

## 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

贾金平, 冯 雪, 方能虎, 黄加量

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要** 对直接进样、二硫化碳萃取和活性炭纤维固相微萃取(ACF-SPME)分别与气相色谱-质谱联用测定水中的苯系物的方法进行了比较研究。对 3 种方法的线性、重复性、最小检出限等进行了试验测定。测定结果表明,固相微萃取在灵敏度方面优于其他方法,但在重复性方面还有待提高。利用固相微萃取方法进行了实际废水样的检测及回收率试验,结果令人较为满意。

**关键词** 气相色谱-质谱; 活性炭纤维; 固相微萃取; 苯; 甲苯; 乙苯; 二甲苯; 水

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-871X(2002)01-0063-03

## Improvement of the Determination Method of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) in Water Using Activated Carbon Fiber Solid-Phase Microextraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

JIA Jin-ping, FENG Xue, FANG Neng-hu, HUANG Jia-liang

(School of Environment Science and Engineering,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract**: The methods of direct injection, carbon disulfide extraction and activated carbon fiber solid-phase microextraction/GC-MS, usually used in the determination of BTEX in water matrix, are compared and discussed. Experimental data of linearity, precision and limit of detection illustrate that the last one is better than the two other methods. This method was tested by the practical sample experiments and expected to be a simple and sensitive new method for the analysis of BTEX in water.

**Key words**: gas chromatography-mass spectrometry; activated carbon fiber; solid-phase microextraction; benzene; toluene; ethylbenzene; xylene; water

近几年,固相微萃取技术在国内迅速发展,已引起国内学者的关注<sup>[1]</sup>。国内许多大专院校、环境监测站以及研究所开始重视本技术并开展了相关的工作,如水中痕量多环芳烃<sup>[2]</sup>、1-苯酚<sup>[3]</sup>和氯苯系化合物<sup>[4]</sup>的测定等。

苯系物是一类普遍存在的有毒有害污染物,所以对其进行检测是很必要的。国内外环境监测部门推荐的标准方法是二硫化碳萃取气相色谱法。在应用体型纤维固相微萃取方法对苯、氯仿等进行分析的基础上<sup>[5,6]</sup>,我们对水中苯系物的测定方法<sup>[7,8]</sup>进行了改进。传统涂层型固相微萃取方法中的萃取头虽得到了广泛的应用,但也存在不足,如涂层技术复杂、耐热性差、自支持力不强、易损坏及吸附量有限等,使其在应用上受到了限制。针对活性炭纤维吸附对象广、吸附容量大、容易解吸的特点,

我们自制了活性炭体型纤维固相微萃取器。以整根纤维而不仅仅是以涂层作为萃取介质,大大增加了吸附量,同时又加强了纤维的强度,成功地弥补了传统涂层型固相微萃取存在的不足,可作为涂层型的一种补充形式。

### 1 实验部分

#### 1.1 色谱条件

日本岛津公司 QP5000 气相色谱-质谱联用仪; 60 m × 0.25 mm i. d. 弱极性毛细管柱,涂层(*m*(苯基):*m*(聚甲基硅氧烷)=5:95)厚度为 0.25 μm;柱温采用程序升温方式:80 °C(10 min)  $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  100 °C(5 min)  $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  120 °C(3 min);进样口温度:250 °C;接口温度:250 °C;载气:高纯氦气;柱流量:

0.4 mL/min 柱压 50 kPa 进样方式 分流进样 , 分流比为 10:1 进样量 0.2  $\mu$ L 质谱检测为单离子扫描选择离子监测 (SIM) 方式 , 采用分段检验离子碎片定量。

图 1 是在上述条件下得到的苯系物总离子流色谱图。各种物质的保留时间以及各段时间内检验的离子碎片同时在图 1 中给出。

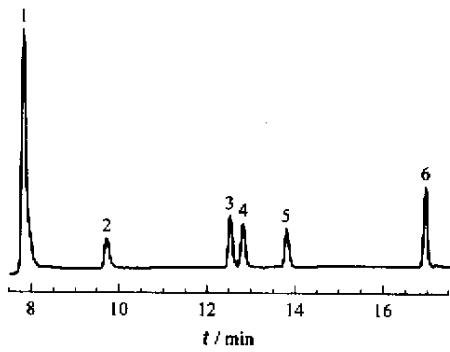


图 1 苯系物的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of benzene , toluene , ethylbenzene and xylene

1. benzene ,  $m/z = 78$  ; 2. toluene ,  $m/z = 91$  ; 3. ethylbenzene ,  $m/z = 91$  ; 4. *p*-xylene ,  $m/z = 91$  ; 5. *o*-xylene ,  $m/z = 91$  ; 6. *m*-ethyltoluene ,  $m/z = 105$  .

1.2 主要试剂

苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯(均为上海化学试剂研究所产品)和间甲基乙苯( Fluka ,瑞士 ) 均为色谱纯 ;二硫化碳、甲醇为分析纯 ;纯水与二硫化碳、甲醇经检验均不含苯系物 ;标准储备液 :用甲醇为溶剂配制苯系物混合标准储备液 ,质量浓度为 5 g/L ,低温保存。

1.3 实验步骤

1.3.1 二硫化碳萃取法 用移液管移取欲萃取的溶液 10.00 mL 置于磨口比色管中 ,加入 1.00 mL 二硫化碳。振荡 5 min ,充分萃取后取出二硫化碳层 ,放入磨口试剂瓶中。

1.3.2 活性碳纤维固相微萃取法 (ACF-SPME) 将盛有 10.00 mL 水样的萃取瓶加密封圈 ,于 20  $^{\circ}$ C 的恒温条件下放置 1 h ,将 SPME 器插入萃取瓶中 ,萃取 20 min。萃取完毕后迅速将针管插入气相色谱仪的汽化室 ,高温解吸 ,经色谱柱分离后进入质谱仪中进行分析定量。

1.4 标准曲线的制作

用纯水逐级稀释混合标准储备液 ,得苯系物混合标准溶液的质量浓度分别为 0.00 mg/L ,1.00 mg/L ,2.00 mg/L ,4.00 mg/L ,6.00 mg/L 和 10.00 mg/L。依据“ 1.3 ”中所述步骤进行实验 ,以峰面积对质量浓度作图 ,分别制作直接进样、二硫化碳萃

取、固相微萃取等 3 种方法下的标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 线性相关系数

对苯系物各个组分分别作标准曲线 ,结果表明 3 种方法均具有良好的线性 (见表 1)。

表 1 不同方法下的标准曲线相关系数

Table 1 Correlation coefficients of different methods

| Component              | $r^2$            |                            |                        |
|------------------------|------------------|----------------------------|------------------------|
|                        | direct injection | CS <sub>2</sub> extraction | ACF-SPME <sup>1)</sup> |
| Benzene                | 0.986            | 0.986                      | 0.985                  |
| Toluene                | 0.990            | 0.986                      | 0.972                  |
| Ethylbenzene           | 0.991            | 0.974                      | 0.976                  |
| <i>p</i> -Xylene       | 0.996            | 0.988                      | 0.973                  |
| <i>o</i> -Xylene       | 0.994            | 0.980                      | 0.968                  |
| <i>m</i> -Ethyltoluene | 0.990            | 0.971                      | 0.984                  |

1) ACF-SPME :activated carbon fiber solid-phase microextraction .

2.2 重复性试验

用 4.00 mg/L 的标准溶液进样 5 次 ,测试各种方法的精密度。由表 2 可知 ,固相微萃取方法的相对标准偏差 (RSD) 均小于 8% ,直接进样法的 RSD 小于二硫化碳萃取法和固相微萃取方法 ,原因是直接进样法没有其他两种方法的前处理过程 ,避免了因预处理产生的误差。另外 ,使用活性碳纤维做萃取纤维是一种新的应用 ,该技术本身还处于完善阶段 ,对于影响重复性的因素还需要进一步的研究和改善。

表 2 方法的精密度 (  $n = 5$  )

Table 2 Precision of the methods (  $n = 5$  )

%

| Component              | RSD              |                            |                        |
|------------------------|------------------|----------------------------|------------------------|
|                        | direct injection | CS <sub>2</sub> extraction | ACF-SPME <sup>1)</sup> |
| Benzene                | 3.67             | 5.92                       | 6.70                   |
| Toluene                | 4.27             | 5.25                       | 4.41                   |
| Ethylbenzene           | 4.70             | 4.85                       | 3.75                   |
| <i>p</i> -Xylene       | 4.58             | 3.99                       | 7.94                   |
| <i>o</i> -Xylene       | 4.45             | 5.49                       | 5.54                   |
| <i>m</i> -Ethyltoluene | 3.63             | 5.32                       | 7.49                   |

1) ACF-SPME :activated carbon fiber solid-phase microextraction .

2.3 最低检出限

按照仪器 3 倍信噪比计算检出限。直接进样法对各种苯系物的最低检出限为 0.030 mg/L ~ 0.050 mg/L ,CS<sub>2</sub> 萃取法的检出限为 0.006 mg/L ~ 0.010 mg/L ,ACF-SPME 方法的检出限为 0.001 mg/L ~

0.009 mg/L。ACF-SPME 方法的灵敏度优于其他两种方法。实验中 ,我们选择分流比为 10:1 ;若减小分流比 ,灵敏度还可以增加。

2.4 实际样品的回收率试验

使用活性炭纤维固相微萃取方法对上海某化工厂提供的废水样品进行测试 ,同时进行回收率计算 ,结果见表 3。

表 3 回收率试验结果

Table 3 Determination of recoveries using waste water

| Component              | Background<br>( mg/L ) | Found<br>( mg/L ) | Recovery<br>( % ) |
|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| Benzene                | 1.009                  | 1.116             | 107.0             |
| Toluene                | 0.164                  | 0.275             | 111.0             |
| Ethylbenzene           | 0.219                  | 0.323             | 104.0             |
| <i>p</i> -Xylene       | 0.185                  | 0.296             | 111.0             |
| <i>o</i> -Xylene       | 0.045                  | 0.139             | 94.0              |
| <i>m</i> -Ethyltoluene | 0.377                  | 0.481             | 104.0             |

Fortification level :0.10 mg/L.

实验结果表明 ,利用活性炭纤维固相微萃取方法测定水中 6 种苯系物 ,具有灵敏度高的优点。虽然在重复性方面有待改进 ,但比其他方法操作简单 ,测定迅速 ,值得做进一步的探讨。

参考文献：

[ 1 ] CHEN Chu-liang. Shanghai Environmental Science ,

1997 ,16( 4 ) 39  
陈楚良. 上海环境科学 ,1997 ,16( 4 ) 39  
[ 2 ] WANG Yi-ru , WANG Xiao-ru , Lee Frank S C. Chemical Journal of Chinese Universities , 1999 , 20( 5 ) 699  
王翊如 ,王小如 , Lee Frank S C. 高等学校化学学报 , 1999 , 20( 5 ) 699  
[ 3 ] MIAO Xiu-sheng , TIAN Hong. Analysis Laboratory , 1999 , 18( 5 ) 69  
苗秀生 ,田 虹. 分析实验室 ,1999 ,18( 5 ) 69  
[ 4 ] ZHANG Xiao-yong , LI Yan , CAI Wen-jun. Journal of Instrumental Analysis , 2000 , 19( 4 ) 79  
张晓永 ,李 岩 ,蔡文君. 分析测试学报 ,2000 ,19( 4 ) 79  
[ 5 ] JIA Jin-ping , HE Yi. Chemistry Society , 1998 , 39( 4 ) : 214  
贾金平 ,何 翊. 化学世界 ,1998 ,39( 4 ) 214  
[ 6 ] JIA Jin-ping , HE Yi. Environmental Science , 1998 , 19( 4 ) 79  
贾金平 ,何 翊. 环境科学 ,1998 ,19( 4 ) 79  
[ 7 ] LU Jie , JIANG Shu-qiu. Chinese Public Health , 1998 , 14( 6 ) 345  
鲁 杰 ,姜树秋. 中国公共卫生 ,1998 ,14( 6 ) 345  
[ 8 ] SHEN Yan-feng , CHEN Qiu-hong. Environmental Monitoring in China , 1998 , 14( 1 ) 24  
沈燕峰 ,陈秋红. 中国环境监测 ,1998 ,14( 1 ) 24