

SPME-GC/MS 方法分析水样中偏二甲胂降解产物

王力¹ 曹晔¹ 廖琪丽²

(1. 总装备部后勤部军事医学研究所 北京 100010)

(2. 北京联合大学生物化工学院 北京 100023)

摘要 本文使用 SPME-GC/MS 技术分析不同时间水中偏二甲胂降解产物浓度变化规律,并得到 SPME 对偏二甲胂降解产物的最佳萃取条件。该方法快速、便捷,具有时间短、灵敏度高、操作简便等优点。

关键词 SPME GC/MS 偏二甲胂 水

随着近年来我国载人航天事业的迅速发展,对偏二甲胂的使用量也不断增加,其对水样和生态系统的污染也越来越受到科研人员的重视。目前对于水样中偏二甲胂各组分气质联用定性分析的样品预处理手段主要使用液液萃取的方法,这种方法操作复杂烦琐,耗时长,并且由于使用萃取剂,在 TIC 图中出现许多干扰峰,影响定性分析的结果。

固相微萃取(SPME)是在固相萃取技术基础上发展起来的一种新的萃取分离技术,属于固相萃取法的一种形式,可以应用在气相色谱,也可应用于液相色谱。它具有操作时间短,样品量少,无需萃取溶剂,适于分析挥发性和非挥发性物质,重现性好等优点^[1]。本研究使用固相微萃取技术与气质色谱联用分析方法分析水样中的偏二甲胂及其降解产物,并讨论各种分析条件对分析结果的影响。该方法从样品处理到分析完成只需 1h 左右,而且无需使用有机溶剂萃取浓缩,无溶剂污染,能大大缩短萃取时间、提高萃取效率,从而准确快捷的得出分析结果^[2]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

惠普 GC6890-MS5793 气质联用仪;SUPELCO 固相微萃取装置(85 μm PA 固相微萃取针)。氯化钠(分析纯)。偏二甲胂水样:取自不同时间偏二甲胂降解水样。

1.2 样品制备

由于 SPME 萃取头容易被污染,所以进行样品分析前,应将 SPME 针头插入进样口,对其高温活化,去本底,然后将其针部插入硅橡胶垫中密封^[2]。

用移液管吸取 4mL 偏二甲胂水样移至 10mL 顶空瓶中,加入 1.0g 氯化钠,放入搅拌子,于磁力搅拌器上使氯化钠溶解。插入 85 μm PA 的 SPME 注射

器,降下并调节纤维高度,使之正好浸入溶液中,固定好 SPME 注射器,搅拌 30min 进行萃取。萃取完成后,提上纤维,拔出 SPME 注射器,将 SPME 注射器插入 GC 进样口。GC/MS 分析开始后,降下纤维使其化学物质吸热解吸。SPME 纤维露出时间为 5min,使得被萃取出的物质得到完全解吸。升上纤维,拔出注射器。

1.3 GC/MS 分析条件

色谱柱:HP-5MS 毛细管柱,30m \times 0.25mm \times 0.25 μm , SPME:85 μm Polyacrylate,进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$,接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯氦气:流量为 1mL/min,程序升温:柱温为 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 6min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温到 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 2min,再以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2min,进样方式为:不分流进样,离子化方式为:EI,离子化电压:70eV,四极杆分析器:质量扫描范围为 20~350u,离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,分辨率为 800。

2 结果与讨论

2.1 不同降解时间偏二甲胂降解产物的气质色谱分析

保持相同的固相微萃取条件和色谱条件,在生物降解的不同时间点(分别为:初始状态、6h 以后、24h 以后、96h 以后),取样进行气质色谱分析,得到不同时间的降解产物色谱图。

表 1 列出偏二甲胂降解过程中生成的降解产物,这些产物的定性是根据质谱图库检索和峰的保留时间确定的。实验所得的结果和采用液液萃取方法分析所得的产物种类基本相同^[3]。但是,由于固相微萃取的重复性有限,而且在进样时采用手动进样,在时间上会造成一定的延迟,这就是总离子流色谱图中每种化合物保留时间不恒定的原因。

表1 偏二甲肼生物降解过程中各中间产物

| 化合物 | 分子量 | 沸点/°C | 保留时间/min |
|-------------------|-----|-------|----------|
| 水 | 18 | 100 | 2.0 |
| 偏二甲肼 | 60 | 63.3 | 2.0~2.5 |
| 二甲胺 | 45 | 7.4 | 2.1~2.4 |
| 偏脘 | 72 | 70~72 | 2.8~3.0 |
| 四甲基四氮烯 | 116 | 130 | 7.8~8.0 |
| 乙醛二甲基脘 | 86 | -- | 3.5~4.0 |
| N,N-二甲基甲酰胺 | 73 | -- | 6.8~7.0 |
| 1-甲基-1H-1,2,4-三氮唑 | 83 | -- | 8.86 |

偏二甲肼和偏脘的分离不是非常清晰,只在偏二甲肼峰的中下部有少量偏脘,除此之外水样中还含有一定量的四甲基四氮烯。未检出二甲胺、乙醛二甲基脘等其它有机物(见图1)。

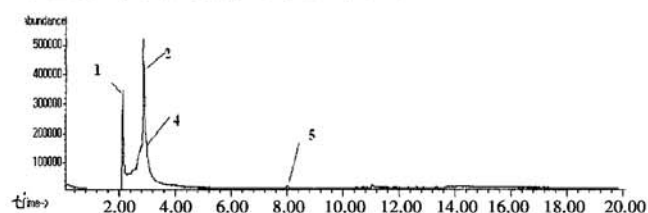


图1 水样中偏二甲肼降解产物总离子流色谱图(初始)

水样中偏脘浓度开始迅速增长,开始出现乙醛二甲基脘、二甲胺等其它有机物(见图2)。

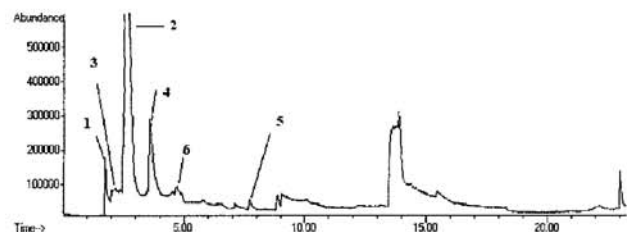


图2 水样中偏二甲肼降解产物总离子流色谱图(6h)

水样中偏二甲肼的浓度减少迅速,偏脘浓度迅速增加,并成为主要的污染物。水样中开始出现一定浓度DMF。四甲基四氮烯的浓度基本保持稳定,二甲胺的浓度略有增加(见图3)。

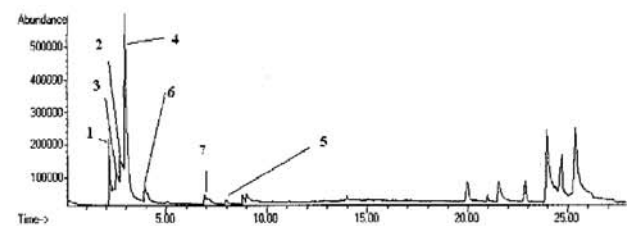


图3 水样中偏二甲肼降解产物总离子流色谱图(24h)

随着时间的迁移,偏二甲肼的浓度迅速降低,逐渐达到一个很小的稳定值。这与采用分光光度法测得的水样中偏二甲肼的变化规律是一致的。而其它中间产物的浓度在达到最大值后也开始减少,逐渐达到一个稳定值,其中偏脘成为水样的主要污染物(见图4)。

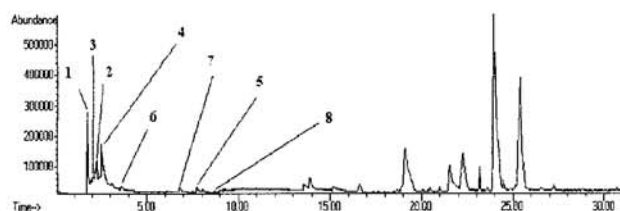


图4 水样中偏二甲肼降解产物总离子流色谱图(96h)

2.2 根据文献[8]),本实验采用内径为0.75mm的专用玻璃衬管。无论是分离情况还是峰形、灵敏度都取得比较好的效果,大大减少试验中杂质峰。

2.3 萃取涂层的选择

目前应用较多的涂层有非极性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、极性的聚丙烯酸酯(PA)或聚乙二醇(PEG)[4]。使用PDMS萃取头,萃取所得的产物种类少,峰高小,峰形复杂,而使用PA萃取头就能取得非常好的萃取效果,所以我们采用PA萃取头。在此基础上,进一步比较100μm PA和85μm PA萃取头的萃取效果,结果表明:使用85μm PA萃取头所得的色谱峰形好、杂质峰少,其重复性也要优于100μm PA萃取头。

2.4 萃取时间对萃取量的影响

从理论上讲,待测物分子从溶液中向固相涂层的扩散速度较慢,所以萃取时间越长,萃取量越大,但是在本研究中,分别使用10min、20min、30min、40min进行萃取。结果表明:30min以后萃取量基本上不随时间的延长而增大,故本实验选取萃取时间为30min。

2.5 盐加入量对萃取效果的影响

利用“盐析”效应,可以降低水样中有机物在水中的溶解度,迫使其进入固相涂层中。实验中,加入饱和的NaCl能明显提高有机污染物的萃取量。因为这些有机物在溶液中主要以分子状态存在,当加入NaCl后,由于溶液的离子强度增加,加速这些有机物的析出,从而提高萃取的效率。在本研究中,分别加入0.5g、1.0g、1.5g NaCl,结果表明:当加入1.0g NaCl后,就能明显提高偏二甲肼降解产物的萃取效果。

3 结论

使用SPME-GC/MS分析技术能详细描绘偏二甲肼在水样中降解产物的变化规律,能够帮助评判偏二甲肼在水样中的降解效果、选择适当的降解工艺,以及揭示偏二甲肼在水中的降解机理。今后在得到完整、全面分析结果的同时,还应进一步建立和