

液液萃取-气相色谱-质谱法测定地表水中松节油

张阳 陈小军

江西省赣州生态环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v3i8.967

[摘要] 研究建立了液液萃取-气相色谱质谱法测定地表水中松节油的方法。用二氯甲烷萃取水样中的松节油,氮吹浓缩后进行色谱分离,松节油的主要成分分离度达1.5以上,松节油在给定范围内线性关系良好,相关系数均在0.999以上,最低检测浓度可达0.016 $\mu\text{g/L}$; 对不同浓度的样品各进行了平行7次测定,回收率在82.4%~101%之间,相对标准偏差为4.9%~7.6%,表明分析方法的准确度和精密度良好。水样萃取液直接定容分析,10.0 $\mu\text{g/L}$ 水样萃取后直接定容分析的回收率在89.0%~107%之间,平均回收率高达94.5%,方法简单快速,结果准确可靠。

[关键词] 气相色谱-质谱法; 地表水; 松节油; 液液萃取

中图分类号: X832 文献标识码: A

Determination of Turpentine in surface water by Gas chromatography-Mass spectrometry

Yang Zhang Xiaojun Chen

Jiangxi Ganzhou Eco-environmental Monitoring Center

[Abstract] A GC-MS method for the determination of turpentine in surface water was established. The turpentine oil in water was extracted with dichloromethane by liquid-liquid extraction, the extract was concentrated by nitrogen blowing and separated by chromatography, the resolution of the main components of turpentine is greater than 1.5. The linear relationship of turpentine is good in the given range, and the correlation coefficient is above 0.999. The lowest detection concentration was 0.016 $\mu\text{g/L}$. Three groups of samples with different concentrations were determined for 7 times, respectively, the recoveries were 82.4% ~ 101% and the relative standard deviations were 4.9%~7.6%, which indicated that the accuracy and precision of the method were good. The extract of water sample in the concentration of 10.0 $\mu\text{g/L}$ was also direct determined without concentrate, the recoveries were 89.0% ~ 107%, and the average recovery was 94.5%, indicate the rapid method was also accurate.

[Key words] Gas chromatography-Mass spectrometry; surface water; turpentine; liquid-liquid extraction

引言

松节油是松科松属数种植物中渗出树脂经蒸馏或提取的天然精油,主要成分为 α -蒎烯和 β -蒎烯,溶于二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二硫化碳、乙醇等有机溶剂,不溶于水。松节油会对皮肤粘膜产生刺激,可引起过敏性皮炎,同时对中枢神经也有一定的麻醉作用,高浓度的松节油可能会引起心肌损伤,严重时可能导致猝死。目前,由于松节油具有特殊的化学活性,是涂料、合成树脂、松油醇、合成香料等产品的原料,被广泛用于涂料工业、印染工业、有机合成工业

和香料工业中。松节油的广泛应用会产生和残留大量的废弃物,引起对环境水体产生污染,因此在地表水环境质量标准GB 3838-2002中将松节油作为集中式生活饮用水地表水源地特定项目进行监测和评价。目前,松节油的主要测定方法主要为液液萃取-气相色谱法^[1-2]、吹扫捕集-气相色谱法^[3]、吹扫捕集/气相色谱-质谱法^[4],这些方法检出限较高或对仪器配置要求较高。

本文采用液液萃取对松节油进行富集,用毛细管柱进行分离,用质谱仪进行检测,能排除了杂质干扰,分离度高,定

性准确可靠,并提高了检测灵敏度,检出限低,能满足水质监测的要求。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: Agilent 5977A/7890B气相色谱质谱联用仪; 氮吹仪, Polytech EVA30A型; 旋转蒸发仪, Lab Tach EV321型。

标准样品和试剂: 松节油 (HS-004S), 20g/mL; GC-MS校准溶液: 十氟三苯基膦 (DFTPP), 2500g/mL。

二氯甲烷为农残级; 无水硫酸钠、氯化钠为优级纯, 使用前于400 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧4h。实验用水均采用市售屈臣氏蒸馏水。

1.2 仪器条件

1.2.1 气相色谱条件

色谱柱: HP-5 毛细管柱, 30m × 0.25mm × 0.25 μm。进样口温度: 180 °C; 进样体积: 1 μL; 不分流进样; 色谱柱流速: 1.0ml/min; 柱箱温度: 35 °

$\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ C(1min) 150 °
 $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230(3min)。

1.2.2 质谱条件

载气: 高纯氦气; 离子源: EI源 (70eV); 离子源温度: 230 °C; 四级杆温度: 150 °C; 传输线温度: 280 °C; 数据采集模式: 全扫描模式 (SCAN, 35amu ~ 500amu) 用于定性分析, 选择离子模式 (SIM) 采集 m/z 为 77, 91 和 93 的信号, 其中 m/z 93 用于积分定量。

1.3 样品处理

1.3.1 样品萃取

量取 1000ml 样品至 2000ml 分液漏斗中, 加入 5.0g 氯化钠, 加入 25.0ml 二氯甲烷, 振荡萃取 5min, 静置分层后, 收集二氯甲烷萃取液, 加入 25.0ml 二氯甲烷至分液漏斗中重复萃取, 合并 2 次萃取液, 加入无水硫酸钠干燥。

1.3.2 样品浓缩

1.3.2.1 直接定容

干燥后的萃取液用砂芯漏斗过滤, 转入 50ml 容量瓶, 定容。

1.3.2.2 氮吹浓缩

干燥后的萃取液过滤至浓缩管中, 用氮吹仪在氮吹至 1ml 或更少, 转移到进样瓶, 定容至 1.0ml。

1.3.2.3 减压旋转蒸发浓缩

干燥后的萃取液过滤至旋转蒸发瓶中, 水浴温度 25 °C, 用旋转蒸发仪在 60 转/min 转速下减压浓缩至小于 1ml, 转移到进样瓶, 定容至 1.0ml。

2 结果与讨论

2.1 色谱图结果分析

松节油是从松树提取的含油松脂的挥发部分, 为萜烯等类化合物的混合物, 以 α-萜烯和 β-萜烯为主。本文用气相色谱-质谱联仪的全扫描模式对松节油

进行了分析, 获得的总离子流图, 通过对主要色谱峰进行检索, 确定保留时间为 6.90min 和 6.61min 的两个峰分别为 α-萜烯和 β-萜烯, 积分面积占色谱图的约 88%, 其他萜烯类化合物如蒎烯等的色谱峰在总离子流图中积分面积不足 12%, 表明 α-萜烯和 β-萜烯占松节油成分的约 88%, 其他成分所占的比例不足 12%。α-萜烯和 β-萜烯的分离度为 1.5, α-萜烯和 β-萜烯与其他物质的色谱峰分离度则远大于 1.5, 说明分离效果良好, 满足实际分析的要求。

2.2 标准曲线绘制

2.2.1 低浓度标准曲线

使用松节油标准使用溶液分别配制质量浓度为 0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L 的系列溶液, 采用选择离子模式采集数据。以松节油浓度为横坐标, α-萜烯和 β-萜烯峰的 m/z 93 积分面积之和为纵坐标绘制校准曲线, 结果见表 1。由表 1 可知, 松节油在给定范围内线性良好, 相关系数达 0.9999。

表 1 校准曲线绘制结果

曲线名称	数据采集方式	线性方程	相关系数	线性范围
低浓度	选择离子	S=2752 3C+36.	0.999 9	0.05~ 1.00
高浓度	全扫描	S=3425 1C-69.	0.999 9	1.00~ 20.0

2.2.2 高浓度标准曲线

使用松节油标准使用溶液分别配制质量浓度为 1.00mg/L、2.00mg/L、5.00mg/L、10.0 mg/L、20.00mg/L 的系列溶液, 采用全扫描模式采集数据。以松节油浓度为横坐标, α-萜烯和 β-萜烯峰的 TIC 积分面积之和为纵坐标绘制校准曲线, 结果见表 1。由表 1 可知, 松节油在给定范围内线性良好, 相关系数达 0.9999。

2.3 检出限测定

在未检出松节油的地表水样品中添加松节油标准溶液, 使水样中松节油的浓度为 0.050 μg/L, 按 1.3.1 的步骤进行萃取, 按 1.3.2.2 的步骤进行浓缩定容后采用选择离子模式进行分析。连续进行 7 次平行测定, 计算 7 次平行测定的标准偏差, 按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限 (S 表示 n 次平行测定的标准偏差, $t_{(n-1,0.99)}$ 表示自由度为 n-1, 置信度为 99% 时的 t 值, n 为样品的平行测定次数, n=7 时 t 值为 3.143。检出限计算结果见表 2。

表 2 检出限计算结果 mg/L

项目	测定结果 × 105
测定结果	4.15, 4.37, 4.65, 5.42, 45.8, 5.33, 5.08
平均值	4.80
标准偏差	0.486
检出限	1.6×10^{-5}

表 3 精密度和准确度测定结果 / μg/L

序号	0.10 μg/L		0.50 μg/L		10.0 μg/L	
	测定浓度	回收率/%	测定浓度	回收率/%	测定浓度	回收率/%
1	0.0844	84.4	0.469	93.8	8.75	87.5
2	0.0824	82.4	0.424	84.8	9.41	94.1
3	0.101	101	0.437	87.4	9.98	99.8
4	0.0891	89.1	0.489	97.8	9.29	92.9
5	0.0857	85.7	0.458	91.6	9.64	96.4
6	0.0842	84.2	0.429	85.8	9.12	91.2
7	0.0944	94.4	0.449	89.8	8.73	87.3
均值	0.0887	88.7	0.451	90.2	9.27	92.7
标准偏差	0.0067	0.67	0.0232	4.64	0.456	4.56
RSD/%	7.6		5.1		4.9	

表4 不同浓缩方式试验测定结果/ $\mu\text{g/L}$

序号	直接定容		氮吹浓缩		旋转蒸发浓缩	
	测定浓度	回收率/%	测定浓度	回收率/%	测定浓度	回收率/%
1	9.71	97.1	8.75	87.5	7.75	77.5
2	9.09	90.9	9.41	94.1	8.22	82.2
3	9.16	91.6	9.98	99.8	8.52	85.2
4	9.39	93.9	9.29	92.9	7.25	72.5
5	10.70	107	9.64	96.4	7.68	76.8
6	9.20	92.0	9.12	91.2	7.25	72.5
7	8.90	89.0	8.73	87.3	8.29	82.9
均值	9.45	94.5	9.27	92.7	7.85	78.5

2.4 精密度和准确度测定

在未检出松节油的地表水样品中添加松节油标准溶液,使水样中松节油的浓度分别为 $0.10\mu\text{g/L}$ 、 $0.50\mu\text{g/L}$ 和 $10.0\mu\text{g/L}$,按1.4.1的步骤进行萃取,按1.4.2.2的步骤进行浓缩定容, $0.20\mu\text{g/L}$ 和 $0.80\mu\text{g/L}$ 的样品采用选择离子模式采集数据并根据低浓度曲线进行定量计算, $10.0\mu\text{g/L}$ 的样品采用全扫描模式采集数据并根据高浓度曲线进行定量计算。每个浓度的样品分别进行7次平行测定,计算精密度和回收率,结果见表3。由表3可知,测定不同浓度样品的回收率为 $82.4\%\sim 101\%$,相对标准偏差为 $4.9\%\sim 7.6\%$ 。

2.5 浓缩方法对准确度的影响

α -蒎烯和 β -蒎烯的沸点均在 $155\sim 156^\circ\text{C}$,样品分析中可能因浓缩损失

导致结果偏低。为了探讨浓缩方式对分析结果的影响程度,采用1.4.2中的三种不同浓缩或定容方法对含 $10.0\mu\text{g/L}$ 松节油的水样萃取液进行处理,按1.4.2.1的步骤进行定容的样品采用选择离子模式进行数据采集和定量,氮吹浓缩和旋转蒸发浓缩的样品采用全扫描模式采集数据和定量。每个浓度的样品分别进行7次平行测定,计算回收率,结果见表4。由表4可知,直接定容分析的回收率在 $89.0\%\sim 107\%$ 之间,平均回收率高达 94.5% ;氮吹浓缩的回收率也在 $87.3\%\sim 99.8\%$ 之间,平均回收率为 92.7 ,表明直接定容分析和氮吹浓缩分析的准确度高。旋转蒸发浓缩时虽然将水浴温度设在 25°C 的较低温度,但回收率在 $72.5\%\sim 85.2$ 之间,平均回收率只有 78.5% ,

准确度与前两种方法存在明显差距。

3 结论

用液液萃取-气相色谱质谱法测定水样中的松节油,各物质谱图分离度高,定性准确,目标物质保留时间和信号强度重现性好,检出限低,回收率高,精密度和准确度好。样品萃取液直接定容分析回收率高,定量准确,处理步骤简单快速,能满足水质监测的要求。样品萃取液氮吹浓缩分析能降低方法检出限,回收率高,适用于含低浓度松节油水样的监测。

[参考文献]

[1]林芳,陆梅.液液萃取气相色谱法测定水中的松节油[J].环境科学与管理,2010,35(7):135-137.

[2]吴丽娟,杨丽莉,胡恩宇,等.液-液萃取-气相色谱法同时测定水中吡啶、松节油和苯胺[J].中国环境监测,2011,27(0z1):9-12.

[3]张建萍,唐卫红,谢争.吹扫捕集-气相色谱法测定水中松节油[J].环境监测管理与技术,2008,(6):45-46.

[4]陈峰,唐访良,徐建芬,等.吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定地表水中松节油[J].理化检验,2013,49(1):107-108.

作者简介:

张阳(1989--),男,汉族,江西赣州人,硕士,从事生态环境监测研究。