

尼龙 6 纳米纤维膜固相膜萃取-高效液相色谱法 测定塑料瓶装矿泉水中双酚 A

吴淑燕¹ 许茜^{* 1 2} 陈天舒¹ 王敏¹ 殷雪琰¹ 张妮萍¹
申艳艳¹ 温作扬² 顾忠泽^{* 2}

¹(东南大学公共卫生学院, 南京 210009) ²(东南大学生物电子学国家重点实验室, 南京 210096)

摘 要 采用静电纺丝法制备尼龙 6 纳米纤维膜, 结合固相膜萃取-高效液相色谱法测定了矿泉水中的双酚 A。对洗脱溶剂及其体积、进样速度、样品体积、样品 pH 值、尼龙 6 纳米纤维膜的用量、及其活化方式和使用次数等影响因素进行了研究。结果表明: 10 mL 样品调至 pH 8.0 后, 以 3 mL/min 流速通过 1.5 mg 尼龙 6 纳米纤维膜, 300 μ L 甲醇即可将膜上吸附的双酚 A 完全洗脱, 每张膜至少可重复使用 6 次。在此最优化条件下, 方法的线性范围为 0.20 ~ 20.0 μ g/L; 检出限为 0.15 μ g/L, 膜内和膜间的相对标准偏差均小于 4.5% ($S=6$)。本方法应用于 6 种不同品牌的矿泉水中双酚 A 的分析测定, 在 1.0 μ g/L 加标水平下, 测得回收率为 95.0%, 双酚 A 测得浓度低于 0.30 μ g/L。与固相萃取方法相比, 本方法高效、环保, 表明尼龙 6 纳米纤维膜是极具潜力的萃取介质。

关键词 尼龙 6 纳米纤维膜; 固相膜萃取; 双酚 A; 矿泉水; 高效液相色谱

纳米纤维膜的固相膜萃取-高效液相色谱分析水样中 BPA 的方法,测定了塑料瓶装矿泉水中 BPA ,并与文献中所用的固相萃取法进行了比较。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LC-10AD 高效液相色谱仪 SPD10-Avp 紫外检测器(日本岛津公司);TL-9900 色谱工作站(北京泰立公司);78-1 型磁力加热搅拌器(上海南汇电讯器材厂);pHS-2C 型酸度计(上海伟业仪器厂);DW-P403-1AC 高压电源(天津东文高压电源厂);Hitachi S-3000N 扫描电镜(日本日立公司)。

甲醇、乙腈(色谱纯,美国 Tedia 公司);丙酮、间甲苯酚、甲酸(分析纯,上海化学试剂厂);尼龙 6 原料($A_w 1.6 \times 10^4$, 张家港港荣国际贸易有限公司);BPA(美国 Sigma 公司),以甲醇为溶剂配制浓度为 1.0 g/L 的 BPA 标准储备液,用二次蒸馏水逐步稀释成不同浓度的标准溶液,各标准溶液中甲醇浓度均低于 2.0% (2-2);6 种品牌的塑料瓶装矿泉水购于超市。

2.2 色谱条件

ODS 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m, 美国 Dikma 公司);流动相:甲醇-水(60:40, 2-2);流速:0.8 mL/min;检测波长:230 nm;进样量 20 μ L;柱温:30 $^{\circ}$ C。

2.3 纳米纤维的制备

取尼龙 6 原料加入甲酸-间甲苯酚(6:4, 2:2)

维质量,回收率无明显增加。故选用 1.5 mg 纳米纤维膜进行富集。实验表明,每片膜至少可重复使用 6 次而回收率保持一致($RSD = 3.2\%$)。

3.1.2 pH 值 样品的 pH 值对 BPA 的存在状态和尼龙 6 纳米纤维膜的稳定性均有影响。当 pH 值较高时,BPA 主要以离子状态存在,其极性增大,不利于与尼龙 6 纳米纤维的疏水性亚甲基形成分子间作用而导致富集效率降低;反之,当 BPA 以分子形式存在时,极性低,利于提高富集效率。另一方面,尼龙 6 纳米纤维膜含有的酰胺基在 $pH \leq 3$ 时可部分质子化,纤维的结构和形貌即随之发生变化(如图 3B)影响萃取效率。本研究对 pH 4 ~ 11 的样品液中 BPA 的富集效率进行了考察,结果如图 4 所示,在 pH = 8 时萃取效率最高。

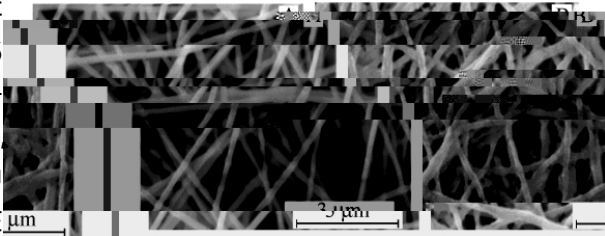


图 3 尼龙 6 纳米纤维在 pH 8(A)和 pH 3(B)条件下电镜图

Fig. 3 Scanning electron microscope images of nylon 6 nanofibrous membrane: at pH 8(A); at pH 3(B)

3.1.3 上样速度 上样时,样品通过纳米纤维膜的速度过快,则目标物与纳米纤维接触时间短、结合力减弱而降低富集效率;速度慢则延长预处理时间,不利于提高工作效率。本研究考察了 1 ~ 5 mL/min 的进样速度对富集效率的影响。过样速度由 1 mL/min 逐渐增加到 3 mL/min 时,富集效率有轻微下降但仍能获得满意的回收率($90.7\% \pm 2.1\%$, $n = 3$);随速度继续增大,回收率明显下降。故进样速度选择 3 mL/min。

3.1.4 洗脱剂及其体积 不同的洗脱溶剂对目标物质洗脱能力不同。本研究考察了 0.1 ~ 0.5 mL 的

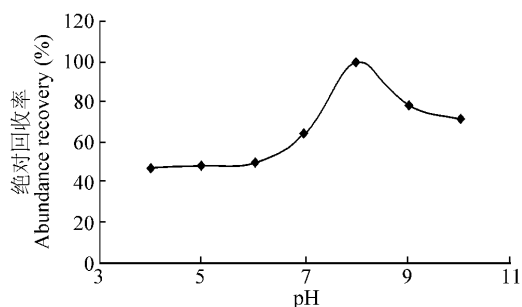


图 4 不同 pH 值对富集效率的影响

果如表 2 所示。本研究以尼龙 6 纳米纤维膜进行固相膜萃取, 只需用极少的萃取介质, 就能实现良好富集, 有机溶剂用量也大大减少, 方法重现性、回收率与文献方法相当, 而检出限更低。本方法高效、经济, 符合“绿色化学”的发展趋势。

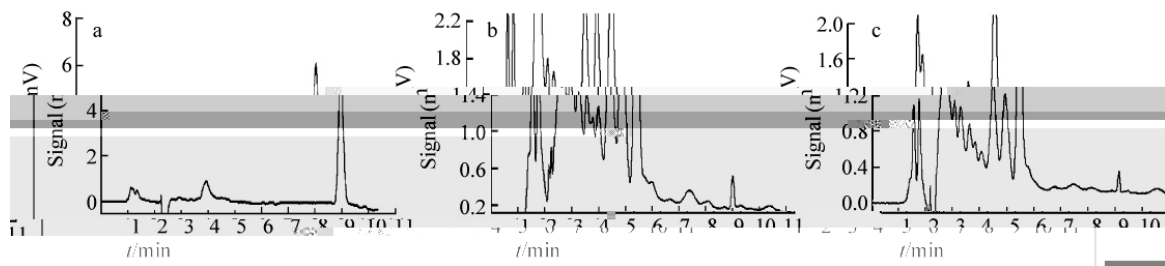


图 5 标准溶液(a)、加标 1.0 µg/L 样品(b)和样品(c)的色谱图

Fig.5 Chromatograms of standard solution(a), sample spiked with 1.0 µg/L(b) and water sample(c) for BPA

表 2 与文献方法比较

Table 2 Comparison with other methods in literatures

萃取介质 Sorbents	萃取剂质量 Quality of sorbent (mg)		有机溶剂 Organic solvent (mL)		检出限 LOD (µg/L)	
	本实验 Present method	文献值 Literature value	本实验 Present method	文献值 Literature value	本实验 Present method	文献值 Literature value

Determination of Bisphenol A in Plastic Bottled Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography with Solid-membrane Extraction Based on Electrospun Nylon 6 Nanofibrous Membrane

WU Shu-Yan¹, XU Qian^{1,2}, CHEN Tian-Shu¹, WANG Min¹,
YIN Xue-Yan¹, ZHANG Ni-Ping, SHEN Yan-Yan, WEN Zuo-Yang², GU Zhong-Ze²
¹ (53": :+ :F I G7#3 P%*<" , 5:G<"%*< O\$#J%A&#</ , 6*\$#=\$ 210009)
² (5<*< Q%/ N*7:4*<4/ :F ?#: %%3<4: \$#3& , 5:G<"%*< O\$#J%A&#</ , 6*\$#=\$ 210096)

Abstract Electrospun nylon 6 nanofibrous membrane based on solid membrane extraction-high performance liquid chromatography (SME-HPLC) for the determination of bisphenol A (BPA) in plastic bottled drinking water was performed. Important parameters that effect extraction efficiency such as eluting agent and its volume, flow rate of sample, sample volume, pH value of sample, quality of the membrane, the form of activation and the repeatedly employing of this membrane were optimized. Results indicated that 10 mL of water sample volume with pH value of 8.0 passed through nylon 6 nanofibrous membrane (1.5 mg) at flow rate of 3.0 mL/min; and only 300 μ L eluent (methanol) was used. Each piece of this membrane would be used at least 6 times. Under the optimized conditions, an excellent linear relationship in the range of 0.2 – 20 μ g/L with correlation coefficients of determination(4) 0.9998 was obtained, the limits of detection (LOD) about BPA was 0.15 μ g/L. The repeatabilities (RSD) intra-membrane and inter-membrane with nylon 6 nanofibrous membrane were all below 4.5% ($n=6$). The proposed method has been applied to the analysis of plastic bottled purified water of six different brands. Satisfactory spiked recoveries of 94.95% were obtained. BPA was lower than 0.30 μ g/L. A comparison among the SME using nylon 6 nanofibrous membrane and other kinds of SPE sorbents used in literatures was carried out. All the results indicated that the nylon 6 nanofibrous membrane has great potential as a novel material for the enrichment and determination of BPA in water sample.

Keywords Nylon 6 nanofibrous membrane; Solid-membrane extraction; Biphenol A; Plastic bottled Drinking water; High performance liquid chromatography

(Received 16 July 2009; accepted 11 September 2009)

《化学发光免疫分析》

化学发光免疫分析结合了化学发光的高灵敏度和免疫分析的高选择性,在临床检验、药物分析、环境检测等领域得到比较广泛的应用。全书分两部分:1~9章介绍化学发光免疫分析的新方法和基础理论研究;10~18章介绍化学发光免疫分析的应用和新进展,主要针对临床检测、环境分析以及食品安全的应用领域。第19章简要介绍了分析过程的质量管理与控制。附录收集了常用化学发光免疫分析方法、试剂盒,以及相关专业术语的中英文对照。

该书由清华大学林金明、赵利霞、王 栩主编。作者以丰富的科研实践经验编著而成,具有较强的实用性,可作为临床分析、环境监测、检验检疫、食品卫生等部门的科研人员和分析工作者参考,也可作为大专院校和科研院所相关专业生的教学用书。

该书由化学工业出版社出版,定价 68.00 元。