

固相萃取—气相色谱—质谱法检测 卤水中有机物的种类

李新宁^{1,2}, 董 茹³, 宋茜茜^{1,2}, 云 山^{1,2}, 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 100039;
3. 西宁生产力促进中心, 青海 西宁 810008)

摘 要:建立了卤水中有机物的固相萃取—气相色谱—质谱分析方法。首先用石墨化碳黑柱对盐湖卤水的有机物进行富集, 采用气相色谱—质谱 (GC-MS) 以扫描离子和选择离子检测模式进行检测。回收率标记物在 0.1~1 mg/L 范围里线性关系良好, 相关系数 $R=0.9987$; 其回收率处于 74.00%~96.00% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 为 10.9%。最后用优化的方法检测了所富集的有机物。

关键词:固相萃取; 石墨化碳黑柱; 盐湖卤水; 气相色谱—质谱

中图分类号: P641.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)01-0030-05

引 言

我国盐湖众多, 资源丰富。其中, 卤水资源是我国盐湖的一种主要自然资源, 蕴藏着丰富的钾、镁、锂、硼等常量元素和铷、铯等微量元素, 这些资源的综合开发对国民经济发展起到了积极的推进作用。随着卤水资源综合利用的逐步深入也引发了很多问题, 其中有机物的存在和影响已经引起了人们的关注。有机物在某种程度影响了产品质量, 有可能对盐湖矿区产生影响, 如果不加以处理, 可能会影响到以后的正常生产。卤水中的有机物来源, 一方面是卤水中伴生的; 另一方面, 可能是在卤水综合开发过程中人为引入的, 例如在浮选过程中加入的浮选剂等。脱除这些有机物质, 既可以减少卤水对生产设备的危害, 又可以提高产品的成色, 有利于卤水综合利用更深入进行。本文主要是针对卤水中的有机物种类展开研究, 为以后处理卤水中的有机物提供依据。

固相萃取, 是一种成熟的富集水中有机物的方法, 它利用吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附, 用洗脱剂洗脱, 使目标物与基体及干扰物分离, 进而得到富集。与其它萃取方式相比^[1-3], 固相萃取集样品富集及净化一体, 减少了溶剂用量, 是环境友好型的萃取方法, 所用吸附剂具有较高选择性, 使被测物与基体能彻底分离, 同时可以实现样品的批量处理, 节约了分析时间而且重现性好。C18柱和石墨化碳黑柱是较常用的固相萃取柱, 它们主要用于富集水中非极性和极性的有机物^[4]。C18是硅胶上接十八烷基键端封闭, 主要用于非极性到中等极性有机物的萃取, 对极性有机物富集较差。石墨化碳黑柱是吸附性萃取柱, 无键合碳, 表面存在一些极性位点, 因此可以实现从非极性到极性有机物的富集^[5]。

本文建立了固相萃取技术 (石墨化碳黑柱) 进行净化、富集, 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 (SM) 下检测的方法。

收稿日期: 2010-12-23; **修回日期:** 2011-01-27

基金项目: 青海省科技厅重点攻关项目 (2008-G-106)

作者简介: 李新宁 (1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为卤水中有机物分析。

通信作者: 钱桂敏。E-mail: guinqian@gnail.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 GCMS-QP2010 (日本 Shimadzu 公司); Supelco Visiprep-DL 真空歧管固相萃取装置 (美国 Supelco 公司); Supelclean EnviCarb-SPE 石墨化碳黑萃取柱 (美国 Supelco 公司), 规格 500 mg/6 mL; 氮气吹扫仪 (北京康林公司)。

甲醇、丙酮、乙酸乙酯、乙醚、正己烷 (均为色谱纯), 购于山东禹王实业公司; 去有机物水 (二次蒸馏水加入高锰酸钾重蒸所得); 无水硫酸钠 (分析纯, 使用前于 400 °C 烘烤 4 h), 购于天津恒兴化学试剂公司; 回收率标记物氘代萘 (C₁₀D₈), 纯度大于 98%, 购于美国 Acros Organics 公司。

1.2 标准储备液和工作液的配制

回收率标记物标准储备溶液的配制。称取 10 mg (精确到 0.01 mg) 的氘代萘于 50 mL 的容量瓶中, 用乙酸乙酯稀释并定容到 50 mL, 配成 20 mg/L 的标准溶液, 贮存在 4 °C 冰箱中备用。标准工作溶液的配制。取 0.25 mL 的标准溶液于 50 mL 的容量瓶中, 用乙酸乙酯稀释定容, 配成 1 mg/L 的工作溶液, 由此溶液通过逐级稀释得到 0.8、0.5、0.2、0.1 mg/L 的混合标准工作溶液, 贮存在 4 °C 冰箱中备用。

1.3 实验条件

1) 气相色谱条件 色谱柱, DB-5MS 柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度 240.0 °C; 载气 (高纯氮气); 总流速 15.0 mL/min; 柱流速 1.14 mL/min; 程序升温, 起始温度为 40.0 °C (保持 1 min), 然后以 6 °C/min 升到 200 °C (保持 1 min); 最后以 8 °C/min 升到 260 °C (保持 4 min)。

2) 质谱条件 SCAN 方式。进样方式为分流进样, 电子轰击离子源 (EI), 离子源温度 200 °C, 界面温度 240 °C, 发射电子能量 70 eV, 质量扫描范围 35 ~ 350 m/z 溶剂切除时间

4.50 min, SM 方式。进样方式为不分流进样, 电子轰击离子源 (EI), 离子源温度 200 °C, 界面温度 240 °C, 发射电子能量 70 eV, 定量离子 136, 确认离子 108, 82。

1.4 取样

本次实验卤水取自位于柴达木盆地腹地的青海盐湖工业集团股份有限公司百万吨生产线上的原卤, 8[#]光卤石池和 5[#]尾盐池。

1.5 实验过程

1) 样品预处理 将固相萃取柱依次用 6 mL 的乙醚:正己烷 = 1:4 (v/v)、6 mL 的丙酮:乙酸乙酯 = 1:1 (v/v) 和 12 mL 去有机物水活化后, 使 1 L 卤水以 10 mL/min 过柱。再用 24 mL 去有机物水除去吸附在柱子上的盐份; 抽干后, 分别用 6 mL 的乙醚:正己烷 = 1:4 (v/v) 和 6 mL 的丙酮:乙酸乙酯 = 1:1 (v/v) 各自平衡 5 min 后以 1.5 mL/min 过柱洗脱, 收集流出液。洗脱液于 30 °C 下水用高纯 N₂ 气吹扫浓缩至 0.5 mL 用乙酸乙酯定容到 1 mL。

2) 样品测定 前述所得样品用气相色谱-质谱仪 (GC-MS QP2010), 采用 1.3 节的条件进行检测, 进样量 1 μL。检测结果见下图 1, 2, 3。

2 结果与讨论

2.1 回收率标记物的工作曲线及回收率实验

分别取 1、0.8、0.5、0.2、0.1 mg/L 氘代萘标准溶液各 1 μL 不分流进样测定。以氘代萘定量离子的峰面积对质量浓度 (mg/L) 做标准曲线, 得到其线性方程及其相关系数, 氘代萘的线性方程为 $Y = 530208.50X + 11140.43$, 相关系数 $R = 0.9987$ 。在 0.1 ~ 1 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好。取 5[#]尾盐池平行卤水 4 份, 各加入 1、0.5 mg/L 的氘代萘标准溶液, 定容到 1 L, 静置过夜, 以使标记物与溶液更好的互溶。操作步骤同 1.5 节。按照 1.3 节测定, 回收率分别为 74.00%、82.00%、82.00%、96.00%, 平均回收率为 83.50%, 相对标准偏差 (RSD) 为 10.90%。

2.2 实验结果与过论

分别取 5[#]尾盐池 (pH = 5.93), 原卤 (pH = 5.13), 8[#]光卤石池 (pH = 4.77) 卤

水, 按照 1.5 节操作 (各加入 1 mL, 0.5 mg/L 的氘代萘标准溶液) 和 1.3 节方法测定, 得到总离子流图 (TIC) 如图 1, 2, 3 所示, 图谱分析结果见表 1。

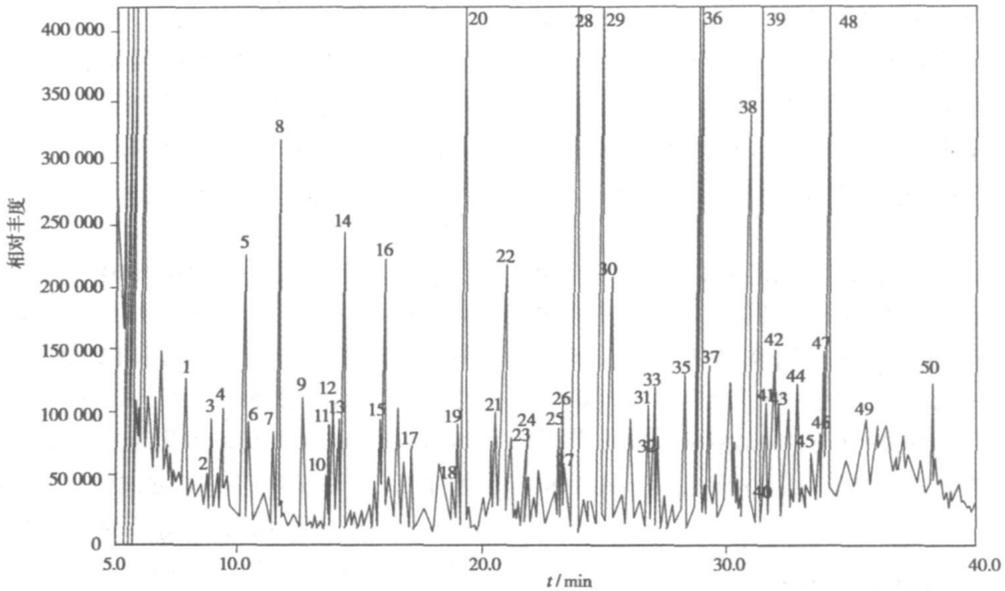


图 1 5[#]尾盐池总离子流 (TIC) 谱图

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

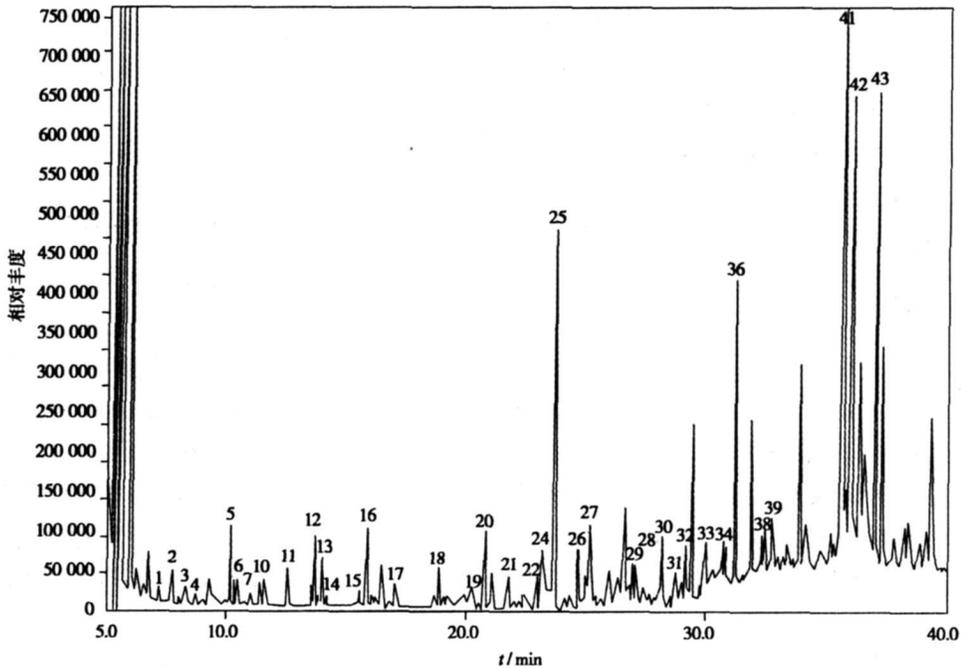


图 2 8[#]光卤石池总离子流 (TIC) 谱图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of the saline water from 8[#] salt pond

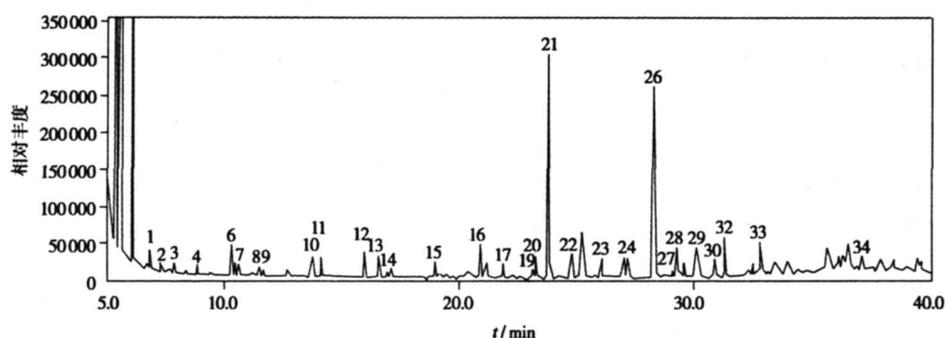


图 3 原卤总离子流 (TIC)谱图

Fig. 3 Total ion current chromatogram of the saline water from raw brine

表 1 各个盐湖的测定结果

Table 1 The determination results in various saline waters

序号	化合物	原卤			5 [#] 尾盐池			8 [#] 光卤石池		
		种数	面积	相对含量 /%	种数	面积	相对含量 /%	种数	面积	相对含量 /%
1	杂环类	N	N	N	2	35 905 814	57.31	2	163 182	0.99
2	有机酸酯类	6	1214907	31.57	6	3083695	4.92	9	1 921 601	11.65
3	醛酮类	10	571 312	14.95	10	12 788 137	20.42	7	791 647	4.81
4	醇醚类	3	119 835	3.13	2	344 130	0.55	3	2 016 569	12.23
5	卤代烃	5	340 173	8.90	1	81 557	0.13	4	364 857	2.21
6	脂环类	N	N	N	1	86 780	0.14	1	63 079	0.38
7	胺	1	970 182	25.38	5	5 479 501	8.74	1	1 502 972	9.11
8	含 S 类	2	58 017	1.52	2	124 027	0.19	3	529 023	3.21
9	含 B 类	1	61 321	1.60	N	N	N	1	106 687	0.65
10	芳烃	2	193 787	5.07	1	190 346	0.30	1	211 372	1.28
11	脂肪烃	4	270 726	7.09	19	4 485 560	7.17	11	8 776 980	53.20
12	合计	34	3 800 260	99.21	49	62 569 547	99.87	43	16 447 969	99.72

注: N 表示为未检出, 回收率标记物面积未计算在内

Note: N = not detected; the recovery standard areas are not included

i. 原卤、8[#]光卤石池、5[#]尾盐池分别检测出 33、42、49 种有机物。

ii. 5[#]尾盐池主要有有机物种类为杂环类 (相对含量为 57.31%), 根据 NIST2002 谱库检索主要是烷基吗啉类有机物, 其次为醛酮类有机物 (相对含量为 20.42%, 脂肪族醛酮居多); 8[#]光卤石池检出物主要为脂肪烃类 (相对含量为 53.20%), 其次为有机酸酯类 (相对含量为 11.65%); 原卤主要有有机物种类为有机酸酯类 (相对含量为 31.57%), 其次为胺类 (相对含量为 25.38%), 未检出杂环类有机物。5[#]尾盐池回收的是整个生产工艺过程排出的废液, 烷基吗啉类物质居多是因为浮选工艺所用浮选剂^[6-7]主要成分就是这类物质。而原卤和 8[#]光卤石池是未经过人为处理过的卤水, 所以未检

出杂环类有机物, 检出的物质大多应是卤水中伴生的或者是盐湖中的陆源有机物。

iii. 在上述 3 种卤水有机物检测得到的总离子流图中发现, 大部分色谱峰的保留时间相同, 表明 3 种卤水中所富集的有机物成分大致相同, 说明这些有机物的来源应该基本一致。

3 结 论

本文建立的固相萃取-气相色谱-质谱测定卤水中有机物的分析方法, 简便快捷, 能快速确定卤水中有机物的种类。样品前处理 (固相萃取) 操作简便, 所用有机溶剂少, 有效地降低了环境污染, 能较全面富集卤水中的有机物, 回收率较高。用建立的方法测定了盐湖卤水中的

有机物, 确定了其主要成分, 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。

参考文献:

- [1] Golfopoulos S K, Lekkas T D, Nikolou A D, et al. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water [J]. *Chemosphere* 2001, 45(3): 275-284.
- [2] Aprea V, Biasioli F, Carlin S, et al. Investigation of volatile compounds in two raspberry cultivars by two headspace techniques: solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (SPME/GC-MS) and proton-transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) [J]. *J Agric Food Chem.* 2009, 57(10): 4011-4018.
- [3] Rocha C, Pappas E A, Huang C H. Determination of trace triazine and chloroacetamide herbicides in tile-fed drainage ditch water using solid-phase microextraction coupled with GC-MS [J]. *Environmental Pollution* 2008, 152(1): 239-244.
- [4] Liska I. On-line versus off-line solid-phase extraction in the determination of organic contaminants in water: Advantages and limitations [J]. *J Chromatography A* 1993, 655(2): 163-176.
- [5] Hennion M C. Graphitized carbons for solid-phase extraction [J]. *J Chromatography A* 2000, 885(1): 73-95.
- [6] 王宝才, 侯军, 唐宏学. QHS氯化钠浮选剂的研究进展及其在盐湖资源开发中的应用 [J]. *青海科技*, 2002, 9(4): 23-25.
- [7] 徐勇. QHS-2型氯化钠浮选药剂浮选性能试验 [J]. *盐湖盐与化工*, 2002, 31(6): 1-3.

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

LIX in'ning^{1,2}, DONG Ru³, SONG Qian-qian^{1,2}, YUN Shan^{1,2}, QIAN Guimin¹

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

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100039, China;

3. Productivity Promoting Company of Xining City Xining 810008, China)

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). A solid-phase extraction preconcentration system using commercial graphitized carbon black extraction cartridges was developed for the determination of organic compounds in different saline waters in scan ion mode (SCAN) and the selective ion monitoring (SIM) mode by gas chromatography-mass spectrometry. The linearity of the recovery standard was good between 0.1 and 1 mg/L with a good linear correlation coefficient ($R=0.9987$). The method was reliable and stable that the recovery standard's recovery was in the range from 74.00% to 96.00% and the relative standard deviation (RSD) was 10.9%. The optimized method was successfully applied to the determination of organic compounds in saline waters.

Key words Solid-phase extraction; Graphitized carbon black extraction cartridges; Saline waters; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)