

空气中苯系物在不同萃取头上的竞争吸附研究

杨宇川, 林涛, 辉永庆, 刘秀华

摘要: [目的] 探索并提高对空气中苯系物的快速定量检测能力。[方法] 采用多组分苯系物标准气体对萃取头的吸附情况和各种参数进行分析, 对固相微萃取技术应用于空气中苯系物的检测方法和竞争吸附行为进行研究。[结果] 萃取效率最高的萃取头为碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(CAR/PDMS); 沸点越高的苯系物在萃取头上的竞争力越强; 在 2~42.5 mg/m³ 浓度范围, 标准气体的吸附量随浓度呈一定的线性关系。[结论] 固相微萃取技术在空气中苯系物定量检测的应用过程中受多种因素影响, 各种苯系物在萃取头表面存在显著的竞争吸附效应, 使定量较为困难。

关键词: 苯系物; 固相微萃取; 竞争吸附

Study on Competitive Adsorption of BTEXs on the SPME Coat in Air YANG Yu-chuan, LIN Tao, HUI Yong-qing, LIU Xiu-hua (Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract: [Objective] To improve the capabilities of rapid quantitative detection for benzene homologues in air. [Methods] Adsorption analysis and evaluation of various parameters of solid-phase micro-extraction (SPME) technology on the extraction of multi-component standard benzene homologue gas (BTEXs) standard gas were investigated. The detection methods and mutual competitive adsorption behaviour of benzene homologues on SPME coat were studied. [Results] The most efficient SPME coat is CAR/PDMS. Benzene homologue with higher boiling point possesses higher competitiveness in the extraction of the coat. Adsorption of standard gas in range of 2~42.5 mg/m³ increases with the concentration linearly. [Conclusion] Application of SPME technology for determining benzene homologues in air was influenced by many factors. Competitive adsorption among components in BTEXs on the surface of extraction head makes more or less difficult for quantitative determination.

Key Words: standard benzene homologue gas(BTEXs); solid-phase micro-extraction (SPME); competitive adsorption

苯系物作为一类常见的挥发性有机污染物, 对人体健康具有较大危害, 因此, 研究并建立空气中苯系物的快速检测方法十分必要^[1-6]。固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)技术以固相萃取为基础发展而来^[7], 由于可以将被分析对象在短时间内浓缩在萃取纤维上并直接与色谱联用进行分析, 因此非常适用于污染物的快速定性定量检测。

SPME技术诞生至今, 在对挥发性和半挥发性有机物的检测上应用较为普遍^[8-9], 但用于空气中苯系物的检测研究较少^[10-12]; 一些研究主要集中在水体基质中苯系物的萃取^[1-6], 对空气中特别是多种苯系物共存情况时的竞争吸附行为研究甚少。有研究表明多种物质在萃取纤维上也存在普通吸附材料上常见的竞争吸附效应, 从而导致常用的标准曲线定量法可能无法反映实际样品组成情况^[13-15]。影响竞争吸附效应的因素很

多, 而SPME在应用过程中的步骤和参数选择也较多, 这都可能引起不同程度的吸附竞争。因此本研究拟对SPME用于检测空气中苯系物的方法进行研究, 通过采用多组分苯系物标准气体对萃取头的吸附情况和各种参数进行分析, 对被测空气中苯系物在SPME萃取头上的竞争吸附行为进行研究, 以探索确定相对较好的萃取参数。

1 材料与方法

1.1 仪器及材料

色谱仪[美国Agilent公司, 5890II型气相色谱仪, 毛细柱进样口, 氢火焰检测器(FID)]; 色谱柱[美国Agilent公司, 型号为HP-FFAP, 25m(长)×0.25mm(内径)×0.25μm(膜厚)]; 固相微萃取系统[美国Supelco公司, 包括手柄、专用导向器、专用隔垫、专用衬管等]; 萃取头(美国Supelco公司): 聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB)、聚乙二醇/二乙烯基苯(CW/DVB)、碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(CAR/PDMS)、二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)等; 混合苯系物标准气体(来自西南化工设计院), 浓度见表1。

[基金项目] 国防科技工业技术基础科研项目(编号: H112006A02)

[作者简介] 杨宇川(1979-), 男, 硕士, 助理研究员; 研究方向: 环境科学, 环境功能材料; E-mail: Loungo@tom.com

[作者单位] 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

表 1 混合苯系物标准气体组分

Table 1 Components in composited BTEXs standard gas

组分 Component	浓度 (mg/m ³) Concentration	分子量 Molecular mass	沸点 (°C) Boiling point
苯 (Benzene)	170	78	80.1
甲苯 (Toluene)	146	92	110.8
乙苯 (Ethylbenzene)	166	106	136
邻二甲苯 (O-xylene)	175	106	144
间二甲苯 (M-xylene)	171	106	139.3
对二甲苯 (P-xylene)	166	106	138.5
苯乙烯 (Styrene)	176	104	146.0

1.2 萃取头选取及竞争吸附效应实验方法

7 种苯系物混合标准气体充入 10L 气袋中, 用 5 种萃取头分别进行 10 min 吸附, 3 min 解吸, 解吸温度为各萃取头的推荐温度。色谱条件为: 不分流进样; 50℃ 保持 8 min, 20℃ /min 升温到 180℃ 保持 4 min; 高纯氮气柱流速 3 mL/min; 氢气流速 30 mL/min; 空气流速 300 mL/min; 检测器温度 250℃; 峰面积定量。

1.3 CAR/PDMS 萃取头吸附实验方法

1.3.1 不同吸附时间实验 将 7 种苯系物混合标准气体充入 10L 气袋中, 用 CAR/PDMS 萃取头分别进行 0.5、1、2、3、5、10、20、30 min 吸附, 3 min 解吸, 解吸温度为 300℃, 其余条件同“1.2”, 得到最优的吸附时间及其竞争吸附影响情况。

1.3.2 重复性实验 采用混合苯系物标准气体充入 10L 气袋中, 用 CAR/PDMS 萃取头进行 10 min 吸附, 3 min 解吸, 吸附温度为室温, 解吸温度为 300℃。进行 6 次实验, 计算得到相对标准偏差 (RSD)。

1.3.3 线性范围实验 采用混合苯系物标准气体, 配制质量浓度范围为 0.34~42.5 mg/m³ (以苯计, 下同) 的气体, 实验条件同“1.2”, 绘制数据曲线, 得到不同浓度下的竞争吸附情况。

2 结果

2.1 萃取头选取实验结果

图 1 可见, 不同萃取头对苯系物的萃取效率相差较大, 萃取效率最高的是 CAR/PDMS, 其次是 PDMS/DVB, 然后是 DVB/CAR/PDMS, 最弱的是 PDMS 和 CW/DVB (二者对不同苯系物的萃取效率略有差异)。与直接进样 0.2 mL 气体相比, CAR/PDMS 的浓缩效率高达 1000 倍以上。

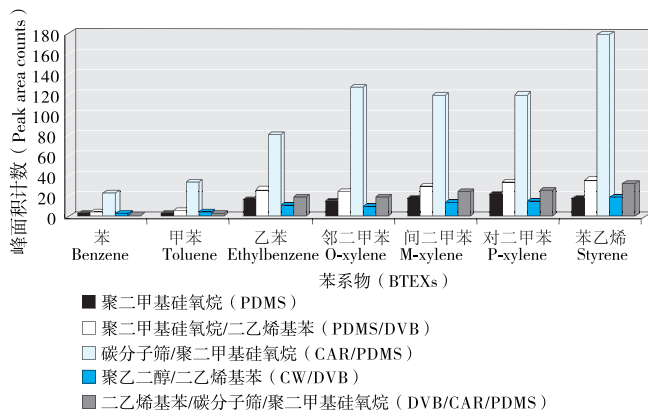


图 1 不同萃取头对苯系物的吸附量

Figure 1 Adsorptive capacity of different fiber coatings to BTEXs

2.2 竞争吸附效应实验结果

竞争吸附效应是影响多组分气体定量分析的重要因素。将直接进样所得到的气体组分质量浓度比与采用固相微萃取进样得到的气体组分质量浓度比进行比较, 结果见图 2。由图 2 可见, 在相同吸附时间条件下 (10 min), 利用 5 种萃取头进行萃取分析所得到的 7 种苯系物峰面积比例均不相同, 并明显区别于直接进样所得到的峰面积比例。直接进样得到的样品谱图中, 苯的峰面积比例明显较其他 6 种苯系物大, 比例约为 30%。而固相微萃取进样的结果表明, 苯的峰面积比例不足 10%; 乙苯的比例有所降低; 而沸点相对较高的苯乙烯则超过 20%; 其余几种苯系物的比例也有相应提高。从 5 种萃取头的吸附比例来看, 苯和甲苯在 CW/DVB 上受到的竞争吸附效应最小, 因而吸附比例在 5 种萃取头中均最高; 其次是 CAR/PDMS; 受竞争吸附效应影响最大的是 DVB/CAR/PDMS, 其苯的峰面积比例不足 1%。

综合萃取效率与竞争吸附效应的结果, 对于苯系物的萃取分析, 选取 CAR/PDMS 作为萃取头较为理想, 其次为 PDMS/DVB。

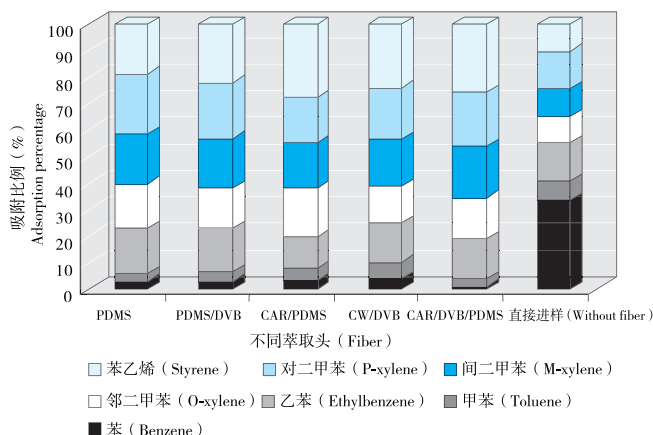


图 2 不同萃取头对苯系物吸附比例与直接进样的比较

Figure 2 Sorption property of different fiber coatings and fiber-free

2.3 CAR/PDMS 萃取头不同吸附时间实验结果

将不同吸附时间的实验结果绘制曲线图, 见图 3。由图 3 可见 7 种苯系物在 CAR/PDMS 萃取头上随吸附时间的变化, 相应的峰面积亦发生变化的情况。在 0.5~5 min 的吸附时间内, 7 种苯系物的峰面积随时间增加而呈线性增加, 此阶段内吸附时

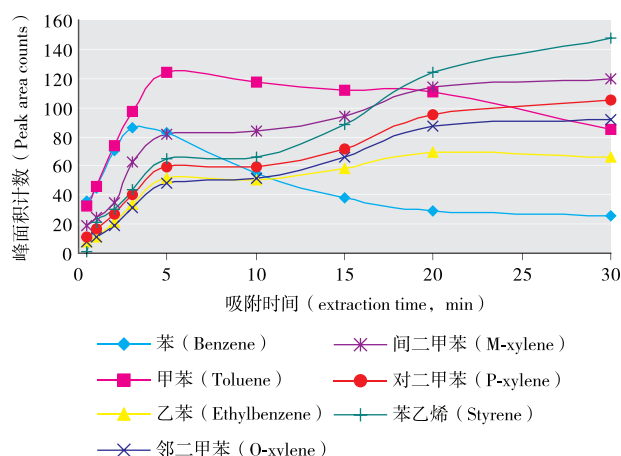


图 3 CAR/PDMS 萃取头不同吸附时间不同苯系物峰面积变化

Figure 3 Extraction time profiles for CAR/PDMS fiber

间对吸附量的影响很大。5~15 min 内, 各种苯系物的吸附量相对较为平衡; 而 15 min 以后, 苯和甲苯呈现明显的下降趋势。同时, 伴随 2 种小分子量物质吸附量的下降, 其余 5 种物质吸附量则表现出增大趋势。因此, 各种苯系列的竞争吸附效应随时间的增加表现明显; 苯的吸附效率下降, 而高沸点的物质吸附效率则显著提高。综合各种因素可以看出, 采取 5~10 min 作为苯系物萃取的吸附平衡时间较为合理。

2.4 CAR/PDMS 萃取头重复性实验结果

6 次平行实验的结果见表 2。由表 2 可见, 7 种苯系物在 CAR/PDMS 萃取头显示较好的重现性, RSD 均在 10% 以内, 除苯和甲苯外, 其余 5 种苯系物及总峰面积的 RSD 均在 5% 以内。而总峰面积的 RSD 仅为 2.91%, 比其中 6 种苯系物的 RSD 均要低。由于 RSD 均小于 10%, 只要保证吸附比例的相对恒定即可, 因此采用 CAR/PDMS 萃取头进行苯系物的固相微萃取-气相色谱定量分析是可行的。

表 2 苯系物在 CAR/PDMS 萃取头上的重复性实验结果

Table 2 Repeatability result of BTEXs for CAR/PDMS fiber

苯系物 BTEXs	峰面积计数 (Peak area counts)						标准 偏差 (SD)	平均 值 (AV)	相对标准偏差 (RSD, %)
	1	2	3	4	5	6			
苯 Benzene	18.9	23.1	21.6	19.4	21.2	21.4	1.41	20.93	6.73
甲苯 Toluene	10.6	11.7	12.4	9.83	10.2	10.7	0.88	10.91	8.08
乙苯 Ethylbenzene	61.7	63.5	62.7	67.0	65.1	66.3	1.91	64.38	2.96
邻二甲苯 O-xylene	104	106	106	116	113	111	4.31	109.33	3.94
间二甲苯 M-xylene	98.6	101	102	104	102	104	1.85	101.93	1.81
对二甲苯 P-xylene	90.8	90.9	90.6	101	99.7	99.2	4.63	95.37	4.86
苯乙烯 Styrene	253	229	234	260	253	242	11.10	245.17	4.53
总和 Amount	637.6	625.2	629.3	677.2	664.2	654.6	18.88	648.02	2.91

2.5 CAR/PDMS 萃取头对苯系物的线性适用范围

以峰面积与浓度关系绘制标准曲线, 如图 4。由图 4 可见,

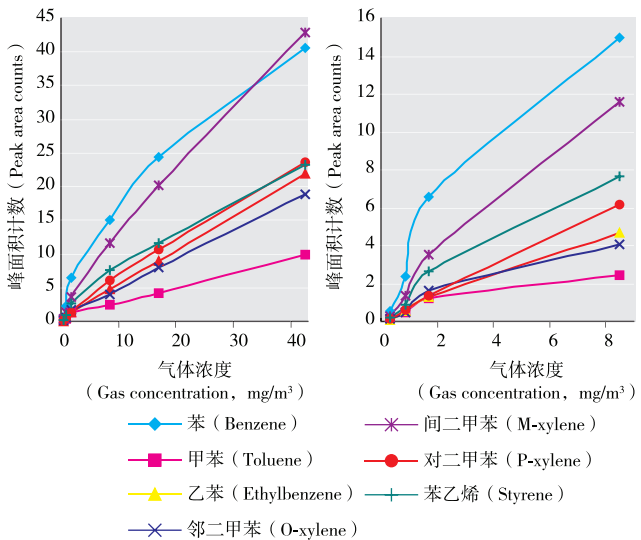


图 4 线性范围实验结果

Figure 4 Result of linear range

2~42.5 mg/m³ 浓度范围的苯系物标准气体的吸附量随浓度变化呈现一定的线性关系, 但在 2 mg/m³ 浓度以下的混合气体吸附量与浓度的线性关系不明显, 吸附量随浓度增大呈现快速上升趋势, 增至 2 mg/m³ 之后, 上升趋势趋缓。这说明固相微萃取方法适用于一定浓度范围内的混合气体分析, 浓度过低的混合气体不适用。

3 讨论

由竞争吸附效应实验结果可见, 在几种苯系物共存的情况下, 高沸点的苯系物对低沸点的苯和甲苯存在明显的竞争吸附效应, 从而使分析得到的样品结果与样品实际结果相差较大。从几种苯系物的比例分析可以看出, 沸点越高的苯系物在萃取头上的竞争能力越强, 其吸附比例提高越大。

由萃取头的重复性实验结果可见, 虽然每次吸附过程中各种苯系物的吸附量有所变化, 但总的吸附量 (7 种苯系物吸附量之和) 则相对保持恒定。这表明竞争吸附效应的存在虽然使每种苯系物吸附量在吸附时间、温度等条件略有变化的情况下会导致一定变化, 但由于萃取头的吸附能力基本保持不变, 因此, 总的吸附量变化要明显小于单种苯系物。所以, SPME 方法可能更适用于某一类的物质。

另外, 两种低沸点苯系物 (苯和甲苯) 峰面积的 RSD 均高于 5%, 并显著高于其余 5 种苯系物。一种原因是由于其峰面积绝对值相对较小, 吸附条件的微弱变化导致的吸附量变化更容易得到体现; 另一原因则可能是苯和甲苯作为低分子量、低沸点、更易挥发苯系物, 在操作过程中容易造成吸附量的变化。

结合 “2.3” 至 “2.5” 的研究结果可知, 由于气体在不同条件下吸附效率差别太大, 而外标曲线法所配制标准曲线的气体往往成分比较单一, 或组成比例与实际气体差别难以做到非常相近, 同时实际气体成分相对较为复杂, 因此, 标准气体的吸附效率和实际气体吸附效率相差较大。这种因素可能导致采用外标曲线法定量与实际结果偏差较大, 同时外标曲线存在一定的线性范围, 因此, 外标曲线法并不是一种针对固相微萃取很好的定量方法。

综合以上结果可以看出, 在对复杂组分气体进行固相微萃取方式吸附进样时, 不同苯系物在萃取头上的竞争吸附效应极大地影响到气体的萃取结果, 从而反应出吸附时间、浓度范围等各参数均受此影响, 也使气体的定量分析结果的不确定度显著增大, 造成外标曲线法定量结果可能根本无法反映出实际浓度, 甚至存在一个数量级以上的差异。

有部分研究者^[13-15]研究了影响气体在纤维表面吸附行为的因素, 物质极性是一个重要因素, 但在本研究中各种苯系物极性相差不大, 极性的影响可以忽略不计。目前研究者普遍认为分子量是主要影响因素, CHO 等^[14]认为影响气体之间竞争吸附效应的因素主要是分子量的差异, MURRAY^[15]研究了甲硫醇在 CAR/PDMS 的吸附行为, 也认为高分子量的物质在萃取纤维表面将逐渐地取代低分子量的物质。而本研究表明结合利用分子量和沸点的因素来解释竞争吸附效应是较好的一种方式。除此之外, 吸附时间的变化、待吸附物质的浓度、不同萃取头的差异都是影响竞争吸附效应的重要因素。

参考文献:

- [1] EZQUERRO Ó, ORTIZ G, PONS B, et al. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction[J]. J Chromatogr A, 2004, 1035(1): 17-22.
- [2] ARAMBARRI I, LASA M, GARCIA R, et al. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection[J]. J Chromatogr A, 2004, 1033(2): 193-203.
- [3] NARDI L. Determination of siloxane-water partition coefficients by capillary extraction-high-resolution gas chromatography study of aromatic solvents[J]. J Chromatogr A, 2003, 985(1/2): 39-45.
- [4] NARDI L. Guidelines for capillary extraction-capillary gas chromatography: preparation of extractors and analysis of aromatic compounds in water[J]. J Chromatogr A, 2003, 1017(1/2): 1-15.
- [5] FUSTINONI S, GIAMPICCOLO R, PULVIRENTI S, et al. Headspace solid-phase microextraction for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in urine[J]. J Chromatogr B, 1999, 723(1/2): 105-115.
- [6] MATISOVÁ E, MEDVED'OVÁ M, VRANIAKOVÁ J, et al. Optimisation of Solid-phase microextraction of volatiles[J]. J Chromatogr A, 2002, 960(1/2): 159-164.
- [7] 杨骥, 贾金平, 廖黎燕. 活性碳纤维在环境保护中的应用[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 273-276.
- [8] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal Chem, 1990, 62(24): 2145-2148.
- [9] 周珊, 康君行, 黄骏雄. 固相微萃取-气相色谱/质谱联用法测定饮用水中苯类化合物[J]. 环境化学, 2001, 20(2): 191-195.
- [10] 魏黎明, 李菊白, 欧庆瑜, 等. 固相微萃取法在环境监测中的应用[J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1667-1672.
- [11] 范毅, 冯钰琦, 达世禄. 固相微萃取与高效液相色谱联用技术的进展[J]. 色谱, 2001, 19(6): 497-502.
- [12] XIONG G, KOZIEL J A, PAWLISZYN J, et al. Air sampling of aromatic hydrocarbons in the presence of ozone by solid-phase microextraction[J]. J Chromatogr A, 2004, 1025(1): 57-62.
- [13] HABERHAUER-TROYER C, ROSENBERG E, GRASSERBAUER M. Evaluation of solid-phase microextraction for sampling of volatile organic sulfur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection[J]. J Chromatogr A, 1999, 848(1/2): 305-315.
- [14] CHO H J, BAEK K, LEE H H, et al. Competitive extraction of multi-component contaminants in water by carboxen-polydimethylsiloxane fiber during solid-phase microextraction[J]. J Chromatogr A, 2003, 988(2): 177-184.
- [15] MURRAY R A. Limitations to the use of solid-phase microextraction for quantitation of mixtures of volatile organic sulfur compounds[J]. Anal Chem, 2001, 73(7): 1646-1649.

(收稿日期: 2009-07-21)

(英文编审: 薛寿征; 编辑: 郭薇薇; 校对: 徐新春)

【精彩预告】

煤矿掘进工手部循环功能与血管内皮活性物质的关系

林立, 张璟, 邬堂春

为探讨手臂振动对手部循环功能的影响及其与血管内皮活性物质之间的关系, 华中科技大学公共卫生学院与济宁医学院公共卫生学院的研究人员, 选取煤矿男性井下掘进工 64 名作为研究对象, 按累积接振时间分为高暴露组、中暴露组和低暴露组, 并选 22 名非接振的健康人作为对照组, 对每组进行血管内皮物质和冷水负荷试验的测定, 分析二者之间的相关关系。结果显示, 3 个暴露组内皮素(ET)浓度、血栓素 B2(TXB2)浓度均明显高于对照组($P < 0.01$); 3 个暴露组一氧化氮(NO)浓度、6-酮前列腺素 F1 α (6-keto-PGF1 α)浓度均明显低于对照组($P < 0.01$)。试验前高暴露组皮肤温度明显低于对照组($P < 0.01$), 试验后 3 个暴露组在 5 min、10 min 及 30 min 的皮肤温度明显低于相同时间的对照组($P < 0.01$)。10 min 复温率异常人次、30 min 复温异常人次在对照组、低暴露组、中暴露组、高暴露组间差异有统计学意义($P < 0.01$), 且呈明显的剂量-效应关系。将各组血管内皮物质与 5 min 复温率、10 min 复温率进行相关分析, 可见复温率与 ET、TXB2 呈明显的正相关关系($P < 0.01$), 而与 NO、6-keto-PGF1 α 呈明显的负相关关系($P < 0.01$)。研究认为, 振动性血管内皮物质紊乱与手部复温情况具有一致性, 提示振动性血管功能紊乱可以作为振动性血管损伤的评价参考指标。

此文将于近期刊出, 敬请关注。