

顶空-气相色谱法测定水中溴乙烷

张洋阳, 李双, 孟静

(南京大学盐城环境检测科技有限公司, 江苏 盐城 224002)

摘要:建立了顶空-气相色谱法测定环境中不同基质水样中溴乙烷的方法,分别考察了顶空平衡温度、平衡时间、离子强度对溴乙烷富集的影响,从而确定最佳方法参数。结果表明,溴乙烷在0.10~10.0 μg/L范围内线性关系良好,相关系数(r)为0.999 0,检出限为0.012 μg/L,测定下限为0.048 μg/L,加标回收率为86.7%~104.7%,相对标准偏差(RSD)为2.9%~4.8%。该方法准确度和精密度高、检出限低,能够满足环境中不同基质水样中溴乙烷的检测要求。

关键词:顶空-气相色谱;溴乙烷;电子捕获检测器

中图分类号:X832;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2020)03-0039-04

Headspace-Gas Chromatography for the Determination of Bromoethane in Water

ZHANG Yang-yang, LI Shuang, MENG Jing

(Nanjing University & Yancheng Environmental Detection Science and Technology Ltd., Yangcheng, Jiangsu 224002, China)

Abstract: An analytical method for the determination of bromoethane in different matrix water samples in the environment by headspace gas chromatography was established. The effects of headspace equilibrium temperature, equilibrium time and ion strength on bromoethane enrichment were investigated, and the optimal method parameters were determined. Samples were equilibrated by headspace, separated by capillary column, and detected by an electron capture detector, bromoethane showed a good linear relationship in the range of 0.10 ~ 10.0 μg/L. Correlation coefficient was 0.999 0. The detection limit was 0.012 μg/L, and the limit of quantitation is 0.048 μg/L. The spiked recovery was in the range of 86.7% ~ 104.7%, and the RSD ranged from 2.9% ~ 4.8%. The method exhibited high accuracy and precision and low detection limit, which can meet the detection requirements of bromoethane in water samples of different substrates in the environment.

Key words: Headspace gas chromatography; Bromoethane; Electron capture detector

溴乙烷是一种重要的有机合成原料,常用于汽油、麻醉剂、冷冻剂以及仓储谷物的熏蒸杀虫剂^[1],为无色油状液体,有类似乙醚的气味和灼烧味,在室温下极易挥发,可通过呼吸吸入或皮肤吸收进入人或动物体内,引起严重的神经和呼吸系统损害。此外,溴乙烷是潜在的烷基化剂,比氯化物的烷基化能力更强,已被美国加州列为致癌物质及生殖毒素^[2],因此建立一种快速、高效、准确的检测溴乙烷的分析方法具有重要意义。

目前,对于溴乙烷检测方法的研究已有相关报道,如李晔^[1]、陶雪等^[2]采用气相色谱氢火焰离子化检测法(GC-FID)测定工作场所空气中的溴乙

烷;鄢方宁等^[3]采用气相色谱电子捕获检测法(GC-ECD)测定原料药氢溴酸替格列汀中的溴乙烷;刘水平等^[4]采用GC-FID法测定制剂盐酸地芬尼多中的溴乙烷;叶晓霞等^[5]采用气相色谱三重四极杆质谱法(GC-MS/MS)测定富马酸替诺福韦二吡啶酯中的溴乙烷。目前的研究多是针对存在于环境空气、原料药以及制剂中溴乙烷的测定,而水中溴乙烷检测方法的研究较少。现采用顶空毛细管气相色谱法对饮用水、地表水、地下水、生活污水和工业废水中的溴乙烷进行定量分析,在气相色谱分析条件不变的情况下,分别考察顶空平衡温度、平衡时间、离子强度对溴乙烷富集的影响,从而

收稿日期:2019-12-17;修订日期:2020-03-16

作者简介:张洋阳(1986—),女,工程师,博士,从事环境检测工作。

确定最佳顶空参数,建立了顶空-气相色谱法测定水中溴乙烷的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器:7890A 气相色谱仪,配有电子捕获(ECD)检测器(美国安捷伦公司);7697A 顶空进样器(美国安捷伦公司);ME 204/02 型电子分析天平(梅特勒-托利多公司)。色谱柱1为DB-1301 石英毛细管柱(60 m×0.25 mm×1.0 μm,美国安捷伦公司),色谱柱2为HP-1 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国安捷伦公司)。纯水仪(密理博中国有限公司)。

试剂:溴乙烷标准品(99.5%,色谱纯,上海金锦乐实业有限公司);甲醇(色谱纯,西格玛奥德里奇贸易有限公司);无水硫酸钠(Na_2SO_4 , 优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),使用前在马弗炉400℃下煅烧至少4h;实验用水均为超纯水。

1.2 顶空进样器条件

样品瓶平衡温度:50℃;进样针温度:80℃;传输线温度:105℃;样品瓶加热平衡时间:30min;进样持续时间:0.5min;样品瓶压力:103.4Pa。

1.3 气相色谱分析条件

水中可能含有其他卤素或氮等在ECD检测器上有响应的有机物,从而干扰测定。为减小定性误差,对于有检出的样品,采用了2种极性差别较大的色谱柱分别进行分离测定。除特殊说明外,均使用色谱柱1的色谱分析条件。

1.3.1 色谱柱1分析条件

升温程序:40℃(5min),9℃/min升温至90℃,15℃/min升温至200℃(3min);进样口温度220℃;检测器温度280℃;分流比30:1;载气为高纯氮气,流量1mL/min,恒流模式;尾吹气流量30mL/min。

1.3.2 色谱柱2分析条件

升温程序:45℃(5min),8℃/min升温至90℃,6℃/min升温至200℃(3min);其他条件同色谱柱1。

1.4 标准曲线的绘制

称取溴乙烷100mg到预先装有少量甲醇的100mL容量瓶中,用甲醇定容,配制质量浓度为1000mg/L的标准贮备液,再用甲醇逐级稀释,配制质量浓度分别为2和0.2mg/L的2种标准使用

液。取6个顶空瓶,分别加入2.0g经过预处理的 Na_2SO_4 ,缓慢加入10.0mL纯水,再分别加入5,25和100μL质量浓度为0.2mg/L的标准使用液及25,40和50μL质量浓度为2.0mg/L的标准使用液,密封,摇匀,配制成质量浓度为0.10,0.50,2.0,5.0,8.0和10.0μg/L的标准系列溶液,同时做空白实验。以溴乙烷的浓度(x)对应其峰面积(y)绘制校准曲线,以保留时间定性,外标法定量。

1.5 水样的测定

顶空瓶中加入2.0g Na_2SO_4 ,准确加入10mL水样,密封,摇匀,按照上述实验条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 平衡温度的影响

设定平衡温度分别为20,30,40,50,60和70℃,平衡温度对溴乙烷峰面积的影响见图1。由图1可知,随着温度的升高,峰面积逐渐增大,当温度>50℃时,变化趋于平缓。根据Raoult定律,此现象是由组分的饱和蒸汽压随温度的增高而变大造成的^[6]。由于过高的温度会使顶空瓶中水蒸气增多,不但会对色谱柱产生损害,也会引起顶空瓶的耐压性和气密性降低,故选择50℃作为平衡温度。

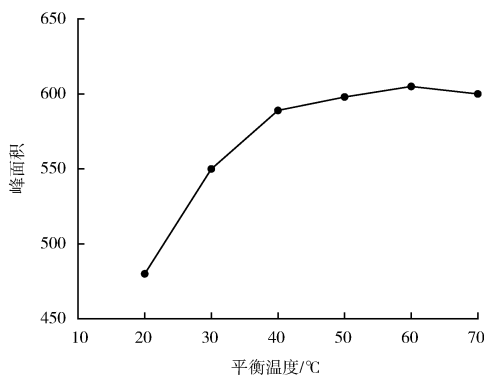


图1 平衡温度对溴乙烷峰面积的影响

2.2 平衡时间的影响

设定平衡时间分别为10,20,30,40和50min,平衡时间对溴乙烷峰面积的影响见图2。由图2可知,随着时间的延长,峰面积逐渐增大,当时间>30min时,变化趋于平缓。原因是平衡时间取决于被测组分的分子从样品基质到气相的扩散速度^[7-8],当平衡时间>30min时,顶空瓶内气液两相接近平衡,故选择30min作为平衡时间。

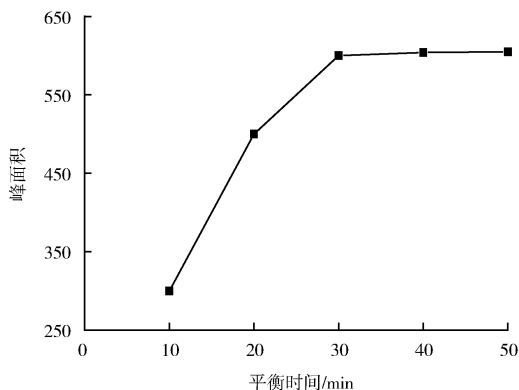


图2 平衡时间对溴乙烷峰面积的影响

2.3 离子强度的影响

设定 Na_2SO_4 的质量浓度分别为 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30 和 0.40 g/mL, 离子强度对溴乙烷峰面积的影响见图 3。由图 3 可知, 随着 Na_2SO_4 质量浓度的增加, 峰面积逐渐增大, 当 Na_2SO_4 质量浓度为 0.20 g/mL 时, 即接近饱和状态 (饱和温度为 21 °C) 时, 峰面积变化趋于稳定。因为加入 Na_2SO_4 可以改变顶空瓶中溶质与溶剂分子间的相互作用, 从而提高活度系数, 降低溴乙烷在水样中的溶解度, 最终达到提高顶空浓度的效果^[9]。故选择 0.20 g/mL 作为最佳离子强度。

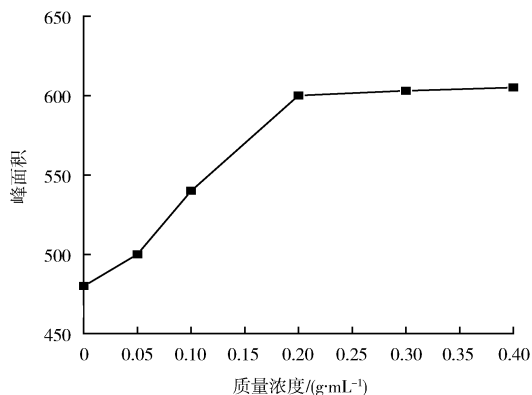


图3 离子强度对溴乙烷峰面积的影响

2.4 溶液稳定性

在顶空瓶中配制 6 份质量浓度均为 8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液, 密封, 摇匀, 分别于室温下放置 0, 2, 4, 6, 12 和 24 h, 放置时间对溴乙烷峰面积的影响实验结果见图 4。由图 4 可知, 随着放置时间的延长, 溴乙烷的峰面积基本保持不变, 表明溴乙烷在 24 h 内性质稳定。

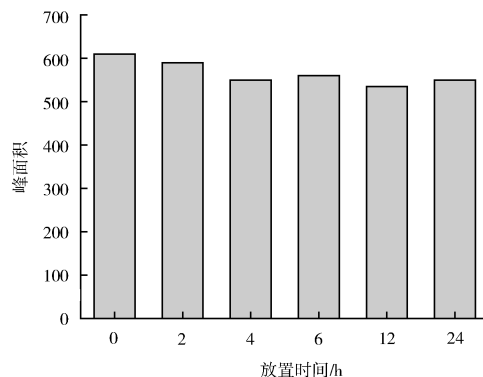


图4 放置时间对溴乙烷峰面积的影响

2.5 线性范围、检出限和测定下限

测定水中溴乙烷, 线性范围 0.10 ~ 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 回归方程为 $y = 73.452x + 8.8089$ 。在线性范围内, 该方法线性关系较好, $r \geq 0.9990$ 。根据文献 [10] 附录 A 计算溴乙烷的检出限及测定下限分别为 0.012 和 0.048 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.6 实际样品测定

选取饮用水、某河道水、地下水、雨水、某污水处理厂及某化工厂废水共 6 类代表性水样 (水样的采集、运输及保存方法参考文献 [11]), 分别测定实际样品中的溴乙烷浓度并进行加标回收分析, 结果见表 1。

表1 实际样品分析结果 ($n=6$)

样品类别	$\rho(\text{样品})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/%
饮用水	—	0.05	87.6	4.3
		2.00	95.3	3.2
		8.00	100.9	2.8
某河道水	—	0.05	85.4	4.7
		2.00	94.8	3.7
		8.00	97.2	2.9
地下水	—	0.05	86.3	4.4
		2.00	95.1	3.5
		8.00	98.2	2.8
雨水	—	0.05	82.7	5.0
		2.00	89.7	3.9
		8.00	90.5	3.0
某污水处理厂废水	—	5.00	83.1	4.6
		8.00	85.6	4.0
某化工厂废水	700 ^①	5.00	81.3	5.0
		8.00	84.7	4.1

① 稀释后进样。

由表 1 可知, 加标回收率为 81.3% ~ 100.9%, RSD 为 2.8% ~ 5.0%, 说明顶空-气相色谱法测定

环境中不同基质水样中溴乙烷可满足检测要求。某河道水和某化工厂废水中溴乙烷及加标水样的气相色谱见图 5 和图 6, 溴乙烷标准品和某化工厂废水中溴乙烷及加标水样在色谱柱 2 上的气相色谱见图 7。由图 5 和图 6 可知, 顶空 - 气相色谱法适用于检测不同基质样品中的溴乙烷。由图 6 和图 7 可知, 根据某化工废水中溴乙烷及其加标后在 2 种不同类型的色谱柱上的出峰对比, 表明通过双柱定性法可知在该位置出峰的物质是溴乙烷。

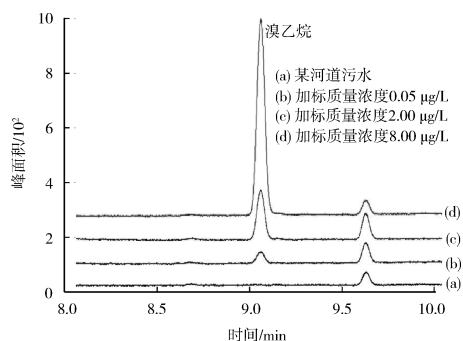


图 5 某河道水中溴乙烷的气相色谱图

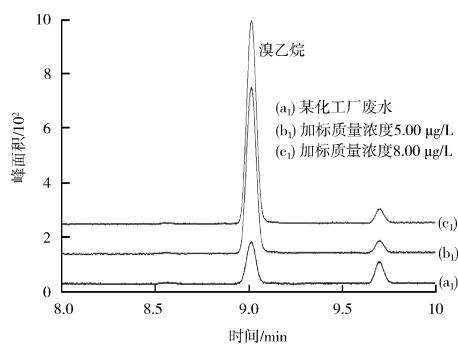


图 6 某化工厂废水中溴乙烷的气相色谱图

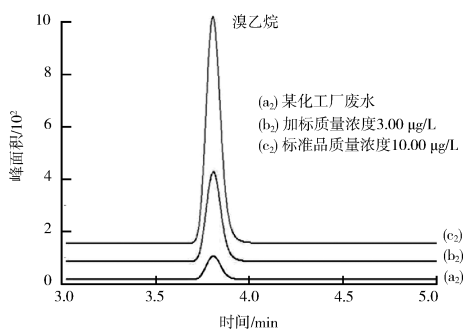


图 7 溴乙烷标准品及某化工厂废水中溴乙烷在色谱柱 2 的气相色谱图

3 结语

采用顶空 - 气相色谱建立环境中不同基质水样中溴乙烷的分析检测方法, 通过优化顶空平衡温度、平衡时间及离子强度等条件来强化溴乙烷富集效率, 使溴乙烷方法检出限达到 $0.012 \mu\text{g/L}$, 测定下限为 $0.048 \mu\text{g/L}$ 。采用顶空法, 能够简化样品预处理过程, 操作简单、绿色环保。该方法可以快速高效地测定环境中不同基质水样中的溴乙烷, 为水中溴乙烷的检测提供借鉴, 同时可以推广到土壤/沉积物中溴乙烷的分析。

【参考文献】

- [1] 李晔. 气相色谱法测定溴乙烷研究[J]. 中国新技术新产品, 2013(24):1.
- [2] 陶雪, 宋景平. 工作场所空气中溴乙烷的气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2006, 22(19):1572-1573.
- [3] 邬方宁, 孙颖倩. 气相色谱法测定氢溴酸替格列汀中溴乙烷残留量[J]. 现代药物与临床, 2014, 29(10):1109-1111.
- [4] 刘水平, 唐小鹏, 吴泽君, 等. 盐酸地芬尼多中溴乙烷等溶剂残留的检测[J]. 中南药学, 2018, 16(2):213-216.
- [5] 叶晓霞, 吴静雯, 乐健, 等. 富马酸替诺福韦二吡呋酯中基因毒性杂质溴乙烷的 GC-MS/MS 法测定[J]. 中国医药工业杂志, 2018, 49(12):1701-1703.
- [6] 郭建亭, 于飞. 顶空 - 气相色谱法测定乙基苯基溴化磷中溴乙烷的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(1):112-114.
- [7] 周闰, 刘文卫, 凌霞, 等. 自动顶空毛细管柱气相色谱法同时检测生活饮用水中 7 种挥发性卤代烃[J]. 中国卫生检验杂志, 2013(6):1417-1419.
- [8] 王喜梅, 李晓燕, 周海云, 等. 顶空法测定头孢匹胺钠中的溶剂残留[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2004, 43(4):122-123.
- [9] 李似姣. 现代色谱分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.
- [10] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [11] 环境保护部. 水质采样 样品的保存和管理技术规定: HJ/T 493—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

栏目编辑 周立平