

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.025

纳米纤维固相萃取-气相色谱法分析海水中狄氏剂与多氯联苯^{*}

刘 静^{**} 曾兴宇 曲子健 潘献辉

(国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津, 300192)

随着纳米技术的发展,纳米纤维作为固相萃取材料受到广泛的关注,其高比表面积可以提供数量巨大的作用位点,使得萃取容量大且效率高,在环境中有机污染物的分离富集方面具有良好的应用前景.

本文采用聚苯乙烯纳米纤维固相萃取对海水中狄氏剂与 7 种 PCBs 进行分离富集,通过考察海水盐度与 pH 对纳米纤维分离富集效果的影响,优化萃取实验条件,建立纳米纤维固相萃取气相色谱分析海水中狄氏剂与 7 种 PCBs 的方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890A 气相色谱仪(美国 Agilent 公司),配微池电子捕获检测器(μ ECD);HP-5 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μ m)(美国 Agilent 公司);聚苯乙烯纳米纤维固相萃取柱(苏州先伟纳米技术有限公司,规格 3 mL).

中国系列标准海水、狄氏剂标准样品(国家标准物质研究中心);7 种 PCBs 标准物质溶液(国家环境保护总局标准样品研究所).

1.2 色谱条件

载气:高纯氮;进样口温度:260 $^{\circ}$ C;检测器(μ ECD)温度:310 $^{\circ}$ C;柱温(程序升温):80 $^{\circ}$ C 保留 8 min,以 15 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹升温至 250 $^{\circ}$ C 保留 5 min,然后以 25 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹升温至 280 $^{\circ}$ C 保留 2 min;载气流量:1.5 mL $\cdot$ min⁻¹;尾吹:30 mL $\cdot$ min⁻¹;不分流;进样量 1.0 μ L;外标法定量.

1.3 样品处理

分别用 100 μ L 甲醇与 200 μ L 超纯水依次淋洗活化聚苯乙烯纳米纤维固相萃取柱.取 50 mL 水样,调节 pH 值至 6.0,以 0.5 mL $\cdot$ min⁻¹的流速过柱,样品重复萃取 2 次;真空抽干后用 200 μ L 甲醇洗脱;挥干洗脱液,用 100 μ L 正己烷定容,待气相色谱分析.

1.4 标准系列溶液

以中国标准海水(盐度 35)为溶剂配制标准系列溶液,狄氏剂浓度分别为 4.0、8.0、20.0、40.0、80.0、200.0 ng $\cdot$ L⁻¹;PCBs 浓度分别为 2.84、5.68、14.2、28.4、56.8、142.0 ng $\cdot$ L⁻¹.调节标准系列溶液 pH 值为 6.0,按“2.3 节”样品处理方法进行分离富集后,气相色谱测定,以峰面积(y)为纵坐标,浓度(x)为横坐标绘制标准曲线.

2 结果与讨论

2.1 保留时间

经“1.3 节”样品处理方法与“1.2 节”色谱条件进行测定后,保留时间依次为:PCB28 18.04 min;PCB52 18.49 min;PCB101 19.61 min;狄氏剂 20.08 min;PCB118 20.45 min;PCB153 20.89 min;PCB138 21.51 min;PCB180 22.95 min.

2.2 萃取条件选择

2.2.1 洗脱液选择

研究了丙酮、二氯甲烷、正己烷和甲醇 4 种洗脱液.结果表明,丙酮、二氯甲烷与正己烷 3 种试剂均溶解聚苯乙烯纳米纤维,甲醇不溶解聚苯乙烯纳米纤维.但考虑到对电子捕获检测器的影响,甲醇洗脱后,需挥发干,用正己烷作溶剂定容.

2.2.2 海水盐度的影响

海水盐度一般为 35 左右,分别使用盐度为 5、20、30、35、40 的中国系列标准海水配制相同浓度的样品,考察海水盐度对萃取效率的影响.狄氏剂、PCB28、PCB52、PCB101 和 PCB118 随盐度的增加萃取效率增加;PCB138、PCB153 和 PCB180

2012 年 11 月 28 日收稿.

^{*} 海洋公益性行业科研专项经费项目(201305039);国家海洋局业务化项目(1511112000005);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2012-G11)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail:msfatter@hotmail.com

随盐度的增加萃取效率降低. 分析物受盐度的影响与它的极性和在水中的溶解度有关,为了保证定量分析的准确性,本实验选择盐度为 35 的中国标准海水配制混合标准使用液与标准系列溶液.

2.2.3 pH 的影响

水样的 pH 可以改变某些化合物的存在状态,进而影响纳米纤维固相萃取的选择性和萃取效率. 实验考察了样品溶液为 pH 2.0—12.0 时纳米纤维固相萃取柱对狄氏剂与 PCBs 的富集效率,结果表明,当 pH = 6.0 时,各组分富集效率较高,因此应将样品溶液的 pH 值调节为 6.0.

2.3 方法评价

2.3.1 方法的线性关系和检测限

由表 1 可以看出,狄氏剂与 PCBs 在工作曲线范围内呈良好线性关系,相关系数均可达到 0.999 以上;以信噪比为 3 (S/N = 3) 计算方法的检出限为 0.78—1.82 ng·L⁻¹.

表 1 方法的线性关系、检测限和精密度

组分	线性方程	相关系数	检出限/(ng·L ⁻¹)
PCB28	$y = 6.9x - 25.3$	0.9995	0.86
PCB52	$y = 11.3x - 20.7$	0.9993	0.78
PCB101	$y = 4.5x - 26.3$	0.9995	1.24
狄氏剂	$y = 3.0x - 5.5$	0.9990	0.80
PCB118	$y = 1.5x - 1.4$	0.9996	1.04
PCB153	$y = 2.6x - 12.0$	0.9991	1.32
PCB138	$y = 1.3x - 3.7$	0.9994	1.82
PCB180	$y = 8.7x - 4.7$	0.9990	0.88

2.3.2 样品测定、加标回收及精密度

按上述选定的实验条件,测定海水中狄氏剂与 PCBs 含量. 在同一水样中分别加入 3 种浓度水平(狄氏剂浓度分别为 8.0、20.0、40.0 ng·L⁻¹;PCBs 浓度分别为 5.68、14.2、28.4 ng·L⁻¹)的混合标准使用液,平行测定 6 次,计算 3 种浓度水平下的平均加标回收率及相对标准偏差(RSD),结果见表 2. 加标回收率在 80.5%—124.8% 之间,RSD 为 1.4%—7.0%,适用于海水中狄氏剂与 PCBs 的分析.

表 2 样品测定、平均回收率与 RSD (n = 6)

组分	样品测定值/ (ng·L ⁻¹)	水平 1		水平 2		水平 3	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
PCB28	1.25	92.8	3.4	94.1	4.0	99.0	2.5
PCB52	2.07	86.2	5.1	96.7	5.5	85.3	3.9
PCB101	1.49	87.4	2.1	103.3	2.7	80.5	4.1
狄氏剂	4.60	87.7	6.1	124.8	4.3	88.6	5.2
PCB118	2.08	93.5	4.8	104.7	3.6	89.1	2.8
PCB153	1.77	84.2	1.9	95.8	1.4	100.5	4.3
PCB138	2.88	82.2	2.7	99.4	2.1	87.2	7.0
PCB180	0.91	91.6	3.3	105.7	1.8	102.0	3.6

3 结论

本文建立了海水中狄氏剂与 7 种 PCBs 的纳米纤维固相萃取-气相色谱测定方法. 应用纳米纤维固相萃取柱对样品进行净化提取,有效地减少了基体中其他成分对目标物的干扰,减少有机溶剂使用量,该方法检出限低,回收率高,重现性较好,适用于海水中狄氏剂与 7 种 PCBs 的检测.

关键词:纳米纤维, 固相萃取, 气相色谱, 海水, 狄氏剂, 多氯联苯.