

组合蒸馏技术用于气相色谱分析的样品前处理

杨志岩¹, 闫仲丽¹, 王建清²

(1. 天津科技大学现代分析技术研究中心, 天津 300457 ; 2. 天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要 :研究了一种组合蒸馏方法的样品前处理技术,并将其研制成样品预处理装置,运用载体、携带体和组合蒸馏技术实现待测样品中微量成分的提取、分离和富集。将分子蒸馏收集端的冷端接收器设计为可更换结构,避免了样品的交叉污染问题。在乙酸乙酯中添加 4 种有机磷农残标样作为评价样品,所研制的装置能自动将农残组分富集到 2 mL 邻苯二甲酸二甲酯中。利用气相色谱分析的结果,对该样品前处理装置的分离富集参数进行了优化。实验结果表明,该方法能完全除去蛋白、脂肪、色素等对气相色谱分析有干扰的组分,能将待测微量组分的浓度富集 150 倍以上;回收率为 90% ~ 117%,相对标准偏差为 1.3% ~ 10%;最小检出浓度为 1 ng/mL;可以处理高于 100 g 的样品量;可以得到几十毫克至上百毫克的目标组分;有机试剂的回收利用率大于 95%;操作简单方便。用模拟样品做了实际应用实验。该技术适合沸程为 120 ~ 600 °C 组分的富集。所研制的装置适用于大量样品中痕量组分的半制备级富集。

关键词 :组合蒸馏;样品前处理;气相色谱;样品富集

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2007)05-0654-03 栏目类别 :样品预处理方法专栏

A Multi-Step Distillation Method for Sample Preparation in Gas Chromatographic Analysis

YANG Zhiyan¹, YAN Zhongli¹, WANG Jianqing²

(1. Laboratory of Analytical Technologies, Technical University of Tianjin, Tianjin 300457, China ;

2. Institute of Packaging and Printing, Technical University of Tianjin, Tianjin 300222, China)

Abstract : A sample pretreatment device based on multi-step distillation principle was constructed and evaluated. Trace components in the sample were extracted, separated and enriched at the cold receptor of the molecular diffusion distillation device. The cold receptor was designed as an exchangeable part to avoid the cross interferences from one sample to another one. A model sample containing four kinds of organophosphorus pesticides in ethyl acetate was tested in the device, and the distilled and enriched solution was analyzed by a gas chromatograph. It was proven that the interferential components to gas chromatography such as protein, lipid and pigment could be removed effectively, and the enrichment factor for trace target components was more than 150 times. The recoveries of the method were from 90% to 117%, and the relative standard deviations (RSDs) from 1.3% to 10%. The limit of detection (LOD) of this method was 1 ng/mL without further concentration. The reused ratio of the organic reagents was more than 95%. Practical application was performed by using a spiked tea sample. The device can treat more than 100 g of samples with a boiling point range of 120 – 600 °C.

Key words : multi-step distillation ; sample pretreatment ; gas chromatography (GC) ; sample enrichment

分析化学中的样品前处理技术正在向低溶剂消耗、高富集倍数、通用型和高选择性并行发展的方向发展,而对未能标记的组分和新化合物还要求样品前处理方法有适当的制备量,以满足多种结构分析方法对样品量的需求。

现行的绿色样品前处理技术主要以目标组分的提取为目的,且基本上都是以提高样品利用率和富集倍数来减少样品消耗和溶剂消耗,如固相微萃取 (SPME)^[1,2]、吸附搅拌棒 (SBSE)^[3-5]、固相萃取 (SPE)^[6]以及有一定制备量的样品预处理技术(如

加压加温溶剂萃取^[7,8]、超临界萃取^[9]、超声波萃取^[10]、分子蒸馏^[11])等。对于复杂的真实样品,往往需要多种预处理方法联合使用才能解决样品的选择性富集问题。

本文用组合蒸馏技术研制了一套用于气相色谱分析的样品前处理装置。待测物质只需通过低沸点溶剂萃取,然后将该样品前处理装置的进样管放入萃取液中,经自动处理后,在收集口得到的浓缩液体不再需要做任何处理便可直接注入气相色谱仪中进行分析。

1 实验部分

1.1 工作原理

本文研制的样品前处理装置的工作原理是通过降膜蒸馏(T1)除去 98% 的乙酸乙酯,剩余的 2% 乙酸乙酯则由刮膜蒸馏(T2)完成。在乙酸乙酯的含量低于 0.1% 的情况下进行分子蒸馏(T3)。由于分子蒸馏装置的冷热端距离只有 1 cm,在高真空下待测微量组分将随着携带体被冷端收集。

携带体、载体可根据待测物的性质选择。本文采用邻苯二甲酸二甲酯、蓖麻油分别作为携带体和载体。装置的全部处理过程可自动完成,基本流程如图 1 所示。

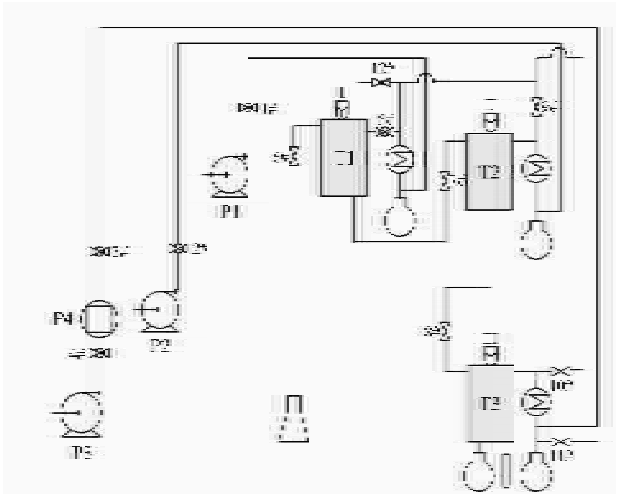


图 1 样品前处理装置的基本流程图

Fig. 1 The flowchart of sample pretreatment device

T1. falling-film distillator; T2. wiped film distillator; T3. molecular diffusion distillator; P1. first step vacuum pump; P2. second step vacuum pump; P3. third step vacuum pump; P4. diffusion vacuum pump; 1, 2, 3 and 4. vacuum cut-off valves; 5, 9 and 10. cleaning cut-off valves; 6, 7 and 8. magnetic regulating valves; 11 and 12. air release and stuff reclaim valves.

1.2 仪器和试剂

TK-I 液体样品前处理装置(天津科技大学研制);GC-2010 型气相色谱仪(配火焰光度检测器)(岛津公司,日本);DB-5 弹性石英毛细管柱(30 m

× 0.25 mm × 0.25 μm)(Agilent 公司,美国)。

甲醇、磷酸三丁酯(分析纯);载体:蒸馏处理老化的蓖麻油;携带体:重蒸的邻苯二甲酸二甲酯;农药:皮蝇硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、对硫磷(国家农药质量监测检测中心)。

1.3 气相色谱条件

DB-5 毛细管柱;进样口温度 290 ℃;检测器温度 290 ℃;高纯氮气流速 1 mL/min;分流比 5:1;尾吹气 30 mL/min;氢气流速 80 mL/min;空气流速 120 mL/min;初始柱温 150 ℃,恒温 15 min 后以 10 ℃/min 升温速率升至 260 ℃,恒温 20 min。

1.4 TK-I 液体样品前处理装置的操作条件

一级蒸馏(T1)的温度为 70 ℃,真空度为 0.08 MPa;控制试样进入一级蒸馏器的速度为 5 ~ 15 mL/min。

二级蒸馏(T2)的温度为 60 ℃,真空度为 80 Pa;控制试样进入二级蒸馏器的速度为 1 ~ 10 mL/min(进样阀在真空度高于 80 Pa 时自动关闭,低于 80 Pa 时自动打开)。

三级蒸馏(T3)的温度为 105 ℃,真空度为 5 Pa;控制试样进入三级蒸馏器的速度为 1 ~ 10 mL/min(进样阀在真空度高于 5 Pa 时自动关闭,低于 5 Pa 时自动打开)。

1.5 样品的提取、分离富集与净化^[5]

1.5.1 样品的提取

准确称取待测试样 100.0 g,分别用 100 mL 的乙酸乙酯萃取 3 次,将 3 次萃取液合并并混合均匀,加入 30 mL 蓖麻油、2 mL 邻苯二甲酸二甲酯,充分混合,待富集。

1.5.2 待测组分的富集

将液体样品前处理装置的进样管插入上述混合液中,点击处理程序,装置将自动完成对待测组分的分离富集。取 1 mL 邻苯二甲酸二甲酯富集液,供 GC 分析。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

分别取质量浓度均为 1, 3, 5, 7, 9 μg/L 的皮蝇硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、对硫磷的乙酸乙酯混合溶液 300 mL,再分别加入 30 mL 蓖麻油和 2 mL 邻苯二甲酸二甲酯,充分混合均匀。然后用 TK-I 液体样品前处理装置分别处理不同浓度的混合液,以农药质量浓度(C)和气相色谱分析的峰面积(A)进行回归处理后,得到线性关系:皮蝇硫磷 $C = 2.64 \times 10^{-5}A + 2.52$ ($r = 0.9746$);杀螟硫磷 $C = 7.17 \times 10^{-5}A + 2.75$ ($r = 0.9650$);马拉硫磷 $C = 3.48 \times$

$10^{-5}A + 2.48$ ($r = 0.9728$) ;对硫磷 $C = 6.99 \times 10^{-5}A + 2.28$ ($r = 0.9756$)。

2.2 方法的回收率、重现性及最小检出浓度

为了消除系统误差,在实验中将标样和被测加标试样做了同样的处理。将不同量的 4 种农药添加到乙酸乙酯溶液中进行了添加回收试验,其结果见表 1。

表 1 4 种农药的添加回收试验($n = 3$)

| Table 1 Recovery data of four pesticides ($n = 3$) | | | |
|--|--------------|-------------------------------|----------------|
| Spiked/ ($\mu\text{g/L}$) | Pesticide | Found/ ($\mu\text{g/L}$) | Recovery/ % |
| 3.33 | fenchlorphos | 3.17 | 95 |
| | fenitrothion | 3.19 | 96 |
| | malathion | 3.10 | 93 |
| | parathion | 2.81 | 84 |
| 6.66 | fenchlorphos | 7.68 | 115 |
| | fenitrothion | 8.02 | 121 |
| | malathion | 7.68 | 115 |
| | parathion | 7.30 | 110 |
| 9.99 | fenchlorphos | 10.41 | 104 |
| | fenitrothion | 10.52 | 105 |
| | malathion | 10.55 | 106 |
| | parathion | 9.86 | 98 |
| 13.32 | fenchlorphos | 13.85 | 104 |
| | fenitrothion | 13.54 | 102 |
| | malathion | 13.73 | 103 |
| | parathion | 13.10 | 98 |
| 16.65 | fenchlorphos | 19.24 | 115 |
| | fenitrothion | 20.18 | 121 |
| | malathion | 19.18 | 115 |
| | parathion | 19.15 | 115 |

以磷酸三丁酯为标准物,用 6.6 $\mu\text{g/L}$ 磷酸三丁酯的乙酸乙酯溶液进行 10 次重复蒸馏处理后,进行气相色谱检测。实验证实该方法有很高的稳定性,相对误差小于 10%,最小检出浓度低于 1 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 模拟样品的测定

将皮蝇硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、对硫磷各 1 μg 用乙酸乙酯溶解后喷洒在 100 g 茶叶上过夜,然后分别用 100 mL 乙酸乙酯超声萃取 3 次,将萃取液合并并混合均匀,加入 30 mL 蓖麻油和 2 mL 邻苯二甲酸二甲酯。重新混合后放入 TK-I 液体样品前处理装置中进行处理。取 1 μL 富集液注入气相色谱仪中进行分析,得图 2。

本方法采用了携带体和载体技术,可将样品中所有微量组分富集到 2 mL 邻苯二甲酸二甲酯中,不受取样量的限制,无样品交叉干扰,有较高的富集倍数,适用于痕量组分的定量分析。

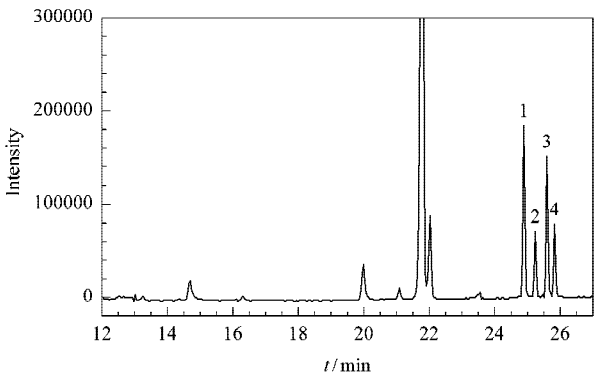


图 2 100 g 茶叶中添加 1 μg 农药的样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of a tea sample spiked with pesticides at 0.01 $\mu\text{g/g}$

1. fenchlorphos; 2. fenitrothion; 3. malathion; 4. parathion.

由于该装置的分子蒸馏系统中的冷端接收器设计为可更换的结构,因此能够完全避免样品的交叉污染问题。全部处理过程的自动完成,大大提高了处理结果的重复性。只要选择合适的分子蒸馏温度、分离载体、分离携带体以及进样速度、各级蒸馏的温度和真空度,就可以分离富集到不同物理性质的组分,是气相色谱分析和样品半制备分离中较好的样品前处理方法。

3 结论

农药残留问题一直困扰着食品安全、中药药品安全,本文所探讨的方法特别适用于水果、蔬菜及各种农产品中微量农药残留的提取富集,大大降低了农药残留的检出限,在食品安全领域有十分重要的意义。

参考文献:

[1] Arthur C L, Pawliszyn J. Anal Chem, 1990, 62 : 2 145
[2] Liu W, Hu Y, Zhao J, Xu Y, Guan Y. J Chromatogr A, 2006, 1 102 : 37
[3] Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers C A. J Microcol Sep, 1999, 11 : 737
[4] Liu W, Wang H, Guan Y. J Chromatogr A, 2004, 1 045 : 15
[5] Liu W, Hu Y, Zhao J, Xu Y, Guan Y. J Chromatogr A, 2005, 1 095 : 1
[6] Font G, Molot J C, Píco Y. J Chromatogr, 1993, 642 : 135
[7] Richter B E, Jones B A, Ezzel J L, Porter N L, Avdalovic N, Pohl C. Anal Chem, 1996, 68 : 1 033
[8] Zhou Y S, Liu W M, Zhao J H, Guan Y F. Chinese Journal of Analytical Chemistry (周延生, 刘文民, 赵景红, 关亚凤. 分析化学), 2005, 33(9) : 453
[9] Taylor L T. Anal Chem, 1995, 67 : 364A
[10] Pare J R, Belanger J M, Stafford S S. TrAc, 1994, 13(4) : 176
[11] Erdweg K J. Chem Industry, 1993, 2(5) : 342