

多柱串联同时萃取水中不同极性污染物

(1.PromoChrom Technologies Ltd. 2.北京绿绵科技有限公司)

前言

饮用水和地表水中的污染物可按照他们的分子极性粗分为三类：低极性物质，中极性物质和高极性物质。其中，高极性物质又可分为酸性物质，碱性物质和中性物质(如：酰胺类物质)。对于不同类型的污染物，通常需要使用不同的萃取柱，一个样品往往要分几次处理。使用双柱串联(如：反相 C18 柱+离子交换柱)可以减少样品萃取的次数,但使用双柱串联的主要问题是比较容易造成柱堵塞,使得萃取速度下降,甚至萃取中断。

本文介绍一种新颖的多柱联用同时萃取水中不同极性的污染物方法。该方法利用 SPE-03 多通道固相萃取仪输液泵强吸力的特性,采用精确控制流速的负压上样,将样品吸入柱一(C18)。然后,再通过注射泵将样品注入柱二(石墨化碳黑)。使用这种方法,泵系统的压力不会因为使用双柱而增加,因而可以使用较高的流速而不堵塞。如有必要,柱二后可以再串联一根 SPE 柱。三柱联用产生的系统压力也只相当于常规的双柱串联。这种方法的另一个优点就是样品在进入仪器的泵和阀之前先经过柱一,因此无需过滤样品。此外,一些粘性较高的污染物(如:苯并芘)会被柱一捕获,不会造成仪器的交叉污染。

关键词: SPE-03 多通道固相萃取仪, 多柱串联, 水, 污染物

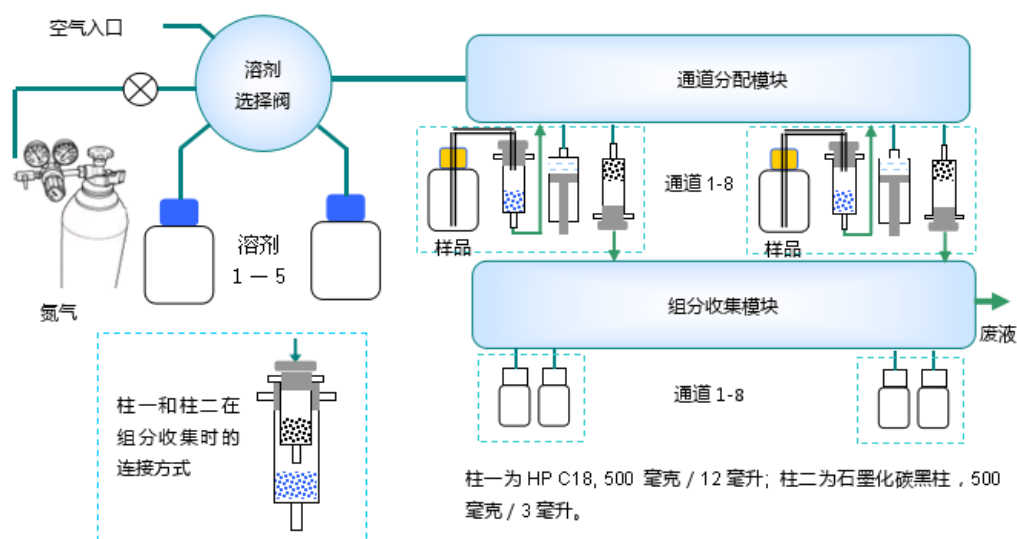
1、 SPE-03 实验方案

本实验选用目标分析物,有四种:

- 1) 菲
- 2) 甲基对硫磷
- 3) 咖啡因
- 4) 联苯胺

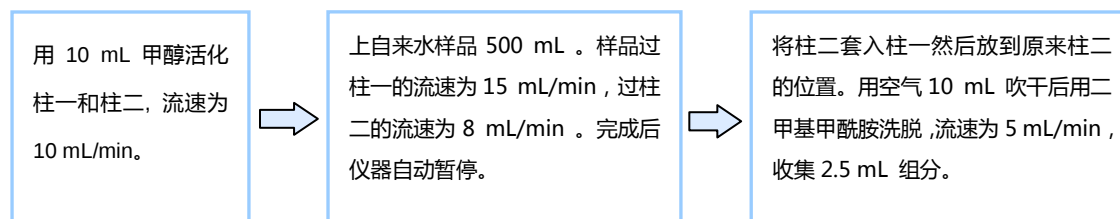
其中菲和甲基对硫磷属于低极性物质,咖啡因属于中极性物质,联苯胺属于高极性物质。

以下是 SPE-03 工作原理示意图和用于本项试验的设置：



本方案使用两种 SPE 柱。柱一为：PromoChrom HP C18，500 mg/12 mL，用于萃取菲和甲基对硫磷。柱二为：石墨化碳黑柱，500 mg/3 mL，用于萃取咖啡因和联苯胺。

处理步骤：



SPE-03 收集后的组分用 HPLC 分析，具体方法如下表所示：

行号	操作	流速	体积	注释
0	Rinse 1	10	10.0 (min)	用溶剂 1（甲醇）淋洗柱一和柱二
1	Add sam	8	500.0	上样品 500 mL
2	Pause	8(无用)	0.0(无用)	自动暂停，将柱二套入柱一然后放到原来柱二的位置，按 " 暂停 " 键，仪器继续运行。
3	Elute 2	8	10.0	用水清洗柱一和柱二
4	Blow air	10	10.0	用空气吹干柱一和柱二
5	Elute 3	6	0.1	将淋洗溶剂切换到溶剂 3（二甲基甲酰胺），收集 5mL 组分。
6	Collect 1	6	2.5	

2、HPLC 分析条件

仪器：Agilent 1100 四元泵+紫外检测器

流动：A 为 15 mM 醋酸胺水溶液， B 为乙腈

梯度洗脱：在 6 分钟内将 B 从 10% 匀速增加到 95%，保持 2.5 分钟后再降回 10%

分析柱：PCT-C18， 250mm×4.6mm， 5μm；

UV 波长：276 nm；

流速：1.5mL/min；

进样量：20μL。

3、结果与讨论

3.1 混标色谱图

图 1 为：菲、甲基对硫磷、咖啡因、联苯胺混标的液相色谱图，其中咖啡因的出峰时间为 4.21min，联苯胺的出峰时间为 5.62min，甲基对硫磷的出峰时间为 5.19min，菲的出峰时间为 8.14min。

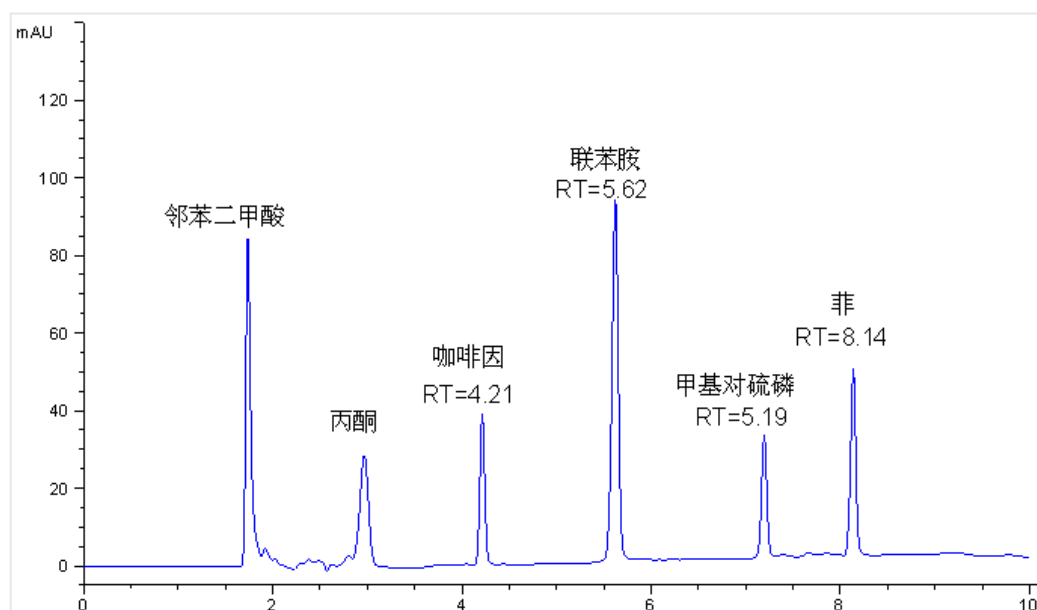


图 1 标准溶液的色谱图

标样浓度：咖啡因 2.5 ug/mL；联苯胺 5.0 μg/mL；甲基对硫磷 2.5 μg/mL；菲 2.5 μg/mL

3.2 石墨化碳黑柱的特性和条件优化

石墨化碳黑柱具有非常独特的吸附特性。除了具有 C18 等反相 SPE 柱的吸附能力外，它还可以吸附酸性和中性的极性分子。中性的极性分子（如：咖啡因和酰胺类）用 C18 离子交换柱都不能吸附，因此石墨化碳黑柱是这类分子的最佳选择。石墨化碳黑柱的一个缺点是对很多物质的吸附太强，要用较多的淋洗溶剂洗脱。解决这一问题的有效方法是将洗脱和上样品的方向倒反。使用反向洗脱，一般 2-5 mL 淋洗溶剂就足以洗脱全部被吸附的物质。一个例外是具有共轭大环结构的物质（如多环芳烃和某些植物色素），它们的吸附极强，即使用反向淋洗也很难洗脱。因此石墨化碳黑柱不适合多环芳烃的萃取。

本实验用 C18 柱先萃取水样品中的多环芳烃等底极性物质，只有 C18 柱无法吸附的物质才会到达石墨化碳黑柱。

3.3 添加回收率

在回收率试验中，将四种物质加入到 500 mL 自来水中，添加浓度为：咖啡因 10 ppb；联苯胺 20.0 ppb；甲基对硫磷 10 ppb；菲 10 ppb。为了防止水中的漂白剂分解联苯胺，水中先加入 20 mg 硫代硫酸钠，震荡 5 分钟。

四种物质中，咖啡因，甲基对硫磷和菲的回收率都在 95%以上，而联苯胺的回收率只有 18~20%。进一步的实验表明，甲基对硫磷和菲全部被 C18 柱萃取，咖啡因有 5~7%被 C18 柱萃取，其余被石墨化碳黑柱萃取，联苯胺在两根柱萃取萃取率相近，都是 10% 左右。联苯胺回收率低的主要原因是它的强离解性。

根据以往的研究，可以通过在水样中添加离子对试剂或使用具有阳离子交换功能的混合模式的萃取柱。

3.4 其它评价

在本方法中，使用双柱联用不会增加系统压力（或输送液体的阻力），因而具有非常出色抗堵塞能力。必要时也可以在萃取柱二的后面再串接一根萃取柱。

另外，样品先经过萃取柱一后才进入泵和阀，样品颗粒不会对仪器关键部件造成磨损或堵塞。对于一些粘性很强的物质（如苯并芘和多氯联苯），进入泵和阀后容易吸附在零件表面，造成交叉污染。通过使用这里使用的上样模式，可以避免这些物质跟泵和阀的接触。

通过使用反方向淋洗，使用 2.5 mL 溶剂就可以完全洗脱，可以省去后续的浓缩步骤。