

固相微萃取与气相色谱 - 质谱联用测定 饮用水中甲基叔丁基醚

梁存珍, 陈家庆, 朱 玲, 桑义敏, 肖 楠 (北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617)

摘 要: 采用固相微萃取与气相色谱 - 质谱联用测定饮用水中甲基叔丁基醚 (MTBE), 研究了萃取头涂层材料、萃取温度、盐浓度、萃取时间和溶液的 pH 值等操作条件对分析方法的影响。该方法分析 MTBE 的线性范围 0.01 ~ 10 µg/L, 检出限 0.66 ng/L。0.01 µg/L 的 MTBE 水样五组平行测定实验中, 相对标准偏差为 4.8 %。用所建立的方法测得大兴某地下水中 MTBE 的含量 0.8 µg/L, 加标回收率达到 90 %。

关键词: 甲基叔丁基醚; 固相微萃取; 气相色谱 - 质谱; 饮用水

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1002-6002(2009)01-0026-03

Determination of Methyl Tert-Butyl Ether by Solid Phase Microextraction Coupled with GC-MS

LIANG Cunzhen, et al (Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: A sensitive method was developed by solid phase microextraction (SPME) followed by GC-MS for fast determination of methyl tert-butyl ether (MTBE) in drinking water. The effects of fiber coating, extraction temperature, salt concentration, extraction time and pH on extraction efficiency were investigated. The fiber coated with DVB/CAR/PDMS has the highest extraction efficiency. The calibration linear range for MTBE is 0.01 ~ 10 µg/L and the limit of detection is 0.66 ng/L. The relative standard deviation, for five replicates of 0.01 µg/L MTBE in water is 4.8 %. The method was applied to determine MTBE in the groundwater and the spiked recovery reaches 90 %.

Key words: Methyl tert-butyl ether; Solid phase microextraction; GC-MS; Drinking water

甲基叔丁基醚 (MTBE) 作为第二代汽油添加剂, 可以提高汽油的氧含量, 使汽油燃烧更加充分, 不仅减少汽车尾气排放的污染物, 同时发动机功率和汽车的经济指标可明显提高, 因而广泛添加于中高档汽油中, 在汽油的无铅化过程中发挥了重要作用^[1,2]。虽然 MTBE 对改善空气质量有积极意义, 但是 MTBE 具有较强的化学稳定性、迁移性和毒性, MTBE 泄漏已经对人类和环境造成一定危害^[3-5], 可使人头疼、头昏, 刺激眼睛。MTBE 是一种极易溶于水且难以生物降解的物质, 对动物具有强烈的致癌作用, 美国国家环保局已将 MTBE 列为 50 种饮用水源污染物之一^[6-8]。此外, MTBE 可与 NO_x 在阳光下形成臭氧, 产生光化学烟雾。然而, 由于汽油价格的攀升和清洁燃料标准推广使其需求迅速增加, MTBE 在今后很长的时间里仍将大量使用。我国对于 MTBE 研究起步较晚, 至今尚无关于其污染状况的系统调查。

固相微萃取 (SPME) 集萃取、分离、浓缩、进样

于一体, 具有快速、简便、不需溶剂等优点。在国内其已应用于分析饮用水中的氯仿、硝基苯和邻苯二甲酸酯等化合物^[9,10]。本研究建立了 SPME 与气相色谱 - 质谱联用测定饮用水中 MTBE 的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 气相色谱 (6890) - 质谱 (5973) 联用仪 (安捷伦科技有限公司); SPME 仪, 萃取头 (美国 SUPELCO 公司); RETcontrol-visc 型加热磁力搅拌器 (德国 IKA 公司)。UPW - 10N 纯水器。

试剂: MTBE, 化学纯度为 99 % (美国 Sigma-Aldrich 公司); NaCl, 优级纯; 盐酸、NaOH 均为分析纯。

1.2 模拟水样的配制

把标样先配成 1000 mg/L 的正己烷溶液作为储备液, 然后把储备液用纯水稀释成 1 mg/L 的水

收稿日期: 2007-11-20

基金项目: 北京市优秀人才培养项目 (20071D0500500156); 国家 863 计划项目 (2007AA062225)

作者简介: 梁存珍 (1973 -), 男, 山西昔阳人, 博士, 讲师。

溶液作为中间液。根据实验需要把 1mg/L 的中间液进一步稀释得到不同浓度的模拟水样。

1.3 实验方法

1.3.1 SPME 富集

根据 SPME 萃取头的操作说明,将新的萃取头分别在 GC 进样口,于其相应的老化温度、老化时间下进行老化。对样品进行萃取时,将萃取头再一次置于 GC 进样口,在解吸温度下活化 5min。在 SPME 专用的 40ml 样品瓶中加入 24ml 模拟水样、一定量的 NaCl 和一个磁力搅拌子。选定磁力搅拌子的搅拌速率,并控制水样在一定的温度下把萃取头插入样品瓶进行顶空萃取,达到预定的萃取时间后取出萃取头,在 GC 进样口处进行热解吸 2min,对 MTBE 进行定性和定量分析。

1.3.2 GC 条件

HP-5 毛细管柱:60m ×0.25mm ×0.25μm。进样口温度 230 ,无分流进样,GC 炉温采用程序升温,其升温程序为 40 保持 2min,每分钟 15 升温至 240 ,保持 2min。样品分析时用 SIM 扫描模式,根据特征峰和保留时间进行定性分析,根据基峰面积进行定量分析。用于 MTBE 定量的基峰为 m/z73。

2 结果与讨论

2.1 不同萃取头对 SPME 萃取效率的影响

SPME 萃取头性质决定对目标化合物的富集效率。通常极性涂层对于极性物质如酚类、羧酸类等有很好的吸附性,而非极性涂层对于非极性的物质具有较好的萃取效果。实验中研究了如表 1 所示的 5 种不同材料萃取头对 MTBE 富集效率。实验结果如图 1 所示,DVB/CAR/PDMS 萃取头的富集效果优于其它萃取头。因而,在随后优化萃取条件的实验中选用 57348-U 萃取头。

表 1 萃取头的型号和材料

型号	萃取头材料	膜厚(μm)	萃取机理
57300-U	Polydimethylsiloxane (PDMS)	100	吸收
57312	Carbowax/Divinylbenzene (CW/DVB)	65	吸附
57348-U	DVB/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS)	50/30	吸附
57318	CAR/PDMS	75	吸附
57310-U	PDMS/DVB	65	吸附

2.2 萃取温度对 SPME 萃取效率的影响

在 NaCl 与水的质量比为 36 %的 NaCl 饱和溶液中加入浓度为 1μg/L MTBE,控制水样的温度在 20、40 和 60 萃取 60min,分别测定目标化合物基峰的峰面积。实验结果如图 2 所示,当萃取温度

20 时萃取效率最高,温度的升高并没有提高萃取效率,且随着温度的升高,萃取效率有下降的趋势。

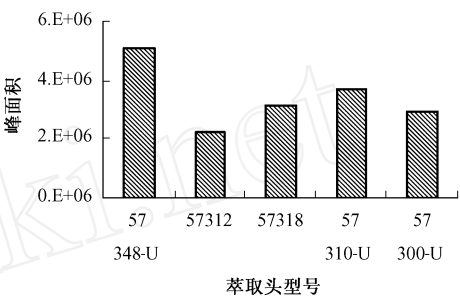


图 1 萃取头对萃取效率的影响

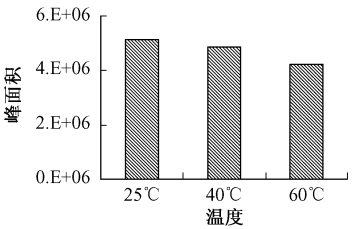


图 2 萃取温度对萃取效率的影响

2.3 盐效应对萃取效率的影响

在目标化合物浓度是 1μg/L 的水溶液中,研究 NaCl 与水的质量比为 0 %、10 %、25 %和 36 %时盐效应对萃取效率的影响。萃取温度为 20 ,萃取时间 60min。实验结果如图 3 所示,当 NaCl 与水的质量比达到 25 %时萃取效率基本达到了最大值。

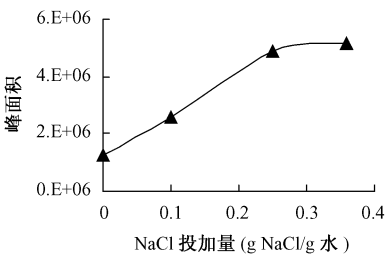


图 3 盐浓度对萃取效率的影响

2.4 萃取时间对萃取效率的影响

在目标化合物浓度为 1μg/L 的水溶液中,加入 NaCl 与水的质量比为 25 %的盐,萃取温度 20 ,研究萃取时间分别是 3、5、15、30 和 60min 对萃取效率的影响,实验结果如图 4 所示。

当萃取时间达到 5min,吸附基本达到平衡。然而结合 GC-MS 测定一个样品所需的时间和水体中 MTBE 浓度进一步提高可能需要更长的吸附平衡时间,本方法萃取时间取 15min。

2.5 溶液的 pH 值对萃取效率的影响

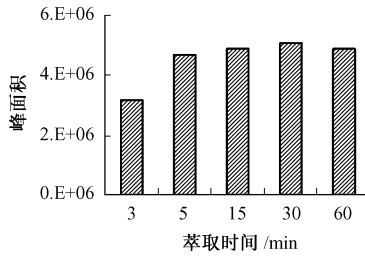


图4 萃取时间对萃取效率的影响

在目标化合物浓度为 1μg/L 的水溶液中,加入 NaCl 与水的质量比为 25 % 的盐,分别用 0.1M 盐酸和氢氧化钠溶液调节溶液的 pH 分别为 5、7 和 9。萃取温度 20℃,萃取时间 15min,研究溶液的 pH 对萃取效率的影响,结果如图 5 所示。在上述条件下,溶液的 pH 对萃取效率没有明显的影响。

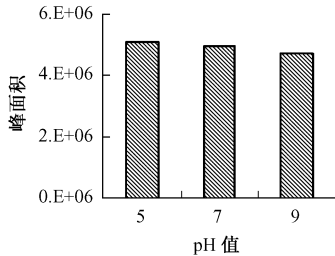


图5 溶液 pH 值对萃取效率的影响

2.6 方法的线性关系和检出限

上述实验得到的优化条件:投加 NaCl 与水的质量比 25 %,萃取温度 20℃,萃取时间 15min,对不同浓度的标准溶液进行测定,得到方法的线性范围、相关系数。根据 MTBE 在 10ng/L 浓度时 5 次测定峰面积计算方法相对标准偏差、检出限 (3 ×SD 峰面积折算)和定量下限 (10 ×SD 峰面积折算),结果见表 2。

表2 方法的线性范围、相关系数、检出限和精密度

线性范围 (μg/L)	相关系数	RSD % (n = 5)	检出限 (ng/L)	定量下限 (ng/L)
0.01 ~ 10	0.9924	4.8	0.66	2.2

2.7 实际水样的测定及方法的加标回收率

取大兴地区某地下水,并用上述优化实验条件测定水样中的 MTBE,加标回收率为 90 %,测得其含量为 0.8μg/L。

为了进一步研究水体中挥发性有机物对本方法测定 MTBE 的干扰,在某市政废水处理厂出水中加入 MTBE 进行测定。此废水中 COD 是 52mg/L,原水并没有检测到 MTBE。在废水中分别加入 0.01、0.1、1、10μg/L 的 MTBE,并分别测定其峰面

积,与在纯水中测的 MTBE 峰面积相比降低约 15 %,MTBE 在 0.01 ~ 10μg/L 的范围内线性相关系数达到 0.9931。实验结果表明,废水中挥发性有机物对 SPME 吸附水体的 MTBE 有一定竞争作用,但只要在相应的水体中绘出标准曲线,此方法仍然适用。

3 结论

采用固相微萃取和气相色谱联用分析饮用水中甲基叔丁基醚时,萃取头 DVB/CAR/PDMS 对 MTBE 富集效率最高。优化萃取条件:萃取温度为 20℃,盐浓度为 25 %NaCl,萃取时间为 15min。MTBE 浓度在 0.01 ~ 10μg/L 之间有较好线性相关性。在其检测下限,5 个平行样相对标准偏差 < 5 %,重现性好。对大兴某地下水样的加标回收率达 90 %,可用于实际水样的分析。

参考文献:

[1] Squillace P. J. Preliminary assessment of the occurrence and possible sources of MTBE in ground water in the United States[J]. Envir. Sci. Technol. , 1996, 30 (5) : 1721 - 1728.

[2] Farhad N, Peter Z, George E. United States experience with gasoline additives[J]. Energy Policy, 2001, 29: 1 - 5.

[3] 周伟,叶舜华,朱惠刚. 甲基叔丁基醚毒性研究综述 [J]. 上海环境科学,1998,17(1):43 - 45.

[4] 杨红,李红艳,高锦伍等. 甲基叔丁基醚无铅汽油的毒性研究[J]. 中国公共卫生,2002,18(2):143 - 145.

[5] 陈井影,赵晓松,王玉军. 甲基叔丁基醚(MTBE)研究新进展[J]. 吉林农业大学学报,2004,26(2):182 - 186.

[6] Achten C. , Kolb A. , Püttmann W. Occurrence of methyl tert - butyl ether (MTBE) in riverbank filtered water and drinking water produced by riverbank filtration [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 3662 - 3670.

[7] Dakhel N. , Pasteris G. , Werner D. , et al. Small-volume releases of gasoline in the vadose zone: impact of the additives MTBE and ethanol on groundwater quality [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 2127 - 2133.

[8] 王若苹. 固相微萃取-毛细管气相色谱快速同步分析水中硝基苯及氯苯类化合物[J]. 中国环境监测, 2005,21(6):15 - 19.

[9] 刘振岭,王香,王翠红. 固相微萃取-气相色谱联用技术分析饮用水中的氯仿[J]. 分析试验室, 2000, 19(5): 65 - 67.

[10] 陈海东,鲜 鸣,邹惠仙等. 固相微萃取气相色谱法 (SPME-GC)测定水体中邻苯二甲酸酯[J]. 分析试验室, 2006,25(3):32 - 36.