

固相微萃取-气相色谱法测定水相中邻苯二甲酸二酯

刘振岭, 肖春华, 吴采樱, 韩惠敏

(武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072)

摘要 采用 m (聚硅氧烷(OV-1)): m (富勒烯聚二甲基硅氧烷(PSO-C₆₀))=4:1 的混合固定相自制萃取头, 利用顶空固相微萃取与气相色谱联用技术(HS-SPME-GC)分析了水中 5 种邻苯二甲酸二酯。考察了萃取温度、离子强度、吸附和热解吸时间等因素对该方法灵敏度的影响。结果表明该萃取头萃取选择性优于商用 PDMS 萃取头。方法的检出限为 0.331 ng/L~12.5 μg/L, 除邻苯二甲酸二正壬酯外, 相对标准偏差均在 12% 以下。

关键词 固相微萃取, 气相色谱法, 邻苯二甲酸二酯

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-8713(2000)06-0568-03

1 前言

固相微萃取(SPME)技术是 1990 年发展起来的样品预处理方法^[1], 具有设备简单、样品需要量少、灵敏、快速、简便等诸多优点^[2,3]。应用 SPME 对低沸点、易挥发有机物的萃取已有深入的研究, 而对高沸点、半挥发或难挥发有机物(多环芳烃、酞酸酯等)的研究刚刚起步。酞酸酯是一类常见的塑料增塑剂, 以邻苯二甲酸二正丁酯应用最为广泛, 但其有较强的致癌作用, 尽管可用毒性较小的邻苯二甲酸二辛酯代替, 也难免对人体健康产生危害。因而寻找一种合理的富集效率高的样品前处理技术十分必要。目前较好的方法是以氯仿等为溶剂从环境样品中萃取酞酸酯, 浓缩后, 再经气相色谱分析^[4]。虽结果良好, 但由于操作过程中使用大量有毒副作用的氯仿等有机溶剂, 对环境造成一定的污染, 因而不能推广应用。本文采用顶空固相微萃取-气相色谱分析(HS-SPME-GC), 研究了用 m (聚硅氧烷(OV-1)): m (富勒烯聚二甲基硅氧烷(PSO-C₆₀))=4:1 的混合固定相制成的萃取头对邻苯二甲酸二酯类化合物的吸附性能和温度、离子强度、萃取时间及热解吸时间对方法灵敏度的影响, 取得了满意的结果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

上海科创色谱公司 GC 900A 气相色谱仪(配有 FID 检测器); 北京信和诚科技发展公司 XH-1 纯氢发生器和 XA-1 无油空气泵; 日本岛津 C-R3A 数据

处理机; 加拿大 SUPELCO 公司固相微萃取装置(配有 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头); 22 mL 顶空瓶。

聚硅氧烷(OV-1, Ohio valley inc, USA); 富勒烯聚二甲基硅氧烷(PSO-C₆₀, 本实验室合成); 邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二正辛酯、甲醇和氯化钠为分析纯, 邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯和邻苯二甲酸二正壬酯为化学纯, 以上试剂均由上海试剂总厂提供; 用甲醇配制 5 种酯的质量浓度分别为 0.01 g/L 的混合贮备液, 再根据实验需要用二次蒸馏水稀释成相应的质量浓度。

2.2 实验方法

色谱条件: OV-1 毛细管柱, 15 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm, 汽化室温度 280 °C, 检测器温度 280 °C, 柱温 250 °C。萃取头在使用前插入汽化室在 250 °C 条件下老化 1 h。

HS-SPME 萃取方法: 将装有 10 mL 样品水溶液的顶空瓶放在恒温水槽中恒温一定时间后, 用 SPME 装置的外芯刺破带有聚四氟乙烯的瓶盖, 压下手柄上的卡尺, 使萃取头暴露在溶液上的顶空部位萃取一定时间后, 快速插入汽化室进行热解吸。

3 结果与讨论

3.1 萃取温度的选择

温度高有利于水相中邻苯二甲酸二酯的逸出, 使顶空气体中待测物的浓度增加。由于这 5 种酯的沸点相差很大, 温度低于 70 °C 时, 只有沸点相对低的邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯和邻

收稿日期 2000-01-21, 修回日期 2000-04-30

作者简介: 刘振岭(1963-), 男, 讲师, 武汉大学访问学者, 现在河南新乡医学院工作, 邮编: 453003, 电话: (0373) 4484498。

通讯联系人: 吴采樱, 教授, 博士生导师, 电话: (027) 87684244。

苯二甲酸二正己酯在顶空中被萃取头吸附,水浴温度为 90 ℃ 时,这 5 种物质均有良好的吸附。但温度太高,虽有利于高沸点化合物蒸发,但也会降低样品在萃取头上的分配系数。另外,高温下酯类化合物有可能发生水解。因此选用萃取温度为 90 ℃。

3.2 萃取时间的确定

SPME 过程是一个逐渐达到平衡的过程,萃取的平衡时间与搅拌速度、固定相的膜厚以及待测物的分配常数、扩散系数、萃取温度有关。高沸点化合物比低沸点化合物需要更长的分析时间。在萃取温度为 90 ℃ 时,不同的萃取时间与所得到的各酯的峰面积关系见图 1-a。邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸二正戊酯平衡时间约 60 min,其他酯的平衡时间超过 200 min。1997 年 Af^[5] 提出在非平衡体系中,纤维上待测物的含量在一定条件下也能正比于

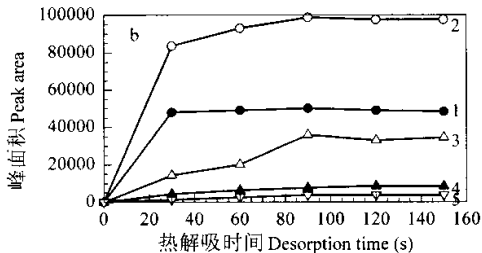
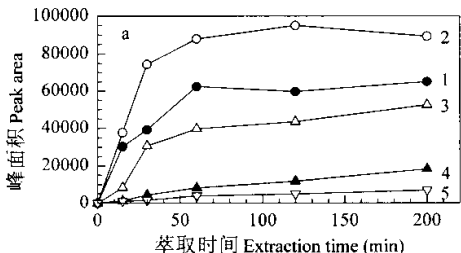


图 1 萃取时间曲线(a)及热解吸时间曲线(b)

Fig.1 SPME extraction rate profile (a) and desorption profile (b)

萃取头(extraction head)OV-1/PSO-C₆₀ 萃取温度(extraction temperature)90 ℃。

1. 邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate); 2. 邻苯二甲酸二正戊酯(dipentyl phthalate); 3. 邻苯二甲酸二正己酯(dihexyl phthalate); 4. 邻苯二甲酸二正辛酯(dioctyl phthalate); 5. 邻苯二甲酸二正壬酯(dinonyl phthalate)。

3.4 离子强度的影响

本研究通过对比无盐溶液与质量分数为 25% (饱和)的 NaCl 溶液的分析结果,了解离子强度对萃取待测物的影响作用,结果见图 2。由图 2 可知,NaCl 的加入使溶液离子强度提高,改变了待测物在液相与气相中的分配系数,提高了酞酸酯在气相中的浓度,从而使高分子涂层对待测物的吸附量增加。但不同物质影响效果不尽相同。

3.5 检测限与相对标准偏差

在特定的实验条件下,萃取头上待测物的含量与其水相中的浓度呈线性关系^[6]。用贮备液配制不同质量浓度(1 ng/L~10 mg/L)混合酯的系列饱和 NaCl 水溶液进行固相微萃取和 GC 测定,确定了邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二正壬酯的线性范围及最低检测限,并对 100 μg/L 溶液进行精密测定实验。它们的线性范围分别

其在水相的初始浓度,可进行定量分析。为此,我们最终选定萃取时间为 60 min(见图 1-a)。

3.3 热解吸时间的选择

水浴温度控制在 90 ℃,萃取时间为 60 min,热解吸时间分别设定为 30 s,60 s,90 s,120 s,150 s。在色谱进样器中进行热解吸时,由于高温(280 ℃)下萃取物的分配系数下降,涂层对待测物的保留很快消失。同时,气相色谱汽化室中载气气流也可使解吸加快。在同一温度下,待测物解吸的完全与否与解吸时间直接相关,解吸不完全不仅会影响方法的灵敏性,而且会污染后续样品。由图 1-b 可知,解吸 90 s 即可完全解吸,且将该萃取头进行第 2 次热解吸时未见样品峰出现。所以对于邻苯二甲酸二酯的解吸时间以 90 s 为宜。

为:1 ng/L~1 mg/L,10 ng/L~0.5 mg/L,10 ng/L~0.1 mg/L,10 μg/L~1 mg/L 和 100 μg/L~10 mg/L;线性相关系数分别为:0.995 8,0.998 3,0.999 1,0.984 7和0.981 2;检测限(S/N=3)分别为:0.331 ng/L,0.504 ng/L,2.03 ng/L,3.75 μg/L 和 12.5 μg/L;RSD(n=6)分别为:4.9%,3.2%,11.9%,7.2%和 24.3%。

3.6 与商用 PDMS 萃取头的比较

PDMS 萃取头是一种商品化的聚二甲基硅氧烷固相涂层,用于萃取水相中非极性和弱极性有机化合物^[7]。在相同的实验条件下,我们比较了两种萃取头的单位涂层体积对水相中酯类化合物的吸附量,结果为在 OV-1/PSO-C₆₀ 和 PDMS 萃取头上酯的萃取量的比值分别为:邻苯二甲酸二正丁酯 1.61,邻苯二甲酸二正戊酯 3.04,邻苯二甲酸二正己酯 5.25,邻苯二甲酸二正辛酯 7.08 和邻苯二甲酸二正壬酯 9.40。由此可知,OV-1/PSO-C₆₀ 对邻苯二甲

酸二酯的吸附量高于 PDMS,且随着化合物沸点的升高,两涂层对同一物质吸附量之比逐渐增加,体现出OV-1/PSO-C₆₀涂层对高沸点化合物的选择性优于 PDMS。

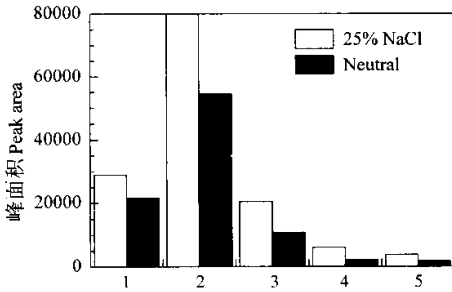


图 2 离子强度的影响

Fig.2 Effect of ionic strength of solution to matrix

1. 邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate);
2. 邻苯二甲酸二正戊酯(dipentyl phthalate);
3. 邻苯二甲酸二正己酯(dihexyl phthalate);
4. 邻苯二甲酸二正辛酯(dioctyl phthalate);
5. 邻苯二甲酸二正壬酯(dinonyl phthalate)

3.7 实际样品的测定

为了验证方法的实用价值,对商检部门提供的塑料制品的水浸取液中增塑剂(酞酸酯)的质量浓度进行了检测。取该样品 3.5 g,剪碎,用 100 mL 二次蒸馏水浸泡 3 h,用定性滤纸过滤,移取滤液 10 mL 于盛有 3 g 氯化钠的顶空瓶中,快速封闭。按上述实验条件对浸取液作 HS-SPME-GC 分析,测得该浸取液中邻苯二甲酸二辛酯的质量浓度为 83.78 μg/L。图 3 为样品浸取液的 HS-SPME-GC 谱图。

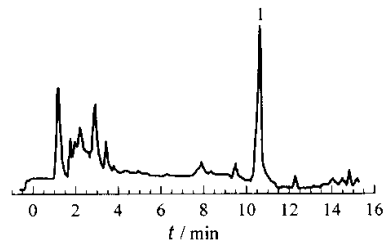


图 3 固相微萃取塑料浸取液的气相色谱图

Fig.3 Gas chromatogram of aqueous solution of a plastic sample by HS-SPME

1. 邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate)

参考文献:

- [1] Louch D, Motlagh S, Pawliszyn J. Anal Chem, 1992, 64 :1 187-1 199
- [2] Djozan D, Assadi Y. Chromatographia, 1997 45 :183-189
- [3] Zhang Z Y, Yang M J, Pawliszyn J. Anal Chem, 1994 66 844-849
- [4] JIN Zhao-hui, HUANG Guo-lan, LI Hong-liang et al (金朝晖, 黄国兰, 李红亮, 等). Environmental Science (环境科学), 1998, 19(1) 30-33
- [5] Ai J. Anal Chem, 1997 69 :1 230-1 237
- [6] WANG Yi-ru, WANG Xiao-ru(王翊如, 王小如), Frank S C Lee. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999 20(5) 699-703
- [7] HU Kong-cheng, XING Gui-qin, LIANG Han-chang (胡孔诚, 邢桂芹, 梁汉昌). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 1999, 17(2) :171-174

Determination of Phthalic Diesters in Water by Solid Phase Microextraction-Capillary Gas Chromatography

LIU Zhen-ling, XIAO Chun-hua, WU Cai-ying, HAN Hui-min

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The solid phase microextraction(SPME) has the advantages of high efficiency, high sensitivity, simple operation and solvent free operation for analyzing environmental samples. An optical fiber coated with mixed stationary phase of polysiloxane and polymeric fullerene(in ratio of 4:1) was used to extract 5 phthalic diesters by HS-SPME-GC. The operating conditions of SPME such as the extraction temperature, ionic strength of solution, adsorption time and desorption time have been studied. It was compared with commercial polymer coating PDMS fiber through headspace SPME combined with GC. The results indicated that OV-1/PSO-C₆₀ was better than PDMS in extracting high boiling point and semi-volatile phthalic diesters. For phthalic diesters, the detection limits were in the range of 0.331 ng/L-12.5 μg/L, and relative standard deviations were below 12% except for dinonyl phthalate.

Key words: solid phase microextraction; gas chromatography; phthalic diester