

· 专论与综述 ·

液相微萃取技术及其在环境水样预处理中的应用

张 红, 陈 玲, 陈 皓, 彭中良

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要:介绍了液相微萃取技术的基本原理、萃取过程与中空纤维的形式,分析了中空纤维、有机萃取剂、吸收液体积、样品搅动、无机盐类、pH 值和萃取时间等因素对萃取效果的影响,综述了液相微萃取技术在环境水样预处理中的应用。

关键词:液相微萃取技术;中空纤维;预处理;环境水样

中图分类号: O652.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2004)06-0008-04

Liquid Phase Micro-Extraction Technique and Application in Pretreatment of Environmental Water Sample

ZHANG Hong, CHEN Ling, CHEN Hao, PENG Zhong-liang

(State Key Laboratory of Pollution and Control and Resource, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract: The basic principle, extraction process and hollow fiber's form in liquid phase micro-extraction were introduced. Those factors' influence to the extraction effect were analyzed, such as hollow fiber, organic extracting agent, volume of absorption liquid, inorganic salt, pH and extraction time. Its application in pretreatment in environmental water sample was reviewed.

Key words: Liquid phase micro-extraction technique; Hollow fiber; Pretreatment; Environmental water sample

目前广泛应用的水样中有机物的预处理技术有液液萃取 (LLE)、固相萃取 (SPE)、固相微萃取 (SPME) 等。LLE 是传统的水样预处理技术,已作为许多有机污染物的标准预处理方法,但其萃取时间长,操作步骤繁琐,有机溶剂用量大,容易造成二次污染;SPE 技术以其高效、可靠、溶剂用量少等优点,在许多领域得到了快速发展,但它需要洗脱纯化物质,以满足 GC 或 HPLC 等仪器分析的要求;SPME 技术无需有机溶剂,具有简单、快速、方便等优点,但固相萃取纤维寿命相对较短,使用成本较高^[1,2]。液相微萃取 (LPME) 是一种结合了 LLE 和 SPME 优点的新型水样预处理技术,预处理目标物只需少量的有机萃取剂,装置简单,操作简便,萃取纤维采用聚丙烯材料,成本很低。LPME 技术适合萃取在水样中溶解度小、含有酸性或碱性官能团的痕量目标物,是目前水样预处理技术中的研究热点^[3-5]。

1 LPME 技术的基本原理

LPME 技术预处理目标物是通过其核心部分——多孔中空纤维完成。中空纤维形似中空管,其纵向剖面见图 1。中空纤维孔中含有有机溶剂作为萃取剂,中空纤维将水样和吸收液隔开,纤维腔内盛有吸收液,纤维浸在水样中。中空纤维内外壁对吸收液和水有阻断作用,可以防止其相互浸入。目标物分子经纤维孔中萃取剂萃取后,进入吸收液,当目标物在吸收液和萃取剂中达到分配平衡时,预处理过程完成。目前 LPME 有两种模式——两相 LPME^[6,7]和三相 LPME^[8,9],二者的基本原理一样。

收稿日期:2004-07-15;修订日期:2004-09-16

作者简介:张 红(1979—),女,辽宁鞍山人,在读硕士生,研究方向为环境科学。

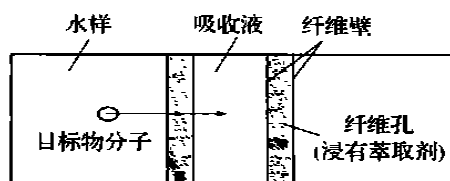


图 1 中空纤维纵向剖面

在两相 LPME 模式中,中空纤维孔内浸有有机萃取剂(o),腔内盛有相同的有机溶剂作为吸收液(a),目标物(i)被萃取到纤维腔内。目标物在吸收液和水样中存在着分配平衡^[6]:

$$i_d = K \cdot i_a$$

分配系数 被定义为 目标物在吸收液和水样中平衡时的浓度比。 越大,理论富集倍数越高,萃取效果越好。通常调节水样的 pH 值,使目标物以非离子态存在,容易进入萃取剂,以提高萃取效率。

在三相 LPME 模式中,中空纤维孔内同样浸有有机萃取剂,与两相 LPME 不同的是,纤维腔内的吸收液(a)是水溶剂。有机萃取剂作为样品和吸收液的屏障,阻止二者混合。萃取过程即为目标物(i)先被萃取到有机萃取剂(o)中,然后进入吸收液(a)。当达到平衡时^[9]:

$$i_d = \frac{K_1}{K_2} \cdot i_o = K \cdot i_a$$

$$K = K_1 \cdot K_2$$

分配系数 被定义为 K_1 与 K_2 的乘积。平衡过程由 K_1 和 K_2 决定,特别是 K_2 ,当 K_2 非常大时, K_1 可以相对较小,对于那些在萃取剂中溶解度不高的目标物也有很好的萃取效果,即可以扩大 LPME 的应用范围。在三相 LPME 中,分别调节水样与吸收液的 pH 值,使目标物在水样中呈非离子态而易于进入萃取剂,在吸收液中呈离子态或络合态而与有机萃取剂的吸附性小,易于进入吸收液,从而使目标物顺利地由水样被萃取到吸收液中^[10]。

2 LPME 的萃取过程与中空纤维的形式

LPME 的萃取过程非常简单。1 mL 或 4 mL 玻璃样品瓶中盛有水样,中空纤维孔中预先浸好有机溶剂,吸收液通过 GC(或 HPLC)进样针或医用注射器注入纤维腔中。萃取时间依据目标物而定,一般为 30 min ~ 50 min。萃取过程中采用磁力搅

拌子对样品进行搅动,以加快目标物进入吸收液的速度。

应用于 LPME 的中空纤维有两种形式。一种形式是中空纤维两端开口(见图 2),进样针由一端注入吸收液,经过预设时间,从另一端抽回吸收液,送至检测仪器分析;另一种形式是中空纤维一端开口,另一端火封(见图 3),固定在进样针头或样品瓶中央,吸收液经进样针注入纤维腔中,萃取后再回抽到进样针内。这两种中空纤维形式在两相 LPME 和三相 LPME 中均有使用。

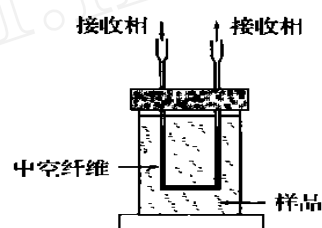


图 2 LPME 装置示意 A^[11]

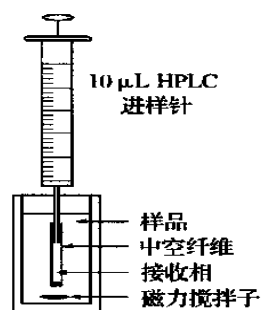


图 3 LPME 装置示意 B^[8]

3 影响 LPME 萃取效果的因素

3.1 中空纤维

中空纤维是 LPME 技术的核心部分,要求既具有厌水性,又与有机溶剂相容性好。目前见诸报道的均采用聚丙烯纤维,内径 600 μm,厚 200 μm,纤维孔径 0.2 μm 或 0.64 μm,可盛纳 10 μL ~ 25 μL 有机萃取剂。两相 LPME 使用的中空纤维通常长 4 cm ~ 8 cm,三相 LPME 使用的中空纤维一般长 1.3 cm。有报道将 27 cm 长的中空纤维缠绕固定在样品瓶内,结果将萃取时间缩短到 15 min ~ 30 min^[12]。中空纤维在使用前浸入有机溶剂 5 s 或 10 s,每只中空纤维只使用一次,避免因多次使

用造成污染,影响萃取效果。

3.2 有机萃取剂的选择

有机萃取剂的选择是 LPME 技术的关键问题。首先,萃取剂在水中的溶解度要小,避免溶解在水样中;挥发性要小,在萃取操作过程中的挥发量要尽量少;对目标物要有高选择性。其次,溶剂应与纤维材料极性相似,使其容易固定在纤维孔中。目前常用的有机萃取剂为 1-辛醇、2-己基酯、二戊基酯等。

3.3 吸收液的体积

降低吸收液和水样的体积比可以提高目标物的富集倍数。理论上将目标物从 4 mL 的水样萃取到 10 μ L 的吸收液中,其富集倍数为 400 倍,如果改用 5 μ L 的吸收液,富集倍数则为 800 倍。但考虑到检测仪器的分析要求,吸收液的体积往往作相应调整,如采用 HPLC 分析目标物时,吸收液体积以 10 μ L ~ 25 μ L 为宜。

3.4 样品搅动

采用磁力搅拌子搅动水样可以改善传质过程,加快目标物进入吸收液的速度,缩短萃取时间,提高萃取效率。但搅动过快会产生气泡,气泡黏附在中空纤维上,反而会阻碍传质过程,并且会加速有机溶剂的挥发,增大实验误差。

3.5 无机盐类的加入

加入无机盐类的目的是利用盐析作用,降低目标物在样品中的溶解度,提高萃取效率。实际上,盐析作用与目标物分子的性质有关,对有的目标物可以提高萃取效率,对有的目标物不起任何作用甚

至会有抑制作用。

3.6 pH 值的影响

调节水样和吸收液(对于三相 LPME)的 pH 值,在适宜的范围内有利于提高目标物的萃取效率。调节 pH 值的作用一是去除水样中杂质的干扰,如预处理生物样品时,目标物很容易吸附在蛋白质、脂肪等杂质上,影响萃取效果,通过改变 pH 值,可以使目标物与杂质分离,避免干扰^[10];二是通过改变样品的 pH 值,使目标物非离子化,容易进入有机相,对于三相 LPME,改变吸收液的 pH 值,可以使目标物进入吸收液时呈离子态,提高目标物的萃取率。

3.7 萃取时间的影响

萃取是目标物从样品迁移到吸收液的动态过程。目标物迁移到吸收液中达到分配平衡需要一定的时间,萃取时间越长,越有利于目标物进入吸收液,但过长的萃取时间可能不适合实际操作。

4 LPME 技术在环境水样预处理中的应用

LPME 技术萃取目标物富集倍数高,选择性好,因为中空纤维的天然选择性可以滤除大分子物质和悬浮物质等干扰物^[13]。见诸报道的环境水样预处理均采用图 3 形式的中空纤维(图 2 形式多用于预处理生物样品),根据目标物的不同性质,两相 LPME 和三相 LPME 均有采用。LPME 技术快速、准确,灵敏度高,成本低,对于复杂的水样也有很好的效果。表 1 列出了 LPME 技术在预处理环境水样方面的一些应用实例^[7-9,11,14,15]。

表 1 LPME 技术在环境水样预处理中的应用

预处理物质	模式	样品组成	有机溶剂	吸收液组成	分析方法	检测限 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
邻苯二甲酸酯	两相 LPME	5 mL 水样	甲苯	3 μ L 甲苯	GC/MS	0.005 ~ 0.1
硝基酚类	三相 LPME	2.5 mL 水样	1-辛醇	2 μ L 水	CLC/UV	0.5 ~ 1.0
苯胺类物质	三相 LPME	4 mL 水样(碱化), 20% NaCl, 2% 丙酮	对己基酯	4 μ L 水(酸化), 18-冠醚	HPLC/UV	0.05 ~ 0.1
三氮杂苯除草剂	两相 LPME	3 mL 水样	甲苯	3 μ L 甲苯	GC/MS	0.04 ~ 0.18
有机氯杀虫剂	两相 LPME	5 mL 污水(pH=2), 3% NaCl	甲苯	5 μ L 甲苯	GC/MS	0.013 ~ 0.059
PAHs	两相 LPME	3 mL 水样	甲苯	3 μ L 甲苯	GC/MS	0.35 ~ 0.6

5 结语

(1) LPME 技术具有有机溶剂用量少、操作简单、成本低等优点,预处理环境水样时,目标物选择

性好,富集倍数高,灵敏度高,对于复杂的水样也有很好的效果。

(2) 影响 LPME 预处理效果的主要因素包括

有机萃取剂和吸收液的选择、吸收液的体积、pH 值的调整、萃取时间的长短、样品的搅动速度等。有机萃取剂的挥发性和在水中的溶解度要小,对目标物要有高选择性,并且要与纤维材料极性相似;调节 pH 值、萃取时间和搅动速度在合适的范围内有利于提高目标物的萃取效果。

(3) 目前 LPME 技术在环境样品预处理中的应用范围还很窄,只能预处理在水中溶解度小并且带有酸/碱性官能团的有机物,如硝基酚类、三氮杂苯除草剂、有机氯杀虫剂等。应用于 LPME 技术的中空纤维只有聚丙烯纤维一种材料,如能研发出其他材料的中空纤维,势必会拓宽 LPME 技术的应用范围。

【参考文献】

- [1] 马 娜,陈 玲,熊 飞. 固相萃取技术及其研究进展[J]. 上海环境科学,2002,21(3):181-188.
- [2] 冯 雪,贾金平,王亚林,等. 固相微萃取技术的研究与应用现状[J]. 化工环保,2002,22(3):146-150.
- [3] HOU L, WEN XJ, TU C H, *et al.* Combination of liquid-phase microextraction and on-column stacking for trace analysis of amino alcohols by capillary electrophoresis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 979:163-169.
- [4] GREFSLIE H, UGLAND, KROGH M, *et al.* Liquid-phase microextraction as a sample preparation technique prior to capillary gas chromatographic determination of benzodiazepines in biological matrices[J]. *Journal of Chromatography B*, 2000, 49:85-92.
- [5] ANDERSEN S, HALVORSEN T G, PEDERSEN-BJERGAARD S, *et al.* Stereospecific determination of citalopram and desmethylcitalopram by capillary electrophoresis and liquid-phase microextraction [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2003, 33:263-273.
- [6] HO T S, PEDERSEN-BJERGAARD S, RASMUSSEN K E. Recovery enrichment and selectivity in liquid-phase microextraction comparison with conventional liquid-liquid extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 963:3-17.
- [7] PSILLAKIS E, KALOGERAKIS N. Hollow-fiber liquid-phase microextraction of phthalate esters from water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 999:145-153.
- [8] ZHU L Y, ZHU L, LEE H K. Liquid-liquid-liquid microextraction of nitrophenols with a hollow fiber membrane prior to capillary liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 924:407-414.
- [9] ZHU L Y, TAY C B, LEE H K. Liquid-liquid-liquid microextraction of aromatic amines from water samples combined with high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 963:231-237.
- [10] HALVORSEN T G, PEDERSEN-BJERGAARD S, RASMUSSEN K E. Liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis of citalopram, an antidepressant drug[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 201:87-93.
- [11] PSILLAKIS E, KALOGERAKIS N. Developments in liquid-phase microextraction [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(10):565-574.
- [12] HALVORSEN T G, PEDERSEN-BJERGAARD S, RASMUSSEN K E. Reduction of extraction times in liquid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography B*, 2001, 760:219-226.
- [13] BASHEER C, BALASUBRAMANIAN R, LEE H K. Determination of organic micropollutants in rainwater using hollow fiber membrane/liquid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1016:11-20.
- [14] HOU L, SHEN G, LEE H K. Automated hollow fiber-protected dynamic liquid-phase microextraction of pesticides for gas chromatography-mass spectrometric analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 985:107-116.
- [15] HOU L, LEE H K. Application of static and dynamic liquid-phase microextraction in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 976:77-385.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 7 页)

的必要保证。目前环境监测系统的计算机网络还不太完善,信息不够通畅,在一定程度上影响了环境信息的及时性,在时效性上也不能完全满足环境管理的要求。因此,应尽快建立先进、完善的计算机网络系统,增强环境信息的及时性,同时还应积极开发环境质量报告书多媒体制作系统,提高各级

环境监测站多媒体环境质量报告书的编制速度与制作水平,积极研究地理信息系统在环境质量综合分析中的应用,不断提高环境质量综合分析为环境管理服务的水平。

本栏目责任编辑 姚朝英