

磁性分散固相萃取 - 气相色谱法测定水中氯苯类化合物

刘琳娟, 吴鹏, 於香湘, 缪建军

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘要:采用磁性分散固相萃取技术富集水中氯苯类化合物, 用气相色谱法测定, 并对萃取剂的用量、萃取时间、解吸溶剂、氯化钠加入量等条件进行优化。试验表明, 方法在 0.001 mg/L ~ 2.50 mg/L 范围内, 氯苯类化合物各组分线性良好, 方法检出限在 0.600 $\mu\text{g/L}$ ~ 5.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内。地表水实际水样的加标回收率为 83.1% ~ 93.4%, RSD 为 4.8% ~ 7.3%。

关键词:氯苯类化合物; 磁性分散固相萃取; 气相色谱法; 地表水

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)04-0042-03

Magnetic Dispersive Solid-phase Extraction Technique for the Determination of Chlorobenzenes in Environmental Water Samples

LIU Lin-juan, WU Peng, YU Xiang-xiang, MIAO Jian-jun

(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: Magnetic dispersive solid phase extraction technology was used for enrichment of chlorobenzenes (CBs) in environmental water sample, and gas chromatography was employed to quantitation. The experimental factors such as the amount of extraction reagent, extraction time, desorption solvent and salinity were optimized. Compared with traditional methods, the magnetic solid-phase extraction (MSPE) method simplified the operation procedure and reduced the analysis time. The $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ adsorbents showed high extraction efficiency. 100 mg of adsorbents are required to extract CBs from 200 mL water samples. Under the optimum conditions, the recoveries of CBs were in the range of 83.1% and 93.4%, the relative standard deviations (RSDs) in the range of 4.8% ~ 7.3% and detection limits in the range of 0.600 $\mu\text{g/L}$ and 5.00 $\mu\text{g/L}$.

Key words: Chlorobenzene compounds; Magnetic solid-phase extraction; Gas chromatography; Surface water

氯苯类化合物是染料、制药、农药、油漆等有机化工的重要原料, 其理化性质稳定, 不易分解, 在水中溶解度小, 易溶于有机溶剂。这类化合物会对人体皮肤、结膜和呼吸器官产生刺激, 进入人体有蓄积作用, 抑制神经中枢, 严重时会对肝脏和肾脏。国家环保部已把氯苯类化合物列入 68 种重点控制的污染物名单, 《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 规定其限值为 1.0 mg/L ^[1]。鉴于氯苯类化合物对人们日常生活及健康有潜在危害, 对它们的检测具有非常重要的意义。

环境中有机污染物具有含量低、基体复杂的特点, 因此样品前处理是有机污染物准确测定的关键步骤。对于环境水体中氯苯类化合物的提取, 液液萃取法耗时耗力且需要消耗大量有机溶剂, 易对环

境造成二次污染。固相微萃取、磁性固相萃取、液液微萃取等方法因溶剂用量少, 方法环保, 处理速度快等优点得到不断的关注和发展。其中, 磁性分散固相萃取方法是采用磁性碳材料作为固相吸附剂, 直接分散到溶液中吸附萃取, 可使目标物与吸附材料充分接触, 提高吸附效率。再用磁铁从溶液中回收吸附材料, 操作简便, 避免了传统固相萃取法繁琐的步骤^[2-4]。

目前, 虽然关于磁性分散固相萃取方法的研究

收稿日期: 2014-03-13; 修订日期: 2014-05-26

基金项目: 江苏省南通市社会事业科技创新与示范科技计划基金资助项目(HS12940)

作者简介: 刘琳娟(1979-), 女, 江苏南通人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

报道还很少,但已显示出其广泛的应用前景。今采用磁性分散固相萃取技术对环境水体中氯苯类化合物进行富集,再用气相色谱法测定,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

7890A型气相色谱仪,美国安捷伦公司;MD1052型微波消解仪,美国CEM公司;ELIX,超纯水机,美国Millipore公司。

氯苯类化合物混合标准溶液(含1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4,5-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,3,4-四氯苯、六氯苯等),百灵威公司;乙腈、丙酮、甲醇(农残级);六水合三氯化铁、乙二醇、醋酸钠、葡萄糖、无水硫酸钠(分析纯)。

1.2 磁性固相萃取剂的制备

称取1.35 g六水合三氯化铁及3.6 g醋酸钠溶于40 mL乙二醇,并将此混合溶液转入聚四氟乙烯衬底的水热釜中,于200℃下加热12 h。用磁铁分离制得的 Fe_3O_4 颗粒,超纯水洗涤3次后分散在40 mL 10%的葡萄糖溶液中。将该溶液于CEM微波反应器中180℃下加热反应40 min。用磁铁分离制得的 Fe_3O_4/C 磁性复合材料^[5],并用超纯水洗涤3次,80℃下烘干备用。

1.3 仪器条件

DB-5色谱柱(30 m × 0.53 mm × 1.5 μm);进样口温度250℃,不分流进样;柱温为50℃,保持1 min,以15℃/min升至260℃并保持3 min;载气为高纯氮气(纯度>99.99%),恒流模式,流量6 mL/min;ECD检测器280℃;尾吹流量60 mL/min;进样体积1 μL;外标法定量。

1.4 样品处理

称取100 mg磁性固相萃取剂和4 g氯化钠加入200 mL水样中,超声萃取2 min。萃取结束,将

磁铁放在烧杯底部,吸附磁性萃取剂,倾出水层。移除磁铁,用超纯水将磁性萃取剂转移至小试管中,按上述方法倾出水层。在小试管中加入2 mL丙酮,超声萃取2 min后,用磁铁将磁性萃取剂吸附在小试管底部,加入0.5 g无水硫酸钠除去残留水分,萃取液用气相色谱分析。对于杂质较多的水样,可先用0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤后再进行样品处理。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线与方法检出限

用丙酮将氯苯类化合物混合标准溶液逐级稀释,配制混合标准系列,在上述条件下分析,以质量浓度(x)为横坐标,色谱峰面积(y)为纵坐标绘制校准曲线。混合标准溶液色谱峰见图1,回归方程见表1。

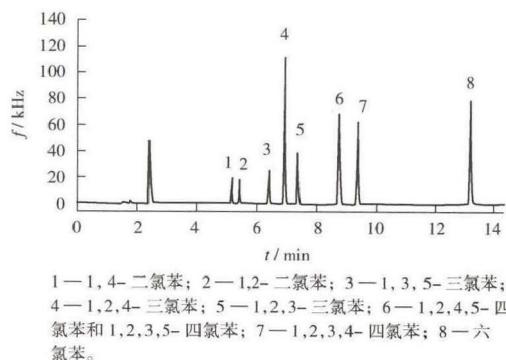


图1 氯苯类化合物标液气相色谱峰

Fig. 1 Chlorobenzenes standard liquid gas chromatographic peak

在空白水样中进行加标,氯苯类化合物加标量为0.005 mg/L~0.05 mg/L,按1.4步骤进行7次平行测定,得到测定7次的 s ,由 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$ 计算方法检出限。其中 n 为测定次数,当重复测定7次,置信水平为99%时, t 值为3.143。结果见表1。

表1 回归方程与方法检出限

Table 1 Regression equations and detection limits of the method

化合物	线性范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	标液质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数 r	方法检出限 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1,4-二氯苯	0.010~2.50	1 000	$y = 2.27 \times 10^2 x + 474$	0.998	0.005
1,2-二氯苯	0.005~1.25	500	$y = 5.28 \times 10^2 x + 10.5$	0.999	0.002
1,3,5-三氯苯	0.001~0.250	100	$y = 9.98 \times 10^2 x - 286$	0.999	0.002
1,2,4-三氯苯	0.005~0.250	500	$y = 1.02 \times 10^3 x + 210$	0.999	0.002

续表

化合物	线性范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	标液质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数 r	方法检出限 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1,2,3-三氯苯	0.001~0.250	100	$y=1.06 \times 10^3 x + 168$	0.998	0.002
1,2,3,5-四氯苯和1,2,4,5-四氯苯	0.001~0.250	100	$y=1.52 \times 10^3 x + 122$	0.998	0.001
1,2,3,4-四氯苯	0.001~0.250	100	$y=1.50 \times 10^3 x + 98.7$	0.997	0.001
六氯苯	0.001~0.250	100	$y=2.16 \times 10^3 x + 946$	0.998	0.0006

2.2 实际水样的测定

用上述方法测定地表水实际样品中9种氯苯类化合物,并对水样进行6次平行加标回收试验,结果见表2。由表2可知,在水样中只有1,4-二氯苯和1,2-二氯苯检出,其余均未被检出,各氯苯类化合物6次试验平均加标回收率为83.1%~93.4%,测定结果的RSD为4.8%~7.3%,精密度和准确度良好,说明该方法适用于地表水中氯苯类化合物的测定。

表2 实际水样测定结果

Table 2 Results of actual sample determination

化合物	本底值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率/%	RSD/%
1,4-二氯苯	0.052	0.020	83.1	6.5
1,2-二氯苯	0.028	0.010	84.5	5.8
1,3,5-三氯苯	—	0.002	89.8	5.4
1,2,4-三氯苯	—	0.010	92.5	4.8
1,2,3-三氯苯	—	0.002	93.4	5.8
1,2,3,5-四氯苯和 1,2,4,5-四氯苯	—	0.002	93.2	5.6
1,2,3,4-四氯苯	—	0.002	88.3	6.9
六氯苯	—	0.002	84.2	7.3

2.3 萃取条件的优化

2.3.1 磁性分散固相萃取剂用量

对200 mL空白水样加标,氯苯类化合物加标量在0.020 mg/L~2.50 mg/L之间,考察磁性萃取剂用量为50.0 mg~150 mg对目标物的萃取效率。试验表明:当用量低于100 mg时,随着磁性萃取剂用量的增加,萃取富集的目标物含量增加,萃取效果有少量提高;当用量超过100 mg时,萃取效果增加不再明显。故确定磁性萃取剂用量为100 mg。

2.3.2 萃取时间

当萃取时间不足2 min时,萃取富集的目标物含量随时间延长而增加;当萃取时间从2 min延长至10 min时,氯苯类化合物萃取量没有明显变化。说明使用磁性萃取剂对氯苯类的萃取在2 min之内即可完成。这是因为磁性固相萃取剂能很好地

分散在水中,加快了目标物被固相萃取剂吸附的速率。

2.3.3 解吸溶剂的选择

解吸过程同1.4处理步骤,分别考察2 mL丙酮、乙腈和甲醇对磁性固相萃取剂中氯苯类化合物的解吸效果。试验表明,3种溶剂都有较好的解吸效果,而丙酮的效果稍好一些,超声2 min即能将9种氯苯类组分从磁性萃取剂中解吸出来。故选择丙酮作为解析溶剂。

2.3.4 盐效应的影响

萃取时通常在水样中加入盐类,以此降低有机物在水中的溶解度,提高萃取效率。取200 mL实际水样,分别考察氯化钠加入量为0 g~10 g氯苯类化合物的回收率。试验表明,氯化钠的加入可在一定程度上提高目标物富集的效率,当加入质量为4 g时,效果达到最佳。

3 结语

采用磁性分散固相萃取技术富集水中氯苯类化合物,用气相色谱法测定,通过试验对萃取条件进行优化,使得操作简便、快捷,前处理对目标物富集的效果好,测定灵敏度高。将该方法应用于实际水样的测定,结果令人满意。

[参考文献]

- [1] 王硕,戴炳业,张岩. 氯苯类化合物测定方法的研究现状[J]. 天津科技大学学报,2008,23(1):83-86.
- [2] 柳亚玲,贾丽,邢达. 磁性微珠的制备及其在生物样品分离富集中的应用[J]. 分析化学,2007,35(8):1225-1232.
- [3] 吴新华,丁利,肖家勇,等. 单分散磁性亚微米粒子固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的双酚A[J]. 色谱,2011,29(5):399-403.
- [4] 王建秋,邓延慧,夏明芳,等. 氯苯及其电催化降解中间产物的高效液相色谱测定[J]. 环境监测管理与技术,2007,19(3):32-34.
- [5] 於香湘,刘山虎,吴鹏,等. 磁性分散固相萃取技术测定环境水体中有机氯农药[J]. 中国环境监测,2013,29(5):138-141.