

毛细管柱固相微萃取-气相色谱法联用测定水中有机物

田 星^{*1,2} 王涵文² 刘文民² 关亚风²

¹(辽宁师范大学实验中心,大连 116029) ²(中国科学院大连化学物理研究所,大连 116021)

摘 要 毛细管柱固相微萃取方法利用一根约 30 ~ 50 cm 毛细管短柱作为萃取柱,萃取时让一定体积的水样品流经萃取柱,对水中的有机物进行动态萃取吸附,再利用玻璃压接头将萃取柱作为“预柱”和置于气相色谱炉箱内的分析柱迅速连接,随后通过程序升温完成萃取柱中萃取组分的脱附和快速分析。实验了饮用水中烃类和有机萘的萃取和分析,并对该方法进行了考察,结果表明:该方法有着高效富集、简单快速、背景噪音小、费用低等优点。对有机萘的最小检出量为 0.5 μg/L;相对标准偏差 RSD = 2%。

关键词 毛细管柱固相微萃取,水样品痕量分析,气相色谱

1 引 言

1989 年 Pawliszyn 等^[1,2]提出固相微萃取(Solid-phase Micro-extraction,简称 SPME)技术以来,得到了迅速地发展和广泛地应用^[3~8]。常规的固相微萃取法(Fiber SPME)是通过石英纤维头表面涂渍的高分子层对样品中的有机分子进行萃取和预富集,然后在 GC 进样器中直接热解吸,使样品预处理过程大为简化,提高了分析速度及灵敏度。毛细管柱固相微萃取法(in-tube SPME)是由 Eisert 和 Pawliszyn^[9]提出的,这种方法是将萃取涂层涂在了石英管的内表面,利用柱内涂渍的固定相对样品中的有机物进行萃取吸附。In-tube-SPME 最初用于与液相色谱的联用^[10],随后 Luigi 等^[11]将其应用与气相色谱联用检测水中痕量有机污染物。由于与传统的 Fiber SPME 外涂萃取针相比,毛细管柱方便易得,萃取固定相选择范围多,固定相内涂层薄,样品组分萃取平衡时间短,萃取固定相不易因流失而出现鬼峰,并且 In-tube SPME 方法易于实现与气相色谱的在线联用。

在本研究工作中,采用非极性大口径毛细管柱作为萃取柱对水中烃类有机物进行了萃取富集^[12],采用萃取柱与气相色谱分析柱串联同时完成样品组分的热脱附和色谱分析。文中对 In-tube SPME 的萃取动力学过程及各种萃取特性作了初步研究。结果表明:该方法对水中有机物的检测具有简单、高效、实验运行成本低的特点,非常适合用于水中有机污染物的快速分析。

2 实验部分

2.1 试剂和材料

大口径 530 μm 熔融石英毛细管(河北永年光导纤维厂);色谱固定相 OV-1(1%乙烯基)(美国 Supelco 公司)。过氧化苯甲酰(上海试剂公司);烷烃混合标样 C₁₂-C₁₉(国家标准物质中心);99.5%的有机萘、蒽、屈、苯并芘、苯并荧蒽(上海试剂公司)。各类标样先配置成 100 mg/L 的甲醇原始溶液。各组分相应的痕量浓度(μg/L 级)由 Milli Q 高纯水(或娃哈哈纯净水)在石英瓶内稀释得到。

2.2 毛细管萃取柱和玻璃压接头的制备

大口径 530 μm 石英毛细管在高纯氮吹扫下 280 °C 老化 3 h,经二氯甲烷淋洗后,灌入浓度 1.0%的 OV-1(1%乙烯基)固定相溶液(加入交联催化剂过氧化苯甲酰),采用静态涂渍法抽空溶剂,涂渍好的柱子置于色谱炉中通氮气 320 °C 老化 2 h。老化后用时 5 倍于毛细柱内体积的二氯甲烷淋洗,最终制得膜厚 1.2 μm 的石英毛细管柱,截取 30 ~ 50 cm 作为萃取柱。玻璃压接头由一小段细玻璃管在煤气喷灯上拉制成,中间孔径 0.3 ~ 0.6 mm。

2.3 气相色谱分析系统及操作条件为

2003-07-07 收稿;2004-02-12 接受
本文系“十五”科技攻关重大项目(No. 96-A23-01-07)

HP 6890 + 气相色谱仪及 HP 色谱工作站(美国安捷伦公司);冷柱头进样口,氢火焰检测器。操作条件:超纯氦为载气,流量为 6 mL/min 恒流模式。进样口温度跟随柱温。检测器温度 320 。分析柱 30 m × 0.53 mm × 0.6 μm OV-1(中国科学院大连化学物理研究所)。柱室程序升温: 30 $\frac{35}{\text{min}}$ 110 (1 min) $\frac{20}{\text{min}}$ 290 (10 min)。

2.4 样品的萃取

在石英瓶内稀释配置 μg/L 级浓度的样品,萃取前将样品瓶超声 1 min 以充分混匀样品中的痕量组分。萃取时,将样品瓶中的一定体积水样品用注射器吸入毛细管萃取柱,注射器针头与毛细管萃取柱之间用一段中间收口的聚四氟乙烯管紧密相连,以保证密封性。萃取结束时,慢慢将萃取柱内的最后一段水柱抽出,防止低沸点萃取组分的丢失。

2.5 脱附进样操作分析

样品萃取后,迅速将毛细管萃取柱一头与分析柱用玻璃压接头连接(萃取柱的接法类似于气相色谱分析柱的“预柱”),此时注意关闭进样口的载气流量,并保证分析柱内没有气体压力,以防萃取柱内低沸点物质的流失,萃取柱另一头接到气相色谱进样口,通入载气检漏后关上炉箱执行炉温的程序升温,同时启动色谱工作站采集色谱数据。

3 结果和讨论

3.1 萃取流速对萃取效率的影响初探

实验以不同碳数的正构烷烃($n\text{C}_{10}$ – $n\text{C}_{19}$)为检测对象,检测谱图如图 1。实验在萃取样品体积一定(20 mL)的条件下,分别采用不同的萃取流速考察对萃取效率的影响。众所周知:样品萃取流速的降低意味着萃取时间的增加,有利于萃取组分和萃取固定相的吸附。而实验表明,除了低碳数烷烃(C_{12} 、 C_{13})在低流速萃取条件下有着较高的绝对萃取组分峰面积外,高流速萃取获得更高的萃取效率。在 Ir-tube SPME 动态萃取模式中,由于样品与柱内萃取固定相的接触时间远没有达到吸附平衡时间,考虑到柱内微萃取的动力学过程为非平衡动态吸附^[13],根据管内液体流体力学模型假定样品组分在柱内的萃取模型如图 2 所示。从模型可以看出,样品组分的萃取过程分为 3 个步骤:

(1) 样品组分从样品基质扩散到管壁静态液膜表面(Unstirred Water Layer);(2) 样品组分穿透管壁静态液膜到达萃取固定相表面;(3) 样品组分扩散到固定相内部。由于样品在管内萃取时,没有搅拌装置混匀样品基质,组分在样品基质中向管壁的“迁移”主要靠水的湍流所造成“扰动”来促使组分在基质中对流。另外,萃取组分只能通过扩散“穿透”管壁静态液膜转移到萃取固定相中^[14]。由管内流体力学理论可知,加快样品萃取流速有利于管内水样品基质湍流雷诺数的增大,使样品基质“扰动”更剧烈,有利于用萃取组分形成对流;导致湍流层液膜厚度的降低,更有利于萃取组分的“穿透”。

将不同流速下各组分的萃取组分峰面积折合成单位时间的相对萃取组分峰面积并重新作图(见图 3)。由图 3 中可以看出,萃取流速的增大有利于样品基质中所有组分的萃取(图中的流速 34 mL/min 不是最佳的极限流速,是手工操作的极限流速)。大分子物质(高碳数烃类)相对于小分子物质(低碳数烃类)在水样品基质中的对流和在管壁静态液膜中的扩散速度慢。因此,大分子样品组分的萃取效率更依赖于萃取步骤 1 和 2。因此,萃取流速的增大有利于提高大分子物质的萃取效率和迁移速率。图 3 的结果完全吻合对 Ir-tube SPME 上述萃取模型的假设。

3.2 萃取突破体积的探讨

在 Ir-tube SPME 方法中,当样品基质的体积增大到一定时,萃取组分的峰面积不再随萃取样品体

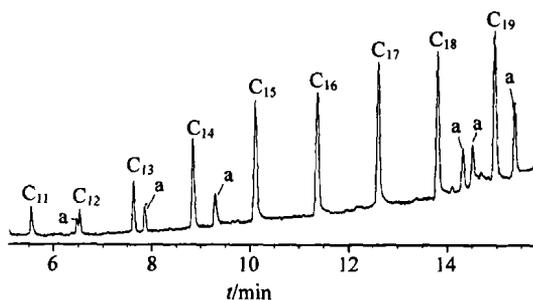


图 1 毛细管萃取柱对 $n\text{C}_{11}$ – $n\text{C}_{19}$ 的萃取典型谱图
Fig. 1 Chromatogram obtained by capillary extractor for C_{11} – C_{19} in water

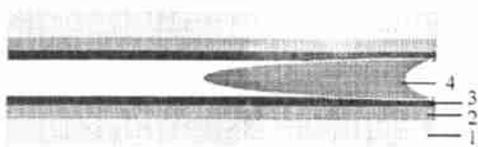


图 2 毛细管萃取柱萃取模型

Fig. 2 Extraction configuration by capillary extractor

1. 石英管壁(capillary inner wall); 2. 萃取固定相液膜(extraction phase film); 3. 管壁静态液膜(unstirred water layer); 4. 水湍流层(sample flow)。

积的增大而增加,这是表明基质中的组分浓度和萃取固定相中的组分浓度达到平衡,这时的样品基质体积称之为萃取突破体积。实验仍然采用系列正构烷烃(nC_{11} - nC_{19})为考察对象来研究各个组分的萃取突破体积。实验结果如图 4 所示:在相同的萃取流速下(5 mL/min),萃取突破体积随着碳数增大有增大的趋势。这是因为高碳数烷烃相比低碳数烷烃有着较大的萃取平衡常数 $K_{f/w}$,也就是说有着较大的绝对萃取吸附量。

3.3 线性范围和重复性考察

配置浓度 5.0、10、20、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的萘的水溶液考察本方法对水中有机物的检测线性范围,结果表明:方法在该范围内线性度高($r = 0.998$)。对 20 $\mu\text{g/L}$ 的萘/水溶液作重复性考察,相对标准偏差 $RSD = 2\%$ 。在 5 $\mu\text{g/L}$ 的萘/水样品色谱图中,取 3 倍噪音为检出限,得水中有机萘的检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$,结果见表 1。

3.4 毛细管萃取柱寿命的考察

普通的针式 SPME 一般使用寿命为 30~50 次。毛细管萃取柱的内涂固定相相对于普通针式 SPME 的外涂层具有交联度高,热稳定性好,更耐水及有机溶剂的冲洗。实验发现,一般 30 cm 长的毛细管萃

表 1 特征参数

Table 1 Characteristic parameter

相对标准偏差 RSD	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Minimum detection
2%	$Y = 237.907X + 434.043$	$r = 0.99869$	0.5 $\mu\text{g/L}$

取柱的使用次数为 200 次以上,而且萃取柱的更新一般不是由于内涂固定相的损坏,而是石英管壁的机械损伤能致。30 cm 长的萃取柱在第一次使用和约 200 次使用后的色谱对比结果说明,经过长时间的使用,萃取效率基本不变,本底噪音也依然很小。由于 30cm 的萃取柱的费用(约 15 元)远小于一根商品化的针式 SPME 成本(约 800 元),所以该样品预处理方法可大大降低实验室分析运行成本。

3.5 实例分析

多环芳烃是危及人类健康的污染物,地表水和地下水都不同程度的存在。利用毛细管为萃取法分析大连地区西山水库水中的多环芳烃。配置多环芳烃混合标准溶液(蒽 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、荧蒽 0.12 $\mu\text{g/L}$ 、苯并荧蒽 0.56 $\mu\text{g/L}$ 、苯并芘 0.48 $\mu\text{g/L}$),用 100 mL 进样器分别抽取 100 mL 的多环芳烃标准溶液和水库水样,按上述方法萃取、脱附、分析。萃取时间为 5 min,结果如图 5 所示。用外标法计算其检测结

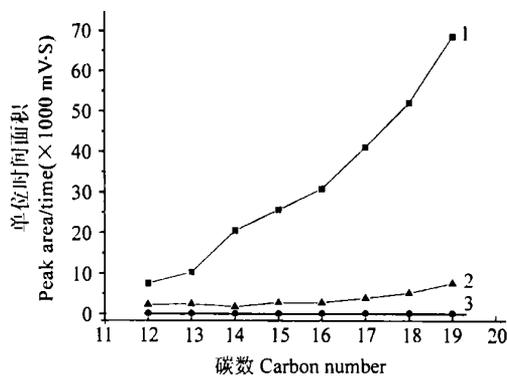


图 3 C_{12} - C_{19} 在不同萃取流速下的单位时间萃取峰面积

Fig. 3 Areas of extraction peaks of alkanes per extracting time with different sampling flow rate

1. 流速(flow rate): 34 mL/min; 2. 流速(flow rate): 5.7 mL/min; 3. 流速(flow rate): 0.3 mL/min.

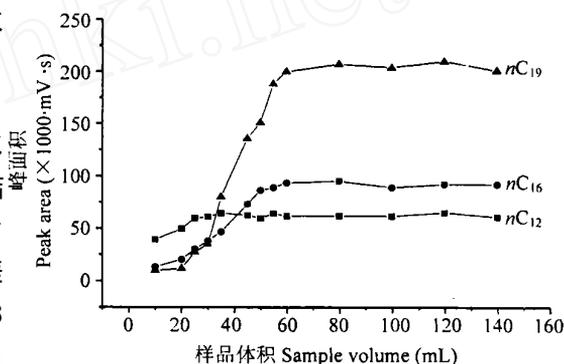


图 4 不同碳数烃类突破体积的考察

Fig. 4 Break-through volume of different carbon number

果,水样中蒽和荧蒽未检出,而苯并荧蒽 0.22 $\mu\text{g/L}$,苯并芘 0.12 $\mu\text{g/L}$ 。

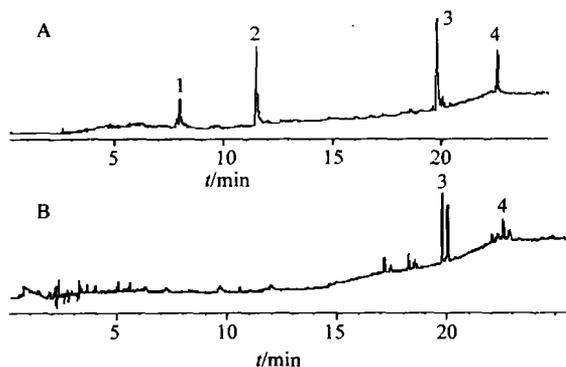


图 5 多环芳烃标准溶液(A)和水样品(B)的色谱图

Fig. 5 Chromatograms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) standards (A) and water sample (B)

1. 蒽(anthracene); 2. 荧蒽(fluoranthene); 3. 苯并荧蒽(benzofluoranthene); 4. 苯并芘(benzopyrene)。

References

- 1 Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1990**, 62: 2145 ~ 2148
- 2 Zhang Z, Yang M J, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1994**, 66: 844A ~ 853A
- 3 Arthur C L, Killman L M, Buchho Z K D, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1992**, 64: 1960 ~ 1966
- 4 Buchholz K D, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1994**, 66: 160 ~ 167
- 5 Potter D W, Pawliszyn J. *J. Chromatogr.*, **1992**, 65: 247 ~ 255
- 6 Wittkamp B L, Tilotta D C. *Anal. Chem.*, **1995**, 67: 600 ~ 605
- 7 Langenfeld J J, Hawthorne S B, Miller D. *J. Anal. Chem.*, **1996**, 68: 144 ~ 155
- 8 Zhao Rusong(赵汝松), Liu Renmin(柳仁民), Cui Qingxin(崔庆新). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(10): 1240 ~ 1242
- 9 Eisert R, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1997**, 69(16): 3140 ~ 3147
- 10 Chen Shuo(陈 硕), Han Zongxun(韩宗勋), Quan Xie(全 燮), Lin Guanxie(林官燮), Yang Fenglin(杨凤林). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2003**, 31(2): 171 ~ 174
- 11 Nardi L. *Proceedings of the 23rd International Symposium on Capillary Chromatography (CD ROM)*, **2000**
- 12 Deng Hua(邓 华), Zhu Pengling(朱彭龄). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2001**, 29(5): 601 ~ 605
- 13 Jiu Ai. *Anal. Chem.*, **1997**, 69: 1230 ~ 1236
- 14 Heather Lord, Pawliszyn. *J. Chromatography A*, **2000**, 885: 153 ~ 193

Determination of Trace Organic Compound in Water by Capillary Solid-phase Microextraction-Gas Chromatography

Tian Xing^{*1,2}, Wang Hanwen², Liu Wenmin², Guan Yafeng²

¹(Analysis center, Liaoning Normal University, Dalian 116023)

²(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116012)

Abstract A simple method of in-tube solid-phase microextraction (SPME) is developed, in which the dynamic solid phase microextraction of organic compounds in aqueous samples is easily and effectively realized by the flow of sample matrix through extractors made of short pieces (about 30 ~ 50 cm) of apolar capillary columns. The subsequent analysis was accomplished by assembling the extractor with analytical column as a pre-column and then by a programmed gas chromatographic run. Some factors of the method were investigated with the analysis of *n*-alkanes, and the results show that the method has the advantages of efficient enrichment, good baseline, low analytical expense as well as fast procedure.

Keywords In-tube solid-phase microextraction, organic compounds water, gas chromatography

(Received 7 July 2003; accepted 12 February 2004)