[J]. J Biol Chem, 1997, 272 (6): 3280 - 3288.
- [2] SUNG H H, YE Y Z. Effect of nonylphenol on giant freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) via oral treatment: Toxicity and messenger RNA expression of hemocyte genes[J]. Aquatic Toxicology, 2009, 91 (3): 270 - 277.
- [3] JOBL NG S, SUMPTER J P. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes[J]. Aquatic Toxicology, 1993, 27 (3 - 4): 361 - 372.

(下转第 48 页)

2.3 热解析方法比较

外置式热解吸进样方法分为热解吸后手工进样和热解析直接进样两种。前者用热解吸仪将 Tenax-TA 吸附管采集的气样解吸至 100 mL 注射器内,于 60 保持平衡,再取 1 mL 注入气相色谱仪分析。其缺点为: 进样体积只有解吸体积的 1%,灵敏度较低,解吸过程繁琐,重复性差,产生的仪器误差较大; 针筒处于低温,有冷点,会产生不可逆吸附,造成测定值偏低(尤其是高沸点化合物); 储样的注射针筒、针头等密封不严会导致样品泄漏,使测定值偏低,且样品无法长时间保存;

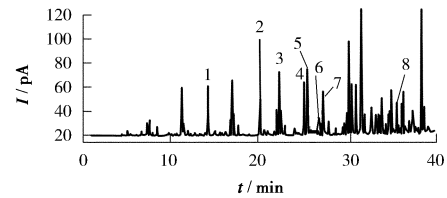
人工进样会导致数据重现性较差,解吸效率欠佳,误差较大。国内有一些厂家推出了不同型号的解吸仪^[3-4],但解吸效率均欠佳。后者采用直接进样,虽然能弥补上述缺点,但步骤较多,且管路外置于空气中,解吸后部分样品在进样过程中被空气冷凝,造成解吸效率低,难以得到完整、有代表性的谱图。

该试验采用的内置式热解吸装置与二次热解吸原理^[5]不同,无需过多繁琐的操作步骤,不需冷阱,热解吸端直接安装于气相色谱仪进样口处。样品采集后,安装 Tenax-TA 吸附管,并连接气相色谱仪毛细管柱,加热,使有机蒸气从吸附剂上解吸,由电脑程序自动控制其随载气转移进入毛细管柱,为一级热解吸结构。该装置具有极高的分辨率,解吸效率高,样品残留少,步骤简便,避免了手工操作产生的误差。

2.4 实际样品分析

室内空气样品成分复杂,尤其是装修后,各组份在谱图上难以鉴别。某书店室内空气样品色谱

峰见图 2,图中各组份分离效果较好,保留时间相近峰的分辨率较高,峰形良好,无明显拖尾现象。



1—苯; 2—甲苯; 3—乙酸丁酯; 4—乙苯; 5—对(间)二甲苯;
6—苯乙烯; 7—邻二甲苯; 8—正十一烷。

图 2 实际样品气相色谱峰

3 结语

采用内置式热解吸装置与气相色谱仪联用检测室内空气中 TVOC,省略了手工操作步骤,解吸、进样皆由电脑程序控制,减少了误差,方法精密、准确度良好,适用于室内空气中低浓度挥发性有机物的检测。

[参考文献]

- [1] 封跃鹏. 室内空气中 TVOC 的分析测试技术 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(1): 16-18.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中华人民共和国建设部. GB 50325-2001 民用建筑工程室内环境污染控制规范(2006年版) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 谭培功, 于彦斌. 热脱附气相色谱-质谱联用定性定量分析气体中的亚磷酸三甲酯 [J]. 分析化学, 1996, 24(1): 116-118.
- [4] 何大森, 赵雷洪, 许峰. 大气有机物预浓缩用吸附剂富集特性的气相色谱法研究 [J]. 色谱, 1997, 15(4): 274-277.
- [5] 陈云霞, 梁冰, 王国俊. 吸附浓缩-热脱附技术进展 [J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(1): 9-14.

(上接第 41 页)

- [4] 翟洪艳, 于泳, 孙红文. 壬基酚在海河沉积物中的耗氧和厌氧降解 [J]. 环境化学, 2007, 26(6): 725-729.
- [5] LIU Z H, KANJO Y, MIZUTANI S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review [J]. Science of the Total Environment, 2009 (407): 731-748.
- [6] BRAUN P, MOEDER M, SCHRADER S, et al. Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17[alpha]-ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chro-

matography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 988(1): 41-51.

- [7] 魏黎明, 李菊白, 欧庆瑜, 等. 固相微萃取法在环境监测中的应用 [J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1667-1672.
- [8] 宋艳涛, 王正萍, 王琳. 固相微萃取-气相色谱法测定废水中三乙胺和苯胺 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(1): 37-38.
- [9] 李向丽, 林里, 邹世春, 等. 衍生化固相微萃取与气相色谱-质谱联用测定生活垃圾渗滤液中双酚 A [J]. 分析化学, 2006, 34(3): 325-328.