

活性炭纤维固相微萃取-气相色谱法测定海水中的 硝基苯类和环酮类化合物

麻寒娜, 朱梦雅, 王亚林*, 孙同华, 贾金平

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要:建立了自制活性炭纤维固相微萃取与气相色谱联用测定海水中6种硝基苯类和环酮类化合物的分析方法。优化的萃取条件为:样品中加NaCl至饱和,在1500 r/min速率搅拌下,于60℃水浴中顶空萃取30 min,于280℃下解吸2 min。方法的线性范围为0.01~400 μg/L,检出限为1.4~3.2 ng/L,相对标准偏差(RSD, $n=6$)为1.4%~7.8%。海水样品中硝基苯类和环酮类化合物的加标回收率和RSD分别为86.3%~101.8%和3.7%~7.8%。应用所建立的方法对东海近岸表层水样进行测定,其中硝基苯、1,3-二硝基苯、2,6-二硝基甲苯的质量浓度分别为0.756, 0.944, 0.890 μg/L。实验结果表明,该方法简便、高效、无需有机溶剂,适合于海洋水体中硝基苯类和环酮类化合物的分析。

关键词:活性炭纤维;固相微萃取;气相色谱法;硝基苯类化合物;环酮类化合物;海水

中图分类号:O658 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8713(2009)03-0341-05 **栏目类别**:研究论文

Determination of nitroaromatics and cyclic ketones in sea water by gas chromatography coupled with activated carbon fiber solid-phase micro-extraction

MA Hanna, ZHU Mengya, WANG Yalin*, SUN Tonghua, JIA Jinping

(College of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A gas chromatography (GC) coupled with solid-phase micro-extraction using a special activated carbon fiber (ACF) was developed for the analysis of 6 nitroaromatics and cyclic ketones, nitrobenzene (NB), 1,3-dinitrobenzene (1,3-DNB), 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT), 2,6-dinitrotoluene (2,6-DNT), isophorone, 1,4-naphthaquinone (1,4-NPQ), in sea water samples. The sample was extracted for 30 min under saturation of NaCl at 1500 r/min and 60℃ in head space. The desorption was performance at 280℃ for 2 min. The linear ranges were from 0.01 to 400 μg/L. The limits of detection (LODs) were 1.4–3.2 ng/L. This method has been successfully applied to the determination of nitroaromatics and cyclic ketones in the sea water samples obtained from East China Sea. The concentrations of nitrobenzene, 1,3-dinitrobenzene and 2,6-dinitrotoluene in the sea water sample were 0.756, 0.944, 0.890 μg/L, respectively. The recoveries were 86.3%–101.8% with the relative standard deviations (RSDs) of 3.7%–7.8%. The method is suitable for analyzing nitroaromatics and cyclic ketones at low concentration levels in sea water samples.

Key words: activated carbon fiber (ACF); solid-phase micro-extraction; gas chromatography (GC); nitroaromatics; cyclic ketones; sea water

苯类和环酮类化合物是染料、医药、化工、农药及有机合成等工业生产中的重要原料或中间体,在工业生产中往往会渗入到空气或排放到水中,从而对地表水、地下水以及海洋水体造成污染,危及水体生物和人类的健康。所以建立这类污染物在水体及

海洋体系中的快速检测方法迫在眉睫。

多种分析技术(分光光度法^[1]、极谱法^[2]、液相色谱^[3-5]、气相色谱^[6-9]等)已应用于硝基苯类和环酮类化合物的检测。对于硝基苯类和环酮类化合物的分离或富集,液-液萃取(LLE)^[10-12]和固相萃取

* 通讯联系人:王亚林,高级工程师,主要研究方向为环境污染物分析。E-mail: ylwf@sjtu.edu.cn.

基金项目:国家高技术研究发展计划(2006AA09Z172)。

收稿日期:2008-09-03

(SPE)^[13]是两种最常用的样品前处理方法。这两种方法的主要缺点是多步、费时,且需要大量的有机溶剂。固相微萃取(SPME)是20世纪90年代发展起来的一种新型的环境友好的样品预处理技术,集采样、浓缩于一体,灵敏度高,操作简单。目前应用SPME对水样^[9,14,15]、土壤^[16]和食品^[17]中的硝基苯类和环酮类化合物进行样品前处理时,基本上使用Supelco公司的聚乙二醇/二乙烯基苯、聚丙烯酸酯或聚二甲基硅氧烷涂层等纤维萃取。然而,大多数商用纤维具有重复性差、成本高、化学和热稳定差、使用寿命短(一般使用次数小于100次)等缺点,因此极大地限制了SPME的实际应用。活性炭纤维(ACF)具有表面结构特殊、价格低廉、耐热性好、使用寿命长(不小于350次)等特点^[18],故有较大的实际应用价值。在应用活性炭纤维固相微萃取方法测定苯系物等^[19]的基础上,本文建立了海水中硝基苯类和环酮类化合物的ACF-SPME分析方法。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

硝基苯类和环酮类化合物标样,包括硝基苯(NB)、1,3-二硝基苯(1,3-DNB)、2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)、2,6-二硝基甲苯(2,6-DNT)、异佛尔酮(isophorone)、1,4-萘醌(1,4-NPQ)(美国Supelco公司);正己烷(农残级,Tedia Co. Inc.);NaCl、NaOH、浓H₂SO₄(分析纯,上海试剂公司);海水样品由东海海洋局环境监测中心提供。

标准溶液的配制:将适量的硝基苯类和环酮类化合物混合标样溶解于正己烷中,用正己烷定容,得到各化合物质量浓度均为200 mg/L的标准储备液,保存于4℃冰箱中。使用时用盐水(由超纯水和分析纯NaCl配制的0.3%(质量分数)的盐水)稀释至所需要的浓度。

1.2 仪器及色谱条件

日本岛津GC-2010气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器;85-2恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司);萃取瓶(25 mL EPA玻璃瓶,以硅橡胶垫密封,USA);PHS-3C型pH计(上海雷磁仪器厂);固相微萃取装置(自制,专利号CN02282178.3,配自制的活性炭纤维萃取头^[18])。

色谱条件:毛细管色谱柱为Rtx-1型(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氮气,柱压为115.1 kPa,线速度为35.5 cm/min,柱流量为1.44 mL/min,吹扫流量为30 mL/min,进样口温度为280℃,检测器温度为280℃,柱温升温程序:80℃下保持1 min,以20℃/min升至120℃,保持1 min,再以30

℃/min升至180℃,保持4 min;以30℃/min升至240℃,保持5 min,采用不分流模式进样。

1.3 SPME方法

在25 mL顶空瓶中加入15 mL的水样,加入NaCl至饱和,在1500 r/min速率搅拌下于60℃水浴中顶空萃取30 min。取下萃取头后迅速置于气相色谱仪的进样口解吸,解吸温度为280℃,解吸时间为2 min。

2 结果与讨论

2.1 活性炭纤维的制备^[18]

活性炭纤维由碳纤维活化而成。活化反应是使碳纤维生成丰富的微孔,产生巨大比表面积及形成丰富官能团的主要工艺过程。本文采用水蒸气活化工艺。从活化后的ACF的扫描电镜照片可看出,ACF表面的沟槽和表面粗糙度都明显增加。因而比表面积和孔容也相应增加。

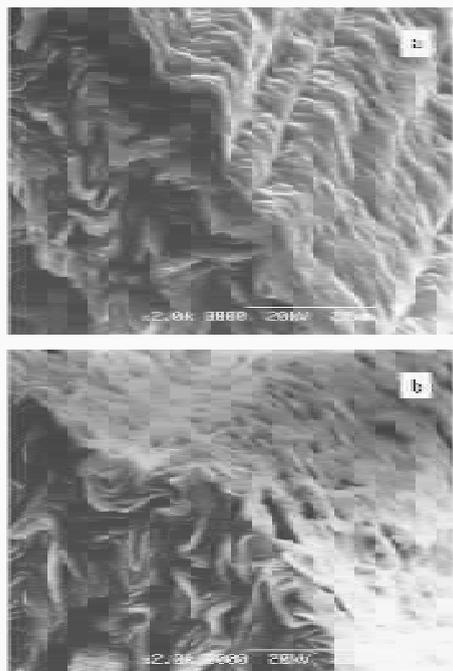


图1 (a)水蒸气活化前和(b)水蒸气活化后活性炭纤维截面的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscope images of the cross sectional views of an activated carbon fiber (ACF) (a) before activation and (b) after activation by water vapour

使用傅里叶变换红外光谱仪对活化后的ACF表面的活性基团进行分析,结果表明经过高温水蒸气活化后,在原纤维的表面引入了羟基、羰基等极性基团。这将改变活性炭纤维的选择吸附性,特别是增强了对极性物质的吸附能力^[18]。

2.2 萃取条件的优化

初始采用的SPME条件为:标准溶液质量浓度

100 $\mu\text{g/L}$,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中萃取 40 min ,进样口 280 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸 5 min。

2.2.1 萃取温度的影响

萃取温度通常影响待测分析物在两相中的分配。从图 2 看出 ,萃取温度为 20 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 时 ,待测分析物在 ACF 上的吸附量随着温度的升高而升高。温度高于 60 $^{\circ}\text{C}$ 后 ,随着萃取温度的升高吸附量有所下降。其原因可能是 :在低温下 ,随着温度的升高 ,传质速率加快 ,有利于吸附 ;但温度较高时 ,待测分析物在 ACF 表面的分配系数下降 ,导致吸附量下降。故后续实验在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取。

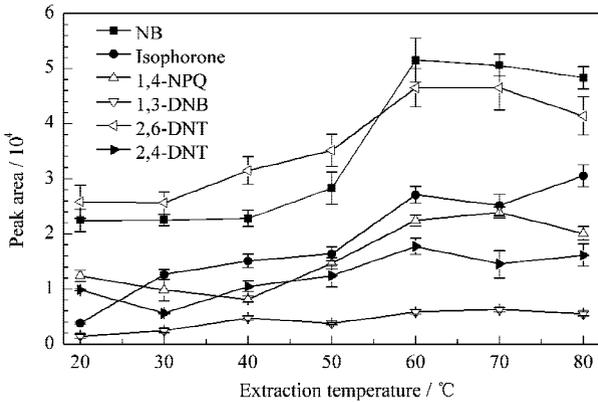


图 2 萃取温度对待测分析物在活性炭纤维上吸附量的影响
Fig. 2 Effect of the extraction temperature on the adsorption of analytes on ACF

2.2.2 萃取时间的影响

萃取时间是影响待测分析物在活性炭纤维上吸附量的重要因素。萃取 30 min 时 ,各待测分析物的吸附量基本达到平衡 ,因此本文选定萃取时间为 30 min。

2.2.3 搅拌速度的影响

在搅拌条件下进行萃取可加快传质速度^[20]。本文考察了不同搅拌速度对待测分析物吸附量的影响。从图 3 可看出 :搅拌速度为 0 ~ 1 500 r/min 时 ,

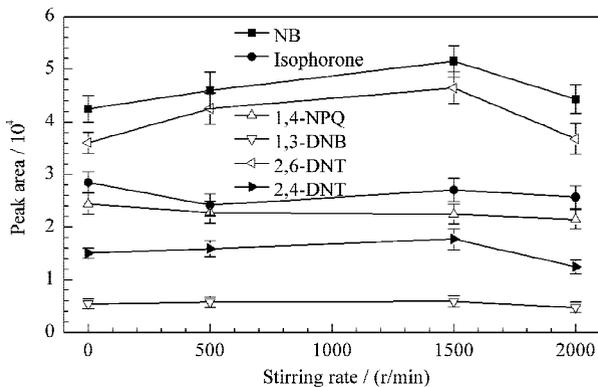


图 3 搅拌速率对待测分析物在活性炭纤维上吸附量的影响
Fig. 3 Effect of stirring rate on the adsorption of analytes on ACF

各待测分析物的吸附量逐渐增加 ,搅拌速度为 1 500 r/min 时达到最大 ;搅拌速度高于 1 500 r/min 后 ,吸附量有所下降 ,这是因为过度的搅拌会影响物质在碳纤维上的吸附。故本文选择在 1 500 r/min 搅拌速率下萃取。

2.2.4 海水盐度和 pH 的影响

海水中盐分的存在使其具有不同于淡水样品的溶剂环境 ,即离子强度发生改变 ,从而影响萃取效率^[21]。向溶液中加入 NaCl ,考察不同质量浓度(0 , 52.6 , 111.1 , 250.0 g/L 及饱和 NaCl 溶液)对 ACF 吸附能力的影响。除了 1,3-DNB 基本不受影响外 ,各待测分析物的萃取量随着离子强度的增大迅速提高(见图 4)。因此 ,本文选择在饱和 NaCl 溶液中进行萃取。

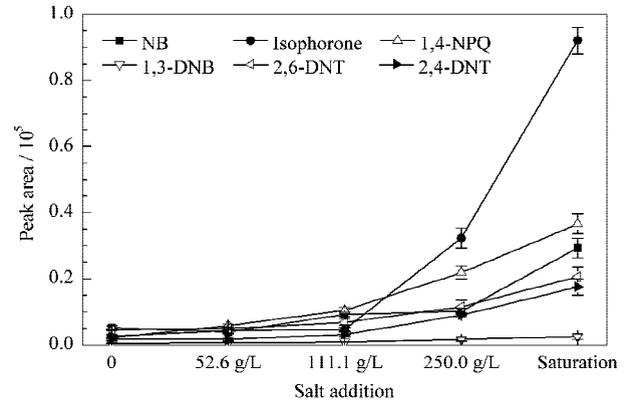


图 4 盐浓度对待测分析物在活性炭纤维上吸附量的影响
Fig. 4 Effect of the amount of NaCl on the adsorption of analytes on ACF

萃取介质的 pH 值能影响纤维对待测分析物的萃取效率^[20]。用 2.5 mol/L H_2SO_4 溶液和 2.5 mol/L NaOH 溶液调节被测溶液(pH 6.0)的 pH 分别为 2.0 , 4.0 , 6.0 , 7.0 , 8.0 , 12.0 ,考察 pH 对 ACF 吸附能力的影响。由图 5 可看出 :介质的 pH 值对硝基苯类化合物和异弗尔酮的吸附量影响不大 ,这

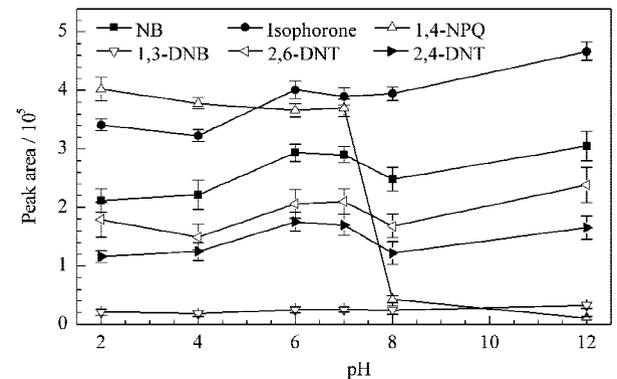


图 5 介质的 pH 值对待测分析物在活性炭纤维上吸附量的影响
Fig. 5 Effect of the pH of the medium on the adsorption of analytes on ACF

与文献 [17, 21] 的报道相符; 1, 4-NPQ 溶于碱液, 其萃取量在碱性环境中偏低。综合考虑, 后续实验选择在介质 pH 为 6.0 的条件下进行萃取。

2.2.5 解吸温度及时间的影响

合适的解吸温度和解吸时间能够保证吸附在 ACF 上的硝基苯类和环酮类化合物完全解吸。本文考察了不同的解吸温度对测定结果的影响。解吸温度低于 280 °C 时, 色谱峰形拖尾严重; 当解吸温度高于 280 °C 后色谱峰形完全正常。因此, 本文选择解吸温度为 280 °C。同时还考察了不同解吸时间对测定结果的影响。当解吸时间为 2 min 时, 待测分析物均达到了解吸平衡。故本文选择解吸时间为 2 min。

通过上述实验, 得到了“1.3”节的 ACF-SPME

优化条件。

2.3 方法的线性范围, 相关系数、重现性和检出限
用储备液配制不同质量浓度(0.01, 0.1, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 μg/L) 的标准溶液, 在上述优化的萃取条件下进行分析测定, 得到各待测分析物的线性范围。对质量浓度为 10 μg/L 标准溶液进行测定结果的重现性考察, 结果如表 1 所示。对比利用自制活性炭纤维测定的检出限(LOD)和文献报道的其他方法测定的 LOD(见表 1), 表明活性炭纤维在 LOD 方面有优势。

对接近空白的低浓度(S/N = 3)标准溶液进行重复测定(n = 6), 计算标准偏差(SD), 方法的检出限即为: LOD = 标准溶液浓度 × SD × 3.365^[22]。测定结果见表 1。

表 1 方法的线性范围、相关系数、重现性以及本文方法的检出限与文献值的比较

Table 1 Linear ranges, correlation coefficients, repeatability of this method and the comparison of the LODs between ACF (this method) and other methods reported in literature

Analyte	Linear range/ (μg/L)	r ²	RSD/% (n = 5)	LODs/(μg/L)					
				ACF	PDMS/DVB ^[21]	PANI ^[14]	PDMS ^[15]	CW/TPR ^[9]	LLE ^[10]
NB	0.01 - 400	0.9950	6.7	0.0014	0.04	0.01	0.24	-	13.70
Isophorone	0.01 - 200	0.9888	7.8	0.0027	-	-	-	-	15.70
1, 4-NPQ	0.10 - 300	0.9958	1.4	0.0032	-	-	-	-	-
1, 3-DNB	0.10 - 200	0.9984	6.1	0.0029	-	0.0035	0.22	6.4	-
2, 6-DNT	0.10 - 300	0.9933	4.8	0.0032	-	-	0.09	-	0.01
2, 4-DNT	0.10 - 300	0.9905	6.5	0.0023	0.0005	-	0.10	1.0	0.02

2.4 实际海水样品分析

采集东海近海区域表层水, 置于 4 °C 下保存。按照本文所建立的方法对海水样品进行分析测定, 共检出 3 种待测分析物。通过标准添加法测得海水样品中各待测分析物的含量(见表 2), 海水样品的色谱图见图 6。测定结果说明东海近海水域已受到一定的硝基苯类化合物的污染。在海水样品中加入低浓度和高浓度的混合标准溶液制得加标样品, 进行回收率和重现性分析, 结果如表 2 所示。

表 2 海水样品中各待测分析物的含量及加标回收率(n = 3)

Table 2 Concentrations and recoveries of the analytes in a sea water sample (n = 3)

Analyte	Concentration in sea water/ (μg/L)	Spiked at 1 μg/L		Spiked at 10 μg/L	
		recovery/%	RSD/%	recovery/%	RSD/%
NB	0.756	94.2	6.3	94.8	5.4
Isophorone	nd*	98.7	3.7	98.5	4.2
1, 4-NPQ	nd	86.3	4.4	84.7	4.2
1, 3-DNB	0.944	96.2	3.8	96.5	4.0
2, 6-DNT	0.890	101.8	7.4	100.0	6.8
2, 4-DNT	nd	89.0	7.7	89.4	7.8

* nd: not detected.

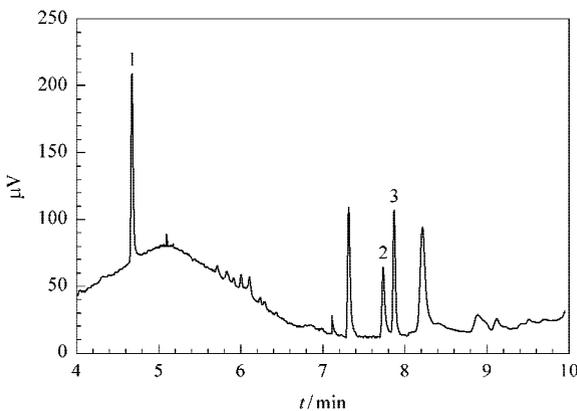


图 6 海水样品的色谱图

Fig. 6 Chromatogram of a sea water sample

1. NB; 2. 1, 3-DNB; 3. 2, 6-DNT.

3 结论

本文建立了自制活性炭纤维固相微萃取与气相色谱联合测定海水中 6 种硝基苯类和环酮类化合物的分析方法, 并和文献报道的相关方法进行了比较。结果表明, 该方法简便高效、精密度高、无需有机溶剂, 适合于海洋水体中硝基苯类和环酮类化合物的分析。

参考文献:

[1] Shao M W, Lin J, Qiu X M, et al. Environmental Monitoring in China (邵明武, 林君, 邱雪梅, 等. 中国环境监测), 2000, 16(1): 30

- [2] Jing W J , Lu X M , Luo P , et al. Journal of Nanjing University of Technology (靖汪建, 陆雪梅, 罗平, 等. 南京工业大学学报), 2003 , 25(4) : 64
- [3] Yu M , Zhou Z F , Chu Y F. Chinese Journal of Chromatography (于鸣, 周正风, 储云福. 色谱), 1989 , 7(3) : 185
- [4] Liang Y C , Yi Z Z , Cai Z H , et al. Chinese Journal of Chromatography (梁奕昌, 义志忠, 蔡志虹, 等. 色谱), 1999 , 17(4) : 397
- [5] Fanny M R , Chantale B , Stephane D , et al. J Chromatogr A , 2004 , 1 048 : 213
- [6] Chen S L. Chinese Journal of Chromatography (陈式棣. 色谱), 1992 , 10(4) : 247
- [7] Li L R , Wu Y F , Shi T R , et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (李利荣, 吴宇峰, 时庭锐, 等. 分析试验室), 2007 , 26(3) : 34
- [8] Mu Y F , Yang L L , Hu E Y , et al. Chinese Journal of Chromatography (母应锋, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 色谱), 2007 , 25(6) : 876
- [9] Jönsson S , Gustavsson L , Bavel B. J Chromatogr A , 2007 , 1 164 : 65
- [10] US Laws. Appendix A to Part 136. [2000-12-20]. <http://law.justia.com/us/cfr/title40/40-22.0.1.1.1.0.1.6.1.html>
- [11] He M C , Sun Y , Li X R , et al. Chemosphere , 2006 , 65 : 365
- [12] GB 13194
- [13] USA EPA. USA EPA Method 3535A. [2004-12-06]. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3535a.pdf>
- [14] Xiang L. J Chromatogr A , 2007 , 1 140 : 21
- [15] Furton K G , Almirall J R , Bi M , et al. J Chromatogr A , 2000 , 885 : 419
- [16] Arvid F , Torben N , Bo R L , et al. J Chromatogr A , 1996 , 746 : 71
- [17] Hiroyuki K , Yohei T , Reiko I , et al. J Chromatogr A , 2007 , 1 155 : 100
- [18] Sun T , Jia J , Fang N , et al. Anal Chim Acta , 2005 , 530(1) : 33
- [19] Jia J P , Feng X , Fang N H , et al. Chinese Journal of Chromatography (贾金平, 冯雪, 方能虎, 等. 色谱), 2002 , 20(1) : 63
- [20] Waldemar W , Janusz C , Jacek N. J Biochem Biophys Methods , 2007 , 70 : 275
- [21] Wang R P. Environmental Monitoring in China (王若苹. 中国环境监测), 2005 , 21(6) : 16
- [22] US Laws. Appendix B to Part 136. [1986-06-30]. <http://law.justia.com/us/cfr/title40/40-22.0.1.1.1.0.1.6.2.html>

征询技术合作意向

征询人：

施文奎, 高级工程师。1957年起在沈阳化工研究院从事色谱分析的应用研究, 1983年开始在辽宁省分析科学研究院从事色谱制备开发, 1991年退休。2006年研制出“气相连续萃取器”, 获国家专利 (ZL200420070324)。

项目名称：

气相连续萃取技术用于工业废水总化学耗氧量 (COD) 的分解细化分析

项目具体内容：

气相连续萃取器是一项拥有自主知识产权的新型分离提取仪器。其设计原理是将水蒸气蒸馏与液相萃取两个化工单元融合在一起, 加热后, 当两股蒸汽相进入萃取塔时, 完成气-气萃取过程, 经冷却后又成为不能互溶的液态。由于水和溶剂 (萃取相) 的密度差异而分成上下两层, 通过油-水分离器实现了萃取操作的连续化, 大大减少了溶剂的用量。该技术的最大亮点就是在完成挥发物与固形物分离的同时, 实现挥发物的富集和净化, 一步到位进样分析, 即色谱-质谱等仪器的分析细化。该技术特别适合用于气相色谱分析样品 (尤其是工业废水) 的前处理, 具有高效、简捷、广容的优势。

本人已用该气相连续萃取技术分析了煤焦化废水等四类工业废水, 取得了较好的实验结果。拟进一步用已知标准化合物做回收率和重复性实验, 但因年事已高, 已力不从心, 因此诚望有识之士鼎力相助, 将此技术应用于环保事业。

联系方式：

固定电话：024-25861439

移动电话：024-82175246

E-mail：zhangdaming@sinochem.com 张大明先生代收

征询人：施文奎

2009-3-20