

Determination of tetraethyl lead in water samples by liquid-liquid extraction and gas chromatography / mass spectrometry

He Dingwen Mao Li*

Wuhan Institute of Bioengineering, Wuhan

Abstract: A method for the determination of tetraethyl lead in water by liquid — liquid extraction coupled with gas chromatography /mass spectrometry (GC/MS) was established. Extraction solvent was optimized, The result showed that, CH₂Cl₂ was selected as extraction solvent, the amount of sodium chloride added was 10 g. Under the optimum conditions, the limit of detection was 0.03 µg /L, the calibration graph was linear in the range of 0.20~10.0 µg /L, with the correlation coefficients of 0.9999. The recoveries of the method were 89.5%~101.7%, and the relative standard deviations ranged from 3.7%~5.9% 。

Key words: liquid–liquid extraction; Gas chromatography/mass spectrometry; Tetraethyl lead; surface water

Received: 2020-01-28; Accepted: 2020-02-12; Published: 2020-02-14

利用液液—萃取和气相色谱 / 质谱法测定水样中的四乙基铅

何定文 毛 利 *

武汉生物工程学院, 武汉

邮箱: maoli11@hotmail.com

摘 要: 采用液液微萃取与气相色谱 / 质谱法联用技术建立了测定水样中四乙基铅的方法。同时还对萃取溶剂进行选择, 结果表明: 选择了二氯甲烷作为萃取溶剂, 氯化钠加入量 10 g, 该方法检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$, 线性范围为 0.20 ~ 10.0 $\mu\text{g/L}$, 线性相关系数为 0.9999, 测定饮用水源水和地表水中的四乙基铅, 加标回收率为 89.5% ~ 101.7%, 相对标准偏差为 3.7% ~ 5.9%。

关键词: 液液—萃取; 气相色谱 / 质谱; 四乙基铅; 地表水

收稿日期: 2020-01-28; 录用日期: 2020-02-12; 发表日期: 2020-02-14

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



四乙基铅作为一种抗震剂曾广泛地应用于汽油中, 由于其高度脂溶性, 并

且挥发性较强,可以抑制人体中枢神经系统,从而表现为严重的神经系统症状,四乙基铅对人体还具有明显的毒性,其毒性为金属铅的 100 倍,皮肤接触,吸入挥发物皆可中毒。进入人体后,部分会转变为三乙基铅,三乙基铅可穿透血脑屏障,伤害中枢神经系统,且易在人类重要食物链特别是鱼类、植物、贝壳体内发生生物蓄积,对人和环境危害较大。

本文通过液液萃取技术与气相色谱 / 质谱仪联用,建立了测定地表水中四乙基铅的新方法,简化了分析步骤,获得了较低的检出限。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气质联用仪;旋转蒸发仪;氮吹仪。

四乙基铅标准溶液(200 ug/ml);二氯甲烷(色谱级);无水硫酸钠(分析纯、500℃烘 4 h);氯化钠(分析纯、500℃烘 2 h)。

1.2 样品采集与保存

水中四乙基铅的溶解度不高,在强光照射下会逐步分解成无机铅,故应用棕色玻璃瓶采集样品,采样时不得留有顶上空隙和气泡。水样采集后应尽快萃取分析,若不能及时分析,应在 4℃冰箱中避光保存,但不能超过 7d。

1.3 样品处理

取 1 L 水样加入到 2 L 分液漏斗中,加入 15 g NaCl 后摇匀。加入 30 mL 二氯甲烷,上下振摇 5 min,静置 5 min,收集有机相,重复上述的萃取 2 次,合并萃取物,脱水、浓缩,定容至 1 mL。

1.4 色谱条件

色谱柱:DB—5MS(60 m × 0.32 mm, 0.25 μm);进样口温度:300℃;进样模式:不分流;柱流速:1.01 mL/min;柱压:29.2 kPa;程序升温条件:

45℃保持1 min,以45℃/min升到130℃,以12℃/min升到180℃,以7℃/min升到240℃,以12℃/min升到320℃;进样量:1.0 μL。

离子源温度250℃;传输温度:290℃;溶剂切换时间:2 min;质谱离子源:电子轰击源(EI);质谱调谐物:十氟三苯基磷(DFTPP);电子能量:70 eV;扫描方式:SIM模式,选择离子235、237、293、294、295 amu,定量离子295 amu。

2 结果与讨论

2.1 萃取试剂的选择

我国在《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中明确规定了饮用水源地水质中的四乙基铅含量不得大于0.1 μg/L。根据标准要求,四乙基铅的分析参照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5759.6—2006)进行,方法原理为双硫脲比色法,以三氯甲烷为萃取试剂,该法操作繁琐,精密度很难控制,灵敏度不高,检出限与评价标准相当,不能准确判定是否存在四乙基铅污染,而且还要用到剧毒试剂氰化钾,对环境和实验人员存在潜在的威胁。对比了三氯甲烷、二氯甲烷、正己烷等不同极性溶剂进行萃取,30 ml萃取二次,发现萃取效率基本相当,由于正己烷密度低,在水层上面,不方便进行二次萃取,二氯甲烷在甲烷的氯化物中毒性最小,具有溶解能力强等优点,故选择二氯甲烷为萃取试剂。

2.2 分析方法的选择

根据标准要求,四乙基铅双硫脲比色法,方法操作繁琐,精密度很难控制,且易受干扰,容易出现假阳性。李爱荣等用固相微萃取—等离子质谱方法测定了水体中的四乙基铅,方法的灵敏度及准确度均有较大提高,但由于固相微萃取的不稳定性导致其在环保日常检测中应用不大。其他方法如气相色谱/石墨炉原子吸收光谱法、气相色谱表面发射火焰光度检测法、石墨炉原子吸收光谱法、原子发射光谱法等也应用于水体或其他介质中四乙基铅的测定,但这些方法要么相当繁琐,要么灵敏度达不到地表水环境质量分析要求。因此,寻求一种操

作简单, 但方法灵敏度及精密度相当好的分析方法非常重要。四乙基铅的有机物特性使得我们可以采用经典的 LLE 方法进行分离富集, 再利用质谱检测器的 SIM 对其特征碎片离子进行选择监测, 提高灵敏度, 避免杂质的干扰。

表 1 不同溶剂的萃取效率

萃取剂	三氯甲烷	二氯甲烷	正己烷
萃取效率	87.2	92.5	85.6

2.2 无机盐对回收率的影响

在液液萃取过程中, 容易发生乳化现象, 特别是碱性萃取时, 应采取有效的破乳措施。本实验采用加入无机盐氯化钠的方法破乳, 破坏液体表面张力使两相分离。分别向水样中加入 0、5、10、15 g 氯化钠, 分析结果表明, 随着氯化钠量的增加, 破乳效果越好, 回收率逐步提高, 回收率分别为 78.2%、85.6%、96.8%、88.4%、满足分离测试的要求, 因此选用加入 10 g 氯化钠。

2.3 校准曲线

四乙基铅标准溶液 (200 $\mu\text{g/ml}$) ; 购自 AccuStandard 公司, 将储备液直接配成各含四乙基铅浓度在 0.20、0.40、1.0、2.0、4.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。根据保留时间定性, 外标法峰面积定量。以质量浓度为横坐标、响应峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线, 线性方程为 $y = 18354.31X$, 相关系数为 0.9999。标准溶液色谱峰和标准曲线分别见图 1 和图 2。

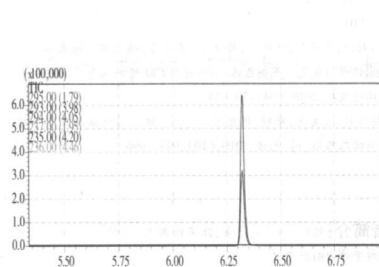


图 1 四乙基铅标准色谱峰
Fig. 1 Tetraethyl lead standard peak

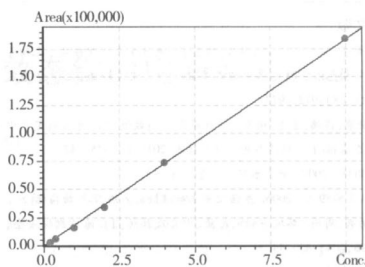


图 2 四乙基铅标准曲线
Fig. 2 Tetraethyl lead standard curve

2.4 全程序空白样品分析

取全程序空白样品，按优化后的方法进行分析，样品中未检出四乙基铅。

2.5 检出限

按照上述处理步骤，加入 1 μL 标准溶液，平行测定三次，计算标准偏差，计算得出检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。应用本方法对克州重点饮用水源和河流断面进行了例行监测，并做低、高浓度加标回收率测定，分析结果表明水中四乙基铅的含量都未检出，都在检出限之下，表明所测水体未受到四乙基铅的污染。实际样品加标回收范围在 89.5% ~ 102% 之间，方法精密度在 3.7 ~ 5.9 之间，表明方法适用于河流、水库等地表水体。

2.6 实际样品及加标测定

表 2 地表水样品测定结果 (n=3)

样品	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 (ng/L)	回收量 (ng/L)	平均回收率 (%)	方法精密度 RSD (%)
水库	< 0.03	1.00	0.895	89.5	5.4
水库	< 0.03	5.00	4.91	98.2	5.9
水库	< 0.03	10.0	9.71	97.1	4.5
河流	< 0.03	1.00	0.912	91.2	3.7
河流	< 0.03	5.00	5.09	102	4.8
河流	< 0.03	10.0	10.04	100.4	4.8

3 结论

建立了液液萃取—气相色谱 / 质谱仪联用测定地表水中四乙基铅的新方法，该方法具有操作简单、快速、准确、低成本、环境友好和灵敏度高等优点，适用于地表水中四乙基铅的测定。

参考文献

- [1] 王晋宇, 彭亮, 陈玲瑚, 等. 液液萃取处理样品—毛细管中四乙柱气相色谱法测定水中四乙基铅 [J]. 《理化检验: 化学分册》, 2011, (8):

972–973.

- [2] 刘劲松, 马荻荻, 叶伟红, 等. 地表水基铅吹扫捕集 – 气相色谱 / 质谱分析方法研究及其应用 [J]. 中国环境监测, 2010 (4): 20–23.
- [3] 李世荣, 吕鹂, 姜涛, 等. 液液萃取 – 高效液相色谱法测定水中痕量四乙基铅 [J]. 环境监测管理与技术, 2011 (2): 45–47.
- [4] 杨丽莉, 王美飞, 李娟, 等. 气相色谱 – 质谱法测定水中的四乙基铅 [J]. 色谱, 2010 (10): 993–996.
- [5] 王洪兴, 周娟. 环境中铅的污染、中毒及预防 [J]. 地质勘探安全, 1996 (4): 43–44.
- [6] 李明, 李爱荣, 帅琴, 等. 双气路校正 – 固相微萃取电感耦合等离子体质谱法测定四乙基铅 [J]. 分析试验室, 2007 (6): 107–110.