

固相微萃取采集空气中苯系物的竞争吸附效应*

杨宇川 林 涛 何小波 邓 义
(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900)

摘 要 通过采用多组分苯系物标准气体对萃取头的吸附情况进行分析和各种参数的考察, 对固相微萃取技术应用于空气中苯系物的检测方法和相互的竞争吸附行为进行了研究. 结果表明, 固相微萃取技术在空气中苯系物定量检测的应用过程中受多种因素影响, 各种苯系物在萃取头表面存在显著的竞争吸附效应使定量较为困难, 但通过标准加入法可满足定量检测的需要, 并得到了相应的应用条件和范围.

关键词 苯系物, 固相微萃取, 竞争吸附.

固相微萃取 (SPME, Solid Phase Micro-Extraction) 技术在对挥发性和半挥发性有机物的检测上应用较多^[1-3], 一些研究主要集中在水体基质中苯系物的萃取^[4-9], 对空气中特别是多种苯系物共存情况时的竞争吸附行为研究甚少. 有研究表明, 多种物质在萃取纤维上也存在吸附材料上常见的竞争吸附效应, 从而导致常用的标准曲线法定量可能无法反映实际样品组成情况^[10-11].

本文通过采用多组分苯系物标准气体对萃取头的吸附情况进行分析, 对 SPME 萃取头上存在的竞争吸附行为进行研究, 并通过研究结果确定了相对较好的萃取参数.

1 实验方法

固相微萃取系统: Supelco 公司, 包括手柄、专用导向器、隔垫、衬管等.

萃取头: Supelco 公司, 聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯 (PDMS/DVB)、聚乙二醇/二乙烯基苯 (CW/DVB)、聚二甲基硅氧烷/碳分子筛 (PDMS/CAR)、二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (DVB/CAR on PDMS) 等.

采用 7 种苯系物混合标准气体 (西南化工设计院), 浓度为 $140\text{--}180\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 充入 10L 气袋中, 用 5 种萃取头分别吸附 10min, 解吸 3min, 解吸温度为各萃取头的推荐温度.

色谱条件: Agilent 6890II 型气相色谱仪, 氢火焰检测器 (FD); 色谱柱: HP-FFAP, Agilent 公司, $25\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$; 不分流进样; 50°C 保持 8min, $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 180°C 保持 4min, 高纯氮气柱流速 $3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 氢气流速: $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 空气流速 $300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 检测器温度: 250°C , 峰面积定量.

2 萃取头选取

实验结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 不同萃取头对苯系物的萃取效率相差很大, 萃取效率最高的是 CAR/PDMS, 其次是 PDMS/DVB. 因为碳分子筛的多孔结构最为完整, 吸附量较大, 平衡吸附率最高, 相应萃取效率最高. 而 DVB 为多孔状的二乙烯基苯, 其含有苯环的大 π 键, 因此对含苯类物质则具有优先的选择性吸附.

将直接进样所得到的气体组分浓度比与采用固相微萃取进样得到的气体组分浓度比进行比较, 结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 5 种萃取头进行萃取所得的 7 种物质峰面积比例均不相同, 并显著区别于直接进样所得到的峰面积比例. 固相微萃取的结果表明苯的峰面积比例不足 10%, 而沸点相对较高的苯乙烯则超过 20%, 其余几种物质的比例也有相应提高.

因此, 在几种苯系物共存的情况下, 高沸点的物质对低沸点的苯和甲苯存在明显的竞争吸附效应, 从而使分析得到的结果与实际相差较大. 从几种物质的比例分析可以看出, 沸点越高的物质在萃

2008 年 8 月 4 日收稿.

* 国防技术基础科研项目 (H112006A02).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

取头上的竞争能力越强，其吸附比例提高越大。

综合各种因素可知，对于苯系物的萃取分析，选取 CAR /PDMS 作为萃取头是较为理想的结果，其次为 PDMS /DVB。

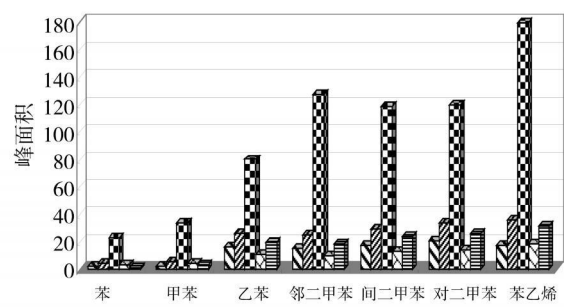


图 1 不同萃取头对苯系物的吸附量

■PDMS ■PDMS/DVB ■CAR/PDMS
■CW/DVB ■CAR/DVB/PDMS

Fig 1 Adsorptive capacity of different fiber coatings to BTEX

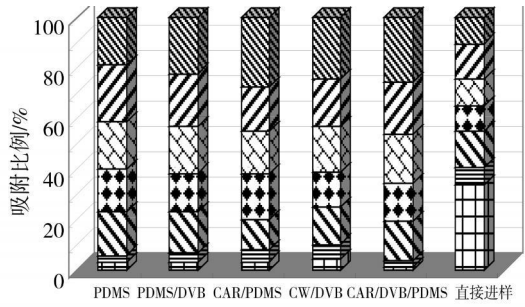


图 2 不同萃取头对苯系物吸附比例与直接进样的比较

■苯乙烯 ■对二甲苯 ■间二甲苯
■邻二甲苯 ■乙苯 ■甲苯 ■苯

Fig 2 Sorption property of different fiber coatings and fiber-free

3 CAR /PDMS和 DVB /PDMS萃取头的吸附

7种苯系物在 CAR /PDMS萃取头上分别进行了 0.5 1 2 3 5 10 20和 30min的吸附，解吸温度为 300℃。结果表明，在 0.5—5min的吸附时间内，7种苯系物的峰面积随时间增加而呈线性增加，此阶段内吸附时间对吸附量的影响很大。5—15min内，各种苯系物的吸附量相对较为平衡，而 15min以后，苯和甲苯呈现明显下降。因此，采取 10min作为苯系物萃取的吸附平衡时间较为合理。

图 3给出了 7种苯系物在 CAR /PDMS和 DVB /PDMS萃取头上随吸附时间的变化其峰面积的比例。从图 3中可以看出，时间越短，小分子量的苯峰面积比例更接近于实际气体，竞争吸附效应更小。随着时间的增大，苯的吸附比例降低，而高沸点的苯乙烯吸附比例则增大。

实验结果显示 DVB /PDMS萃取头对苯系物的吸附特征类似于 CAR /PDMS萃取头。不同的是，苯和甲苯的吸附量很快达到饱和，几乎从 0.5min左右吸附量便开始下降，到 10min以后趋于稳定。

图 3可以看出，DVB /PDMS萃取头吸附苯系物的竞争吸附效应比 CAR /PDMS萃取头更加明显，其苯和甲苯的吸附比例显著小于 CAR /PDMS萃取头。结合 2种萃取头的吸附时间及竞争吸附效应分析，可以认为 CAR /PDMS萃取头在吸附小分子苯系物方面具有更显著的优点。

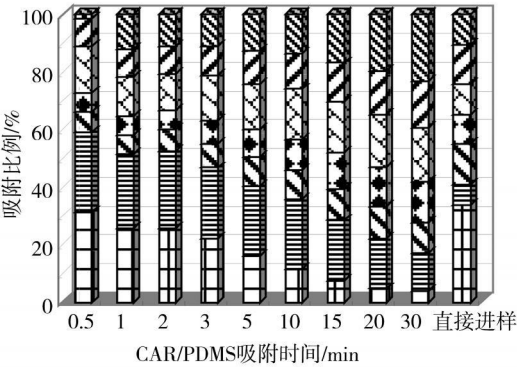
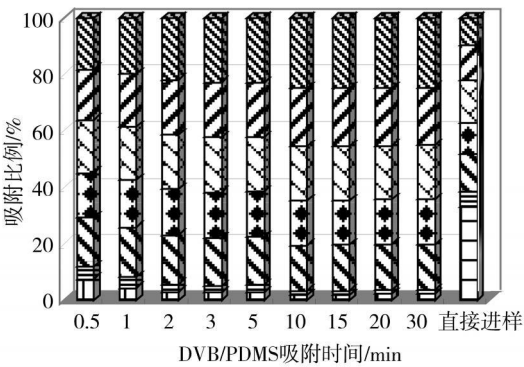


图 3 CAR /PDMS和 DVB /PDMS 萃取头不同吸附时间各物质峰面积比例

■苯乙烯 ■对二甲苯 ■间二甲苯 ■邻二甲苯 ■乙苯 ■甲苯 ■苯

Fig 3 Sorption property of extraction time for CAR /PDMS fiber and DVB /PDMS fiber



4 标准加入法定量实验

外标曲线法所配制标准曲线的气体往往成分比较单一，或组成比例与实际气体差别难以相近。因

此，标准气体的吸附效率和实际气体吸附效率相差较大，采用标准加入法定量可一定程度上减少复杂气体对定量结果的影响。采用苯系物标准气体配制了 5 种不同浓度气体作为待测气体，并分别加入含量略低的苯和甲苯标准气体对苯和甲苯进行定量，得到本法测量误差；采用配制低浓度气体与高纯氮气进行两点校正方式进行方法检出限确定，高纯氮气对应保留时间 3 倍峰面积作为最低检出限。对苯系物标准气体进行了 6 次平行实验，得到方法精密度。

本文准确度实验所计算出的待测物质浓度与实际浓度相对误差均在 10% 以内，对固相微萃取采集有机气体来说可满足要求，避免了采用标准曲线法所引起的标准气体与待测气体吸附比例相差悬殊的情况。检测灵敏度较高，对 7 种苯系物的检出限在 0.01—0.07mg·m⁻³ 之间。7 种苯系物在 CAR / PDM S 萃取头上显示了较好的重现性，相对标准偏差 (RSD) 均在 10% 以内。

5 竞争吸附效应影响

在对复杂组分气体进行固相微萃取方式进行吸附进样时，不同物质在萃取头上的竞争吸附效应极大地影响气体的萃取结果，从而反映出吸附时间、浓度范围等各参数均受到此影响，也使气体的定量分析结果的不确定度显著增大。

有研究者^[10-11]认为物质极性是气体吸附行为的一个重要因素，但在本研究中各种苯系物极性相差不大，极性的影响可以忽略不计。Cho 等^[10]认为影响气体之间竞争吸附效应主要在于分子量的差异，Murray^[11]研究了甲硫醇在 CAR / PDM S 的吸附行为，也认为高分子量的物质在萃取纤维表面将逐渐的取代低分子量的物质。本文以 10min 左右的吸附平衡为例，以直接进样和 CAR / PDM S 萃取后进样的峰面积作图，结果如图 4 所示。

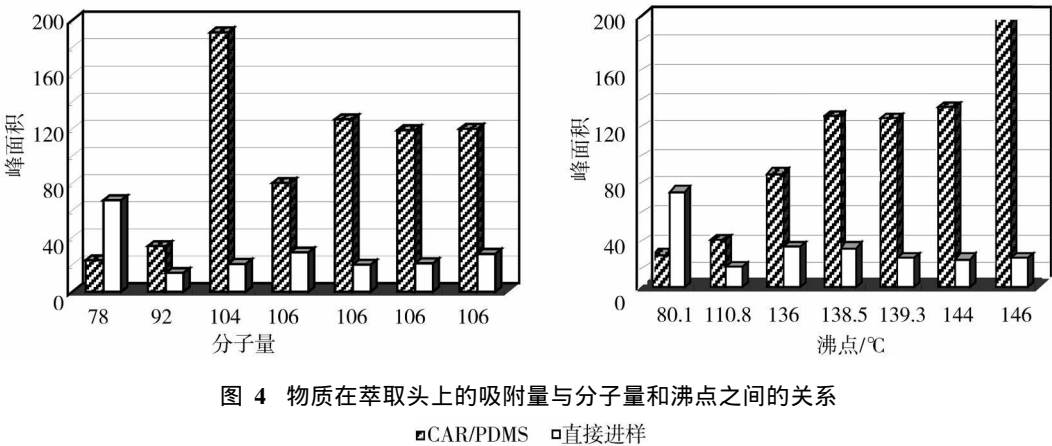


图 4 物质在萃取头上的吸附量与分子量和沸点之间的关系

Fig. 4 Effect of molecular mass and boiling point on the amount of analyte extracted by the CAR / PDMS fiber

从图 4 可以看出，气体在萃取头上的吸附量与分子量之间存在一定的关系，吸附量随分子量增大总体表现为增大的趋势，但较乙苯分子量大的苯系物则与此关系不明显。因此，完全利用分子量的不同来解释吸附行为尚不充分。根据沸点的不同可以对竞争吸附效应进行较好的解释，7 种苯系物在 CAR / PDM S 上的吸附量基本表现出随沸点的增加而增大的变化趋势，因此，结合利用分子量和沸点的因素来解释竞争吸附效应是较好方式。

综上所述，固相微萃取对多组分苯系物分析存在显著的竞争吸附效应。综合吸附效率、竞争吸附影响等因素，对多组分苯系物进行固相微萃取分析较为优化的萃取头为 CAR / PDM S 标准加入法对于复杂组分气体的定量相对较为准确。

参 考 文 献

- [1] 杨骥, 贾金平, 廖黎燕, 活性碳纤维在环境保护中的应用 [J] . 环境化学, 2006, **25** (3) : 273—276
- [2] Arthur C. L., Pawliszyn J. Solid Phase with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers *Anal. Chem.*, 1990, **62**: 2145—21481
- [3] 周珊, 康君行, 黄骏雄, 固相微萃取-气相色谱/质谱联用法测定饮用水中苯类化合物 [J] . 环境化学, 2001, **20** (2) : 191—195
- [4] Óscar Ezquerro, Gustavo Ortiz, Begona Pons et al., Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Soils by Multiple Headspace Solid-Phase Microextraction [J] . *J. Chromatogr. A*, 2004, **1035**: 17—22
- [5] Idoia Arambarri, Maitea Laso, Rosa García et al., Determination of Fuel Dialkyl Ethers and BTEX in Water Using Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Flame Ionization Detection [J] . *J. Chromatogr. A*, 2004, **1033**: 193—203
- [6] Luigi Nardi, Determination of Siloxane-Water Partition Coefficients by Capillary Extraction-High-Resolution Gas Chromatography Study of Aromatic Solvents [J] . *J. Chromatogr. A*, 2003, **985**: 39—45
- [7] Luigi Nardi, Guidelines for Capillary Extraction-Capillary Gas Chromatography: Preparation of Extractors and Analysis of Aromatic Compounds in Water [J] . *J. Chromatogr. A*, 2003, **1017**: 1—15
- [8] Silvia Fustinoni, Rosario Giampiccolo, Salvatore Pulvirenti et al., Headspace Solid-Phase Microextraction for the Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Urine [J] . *J. Chromatogr. B*, 1999, **723**: 105—115
- [9] Eva Matísová, Monika Medvedová, Janka Vraniaková, Optimisation of Solid-Phase Microextraction of Volatiles [J] . *J. Chromatogr. A*, 2002, **960**: 159—164
- [10] Hyun-Jeong Cha, Ki-tae Baek, Hyun-Ho Lee, Competitive Extraction of Multi-Component Contaminants in Water by Carboxen-Polydimethylsiloxane Fiber During Solid-Phase Microextraction [J] . *J. Chromatogr. A*, 2003, **988**: 177—184
- [11] Murray R. A., Diffusion-Based Calibration for Solid-Phase Microextraction of Methanethiol from Aqueous Samples [J] . *Anal. Chem.*, 2001, **73**: 1646—1652

STUDY ON COMPETITIVE ADSORPTION OF SOLID PHASE MICRO-EXTRACTION (SPME) APPLIED ON DETECTED BTEXs IN AIR

YANG Yu-chuan LIN Tao HE Xiao-bo DENG Yi

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT

The detection methods and mutual competitive adsorption behaviour on SPME coat have been studied by the multi-component BETXs standard gas on the extraction of adsorption analysis and evaluation of various parameters of SPME in air. The results show that SPME in the application of quantitative detection was affected on many factors, and there was a significant effect on the surface of competitive adsorption so that the quantitative detection was very difficult. Standard addition method has been adapted to the quantitative detection and the corresponding conditions and the scope of the application was acquired.

Keywords BETXs, SPME, competitive adsorption