

固相微萃取-气相色谱法测定废水中三乙胺和苯胺

宋艳涛¹, 王正萍¹, 王琳²

(1. 南京理工大学化工学院 306 教研室, 江苏 南京 210094; 2. 天津市环境监测中心站, 天津 300191)

摘要:采用固相微萃取-气相色谱法建立了测定废水中三乙胺和苯胺的方法,对萃取条件和气相色谱条件进行了优化。方法的相对标准偏差为 0.5%~0.8%,加标回收率为 96.3%~107.0%。总分析时间小于 1 h,适用于快速分析废水中胺类化合物。

关键词:固相微萃取;气相色谱;三乙胺;苯胺

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2005)01-0037-02

A Method of Fast Determining Triethylamine and Benzenamine by Solid Phase Micro-extraction-Gas Chromatography in Waste Water

SONG Yan-tao¹, WANG Zheng-ping¹, WANG Lin²

(1. Lab 306 of Chemical Engineering Department, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China; 2. Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: An analytical method of the solid phase micro-extraction-gas chromatography was developed to determine triethylamine and benzenamine in waste water, and the extraction conditions are optimized. The results shows that the average recoveries of triethylamine and benzenamine are 96.3% and 107.0%, and the relative standard deviations of them are 0.5% and 0.8%, respectively. The proposed method is simple, fast, solvent free and can be applied to determine the amines in waste water.

Key words: Micro-extraction; GC; Triethylamine; Benzenamine

水中胺类化合物主要来源于染料、农药和医药生产中产生的废水,它在水中的含量一般较低。目前有分光光度法、荧光法、离子色谱法、液相色谱法和气相色谱法等测定方法,它们各有特点。用固相微萃取(SPME)与气相色谱(GC)联用可将样品的富集和分析结合起来,以蓝色 PDMS/DVB 萃取头,浸入式富集样品,不需作前处理,直接对水中的三乙胺和苯胺作色谱测定,取得较好的结果。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

Varian CP 3380 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器; CPSL-19CB 石英毛细管色谱柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Chrompack 公司; SPME 装置, Varian 公司; Supelco 蓝色 PDMS/DVB 固相微萃取头。三乙胺;苯胺。

1.2 操作步骤

1.2.1 混合标准溶液的配制

分别移取 14.58 mg/L 三乙胺标准储备液 1.0 mL, 25.54 mg/L 苯胺标准储备液 2.0 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。

1.2.2 色谱条件

升温程序 80 保持 1 min,以 10 /min 升温至 210 ,保持 5 min,再以 20 /min 升温至 230 ;进样口温度 230 ;检测器温度 250 ;载气(高纯氮) 20 mL/min;氢 30 mL/min;空气 300 mL/min;总分析时间 20 min。

1.2.3 标准曲线的绘制

分别移取 1.458 mg/L 三乙胺标准使用液

收稿日期: 2004-02-16; 修订日期: 2004-09-22

作者简介: 宋艳涛(1976—),女,山东青岛人,讲师,硕士,从事环境监测教学和研究工作。

1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、10.0 mL 和 5.108 mg/L 苯胺标准使用液 0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL 于 5 个 50 mL 棕色容量瓶中 (该溶液为 pH 8 的饱和氯化钠溶液)。移取该标准系列 3 mL 于 4 mL 的样品瓶中,立即密封,将经过充分老化的 SME 萃取头探出,室温下以浸入式萃取 20 min,取出立即插入 GC 进样口作热解吸 5 min 进行测定绘制标准曲线,并求出回归方程:三乙胺 $y = 5.35 \times 10^6 x - 4.45 \times 10^4$, $r = 0.9997$; 苯胺 $y = 3.97 \times 10^6 x + 3.91 \times 10^5$, $r = 0.994$ 。以保留时间定性,峰面积外标法定量。

1.2.4 样品测定

取适量废水样,调节为 pH 8 的饱和氯化钠溶液,按标准曲线绘制操作步骤萃取分析,测定结果为三乙胺 0.385 mg/L,苯胺 0.179 mg/L。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的优化

2.1.1 萃取温度

萃取温度的升高,固气平衡常数 K_{gk} 和液气平衡常数 K_{lk} 都会减小, K_{lk} 变化较大。所以,在一定温度范围内,相同平衡时间下,温度升高有利于化合物富集。只要温度一定,采用外标法分析对测定结果影响不大。据文献报道^[1],在 30 左右,温度的改变对萃取效率无甚影响,为便于操作,故选择在室温下萃取。

2.1.2 萃取方式

三乙胺挥发性较强,而苯胺挥发性不大,且在实际水样中两者的含量均较低,因此选用浸入式的萃取方式,使萃取头与样品中的待测物直接接触,萃取时间短,富集速度快。

2.1.3 萃取时间

萃取时间主要指达到平衡所需的时间,该时间直接关系到待测组分的萃取量。比较了萃取时间为 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min 对萃取效率的影响,结果表明三乙胺和苯胺的萃取量起初均随时间的增加而不断增加,20 min 基本达到稳定,故萃取时间选 20 min。

2.1.4 pH 值对萃取效率的影响

某些偏碱性的胺类化合物可通过调节溶液 pH 值改善其亲脂性,以提高萃取效率,进行了溶液 pH 值分别为 6、7、8、10 萃取 20 min 的试验。在碱性溶液中,三乙胺和苯胺的萃取率均随 pH 值增大而

增加,三乙胺呈近似直线增长,苯胺却随碱性的增强,萃取效率的增加越来越小。鉴于溶液碱性过强会损伤 SME 深层,在 pH = 8 时,三乙胺和苯胺萃取效率均较高,故选 pH 8。

2.1.5 加入 NaCl 对萃取效率的影响

由于盐析效应在水中加入 NaCl 等电解质,通常有利于萃取。对不含 NaCl 和含饱和 NaCl 的两种含胺溶液进行了测定。结果表明,未加 NaCl 三乙胺的萃取率是苯胺的 3 倍多,加入 NaCl 后两者萃取效率相近,说明加入 NaCl 有利于苯胺的萃取,但不利于三乙胺的萃取。鉴于在两种溶液中苯胺的萃取率相对于三乙胺均较低,故选择有利于苯胺萃取的条件,将样品待测液调整为饱和 NaCl 溶液。

2.2 解吸温度与解吸时间的选择

解吸温度即 GC 进样口的温度,主要是根据待测组分的性质来确定。同时还要考虑到,解吸温度过高对 SME 涂层的损害较大,解吸温度过低则解吸时间增长,不易解吸完全,且使色谱峰不对称^[2]。兼顾以上因素,选择在 230 下解吸 5 min。

2.3 精密度及加标回收率

6 次平行测定值的相对标准差:三乙胺 < 3%,苯胺 < 2%;加标回收率:三乙胺为 97% ~ 107%,苯胺为 96% ~ 103%。

3 结论

采用蓝色的 PDMS/DVB 固相微萃取和气相色谱法测定废水中三乙胺和苯胺,简化了样品预处理步骤,操作简便,快速准确,精密度好,总分析时间 < 1 h,适合于分析废水中的挥发性与半挥发性脂肪胺类和芳香胺类。

在实验分析废水中胺类化合物时,还应结合其他定性手段如 GC-MS 等先对 SME 可能吸附的化合物进行定性测定,然后再对目标化合物作定量分析。

[参考文献]

- [1] 贾金平,冯雪,方能虎,等. 活性炭纤维固相微萃取/气相色谱-质谱联用测定水中苯系物[J]. 色谱,2002,20(1): 63-65.
- [2] 刘红河,黎源倩,孙成均. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定酒中的甲醇和杂醇油[J]. 色谱,2002,20(1): 90-93.

本栏目责任编辑 李延嗣