

固相微萃取技术在估算多环芳烃的 辛醇-水分配系数中的应用*

王翊如¹, 王小如¹, Frank S C Lee²

(1. 厦门大学化学系 国家教育部材料与生命过程分析科学开放实验室, 福建 厦门 361005;

2. 香港浸会大学化学系, 香港)

摘要: 采用固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术分析了水中 11 种多环芳烃, 并获得其平衡时的分配系数。当固相微萃取纤维上涂渍的固定液被视为一种有机溶剂时, 根据萃取系统间线性的自由能关系, 建立了聚二甲基硅氧烷-水分配系数 (K_{sw}) 与正辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 间的关系式, 并将其应用于估算其它多环芳烃的未知的醇-水分配系数。所建立的方法简单、快速, 与 Leo 碎片法相比, 可以更精确地估算取代基位置不同的同分异构体的 K_{ow} 。

关键词: 气相色谱/质谱, 醇-水分配系数 (K_{ow}), 多环芳烃, 固相微萃取

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(1999)05-0424-03

1 前言

有机物理化学参数的估算一直是环境化学研究的热点课题之一, 而正辛醇-水分配系数 (K_{ow}) 在定量结构与活性相关(QSAR) 研究中是最有用的参数。有机物在环境中的行为, 诸如水溶性、毒性、土壤沉积物的吸附系数和生物富集因子均与 K_{ow} 有关^[1]。 K_{ow} 的估算方法主要有 Leo 碎片常数法、分子连接性指数估算法和溶剂回归方程估算法等。

固相微萃取技术是采用涂有高分子聚合物的纤维来萃取水中的有机待测物, 并巧妙地利用气相色谱汽化室的高温热解纤纤维上的有机待测物, 是一种快速、灵敏、无溶剂的萃取方式^[2]。当纤维上的高聚物膜层被视为一种有机溶剂时, 据溶剂化能线性相关理论可以建立高聚物-水萃取体系与正辛醇-水萃取体系之间的线性自由能关系, 再利用此回归方程估算有机待测物的醇-水分配系数。Dean^[3]曾采用涂有聚丙烯酸酯的固相微萃取纤维测定 6 种苯酚在聚丙烯酸酯-水萃取系统的分配系数, 并结合 6 种苯酚相应的 K_{ow} , 建立了聚丙烯酸酯-水与正辛醇-水分配体系的线性关系。

本工作采用涂有聚二甲基硅氧烷的纤维萃取水中的多环芳烃, 建立了聚二甲基硅氧烷-水与正辛醇-水分配体系的线性关系, 并对其它多环芳烃未知的 K_{ow} 进行了估算。

2 实验部分

2.1 实验试剂

11 种多环芳烃(萘、联苯、2, 3-二甲基萘、2, 6-二甲基萘、芴、菲、蒽、9, 10-二氢蒽、1-甲基菲、荧蒽和芘)标准样品购自 Alltech 公司。采用甲醇(AR)配制 2 g/L 的单个标准储备溶液, 再配成 10 mg/L 的混合溶液。取质量浓度为 10 mg/L 的混合溶液 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 以二次去离子水定容, 配成 10 μ g/L 的混合液。

2.2 实验仪器

固相微萃取装置购自 Supelco 公司, PDMS 型纤维上涂有 100 μ m 聚二甲基硅氧烷固定液。78-1 型磁力加热搅拌器由深圳国华制造。

气相色谱-离子阱质谱联用仪为 Finnigan 公司的 Varian 3400-Finnigan Mat 800。毛细管气相色谱柱为 DB-5, 30 m \times 0.25 mm i. d., 膜厚 0.25 μ m。汽化室的温度为 270 $^{\circ}$ C, 传输线的温度为 250 $^{\circ}$ C。色谱柱的升温程序为: 在 60 $^{\circ}$ C 下保持 3 min, 然后以 30 $^{\circ}$ C/m in 升至 120 $^{\circ}$ C, 再以 4 $^{\circ}$ C/m in 升至 220 $^{\circ}$ C, 最后以 30 $^{\circ}$ C/m in 升至 280 $^{\circ}$ C 并保持 10 min。

离子阱灯丝电流为 44 μ A, 多离子检测的质荷比为 128, 154, 156, 166, 178, 180, 192, 202。

2.3 实验步骤

在 40 mL 采样瓶中加入 38 mL 水样及磁转子后以磁力搅拌器最大的搅拌速度充分搅拌。将固相微萃取装置的针管穿过瓶盖上的硅橡胶后固定好装置, 推出针管内的纤维进入搅拌的水样中并开始计时。660 min 后将纤维收回针管, 并取出固相微萃取

* 收稿日期: 1998-10-05, 修回日期: 1998-12-02
通讯联系人: 王小如

装置准备进样。纤维在针管的保护下穿过气相色谱汽化室的硅橡胶垫片, 然后迅速推出纤维, 利用汽化室的高温热解析纤维上的有机待测物, 10 min 后取出纤维。

3 结果与讨论

3.1 平衡时间

由于纤维上的固定液膜较厚(100 μm), 因而 11 种多环芳烃平衡的时间比较长。分配系数越小的有机待测物, 平衡时间越短; 反之亦然。图 1 是纤维上有机待测物的吸附量与吸附时间的关系曲线图。低相对分子质量的萘在 20 min 后达到平衡; 联苯、2, 3-二甲基萘、2, 6-二甲基萘、芴、菲、蒽及 9, 10-二氢蒽在 200 min 内也达到了平衡; 根据曲线发展趋势, 1-甲基菲、荧蒽和芘在 600 min 前也能达到平衡。选择采样时间为 660 min, 计算平衡时多环芳烃在固定液与水相间的分配系数。

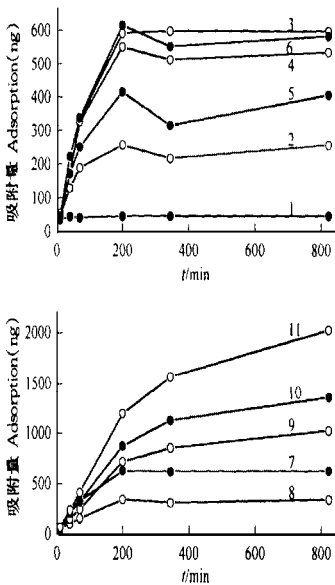


图 1 固相微萃取 11 种多环芳烃的吸附量-时间关系曲线图

Fig. 1 Adsorption vs time for 11 PAHs by solid-phase microextraction

1. 萘(naphthalene); 2. 联苯(biphenyl); 3. 2, 3-二甲基萘(naphthalene, 2, 3-dimethyl); 4. 2, 6-二甲基萘(naphthalene, 2, 6-dimethyl); 5. 芴(flourene); 6. 9, 10-二氢蒽(anthracene, 9, 10-dihydro); 7. 菲(phenanthrene); 8. 蒽(anthracene); 9. 1-甲基菲(phenanthrene, 1-methyl); 10. 芘(pyrene); 11. 荧蒽(fluoranthene)。

3.2 固定液-水的分配系数(K_{sw})

分配系数的定义是纯物质在两相间分配平衡时的浓度比值, 对于固相微萃取体系而言, 即是该物质在固定液中的质量浓度与在水相中的质量浓度的比值。可以表达为

$$K_{sw} = \frac{\rho_f}{\rho_w} = \frac{\frac{m_f}{V_f}}{\frac{\rho_0 V_w - m_f}{V_w}}$$

其中 K_{sw} 为某有机待测物在固定液与水中的分配系数, ρ_f 与 ρ_w 分别为该物质在固定液与水中平衡时的质量浓度, m_f 是该物质平衡时在固定液中的质量, V_f 和 V_w 分别为纤维上固定液的体积与水相的体积, ρ_0 为该物质在水相的初始质量浓度。 m_f 可以通过色谱峰面积计算获得, ρ_0 和 V_w 为已知条件, 分别为 10 μg/L 和 38 mL, 100 μm 纤维的固定液体积设为 6.9×10^{-4} mL。

11 种多环芳烃在聚二甲基硅氧烷-水相间的分配系数列于表 1, 分配系数的对数值范围为 3~ 5。

表 1 11 种 PAHs 的 $\log K_{sw}$ 和 $\log K_{ow}$

化合物 Compound	$\log K_{sw}$	RSD (%) (n = 4)	$\log K_{ow}$ in Ref[4]
萘 Naphthalene	3.04	1.8	3.35
联苯 Biphenyl	3.46	2.3	3.98
2, 3-二甲基萘 Naphthalene, 2, 3-dimethyl	3.64	2.3	—
2, 6-二甲基萘 Naphthalene, 2, 6-dimethyl	3.59	2.3	4.31
芴 Fluorene	3.65	2.2	4.18
菲 Phenanthrene	3.95	0.79	4.50
蒽 Anthracene	3.98	1.8	4.52
9, 10-二氢蒽 Anthracene, 9, 10-dihydro	3.82	1.1	4.25
1-甲基菲 Phenanthrene, 1-methyl	4.50	1.7	5.08
芘 Pyrene	4.69	1.7	5.00
荧蒽 Fluoranthene	4.61	2.0	5.20

3.3 溶剂化能的线性关系

由于在不同的萃取体系存在着溶剂化能的线性关系, 而固定液聚二甲基硅氧烷又可视作为一种有机溶剂, 因此可预见聚二甲基硅氧烷-水分配系数与正辛醇-水分配系数之间存在线性关系。在毒理学研究中, 有机物的毒性与 $\log K_{ow}$ 密切相关, 随着 $\log K_{ow}$ 值的增大, 有机物的毒性增强; 但是当 $\log K_{ow}$ 增大到一定值时, 随着 $\log K_{ow}$ 的增大, 低水溶性的化学物质的毒性将减弱^[1]。因此, 固相微萃取技术所测得的分配系数可以换算成辛醇-水分配系数, 用

于表征有机待测物的毒性。

在 Sangster^[4]索引的 600 种有机物的正辛醇-水分配系数中,除了 2,3-二甲基萘外,其余 10 种多环芳烃的正辛醇-水分配系数都可查到(见表 1)。聚二甲基硅氧烷-水分配系数与正辛醇-水分配系数的线性关系如图 2 所示,可用公式表达为

$$\log K_{sw} = 0.9318 \log K_{ow} - 0.2056 \quad (1)$$

$$r^2 = 0.9504$$

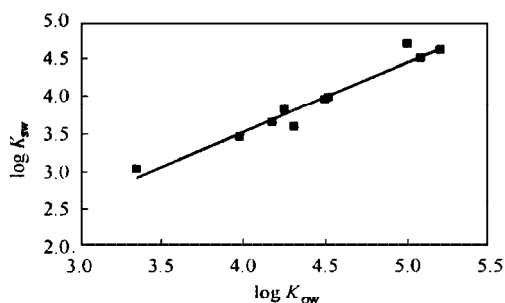


图 2 PAHs 的 $\log K_{sw}$ 和 $\log K_{ow}$ 的相关性

Fig. 2 Correlation of $\log K_{sw}$ and $\log K_{ow}$ of PAHs

3.4 多环芳烃醇-水分配系数的估算

根据聚二甲基硅氧烷-水分配系数与正辛醇-水分配系数之间建立的线性关系,可以采用固相微萃取技术测定某一有机物的分配系数,从而估算出该有机物的醇-水分配系数。例如,固相微萃取技术测定的 2,3-二甲基萘的聚二甲基硅氧烷-水分配系数

为 3.64, 据式(1)可以估算得到其醇-水分配系数为 4.13。同样,采用固相微萃取技术估算 2,6-二甲基萘的醇-水分配系数为 4.08。

2,3-二甲基萘与 2,6-二甲基萘的 K_{ow} 还可以用 Leo 碎片法来估算。Leo 碎片法公式^[1]为

$$\log K_{ow} = \text{碎片常数总和} + \text{结构因子} \quad (2)$$

已知萘的 $\log K_{ow} = 3.35$, 氢和甲基的碎片常数为 0.23 和 0.89, 则据式(2)可得 2,3-二甲基萘与 2,6-二甲基萘的 K_{ow} 为 4.67。

与文献[4]中 2,6-二甲基萘的实验值相比,固相微萃取技术估算得到的 K_{ow} 呈负偏差 5.3%, 而 Leo 碎片法估算 K_{ow} 呈正偏差 8.3%。虽然固相微萃取技术与 Leo 碎片法都可以估算待测物的醇-水分配系数,但是前者可以更精确地估算取代基位置不同的同分异构体的 K_{ow} 。

参 考 文 献

- 1 王连生. 环境化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1995, 121~256
- 2 Zhang Z Y, Yang M J, Pawliszyn J. Analytical Chemistry, 1994, 66(17): 844A-853A
- 3 Dean J R, Tomlinson W R, Makovskaya V et al. Analytical Chemistry, 1996, 68(1): 130-133
- 4 Sangster J. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 1989, 18(3): 1111-1230

Estimation of the Octanol-Water Partition Coefficients of PAHs by Solid-Phase Microextraction

Wang Yiru¹, Wang Xiaoru¹, Frank S C Lee²

(1. Department of Chemistry, The Research Laboratory of SEDC of Analytical Science for Material and Life Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Hong Kong, China)

Abstract: Eleven PAHs were analyzed by solid-phase microextraction-gas chromatography/ion trap detector and their partition coefficients were obtained at equilibrium. When the polymer coating of the fiber may be viewed as one kind of organic solvent, the linear free energy relationship between the polydimethylsiloxane-water partition coefficient (K_{sw}) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) was established by solid-phase microextraction, which was $\log K_{sw} = 0.9318 \log K_{ow} - 0.2056$ with good correlation coefficient 0.9504. The linear equation may be used to estimate the octanol-water partition coefficient of other PAHs and similar H acceptors compounds. Being compared with Leo's method which was based on the additive-constitutive nature of the partition coefficient, the solid-phase microextraction method may distinguish efficiently K_{ow} of the isomer.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry, the octanol-water partition coefficient, polycyclic aromatic hydrocarbons, solid-phase microextraction