

· 工作经验 ·

连续流动 - 固相微萃取方法富集水中多环芳烃的探讨

武俐, 肖春艳, 邵超, 赵同谦

(河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 建立了连续流动 - 固相微萃取富集、气相色谱测定水中多环芳烃的方法, 探讨了流量和溶液体积对萃取效果的影响。方法在 $0 \mu\text{g/L} \sim 40 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 8 种多环芳烃的检出限为 $0.05 \mu\text{g/L} \sim 0.5 \mu\text{g/L}$, 样品测定的相对标准偏差 $< 7\%$, 加标回收率为 $87.0\% \sim 112\%$ 。

关键词: 多环芳烃; 固相微萃取; 连续流动; 水质

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2008)04-0068-02

Discussion on Continuous Aqueous Sample Flow-Solid Phase Micro Extraction for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water

WU Li, XIAO Chun-yan, TAI Chao, ZHAO Tong-qian

(College of Environmental Resources, Henan Technology and Industrial University, Jiaozuo, Henan 454000, China)

Abstract The method was established for polycyclic aromatic hydrocarbons determination by continuous aqueous sample flow-solid phase micro extraction/gas chromatography. The flow and solution volume on the effects of extraction were discussed. The good linear in the range from $0 \mu\text{g/L}$ to $40 \mu\text{g/L}$, the detection limits of 8 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons from $0.05 \mu\text{g/L}$ to $0.5 \mu\text{g/L}$, the relative standard deviation of samples $< 7\%$, the recoveries from 87.0% to 112% .

Key words Polycyclic aromatic hydrocarbons; Solid phase micro-extraction; Continuous aqueous sample flow; Water quality

固相微萃取 (SPME) 是在固相萃取 (SPE) 基础上发展起来的一种样品前处理技术^[1], 已应用于环境分析、医药、生物技术、食品检测等众多领域^[2-5]。SPME 常用的萃取方法有两种, 即浸入式直接固相微萃取和顶空式固相微萃取。今采用 SPME 方法, 使用自制的连续流动系统在线富集水样中的 8 种多环芳烃 (PAHs), 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 美国 Agilent 公司; 固相微萃取手柄; 自制连续流动系统, 包括铜制三通、聚四氟乙烯管路 (内径 3 mm)、铁架台、恒流泵等。萘、亚二氢萘、二氢萘、芴、菲、蒽、荧蒽、芘标准溶液, 美国 Supelco 公司; 所用试剂未加说明均为分析纯; 试验用水为 Millipore 超纯水。

1.2 色谱条件

升温程序: 初始温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 3 min 以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 15 min ; 进样口为无分流模式, 温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 分流阀在进样 0.5 min 后开启, 流量 15 mL/min ; 检测器温度 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 操作步骤

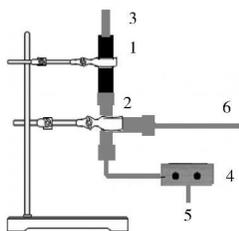
连续流动 - 固相微萃取装置及铜制三通分解放大示意图 1、图 2。将固相微萃取手柄插入铜制三通, 通过伸缩杆将萃取头伸出, 暴露在三通管内。一定体积的水样通过恒流泵从进水口进入三通管, 与固相微萃取纤维接触, 被测组分被萃取后经出水口流出, 进入气相色谱仪分析。试验均在如

收稿日期: 2007-12-05 修订日期: 2008-05-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30570276)

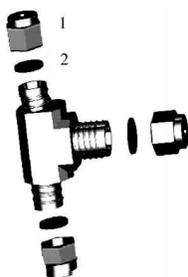
作者简介: 武俐 (1978-), 女, 河南焦作人, 硕士, 从事水污染控制研究。

下条件下进行: 水样体积 500 mL, 流量 6 mL/min, PAHs 质量浓度 40 $\mu\text{g/L}$, 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 萃取纤维。



1—萃取手柄; 2—铜制三通; 3—伸缩杆;
4—恒流泵; 5—进水口; 6—出水口。

图 1 连续流动 - 固相微萃取装置示意



1—螺帽; 2—硅胶垫。

图 2 铜制三通分解放大示意

2 结果与讨论

2.1 流量对萃取效率的影响

在溶液体积 50 mL, PAHs 质量浓度 40 $\mu\text{g/L}$ 条件下, 研究了恒流泵流量分别为 2 mL/min, 4 mL/min, 6 mL/min, 8 mL/min, 10 mL/min 时对萃取效率的影响, 结果表明 PAHs 的萃取效率随流量增加而降低。综合考虑时耗和萃取效果等因素, 该试验选择流量为 6 mL/min, 萃取效果最佳。

2.2 溶液体积对萃取效果的影响

在流量一定的条件下, 研究了溶液体积对萃取效果的影响, 结果表明溶液体积为 50 mL~500 mL 时, 萃取量随溶液体积的增加成线性增加, 相关系数 > 0.98 。因此, 对于质量浓度较低的样品, 可以通过增加溶液体积得到较高的灵敏度。

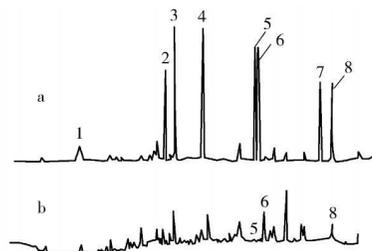
2.3 方法线性、精密度、检出限和定量下限

在该试验条件下, 8 种 PAHs 在 0 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数均 > 0.99 , 定量下限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~1 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$, 重复测定 5 次的相对标准偏差 $< 7\%$ 。

对比试验表明, 与常规的直接萃取法相比, 该方法的萃取效率相当, 且可以流动富集。

2.4 水样测定与加标回收试验

在该试验条件下测定某滨河湿地地区地表水样, 结果菲、葱、芘检出, 其中芘的质量浓度为 1.6 $\mu\text{g/L}$, 菲和葱的质量浓度低于定量下限。对实际样品作加标回收试验, 回收率为 87.0%~112%。PAHs 标准色谱峰与实际水样色谱峰见图 3。



1—萘; 2—亚二氢萘; 3—二氢萘; 4—芘;
5—菲; 6—葱; 7—荧蒽; 8—芘。

图 3 PAHs 标准色谱峰 (a) 与实际水样色谱峰 (b)

3 结论

采用连续流动 - 固相微萃取方法富集水样, 水样中的 PAHs 在自制的连续流动系统中与萃取纤维发生物质交换, 达到连续富集的目的, 然后采用气相色谱测定, 实际水样的测定结果表明该方法简便可行。

[参考文献]

- [1] BELARDI R G, PAULSZYN J The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns [J]. Water Pollution J Can, 1989 (24): 179-191.
- [2] 新茂霞. 固相微萃取技术及其在环境监测中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(5): 10-13.
- [3] BIANCHIEF, CARERIM, MUSCIMI, et al Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis [J]. Food Chemistry, 2007 (100): 1049-1053.
- [4] 陈明, 阴永光, 郇超, 等. 顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱联用快速测定环境水样中的硝基苯、苯和苯胺 [J]. 科学通报, 2006(51): 1359-1362.
- [5] 贾金平, 冯雪, 方能虎, 等. 活性炭纤维固相微萃取/气相色谱 - 质谱联用测定水中苯系物 [J]. 色谱, 2002, 20(1): 63-65.