

自制固相微萃取涂层用于自来水中五氯酚的测定

李文超, 何欢, 杨绍贵, 孙成

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210046)

摘要: 采用石英毛细管作为模具, 甲基丙烯酸和乙二醇二甲基丙烯酸酯在石英纤维表面原位聚合得到聚(甲基丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯)作为固相微萃取涂层, 并以五氯酚为研究对象, 采用顶空 SPME-GC-ECD 法对该涂层的萃取性能进行评价。使用正交试验优化萃取温度、萃取时间、盐浓度、pH 和搅拌速度。在最优条件下, 建立了水样中五氯酚的分析方法, 方法检出限为 1 ng/L, 线性范围为 2~5 000 ng/L, 线性相关系数为 0.999 9, 相对标准偏差(RSD, $n = 5$) 为 8.9%, 加标回收率为 110.8%。

关键词: 固相微萃取; 五氯酚; 涂层

中图分类号: X853

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-02-0020-05

Analysis of Pentachlorophenol in Tap Water by Using Home-made Solid Phase Microextraction Coating

LI Wen-chao, HE Huan, YANG Shao-gui, SUN Cheng

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210046, China)

ABSTRACT: A novel and simple method for preparation of a novel SPME fiber was proposed by copolymerization of methacrylic acid (MAA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) by using glass capillary as "mold". Pentachlorophenol as target analyte was used to evaluate the extraction performance of home-made coating. Experimental headspace-SPME (HS-SPME) parameters were investigated and optimized by orthogonal array experimental designs. The analytical method for determination of pentachlorophenol was established in tap water sample under the optimum conditions with the method detection limit 1 ng L⁻¹ linear range 2~5 000 ng L⁻¹, correlation coefficients 0.999 9, relative standard deviation 8.9% (RSD, $n = 5$) and the recoveries of spiked tap water sample 110.8%.

KEY WORDS: solid phase microextraction; pentachlorophenol; coating

0 引言

五氯酚作为一种抗菌杀虫剂和木材防腐剂在农业和工业中得到了广泛应用,但由于其具有高疏水性、环境持久性和内分泌干扰作用已被美国 EPA 和中国列为优先控制污染物^[1]。目前,对五氯酚的分析主要采用液-液萃取法,但该方法操作繁琐且耗费大量有机溶剂和时间。固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)技术是1989年由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 教授的研究小组以固相萃取为基础研发出的一种无溶剂前处理方法,已成功应用于气体、水体、土壤/底泥等环境样品中挥发性/半挥发性有机物甚至部分无机物的分析^[2]。然而,目前商品化的固相微萃取涂层普遍存在耐高温性能(一般使用温度在 240~320℃)和耐溶剂性能较差、使用寿命短和价格偏高等缺点,

制约了 SPME 技术在环境监测领域的普及^[3]。因此,有必要研究具有良好热稳定性和化学稳定性的新型固相微萃取涂层。

聚(甲基丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯)(Poly(MAA-EGDMA))是由甲基丙烯酸(Methacrylic acid, MAA)作为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)作交联剂在有机溶剂中聚合而成,具有疏水的骨架以及酸性的侧基,对碱性物质具有很好的吸附作用,且在较宽的 pH 范围内性质稳定,适合用作固相萃

收稿日期: 2012-02-27; 修订日期: 2012-04-05

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(1011, 1115)。

作者简介: 李文超(1986—),女,硕士研究生,从事环境分析化学研究。

取或管内固相微萃取的固定相。近年来,该聚合物多以管内 SPME 和整体柱材料固相微萃取 (PMME) 形式用于测定生物基质中的药物,均取得了较好的萃取效果^[4-7]。但是这两种萃取形式需要额外的六通阀或蠕动泵作为辅助装置,压力大时可能导致材料内部发生崩塌,如果将该种材料作为固相微萃取纤维涂层就能克服上述缺点。

因此,笔者采用石英毛细管作为模具在石英纤维表面直接原位聚合,制备 Poly(MAA-EGDMA) 聚合物作为固相微萃取纤维涂层。以五氯酚为目标污染物,采用顶空 SPME-GC-ECD 法评价该涂层对其的萃取性能。通过正交试验优化萃取条件并建立水样中五氯酚的 SPME-GC-ECD 分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪(配 μ -ECD 检测器);HH-4 恒温水浴锅(常州国华电器公司);固相微萃取装置(美国 Supelco 公司);萃取纤维 85 μ m PA(美国 Supelco 公司);22 mL 具塞萃取瓶(上海安谱公司);石英纤维(直径 0.19 mm,南京盛略科技有限公司);石英毛细管(内径 0.25 mm,河北永年锐洋色谱器件有限公司)。

丙酮、甲醇、乙酸乙酯为色谱纯(德国 Merck 公司),氯化钠、硫酸、盐酸和氢氧化钠为分析纯(南京化学试剂厂),3-(三甲氧基硅烷)丙基丙烯酸酯(上海百灵威科技有限公司),甲基丙烯酸和乙二醇二甲基丙烯酸酯(日本梯希爱公司),偶氮二异丁腈(上海第四化学试剂厂),100 μ g/mL 的五氯酚标准储备溶液(美国 AccuStandard 公司),由甲醇逐级稀释成工作溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

载气为高纯度氮气,流速为 0.8 mL/min, J&W DB-5 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm i. d., 0.25 μ m), 程序升温:80 $^{\circ}$ C 保持 5 min, 10 $^{\circ}$ C/min 升温到 280 $^{\circ}$ C, 进样口温度 260 $^{\circ}$ C, 检测器温度 300 $^{\circ}$ C, 不分流进样。

1.2.2 涂层的制备方法

制备涂层前首先将石英纤维前端 1~2 cm 表面的保护层除去,然后将其先后浸泡在 1 mol/L 的 NaOH 和 1 mol/L 的 HCl 水溶液中 1 h, 用去离子水冲洗前端表面,用 N_2 吹干后放置在 150 $^{\circ}$ C 的烘箱中

1 h, 最后将其浸泡在含有 10% (V/V) 3-(三甲氧基硅烷)丙基丙烯酸酯的丙酮溶液中,1 h 后取出用甲醇冲洗,用 N_2 吹干待用。预聚合液由 85 μ L 甲基丙烯酸,752 μ L 乙二醇二甲基丙烯酸酯,2 mL 乙酸乙酯,0.011 g 偶氮二异丁腈组成,将预聚合液混匀后超声 5 min, 通入 N_2 10 min 除去氧气,然后将 5~6 cm 长的石英毛细管立即插入到预聚合液中,由于毛细作用预聚合液充满毛细管,再将处理好的石英纤维插入到毛细管中,同时将毛细管两端用橡皮塞封死,最后将其放入到 60 $^{\circ}$ C 的恒温烘箱中烘烤 4 h 后取出,将石英纤维从毛细管中拉出,于石英纤维前端得到 Poly(MAA-EGDMA) 涂层,用甲醇冲洗涂层表面,并用 N_2 吹干,将其置于 280 $^{\circ}$ C 的气相进样口中老化 4~5 h 备用。

1.2.3 正交试验优化 SPME 条件

取 15 μ L 由甲醇逐级稀释的五氯酚标准溶液置于 15 mL Milli-Q 水中,配置成 20 ng/mL 的溶液用于 SPME 条件优化。萃取时刺破带有聚四氟乙烯的瓶盖,伸出涂层部分置于顶空相进行萃取,萃取完成后将萃取涂层抽回至不锈钢保护鞘中,立即插入 GC 进样口,伸出涂层,260 $^{\circ}$ C 下热解析 4 min。每组重复 3 次,计算时采用平均值。

通过正交试验方法对 SPME 的萃取条件进行优化。选取萃取温度、萃取时间、盐浓度、pH 值和搅拌速度 5 个影响因素,每个因素设定 4 个水平,具体设置如表 1 所示。每个条件重复测定 3 次,取五氯酚峰面积的平均值作为响应值,通过极差方差分析确定具有显著性影响的因素和每个因素的优化条件。

1.2.4 实际水样的检测

取 15 mL 自来水样放置在 22 mL 样品瓶中,在最优 SPME 条件下建立五氯酚分析方法,配制五氯酚浓度为 0.1 ng/mL 的样品溶液进行回收率测定实验,评价方法的准确性。

2 结果与讨论

2.1 涂层的制备及性能

图 1 为自制 Poly(MAA-EGDMA)涂层的扫描电镜图。可看出涂层表面光滑、致密、均一,厚度约 30 μ m。涂层材料的热重分析结果表明该涂层在 280 $^{\circ}$ C 下保持热稳定性。按照同样的制备方法重复制备多根萃取纤维,在相同的萃取解析条件下测定同浓度的五氯酚,以五氯酚的峰面积作为响应值考

查涂层制备方法的重现性,结果表明该制备方法具有良好的重现性($RSD < 11.3, n = 7$)。

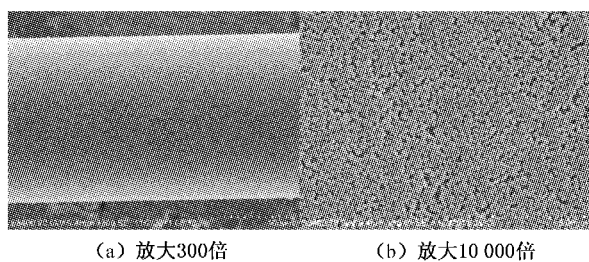


图1 自制 Poly(MAA-EGDMA) 涂层的扫描电镜图

2.2 正交试验优化 SPME 条件结果及分析

传统的优化 SPME 条件的实验方法需要实验次数较多,采用正交试验可大大减少实验次数,还可以确定具有显著性影响的因素^[8],正交试验设计及结果如表 1 所示。将峰面积的平均值作为响应值,使用 Minitab16.0 和 SPSS18.0 统计学软件采用极差分析和方差分析对正交试验结果进行处理。极差分析结果见图 2。

表 1 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计及结果

No.	萃取温度 / $^{\circ}\text{C}$	萃取时间 /min	搅拌速度 /rpm	盐浓度 (w/v)/%	pH	峰面积平均值
1	40	20	350	0	5.5	2 110.5
2	40	30	700	10	4	4 899.3
3	40	40	1050	20	3	12 294.7
4	40	50	1400	30	2	66 942.5
5	50	20	700	20	2	17 122.9
6	50	30	350	30	3	10 452.7
7	50	40	1 400	0	4	3 768.0
8	50	50	1 050	10	5.5	9 372.9
9	60	20	1 050	30	4	67 680.1
10	60	30	1 400	20	5.5	35 352.8
11	60	40	350	10	2	22 662.4
12	60	50	700	0	3	14 065.3
13	70	20	1 400	10	3	24 452.9
14	70	30	1 050	0	2	8 768.8
15	70	40	700	30	5.5	42 077.7
16	70	50	350	20	4	18 986.0

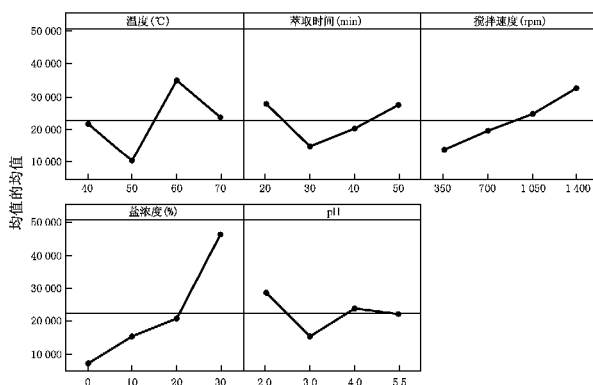


图 2 极差分析正交试验结果的均值主效应图

方差分析 (Analysis of Variance, ANOVA) 方法则可以定量分析各个因素对实验结果的影响程度,确定具有显著性影响的试验因素,方差分析结果见表 2。

表 2 影响因素的方差分析

因素	自由度	均方	F 值	p 值 ^a
萃取温度/ $^{\circ}\text{C}$	3	8.116E10	0.329	0.804
萃取时间/min	3	7.299E11	2.960	0.047**
搅拌速度/rpm	3	8.695E11	3.526	0.026**
盐浓度/%	3	3.108E12	12.605	0.000**
pH	3	6.574E11	2.666	0.064*

注: $a^{**} p < 0.05, * p < 0.10$ 。

由图 2 所示可知,随着萃取温度的升高峰面积并没有随之增大,而在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最高值。原因是虽然温度升高有利于待测物从水相挥发到气相,但是由于萃取过程是放热过程,待测物在涂层上的分配系数随温度升高而降低,但从方差分析结果中可知萃取温度并不会对萃取效果有显著影响,综合极差分析和方差分析结果,选择 60 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳萃取温度。萃取过程是个动态平衡过程,由方差分析结果可知萃取时间对萃取效果具有极显著性影响,虽然极差分析结果显示在 20 min 时响应也较高,但为了尽可能达到平衡状态故选择 50 min 为最佳萃取时间。搅拌速度的增大有利于加快五氯酚从水相扩散到气相中,从而提高萃取效率,且方差分析结果显示搅拌速度对萃取效果也具有极显著性的影响,所以选择最大的搅拌速度 1 400 rpm 作为最佳搅拌速度。从方差分析结果可知盐浓度是影响萃取效率的重要因素,峰面积随盐浓度的增加而显著增

大。这是由于盐浓度的增加能够降低水相中憎水物质的溶解度,促进待测物向顶空部分挥发^[9]。另外,五氯酚是弱酸性物质($pK_a = 4.75$),在酸性条件下呈分子状态更容易被萃取,所以萃取水样的最佳pH为2。综上所述,最优的萃取条件如表3所示,其中萃取时间、搅拌速度、水样pH和盐浓度对萃取效果具有极显著性影响。

表3 顶空法萃取水中五氯酚的最优萃取条件

参数	水样 体积/mL	盐浓度 (w/v)/%	pH	搅拌 速度/rpm	萃取 温度/°C	萃取时间/ min
	15	30	2	1 400	60	50

2.3 与商品化固相微萃取涂层比较

商品化 $85\ \mu\text{m}$ PA 固相微萃取纤维常被用于测定氯酚类化合物,因此选择该涂层用于比较自制 Poly(MAA-EGDMA) 涂层对五氯酚的萃取效果。在最优条件下,萃取五氯酚浓度为 $1\ \text{ng/mL}$ 的样品溶液,通过比较其二者的峰面积评价其萃取性能。图3为自制 Poly(MAA-EGDMA) 涂层与 $85\ \mu\text{m}$ PA 商品化涂层萃取效率比较图。由图3可看出自制涂层的萃取效果远远优于商品化涂层,这主要是由于 Poly(MAA-EGDMA) 涂层具有疏水性骨架和酸性侧基,由于疏水性作用和较大的比表面积对五氯酚有更好的萃取效果。并且自制涂层的厚度较薄 ($30\ \mu\text{m}$),可缩短萃取平衡所需时间。

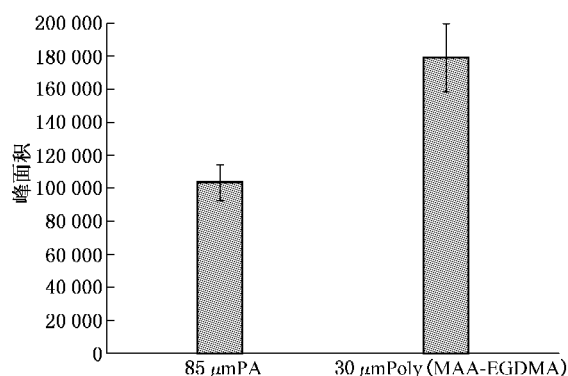


图3 自制 $30\ \mu\text{m}$ Poly(MAA-EGDMA) 涂层与 $85\ \mu\text{m}$ PA 商品化涂层萃取效果比较

2.4 实际样品检测

2.4.1 方法评价

在最优 SPME 萃取条件下,对方法的线性范围、相关系数、检出限、精密度和准确度进行考查。实验结果表明方法检出限为 $1\ \text{ng/L}$,线性范围为 $2\sim 5\ 000\ \text{ng/L}$,线性相关系数为 $0.999\ 9$,相对标准

偏差 (RSD, $n = 5$) 为 8.9% ,加标回收率为 110.8% 。

2.4.2 实际样品检测及加标回收

取 $15\ \text{mL}$ 自来水样在最优 SPME 条件下测定五氯酚,其浓度为 $0.07\ \text{ng/mL}$,低于世界卫生组织规定的饮用水中五氯酚的浓度 ($9\ \mu\text{g/L}$)。在实际水样中加入浓度为 $0.1\ \text{ng/mL}$ 的五氯酚标准溶液进行加标回收率测定实验,回收率为 110.8% ,精密密度为 4.9% ($n = 3$),满足实际需要。图4为测定实际自来水样的色谱图。

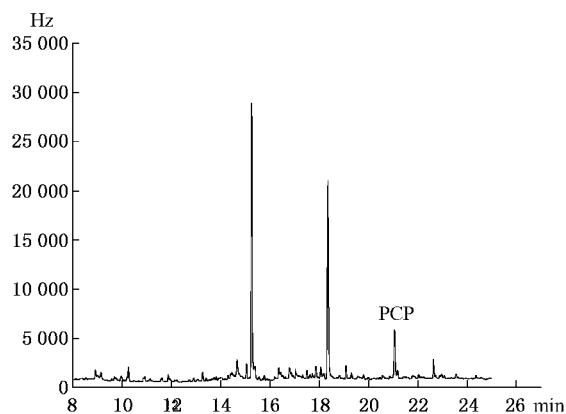


图4 测定实际自来水样的色谱图

3 结论

使用石英毛细管作为模具使 Poly(MAA-EGDMA) 材料通过原位聚合法直接合成在石英纤维表面作为固相微萃取涂层,保证了涂层厚度的均一性、可控性以及制备的重现性。自制的 Poly(MAA-EGDMA) 涂层与气相色谱联用检测水样中的五氯酚,与商品化的 $85\ \mu\text{m}$ PA 涂层相比具有更好的萃取效果,且制作过程简单、成本低廉。在最优萃取条件下检测自来水中五氯酚的浓度为 $0.07\ \text{ng/mL}$,其方法检出限为 $1\ \text{ng/L}$,线性范围为 $2\sim 5\ 000\ \text{ng/L}$,线性相关系数为 $0.999\ 9$,相对标准偏差 (RSD, $n = 5$) 为 8.9% ,加标回收率为 110.8% ,满足检测实际样品的需要,具有很好实际应用价值。

[参考文献]

- [1] YANG S Z, HAN X D, WEI C, et al. The toxic effects of pentachlorophenol on rat Sertoli cells in vitro[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2005, 20(1):182-187.

(下转第27页)

续表3

总石油烃	地表水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	废水/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	土样/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
样品浓度	—	0.78	25.8
$\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$ 平行样	—	0.70	30.0
加标回收率	94%	88%	66%

2.7 风险评价

不同石油污染场地的污染物种类、组成和复杂程度千差万别,迁移、转化、降解及毒理学特性等也有很大差别。尽管气相色谱方法提供了更多石油烃污染的细节信息,但其报告结果仍相对单一,对于石油烃污染所引起的风险评估有所欠缺。因此越来越多的学者建议把石油烃再细划分成不同馏分分析。针对不同馏分的石油产品标准样品进行色谱分析,建立石油烃的气相色谱指纹谱图数据库,根据数据库中的标准样品谱图对环境样品进行定性,由此可以较为准确的判断环境样品特别是造成环境污染的石油烃种类,有助于全面了解石油烃引起的环境污染情况并提出相应的预防处理措施。不过由于实际环境介质中会出现部分轻组分挥发而重组分沉积等现象,分析所得到的色谱图与实际情况会略有差异。

3 结论

建立了气相色谱法-火焰离子化检测器(GC-FID)测定环境样品中总石油烃的分析方法。总石

油烃分为挥发性汽油类($\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$)和可萃取的柴油和重油类($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$)两部分。挥发性汽油类组分($\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$)以吹扫捕集的方法进行分离富集,汽油标准溶液进行外标校正定量,方法的检出限分别为0.04 mg/L和0.42 mg/kg,回收率在83.2%~102%范围内,相对标准偏差为5.1%~5.8%。可萃取组分($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$)以液液萃取、超声波萃取分离富集,佛罗里硅土小柱净化,柴油和润滑油标准溶液进行外标校正定量,方法的检出限分别为0.06 mg/L和4.9 mg/kg,回收率在91.0%~106%范围内,相对标准偏差为4.4%~4.8%。

总石油烃作为常规分析,承担着环境评价的重要作用,笔者建立的水、土壤/沉积物中总石油烃的分析方法,在长期的检测分析工作中取得了良好的效果。通过将总石油烃划分为两部分,可全面了解环境状况,有助于环境风险评估。

[参考文献]

- [1] 曹云者,施烈焰,李丽和,等. 石油烃污染场地环境风险评估与风险管理[J]. 生态毒理学报. 2007,2(3):265-272.
- [2] GB/T 16488-1996 水质石油类和动植物的测定红外光度法[S].
- [3] 余振荣,谈晓东. 紫外光度法测定水中石油类物质的方法改进[J]. 苏州科技学院学报:工程技术版,2010,23(1):13-15.
- [4] 黄宁选,马宏瑞,王晓蓉,等. 环境中石油烃污染物组分的气相色谱分析[J]. 陕西科技大学学报,2003,6(21):25-29.
- [5] 钱瑾,陈建文. 吹扫捕集-气相色谱法测定汽油类有机物[J]. 环境监测管理与技术,2004,16(6):27-28.

(上接第23页)

- [2] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Analytical Chemistry, 1990,62(19):2145-2148.
- [3] 陈金美,曾景斌,陈文峰,等. 新型固相微萃取涂层的研究进展[J]. 化学进展,2009,21(9):1922-1929.
- [4] Fan Y, Feng Y Q, Da S L, et al. Poly (methacrylic acid-ethylene glycol dimethacrylate) monolithic capillary for in-tube solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography and its application to determination of basic drugs in human serum[J]. Analytica Chimica Acta, 2004,523(2):251-258.
- [5] Huang J F, Zhang H J, Feng Y Q. Chloramphenicol extraction from honey, milk, and eggs using polymer monolith microextraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry determination[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006,54(25):9279-9286.
- [6] Huang K J, Zhang M, Xie W Z, et al. Sensitive determination

of nitric oxide in some rat tissues using polymer monolith microextraction coupled to high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2007,388(4):939-946.

- [7] Zheng M M, Zhang M Y, Peng C Y, et al. Monitoring of sulfonamide antibacterial residues in milk and egg by polymer monolith microextraction coupled to hydrophilic interaction chromatography/mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta 2008, 625(2):160-172.
- [8] Wang Y H, Li Y Q, Feng J F, et al. Polyaniline-based fiber for headspace solid-phase microextraction of substituted benzenes determination in aqueous samples[J]. Analytica Chimica Acta 2008,619(2):202-208.
- [9] Huang C T, Su Y Y, Hsieh Y Z. Optimization of the headspace solid-phase microextraction for determination of glycol ethers by orthogonal array designs[J]. Journal of Chromatography A. 2002,977(1):9-16.