

离心式微流控液相萃取法测定水和土壤中油和油脂

席永清^{1,3}, 庄惠生^{1,2}

(1.东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2.上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 3.Department of Chemistry, McGill University, Montreal H3A 2K6, Canada)

摘要:现场便携式快速分析仪测定液体固体中的各种污染物,越来越成为人们的实际需求。如水和土壤中的油和油脂(OG),会引起环境污染,威胁公共健康。微流控设备,由于其试剂消耗低、成本低、分析时间短、所需能量和空间小、经济、环境安全,使得分析方法发生着潜在的革命性变化,几个环境样品的同时制备和分析都在一个集成光盘上进行的离心式微流控系统分析能力越来越为人们熟知。在磁力驱动下,通过“可动磁铁”的有效搅拌完成液相和液固萃取,磁力驱动样品制备单元集合固体分析的沉积/过滤,以及最终液体或固体样品的检测池于一个光盘上,对水和土壤中的 OG 进行萃取,以四氯乙烯代替氟里昂 113 和四氯化碳为萃取溶剂,实现了 OG 的红外法检测,检出限为 $11 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

关键词:离心式微流控;液相萃取;油;油脂

中图分类号:X830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)10-2045-04

Determination of Oil and Grease in Water and Soil by Liquid Extraction on a Centrifugal Microfluidic Device

XI Yong-qing^{1,3}, ZHUANG Hui-sheng^{1,2}

(1.School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 3.Department of Chemistry, McGill University, Montreal H3A 2K6, Canada)

Abstract: There is a need for field portable analyzers to rapidly test both liquids and solids for a variety of contaminants. Among these contaminants are oil and grease(OG) in water and soil samples. These compounds cause environmental degradation and are public health risks. Microfluidic devices have the potential for revolutionizing analytical methods due to their low consumption of reagents, low production costs, short analysis time and minimal power and space requirements, making them very attractive economically and environmentally. While the growing analytical capabilities of centrifugal microfluidic systems are becoming well known, few prepare and analyze environmental samples on the same integrated device. Liquid-liquid extraction and solid-liquid extraction were achieved in our experiments using a magnetically driven extraction with "mobile magnets" to efficiently agitate samples to enhance the extraction process. This magnetically driven sample preparation unit was integrated on the centrifugal device with a sedimentation/filtration unit in the case of solid analysis as well as with an integrated detection cell for both liquid and solid analysis. The extraction of OG from water and soil samples on the centrifugal microfluidic devices was presented. Tetrachloroethylene was used as the extractant as a Freon 113 substitute. OG was detected by IR spectrophotography, and a detection limit of $11 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ was obtained.

Keywords: centrifugal microfluidic; liquid extraction; oil; grease

工业社会中常常出现的一个严重问题是“泄露”问题。最为常见的泄露物质是有机化合物,如石油产

品。虽然碳氢化合物通常毒性不大,但是如果在某区域发生大量泄露,可能导致生物好氧/厌氧紊乱,甚至对地下水造成污染,引起环境污染。

国标分析方法和美国公共卫生协会(APHA)中规定对石油类的分析方法视其样品浓度的不同,有重量法、红外分光光度法、非分散红外分光光度法。石油类物质由于 CH_2 、 CH_3 、 CH 的碳氢键振动,在波数为 2930 、 2960 cm^{-1} 和 3030 cm^{-1} 全部或部分谱带处有特征吸

收稿日期:2010-05-13

基金项目:国家自然科学基金(20677008);上海市基础研究基金重点项目(09JC1407600);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060255004);上海市重点学科建设项目(B604)

作者简介:席永清(1981—),女,环境化学专业博士生。
E-mail:xyq3982@hotmail.com

通讯作者:庄惠生 E-mail:huishengzhuang@126.com

收^[1],据此可用红外法测定该波数处的吸收进行定量。红外分光光度法测定油和油脂,国内外已有大量研究报告^[2-4]。如 Daghbouche^[5]用流动注射傅立叶变换红外光谱法,以四氯化碳为萃取剂,PTFE 作为流动注射管路,测定了油和油脂。固相萃取油和油脂,结合红外测定的方法也有报道^[6]。然而这些方法都不适于现场的快速测定。

离心式微流控分析方法,以离心力作用于液体上,通常在光盘上进行混合、分离、过滤、萃取等操作,从而完成样品的预处理和检测。该技术除了具有普通微流控芯片的优点,如微型化、试剂用量小、成本低、可同时分析多个样品等,更重要的是可以对任何液体进行操作,而不受电动力学系统驱动的限制^[7],并且易于和紫外可见吸收法、荧光法、红外法等检测方法结合。本文设计了一个可同时处理 12 个样品的液相萃取油和油脂的光盘,采用可动磁铁搅拌的方式,用离心式微流控法对水和土壤样品中油和油脂进行萃取,以无毒的四氯乙烯作为萃取剂,结合红外光谱测定方法,实现了一张光盘上的萃取、分离、检测操作。方法简单,试剂消耗少,成本低廉,装置便于携带,可用于现场快速检测。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

Spectrum BX 傅立叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。离心并瞬时照相装置由 Duford^[8]设计组装,由离心电动驱动、固定磁铁平台、瞬时照相机组成,采用 Labview8.0 软件编程控制。混合标准油由体积百分比分别为苯 37.5%,异己烷 37.5%,十六

烷 25% 3 种试剂混合配制而成。四氯乙烯(Sigma-Aldrich, CA)。光盘制作材料包括:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,厚 6.35 mm,直径 120 mm)、聚碳酸酯(PC) DVD(厚 0.6 mm)、双面胶薄膜(厚 100 μm)、Teflon film(PTFE,厚 50 μm)、毛细管(内径 75 μm)、磁铁(6 mm×3 mm×2.5 mm)。

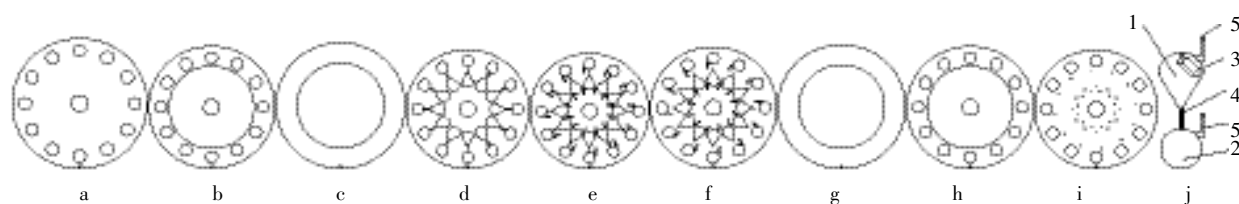
1.2 实验方法

1.2.1 微流控 CD 设计与制作

光盘制作采用 Kido 等^[9]发明的结合了薄膜层合(lamination)^[10]和静电复印术(xerography)^[11]快速原型制作技术的方法。光盘共 9 层,其中:第 1、9 层(图 1a, i)为 DVD,刻有通风口,并且与光盘主体粘结构成样品池;第 3、7 层(图 1c, g)为 Teflon 薄膜,作为红外光谱的光学视窗;第 2、4、6、8 层(图 1b, d, f, h)是起连接作用的双面胶薄膜;中间第 5 层(图 1e)为光盘主体 PMMA,刻有样品萃取池、检测池,装载毛细管的通道等。所有 DVD 层、PMMA 层的样品池、孔、通道等均使用数字化切割仪进行机械加工制得。双面胶薄膜、Teflon 薄膜的孔、通道等均在绘图切割仪上切割制得。按照顺序将光盘各层粘结在一起,在粘结 PMMA 层前,将毛细管切割为 5 mm 长,粘在 PMMA 底部通道内,毛细管同时具有阀和过滤的作用。萃取池中的磁铁或土壤样品在封合光盘最后一层 DVD 时放入。用冷压滚轴机将整个光盘压紧。

1.2.2 样品萃取和测定

将样品或标准溶液置于萃取池(图 1j-1),加入 100 μL C_2Cl_4 。光盘置于带有固定磁铁的离心平台上,以 50 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度转动光盘 0.5 min(有磁铁),或以 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度 180°反复摇摆 1 min(无磁铁)。静置



a.1 层(DVD); b.2 层(双面胶薄膜); c.3 层(特富龙薄膜); d.4 层(双面胶薄膜); e.5 层(PMMA); f.6 层(双面胶薄膜); g.7 层(特富龙薄膜); h.8 层(双面胶薄膜); i.9 层(DVD); j.一个萃取单元结构图:1 为萃取池(半圆直径 12 mm,正三角形边长 12 mm);2 为检测池(直径 11 mm);3 为可动磁铁;4 为毛细管;5 为通风通道(深度 400 μm)和通风口(直径 1 mm)

a.layer 1(DVD); b.layer 2(double side adhesive film); c.layer 3(Teflon film); d.layer 4(double side adhesive film); e.layer 5(PMMA); f.layer 6(double side adhesive film); g.layer 7(Teflon film); h.layer 8(double side adhesive film); i.layer 9(DVD); j.One extraction cell. 1.Extraction reservoir(12 mm diameter half circle with 12 mm length triangle); 2.Detection reservoir(11 mm diameter); 3.Mobile magnet; 4.Capillary valve; 5.Vent lines(400 μm depth) and holes(1 mm diameter).

图 1 萃取光盘各层结构

Figure 1 Construction for each layer of the extraction disc

10 min 分层,将有固定磁铁的离心平台更换为无磁铁离心平台,1 500 r·min⁻¹ 离心分离 1.5 min。400 μ L C₂Cl₄ 分 4 次重复萃取。将已完成萃取过程的光盘置于红外光谱仪上,在吸光度模式下进行扫描,记录 2 855 cm⁻¹ 吸光度。计算样品浓度。

2 结果与讨论

2.1 光盘材料与萃取剂的考察

离心式微流控中常用来制作光盘的材料包括聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)玻璃、石英等。由于需要使用有机萃取剂,所选择的光盘材料必须对所使用的有机溶剂具有较好的耐溶剂性和可机械加工性能。对于光盘主体材料的选择,我们试验了 PC、PMMA、可机械加工玻璃、特富龙等材料对一些常用有机萃取溶剂,如正己烷、四氯乙烯、四氯化碳、乙醇、二甲基亚砷、二氯甲烷的耐溶剂性。综合考虑确定本试验的光盘体制作材料选用 PMMA 和 PC,二者均是透明材料,表面光滑,易于粘结,且易机械加工。最后,我们用 PC 材料的 DVD 作为光盘的上下层,厚度较高的 PMMA 作为光盘中间层。

作为光学视窗的光盘材料需满足以下几个条件:①不易被有机萃取剂溶解;②在红外光区透过率良好;③易于加工制作。在 2 700~3 200 cm⁻¹ 波数范围内的红外光谱法测定油和油脂,通常使用的是石英比色皿,其次为玻璃。但是石英作为光盘上的多个视窗,价格昂贵,且石英与玻璃都不易于机械加工。基于以上考虑,考察了 50 μ m 厚特富龙的薄膜材料的红外光学透过性,并与石英比色皿、1 mm 厚玻璃进行比较。特富龙薄膜的红外透过性与石英、玻璃比较接近,尤其在 2 855 cm⁻¹ 处的吸收区别不大,而且特富龙薄膜切割方便、价格便宜。因此,使用 50 μ m 厚特富龙薄膜作为红外光学视窗。

2.2 萃取剂的选择

油和油脂的萃取剂包括 Freon113^[12-13]、正己烷^[12]、二氯甲烷、二甲基亚砷、四氯化碳^[15]、四氯乙烯等。Freon113 和四氯化碳都是剧毒物质,且 Freon113 不易购得。而正己烷由于其分子结构中含有 C-H 键,在红外区产生吸收,不能用于红外光谱法的测定。二氯甲烷、二甲基亚砷都有剧毒,且会对光盘材料造成损坏。因此,四氯乙烯成为本实验所用萃取剂的最佳选择。四氯乙烯本身不含 C-H 键,在红外区无吸收,其毒性比四氯化碳小得多,对环境的影响小。四氯乙烯的另一优点是常温下不易挥发,在萃取过程中和完成萃

取后,萃取溶液体积和浓度不易发生改变,从而保证了测定的准确性。

2.3 红外光谱

脂肪基团 CH₂ 在 2 930 cm⁻¹、CH₃ 在 2 960 cm⁻¹、芳香基 C-H 在 3 100 cm⁻¹ 处有吸收。在红外光谱区对不同浓度的标准油进行扫描,发现在 2 855、2 902 cm⁻¹、3 035 cm⁻¹ 波数处有不同程度的吸收。当标准油在低浓度(小于 0.5 g·L⁻¹)时,吸光度在 2 902 cm⁻¹ 处最大;当浓度较高时,在 2 855 cm⁻¹ 处吸光度最大。由于突发事件中泄露油通常浓度较高,选择 2 855 cm⁻¹ 处进行红外吸收的测定。

2.4 毛细管突破频率

试验了内径为 26、47、51、75、100 μ m 的毛细管对溶剂四氯乙烯的突破频率。考虑到试验要求,毛细管的突破频率必须大于萃取过程的光盘旋转速率,并且小于溶液转移的旋转速率。因此,内径 75 μ m 的毛细管较恰当,突破频率 1 000 r·min⁻¹,溶液转移速率我们使用 1 500 r·min⁻¹。

2.5 离心速度和时间

光盘中的可动磁铁在与离心平台上固定磁铁之间的磁力作用下,发生翻转、移动,从而搅动萃取池中溶液达到萃取目的。然后在离心力作用下,将萃取液转移至检测池。如果离心速度太小,则样品不能混合,或者混合不够充分;当离心速度过大(如大于 200 r·min⁻¹)时,由于不同密度溶液所受离心力不同,萃取溶液与样品将出现分层,不能达到萃取目的。本试验选择无磁铁萃取时,振摇速率为 150 r·min⁻¹,萃取时间 1 min。有磁铁搅拌萃取时,使用速率为 50 r·min⁻¹,0.5 min 即基本萃取完全。

离心分离速率根据毛细管突破速率,本试验使用 75 μ m 毛细管 1 500 r·min⁻¹ 的旋转速率。为此对于 75 μ m 毛细管在 1 500 r·min⁻¹ 的速率下,溶剂随时间的分离量进行了考察。试验中每次溶剂用量 100 μ L,分离时间控制在 90 s 时,即可将萃取液全部分离至检测池。

2.6 方法评价

本方法获得了良好的线性曲线,线性范围为 0~2 g·L⁻¹,线性方程 $y=1.024 3x+0.022 3$,线性相关系数 R^2 为 0.998 7。对 11 份空白进行扫描,以 3 倍标准偏差计算检出限为 11 μ g·mL⁻¹。对 7 份 0.5 g·L⁻¹ 的标准油进行萃取并红外测定,得相对标准偏差 RSD 为 8%。

2.7 样品萃取和测定

分别采用有磁铁和无磁铁的方法,萃取混合标准

油含量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟水样和 $2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的模拟土壤样品中油和油脂,比较两种方法的萃取效率。在有磁铁的情况下,对水和土壤萃取效率分别为 80%、84%;在无磁铁的情况下,对水和土壤萃取效率分别为 75%、63%。有磁铁萃取效果更加好些。取被石油污染的水和土壤样品,在有磁铁情况下,按照试验方法进行萃取并红外测定,回收率均达到 85%以上。

3 结论

本文设计了一种快速液相萃取的一次性离心式微流控光盘。可在一张光盘上同时完成样品的萃取与检测,并且样品预处理时间短,可在 20 min 左右同时处理 12 个样品,过程简单、快速。溶剂和样品用量少,并且使用四氯乙烯作为萃取剂,进一步减少了有机萃取剂对环境的污染。该方法为环境油污泄露的及时监测,提供了一种野外作业时快速便携的样品预处理手段。

参考文献:

- [1] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
Edit by Water and Wastewater Monitoring Analysis Method Editorial Board. Monitoring analysis method for water and wastewater[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1998.
- [2] 张晶华, 陈慧成. 用红外光度法测定水体中的石油类[J]. 计量与测试技术, 2004, 31(11):43-44.
ZHANG Jing-hua, CHEN Hui-cheng. Determination of the petroleum in water by infrared spectrophotometry[J]. *Metrology & Measurement Tech*, 2004, 31(11):43-44.
- [3] 杜坤泉, 黎小敏, 何良汉. 红外分光法测定水中石油类[J]. 工业水处理, 2003, 23(7):47-48.
- [4] DU Kun-quan, LI Xiao-min, HE Liang-han. Determination of the petroleum in water by infrared spectrophotometry[J]. *Industrial Water Treatment*, 2003, 23(7):47-48.
- [5] Farmakia E, Kaloudisa T, Dimitroua K, et al. Validation of a FT-IR method for the determination of oils and grease in water using tetrachloroethylene as the extraction solvent[J]. *Desalination*, 2007, 210:52-60.
- [6] Daghbouche Y, Garrigues S, Guardia M. Flow Injection-Fourier transform infrared spectrometric determination of oil and greases: Preliminary microwave-assisted extraction studies[J]. *Analyst*, 1996, 121:1031-1036.
- [7] Ferrer N, Romero M T. Fourier transforms infrared spectroscopy and solid phase extraction applied to the determination of oil and grease in water matrices[J]. *Microchim Acta*, 2002, 140:35-39.
- [8] Madou M, Zoval J, Jia G, et al. Lab on a CD[J]. *Annu Rev Biomed Eng*, 2006, 8:601-628.
- [9] Duford D A, Peng D D, Salin E D. Magnetically driven solid sample preparation on centrifugal microfluidic devices[J]. *Anal Chem*, 2009, 81:4581-4584.
- [10] Kido H, Zoval J, Madou M. Rapid prototyping of microfluidic systems[J]. *ECS Transactions*, 2006, 4(1):101-105.
- [11] Weigl B H, Bardell R, Schulte T, et al. Design and rapid prototyping of thin-film laminate-based microfluidic devices[J]. *Bio Microdevices*, 2001, 3(4):267-274.
- [12] Bartholomeusz D A, Boutte R W, Andrade J D. Xurography: Rapid prototyping of microstructures using a cutting plotter[J]. *J Microelectromechanical Systems*, 2005, 14:1364-1374.
- [13] APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater[S]. Washington DC. American Health Public Association, 20th ed., 2000.
- [14] EPA, Method 418. 1; Petroleum hydrocarbons[S]. Total Recoverable, Storet No. 45501, 1978.