

萃取棒萃取-气相色谱联用检测水中苯类有机污染物残留的方法评价

李宁¹ 刘铭平¹ 赵君才^{1*} 陈令新² 关亚凤³

(¹烟台海诚高科技有限公司 烟台 264003;²中国科学院烟台海岸带研究所 烟台 264003;

³中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要 传统的样品前处理技术操作繁琐,耗时费力,重现性差,而固态萃取搅拌棒技术由于无溶剂使用,富集倍数高等优点,非常适合痕量污染物的残留分析。采用自主研发的无溶剂高效萃取仪与气相色谱联用,进行了水中苯类有机污染物残留检测的方法评价。结果发现,萃取棒富集倍数能够达到 10^4 倍,系统最低检测浓度为30-80 ng/L,在0.1-80 μ g/L线性范围内,相关系数为0.997以上。整个萃取过程仅需30 min,操作简便,具有广泛的应用前景。

关键词 搅拌棒萃取;联用技术;有机污染物残留;苯类污染物

中图分类号 O657.7

Method Evaluation for Detecting Benzene Organic Pollutants in Wastewater by Stir Bar Sorptive Extraction-gas Chromatography

Li Ning¹, Liu Mingping¹, Zhao Juncal^{1*}, Chen Lingxin², Guan Yafeng³

(¹Yantai Haicheng High-Tech Co., Ltd, Yantai 264003;²Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003;³Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Compared to stir bar absorptive extraction techniques(SBSE), the traditional technique of sample pre-treatment has a lot of shortcoming, such as tedious process, time consuming and poor reproducibility. SBSE appear advantageous to deal with low-level samples because of free harmful solvents and high enrichment factor. A method was developed to determine the trace benzene organic pollutants in water by an online system, which was consisted of SBSE and GC. The results indicated that the enrichment factor of this method can reach 10^4 times. The minimum detectable concentration of the system was in the range of 30-80 ng/L, and the linear ranges were 0.1-80 μ g/L with correlation coefficients above 0.997. The enrichment process was only 30 min, easy operated. The analytic technique will has wide application prospects.

Key words Stir bar sorptive extraction;Online technology;Organic Pollutants Residues;Benzene organic pollutants

近年来固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)技术因无溶剂使用,操作简单等特点受到研究者的广泛关注^[1-2],但由于萃取材料涂覆在石英纤维上,固定相的体积严重影响了测定的回收率和灵敏度。为了解决这一问题,1999年比利时Sandra等人发展了固态搅拌棒萃取技术^[3-6](Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE),并由Gerstel GmbH公司实现了商品化。该技术用吸附搅拌棒代替了传统的石英纤维,在搅拌棒的表面涂覆或套上吸附材料,因此萃取固定相体积比SPME大50-500倍,吸附表面积大,富集倍数相应提高。同时萃取时吸附搅拌棒自身完成搅拌,避免了在纤维式固相微萃取中搅拌子的竞争吸附,因此该技术非常适合于样品中痕量组分的富集。

目前萃取棒的萃取涂层大都采用聚二甲基硅氧烷(Poly(Dimethylsiloxane), PDMS),而经德国Gerstel GmbH公司商品化的SBSE搅拌棒萃取涂层也只有PDMS一种。PDMS是一种非极性聚合物,比较适合于萃取极性较小的化合物,而对于极性有机物萃取效果较差。针对我国SBSE技术的研究现状,关亚凤课题组采用溶胶-凝胶法制备了PDMS涂层^[7-9],该方法制作的PDMS膜厚为30 μ m,耐热性达到300 $^{\circ}$ C。他们采用该搅拌棒与自制热解吸装置联用,分析了多环芳烃化合物。李攻科课题组^[10]以硅烷偶联剂间壁偶联 β -环糊精,溶胶-凝胶技术制备了PDMS/ β -CD搅拌棒,涂层厚度为70-170 μ m,用于苯酚类、激素、双酚A等极性物质的分析。2009年烟台海诚高科技有限公司通过引进、消

收稿日期:2010-10-27

作者简介:李宁(1982-),男,硕士研究生,主要从事色谱分析、新型催化材料研制

通讯作者:赵君才,主要从事食品安全和环境检测仪器、生物技术和环境治理等领域的研发

化和升级中国科学院大连化学物理研究所的研究成果,自主创新,成功开发了基于SBSE技术的MSE-1型无溶剂高效萃取仪。率先商品化了以聚醚砜酮(Poly(Phthalazinone Ether Sulfone Ketone), PPEsk)为萃取相的极性萃取棒和以PDMS为萃取相的非极性萃取棒^[11]。

本文工作就是采用烟台海诚高科技有限公司研发的MSE-1型无溶剂高效萃取仪同气相色谱仪联用,并采用该公司制备的极性萃取棒,进行了水中苯类有机污染物残留的检测方法评价。

1 实验部分

1.1 无溶剂高效萃取仪

无溶剂高效萃取仪是我国“十五”科技攻关重大项目之一,获得2项国家发明专利。是集采样、富集、进样于一体的绿色样品前处理仪器。它主要由控制单元、热解吸单元和搅拌萃取棒三个核心模块组成。

1.1.1 控制单元

采用单片机控制,多段式程序控温,精确度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $1\sim 2\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ 。采用精准的电磁流量计和电磁阀分别控制气体的流量和流路。显示界面简洁美观,参数设定丰富直观,具有中英两种操作语言。配有电脑远程操控软件,可以实现同色谱的协同操作。

1.1.2 热解吸单元^[12]

SBSE热解吸器单元体积小巧,可以适配于各种常见类型的气相色谱仪。采用无阀设计,完全消除阀故障、污染和吸附;内衬管和样品传输管均惰性处理,样品无任何管路损失;整个样品传输管仅有9cm,传输效率高;利用分析柱头固定相对样品进行聚焦,无需昂贵繁琐的二次聚焦技术。萃取棒解吸完全,使用寿命长,重复性好。热解吸装置草图和实物图分别如图1,该装置同气相色谱联

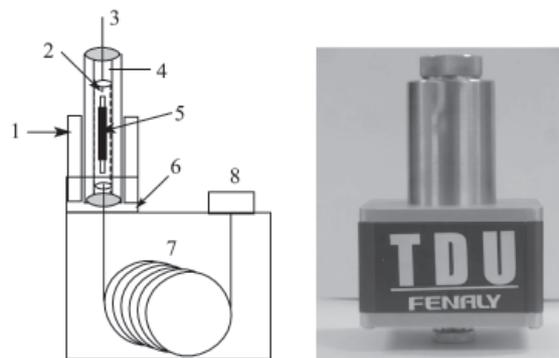


图1 热解吸装置结构图(左)和实物图(右)

1 加热器,2 脱附内衬管,3 载气,4 吹扫气,5 萃取棒,6 色谱进样口,7 色谱分析柱,8 检测器

Fig.1 Schematic diagram (Left) and the real one picture (Right) of thermal desorption system

1 Heater,2 Desorption liner,3 Carrier gas,4 Makeup gas,5 Extraction bar,6 GC inlet,7 GC column,8 Detector



图2 无溶剂高效萃取仪同气相色谱仪联用实物图

Fig. 2 Schematic diagram of the on-line SBSE coupled with GC system

1.1.3 搅拌萃取棒^[8]

将一内封铁芯 $\Phi 1.8\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的玻璃管作为SBSE萃取固定相的载体,用 CH_2Cl_2 对该玻璃棒进行清洗,然后用 1 mol/L 的 NaOH 溶液处理8h,使玻璃表面的硅羟基暴露;用 0.1 mol/L 的盐酸溶液处理8h;再用去离子水洗至中性。在氮气保护下将玻璃棒于 $100\text{ }^\circ\text{C}\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干备用。采用溶胶-凝胶法将固定相溶液涂覆到处理过的玻璃上,在老化器中老化,制备的萃取棒实物图如图3所示。

极性萃取棒最高耐温可达 $290\text{ }^\circ\text{C}$,单棒可以重复使用120次以上。使用一次后第二次使用仅需升高温度老化 $5\sim 10\text{ min}$ 即可,方便快捷。

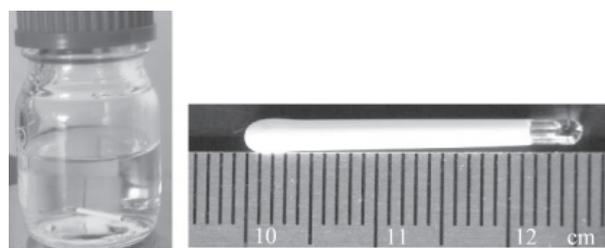


图3 萃取棒实物照片

Fig.3 The Real one picture of extraction bar

1.2 其它仪器

恒温加热磁力搅拌器 DF-1012 (郑州长城科工贸有限公司), Agilent 7890A GC (USA);

1.3 实验试剂

邻硝基甲苯、2-硝基苯酚、2,4-二氯苯酚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醇:分析纯,

天津市科密欧化学试剂有限公司;硝基苯:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;对硝基甲苯:分析纯,天津市光复精细化工研究所;2,4,6-三氯苯酚:分析纯, Sigma-Aldrich。实验室用娃哈哈纯净水:杭州娃哈哈集团。

取定量的各标准品,用甲醇稀释,配制浓度为100 mg/L的储备混标溶液,采用逐级稀释的方法配制0.1 ~ 80 μg/L的水溶液。

2 样品处理及分析条件

(1) 萃取条件: 萃取温度 40 °C, 萃取时间 30 min, 搅拌速率 3000 r/min, 样品体积 40 mL。

(2) 解吸条件: 解吸温度 250 °C, 解吸时间 5 min。

(3) 色谱分析条件: 分析柱 SE-54, 30 m × 0.53 mm i.d × 0.4 μm, 载气流速 1.6 mL/min, FID 检测器, 程序升温分析:

50 °C(5 min) $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 120 °C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 °C(5 min)

3 结果与讨论

3.1 萃取棒性能测试

3.1.1 富集倍数

针对水中苯类有机污染物的残留问题,利用以 PPESK 为萃取相的极性萃取棒,建立了 SBSE 同 GC 联用的检测方法,并对萃取棒和分析方法进行了评价。分别采用手动进样 1 mg/L 和萃取富集进样 0.1 μg/L 的样品,以峰面积计算,发现两者的计量结果相当,说明此极性萃取棒的萃取富集倍数至少可达 10⁴。采用手动进样和萃取富集进样的结果如图 4 所示。

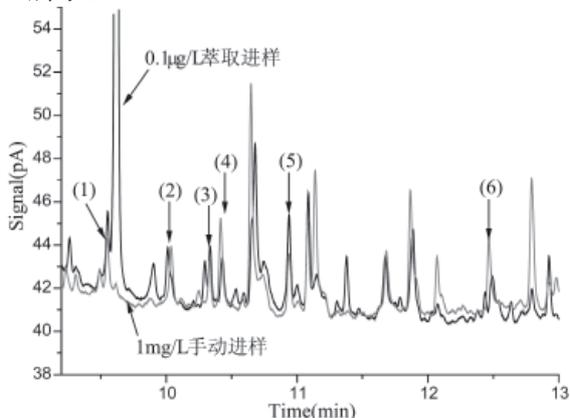


图 4 手动进样和萃取富集进样比较

(1) 硝基苯 (2) 2-硝基苯酚 (3) 邻硝基甲苯 (4) 2,4-二氯苯酚 (5) 对硝基甲苯 (6) 2,4,6-三氯苯酚

Fig. 4 The enrichment times of extraction phase (1) Nitrobenzene (2) 2-Nitrophenol (3) 2-Nitrotoluene (4) 2,4-Dichlorophenol (5) 3-Nitrotoluene (6) 2,4,6-Trichlorophenol

3.1.2 相对回收率

不同浓度下所测各物质的相对回收率如图 5 所示。分别测试了 25 μg/L 和 80 μg/L 加标水样品的相对回收率,结果发现,随着加标浓度的增加回收率提高。不同物质的回收率相差较大,硝基苯、邻硝基甲苯、2,4-二氯苯酚和对硝基甲苯具有较好的回收率,而 2-硝基苯酚和 2,4,6-三氯苯酚回收率较差,这可能是因为这两种物质溶于热水的缘故,导致在萃取相中分配较少。当增加盐浓度和延长萃取时间时这两种物质的回收率会大幅度提高^[13]。

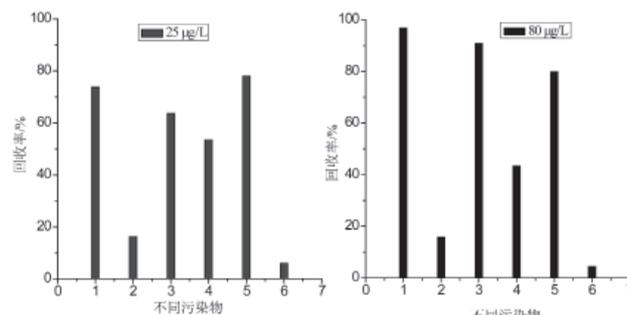


图 5 25 μg/L 和 80 μg/L 加标水样品回收率

Fig.5 The recovery of validation data in standard water solutions for 25 μg/L and 80 μg/L.

3.2 分析方法评价

对加标纯水样品的 SBSE/GC-FID 的方法评价结果列于表 1,在所测试的范围内方法的线性范围达到 2 个数量级,所测各物质线性相关系数均大于 0.997,线性相关性良好。按 3 倍信噪比计算,最低检测浓度为 30 ~ 80 ng/L。

表 1 方法的线性范围、相关系数及最低检测浓度

Tab.1 Linear range, linearities and minimum detectable concentration

分析物	线性范围/(μg/L)	相关系数	最低检测浓度/(μg/L)
硝基苯	0.1-80	0.9993	0.04
2-硝基苯酚	0.1-80	0.9999	0.05
邻硝基甲苯	0.1-80	0.9974	0.04
2,4-二氯苯酚	0.1-80	0.9992	0.05
对硝基甲苯	0.1-80	0.9988	0.03
2,4,6-三氯苯酚	0.1-80	0.9997	0.08

4 结论

综上所述,采用溶胶-凝胶法制备的以 PPESK 为萃取相的高富集倍数的极性萃取棒,通过直接热解吸的方式与气相色谱联用,建立了水中苯类有机污染物的检测方法。SBSE-GC 联用的分析方法不

但不使用任何有机溶剂,操作简便、快捷,富集倍数高,重现性好,而且具有极高的萃取效率。由此可见这一联用技术在食品、药品、水体污染、环境分析等领域具有广泛的应用前景。

参考文献

[1] Arthur C L, Pawliszyn J, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Analytical Chemistry, 1990, 62(19): 2145~2148.

[2] Louch D, Motlagh S, Pawliszyn J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(10): 1187-1199

[3] Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers C, Stir bar sorptive extraction(SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principle[J]. Journal of Microcolumn Separations, 1999, 11(10): 737-747.

[4] David F, Tienpont B, Sandra P, Majors R E, Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices[J]. LC-GC North America, 2003, 21(2): 1-7.

[5] Baltussen E, Cramers C A, Sandra P. Sorptive sample

preparation - a review[J]. Analytical Biochemistry, 2002, 373(1-2): 3-22.

[6] soini H A, Bruce K E, Wiesler D, David F, Sandra P, Novotny M V. Stir bar sorptive extraction: A new quantitative and comprehensive sampling technique for determination of chemical signal profile from biological media[J]. Journal of Chemical Ecology, 2005, 31(2): 377-392.

[7] 刘文民,徐媛,赵景红,关亚凤. 固相微萃取新技术在水分析中的应用[J]. 生命科学仪器, 2004, 2(5): 12-16.

[8] Liu W M, Wang H W, Guan Y F. Preparation of stir bar for sorptive extraction using sol-gel technology[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1045(1-2): 15-22.

[9] 观文娜,刘文民,赵景红,关亚凤. 固相萃取技术及其在农残和有机污染物方面的应用[J]. 现代科学仪器, 2007, 1: 11-13.

[10] 郑彦婕. 新型搅拌棒吸附萃取涂层的研究及其应用研究[D]. 广州: 中山大学, 2006.

[11] 烟台海诚高科有限公司. 搅拌棒式固相微萃取仪[OL]. <http://www.ythcgk.com>.

[12] 关亚凤,刘文民,王海龙,王涵文,赵景红. 一种用于固态吸附搅拌棒热解析器的装置: 中国, 200410046349.5[P]. 2008-06-11.

[13] 关文娜. 新型固相微萃取固定相的制备及萃取模式的研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2008

(上接第 80 页)

据分析、超限实时报警和报表打印等功能。下位智能节点由 CAN 接口电路以及图 1 所示 AT89S51 单片机数据采集系统构成。

CAN 总线的引入,可实现现场暖箱温湿度数据的快速、准确上传,并且可根据工作中的暖箱数量,随时在总线上增删现场节点,而不会影响整个系统的工作。通过多点巡检系统,上位 PC 机可随时远程监控各暖箱的工作状况,如果连接了温度控制器、湿度控制器,还可对暖箱进行远程即时操作,这可大大减小暖箱运行中的潜在风险。同时, CAN 总线具有帧短,抗干扰能力强,可靠性高,能在恶劣环境下对现场数据进行采集等优点,可大大提高对暖箱监控的实时性、准确性和安全性。

4 结论

该系统可广泛应用于各级妇幼专科医院、综合

医院儿科中,能够满足不同规模的新生儿暖箱的温湿度监控需求。试用证明,对于需要在暖箱内做护理、治疗的新生儿确能起到有效的安全、保障作用,可大大减少相关医疗事故发生的风险。另外,作为通用型监控系统,系统采用了模块化设计方法,系统硬件易于扩展,软件易于升级,稍作改变即可应用于其他需要温 / 湿度监控的场合,具有很好的推广应用前景。

参考文献

[1] 杨锡强,易著文. 儿科学第 6 版[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003

[2] 王溪. 暖箱温度网络安全监控系统的研制[J]. 医疗卫生装备, 2009, 30 (10): 61-62

[3] 饶运涛. 现场总线 CAN 原理与应用技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2002

[4] 杨智君,邱春玲,李春生,等. 科学仪器测控系统平台的研制[J]. 现代科学仪器, 2008, (4): 20-23