

自制聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯固相微萃取膜 富集水样中邻苯二甲酸酯类化合物^{*}

李碧芳, 胡玉玲, 赖丛芳, 李攻科
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用湿法制膜技术制备了聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯 (PDMS/DVB) 新型固相微萃取膜, 以扫描电镜、红外光谱和热重分析等手段对自制膜的性能进行表征。考察了吸附条件、解吸条件的影响, 用于珠江水和湖水中的邻苯二甲酸酯类化合物的分离富集。珠江水样检出 3 种邻苯二甲酸酯类化合物, 湖水样检出 5 种邻苯二甲酸酯类化合物, 含量在 41.17~119.49 $\mu\text{g/L}$ 之间, 回收率 79.6%~112.4%, RSD 12.5%~23.8%。与固相微萃取纤维相比, 固相微萃取膜制作成本低、使用方便、吸附容量大, 是一种有发展前景的样品前处理新技术。

关键词: 固相微萃取膜; 聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯; 富集; 邻苯二甲酸酯

中图分类号: O652.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 06-0121-04

固相微萃取 (solid phase micro extraction, SPME) 是 Pawliszyn 研究小组于 1989 年首次提出的一种无溶剂化样品前处理新技术^[1], 它集采样、萃取、浓缩和进样于一体, 简单快速, 可方便实现与气相色谱或高效液相色谱的联用, 目前已在分析化学领域得到广泛应用^[2,3]。SPME 的常规形式是在石英纤维表面涂渍不同的固定液或吸附材料, 选择性地富集痕量有机物, 但存在以下缺点: 石英纤维使用过程中极易折断; 对复杂基体样品萃取时, 易造成涂层污染; 纤维表面积较小, 吸附容量有限; 涂层种类不多, 限制了其应用范围; 商品化 SPME 纤维价格昂贵, 不易实现大众化和普及化。

固相微萃取膜是将固相微萃取涂层材料均匀涂敷于底材上, 将针形的萃取涂层发展成膜状的萃取涂层。这种膜状涂层萃取原理与 SPME 相同, 但可通过增大膜面积增加吸附容量, 不需要专门设备, 操作成本低, 膜可以一次性使用, 避免涂层污染带来的分析误差。目前固相微萃取膜在国内外研究很少。杨瑞琴等^[4,5]用酰胺类化合物和气相色谱固定液制备了一种新型固相微萃取膜, 用于尿液中的吗啡、血液中的敌敌畏以及沙土中的炸药 TNT 的萃取。Pawliszyn 等^[6]采用 PDMS 固相微萃取膜富集水溶液中多环芳烃, 实验结果表明该技术有很好的应用前景。

本文采用湿法制膜技术制备了 PDMS/DVB 新型固相微萃取膜, 通过扫描电镜、红外光谱和热重分

析方法对膜的性能进行表征, 应用于水样中邻苯二甲酸酯类化合物的分离富集, 取得较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要试剂

邻苯二甲酸酯类化合物标准样品 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 甲醇溶液, 包括邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) (国家环保总局标准样品研究所提供)。聚二甲基硅氧烷 (PDMS, Aldrich, USA), 二乙烯基苯 (DVB, MERCK, Germany), 过氧苯甲酰 (BPO, AR, 广州化学试剂厂), 重结晶后使用。

1.2 仪器与操作条件

GCMS-QP2010 (SHIMADZU, Japan), 配备 Shimadzu GCMS Solution 工作站, DB-17 MS 色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)。色谱条件: 采用程序升温, 初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 以 20 $^{\circ}\text{C/min}$ 升温到 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。载气为高纯氮气, 流速 1.0 mL/min, 进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 不分流进样。质谱条件: 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 采用选择性离子流检测, 以峰面积定量。

XL 30 扫描电子显微镜 (飞利浦电子光学有限公司, 荷兰); NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪

* 收稿日期: 2004-09-02

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (031586)

作者简介: 李碧芳 (1978 年生), 女, 硕士; 通讯联系人: 李攻科, 博士生导师; E-mail: cesgkl@zsu.edu.cn

(Bruker 公司, 德国); TG-209 热失重分析仪 (Netzsch 公司, 德国); SZQ 湿法制膜器 (槽深 50 μm , 上海现代环境工程技术有限公司)。

1.3 PDMS/DVB 固相微萃取膜的制备与萃取过程

称取一定量的 DVB、BPO 和 PDMS, 用 CH_2Cl_2 把 3 种混合物调到一定的黏度, 用 50 μm 规格的制膜器在铝膜上拉成薄膜。 CH_2Cl_2 挥发后在室温下真空干燥 8 h, 然后在烘箱中进行交联反应和老化。

剪取一定大小的膜, 先用纯乙腈浸泡 30 min 进行活化。然后把萃取膜放入样品溶液中, 在室温下用超声波振荡萃取一定时间, 取出萃取膜, 置入 5 mL 小试管中, 加入 1 mL 乙腈, 在超声波作用下解吸一定时间, 用 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 PDMS/DVB 膜的制备和性能表征

研究了 PDMS 和 DVB 不同质量比和反应温度对膜萃取性能的影响, 当 PDMS 与 DVB 的质量比为 2:1, 加入 0.5% 的 BPO, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合反应所制得的膜对 5 种邻苯二甲酸酯类化合物有较好的萃取效果。

采用扫描电镜观察自制 PDMS/DVB 膜 (图 1)。在 1 500 放大倍数下可见涂层表面均匀, 无裂痕。测定膜的实际厚度为 30 μm , 这是由于膜表面有机溶剂挥发和老化过程中膜收缩使实际厚度小于制膜器的槽深。

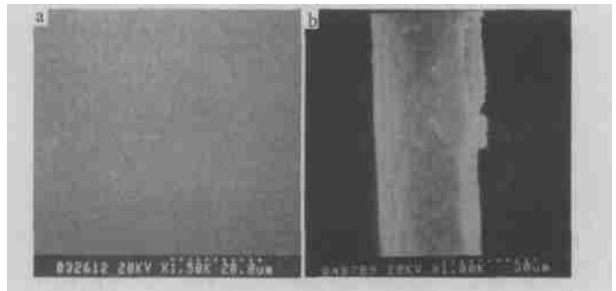


图 1 PDMS/DVB 的扫描电镜图

Fig 1 Scanning electron micrographs (SEM) of PDMS/BVB membrane
a: 表面结构图; b: 截面图

图 2 为 PDMS/DVB 膜的红外光谱图。由图 2 可知, 3 100~3 000 cm^{-1} 及 1 650~1 450 cm^{-1} 两个区域的苯环特征吸收峰同时存在, 在 1 100~1 000 cm^{-1} 区上出现的强度大而且宽的吸收峰为 PDMS 中 Si—O 键的伸缩振动峰。在 1 680~1 620 cm^{-1} 区未出现烯烃 C=C 的伸缩振动吸收峰, 表明聚合反应基本完全。

采用热重分析法测定 PDMS/DVB 膜的热稳定

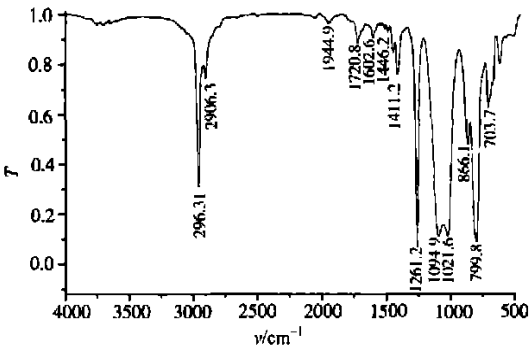


图 2 PDMS/DVB 膜的傅里叶变换红外光谱图
Fig 2 FTIR spectrum of PDMS/BVB membrane

性, 见图 3。PDMS/DVB 涂层在 335 $^{\circ}\text{C}$ 才开始失重, 表明膜的热稳定性良好。从一阶导数曲线中看出, 此涂层由两个物质组成, 根据失重比例计算出二者混合质量比为 2:1, 与制备膜时所加入的 PDMS/BVB 比例一致, 表明聚合反应均匀。

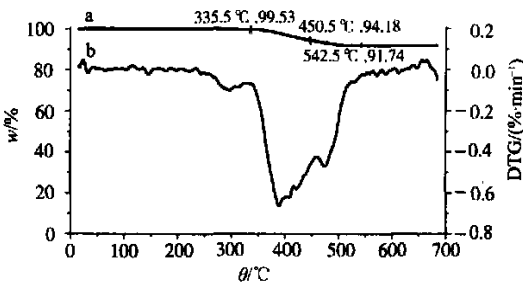


图 3 PDMS/DVB 涂层热重分析图

Fig 3 Thermogravimetric (TG) analysis of PDMS/BVB membrane

a: 失重曲线, b: 失重曲线的一阶导数图

2.2 吸附条件的优化

研究了膜面积对邻苯二甲酸酯类化合物萃取效率的影响, 随膜面积增加, 萃取效率明显增加。实际应用中可以根据需要剪取不同大小的膜, 以满足不同灵敏度的要求。而商品化 SPME 纤维比表面积有限, 限制了其萃取容量。

剪取 1 cm×1 cm 的 PDMS/DVB 膜, 考察萃取时间对邻苯二甲酸酯类化合物萃取效率的影响 (表 1)。

表 1 萃取时间对萃取效率的影响

Tab 1 Influence of extraction time on extraction efficiency

萃取时间 min	相对峰面积/%				
	DMP	DEP	DBP	DEHP	DOP
10	69.93	75.80	33.93	17.59	14.10
30	65.52	100.0	100.0	53.08	45.35
60	100.0	78.83	83.88	35.64	22.71
120	32.63	27.63	18.51	100.0	100.0

由表 1 可知, DEP 和 DBP 在 30 min 达到最大萃取效率, DMP 在 60 min 达到最大萃取效率, 而 DEHP 和 DOP 在 120 min 内仍未达到萃取平衡。随着萃取时间的增加, DMP、DEP 和 DBP 的峰面积开始下降。这是由于其它溶质的竞争吸附作用使萃取量减少。综合考虑分析速度和方法灵敏度, 选择 30 min 为萃取时间。

2.3 解吸条件的优化

采用超声波解吸, 研究了解吸效率与解吸时间的关系, 5 min 内 5 种邻苯二甲酸酯类化合物达到最大解吸效率, 一次解吸率均大于 85%, 表明膜上邻苯二甲酸酯类化合物的残留量较低, 可以提供相对准确的分析结果。且由于固相微萃取膜的制作成本低廉, 可一次性使用, 避免了膜污染带来的样品交叉污染和萃取效率下降。

2.4 线性范围、检出限及精密度

在优化的实验条件下, 在 25~4 000 μg/L 范围内配制 5 种邻苯二甲酸酯类化合物溶液, 考察方法的线性范围, 结果列于表 2。从表 2 可知, 标准曲线回归系数在 0.992 以上, 检出限在 11.35 μg/L~23.42 μg/L 之间, 适合于定量分析的要求。

2.5 实际样品分析

将建立的方法用于珠江水和中山大学东湖水的

表 2 方法的线性范围、相对标准偏差和检出限

Tab 2 The linearity, relative standard deviation (RSD) and detection limits				
测定物质	线性范围 (μg·L ⁻¹)	相关系数	RSD/% (n=6)	检出限 (μg·L ⁻¹)
DMP	25~1000	0.9942	10.7	11.35
DEP	25~1000	0.9989	11.2	13.68
DBP	50~1000	0.9994	18.1	23.42
DEHP	50~1000	0.9917	17.8	22.93
DOP	25~1000	0.9980	16.5	21.86

分析。剪取 1 cm×1 cm 的 PDMS/DVB 膜, 对 50 mL 珠江水和湖水超声萃取 30 min, 然后用 1 mL 的乙腈解吸 5 min, 采用 GC/MS 分析, 结果见表 3。珠江水样检出 3 种邻苯二甲酸酯类化合物, 湖水样检出 5 种邻苯二甲酸酯类化合物, 含量在 41.17 μg/L~119.49 μg/L 之间, 回收率为 79.6%~112.4%, RSD 为 12.5%~23.8%, 方法快速、简便。

3 结 论

采用湿法制膜技术制备得到表面均匀、热稳定性高的 PDMS/DVB 固相微萃取膜, 用于环境水样中邻苯二甲酸酯类化合物的分离富集, 进行实际水样的分析, 结果令人满意。

表 3 实际水样分析结果¹⁾

Tab 3 Determination of water samples in Zhujiang River and East Lake in Sun Yat-sen University

测定物质	江 水				湖 水			
	实际含量 (μg·L ⁻¹)	加标量 (μg·L ⁻¹)	回收率 %	RSD %	实际含量 (μg·L ⁻¹)	加标量 (μg·L ⁻¹)	回收率 %	RSD %
DMP	n d	50.00	82.5	15.9	57.83	60.00	112.4	13.3
DEP	n d	50.00	85.2	16.5	41.17	40.00	108.9	12.5
DBP	90.18	100.00	79.6	21.4	n q	100.00	86.5	16.6
DEHP	119.49	120.00	80.4	23.8	n q	100.00	90.3	15.2
DOP	71.09	80.00	82.7	20.6	n q	100.00	89.1	17.7

1) n=3, n d 为未检出, n q 为检出而不能定量

参考文献:

[1] ARITHER C, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal Chem, 1990, 62(19): 2145—2148.
[2] 陶敬奇,李攻科,王超英. 固相微萃取—高效液相色谱联用[J]. 分析测试学报,2001, 20(6): 80—84.
[3] 张莘民. 固相微萃取技术在我国环境化学分析中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(6): 57—

64.
[4] 杨瑞琴, 谢文林. 新型固相微萃取膜及其在分析沙土中梯恩梯的应用[J]. 分析科学学报, 2003, 19(5): 443—444.
[5] 杨瑞琴, 文平波. 新型固相微萃取膜及其应用[J]. 公安大学学报, 2003, 1(1): 9—11.
[6] BRUHEIM I, LIU X H, PAWLISZYN J. Thin film micro-extraction[J]. Anal Chem, 2003, 75(4): 1002—1010.

(下转第 127 页)

- [2] GARCIA D E LLASERA M P, BERNAL-GONZALEZ M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography [J] . Wat Res, 2001, 35(8): 1933—1940.
- [3] NUNES G S, RIBEIRO M L, POLESE L. Comparison of different clean-up procedures for the determination of N-methylcarbamate insecticides in vegetable matrices by highperformance liquid chromatography with UV detection [J] . J Chromatogr A, 1998, 795(1): 43—51.
- [4] ARTHUR C, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J] . Anal Chem, 1990, 62(19): 2145—2148.
- [5] GOU Y, PAWLISZYN J. In-tube solid-phase microextraction coupled to capillary LC for carbamate analysis in water sample [J] . Anal Chem, 2000, 72(13): 2774—2779.
- [6] GOU Y, EISERT R, PAWLISZYN J. Automated in-tube solid-phase microextraction-high performance liquid chromatography for carbamate pesticide analysis [J] . J Chromatogr A, 2000, 873(1): 137—147.

Determination of Carbamate Insecticides in Environmental Water by Solid phase Microextraction Coupled with High performance Liquid Chromatography

HU Yu ling, ZHONG Wei jian, LI Gong ke

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A method was developed for the determination of sevin, metocarb and furadam in environmental water by solid phase microextraction (SPME) coupled with high performance liquid chromatography (HPLC). The experimental conditions for SPME, such as extraction time, stirring rate of sample solution, desorption mode and desorption time were optimized. The optimal conditions were 40 min of extraction time, 1 100 r/min of stirring rate, 2 min of desorption time and static desorption mode. The method was used for the determination of trace carbamates in field water. The limits of detection for sevin, metocarb and furadam were 0.12 $\mu\text{g/L}$, 1.7 $\mu\text{g/L}$ and 0.45 $\mu\text{g/L}$, respectively, the relative standard deviations were 2.8% ~ 6.1% and the recoveries were 98.3% ~ 102%. The method is solvent free, fast, convenient, sensitive, and suitable for the determination of trace carbamates in environmental water.

Key words: solid phase microextraction; high performance liquid chromatography; coupling; carbamates

(上接第 123 页)

Preparation of Poly (Dimethylsiloxane) /Divinylbenzene Solid Phase Microextraction Membrane and its Application to Extraction of Phthalate Esters in Environmental Water Sample

LI Bi fang, HU Yu ling, LAI Cong fang, LI Gong ke

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A solid phase microextraction membrane with poly (dimethylsiloxane) /divinylbenzene (PDMS/DVB) coating was prepared for the extraction and concentration of phthalate esters in water sample. The coating was characterized by scanning electron microscopy, fourier transformation infrared spectrometry and thermogravimetry. The adsorption and desorption conditions were optimized. The proposed method was applied to the concentration of phthalate esters in the Pearl River and East Lake in Sun Yat sen University. The concentrations of phthalate esters were from 41.17 $\mu\text{g/L}$ to 119.49 $\mu\text{g/L}$. The recovery was from 79.6% to 112.4%, and the RSD was from 12.5% to 23.8%. The solid phase microextraction membrane has advantages of low cost, convenience and large adsorption capacity comparing with the SPME fiber. It is supposed as a potential method for sample preparation.

Key words: solid phase microextraction membrane; poly (dimethylsiloxane) /divinylbenzene; concentration; phthalate esters