

学术前沿专栏:新污染物检测技术

基于原位形成低共熔溶剂的酸诱导—分散液液微萃取/高效液相色谱法测定环境水样中烷基酚

张凯歌,陈雁容,王若彦,董爽,丁文博,王静,朱桂芬

(河南师范大学 环境学院,河南 新乡 453007)

摘要:近年来,黄河水污染现象日趋严重,其中烷基酚是重要的污染物之一.为此建立了一种基于原位形成低共熔溶剂的酸诱导—分散液液微萃取黄河水、卫河水和湖水等环境水样中烷基酚的方法.该方法以癸酸钠为萃取剂,加入盐酸后癸酸钠与盐酸反应生成癸酸,同时烷基酚通过与癸酸原位形成低共熔溶剂而被萃取.在优化条件下,4-庚基酚和 4-壬基酚的线性范围为 $0.2\sim 400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,4-辛基酚的线性范围为 $0.3\sim 400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,检出限和定量限分别为 $0.05\sim 0.10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2\sim 0.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,日内和日间精密密度 $\leq 3.7\%$,富集倍数为 21~38.与高效液相色谱联用,可用于环境水体中烷基酚的检测,加标回收率为 $92.3\%\sim 115.7\%$.本方法具有简单、快速、灵敏、低成本和绿色等优点.

关键词:低共熔溶剂;原位生成;分散液液微萃取;高效液相色谱;烷基酚

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2025)03-0012-08

烷基酚是一类内分泌干扰物质^[1-2],长期接触可能会对生物体造成不良影响,如经食物链进入人体或动物体后,会对内分泌系统、生殖与发育系统、神经系统、免疫系统产生影响,并有致癌作用^[3-5].这些烷基酚类化合物主要来源于各类消费品,如油漆类、油墨、农药配方、造纸工业、皮革工业、个人护理产品、洗涤剂、清洁剂等.烷基酚是黄河水中存在的一种污染物.美国国家环保局推荐标准规定,淡水和咸水中 4-壬基酚(4-Nonylphenol,4-NP)的质量浓度应分别低于 $6.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6].黄河自西向东横跨中国 9 省区,是西北、华北地区最重要的水源.承担着全国约 15%的耕地和 12%的人口供水,同时也为中原油田、胜利油田、准格尔煤田等许多工矿企业提供水源,并为流域内 50 多座大中城市提供水源.黄河水质的好坏直接关系到沿岸居民的生活质量.因此,建立一种简单、灵敏、绿色的检测黄河水等环境水样中痕量烷基酚的方法具有重要意义.

黄河水等环境水样基质复杂,且烷基酚的含量低,在分析检测前,需对其进行分离和富集,减少复杂样品基质对检测结果的影响.分散液液微萃取因其具有操作简便、溶剂消耗少、富集倍数高、能与多种实验仪器相

收稿日期:2024-05-15;**修回日期:**2024-07-18.

基金项目:国家自然科学基金(21876045);河南省科技攻关项目(212102310533);河南省高等学校重点科研项目(22A610005).

作者简介:张凯歌(1986—),女,河南禹州人,河南师范大学副教授,博士,主要研究方向为环境样品前处理技术,E-mail: zhangkaige@htu.edu.cn.

通信作者:朱桂芬(1979—),女,河南温县人,河南师范大学教授,博士,主要研究方向为环境样品前处理技术,E-mail: gfhzu617@163.com.

引用本文:张凯歌,陈雁容,王若彦,等.基于原位形成低共熔溶剂的酸诱导—分散液液微萃取/高效液相色谱法测定环境水样中烷基酚[J].河南师范大学学报(自然科学版),2025,53(3):12-19.(Zhang Kaige,Chen Yanrong,Wang Ruoyan,et al. Acid-induced dispersive liquid-liquid microextraction based on in-situ formation deep eutectic solvents for determination of alkylphenols in environmental water samples via high performance liquid chromatography [J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2025, 53(3): 12-19. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.05.15.0002.)

结合而被广泛应用.然而,常用的萃取剂(氯仿、四氯化碳、二氯甲烷)和分散剂(甲醇、乙醇、乙腈和丙酮)大多数为有机溶剂,会对人体和环境造成伤害^[7].随着研究的深入,在分散液液微萃取中,借助超声波^[8]、涡旋^[9]、空气^[10]等辅助方式代替分散剂加速萃取,减少了有机溶剂的消耗,更符合绿色化学的要求^[11].因此,开发绿色环保的萃取溶剂,且不使用分散剂是分散液液微萃取的发展趋势^[12-13].

脂肪酸是一种可转换溶剂,通过改变溶液的 pH 可以实现其在疏水和亲水形式之间的转换^[14].在 pH 诱导的分散液液微萃取过程中,溶液 pH 的变化可以改变溶剂的亲疏水性,从而加速传质,缩短萃取时间,促进相分离^[15].例如 GAO 等^[15]建立了一种基于气泡辅助可切换亲疏水性脂肪酸基微萃取-悬浮固化有机液滴的新方法,用于海水、沉积物和海产品中氟喹诺酮类药物和四环素类药物的简单快速测定.

脂肪酸盐可与酸反应生成脂肪酸,由亲水形式转变为疏水形式,同时烷基酚和脂肪酸都有羟基,可以作为氢键供体和氢键受体形成低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)^[16].基于此,本研究建立了一种基于原位形成低共熔溶剂的酸诱导—分散液液微萃取(pH induced dispersive liquid-liquid microextraction, pH-DLLME)环境水样中烷基酚的新方法,以癸酸钠为萃取剂,加入盐酸后癸酸钠与盐酸反应生成癸酸,同时烷基酚通过与生成的癸酸原位形成低共熔溶剂而被萃取.由于生成的癸酸熔点(27~32℃)略高于室温(19℃),整个萃取过程在 40℃ 水浴中进行.通过单因素试验对影响萃取效率的因素进行优化.在优化条件下,将本萃取方法与高效液相色谱法结合应用于环境水样中烷基酚的检测.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZNCL-G 智能磁力搅拌加热锅(健文仪器设备有限公司),HH-2 恒温水浴锅(金坛科学分析仪器厂),PerkinElmer Spectrum 400 F 傅里叶中远红外光谱仪(美国珀金埃尔默仪器有限公司),Waters E2695 高效液相色谱-2475 荧光检测器(美国 Waters 公司)用于检测分析物.安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6 mm×250 mm, 5 μm, 美国安捷伦科技有限公司)色谱柱和 Sepax GP-C18 (4.0 mm×10 mm, 5 μm, 苏州赛分科技股份有限公司)保护柱用于分离分析物.色谱检测条件:甲醇和水(78:22, V:V)为流动相,流速设为 1.0 mL·min⁻¹,柱温为 30℃,进样体积为 20 μL,测定烷基酚的发射波长为 300 nm,激发波长为 278 nm.

4-庚基酚(4-Heptylphenol, 4-HP, 98%)、4-辛基酚(4-Octylphenol, 4-OP, 98%)、4-壬基酚(4-Nonylphenol, 4-NP, 98%)和癸酸钠(98%)购于麦克林生化试剂有限公司.氯化钠(NaCl, 99.5%)和盐酸(HCl, 36%~38%)购于大茂化学试剂厂.色谱级甲醇(99.9%)购于美国天地公司,实验用水为超纯水(18.20 MΩ·cm).

标准储备液:称取适量 4-HP、4-OP 和 4-NP,用甲醇溶解,配制 200 mg·L⁻¹的混合标准储备液.

工作溶液:用超纯水稀释储备溶液配制 100 μg·L⁻¹的工作溶液.

1.2 酸诱导—分散液液微萃取过程

基于原位形成低共熔溶剂的酸诱导—分散液液微萃取过程如图 1 所示.首先,取 5 mL 含有 100 μg·L⁻¹的 4-HP、4-OP 和 4-NP 的工作溶液或样品溶液于 10 mL 离心管,加入 0.4 g NaCl,并将离心管放置于 40℃ 水浴中,保持 5 min.接着向离心管中加入 80 mg 癸酸钠,摇晃使其溶解.随后,加入 300 μL 3 mol·L⁻¹盐酸溶液,使癸酸钠与盐酸反应生成疏水癸酸,并均匀分散在样品溶液中.与此同时,4-HP、4-OP 和 4-NP 通过与生成的癸酸原位形成疏水性低共熔溶剂而被萃取.为了加速相分离,将样品放入离心机以 8 000 r/min 离心 4 min,由于癸酸熔点高于室温,得到固-液两相分离溶液.最后用长针头注射器吸出下层水相,得到固态萃取相,加入 100 μL 甲醇使其溶解,用于高效液相色谱分析.

1.3 实际样品

湖水、卫河水、黄河水均来自河南新乡.所有水样均使用 0.45 μm 尼龙膜过滤,于 4℃ 避光保存备用.

2 结果与讨论

2.1 低共熔溶剂的表征

为了证实疏水性 DES 的形成,采用傅里叶变换红外光谱记录癸酸、4-HP、4-OP、4-NP 及形成的低共熔

溶剂的 FT-IR 光谱.将癸酸(C_{10})和 4-HP、4-OP、4-NP 分别按照 1 : 2 的物质的量之比混合,在 40 °C 水浴加热搅拌形成均匀透明的低共熔溶剂.如图 2 所示,4-HP、4-OP 和 4-NP 的 O—H 伸缩振动峰分别位于 $3\,384\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处. C_{10} 的 C=O 伸缩振动峰位于 $1\,691\text{ cm}^{-1}$ 处.DES 形成后,4-HP、4-OP 和 4-NP 的 O—H 伸缩振动峰分别移至 $3\,302\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,389\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,388\text{ cm}^{-1}$.这可能是因为烷基酚作为氢键供体,与癸酸的羟基氢键供体之间形成氢键,导致力常数发生轻微变化^[17],使分析物的 O—H 伸缩振动向低波数偏移.与此同时,癸酸的 C=O 伸缩振动峰分别移到 $1\,706\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,695\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,698\text{ cm}^{-1}$.这一结果证实了癸酸的—COOH 与 4-HP、4-OP 和 4-NP 的—OH 之间形成了氢键.

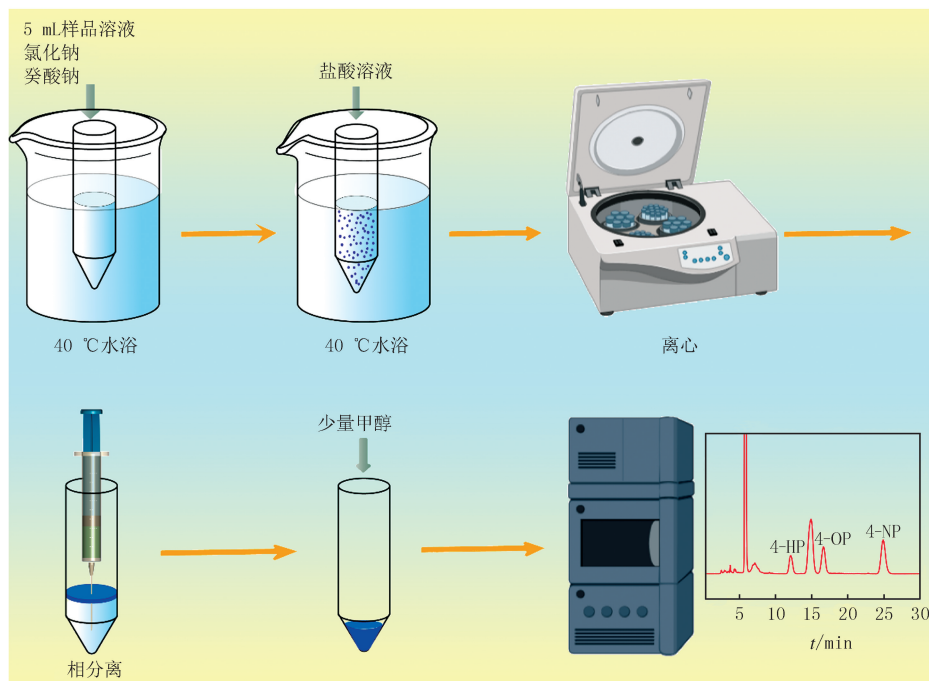


图1 酸诱导原位形成低共熔溶剂的分散液液微萃取过程

Fig.1 Acid induced dispersive liquid-liquid microextraction based on in-situ formation of hydrophobic deep eutectic solvent

2.2 萃取条件的优化

在该方法中,癸酸钠作为萃取剂溶解到样品溶液中,与加入的盐酸反应生成不溶于水的癸酸,分析物通过与生成的癸酸原位形成低共熔溶剂而被萃取.由于生成的癸酸熔点高于室温,整个萃取过程在 40 °C 水浴中进行.对影响萃取效率的主要因素,如萃取剂用量、盐酸用量、离心时间和离子强度等进行了优化.

萃取剂的用量是影响萃取效率的重要因素,考察了 20~130 mg 癸酸钠对萃取效率的影响.如图 3(a)所示,当癸酸钠的用量从 20 mg 增加到 80 mg,3 种分析物的萃取效率逐渐增加,然后趋于稳定.萃取剂用量过少不能使分析物充分被萃取,因此选用 80 mg 癸酸钠进行后续实验.

萃取完成后,通过离心加速相分离,探究了 2 到 10 min 的离心时间对萃取效率的影响,离心速率设置为 8 000 r/min,结果如图 3(b)所示.离心过程中溶液冷却,由于癸酸的熔点高于室温(19 °C)离心后得到上层固体(萃取相)和下层液体(水相)的相分离溶液.随着离心时间的增加,4-HP、4-OP 和 4-NP 的萃取效率逐渐增加,当离心时间大于 4 min 时,萃取效率趋于稳定.离心时间过少,不能完全得到相分离.因此,离心时间选择 4 min.

本方法中盐酸溶液的加入不仅提供了酸性环境,还与溶解在水样中的癸酸钠反应生成均匀分散的癸酸,提高萃取效率,因此,考察了 100 到 600 μL 3 mol $\cdot$ L⁻¹ 盐酸溶液对萃取效率的影响,由图 3(c)可知,随着盐酸体积的增加,4-HP、4-OP 和 4-NP 的萃取效率均先逐渐增加,当盐酸体积大于 300 μL 时,萃取效率趋于稳定,因此选用 300 μL 的盐酸溶液.

样品溶液中加入盐会出现盐析或盐溶效应而影响萃取效率.通常加盐会降低相对极性较大的分析物在

水中的溶解度而提高萃取效率^[18].本文研究了 0~100 g/L 的 NaCl 对萃取效率的影响.如图 3(d)所示,当 NaCl 质量浓度从 0 增加到 100 g/L 时,分析物萃取效率呈现先降低再升高再降低的变化趋势.这与样品溶液中盐的添加出现盐析或盐溶效应而对萃取效率产生的影响有关:向溶液中加入中性盐 NaCl,增加了溶液的离子强度,使分析物的溶解度降低而从溶液中析出,出现盐析效应,有利于萃取效率的提高;在溶液中,加入少量的中性盐 NaCl,使分析物在水溶液中的溶解度增大出现盐溶效应,不利于萃取效率的提高.图 3(d)中,当加入 NaCl 质量浓度为 0~20 g/L 时,分析物萃取效率下降,此时以盐溶效应为主;当 NaCl 质量浓度从 20 g/L 增加到 80 g/L 时,分析物的萃取效率逐渐增加,此时以盐析效应为主;当 NaCl 质量浓度继续增加到 100 g/L,分析物萃取效率下降,此时以盐溶效应为主.由图 3(d)可知,当 NaCl 的质量浓度为 80 g/L 时,萃取效率最高,为了得到较高的萃取效率,选择添加 80 g/L 的 NaCl 进行后续实验.

2.3 方法评价

在优化条件下,对方法的线性范围、相关系数(R^2)、重复性、重现性、检测限(LOD)、定量限(LOQ)和富集倍数进行分析,结果见表 1.通过分析含 0.005~400 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量浓度分析物的工作溶液获得工作曲线,4-HP 和 4-NP 的线性范围为 0.2~400 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,4-OP 的线性范围为 0.3~400 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,相关系数 $R^2 \geq 0.998$. $3 \cdot LOD$ ($S/N = 3$) 和 LOQ ($S/N = 10$) 分别为 0.05~0.10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.2~0.3 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.通过在 1 d 内平行测定 15、50 和 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 烷基酚工作溶液 3 次来评估日内精密度,通过连续 5 d 分别测定 15、50 和 100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 烷基酚工作溶液来评估日间精密度.日内和日间精密度值(相对标准偏差, RSD) $\leq 3.7\%$.富集倍数为 21~38.

2.4 萃取原理

脂肪酸是一种可切换亲水性溶剂^[19],与碱反应生成溶于水的脂肪酸盐,脂肪酸盐与酸反应又生成疏水性的脂肪酸.本研究选取癸酸钠为萃取剂,其可以完全溶解于样品溶液中,避免了使用脂肪酸做萃取剂时加碱将其转变为亲水性脂肪酸盐的步骤;加入盐酸后,癸酸钠与盐酸反应生成癸酸,均匀分散至样品溶液中,同时烷基酚通过与癸酸原位形成低共熔溶剂而被萃取.这是由于 4-HP、4-OP 和 4-NP 都含有羟基,与含有羟基的癸酸形成氢键.由于癸酸的熔点为 27~32 $^{\circ}\text{C}$,在室温,癸酸钠与盐酸反应生成癸酸后会立刻凝固,阻碍了其与分析物的接触,不利于萃取,因此本实验在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中进行.萃取完成后,由于自然冷却到相分离需要较长时间,本实验通过离心加速相分离,离心过程中,溶液冷却,同时得到上层固体(萃取相)和下层液体

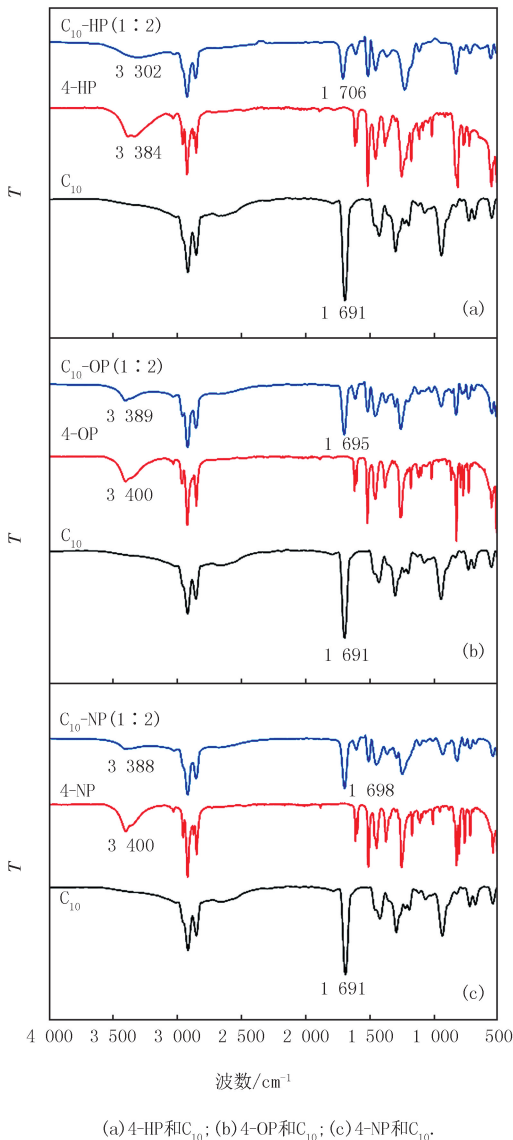
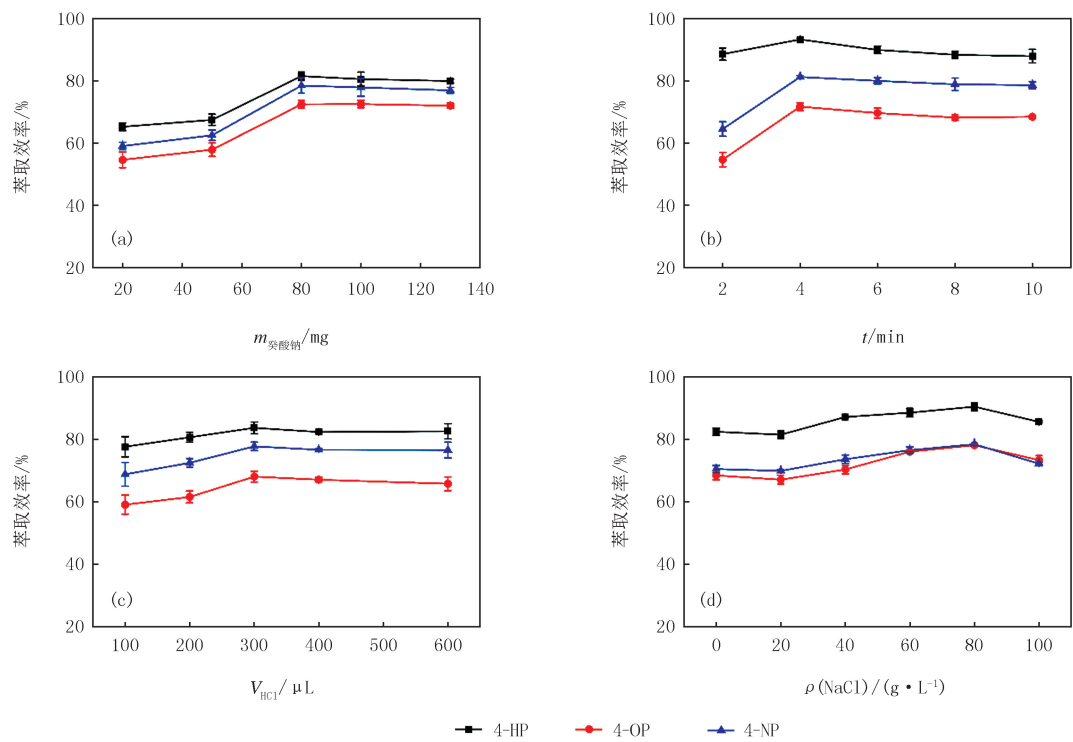


图2 原位形成的低共熔溶剂和组分的红外吸收光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of in-situ formed hydrophobic DES and its components

(水相)的相分离溶液.



(a) 羧酸钠用量的优化; (b) 离心时间的优化; (c) 盐酸溶液体积的优化; (d) NaCl用量的优化.

图3 萃取条件优化
Fig.3 Optimization of extraction conditions

表 1 方法评价
Tab.1 Methodological evaluation

分析物	线性方程/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	R^2	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	日内 RSD/%	日间 RSD/%	富集倍数
4-HP	$Y=591\ 494X+5\ 000\ 000$	0.999 0	0.2~400	0.05	0.2	≤ 3.7	≤ 3.1	38
4-OP	$Y=588\ 894X+1\ 000\ 000$	0.998 3	0.3~400	0.10	0.3	≤ 2.1	≤ 2.7	21
4-NP	$Y=454\ 863X-692\ 456$	0.998 5	0.2~400	0.05	0.2	≤ 1.9	≤ 1.8	24

2.5 实际样品检测

本方法应用于黄河水、湖水、卫河水环境水样中烷基酚的测定.结果如表 2 所示,卫河水中检出 4-HP 的质量浓度小于 $0.2\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,黄河水与湖水没有检出.为了验证该方法的准确性,向样品中分别添加了 15 和 $50\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 两种不同质量浓度的 4-HP、4-OP 和 4-NP 标准溶液,3 种烷基酚的加标回收率为 $92.3\% \sim 115.7\%$, $RSD \leq 4.5\%$,表明该复杂样品基质对该方法没有显著影响.图 4 为空白和加标卫河水样品的液相色谱对照图.

2.6 方法对比

将该方法与其他已报道的测定烷基酚的方法进行对比,结果如表 3 所示.与 SLLME-GC-MS、SDME-HPLC-PAD 和 UAE-DLLME-LC-MS/MS 相比,本方法具有 LOD 低, RSD 小,萃取剂绿色,且不需要繁琐的制备可切换溶剂过程的优点.与 LLE-GC-MS 相比,本方法具有萃取时间短、 RSD 小,萃取剂绿色等优势.因此,该方法是一种简单、快速、灵敏、低成本和绿色的分析方法,可用于环境水样中痕量烷基酚的分析检测.

表 2 实际样品的测定
Tab. 2 Detection of alkylphenols in real samples

分析物	加标质	湖水			卫河水			黄河水		
	量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出质量浓 度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	$RSD/\%$	检出质量浓 度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	$RSD/\%$	检出质量浓 度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	$RSD/\%$
4-HP	0	N.D.	—	—	<LOQ	—	—	N.D.	—	—
	15	15.7	104.7	0.9	16.3	107.6	3.1	15.4	102.7	1.8
	50	48.8	97.5	3.2	53.5	106.7	3.5	55.6	110.2	3.8
4-OP	0	N.D.	—	—	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	15	14.3	95.3	4.5	17.4	115.7	3.7	15.9	105.7	2.2
	50	47.6	95.3	1.6	50.4	102.3	3.9	53.6	107.2	1.6
4-NP	0	N.D.	—	—	N.D.	—	—	N.D.	—	—
	15	14.5	96.3	3.4	13.9	92.3	0.5	15.7	104.7	0.9
	50	50.8	101.6	2.8	52.4	104.2	2.8	54.2	108.3	1.2

注:N.D.表示没有检出,LOQ 为定量限,“—”代表未检测.

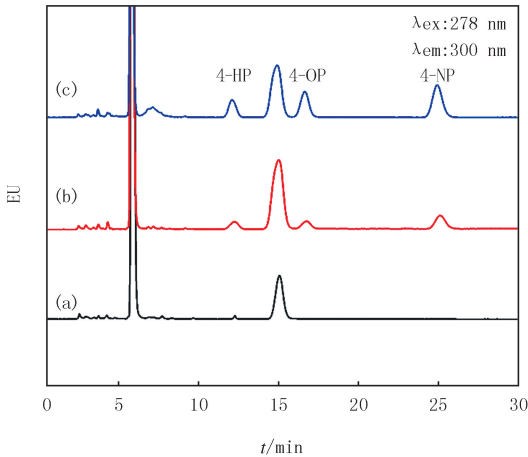


图4 加标前后河水的HPLC色谱图, 加标质量浓度0(a), 15(b)和50(c) $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Fig. 4 HPLC chromatograms of river water spiked with 0(a), 15(b) and 50(c) $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

3 结 论

本文提出了一种基于原位形成低共熔溶剂的酸诱导—分散液液微萃取环境水样中烷基酚的新方法. 该方法以癸酸钠作为分散液液微萃取的萃取剂, 加入盐酸后, 癸酸钠与盐酸反应生成癸酸, 烷基酚通过与癸酸原位形成疏水性低共熔溶剂而被萃取. 由于癸酸钠完全溶于水, 原位生成的癸酸均匀分散在水溶液中, 加速萃取, 不需使用有毒的有机溶剂作为分散剂. 生成的癸酸熔点高于室温, 萃取在 40 ℃ 水浴中进行, 萃取后, 借助离心加速相分离, 同时离心过程中, 溶液冷却, 得到上层固体和下层液体的相分离溶液. 在优化条件下 4-HP 和 4-NP 的线性范围为 0.2~400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 4-OP 的线性范围为 0.3~400 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性相关系数大于 0.998 3. LOD 和 LOQ 分别为 0.05~0.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.2~0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 日内和日间精密度 $\leq 3.7\%$, 富集倍数为 21~38. 与高效液相色谱-荧光检测器联用, 应用于检测黄河水、卫河水和湖水环境水样中 3 种烷基酚的检测, 加标回收率为 92.3%~115.7%. 本方法具有简便、快速、灵敏、低成本、绿色等优点, 是一种新的液液微萃取模式, 可拓展用于其他环境污染物的分离富集, 可为黄河流域生态环境基础数据库提供数据.

表 3 方法对比
Tab. 3 Comparison of methods

分析方法	分析物	萃取剂	萃取时间	LOD/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD %	参考文献
LLE-GC-MS	双酚 A, 4-叔辛基苯酚, 4-壬基酚, 4-叔丁基苯酚, 4-正戊基苯酚	三氟乙酰胺衍生物	5 min	0.002~0.007	≤7.2	[2]
SLLME-GC-MS	4-叔辛基苯酚, 4-壬基酚, 4-辛基酚, 双酚 A	可切换极性溶剂	40 s	0.13~0.54	≤8.9	[20]
SDME-HPLC-PAD	双酚 A, 4-叔辛基苯酚, 4-壬基酚	正辛醇-正辛烷(9 : 1, V : V)混合物	40 min	0.33~0.67	<8.3	[5]
UAE-DLLME-LC-MS/MS	磷酸三丁酯, 4-辛基酚, 聚丙烯, 庚基酚, 壬基酚	乙腈, 四氯化碳	30 s	0.2~2.5	<10.5	[21]
pH-DLLME-HPLC-FLD	4-庚基酚, 4-辛基酚, 4-壬基酚	癸酸钠	20 s	0.05~0.10	≤3.7	本研究

注: LLE-GC-MS 为液液萃取-气相色谱质谱法, SLLME-GC-MS 为可切换液液微萃取-气相色谱-质谱, SDME-HPLC-PAD 为单滴微萃取-高效液相色谱-光电二极管阵列检测器, UAE-DLLME-LC-MS/MS 为超声辅助萃取-分散液液微萃取-液相色谱-串联质谱。

参 考 文 献

[1] LEE J, ZEE S, KIM H I, et al. Effects of crosstalk between steroid hormones mediated thyroid hormone in zebrafish exposed to 4-tert-oc-tylphenol: estrogenic and anti-androgenic effects[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024, 277: 116348.

[2] YIN H L, SUN T, ZHOU T N, et al. Simultaneous determination of nine APs and BPA in water by solid-phase extraction and GC-MS analysis[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(7): 100258.

[3] CHEN Y X, YANG J, YAO B, et al. Endocrine disrupting chemicals in the environment: environmental sources, biological effects, remedi-ation techniques, and perspective[J]. Environmental Pollution, 2022, 310: 119918.

[4] KURAOKA S, ODA M, OHBA T, et al. Association of phenol exposure during pregnancy and asthma development in children: the Japan environment and children's study[J]. Environmental Pollution, 2024, 361: 124801.

[5] SAKAI M, MORI J F, KANALY R A. Assessment of bacterial biotransformation of alkylnaphthalene lubricating base oil component 1-butyl-naphthalene by LC/ESI-MS(/MS)[J]. Chemosphere, 2024, 364: 143269.

[6] United States Environmental Protection Agency(USEPA), Technical support document on health risk assessment of chemical mixtures [R]. [S.l.: s.n.], 1990.

[7] BRENKUS M, TÖLGYESSY P, KOPEROVÁ NÁVOJOVÁ V, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, phthalate es-ters, alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in sediment using simultaneous focused ultrasound solid-liquid extraction and dispersive sol-id-phase extraction clean-up followed by liquid chromatography[J]. Microchemical Journal, 2024, 200: 110299.

[8] EZODDIN M, MAJIDI B, ABDI K. Ultrasound-assisted supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drops for preconcentration of palladium in water and road dust samples[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 209: 515-519.

[9] KAÇANBÜRE D, BIŞGIN A T. Selective microextraction of erythrosine(E127) in foodstuffs using a new generation high-density type-V deep eutectic solvent[J]. Food Chemistry, 2025, 463: 141273.

[10] 李钦, 孙明君, 王芷, 等. 顶空气相色谱法测定丁苯酞原料药中 6 种有机溶剂残留量[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2020, 48(3): 73-77.

LI Q, SUN M J, WANG Z, et al. Determination of six residual solvents in butylphthalide by headspace gas chromatography[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2020, 48(3): 73-77.

[11] ZHAO W F, JING X, TIAN Y Q, et al. Magnetic Fe₃O₄@ porous activated carbon effervescent tablet-assisted deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction of phenolic endocrine disrupting chemicals in environmental water[J]. Microchemical Journal, 2020, 159: 105416.

[12] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Communications, 2003(1): 70-71.

[13] 赵泽馨, 纪颖鹤, 刘晓妹, 等. 基于低共熔溶剂的萃取分离技术及其应用研究进展[J]. 色谱, 2021, 39(2): 152-161.

ZHAO Z X, JI Y H, LIU X M, et al. Progress in the application of deep eutectic solvents to extraction and separation technology[J]. Chi-nese Journal of Chromatography, 2021, 39(2): 152-161.

[14] 付博, 张吉苹, 姜晖, 等. 基于脂肪酸的漂浮液滴固化分散液液微萃取-高效液相色谱法联用测定酒类样品中的 4-乙基苯酚和 4-乙基愈创

- 木酚[J].色谱,2016,34(9):895-900.
- FU B,ZHANG J P,JIANG H,et al.Fatty acid and solidification floating organic drop-based dispersive liquid-liquid microextraction method coupled with high performance liquid chromatography for the determination of 4-ethylphenol and 4-ethylguaiacol in wines[J].Chinese Journal of Chromatography,2016,34(9):895-900.
- [15] GAO M,WANG J,SONG X K,et al.An effervescence-assisted switchable fatty acid-based microextraction with solidification of floating organic droplet for determination of fluoroquinolones and tetracyclines in seawater,sediment,and seafood[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry,2018,410(11):2671-2687.
- [16] VAN OSCH D J G P,ZUBEIR L F,VAN DEN BRUINHORST A,et al.Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants[J].Green Chemistry,2015,17(9):4518-4521.
- [17] RABHI F,DI PIETRO T,MUTELET F,et al.Extraction of butanol and acetonitrile from aqueous solution using carboxylic acid based deep eutectic solvents[J].Journal of Molecular Liquids,2021,325:115231.
- [18] ZHANG Y F,LEE H K.Low-density solvent-based Vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry for the fast determination of phthalate esters in bottled water[J].Journal of Chromatography A,2013,1274:28-35.
- [19] 李双莹.脂肪酸基疏水性低共熔溶剂-液液微萃取性能研究[D].新乡:河南师范大学,2020.
- LI S Y.Study on performance of hydrophobic low eutectic solvent for fatty acid group microextraction[D].Xinxiang:Henan Normal University,2020.
- [20] KARAYAKA S,CHORMEY D S,FIRAT M,et al.Determination of endocrine disruptive phenolic compounds by gas chromatography mass spectrometry after multivariate optimization of switchable liquid-liquid microextraction and assessment of green profile[J].Chemosphere,2019,235:205-210.
- [21] VIÑAS P,CAMPILO N,PASTOR-BELDA M,et al.Ultrasound assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of alkylphenol levels in cleaning products[J].Analytical Methods,2015,7(16):6718-6725.

Acid-induced dispersive liquid-liquid microextraction based on in-situ formation deep eutectic solvents for determination of alkylphenols in environmental water samples via high performance liquid chromatography

Zhang Kaige, Chen Yanrong, Wang Ruoyan, Dong Shuang, Ding Wenbo, Wang Jing, Zhu Guifen

(School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: In recent years, the water pollution of the Yellow River has become more and more serious, among which alkyl phenols are one of the important pollutants. A new acid-induced dispersive liquid-liquid microextraction based on in-situ formation of deep eutectic solvents was developed for extraction of alkylphenols in the Yellow River, Weihe River and lake water. In this method, sodium caprate was used as the extraction solvent, and after the addition of hydrochloric acid, sodium caprate reacted with hydrochloric acid to generate capric acid, and then alkylphenol was extracted by in-situ formation of hydrophobic deep eutectic solvent with the generated capric acid. Under the optimized conditions, the linear range of 4-heptylphenol and 4-nonylphenol was $0.2-400 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, the linear range of 4-octylphenol was $0.3-400 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, the limits of detection and quantification were $0.05-0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.2-0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. And the intra-and inter-day precisions were $\leq 3.7\%$. The enrichment factor was $21-38$. Coupled with a high-performance liquid chromatography-fluorescence detector, this method was applied for the detection of alkylphenols in environmental water with the recoveries of $92.3\%-115.7\%$. This method has the advantages of simplicity, speed, low cost and environment-friendly.

Keywords: deep eutectic solvents; in-situ formation; dispersive liquid-liquid microextraction; high-performance liquid chromatography; alkylphenol