

盐湖盐水中的挥发性及半挥发性有机化合物的鉴定

Qianqian SONG, Bin XU, Xinning LI, Wu LI, Guimin QIAN

摘要 采用固相萃取技术测定中国察尔汗盐湖盐水中的有机组分。多孔聚合物吸附剂LC-C18(非极性)和XAD树脂用于萃取盐湖卤水中的有机化合物。通过气相色谱-质谱(GC-MS)鉴定了包括烃、酯、醇、酮以及某些低相对分子质量的含杂原子的有机化合物等多种物质。LC-C18柱和XAD柱萃取萘-D10的平均回收率分别为93%和79%。

盐湖中的盐水和沉积的盐是很多盐类工业的重要资源,例如食用盐、钾、硼、锂以及某些重金属盐类。在中国,将近97%的钾肥都来自于对盐湖盐水的加工处理。然而,在利用盐湖盐水产生产目标产物的工业过程中,盐水中的有机物会影响产物的质量以及产物的制造过程。因此,需要一个有效的样品制备和分析方法来测定盐水中的痕量有机物,包括挥发性有机化合物(VOCs)及半挥发性有机化合物(SVOCs)。

传统的提取有机物的方法是液液萃取、固相萃取(SPE)^[1,2]、固相微萃取^[3]、吹扫捕集^[4]、反渗透以及电渗析^[5]。Brown^[6]报道可以利用XAD-8和XAD-4来吸收溶解有机物来分离小马河(坐落于南极洲内McMurdo海峡区域的Royds海角)中的富啡酸以及疏水酸。气相色谱-质谱(GC-MS)是代表性的用于测定VOCs和SVOCs的技术。现在的研究中,常用的分析手段是使用QP2010 GC-MS (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)。

察尔汗盐湖(海西,中国)中的盐水是重盐水,通常盐的浓度是饱和的。在作者的研究中,过去常常使用XAD混合树脂和LC-C18柱来富集有机物。分析物由GC-MS来进行分析鉴定。

1 实验部分

1.1 地点描述

察尔汗盐湖,位于柴达木盆地中南部,北纬94°28'到96°23'、东经36°43'到37°02'间,是中国最大的盐湖。该湖长约168 km,宽20~40 km。盐水呈中性,平均盐度为249.5 g/L,密度为1.201^[7]。

在这项研究中,水样采自一个钾肥厂(青海盐湖工业集团股份有限公司,中国最大的钾肥供应商)的光卤石池,池中的卤水来源于察尔汗盐湖,通过日晒

进行浓缩。

1.2 试剂和材料

98%以上氢原子由重氢取代的萘D-10内标由Acros Organics (Morris Plains, NJ)提供。标准溶液是一系列含有质量浓度从0.1 mg/L到1 mg/L萘D-10的醋酸乙烯酯溶液。标准溶液新鲜配制并储存在4°C冰箱中。

甲醇、丙酮、二氯甲烷(DCM)以及醋酸乙烯酯(光谱纯)在使用前进一步蒸馏。硫酸镁(分析纯)在使用前在马弗炉内300 °C加热3 h以去除有机杂质和水。实验中使用的水(ddH₂O)都是用高锰酸钾进行二次蒸馏得到。

LC-C18固相萃取柱(Supelco, Bellefonte, PA)、XAD-2 (Rohm and Haas, Philadelphia, PA)以及XAD-7 (Acros Organics)用来进行固相萃取。固定相的性质见表1。将树脂置于一个Soxhlet萃取器中使用甲醇、DCM以及丙酮进行连续萃取(每种溶剂8 h),纯化的树脂使用玻璃塞瓶保存在甲醇环境中以保持高纯度。

表1 吸附剂的性质

吸附剂	材料	粒径	表面积	性质
LC-18	结合硅胶的十八烷基	45 μm	475 m ² /g	非极性
XAD-2	苯乙烯-二乙烯苯	20-60 目	300 m ² /g	非极性
XAD-7	丙烯酸酯	220-60 目	450 m ² /g	弱极性

1.3 仪器

固相萃取装置由Sigma-Aldrich Corp. (St.Louis, MO)提供。A KL 512氮脱水器(Kanglin Science & Technology Co., Ltd., Beijing, China)用来浓缩。

如前所述,常规分析在QP2010 GC-MS上进行。DB-5 MS毛细管柱(Agilent Technologies, Palo Alto, CA) (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm膜厚)用来分离分析物。GC

作者简介

The authors are with Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, P.R. China; tel.: +86 0971 6313319; e-mail: guiminqian@gmail.com. The authors gratefully acknowledge the Qinghai Science & Technology Department of China for providing funding.

该文已获得American Laboratory/Labcompare再版许可。

条件如下：注射器温度：240 °C；分流比：1 : 20；柱温：50 °C，然后以8 °C/min的速率升温到240 °C(保持5 min)，再以10 °C/min的速率升温到240 °C(保持5 min)。质谱条件如下：电轰击离子化，离子能量70 eV；质量范围： m/z 35~350。

1.4 样品制备

原始卤水是盐饱和溶液，如果直接将原始溶液通过LC-C18柱和XAD柱，盐会发生沉淀，从而造成柱的堵塞。为了避免堵塞LC-C18柱及XAD柱并保证预处理过程中流速的稳定，用ddH₂O将500 mL卤水样品稀释到1 L。稀释样品中内标的质量浓度为0.5 μg/L。

C18柱固相萃取过程如下：稀释的样品先通过LC-C18柱，色谱条件为：依次通过10 mL甲醇、8 mL醋酸乙酯、10 mL ddH₂O。样品上样后，用10 mL ddH₂O冲洗C18柱。C18柱在干燥器内至少干燥15 min，然后用10 mL醋酸乙酯和10 mL DCM冲洗。将一定量的无水硫酸镁添加到流出液中以除去残留的水，直到获得澄清的溶液。溶液过滤后，在50 °C氮气流的环境下进行蒸发。最后的提取物采用GC-MS进行鉴定。

参考Junk^[8]报道的步骤进行XAD树脂固相萃取。将一根内径为1.5 cm、长度为20 cm的玻璃管填充上XAD-2及XAD-7 (4 : 1, v/v)。然后使用ddH₂O冲洗以除去甲醇。稀释的样品由重力的作用通过XAD树脂柱。样品上样后，用20 mL ddH₂O冲洗XAD柱。随后，向柱内通空气进行干燥，再依次通过15 mL醋酸乙酯和15 mL DCM进行洗脱(先用洗脱溶剂平衡XAD柱10 min)。最后，额外的5 mL DCM迅速流过树脂。使用适量的无水硫酸镁除去残留的水直到流出液澄清。过滤后，收集的提取液在50 °C氮气流下蒸发到1 mL。浓缩的溶液用GC-MS进行分析鉴定。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取

作者选择萘-D10作为内标来进行回收试验。通过分析一系列质量浓度从0.1到1 mg/L的萘-D10标准溶液来获得标准曲线。

稀释样品中的萘-D10的质量浓度为0.5 μg/L。测量的结果见表2。LC-C18柱的平均回收率要高于XAD柱。XAD柱回收率较低是因为在固相萃取的过程中形成了气泡。这些气泡会降低萃取效率。这种现象未在C18固相萃取中发现，这是由于吸附剂在LC-C18柱中填充紧密。也可以认为是LC-C18和XAD树脂对萘-D10亲和能力的不同而影响萃取效率。

表2 方法的回收率和标准偏差

柱	回收率/%	标准偏差/%
LC-C18	93	12
XAD	80	10

2.2 鉴定盐水中的有机化合物

通过比较获得的谱图与NIST质谱库中的标准谱进行对比来鉴定有机物。线性碳氢化合物的鉴定是通过比较保留指数(RIs)以及和NIST质谱库中的谱图对比来进行。保留指数的获得是使用商用的正烷烃混合物(C7~C30，溶于正己烷，10 μg/L [Sigma])。将近44个有机化合物可以得到鉴定，包括直链烷烃(C9~C20)以及一些支链烷烃、醇、酮、酯和一些含杂原子的低相对分子质量的有机化合物。图1和图2是分别采用C18固相萃取柱和XAD固相萃取柱所获得的谱图；相应的化合物分别列于表3和表4。在两张谱图中，邻苯二甲酸二异丁酯都有最强的峰强度。这其中的部分邻苯二甲酸二异丁酯是来源于样品，其他的也许是来自于GC-MS系统，因为使用ddH₂O进行空白试验时，除了邻苯二甲酸二异丁酯之外没有其他有机化合物。

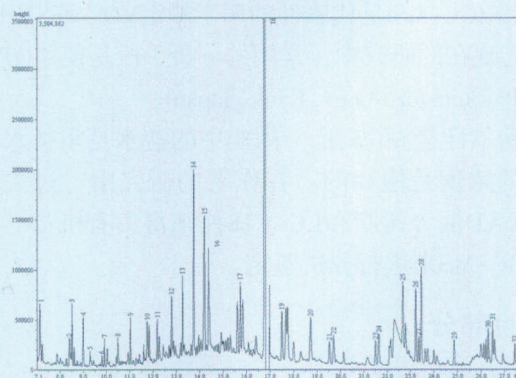


图1 采用XAD-2/XAD-7 (4 : 1, v/v)柱的SPE-GC-MS分析卤水的色谱图。详细信息由表3给出。

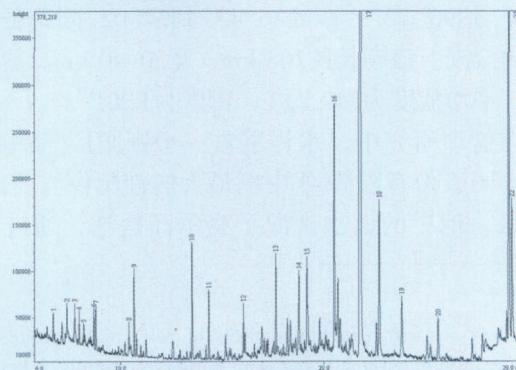


图2 采用C18柱的SPE-GC-MS分析卤水的色谱图。详细信息由表4给出。

表3 XAD-2/XAD-7柱(2:1, v/v)萃取的化合物

序号	化合物	MI	Area/%
1	苯甲酸甲酯	L	1.97
2	萘-D10	L	0.51
3	正癸烷	L/KI	1.33
4	苯并噻唑	L	1.54
5	壬酸	L	0.26
6	正十一烷	L/KI	0.23
7	1-甲基-萘	L	0.72
8	5-亚甲基-9-癸烯-2-酮	L	0.68
9	正十二烷	L/KI	1.08
10	正十三烷	L/KI	1.40
11	正十四烷	L/KI	0.86
12	正十五烷酸	L	1.50
13	正十五烷	L/KI	1.68
14	二甲苯酮	L	5.75
15	2(3H)-苯并噻唑酮	L	6.10
16	正十六烷	L/KI	1.80
17	正十七烷	L/KI	2.30
18	邻苯二甲酸二异丁酯	L	47.86
19	正十八烷	L/KI	2.02
20	邻苯二甲酸丁基十一烷基酯	L	2.22
21	1-氯十九烷	L	1.01
22	十五烷酸	L	1.53
23	顺式-11,14-二十碳二烯酸甲酯	L	0.98
24	3,5,24-三甲基四十烷	L	1.51
25	亚油酸	L	2.33
26	十八酸乙酯	L	2.74
27	2,6,10-三甲基十五烷	L	0.95
28	十八烷基醋酸	L	3.46

表4 通过C18固定相萃取的化合物

序号	化合物	MI	Area/%
1	正壬烷	L/KI	0.15
2	3,5-二甲基辛烷	L	0.15
3	3-乙基-2,2-二甲基戊烷	L	0.17
4	2,2,5-三甲基己烷	L	0.17
5	2,2,3,4-四甲基戊烷	L	0.10
6	正癸烷	L/KI	0.24
7	正壬醛	L/KI	0.22
8	萘-D10	L	0.14
9	2,4,6-三甲基辛烷	L	0.44
10	5-甲基-9-decen-2-酮	L	0.73
11	正十四烷	L/KI	0.41
12	6-甲基十三烷	L	0.28
13	正十六烷	L/KI	0.56
14	2(3H)-苯并噻唑酮	L	0.72
15	正十八烷	L/KI	0.39
16	二氧化双戊烯	L	1.62
17	邻苯二甲酸二异丁酯	L	85.16
18	丁基邻苯二甲酸辛酯	L	1.42
19	邻苯二甲酸二丁酯	L	0.57
20	正十六烷酸	L	0.36
21	十八烷基酯	L	4.80
22	十二烷基醋酸	L	1.20

表3和表4显示通过LC-C18和XAD树脂萃取的卤水中的有机化合物的种类是部分重复且相互补充的。XAD柱是一种混合模式的吸附柱,既有XAD-2树脂的非极性又有XAD-7树脂的极性。LC-C18柱内填充的吸附剂是非极性的。因此,联合使用LC-C18柱和XAD树脂可以萃取更多的有机物。LC-C18柱可以萃取一些直链烷烃,XAD树脂可以萃取更多的直链烷烃。C18柱和XAD树脂所萃取的酸和酯的种类是不同的。总体上说,XAD树脂可以萃取更多的有机物,如高脂肪酸及它们的酯。然而,在使用XAD树脂前,需要更多的清洗步骤。卤水用等量的ddH₂O稀释一次来减少黏性以获得一个稳定的流速。XAD-2和XAD-7树脂不保留无机离子,所以盐不会影响它的吸附能力^[9]。

对察尔汗盐湖卤水中有机化合物的进一步研究目前正在进行中。

3 结论

发展了一个方法来检测盐湖卤水中的VOCs和SVOCs。实验结果表明这个方法可以从重盐系统中检测并萃取一个很宽范围的有机物。联合QP2010 GC-MS系统以及其他仪器,C18固相萃取方法有易于操作和预处理简单的优势。相比于LC-C18柱,XAD树脂能够萃取更多的有机物,如高脂肪酸及它们的酯。

参考文献

- [1] Samaras V G, Thomaidis N S, et al. Determination of selected non-steroidal antiinflammatory drugs in wastewater by gas chromatography - mass spectrometry. *Int J Environ Anal Chem*, 2010, 90(3): 219 - 29.
- [2] Portolés T, Pitarch E, et al. Development and validation of a rapid and wide - scope qualitative screening method for detection and identification of organic pollutants in natural water

- and wastewater by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(2): 303 – 15.
- [3] Mmualefe L C, Torto N, et al. Headspace solid phase microextraction in the determination of pesticides in water samples from the Okavango Delta with gas chromatography-electron capture detection and time – of – flight mass spectrometry. *Microchem J*, 2009, 91: 239 – 44.
- [4] Chen Y X, You J, et al. A multisorbent thermal desorption GC – MS method for the determination of VOCs in industrial sewage. *Am Lab*, 2001, 33(19): 219 – 29.
- [5] Gurtler B K, Vetter T A, et al. Combining reverse osmosis and pulsed electrical current electrodialysis for improved recovery of dissolved organic matter from seawater. *J Membr Sci*, 2008, 323: 328 – 36.
- [6] Brown A, McKnight D M, et al. Chemical characterization of dissolved organic material in Pony Lake, a saline coastal pond in Antarctica. *Mar Chem*, 2004, 89: 327 – 37.
- [7] Zheng X Y, Zhang M G, et al. *China Salt Lake Scripts*. Science Press: Beijing, 2002.
- [8] Junk G A, Richard J J, et al. Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J Chromatogr A*, 1974, 99: 745 – 62.
- [9] Burnham A K, Calder G V, et al. Identification and estimation of neutral organic contaminants in potable water. *Anal Chem*, 1972, 44(1): 139 – 42.

Identification of Volatile and Semivolatile Organic Compounds in Salt Lake Brine

Qianqian SONG, BinXU, Xinning LI, Wu LI and Guimin QIAN

Solid-phase extraction was used to screen the organic species in the brine of Qarhan Salt Lakes of China. Porous polymer sorbents LC-C18 (nonpolar) and XAD resins were applied for extracting the organic compounds from the brine of the salt lake. A number of substances, including hydrocarbon, esters, alcohols, ketones, as well as some low-molecular-weight organic compounds with heteroatoms, were extracted from the salt lake brine and were identified by GC-MS. The average recoveries for naphthalene-D10 extracted by the LC-C18 cartridges and XAD column were 93% and 79%, respectively.

新闻动态

作,目前覆盖了30%左右,农业部门还启动了替代农药产品的相关试验研究。"目前,我省茶叶用药已经相对规范,有机茶种植面积也不断增加,因此,企业出口欧盟的茶叶质量标准已经相当高了,受欧盟新规影响并不大。"浙江茶叶产业协会相关负责人刁学刚说。

农药残留项目检测达到欧盟新规并不难,难的是茶叶企业为此将新增大笔检测费用。"与其说欧盟新规又设了一道严格的门槛,还不如说是大大增加了出口检测费用。"吴建明说,根据欧盟新规,一旦茶叶被抽到,必须进行新增的溴丙磷、氟乐灵、三唑酮等项目的检测。按目前行情,这三项检测费用需要1500元左右,加上原有的检测费用,如果每次出口以10吨计,分摊到每公斤茶叶农残检测成本就需要3角,这还没有算上异地口岸商检检查费用。

此外,绍兴一家茶业公司负责人说,该项指令要求所有从中国进口的茶叶必须通过欧盟指定口岸进入,这也会给进口商增加一些运输成本,进而转嫁到出口方。

我省今年茶叶出口欧盟快速减少,形势严峻。据宁波检验检疫局统计,截止9月26日,今年宁波口岸共输往欧盟绿茶和红茶,同比分别减少30.5%和14.9%。此次欧盟针对我国进口茶叶加大管控力度,无疑在重重农残规定下又设了一道严格的门槛,势必会给出口企业带来巨大影响。一些出口企业呼吁,政府部门在加强农残监管同时,降低相关农残检测费用,减少出口成本。

上接 P18