

中空纤维液相微萃取 气相色谱测定 不同天然水体中的酞酸酯类化合物

王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以中空纤维膜液相微萃取方法从水体样品中萃取了 4 种酞酸酯类化合物, 结合气相色谱对样品进行分析. 萃取中采用甲苯为萃取剂, 被萃取溶液中磁子的搅拌速度为 600 r/min 或更高, 萃取的时间为 50 min. 根据测定的结果推算出该条件之下的液相微萃取的富集倍数是 19.8 ~ 221. 同时确定了该方法测定酞酸酯的线性范围为 10 ~ 200 g/L, 检出限是 0.07 ~ 0.81 g/L. 用 RSD 表示的重现性是 6.8% ~ 9.3%, 回收率为 92% ~ 106.9%. 将此方法应用于取自某湖泊、某河流等体系的水样, 结果表明: 湖水样品中酞酸二丁酯的含量为 9.2 g/L; 河水样品中检出酞酸二(2-乙基)己酯, 其含量为 6.4 g/L; 而某校园池塘水体中检出酞酸二乙酯与酞酸二丁酯分别为 10.2 和 9.5 g/L.

[关键词] 中空纤维膜, 液相微萃取, 酞酸酯, 气相色谱

[中图分类号] O657.7 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2008)03-0043-04

Determination of Phthalic Esters in Different Waters by Hollow Fiber Membrane Liquid Phase Microextraction Coupled With Gas Chromatography

Wang Dongxin

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract 4 kinds of phthalic esters were extracted by using hollow fiber membrane liquid microextraction and their samples were analyzed by combining with gas chromatography. The extraction solvent was toluene and the stirrer speed was 600 r/min or more, and the extraction time was 50 min. The enrichment factor calculated according to analysis results ranged from 19.8 ~ 221. The linear range for the determination of PAEs was 10 ~ 200 g/L. The limits of detection were 0.07 ~ 0.81 g/L. The RSD of the determination was 6.8% ~ 9.3%. The recoveries were in the range of 92% ~ 106.9%. This method was applied to different waters. The results showed that the concentration of DEP in the lake sample was 9.2 g/L, 6.4 g/L of DHEP in the river sample and the concentrations of DEP and DBP were 10.2 g/L and 9.5 g/L respectively in the sample from the campus pond water.

Key words hollow fiber membrane, liquid phase microextraction, phthalic esters, gas chromatography

酞酸酯类化合物 (Phthalic Esters, PAEs), 即邻苯二甲酸酯类化合物, 广泛应用于化妆品、香料、医疗用品、包装材料、人造革及各种塑料制品等领域. 该类物质对生物和人的生殖、遗传、胚胎发育都有影响. 对酞酸酯类的测定分析通常可以将样品经过液-液萃取或固相萃取浓缩后再进行色谱分析. 然而, 液-液萃取或固相萃取操作繁琐, 过程复杂而冗长; 而且这些方法往往还要消耗大量的有机溶剂, 会污染环境和影响人体健康.

作为常规液-液萃取或固相萃取的取代手段之一, 诞生于 1996 年的液相微萃取 (LPME)^[1] 克服了上述的缺点, 展示了作为新型、高效、无污染样品预处理技术的强大的生命力.

液相微萃取开始是单液滴液相微萃取. 但直接暴露于水相中的有机相不稳定, 容易脱落, 且易受样品中杂质的污染与干扰. 液相微萃取现在已发展为中空纤维膜液相微萃取 (HF-LPME)^[2], 即有机相 (或其它接收相) 含在壁上有微孔的纤维膜柱内, 通过壁上有微孔中的有机相与样品接触. 与单液滴液相微萃取相比, 这种装置使萃取有机相稳定, 不易脱落, 而且避免了萃取相被污染, 提高了分析选择性. 若纤维柱中装

有与微孔中相同的有机相,即为液-液两相微萃取^[3 4].若纤维柱中装的接收相与纤维柱壁微孔中的有机溶剂不同,即为液-液-液三相微萃取^[5 6].本研究中采用两相微萃取.

1 实验部分

1 1 仪器、试剂和材料

4890D 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司,带 FID 检测器); 30 m 0.25 mm i.d. 0.25 μm HP-50 毛细管柱 (美国 Agilent 公司); 酞酸二乙酯,酞酸二丁酯,酞酸二 (2-乙基)己酯,酞酸二正辛酯,正己烷,丙酮,甲苯,二氯甲烷 (上海化学试剂公司); Accurel Q 3/2 聚丙烯中空纤维膜 (德国, Wuppertal Membrana GmbH 公司,内径 600 μm,壁厚 200 μm,膜壁微孔直径 0.2 μm).

1 2 实验步骤

1 2 1 标准溶液的配制

将要测定的酞酸二乙酯、酞酸二丁酯、酞酸二 (2-乙基)己酯、酞酸二正辛酯用甲醇配制成 1 000 mg/L 标准储备液,再用甲醇将取出的部分储备液稀释成 100 mg/L,从甲醇稀释液取出适量再用蒸馏水配制成浓度为 1、2.5、10、20、40、60、80、100、200、500、1 000 μg/L 的标准样品溶液.

1 2 2 中空纤维膜液相微萃取 (HF-LPME)

截取长约 3 cm 左右的中空纤维膜 (柱),将其在丙酮中超声清洗 3 次,每次约 20 s,在空气中晾干.将晾干后的纤维柱用注射式进样器注入约 10 μL 有机萃取剂甲苯并保持注射器与中空纤维膜柱的连接,然后用甲苯超声浸泡纤维柱约 10 s 让甲苯进入壁上的微孔内.再用 70 μm 左右的镊子将纤维管的另一端用力夹住,将其封死.最后,将连有进样器的纤维柱浸入 200 mL 样品溶液中进行萃取约 50 min.样品溶液在萃取过程中用电磁搅拌器进行搅拌,磁力转速 600 r/min.装置如图 1 所示.

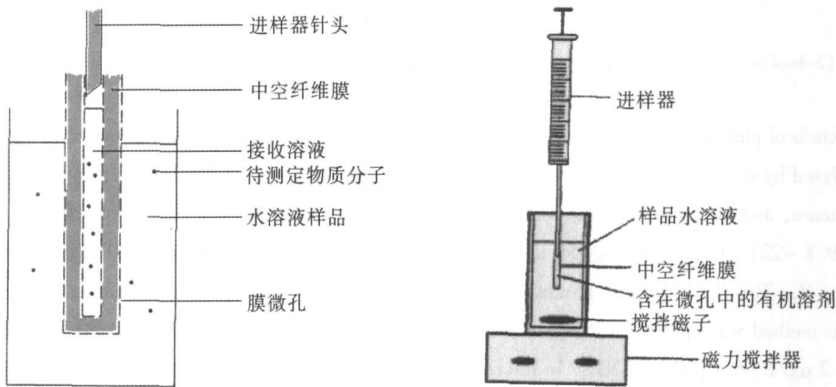


图 1 液相微萃取装置示意图
Fig.1 The apparatus of liquid phase microextraction

1 2 3 气相色谱分析

萃取完成后,用进样器从纤维膜柱中抽取 1 μL 萃取液进样.气相色谱条件为:分离柱: HP-50 30 m 250 μm i.d 石英毛细管柱,固定相为含苯基 50% 的聚甲基硅氧烷;载气: N₂,流速为 1.5 mL/min;进样:分流进样 20:1, 200;检测器: FID, 270;柱温:从 80 开始以 25 μm/min 升高,最高温度 270 并维持此温度至运行终点.

2 结果讨论

2 1 萃取溶剂、搅拌速度、萃取时间的优化

(1)自行配制浓度各为 60 μg/L 的酞酸二乙酯、酞酸二丁酯、酞酸二 (2-乙基)己酯、酞酸二正辛酯混合物水溶液,按 1 2 2 方法分别用二氯甲烷、甲苯、丙酮和正己烷为萃取有机溶剂进行萃取.不同溶剂萃取的效果用气相色谱分析所得峰面积的大小来表示.比较的结果如图 2 所示.甲苯的萃取效果是 4 种溶剂中最高的,因而选定甲苯为萃取剂.

(2)由于采用了中空纤维膜,萃取相的稳定性得到保证,所以可采用较高的搅拌速度,但速度太高时

纤维柱可能会从注射器针尖上脱落, 本实验中采用 600 r/min 或稍高.

(3) 萃取动态平衡时通常萃取量最大. 通过图 3 中不同萃取时间标样的峰面积的变化可知, 萃取时间在 50 min 较合适.

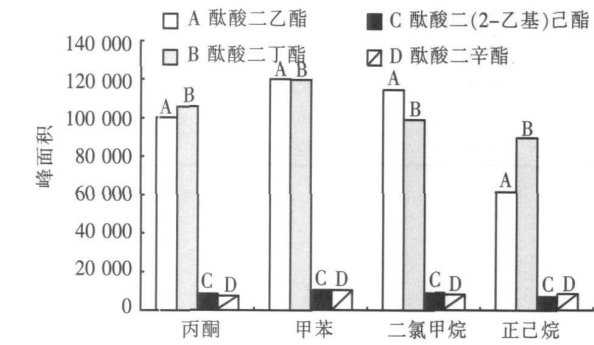


图 2 不同溶剂的萃取效率
Fig.2 Extraction efficiency of various organic solvents

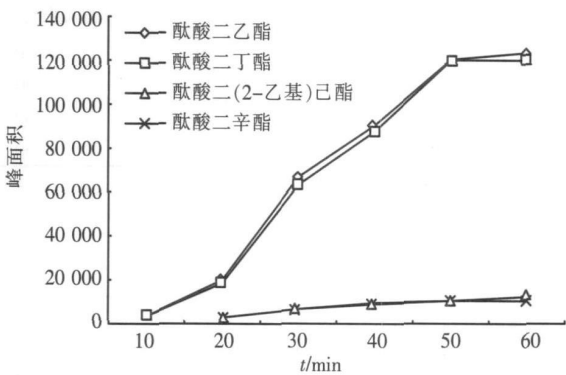


图 3 不同萃取时间的萃取效果
Fig.3 Extraction efficiencies of various extraction time

2.2 盐效应 (离子强度) 的优化

在标样中加入不同量的 NaCl 结果发现萃取效率均下降, 因而萃取中不加电解质.

2.3 富集倍数的估算

配制 4 种浓度均为 10 mg/L 的酞酸酯的混合溶液, 直接在气相色谱仪上进样, 得峰面积如表 1 所示. 再用 100 g/L 的混合溶液用 1.2.2 中的方法萃取后抽取同样体积的萃取液进样, 得峰面积也列入表 1. 以酞酸二乙酯为例, 直接进样的峰面积是 10 079, 而萃取液的进样面积是 20 460 后者是前者的 2.03 倍. 考虑到后者原始溶液的浓度是前者的 1/100, 所以萃取的富集倍数为 203. 其余 3 种酞酸酯的富集倍数如表 1 所示. 分子量较大的两种酞酸酯富集倍数较低.

2.4 线性范围、检出限与重现性

(1) 对 1.2.1 中配制好的各种不同浓度的标准溶液使用 1.2.2 中的方法进行萃取, 接着进行气相色谱分析. 根据峰面积与溶液浓度的关系, 找出方法的线性范围和线性相关系数, 如表 1 所示.

(2) 检出限是以线性范围内峰面积和浓度之间的关系为基础, 计算出为噪声信号大小 3 倍的色谱峰 (即信噪比 $S/N = 3$) 对应的浓度, 此浓度即为检出限. 各种物质检出限的数值如表 1 所示.

(3) 将 1.2.1 中 40 g/L 的标准样品按 1.2.2 中方法萃取后在气相色谱仪上进样, 考察方法的重现性. 共进样 8 次, 根据峰面积求出相对标准偏差 (RSD). 结果如表 1 所示.

表 1 中空纤维液相微萃取 气相色谱测定酞酸酯的富集倍数、线性范围、检出限、相对标准偏差

Table 1 The enrichment factor, linear range, limit of detection, relative standard deviation in the determination of phthalic esters using hollow fiber membrane solvent microextraction coupled with gas chromatography

化合物	直接进样 峰面积	液相萃取后 进样峰面积	富集倍数	线性范围 /(g/L)	相关系数	检出限 /(g/L)	RSD /(% , n = 8)
酞酸二乙酯	100 798	204 623	203	10 ~ 200	0.997 8	0.07	9.3
酞酸二丁酯	92 121	203 587	221	10 ~ 200	0.998 5	0.07	7.7
酞酸二 (2-乙基) 己酯	86 052	17 038	19.8	10 ~ 100	0.994 7	0.79	7.9
酞酸二辛酯	79 664	16 729	21	10 ~ 80	0.996 1	0.81	6.8

2.5 方法的回收率

将 1.2.1 中 20 g/L 的标准样品, 加入浓度为 60 g/L 的该种酞酸酯, 测定后根据工作曲线得出总量, 计算回收率. 每种样品的测定重复 4 次, 结果如表 2 所示.

3 实际水样的测定

两水样取自某湖泊的不同地点, 另外两水样取自某河流的不同地点, 还有一个水样取自某校园内的池塘. 由于采用了纤维膜柱, 萃取相位于柱内, 所以采集样品可以直接使用, 无需过滤. 图 4~图 7 为配制的标样与实际水样经过 1.2.2 方法处理后所得的色谱图. 表 3 是几种采样的分析结果. 分析中采用 2.4 得到

的直线.

表 2 回收率的测定

Table 2 Determination of recovery

化合物	原始浓度 / (g/L)	加入浓度 / (g/L)	测定浓度 / (g/L)	回收率 / %	RSD (% , n = 4)
酞酸二乙酯	20	60	77.4	96.8	6.5
酞酸二丁酯	20	60	79.3	99.1	3.2
酞酸二 (2-乙基) 己酯	20	60	85.5	106.9	8.7
酞酸二辛酯	20	60	73.6	92	4.7

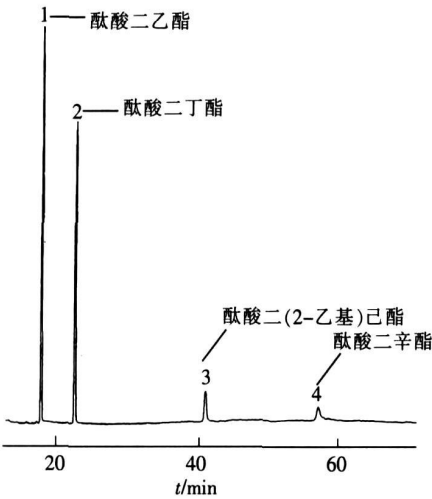


图 4 酞酸酯标准溶液中空纤维液相微萃取色谱图
Fig.4 PAEs Chromatogram of HF-LPME from the standard solution

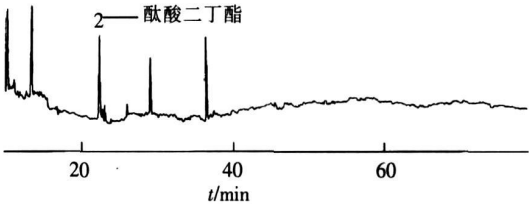


图 5 湖水样品所含酞酸酯中空纤维液相微萃取色谱图
Fig.5 PAEs Chromatogram of HF-LPME from the lake water

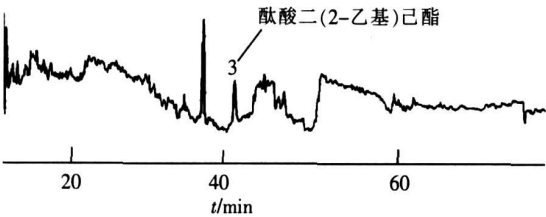


图 6 河水样品所含酞酸酯中空纤维液相微萃取色谱图
Fig.6 PAEs Chromatogram of HF-LPME from the river water

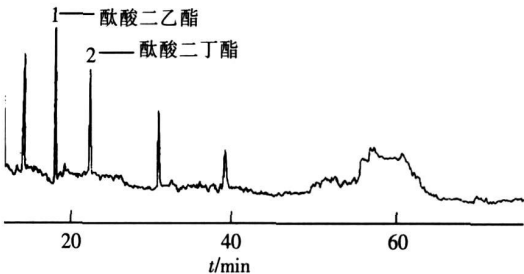


图 7 校园池塘水样品所含酞酸酯中空纤维液相微萃取色谱图
Fig.7 PAEs Chromatogram of HF-LPME from the campus pond water

表 3 湖水、河水、校园池塘水样品测试结果

Table 3 Determination of PAEs in lake, river and pond on campus

化合物	湖水# 1/(g/L)	湖水# 2/(g/L)	河水# 1/(g/L)	河水# 2/(g/L)	校园池塘水 / (g/L)
酞酸二乙酯					10.2
酞酸二丁酯	9.2				9.5
酞酸二 (2-乙基) 己酯			6.4		
酞酸二辛酯					

注: 1. 湖水与河水的 1 号和 2 号样品分别来自不同的取样点. 2. 含量低于 10 g/L 时, 已不在线性范围内, 其含量为估算值.

4 结论

采用中空纤维膜来对样品进行液相微萃取前处理可以大大提高方法的灵敏度, 而且对环境无污染, 对人体健康无害. 此方法简单、快速, 比固相微萃取成本低得多.

(下转第 65 页)

- [6] Kubat M, Matwin S. Addressing the curse of imbalanced training sets: one-sided selection[C] // Proceedings of the Fourteenth International Conference on Machine Learning. San Francisco, CA: Morgan Kaufmann Press, 1997: 179-186.
- [7] Chawla N, Bowyer K, Hall L, et al. SMOTE: synthetic minority over-sampling technique[J]. Journal of Artificial Intelligence Research, 2002, 16: 321-357.
- [8] 周荃, 王崇骏, 王珺, 等. PC4.5 用于不平衡数据集的 C4.5 改进算法[J]. 计算机辅助工程, 2006, 15(3): 23-26.
Zhou Quan, Wang Chongjun, Wang Jun, et al. PC4.5: improved C4.5 algorithm applied in imbalanced dataset[J]. Computer Aided Engineering, 2006, 15(3): 23-26 (in Chinese).
- [9] 肖健华, 吴今培. 样本数目不对称时的 SVM 模型[J]. 计算机科学, 2003, 30(2): 165-167.
Xiao Jianhua, Wu Jinpei. SVM model with unequal sample number between classes[J]. Computer Science, 2003, 30(2): 165-167 (in Chinese).
- [10] 谢纪刚, 裘正定. 非平衡数据集 Fisher 线性判别模型[J]. 北京交通大学学报, 2006, 30(5): 15-18.
Xie Jigang, Qiu Zhengding. Fisher linear discriminant model with class imbalance[J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2006, 30(5): 15-18 (in Chinese).
- [11] Chawla N, Lazarevic A, Hall L, et al. SMOTEBoost: improving prediction of the minority class in boosting[C] // 7th European Conference on Principles and Practice of Knowledge Discovery in Databases. Croatia: Cavtat-Dubrovnik, 2003: 107-119.
- [12] 边肇祺, 张学工. 模式识别[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
Bian Zhaoqi, Zhang Xuegong. Pattern Recognition[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001 (in Chinese).

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 46 页)

[参考文献] (References)

- [1] Jeannot M A, Cantwell F F. Solvent microextraction into a single drop[J]. Anal Chem, 1996, 68(13): 2236-2240.
- [2] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K E. Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluid prior to capillary electrophoresis[J]. Anal Chem, 1999, 71(14): 2650-2656.
- [3] de Jager L S, Andrew A R J. Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fiber membrane solvent microextraction (HFMSME)[J]. Analyst, 2001, 126(8): 1298-1303.
- [4] Jiang X, Lee H K. Solvent microextraction[J]. Anal Chem, 2004, 76(18): 5591-5596.
- [5] Halvorsen T G, Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K E. Liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis of citalopram, an antidepressant drug[J]. J Chromatogr A, 2001, 909(1): 87-93.
- [6] Zhu L Y, Ee K H, Zhao L M, et al. Analysis of phenoxy herbicides in bovine milk by means of liquid-liquid-liquid microextraction with a hollow-fiber membrane[J]. J Chromatogr A, 2002, 963(1/2): 335-343.

[责任编辑: 严海琳]