

超声辅助离子液体分散液液微萃取水体中的四溴双酚 A

高占啟¹, 何欢², 王荟¹, 孙成² (1. 国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏省环境监测中心, 江苏南京 210036; 2. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏南京 210023)

摘要 建立了超声辅助离子液体分散液液微萃取-液相色谱分析水体中四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol-A, TBBP-A) 的方法, 并采用正交试验法对萃取参数进行了优化。所建立的方法检测限为 0.018 $\mu\text{g/L}$, 检测范围为 40 ~ 10⁵ $\mu\text{g/L}$, 相关系数为 0.998 9, RSD 为 7.9%。采用所建立的方法对实际水样进行测定, 未检测出四溴双酚 A, 实际水体加标回收率为 95.4%。该方法具有操作简便、环保、灵敏度高、准确、重现性好的特点, 适合水体中痕量 TBBP-A 的分析检测。

关键词 离子液体; 分散液液微萃取; 超声; 四溴双酚 A

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)34-101-03

Ultrasound-assisted Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Tetrabromobisphenol-A in Water
GAO Zhan-qi¹, HE Huan², WANG Hui¹ et al (1. State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Environment Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210036; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023)

Abstract A rapid and precise method was developed for the determination of Tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) in water based on ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction (US-IL-DLLME) coupled with high-performance liquid chromatography (HPLC). The key extraction parameters influencing extraction efficiency were investigated and optimized by orthogonal test. In the optimal conditions, the limits of detection was 0.018 $\mu\text{g/L}$. Good linearity was also observed in the range of 40 to 10⁵ $\mu\text{g/L}$ and correlation coefficient was 0.998 9. The relative standard deviation (RSD) was 7.9%. The proposed method was successfully applied for the analysis of TBBP-A in real water sample with good recovery (95.4%). Compared with the other previous method, the application of ultrasound in the proposed method could reduce the pretreatment time. In addition, the application of IL as the extraction solvent could reduce the amount of the organic solvent used in extraction. The proposed method could also provide comparable accuracy with other previous methods. The results showed that the developed method was rapid, sensitive, accurate and reproducible, and was suitable for the analysis of trace amount of TBBP-A in water.

Key words Ionic liquid; Dispersive liquid-liquid microextraction; Ultrasound; Tetrabromobisphenol-A

四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol-A, TBBP-A), 是一种广泛使用的溴代阻燃剂, 其大量生产和使用已对环境造成严重的污染。相关研究表明, TBBP-A 也是潜在的具有持久性、生物累积性和毒性的化合物。近年来研究结果表明, TBBP-A 很可能是一种新的 POPs 问题。

由于 TBBP-A 微溶于水, 水体中 TBBP-A 的含量通常比较低。但由于 TBBP-A 具有很强的持久性, 因此长期低水平的接触也会产生各种慢性及累积性的毒性, 对人类健康和环境产生较大危害。由于 TBBP-A 在水体中的浓度较低, 因此需要对水样进行富集等前处理。目前, 液液萃取 (Liquid-liquid extraction, LLE)^[1]、固相萃取 (Solid-phase extraction, SPE)^[2-3] 等传统前处理技术已广泛应用于水体中 TBBP-A 的提取富集。但传统的样品前处理方法普遍存在大量使用有机溶剂、处理时间长、操作步骤多、需要大体积水样等缺点。

近年来, 一些新的 TBBP-A 样品前处理技术发展迅速, 如固相微萃取法 (Solid-phase microextraction, SPME)^[4]、分散液液微萃取 (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)^[5-6] 等。其中, DLLME 技术克服了 LLE 的诸多缺点, 是一种集萃取、净化、浓缩于一体的新型样品前处理新技术, 具有操作简单、快速且回收率高和富集倍数高等特点。最初, DLLME 所用的萃取剂为具有挥发性的有机溶剂, 对环

境和操作人员都有一定的危害。离子液体 (Ionic liquid, IL) 作为一种“绿色”溶剂, 对有机物和金属离子都有着很好的萃取能力, 具有不易挥发性。将 IL 作为 DLLME 的萃取剂, 不仅能够有效减少传统萃取过程中因有机溶剂挥发而产生的一系列误差, 且不会对环境 and 操作人员产生危害。此外, 超声波萃取 (Ultrasound-assisted extraction, USAE) 可以加速目标成分进入溶剂, 促进提取的进行^[7]。DLLME 与 USAE 结合使用, 能在短时间内形成乳浊液, 萃取效率高。目前, US-IL-DLLME 已经应用于环境介质中农药^[8-10]、直链烷基苯磺酸盐^[11] 等的富集提取, 但尚未有 US-IL-DLLME 应用于水体中 TBBP-A 的富集提取的研究报道。

该研究建立了测定环境水体中 TBBP-A 的 US-IL-DLLME 法, 可实现对水体中痕量 TBBP-A 的有效萃取, 且所建立的方法简单、可靠、准确、快速、环保, 可广泛用于环境水体中痕量 TBBP-A 的检测。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂 安捷伦 (Agilent) 1200S 高效液相色谱仪 (Agilent Technologies, 美国); pH 计 (Mettler Toledo, 瑞士); 低速离心机 (安徽中科中佳, 中国); 超声仪 (南京先欧仪器制造股份有限公司, 中国)。

乙腈 (色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 甲醇 (色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 丙酮 (色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 离子液体: [BMIm]PF₆ (1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)、[HMIm]PF₆ (1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)、[OMIm]PF₆ (1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐); 四溴双酚 A 标准品 (Dr. Ehrenstorfer, 德国); Mini-Q 蒸馏水。

基金项目 江苏省环境监测基金项目 (1303, 1415)。

作者简介 高占啟 (1982 -), 女, 河南确山人, 工程师, 博士, 从事环境分析化学和污染生态化学研究。

收稿日期 2015-11-05

1.2 液相色谱条件 色谱柱:安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB C18, 5 μm , 4.6 \times 250 mm (Agilent Technologies, 美国); 液相色谱条件为流速: 0.8 ml/min, 甲醇: 水 = 85: 15; 检测波长为 280 nm; 进样量为 5 μl 。

1.3 试验方法 单因素优化工作量大且不能得出因素之间的相互影响关系。因此该研究将正交试验用于该试验中的条件优化, 然后采用极差分析和方差分析来确定具有显著性影响的萃取因素和各因素间的交互作用, 以确定最佳 US-IL-DLLME 分析条件。US-IL-DLLME 的试验步骤简述如下: 移取 5 ml 的 100 $\mu\text{g/L}$ 的四溴双酚 A 溶液置入 10 ml 的具塞离心管中, 加入一定量的离子液体萃取一定时间后, 离心, 取 20 μl 下层萃取液, 用甲醇稀释至 300 μl , 用于高效液相色谱仪分析。每一个条件下做 3 个水平组。

2 结果与分析

2.1 US-IL-DLLME 萃取条件优化

2.1.1 正交试验结果及极差和方差分析。 该研究通过正交试验方法对 US-IL-DLLME 萃取条件进行优化, 选取离心时间(A)、超声萃取时间(B)、pH(C)、萃取剂种类(D)、萃取剂

体积(E)、分散剂种类(F)和分散剂体积(G)7个因素, 每个因素设计3个水平。具体设置如下: 离心时间3个水平设为5、7和10 min; 超声萃取时间3个水平设为2、5和7 min; pH 3个水平设为2、7和12; 萃取剂种类设为 [BMIm]PF₆、[HMIm]PF₆和[OMIm]PF₆; 萃取剂体积3个水平设为50、100和150 μl ; 分散剂种类为甲醇、乙腈和丙酮; 分散剂体积3个水平设为100、150和200 μl 。正交试验设计及结果见表1, 取平均回收率值作为响应值。由试验结果可知, 采用不同的萃取剂及在各种不同组合的萃取条件下, TBBP-A 的回收率具有明显的差别, 变化范围介于 8.4% ~ 91.0% 之间, 表明不同的萃取条件对 TBBP-A 的萃取效果存在很大的差别。

为了判断出各因素对试验指标影响的主次, 采用极差分析和方差分析对数据进行分析。由极差分析试验结果(表2)可知, 萃取结果对不同试验因素的敏感程度从大到小分别为萃取剂种类、萃取剂体积、分散剂种类、pH、离心时间、超声萃取时间、分散剂体积。通过极差分析, 试验结果所呈现出来的极差趋势如图1所示。

表1 L₁₈(3⁷) 正交试验设计及结果

试验号	影响因素						回收率/%			
	A//min	B//min	C	D	E// μl	F	G// μl	平行组1	平行组2	平行组3
1	5	2	2	[BMIm]PF ₆	50	甲醇	100	91.0	90.1	91.0
2	5	5	7	[HMIm]PF ₆	100	乙腈	150	19.0	21.4	21.5
3	5	7	12	[OMIm]PF ₆	150	丙酮	200	12.5	12.7	14.1
4	5	2	2	[HMIm]PF ₆	150	乙腈	200	61.6	62.4	63.1
5	5	5	7	[OMIm]PF ₆	50	丙酮	100	8.7	9.4	9.4
6	5	7	12	[BMIm]PF ₆	100	甲醇	150	33.4	36.5	36.8
7	7	2	7	[BMIm]PF ₆	100	丙酮	200	36.9	38.2	38.9
8	7	5	12	[OMIm]PF ₆	150	甲醇	100	33.9	34.4	37.2
9	7	7	2	[HMIm]PF ₆	50	乙腈	150	8.4	8.6	8.6
10	7	2	12	[OMIm]PF ₆	100	乙腈	100	10.1	10.8	11.2
11	7	5	2	[BMIm]PF ₆	150	丙酮	150	68.4	76.3	45.4
12	7	7	7	[HMIm]PF ₆	50	甲醇	200	42.3	39.6	20.1
13	10	2	7	[OMIm]PF ₆	150	甲醇	150	40.2	41.7	43.7
14	10	5	12	[BMIm]PF ₆	50	乙腈	200	64.6	68.8	51.1
15	10	7	2	[HMIm]PF ₆	100	丙酮	100	12.0	15.4	15.7
16	10	2	12	[HMIm]PF ₆	50	丙酮	150	4.8	4.8	5.0
17	10	5	2	[OMIm]PF ₆	100	甲醇	200	16.4	17.3	17.3
18	10	7	7	[BMIm]PF ₆	150	乙腈	100	59.1	59.3	58.4

表2 极差分析结果

水平	离心时间	超声萃取时间	pH	萃取剂种类	萃取剂体积	分散剂种类	分散剂体积
1	41.4	41.4	44.2	60.4	36.8	43.5	36.5
2	38.3	36.8	34.9	29.7	22.7	38.0	30.6
3	27.1	28.6	27.7	16.7	47.4	25.3	40.0
极差	14.3	12.8	16.5	43.7	24.7	18.2	9.4
顺序	5	6	4	1	2	3	7

方差分析方法则可以定量分析各个因素对试验结果的影响程度, 确定具有显著性影响的试验因素。结果表明(表3), 萃取剂种类的 P 值 < 0.05 , 说明萃取剂种类对萃取效率有显著性。根据方差分析中 F 比大小可知, 因素对萃取效率的影响大小顺序为萃取剂种类、萃取剂体积、分散剂种类、

pH、离心时间、超声萃取时间、分散剂体积, 与极差分析结果一致。

2.1.2 萃取条件的选择。 离心能够很好地将水相和萃取相的两相分离开, 但是离心时间如果过长, 样品温度升高, 会增加离子液体在水中的溶解, 降低萃取效率。根据试验结果

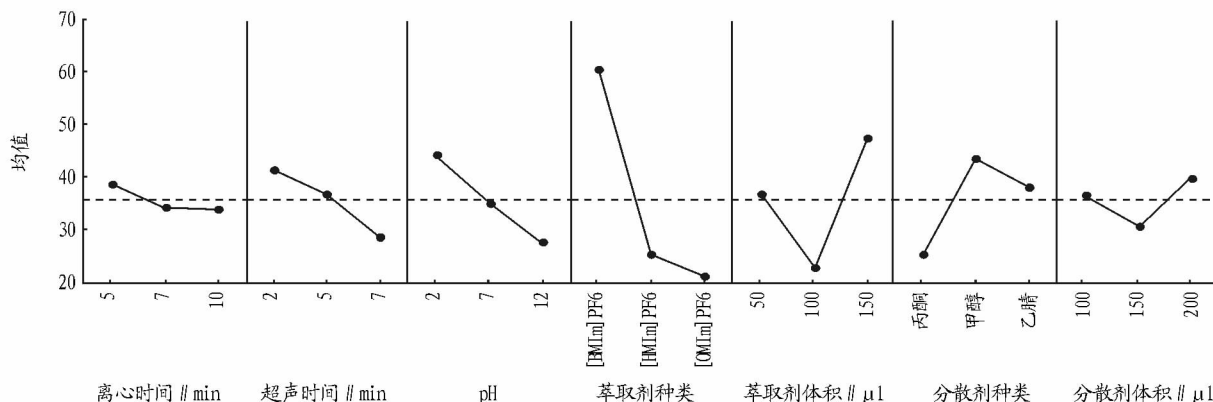


图1 极差分析正交试验结果的主效应

(图1),离心时间选择为5 min。

表3 影响因素的方差分析

因素	方差分析			显著性
	偏差平方和	自由度	F 比	
离心时间	681.9	2	0.43	
超声萃取时间	503.8	2	0.32	
pH	822.5	2	0.52	
萃取剂种类	6 017.6	2	3.78	*
萃取剂体积	1 820.9	2	1.14	
分散剂种类	1 049.7	2	0.66	
分散剂体积	254.1	2	0.16	
误差	11 150.45	14		

超声萃取能够加速目标物质从水相到萃取相的转移^[7]。但是超声萃取时间过长使得样品温度上升,从而降低萃取效率。根据试验结果(图1),选择2 min的超声萃取时间定为最优选择。

在选定的3种离子液体萃取剂当中,[HMIIm]PF₆与[OMIm]PF₆的粘稠度过高,而[BMIm]PF₆的粘稠度适中,且形成乳浊液的现象明显。通过正交试验及极差分析(图1),萃取剂为[BMIm]PF₆时,萃取效果最好。由方差分析结果(表3)可知,萃取剂的种类对萃取效率有显著影响,且影响效果最大,因此选择[BMIm]PF₆作为萃取剂。此外,方差结果(表3)表明在选定的萃取剂体积范围内,萃取剂体积对萃取效率无显著影响。为节省成本,选择[BMIm]PF₆的体积为50 μl。

离子液体[BMIm]PF₆本身呈弱酸性,碱性条件下,[BMIm]PF₆在水中的溶解度增加,降低萃取效率。此外,四溴双酚A属于酸性化合物,在酸性条件下,四溴双酚A在水体中以分子状态存在,更有利于萃取。从极差分析结果(图1)也可知,当pH为2时,萃取效率最好。因此,将水样pH调节为2后进行萃取。

选择的3种分散剂甲醇、乙腈和丙酮当中,甲醇与萃取相的离子液体[BMIm]PF₆和水相比较较好地溶解在一起,因此最终选定分散剂为甲醇。试验当中,分散剂体积对萃取效果无显著性影响(表3)。为了减少分散剂的使用量,最终分散剂体积选择100 μl。

综上所述,综合极差分析和方差分析结果及实际操作,

US-IL-DLLME萃取TBBP-A的最优条件为选择萃取剂[BMIm]PF₆,萃取剂体积为50 μl,分散剂为甲醇,分散剂体积为100 μl,pH=2,超声萃取2 min,离心时间为5 min。

2.2 萃取方法的评价 为了评估优化后的US-IL-DLLME萃取TBBP-A方法的精密度和准确度,该研究对10 μg/L的TBBP-A标准溶液进行了7次重复萃取试验以对所建立的分析方法进行评价。该试验结果表明,所建方法的标准偏差为7.9%,方法线性范围为40~10⁵ μg/L,相关系数为0.998 9,以3倍的信噪比计,方法的检测限为0.018 μg/L。

3 方法的应用

将所建立的US-IL-DLLME方法用于取自南京大学仙林校区的实际环境水体中TBBP-A的分析检测中,结果表明,实际水体中未发现TBBP-A。对实际环境水体中进行加标回收率试验,结果为95.4%。

4 结论

该研究建立了US-IL-DLLME-HPLC分析水体中TBBP-A的方法,该法具有操作简便、环保、灵敏度高、准确、重现性好的特点,适合水体中痕量TBBP-A的分析检测。

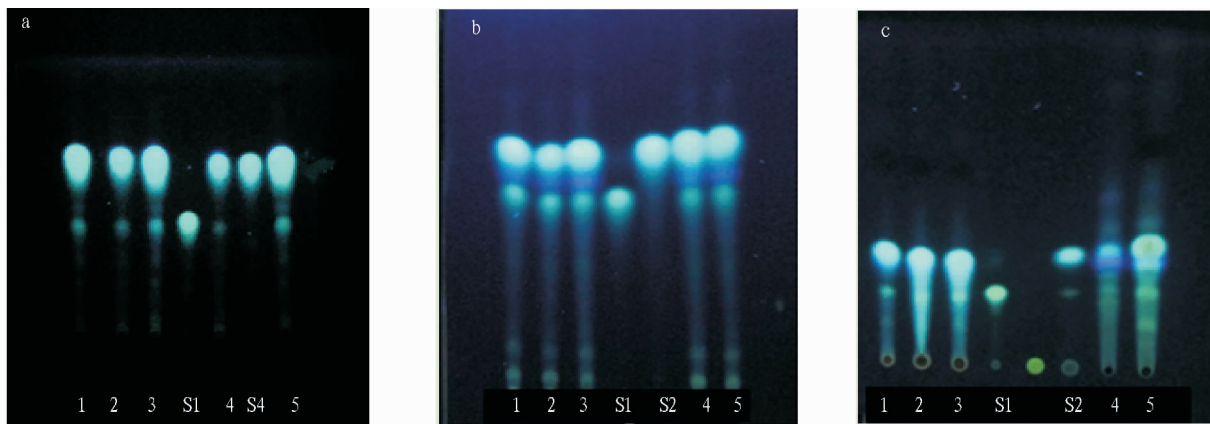
参考文献

- [1] 张琳,云霞,那广水,等.环境水体中四溴双酚A的HPLC-MS/MS分析方法建立与应用[J].环境工程学报,2011(5):1077-1080.
- [2] LABADIE P, TILILI K, ALLIOT F, et al. Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment [J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 396(2): 865-875.
- [3] 寇立娟,梁荣宁.羧基化多壁碳纳米管固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定环境水体中四溴双酚A和双酚A[J].色谱,2014(8):817-821.
- [4] POLO M, LLOMPAR M, GARCIA-JARES C, et al. Development of a solid-phase microextraction method for the analysis of phenolic flame retardants in water samples[J]. J Chromatogr A, 2006, 1124(1/2): 11-21.
- [5] ZHAO R, WANG S, CHENG C, et al. Rapid enrichment and sensitive determination of tetrabromobisphenol A in environmental water samples with ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction prior to HPLC-ESI-MS-MS[J]. Chromatographia, 2011, 73(7/8): 793-797.
- [6] WANG X, LIU J, LIU Q, et al. Rapid determination of tetrabromobisphenol A and its main derivatives in aqueous samples by ultrasound-dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2013, 116: 906-911.
- [7] ZHANG Y F, LEE H K. Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in environmental water samples[J]. Anal Chim Acta, 2012, 750(S1): 120-126.

(下转第147页)

次 25 ml,合并乙醚液,挥干,残渣加甲醇 1ml 使溶解。比较上述 4 种提取方法(图 2)发现,以方法①所得色谱图斑点清

晰、圆整,指纹斑点丰富,分离效果佳。

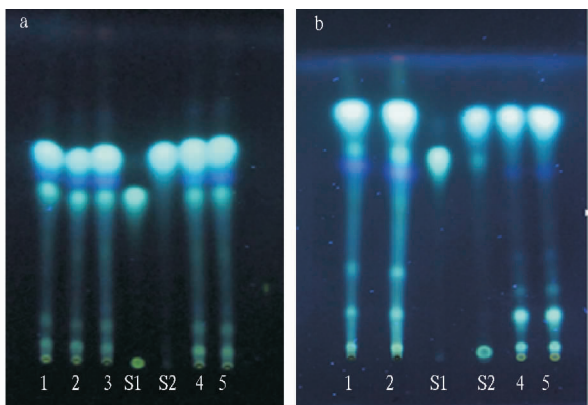


注:a. 方法①;b. 方法②;c. 方法④。S1 为槲皮素,S2 为山奈酚,1~5 为样品。

图 2 各种提取方法的凤仙花 TLC 色谱图

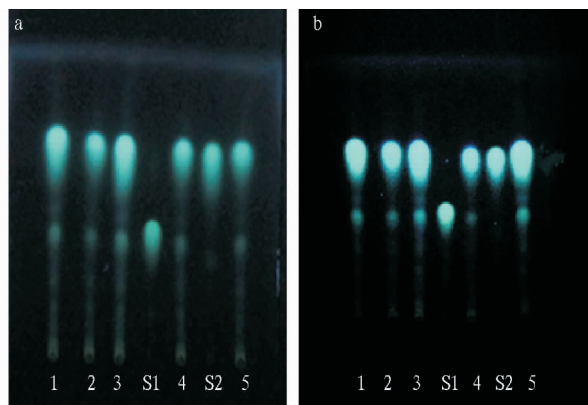
3.2 展开剂的比较 试验选用了甲苯-甲酸乙酯-甲酸(5:4:1)(图 3a)、甲苯-乙酸乙酯-甲酸(5:4:1)(图 3b)、三氯甲烷-乙酸乙酯-甲酸(10:3:1)(图 1),结果发现,以三氯甲烷-乙酸乙酯-甲酸(10:3:1)为展开剂分离的效果最好。

3.3 不同薄层板的比较 试验考察了青岛海洋化工厂硅胶 G 板(图 4a)、青岛市基亿达硅胶试剂厂硅胶 G 板(图 4b)、天津思利达科技有限公司羧甲基纤维素钠硅胶 G 板(图 1),结果发现,利用羧甲基纤维素钠硅胶 G 板的分离效果最好。



注:a. 甲苯-甲酸乙酯-甲酸(5:4:1);b. 甲苯-乙酸乙酯-甲酸(5:4:1)。S1 为槲皮素,S2 为山奈酚,1~5 为样品。

图 3 选用不同展开剂的凤仙花 TLC 色谱图



注:a. 青岛海洋化工厂硅胶 G 板;b. 青岛市基亿达硅胶试剂厂硅胶 G 板。S1 为槲皮素,S2 为山奈酚,1~5 为样品。

图 4 不同薄层板下的凤仙花 TLC 色谱图

参考文献

[1] 河北省食品药品监督管理局. 河北省中药饮片炮制规范[M]. 北京: 学苑出版社,2003;30.
 [2] 胡喜兰,韩照祥,刘玉芬,等. 凤仙花不同提取物中山奈酚的测定[J]. 分析实验室,2007,26(5):33.
 [3] 俞一心,戈升荣,王桂珍. 槲皮素及其衍生物的药理作用研究进展

[J]. 中药材, 2003, 26(12):902.
 [4] 王晓飞,于玲,杜华霜,等. 三白草中槲皮素的薄层色谱鉴别[J]. 中国民族民间医药,2010(23):61.
 [5] 胡喜兰,程青芳,尹福军,等. 凤仙花中山奈酚的提取、分离与纯化[J]. 时珍国医国药,2010,21(4):932-933.

(上接第 103 页)

[8] DONG S Y,HU Q,YANG Z,et al. An ionic liquid-based ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction procedure followed by HPLC for the determination of low concentration of phytocides in soil[J]. Microchem J,2013,110:221-226.
 [9] VAZQUEZ M,VAZQUEZ P P,GALERA M M,et al. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry for simultaneous analysis of pharmaceuticals in wastewaters[J]. J Chromatogr A,

2013,1291:19-26.
 [10] YAN H Y,LIU B M,DU J J,et al. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of six pyrethroids in river water[J]. J Chromatogr A,2010,1217(32):5152-5157.
 [11] ARYAND M,BOZORGZADEH E,SHARIATI S,et al. Trace determination of linear alkylbenzene sulfonates using ionic liquid based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and response surface methodology[J]. Anal Methods,2012,4(8):2272-2277.