

· 监测技术 ·

氨基化有机－无机杂化整体柱分离富集环境水中五价砷

赵灵瑜¹, 胡忻², 陈逸珺², 练鸿振^{1,2*}
(1. 生命分析化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 江苏 南京 210023; 2. 南京大学现代分析中心, 江苏 南京 210093)

摘 要:将四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 N-(β-氨基乙基)-γ-氨丙基三乙氧基硅烷 (AEAPTES) 作为共聚前体, 采用在毛细管内原位聚合的方式制备得到氨基功能化的有机－无机杂化整体柱, 将其作为针式固相微萃取 (SPME) 介质, 建立了现场分离富集环境水中 As(V) 的 SPME 方法, 优化了有机－无机杂化整体柱富集 As(V) 的实验条件, 并研究了整体柱对 As(V) 的吸附/洗脱性能和富集能力, 实现了环境水样中 As(V) 的高效、快速、高选择性检测。

关键词:有机－无机杂化整体柱; 电感耦合等离子质谱; 五价砷; 固相微萃取
中图分类号: O658 **文献标志码:** B **文章编号:** 1674-6732(2017)01-0021-04

Separation and Preconcentration of As(V) in Environmental Waters by Aminated Organic-inorganic Hybrid Monolithic Column

ZHAO Ling-yu¹, HU Xin², CHEN Yi-jun², LIAN Hong-zhen^{1,2*}
(1. *State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China*; 2. *Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China*)

Abstract: Amino functionalized organic-inorganic hybrid monolithic column was prepared in situ in capillary using tetraethyl orthosilicate (TEOS) and N-(β-aminoethyl)-γ-aminopropyltriethoxysilane (AEAPTES) as copolymer precursors. The monolithic column was employed as the in-syringe extraction medium for solid phase micro extraction (SPME) to specifically adsorb As(V). We established a SPME method for separation and preconcentration of As(V) in environmental waters on site. We optimized the experimental conditions for enrichment of As(V) and studied the adsorption and elution capabilities of organic-inorganic hybrid monolithic column for As(V). Finally, it was realized to detect As(V) in environmental waters efficiently, fast and selectively.

Key words: Aminated organic-inorganic hybrid monolithic column; Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); As(V); Solid phase micro extraction (SPME)

在环境及生物体中,元素的生物活性、可利用性以及毒性与其存在的化学形态有着密切的联系,因此元素形态分析受到越来越广泛的关注。砷是一种常见的对人体有害的毒性元素^[1],长期生活在含砷的水体环境中会引发多方面的疾病,如皮肤、肺部、肝脏癌症甚至基因变异等,砷已经被列为一级致癌物质^[2-5]。环境水体中砷主要以2种无机砷形态存在,分别为As(Ⅲ)和As(V),其中As(Ⅲ)毒性较强,As(V)毒性相对较弱^[1,6-7]。因此,研发能够快速分离、富集、检测水体中不同形态砷的方法非常必要。

固相微萃取 (SPME) 是利用涂敷在一小段毛细管上的固定相进行萃取的一种简单、无溶剂化、体积小的样品前处理技术,已成功应用于痕量元素及其形态的分析领域^[8-9]。而有机－无机杂化整体柱作为新兴的整体柱材料^[10],将有机聚合物整体柱

收稿日期:2016-10-17;修订日期:2016-11-11
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21275069; 21577057);江苏省环境监测科研基金资助项目(1409)
作者简介:赵灵瑜(1991—),女,博士在读,从事环境生物样品中元素形态分析方面研究。
* 通讯作者:练鸿振 Email:hzlian@nju.edu.cn.

和硅胶整体柱两者结合,具有制备简单、机械强度高、溶剂耐受强等优点^[11],常用作 SPME 材料。

现利用四乙氧基硅烷 (TEOS) 和 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (AEAPTES) 作为共聚前体,合成含氨基的有机-无机杂化整体柱作为 SPME 材料^[11-12],与 ICP-MS 联用检测水中 As(V)。分别考察了 As(Ⅲ) 的干扰、pH 值、流速、进样体积等因素对 As(V) 吸附效果的影响,建立一种能够现场分离富集水中 As(V) 的针式 SPME 方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

ELAN 9000 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) (Perkin Elmer 公司, 美国)。Hitachi S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) (Hitachi 集团, 日本)。Nicolet-6700 型傅立叶变换红外分光光度计 (FT-IR) (Madison 公司, 美国)。SevenMulti 型 pH 计 (Mettler-Toledo 公司, 瑞士)。

1.2 实验试剂

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 98%) 购于日本 TCI 会社; AEAPTES 为分析纯, 购于奥然科技有限公司; TEOS 为分析纯, 购于 Alfa Aesar 公司; 去离子水 (18.2 M Ω ·cm) 来自 Milli-Q 纯水系统 (Millipore 公司, 美国); 其他所有试剂均为分析纯。

1 000.0 mg/L 的 As(Ⅲ) 和 As(V) 储备液分别由 Na₃AsO₃ 和 As₂O₅ (Johnson Matthey 公司, 英国) 在去离子水中溶解得到, 4℃ 保存, 备用。其他低浓度标准溶液于实验当天稀释得到。

1.3 有机-无机杂化毛细管整体柱的制备

用于制备整体柱的石英毛细管内径为 530 μ m, 外径为 690 μ m, 购于永年锐沣色谱器件有限公司。

氨基化有机-无机杂化整体柱的制备方法参照文献[11], 并做了适当的修改。

(1) 毛细管活化。依次用 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液冲洗毛细管 2 h, 去离子水冲洗 0.5 h, 1.0 mol/L 盐酸冲洗 2 h, 然后用去离子水冲至中性, 再用甲醇冲洗 0.5 h, 在 160℃ 下氮气吹干, 备用。

(2) 有机-无机杂化整体柱原位合成。称取 44.4 mg CTAB 于 1.5 mL 离心管中, 加入 450 μ L 无水乙醇和 150 μ L 去离子水, 涡旋至 CTAB 完全溶解。然后快速移取 320 μ L TEOS 和 80 μ L AEAPTES 至离心管中, 室温下涡旋 30 s, 在 0℃ 冰水浴中超声 30 s 后, 将混合液通入已活化好的毛细

管中。将毛细管两端用硅橡胶封口后, 置于 40℃ 烘箱中反应 20 h。

(3) 整体柱清洗。反应结束后, 用硝酸/乙醇 (V/V=1/200) 充分洗涤毛细管, 除去未反应的共聚前体硅烷试剂和模板剂 CTAB, 最后用去离子水冲洗至中性, 待用。

1.4 样品采集

自来水取自南京大学鼓楼校区科学楼, 雪水取自 2016 年 1 月南京大学仙林校区, 长江水取自长江南京段。水样可现场处理, 或带回实验室 4℃ 保存备用。

1.5 水样中 As(V) 的分离富集与检测

截取 5 cm 制备的杂化整体柱, 代替金属针头置于医用注射器的端口。将一定体积经 0.45 μ m 乙酸纤维素膜过滤的水样以指定的流速通过去离子水活化好的整体柱, 使水样中的 As(V) 被充分吸附, 流出液可用于测定水样中 As(Ⅲ)。整体柱经超纯水洗涤后, 通入少许空气排净柱内残留液。用指定体积的洗脱液洗脱, 洗脱液中的 As(V) 用 ICP-MS 测定。

1.6 ICP-MS 仪器工作条件

进样系统由小型气旋雾化室和一个微型同心雾化器构成。优化后的 ICP-MS 工作条件见表 1。

表 1 ICP-MS 工作参数

参数	设置
射频功率	1 000 W
载气流速	0.85 L/min
辅助气体流速	1.20 L/min
等离子体气体流速	15 L/min
采样锥	Ni/1.1 mm
漏斗锥	Ni/0.9 mm
采集模式	时间分辨数据采集
扫描模式	跳峰
驻留模式	250 ms
积分模式	峰面积
同位素监测	⁷⁵ As

2 结果与讨论

2.1 杂化整体柱的表征

杂化整体柱的形貌如图 1(a) 所示。通过 SEM 图像可见, 整体柱中整体材料与毛细管内壁贴合紧密, 保证了整体柱能够承受较高的压力和较大的流速; 且材料结构均一, 存在大孔隙, 使得整体柱材料能够拥有较高的萃取效率, 同时渗透性良好。

为保证 AEAPTES 成功地结合在整体骨架上, 通过 FT-IR 以及元素分析对材料进行了表征。由图 1(b) 可见, 整体柱材料中有较高含量的氮元素。同时, FT-IR 图谱中, 位于 2929 cm^{-1} 的 C-H 峰、 1647 cm^{-1} 的 N-H 峰、 1473 cm^{-1} 的 C-N 峰以及 3400 cm^{-1} 附近的 -NH_2 宽峰可以证明材料中存在氨基官能团, 进一步说明 AEAPTES 成功掺杂在杂化整体柱骨架中。

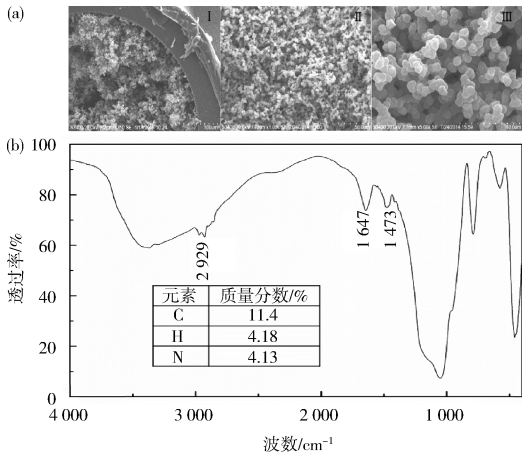


图1 有机-无机杂化整体柱的表征结果

2.2 整体柱吸附水中 As(V) 条件优化

2.2.1 pH 值及洗脱液选择

溶液 pH 值对 As(V) 和 As(III) 的存在形式以及整体柱材料的表面性质均有一定影响, 因此合适的 pH 值对分离富集 As(V) 和 As(III) 至关重要。现分别用不同 pH 值的空白水溶液平衡柱子后, 通入不同 pH 值的 As(III) 和 As(V) 溶液, 收集流出液, 用 ICP-MS 检测, 结果见图 2。由图 2 可见, pH 值在 1~8 时, As(III) 均不会被整体柱萃取。在 pH 值为 2.5~8 时, 整体柱对 As(V) 有很好的吸附效果, 在 pH 值 < 2.5 时, 整体柱对 As(V) 的吸附效果明显降低。这主要是因为, 在酸性条件下, 整体柱末端的氨基会质子化, 而在 pH 值为 2.5~8 时, As(V) 主要以负离子 H_2AsO_3^- 和 $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ 的形式存在, 此时 As(V) 与整体柱之间存在静电吸引力而被选择性萃取。而 As(III) 在此 pH 值范围内主要以中性形态存在, 不能被萃取。考虑到自然水体由于溶有少量二氧化碳, pH 值多处于 5.6 左右, 为尽量避免调节 pH 值对样品溶液造成影响, 选取 pH 值为 5.0 作为萃取条件。由于在 pH 值较低时, As(V) 不会被整体柱萃取, 而稀 HNO_3 作为 ICP-MS 最常用的样品介质, 不会对 As 的

测定造成干扰, 因此选取 1.5% 的 HNO_3 作为 As(V) 的洗脱液。

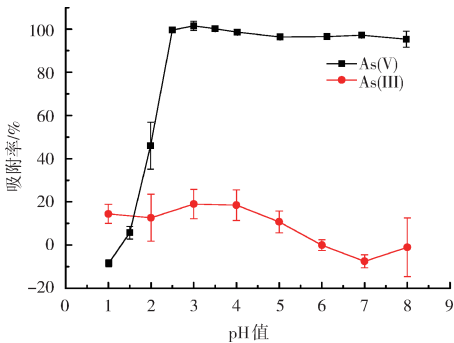


图2 杂化整体柱对不同 pH 值砷溶液的吸附效果

2.2.2 样品流速

样品流速也会影响 As(V) 在整体柱上的保留行为, 流速过高水样通过整体柱的时间过短, 萃取不完全, 流速过低则会使上样所需时间过长, 分析效率较低。现考察了流速对 As(V) 吸附效果的影响, 结果见图 3。

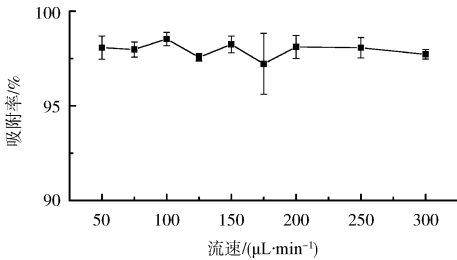


图3 流速对氨基杂化整体柱吸附 As(V) 的影响

由图 3 可见, 流速由 $50\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ 到 $300\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$, 对整体柱吸附 As(V) 的效率无明显变化, 吸附率 > 95%。而当流速超过 $300\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$, 柱子所承受的压力较大, 内部结构容易遭受破坏。考虑到柱材料的稳定性以及实验效率等因素, 最终选取 $150\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ 作为样品溶液的流速以及洗脱流速。

2.2.3 进样体积和洗脱体积

进样体积和洗脱体积从一定程度上影响水样的富集倍数。为考察 As(V) 浓度较低时进样体积对吸附率的影响, 将 As(V) 质量为 200 ng 的不同体积 (1, 2, 5 和 10 mL) 的 As(V) 溶液分别通过长度为 5 cm 的氨基杂化整体柱。结果表明样品进样

体积在 1~10 mL 范围内,整体柱对 As(V) 的吸附率无明显变化,均 >95%。而当通入样品体积继续增大时,整体柱开始出现断裂现象,柱结构遭到一定程度的破坏。因此进样体积确定为 10 mL。

为了考察洗脱液体积对洗脱效果的影响,分别用 200,500 μL 和 1 mL 洗脱液进行洗脱。结果表明 3 种体积的洗脱液洗脱效果无明显差异,洗脱率均 >95%。而 ICP-MS 检测所需液体体积最少为 200 μL ,因此选择洗脱液体积为 200 μL 。

2.3 整体柱的分析性能

2.3.1 吸附容量

吸附容量是整体柱性能的一个衡量标准,良好的吸附容量表示整体柱的性能较好。现将不同体积的 pH 值为 5.0、质量浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的 As(V) 溶液分别通过长度为 5 cm 的氨基杂化整体柱,收集的流出液用 ICP-MS 测定。结果显示,连续通入 12 mL 样品后,整体柱对 As(V) 的吸附率仍然无明显变化,始终 >99%。说明 5 cm 长的氨基杂化整体柱对 As(V) 的吸附容量至少为 2.4 μg (见图 4)。在实际水体中,As(V) 的含量较少,多数质量浓度低于 1 $\mu\text{g/L}$,故氨基杂化整体柱的吸附容量足够满足实际水样的测定需求。

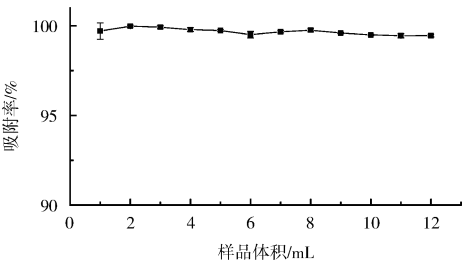


图4 氨基杂化整体柱对 As(V) 溶液吸附效果

2.3.2 可复用性

重复利用率是考察整体柱性能好坏以及分离富集方法是否合理的重要指标之一。在优化好的实验条件下,使用同一根整体柱进行重复实验。结果表明,在保持整体柱形态结构完整,吸附率和回收率均 >90% 的前提下,氨基杂化整体柱至少可以重复使用 5 次。

2.4 实际样品检测

为验证方法的准确性及实用性,利用所建立的杂化整体柱检测 As(V) 的 SPME-ICP-MS 方法对饮用水和天然水体中的 As(V) 进行检测,包括

自来水,雪水及长江水。结果如表 2 所示,As(V) 的加标回收率为 82.2%~121.3%。在所采集到的水样中,均只检测到极微量的 As(V)。

表2 实际样品中 As(V) 的检测结果 (n=3)

样品	测定值/(ng·L ⁻¹)		加标量 /(ng·L ⁻¹)	加标回 收率/%
	加标前	加标后		
自来水	5.12±2.26	37.11±0.46	40	82.2±1.0
	5.12±2.26	217.2±20.8	200	105.9±10.1
	5.12±2.26	1 028±13	1 000	102.3±1.3
雪水	7.20±0.11	41.20±4.44	40	87.3±9.4
	7.20±0.11	213.9±18.4	200	103.2±8.9
	7.20±0.11	1 190±47	1 000	118.1±4.7
长江水	7.26±1.13	39.82±2.05	40	84.3±4.3
	7.26±1.13	182.7±10.4	200	88.2±5.0
	7.26±1.13	1 222±71	1 000	121.3±7.0

3 结语

利用自制的氨基化有机-无机杂化整体柱,建立了一种现场快速富集天然水样中 As(V) 的方法,加标回收率范围为 82.2%~121.3%。氨基功能化能够特异性识别 As(V),不需要通过昂贵的 HPLC-ICP-MS 对砷元素形态进行拆分即可排除 As(Ⅲ) 的干扰,保证了 As(V) 浓度测定的准确性,操作简单、价格低廉,大大地降低了检测成本。此方法对环境水样中低浓度的 As(V) 检测有良好的灵敏度、准确度和精密度。所建立的 SPME-ICP-MS 方法适用于环境水中 As(V) 的测定。

[参考文献]

[1] MANDAL B K, SUZUKI K T. Arsenic round the world: areview [J]. Talanta, 2002, 58(1): 201-235.

[2] TANG W, LI Q, GAO S, et al. Arsenic (Ⅲ,V) removal from aqueous solution by ultrafine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized from solvent thermal method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(1): 131-138.

[3] 黄亚涛,毛雪飞,杨慧,等. 高效液相色谱原子荧光联用技术测定大米中无机砷[J]. 广东农业科学, 2013, 40(12): 117-121.

[4] 吴思霖,于健,王欣美,等. 高效液相色谱原子荧光联用技术测定水产品中无机砷[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2658-2662.

[5] 张玉琴. 活性氧化铝去除地下水中微量砷的实验[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(3): 50-56.

[6] SUN W, LI Q, GAO S, et al. Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part B. Integration with silica monoliths and dynamic treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 185-186(1): 136-143.

(下转第 62 页)

4.2 过程控制

空管部门应合理利用跑道,设定合理飞行时段,并优化飞行程序,避免飞机低空飞越居民区,减少飞机在机场内的滑行时间等机场运行规则,以减少飞机的污染排放。

4.3 协调机制

明确机场建设和运行单位、空管部门、航空公司、政府和环保部门在机场飞机噪声污染防治各阶段的管理职责,制定相应制度以保障相关措施能够严格执行到位。对于军民合用机场,应明确军方、民航部门在机场污染防治方面共同但有区别的责任。

4.4 末端治理

现阶段,我国机场飞机噪声的治理措施主要是对居民进行搬迁或者采取隔声降噪措施,但是由于搬迁的标准不统一,经费难以落实等原因导致实施效果不佳。应尽快制定因飞机噪声超标需要采取居民搬迁或安装隔声降噪措施的统一标准,以及实施隔声措施后的评估标准。且机场在前期调研阶段,应充分论证并预留飞机噪声治理经费,以保证相关措施能够落实到位。

4.5 注重市场参与

国外航空发达国家机场已经越来越多地采用机场航空噪声收费模式^[11],使用市场手段,鼓励航空公司购买低排放飞机,合理选择飞行时段及飞行路线,避开噪声敏感集中区,从而达到用市场手段降低机场飞机噪声影响的目的,收取的噪声污染费用还可以补充机场对周边进行隔声降噪的经费。

4.6 加强技术研究

基于机场飞行噪声污染强度与航空业务量密切相关,建议可以尝试采取按照设计目标年的负荷,分期验收,根据机场实际运行负荷,跟踪监测,逐步采取相应的搬迁、隔声措施。对于航班架次比

较稳定的干线及以上机场,连续监测2昼夜可以得到较为可靠的结果^[12]。对于军民合用机场的验收监测,军用飞机噪声的影响是比较大的。军民合用机场声环境影响评价的主要标准体系目前尚待完善,从军民合用机场飞机噪声现状监测、影响预测到飞机噪声验收监测均缺乏相应规范。应积极开展标准、规范等制修订,逐步在机场周边敏感区域实施飞机噪声自动监测,根据监测结果,及时增补完善相关降噪措施。

[参考文献]

[1] 中国民用航空局. 全国民用机场布局规划[EB/OL]. (2008-02-02)[2016-10-19]. http://www.caac.gov.cn/11/12/200808/t20080819_18371.html.

[2] 中国民用航空局. 空军民航军民合用机场军民融合深度发展工作会[EB/OL]. (2015-04-03)[2016-10-19]. http://www.caac.gov.cn/A1/201504/t20150403_73506.html.

[3] 中国民用航空局. 民用机场飞行区技术标准:MH 5001-2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.

[4] 刘海东. 不同规模民用机场项目主要环境影响对比分析[J]. 中国环境管理,2014,6(6):31-35.

[5] 赵仁兴、易建坤、马丽霞. 协调机场及周边土地利用规划减少飞机噪声影响[J]. 环境影响评价,2015,3(37):61-65.

[6] 柴建. 中国航空燃油消费分析及预测[J]. 管理评论,2016,28(1):11-21.

[7] 环境保护部. 中国环境统计年报[R]. 2014.

[8] 储艳萍. 上海浦东国际机场飞机尾气排放对机场附近空气质量的影响[J]. 环境监控与预警,2013,5(4):50-56.

[9] 夏卿,左洪福,杨军利. 中国民航机场飞机起飞着陆(LTO)循环排放量估算[J]. 环境科学学报,2008,28(7):1649-1474.

[10] 吴娜伟. 机场噪声污染防治制约因素与对策[J]. 中国环境管理,2014,6(6):36-39.

[11] 陈林. 基于收费模式的机场航空噪声治理分析[J]. 中国民航飞行学院学报,2011,22(1):45-47,51.

[12] 田志仁. 机场周边环境噪声验收监测频次探究[J]. 环境监控与预警,2016,8(1):56-59.

(上接第24页)

[7] HARRINGTON C F, CLOUGH R, HILL S J, et al. Atomic Spectrometry Update: review of advances in elemental speciation[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(7): 1427-1468.

[8] FRAGUEIRO S, LAVILLA I, BENDICHO C. Direct coupling of solid phase microextraction and quartz tube-atomic absorption spectrometry for selective and sensitive determination of methylmercury in seafood: an assessment of chloride and hydride generation[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(2): 250-254.

[9] 李文超,何欢,杨绍贵,等. 自制固相微萃取涂层用于自来水中

五氯酚的测定[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(2): 20-27.

[10] OU J, LIN H, ZHANG Z, et al. Recent advances in preparation and application of hybrid organic-silica monolithic capillary columns[J]. Electrophoresis, 2013, 34(1): 126-140.

[11] LI P, ZHANG X Q, CHEN Y J, et al. A sequential solid phase microextraction system coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation of inorganic arsenic[J]. Analytical Methods, 2014, 6(12): 4205-4211.

[12] YU S, JING G, PING Z, et al. Application of a new hybrid organic-inorganic monolithic column for efficient deoxyribonucleic acid purification[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 611(2): 173-181.