

· 监测技术 ·

全自动 C₁₈ 膜萃取 - 气相色谱法测定水中卤代醚

汤颀¹, 汪霄¹, 汪浩², 鲁宝权¹

(1. 扬州市环境监测中心站, 江苏 扬州 225007; 2. 扬州市职业大学生化工程系, 江苏 扬州 225001)

摘要:使用全自动固相萃取仪、C₁₈膜 - 毛细管气相色谱 - 电子捕获检测器的分析方法检测水中具有致癌性的卤代醚, 回收率范围 71.8% ~ 126%, 检出限 0.5 ~ 1.5 μg/L, 与 EPA 611 相比, 更加快速、准确, 能够满足我国饮用水和废水的分析要求。

关键词:卤代醚; 全自动固相萃取; C₁₈膜; 毛细管气相色谱仪; 电子捕获检测器

中图分类号: O657

文献标识码: B

文章编号: 1674 - 6732(2009)02 - 0022 - 03

Determination of Haloethers in Water Using Automatic Solid Phase Extraction - C₁₈ Disk - Capillary Gas Chromatography

TANG Ting¹, WANG Xiao¹, WANG Hao², LU Bao-quan¹

(1. Yangzhou Environmental Monitoring Central Station, Yangzhou, Jiangsu 225007, China; 2. Department of Biochemical Engineering, Yangzhou Polytechnic College, Yangzhou, Jiangsu 225001, China)

ABSTRACT: A technique based on automatic solid phase extraction with C₁₈ extraction disk, followed by capillary gas chromatography with ECD, was employed in detecting 5 RCRA haloethers that cause cancer in human. The recovery ratio was between 71.8 to 126% and detection limits 0.5 to 1.5 ppb. The technique proved to be much faster and accurate compared with traditional liquid - liquid extractions from EPA611 and can meet the needs for requirements on laboratory water analysis.

KEY WORDS: haloethers; automatic solid phase extraction; C₁₈ extraction disk; capillary gas chromatography; ECD

引言

卤代醚类化合物既是美国环保署 (US EPA) 公布的一类环境优先监测污染物, 也收录于我国《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》。US EPA 611 方法, EPA sw846. 8111 和 EPA 8270d SVOC 中涉及到卤代醚的分析, 国内尚无环境中卤代醚分析方法标准。

参考 EPA 525.2 方法, 采用全自动固相膜萃取 - 毛细管气相色谱法 (SPE - GC - ECD) 建立了 RCRA 中规定水和废水中要求检测的双(2 - 氯乙基)醚、双(2 - 氯异丙基)醚、双(2 - 氯乙氧基)甲烷、4 - 氯苯 - 苯基醚、4 - 溴苯 - 苯基醚等 5 种卤代醚的检测方法。

SPE 主要从液体样品中富集痕量的有机物, 以替代液液萃取 (LLE), 具有节省溶剂消耗和人力消耗的优势, 现在许多 EPA 方法都在使用 C₁₈ 固相吸附剂替代传统的 LLE^[1]。最新研究技术使用固相萃取盘, 具有快速的萃取速度和很大的样品处理量^[2]。萃取盘由多种键合固相吸附剂或树脂结合

过滤膜组成。实验中以 C₁₈ 键合硅胶膜为介质, 取代常用的液 - 液萃取法, 样品处理过程简化, 节省溶剂和人力消耗, 与萃取小柱相比, 萃取盘有很大的立体面积和吸收表面, 处理样品速度可达 20 ~ 80 mL/min, 萃取柱流速为 1 ~ 10 mL/min^[3]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪 (Agilent 6890A, 配自动进样器和电子捕获检测器); 色谱柱 (Agilent Ultra 2, 25.0 m × 0.32 mm × 0.52 μm); 全自动固相萃取装置 (Horizon SPE - Dex 4790); C₁₈ 萃取膜 (直径 47 mm, 3M Co.); 浓缩仪 (Horizon DryVap, 带自动脱水杯)。

二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、正己烷均为农残级 (美国 TEDIA 公司); 去离子水 (MILLIPORE 制备); RCRA 混标 (5 种卤代醚质量浓度各为

收稿日期: 2009 - 04 - 13; 修订日期: 2009 - 06 - 15

作者简介: 汤颀 (1979 -), 男, 工程师, 在读博士研究生, 主要从事环境监测分析工作。

2 000 mg/L,美国 SUPELCO 公司);标准溶液和标准工作液:分别由 RCRA 混标用正己烷和丙酮稀释得到。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集与处理

采样瓶(1 L,玻璃瓶)采样前先用超纯水洗涤,再分别使用丙酮、二氯甲烷各清洗1次,采后4℃冰箱保存。如样品中存在余氯,每升水加80 mg Na₂S₂O₃,并混匀。样品必须在采样7 d内完成萃取,40 d内完成分析。

全自动固相萃取仪设定条件:主真空度3.333 kPa,废液瓶真空度2.000 kPa,氮气瓶压力413.7~551.6 kPa,萃取头压力275.8 kPa,溶剂瓶压力103.4 kPa(见表1)。

表1 固相萃取条件

步骤	溶剂	浸泡时间	干燥时间
预湿1	1:1 乙酸乙酯和二氯甲烷	1 min	0
预湿2	甲醇	1 min	0
预湿3	水	1.5 min	1 min
上样			
空气干燥	—	—	60 s
洗脱1	乙酸乙酯	1 min	5 s
洗脱2	二氯甲烷	1 min	5 s
洗脱3	1:1 乙酸乙酯和二氯甲烷	1 min	5 s
洗脱4	1:1 乙酸乙酯和二氯甲烷	1 min	5 s

浓缩仪条件:干燥体积100 mL,加热功率5档,关闭自动润洗模式,吹扫压力137.9 kPa,真空度1.600 kPa。最后用正己烷定容至1 mL。

1.2.2 色谱条件

进样方式:不分流进样;进样口温度:250℃;进样量:1 μL;检测器温度:300℃;柱流量:2.0 mL/min;柱温:60℃保持1 min,3℃/min升至80℃,10℃/min升至120℃,最后以20℃/min升至220℃,保留10 min。

2 结果与讨论

2.1 混标定性与双柱验证

SUPELCO 标准品提供的出厂测试柱是 SPB - 5(60 m × 0.75 mm × 1 μm),与本实验使用柱 Agilent Ultra 2(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)同为弱极性柱,因此5种卤代醚的出峰次序应一致,结果见

图1。EPA 611 中使用的是3% SP-1000柱,为强极性柱,在出峰次序上前两个化合物双(2-氯乙基)醚和双(2-氯异丙基)醚的次序是颠倒的,实验用验证柱同611方法中极性柱 HP INNOWAX(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),所以推测在 HP INNOWAX 柱上的前两个化合物的次序与 Agilent Ultra 2 是相反的,而后的单标定性也确认了该推断,两种柱的保留时间结果见表2。可见沸点相距较近的两卤代醚在不同极性的柱上有不同的出峰次序。

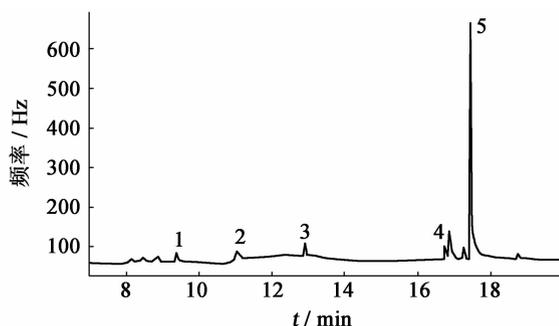


图1 5种卤代醚混标在 Agilent Ultra 2 柱上的气相色谱

表2 5种卤代醚在两种不同毛细柱上的保留时间

序号	样品名称	保留时间/min	
		柱1	柱2
1	双(2-氯乙基)醚	9.386	6.083
2	双(2-氯异丙基)醚	11.035	5.422
3	双(2-氯乙氧基)甲烷	12.915	9.047
4	4-氯苯-苯基醚	16.756	14.515
5	4-溴苯-苯基醚	17.450	16.063

2.2 标准曲线的绘制

用正己烷稀释卤代醚混标配制成系列质量浓度:1,5,10,50,100 mg/mL,进行色谱检测。采用外标响应因子法分析结果见表3。

表3 卤代醚混标的标准曲线

化合物名称	线性方程	相关系数
双(2-氯乙基)醚	$y = 1.270x$	0.998
双(2-氯异丙基)醚	$y = 1.661x$	0.998
双(2-氯乙氧基)甲烷	$y = 2.744x$	0.999
4-氯苯-苯基醚	$y = 2.624x$	0.999
4-溴苯-苯基醚	$y = 63.428x$	0.999

2.3 加标回收试验

用丙酮将 RCRA 混标稀释至 100 μg/mL,取 1 mL加入 1 000 mL 空白水样中进行 7 个加标回收

率实验,结果(表 4)可见,每个化合物的加标回收率为 71.8% ~ 126%,小于 EPA 611 规定的范围。

表 4 加标回收率试验结果

化合物名称	加标值 /(μg·L ⁻¹)	回收均值 /(μg·L ⁻¹)	回收值标准 偏差/(μg·L ⁻¹)	回收率 /%	EPA 611 回收率 /%
双(2-氯异丙基)醚	100	105.6	8.63	94.8 ~ 121	9 ~ 165
双(2-氯乙基)醚	100	108.8	9.54	97.1 ~ 126	11 ~ 152
双(2-氯乙氧基)甲烷	100	112.5	5.15	105 ~ 118	12 ~ 128
4-氯苯-苯基醚	100	90.9	12.80	75.1 ~ 107	D ~ 170
4-溴苯-苯基醚	100	81.7	6.92	71.8 ~ 89.0	D ~ 189

注:D——有检出,结果必须大于零。

2.4 方法检出限测定

按加标浓度从低到高分别向 1 000 mL 的蒸馏水中加入标准工作液形成 2.4, 5.0, 12.5 μg/L 3 种不同质量浓度的加标样品,每一种浓度平行分析 7 次,分别计算该浓度下每个化合物的方法检出限,方法检出限按照平行分析接近检出限空白加标样品结果的 3 倍标准偏差计算,结果见表 5^[4]。

从表 5 可见,对不同卤代醚的检出限 EPA 611 与本实验的结果存在差异,这可能与色谱条件相关,此外萃取方式的不同导致基体效应可能也对检出限产生一定影响,须进一步优化固相萃取条件和浓缩步骤以提高实验的精密度,降低方法检出限。

表 5 实测 5 种卤代醚的方法检出限 μg/L

编号	化合物名称	EPA 611 方法	实验测定
1	双(2-氯乙基)醚	0.8	0.9
2	双(2-氯异丙基)醚	0.3	1.1*
3	双(2-氯乙氧基)甲烷	0.5	1.5*
4	4-氯苯-苯基醚	3.9	1.9
5	4-溴苯-苯基醚	2.3	0.5

注:*——检出限高于 EPA 611 检出限。

2.5 实际水样测定

取同一批自来水作为样品进行检验。共分析 7 个样,各取 1 000 mL。计算 7 个样品的平均值和标准偏差,结果见表 6。除双(2-氯乙氧基)甲烷的检出浓度高于方法检出限,其他 4 种目标化合物均未检出(由此亦可解释它们变异系数较高的

原因)。

表 6 实际水样分析

化合物名称	平均值 /(μg·L ⁻¹)	批内相对标准 偏差/%	变异系 数/%
双(2-氯乙基)醚	0.00	0.00	0.0
双(2-氯异丙基)醚	0.90	1.04	114.6
双(2-氯乙氧基)甲烷	6.99	2.07	29.5
4-氯苯-苯基醚	1.78	0.80	44.9
4-溴苯-苯基醚	0.12	0.03	26.1

3 结论

对 5 种 RCRA 规定的卤代醚类利用最新的 C₁₈膜固相萃取,毛细管气相色谱电子捕获检测器测定,加标回收率 71.8% ~ 126%,远好于 US EPA 611 范围;方法检出限 0.5 ~ 1.5 μg/L,与传统液液萃取法相比,大大提高了实验效率,节省溶剂消耗,减少对实验环境的污染,实现了自动化分析。

[参考文献]

- [1] Junk G A, Richard J J. Organics in water: solid phase extraction on a small scale[J]. Anal. Chem. Acta, 1988, 60: 451 - 462.
- [2] Hagen D F, Markell C G. Membrane approach to solid phase extractions [J]. Anal. Chem. Acta, 1990, 236: 157 - 164.
- [3] 北京莱伯泰科有限公司. 从土壤中萃取有机氯和有机磷杀虫剂使用 SPE 萃取盘和萃取小柱不同方法比较[Z]. 2007.
- [4] U. S. Supreme Court. Appendix B To Part 136 - Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit - Revision 1. 11[S].