

文章编号:1002-1124(2006)08-0030-03

分析测试

液相微萃取 - 气相色谱法 测定水中芥子气的研究

马果花,曲刚莲,李芬润,崔新玲

(防化指挥工程学院 分析中心,北京 102205)

摘 要:本文研究了液相微萃取 - 气相色谱法在检测水中芥子气方面的应用。考查了萃取溶剂、萃取时间、盐效应对萃取的影响。优化了萃取条件:萃取溶剂为 1 μ L 甲苯,萃取时间 25min,搅拌速度 170r $\cdot$ min $^{-1}$ 。方法的线性范围 0.07~3.70mg L $^{-1}$,最小检出限 0.06mg L $^{-1}$,方法精密度 6.6%。富集倍数为 44~54;回收率在 1.45%~1.8%之间。实验表明,该方法简便、灵敏、消耗有机溶剂少,可以用于水中芥子气的富集检测。

关键词:液相微萃取;气相色谱;芥子气**中图分类号:**O652.62 **文献标识码:**A

Study on determination of mustard gas in water by liquid - phase micro - extraction and gas chromatography

MA Guo - hua, QU Gang - lian, LI Fen - run, CUI Xin - ling

(Analysis Center, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205)

Abstract: The application of liquid - phase micro - extraction and gas chromatography on the determination of mustard gas in water was studied. Extraction solvent, extraction time, and salt density were optimized. Optimal experimental conditions were as follows: 1 μ L of toluene as the extraction solvent, 25min of extraction time, and 170r $\cdot$ min $^{-1}$ of stirring speed. The linear range was from 0.07 to 3.7mg L $^{-1}$, the detection limit was 0.05mg L $^{-1}$, and the relative standard deviation was lower than 6.6%. The concentration factor was between 44 and 54. Recovery of was 1.45%~1.8%. Results indicated possibility of applying LPME in analysis of mustard gas dissolved in water attributed to of the convenience, sensitivity low cost of the method.

Key words: liquid - phase micro - extraction; gas chromatography; mustard gas

1945 年日本战败后将大量的化学武器遗留在我国,化学武器毒性强,如果不进行监测和处理,将对我国的环境造成很大的污染。到目前为止,已发现日军遗弃的化学武器分布于我国的黑龙江、吉林、江苏、广东等 9 个省和自治区,多次给我国人民造成严重伤害。遗弃化学武器的种类有:芥子气、芥子气/路易斯剂、二苯代肿氰、氢氰酸、氯乙酰苯和光气。其中芥子气是遗留在我国最多的化学毒剂,它是一种糜烂性毒剂,学名为二氯二乙基硫醚,为无色粘稠液体,有芥末味。芥子气黏着皮肤后,经过一定的潜伏期后,会出现红斑、出泡、溃疡等症状,芥子气对黏膜也有强烈刺激作用。遗留在我国的芥子气虽已过去 60 多年,但芥子气中毒事件却时有发生,齐齐哈尔等地方就发生过侵华日军遗留芥子气伤人事件,

检测遗留化武地区水中的芥子气是很必要的。

水中毒剂的前处理方法有液 - 液萃取 (LLE)、固相萃取 (SPE)、固相微萃取 (SPME) 等^[1,2]。LLE 有机萃取剂消耗量大,给环境造成二次污染;SPE 减少了溶剂的使用,但灵敏度较差;SPME 是无溶剂样品处理过程,但萃取头较昂贵,易碎,寿命较短^[3]。1996 年 Jeannot 和 Cactwell 等提出了液相微萃取 (LPME) 技术^[4,5],该技术集采样、萃取和浓缩于一体,灵敏度高,操作简单,所用溶剂非常少。近几年在国外发展迅速,主要用于分析环境水样中低浓度有机污染物^[6-9],国内的相关报道较少,在萃取水中毒剂方面未见公开报道。本实验选用芥子气来研究液相微萃取对水中毒剂萃取的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

6890N 型气相色谱仪 (Agilent), 带有火焰光度检

收稿日期:2006-04-19

作者简介:马果花(1975-),女,山西运城人,讲师,硕士,主要从事毒剂分析工作。

测器(FPD),配有色谱工作站处理系统;磁力搅拌器;10μL 微量注射器。

芥子气(98%),所有的试剂为分析纯,实验用水为蒸馏水。

1.2 色谱条件

DB-5 石英毛细管柱(30m ×0.25mm ×0.25m),起始柱温 50,保持 1min,以 20 min⁻¹升温速率升至 200;载气为高纯 N₂,流速 1.5mL min⁻¹;尾吹气流速 60mL min⁻¹;采用不分流进样。进样口温度 230;检测器温度为 250。

1.3 实验方法

在 4mL 萃取瓶中加入搅拌磁子和 3mL 水样,用 10μL 微量注射器抽取 1μL 有机溶剂,将针尖浸入到水样高度一半处,按下微量注射器的活塞,使萃取溶液形成一个液滴悬挂在针尖上,溶液搅拌速度为 170r min⁻¹,萃取 25min 后,拉回活塞,直接进样分析。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

以萃取效果、溶剂液滴在水中的稳定性为依据,比较了苯、甲苯、二甲苯、正己烷、二氯甲烷 5 种溶剂的萃取效果。结果见表 1。

表 1 萃取剂的选择

溶剂	苯	甲苯	二甲苯	正己烷	二氯甲烷
响应值	615	650	575	572	未检出
	742	849	624	517	未检出
平均值	678	750	599	545	

由表 1 可见,正己烷有明显的溶胀现象,1μL 液滴抽回后变为 1.2μL;二氯甲烷的溶剂液滴有损失,1μL 液滴抽回后变为 0.6μL,且萃取效果差;甲苯比苯和二甲苯的萃取效果好。因此,选取甲苯作为萃取溶剂。

2.2 萃取时间对萃取效果的影响

LPME 是样品富集平衡过程,萃取时间是萃取效果的重要影响因素。本实验考查了萃取时间对萃取的影响,结果见表 2。

表 2 萃取时间的确定

时间/min	5	10	15	20	25	30	35
响应值	216	650	1047	1354	1926	2034	2026
	258	849	1124	1503	1702	1785	1964
平均值	237	750	1086	1428	1814	1910	1995

从表 2 可知,萃取后芥子气的峰面积随萃取时

间开始迅速增大,25min 后增大的趋势减慢。本着既要保证萃取效率又要节省时间的原则,确定萃取时间为 25min。

2.3 盐度对萃取效果的影响

在芥子气水样中加入不同量的 NaCl,考察盐效应对萃取效果的影响,结果见表 3。

表 3 盐效应对萃取效率的影响

盐度/%	0	1	5	10	15	20
响应值	650	946	768	663	543	478
	849	552	648	489	571	396
平均值	750	749	708	576	557	437

从表 3 可以看出,盐效应对芥子气的萃取影响很小,随着盐度的增加,萃取效果逐渐降低。所以该实验不考虑盐效应的影响。

2.4 方法的线性范围、检出限和精密度

配制浓度分别为 0.07、0.18、0.37、1.10、1.83、2.93、3.70mg L⁻¹芥子气水样,在优化的条件下做方法工作曲线。以色谱峰面积对芥子气量作双对数曲线,在 0.07 ~ 3.70mg L⁻¹之间有良好的线性范围。线性方程为 $y = 1.9551x - 3.0186$, $r = 0.9995$ 。

2.5 方法准确度和最小检测限

用优化条件平行处理 0.55mg L⁻¹的芥子气水样 6 份,峰面积分别为 952.5、654.3、900.8、814.3、954.8、865.4,用 Q 检验法进行数据处理,舍去 654.3。其余 5 组数据的标准偏差为 112.77,相对标准偏差为 6.6%。

对浓度为 0.055mg L⁻¹的水样进行分析,信噪比为 3.3,该方法的最小检测限为 0.06mg L⁻¹。

2.6 方法回收率

用甲苯配制一系列芥子气标准溶液,浓度分别为 5.52、11.06、27.64、55.28、138.2、276.4mg L⁻¹,以色谱峰面积对芥子气量作双对数曲线,在 5.52 ~ 276.4mg L⁻¹有良好的线性范围。线性方程为 $y = 1.9408x + 0.3019$, $r = 0.9998$ 。对低中高 3 种浓度水样作回收率,回收率为 1.45% ~ 1.8%。见表 4。

表 4 方法回收率

H 浓度/μg L ⁻¹	92	550	2200
回收率/%	1.8	1.45	1.61

3 结论

从实验可以看出,该方法富集水中芥子气操作简便,重复性好,灵敏度高,对水中有机物的富集检测有一定的实际意义。

文章编号:1002-1124(2006)08-0032-03

烟用香精香料中溶剂含量的测定

杜启云¹, 方 华², 舒奎武¹

(1. 红塔辽宁烟草有限责任公司 营口卷烟厂, 辽宁 营口 115002;

2. 辽宁省烟草质量监督检测站, 辽宁 沈阳 110014)

摘 要:本文使用填充柱气相色谱法对香精香料中水、甲醇、乙醇、乙酸乙酯、丙醇、丙二醇和丙三醇等溶剂含量进行分析, 本方法与卷烟行业现行国标规定的总粒相物中水分的检测方法相近, 采用 QDX-101 填充柱将各组分完全分开, H₂ 作载气, 各组分均使用直线内标法进行校正, 操作简便、快速、结果准确、效果理想, 为卷烟企业和香精香料公司开发、控制产品质量提供一种参考手段。

关键词:气相色谱法; 烟用香精香料; 溶剂**中图分类号:** O657.7 **文献标识码:** A

Determination of solvent in tobacco flavor

DU Qi - yun¹, FANG Hua², SHU Kui - wu¹

(1. Yingkou Cigarette Factory Hongta Liaoning Tobacco Co. Ltd., Yingkou 115002, China;

2. Liaoning Tobacco Quality Supervision Test Station, Shenyang 110014, China)

Abstract: Water, ethanol, ethanor, propyl alcohol, ethyl acetate, *n*-Butyl alcohol, 1,2-Propylene glycol and Glycerol in tobacco flavor were determined by gas chromatography. A 1.0 μ l portion of the mixture was analysed on a packed column and operated with temperature programming from 170 (held for 2min) to 245 at 15 min⁻¹, then held 5min. H₂ as carrier gas and detection was carried out with TCD. The method is simple and the derivation is rapid. Results showed satisfactory precision and recovery rate.

Key words: gas chromatography; tobacco flavor; solvent

烟用香精香料是卷烟生产不可缺少的原料, 其配方也是烟草工业企业的核心技术之一, 香精香料及添加剂的应用同卷烟品牌的树立与发展密切相关^[1]。烟用香精香料大多取材于天然香料, 受产地、加工等多种因素影响, 其种类繁多、成分差异显著。其品质通常采用香气、香味和外观鉴定等感官检验, 以及相对密度、折射率、醇值、酯值等理化常数测定等方式进行检测^[2]。近年来, 各种现代仪器分析法如 GC/MS、GC/FTIR、HPLC 和 HNMR 等已成为当今香精香料成分分析中常用的方法^[3]。由于烟用香精

香料组成复杂, 即使是同牌号的香精, 批次不同, 其成分含量的差异也较大^[4]。目前对香精香料中挥发性成分的检测开展的较多, 方法也较多, 如: 水蒸汽蒸馏、有机溶剂萃取、同时蒸馏萃取、顶空分析技术、超临界流体技术、固相微萃取等方法^[5,6], 但对含量最大的溶剂组分开展的分析却较少。卷烟使用的香精香料中含量最大的通常是各种溶剂^[7], 溶剂的成分及含量是香精香料产品质量是否稳定合格的重要指标之一。与相对密度、折射率等常规指标检验相比, 气相色谱法更能快速、准确地检测出香精香料的变化。本文采用的分析方法样品前处理少、分析速度快、分离效果理想、定性定量准确、操作简便, 有利于卷烟企业把好香精香料的进厂关, 同时香精香料公司也可将这种手段用作日常检测, 把好生产关, 本

收稿日期: 2006-04-17

作者简介: 杜启云(1978-), 男, 学士, 2000年毕业于中国科学技术大学经济技术学院化学工程与工艺(工业分析)专业, 现从事卷烟烟气、烟草化学和仪器分析工作。

参 考 文 献

- [1] 张月琴, 吴淑琪. [J]. 分析测试学报, 2003, 22(3): 106-109.
- [2] 陆峰, 林培英, 杨根金. [J]. 药学实践杂志, 2002, 20(2): 91-94.
- [3] 赵汝松, 徐晓白, 刘秀芬. [J]. 分析化学, 2004, 32(9): 1246-1251.
- [4] Jeannot M A, Cantwell F F. [J]. Anal. Chem., 1996, 68: 2236-2240.

- [5] Jeannot M A, Cantwell F F. [J]. Anal. Chem., 1997, 69: 235-239.
- [6] Wang Y, Kwok Y C, He Y, Lee H K. [J]. Anal. Chem., 1998, 70(21): 4610-4614.
- [7] Shen G, Lee H K. [J]. Anal. Chem., 2003, 75(1): 98-103.
- [8] Zhao L, Lee H K. [J]. Chromatogr. A, 2001, 999(2): 381-388.
- [9] Psillakis E, Kalogerakis N. [J]. Chromatogr. (A), 2003, 999(1-2): 145-145.