

液相微萃取-气相色谱/质谱测定水中硝基苯类化合物

沈彬, 罗三姗, 张占恩*

(苏州科技学院, 江苏省环境科学与工程重点实验室, 江苏苏州 215011)

摘要:建立了水中硝基苯类化合物(硝基苯、1-硝基甲苯、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯和邻氯硝基苯)的液相微萃取-气相色谱/质谱检测方法。实验结果显示:甲苯为最佳的萃取剂。确定最佳实验条件为:甲苯体积 2 μL , 萃取时间 15 min, 搅拌速度 300 r/min, 萃取温度 45 $^{\circ}\text{C}$, 溶液 pH = 5。在此条件下, 各目标物的萃取富集倍数为 30~38, 线性范围为 2~250 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 1~2 $\mu\text{g/L}$, 测定的相对标准偏差为 5%~7%。

关键词:液相微萃取; 硝基苯; 气相色谱/质谱法; 水样

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

样品预处理是测定环境样品中有机污染物的关键步骤。传统的液-液萃取、固相萃取等预处理方法存在操作复杂、费时、有机溶剂用量大、易造成二次污染等缺点。近年来发展的液相微萃取技术(Liquid-phase Microextraction, LPME)^[1-5]利用悬挂于微量进样器针尖上的有机溶剂微滴进行萃取, 萃取后将有机溶剂微滴吸回微量进样器中, 然后全部注射到色谱仪器中进行后续测定。该技术将样品的采集、萃取富集等过程集于一体, 并与后续的色谱分析有机地结合起来, 实现了样品前处理和分析测定过程的一体化。LPME技术克服了传统的液-液萃取的缺点, 避免了使用大量有机溶剂造成的二次污染, 是一种环境友好的样品预处理新技术, 日益受到人们的重视, 并已被用于测定水体中的有机磷杀虫剂^[2]、有机氯杀虫剂^[3]、三嗪除草剂^[4]、邻苯二甲酸酯^[5]等污染物。

本文研究了用液相微萃取分离富集, 气相色谱/质谱(GC/MS)法测定水样中硝基苯类化合物的方法, 并应用于水中硝基苯类污染物硝基苯、1-硝基甲苯、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯和邻氯硝基苯的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890-5973MSD 气相色谱-质谱仪(美国, Agilent 公司), HP-5MS 毛细管(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm , 美国 Agilent 公司); SH23-2 恒温磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表公司); 10 μL 微量进样器; Milli-Q Academic 纯水器。

苯、甲苯、正己烷、甲基烯酸丁脂、硝基苯(NB)、1-硝基甲苯(1-NT)、2-硝基甲苯(2-NT)、3-硝基甲苯(3-NT)、邻氯硝基苯(1-Cl-NB)和乙醇(均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。使用无水乙醇配制含硝基苯、1-硝基甲苯、2-硝基甲苯、3-硝基甲苯和邻氯硝基苯各为 1.0000 g/L 的储备液, 于冰箱中 4 $^{\circ}\text{C}$ 储存。临用时用水稀释为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液, 然后稀释至需要的浓度(0.5~400 $\mu\text{g/L}$)。实验用水为去离子和去有机物水, 用 Milli-Q Academic 纯水器制得。

1.2 萃取步骤

移取 5 mL 待测样品置于 8 mL 带塞样品瓶中, 放置于磁力搅拌台上。用 10 μL 微量进样器吸取 2 μL 的萃取剂甲苯, 垂直插入样品瓶, 直至液面下约 1 cm 处, 然后推出萃取剂, 使萃取剂液滴悬挂在针尖, 打开磁力

收稿日期: 2007-01-09

修回日期: 2007-05-14

基金项目: 江苏省普通高等学校“青蓝工程”中青年学术带头人培养基金资助项目

通讯联系人: 张占恩, 男, 博士, 教授, 主要从事环境分析与监测方面的研究。

搅拌器,搅拌速度为 300 r/min,萃取 15 min 后将萃取剂吸回微量进样器中,然后全部进样进行 GC/MS 分析。

1.3 GC/MS 操作条件

色谱条件:载气(He)流速 0.5 mL/min;进样口温度 150 °C;柱温为程序升温:初始温度为 60 °C,保持 2 min,以 15 °C/min 的速度程序升温至 180 °C,保持 6 min。

质谱条件:EI 离子源,电离能:70 eV;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;采用全扫描方式,扫描范围 50~200 amu。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

微萃取的萃取效果和使用的萃取剂密切相关,选择萃取剂的基本原则就是相似相溶,目标分析物在萃取剂中的溶解度越大,萃取的效果越好;同时萃取剂在水相中的溶解度应尽可能小,以减小溶剂损失^[6]。本实验考察了苯、甲苯、正己烷和甲基丙烯酸丁酯 4 种常用有机溶剂的萃取效果,结果如图 1 所示。实验表明,正己烷的萃取效果最差,甲基丙烯酸丁酯的萃取效果居中,苯和甲苯的萃取效果比较好。考虑到甲苯的挥发性和水溶性及毒性都小于苯,且色谱保留时间小于 4 min,不会掩蔽硝基苯类化合物色谱峰,本实验选用甲苯作为萃取剂。

2.2 温度的影响

在液相微萃取过程中,温度升高,分析物向有机相的扩散速度增大,加快萃取过程;同时升温会使分析物的分配系数发生改变,导致其在溶剂中的萃取量改变。本实验中温度对萃取效率的影响如图 2 所示。其中三种硝基甲苯的曲线部分重合,曲线形状也相似,故图中只取邻硝基甲苯为代表。在 25~45 °C 的范围内,萃取效率基本呈现线性上升,当温度大于 45 °C 后,硝基苯出现萃取效率下降,而其他 4 种硝基苯类化合物也出现效率上升趋势,当温度上升至 60 °C 后,萃取剂很快就溶解在水中,萃取无法进行。本实验选择在 45 °C 进行萃取。

2.3 搅拌速度的影响

提高搅拌速度可以加快萃取过程,有利于萃取,但容易造成溶剂的损失增大,并会降低萃取剂悬挂在针头上的稳定性。在不同搅拌速度下进行萃取实验,实验结果见图 3。实验中,当搅拌速度从 100 r/min 升高到 300 r/min 时,萃取的效果随之上升;而搅拌的速度在 300~500 r/min 之间时,萃取剂液滴容易脱落;当搅拌速度 > 500 r/min 后,萃取剂液滴无法在针头悬挂,实验无法进行。因此,考虑到萃取效果的同时保证萃取剂在样品水相中的稳定性,采用搅拌速度 300 r/min 为宜。

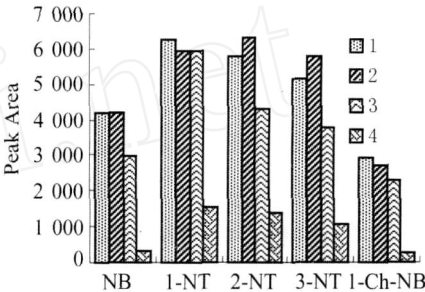


Fig. 1 Extraction efficiency of NBs with four organic solvents
1. benzene; 2. toluene; 3. methyl butyl acrylate; 4. n-hexane.
extraction agent: 2 μ L, stirring speed: 300 r/min, extraction time: 15 min, analyte: 10 μ g/L, extraction temperature: 45 °C

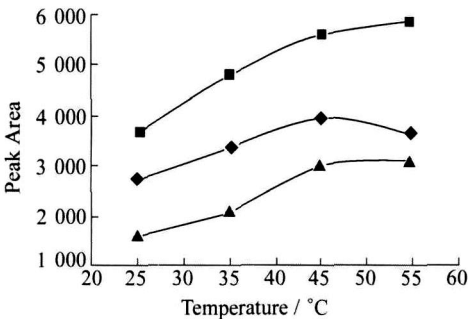


Fig. 2 Extraction efficiency of NBs with different temperatures
—■— NB; —◆— NT; —▲— 1-ch-NB.
extraction agent: methylbenzene; other conditions were the same as that in Fig. 1.

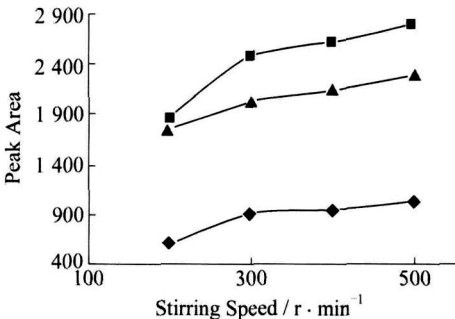


Fig. 3 Extraction efficiency of NBs with different stirring speeds
—■— NB; —◆— NT; —▲— 1-ch-NB.
extraction agent: methylbenzene, analyte: 5 μ g/L; other conditions were the same as that in Fig. 1.

2.4 萃取时间的影响

有机物在水相和萃取剂之间的分配达到平衡需要一个比较长的时间^[4,7],在 1~30 min 的时间内,目标化合物的萃取量和时间基本成线性关系,当时间大于 30 min 后,萃取的目标化合物的量逐渐趋向于一个固定值。在保证重现性和萃取效果前提下,为了节省时间,选择萃取时间为 15 min。

2.5 无机盐浓度的影响

水相中无机盐浓度的大小会影响硝基苯类化合物在水相中的溶解性,以及在水相和有机相之间的分配系数,进而对萃取效果产生一定影响。本实验以 NaCl 为例,考察了无机盐浓度对萃取效果的影响。当 NaCl 的浓度小于 10 g/L 时,NaCl 对萃取的结果没有明显影响;当 NaCl 浓度大于 10 g/L 时,萃取剂容易脱落,故在本实验中不添加无机盐。

2.6 pH的影响

选取萃取液 pH 值 1~14 之间进行萃取实验,实验结果表明,萃取效果随着 pH 值的升高而降低, pH 值在 4~7 之间时,下降的趋势最缓慢(小于 10 %),因此选取 pH 值在 4~7 之间比较理想,本实验选择溶液 pH = 5。

通过以上实验得出最佳萃取条件为:萃取剂为甲苯,萃取剂用量 2 μ L,萃取温度为 45 $^{\circ}$ C,搅拌速度 300 r/min,萃取时间为 15 min,萃取液 pH = 5。

2.7 方法的富集倍数、线性范围和检出限

图 4 是最佳萃取条件下得到的硝基苯类化合物的 GC/MS 色谱图。在最佳萃取条件下各化合物的富集倍数(萃取后萃取剂中目标物浓度与萃取前样品中目标物的浓度比)为 30~38 倍;线性范围为 2~250 μ g/L;以 3 倍信噪比计算得到的检出限为 1~2 μ g/L,结果列于表 1。

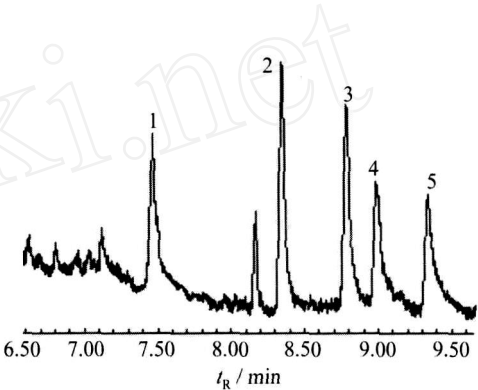


Fig. 4 Chromatogram of nitrobenzenes extracted from water sample (TIC)
1. NB; 2. 1-NT; 3. 2-NT; 4. 3-NT; 5. 1-Ch-NB;
Spiked level :10 μ g/L.

Table 1 Concentration factor, linear range and detection limit

Analyte	Concentration factor	Linear range (μ g/L)	Correlation coefficient	Detection limit (μ g/L)
Nitro-benzene	31.0	3 ~ 250	0.9998	2
1-Nitro-toluene	35.6	2 ~ 250	0.9991	1
2-Nitro-toluene	37.8	2 ~ 250	0.9996	1
3-Nitro-toluene	30.2	2 ~ 250	0.9983	1
1-Nitro-chlorobenzene	35.1	3 ~ 250	0.9994	2

2.8 实际水样分析

采集京航运河苏州段河道内水样,经过滤去除悬浮物后,用本方法测定样品中硝基苯类化合物的含量,测定结果显示五种硝基苯类化合物皆未检出。以该水样为基体,进行加标回收实验,测定回收率和相对标准偏差,实验结果列于表 2

Table 2 Recovery and RSD

Analyte	River water sample (μ g/L)	Spiked level (μ g/L)	Measured (μ g/L)	Recovery (%)	RSD (% , n = 4)
Nitro-benzene	not detected	10	9.40	94.0	6.0
1-Nitro-toluene	not detected	10	8.35	83.5	5.2
2-Nitro-toluene	not detected	10	9.22	92.2	5.4
3-Nitro-toluene	not detected	10	8.15	81.5	4.8
1-Nitro-chlorobenzene	not detected	10	10.60	106.0	7.0

参考文献:

[1] Jeannot M A ,Cantwell F F. Anal. Chem. [J] ,1996 ,68 :2236.

- [2] Lambropoulou D A ,Psillakis E ,Albanis T A ,Kalogerakis N. Anal. Chim. Acta[J] ,2004 ,**516**:205.
- [3] Zhao L ,Lee H K.J. Chromatogr. A[J] ,2001 ,**919**:381.
- [4] Bagheri H ,Khalilian F. Anal. Chim. Acta[J] ,2005 ,**537**:81.
- [5] Psillakis E ,Kalogerakis N.J. Chromatogr. A[J] ,2003 ,**999**:145.
- [6] Zhao L ,Lee H. K. Anal. Chem. [J] ,2002 ,**74**:2486.
- [7] Shen G ,Lee H K. Anal. Chem. [J] ,2002 ,**74**:648.

Determination of Nitrobenzenes in Water by Liquid-phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

SHEN Bin , LUO San-shan , ZHANG Zhan-en *

*(Jiangsu Key Laboratory of Environmental Science and Engineering , University of
Science and Technology of Suzhou , Suzhou , Jiangsu 215011)*

Abstract : A method for the determination of five nitrobenzenes (nitro-benzene , 1-nitro-toluene , 2-nitro-toluene , 3-nitro-toluene , 1-nitro-chlorobenzene) in water by liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC/ MS) was established. Toluene was selected as extraction solvent , and the extraction was performed under the condition of toluene volume 2 μL , extracting time 15 min , stirring rate 300 r/min and solution temperature 45 $^{\circ}\text{C}$ with pH = 5. Under the optimum condition , the concentration factors for various analytes ranged from 30 to 38 , the linear range was from 2 $\mu\text{g/L}$ to 250 $\mu\text{g/L}$, the detection limits were in the range of 1 $\sim$ 2 $\mu\text{g/L}$ and the relative standard deviations for matrix spiked samples were between 5 % $\sim$ 7 %.

Keywords : Liquid phase microextraction ; Nitrobenzene ; GC/ MS ; Water sample