

固相萃取-气相色谱/质谱结合保留指数检测卤水中有机物

李新宁^{1,2}, 宋茜茜^{1,2}, 李 武¹, 钱桂敏^{*1}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:建立了卤水中有机物的固相萃取-气相色谱/质谱(SPE-GC/MS)结合保留指数的分析方法。用石墨化碳黑柱对盐湖卤水中的有机物进行富集,采用 GC-MS,以扫描离子检测模式(SCAN),选择离子检测模式(SIM)和保留指数法进行检测。考察了样品的 pH 值、洗脱剂种类、洗脱剂用量等因素,并对实验条件进行了优化。同时采用氘标记化合物氘代萘和 1,3-二硝基苯-D4 进行回收率实验,平均回收率在 85.00%~91.70%之间,相对标准偏差(RSD)为 2.32%~8.04%;且氘代萘和 1,3-二硝基苯-D4 分别在 0.1~1 mg/L 和 1~2 mg/L 范围内线性良好,相关系数 R 分别为 0.9964 和 0.9957。利用优化的方法可一次检测出盐湖卤水中 49 种有机物,具有简便快捷、准确等优点。

关键词:固相萃取;石墨化碳黑柱;盐湖卤水;保留指数;气相色谱-质谱

中图分类号:O657.63 文献标识码:A

卤水资源是我国一种主要的盐湖自然资源。在综合开发利用卤水资源过程中有机物带来的负面影响也越来越引起人们的注意。一方面有机物的存在影响了盐湖开发产品的品质,另一方面给卤水组成的准确分析造成偏差^[1-3]。

富集水体中有机物的方法较多,而固相萃取采用选择性强的固相填料,溶剂的用量相对较少,样品处理过程简单;盐湖卤水是高含盐的复杂水体系,采用固相萃取富集其中的有机物是比较可行的方法。当前,固相萃取的固相填料主要有硅酸镁、氧化铝、硅胶、聚苯乙烯-二乙烯基苯、C18 和石墨化碳黑等。前三种主要用于消除基质中的干扰物质^[4];后三种主要用于富集水中非极性和极性有机物^[5]。聚苯乙烯-二乙烯基苯和 C18 对水中的极性有机物富集效果较差,石墨化碳黑由于其次表面存在一些极性位点,能够吸附极性化合物^[6]。保留指数辅助质谱检索是一种常用的定性方法^[7]。保留指数仅与固定相的性质、柱温有关,而与其他实验条件无关,具有很好的准确度和重现性。

本文建立了用石墨化碳黑柱固相萃取技术对卤水进行净化、富集,然后利用气相色谱-质谱(GC-MS)在扫描离子检测模式(SCAN)和选择离子检测模式(SIM)下,结合保留指数对水中痕量有机物进行测定的方法,为了解和解决这些有机物的影响或利用这些有机物提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-MS-QP2010 气-质联用装置(日本,岛津公司);Supelco Visiprep-DL 真空歧管固相萃取装置,500 mg Supelclean Envi-Carb SPE 石墨化碳黑萃取柱(美国,Supelco 公司);氮气吹扫仪(北京康林公司)。

氘代萘($C_{10}D_8$, 纯度大于 98%),购于美国 Acros Organics 公司;1,3-二硝基苯-D4($C_6D_4N_2O_4$, 纯度大于 98%),正构烷烃标样(C_7-C_{30}),均购于美国 Sigma-Aldrich 公司。甲醇,丙酮,乙酸乙酯,乙醚,正己烷均

收稿日期:2010-11-22 修回日期:2010-12-21

基金项目:国家“十一五”支撑计划项目(No. 2006BAB09B07);青海省科技厅重点攻关项目(No. 2008-G-106)

* 通讯作者:钱桂敏,女,副研究员,研究方向为盐湖卤水综合利用。

为色谱纯,购于山东禹王实业公司;无水硫酸钠(分析纯,使用前于400℃灼烧4h),购于天津恒兴化学试剂公司。去有机物水(二次蒸馏水加入高锰酸钾重蒸)。

回收率标记物标准溶液:分别称取10 mg(精确到0.01 mg)的氘代萘和1,3-二硝基苯-D4于50 mL的容量瓶中,用乙酸乙酯稀释并定容到50 mL,配成质量浓度为200 mg/L的标准溶液。由此两种溶液通过逐级稀释,分别得到氘代萘标准工作溶液和1,3-二硝基苯-D4标准工作溶液,在冰箱中4℃贮存备用。

1.2 色谱和质谱条件

色谱条件:色谱柱:DB-5 MS柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:240.0℃;载气:高纯氦气(99.999%),总流速15.0 mL/min,柱流速1.14 mL/min;进样量:1 μL。程序升温:起始温度为40.0℃(保持1 min),然后以6℃/min升到200℃(保持1 min),最后以8℃/min升到260℃(保持4 min)。

质谱条件:SCAN方式:电子轰击离子源(EI),离子源温度200℃,界面温度240℃,电子能量70 eV,质量扫描范围35~350 m/z ,溶剂切除时间4.50 min。SIM方式:氘代萘定量离子136,确认离子108,82;1,3-二硝基苯-D4定量离子172,确认离子126,80,其他条件同SCAN方式。

1.3 样品前处理

1.3.1 活化 分别用6 mL的乙醚-正己烷(体积比1:4)和6 mL的丙酮-乙酸乙酯(体积比1:1)淋洗石墨化碳黑柱,然后用12 mL甲醇冲洗小柱,最后用12 mL去有机物水洗掉残留的甲醇。

1.3.2 上样 调节真空泵释放阀,使1 L卤水(卤水取于青海钾肥厂一百万吨5#尾盐池;用量筒量取500 mL卤水,在1 L容量瓶中用去有机物水稀释定容)以10 mL/min流速过柱。

1.3.3 淋洗 当水样全部过柱后,用24 mL去有机物水淋洗小柱,以除去吸附在柱子上的盐份,再抽真空10 min抽干柱中水分。

1.3.4 洗脱 分别用6 mL的乙醚-正己烷(体积比1:4)和6 mL的丙酮-乙酸乙酯(体积比1:4)各自平衡5 min后,以1.5 mL/min流速过柱洗脱。

1.3.5 干燥和浓缩 洗脱液用无水硫酸钠干燥,滤液收集于20 mL的试管中。在水浴温度30℃下,用高纯N₂气吹扫浓缩至0.5 mL,用乙酸乙酯定容到1 mL。

2 结果与讨论

2.1 石墨化碳黑柱实验条件的优化

2.1.1 洗脱剂的选择 取500 mL平行卤水样品5份,分别用去有机物水稀释定容至1 L,依次用不同极性的有机溶剂进行洗脱,如表1所示。所得洗脱液经GC-MS检测,结果表明:1号洗脱剂得到的有机物种类少,而且有些有机物不能分开;2号洗脱剂洗脱物质多,洗脱物质大多是含氧有机物(如酮,酯,酸等),但对一些长链烷烃的洗脱效果较差;3号洗脱剂对烷烃和非极性有机物的洗脱效果较好,但对极性有机物洗脱效果较差;4号洗脱剂洗脱效果和2号洗脱剂的洗脱效果相差不多;5号洗脱剂洗脱效果和3号洗脱剂相比,能够得到一些极性的含氧有机物,但是总体效果还是不理想。综合考虑石墨化碳黑柱的吸附特性,最后决定采用混合洗脱剂。本试验选择表1中2号和3号混合洗脱剂,可以对卤水中的有机物较全面的萃取和洗脱。

表1 不同洗脱剂的体积及体积比

Table 1 Volumes and volume ratios of different eluents

No.	Eluent	Volume (mL)	Volume ratio	No.	Eluent	Volume (mL)	Volume ratio
1	Methanol : Dichloromethane ^[8]	20	1 : 4	4	Ethyl acetate, Diethyl ether : n-hexane	10,20	1 : 4
2	Acetone : Ethyl acetate	20	1 : 1	5	Acetone : Ethyl acetate, n-hexane	20,10	1 : 1
3	Diethyl ether : n-hexane	20	1 : 4				

2.1.2 洗脱剂体积的选择 取5#尾盐池平行卤水样品四份,均加入1 mL 0.5 mg/L 氘代萘和1.5 mg/L 1,3-二硝基苯-D4标准溶液,过柱后,用体积比1:4的乙醚-正己烷以及体积比1:1的丙酮-乙酸乙酯,体积分别为6 mL、6 mL;8 mL、8 mL;10 mL、10 mL;12 mL、12 mL进行洗脱。检测得到对应的氘代萘回收率分别为90.00%、82.00%、87.00%、88.00%,同时1,3-二硝基苯-D4标准溶液的加标回收率分别为92.00%、

90.00%、91.00%、89.00%。对比检测结果发现,6 mL、6 mL 的混合洗脱剂的洗脱效果最理想。

2.1.3 pH 值的影响 钾肥厂 5# 尾盐池卤水,实测 pH 值为 6,取平行样品三份,一份用盐酸调 pH=2,一份未调,另一份用氢氧化钠溶液调 pH=9,均加入 1 mL 0.5 mg/L 的氘代萘和 1.5 mg/L 1,3-二硝基苯-D4 标准溶液。结果发现,在 pH=2 和 pH=9 的卤水中检测到的有机物都比未调节 pH 值时少,因此,选择在未调 pH 条件下进行实验。

2.2 回收率标记物的线性关系

分别取浓度为 1,0.8,0.5,0.2,0.1 mg/L 氘代萘标准溶液,及 2,1.8,1.5,1.2,1 mg/L 的 1,3-二硝基苯-D4 标准溶液,以定量离子的峰面积(Y)对质量浓度(X,mg/L)做标准曲线,获得氘代萘的线性方程为: $Y=730\ 472.7X-4\ 154.4$, $R=0.9994$;1,3-二硝基苯-D4 的线性方程为: $Y=36\ 343.8X-12\ 713.9$, $R=0.9984$ 。氘代萘和 1,3-二硝基苯-D4 在其各自的质量浓度范围内线性关系良好。

分别将上述各浓度的氘代萘标准溶液和 1,3-二硝基苯-D4 标准溶液各 1 mL 加入到 1 L 卤水中,按照 1.3 和 1.2 节条件测定,氘代萘的线性方程为: $Y=598\ 099.5X-7\ 029.6$, $R=0.9964$;1,3-二硝基苯-D4 的线性方程为: $Y=33\ 307.7X-5\ 927.9$, $R=0.9957$ 。

2.3 回收率实验

在卤水中分别添加低、高浓度水平的氘代萘和 1,3-二硝基苯-D4 标准溶液,每个水平下平行测定 5 次。实验结果表明,标记物回收率为 78.00%~95.00%,相对标准偏差(RSD)为 2.32%~8.04%(表 2)。

表 2 5# 尾盐池添加氘代萘和 1,3-二硝基苯-d4 的回收率

Table 2 Recoveries of Naphthalene-D8 and 1,3-Dinitrobenze-D4 in saline water from 5# salt pond

Compound	Spiked concentration (mg/mL)	Recovery (%)					Average (%)	RSD (%)
Naphthalene-D8	80.2	90.00	90.00	85.00	90.00	90.00	89.00	2.51
	0.8	90.00	80.00	87.50	86.30	81.30	85.00	4.99
1,3-Dinitrobenze-D4	1.2	94.20	93.30	91.70	90.00	89.20	91.70	2.32
	1.8	95.00	78.00	90.60	93.90	84.40	88.40	8.04

2.4 卤水样品的测定

取 5# 尾盐池卤水,加入 1 mL 0.2 mg/L 的氘代萘和 1.2 mg/L 1,3-二硝基苯-D4 的混合标准溶液,按照 1.3 和 1.2 节条件测定,得到总离子流图如图 1 所示。根据 NIST2002 质谱图库检索结果,结合保留指数对卤水中的有机物成分进行了鉴定,共得到 49 种化合物。同时运用峰面积归一化法测得各组分的相对百分含量,结果见表 3。由总离子流图和挥发性成分鉴定结果可知,卤水中有机物成分十分复杂,数量较多,并且相对含量差别也很大。所检出的有机物主要有烷基吗啉类有机物,其次为醛酮类有机物(脂肪族醛酮居多),还有部分脂肪烃类,有机酸酯类,醇醚类,卤代烃类,胺类等。5# 尾盐池是钾肥厂生产车间排出

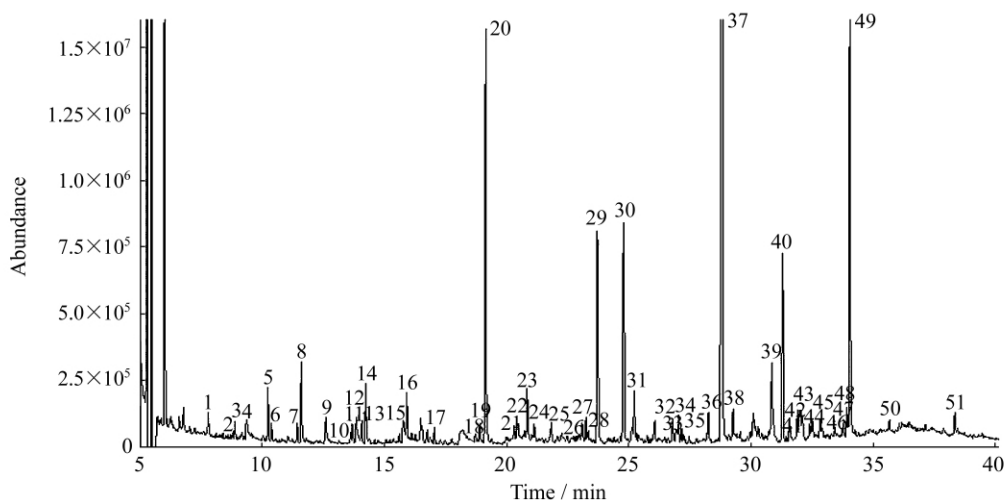


图 1 5# 尾盐池总离子流谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of the saline water from 5# salt pond

的废弃卤水,烷基吗啉类居多与钾肥生产工艺有关,是在反浮选-冷结晶法生产 KCl 生产过程中加入的浮选剂^[9]。其他检出的有机物应该是在卤水中伴生的,具体来源有待于进一步研究。

表 3 5# 尾盐池的测定结果

Table 3 The determination results of the saline water from 5# salt pond

No.	Compound	Molecular formula	Retention time(min)	Retention indices	Relative content(%)
1	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	7.78	963.16	0.30
2	2,2-Dimethyl-butane	C ₆ H ₁₄	8.78	1002.44	0.11
3	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	8.88	1003.70	0.25
4	5-Ethyl-2-methylheptane	C ₁₀ H ₂₂	9.36	1022.52	0.29
5	2,3,3-Trimethyloctane	C ₁₁ H ₂₄	10.22	1054.63	0.74
6	4-Methyldecane	C ₁₁ H ₂₄	10.38	1060.19	0.25
7	3,7-Dimethyldecane	C ₁₂ H ₂₆	11.43	1099.39	0.25
8	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	11.58	1104.81	1.23
9	2,6-Dimethyl-6-nitro-2-hepten-4-one	C ₉ H ₁₅ NO ₃	12.58	1141.27	0.53
11	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	13.69	1178.32	0.30
12	2,7-Dimethyl-1-octanol	C ₁₀ H ₂₂ O	13.84	1186.45	0.44
13	Decane	C ₁₀ H ₂₂	14.06	1194.58	0.29
14	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	14.22	1200.32	1.11
15	Nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	15.75	1262.63	0.55
16	2,6,11-Trimethyldodecane	C ₁₅ H ₃₂	15.91	1268.32	0.71
17	2,3,5,8-Tetramethyldodecane	C ₁₄ H ₃₀	17.04	1313.05	0.25
18	1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	18.71	1387.44	0.11
19	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	18.90	1395.31	0.28
20	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	19.13	1404.19	6.65
22	6-Undecylamine	C ₁₁ H ₂₅ N	20.44	1464.90	0.29
23	5-Ethyl-5-methyldecane	C ₁₃ H ₂₈	20.85	1483.02	0.75
24	6-Ethyl-2-methyldecane	C ₁₃ H ₂₈	21.13	1495.83	0.25
25	2,6,11-Trimethyldodecane	C ₁₅ H ₃₂	21.83	1528.95	0.33
26	1-Hexadecene	C ₁₆ H ₃₂	23.08	1588.91	0.28
27	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	23.25	1596.25	0.32
28	1-Tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	23.33	1600.40	0.14
29	Diphenylamine	C ₁₂ H ₁₁ N	23.72	1620.00	3.86
30	4-Morpholineethanamine	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	24.79	1672.90	3.96
31	n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	25.22	1694.39	0.68
32	5-Isopropyl-2,4-imidazolidinedione	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	26.78	1776.21	0.43
33	N-Isopropylethylenediamine	C ₅ H ₁₄ N ₂	26.95	1784.42	0.18
34	1-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	27.02	1788.31	0.36
35	n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	27.15	1794.87	0.27
36	Phthalic acid, diisobutyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	28.26	1851.69	0.44
37	4-Octadecylmorpholine	C ₂₂ H ₄₅ NO	28.79	1879.49	57.24
38	n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	29.26	1925.59	0.45
39	3-Eicosanone	C ₂₀ H ₄₀ O	30.86	1990.85	1.22
40	Isopropyl Palmitate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	31.30	2017.10	3.03
41	2-Thiopheneacetic acid, 4-tetradecyl ester	C ₂₀ H ₃₄ O ₂ S	31.44	2020.21	0.06
42	5-(2-Methylpropyl)-2,4-Imidazolidinedione	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	31.59	2035.26	0.39
43	Oxalic acid, monoamide, N-(3-(N-Morpholinyl)propyl)-, hexyl ester	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ O ₄	31.90	2054.91	0.31
44	N-(2-Morpholinoethyl)-oxamide	C ₈ H ₁₅ N ₃ O ₃	32.39	2089.40	0.16
45	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	32.82	2104.19	0.31
46	Sulfurous acid, pentadecyl 2-propyl ester	C ₁₈ H ₃₈ O ₃ S	33.44	2137.19	0.13
47	N-Decanoylmorpholine	C ₁₄ H ₂₇ NO ₂	33.78	2150.07	0.21
48	3-(1-Piperazinyl)propanamide	C ₇ H ₁₅ N ₃ O	33.92	2187.99	0.46
49	3-Heptadecanone	C ₁₇ H ₃₄ O	34.06	2198.10	8.33
50	1-Iodohexadecane	C ₁₆ H ₃₃ I	35.67	2320.85	0.13
51	Phthalic acid, dioctyl ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	38.34	2520.10	0.39

Note: 10 and 21 are expressed as the recovery standards and theirs areas are not included.

3 结论

本文建立了固相萃取-气相色谱/质谱结合保留指数测定卤水中有机物的分析方法。该方法操作简便,能较全面富集卤水中挥发和半挥发性有机物;回收率较高,标记物平均回收率为85.00%~91.70%;能实现卤水中有机物的快速检测,为解决在盐湖资源综合利用中有机物的影响提供了有益信息,同时该方法的建立也可为其他盐湖卤水中有机物的分析检测提供重要参考。

参考文献:

- [1] DING Hong-xia(丁红霞). China Well and Rock Salt(中国井矿盐)[J],2007,38(6):21.
- [2] JIN Peng-kang(金鹏康),BAI Jun-ping(白君平),WANG Xiang-chang(王晓昌). Industrial Water&Wastewater(工业用水与废水)[J],2007,38(2):40.
- [3] WANG Ai-min(王爱敏). China Well and Rock Salt(中国井矿盐)[J],2007,38(6):31.
- [4] Hubert A, Wenzel K D, Manz M, Weissflog L, Engewald W, Schuurmann G. Anal. Chem. [J],2000,72:1294.
- [5] Liska I. J. Chromatogr. A[J],1993,655:163.
- [6] Hennion M C. J. Chromatogr. A[J],2000,885:73.
- [7] ZHAO Chen-xi(赵晨曦),LIANG Yi-ceng(梁逸曾),HU Qian-nan(胡黔楠),ZHANG Tai-ming(张泰铭),Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)[J],2005,33(5):715.
- [8] FU Ruo-nong(傅若农). Foreign Analytical Instrumentation(国外分析仪器技术与应用)[J],2000,1:34.
- [9] WANG Ai-li(王爱丽),ZHANG Quan-you(张全有),LI Hai-min(李海民). Journal of Salt lake Research(盐湖研究)[J],2003,11(4):42.

Determination of Organic Compounds in Saline Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction and Retention Indices

LI Xin-ning^{1,2}, SONG Qian-qian^{1,2}, LI Wu¹, QIAN Gui-min^{*1}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: A method was developed for the determination of organic compounds in saline water by solid-phase extraction-gas chromatography/mass spectrometry (SPE-GC/MS) combined with retention indices. The SPE preconcentration was performed on commercial graphitized black extraction cartridges, and GC-MS determination was operated in scan and selective ion monitoring (SIM) mode. Some important influence factors including sample acidity, eluent species and eluent volume were studied. Recovery studies using Naphthalene-D8 and 1,3-Dinitrobenzene-D4 showed that the average recoveries of the method were in the range from 85.00% to 91.67% with the relative standard deviations (RSDs) from 2.32% to 8.04%. The linearity of the standards was in the range of 0.1~1 mg/L and 1~2 mg/L with a good linear correlation coefficient ($R = 0.9964$ and $R = 0.9957$), respectively. 49 organic compounds in saline water were successfully identified and quantified using the optimized method, which demonstrated the developed method was simple, sensitive and accurate in determining the organic compounds in saline water.

Keywords: Solid-phase extraction; Graphitized carbon black extraction cartridges; Saline water; Retention indices; Gas chromatography-mass spectrometry