

分散液相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定水样中的四乙基铅

周 敏, 杜晓婷, 李 玮, 孙 亮

(杭州市质量技术监督检测院, 浙江 杭州 310019)

摘要:建立了分散液相微萃取与气相色谱-质谱联用法测定水样中的四乙基铅,并对影响萃取和富集效率的因素进行优化。在优化的实验条件下,四乙基铅的富集倍数可达 330 倍,检出限为 $0.01 \mu\text{g/L}$,线性范围为 $0.40 \sim 40.0 \mu\text{g/L}$,线性相关系数为 0.999 3,加标回收率为 93.5%~107%,相对标准偏差在 3.2%~7.3% 之间。

关键词:分散液相微萃取;气相色谱-质谱联用法;四乙基铅;水样

中图分类号:O 657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2011)06-0355-05

Analysis of Tetraethyl Lead in Water Samples by Dispersive Liquid-Liquid Micro-Extraction Coupled with GC/MS

ZHOU Min, DU Xiao-ting, LI Wei, SUN Liang
(Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality
and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

Abstract: A novel method for the determination of tetraethyl lead in water was developed by dispersive liquid-liquid micro-extraction (DLLME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Some important parameters that effect the extraction efficiency, such as types and volumes of extraction, disperser solvent and extraction time were studied. Under the optimum conditions, the enrichment factors is 330. The method linearity ranges of tetraethyl lead are $0.40 \sim 40.0 \mu\text{g/L}$ with the detection limit ($S/N=3$) of $0.01 \mu\text{g/L}$. The correlation coefficients are 0.999 3. The average recoveries of tetraethyl lead are range from 93.5% to 107% with the relative standard deviations of 3.2%~7.3%.

Key words: dispersive liquid-liquid micro-extraction; GC/MS; tetraethyl lead; water samples

四乙基铅是一种剧烈的神经毒物^[1-3],由于具有较强的挥发性和脂溶性,可通过吸入和皮肤吸收等途径进入人体,对中枢神经和周围神经产生影响,经代谢转变成无机铅后还可进一步对神

经系统产生损害作用。四乙基铅作为地表水源地的特定项目之一,在《地表水环境质量标准》(GB/T3838—2002)中规定其标准限制为 $0.1 \mu\text{g/L}$ ^[4],并推荐采用《生活饮用水标准检验方

收稿日期:2011-05-26;修回日期:2011-09-27

作者简介:周 敏(1983~),男,浙江杭州人,助理工程师,从事食品检测工作。E-mail:zhoum@hzzjy.net

法》(GB/T 5750—2006)中的双硫脲比色法^[5],但该方法需要使用高挥发性的纯溴和剧毒试剂氰化钾,操作繁琐,并且对环境造成严重的污染,方法的检出限为 $0.1 \mu\text{g/L}$,无法满足实际检测要求。

分散液相微萃取^[6](dispersive liquid-liquid micro-extraction, DLLME)作为一种新型的样品前处理技术,可一步完成取样、萃取和富集步骤,具有操作简单、快速、成本低、富集效率高且对环境友好等优点,已越来越多的应用于有机分析领域^[7-9]。Rezaee 等^[10]采用 DLLME-GC-SPD 法分析了河水、井水和农业用水等水样中 13 种有机磷农药的残留;Regueiro 等^[11-14]采用 DLLME-GC/MS 法测定了水样中的合成麝香香料化合物、酞酸酯和林丹。

目前,将分散液相微萃取技术应用于水中四乙基铅的测定^[15-24]鲜有报道。本研究通过分散液相微萃取与气相色谱-质谱联用,采用选择离子检测方法测定了水中的四乙基铅,简化了分析步骤,获得了较低的检出限。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890N/5975C GC/MS 联用仪;美国 Agilent 公司产品;HP-5ms 石英毛细管色谱柱($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.00 \mu\text{m}$);高速离心机(Heal Force)。

四乙基铅标准品($1\,000 \text{ mg/L}$,溶于丙酮中);购自美国 Supelco 公司;二氯甲烷、四氯化碳、二硫化碳、丙酮均为色谱纯;实验用水为超纯水。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱条件 载气为氦气,恒定柱流量 1.5 mL/min ;程序升温:初始温度 60°C ,以 10°C/min 升至 230°C ,保持 2 min;进样口温度 250°C ,接口温度 280°C ;不分流进样。

1.2.2 质谱条件 EI 电离方式,电离能 70 eV ,离子源温度 230°C ,四极杆温度 150°C ;选择离子检测(SIM)方式, m/z 237、266、293、295;溶剂延迟时间 10 min。

1.3 分散液相微萃取的萃取步骤

向 10 mL 带塞的尖底离心试管中加入 5.0 mL 样品溶液和 0.05 g NaCl,溶解后,缓慢加入 0.5 mL 含有 $12.5 \mu\text{L}$ CCl_4 的丙酮溶液,摇匀,

形成一个水-丙酮- CCl_4 的乳浊液体系;室温放置 3 min,以 $4\,000 \text{ r/min}$ 离心 5 min 后,再次加入 0.5 mL 含有 $12.5 \mu\text{L}$ CCl_4 的丙酮溶液,重复上述萃取过程。分散在水相中的萃取溶剂 CCl_4 通过离心后沉积到试管底部,其体积为 $(13.5 \pm 0.5) \mu\text{L}$,用微量进样器吸取 $1 \mu\text{L}$ 萃取溶剂,直接进样测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱及色谱条件的选择

选择 VF-5($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)、VF-17($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)、SPb-50($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)、HP-5ms($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.00 \mu\text{m}$) 4 根不同的石英毛细管柱进行实验,结果表明,四乙基铅在 HP-5ms($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.00 \mu\text{m}$) 柱上的灵敏度和分离效果较好,因此作为实验用色谱柱。经过对色谱参数进行优化,最终选定的色谱条件见 1.2.1。

2.2 质谱方法的制定

将四乙基铅标准溶液进行 GC/MS 全扫描分析,其总离子流图和质谱图分别示于图 1 和图 2。可知,四乙基铅的定量离子为 m/z 237,定性离子分别为 m/z 237、266、293、295。将 4 个碎片离子的 SIS 扫描与全扫描方式相比,信噪比大大提高,杂质干扰大幅度减少,灵敏度也有所增加。为了避免溶剂对灯丝的影响,设定溶剂延迟为 10.0 min 。

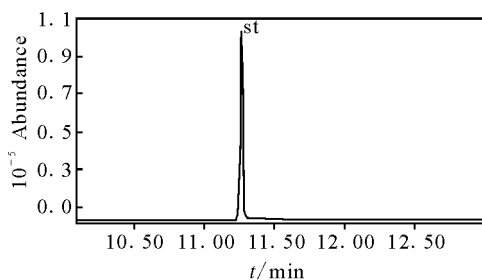


图 1 四乙基铅的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of tetraethyl lead

2.3 样品前处理方法的选择与改进

本方法的富集倍数和回收率的计算方法如下:用 CCl_4 作溶剂配制浓度为 0.10 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 5.00 mg/L 四乙基铅标准溶液,以峰面积对浓度做标准曲线,根据测得的有机沉积相

中分析物的峰面积求得各物质的浓度。富集倍数为有机相与水相中分析物的浓度之比,实验计算得出本方法的富集倍数为 330 倍。萃取回收率 R 按下式计算:

$$R = \frac{C_{\text{sed}} \cdot V_{\text{sed}}}{C_0 \cdot V_{\text{eq}}} \times 100$$

式中, V_{sed} 、 V_{aq} 分别表示沉积到试管底部萃取剂的体积和水相的体积; C_{sed} 、 C_0 分别表示有机沉积相中分析物的浓度和水溶液中分析物的浓度。

优化萃取效果和富集倍数时,使用 4.00 $\mu\text{g/L}$ 四乙基铅的标准溶液。

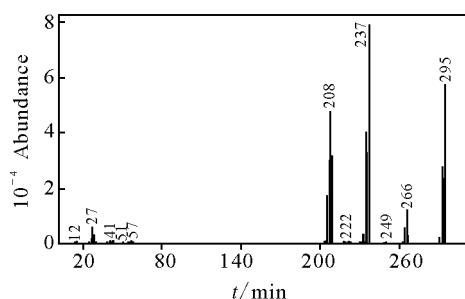


图 2 四乙基铅的标准质谱图
Fig. 2 Mass spectrum of tetraethyl lead

2.3.1 萃取剂的选择 萃取溶剂的选择是影响萃取效率的重要因素之一,考察了 CH_2Cl_2 (密度 1.33 g/mL)、 CCl_4 (密度 1.59 g/mL) 和 CS_2 (密度 1.26 g/mL) 对水样中四乙基铅的萃取能力,结果表明, CCl_4 的萃取效率最好。这可能是由于 CCl_4 与四乙基铅在极性、强度和疏水性等方面的性质相似,对四乙基铅的溶解能力大,萃取效率高,因此选择 CCl_4 作为萃取剂。

2.3.2 萃取剂体积的选择 分别以含有不同体积 CCl_4 (15.0、20.0、22.5、25.0、30.0、35.0 和 40.0 μL) 作为萃取剂,以 1.0 mL 丙酮作为分散剂。经萃取、离心后,沉积相体积分别为 5.0、9.0、11.5、13.5、19.5、23.0 和 29.5 μL 。取 1.0 μL 沉积相进样后的分析结果示于图 3。结果说明,随着 CCl_4 体积的增加,对四乙基铅的萃取效率增大,当 CCl_4 体积为 25.0 μL 时,萃取效率大于 90%,此后的萃取效率都维持在同一水平。但随着沉积相体积的增大,富集倍数会相应的减少,为了得到高的萃取效率和富集倍数,选用 25 μL CCl_4 作为萃取剂。

2.3.3 分散剂的选择 分别选取 1 mL 丙酮、乙腈和甲醇作为分散剂,考察对萃取效率的影

响。实验结果表明,甲醇和乙腈作为分散剂时的萃取效率较低,丙酮作为分散剂时的萃取效率最高,且丙酮毒性小、成本低,故选择丙酮作为分散剂。

2.3.4 分散剂体积的选择 分别以含有 20.0、22.5、25.0、27.0、29.0 和 31.0 μL 四氯化碳的 0.5、0.75、1.0、1.5、2.0 和 2.5 mL 丙酮作为分散体系,使沉积相体积保持为 (13.5 ± 0.5) μL (以避免丙酮的体积变化而引起沉积相体积变化对萃取效率产生影响),考察丙酮体积对萃取效率的影响,示于图 4。当丙酮体积为 1.0 mL 时,萃取效率最大,随着丙酮体积的增加,萃取效率逐渐降低。这主要是因为丙酮体积小的情况下,萃取剂未能均匀的分散在水相中,萃取效率低;丙酮体积较大时,四乙基铅在水中的溶解度加大,不利于四乙基铅的萃取,选择分散剂丙酮的体积为 1.0 mL。

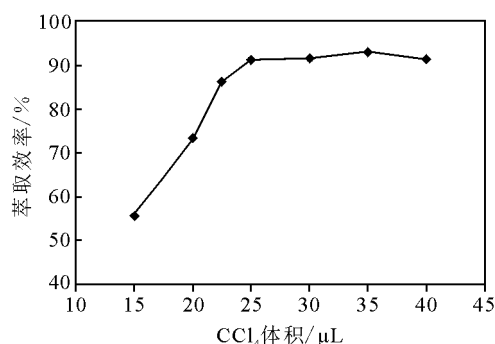


图 3 CCl_4 体积对萃取效率的影响
Fig. 3 Effect of volumn of carbon tetrachloride on extraction efficiency

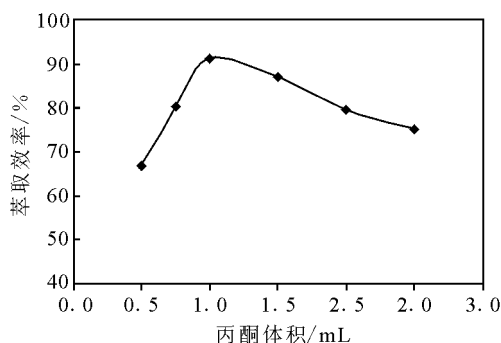


图 4 丙酮体积对萃取效率的影响
Fig. 4 Effect of volumn of acetone on extraction efficiency

2.3.5 萃取时间的选择 萃取时间是指在离心前,分散剂和萃取剂加入后的时间间隔,本研究考察了萃取时间分别为 3、5、10、20、30 min 的萃取效率,结果表明,萃取时间对萃取效率的影响不大,各时间段的萃取效率相差很小,因此选择萃取时间为 3 min。

2.3.6 盐效应的影响 选择最常用的盐析剂氯化钠,考察盐浓度(0~5%)对四乙基铅萃取效率的影响,结果表明,不加盐时的萃取效率低于加盐时的萃取效率,可能由于氯化钠的加入使得萃取剂在水相中的溶解度降低,有利于萃取剂的沉积。但盐浓度的增加对萃取效率没有明显的影响,反而使沉积相的体积有所增加,降低了富集倍数,因此选择加入 1% NaCl。

2.4 方法的富集倍数、线性范围和检出限

本方法的富集倍数为 330 倍,在四乙基铅浓度为 0.40~40.0 μg/L 范围内线性良好,相关性系数(*r*)为 0.999 3。检出限以 3 倍噪音信号计,为 0.01 μg/L。

2.5 精密度和回收率

取 5.0 mL 空白实验用水(不含四乙基铅)若干,分别添加不同体积的四乙基铅标准溶液,使其在水中的质量浓度分别为 1.00、2.00 和 4.00 μg/L,按照建立的方法进行处理和测定,考

察四乙基铅测定的准确度;每种浓度水平的添加实验平行进行 5 次,考察方法的精密度,结果列于表 1。结果表明:该方法的加标回收率为 93.5%~107%,相对标准偏差为 3.2%~7.3%,具有较好的加标回收率和精密度,完全能满足水样中四乙基铅的测定需求。

表 1 不同添加水平下,四乙基铅的加标回收率及精密度(*n*=5)

Table 1 Recoveries and precisions of tetraethyllead spiked in blank water at different levels(<i>n</i> =5)			
添加浓度/(μg/L)	测定浓度/(μg/L)	回收率/%	精密度/%
1.00	1.07	107	3.2
2.00	1.98	99	5.8
4.00	3.74	93.5	7.3

2.6 样品的测定

采用所建方法测定了杭州市 3 个集中式饮用水源地的水样,结果表明,在水源中四乙基铅的含量都在检出限之下,没有受到四乙基铅的污染,符合《地表水环境质量标准》中对四乙基铅含量的规定。实际应用中,每批样品都进行加标回收率及精密度评价,结果列于表 2。结果表明,在日常实际应用中该方法稳定,效果良好。

表 2 样品的测定和加标回收实验结果(*n*=3)

Table 2 The rate of recovery and relative standard deviation of the water sample(*n*=3)

样品	背景浓度/(μg/L)	添加浓度/(μg/L)	测定浓度/(μg/L)	回收率/%	精密度/%
水源 1	<0.01	0.40	0.39	97.5	3.6
水源 2			0.42	105	4.7
水源 3			0.37	92.5	5.2
水源 1	<0.01	0.80	0.85	106.3	6.3
水源 2			0.81	101.3	4.1
水源 3			0.76	95	9.7
水源 1	<0.01	1.60	1.68	105	4.9
水源 2			1.55	96.9	2.7
水源 3			1.62	101.3	3.5

3 结论

采用分散液相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定水样中的四乙基铅,该方法的检出限为 0.01 μg/L,线性范围为 0.40~40.0 μg/L,具有操作简单、快速、准确、环境友好和富集倍数高等

优点,适用于地表水中对四乙基铅含量的测定。

参考文献:

[1] 常晓峰,舒平,白伟. 四乙基铅中毒临床研究进展[J]. 工业卫生与职业病,2008,34(5): 312-314.

- [2] 成戎川,郑健,李黔宁,等. 急性四乙基铅中毒对神经系统的功能损害及治疗[J]. 中国临床康复, 2004,19(8): 3 748.
- [3] 杨长青,王文斌,高云涛,等. 四乙基铅汽油职业危害及其控制[J]. 中国公共卫生, 1993, 7(9): 330-331.
- [4] 国家环境保护总局. GB3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2002.
- [5] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所. GB/T5750.6—2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [6] 臧晓欢,吴秋华,张美月,等. 分散液相微萃取技术研究进展[J]. 分析化学, 2009,37(2):161-168.
- [7] JEANNOT M A, CANTWELLF. Solvent micro-extraction into a single drop[J]. Anal Chem, 1996,68: 2 236-2 240.
- [8] PSILLAKIS E, KALOGERAKIS. Developments in single-drop microextraction[J]. Trends Anal Chem, 2002,21(1):53-63.
- [9] PEDERSEN-BERGAARD S, RASMUSSEN K E. Bioanalysis of drugs by liquid-Phase microextraction coupled to separation techniques[J]. J Chromatogr; A, 2005,817(1):3-12.
- [10] REZAEI M, ASSADIY, MILANI HOSSEINI M R. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. J Chromatogr; A, 2006, 1 116: 1-9.
- [11] AHMADI F, ASSADI Y, HOSSEINI S M R. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector[J]. J Chromatogr; A, 2006, 1 101 (1/2): 307-312.
- [12] 臧晓欢,王春,高书涛,等. 分散液相微萃取-气相色谱联用分析水样中菊酯类农药残留[J]. 分析化学, 2008, 36(6): 765-769.
- [13] 周欣,臧晓欢,王东跃,等. 分散液相微萃取-气相色谱联用测定葡萄酒中百菌清、克菌丹和灭菌丹残留[J]. 分析化学, 2009,37(1):41-45.
- [14] 刁春鹏,赵汝松,柳仁民,等. 分散液相微萃取-气相色谱/质谱快速分析水中的硝基苯类化合物[J]. 分析试验室, 2009,28(6):6.
- [15] 陈勇,叶晓新. 四乙基铅含量测定方法研讨[J]. 环境科学导刊, 2010,29(2):103-104.
- [16] 程滢,杨文武,倪刘建,等. 石墨炉原子吸收法快速测定水中的四乙基铅[J]. 中国环境监测, 2009,25(5):42-44.
- [17] 李明,李爱荣,帅琴,等. 双气路校正——固相微萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅[J]. 分析试验室, 2007,26(6):107-110.
- [18] 程滢,杨文武,张宗祥. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2):40-41.
- [19] 彭利,罗钰,朱奕,等. 石墨炉原子吸收法测定环境水样中四乙基铅的方法探讨[J]. 中国环境监测, 2009,25(6):46-49.
- [20] 孙平昊,尚艳红. 浅议石墨炉原子吸收法测定水中的四乙基铅[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(9):108-109.
- [21] 徐福正,江桂斌,赵静敏. 气相色谱表面发射火焰光度检测法测定汽油中的四乙基铅[J]. 分析化学, 1995,23(10):1 165-1 167.
- [22] 罗毅,李建国,王颖,等. 空气中四乙基铅的活性炭管采样—石墨炉原子吸收法测定[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2002,20(3):224-225.
- [23] 杨丽莉,王美飞,李娟,等. 气相色谱-质谱法测定水中痕量的四乙基铅[J]. 色谱, 2010,10(28): 993-996.
- [24] 刘劲松,马荻荻,叶伟红,等. 地表水中四乙基铅吹扫捕集—气相色谱/质谱分析方法研究及其应用[J]. 中国环境监测, 2010,8(26):20-23.